

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6082927号
(P6082927)

(45) 発行日 平成29年2月22日(2017.2.22)

(24) 登録日 平成29年2月3日(2017.2.3)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 51/30 (2006.01)	HO 1 L 29/28 250H
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/28 100A
HO 1 L 51/40 (2006.01)	HO 1 L 29/28 310J
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 618B
HO 1 L 51/46 (2006.01)	HO 1 L 31/04 154B
請求項の数 28 (全 93 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2015-49036 (P2015-49036)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成27年3月12日(2015.3.12)	(73) 特許権者	504137912 国立大学法人 東京大学 東京都文京区本郷七丁目3番1号
(65) 公開番号	特開2015-195362 (P2015-195362A)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(43) 公開日	平成27年11月5日(2015.11.5)	(72) 発明者	津山 博昭 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
審査請求日	平成28年6月9日(2016.6.9)	(72) 発明者	福▲崎▼ 英治 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2014-63111 (P2014-63111)		
(32) 優先日	平成26年3月26日(2014.3.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 有機トランジスタ、化合物、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液、有機トランジスタの製造方法、有機半導体膜の

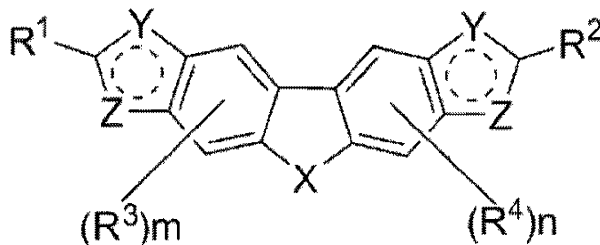
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を含む半導体活性層を有する有機トランジスタ；

一般式(1)

【化1】



一般式(1)中、

Xは酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

YおよびZはそれぞれ独立にCR⁶、酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはNR⁷を表し、2つのYは互いに同じでも異なっていてもよく、2つのZは互いに同じでも異なっていてもよい；

YおよびZを含む環は芳香族ヘテロ環である；

R¹およびR²のいずれか一方とYおよびZを含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結

基群 A を介して結合してもよい；

R^3 および R^4 のいずれか一方とベンゼン環は下記の 2 価の連結基群 A を介して結合してもよい；

前記 2 価の連結基群 A は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ および $-SO_2-$ のいずれかの 2 価の連結基、または 2 以上のこれらの 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す；

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよい；

R^3 および R^4 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を表し、さらに置換基を有していてもよく、 m が 2 である場合、 R^3 は互いに同じでも異なってもよく、 n が 2 である場合、 R^4 は互いに同じでも異なってもよい；

m および n はそれぞれ独立に 0 から 2 の整数である；

ただし、

Y および Z がいずれも CR^6 である場合と、いずれも窒素原子および NR^7 のいずれかである場合は除く；

X が硫黄原子、Y が CH、Z が硫黄原子、かつ、 R^1 および R^2 がともにアルキル基の場合、 R^1 および R^2 のいずれか一方と Y および Z を含む芳香族ヘテロ環は上記の 2 価の連結基群 A を介して結合する；

R^1 および R^2 がともに水素原子であり、かつ、 m および n がともに 0 である場合を除く。

【請求項 2】

前記一般式 (1) 中、Y および Z を含む芳香族ヘテロ環がそれぞれ独立にチオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環およびオキサゾール環のうちいずれか 1 つである請求項 1 に記載の有機トランジスタ。

【請求項 3】

前記一般式 (1) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 に含まれる炭素数が 30 以下である請求項 1 または 2 に記載の有機トランジスタ。

【請求項 4】

前記一般式 (1) 中、 m および n がともに 0 である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

【請求項 5】

前記一般式 (1) 中、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立に炭素数 20 以下のアルキル基、炭素数 20 以下のアリール基または炭素数 20 以下のヘテロアリール基である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

【請求項 6】

前記一般式 (1) 中、 R^1 と R^2 が同一、かつ、 R^3 と R^4 が同一、かつ、 m と n が同一である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

【請求項 7】

前記一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物が、下記一般式 (2) または一般式 (3) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の有機トランジスタ；

一般式 (2)

一般式 (3)

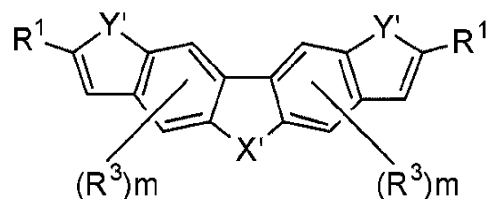
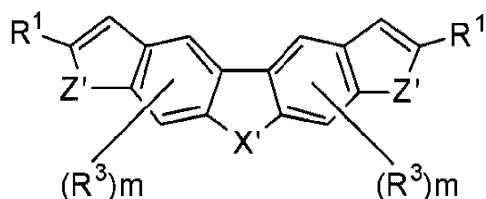
10

20

30

40

【化2】



一般式(2)および(3)中、

X'はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

Y'およびZ'はそれぞれ独立にNR⁷、酸素原子、硫黄原子より選択される；

Y'およびZ'を含む環は芳香族ヘテロ環である；

R¹とY'およびZ'を含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

R³とベンゼン環は下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

前記2価の連結基群Aは、-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-および-SO₂-のいずれかの2価の連結基、または2以上のこれらの2価の連結基が結合した2価の連結基を表す；

R¹、R⁷およびR⁸はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよく、2以上のR¹は互いに同じでも異なってもよい；

R³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を表し、さらに置換基を有していてもよく、mが2である場合、R³は互いに同じでも異なってもよい；

mはそれぞれ独立に0から2の整数である；

ただし、

Y'およびZ'がいずれもNR⁷である場合は除く；

一般式(2)において、X'が硫黄原子、Z'が硫黄原子、かつ、R¹がアルキル基の場合、R¹とZ'を含む芳香族ヘテロ環は上記の2価の連結基群Aを介して結合する；

R¹が水素原子であり、かつ、mがともに0である場合を除く。

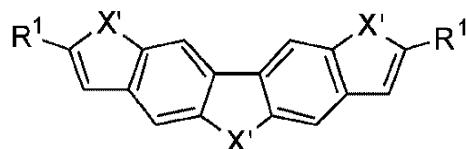
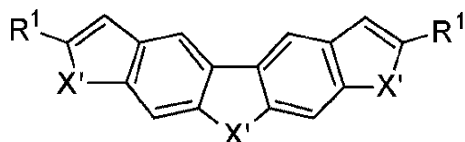
【請求項8】

前記一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物が、下記一般式(4)または一般式(5)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物である請求項1~7のいずれか一項に記載の有機トランジスタ；

一般式(4)

一般式(5)

【化3】



一般式(4)および(5)中、

X'はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表す；

R¹とX'を含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

前記2価の連結基群Aは、-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-および-SO₂-のいずれかの2価の連結基、または2以上のこれらの2価の連結基が結合した2価の連結基を表す；

R¹およびR⁸はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよく、2以上のR¹は互いに同じでも異なってもよい；

ただし、

一般式(4)において、X'がいずれも硫黄原子、かつ、R¹がアルキル基の場合、R¹とX'を含む芳香族ヘテロ環は上記の2価の連結基群Aを介して結合する；

R¹が水素原子である場合を除く。

【請求項9】

前記一般式(4)または一般式(5)中、R¹が脂肪族炭化水素基を有する請求項8に記載の有機トランジスタ。

【請求項10】

前記一般式(4)または一般式(5)中、R¹が直鎖の脂肪族炭化水素基を有するアリール基、または、直鎖の脂肪族炭化水素基を有するヘテロアリール基である請求項8または9に記載の有機トランジスタ。

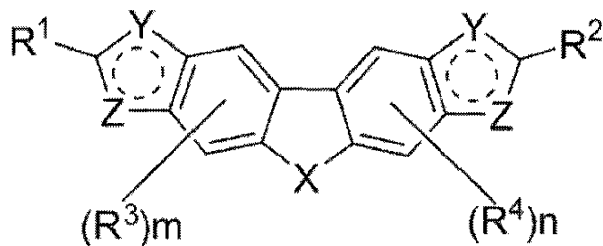
10

【請求項11】

下記一般式(1A)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物；

一般式(1A)

【化4】



20

一般式(1A)中、

Xは酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

YおよびZはそれぞれ独立にCR⁶、酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはNR⁷を表し、2つのYは互いに同じでも異なってもよく、2つのZは互いに同じでも異なってもよい；

YおよびZを含む環は芳香族ヘテロ環である；

R¹およびR²のいずれか一方とYおよびZを含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

30

R³およびR⁴のいずれか一方とベンゼン環は下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

前記2価の連結基群Aは、-O-を表す；

R¹、R²、R⁵、R⁶およびR⁷はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよい；

R³およびR⁴はそれぞれ独立にアルキル基を表し、さらに置換基を有していてもよく、mが2である場合、R³は互いに同じでも異なってもよく、nが2である場合、R⁴は互いに同じでも異なってもよい；

mおよびnはそれぞれ独立に0から2の整数である；

40

ただし、

YおよびZがいずれもCR⁶である場合と、いずれも窒素原子およびNR⁷のいずれかである場合を除く；

Xが硫黄原子、YがCH、Zが硫黄原子、かつ、R¹およびR²がともにアルキル基の場合、R¹およびR²のいずれか一方とYおよびZを含む芳香族ヘテロ環は上記の2価の連結基群Aを介して結合する；

R¹およびR²がともに水素原子であり、かつ、mおよびnがともに0である場合を除く。

【請求項12】

前記一般式(1A)中、YおよびZを含む芳香族ヘテロ環がそれぞれ独立にチオフェン

50

環、フラン環、ピロール環、チアゾール環およびオキサゾール環のうちいずれか1つである請求項11に記載の化合物。

【請求項13】

前記一般式(1A)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 に含まれる炭素数が30以下である請求項11または12に記載の化合物。

【請求項14】

前記一般式(1A)中、 m および n がともに0である請求項11~13のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項15】

前記一般式(1A)中、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立に炭素数20以下のアルキル基、炭素数20以下のアリール基または炭素数20以下のヘテロアリール基である請求項11~14のいずれか一項に記載の化合物。

10

【請求項16】

前記一般式(1A)中、 R^1 と R^2 が同一、かつ、 R^3 と R^4 が同一、かつ、 m と n が同一である請求項11~15のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項17】

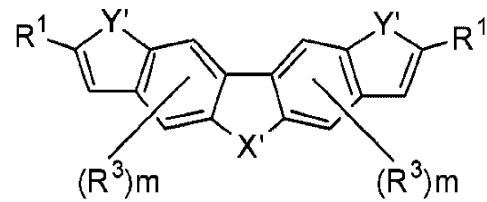
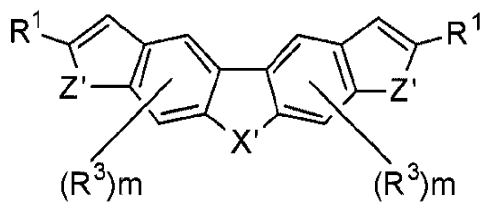
前記一般式(1A)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物が、下記一般式(2)または一般式(3)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物である請求項11~16のいずれか一項に記載の化合物；

一般式(2)

一般式(3)

20

【化5】



一般式(2)および(3)中、

X' はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

Y' および Z' はそれぞれ独立に NR^7 、酸素原子、硫黄原子より選択される；

30

Y' および Z' を含む環は芳香族ヘテロ環である；

R^1 と Y' および Z' を含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

R^3 とベンゼン環は下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

前記2価の連結基群Aは、 $-O-$ を表す；

R^1 および R^7 はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよく、2以上の R^1 は互いに同じでも異なってもよい；

R^3 はそれぞれ独立にアルキル基を表し、さらに置換基を有していてもよく、 m が2である場合、 R^3 は互いに同じでも異なってもよい；

40

m はそれぞれ独立に0から2の整数である；

ただし、

Y' および Z' がいずれも NR^7 である場合は除く；

一般式(2)において、 X' が硫黄原子、 Z' が硫黄原子、かつ、 R^1 がアルキル基の場合、 R^1 と Z' を含む芳香族ヘテロ環は上記の2価の連結基群Aを介して結合する；

R^1 が水素原子であり、かつ、 m がともに0である場合を除く。

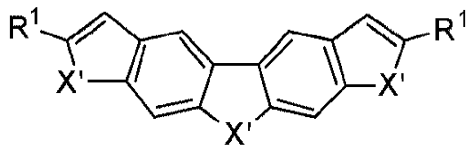
【請求項18】

前記一般式(1A)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物が、下記一般式(4)または一般式(5)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物である請求項11~17のいずれか一項に記載の化合物；

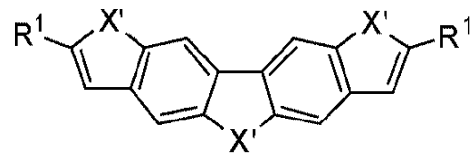
50

一般式(4)

【化6】



一般式(5)



一般式(4)および(5)中、

X'はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表す；

R¹とX'を含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

前記2価の連結基群Aは、-O-を表す；

R¹はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよく、2以上のR¹は互いに同じでも異なってもよい；

ただし、

一般式(4)において、X'がいずれも硫黄原子、かつ、R¹がアルキル基の場合、R¹とX'を含む芳香族ヘテロ環は上記の2価の連結基群Aを介して結合する；R¹が水素原子である場合を除く。

【請求項19】

前記一般式(4)または一般式(5)中、R¹が脂肪族炭化水素基を有する請求項18に記載の化合物。

【請求項20】

前記一般式(4)または一般式(5)中、R¹が直鎖の脂肪族炭化水素基を有するアリール基、または、直鎖の脂肪族炭化水素基を有するヘテロアリール基である請求項18または19に記載の化合物。

【請求項21】

請求項1~10のいずれか一項に記載の前記一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料。

【請求項22】

請求項1~10のいずれか一項に記載の前記一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を含有する有機トランジスタ用材料。

【請求項23】

請求項1~10のいずれか一項に記載の前記一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布液。

【請求項24】

請求項23に記載の非発光性有機半導体デバイス用塗布液を基板上に塗布し、乾燥させることにより半導体活性層を作製する工程を含むことを特徴とする有機トランジスタの製造方法。

【請求項25】

請求項1~10のいずれか一項に記載の前記一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を溶媒に溶解した塗布液を、

基板Aと、前記基板Aに固着していない部材Bとの距離を一定の距離に保った状態、または、前記基板Aと前記部材Bを接触させた状態を維持しながら、

前記基板Aと前記部材Bの両方に接するように前記基板Aの面内の一部に滴下し、

滴下した前記塗布液を徐々に乾燥させることにより請求項1~10のいずれか一項に記載の前記一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物の結晶を析出させて半導体活性層を形成する有機半導体膜の製造方法；

ただし、前記基板Aと前記部材Bとの距離を一定の距離に保った状態、または、前記基板Aと前記部材Bを接触させた状態を維持している限り、前記塗布液を滴下または乾燥さ

10

20

30

40

50

せる際に前記基板 A と前記部材 B との位置関係を静止させてもよいし、動かしてもよい。

【請求項 26】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の前記一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

【請求項 27】

さらにポリマーバインダーを含有する請求項 26 に記載の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

【請求項 28】

下記一般式 (6) または一般式 (7) で表される化合物を、

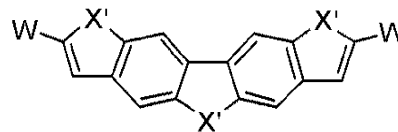
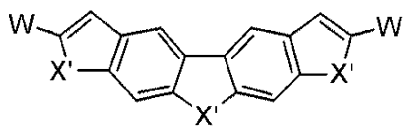
下記一般式 (8) で表される化合物と、遷移金属触媒及び有機溶媒の存在下で加熱して反応させて、

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の前記一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物を合成する有機半導体材料の合成方法；

一般式 (6)

一般式 (7)

【化 7】

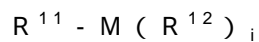


一般式 (6) および (7) 中、

X' はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を表す；

W はそれぞれ独立にハロゲン原子またはパーフルオロアルキルスルホニルオキシ基を表す；

一般式 (8)



R¹¹ はアルキル基、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を表し、さらに置換基を有していてもよい；

M はマグネシウム、珪素、ホウ素、錫または亜鉛を表し；

R¹² はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはヒドロキシル基を表し、互いに同じでも異なってもよく、互いに環を形成していてもよい；

i は 1 から 3 の整数を表し、M の価数 - 1 であり、ただし、M がホウ素である場合は、i が 3 をとってよい。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化合物、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液、有機トランジスタの製造方法、有機半導体膜の製造方法、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜、有機半導体材料の合成方法に関する。詳しくは、本発明は、縮合環骨格構造を有する化合物、この化合物を含有する有機トランジスタ、この化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料、この化合物を含有する有機トランジスタ用材料、この化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布液、この化合物を用いた有機半導体膜の製造方法、この非発光性有機半導体デバイス用塗布液を用いた有機トランジスタの製造方法、この化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜、有機半導体材料の合成方法に関する。

【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

10

20

30

40

50

機薄膜太陽電池や固体撮像素子などの光電変換素子や、非発光性（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（有機薄膜トランジスタと言われることもある）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】

有機トランジスタ材料としては、縮合環骨格構造を有する化合物を半導体活性層に用いることで、キャリア移動度を高め、トランジスタ性能を高めることが検討されている。

例えば、特許文献1は、縮合環骨格を有する有機半導体ポリマーと、縮合環骨格を有する有機半導体ポリマーの合成に用いられる低分子化合物が記載されており、縮合環骨格を有する有機半導体ポリマーを有機トランジスタに応用したときのキャリア移動度が検討されている。

【0004】

一方、特許文献1に記載の縮合環骨格を有する有機半導体ポリマーに類似の縮合環骨格を有する化合物は、有機トランジスタ以外の素子に用いられた例が知られている。例えば、特許文献2には、有機薄膜太陽電池に光電変換層に縮合環骨格を有する有機半導体ポリマーを用いた例が記載されている。

特許文献1に記載の縮合環骨格を有する有機半導体ポリマーに類似の縮合環骨格を有する低分子化合物を用いた例も知られている。例えば、特許文献3には、カルコゲン原子を含む芳香族複素環を構成要素の一つとする5個の芳香族環の縮合環を、部分構造として持つ化合物を含む有機電界発光（エレクトロルミネッセンス）素子材料が記載されている。また、特許文献4には有機電子材料用の新規化合物として5環の縮合環骨格を有する化合物が開示されており、有機電界発光素子に用いた例が開示されている。

【0005】

なお、特許文献5には、縮合環骨格を有するズスアゾ顔料を、光導電体として含有する電子写真感光体の例が開示されている。

その他、非特許文献1は、チエノ[3,2-f:4,5-f']ピス[1]ベンゾチオフェン（以下、TBBTとも言う）に炭素数6のアルキル基が置換した化合物C6-TBBTや、炭素数12のアルキル基が置換した化合物C12-TBBTの合成方法と物性として、吸収・発光スペクトル、CV（サイクリックボルタンメトリー）を開示している。なお、非特許文献1には、有機トランジスタへの応用は非特許文献1のイントロダクション部に記載あるが、移動度等の有機トランジスタ特性評価の記載は無かった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】CN102206225A

【特許文献2】特開2013-235903号公報

【特許文献3】特開2010-045281号公報

【特許文献4】国際公開WO2011/126225号

【特許文献5】特開昭63-180960号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Tetrahedron 66 (2010) 8778~8784

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

10

20

30

40

50

このような状況のもと、本発明者らが特許文献 1、2、4、5 および非特許文献 1 に記載の化合物を用いた有機トランジスタについて検討したところ、キャリア移動度が低いことがわかった。

【0009】

そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために検討を進めた。本発明が解決しようとする課題は、キャリア移動度が高い有機トランジスタ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、特定の 5 環の縮合環構造を有する骨格に、特定の置換基を置換させることで、キャリア移動度が高い有機トランジスタが得られることを見出し、本発明に至った。

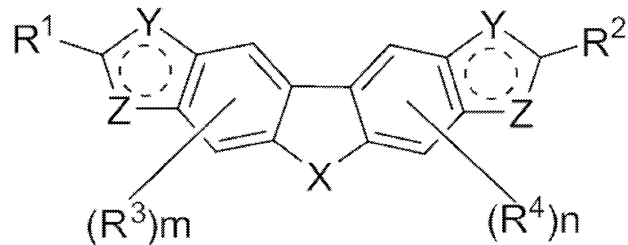
上記課題を解決するための具体的な手段である本発明は、以下の構成を有する。

【0011】

[1] 下記一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を含む半導体活性層を有する有機トランジスタ；

一般式(1)

【化1】



一般式(1)中、

Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子またはNR⁵を表す；

YおよびZはそれぞれ独立にCR⁶、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子またはNR⁷を表し、2つのYは互いに同じでも異なっていてもよく、2つのZは互いに同じでも異なっていてもよい；

YおよびZを含む環は芳香族ヘテロ環である；

R¹およびR²のいずれか一方とYおよびZを含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

R³およびR⁴のいずれか一方とベンゼン環は下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

2価の連結基群Aは、-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-および-SO₂-のいずれかの2価の連結基、または2以上のこれらの2価の連結基が結合した2価の連結基を表す；

R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよい；

R³およびR⁴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を表し、さらに置換基を有していてもよく、mが2である場合、R³は互いに同じでも異なっていてもよく、nが2である場合、R⁴は互いに同じでも異なっていてもよい；

mおよびnはそれぞれ独立に0から2の整数である；

ただし、

YおよびZがいずれもCR⁶である場合と、いずれも窒素原子およびNR⁷のいずれかである場合は除く；

XがNR⁵、YがCR⁶、かつ、Zが硫黄原子である場合はR¹およびR²がともに水素原

10

20

30

40

50

子である場合を除く；

Xが硫黄原子、YがCH、Zが硫黄原子、かつ、 R^1 および R^2 がともにアルキル基の場合、 R^1 および R^2 のいずれか一方とYおよびZを含む芳香族ヘテロ環は上記の2価の連結基群Aを介して結合する；

R^1 および R^2 がともに水素原子であり、かつ、mおよびnがともに0である場合を除く。

[2] [1]に記載の有機トランジスタは、一般式(1)中、YおよびZを含む芳香族ヘテロ環がそれぞれ独立にチオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環およびキサゾール環のうちいずれか1つであることが好ましい。

[3] [1]または[2]に記載の有機トランジスタは、一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 に含まれる炭素数が30以下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トランジスタは、一般式(1)中、mおよびnがともに0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トランジスタは、一般式(1)中、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立に炭素数20以下のアルキル基、炭素数20以下のアリール基または炭素数20以下のヘテロアリール基であることが好ましい。

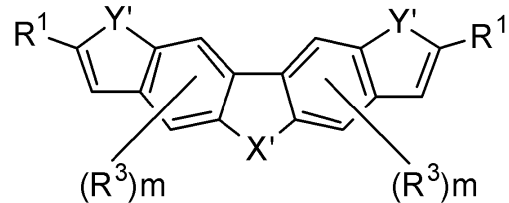
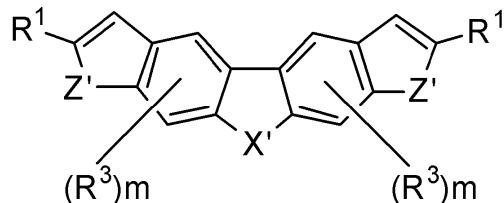
[6] [1]~[5]のいずれか一つに記載の有機トランジスタは、一般式(1)中、 R^1 と R^2 が同一、かつ、 R^3 と R^4 が同一、かつ、mとnが同一であることが好ましい。

[7] [1]~[6]のいずれか一つに記載の有機トランジスタは、一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物が、下記一般式(2)または一般式(3)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物であることが好ましい；

一般式(2)

一般式(3)

【化2】



一般式(2)および(3)中、

X'はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

Y'およびZ'はそれぞれ独立に NR^7 、酸素原子、硫黄原子、セレン原子より選択される；

Y'およびZ'を含む環は芳香族ヘテロ環である；

R^1 とY'およびZ'を含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

R^3 とベンゼン環は下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

2価の連結基群Aは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ および $-SO_2-$ のいずれかの2価の連結基、または2以上のこれらの2価の連結基が結合した2価の連結基を表す；

R^1 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよく、2以上の R^1 は互いに同じでも異なっていてもよい；

R^3 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を表し、さらに置換基を有していてもよく、mが2である場合、 R^3 は互いに同じでも異なっていてもよい；

mはそれぞれ独立に0から2の整数である；

ただし、

Y'およびZ'がいずれも NR^7 である場合は除く；

一般式(2)において、X'が硫黄原子、Z'が硫黄原子、かつ、 R^1 がアルキル基の

10

20

30

40

50

場合、 R^1 と Z' を含む芳香族ヘテロ環は上記の2価の連結基群Aを介して結合する；

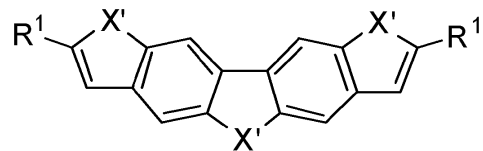
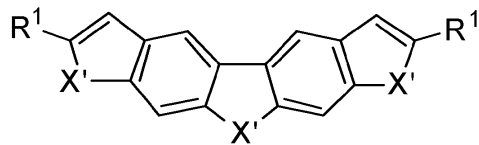
R^1 が水素原子であり、かつ、 m がともに0である場合を除く。

[8] [1]～[7]のいずれか一つに記載の有機トランジスタは、一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物が、下記一般式(4)または一般式(5)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物であることが好ましい；

一般式(4)

一般式(5)

【化3】



10

一般式(4)および(5)中、

X' はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

R^1 と X' を含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

；

2価の連結基群Aは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ および $-SO_2-$ のいずれかの2価の連結基、または2以上のこれらの2価の連結基が結合した2価の連結基を表す；

R^1 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよく、2以上の R^1 は互いに同じでも異なってもよい；

20

ただし、

一般式(4)において、 X' がいずれも硫黄原子、かつ、 R^1 がアルキル基の場合、 R^1 と X' を含む芳香族ヘテロ環は上記の2価の連結基群Aを介して結合する；

R^1 が水素原子である場合を除く。

[9] [8]に記載の有機トランジスタは、一般式(4)または一般式(5)中、 R^1 が脂肪族炭化水素基を有することが好ましい。

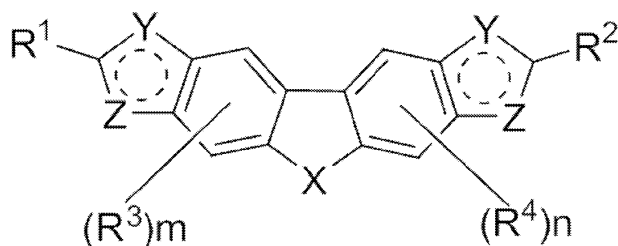
[10] [8]または[9]に記載の有機トランジスタは、一般式(4)または一般式(5)中、 R^1 が直鎖の脂肪族炭化水素基を有するアリール基、または、直鎖の脂肪族炭化水素基を有するヘテロアリール基であることが好ましい。

30

[11] 下記一般式(1A)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物；

一般式(1A)

【化4】



40

一般式(1A)中、

X は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子または NR^5 を表す；

Y および Z はそれぞれ独立に CR^6 、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子または NR^7 を表し、2つの Y は互いに同じでも異なってもよく、2つの Z は互いに同じでも異なってもよい；

Y および Z を含む環は芳香族ヘテロ環である；

R^1 および R^2 のいずれか一方と Y および Z を含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

R^3 および R^4 のいずれか一方とベンゼン環は下記の2価の連結基群Aを介して結合して

50

もよい；

2 価の連結基群 A は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ および $-SO_2-$ のいずれかの 2 価の連結基、または 2 以上のこれらの 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す；

