

(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 9 月 1 日(01.09.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/105152 A1

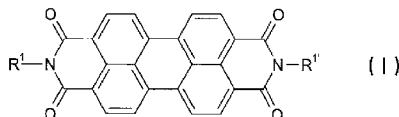
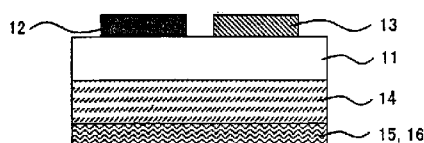
- (51) 国際特許分類:
H01L 51/30 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01) *H01L 51/40* (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/051324
- (22) 国際出願日: 2011 年 1 月 25 日(25.01.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-040601 2010 年 2 月 25 日(25.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 峰樹(HASEGAWA, Mineki) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修(HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号 赤坂 H K N ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL CONTAINING PERYLENETETRACARBOXYLIC ACID DIIMIDE COMPOUND, AND ORGANIC SEMICONDUCTOR ELEMENT

(54) 発明の名称: ペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物を含有してなる有機半導体材料、及び有機半導体素子

[図2]



(57) Abstract: The disclosed organic semiconductor material contains at least one type of perylenecarboxylic acid diimide compound represented by the belowmentioned general formula (I). In the belowmentioned formula: R¹ and R¹' represent a hydrogen atom, an unsubstituted alkyl group having 1-30 carbon atoms, or a substituted alkyl group having 1-30 carbon atoms; and the substituent group of said substituted alkyl group is an alkoxy group, and alkylthio group, an aryl group, and aryloxy group, an arylthio group, a heterocyclic group, an acyl group, an acyloxy group, a cyano group, a nitro group, a vinyl group, a (meth)acrylic group, an epoxy group, a halogen atom, or the like.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明の有機半導体材料は、下記一般式（I）で表されるペリレンカルボン酸ジイミド化合物を少なくとも一種含有してなる。下記式中、 R^I 及び R^{II} は水素原子、炭素原子数 1～30 の無置換アルキル基又は炭素原子数 1～30 の置換アルキル基を表し、該置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリーロキシ基、アリールチオ基、複素環基、アシル基、アシルオキシ基、シアノ基、ニトロ基、ビニル基、（メタ）アクリル基、エポキシ基又はハロゲン原子等である。

明 細 書

発明の名称：

ペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物を含有してなる有機半導体材料、及び有機半導体素子

技術分野

[0001] 本発明は、特定の構造を有するペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物を含有してなる有機半導体材料に関する。本発明の有機半導体材料は、特に有機薄膜トランジスタ（O F E T）素子における有機半導体層の形成に好適なものである。

背景技術

[0002] 従来より、電子デバイスに使用される有機電界発光素子、光電変換素子、有機薄膜トランジスタ（O F E T）素子等の半導体素子には、無機化合物が使用されてきた。しかしながら、無機化合物を用いた半導体では製造プロセスが高価であり、大面積化が難しく環境負荷が大きい等の問題もあった。

[0003] 近年、有機分子で半導体に使用可能なものが見出され、安価な製造プロセス（低温での製膜化や希少元素を必要としない）、素子の軽量化、材料の多様性、大面積化・薄型化、環境負荷の低減（例えば毒性のある元素を含有しない）、高集積化等が期待され、研究が盛んになっている。

[0004] O F E Tに用いられる材料には、高いキャリア移動度（素子の高性能化）と優れた溶解性（塗工プロセスの容易性）が求められるが、両方を兼ね備えることは難しいという問題があった。

[0005] 特許文献1～3には、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体が開示されている。特許文献4～7には、分岐アルキル鎖を有するペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許第4431806号明細書

特許文献2：米国特許第4667036号明細書

特許文献3：米国特許出願公開第2003/181721号明細書

特許文献4：特開平06-032789号公報

特許文献5：国際公開第2008/091670号

特許文献6：国際公開第2007/093643号

特許文献7：国際公開第2008/063609号

発明の概要

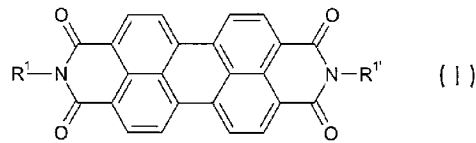
発明が解決しようとする課題

- [0007] 従って、本発明の目的は、優れた溶解性を有し、且つ高いキャリア移動度を発現できる有機半導体材料、並びにそれを用いた有機半導体層及び有機半導体素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有するペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物が優れた溶解性を有しており、該ペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物を含有してなる有機半導体材料は、塗工プロセスに適していることを見出した。さらに検討を進めた結果、該有機半導体材料が、高いキャリア移動度を示すことを知見し、これを用いて有機半導体素子を製造することにより、上記目的を解決し得ることを知見した。
- [0009] 本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、下記一般式（I）で表されるペリレンカルボン酸ジイミド化合物を少なくとも一種含有してなる有機半導体材料を提供するものである。
- [0010]

[化1]



(式中、 R^1 及び $R^{1'}$ は水素原子、炭素原子数1～30の無置換アルキル基又は炭素原子数1～30の置換アルキル基を表し、該無置換アルキル基及び該置換アルキル基中のメチレン基は $-\text{CH}=\text{CH}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を表しても良い。該置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、複素環基、アシル基、アシルオキシ基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、水酸基、ニトロ基、メルカプト基、イミド基、カルバモイル基、ビニル基、(メタ)アクリル基、エポキシ基又はハロゲン原子であり、炭素原子を有する置換基の場合は、該置換基を含めた R^1 及び $R^{1'}$ で表される基全体の炭素原子数が30以下である。)

[0011] また、本発明は、上記有機半導体材料を製膜してなる有機半導体層を提供するものである。

[0012] また、本発明は、上記有機半導体層を少なくとも1層有する有機半導体素子を提供するものである。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、優れた溶解性を有し、且つ高いキャリア移動度を発現できる有機半導体材料を提供することができる。本発明の有機半導体材料を用いれば、優れた溶解性により、半導体製造における塗工プロセスが容易になり、且つ、高いキャリア移動度により、素子の高性能化を実現できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1(a)]本発明の有機半導体素子の構成例（ボトムゲートトップコンタクト型）を示す断面図である。

[図1(b)]本発明の有機半導体素子の構成例（ボトムゲートボトムコンタクト型）を示す断面図である。

[図1(c)]本発明の有機半導体素子の構成例（トップゲートボトムコンタクト型）を示す断面図である。

ト型)を示す断面図である。

[図1(d)]本発明の有機半導体素子の構成例(トップゲートーボトムコンタクト型)を示す断面図である。

[図1(e)]本発明の有機半導体素子の構成例(ボトムゲートートップ&ボトムコンタクト型)を示す断面図である。

[図1(f)]本発明の有機半導体素子の構成例(ボトムゲートートップ&ボトムコンタクト型)を示す断面図である。

[図1(g)]本発明の有機半導体素子の構成例〔縦型静電誘導トランジスタ(SIT: Static Induction Transistor)〕を示す断面図である。

[図2]本発明の有機半導体素子の構成例(図1(a)のボトムゲートートップコンタクト型の変形例で、実施例で作製した有機薄膜トランジスタ素子)を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明のペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物を少なくとも一種含有してなる有機半導体材料、有機半導体層、及び有機半導体素子について、好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

[0016] 本発明の有機半導体材料に用いられるペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物は、上記一般式(I)で表される化合物であり、ペリレン骨格が無置換であり、溶解性に優れるものである。上記一般式(I)において、R¹とR^{1'}は同一でもよく、互いに異なってもよい。

[0017] 上記一般式(I)におけるR¹、R^{1'}で表される炭素原子数1~30の無置換アルキル基は、直鎖アルキル基でも分岐アルキル基でもよく、また環状アルキル基でもよい。該無置換アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、t-ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、t-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタ

デシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシル、1-エチルヘキシル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、1-ブチルオクチル、2-ブチルオクチル、3-ブチルオクチル、1-ヘキシルデシル、2-ヘキシルデシル、3-ヘキシルデシル、1-デシルテトラデシル、2-デシルテトラデシル、3-デシルテトラデシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル等が挙げられる。これらの中でも、1-エチルヘキシル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、1-ブチルオクチル、2-ブチルオクチル、3-ブチルオクチル、1-ヘキシルデシル、2-ヘキシルデシル、3-ヘキシルデシル、1-デシルテトラデシル、2-デシルテトラデシル、3-デシルテトラデシル等の分岐アルキル基が好ましい。

[0018] 上記一般式 (I) における R¹、R^{1'} で表される炭素原子数 1 ~ 30 の置換アルキル基としては、上記無置換アルキル基を置換してなるものが挙げられる。上記無置換アルキル基を置換する置換基としては、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブチルオキシ、第二ブトキシ、第三ブトキシ、イソブトキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ、第三アミルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、イソヘプチルオキシ、第三ヘプチルオキシ、*n*-オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、第三オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ等のアルコキシ基；メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、第二ブチルチオ、第三ブチルチオ、イソブチルチオ、アミルチオ、イソアミルチオ、第三アミルチオ、ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、ヘプチルチオ、イソヘプチルチオ、第三ヘプチルチオ、*n*-オクチルチオ、イソオクチルチオ、第三オクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ等のアルキルチオ基；フェニル、ナフチル等のアリール基；フェノキシ、ナフチルオキシ等のアリールオキシ基；フェニルチオ、ナフチルチオ等のアリールチオ基；ピリジル、ピリミジル、ピリダジル、ピペリジル、ピラニル、ピラゾリル、トリアジル、ピロリル、キノリル、イソキノリル、イミダ

ゾリル、ベンゾイミダゾリル、トリアゾリル、フリル、フラニル、ベンゾフラニル、チエニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、チアジアゾリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、インドリル、2-ピロリジノン-1-イル、2-ピペリドン-1-イル、2, 4-ジオキシイミダゾリジン-3-イル、2, 4-ジオキソキサゾリジン-3-イル等の複素環基；アセチル、2-クロロアセチル、プロピオニル、オクタノイル、アクリロイル、メタクリロイル、フェニルカルボニル（ベンゾイル）、フタロイル、4-トリフルオロメチルベンゾイル、ピバロイル、サリチロイル、オキサロイル、ステアロイル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル、カルバモイル等のアシル基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；アミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ブチルアミノ、シクロペンチルアミノ、2-エチルヘキシルアミノ、ドデシルアミノ、アニリノ、クロロフェニルアミノ、トリイジノ、アニシジノ、N-メチルーアニリノ、ジフェニルアミノ、ナフチルアミノ、2-ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、ホルミルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルーメトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、スルファモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等の置換されていてもよいアミノ基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；スルホンアミド基、スルホニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホ基、水酸基、ニトロ基、メルカプト基、イミド基、カルバモイル基、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、エポキシ基が挙げ

られ、好ましくはハロゲン原子である。尚、炭素原子を有する置換基で置換される場合は、該置換基を含めた R^1 、 $R^{1'}$ で表される基全体の炭素原子数が30以下の範囲を満たすものとする。また、置換アルキル基の場合も、分岐構造を有するものであることが好ましい。

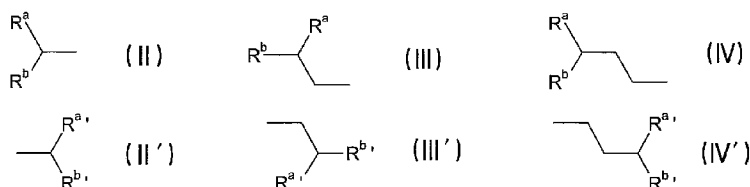
[0019] 上記一般式 (I) で表されるペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物の中でも、 R^1 が下記一般式 (II) ~ (IV) のいずれかで表されるアルキル基であり且つ $R^{1'}$ が下記一般式 (II') ~ (IV') のいずれかで表されるアルキル基である化合物が好ましい。更に、下記一般式 (II) ~ (IV) 中の R^a 及び R^b 並びに下記一般式 (II') ~ (IV') 中の $R^{a'}$ 及び $R^{b'}$ が置換基を有しないものは、原料の入手が容易であるためより好ましい。

また、上記一般式 (I) における R^1 及び／又は $R^{1'}$ が1以上のフッ素原子で置換されたアルキル基であるものは、有機半導体素子にしたときの素子の大气中における安定性が高いため好ましい。

また、上記一般式 (I) における R^1 及び $R^{1'}$ の炭素原子数が10~30、特に10~25の化合物は、有機半導体素子にしたときのキャリア移動度にとりわけ優れるため好ましい。

また、上記一般式 (I) における R^1 及び $R^{1'}$ が無置換アルキル基であるものは、結晶性の向上と分子間相互作用の増大の観点から好ましい。

[0020] [化2]

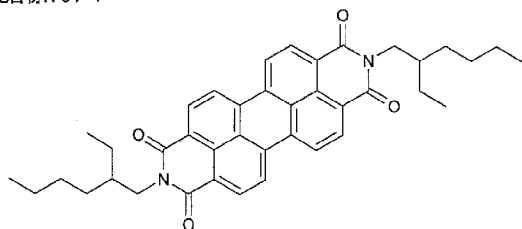


(式中、 R^a 、 R^b 、 $R^{a'}$ 及び $R^{b'}$ は、水素原子、炭素原子数1~27の無置換アルキル基又は炭素原子数1~27の置換アルキル基を表し、該無置換アルキル基及び該置換アルキル基中のメチレン基は $-CH=CH-$ 又は $-C\equiv C-$ を表しても良い。該置換アルキル基の置換基は、一般式 (I) においてと同様である。ただし、一般式 (II) ~ (IV) 及び (II') ~ (IV') で表わされるアルキル基全体の炭素原子数は30以下である。)

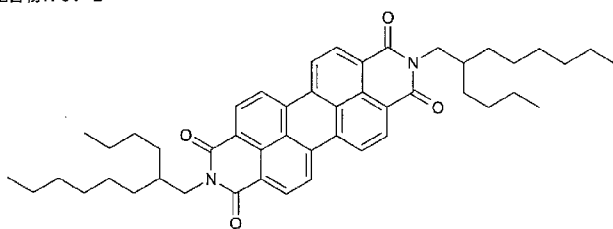
[0021] 上記一般式（I）で表される、本発明に用いられるペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物の具体例としては、下記化合物No. 1～No. 26が挙げられるが、これらの化合物に制限されない。

[0022] [化3-1]

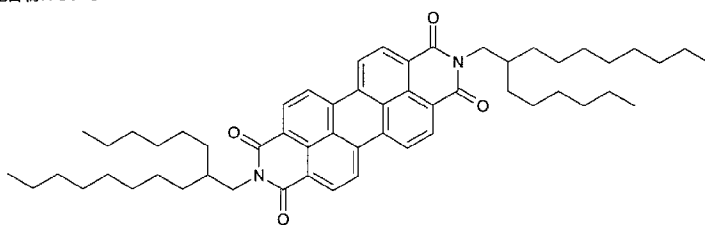
化合物No. 1



化合物No. 2



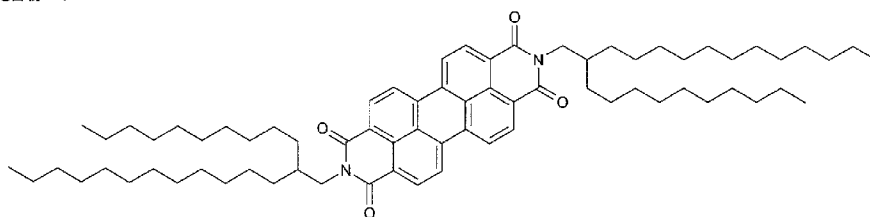
化合物No. 3



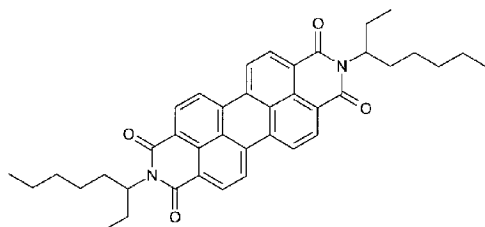
[0023]

