

(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
2012 年 8 月 16 日(16.08.2012)



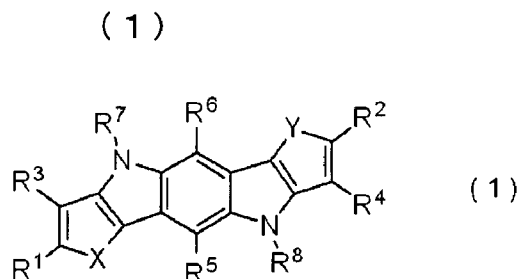
(10) 国際公開番号
WO 2012/108521 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 495/22 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/30* (2006.01)
H01L 21/368 (2006.01) *H01L 51/40* (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053031
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 3 日(03.02.2012)
- (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 2011-026888 2011 年 2 月 10 日(10.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 松本 尚子 (MATSUMOTO, Naoko) (発明者(死亡)の相続人) [JP/JP]; 〒5600021 大阪府豊中市本町 9-6-3-206 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 松本 光弘 (MATSUMOTO, Mitsuhiko) (死亡).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮田 康生 (MIYATA, Yasuo) [JP/JP]; 〒2130013 神奈川県川崎市高津区末長 1 4 0 2-1-3 0 6 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: DICHALCOGENOBENZODIPYRROLE COMPOUND

(54) 発明の名称: ジカルコゲノベンゾジピロール化合物



(57) Abstract: A dichalcogenobenzodipyrrole compound represented by formula (1) is utilizable for organic semiconductor devices with high carrier mobility. In the formula, X and Y are each independently a sulfur atom, an oxygen atom, a selenium atom, a tellurium atom or SO₂; and R¹ to R⁸ are each independently a hydrogen atom, a halogen atom, C₁₋₃₀ alkyl, C₁₋₃₀ alkoxy, C₂₋₃₀ alkenyl, C₂₋₃₀ alkynyl, C₁₋₃₀ alkylthio, C₆₋₃₀ aryl, C₄₋₃₀ heteroaryl, or the like.

(57) 要約: 式 (1) (式中、X 及び Y は、それぞれ独立して、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、及び SO₂ を表す。R¹ ~ R⁸ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 30 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 30 のアルキルチオ基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基又は炭素数 4 ~ 30 のヘテロアリール基等を表す。) で表されるジカルコゲノベンゾジピロール化合物は、キャリア移動度の高い有機半導体デバイスに利用できる。



ロツパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

発明の名称

ジカルコゲノベンゾジピロール化合物

5

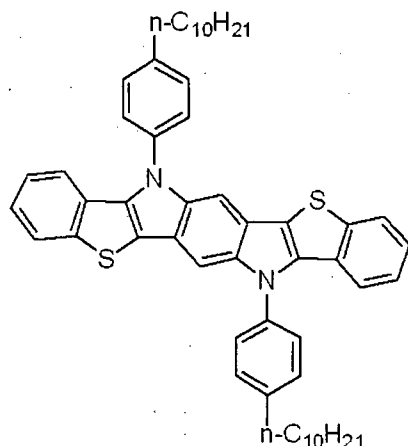
技術分野

本発明はジカルコゲノベンゾジピロール化合物、該化合物の製造方法、該化合物を含む薄膜及び該薄膜を含む有機半導体デバイス等に関する。

10 背景技術

有機化合物を有機溶媒に溶解し、得られる溶液状の組成物を電極などに塗布し、該組成物中の有機溶媒を乾燥して薄膜を得、該薄膜を含む有機トランジスタなどの有機半導体デバイスは、キャリア移動度などの半導体特性を有する場合があることが知られている。例えば、特開2009-99658号公報の実施例14に

15 は、下記式



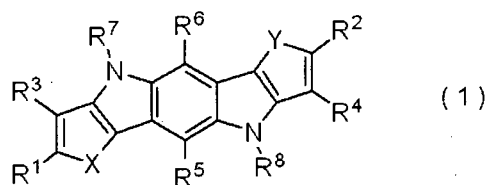
で表される化合物をクロロベンゼンに溶解した溶液をゲート電極上に塗布し、クロロベンゼンを乾燥して薄膜を得ること、該薄膜を含む有機トランジスタは、 $7.4 \times 10^{-2} \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s)}$ のキャリア移動度を有することが記載されている。

20 しかし、キャリア移動度がさらに向上した有機半導体デバイスが求められていた。

発明の概要

本発明は、以下のものである。

< 1 > 式 (1)



- 5 (式中、X及びYは、それぞれ独立して、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子又はSO₂を表す。R¹～R⁸は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～30のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～30のアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数2～30のアルケニル基、フッ素原子で置換されてい
- 10 てもよい炭素数2～30のアルキニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～30のアルキルチオ基、炭素数6～30のアリール基又は炭素数4～30のヘテロアリール基を表す。該アリール基及び該ヘテロアリール基は、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよいアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルキニル基及びフッ素原子で置換されていてもよいアルキルチオ基からなる群より選ばれる一以上を有していてもよい。)
- 15 で表されるジカルコゲノベンゾジピロール化合物。

< 2 > 前記式 (1) において、X及びYが硫黄原子である< 1 >に記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物。

- 20 < 3 > 前記式 (1) において、R³及びR⁴が、水素原子又はハロゲン原子であり、R⁷及びR⁸が、炭素数1～30のアルキル基、炭素数7～30のアリール基又は炭素数5～30のヘテロアリール基 (該アリール基及び該ヘテロアリール基はフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基又はフッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基を有する。) である< 1 >又は< 2 >に記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物。
- 25

<4> 前記式(1)において、 R^5 及び R^6 が水素原子である<1>~<3>のいずれかに記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物。

<5> 前記式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は、水素原子又はハロゲン原子である<1>~<4>のいずれかに記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物。

5 <6> 前記式(1)において、 R^7 及び R^8 がフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基を有する炭素数7~26のアリール基である<1>~<5>のいずれかに記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物。

<7> 前記式(1)において、 R^7 及び R^8 がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基である<1>~<6>のいずれかに記載のジカル
10 コゲノベンゾジピロール化合物。

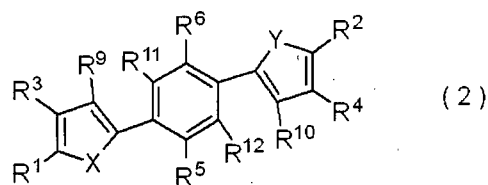
<8> <1>~<7>のいずれかに記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物を含む薄膜。

<9> <1>~<7>のいずれかに記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物からなる薄膜。

15 <10> <8>又は<9>に記載の薄膜を含む有機トランジスタ。

<11> <8>又は<9>に記載の薄膜を含む有機半導体デバイス。

<12> 式(2)



(式中、X及びYは、それぞれ独立して、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テ
20 ルル原子又は SO_2 を表す。 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン
原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~30のアルキル基、フッ
素原子で置換されていてもよい炭素数1~30のアルコキシ基、フッ素原子で置
換されていてもよい炭素数2~30のアルケニル基、フッ素原子で置換されてい
てもよい炭素数2~30のアルキニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭
25 素数1~30のアルキルチオ基、炭素数6~30のアリール基又は炭素数4~3
0のヘテロアリール基を表す。該アリール基及び該ヘテロアリール基は、フッ素

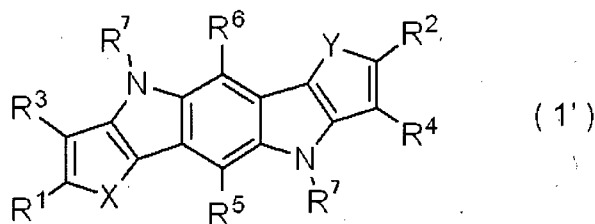
原子、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよいアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルキニル基及びフッ素原子で置換されていてもよいアルキルチオ基からなる群より選ばれる一以上を有していてもよい。 R^9 ~ R^{12} は、それぞれ独立して、ハロゲン原子を表す。)

と、式(3)



(式中、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~30のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~30のアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数2~30のアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数2~30のアルキニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~30のアルキルチオ基、炭素数6~30のアリール基又は炭素数4~30のヘテロアリール基を表す。該アリール基及び該ヘテロアリール基は、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよいアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルキニル基及びフッ素原子で置換されていてもよいアルキルチオ基からなる群より選ばれる一以上を有していてもよい。)

で示されるアミン化合物とを反応させる工程を含む式(1')



(式中、X、Y、 R^1 ~ R^7 は前述と同じ。)

で表されるジカルコゲノベンゾジピロール化合物の製造方法。

<13> <1>~<7>のいずれかに記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物及び有機溶媒を含む組成物。

< 1 4 > < 1 3 >に記載の組成物を基板又は絶縁層上に塗布する工程と、基板又は絶縁層上に塗布された塗布膜を乾燥する工程とを含む薄膜の製造方法。

図面の簡単な説明

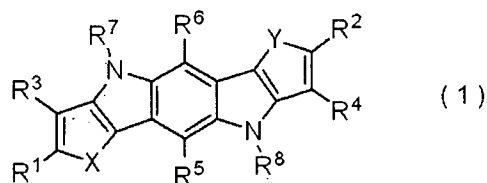
5 図 1 は、本発明における有機トランジスタの一つの態様を説明する断面図である。

図 2 は、本発明における有機トランジスタの一つの態様を説明する断面図である。

1 1 は基板、1 2 はゲート電極、1 3 はゲート絶縁膜、1 4 はソース電極、1
10 5 はドレイン電極、1 6 は有機半導体層を示す。2 1 は基板、2 2 はソース電極、
2 3 はドレイン電極、2 4 はゲート絶縁膜、2 5 はゲート電極、2 6 は有機半導
体層を示す。

発明を実施するための態様

15 本発明は、式 (1)



で表されるジカルコゲノベンゾジピロール化合物（「化合物 (1)」）を提供する。

20 化合物 (1) 中、X 及び Y は、それぞれ独立して、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子又は SO_2 を表す。

化合物 (1) の X 及び Y が同一であると、化合物 (1) の合成が容易となるので、化合物 (1) の X 及び Y が同一であることが好ましく、いずれも硫黄原子であることがより好ましい。

25 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 30 のアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数

2～30のアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数2～30のアルキニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～30のアルキルチオ基、炭素数6～30のアリール基、炭素数4～30のヘテロアリール基を表す。該アリール基及び該ヘテロアリール基は、フッ素原子、フッ素原子で置換されて

5 いてもよいアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよいアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルキニル基及びフッ素原子で置換されていてもよいアルキルチオ基からなる群より選ばれる一以上を有していてもよい。