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよい；

R^3 および R^4 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を表し、さらに置換基を有していてもよく、 m が 2 である場合、 R^3 は互いに同じでも異なってもよく、 n が 2 である場合、 R^4 は互いに同じでも異なってもよい；

m および n はそれぞれ独立に 0 から 2 の整数である；

ただし、

Y および Z がいずれも CR^6 である場合と、いずれも窒素原子および NR^7 のいずれかである場合は除く；

X が NR^5 、 Y が窒素原子、かつ、 Z が酸素原子である場合を除く；

X が NR^5 、 Y が CR^6 、かつ、 Z が硫黄原子である場合は R^1 および R^2 がともに水素原子である場合を除く；

X が硫黄原子、 Y が CH 、 Z が硫黄原子、かつ、 R^1 および R^2 がともにアルキル基の場合、 R^1 および R^2 のいずれか一方と Y および Z を含む芳香族ヘテロ環は上記の 2 価の連結基群 A を介して結合する；

R^1 および R^2 がともに水素原子であり、かつ、 m および n がともに 0 である場合を除く。

[1 2] [1 1] に記載の化合物は、一般式 (1 A) 中、 Y および Z を含む芳香族ヘテロ環がそれぞれ独立にチオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環およびオキサゾール環のうちいずれか 1 つであることが好ましい。

[1 3] [1 1] または [1 2] に記載の化合物は、一般式 (1 A) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 に含まれる炭素数が 3 0 以下であることが好ましい。

[1 4] [1 1] ~ [1 3] のいずれか一つに記載の化合物は、一般式 (1 A) 中、 m および n がともに 0 であることが好ましい。

[1 5] [1 1] ~ [1 4] のいずれか一つに記載の化合物は、一般式 (1 A) 中、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立に炭素数 2 0 以下のアルキル基、炭素数 2 0 以下のアリール基または炭素数 2 0 以下のヘテロアリール基であることが好ましい。

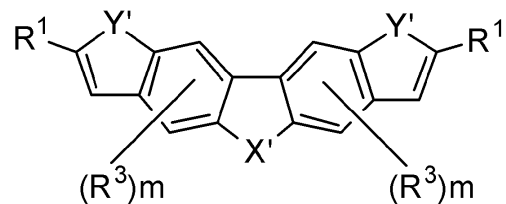
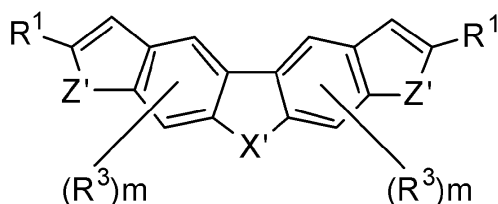
[1 6] [1 1] ~ [1 5] のいずれか一つに記載の化合物は、一般式 (1 A) 中、 R^1 と R^2 が同一、かつ、 R^3 と R^4 が同一、かつ、 m と n が同一であることが好ましい。

[1 7] [1 1] ~ [1 6] のいずれか一つに記載の化合物は、一般式 (1 A) で表され、かつ、分子量が 3 0 0 0 以下である化合物が、下記一般式 (2) または一般式 (3) で表され、かつ、分子量が 3 0 0 0 以下である化合物である；

一般式 (2)

一般式 (3)

【化 5】



一般式 (2) および (3) 中、

X' はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

Y' および Z' はそれぞれ独立に NR^7 、酸素原子、硫黄原子、セレン原子より選択される；

10

20

30

40

50

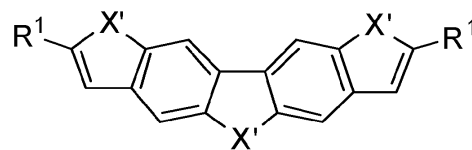
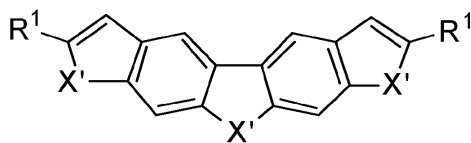
Y' および Z' を含む環は芳香族ヘテロ環である；
 R¹と Y' および Z' を含む芳香族ヘテロ環とは下記の 2 価の連結基群 A を介して結合してもよい；
 R³とベンゼン環は下記の 2 価の連結基群 A を介して結合してもよい；
 2 価の連結基群 A は、- O -、- S -、- NR⁸ -、- CO -、- SO - および - SO₂ - のいずれかの 2 価の連結基、または 2 以上のこれらの 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す；
 R¹、R⁷ および R⁸ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、さらに置換基を有していてもよく、2 以上の R¹ は互いに同じでも異なってもよい；
 R³ 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を表し、さらに置換基を有していてもよく、m が 2 である場合、R³ は互いに同じでも異なってもよい；
 m はそれぞれ独立に 0 から 2 の整数である；
 ただし、

10

Y' および Z' がいずれも NR⁷ である場合は除く；
 一般式 (2) において、X' が硫黄原子、Z' が硫黄原子、かつ、R¹ がアルキル基の場合、R¹ と Z' を含む芳香族ヘテロ環は上記の 2 価の連結基群 A を介して結合する；
 R¹ が水素原子であり、かつ、m がともに 0 である場合を除く。
 [18] [11] ~ [17] のいずれか一つに記載の化合物は、一般式 (1A) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物が、下記一般式 (4) または一般式 (5) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物であることが好ましい；
 一般式 (4) 一般式 (5)

20

【化 6】



一般式 (4) および (5) 中、
 X' はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；
 R¹ と X' を含む芳香族ヘテロ環とは下記の 2 価の連結基群 A を介して結合してもよい；
 2 価の連結基群 A は、- O -、- S -、- NR⁸ -、- CO -、- SO - および - SO₂ - のいずれかの 2 価の連結基、または 2 以上のこれらの 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す；
 R¹ および R⁸ はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよく、2 以上の R¹ は互いに同じでも異なってもよい；
 ただし、
 一般式 (4) において、X' がいずれも硫黄原子、かつ、R¹ がアルキル基の場合、R¹ と X' を含む芳香族ヘテロ環は上記の 2 価の連結基群 A を介して結合する；
 R¹ が水素原子である場合を除く。

30

40

[19] [18] に記載の化合物は、一般式 (4) または一般式 (5) 中、R¹ が脂肪族炭化水素基を有することが好ましい。
 [20] [18] または [19] に記載の化合物は、一般式 (4) または一般式 (5) 中、R¹ が直鎖の脂肪族炭化水素基を有するアリール基、または、直鎖の脂肪族炭化水素基を有するヘテロアリール基であることが好ましい。
 [21] [1] ~ [10] のいずれか一項に記載の一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料

50

[2 2] [1] ~ [1 0] のいずれか一つに記載の一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3 0 0 0 以下である化合物を含有する有機トランジスタ用材料。

[2 3] [1] ~ [1 0] のいずれか一つに記載の一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3 0 0 0 以下である化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布液。

[2 4] [2 3] に記載の非発光性有機半導体デバイス用塗布液を基板上に塗布し、乾燥させることにより半導体活性層を作製する工程を含むことを特徴とする有機トランジスタの製造方法。

[2 5] [1] ~ [1 0] のいずれか一つに記載の一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3 0 0 0 以下である化合物を溶媒に溶解した塗布液を、

基板 A と、基板 A に固着していない部材 B との距離を一定の距離に保った状態、または、基板 A と部材 B を接触させた状態を維持しながら、
基板 A と部材 B の両方に接するように基板 A の面内の一部に滴下し、

滴下した塗布液を徐々に乾燥させることにより [1] ~ [1 0] のいずれか一つに記載の一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3 0 0 0 以下である化合物の結晶を析出させて半導体活性層を形成する有機半導体膜の製造方法；

ただし、基板 A と部材 B との距離を一定の距離に保った状態、または、基板 A と部材 B を接触させた状態を維持している限り、塗布液を滴下または乾燥させる際に基板 A と部材 B との位置関係を静止させてもよいし、動かしてもよい。

[2 6] [1] ~ [1 0] のいずれか一つに記載の一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3 0 0 0 以下である化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

[2 7] [2 6] に記載の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は、さらにポリマーバインダーを含有することが好ましい。

[2 8] 下記一般式 (6) または一般式 (7) で表される化合物を、

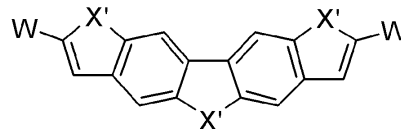
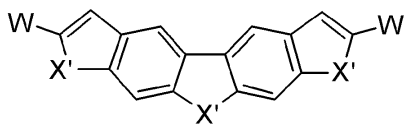
下記一般式 (8) で表される化合物と、遷移金属触媒及び有機溶媒の存在下で加熱して反応させて、

[1] ~ [1 0] のいずれか一つに記載の一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3 0 0 0 以下である化合物を合成する有機半導体材料の合成方法；

一般式 (6)

一般式 (7)

【化 7】

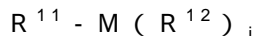


一般式 (6) および (7) 中、

X ' はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

W はそれぞれ独立にハロゲン原子またはパーフルオロアルキルスルホニルオキシ基を表す；

一般式 (8)



R¹¹ はアルキル基、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を表し、さらに置換基を有していてもよい；

M はマグネシウム、珪素、ホウ素、錫または亜鉛を表し；

R¹² はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはヒドロキシル基を表し、互いに同じでも異なってもよく、互いに環を形成していてもよい；

i は 1 から 3 の整数を表し、M の価数 - 1 であり、ただし、M がホウ素である場合は、i が 3 をとってよい。

【発明の効果】

【 0 0 1 2】

本発明によれば、キャリア移動度が高い有機トランジスタ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、本発明の有機トランジスタの構造の断面を示す概略図である。

【図3】図3は、本発明の有機半導体膜の製造方法の一例を示す概略図である。詳しくは、基板Aと、基板Aに固着していない部材Bとの距離を一定の距離に保った状態を維持しながら、基板Aと部材Bの両方に接するように基板Aの面内の一部に塗布液を滴下し、基板Aと部材Bとの位置関係を静止させて滴下した塗布液を徐々に乾燥させる態様の概略図である。

【図4】図4は、本発明の有機半導体膜の製造方法の他の一例を示す概略図である。詳しくは、基板Aと部材Bを接触させた状態を維持しながら、基板Aと部材Bの両方に接するように基板Aの面内の一部に塗布液を滴下し、基板Aと部材Bとの位置関係を静止させて滴下した塗布液を徐々に乾燥させる態様の概略図である。

【図5】図5は、本発明の有機半導体膜の製造方法の他の一例を示す概略図である。詳しくは、基板Aと部材Bを接触させた状態を維持しながら、基板Aと部材Bの両方に接するように基板Aの面内の一部に塗布液を滴下し、基板Aと部材Bとの位置関係を動かして滴下した塗布液を徐々に乾燥させる態様の概略図である。

【図6】図6は、本発明の有機半導体膜の製造方法に用いられる基板Aと部材Bの一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

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。

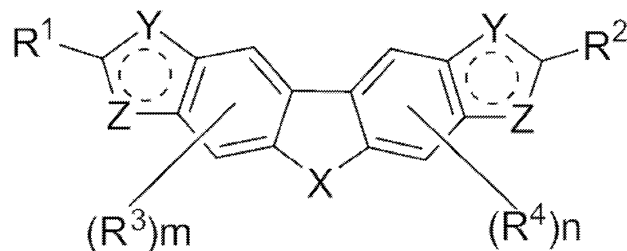
【0015】

[有機トランジスタ]

本発明の有機トランジスタは、下記一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を半導体活性層に含む。

一般式(1)

【化8】



一般式(1)中、

Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子またはNR⁵を表す；

YおよびZはそれぞれ独立にCR⁶、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子またはNR⁷を表し、2つのYは互いに同じでも異なっていてもよく、2つのZは互いに同じでも異なっていてもよい；

YおよびZを含む環は芳香族ヘテロ環である；

R¹およびR²のいずれか一方とYおよびZを含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

R³およびR⁴のいずれか一方とベンゼン環は下記の2価の連結基群Aを介して結合して

10

20

30

40

50

もよい；

2 価の連結基群 A は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ および $-SO_2-$ のいずれかの 2 価の連結基、または 2 以上のこれらの 2 価の連結基が結合した 2 価の連結基を表す；

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよい；

R^3 および R^4 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を表し、さらに置換基を有していてもよく、 m が 2 である場合、 R^3 は互いに同じでも異なってもよく、 n が 2 である場合、 R^4 は互いに同じでも異なってもよい；

m および n はそれぞれ独立に 0 から 2 の整数である；

ただし、

Y および Z がいずれも CR^6 である場合と、いずれも窒素原子および NR^7 のいずれかである場合は除く；

X が NR^5 、Y が CR^6 、かつ、Z が硫黄原子である場合は R^1 および R^2 がともに水素原子である場合を除く；

X が硫黄原子、Y が CH 、Z が硫黄原子、かつ、 R^1 および R^2 がともにアルキル基の場合、 R^1 および R^2 のいずれか一方と Y および Z を含む芳香族ヘテロ環は上記の 2 価の連結基群 A を介して結合する；

R^1 および R^2 がともに水素原子であり、かつ、 m および n がともに 0 である場合を除く。

【0016】

このような構成により、本発明の有機トランジスタは、キャリア移動度が高い。

いかなる理由に拘泥するものでもないが、この理由として本発明者らは以下の理由を考える。一般式 (1) に示す化合物に表されるような特定の置換基、置換位置を選択することにより、分子間の軌道の重なりが大きくなり、かつ異方性が小さくなることによってキャリア移動度を高めることができる。

【0017】

なお、有機 EL (Electro Luminescence) 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 素子を駆動するには $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 程度の移動度があれば十分であり、有機 EL 特性向上には電荷輸送性よりもむしろ発光効率を高めることが重要であり、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 (移動度が高い) 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 (低い移動度) が望まれる。一方、有機トランジスタ用半導体材料では、求められる移動度が格段に高いため、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。

【0018】

以下、本発明の化合物や本発明の有機トランジスタなどの好ましい態様を説明する。

【0019】

< 一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物 >

以下、一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物について説明する。

【0020】

一般式 (1)

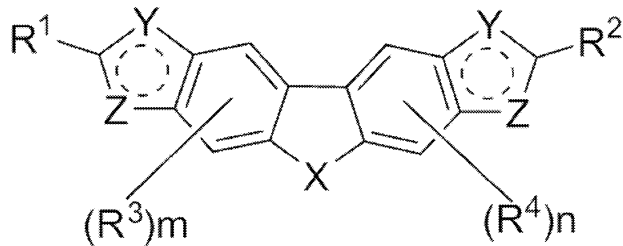
10

20

30

40

【化9】



【0021】

一般式(1)中、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子または NR^5 を表す。Xが酸素原子、硫黄原子またはセレン原子であることが、キャリア移動度を高める観点から好ましく、酸素原子または硫黄原子であることがキャリア移動度を高める観点からより好ましく、硫黄原子であることがキャリア移動度を高める観点から特に好ましい。一方、Xがセレン原子であることも、溶解度を改善する観点から好ましい。

10

【0022】

一般式(1)中、YおよびZはそれぞれ独立に CR^6 、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子または NR^7 を表し、2つのYは互いに同じでも異なってもよく、2つのZは互いに同じでも異なってもよい。

一般式(1)中、YおよびZを含む環は芳香族ヘテロ環である。YおよびZを含む環は芳香族ヘテロ環であるため、例えばYおよびZがともに窒素原子であって、ラジカル化合物となることはない。

20

ただし、YおよびZがいずれも CR^6 である場合と、いずれも窒素原子および NR^7 のいずれかである場合は一般式(1)の範囲から除かれる。YおよびZがいずれも CR^6 である場合は、芳香族ヘテロ環とならない。YおよびZがいずれも窒素原子および NR^7 のいずれかである場合は、HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)が深すぎる。

【0023】

Yはそれぞれ独立に CR^6 、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子または NR^7 を表し、 CR^6 、酸素原子または硫黄原子であることが好ましく、 CR^6 または硫黄原子であることがより好ましい。

30

2つのYは互いに同じでも異なってもよく、互いに同じであることが好ましい。

【0024】

Zはそれぞれ独立に CR^6 、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子または NR^7 を表し、 CR^6 、酸素原子、硫黄原子または NR^7 であることが好ましく、 CR^6 、酸素原子または硫黄原子であることがより好ましく、 CR^6 または硫黄原子であることが特に好ましい。

2つのZは互いに同じでも異なってもよく、互いに同じであることが好ましい。

【0025】

YとZの好ましい組み合わせとしては、Yが CR^6 を表す場合、Zは酸素原子、硫黄原子または NR^7 であることが好ましく、酸素原子または硫黄原子であることがより好ましく、硫黄原子であることが特に好ましい。

40

Yが酸素原子を表す場合、Zは CR^6 、酸素原子または硫黄原子であることが好ましく、 CR^6 または硫黄原子であることがより好ましく、 CR^6 であることが特に好ましい。

Yが硫黄原子を表す場合、Zは CR^6 、酸素原子、硫黄原子または窒素原子であることが好ましく、 CR^6 または窒素原子であることがより好ましく、 CR^6 であることが特に好ましい。

【0026】

一般式(1)中、YおよびZを含む環は芳香族ヘテロ環であり、それぞれ独立にチオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環およびオキサゾール環のうちいずれか1つであることが好ましく、フラン環、ピロール環またはチオフェン環であることがより好ま

50

しく、チオフェン環であることが特に好ましい。

【0027】

一般式(1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよい。 R^1 および R^2 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ることが好ましく、アルキル基アリール基またはヘテロアリール基であることがより好ましく、炭素数20以下のアルキル基、炭素数20以下のアリール基または炭素数20以下のヘテロアリール基であることが特に好ましく、炭素数20以下のヘテロアリール基であることがより特に好ましい。

【0028】

R^1 または R^2 がアルキル基である場合、炭素数は1~30であることが好ましく、1~15であることが化学的安定性、キャリア移動度の観点からより好ましく、3~11であることがさらに好ましい。 R^1 および R^2 が上記の範囲のアルキル基であることが、分子の直線性が高まり、キャリア移動度を高めることができる観点から好ましい。

R^1 または R^2 がアルキル基を表す場合、直鎖アルキル基でも、分枝アルキル基でも、環状アルキル基でもよいが、直鎖アルキル基であることが、分子の直線性が高まり、キャリア移動度を高めることができる観点から好ましい。

R^1 または R^2 が置換基を有するアルキル基である場合の置換基としては、特に限定はないが、ハロゲン原子、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等の炭素数1~40のアルキル基、ただし、2,6-ジメチルオクチル基、2-デシルテトラデシル基、2-ヘキシルドデシル基、2-エチルオクチル基、2-デシルテトラデシル基、2-ブチルデシル基、1-オクチルノニル基、2-エチルオクチル基、2-オクチルテトラデシル基、2-エチルヘキシル基、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基等を含む)、アルケニル基(1-ペンテニル基、シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基等を含む)、アルキニル基(1-ペンチニル基、トリメチルシリルエチニル基、トリエチルシリルエチニル基、トリ-*i*-プロピルシリルエチニル基、2-*p*-プロピルフェニルエチニル基等を含む)、アリール基(フェニル基、ナフチル基、*p*-ペンチルフェニル基、3,4-ジペンチルフェニル基、*p*-ヘプトキシフェニル基、3,4-ジヘプトキシフェニル基の炭素数6~20のアリール基等を含む)、複素環基(ヘテロ環基といってもよい。2-ヘキシルフラニル基等を含む)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アシル基(ヘキサノイル基、ベンゾイル基等を含む)、アルコキシ基(ブトキシ基等を含む)、アリーロキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基(ウレイド基含む)、アルコキシおよびアリーロキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルおよびアリールチオ基(メチルチオ基、オクチルチオ基等を含む)、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルおよびアリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよびヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基(ジトリメチルシロキシメチルブトキシ基等)、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基(-B(OH)₂)、ホスファト基(-OPO(OH)₂)、スルファト基(-OSO₃H)、その他の公知の置換基が挙げられる。

これらの中でも、 R^1 または R^2 がアルキル基である場合の置換基として、デシル基がより好ましい。ただし、 R^1 または R^2 は無置換のアルキル基であることが好ましい。

【0029】

R^1 または R^2 がアルケニル基である場合、炭素数は2~30であることが好ましく、2~10であることがより好ましく、2~4であることが特に好ましい。

R^1 または R^2 が置換基を有するアルケニル基である場合の置換基としては、特に制限は

10

20

30

40

50

無く、 R^1 または R^2 がアルキル基である場合の置換基の例と同じ置換基を挙げることができる。

【0030】

R^1 または R^2 がアルキル基である場合、炭素数は2～30であることが好ましく、2～10であることがより好ましく、2であることが特に好ましい。

R^1 または R^2 が置換基を有するアルキル基である場合の置換基としては、特に制限は無く、 R^1 および R^2 がアルキル基である場合の置換基の例と同じ置換基を挙げることができ、シリル基またはアリール基であることがより好ましく、置換または無置換のトリアルキルシリル基、あるいは、置換または無置換のフェニル基であることが特に好ましく、置換または無置換のトリアルキルシリル基であることがより特に好ましい。 R^1 または R^2 がアルキル基である場合、このアルキル基に置換するトリアルキルシリル基の置換基としては特に制限はないが、置換または無置換のアルキル基が好ましく、分枝アルキル基であることがより好ましい。この場合、Si原子に結合するアルキル基の炭素数は1～3であることが好ましく、例えば、メチル基やエチル基やイソプロピル基が結合することが好ましい。Si原子には、同一のアルキル基が結合してもよく、異なるアルキル基が結合してもよい。

10

【0031】

R^1 または R^2 がアリール基である場合、炭素数は6～30であることが好ましく、6～18であることがより好ましく、6～12であることが特に好ましい。

R^1 または R^2 が置換基を有するアリール基である場合の置換基としては、特に制限は無く、 R^1 または R^2 がアルキル基である場合の置換基の例と同じ置換基を挙げることができ、アルキル基が好ましい。 R^1 または R^2 がアリール基である場合、このアリール基に置換するアルキル基の好ましい範囲は、 R^1 または R^2 が表すアルキル基の好ましい範囲と同様である。

20

R^1 または R^2 が置換基を有するアリール基である場合の置換基の個数は特に制限はないが、1～3個であることが好ましく、1または2個であることがより好ましく、1個であることが特に好ましい。

【0032】

R^1 または R^2 がヘテロアリール基である場合、炭素数は3～30であることが好ましく、4～20であることがより好ましく、4であることが特に好ましい。 R^1 または R^2 が表すヘテロアリール基は、フラニル基、ピロリル基（水素原子が置換されていてもよい）、ピラゾリル基、イミダゾリル基、チエニル基、チアゾリル基、チエノチエニル基、ベンゾチエニル基、チエノフェニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、であることが好ましく、チエニル基またはフリル基であることがより好ましく、チエニル基であることがより特に好ましい。

30

R^1 または R^2 が置換基を有するヘテロアリール基である場合の置換基としては、特に制限は無く、 R^1 または R^2 がアルキル基である場合の置換基の例と同じ置換基を挙げることができ、アルキル基が好ましい。 R^1 または R^2 がヘテロアリール基である場合、このヘテロアリール基に置換するアルキル基の好ましい範囲は、 R^1 または R^2 が表すアルキル基の好ましい範囲と同様である。

40

【0033】

一般式(1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に R^1 が脂肪族炭化水素基を有することがキャリア移動度を高める観点からより好ましく、 R^1 が直鎖の脂肪族炭化水素基を有するアリール基、または、直鎖の脂肪族炭化水素基を有するヘテロアリール基であることがキャリア移動度をさらに高める観点からより好ましい。

【0034】

一般式(1)中、 R^1 または R^2 に含まれる炭素数が30以下であることが、キャリア移動度の観点から好ましい。 R^1 または R^2 に含まれる炭素数は、1～18であることがより好ましく、5～18であることがより好ましく、7～18であることが特に好ましい。い。 R^1 または R^2 に含まれる炭素数の合計が上記範囲の下限値以上であると、キャリア移動

50

度が高くなる。

【0035】

一般式(1)中、 R^1 および R^2 のいずれか一方とYおよびZを含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい。2価の連結基群Aは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ および $-SO_2-$ のいずれかの2価の連結基、または2以上のこれらの2価の連結基が結合した2価の連結基を表す。2価の連結基群Aは、これらの中でも $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ および $-SO_2-$ のいずれかの2価の連結基であることが好ましく、 $-O-$ または $-S-$ であることがより好ましく、 $-O-$ であることが特に好ましい。

【0036】

なお、一般式(1)中、X、Y、Z、 R^1 および R^2 の組み合わせは一部制限される。キャリア移動度の観点から、一般式(1)で表される範囲から、Xが NR^5 、Yが CR^6 、かつ、Zが硫黄原子である場合は、 R^1 および R^2 がともに水素原子である場合を除く。また、一般式(1)中、Xが硫黄原子、YがCH、Zが硫黄原子、かつ、 R^1 および R^2 がともにアルキル基の場合、 R^1 および R^2 のいずれか一方とYおよびZを含む芳香族ヘテロ環は上記の2価の連結基群Aを介して結合する。

【0037】

一般式(1)中、 R^1 と R^2 が同一であることが好ましい。

【0038】

一般式(1)中、 R^3 および R^4 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を表し、さらに置換基を有していてもよく、mが2である場合、 R^3 は互いに同じでも異なってもよく、nが2である場合、 R^4 は互いに同じでも異なってもよい。 R^3 および R^4 は炭素数が3~11のアルキル基であることが好ましい。

一般式(1)において、 R^3 または R^4 に含まれる炭素数が30以下であることが、キャリア移動度の観点から好ましい。

一般式(1)中、 R^3 および R^4 のいずれか一方とベンゼン環は上述の2価の連結基群Aを介して結合してもよい。

一般式(1)中、 R^3 と R^4 が同一であることが好ましい。

【0039】

一般式(1)中、Xがとり得る NR^5 中の R^5 は水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよい。 R^5 は炭素数が3~11のアルキル基であることが好ましい。

【0040】

一般式(1)中、YおよびZがとり得る CR^6 中の R^6 は水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよい。 R^6 は水素原子またはアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。 R^6 がとり得るアルキル基の好ましい範囲は、 R^1 および R^2 がとり得るアルキル基の好ましい範囲と同様である。

【0041】

一般式(1)中、YおよびZがとり得る NR^7 中の R^7 は水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよい。 R^7 はアルキル基またはアリー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^7 がとり得るアルキル基の好ましい範囲は、 R^1 および R^2 がとり得るアルキル基の好ましい範囲と同様である。

【0042】

一般式(1)中、2価の連結基群Aがとり得る NR^8 中の R^8 は水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよい。 R^8 はアルキル基またはアリール基であることが好ましい。

【0043】

10

20

30

40

50

一般式(1)中、 m および n はそれぞれ独立に0から2の整数であり、0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。 m および n がともに0であることが特に好ましい。

ただし、一般式(1)中、キャリア移動度の観点から、 R^1 および R^2 がともに水素原子であり、かつ、 m および n がともに0である場合を除く。

一般式(1)中、 m と n が同一であることが好ましい。

【0044】

一般式(1)中、 R^1 と R^2 が同一、かつ、 R^3 と R^4 が同一、かつ、 m と n が同一であることが分子対称性を高めて、キャリア移動度を高める観点から好ましい。

【0045】

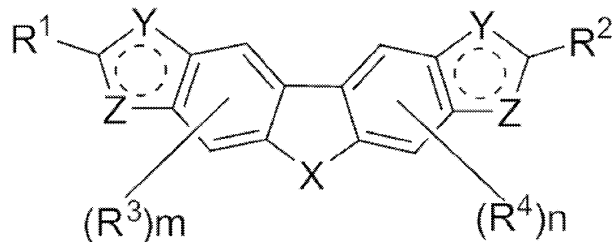
(一般式(1A)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物)

一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物の中でも、下記一般式(1A)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物が好ましい。

【0046】

一般式(1A)

【化10】



一般式(1A)中、

X は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子または NR^5 を表す；

Y および Z はそれぞれ独立に CR^6 、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子または NR^7 を表し、2つの Y は互いに同じでも異なってもよく、2つの Z は互いに同じでも異なってもよい；

Y および Z を含む環は芳香族ヘテロ環である；

R^1 および R^2 のいずれか一方と Y および Z を含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

