(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2月5日(05.02.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/016344 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/30 (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) *H01L 51/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070333

(22) 国際出願日: 2014年8月1日(01.08.2014)

(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 2013-161828 2013年8月2日(02.08.2013) JP
特願 2013-161829 2013年8月2日(02.08.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 平井　友樹(**HIRAI Yuki**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 高久　浩二(**TAKAKU Koji**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 米久田　康智(**YONEKUTA Yasunori**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 益居　健介(**MASUI Kensuke**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(**SIKS & CO.**); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号　京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

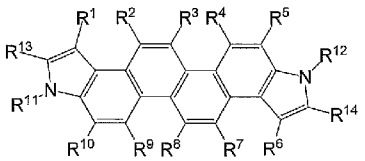
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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).

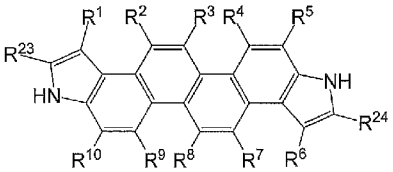
添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title**: COMPOUND, ORGANIC TRANSISTOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 発明の名称 : 化合物、有機トランジスタ及びその応用



（１）



（１１）

(57) **Abstract**: Provided are a compound having a high solubility into an organic solvent and causing the carrier mobility to be high and the drive voltage to be low when used in an active semiconductor layer of an organic transistor, and an organic transistor using the compound. The present invention relates to a compound represented by general formula (1) or general formula (11), an organic transistor containing the compound in an active semiconductor layer, an organic semiconductor material for use in a non-light-emitting organic semiconductor device, a material for use in an organic transistor, a coating solution for use in a non-light-emitting organic semiconductor device and an organic semiconductor film for use in a non-light-emitting organic semiconductor device. General formula (1) General formula (11)

(57) 要約: 有機トランジスタの半導体活性層に用いたときにキャリア移動度が高く、かつ、駆動電圧が低くなり、有機溶媒への高い溶解性を有する化合物および化合物を用いた有機トランジスタの提供。本発明は、一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物、化合物を半導体活性層に含む有機トランジスタ、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料、有機トランジスタ用材料、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液及び非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜に関する。

WO 2015/016344 A1

明　細　書

発明の名称 ： 化合物、有機トランジスタ及びその応用

技術分野

[0001]　本発明は、有機トランジスタ、有機半導体膜および有機半導体材料などに関する。詳しくは、本発明は、クリセノジピロール構造を有する化合物、化合物を含有する有機トランジスタ、化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料、化合物を含有する有機トランジスタ用材料、化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液、化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜に関する。

背景技術

[0002]　有機半導体材料を用いたデバイスは、従来のシリコンなどの無機半導体材料を用いたデバイスと比較して、様々な優位性が見込まれているため、高い関心を集めている。有機半導体材料を用いたデバイスの例としては、有機半導体材料を光電変換材料として用いた有機薄膜太陽電池や固体撮像素子などの光電変換素子や、非発光性（本明細書中、「非発光性」とは、室温、大気下０．１ｍＷ／ｃｍ^{2}の電流密度でデバイスに電流を流した場合に、１ｌｍ／Ｗ以下の発光効率のことを言う。換言すると、有機電界発光素子などの発光性有機半導体デバイスを除く有機半導体デバイスを意味する）の有機トランジスタが挙げられる。有機半導体材料を用いたデバイスは、無機半導体材料を用いたデバイスと比べて低温、低コストで大面積の素子を作製できる可能性がある。さらに分子構造を変化させることで容易に材料特性を変化させることが可能であるため材料のバリエーションが豊富であり、無機半導体材料ではなし得なかったような機能や素子を実現することができる。

[0003]　例えば、特許文献１には、クリセンの両末端にベンゼン環またはヘテロ環（チオフェン環、フラン環、ピロール環）を縮合した化合物が記載されており、特にクリセンの両末端に、窒素原子上に炭素数１～３０の置換基を有するピロール環を有する構造の一般式が記載されている。特許文献１には、こ

の化合物を有機薄膜トランジスタに用いることで移動度が高く、駆動速度が高速で、オン／オフ比が大きい有機薄膜トランジスタが得られることが記載されている。ただし、特許文献１にはクリセンの両末端にピロール環を導入した化合物の具体例としてピロール環の窒素原子上にメチル基を有する化合物のみが列挙されており、特許文献１の実施例ではジベンゾクリセン、ジチエノクリセンについてのみ検討されており、溶解度はクロロホルムに対して０．５質量％程度であった。

一方、特許文献２には、３～７個の芳香族環の縮合環の両末端または片末端環上にピロール環を有する化合物が記載されており、特にクリセンの両末端に、窒素原子上に炭素数１～４０のアルキル基を有するピロール環を有する構造の一般式が記載されている。特許文献２には、この化合物を有機薄膜トランジスタに用いることで電荷輸送度が高く、閾値電圧が低く、オン／オフ比が大きい有機薄膜トランジスタが得られたと記載されている。ただし、特許文献２の実施例ではクリセンの片方のみの末端に、窒素原子上に炭素数５の分枝アルキル基を有するピロール環を有する化合物についてのみ有機薄膜トランジスタ特性が検討されており、電界効果移動度は０．００３ｃｍ^2／Ｖｓ程度と低く、駆動電圧も金電極のボトムゲート・トップコンタクト型素子で閾値電圧－４０Ｖ程度とまだ高い値であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開ＷＯ２０１０／０２４３８８号公報

特許文献2：国際公開ＷＯ２０１３／０７８４０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] このような状況のもと、本発明者らが特許文献１または２の実施例に記載の化合物を用いた有機トランジスタについて検討したところ、これらの文献の実施例に記載の化合物の多くは、キャリア移動度が低く、駆動電圧が高く

、また、有機溶媒への溶解性も低いものであった。

[0006] そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために検討を進めた。本発明が解決しようとする課題は、有機トランジスタ（有機薄膜トランジスタと言われることもある）の半導体活性層に用いたときにキャリア移動度が高く、かつ、駆動電圧が低くなり、有機溶媒への高い溶解性を有する化合物および化合物を用いた有機トランジスタを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、特許文献１または２の一般式で示された構造の中でも、これらの文献に開示されていなかったクリセノジピロール構造のピロール環の窒素原子に特定の炭素数５～１８の置換基を導入することで、有機トランジスタの半導体活性層に用いたときにキャリア移動度が高く、かつ、駆動電圧が低くなり、有機溶媒への高い溶解性を有する化合物が得られることを見出した。

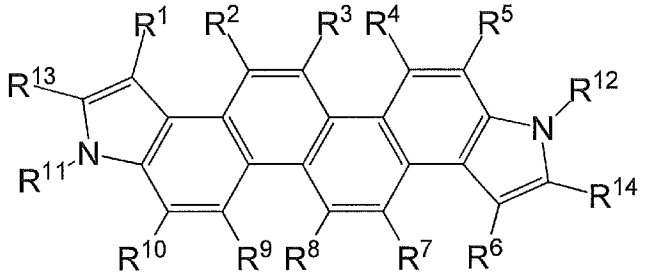
[0008] さらに、本発明者らは、特許文献１または２の一般式で示された構造の中でも、これらの文献に開示されていなかったクリセノジピロール構造のピロール環の２－位に特定の置換基を導入し、かつ無置換のＮＨを有する構造とすることでも、有機膜トランジスタの半導体活性層に用いたときにキャリア移動度が高く、かつ、駆動電圧が低くなり、有機溶媒への高い溶解性を有する化合物が得られることを見出し、本発明に至った。

上記課題を解決するための具体的な手段である本発明は、以下の構成を有する。

[0009] ［１］下記一般式（１）または下記一般式（１１）で表される化合物を半導体活性層に含む有機トランジスタ；

一般式（１）

[化1]

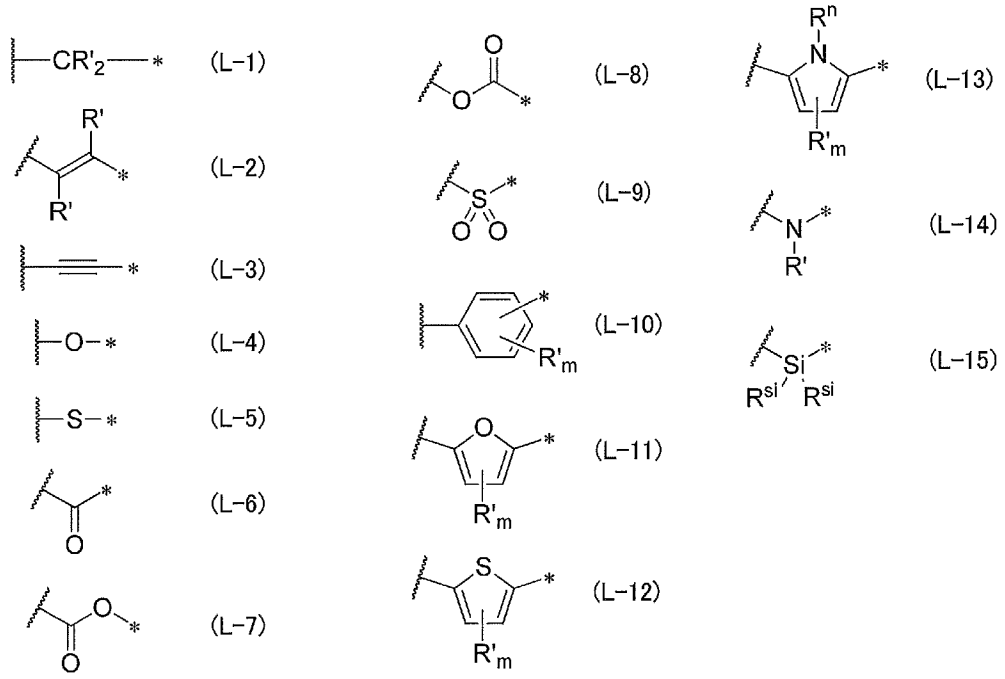


一般式（１）において、Ｒ^{1}～Ｒ^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。Ｒ^{11}およびＲ^{12}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ^{11}およびＲ^{12}のうち少なくとも１つは下記一般式（Ｗ）で表される置換基である。Ｒ^{13}およびＲ^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ）

一般式（Ｗ）においてＳは－（ＣＲ$^{S}{}_{2}$）$_{n}$－を表す（Ｒ^{S}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５～１８である。

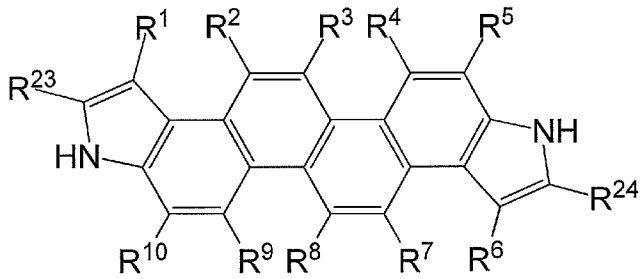
[化2]



一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^{n}は水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

一般式（１１）

[化3]



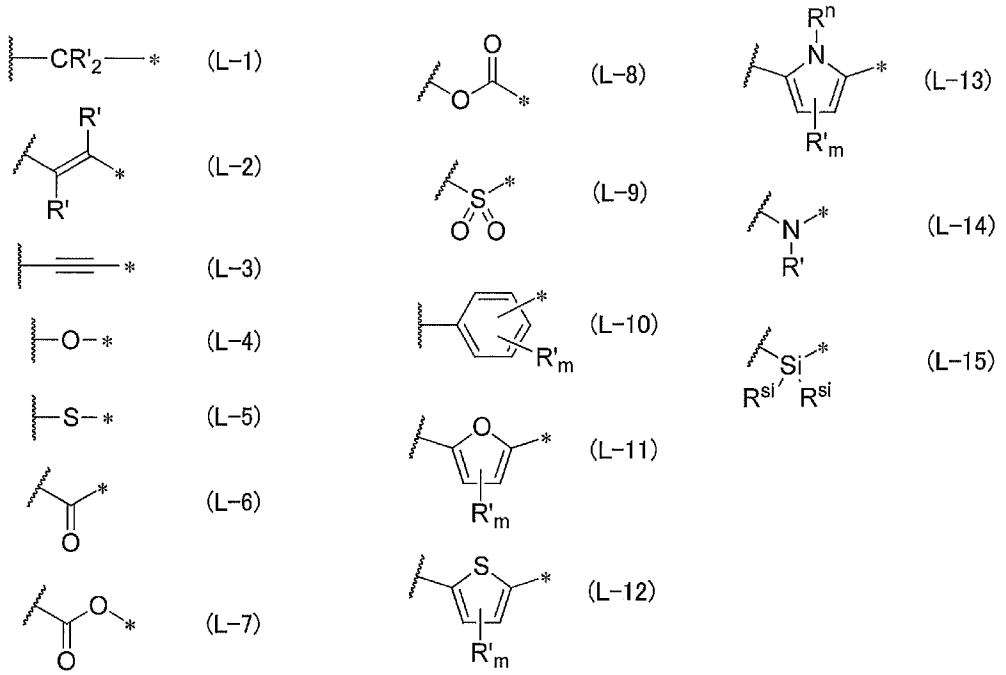
一般式（１１）において、R^{1}～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を

表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは下記一般式（Ｗ－１）で表される置換基である。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ－１）

一般式（Ｗ－１）においてＳは$-(CR^{S}_{2})_{n}-$を表す（R^{S}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。

[化4]



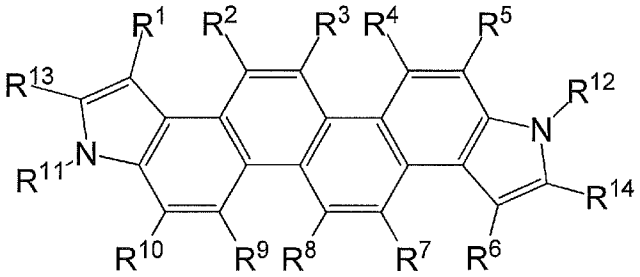
一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（

Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^nは水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

［２］下記一般式（１）で表される化合物を半導体活性層に含む［１］に記載の有機トランジスタ；

一般式（１）

[化5]

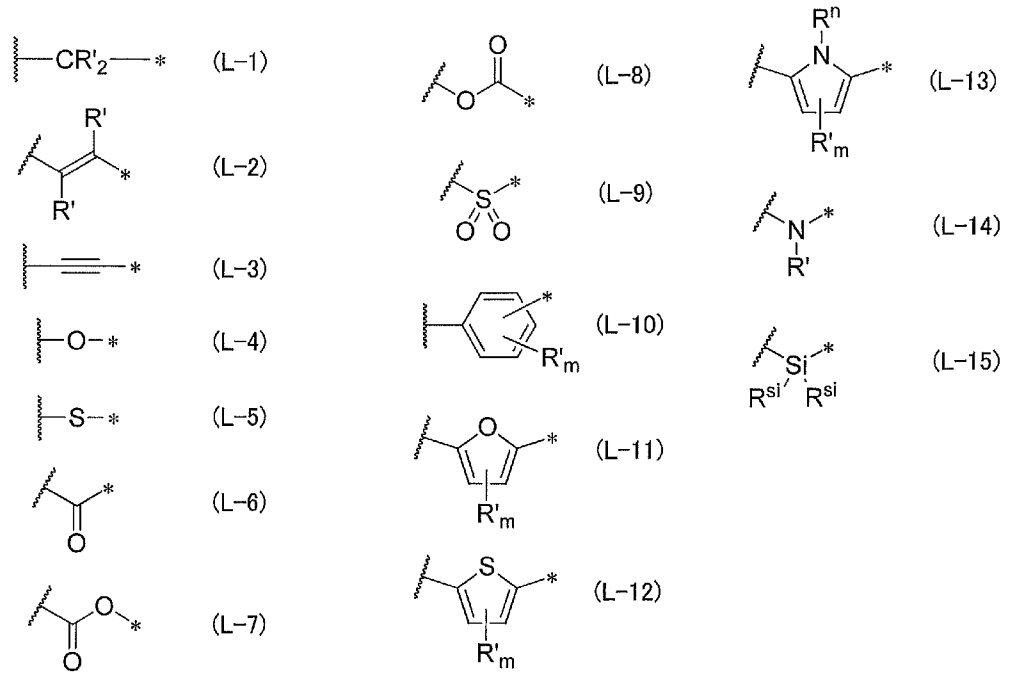


一般式（１）において、R^1～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{11}およびR^{12}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{11}およびR^{12}のうち少なくとも１つは下記一般式（Ｗ）で表される置換基である。R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ）

一般式（Ｗ）においてＳは－$(CR^S{}_2)_n$－を表す（R^Sはそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５～１８である。

[化6]

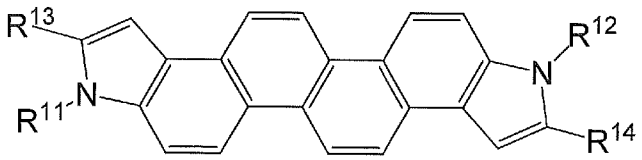


一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^{n}は水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

［３］下記一般式（１）で表される化合物が、下記一般式（２）で表される化合物である［１］または［２］に記載の有機トランジスタ；

一般式（２）

[化7]



一般式（２）において、R^{11}およびR^{12}はそれぞれ独立に水素原子または

置換基を表し、R^{11}およびR^{12}のうち少なくとも１つは一般式（Ｗ）で表される置換基である。R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

［４］一般式（１）において、Ｌが一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）、（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１３）のいずれかで表される２価の連結基、または一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）、（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１３）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基である［１］～［３］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

［５］一般式（１）において、Ｌが一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である［１］～［４］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

［６］一般式（１）において、Ｌが一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基であり、Ｔが置換または無置換のアルキル基である［１］～［５］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

［７］一般式（１）において、Ｌが一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である［１］～［６］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

［８］一般式（１）において、R^{13}およびR^{14}が水素原子である［１］～［７］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

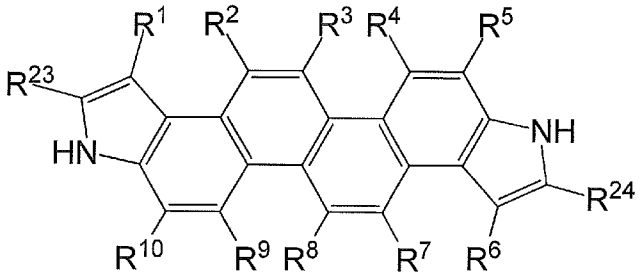
［９］一般式（１）において、Ｔが直鎖アルキル基である［１］～［８］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

［１０］一般式（１）において、Ｔが分枝アルキル基である［１］～［９］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

［１１］下記一般式（１１）で表される化合物を半導体活性層に含む［１］に記載の有機トランジスタ；

一般式（１１）

[化8]

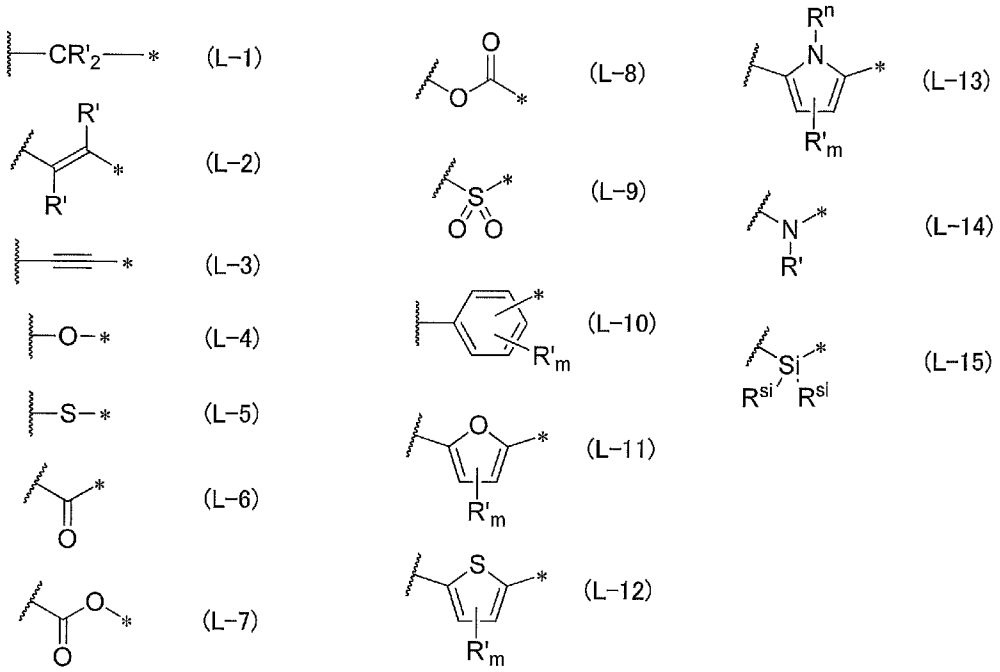


一般式（１１）において、R^1～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは下記一般式（Ｗ－１）で表される置換基である。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ－１）

一般式（Ｗ－１）においてＳは$-(CR^S{}_2)_n-$を表す（R^Sはそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。

[化9]

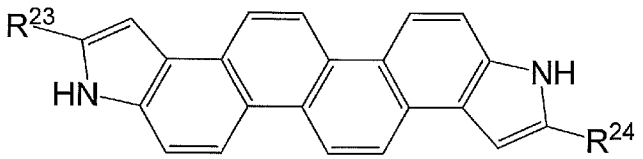


一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^{n}は水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

［１２］一般式（１１）で表される化合物が、下記一般式（１２）で表される化合物である［１］または［１１］に記載の有機トランジスタ；

一般式（１２）

[化10]



一般式（１２）において、R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素原子また

は置換基を表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは一般式（Ｗ－１）で表される置換基である。

［１３］一般式（１１）において、Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計が５～１８である［１］、［１１］及び［１２］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

［１４］一般式（１１）において、Ｌが一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基、または一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基である［１］および［１１］～［１３］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

［１５］一般式（１１）において、Ｌが一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である［１］および［１１］～［１４］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

［１６］一般式（１１）において、Ｌが一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基であり、Ｔが置換または無置換のアルキル基である［１］および［１１］～［１５］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

［１７］一般式（１１）において、Ｌが一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である［１］および［１１］～［１５］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

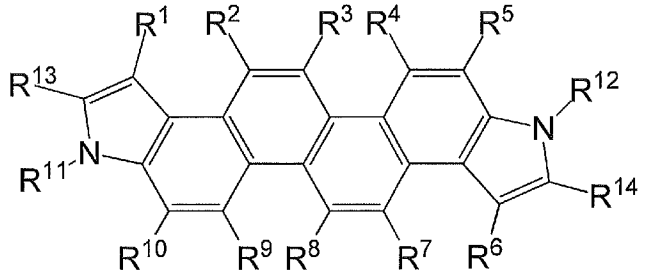
［１８］一般式（１１）において、Ｔが直鎖アルキル基である［１］および［１１］～［１７］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

［１９］一般式（１１）において、Ｔが分枝アルキル基である［１］および［１１］～［１７］のいずれかに記載の有機トランジスタ。

［２０］　下記一般式（１）で表される化合物；

一般式（１）

[化11]

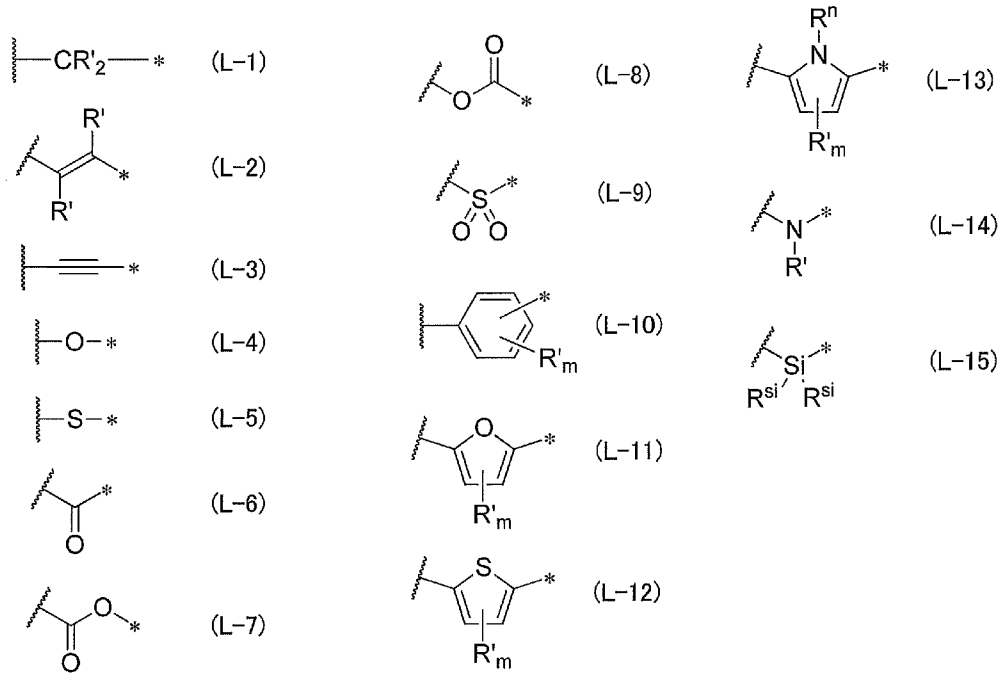


一般式（１）において、Ｒ^{1}～Ｒ^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。Ｒ^{11}およびＲ^{12}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ^{11}およびＲ^{12}のうち少なくとも１つは下記一般式（Ｗ）で表される置換基である。Ｒ^{13}およびＲ^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ）

一般式（Ｗ）においてＳは－（ＣＲ$^{S}{}_{2}$）$_{n}$－を表す（Ｒ^{S}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５～１８である。

[化12]

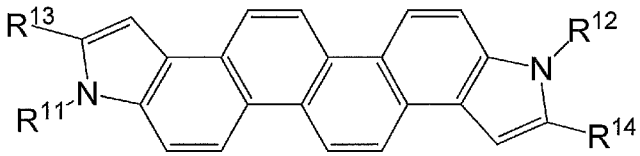


一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）、（Ｌ－１２）および（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^{n}は水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

