

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年3月3日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024804 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 495/04 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
C07D 495/18 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
C07D 495/22 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064272

(22) 国際出願日: 2010年8月24日(24.08.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2009-198753 2009年8月28日(28.08.2009) JP
特願 2010-012166 2010年1月22日(22.01.2010) JP
特願 2010-012242 2010年1月22日(22.01.2010) JP
特願 2010-012269 2010年1月22日(22.01.2010) JP
特願 2010-029163 2010年2月12日(12.02.2010) JP
特願 2010-045814 2010年3月2日(02.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP). 国立大学法人広島大学(HIROSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7398511 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号 Hiroshima (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 吉紀 (IKEDA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒1910065 東京都日野市旭が丘四丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内 Tokyo (JP). 城 尚志(SHIRO, Takashi) [JP/JP]; 〒1910065 東京都日野市旭が丘四丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究セ

ンター内 Tokyo (JP). 瀧宮 和男(TAKIMIYA, Kazuo) [JP/JP]; 〒7398527 広島県東広島市鏡山1丁目4番1号 広島大学大学院 工学研究科内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門3 7森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NOVEL ADDUCT COMPOUND, METHODS FOR PURIFICATION AND PREPARATION OF FUSED POLYCYCLIC AROMATIC COMPOUND, SOLUTION FOR FORMATION OF ORGANIC SEMICONDUCTOR FILM, AND NOVEL α -DIKETONE COMPOUND

(54) 発明の名称: 新規な付加化合物、縮合多環芳香族化合物の精製及び製造方法、有機半導体膜形成用溶液、及び新規な α -ジケトン化合物

(57) Abstract: Provided are a novel adduct compound and a novel α -diketone compound, from which organic semiconductor layers consisting of a fused polycyclic aromatic compound can be formed by a solution method, said solution method being generally easier than a deposition method. Also provided are a method for the purification of the adduct compound, and a solution for the formation of organic semiconductor film, which contains the adduct compound. The adduct compound has a structure wherein a compound having a double bond is added in an eliminable state to a fused polycyclic aromatic compound of general formula (I): $Ar_1Ar_2Ar_3$ (I), while the α -diketone compound has a structure wherein a compound having a double bond is added in an eliminable state to a fused polycyclic aromatic compound. The fused polycyclic aromatic compound is dinaphthothienothiophene or the like, while the compound having a double bond is hexachlorocyclopentadiene or the like. In general formula (I), Ar_1 , Ar_2 and Ar_3 are each as defined in the description.

(57) 要約: 蒸着法よりも一般に容易な溶液法を用いて、縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体層の形成を可能にする新規な付加化合物及び α -ジケトン化合物を提供する。また、この付加化合物の精製方法、及びこの付加化合物を含有する有機半導体膜形成用溶液を提供する。本発明の付加化合物は、ジナフトチエノチオフェン等の、式 (I) の縮合多環芳香族化合物に、ヘキサクロロシクロペンタジエン等の二重結合を有する化合物が脱離可能に付加されてなる構造を有する。また、本発明の α -ジケトン化合物は、ジナフトチエノチオフェン等の縮合多環芳香族化合物に、ヘキサクロロシクロペンタジエン等の二重結合を有する化合物が脱離可能に付加されてなる構造を有する。 $Ar_1Ar_2Ar_3$ (I) (式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は、明細書で定義されるとおりである。)

WO 2011/024804 A1

明 細 書

発明の名称：

新規な付加化合物、縮合多環芳香族化合物の精製及び製造方法、有機半導体膜形成用溶液、及び新規な α -ジケトン化合物

技術分野

[0001] 第1の本発明は、新規な付加化合物及び有機半導体デバイス、並びにそれらの製造方法に関する。また本発明は、このような新規な付加化合物のための中間体、並びにこのような新規な付加化合物を含有する溶液及びその使用方法に関する。第2の本発明は、縮合多環芳香族化合物の精製及び製造方法、特に有機半導体化合物として好適に用いられる縮合多環芳香族化合物の精製及び製造方法に関する。第3の本発明は、新規な有機半導体膜形成用溶液、及びこのような有機半導体膜形成用溶液の使用する方法に関する。また、本発明は、このような有機半導体膜形成用溶液を用いて得られる有機半導体デバイスに関する。第4の本発明は、新規な α -ジケトン化合物及び有機半導体デバイス、並びにそれらの製造方法に関する。また本発明は、このような新規な α -ジケトン化合物のための中間体、並びにこのような新規な α -ジケトン化合物を含有する溶液及びその使用方法に関する。

背景技術

[0002] 有機半導体化合物は、有機薄膜トランジスタ（TFT）、有機キャリア輸送層、有機発光デバイス等のための有機半導体層への利用に関して、様々な研究がなされている。特に、有機半導体化合物からなる有機半導体層を有する薄膜トランジスタは、低コスト且つ軽量のデバイスとして、現在のシリコンベーストランジスタを代替することが期待されている。また、有機半導体層は、軽量で且つフレキシブルであること等、有機材料に特有の利点を活用することで、スマートタグ、軽量ディスプレイ等への応用も期待されている。

[0003] したがって、有機半導体層を形成するための有機半導体化合物に関しては

多くの研究がなされている（特許文献1～4、並びに非特許文献1及び4）。これらの有機半導体化合物のなかでも、縮合多環芳香族化合物が、材料の安定性、キャリアの移動度等に関して好ましいことが分かってきている。

[0004] なお、ディールスーアルダー（D i e l s - A l d e r）反応と呼ばれる反応が、有機合成の分野で知られている。この反応は、共役二重結合をもった化合物の1位及び4位に、二重結合又は三重結合を有する化合物を付加して、6員環の環式化合物を生成するものである。また、このディールスーアルダー反応を用いて、ナフタレンに対してヘキサクロシクロペンタジエンを付加させることが提案されている（非特許文献2及び3）。

[0005] また、有機半導体化合物の例であるペンタセンの可溶性前駆体であって、光照射によって分解してペンタセンを得ることができる前駆体が知られている（非特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-89413号公報

特許文献2：特開2008-290963号公報

特許文献3：国際公開WO2006/077888号公報

特許文献4：国際公開第2008/050726号

非特許文献

[0007] 非特許文献1：“Facile Synthesis of Highly π -Extended Heteroarenes, Dinaphtho [2, 3-b:2', 3'-f] chalcogenopheno [3, 2-b] chalcogenophenes, and Their Application to Field-Effect Transistors”, Tatsuya Yamamoto, and Kazuo Takimiya, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 (8), pp 2224-2225

非特許文献2：“Dienophilic Reactions of Ar

omatic Double Bonds in the Synthesis of β -Substituted Naphthalenes”, A. A. Danish, M. Silverman, Y. A. Tajima, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76 (23), pp 6144–6150

非特許文献3: “Tandem Diels–Alder–Diels–Alder Reaction Displaying High Stereoselectivity: Reaction of Hexachlorocyclopentadiene with Naphthalene.”, Lacourcelle, Claire; Poite, Jean Claude; Baldy, Andre; Jaud, Joel; Negrel, Jean Claude; Chanon, Michel, Acta Chemica Scandinavica 47, 0092–0094

非特許文献4: “Photo Precursor for Pentacene”, Hidemitsu Uno, et al., Elsevier, Tetrahedron Letters 46 (2005) 1981–1983

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] (第1の本発明)

有機半導体層の形成においては、有機半導体化合物を含有する溶液を基材に塗布し、そして溶媒を除去する溶液法（キャスト、スピンコート、プリン等）、及び有機半導体化合物を基材に蒸着させる蒸着法が知られている。溶液法は一般に、製造コスト、製造速度等に関して好ましいことが知られている。

[0009] しかしながら、有機半導体化合物として好ましいことが知られている縮合多環芳香族化合物は、非極性で且つ結晶性が高いことから、溶液に溶解させ

ることが難しい。したがって、縮合多環芳香族化合物による有機半導体層の形成、特に低分子の縮合多環芳香族化合物による有機半導体層の形成では、蒸着法を用いることが一般的であった。

[0010] そこで第１の本発明では、溶液法を用いて縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体層を形成することを可能にする新規な付加化合物、及び新規な付加化合物含有溶液を提供する。また、本発明では、このような新規な付加化合物を用いて得られる有機半導体膜（有機半導体層）及び有機半導体デバイスを提供する。また更に本発明では、このような新規な付加化合物の合成方法を提供する。

[0011] （第２の本発明）

上記記載のように、有機半導体層を形成するための有機半導体化合物としては、縮合多環芳香族化合物が好ましいことが分かってきている。また、このような用途で用いられる縮合多環芳香族化合物では、非常に高い純度が求められている。

[0012] 縮合多環芳香族化合物を製造するためには多くの方法が提案されているが、当然に、最終的な縮合多環芳香族化合物において不純物となる物質を合成反応において用いている。このような不純物を除去するためには、溶媒洗浄、真空昇華精製等が行われている。しかしながら、縮合多環芳香族化合物は結晶性が高く、したがって結晶構造中に不純物を抱き込んでしまうことがある。このように結晶中に抱き込まれた不純物は、溶媒洗浄等の従来の精製方法では十分に精製できないことがあった。

[0013] そこで、第２の本発明では、このような問題を解消する縮合多環芳香族化合物の精製及び製造方法、特に有機半導体化合物として好適に用いられる縮合多環芳香族化合物の精製及び製造方法を提供する。

[0014] （第３の本発明）

有機半導体層の形成においては、有機半導体化合物を含有する溶液を基材に塗布し、そして溶媒を除去する溶液法（キャスト、スピンコート、プリント等）、及び有機半導体化合物を基材に蒸着させる蒸着法が知られている。

溶液法は一般に、製造コスト、製造速度等に関して好ましいことが知られている。

[0015] しかしながら、有機半導体化合物として好ましいことが知られている縮合多環芳香族化合物は、非極性で且つ結晶性が高いことから、溶液に溶解させることが難しい。したがって、縮合多環芳香族化合物による有機半導体層の形成、特に低分子の縮合多環芳香族化合物による有機半導体層の形成では、蒸着法を用いることが一般的であった。

[0016] そこで第3の本発明では、溶液法を用いて縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体層（有機半導体膜）を安定的に形成することを可能にする新規な有機半導体膜形成用溶液、及びこのような有機半導体膜形成用溶液の使用手法を提供する。また、本発明では、このような有機半導体膜形成用溶液を用いて得られる有機半導体デバイスを提供する。

[0017] （第4の本発明）

有機半導体層の形成においては、有機半導体化合物を含有する溶液を基材に塗布し、そして溶媒を除去する溶液法（キャスト、スピンコート、プリント等）、及び有機半導体化合物を基材に蒸着させる蒸着法が知られている。溶液法は一般に、製造コスト、製造速度等に関して好ましいことが知られている。

[0018] しかしながら、有機半導体化合物として好ましいことが知られている縮合多環芳香族化合物は、非極性で且つ結晶性が高いことから、溶液に溶解させることが難しい。したがって、縮合多環芳香族化合物による有機半導体層の形成、特に低分子の縮合多環芳香族化合物による有機半導体層の形成では、蒸着法を用いることが一般的であった。

[0019] そこで第4の本発明では、溶液法を用いて縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体層を形成することを可能にする新規な α -ジケトン化合物、及び新規な α -ジケトン化合物含有溶液を提供する。また、本発明では、このような新規な α -ジケトン化合物を用いて得られる有機半導体膜（有機半導体層）及び有機半導体デバイスを提供する。また更に本発明では、このような

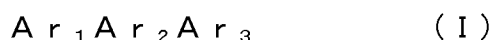
新規な α -ジケトン化合物の合成方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0020] (第1の本発明)

本発明の発明者は、ジナフトチエノチオフェン等の化合物に特定の化合物を付加させた構造を有する付加化合物が、上記の課題を解決できることを見出して、第1の本発明に想到した。

[0021] 本発明の付加化合物は、ジナフトチエノチオフェン等の下記式 (I) の縮合多環芳香族化合物に、ヘキサクロロシクロペンタジエン等の二重結合を有する化合物 (II) がこの二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する：



(Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

Ar_2 は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

Ar_1 と Ar_2 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

Ar_2 と Ar_3 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している)。

[0022] 本発明の付加化合物含有溶液は、本発明の付加化合物が有機溶媒に溶解されている溶液である。

[0023] 有機半導体膜を製造する本発明の方法は、本発明の付加化合物含有溶液を、基材に塗布して、膜を作製するステップ、そしてこの膜に減圧及び／又は加熱を行って、付加化合物から二重結合を有する化合物 (II) を脱離及び除去して、式 (I) の縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体膜を得るステップを含む。

[0024] 有機半導体デバイスを製造する本発明の方法は、有機半導体膜を製造する

本発明の方法によって有機半導体膜を生成するステップを含む。

[0025] 本発明の有機半導体デバイスは、有機半導体膜を有し、この有機半導体膜が、本発明の付加化合物から二重結合を有する化合物（I I）が脱離した構造を有する式（I）の縮合多環芳香族化合物で作られており、且つこの有機半導体膜が、本発明の付加化合物を含有している。また、本発明の有機半導体デバイスは、有機半導体膜を有し、この有機半導体膜が、長軸径 $5\ \mu\text{m}$ 超の式（I）の縮合多環芳香族化合物の結晶を有する。

[0026] 本発明の他の新規な付加化合物（中間体付加化合物）は、本発明の付加化合物を合成するための中間体として用いることができ、且つ二重結合を有する化合物（I I）が付加している化合物である。

[0027] 本発明の付加化合物を合成する本発明の方法は、式（I）の縮合多環芳香族化合物を、二重結合を有する化合物（I I）と混合するステップを含む。また、本発明の付加化合物を合成する本発明の他の方法は、本発明の中間体付加化合物2分子を反応させるステップを含む。

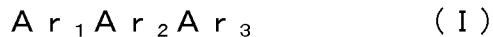
[0028] なお、本発明の「付加化合物」は、式（I）の縮合多環芳香族化合物に、二重結合を有する化合物（I I）が二重結合を介して脱離可能に付加される構造を有する任意の化合物を意味しており、その具体的な合成方法によっては限定されるものではない。また、この本発明の付加化合物は、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する化合物（I I）が1分子付加した構造を有する付加化合物だけでなく、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する化合物（I I）が2分子、3分子、4分子、又はそれよりも多く付加した構造を有する付加化合物であってもよい。

[0029] 本発明に関して、「芳香族環」は、ベンゼン環と同様に共役している環を意味するものとし、例えばベンゼン環と並んで、フラン環、チオフェン環、ピロール環、イミダゾール環のような複素芳香族環を挙げることができる。また本発明に関して、「立体異性体」は、同一の構造式を有する化合物がその中の原子又は原子団の立体配置を異にすることによっておこる異性を意味し、光学異性体、幾何異性体、及び回轉異性体等を包含する。

[0030] (第2の本発明)

本件発明者は、付加脱離反応を用いることによって縮合多環芳香族化合物を精製及び製造できることを見出して、第2の本発明に想到した。

[0031] 下記の式(I)の縮合多環芳香族化合物を精製する本発明の方法は、下記のステップ(a)～(d)を含む：



(A_{r_1} 及び A_{r_3} はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

A_{r_2} は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

A_{r_1} と A_{r_2} は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

A_{r_2} と A_{r_3} は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している)；

(a) 式(I)の縮合多環芳香族化合物の粗生成物を提供するステップ、

(b) 二重結合を有する化合物(II)であって、式(I)の縮合多環芳香族化合物に脱離可能に付加する化合物(II)を提供するステップ、

(c) 式(I)の縮合多環芳香族化合物と二重結合を有する化合物(II)とを混合して、これらの化合物の付加化合物が少なくとも部分的に溶解している混合液を得るステップ、並びに

(d) 混合液から、精製された式(I)の縮合多環芳香族化合物を分離して得るステップ。

[0032] 縮合多環芳香族化合物を製造する本発明の方法は、本発明の方法によって縮合多環芳香族化合物の粗生成物を精製するステップを含む。また、縮合多環芳香族化合物を製造する本発明の他の方法は、縮合多環芳香族化合物の付加化合物から縮合多環芳香族化合物を得るステップを含む。

[0033] なお、本発明に関して「付加化合物」は、式(I)の縮合多環芳香族化合

物に、二重結合を有する化合物（I I）が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する任意の化合物を意味しており、その具体的な合成方法によっては限定されるものではない。また、この付加化合物は、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する化合物（I I）が1分子付加した構造を有する付加化合物だけでなく、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する化合物（I I）が2分子、3分子、4分子、又はそれよりも多く付加した構造を有する付加化合物であってもよい。

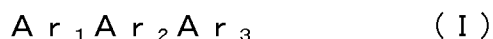
[0034] また、本発明に関して、「芳香族環」は、ベンゼン環と同様に共役している環を意味するものとし、例えばベンゼン環と並んで、フラン環、チオフェン環、ピロール環、イミダゾール環のような複素芳香族環を挙げることができる。また本発明に関して、「立体異性体」は、同一の構造式を有する化合物がその中の原子又は原子団の立体配置を異にすることによっておこる異性を意味し、光学異性体、幾何異性体、及び回轉異性体等を包含する。

[0035] （第3の本発明）

本発明の発明者は、ジナフトチエノチオフェン等の化合物に特定の化合物を付加させた構造を有する付加化合物を含有する有機半導体膜形成用溶液が、上記の課題を解決できることを見出して、第3の本発明に想到した。

[0036] 有機半導体膜を形成するための本発明の溶液は、有機溶媒、前記有機溶媒に溶解している第1の付加化合物、及び前記有機溶媒に溶解しており且つ前記第1の付加化合物の結晶化を抑制する結晶化抑制剤を含有している。

[0037] ここで、この第1の付加化合物は、下記の式（I）の縮合多環芳香族化合物に、二重結合を有する第1の化合物（I I'）が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する：



（ Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

Ar_2 は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から

選択され、

$A r_1$ と $A r_2$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

$A r_2$ と $A r_3$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している）。

[0038] また、結晶化抑制剤は、下記の（a）～（c）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である：

（a）式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する第2の化合物（ $I I''$ ）が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する第2の付加化合物、

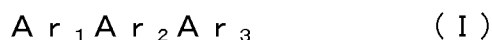
（b）二重結合を有する第1の化合物（ $I I'$ ）であって、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を介して脱離可能に付加できる化合物（ $I I'$ ）、及び

（c）二重結合を有する第2の化合物（ $I I''$ ）であって、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を介して脱離可能に付加できる化合物（ $I I''$ ）。

[0039] 有機半導体膜を生成する本発明の方法は、有機半導体膜を形成するための本発明の溶液を、基材に塗布して、膜を作製するステップ、そしてこの膜を減圧及び／又は加熱して、第1の付加化合物から二重結合を有する第1の化合物（ $I I'$ ）を脱離及び除去して、式（I）の縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体膜を得るステップを含む。また、有機半導体デバイスを製造する本発明の方法は、有機半導体膜を生成する本発明の方法によって有機半導体膜を生成するステップを含む。

[0040] 本発明の有機半導体デバイスは、有機半導体膜を有し、この有機半導体膜が、下記の式（I）を有する有機半導体化合物で作られており、この有機半導体膜が、下記の式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する第1の化合物（ $I I'$ ）が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる第1の付加化合物を含有しており、且つ有機半導体膜が、下記の式（I）の縮合多環

芳香族化合物に二重結合を有する第 1 の化合物（ $I\ I'$ ）が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる第 1 の付加化合物、及び下記の（a）～（c）からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含有している：



（ $Ar_1 \sim Ar_3$ は、下記に記載のとおり）。

[0041] なお、本発明に関して、第 1 及び第 2 の「付加化合物」はそれぞれ、式（ I ）の縮合多環芳香族化合物に、二重結合を有する第 1 の化合物（ $I\ I'$ ）及び第 2 の化合物（ $I\ I'$ ）が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する任意の化合物を意味しており、その具体的な合成方法によって限定されるものではない。また、この付加化合物は、式（ I ）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する第 1 の化合物（ $I\ I'$ ）及び／又は第 2 の化合物（ $I\ I'$ ）が 1 分子付加した構造を有する付加化合物だけでなく、式（ I ）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する第 1 の化合物（ $I\ I'$ ）及び／又は第 2 の化合物（ $I\ I'$ ）が 2 分子、3 分子、4 分子、又はそれよりも多く付加した構造を有する付加化合物であってもよい。

[0042] 本発明に関して、「芳香族環」は、ベンゼン環と同様に共役している環を意味するものとし、例えばベンゼン環と並んで、フラン環、チオフェン環、ピロール環、イミダゾール環のような複素芳香族環を挙げることができる。また本発明に関して、「立体異性体」は、同一の構造式を有する化合物がその中の原子又は原子団の立体配置を異にすることによっておこる異性を意味し、光学異性体、幾何異性体、及び回轉異性体等を包含する。

[0043] なお、以下の説明において、「第 1 の付加化合物」及び「第 2 の付加化合物」は、簡単のために、「付加化合物」としてまとめて言及することがある。同様に、「二重結合を有する第 1 の化合物（ $I\ I'$ ）」及び「二重結合を有する第 2 の化合物（ $I\ I'$ ）」は、簡単のために、「二重結合を有する化合物（ $I\ I$ ）」としてまとめて言及することがある。

[0044] （第 4 の本発明）

本発明の発明者は、特定の構造を有する α -ジケトン化合物が、上記の課

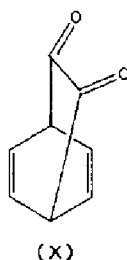
題を解決できることを見出して、第4の本発明に想到した。

[0045] 本発明の α -ジケトン化合物は、下記の式 (I (a) - X) を有する：



(Ar_{1X} 及び Ar_{3X} はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、且つこれらの芳香族環のうちの少なくとも1つが、下記の式 (X) のビスクロ α -ジケトン部分で置換されており：

[0046] [化1]



$Ar_{2(a)}$ は、1個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、及び2～5個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分から選択され、

Ar_{1X} と $Ar_{2(a)}$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成しており、且つ

$Ar_{2(a)}$ と Ar_{3X} は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成している}。

[0047] 本発明の α -ジケトン化合物含有溶液は、本発明の α -ジケトン化合物が有機溶媒に溶解されている溶液である。

[0048] 有機半導体膜を製造する本発明の方法は、本発明の α -ジケトン化合物含有溶液を、基材に塗布して、膜を作製するステップ、そしてこの膜に光を照射して、 α -ジケトン化合物のビスクロ α -ジケトン部分を分解してベンゼン環部分にし、それによって縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体膜を

得るステップを含む。

[0049] 有機半導体デバイスを製造する本発明の方法は、有機半導体膜を製造する本発明の方法によって有機半導体膜を生成するステップを含む。

[0050] 本発明の有機半導体デバイスは、有機半導体膜を有し、この有機半導体膜が、縮合多環芳香族化合物で作られており、且つこの有機半導体膜が、本発明の α -ジケトン化合物を更に含有している。

[0051] 本発明の他の新規な α -ジケトン化合物（中間体 α -ジケトン化合物）は、本発明の α -ジケトン化合物を合成するための中間体として用いることができる化合物である。

[0052] 本発明の α -ジケトン化合物を合成する本発明の方法は、炭酸ビニレン付加縮合多環芳香族化合物を加水分解及び酸化するステップを含む。また、本発明の α -ジケトン化合物を合成する本発明の他の方法は、本発明の中間体 α -ジケトン化合物2分子を反応させるステップ、又は本発明の中間体 α -ジケトン化合物1分子とこの中間体 α -ジケトン化合物のビスクロ α -ジケトン部分を分解して得られる構造を有する化合物1分子とを反応させるステップを含む。

[0053] なお、本発明の α -ジケトン化合物は、芳香族環のうちの1つがビスクロ α -ジケトン部分で置換されているものに限らず、芳香族環のうちの2又はそれよりも多くがビスクロ α -ジケトン部分で置換されているものであってもよい。

[0054] 本発明に関して、「芳香族環」は、ベンゼン環と同様に共役している環を意味するものとし、例えばベンゼン環と並んで、フラン環、チオフェン環、ピロール環、イミダゾール環のような複素芳香族環を挙げることができる。また本発明に関して、「立体異性体」は、同一の構造式を有する化合物がその中の原子又は原子団の立体配置を異にすることによっておこる異性を意味し、光学異性体、幾何異性体、及び回転異性体等を包含する。また更に本発明に関して、芳香族環等に関して「置換又は非置換の」は、芳香族環等が環上に置換基を有する又は有さないことを意味する。

発明の効果

[0055] (第1の本発明)

本発明の新規な付加化合物は、ディールスーアルダー反応を用いて、ジナフトチエノチオフェン等の式(Ⅰ)の縮合多環芳香族化合物に、ヘキサクロロシクロペンタジエン等の二重結合を有する化合物(ⅠⅠ)を二重結合を介して脱離可能に付加させることによって得られるものである。この本発明の新規な付加化合物は、二重結合を有する化合物(ⅠⅠ)の付加によって生じる極性の増加及び／又は結晶性の低下によって、溶媒に対する溶解性を増加させることができる。したがってこの本発明の新規な付加化合物によれば、蒸着法よりも一般に容易な溶液法を用いて、縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体層を形成することが可能となる。

[0056] (第2の本発明)

縮合多環芳香族化合物を精製する本発明の方法を、溶媒洗浄、真空昇華精製等の従来の精製方法に代えて、又はこれらの従来の精製方法に加えて用いることによって、従来は達成できなかった精製を達成できる。これは、式(Ⅰ)の縮合多環芳香族化合物を精製する本発明の方法では、二重結合を有する化合物(ⅠⅠ)が式(Ⅰ)の縮合多環芳香族化合物に付加することによって、式(Ⅰ)の縮合多環芳香族化合物の極性が増加し且つ／又は結晶性が低下して、二重結合を有する化合物(ⅠⅠ)及び随意の溶媒に対する式(Ⅰ)の縮合多環芳香族化合物の溶解性が増加することによると考えられる。

[0057] また、式(Ⅰ)の縮合多環芳香族化合物を製造する本発明の方法によれば、従来は達成できなかった純度を有し、且つ／又は従来は除去することが難しかった不純物が除去されている式(Ⅰ)の縮合多環芳香族化合物を製造することができる。

[0058] (第3の本発明)

第1及び第2の付加化合物は、ディールスーアルダー反応を用いて、ジナフトチエノチオフェン等の式(Ⅰ)の縮合多環芳香族化合物に、ヘキサクロロシクロペンタジエン等の二重結合を有する化合物(ⅠⅠ)を二重結合を介

して脱離可能に付加させることによって得られるものである。この付加化合物は、二重結合を有する化合物（I I）の付加によって生じる極性の増加及び／又は結晶性の低下によって、溶媒に対する溶解性を増加させることができる。したがってこの付加化合物を含有している本発明の半導体膜形成用溶液によれば、蒸着法よりも一般に容易な溶液法を用いて、縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体層を形成することが可能となる。

[0059] また、本発明の半導体膜形成用溶液は、特定の化合物を結晶化抑制剤として含有していることによって、溶液法による有機半導体膜の形成の際に、第1の付加化合物の結晶化を抑制し、それによって優れた有機半導体膜を提供すること、且つ／又は効率的に有機半導体膜を提供することができる。

[0060] （第4の本発明）

本発明の新規な α -ジケトン化合物は、そのビシクロ α -ジケトン部分によって生じる極性の増加及び／又は結晶性の低下によって、溶媒に対して比較的大きな溶解性を有することができる。また、この本発明の新規な α -ジケトン化合物は、光照射によってそのビシクロ α -ジケトン部分を分解してベンゼン環部分にすること、特に光照射によってそのビシクロ α -ジケトン部分をベンゼン環部分と一酸化炭素とに分解してベンゼン環部分を得ることによって、縮合多環芳香族化合物、特に有機半導体化合物として用いられる縮合多環芳香族化合物を得ることができる。

[0061] したがってこの本発明の新規な α -ジケトン化合物によれば、蒸着法よりも一般に容易な溶液法を用いて、縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体層を形成することが可能となる。また、この本発明の新規な α -ジケトン化合物によれば、分解によって縮合多環芳香族化合物を得る際の加熱の必要性を減らす又はなくすことができ、したがって比較的低温のプロセスを必要とする有機基材上での有機半導体層の形成を促進できる。

図面の簡単な説明

[0062] [図1] 図1は、実施例1-1A及び比較例1-1Aで用いた電界効果トランジスタ（FET）の構造の概略図である。

[図2] 図2は、実施例1-1Aで得られた電界効果トランジスタの出力特性を示す図である。

[図3] 図3は、実施例1-1Aで得られた電界効果トランジスタの伝達特性を示す図である。

[図4] 図4は、実施例1-10Aの付加化合物の熱脱離特性を示す図である。

[図5] 図5は、実施例1-10Aで得られた電界効果トランジスタの出力特性を示す図である。

[図6] 図6は、実施例1-10Aで得られた電界効果トランジスタの伝達特性を示す図である。

[図7] 図7は、実施例1-10Aで得られた有機半導体膜中の残留付加化合物についてのNMR結果を示す図である。

[図8] 図8は、実施例1-10Aで得られた有機半導体膜のチャネル部におけるDNTTの結晶状態を示す顕微鏡写真である。

[図9] 図9は、実施例1-10Cで得られた有機半導体膜におけるDNTTの結晶状態を示す偏光顕微鏡写真である。

[図10] 図10は、実施例1-10Dで得られた有機半導体膜におけるDNTTの結晶状態を示す偏光顕微鏡写真である。

[図11] 図11は、実施例1-10Eで得られた有機半導体膜におけるDNTTの結晶状態を示す偏光顕微鏡写真である。

[図12] 図12は、実施例1-10Fで得られた有機半導体膜におけるDNTTの結晶状態を示す偏光顕微鏡写真である。

[図13] 図13は、実施例1-10Gで得られた有機半導体膜におけるDNTTの結晶状態を示す偏光顕微鏡写真である。

[図14] 図14は、本発明の精製方法のスキームを概念的に示す図である。

[図15] 図15は、実施例2-1のDNTT（精製物1～3）についてのNMR（核磁気共鳴分光分析）結果を示す図である。

[図16] 図16は、実施例2-1で得られたDNTT-フェニルマレイミド1付加物（DNTT-1PMI）（Endo体、Exo体）についての脱離特

性を示す図である。

[図17] 図17は、実施例3-1の有機半導体膜形成用溶液から得られた固形物を示す写真である。

[図18] 図18は、実施例3-1の有機半導体膜形成用溶液から得られたFETの有機半導体膜を示す写真である。

[図19] 図19は、比較例3-1の有機半導体膜形成用溶液から得られた固形物を示す写真である。

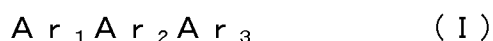
[図20] 図20は、比較例3-1の有機半導体膜形成用溶液から得られたFETの有機半導体膜を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0063] 《《第1の本発明》》

《付加化合物》

本発明の付加化合物は、下記の式(I)の縮合多環芳香族化合物に、二重結合を有する化合物(II)が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する：



(Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

Ar_2 は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

Ar_1 と Ar_2 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

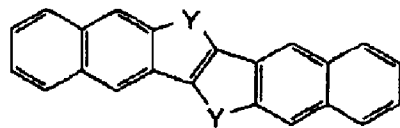
Ar_2 と Ar_3 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している)。

[0064] 本発明の付加化合物において、式(I)の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する化合物(II)が「脱離可能」に付加されていることは、本発明の付加化合物が、例えば減圧及び／又は加熱によって、式(I)の縮合多環

芳香族化合物を分解させずに、二重結合を有する化合物（I I）を脱離させること、特に二重結合を有する化合物（I I）を脱離及び除去することが可能であることを意味している。

[0065] 例えば、本発明の付加化合物は、式（I）の縮合多環芳香族化合物の例である下記の式（I-4）の化合物に、二重結合を有する化合物（I I）の例である下記の式（I I-1）の化合物が付加されてなり、それによって下記の式（I I I-1）を有する化合物又はその立体異性体である：

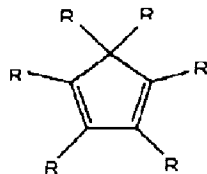
[0066] [化2]



(I-4)

（Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素あり、且つ縮合ベンゼン環部分は、置換又は非置換である）

[0067] [化3]

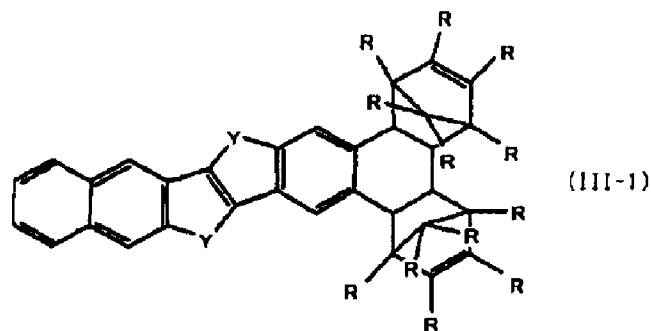


(I I-1)

（Rはそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、水酸基、アミド基、メルカプト

基、シアノ基、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 2～10 のアルケニル基、炭素原子数 2～10 のアルキニル基、炭素原子数 1～10 のアルコキシ基、炭素原子数 4～10 の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数 1～10 のエステル基、炭素原子数 1～10 のエーテル基、炭素原子数 1～10 のケトン基、炭素原子数 1～10 のアミノ基、炭素原子数 1～10 のアミド基、炭素原子数 1～10 のイミド基、及び炭素原子数 1～10 のスルフィド基からなる群より選択される）；

[0068] [化4]

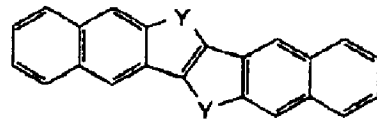


（Y 及び R、並びに縮合ベンゼン環部分は、上記のとおり）。

[0069] また例えば、本発明の付加化合物は、式（I）の縮合多環芳香族化合物の例である下記の式（I-4）の化合物に、二重結合を有する化合物（II）の例である下記の式（II-6）の化合物が付加されてなり、それによって下記の式（III-6）を有する化合物又はその立体異性体である：

[0070]

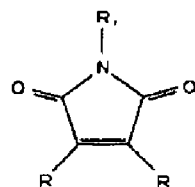
[化5]



(I-4)

(Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素であり、且つ縮合ベンゼン環部分は、置換又は非置換である) ;

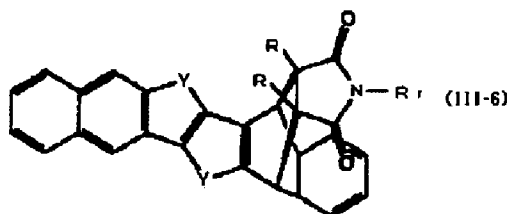
[0071] [化6]



(I-6)

(R及びR₁はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、水酸基、アミド基、メルカプト基、シアノ基、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数2～10のアルキニル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数4～10の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数1～10のエステル基、炭素原子数1～10のエーテル基、炭素原子数1～10のケトン基、炭素原子数1～10のアミノ基、炭素原子数1～10のアミド基、炭素原子数1～10のイミド基、及び炭素原子数1～10のスルフィド基からなる群より選択される) ;

[0072] [化7]



(Y、R及びR_r、並びに縮合ベンゼン環部分は、上記のとおり)。

[0073] 《付加化合物の第1の合成方法》

本発明の付加化合物は、式(I)の縮合多環芳香族化合物を、二重結合を有する化合物(II)と混合するステップを含む方法によって製造できる。このとき、二重結合を有する化合物(II)は、溶媒中に溶解して用いることもできるが、単独で用いることもできる。ここで、この溶媒としては、二重結合を有する化合物(II)を溶解できる任意の溶媒を用いることができる。例えば使用可能な溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン（すなわち1,3,5-トリメチルベンゼン）等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；及びジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等の含ハロゲン溶媒を考慮することができる。

[0074] 本発明の付加化合物の合成においては、式(I)の縮合多環芳香族化合物と、二重結合を有する化合物(II)との混合の際に、加熱及び／又は光照射によって、反応を促進することもできる。本発明の付加化合物の合成の際の反応温度は、生成速度、成分の安定性、成分の沸点等を考慮して決定する

ことができ例えば、 20°C 以上、 50°C 以上、 100°C 以上であって、 180°C 以下、 200°C 以下、又は 220°C 以下の温度にすることができる。また反応時間は例えば、1分以上、10分以上、30分以上、1時間以上であって、1日以下、3日以下、5日以下、又は10日以下にすることができる。

[0075] 《中間体付加化合物、及び付加化合物の第2の合成方法》

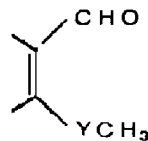
本発明の中間体付加化合物は、下記の（I'）の化合物に二重結合を有する化合物（II）がこの二重結合を介して付加されてなる構造を有する：



{Ar₁は、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、且つ

Qは、下記の式を有し、且つAr₁の縮合芳香環の一部を構成している：

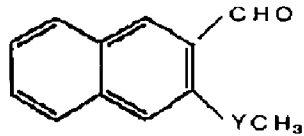
[化8]



（Yは、カルコゲンから選択される元素である）}。

[0076] 具体的には例えば、式（I'）の化合物は、下記の式の化合物であってよい：

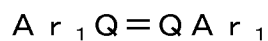
[化9]



[0077] 本発明のこの中間体付加化合物は、式（I'）の化合物に二重結合を有する化合物（I I）を付加させて得ることができる。この付加反応の反応条件については、式（I）の化合物に二重結合を有する化合物（I I）を付加させる反応に関する記載を参照できる。

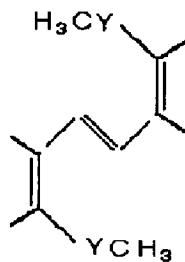
[0078] 上記の本発明の付加化合物を、上記の中間体付加化合物から合成する方法は、下記の工程（a）及び（b）を含む：

（a）本発明の中間体付加化合物 2 分子を反応させて、下記の式の化合物を得ること：



（Q=Qは、下記の構造を示す：

[化10]



）、そして

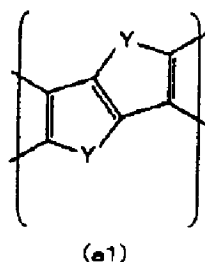
(b) 上記式 $A r_1 Q = Q A r_1$ の得られた化合物をヨウ素と反応させること。

[0079] この方法によれば、下記の式 (I (a 1)) の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する化合物 (I I) がこの二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する本発明の付加化合物を製造することができる：



($A r_1$ は、2～5 個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$A r_{2(a1)}$ は、下記の式 (a 1) の縮合芳香族環部分であり、且つ
[化11]



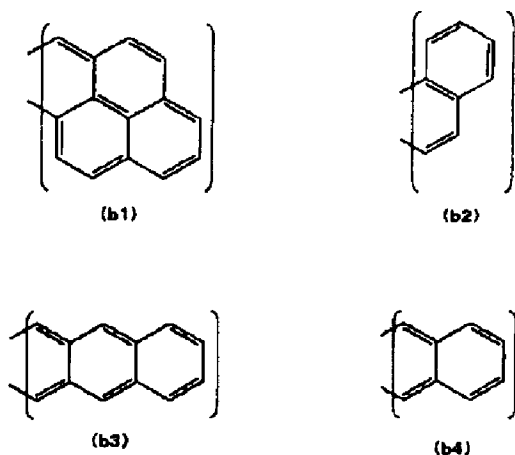
$A r_1$ と $A r_{2(a1)}$ は、少なくとも 2 つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している)。

[0080] なお、上記の本発明の付加化合物を上記の中間体付加化合物から合成する方法の条件等に関しては、非特許文献 1 の記載を参照することができる。すなわち例えば、工程 (a) における中間体付加化合物 2 分子の反応は、テトラヒドロフラン中において、テトラクロロチタン／亜鉛 ($TiCl_4/Zn$) 触媒を用いて行うことができる。また、工程 (b) における式 $A r_1 (Q=Q) A r_1$ とヨウ素との反応は、トリクロロメタン (すなわちクロロホルム) ($CHCl_3$) 中において行うことができる。

