

(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6月18日(18.06.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/087875 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 495/04 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/46 (2006.01)
H01L 31/10 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082547
- (22) 国際出願日: 2014年12月9日(09.12.2014)
- (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 2013-255317 2013年12月10日(10.12.2013) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP). 独立行政法人理化学研究所(RIKEN) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 瀧宮 和男(TAKIMIYA, Kazuo); 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP). 品村 祥司(SHINAMURA, Shoji); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1 日本化薬株式会社 研究企画部内 Tokyo (JP).

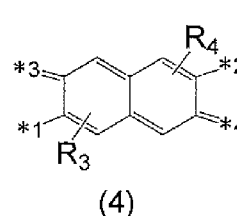
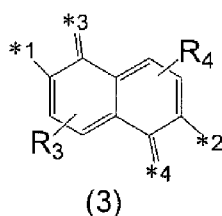
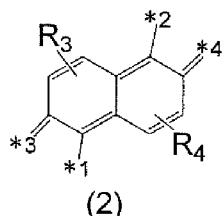
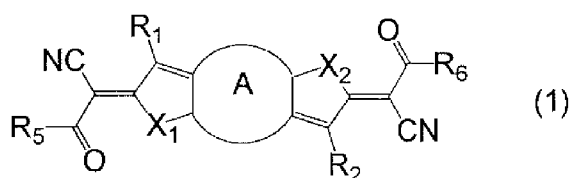
部内 Tokyo (JP). 濱田 雅裕(HAMADA, Masahiro); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1 日本化薬株式会社 研究企画部内 Tokyo (JP). 貞光 雄一(SADAMITU, Yuichi); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1 日本化薬株式会社 研究企画部内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人あーく特許事務所(ARC PATENT ATTORNEYS' OFFICE); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目14番3号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: NOVEL CONDENSED POLYCYCLIC AROMATIC COMPOUND AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 新規縮合多環芳香族化合物及びその用途



(57) Abstract: Provided are: a condensed polycyclic aromatic compound represented by general formula (1); and an organic semiconductor material, a composition for forming a thin film, a thin film and an organic semiconductor device, each of which contains the compound. In general formula (1), A represents any one of general formulae (2) to (4); R₁ to R₄ independently represent a hydrogen atom, a halogen atom, a substituted or unsubstituted aliphatic hydrocarbon group, a substituted or unsubstituted aromatic hydrocarbon group, a substituted or unsubstituted heterocyclic group, a substituted or unsubstituted hydrocarbonoxy group, a substituted or unsubstituted hydrocarbonoxycarbonyl group, a substituted or unsubstituted acyl group, or a cyano group; R₅ and R₆ independently represent a substituted or unsubstituted linear hydrocarbon group, or a substituted or unsubstituted hydrocarbonoxy group; X₁ and X₂ independently represent an oxygen atom, a sulfur atom or a selenium atom; and other symbols are as described in the description.

(57) 要約:

[続葉有]



ロシア (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))

下記一般式 (1) で表される縮合多環芳香族化合物及びこの化合物を含む有機半導体材料、薄膜形成用組成物、薄膜、有機半導体デバイスを提供する。一般式 (1) 中、A は下記一般式 (2) ~ (4) のいずれか 1 つを表す。R₁ ~ R₄ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の芳香族炭化水素基、置換又は無置換の複素環基、置換又は無置換の炭化水素オキシ基、置換又は無置換の炭化水素オキシカルボニル基、置換又は無置換のアシル基、又はシアノ基を表し、R₅ 及び R₆ はそれぞれ独立して、置換又は無置換の鎖式炭化水素基、置換又は無置換の炭化水素オキシ基を表す。X₁ 及び X₂ はそれぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。その他の記号は明細書に記載のとおりである。

明 細 書

発明の名称：新規縮合多環芳香族化合物及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、新規の縮合多環芳香族化合物及びこれを含む有機半導体材料、薄膜形成用組成物、薄膜、有機半導体デバイス、並びに、縮合多環芳香族化合物及び有機半導体デバイスの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、有機半導体材料を用いた有機ELデバイス、有機トランジスタ、有機薄膜光電変換デバイス等の有機半導体デバイスが注目されており、実用化が始まっている。これらの有機半導体デバイスの基本的物性の中では、キャリア移動度が重要である。例えば、有機ELデバイスにおいては、高効率での発光や低電圧での駆動のために、電荷の輸送効率を高める必要があり、キャリア移動度が重要になる。また、有機トランジスタにおいては、スイッチング速度や駆動する装置の性能に直接影響するキャリア移動度及びオン／オフ比が重要になる。

[0003] 従来、有機半導体材料においては、無機半導体材料と同様に、p型（ホール輸送）有機半導体材料（以下、「p型材料」という）とn型（電子輸送）有機半導体材料（以下、「n型材料」という）とが知られている。例えば、CMOS（相補形金属酸化膜半導体）等の論理回路を作製するためには、p型材料及びn型材料が必要となる。

[0004] これまでに、p型材料については多くの研究がなされ、高性能の有機半導体デバイスを実現できる材料の報告が数多くなされている一方で、n型材料については、研究があまり進んでおらず、高性能の有機半導体デバイスを実現できるn型材料は限られている。

[0005] 例えば、特許文献1～2及び非特許文献1～2には、n型材料として利用可能な化合物として、オリゴチオフエンキノイド、ベンゾジチオフエンキノイド等のキノイド構造を有する化合物が開示されている。特許文献1～2及

び非特許文献1～2に開示の化合物を用いて作製された有機トランジスタは、キャリア移動度を向上させるためのアニール処理が施されていない状態で、 $2.87 \times 10^{-7} \sim 6.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の移動度を示す（特許文献1の段落[0192]、特許文献2の段落[0280]～[0303]、非特許文献1のp4185の右欄10～18行目、並びに、非特許文献2のp568の左欄1～5行目参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2008-032715号公報

特許文献2：特開2009-242339号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 4184-4185.

非特許文献2：Chem. Lett., 2009, 38, 568-569.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 有機半導体デバイスにおいては、上記の通り、キャリア移動度が重要であることから、有機半導体デバイスにおけるキャリア移動度の向上を目的として、n型材料として利用可能な新規の化合物の開発が進められている。

[0009] 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、n型材料として利用可能な新規の化合物及びこの化合物を含む有機半導体材料、薄膜形成用組成物、薄膜、有機半導体デバイスを提供することを目的とする。また、本発明は、n型材料として利用可能な新規の化合物の製造方法、及びこの化合物を含む有機半導体デバイスの製造方法を提供することを他の目的とする。

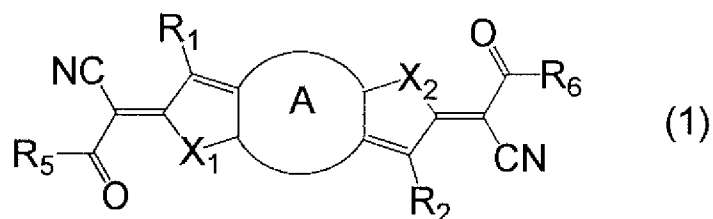
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記課題を解決すべく、新規な縮合多環芳香族化合物を開発し、さらにその有機半導体材料（n型材料）としての利用可能性を検討し、

本発明を完成するに至った。

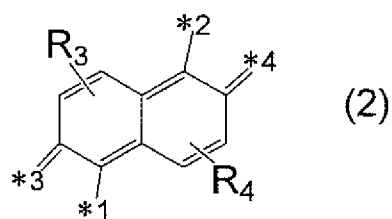
[0011] 即ち、本発明の縮合多環芳香族化合物は、一般式（１）

[0012] [化1]

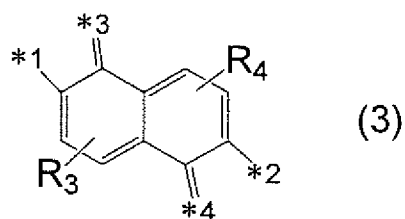


[0013] （式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の芳香族炭化水素基、置換又は無置換の複素環基、置換又は無置換の炭化水素オキシ基、置換又は無置換の炭化水素オキシカルボニル基、置換又は無置換のアシル基、又はシアノ基を表し、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立して、置換又は無置換の鎖式炭化水素基、置換又は無置換の炭化水素オキシ基を表す。 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。式中Aは一般式（２）～（４）

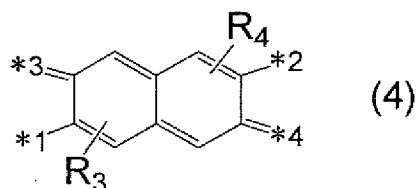
[0014] [化2]



[0015] [化3]



[0016] [化4]

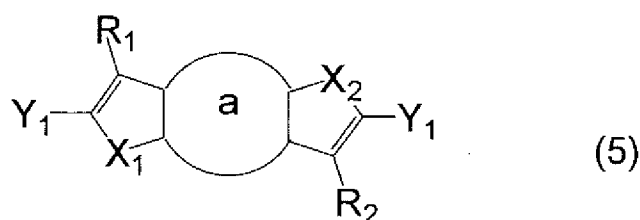


[0017] のいずれか1つで表される基であり、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の芳香族炭化水素基、置換又は無置換の複素環基、置換又は無置換の炭化水素オキシ基、置換又は無置換の炭化水素オキシカルボニル基、置換又は無置換のアシル基、又はシアノ基を表し、*1は X_1 との結合手を表し、*2は X_2 との結合手を表し、*3は R_1 に結合している炭素原子との結合手を表し、*4は R_2 に結合している炭素原子との結合手を表す。)で表されることを特徴とする。

[0018] この縮合多環芳香族化合物は新規な化合物であり、当該縮合多環芳香族化合物は、電子を吸引するシアノ基により極性構造をもつため、有機半導体デバイスにおいて、電子がキャリアとして働くn型有機半導体の材料(n型材料)に利用することが可能である。また、本発明の縮合多環芳香族化合物は、有機半導体デバイスの有機半導体材料に利用されることで、有機半導体デバイスにおけるキャリア移動度を向上させることができる。

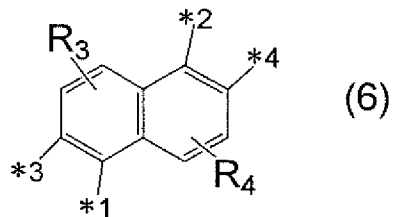
[0019] また、本発明の縮合多環芳香族化合物の製造方法は、上記一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物の製造方法であって、一般式(5)

[0020] [化5]

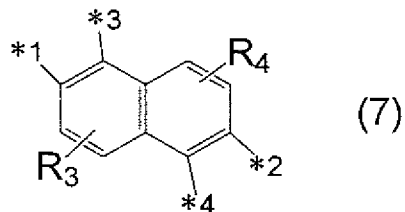


[0021] (式中、 Y_1 はハロゲン原子を表し、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の芳香族炭化水素基、置換又は無置換の複素環基、置換又は無置換の炭化水素オキシ基、置換又は無置換の炭化水素オキシカルボニル基、置換又は無置換のアシル基、又は、シアノ基を表し、 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。式中aは下記一般式(6)～(8)

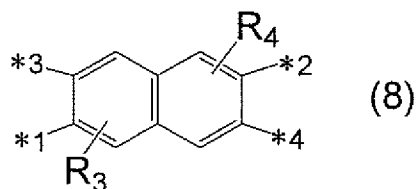
[0022] [化6]



[0023] [化7]



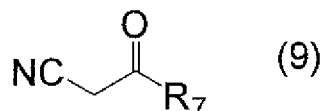
[0024] [化8]



[0025] のいずれか1つで表される基であり、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の芳香族炭化水素基、置換又は無置換の複素環基、置換又は無置換の炭化水素オキシ基、置換又は無置換の炭化水素オキシカルボニル基、置換又は無置換

換のアシル基、又は、シアノ基を表し、*1は X_1 との結合手を表し、*2は X_2 との結合手を表し、*3は R_1 に結合している炭素原子との結合手を表し、*4は R_2 に結合している炭素原子との結合手を表す。)で表される化合物と、一般式(9)

[0026] [化9]



[0027] (式中 R_7 は置換又は無置換の鎖式炭化水素基、又は、置換又は無置換の炭化水素オキシ基を表す。)で表される化合物とを反応させる工程を含むことを特徴とする。

[0028] この製造方法によれば、新規の縮合多環芳香族化合物を製造することができる。また、この製造方法により製造された縮合多環芳香族化合物は、電子を吸引するシアノ基により極性構造をもつため、有機半導体デバイスにおいて、電子がキャリアとして働くn型有機半導体の材料(n型材料)として利用することが可能である。また、この製造方法により製造された縮合多環芳香族化合物は、有機半導体デバイスの有機半導体材料に利用されることで、有機半導体デバイスにおけるキャリア移動度を向上させることができる。

[0029] また、本発明の有機半導体材料は、上記した本発明の縮合多環芳香族化合物を含有することを特徴とする。

[0030] この有機半導体材料は、本発明の縮合多環芳香族化合物を含有するものであるため、有機半導体デバイスに利用されることで、有機半導体デバイスにおけるキャリア移動度を向上させることができる。

[0031] また、本発明の薄膜形成用組成物は、上記した本発明の縮合多環芳香族化合物と溶媒とを含むことを特徴とする。

[0032] この薄膜形成用組成物は、上記した本発明の縮合多環芳香族化合物を含むものであるから、この薄膜形成用組成物を用いて形成した薄膜は、有機半導体デバイスにおいて、半導体層を構成する薄膜として利用可能である。

[0033] また、本発明の薄膜は、上記した本発明の縮合多環芳香族化合物を含むことを特徴とする。

[0034] この薄膜は、上記した本発明の縮合多環芳香族化合物を含むものであるから、有機半導体デバイスにおいて、半導体層を構成する薄膜として利用可能である。

[0035] また、本発明の有機半導体デバイスは、上記した本発明の薄膜を含むことを特徴とする。

[0036] この有機半導体デバイスによれば、上記した本発明の薄膜を含み、上記した本発明の縮合多環芳香族化合物を含むことから、キャリア移動度が向上する。

[0037] また、本発明の有機トランジスタは、上記した本発明の薄膜を含むことを特徴とする。

[0038] この有機トランジスタによれば、上記した本発明の薄膜を含み、上記した本発明の縮合多環芳香族化合物を含むことから、キャリア移動度が向上する。

[0039] また、有機半導体デバイスの製造方法は、上記した本発明の薄膜形成用組成物を、薄膜を形成しようとする表面上に塗布する工程を含むことを特徴とする。

[0040] この製造方法によれば、上記した本発明の縮合多環芳香族化合物を含む本発明の薄膜形成用組成物を用いることによって、有機半導体デバイスのキャリア移動度の向上を図ることができる。

発明の効果

[0041] 本発明によれば、n型材料として利用可能な新規の化合物及びこの化合物を含む有機半導体材料、薄膜形成用組成物、薄膜、有機半導体デバイスを提供することができる。また、本発明によれば、n型材料として利用可能な新規の化合物の製造方法、及びこの化合物を含む有機半導体デバイスの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1]本発明の有機トランジスタのいくつかの態様例を示す概略断面図であり、（a）はボトムコンタクトーボトムゲート型有機トランジスタの態様例を示す概略断面図であり、（b）はトップコンタクトーボトムゲート型有機トランジスタの態様例を示す概略断面図であり、（c）はトップコンタクトートップゲート型有機トランジスタの態様例を示す概略断面図であり、（d）はトップ&ボトムコンタクトーボトムゲート型有機トランジスタの態様例を示す概略断面図であり、（e）は静電誘導トランジスタの態様例を示す概略断面図であり、（f）はボトムコンタクトートップゲート型有機トランジスタの態様例を示す断面概略図である。

[図2]本発明の有機トランジスタの一態様例としてのトップコンタクトーボトムゲート型有機トランジスタの製造方法を説明するための説明図であり、（a）～（f）は上記製造方法の各工程を示す概略断面図である。

[図3]本発明の有機半導体デバイスの一態様としての有機太陽電池デバイスの構造の一例を示す概略断面図である。

[図4]本発明の実施例1で得られた縮合多環芳香族化合物（化合物112）の電子吸収スペクトルを示す図である。

[図5]本発明の実施例1で得られた縮合多環芳香族化合物（化合物112）のサイクリックボルタモグラムを示す図である。

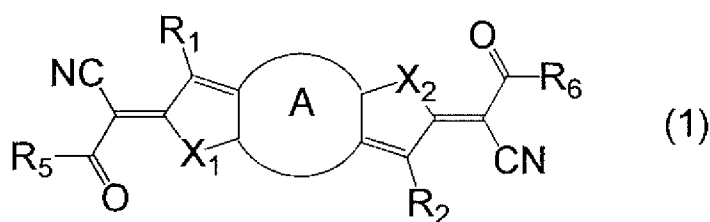
発明を実施するための形態

[0043] 以下に本発明を詳細に説明する。

[0044] [一般式（1）で表される縮合多環芳香族化合物]

下記一般式（1）で表される縮合多環芳香族化合物について説明する。

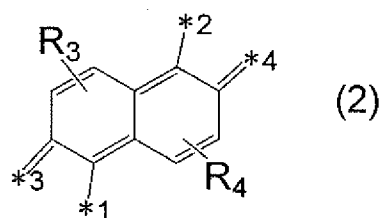
[0045] [化10]



[0046] 上記一般式（１）において、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、炭化水素オキシ基、炭化水素オキシカルボニル基、アシル基、又はシアノ基を表し、水素原子であることが好ましい。また、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立して、鎖式炭化水素基、又は、炭化水素オキシ基を表し、炭素数１～３０の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有する炭化水素基又は炭化水素オキシ基であることが好ましく、これらのうち炭素数４～１０の直鎖の炭化水素オキシ基が特に好ましい。前記脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、炭化水素オキシ基、炭化水素オキシカルボニル基、アシル基、及び鎖式炭化水素基は、それぞれ、置換されていても、無置換であってもよい。置換位置及び置換個数、置換基の種類は特に限定されるものではなく、２個以上の置換基を持つ場合は２種類以上の置換基を混在させることが可能である。なお、置換基としては、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、炭化水素オキシ基、炭化水素オキシカルボニル基、アシル基、又はシアノ基が挙げられる。 $X_1 \sim X_2$ はそれぞれ独立して酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。

