

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 9 月 11 日(11.09.2015)



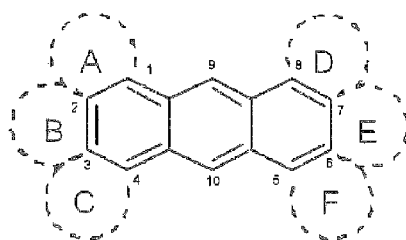
(10) 国際公開番号

WO 2015/133471 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 513/04 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
C07F 7/10 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056209
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 3 日(03.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-040879 2014 年 3 月 3 日(03.03.2014) JP
- (71) 出願人: J N C 株式会社(JNC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目
2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 島田 太一(SHIMADA, Taichi); 〒2908551
千葉県市原市五井海岸 5 番地 1 J N C 石油化
学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP). 中西 太
字人(NAKANISHI, Tauto); 〒2908551 千葉県市原市
五井海岸 5 番地 1 J N C 石油化学株式会社
市原研究所内 Chiba (JP). 松下 武司(MAT-
SUSHITA, Takeshi); 〒2908551 千葉県市原市五井
海岸 5 番地 1 J N C 石油化学株式会社 市原
研究所内 Chiba (JP). 三輪 鉄春(MIWA, Tet-
suharu); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸 5 番地
1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内
Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT
PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反
田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOUND, POLYMER PRODUCED BY POLYMERIZING SAID COMPOUND, AND ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 化合物、該化合物を重合してなるポリマー、有機半導体材料およびその用途



(I)

(57) Abstract: The present invention relates to: a novel compound; a polymer produced by polymerizing the compound; an organic semiconductor material; and a use of the organic semiconductor material. The novel compound is a compound represented by formula (I). [In formula (I), a group having a 1,2,5-thiadiazole ring is condensed at each of at least one position selected from the group consisting of A, B and C and at least one position selected from the group consisting of D, E and F; hydrogen atoms located at position-1 to position-10 in the anthracene backbone may be independently substituted by a substituent; and carbon atoms located at position-1 to position-10 in the anthracene backbone may be independently substituted by a hetero atom.]

(57) 要約: 本発明は、新規化合物、該化合物を重合してなるポリマー、有機半導体材料およびその用途に関し、前記新規化合物は、下記式 (I) で表される化合物である。[式 (I) 中、A、B および C からなる群より選択される少なくとも 1 つの位置と、D、E および F からなる群より選択される少なくとも 1 つの位置とにおいて、1, 2, 5-チアジアゾール環を有する基が縮合しており、アントラセン骨格の 1 ~ 10 位の水素はそれぞれ独立に、置換基で置き換えられていてもよく、アントラセン骨格の 1 ~ 10 位の炭素はそれぞれ独立に、ヘテロ原子で置き換えられていてもよい。]



WO 2015/133471 A1

明 細 書

発明の名称：

化合物、該化合物を重合してなるポリマー、有機半導体材料およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、新規化合物、該化合物を重合してなるポリマー、有機半導体材料およびその用途に関する。さらに詳しくは、新規化合物およびその製造方法、該化合物を重合してなるポリマー、該化合物および／または該ポリマーを含む有機半導体材料、前記有機半導体材料を含む有機半導体膜、ならびに前記有機半導体膜を有する有機電界効果トランジスタ（O F E T）に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体特性を有する有機化合物が注目されている。その中でも、ペンタセンおよびテトラセン等のポリアセン化合物は、その高いキャリア移動度から、有機半導体材料として古くから知られている。なお、本明細書において、「キャリア移動度」は、電子移動度および正孔移動度を含む広義の意味で用いる。

[0003] しかしながら、公知のポリアセン化合物は、溶媒に対する溶解性が低いため、塗布法または印刷法等による膜形成が困難である。したがって、製造コストのかかる蒸着プロセスで半導体特性を有する素子（以下「素子」ともいう。）を作製せざるを得ない。さらに、公知のポリアセン化合物は、耐酸化性等の化学的安定性にも問題があり、産業上の実用性という観点では難しい材料である。

[0004] そこで、溶解性や化学的安定性を改善するために、アセン骨格に種々の置換基を導入した化合物が検討されている（例えば、特許文献1および非特許文献1参照）。さらに、アセン骨格の一部に硫黄やセレン等のカルコゲンを導入した化合物、例えば、ジベンゾチエノチオフェン（B T B T）やジナフ

トチエノチオフェン（DNTT）等も既に検討されている（例えば、特許文献2～3参照）。

[0005] 前記特許文献によると、前記化合物において、高いキャリア移動度を維持しつつ、化学的安定性を改善することに成功している。しかしながら、これらは直線型でかつ対称性が高い分子構造を有するため、アルキル基等の置換基を導入しても溶解性が必ずしも充分ではない等の問題を抱えている。また、前記化合物は、分子構造の複雑化に伴い、高価な原料や環境への負荷が高い反応剤を用い、かつ多段階の合成を経て、ようやく合成することができる。

[0006] このように、これまでに半導体特性を有する有機化合物が種々開発されている。しかしながら、合成が容易であり、熱的・化学的安定性に優れ、溶媒に対する高い溶解性を有し、かつ高いキャリア移動度を有する有機化合物（例えば、溶液の状態で塗布または印刷することが可能であり、トランジスタ作製等の広範な用途に適用可能な化合物）の開発は、未だ充分になされていない。

[0007] そこで、分子内に屈曲部位を導入した、非直線型構造を基本骨格とする有機半導体材料が近年注目されている。本出願人は既に、ジナフトフラン、ジナフトチオフェン、ジアントラフランおよびジアントラチオフェン等の、V字型またはU字型分子の特定位置に、アルキル基等の置換基を導入することで、熱的・化学的安定性に優れ、高い溶解性および高いキャリア移動度を有する有機半導体材料を見出している（特許文献4参照）。

[0008] 前述の有機半導体材料は全て正孔をキャリアとする、p型有機半導体材料である。現在、シリコン半導体の領域では、正孔を輸送するp型半導体と、電子を輸送するn型半導体とを組み合わせた、いわゆるCMOS（相補型金属酸化膜半導体）素子で低消費電力と高速駆動を実現している。従って、有機半導体で同様のCMOS素子を構成するためには、実用に耐えうるn型有機半導体材料が不可欠である。

[0009] しかしながら、n型有機半導体材料は、大気中の水や酸素に対する安定性

が一層乏しく、安定性、半導体特性、溶解塗布性の両立が、p型有機半導体材料以上に困難であった。

[0010] 近年、ベンゾビスチアジアゾール骨格を有する、n型有機半導体材料が数件開示されている。特許文献5では、当該骨格にアリール基もしくは π 欠如複素環を置換した化合物、およびサイクリックボルタンメトリー(CV)測定結果が開示されており、n型半導体特性を示す可能性が示唆されているが、前記化合物の実際の半導体特性は不明である。また、特許文献6では、ベンゾビスチアジアゾール骨格にチオフェン環と電子吸引基を導入した、n型有機半導体材料が開示されている。当該化合物は、n型材料としては大気中での安定性と溶解性、および電子移動度を兼ね備えている。しかしながら、これらの特許文献には、ベンゾビスチアジアゾール誘導体以外の化合物は開示されていない。

[0011] また、ナフタレン環に、チアジアゾール環が2つ縮合した化合物、それをモノマーとする高分子化合物、およびその有機薄膜太陽電池材料が開示されている(非特許文献2)。さらに、より共役系が長いアントラセン環に、チアジアゾール環が1つ縮合した化合物が開示されている(非特許文献3)。しかしながら、非特許文献2および3には、これらの化合物以外の化合物は開示されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：国際公開第2005/80304号パンフレット
特許文献2：国際公開第2006/77888号パンフレット
特許文献3：国際公開第2008/50726号パンフレット
特許文献4：国際公開第2013/125599号パンフレット
特許文献5：特開2013-124231号公報
特許文献6：国際公開第2013/141182号パンフレット

非特許文献

- [0013] 非特許文献1：Journal of the American Chemical Society, 2001年, 123巻, 94

82頁

非特許文献2：Journal of the American Chemical Society, 2011年, 133巻, 96
38頁

非特許文献3：Organic Letters, 2009年, 11巻, 5222-5225頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

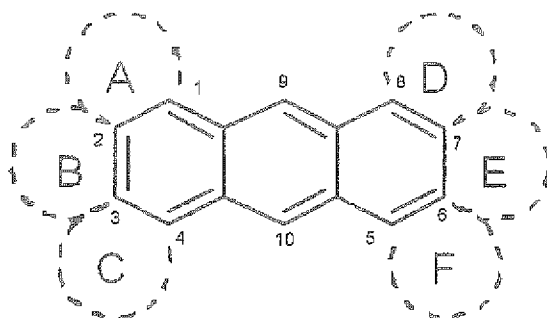
[0014] 本発明は、このような従来技術に鑑みてなされたものであり、大気中で安定であり、有機溶媒に対して良好な溶解性を示し、さらに、良好なキャリア移動度を有する、塗布型有機半導体材料として有用な化合物を提供することをその目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 前述の通り、ベンゾビスチアゾール骨格が、n型有機半導体材料に有用な可能性は示唆されているが、この骨格は π 共役系が短く分子間の電子軌道の重なりが小さい。そこで、より共役系の長いアントラセンに、少なくとも2つのチアゾール環を有する基を縮合させた骨格を有する化合物が、ベンゾビスチアゾール骨格を有する化合物に比べてLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) が低いことを見出し、また、より化学的に安定なn型有機半導体の材料として好適に用いることができると考えられるため、本発明に到達した。

[0016] [1] 下記式(I)で表される化合物。

[化1]



... (I)

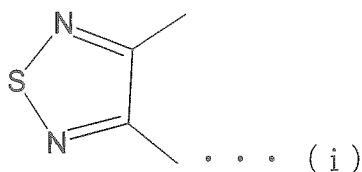
[式 (I) 中、

A、BおよびCからなる群より選択される少なくとも1つの位置と、D、EおよびFからなる群より選択される少なくとも1つの位置とにおいて、下記式 (i) で表される1, 2, 5-チアジアゾール環を有する基が縮合しており、

アントラセン骨格の1～10位の水素（但し、1, 2, 5-チアジアゾール環を構成する炭素に結合した水素を除く。）は、それぞれ独立に、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルケニル、置換もしくは無置換の炭素数3～20の飽和または不飽和環状炭化水素基、置換もしくは無置換の3～20員環の飽和または不飽和複素環基、および、これらの基中の少なくとも1つの水素がハロゲンで置換された基からなる群より選ばれる1種の置換基で置き換えられていてもよく、

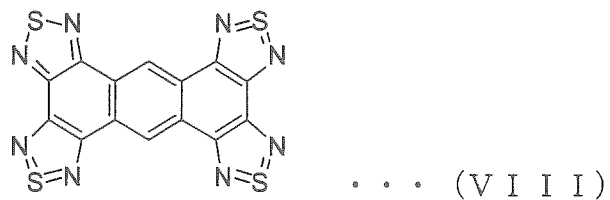
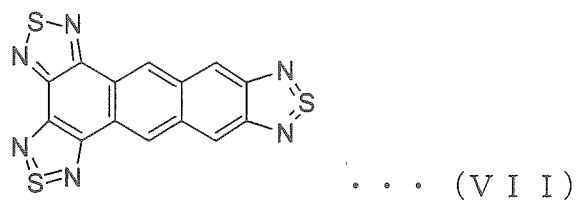
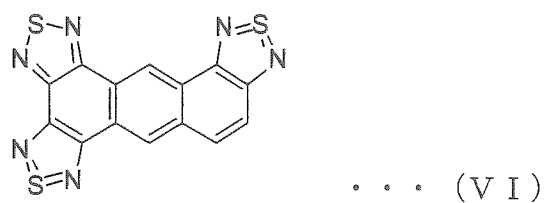
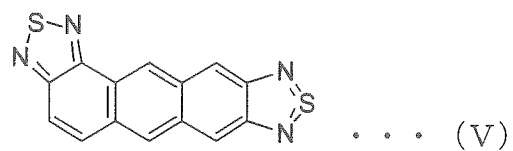
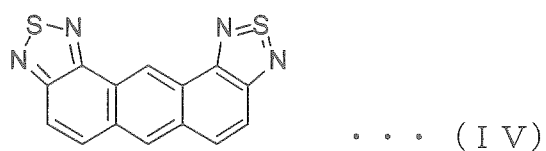
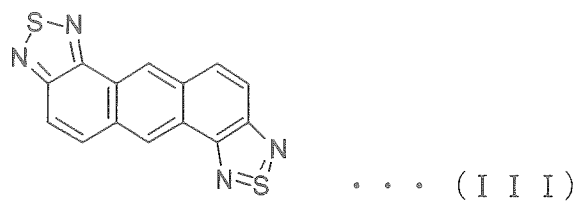
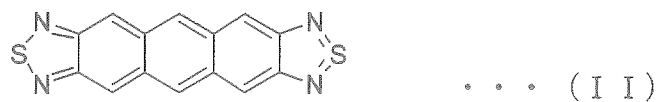
アントラセン骨格の1～10位の炭素（但し、1, 2, 5-チアジアゾール環を構成する炭素を除く。）は、それぞれ独立に、ヘテロ原子で置き換えられていてもよい。]

