

(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  
2011年5月5日(05.05.2011)

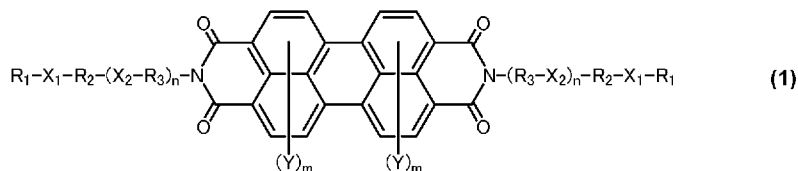
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/052719 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07D 221/18 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)  
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/069277
- (22) 国際出願日: 2010年10月29日(29.10.2010)
- (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 2009-249127 2009年10月29日(29.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日精化工業株式会社(DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平田 直毅 (HIRATA Naoki) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 河野 寿夫(KONO Hisao) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 西勝 宏明(SAIKATSU Hiroaki) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 小熊 尚実(OGUMA Naomi) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 近藤 利英子(KONDO Rieko); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町1-13-1 水戸部ビル5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, 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, JP, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: PERYLENE TETRACARBOXYDIIMIDE DERIVATIVE

(54) 発明の名称: ペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体



(57) Abstract: Provided is a perylene tetracarboxydiimide derivative represented by general formula (1). In general formula (1), R<sub>1</sub> represents a C<sub>1-20</sub> alkyl group that may be branched; R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> independently represent C<sub>2-6</sub> alkyl groups that may be branched; X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> represent heteroatoms selected from the group comprising oxygen, sulfur, and selenium; Y represents a halogen atom or a cyano group; m represents a number from 0 to 4, and n represents a number from 0 to 2.

(57) 要約: 本発明は、下記一般式(1)で示されることを特徴とするペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体である。ただし、一般式(1)中、R<sub>1</sub>は炭素数が1~20である分岐してもよいアルキル基を、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は独立に、炭素数が2~6である分岐してもよいアルキル基を、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は酸素原子、硫黄原子およびセレン原子から選択されるヘテロ原子を、Yはハロゲン原子或いはシアノ基を、mは0~4の数を、そしてnは0~2の数を、それぞれ示す。

WO 2011/052719 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：ペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体

### 技術分野

[0001] 本発明は、特定の置換基を有するペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、有機薄膜太陽電池、有機トランジスタ或いは有機光導電体などの形成に用いる有機半導体材料としては、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、アゾ顔料など各種の顔料誘導体使用されてきた。これらの中で、ペリレン顔料誘導体は、優れた半導体特性を有しており、ペリレン骨格の一部をシアノ化して半導体特性を向上したペリレン誘導体（特許文献1）や、フッ素化されたアルキル基の導入により耐久性を向上させたペリレン誘導体（特許文献2）などが公表されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特表2007-527114号公報  
特許文献2：特表2008-524846号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来知られている各種のペリレン顔料誘導体は、可視光領域に吸収を持つ染料などに比べて、耐光性或いは耐熱性などの優れた点を有するものの、十分に有機半導体材料としての使用目的を満たすだけの特性を有する材料は得られていない。

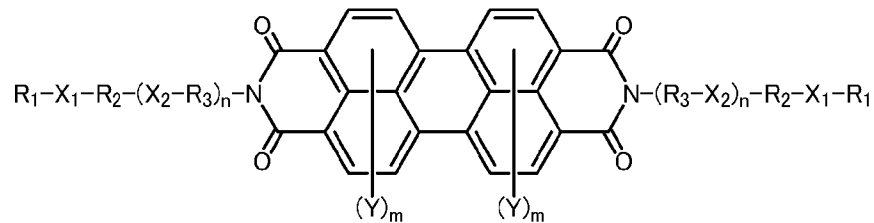
#### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、有機薄膜太陽電池、有機トランジスタ或いは有機光導電体などに用いる有機半導体材料を改良すべく研究し、下記一般式（1）、一般式（2）或いは式（3）で示される特定の置換基を有するペリレンテトラカ

ルポキシジイミド誘導体が優れた特性を有することを見出して本発明に至った。

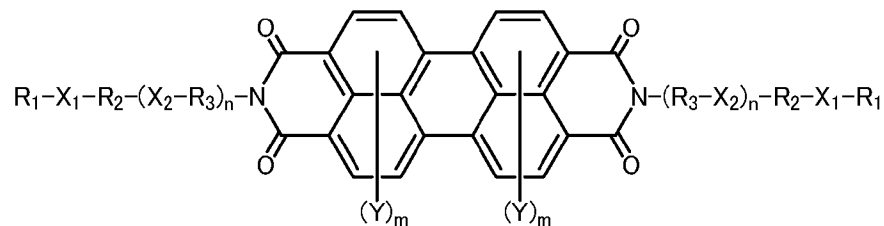
[0006] すなわち、本発明は、下記一般式（１）、一般式（２）或いは式（３）で示される特定の置換基を有することを特徴とするペリレンテトラカルポキシジイミド誘導体を提供する。