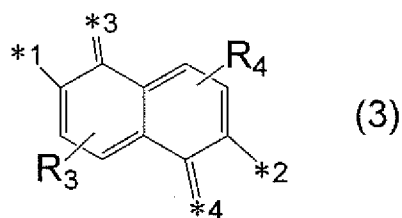
[0047] 上記一般式（１）において、 A は下記一般式（２）～（４）のいずれかで表される基である。

[0048] [化11]

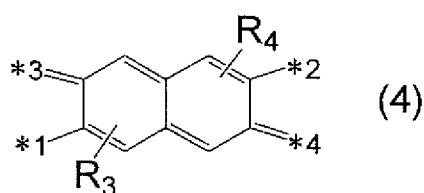


[0049]

[化12]



[0050] [化13]



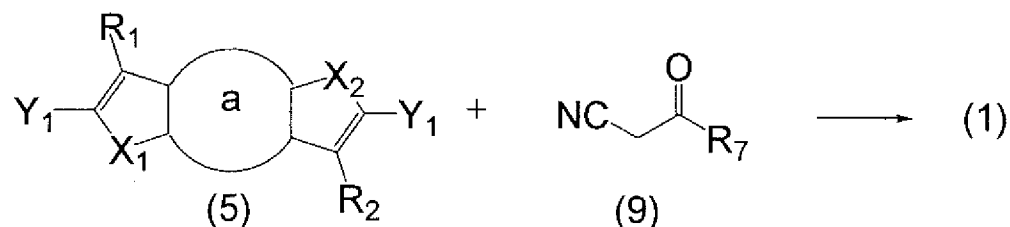
[0051] 上記一般式(2)～(4)において、R₃及びR₄は、それぞれ、独立して水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、炭化水素オキシ基、炭化水素オキシカルボニル基、アシル基、又はシアノ基を表し、ハロゲン原子、又は、炭素数1～30の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であることが好ましく、これらのうち塩素原子、又は炭素数6～14の直鎖のアルキル基であることが特に好ましい。前記脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、炭化水素オキシ基、炭化水素オキシカルボニル基及びアシル基は、それぞれ、置換されていても、無置換であってもよい。置換位置及び置換個数、置換基の種類は特に限定されるものではなく、2個以上の置換基を持つ場合は2種類以上の置換基を混在させることが可能である。なお、置換基としては、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、炭化水素オキシ基、炭化水素オキシカルボニル基、アシル基、又はシアノ基が挙げられる。また、上記一般式(2)～(4)において、*1はX₁との結合手を表し、*2はX₂との結合手を表し、*3はR₁に結合している炭素原子との結合手を表し、*4はR₂に結合している炭素原子との結合手を表す。

- [0052] 上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。
- [0053] 上記脂肪族炭化水素基は、直鎖又は分岐状の脂肪族炭化水素基である鎖式炭化水素基と、環状の脂肪族炭化水素基である脂環式炭化水素基とに大別される。
- [0054] 上記鎖式炭化水素基としては、飽和又は不飽和の直鎖又は分岐状の脂肪族炭化水素基が挙げられ、その炭素数は1～30が好ましく、1～20がより好ましく、4～18がさらに好ましい。ここで、上記鎖式炭化水素基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、アリル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-セチル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-ブテニル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘプチル基、4-エチルオクチル基、2-ブチルオクチル基、3-ブチルノニル基、4-ブチルデシル基、2-ヘキシルデシル基、3-オクチルウンデシル基、4-オクチルドデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基等が挙げられる。これらの中でも、飽和の直鎖又は分岐状の脂肪族炭化水素基（即ち、アルキル基）が好ましく、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-セチル基、2-エチルヘキシル基、2-ブチルオクチル基、2-ヘキシルデシル基が特に好ましい。
- [0055] 上記脂環式炭化水素基としては、飽和又は不飽和の環状の脂肪族炭化水素基が挙げられ、上記脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基等の炭素数3～12の環状の炭化水素基が挙げられる。
- [0056] 上記芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、ベンゾピレニル基等が挙げられる。これらのうち好ましいものはフェニル基、ナフチル基であり、特にフェニル基が好ましい。

- [0057] 上記複素環基としては、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピロリル基、イミダゾリル基、チエニル基、フリル基、ピリドニル基等の非縮合系の複素芳香族基；キノリル基、イソキノリル基、インドレニル基、カルバゾリル基、ベンゾキノリル基、アントラキノリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフリル基のような縮合系の複素芳香族基；ピラニル基等が挙げられる。これらのうち好ましいものはピリジル基及びチエニル基であり、特にチエニル基が好ましい。
- [0058] 上記炭化水素オキシ基としては、上記鎖式炭化水素基を含む炭化水素オキシ基が挙げられる。
- [0059] 上記炭化水素オキシカルボニル基、アシル基としては、上記鎖式炭化水素基を含む炭化水素オキシカルボニル基、上記鎖式炭化水素基を含むアシル基が挙げられる。
- [0060] 上記 $X_1 \sim X_2$ はそれぞれ独立して酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表し、硫黄原子が好ましい。
- [0061] 上記一般式（2）～（4）において、 R_3 及び R_4 は、それぞれ、1つずつ導入されている。また、上記一般式（2）～（4）において、 R_3 及び R_4 が導入される部位は、特に制限されない。具体的には、上記一般式（2）において、 R_3 の導入部位は、ナフタレン骨格の7位及び8位に対応する位置のいずれであってもよく、 R_4 の導入部位は、ナフタレン骨格の3位及び4位に対応する位置のいずれであってもよい。また、上記一般式（3）において、 R_3 の導入部位は、ナフタレン骨格の5位及び6位に対応する位置のいずれであってもよく、 R_4 の導入部位は、ナフタレン骨格の1位及び2位に対応する位置のいずれであってもよい。また、上記一般式（4）において、 R_3 の導入部位は、ナフタレン骨格の5位及び8位に対応する位置のいずれであってもよく、 R_4 の導入部位は、ナフタレン骨格の1位及び4位に対応する位置のいずれであってもよい。
- [0062] 〔一般式（1）で表される縮合多環芳香族化合物の製造方法〕
一般式（1）で表される縮合多環芳香族化合物は、以下のスキームに示す

ように、一般式（５）で表される化合物と一般式（９）で表される化合物との反応で得られる。よって、本発明の一般式（１）で表される縮合多環芳香族化合物の製造方法は、一般式（５）で表される化合物と一般式（９）で表される化合物とを反応させる工程を含む。

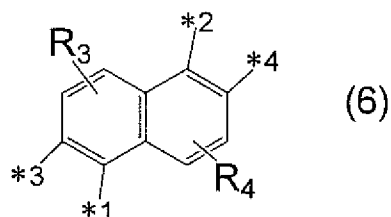
[0063] [化14]



[0064] 一般式（５）中の X_1 、 X_2 、 R_1 、及び R_2 は、それぞれ、前述の一般式（１）中の X_1 、 X_2 、 R_1 及び R_2 と同様である。 R_7 は鎖式炭化水素基又は炭化水素オキシ基を表し、炭素数１～３０の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有する炭化水素基又は炭化水素オキシ基であることが好ましく、これらのうち炭素数４～１０の直鎖の炭化水素オキシ基が特に好ましい。また、一般式（５）中の Y_1 はハロゲン原子を表し、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられ、これらの中でも臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

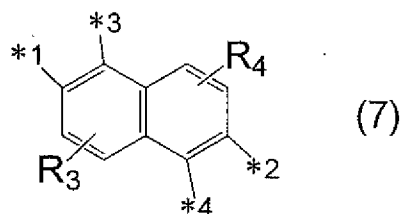
[0065] また、一般式（５）中の a は、下記一般式（６）～（８）のいずれかで表される基である。

[0066] [化15]

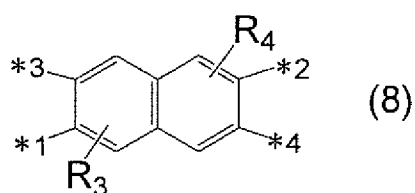


[0067]

[化16]



[0068] [化17]



[0069] 上記一般式(6)～(8)中の R_3 、 R_4 、及び $*1$ ～ $*4$ は、それぞれ、一般式(2)～(4)中の R_3 、 R_4 、及び $*1$ ～ $*4$ と同様である。

[0070] 上記一般式(6)～(8)において、 R_3 及び R_4 は、それぞれ、1つずつ導入されている。また、上記一般式(6)～(8)において、 R_3 及び R_4 が導入される部位は、特に制限されない。具体的には、上記一般式(6)において、 R_3 の導入部位は、ナフタレン骨格の7位及び8位に対応する位置のいずれであってもよく、 R_4 の導入部位は、ナフタレン骨格の3位及び4位に対応する位置のいずれであってもよい。また、上記一般式(7)において、 R_3 の導入部位は、ナフタレン骨格の5位及び6位に対応する位置のいずれであってもよく、 R_4 の導入部位は、ナフタレン骨格の1位及び2位に対応する位置のいずれであってもよい。また、上記一般式(8)において、 R_3 の導入部位は、ナフタレン骨格の5位及び8位に対応する位置のいずれであってもよく、 R_4 の導入部位は、ナフタレン骨格の1位及び4位に対応する位置のいずれであってもよい。

[0071] また、一般式(9)中の R_7 は、置換又は無置換の鎖式炭化水素基、又は、置換又は無置換の炭化水素オキシ基を表す。鎖式炭化水素基及び炭化水素オ

キシ基としては前述と同様である。

[0072] 本発明の一般式(1)で表わされる縮合多環芳香族化合物は、たとえば、*J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 10453.に記載の方法を応用することで合成することができる。具体的には一般式(5)で表される化合物を溶媒中、又は無溶媒中、触媒を用いて、塩基の存在下、一般式(9)で表される化合物と反応させることにより、一般式(1)で表される化合物(縮合多環芳香族化合物)が得られる。なお、一般式(5)で表される化合物として、aが一般式(6)で表される化合物を使用した場合には、Aが一般式(2)で表される一般式(1)で表される化合物が得られ、一般式(5)で表される化合物として、aが一般式(7)で表される化合物を使用した場合には、Aが一般式(3)で表される一般式(1)で表される化合物が得られ、一般式(5)で表される化合物として、aが一般式(8)で表される化合物を使用した場合には、Aが一般式(4)で表される一般式(1)で表される化合物が得られる。

[0073] 一般式(1)で表される化合物の製造に用いる触媒としては PdCl_2 (PPh_3)₂、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 PdCl_2 等のパラジウム系の触媒を用いることが好ましい。この触媒の使用量としては、特に限定するものではないが、上記一般式(2)で表される化合物1モルに対して、0.001～1モル、好ましくは0.01～0.5モル、より好ましくは0.05～0.3モルである。また、例えば、トリフェニルホスフィン、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(dppf)、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(dppe)、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン(dppp)等のホスフィン系配位子等を上記触媒として用いることもできる。

[0074] 一般式(1)で表される化合物の製造に用いる塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水素化カリウム、水素化ナトリウム等の無機塩基があげられ、好ましくは水素化ナトリウムが挙げられる。この塩基の使用量としては、特に限定されるものではないが、反応に必要量あればよく、上記一般

式（５）で表される化合物１モルに対して、０．１～１００モル、好ましくは０．５～５０モル、より好ましくは１～１０モルである。

[0075] 一般式（１）で表される化合物の製造において、一般式（５）で表される化合物と、一般式（９）で表される化合物との反応は、溶媒中で行ってもよいし、無溶媒中で行ってもよい。上記反応を溶媒中で行う場合の反応溶媒としては、ジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）等のエーテル系溶媒；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒等が挙げられる。上記反応溶媒としては、エーテル系溶媒が好ましく、テトラヒドロフランがより好ましい。この溶媒の使用量としては、特に限定されるものではないが、上記一般式（５）で表される化合物１モルに対して、０～１００００モル程度である。

[0076] 一般式（５）で表される化合物と、一般式（９）で表される化合物とを反応させる際の温度（反応温度）としては、－５０℃～３００℃が好ましい。この範囲内で必要に応じて反応温度を変化させてもよく、より好ましくは０℃～２５０℃、さらに好ましくは１０℃～２００℃である。

[0077] また、一般式（５）で表される化合物と、一般式（９）で表される化合物とを反応させる時間（反応時間）は１０分～１０００時間が好ましい。上記反応は、短時間で終了することが好ましく、上記反応時間は、より好ましくは３０分～１００時間、さらに好ましくは３０分～２４時間である。また、短時間で反応が終了するように、反応温度、触媒、塩基、溶媒の使用量を調整することが好ましい。

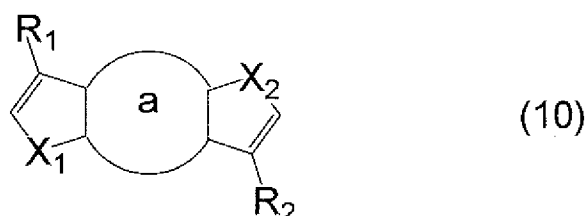
[0078] 一般式（５）で表される化合物と、一般式（９）で表される化合物とを反応させた後、必要に応じて公知の単離、精製方法によって、上記反応得られた反応混合物から目的物（即ち、一般式（１）で表される縮合多環芳香族化合物）を単離、精製してもよい。上記目的物が有機半導体として用いられる場合は、当該目的物に高い純度が求められることも多いことから、再結晶、

カラムクロマトグラフィー及び真空昇華精製等の公知の方法を採用して、精製を行うことが好ましい。また必要に応じて、これらの手法を組み合わせる精製を行ってもよい。

[0079] 上記一般式（５）で表わされる化合物（複素環化合物）の製造方法としては従来公知の方法を用いることができる。

[0080] すなわち、たとえば、下記一般式（１０）で表される化合物を *Chem. Rev.*, 2010, 110, 890. に記載の方法でハロゲン化することにより、一般式（５）で表される化合物を製造することができる。なお、一般式（１０）で表される化合物は *Org. Lett.*, 2012, 14, 4718 に記載の方法で合成することができる。

[0081] [化18]



[0082] 上記、一般式（１０）中の a 、 X_1 、 X_2 、 R_1 、及び R_2 は、それぞれ、一般式（５）中の a 、 X_1 、 X_2 、 R_1 、及び R_2 と同様である。

[0083] [一般式（１）で表される縮合多環芳香族化合物の具体例]

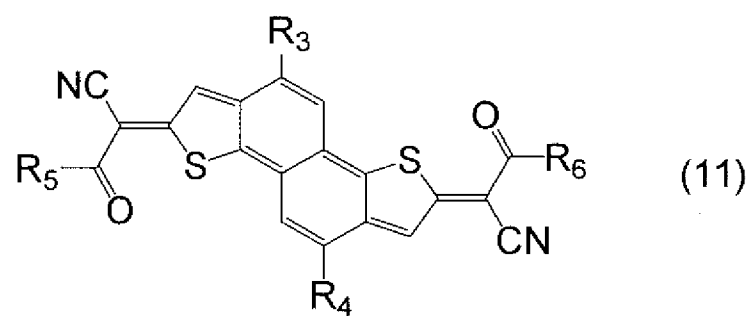
本発明に係る一般式（１）で表される具体例を以下に示す。

[0084] まず、上記一般式（１）で表される化合物であって、一般式（１）中の A が上記一般式（２）で表される基である化合物の具体例（化合物 101～157）を示す。本発明はこれらに限定されるものではない。

[0085] 化合物 101～151 は、一般式（１）中の X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 が水素原子である化合物、即ち、下記一般式（１１）で表される化合物である。

[0086]

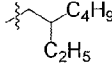
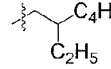
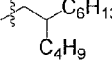
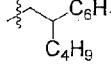
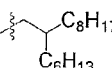
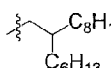
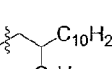
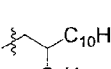
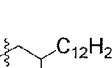
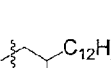
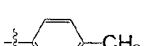
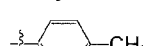
[化19]



[0087] 表1及び表2に、化合物101～151についての $R_3 \sim R_6$ を示す。

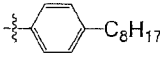
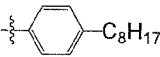
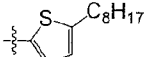
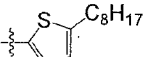
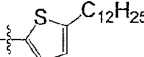
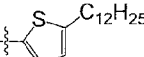
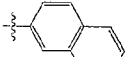
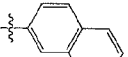
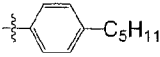
[0088]

[表1]

化合物番号	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
101	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	OCH ₃	OCH ₃
102	H	H	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
103	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
104	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
105	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
106	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
107	iso-C ₄ H ₉	iso-C ₄ H ₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
108	tert-C ₄ H ₉	tert-C ₄ H ₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
109	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
110	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
111	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
112	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
113	n-C ₁₄ H ₂₉	n-C ₁₄ H ₂₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
114	n-C ₁₆ H ₃₃	n-C ₁₆ H ₃₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
115	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
116	n-C ₂₀ H ₄₁	n-C ₂₀ H ₄₁	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
117			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
118			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
119			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
120			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
121			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
122			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
123			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
124			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
125			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
126			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃

[0089]

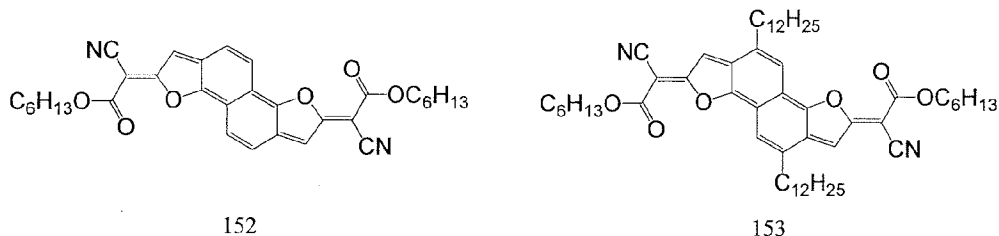
[表2]