［２１］下記一般式（１）で表される化合物が、下記一般式（２）で表される化合物である［２０］に記載の化合物；

一般式（２）

[化13]



一般式（２）において、R^{11}およびR^{12}はそれぞれ独立に水素原子または置

換基を表し、R^{11}およびR^{12}のうち少なくとも１つは一般式（Ｗ）で表される置換基である。R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

［２２］一般式（１）において、Ｌが一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）、（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１３）のいずれかで表される２価の連結基、または一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）、（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１３）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基である［２０］または［２１］に記載の化合物。

［２３］一般式（１）において、Ｌが一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である［２０］～［２２］のいずれかに記載の化合物。

［２４］一般式（１）において、Ｌが一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基であり、Ｔが置換または無置換のアルキル基である［２０］～［２３］のいずれかに記載の化合物。

［２５］一般式（１）において、Ｌが一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である［２０］～［２３］のいずれかに記載の化合物。

［２６］一般式（１）において、R^{13}およびR^{14}が水素原子である［２０］～［２５］のいずれかに記載の化合物。

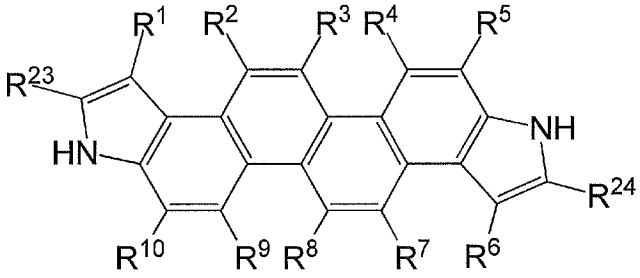
［２７］一般式（１）において、Ｔが直鎖アルキル基である［２０］～［２６］のいずれかに記載の化合物。

［２８］一般式（１）において、Ｔが分枝アルキル基である［２０］～［２６］のいずれかに記載の化合物。

［２９］下記一般式（１１）で表される化合物；

一般式（１１）

[化14]

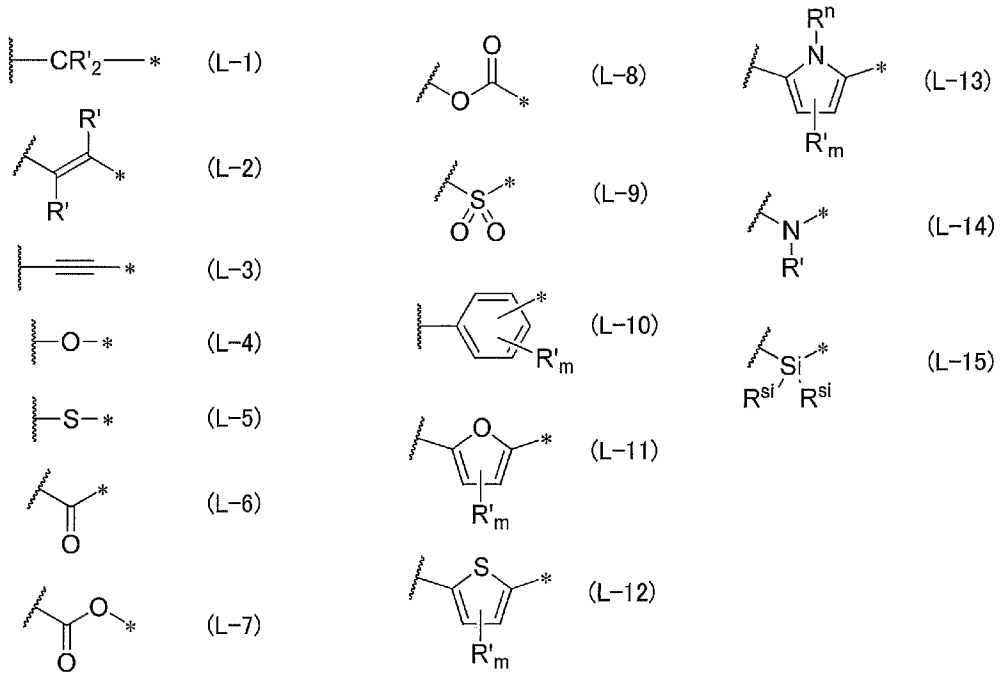


一般式（１１）において、R^1～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは下記一般式（Ｗ－１）で表される置換基である。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ－１）

一般式（Ｗ－１）においてＳは$-(CR^S{}_2)_n-$を表す（R^Sはそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。

[化15]

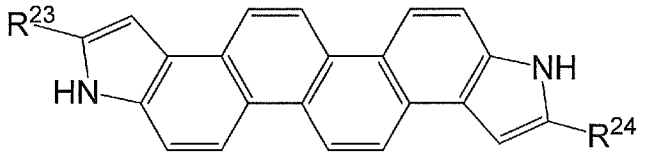


一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^{n}は水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

［３０］一般式（１１）で表される化合物が、下記一般式（１２）で表される化合物である［２９］に記載の化合物；

一般式（１２）

[化16]



一般式（１２）において、R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは一般式（Ｗ－１）で

表される置換基である。

［３１］一般式（１１）において、Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計が５～１８である［２９］または［３０］に記載の化合物。

［３２］一般式（１１）において、Ｌが一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基、または一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基である［２９］～［３１］のいずれかに記載の化合物。

［３３］一般式（１１）において、Ｌが一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である［２９］～［３２］のいずれかに記載の化合物。

［３４］一般式（１１）において、Ｌが一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基であり、Ｔが置換または無置換のアルキル基である［２９］～［３３］のいずれかに記載の化合物。

［３５］一般式（１１）において、Ｌが一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である［２９］～［３４］のいずれかに記載の化合物。

［３６］一般式（１１）において、Ｔが直鎖アルキル基である［２９］～［３５］のいずれかに記載の化合物。

［３７］一般式（１１）において、Ｔが分枝アルキル基である［２９］～［３５］のいずれかに記載の化合物。

［３８］［２０］～［３７］のいずれかに記載の化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料。

［３９］［２０］～［３７］のいずれかに記載の化合物を含有する有機トランジスタ用材料。

［４０］［２０］～［３７］のいずれかに記載の化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。

［４１］［２０］～［３７］のいずれかに記載の化合物とポリマーバインダ

ーを含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。

［４２］［２０］～［３７］のいずれかに記載の化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

［４３］［２０］～［３７］のいずれかに記載の化合物とポリマーバインダーを含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

［４４］溶液塗布法により作製された［４２］または［４３］に記載の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、有機トランジスタの半導体活性層に用いたときにキャリア移動度が高く、かつ、駆動電圧が低くなり、有機溶媒への高い溶解性を有する化合物および化合物を用いた有機トランジスタを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、本発明の有機トランジスタの一例の構造の断面を示す概略図である。

[図2]図２は、本発明の実施例でＦＥＴ特性測定用基板として製造した有機トランジスタの構造の断面を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本発明において、各一般式の説明において特に区別されずに用いられている場合における水素原子は同位体（重水素原子等）も含んでいることを表す。さらに、置換基を構成する原子は、その同位体も含んでいることを表す。

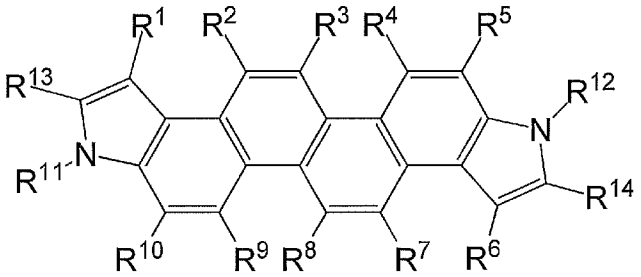
[0013] ［有機トランジスタ］

本発明の有機トランジスタは、下記一般式（１）または下記一般式（１１

）で表される化合物を半導体活性層に含む。

[0014] 一般式（１）

[化17]

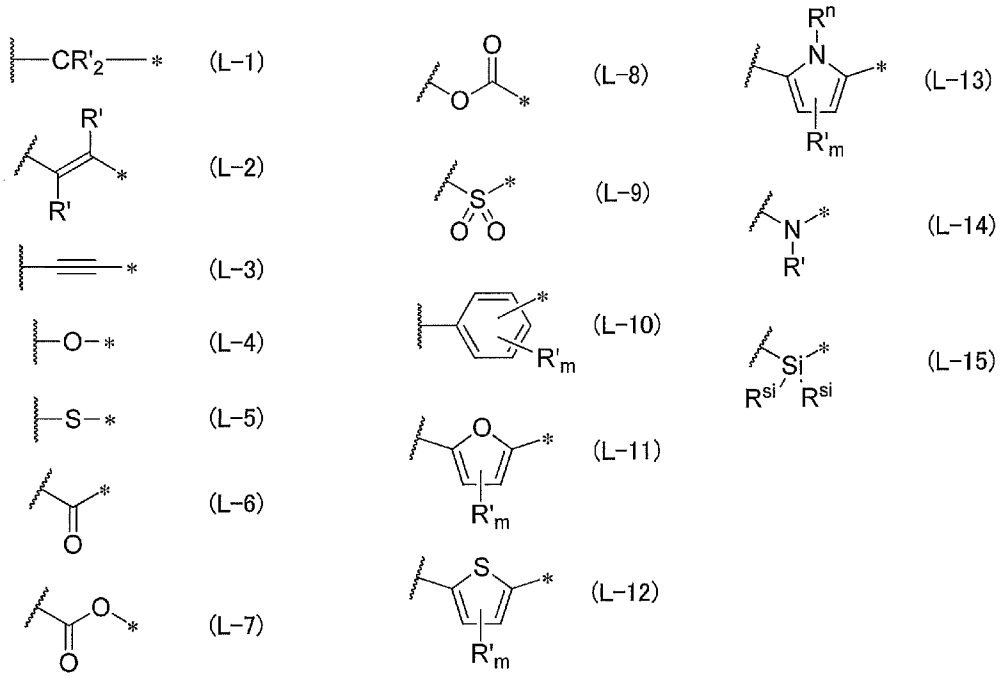


[0015] 一般式（１）において、R^1～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{11}およびR^{12}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{11}およびR^{12}のうち少なくとも１つは下記一般式（W）で表される置換基である。R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（W）

[0016] 一般式（W）においてＳは－（$CR^S{}_2$）$_n$－を表す（R^Sはそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５～１８である。

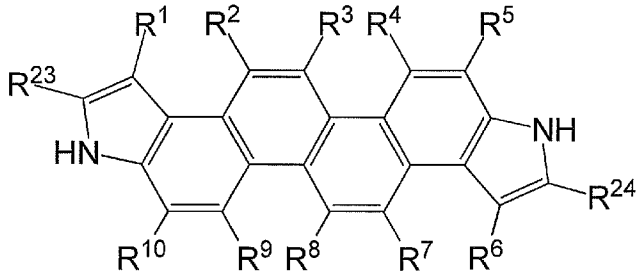
[化18]



[0017] 一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^{n}は水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

[0018] 一般式（１１）

[化19]



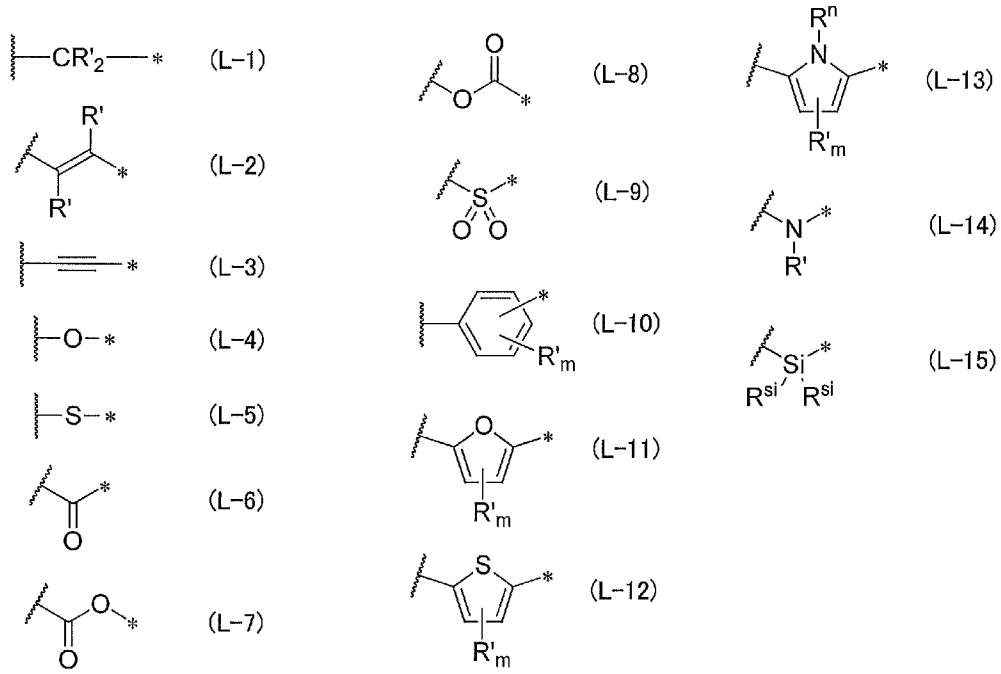
[0019] 一般式（１１）において、R^{1}～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは下記一般式（Ｗ－１）で表さ

れる置換基である。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ－１）

[0020]　一般式（Ｗ－１）においてＳは－（ＣＲ$^{S}{}_{2}$）$_{n}$－を表す（Ｒ^{S}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。）

[化20]



[0021]　一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（

Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^nは水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

[0022] このような構造の一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物は有機溶媒への高い溶解性を有し、一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物を半導体活性層に含むことにより、本発明の有機トランジスタは、キャリア移動度が高く、駆動電圧が低い。

ここで、特許文献１では、ジベンゾクリセンおよびクリセノジチオフェンに主眼を置いており、本発明と同骨格のクリセノジピロール化合物は例示化合物中に記載されているのみで、実施例には記載がない。また、記載のある例示化合物はピロール環の窒素原子上にメチル基を有し、かつ、ピロール環の２－位にアルキル基を導入した化合物のみであり、これら一連の化合物においては置換基の立体障害が大きいために分子間距離が広がり、十分なＨＯＭＯ軌道の重なりが得られない。特許文献１にはこれらを有機トランジスタに使用した実施例はなく、もし使用したとしてもキャリア移動度と溶解性の両立は困難である。さらに、実施例に記載のあるジベンゾクリセン、クリセノジチオフェンは電極の仕事関数に比べてＨＯＭＯが深く、Ａｕ電極を用いたトップコンタクト型素子であるにもかかわらす駆動電圧が５０Ｖ以上と高い。

特許文献２の実施例記載の化合物は一般式（１）または一般式（１１）に含まれない非対称体の骨格であり、電界効果移動度も低い。

[0023] これに対し、一般式（１）で表される化合物は、クリセノジピロールに導入する置換基の位置と種類を工夫することで、高いキャリア移動度、低駆動電圧および一般的な有機溶剤に対する溶解性を鼎立するものである。一般式（１）で表される化合物については、一般式（１）におけるピロール環の窒素原子上への一般式（W）で表される置換基の導入が一般的な有機溶剤に対する溶解性向上に効果的であり、さらに、この一般式（W）で表される置換基の立体と長さを適切に調整することにより、これまで困難であった高移動

度と溶解性の両立が可能となる。

[0024] また、一般式（１１）で表される化合物は、無置換のＮＨ構造を有し、かつ２－位に所定の基が導入されていることにより、高いキャリア移動度、低駆動電圧および一般的な有機溶剤に対する溶解性を鼎立するものである。そして、この化合物では、特に、従来の活性水素を有する有機半導体材料と異なり、無置換のＮＨ構造を有することがキャリア移動度を高める上で有利に働く。ここで、無置換のＮＨ構造などの活性水素を有する有機半導体材料は、一般に化学的に弱く、酸化されて導体になりやすい等の理由から、トランジスタへの使用は難しいとされている。例えば、Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ Ｍｅｔａｌｓ ８２, １６７－１７３（１９９６）では、ｐ－トルエンスルホン酸をポリピロールにドープしたフィルムよりも、ｐ－トルエンスルホン酸をポリ（Ｎ－メチルピロール）やポリ（Ｎ－エチルピロール）にドープしたフィルムの方が、移動度が高くなり、閾値電圧が低くなることが示されている。一方、一般式（１１）で表される化合物は、ピロール環の無置換のＮＨ構造が結晶構造を安定化するように作用し、この従来知られていなかったメカニズムによって高いキャリア移動度を得ることができる。

[0025] なお、有機ＥＬ素子材料として有用なものが、ただちに有機トランジスタ用半導体材料として有用であると言うことはできない。これは、有機ＥＬ素子と有機トランジスタでは、有機化合物に求められる特性が異なるためである。有機ＥＬ素子では通常膜の膜厚方向（通常数ｎｍ～数１００ｎｍ）に電荷を輸送する必要があるのに対し、有機トランジスタでは膜面方向の電極間（通常数μｍ～数１００μｍ）の長距離を電荷（キャリア）輸送する必要がある。このため、求められるキャリア移動度が格段に高い。そのため、有機トランジスタ用半導体材料としては、分子の配列秩序が高い、結晶性が高い有機化合物が求められている。また、高いキャリア移動度発現のため、π共役平面は基板に対して直立していることが好ましい。一方、有機ＥＬ素子では、発光効率を高めるため、発光効率が高く、面内での発光が均一な素子が求められている。通常、結晶性の高い有機化合物は、面内の電界強度不均一

、発光不均一、発光クエンチ等、発光欠陥を生じさせる原因となるため、有機ＥＬ素子用材料は結晶性を低くし、アモルファス性の高い材料が望まれる。このため、有機ＥＬ素子材料を構成する有機化合物を有機半導体材料にそのまま転用しても、ただちに良好なトランジスタ特性を得ることができる訳ではない。

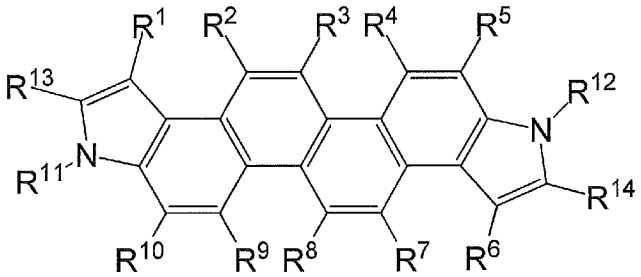
以下、本発明の化合物や本発明の有機トランジスタなどの好ましい態様を説明する。

[0026] ＜一般式（１）で表される化合物＞

本発明の化合物の１つは、下記一般式（１）で表される。本発明の化合物は、本発明の有機トランジスタにおいて、後述の半導体活性層に含まれる。すなわち、本発明の化合物は、有機トランジスタ用材料として用いることができる。

一般式（１）

[化21]



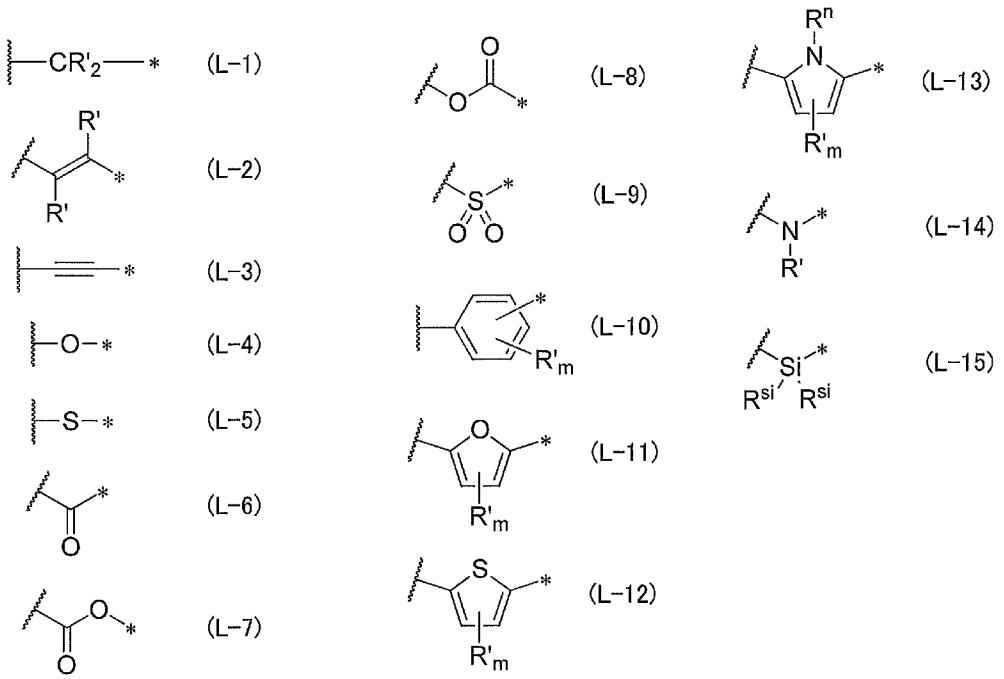
[0027] 一般式（１）において、R^1～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{11}およびR^{12}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{11}およびR^{12}のうち少なくとも１つは下記一般式（W）で表される置換基である。R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。）

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（W）

[0028] 一般式（W）においてＳは－$(CR^S{}_2)_n$－を表す（R^Sはそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基また

は下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５～１８である。

[化22]



[0029] 一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^nは水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

[0030] 一般式（１）において、R^1～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。

R^1～R^{10}がとり得るハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子を挙げることができ、フッ素原子が好ましい。

R^1～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子を表すことがキャリア移動度を高め、かつ、駆動電圧を低下させる観点から好ましい。

[0031] 一般式（１）において、R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

R^{13}およびR^{14}がとり得るハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子を挙げることができ、フッ素原子が好ましい。

R^{13}およびR^{14}がとり得るハロメチル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基を挙げることができ、トリフルオロメチル基が好ましい。

R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表すことが好ましく、水素原子を表すことがより好ましく、R^{13}およびR^{14}がともに水素原子であることがキャリア移動度を高め、駆動電圧を低下させ、素子耐熱性を高める観点から特に好ましい。

[0032] 一般式（１）において、R^{11}およびR^{12}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、少なくとも１つは一般式（W）で表される置換基を表す。

一般式（１）のR^{11}およびR^{12}がそれぞれ独立にとりうる置換基として、ハロゲン原子、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等の炭素数１～４０のアルキル基、ただし、２，６－ジメチルオクチル基、２－デシルテトラデシル基、２－ヘキシルドデシル基、２－エチルオクチル基、２－デシルテトラデシル基、２－ブチルデシル基、１－オクチルノニル基、２－エチルオクチル基、２－オクチルテトラデシル基、２－エチルヘキシル基、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、トリシクロアルキル基等を含む）、アルケニル基（１－ペンテニル基、シクロアルケニル基、ビシ

クロアルケニル基等を含む）、アルキニル基（１－ペンチニル基、トリメチルシリルエチニル基、トリエチルシリルエチニル基、トリ－ｉ－プロピルシリルエチニル基、２－ｐ－プロピルフェニルエチニル基等を含む）、アリール基（フェニル基、ナフチル基、ｐ－ペンチルフェニル基、３，４－ジペンチルフェニル基、ｐ－ヘプトキシフェニル基、３，４－ジヘプトキシフェニル基の炭素数６～２０のアリール基等を含む）、複素環基（ヘテロ環基といってもよい。２－ヘキシルフラニル基等を含む）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アシル基（ヘキサノイル基、ベンゾイル基等を含む）、アルコキシ基（ブトキシ基等を含む）、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基（ウレイド基含む）、アルコキシおよびアリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルおよびアリールチオ基（メチルチオ基、オクチルチオ基等を含む）、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルおよびアリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよびヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基（ジトリメチルシロキシメチルブトキシ基等）、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（－Ｂ（ＯＨ）$_2$）、ホスファト基（－ＯＰＯ（ＯＨ）$_2$）、スルファト基(－ＯＳＯ$_3$Ｈ)、その他の公知の置換基が挙げられる。

また、これら置換基は、さらに上記置換基を有していてもよい。また、一般式（１）で表される化合物が繰り返し構造を有する高分子化合物である場合は、Ｒ^{11}およびＲ^{12}が重合性基由来の基を有していてもよい。

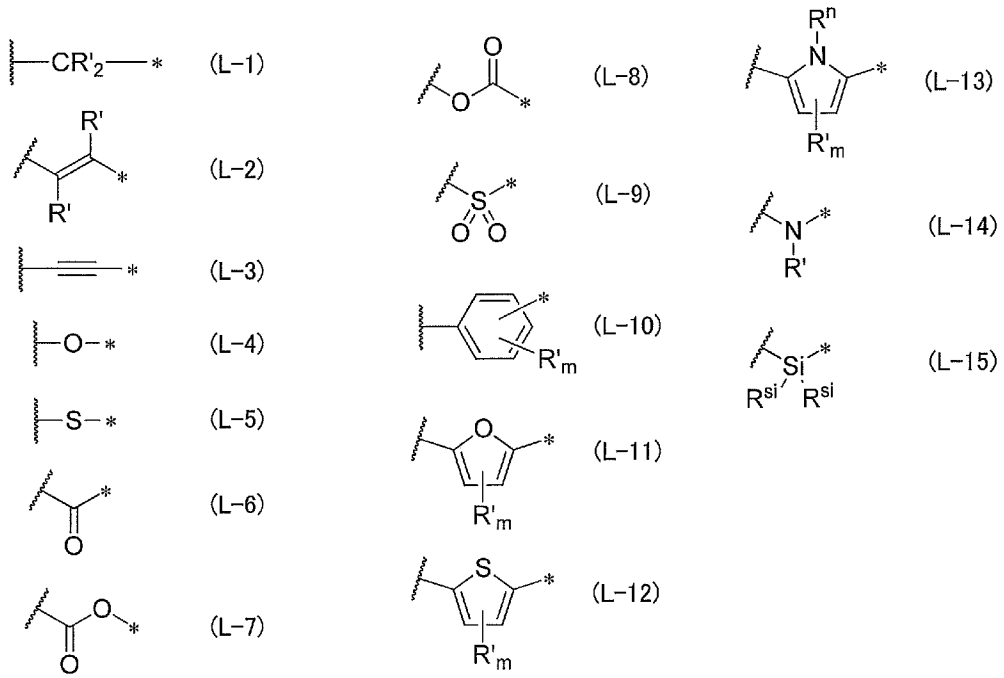
[0033] 一般式（１）で表される化合物中において、Ｒ^{11}およびＲ^{12}の両方が一般式（Ｗ）で表される置換基であることが、キャリア移動度を高め、駆動電圧を低下させ、有機溶媒への溶解性を高める観点から好ましい。