$R^1 \sim R^4$ は、フッ素原子などのハロゲン原子又は水素原子であることが好ましい。

10

本発明における炭素数1～30のアルキル基は、直鎖、分枝鎖、及び環状のいずれでもよい。また $R^1 \sim R^8$ は、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたアルキル基であってもよい。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-イコシル基、*n*-ヘンイコシル基、*n*-ドコシル基、*n*-トリコシル基、*n*-テトラコシル基、

15

20 *n*-ペンタコシル基、*n*-ヘキサコシル基、*n*-ヘプタコシル基、*n*-オクタコシル基、*n*-ノナコシル基、及び*n*-トリアコンチル基等の直鎖アルキル基；イソプロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基等の分枝鎖アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等の環状アルキル基を挙げることができる。

好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、シクロオクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、2-ヘキシルデシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシ

25

ル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-イコシル基等の炭素数1~20のアルキル基であり、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたものも好ましい。より好ましくはエチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、2-ヘキシルデシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、2-ヘキシルオクチル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、及び*n*-ヘキサデシル基等の炭素数2~16のアルキル基であり、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたものも好ましい。

本発明における炭素数1~30のアルコキシ基は、直鎖、分枝鎖及び環状のいずれでもよい。また $R^1 \sim R^8$ は、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたアルコキシ基であってもよい。

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基、*n*-イコシルオキシ基、*n*-ヘンイコシルオキシ基、*n*-ドコシルオキシ基、*n*-トリコシルオキシ基、*n*-テトラコシルオキシ基、*n*-ペンタコシルオキシ基、*n*-ヘキサコシルオキシ基、*n*-ヘプタコシルオキシ基、*n*-オクタコシルオキシ基、*n*-ノナコシルオキシ基、*n*-トリアコンチルオキシ基等の直鎖アルコキシ基；イソプロポキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ネオペンチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、2-ヘキシルデシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基等の分枝鎖アルコキシ基；シクロヘキシルオキシ基、シクロオクチルオキシ基等の環状アルコキシ基等；メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシメトキシメトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、ポリエチレングリコキシ基が挙げられる。

好ましくはメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、*n*-
5 ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、2-ヘキシルデシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基、*n*-イコシルオキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、メ
10 トキシメトキシメトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等の炭素数1~20のアルコキシ基であり、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたものも好ましい。より好ましくはエトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、
15 *n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、2-ヘキシルデシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシメトキシメトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基の炭素数1~16のアルコキシ基が挙げられ、これらの
20 水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたものも好ましい。

本発明におけるアルケニル基は炭素数2~30のアルケニル基であり、直鎖、分枝鎖及び環状のいずれでもよい。また $R^1 \sim R^8$ 及び R^{13} は、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたアルケニル基であってもよい。

アルケニル基としては、例えば、エテニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-オクテニル基、1-ノネニル基、1-デセニル基、1-ウンデセニル基、1-ドデセニル基、1-トリデセニル基、1-テトラデセニル基、1-ペンタデセニル基、1-
25 ヘキサデセニル基、1-ヘプタデセニル基、1-オクタデセニル基、1-ノナデセニル基、1-イコセニル基、1-ヘンイコセニル基、1-ドコセニル基、1-

トリコセニル基、1-テトラコセニル基、1-ペンタコセニル基、1-ヘキサコセニル基、1-ヘプタコセニル基、1-オクタコセニル基、1-ノナコセニル基、1-トリアコンテニル基等の直鎖アルケニル基；1-メチル-1-プロペニル基等の分枝鎖アルケニル基；1-シクロヘキセニル基の環状アルケニル基が挙げられる。好ましくはエテニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-オクテニル基、1-ノネニル基、1-デセニル基、1-ウンデセニル基、1-ドデセニル基、1-トリデセニル基、1-テトラデセニル基、1-ペンタデセニル基、1-ヘキサデセニル基、1-ヘプタデセニル基、1-オクタデセニル基、1-ノナデセニル基、及び1-イコセニル基等の炭素数2~20のアルケニル基であり、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたものも好ましい。より好ましくはエテニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-オクテニル基、1-ノネニル基、1-デセニル基、1-ウンデセニル基、1-ドデセニル基、1-トリデセニル基、1-テトラデセニル基、1-ペンタデセニル基、1-ヘキサデセニル基等の炭素数2~16のアルケニル基であり、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたものも好ましい。

本発明における炭素数2~30のアルキニル基は、直鎖、分枝鎖及び環状のいずれでもよい。また $R^1 \sim R^8$ は、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたアルキニル基であってもよい。

アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、1-ヘプチニル基、1-オクチニル基、1-ノニニル基、1-デシニル基、1-ウンデシル基、1-ドデシニル基、1-トリデシニル基、1-テトラデシニル基、1-ペンタデシニル基、1-ヘキサデシニル基、1-ヘプタデシニル基、1-オクタデシニル基、1-ノナデシニル基、1-イコシニル基、1-ヘンイコシニル基、1-ドコシニル基、1-トリコシニル基、1-テトラコシニル基、1-ペンタコシニル基、1-ヘキサコシニル基、1-ヘプタコシニル基、1-オクタコシニル基、1-ノナコシニル基、及び1-トリアコンチニル基が挙げられる。好ましくはエチニル基、1-プロピニ

ル基、1-ブチニル基、1-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、1-ヘプチニル基、1-オクチニル基、1-ノニル基、1-デシニル基、1-ウンデシニル基、1-ドデシニル基、1-トリデシニル基、1-テトラデシニル基、1-ペンタデシニル基、1-ヘキサデシニル基、1-ヘプタデシニル基、1-オクタデシニル基、1-ノナデシニル基、及び1-イコシニル基等の炭素数2~20のアルキニル基であり、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたものも好ましい。より好ましくはエチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、1-ヘプチニル基、1-オクチニル基、1-ノニル基、1-デシニル基、1-ウンデシニル基、1-ドデシニル基、1-トリデシニル基、1-テトラデシニル基、1-ペンタデシニル基、及び1-ヘキサデシニル基等の炭素数2~16のアルキニル基であり、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたものも好ましい。

本発明における炭素数1~30のアルキルチオ基は、直鎖、分枝鎖及び環状のいずれでもよい。また $R^1 \sim R^8$ は、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたアルキルチオ基であってもよい。

アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基、*n*-ヘプチルチオ基、*n*-オクチルチオ基、*n*-ノニルチオ基、*n*-デシルチオ基、*n*-ウンデシルチオ基、*n*-ドデシルチオ基、*n*-トリデシルチオ基、*n*-テトラデシルチオ基、*n*-ペンタデシルチオ基、*n*-ヘキサデシルチオ基、*n*-ヘプタデシルチオ基、*n*-オクタデシルチオ基、*n*-ノナデシルチオ基、*n*-イコシルチオ基、*n*-ヘンイコシルチオ基、*n*-ドコシルチオ基、*n*-トリコシルチオ基、*n*-テトラコシルチオ基、*n*-ペンタコシルチオ基、*n*-ヘキサコシルチオ基、*n*-ヘプタコシルチオ基、*n*-オクタコシルチオ基、*n*-ノナコシルチオ基、及び*n*-トリアコンチルチオ基等の直鎖アルキルチオ基；*s*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、ネオペンチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、2-ヘキシルデシルチオ基等の分枝鎖アルキルチオ基；シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、シクロオクチルチオ基等の環状アルキルチオ基が挙げられる。

好ましくはメチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*s*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、*n*-ヘプチルチオ基、*n*-オクチルチオ基、シクロ
5 オクチルチオ基、*n*-ノニルチオ基、*n*-デシルチオ基、2-ヘキシルデシルチオ基、*n*-ウンデシルチオ基、*n*-ドデシルチオ基、*n*-トリデシルチオ基、*n*-テトラデシルチオ基、*n*-ペンタデシルチオ基、*n*-ヘキサデシルチオ基、*n*-ヘプタデシルチオ基、*n*-オクタデシルチオ基、*n*-ノナデシルチオ基、*n*-イコシルチオ基等の炭素数1~20のアルキルチオ基であり、これらの水素原子
10 の一部又は全てがフッ素原子で置換されたものも好ましい。より好ましくはメチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、*n*-ヘプチルチオ基、*n*-オクチルチオ基、シクロオクチルチオ基、*n*-ノニルチオ基、*n*-デシルチオ基、2-ヘキシルデシルチオ基、*n*-ウンデシル
15 チオ基、*n*-ドデシルチオ基、*n*-トリデシルチオ基、2-ヘキシルオクチルチオ基、*n*-テトラデシルチオ基、*n*-ペンタデシルチオ基、及び*n*-ヘキサデシルチオ基等の炭素数1~16のアルキルチオ基であり、これらの水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたものも好ましい。

本発明における炭素数6~30のアリール基としては、例えば、フェニル基、
20 ナフチル基を挙げることができる。また、 $R^1 \sim R^8$ は、水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたアリール基であってもよい。

さらに、 $R^1 \sim R^8$ は、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたアルコキシ基、フッ素原子で置換されたアルケニル基、フッ素原子で置換されたアルキニル基及びフッ素原子で置換されたアルキルチオ基からなる群より
25 選ばれる一以上を有するアリール基であってもよい。該アルキル基、該アルコキシ基、該アルケニル基、該アルキニル基及び該アルキルチオ基は上述の通りである。尚、置換基を有するアリール基の炭素数は、置換基を含めた全炭素数が7~30であることが好ましい。

$R^1 \sim R^8$ の好ましい例は、アルキル基又はアルコキシ基を有するアリール基である。好ましい具体例として、メチルフェニル基、エチルフェニル基、 n -プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、 n -ブチルフェニル基、 n -ペンチルフェニル基、 n -ヘキシルフェニル基、 n -ヘプチルフェニル基、 n -オクチルフェニル基、 n -ノニルフェニル基、 n -デシルフェニル基、 n -ウンデシルフェニル基、 n -ドデシルフェニル基、 n -トリデシルフェニル基及び n -テトラデシルフェニル基等の炭素数1~24の直鎖アルキル基を有するフェニル基；メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 n -プロポキシフェニル基、 n -ブトキシフェニル基、 n -ペンチルオキシフェニル基、 n -ヘキシルオキシフェニル基、 n -ヘプチルオキシフェニル基、 n -オクチルオキシフェニル基、 n -デシルオキシフェニル基、 n -ウンデシルオキシフェニル基、 n -ドデシルオキシフェニル基、 n -トリデシルオキシフェニル基、 n -テトラデシルオキシフェニル基等の炭素数1~24の直鎖アルコキシ基を有するフェニル基が挙げられる。