R^3 および R^4 のいずれか一方とベンゼン環は下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

2価の連結基群Aは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ および $-SO_2-$ のいずれかの2価の連結基、または2以上のこれらの2価の連結基が結合した2価の連結基を表す；

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよい；

R^3 および R^4 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を表し、さらに置換基を有していてもよく、 m が2である場合、 R^3 は互いに同じでも異なってもよく、 n が2である場合、 R^4 は互いに同じでも異なってもよい；

m および n はそれぞれ独立に0から2の整数である；

ただし、

Y および Z がいずれも CR^6 である場合と、いずれも窒素原子および NR^7 のいずれかである場合は除く；

X が NR^5 、 Y が窒素原子、かつ、 Z が酸素原子である場合を除く；

X が NR^5 、 Y が CR^6 、かつ、 Z が硫黄原子である場合は R^1 および R^2 がともに水素原子である場合を除く；

10

20

30

40

50

Xが硫黄原子、YがCH、Zが硫黄原子、かつ、 R^1 および R^2 がともにアルキル基の場合、 R^1 および R^2 のいずれか一方とYおよびZを含む芳香族ヘテロ環は上記の2価の連結基群Aを介して結合する；

R^1 および R^2 がともに水素原子であり、かつ、mおよびnがともに0である場合を除く。

【0047】

この一般式(1A)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物は新規化合物である。この新規化合物を本発明の化合物と呼ぶ。すなわち、本発明の化合物は、下記一般式(1A)で表され、かつ、分子量が3000以下である。なお、一般式(1A)の範囲は、一般式(1)において、Xが NR^5 、Yが窒素原子、かつ、Zが酸素原子である場合を除く範囲である。

10

一般式(1A)の好ましい範囲は、一般式(1)の好ましい範囲と同様である。

また、本発明の化合物は、一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物と同様に、本発明の有機トランジスタにおいて、後述の半導体活性層に含まれる。すなわち、本発明の化合物は、有機トランジスタ用材料として用いることができる。

【0048】

(一般式(2)または一般式(3)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物)

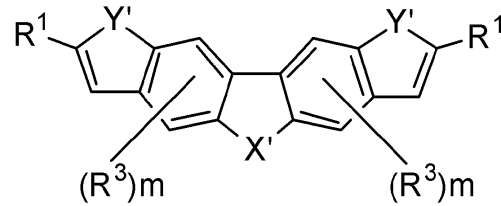
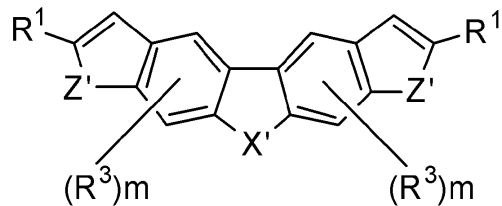
一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物は、下記一般式(2)または一般式(3)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物であることが好ましい。

20

一般式(2)

一般式(3)

【化11】



一般式(2)および(3)中、

30

X'はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

Y'およびZ'はそれぞれ独立に NR^7 、酸素原子、硫黄原子、セレン原子より選択される；

Y'およびZ'を含む環は芳香族ヘテロ環である；

R^1 とY'およびZ'を含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

R^3 とベンゼン環は下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

2価の連結基群Aは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ および $-SO_2-$ のいずれかの2価の連結基、または2以上のこれらの2価の連結基が結合した2価の連結基を表す；

40

R^1 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよく、2以上の R^1 は互いに同じでも異なってもよい；

R^3 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を表し、さらに置換基を有していてもよく、mが2である場合、 R^3 は互いに同じでも異なってもよい；

mはそれぞれ独立に0から2の整数である；

ただし、

Y'およびZ'がいずれも NR^7 である場合は除く；

一般式(2)において、X'が硫黄原子、Z'が硫黄原子、かつ、 R^1 がアルキル基の

50

場合、 R^1 と Z' を含む芳香族ヘテロ環は上記の2価の連結基群Aを介して結合する；

R^1 が水素原子であり、かつ、 m がともに0である場合を除く。

【0049】

一般式(2)および(3)中、 X' の好ましい範囲は、一般式(1)における X の好ましい範囲と同様である。

一般式(2)および(3)中、 Y' および Z' のそれぞれの好ましい範囲は、一般式(1)における Y および Z のそれぞれの好ましい範囲と同様である。

一般式(2)および(3)中、2価の連結基群Aの定義と好ましい範囲は、一般式(1)における2価の連結基群Aの定義と好ましい範囲と同様である。

一般式(2)および(3)中、 R^1 の好ましい範囲は、一般式(1)における R^1 および R^2 の組み合わせの好ましい範囲と同様である。 10

一般式(2)および(3)中、 R^3 の好ましい範囲は、一般式(1)における R^3 および R^4 の組み合わせの好ましい範囲と同様である。

一般式(2)および(3)中、 R^7 および R^8 のそれぞれの好ましい範囲は、一般式(1)における R^7 および R^8 のそれぞれの好ましい範囲と同様である。

一般式(2)および(3)中、 m の定義と好ましい範囲は、一般式(1)における m の定義と好ましい範囲と同様である。

【0050】

(一般式(4)または一般式(5)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物) 20

一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物は、下記一般式(4)または一般式(5)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物であることが好ましい。

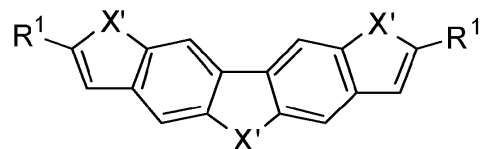
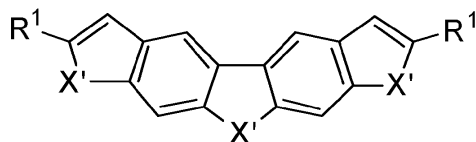
一般式(2)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物は、一般式(4)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物であることが好ましい。

一般式(3)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物は、一般式(5)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物であることが好ましい。

一般式(4)

一般式(5)

【化12】



30

一般式(4)および(5)中、

X' はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

R^1 と X' を含む芳香族ヘテロ環とは下記の2価の連結基群Aを介して結合してもよい；

2価の連結基群Aは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ および $-SO_2-$ のいずれかの2価の連結基、または2以上のこれらの2価の連結基が結合した2価の連結基を表す； 40

R^1 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子、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を表し、さらに置換基を有していてもよく、2以上の R^1 は互いに同じでも異なっていてもよい；

ただし、

一般式(4)において、 X' がいずれも硫黄原子、かつ、 R^1 がアルキル基の場合、 R^1 と X' を含む芳香族ヘテロ環は上記の2価の連結基群Aを介して結合する；

R^1 が水素原子である場合を除く。

【0051】

一般式(4)中、 X' の好ましい範囲は、一般式(1)における X と Z の組み合わせの 50

好ましい範囲と同様である。

一般式(5)中、X'の好ましい範囲は、一般式(1)におけるXとYの組み合わせの好ましい範囲と同様である。

一般式(4)および(5)中、2価の連結基群Aの定義と好ましい範囲は、一般式(1)における2価の連結基群Aの定義と好ましい範囲と同様である。

一般式(4)および(5)中、R¹の好ましい範囲は、一般式(1)におけるR¹およびR²の組み合わせの好ましい範囲と同様であり、さらにR¹が脂肪族炭化水素基を有することがより好ましく、R¹が直鎖の脂肪族炭化水素基を有するアリール基、または、直鎖の脂肪族炭化水素基を有するヘテロアリール基であることがより好ましい。

















【0052】

上記一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物の具体例を以下に示すが、本発明で用いることができる一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物は、これらの具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

なお、表2以降の各欄は、表1の一行目に示した各欄と同義である。すなわち、表2以降の各欄は、左から順に具体例、X、Y、Z、m、n、R¹、R²、R³およびR⁴を表す。また、表中のZがNR⁷を表すときの例は、N(n-C₁₀H₂₁)を記載した。

【0053】

【表 1】

具体例	X	Y	Z	m	n	R1	R2	R3	R4
1	O	CH	O	0	0	CH ₃	CH ₃	-	-
2	O	CH	O	0	0	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	-	-
3	O	CH	O	0	0	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	-	-
4	O	CH	O	0	0	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	-	-
5	O	CH	O	0	0	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅	-	-
6	O	CH	O	0	0	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	-	-
7	O	CH	O	0	0	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉	-	-
8	O	CH	O	0	0	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁	-	-
9	O	CH	O	0	0	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃	-	-
10	O	CH	O	0	0	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	-	-
11	O	CH	O	0	0	$\sim\text{O}-\text{nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{O}-\text{nC}_6\text{H}_{13}$	-	-
12	O	CH	O	0	0	$\sim\text{O}-\text{nC}_{10}\text{H}_{21}$	$\sim\text{O}-\text{nC}_{10}\text{H}_{21}$	-	-
13	O	CH	O	0	0			-	-
14	O	CH	O	0	0			-	-
15	O	CH	O	0	0			-	-
16	O	CH	O	0	0			-	-
17	O	CH	O	0	0			-	-
18	O	CH	O	0	0			-	-
19	O	CH	O	0	0			-	-
20	O	CH	O	0	0			-	-

10

20

30

40

【表 2】

21	O	CH	O	0	0			-	-
22	O	CH	O	0	0			-	-
23	O	CH	O	0	0			-	-
24	O	CH	O	0	0			-	-
25	O	CH	O	0	0			-	-
26	O	CH	O	0	0			-	-
27	O	CH	O	0	0			-	-
28	O	CH	O	0	0			-	-
29	O	CH	O	0	0			-	-
30	O	CH	O	0	0			-	-
31	O	CH	O	0	0			-	-
32	O	CH	O	0	0			-	-
33	O	CH	O	0	0			-	-
34	O	CH	O	0	0			-	-
35	O	CH	O	0	0			-	-
36	O	CH	O	0	0			-	-
37	O	CH	O	0	0			-	-
38	O	CH	O	0	0			-	-
39	O	CH	O	0	0			-	-
40	O	CH	O	0	0			-	-

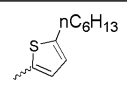
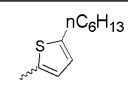
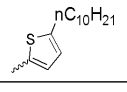
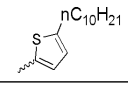
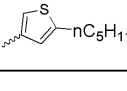
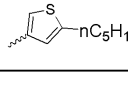
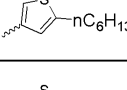
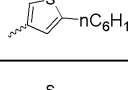
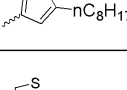
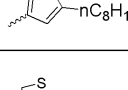
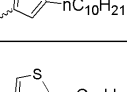
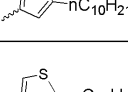
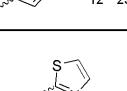
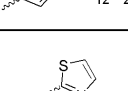
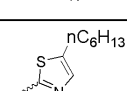
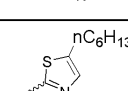
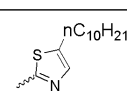
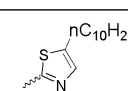
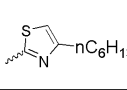
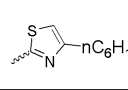
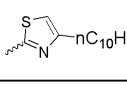
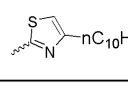
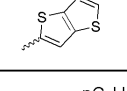
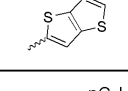
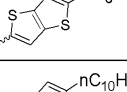
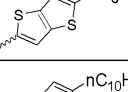
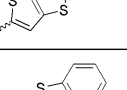
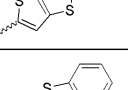
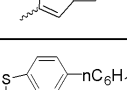
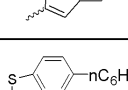
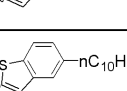
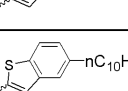
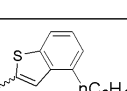
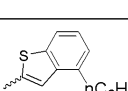
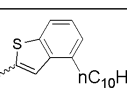
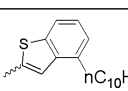




10

20

30

40

【表 3】

41	O	CH	O	0	0			-	-
42	O	CH	O	0	0			-	-
43	O	CH	O	0	0			-	-
44	O	CH	O	0	0			-	-
45	O	CH	O	0	0			-	-
46	O	CH	O	0	0			-	-
47	O	CH	O	0	0			-	-
48	O	CH	O	0	0			-	-
49	O	CH	O	0	0			-	-
50	O	CH	O	0	0			-	-
51	O	CH	O	0	0			-	-
52	O	CH	O	0	0			-	-
53	O	CH	O	0	0			-	-
54	O	CH	O	0	0			-	-
55	O	CH	O	0	0			-	-
56	O	CH	O	0	0			-	-
57	O	CH	O	0	0			-	-
58	O	CH	O	0	0			-	-
59	O	CH	O	0	0			-	-
60	O	CH	O	0	0			-	-

10

20

30

40

【表4】

61	O	CH	O	0	0			-	-
62	O	CH	O	0	0			-	-
63	O	CH	O	0	0			-	-
64	O	CH	O	0	0			-	-
65	O	CH	O	0	0			-	-
66	O	CH	O	0	0			-	-
67	O	CH	O	0	0			-	-
68	O	CH	O	0	0			-	-
69	O	CH	O	0	0			-	-
70	O	CH	O	0	0			-	-
71	O	CH	O	0	0			-	-
72	O	CH	O	0	0			-	-
73	O	CH	O	0	0			-	-
74	O	CH	O	0	0			-	-
75	O	CH	O	0	0			-	-
76	O	CH	O	0	0			-	-
77	O	CH	O	2	2	H	H	n-C6H13	n-C6H13
78	O	CH	O	2	2	H	H	n-C10H21	n-C10H21
79	S	CH	O	0	0	CH3	CH3	-	-
80	S	CH	O	0	0	n-C4H9	n-C4H9	-	-



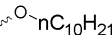
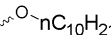
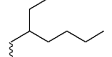
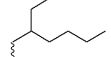
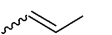
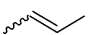


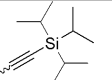
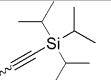
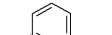
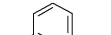
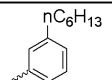
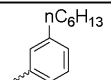
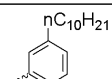
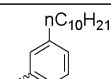
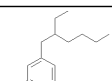
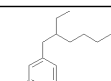
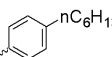
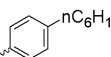
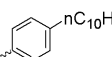
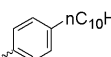
10

20

30

40

【表 5】

81	S	CH	O	0	0	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	-	-
82	S	CH	O	0	0	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	-	-
83	S	CH	O	0	0	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅	-	-
84	S	CH	O	0	0	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	-	-
85	S	CH	O	0	0	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉	-	-
86	S	CH	O	0	0	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁	-	-
87	S	CH	O	0	0	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃	-	-
88	S	CH	O	0	0	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	-	-
89	S	CH	O	0	0			-	-
90	S	CH	O	0	0			-	-
91	S	CH	O	0	0			-	-
92	S	CH	O	0	0			-	-
93	S	CH	O	0	0			-	-
94	S	CH	O	0	0			-	-
95	S	CH	O	0	0			-	-
96	S	CH	O	0	0			-	-
97	S	CH	O	0	0			-	-
98	S	CH	O	0	0			-	-
99	S	CH	O	0	0			-	-
100	S	CH	O	0	0			-	-

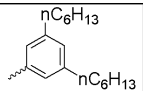
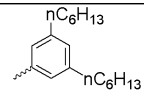
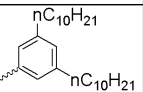
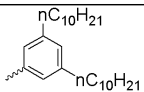


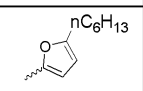
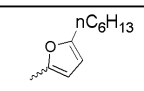
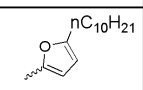
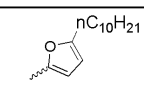
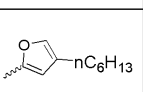
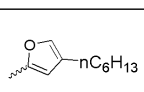
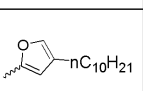
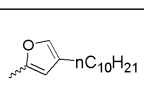


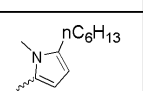
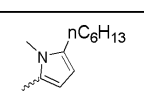
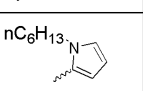
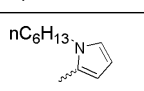
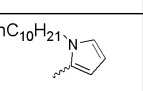
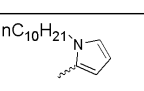




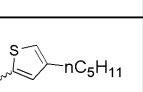
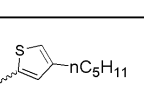
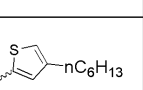
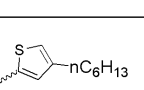
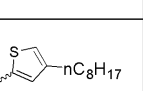
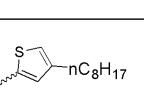
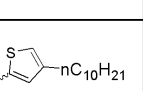
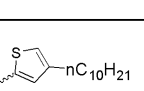
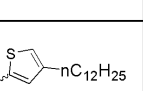
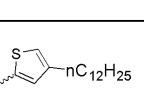
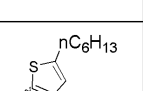
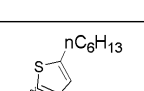
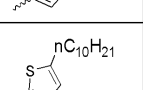
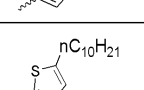
10

20

30

40

【表 6】

101	S	CH	O	0	0			-	-
102	S	CH	O	0	0			-	-
103	S	CH	O	0	0			-	-
104	S	CH	O	0	0			-	-
105	S	CH	O	0	0			-	-
106	S	CH	O	0	0			-	-
107	S	CH	O	0	0			-	-
108	S	CH	O	0	0			-	-
109	S	CH	O	0	0			-	-
110	S	CH	O	0	0			-	-
111	S	CH	O	0	0			-	-
112	S	CH	O	0	0			-	-
113	S	CH	O	0	0			-	-
114	S	CH	O	0	0			-	-
115	S	CH	O	0	0			-	-
116	S	CH	O	0	0			-	-
117	S	CH	O	0	0			-	-
118	S	CH	O	0	0			-	-
119	S	CH	O	0	0			-	-
120	S	CH	O	0	0			-	-

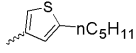
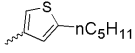
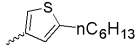
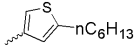
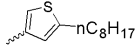
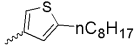
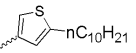
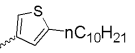
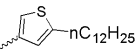
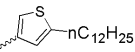


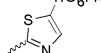
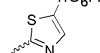
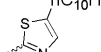
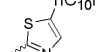
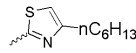
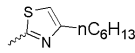
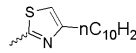
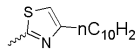
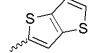
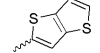
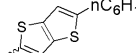
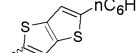
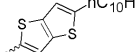
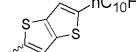
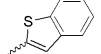
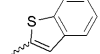
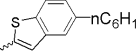
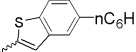
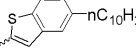
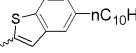
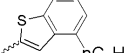
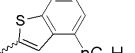
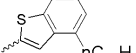
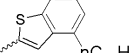
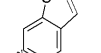
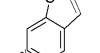
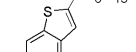
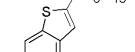
10

20

30

40

【表 7】

121	S	CH	O	0	0			-	-
122	S	CH	O	0	0			-	-
123	S	CH	O	0	0			-	-
124	S	CH	O	0	0			-	-
125	S	CH	O	0	0			-	-
126	S	CH	O	0	0			-	-
127	S	CH	O	0	0			-	-
128	S	CH	O	0	0			-	-
129	S	CH	O	0	0			-	-
130	S	CH	O	0	0			-	-
131	S	CH	O	0	0			-	-
132	S	CH	O	0	0			-	-
133	S	CH	O	0	0			-	-
134	S	CH	O	0	0			-	-
135	S	CH	O	0	0			-	-
136	S	CH	O	0	0			-	-
137	S	CH	O	0	0			-	-
138	S	CH	O	0	0			-	-
139	S	CH	O	0	0			-	-
140	S	CH	O	0	0			-	-

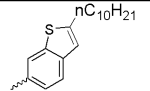
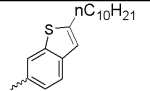
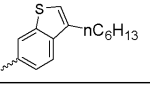
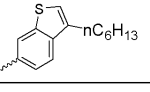
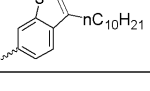
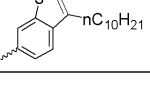
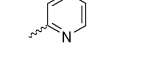
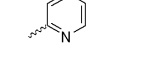
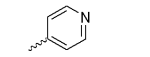
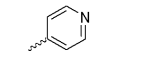
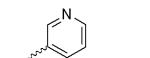
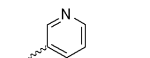
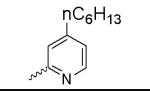
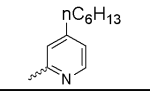
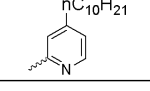
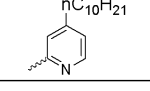
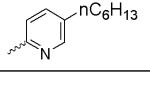
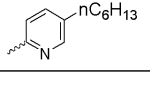
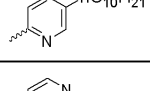
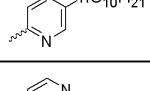
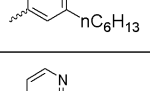
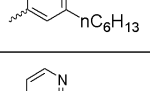
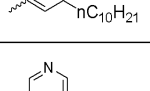
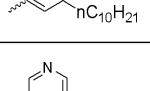
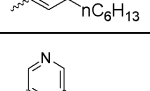
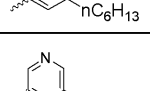
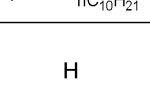
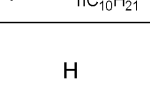
10

20

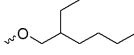
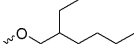




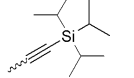
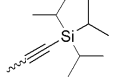






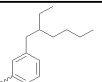
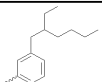
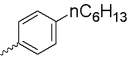
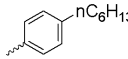
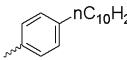
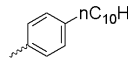
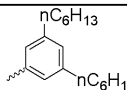
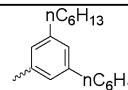
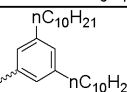
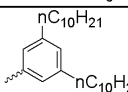


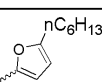
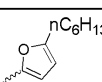
30

40

【表 8】

141	S	CH	O	0	0			-	-
142	S	CH	O	0	0			-	-
143	S	CH	O	0	0			-	-
144	S	CH	O	0	0			-	-
145	S	CH	O	0	0			-	-
146	S	CH	O	0	0			-	-
147	S	CH	O	0	0			-	-
148	S	CH	O	0	0			-	-
149	S	CH	O	0	0			-	-
150	S	CH	O	0	0			-	-
151	S	CH	O	0	0			-	-
152	S	CH	O	0	0			-	-
153	S	CH	O	0	0			-	-
154	S	CH	O	0	0			-	-
155	S	CH	O	2	2	H	H	n-C6H13	n-C6H13
156	S	CH	O	2	2	H	H	n-C10H21	n-C10H21
157	S	CH	S	0	0	OCH3	OCH3	-	-
158	S	CH	S	0	0	O-n-C4H9	O-n-C4H9	-	-
159	S	CH	S	0	0	O-n-C5H11	O-n-C5H11	-	-
160	S	CH	S	0	0	O-n-C6H13	O-n-C6H13	-	-

【表 9】

161	S	CH	S	0	0	O-n-C7H15	O-n-C7H15	-	-
162	S	CH	S	0	0	O-n-C8H17	O-n-C8H17	-	-
163	S	CH	S	0	0	O-n-C9H19	O-n-C9H19	-	-
164	S	CH	S	0	0	O-n-C10H21	O-n-C10H21	-	-
165	S	CH	S	0	0	O-n-C11H23	O-n-C11H23	-	-
166	S	CH	S	0	0	O-n-C12H25	O-n-C12H25	-	-
167	S	CH	S	0	0			-	-
168	S	CH	S	0	0			-	-
169	S	CH	S	0	0			-	-
170	S	CH	S	0	0			-	-
171	S	CH	S	0	0			-	-
172	S	CH	S	0	0			-	-
173	S	CH	S	0	0			-	-
174	S	CH	S	0	0			-	-
175	S	CH	S	0	0			-	-
176	S	CH	S	0	0			-	-
177	S	CH	S	0	0			-	-
178	S	CH	S	0	0			-	-
179	S	CH	S	0	0			-	-
180	S	CH	S	0	0			-	-

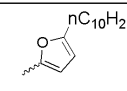
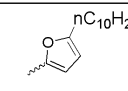
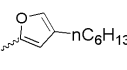
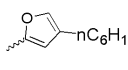
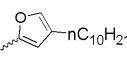
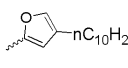
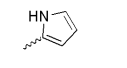
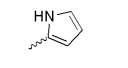
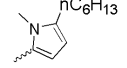
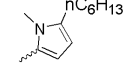
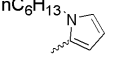
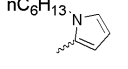
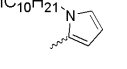
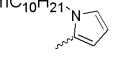
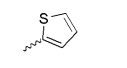
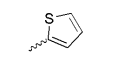
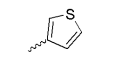
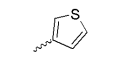
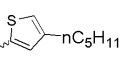
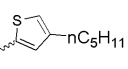
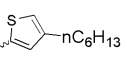
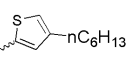
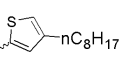
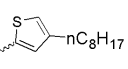
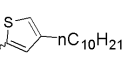
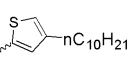
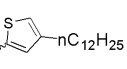
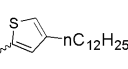
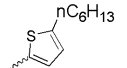
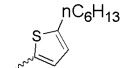
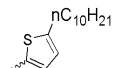
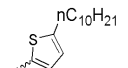
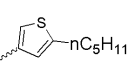
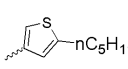
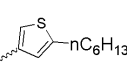
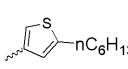
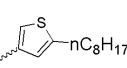
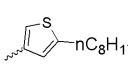
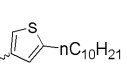
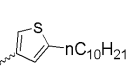
10

20

30

40

【表 10】

181	S	CH	S	0	0			-	-
182	S	CH	S	0	0			-	-
183	S	CH	S	0	0			-	-
184	S	CH	S	0	0			-	-
185	S	CH	S	0	0			-	-
186	S	CH	S	0	0			-	-
187	S	CH	S	0	0			-	-
188	S	CH	S	0	0			-	-
189	S	CH	S	0	0			-	-
190	S	CH	S	0	0			-	-
191	S	CH	S	0	0			-	-
192	S	CH	S	0	0			-	-
193	S	CH	S	0	0			-	-
194	S	CH	S	0	0			-	-
195	S	CH	S	0	0			-	-
196	S	CH	S	0	0			-	-
197	S	CH	S	0	0			-	-
198	S	CH	S	0	0			-	-
199	S	CH	S	0	0			-	-
200	S	CH	S	0	0			-	-

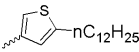
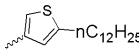




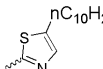
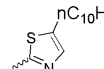
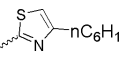
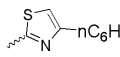
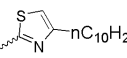
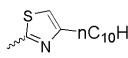


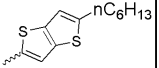
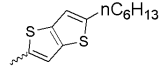
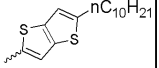
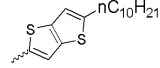


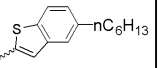
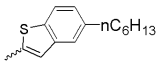
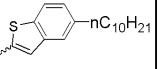
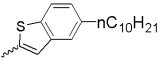
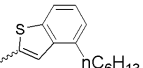
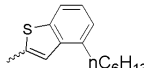
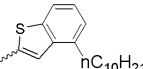
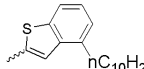