化合物番号	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
127			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
128			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
129			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
130			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
131			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
132			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
133			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
134	OCH ₃	OCH ₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
135	OC ₈ H ₁₇	OC ₈ H ₁₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
136	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
137	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
138	CO ₂ C ₈ H ₁₇	CO ₂ C ₈ H ₁₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
139	CO ₂ C ₁₂ H ₂₅	CO ₂ C ₁₂ H ₂₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
140	COCH ₃	COCH ₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
141	COC ₈ H ₁₇	COC ₈ H ₁₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
142	COC ₁₂ H ₂₅	COC ₁₂ H ₂₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
143	CN	CN	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
144	F	F	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
145	Cl	Cl	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
146	H	H	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
147	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
148	H	H	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
149			C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
150		n-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
151		n-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃

[0090] 化合物152及び153は、一般式(1)中のX₁及びX₂が酸素原子であり、R₁及びR₂は水素原子であり、R₅及びR₆がヘキシルオキシ(OC₆H₁₃)

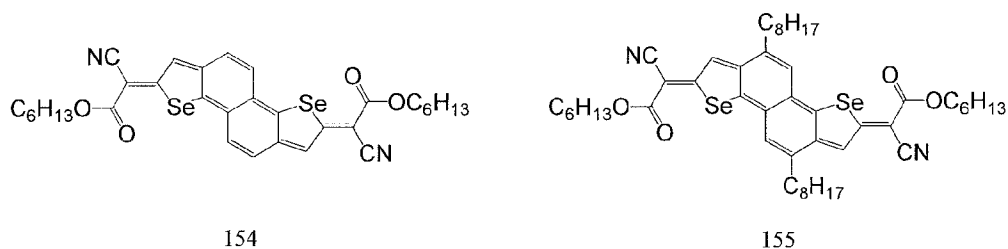
3) 基である化合物、即ち、以下の構造式で表される化合物である。以下の構造式に示されるように、化合物 152 の R_3 及び R_4 は、水素原子であり、化合物 153 の R_3 及び R_4 は、ドデシル ($C_{12}H_{25}$) 基である。

[0091] [化20]



[0092] 化合物 154 及び 155 は、一般式 (1) 中の X_1 及び X_2 がセレン原子であり、 R_1 及び R_2 は水素原子であり、 R_5 及び R_6 がヘキシルオキシ (OC_6H_{13}) 基である化合物、即ち、以下の構造式で表される化合物である。以下の構造式に示されるように、化合物 154 の R_3 及び R_4 は、水素原子であり、化合物 155 の R_3 及び R_4 は、オクチル (C_8H_{17}) 基である。

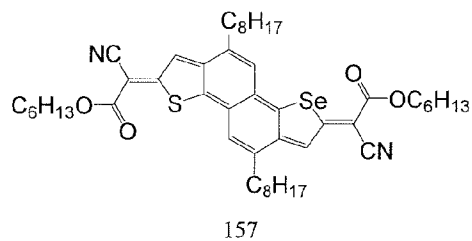
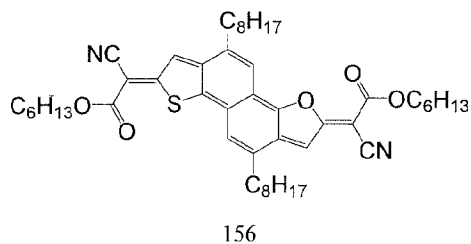
[0093] [化21]



[0094] 化合物 156 及び 157 は、一般式 (1) 中の X_1 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 は水素原子であり、 R_5 及び R_6 がヘキシルオキシ (OC_6H_{13}) 基であり、 R_3 及び R_4 が、オクチル (C_8H_{17}) 基である化合物、即ち、以下の構造式で表される化合物である。以下の構造式に示されるように、化合物 156 の X_2 は、酸素原子であり、化合物 157 の X_2 は、セレン原子である。

[0095]

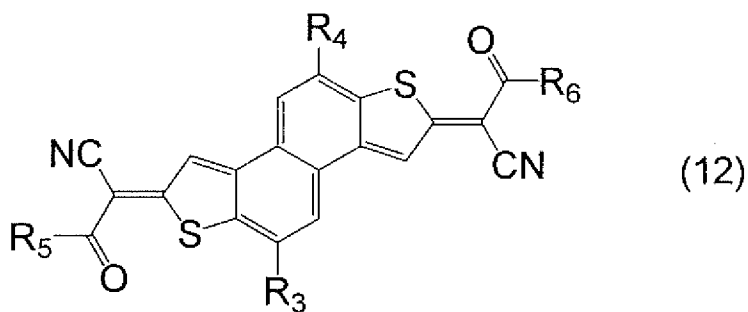
[化22]



[0096] 次いで、上記一般式（１）で表される化合物であって、一般式（１）中の A が上記一般式（３）で表される基である化合物の具体例（化合物 201 ～ 257）を示す。本発明はこれらに限定されるものではない。

[0097] 化合物 201 ～ 251 は、一般式（１）中の X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 が水素原子である化合物、即ち、下記一般式（１２）で表される化合物である。

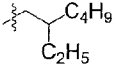
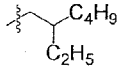
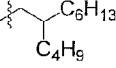
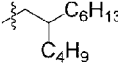
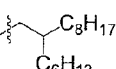
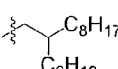
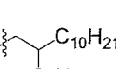
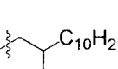
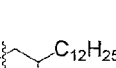
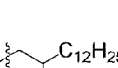
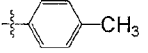
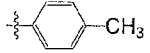
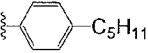
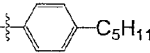
[0098] [化23]



[0099] 表 3 及び表 4 に、化合物 201 ～ 251 についての $R_3 \sim R_6$ を示す。

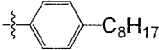
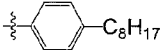
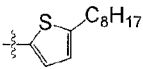
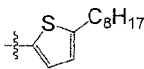
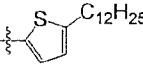
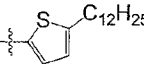
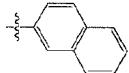
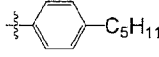
[0100]

[表3]

化合物番号	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
201	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	OCH ₃	OCH ₃
202	H	H	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
203	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
204	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
205	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
206	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
207	iso-C ₄ H ₉	iso-C ₄ H ₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
208	tert-C ₄ H ₉	tert-C ₄ H ₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
209	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
210	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
211	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
212	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
213	n-C ₁₄ H ₂₉	n-C ₁₄ H ₂₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
214	n-C ₁₆ H ₃₃	n-C ₁₆ H ₃₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
215	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
216	n-C ₂₀ H ₄₁	n-C ₂₀ H ₄₁	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
217			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
218			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
219			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
220			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
221			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
222			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
223			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
224			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
225			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
226			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃

[0101]

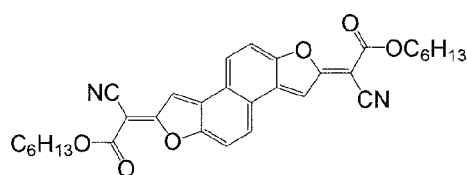
[表4]

化合物番号	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
227			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
228			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
229			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
230			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
231			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
232			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
233			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
234	OCH ₃	OCH ₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
235	OC ₈ H ₁₇	OC ₈ H ₁₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
236	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
237	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
238	CO ₂ C ₈ H ₁₇	CO ₂ C ₈ H ₁₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
239	CO ₂ C ₁₂ H ₂₅	CO ₂ C ₁₂ H ₂₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
240	COCH ₃	COCH ₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
241	COC ₈ H ₁₇	COC ₈ H ₁₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
242	COC ₁₂ H ₂₅	COC ₁₂ H ₂₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
243	CN	CN	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
244	F	F	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
245	Cl	Cl	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
246	H	H	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
247	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
248	H	H	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
249			C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
250		n-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
251		n-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃

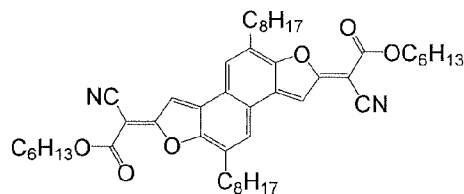
[0102] 化合物252及び253は、一般式(1)中のX₁及びX₂が酸素原子であり、R₁及びR₂は水素原子であり、R₅及びR₆がヘキシルオキシ(OC₆H₁₃)基である化合物、即ち、以下の構造式で表される化合物である。以下の構

造式に示されるように、化合物 252 の R_3 及び R_4 は、水素原子であり、化合物 253 の R_3 及び R_4 は、オクチル (C_8H_{17}) 基である。

[0103] [化24]



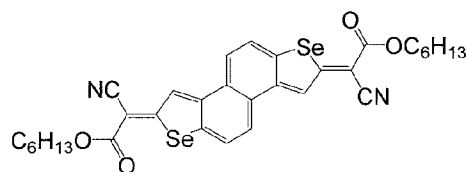
252



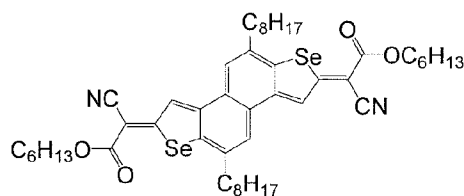
253

[0104] 化合物 254 及び 255 は、一般式 (1) 中の X_1 及び X_2 がセレン原子であり、 R_1 及び R_2 は水素原子であり、 R_5 及び R_6 がヘキシルオキシ (OC_6H_{13}) 基である化合物、即ち、以下の構造式で表される化合物である。以下の構造式に示されるように、化合物 254 の R_3 及び R_4 は、水素原子であり、化合物 255 の R_3 及び R_4 は、オクチル (C_8H_{17}) 基である。

[0105] [化25]



254

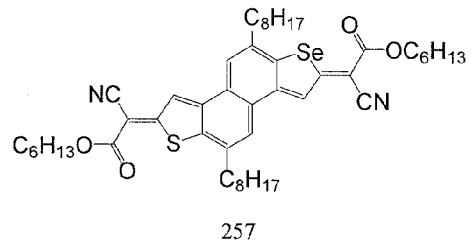
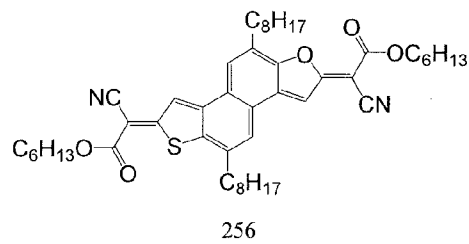


255

[0106] 化合物 256 及び 257 は、一般式 (1) 中の X_1 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 は水素原子であり、 R_5 及び R_6 がヘキシルオキシ (OC_6H_{13}) 基であり、 R_3 及び R_4 が、オクチル (C_8H_{17}) 基である化合物、即ち、以下の構造式で表される化合物である。以下の構造式に示されるように、化合物 256 の X_2 は、酸素原子であり、化合物 257 の X_2 は、セレン原子である。

[0107]

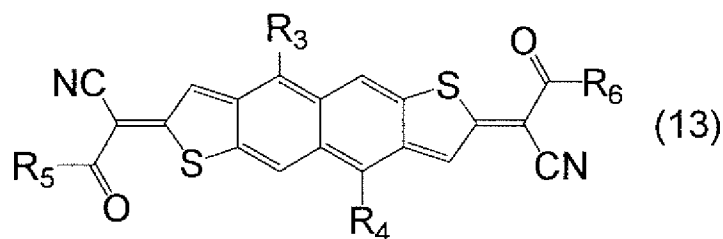
[化26]



[0108] 次いで、上記一般式（１）で表される化合物であって、一般式（１）中の A が上記一般式（４）で表される基である化合物の具体例（化合物 301 ～ 357）を示す。本発明はこれらに限定されるものではない。

[0109] 化合物 301 ～ 351 は、一般式（１）中の X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 が水素原子である化合物、即ち、下記一般式（１３）で表される化合物である。

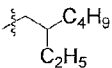
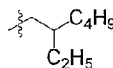
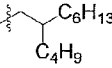
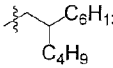
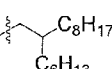
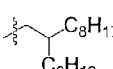
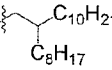
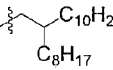
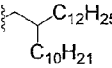
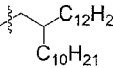
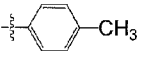
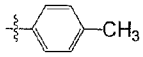
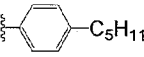
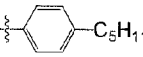
[0110] [化27]



[0111] 表 5 及び表 6 に、化合物 301 ～ 351 についての $R_3 \sim R_6$ を示す。

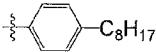
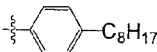
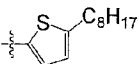
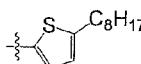
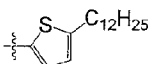
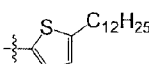
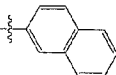
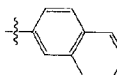
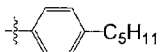
[0112]

[表5]

化合物番号	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
301	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	OCH ₃	OCH ₃
302	H	H	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
303	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
304	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
305	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
306	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
307	iso-C ₄ H ₉	iso-C ₄ H ₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
308	tert-C ₄ H ₉	tert-C ₄ H ₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
309	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
310	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
311	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
312	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
313	n-C ₁₄ H ₂₉	n-C ₁₄ H ₂₉	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
314	n-C ₁₆ H ₃₃	n-C ₁₆ H ₃₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
315	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
316	n-C ₂₀ H ₄₁	n-C ₂₀ H ₄₁	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
317			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
318			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
319			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
320			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
321			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
322			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
323			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
324			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
325			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
326			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃

[0113]

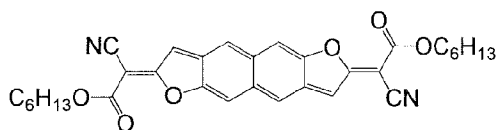
[表6]

化合物番号	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
327			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
328			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
329			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
330			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
331			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
332			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
333			OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
334	OCH ₃	OCH ₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
335	OC ₈ H ₁₇	OC ₈ H ₁₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
336	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
337	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
338	CO ₂ C ₈ H ₁₇	CO ₂ C ₈ H ₁₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
339	CO ₂ C ₁₂ H ₂₅	CO ₂ C ₁₂ H ₂₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
340	COCH ₃	COCH ₃	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
341	COC ₈ H ₁₇	COC ₈ H ₁₇	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
342	COC ₁₂ H ₂₅	COC ₁₂ H ₂₅	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
343	CN	CN	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
344	F	F	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
345	Cl	Cl	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃
346	H	H	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
347	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
348	H	H	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
349			C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
350		n-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
351		n-C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃

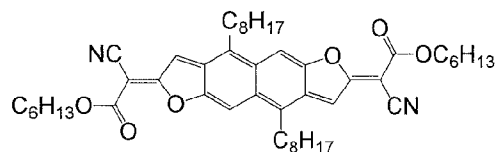
[0114] 化合物352及び353は、一般式(1)中のX₁及びX₂が酸素原子であり、R₁及びR₂は水素原子であり、R₅及びR₆がヘキシルオキシ(OC₆H₁₃)基である化合物、即ち、以下の構造式で表される化合物である。以下の構

造式に示されるように、化合物 352 の R_3 及び R_4 は、水素原子であり、化合物 353 の R_3 及び R_4 は、オクチル (C_8H_{17}) 基である。

[0115] [化28]



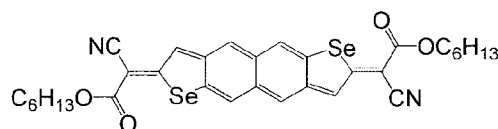
352



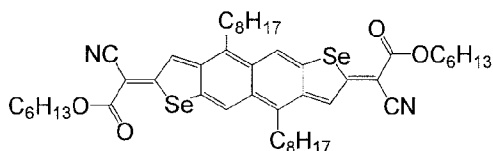
353

[0116] 化合物 354 及び 355 は、一般式 (1) 中の X_1 及び X_2 がセレン原子であり、 R_1 及び R_2 は水素原子であり、 R_5 及び R_6 がヘキシルオキシ (OC_6H_{13}) 基である化合物、即ち、以下の構造式で表される化合物である。以下の構造式に示されるように、化合物 354 の R_3 及び R_4 は、水素原子であり、化合物 355 の R_3 及び R_4 は、オクチル (C_8H_{17}) 基である。

[0117] [化29]



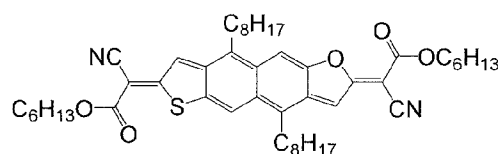
354



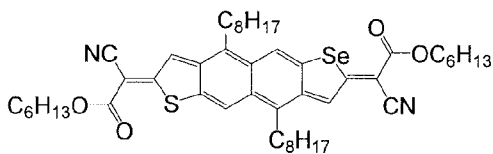
355

[0118] 化合物 356 及び 357 は、一般式 (1) 中の X_1 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 は水素原子であり、 R_5 及び R_6 がヘキシルオキシ (OC_6H_{13}) 基であり、 R_3 及び R_4 が、オクチル (C_8H_{17}) 基である化合物、即ち、以下の構造式で表される化合物である。以下の構造式に示されるように、化合物 356 の X_2 は、酸素原子であり、化合物 357 の X_2 は、セレン原子である。

[0119] [化30]