[0081] 《式（I）の縮合多環芳香族化合物》

式（I）の縮合多環芳香族化合物に関し、 $A r_1$ 及び $A r_3$ はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環、特に2～4個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択される。 $A r_1$ 及び $A r_3$ は、ディールス–アルダー反応を行ったときに、ジエン部分又は求ジエン部分として、この部分に、二重結合を有する化合物（I I）を脱離可能に付加させることができるようにして選択できる。ここでは、芳香族環は特に、置換又は非置換のベンゼン環である。また、 $A r_1$ と $A r_3$ は同じであっても異なってもよい。

[0082] したがって $A r_1$ 及び $A r_3$ はそれぞれ独立に、置換又は非置換の下記の（b1）～（b4）からなる群より選択されるベンゼン環部分であってよい：
[化12]

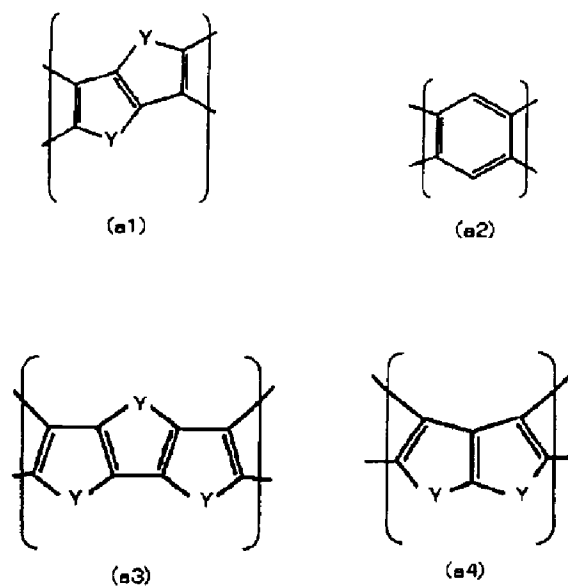


[0083] また、式（I）の縮合多環芳香族化合物に関し、 $A r_2$ は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、又は2～5個、特に2～3個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分である。

[0084] したがって、 $A r_2$ は、置換又は非置換の下記の（a1）～（a4）からな

る群より選択される芳香族環部分又は縮合芳香族環部分であってよい：

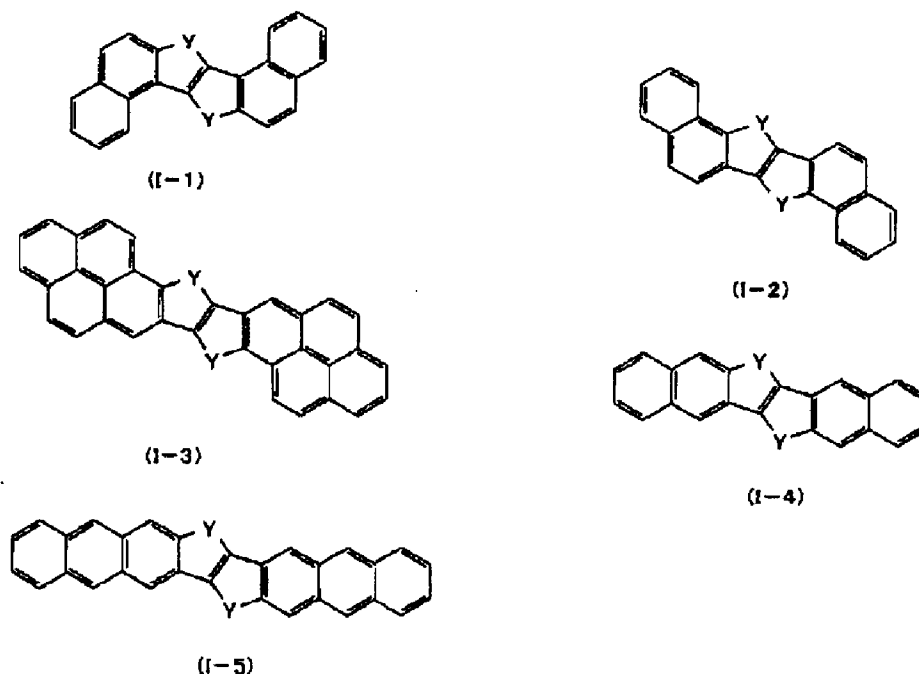
[化13]



(Yはそれぞれ独立に、カルコゲン、特に酸素(O)、硫黄(S)、セレン(Se)及びテルル(Te)から選択される元素、より特に硫黄であり、Yは全て同じでも、一部が異なってもよい)。

[0085] 好ましくは式(I)の縮合多環芳香族化合物は、有機半導体化合物、すなわち半導体としての性質を示す有機物化合物である。また、式(I)の縮合多環芳香族化合物は、置換又は非置換の下記の式(I-1)～(I-5)の縮合多環芳香族化合物からなる群より選択できる。これらの縮合多環芳香族化合物は安定性が高く、したがって本発明の付加化合物からの二重結合を有する化合物(II)の脱離、特に熱による脱離、より特に比較的高温且つ／又は長時間の熱による脱離の際にも、安定に維持することができる。したがって、これらの化合物を用いる場合、本発明の付加化合物からの二重結合を有する化合物(II)の脱離を高い割合で行うことができる。

[0086] [化14]



(Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素、特に酸素(O)、硫黄(S)、セレン(Se)及びテルル(Te)から選択される元素、より特に硫黄であり、Yは全て同じでも、一部が異なってもよい)。

[0087] 式(I)の縮合多環芳香族化合物、及びその合成に関しては、特に限定されないが、特許文献1～5及び非特許文献1を参照することができる。

[0088] なお、式(I)の縮合多環芳香族化合物の芳香族環部分及び／又は縮合芳香族環部分の置換は例えば、ハロゲン、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数2～20のアルケニル基、炭素原子数2～20のアルキニル基、炭素原子数4～20の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数2～10のエステル基、炭素原子数1～20のエーテル基、炭素原子数1～20のケトン基、炭素原子数1～20のアミノ基、炭素原子数1～20のアミド基、炭素原子数1～20のイミド基、及び炭素原子数1～20のスルフィド基からな

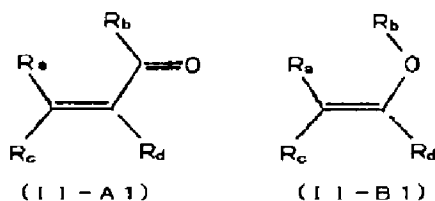
る群より選択される置換基によってなされている。

[0089] 《二重結合を有する化合物 (I I)》

二重結合を有する化合物 (I I) は、式 (I) の縮合多環芳香族化合物に脱離可能に付加できる任意の化合物であってよい。したがって例えば、二重結合を有する化合物 (I I) は、特にディールスーアルダー反応によって、式 (I) の縮合多環芳香族化合物に求ジエン体 (ジエノフィル) 又は共役ジエン体として、脱離可能に付加する任意の化合物であってよい。また、二重結合を有する化合物 (I I) は、特に式 (I) の縮合多環芳香族化合物の A_{r1} 、 A_{r2} 及び A_{r3} のうちの少なくとも 1 つの芳香族環部分又は縮合芳香族環部分、より特に式 (I) の縮合多環芳香族化合物の A_{r1} 及び A_{r3} のうちの少なくとも 1 つの縮合芳香族環部分に脱離可能に付加できる任意の化合物であってよい。

[0090] 二重結合を有する化合物 (I I) が求ジエン体である場合、二重結合を有する化合物 (I I) は、下記の式 (I I-A 1) 及び (I I-B 1) のいずれかの化合物であってよい：

[化15]



(R_a 、 R_b 、 R_c 及び R_d はそれぞれ独立に、結合、水素、ハロゲン、水酸基、アミド基、メルカプト基、シアノ基、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 2～10 のアルケニル基、炭素原子数 2～10 のアルキニル基、炭素原子数 1～10 のアルコキシ基、炭素原子数 4～10 の置換又は非置

換の芳香族基、炭素原子数 1～10 のエステル基、炭素原子数 1～10 のエーテル基、炭素原子数 1～10 のケトン基、炭素原子数 1～10 のアミノ基、炭素原子数 1～10 のアミド基、炭素原子数 1～10 のイミド基、及び炭素原子数 1～10 のスルフィド基からなる群より選択され、

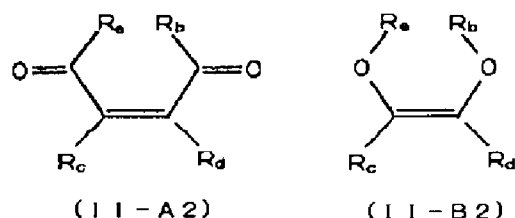
R_a 及び R_b は、互いに結合して環を形成していてもよく、且つ

R_c 及び R_d は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0091] ここで、上記の式 (I I - A 1) の化合物は、炭素-酸素二重結合部分の存在によって、その炭素原子に隣接する炭素-炭素二重結合部分が比較的求電子的であり、したがって求ジエン体としてディールス-アルダー反応を促進するために好ましいことがある。同様に上記の式 (I I - B 1) の化合物は、酸素の存在によって、この酸素原子に隣接する炭素-炭素二重結合部分が比較的求電子的であり、したがって求ジエン体としてディールス-アルダー反応を促進するために好ましいことがある。

[0092] また、二重結合を有する化合物 (I I) が求ジエン体である場合、二重結合を有する化合物 (I I) は、下記の式 (I I - A 2) 及び (I I - B 2) のいずれかの化合物であってよい：

[化16]



(R_b 、 R_c 、 R_d 及び R_a はそれぞれ独立に、結合、水素、ハロゲン、水酸基、アミド基、メルカプト基、シアノ基、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 2～10 のアルケニル基、炭素原子数 2～10 のアルキニル基

、炭素原子数 1 ～ 10 のアルコキシ基、炭素原子数 4 ～ 10 の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数 1 ～ 10 のエステル基、炭素原子数 1 ～ 10 のエーテル基、炭素原子数 1 ～ 10 のケトン基、炭素原子数 1 ～ 10 のアミノ基、炭素原子数 1 ～ 10 のアミド基、炭素原子数 1 ～ 10 のイミド基、及び炭素原子数 1 ～ 10 のスルフィド基からなる群より選択され、

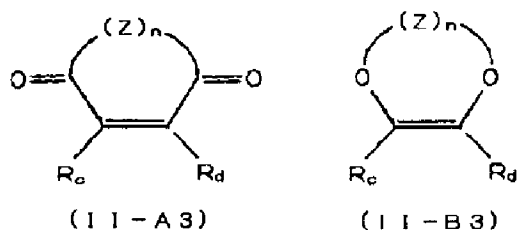
R_c 及び R_d は、互いに結合して環を形成していてもよく、且つ

R_c 及び R_d は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0093] ここで、上記の式 (I I - A 2) の化合物は、2つの炭素-酸素二重結合部分の存在によって、それらの炭素原子の間の炭素-炭素二重結合部分が比較的求電子的であり、したがって求ジエン体としてディールス-アルダー反応を促進するために好ましいことがある。同様に上記の式 (I I - B 2) の化合物は、2つの酸素の存在によって、それらの酸素原子の間の炭素-炭素二重結合部分が比較的求電子的であり、したがって求ジエン体としてディールス-アルダー反応を促進するために好ましいことがある。

[0094] また更に、二重結合を有する化合物 (I I) が求ジエン体である場合、二重結合を有する化合物 (I I) は、下記の式 (I I - A 3) 及び (I I - B 3) のいずれかの化合物であってよい：

[化17]



(R_c 及び R_d はそれぞれ独立に、結合、水素、ハロゲン、水酸基、アミド基、メルカプト基、シアノ基、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素原子

数2～10のアルケニル基、炭素原子数2～10のアルキニル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数4～10の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数1～10のエステル基、炭素原子数1～10のエーテル基、炭素原子数1～10のケトン基、炭素原子数1～10のアミノ基、炭素原子数1～10のアミド基、炭素原子数1～10のイミド基、及び炭素原子数1～10のスルフィド基からなる群より選択され、

R_c 及び R_d は、互いに結合して環を形成していてもよく、

n は、1～5の整数であり、且つ

Z は、結合(—)、酸素(—O—)、メチレン性炭素($—C(R_r)_2—$)、エチレン性炭素($—C(R_r)=$)、カルボニル基($—C(=O)—$)、窒素($—N(R_r)—$)、及び硫黄($—S—$)からなる群より選択され、且つ n が2又はそれよりも大きいときにはそれぞれ異なってもよい(R_r はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数2～10のアルキニル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数4～10の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数1～10のエステル基、炭素原子数1～10のエーテル基、炭素原子数1～10のケトン基、炭素原子数1～10のアミノ基、炭素原子数1～10のアミド基、炭素原子数1～10のイミド基、及び炭素原子数1～10のスルフィド基からなる群より選択される))。

[0095] ここで、上記の式(I I—A 3)の化合物は、2つの炭素—酸素二重結合部分の存在によって、それらの炭素原子の間の炭素—炭素二重結合部分が比較的求電子的であり、したがって求ジエン体としてディールス—アルダー反応を促進するために好ましいことがある。同様に上記の式(I I—B 3)の化合物は、2つの酸素の存在によって、それらの酸素原子の間の炭素—炭素二重結合部分が比較的求電子的であり、したがって求ジエン体としてディールス—アルダー反応を促進するために好ましいことがある。また上記の式(I I—A 3)又は(I I—B 3)の化合物は、二重結合が環状構造の一部となっていることによって、構造的に安定しており、したがってこれらの化合

物を脱離可能に式（I）の縮合多環芳香族化合物に付加させるために好ましいことがある。

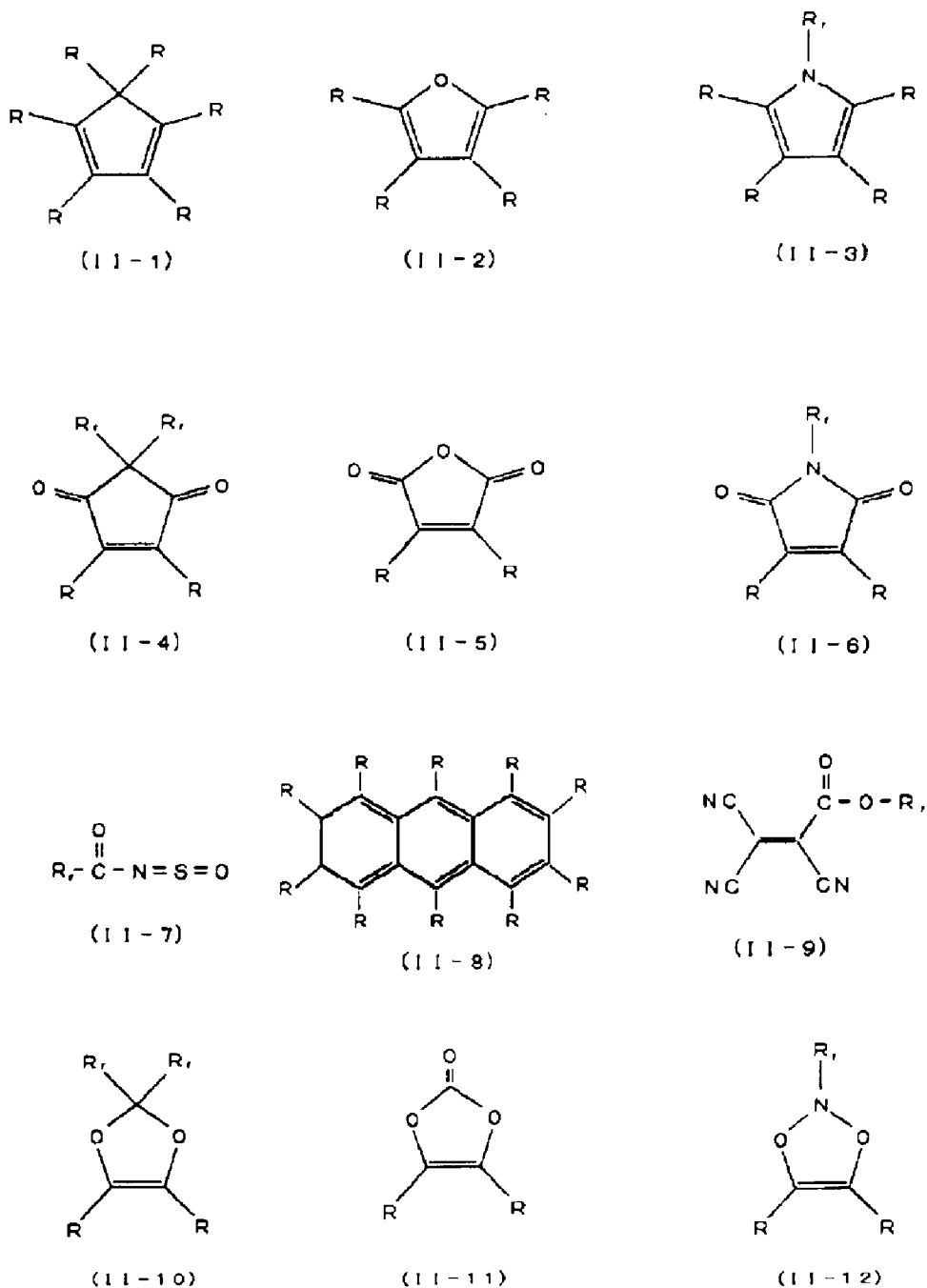
[0096] なお、共役ジエン型の二重結合を有する化合物（I I）は、ディールスアルダー反応において、式（I）の縮合多環芳香族化合物との組み合わせに応じて、式（I）の縮合多環芳香族化合物に求ジエン体及び／又は共役ジエン体として付加する。

[0097] 二重結合を有する化合物（I I）は、環状部分を有する化合物であってよい。二重結合が環状構造の一部となっていることは、二重結合を有する化合物（I I）を構造的に安定させ、それによって二重結合を有する化合物（I I）を脱離可能に式（I）の縮合多環芳香族化合物に付加させるために好ましいことがある。

[0098] したがって例えば、二重結合を有する化合物（I I）は、下記の式（I I-1）～（I I-12）のいずれかの化合物であってよい：

[0099]

[化18]



(R及びR₁はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、水酸基、アミド基、メルカプト基、シアノ基、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数2～10のアルキニル基、炭素原子数1～1

0のアルコキシ基、炭素原子数4～10の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数1～10のエステル基、炭素原子数1～10のエーテル基、炭素原子数1～10のケトン基、炭素原子数1～10のアミノ基、炭素原子数1～10のアミド基、炭素原子数1～10のイミド基、及び炭素原子数1～10のスルフィド基からなる群より選択される）。

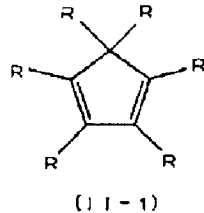
[0100] 二重結合を有する化合物（I I）は、共役ジエン型の化合物、例えば式（I I-1）～式（I I-3）及び式（I I-8）のいずれかの化合物であってよい。また、二重結合を有する化合物（I I）は、求ジエン型の化合物、例えば式（I I-4）～式（I I-6）、式（I I-9）、及び式（I I-10）～式（I I-12）のいずれかの化合物であってよい。また更に、二重結合を有する化合物（I I）は、環状部分を有する化合物、例えば式（I I-1）～式（I I-6）、式（I I-8）、及び式（I I-10）～式（I I-12）のいずれかの化合物であってよい。

[0101] なお、式（I I-1）～（I I-12）のいずれかの化合物のR及びR_rに関して、炭素原子数4～10の芳香族基の置換基に関しては、式（I）の縮合多環芳香族化合物の芳香族環部分又は縮合芳香族環部分を置換していてもよい置換基を参照できる。

[0102] 以下では、下記の式（I I-1）～（I I-12）のいずれかの化合物について、より詳細に説明する。

[0103] 《式（I I-1）の化合物》

[化19]

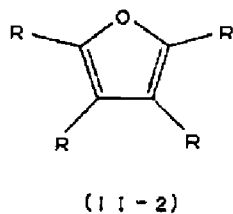


(Rは上記のとおり)

[0104] 特に、式 (I I - 1) の化合物に関し、Rはそれぞれ独立に、水素及びハロゲンからなる群より選択される。Rがハロゲンである場合、Rはそれぞれ独立に、フッ素 (F) 、塩素 (C l) 、臭素 (B r) 、ヨウ素 (I) 及びそれらの組み合わせからなる群より選択される元素、特にフッ素 (F) 、塩素 (C l) 及びそれらの組み合わせからなる群より選択される元素、より特に塩素であってよい。したがって、式 (I I - 1) の化合物は例えば、ヘキサフルオロシクロペンタジエン、ヘキサクロロシクロペンタジエン、ヘキサブロモシクロペンタジエン、5, 5-ジフルオロテトラクロロシクロペンタジエン、又は5, 5-ジブロモテトラクロロシクロペンタジエン、特にヘキサクロロシクロペンタジエンであってよい。また、Rが全て水素である場合には、式 (I I - 1) の化合物は、シクロペンタジエンである。

[0105] 《式 (I I - 2) の化合物》

[化20]

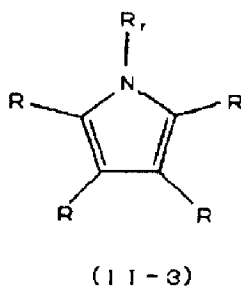


(Rは上記のとおり)

[0106] 特に、式 (I I - 2) の化合物に関し、Rはそれぞれ独立に、水素及びハロゲンからなる群より選択される。また、Rが全て水素である場合には、式 (I I - 2) の化合物は、フランである。

[0107] 《式 (I I - 3) の化合物》

[化21]



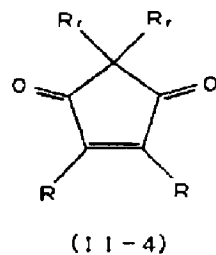
(R及びR'は上記のとおり)

[0108] 特に、式 (I I - 3) の化合物に関し、Rはそれぞれ独立に、水素及びハロゲンからなる群より選択される。また特に、R'は炭素原子数1～10のエステル基、例えばメチルエステルである。したがって特に上記の式 (I I -

3) の化合物は、Rが水素であり且つR_rが炭素原子数1～10のアルキルエステル基である化合物、すなわちカルボン酸アルキルピロール、例えばRが水素であり且つR_rがメチルエステル基であるカルボン酸メチルピロールであってよい。

[0109] 《式 (I I - 4) の化合物》

[化22]

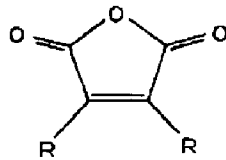


(R及びR_rは上記のとおり)

[0110] 特に、式 (I I - 4) の化合物に関し、R_rが水素以外の基、すなわち比較的かさばる基であることは、式 (I) の縮合多環芳香族化合物と式 (I I - 4) の化合物との付加化合物から、加熱等によって式 (I I - 4) の化合物の脱離を促進するために好ましいことがある。

[0111] 《式 (I I - 5) の化合物》

[化23]



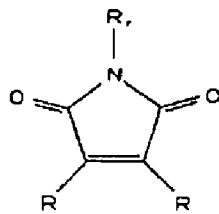
(I I - 5)

(Rは上記のとおり)

[0112] 特に、式 (I I - 5) の化合物に関し、Rがいずれも水素である化合物は、無水マレイン酸である。したがって式 (I I - 5) の化合物は、無水マレイン酸又はその水素基が置換された化合物として考えることができる。

[0113] 《式 (I I - 6) の化合物》

[化24]



(I I - 6)

(R及びR_rは上記のとおり)

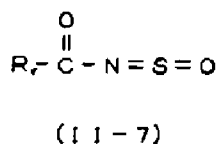
[0114] 特に、式 (I I - 6) の化合物に関し、Rはそれぞれ独立に、水素及びハロゲンからなる群より選択される。また特に、R_rは、炭素原子数1～10のアルキル基、又は炭素原子数4～10の置換又は非置換の芳香族基、例えば

ヒドロキシフェニル基である。

[0115] したがって例えば、上記の式 (I I - 6) の化合物は、R が水素であり且つ R_r がメチル基である N-メチルマレイミド、R が水素であり且つ R_r がエチル基である N-エチルマレイミドであってよい。また例えば、上記の式 (I I - 6) の化合物は、R が水素であり且つ R_r が炭素原子数 4 ~ 10 の置換又は非置換の芳香族基である化合物、すなわち芳香族マレイミド、特に R が水素であり且つ R_r がフェニル基である N-フェニルマレイミド、又は R が水素であり且つ R_r がヒドロキシフェニル基であるヒドロキシフェニルマレイミドであってよい。

[0116] 《式 (I I - 7) の化合物》

[化25]

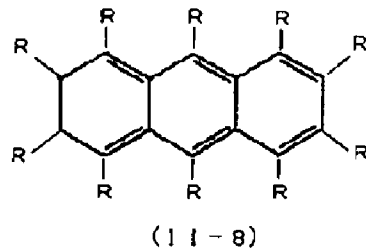


(R_r は上記のとおり)

[0117] 特に、式 (I I - 7) の化合物に関し、R_r は、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基からなる群より選択される。したがって特に上記の式 (I I - 7) の化合物は、R_r がアルキル基である化合物、すなわち N-スルホニルアシルアミド、例えば R_r がメチル基である N-スルホニルアセトアミドであってよい。

[0118] 《式 (I I - 8) の化合物》

[化26]

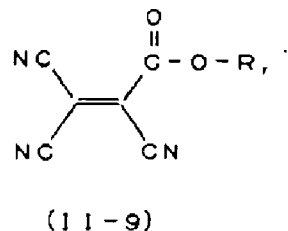


(Rは上記のとおり)

[0119] 特に、式 (I I - 8) の化合物に関し、Rはそれぞれ独立に、水素及びハロゲンからなる群より選択される。Rがハロゲンである場合、Rはそれぞれ独立に、フッ素 (F) 、塩素 (C l) 、臭素 (B r) 、ヨウ素 (I) 及びそれらの組み合わせからなる群より選択される元素である。また、Rが全て水素である場合には、式 (I I - 8) の化合物は、アントラセンとなる。

[0120] 《式 (I I - 9) の化合物》

[化27]

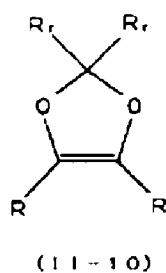
(R_rは上記のとおり)

[0121] 特に、式 (I I - 9) の化合物に関し、R_rは、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基からなる群より選択される。したがって特に上記の式 (I I - 9) の

化合物は、 R_r がアルキル基である化合物、すなわちトリシアノカルボン酸アルキル-エチレン、例えば R_r がメチル基であるトリシアノカルボン酸メチル-エチレンであってよい。

[0122] 《式 (I I - 1 0) の化合物》

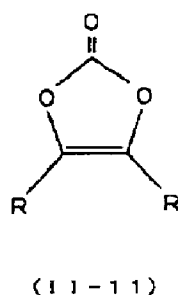
[化28]



(R 及び R_r は上記のとおり)

[0123] 《式 (I I - 1 1) の化合物》

[化29]



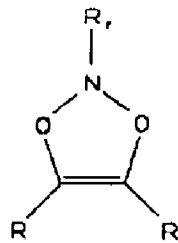
(R は上記のとおり)

[0124] 特に、式 (I I - 1 1) の化合物に関し、 R はそれぞれ独立に、水素及びハロゲンからなる群より選択される。また、 R が全て水素である場合には、

式 (I I - 2) の化合物は、炭酸ビニレンである。

[0125] 《式 (I I - 1 2) の化合物》

[化30]



(I I - 1 2)

(R 及び R_r は上記のとおり)

[0126] 《付加化合物含有溶液》

本発明の付加化合物含有溶液は、本発明の付加化合物が、溶媒、特に有機溶媒に溶解されてなる。

[0127] この付加化合物含有溶液は、任意の濃度で本発明の付加化合物を含有することができ、例えば本発明の付加化合物を、0.01～20質量%、0.05～10質量%、0.1～5質量%の濃度で含有することができる。

[0128] この付加化合物含有溶液において使用可能な溶媒としては、本発明の付加化合物を溶解できる任意の溶媒を用いることができる。例えば使用可能な溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン（すなわち1,3,5-トリメチルベンゼン）等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；及びジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等の含ハロゲン溶媒を考慮することができ

る。

[0129] 本発明の付加化合物が、立体異性体を有する場合、本発明の溶液は例えば、本発明の付加化合物及び少なくとも1つのその立体異性体が溶媒に溶解されてなり、且つ付加化合物及びその立体異性体の合計に対する熱脱離温度が最も低い立体異性体の割合〔付加化合物及びその立体異性体のうちの熱脱離温度が最も低い立体異性体／付加化合物及びその立体異性〕が、50mol%超、70mol%超、90mol%超、95mol%超であってよい。

[0130] また、本発明の付加化合物が、立体異性体としてExo体及びEndo体を有する場合、本発明の溶液は例えば、本発明の付加化合物のExo体及びEndo体が溶媒に含有されてなり、且つ本発明の付加化合物のExo体とEndo体との合計に対する熱脱離温度が低い方の立体異性体の割合〔Exo体及びEndo体のうちの熱脱離温度が低い方の立体異性体／（Exo体＋Endo体）〕が、50mol%超、70mol%超、90mol%超、95mol%超であってよい。したがって、本発明の溶液は例えば、式（I I I - 6）の付加化合物のExo体とEndo体とが溶媒に溶解されてなり、且つこの付加化合物のExo体とEndo体との合計に対するExo体の割合〔Exo体／（Exo体＋Endo体）〕が、50mol%超、70mol%超、90mol%超、95mol%超、又は99mol%超であってよい。

[0131] ここで、本発明の付加化合物含有溶液が、比較的熱脱離温度が低い立体異性体を比較的大きい割合で含有している場合、この溶液から加熱によって二重結合を有する化合物（I I）を脱離及び除去して式（I）の縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体膜を得る際に、比較的低い温度からこの脱離を開始させることができる。したがって、この場合には、比較的低温での有機半導体膜の生成を促進できる。

[0132] なお、ディールスアルダー反応においては、主橋の反対側に置換基が存在する反応生成物がEndo体として定義され、主橋と同じ側に置換基が存在する反応生成物がExo体として定義される。

[0133] 《有機半導体膜の生成方法》

有機半導体膜を生成する本発明の方法は、本発明の付加化合物含有溶液を、基材に塗布して、膜を作製するステップ、そしてこの膜に減圧及び／又は加熱を行って、付加化合物から二重結合を有する化合物（I I）を脱離及び除去して、式（I）の縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体膜を得るステップを含む。

[0134] この溶液の基材への塗布は、任意の様式で行うことができ、例えばキャスト法、スピコート法、プリント法等によって行うこと等ができる。この溶液の基材への塗布は、単に溶液を基材に滴下して行うこともできる。

[0135] 加熱及び／又は減圧によって化合物（I I）を脱離及び除去させる場合には、式（I）の縮合多環芳香族化合物を実質的に分解させない任意の条件を用いることができる。したがって化合物（I I）の脱離及び除去は例えば、80℃以上、100℃以上、120℃以上、又は140℃以上であって、200℃以下、220℃以下、240℃以下、260℃以下の温度で加熱を行うことができる。また、化合物（I I）の脱離及び除去は例えば、真空下又は大気圧下において行うことができる。また更に、化合物（I I）の脱離及び除去は例えば、窒素雰囲気下又は大気雰囲気下において行うことができる。特に、大気圧の大気雰囲気下において化合物（I I）の脱離及び除去を行うことは、式（I）の縮合多環芳香族化合物の製造を容易にするために好ましい。

[0136] 有機半導体膜を生成する本発明の方法では、二重結合を有する化合物（I I）の脱離及び除去を、急速な加熱、すなわち例えば100℃/分、200℃/分、400℃/分、600℃/分、800℃/分、又は1000℃/分を超える加熱速度での加熱によって行うことができる。このような急速な加熱は例えば、膜を有する基材を、加熱された電気ヒーター等の加熱された物体に直接に接触させること、膜を有する基材を、加熱された炉等の加熱された領域に導入すること、膜側又は基材側に赤外線、マイクロ波等の電磁波を放射すること、又はこれらいずれかを同時に行うことによって達成できる。

また、この急速な加熱は、二重結合を有する化合物（I I）の脱離及び除去が開始される温度よりも3℃以上、5℃以上、又は10℃以上高い温度まで行うことができる。

[0137] このように二重結合を有する化合物（I I）の脱離及び除去を急速な加熱によって行う場合、式（I）の縮合多環芳香族化合物の大きい結晶、例えば長軸径5 μ m超の式（I）の縮合多環芳香族化合物の結晶を有する有機半導体膜を形成できる。

[0138] これは、このように二重結合を有する化合物（I I）の脱離及び除去を急速な加熱によって行う場合、二重結合を有する化合物（I I）の脱離及び除去と同時に、式（I）の縮合多環芳香族化合物の熱運動による再配列が起こり、それによって式（I）の縮合多環芳香族化合物の結晶性によって、式（I）の縮合多環芳香族化合物の結晶化が促進されることによると考えられる。これに対して、二重結合を有する化合物（I I）の脱離及び除去をゆっくりとした加熱によって行う場合、付加化合物から二重結合を有する化合物（I I）が脱離して行くにしたがって、式（I）の縮合多環芳香族化合物の結晶化が多数の箇所で行進して多数の結晶核が生成し、それによって最終的に得られる有機半導体膜において、個々の式（I）の縮合多環芳香族化合物の結晶が微細になると考えられる。

[0139] 《有機半導体デバイスの製造方法》

有機半導体デバイスを製造する本発明の方法は、有機半導体膜を生成する本発明の方法によって有機半導体膜を生成するステップを含む。またこの方法は随意に、有機半導体膜の上側又は下側に、電極層及び／又は誘電体層を形成するステップを更に含むことができる。

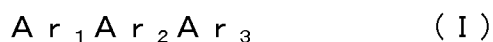
[0140] 《有機半導体デバイス》

本発明の有機半導体デバイスは、有機半導体膜を有する有機半導体デバイスであって、有機半導体膜が、本発明の付加化合物から二重結合を有する化合物（I I）が脱離した構造を有する式（I）の縮合多環芳香族化合物で作られており、且つ有機半導体膜が本発明の付加化合物を含有している。

[0141] ここで、有機半導体膜が本発明の付加化合物を含有していることは、有機半導体膜が検知可能な量で本発明の付加化合物を含有していることを意味する。したがって例えば本発明の付加化合物のモル比は、1 ppm超、10 ppm超、100 ppm超、1,000 ppm超、又は10,000 ppm (1%) 超であってよい。また、本発明の付加化合物の割合は、10 mol%以下、5 mol%以下、3 mol%以下、1 mol%以下、0.1 mol%以下、又は0.01 mol%以下であってよい。

[0142] このような本発明の有機半導体デバイスは、式 (I) の縮合多環芳香族化合物と並んで本発明の付加化合物を含有しているにもかかわらず、有機半導体デバイスとしての特性を有することができる。すなわち、本発明の有機半導体デバイスの有機半導体膜を本発明の付加化合物から製造する場合、本発明の付加化合物の熱脱離反応が完全には進行しなくても、本発明の有機半導体デバイスは半導体デバイスとしての特性を有することができる。これは、本発明の有機半導体デバイス又はその有機半導体膜の製造を容易にするために好ましい。

[0143] また、本発明の他の有機半導体デバイスは、有機半導体膜を有する有機半導体デバイスであって、有機半導体膜が、長軸径5 μm 超、10 μm 超、20 μm 超、30 μm 超、40 μm 超、50 μm 超、60 μm 超、70 μm 超、80 μm 超、90 μm 超、又は100 μm 超の下記の式 (I) の縮合多環芳香族化合物の結晶を有する：



(Ar₁、Ar₂、及びAr₃は、上記記載のとおり)。

[0144] このような本発明の有機半導体デバイスでは、有機半導体膜が大きい結晶を有することによって、有機半導体膜の半導体特性、例えばキャリア移動度及びオン／オフ比を改良することができる。

[0145] これらの本発明の有機半導体デバイスのための有機半導体膜は例えば、溶液法、すなわち溶液を基材に塗布し、そして溶液から溶媒を除去するステップを含む有機半導体膜の形成方法によって、特に有機半導体膜を生成する本

発明の方法によって得ることができる。

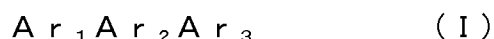
[0146] また更に、本発明の他の有機半導体デバイスは、有機半導体膜を有する有機半導体デバイスであって、有機半導体膜が、本発明の付加化合物から二重結合を有する化合物（I）が脱離した構造を有する式（I）の縮合多環芳香族化合物で作られており、有機半導体膜が本発明の付加化合物を含有しており、且つ有機半導体膜が、長軸径 $5\mu\text{m}$ 超の式（I）の縮合多環芳香族化合物の結晶を有する。

[0147] 特に本発明の有機半導体デバイスは、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ゲート絶縁膜、及び有機半導体膜を有する薄膜トランジスタであって、ゲート絶縁膜によってソース電極及びドレイン電極とゲート電極とを絶縁し、且つゲート電極に印加される電圧によってソース電極からドレイン電極へと有機半導体を通して流れる電流を制御する薄膜トランジスタである。また特に本発明の有機半導体デバイスは、有機半導体膜を活性層として有する太陽電池である。なお、本発明に関して、「有機半導体デバイス」は、有機半導体膜を有するデバイスを意味しており、電極層、誘電体層等の他の層は、無機材料で作られていても、有機材料で作られていてもよい。

[0148] 《《第2の本発明》》

《精製方法》

下記の式（I）の縮合多環芳香族化合物を精製する本発明の方法は、下記のステップ（a）～（d）を含む：



（ Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

Ar_2 は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

Ar_1 と Ar_2 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

Ar_2 と Ar_3 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している) ;

(a) 式(I)の縮合多環芳香族化合物の粗生成物を提供するステップ、

(b) 二重結合を有する化合物(II)であって、式(I)の縮合多環芳香族化合物に脱離可能に付加する化合物(II)を提供するステップ、

(c) 式(I)の縮合多環芳香族化合物と二重結合を有する化合物(II)とを混合して、これらの化合物の付加化合物が少なくとも部分的に溶解している混合液を得るステップ、並びに

(d) 混合液から、精製された式(I)の縮合多環芳香族化合物を分離して得るステップ。

[0149] 《精製方法ーステップ(a)》

ステップ(a)では、式(I)の縮合多環芳香族化合物の粗生成物を提供する。ここで提供される式(I)の縮合多環芳香族化合物の粗生成物は、任意の合成方法で得ることができる。一般的に、式(I)の縮合多環芳香族化合物は、ハロゲン元素及び／又は金属元素又はその化合物、及び／又は芳香族化合物を、反応媒体、原料、触媒等として用いる合成方法で得られている(例えば上記の特許文献1～5及び非特許文献1、特に特許文献2を参照)。したがって本発明の精製方法によれば、式(I)の縮合多環芳香族化合物の粗生成物に不純物として含有されるこれらの元素又は化合物を、少なくとも部分的に除去することができる。

[0150] なお、ステップ(a)で用いられる式(I)の粗生成物は、予め精製されていること、例えば溶媒洗浄によって予め精製されていることが、本発明の方法による精製を促進するために好ましいことがある。

[0151] 式(I)の縮合多環芳香族化合物については、下記でより具体的に例示する。

[0152] 《精製方法ーステップ(b)》

ステップ(b)では、二重結合を有する化合物(II)であって、式(I)の縮合多環芳香族化合物に脱離可能に付加する化合物(II)を提供する

。なお、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する化合物（I I）が「脱離可能」に付加することは、式（I）の縮合多環芳香族化合物と二重結合を有する化合物（I I）との付加化合物が、例えば減圧及び／又は加熱によって、式（I）の縮合多環芳香族化合物を分解させずに、二重結合を有する化合物（I I）を脱離させることが可能であることを意味している。

[0153] 二重結合を有する化合物（I I）については、下記でより具体的に例示する。

[0154] 《精製方法ーステップ（c）》

ステップ（c）では、式（I）の縮合多環芳香族化合物と二重結合を有する化合物（I I）とを混合して、これらの化合物の付加化合物が少なくとも部分的に溶解している混合液を得る。この付加化合物については、下記でより具体的に例示する。