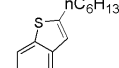
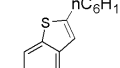
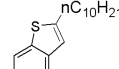
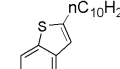
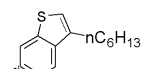
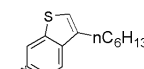
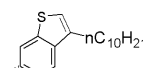
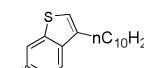


10

20

30

40

【表 1 1】

201	S	CH	S	0	0			-	-
202	S	CH	S	0	0			-	-
203	S	CH	S	0	0			-	-
204	S	CH	S	0	0			-	-
205	S	CH	S	0	0			-	-
206	S	CH	S	0	0			-	-
207	S	CH	S	0	0			-	-
208	S	CH	S	0	0			-	-
209	S	CH	S	0	0			-	-
210	S	CH	S	0	0			-	-
211	S	CH	S	0	0			-	-
212	S	CH	S	0	0			-	-
213	S	CH	S	0	0			-	-
214	S	CH	S	0	0			-	-
215	S	CH	S	0	0			-	-
216	S	CH	S	0	0			-	-
217	S	CH	S	0	0			-	-
218	S	CH	S	0	0			-	-
219	S	CH	S	0	0			-	-
220	S	CH	S	0	0			-	-









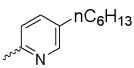
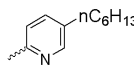
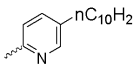
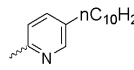
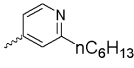
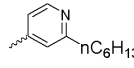
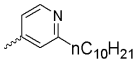
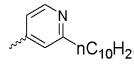
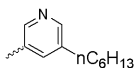
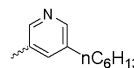
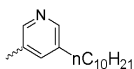
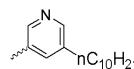
10

20

30

40

【表 1 2】

221	S	CH	S	0	0			-	-
222	S	CH	S	0	0			-	-
223	S	CH	S	0	0			-	-
224	S	CH	S	0	0			-	-
225	S	CH	S	0	0			-	-
226	S	CH	S	0	0			-	-
227	S	CH	S	0	0			-	-
228	S	CH	S	0	0			-	-
229	S	CH	S	0	0			-	-
230	S	CH	S	0	0			-	-
231	S	S	CH	0	0	CH3	CH3	-	-
232	S	S	CH	0	0	n-C4H9	n-C4H9	-	-
233	S	S	CH	0	0	n-C5H11	n-C5H11	-	-
234	S	S	CH	0	0	n-C6H13	n-C6H13	-	-
235	S	S	CH	0	0	n-C7H15	n-C7H15	-	-
236	S	S	CH	0	0	n-C8H17	n-C8H17	-	-
237	S	S	CH	0	0	n-C9H19	n-C9H19	-	-
238	S	S	CH	0	0	n-C10H21	n-C10H21	-	-
239	S	S	CH	0	0	n-C11H23	n-C11H23	-	-
240	S	S	CH	0	0	n-C12H25	n-C12H25	-	-

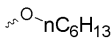
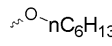
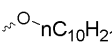
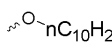
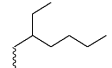
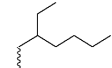
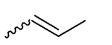
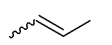

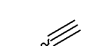
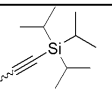
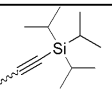
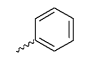
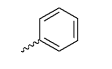
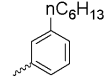
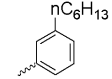
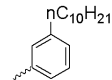
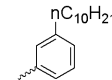
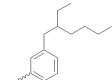
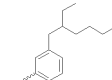
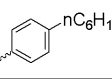
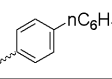
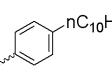
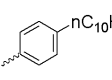
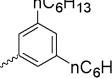
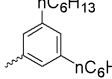
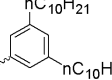
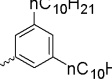
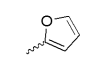
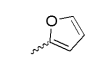
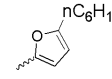
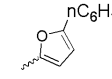
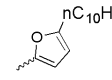
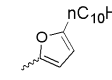
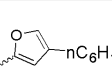
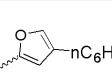
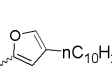
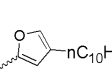
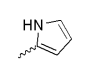
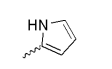
10

20

30

40

【表 1 3】

241	S	S	CH	0	0			-	-
242	S	S	CH	0	0			-	-
243	S	S	CH	0	0			-	-
244	S	S	CH	0	0			-	-
245	S	S	CH	0	0			-	-
246	S	S	CH	0	0			-	-
247	S	S	CH	0	0			-	-
248	S	S	CH	0	0			-	-
249	S	S	CH	0	0			-	-
250	S	S	CH	0	0			-	-
251	S	S	CH	0	0			-	-
252	S	S	CH	0	0			-	-
253	S	S	CH	0	0			-	-
254	S	S	CH	0	0			-	-
255	S	S	CH	0	0			-	-
256	S	S	CH	0	0			-	-
257	S	S	CH	0	0			-	-
258	S	S	CH	0	0			-	-
259	S	S	CH	0	0			-	-
260	S	S	CH	0	0			-	-

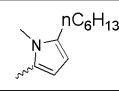
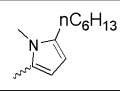
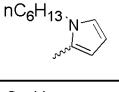
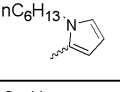
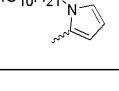
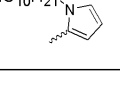
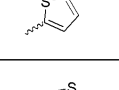
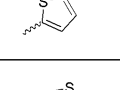
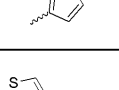
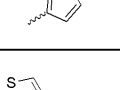
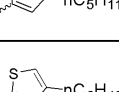
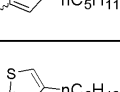
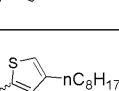
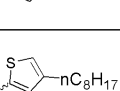
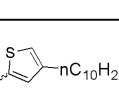
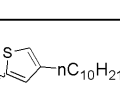
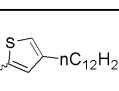
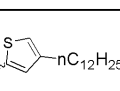
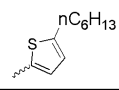
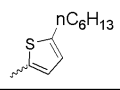
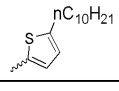
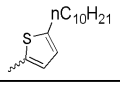
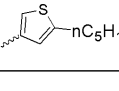
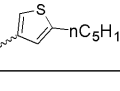
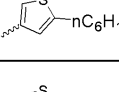
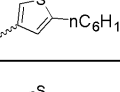
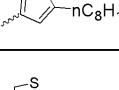
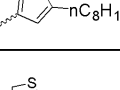
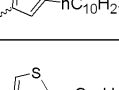
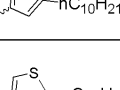
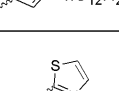
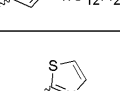
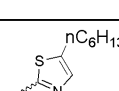
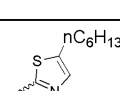
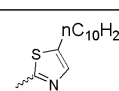
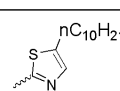




10

20

30

40

【表 1 4】

261	S	S	CH	0	0			-	-
262	S	S	CH	0	0			-	-
263	S	S	CH	0	0			-	-
264	S	S	CH	0	0			-	-
265	S	S	CH	0	0			-	-
266	S	S	CH	0	0			-	-
267	S	S	CH	0	0			-	-
268	S	S	CH	0	0			-	-
269	S	S	CH	0	0			-	-
270	S	S	CH	0	0			-	-
271	S	S	CH	0	0			-	-
272	S	S	CH	0	0			-	-
273	S	S	CH	0	0			-	-
274	S	S	CH	0	0			-	-
275	S	S	CH	0	0			-	-
276	S	S	CH	0	0			-	-
277	S	S	CH	0	0			-	-
278	S	S	CH	0	0			-	-
279	S	S	CH	0	0			-	-
280	S	S	CH	0	0			-	-

10

20

30

40

【表 15】

281	S	S	CH	0	0			-	-
282	S	S	CH	0	0			-	-
283	S	S	CH	0	0			-	-
284	S	S	CH	0	0			-	-
285	S	S	CH	0	0			-	-
286	S	S	CH	0	0			-	-
287	S	S	CH	0	0			-	-
288	S	S	CH	0	0			-	-
289	S	S	CH	0	0			-	-
290	S	S	CH	0	0			-	-
291	S	S	CH	0	0			-	-
292	S	S	CH	0	0			-	-
293	S	S	CH	0	0			-	-
294	S	S	CH	0	0			-	-
295	S	S	CH	0	0			-	-
296	S	S	CH	0	0			-	-
297	S	S	CH	0	0			-	-
298	S	S	CH	0	0			-	-
299	S	S	CH	0	0			-	-
300	S	S	CH	0	0			-	-

10

20

30

40

【表 16】

301	S	S	CH	0	0			-	-
302	S	S	CH	0	0			-	-
303	S	S	CH	0	0			-	-
304	S	S	CH	0	0			-	-
305	S	S	CH	0	0			-	-
306	S	S	CH	0	0			-	-
307	S	O	CH	0	0	CH3	CH3	-	-
308	S	O	CH	0	0	n-C4H9	n-C4H9	-	-
309	S	O	CH	0	0	n-C5H11	n-C5H11	-	-
310	S	O	CH	0	0	n-C6H13	n-C6H13	-	-
311	S	O	CH	0	0	n-C7H15	n-C7H15	-	-
312	S	O	CH	0	0	n-C8H17	n-C8H17	-	-
313	S	O	CH	0	0	n-C9H19	n-C9H19	-	-
314	S	O	CH	0	0	n-C10H21	n-C10H21	-	-
315	S	O	CH	0	0	n-C11H23	n-C11H23	-	-
316	S	O	CH	0	0	n-C12H25	n-C12H25	-	-
317	S	O	CH	0	0			-	-
318	S	O	CH	0	0			-	-
319	S	O	CH	0	0			-	-
320	S	O	CH	0	0			-	-



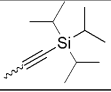
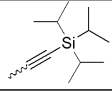








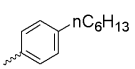
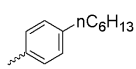
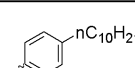
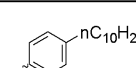
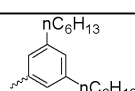
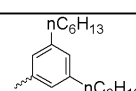
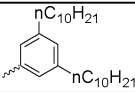
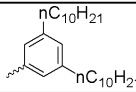






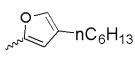
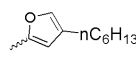
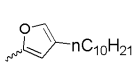
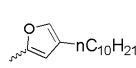






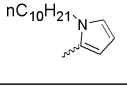
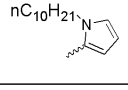


10

20

30

40

【表 17】

321	S	O	CH	0	0			-	-
322	S	O	CH	0	0			-	-
323	S	O	CH	0	0			-	-
324	S	O	CH	0	0			-	-
325	S	O	CH	0	0			-	-
326	S	O	CH	0	0			-	-
327	S	O	CH	0	0			-	-
328	S	O	CH	0	0			-	-
329	S	O	CH	0	0			-	-
330	S	O	CH	0	0			-	-
331	S	O	CH	0	0			-	-
332	S	O	CH	0	0			-	-
333	S	O	CH	0	0			-	-
334	S	O	CH	0	0			-	-
335	S	O	CH	0	0			-	-
336	S	O	CH	0	0			-	-
337	S	O	CH	0	0			-	-
338	S	O	CH	0	0			-	-
339	S	O	CH	0	0			-	-
340	S	O	CH	0	0			-	-



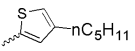
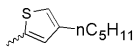
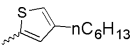
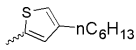
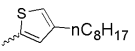
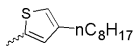
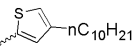
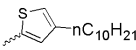
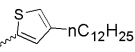
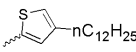
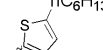
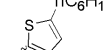
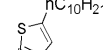
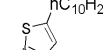
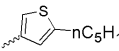
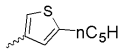
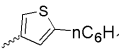
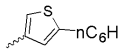
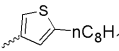
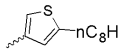
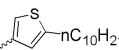
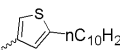
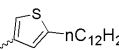
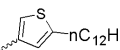


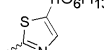
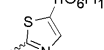
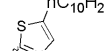
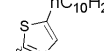
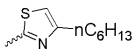
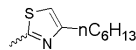
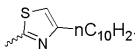
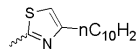
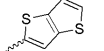
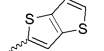
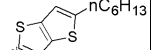
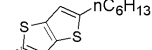
10

20

30

40

【表 18】

341	S	O	CH	0	0			-	-
342	S	O	CH	0	0			-	-
343	S	O	CH	0	0			-	-
344	S	O	CH	0	0			-	-
345	S	O	CH	0	0			-	-
346	S	O	CH	0	0			-	-
347	S	O	CH	0	0			-	-
348	S	O	CH	0	0			-	-
349	S	O	CH	0	0			-	-
350	S	O	CH	0	0			-	-
351	S	O	CH	0	0			-	-
352	S	O	CH	0	0			-	-
353	S	O	CH	0	0			-	-
354	S	O	CH	0	0			-	-
355	S	O	CH	0	0			-	-
356	S	O	CH	0	0			-	-
357	S	O	CH	0	0			-	-
358	S	O	CH	0	0			-	-
359	S	O	CH	0	0			-	-
360	S	O	CH	0	0			-	-

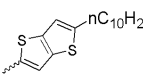
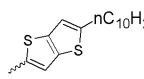
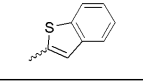
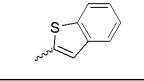
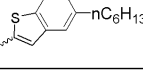
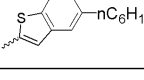
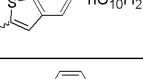
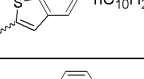
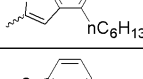
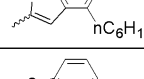
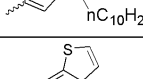
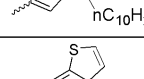
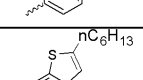
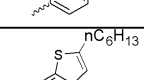
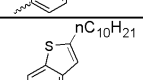
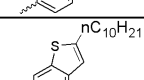
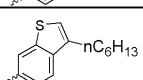
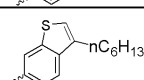
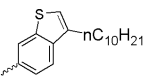
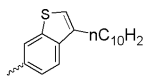
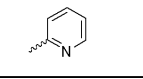
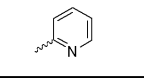
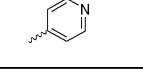
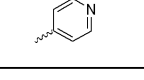
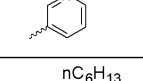
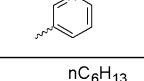
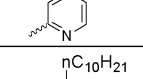
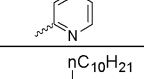
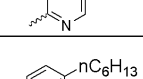
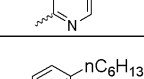
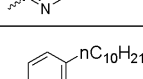
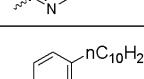
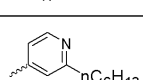
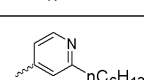
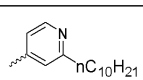
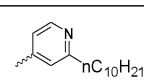




10

20

30

40

【表 19】

361	S	O	CH	0	0			-	-
362	S	O	CH	0	0			-	-
363	S	O	CH	0	0			-	-
364	S	O	CH	0	0			-	-
365	S	O	CH	0	0			-	-
366	S	O	CH	0	0			-	-
367	S	O	CH	0	0			-	-
368	S	O	CH	0	0			-	-
369	S	O	CH	0	0			-	-
370	S	O	CH	0	0			-	-
371	S	O	CH	0	0			-	-
372	S	O	CH	0	0			-	-
373	S	O	CH	0	0			-	-
374	S	O	CH	0	0			-	-
375	S	O	CH	0	0			-	-
376	S	O	CH	0	0			-	-
377	S	O	CH	0	0			-	-
378	S	O	CH	0	0			-	-
379	S	O	CH	0	0			-	-
380	S	O	CH	0	0			-	-

10

20

30

40

【表 20】

381	S	O	CH	0	0			-	-
382	S	O	CH	0	0			-	-
383	S	S	N	0	0	CH3	CH3	-	-
384	S	S	N	0	0	n-C4H9	n-C4H9	-	-
385	S	S	N	0	0	n-C5H11	n-C5H11	-	-
386	S	S	N	0	0	n-C6H13	n-C6H13	-	-
387	S	S	N	0	0	n-C7H15	n-C7H15	-	-
388	S	S	N	0	0	n-C8H17	n-C8H17	-	-
389	S	S	N	0	0	n-C9H19	n-C9H19	-	-
390	S	S	N	0	0	n-C10H21	n-C10H21	-	-
391	S	S	N	0	0	n-C11H23	n-C11H23	-	-
392	S	S	N	0	0	n-C12H25	n-C12H25	-	-
393	S	S	N	0	0			-	-
394	S	S	N	0	0			-	-
395	S	S	N	0	0			-	-
396	S	S	N	0	0			-	-
397	S	S	N	0	0			-	-
398	S	S	N	0	0			-	-
399	S	S	N	0	0			-	-
400	S	S	N	0	0			-	-









































10

20

30

40

【表 2 1】

401	S	S	N	0	0			-	-
402	S	S	N	0	0			-	-
403	S	S	N	0	0			-	-
404	S	S	N	0	0			-	-
405	S	S	N	0	0			-	-
406	S	S	N	0	0			-	-
407	S	S	N	0	0			-	-
408	S	S	N	0	0			-	-
409	S	S	N	0	0			-	-
410	S	S	N	0	0			-	-
411	S	S	N	0	0			-	-
412	S	S	N	0	0			-	-
413	S	S	N	0	0			-	-
414	S	S	N	0	0			-	-
415	S	S	N	0	0			-	-
416	S	S	N	0	0			-	-
417	S	S	N	0	0			-	-
418	S	S	N	0	0			-	-
419	S	S	N	0	0			-	-
420	S	S	N	0	0			-	-

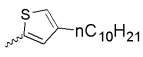
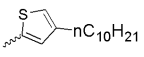
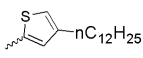
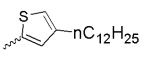




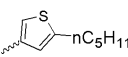
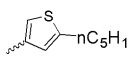
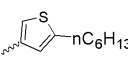
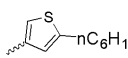
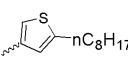
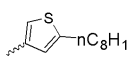
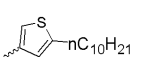
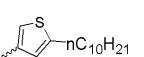
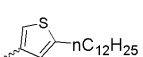
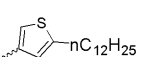






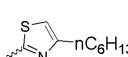
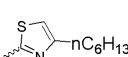
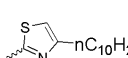
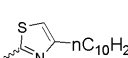


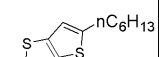
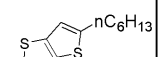
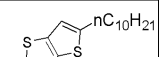
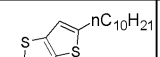

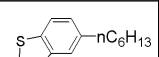
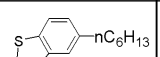
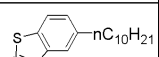
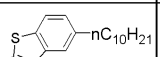
10

20

30

40

【表 2 2】

421	S	S	N	0	0			-	-
422	S	S	N	0	0			-	-
423	S	S	N	0	0			-	-
424	S	S	N	0	0			-	-
425	S	S	N	0	0			-	-
426	S	S	N	0	0			-	-
427	S	S	N	0	0			-	-
428	S	S	N	0	0			-	-
429	S	S	N	0	0			-	-
430	S	S	N	0	0			-	-
431	S	S	N	0	0			-	-
432	S	S	N	0	0			-	-
433	S	S	N	0	0			-	-
434	S	S	N	0	0			-	-
435	S	S	N	0	0			-	-
436	S	S	N	0	0			-	-
437	S	S	N	0	0			-	-
438	S	S	N	0	0			-	-
439	S	S	N	0	0			-	-
440	S	S	N	0	0			-	-

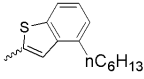
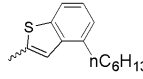
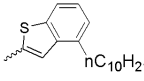
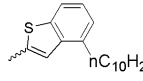
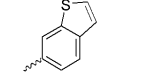
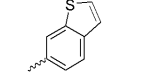
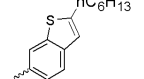
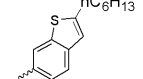
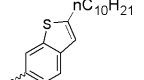
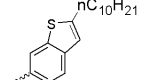
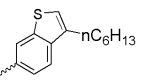
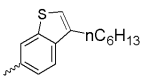
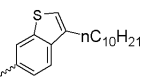
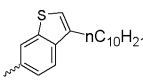
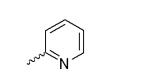
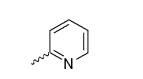
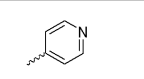
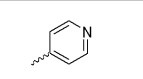
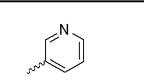
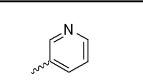
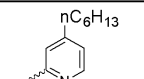
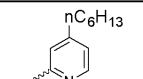
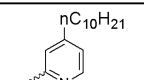
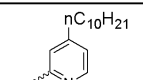
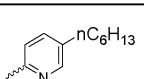
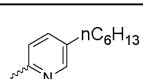
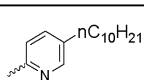
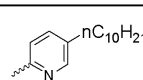
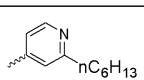
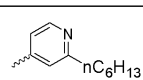
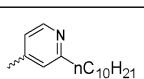
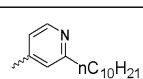
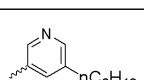
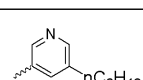
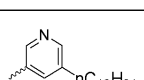
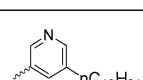
10

20

30

40

【表 2 3】

441	S	S	N	0	0			-	-
442	S	S	N	0	0			-	-
443	S	S	N	0	0			-	-
444	S	S	N	0	0			-	-
445	S	S	N	0	0			-	-
446	S	S	N	0	0			-	-
447	S	S	N	0	0			-	-
448	S	S	N	0	0			-	-
449	S	S	N	0	0			-	-
450	S	S	N	0	0			-	-
451	S	S	N	0	0			-	-
452	S	S	N	0	0			-	-
453	S	S	N	0	0			-	-
454	S	S	N	0	0			-	-
455	S	S	N	0	0			-	-
456	S	S	N	0	0			-	-
457	S	S	N	0	0			-	-
458	S	S	N	0	0			-	-
459	S	O	S	0	0	CH3	CH3	-	-
460	S	O	S	0	0	n-C4H9	n-C4H9	-	-

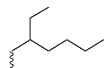
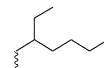




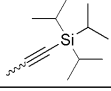
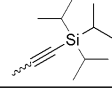












10

20

30

40

【表 2 4】

461	S	O	S	0	0	n-C5H11	n-C5H11	-	-
462	S	O	S	0	0	n-C6H13	n-C6H13	-	-
463	S	O	S	0	0	n-C7H15	n-C7H15	-	-
464	S	O	S	0	0	n-C8H17	n-C8H17	-	-
465	S	O	S	0	0	n-C9H19	n-C9H19	-	-
466	S	O	S	0	0	n-C10H21	n-C10H21	-	-
467	S	O	S	0	0	n-C11H23	n-C11H23	-	-
468	S	O	S	0	0	n-C12H25	n-C12H25	-	-
469	S	O	S	0	0	$\text{---O---nC}_6\text{H}_{13}$	$\text{---O---nC}_6\text{H}_{13}$	-	-
470	S	O	S	0	0	$\text{---O---nC}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{---O---nC}_{10}\text{H}_{21}$	-	-
471	S	O	S	0	0			-	-
472	S	O	S	0	0			-	-
473	S	O	S	0	0			-	-
474	S	O	S	0	0			-	-
475	S	O	S	0	0			-	-
476	S	O	S	0	0			-	-
477	S	O	S	0	0			-	-
478	S	O	S	0	0			-	-
479	S	O	S	0	0			-	-
480	S	O	S	0	0			-	-

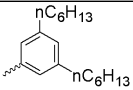
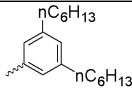
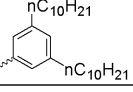
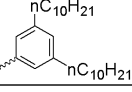


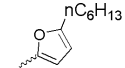
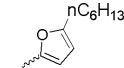
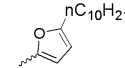
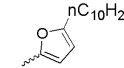
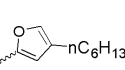
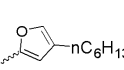
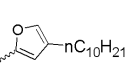
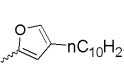


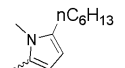
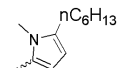
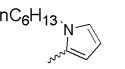
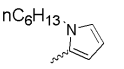
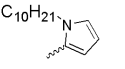
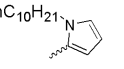




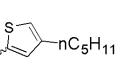
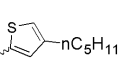
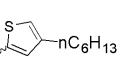
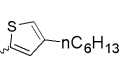
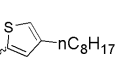
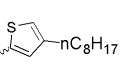
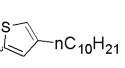
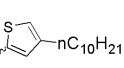
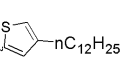
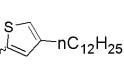
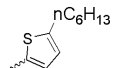
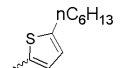
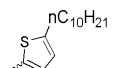
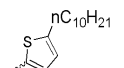
10

20

30

40

【表 25】

481	S	O	S	0	0			-	-
482	S	O	S	0	0			-	-
483	S	O	S	0	0			-	-
484	S	O	S	0	0			-	-
485	S	O	S	0	0			-	-
486	S	O	S	0	0			-	-
487	S	O	S	0	0			-	-
488	S	O	S	0	0			-	-
489	S	O	S	0	0			-	-
490	S	O	S	0	0			-	-
491	S	O	S	0	0			-	-
492	S	O	S	0	0			-	-
493	S	O	S	0	0			-	-
494	S	O	S	0	0			-	-
495	S	O	S	0	0			-	-
496	S	O	S	0	0			-	-
497	S	O	S	0	0			-	-
498	S	O	S	0	0			-	-
499	S	O	S	0	0			-	-
500	S	O	S	0	0			-	-

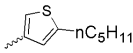
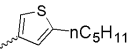
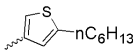
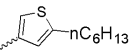
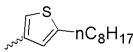
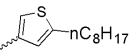
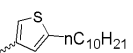
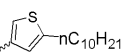
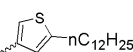
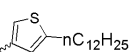


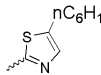
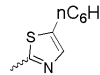
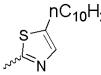
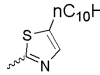
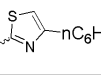
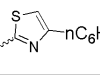
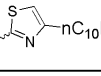
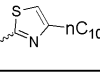


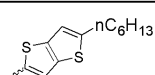
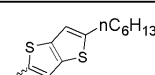
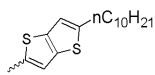
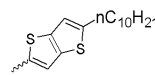


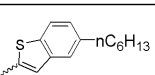
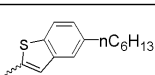
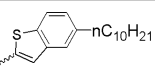
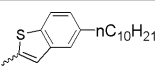
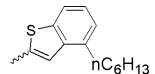
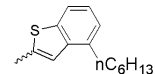
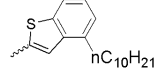
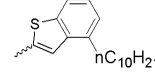


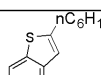
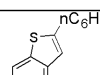
10

20

30

40

【表 2 6】

501	S	O	S	0	0			-	-
502	S	O	S	0	0			-	-
503	S	O	S	0	0			-	-
504	S	O	S	0	0			-	-
505	S	O	S	0	0			-	-
506	S	O	S	0	0			-	-
507	S	O	S	0	0			-	-
508	S	O	S	0	0			-	-
509	S	O	S	0	0			-	-
510	S	O	S	0	0			-	-
511	S	O	S	0	0			-	-
512	S	O	S	0	0			-	-
513	S	O	S	0	0			-	-
514	S	O	S	0	0			-	-
515	S	O	S	0	0			-	-
516	S	O	S	0	0			-	-
517	S	O	S	0	0			-	-
518	S	O	S	0	0			-	-
519	S	O	S	0	0			-	-
520	S	O	S	0	0			-	-