356



357

[0120] 上記した本発明の一般式（１）で表される縮合多環芳香族化合物は、電子を吸引するシアノ基により極性構造をもつため、有機半導体デバイスにおいて、電子がキャリアとして働く n 型の有機半導体の材料（n 型材料）に利用することが可能である。また、本発明の一般式（１）で表される縮合多環芳香族化合物は、有機トランジスタの n 型材料として利用された場合に、大気下で安定に駆動し得る。また、本発明の縮合多環芳香族化合物は、有機半導体デバイスの有機半導体材料に利用されることで、有機半導体デバイスにおけるキャリア移動度を向上させることができる。

[0121] [有機半導体材料]

上記した一般式（１）で表される縮合多環芳香族化合物は、有機半導体として用いることができる。そこで、本発明の有機半導体材料は、一般式（１）で表される縮合多環芳香族化合物を含有する。この有機半導体材料は、主に、有機トランジスタの材料（トランジスタ材料）として、利用可能である。

[0122] 上記有機半導体材料は、一般式（１）で表される縮合多環芳香族化合物の少なくとも１種と、必要に応じて、本発明の一般式（１）で表わされる縮合多環芳香族化合物以外の他の有機半導体（化合物）及び／又は各種の添加剤とを混合してなるものであってもよい。例えば、本発明の有機半導体材料がトランジスタ材料として用いられる場合において、当該有機半導体材料には、有機トランジスタの特性を改善する目的等のために、ドーパント等の添加剤が含有されていてよい。上記添加剤は、有機半導体の総量（一般式（１）で表される縮合多環芳香族化合物、及び、上記他の有機半導体の総量）を 100 重量%とした場合、通常は、0.01～10 重量%、好ましくは 0.05～5 重量%、より好ましくは 0.1～3 重量%の範囲内で、上記有機半導体材料中に含有されていてよい。

[0123] 本発明の有機半導体材料は、本発明の縮合多環芳香族化合物を含有するものであるため、有機半導体デバイスに利用されることで、有機半導体デバイスにおけるキャリア移動度を向上させることができる。

[0124] [薄膜及びその形成方法、並びにそれに用いる薄膜形成用組成物]

本発明の薄膜は、一般式（１）で表わされる縮合多環芳香族化合物を含むものである。

[0125] 本発明の薄膜の厚みは、その用途によって異なり、特に限定されるものではないが、通常は、 $0.1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0126] 本発明の薄膜の形成方法としては、各種の方法を用いることができる。一般的に、上記薄膜の形成方法は、真空プロセスによる形成方法と、溶液プロセスによる形成方法とに大別され、何れを用いてもよい。上記真空プロセスによる薄膜の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、分子積層法、CVD法、分子線エピタキシャル成長法、真空蒸着法等が挙げられる。また、溶液プロセスによる薄膜の形成方法としては、スピコート法、ドロップキャスト法、ディップコート法、スプレー法、ダイコーター法、ロールコーター法、バーコーター法等の塗布法；フレキシ印刷、樹脂凸版印刷等の凸版印刷法；オフセット印刷法、ドライオフセット印刷法、パッド印刷法等の平板印刷法；グラビア印刷法等の凹版印刷法；シルクスクリーン印刷法、謄写版印刷法、リングラフ印刷法等の孔版印刷法；インクジェット印刷法；マイクロコンタクト印刷法等が挙げられる。上記薄膜は、上記した１つの形成方法によって形成することも、上記した形成方法を複数組み合わせることで形成することも可能である。以下、薄膜の形成方法について、詳細に説明する。

[0127] まず、前述した本発明の有機半導体材料（一般式（１）で表される縮合多環芳香族化合物を含有する有機半導体材料）を用い、真空プロセスによって、本発明の一般式（１）で表される縮合多環芳香族化合物を含む薄膜を形成する方法について説明する。

[0128] この方法としては、上記有機半導体材料を、ルツボや金属のボート等の容器中で真空下に加熱することで蒸発させ、蒸発した有機半導体材料を、薄膜を形成しようとする物体（以下、「被着物」と称する）の表面（以下「被着

面」と称する)に付着(蒸着)させる方法、すなわち、真空蒸着法が好ましく採用される。この蒸着の際の真空度は、通常は 1.0×10^{-1} Pa以下であり、好ましくは 1.0×10^{-3} Pa以下である。また、蒸着時の被着物の温度によっては、薄膜の特性が変化する(薄膜を後述する有機半導体デバイス(有機トランジスタ)の半導体層として使用した場合には、これにより、有機半導体デバイスの特性が変化する)ので、蒸着時の被着物の温度を注意深く選択することが好ましい。蒸着時の被着物の温度は、通常は $0 \sim 200$ °Cであり、好ましくは $5 \sim 180$ °Cであり、より好ましくは $10 \sim 150$ °Cであり、さらに好ましくは $15 \sim 120$ °Cであり、特に好ましくは $20 \sim 100$ °Cである。また、蒸着速度は、通常は 0.001 nm/秒 ~ 10 nm/秒であり、好ましくは 0.01 nm/秒 ~ 1 nm/秒である。また、上記有機半導体材料から形成される薄膜の厚みは、通常、 0.1 nm ~ 10 μ mであり、好ましくは 0.5 nm ~ 3 μ mであり、より好ましくは 1 nm ~ 1 μ mである。

[0129] なお、薄膜の形成のため有機半導体材料を加熱し蒸発させて被着面に付着させる方法に代えて、その他の真空プロセスによる手法を用いて、被着面に有機半導体材料を付着させて、薄膜を形成してもよい。

[0130] 次に、本発明の一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物と、溶媒とを含む組成物(薄膜形成用組成物)を用いた溶液プロセスによって、本発明の一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物を含む薄膜を形成する方法について説明する。

[0131] 溶液プロセスによる薄膜の形成方法では、まず、一般式(1)で表わされる縮合多環芳香族化合物を溶媒に溶解又は分散させることで、薄膜形成用組成物を調製する。本発明の薄膜形成用組成物は、本発明の一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物と、溶媒とを含んでいる。

[0132] 上記薄膜形成用組成物に使用する溶媒としては、上記縮合多環芳香族化合物を含む薄膜の被着物への成膜を可能とするものであれば、特に限定されるものではない。上記溶媒としては、有機溶媒が好ましい。前記有機溶媒とし

ては、具体的には、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；オクタフルオロペンタノール、ペンタフルオロプロパノール等のフッ化アルコール系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸エチル、炭酸ジエチル等のエステル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、メシチレン、エチルベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン、テトラヒドロナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、デカン、テトラリン等の炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0133] 薄膜形成用組成物中における一般式(1)で表わされる縮合多環芳香族化合物の含有量は、溶媒の種類や作成する薄膜の厚みにより異なるが、上記薄膜形成用組成物の全量に対して、0.001重量%～20重量%の範囲内であることが好ましく、0.01重量%～10重量%の範囲内であることがより好ましい。また、本発明の薄膜形成用組成物は上記の溶媒に溶解又は分散していればよいが、均一な溶液として溶解している方が好ましい。

[0134] 上記薄膜形成用組成物は、必要に応じて、一般式(1)で表わされる縮合多環芳香族化合物以外の他の有機半導体や各種の添加剤を含むものであってもよい。例えば、本発明の薄膜形成用組成物が、有機トランジスタの材料(トランジスタ材料)として用いられる場合には、当該薄膜形成用組成物には、有機トランジスタの特性を改善する目的等のために、ドーパント等の添加剤が含有されていてよい。上記添加剤は、有機半導体の総量(一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物、及び、上記他の有機半導体の総量)を100重量%とした場合、通常0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%、より好ましくは0.1～3重量%の範囲内で、上記薄膜形成用組

成物中に含有されていることが好ましい。

[0135] 次に、上記薄膜形成用組成物を、被着面上に塗布し、乾燥させる（溶媒を除去する）。上記薄膜形成用組成物の塗布の方法としては、スピコート法、ドロップキャスト法、ディップコート法、スプレー法、ダイコーター法、ロールコーター法、バーコーター法等の塗布法；フレキソ印刷、樹脂凸版印刷等の凸版印刷法；オフセット印刷法、ドライオフセット印刷法、パッド印刷法等の平板印刷法；グラビア印刷法等の凹版印刷法；シルクスクリーン印刷法、謄写版印刷法、リングラフ印刷法等の孔版印刷法；インクジェット印刷法；マイクロコンタクト印刷法；さらにはこれらの手法を複数組み合わせた方法等を採用できる。

[0136] さらに、塗布方法に類似した薄膜の形成方法として、水面上に上記薄膜形成用組成物を滴下することにより上記一般式（１）で表わされる縮合多環芳香族化合物を含む薄膜の単分子膜を作製し、その単分子膜を被着面上に移し積層させるラングミュアプロジェクト法；液晶や融液状態の有機半導体材料を毛管現象で基板間に導入する方法等も採用できる。

[0137] 溶液プロセスによる薄膜の形成方法では、薄膜の形成時における被着物や薄膜形成用組成物の温度等の環境も重要であり、被着物や薄膜形成用組成物の温度によっては、薄膜の特性が変化する（薄膜を後述する有機半導体デバイス（有機トランジスタ）の半導体層として使用した場合には、これにより、有機半導体デバイスの特性が変化する）ので、薄膜の形成時の被着物及び薄膜形成用組成物の温度を注意深く選択することが好ましい。被着物及び薄膜形成用組成物の温度は、通常は、 $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $10 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $15 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。薄膜形成用組成物の温度は、当該薄膜形成用組成物に含まれる溶媒の種類等に大きく依存するため、注意が必要である。

[0138] 上記薄膜形成用組成物から溶液プロセスにより形成される薄膜の厚みは、通常、 $0.1 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ である。

[0139] 本発明の薄膜は、有機半導体デバイス、特に、有機トランジスタにおいて、半導体層を構成する薄膜として利用可能である。

[0140] [有機半導体デバイス及びその製造方法]

上記の一般式（１）で表わされる縮合多環芳香族化合物をエレクトロニクス用途の材料として用いて、有機半導体デバイスを作製することができる。本発明の有機半導体デバイスは、上記した本発明の薄膜（すなわち、一般式（１）で表わされる縮合多環芳香族化合物を含む薄膜）を含むものである。

[0141] 本発明の有機半導体デバイスは、一般式（１）で表わされる縮合多環芳香族化合物を含む薄膜を形成する工程を含む製造方法によって製造することができる。有機半導体デバイスの製造において、一般式（１）で表わされる縮合多環芳香族化合物を含む薄膜の形成方法には、前述した本発明の薄膜の形成方法のいずれも採用することができるが、溶液プロセスによる薄膜の形成方法、具体的には、上記した本発明の薄膜形成用組成物を、薄膜を形成しようとする表面上に塗布して、一般式（１）で表わされる縮合多環芳香族化合物を含む薄膜を形成する方法がより好ましい。そこで、本発明の有機半導体デバイスの製造方法は、本発明の薄膜形成用組成物を、薄膜を形成しようとする表面上に塗布する工程を含む。

[0142] 上記有機半導体デバイスとしては、例えば有機トランジスタや光電変換デバイス、有機太陽電池デバイス、有機ＥＬデバイス、有機発光トランジスタデバイス、有機半導体レーザーデバイス等が挙げられる。これらについて詳細に説明する。

[0143] （有機トランジスタ）

まず、有機トランジスタについて詳しく説明する。

[0144] 有機トランジスタは、一般式（１）で表わされる縮合多環芳香族化合物を含む薄膜からなる少なくとも１つの半導体層と、該半導体層に接して互いに離間するように配設された２つの電極、すなわち、ソース電極及びドレイン電極と、上記半導体層におけるソース電極に接する表面とドレイン電極に接する表面との間の領域（チャンネル領域）に対向するようには配設されたゲ

ート電極と呼ばれるもう一つの電極とを備え、ソース電極及びドレイン電極間に流れる電流を、ゲート電極に印加する電圧によって制御するものである。

[0145] 一般に、有機トランジスタとして、ゲート電極が絶縁膜からなる絶縁体層で半導体層と絶縁されている構造（Metal-Insulator-Semiconductor；MIS構造）の有機トランジスタがよく用いられる。MIS構造のうちで絶縁膜に金属酸化膜を用いるものはMOS（Metal-Oxide-Semiconductor）構造と呼ばれる。他の構造の有機トランジスタとしては、半導体層に対してショットキー障壁を介してゲート電極が形成されている構造（Metal-Semiconductor；MES構造）もあるが、有機半導体を用いた有機トランジスタの場合、MIS構造がよく用いられる。

[0146] 以下、図1を用いて有機トランジスタについてより詳細に説明するが、本発明はこれらの構造には限定されない。

[0147] 図1に、本発明の有機トランジスタのいくつかの態様例の概略断面図を示す。図1（a）～図1（d）及び（f）に示す各態様例の有機トランジスタ10A～10D、10Fは、ソース電極1、上記の一般式（1）で表わされる縮合多環芳香族化合物を含む薄膜を有する少なくとも1つの半導体層2、ドレイン電極3、絶縁体層4、ゲート電極5、基板6を備えている。図1（e）に示す有機トランジスタ10Eは、ソース電極1、上記の一般式（1）で表わされる縮合多環芳香族化合物を含む薄膜を有する少なくとも1つの半導体層2、ドレイン電極3、ゲート電極5を備えている。なお、各層2、4及び電極1、3、5の配置は、有機トランジスタの用途により適宜選択できる。

[0148] 有機トランジスタ10A～10D、及び10Fは、基板6、ソース電極1、及びドレイン電極3と平行な方向に電流が流れるので、横型トランジスタと呼ばれる。有機トランジスタ10A及び有機トランジスタ10Fは、半導体層2の下面（基板6に近い側の面）上にソース電極1及びドレイン電極3

が配置された構造となっており、この構造はボトムコンタクト構造と呼ばれる。有機トランジスタ 10B 及び有機トランジスタ 10C は、半導体層 2 の上面（基板 6 から遠い側の面）上にソース電極 1 及びドレイン電極 3 が配置された構造となっており、この構造はトップコンタクト構造と呼ばれる。有機トランジスタ 10D は、ソース電極 1 及びドレイン電極 3 の一方が半導体層 2 の上面上に配置され、他方が半導体層 2 の下面上に配設された構造となっており、この構造はトップ&ボトムコンタクト構造と呼ばれる。

[0149] 有機トランジスタ 10A、有機トランジスタ 10B、及び有機トランジスタ 10D は、半導体層 2 の下側（基板 6 に近い側）にゲート電極 5 が配置された構造となっており、この構造はボトムゲート構造と呼ばれる。ボトムゲート構造では、単一の導電性基板（例えばシリコンウェハー）がゲート電極 5 と基板 6 とを兼ねてもよい。有機トランジスタ 10C 及び有機トランジスタ 10F は、半導体層 2 の上側（基板 6 から遠い側）にゲート電極 5 が配置された構造となっており、この構造はトップゲート構造と呼ばれる。

[0150] 有機トランジスタ 10A は、ボトムコンタクトーボトムゲート型有機トランジスタと呼ばれるものである。有機トランジスタ 10A は、基板 6 と、基板 6 の上面上に配設されたゲート電極 5 と、ゲート電極 5 の上面上に配設された絶縁体層 4 と、絶縁体層 4 の上面の一端部上に配設されたソース電極 1 と、絶縁体層 4 の上面の他端部上に配設されたドレイン電極 3 と、絶縁体層 4 の上面の中央部（両端部を除く部分）、ソース電極 1 の上面の一部、及びドレイン電極 3 の上面の一部の上に配設された半導体層 2 とを備えている。

[0151] 有機トランジスタ 10B は、トップコンタクトーボトムゲート型有機トランジスタと呼ばれるものである。有機トランジスタ 10B は、基板 6 と、基板 6 の上面上に配設されたゲート電極 5 と、ゲート電極 5 の上面上に配設された絶縁体層 4 と、絶縁体層 4 の上面上に配設された半導体層 2 と、半導体層 2 の上面の一部の上に互いに離間するように配設されたソース電極 1 及びドレイン電極 3 とを備えている。

[0152] 有機トランジスタ 10C は、トップコンタクトートップゲート型有機トラ

ンジスタと呼ばれるものである。有機トランジスタ 10C は、有機単結晶半導体を用いた有機トランジスタによく用いられる構造である。有機トランジスタ 10C は、基板 6 と、基板 6 の上面上に配設された半導体層 2 と、半導体層 2 の上面の一部の上に互いに離間するように配設されたソース電極 1 及びドレイン電極 3 と、半導体層 2 の上面（ただしソース電極 1 及びドレイン電極 3 が配設されている部分を除く）、ソース電極 1 の上面、及びドレイン電極 3 の上面の上に配設された絶縁体層 4 と、絶縁体層 4 上に配設されたゲート電極 5 とを備えている。

[0153] 有機トランジスタ 10D は、トップ&ボトムコンタクトーボトムゲート型有機トランジスタと呼ばれるものである。有機トランジスタ 10D は、基板 6 と、基板 6 の上面上に配設されたゲート電極 5 と、ゲート電極 5 の上面上に配設された絶縁体層 4 と、絶縁体層 4 の上面の一端部上に配設されたソース電極 1 と、絶縁体層 4 の上面（ただしソース電極 1 が配設されている部分を除く）及びソース電極 1 の上面の上に配設された半導体層 2 と、半導体層 2 の上面におけるソース電極 1 から遠い側の端部上に配設されたドレイン電極 3 とを備えている。

[0154] 有機トランジスタ 10E は、ソース電極 1 及びドレイン電極 3 と垂直な方向に電流が流れる、縦型の構造をもつ有機トランジスタの 1 種であって、静電誘導トランジスタ（SIT）である。有機トランジスタ 10E は、互いに平行にかつ離間するように配設されたソース電極 1 及びドレイン電極 3 と、ソース電極 1 及びドレイン電極 3 の間に挟持されるように配設された半導体層 2 と、ソース電極 1 及びドレイン電極 3 に平行なメッシュ状に半導体層 2 中に埋め込まれた複数のゲート電極 5 とを備えている。この静電誘導トランジスタ（有機トランジスタ 10E）は、半導体層 2 中の電流の流れが平面状に広がるので、図 1（e）中に矢印で示すように一度に大量のキャリア 8 がソース電極 1 側からドレイン電極 3 側へ移動できる。また、この静電誘導トランジスタ（有機トランジスタ 10E）は、ソース電極 1 及びドレイン電極 3 が縦方向（半導体層 2 に垂直な方向）に並ぶように配されているので、ソ