[0034] 一般式（１）において、R^{11}およびR^{12}が少なくとも１つ有する一般式（Ｗ）で表される置換基について説明する。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ）

[0035] 一般式（Ｗ）においてＳは－（CR^{S}_{2}）$_{n}$－を表す（R^{S}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５～１８である。

[化23]



[0036] 一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（

Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^nは水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

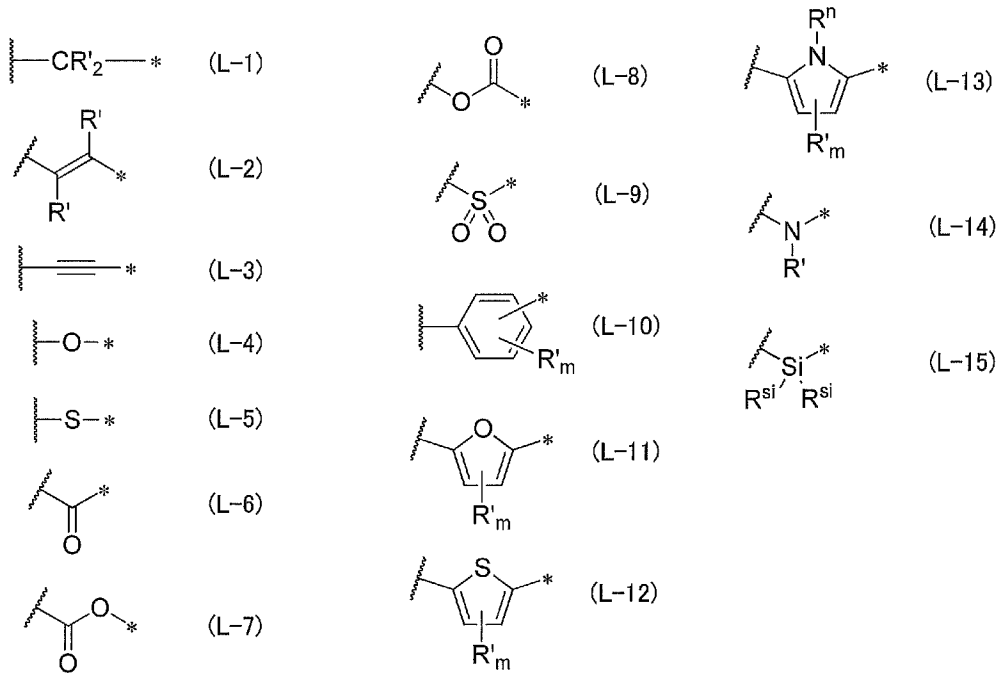
[0037] 一般式（Ｗ）においてＳは－（$CR^S{}_2$）$_n$－を表す。

R^Sはそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、R^Sがとり得るハロゲン原子の範囲および好ましい範囲は、R^1～R^{10}がとり得るハロゲン原子の範囲および好ましい範囲と同様である。R^Sは水素原子であることが好ましい。

一般式（Ｗ）においてｎは０～１７の整数を表し、０～３であることが好ましく、０または１であることがより好ましく、０であることが特に好ましい。なお、ｎが０の場合はＳは単結合を表す。

[0038] 一般式（Ｗ）において、Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上が結合した２価の連結基を表す。

[化24]



[0039] 一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を

示し、＊は一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）で表される２価の連結基およびＴのいずれかとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^nは水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。一般式（Ｌ－１）および（Ｌ－２）中のＲ’はそれぞれＬに隣接するＴと結合して縮合環を形成してもよい。

[0040] Ｌが一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が結合した連結基を形成する場合、一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基の結合数は２～４であることが好ましく、２または３であることがより好ましい。

[0041] 一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）中の置換基Ｒ’としては、上記の一般式（１）のR^{11}およびR^{12}が採りうる置換基として例示したものを挙げることができる。その中でも一般式（Ｌ－１４）中の置換基Ｒ’はアルキル基であることが好ましく、（Ｌ－１４）中のＲ’がアルキル基である場合は、アルキル基の炭素数は１～９であることが好ましく、４～９であることが化学的安定性、キャリア輸送性の観点からより好ましく、５～９であることがさらに好ましい。（Ｌ－１４）中のＲ’がアルキル基である場合は、アルキル基は直鎖アルキル基であることが、キャリア移動度を高めることができる観点から好ましい。

R^nは水素原子またはメチル基を表し、メチル基であることが好ましい。

R^{si}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基アルキニル基を表し、アルキル基であることが好ましい。R^{si}がとり得るアルキル基としては特に制限はないが、R^{si}がとり得るアルキル基の好ましい範囲はＴがシリル基である場合にシリル基がとり得るアルキル基の好ましい範囲と同様である。R^{si}がとり得るアルケニル基としては特に制限はないが、置換または無置換のアルケニル基が好ましく、分枝アルケニル基であることがより好ま

しく、アルケニル基の炭素数は２～３であることが好ましい。R^{si}がとり得るアルキニル基としては特に制限はないが、置換または無置換のアルキニル基が好ましく、分枝アルキニル基であることがより好ましく、アルキニル基の炭素数は２～３であることが好ましい。

一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。

[0042] Ｌは一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）、（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１３）のいずれかで表される２価の連結基、または一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）、（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１３）のいずれかで表される２価の連結基が２以上結合した２価の連結基であることが好ましく、一般式（Ｌ－１）および（Ｌ－６）のいずれかで表される２価の連結基またはこれらの２価の連結基が２以上結合した２価の連結基であることがより好ましい。

化学的安定性、キャリア輸送性の観点から一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基を含む２価の連結基であることが特に好ましく、一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基であることがより特に好ましく、Ｌが一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基であり、Ｔが置換または無置換のアルキル基であることがさらにより特に好ましい。

一方、局所ダイポールを緩和し、分子内水素結合により構造を安定化させ、キャリア移動度を高める観点からは、Ｌが一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基を含む２価の連結基であることが特に好ましく、一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基であることがより特に好ましい。なお、Ｌが一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である場合、Ｌ中に一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基をさらに含まない場合は、Ｓ中のｎが１以上であることが好ましく、１～３であることが好ましく、１であることがより好ましい。

[0043] 一般式（Ｗ）において、Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が

１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。

一般式（Ｗ）において、Ｔに隣接するＬが一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基である場合は、Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基であることが好ましく、置換または無置換のアルキル基であることがより好ましい。

一般式（Ｗ）において、Ｔに隣接するＬが一般式（Ｌ－２）および（Ｌ－４）～（Ｌ－１３）で表される２価の連結基である場合は、Ｔは置換または無置換のアルキル基であることがより好ましい。

一般式（Ｗ）において、Ｔに隣接するＬが一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合は、Ｔは置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のシリル基であることが好ましい。

[0044] Ｔが置換または無置換のアルキル基の場合、炭素数は４～１８であることが好ましく、６～１４であることが化学的安定性、キャリア輸送性の観点からより好ましく、６～１２であることがさらに好ましい。Ｔが上記の範囲の長鎖アルキル基であること、特に長鎖の直鎖アルキル基であることが、分子の直線性が高まり、キャリア移動度を高めることができる観点から好ましい。

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

一方、有機溶媒への溶解度を高める観点からは、Ｔが分枝アルキル基であることが好ましい。

一般式（１）で表される化合物は、－Ｓ－Ｌ－Ｔにアルキル基が含まれる場合、Ｔが表すアルキル基が上記範囲の下限値以上であるとキャリア移動度が高くなる。また、ＬがＴに隣接する一般式（Ｌ－１）を含む場合や－Ｓ－

中のｎが１以上である場合は、一般式（Ｌ－１）で表されるアルキレン基、－Ｓ－中に含まれるアルキレン基およびＴで表されるアルキル基が結合して形成されるアルキル基の炭素数が上記範囲の下限値以上であるとキャリア移動度が高くなる。

Ｔが置換基を有するアルキル基である場合の置換基としては、ハロゲン原子などを挙げることができ、フッ素原子が好ましい。なお、Ｔがフッ素原子を有するアルキル基である場合はアルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されてパーフルオロアルキル基を形成してもよい。ただし、Ｔは無置換のアルキル基であることが好ましい。

[0045] Ｔがオキシエチレン基の繰り返し数が１以上のオリゴエチレンオキシ基の場合、Ｔが表す「オキシエチレン基」とは本明細書中、－（OCH_2CH_2）$_v$ＯＹで表される基のことを言う（オキシエチレン単位の繰り返し数ｖは１以上の整数を表し、末端のＹは水素原子または置換基を表す）。なお、オリゴオキシエチレン基の末端のＹが水素原子である場合はヒドロキシ基となる。オキシエチレン単位の繰り返し数ｖは２～４であることが好ましく、２～３であることがさらに好ましい。オリゴオキシエチレン基の末端のヒドロキシ基は封止されていること、すなわちＹが置換基を表すことが好ましい。この場合、ヒドロキシ基は、炭素数が１～３のアルキル基で封止されること、すなわちＹが炭素数１～３のアルキル基であることが好ましく、Ｙがメチル基やエチル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0046] Ｔが、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基の場合、シロキサン単位の繰り返し数は２～４であることが好ましく、２～３であることがさらに好ましい。また、Ｓｉ原子には、水素原子やアルキル基が結合することが好ましい。Ｓｉ原子にアルキル基が結合する場合、アルキル基の炭素数は１～３であることが好ましく、例えば、メチル基やエチル基が結合することが好ましい。Ｓｉ原子には、同一のアルキル基が結合してもよく、異なるアルキル基または水素原子が結合してもよい。また、オリゴシロキサン基を構成す

るシロキサン単位はすべて同一であっても異なっていてもよいが、すべて同一であることが好ましい。

[0047] Ｔに隣接するＬが一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限り、Ｔが置換または無置換のシリル基をとり得る。Ｔが置換または無置換のシリル基である場合はその中でも、Ｔが置換シリル基であることが好ましい。シリル基の置換基としては特に制限はないが、置換または無置換のアルキル基が好ましく、分枝アルキル基であることがより好ましい。Ｔがトリアルキルシリル基の場合、Ｓｉ原子に結合するアルキル基の炭素数は１～３であることが好ましく、例えば、メチル基やエチル基やイソプロピル基が結合することが好ましい。Ｓｉ原子には、同一のアルキル基が結合してもよく、異なるアルキル基が結合してもよい。Ｔがアルキル基上にさらに置換基を有するトリアルキルシリル基である場合の置換基としては、特に制限はない。

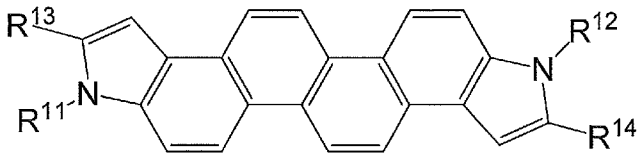
[0048] 一般式（Ｗ）において、Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５～１８である。Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計が上記範囲の下限値以上であると、キャリア移動度が高くなり、駆動電圧を低くなる。Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計が上記範囲の上限値以下であると、有機溶媒に対する溶解性が高くなる。

Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５～１４であることが好ましく、６～１４であることがより好ましく、６～１２であることが特に好ましく、８～１２であることがより特に好ましい。

[0049] 一般式（１）で表される化合物は、下記一般式（２）で表される化合物であることが好ましい。

一般式（２）

[化25]



[0050] 一般式（２）において、R^{11}およびR^{12}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{11}およびR^{12}のうち少なくとも１つは一般式（W）で表される置換基である。R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

一般式（２）におけるR^{11}およびR^{12}の好ましい範囲は、一般式（１）におけるR^{11}およびR^{12}の好ましい範囲と同様である。

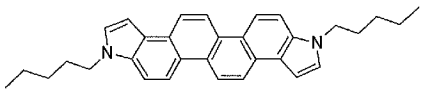
一般式（２）におけるR^{13}およびR^{14}の好ましい範囲は、一般式（１）におけるR^{13}およびR^{14}の好ましい範囲と同様である。

[0051] 以下に上記一般式（１）で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる一般式（１）で表される化合物は、これらの具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

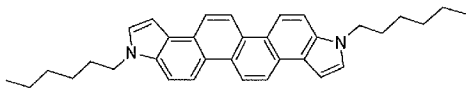
[0052]

[化26]

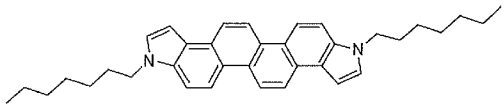
化合物１



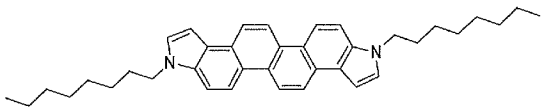
化合物２



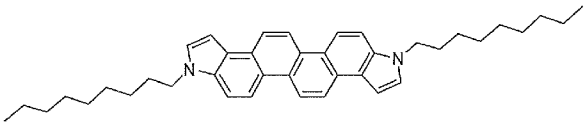
化合物３



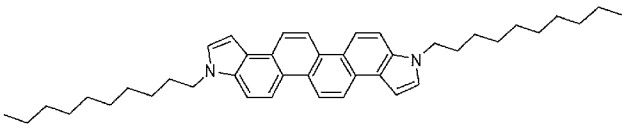
化合物４



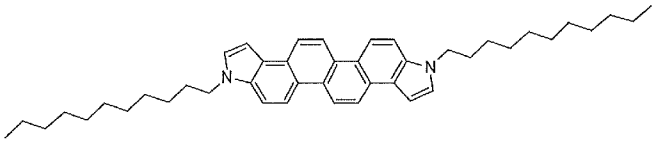
化合物５



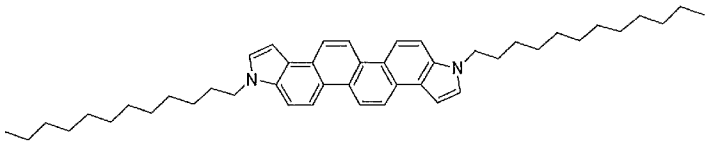
化合物６



化合物７



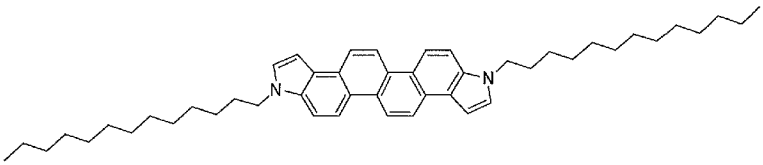
化合物８



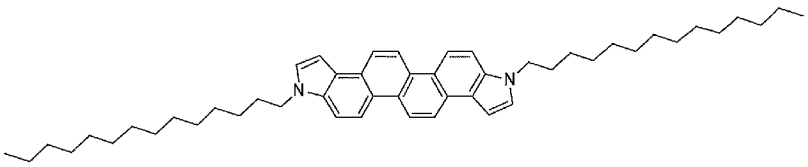
[0053]

[化27]

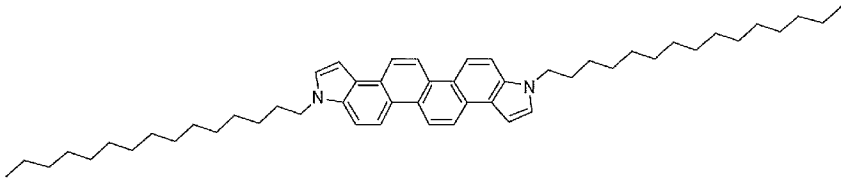
化合物９



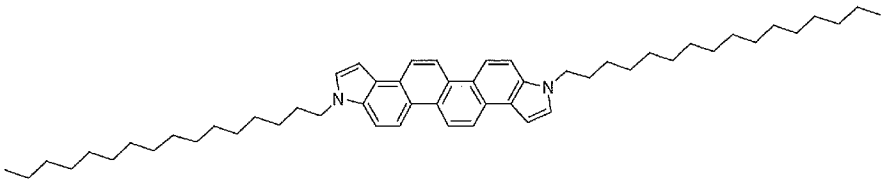
化合物１０



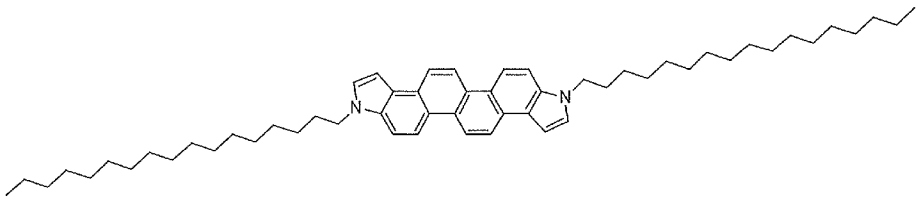
化合物１１



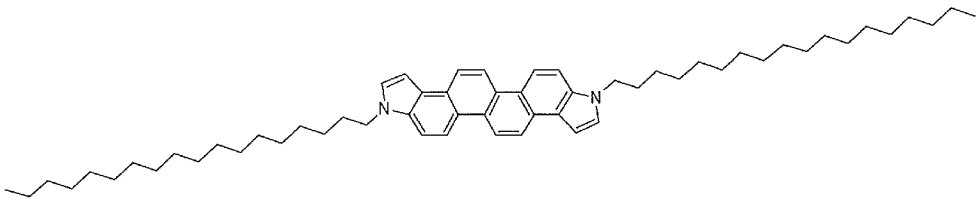
化合物１２



化合物１３



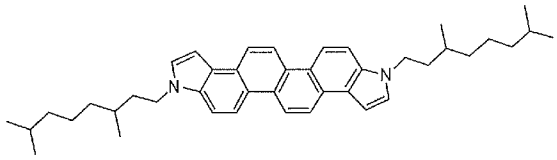
化合物１４



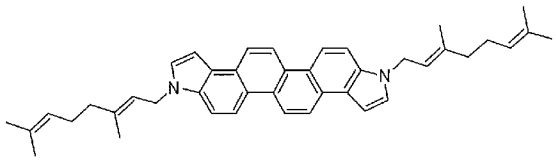
[0054]

[化28]

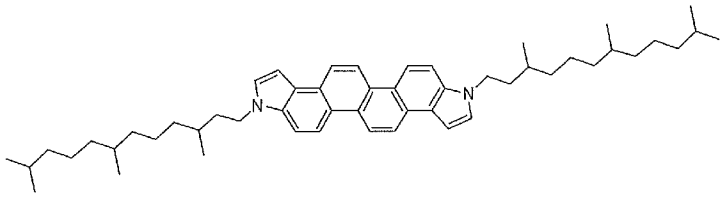
化合物１５



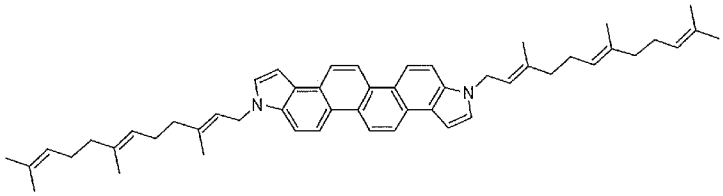
化合物１６



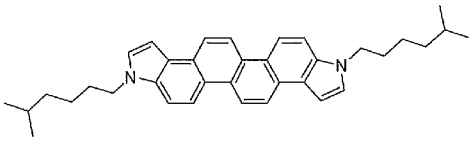
化合物１７



化合物１８



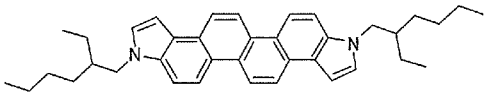
化合物１９



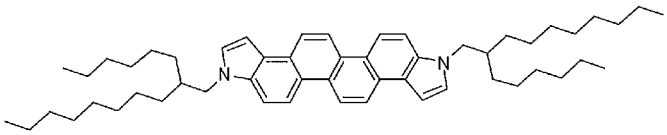
[0055]

[化29]

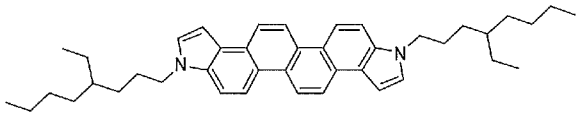
化合物２０



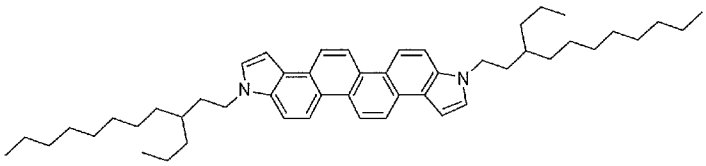
化合物２１



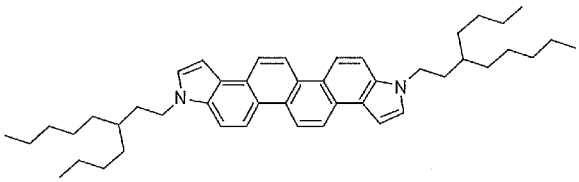
化合物２２



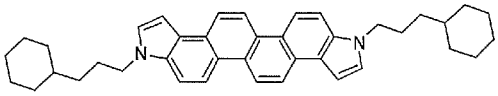
化合物２３



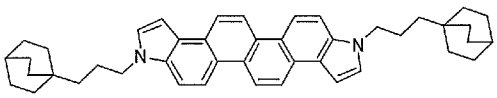
化合物２４



化合物２５



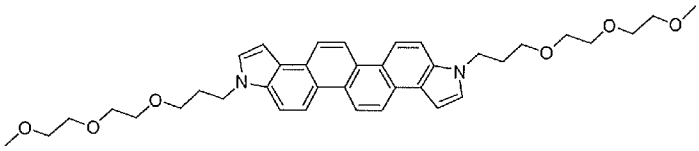
化合物２６



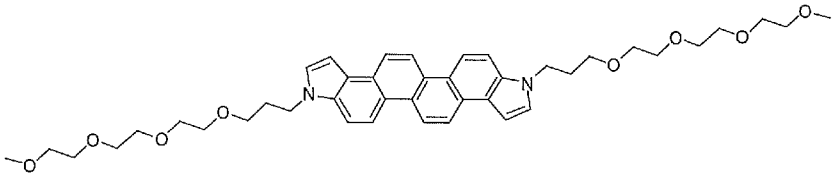
[0056]

[化30]

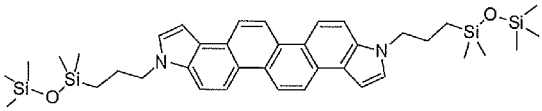
化合物２７



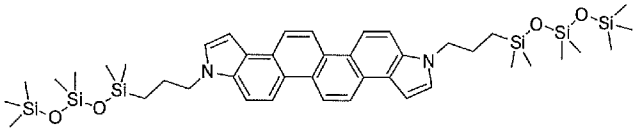
化合物２８



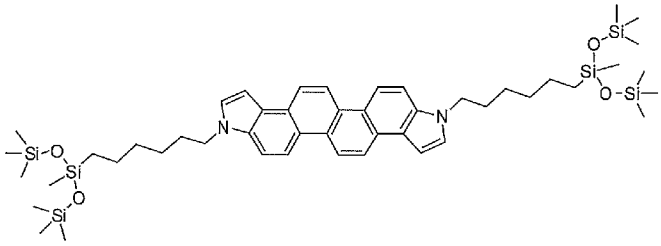
化合物２９



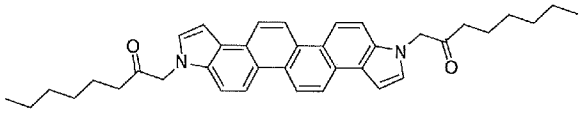
化合物３０



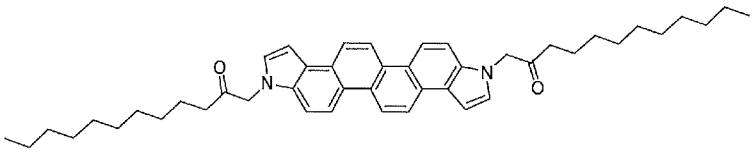
化合物３１



化合物３２



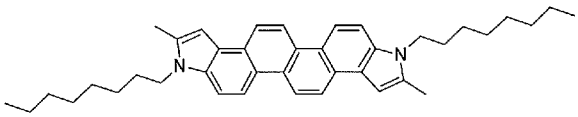
化合物３３



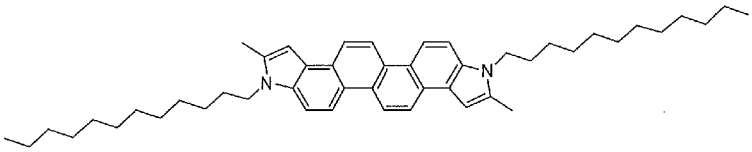
[0057]

[化31]