本発明における炭素数4~30のヘテロアリール基は、例えば、チオフェニル基、フラニル基、セレノフェニル基、ピローリル基、オキサゾーリル基、チアゾール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基である。また、 $R^1 \sim R^8$ は、水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されたヘテロアリール基であってもよい。

さらに、 $R^1 \sim R^8$ は、フッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたアルコキシ基、フッ素原子で置換されたアルケニル基、フッ素原子で置換されたアルキニル基及びフッ素原子で置換されたアルキルチオ基からなる群より選ばれる一以上を有するヘテロアリール基であってもよい。該アルキル基、該アルコキシ基、該アルケニル基、該アルキニル基及び該アルキルチオ基は上述の通りである。尚、置換基を有するヘテロアリール基の炭素数は、置換基を含めた全炭素数が7~16であることが好ましい。

本発明において、ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子であり、 $R^1 \sim R^8$ のハロゲン原子としてはフッ素原子が好ましい。

化合物(1)において、 R^1 及び R^2 は、同一であることが好ましい。また、 R^1 及び R^2 は、水素原子又はフッ素原子などのハロゲン原子であることが好ましい。

R^3 及び R^4 は、同一であることが好ましい。また、 R^1 及び R^2 は、水素原子又はフッ素原子などのハロゲン原子であることが好ましい。

化合物 (1) において、 $R^1 \sim R^4$ の全てが水素原子であるものが好ましい。

また、化合物 (1) において、 R^5 及び R^6 が共に水素原子であるものが好ましい。

化合物 (1) において、 R^7 及び R^8 が同一であり、 R^7 及び R^8 が、フッ素原子で置換されたアルキル基を有していてもよい全炭素数 7 ~ 26 のアリール基であることが好ましい。

好ましい R^7 及び R^8 の具体例は、メチルフェニル基、エチルフェニル基、 n -プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、 n -ブチルフェニル基、 n -ペンチルフェニル基、 n -ヘキシルフェニル基、 n -ヘプチルフェニル基、 n -オクチルフェニル基、 n -ノニルフェニル基、 n -デシルフェニル基、 n -ウンデシルフェニル基、 n -ドデシルフェニル基、 n -トリデシルフェニル基及び n -テトラデシルフェニル基等の炭素数 1 ~ 14 の直鎖アルキル基を有するフェニル基；例えば、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 n -プロポキシフェニル基、 n -ブトキシフェニル基、 n -ペンチルオキシフェニル基、 n -ヘキシルオキシフェニル基、 n -ヘプチルオキシフェニル基、 n -オクチルオキシフェニル基、 n -デシルオキシフェニル基、 n -ウンデシルオキシフェニル基、 n -ドデシルオキシフェニル基、 n -トリデシルオキシフェニル基、 n -テトラデシルオキシフェニル基である。

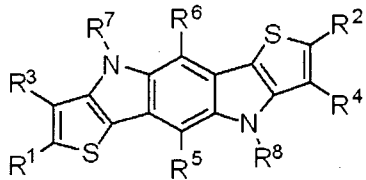
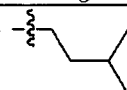
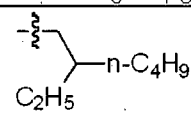
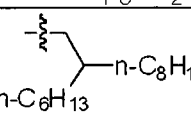
化合物 (1) において、 R^7 及び R^8 は、同一であり、 R^7 及び R^8 が、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であることも好ましい。

好ましい R^7 及び R^8 の具体例は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、シクロオクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、2-ヘキシルデシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -イコシル基等の炭

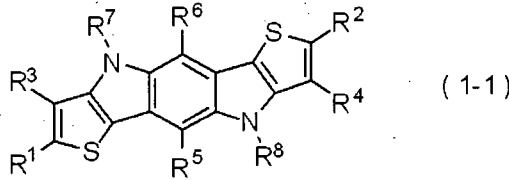
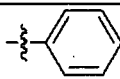
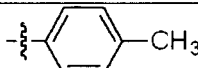
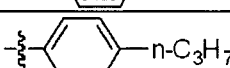
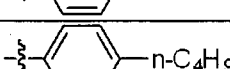
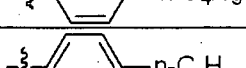
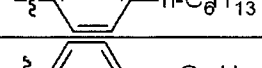
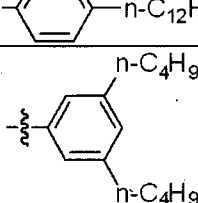
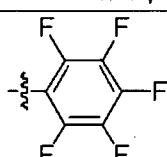
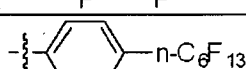
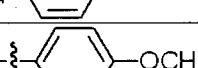
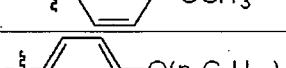
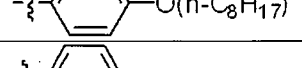
素数 1 ～ 20 のアルキル基等及びこれらの基の水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換された基である。

化合物 (1) の例を、表 1 ～ 8 に記載する。

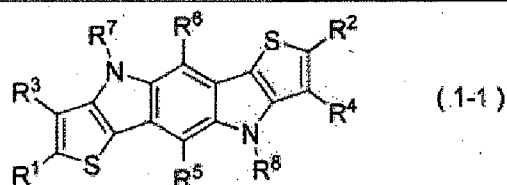
[表 1]

 (1-1)				
化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁷ 及び R ⁸
(1-1-1)	H	H	H	H
(1-1-2)	H	H	H	CH ₃
(1-1-3)	H	H	H	C ₂ H ₅
(1-1-4)	H	H	H	i-C ₃ H ₉
(1-1-5)	H	H	H	n-C ₄ H ₉
(1-1-6)	H	H	H	s-C ₄ H ₉
(1-1-7)	H	H	H	n-C ₅ H ₁₁
(1-1-8)	H	H	H	
(1-1-9)	H	H	H	n-C ₆ H ₁₃
(1-1-10)	H	H	H	 C ₂ H ₅
(1-1-11)	H	H	H	n-C ₈ H ₁₇
(1-1-12)	H	H	H	n-C ₁₀ H ₂₁
(1-1-13)	H	H	H	 n-C ₆ H ₁₃
(1-1-14)	H	H	H	n-C ₁₂ H ₂₅
(1-1-15)	H	H	H	n-C ₁₆ H ₃₃
(1-1-16)	H	H	H	n-C ₂₀ H ₄₁
(1-1-17)	H	H	H	n-C ₂₅ H ₅₁
(1-1-18)	H	H	H	n-C ₃₀ H ₆₁
(1-1-19)	H	H	H	n-C ₆ F ₁₃
(1-1-20)	H	H	H	n-C ₁₂ F ₂₅

[表 2]

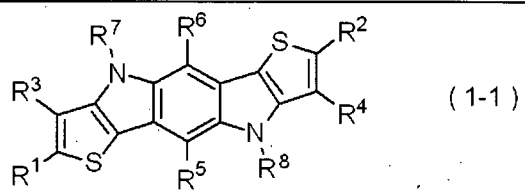
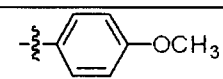
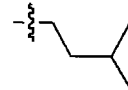
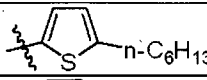
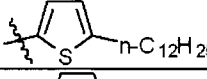
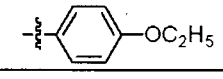
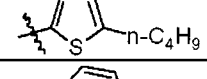
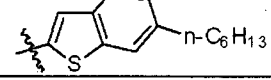
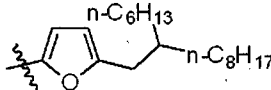
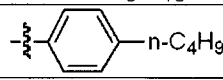
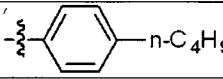
				
化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁷ 及び R ⁸
(1-1-21)	H	H	H	
(1-1-22)	H	H	H	
(1-1-23)	H	H	H	
(1-1-24)	H	H	H	
(1-1-25)	H	H	H	
(1-1-26)	H	H	H	
(1-1-27)	H	H	H	
(1-1-28)	H	H	H	
(1-1-29)	H	H	H	
(1-1-30)	H	H	H	
(1-1-31)	H	H	H	
(1-1-32)	H	H	H	

[表 3]

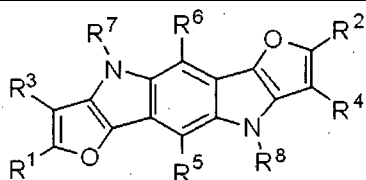
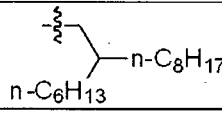
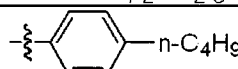
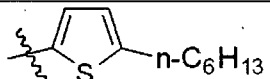


化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁷ 及びR ⁸
(1-1-33)	H	H	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
(1-1-34)	H	H	C ₂ H ₅	
(1-1-35)	H	H	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅
(1-1-36)	H	H	n-C ₁₂ H ₂₅	
(1-1-37)	H	H		n-C ₉ H ₁₉
(1-1-38)	H	H		n-C ₄ H ₉
(1-1-39)	H	H	OCH ₃	n-C ₆ H ₁₃
(1-1-40)	H	H	S (n-C ₆ H ₁₃)	C ₂ H ₅
(1-1-41)	H	H		n-C ₇ H ₁₅
(1-1-42)	CH ₃	H	H	n-C ₆ H ₁₃
(1-1-43)	n-C ₄ H ₉	H	H	n-C ₄ H ₉
(1-1-44)		H	CH ₃	
(1-1-45)	n-C ₆ H ₁₃	H	H	
(1-1-46)	n-C ₈ H ₁₇	H	H	
(1-1-47)		H	H	
(1-1-48)	n-C ₁₂ H ₂₅	H	H	i-C ₃ H ₉
(1-1-49)	n-C ₂₀ H ₄₁	H		
(1-1-50)		H	H	n-C ₅ H ₁₁
(1-1-51)		H	H	
(1-1-52)		H	H	
(1-1-53)		H	H	

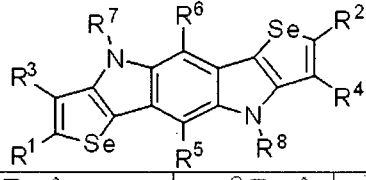
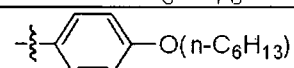
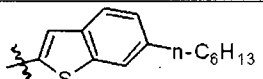
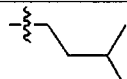
[表 4]