[173-2]

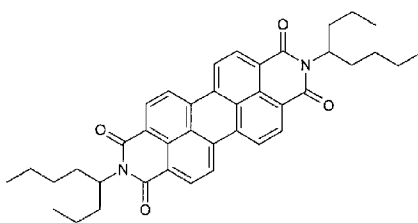
化合物 N o . 4



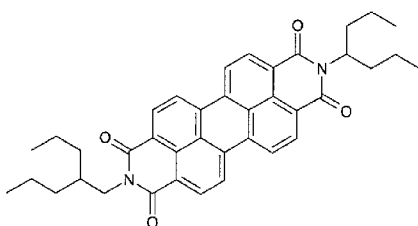
化合物 No. 5



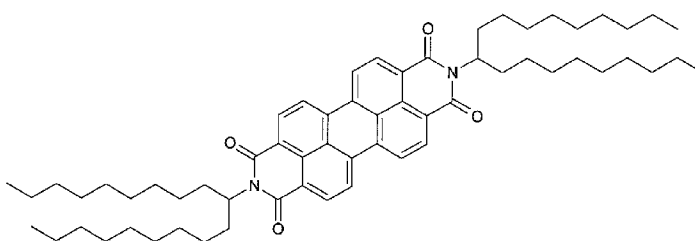
化合物 No. 6



化合物 No. 7



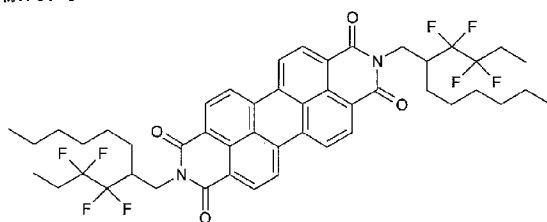
化合物 No. 8



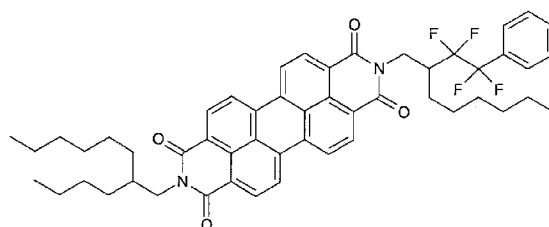
[0024]

[化3-3]

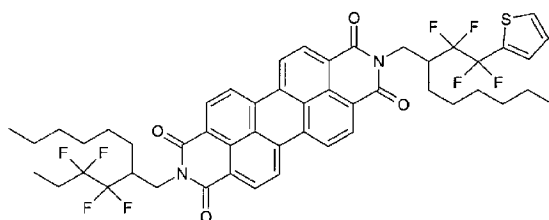
化合物 No. 9



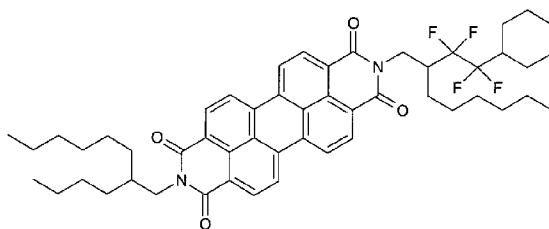
化合物 No. 10



化合物 No. 11



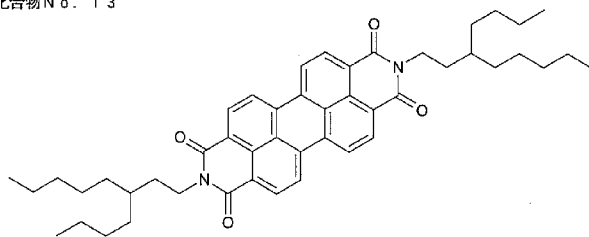
化合物 No. 12



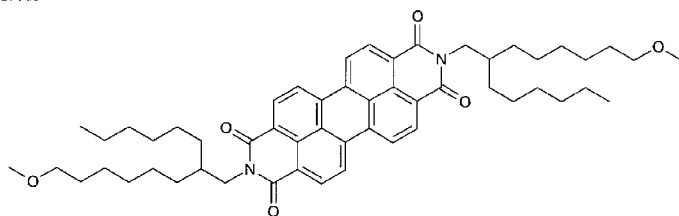
[0025]

[化3-4]

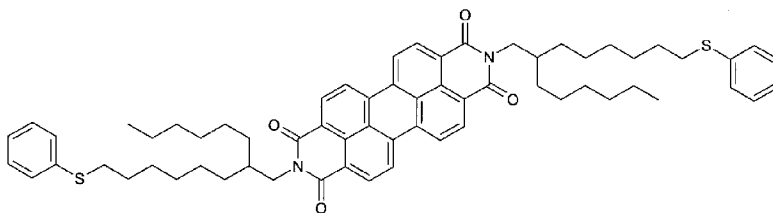
化合物No. 13



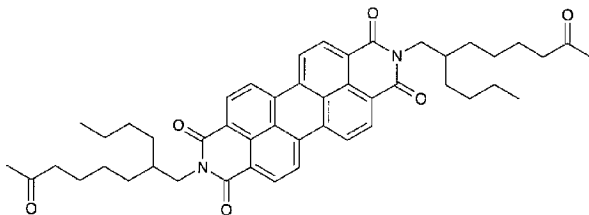
化合物No. 14



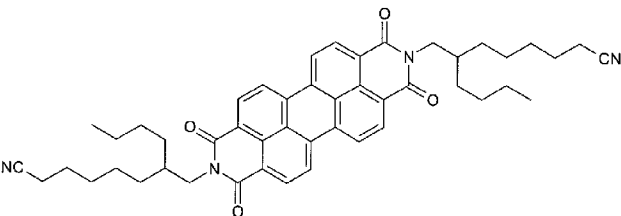
化合物No. 15



化合物No. 16



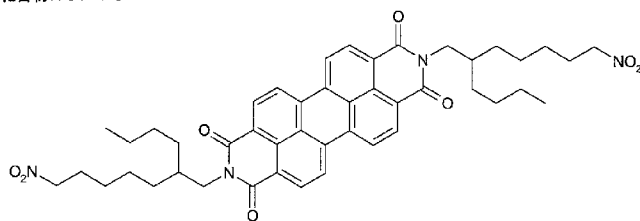
化合物No. 17



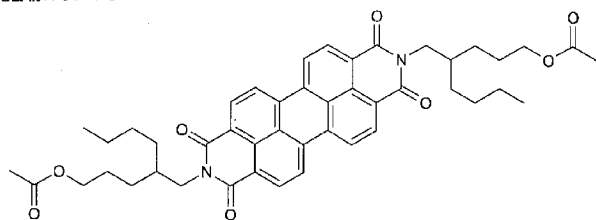
[0026]

[化3-5]