[0017] [化2]



[0018] [2] 下記式 (I I) ~ (V I I I) のいずれかで表される、[1] に記載の化合物。

[化3]



[式 (I I) ~ (V I I I) における、

アントラセン骨格の 1 ~ 10 位の水素（但し、1, 2, 5-チアジアゾール環を構成する炭素に結合した水素を除く。）は、それぞれ独立に、前記置

換基で置き換えられていてもよく、

アントラセン骨格の 1 ～ 10 位の炭素（但し、1, 2, 5-チアジアゾール環を構成する炭素を除く。）は、それぞれ独立に、ヘテロ原子で置き換えられていてもよい。]

[0019] [3] 前記式 (I I) または (I I I) で表される化合物である、[2] に記載の化合物。

[0020] [4] アントラセン骨格の 9 位および 10 位の水素が、それぞれ独立に、前記置換基で置き換えられている、[1] ～ [3] のいずれかに記載の化合物。

[0021] [5] 前記置換基が下記式 (i i) で表される基、または、置換もしくは無置換の 3 ～ 20 員環の芳香族炭化水素基もしくは複素環基である、[1] ～ [4] のいずれかに記載の化合物。

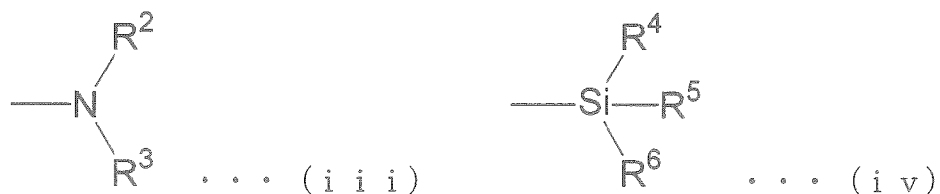
[0022] [化4]



[式 (i i) 中、 R^1 は、水素、 $-\text{OR}^A$ 、 $-\text{SR}^B$ 、ハロゲン、炭素数 1 ～ 18 のアルキル、置換もしくは無置換の炭素数 6 ～ 18 のアリール、置換もしくは無置換の 3 ～ 18 員環の複素環、下記式 (i i i) で表される基、または、下記式 (i v) で表される基を示し (R^A および R^B は、それぞれ独立に、水素、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル、置換もしくは無置換の炭素数 2 ～ 18 のアルケニル、置換もしくは無置換の炭素数 2 ～ 18 のアルキニル、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 18 の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、または、置換もしくは無置換の 3 ～ 18 員環の飽和もしくは不飽和複素環基を示す。))、

[0023]

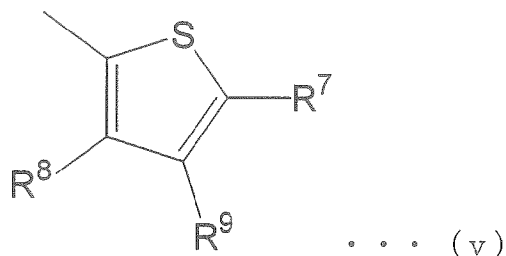
[化5]



式 (iii) および (iv) 中、 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル、置換もしくは無置換の炭素数 2 ～ 18 のアルケニル、置換もしくは無置換の炭素数 2 ～ 18 のアルキニル、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 18 の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、または、置換もしくは無置換の 3 ～ 18 員環の飽和もしくは不飽和複素環基を示す。(但し、 R^2 および R^3 の合計炭素数、ならびに、 R^4 、 R^5 および R^6 の合計炭素数の最大値は 18 である。)

[0024] [6] 前記置換基における、置換もしくは無置換の 3 ～ 20 員環の複素環基、または、前記式 (ii) 中の R^1 における、置換もしくは無置換の 3 ～ 18 員環の複素環基が、下記式 (v) で表される基である、[5] に記載の化合物。

[0025] [化6]

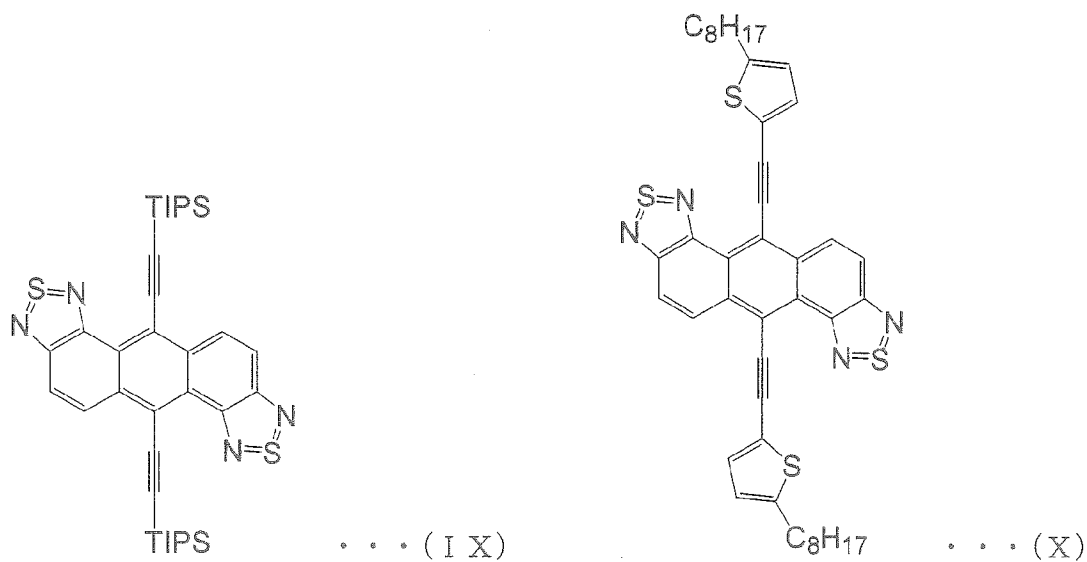


[式 (v) 中、 R^7 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換もしくは無置換のアルキル、置換もしくは無置換のアルケニル、置換もしくは無置換のアルキニル、置換もしくは無置換の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、または、置換もしくは無置換の飽和もしくは不飽和複素環基を示す。(但し、 R^7 の炭素数の最大値は、前記置換基の炭素数の最大値が 20 を超えない値である。)]

式 (v) 中、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に、水素またはハロゲンである。
。]

[0026] [7] 下記式 (IX) または (X) で表される化合物である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の化合物。

[化7]



[式 (IX) 中、「TIPS」は、トリイソプロピルシリル基を示す。]

[0027] [8] [1] ~ [6] のいずれかに記載の化合物が重合性基を有する化合物であり、該化合物を重合してなるポリマー。

[0028] [9] [1] ~ [7] のいずれかに記載の化合物および [8] に記載のポリマーからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む有機半導体材料。

[10] [9] に記載の有機半導体材料を含む有機半導体膜。

[11] 基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極および有機半導体層を有し、前記有機半導体層が [10] に記載の有機半導体膜で構成される有機電界効果トランジスタ。

発明の効果

[0029] 本発明の化合物は、大気中で安定であり、有機溶媒に対して良好な溶解性を示し、さらに、良好なキャリア移動度を有する。このため、本発明の化合物は、塗布型有機半導体材料として、また、化学的に安定な n 型有機半導体

の材料として、さらには、有機半導体膜、有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）素子、有機半導体素子および太陽電池などの電子材料の原料として、有用である。

また、本発明の化合物によれば、良好なキャリア移動度を有し、欠陥密度が低い膜、特に、有機半導体膜を作製することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]図1は、電界効果トランジスタの断面概略図の一例を示す。

発明を実施するための形態

[0031] 《化合物》

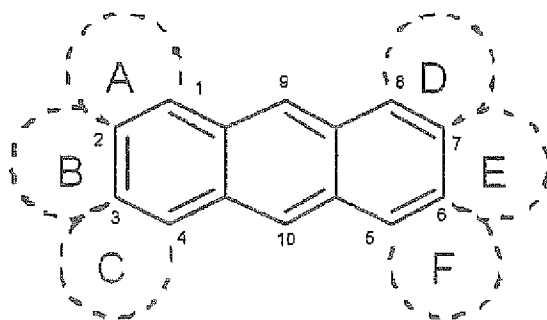
本発明の化合物は、下記式（I）で表される。以下、式（I）で表される本発明の化合物を「化合物（I）」ともいう。本明細書において、他の式で表される化合物も同様に表記する場合がある。

[0032] 前記化合物（I）は、大気中で安定である。また、前記化合物（I）は、有機溶媒に対して良好な溶解性を示す。このため、簡便な成膜方法、例えば、塗布法により化合物（I）を含む膜などを製造することができる。このため、化合物（I）の有する優れた性質を損なうことなく、有機半導体膜および有機半導体素子などを製造することができる。

[0033] 従来の有機半導体材料は、有機溶媒への溶解性が低く、塗布プロセスに不適な材料が多い。そこで、有機溶媒に対して良好な溶解性を示し、塗布型有機半導体材料として用いることができる前記化合物（I）は、今後さらなる応用が期待される。

[0034]

[化8]



・ ・ ・ (I)

[式 (I) 中、

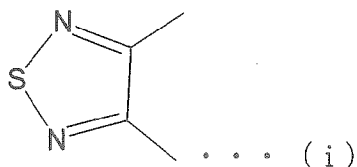
A、BおよびCからなる群より選択される少なくとも1つの位置と、D、EおよびFからなる群より選択される少なくとも1つの位置とにおいて、下記式 (i) で表される1, 2, 5-チアジアゾール環を有する基が縮合しており、

アントラセン骨格の1～10位の水素（但し、1, 2, 5-チアジアゾール環を構成する炭素に結合した水素を除く。）は、それぞれ独立に、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルケニル、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルキニル、置換もしくは無置換の炭素数3～20の飽和または不飽和環状炭化水素基、置換もしくは無置換の3～20員環の飽和または不飽和複素環基、および、これらの基中の少なくとも1つの水素がハロゲンで置換された基からなる群より選ばれる1種の置換基で置き換えられていてもよく、

アントラセン骨格の1～10位の炭素（但し、1, 2, 5-チアジアゾール環を構成する炭素を除く。）は、それぞれ独立に、ヘテロ原子で置き換えられていてもよい。]

[0035]

[化9]



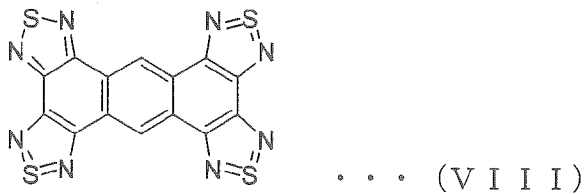
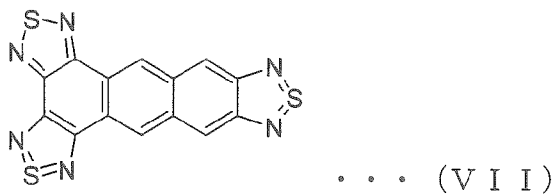
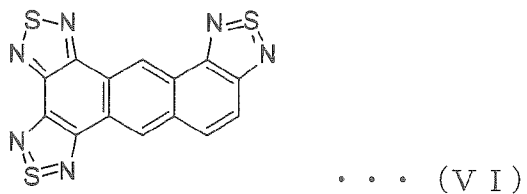
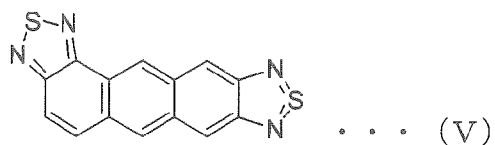
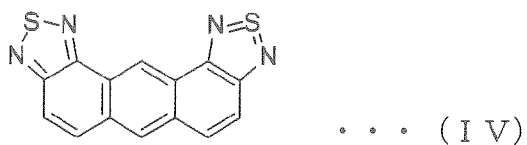
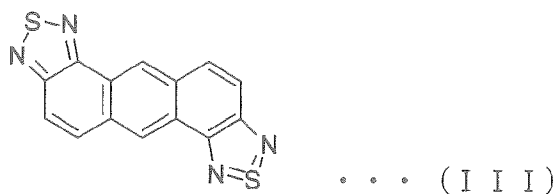
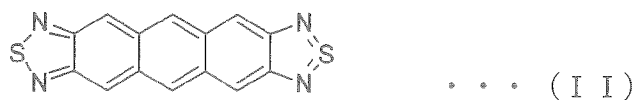
[0036] 前記ヘテロ原子としては、芳香族性が失われなければ特に制限されないが、例えば、O、N、Sが挙げられる。