ース電極 1 とドレイン電極 3 との間の距離を短くできるため、応答が高速である。従って、この静電誘導トランジスタ（有機トランジスタ 10E）は、大電流を流す、あるいは高速のスイッチングを行う等の用途に好ましく適用できる。なお、図 1（e）には、基板を示していないが、通常の場合、有機トランジスタ 10E におけるソース電極 1 及びドレイン電極 3 の外側には、基板 6 と同様の基板が設けられる。

[0155] 有機トランジスタ 10F は、ボトムコンタクトトップゲート型有機トランジスタと呼ばれるものである。有機トランジスタ 10F は、基板 6 と、基板 6 の上面の一部の上に互いに離間するように配設されたソース電極 1 及びドレイン電極 3 と、基板 6 の上面（ただしソース電極 1 及びドレイン電極 3 が配設されている部分を除く）、ソース電極 1 の上面、及びドレイン電極 3 の上面の上に配設された半導体層 2 と、半導体層 2 の上面上に配設された絶縁体層 4 と、絶縁体層 4 上に配設されたゲート電極 5 とを備えている。

[0156] 各態様例における各構成要素について説明する。

[0157] 基板 6 は、その上に形成される各構成要素が剥離することなく保持できることが必要である。基板 6 としては、例えば、樹脂板、樹脂フィルム、紙、ガラス板、石英板、セラミック板等の絶縁性基板；金属又は合金等からなる導電性基板上にコーティング等により絶縁層を形成した基板；樹脂と無機材料との組み合わせ等のような各種組合せからなる基板；半導体基板（例えばシリコンウェハ）等の導電性基板等が使用できる。上記樹脂板及び樹脂フィルムを構成する樹脂の例としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、ポリエーテルイミド等が挙げられる。基板 6 として樹脂フィルム又は紙を用いると、有機トランジスタ 10A～10D、10F に可撓性を持たせることができ、有機トランジスタ 10A～10D、10F がフレキシブルで軽量となり、有機トランジスタ 10A～10D、10F の実用性が向上する。基板の厚みは、通常 1 μ m～10mm であり、好ましくは 5 μ m～5mm である。

[0158] ソース電極 1、ドレイン電極 3、ゲート電極 5 には、導電性を有する材料が用いられる。上記導電性を有する材料としては、例えば、白金、金、銀、アルミニウム、クロム、タングステン、タンタル、ニッケル、コバルト、銅、鉄、鉛、錫、チタン、インジウム、パラジウム、モリブデン、マグネシウム、カルシウム、バリウム、リチウム、カリウム、ナトリウム等の金属及びそれらを含む合金； InO_2 、 ZnO_2 、 SnO_2 、ITO（酸化インジウムスズ）等の導電性酸化物；ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリジアセチレン等の導電性高分子化合物；シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素等の半導体；カーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン等の炭素材料等が使用できる。また、導電性高分子化合物や半導体は、ドーピングが施されたものであってもよい。そのドーピングに用いるドーパントとしては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸；スルホン酸等の酸性官能基を有する有機酸； PF_5 、 AsF_5 、 FeCl_3 等のルイス酸；ヨウ素等のハロゲン原子；リチウム、ナトリウム、カリウム等の金属原子等が挙げられる。ホウ素、リン、砒素等はシリコン等の無機半導体用のドーパントとしても多用されている。また、上記のドーパント中にカーボンブラックや金属粒子等の粒子を分散した導電性の複合材料も用いられる。

[0159] なお、半導体層 2 と接触するソース電極 1 及びドレイン電極 3 には、コンタクト抵抗を低減させるための適切な仕事関数の選択や、表面処理等が大切になる。

[0160] また、ソース電極 1 とドレイン電極 3 との間の距離（チャンネル長）は、有機トランジスタ 10A～10F の特性を決める重要なファクターとなる。該チャンネル長は、通常 0.01～300 μm 、好ましくは 0.1～100 μm である。チャンネル長が短ければ取り出せる電流量は増えるが、逆にコンタクト抵抗の影響等の短チャンネル効果が発生し、制御が困難となるため、適正なチャンネル長が必要である。ソース電極 1 及びドレイン電極 3 の長さ（チャンネル幅）は通常 10～10000 μm 、好ましくは 100～5000 μm であ

る。また、このチャネル幅は、電極の構造をくし型構造とすること等により、さらに長いチャネル幅を形成することが可能であり、必要な電流量やデバイスの構造等により、適切な長さにする必要がある。

[0161] ソース電極 1 及びドレイン電極 3 のそれぞれの構造（形）について説明する。ソース電極 1 とドレイン電極 3 の構造はそれぞれ同じであっても、異なってもよい。

[0162] ボトムコンタクト構造の場合は、一般的にはリソグラフィー法を用いてソース電極 1 及びドレイン電極 3 を作製し、また、ソース電極 1 及びドレイン電極 3 は直方体に形成することが好ましい。最近は各種印刷方法による印刷精度が向上してきており、インクジェット印刷、グラビア印刷又はスクリーン印刷等の手法を用いて精度よくソース電極 1 及びドレイン電極 3 を作製することが可能となってきた。半導体層 2 上にソース電極 1 及びドレイン電極 3 のあるトップコンタクト構造の場合は、シャドウマスク等を用いて上記導電性を有する材料を蒸着することにより、ソース電極 1 及びドレイン電極 3 を作製できる。インクジェット印刷等の手法を用いてソース電極 1 及びドレイン電極 3 の電極パターンを直接印刷形成することも可能となってきた。ソース電極 1 及びドレイン電極 3 の長さは前記のチャネル幅と同じである。ソース電極 1 及びドレイン電極 3 の幅には特に規定は無いが、電気的特性を安定化できる範囲で、デバイスの面積を小さくするためには短い方が好ましい。ソース電極 1 及びドレイン電極 3 の幅は、通常は、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。ソース電極 1 及びドレイン電極 3 の厚みは、通常は、 $0.1 \sim 1000 \text{nm}$ であり、好ましくは $1 \sim 500 \text{nm}$ であり、より好ましくは $5 \sim 200 \text{nm}$ である。ソース電極 1 及びドレイン電極 3 には、配線が連結されているが、配線もソース電極 1 及びドレイン電極 3 とほぼ同様の材料により作製される。

[0163] 絶縁体層 4 としては、絶縁性を有する材料が用いられる。前記絶縁性を有する材料としては、例えば、ポリパラキシリレン、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリアミド

、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリスルホン、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等のポリマー及びこれらポリマーの構成単位を2種以上組み合わせた共重合体；二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化タンタル等の（強誘電性でない）酸化物； SrTiO_3 、 BaTiO_3 等の強誘電性酸化物；窒化珪素、窒化アルミニウム等の窒化物；硫化物、フッ化物等の誘電体等を使用できる。また、上記絶縁性を有する材料として、ポリマー中に上記誘電体（ただし上記ポリマーとは異なる材料）の粒子を分散させた材料も使用できる。上記絶縁性を有する材料としては、リーク電流を少なくするために電気絶縁特性が高いものが好ましく、これにより、絶縁体層4の膜厚を薄膜化し、絶縁容量を高くすることができ、取り出せる電流を多くすることができる。また半導体の移動度を向上させるためには、絶縁体層4は、当該絶縁体層4の表面の表面エネルギーを低下させることができる、凹凸がないスムーズな膜であることが好ましい。その為に自己組織化単分子膜の絶縁体層4や、2層構成の絶縁体層4を形成させる場合がある。絶縁体層4の厚みは、材料によって異なるが、通常は、 $0.1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0164] 半導体層2は、上記した本発明の一般式（1）で表わされる縮合多環芳香族化合物を含む薄膜を有するものである。半導体層2の構造は、上記した本発明の薄膜からなる層のみを有する単層構造であっても、上記した本発明の薄膜からなる層を含む複数の層を有する複層構造であってもよいが、上記単層構造であることがより好ましい。

[0165] また、半導体層2の厚みは、必要な機能を失わない範囲で、薄いほど好ましい。有機トランジスタ10A～10D、10F等のような横型の有機トランジスタにおいては、半導体層2の厚みが所定以上の厚みを有していれば有機トランジスタの特性は厚みに依存しない一方、半導体層2の厚みが厚くなると漏れ電流が増加してくることが多いため、半導体層2の厚みが適当な範囲内にあることが好ましい。半導体層2の厚みは、半導体層2に必要とされ

る機能を半導体層2が果たすために、通常、 $0.1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0166] 有機トランジスタ10A～10Fでは、上述した各構成要素の間や、上述した各構成要素の露出した表面に必要な応じて他の層を設けてもよい。例えば、上記有機トランジスタ10A～10Fにおける半導体層2上に直接又は他の層を介して、保護層を形成してもよい。これにより、有機トランジスタの電気的特性に対する湿度等の外気の影響を小さくして、有機トランジスタの電気的特性を安定化させることができる。また、有機トランジスタのオン／オフ比等の電気的特性を向上させることができる。

[0167] 上記保護層を構成する材料としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂、ポリオレフィン等の各種樹脂；酸化珪素、酸化アルミニウム、窒化珪素等の無機酸化物；及び窒化物等の誘電体等が好ましく、酸素の透過率、水分の透過率、及び吸水率の小さな樹脂（ポリマー）がより好ましい。上記保護層を構成する材料として、有機ELディスプレイ用に開発されているガスバリア性保護材料も使用できる。保護層の厚みは、その目的に応じて任意の厚みを採用できるが、通常 $100\text{ nm} \sim 1\text{ mm}$ である。

[0168] また、半導体層2が形成される表面（基板6の表面、絶縁体層4の表面等）に、半導体層2の形成前に予め表面改質又は表面処理を行うことにより、有機トランジスタ10A～10Fの特性を向上させることが可能である。例えば、半導体層2が形成される表面の親水性／疎水性の度合いを調整することにより、その表面に形成される半導体層2の質（例えば、半導体層2を構成する薄膜の膜質や成膜性）を改良することができる。特に、有機半導体材料からなる半導体層2は、分子の配向等のような層の状態によってその特性が大きく変わることがある。そのため、半導体層2が形成される表面への表面処理によって、半導体層2が形成される表面とその表面上に形成される半

半導体層 2 との界面部分における分子配向が制御されると共に、半導体層 2 が形成される基材（基板 6 や絶縁体層 4 等）中のトラップ部位が低減され、これにより、有機トランジスタのキャリア移動度等の特性が改良されるものと考えられる。トラップ部位とは、未処理の基材中に存在する例えば水酸基等の官能基をさす。半導体層 2 が形成される基材中にこのような官能基が存在すると、電子が該官能基に引き寄せられ、この結果として、有機トランジスタのキャリア移動度が低下する。従って、半導体層 2 が形成される基材中のトラップ部位を低減することも、有機トランジスタのキャリア移動度等の特性改良には有効な場合が多い。

[0169] 上記した半導体層 2 が形成される基材の表面処理としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、オクチルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン等による自己組織化単分子膜処理；ポリマー等による表面処理；塩酸、硫酸、酢酸等の酸による酸処理；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア等のアルカリによるアルカリ処理；オゾン処理；フッ素化処理；酸素プラズマやアルゴンプラズマ等のプラズマによるプラズマ処理；ラングミュア・ブロッジェット膜の形成処理；その他の絶縁体や半導体の薄膜を形成する処理；機械的処理；コロナ放電等の電氣的処理；繊維等を利用したラビング処理等、及び、これら処理の組み合わせを挙げることができる。

[0170] 上記した有機トランジスタ 10A～10F において、基材に各種の層を設ける方法（基板 6 上に絶縁体層 4 を設ける方法、基板 6 上に半導体層 2 を設ける方法、絶縁体層 4 上に半導体層 2 を設ける方法等）としては、前記した真空プロセス、溶液プロセスを適宜採用できる。

[0171] （有機トランジスタの製造方法）

次に、本発明に係る有機トランジスタの製造方法について、図 1（b）に示す態様のトップコンタクトーボトムゲート型有機トランジスタ 10B を例として、図 2 に基づき以下に説明する。この製造方法は、前記した有機トランジスタ 10A、10C～10F 等の他の態様の有機トランジスタにも同

様に適用しうるものである。

[0172] (1) 基板6の用意及び基板6の表面処理

有機トランジスタ10Bの製造方法では、まず基板6を用意し(図2(a)参照)、基板6上に必要な各種の層や電極を設けることで有機トランジスタ10Bを作製する。基板6としては、前述したものが使用できる。この基板6上に前述の表面処理等を行うことも可能である。基板6の厚みは、必要な機能を妨げない範囲で薄い方が好ましい。基板6の厚みは、基板6を構成する材料によっても異なるが、通常は、 $1\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ であり、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ である。また、必要に応じて、基板6に電極の機能を持たせるようにすることもできる。

[0173] (2) ゲート電極5の形成

次に、基板6上にゲート電極5を形成する(図2(b)参照)。ゲート電極を構成する材料としては、前述した材料が用いられる。ゲート電極5を形成する方法としては、各種の方法を用いることができ、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、塗布法、熱転写法、印刷法、ゾルゲル法等が採用できる。ゲート電極5を構成する材料(電極材料)の層を形成する時、又はその層を形成した後に、必要に応じて所望の形状となるよう層をパターニングすることが好ましい。層のパターニングの方法としても、各種の方法を用いるが、例えば、フォトリソグラーフのフォトリソグラーフとエッチングとを組み合わせたフォトリソグラーフ法等が挙げられる。また、シャドウマスクを用いた蒸着法：スパッタ法；インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法；マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラーフの手法；又はこれら手法を複数組み合わせた手法を利用して、層をパターニングすることも可能である。ゲート電極5の厚みは、ゲート電極5を構成する材料によっても異なるが、通常は、 $0.1\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ である。また、単一の導電性基板がゲート電極5と基板6とを兼ねるような場合には、その単一の導電性基板の厚みは、上述したゲート電極5の厚みの範

囲より厚くてもよい。

[0174] (3) 絶縁体層4の形成

次に、ゲート電極5上に絶縁体層4を形成する(図2(c)参照)。絶縁体層4を構成する材料としては、前述した材料が用いられる。絶縁体層4の形成には、各種の方法を用いることができる。絶縁体層4の形成に用いることができる方法としては、例えば、スピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、キャスト、バーコート、ブレードコーティング等の塗布法；スクリーン印刷、オフセット印刷、インクジェット等の印刷法；真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法、CVD法等のドライプロセス法等の各種の方法が挙げられる。絶縁体層4の形成方法として、その他、ゾルゲル法；アルミニウム上にアルマイト形成する方法や、シリコン上に酸化珪素を形成する方法のように金属又は半金属の表層を熱酸化法等により酸化させて酸化物膜を形成する方法等も採用できる。

[0175] なお、絶縁体層4と半導体層2とが接する部分においては、絶縁体層4と半導体層2との界面で半導体層2を構成する分子、例えば、上記一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物の分子を良好に配向させるために、絶縁体層4に所定の表面処理を行うこともできる。絶縁体層4の表面処理の手法としては、基板6の表面処理と同様のものを用いることができる。絶縁体層4の厚みは、絶縁体層4の電気容量をあげることで、取り出す電気量を増やすことができるため、できるだけ薄いことが好ましい。ただし、絶縁体層4の厚みが薄いほど、リーク電流が増えるため、絶縁体層4の厚みは、その機能を損なわない範囲で薄い方が好ましい。絶縁体層4の厚みは、通常は、0.1nm~100μmであり、好ましくは0.5nm~50μmであり、より好ましくは5nm~10μmである。

[0176] (4) 半導体層2の形成

次に、絶縁体層4上に、有機半導体材料又は薄膜形成用組成物を用いて薄膜を形成し、半導体層2を得る(図2(d)参照)。半導体層2を形成する

にあたっては、前述した本発明の薄膜の形成方法を用いることができる。この工程では、薄膜（半導体層）が形成される物体（被着物）が図2（c）に示す絶縁体層4であり、薄膜（半導体層）が形成される表面（被着面）が絶縁体層4の上面である。

[0177] （5）半導体層2の後処理

このように形成された半導体層2（図2（d）参照）は、後処理によりさらに特性を改良することが可能である。例えば、半導体層2の後処理として熱処理を行うことにより、半導体層2の半導体特性の向上や安定化を図ることができる。この理由は、半導体層2を構成する薄膜の形成時に生じた膜中の歪みが緩和されること、半導体層2中のピンホール等が低減されること、半導体層2中の配列・配向が制御できると考えられていること等による。したがって、本発明の有機トランジスタの製造時には、上記熱処理を行うことが有機トランジスタの特性の向上のためには効果的である。上記熱処理は、半導体層2を形成した後に、半導体層2を含む積層体（ここでは図2（d）に示す積層体）を加熱することによって行う。上記熱処理の温度は、特に制限はないが、通常は、室温以上150℃以下であり、好ましくは40～120℃であり、さらに好ましくは45～100℃である。上記熱処理の時間は、特に制限はないが、通常は、10秒以上24時間以下であり、好ましくは30秒以上3時間以下である。上記熱処理の雰囲気に関しては、大気中で熱処理を行ってもよいし、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気下で熱処理を行ってもよい。その他、溶媒蒸気によって、半導体層2の形状を制御すること等も可能である。

[0178] また、半導体層2のその他の後処理方法として、酸素等の酸化性気体、水素等の還元性気体、酸化性液体、あるいは、還元性液体等を用いて半導体層2を処理することにより、酸化あるいは還元による半導体層2の特性変化を誘起することもできる。これは、例えば半導体層2中のキャリア密度の増加あるいは減少の目的で利用できる。