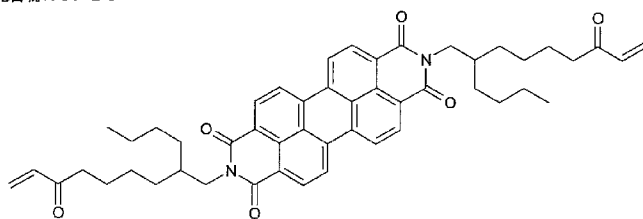
化合物 No. 18



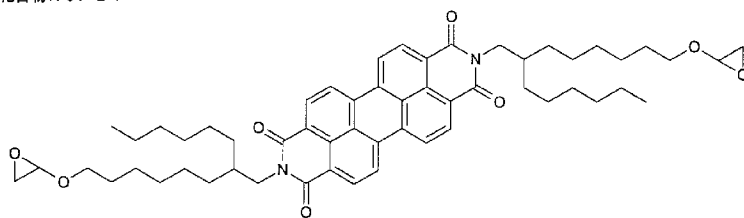
化合物 No. 19



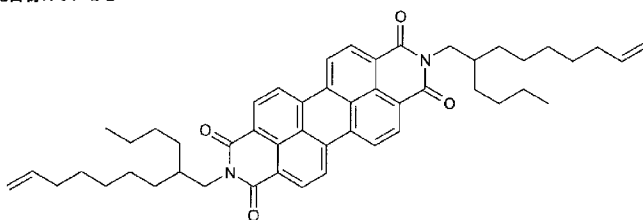
化合物 No. 20



化合物 No. 21

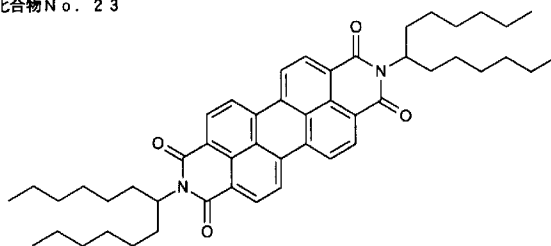


化合物 No. 22

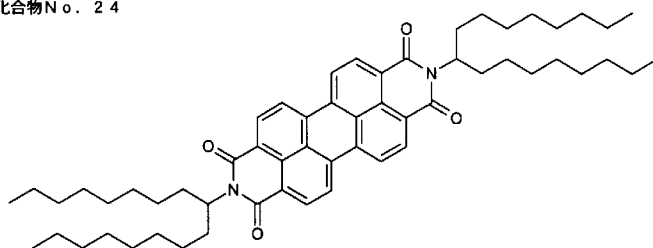


[化3-6]

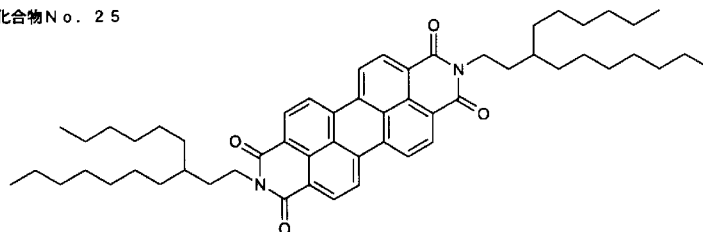
化合物No. 23



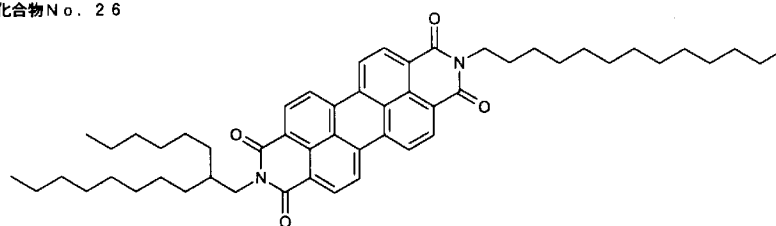
化合物No. 24



化合物No. 25



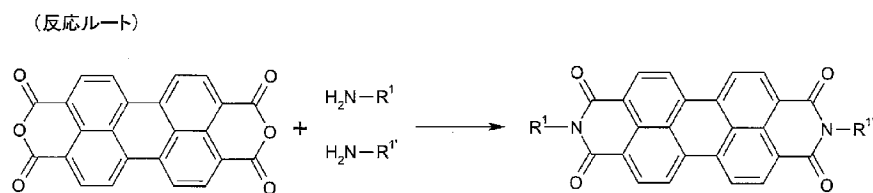
化合物No. 26



[0028] 上記一般式（I）で表されるペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物は、何れも、その製造方法に制限されず、周知一般の反応を利用した方法で得ることができる。例えば、下記反応ルートの如く、ペリレンテトラカルボン酸二無水物とアミンとの反応で製造可能である。

[0029]

[化4]



[0030] 本発明の有機半導体材料は、上記ペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物を少なくとも一種含有していれば良い。即ち、本発明の有機半導体材料は、一種又は二種以上の上記ペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物のみからなってもよいし、上記ペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物に加えて、必要に応じて一種又は二種以上の溶媒等を含有してもよい。

[0031] 上記溶媒としては、特に制限されないが、例えば、水、アルコール系溶剤、ジオール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、脂肪族又は脂環族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、シアノ基を有する炭化水素溶剤、ハロゲン化炭化水素系溶剤、その他の溶剤等が挙げられる。

[0032] 上記アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、第3ブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、2-ペンタノール、ネオペンタノール、第3ペンタノール、ヘキサノール、2-ヘキサノール、ヘプタノール、2-ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、メチルシクロペンタノール、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘプタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、2-(N,N-ジメチルアミノ)エタノール、3-(N

、N-ジメチルアミノ)プロパノール等が挙げられる。

[0033] 上記ジオール系溶剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、イソプレングリコール(3-メチル-1, 3-ブタンジオール)、1, 2-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-オクタンジオール、オクタンジオール(2-エチル-1, 3-ヘキサジオール)、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

[0034] 上記ケトン系溶剤としては、アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等が挙げられる。

[0035] 上記エステル系溶剤としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸第2ブチル、酢酸第3ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸第3アミル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸第2ブチル、プロピオン酸第3ブチル、プロピオン酸アミル、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸第3アミル、プロピオン酸フェニル、2-エチルヘキサン酸メチル、2-エチルヘキサン酸エチル、2-エチルヘキサン酸プロピル、2-エチルヘキサン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモ

ノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ第2ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ第3ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ第2ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ第3ブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノ第2ブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノ第3ブチルエーテルアセテート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、オキソブタン酸メチル、オキソブタン酸エチル、 γ -ラクトン、マロン酸ジメチル、コハク酸ジメチル、プロピレングリコールジアセテート、 δ -ラクトン等が挙げられる。

[0036] 上記エーテル系溶剤としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、モルホリン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。

[0037] 上記脂肪族又は脂環族炭化水素系溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシ

クロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカリン、ソルベントナフサ、テレピン油、D-リモネン、ピネン、ミネラルスピリット、スワゾール#310（コスモ松山石油（株））、ソルベッソ#100（エクソン化学（株））等が挙げられる。

[0038] 上記芳香族炭化水素系溶剤としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、ジエチルベンゼン、クメン、イソブチルベンゼン、シメン、テトラリン等が挙げられる。

[0039] 上記シアノ基を有する炭化水素溶剤としては、アセトニトリル、1-シアノプロパン、1-シアノブタン、1-シアノヘキサン、シアノシクロヘキサン、シアノベンゼン、1, 3-ジシアノプロパン、1, 4-ジシアノブタン、1, 6-ジシアノヘキサン、1, 4-ジシアノシクロヘキサン、1, 4-ジシアノベンゼン等が挙げられる。

[0040] 上記ハロゲン化炭化水素系溶媒としては、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等が挙げられる。

[0041] 上記その他の有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、2 硫化炭素等が挙げられる。

[0042] これらのうちでも、好ましい溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等が挙げられる。

[0043] 本発明の有機半導体材料に上記溶媒を含有させる場合、その含有量は、該有機半導体材料を用いた有機半導体層の形成に支障が生じない限り特に制限されるものではないが、例えば、上記一般式（I）で表されるペリレンカルボン酸ジイミド化合物100質量部に対し100質量部以上の範囲から適宜選択することができ、500～1000000質量部の範囲から選択することが望ましい。しかしながら、上記ペリレンカルボン酸ジイミド化合物は溶

解性が高いため、溶媒の含有量が比較的少量であっても、塗工性が良好で且つ有機半導体層の作製効率の良い有機半導体材料とすることができる。この観点からすると、上記溶媒の含有量は、上記一般式（I）で表されるペリレンカルボン酸ジイミド化合物100質量部に対し、好ましくは100～100000質量部、さらに好ましくは7000～20000質量部の範囲から選択することが望ましい。

[0044] 本発明の有機半導体材料には、さらに任意成分として、有機半導体素子における有機半導体層の形成に使用可能な成分を特に制限なく使用することができる。該任意成分の例としては、金属酸化物等が挙げられる。これらの任意成分を含有させる場合、特に制限されるものではないが、有機半導体層の機能を損ねない観点から、上記一般式（I）で表されるペリレンカルボン酸ジイミド化合物100質量部に対し30質量部以下の範囲とすることが好ましい。

[0045] 本発明の有機半導体材料は、有機電界発光素子、光電変換素子、有機薄膜トランジスタ（OFET）素子等の半導体素子における有機半導体層の形成に有用である。