[0155] 二重結合を有する化合物（I I）と共に溶媒を用いることもできるが、二重結合を有する化合物（I I）を単独で用いることもできる。ここで使用できる溶媒としては、ステップ（c）で得られる付加化合物を溶解できる任意の溶媒を用いることができる。例えば使用可能な溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1、4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン（すなわち1，3，5-トリメチルベンゼン）等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；及びジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等の含ハロゲン溶媒を考慮することができる。

[0156] また、式（I）を有する化合物の粗生成物からの不純物の除去を促進するためには、二重結合を有する化合物（I I）のラジカル重合による自己重合によるポリマー化を抑制する目的で、ヒドロキノンのようなラジカル捕捉剤を共に用いることもできる。

[0157] ステップ（c）では、式（I）の縮合多環芳香族化合物と、二重結合を有

する化合物（I I）との混合の際に、加熱及び／又は光照射によって、付加脱離反応を促進することもできる。ステップ（c）の混合液の温度は、付加反応速度、成分の安定性、成分の沸点等を考慮して決定することができ例えば、20℃以上、50℃以上、100℃以上であって、180℃以下、200℃以下、又は220℃以下の温度にすることができる。またこの混合液は、所定の期間にわたって保持すること、例えば1分以上、10分以上、30分以上、1時間以上であって、1日以下、3日以下、5日以下、又は10日以下の期間にわたって保持することができる。

[0158] 参考までに、このステップ（c）の混合液において式（I）の縮合多環芳香族化合物の粗生成物から不純物が分離されるスキームの概念図を図1に示すが、本発明はこれに限定されない。

[0159] 図1の式の左辺100は、不純物を包含している結晶の状態の式（I）の縮合多環芳香族化合物（粗生成物）と二重結合を有する化合物（I I）との混合物の初期の状態を示している。このような混合物では、図1の式の中辺200で示されるように、二重結合を有する化合物（I I）が式（I）の縮合多環芳香族化合物に脱離可能に付加することによって、式（I）の縮合多環芳香族化合物の結晶性が低下し且つ／又はこの化合物の極性が増加し、それによって式（I）の縮合多環芳香族化合物が混合液中で溶解した状態になる。

[0160] 二重結合を有する化合物（I I）は、式（I）の縮合多環芳香族化合物に脱離可能に付加しており、したがって図1の式の左辺100の状態、中辺200の状態、及び右辺300の状態は互いに平衡の関係にある。しかしながら、不純物の量は、二重結合を有する化合物（I I）及び随意の溶媒と比較して一般に少量であるので、式（I）の縮合多環芳香族化合物が図1の式の中辺200の状態から結晶化する際に不純物を取り込まれる確率は比較的低く、したがって平衡は図1の左辺100の状態から、図1の中辺200及び右辺300の状態に偏っていくことが理解される。

[0161] 《精製方法—ステップ（d）》

ステップ（d）では、ステップ（c）で得られた混合液から、精製された式（I）の縮合多環芳香族化合物を分離して得る。ここで、図1の右辺300の状態にある精製された結晶状態の式（I）の縮合多環芳香族化合物は、混合液に対する溶解性が低く、したがってろ過等によって分離することができる。

[0162] なお、図1の中辺200の状態にある付加化合物は、例えば減圧及び／又は加熱によって、式（I）の縮合多環芳香族化合物を分解させずに、二重結合を有する化合物（II）を式（I）の縮合多環芳香族化合物から脱離及び除去させることができる。これは、上記記載のように、二重結合を有する化合物（II）は式（I）の縮合多環芳香族化合物に脱離可能に付加されていることによる。

[0163] ここで、加熱及び／又は減圧によって化合物（II）を脱離及び除去させる場合には、式（I）の縮合多環芳香族化合物を実質的に分解させない任意の条件を用いることができる。したがって化合物（II）の脱離及び除去は例えば、80℃以上、100℃以上、120℃以上、又は140℃以上であって、200℃以下、220℃以下、240℃以下、260℃以下の温度で加熱を行うことができる。また、化合物（II）の脱離及び除去は例えば、真空下又は大気圧下において行うことができる。また更に、化合物（II）の脱離及び除去は例えば、窒素雰囲気下又は大気雰囲気下において行うことができる。

[0164] なお、ステップ（d）で得られた精製された式（I）の縮合多環芳香族化合物は、更に精製すること、例えば昇華精製法によって更に精製することができる。

[0165] 《縮合多環芳香族化合物の製造方法1》

式（I）の縮合多環芳香族化合物を製造する本発明の第1の方法は、本発明の方法によって式（I）の縮合多環芳香族化合物の粗生成物を精製するステップを含む。

[0166] 《縮合多環芳香族化合物の製造方法2》

式（I）の縮合多環芳香族化合物を製造する本発明の第2の方法は、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する化合物（I I）が脱離可能に付加されてなる構造を有する付加化合物から、この化合物（I I）を脱離及び除去すること、特に加熱及び／又は減圧によってこの化合物（I I）を脱離及び除去することを含む。

[0167] 加熱及び／又は減圧によって化合物（I I）を脱離及び除去させる場合には、式（I）の縮合多環芳香族化合物を実質的に分解させない任意の条件を用いることができる。したがって化合物（I I）の脱離及び除去は例えば、80℃以上、100℃以上、120℃以上、又は140℃以上であって、200℃以下、220℃以下、240℃以下、260℃以下の温度で加熱を行うことができる。また、化合物（I I）の脱離及び除去は例えば、真空下又は大気圧下において行うことができる。また更に、化合物（I I）の脱離及び除去は例えば、窒素雰囲気下又は大気雰囲気下において行うことができる。特に、大気圧の大気雰囲気下において化合物（I I）の脱離及び除去を行うことは、式（I）の縮合多環芳香族化合物の製造を容易にするために好ましい。

[0168] 式（I）の縮合多環芳香族化合物を製造する本発明の第1及び第2の方法では、式（I）の縮合多環芳香族化合物を粉末として得ることができる。但し、これらの本発明の方法で得られる式（I）の縮合多環芳香族化合物の形態は粉末に限定されない。

[0169] 《有機半導体膜の製造方法》

有機半導体膜を製造する本発明の方法は、本発明の方法によって縮合多環芳香族化合物を製造し、そして得られた式（I）の縮合多環芳香族化合物から、例えば蒸着法によって、有機半導体膜を得るステップを含む。

[0170] 《有機半導体デバイスの製造方法》

有機半導体デバイスを製造する本発明の方法は、有機半導体膜を生成する本発明の方法によって有機半導体膜を生成するステップを含む。またこの方法は随意に、有機半導体膜の上側又は下側に、電極層及び／又は誘電体層を

形成するステップを更に含むことができる。

[0171] 《その他》

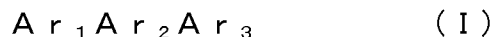
付加生成物、式（I）の縮合多環芳香族化合物、二重結合を有する化合物（I I'）、有機半導体デバイス等については、上記の第1の本発明に関する記載を参照できる。

[0172] 《《第3の本発明》》

《有機半導体膜形成用溶液》

有機半導体膜を形成するための本発明の溶液は、有機溶媒、有機溶媒に溶解している第1の付加化合物、及び有機溶媒に溶解しており且つ第1の付加化合物の結晶化を抑制する結晶化抑制剤を含有している。

[0173] ここで、この第1の付加化合物は、下記の式（I）の縮合多環芳香族化合物に、二重結合を有する第1の化合物（I I'）が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する：



（ $A r_1$ 及び $A r_3$ はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$A r_2$ は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$A r_1$ と $A r_2$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

$A r_2$ と $A r_3$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している）。

[0174] また、結晶化抑制剤は、下記の（a）～（c）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である：

（a）式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する第2の化合物（I I''）が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する第2の付加化合物、

(b) 二重結合を有する第1の化合物 (I I') であって、式 (I) の縮合多環芳香族化合物に二重結合を介して脱離可能に付加できる化合物 (I I')、及び

(c) 二重結合を有する第2の化合物 (I I'') であって、式 (I) の縮合多環芳香族化合物に二重結合を介して脱離可能に付加できる化合物 (I I'')。

[0175] 有機半導体膜を形成するための本発明の溶液では、第1の付加化合物が、式 (I) の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する化合物 (I I') が付加した構造を有していることによって、式 (I) の縮合多環芳香族化合物と比較して、極性が増加し且つ／又は結晶性が低下しており、それによって溶媒に対する比較的高い溶解性を有している。したがって本発明の溶液によれば、溶液法を用いて縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体層を形成することができる。具体的には例えば、本発明の溶液を、基材に塗布して、膜を作製し、そしてこの膜を減圧及び／又は加熱して、第1の付加化合物から二重結合を有する第1の前記化合物 (I I') を脱離及び除去することによって、式 (I) の縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体膜を得ることができる。

[0176] また、有機半導体膜を形成するための本発明の溶液は、結晶化抑制剤として含有していることによって、溶液法による有機半導体膜の形成の際に結晶化を抑制し、それによって優れた有機半導体膜を提供すること、且つ／又は効率的に有機半導体膜を提供することができる。

[0177] 本発明の有機半導体膜形成用溶液は、任意の濃度で第1の付加化合物を含有することができ、例えば第1の付加化合物を、0.01～20質量%、0.05～10質量%、0.1～5質量%の濃度で含有することができる。

[0178] 本発明の有機半導体膜形成用溶液において使用可能な溶媒としては、第1の付加化合物を溶解できる任意の溶媒を用いることができる。例えば使用可能な溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒；ジエチルエーテル、テト

ラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1、4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン（すなわち1，3，5-トリメチルベンゼン）等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；及びジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等の含ハロゲン溶媒を考慮することができる。

[0179] 第1の付加化合物が、立体異性体を有する場合、本発明の溶液は例えば、第1の付加化合物及び少なくとも1つのその立体異性体が溶媒に溶解されてなり、且つ付加化合物及びその立体異性体の合計に対する熱脱離温度が最も低い立体異性体の割合〔付加化合物及びその立体異性体のうちの熱脱離温度が最も低い立体異性体／付加化合物及びその立体異性〕が、50mol%超、70mol%超、90mol%超、95mol%超であってよい。

[0180] また、第1の付加化合物が、立体異性体としてExo体及びEndo体を有する場合、本発明の溶液は例えば、第1の付加化合物のExo体及びEndo体が溶媒に含有されてなり、且つ第1の付加化合物のExo体とEndo体との合計に対する熱脱離温度が低い方の立体異性体の割合〔Exo体及びEndo体のうちの熱脱離温度が低い方の立体異性体／（Exo体+Endo体）〕が、50mol%超、70mol%超、90mol%超、95mol%超であってよい。したがって、本発明の溶液は例えば、式（III-6）の付加化合物のExo体とEndo体とが溶媒に溶解されてなり、且つこの付加化合物のExo体とEndo体との合計に対するExo体の割合〔Exo体／（Exo体+Endo体）〕が、50mol%超、70mol%超、90mol%超、95mol%超、又は99mol%超であってよい。

[0181] ここで、第1の付加化合物含有溶液が、比較的熱脱離温度が低い立体異性体を比較的大きい割合で含有している場合、この溶液から加熱によって二重結合を有する化合物（II）を脱離及び除去して式（I）の縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体膜を得る際に、比較的低い温度からこの脱離を開始させることができる。したがって、この場合には、比較的低温での有機半

導体膜の生成を促進できる。

[0182] なお、ディールスーアルダー反応においては、主橋の反対側に置換基が存在する反応生成物がE n d o体として定義され、主橋と同じ側に置換基が存在する反応生成物がE x o体として定義される。

[0183] 《有機半導体膜形成用溶液—結晶化抑制剤—第2の付加化合物》

1つの態様では、本発明の溶液に含有されている結晶化抑制剤は、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する第2の化合物（I I'）が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する第2の付加化合物である。

[0184] ここで、第2の付加化合物は、第1の付加化合物と同じ式（I）の縮合多環芳香族化合物を有している。すなわち、第2の付加化合物は、二重結合を有する第1の化合物（I I'）の代わりに、二重結合を有する第2の化合物（I I''）が付加していることを除いて、第1の付加化合物と同じである。

[0185] したがって、第2の付加化合物のうちの式（I）の縮合多環芳香族化合物の部分は、第1の付加化合物、特に第1の付加化合物のうちの式（I）の縮合多環芳香族化合物の部分に対して比較的大きな親和性を有する。しかしながら、第1の付加化合物と第2の付加化合物とは、二重結合を有する第1及び第2の化合物（I I'）及び（I I''）に関して構造的に異なっており、したがって溶液法による有機半導体膜の形成の際に比較的結晶化しにくい。

[0186] また、第1及び第2の付加化合物はそれぞれ、二重結合を有する第1及び第2の化合物（I'）及び（I I'）が式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する。したがって、第1及び第2の付加化合物は、例えば加熱及び／又は減圧によって、二重結合を有する第1及び第2の化合物（I I'）及び（I I''）を脱離及び除去したときに、いずれも式（I）の縮合多環芳香族化合物をもたらす。

[0187] よって、例えば溶液が含有している第1の付加化合物の濃度が一定である場合、この溶液が第2の付加化合物を更に含有することによって、溶液中における実質的な式（I）の縮合多環芳香族化合物の含有率を大きくすること

ができる。

[0188] 本発明の有機半導体膜形成用溶液は、結晶化抑制剤としての第2の付加化合物を、溶媒中に溶解することが可能な任意の量で含有することができ、例えば第2の付加化合物の第1の付加化合物に対するモル比（第2の付加化合物／第1の付加化合物）は、0.1mol%以上、1mol%以上、10mol%以上、30mol%以上、50mol%以上であってよい。ここで、このモル比が、100mol%であることは、有機半導体膜形成用溶液に含有されている第1の付加化合物のモル数と第2の付加化合物のモル数とが同じであることを意味する。

[0189] 《有機半導体膜形成用溶液—結晶化抑制剤—第1及び第2の化合物（I I'）及び（I I''）》

他の1つの態様では、本発明の溶液に含有されている結晶化抑制剤は、二重結合を有する第1の化合物（I I'）である。ここで、結晶化抑制剤として用いられている二重結合を有する第1の化合物（I I'）は、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を介して脱離可能に付加して第1の付加化合物を構成している二重結合を有する第1の化合物（I I'）と同じである。したがって、結晶化抑制剤として用いられている二重結合を有する第1の化合物（I I'）は、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を介して脱離可能に付加できる。

[0190] また、他の1つの態様では、二重結合を有する第2の化合物（I I''）であって、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を介して脱離可能に付加できる化合物（I I''）である。すなわち、結晶化抑制剤として用いられている二重結合を有する第1の化合物（I I''）は、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を介して脱離可能に付加して第1の付加化合物を構成している二重結合を有する第1の化合物（I I'）とは異なる。しかしながら、結晶化抑制剤として用いられている二重結合を有する第1の化合物（I I''）は、二重結合を有する第1の化合物（I I'）と同様に、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を介して脱離可能に付加できる。

[0191] 結晶化抑制剤として用いられている二重結合を有する第1及び第2の化合物（ $I\ I'$ ）及び（ $I\ I''$ ）はいずれも、式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する第1の化合物（ $I\ I'$ ）が二重結合を介して脱離可能に付加して第1の付加化合物を形成するのと同様な機構で、式（I）の縮合多環芳香族化合物に脱離可能に付加し、且つ／又は式（I）の縮合多環芳香族化合物に対して親和性を示し、それによって溶液法による有機半導体膜の形成の際に、第1の付加化合物の極性を更に増加させ、且つ／又は第1の付加化合物同士の結晶化を妨げることができる。

[0192] 本発明の有機半導体膜形成用溶液は、結晶化抑制剤としての二重結合を有する第1及び第2の化合物（ $I\ I'$ ）及び（ $I\ I''$ ）を、溶媒中に溶解することが可能な任意の量で含有することができ、例えば第1及び第2の化合物（ $I\ I'$ ）及び（ $I\ I''$ ）の第1の付加化合物に対するモル比（第1及び／又は第2の化合物（ $I\ I'$ ）及び（ $I\ I''$ ）／第1の付加化合物）は、0.1mol%以上、1mol%以上、10mol%以上、30mol%以上、50mol%以上であってよい。ここで、このモル比が、100mol%であることは、有機半導体膜形成用溶液に含有されている第1の付加化合物のモル数と第1及び／又は第2の化合物（ $I\ I'$ ）及び（ $I\ I''$ ）のモル数とが同じであることを意味する。

[0193] 《有機半導体膜の生成方法》

有機半導体膜を生成する本発明の方法は、本発明の有機半導体膜形成用溶液を、基材に塗布して、膜を作製するステップ、そしてこの膜に減圧及び／又は加熱を行って、第1の付加化合物、及び随意に第2の付加化合物から二重結合を有する化合物（ $I\ I$ ）を脱離及び除去して、式（I）の縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体膜を得るステップを含む。

[0194] この溶液の基材への塗布は、任意の様式で行うことができ、例えばキャスト法、スピコート法、プリント法等によって行うこと等ができる。この溶液の基材への塗布は、単に溶液を基材に滴下して行うこともできる。

[0195] 加熱及び／又は減圧によって化合物（ $I\ I$ ）を脱離及び除去させる場合に

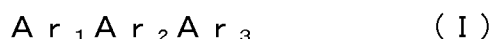
は、式（I）の縮合多環芳香族化合物を実質的に分解させない任意の条件を用いることができる。したがって化合物（I I）の脱離及び除去は例えば、80℃以上、100℃以上、120℃以上、又は140℃以上であって、200℃以下、220℃以下、240℃以下、260℃以下の温度で加熱を行うことができる。また、化合物（I I）の脱離及び除去は例えば、真空下又は大気圧下において行うことができる。また更に、化合物（I I）の脱離及び除去は例えば、窒素雰囲気下又は大気雰囲気下において行うことができる。特に、大気圧の大気雰囲気下において化合物（I I）の脱離及び除去を行うことは、式（I）の縮合多環芳香族化合物の製造を容易にするために好ましい。

[0196] 《有機半導体デバイスの製造方法》

有機半導体デバイスを製造する本発明の方法は、有機半導体膜を生成する本発明の方法によって有機半導体膜を生成するステップを含む。またこの方法は随意に、有機半導体膜の上側又は下側に、電極層及び／又は誘電体層を形成するステップを更に含むことができる。

[0197] 《有機半導体デバイス》

本発明の有機半導体デバイスは、有機半導体膜を有する有機半導体デバイスであって、有機半導体膜が、有機半導体膜が、下記の式（I）を有する有機半導体化合物で作られており、且つ有機半導体膜が、下記の式（I）の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する第1の化合物（I I'）が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる第1の付加化合物、及び下記の（a）～（c）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有している：



（Ar₁及びAr₃はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

Ar₂は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

Ar_1 と Ar_2 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

Ar_2 と Ar_3 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している) ;

(a) 式(I)の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する第2の化合物(I I'')が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する第2の付加化合物、

(b) 二重結合を有する第1の化合物(I I')であって、式(I)の縮合多環芳香族化合物に二重結合を介して脱離可能に付加できる化合物(I I')、及び

(c) 二重結合を有する第2の化合物(I I'')であって、式(I)の縮合多環芳香族化合物に二重結合を介して脱離可能に付加できる化合物(I I'')。

[0198] ここで、有機半導体膜が第1の付加化合物及び上記の(a)～(c)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有していることは、有機半導体膜が検知可能な量でこれらの化合物を含有していることを意味する。したがって例えば式(I)を有する有機半導体化合物に対するこれらの化合物のモル比は、1 ppm超、10 ppm超、100 ppm超、1,000 ppm超、又は10,000 ppm(1%)超であってよい。また、式(I)を有する有機半導体化合物これらの化合物の割合は、10 mol%以下、5 mol%以下、3 mol%以下、1 mol%以下、0.1 mol%以下、又は0.01 mol%以下であってよい。

[0199] このような本発明の有機半導体デバイスは、式(I)の縮合多環芳香族化合物と並んで第1の付加化合物及び上記の(a)～(c)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有しているにもかかわらず、有機半導体デバイスとしての特性を有することができる。すなわち、本発明の有機半導体デバイスの有機半導体膜を本発明の有機半導体膜形成用溶液から製造する場合、付加化合物の熱脱離反応及び結晶化抑制剤の除去が完全には進行し

なくとも、本発明の有機半導体デバイスは半導体デバイスとしての特性を有することができる。これは、本発明の有機半導体デバイス又はその有機半導体膜の製造を容易にするために好ましい。

[0200] 特に本発明の有機半導体デバイスは、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ゲート絶縁膜、及び有機半導体膜を有する薄膜トランジスタであって、ゲート絶縁膜によってソース電極及びドレイン電極とゲート電極とを絶縁し、且つゲート電極に印加される電圧によってソース電極からドレイン電極へと有機半導体を通して流れる電流を制御する薄膜トランジスタである。また特に本発明の有機半導体デバイスは、有機半導体膜を活性層として有する太陽電池である。

[0201] 《その他》

付加生成物、式（I）の縮合多環芳香族化合物、二重結合を有する化合物（I I）等については、上記の第1の本発明に関する記載を参照できる。

[0202] 《《第4の本発明》》

《 α -ジケトン化合物》

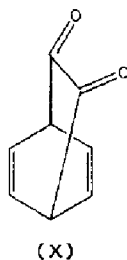
本発明の α -ジケトン化合物は、下記の式（I（a）-X）を有する：



（ Ar_{1X} 及び Ar_{3X} はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、且つこれらの芳香族環のうちの少なくとも1つが、下記の式（X）のビスクロ α -ジケトン部分で置換されており：

[0203]

[化31]



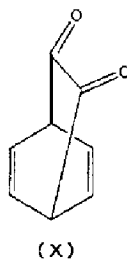
$Ar_{2(a)}$ は、1 個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、及び 2～5 個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分から選択され、

Ar_{1x} と $Ar_{2(a)}$ は、少なくとも 2 つの炭素原子を共有して縮合環を形成しており、且つ

$Ar_{2(a)}$ と Ar_{3x} は、少なくとも 2 つの炭素原子を共有して縮合環を形成している}。

[0204] 本発明の α -ジケトン化合物に関し、 Ar_{1x} 及び Ar_{3x} はそれぞれ独立に、2～5 個の芳香族環、特に 2～4 個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、且つこれらの芳香族環のうちの少なくとも 1 つが、下記の式 (X) のビシクロ α -ジケトン部分で置換されている：

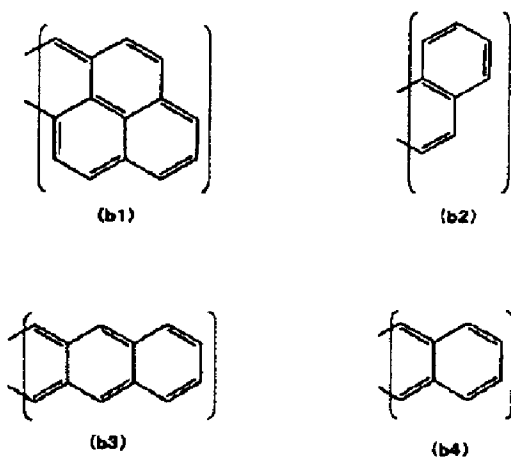
[0205] [化32]



[0206] また例えば、 $A r_{1x}$ 及び $A r_{3x}$ がそれぞれ独立に、置換又は非置換の2～5個のベンゼン環、特に置換又は非置換の2～4個のベンゼン環が縮合している縮合ベンゼン環部分から選択され、且つこれらベンゼン環のうちの少なくとも1つが、上記のビスクロ α -ジケトン部分で置換されている。なお、 $A r_1$ と $A r_3$ は同じであっても異なってもよい。

[0207] したがって $A r_{1x}$ 及び $A r_{3x}$ はそれぞれ独立に、置換又は非置換の下記の(b1)～(b4)の縮合ベンゼン環部分からなる群より選択され、且つこれらのベンゼン環のうちの少なくとも1つが、上記のビスクロ α -ジケトン部分で置換されている：

[0208] [化33]



[0209] 本発明の α -ジケトン化合物に関し、 $A r_{2(a)}$ は、1個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、又は2～5個、特に2～3個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分から選択される。ここで、この複素芳香族環は例えば、下記の構造を有する複素芳香族環であってよい：

[0210]

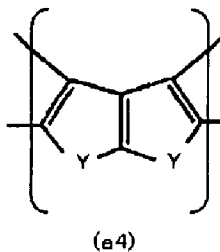
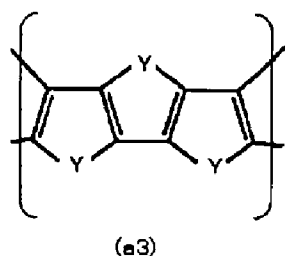
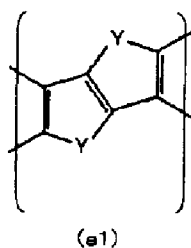
[化34]



(Yはそれぞれ、カルコゲン、特に酸素(O)、硫黄(S)、セレン(Se)及びテルル(Te)から選択される元素、より特に硫黄)。

[0211] したがって、Ar_{2(a)}は、置換又は非置換の下記の(a1)、(a3)及び(a4)からなる群より選択される縮合複素芳香族環部分であってよい：

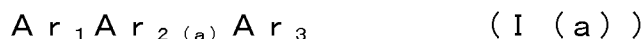
[0212] [化35]



(Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素であって、全て同じでも一部が異なってもよい)。

[0213] 本発明の α -ジケトン化合物は、光照射によってビシクロ α -ジケトン部

分が分解してベンゼン環部分になり、それによって下記の式（I（a））の縮合多環芳香族化合物を生成する：



（ Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$Ar_{2(a)}$ は、1個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、及び2～5個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分から選択され、

Ar_1 と $Ar_{2(a)}$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成しており、且つ

$Ar_{2(a)}$ と Ar_3 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成している）。

[0214] 式（I（a））の縮合多環芳香族化合物に関し、 Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環、特に2～4個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択される。ここでは、芳香族環は特に、置換又は非置換のベンゼン環である。また、 Ar_1 と Ar_3 は同じであっても異なってもよい。

[0215] したがって Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、置換又は非置換の上記の（b1）～（b4）からなる群より選択されるベンゼン環部分であってよい。

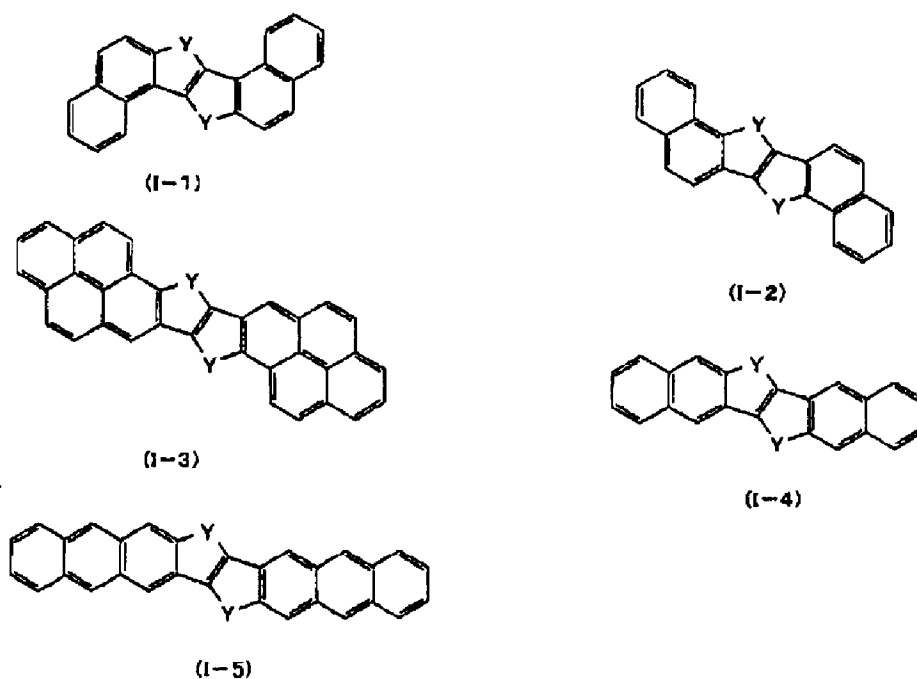
[0216] 式（I）の縮合多環芳香族化合物に関し、 $Ar_{2(a)}$ は、1個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、又は2～5個、特に2～3個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分である。

[0217] したがって、 $Ar_{2(a)}$ は、置換又は非置換の上記の（a1）、（a3）及び（a4）からなる群より選択される複素芳香族環部分又は縮合複素芳香族環部分であってよい。

[0218] 好ましくは式（I（a））の縮合多環芳香族化合物は、有機半導体化合物、すなわち半導体としての性質を示す有機物化合物である。また、式（I（

a)) の縮合多環芳香族化合物は、置換又は非置換の下記の式 (I-1) ~ (I-5) の縮合多環芳香族化合物からなる群より選択できる。これらの縮合多環芳香族化合物は安定性が高く、したがって本発明の α -ジケトン化合物からの式 (I (a)) の縮合多環芳香族化合物の生成の際に、式 (I (a)) の縮合多環芳香族化合物を安定に維持することができる。すなわち、この場合には、式 (I (a)) の縮合多環芳香族化合物の生成の際に加熱を行う場合であっても、式 (I (a)) の縮合多環芳香族化合物を安定に維持することができる。したがって、この場合、本発明の α -ジケトン化合物からの式 (I (a)) の縮合多環芳香族化合物の生成を高い割合で行うことができる。

[0219] [化36]



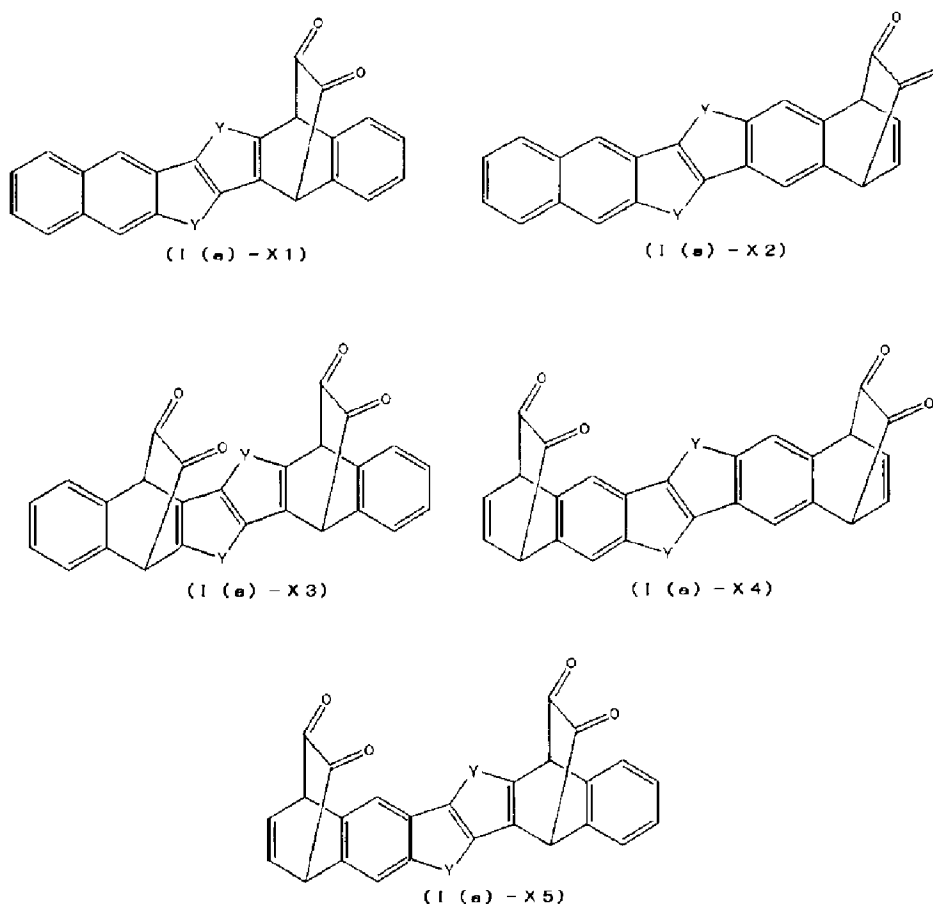
(Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素)。

[0220] 式 (I (a)) の縮合多環芳香族化合物、及びその合成に関しては、特に

限定されないが、特許文献 1 ～ 5 及び非特許文献 1 を参照することができる。

[0221] 具体的には例えば、本発明の α -ジケトン化合物は、下記の式 (I (a) - X 1) ～ (I (a) - X 5) の化合物、又はその立体異性体である：

[0222] [化37]

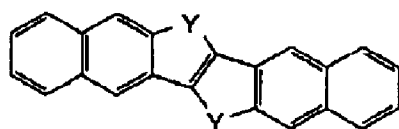


(Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素であり、且つ縮合ベンゼン環部分は、置換又は非置換である)。

[0223] ここで、これら式 (I (a) - X 1) ～ (I (a) - X 5) の化合物、又はその立体異性体は、光の照射によってそのビシクロ α -ジケトン部分が分解してベンゼン環部分になり、それによって縮合多環芳香族化合物の例であ

る下記の式（I-4）の化合物を生成することができる：

[0224] [化38]



(I-4)

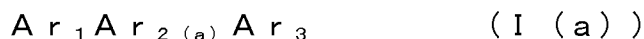
（Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素あり、且つ縮合ベンゼン環部分は、置換又は非置換である）

[0225] なお、上記の芳香族環等の置換は例えば、ハロゲン、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数2～20のアルケニル基、炭素原子数2～20のアルキニル基、炭素原子数4～20の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数2～10のエステル基、炭素原子数1～20のエーテル基、炭素原子数1～20のケトン基、炭素原子数1～20のアミノ基、炭素原子数1～20のアミド基、炭素原子数1～20のイミド基、及び炭素原子数1～20のスルフィド基からなる群より選択される置換基によってなされている。

[0226] 《 α -ジケトン化合物の第1の合成方法》

本発明の α -ジケトン化合物は、下記のステップ（a）～（c）を含む方法によって合成することができる：

（a）下記の式（I（a））の縮合多環芳香族化合物に、炭酸ビニレンがその二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する、炭酸ビニレン付加縮合多環芳香族化合物を提供するステップ：



（ Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$A r_{2(a)}$ は、1 個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、及び 2 ～ 5 個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分から選択され、

$A r_1$ と $A r_{2(a)}$ は、少なくとも 2 つの炭素原子を共有して縮合環を形成しており、且つ

$A r_{2(a)}$ と $A r_3$ は、少なくとも 2 つの炭素原子を共有して縮合環を形成している) ;

(b) 炭酸ビニレン付加縮合多環芳香族化合物を加水分解して、炭酸ビニレンに対応する部分が α -ジオール部分に転化された α -ジオール化合物を得るステップ ;

(c) α -ジオール化合物を酸化して、 α -ジオール部分を α -ジケトン部分に転化するステップ。

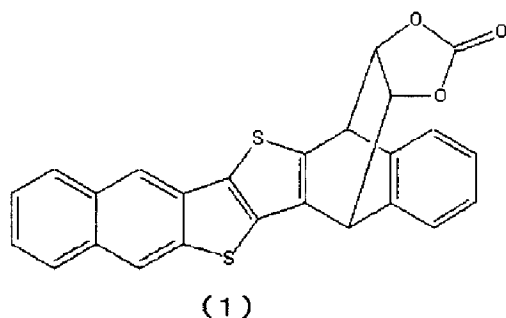
[0227] この方法のステップ (a) において原料として用いられる炭酸ビニレン付加縮合多環芳香族化合物は、式 (I (a)) の縮合多環芳香族化合物に炭酸ビニレンを付加させるステップ、特にこれらの化合物の混合によってこれらの化合物を付加するステップを含む方法によって製造できる。このとき、炭酸ビニレンは、溶媒中に溶解して用いることもできるが、単独で用いることもできる。ここで、この溶媒としては、炭酸ビニレンを溶解できる任意の溶媒を用いることができる。例えば使用可能な溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒 ; ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1, 4-ジオキサン等のエーテル系溶媒 ; ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン (すなわち 1, 3, 5-トリメチルベンゼン) 等の芳香族炭化水素類 ; ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類 ; 及びジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等の含ハロゲン溶媒を考慮することができる。

[0228] 炭酸ビニレン付加縮合多環芳香族化合物の合成においては、式 (I (a)) の縮合多環芳香族化合物と炭酸ビニレンとの混合の際に、加熱及び／又は

光照射によって、反応を促進することもできる。炭酸ビニレン付加縮合多環芳香族化合物の合成の際の反応温度は、生成速度、成分の安定性、成分の沸点等を考慮して決定することができ例えば、 20°C 以上、 50°C 以上、 100°C 以上であって、 180°C 以下、 200°C 以下、又は 220°C 以下の温度にすることができる。また反応時間は例えば、1分以上、10分以上、30分以上、1時間以上であって、1日以下、3日以下、5日以下、又は10日以下にすることができる。

[0229] 具体的には例えば、縮合多環芳香族化合物としてのジナフトチエノチオフェン（DNTT）及び炭酸ビニレンをメシチレン溶媒中に混合し、窒素下において加熱しながら攪拌して、ディールスーアルダー付加反応によって炭酸ビニレンをDNTTに付加させ、炭酸ビニレン付加縮合多環芳香族化合物としての炭酸ビニレン付加ジナフトチエノチオフェン（下記の式（1）の化合物）を得る。その後、ろ過によって炭酸ビニレン付加ジナフトチエノチオフェンを固形物として取得し、そしてクロロホルムで洗浄する。

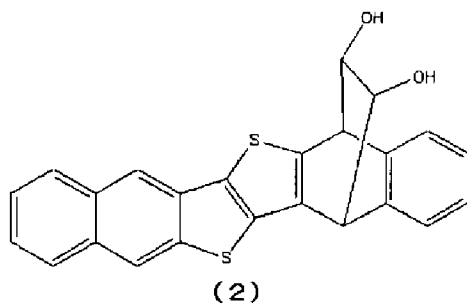
[0230] [化39]



[0231] この方法のステップ（b）における加水分解のためには例えば、ステップ（b）で提供した炭酸ビニレン付加ジナフトチエノチオフェン（上記の式（1）の化合物）をエタノール中に入れ、更に水酸化ナトリウムを加え、還流を行って、炭酸ビニレンに対応する部分が α -ジオール部分に転化された α

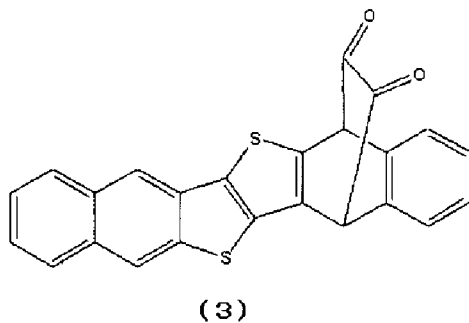
ージオール化合物（下記の式（2）の化合物）を得る。なお、このステップ（b）の加水分解反応に関しては、非特許文献4を参照することができる。

[0232] [化40]



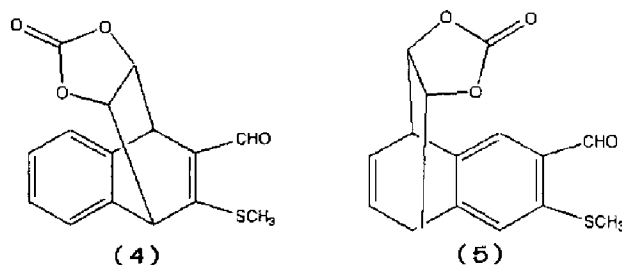
[0233] この方法のステップ（c）における酸化のためには例えば、ステップ（b）で得られた α -ジオール化合物を、ジメチルスルホオキシド、トリフルオロ酢酸無水物、トリエチルアミン、塩化メチレンの混合溶液中において、冷却しながら反応させて、 α -ジオール化合物を酸化して、 α -ジオール部分を α -ジケトン部分に転化して、 α -ジケトン化合物（下記の式（3）の化合物）を得る。なお、このステップ（c）の酸化反応に関しては、非特許文献4を参照することができる。

[0234] [化41]