[0179] また、ドーピングと呼ばれる手法において、微量のドーパント（元素、原

子団、分子、又は高分子)を半導体層2に加えることにより、半導体層2の特性を変化させることができる。例えば、酸素等の酸化性気体；水素等の還元性気体；塩酸、硫酸、スルホン酸等の酸； PF_5 、 AsF_5 、 FeCl_3 等のルイス酸；ヨウ素等のハロゲン原子；ナトリウム、カリウム等の金属原子；テトラシアフルバレン(TTF)やフタロシアニン等のドナー化合物等のドーパントを半導体層2にドーピングすることができる。これは、半導体層2にガス状態のドーパントを接触させる方法(ドーパントがガスである場合)、溶液状態のドーパントに半導体層2を浸す方法(ドーパントが溶液状態である場合)、電気化学的なドーピング処理をする方法等により達成できる。これらのドーパントは、必ずしも半導体層2の形成後に添加しなくてもよく、半導体層2の材料(有機半導体材料)の合成時に添加したり、薄膜形成用組成物を用いて半導体層2を形成する場合には、その薄膜形成用組成物に添加したり、半導体層2を形成する工程段階で添加したりしてもよい。また、半導体層2を形成する材料(有機半導体材料)にドーパントを添加して共蒸着したり、半導体層2を形成する時の周囲の雰囲気中にドーパントを混合したり(ドーパントを存在させた環境下で半導体層2を形成する)、さらにはドーパントのイオンを真空中で加速して半導体層2に衝突させてドーピングしたりすることも可能である。

[0180] これらのドーピングの効果は、キャリア密度の増加あるいは減少による電気伝導度の変化、キャリアの極性の変化(p型、n型)、フェルミ準位の変化等が挙げられる。

[0181] (6) ソース電極1及びドレイン電極3の形成

次に、半導体層2上にソース電極1及びドレイン電極3を形成する(図2(e)参照)。ソース電極1及びドレイン電極3の形成方法等は、ゲート電極5の形成方法等に準じたものとすることができる。また、ソース電極1及びドレイン電極3の形成においては、半導体層2との接触抵抗を低減するために、各種の添加剤等を用いることが可能である。

[0182] (7) 保護層7の形成

上述したソース電極及びドレイン電極 3 を形成する工程で、有機トランジスタ 10B (図 1 (b) 参照及び図 2 (e) 参照) が完成するが、必要に応じて、ソース電極 1 及びドレイン電極 3 の形成後に、半導体層 2 の上面における露出している部分、ソース電極 1 の上面、及びドレイン電極 3 の上面の上に保護層 7 を形成してもよい (図 2 (f) 参照)。半導体層 2 の上面における露出している部分、ソース電極 1 の上面、及びドレイン電極 3 の上面の上に保護層 7 を形成すると、外気の影響を最小限にでき、また、有機トランジスタ 10B の電気的特性を安定化できるという利点がある。

[0183] 保護層 7 の材料としては、前述のものが使用される。また、保護層 7 の厚みは、その目的に応じて任意の厚みを採用できるが、通常は 100 nm ~ 1 μm である。

[0184] 保護層 7 を形成する方法としては、各種の方法を採用しうが、保護層 7 が樹脂からなる場合には、例えば、樹脂を含有する溶液を塗布した後に乾燥させて樹脂層とする方法；樹脂のモノマーを塗布あるいは蒸着した後に重合させる方法等が挙げられる。樹脂層の形成後に架橋処理を行ってもよい。保護層 7 が無機物からなる場合には、保護層 7 を形成する方法として、例えば、スパッタリング法、蒸着法等の真空プロセスによる形成方法；ゾルゲル法等の溶液プロセスによる形成方法等も用いることができる。

[0185] 有機トランジスタにおいては、半導体層上の他、各構成要素の間にも、必要に応じて保護層を設けることができる。そのような保護層は有機トランジスタの電気的特性の安定化に役立つ場合がある。

[0186] 本発明の有機トランジスタは、半導体層を構成する材料として、上記一般式 (1) で表される縮合多環芳香族化合物を含む有機半導体材料を用いているため、比較的低温プロセスでの製造が可能である。従って、本発明の有機トランジスタでは、高温にさらされる条件下では使用できなかったプラスチック板やプラスチックフィルム等のフレキシブルな材料も基板として用いることができる。その結果、本発明の有機トランジスタでは、フレキシブルな材料を基板として用いることで、軽量で柔軟性に優れた壊れにくい有機半導

体デバイスを実現でき、アクティブマトリクス型のディスプレイのスイッチングデバイス等として好適に利用することができる。

[0187] 本発明の有機トランジスタは、メモリー回路デバイス、信号ドライバー回路デバイス、信号処理回路デバイス等の、デジタルデバイス又はアナログデバイスとしても利用できる。さらにこれらを組み合わせることにより、ディスプレイや、ＩＣ（集積回路）カードや、ＩＣタグ等の作製が可能となる。さらに、本発明の有機トランジスタは、化学物質等の外部刺激によりその特性に変化を起こすことができるので、センサーとしての利用も可能である。

[0188] （有機ＥＬデバイス）

本発明の有機半導体デバイスは、有機ＥＬデバイスとして利用可能である。

[0189] 有機ＥＬデバイスは、固体で自己発光型の大面積カラー表示や照明等の用途に利用できることが注目され、数多くの開発がなされている。有機ＥＬデバイスの構成としては、陰極と陽極からなる対向電極の間に、発光層及び電荷輸送層の２層を有する構造のもの；対向電極の間に積層された電子輸送層、発光層及び正孔輸送層の３層を有する構造のもの；及び３層以上の層を有する構造のもの等が知られており、また発光層が単層であるもの等が知られている。

[0190] 本発明の有機半導体デバイスを、有機ＥＬデバイスとして利用する場合において、一般式（１）で表わされる縮合多環芳香族化合物を含む薄膜は、上記電荷輸送層、又は、電子輸送層として機能し得る。

[0191] （光電変換デバイス）

本発明の有機半導体デバイスは、本発明の一般式（１）で表わされる縮合多環芳香族化合物の半導体特性を利用することにより、光電変換デバイスとして利用可能である。

[0192] 光電変換デバイスとしては、固体撮像デバイスであるイメージセンサとして、動画や静止画等の映像信号をデジタル信号へ変換する機能を有する電荷結合デバイス（ＣＣＤ）等が挙げられる。本発明の一般式（１）で表わされ

る縮合多環芳香族化合物を含む有機半導体材料は、安価であり、大面積化加工性や、有機物固有のフレキシブル機能性等を活かすことにより光電変換デバイスの材料としての利用が期待される。

[0193] (有機太陽電池デバイス)

本発明の一般式(1)で表わされる縮合多環芳香族化合物を用いて、フレキシブルで低コストの有機太陽電池デバイスを簡便に作製することができる。有機太陽電池デバイスは、固体デバイスであるため柔軟性や寿命向上の点で有利であることが特長である。従来は、導電性ポリマーやフラーレン等を組み合わせた有機薄膜半導体を用いる太陽電池の開発が主流であったが、発電変換効率が問題となっている。

[0194] 一般に、有機太陽電池デバイスの構成はシリコン系の太陽電池と同様に、発電を行う層(発電層)を陽極と陰極とではさみ、光を吸収することで発生した正孔と電子を各電極で受け取ることで太陽電池として機能する。その発電層はp型のドナー材料とn型のアクセプター材料及びバッファ層等のその他の材料で構成されおり、その材料に有機材料が用いられているものを有機太陽電池という。

[0195] 構造としては、ショットキー接合、ヘテロ接合、バルクヘテロ接合、ナノ構造接合、ハイブリッド等が挙げられ、各材料が効率的に入射光を吸収し、電荷を発生させ、発生した電荷(正孔と電子)を分離・輸送・収集することで太陽電池として機能する。

[0196] 図3に、ヘテロ接合型の有機太陽電池デバイスの態様例(有機太陽電池デバイス20)の概略断面図を示す。

[0197] 有機太陽電池デバイス20は、基板21と、基板21の上面上に形成された陽極22と、陽極22の上面上に形成された発電層23と、発電層23の上面上に形成された陰極24とを備えており、発電層23が、陽極22の上面上に形成されたp型層231と、p型層231の上面上に形成されたn型層232と、n型層232の上面上に形成されたバッファ層233とで構成されている。

[0198] 次に、図3に示す有機太陽電池デバイス20を例に、有機太陽電池デバイスにおける各構成要素について説明する。

[0199] 基板21の材料としては、先に述べた有機トランジスタ10A~10Fの基板6と同様のものを使用できる。

[0200] 有機太陽電池デバイス20における陽極22及び陰極24を構成する材料としては、先に述べた有機トランジスタ10A~10Fのソース電極1、ドレイン電極3、及びゲート電極5を構成する材料と同様のものを使用できる。陽極22及び陰極24は、光を効率的に取り込む必要があるため、発電層23の吸収波長領域で透明性を有することが望ましい。また、有機太陽電池デバイス20が良好な太陽電池特性を有するためには、陽極22及び陰極24では、シート抵抗が $20\Omega/\square$ 以下であり、且つ、光の透過率が85%以上であることが好ましい。

[0201] 発電層23は、本発明の一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物を含む薄膜からなる層のみで構成された単層構造であっても、本発明の一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物を含む薄膜からなる層を含む複数の層で構成された多層構造であってもよいが、一般的に、発電層23は、p型のドナー材料からなるp型層231と、n型のアクセプター材料からなるn型層232層と、バッファ層233とで構成されている。

[0202] p型層231を構成するp型のドナー材料としては、基本的に正孔を輸送できる化合物が挙げられ、具体的には、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリアニリン誘導体等の π 共役型ポリマー；カルバゾールやその他複素環側鎖にもつポリマーが挙げられる。また、p型のドナー材料としては、ペンタセン誘導体、ルブレン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、インジゴ誘導体、キナクリドン誘導体、メロシアニン誘導体、シアニン誘導体、スクアリウム誘導体、ベンゾキノロン誘導体等の低分子化合物も挙げられる。

[0203] n型層232を構成するn型のアクセプター材料としては、本発明の一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物を含むn型のアクセプター材料を

用いることができる。すなわち、 n 型層232は、本発明の一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物を含む薄膜で構成されている。 n 型層232を構成する n 型のアクセプター材料としては、本発明の一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物を単独で使用してもよいし、本発明の一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物と、他のアクセプター材料とを混合して使用してよい。混合する他のアクセプター材料としては、基本的に電子を輸送できる化合物であり、ピリジン又はその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、キノリン又はその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、ベンゾフェナンスロリン類又はその誘導体を持つポリマー、シアノポリフェニレンビニレン誘導体(CN-PPV等)等の高分子材料；フッ素化フタロシアニン誘導体、ペリレン誘導体、ナフタレン誘導体、バソキュプロイン誘導体、C60やC70、PCBM等のフラーレン誘導体等の低分子材料等が挙げられる。

[0204] p 型のドナー材料及び n 型のドナー材料としては、それぞれ、光を効率的に吸収し、電荷を発生させることができるものが好ましく、且つ、吸光係数が高いものが好ましい。

[0205] バッファ層233の材料としては、銅フタロシアニン、三酸化モリブデン、カルシウム、酸化ニッケル、フッ化リチウム、ポリスチレンスルホン酸をドーピングしたポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT: PSS)等が挙げられる。

[0206] 有機太陽電池デバイス20における発電層23用の薄膜の形成方法としては、前述した有機トランジスタにおける半導体層の形成方法と同様の方法を採用できる。発電層23の厚みは、有機太陽電池デバイスの構成によって異なるが、厚いほど、光を十分に吸収するため及び短絡を防ぐことができ、薄いほど、発生した電荷を輸送する距離を短くすることができる。このため、発電層23の厚みは、10～500nm程度であることが好ましい。

[0207] (有機半導体レーザーデバイスについて)

本発明の一般式(1)で表わされる縮合多環芳香族化合物は、半導体特性

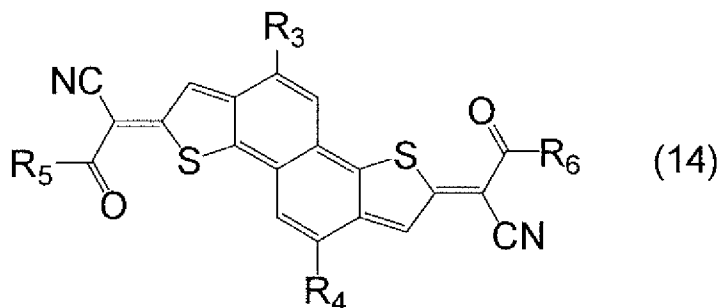
を有する化合物であることから、有機半導体レーザーデバイスとしての利用が期待される。

[0208] すなわち、本発明の有機半導体デバイスに、共振器構造を組み込み、効率的にキャリアを注入して励起状態の密度を十分に高めることができれば、光が増幅されレーザー発振にいたることが期待される。従来、光励起によるレーザー発振が観測されるのみで、電気励起によるレーザー発振に必要とされる、高密度のキャリアを有機半導体デバイスに注入し、高密度の励起状態を発生させるのは非常に困難と提唱されているが、本発明の一般式（１）で表わされる化合物を含む薄膜を含む有機半導体デバイスを用いることで、高効率な発光（電界発光）が起こる可能性が期待される。

実施例

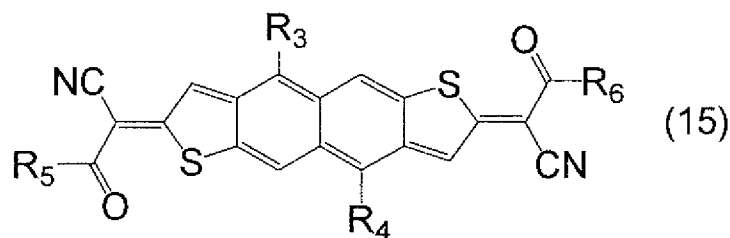
[0209] 一般式（１４）及び（１５）で表される縮合多環芳香族化合物を合成した実施例を以下の実施例１～３に示す。なお、一般式（１４）で表される縮合多環芳香族化合物は、Ａが一般式（２）で表される基であり、 X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 が水素原子である一般式（１）で表される化合物である。また、一般式（１５）で表される縮合多環芳香族化合物は、Ａが一般式（４）で表される基であり、 X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 が水素原子である一般式（１）で表される化合物である。

[0210] [化31]



[0211]

[化32]



[0212] 一般式（１４）及び（１５）で表される縮合多環芳香族化合物の合成は、具体的には以下の実施例１～３に示す方法で行うことができた。

[0213] 以下の実施例１～３における化合物の合成及び測定において、不活性ガス下の反応や測定には無水蒸留した溶媒を用い、その他の反応や測定においては市販一級又は特級の溶媒を用いた。また、試薬は必要に応じて無水蒸留等で精製し、その他は市販一級又は特級の試薬を用いた。カラムクロマトグラフィーによる精製にはダイソーゲルＩＲ－６０（シリカゲル、活性）、MERCK Art 1097 Aluminiumoxide 90（アルミナ、活性）、TLCにはSilicagel 60F254（MERCK）を用いた。溶媒の留去にはロータリーエバポレーターを用いた。

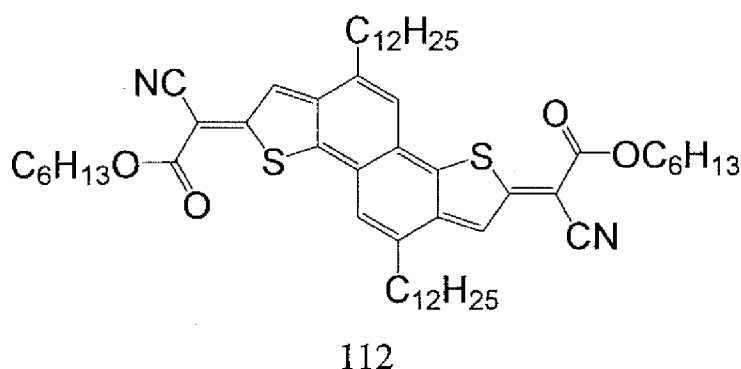
[0214] また、核磁気共鳴分光（以下、「 ^1H -NMR」という）は、LAMBDA-NMR（395.75MHz， σ 値，ppm，内部基準TMS）を用いて行った。

[0215] 〔実施例１〕

窒素雰囲気下、20mLの二口フラスコに、一般式（９）で表される化合物としてのシアノ酢酸ヘキシル（1.7mmol）と、反応溶媒としてのTHF（5mL）と、塩基としての水素化ナトリウム（2.2mmol）とを加え、30分間攪拌した。続いて、一般式（５）で表される化合物としての2，7-ジブロモ-5，10-ジドデシルナフト〔1，2- b ：5，6- b' 〕ジチオフェン（0.3mmol）と、触媒としてのPd（PPh₃）₄（0.07mmol）とを加え、15時間還流した。反応終了後、室温になるまで放冷し、1N塩酸を少量加え、析出した固体を濾取した。続いて、得られた固

体をジクロロメタン(10 mL)に溶解し、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-p-ベンゾキノン(DDQ)を加えたのち、80℃に加熱した。室温まで冷却後、析出した固体を濾取することで化合物112(表1の化合物番号112の化合物であり、以下の構造式で表される縮合多環芳香族化合物)を深緑色固体として得た。

[0216] [化33]



[0217] 化合物112は、収率47%で得られた。また、化合物112の¹H-NMRの測定結果は、以下に示す通りであった。

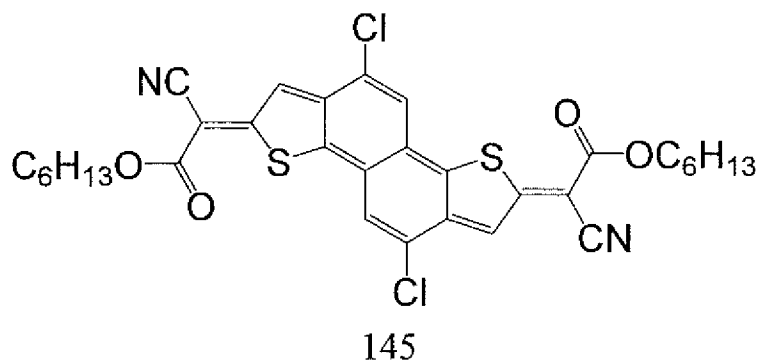
[0218] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 0.89 (m, 12H)、1.24–1.42 (m, 48H)、1.68–1.80 (m, 8H)、2.97 (t, 4H)、4.34 (t, 4H)、7.11 (s, 2H)、7.61 (s, 2H)