[0046] 本発明の有機半導体層は、本発明の有機半導体材料を製膜してなる薄膜である。本発明の有機半導体層は、その形成に本発明の有機半導体材料を使用する点以外は、従来の有機半導体層と同様とすることができる。本発明の有機半導体層の形成は、通常、支持体上で行われる。本発明の有機半導体層は、支持体上に形成されたままであってもよいし、また、任意に支持体を取り除き有機半導体層の単独層とされていても良い。尚、本発明の有機半導体材料が上記溶媒を含む場合は、本発明の有機半導体層は、溶媒を取り除く工程を経た層である。

[0047] 本発明の有機半導体層を製造する方法としては、例えば、蒸着法、物理気相成長法（PVD）、化学気相成長法（CVD）、原子層堆積法（ALD）、原子層エピタキシー法（ALE）、分子線エピタキシー法（MBE）、気相エピタキシー法（VPE）、スパッタ法、プラズマ重合法等のドライプロ

セス；ディップコート法、キャスト法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スピンコート法、LB法、印刷法、インクジェット法或いはエクストルージョンコート法等のウェットプロセスによって支持体上に塗膜形成する方法が挙げられる。スピンコート法、キャスト法、ディップコート法、インクジェット法、印刷法等は、簡便に有機半導体層を製造できるため好ましい。

尚、上記ドライプロセスにおいては、上記一般式（I）で表されるペリレンカルボン酸ジイミド化合物そのもの又は該化合物を上記溶媒中に溶解若しくは分散した溶液の形態の本発明の有機半導体材料が適宜用いられる。上記ウェットプロセスにおいては、上記溶液の形態の本発明の有機半導体材料が用いられる。

[0048] 本発明の有機半導体層の膜厚は特に制限されないが、一般的に1 nm～100 μmであり、更に好ましくは1 nm～500 nmである。膜厚が1 nmより小さい場合、膜に欠陥が生じやすくなり、100 μmより大きい場合、リーク電流が増加するため好ましくない。

[0049] 本発明の有機半導体層は常法によりドーピング処理されていても良く、有機半導体層の形成時又は形成後にドーパントを導入してもよい。

[0050] 上記ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、金属酸化物、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン等のドナー性ドーパント、ハロゲン化合物、遷移金属化合物、電解質アニオン等のアクセプター性ドーパントが挙げられる。

[0051] 上記支持体としては、特に限定されないが、例えば、ガラス、樹脂基板、石英、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン等が挙げられる。

[0052] 本発明の有機半導体素子は、本発明の有機半導体層を少なくとも1層有していれば特に限定されるものではなく、この点を除いては従来の有機半導体素子と同様とすることができる。本発明の有機半導体素子の構成例を、図1及び図2に断面図として示す。

[0053] 図1(a)はボトムゲートトップコンタクト型を表し、図1(b)はボトムゲートボトムコンタクト型を表し、図1(c)及び(d)はトップゲートボトムコンタクト型を表し、図1(e)及び(f)はボトムゲートトップ&ボトムコンタクト型を表し、図1(g)は縦型静電誘導トランジスタ(SIT: Static Induction Transistor)を表す。図2は、図1(a)のボトムゲートトップコンタクト型の変形例である。図1及び図2において、11が本発明の有機半導体層である。

[0054] ゲート電極15としては、白金、金、銀等の貴金属材料；銅、アルミニウム等の金属材料；炭素等の導電性材料；ITO、酸化錫、フッ素ドーパされた酸化錫等の透明導電材料；ドーピング処理された導電性ポリマー；高濃度にn型ドーパされたシリコンウェハー、高濃度にp型ドーパされたシリコンウェハー等が挙げられ、これらは単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。ゲート電極15層の厚みは、特に限定されないが、好ましくは500nm以下であり、より好ましくは100nm以下である。

[0055] 絶縁層14としては、各種の絶縁膜を用いることができるが、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、酸化タンタル、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、酸化チタン、酸化イットリウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等が挙げられる。絶縁層14の厚みは、特に限定されないが、500nm以下であり、より好ましくは300nm以下である。絶縁層14は薄膜であるほど良く、100nm以下であることが特に好ましい。尚、12はドレイン電極、13はソース電極、16は基板である。

実施例

[0056] 以下、合成例、実施例及び比較例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものでは

ない。

[0057] 合成例 1～合成例 8 は本発明の有機半導体材料に用いられるペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物の合成例である。実施例 1～8 及び比較例 1～3 においては、合成例 1～8 で得られた化合物又は比較化合物を用いて溶液状の有機半導体材料を調製し、該有機半導体材料を用いて有機半導体層及び有機半導体素子を作成し、素子の評価を行った。

[0058] 〔合成例 1〕化合物 No. 1 の合成

（ステップ 1）2-エチルー 1-ヘキサノール 13.0 g（100.0 mmol）、ピリジン 45 ml を仕込んだ溶液に、氷冷下 p-トルエンスルホニルクロリド 22.8 g（120.0 mmol）を加え、同温度で 1 時間反応させた。塩酸、トルエンを加え油水分離し、有機層を抽出した。更にこの抽出液を超純水にて洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、ろ過、減圧濃縮を行い、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し（展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル）、トシル体（淡黄色透明油状物）を収率 68% で得た。

（ステップ 2）上記トシル体 19.3 g（68.0 mmol）、ジメチルホルムアミド 57 ml、フタルイミドカリウム 13.9 g（74.8 mmol）を仕込み、120℃まで昇温し 3 時間反応させた。超純水、トルエンを加え油水分離し、有機層を抽出した。更に水層を再抽出後、同様に洗浄し合わせた有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、ろ過、減圧濃縮を行い、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し（展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル）、フタルイミド体である無色透明油状物質を収率 64% で得た。

[0059] （ステップ 3）上記フタルイミド体 11.3 g（44.0 mmol）、メタノール 220 ml を仕込んだ溶液に、ヒドラジン-水和物 10.4 g（131.0 mmol）を滴下した。反応温度を 80℃まで昇温した後、2 時間反応させ、クロロホルム、10%水酸化カリウム水溶液を加え、油水分離し有機層を抽出した。水層を再抽出後、有機層と合わせ、更にこの抽出液を 10

%水酸化カリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、ろ過、減圧濃縮を行い、2-エチルー1-ヘキシルアミンである無色透明油状物質を収率99%で得た。この2-エチルー1-ヘキシルアミンは精製せずに、次のステップの反応に使用した。

(ステップ4) 窒素雰囲気下、ペリレンテトラカルボン酸二無水物500mg (1.3mmol)、n-ブタノール/超純水 36ml (体積比=1/1) を仕込み、15分間、超音波照射した。この溶液にステップ3で得られた2-エチルー1-ヘキシルアミン1.5g (6.4mmol) を加え、90℃で8時間反応させた。室温まで冷却し、濃塩酸及びトルエンを加え油水分離した。有機層を超純水で洗浄後、硫酸マグネシウムにて乾燥、ろ過、減圧濃縮、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製(展開溶媒: トルエン) し、赤色結晶を630mg (収率: 59%) 得た。赤色結晶が目的物であることは¹H-NMRにて確認した。結果を次に示す。

[0060] ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.68 (4H, d, J=7.9Hz)、8.61 (4H, d, J=7.9Hz)、4.16 (4H, dq, J=22.1, 6.7Hz)、1.98 (2H, s)、1.43-1.33 (16H, m)、0.93 (12H, dt, J=25.0, 7.3Hz)

[0061] [合成例2] 化合物No. 2の合成

合成例1のステップ1で用いた2-エチルー1-ヘキサノールを2-ブチルー1-オクタノールに変更した以外は合成例1と同様の手法で赤色結晶を400mg (ステップ4の収率: 57%) 得た。赤色結晶が目的物であることは¹H-NMRにて確認した。結果を次に示す。

[0062] ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.67 (8H, dd, J=23.2, 7.9Hz)、4.15 (4H, d, J=7.3Hz)、2.02 (2H, s)、1.30 (36H, m)、0.90-0.83 (12H, m)

