

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7464397号  
(P7464397)

(45)発行日 令和6年4月9日(2024.4.9)

(24)登録日 令和6年4月1日(2024.4.1)

(51)国際特許分類

H 1 0 K	85/60 (2023.01)	H 1 0 K	85/60
C 0 7 D	471/06 (2006.01)	C 0 7 D	471/06
H 0 1 L	21/336 (2006.01)	H 0 1 L	29/78
H 0 1 L	29/786 (2006.01)	H 1 0 K	10/40
H 1 0 K	10/40 (2023.01)		

F I

C S P

請求項の数 9 (全33頁)

(21)出願番号 特願2020-15420(P2020-15420)  
 (22)出願日 令和2年1月31日(2020.1.31)  
 (65)公開番号 特開2021-125476(P2021-125476)  
 A)  
 (43)公開日 令和3年8月30日(2021.8.30)  
 審査請求日 令和4年12月20日(2022.12.20)

(73)特許権者 000005315  
 保土谷化学工業株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目9番2号  
 (72)発明者 宮崎 泰彰  
 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保  
 土谷化学工業株式会社内  
 審査官 横川 美穂

最終頁に続く

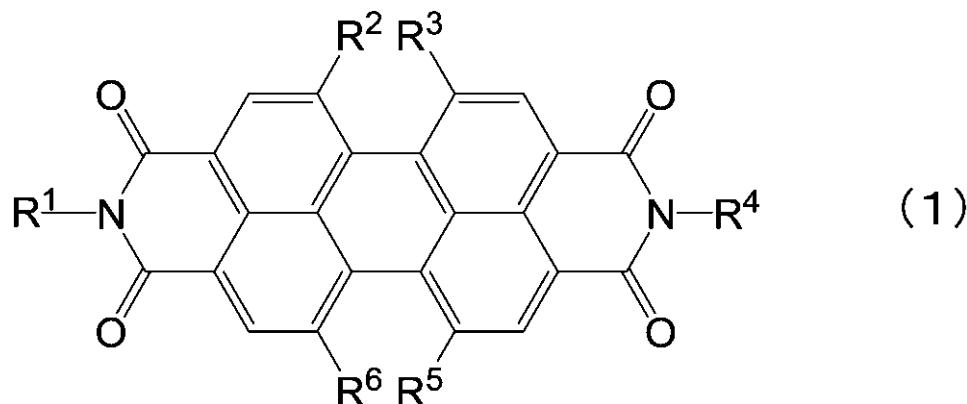
(54)【発明の名称】ペリレン誘導体化合物、該化合物を用いた有機半導体用組成物、該有機半導体用組成物を用いた有機薄膜トランジスタ

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記一般式(1)で表されるペリレン誘導体化合物。

## 【化1】



[式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>は、同一であり、  
水素原子、ハロゲン原子、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、  
置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、  
置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基、  
 または置換基を有していてもよい環形成原子数 5 ~ 36 の複素環基を表す。  
 R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、同一でも異なっていてもよく、  
 水素原子、水酸基、  
 置換基（フッ素を除く）を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、  
 置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、  
 置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアリールオキシ基、  
 置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルコキシ基、  
 置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 18 のチオ基、  
 置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 20 のアミノ基、  
 置換基（フッ素を除く）を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基、  
 または置換基を有していてもよい環形成原子数 5 ~ 36 の複素環基を表し、  
 R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> の少なくとも一方は水素原子以外の上記基を表す。

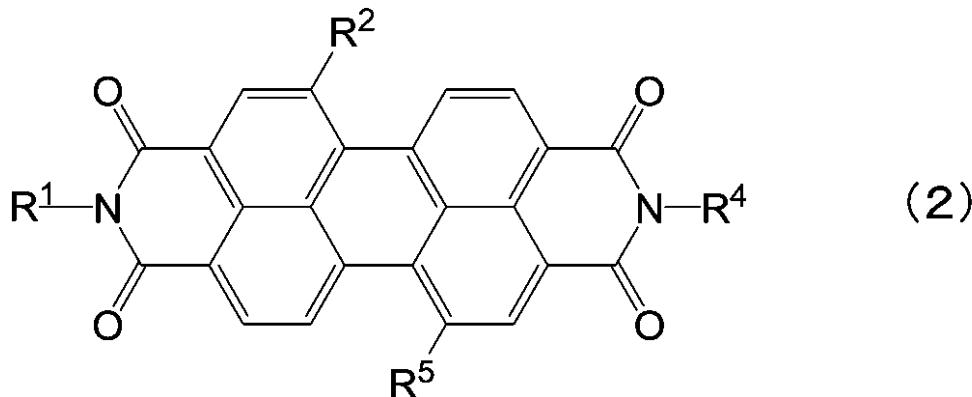
R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は、同一でも異なっていてもよく、  
 水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、  
 置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 36 のフッ化アリール基、  
 置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアシリル基、  
 または置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 20 のスルホニル基を表し、  
 R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> の少なくとも一方は水素原子以外の上記基を表し、  
 R<sup>2</sup> と R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup> は互いに結合して環を形成していてもよい。 ]