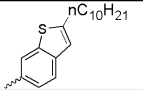
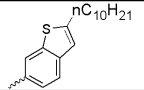
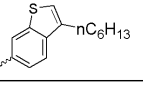
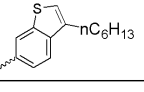
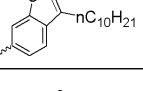
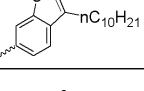
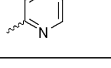
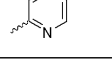
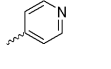
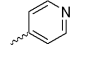
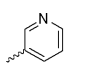
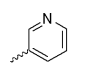
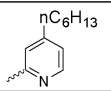
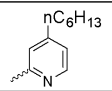
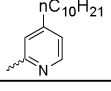
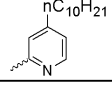
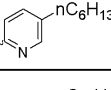
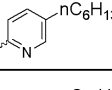
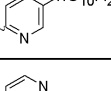
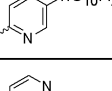
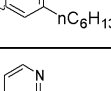
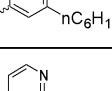
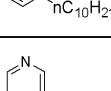
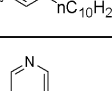
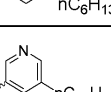
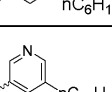
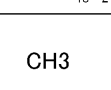
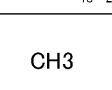
10

20

30

40

【表 27】

521	S	O	S	0	0			-	-
522	S	O	S	0	0			-	-
523	S	O	S	0	0			-	-
524	S	O	S	0	0			-	-
525	S	O	S	0	0			-	-
526	S	O	S	0	0			-	-
527	S	O	S	0	0			-	-
528	S	O	S	0	0			-	-
529	S	O	S	0	0			-	-
530	S	O	S	0	0			-	-
531	S	O	S	0	0			-	-
532	S	O	S	0	0			-	-
533	S	O	S	0	0			-	-
534	S	O	S	0	0			-	-
535	Se	CH	S	0	0	CH3	CH3	-	-
536	Se	CH	S	0	0	n-C4H9	n-C4H9	-	-
537	Se	CH	S	0	0	n-C5H11	n-C5H11	-	-
538	Se	CH	S	0	0	n-C6H13	n-C6H13	-	-
539	Se	CH	S	0	0	n-C7H15	n-C7H15	-	-
540	Se	CH	S	0	0	n-C8H17	n-C8H17	-	-

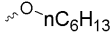
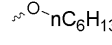
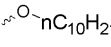
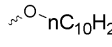
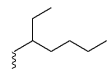
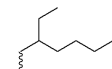
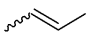
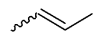


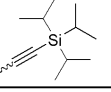
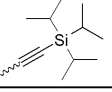
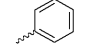
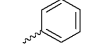
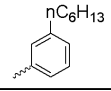
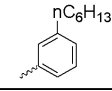
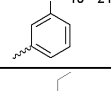
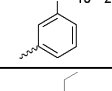
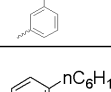
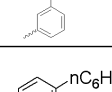
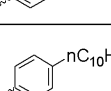
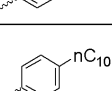
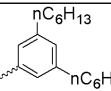
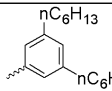
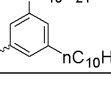
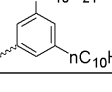
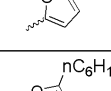
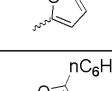
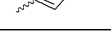
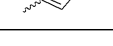


10

20

30

40

【表 2 8】

541	Se	CH	S	0	0	n-C9H19	n-C9H19	-	-
542	Se	CH	S	0	0	n-C10H21	n-C10H21	-	-
543	Se	CH	S	0	0	n-C11H23	n-C11H23	-	-
544	Se	CH	S	0	0	n-C12H25	n-C12H25	-	-
545	Se	CH	S	0	0			-	-
546	Se	CH	S	0	0			-	-
547	Se	CH	S	0	0			-	-
548	Se	CH	S	0	0			-	-
549	Se	CH	S	0	0			-	-
550	Se	CH	S	0	0			-	-
551	Se	CH	S	0	0			-	-
552	Se	CH	S	0	0			-	-
553	Se	CH	S	0	0			-	-
554	Se	CH	S	0	0			-	-
555	Se	CH	S	0	0			-	-
556	Se	CH	S	0	0			-	-
557	Se	CH	S	0	0			-	-
558	Se	CH	S	0	0			-	-
559	Se	CH	S	0	0			-	-
560	Se	CH	S	0	0			-	-

10

20

30

40

【表 29】

561	Se	CH	S	0	0			-	-
562	Se	CH	S	0	0			-	-
563	Se	CH	S	0	0			-	-
564	Se	CH	S	0	0			-	-
565	Se	CH	S	0	0			-	-
566	Se	CH	S	0	0			-	-
567	Se	CH	S	0	0			-	-
568	Se	CH	S	0	0			-	-
569	Se	CH	S	0	0			-	-
570	Se	CH	S	0	0			-	-
571	Se	CH	S	0	0			-	-
572	Se	CH	S	0	0			-	-
573	Se	CH	S	0	0			-	-
574	Se	CH	S	0	0			-	-
575	Se	CH	S	0	0			-	-
576	Se	CH	S	0	0			-	-
577	Se	CH	S	0	0			-	-
578	Se	CH	S	0	0			-	-
579	Se	CH	S	0	0			-	-
580	Se	CH	S	0	0			-	-

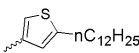
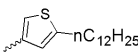


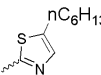
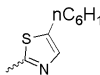
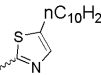
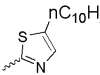
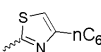
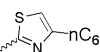
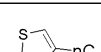
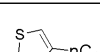


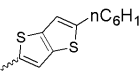
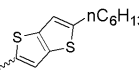
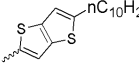
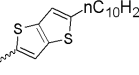


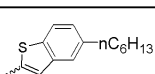
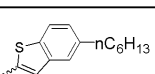
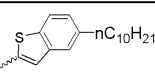
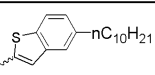
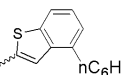
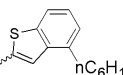
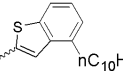
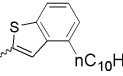


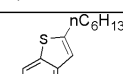
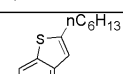
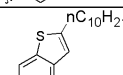
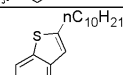
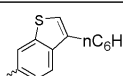
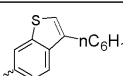
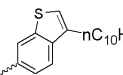
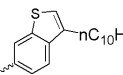


10

20

30

40

【表 3 0】

581	Se	CH	S	0	0			-	-
582	Se	CH	S	0	0			-	-
583	Se	CH	S	0	0			-	-
584	Se	CH	S	0	0			-	-
585	Se	CH	S	0	0			-	-
586	Se	CH	S	0	0			-	-
587	Se	CH	S	0	0			-	-
588	Se	CH	S	0	0			-	-
589	Se	CH	S	0	0			-	-
590	Se	CH	S	0	0			-	-
591	Se	CH	S	0	0			-	-
592	Se	CH	S	0	0			-	-
593	Se	CH	S	0	0			-	-
594	Se	CH	S	0	0			-	-
595	Se	CH	S	0	0			-	-
596	Se	CH	S	0	0			-	-
597	Se	CH	S	0	0			-	-
598	Se	CH	S	0	0			-	-
599	Se	CH	S	0	0			-	-
600	Se	CH	S	0	0			-	-





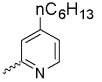
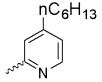
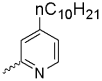
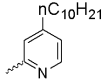
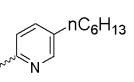
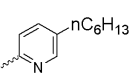
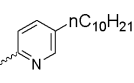
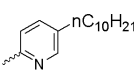
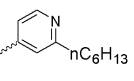
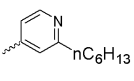
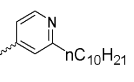
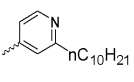
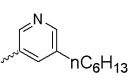
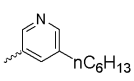
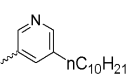
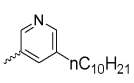
10

20

30

40

【表 3 1】

601	Se	CH	S	0	0			-	-
602	Se	CH	S	0	0			-	-
603	Se	CH	S	0	0			-	-
604	Se	CH	S	0	0			-	-
605	Se	CH	S	0	0			-	-
606	Se	CH	S	0	0			-	-
607	Se	CH	S	0	0			-	-
608	Se	CH	S	0	0			-	-
609	Se	CH	S	0	0			-	-
610	Se	CH	S	0	0			-	-
611	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	CH3	CH3	-	-
612	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C4H9	n-C4H9	-	-
613	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C5H11	n-C5H11	-	-
614	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C6H13	n-C6H13	-	-
615	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C7H15	n-C7H15	-	-
616	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C8H17	n-C8H17	-	-
617	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C9H19	n-C9H19	-	-
618	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C10H21	n-C10H21	-	-
619	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C11H23	n-C11H23	-	-
620	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C12H25	n-C12H25	-	-

10

20

30

40

【表 3 2】

621	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
622	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
623	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
624	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
625	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
626	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
627	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
628	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
629	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
630	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
631	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
632	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
633	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
634	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
635	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
636	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
637	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
638	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
639	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
640	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-

10

20

30

40

【表 3 3】

641	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
642	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
643	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
644	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
645	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
646	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
647	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
648	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
649	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
650	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
651	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
652	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
653	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
654	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
655	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
656	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
657	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
658	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
659	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
660	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-

10

20

30

40

【表 3 4】

661	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
662	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
663	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
664	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
665	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
666	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
667	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
668	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
669	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
670	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
671	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
672	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
673	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
674	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
675	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
676	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
677	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
678	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
679	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
680	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-

10

20

30

40

【表 3 5】

681	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
682	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
683	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
684	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
685	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-
686	S	CH	N(n-C10H21)	0	0			-	-

10

【 0 0 8 8 】

一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物は、分子量が2000以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、850以下であることが特に好ましい。分子量を上記上限値以下とすることにより、溶媒への溶解性を高めることができるため好ましい。

20

一方で、膜の膜質安定性の観点からは、分子量は250以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、350以上であることがさらに好ましい。

本発明において、一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物は繰り返し単位を有する化合物(いわゆるオリゴマー)であってもよい。本発明において、化合物の分子量が3000以下であることは以下の分子量測定方法によって確認することができる。

MALDI(Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization)、APCI(Atmospheric pressure chemical ionization)、ESI(Electrospray ionization)などのイオン化法を用いた質量分析あるいは、テトラヒドロフランに溶解させた化合物をGPC(Gel Permeation Chromatography)を用いて、ポリスチレン換算で表した場合の重量平均分子量Mw(weight-average molecular weight)を求めることにより得られる。

30

【 0 0 8 9 】

上述の一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物は、後述の本発明の有機半導体材料の合成方法を参考に合成することができる。

通常、一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物の合成において、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、特に酸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。

40

【 0 0 9 0 】

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

【 0 0 9 1 】

<本発明の有機半導体材料の合成方法>

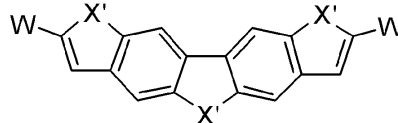
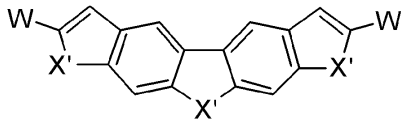
50

本発明の有機半導体材料の合成方法は、下記一般式(6)または一般式(7)と一般式(8)で表される化合物を、遷移金属触媒及び有機溶媒の存在下で加熱して反応させて、上述の一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を合成する。

一般式(6)

一般式(7)

【化13】

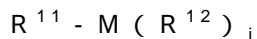


一般式(6)および(7)中、

X'はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す；

Wはそれぞれ独立にハロゲン原子またはパーフルオロアルキルスルホニルオキシ基を表す；

一般式(8)



R¹¹はアルキル基、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を表し、さらに置換基を有していてもよい；

Mはマグネシウム、珪素、ホウ素、錫または亜鉛を表し；

R¹²はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはヒドロキシル基を表し、互いに同じでも異なってもよく、互いに環を形成していてもよい；

iは1から3の整数を表し、Mの価数-1であり、ただし、Mがホウ素である場合は、iが3をとってもよい。

【0092】

まず、一般式(6)および(7)について説明する。

一般式(6)中、X'の好ましい範囲は、一般式(1)におけるXとZの組み合わせの好ましい範囲と同様である。

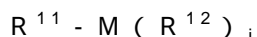
一般式(7)中、X'の好ましい範囲は、一般式(1)におけるXとYの組み合わせの好ましい範囲と同様である。

一般式(6)および(7)中、Wはそれぞれ独立にハロゲン原子またはパーフルオロアルキルスルホニルオキシ基を表し、ハロゲン原子であることが好ましい。Wがハロゲン原子を表す場合のハロゲン原子としては特に制限は無く、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などを挙げることができ、ヨウ素原子または臭素原子が好ましく、臭素原子がより好ましい。Wがパーフルオロアルキルスルホニルオキシ基を表す場合のパーフルオロアルキルスルホニルオキシ基としては特に制限は無く、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基で置換されたスルホニルオキシ基であることが好ましく、トリフルオロメチルスルホニルオキシ基がより好ましい。

【0093】

次に、一般式(8)について説明する。

一般式(8)



【0094】

一般式(8)中、R¹¹はアルキル基、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を表し、さらに置換基を有していてもよい。R¹¹の好ましい範囲は、一般式(1)におけるR¹またはR²の好ましい範囲と同様である。

【0095】

一般式(8)中、Mはマグネシウム、珪素、ホウ素、錫または亜鉛を表し、ホウ素、亜鉛または錫であることが好ましく、錫または亜鉛であることがより好ましい。

【0096】

一般式(8)中、R¹²はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、ア

10

20

30

40

50

ルキニル基、アルコキシ基またはヒドロキシル基を表し、互いに同じでも異なってもよく、互いに環を形成していてもよい。R¹²はハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基であることが好ましい。

Mがホウ素である場合、R¹²はアルコキシ基であることが好ましく、炭素数1～10のアルコキシ基であることがより好ましく、また、R¹²は互いに結合して、炭素数4～10の環を形成してもよい。

Mが錫である場合、R¹²は炭素数1～6のアルキル基であることが好ましく、メチル基がより好ましい。

Mが亜鉛である場合、R¹²はハロゲン原子であることが好ましい。

【0097】

一般式(8)中、iは1から3の整数を表し、Mの価数-1であり、ただし、Mがホウ素である場合は、iが3をとってもよい。

iは2または3であることが好ましい。

Mがホウ素であってiが3である場合、 $-B(R^{12})_3$ は、任意の陽イオン(X^3)⁺を伴って $-B^-(R^{12})_3(X^3)^+$ の塩を表す。

【0098】

本発明の有機半導体材料の合成方法に用いられる遷移金属触媒としては、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、酢酸パラジウム(II)、塩化パラジウム(II)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II)・ジクロロメタン錯体、[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]パラジウム(II)ジクロリド、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリドなどのパラジウム触媒、塩化銅(II)、塩化銅(I)、銅(0)、亜酸化銅(I)、酸化銅(II)などの銅触媒、[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)ジクロリド、ジプロモビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)などのニッケル触媒などを挙げることができ、パラジウム触媒が好ましい。遷移金属触媒は、単独で用いても、2以上を組み合わせ用いてもよい。またこれらの遷移金属触媒は適当な配位子と組み合わせ使用することもできる。

配位子の例としてはトリフェニルホスフィン、トリ-t-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、4,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)-9,9-ジメチルキサンテン、ジフェニルホスフィノフェロセン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル、ジフェニルホスフィノプロパン、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシピフェニルなどのホスフィン配位子が特に好ましい。

【0099】

本発明の有機半導体材料の合成方法に用いられる有機溶媒としては特に制限は無く、例えば後述の非発光性有機半導体デバイス用塗布液に用いることができる有機溶媒の例として挙げた有機溶媒などを挙げることができ、N,N-ジメチルホルムアミド、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどが好ましい。

【0100】

本発明の有機半導体材料の合成方法における加熱条件としては、加熱温度は、20～120であることが好ましく、40～100であることがより好ましい。

加熱時間は1～48時間であることが好ましく、5～24時間であることがより好ましい。

なお、加熱時は攪拌することが好ましい。

【0101】

<有機トランジスタの構造>

本発明の有機トランジスタは、一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を含む半導体活性層を有する。

本発明の有機トランジスタは、さらに半導体活性層以外にその他の層を含んでいてもよ

10

20

30

40

50

い。

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。

【0102】

(積層構造)

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

本発明の有機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。

【0103】

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。

【0104】

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。

【0105】

(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 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0106】

(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

10

20

30

40

50

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。

【0107】

<基板>

(材料)

本発明の有機トランジスタは、基板を含むことが好ましい。

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(Polyethylene naphthalate; PEN)、ポリエチレンテレフタレート(Polyethylene naphthalate; 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(Triacetylcellulose; 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、シリコンが好ましい。

10

【0108】

<電極>

(材料)

本発明の有機トランジスタは、電極を含むことが好ましい。

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。

20

【0109】

(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。

30

【0110】

<アクセプター>

(材料)

本発明の有機トランジスタは、キャリア注入を促進するためのアクセプターを含むことが好ましい。材料としては公知の2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(F4-TCNQ)等が好ましく挙げられる。

【0111】

(厚さ)

アクセプターの厚さは特に制限はないが、5nm以下とすることが好ましい。

【0112】

<絶縁層>

(材料)

絶縁層を構成する材料は必要な絶縁効果が得られれば特に制限はないが、例えば、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、PTFE(polytetrafluoroethylene)、CYTOP(サイトップ)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。

40

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

50

- フェニルトリメトキシシランの塗布により表面処理した絶縁層をより好ましく用いることができる。

【0113】

(厚さ)

絶縁層の厚さに特に制限はないが、薄膜化が求められる場合は厚さを10~500nm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。

【0114】

<半導体活性層>

(材料)

本発明の有機トランジスタは、半導体活性層が一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を含むことを特徴とする。

半導体活性層は、一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物からなる層であってもよく、一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物に加えて後述のポリマーバインダー(ポリマーまたはバインダーとも呼ばれる)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。

【0115】

(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。

【0116】

[有機トランジスタの製造方法]

本発明の有機トランジスタの製造方法は、本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布液を基板上に塗布し、乾燥させることにより半導体活性層を作製する工程を含むことを特徴とする。

本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布液については後述する。

本発明の有機トランジスタの製造方法は、後述の本発明の有機半導体膜の製造方法を含んでいてもよく、含まなくてもよい。

まず、本発明の有機トランジスタの製造方法のうち、一般的な方法について説明する。

【0117】

(成膜方法)

本発明の有機トランジスタの製造方法では、本発明の化合物を基板上に成膜する方法はいかなる方法でもよい。

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

本発明の化合物を基板上に成膜するとき、真空プロセスあるいは溶液プロセスにより成膜することが可能であり、いずれも好ましい。

【0118】

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(Molecular Beam Epitaxy; 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(Chemical Vapor Deposition; 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。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 9 】

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、ドロップキャスト法、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、パーコーター法、スピ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、ドロップキャスト法、キャスト法、スピコート法、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。

10

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。

【 0 1 2 0 】

次に、本発明の有機トランジスタの製造方法の中でもより好ましい態様について説明する。

【 0 1 2 1 】

[有機半導体膜の製造方法]

本発明の有機半導体膜の好ましい製造方法は、上述の一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を溶媒に溶解した塗布液を、

20

基板Aと、基板Aに固着していない部材Bとの距離を一定の距離に保った状態、または、基板Aと部材Bを接触させた状態を維持しながら、

基板Aと部材Bの両方に接するように基板Aの面内の一部に滴下し、

滴下した塗布液を徐々に乾燥させることにより一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物の結晶を析出させて半導体活性層を形成することを特徴とする；

ただし、基板Aと部材Bとの距離を一定の距離に保った状態、または、基板Aと部材Bを接触させた状態を維持している限り、塗布液を滴下または乾燥させる際に基板Aと部材Bとの位置関係を静止させてもよいし、動かしてもよい。

30

【 0 1 2 2 】

本発明の有機半導体膜の好ましい製造方法について、図面をもとに説明する。

図3は、本発明の有機半導体膜の製造方法の一例を示す概略図である。

図3(A)は、塗布液(符号41)を基板A(符号42)上に滴下する前の状態であり、基板A(符号42)と、基板A(符号42)に固着していない部材B(符号43)との距離を一定の距離に保った状態を維持している。

次に、図3(B)は、基板A(符号42)と部材B(符号43)の両方に接するように基板A(符号42)の面内の一部に塗布液(符号41)を滴下した状態を示す。

その後、図3(C)は、基板A(符号42)と部材B(符号43)との位置関係を静止させて、滴下した塗布液(符号41)を徐々に乾燥させる態様の概略図である。塗布液(符号41)は膜厚が薄くなった両端部から乾燥していき、結晶化することにより、サイズが大きい結晶を得ることができる。

40

【 0 1 2 3 】

図4は、本発明の有機半導体膜の製造方法の他の一例を示す概略図である。

図4(A)は、塗布液(符号41)を基板A(符号42)上に滴下する前の状態であり、基板A(符号42)と部材B(符号43)を接触させた状態を維持している。

次に、図4(B1)は、基板A(符号42)と部材B(符号43)の両方に接するように基板A(符号42)の面内の一部に塗布液(符号41)を滴下した状態を示す。図4(B1)の上下方向(Y軸方向)から見た図面が、図4(B2)となる。図4(B2)によれば、基板A(符号42)の面内の一部に塗布液(符号41)を滴下されたことがよりわ

50

かる。

その後、図4(C)は、基板A(符号42)と部材B(符号43)との位置関係を静止させて、滴下した塗布液(符号41)を徐々に乾燥させる態様の概略図である。塗布液(符号41)は膜厚が薄くなった両端部から乾燥していき、結晶化することにより、サイズが大きい結晶を得ることができる。

図3の態様と図4の態様を比較すると、基板A(符号42)と部材B(符号43)を接触させた状態を維持している図4の態様の方が、膜質の観点と、保持する機構が不要で、部材B(符号43)と基板A(符号42)の距離を精密に保つことができる点で好ましい。

【0124】

図5は、本発明の有機半導体膜の製造方法の他の一例を示す概略図である。

図5(A)は、塗布液(符号41)を基板A(符号42)上に滴下する前の状態であり、基板A(符号42)と部材B(符号43)を接触させた状態を維持している。

次に、図5(B)は、基板A(符号42)と部材B(符号43)の両方に接するように基板A(符号42)の面内の一部に塗布液(符号41)を滴下した状態を示す。

その後、図5(C)は、基板A(符号42)と部材B(符号43)との位置関係を動かして、滴下した塗布液を徐々に乾燥させる態様の概略図である。本発明の有機半導体膜の製造方法では、基板Aと部材Bとの距離を一定の距離に保った状態、または、基板Aと部材Bを接触させた状態を維持している限り、塗布液を滴下または乾燥させる際に基板Aと部材Bとの位置関係を静止させてもよいし、動かしてもよい。図5(C)のように塗布液(符号41)は基板A(符号42)と部材B(符号43)との位置関係を座標の-X方向に動かすことによって、部材B(符号43)から遠い方(座標の+X方向)の端部から乾燥していき、結晶化することにより、サイズが大きい結晶を得ることができる。

図5の態様と図4の態様を比較すると、図4の態様の方が、膜質の観点と、大きな面積の結晶を得やすいという観点で好ましい。

【0125】

本発明の有機半導体膜の製造方法に用いられる基板Aとしては、本発明の有機トランジスタの基板として用いられるものを挙げることができ、本発明の有機トランジスタの基板の上に絶縁層が形成されたものが好ましい。

【0126】

本発明の有機半導体膜の製造方法に用いられる部材Bとしては、特に制限はないが、部材Bの材質がガラス；石英；シリコン；テフロン(登録商標)、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのプラスチックであることが好ましく、ガラスであることがより好ましい。

部材B(符号43)のサイズ(例えば図4(B2)中における、部材B(符号43)のX軸方向とY軸方向の長さ)としては特に制限はないが、部材B(符号43)の一辺の長さの下限值が基板A(符号42)の一辺の長さの0.1%以上であることが好ましく、1%以上であることがより好ましく、10%以上であることが特に好ましく、20%以上であることがより特に好ましい。また、部材B(符号43)の一辺の長さの上限値が基板A(符号42)の一辺の長さの80%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましく、50%以下であることが特に好ましい。

部材B(符号43)の高さ(例えば図4(B1)中における、部材B(符号43)のZ軸方向の長さ)としては特に制限はないが、部材B(符号43)の高さが、1~50mmであることが好ましく、5~20mmであることがより好ましい。

図6には基板Aと部材Bの概略図を示した。図6中のdは、図4(B2)中のx軸方向の部材Bの長さを表す。図6中のwは、図4(B2)中のy軸方向の部材Bの長さを表す。図6中のhは、図4(B1)中のz軸方向の部材Bの長さを表す。図6に示した部材Bにおいて、 h/d が0.01~10であることが好ましく、より好ましくは0.1~5であることが、倒れないという観点で好ましい。 w/d は1~1000であることが好ましく、より好ましくは5~100であることが、結晶ができる領域が広がるという観点で好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 7 】

(成膜方法)

本発明の有機半導体膜の製造方法は、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。

本発明の化合物を基板上に成膜するとき、溶液プロセスにより成膜する。

【 0 1 2 8 】

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、ドロップキャスト法、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソグラフィー印刷法、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などの通常の方法を用いることができ、インクジェット法、グラビア印刷法、フレキソグラフィー印刷法、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好ましく、フレキソグラフィー印刷法、マイクロコンタクト印刷法、インクジェット法を用いることが特に好ましい。

【 0 1 2 9 】

(塗布液・非発光性有機半導体デバイス用塗布液)

以下、本発明の有機半導体膜の製造方法の塗布液として用いることができる、本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布液について説明する。

【 0 1 3 0 】

本発明は、一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布液にも関する。

溶液プロセスを用いて基板上に成膜する場合、層を形成する材料を適当な有機溶媒(例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、アミルベンゼン、デカリン、1-メチルナフタレン、1-エチルナフタレン、1,6-ジメチルナフタレン、テトラリンなどの炭化水素系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノンなどのケトン系溶媒、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、クロロトルエン、1-フルオロナフタレンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、ピリジン、ピコリン、キノリン、チオフェン、3-ブチルチオフェン、チエノ[2,3-b]チオフェン等の複素環系溶媒、2-クロロチオフェン、3-クロロチオフェン、2,5-ジクロロチオフェン、3,4-ジクロロチオフェン、2-プロモチオフェン、3-プロモチオフェン、2,3-ジプロモチオフェン、2,4-ジプロモチオフェン、2,5-ジプロモチオフェン、3,4-ジプロモチオフェン、3,4-ジクロロ-1,2,5-チアジアゾール等のハロゲン化複素環系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸-2-エチルヘキシル、-ブチロラクトン、酢酸フェニルなどのエステル系溶媒、例えば、メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、アニソール、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、イソプロポキシベンゼン、ブトキシベンゼン、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、4-エチルアニソール、ジメチルアニソール(2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-、3,6-のいずれか)、1,4-ベンゾジオキサンなどのエーテル系溶媒、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1-メチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド・イミド系溶媒、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、リン酸トリメチルなどのリン酸エステル系溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリ

10

20

30

40

50

ル系溶媒、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒および/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、複素環系溶媒、ハロゲン化複素環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、アミルベンゼン、テトラリン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、ジクロロベンゼン、アニソール、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、イソプロポキシベンゼン、プトキシベンゼン、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、1-フルオロナフタレン、3-クロロチオフェン、2,5-ジプロモチオフェンがより好ましく、トルエン、キシレン、テトラリン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、アニソール、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、プトキシベンゼン、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、1-フルオロナフタレン、3-クロロチオフェン、2,5-ジプロモチオフェンが特に好ましい。