一般式（１）



[0007] （ただし、一般式（１）中、 $R_1$ は炭素数が１～２０である分岐してもよいアルキル基を、 $R_2$ は炭素数が２～６である分岐してもよいアルキル基を、 $R_3$ は炭素数が２～６である分岐してもよいアルキル基を、 $X_1$ および $X_2$ は酸素原子、硫黄原子およびセレン原子から選択されるヘテロ原子を、 $Y$ はハロゲン原子或いはシアノ基を、 $m$ は０～４の数を、そして $n$ は０～２の数を、それぞれ示す。）

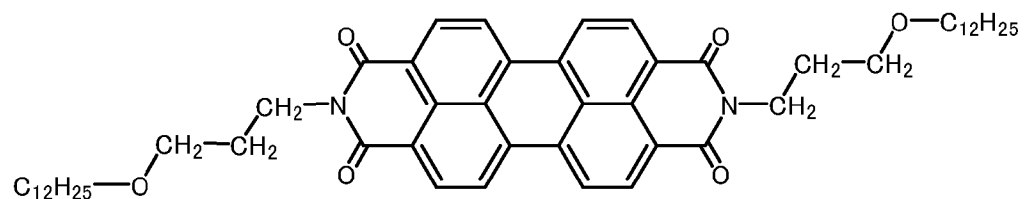
[0008] 一般式（２）



[0009] （ただし、一般式（２）中、 $R_1$ は炭素数１～２０の直鎖アルキル基を、 $R_2$ は炭素数２～６の直鎖アルキル基を、 $R_3$ は炭素数２～６の直鎖アルキル基を、 $X_1$ および $X_2$ は酸素原子を、 $Y$ はハロゲン原子或いはシアノ基を、 $m$ は０～４の数を、そして $n$ は０～２の数を、それぞれ示す。）

[0010]

式（３）



## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、優れた半導体特性を示し、かつ、薄膜としたような場合に耐久性に優れ、有機溶媒への溶解性が高く、有用な有機半導体材料に応用可能なペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体が提供される。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1]例示化合物1の赤外吸収スペクトル。

[図2]例示化合物2の赤外吸収スペクトル。

## 発明を実施するための形態

[0013] 次に発明を実施するための最良の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明の特定の置換基を有するペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体は、公知の方法で合成できる。例えば、ペリレンテトラカルボン酸無水物を高沸点有機溶媒中で該当するアミン類と反応させて、本発明を特徴づける特定の置換基を導入すればよい。或いはペリレンテトラカルボキシジイミドを一旦カリウム塩にした後、該当するハロゲン化アルキルと反応させることによって特定の置換基を導入することでも、本発明のペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体を得ることができる。

[0014] 本発明のペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体を合成する際に、使用するアミン成分としては、以下のものが挙げられる。例えば、3-メトキシ-n-エチルアミン、3-メトキシ-n-プロピルアミン、3-エトキシ-n-プロピルアミン、4-エトキシ-n-ブチルアミン、5-(n-ブチルオキシ)-n-ペンチルアミン、3-(n-ブチルオキシ)-n-プロピルアミン、3-(n-ブチルオキシ)-n-ヘキシルアミン、3-(n-ヘプチルオキシ)-n-プロピルアミン、3-(iso-ブチルオキシ)-n-プロピルアミン、3-(sec-ブチルオキシ)-n-プロピルアミン、3-(tert-ブチルオキシ)-n-プロピルアミン、3-(n-オクチルオキシ)-n-プロピルアミン、3-(n-デシルオキシ)-n-プロピルアミン、3-(n-ドデシルオキシ)-n-プロピルアミン、3-(n-テトラデカオキシ)-n-プロピルアミン、3-(n-エイコサオキシ)-n-

ープロピルアミン、2-（2-エトキシエチルオキシ）エチルアミン、2-（2-n-ブチルオキシ）エチルアミン、2-（2-n-ヘキシルオキシ）エチルアミン、2-（2-n-オクチルオキシ）エチルアミン、2-（2-sec-オクチルオキシ）エチルアミン、2-（2-ブトキシプロピルオキシ）プロピルアミン、2-（2-（ドデシルオキシ）プロピルオキシ）プロピルアミン、3-（n-ブチルチオ）プロピルアミン、3-（エチルチオ）プロピルアミン、3-（n-ドデシルチオ）プロピルアミン、3-（n-ドデシルセラニル）プロピルアミンなどが使用できる。

[0015] 原材料の入手しやすさや反応の容易さ、そして合成されたペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体の半導体特性などを考慮すると、3-メトキシ-n-プロピルアミン、3-エトキシ-n-プロピルアミン、5-（n-ブチルオキシ）-n-ペンチルアミン、3-（n-ブチルオキシ）-n-プロピルアミン、3-（n-ブチルオキシ）-n-ヘキシルアミン、3-（n-ヘプチルオキシ）-n-プロピルアミン、3-（n-オクチルオキシ）-n-プロピルアミン、3-（n-デシルオキシ）-n-プロピルアミン、3-（n-ドデシルオキシ）-n-プロピルアミン、3-（n-テトラデカオキシ）-n-プロピルアミン、3-（n-エイコサオキシ）-n-プロピルアミン、中でも3-（n-ブチルオキシ）-n-プロピルアミン、3-（n-ドデシルオキシ）-n-プロピルアミンの使用が好ましい。