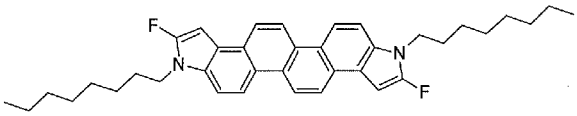
化合物３４



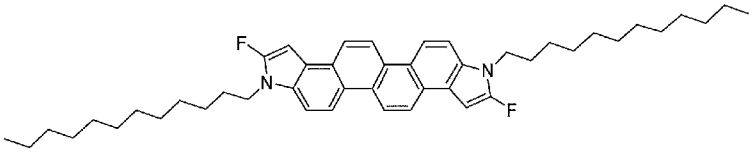
化合物３５



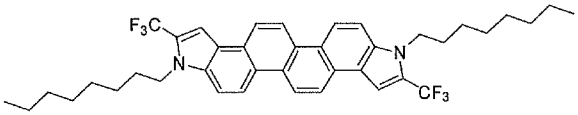
化合物３６



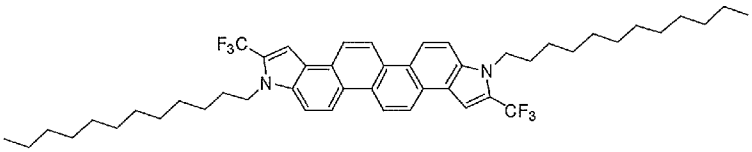
化合物３７



化合物３８



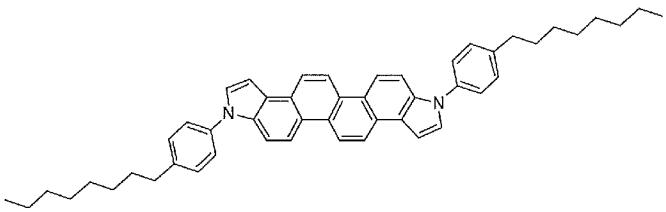
化合物３９



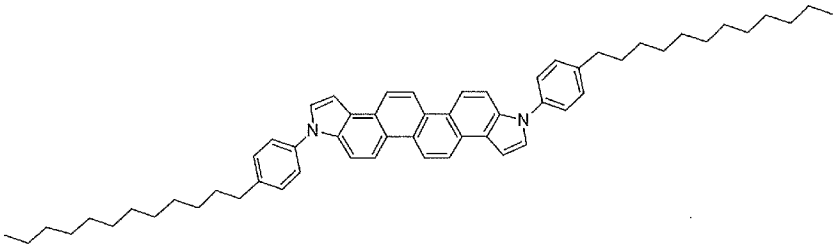
[0058]

[化32]

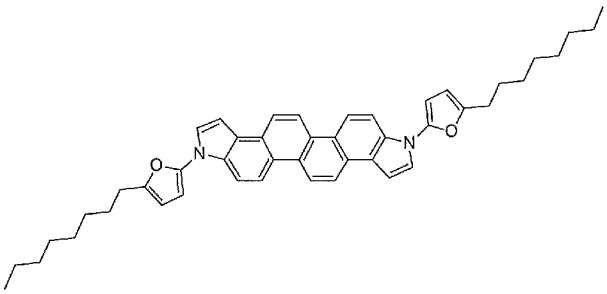
化合物４０



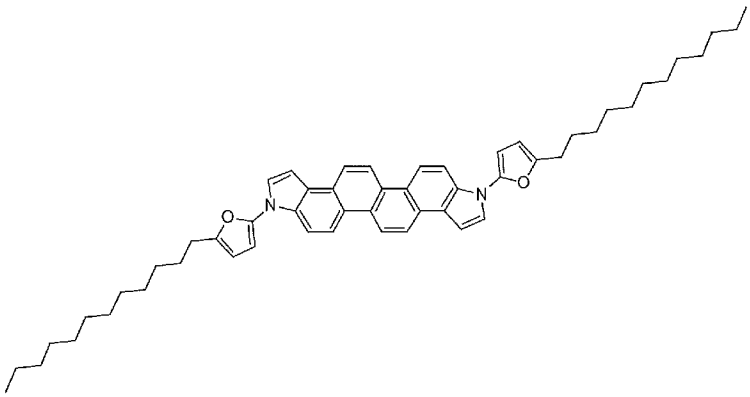
化合物４１



化合物４２



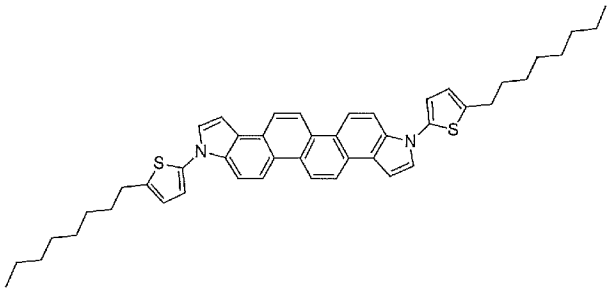
化合物４３



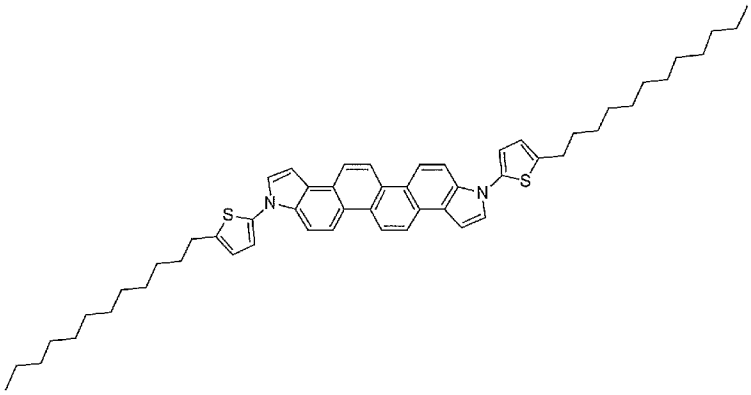
[0059]

[化33]

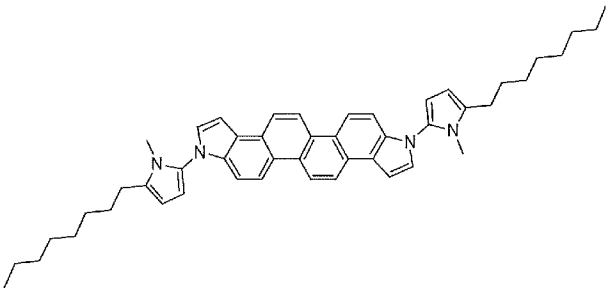
化合物４４



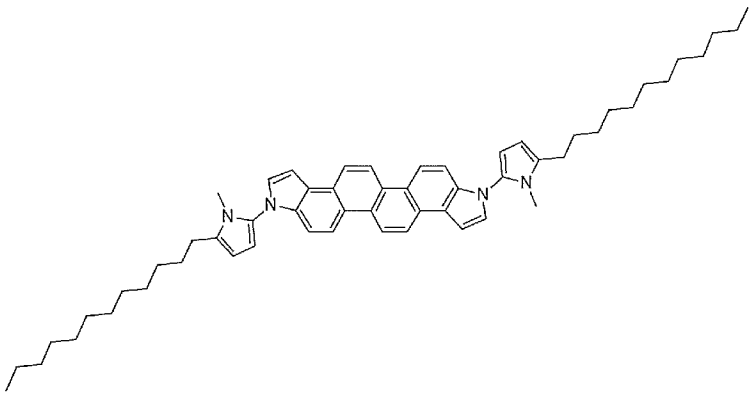
化合物４５



化合物４６



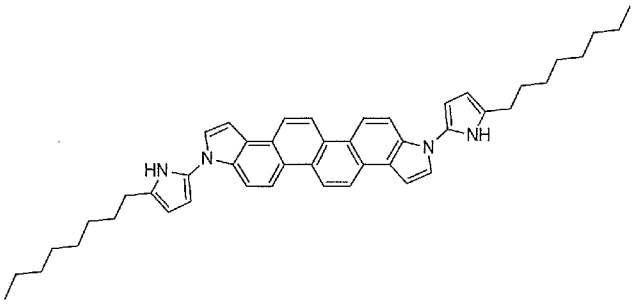
化合物４７



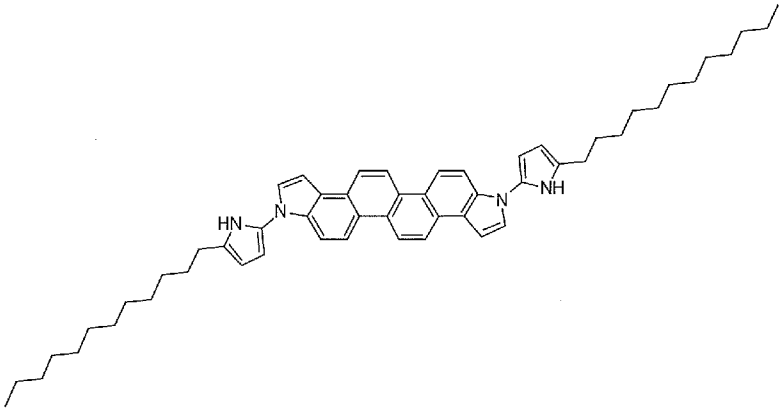
[0060]

[化34]

化合物４８



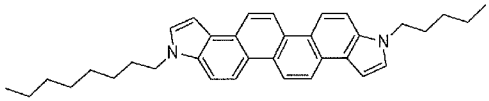
化合物４９



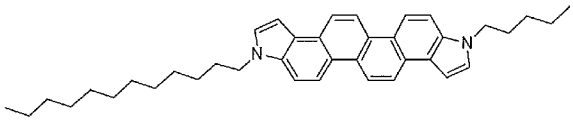
[0061]

[化35]

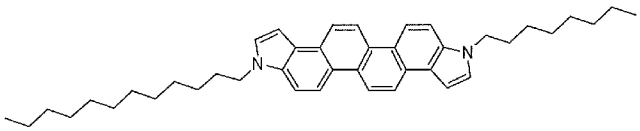
化合物５０



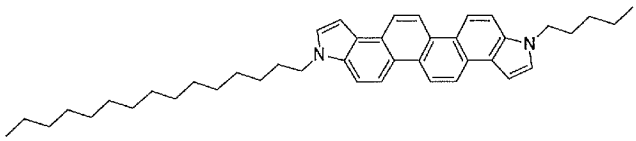
化合物５１



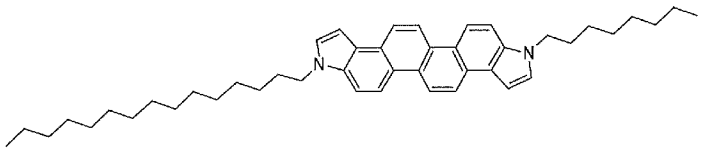
化合物５２



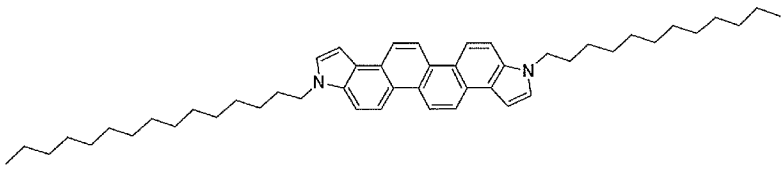
化合物５３



化合物５４



化合物５５

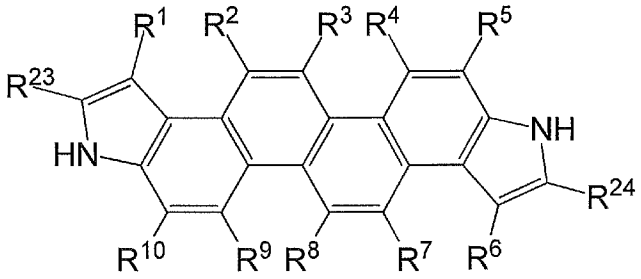


[0062] ＜一般式（１１）で表される化合物＞

本発明の化合物の１つは、下記一般式（１１）で表される。本発明の化合物は、本発明の有機トランジスタにおいて、後述の半導体活性層に含まれる。すなわち、本発明の化合物は、有機トランジスタ用材料として用いることができる。

一般式（１１）

[化36]

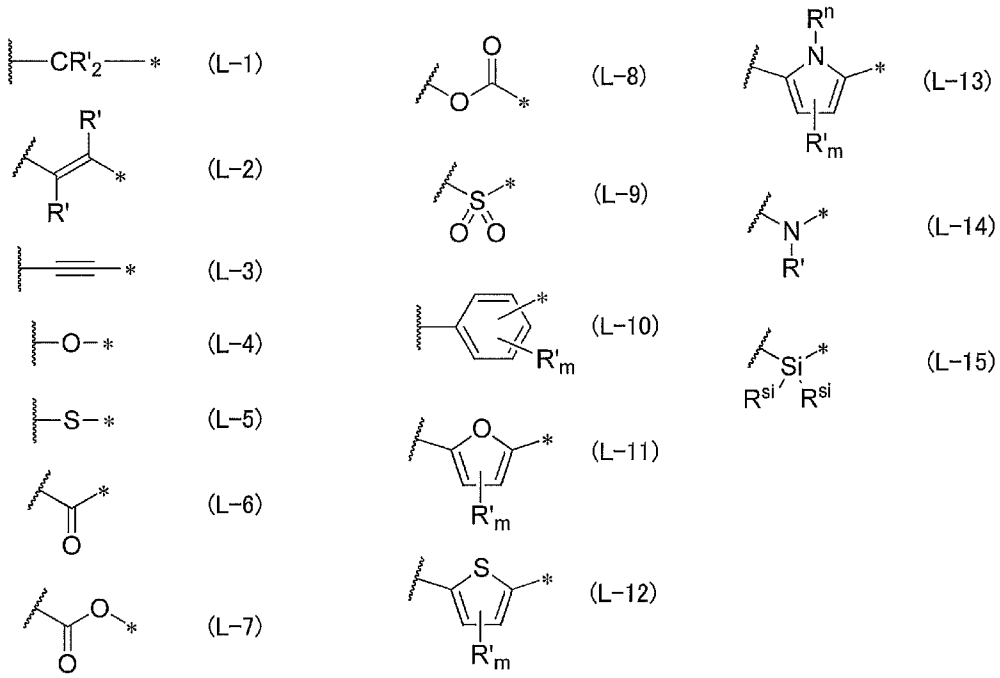


[0063] 一般式（１１）において、R^1～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは下記一般式（Ｗ－１）で表される置換基である。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ－１）

[0064] 一般式（Ｗ－１）においてＳは－$(CR^S{}_2)_n$－を表す（R^Sはそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。

[化37]



[0065] 一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^{n}は水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

[0066] 一般式（１１）において、R^{1}～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。

R^{1}～R^{10}がとり得るハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子を挙げることができ、フッ素原子が好ましい。

R^{1}～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子を表すことがキャリア移動度を高め、かつ、駆動電圧を低下させる観点から好ましい。

[0067] 一般式（１１）において、R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、少なくとも１つは一般式（Ｗ－１）で表される置換基を表す。

一般式（１１）のＲ^{23}およびＲ^{24}がそれぞれ独立にとりうる置換基として、ハロゲン原子、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等の炭素数１～４０のアルキル基、ただし、２，６－ジメチルオクチル基、２－デシルテトラデシル基、２－ヘキシルドデシル基、２－エチルオクチル基、２－デシルテトラデシル基、２－ブチルデシル基、１－オクチルノニル基、２－エチルオクチル基、２－オクチルテトラデシル基、２－エチルヘキシル基、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、トリシクロアルキル基等を含む）、アルケニル基（１－ペンテニル基、シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基等を含む）、アルキニル基（１－ペンチニル基、トリメチルシリルエチニル基、トリエチルシリルエチニル基、トリ－ｉ－プロピルシリルエチニル基、２－ｐ－プロピルフェニルエチニル基等を含む）、アリール基（フェニル基、ナフチル基、ｐ－ペンチルフェニル基、３，４－ジペンチルフェニル基、ｐ－ヘプトキシフェニル基、３，４－ジヘプトキシフェニル基の炭素数６～２０のアリール基等を含む）、複素環基（ヘテロ環基といってもよい。２－ヘキシルフラニル基等を含む）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アシル基（ヘキサノイル基、ベンゾイル基等を含む）、アルコキシ基（ブトキシ基等を含む）、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基（ウレイド基含む）、アルコキシおよびアリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルおよびアリールチオ基（メチルチオ基、オクチルチオ基等を含む）、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルおよびアリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよびヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホ

スホノ基、シリル基（ジトリメチルシロキシメチルブトキシ基等）、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（－Ｂ（ＯＨ）$_2$）、ホスファト基（－ＯＰＯ（ＯＨ）$_2$）、スルファト基(－ＯＳＯ$_3$Ｈ)、その他の公知の置換基が挙げられる。

また、これら置換基は、さらに上記置換基を有していてもよい。また、一般式（１１）で表される化合物が繰り返し構造を有する高分子化合物である場合は、Ｒ^{23}およびＲ^{24}が重合性基由来の基を有していてもよい。

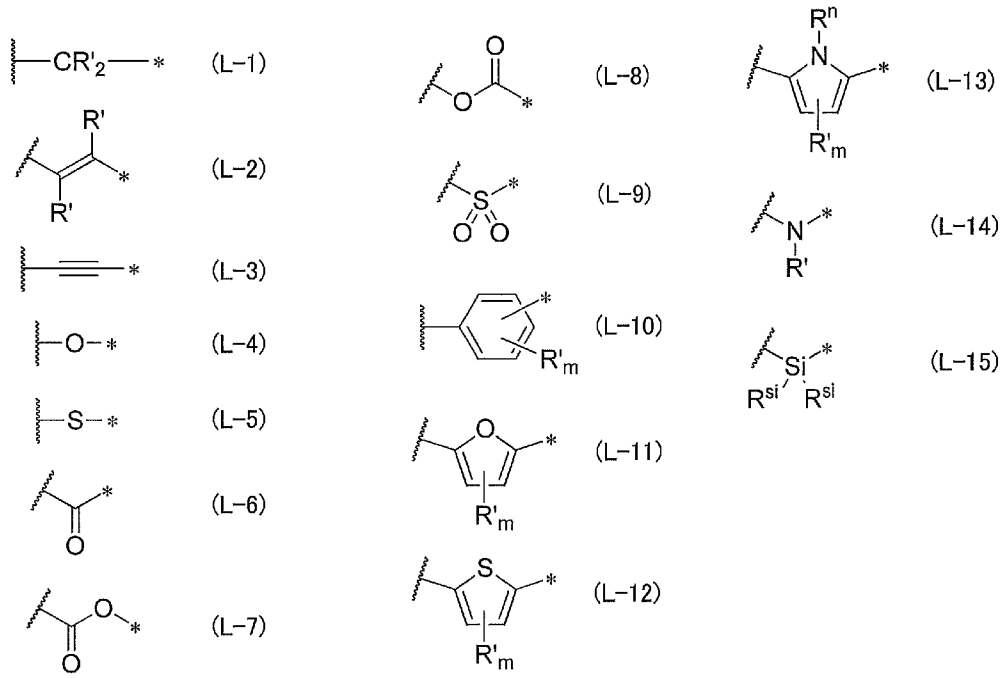
[0068] 一般式（１１）で表される化合物中において、Ｒ^{23}およびＲ^{24}の両方が一般式（Ｗ－１）で表される置換基であることが、キャリア移動度を高め、駆動電圧を低下させ、有機溶媒への溶解性を高める観点から好ましい。

[0069] 一般式（１１）において、Ｒ^{23}およびＲ^{24}が少なくとも１つ有する一般式（Ｗ－１）で表される置換基について説明する。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ－１）

[0070] 一般式（Ｗ－１）においてＳは－(ＣＲ$^{S}{}_2$)$_n$－を表す（Ｒ^{S}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。

[化38]



[0071] 一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^nは水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

[0072] 一般式（Ｗ－１）においてＳは－（$CR^S{}_2$）$_n$－を表す。

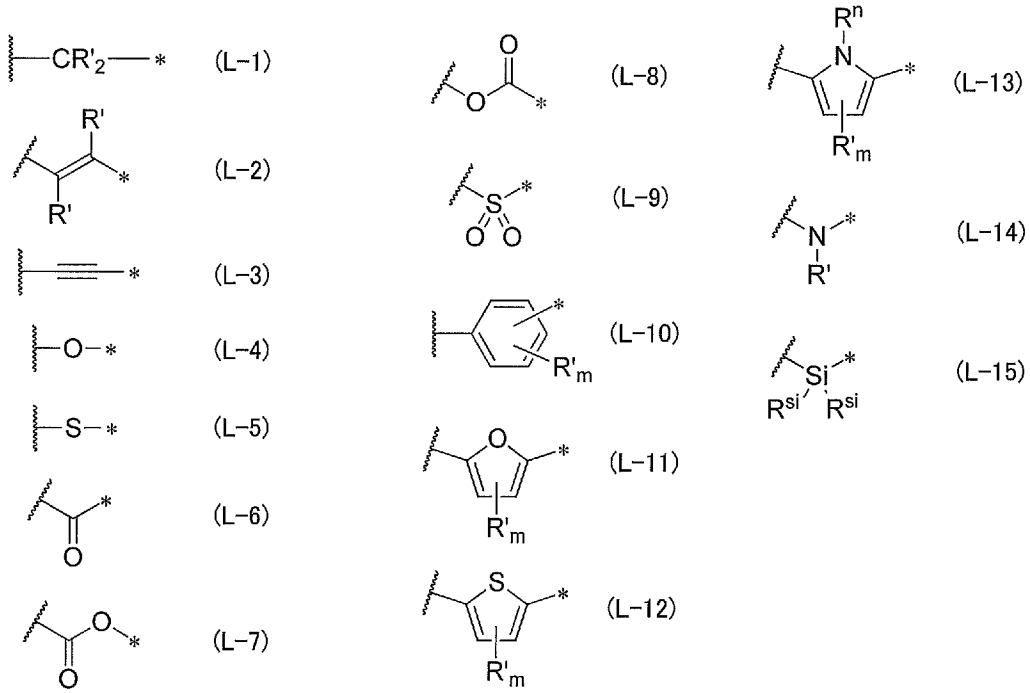
R^Sはそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、R^Sがとり得るハロゲン原子の範囲および好ましい範囲は、R^1～R^{10}がとり得るハロゲン原子の範囲および好ましい範囲と同様である。R^Sは水素原子であることが好ましい。

一般式（Ｗ－１）においてｎは０～１７の整数を表し、０～３であることが好ましく、０または１であることがより好ましく、０であることが特に好ましい。なお、ｎが０の場合はＳは単結合を表す。

[0073] 一般式（Ｗ－１）において、Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５

）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。）

[化39]



[0074] 一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示し、＊は一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）で表される２価の連結基およびＴのいずれかとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^nは水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。一般式（Ｌ－１）および（Ｌ－２）中のＲ’はそれぞれＬに隣接するＴと結合して縮合環を形成してもよい。

[0075] Ｌが一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が結合した連結基を形成する場合、一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基の結合数は２～４であることが好ましく、２ま

たは３であることがより好ましい。

[0076] 一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）中の置換基Ｒ’としては、上記の一般式（１１）のＲ^{23}およびＲ^{24}が採りうる置換基として例示したものを挙げることができる。その中でも一般式（Ｌ－１４）中の置換基Ｒ’はアルキル基であることが好ましく、（Ｌ－１４）中のＲ’がアルキル基である場合は、アルキル基の炭素数は１～９であることが好ましく、４～９であることが化学的安定性、キャリア輸送性の観点からより好ましく、５～９であることがさらに好ましい。（Ｌ－１４）中のＲ’がアルキル基である場合は、アルキル基は直鎖アルキル基であることが、キャリア移動度を高めることができる観点から好ましい。

Ｒ^{n}は水素原子またはメチル基を表し、メチル基であることが好ましい。

Ｒ^{si}はそれぞれ独立に水素原子アルキル基、アルケニル基アルキニル基を表し、アルキル基であることが好ましい。Ｒ^{si}がとり得るアルキル基としては特に制限はないが、Ｒ^{si}がとり得るアルキル基の好ましい範囲はＴがシリル基である場合にシリル基がとり得るアルキル基の好ましい範囲と同様である。Ｒ^{si}がとり得るアルケニル基としては特に制限はないが、置換または無置換のアルケニル基が好ましく、分枝アルケニル基であることがより好ましく、アルケニル基の炭素数は２～３であることが好ましい。Ｒ^{si}がとり得るアルキニル基としては特に制限はないが、置換または無置換のアルキニル基が好ましく、分枝アルキニル基であることがより好ましく、アルキニル基の炭素数は２～３であることが好ましい。

一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。

[0077] Ｌは一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基、または一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２以上結合した２価の連結基であることが好ましく、一般式（Ｌ－１）および（Ｌ－６）のいずれかで表される２価の連結基またはこれらの２価の連結基が

２以上結合した２価の連結基であることがより好ましい。

化学的安定性、キャリア輸送性の観点から一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基を含む２価の連結基であることが特に好ましく、一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基であることがより特に好ましく、Ｌが一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基であり、Ｔが置換または無置換のアルキル基であることがさらにより特に好ましい。

一方、局所ダイポールを緩和し、分子内水素結合により構造を安定化させ、キャリア移動度を高める観点からは、Ｌが一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基を含む２価の連結基であることが特に好ましく、一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基であることがより特に好ましい。なお、Ｌが一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である場合、Ｌ中に一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基をさらに含まない場合は、Ｓ中のｎが１以上であることが好ましく、１～３であることが好ましく、１であることがより好ましい。

[0078] 一般式（Ｗ－１）において、Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。

一般式（Ｗ－１）において、Ｔに隣接するＬが一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基である場合は、Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数が１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基であることが好ましく、置換または無置換のアルキル基であることがより好ましい。

一般式（Ｗ－１）において、Ｔに隣接するＬが一般式（Ｌ－２）および（Ｌ－４）～（Ｌ－１５）で表される２価の連結基である場合は、Ｔは置換または無置換のアルキル基であることがより好ましい。

一般式（Ｗ－１）において、Ｔに隣接するＬが一般式（Ｌ－３）で表され

る２価の連結基である場合は、Ｔは置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のシリル基であることが好ましい。

[0079] Ｔが置換または無置換のアルキル基の場合、炭素数は４～１８であることが好ましく、４～１５であることが化学的安定性、キャリア輸送性の観点からより好ましく、７～１５であることが特に好ましく、７～１３であることがより特に好ましい。Ｔが上記の範囲の長鎖アルキル基であること、特に長鎖の直鎖アルキル基であることが、分子の直線性が高まり、キャリア移動度を高めることができる観点から好ましい。

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

一方、有機溶媒への溶解度を高める観点からは、Ｔが分枝アルキル基であることが好ましい。

一般式（１１）で表される化合物は、－Ｓ－Ｌ－Ｔにアルキル基が含まれる場合、Ｔが表すアルキル基が上記範囲の下限値以上であるとキャリア移動度が高くなる。また、ＬがＴに隣接する一般式（Ｌ－１）を含む場合や－Ｓ－中のｎが１以上である場合は、一般式（Ｌ－１）で表されるアルキレン基、－Ｓ－中に含まれるアルキレン基およびＴで表されるアルキル基が結合して形成されるアルキル基の炭素数が上記範囲の下限値以上であるとキャリア移動度が高くなる。