[0037] 前記式 (i) で表される 1, 2, 5-チアジアゾール環を有する基がアントラセン骨格に縮合する位置は、特に制限されないが、隣り合う位置（例えば位置 A と B や、位置 B と C）以外が好ましく、合成容易性、分子対称性による配向性、結晶性、溶媒への溶解性などの点から、前記式 (I) における、位置 B と E、位置 A と F、位置 A と D、位置 A と E、位置 A と C と D、位置 A と C と E、または、位置 A と C と D と F がより好ましい。

[0038] この化合物を具体的に示すと、下記式 (II) ~ (VII) で表すことができる。下記化合物の中でも、化合物 (II) および (III) が合成の容易さ、分子対称性による配向性、結晶性などの点から好ましい。

[0039]

[化10]



[式 (I I) ~ (V I I I) における、

アントラセン骨格の 1 ~ 10 位の水素（但し、1, 2, 5-チアジアゾール環を構成する炭素に結合した水素を除く。）は、それぞれ独立に、前記置換基で置き換えられていてもよく、

アントラセン骨格の 1～10 位の炭素（但し、1，2，5-チアジアゾール環を構成する炭素を除く。）は、それぞれ独立に、ヘテロ原子で置き換えられていてもよい。]

[0040] 前記式 (1) における、アントラセン骨格の 1～10 位の水素（但し、1，2，5-チアジアゾール環を構成する炭素に結合した水素を除く。）は、それぞれ独立に、前記置換基で置き換えられていてもよく、合成の容易さ、分子対称性などの点から、アントラセン骨格の 1～10 位の水素（但し、1，2，5-チアジアゾール環を構成する炭素に結合した水素を除く。）が前記置換基で置き換えられていることが好ましい。

[0041] 前記式 (1) におけるアントラセン骨格の水素原子が前記置換基で置き換えられた化合物としては、特に制限されないが、アントラセン骨格の 9 位および 10 位の水素原子が前記置換基で置き換えられた化合物が、合成の容易さ、分子対称性などの点から好ましい。

なお、この場合、アントラセン骨格の 9 位に結合する置換基と 10 位に結合する置換基は、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよいが、合成容易性などの点から、同じ基であることが好ましい。

[0042] 前記置換基におけるハロゲンとしては、特に限定されないが、フッ素が好ましい。

[0043] 前記置換基における、炭素数 1～20 のアルキルとしては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、t-ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、オクタデシルが挙げられる。

[0044] 前記置換基における、炭素数 2～20 のアルケニルとしては、例えば、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチルアリル、2-ブテニルが挙げられる。

[0045] 前記置換基における、炭素数 2～20 のアルキニルとしては、例えば、エチニル、プロピニル、ブチニルが挙げられる。

[0046] 前記置換基における、炭素数3～20の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニルなどのシクロアルケニル、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、インデニル、ビフェニリル、アントリル、フェナントリルなどのアリールが挙げられる。

[0047] 前記置換基における、3～20員環の飽和もしくは不飽和複素環基としては、例えば、エチレンイミン、エチレンオキシド、エチレンスルフィド、アジリン、アセチレンオキシド、アセチレンスルフィド、アザシクロブタン、オキセタン、チエタン、アゼト、ピロリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェン、ピロール、フラン、チオフェン、ピペリジン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオピラン、ピリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘキサメチレンオキシド、ヘキサメチレンスルフィド、アザトロピリデン、オキシシクロヘプタトリエン、チオトロピリデン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾリン、ピラジン、モルホリン、チアジン、インドール、イソインドール、ベンゾイミダゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、シンノリン、プテリジン、クロメン、イソクロメン、アクリジン、キサンテン、カルバゾール、ベンゾ[C]-シンノリン、を有する基が挙げられる。

[0048] なお、前記置換基は、これらの基中の少なくとも1つの水素が、ハロゲン、好ましくはフッ素で置換された基であってもよい。

[0049] 前記、「置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル」における、置換の炭素数1～20のアルキルとは、炭素数1～20のアルキルにおける任意の水素原子が、ある基（以下「追加基」ともいう。）で置換された基のことをいう。

本明細書において、同様の記載は、同様の意味を示す。

[0050] 前記追加基としては、例えば、下記R¹と同様の基が挙げられる。

但し、前記追加基は、前記置換基の炭素数が20を超えないような炭素数

を有する基である。

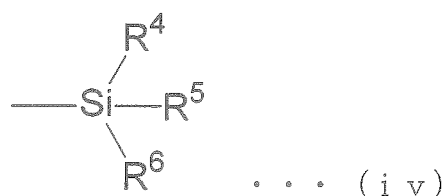
[0051] 前記置換基としては、下記式 (i i) で表される基、または、置換もしくは無置換の 3～20 員環の芳香族炭化水素基もしくは複素環基であることが電子的効果（共役系が伸びることにより、分子間の電子の重なり合いが起きやすい）、結晶性などの点から好ましい。

[0052] [化11]



[式 (i i) 中、 R^1 は、水素、 $-\text{OR}^A$ 、 $-\text{SR}^B$ 、ハロゲン、炭素数 1～18 のアルキル、置換もしくは無置換の炭素数 6～18 のアリール、置換もしくは無置換の 3～18 員環の複素環、下記式 (i i i) で表される基、または、下記式 (i v) で表される基を示す (R^A および R^B は、それぞれ独立に、水素、置換もしくは無置換の炭素数 1～18 のアルキル、置換もしくは無置換の炭素数 2～18 のアルケニル、置換もしくは無置換の炭素数 2～18 のアルキニル、置換もしくは無置換の炭素数 3～18 の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、または、置換もしくは無置換の 3～18 員環の飽和もしくは不飽和複素環基を示す。)]

[0053] [化12]



[式 (i i i) および (i v) 中、 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素、置換もしくは無置換の炭素数 1～18 のアルキル、置換もしくは無置換の炭素数 2～18 のアルケニル、置換もしくは無置換の炭素数 2～18 のアルキニル、置換もしくは無置換の炭素数 3～18 の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、または、置換もしくは無置換の 3～18 員環の飽和もしくは不飽和複素環基を示す。(但し、 R^2 および R^3 の合計炭素数、ならびに、 R^4 、 R^5 および

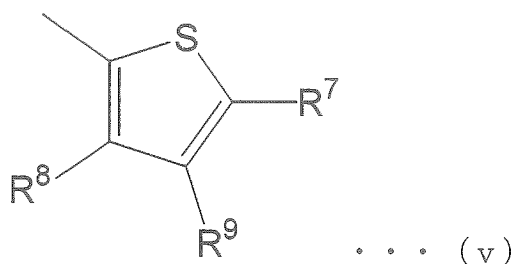
R⁶の合計炭素数の最大値は18である。)]

[0054] 前記R¹における、ハロゲン、アルキル、アリールおよび複素環としては、それぞれ、前記置換基における、ハロゲン、炭素数1～20のアルキル、炭素数3～20の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基におけるアリール、および、3～20員環の飽和もしくは不飽和複素環基で例示した基などが挙げられる。

[0055] 前記R^A、R^BおよびR²～R⁶における、アルキル、アルケニル、アルキニル、飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、および、飽和もしくは不飽和複素環基としては、それぞれ独立に、前記置換基における、炭素数1～20のアルキル、炭素数2～20のアルケニル、炭素数2～20のアルキニル、炭素数3～20の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、および、3～20員環の飽和もしくは不飽和複素環基で例示した基などが挙げられる。

[0056] 前記置換基における、置換もしくは無置換の3～20員環の複素環基、および、前記式(i i)中のR¹における、置換もしくは無置換の3～18員環の複素環基としては、下記式(v)で表される基であることが電子的効果、溶解性、結晶性などの点から好ましい。

[0057] [化13]



[式(v)中、R⁷は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換もしくは無置換のアルキル、置換もしくは無置換のアルケニル、置換もしくは無置換のアルキニル、置換もしくは無置換の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、または、置換もしくは無置換の飽和もしくは不飽和複素環基を示す。(但し、R⁷の炭素数の最大値は、前記置換基の炭素数の最大値が20を超えない値である。)

式 (v) 中、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に、水素またはハロゲンである。
。]

[0058] 前記 R^7 における、アルキル、アルケニル、アルキニル、飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、および、飽和もしくは不飽和複素環基としては、それぞれ、前記置換基における、炭素数1～20のアルキル、炭素数2～20のアルケニル、炭素数2～20のアルキニル、炭素数3～20の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、および、3～20員環の飽和もしくは不飽和複素環基で例示した基などが挙げられる。

[0059] 前記 R^7 としては、電子的効果、溶解性、結晶性などの点から直鎖アルキル基、直鎖フルオロアルキル基、フッ素原子などが好ましい。

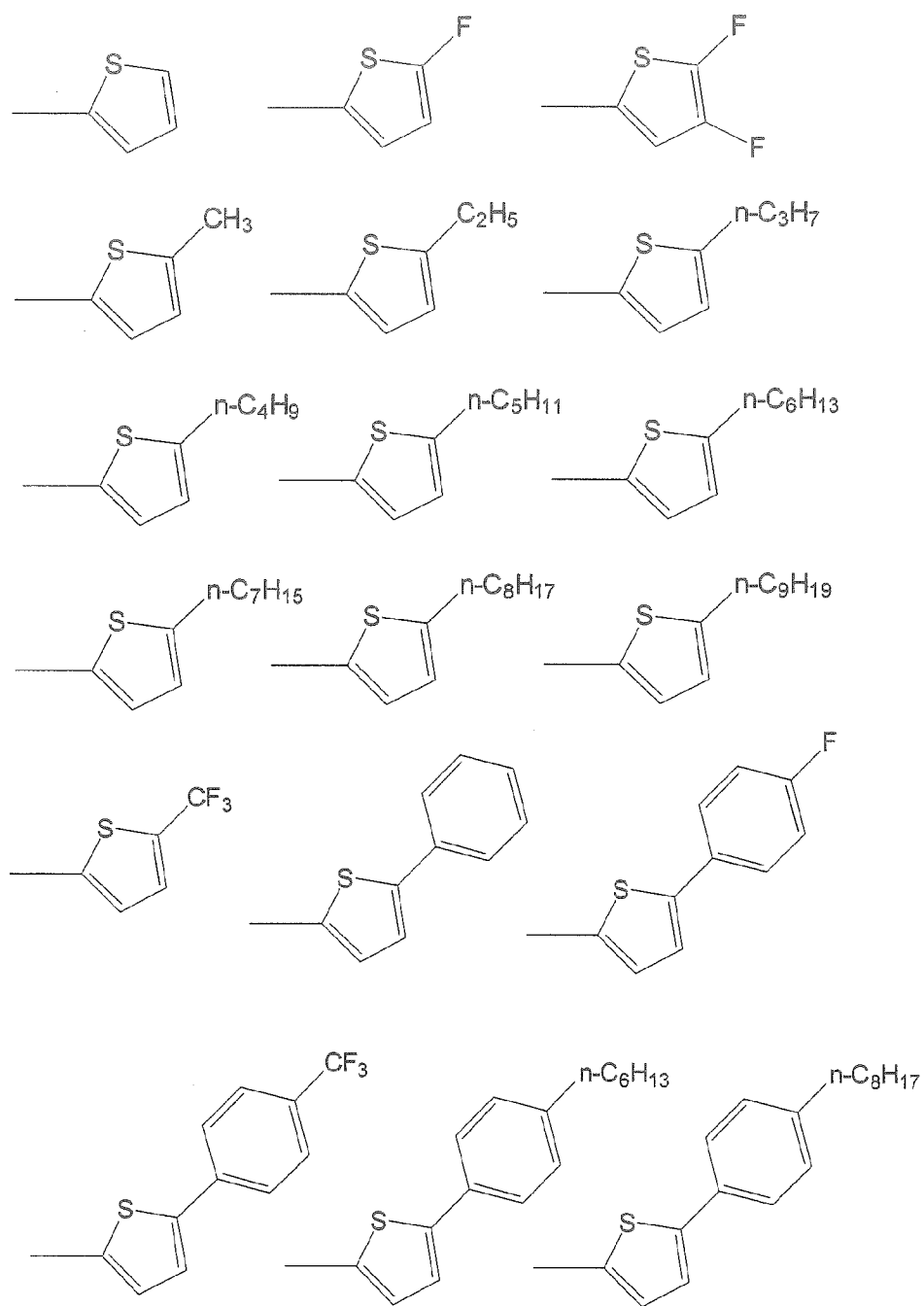
[0060] R^8 および R^9 は、それぞれ独立に、水素またはハロゲンであり、好ましくは水素またはフッ素である。