[0016] 本発明のペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体を合成する際に使用するペリレンテトラカルボン酸無水物としては、以下のものが挙げられる。例えば、無置換の3, 4: 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸無水物、1, 7-ジシアノ-3, 4: 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸無水物、1, 7-ジクロロ-3, 4: 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸無水物、1, 7-ジフルオロ-3, 4: 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸無水物、1, 6, 7, 10-テトラフルオロ-3, 4: 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。これらの中でも、原材料の入手しやすさや反応の容易さ、そして合成されたペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体

の半導体特性などを考慮すると、ペリレン骨格に置換基を導入していない、無置換のペリレンテトラカルボン酸無水物の使用が好ましい。

[0017] 通常、ペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体を有機太陽電池や有機光半導体或いは有機トランジスタなどに用いる場合、高真空下で基板に蒸着させることが多く、一般的な方法であった。これは、従来知られているペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体は、有機溶媒に殆ど不溶であることが大きな要因の一つである。

[0018] これに対して、本発明の特定の置換基を有するペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体は、従来の誘導体と異なり、有機溶媒に比較的溶解する。このために、本発明の誘導体は、その製造の際に、カラムクロマトグラフィーのような精製手段を執ることも可能であるし、有機半導体材料に応用する場合に、有機溶媒に溶解させてスピコートなどの手法により基板に塗布させ、被膜（薄膜）を形成させることも可能である。後述する表2に、本発明の誘導体にかかる例示化合物を用い、各種溶媒における薄膜形成の状態を記した。有機溶媒への溶解特性は、ペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体の有機半導体材料などへの応用を飛躍的に向上させることを意味している。

[0019] 以下、半導体特性を示し、かつ、上記した有機溶媒への溶解性を示す、本発明の特定の置換基を有するペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体の具体例を挙げるが、前記した一般式（1）中の各記号に該当する基或いは原子をそれぞれに特定した表1によって示す。しかし、これらは例示であって、本発明のペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体がこれらに限定されるものではない。これらの化合物の製造方法は、後述する実施例1に準じる。

[0020]

表1:一般式(1)で表わされるペリレンテトラカルポキシジイミド誘導体の例

例示化合物	R <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X <sub>2</sub>	n	Y	m
1	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	O	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	-	-	0	-	0
2	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	-	-	0	-	0
3	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	O	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	-	-	0	-	0
4	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	O	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	-	-	0	-	0
5	sec-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	O	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	-	-	0	-	0
6	iso-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	O	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	-	-	0	-	0
7	tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	-	-	0	-	0
8	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	O	1	-	0
9	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	O	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	O	1	-	0
10	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	O	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	O	1	-	0
11	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	O	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	O	1	-	0
12	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	-	-	0	-	0
13	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	S	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	-	-	0	-	0
14	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Se	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	-	-	0	-	0
15	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	O	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	-	-	0	CN	2
16	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	O	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -	-	-	0	F	4
17	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	O	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	O	1	Cl	2

[0021] 上記に例示したような特定の置換基を有する本発明のペリレンテトラカルポキシジイミド誘導体は、例えば、下記に挙げるような有機溶媒に比較的溶解する。例えば、クロロホルム、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロナフタレンなどのハロゲン系炭化水素溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのケ

トン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族系炭化水素溶媒、スルフォラン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系極性溶媒などである。本発明のペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体は、上記に挙げたような有機溶媒を、単独、あるいは複数を併用することで、適当な濃度の溶液とできる。このため、本発明のペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体によれば、その溶液を用いることで、従来の誘導体では利用できなかったスピコート法などの溶液塗布法を適用することができ、該方法によって容易に均一な薄膜を形成することが可能になる。さらに、本発明のペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体は、十分な半導体特性を有するため、形成した薄膜は、例えば、有機薄膜太陽電池、有機トランジスタ或いは有機光導電体などに用いられる良好な有機半導体薄膜として機能するものとなる。

[0022] 本発明の特定の置換基を有するペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体の有機溶媒に対する溶解性を確認するため、先に挙げた例示化合物1~17について、各有機溶媒を用い、スピコート法によるシリコン基板上への薄膜形成状態で判断した。結果を、表2に示した。この結果、一般式(1)中のアルキル基の鎖長やヘテロ原子によって多少の違いがあるものの、有機溶剤に対して良好な溶解性を示し、スピコート法などの溶液塗布法を適用することが可能であることが確認された。

[0023]

表2: 例示化合物1~17の有機溶剤への溶解性

例示化合物	クロロホルム	トルエン	テトラヒドロフラン	N-メチルピロリドン
1	◎	×	×	×
2	◎	○	×	△
3	◎	△	×	×
4	◎	△	×	×
5	◎	○	△	○
6	◎	○	△	○
7	◎	○	×	○
8	◎	△	×	△
9	○	△	×	△
10	○	×	×	△
11	◎	△	×	△
12	◎	△	△	○
13	○	×	×	△
14	○	×	×	×
15	◎	○	△	○
16	◎	○	△	○
17	◎	○	△	△