Ｔが置換基を有するアルキル基である場合の置換基としては、ハロゲン原子などを挙げることができ、フッ素原子が好ましい。なお、Ｔがフッ素原子を有するアルキル基である場合はアルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換されてパーフルオロアルキル基を形成してもよい。ただし、Ｔは無置換のアルキル基であることが好ましい。

[0080] Ｔがオキシエチレン基の繰り返し数が１以上のオリゴエチレンオキシ基の場合、Ｔが表す「オキシエチレン基」とは本明細書中、$-(OCH_2CH_2)_v$ＯＹで表される基のことを言う（オキシエチレン単位の繰り返し数ｖは１以

上の整数を表し、末端のＹは水素原子または置換基を表す）。なお、オリゴオキシエチレン基の末端のＹが水素原子である場合はヒドロキシ基となる。オキシエチレン単位の繰り返し数ｖは２～４であることが好ましく、２～３であることがさらに好ましい。オリゴオキシエチレン基の末端のヒドロキシ基は封止されていること、すなわちＹが置換基を表すことが好ましい。この場合、ヒドロキシ基は、炭素数が１～３のアルキル基で封止されること、すなわちＹが炭素数１～３のアルキル基であることが好ましく、Ｙがメチル基やエチル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0081] Ｔが、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基の場合、シロキサン単位の繰り返し数は２～４であることが好ましく、２～３であることがさらに好ましい。また、Ｓｉ原子には、水素原子やアルキル基が結合することが好ましい。Ｓｉ原子にアルキル基が結合する場合、アルキル基の炭素数は１～３であることが好ましく、例えば、メチル基やエチル基が結合することが好ましい。Ｓｉ原子には、同一のアルキル基が結合してもよく、異なるアルキル基または水素原子が結合してもよい。また、オリゴシロキサン基を構成するシロキサン単位はすべて同一であっても異なっていてもよいが、すべて同一であることが好ましい。

[0082] Ｔに隣接するＬが一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限り、Ｔが置換または無置換のシリル基をとり得る。Ｔが置換または無置換のシリル基である場合はその中でも、Ｔが置換シリル基であることが好ましい。シリル基の置換基としては特に制限はないが、置換または無置換のアルキル基が好ましく、分枝アルキル基であることがより好ましい。Ｔがトリアルキルシリル基の場合、Ｓｉ原子に結合するアルキル基の炭素数は１～３であることが好ましく、例えば、メチル基やエチル基やイソプロピル基が結合することが好ましい。Ｓｉ原子には、同一のアルキル基が結合してもよく、異なるアルキル基が結合してもよい。Ｔがアルキル基上にさらに置換基を有するトリアルキルシリル基である場合の置換基としては、特に制限はない。

[0083] 一般式（Ｗ－１）において、Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５以上であることが有機トランジスタの半導体活性層に用いたときにキャリア移動度が高くなり、駆動電圧が低くなり、膜質が良好となり、有機溶媒に対する溶解性が高くなるために好ましい。

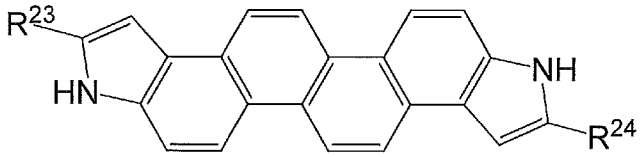
一方、一般式（Ｗ－１）において、Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は３０以下であることが有機溶媒に対する溶解性が高くなる観点から好ましく、１８以下であることが有機トランジスタの半導体活性層に用いたときにキャリア移動度が高くなり、駆動電圧が低くなり、有機溶媒に対する溶解性が高くなる観点からより好ましい。

Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５～１４であることがより好ましく、６～１４であることがさらに好ましく、８～１４であることが特に好ましく、８～１２であることがより特に好ましい。

[0084] 一般式（１１）で表される化合物は、下記一般式（１２）で表される化合物であることが好ましい。

一般式（１２）

[化40]



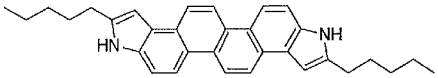
[0085] 一般式（１２）において、R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは一般式（Ｗ－１）で表される置換基である。

一般式（１２）におけるR^{23}およびR^{24}の好ましい範囲は、一般式（１１）におけるR^{23}およびR^{24}の好ましい範囲と同様である。

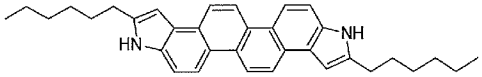
[0086] 以下に上記一般式（１１）で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる一般式（１１）で表される化合物は、これらの具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0087] [化41]

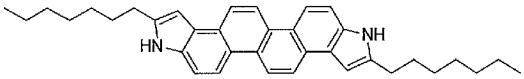
化合物１０１



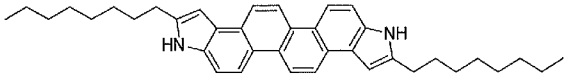
化合物１０２



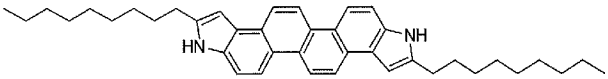
化合物１０３



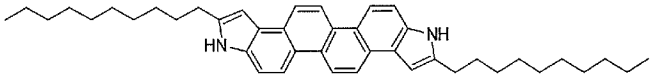
化合物１０４



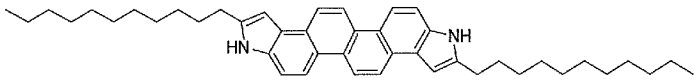
化合物１０５



化合物１０６



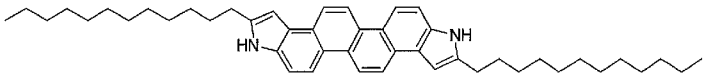
化合物１０７



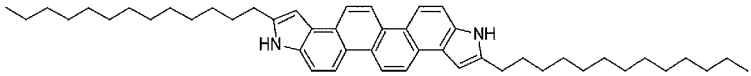
[0088]

[化42]

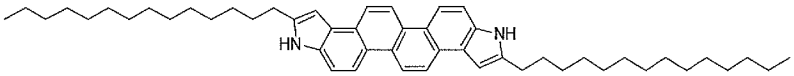
化合物１０８



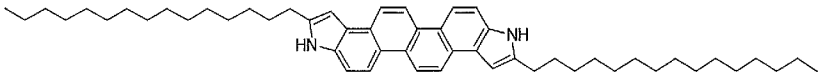
化合物１０９



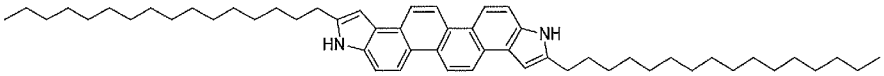
化合物１１０



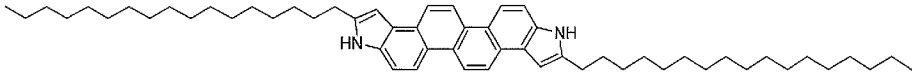
化合物１１１



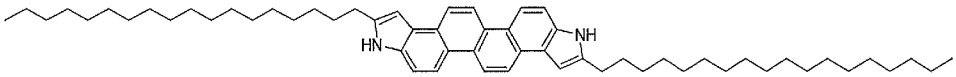
化合物１１２



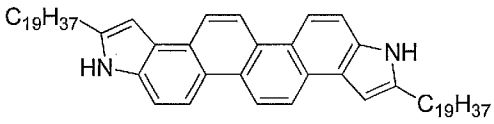
化合物１１３



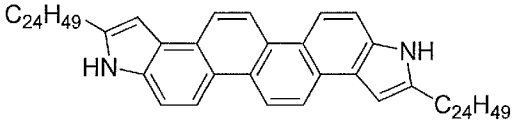
化合物１１４



化合物１１４－２



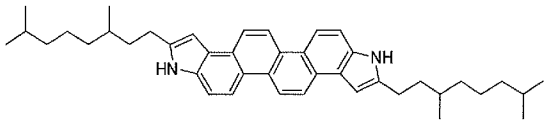
化合物１１４－３



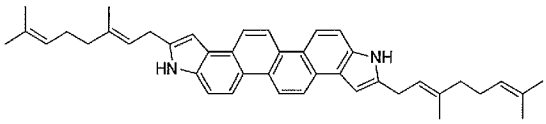
[0089]

[化43]

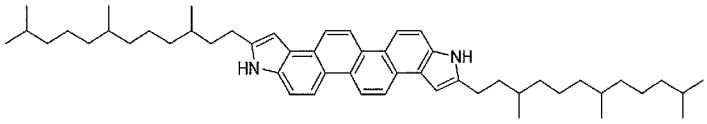
化合物１１５



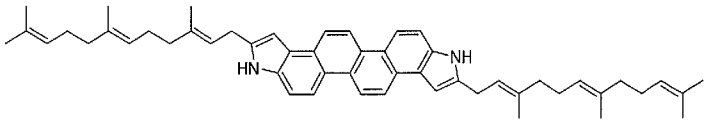
化合物１１６



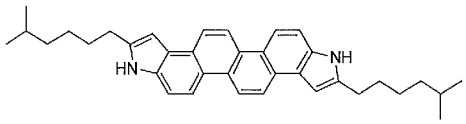
化合物１１７



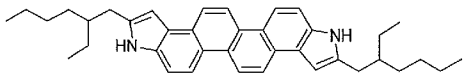
化合物１１８



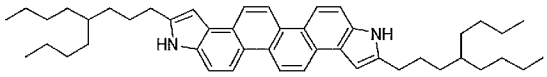
化合物１１９



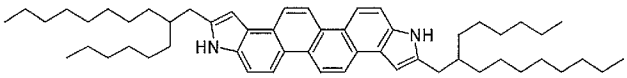
化合物１２０



化合物１２１



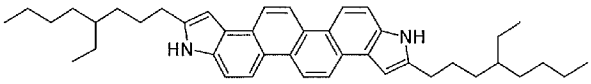
化合物１２２



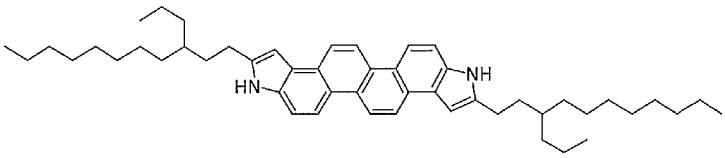
[0090]

[化44]

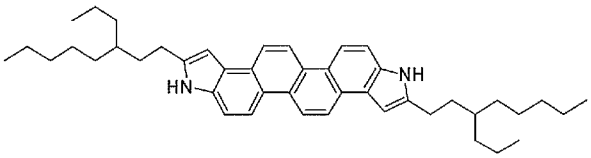
化合物１２３



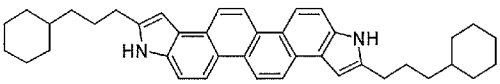
化合物１２４



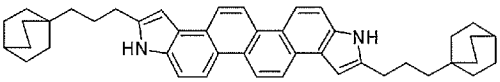
化合物１２５



化合物１２６



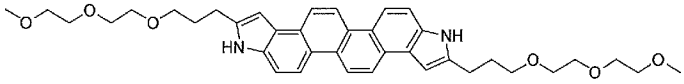
化合物１２７



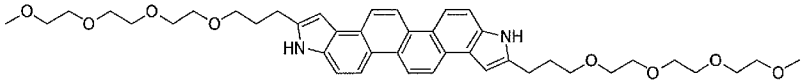
[0091]

[化45]

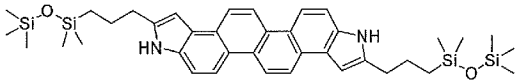
化合物１２８



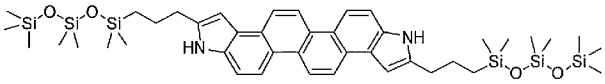
化合物１２９



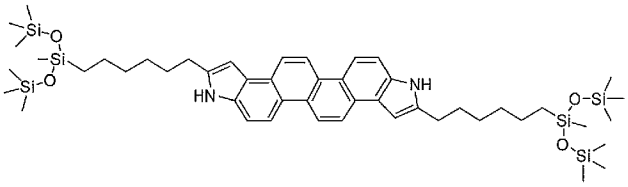
化合物１３０



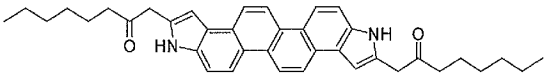
化合物１３１



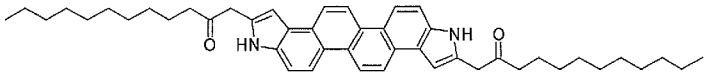
化合物１３２



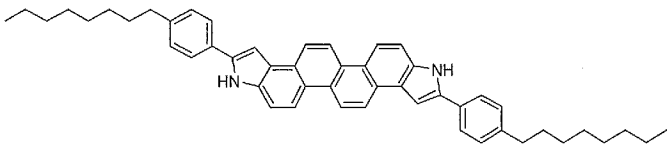
化合物１３３



化合物１３４



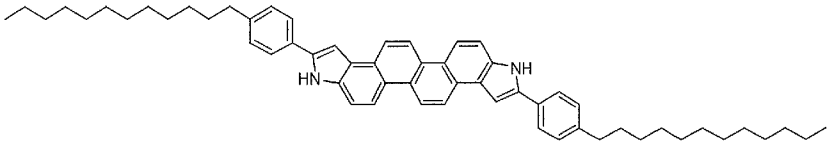
化合物１３５



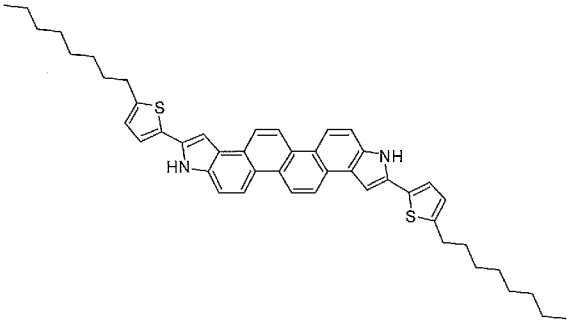
[0092]

[化46]

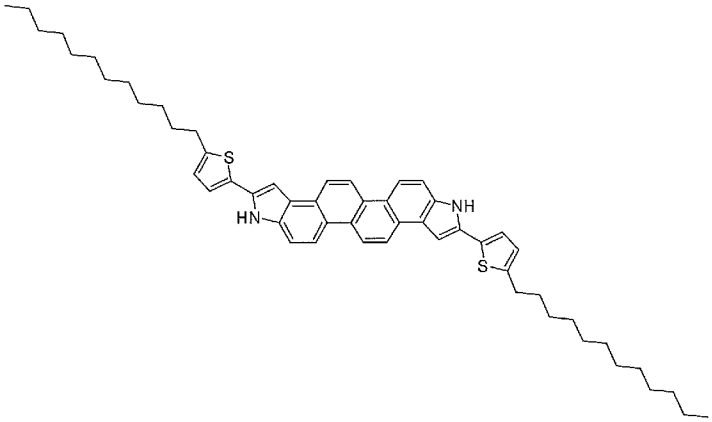
化合物１３６



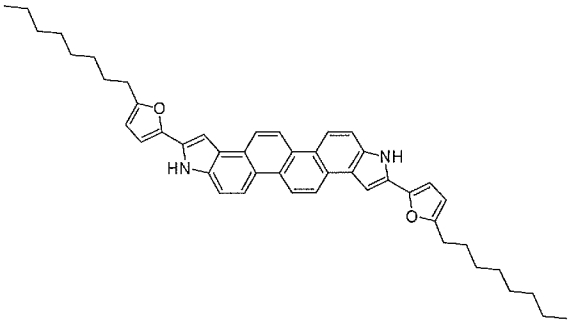
化合物１３７



化合物１３８



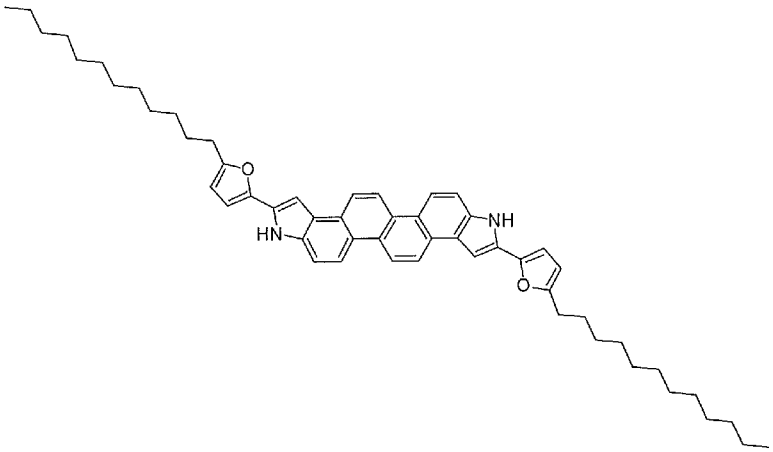
化合物１３９



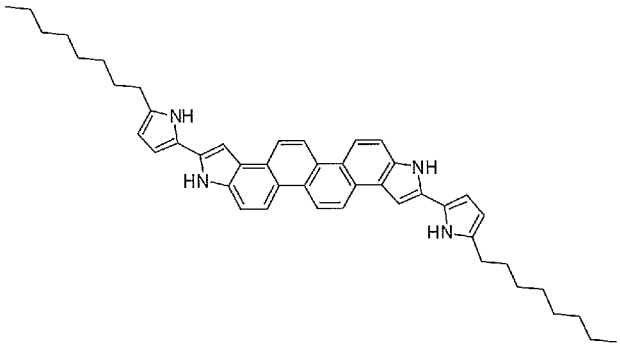
[0093]

[化47]

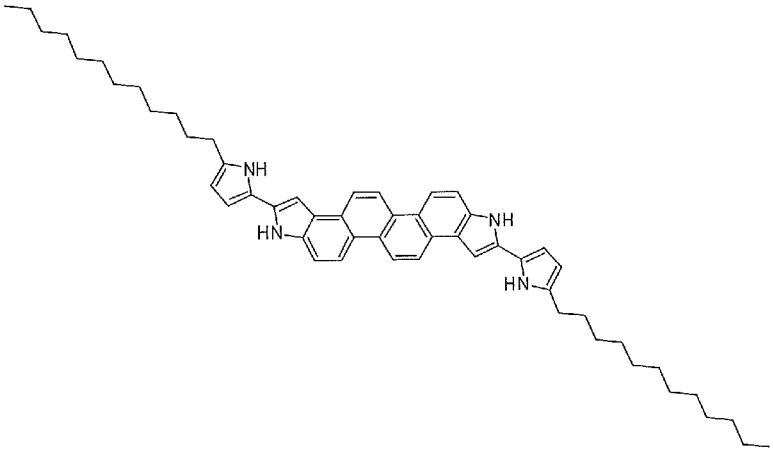
化合物１４０



化合物１４１



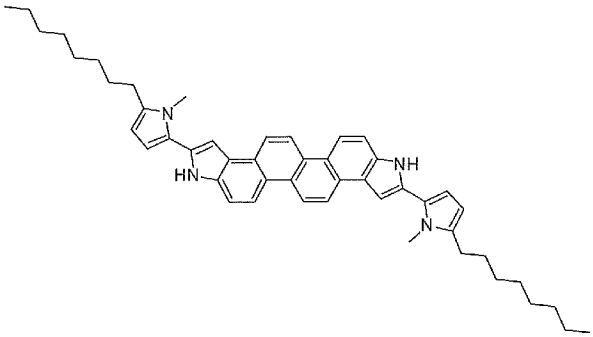
化合物１４２



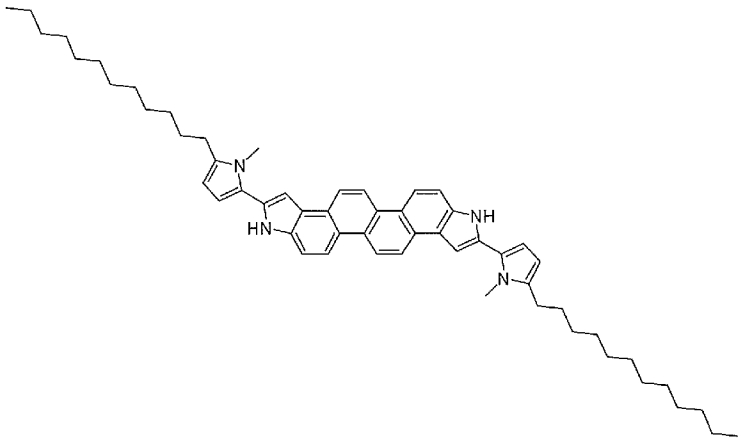
[0094]

[化48]

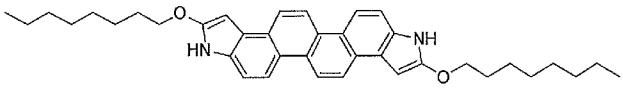
化合物１４３



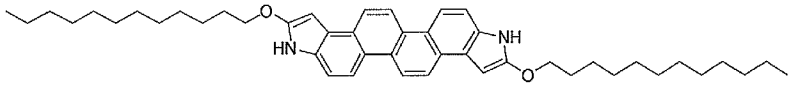
化合物１４４



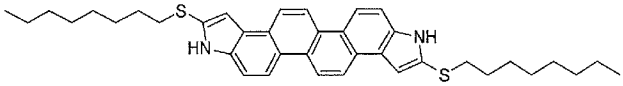
化合物１４５



化合物１４６



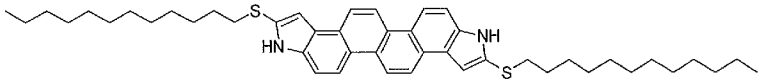
化合物１４７



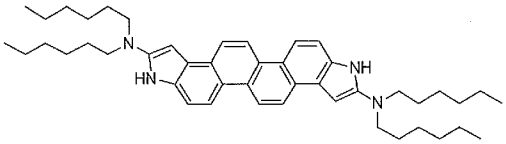
[0095]

[化49]

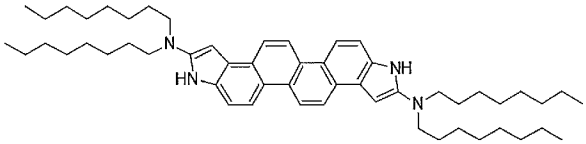
化合物１４８



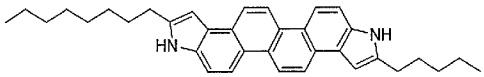
化合物１４９



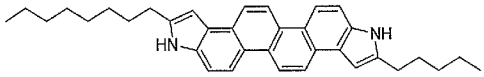
化合物１５０



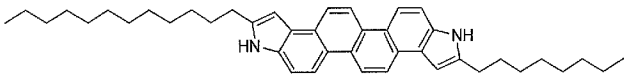
化合物１５１



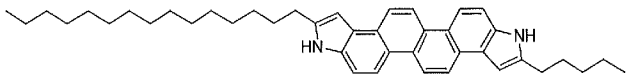
化合物１５２



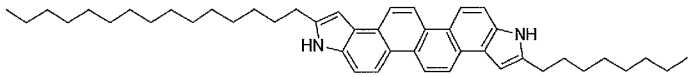
化合物１５３



化合物１５４



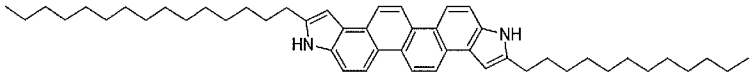
化合物１５５



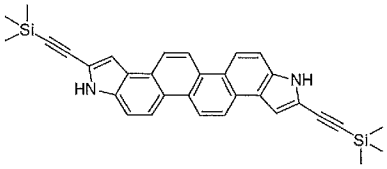
[0096]

[化50]

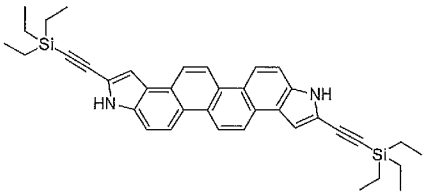
化合物１５６



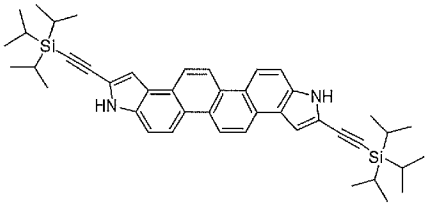
化合物１５７



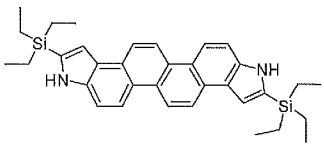
化合物１５８



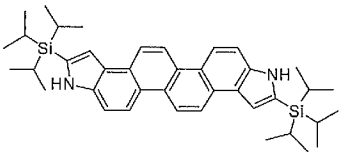
化合物１５９



化合物１６０



化合物１６１



[0097] 上記一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物は、繰り返し構造をとっても良く、低分子でも高分子でも良い。一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物が低分子化合物の場合は、分子量が３０００以下

であることが好ましく、２０００以下であることがより好ましく、１０００以下であることがさらに好ましく、８５０以下であることが特に好ましい。分子量を上記上限値以下とすることにより、溶媒への溶解性を高めることができるため好ましい。

一方で、膜の膜質安定性の観点からは、分子量は４００以上であることが好ましく、４５０以上であることがより好ましく、５００以上であることがさらに好ましい。

また、一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物が繰り返し構造を有する高分子化合物の場合は、重量平均分子量が３万以上であることが好ましく、５万以上であることがより好ましく、１０万以上であることがさらに好ましい。一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物が繰り返し構造を有する高分子化合物である場合に、重量平均分子量を上記下限値以上とすることにより、分子間相互作用を高めることができ、高い移動度が得られるため好ましい。

繰り返し構造を有する高分子化合物としては、一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物が少なくとも1つ以上のアリーレン基、ヘテロアリーレン基（チオフェン、ビチオフェン）を表して繰り返し構造を示すπ共役ポリマーや、一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物が高分子主鎖に側鎖を介して結合したペンダント型ポリマーがあげられ、高分子主鎖としては、ポリアクリレート、ポリビニル、ポリシロキサンなどが好ましく、側鎖としては、アルキレン基、ポリエチレンオキシド基などが好ましい。