[0235] また、この方法の他の態様では、ステップ（a）において原料として用いられる炭酸ビニレン付加縮合多環芳香族化合物の例である炭酸ビニレン付加ジナフトチエノチオフェンを提供するために、特許文献5で示されるようにして得られる2-メチルチオ-3-ナフトアルデヒドを、窒素気流下において、テトロヒドロフラン溶媒に入れ、そしてそこに炭酸ビニレンを添加し、そして還流温度にて反応を行わせて、2-メチルチオ-3-ナフトアルデヒドに炭酸ビニレンが付加した付加体（下記の式（4）及び（5）の化合物）を得る。この付加体に対して、特許文献5の実施例1に示される手順を行って、この付加体2分子を結合させて、炭酸ビニレン付加ジナフトチエノチオフェンを得る。

[0236] [化42]



[0237] 《中間体 α -ジケトン化合物、及び α -ジケトン化合物の第2の合成方法》

本発明の中間体 α -ジケトン化合物は、下記の式（I（a）'）を有する

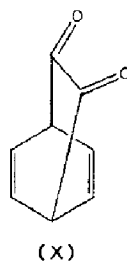
:



{ Ar_{1x} は、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、且つこれらの芳香族環のうちの少なくとも1つが、下記の式（X）のビスクロ α -ジケトン部分で置換されており、且つ：

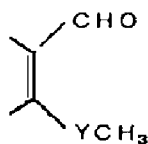
[0238]

[化43]



Qは、下記の式を有し、且つ Ar_{1x} の縮合環の一部を構成している：

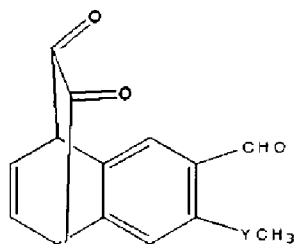
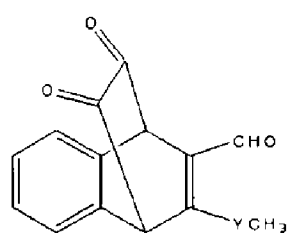
[0239] [化44]



(Yは、カルコゲンから選択される元素である) }。

[0240] 具体的には例えば、式 (I (a)') の化合物は、下記の式のいずれかの化合物又はその立体異性体であってよい：

[0241] [化45]



(Yは、カルコゲンから選択される元素であり、且つ

ベンゼン環部分は、置換又は非置換である)。

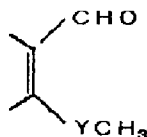
[0242] 本発明のこの中間体 α -ジケトン化合物は、下記の式(I')の化合物に炭酸ビニレンを付加させ、そして得られた化合物を加水分解及び酸化して得ることができる：



{Ar₁は、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、且つ

Qは、下記の式を有し、且つAr₁の縮合芳香環の一部を構成している：

[0243] [化46]

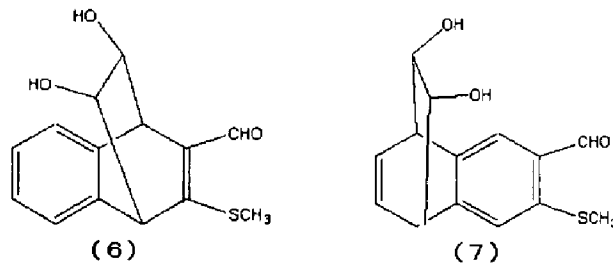


(Yは、カルコゲンから選択される元素) }

[0244] この中間体 α -ジケトン化合物を得るための付加反応、加水分解反応、及び酸化反応については、上記の α -ジケトン化合物の第1の合成方法に関する記載を参照できる。

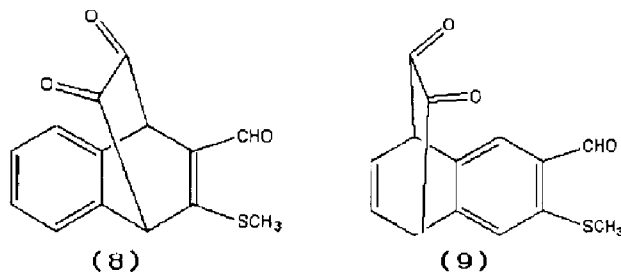
[0245] 具体的には、本発明の中間体 α -ジケトン化合物を得るためには例えば、2-メチルチオ-3-ナフトアルデヒドに炭酸ビニレンが付加した付加体(上記の式(4)及び(5)の化合物)を、エタノール中に入れ、更に水酸化ナトリウムを加え、還流を行って、炭酸ビニレンに対応する部分が α -ジオール部分に転化された α -ジオール化合物(下記の式(6)及び(7)の化合物)を得る。なお、この加水分解反応に関しては、非特許文献4を参照することができる。

[0246] [化47]



[0247] その後、 α -ジオール化合物（上記の式（6）及び（7）の化合物）を、ジメチルスルホオキシド、トリフルオロ酢酸無水物、トリエチルアミン、塩化メチレンの混合溶液中において、冷却しながら反応させて、この α -ジオール化合物を酸化して、 α -ジオール部分を α -ジケトン部分に転化して、本発明の中間体 α -ジケトン化合物（式（8）及び（9）の化合物）を得る。なお、この酸化反応に関しては、非特許文献4を参照することができる。

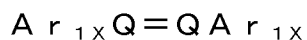
[0248] [化48]



[0249] 本発明の α -ジケトン化合物を、上記の中間体 α -ジケトン化合物から合成する方法は、下記のステップ（a）及び（b）を含む：

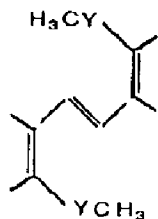
（a）本発明の中間体 α -ジケトン化合物2分子を反応させ、又は本発明

の中間体 α -ジケトン化合物1分子と本発明の中間体 α -ジケトン化合物のビスクロ α -ジケトン部分を分解してベンゼン環部分にした構造を有する化合物1分子とを反応させて、下記の式の化合物を得るステップ：



{ Q=Q は、下記の構造を示す：

[0250] [化49]



(Y は、カルコゲンから選択される元素) } ; 及び

(b) 式 $Ar_{1X}Q=QA r_{1X}$ の得られた化合物をヨウ素と反応させるステップ。

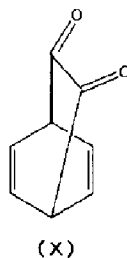
[0251] この方法によれば、下記の式 (I (a1) - X) の本発明の α -ジケトン化合物が合成される：



(Ar_{1X} は、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、且つこれらの芳香族環のうちの少なくとも1つが、下記の式 (X) のビスクロ α -ジケトン部分で置換されており：

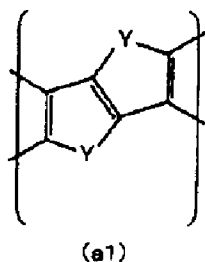
[0252]

[化50]



$Ar_{2(a1)}$ は、下記の式 (a1) の縮合複素芳香族環部分 (Y は、カルコゲンから選択される元素) であり、且つ

[0253] [化51]



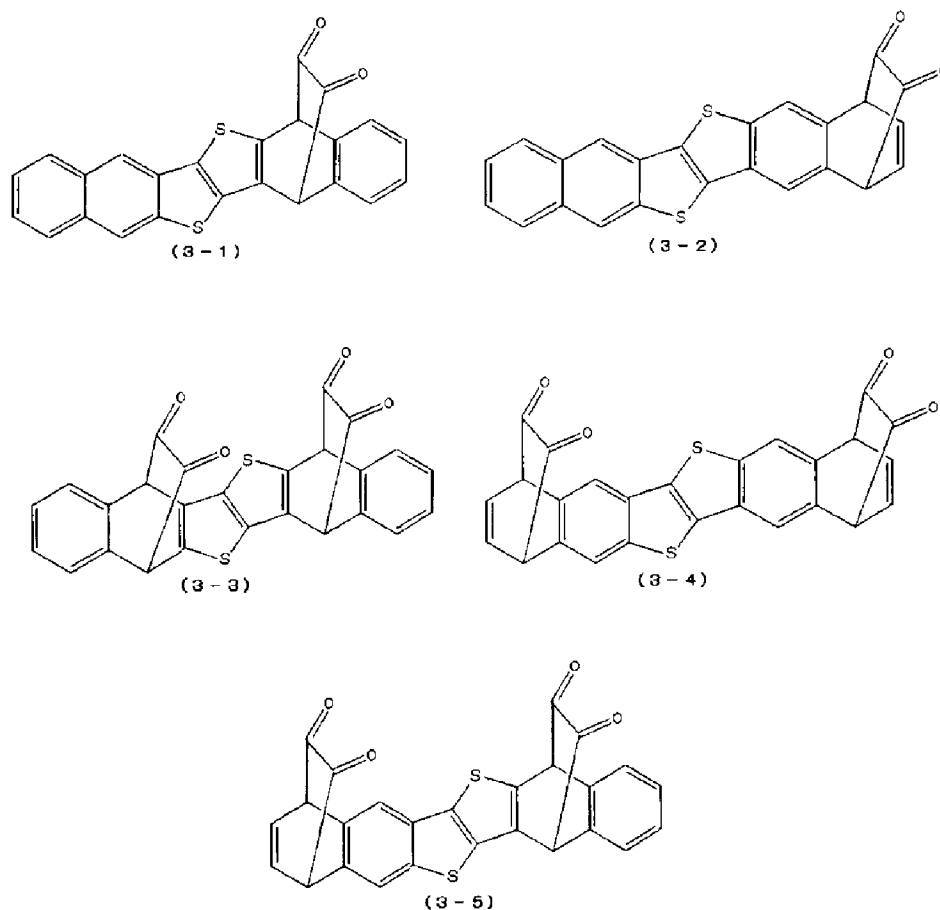
Ar_{1x} と $Ar_{2(a1)}$ は、少なくとも 2 つの炭素原子を共有して縮合環を形成している)。

[0254] なお、上記の本発明の α -ジケトン化合物を上記の中間体 α -ジケトン化合物から合成する方法の条件等に関しては、非特許文献 1 の記載を参照することができる。すなわち例えば、ステップ (a) における中間体 α -ジケトン化合物 2 分子の反応は、テトラヒドロフラン中において、テトラクロロタン／亜鉛 ($TiCl_4/Zn$) 触媒を用いて行う。また、ステップ (b) における式 $Ar_1(Q=Q)Ar_1$ とヨウ素との反応は、トリクロロメタン (す

なわちクロロホルム) (CHCl_3) 中において行う。

[0255] またこの方法では例えば、本発明の中間体 α -ジケトン化合物 (上記の式 (8) 及び (9) の化合物) に対して、特許文献 5 の実施例 1 に示される手順を行って、この付加体 2 分子を結合させて、炭酸ビニレン付加ジナフトチエノチオフェン (下記の式 (3-1) ~ (3-5) のいずれかの化合物) を得る。

[0256] [化52]



[0257] 《 α -ジケトン化合物含有溶液》

本発明の α -ジケトン化合物含有溶液は、本発明の α -ジケトン化合物が、溶媒、特に有機溶媒に溶解されてなる。

[0258] この α -ジケトン化合物含有溶液は、任意の濃度で本発明の α -ジケトン化合物を含有することができ、例えば本発明の α -ジケトン化合物を、0.01～20質量%、0.05～10質量%、0.1～5質量%の濃度で含有することができる。

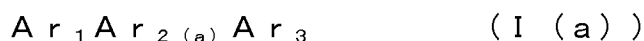
[0259] この α -ジケトン化合物含有溶液において使用可能な溶媒としては、本発明の α -ジケトン化合物を溶解できる任意の溶媒を用いることができる。例えば使用可能な溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1、4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン（すなわち1，3，5-トリメチルベンゼン）等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；及びジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等の含ハロゲン溶媒を考慮することができる。

[0260] 《有機半導体膜の生成方法》

有機半導体膜を生成する本発明の方法は、下記のステップ（a）及び（b）を含む：

（a）本発明の α -ジケトン化合物含有溶液を、基材に塗布して、膜を作製するステップ、及び

（b）この膜に光を照射して、 α -ジケトン化合物のビスクロ α -ジケトン部分を分解してベンゼン環部分にし、それによって下記の式（I（a））の縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体膜を得るステップ：



（ Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$Ar_{2(a)}$ は、1個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、及び2～5個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分から選択され、

$A r_1$ と $A r_{2(a)}$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成しており、且つ

$A r_{2(a)}$ と $A r_3$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成している)。

[0261] この溶液の基材への塗布は、任意の様式で行うことができ、例えばキャスト法、スピンコート法、プリント法等によって行うこと等ができる。この溶液の基材への塗布は、単に溶液を基材に滴下して行うこともできる。

[0262] α -ジケトン化合物から式(I(a))の縮合多環芳香族化合物を得るための光の照射においては、このような分解を達成することができる任意の波長及び／又は強度の光を照射することができる。ただし、一般的には、可視光～紫外波長の光を用いて分解を達成することができる。

[0263] なお、光照射と併せて又は光照射の後で、減圧及び／又は加熱を行って、式(I(a))の縮合多環芳香族化合物以外の不純物を除去するステップを更に含むことができる。この場合には、式(I(a))の縮合多環芳香族化合物を実質的に分解させない任意の条件を用いることができる。したがって例えば、40℃以上、60℃以上、80℃以上、100℃以上、120℃以上、又は140℃以上であって、200℃以下、220℃以下、240℃以下、260℃以下の温度で加熱を行うことができる。また、本発明の α -ジケトン化合物の分解及び／又は不純物の除去は例えば、真空下又は大気圧下において行うことができる。また更に、本発明の α -ジケトン化合物の分解及び／又は不純物の除去は例えば、窒素雰囲気下又は大気雰囲気下において行うことができる。特に、本発明の α -ジケトン化合物の分解及び／又は不純物の除去を、大気圧の大気雰囲気下において行うことは、プロセスを容易にするために好ましい。

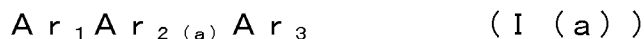
[0264] 《有機半導体デバイスの製造方法》

有機半導体デバイスを製造する本発明の方法は、有機半導体膜を生成する本発明の方法によって有機半導体膜を生成するステップを含む。またこの方法は随意に、有機半導体膜の上側又は下側に、電極層及び／又は誘電体層を

形成するステップを更に含むことができる。

[0265] 《有機半導体デバイス》

本発明の有機半導体デバイスは、有機半導体膜を有する有機半導体デバイスであって、有機半導体膜が、下記の式（I（a））の縮合多環芳香族化合物で作られており、且つ有機半導体膜が、本発明の α -ジケトン化合物を更に含有している：



（ Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$Ar_{2(a)}$ は、1個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、及び2～5個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分から選択され、

Ar_1 と $Ar_{2(a)}$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成しており、且つ

$Ar_{2(a)}$ と Ar_3 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成している）。

[0266] ここで、有機半導体膜が本発明の α -ジケトン化合物を含有していることは、有機半導体膜が検知可能な量で本発明の α -ジケトン化合物を含有していることを意味する。したがって例えば本発明の α -ジケトン化合物のモル比は、1 ppm超、10 ppm超、100 ppm超、1,000 ppm超、又は10,000 ppm（1%）超であってよい。また、本発明の α -ジケトン化合物の割合は、10 mol%以下、5 mol%以下、3 mol%以下、1 mol%以下、0.1 mol%以下、又は0.01 mol%以下であってよい。

[0267] このような本発明の有機半導体デバイスは、式（I）の縮合多環芳香族化合物と並んで本発明の α -ジケトン化合物を含有しているにもかかわらず、有機半導体デバイスとしての特性を有する。すなわち、本発明の有機半導体デバイスの有機半導体膜を本発明の α -ジケトン化合物から製造する場合、

本発明の α -ジケトン化合物の熱脱離反応が完全には進行しなくても、本発明の有機半導体デバイスは半導体デバイスとしての特性を有する。これは、本発明の有機半導体デバイス又はその有機半導体膜の製造を容易にするために好ましい。

[0268] 特に本発明の有機半導体デバイスは、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ゲート絶縁膜、及び有機半導体膜を有する薄膜トランジスタであって、ゲート絶縁膜によってソース電極及びドレイン電極とゲート電極とを絶縁し、且つゲート電極に印加される電圧によってソース電極からドレイン電極へと有機半導体を通して流れる電流を制御する薄膜トランジスタである。また特に本発明の有機半導体デバイスは、有機半導体膜を活性層として有する太陽電池である。

実施例

[0269] 以下の実施例及び比較例では、特に言及しない場合、目的化合物の構造は、必要に応じて $^1\text{H-NMR}$ （ ^1H -核磁気共鳴スペクトル）、 MS （質量分析スペクトル）、及び元素分析により決定した。使用した機器は以下のとおりである。

$^1\text{H-NMR}$: JEOL ECA-500 (500MHz)

MS : Shimadzu QP-5050A

元素分析 : Parkin Elmer 2400 CHN型元素分析計

[0270] また、付加反応について行ったコンピュータシュミレーションでの条件は、下記の通りである。

[0271] 〈半経験手法〉

プログラム : MOPAC3.0

ハミルトニアン : AM1

構造最適化 : EF法で構造最適化

[0272] 〈非経験手法〉

プログラム : Gaussian03

相関交換関数： B 3 L Y P

基底関数系： 6 - 3 1 G (d)

構造最適化： B e r n y アルゴリズム

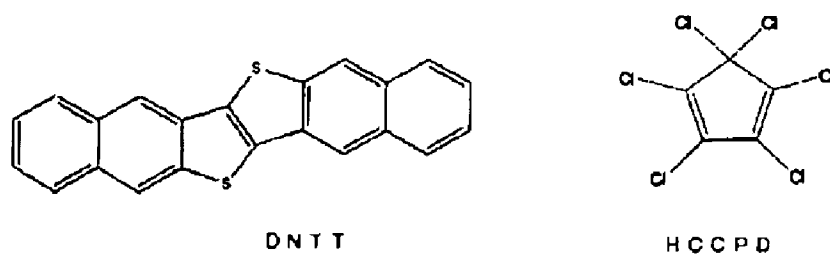
[0273] このコンピュータシミュレーションでは、原料化合物の生成熱、及びこれらの化合物の付加化合物の生成熱を求め、それによってこの付加化合物を生成する反応の実現可能性を評価した。ここでは、原料化合物の生成熱の合計と、これらの化合物の付加化合物の生成熱との差（相対生成熱）の値が、 -20 kcal/mol （吸熱）よりも大きい場合、すなわち付加反応が発熱反応であるか又はわずかに吸熱反応である場合には、この付加化合物を生成する反応が実現可能であると考えられる。また、この相対生成熱の値が比較的小さく、例えば相対生成熱の値が -20 kcal/mol よりも大きい吸熱反応又は 20 kcal/mol 以下の発熱反応である場合には、この付加反応が可逆的であると考えられる。なお、MOPACは炭素及び水素のみを考慮した場合には非常に信頼性が高いものの、それ以外の元素が含まれる場合には、Gaussianの信頼性が高い。

[0274] 《実施例 1 - 1 A》

特許文献 2 に示される手法により合成したジナフトチエノチオフェン（DNTT、MW=340.46、構造式を下記に示す）100mg（0.293mmol）に、ヘキサクロロシクロペンタジエン（HCCPD、MW=272.77、構造式を下記に示す）20g（47.66mmol）を加え、反応温度を24時間にわたって160℃に保った。

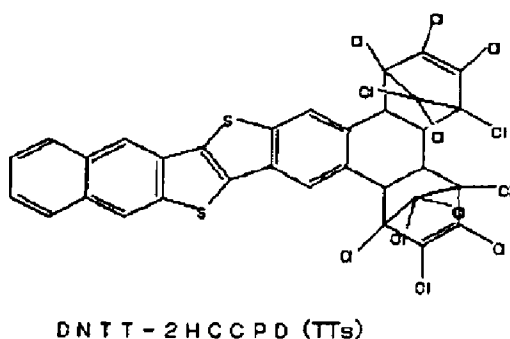
[0275]

[化53]



[0276] その後、反応生成物を放冷して、ヘキサクロロシクロペンタジエン2付加ジナフトチエノチオフェン（DNTT-2HCCPD（TTs）、Mw. 886.00、20mg、0.0225mmol、収率=7.7%、構造式を下記に示す）を得た。

[0277] [化54]



[0278] 尚、上記のようにして得たDNTT-2HCCPD（TTs）は、高速液体クロマトグラフィ（Agilent 1100 Series HPLC

: High Performance Liquid Chromatography, SHISEIDO CAPCELL PAK C18 TYPE UG120、溶媒：アセトニトリル／水）により精製した。

[0279] DNTT-2HCCPD (TTs) についての分析結果を下記に示す：

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : δ 8.43 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.24 (s, 1H), 8.05 (m, 1H), 7.96 (m, 1H), 7.55 (m, 2H), 4.20 (d, $J=9.5\text{ Hz}$, 1H), 4.16 (d, $J=9.5\text{ Hz}$, 1H), 3.64 (d, $J=8.9\text{ Hz}$, 2H)

Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{Cl}_{12}\text{S}_2$: C, 43.37; H, 1.37

Found: C, 41.9; H, 1.3

MS (70eV, DI) : 340m/z

[0280] 質量分析 (MS) の検出値 (340m/z) は、DNTT (分子量340.46) と一致しており、DNTT-2HCCPD (TTs) が質量分析 (70eV, DI) の条件に曝されることで、HCCPDが脱離してDNTTを再生していることが示されている。

[0281] 上記合成で得られたDNTT-2HCCPD (TTs) を、0.2質量%の濃度になるようにトルエンに溶解させて、半導体素子作成用溶液を調整した。

[0282] 次に、300nmの SiO_2 酸化膜付nドーパシリコンウェハ (面抵抗0.005 $\Omega \cdot \text{cm}$) に対して、UVオゾン処理を20分にわたって行った (アイUV-オゾン洗浄装置OC-250615-D+A、アイグラフィックス株式会社)。また、オクタデシルトリクロロシラン (ODTS、信越化学LS-6495) 10mmol / トルエン溶液を調製し、この溶液中に、UVオゾン処理を行ったシリコン基板を24時間浸漬させた。その後、真空蒸着法 (サンヨー電子、抵抗加熱方式蒸着装置: SVC-700TM / 700-2) により、チャネル長50 μm 及びチャネル幅1.5mmのソース / ドレ

イン金電極を、シリコン基板上に作製した。

[0283] このシリコン基板を 40°C に加熱しながら、チャンネル部分に、半導体素子作成用溶液を滴下して溶媒を揮発させ、 $\text{DNTT}-2\text{HCCPD}$ (TTS) からなる薄層を形成した。このようにして作製した素子を、真空下において 180°C で 1 時間にわたって加熱処理し、有機半導体素子を作製した。得られた有機半導体素子の概略を図 1 に示す。この図 1 で示す有機半導体素子では、シリコンウェハである基材（ゲート電極）7 上に、酸化ケイ素である誘電体層 5 が形成されており、この誘電体層 5 上に、ソース及びドレイン電極 2 及び 3、そして有機半導体 1 が積層されている。

[0284] 有機半導体特性の測定を行ったところ、 p 型半導体を示した。キャリア移動度は、 $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、オン／オフ比は 113、閾値電圧 14.4 V であった。電界効果トランジスタ (FET) としての出力特性及び伝達特性をそれぞれ、図 2 及び 3 に示す。ここで、図 2 は、縦軸がドレイン電流 (I_D (A)) を示しており、横軸がドレイン電圧 (V_D (V)) を示している。また図 3 は、縦軸がドレイン電流 (I_D (A)) を示しており、横軸がゲート電圧 (V_G (V)) を示している。

[0285] 《比較例 1-1A》

HCCPD を付加させていない単独の DNTT を 0.2 質量% の濃度でトルエンに加えたが、ほとんど溶解しなかった。したがって、単独の DNTT は、溶液法で用いることができなかった。

[0286] 《実施例 1-1B》

ジナフトチエノチオフェン (DNTT) とヘキサクロロシクロペンタジエン (HCCPD) との付加反応を、上記の半経験手法 (MOPAC) を用いるコンピュータシミュレーションによって確認した。

[0287] 結果を下記の表に示す。なお、上記の半経験手法 (MOPAC) において、DNTT の生成熱は 117.29 kcal/mol とし、HCCPD の生成熱は 5.86 kcal/mol であるとした。

[0288]

[表1]

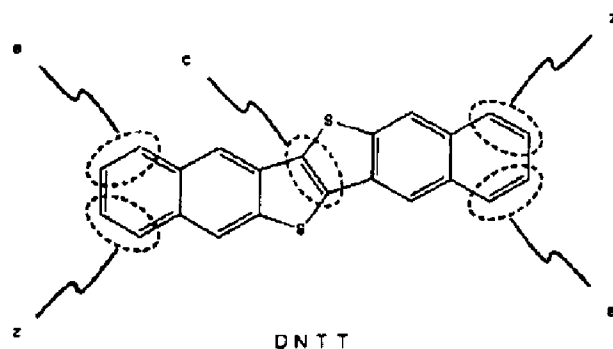
表 1

	付加状態		MOPAC			
	付加数	付加位置	相対生成熱 (kcal/mol)	DNTT-1HCCPD (T) 及びDNTT-1HCCPD (Tb) に対する相対生成熱	DNTT-2HCCPD (TTs) に対する相対生成熱	DNTT-3HCCPD (TTTb) に対する相対生成熱
DNTT-1HCCPD (C)	1	c	-18.26	—	—	—
DNTT-1HCCPD (T)	1	z	-7.67	—	—	—
DNTT-1HCCPD (Tb)	1	e	-7.69	—	—	—
DNTT-2HCCPD (TTs)	2	iso-anti	-10.92	-3.24	—	—
DNTT-2HCCPD (CT)	2	anti-cz	-28.07	-20.39	—	—
DNTT-2HCCPD (CTb)	2	anti-ce	-28.12	-20.44	—	—
DNTT-2HCCPD (TT)	2	anti-zz	-15.52	-7.85	—	—
DNTT-2HCCPD (TTb)	2	anti-ee	-15.51	-7.84	—	—
DNTT-2HCCPD (TTz)	2	anti-ze	-15.48	-7.81	—	—
DNTT-3HCCPD (CTT)	3	anti-zzc	-37.92	—	-27.01	—
DNTT-3HCCPD (TTT)	3	iso-anti-zze	-18.76	—	-7.85	—
DNTT-3HCCPD (TTTb)	3	iso-anti-eez	-18.73	—	-7.81	—
DNTT-4HCCPD (TTTT)	4	iso-anti	-21.98	—	—	-3.25

[0289] 表 1 の付加位置については、下記の化学式で示すように、「c」は中央の位置、「z」は近い硫黄 (S) 原子に対して同じ側 (zusammen) の末端の位置、「e」は近い硫黄 (S) 原子に対して反対側 (entgegen)

n) の末端の位置で、DNTTにHCCPDが付加していることを示している。

[0290] [化55]



[0291] また、表1において、「anti」は、DNTTの共役面に対して逆側からHCCPDが付加していることを示しており、「iso」は、DNTTの同じ側の末端に2つのHCCPDが付加していることを示している。また更に、3つ以上のHCCPDが付加している場合の「anti」は、隣接する反対末端間でのHCCPD間の結合配座が「anti」であることを示している。

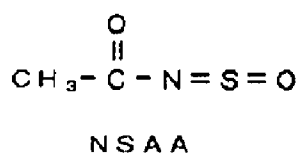
[0292] 表1の結果からは、DNTTにHCCPDが1つのみ付加する場合には、近い硫黄(S)原子に対して同じ側の末端の位置(付加位置「z」、記号「DNTT-1HCCPD(T)」)、及び近い硫黄(S)原子に対して反対側の末端の位置(付加位置「e」、記号「DNTT-1HCCPD(Tb)」)で、DNTTにHCCPDが付加することが理解される。また、この付加化合物に対して更にもう1つのHCCPDが付加する場合には、既にHCCPDが付加している末端と同じ末端(付加位置「iso」)に更に、HCCPDが付加することが理解される(記号「DNTT-2HCCPD(TTs)」)。

[0293] DNTTにHCCPDが2つ付加する場合にはHCCPDが既に付加している末端と同じ末端（付加位置「iso」）に更にHCCPDが付加するというこの結果は、実施例1-1Aで得られた結果に対応している。したがって、ディールスアルダー反応におけるコンピュータシミュレーションの適用の妥当性が理解される。

[0294] 《実施例1-2A》

ジナフトチエノチオフェン（DNTT、MW=340.46）1750mg（5.14mmol）、N-スルホニルアセトアミド（NSAA、MW105.12、構造式を下記に示す）17.83g（169.62mmol、3300mol%）、及び金属触媒試薬 CH_3ReO_3 （ACROS A0245387、MW249.23）12.81mg（0.05mmol）を、クロロホルム溶媒中において混合し、窒素下において63℃で15.5時間にわたって還流した。これにより、DNTTとNSAAとのディールスアルダー付加反応を行った。

[0295] [化56]

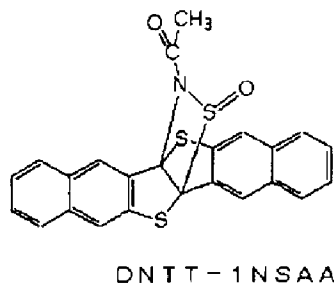


[0296] その後、ろ過により固形物を取得し、これをクロロホルムで洗浄した。得られた緑色の固体1.82gは、原料を含む不純物であることが確認された。

[0297] ろ過液にヘキサンを添加して再結晶させ、ろ過により0.2636gの黄色の固形物（31.5mg）を得た。この固形物をHPLCにより分取し、DNTTにNSAA1分子が付加した付加化合物31.5mg（DNTT-

1 NSAA、 $M_w = 445.58$ 、収率 $1.4 \text{ mol} \%$ ）を得た。この付加化合物の構造式を下記に示す。

[0298] [化57]



[0299] 得られたDNTT-1NSAAについての分析結果を下記に示す。

[0300] $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz , CDCl_3) : δ 8.42 (s, 2H), 8.38 (s, 2H), 8.05 (m, 2H), 7.95 (m, 2H), 7.54 (m, 4H), 2.03 (s, 3H)

MS (70 eV , DI) : 339.85 m/z

[0301] 質量分析 (MS) の検出値 (339.85 m/z) は、DNTT (分子量 340.46) と一致しており、DNTT-1NSAAが質量分析 (70 eV , DI) の条件に曝されることで、NSAAが脱離してDNTTが再生していることが示されている。

[0302] 《実施例 1-2B》

ジナフトチエノチオフェン (DNTT) とN-スルホニルアセトアミド (NSAA) との付加反応を、上記の半経験手法 (MOPAC) 及び非経験手法 (Gaussian) を用いるコンピュータシミュレーションによって確認した。

[0303] 結果を下記の表に示す。なお、上記の半経験手法 (MOPAC) において、DNTTの生成熱は 117.56 kcal/mol とし、NSAAの生成

熱は -49.27 kcal/mol であるとした。

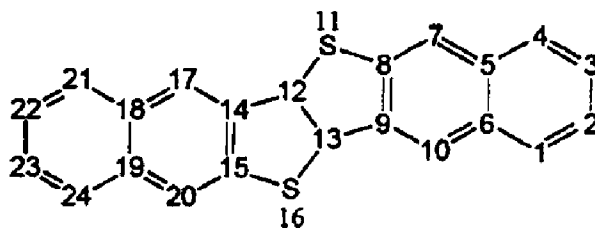
[0304] [表2]

表 2

	付加位置		相対生成熱 (kcal/mol)		
	窒素 (N)	硫黄 (S)	MOPAC	Gaussian	平均
DNTT-1NSAA (1)	12	13	-8.70	-11.94	-10.32
DNTT-1NSAA (2)	12	14	-59.40	—	—
DNTT-1NSAA (2b)	12	14	-60.77	—	—
DNTT-1NSAA (3)	15	14	-37.57	—	—
DNTT-1NSAA (4)	19	18	分解	—	—
DNTT-1NSAA (5)	23	24	分解	—	—
DNTT-1NSAA (6)	23	22	分解	—	—
DNTT-1NSAA (7)	9	13	-60.33	—	—
DNTT-1NSAA (7b)	9	13	-62.87	—	—
DNTT-1NSAA (8)	17	18	-30.58	—	—
DNTT-1NSAA (9)	18	17	-32.07	—	—
DNTT-1NSAA (10)	14	17	-27.15	—	—
DNTT-1NSAA (11)	17	14	-21.15	—	—
DNTT-1NSAA (12)	19	20	分解	—	—
DNTT-1NSAA (13)	20	19	-27.57	—	—
DNTT-1NSAA (14)	24	23	分解	—	—

[0305] 表 2 の付加位置については、下記の化学式で示すように DNTT の炭素を番号付けし、NSAA の窒素 (N) 原子及び硫黄 (S) 原子が配位する炭素を特定した。

[0306] [化58]

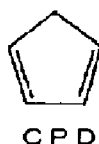


[0307] 表2の結果からは、DNTTにNSAAが付加する反応が実現可能であり、この場合には、DNTTの中央の位置にNSAAが付加することが理解される。

[0308] 《実施例1-3》

ジナフトチエノチオフェン(DNTT)とシクロペンタジエン(CPD、構造式を下記に示す)との付加反応を、上記の半経験手法(MOPAC)及び非経験手法(Gaussian)を用いるコンピュータシミュレーションによって確認した。

[0309] [化59]



[0310] 結果を下記の表に示す。なお、上記の半経験手法(MOPAC)において、DNTTの生成熱は117.56 kcal/molとし、CPDの生成熱は37.97 kcal/molであるとした。

[0311]

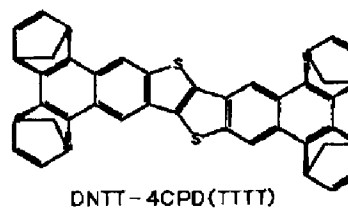
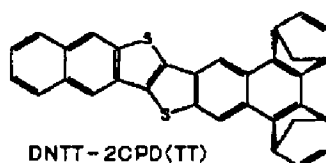
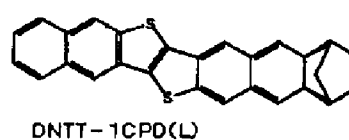
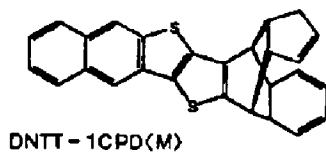
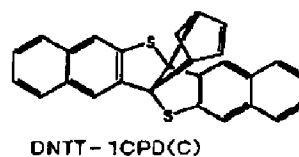
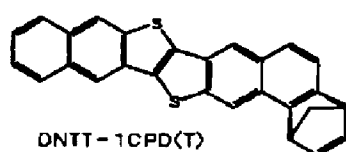
[表3]

表 3

	付加条件		相対生成熱 (kcal/mol)		
	付加数	付加位置	Gaussian	MOPAC	平均
DNTT-1CPD (T)	1	T	-6.05	5.09	-0.48
DNTT-1CPD (C)	1	C	-1.95	-15.58	-8.77
DNTT-1CPD (M)	1	M	0.14	18.28	9.21
DNTT-1CPD (L)	1	L	-32.19	-15.58	-23.89
DNTT-2CPD (TT)	2	T	0.86	16.55	8.71
DNTT-2CPD (MM)	2	M	-0.74	34.59	16.93
DNTT-4CPD (TTTT)	4	T	1.48	32.94	17.21
CPD-CPD	1	—	17.36	26.24	21.80

[0312] 表3の付加位置については下記に例示する。なお、表3の記号「CPD-CPD」は、2つのCPDが付加した付加化合物を示している。

[0313] [化60]



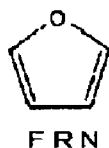
[0314] 表3の結果からは、DNTTにCPDを付加する付加反応が、実現可能で

あることが理解される。

[0315] 《実施例 1 - 4》

ジナフトチエノチオフェン (DNTT) とフラン (FRN、構造式を下記に示す) との付加反応を、上記の半経験手法 (MOPAC) 及び非経験手法 (Gaussian) を用いるコンピュータシミュレーションによって確認した。

[0316] [化61]



[0317] 結果を下記の表に示す。なお、上記の半経験手法 (MOPAC) において、DNTTの生成熱は 117.56 kcal/mol とし、FRNの生成熱は 2.96 kcal/mol であるとした。

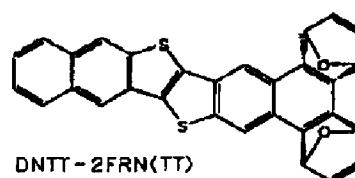
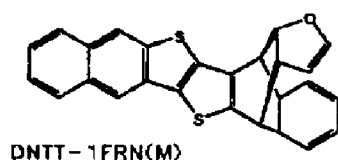
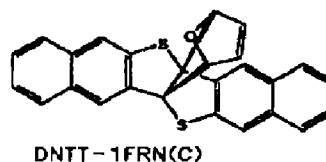
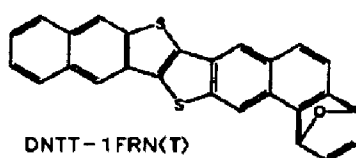
[0318] [表4]

表 4

	付加条件		相対生成熱 (kcal/mol)		
	付加数	付加位置	Gaussian	MOPAC	平均
DNTT-1FRN (T)	1	T	-22.51	-6.07	-14.29
DNTT-1FRN (C)	1	C	-18.47	-13.04	-15.76
DNTT-1FRN (M)	1	M	-12.31	9.53	-1.39
DNTT-2FRN (TT)	2	T	-30.34	-4.67	-17.51
DNTT-2FRN (MM)	2	M	-25.38	17.28	-4.05
FRN-FRN	1	-	-11.31	6.70	-2.31

[0319] 表 4 の付加位置については下記に例示する。なお、表 4 の記号「FRN-FRN」は、2つのFRNが付加した付加化合物を示している。

[0320] [化62]

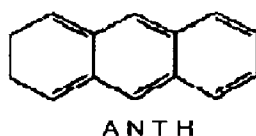


[0321] 表4の結果からは、DNTTにFRNを付加する付加反応が、実現可能であることが理解される。

[0322] 《実施例1-5》

ジナフトチエノチオフェン(DNTT)とアントラセン(ANTH、構造式を下記に示す)との付加反応を、上記の半経験手法(MOPAC)及び非経験手法(Gaussian)を用いるコンピュータシミュレーションによって確認した。

[0323] [化63]



[0324] 結果を下記の表に示す。なお、上記の半経験手法(MOPAC)において

、DNTTの生成熱は117.56 kcal/molとし、ANTHの生成熱は62.92 kcal/molであるとした。

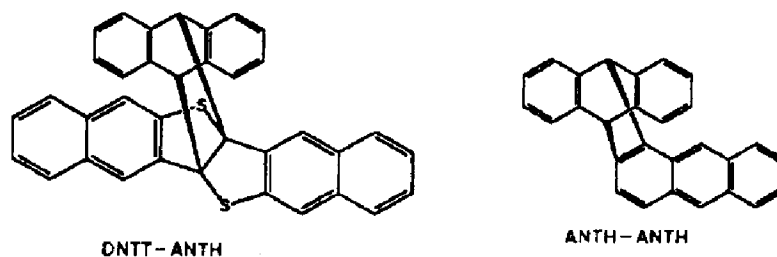
[0325] [表5]

表 5

	付加条件		相対生成熱 (kcal/mol)		
	付加数	付加位置	Gaussian	MOPAC	平均
DNTT-1ANTH	1	C	-10.44	-1.50	-5.97
ANTH-ANTH	1	—	-10.37	6.61	-1.88

[0326] 表5の付加位置については下記に示す。

[0327] [化64]

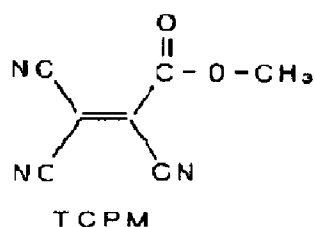


[0328] 表5の結果からは、DNTTにANTHを付加する付加反応が、実現可能であることが理解される。

[0329] 《実施例1-6》

ジナフトチエノチオフェン（DNTT）とトリシアノーカルボン酸メチルエチレン（TCPEM、構造式を下記に示す）との付加反応を、上記の半経験手法（MOPAC）及び非経験手法（Gaussian）を用いるコンピュータシミュレーションによって確認した。

[化65]