[0061] 前記置換基は、重合性基であってもよく、該重合性基としては、例えば、アルケニル、アルキニル、不飽和環状炭化水素基（但し、アリールを除く）が挙げられる。

[0062] 前記置換基としては、電子的効果、溶解性、結晶性などの点から、下記群(a)および(a')から選ばれる基が好ましい。

[0063]

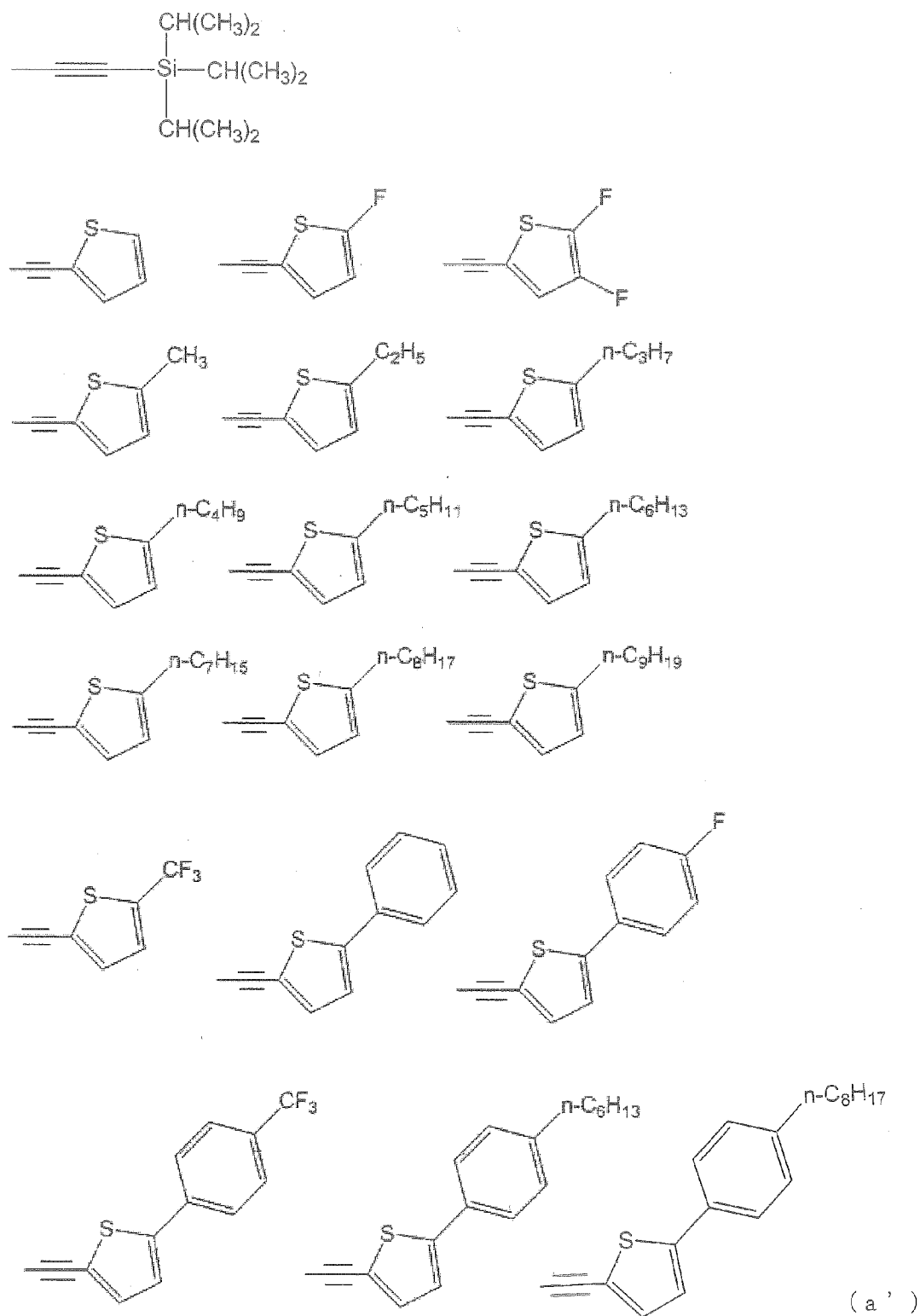
[化14]



(a)

[0064]

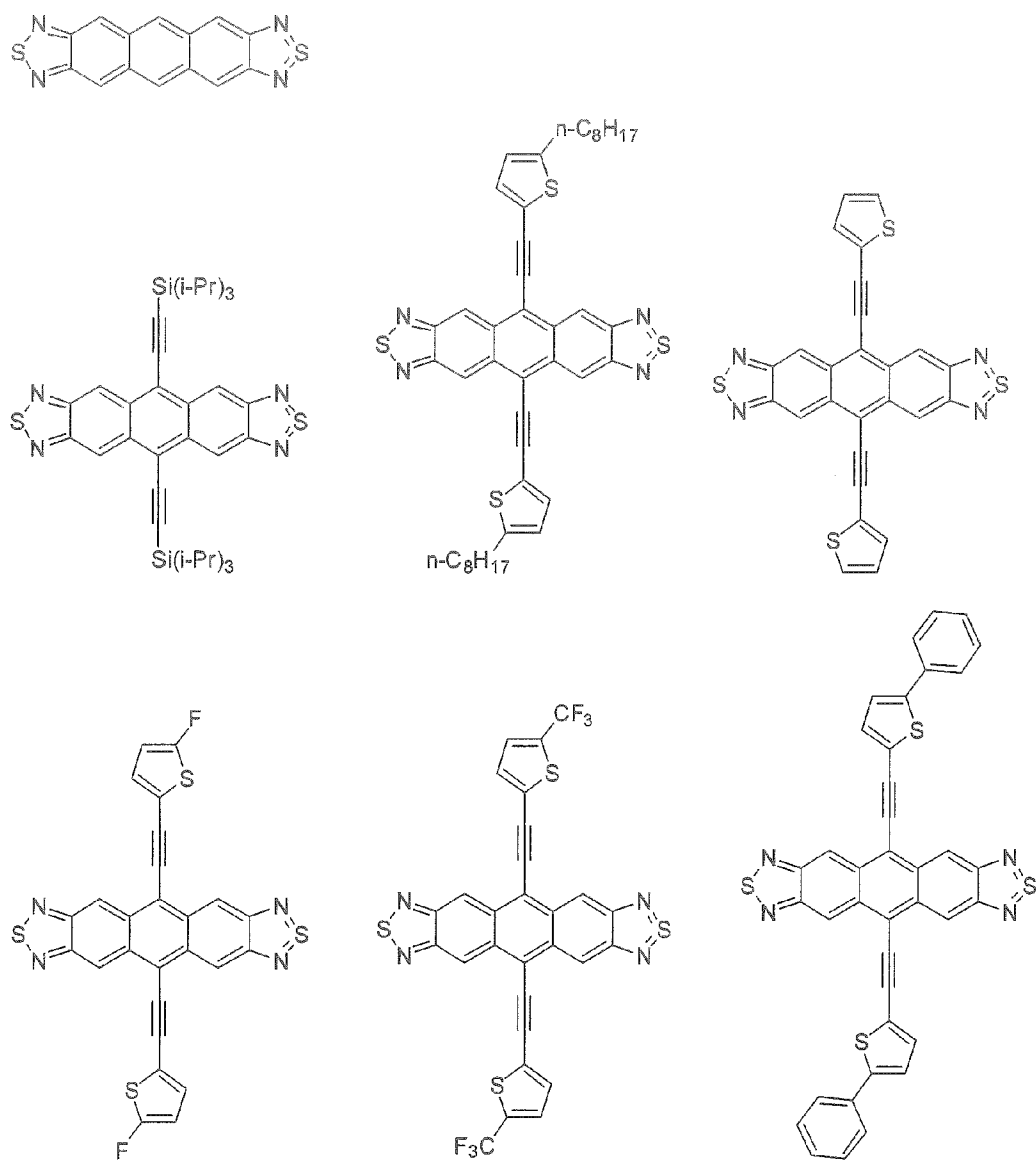
[化15]



[0065] 前記化合物 (I) として、好ましくは下記群 (b) ~ (g) に記載の化合物が挙げられる。(但し、下記群における「i-Pr」は、イソプロピル基

を示す。)

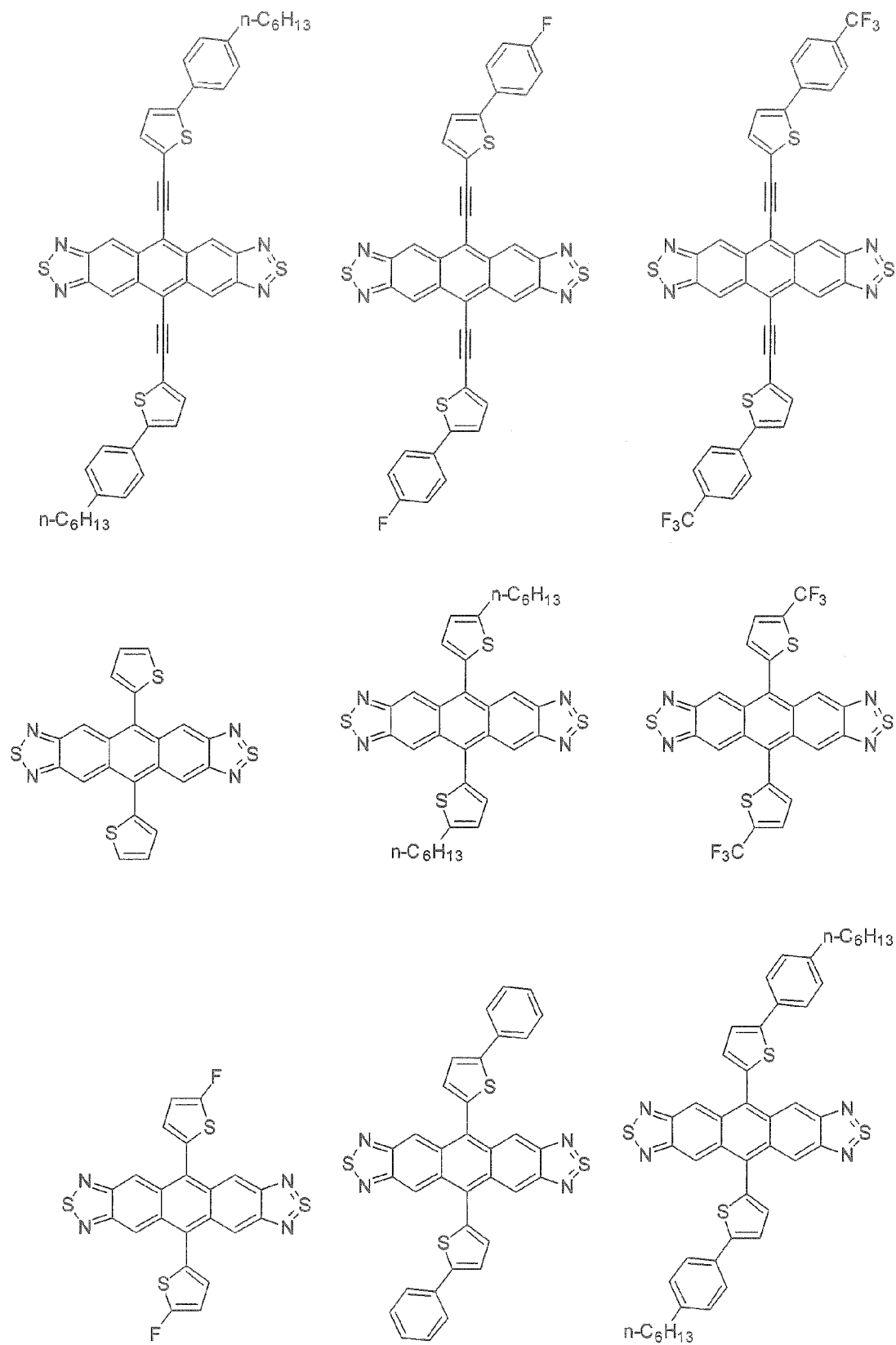
[0066] [化16]