[0098] 一般式（１）で表される化合物は、ＷＯ２０１０／０２４３８８号公報、ＷＯ２０１３／０７８４０７号公報、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔ．２００４，４５，４７３７、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．２０００，３９，２４８８などを参考にして合成することができる。

一般式（１１）で表される化合物は、ＷＯ２０１０／０２４３８８号公報、ＷＯ２０１３／０７８４０７号公報、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ

．　Ｅｄ．　２０００，　３９，　２４８８などを参考にして合成することができる。

本発明の化合物の合成において、いかなる反応条件を用いてもよい。反応溶媒としては、いかなる溶媒を用いてもよい。また、環形成反応促進のために、酸または塩基を用いることが好ましく、特に塩基を用いることが好ましい。最適な反応条件は、目的とするクリセノジピロール誘導体の構造により異なるが、上記の文献に記載された具体的な反応条件を参考に設定することができる。

[0099]　各種置換基を有する合成中間体は公知の反応を組み合わせて合成することができる。また、各置換基はいずれの中間体の段階で導入してもよい。中間体の合成後は、カラムクロマトグラフィー、再結晶等による精製を行った後、昇華精製により精製する事が好ましい。昇華精製により、有機不純物を分離できるだけでなく、無機塩や残留溶媒等を効果的に取り除くことができる。

[0100] ＜有機トランジスタの構造＞

本発明の有機トランジスタは、一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物を含む半導体活性層を有する。

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

本発明の有機トランジスタは、有機電界効果トランジスタ（Ｆｉｅｌｄ　Ｅｆｆｅｃｔ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ、ＦＥＴ）として用いられることが好ましく、ゲート－チャンネル間が絶縁されている絶縁ゲート型ＦＥＴとして用いられることがより好ましい。

以下、本発明の有機トランジスタの好ましい構造の態様について、図面を用いて詳しく説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

[0101] （積層構造）

有機電界効果トランジスタの積層構造としては特に制限はなく、公知の様

々な構造のものとすることができる。

本発明の有機トランジスタの構造の一例としては、最下層の基板の上面に、電極、絶縁体層、半導体活性層（有機半導体層）、２つの電極を順に配置した構造（ボトムゲート・トップコンタクト型）を挙げることができる。この構造では、最下層の基板の上面の電極は基板の一部に設けられ、絶縁体層は、電極以外の部分で基板と接するように配置される。また、半導体活性層の上面に設けられる２つの電極は、互いに隔離して配置される。

ボトムゲート・トップコンタクト型素子の構成を図１に示す。図１は、本発明の有機トランジスタの一例の構造の断面を示す概略図である。図１の有機トランジスタは、最下層に基板１１を配置し、その上面の一部に電極１２を設け、さらに電極１２を覆い、かつ電極１２以外の部分で基板１１と接するように絶縁体層１３を設けている。さらに絶縁体層１３の上面に半導体活性層１４を設け、その上面の一部に２つの電極１５ａと１５ｂとを隔離して配置している。

図１に示した有機トランジスタは、電極１２がゲートであり、電極１５ａと電極１５ｂはそれぞれドレインまたはソースである。また、図１に示した有機トランジスタは、ドレイン－ソース間の電流通路であるチャンネルと、ゲートとの間が絶縁されている絶縁ゲート型ＦＥＴである。

[0102] 本発明の有機トランジスタの構造の一例としては、ボトムゲート・ボトムコンタクト型素子を挙げることができる。

ボトムゲート・ボトムコンタクト型素子の構成を図２に示す。図２は本発明の実施例でＦＥＴ特性測定用基板として製造した有機トランジスタの構造の断面を示す概略図である。図２の有機トランジスタは、最下層に基板３１を配置し、その上面の一部に電極３２を設け、さらに電極３２を覆い、かつ電極３２以外の部分で基板３１と接するように絶縁体層３３を設けている。さらに絶縁体層３３の上面に半導体活性層３５を設け、電極３４ａと３４ｂが半導体活性層３５の下部にある。

図２に示した有機トランジスタは、電極３２がゲートであり、電極３４ａ

と電極３４ｂはそれぞれドレインまたはソースである。また、図２に示した有機トランジスタは、ドレイン－ソース間の電流通路であるチャンネルと、ゲートとの間が絶縁されている絶縁ゲート型ＦＥＴである。

[0103] 本発明の有機トランジスタの構造としては、その他、絶縁体、ゲート電極が半導体活性層の上部にあるトップゲート・トップコンタクト型素子や、トップゲート・ボトムコンタクト型素子も好ましく用いることができる。

[0104] （厚さ）

本発明の有機トランジスタは、より薄いトランジスタとする必要がある場合には、例えばトランジスタ全体の厚さを０．１～０．５μｍとすることが好ましい。

[0105] （封止）

有機トランジスタ素子を大気や水分から遮断し、有機トランジスタ素子の保存性を高めるために、有機トランジスタ素子全体を金属の封止缶やガラス、窒化ケイ素などの無機材料、パリレンなどの高分子材料や、低分子材料などで封止してもよい。

以下、本発明の有機トランジスタの各層の好ましい態様について説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

[0106] ＜基板＞

（材料）

本発明の有機トランジスタは、基板を含むことが好ましい。

基板の材料としては特に制限はなく、公知の材料を用いることができ、例えば、ポリエチレンナフトエート（ＰＥＮ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）などのポリエステルフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリカーボネートフィルム、トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）フィルム、ポリイミドフィルム、およびこれらポリマーフィルムを極薄ガラスに貼り合わせたもの、セラミック、シリコン、石英、ガラス、などを挙げることができ、シリコンが好ましい。

[0107] ＜電極＞

（材料）

本発明の有機トランジスタは、電極を含むことが好ましい。

電極の構成材料としては、例えば、Ｃｒ、Ａｌ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｎ、ＮｉあるいはＮｄなどの金属材料やこれらの合金材料、あるいはカーボン材料、導電性高分子などの既知の導電性材料であれば特に制限することなく使用できる。

[0108] （厚さ）

電極の厚さは特に制限はないが、１０～５０ｎｍとすることが好ましい。

ゲート幅（またはチャンネル幅）Ｗとゲート長（またはチャンネル長）Ｌに特に制限はないが、これらの比Ｗ／Ｌが１０以上であることが好ましく、２０以上であることがより好ましい。

[0109] ＜絶縁体層＞

（材料）

絶縁体層を構成する材料は必要な絶縁効果が得られれば特に制限はないが、例えば、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ＰＴＦＥ、ＣＹＴＯＰ等のフッ素ポリマー系絶縁材料、ポリエステル絶縁材料、ポリカーボネート絶縁材料、アクリルポリマー系絶縁材料、エポキシ樹脂系絶縁材料、ポリイミド絶縁材料、ポリビニルフェノール樹脂系絶縁材料、ポリパラキシリレン樹脂系絶縁材料などが挙げられる。

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

[0110] （厚さ）

絶縁体層の厚さに特に制限はないが、膜化が求められる場合は厚さを１０～４００ｎｍとすることが好ましく、２０～２００ｎｍとすることがより好ましく、５０～２００ｎｍとすることが特に好ましい。

[0111] ＜半導体活性層＞

（材料）

本発明の有機トランジスタは、半導体活性層が一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物、すなわち本発明の化合物を含む。

半導体活性層は、本発明の化合物からなる層であってもよく、本発明の化合物に加えて後述のポリマーバインダーがさらに含まれた層であってもよい。また、成膜時の残留溶媒が含まれていてもよい。

半導体活性層中におけるポリマーバインダーの含有量は、特に制限はないが、好ましくは０～９５質量％の範囲内で用いられ、より好ましくは１０～９０質量％の範囲内で用いられ、さらに好ましくは２０～８０質量％の範囲内で用いられ、特に好ましくは３０～７０質量％の範囲内で用いられる。

[0112]（厚さ）

半導体活性層の厚さに特に制限はないが、膜化が求められる場合は厚さを１０～４００ｎｍとすることが好ましく、１０～２００ｎｍとすることがより好ましく、１０～１００ｎｍとすることが特に好ましい。

[0113]［非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料］

本発明は、一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物、すなわち本発明の化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料にも関する。

[0114]（非発光性有機半導体デバイス）

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

は有機トランジスタである。すなわち、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料は、上述のとおり有機トランジスタ用材料であることが好ましい。

[0115] （有機半導体材料）

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

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

[0116] ［非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜］

（材料）

本発明は、上記一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物、すなわち本発明の化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜にも関する。

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は、一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物、すなわち本発明の化合物を含有し、ポリマーバインダーを含有しない態様も好ましい。

また、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は、一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物、すなわち本発明の化合物とポリマーバインダーを含有してもよい。

[0117] ポリマーバインダーとしては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの絶縁性ポリマー、およびこれらの共重合体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどの光伝導性ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレンビニレンなどの導電性ポリマー、半導体ポリマーを挙げることができる。

ポリマーバインダーは、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

また、有機半導体材料とポリマーバインダーとは均一に混合していてもよく、一部または全部が相分離していてもよいが、電荷移動度の観点では、膜中で膜厚方向に有機半導体とバインダーが相分離した構造が、バインダーが有機半導体の電荷移動を妨げず最も好ましい。

膜の機械的強度を考慮するとガラス転移温度の高いポリマーバインダーが好ましく、電荷移動度を考慮すると極性基を含まない構造のポリマーバインダーや光伝導性ポリマー、導電性ポリマーが好ましい。

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

[0118] さらに、本発明では、化合物が上述した構造をとることにより、膜質の良い有機膜を得ることができる。具体的には、本発明で得られる化合物は、結晶性が良いため、十分な膜厚を得ることができ、得られた本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は良質なものとなる。

[0119] （成膜方法）

本発明の化合物を基板上に成膜する方法はいかなる方法でもよい。

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

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

[0120] 真空プロセスによる成膜の具体的な例としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、分子ビームエピタキシー（ＭＢＥ）法などの物理気相成長法あるいはプラズマ重合などの化学気相蒸着（ＣＶＤ）法が挙げられ、真空蒸着法を用いることが特に好ましい。

[0121] 溶液プロセスによる成膜とは、ここでは有機化合物を溶解させることができる溶媒中に溶解させ、その溶液を用いて成膜する方法をさす。具体的には、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、グラビア印刷法、フレキソグラフィー印刷法、オフセット印刷法、マイクロコンタクト印刷法などの各種印刷法、Ｌａｎｇｍｕｉｒ－Ｂｌｏｄｇｅｔｔ（ＬＢ）法などの通常の方法を用いることができ、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、グラビア印刷法、フレキソグラフィー印刷法、オフセット印刷法、マイクロコンタクト印刷法を用いることが特に好ましい。

本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜は、溶液塗布法により作製されたことが好ましい。また、本発明の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜がポリマーバインダーを含有する場合、層を形成する材料とポリマーバインダーとを適当な溶媒に溶解させ、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により形成されることが好ましい。

以下、溶液プロセスによる成膜に用いることができる、本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液について説明する。

[0122] ［非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液］

本発明は、一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物、すなわち本発明の化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液にも関する。

溶液プロセスを用いて基板上に成膜する場合、層を形成する材料を適当な有機溶媒（例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、デカリン、１－メチルナフタレンなどの炭化水素系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒、例えば、メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶媒、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、１－メチル－２－ピロリドン、１－メチル－２－イミダゾリジノン等のアミド・イミド系溶媒、ジメチルスルフォキサイドなどのスルホキシド系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒）および／または水に溶解、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により膜を形成することができる。溶媒は単独で用いてもよく、複数組み合わせて用いてもよい。

[0123] これらの中でも、一般式（１）で表される化合物の溶媒としては、炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒またはエーテル系溶媒が好ましく、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、ジクロロベンゼンまたはアニソールがより好ましく、トルエン、キシレン、テトラリン、アニソールが特に好ましい。その塗布液中の一般式（１）で表される化合物の濃度は、好ましくは、０．１～８０質量％、より好ましくは０．１～１０質量％、特に好

ましくは０．５～１０質量％とすることにより、任意の厚さの膜を形成できる。

また、一般式（１１）で表される無置換のＮＨ構造を有する化合物の溶媒としては、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、アミド・イミド系溶媒、スルホキシド系溶媒、ニトリル系溶媒等の極性溶媒、あるいは、炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒またはエーテル系溶媒が好ましく、炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒またはエーテル系溶媒がより好ましく、炭化水素系溶媒が特に好ましく、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、ジクロロベンゼンまたはアニソールがより特に好ましく、トルエン、キシレン、テトラリン、アニソールがさらにより特に好ましい。その塗布液中の一般式（１１）で表される化合物の濃度は、好ましくは、０．１～８０質量％、より好ましくは０．１～１０質量％、特に好ましくは０．５～１０質量％とすることにより、任意の厚さの膜を形成できる。

[0124] 溶液プロセスで成膜するためには、上記で挙げた溶媒などに材料が溶解することが必要であるが、単に溶解するだけでは不十分である。通常、真空プロセスで成膜する材料でも、溶媒にある程度溶解させることができる。しかし、溶液プロセスでは、材料を溶媒に溶解させて塗布した後で、溶媒が蒸発して膜が形成する過程があり、溶液プロセス成膜に適さない材料は結晶性が高いものが多いため、この過程で不適切に結晶化（凝集）してしまい良好な膜を形成させることが困難である。一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物は、このような結晶化（凝集）が起こりにくい点でも優れている。

[0125] 本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液は、一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物、すなわち本発明の化合物を含み、ポリマーバインダーを含有しない態様も好ましい。

また、本発明の非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液は、一般式（１）または一般式（１１）で表される化合物、すなわち本発明の化合物とポリマーバインダーを含有してもよい。この場合、層を形成する材料とポリマーバ

インダーとを前述の適当な溶媒に溶解させ、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により膜を形成することができる。ポリマーバインダーとしては、上述したものから選択することができる。

実施例

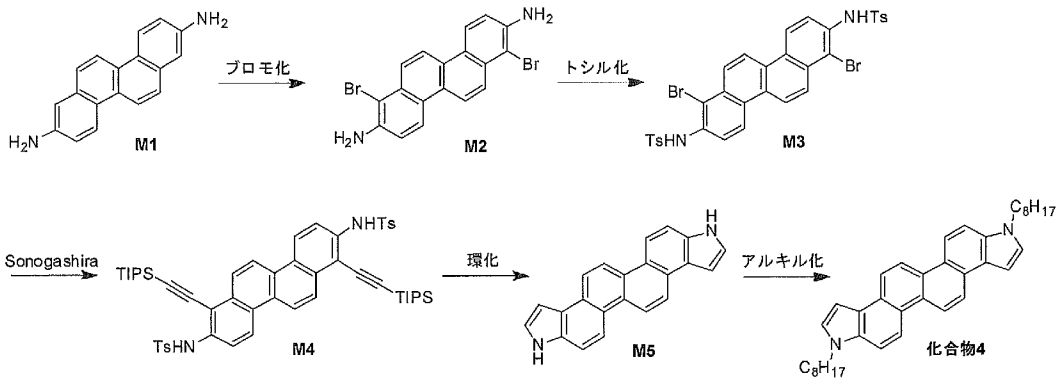
[0126] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0127] ［実施例１～５および比較例１～４］

＜合成例１＞ 化合物４の合成

以下のスキームに示した具体的合成手順にしたがって、一般式（１）で表される化合物である、化合物４を合成した。

[化51]



[0128] （２，８－ジアミノクリセンＭ１の合成）

２，８－ジアミノクリセンＭ１はＴｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔｅｒｓ ２００４， ４５， ４７３７－４７３９に記載の方法で合成を行った。

（中間体Ｍ２の合成）

ジアミノクリセンＭ１（２．３ｇ）をクロロホルム（９０ｍｌ）に溶解、攪拌しているところに室温で臭素（０．９６ｍｌ）を５分かけて滴下した。滴下終了後、室温で２時間攪拌を続けた。亜硫酸水素ナトリウム水溶液２５

ｍｌを反応液に滴下してクエンチした後、２Ｎ炭酸カリウムで水層のｐＨを９にした。吸引ろ過により析出をろ取し、１００℃で乾燥をおこなうことにより中間体Ｍ２（３．５ｇ、収率９３％）を得た。

（中間体Ｍ３の合成）

中間体Ｍ２（３．５ｇ）を脱水ピリジン３０ｍｌに溶解させ、氷浴で０℃に冷却しているところにトシルクロライド（４．９ｇ）を１０分かけて分割添加した。添加後に氷浴を外し、室温で５時間攪拌を行った。反応液を水に注いで、析出物をろ取し、メタノール中で超音波洗浄することにより中間体Ｍ３（６．１ｇ、収率１００％）を得た。Ｔｓはトシル基（パラトルエンスルホニル基）を表す。

（中間体Ｍ４の合成）

中間体Ｍ３（６．１ｇ）、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ＩＩ）ジクロライド（１．０ｇ）、ヨウ化銅（０．５４ｇ）、トリイソプロピルシリルアセチレン（８．５ｍｌ）、ジイソプロピルアミン（１２ｍｌ）、脱水ＤＭＦ３０ｍｌを混合、脱気したのち、外温１１０℃で４時間攪拌を行った。反応終了をＴＬＣにて確認後、反応液をセライトろ過し、ろ液に酢酸エチルと５％希塩酸を加えて抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムにより乾燥、ろ過し、酢酸エチルを減圧留去した。残渣をメタノールにて超音波洗浄することにより中間体Ｍ４（６．０ｇ、収率７６％）を得た。

（中間体Ｍ５の合成）

中間体Ｍ４（６．０ｇ）にテトラブチルアンモニウムフルオライド（１Ｍ　ＴＨＦ溶液）を５０ｍｌ加え３時間還流、攪拌した。反応液を室温まで冷却した後に、酢酸エチルと５％希塩酸を加えて抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムにより乾燥、ろ過し、有機層を減圧留去することにより、中間体Ｍ５（１．３ｇ、収率６８％）を得た。

（化合物４の合成）

中間体Ｍ５（１．３ｇ）を脱水ＤＭＦ２５ｍｌに溶解させ、水素化ナトリウム０．５ｇを５分間かけて分割添加した。水素化ナトリウム添加後２０分

室温にて攪拌を行い、１－ブロモオクタン（６．１ｍｌ）を滴下し、室温で２０分攪拌した。さらに再び水素化ナトリウム０．５ｇを５分間かけて分割添加して２０分室温にて攪拌を行った後、１－ブロモオクタン（６．１ｍｌ）を滴下し、室温で２０分攪拌した。反応液を氷水に注ぎ入れ、酢酸エチルで抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムにより乾燥、ろ過し、酢酸エチルを減圧留去することにより得られる粗生成物を分取ＧＰＣ（展開溶媒ＴＨＦ）にて精製することにより、化合物４（０．６８ｇ、収率３０％）を得た。

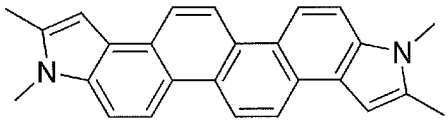
なお、得られた化合物の同定は元素分析、ＮＭＲ及びＭＡＳＳスペクトルにより行った。

[0129] 他の実施例に用いた一般式（１）で表される化合物も、化合物４と同様にして合成した。

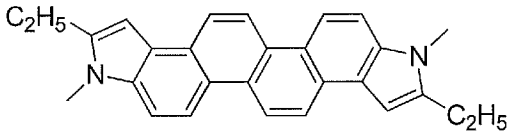
[0130] 比較素子の半導体活性層（有機半導体層）に用いた比較化合物１～３をＷＯ２０１０／０２４３８８号公報に記載の方法にしたがって合成した。また、比較化合物４をＷＯ２０１３／０７８４０７号公報に記載の方法にしたがって合成した。なお、比較化合物４はＷＯ２０１３／０７８４０７号公報に具体的な構造が開示されているものではなく、本発明者らが比較試験用に合成したものである。比較化合物１～４の構造を以下に示す。

[化52]

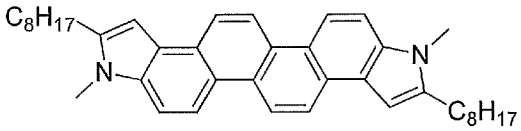
比較化合物１：ＷＯ２０１０／０２４３８８号公報の（７９３）



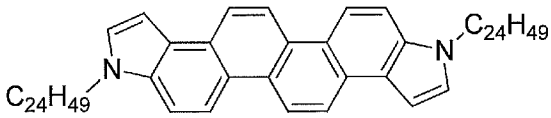
比較化合物２：ＷＯ２０１０／０２４３８８号公報の（７９４）



比較化合物３：ＷＯ２０１０／０２４３８８号公報の（８００）



比較化合物４



[0131] ＜素子作製・評価＞

素子作製に用いた材料は全て昇華精製を行い、高速液体クロマトグラフィー（東ソーＴＳＫｇｅｌ　ＯＤＳ－１００Ｚ）により純度（２５４ｎｍの吸収強度面積比）が９９．５％以上であることを確認した。

[0132] ＜化合物単独で半導体活性層（有機半導体層）を形成＞

本発明の化合物または比較化合物（各１ｍｇ）とトルエン（１ｍＬ）を混合し、１００℃に加熱したものを、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液とした。この塗布溶液を窒素雰囲気下、９０℃に加熱したＦＥＴ特性測定用基板上にキャストすることで、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜を形成し、ＦＥＴ特性測定用の実施例および比較例の有機トランジスタ素子を得た。ＦＥＴ特性測定用基板としては、ソースおよびドレイン電極としてくし型に配置されたクロム／金（ゲート幅Ｗ＝１００ｍｍ、ゲート長Ｌ＝１００μｍ）、絶縁膜としてSiO_2（膜厚２００ｎｍ）を備えたボトムゲート・ボトムコンタクト構造のシリコン基板（図２に構造の概略図を示した）を用いた。

[0133] ［評価］

（ａ）キャリア移動度、（ｂ）閾値電圧

各実施例および比較例の有機トランジスタ素子のＦＥＴ特性は、セミオートプローバー（ベクターセミコン製、ＡＸ－２０００）を接続した半導体パラメーターアナライザー（Ａｇｉｌｅｎｔ製、４１５６Ｃ）を用いて常圧・窒素雰囲気下で、キャリア移動度、閾値電圧の観点で評価した。

各有機トランジスタ素子（ＦＥＴ素子）のソース電極－ドレイン電極間に－８０Ｖの電圧を印加し、ゲート電圧を２０Ｖ～－１００Ｖの範囲で変化させ、閾値電圧を求めた。また、ドレイン電流I_dを表わす式$I_d=(w/2L)\mu C_i(V_g-V_{th})^2$（式中、Ｌはゲート長、Ｗはゲート幅、$C_i$は絶縁体層の単位面積当たりの容量、$V_g$はゲート電圧、$V_{th}$は閾値電圧）を用いてキャリア移動度$\mu$を算出した。

得られた結果を下記表１に示す。

なお、閾値電圧の絶対値が小さいほど、素子の駆動電圧が低くなり、好ましい。

[0134] （ｃ）溶解性

本発明の化合物または比較化合物（各２質量％、各１質量％または各０．１質量％）とトルエン（１ｍＬ）を混合し、１００℃に加熱後、室温にて３０分放置し、析出無しとなる濃度を求め、トルエンに対する溶解性を以下の４段階で評価した。実用上、ＡＡ、ＡまたはＢ評価であることが必要であり、ＡＡまたはＡ評価であることが好ましく、ＡＡ評価であることがより好ましい。

ＡＡ：２質量％で析出無し

Ａ：１質量％で析出無し、かつ、２質量％で析出あり

Ｂ：０．１質量％で析出無し、かつ、１質量％で析出あり

Ｃ：０．１質量％で析出あり

[0135] （ｄ）膜質（ドメインサイズ）

実施例および比較例の有機トランジスタ素子の半導体活性層について、偏

光顕微鏡を用いてドメインサイズを１ｍｍ四方の範囲で測定し、平均ドメインサイズを計算した。得られた結果を以下の３段階で評価した。実用上、Ｃ評価であっても問題はないが、ＡまたはＢ評価であることが好ましく、Ａ評価であることがより好ましい。

Ａ：平均ドメインサイズが３０マイクロメートル超える。

Ｂ：平均ドメインサイズが５マイクロメートルを超え、かつ、３０マイクロメートル以下である。

Ｃ：平均ドメインサイズが５マイクロメートル以下である。

[0136] （ｅ）耐熱性

以下の条件で実施例および比較例の有機トランジスタ素子を加熱したときに、移動度が低下するかについて検討した。得られた結果を以下の３段階で評価した。実用上、Ｃ評価であっても問題はないが、ＡまたはＢ評価であることが好ましく、Ａ評価であることがより好ましい。

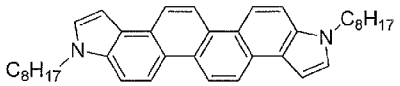
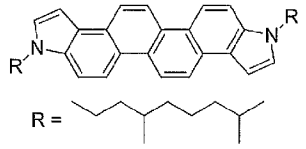
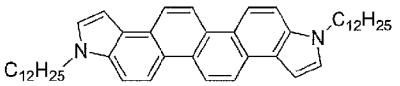
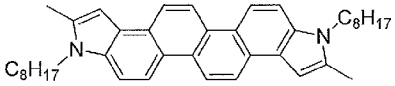
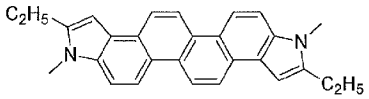
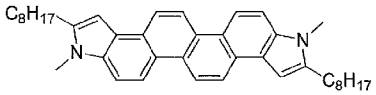
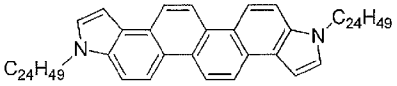
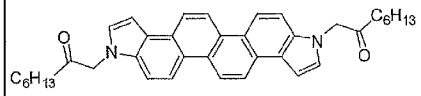
Ａ：１５０℃、１０分加熱で変化なし。