<評価基準> スピンコート法によるシリコン基板上への薄膜形成状態で判断

◎: 均一な薄膜を形成できる

○: 溶液を加熱することにより、均一な薄膜の形成が可能

△: 溶液を加熱することにより、基板上の一部に薄膜の形成が可能

×: 薄膜形成が困難

## 実施例

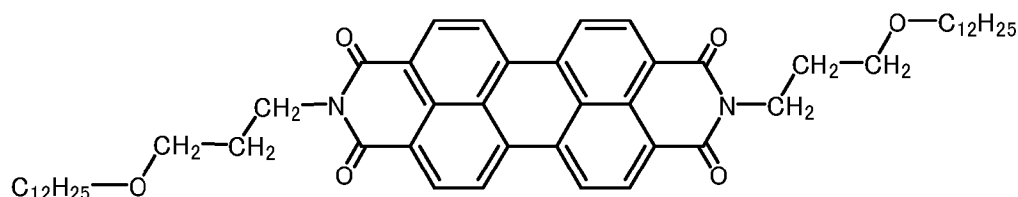
[0024] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。各実施例では、先に表1に示した例示化合物1~17をそれぞれ合成した。

## [実施例 1]

## (例示化合物 1 の合成)

ペリレンテトラカルボン酸無水物 3.92 g と、3-(n-ドデシルオキシ)-n-プロピルアミン 9.72 g とをイミダゾール 40 g 中に分散させ、窒素気流下 160°C で 4 時間攪拌した。冷却後、濾過し、濾物をメタノール・希塩酸、次いで水の順に洗浄した。その後、濾物を乾燥して 5.90 g の、下記式 (3) で示される N, N'-ビス(3-(n-ドデシルオキシ)-n-プロピル)-3, 4:9, 10-ペリレンテトラカルボキシジイミドを、例示化合物 1 として得た (収率 70%)。

式 (3)



[0025] 上記で得られた例示化合物 1 についての各分析結果は以下に示す通りであり、これらの分析によって、例示化合物 1 は、上記の構造のものであることを確認した。

融点：330°C 付近 (分解)

元素分析値 ( ) 内は理論値：C；76.88% (76.92%)、H；8.30% (8.37%)、N；3.25% (3.32%)

図 1 に赤外吸収スペクトルを示す。

## [0026] [実施例 2]

## (例示化合物 2 の合成)

実施例 1 で使用した 3-(n-ドデシルオキシ)-n-プロピルアミン 9.72 g を、3-(n-ブチルオキシ)-n-プロピルアミン 5.24 g に代えた以外は実施例 1 と同様の方法で、例示化合物 2 として、4.95 g の、N, N'-ビス(3-(n-ブチルオキシ)-n-プロピル)-3, 4:9, 10-ペリレンテトラカルボキシジイミドを得た (収率 80%)。合成した例示化合物 2 についての各分析結果は以下に示す通りであり、これらの分

析によって、例示化合物 2 は、上記の化合物であることを確認した。

融点：340°C 付近（分解）

元素分析値（）内は理論値：C；73.81%（73.77%）、H；6.15%（6.19%）、N；4.49%（4.53%）

図 2 に赤外吸収スペクトルを示す。

[0027] [実施例 3～17]

実施例 1 および 2 と同様の方法で、先に表 1 中に構造を示した例示化合物 3～17 をそれぞれ合成した。そして、得られた各化合物の収率、融点、紫外・可視光吸収スペクトルにおける最大吸収波長を表 3 に示した。実施例 1 および 2 で得た例示化合物 1、2 についても最大吸収波長を測定し、結果を収率および融点とともに示した。例示化合物 3～17 の紫外・可視光吸収スペクトルは、例示化合物 1、2 とほぼ同様であった。

[0028] 以下表 3 に、各実施例で合成した例示化合物 1～17 の収率、最大吸収波長および融点を記載する。

表3:各例示化合物の収率および特性

実施例	例示化合物	収率(%)	最大吸収波長 (nm)	融点(分解点) (°C)
1	1	80	488,525	340 付近
2	2	70	488,525	330 付近
3	3	72	489,525	325 付近
4	4	83	488,525	320 付近
5	5	70	488,525	320 付近
6	6	75	487,525	310 付近
7	7	90	488,525	300 付近
8	8	66	488,526	280 付近
9	9	78	488,524	300 付近
10	10	55	488,525	265 付近
11	11	60	489,526	285 付近
12	12	38	488,525	330 付近
13	13	45	488,525	290 付近
14	14	53	488,525	280 付近
15	15	60	490,528	300 付近
16	16	55	490,531	330 付近
17	17	40	492,533	320 付近

[0029] 以下に本発明のペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体を用いた有機半導体の作成例を示す。

[参考例 1]

例示化合物 1 (N, N'-ビス(3-(n-ドデシルオキシ)-n-プロピル)-3, 4:9, 10-ペリレンテトラカルボキシジイミド)を用いた有機薄膜トランジスタの作製