 (1-1)				
化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁷ 及び R ⁸
(1-1-54)	O(n-C ₄ H ₉)	H	H	
(1-1-55)	O(n-C ₈ H ₁₇)	H	H	n-C ₄ H ₉
(1-1-56)	S(n-C ₆ H ₁₃)	H	H	n-C ₆ H ₁₃
(1-1-57)	S(n-C ₃ H ₇)	H	n-C ₆ H ₁₃	
(1-1-58)	 n-C ₆ H ₁₃	H	H	n-C ₈ H ₁₇
(1-1-59)	 n-C ₁₂ H ₂₅	H	H	
(1-1-60)	 n-C ₄ H ₉	H	OCH ₃	n-C ₆ H ₁₃
(1-1-61)	 n-C ₆ H ₁₃	H	H	n-C ₄ H ₉
(1-1-62)	 n-C ₆ H ₁₃ n-C ₈ H ₁₇	H	H	n-C ₁₂ H ₂₅
(1-1-63)	CH ₃	CH ₃	H	n-C ₆ H ₁₃
(1-1-64)	S(n-C ₆ H ₁₃)	S(n-C ₆ H ₁₃)	H	
(1-1-65)	Br	H	H	n-C ₄ H ₉
(1-1-66)	Br	H	H	i-C ₃ H ₇
(1-1-67)	Br	H	H	n-C ₆ H ₁₃
(1-1-68)	Br	H	H	

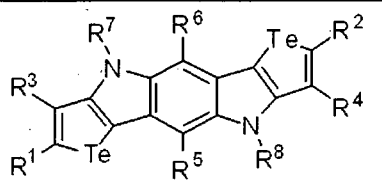
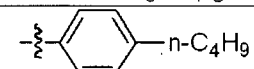
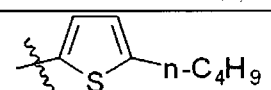
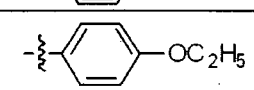
[表 5]

 (1-2)				
化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁷ 及び R ⁸
(1-2-1)	H	H	H	H
(1-2-2)	H	H	H	n-C ₆ H ₁₃
(1-2-3)	H	H	H	
(1-2-4)	H	H	H	n-C ₁₂ H ₂₅
(1-2-5)	H	H	H	
(1-2-6)		H	CH ₃	n-C ₄ H ₉

[表 6]

 (1-3)				
化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁷ 及び R ⁸
(1-3-1)	H	H	H	H
(1-3-2)	H	H	H	n-C ₄ H ₉
(1-3-3)	H	H	H	n-C ₁₀ H ₂₁
(1-3-4)	H	H	C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃
(1-3-5)	H	H	H	
(1-3-6)		H	H	

[表 7]

 (1-4)				
化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁷ 及び R ⁸
(1-4-1)	H	H	H	H
(1-4-2)	H	H	H	n-C ₆ H ₁₃
(1-4-3)	H	H	H	
(1-4-4)		H	H	

[表 8]

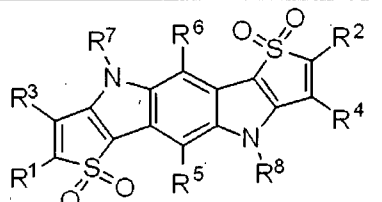
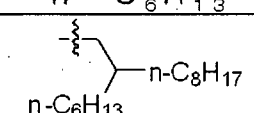
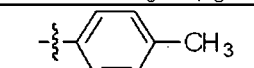
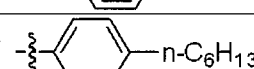
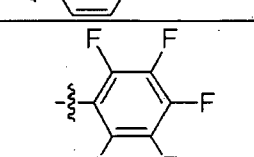
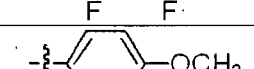
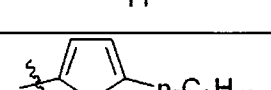
 (1-5)				
化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁷ 及び R ⁸
(1-5-1)	H	H	H	H
(1-5-2)	H	H	H	C ₂ H ₅
(1-5-3)	H	H	H	s-C ₄ H ₉
(1-5-4)	H	H	H	n-C ₆ H ₁₃
(1-5-5)	H	H	H	
(1-5-6)	H	H	CH ₃	n-C ₁₂ H ₂₅
(1-5-7)	H	H	H	n-C ₆ F ₁₃
(1-5-8)	H	H	H	
(1-5-9)	H	H	H	
(1-5-10)	H	H	H	
(1-5-11)	H	H	H	
(1-5-12)		H	H	n-C ₈ H ₁₇

表 1～8 において、波線は結合手を表す。

好ましい化合物 (1) は、表中に示された化合物番号で表すと、例えば、(1-1-1)、(1-1-2)、(1-1-3)、(1-1-4)、(1-1-5)、(1-1-6)、(1-1-8)、(1-1-9)、(1-1-11)、(1-1-12)、(1-1-13)、(1-1-14)、(1-1-15)、(1-1-19)、(1-1-21)、(1-1-22)、(1-1-24)、(1-1-25)、(1-1-26)、(1-1-28)、(1-1-29)、(1-1-30)、(1-1-31)、(1-1-33)、(1-1-35)、(1-1-42)、(1-1-45)、(1-1-51)、(1-1-52)、(1-1-56)、(1-1-58)、(1-1-59)、(1-1-61)、(1-1-64)、(1-1-65)、(1-1-67)、(1-1-68)、(1-2-2)、(1-2-7)、(1-3-3)、(1-3-6)、(1-4-2)、(1-5-4)、(1-5-5)、(1-5-7)、(1-5-9)、(1-5-11)、(1-5-12) であり、さらに好ましいものは、(1-1-1)、(1-1-2)、(1-1-3)、(1-1-5)、(1-1-6)、(1-1-9)、(1-1-11)、(1-1-12)、(1-1-13)、(1-1-14)、(1-1-21)、(1-1-22)、(1-1-24)、(1-1-25)、(1-1-26)、(1-1-30)、(1-1-31)、(1-1-33)、(1-1-45)、(1-1-58)、(1-1-61) である。

本発明の化合物 (1) は、後述するように、真空プロセスで薄膜を形成することができる。また、化合物 (1) は有機溶媒への溶解性に優れることから、溶液プロセスによって薄膜を形成することができる。ここで、溶解可能な有機溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、フルオロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒、例えばジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 1', 2, 2'-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒、例えばジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール等のエーテル溶媒、例えばペンタン、ヘキサン、ペン

タン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、グルタロジニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル溶媒、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒が挙げられ、中でも、トルエン、キシレン、o-ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフランが好ましい。溶媒は、2種以上を混合して用いることもできる。

- 10 化合物（１）を含む有機溶液における化合物（１）の濃度は、通常、0.001～50重量%の範囲内であり、好ましくは0.01～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%の範囲内である。

該有機溶液には、化合物（１）のみならず、酸化防止剤、安定剤、有機半導体材料、有機絶縁性材料などを、後述する有機半導体層である薄膜のキャリア移動度を著しく損なわない量で含有されていてもよい。

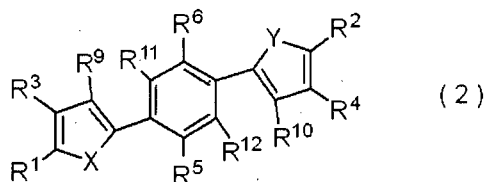
該有機半導体材料としては、低分子材料でもよく、高分子材料でもよく、架橋反応が可能な場合は架橋していてもよく架橋していなくてもよい。好ましくは、高分子材料が挙げられる。具体例としては、ポリアセチレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリチエニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリトリアリールアミン誘導体、ポリキノリン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、フタロシアニン誘導体などが挙げられ、この場合、化合物（１）の含有量は、10重量%以上が好ましく、20重量%以上になるように調整することがより好ましい。

25 該有機絶縁性材料としては、低分子材料でもよく、高分子材料でもよく、架橋反応が可能な場合は架橋していてもよく架橋していなくてもよい。好ましくは、高分子材料が挙げられる。具体例としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリジメチルシロキサン、ナイロン、ポリイミド、環状オレフィンコポリマー、エポキシポリマー、セルロース、ポリオキシメチレン、ポリオレフィン系ポリマ

一、ポリビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリエーテル系ポリマー、
 ポリアミド系ポリマー、フッ素系ポリマー、生分解性プラスチック、フェノール
 系樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポ
 キシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、及び各種ポリ
 5 マーユニットを組み合わせたコポリマーなどが挙げられ、この場合、化合物（１）
 の含有量は、１０重量％以上が好ましく、２０重量％以上になるように調整する
 ことがより好ましい。

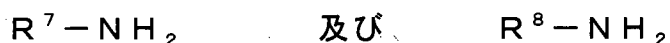
有機溶液の調製方法としては、有機溶媒に化合物（１）を、例えば、１０～２
 ００℃の範囲等、好ましくは２０～１５０℃の範囲等で溶解することによって得
 10 ることができる。

本発明の化合物（１）は、例えば、式（２）



（式中、 $R^1 \sim R^6$ 、 X 及び Y は前記と同じ定義であり、 $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ
 15 独立して、ハロゲン原子、好ましくは、臭素又はヨウ素を表す。）

で表される化合物（化合物（２））と、式



（式中、 R^7 及び R^8 は、水素原子、ハロゲン原子、フッ素原子で置換されてい
 もよい炭素数１～３０のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数
 20 １～３０のアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数２～３０の
 アルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数２～３０のアルキニル
 基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～３０のアルキルチオ基、炭素
 数６～３０のアリール基又は炭素数４～３０のヘテロアリール基を表す。該アリ
 ール基及び該ヘテロアリール基は、フッ素原子、フッ素原子で置換されていても
 25 よいアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基、フッ素原子
 で置換されていてもよいアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよいアル

キニル基又はフッ素原子で置換されていてもよいアルキルチオ基を有していてもよい。)

で示されるアミン化合物とを反応させることにより製造することができる。

アミン化合物として式 (3)

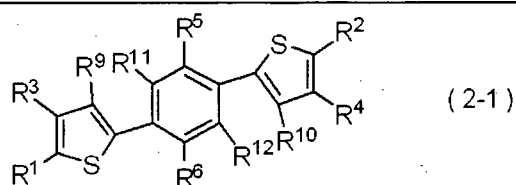


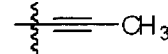
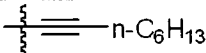
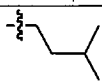
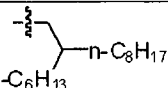
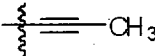
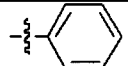
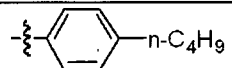
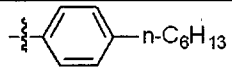
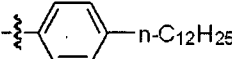
(式中、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1～30 のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1～30 のアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 2～30 のアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 2～30 のアルキニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1～30 のアルキルチオ基、炭素数 6～30 のアリール基又は炭素数 4～30 のヘテロアリール基を表す。該アリール基及び該ヘテロアリール基は、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよいアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルキニル基又は
10 はフッ素原子で置換されていてもよいアルキルチオ基を有していてもよい。)