[0063] [合成例3] 化合物No. 3の合成

合成例1のステップ1で用いた2-エチルー1-ヘキサノールを2-ヘキシルー1-デカノールに変更した以外は合成例1と同様の手法で赤色結晶を6

30mg（ステップ4の収率：47%）得た。赤色結晶が目的物であることは¹H-NMRにて確認した。結果を次に示す。

[0064] ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 8.67 (4H, d, J=8.5 Hz)、8.60 (4H, d, J=7.9 Hz)、4.15 (4H, d, J=7.3 Hz)、2.02 (2H, s)、1.31 (50H, dd, J=48.8、15.9 Hz)、0.86-0.83 (12H, m)

[0065] [合成例4] 化合物No. 13の合成

（ステップ1）窒素雰囲気下、臭化銅546mg（3.8mmol）、塩化リチウム 322mg（7.6mmol）、テトラヒドロフラン70mlを仕込んだ溶液に、氷冷下、オクタン酸メチル5.9g（38.0mmol）、トリメチルシリルクロリド4.5g（41.2mmol）を加え、更にブチルマグネシウムブロミド25.5ml（51.0mmol；テトラヒドロフラン溶液、2mol/L）を滴下し、同温度で1時間反応させた。塩化アンモニウム水溶液、ヘキサン、酢酸エチルを加え油水分離し、有機層を抽出した。更にこの抽出液を塩化ナトリウムにて洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、ろ過、減圧濃縮を行い、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し（展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル）、3-ブチルオクタン酸メチル（淡黄色透明油状物）を収率99%で得た。

（ステップ2）窒素雰囲気下、水素化アルミニウムリチウム2.7g（70.0mmol）、テトラヒドロフラン69mlを仕込み、上記3-ブチルオクタン酸メチル7.5g（35.0mmol）のテトラヒドロフラン（25ml）溶液を滴下し、90℃まで昇温し5時間反応させた。硫酸ナトリウム、テトラヒドロフランを加え、30分間攪拌し、ろ過後、残渣をテトラヒドロフランで洗浄した。合わせた有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、ろ過、減圧濃縮を行い、アルコール体（淡黄色透明油状物質）を収率99%で得た。このアルコール体は精製せずに、次のステップの反応に使用した。

[0066] （ステップ3）上記アルコール体6.2g（33.3mmol）、ピリジ

ン 15 ml を仕込んだ溶液に、氷冷下 p-トルエンスルホニルクロリド 7.6 g (40.0 mmol) を加え、同温度で 1 時間反応させた。塩酸、トルエンを加え油水分離し、有機層を抽出した。更にこの抽出液を超純水にて洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、ろ過、減圧濃縮を行い、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し（展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル）、トシル体（淡黄色透明油状物）を収率 56% で得た。

（ステップ 4）上記トシル体 6.1 g (18.0 mmol)、ジメチルホルムアミド 14 ml、フタルイミドカリウム 4.0 g (21.6 mmol) を仕込み、150℃まで昇温し 3 時間反応させた。超純水、トルエンを加え油水分離し、有機層を抽出した。更に水層を再抽出後、同様に洗浄し合わせた有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥させ、次いで、ろ過、減圧濃縮を行い、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し（展開溶媒：ヘキサン-酢酸エチル）、フタルイミド体である無色透明油状物質を収率 93% で得た。

[0067] （ステップ 5）上記フタルイミド体 5.1 g (16.4 mmol)、メタノール 80 ml を仕込んだ溶液に、ヒドラジン-水和物 2.5 g (49.3 mmol) を滴下した。反応温度を 100℃まで昇温した後、2 時間反応させ、クロロホルム、10% 水酸化カリウム水溶液を加え、油水分離し有機層を抽出した。水層を再抽出後、有機層と合わせ、更にこの抽出液を 10% 水酸化カリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、ろ過、減圧濃縮を行い、3-ブチルーオクチルアミンである無色透明油状物質を収率 88% で得た。この 3-ブチルーオクチルアミンは精製せずに、次のステップの反応に使用した。

（ステップ 6）ペリレンテトラカルボン酸二無水物 1.0 g (2.6 mmol)、酢酸亜鉛 370 mg (2.0 mmol)、イミダゾール 10.4 g (153.0 mmol) およびステップ 5 で得られた 3-ブチルーオクチルアミン 1.2 g (6.4 mmol) を仕込み、160℃で 2 時間反応させた

。室温まで冷却し、クロロホルムを加え、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し（展開溶媒：ヘキサンーアセトン）、赤色結晶を260mg（収率：14%）得た。赤色結晶が目的物であることは¹H-NMRにて確認した。結果を次に示す。

[0068] ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.62 (4H, dd, J=7.9, 2.4 Hz), 8.52 (4H, d, J=7.9 Hz), 4.19–4.15 (4H, m), 1.71–1.65 (2H, m), 1.49–1.48 (4H, m), 1.37–1.24 (28H, m), 0.93–0.85 (12H, m)

[0069] 〔合成例5〕化合物No. 23の合成

（ステップ1）7-トリデカノン3.2g（16.0mmol）、ヒドロキシルアミン塩酸塩2.2g（32.0mmol）、エタノール46ml、ピリジン23mlを仕込んだ溶液を、70℃で2時間反応させた。塩酸、ヘキサンを加え油水分離し、有機層を抽出した。更にこの抽出液を塩酸、超純水にて洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、ろ過、減圧濃縮を行い、ケトオキシム体（淡黄色透明油状物）を収率86%で得た。このケトオキシム体は精製せずに、次のステップの反応に使用した。

（ステップ2）窒素雰囲気下、上記ケトオキシム体2.9g（14.0mmol）、トルエン91mlを仕込み、水素化ビス（2-メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウム 9.5ml（34mmol）を滴下し、100℃まで昇温し2時間反応させた。超純水、ヘキサンを加え油水分離し、有機層を抽出した。更に、この有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液にて洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、ろ過、減圧濃縮を行い、アミン体（1-ヘキシル-ヘプチルアミン）である無色透明油状物質を収率88%で得た。このアミン体は精製せずに、次のステップの反応に使用した。

（ステップ3）ペリレンテトラカルボン酸二無水物1.0g（2.5mmol）、酢酸亜鉛370mg（2.0mmol）、イミダゾール5.2g（76.5mmol）およびステップ2で得られた1-ヘキシル-ヘプチルア

ミン 1. 3 g (6. 4 mmol) を仕込み、160℃で2時間反応させた。室温まで冷却し、クロロホルムを加え、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し（展開溶媒：ヘキサン・トルエン）、赤色結晶を1. 2 g（収率：63%）得た。赤色結晶が目的物であることは¹H-NMRにて確認した。結果を次に示す。

[0070] ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 8. 66–8. 63 (8H, m), 5. 21–5. 13 (2H, m), 2. 25–2. 20 (4H, m), 1. 84–1. 82 (4H, m), 1. 34–1. 20 (32H, m), 0. 81 (12H, t, J = 6. 7 Hz)

[0071] 〔合成例6〕化合物No. 24の合成

合成例5のステップ1で用いた7-トリデカノンを9-ヘプタデカノンに変更した以外は合成例5と同様の手法で赤色固体を1. 6 g（ステップ3の収率：72%）得た。赤色固体が目的物であることは¹H-NMRにて確認した。結果を次に示す。

[0072] ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 8. 61–8. 58 (8H, m), 5. 16–5. 09 (2H, m), 2. 20–2. 16 (4H, m), 1. 80–1. 78 (4H, m), 1. 26–1. 15 (48H, m), 0. 72 (6H, t, J = 6. 7 Hz)

[0073] 〔合成例7〕化合物No. 25の合成

合成例4のステップ1で用いたオクテン酸メチルとブチルマグネシウムブロミドを、デセン酸エチルとヘキシルマグネシウムブロミドに変更した以外は合成例4と同様の手法で赤色結晶を400 mg（ステップ6の収率：97%）得た。赤色結晶が目的物であることは¹H-NMRにて確認した。結果を次に示す。