[0330] 結果を下記の表に示す。なお、上記の半経験手法 (MOPAC) において、DNTTの生成熱は 117.56 kcal/mol とし、TCPMの生成熱は 40.24 kcal/mol であるとした。

[0331] [表6]

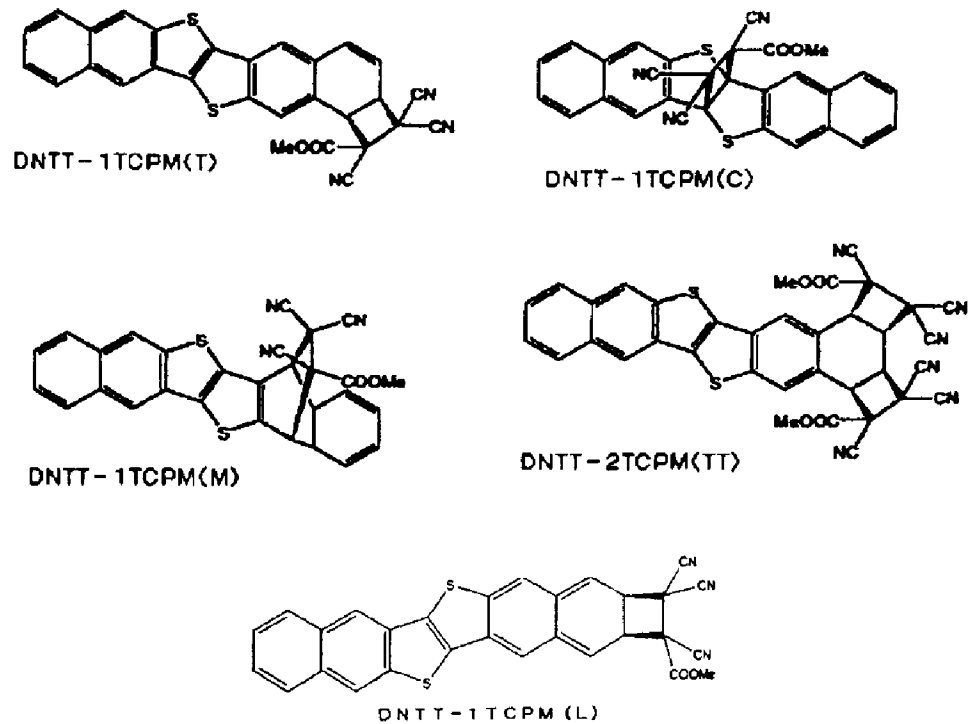
表 6

	付加条件			相対生成熱 (kcal/mol)		
	付加数	付加位置	付加反応	Gaussian	MOPAC	平均
DNTT-1TCPM (T)	1	T	光	-12.50	-0.95	-6.73
DNTT-1TCPM (C)	1	C	光	-16.32	-15.01	-15.67
DNTT-1TCPM (M)	1	M	熱	-12.87	-1.08	-6.98
DNTT-1TCPM (L)	1	L	熱	-40.22	-22.38	-31.30
DNTT-2TCPM (TT)	2	T	光	-11.10	4.07	-3.52

[0332] 表6の付加反応の反応条件における「光」及び「熱」はそれぞれ、光及び熱によって付加反応を進行させられることを意味している。表6の付加位置については下記に例示する。

[0333]

[化66]



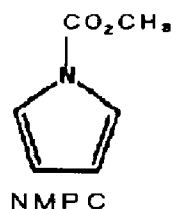
[0334] 表6の結果からは、DNTTにTCPCPを付加する付加反応が、実現可能であることが理解される。

[0335] 《実施例1-7》

ジナフトチエノチオフェン（DNTT）とカルボン酸メチルピロール（NMP C、構造式を下記に示す）との付加反応を、上記の半経験手法（MOPAC）及び非経験手法（Gaussian）を用いるコンピュータシミュレーションによって確認した。

[0336]

[化67]



[0337] 結果を下記の表に示す。なお、上記の半経験手法（MOPAC）において、DNTTの生成熱は 117.56 kcal/mol とし、NMPCの生成熱は -30.46 kcal/mol であるとした。

[0338] [表7]

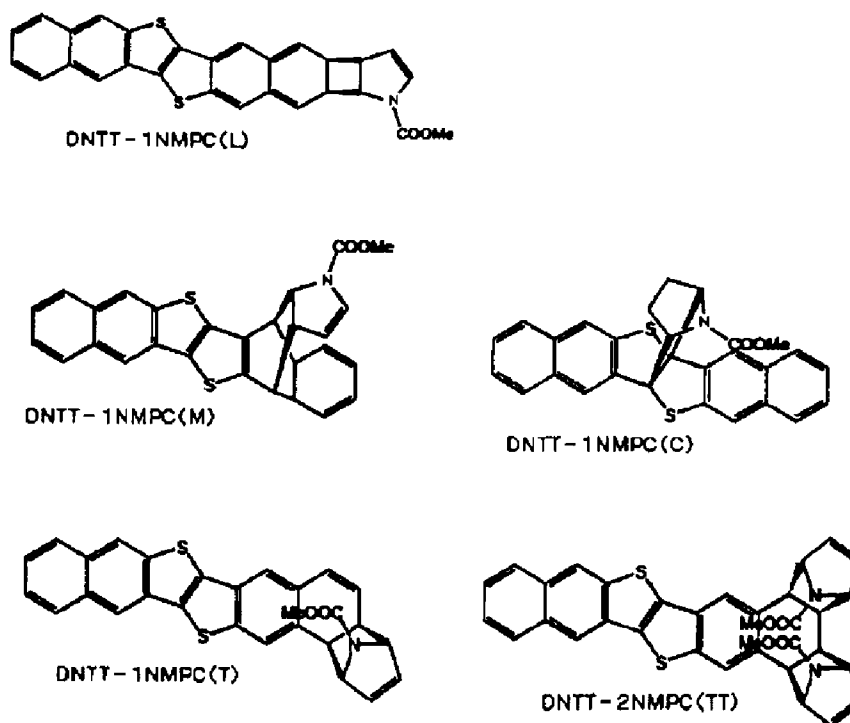
表 7

	付加条件			相対生成熱(kcal/mol)		
	付加数	付加位置	付加反応	Gaussian	MOPAC	平均
DNTT-1NMPC (T)	1	T	熱	-29.50	-15.76	-22.63
DNTT-1NMPC (C)	1	C	光	-24.73	-23.47	-24.10
DNTT-1NMPC (M)	1	M	熱	-12.75	8.07	-2.34
DNTT-1NMPC (L)	1	L	熱	-50.58	-19.32	-34.95
DNTT-2NMPC (TT)	2	T	熱	-42.29	-24.87	-33.58
NMPC-NMPC	1	—	熱	-18.11	-7.39	-12.75

[0339] 表7の付加反応の反応条件における「光」及び「熱」はそれぞれ、光及び熱によって付加反応を進行させられることを意味している。表7の付加位置については下記に例示する。

[0340]

[化68]

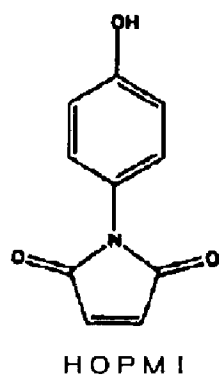


[0341] 表7の結果からは、DNTTにNMPCを付加する付加反応が、実現可能であることが理解される。

[0342] 《実施例1-8》

ジナフトチエノチオフェン(DNTT)とヒドロキシフェニルマレイミド(HOPMI、構造式を下記に示す)との付加反応を、上記の半経験手法(MOPAC)及び非経験手法(Gaussian)を用いるコンピュータシミュレーションによって確認した。

[化69]



[0343] 結果を下記の表に示す。なお、上記の半経験手法（MOPAC）において、DNTTの生成熱は 117.56 kcal/mol とし、HOPMIの生成熱は -38.13 kcal/mol であるとした。

[0344] [表8]

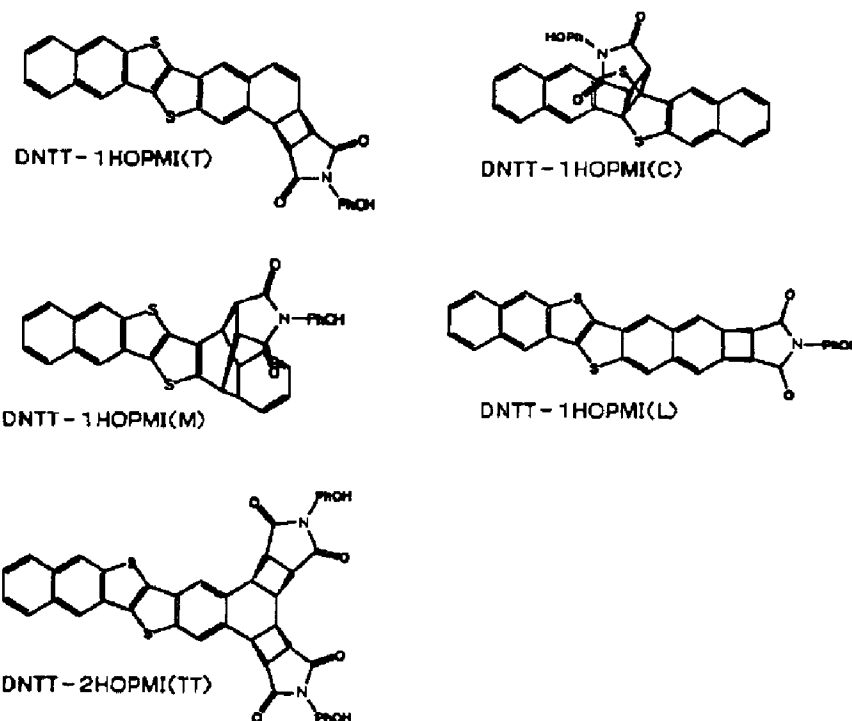
表 8

	付加条件			相対生成熱 (kcal/mol)		
	付加数	付加位置	付加反応	Gaussian	MOPAC	平均
DNTT-1HOPMI (T)	1	T	光	-4.95	17.08	6.07
DNTT-1HOPMI (C)	1	C	光	-3.38	6.91	1.77
DNTT-1HOPMI (L)	1	L	熱	-32.54	-4.59	-18.57
DNTT-1HOPMI (M)	1	M	熱	6.60	24.88	15.74
DNTT-2HOPMI (TT)	2	T	光	6.43	42.00	24.22

[0345] 表 8 の付加反応の反応条件における「光」及び「熱」はそれぞれ、光及び熱によって付加反応を進行させられることを意味している。表 8 の付加位置については下記に例示する。

[0346]

[化70]



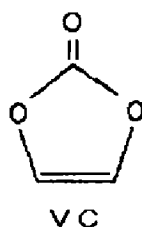
[0347] 表8の結果からは、DNTTにHOPMIを付加する付加反応が、実現可能であることが理解される。

[0348] 《実施例1-9》

ジナフトチエノチオフェン（DNTT）と炭酸ビニレン（VC（ビニレンカーボネート）、構造式を下記に示す）との付加反応を、上記の半経験手法（MOPAC）及び非経験手法（Gaussian）を用いるコンピュータシミュレーションによって確認した。

[0349]

[化71]



[0350] 結果を下記の表に示す。なお、上記の半経験手法（MOPAC）において、DNTTの生成熱は 117.56 kcal/mol とし、VCの生成熱は -59.30 kcal/mol であるとした。

[0351] [表9]

表 9

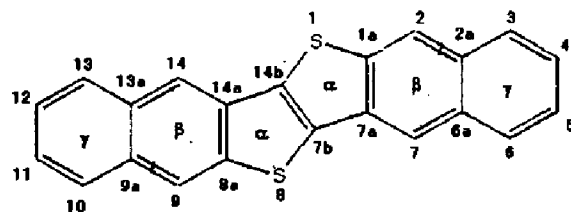
	付加条件			相対生成熱 (kcal/mol)		
	付加数	付加位置	付加反応	Gaussian	MOPAC	平均
DNTT-1VC (M)	1	M	熱	9.73	49.34	29.54
DNTT-1VC (L)	1	L	熱	-29.89	20.81	-4.54
DNTT-1VC (Z)	1	Z	熱	7.61	47.69	27.65
DNTT-1VC (T)	1	T	光	-2.62	42.43	19.91
DNTT-1VC (C)	1	C	光	-1.42	30.88	14.73

[0352] 表9の付加反応の反応条件における「光」及び「熱」はそれぞれ、光及び熱によって付加反応を進行させられることを意味している。

[0353] 表9の付加位置については、下記の化学式で示すとおりである。

[0354]

[化72]



M位：2－7

L位：4－5

Z位：3－6

T位：3－4、又は5－6

C位：7b－14b

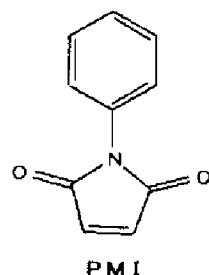
[0355] 表9の結果からは、DNTTにVCを付加する付加反応が、実現可能であることが理解される。

[0356] 《実施例1－10A》

特許文献2に示される手法により合成したジナフトチエノチオフェン（DNTT、MW＝340.46）500mg（1.47mmol）、N-フェニルマレイミド（PMI、MW＝173.16、構造式を下記に示す）2.54g（14.7mmol、1000mol%DNTT基準）、ラジカル補足剤としてのヒドロキノン（MW110.1）16.2mg（N-フェニルマレイミド基準で1mol%）を、メシチレン溶媒中で混合し、窒素下において160℃で2時間にわたって攪拌した。これにより、DNTTとPMIとのディールスーアルダー付加反応を行った。

[0357]

[化73]



[0358] 反応後、ろ過により固形物を取得し、これをクロロホルムで洗浄した。この固形物は、NMRによりDNTT（原料）であることが確認された（収量422.3mg、収率84.5mol%）。

[0359] ろ過液を、HPLC（高速液体クロマトグラフィ、Agilent 1100 Series HPLC: High Performance Liquid Chromatography, SHISEIDO CAPCELL PAK C18 TYPE UG120、溶媒：アセトニトリル／水）により分取し、DNTTにPMI 1分子が付加した付加化合物113.2mg（DNTT-1PMI、Mw=513.63、収率15.0mol%）を得た。

[0360] 得られたDNTT-1PMIは、2種の立体異性体（それぞれ「立体異性体A」及び「立体異性体B」とする）の混合物であった。これらの立体異性体についての分析結果を下記に示す。なお、NMRの結果から、立体異性体Aがendo体であり、且つ立体異性体Bがexo体であると推定される。

[0361] DNTT-1PMI（立体異性体A）

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) : δ 8.30 (s, 1H)、8.23 (s, 1H)、7.95 (m, 1H)、7.89 (m, 1H)、7.50 (m, 2H)、7.47 (m, 2H)、7.25 (m, 2H)、7.

1.2 (t、J=7.3 Hz、1H)、7.07 (dd、J=7.3 Hz、7.7 Hz、2H)、6.50 (d、J=7.7 Hz、2H)、5.30 (d、J=3.3 Hz、1H)、5.22 (d、J=3.3 Hz、1H)、3.54 (dd、J=3.3 Hz、8.1 Hz、1H)、3.51 (dd、J=3.3 Hz、8.1 Hz、1H)

MS (70 eV、DI) : 514.10 m/z

[0362] DNTT-1PMI (立体異性体B)

¹H-NMR (600 MHz、CDCl₃) : δ 8.33 (s、1H)、8.25 (s、1H)、7.97 (m、1H)、7.90 (m、1H)、7.49 (m、2H)、7.42 (m、1H)、7.40 (m、1H)、7.31 (m、1H)、7.30 (m、2H)、7.26 (m、2H)、6.53 (m、2H)、5.22 (d、J=3.3 Hz、1H)、5.18 (d、J=3.3 Hz、1H)、3.59 (dd、J=3.3 Hz、8.4 Hz、1H)、3.56 (dd、J=3.3 Hz、8.4 Hz、1H)

MS (70 eV、DI) : 513.05 m/z

[0363] 質量分析 (MS) の検出値はいずれも、DNTT-1PMI (M_w=513.63) と実質的に一致している。

[0364] 示差熱天秤分析 (Rigaku TG-DTA TG8120) を用いて、窒素下において 1°C/min の昇温分析を行って、DNTT-1PMI (立体異性体A及びB) の熱脱離特性を評価した。これによれば、DNTT-1PMI (立体異性体A) では、195°Cから260°Cの温度範囲において、重量減少が31.9 wt %であった。また、DNTT-1PMI (立体異性体B) では、155°Cから260°Cの温度範囲において、重量減少が32.7 wt %であった。結果を図4に示す。DNTT-1PMI (M_w=513.63) から、PMI が逆ディールスーアルダー反応により熱脱離した場合、重量減少は-33.7 wt % (計算値) であるので、DNTT-1PMI (立体異性体A及びB) での分析結果は、加熱によって PMI が脱離したことを示している。また、NMRによれば、熱脱離後の試料がDNTTと一

致することが確認された。

- [0365] DNTT-1PMI（立体異性体A及びB）をそれぞれ用いて、下記のようにして、ボトムコンタクトボトムゲート型FET（Field effect Transistor）素子を作製した。
- [0366] 基材は、300nmのSiO₂酸化膜付nドーピングシリコンウェハ（面抵抗0.005Ω・cm）のSiO₂酸化膜上に、チャネル長50μm及びチャネル幅1.5mmのソース／ドレイン金電極を作製して得た（ボトムコンタクト）。
- [0367] この基材を50℃に加熱しながら、DNTT-1PMI（立体異性体A及びB）のクロロホルム3wt%溶液を、基材のチャネル部に滴下し、速やかに揮発させて膜を得、そしてこの膜を加熱して有機半導体膜を得た。ここで、DNTT-1PMI（立体異性体A）については、窒素下において、約20℃／分の加熱速度で室温から昇温し、200℃で2時間の加熱を行った。また、DNTT-1PMI（立体異性体B）については、窒素下又は大気下において、約20℃／分の加熱速度で室温から昇温し、160℃で2時間の加熱を行った。
- [0368] 得られた有機半導体膜の特性を評価すると、p型半導体特性を示した。また、キャリア移動度は0.01～0.0001cm²/Vsであり、且つオン／オフ比は10³～10⁵であった。すなわち、DNTT-1PMI（立体異性体B）については、窒素下において加熱を行った場合だけでなく、大気下において加熱を行った場合にも、半導体特性が得られた。電界効果トランジスタ（FET）としての出力特性及び伝達特性をそれぞれ、図5及び6に示す。ここで、図5は、縦軸がドレイン電流（I_D（A））を示しており、横軸がドレイン電圧（V_D（V））を示している。また図6は、縦軸がドレイン電流（I_D（A））を示しており、横軸がゲート電圧（V_G（V））を示している。
- [0369] また、図8は、DNTT-1PMI（立体異性体B）を用いて得た有機半導体膜のチャネル部におけるDNTTの結晶状態を、偏光顕微鏡で観察した

結果を示す。この偏光顕微鏡によるチャネル部の観察によれば、加熱して有機半導体膜を得た後では、有機半導体膜の全面に、約 $1\ \mu\text{m}$ の微小な結晶粒子が形成されていることが確認された。したがって、加熱によって DNTT-1PMI から PMI が脱離して、DNTT の結晶が生成していることが確認された。

[0370] DNTT-1PMI（立体異性体B）から得られた有機半導体膜を有する上記のFET素子に関して、有機半導体膜中における残留DNTT-1PMI（立体異性体A及びB）の有無について、NMRにより確認した。結果を図7に示す。なお、この図7において、「DNTT」、「DNTT-1PMI（A）」、「DNTT-1PMI（B）」、及び「FET DNTT-1PMI（B）」はそれぞれ、DNTT、DNTT-1PMI（立体異性体A）、DNTT-1PMI（立体異性体B）、及びDNTT-1PMI（立体異性体B）から得られた有機半導体膜についての分析結果を示している。

[0371] 図7によれば、DNTT-1PMI（立体異性体B）から得られた有機半導体膜では、DNTTに相当するNMRピークのみでなく、DNTT-1PMI（立体異性体A及びB）両方に相当するNMRピークが観測される。すなわち、有機半導体膜中にDNTT-1PMI（立体異性体A及びB）が残留している場合であっても、十分な半導体特性を提供できることが確認された。

[0372] ここで、DNTTは溶解性が低く、したがってNMRによってピークが観察されにくい。一方で、DNTT-1PMI（立体異性体A及びB）は溶解性が高いため、溶解分に相当したNMRピークが観測されている。このため、このNMR結果からは、有機半導体膜におけるDNTT-1PMIとDNTTとの比は判断できない。なお、図7の「DNTT」のピークは、ノイズが大きくなっていることから理解されるように、他のピークと比較して倍率を大きくしている。また、有機半導体膜での検出されているDNTT-1PMI（立体異性体A及びB）のNMRピークの大きさが、DNTTのピークと相対してほぼ同程度であることより、残留成分のDNTT-1PMI（立

体異性体A及びB)は、微量であることが分かる。

[0373] 《実施例1-10B》

ジナフトチエノチオフェン(DNTT)とN-フェニルマレイミドとの付加反応を、上記の半経験手法(MOPAC)及び非経験手法(Gaussian)を用いるコンピュータシミュレーションによって確認した。

[0374] 結果を下記の表に示す。なお、上記の半経験手法(MOPAC)において、DNTTの生成熱は117.56 kcal/molとし、PMIの生成熱は5.83 kcal/molであるとした。

[0375]

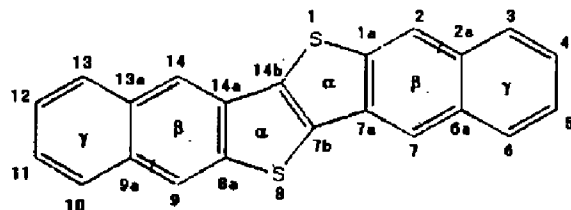
[表10]

表 10		付加条件		相対生成熱 (kcal/mol)			DNTT-1PMI (M) 又は DNTT-1PMI (Z) に 対する相対生成熱 (kcal/mol)		
		付加数	付加位置	Gaussian	MOPAC	平均	Gaussian	MOPAC	平均
	DNTT-1PMI (M)	1	M	6.39	24.77	15.58	-	-	-
	DNTT-1PMI (C)	1	C	-3.65	6.78	1.57	-	-	-
	DNTT-1PMI (Z)	1	Z	3.96	22.72	13.34	-	-	-
	DNTT-2PMI (MM)	2	MM	18.73	47.61	33.17	12.34	22.84	17.59
	DNTT-2PMI (ZZ)	2	ZZ	13.98	45.64	29.81	10.02	22.92	16.47
	DNTT-2PMI (MZ)	2	NZ	16.23	47.03	31.63	9.84	22.26	16.05
	DNTT-2PMI (ZM)	2	ZM	16.29	47.03	31.66	12.33	24.31	18.32

[0376] 表 10 の付加位置については、下記の化学式で示すとおりである。

[0377]

[化74]



M位：2－7

C位：7 b－1 4 b

Z位：3－6

MM位：2－7及び9－1 4

Z Z位：3－6及び1 0－1 3

M Z位及びZ M位：2－7及び1 0－1 3

[0378] 表10の結果からは、1分子のDNTTに1分子のPMIを付加する付加反応、及び1分子のDNTTに2分子のPMIを付加する付加反応が、実現可能であることが理解される。

[0379] 《実施例1－10C》

実施例1－10Aで合成したDNTT－1PMI（立体異性体A）のクロホルム1.5wt%溶液を、基材上に滴下して、50℃のホットプレート上で乾燥させることによって、基板上にDNTT－1PMI（立体異性体A）の薄膜を形成した。ここで、基材は、300nmのSiO₂酸化膜を有するnドーブシリコンウェハ（面抵抗0.005Ω・cm、厚さ約0.5mm）であった。

[0380] このDNTT－1PMI（立体異性体A）の薄膜を有する基板を、大気下において、210℃に加熱したホットプレート上にピンセットを用いて置き、急速加熱を行い、3分間保持した。この急速加熱により、DNTT－1P

M I（立体異性体 A）からフェニルマレイミドが脱離して、D N T T が析出した。この急速加熱では、約 15 秒で薄膜が無色から黄色へと変化することを目視で観測した。D N T T - 1 P M I（立体異性体 A）の熱脱離温度が 195℃であることを考慮すると、約 15 秒で約 200℃に達していると言え、これは約 800℃/分の昇温速度に相当する。

[0381] 基板上に析出した D N T T の偏光顕微鏡による観察結果を図 9 に示す。この図 9 で示されているように、100 μ m を越える長軸径を有する D N T T の結晶粒子が析出していた。

[0382] D N T T が析出した基板に対して、チャンネル長 50 μ m 及びチャンネル幅 1.5 mm のソース/ドレイン金電極を作製して、有機半導体素子を作製した（ボトムゲートトップコンタクト）。得られた有機半導体膜の特性を評価すると、p 型半導体特性を示した。また、キャリア移動度は 0.2 ~ 0.001 cm^2/Vs であり、且つオン/オフ比は $10^4 \sim 10^6$ であった。

[0383] 《実施例 1 - 10 D》

D N T T - 1 P M I（立体異性体 A）の薄膜を有する基板を、205℃に加熱したホットプレート上にピンセットを用いて置き、急速加熱を行い、5 分間保持したこと以外は、実施例 1 - 10 C と同様にして D N T T を析出させた。この急速加熱では、約 15 秒で薄膜が無色から黄色へと変化することを目視で観測した。D N T T - 1 P M I（立体異性体 A）の熱脱離温度が 195℃であることを考慮すると、約 15 秒で約 200℃に達していると言え、これは約 800℃/分の昇温速度に相当する。

[0384] 基板上に析出した D N T T の偏光顕微鏡による観察結果を図 10 に示す。この図 10 で示されているように、100 μ m を越える長軸径を有する D N T T の結晶粒子が析出していた。

[0385] 《実施例 1 - 10 E》

D N T T - 1 P M I（立体異性体 A）の薄膜を有する基板を、室温のホットプレート上にピンセットを用いて置き、そして大気雰囲気において、室温から 210℃まで 10 分間で昇温し（約 20℃/分の加熱速度）、そして 2

10℃で3分間にわたって等温保持したこと以外は、実施例1-10Cと同様にしてDNTTを析出させた。

[0386] 基板上に析出したDNTTの偏光顕微鏡による観察結果を図11に示す。この図11で示されているように、約1μmの微細なDNTTの結晶粒子が析出していた。

[0387] 《実施例1-10F》

DNTT-1PMI（立体異性体A）の代わりに実施例1-10Aで合成したDNTT-1PMI（立体異性体B）を用いたこと、及びDNTT-1PMI（立体異性体B）の薄膜を有する基板を、170℃に加熱したホットプレート上にピンセットを用いて置き、急速加熱を行い、15分間保持を実施したこと以外は、実施例1-10Cと同様にしてDNTTを析出させた。この急速加熱では、約15秒で薄膜が無色から黄色へと変化することを目視で観測した。DNTT-1PMI（立体異性体B）の熱脱離温度が155℃であることを考慮すると、約15秒で約160℃に達していると言え、これは約640℃/分の昇温速度に相当する。

[0388] 基板上に析出したDNTTの偏光顕微鏡による観察結果を図12に示す。この図12で示されているように、20μmを越える長軸径を有するDNTTの結晶粒子が析出していた。

[0389] 《実施例1-10G》

DNTT-1PMI（立体異性体A）の代わりに実施例1-10Aで合成したDNTT-1PMI（立体異性体B）を用いたこと、及びDNTT-1PMI（立体異性体B）の薄膜を有する基板を、室温のホットプレート上にピンセットを用いて置き、そして大気雰囲気において、室温から170℃まで8分間で昇温し（約20℃/分の加熱速度）、そして170℃で15分間にわたって等温保持したこと以外は、実施例1-10Cと同様にしてDNTTを析出させた。

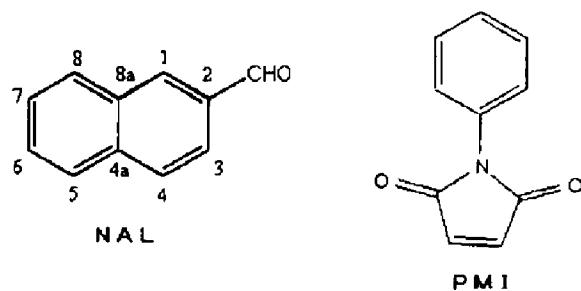
[0390] 基板上に析出したDNTTの偏光顕微鏡による観察結果を図13に示す。この図13で示されているように、約1μmの微細なDNTTの結晶粒子が

析出していた。

[0391] 《実施例 1-11》

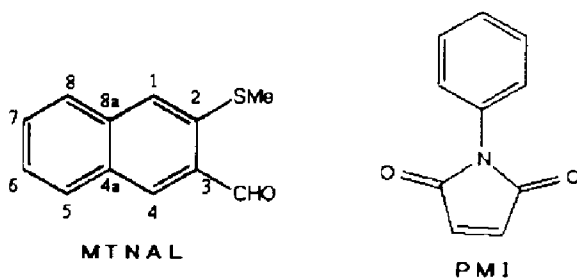
ナフトアルデヒド（NAL、構造式を下記に示す）とN-フェニルマレイミド（PMI、構造式を下記に示す）との付加反応を、上記の半経験手法（MOPAC）及び非経験手法（Gaussian）を用いるコンピュータシミュレーションによって確認した。

[0392] [化75]



[0393] 同様にして、3-メチルチオ-2-ナフトアルデヒド（MTNAL、構造式を下記に示す）とN-フェニルマレイミド（PMI、構造式を下記に示す）との付加反応を、コンピュータシミュレーションによって確認した。

[0394] [化76]



[0395] 結果を下記の表に示す。なお、上記の半経験手法 (MOPAC) において、NALの生成熱は9.58 kcal/molとし、MTNALの生成熱は12.28 kcal/molとし、PMIの生成熱は5.83 kcal/molであるとした。

[0396] [表11]

表 1 1

	付加条件			相対生成熱 (kcal/mol)		
	付加数	付加位置	付加反応	Gaussian	MOPAC	平均
NAL-1PMI (Z)	1	Z	熱	2.91	20.27	11.59
NAL-1PMI (M (Exo))	1	M (Exo)	熱	3.58	19.79	11.69
NAL-1PMI (M (Endo))	1	M (Endo)	熱	3.85	19.61	11.73
MTNAL-1PMI (Z)	1	Z	熱	2.44	22.54	12.49
MTNAL-1PMI (M (Exo))	1	M (Exo)	熱	8.31	24.68	16.50
MTNAL-1PMI (M (Endo))	1	M (Endo)	熱	7.91	24.17	16.04

[0397] 表9の付加反応の反応条件における「熱」は、熱によって付加反応を進行させられることを意味している。

[0398] 表11の付加位置は、下記のとおりである：

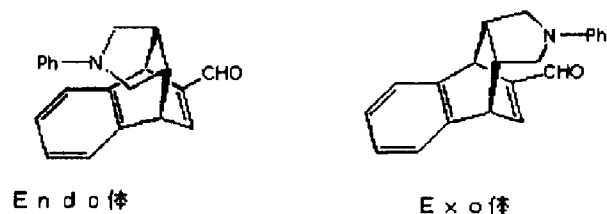
M位：1－4

Z位：8－5

[0399] 表11の結果からは、NALにPMIを付加する付加反応、及びMTNALにPMIを付加する付加反応が、実現可能であることが理解される。また、表11の結果からは、下記のEndo体及びExo体が、いずれも形成されることが理解される。

[0400]

[化77]



[0401] 《実施例 1-12》

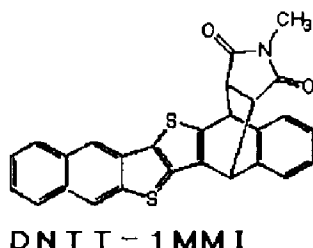
ジナフトチエノチオフェン (DNTT、MW=340.46) 500mg (1.47mmol)、N-メチルマレイミド (MMI、MW=111.1) 1.63g (14.7mmol、DNTT基準で1000mol%)、ラジカル補足剤としてのヒドロキノン (MW110.1) 16.2mg (N-メチルマレイミド基準で1mol%) を、メシチレン溶媒中において混合し、窒素下において160℃で2時間にわたって攪拌した。これにより、DNTTとMMIとのディールスーアルダー付加反応を行った。

[0402] その後、ろ過により固形物を取得し、クロロホルムで洗浄した。この固形物は、NMRによりDNTT (原料) であることが確認された (収量343.5mg、収率68.7mol%)。

[0403] ろ過液を、HPLCにより分取し、DNTTにMMI 1分子が付加した付加物化合物113.2mg (DNTT-1MMI、Mw=451.56、収率28.5mol%) を得た。この付加化合物の構造式を下記に示す。

[0404]

[化78]



[0405] 得られたDNTT-1MMPは、2種の立体異性体（それぞれ「立体異性体A」及び「立体異性体B」とする）の混合物であった。これらの立体異性体についての分析結果を下記に示す。なお、NMRの結果から、立体異性体Aがendo体であり、且つ立体異性体Bがexo体であると推定される。

[0406] DNTT-1MMI（立体異性体A）

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) : δ 8.28 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.94 (m, 1H), 7.88 (m, 1H), 7.47 (m, 2H), 7.46 (m, 1H), 7.42 (m, 1H), 7.21 (m, 2H), 5.18 (d, $J=2.9\text{ Hz}$, 1H), 5.11 (d, $J=2.9\text{ Hz}$, 1H), 3.37 (dd, $J=2.9\text{ Hz}$, 7.7 Hz, 1H), 3.35 (dd, $J=2.9\text{ Hz}$, 7.7 Hz, 1H), 2.53 (s, 3H)

MS (70 eV, DI) : 451.00 m/z

[0407] DNTT-1MMI（立体異性体B）

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) : δ 8.32 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.89 (m, 1H), 7.49 (m, 2H), 7.33 (m, 1H), 7.31 (m, 1H), 7.17 (m, 2H), 5.11 (d, $J=3.3\text{ Hz}$, 1H), 5.07 (d

, $J = 3.3 \text{ Hz}$, 1 H), 3.43 (dd, $J = 3.3 \text{ Hz}$, 8.4 Hz , 1 H), 3.40 (dd, $J = 3.3 \text{ Hz}$, 8.4 Hz , 1 H), 2.52 (s, 3 H)

MS (70 eV , DI) : 451.30 m/z

[0408] 質量分析 (MS) の検出値はいずれも、DNTT-1MMI ($M_w = 451.56$) と実質的に一致している。

[0409] 実施例 1-10A のようにして示差熱天秤分析を用いて、DNTT-1MMI の熱脱離特性を評価した。これによれば、DNTT-1MMI (立体異性体 A) では、 220°C から 260°C の温度範囲において熱脱離が起こった。なお、DNTT-1MMI (立体異性体 B) のサンプル微量であったため、熱脱離特性の評価が行えなかった。

[0410] DNTT-1MMI (立体異性体 A) に関しては、実施例 1-10A のようにして有機半導体膜を得て、半導体特性を評価した。ここで、有機半導体膜を得るための加熱は、窒素下において、 225°C で 2 時間にわたって行った。得られた有機半導体膜の特性を評価すると、p 型半導体特性を示した。また、キャリア移動度は、 $0.01 \sim 0.0001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、且つオン/オフ比は $10^3 \sim 10^5$ であった。

[0411] 《実施例 1-13》

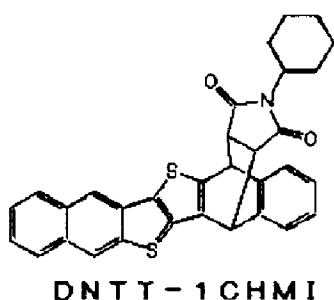
ジナフトチエノチオフェン (DNTT, $MW = 340.46$) 500 mg (1.47 mmol)、N-シクロヘキシルマレイミド (CHMI, $MW = 179.22$) 2.63 g (14.7 mmol 、DNTT 基準で $1000 \text{ mol}\%$)、ラジカル補足剤としてのヒドロキノン ($MW 110.1$) 16.2 mg (N-フェニルマレイミド基準で $1 \text{ mol}\%$) を、メシチレン溶媒中において混合し、窒素下において 160°C で 2 時間にわたって攪拌した。これにより、DNTT と CHMI とのディールスーアルダー付加反応を行った。

[0412] その後、ろ過により固形物を取得し、クロロホルムで洗浄した。この固形物は、NMR により DNTT (原料) であることが確認された (収量 478

5 mg、収率 95.7 mol %)。

[0413] ろ過液を、HPLCにより分取し、DNTTにCHMI 1分子が付加した付加化合物 28.9 mg (DNTT-1CHMI、 $M_w=519.13$ 、収率 2.1 mol %) を得た。この付加化合物の構造式を下記に示す。

[0414] [化79]



[0415] 得られたDNTT-1CHMIについての分析結果を下記に示す。なお、DNTT-1CHMIに関しては、立体異性体は得られなかった。

[0416] $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) : δ 8.31 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.89 (m, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.33 (m, 1H), 7.32 (m, 1H), 7.17 (m, 2H), 5.08 (d, $J=3.4\text{ Hz}$, 1H), 5.05 (d, $J=3.4\text{ Hz}$, 1H), 3.51 (m, 1H), 3.33 (dd, $J=3.4\text{ Hz}$, 8.3 Hz, 1H), 3.30 (dd, $J=3.4\text{ Hz}$, 8.3 Hz, 1H), 1.68 (m, 4H), 1.58 (m, 1H), 1.09 (m, 3H), 0.84 (m, 2H)

MS (70 eV, DI) : 519.20 m/z

[0417] 質量分析 (MS) の検出値は、DNTT-1CHMI ($M_w=519.13$) と実質的に一致している。

[0418] 実施例 1-10A のようにして示差熱天秤分析を用いて、DNTT-1

CHMIの熱脱離特性を評価した。これによれば、DNTT-1CHMIでは、200℃から280℃の温度範囲において熱脱離が起こった。

[0419] DNTT-1CHMIに関して、実施例1-10Aのようにして有機半導体膜を得て、半導体特性を評価した。ここで、有機半導体膜を得るための加熱は、窒素下において、210℃で2時間にわたって行った。得られた有機半導体膜の特性を評価すると、p型半導体特性を示した。キャリア移動度は、0.01~0.0001 cm²/Vsであり、且つオン/オフ比は10³~10⁵であった。

[0420] 《実施例1-14》

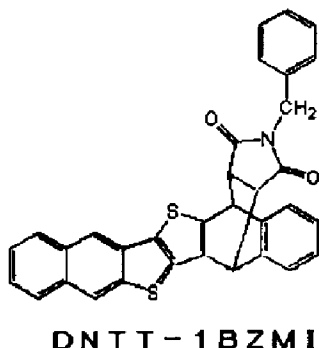
ジナフトチエノチオフェン(DNTT、MW=340.46)2000mg(5.87mmol)、N-ベンジルマレイミド(BZMI、MW=187.19)10.99g(58.7mmol、DNTT基準で1000mol%)、ラジカル補足剤としてヒドロキノン(MW110.1)64.8mg(N-ベンジルマレイミド基準で1mol%)をメシチレン溶媒中において混合し、窒素下において160℃で4時間にわたって攪拌した。これにより、DNTTとBZMIとのディールスーアルダー付加反応を行った。

[0421] その後、ろ過により固形物を取得し、クロロホルムで洗浄した。この固形物は、NMRによりDNTT(原料)であることが確認された(収量980mg、収率49.0mol%)。

[0422] ろ過液を、HPLCにより分取し、DNTTにBZMI1分子が付加した付加化合物659.2mg(DNTT-1BZMI、Mw=527.10、収率21.3mol%)を得た。この付加化合物の構造式を下記に示す。

[0423]

[化80]



[0424] 得られたDNTT-1BZMIについての分析結果を下記に示す。なお、DNTT-1BZMIに関しては、立体異性体は得られなかった。

[0425] $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) : δ 8.31 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.89 (m, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.23 (m, 2H), 7.18 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 1H), 7.14 (dd, $J=7.3\text{ Hz}$, 7.3 Hz , 2H), 6.99 (m, 2H), 6.75 (d, $J=7.3\text{ Hz}$, 2H), 5.08 (d, $J=3.3\text{ Hz}$, 1H), 5.05 (d, $J=3.3\text{ Hz}$, 1H), 4.28 (s, 2H), 3.44 (dd, $J=3.3\text{ Hz}$, 8.4 Hz , 1H), 3.41 (dd, $J=3.3\text{ Hz}$, 8.4 Hz , 1H)