で示されるアミン化合物のみを用いると、前述の式 (1') で表されるジカルコゲノベンゾジピロール化合物が製造される。

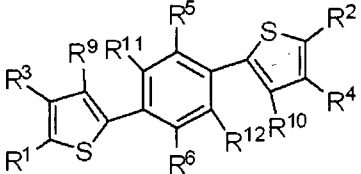
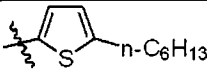
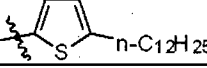
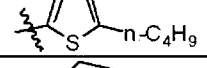
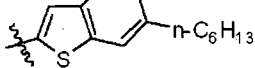
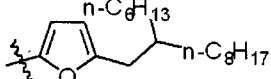
化合物 (1) の製造に用いられる化合物 (2) としては、例えば下表の化合物が挙げられる。

20 [表 9]

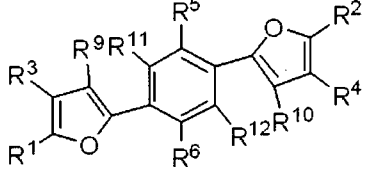
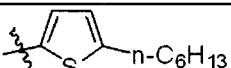


化合物 番号	R ¹ 及びR ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及びR ⁶	R ⁹ 、R ¹⁰ 、R ¹¹ 及びR ¹²
(2-1-1)	H	H	H	Br
(2-1-2)	H	H	H	I
(2-1-3)	H	H	CH ₃	Br
(2-1-4)	H	H	C ₂ H ₅	Br
(2-1-5)	H	H	n-C ₆ H ₁₃	Br
(2-1-6)	H	H	n-C ₁₂ H ₂₅	I
(2-1-7)	H	H		Br
(2-1-8)	H	H		Br
(2-1-9)	H	H	OCH ₃	Br
(2-1-10)	H	H	S (n-C ₆ H ₁₃)	Br
(2-1-11)	H	H		Br
(2-1-12)	CH ₃	H	H	Br
(2-1-13)	n-C ₄ H ₉	H	H	Br
(2-1-14)		H	CH ₃	I
(2-1-15)	n-C ₆ H ₁₃	H	H	Br
(2-1-16)	n-C ₈ H ₁₇	H	H	Br
(2-1-17)	 n-C ₆ H ₁₃	H	H	Br
(2-1-18)	n-C ₁₂ H ₂₅	H	H	Br
(2-1-19)	n-C ₂₀ H ₄₁	H		Br
(2-1-20)		H	H	Br
(2-1-21)		H	H	Br
(2-1-22)		H	H	Br
(2-1-23)		H	H	Br

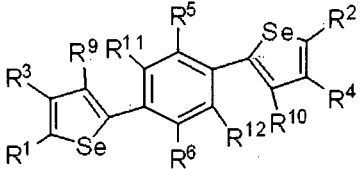
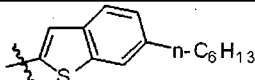
[表 10]

 (2-1)				
化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁹ 、R ¹⁰ 、 R ¹¹ 及び R ¹²
(2-1-24)	O (n-C ₄ H ₉)	H	H	Br
(2-1-25)	O (n-C ₈ H ₁₇)	H	H	Br
(2-1-26)	S (n-C ₆ H ₁₃)	H	H	Br
(2-1-27)	S (n-C ₃ H ₇)	H	n-C ₆ H ₁₃	Br
(2-1-28)	 n-C ₆ H ₁₃	H	H	Br
(2-1-29)	 n-C ₁₂ H ₂₅	H	H	Br
(2-1-30)	 n-C ₄ H ₉	H	OCH ₃	Br
(2-1-31)	 n-C ₆ H ₁₃	H	H	Br
(2-1-32)	 n-C ₆ H ₁₃ n-C ₈ H ₁₇	H	H	I
(2-1-33)	CH ₃	CH ₃	H	Br
(2-1-34)	S (n-C ₆ H ₁₃)	S (n-C ₆ H ₁₃)	H	I
(2-1-35)	Br	H	H	Br

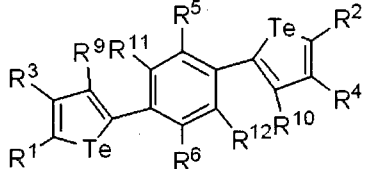
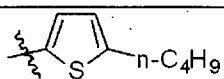
[表 1 1]

 (2-2)				
化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁹ 、R ¹⁰ 、R ¹¹ 及び R ¹²
(2-2-1)	H	H	H	Br
(2-2-2)	 n-C ₆ H ₁₃	H	CH ₃	Br

[表 1 2]

 (2-3)				
化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁹ 、R ¹⁰ 、R ¹¹ 及び R ¹²
(2-3-1)	H	H	H	Br
(2-3-2)		H	H	Br

[表 1 3]

 (2-4)				
化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁹ 、R ¹⁰ 、R ¹¹ 及び R ¹²
(2-4-1)	H	H	H	Br
(2-4-2)		H	H	Br

[表 1 4]

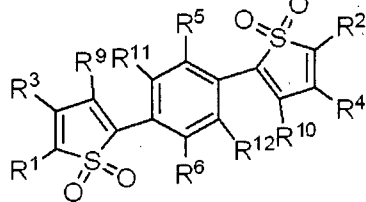
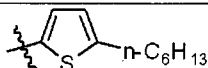
 (2-5)				
化合物 番号	R ¹ 及び R ²	R ³ 及び R ⁴	R ⁵ 及び R ⁶	R ⁹ 、R ¹⁰ 、R ¹¹ 及び R ¹²
(2-5-1)	H	H	H	Br
(2-5-2)	H	H	CH ₃	Br
(2-5-3)	H	H	H	I
(2-5-4)		H	H	Br

表 9 ~ 1 4 において、波線は結合手を表す。

反応に用いられるアミン化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-ヘプタデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン、*n*-ノナデシルアミン、*n*-イコシルアミン、*n*-ヘンイコシルアミン、*n*-ドコシルアミン、*n*-トリコシルアミン、*n*-テトラコシルアミン、*n*-ペンタコシルアミン、*n*-ヘキサコシルアミン、*n*-ヘプタコシルアミン、*n*-オクタコシルアミン、*n*-ノナコシルアミン、及び *n*-トリアコンチルアミン等の直鎖アルキルアミン；アニリン、4-メチルアニリン、4-エチルアニリン、4-*n*-プロピルアニリン、4-イソプロピルアニリン、4-*n*-ブチルアニリン、4-*n*-ペンチルアニリン、4-*n*-ヘキシルアニリン、4-*n*-ヘプチルアニリン、4-*n*-オクチルアニリン、4-*n*-ノニルアニリン、4-*n*-デシルアニリン、4-*n*-ウンデシルアニリン、4-*n*-ドデシルアニリン、4-*n*-トリデシルアニリン、4-*n*-テトラデシルアニリン等のアルキル基を有するアニリンを挙げることができる。

反応に用いられるアミン化合物の使用量は、化合物（2）1モルに対して、通常、1～50モル、好ましくは2～20モル、より好ましくは2～15モルの割合である。

反応は、有機溶媒中で行うことが好ましい。

上記有機溶媒としては、上記の反応に不活性な有機溶媒であればよく、例えば、トルエン、キシレン、等の芳香族炭化水素溶媒；クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等のハロゲン原子化芳香族炭化水素溶媒；ヘキサン、ヘプタン、ジメトキシエタン等の脂肪族炭化水素溶媒；クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン原子化脂肪族炭化水素溶媒；メタノール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール等の炭素数1～4のアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶媒；それらの混合溶媒が挙げられ、好ましくは芳香族炭

化水素溶媒及び脂肪族炭化水素溶媒が挙げられ、より好ましくはトルエンやキシレンが挙げられる。

反応液における化合物(2)の濃度は、有機溶媒1リットル当たり、例えば、0.0001~20モル、好ましくは、0.001~10モル、より好ましくは、
5 0.01~5モルである。

反応は、パラジウム触媒及び塩基の存在下で行われることが好ましい。

パラジウム触媒の使用量は、化合物(2)100モルに対して、パラジウム原子換算で、通常、0.01~50モル、好ましくは0.01~30モルの割合である。

10 パラジウム触媒は、配位子になる化合物とパラジウム化合物とを予め有機溶媒中で接触させることにより調製したものをを用いてもよいし、配位子になる化合物とパラジウム化合物とを反応系内で接触させて調製したものをを用いてもよい。

上記の配位子になる化合物としては、パラジウムに配位可能であって有機溶媒に可溶であればよく、例えば単座ホスフィン系配位子、多座配位子、カルベン系
15 配位子等が挙げられ、単座配位子が好ましく、単座ホスフィン系配位子がより好ましい。

単座ホスフィン系配位子としては、例えば、トリ(n-ブチル)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、トリフェニルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン、トリナフチルホスフィン、ジフェ
20 ニルナフチルホスフィン及びジシクロヘキシルナフチルホスフィンが挙げられ、トリ(t-ブチル)ホスフィンが好ましい。

二座配位子としては、例えば、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)
25 ブタン、1,1'-bis(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、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、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)ジフェニルエーテル、5,5'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-4,4'-ビ(1,3-ベンゾジオキソール)等のリン原子を2つ有する二座ホスフィン系配位子；2-(N,N-ジメチルアミノ)-2'-(ジシクロヘキ

シルアミノ) ビフェニル等の窒素原子及びリン原子をそれぞれ1つずつ有する二座アミノホスフィン系配位子が挙げられる。

かかる配位子は、市販品をそのまま用いてもよいし、公知の方法により製造したものをを用いてもよい。

- 5 かかる配位子の使用量は、パラジウム化合物のパラジウム原子1モルに対して、0.5～20モルの割合がよい。

上記パラジウム化合物としては、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム、パラジウムアセチルアセトナート、ジクロロ(シクロオクター-1,5-ジエン)パラジウム、ジプロモビス(ベンゾニトリル)パラジウム、ジ- μ -クロロビス(π -アリル)ジパラジウム、ジクロロビス(ピリジン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロ[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム・ジクロロメタン錯体等の2価のパラジウム化合物；トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム・クロロホルム錯体、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等の0価のパラジウム化合物；等が挙げられ、中でもトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム・クロロホルム錯体が好ましい。かかるパラジウム化合物は、市販品をそのまま用いてもよいし、公知の方法により製造したものをを用いてもよい。