まず、ゲート絶縁体層となる酸化シリコン膜(厚さ200nm)を表面に

有するシリコン基板を用意した。実施例 1 で得た例示化合物 1 からなる有機半導体薄膜は、酸化シリコン膜上に真空蒸着法（蒸着レート 2 [nm/sec]）により、厚さ 30 nm となるように成膜した。次に、シャドーマスクを介して、ソース/ドレイン電極として金電極のパターンを形成し（30 nm）、トップコンタクト型有機薄膜トランジスタを作成した。このときの、チャンネル長、チャンネル幅は、それぞれ 100  $\mu$ m、2000  $\mu$ m とした。

[0030] 上記で得られたトランジスタについて、異なるゲート電圧毎でのドレイン電圧とドレイン電流とを測定した。その結果、ドレイン電流-ドレイン電圧曲線に明澄な飽和領域が認められたことから、典型的な n 型特性を有する電界効果トランジスタとして駆動することが示された。この曲線から算出した電子移動度は、 $3.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい電圧値は 15 V であった。

[0031] [参考例 2]

参考例 1 で用いた例示化合物 1 をクロロホルムに濃度 0.25% となるように溶解し、該溶液を用いて、スピコーター（1,500 回転/分、40 秒）にて、ITO 電極を表面に有する酸化膜付シリコン基板上に有機半導体薄膜を形成し、真空中において 140°C、1 時間の減圧乾燥を行った。

[0032] 上記で得たトランジスタについて、トランジスタ特性を参考例 1 と同様に測定した。その結果、典型的な n 型特性を有する電界効果トランジスタとして駆動することが示された。また、電子移動度は、 $0.40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい電圧値は 16 V であり、参考例 1 の真空蒸着法によって薄膜を形成した場合よりも半導体特性において優れたものが得られることを確認した。

[0033] [参考例 3]

本参考例では、参考例 1 で使用した例示化合物 1 に変えて、実施例 2 で得た例示化合物 2（N,N'-ビス（3-（n-ブチルオキシ）-n-プロピル）-3,4:9,10-ペリレンテトラカルボキシジイミド）を使用した。

参考例 1 と同様に例示化合物 2 よりなる有機半導体層を有するトップコンタクト型有機薄膜トランジスタを作成した。そして、典型的な n 型特性を有する電界効果トランジスタとして駆動することが示された。また、電子移動

度は、 $3.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい電圧値は10Vであった。

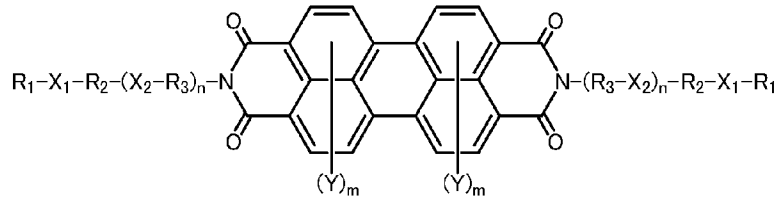
### 産業上の利用可能性

[0034] 本発明によれば、優れた半導体特性を示し、かつ、薄膜としたような場合に耐久性に優れ、有用な有機半導体材料に応用可能なペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体が提供される。また、本発明によって提供される上記のペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体は、有機溶剤への溶解性を示すため、溶液法によって薄膜などを形成することが可能であり、その実用性は極めて高いものとなることが期待される。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で示されることを特徴とするペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体。

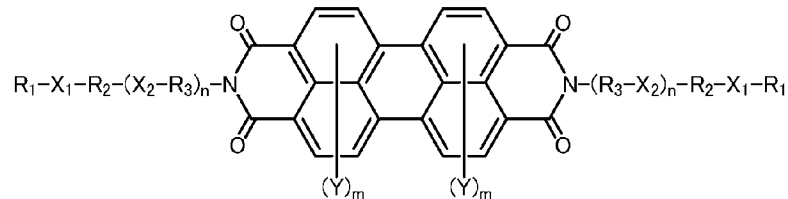
一般式(1)



（ただし、一般式（1）中、 $R_1$ は炭素数が1～20である分岐してもよいアルキル基を、 $R_2$ は炭素数が2～6である分岐してもよいアルキル基を、 $R_3$ は炭素数が2～6である分岐してもよいアルキル基を、 $X_1$ および $X_2$ は酸素原子、硫黄原子およびセレン原子から選択されるヘテロ原子を、 $Y$ はハロゲン原子或いはシアノ基を、 $m$ は0～4の数を、そして $n$ は0～2の数を、それぞれ示す。）

[請求項2] 下記一般式（2）で示されることを特徴とするペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体。

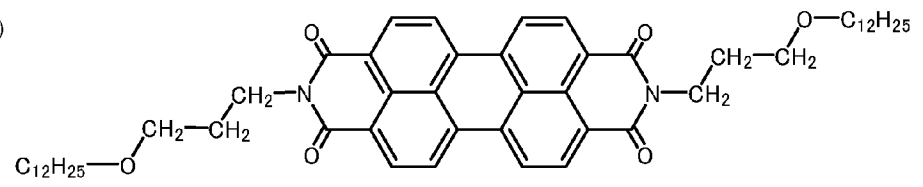
一般式(2)