Ｂ：１００℃、１０分加熱で変化なしだが、１５０℃、１０分加熱で低下あり。

Ｃ：１００℃、１０分加熱で低下あり。

[0137]

[表1]

	化合物番号	構造	移動度μ [cm²/Vs]	閾値電圧 Vth [V]	トルエンに対する溶解性	膜質(ドメインサイズ)	素子耐熱性
実施例1	化合物4		2.1	−1	A	A	A
実施例2	化合物15		1.5	−3	AA	A	A
実施例3	化合物8		1.7	−5	A	A	A
実施例4	化合物34		0.5	−10	A	A	B
比較例1	比較化合物1		0.01	−30	C	C	A
比較例2	比較化合物2		0.01	−30	C	C	A
比較例3	比較化合物3		0.1	−20	A	B	B
比較例4	比較化合物4		0.5	−15	C	B	A
実施例5	化合物32		1.5	−5	A	A	A

[0138] 上記表１より、本発明の化合物は有機溶媒への溶解性が良好であり、本発明の化合物を用いた有機トランジスタ素子は、キャリア移動度が高く、駆動電圧が低いことがわかった。そのため、本発明の化合物は非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料として好ましく用いられることがわかった。

一方、一般式（１）のＲ^{11}およびＲ^{12}に相当する位置の置換基の炭素数の合計が本発明の範囲の下限値を下回る比較化合物１～３を用いた有機トラン

ジスタ素子は、キャリア移動度が低いものであった。比較化合物１および２を用いた有機トランジスタ素子は駆動電圧が高く、省電力化に寄与しないことがわかった。比較化合物１および２、ならびに、一般式（１）のＲ^{11}およびＲ^{12}に相当する位置の置換基の炭素数の合計が本発明の範囲の上限値を上回る比較化合物４は有機溶媒に対する溶解性が低いことがわかった。

なお、本発明の化合物を用いた有機トランジスタ素子は半導体活性層の膜質が良好であり、素子耐熱性も良好であった。

[0139] ［実施例１１～１４および比較例１１～１３］

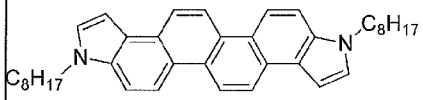
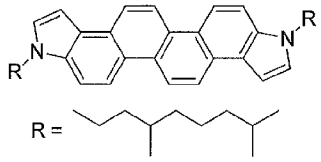
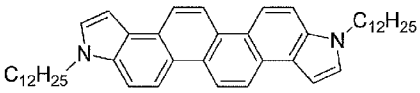
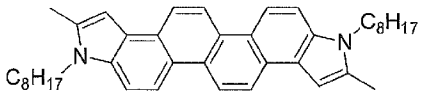
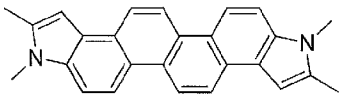
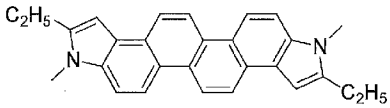
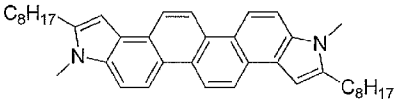
＜化合物をバインダーとともに用いて半導体活性層（有機半導体層）を形成＞

本発明の化合物または比較化合物（各１ｍｇ）、ＰαＭＳ（ポリ（α－メチルスチレン、Ｍｗ＝３００,０００）、Ａｌｄｒｉｃｈ製）１ｍｇ、トルエン（１ｍＬ）を混合し、１００℃に加熱したものを塗布溶液として用いる以外は実施例１と同様にしてＦＥＴ特性測定用の有機トランジスタ素子を作製し、実施例１と同様の評価を行った。

得られた結果を下記表に示す。

[0140]

[表2]

	化合物番号	構造	移動度μ [cm^2/Vs]	閾値電圧 Vth [V]	膜質 (ドメインサイズ)	素子耐熱性
実施例 11	化合物 4		3.2	−1	A	A
実施例 12	化合物 15		1.8	−4	A	A
実施例 13	化合物 8		2.1	−7	A	A
実施例 14	化合物 34		0.3	−9	A	B
比較例 11	比較化合物 1		特性なし	——	C	——
比較例 12	比較化合物 2		特性なし	——	B	——
比較例 13	比較化合物 3		0.1	−30	C	B

[0141] 上記表２より、本発明の化合物をバインダーとともに用いて半導体活性層を形成した有機トランジスタ素子は、キャリア移動度が高く、閾値電圧が小さく、膜質良好で素子耐熱性も高いことがわかった。そのため、本発明の化合物は非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料として好ましく用いられることがわかった。

一方、比較化合物１、２および３をバインダーとともに用いて半導体活性層を形成した有機トランジスタ素子は、キャリア移動度が低く、閾値電圧も高いものであった。

[0142] さらに、実施例１１～１４で得られた各有機トランジスタ素子について、光学顕微鏡観察を行ったところ、バインダーとしてＰαＭＳを用いた膜はいずれも膜の平滑性・均一性が非常に高いことが分かった。

[0143] 以上より、比較素子ではバインダーと比較化合物の複合系で半導体活性層を形成した場合にキャリア移動度が非常に低くなるのに対し、本発明の有機トランジスタ素子では本発明の化合物をバインダーとともに用いて半導体活性層を形成した場合も良好なキャリア移動度を示し、閾値電圧が小さく、膜の平滑性・均一性が非常に高い素子を得ることができることが分かった。

[0144] ［実施例２１～２４および比較例２１～２３］

＜半導体活性層（有機半導体層）形成＞

ゲート絶縁膜としてSiO_2（膜厚３７０ｎｍ）を備えたシリコンウエハーを用い、オクチルトリクロロシランで表面処理を行った。

本発明の化合物または比較化合物（各１ｍｇ）とトルエン（１ｍＬ）を混合し、１００℃に加熱したものを、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液とした。この塗布溶液を窒素雰囲気下、９０℃に加熱したオクチルシラン表面処理シリコンウエハー上にキャストすることで、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜を形成した。

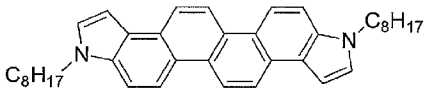
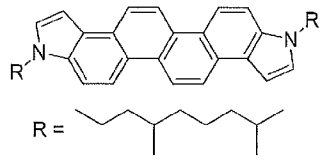
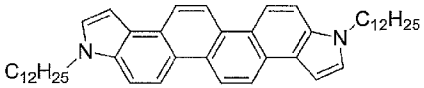
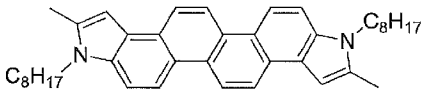
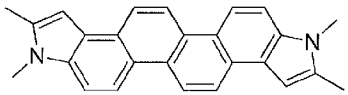
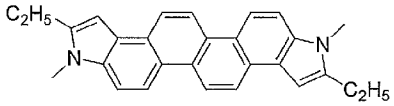
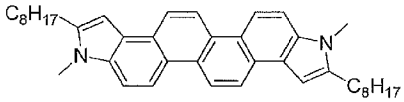
更にこの膜表面にマスクを用いて金を蒸着することで、ソースおよびドレイン電極を作製し、ゲート幅Ｗ＝５ｍｍ、ゲート長Ｌ＝８０μｍのボトムゲート・トップコンタクト構造の有機トランジスタ素子を得た（図１に構造の概略図を示した）。

実施例２１～２４および比較例２１～２３の有機トランジスタ素子のＦＥＴ特性は、セミオートプローバー（ベクターセミコン製、ＡＸ－２０００）を接続した半導体パラメーターアナライザー（Ａｇｉｌｅｎｔ製、４１５６Ｃ）を用いて常圧・窒素雰囲気下で、実施例１と同様の評価を行った。

得られた結果を下記表に示す。

[0145]

[表3]

	化合物番号	構造	移動度μ [cm^2/Vs]	閾値電圧 Vth [V]	膜質 (ドメインサイズ)	素子耐熱性
実施例21	化合物4		5.1	0	A	A
実施例22	化合物15		2.4	−1	A	A
実施例23	化合物8		2.0	−1	A	A
実施例24	化合物34		0.7	−4	A	B
比較例21	比較化合物1		0.10	−15	C	A
比較例22	比較化合物2		0.10	−9	C	A
比較例23	比較化合物3		0.5	−15	B	B

[0146] 上記表３より、本発明の化合物を用いた有機トランジスタ素子は、キャリア移動度が高く、閾値電圧が小さく、膜質良好で素子耐熱も高いことがわかった。そのため、本発明の化合物は非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料として好ましく用いられることがわかった。

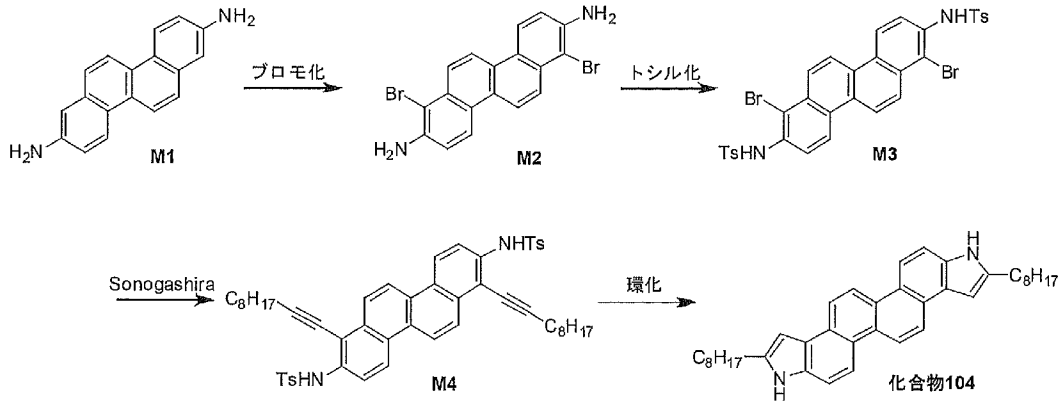
一方、比較化合物１、２および３を用いた有機トランジスタ素子は、キャリア移動度が低く、駆動電圧も高いものであった。

[0147] ［実施例１０１～１０５および比較例１０１～１０３］

＜合成例１０１＞　化合物１０４の合成

以下のスキームに示した具体的合成手順にしたがって、一般式（１１）で表される化合物である、化合物１０４を合成した。

[化53]



[0148]（２，８－ジアミノクリセンＭ１０１の合成）

２，８－ジアミノクリセンＭ１０１はＴｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ　Ｌｅｔｔｅｒｓ　２００４，　４５，　４７３７－４７３９に記載の方法で合成を行った。

（中間体Ｍ１０２の合成）

ジアミノクリセンＭ１０１（２．３ｇ）をクロロホルム（９０ｍｌ）に溶解、攪拌しているところに室温で臭素（０．９６ｍｌ）を５分かけて滴下した。滴下終了後、室温で２時間攪拌を続けた。亜硫酸水素ナトリウム水溶液２５ｍｌを反応液に滴下してクエンチした後、２Ｎ炭酸カリウムで水層のｐＨを９にした。吸引ろ過により析出をろ取し、１００℃で乾燥をおこなうことにより中間体Ｍ１０２（３．５ｇ、収率９３％）を得た。

（中間体Ｍ１０３の合成）

中間体Ｍ１０２（３．５ｇ）を脱水ピリジン３０ｍｌに溶解させ、氷浴で０℃に冷却しているところにトシルクロライド（４．９ｇ）を１０分かけて分割添加した。添加後に氷浴を外し、室温で５時間攪拌を行った。反応液を水に注いで、析出物をろ取し、メタノール中で超音波洗浄することにより中

間体Ｍ１０３（６．１ｇ、収率１００％）を得た。Ｔｓはトシル基（パラトルエンスルホニル基）を表す。

（中間体Ｍ１０４の合成）

中間体Ｍ１０３（６．１ｇ）、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ＩＩ）ジクロライド（１．０ｇ）、ヨウ化銅（０．５４ｇ）、１－デシン（６．１ｍｌ）、ジイソプロピルアミン（１２ｍｌ）、脱水ＤＭＦ３０ｍｌを混合、脱気したのち、外温１１０℃で４時間攪拌を行った。反応終了をＴＬＣにて確認後、反応液をセライトろ過し、ろ液に酢酸エチルと５％希塩酸を加えて抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムにより乾燥、ろ過し、酢酸エチルを減圧留去した。残渣をメタノールにて超音波洗浄することにより中間体Ｍ１０４（４．６ｇ、収率６５％）を得た。

（化合物１０４の合成）

中間体Ｍ１０４（４．６ｇ）にテトラブチルアンモニウムフルオライド（１Ｍ　ＴＨＦ溶液）を４０ｍｌ加え３時間還流、攪拌した。反応液を室温まで冷却した後に、酢酸エチルと５％希塩酸を加えて抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムにより乾燥、ろ過し、有機層を減圧留去した。残渣を分取ＧＰＣ（展開溶媒ＴＨＦ）にて精製することにより、化合物１０４（０．８３ｇ、収率１８％）を得た。

なお、得られた化合物の同定は元素分析、ＮＭＲ及びＭＳスペクトルにより行った。

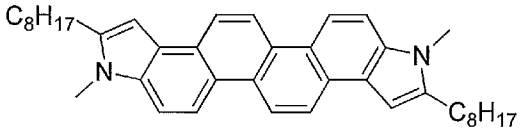
[0149] 他の実施例に用いた一般式（１１）で表される化合物も、化合物１０４と同様にして合成した。

[0150] 比較素子の半導体活性層（有機半導体層）に用いた比較化合物１０１を、化合物１０４を水素化ナトリウムとヨウ化メチルを用いてメチル化することにより合成した。比較化合物１０２および１０３についても用いる材料を変更した以外は同様の方法にしたがって合成した。

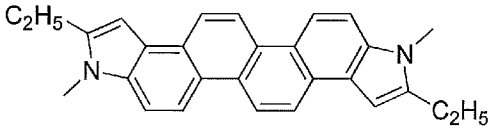
比較化合物１０１～１０３の構造を以下に示す。

[化54]

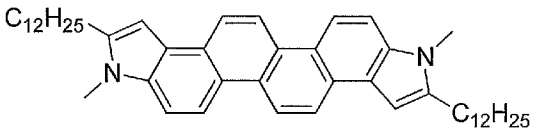
比較化合物１０１：ＷＯ２０１０／０２４３８８号公報の（８００）



比較化合物１０２：ＷＯ２０１０／０２４３８８号公報の（７９４）



比較化合物１０３：ＷＯ２０１０／０２４３８８号公報の（８０４）



[0151] ＜素子作製・評価＞

素子作製に用いた材料は全て昇華精製を行い、高速液体クロマトグラフィー（東ソーＴＳＫｇｅｌ　ＯＤＳ－１００Ｚ）により純度（２５４ｎｍの吸収強度面積比）が９９．５％以上であることを確認した。

[0152] ＜化合物単独で半導体活性層（有機半導体層）を形成＞

本発明の各化合物または比較化合物（各１ｍｇ）とトルエン（１ｍＬ）を混合し、１００℃に加熱したものを、非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液とした。この塗布溶液を窒素雰囲気下、９０℃に加熱したＦＥＴ特性測定用基板上にキャストすることで、非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜を形成し、ＦＥＴ特性測定用の実施例および比較例の有機トランジスタ素子を得た。ＦＥＴ特性測定用基板としては、ソースおよびドレイン電極としてくし型に配置されたクロム／金（ゲート幅Ｗ＝１００ｍｍ、ゲート長Ｌ＝１００μｍ）、絶縁膜としてSiO_2（膜厚２００ｎｍ）を備えたボトムゲート・ボトムコンタクト構造のシリコン基板（図２に構造の概略図を示した）を用いた。

[0153] ［評価］

（ａ）キャリア移動度、（ｂ）閾値電圧

各実施例および比較例の有機トランジスタ素子のＦＥＴ特性は、セミオートプローバー（ベクターセミコン製、ＡＸ－２０００）を接続した半導体パラメーターアナライザー（Ａｇｉｌｅｎｔ製、４１５６Ｃ）を用いて常圧・窒素雰囲気下で、キャリア移動度、閾値電圧の観点で評価した。

各有機トランジスタ素子（ＦＥＴ素子）のソース電極－ドレイン電極間に－８０Ｖの電圧を印加し、ゲート電圧を２０Ｖ～－１００Ｖの範囲で変化させ、閾値電圧を求めた。また、ドレイン電流I_dを表わす式$I_d=(w/2L)\mu C_i(V_g-V_{th})^2$（式中、Ｌはゲート長、Ｗはゲート幅、$C_i$は絶縁体層の単位面積当たりの容量、$V_g$はゲート電圧、$V_{th}$は閾値電圧）を用いてキャリア移動度$\mu$を算出した。

得られた結果を下記表１に示す。

なお、閾値電圧の絶対値が小さいほど、素子の駆動電圧が低くなり、好ましい。

[0154] （ｃ）溶解性

本発明の化合物または比較化合物（各２質量％、各１質量％または各０．１質量％）とトルエン（１ｍＬ）を混合し、１００℃に加熱後、室温にて３０分放置し、析出無しとなる濃度を求め、トルエンに対する溶解性を以下の４段階で評価した。実用上、ＡＡ、ＡまたはＢ評価であることが必要であり、ＡＡまたはＡ評価であることが好ましく、ＡＡ評価であることがより好ましい。

ＡＡ：２質量％で析出無し。

Ａ：１質量％で析出無し、かつ、２質量％で析出あり。

Ｂ：０．１質量％で析出無し、かつ、１質量％で析出あり。

Ｃ：０．１質量％で析出あり。

[0155] （ｄ）膜質（ドメインサイズ）

実施例および比較例の有機トランジスタ素子の半導体活性層について、偏光顕微鏡を用いてドメインサイズを１ｍｍ四方の範囲で測定し、平均ドメインサイズを計算した。得られた結果を以下の３段階で評価した。実用上、Ｃ

評価であっても問題はないが、ＡまたはＢ評価であることが好ましく、Ａ評価であることがより好ましい。

Ａ：平均ドメインサイズが３０マイクロメートル超える。

Ｂ：平均ドメインサイズが５マイクロメートルを超え、かつ、３０マイクロメートル以下である。

Ｃ：平均ドメインサイズが５マイクロメートル以下である。

[0156] （ｅ）耐熱性

以下の条件で実施例および比較例の有機トランジスタ素子を加熱したときに、移動度が低下するかについて検討した。得られた結果を以下の３段階で評価した。実用上、Ｃ評価であっても問題はないが、ＡまたはＢ評価であることが好ましく、Ａ評価であることがより好ましい。

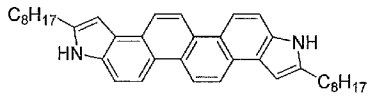
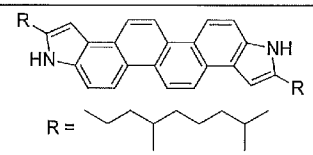
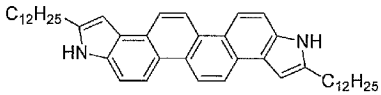
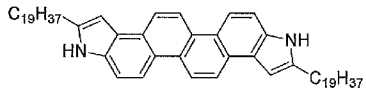
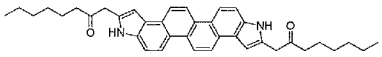
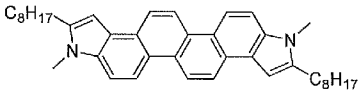
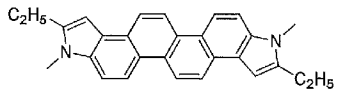
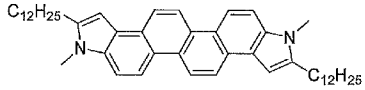
Ａ：１５０℃、１０分加熱で変化なし。

Ｂ：１００℃、１０分加熱で変化なしだが、１５０℃、１０分加熱で低下あり。

Ｃ：１００℃、１０分加熱で低下あり。

[0157]

[表4]

	化合物番号	構造	移動度μ [cm²/Vs]	閾値電圧 Vth [V]	トルエンに対する溶解性	膜質(ドメインサイズ)	素子耐熱性
実施例101	化合物104		1.5	−5	A	A	A
実施例102	化合物115		1.0	−8	AA	A	A
実施例103	化合物108		1.8	−5	A	A	A
実施例104	化合物114-2		0.5	−15	A	A	A
実施例105	化合物133		1.0	−8	A	A	A
比較例101	比較化合物101		0.1	−20	A	B	B
比較例102	比較化合物102		0.03	−30	C	C	A
比較例103	比較化合物103		0.1	−30	A	B	B

[0158] 上記表４より、本発明の化合物は有機溶媒への溶解性が良好であり、本発明の化合物を用いた有機トランジスタ素子は、キャリア移動度が高く、駆動電圧が低いことがわかった。そのため、本発明の化合物は非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料として好ましく用いられることがわかった。なお、一般式（１１）のR²³およびR²⁴に相当する位置の置換基の炭素数の合計が好ましい範囲の上限値から外れる化合物１１４－２を用いた有機トランジスタは、キャリア移動度が少し低く、駆動電圧が少し高い値であったが、実用上問題ないものであった。

一方、一般式（１１）の窒素原子にアルキル基が導入された比較化合物１

０１～１０３を用いた有機トランジスタ素子は、キャリア移動度が低く、駆動電圧が高いものであった。さらに比較化合物１０２は有機溶媒への溶解性も低かった。

なお、本発明の化合物を用いた有機トランジスタ素子は半導体活性層の膜質が良好であり、素子耐熱性も良好であった。

符号の説明

[0159] １１　基板

１２　電極

１３　絶縁体層

１４　半導体活性層（有機物層、有機半導体層）

１５ａ、１５ｂ　電極

３１　基板

３２　電極

３３　絶縁体層

３４ａ、３４ｂ　電極

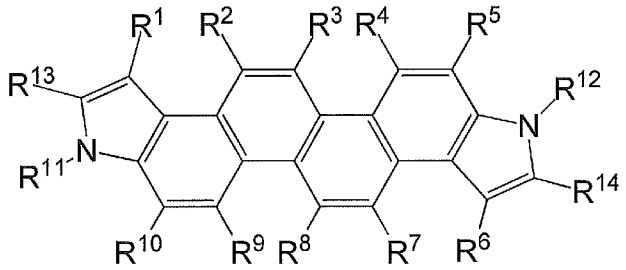
３５　半導体活性層（有機物層、有機半導体層）

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）または下記一般式（１１）で表される化合物を半導体活性層に含む有機トランジスタ；

一般式（１）

[化1]

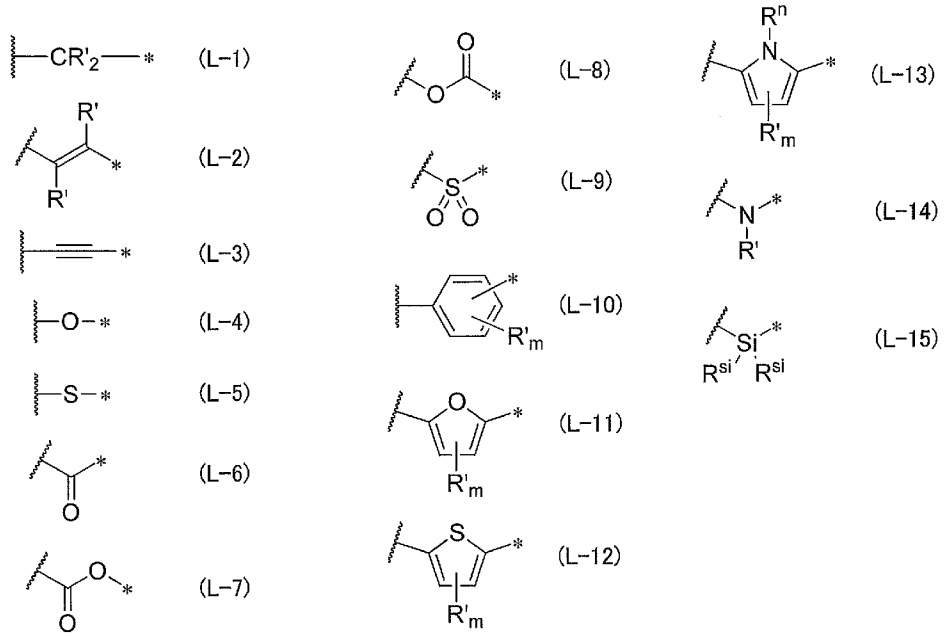


一般式（１）において、R^{1}～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{11}およびR^{12}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{11}およびR^{12}のうち少なくとも１つは下記一般式（W）で表される置換基である。R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（W）

一般式（W）においてＳは－（$CR^{S}{}_{2}$）$_{n}$－を表す（R^{S}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５～１８である。

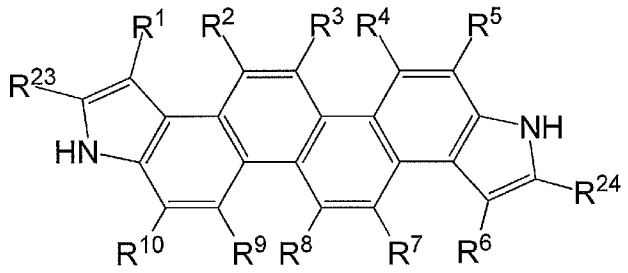
[化2]



一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^{n}は水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

一般式（１１）

[化3]