MS (70 eV, DI) : 527.95 m/z

[0426] 質量分析 (MS) の検出値は、DNTT-1BZMI ($M_w=527.10$) と実質的に一致している。

[0427] 実施例 1-10A でのようにして示差熱天秤分析を用いて、DNTT-1BZMI の熱脱離特性を評価した。これによれば、DNTT-1BZMI では、 190°C から 260°C の温度範囲において熱脱離が起こった。

[0428] DNTT-1BZMI に関して、実施例 1-10A でのようにして有機半

導体膜を得て、半導体特性を評価した。ここで、有機半導体膜を得るための加熱は、窒素下において、200℃で2時間にわたって行った。得られた有機半導体膜の特性を評価すると、p型半導体特性を示した。それぞれのキャリア移動度は、0.01~0.0001 cm²/Vsであり、オン/オフ比は10³~10⁵であった。

[0429] 《実施例1-15》

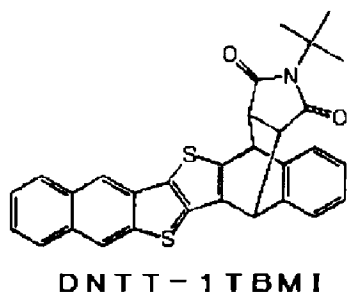
ジナフトチエノチオフェン (DNTT、MW=340.46) 500 mg (1.47 mmol)、N-tert-ブチルマレイミド (TBMI、MW=153.18) 2.25 g (14.7 mmol、DNTT基準で1000 mol %)、ラジカル補足剤としてのヒドロキノン (MW110.1) 16.2 mg (N-tert-ブチルマレイミド基準で1 mol %) をメシチレン溶媒中において混合し、窒素下において160℃で4時間にわたって攪拌した。これにより、DNTTにTBMIとのディールスーアルダー付加反応を行った。

[0430] その後、ろ過により固形物を取得し、クロロホルムで洗浄した。この固形物は、NMRによりDNTT (原料) であることが確認された (収量486 mg、収率97.2 mol %)。

[0431] ろ過液を、HPLCにより分取し、DNTTへのTBMI 1分子が付加した付加化合物2.1 mg (DNTT-1TBMI、Mw=493.64、収率0.29 mol %) を得た。この付加化合物の構造式を下記に示す。

[0432]

[化81]



[0433] DNTT-1TBM Iについての分析結果を下記に示す。なお、DNTT-1TBM Iに関しては、立体異性体は得られなかった。

[0434] $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) : δ 8.31 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.89 (m, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.35 (m, 1H), 7.33 (m, 1H), 7.18 (m, 2H), 5.06 (d, $J=3.3\text{ Hz}$, 1H), 5.02 (d, $J=3.3\text{ Hz}$, 1H), 3.23 (dd, $J=3.3\text{ Hz}$, 8.8 Hz, 1H), 3.16 (dd, $J=3.3\text{ Hz}$, 8.8 Hz, 1H), 2.59 (s, 9H)

[0435] 《実施例1-16》

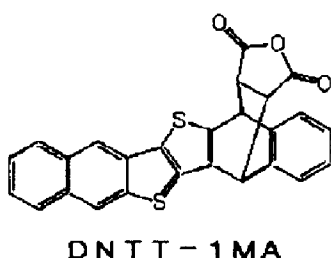
ジナフトチエノチオフェン (DNTT, $\text{MW}=340.46$) 500mg (1.47mmol)、無水マレイン酸 (MA, $\text{MW}=98.06$) 1.44g (14.7mmol、DNTT基準で1000mol%)、ラジカル補足剤としてのヒドロキノン ($\text{MW}110.1$) 16.2mg (無水マレイン酸基準で1mol%) をメシチレン溶媒中において混合し、窒素下において160℃で4時間にわたって攪拌した。これにより、DNTTとMAとのディールスーアルダー付加反応を行った。

[0436] その後、ろ過により固形物を取得し、クロロホルムで洗浄した。この固形

物は、NMRによりDNTT（原料）であることが確認された（収量472.2mg、収率94.4mol%）。

[0437] ろ過液を、HPLCにより分取し、DNTTにMA 1分子が付加した付加化合物32.2mg（DNTT-1MA、 $M_w=438.52$ 、収率5.0mol%）を得た。この付加化合物の構造式を下記に示す。

[0438] [化82]



[0439] 得られたDNTT-1MAについての分析結果を下記に示す。

[0440] $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) : δ 8.31 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.89 (m, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.23 (m, 2H), 7.00 (m, 2H), 5.09 (d, $J=3.3\text{Hz}$, 1H), 5.05 (d, $J=3.3\text{Hz}$, 1H), 3.44 (dd, $J=3.3\text{Hz}$, 8.4Hz, 1H), 3.41 (dd, $J=3.3\text{Hz}$, 8.4Hz, 1H)

MS (70eV, DI) : 341.31m/z

[0441] 質量分析 (MS) の検出値は、DNTT（分子量340.46）と一致しており、DNTT-1MAが質量分析 (70eV, DI) の条件に曝されることで、MAが脱離してDNTTが再生していることが示されている。

[0442] 《実施例2-1》

以下の実施例2-1～比較例2-2では、目的化合物の構造は、必要に応じて $^1\text{H-NMR}$ （ ^1H -核磁気共鳴スペクトル）、及びMS（質量分析ス

ペクトル)により決定した。使用した機器は以下のとおりである。

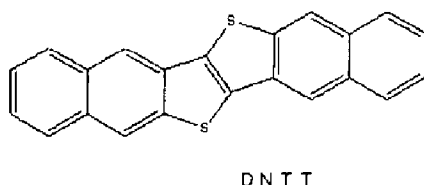
$^1\text{H-NMR}$: JNM-A-600 (600MHz)

MS : Shimadzu QP-5050A

[0443] (DNTTの生成)

非特許文献1のSupporting Informationに示される手法にしたがって、出発原料としての2-ナフトアルデヒド(MW=156.18)9.59g(61.4mmol)を用いて、ジナフトチエノチオフェン(DNTT)(MW=340.46、構造式を下記に示す)4.03g(11.8mmol、収率38.56%)を得た。

[0444] [化83]



[0445] (溶媒洗浄によるDNTTの精製)

このようにして得たDNTTを、クロロホルム及びヘキサン溶媒で洗浄し、そしてフィルターろ過した。この時点でのDNTT(精製物1)の色は、灰色がかかった黄色であった。純粋なDNTTは黄色であり、したがってこのDNTT(精製物1)灰色の着色は、DNTTの製造の間に用いたヨウ素を、DNTT固体が抱きこんでいることが原因と考えられる。また、図2で示すように、NMR(核磁気共鳴分光分析)によれば、このDNTT(精製物1)が芳香族性不純物を含んでいることが確認された。このDNTT(精製物1)の不純物含有率は、 $^1\text{H-NMR}$ データのプロトン比に基づいて計算すると約11mol%であった。

[0446] (本発明の方法によるDNTTの精製)

このDNTT（精製物1）500mgに対して、N-フェニルマレイミド（PMI）（MW=173.16）2.54g（118.3mmol、DNTT基準で1000mol%）、ラジカル補足剤としてのヒドロキノン（MW110.1）16.2mg（N-フェニルマレイミド基準で1mol%）、及びメシチレン溶媒を加えて混合液を得、この混合液を窒素雰囲気において160℃で2時間にわたって攪拌した。これにより、N-フェニルマレイミドによるDNTTに対するDiels-Alder付加反応を行った。

[0447] その後、ろ過により混合液の固形物を取得し、得られた固形物をクロロホルムで洗浄した。この固形物は、NMRによりDNTT（精製物2）であることが確認された（収量422.3mg、収率84.4mol%）。このDNTT（精製物2）は、黄色を呈しており、ヨウ素と推定される着色成分が除去されたことが確認された。また、図2で示すように、NMR（核磁気共鳴分光分析）によれば、DNTT（精製物2）では、DNTT（精製物1）に見られた不純物である芳香族性有機成分が除去されたことも確認できた。

[0448] （昇華によるDNTTの精製）

DNTTで、有機半導体特性を得るためには、さらなる高純度化が不可欠である。したがって、上記のようにして得られたDNTT（精製物2）を更に、昇華精製法を3回行って精製して、DNTT（精製物3）とした。

[0449] （FET素子の作製）

DNTT（精製物3）を用いて、蒸着法により、トップコンタクトボトムゲート型電界効果トランジスタ（FET: Field Effect Transistor）素子を作製した。

[0450] 具体的には、300nmのSiO₂酸化膜付nドーパシリコンウェハ（面抵抗0.005Ω・cm）に対して、UVオゾン処理を20分にわたって行って（アイUV-オゾン洗浄装置OC-250615-D+A、アイグラフィックス株式会社）、UVオゾン処理シリコン基板を得た。また、オクタデシルトリクロロシラン（ODTS、信越化学LS-6495）10mmol／トルエン溶液を調整して、この溶液中に、UVオゾン処理シリコン基板を2

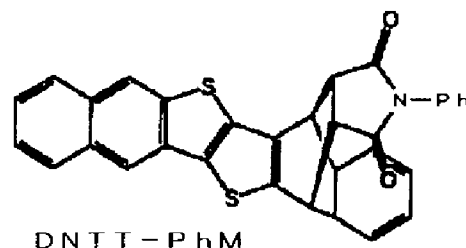
4時間浸漬させた。その後、真空蒸着法（サンヨー電子、抵抗加熱方式蒸着装置：SVC-700TM/700-2）により、DNTT（精製物3）で約50nmの薄膜を作製し、そしてチャネル幅50 μ m及びチャネル長1.5mmのソース／ドレイン金電極をDNTT上（トップコンタクト）に作製した。

[0451] このFET素子において半導体特性を測定したところ、p型半導体の特性を示した。また、キャリア移動度は1.3cm²/Vsであり、オン／オフ比は10⁷であった。

[0452] 《実施例2-2》

実施例2-1の本発明の方法によるDNTTの精製で得られたろ過液を、HPLC（高速液体クロマトグラフィ、Agilent 1100 Series HPLC: High Performance Liquid Chromatography, SHISEIDO CAPCELL PAK C18 TYPE UG120、溶媒：アセトニトリル／水）により分取して、下記の式のジナフトチエノチオフェン－フェニルマレイミド1付加物（DNTT-1PMI、立体異性体Endo体、Exo体、Mw=513.63、収量113.2mg、収率15.0mol%）を得た。

[0453] [化84]



[0454] DNTT-1PMI（Endo体及びExo体）についての分析結果をそれぞれ下記の（1）及び（2）下記に示す。

[0455] （1）DNTT-1PMI（Endo体）

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) : δ 8.30 (s, 1H)、8.23 (s, 1H)、7.95 (m, 1H)、7.89 (m, 1H)、7.50 (m, 2H)、7.47 (m, 2H)、7.25 (m, 2H)、7.12 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 1H)、7.07 (dd, $J=7.3\text{ Hz}$, 7.7 Hz, 2H)、6.50 (d, $J=7.7\text{ Hz}$, 2H)、5.30 (d, $J=3.3\text{ Hz}$, 1H)、5.22 (d, $J=3.3\text{ Hz}$, 1H)、3.54 (dd, $J=3.3\text{ Hz}$, 8.1 Hz, 1H)、3.51 (dd, $J=3.3\text{ Hz}$, 8.1 Hz, 1H)

MS (70 eV, DI) : 514.10 m/z

[0456] (2) DNTT-1PMI (Exo体)

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) : δ 8.33 (s, 1H)、8.25 (s, 1H)、7.97 (m, 1H)、7.90 (m, 1H)、7.49 (m, 2H)、7.42 (m, 1H)、7.40 (m, 1H)、7.31 (m, 1H)、7.30 (m, 2H)、7.26 (m, 2H)、6.53 (m, 2H)、5.22 (d, $J=3.3\text{ Hz}$, 1H)、5.18 (d, $J=3.3\text{ Hz}$, 1H)、3.59 (dd, $J=3.3\text{ Hz}$, 8.4 Hz, 1H)、3.56 (dd, $J=3.3\text{ Hz}$, 8.4 Hz, 1H)

MS (70 eV, DI) : 513.05 m/z

[0457] 質量分析 (MS) の検出値 (514.10 m/z 及び 513.05 m/z) は、DNTT-フェニルマレイミド1付加物 (DNTT-1PMI) ($M_w=513.63$) と一致していた。

[0458] このDNTT-1PMI (Endo体及びExo体) の熱脱離特性は、図3で示されているように、Endo体については195°C~260°Cで重量減少が31.9 wt %であり、Exo体については155°C~260°Cで重量減少が32.7 wt %であることが、示差熱天秤分析 (Rigaku TGA-DTA TG8120、窒素雰囲気、1°C/minの昇温分析) により確認された。

[0459] DNTT-1PMI ($M_w=513.63$) からPMIが逆Diels-

Alder 反応により熱脱離する場合の重量減少の計算値は 33.7 wt % であり、これは分析結果と一致している。また、熱脱離後の試料に関しては、NMR により DNTT と一致することが確認された。

[0460] DNTT-1PMI (Endo 体、Exo 体) は、窒素雰囲気において 260°C まで加熱して、精製された DNTT (精製物 2') 64.2 mg を得た。この DNTT (精製物 2') は、黄色を呈しており、ヨウ素と推定される着色成分が除去されたことが確認された。また、図 2 で示すように、NMR (核磁気共鳴分光分析) によれば、DNTT (精製物 2') では、DNTT (精製物 1) に見られた不純物である芳香族性有機成分が除去されたことも確認できた。

[0461] ろ過によって得られた固形物からの DNTT (実施例 2-1 の精製物 2) と、DNTT-1PMI から得た DNTT (実施例 2-2 の精製物 2') とを合計すると、収量 486.5 mg、収率 97.3 mol % であった。

[0462] 《比較例 2-1》

本発明の方法による DNTT の精製を行わないことを除いて実施例 2-1 と同様にして、すなわち実施例 2-1 の DNTT (精製物 1) を 3 回にわたって昇華精製法により精製して、DNTT (精製物 3') を得た。昇華精製した後の DNTT では、灰色の着色はやや薄くなったものの、灰色成分は除去することができなかった。

[0463] このようにして得た DNTT (精製物 3') を用いて、実施例 2-1 と同様にして、蒸着法により FET 素子を作製した。この FET 素子において半導体特性を測定したところ、p 型半導体の特性を示した。また、キャリア移動度は $0.023 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、オン/オフ比は 10^4 であった。したがって、比較例 2-1 の FET 素子は、実施例 2-1 の FET 素子と比較して有意に劣っていた。

[0464] 《比較例 2-2》

実施例 2-1 の DNTT (精製物 1) を、窒素雰囲気のメシチレン溶媒中において 160°C で 2 時間にわたって攪拌して、精製した。この精製では、

DNTT（精製物１）の灰色の着色が変化せずに維持された。したがって、この精製では、このDNTT（精製物１）固体に抱き込まれているヨウ素は除去されなかったと考えられる。

[0465] 《実施例３－１》

この実施例では、２種類の付加化合物を含有する有機半導体膜形成用溶液を調製し、その固形物としての析出状態について確認した。

[0466] 上記の実施例１－１０Ａでのようにして、ジナフトチエノチオフェン（DNTT）にN-フェニルマレイミド（PMI）１分子が付加した付加化合物（DNTT-1 PMI（立体異性体A））を得た。ここで、このDNTT-1 PMI（立体異性体A）は、NMRの結果から、endo体であると推定される。また、上記の実施例１－１３でのようにして、ジナフトチエノチオフェン（DNTT）にN-シクロヘキシルマレイミド（CHMI）１分子が付加した付加化合物（DNTT-1 CHMI）を得た。

[0467] 合計で１．０質量％の量のDNTT-1 PMI及びDNTT-1 CHMIをクロロホルムに加えて、有機半導体膜形成用溶液を得た。ここで、DNTT-1 PMIとDNTT-1 CHMIとのモル比は、１：１になるようにした。

[0468] 〈結晶化の評価〉

この有機半導体膜形成用溶液をシリコンウェハに滴下し、溶媒であるクロロホルムを常温の大気中において揮発させて固形物を析出させた。この固形物の析出状態を顕微鏡にて観察した。結果を図１に示す。ここで、図１（a）は、この固形物の全体を示す写真であり、且つ図１（a）は、この固形物の拡大写真（５００倍）である。

[0469] 図１から理解されるように、固形物が膜状に析出しており、実質的に結晶化が進行していないことが確認された。これは、有機半導体膜形成用溶液が２種類の付加化合物を含有していることにより、溶媒が揮発して固形物が析出する際に、結晶化が抑制されていることによると考えられる。

[0470] 〈FETの作製〉

この有機半導体膜形成用溶液を用いて、下記のようにして、ボトムコンタクトボトムゲート型FET (Field effect Transistor) 素子を作製した。

[0471] 基材は、300 nmのSiO₂酸化膜付nドーピングシリコンウェハ（面抵抗0.005 Ω・cm）のSiO₂酸化膜上に、チャネル長50 μm及びチャネル幅1.5 mmのソース／ドレイン金電極を作製して得た（ボトムコンタクト）。

[0472] 有機半導体膜形成用溶液を、室温において基材のチャネル部に滴下し、速やかに揮発させて膜を得、そしてこの膜を加熱して有機半導体膜を得た。その後、窒素下において、210℃で2時間にわたってこの膜を加熱して、有機半導体膜を得た。

[0473] 窒素下における加熱の前後において、この膜を観察した。結果を図2に示す。ここで、図2（a）は、加熱（アニール）の前の観察結果を示しており、また図2（b）は、加熱の後の観察結果を示している。この図2からは、加熱によって、有機半導体膜全体にわたって微小な結晶粒子が析出することが理解される。

[0474] 得られたFETの有機半導体膜の特性を評価すると、p型半導体特性を示した。また、キャリア移動度は最大で0.01 cm²/Vsであり、且つオン／オフ比は最大で10⁵であった。

[0475] 《実施例3-2》

この実施例では、付加化合物とこの付加化合物を構成する化合物とを含有する有機半導体膜形成用溶液を調製し、その固形物としての析出状態について確認した。

[0476] 上記の実施例1-10Aでのようにして、ジナフトチエノチオフェン（DN TT）にN-フェニルマレイミド（PMI）1分子が付加した付加化合物（DN TT-1 PMI（立体異性体A））を得た。ここで、このDN TT-1 PMI（立体異性体A）は、NMRの結果から、endo体であると推定される。

[0477] 1. 0質量%の量のDNTT-1PMI、及びDNTT-1PMIに対して1mol%のPMIをクロロホルムに加えて、有機半導体膜形成用溶液を得た。

[0478] 〈結晶化の評価〉

この有機半導体膜形成用溶液をシリコンウェハに滴下し、溶媒であるクロロホルムを常温の大気中において揮発させて固形物を析出させた。この固形物の析出状態を顕微鏡にて観察すると、固形物が膜状に析出しており、実質的に結晶化が進行していないことが確認された。これは、有機半導体膜形成用溶液が付加化合物とこの付加化合物を構成する化合物を含有していることにより、溶媒が揮発して固形物が析出する際に、結晶化が抑制されていることによると考えられる。

[0479] 〈FETの作製〉

この有機半導体膜形成用溶液を用いて、実施例3-1のようにして、ボトムコンタクトボトムゲート型FET素子を作製した。得られたFETの有機半導体膜の特性を評価すると、p型半導体特性を示した。また、キャリア移動度は最大で $0.01\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、且つオン/オフ比は最大で 10^5 であった。

[0480] 《実施例3-3》

この実施例では、付加化合物とこの付加化合物を構成する化合物とを含有する有機半導体膜形成用溶液を調製し、その固形物としての析出状態について確認した。

[0481] 上記の実施例1-13のようにして、ジナフトチエノチオフェン(DNTT)にN-シクロヘキシルマレイミド(CHMI)1分子が付加した付加化合物(DNTT-1CHMI)を得た。

[0482] 1. 0質量%の量のDNTT-1CHMI、及びDNTT-1CHMIに対して1mol%のPMIをクロロホルムに加えて、有機半導体膜形成用溶液を得た。

[0483] 〈結晶化の評価〉

この有機半導体膜形成用溶液をシリコンウェハに滴下し、溶媒であるクロロホルムを常温の大気中において揮発させて固形物を析出させた。この固形物の析出状態を顕微鏡にて観察すると、固形物が膜状に析出しており、実質的に結晶化が進行していないことが確認された。これは、有機半導体膜形成用溶液が付加化合物とこの付加化合物を構成する化合物を含有していることにより、溶媒が揮発して固形物が析出する際に、結晶化が抑制されていることによると考えられる。

[0484] 〈FETの作製〉

この有機半導体膜形成用溶液を用いて、実施例3-1のようにして、ボトムコンタクトボトムゲート型FET素子を作製した。得られたFETの有機半導体膜の特性を評価すると、p型半導体特性を示した。また、キャリア移動度は最大で $0.01\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、且つオン/オフ比は最大で 10^5 であった。

[0485] 《比較例3-1》

この比較例では、付加化合物のみを含有する有機半導体膜形成用溶液を調製し、その固形物としての析出状態について確認した。

[0486] 上記の実施例1-10Aのようにして、ジナフトチエノチオフェン(DNTT)にN-フェニルマレイミド(PMI)1分子が付加した付加化合物(DNTT-1PMI(立体異性体A))を得た。ここで、このDNTT-1PMI(立体異性体A)は、NMRの結果から、endo体であると推定される。

[0487] 1.0質量%の量のDNTT-1PMIをクロロホルムに加えて、有機半導体膜形成用溶液を得た。

[0488] 〈結晶化の評価〉

この有機半導体膜形成用溶液をシリコンウェハに滴下し、溶媒であるクロロホルムを常温の大気中において揮発させて固形物を析出させた。結果を図3に示す。ここで、図3は、この固形物の拡大写真(500倍)である。

[0489] 図3から理解されるように、固形物は粒子状に析出しており、固形物の膜

状は得られなかった。これは、有機半導体膜形成用溶液から溶媒が揮発する間にDNTT-1PMIの結晶化が進行したことによると考えられる。

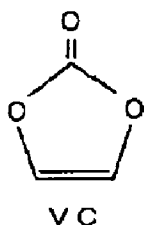
[0490] 〈FETの作製〉

この有機半導体膜形成用溶液を用いて、実施例3-1でのようにして、ボトムコンタクトボトムゲート型FET素子を作製した。得られたFETの有機半導体膜の特性を評価が、半導体としての特性は得られなかった。また、得られたFETの有機半導体膜を偏光顕微鏡によって観察した。結果を図4に示す。図4から理解されるように、有機半導体が粒子を形成しており、電極間のチャネルにおいて有機半導体膜の経路が形成されていなかった。

[0491] 《実施例4-1》

ジナフトチエノチオフェン(DNTT)と炭酸ビニレン(VC(ビニレンカーボネート)、構造式を下記に示す)との付加反応を、上記の半経験手法(MOPAC)及び非経験手法(Gaussian)を用いるコンピュータシミュレーションによって確認した。

[0492] [化85]



[0493] 結果を下記の表に示す。なお、上記の半経験手法(MOPAC)において、DNTTの生成熱は 117.56 kcal/mol とし、VCの生成熱は -59.30 kcal/mol であるとした。

[0494]

[表12]

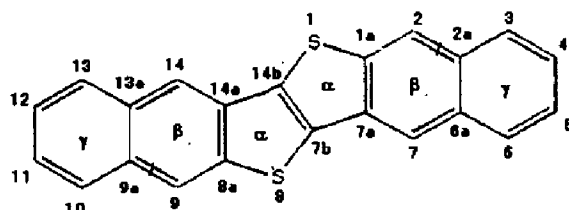
表 1

	付加条件			相対生成熱 (kcal/mol)		
	付加数	付加位置	付加反応	Gaussian	MOPAC	平均
DNTT-1VC (M)	1	M	熱	9.73	49.34	29.54
DNTT-1VC (L)	1	L	熱	-29.89	20.81	-4.54
DNTT-1VC (Z)	1	Z	熱	7.61	47.69	27.65
DNTT-1VC (T)	1	T	光	-2.62	42.43	19.91
DNTT-1VC (C)	1	C	光	-1.42	30.88	14.73

[0495] 表 1 の付加反応の反応条件における「光」及び「熱」はそれぞれ、光及び熱によって付加反応を進行させられることを意味している。

[0496] 表 1 の付加位置については、下記の化学式で示すとおりである。

[0497] [化86]



M位：2－7

L位：4－5

Z位：3－6

T位：3－4、又は5－6

C位：7 b－1 4 b

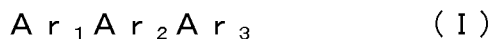
[0498] 表 1 の結果からは、DNTTにVCを付加する付加反応が、実現可能であることが理解される。

符号の説明

- [0499] 1 有機半導体
- 2 ソース電極
- 3 ドレイン電極
- 5 誘電体層（酸化ケイ素）
- 7 シリコンウェハ基材（ゲート電極）
- 1 0 有機半導体素子

請求の範囲

[請求項1] 下記の式 (I) の縮合多環芳香族化合物に、二重結合を有する化合物 (II) が前記二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する、付加化合物：



(Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

Ar_2 は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

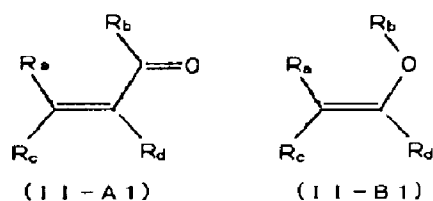
Ar_1 と Ar_2 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

Ar_2 と Ar_3 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している)。

[請求項2] 二重結合を有する前記化合物 (II) が求ジエン体として、式 (I) の縮合多環芳香族化合物に脱離可能に付加する化合物である、請求項1に記載の付加化合物。

[請求項3] 二重結合を有する前記化合物 (II) が、下記の式 (II-A1) 及び (II-B1) のいずれかの化合物である、請求項2に記載の付加化合物：

[化1]



(R_a 、 R_b 、 R_c 及び R_d はそれぞれ独立に、結合、水素、ハロゲン、水酸基、アミド基、メルカプト基、シアノ基、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数2～10のアルキニル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数4～10の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数1～10のエステル基、炭素原子数1～10のエーテル基、炭素原子数1～10のケトン基、炭素原子数1～10のアミノ基、炭素原子数1～10のアミド基、炭素原子数1～10のイミド基、及び炭素原子数1～10のスルフィド基からなる群より選択され、

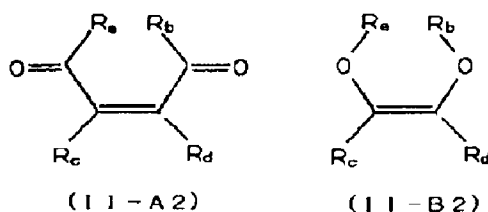
R_a 及び R_b は、互いに結合して環を形成していてもよく、且つ

R_c 及び R_d は、互いに結合して環を形成していてもよい)。

[請求項4]

二重結合を有する前記化合物 (I I) が、下記の式 (I I - A 2) 及び (I I - B 2) のいずれかの化合物である、請求項3に記載の付加化合物：

[化2]



(R_b 、 R_c 、 R_d 及び R_e はそれぞれ独立に、結合、水素、ハロゲン、水酸基、アミド基、メルカプト基、シアノ基、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数2～10のアルキニル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数4～10の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数1～10のエステル基、炭素原子数1～10のエーテル基、炭素原子数1～10の

ケトン基、炭素原子数 1～10 のアミノ基、炭素原子数 1～10 のアミド基、炭素原子数 1～10 のイミド基、及び炭素原子数 1～10 のスルフィド基からなる群より選択され、

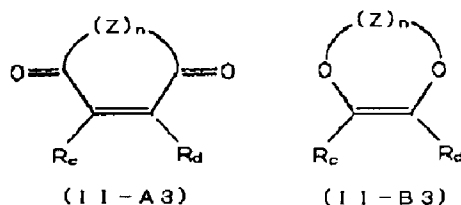
R_c 及び R_d は、互いに結合して環を形成していてもよく、且つ

R_c 及び R_d は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[請求項5]

二重結合を有する前記化合物 (I I) が、下記の式 (I I-A 3) 及び (I I-B 3) のいずれかの化合物である、請求項 4 に記載の付加化合物：

[化3]



(R_c 及び R_d はそれぞれ独立に、結合、水素、ハロゲン、水酸基、アミド基、メルカプト基、シアノ基、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 2～10 のアルケニル基、炭素原子数 2～10 のアルキニル基、炭素原子数 1～10 のアルコキシ基、炭素原子数 4～10 の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数 1～10 のエステル基、炭素原子数 1～10 のエーテル基、炭素原子数 1～10 のケトン基、炭素原子数 1～10 のアミノ基、炭素原子数 1～10 のアミド基、炭素原子数 1～10 のイミド基、及び炭素原子数 1～10 のスルフィド基からなる群より選択され、

R_c 及び R_d は、互いに結合して環を形成していてもよく、

n は、1～5 の整数であり、且つ

Z は、結合 (—)、酸素 (—O—)、メチレン性炭素 (—C(R

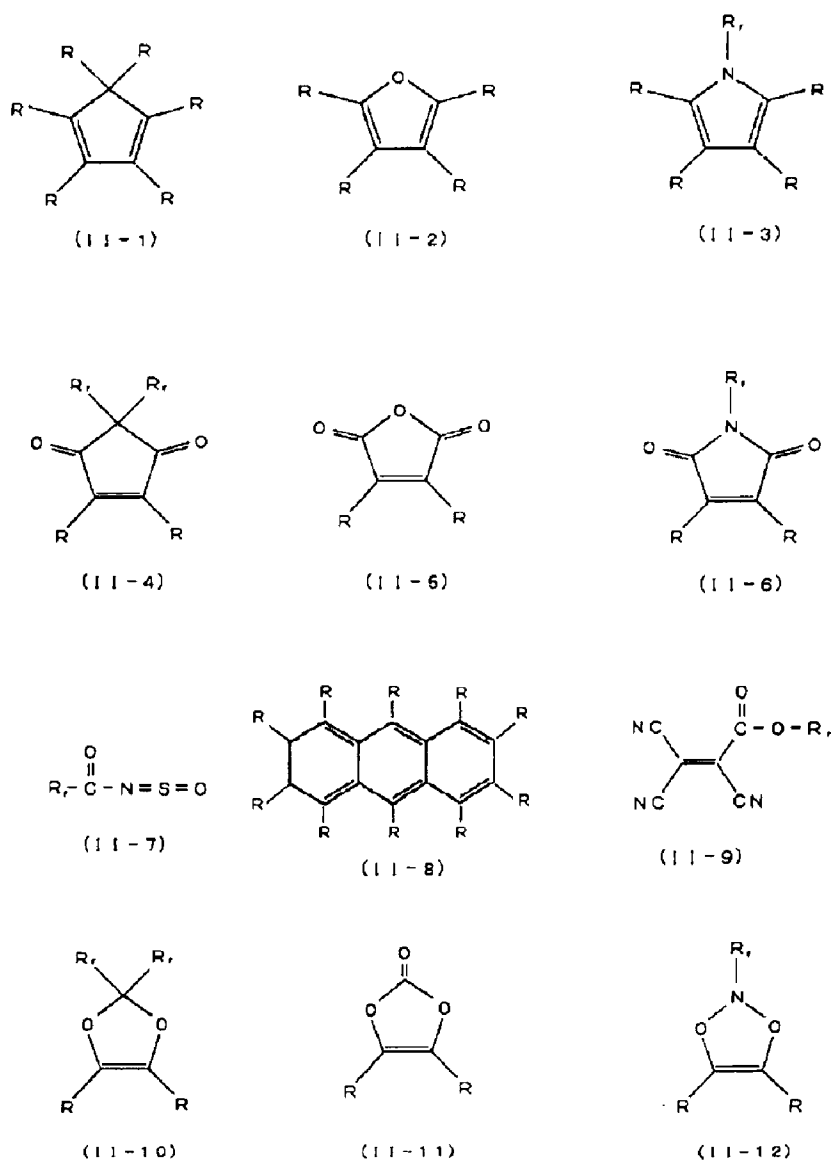
$r)$ $_2$ —)、エチレン性炭素 ($-\text{C}(\text{R}_r)=$)、カルボニル基 ($-\text{C}(=\text{O})-$)、窒素 ($-\text{N}(\text{R}_r)-$)、及び硫黄 ($-\text{S}-$) からなる群より選択され、且つ n が 2 又はそれよりも大きいときにはそれぞれ異なってもよい (R_r はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルキニル基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素原子数 4 ~ 10 の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数 1 ~ 10 のエステル基、炭素原子数 1 ~ 10 のエーテル基、炭素原子数 1 ~ 10 のケトン基、炭素原子数 1 ~ 10 のアミノ基、炭素原子数 1 ~ 10 のアミド基、炭素原子数 1 ~ 10 のイミド基、及び炭素原子数 1 ~ 10 のスルフィド基からなる群より選択される))。

[請求項6] 二重結合を有する前記化合物 (I I) が、共役ジエン体として、式 (I) の縮合多環芳香族化合物に脱離可能に付加する化合物である、請求項 1 に記載の付加化合物。

[請求項7] 二重結合を有する前記化合物 (I I) が、環状部分を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の付加化合物。

[請求項8] 二重結合を有する前記化合物 (I I) が、下記の式 (I I - 1) ~ (I I - 12) のいずれかを有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の付加化合物：

[化4]

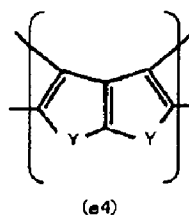
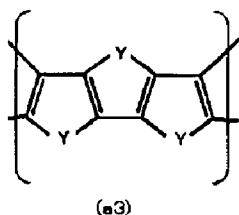
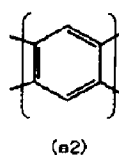
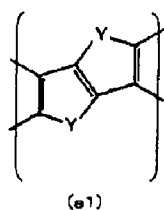


(R及びR_rはそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、水酸基、アミド基、メルカプト基、シアノ基、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数2～10のアルキニル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数4～10の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数1～10のエステル基、炭素原子数1～10のエーテル基、炭素原子数1～10のケトン基、炭素原子

数 1 ～ 10 のアミノ基、炭素原子数 1 ～ 10 のアミド基、炭素原子数 1 ～ 10 のイミド基、及び炭素原子数 1 ～ 10 のスルフィド基からなる群より選択される)。

[請求項9] A_{r2} が、置換又は非置換の下記の (a1) ～ (a4) からなる群より選択される芳香族環部分又は縮合芳香族環部分である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の付加化合物：

[化5]

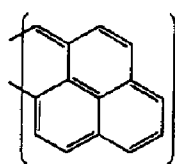


(Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素)。

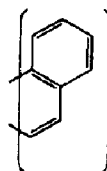
[請求項10] A_{r1} 及び A_{r3} がそれぞれ独立に、置換又は非置換の 2 ～ 4 個のベンゼン環が縮合している縮合ベンゼン環部分から選択される、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の付加化合物。

[請求項11] A_{r1} 及び A_{r3} がそれぞれ独立に、置換又は非置換の下記の (b1) ～ (b4) の縮合ベンゼン環部分からなる群より選択される、請求項 10 に記載の付加化合物：

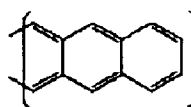
[化6]



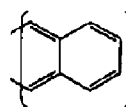
(b1)



(b2)



(b3)



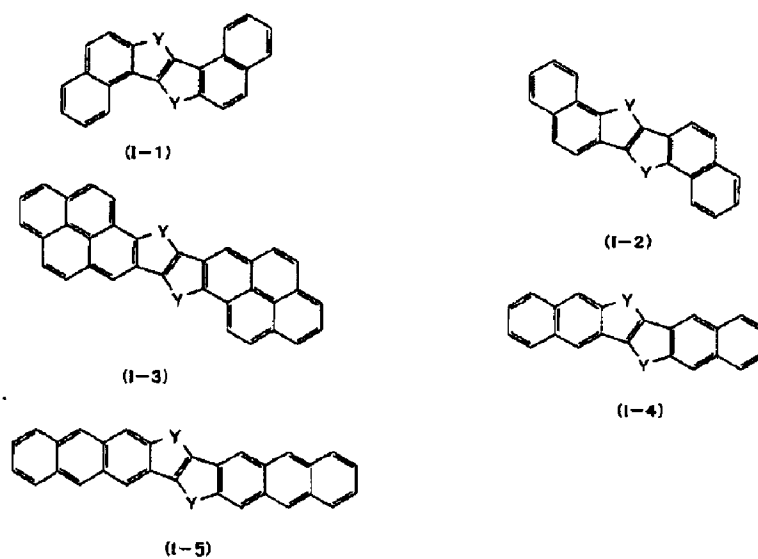
(b4)

[請求項12] 減圧及び／又は加熱によって、前記式（I）の縮合多環芳香族化合物から、二重結合を有する前記化合物（I-I）を脱離させることができる、請求項1～11のいずれかに記載の付加化合物。

[請求項13] 前記式（I）の縮合多環芳香族化合物が有機半導体化合物である、請求項1～12のいずれかに記載の付加化合物。

[請求項14] 前記式（I）の縮合多環芳香族化合物が、置換又は非置換の下記の式（I-1）～（I-5）の化合物からなる群より選択される、請求項13に記載の付加化合物：

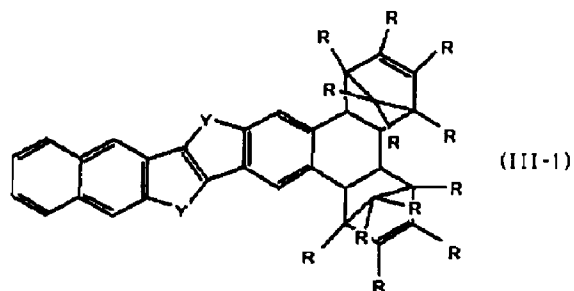
[化7]



(Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素)。

[請求項15] 下記の式 (III-1) を有する化合物又はその立体異性体である、請求項1に記載の付加化合物：

[化8]



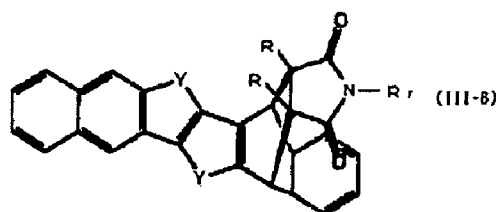
(Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素であり、
R及びR_rはそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素原子数1～

10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数2～10のアルキニル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数4～10の芳香族基、炭素原子数1～10のエステル基、炭素原子数1～10のエーテル基、炭素原子数1～10のケトン基、炭素原子数1～10のアミノ基、炭素原子数1～10のアミド基、炭素原子数1～10のイミド基、及び炭素原子数1～10のスルフィド基からなる群より選択され、且つ

縮合ベンゼン環部分は、置換又は非置換である）。

[請求項16] 下記の式（III-6）を有する化合物又はその立体異性体である、請求項1に記載の付加化合物：

[化9]



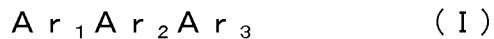
（Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素であり、

Rはそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数2～10のアルキニル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数4～10の芳香族基、炭素原子数1～10のエステル基、炭素原子数1～10のエーテル基、炭素原子数1～10のケトン基、炭素原子数1～10のアミノ基、炭素原子数1～10のアミド基、炭素原子数1～10のイミド基、及び炭素原子数1～10のスルフィド基からなる群より選択され、且つ