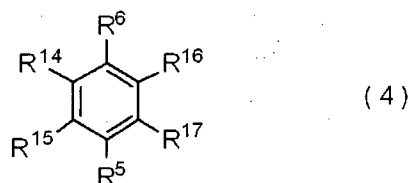
- 20 塩基としては、例えば、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等のアルカリ土類金属炭酸塩；リン酸リチウム、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウム t -ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム t -ブトキシド、リチウム t -ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシドが挙げられ、好ましくは、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属アルコキシドが挙げられ、より好ましくはアルカリ金属アルコキシド、更に好ましくは炭素数1～6のアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。塩基は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

塩基の使用量は、化合物（２）１モルに対して、例えば、０．１～２５モル、好ましくは１～２０モル、更に好ましくは２～１０モルの割合である。塩基の使用量が２５モル以下であると、未反応のアミン化合物（３）の割合が低減される傾向があることから好ましい。

- ５ 反応温度は、０℃から反応液の還流温度の範囲内から選ばれるが、好ましくは４０～２００℃の範囲内である。反応時間は、通常、１分から１２０時間の範囲内である。

反応を停止させるに際し、例えば、反応液に水、希塩酸などを添加する。反応停止後、例えば抽出、洗浄等の後処理操作を行うことで、化合物（１）の粗生成物を得ることができる。粗生成物は、晶析、昇華、又は各種クロマトグラフィーなどの精製操作、若しくはこれらを組み合わせた精製操作を行うことにより精製を行うことができる。

- １５ 化合物（２）の製造方法としては、例えば、ＵＳ２０１１／１６８９５３記載の方法に準拠して、一般式（４）



（式中、 R^5 及び R^6 は上記と同じ定義である。 $R^{14} \sim R^{17}$ は、それぞれハロゲン原子を表す。）

で表される化合物（化合物（４））と

- ２０ 一般式（５）



（式中、 X は上記と同じ定義である。 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれハロゲン原子を表す。）

- ２５ で表される化合物（化合物（５））とを、遷移金属触媒存在下、根岸カップリング反応に供することで製造することができる。

本発明の薄膜は、化合物（１）を含む薄膜であり、例えば、厚み 1 nm ~ 10 μ m、好ましくは厚み 5 nm ~ 1 μ m の薄膜である。

5 本発明の薄膜は発光性、半導体と同様の導電性を示す場合があり、それぞれ、発光性薄膜、導電性薄膜としても優れている。

本発明において発光性薄膜とは、化合物（１）を含む薄膜であって、光や電氣的刺激の条件下で発光する薄膜を意味する。発光性薄膜は、発光素子の材料として有用である。発光性薄膜を有する発光素子もまた、本発明の一つである。本発明の発光素子は、例えば有機発光ダイオード等の材料として有用である。

10 本発明において、発光素子とは該発光性薄膜を用いたデバイスのことを意味する。

本発明において、導電性薄膜とは、光や電氣的刺激の条件下で導電性を示す薄膜を意味する。半導体と同様の導電性を示す導電性薄膜を特に有機半導体薄膜と称することがある。導電性薄膜は、後述の有機半導体デバイス等の材料として有用である。

本発明の導電性薄膜及び発光性薄膜は、それぞれ、本発明の化合物（１）を材料として用いる以外は、従来公知の方法と同様に製造することができる。

次に、有機トランジスタについて説明する。

本発明の有機トランジスタは、本発明の薄膜を含むものである。

20 上記該有機トランジスタは、本発明の化合物（１）を含んでいるので、キャリア移動度が高い。上記該有機トランジスタは、キャリア移動度を $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上とすることができる。ここでキャリア移動度は、パラメータアナライザー等を用いて測定したドレイン電流及びゲート電圧について、下記式（a）を適用することにより測定することができる。

25
$$I_d = (W/2L) \mu C_i (V_g - V_t)^2 \dots (a)$$

（式中、 I_d = 電氣的特性の飽和領域におけるドレイン電流、 L = 有機トランジスタのチャネル長、 W = 有機トランジスタのチャネル幅、 C_i = ゲート絶縁膜の単位面積当たりの容量、 V_g = ゲート電圧、 V_t = ゲート電圧のしきい値電圧）

本発明の有機トランジスタとしては、有機電界効果トランジスタが挙げられる。

該有機電界効果トランジスタは、通常、ソース電極及びドレイン電極が半導体層に接しており、さらに活性層に接した絶縁層（誘電体層）を挟んでゲート電極が設けられていればよい。

上記有機トランジスタの素子構造としては、例えば、

- 5 (1) 基板／ゲート電極／絶縁体層／ソース電極・ドレイン電極／半導体層からなる構造；
- (2) 基板／ゲート電極／絶縁体層／半導体層／ソース電極・ドレイン電極からなる構造（図1参照）；
- (3) 基板／半導体層＋ソース電極・ドレイン電極／絶縁体層／ゲート電極から
10 なる構造（図2参照）；
- (4) 基板／ソース電極（又はドレイン電極）／半導体層＋絶縁体層＋ゲート電極／ドレイン電極（又はソース電極）からなる構造、
が挙げられる。

上記各構造において、半導体層は、本発明の有機半導体薄膜を有する。各構造
15 において該半導体層が複数である場合、同一平面内に設けてもよいし、積層して設けてもよい。上記各構造において、ソース電極、ドレイン電極、及びゲート電極は、それぞれ複数設けてもよい。

有機トランジスタにおける薄膜として、化合物（1）が含まれる有機半導体層を形成する方法は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、分子線
20 エピタキシャル成長法などの真空プロセスでの形成法が挙げられ、好ましくは真空蒸着法が挙げられる。

真空蒸着法とは、化合物（1）などの有機半導体材料をルツボや金属ボート中で真空下、加熱し、蒸発した有機半導体材料を基板もしくは絶縁体材料に蒸着させる方法である。

25 蒸着時の真空度は、 1×10^{-1} Pa 以下、好ましくは 1×10^{-3} Pa 以下である。

蒸着時の基板温度は $0^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ である。

蒸着速度は、 $0.001\text{ nm/sec} \sim 10\text{ nm/sec}$ であり、好ましくは
 $0.01\text{ nm/sec} \sim 1\text{ nm/sec}$ である。上記有機半導体薄膜の膜厚は、
 $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。

有機トランジスタにおける薄膜として、化合物（１）が含まれる有機半導体層
5 を形成する方法の異なる実施態様は、化合物（１）が有機溶媒に対する溶解性に
優れていることから、塗布成膜加工を例示することができる。塗布成膜加工は、
通常、化合物（１）を有機溶媒に溶解して得られる溶液状の組成物を調製し、該
組成物を基板もしくは絶縁体層に塗布する工程と、該基板上に塗布された塗布膜
10 を乾燥する工程を有する。塗布する工程としては、例えば、キャスト法、
ディップコート法、ダイコーター法、ロールコーター法、バーコーター法、スピ
ンコート法などの塗布法、インクジェット法、スクリーン印刷法、オフセット印
刷法、マイクロコンタクト印刷法などが挙げられる。これらの工程は、単独で用
いてもよいし、２種以上を組み合わせてもよい。

塗布する工程によって得られた塗布膜は、乾燥、すなわち、組成物に含まれる
15 有機溶媒を除去することで、本発明の薄膜を得ることができる。乾燥方法として
は、例えば、自然乾燥処理、加熱処理、減圧処理、通風処理又はこれらを組み合
わせた処理等を挙げることができ、操作が簡便である点で自然乾燥処理もしくは
加熱処理が好ましい。具体的には、大気下で放置もしくはホットプレートで基板
20 加熱（例えば、 $40 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ ）する処理等が挙
げられる。

組成物としては、化合物（１）は有機溶媒に溶解していなくとも、化合物（１）
を溶媒に分散させていてもよい。この場合の具体的な実施態様は、前述の組成物
が、化合物（１）を溶媒に分散させた分散液であることを意味する。

有機トランジスタにおける薄膜を有機半導体層として形成する方法としては、
25 化合物（１）を有機溶媒で溶解させて得られる組成物を用いた塗布成膜加工が好
ましい。かかる薄膜から得られる有機トランジスタは優れたキャリア移動度を示
す。

本発明の有機トランジスタにおいて、ソース電極、ドレイン電極及びゲート電
極を構成する材料は、一般的な導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、

銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ITO）、フッ素ドーピング酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペースト及びカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム混合物、及びリチウム／アルミニウム混合物、酸化モリブデン等が用いられるが、

特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、インジウム、ITO、炭素、及び酸化モリブデンが好ましい。あるいはドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば、導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体等も好適に用いられる。中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。これらの電極材料は単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

電極の膜厚は、材料によっても異なるが、0.1 nm～10 μmであればよく、好ましくは0.5 nm～5 μmであり、より好ましくは1 nm～3 μmである。また、ゲート電極と基板を兼ねる場合は上記の膜厚より大きくてもよい。

電極膜の形成方法としては、公知の種々の方法が挙げられる。具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、塗布法、熱転写法、印刷法、ゾルゲル法などが挙げられる。成膜時又は成膜後に、パターニングを必要に応じて行うことが好ましい。パターニングの方法としても、種々の方法を用いることができる。具体的には、フォトリソグラフィ法などが挙げられる。また、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷などの印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法などのソフ

トリソグラフィーの手法なども挙げられる。これらの手法は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してパターンニングを行うことも可能である。

絶縁層としては、無機酸化物や有機化合物皮膜などの種々の絶縁膜を用いることができる。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウムなどが挙げられ、好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の無機窒化物が挙げられる。有機化合物皮膜としては、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、アクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、シアノエチルプルランなどが挙げられ、好ましくは、ポリスチレン、ポリイミド、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコールが挙げられる。

これらの絶縁層材料は単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。絶縁層の膜厚は、材料によっても異なるが、通常0.1 nm~100 μmであり、好ましくは0.5 nm~50 μmであり、より好ましくは5 nm~10 μmである。

絶縁層の形成方法としては、公知の種々の方法を用いることができる。具体的には、スピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、キャスト、バーコート、ブレードコーティングなどの塗布法、スクリーン印刷、オフセット印刷、インクジェットなどの印刷法、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法、CVD法などのドライプロセス法が挙げられる。その他、ゾルゲル法やアルミニウム上のアルマイト、シリコンの熱酸化膜のように金属上に酸化物膜を形成する方法などが挙げられる。

基板としては、ガラス、紙、石英、セラミック、又はフレキシブルな樹脂の基板材料から構成された板又はシートなどが挙げられる。樹脂フィルムとしては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）などが挙げられる。基板の厚さとしては $1\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ が好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ がさらに好ましい。