[0074] ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 8. 62 (4H, d, J = 7. 9 Hz), 8. 54 (4H, d, J = 7. 9 Hz), 4. 20–4. 15 (4H, m), 1. 71–1. 65 (2H, m), 1. 53–1. 49 (4H, m), 1. 35–1. 28 (44H, m), 0. 88–0. 85 (12H, m)

[0075] [合成例 8] 化合物 No. 26 の合成

窒素雰囲気下、ペリレンテトラカルボン酸二無水物 500 mg (1.3 mmol)、*n*-ブタノール/超純水 25 ml (体積比=1/1) を仕込み、15 分間、超音波照射した。この溶液に合成例 3 におけるステップ 3 で得られた 2-ヘキシル-1-デシルアミン 616 mg (2.6 mmol)、1-トリデシルアミン 508 mg (2.6 mmol) を加え、90℃で 3 時間反応させた。室温まで冷却し、濃塩酸及びトルエンを加え油水分離した。有機層を超純水で洗浄後、硫酸マグネシウムにて乾燥、ろ過、減圧濃縮、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製（展開溶媒：トルエン-メタノール）し、赤紫色結晶を 331 mg (収率：42%) 得た。赤紫色結晶が目的物であることは¹H-NMRにて確認した。結果を次に示す。

[0076] ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.69 (4H, dd, J=7.9, 1.2 Hz), 8.62 (4H, d, J=7.9 Hz), 4.21 (2H, t, J=7.6 Hz), 4.15 (2H, d, J=7.3 Hz), 2.03-2.01 (1H, m), 1.80-1.73 (2H, m), 1.39-1.30 (44H, m), 0.89-0.82 (9H, m)

[0077] [実施例 1]

クロロホルム 1 ml に対し化合物 No. 1 を 7 mg の割合で溶解して、溶液状の有機半導体材料を得た。この有機半導体材料を用いて、図 2 に示す層構成を有する有機薄膜トランジスタ (OTFT) 素子を、以下の手順で作製した。

厚さ 300 nm のシリコン酸化膜（絶縁層 14）が形成された *n* 型ドーパシリコン基板（基板 16、ゲート電極 15）を UV オゾン処理した後、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で処理し自己組織化膜を作成した（以下、自己組織化膜まで形成されたものを Si 処理基板と称する）。大気中にて Si 処理基板上に、化合物 No. 1 を含有する溶液状の上記有機半導体材料を滴下し、スピンコート法により有機半導体層 11 を厚さ 25~30 nm となるように形成した。有機半導体層 11 の表面にパターニングされたニッケル

マスクを重ね、金を真空蒸着することにより、電極となるドレイン電極 12 及びソース電極 13 を形成した。このドレイン電極 12 及びソース電極 13 は、チャンネル幅 5 mm、チャンネル長 20 μ m とした。

[0078] 作製した OTFT 素子は、正のゲート電圧を印加するに従い、ドレイン電流が増強する n チャネルーエンハンス型の動作特性を示した。作製した OTFT 素子において、I-V 特性の飽和領域からキャリア移動度（電荷移動度）を求め、更に O_n/O_{ff} 比（ $V_d = 80$ V とし、 V_g を 0 ~ 80 V にした時のドレイン電流値の比）を算出した。また、OTFT 素子を 150 °C、30 分間の条件下で加熱（アニール処理）した時の、キャリア移動度及び O_n/O_{ff} 比についても測定した。

[0079] [実施例 2 ~ 8]

実施例 1 で用いた化合物 No. 1 を〔表 1〕に示す化合物へ変更した以外は実施例 1 と同様の方法で有機半導体材料を作製し、該有機半導体材料を用いて OTFT 素子を作製し、その評価を行った。

[0080] [比較例 1]

実施例 1 で用いた化合物 No. 1 を N, N' - (2-エチルヘキシル) - 2, 7-ジシアノ-3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド（以下、比較化合物 No. 1 と呼ぶ）に変更した以外は実施例 1 と同様の手法で OTFT 素子を作製し、その評価を行った。

[0081] [比較例 2]

実施例 1 で用いた化合物 No. 1 を N, N' - (2-エチルヘキシル) - 2, 7-ジフルオロ-3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド（以下、比較化合物 No. 2 と呼ぶ）に変更した以外は実施例 1 と同様の手法で OTFT 素子を作製し、その評価を行った。

[0082] [比較例 3]

実施例 1 で用いた化合物 No. 1 を N, N' - [(+) - デヒドロアビエチル] - 3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド（以下、比較化合物 No. 3 と呼ぶ）に変更した以外は実施例 1 と同様の手法で OT

F T素子を作製し、その評価を行った。

[0083] 実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 3 の評価結果を〔表 1〕に示す。

[0084] 〔表 1〕

有機薄膜素子	化合物	OTFT特性			
		素子製膜直後		150°C、30分間アニール後	
		移動度 (cm ² /Vs)	On / Off比	移動度 (cm ² /Vs)	On / Off比
比較例 1	比較化合物No.1	8.0×10^{-6}	10	1.5×10^{-6}	10
比較例 2	比較化合物No.2	7.0×10^{-6}	10^2	1.8×10^{-4}	10^3
比較例 3	比較化合物No.3	3.7×10^{-6}	10	1.8×10^{-5}	10^2
実施例 1	化合物No.1	2.6×10^{-4}	10^4	2.5×10^{-4}	10^5
実施例 2	化合物No.2	3.1×10^{-2}	10^4	8.3×10^{-2}	10^6
実施例 3	化合物No.3	7.6×10^{-2}	10^6	4.0×10^{-2}	10^6
実施例 4	化合物No.13	1.1×10^{-4}	10^3	2.5×10^{-2}	10^4
実施例 5	化合物No.23	1.5×10^{-4}	10^3	3.0×10^{-5}	10^2
実施例 6	化合物No.24	1.2×10^{-4}	10^2	1.5×10^{-6}	10^2
実施例 7	化合物No.25	4.2×10^{-5}	10^2	5.0×10^{-5}	10^4
実施例 8	化合物No.26	6.7×10^{-3}	10^3	4.5×10^{-3}	10^5

[0085] 〔表 1〕の結果より、特定の構造を有するペリレンテトラカルボン酸ジイミド化合物を含有する本発明の有機半導体材料を用いて作製したOTFT素子は、比較化合物を含有する有機半導体材料を用いて作製したOTFT素子に比べ、電荷移動度及びOn / Off比に優れることが明らかである。また、アニール後においても、比較化合物を含有する有機半導体材料に対する本発明の有機半導体材料の優位性は変わらなかった。

[0086] 〔実施例 9〕

図 2 に示す層構成を有する有機薄膜トランジスタ (OTFT) 素子を、以下の手順で作製した。

Si 処理基板上に、有機半導体材料として化合物 No. 3 を高真空下 ($10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa) にて、蒸着速度 0.02 nm/sec で 30 nm 積層し、有機半導体層 11 とした。この有機半導体層 11 の表面にパターニングされたニッケルマスクを重ね、金を用いて真空蒸着することにより、ソース電極 13 及びドレイン電極 12 を形成して、OTFT素子とした。このソース電極 13 及びドレイン電極 12 は、チャネル幅 5 mm 、チャネル長 $20 \mu\text{m}$ にて形成した。

[0087] 作製したOTFT素子は、正のゲート電圧を印加するに従い、ドレイン電

流が増強するnチャネルーエンハンス型の動作特性を示した。作製したOTFT素子において、 $I-V$ 特性の飽和領域から電荷移動度を求め、更に O_n/O_{off} 比 ($V_d = 80\text{ V}$ とし、 V_g を $80 \sim 0\text{ V}$ にしたときのドレイン電流値の比)を算出したところ、電荷移動度 $5.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 O_n/O_{off} 比 10^5 の値を示した。また、このOTFT素子を 70°C 、30分間の条件で加熱した後、同様に評価したところ、電荷移動度 $1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 O_n/O_{off} 比 10^7 の値を示した。

[0088] 実施例1～9の結果から明らかなように、本発明のペリレンカルボン酸ジイミド化合物を少なくとも一種含有してなる有機半導体材料はウェットプロセスによる製膜に適するのみならず、真空蒸着等のドライプロセスによっても製膜が可能であり、何れのプロセスで製膜した有機半導体素子も高いキャリア移動度を示すことは明白である。