縮合ベンゼン環部分は、置換又は非置換である）。

- [請求項17] E x o 付加体である、請求項 1 6 に記載の付加化合物。
- [請求項18] 前記芳香族環部分又は縮合芳香族環部分の置換が、それぞれ独立に、ハロゲン、炭素原子数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素原子数 2 ～ 2 0 のアルケニル基、炭素原子数 2 ～ 2 0 のアルキニル基、炭素原子数 4 ～ 2 0 の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数 2 ～ 1 0 のエステル基、炭素原子数 1 ～ 2 0 のエーテル基、炭素原子数 1 ～ 2 0 のケトン基、炭素原子数 1 ～ 2 0 のアミノ基、炭素原子数 1 ～ 2 0 のアミド基、炭素原子数 1 ～ 2 0 のイミド基、及び炭素原子数 1 ～ 2 0 のスルフィド基からなる群より選択される置換基によってなされている、請求項 1 ～ 1 7 のいずれかに記載の付加化合物。
- [請求項19] 請求項 1 ～ 1 8 のいずれかに記載の付加化合物が溶媒に溶解される、付加化合物含有溶液。
- [請求項20] 請求項 1 ～ 1 8 のいずれかに記載の付加化合物及び少なくとも 1 つのその立体異性体が溶媒に溶解されてなり、且つ前記付加化合物及びその立体異性体の合計に対する熱脱離温度が最も低い立体異性体の割合 { 前記付加化合物及びその立体異性体のうちの熱脱離温度が最も低い立体異性体 / 前記付加化合物及びその立体異性 } が、5 0 m o l % 超である、請求項 1 9 に記載の溶液。
- [請求項21] 請求項 1 ～ 1 8 のいずれかに記載の付加化合物の E x o 体及び E n d o 体が溶媒に含有されてなり、且つ前記付加化合物の E x o 体と E n d o 体との合計に対する熱脱離温度が低い方の立体異性体の割合 { E x o 体及び E n d o 体のうちの熱脱離温度が低い方の立体異性体 / (E x o 体 + E n d o 体) } が、5 0 m o l % 超である、請求項 2 0 に記載の溶液。
- [請求項22] 請求項 1 6 に記載の付加化合物の E x o 体及び E n d o 体が溶媒に含有されてなり、且つ前記付加化合物の E x o 体と E n d o 体との合計に対する E x o 体の割合 { E x o 体 / (E x o 体 + E n d o 体) } が、5 0 m o l % 超である、請求項 1 9 に記載の溶液。

- [請求項23] 請求項 19～22のいずれかに記載の前記付加化合物含有溶液を、
基材に塗布して、膜を作製するステップ、そして
前記膜に減圧及び／又は加熱を行って、前記付加化合物から二重結合を有する前記化合物（I I）を脱離及び除去して、前記式（I）の縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体膜を得るステップ、
を含む、有機半導体膜の生成方法。
- [請求項24] 二重結合を有する前記化合物（I I）の脱離及び除去を、100℃／分を超える加熱速度での加熱によって行う、請求項23に記載の方法。
- [請求項25] 前記加熱を、前記膜を有する前記基材を加熱された物体に直接に接触させること、前記膜を有する前記基材を加熱された領域に導入すること、及び／又は膜側又は基材側に電磁波を放射することによって行う、請求項23又は24に記載の方法。
- [請求項26] 前記有機半導体膜が、長軸径5 μ m超の前記式（I）の縮合多環芳香族化合物の結晶を有する、請求項24又は25に記載の方法。
- [請求項27] 前記脱離及び除去を大気下で行う、請求項23～26のいずれかに記載の方法。
- [請求項28] 請求項23～27のいずれかに記載の方法によって有機半導体膜を生成するステップを含む、有機半導体デバイスの製造方法。
- [請求項29] 有機半導体膜を有する有機半導体デバイスであって、前記有機半導体膜が、請求項1～18のいずれかに記載の付加化合物から二重結合を有する前記化合物（I I）が脱離した構造を有する前記式（I）の縮合多環芳香族化合物で作られており、且つ前記有機半導体膜が、請求項1～18のいずれかに記載の付加化合物を含有している、有機半導体デバイス。
- [請求項30] 有機半導体膜を有する有機半導体デバイスであって、前記有機半導体膜が、長軸径5 μ m超の下記の式（I）の縮合多環芳香族化合物の結晶を有する、有機半導体デバイス：



(A_{r_1} 及び A_{r_3} はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

A_{r_2} は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

A_{r_1} と A_{r_2} は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

A_{r_2} と A_{r_3} は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している)。

[請求項31] 前記有機半導体膜が、溶液法によって得られた膜である、請求項30に記載の有機半導体デバイス。

[請求項32] ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ゲート絶縁膜、及び前記有機半導体膜を有する薄膜トランジスタであって、前記ゲート絶縁膜によって前記ソース電極及び前記ドレイン電極と前記ゲート電極とを絶縁し、且つ前記ゲート電極に印加される電圧によって前記ソース電極から前記ドレイン電極へと前記有機半導体を通して流れる電流を制御する薄膜トランジスタである、請求項29～31に記載の有機半導体デバイス。

[請求項33] 前記式(I)の縮合多環芳香族化合物を、二重結合を有する前記化合物(II)と混合するステップを含む、請求項1～18のいずれかに記載の有機化合物の合成方法。

[請求項34] 下記の式(I')の化合物に、二重結合を有する化合物(II)が前記二重結合を介して付加されてなる構造を有する、付加化合物：

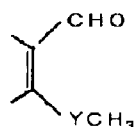


{ A_{r_1} は、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、且つ

Qは、下記の式を有し、且つ A_{r_1} の縮合芳香環の一部を構成し

ている：

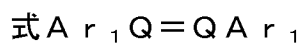
[化10]



(Yは、カルコゲンから選択される元素である) }。

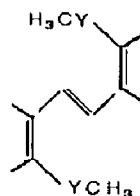
[請求項35]

(a) 請求項34に記載の付加化合物2分子を反応させて、下記の式の化合物を得ること：



(Q=Qは、下記の構造を示す：

[化11]



)、そして

(b) 前記式 $A r_1 Q = Q A r_1$ の得られた化合物をヨウ素と反応させること、

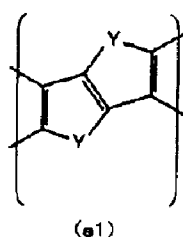
を含む、下記の式 (I (a 1)) の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する化合物 (I I) が前記二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する付加化合物の製造方法：



(Ar_1 は、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$Ar_{2(a1)}$ は、下記の式(a1)の縮合芳香族環部分であり、且つ

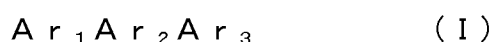
[化12]



Ar_1 と $Ar_{2(a1)}$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している)。

[請求項36]

下記のステップ(a)～(d)を含む、下記の式(I)の縮合多環芳香族化合物の精製方法：



(Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

Ar_2 は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

Ar_1 と Ar_2 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

Ar_2 と Ar_3 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している)；

(a) 前記式(I)の縮合多環芳香族化合物の粗生成物を提供するステップ、

(b) 二重結合を有する化合物 (I I) であって、前記式 (I) の縮合多環芳香族化合物に脱離可能に付加する化合物 (I I) を提供するステップ、

(c) 前記式 (I) の縮合多環芳香族化合物と前記二重結合を有する化合物 (I I) とを混合して、これらの化合物の付加化合物が少なくとも部分的に溶解している混合液を得るステップ、並びに

(d) 前記混合液から、精製された前記式 (I) の縮合多環芳香族化合物を分離して得るステップ。

[請求項37] ステップ (a) において提供される前記式 (I) の縮合多環芳香族化合物の粗生成物が、ハロゲン及び／又は金属の元素又はその化合物、及び／又は芳香族化合物を不純物として含有している、請求項 36 に記載の方法。

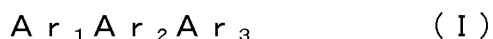
[請求項38] 二重結合を有する前記化合物 (I I) が、請求項 2～8、及び 18 のいずれかに記載の二重結合を有する前記化合物 (I I) から選択される、請求項 36 又は 37 に記載の方法。

[請求項39] 式 (I) の前記縮合多環芳香族化合物が、請求項 9～11、13、14、及び 18 のいずれかに記載の式 (I) の前記縮合多環芳香族化合物から選択される、請求項 36～38 のいずれかに記載の方法。

[請求項40] ステップ (c) において更に溶媒を混合する、請求項 36～39 のいずれかに記載の方法。

[請求項41] 請求項 36～40 のいずれかに記載の方法によって前記式 (I) の縮合多環芳香族化合物の粗生成物を精製するステップを含む、前記式 (I) の縮合多環芳香族化合物の製造方法。

[請求項42] 下記の式 (I) の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する化合物 (I I) が脱離可能に付加されてなる構造を有する付加化合物から、前記化合物 (I I) を脱離させることを含む、下記の式 (I) の縮合多環芳香族化合物を製造する方法：



($A r_1$ 及び $A r_3$ はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

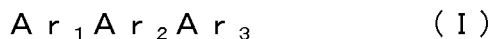
$A r_2$ は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$A r_1$ と $A r_2$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

$A r_2$ と $A r_3$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している)。

[請求項43] 請求項41又は42に記載の方法によって、前記式(I)の縮合多環芳香族化合物を製造し、得られた前記式(I)の縮合多環芳香族化合物から有機半導体膜を得る、有機半導体膜の製造方法。

[請求項44] 有機溶媒、前記有機溶媒に溶解している第1の付加化合物、及び前記有機溶媒に溶解しており且つ前記第1の付加化合物の結晶化を抑制する結晶化抑制剤を含有しており；前記第1の付加化合物が、下記の式(I)の縮合多環芳香族化合物に、二重結合を有する第1の化合物($I I'$)が前記二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有し；且つ前記結晶化抑制剤が、下記の(a)～(c)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である、有機半導体膜形成用溶液：



($A r_1$ 及び $A r_3$ はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$A r_2$ は、1個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$A r_1$ と $A r_2$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

Ar_2 と Ar_3 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している)；

(a) 式(I)の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する第2の化合物(II'')が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する第2の付加化合物、

(b) 二重結合を有する前記第1の化合物(II')、及び

(c) 二重結合を有する前記第2の化合物(II'')。

[請求項45] 前記結晶化抑制剤を、前記第1の付加化合物に対して0.1mol%～100mol%の割合で含有している、請求項44に記載の溶液。

[請求項46] 二重結合を有する前記第1の化合物(II')及び／又は第2の化合物(II'')が、請求項2～8、及び18のいずれかに記載の二重結合を有する前記化合物(II)から選択される、請求項44又は45に記載の溶液。

[請求項47] 式(I)の前記縮合多環芳香族化合物が、請求項9～11、13、14、及び18のいずれかに記載の式(I)の前記縮合多環芳香族化合物から選択される、請求項44～46のいずれかに記載の溶液。

[請求項48] 請求項44～47のいずれかに記載の溶液を、基材に塗布して、膜を作製するステップ、そして

前記膜を減圧及び／又は加熱して、前記第1の付加化合物から二重結合を有する第1の前記化合物(II')を脱離及び除去して、前記式(I)の縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体膜を得るステップ、

を含む、有機半導体膜の生成方法。

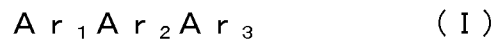
[請求項49] 前記脱離及び除去を大気下で行う、請求項48に記載の方法。

[請求項50] 請求項48又は49に記載の方法によって有機半導体膜を生成するステップを含む、有機半導体デバイスの製造方法。

[請求項51] 有機半導体膜を有する有機半導体デバイスであって、

前記有機半導体膜が、下記の式 (I) を有する有機半導体化合物で作られており、且つ

前記有機半導体膜が、下記の式 (I) の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する第 1 の化合物 (I I') が前記二重結合を介して脱離可能に付加されてなる第 1 の付加化合物、及び下記の (a) ~ (c) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含有している、有機半導体デバイス：



(A r₁ 及び A r₃ はそれぞれ独立に、2 ~ 5 個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

A r₂ は、1 個の芳香族環からなる置換又は非置換の芳香族環部分、及び 2 ~ 5 個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

A r₁ と A r₂ は、少なくとも 2 つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成しており、且つ

A r₂ と A r₃ は、少なくとも 2 つの炭素原子を共有して縮合芳香環を形成している) ；

(a) 式 (I) の縮合多環芳香族化合物に二重結合を有する第 2 の化合物 (I I'') が二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する第 2 の付加化合物、

(b) 二重結合を有する前記第 1 の化合物 (I I') 、及び

(c) 二重結合を有する前記第 2 の化合物 (I I'') 。

[請求項 52]

ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ゲート絶縁膜、及び前記有機半導体膜を有する薄膜トランジスタであって、前記ゲート絶縁膜によって前記ソース電極及び前記ドレイン電極と前記ゲート電極とを絶縁し、且つ前記ゲート電極に印加される電圧によって前記ソース電極から前記ドレイン電極へと前記有機半導体を通して流れる電流を制御する薄膜トランジスタである、請求項 51 に記載の有機半導体デバ

イス。

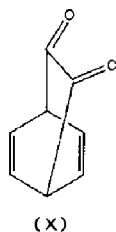
[請求項53]

下記の式 (I (a) - X) の α -ジケトン化合物：



(Ar_{1X} 及び Ar_{3X} はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、且つ前記芳香族環のうちの少なくとも1つが、下記の式 (X) のビシクロ α -ジケトン部分で置換されており：

[化13]



$\text{Ar}_{2(a)}$ は、1個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、及び2～5個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分から選択され、

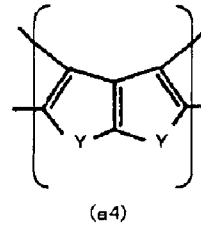
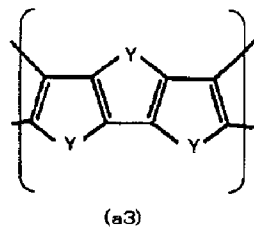
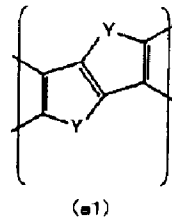
Ar_{1X} と $\text{Ar}_{2(a)}$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成しており、且つ

$\text{Ar}_{2(a)}$ と Ar_{3X} は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成している}。

[請求項54]

$\text{Ar}_{2(a)}$ が、置換又は非置換の下記の (a1)、(a3) 及び (a4) からなる群より選択される縮合複素芳香族環部分である、請求項53に記載の α -ジケトン化合物：

[化14]



(Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素)。

[請求項55]

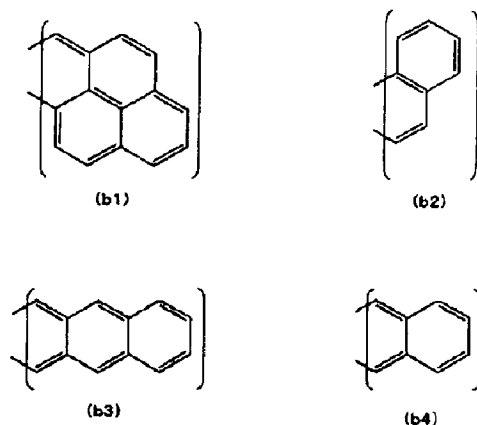
Ar_{1x} 及び Ar_{3x} がそれぞれ独立に、置換又は非置換の2～4個のベンゼン環が縮合している縮合ベンゼン環部分から選択され、且つ前記ベンゼン環のうちの少なくとも1つが、前記ビスクロ α -ジケトン部分で置換されている、請求項53又は54に記載の α -ジケトン化合物。

[請求項56]

Ar_{1x} 及び Ar_{3x} がそれぞれ独立に、置換又は非置換の下記の (b1) ～ (b4) の縮合ベンゼン環部分からなる群より選択され、且つ前記ベンゼン環のうちの少なくとも1つが、前記ビスクロ α -ジケトン部分で置換されている、請求項55に記載の α -ジケトン化合物

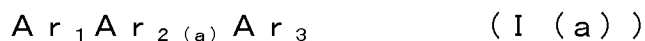
:

[化15]



[請求項57]

光照射によって前記ビシクロ α -ジケトン部分を分解してベンゼン環部分にし、それによって下記の式（I（a））の縮合多環芳香族化合物を得ることができる、請求項53～56のいずれかに記載の α -ジケトン化合物：



（ Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$Ar_{2(a)}$ は、1個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、及び2～5個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分から選択され、

Ar_1 と $Ar_{2(a)}$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成しており、且つ

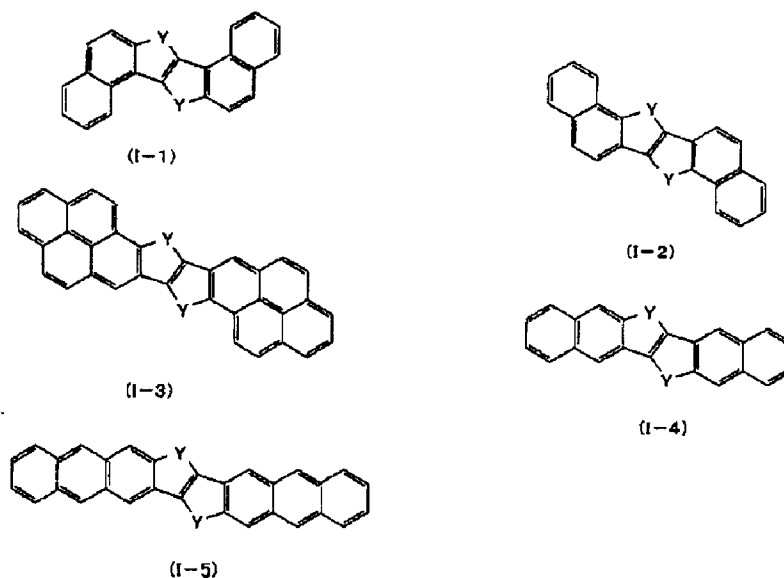
$Ar_{2(a)}$ と Ar_3 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成している）。

[請求項58]

前記式（I（a））の縮合多環芳香族化合物が有機半導体化合物である、請求項57に記載の α -ジケトン化合物。

[請求項59] 前記式 (I (a)) の縮合多環芳香族化合物が、置換又は非置換の下記の式 (I-1) ~ (I-5) の化合物からなる群より選択される、請求項58に記載の α -ジケトン化合物：

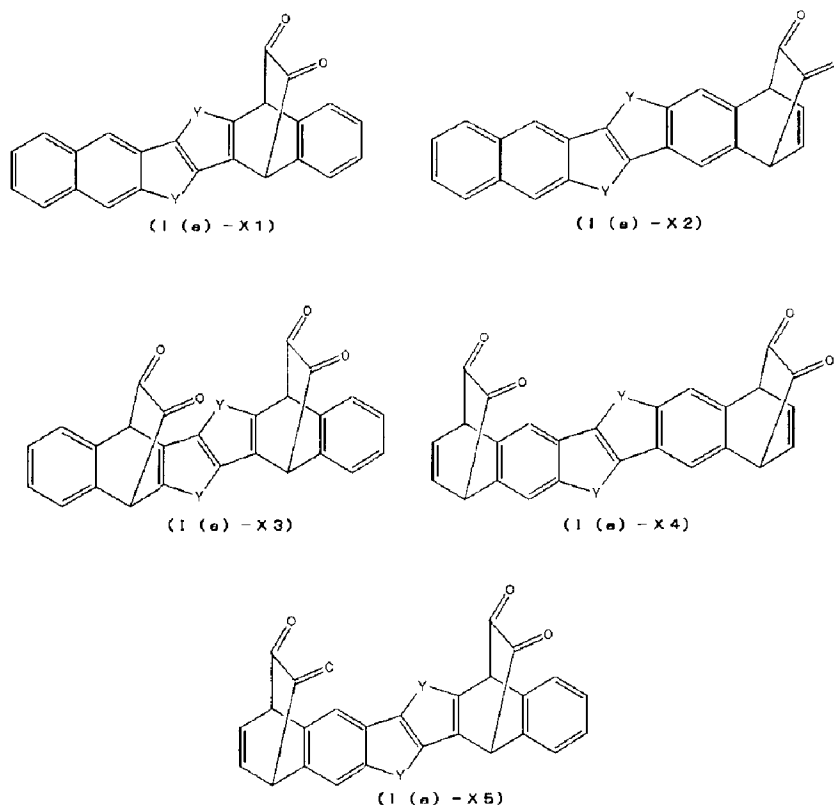
[化16]



(Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素)。

[請求項60] 下記の式 (I (a) - X 1) ~ (I (a) - X 5) の化合物、又はその立体異性体である、請求項53に記載の α -ジケトン化合物：

[化17]



(Yはそれぞれ独立に、カルコゲンから選択される元素であり、且つ

縮合ベンゼン環部分は、置換又は非置換である)。

[請求項61]

前記置換が、それぞれ独立に、ハロゲン、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数2～20のアルケニル基、炭素原子数2～20のアルキニル基、炭素原子数4～20の置換又は非置換の芳香族基、炭素原子数2～10のエステル基、炭素原子数1～20のエーテル基、炭素原子数1～20のケトン基、炭素原子数1～20のアミノ基、炭素原子数1～20のアミド基、炭素原子数1～20のイミド基、及び炭素原子数1～20のスルフィド基からなる群より選択される置換基によってなされている、請求項53～60のいずれかに記載の α -

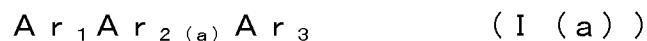
ジケトン化合物。

[請求項62] 請求項53～61のいずれかに記載の α -ジケトン化合物が有機溶媒に溶解されている、 α -ジケトン化合物含有溶液。

[請求項63] 下記のステップ(a)及び(b)を含む、有機半導体膜の生成方法：

(a) 請求項62に記載の前記 α -ジケトン化合物含有溶液を、基材に塗布して、膜を作製するステップ、そして

(b) 前記膜に光を照射して、前記 α -ジケトン化合物の前記ビシクロ α -ジケトン部分を分解してベンゼン環部分にし、それによって下記の式(I(a))の縮合多環芳香族化合物からなる有機半導体膜を得るステップ：



(Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$Ar_{2(a)}$ は、1個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、及び2～5個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分から選択され、

Ar_1 と $Ar_{2(a)}$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成しており、且つ

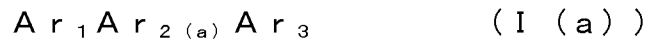
$Ar_{2(a)}$ と Ar_3 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成している)。

[請求項64] (c) 前記光照射と併せて又は前記光照射の後で、減圧及び／又は加熱を行って、前記式(I(a))の縮合多環芳香族化合物以外の不純物を除去するステップ、を更に含む、請求項63に記載の方法。

[請求項65] 前記分解及び／又は不純物の除去を大気下で行う、請求項63又は64に記載の方法。

[請求項66] 請求項63～65のいずれかに記載の方法によって有機半導体膜を生成するステップを含む、有機半導体デバイスの製造方法。

[請求項67] 有機半導体膜を有する有機半導体デバイスであって、前記有機半導体膜が、下記の式 (I (a)) の縮合多環芳香族化合物で作られており、且つ前記有機半導体膜が、請求項53～61のいずれかに記載の前記 α -ジケトン化合物を更に含有している、有機半導体デバイス：



(Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$Ar_{2(a)}$ は、1個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、及び2～5個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分から選択され、

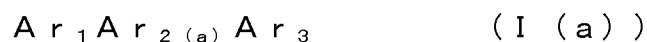
Ar_1 と $Ar_{2(a)}$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成しており、且つ

$Ar_{2(a)}$ と Ar_3 は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成している)。

[請求項68] ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ゲート絶縁膜、及び前記有機半導体膜を有する薄膜トランジスタであって、前記ゲート絶縁膜によって前記ソース電極及び前記ドレイン電極と前記ゲート電極とを絶縁し、且つ前記ゲート電極に印加される電圧によって前記ソース電極から前記ドレイン電極へと前記有機半導体を通して流れる電流を制御する薄膜トランジスタである、請求項67に記載の有機半導体デバイス。

[請求項69] 下記のステップ (a) ～ (c) を含む、請求項53～61のいずれかに記載の α -ジケトン化合物の合成方法：

(a) 下記の式 (I (a)) の縮合多環芳香族化合物に、炭酸ビニレンがその二重結合を介して脱離可能に付加されてなる構造を有する、炭酸ビニレン付加縮合多環芳香族化合物を提供するステップ：



(Ar_1 及び Ar_3 はそれぞれ独立に、2～5個の芳香族環が縮合

している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、

$A r_{2(a)}$ は、1個の複素芳香族環からなる置換又は非置換の複素芳香族環部分、及び2～5個の複素芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合複素芳香族環部分から選択され、

$A r_1$ と $A r_{2(a)}$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成しており、且つ

$A r_{2(a)}$ と $A r_3$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成している) ;

(b) 前記炭酸ビニレン付加縮合多環芳香族化合物を加水分解して、前記炭酸ビニレンに対応する部分が α -ジオール部分に転化された α -ジオール化合物を得るステップ ;

(c) 前記 α -ジオール化合物を酸化して、前記 α -ジオール部分を α -ジケトン部分に転化するステップ。

[請求項70]

ステップ (a) の前記炭酸ビニレン付加縮合多環芳香族化合物を、前記式 (I (a)) の縮合多環芳香族化合物に炭酸ビニレンを付加させることを含む方法によって製造する、請求項69に記載の方法。

[請求項71]

ステップ (a) の前記炭酸ビニレン付加縮合多環芳香族化合物を、下記のステップ (a-1) ~ (a-3) を含む方法によって製造する、請求項69に記載の方法 :

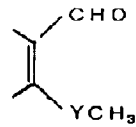
(a-1) 下記の式 (I') の化合物を提供すること :



{ $A r_1$ は、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、且つ

Qは、下記の式を有し、且つ $A r_1$ の縮合環の一部を構成している :

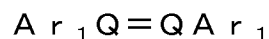
[化18]



(Yは、カルコゲンから選択される元素) } ;

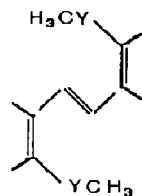
(a-2) 前記式 (I') の化合物に炭酸ビニレンを付加させて、炭酸ビニレン付加化合物を得るステップ ;

(a-3) 前記炭酸ビニレン付加化合物 2 分子を反応させ、又は前記炭酸ビニレン付加化合物 1 分子と前記式 (I') の化合物 1 分子とを反応させて、下記の式の化合物に 1 又は 2 つの炭酸ビニレンが付加した構造を有する化合物を得るステップ :



{ (Q=Qは、下記の構造を示す :

[化19]



(Yは、カルコゲンから選択される元素) } ; 及び

(b) 前記式 $A r_1 Q = Q A r_1$ の化合物に 1 又は 2 つの炭酸ビニレンが付加した構造を有する化合物を、ヨウ素と反応させるステップ

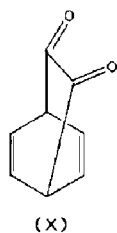
。

[請求項72] 下記の式 (I (a)') の α -ジケトン化合物：



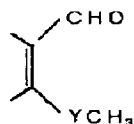
{Ar_{1x}は、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、且つ前記芳香族環のうちの少なくとも1つが、下記の式 (X) のビシクロ α -ジケトン部分で置換されており、且つ：

[化20]



Qは、下記の式を有し、且つAr_{1x}の縮合環の一部を構成している：

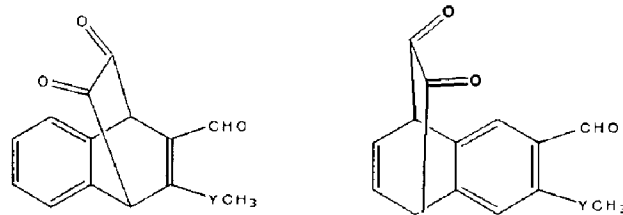
[化21]



(Yは、カルコゲンから選択される元素である) }。

[請求項73] 下記の式のいずれかの化合物、又はその立体異性体である、請求項72に記載の α -ジケトン化合物：

[化22]



(Yは、カルコゲンから選択される元素であり、且つベンゼン環部分は、置換又は非置換である)。

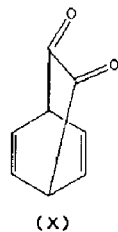
[請求項74]

下記のステップ (a) 及び (b) を含む、下記の式 (I (a 1) - X) の α -ジケトン化合物の製造方法：



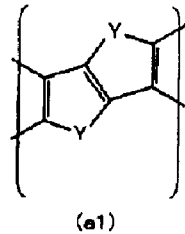
(Ar_{1X} は、2～5個の芳香族環が縮合している置換又は非置換の縮合芳香族環部分から選択され、且つ前記芳香族環のうちの少なくとも1つが、下記の式 (X) のビシクロ α -ジケトン部分で置換されており：

[化23]



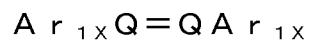
$\text{Ar}_{2(a1)}$ は、下記の式 (a 1) の縮合複素芳香族環部分 (Yは、カルコゲンから選択される元素) であり、且つ

[化24]



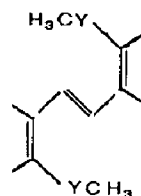
Ar_{1X} と $Ar_{2(a1)}$ は、少なくとも2つの炭素原子を共有して縮合環を形成している) ;

(a) 請求項72又は73に記載の α -ジケトン化合物2分子を反応させ、又は前記 α -ジケトン化合物1分子と前記 α -ジケトン化合物のビスクロ α -ジケトン部分を分解してベンゼン環部分にした構造を有する化合物1分子とを反応させて、下記の式の化合物を得るステップ :



{ (Q=Qは、下記の構造を示す :

[化25]

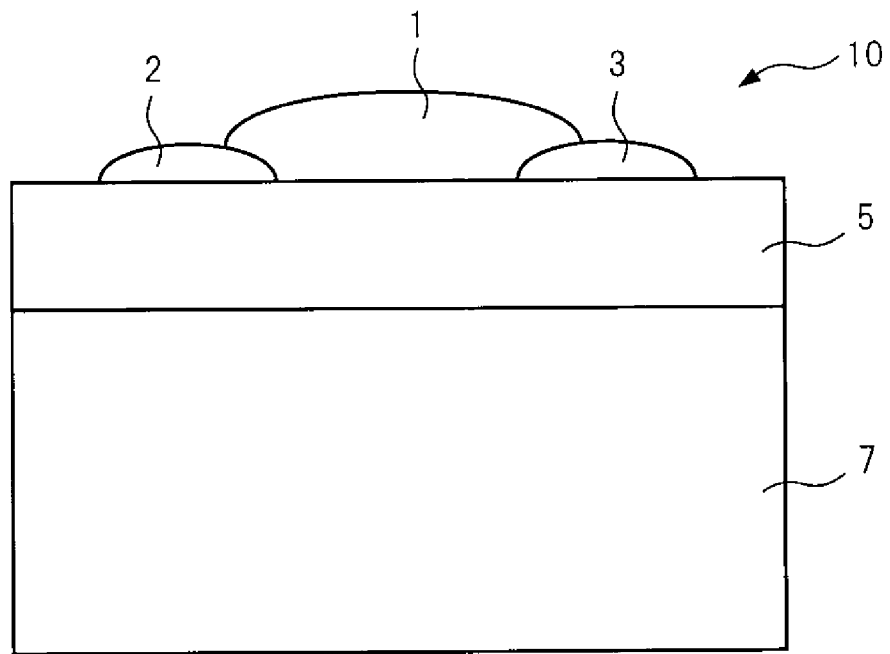


(Yは、カルコゲンから選択される元素) } ; 及び

(b) 前記式 $Ar_{1X}Q=QAr_{1X}$ の得られた化合物をヨウ素と反応させるステップ。

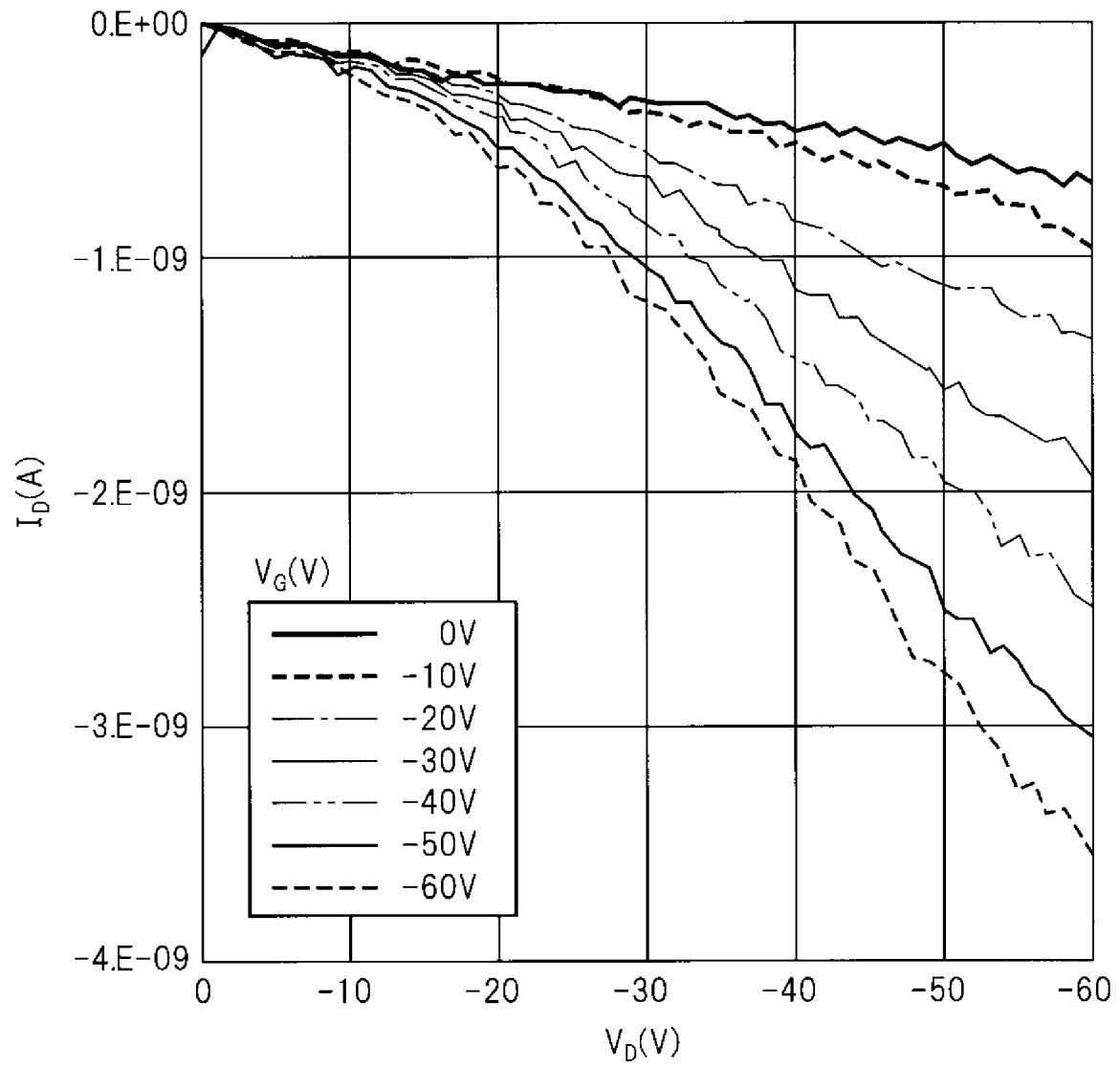
[図1]

Fig.1



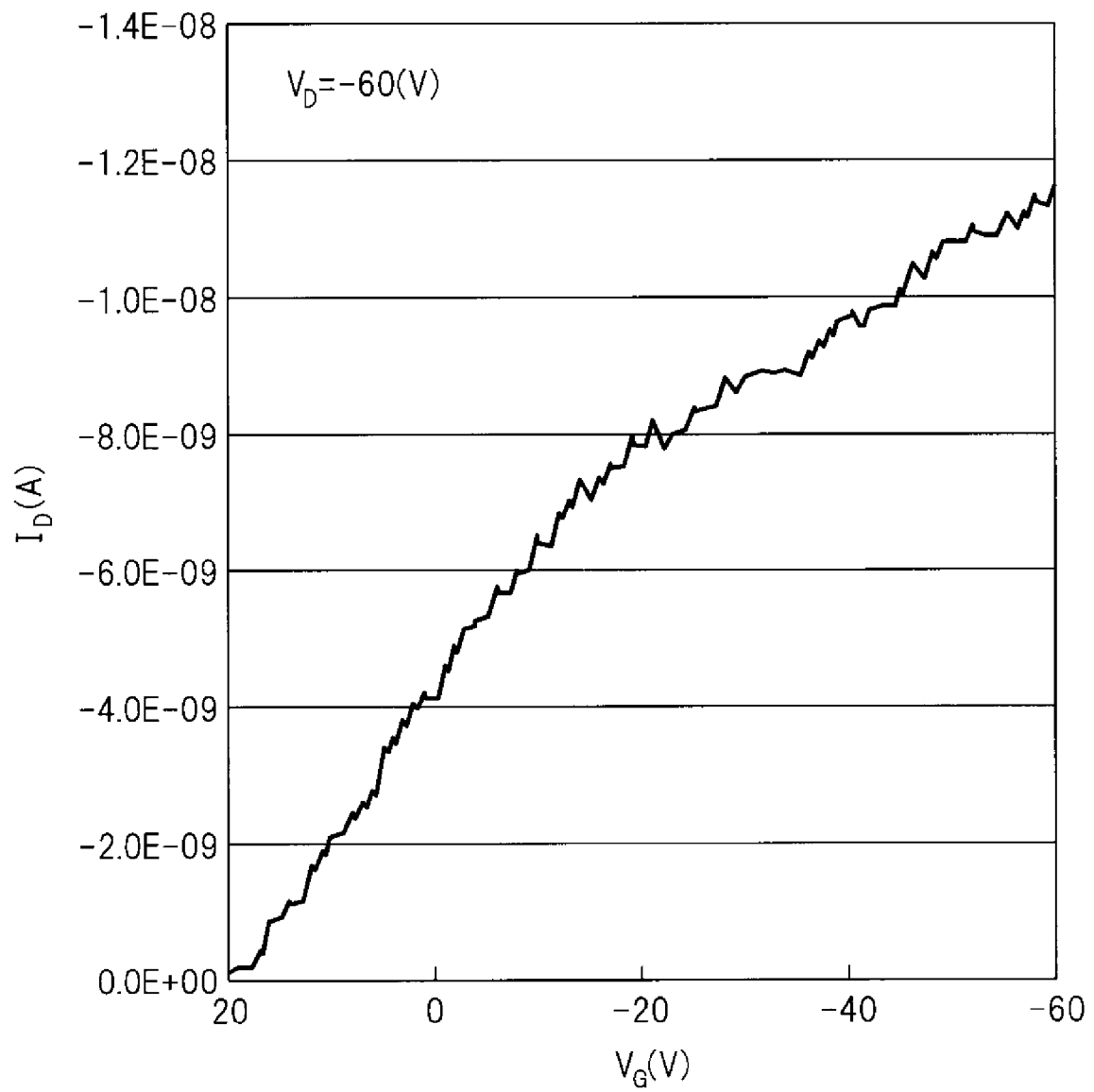
[図2]

Fig.2



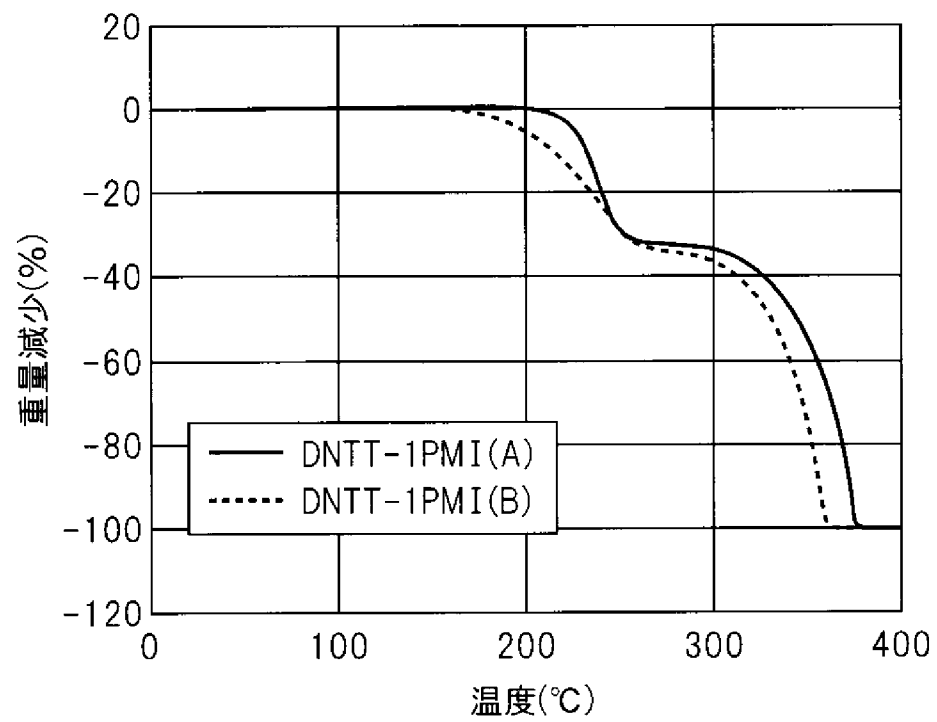
[図3]