(b)

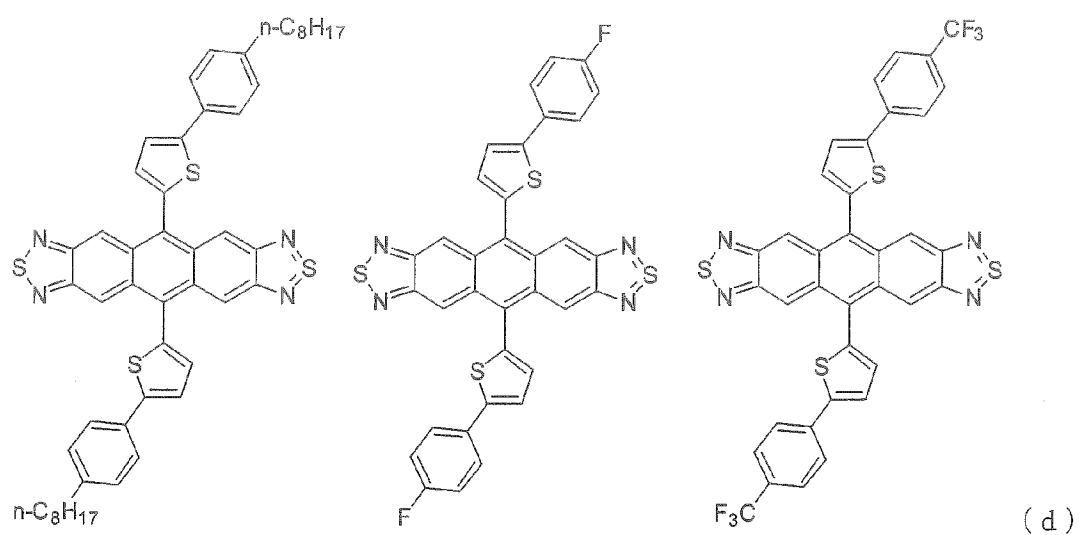
[0067]

[化17]

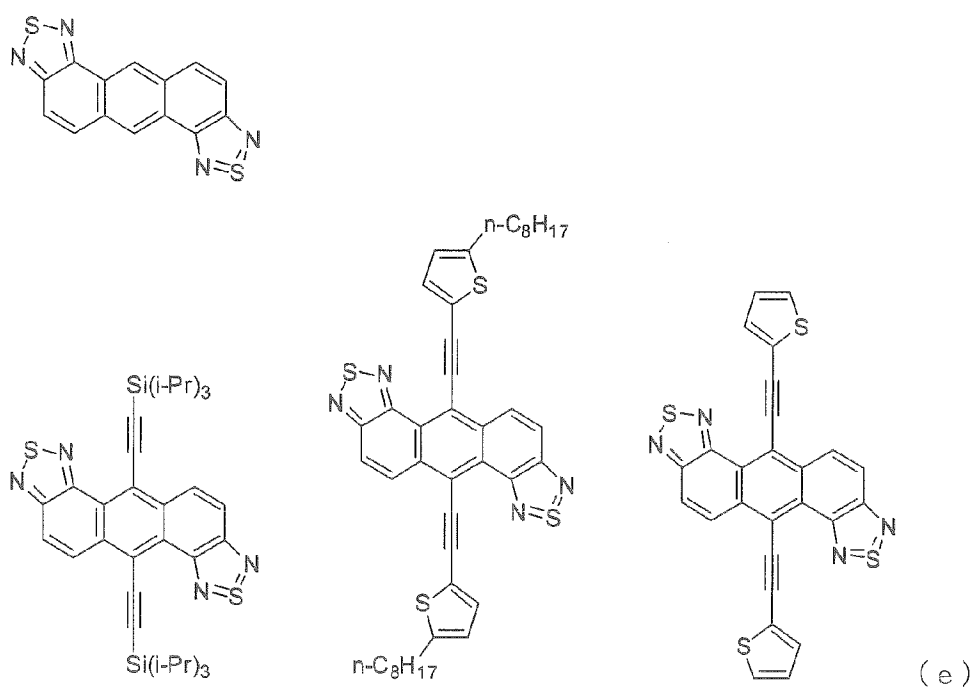


(c)

[0068] [化18]

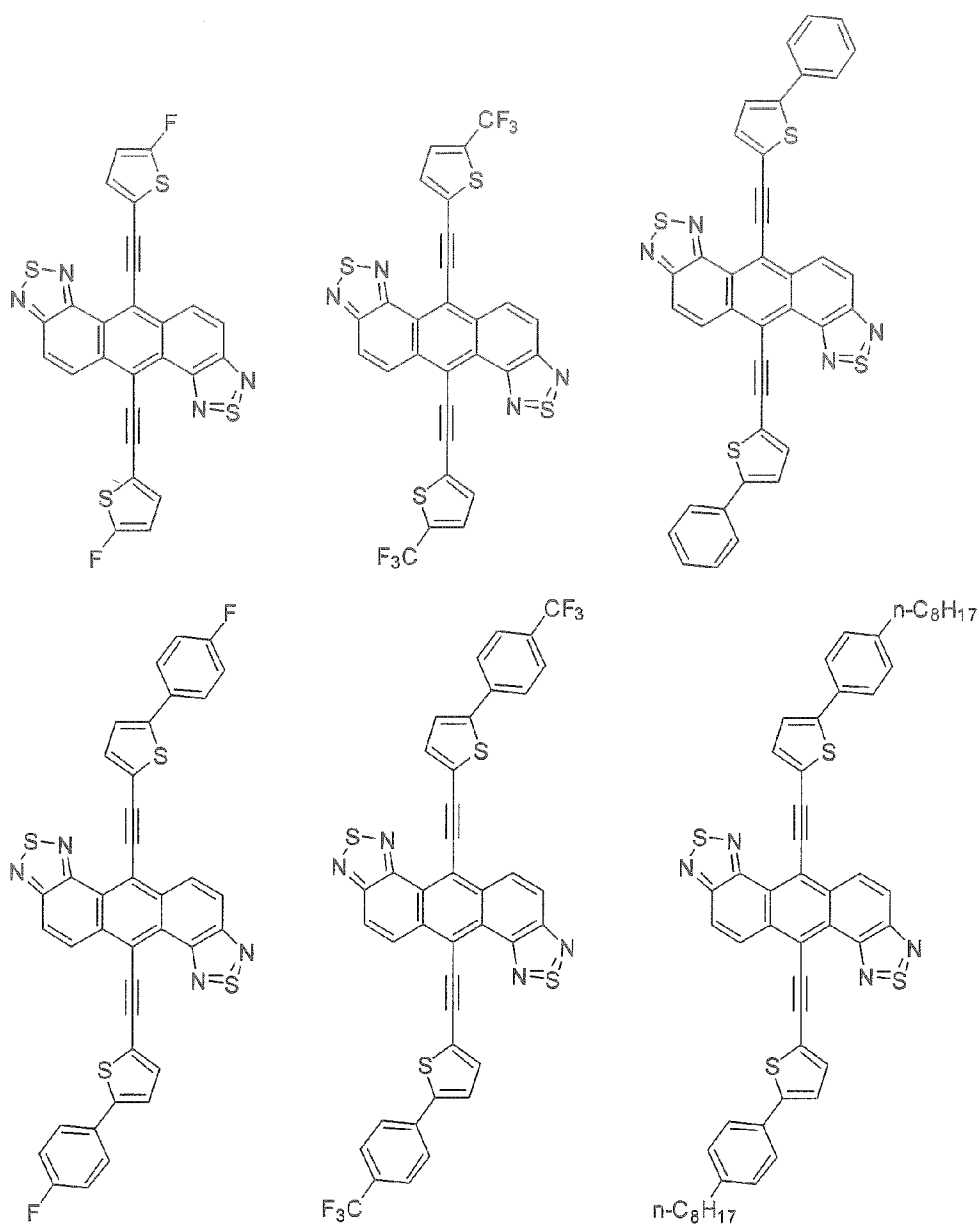


[0069] [化19]



[0070]

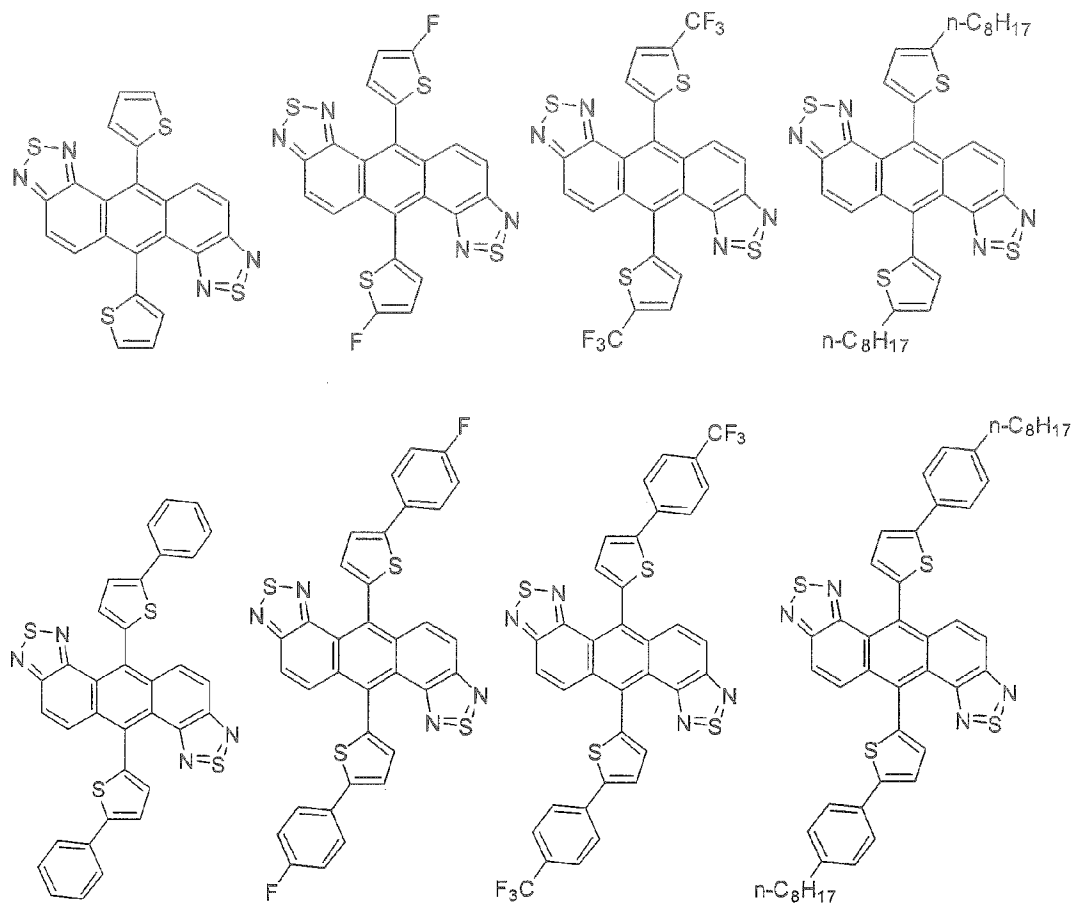
[化20]



(f)

[0071]

[化21]



(g)

[0072] 前記化合物（１）のキャリア移動度は、所望の用途によって最適値は異なるが、該化合物（１）を有機半導体素子に使用する場合のキャリア移動度は、好ましくは $0.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上、より好ましくは $0.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上である。

化合物（１）のキャリア移動度は、例えば、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0073] 前記化合物（１）の融点は、所望の用途によって最適値は異なるが、好ましくは $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $200 \sim 250^\circ\text{C}$ である。

前記化合物（１）の融点が前記範囲にあると、簡便な成膜方法である、溶液法（例えば、溶融成形）により化合物（１）を含む膜などを製造することができる。このため、化合物（１）の有する優れた性質を損なうことなく、