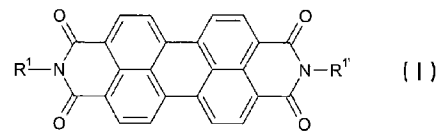
符号の説明

- [0089] 1 1 有機半導体層
1 2 ドレイン電極
1 3 ソース電極
1 4 絶縁層
1 5 ゲート電極
1 6 基板

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（I）で表されるペリレンカルボン酸ジイミド化合物を少なくとも一種含有してなる有機半導体材料。

[化1]



（式中、 R^1 及び $R^{1'}$ は水素原子、炭素原子数 1～30 の無置換アルキル基又は炭素原子数 1～30 の置換アルキル基を表し、該無置換アルキル基及び該置換アルキル基中のメチレン基は $-CH=CH-$ 又は $-C\equiv C-$ を表しても良い。該置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、複素環基、アシル基、アシルオキシ基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、水酸基、ニトロ基、メルカプト基、イミド基、カルバモイル基、ピニル基、（メタ）アクリル基、エポキシ基又はハロゲン原子であり、炭素原子を有する置換基の場合は、該置換基を含めた R^1 及び $R^{1'}$ で表される基全体の炭素原子数が 30 以下である。）

[請求項2] R^1 及び $R^{1'}$ が炭素原子数 10～30 の無置換アルキル基又は炭素原子数 10～30 の置換アルキル基を表す請求項 1 に記載の有機半導体材料。

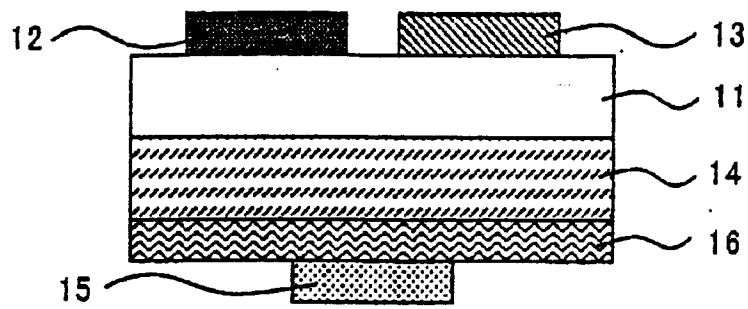
[請求項3] 上記無置換アルキル基及び上記置換アルキル基が分岐構造を有する請求項 1 又は 2 に記載の有機半導体材料。

[請求項4] R^1 及び $R^{1'}$ が上記無置換アルキル基である請求項 1～3 の何れか一項に記載の有機半導体材料。

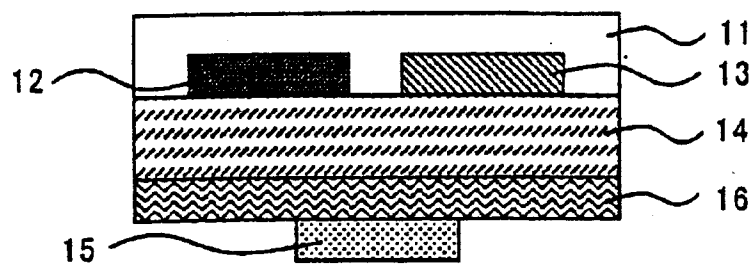
[請求項5] 請求項 1～4 の何れか一項に記載の有機半導体材料を製膜してなる有機半導体層。

[請求項6] 請求項 5 に記載の有機半導体層を少なくとも 1 層有する有機半導体素子。

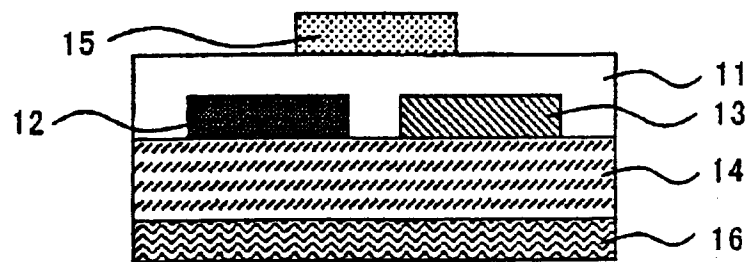
[図1(a)]



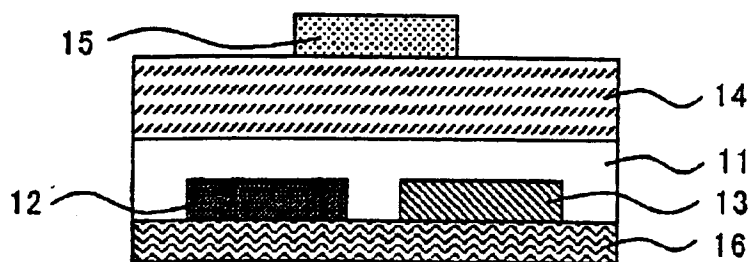
[図1(b)]



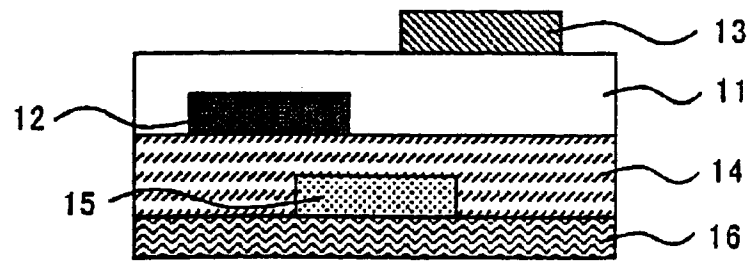
[図1(c)]



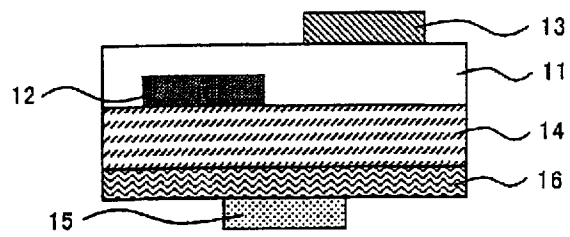
[図1(d)]



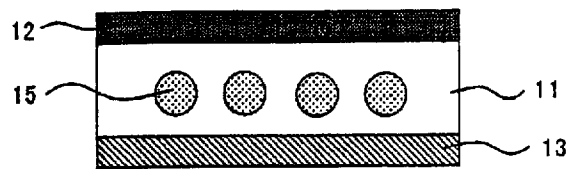
[図1(e)]



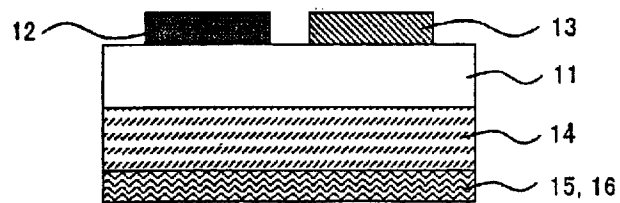
[図1(f)]



[図1(g)]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/30(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i,
H01L51/05(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/30, C07D471/04, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/40, H01L51/42

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

Science Citation Index Expanded(Web of Science)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Fabian Nolde et al., Synthesis and Self-Organization of Core-Extended Perylene Tetracarboxdiimides with Branched Alkyl Substituents, Chemistry of Materials, 2006.07.15, Volume 18, Issue 16, pp.3715-3725	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 February, 2011 (22.02.11)

Date of mailing of the international search report
08 March, 2011 (08.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/30(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i,
H01L51/40(2006.01)i, H01L51/42(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. H01L51/30, C07D471/04, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/40, H01L51/42

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

Science Citation Index Expanded(Web of Science)

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	Fabian Nolde et al., Synthesis and Self-Organization of Core-Extended Perylene Tetracarboxdiimides with Branched Alkyl Substituents, Chemistry of Materials, 2006.07.15, Volume 18, Issue 16, pp.3715-3725	1-6

☐ 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

2 2 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 3 . 2 0 1 1

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）

小出 輝

4 M

3 6 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2