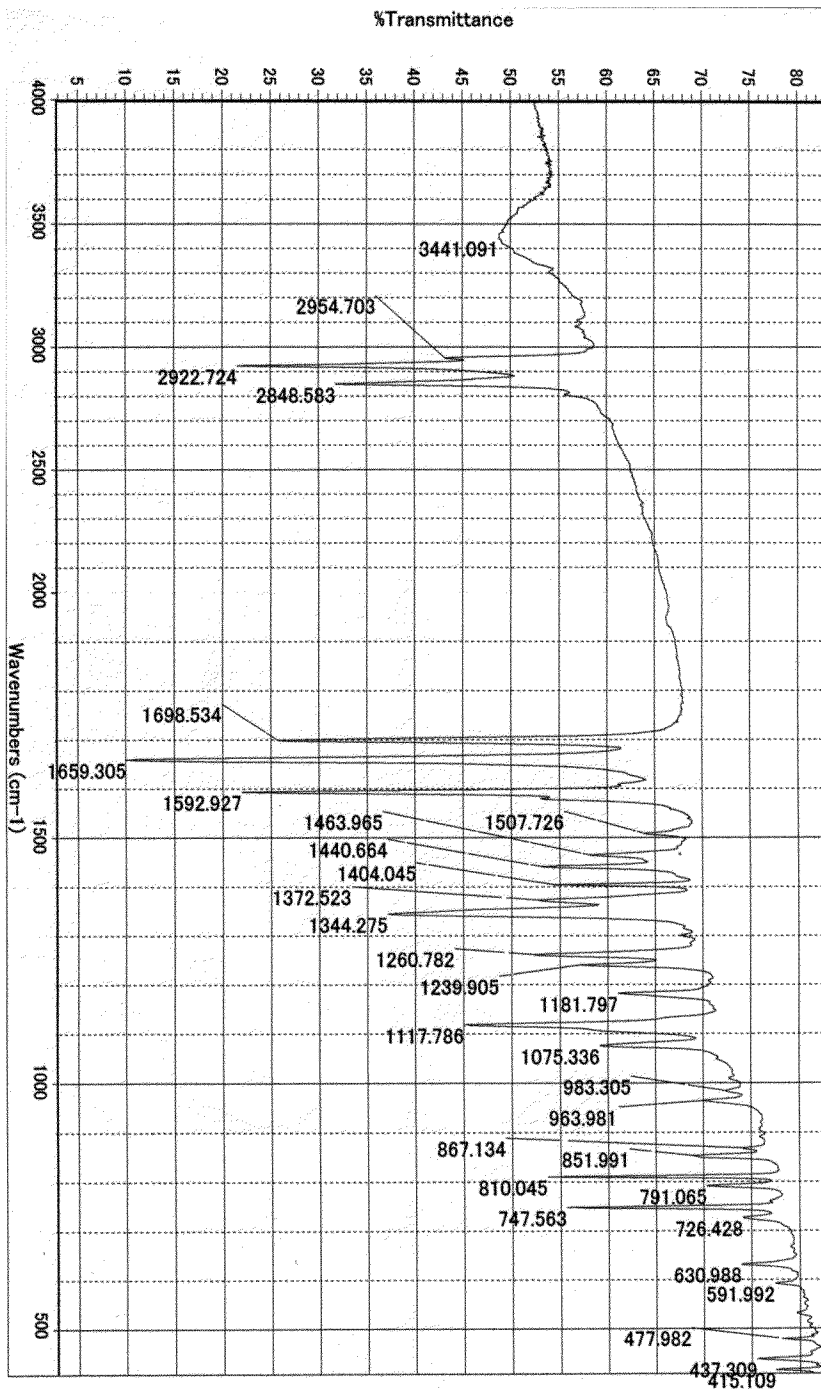
（ただし、一般式（2）中、 $R_1$ は炭素数1～20の直鎖アルキル基を、 $R_2$ は炭素数2～6の直鎖アルキル基を、 $R_3$ は炭素数2～6の直鎖アルキル基を、 $X_1$ および $X_2$ は酸素原子を、 $Y$ はハロゲン原子或いはシアノ基を、 $m$ は0～4の数を、そして $n$ は0～2の数を、それぞれ示す。）

[請求項3] 下記式（3）で示されることを特徴とするペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体。