10

本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布液は、これらの溶媒の中でも沸点100以上の溶媒を用いることが、膜質の観点と大きな面積の結晶を得やすいという観点から好ましく、本発明の有機半導体膜の製造方法に好適に用いられる。

これらの溶媒中、沸点100以上の溶媒としては、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、ジクロロベンゼン、アニソール、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、イソプロポキシベンゼン、プトキシベンゼン、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソールを挙げることができ、その中でもトルエン、キシレン、テトラリン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、アニソール、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、プトキシベンゼン、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソールがより好ましい。

20

また、沸点100以上の溶媒が非ハロゲン系溶媒であることが環境負荷や人への毒性の観点から特に好ましい。

【0131】

塗布液中の一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物の濃度は、好ましくは、0.005~5質量%、より好ましくは0.01~3質量%、特に好ましくは0.02~1質量%である。この範囲とすることにより、任意の厚さの膜を形成しやすい。さらに、非発光性有機半導体デバイス用塗布液は、一般式(1)で表される化合物の濃度が0.4質量%以上であることが結晶サイズの大きな塗布膜を形成させやすく特に好ましい。なお、Tetrahedron 66(2010) 8778~8784では、酸化還元電位を測定するための膜をC6-TBBTやC12-TBBTが低濃度の塗布液から製造しており、非発光性有機半導体デバイス用塗布液の濃度が高い方が上述の観点で好ましい。

30

【0132】

本発明の有機半導体膜の製造方法では、塗布液を、基板Aと部材Bの両方に接するように基板Aの面内の一部に滴下する。

塗布液を滴下するにあたり、塗布液を一滴滴下するか、二滴以上滴下する場合は一滴ずつ滴下すること、基板A上で塗布液の膜厚が薄い部分が生じやすく、塗布液の端部から乾燥が進めやすいため、好ましい。

40

塗布液を滴下する場合、塗布液一滴の容量は0.01~0.2mlであることが好ましく、0.02~0.1mlであることがより好ましい。

塗布液を、基板Aと部材Bの両方に接するように基板Aの面内の一部に滴下することにより、塗布液の端部における膜厚を薄くすることができる。

塗布液の基板Aに対する接触角は0~90°であることが好ましく、10~80°であることがより好ましい。

塗布液と部材Bはメニスカスを形成していることが好ましく、凹状のメニスカスを形成していることが膜質の観点からより好ましい。

50

【 0 1 3 3 】

一般に、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と従来は考えられていた。これに対し、本発明の有機半導体膜の製造方法によれば、結晶を析出させつつ、有機半導体膜を形成することができる。

【 0 1 3 4 】

本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布液は、一般式（ 1 ）で表され、かつ、分子量が 3 0 0 0 以下である化合物を含み、ポリマーバインダーを含有しない態様も好ましい。

また、本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布液は、一般式（ 1 ）で表され、かつ、分子量が 3 0 0 0 以下である化合物とポリマーバインダーを含有してもよい。この場合、層を形成する材料とポリマーバインダーとを前述の適当な溶媒に溶解させ、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により膜を形成することができる。ポリマーバインダーとしては、上述したものから選択することができる。

非発光性有機半導体デバイス用塗布液は、ポリマーを含むことが形成される塗布膜の膜質均一性の観点から好ましい。

非発光性有機半導体デバイス用塗布液は、一般式（ 2 ）で表される化合物を 1 種のみ含んでもよく、2 種以上含んでもよい。一般式（ 2 ）で表される化合物を 2 種以上含むことが塗布液の保管安定性（保管中の結晶析出抑止）の観点から好ましい。

非発光性有機半導体デバイス用塗布液は、粘度が 1 0 m P a ・ s 以上であることが各種印刷適性の観点から好ましい。

【 0 1 3 5 】

非発光性有機半導体デバイス用塗布液は、界面活性剤、酸化防止剤、結晶化制御剤、結晶配向制御剤、等、ポリマーバインダー以外の添加剤を含有しても良い。

【 0 1 3 6 】

界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアシルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤、メガファック F 1 7 1、F 1 7 6（大日本インキ化学工業製）やフロラード F C 4 3 0（住友スリーエム製）やサーフィノール E 1 0 0 4（旭硝子製）、O M N O V A 社製の P F 6 5 6 及び P F 6 3 2 0、等のフッ素系界面活性剤、ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1（信越化学工業（株）製）、K F - 4 1 0（信越化学工業（株）製）、K F - 4 1 2（信越化学工業（株）製）、K F - 9 6 - 1 0 0 c s（信越化学工業（株）製）、B Y K - 3 2 2（B Y K 社製）、B Y K - 3 2 3（B Y K 社製）等のオルガノシロキサンポリマーが挙げられる。

界面活性剤の含有量は、塗布液中、約 0 . 0 0 1 ~ 約 1 質量 % であることが好ましい。

【 0 1 3 7 】

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

フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、n - オクタデシル - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、テトラキス [メチレン - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、4, 4' - ブチリデンビス - (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、トリエチレングリコール - ビス [3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオネート]、3, 9 - ビス { 2 - [3 - (3 -

10

20

30

40

50

t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ} - 1, 1 - ジメチルエチル} - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤の市販品としては、イルガノックス 1010、イルガノックス 1035、イルガノックス 1076、イルガノックス 1135、イルガノックス 245、イルガノックス 259、イルガノックス 295、及びイルガノックス 3114 (以上、いずれも BASF 社製)、アデカスタブ AO - 20、アデカスタブ AO - 30、アデカスタブ AO - 40、アデカスタブ AO - 50、アデカスタブ AO - 60、アデカスタブ AO - 70、アデカスタブ AO - 80、アデカスタブ AO - 90、及びアデカスタブ AO - 330 (以上、いずれも ADEKA 社製)、スミライザー BHT、スミライザー BP - 101、スミライザー GA - 80、スミライザー MDP - S、スミライザー BBM - S、スミライザー GM、スミライザー GS (F)、及びスミライザー GP (以上、いずれも住友化学工業社製)、HOSTANOX O10、HOSTANOX O16、HOSTANOX O14、及びHOSTANOX O3 (以上、いずれもクラリアント社製)、アンテージ BHT、アンテージ W - 300、アンテージ W - 400、及びアンテージ W500 (以上、いずれも川口化学工業社製)、並びに SEENOX 224M、及び SEENOX 326M (以上、いずれもシプロ化成社製)、ヨシノックス BHT、ヨシノックス BB、トミノックス TT、トミノックス 917 (以上、いずれも吉富製薬 (株) 製)、TTHP (東レ (株) 製) 等が挙げられる。

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

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

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

【0138】

(乾燥)

本発明の有機半導体膜の製造方法では、滴下した塗布液を徐々に乾燥させることにより上述の一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物の結晶を析出させて半導体活性層を形成する。

加熱した基板 A 上で、自然乾燥させてから、減圧乾燥することが膜質の観点から好ましい。

自然乾燥時の基板 A の温度は、 $20 \sim 100$ であることが好ましく、 $50 \sim 80$ であることがより好ましい。

自然乾燥時間は $0.5 \sim 20$ 時間であることが好ましく、 $1 \sim 10$ 時間であることがより好ましい。

減圧乾燥時の温度は、 $20 \sim 100$ であることが好ましく、 $40 \sim 80$ であることがより好ましい。

減圧乾燥時間は $1 \sim 20$ 時間であることが好ましく、 $2 \sim 10$ 時間であることがより好ましい。

減圧乾燥時の圧力は、 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa であることが好ましく、 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ Pa であることがより好ましい。

本発明の有機半導体膜の製造方法では、上述の一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物の結晶を析出させる。

結晶が析出したか否かは、偏光顕微鏡による観察によって確認することができる。

【0139】

[非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料]

本発明は、一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料にも関する。

【0140】

(非発光性有機半導体デバイス)

なお、本明細書において、「非発光性有機半導体デバイス」とは、発光することを目的としないデバイスを意味する。特に「非発光性有機半導体デバイス」とは、可視光を発光することを目的としないデバイスを意味する。非発光性有機半導体デバイスは、膜の層構造を有するエレクトロニクス要素を用いた非発光性有機半導体デバイスとすることが好ましい。非発光性有機半導体デバイスには、有機トランジスタ、有機光電変換素子（光センサ用途の固体撮像素子、エネルギー変換用途の太陽電池等）、ガスセンサ、有機整流素子、有機インバータ、情報記録素子などが包含される。有機光電変換素子は光センサ用途（固体撮像素子）、エネルギー変換用途（太陽電池）のいずれにも用いることができる。好ましくは、有機光電変換素子、有機トランジスタであり、さらに好ましくは有機トランジスタである。すなわち、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料は、上述のとおり有機トランジスタ用材料であることが好ましい。

【0141】

(有機半導体材料)

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

本発明の化合物は p 型有機半導体材料、n 型の有機半導体材料のどちらとして用いてもよいが、p 型として用いることがより好ましい。有機半導体中のキャリアの流れやすさはキャリア移動度 μ で表される。キャリア移動度 μ は高い方がよく、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 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、 $5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることがより特に好ましく、 $1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることがよりさらに特に好ましい。キャリア移動度 μ は電界効果トランジスタ (FET) 素子を作製したときの特性や飛行時間計測 (Time-of-Flight; TOF) 法により求めることができる。

【0142】

[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、上述の一般式 (1) で表され、かつ、分子量が 3000 以下である化合物を含有する。

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は、本発明の有機半導体膜の製造方法で製造されたことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0143】

(材料)

本発明は、上記一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜にも関する。

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は、一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物を含有し、ポリマーバインダーを含有しない態様も好ましい。

また、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は、一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物とポリマーバインダーを含有してもよい。

【0144】

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、エチレン-プロピレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、水素化されたニトリルゴム、フッ素ゴム、パーフルオロエラストマー、テトラフルオロエチレンプロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、ポリクロロプレン、ポリネオプレン、ブチルゴム、メチル・フェニルシリコーン樹脂、メチル・フェニルビニル・シリコーン樹脂、メチル・ビニル・シリコーン樹脂、フルオロシリコーン樹脂、アクリルゴム、エチレンアクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、クロロポリエチレン、エピクロロヒドリン共重合体、ポリイソプレン-天然ゴム共重合体、ポリイソプレンゴム、スチレン-イソプレンブロック共重合体、ポリエステルウレタン共重合体、ポリエーテルウレタン共重合体、ポリエーテルエステル熱可塑性エラストマー及びポリブタジエンゴム等のゴムまたは熱可塑性エラストマー、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどの光伝導性ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレンビニレンなどの導電性ポリマー、および例えばChemistry of Materials, 2014, 26, 647.等に記載の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。

また、有機半導体材料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いが、膜にフレキシビリティを付与する目的ではガラス転移温度の低いポリマーバインダーが好ましい。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半導体ポリマーが好ましい。

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

【0145】

さらに、本発明では、上記一般式(1)で表され、かつ、分子量が3000以下である化合物が上述した構造をとることにより、膜質の良い有機膜を得ることができる。具体的には、本発明で得られる化合物は、結晶性が良いため、十分な膜厚を得ることができ、得られた本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は良質なものとなる。

さらに、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の製造方法で製造された場合、膜質の良い有機膜となる。

【実施例】

【0146】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例

10

20

30

40

50

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。

【0147】

[実施例1および比較例1~5]

<合成法>

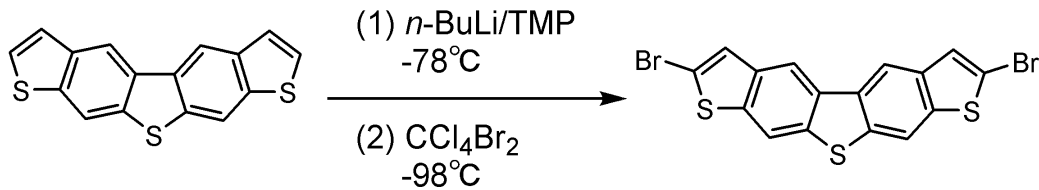
本発明の化合物1は下記スキームに従って合成した。

【0148】

【化14】

中間体1の合成

10

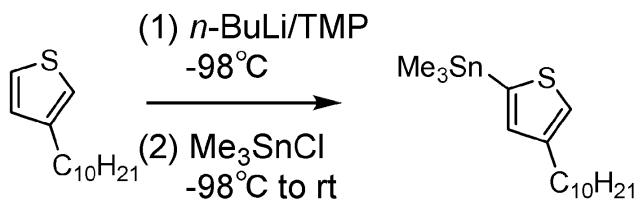


中間体1

【化15】

中間体2の合成

20

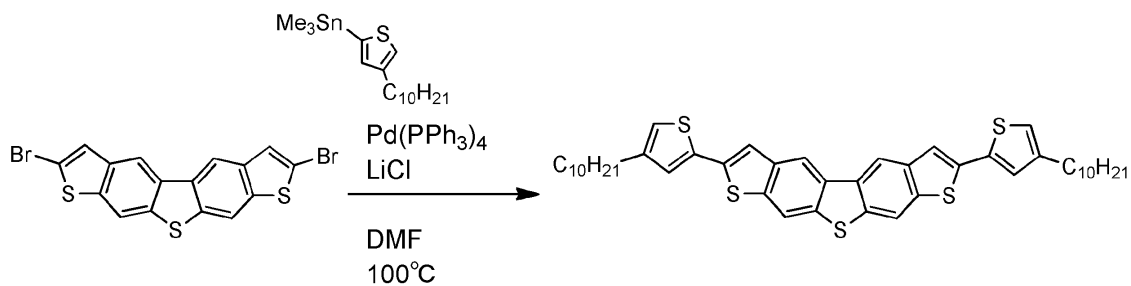


中間体2

【化16】

化合物1の合成

30



中間体1

化合物1

40

【0149】

(中間体1の合成)

テトラメチルピペリジン(TMP)3.93mlにテトラヒドロフラン23.1mlを加えて-78で攪拌し、n-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)を13.8ml加えた後に0に温度を上げて1時間攪拌し、リチウム試薬を調製した。

チエノ[3,2-f:4,5-f']ビス[1]ベンゾチオフェン2.969g(10mmol)に対してテトラヒドロフラン100mlを加えて-78で攪拌し、上記のリチウム試薬を、キャニュラーを用いて-78で滴下した。反応液を2時間後-98に冷却し、ジプロモジクロロエタン9.76g(30mmol)をテトラヒドロフラン30mlに溶解させた溶液を、キャニュラーを用いて滴下した。その後、反応液を-98か

50

ら室温まで徐々に昇温し、15時間攪拌した。反応液を0℃に冷却してから水を加え、沈殿物をろ別した。ろ別した固体を1, 1, 2, 2, -テトラクロロエタンで再結晶し、目的の化合物(中間体1) 3.95 g (8.70 mmol)を得た。得られた化合物は¹H-NMRにより同定した。

(tetrachloroethane-d₂, 400 MHz) : 7.46 (2H, s), 8.12 (2H, s), 8.45 (2H, s)

【0150】

(中間体2の合成)

3-デシルチオフェン4.49 g (20 mmol)にテトラヒドロフラン30 mlを加えて-98℃で攪拌し、上記と同様に調製したリチウム試薬を21 mmol加えて2時間攪拌した。その後、反応液にクロロトリメチルスズ4.58 g (23.0 mmol)をテトラヒドロフラン30 mlに溶解させた溶液を滴下し、-98℃から室温に徐々に昇温し、15時間攪拌した。その後、反応液に水を加えて酢酸エチルで抽出したのち、蒸留によって精製し、目的の化合物(中間体2)を6.04 g (15.6 mmol)得た。

【0151】

(化合物1の合成)

中間体1を341 mg (0.75 mmol)、中間体2を755 mg (1.95 mmol)、塩化リチウム83 mg (1.95 mmol)にN,N-ジメチルホルムアミド7.5 mlを加え脱気した後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)を43 mg (0.0375 mmol)加えて100℃で15時間加熱、攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、析出した固体をろ別、N,N-ジメチルホルムアミドで洗浄した。固体を120℃のo-ジクロロベンゼンに溶解させ、シリカ及びセライトを通して熱時ろ過し、ろ液を濃縮して固体を得た。得られた固体をo-ジクロロベンゼンで再結晶し、目的の化合物(化合物1)を476 mg (0.642 mmol)得た。化合物1の構造は、¹H-NMRにより同定した。その結果を以下に示す。

¹H NMR (tetrachloroethane-d₂, 400 MHz) : 0.86 (6H, t), 1.25 - 1.32 (28H, m), 1.62 - 1.73 (4H, m), 2.60 (4H, t), 6.93 (2H, s), 7.16 (2H, s), 7.50 (2H, s), 8.18 (2H, s), 8.48 (2H, s).

【0152】

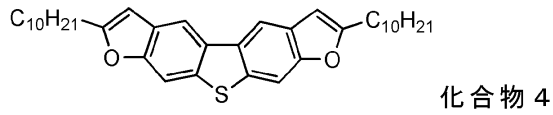
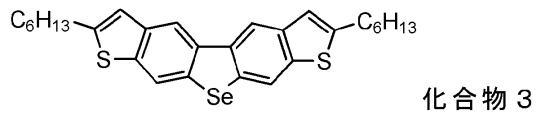
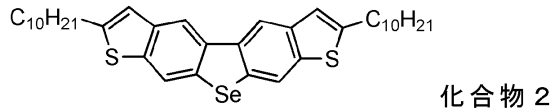
下記構造の化合物2~12を後述の合成法にしたがって合成した。

10

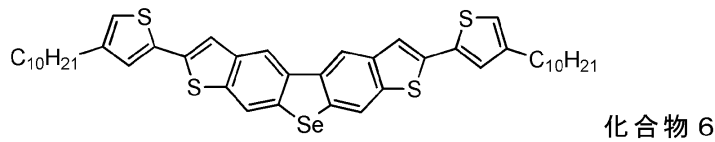
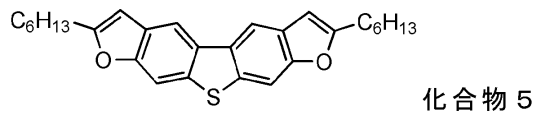
20

30

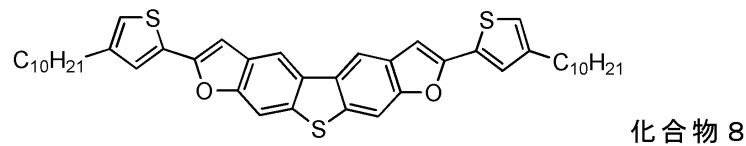
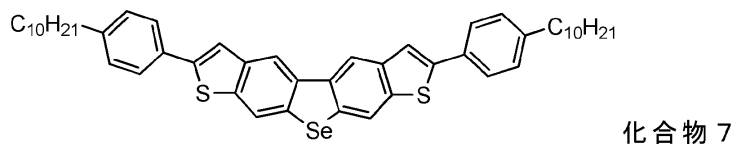
【化 1 7】



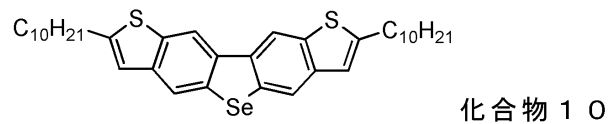
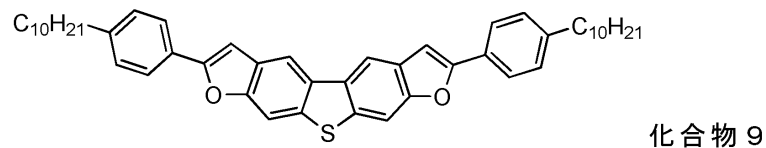
10



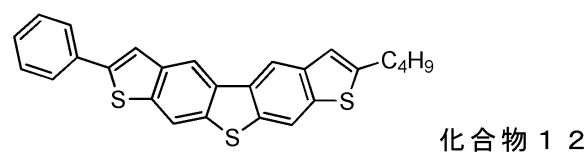
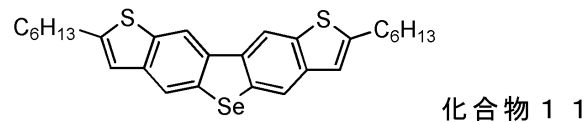
20



30



40



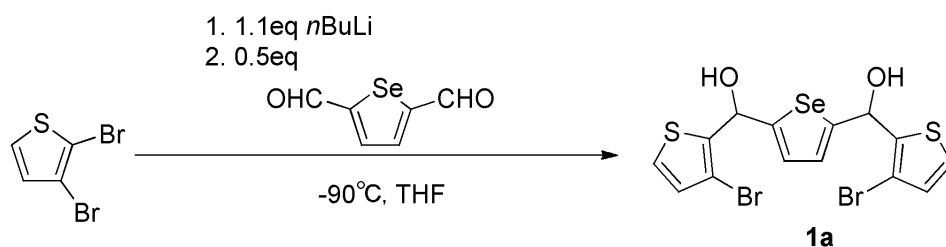
【 0 1 5 3】

(化合物 2 の合成)

50

- 中間体 1 a の合成 -

【化 1 8】



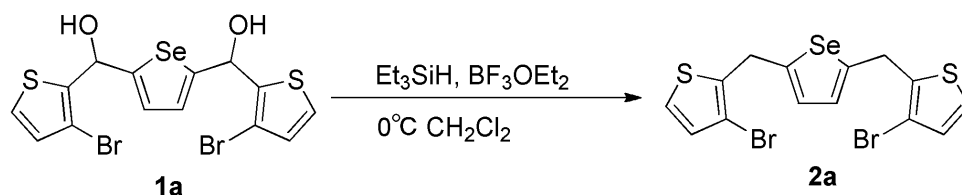
2, 3 - ジブロモチオフェン *n* - ブチルリチウム溶液 (15 . 9 g , 65 . 8 mmol) をジエチルエーテル 120 ml に溶解させ、 - 90 で攪拌しながらこの溶液に対して *n* - ブチルリチウム (1 . 6 M 溶液) を滴下した。30分後 2, 5 - セレノフェンジカルボキシアリデヒド (6 . 00 g , 32 . 1 mmol) を 50 ml のテトラヒドロフランに溶解させた溶液を滴下して 20 分間 78 で攪拌後、室温まで昇温した。反応液を水でクエンチし、有機層をジエチルエーテルで抽出後、硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで濃縮後、茶色の油状の目的物の中間体 1 a (12 . 9 g) を得た。得られた目的物の粗体をさらに精製することなく後続の反応に用いた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 7 . 28 (d , $J = 5 . 2 \text{ Hz}$, 2 H) , 7 . 04 (d , $J = 5 . 2 \text{ Hz}$, 2 H) , 6 . 93 (d , $J = 5 . 2 \text{ Hz}$, 2 H) , 6 . 31 (s , 2 H) .

【 0 1 5 4】

- 中間体 2 a の合成 -

【化 1 9】



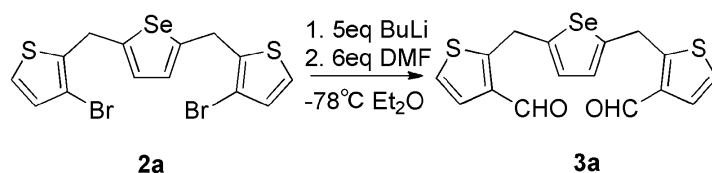
中間体 1 a (12 . 9 g) とトリエチルシラン (15 . 4 ml , 96 . 2 mmol) をジクロロメタン 70 ml に溶解させ 0 に冷却した溶液に対してボロントリフルオライド・エーテラート (11 . 9 ml , 96 . 2 mmol) を滴下し、30分間攪拌させた。その後水でクエンチして酢酸エチルで有機層を抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。濃縮後の粗体をカラムクロマトグラフィー (hexane : 酢酸エチル = 95 : 5) で精製し黄色の油状物である目的物の中間体 2 a (9 . 20 g , 19 . 1 mmol , 60% yield for 2 steps) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 7 . 16 (d , $J = 5 . 2 \text{ Hz}$, 2 H) , 6 . 92 (d , $J = 5 . 2 \text{ Hz}$, 2 H) , 6 . 86 (s , 2 H) , 4 . 28 (s , 4 H) .

【 0 1 5 5】

- 中間体 3 a の合成 -

【化 2 0】



n - ブチルリチウム (1 . 6 M 溶液) (58 . 5 ml , 93 . 5 mmol) を - 78 に冷却したところに中間体 2 a (9 . 00 g , 18 . 7 mmol) をジエチルエーテル 240 ml に溶解させた溶液を滴下し、30分間攪拌した。その後、*N,N* - ジメチルホル

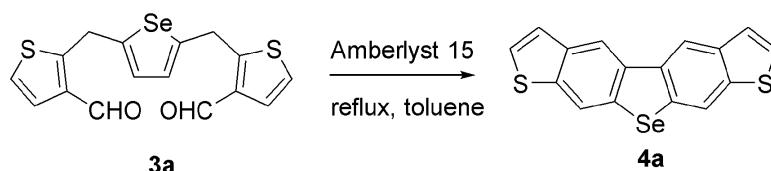
ムアミド (8 . 7 m l , 1 1 2 m m o l) を滴下した。 - 7 8 で 2 0 分間攪拌した後室温まで昇温した後水でクエンチしてジエチルエーテルで抽出、硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮して赤色の油状物である目的物の中間体 3 a (6 . 5 0 g) を得た。得られた目的物の粗体をさらに精製することなく後続の反応に用いた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 4 0 0 \text{MHz}) : 1 0 . 0 (s , 2 \text{H}) , 7 . 4 0 (d , J = 4 . 8 \text{Hz} , 2 \text{H}) , 7 . 1 5 (d , J = 4 . 8 \text{Hz} , 2 \text{H}) , 6 . 8 8 (s , 2 \text{H}) , 4 . 6 8 (s , 4 \text{H}) .

【 0 1 5 6 】

- 中間体 4 a の合成 -

【 化 2 1 】



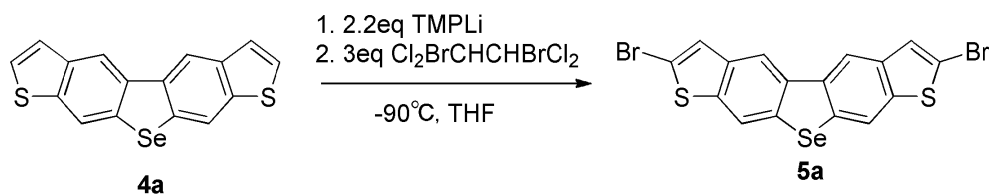
中間体 3 a (6 . 5 0 g) をトルエン 3 5 0 m l に溶解させ、そこにアンバーリスト (登録商標) 1 5 hydrogen form dry (1 5 . 0 g) を加えて 2 時間還流した。反応液をろ別し、ろ液を濃縮した後トルエン/メタノールで再結晶して、カラムクロマトグラフィー (トルエン) で精製して白色固体である目的物の中間体 4 a (2 . 3 5 g , 6 . 8 4 m m o l , 3 6 \% \text{ yield for 2 steps }) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 4 0 0 \text{MHz}) : 8 . 6 3 (s , 2 \text{H}) , 8 . 3 1 (d , J = 0 . 8 \text{Hz} , 2 \text{H}) , 7 . 4 6 (m , 4 \text{H}) .

【 0 1 5 7 】

- 中間体 5 a の合成 -

【 化 2 2 】



- 9 0 で中間体 4 a (2 . 0 0 g , 5 . 8 3 m m o l) とテトラヒドロフラン 5 8 m l を攪拌したところにリチウムテトラメチルピペリジン (1 2 . 8 m m o l) のテトラヒドロフラン溶液 2 0 m l を滴下し 3 0 分間攪拌した。ジブromotetraクロロエタン (5 . 6 9 g , 1 7 . 5 m m o l) を 2 0 m l のテトラヒドロフランに溶解させた溶液を滴下して 2 0 分間 - 7 8 で攪拌した後室温まで昇温した。反応液を水でクエンチしてジクロロメタンで抽出したのち硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後テトラヒドロフラン/メタノールで再結晶して白色固体の目的物の中間体 5 a (2 . 2 1 g , 4 . 4 1 m m o l , 7 6 \% \text{ yield }) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 4 0 0 \text{MHz}) : 8 . 4 6 (s , 2 \text{H}) , 8 . 1 6 (s , 2 \text{H}) , 7 . 4 5 (s , 2 \text{H}) .