## 【請求項 2】

下記一般式（2）で表される、請求項 1 に記載のペリレン誘導体化合物。

## 【化 2】



[ 式中、R<sup>1</sup> と R<sup>4</sup> は、同一であり、  
 水素原子、ハロゲン原子、

置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、  
 置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、  
 置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、  
 置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基、  
 または置換基を有していてもよい環形成原子数 5 ~ 36 の複素環基を表す。

R<sup>2</sup> は、水酸基、

置換基（フッ素を除く）を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、

10

20

30

40

50

置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、  
置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、  
置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアリールオキシ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルコキシ基、  
置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 18 のチオ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 20 のアミノ基、  
置換基(フッ素を除く)を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基、  
または置換基を有していてもよい環形成原子数 5 ~ 36 の複素環基を表す。

R<sup>5</sup> は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 36 のフッ化アリール基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアシリル基、

または置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 20 のスルホニル基を表す。】

#### 【請求項 3】

前記一般式(1)において、R<sup>1</sup> および R<sup>4</sup> の置換基の少なくとも 1 個がフッ素原子である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のペリレン誘導体化合物。

#### 【請求項 4】

前記一般式(1)において、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> のうち少なくとも 1 個が水酸基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、または置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 18 のチオ基である、請求項 1 ~ 請求項 3 に記載のペリレン誘導体化合物。

#### 【請求項 5】

前記一般式(1)において、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> のうち少なくとも 1 つがシアノ基、または置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基である、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか一項に記載のペリレン誘導体化合物。

#### 【請求項 6】

25 ± 2 における芳香族系有機溶媒またはハロゲン系有機溶媒への溶解度が 0.02 ~ 5 質量% 濃度である、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか一項に記載のペリレン誘導体化合物。

#### 【請求項 7】

請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか一項に記載のペリレン誘導体化合物を含有する有機半導体用組成物。

#### 【請求項 8】

請求項 7 に記載の有機半導体用組成物を用いた有機半導体素子。

#### 【請求項 9】

請求 8 に記載の有機半導体素子を用いた有機薄膜トランジスタ。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明は、ペリレン誘導体化合物、該化合物を用いた有機半導体用組成物、該有機半導体組成物を用いた有機半導体素子および有機薄膜トランジスタに関する。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

従来、シリコン系の無機材料を無機半導体材料として用いた薄膜トランジスタが広く用いられているが、これらの製膜は高温度下で実施されるため、薄型ディスプレイ化に対応した基板として軽量でフレキシブルであるプラスチック材料などは、耐熱性に乏しく使用できないという難点がある。そこで、近年は、シリコン系の無機材料に代えて、半導体としての性質を示す有機化合物を有機半導体材料として用いた有機薄膜トランジスタの開発が盛んである。

10

20

30

40

50

**【 0 0 0 3 】**

有機薄膜トランジスタにおける有機半導体材料を含有する有機半導体層の形成においては、真空中高温下で作製する真空蒸着プロセスと比較し、大気中で作製する溶液プロセスにより、製造コストをおさえつつ、有機薄膜トランジスタ素子の大型化が容易となる。さらに、製膜時に必要となる温度を下げることができ、基板にプラスチック材料などを用いることが可能となる。このため、フレキシブルな素子への適応可能な溶液プロセスに対応した有機半導体材料が望まれている。

**【 0 0 0 4 】**

有機半導体層を形成する有機半導体は、正孔がキャリアとして流れる p 型有機半導体材料と電子がキャリアとして流れる n 型有機半導体材料に分類される。これまでに p 型有機半導体材料が数多く報告されている。10

**【 0 0 0 5 】**

一方、n 型有機半導体材料として、ペリレン誘導体やフラーレンなどで材料開発が進んでいるが、溶媒への溶解性が低く、溶液プロセスへの適合性が低い。

**【 0 0 0 6 】**

また、高性能 n 型有機半導体材料は、p-n 接合や集積回路構築のために必要であるが、電子電流は正孔電流と比べて大気や不純物を始めとする外的要因の影響を受けやすく、その電子移動度は p 型有機半導体材料と比較して未だ低い。