[0219] [実施例2]

一般式(5)で表される化合物として、2, 7-ジブロモ-5, 10-ジドデシルナフト[1, 2-b:5, 6-b']ジチオフェンの代わりに2, 7-ジブロモ-5, 10-ジクロロナフト[1, 2-b:5, 6-b']ジチオフェンを用いること以外は実施例1と同様の処理を行うことにより化合物145(表2の化合物番号145の化合物であり、以下の構造式で表される縮合多環芳香族化合物)を得た。

[0220]

[化34]



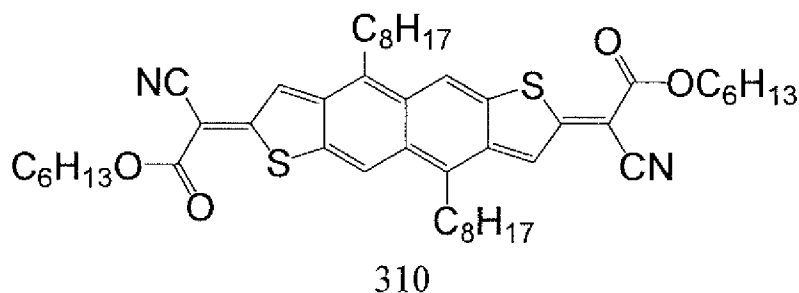
[0221] 化合物 145 は、収率 40% で得られた。また、化合物 145 の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は、以下に示す通りであった。

[0222] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 0.80 (t, 6H)、1.24–1.42 (m, 12H)、1.75 (Quin, 4H)、4.45 (t, 4H)、7.79 (s, 2H)、7.94 (s, 2H)

[0223] [実施例 3]

一般式 (5) で表される化合物として、2,7-ジブロモ-5,10-ジドデシルナフト [1,2-b : 5,6-b'] ジチオフェンの代わりに、2,7-ジブロモ-4,9-ジオクチルナフト [2,3-b : 6,7-b'] ジチオフェンを用いること以外は実施例 1 と同様の処理を行うことにより化合物 310 (表 3 の化合物番号 310 の化合物であり、以下の構造式で表される縮合多環芳香族化合物) を得た。

[0224] [化35]



[0225] 化合物 310 は、収率 41% で得られた。また、化合物 310 の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は、以下に示す通りであった。

[0226] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 0.89 (m, 12 H)、1.24–1.42 (m, 32 H)、1.68–1.80 (m, 8 H)、2.97 (t, 4 H)、4.31 (t, 4 H)、7.47 (s, 2 H)、7.56 (s, 2 H)

[0227] [縮合多環芳香族化合物の物性評価]

(1) 電子吸収スペクトル (UV-Vis) の測定

実施例1～3で得られた化合物112、化合物145、及び化合物310のそれぞれについて、溶媒にジクロロメタンを用い、電子吸収スペクトル測定を行った。図4は、実施例1で得られた化合物112における吸光度と吸収波長 (λ/nm) との関係を示すものである。実施例2及び3で得られた化合物145及び化合物310においても同様の電子吸収スペクトルが観測された。各化合物の最大吸収波長 λ_{max} の値を表7に示す。なお、電子吸収スペクトル (UV-Vis) の測定には、株式会社島津製作所製の紫外可視近赤外 (UV-Vis-NIR) 分光光度計「UV-3600」を用いた。

[0228] [表7]

化合物 (有機半導体)	λ_{max}
化合物112	633 nm
化合物145	635 nm
化合物310	661 nm

[0229] (2) CV (サイクリックボルタンメトリー) の測定

実施例1～3で得られた化合物112、化合物145、及び化合物310のそれぞれについて、CV測定を行った。具体的には、溶媒にジクロロメタン、支持塩にテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェート ($n\text{-Bu}_4\text{N}_4\text{PF}_6$, 0.1 M)、作用電極及び対電極に白金線、参照電極に銀/塩化銀電極を用い、100 mV/secの速度で電位を掃引し、CV測定を行った。なお、CV測定には、ビー・エー・エス株式会社製のALS電気化学アナライザー「612D」を用いた。図5は、実施例1で得られた化合物112における電流値と電位 (V) との関係を示すものである。実施例1

～3で得られた化合物112、化合物145、及び化合物310において、2組の酸化還元波が見られた。各化合物の第1還元電位及び、そこから推定されるLUMO（最低空軌道）レベルを表8に示す。いずれの化合物も、高い電子受容能を有することが分かった。

[0230] [表8]

化合物 (有機半導体)	第1還元電位 (V)	LUMOレベル (eV)
化合物112	0.02	4.4
化合物145	0.02	4.4
化合物310	-0.03	4.3

[0231] 次に、実施例1～3で得られた化合物112、化合物145、及び化合物310を用いて有機半導体トランジスタを作製した実施例を、以下の実施例4～6に示す。

[0232] [実施例4]

(薄膜形成用組成物の調製)

0.2重量部の実施例1で得られた化合物112を、クロロホルム100重量部に溶解させることにより、薄膜形成用組成物を調製した。

[0233] (有機トランジスタの作製)

本実施例では、前述した図1(b)に示すトップコンタクトーボトムゲート型有機トランジスタ10Bの一例に係る有機トランジスタを作製した。

[0234] 本実施例では、厚み200nmのSiO₂熱酸化膜（シリコンの熱酸化により形成されたSiO₂膜）が片面に付けられたnドーピングシリコンウェハー（面抵抗0.02Ω・cm以下）を、絶縁体層4、ゲート電極5、及び基板6として使用した。本実施例の有機トランジスタにおいては、SiO₂熱酸化膜が絶縁体層4の機能を備え、nドーピングシリコンウェハーが基板6及びゲート電極5の機能を兼ね備えている。

[0235] SiO₂熱酸化膜付きnドーピングシリコンウェハーにおけるSiO₂熱酸化膜が付けられている面上に、スピンコート法により、前記薄膜形成用組成物を

塗布し、厚み100nmの化合物112を含む薄膜（有機薄膜）を半導体層2として形成した。

[0236] 次に、半導体層2としての薄膜上にシャドウマスクを用いてAu（金）を真空蒸着することで、厚み50nmの金層からなるソース電極1及びドレイン電極3（チャンネル長50μm、チャンネル幅1.5mmのトップコンタクト型電極）を形成し、有機トランジスタを完成させた。

[0237] [実施例5]

実施例1で得られた化合物112に代えて、実施例2で得られた化合物145を用いて薄膜形成用組成物を調製し、この薄膜形成用組成物を用いて有機トランジスタを作製したこと以外は、実施例4と同様にして有機トランジスタを作製した。

[0238] [実施例6]

実施例1で得られた化合物112に代えて、実施例3で得られた化合物310を用いて薄膜形成用組成物を調製し、この薄膜形成用組成物を用いて有機トランジスタを作製したこと以外は、実施例4と同様にして有機トランジスタを作製した。

[0239] [有機トランジスタの特性評価]

実施例4～6で作製した有機トランジスタのそれぞれについて、その特性を評価した。

[0240] 有機トランジスタの性能は、ゲート電極に電位をかけた状態でソース電極とドレイン電極間に電位をかけた時に流れた電流量に依存する。この電流値を測定することで有機トランジスタの特性である移動度を決めることができる。移動度は、絶縁体としてのSiO₂にゲート電界を印加した結果、有機半導体層中に生じるキャリア種の電気的特性を表現する式（a）から算出することができる。

[0241] $I_d = Z \mu C_i (V_g - V_t)^2 / 2L \cdots (a)$

ここで、 I_d は飽和したソース・ドレイン電流値、 Z はチャンネル幅、 C_i は絶縁体の電気容量、 V_g はゲート電位、 V_t はしきい電位、 L はチャンネル

長であり、 μ は決定する移動度 (cm^2/Vs) である。 C_i は用いた SiO_2 絶縁膜の誘電率、 Z 、 L は有機トランジスタのデバイス構造により決まり、 I_d 、 V_g は有機トランジスタの電流値の測定時に決まり、 V_t は I_d 、 V_g から求めることができる。式(a)に各値を代入することで、それぞれのゲート電位での移動度を算出することができる。

[0242] 実施例4～6で作製した有機トランジスタの性能評価においては、作製した有機トランジスタを、プローバー内に設置し、「半導体パラメーターアナライザー4200-SCS」(ケースレーインスツルメンツ社製)を用いて、有機トランジスタの特性を測定した。有機トランジスタの特性は、ドレイン電圧を -100V とし、ゲート電圧を 20V から -100V までで走査し、ドレイン電流－ゲート電圧特性(トランスファ特性)を測定した。なお、この測定は、大気中で行った。

[0243] 以下の表9に、実施例4～6で作製した有機トランジスタの大気中における特性の評価結果を示す。

[0244] [表9]

	化合物 (有機半導体)	移動度 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	オン／オフ比	しきい電圧 (V)
実施例4	化合物112	0.1	10^4	8.5
実施例5	化合物145	4.8×10^{-2}	10^3	3.3
実施例6	化合物310	3.3×10^{-2}	10^4	1.4

[0245] 表9より、実施例4～6で作製した有機トランジスタは、大気中において、高い移動度(具体的には、 $10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 以上の移動度)と、高いオン／オフ比(具体的には、 10^3 以上のオン／オフ比)を有することがわかった。よって、化合物112、化合物145、及び、化合物310のような本発明の一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物は、有機トランジスタにおいて大気下で安定に駆動するものであり、有機半導体デバイスのn型の有機半導体材料(n型材料)として、好適に利用することができるものであると考えられる。

産業上の利用可能性

[0246] 本発明の縮合多環芳香族化合物は、有機半導体デバイスのn型の有機半導体材料（n型材料）として、好適に用いることができる。また、本発明の有機半導体デバイスは、有機トランジスタ、ダイオード、コンデンサ、薄膜光電変換デバイス、色素増感太陽電池、有機ELデバイス等の分野に利用することが可能である。

符号の説明

- [0247]
- 1 ソース電極
 - 2 半導体層
 - 3 ドレイン電極
 - 4 絶縁体層
 - 5 ゲート電極
 - 6 基板
 - 7 保護層
 - 10A～10F 有機トランジスタ
 - 20 有機太陽電池デバイス
 - 21 基板
 - 22 陽極
 - 23 発電層
 - 24 陰極
 - 231 p型層
 - 232 n型層
 - 233 バッファ層

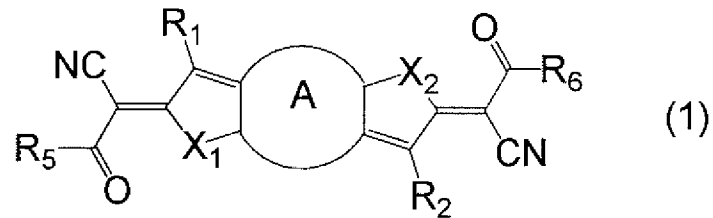
[0248] 本発明は、その精神又は主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、上述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は特許請求の範囲によって示すものであって、明細書本文には、なんら拘束されない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、全て本発明の範囲内のものである。

[0249] また、この出願は、2013年12月10日に日本で出願された特許出願、特願2013-255317に基づく優先権を請求する。本明細書で引用した全ての刊行物、特許、及び特許出願（上記日本特許出願を含む）の内容を、そのまま参照により本明細書に取り入れるものとする。

請求の範囲

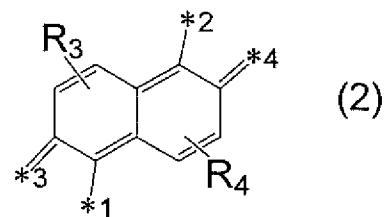
[請求項1] 一般式 (1)

[化1]

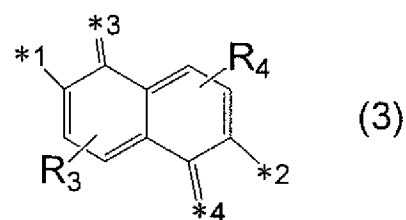


(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の芳香族炭化水素基、置換又は無置換の複素環基、置換又は無置換の炭化水素オキシ基、置換又は無置換の炭化水素オキシカルボニル基、置換又は無置換のアシル基、又はシアノ基を表し、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立して、置換又は無置換の鎖式炭化水素基、置換又は無置換の炭化水素オキシ基を表す。 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。式中Aは一般式(2)～(4)

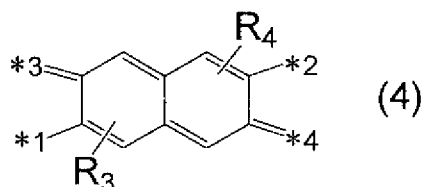
[化2]



[化3]



[化4]



のいずれか1つで表される基であり、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の芳香族炭化水素基、置換又は無置換の複素環基、置換又は無置換の炭化水素オキシ基、置換又は無置換の炭化水素オキシカルボニル基、置換又は無置換のアシル基、又はシアノ基を表し、 $*1$ は X_1 との結合手を表し、 $*2$ は X_2 との結合手を表し、 $*3$ は R_1 に結合している炭素原子との結合手を表し、 $*4$ は R_2 に結合している炭素原子との結合手を表す。)で表されることを特徴とする縮合多環芳香族化合物。

[請求項2]

請求項1に記載の縮合多環芳香族化合物であって、

上記置換又は無置換の複素環基が、置換又は無置換の複素芳香族基、又は、置換又は無置換のピラニル基であることを特徴とする縮合多環芳香族化合物。

[請求項3]

請求項1又は2に記載の縮合多環芳香族化合物であって、

上記 X_1 及び X_2 が、硫黄原子であることを特徴とする縮合多環芳香族化合物。

[請求項4]

請求項1～3のいずれか1項に記載の縮合多環芳香族化合物であって、

上記 R_1 及び R_2 が、水素原子であることを特徴とする縮合多環芳香族化合物。

[請求項5]

請求項1～4のいずれか1項に記載の縮合多環芳香族化合物であって、

上記 R_5 及び R_6 が、炭素数1～30の直鎖又は分岐鎖のアルキル

基を有する炭化水素オキシ基であることを特徴とする縮合多環芳香族化合物。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の縮合多環芳香族化合物であって、

上記 R_3 及び R_4 が、ハロゲン原子であることを特徴とする縮合多環芳香族化合物。

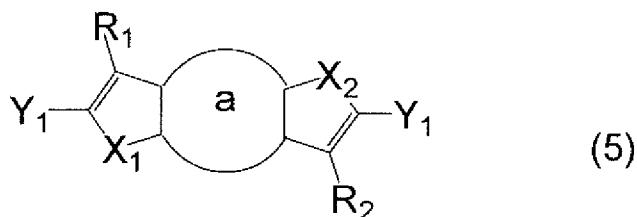
[請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の縮合多環芳香族化合物であって、

上記 R_3 及び R_4 が、炭素数1～30の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であることを特徴とする縮合多環芳香族化合物。

[請求項8] 請求項1に記載の一般式(1)で表される縮合多環芳香族化合物の製造方法であって、

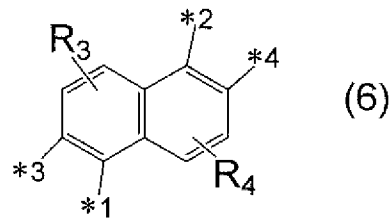
一般式(5)

[化5]

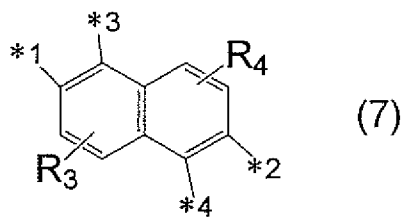


(式中、 Y_1 はハロゲン原子を表し、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の芳香族炭化水素基、置換又は無置換の複素環基、置換又は無置換の炭化水素オキシ基、置換又は無置換の炭化水素オキシカルボニル基、置換又は無置換のアシル基、又は、シアノ基を表し、 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。式中 a は一般式(6)～(8)

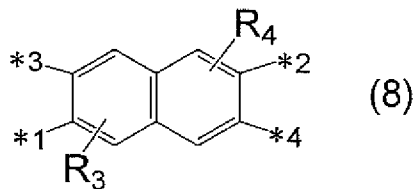
[化6]



[化7]

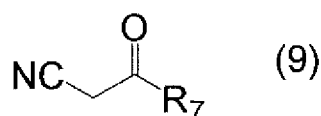


[化8]



のいずれか1つで表される基であり、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の芳香族炭化水素基、置換又は無置換の複素環基、置換又は無置換の炭化水素オキシ基、置換又は無置換の炭化水素オキシカルボニル基、置換又は無置換のアシル基、又は、シアノ基を表し、*1は X_1 との結合手を表し、*2は X_2 との結合手を表し、*3は R_1 に結合している炭素原子との結合手を表し、*4は R_2 に結合している炭素原子との結合手を表す。)で表される化合物と、
一般式(9)

[化9]



(式中 R_7 は置換又は無置換の鎖式炭化水素基、又は、置換又は無置換の炭化水素オキシ基を表す。) で表される化合物とを反応させる工程を含むことを特徴とする縮合多環芳香族化合物の製造方法。

[請求項9] 請求項8に記載の縮合多環芳香族化合物の製造方法であって、
上記置換又は無置換の複素環基が、置換又は無置換の複素芳香族基、又は、置換又は無置換のピラニル基であることを特徴とする縮合多環芳香族化合物の製造方法。