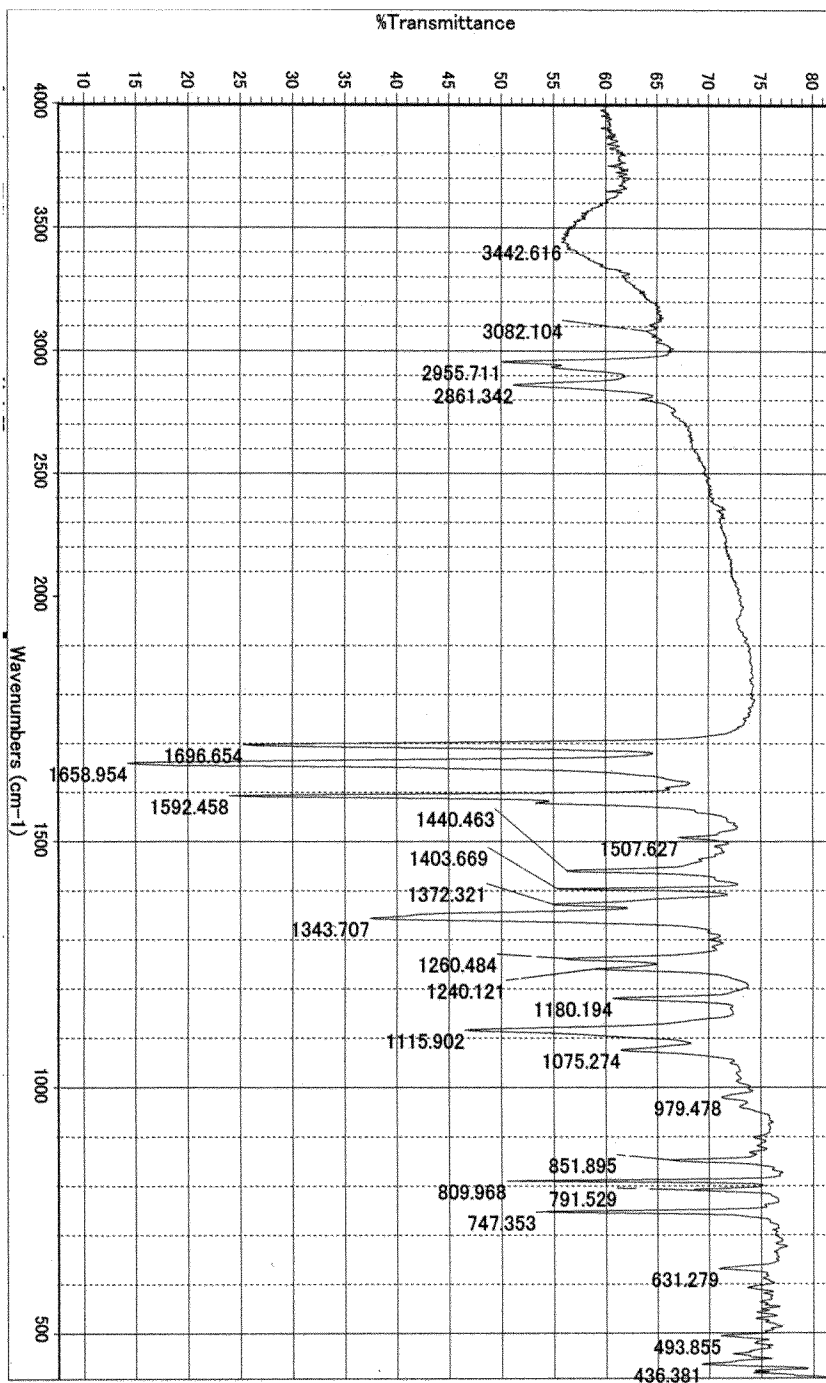
式(3)



[ 1 ]



[ 2 ]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069277

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D221/18(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i,  
H01L51/30(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)

C07D221/18, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN), WPI, JSTPlus (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y Y	US 4156757 A (BASF AG.), 29 May 1979 (29.05.1979), compound no.7 to 10 & DE 2636421 A & FR 2361749 A & CA 1093885 A & GB 1588432 A	1-2 3
X, Y Y	JP 57-176046 A (BASF AG.), 29 October 1982 (29.10.1982), compound 2 & EP 61088 A & EP 61088 B & US 4517270 A & JP 3-26383 B	1-2 3
X, Y Y	GREEG, B.A.et al, 'Doping molecular emiconductors. n-Type doping of a liquid crystalperylene diimide' Journal of the American Chemical Society (2001), p.123(32), 7959-7960	1-2 3

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 November, 2010 (22.11.10)Date of mailing of the international search report  
30 November, 2010 (30.11.10)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069277