有機半導体膜および有機半導体素子などを製造することができる。

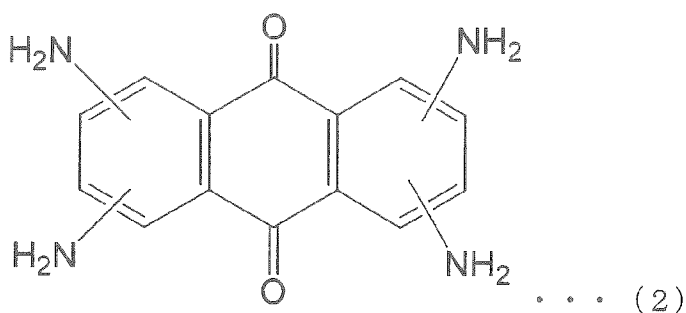
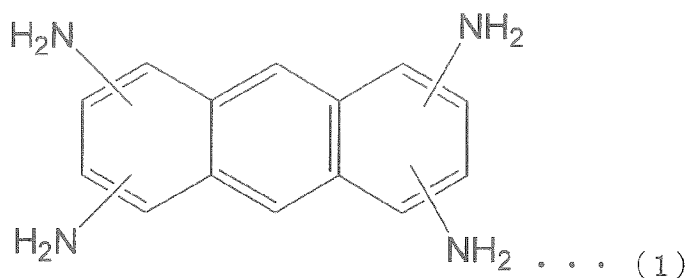
また、前記化合物（１）の融点が前記範囲にあると、該化合物（１）を含む膜等を用いて、有機半導体素子などを作製する際に、該素子の作製過程で含み得る加熱プロセスにおいて、溶けにくく、様々な方法で有機半導体素子を作製できるため、電気特性などに優れる有機半導体素子を得ることができる。

化合物（１）の融点は、例えば、ヤナコ機器開発研究所製の融点測定器（MP-J 3）などを用いて測定することができる。

[0074] 《化合物の合成方法》

本発明の化合物は、例えば、下記式（１）で表される化合物と塩化チオニル等とを反応させる工程Ａを含む方法；下記式（２）で表される化合物と塩化チオニル等とを反応させる工程Ｂおよび該工程Ｂで得られた生成物と前記置換基となる化合物（例えば、エチニルトリイソプロピルシランや２－エチニル－５－オクチルチオフェン等のエチニル基を有する化合物）とを反応させる工程Ｃを含む方法；ならびに、下記式（３）で表される化合物と下記式（４）で表される化合物とを反応させる工程Ｄを含む方法；が挙げられる。

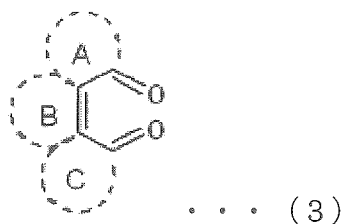
[0075] [化22]



[但し、式（１）および（２）中、１つのベンゼン環に結合する２つのアミ

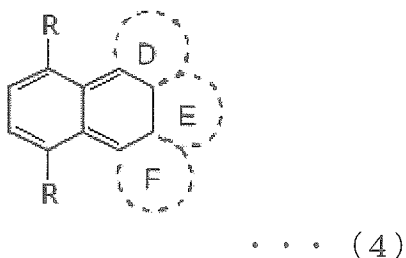
ノ基の結合位置は、オルト位である。]

[0076] [化23]



[式 (3) 中、A、BおよびCからなる群より選択される少なくとも1つの位置には、前記式 (i) で表わされる1, 2, 5-チアジアゾール環を有する基が縮合している。]

[0077] [化24]



[式 (4) 中、Rは独立に、水素または前記置換基を示し、D、EおよびFからなる群より選択される少なくとも1つの位置には、前記式 (i) で表わされる1, 2, 5-チアジアゾール環を有する基が縮合している。]

[0078] 前記化合物 (1) ~ (4) は、従来公知の方法で合成して得てもよく、市販品でもよい。

[0079] 前記工程 A ~ D は、触媒、溶媒などの添加剤の存在下で行ってもよい。該添加剤の種類やその使用量、また、反応温度や反応時間などの反応条件は、特に制限されず、例えば、前記特許文献 5 や 6 などに記載の従来と同様の、添加剤の種類やその使用量、反応条件が挙げられる。

[0080] 《ポリマー》

本発明のポリマーは、前記化合物 (1) が重合性基を有する場合、該化合物を重合することで得られる。重合性基を有する化合物 (1) としては、アントラセン骨格の1~10位の水素 (但し、1, 2, 5-チアジアゾール環

を構成する炭素に結合した水素を除く。)が前記置換基で置き換えられた化合物であり、該置換基が、前記重合性基である化合物が挙げられる。

本発明のポリマーは、前記化合物から合成されるため、有機半導体特性などを有する。このため、本発明のポリマーは、有機半導体材料に好適に用いることができる。

[0081] 本発明のポリマーの、ゲルパーミネーションクロマトグラフ (GPC) で測定した、重量平均分子量は、特に制限されないが、好ましくは1000～1000000であり、より好ましくは10000～50000である。

[0082] 前記重合方法としては、特に制限されず、重合性基の種類に応じて、従来公知の重合方法を採用すればよい。

[0083] ≪有機半導体材料≫

本発明の有機半導体材料は、前記化合物 (1) および／または前記ポリマーを含めば特に制限されず、具体的には、下記有機半導体膜やトランジスタ等の材料となる。

このような有機半導体材料は、有機半導体膜、有機EL素子、有機半導体素子、太陽電池等に好適に用いることができる。

[0084] 本発明の有機半導体材料としては、実質的に前記化合物 (1) および／または前記ポリマーのみからなる材料 (A)、または、化合物 (1) が有機溶媒に対して高い溶解性を示すため、化合物 (1) と有機溶媒とを含む材料 (B) などが挙げられる。

[0085] 前記有機溶媒としては、極性溶媒が好ましく、具体的には γ -ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、酢酸エチル、乳酸エチル、ジオキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、アセトニトリル、アセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、ブチルセロソルブ、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、トルエン、キシレン、1,2-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼンなどの有機溶媒、またはこれらの混合物などが挙げられる。

[0086] 前記材料（Ｂ）中の化合物（１）の濃度は、特に制限されないが、０．０１～１０重量％であることが好ましい。

[0087] 化合物（１）は、有機溶媒に対して良好な溶解性を示すため、種々の濃度の溶液を調製することができる。このため、得られる膜の結晶化度を変化させることができる。結晶化度が変化すると、結晶化度に影響されるキャリア移動度も変化する。よって、結晶から非晶質までの広い範囲での結晶性を容易に調整でき、有機半導体膜の厚みおよびキャリア移動度といった、必要な素子特性を安定して再現できる。

[0088] また、前記有機半導体材料には、高分子化合物などの任意成分を更に配合してもよい。

本発明の有機半導体材料が前記高分子化合物等の任意成分を含む場合、該材料中における前記化合物（１）およびポリマーの含有量は、好ましくは１～９９重量％、より好ましくは１０～９９重量％、さらに好ましくは５０～９９重量％である。

[0089] 前記高分子化合物としては、熱可塑性高分子、熱硬化性高分子等が挙げられる。具体的には、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリシクロオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアリーレンビニレンなどが挙げられる。

[0090] ≪有機半導体膜≫

本発明の有機半導体膜は、前記有機半導体材料を含む。このため、本発明の有機半導体膜は、良好なキャリア移動度を有し、欠陥密度の低い膜を得ることができる。

[0091] 前記有機半導体膜を形成する方法としては、前記材料（Ｂ）を基板上に塗布または印刷する方法、前記材料（Ａ）を溶融させる方法などが挙げられる。

[0092] 前記材料（Ｂ）を塗布または印刷できる基板としては、種々の基板が挙げられる。具体的には、ガラス基板、金、銅や銀等の金属基板、結晶性シリコン基板、アモルファスシリコン基板、トリアセチルセルロース基板、ポリノルボルネン基板、ポリエチレンテレフタレート基板等のポリエステル基板、ポリプロピレン基板、ポリエチレン基板、ポリスチレン基板、ポリメチルメタクリレート基板等のビニルポリマー系基板、ポリシロキサン基板、ポリシルセスキオキサン基板等の有機シリコン基板などが挙げられる。

[0093] 前記材料（Ｂ）を塗布する方法としては、種々の方法が挙げられる。具体的にはスピンコート法、ディップコート法、ブレード法などが挙げられる。また、印刷する方法として具体的には、スクリーン印刷、インクジェット印刷、平版印刷、凹版印刷、凸版印刷などが挙げられる。なかでも、化合物（１）の溶液をそのままインクとして用いたプリンタにより行うインクジェット印刷は、簡易な方法であり好ましい。

[0094] 前記有機半導体膜を電子材料（例えば、有機半導体素子の一部）としてそのまま使用する際には、印刷によりパターンニングを行うことが好ましく、さらに印刷には、化合物（１）が高濃度で含まれた材料（Ｂ）（以下「高濃度溶液」ともいう。）を用いることが好ましく、インクジェット印刷、マスク印刷、スクリーン印刷およびオフセット印刷等を活用できる。また、印刷による有機半導体素子の製造は、回路の単純化、製造効率の向上および素子の低廉化・軽量化に寄与する。また、印刷による膜、特に、有機半導体膜の製造は、加熱や真空プロセスの必要性がなく流れ作業によって製造できるので、低コスト化および工程変更への対応性を増すことに寄与する。こういった観点などから、有機溶媒に対して良好な溶解性を示す化合物（１）は優れている。

[0095] 化合物（１）は、前記溶媒に溶解するので、化合物（１）の高濃度溶液を調製することができる。したがって、この溶液を基板上に塗布または印刷することにより、容易に膜を作製することができる。ここで、化合物（１）の高濃度溶液とは、溶液中の化合物（１）の濃度が１．０～１０．０重量％程

度である溶液をいう。

[0096] 本発明の有機半導体膜の厚みは、所望の用途に応じて適宜選択することができ、10～1,000nmであることが好ましい。

[0097] 例えば、前記有機半導体膜は、他の半導体性を有する素子と、複数の電極とを組み合わせることによって、有機半導体素子とすることができる。半導体素子としては、整流素子、スイッチング動作を行うサイリスタ、トライアックおよびダイアックなどを挙げることができる。さらに、前記有機半導体素子は、表示素子としても用いることができ、特にすべての部材を有機化合物で構成した表示素子が有用である。

[0098] 前記表示素子としては、例えば、電子ペーパーやICカードタグなどのフレキシブルなシート状表示装置、および液晶表示素子が挙げられる。これらの表示素子は、可撓性を示す高分子から形成される絶縁基板上に、前記有機半導体膜と、この膜を機能させる構成要素を含む1つ以上の層などとを形成することで作製することができる。このような方法で作製された表示素子は、可撓性を有しているため、衣類のポケットや財布などに入れて持ち運ぶことができる。

[0099] また、前記表示素子としては、固有識別符号応答装置を挙げることもできる。固有識別符号応答装置は、特定周波数または特定符号を持つ電磁波に反応し、固有識別符号を含む電磁波を返答する装置である。固有識別符号応答装置は、再利用可能な乗車券または会員証、代金の決済手段、荷物または商品の識別用シール、荷札または切手の役割、および、会社または行政サービスなどにおいて、書類または個人を識別する手段として用いられる。

[0100] 固有識別符号応答装置は、ガラス基板または可撓性のある高分子基板の上に、信号に同調して受信するための空中線、および、受信電力で動作し、識別信号を返信する前記有機半導体素子などによって構成される。

[0101] 《有機電界効果トランジスタ》

本発明の有機電界効果トランジスタは、基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極および前記有機半導体膜（層）を有する。

このFETは、液晶表示素子やエレクトロルミネッセンス（EL）素子としても用いることができる。

[0102] このようなトランジスタを作製するには、例えば、まず図1において、ガラス基板や高分子基板等の基板（6）の上に、金属のマスク蒸着または導電性インクの印刷により、ソース電極（1）およびドレイン電極（2）を形成する。必要に応じて絶縁層（誘電体層）を積層してもよい。その上に、前記化合物（1）の溶液を印刷、塗布もしくは滴下すること、または、前記化合物（1）および／またはポリマーを溶融することによって半導体層（5）を形成し、さらに絶縁膜（誘電体層）（4）を形成し、その上にゲート電極（3）を形成すればよい。

実施例

[0103] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

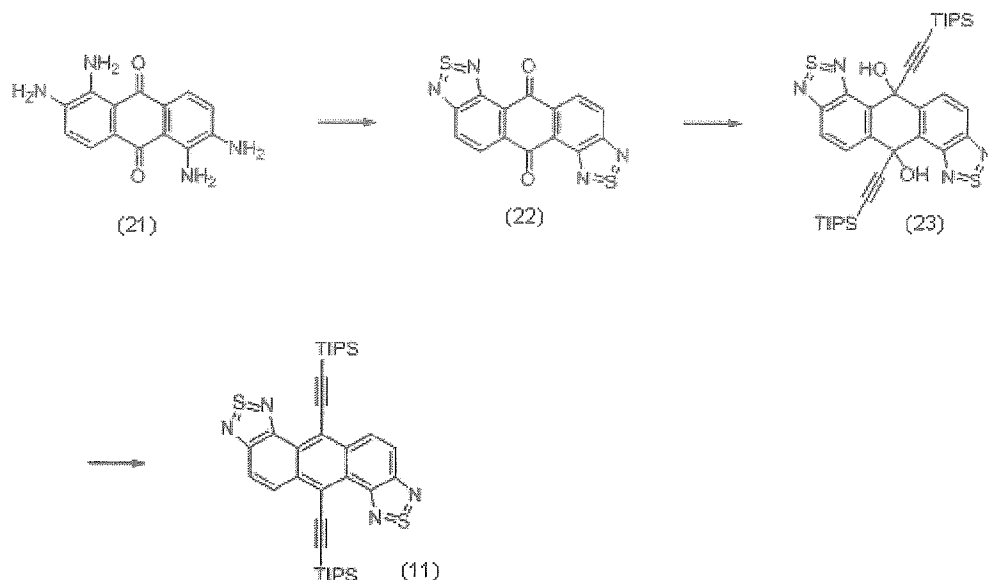
[0104] [^1H -NMR分析]