[請求項10] 請求項1～7のいずれか1項に記載の縮合多環芳香族化合物を含有することを特徴とする有機半導体材料。

[請求項11] 請求項10に記載の有機半導体材料であって、
上記有機半導体材料が、トランジスタ材料であることを特徴とする有機半導体材料。

[請求項12] 請求項1～7のいずれか1項に記載の縮合多環芳香族化合物と溶媒とを含むことを特徴とする薄膜形成用組成物。

[請求項13] 請求項12に記載の薄膜形成用組成物であって、
上記縮合多環芳香族化合物の含有量が、上記薄膜形成用組成物の全量に対して、0.01重量%～10重量%の範囲内であることを特徴とする薄膜形成用組成物。

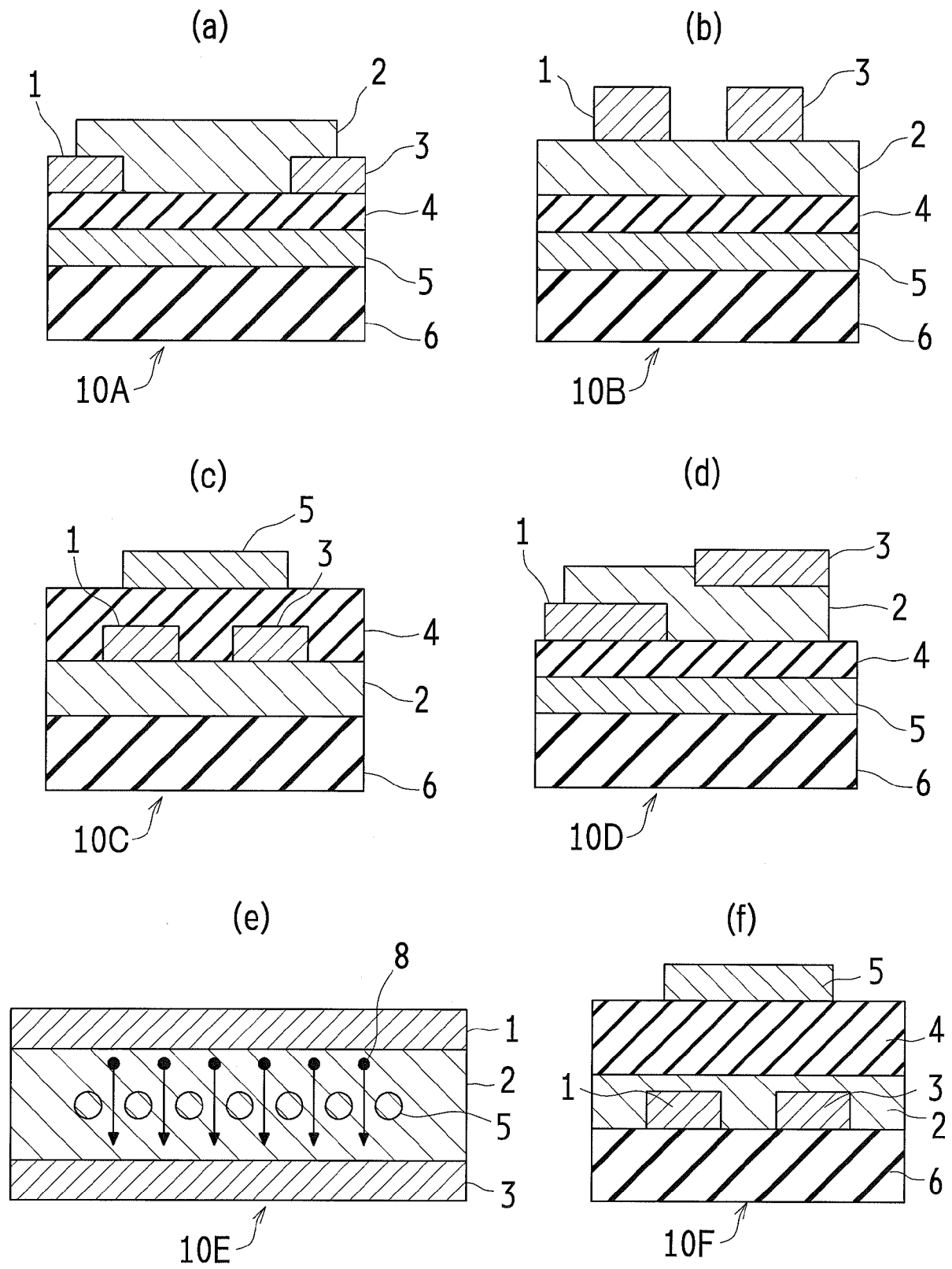
[請求項14] 請求項1～7のいずれか1項に記載の縮合多環芳香族化合物を含むことを特徴とする薄膜。

[請求項15] 請求項14に記載の薄膜を含むことを特徴とする有機半導体デバイス。

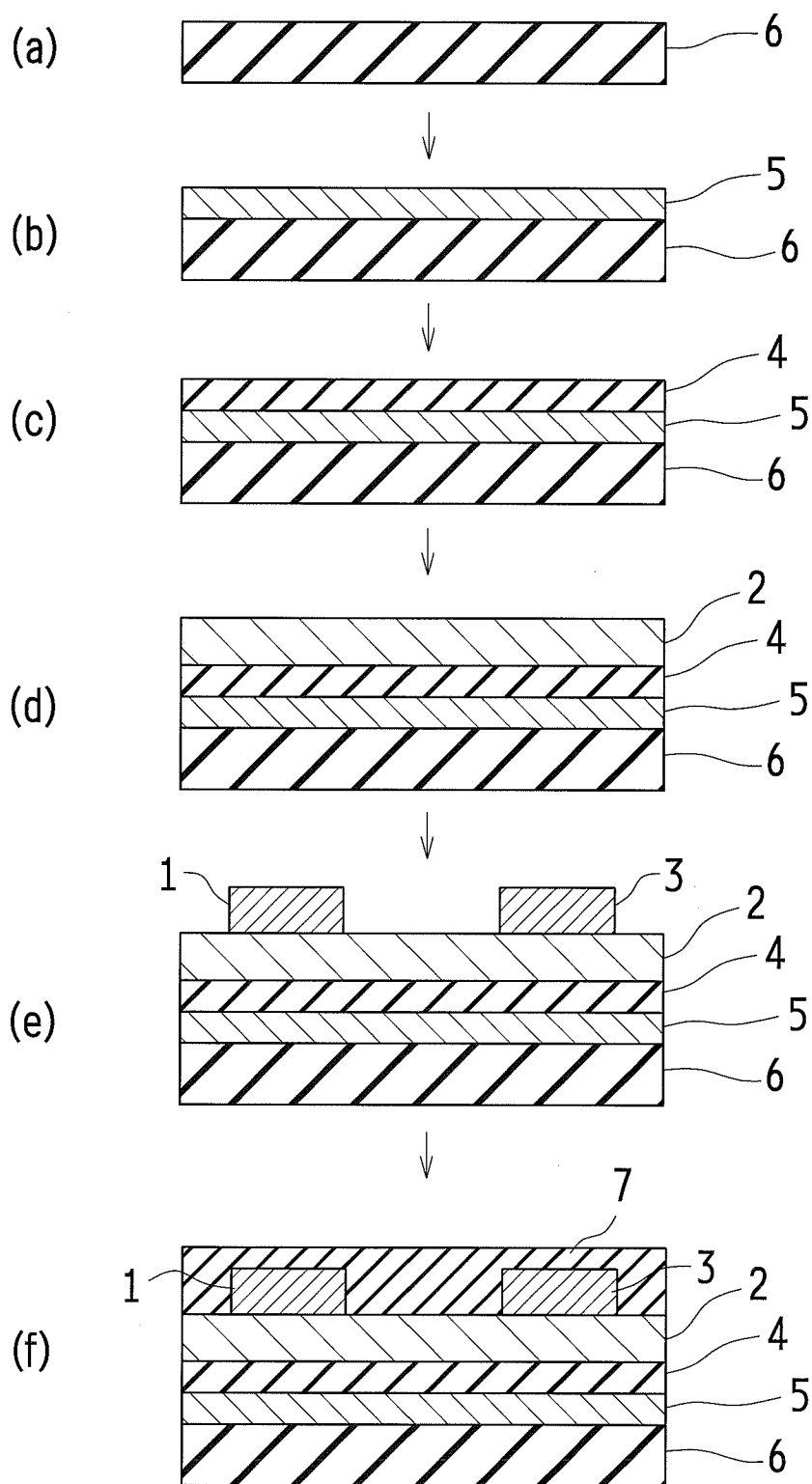
[請求項16] 請求項14に記載の薄膜を含むことを特徴とする有機トランジスタ。

[請求項17] 請求項1 2 又は 1 3 に記載の薄膜形成用組成物を、薄膜を形成しようとする表面上に塗布する工程を含むことを特徴とする有機半導体デバイスの製造方法。

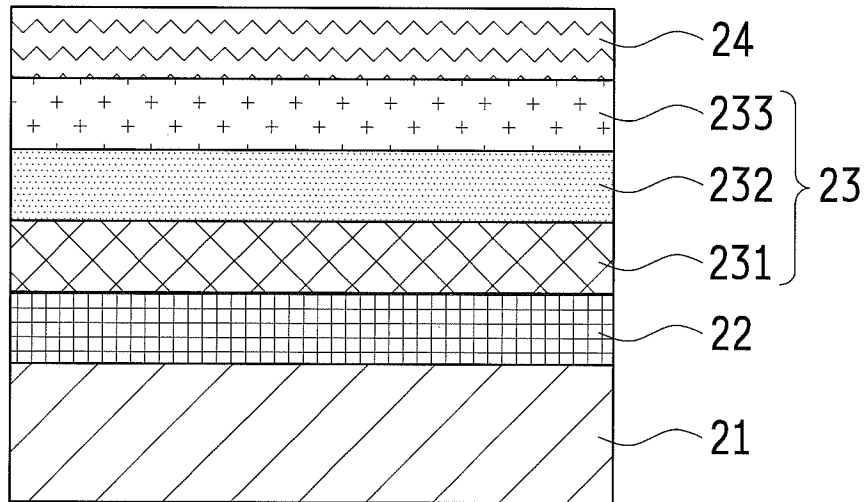
[図1]



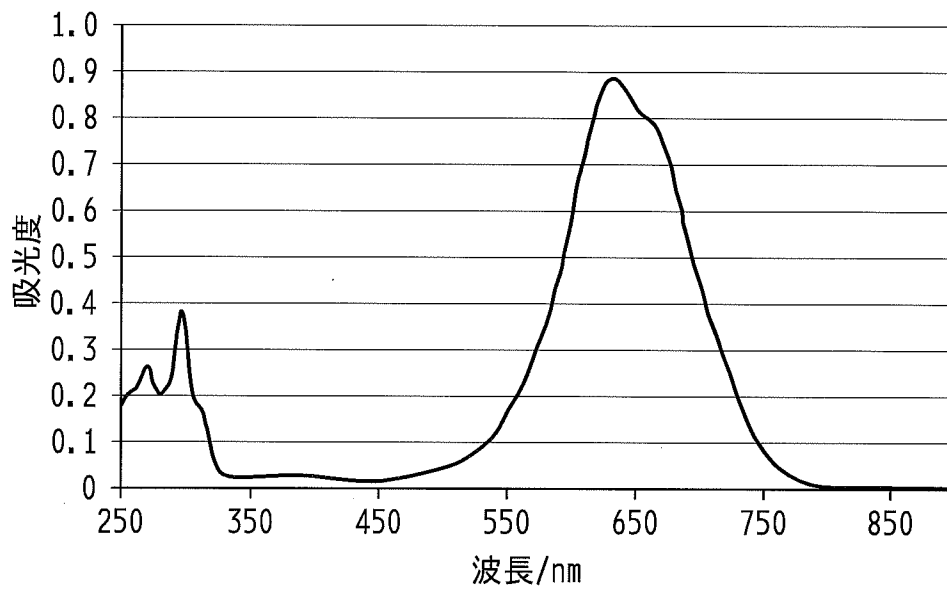
[図2]



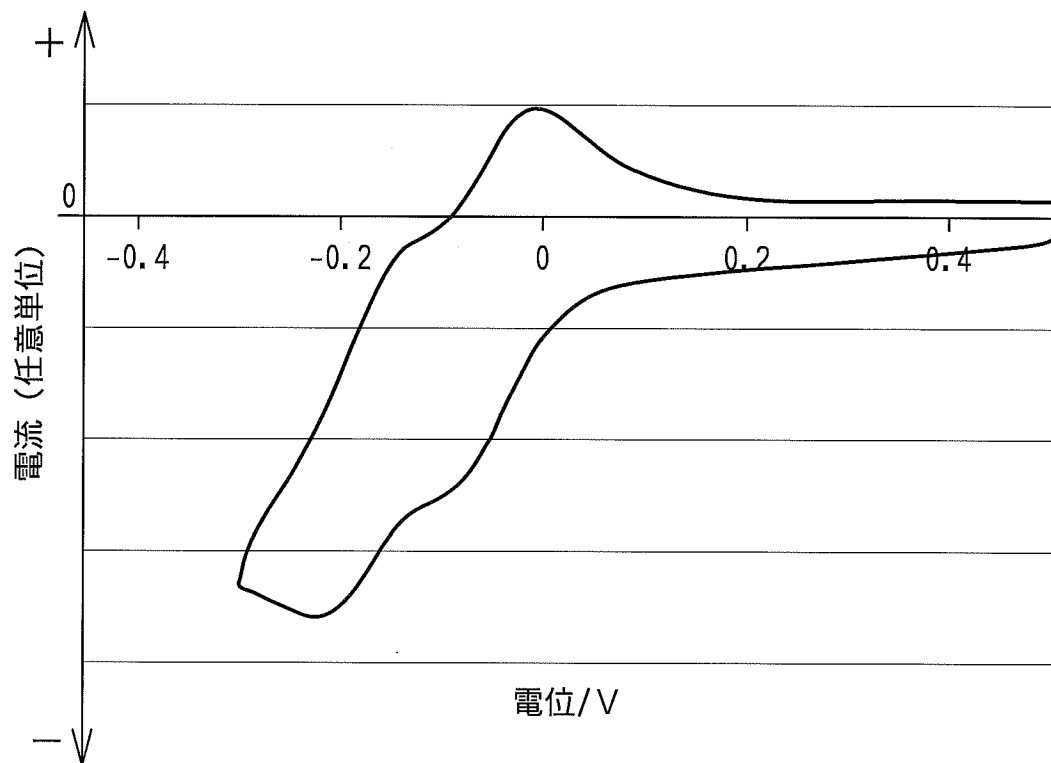
[図3]

20

[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D495/04(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)i,
H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/46(2006.01)i, H01L51/50
(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D495/04, H01L29/786, H01L31/10, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/46,
H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY(STN), JSTPLUS(JDREAMIII), JST7580(JDREAMIII),
JSTCHINA(JDREAMIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/098326 A1 (Hiroshima University), 02 September 2010 (02.09.2010), entire text; particularly, paragraphs [0058] to [0064]; compound 6 & JP 5344441 B	1-17
Y	JP 2010-180151 A (National University Corporation Hokkaido University), 19 August 2010 (19.08.2010), entire text; particularly, paragraph [0004] (Family: none)	1-17



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
03 February 2015 (03.02.15)

Date of mailing of the international search report
10 February 2015 (10.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082547

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Takamitsu MORI, "Bisbenzothienonaphthodithiophene no Gosei to FET eno Oyo", 2012 Nen Shuki Dai 73 Kai Extended Abstracts; the Japan Society of Applied Physics, 27 August 2012 (27.08.2012), page 12-280	1-17
Y	WO 2010/058692 A1 (Hiroshima University), 27 May 2010 (27.05.2010), claims; paragraph [0024]; examples & JP 2010-150229 A & US 2011/0224445 A1 & US 2014/0051865 A1 & EP 2368892 A1 & CN 102224157 A & KR 10-2011-0075024 A	1-17
Y	NAKANO, M. et al., Naphtho[2,3-b:6,7-b'] dichalcogenophenes: Syntheses, Characterizations, and Chalcogene Atom Effects on Organic Field-Effect Transistor and Organic Photovoltaic Devices, Chemistry of Materials, 2012, 24(1), p. 190-198	1-17
P,A	WO 2014/133100 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), entire text (Family: none)	1-17
P,A	WO 2014/061745 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 24 April 2014 (24.04.2014), entire text (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. C07D495/04(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/46(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. C07D495/04, H01L29/786, H01L31/10, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/46, H01L51/50			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
CAplus/REGISTRY(STN), JSTplus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y	W0 2010/098326 A1 (国立大学法人広島大学) 2010.09.02, 全文、特に、段落[0058]-[0064]、化合物 6 & JP 5344441 B	1-17	
Y	JP 2010-180151 A (国立大学法人北海道大学) 2010.08.19, 全文、特に、段落【0004】（ファミリーなし）	1-17	
Y	森崇充, ビスベンゾチエノナフトジチオフエンの合成と FET への応用, 2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会「講演予稿集」, 2012.08.27, p. 12-280	1-17	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 3 . 0 2 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 1 0 . 0 2 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 早乙女 智美 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2	4 P 3 7 5 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/058692 A1 (国立大学法人広島大学) 2010.05.27, 特許請求の範囲、段落[0024]、実施例等 & JP 2010-150229 A & US 2011/0224445 A1 & US 2014/0051865 A1 & EP 2368892 A1 & CN 102224157 A & KR 10-2011-0075024 A	1-17
Y	NAKANO, M. et al., Naphtho[2,3-b:6,7-b']dichalcogenophenes: Syntheses, Characterizations, and Chalcogene Atom Effects on Organic Field-Effect Transistor and Organic Photovoltaic Devices, Chemistry of Materials, 2012, 24(1), p. 190-198	1-17
P A	WO 2014/133100 A1 (日本化薬株式会社) 2014.09.04, 全文 (ファミリーなし)	1-17
P A	WO 2014/061745 A1 (日本化薬株式会社) 2014.04.24, 全文 (ファミリーなし)	1-17