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y Y	CHE, Y. et al, 'Zang, LingEnhancing One-Dimensional Charge Transport through Intermolecular $\pi$ -Electron Delocalization: Conductivity Improvement for Organic Nanobelts' Journal of the American Chemical Society (2007), p.129(20), 6354-6355	1-2 3
X,Y Y	JP 57-074361 A (BBC BROWN BOVERI & CIE AG.), 10 May 1982 (10.05.1982), table 1; examples 12, 16 & EP 47027 A	1-2 3
X,Y Y	DE 3413418 A1 (BASF AG.), 17 October 1985 (17.10.1985), examples 40, 42, 44; page 19; claims (Family: none)	1-2 3
X,Y Y	JP 60-089485 A (BASF AG.), 20 May 1985 (20.05.1985), example 22 & DE 3434059 A & US 4667036 A & JP 93083553 B & DE 3434059 C2	1-2 3
X,Y Y	DE 3235526 A1 (BASF AG.), 10 June 1976 (10.06.1976), examples 1, 6 & DE 2451784 A & FR 2289574 A & GB 1523475 A & CH 618209 A & JP 58-45984 B2 & IT 1066745 B	1-2 3
X,Y Y	JP 51-067328 A (BASF AG.), 10 June 1976 (10.06.1976), examples 1, 6 & DE 2451784 A & FR 2289574 A & GB 1523475 A & CH 618209 A & JP 58-45984 B2 & IT 1066745 B	1-2 3
X,Y Y	SAMUDRALA, R., et al, 'Synthesis of a non-cationic, water-soluble perylenetetracarboxylic diimide and its interactions with G-quadruplex-forming DNA' Bioorganic & Medicinal Chemistry (2007), 15(1), p.186-193	1-2 3
Y	CN 101353349 A (Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences), 08 December 2009 (08.12.2009), claims (Family: none)	1-3
Y	WO 2009/118742 A1 (YEDA RES&DEV CO., LTD., IL), 01 October 2009 (01.10.2009), claims (Family: none)	1-3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069277

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SHIRMAN, E. et al, 'Stable Aromatic Dianion in Water' Journal of Physical Chemistry B (2008), 112(30), p.8855-8858	1-3
Y	HERRIKHUYZEN, V.J., et al, 'Synthesis of n-Type Perylene Bisimide Derivatives and Their Orthogonal Self-Assembly with p-Type Oligo (p-phenylene vinylene)s' Journal of the American Chemical Society (2004), 126(32), p.10021-10027	1-3
Y	FISCHER, C. M., et al, 'Microstructured gold/Langmuir-Blodgett film/gold tunneling junctions' Applied Physics Letters (1995), 66(24), 3331-3	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D221/18(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(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 (IPC)) Int.Cl. C07D221/18, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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) CPlus(STN), REGISTRY(STN), WPI, JSTPlus(JDreamII)		
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
X, Y Y	US 4156757 A (BASF AG) 1979.05.29, 化合物 No. 7-10 & DE 2636421 A & FR 2361749 A & CA 1093885 A & GB 1588432 A	1-2 3
X, Y Y	JP 57-176046 A (BASF AG) 1982.10.29, 化合物 2 & EP 61088 A & EP 61088 B & US 4517270 A & JP 3-26383 B	1-2 3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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 22.11.2010	国際調査報告の発送日 30.11.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 岡部 佐知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4 P   4149

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
X, Y Y	GREEG, B. A. et al, 'Doping molecular semiconductors. n-Type doping of a liquid crystalperylene diimide' Journal of the American Chemical Society (2001), p.123(32), 7959-7960	1-2 3
X, Y Y	CHE, Y. et al, 'Zang, LingEnhancing One-Dimensional Charge Transport through Intermolecular $\pi$ -Electron Delocalization: Conductivity Improvement for Organic Nanobelts' Journal of the American Chemical Society (2007), p.129(20), 6354-6355	1-2 3
X, Y Y	JP 57-074361 A (BBC BROWN BOVERI & CIE AG) 1982.05.10, 表1, 例12, 16 & EP 47027 A	1-2 3
X, Y Y	DE 3413418 A1 (BASF AG) 1985.10.17, 例40, 42, 44, p.19、請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2 3
X, Y Y	JP 60-089485 A (BASF AG) 1985.05.20, 例22 & DE 3434059 A & US 4667036 A & JP 93083553 B & DE 3434059 C2	1-2 3
X, Y Y	DE 3235526 A1 (BASF AG) 1976.06.10, 例1, 例6 & DE 2451784 A & FR 2289574 A & GB 1523475 A & CH 618209 A & JP 58-45984 B2 & IT 1066745 B	1-2 3
X, Y Y	JP 51-067328 A (BASF AG) 1976.06.10, 例1, 例6 & DE 2451784 A & FR 2289574 A & GB 1523475 A & CH 618209 A & JP 58-45984 B2 & IT 1066745 B	1-2 3
X, Y Y	SAMUDRALA, R., et al, 'Synthesis of a non-cationic, water-soluble perylene-tetracarboxylic diimide and its interactions with G-quadruplex-forming DNA' Bioorganic & Medicinal Chemistry (2007), 15(1), p.186-193	1-2 3

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
Y	CN 101353349 A (中国科学院化学研究所) 2009. 12. 08, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
Y	WO 2009/118742 A1 (YEDA RES&DEV CO LTD, IL) 2009. 10. 01, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
Y	SHIRMAN, E. et al, 'Stable Aromatic Dianion in Water' Journal of Physical Chemistry B (2008), 112(30), p. 8855-8858	1-3
Y	HERRIKHUYZEN, V. J., et al, 'Synthesis of n-Type Perylene Bisimide Derivatives and Their Orthogonal Self-Assembly with p-Type Oligo(p-phenylene vinylene)s' Journal of the American Chemical Society (2004), 126(32), p. 10021-10027	1-3
Y	FISCHER, C. M., et al, 'Microstructured gold/Langmuir-Blodgett film/gold tunneling junctions' Applied Physics Letters (1995), 66(24), 3331-3	1-3