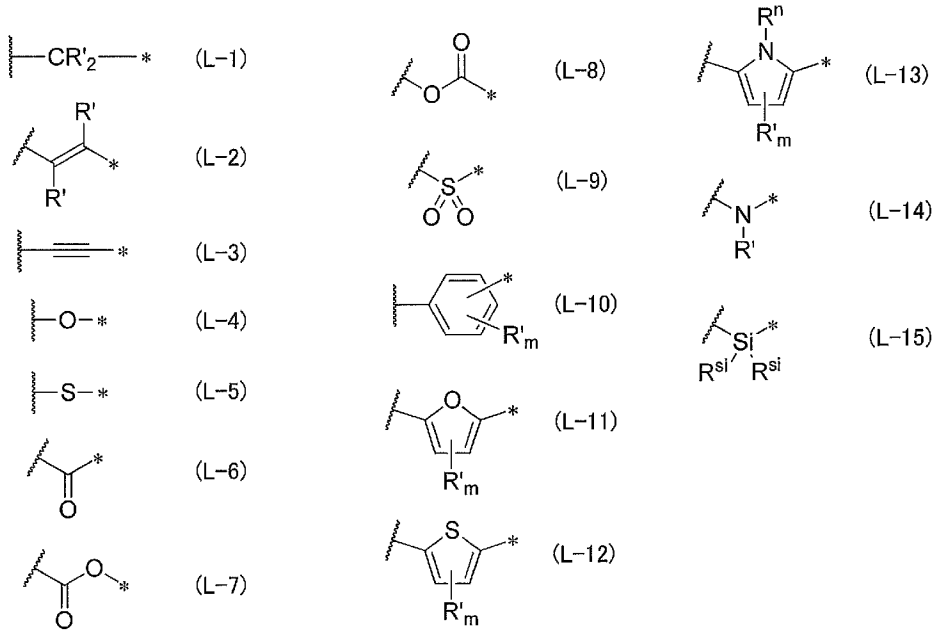
一般式（１１）において、R^{1}～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素原

子または置換基を表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは下記一般式（Ｗ－１）で表される置換基である。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ－１）

一般式（Ｗ－１）においてＳは$-(CR^{S}_{2})_{n}-$を表す（R^{S}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。

[化4]



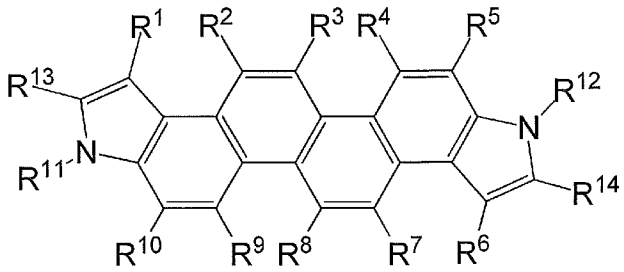
一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ

－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^nは水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

[請求項2] 下記一般式（１）で表される化合物を半導体活性層に含む請求項１に記載の有機トランジスタ；

一般式（１）

[化5]



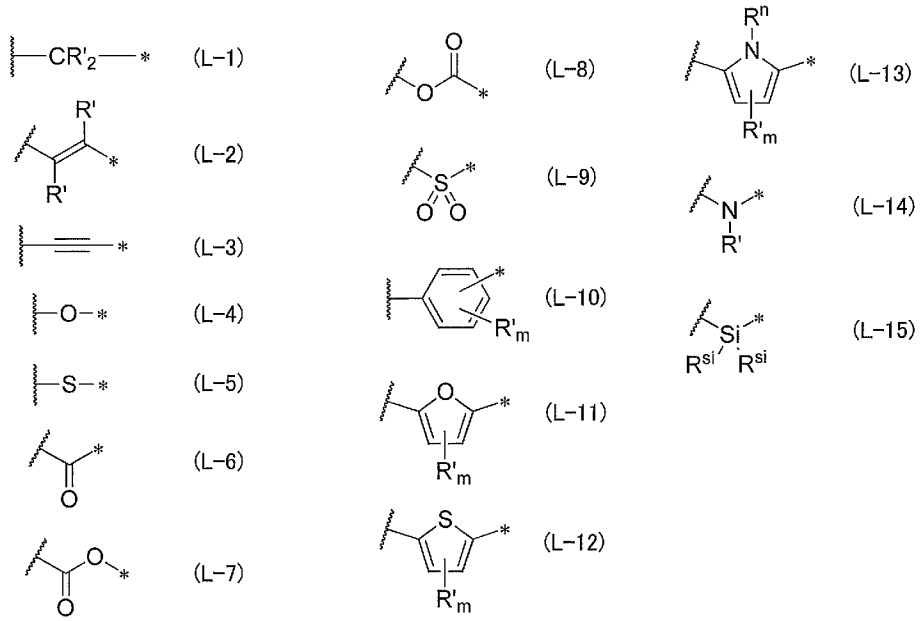
一般式（１）において、R^1～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{11}およびR^{12}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{11}およびR^{12}のうち少なくとも１つは下記一般式（Ｗ）で表される置換基である。R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ）

一般式（Ｗ）においてＳは－（$CR^S{}_2$）$_n$－を表す（R^Sはそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し

数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５～１８である。

[化6]

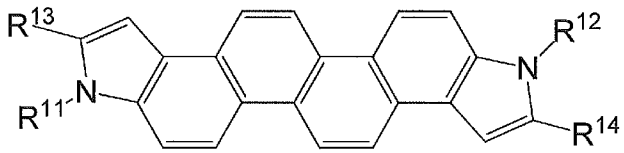


一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^nは水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

[請求項3] 下記一般式（１）で表される化合物が、下記一般式（２）で表される化合物である請求項１または２に記載の有機トランジスタ；

一般式（２）

[化7]



一般式（２）において、R^{11}およびR^{12}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{11}およびR^{12}のうち少なくとも１つは前記一般式（W）で表される置換基である。R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

[請求項4] 前記一般式（１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）、（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１３）のいずれかで表される２価の連結基、または前記一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）、（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１３）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基である請求項１～３のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項5] 前記一般式（１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である請求項１～４のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項6] 前記一般式（１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基であり、Ｔが置換または無置換のアルキル基である請求項１～５のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項7] 前記一般式（１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である請求項１～６のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項8] 前記一般式（１）において、R^{13}およびR^{14}が水素原子である請求項１～７のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項9] 前記一般式（１）において、Ｔが直鎖アルキル基である請求項１～

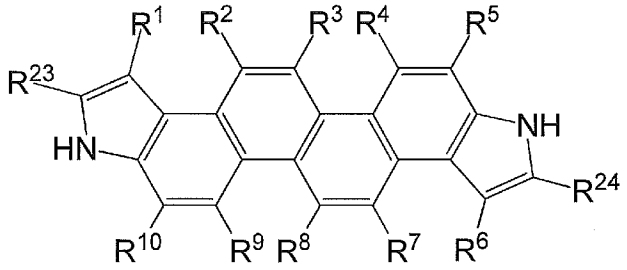
８のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項10] 前記一般式（１）において、Ｔが分枝アルキル基である請求項１～９のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項11] 下記一般式（１１）で表される化合物を半導体活性層に含む請求項１に記載の有機トランジスタ；

一般式（１１）

[化8]

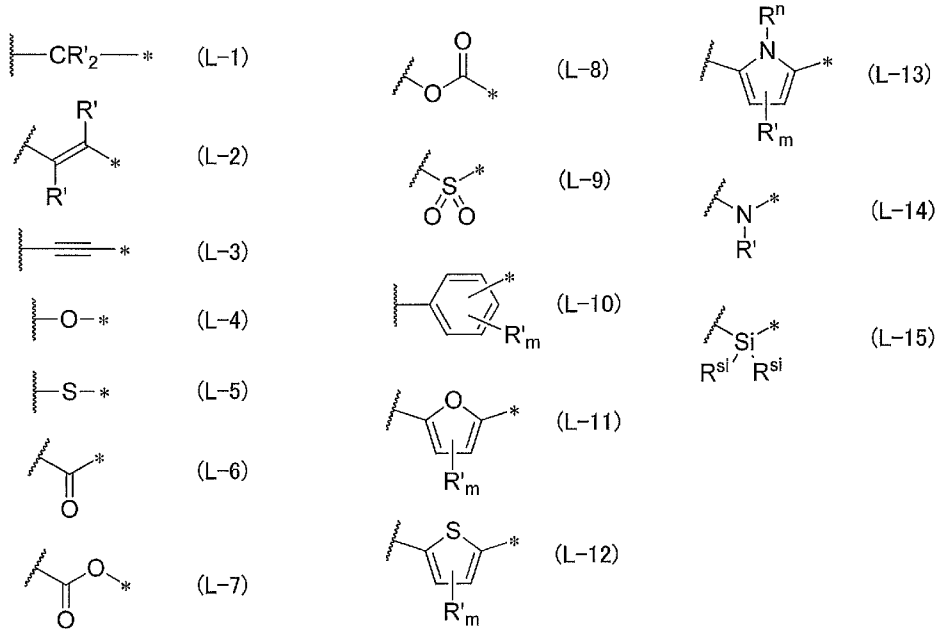


一般式（１１）において、R^1～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは下記一般式（Ｗ－１）で表される置換基である。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ－１）

一般式（Ｗ－１）においてＳは$-(CR^S{}_2)_n-$を表す（R^Sはそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。

[化9]

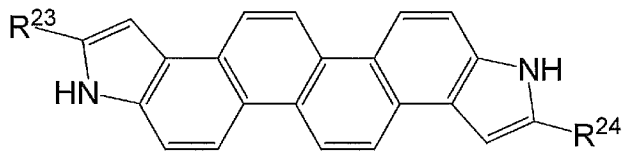


一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^nは水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

[請求項12] 前記一般式（１１）で表される化合物が、下記一般式（１２）で表される化合物である請求項１または１１に記載の有機トランジスタ；

一般式（１２）

[化10]



一般式（１２）において、R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素

原子または置換基を表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは前記一般式（Ｗ－１）で表される置換基である。

[請求項13] 前記一般式（１１）において、Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計が５～１８である請求項１、請求項１１及び１２のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項14] 前記一般式（１１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基、または前記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基である請求項１および請求項１１～１３のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項15] 前記一般式（１１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である請求項１および請求項１１～１４のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項16] 前記一般式（１１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基であり、Ｔが置換または無置換のアルキル基である請求項１および請求項１１～１５のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項17] 前記一般式（１１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である請求項１および請求項１１～１５のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

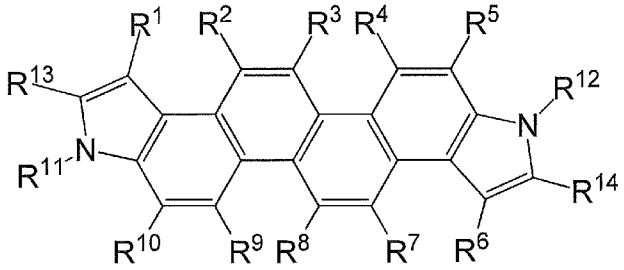
[請求項18] 前記一般式（１１）において、Ｔが直鎖アルキル基である請求項１および請求項１１～１７のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項19] 前記一般式（１１）において、Ｔが分枝アルキル基である請求項１および請求項１１～１７のいずれか一項に記載の有機トランジスタ。

[請求項20] 下記一般式（１）で表される化合物；

一般式（１）

[化11]

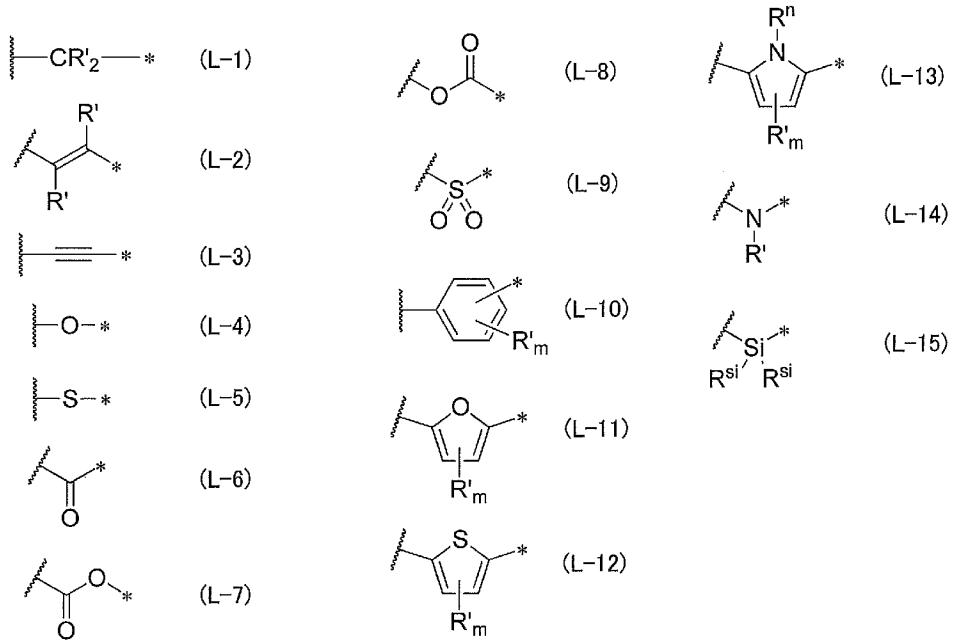


一般式（１）において、R^{1}～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{11}およびR^{12}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{11}およびR^{12}のうち少なくとも１つは下記一般式（W）で表される置換基である。R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（W）

一般式（W）においてＳは－（$CR^{S}{}_{2}$）$_{n}$－を表す（R^{S}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計は５～１８である。

[化12]

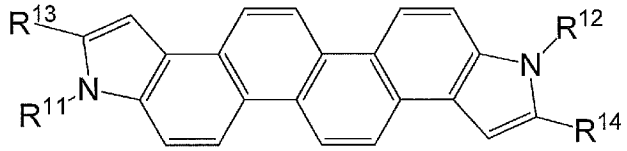


一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）、（Ｌ－１２）および（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^{n}は水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

[請求項21] 下記一般式（１）で表される化合物が、下記一般式（２）で表される化合物である請求項２０に記載の化合物；

一般式（２）

[化13]



一般式（２）において、R^{11}およびR^{12}はそれぞれ独立に水素原

子または置換基を表し、R^{11}およびR^{12}のうち少なくとも１つは前記一般式（Ｗ）で表される置換基である。R^{13}およびR^{14}はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはハロメチル基を表す。

[請求項22] 前記一般式（１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）、（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１３）のいずれかで表される２価の連結基、または前記一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）、（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１３）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基である請求項２０または２１に記載の化合物。

[請求項23] 前記一般式（１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である請求項２０～２２のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項24] 前記一般式（１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基であり、Ｔが置換または無置換のアルキル基である請求項２０～２３のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項25] 前記一般式（１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である請求項２０～２３のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項26] 前記一般式（１）において、R^{13}およびR^{14}が水素原子である請求項２０～２５のいずれか一項に記載の化合物。

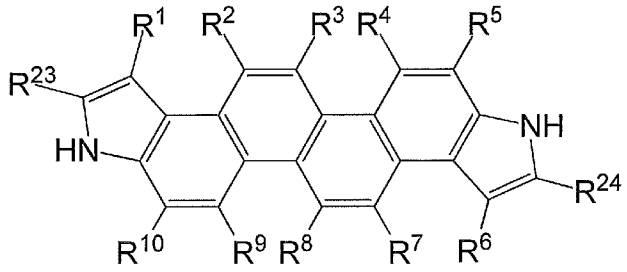
[請求項27] 前記一般式（１）において、Ｔが直鎖アルキル基である請求項２０～２６のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項28] 前記一般式（１）において、Ｔが分枝アルキル基である請求項２０～２６のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項29] 下記一般式（１１）で表される化合物；

一般式（１１）

[化14]

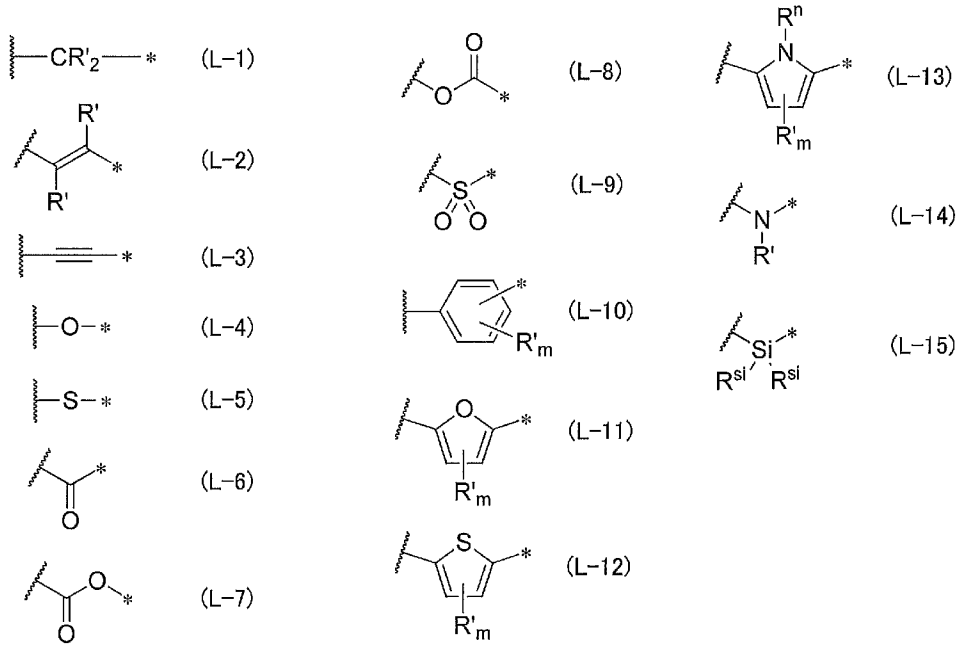


一般式（１１）において、R^1～R^{10}はそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表す。R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは下記一般式（Ｗ－１）で表される置換基である。

－Ｓ－Ｌ－Ｔ　　一般式（Ｗ－１）

一般式（Ｗ－１）においてＳは$-(CR^S{}_2)_n-$を表す（R^Sはそれぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、ｎは０～１７の整数を表す）。Ｌは下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基または下記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基を表す。Ｔは置換または無置換のアルキル基、オキシエチレン単位の繰り返し数ｖが１以上のオリゴオキシエチレン基、ケイ素原子数が１以上のオリゴシロキサン基、あるいは、置換または無置換のシリル基を表す。ただし、Ｔが置換または無置換のシリル基を表すのは、Ｔに隣接するＬが下記一般式（Ｌ－３）で表される２価の連結基である場合に限る。

[化15]

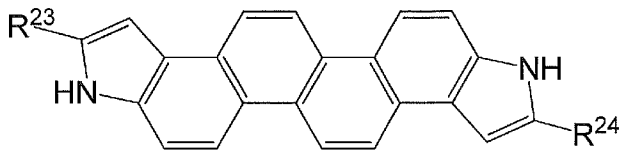


一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－１５）において、波線部分はＳとの結合位置を示す。一般式（Ｌ－１０）におけるｍは４を表し、一般式（Ｌ－１１）～（Ｌ－１３）におけるｍは２を表す。一般式（Ｌ－１）、（Ｌ－２）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１４）におけるＲ’はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R^{n}は水素原子またはメチル基を表す。R^{si}はそれぞれ独立に水素原子アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

[請求項30] 前記一般式（１１）で表される化合物が、下記一般式（１２）で表される化合物である請求項２９に記載の化合物；

一般式（１２）

[化16]



一般式（１２）において、R^{23}およびR^{24}はそれぞれ独立に水素

原子または置換基を表し、R^{23}およびR^{24}のうち少なくとも１つは前記一般式（Ｗ－１）で表される置換基である。

[請求項31] 前記一般式（１１）において、Ｓ、ＬおよびＴに含まれる炭素数の合計が５～１８である請求項２９または３０に記載の化合物。

[請求項32] 前記一般式（１１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基、または前記一般式（Ｌ－１）～（Ｌ－６）および（Ｌ－１０）～（Ｌ－１５）のいずれかで表される２価の連結基が２つ以上結合した２価の連結基である請求項２９～３１のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項33] 前記一般式（１１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である請求項２９～３２のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項34] 前記一般式（１１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－１）で表される２価の連結基であり、Ｔが置換または無置換のアルキル基である請求項２９～３３のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項35] 前記一般式（１１）において、Ｌが前記一般式（Ｌ－６）で表される２価の連結基を含む２価の連結基である請求項２９～３４のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項36] 前記一般式（１１）において、Ｔが直鎖アルキル基である請求項２９～３５のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項37] 前記一般式（１１）において、Ｔが分枝アルキル基である請求項２９～３５のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項38] 請求項２０～３７のいずれか一項に記載の化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体材料。

[請求項39] 請求項２０～３７のいずれか一項に記載の化合物を含有する有機トランジスタ用材料。

[請求項40] 請求項２０～３７のいずれか一項に記載の化合物を含有する非発光

性有機半導体デバイス用塗布溶液。

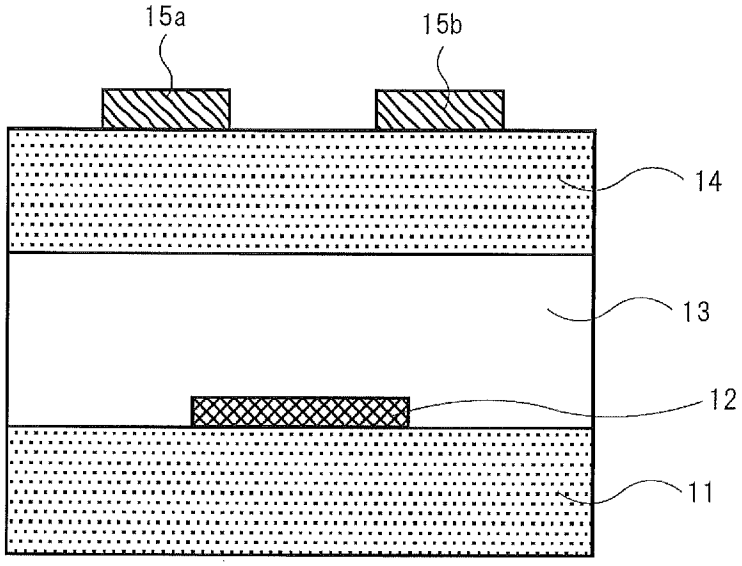
[請求項41] 請求項２０～３７のいずれか一項に記載の化合物とポリマーバインダーを含有する非発光性有機半導体デバイス用塗布溶液。

[請求項42] 請求項２０～３７のいずれか一項に記載の化合物を含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

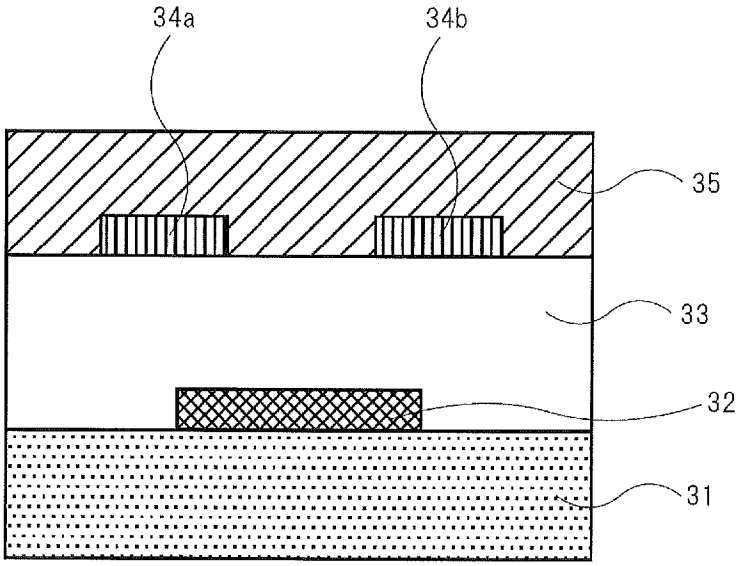
[請求項43] 請求項２０～３７のいずれか一項に記載の化合物とポリマーバインダーを含有する非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

[請求項44] 溶液塗布法により作製された請求項４２または４３に記載の非発光性有機半導体デバイス用有機半導体膜。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/070333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/30(2006.01)i, *C07D487/04*(2006.01)i, *H01L21/336*(2006.01)i, *H01L29/786*(2006.01)i, *H01L51/05*(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)
H01L51/30, C07D487/04, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 2010/024388 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims; paragraphs [0129] to [0133] & US 2011/0210319 A1 & CN 102137831 A & KR 10-2011-0058787 A & TW 201016637 A	1-44
A	WO 2010/024139 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims & US 2011/0180790 A1 & CN 102132436 A & KR 10-2011-0063747 A & TW 201016639 A	1-44
A	WO 2010/016511 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 February 2010 (11.02.2010), claims & US 2011/0220883 A1 & CN 102177598 A & KR 10-2011-0057133 A & TW 201014006 A	1-44

☒ 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 22 October, 2014 (22.10.14)	Date of mailing of the international search report 04 November, 2014 (04.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/070333

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-46687 A (Samsung Mobile Display Co., Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims & US 2011/0049485 A1 & EP 2298739 A1 & KR 10-2011-0023091 A & CN 102002046 A	1-44
A	JP 2011-57672 A (Samsung Mobile Display Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims & US 2011/0057175 A1 & EP 2292618 A1 & KR 10-2011-0025439 A & CN 102010414 A	1-44

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７０３３３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/30(2006.01)i, C07D487/04(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/30, C07D487/04, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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	WO 2010/024388 A1（出光興産株式会社）2010.03.04, 請求の範囲、[0129]-[0133] & US 2011/0210319 A1 & CN 102137831 A & KR 10-2011-0058787 A & TW 201016637 A	1-44
A	WO 2010/024139 A1（出光興産株式会社）2010.03.04, 請求の範囲 & US 2011/0180790 A1 & CN 102132436 A & KR 10-2011-0063747 A & TW 201016639 A	1-44

☑　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	国際調査報告の発送日
２２．１０．２０１４	０４．１１．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	５Ｆ	９３５５
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	岩本　勉 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５１６		

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 2010/016511 A1 (出光興産株式会社) 2010.02.11, 請求の範囲 & US 2011/0220883 A1 & CN 102177598 A & KR 10-2011-0057133 A & TW 201014006 A	1-44
A	JP 2011-46687 A (三星モバイルディスプレイ株式會社) 2011.03.10, 特許請求の範囲 & US 2011/0049485 A1 & EP 2298739 A1 & KR 10-2011-0023091 A & CN 102002046 A	1-44
A	JP 2011-57672 A (三星モバイルディスプレイ株式會社) 2011.03.24, 特許請求の範囲 & US 2011/0057175 A1 & EP 2292618 A1 & KR 10-2011-0025439 A & CN 102010414 A	1-44