**【 0 0 0 7 】**

上述した通り、溶液プロセスに適合する溶媒への高い溶解性と高いキャリア移動度を両立した有機半導体材料の開発が望まれている。20

**【先行技術文献】****【特許文献】****【 0 0 0 8 】**

**【文献】**特表 2007 - 527114

**【文献】**特表 2008 - 524846

**【文献】**特開 2015 - 115490

**【非特許文献】****【 0 0 0 9 】**

**【文献】**Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, P. 6363 - 636630

**【文献】**J. Org. Chem., 2004, 69, P. 7933 - 7939

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【 0 0 1 0 】**

本発明が解決しようとする課題は、溶液プロセスに対応した高い溶解性を有する n 型有機半導体材料を提供し、さらに該 n 型有機半導体材料を有機半導体用組成物として用いた高電子移動度の有機半導体素子ならびに有機薄膜トランジスタを提供することである。

**【課題を解決するための手段】****【 0 0 1 1 】**

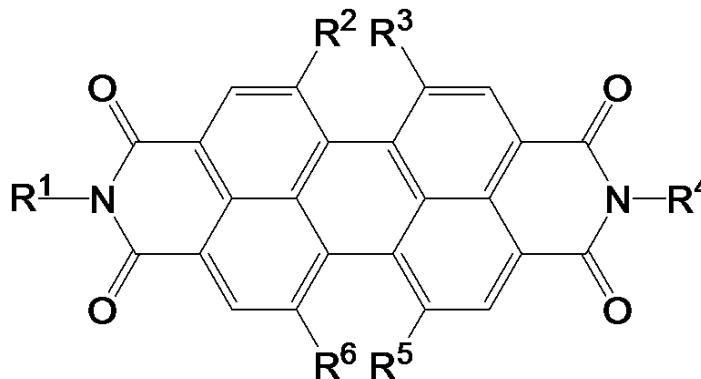
上記課題を解決するため、発明者らは、溶液プロセスに対応した溶解性を有する n 型有機半導体材料、および電子移動度に優れた有機薄膜トランジスタについて鋭意検討した結果、特定の構造を有することで溶解性が向上した化合物を n 型有機半導体材料として用いること、さらに該化合物を有機半導体層に含有させることにより、高移動度な有機薄膜トランジスタが得られることを見出した。すなわち、本発明は以下を要旨とするものである。40

**【 0 0 1 2 】**

1. 下記一般式(1)で表されるペリレン誘導体化合物。

**【 0 0 1 3 】**

## 【化1】



## 【0014】

[式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>は、同一であり、  
水素原子、ハロゲン原子、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、  
置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基、

または置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基を表す。 20

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一でも異なっていてもよく、

水素原子、水酸基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルコキシ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数0～18のチオ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のアミノ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基、 30

または置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基を表す。

R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一でも異なっていてもよく、

水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数6～36のフッ化アリール基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアシリル基、

または置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のスルホニル基を表し、

R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は互いに結合して環を形成していてよい。]

## 【0015】

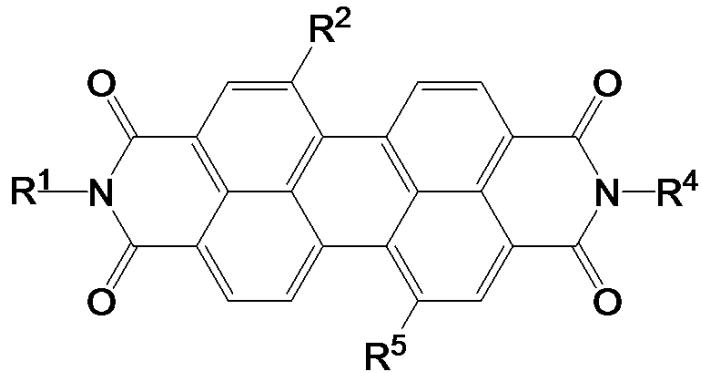
40

2. 下記一般式(2)で表される、前記記載のペリレン誘導体化合物。

## 【0016】

50

## 【化2】



## 【0017】

[式中、R<sup>1</sup>とR<sup>4</sup>は、同一であり、

水素原子、ハロゲン原子、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基、

または置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基を表す。

R<sup>2</sup>は、水酸基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルコキシ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数0～18のチオ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のアミノ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基、

または置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基を表す。

R<sup>5</sup>は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数6～36のフッ化アリール基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアシリル基、

または置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のスルホニル基を表す。]

## 【0018】

3. 前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>の置換基の少なくとも1個がフッ素原子であるペリレン誘導体化合物。

## 【0019】

4. 前記一般式(1)において、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>のうち少なくとも1個が水酸基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、または置換基を有していてもよい炭素原子数0～18のチオ基であるペリレン誘導体化合物。