【 0 1 5 8 】

- 化合物 2 の合成 -

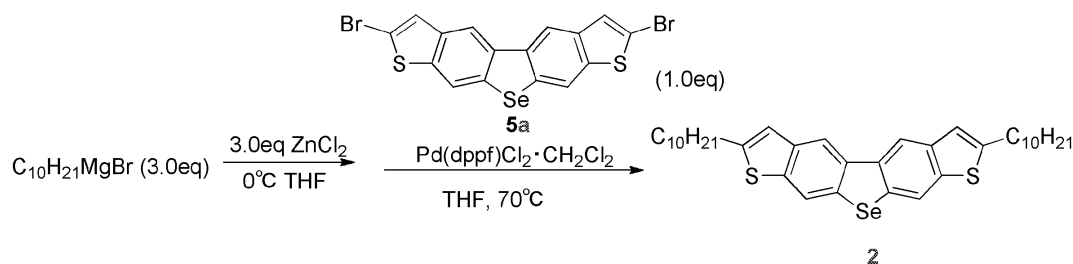
10

20

30

40

【化 2 3】



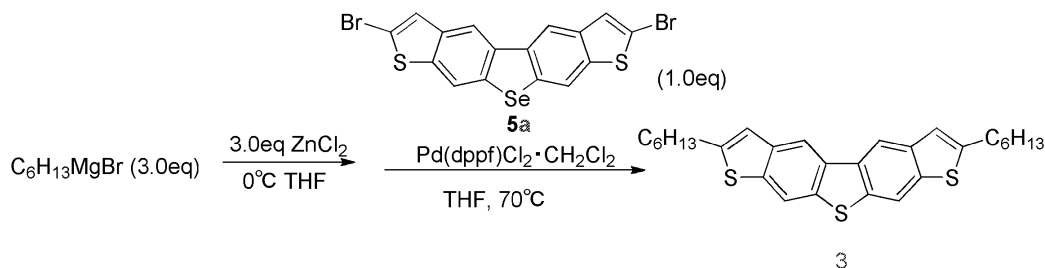
反応剤として用いる n - デシルマグネシウムブロミド溶液 (1 . 0 mol / L in diethylether , 1 . 5 0 ml , 1 . 5 0 mmol) に対して塩化亜鉛 (I I) 溶液 (1 . 0 mol / L テトラヒドロフラン溶液 , 1 . 5 0 ml) を 0 で加えて 1 5 分攪拌した後、中間体 5 a (2 5 0 mg , 0 . 4 5 mmol) と 1 , 1 - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセンジクロロパラジウム (I I) ・ジクロロメタン付加体 (2 0 . 2 mg , 0 . 0 2 5 mmol) を加えた。反応液を 7 0 で 1 時間攪拌した後に濃縮してカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / クロロホルム = 9 5 / 5) で精製して白色固体である目的物の化合物 2 (1 0 2 mg , 0 . 1 6 mmol , 3 3 % yield) を得た。

^1H NMR (CDCl_3 , 4 0 0 MHz) : 8 . 4 3 (s , 2 H) , 8 . 1 7 (s , 2 H) , 7 . 1 0 (s , 2 H) , 2 . 9 3 (t , J = 7 . 6 Hz , 4 H) , 1 . 7 8 (quint , J = 6 . 4 Hz , 4 H) , 1 . 4 6 - 1 . 2 7 (m , 2 8 H) , 0 . 8 8 (t , J = 6 . 8 Hz , 6 H) .

【 0 1 5 9 】

(化合物 3 の合成)

【化 2 4】



反応剤として n - デシルマグネシウムブロミドの代わりに n - ヘキシルマグネシウムブロミド溶液を用いる以外は化合物 2 と同様にして白色固体である化合物 3 を得た。

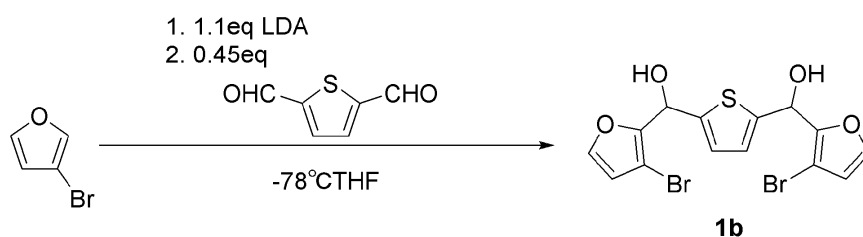
^1H NMR (CDCl_3 , 4 0 0 MHz) : 8 . 4 3 (s , 2 H) , 8 . 1 7 (s , 2 H) , 7 . 1 1 (s , 2 H) , 2 . 9 3 (t , J = 7 . 2 Hz , 4 H) , 1 . 7 9 (quint , J = 7 . 6 Hz , 4 H) , 1 . 4 3 - 1 . 4 0 (m , 4 H) , 1 . 4 0 - 1 . 2 6 (m , 4 H) , 0 . 9 1 (t , J = 6 . 8 Hz , 6 H) .

【 0 1 6 0 】

(化合物 4 の合成)

- 中間体 1 b の合成 -

【化 2 5】



10

20

30

40

50

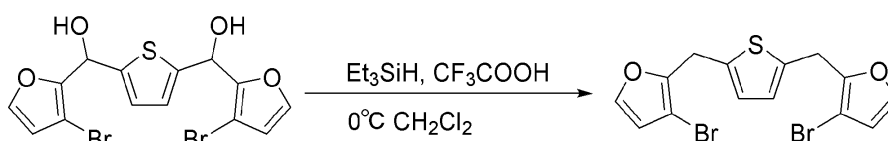
2 - ブロモフラン (14.0 g, 95.3 mmol) をテトラヒドロフラン 30 ml に溶解させ -78 とした後にリチウムジイソプロピルアミド (1.5 mol/L テトラヒドロフラン/エチルベンゼン/ヘプタン、69.9 ml, 104.8 mmol) 溶液を滴下した。30分間攪拌した後、2,5 - チオフェンジカルボキシアルデヒド (6.01 g, 42.9 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 70 ml を滴下した。20分間攪拌した後室温まで昇温し、反応液を水でクエンチした。その後ジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した後に濃縮して茶色の油状物である目的物の中間体 1b (19.6 g) を得た。得られた目的物の粗体はさらに精製することなく後続の反応に用いた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 7.39 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 6.82 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 6.44 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 6.11 (s, 2H).

【0161】

- 中間体 2b の合成 -

【化26】



1b

2b

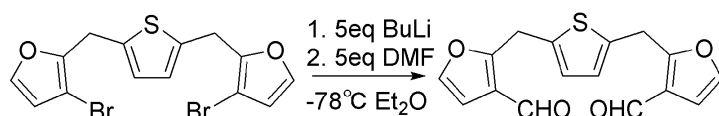
中間体 1b (19.6 g) とトリエチルシラン (32.0 ml, 200 mmol) のジクロロメタン溶液 500 ml を 0 に冷却したところにトリフルオロ酢酸 (15.3 ml, 200 mmol) を滴下し、30分間攪拌した。反応液を水でクエンチして酢酸エチルで抽出して硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後カラムクロマトグラフィー (ヘキサン/クロロホルム = 9/1) で精製して黄色の油状物である目的物の中間体 2b (3.67 g, 9.13 mmol, 23% yield for 2 steps) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 7.28 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 6.66 (s, 2H), 6.36 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 4.08 (s, 4H).

【0162】

- 中間体 3b の合成 -

【化27】



2b

3b

n - ブチルリチウム溶液 (1.6 mol/L ヘプタン溶液、20.9 ml, 32.3 mmol) をジエチルエーテル 81.9 ml で希釈し -78 に冷却したところに中間体 2b (2.60 g, 6.47 mmol) をジエチルエーテル 81.9 ml に溶解させた溶液を滴下した。30分間攪拌した後 N,N - ジメチルホルムアミド (2.50 ml, 32.3 mmol) を滴下して 20分間攪拌した後、室温まで昇温した。反応液を水でクエンチしてジエチルエーテルで抽出した後硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮して赤色の油状物である目的物の中間体 3b (3.05 g) を得た。得られた目的物の粗体はさらに精製することなく後続の反応に用いた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 9.94 (s, 2H), 7.34 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 6.72 (s, 2H), 6.71 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 4.40 (s, 4H).

【0163】

- 中間体 4b の合成 -

10

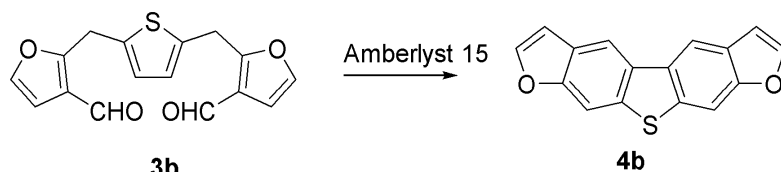
20

30

40

50

【化28】



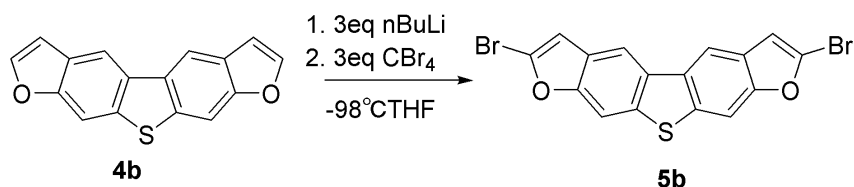
中間体 3 b (3 . 0 5 g) をトルエン 1 1 5 m l に溶解させ、そこにアンバーリスト (登録商標) 1 5 hydrogen form dry (4 . 9 7 g) を加えて 2 時間還流した。反応液をろ別し、ろ液を濃縮した後ジクロロメタン / アセトニトリルで再結晶して白色固体である目的物の中間体 4 b (6 3 4 m g , 2 . 4 0 m m o l , 3 7 % yield for 2 steps) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) : 8 . 3 3 (s , 2 H) , 7 . 9 0 (d , J = 0 . 8 H z , 2 H) , 6 . 6 7 (d , J = 0 . 8 H z , 2 H) , 6 . 9 0 (m , 2 H) .

【0164】

- 中間体 5 b の合成 -

【化29】



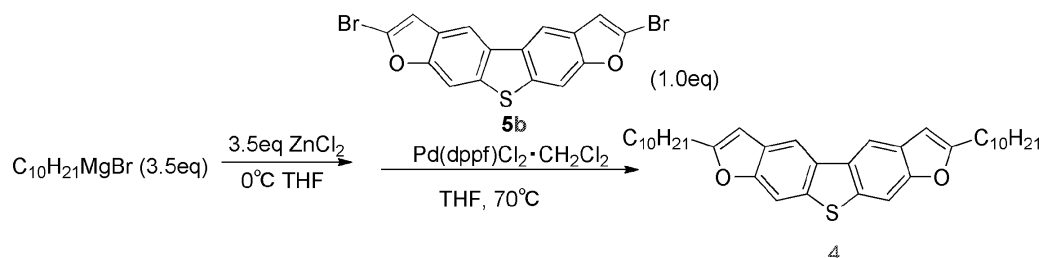
- 9 0 で中間体 4 b (4 5 0 m g , 1 . 7 m m o l) とテトラヒドロフラン 2 5 m l を攪拌したところに n - ブチルリチウム (1 . 6 m o l / L ヘプタン溶液、 3 . 1 9 m l) を滴下し 3 0 分間攪拌した。四臭化炭素 (2 . 2 6 g , 6 . 8 0 m m o l) のテトラヒドロフラン溶液 1 0 m l を滴下して 2 0 分間 - 7 8 で攪拌した後室温まで昇温した。反応液を水でクエンチしてジクロロメタンで抽出したのち硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後ジクロロメタン / 酢酸エチルで再結晶して白色固体の目的物の中間体 5 b (5 5 8 m g , 1 . 3 2 m m o l , 7 8 % yield) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) : 8 . 2 3 (d , J = 1 . 6 H z , 2 H) , 7 . 8 7 (d , J = 1 . 6 H z , 2 H) , 6 . 8 7 (d , J = 0 . 8 H z , 2 H) .

【0165】

- 化合物 4 の合成 -

【化30】



中間体 5 a の代わりに中間体 5 b を原料に用いた以外は化合物 2 と同様にして合成して化合物 4 を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 4 0 0 M H z) : 8 . 1 9 (s , 2 H) , 7 . 7 9 (s , 2 H) , 6 . 5 0 (s , 2 H) , 2 . 8 0 (t , J = 7 . 2 H z , 4 H) , 1 . 7 8 (q u i n t , J = 7 . 2 H z , 4 H) , 1 . 4 5 - 1 . 2 0 (m , 2 8 H) , 0 . 8 7 (t , J = 8 . 0 H z , 6 H) .

【0166】

10

20

30

40

50

(化合物5の合成)

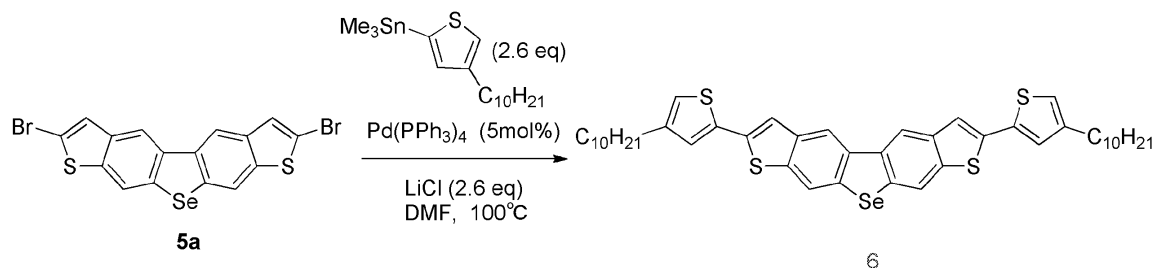
反応剤としてn-デシルマグネシウムブロミドの代わりにn-ヘキシルマグネシウムブロミドを用いた以外は化合物4と同様にして化合物5を得た。

^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : 8.19 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 6.50 (s, 2H), 2.80 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 1.78 (quint, J = 7.6 Hz, 4H), 1.45 - 1.25 (m, 12H), 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 6H).

【0167】

(化合物6の合成)

【化31】



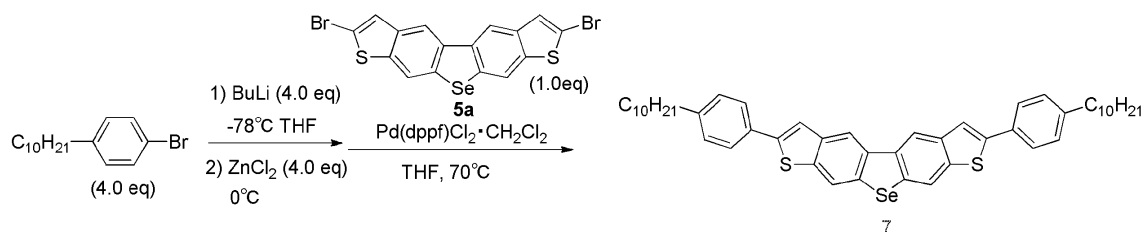
中間体5a (200 mg, 0.40 mmol) にN,N-ジメチルホルムアミド4 ml を加え、塩化リチウム溶液 (0.5 mol/L テトラヒドロフラン溶液, 2.0 ml, 2.6 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) (23 mg, 0.020 mmol) を加え、100 で3時間攪拌した。その後反応液を濃縮してカラムクロマトグラフィー(クロロホルム)、再結晶(トルエン)により精製し白色固体である目的物の化合物6 (205 mg, 0.26 mmol, 65% yield)を得た。

^1H NMR (tetrachloroethane-d₂, 400 MHz) : 8.46 (s, 2H), 8.18 (s, 2H), 7.47 (s, 4H), 7.16 (s, 2H), 6.92 (s, 2H), 2.63 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 1.69 - 1.67 (m, 4H), 1.45 - 1.30 (m, 28H), 0.89 (t, J = 6.0 Hz, 6H).

【0168】

(化合物7の合成)

【化32】



4-n-デシルフェニルブロミド (475 mg, 1.6 mmol)、テトラヒドロフラン1.0 ml を -78 に冷却し、n-ブチルリチウム溶液 (2.6 mol/L ヘキサン溶液, 0.61 ml, 1.6 mmol) を滴下し15分間攪拌した後に塩化亜鉛 (II) 溶液 (1.0 mol/L テトラヒドロフラン溶液, 1.60 ml) を加えて0-15分間攪拌した。この反応液に中間体5a (200 mg, 0.40 mmol)、1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンジクロロパラジウム(II)・ジクロロメタン付加体 (16.3 mg, 0.020 mmol) を加えて70-1時間攪拌した。反応液を濃縮した後カラムクロマトグラフィー(クロロホルム)、再結晶(テトラヒドロフラン)によって白色固体である目的物の化合物7 (150 mg, 0.20 mmol, 50% yield)を得た。

^1H NMR (tetrachloroethane-d₂, 400 MHz) :

10

20

30

40

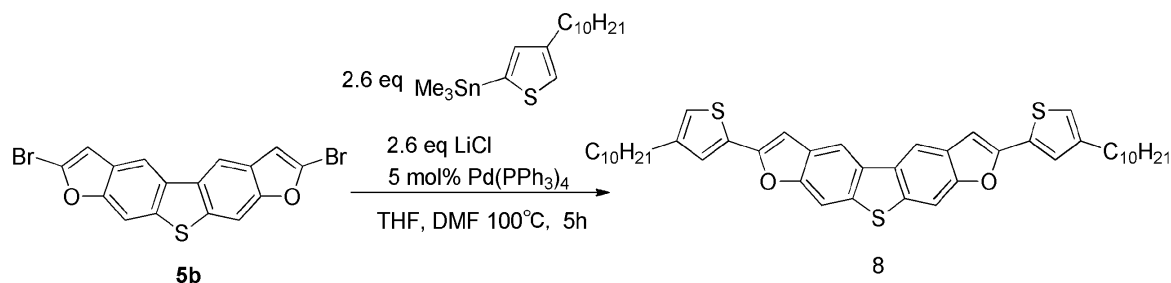
50

8.52 (s, 2H), 8.23 (s, 2H), 7.64 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.61 (s, 2H), 7.25 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 2.66 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 1.71 - 1.65 (m, 4H), 1.45 - 1.29 (m, 28H), 0.89 (t, J = 6.0 Hz, 6H).

【0169】

(化合物8の合成)

【化33】



10

中間体 5 a の代わりに中間体 5 b を用いた以外は化合物 6 と同様にして化合物 8 を得た。

¹H NMR (tetrachloroethane-d₂, 400 MHz)

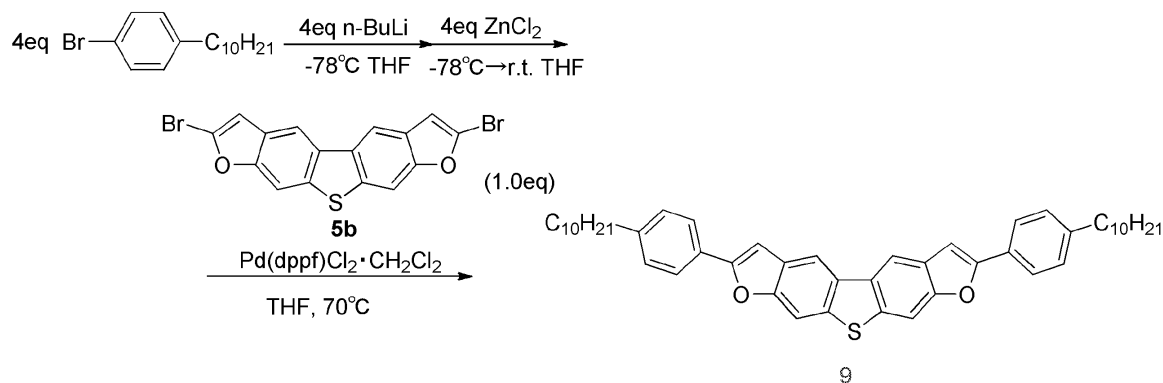
: 8.24 (s, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.75 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.22 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.04 (s, 2H), 2.59 (t, J = 8.0 Hz, 4H), 1.59 (quint, J = 6.5 Hz, 4H), 1.35 - 1.14 (m, 28H), 0.81 (t, J = 7.2 Hz, 6H).

20

【0170】

(化合物9の合成)

【化34】



30

中間体 5 a の代わりに中間体 5 b を用いた以外は化合物 7 と同様にして化合物 9 を得た。

¹H NMR (tetrachloroethane-d₂, 400 MHz)

: 8.26 (s, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.38 (s, 2H), 6.96 (s, 4H), 2.65 (t, J = 8.0 Hz, 4H), 1.68 (quint, J = 7.4 Hz, 4H), 1.41 - 1.20 (m, 28H), 0.88 (t, J = 7.2 Hz, 6H).

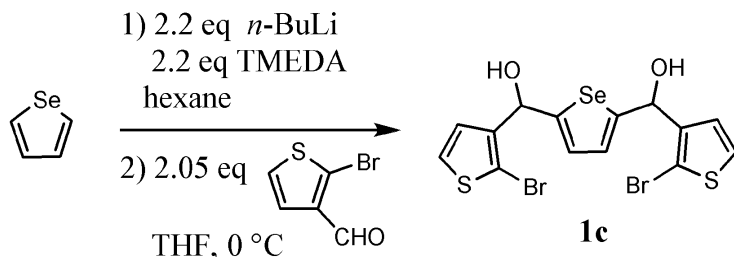
40

【0171】

(化合物10の合成)

- 中間体 1 c の合成 -

【化35】



テトラメチルピペリジン (7.7 ml, 51.6 mmol) のヘキサン溶液 115 ml を 0 に冷却したところに *n*-ブチルリチウム (1.6 mol/L ヘキサン溶液、32 ml, 51.6 mmol) を滴下した。30分攪拌後セレンフェン (3.30 g, 25.2 mmol) を滴下し、0 で1時間攪拌後、2-ブromo-3-チオフェンカルボキシアルデヒド (10.1 g, 52.9 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 115 ml を滴下し20分攪拌後に室温まで昇温した。反応液を水でクエンチした後酢酸エチルで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮して茶色の油状物である目的物の中間体 1c (12.0 g) を得た。得られた目的物の粗体はさらに精製することなく後続の反応に用いた。

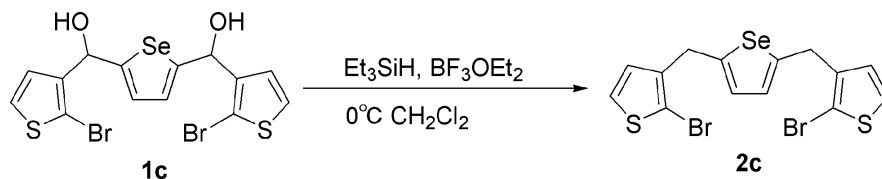
10

【0172】

- 中間体 2c の合成 -

20

【化36】



中間体 1a の代わりに中間体 1c を用いる以外は中間体 2a と同様にして中間体 2c を得た。

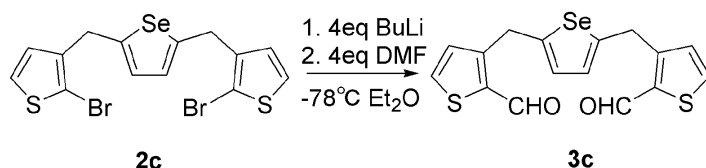
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz) : 7.22 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 6.72 - 6.70 (m, 2H), 4.08 (s, 2H)

30

【0173】

- 中間体 3c の合成 -

【化37】



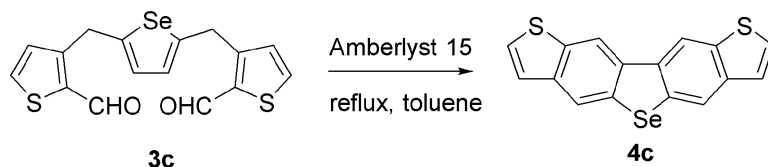
中間体 2a の代わりに中間体 2c を用いる以外は中間体 3a と同様にして中間体 3c を得た。得られた目的物の粗体はさらに精製することなく後続の反応に用いた。

40

【0174】

- 中間体 4c の合成 -

【化38】



中間体 3a の代わりに中間体 3c を用いる以外は中間体 4a と同様にして中間体 4c を

50

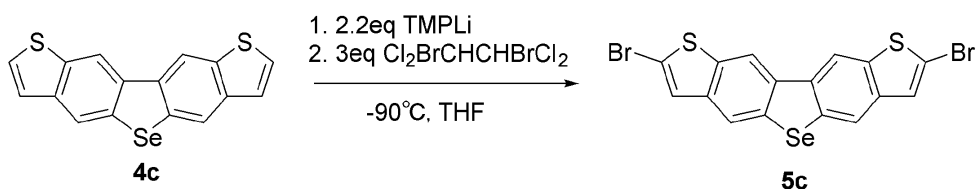
得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) : 8.67 (s, 2H), 8.26 (s, 2H), 7.53 (d, $J = 5.6\text{Hz}$, 2H), 7.37 (d, $J = 5.6\text{Hz}$, 2H) .

【0175】

- 中間体 5c の合成 -

【化39】



10

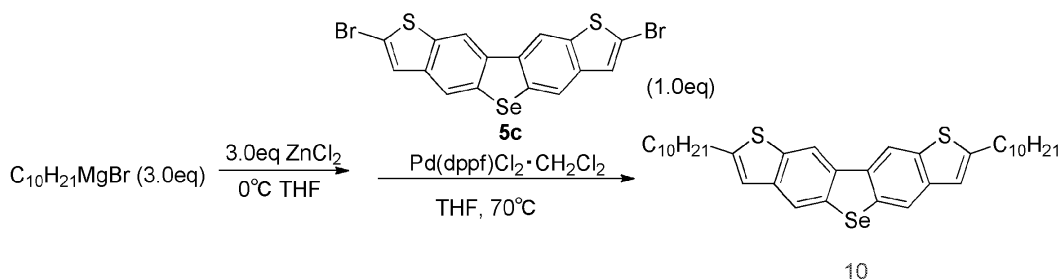
中間体 4a の代わりに中間体 4c を用いる以外は中間体 5a と同様にして中間体 5c を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) : 8.47 (s, 2H), 8.13 (s, 2H), 7.36 (s, 2H) .

【0176】

- 化合物 10 の合成 -

【化40】



20

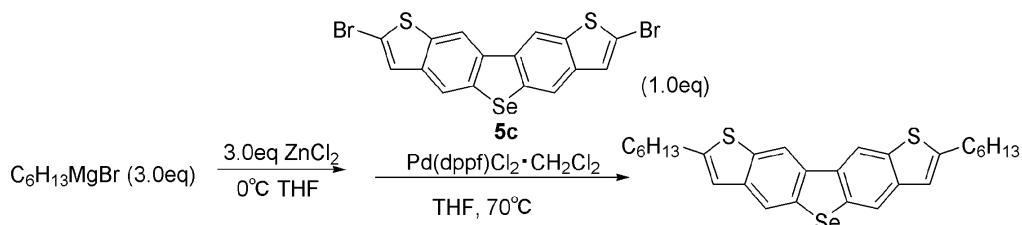
中間体 5a の代わりに中間体 5c を用いる以外は化合物 2 と同様にして化合物 10 を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) : 8.50 (s, 2H), 8.07 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 2.94 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 4H), $1.82 - 1.74$ (m, 4H), $1.42 - 1.27$ (m, 28H), 0.88 (t, $J = 6.8\text{Hz}$, 6H) .

【0177】

(化合物 11 の合成)

【化41】



40

中間体 5a の代わりに中間体 5c を用いる以外は化合物 3 と同様にして化合物 11 を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) : 8.50 (s, 2H), 8.07 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 2.94 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 4H), $1.82 - 1.74$ (m, 4H), $1.43 - 1.32$ (m, 12H), 0.90 (t, $J = 6.4\text{Hz}$, 6H) .