実施例1または2で得られた化合物（11）または化合物（12）を、 CDCl_3 に溶解させた溶液を用い、これらの化合物の ^1H -NMR分析を、室温にて核磁気共鳴装置（アジレント・テクノロジー（株）製）を用いて行った。なお、 δ 値のゼロ点の基準物質にはテトラメチルシラン（TMS）を用いた。

[0105] [実施例1]

化合物（11）の合成

[化25]



[前記スキーム中、「TIPS」は、トリイソプロピルシリル基を示す。]

[0106] <第1工程>

J. Polym. Sci., Part A, 3177 (1970) に準拠して合成した、1, 2, 5, 6-テトラアミノアントラキノン (21) (2.68 g, 10 mmol) を、冷却管付の 200 mL ナスフラスコに取り、塩化チオニル 50 mL およびトリエチルアミン 10 mL を加え、4 時間加熱還流させた。反応後冷却し、過剰の塩化チオニルを減圧下留去した。得られた固体をろ別し、ろ物を 2 回水洗した後、減圧乾燥させ、2.85 g (8.7 mmol) の化合物 (22) を得た。収率 87%。

[0107] <第2工程>

200 mL ミツロフラスコに、トリイソプロピルシリルアセチレン 4.55 g (25 mmol) と THF (テトラヒドロフラン) 25 mL を取り、窒素雰囲気下 0℃ で攪拌した。ここに、*n*-ブチルリチウム (1.6 M、ヘキサン溶液) 12.5 mL (20 mmol) を滴下し、室温で 1 時間攪拌した。続いて、第 1 工程で合成した化合物 (22) を 1.62 g (5 mmol) 加え、室温で一晩攪拌した。含水ジエチルエーテルを加えて反応を停止し、析出した固体をろ別後、少量の THF で洗浄し、次いで水で洗浄し、固体を

減圧乾燥させることで化合物(23) 0.95 gを得た。この化合物はこれ以上精製せず、直ちに次の反応に用いた。

[0108] <第3工程>

前工程で合成した化合物(23)の粗精製物0.95 gを、還流管を付けた50 mL三口フラスコに取り、ヨウ化カリウム3.32 g (20 mmol)、酢酸50 mL、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.12 g (20 mmol)を加え、1時間加熱還流させた。反応液を水中に投入し、クロロホルムで3回抽出した。得られた有機相を重曹水と純水で順次洗浄した後、溶媒を減圧濃縮した。得られた残渣に酢酸エチルを加え、室温で攪拌し、不溶の赤色固体をろ別後再度減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラム(クロロホルム/ヘキサン=1/4)で精製し、化合物(11)を黄色結晶として0.60 g得た。収率約20%。

得られた化合物(11)の $^1\text{H-NMR}$ の値は以下のとおりである。

[0109] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) ; 8.19 (s, 4H)、3.19 (t, 4H)、1.89 (quint, 4H)、1.48 (quint, 4H)、1.41–1.27 (m, 16H)、0.91 (t, 6H)。

[0110] <キャリア移動度について>

有機半導体材料のキャリア移動度には、TOF (Time of Flight) 法によるキャリア移動度 (μ^{TOF} : 単位 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)、および有機FET素子により求められるキャリア移動度 (μ^{FET} : 単位 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) があり、 μ^{TOF} が高い材料ほど、 μ^{FET} が高くなることが予想される。

[0111] <TOF法によるキャリア移動度の測定>

TOF測定用セルは、ITO (Indium Tin Oxide) 電極を有するガラス基板2枚を、ITO電極が対向し、2枚のガラス基板の間隙が $20 \mu\text{m}$ となるように貼り合わせて作製した。実施例1で得られた化合物(11)を、このTOF測定用セルの側方のITO電極の間隙付近に置き、ホットプレート上でセルを加熱することで、該化合物(11)を融解させ、毛細管現象によりセル内部(ITO電極の間隙)に導入した。その後、徐冷することによって

、セル内部で化合物（１１）を結晶化させた。

なお、ＴＯＦ測定用セルの電極材料は、キャリア種（電子または正孔）と用いる化合物から形成される層（膜）の仕事関数によって適宜選択することができる。

[0112] このＴＯＦ測定用セルの電極間に、電圧Ｖを印加した状態でパルス光を照射し、光キャリアを生成し、キャリア輸送によって生じる電流値の変化を電圧に変換することによって、光電流をオシロスコープで計測した。パルス光には窒素レーザー（波長が３３７ｎｍ、パルス幅が５ｎｓ）を用いた。

ここで、セル端で発生した光キャリアがもう片方のセル端に到達するまでの光キャリアの伝播時間 T_{tr} が、オシロスコープの光電流波形の変曲点として観測される。

[0113] なお、光を入射した側のセル電極に正電場を印加すれば、過渡光電流波形からは電子の移動度が、光を入射した側と反対側のセル電極に正電場を印加した場合には、正孔の移動度が得られる。

[0114] ＴＯＦ法から測定されるキャリア移動度(μ^{TOF})は、ＴＯＦ測定用セルの電極間の電圧をＶ、電極間距離をｄ、光電流波形から算出したキャリア伝播時間 T_{tr} として、下記式により求められる。

$$\mu^{TOF} = d^2 / (V \cdot T_{tr})$$

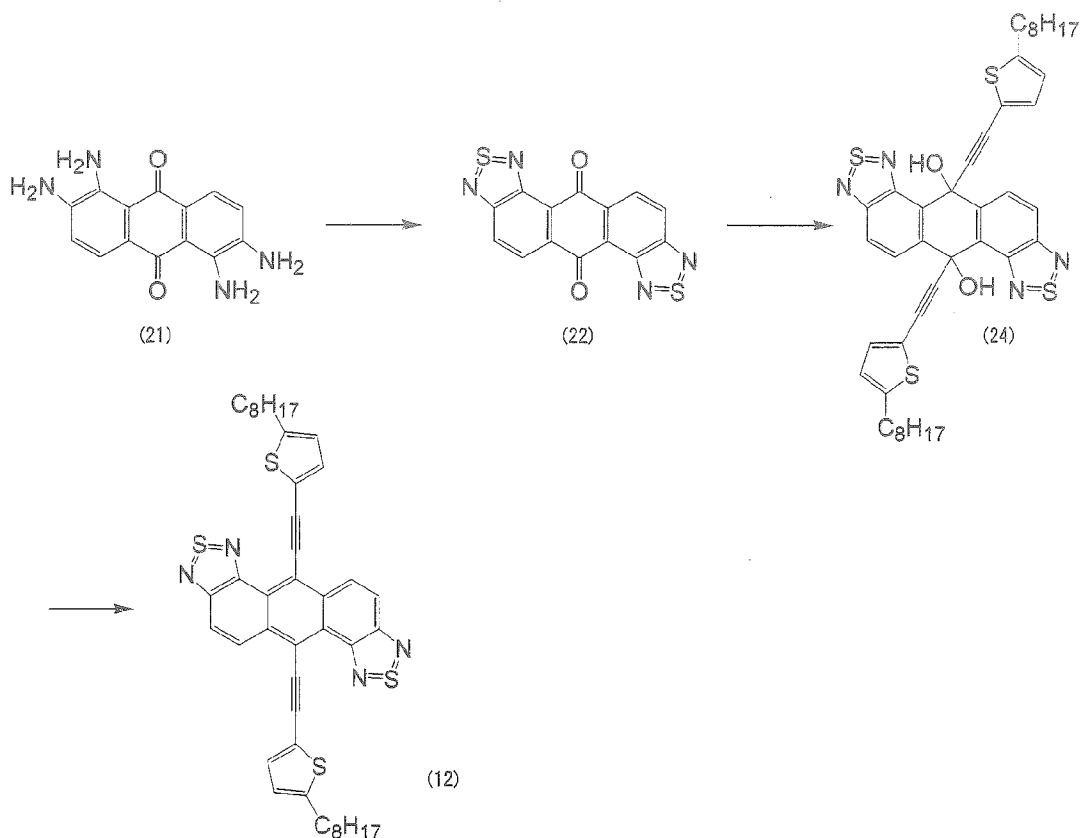
[0115] 化合物（１１）のＴＯＦ測定より求めた電子移動度 μ_e^{TOF} は $0.37 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であり、正孔移動度 μ_h^{TOF} は $0.6 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。

この結果からすると、化合物（１１）は、ｐ型およびｎ型の両方の特性を有すると考えられる。

[0116] [実施例２]

化合物（１２）の合成

[化26]



[0117] <第1工程>

200 mL三口フラスコに、2-エチニル-5-オクチルチオフエン2 . 2 g (10 mmol) と THF 90 mL を取り、窒素雰囲気下 0℃ で撹拌した。ここに、n-ブチルリチウム (2.6 M、ヘキサン溶液) 3.5 mL (9.1 mmol) を滴下し、室温で1時間撹拌した。続いて、実施例1の第1工程で合成した化合物 (22) を 0.486 g (1.5 mmol) 加え、室温で一晩撹拌した。含水ジエチルエーテルを加えて反応を停止し、析出した固体をろ別後、少量の THF で洗浄し、次いで水で洗浄し、固体を減圧乾燥させることで化合物 (24) 0.70 g を得た。この化合物はこれ以上精製せず、直ちに次の反応に用いた。

[0118] <第2工程>

前工程で合成した化合物 (24) の粗精製物 0.70 g を、還流管を付けた 200 mL 三口フラスコに取り、ヨウ化カリウム 6.60 g (40 mmol)

o l)、酢酸100 mL、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40 mmol)を加え、1時間加熱還流させた。反応液を水中に投入し、クロロホルムで3回抽出した。得られた有機相を重曹水と純水で順次洗浄した後、溶媒を減圧濃縮した。得られた残渣に酢酸エチルを加え、室温で攪拌し、不溶の赤色固体をろ別後再度減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラム（クロロホルム／ヘキサン＝1／4）で精製し、化合物（12）を燈色結晶として0.58 g (0.8 mmol)得た。収率約52%。

得られた化合物（12）の ^1H -NMRの値は以下のとおりである。

[0119] ^1H -NMR (CDCl_3) : δ (ppm) ; 8.19 (s, 4H)、3.19 (t, 4H)、1.89 (quint, 4H)、1.48 (quint, 4H)、1.41–1.27 (m, 16H)、0.91 (t, 6H) .