有機半導体層と接触する絶縁体層や基板の部分において、絶縁体層や基板上に表面処理を行ってもよい。半導体層が積層される絶縁体層上に表面処理を行うことにより、素子のトランジスタ特性を向上させることができる。表面処理としては、具体的には、ヘキサメチルジシラザン、オクタデシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、フェネチルトリクロロシランなどによる疎水化処理、塩酸、硫酸、過酸化水素水などによる酸処理、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニアなどによるアンモニア処理、オゾン処理、フッ素化処理、酸素やアルゴンなどのプラズマ処理、ラングミュラー・プロジェクト膜の形成処理、その他の絶縁体等や半導体の薄膜の形成処理、機械的処理、コロナ放電などの電氣的処理、繊維などを利用したラビング処理などが挙げられ、2種類以上を処理法を組み合わせ使用してもよい。

表面処理を行う方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、塗布法、印刷法、ゾルゲル法などが挙げられる。

半導体層上に樹脂もしくは無機化合物からなる保護膜を設けてもよい。保護膜の形成により、外気の影響を抑制してトランジスタの駆動を安定化することができる。

本発明の有機トランジスタは、例えば、液晶表示素子、有機電界発光素子、電子ペーパー、センサー、RFIDs（radio frequency identification cards）などの有機半導体デバイスに使用することができる。

実施例

以下、本発明を実施例により更に詳しく説明する。

なお、反応の進行の確認は高速液体クロマトグラフィー（LC）分析を用いた。

1. 高速液体クロマトグラフィー分析

装置 島津LC10AT

5 カラム 化学物質評価機構製、L-column ODS、内径4.6mm、長さ15cm

リサイクル分取高速液体クロマトグラフィー精製は以下の装置、カラムを用いた。

装置 LC-250HS（日本分析工業社製）

10 カラム 日本分析工業社製、JAIGEL-ODS-AP-50L、内径50mm、長さ25cm

また、各実施例において生成物の同定は以下の装置により測定によって決定した。

1. $^1\text{H-NMR}$: EX270（日本電子株式会社製）

15 2. LC-HRMS : 装置 QSTAR XL（Applied Biosystems社製）カラム 化学物質評価機構製、L-column ODS、内径4.6mm、長さ15cm

[製造例1 : 1, 4-ビス（3-ブロモチオフェン-2-イル）-2, 5-ジブロモベンゼン（化合物番号（2-1-1））の製造]

20 1, 4-ビス（3-ブロモチオフェン-2-イル）-2, 5-ジブロモベンゼンは、US2011/168953を参考に以下の通り調製した。原料である1, 4-ジブロモ-2, 5-ジヨードベンゼンは1, 4-ジブロモベンゼンをヨウ素と反応させることにより調製した（J. Org. Chem.、1985年、3104頁参照）。

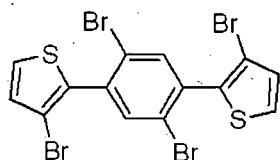
25 攪拌子、温度計、コンデンサー、滴下ロートを取り付けた1000mL4つ口フラスコに2, 3-ジブロモチオフェン（東京化成製、22.3g、92.3mmol）を仕込み、系内を窒素置換し、脱水テトラヒドロフラン240mLを室温（約25℃）にてシリンジを通して加えた。溶液を-78℃まで冷却し、イソプロピルマグネシウムブロミド（東京化成製、1.00M）を含むテトラヒドロフラン溶液（92.3mL、92.3mmol）を同温にて滴下ロートより1時

間かけて加え、同温で30分間攪拌した。溶液に塩化亜鉛（アルドリッチ製、1.00M）を含むジエチルエーテル溶液（92.3ml、92.3mmol）を-78℃にて滴下ロートより1時間かけて加え、同温で10分間攪拌した。溶液を室温まで徐々に昇温した後、溶媒を減圧下で留去して白色結晶を得た。この結晶

5 に1,4-ジブロモ-2,5-ジヨードベンゼン（15.0g、30.8mmol）、テトラキストリフェニルホスフィン（東京化成製、3.5g、3.1mmol）を仕込み、系内を窒素置換し、脱水テトラヒドロフラン240mlをシリンジにより加え、還流下、7時間攪拌した。溶液を室温まで冷却し、溶媒を減圧下で除去した。濃縮残渣に10%塩化アンモニウム水溶液（重量比）及びトルエン

10 を加えて分液し、得られたトルエン層を、硫酸マグネシウムで乾燥、濾過後、溶媒を減圧下で留去した。得られた混合物にヘキサンを加えて10分間還流後、室温まで冷却し、混合物を濾過し、濾上物を減圧下で乾燥した。乾燥した濾上物にクロロホルムを加えて10分間還流後、室温まで冷却し、混合物を濾過し、濾上物を減圧下で乾燥することで、1,4-ビス（3-ブロモチオフェン-2-イル）-2,5-ジブロモベンゼン（12.3g、22.0mmol）の白色結晶

15 を1,4-ジブロモ-2,5-ジヨードベンゼンに対する収率71%で得た。その構造式を下記に示す。



1,4-ビス（3-ブロモチオフェン-2-イル）-2,5-ジブロモベンゼン

20 の物性は以下の通りであった。

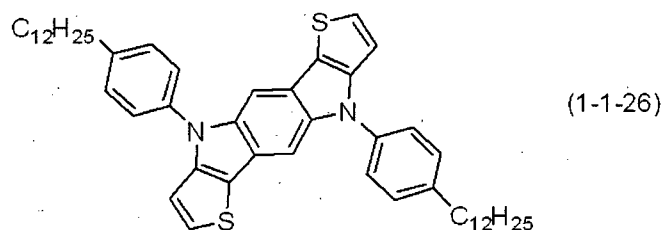
$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3) : 7.09 (d, 2H)、7.42 (d, 2H)、7.71 (s, 2H)

[実施例1：化合物（1-1-26）の製造例]

攪拌子、温度計、コンデンサーを取り付けた500mL 4つ口フラスコに化合物（2-2-1） 10.00g（17.92mmol）、トリス（ジベンジリ

25 デンアセトン）ジパラジウム（3.28g、3.69mmol）、トリーtert-ブチルホスフィン（1.45g、7.17mmol）、p-ードデシルアニリ

ン (18.74 g、71.69 mmol)、ナトリウム *tert*-ブトキシド (10.33 g、107.54 mmol) 及び脱水トルエン 300 ml を窒素雰囲気下で仕込み、窒素雰囲気下で 80°C に昇温して同温で 24 時間攪拌した。得られた反応マスを室温まで冷却した後、水及びトルエンを加えて分液し、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、濾過後、溶媒を減圧下で留去し、固体を得た。
 5 該固体についてトルエンを用いて再結晶を 2 回繰り返した後、得られた結晶をテトラヒドロフランに溶解し、該溶解液に活性炭を加え、室温で 30 分間攪拌した後、濾過した。得られた濾液から溶媒を減圧下で留去し、得られた結晶についてトルエンを用いて再結晶することで、化合物 (1-1-26) (4.29 g、5.67 mmol) の白黄色結晶を収率 32% で得た。
 10



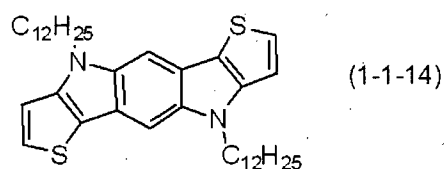
化合物 (1-1-26) の物性は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (δ 、テトラヒドロフラン- d_8) : 0.90 (t、6H)、1.23~1.53 (m、40H)、2.75 (t、4H)、7.11 (d、2H)、
 15 7.42 (d、2H)、7.45 (d、4H)、7.62 (d、4H)、7.69 (s、2H) LC-HRMS (APPI+) : calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{S}_2$ 、757.4583 ; found 757.457

[実施例 2 : 化合物 (1-1-14) の製造例]

攪拌子、温度計、コンデンサーを取り付けた 300 mL 4 口フラスコに、化合物 (2-2-1) 5.00 g (8.96 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (1.64 g、1.79 mmol)、ラセミー 2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチル (2.23 g、3.59 mmol)、ドデシルアミン (6.64 g、35.85 mmol)、ナトリウム *tert*-ブトキシド (5.17 g、53.77 mmol) 及び脱水トルエン
 20 150 ml を窒素雰囲気下で仕込み、窒素雰囲気下で還流するまで昇温して同温で 8 時間攪拌した。得られた反応マスを室温まで冷却した後、水及びトルエンを

加えて分液し、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、濾過後、溶媒を減圧下で留去し、固体を得た。得られた固体を、容積比0.2%のトリエチルアミンを添加したヘキサン及びトルエン混合溶媒を用いてシリカゲルクロマトグラフィーにて分離精製し、得られた混合物をヘキサン及びトルエン混合溶媒で再結晶した。得られた結晶を更にリサイクル分取高速液体クロマトグラフィー（移動層；テトラヒドロフラン、アセトニトリル混合溶媒）で精製することで、化合物（1-1-14）（0.67 g、1.11 mmol）の白黄色結晶を収率12%で得た。



化合物（1-1-14）の物性は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , テトラヒドロフラン- d_8) : 0.88 (t, 6H)、1.20~1.45 (m, 36H)、1.84~1.98 (m, 4H)、4.38 (t, 4H)、7.15 (d, 2H)、7.38 (d, 2H)、7.71 (s, 2H)
 LC-HRMS (APPI+) : calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{S}_2$, 605.3957 ; found 605.3944

[実施例3：化合物（1）の導電性薄膜を有機半導体層とする有機半導体トランジスタの製造例]

ガラス基板上に、リフトオフプロセスまたはフォトリソグラフィを用いて、クロム、金の順に蒸着して、ソース及びドレイン電極を設置した。この時のクロム層の厚さは5 nm、金層の厚さは4.0 nmであった。電極設置後、基板をアセトン、イソプロピルアルコールの順で超音波洗浄を行い、乾燥後、酸素プラズマにてクリーニングを行った後、脱水操作のために80℃で5分間加熱した。この時のチャネル幅は2 mm、チャネル長は100 μm であった。チャネル部分にフェネチルトリクロロシラン処理を、電極部分にペンタフルオロベンゼンチオール処理を行った後、窒素雰囲気下にて、実施例1で製造した化合物（1-1-26）の0.4 wt%の α -キシレン溶液を滴下し、スピンコート法により有機層を、次に有機層の上に、フッ素系ポリマーを含有する溶液を滴下し、スピンコート法

により絶縁層を形成した。この時の化合物（1-1-26）の膜厚は25 nm、絶縁層の膜厚は300 nmであった。絶縁層の上にシャドーマスクを用いて、クロム、アルミニウムの順に蒸着してゲート電極を設置し、図2に示すような有機トランジスタを得た。この時のクロム層の厚さは5 nm、アルミニウム層の厚さは200 nmであった。