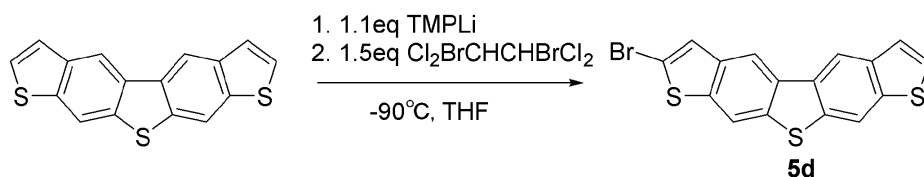
50

【 0 1 7 8 】

(化合物 1 2 の合成)

- 中間体 5 d の合成 -

【 化 4 2 】

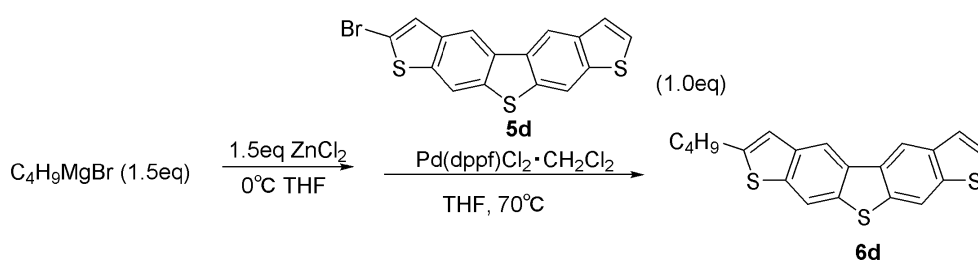


有機リチウム試薬及びジブromotetraクロロエタンの当量をそれぞれ 1 . 1 当量、 1 . 10 5 当量に減らす以外は中間体 1 と同様にして中間体 5 d を得た。

【 0 1 7 9 】

- 中間体 6 d の合成 -

【 化 4 3 】

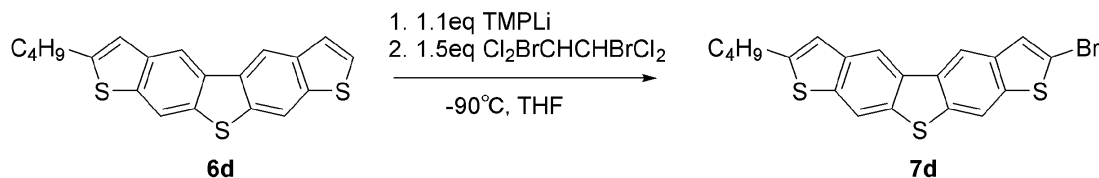


中間体 5 a の代わりに中間体 5 d を用いて有機亜鉛試薬及びパラジウム触媒の当量を半分にする以外は化合物 2 と同様にして中間体 6 d を得た。

【 0 1 8 0 】

- 中間体 7 d の合成 -

【 化 4 4 】

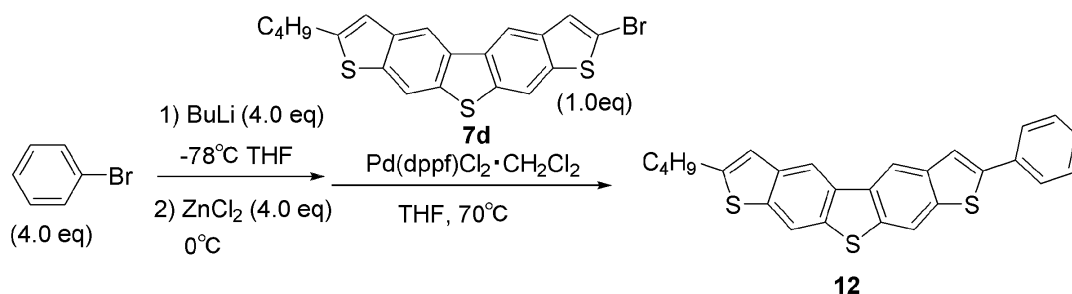


中間体 5 d の材料の代わりに中間体 6 d を用いる以外は中間体 5 d と同様にして中間体 7 d を得た。

【 0 1 8 1 】

- 化合物 1 2 の合成 -

【 化 4 5 】



中間体 5 a の代わりに中間体 7 d を原料に用い、4 - n - デシルフェニルブロミドの代わりにプロモベンゼンを反応剤に用いる以外は化合物 7 と同様にして化合物 1 2 を得た。得られた化合物 1 2 は質量分析により目的の化合物であると確認した。

A P C I - M S m / z ; 4 2 9 . 0 7 6 0 (M + 1)

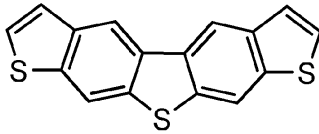
【 0 1 8 2 】

下記構造の比較化合物 1 は J . O r g . C h e m . 2 0 0 5 , 7 0 , 4 5 0 2 に記 50

載されている合成法に従って合成した。

【化46】

比較化合物1



【0183】

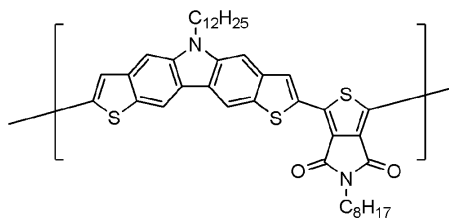
下記比較化合物2から4はそれぞれ、特開2013-235903号公報、CN102206225A、WO2011/126225号を参考に合成した。比較化合物2および3についてはGPC (Gel Permeation Chromatography) 測定の結果、重量平均分子量Mw (weight-average molecular weight) は40000であった。比較化合物4はWO2011/126225号の化合物49である。

10

比較化合物5についてはTetrahedron 66 (2010) 8778~8784を参考に合成した。

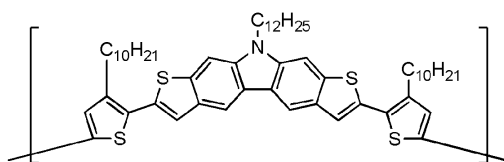
【化47】

比較化合物2

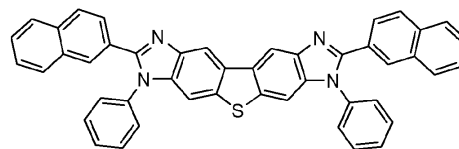


20

比較化合物3

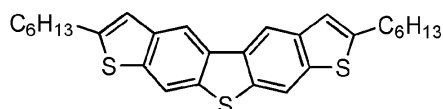


比較化合物4



30

比較化合物5



【0184】

<素子作製・評価>

素子作製に用いた材料は、高速液体クロマトグラフィーにより純度(254nmの吸収強度面積比)が99.0%以上であることを確認した。

40

【0185】

<化合物単独で半導体活性層(有機半導体層)を形成>

上記の化合物1~12および比較化合物1~5のいずれかをアニソールを溶媒として0.1質量%溶液を調製し、50℃に加熱したものを、有機半導体デバイス用塗布液とした。

【0186】

実施例1~12および比較例1~5では、図4に記載の方法により有機半導体膜の形成を実施した。詳細を以下に示す。

n型シリコン基板(0.4mm厚さ)の表面に、SiO₂の熱酸化膜200nmを形成

50

した、25 mm × 25 mm 基板を基板 A として使用した。基板 A の熱酸化膜の表面は、UV (ultraviolet) - オゾン洗浄した後、 γ -フェニルトリメトキシシラン処理を行った。

【0187】

基板 A の γ -フェニルトリメトキシシラン処理面の上に、図 4 (A) に示すように基板 A の中央部に、基板 A と部材 B を接触させた状態となるように置いた。部材 B はガラス製で、縦 10 mm × 横 2 mm × 高さ 5 mm のものを用い、図 4 (A) の左右方向 (X 軸方向) が部材 B の横方向であり、図 4 (A) の上下方向 (Z 軸方向) が部材 B の高さ方向であり、図 4 (B2) の上下方向 (Y 軸方向) が部材 B の縦方向である。

【0188】

基板を 50 °C に加熱し、ここに上記の方法で調製した塗布液 1 滴 (約 0.05 ml) を、ピペットを用いて、図 4 (A) に示すとおり基板 A と部材 B の両方に接するように部材 B の側部からたらしたところ、図 4 (B1) および図 4 (B2) に示すとおり基板 A の表面内の一部に塗布液は滴下された。部材 B との界面においては凹状のメニスカスを形成していた。

図 4 (C) に示すとおり、基板 A と部材 B を接触させた状態を維持しながら、また、基板 A と部材 B との位置関係を静止させた状態で、塗布液を自然乾燥させた。その後 60 °C で 8 時間、 10^{-3} MPa の圧力下で減圧乾燥させることで化合物 1 ~ 12、比較化合物 1 ~ 5 のいずれかの結晶を析出させて、有機半導体膜を形成した。結晶が析出したか否かは、偏光顕微鏡による観察によって確認した。

【0189】

得られた有機半導体膜を半導体活性層として用い、さらにマスクをつけて電荷注入アクセプターとして F4-TCNQ 1 nm と金電極 40 nm をそれぞれ蒸着することにより FET 特性測定用の有機トランジスタ素子を得た。得られた有機トランジスタ素子を実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 5 の有機トランジスタ素子 (以下、素子 1 ~ 12 および比較素子 1 ~ 5 とも言う) とした。

【0190】

<評価>

実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 5 の有機トランジスタ素子の FET 特性は、セミアートプローバ (ベクターセミコン製、AX-2000) を接続した半導体パラメータアナライザ (Agilent 製、4156C) を用いて常圧・大気下で評価した。

得られた結果を下記表 36 に示す。

【0191】

(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。

【0192】

10

20

30

40

【表 3 6】

素子番号	有機半導体材料	キャリア移動度 (cm^2/Vs)	備考
素子 1	化合物 1	2. 3	本発明
素子 2	化合物 2	2. 0	本発明
素子 3	化合物 3	2. 3	本発明
素子 4	化合物 4	1. 4	本発明
素子 5	化合物 5	1. 3	本発明
素子 6	化合物 6	1. 7	本発明
素子 7	化合物 7	1. 7	本発明
素子 8	化合物 8	1. 4	本発明
素子 9	化合物 9	1. 3	本発明
素子 10	化合物 10	1. 5	本発明
素子 11	化合物 11	1. 4	本発明
素子 12	化合物 12	1. 4	本発明
比較素子 1	比較化合物 1	0. 1	比較例
比較素子 2	比較化合物 2	0. 01	比較例
比較素子 3	比較化合物 3	0. 006	比較例
比較素子 4	比較化合物 4	0. 02	比較例
比較素子 5	比較化合物 5	1. 0	比較例

10

20

【0193】

上記表 3 6 より、本発明の化合物を用いた各実施例の有機トランジスタ素子は、キャリア移動度が高く、有機半導体材料として好ましく用いられることがわかった。

一方、一般式(1)の範囲外である比較化合物 1 ~ 5 を有機半導体材料として半導体活性層に用いた有機トランジスタ素子は、キャリア移動度が低いことがわかった。

30

【0194】

[実施例 13 ~ 24 および比較例 6 ~ 8]

< ボトムゲート・ボトムコンタクト型素子の作製 >

実施例 13 ~ 24 および比較例 6 ~ 8 ではボトムゲート・ボトムコンタクト型の有機トランジスタ素子を作成した。詳細を下記に示す。

化合物 1 の 0.1 質量%アニソール溶液を 100 に加熱したものを、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トランジスタ素子 2 を得た。FET 特性測定用基板としては、ソース及びドレイン電極としてくし型に配置されたクロム/金(ゲート幅 $W = 100 \text{ nm}$ 、ゲート長 $L = 100 \text{ }\mu\text{m}$)、絶縁膜として SiO_2 (膜厚 200 nm) を備えたボトムゲート・ボトムコンタクト構造のシリコン基板)を用いた。得られた素子 13 を、実施例 13 の有機トランジスタ素子とした。

40

化合物 1 の代わりに化合物 2 ~ 12 あるいは比較化合物 1、2、もしくは 5 のいずれかを用いた以外は素子 13 と同様にして、素子 14 ~ 24 及び比較素子 6 ~ 8 を作製した。得られた素子 14 ~ 24 及び比較素子 6 ~ 8 を、実施例 14 ~ 24 及び比較例 6 ~ 8 の有機トランジスタ素子とした。

【0195】

< 評価 >

素子 13 ~ 24 及び比較素子 6 ~ 8 の有機トランジスタ素子の FET 特性を、実施例 1 と同様の方法で評価した。その結果を下記表 3 7 に示す。

【0196】

50

【表 3 7】

素子番号	有機半導体材料	キャリア移動度 (cm^2/Vs)	備考
素子 1 3	化合物 1	0. 5 6	本発明
素子 1 4	化合物 2	0. 5 0	本発明
素子 1 5	化合物 3	0. 5 0	本発明
素子 1 6	化合物 4	0. 4 5	本発明
素子 1 7	化合物 5	0. 4 5	本発明
素子 1 8	化合物 6	0. 5 5	本発明
素子 1 9	化合物 7	0. 5 0	本発明
素子 2 0	化合物 8	0. 4 8	本発明
素子 2 1	化合物 9	0. 4 2	本発明
素子 2 2	化合物 1 0	0. 4 8	本発明
素子 2 3	化合物 1 1	0. 4 5	本発明
素子 2 4	化合物 1 2	0. 5 0	本発明
比較素子 6	比較化合物 1	0. 0 3	比較例
比較素子 7	比較化合物 2	< 0. 0 0 1	比較例
比較素子 8	比較化合物 5	0. 3	比較例

10

20

【 0 1 9 7 】

[実施例 2 5 ~ 3 6 および比較例 9 ~ 1 1]

< ポリマーバインダーを用いたボトムゲート・ボトムコンタクト型素子の作製 >

実施例 1 3 で化合物 1 の代わりに化合物 1 とポリ - メチルスチレンを質量比 1 : 1 で含有した材料 (材料 1 ') を用いた以外は実施例 1 3 と同様にボトムゲート・ボトムコンタクト型素子 2 5 を作製した。得られた素子 2 5 を、実施例 2 5 の有機トランジスタ素子とした。

30

素子 2 5 の作製において、化合物 1 の代わりに化合物 2 ~ 1 2 あるいは比較化合物 1 、 2 、もしくは 5 のいずれかを用いた以外は素子 2 5 と同様にして、素子 2 6 ~ 3 6 および比較素子 9 ~ 1 1 を作製した。得られた素子 2 6 ~ 3 6 及び比較素子 9 ~ 1 1 を、実施例 2 6 ~ 3 6 及び比較例 9 ~ 1 1 の有機トランジスタ素子とした。なお、化合物 2 ~ 1 2 とポリ - メチルスチレンを質量比 1 : 1 で含有した材料をそれぞれ材料 2 ' ~ 1 2 ' とした。

【 0 1 9 8 】

< 評価 >

素子 2 5 ~ 3 6 および比較素子 9 ~ 1 1 の有機トランジスタ素子の F E T 特性を、実施例 1 と同様の方法で評価した。その結果を下記表 3 8 に示す。

40

【 0 1 9 9 】

【表 3 8】

素子番号	有機半導体材料	キャリア移動度 (cm^2/Vs)	備考
素子 2 5	材料 1'	0. 9 0	本発明
素子 2 6	材料 2'	0. 8 8	本発明
素子 2 7	材料 3'	0. 9 0	本発明
素子 2 8	材料 4'	0. 5 8	本発明
素子 2 9	材料 5'	0. 5 2	本発明
素子 3 0	材料 6'	0. 7 5	本発明
素子 3 1	材料 7'	0. 7 0	本発明
素子 3 2	材料 8'	0. 4 8	本発明
素子 3 3	材料 9'	0. 4 5	本発明
素子 3 4	材料 1 0'	0. 5 0	本発明
素子 3 5	材料 1 1'	0. 4 5	本発明
素子 3 6	材料 1 2'	0. 5 8	本発明
比較素子 9	比較化合物 1 とポリ α -メチルスチレン	0. 0 2	比較例
比較素子 1 0	比較化合物 2 とポリ α -メチルスチレン	< 0. 0 0 1	比較例
比較素子 1 1	比較化合物 5 とポリ α -メチルスチレン	0. 2 1	比較例

10

20

【 0 2 0 0 】

上記表 3 7 および表 3 8 より、本発明の化合物を用いた各実施例の有機トランジスタ素子は、ボトムゲート・ボトムコンタクト型素子の場合およびポリマーバインダーを用いた場合でも、キャリア移動度が高く、有機半導体材料として好ましく用いられることがわかった。

30

一方、一般式 (1) の範囲外である比較化合物 1、2、5 を有機半導体材料として半導体活性層に用いた有機トランジスタ素子は、キャリア移動度が低いことがわかった。

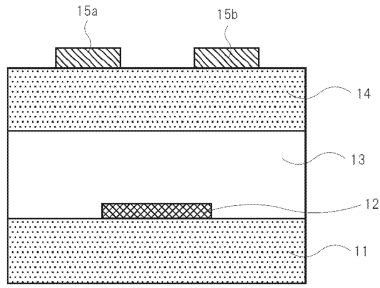
【符号の説明】

【 0 2 0 1 】

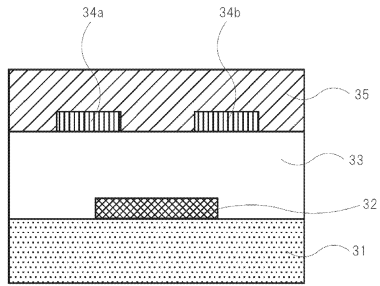
- 1 1 基板
- 1 2 電極
- 1 3 絶縁体層
- 1 4 半導体活性層 (有機物層、有機半導体層)
- 1 5 a、1 5 b 電極
- 3 1 基板
- 3 2 電極
- 3 3 絶縁体層
- 3 4 a、3 4 b 電極
- 3 5 半導体活性層 (有機物層、有機半導体層)
- 4 1 塗布液
- 4 2 基板 A
- 4 3 部材 B

40

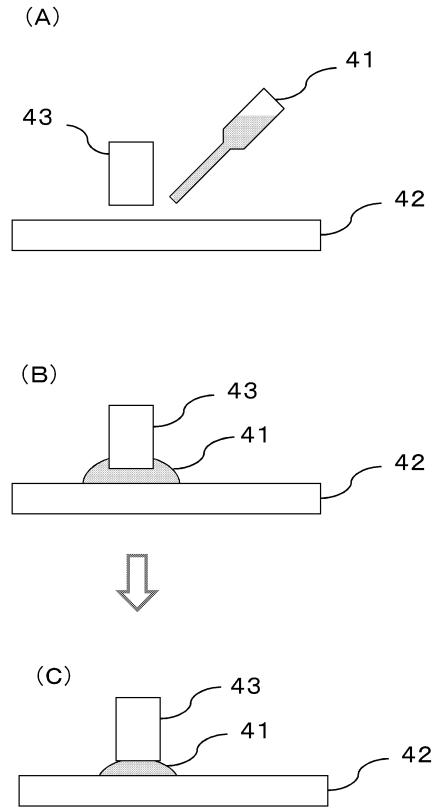
【図1】



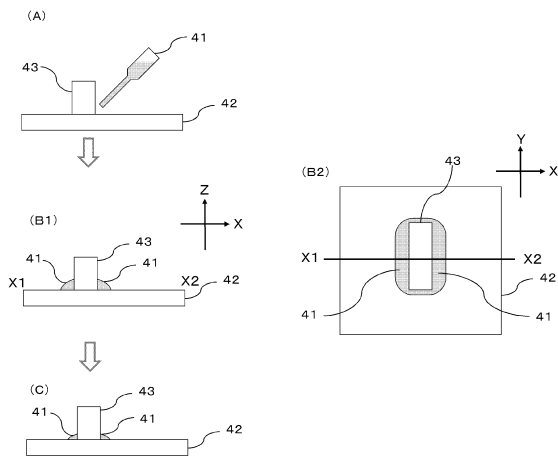
【図2】



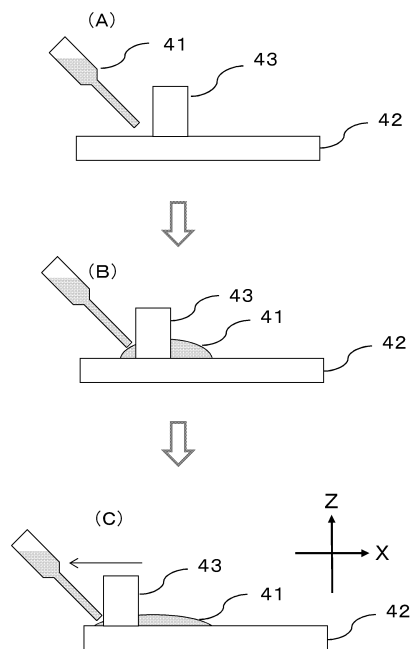
【図3】



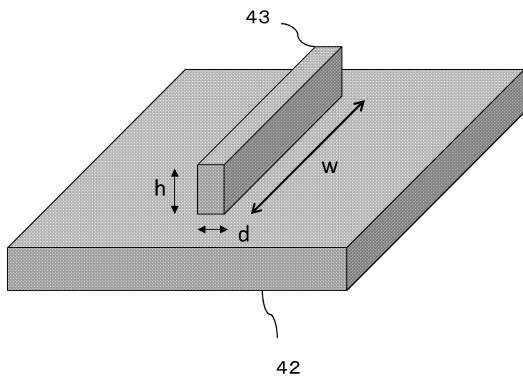
【図4】



【図5】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
 C 0 7 D 495/14 (2006.01) H 0 1 L 31/04 1 5 4 D
 C 0 7 D 517/14 (2006.01) H 0 1 L 31/04 1 5 4 E
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 D 495/14 A
 C 0 7 D 517/14
 C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 小柳 雅史
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 野村 公篤
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 宇佐美 由久
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 北村 哲
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 渡邊 哲也
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 岡本 敏宏
 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 竹谷 純一
 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

審査官 竹口 泰裕

- (56)参考文献 特開2013-235903(JP, A)
 国際公開第2011/126225(WO, A1)
 中国特許出願公開第102675340(CN, A)
 中国特許出願公開第102206225(CN, A)
 WEX, Brigitte et al., End-capping of conjugated thiophene-benzene aromatic systems, Tetrahedron, 2010年9月9日, vol. 66, pp. 8778-8784
 TAKIMIYA, Kazuo et al., Thienoacene-Based Organic Semiconductors, ADVANCED MATERIALS, 2011年8月15日, vol. 23, pp. 4347-4370

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H 0 1 L 2 1 / 3 3 6、2 9 / 7 8 6
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

- (54)【発明の名称】有機トランジスタ、化合物、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液、有機トランジスタの製造方法、有機半導体膜の製造方法、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜、有機半導体材料の合成方法

专利名称(译)	有机晶体管，化合物，用于不发光有机半导体器件的有机半导体材料，有机晶体管材料，不发光有机半导体器件涂覆溶液，有机晶体管制造方法，有机半导体膜制造方法，非发光有机半导体器件有机半导体膜，合成有机半导体材料的方法		
公开(公告)号	JP6082927B2	公开(公告)日	2017-02-22
申请号	JP2015049036	申请日	2015-03-12
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社 国立大学法人 东京大学		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社 东京大学		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社 东京大学		
[标]发明人	津山博昭 福崎英治 小柳雅史 野村公篤 宇佐美由久 北村哲 渡邊哲也 岡本敏宏 竹谷純一		
发明人	津山 博昭 福▲崎▼ 英治 小柳 雅史 野村 公篤 宇佐美 由久 北村 哲 渡邊 哲也 岡本 敏宏 竹谷 純一		
IPC分类号	H01L51/30 H01L51/05 H01L51/40 H01L29/786 H01L51/46 C07D495/14 C07D517/14 C07B61/00		
CPC分类号	C07D493/14 C07D495/14 C07D497/14 C07D513/14 C07D517/14 C07D519/00 C09B57/00 H01L51/0068 H01L51/0071 H01L51/0074 H01L51/0558 Y02E10/549 Y02P70/521 C09D5/24 H01L51/0003 H01L51/0545		
FI分类号	H01L29/28.250.H H01L29/28.100.A H01L29/28.310.J H01L29/78.618.B H01L31/04.154.B H01L31/04.154.D H01L31/04.154.E C07D495/14.A C07D517/14 C07B61/00.300		
F-TERM分类号	4C071/AA01 4C071/AA08 4C071/BB02 4C071/BB06 4C071/CC12 4C071/CC21 4C071/CC23 4C071/EE13 4C071/FF15 4C071/FF23 4C071/GG04 4C071/JJ01 4C071/JJ07 4C071/LL10 4H039/CA42 4H039/CD20 4H039/CD90 5F110/AA01 5F110/AA28 5F110/CC03 5F110/CC07 5F110/DD01 5F110/DD02 5F110/DD03 5F110/DD05 5F110/DD13 5F110/EE01 5F110/EE02 5F110/EE03 5F110/EE04 5F110/EE06 5F110/FF01 5F110/FF02 5F110/FF03 5F110/FF36 5F110/GG05 5F110/GG06 5F110/GG25 5F110/GG28 5F110/GG29 5F110/GG42 5F110/GG43 5F110/GG44 5F110/HK02 5F110/HK04 5F110/NN22 5F110/NN23 5F110/NN27 5F110/QQ06 5F151/AA11		
优先权	2014063111 2014-03-26 JP		
其他公开文献	JP2015195362A		

摘要(译)

(经修改) 高载流子迁移率的有机晶体管, 化合物, 有机半导体材料的非发射有机半导体器件, 有机晶体管材料, 涂布液不发光的有机半导体器件, 制造有机晶体管的方法, 所述有机半导体薄膜的制造用于非发光有机半导体器件的有机半导体膜和用于合成有机半导体材料的方法。A由下式表示, 和有机晶体管(X具有半导体活性层的分子量, 包括化合物是3000或更少的氧, 硫, 硒, 碲原子, 或NR₅; Y和Z是CR₆, 氧, 硫, 硒, 氮原子或NR₇; 含Y环, 且Z为芳族杂环; R₁功能, R₂, R₅ ~ [R₈是氢原子, 烷基, 烯基, 炔基, 芳基, 或杂芳基; R₃和R₄是烷基, 烯基, 炔基, 芳基或杂芳基; m和n是0至2的整数)。【选择图】无

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特許公報(B2)	(11) 特許番号 特許第6082927号 (P6082927)
(45) 発行日 平成29年2月22日(2017.2.22)	(24) 登録日 平成29年2月3日(2017.2.3)	
(51) Int. Cl.	F I	
H O I L 51/30 (2006.01)	H O I L 29/28 2 5 0 H	
H O I L 51/05 (2006.01)	H O I L 29/28 1 0 0 A	
H O I L 51/40 (2006.01)	H O I L 29/28 3 1 0 J	
H O I L 29/78 (2006.01)	H O I L 29/78 6 1 8 B	
H O I L 51/46 (2006.01)	H O I L 31/04 1 5 4 B	
	請求項の数 28 (全 93 頁) 最終頁に続く	
(21) 出願番号 特願2015-49036(P2015-49036)	(73) 特許権者 306037311 富士フイルム株式会社	
(22) 出願日 平成27年3月12日(2015.3.12)	東京都港区西麻布2丁目2番30号	
(65) 公開番号 特開2015-195362(P2015-195362A)	(73) 特許権者 504137912 国立大学法人 東京大学	
(43) 公開日 平成27年11月5日(2015.11.5)	東京都文京区本郷七丁目3番1号	
審査請求日 平成28年6月9日(2016.6.9)	(74) 代理人 110000109 特許業務法人特許事務所サイクス	
(31) 優先権主張番号 特願2014-63111(P2014-63111)	(72) 発明者 津山 博昭 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地	
(32) 優先日 平成26年3月26日(2014.3.26)	富士フイルム株式会社内	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 福▲崎▼ 英治 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	
	最終頁に続く	
(54) 【発明の名称】 有機トランジスタ、化合物、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液、有機トランジスタの製造方法、有機半導体膜の		