[0120] 実施例1と同様の方法で、化合物（12）のキャリア移動度をTOF測定より求めた。電子移動度 μ_e^{TOF} は $1.32 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であり、正孔移動度 μ_h^{TOF} は $0.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。

[0121] 以上の実施例の結果から、本発明の化合物は、大気中で安定であり、有機溶媒に対して良好な溶解性を示し、さらに、良好なキャリア移動度を有することが分かった。従って、本発明の化合物は、塗布型有機半導体材料として有用な化合物であると考えられる。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明の化合物は、高いキャリア移動度を有し、有機半導体材料として有用である。また、本発明の化合物は溶媒に対して良好な溶解性を有するため、簡便安価な塗布法による有機半導体素子の作製に適した材料として産業上も有用である。

符号の説明

[0123] 1 : ソース電極
2 : ドレイン電極
3 : ゲート電極
4 : 絶縁膜（誘電体層）

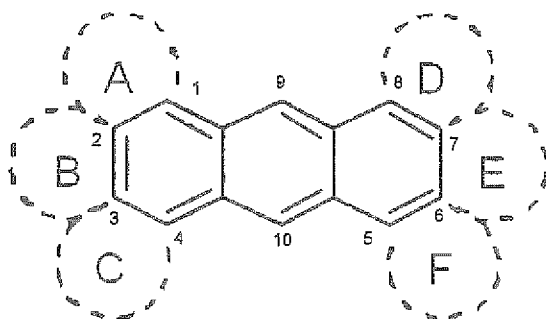
5 : 半導体層

6 : 基板

請求の範囲

[請求項1] 下記式（I）で表される化合物。

[化1]



・ ・ ・ （I）

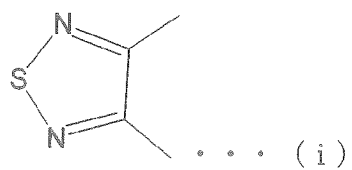
[式（I）中、

A、BおよびCからなる群より選択される少なくとも1つの位置と、D、EおよびFからなる群より選択される少なくとも1つの位置とにおいて、下記式（i）で表される1，2，5－チアジアゾール環を有する基が縮合しており、

アントラセン骨格の1～10位の水素（但し、1，2，5－チアジアゾール環を構成する炭素に結合した水素を除く。）は、それぞれ独立に、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルケニル、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルキニル、置換もしくは無置換の炭素数3～20の飽和または不飽和環状炭化水素基、置換もしくは無置換の3～20員環の飽和または不飽和複素環基、および、これらの基中の少なくとも1つの水素がハロゲンで置換された基からなる群より選ばれる1種の置換基で置き換えられていてもよく、

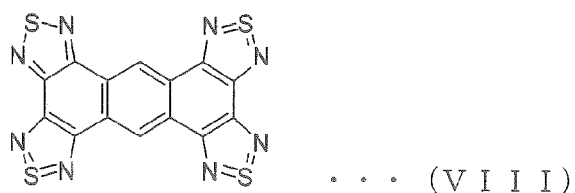
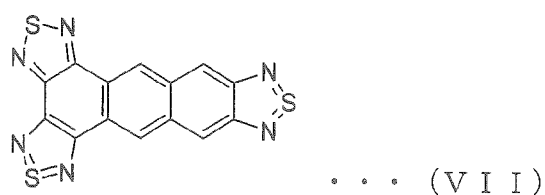
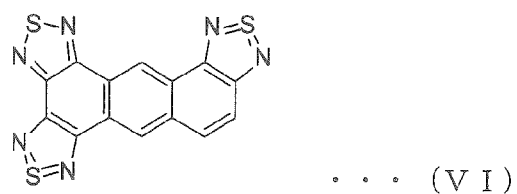
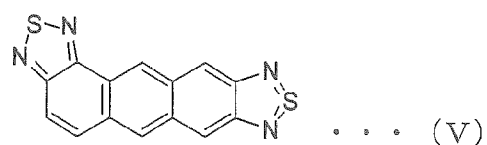
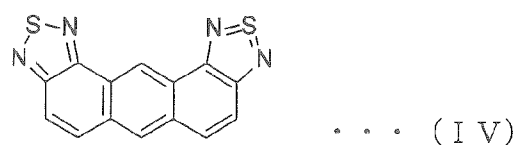
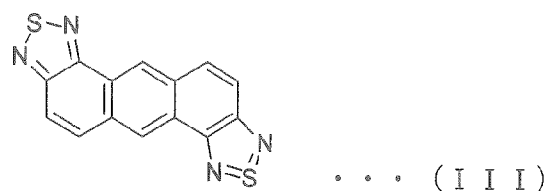
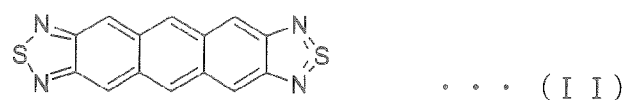
アントラセン骨格の1～10位の炭素（但し、1，2，5－チアジアゾール環を構成する炭素を除く。）は、それぞれ独立に、ヘテロ原子で置き換えられていてもよい。]

[化2]



[請求項2] 下記式 (I I) ~ (V I I I) のいずれかで表される、請求項 1 に記載の化合物。

[化3]



[式 (I I) ~ (V I I I) における、

アントラセン骨格の1~10位の水素（但し、1, 2, 5-チアジ
アゾール環を構成する炭素に結合した水素を除く。）は、それぞれ独
立に、前記置換基で置き換えられていてもよく、

アントラセン骨格の1~10位の炭素（但し、1, 2, 5-チアジ

アゾール環を構成する炭素を除く。)は、それぞれ独立に、ヘテロ原子で置き換えられていてもよい。]

[請求項3] 前記式 (i i) または (i i i) で表される化合物である、請求項 2 に記載の化合物。

[請求項4] アントラセン骨格の 9 位および 10 位の水素が、それぞれ独立に、前記置換基で置き換えられている、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の化合物。

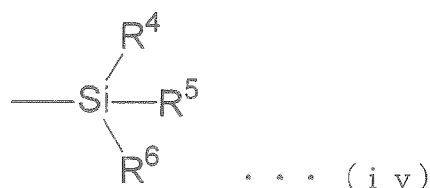
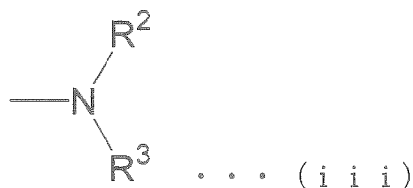
[請求項5] 前記置換基が下記式 (i i) で表される基、または、置換もしくは無置換の 3 ～ 20 員環の芳香族炭化水素基もしくは複素環基である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の化合物。

[化4]



[式 (i i) 中、 R^1 は、水素、 ---OR^A 、 ---SR^B 、ハロゲン、炭素数 1 ～ 18 のアルキル、置換もしくは無置換の炭素数 6 ～ 18 のアリール、置換もしくは無置換の 3 ～ 18 員環の複素環、下記式 (i i i) で表される基、または、下記式 (i v) で表される基を示し (R^A および R^B は、それぞれ独立に、水素、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル、置換もしくは無置換の炭素数 2 ～ 18 のアルケニル、置換もしくは無置換の炭素数 2 ～ 18 のアルキニル、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 18 の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、または、置換もしくは無置換の 3 ～ 18 員環の飽和もしくは不飽和複素環基を示す。)、

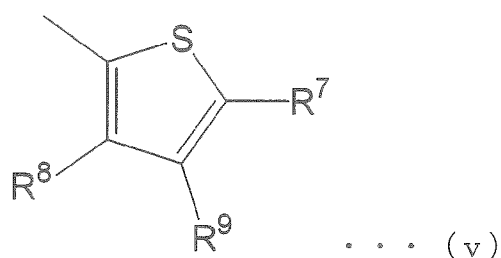
[化5]



式 (i i i) および (i v) 中、 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル、置換もしくは無置換の炭素数 2 ～ 18 のアルケニル、置換もしくは無置換の炭素数 2 ～ 18 のアルキニル、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 18 の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、または、置換もしくは無置換の 3 ～ 18 員環の飽和もしくは不飽和複素環基を示す。(但し、 R^2 および R^3 の合計炭素数、ならびに、 R^4 、 R^5 および R^6 の合計炭素数の最大値は 18 である。)]

[請求項6] 前記置換基における、置換もしくは無置換の 3 ～ 20 員環の複素環基、または、前記式 (i i) 中の R^1 における、置換もしくは無置換の 3 ～ 18 員環の複素環基が、下記式 (v) で表される基である、請求項 5 に記載の化合物。

[化6]

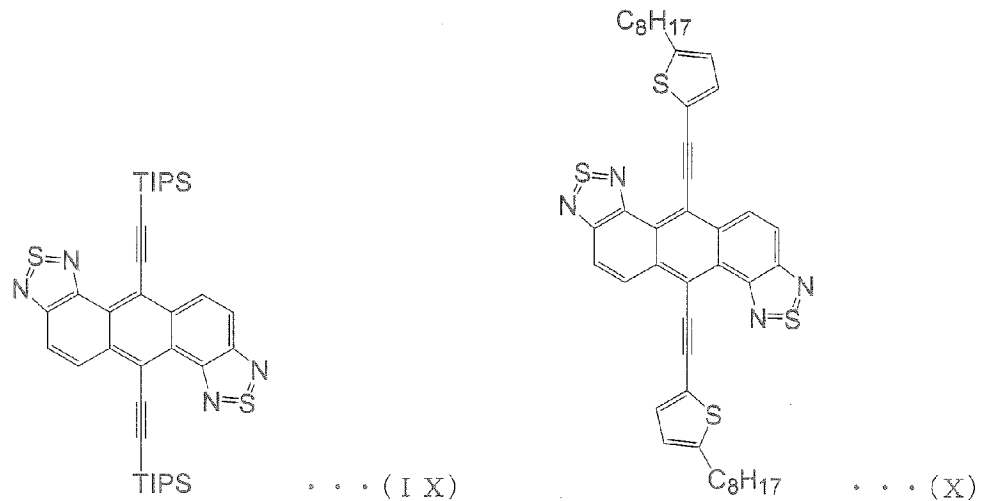


[式 (v) 中、 R^7 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換もしくは無置換のアルキル、置換もしくは無置換のアルケニル、置換もしくは無置換のアルキニル、置換もしくは無置換の飽和もしくは不飽和環状炭化水素基、または、置換もしくは無置換の飽和もしくは不飽和複素環基を示す。(但し、 R^7 の炭素数の最大値は、前記置換基の炭素数の最大値が 20 を超えない値である。)

式 (v) 中、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に、水素またはハロゲンである。]

[請求項7] 下記式 (I X) または (X) で表される化合物である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の化合物。

[化7]



[式 (IX) 中、「TIPS」は、トリイソプロピルシリル基を示す。
。]

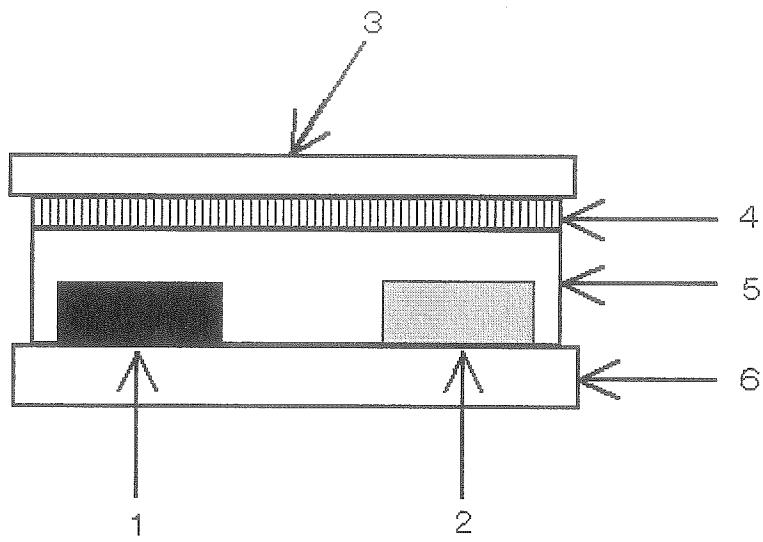
[請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の化合物が重合性基を有する化合物であり、該化合物を重合してなるポリマー。

[請求項9] 請求項1～7のいずれか1項に記載の化合物および請求項8に記載のポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む有機半導体材料。

[請求項10] 請求項9に記載の有機半導体材料を含む有機半導体膜。

[請求項11] 基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極および有機半導体層を有し、前記有機半導体層が請求項10に記載の有機半導体膜で構成される有機電界効果トランジスタ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D513/04(2006.01)i, C07F7/10(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D513/04, C07F7/10, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/40

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, p.9638-9641 Abstract, Scheme 1&2	1-11
Y	JP 2000-282024 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 October 2000 (10.10.2000), claims (Family: none)	1-11
Y	Organic Letters, 2009, 11(22), p.5222-5225 Abstract, p.5222-5223	1-11
A	JP 2013-124231 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 June 2013 (24.06.2013), entire text (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 2015 (16.04.15)

Date of mailing of the international search report

28 April 2015 (28.04.15)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056209

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/141182 A1 (Ube Industries, Ltd.), 26 September 2013 (26.09.2013), entire text & EP 2829542 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07D513/04(2006.01)i, C07F7/10(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07D513/04, C07F7/10, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/40			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y	J. Am. Chem. Soc., 2011, 1 3 3, p.9638-9641 Abstract, Scheme1&2	1-11	
Y	JP 2000-282024 A（三菱化学株式会社）2000.10.10, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-11	
Y	Organic Letters, 2009, 1 1（2 2）, p.5222-5225 Abstract, p.5222-5223	1-11	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 6 . 0 4 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 8 . 0 4 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 堀 洋樹	4 P 3 0 3 4
		電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線	3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-124231 A (株式会社日本触媒) 2013.06.24, 文献全体 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2013/141182 A1 (宇部興産株式会社) 2013.09.26, 文献全体 & EP 2829542 A1	1-11