次に、得られた有機トランジスタの電気特性を測定した。化合物（1-1-26）の薄膜を有機半導体層にもつ有機トランジスタは、p型の有機トランジスタであることを確認することができた。さらに、有機トランジスタのキャリアの飽和電界効果移動度 μ は、有機トランジスタの電気的特性の飽和領域におけるドレイン電流 I_d を表す式

$$I_d = (W/2L) \mu C_i (V_g - V_t)^2 \cdots (a)$$

を用いて算出した。ここで、L及びWは、それぞれ、有機トランジスタのゲート長及びゲート幅であり、 C_i は、ゲート絶縁膜の単位面積当たりの容量であり、 V_g は、ゲート電圧であり、 V_t は、ゲート電圧のしきい値電圧である。式(a)を用いて、製造した薄膜を有機半導体層にもつ有機トランジスタのキャリア移動度 μ を計算した結果、キャリア移動度は0.25 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)であった。

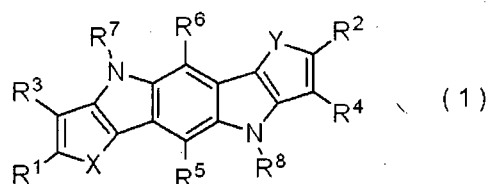
産業上の利用可能性

本発明は、キャリア移動度の高い有機半導体デバイス、該デバイスに含まれる薄膜及び該薄膜に含まれる化合物を提供する。

請求の範囲

[請求項 1]

式 (1)



(式中、X 及び Y は、それぞれ独立して、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子又は SO_2 を表す。R¹～R⁸ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1～30 のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1～30 のアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 2～30 のアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 2～30 のアルキニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1～30 のアルキルチオ基、炭素数 6～30 のアリール基又は炭素数 4～30 のヘテロアリール基を表す。該アリール基及び該ヘテロアリール基には、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよいアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルキニル基及びフッ素原子で置換されていてもよいアルキルチオ基からなる群より選ばれる一以上を有していてもよい。) で表されるジカルコゲノベンゾジピロール化合物。

[請求項 2]

前記式 (1) において、X 及び Y が硫黄原子である請求項 1 に記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物。

[請求項 3]

前記式 (1) において、R³ 及び R⁴ が、水素原子又はハロゲン原子であり、R⁷ 及び R⁸ が、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 7～30 のアリール基又は炭素数 5～30 のヘテロアリール基 (ここで該アリール基及び該ヘテロアリール基はフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基又はフッ素原子で置換されてい

てもよいアルコキシ基を有する)である請求項1に記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物。

[請求項4]

前記式(1)において、 R^5 及び R^6 が水素原子である請求項1に記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物。

[請求項5]

前記式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ が水素原子又はハロゲン原子である請求項1に記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物。

[請求項6]

10 前記式(1)において、 R^7 及び R^8 がフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基を有する炭素数7～26のアリール基である請求項1に記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物。

[請求項7]

15 前記式(1)において、 R^7 及び R^8 がフッ素原子を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基である請求項1に記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物。

[請求項8]

請求項1～7のいずれかに記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物を含む薄膜。

20 [請求項9]

請求項1～7のいずれかに記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物からなる薄膜。

[請求項10]

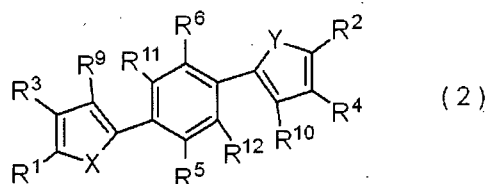
請求項8に記載の薄膜を含む有機トランジスタ。

25 [請求項11]

請求項8に記載の薄膜を含む有機半導体デバイス。

[請求項12]

式(2)



(式中、X及びYは、それぞれ独立して、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子又は SO_2 を表す。R¹～R⁶は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～30のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～30のアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数2～30のアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数2～30のアルキニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～30のアルキルチオ基、炭素数6～30のアリール基又は炭素数4～30のヘテロアリール基を表す。該アリール基及び該ヘテロアリール基は、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよいアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルキニル基及びフッ素原子で置換されていてもよいアルキルチオ基からなる群より選ばれる一以上を有していてもよい。R⁹～R¹²は、それぞれ独立して、ハロゲン原子を表す。)

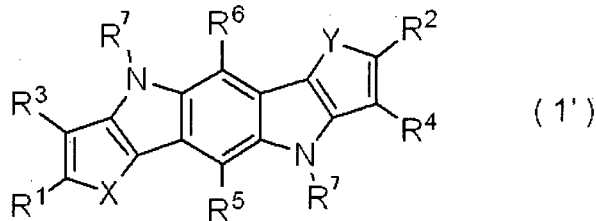
と、式(3)



(式中、R⁷は水素原子、ハロゲン原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～30のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～30のアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数2～30のアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数2～30のアルキニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～30のアルキルチオ基、炭素数6～30のアリール基又は炭素数4～30のヘテロアリール基を表す。該アリール基及び該ヘテロアリール基は、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよいアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよいアルキニル基及

びフッ素原子で置換されていてもよいアルキルチオ基からなる群より選ばれる一以上を有していてもよい。)

で示されるアミン化合物とを反応させる工程を含む式 (1')



5 (式中、X、Y、R¹～R⁷は前述と同じ。)

で表されるジカルコゲノベンゾジピロール化合物の製造方法。

[請求項 13]

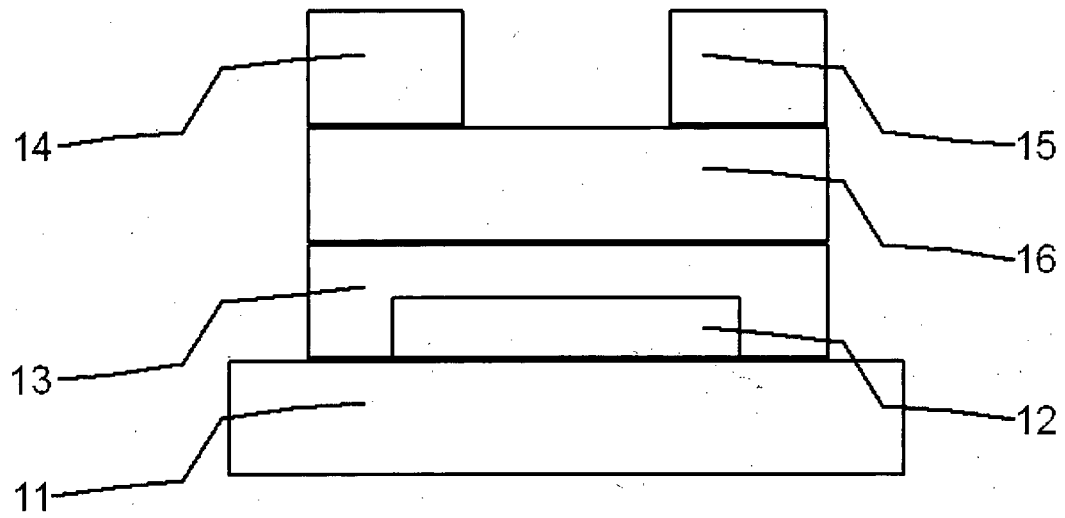
請求項 1～7 のいずれか記載のジカルコゲノベンゾジピロール化合物及び有機溶媒を含むことを特徴とする組成物。

10 [請求項 14]

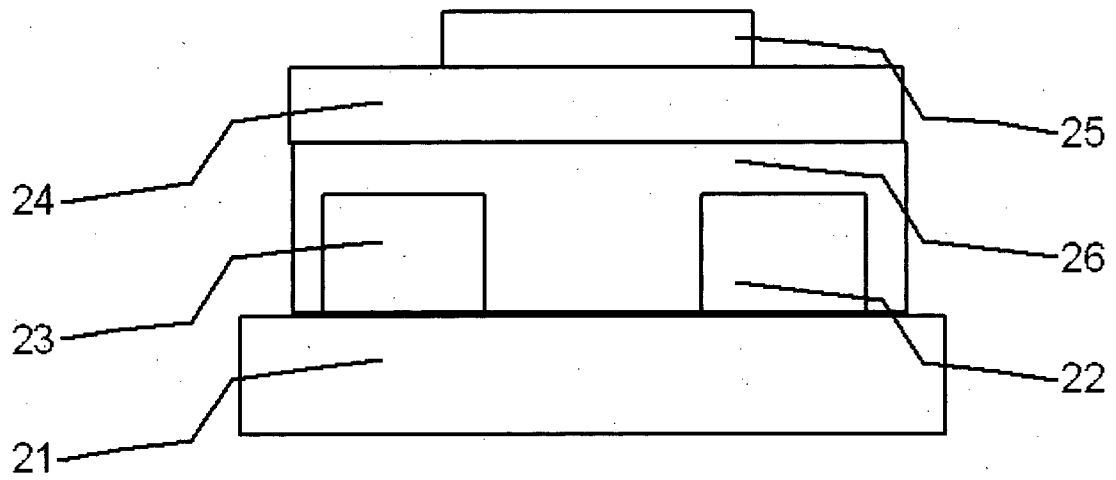
請求項 13 記載の組成物を基板又は絶縁層上に塗布する工程と、基板又は絶縁層上に塗布された塗布膜を乾燥する工程とを含む薄膜の製造方法。

1 / 1

[図 1]



[図 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D495/22(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i, H01L51/50(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)

C07D495/22, C09K11/06, H01L21/368, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/40, H01L51/50

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2010-138077 A (Tosoh Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text; particularly, claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2010-83884 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text; particularly, claims; examples & WO 2010/027106 A1 & EP 2341051 A1	1-14
A	WO 2010/000670 A1 (BASF SE), 07 January 2010 (07.01.2010), entire text; particularly, claims; examples & JP 2011-526588 A & EP 2307424 A1	1-14

☐

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
05 March, 2012 (05.03.12)

Date of mailing of the international search report
13 March, 2012 (13.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D495/22(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i, H01L51/50(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. C07D495/22, C09K11/06, H01L21/368, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/40, H01L51/50

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2010-138077 A (東ソー株式会社) 2010.06.24, 全文、特に特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2010-83884 A (住友化学株式会社) 2010.04.15, 全文、特に特許請求の範囲、実施例 & WO 2010/027106 A1 & EP 2341051 A1	1-14

☒ 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

の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

0 5 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 3 . 2 0 1 2

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)

三上 晶子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

4 P

4 0 4 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
A	WO 2010/000670 A1 (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 2010.01.07, 全文、特に特許請求の範囲、実施例 & JP 2011-526588 A & EP 2307424 A1	1-14