Fig.3



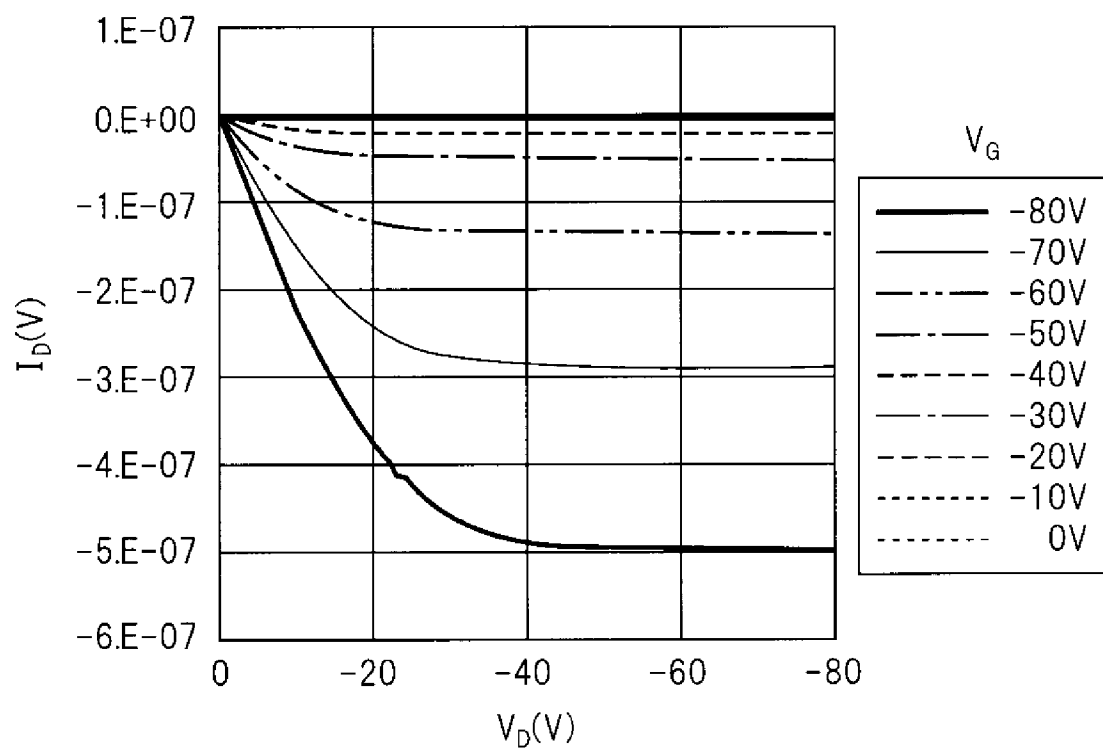
[図4]

Fig.4



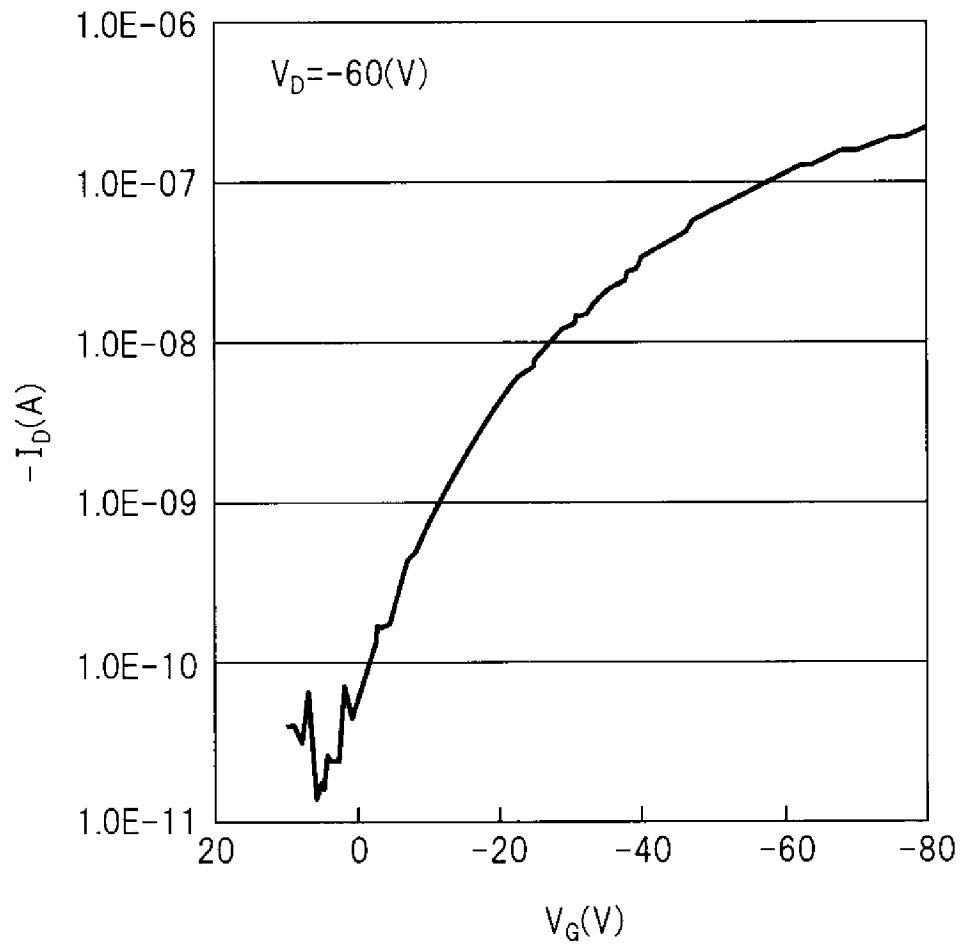
[図5]

Fig.5



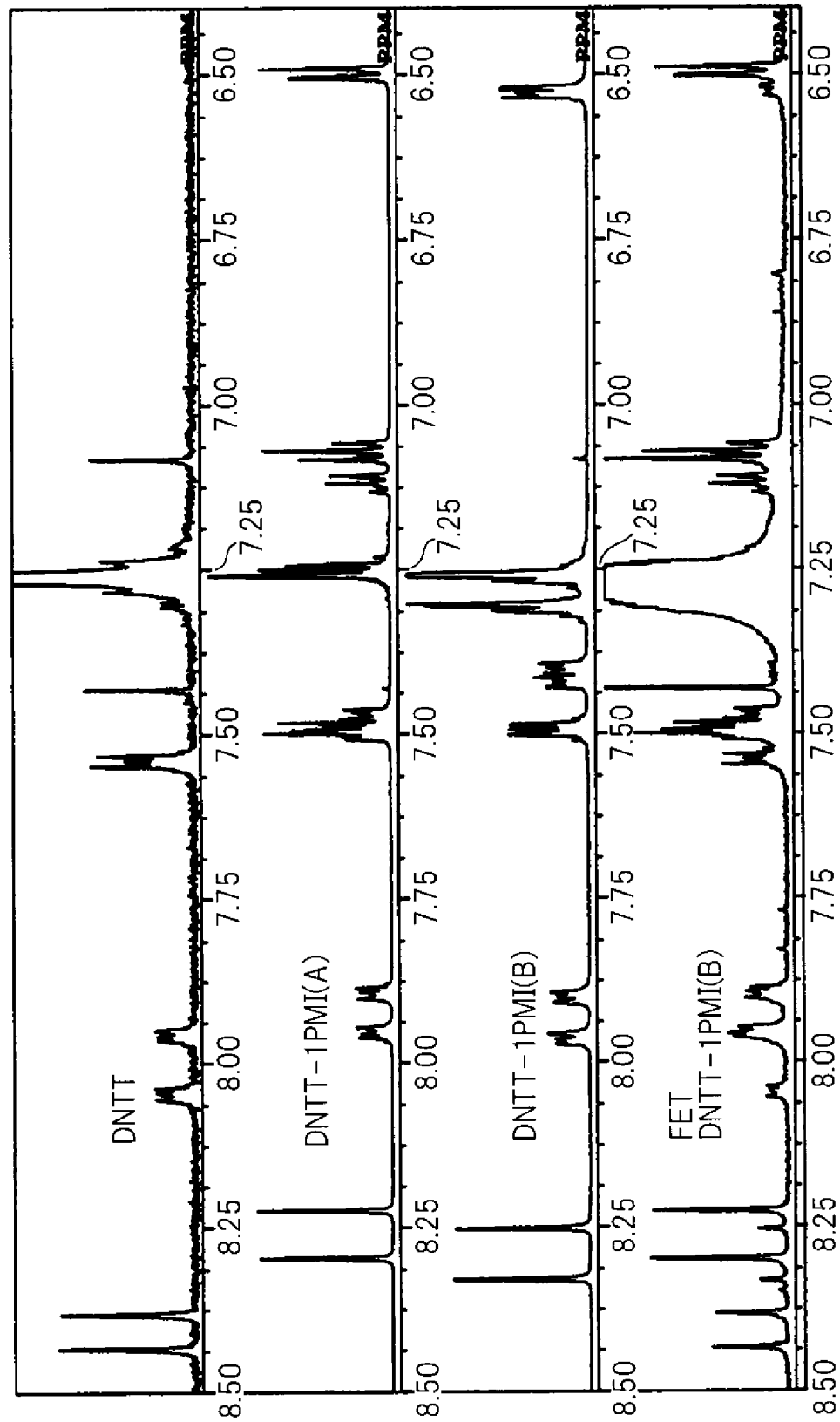
[図6]

Fig.6



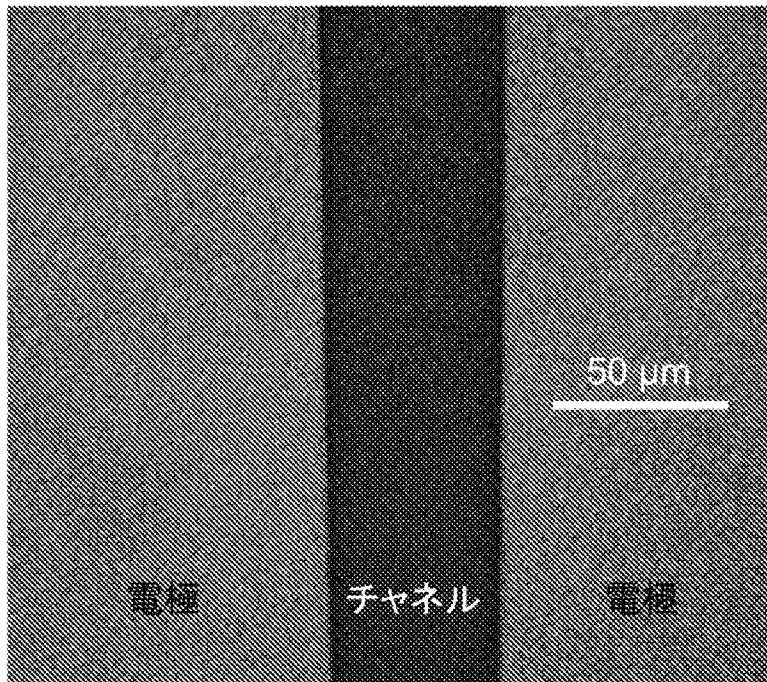
[図7]

Fig. 7



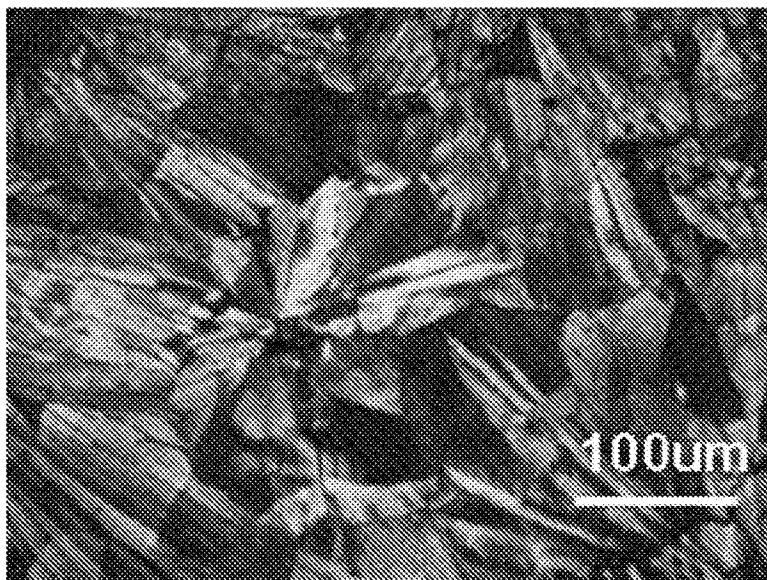
[図8]

Fig.8



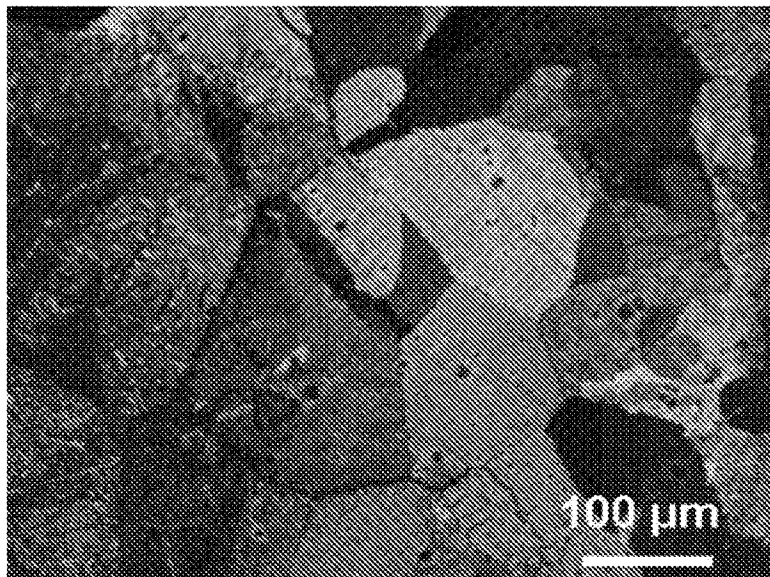
[図9]

Fig.9



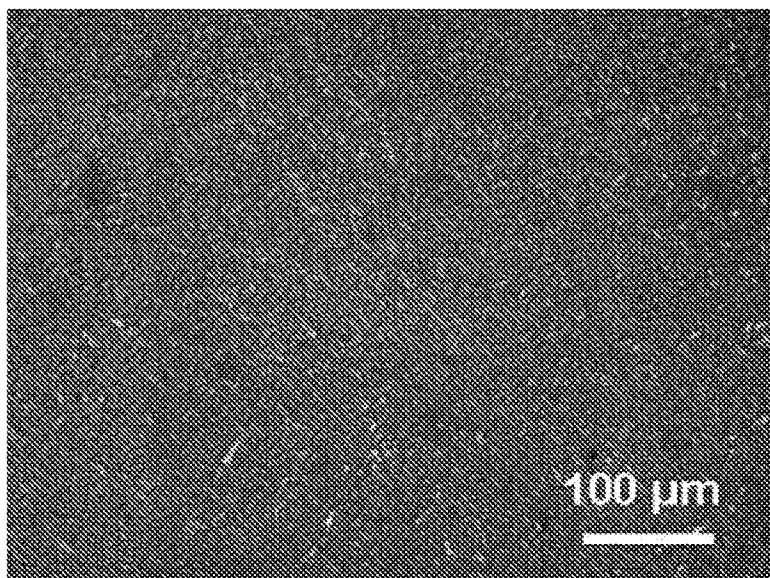
[図10]

Fig.10



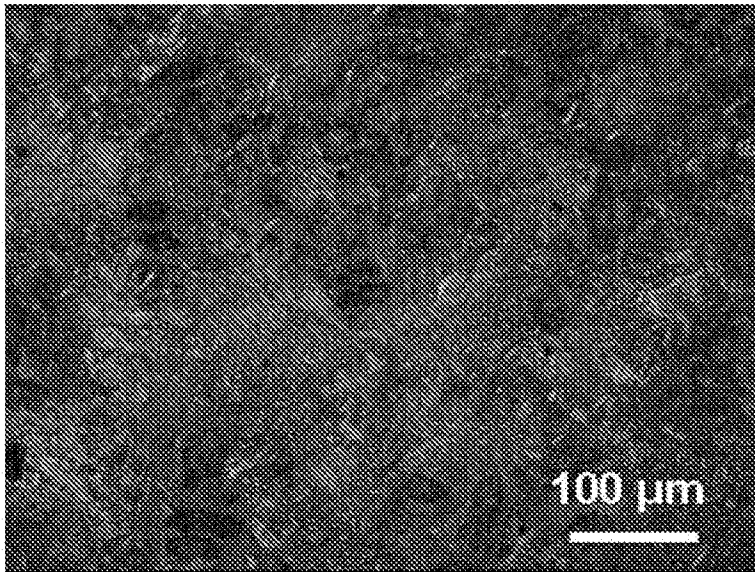
[図11]

Fig.11



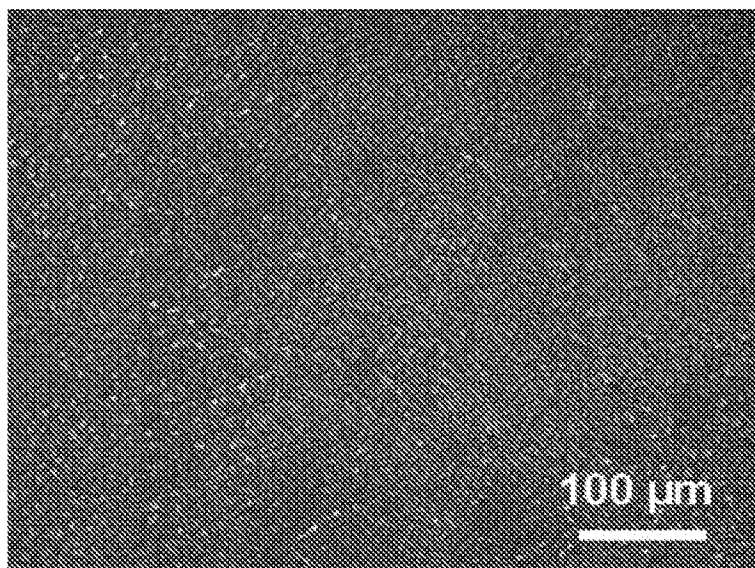
[図12]

Fig.12

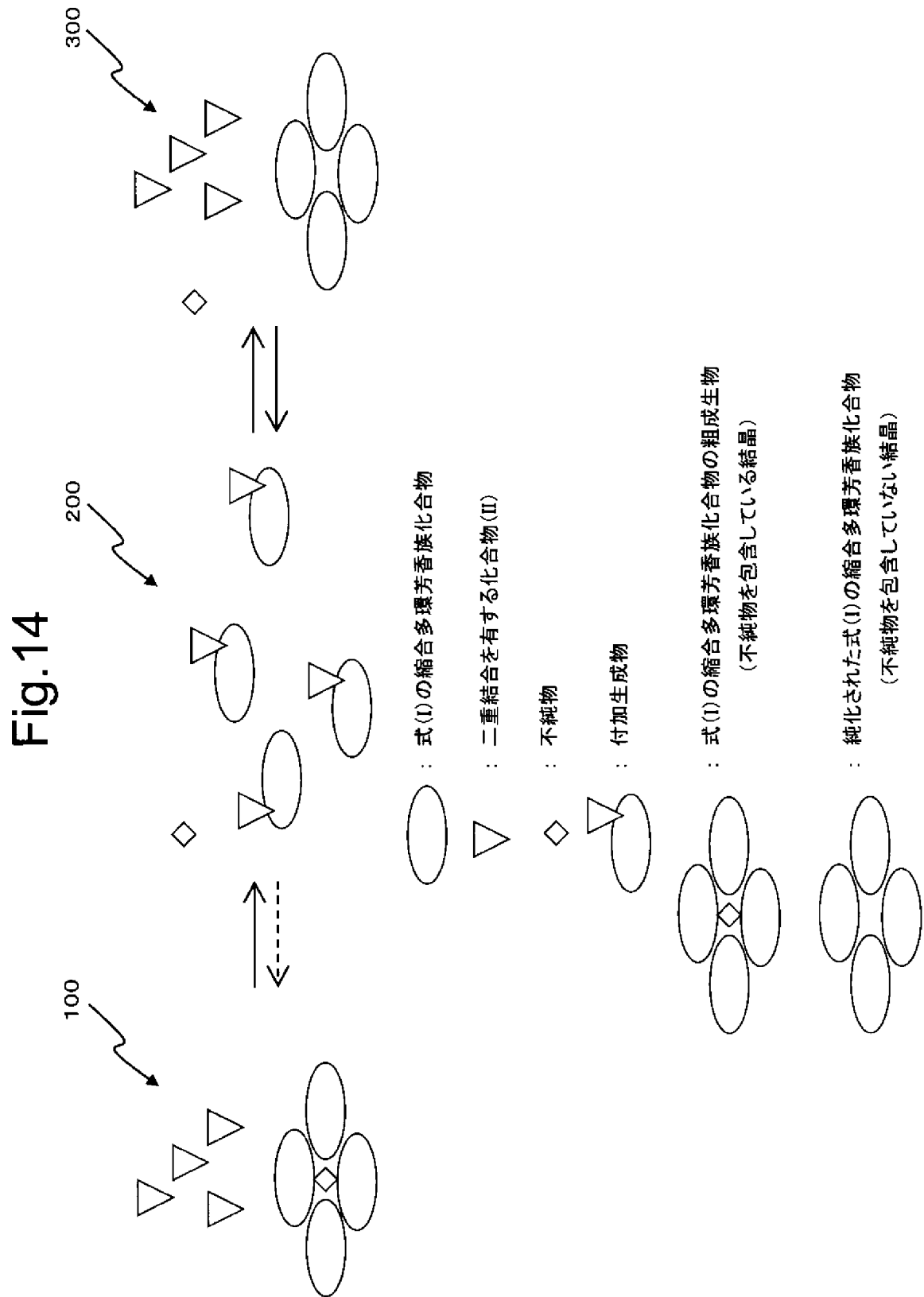


[図13]

Fig.13

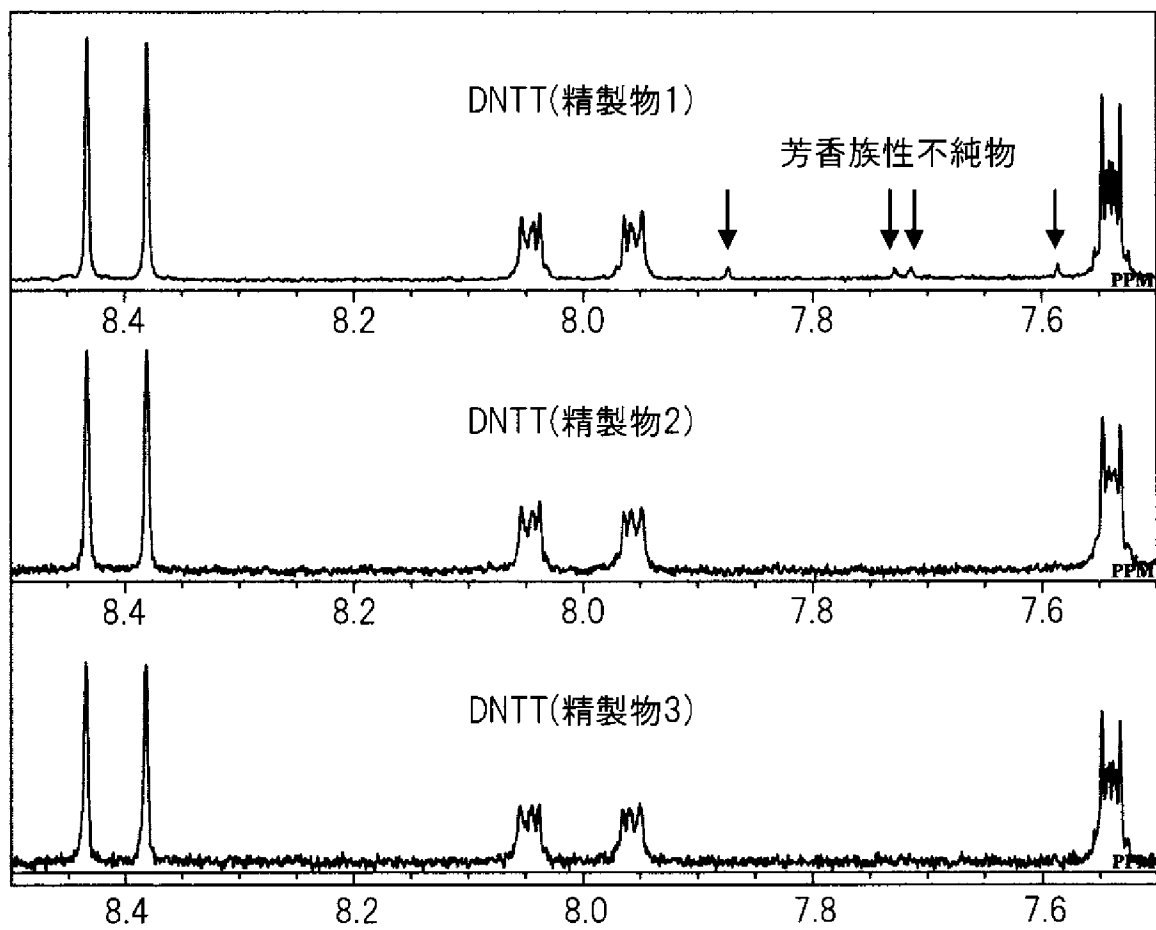


[図14]



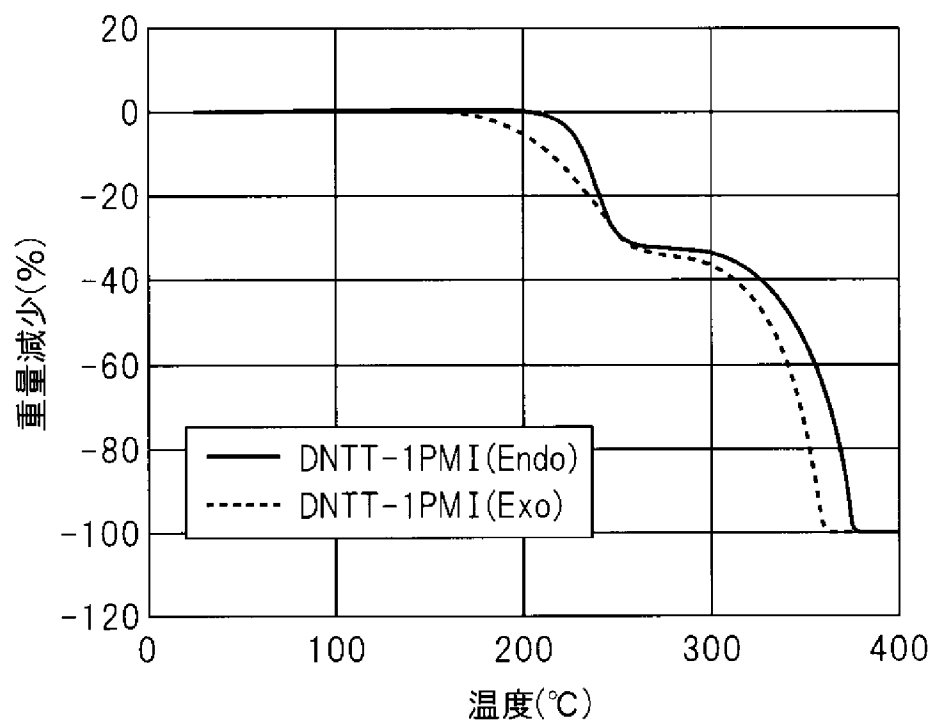
[図15]

Fig.15



[図16]

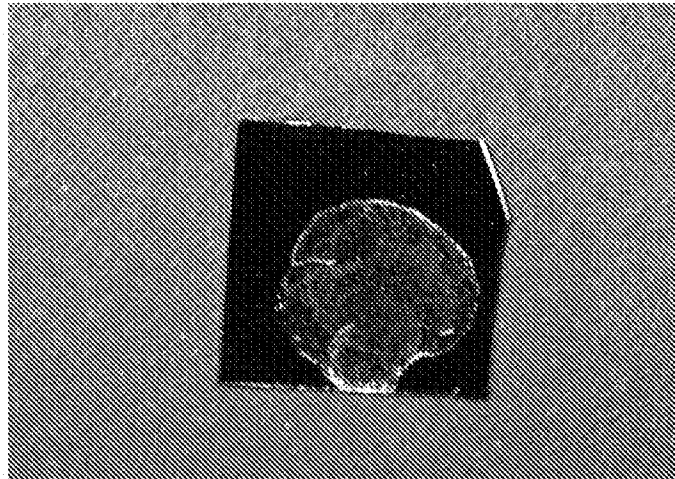
Fig.16



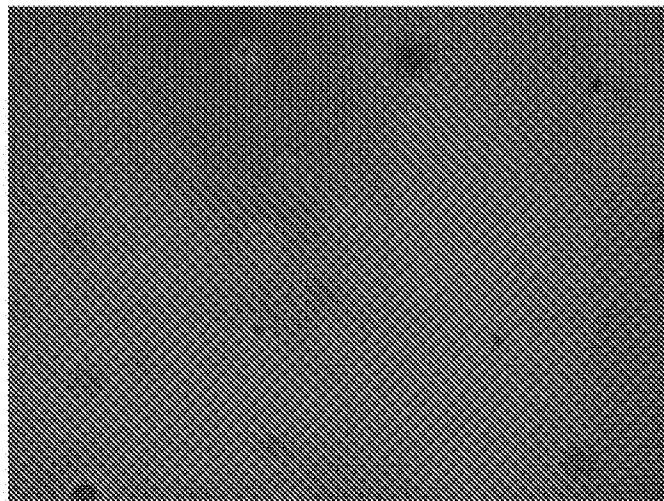
[図17]

Fig.17

(a)



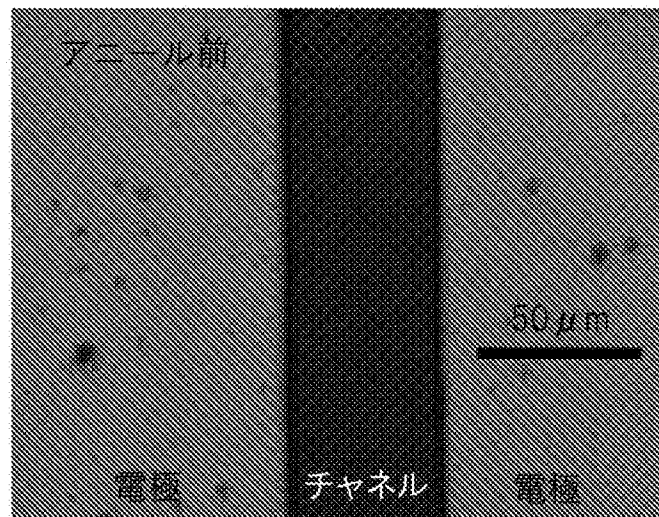
(b)



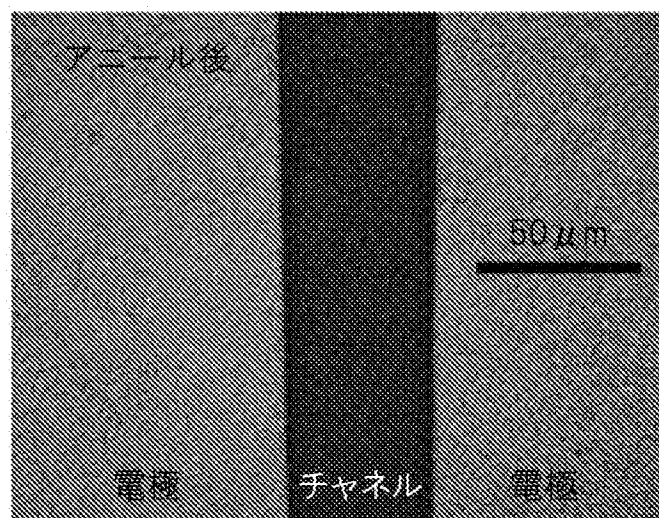
[図18]

Fig.18

(a)

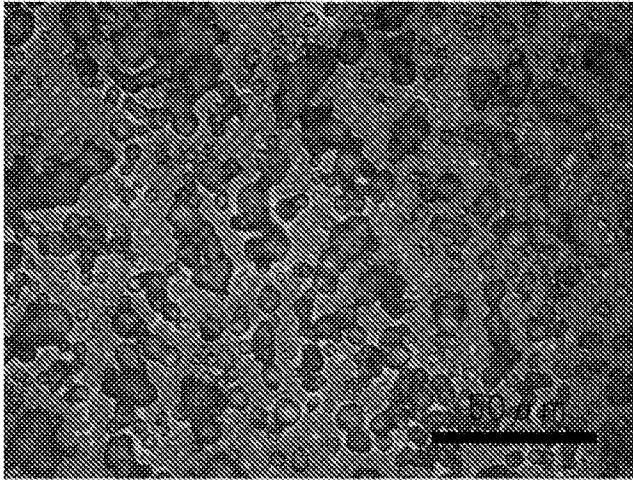


(b)



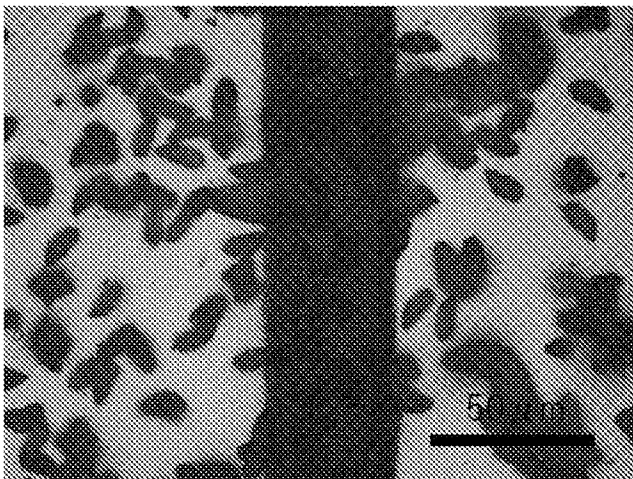
[図19]

Fig.19



[図20]

Fig.20



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D495/04(2006.01)i, C07D495/18(2006.01)i, C07D495/22(2006.01)i,
H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i,
H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D495/04, C07D495/18, C07D495/22, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05,
H01L51/30, H01L51/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	JP 2009-81408 A (Canon Inc.), 16 April 2009 (16.04.2009), entire text; particularly, claims; general formula (13); paragraph [0249] & US 2008/0171403 A1	1-13, 18-33, 36-53, 55-58, 61-70/14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71-74
X/Y	JP 2007-273938 A (Canon Inc.), 18 October 2007 (18.10.2007), entire text; particularly, claims; paragraph [0084]; examples & US 2007/0085072 A1	1-13, 18-33, 36-53, 55-58, 61-70/14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71-74
X/Y	JP 2006-32914 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 February 2006 (02.02.2006), entire text; particularly, claims; paragraph [0019] (Family: none)	1-13, 18-33, 36-53, 55-58, 61-70/14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71-74



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
13 September, 2010 (13.09.10)

Date of mailing of the international search report
21 September, 2010 (21.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064272

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	JP 2004-266157 A (Canon Inc.), 24 September 2004 (24.09.2004), entire text; particularly claims; general formula (2); reaction formulae (3) to (6); examples & WO 2004/079384 A1 & US 2006/0081880 A1	1-13, 18-33, 36-53, 55-58, 61-70/14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71-74
X/Y	H Uno et al., Photo precursor for pentacene, Tetrahedron Letters, 2005, Vol.46, No.12, pp.1981-1983	1-13, 18-33, 36-53, 55-58, 61-70/14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71-74
X/Y	WANG, Y. et al, Synthesis, characterization, and reactions of 6,13-disubstituted 2,3,9, 10-tetrakis(trimethylsilyl)pentacene derivatives, Tetrahedron, 2007, Vol.63, No.35, pp.8586-8597	1-13, 18-33, 36-53, 55-58, 61-70/14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71-74
Y	WO 2008/050726 A1 (Hiroshima University), 02 May 2008 (02.05.2008), entire text; particularly, claims; paragraphs [0084] to [0104]; examples & US 2010/0065826 A1 & EP 2098527 A1	14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71-74
Y	JP 2006-248982 A (Nagoya University), 21 September 2006 (21.09.2006), claims; examples (Family: none)	14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71-74
A	WO 2008/091670 A2 (POLYERA CORP.), 31 July 2008 (31.07.2008), claims; paragraphs [0074] to [0089] & US 2008/0249309 A1	1-74

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, C07D495/18 (2006.01) i, C07D495/22 (2006.01) i, H01L21/336 (2006.01) i, H01L29/786 (2006.01) i, H01L51/05 (2006.01) i, H01L51/30 (2006.01) i, H01L51/40 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D495/04, C07D495/18, C07D495/22, H01L21/336, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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）

C Aplus/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
X / Y	JP 2009-81408 A（キャノン株式会社）2009.04.16, 全文、特に特許請求の範囲、一般式(13)、段落【0249】 & US 2008/0171403 A1	1-13, 18-33, 36-53, 55-58, 61-70/ 14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71- 74

☒ 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

1 3 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

三上 晶子

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

4 P

4 0 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X / Y	JP 2007-273938 A (キャノン株式会社) 2007. 10. 18, 全文、特に特許請求の範囲、段落【0084】、実施例 & US 2007/0085072 A1	1-13, 18-33, 36-53, 55-58, 61-70/ 14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71- 74
X / Y	JP 2006-32914 A (三菱化学株式会社) 2006. 02. 02, 全文、特に特許請求の範囲、段落【0019】 (ファミリーなし)	1-13, 18-33, 36-53, 55-58, 61-70/ 14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71- 74
X / Y	JP 2004-266157 A (キャノン株式会社) 2004. 09. 24, 全文、特に特許請求の範囲、一般式(2)、反応式(3)-(6)、実施例 & WO 2004/079384 A1 & US 2006/0081880 A1	1-13, 18-33, 36-53, 55-58, 61-70/ 14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71- 74
X / Y	H Uno et al., Photo precursor for pentacene, Tetrahedron Letters, 2005, Vol. 46, No. 12, pp. 1981-1983	1-13, 18-33, 36-53, 55-58, 61-70/ 14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71- 74
X / Y	WANG, Y. et al, Synthesis, characterization, and reactions of 6, 13-disubstituted 2, 3, 9, 10-tetrakis(trimethylsilyl)pentacene derivatives, Tetrahedron, 2007, Vol. 63, No. 35, pp. 8586-8597	1-13, 18-33, 36-53, 55-58, 61-70/ 14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71- 74
Y	WO 2008/050726 A1 (国立大学法人広島大学) 2008. 05. 02, 全文、特に請求の範囲、段落[0084]-[0104]、実施例 & US 2010/0065826 A1 & EP 2098527 A1	14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71- 74

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	JP 2006-248982 A (国立大学法人名古屋大学) 2006.09.21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	14-17, 34, 35, 54, 59, 60, 71- 74
A	WO 2008/091670 A2 (POLYERA CORP.) 2008.07.31, Claims、[0074]-[0089] & US 2008/0249309 A1	1-74