## 【0020】

5. 前記一般式(1)において、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>のうち少なくとも1つがシアノ基、または置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基であるペリレン誘導体化合物。

## 【0021】

6. 25±2における芳香族系有機溶媒またはハロゲン系有機溶媒への溶解度が0.02～5質量%濃度である前記記載のペリレン誘導体化合物。

10

20

30

40

50

**【0022】**

7. 前記記載のペリレン誘導体化合物を含有する有機半導体用組成物。

**【0023】**

8. 前記記載の有機半導体用組成物を用いた有機半導体素子。

**【0024】**

9. 前記記載の有機半導体素子を用いた有機薄膜トランジスタ。

**【発明の効果】****【0025】**

本発明に係るペリレン誘導体化合物は、溶液プロセスに対応した有機溶媒への溶解性を有するn型有機半導体材料を提供することができ、さらに該有機半導体材料を含有する有機半導体用組成物を用いることにより、電子移動度に優れた有機薄膜トランジスタを得ることができる。

10

**【図面の簡単な説明】****【0026】**

【図1】本発明の一実施形態に係るボトムゲート・ボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタの構成を表す概略断面図である。

**【発明を実施するための形態】****【0027】**

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。本発明の一般式(1)で表される化合物は、溶媒に溶解させ、該化合物を含有する有機半導体用組成物を用いて有機半導体層を形成し、さらに有機半導体素子として用いる。なお、本願明細書において、有機半導体用組成物および有機半導体層は、一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を含有し、任意選択的に本願発明に属さない他の半導体用材料等を含む組成物をいう。

20

**【0028】**

以下に、前記一般式(1)で表される化合物について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお本願明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

**【0029】**

本発明において、「ハロゲン原子」としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素があげられる。

30

**【0030】**

一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」における「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソオクチル基、t-オクチル基などをあげることができる。

**【0031】**

一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、イソプロペニル基、イソブテニル基、またはこれらのアルケニル基が複数結合した炭素原子数2～18の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基などをあげることができる。

40

**【0032】**

一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」における「炭素原子数5～10のシクロアルキル基」としては、具体的に、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基などをあげることができる。

50

## 【0033】

一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」における「炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」としては具体的に、フェニル基、ビフェニル基、テルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラセニル基(アントリル基)、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などをあげることができる。なお、本発明において芳香族炭化水素基には、「縮合多環芳香族基」が含まれるものとする。

## 【0034】

一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」における「環形成原子数5～36の複素環基」としては具体的に、ピリジル基、ピリミジリニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基(フラニル基)、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、ナフチルジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、オキサゾリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボニリル基などをあげることができる。

## 【0035】

一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」または「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」における「置換基」としては、具体的に、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；シアノ基；水酸基；ニトロ基；ニトロソ基；カルボキシリル基；

メチルエステル基、エチルエステル基などのカルボン酸エステル基；  
メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、デシル基などの炭素原子数1～18の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；

ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、イソプロペニル基、イソブテニル基など炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基；

メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などの炭素原子数1～18の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；  
フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基などの炭素原子数6～30の芳香族炭化水素基；

ピリジル基、ピリミジリニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基(フラニル基)、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、ナフチルジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、オキサゾリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボニリル基などの環形成原子数2～30の複素環基；

無置換アミノ基(NH<sub>2</sub>)、エチルアミノ基、アセチルアミノ基、フェニルアミノ基などの一置換アミノ基、またはジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、アセチルフェニルアミノ基などの二置換アミノ基である、炭素原子数0～18のアミノ基；

無置換チオ基(チオール基：SH)、メチルチオ基、エタンチオ基、プロピルチオ基、

10

20

30

40

50

ジ - t - ブチルチオ基、ヘキサ - 5 - エン - 3 - チオ基、フェニルチオ基、ビフェニルチオ基などの炭素原子数 0 ~ 18 のチオ基；

などをあげることができる。これらの「置換基」は、1 つのみ含まれてもよく、複数含まれてもよく、複数含まれる場合は互いに同一でも異なっていてもよい。また、これら「置換基」はさらに前記例示した置換基を有していてもよい。

#### 【 0 0 3 6 】

一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>は、同一でも異なっていてもよいが、同一であることが好ましい。また、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基であることが好ましく、さらに少なくとも 1 以上のフッ素原子を含有していることが好ましい。

10

#### 【 0 0 3 7 】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一でも異なっていてもよいが、電子供与性の置換基を含有していることが好ましい。R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>としては、限定はされないが、水素原子、水酸基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルコキシ基、

20

置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 18 のチオ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 0 ~ 20 のアミノ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 36 の芳香族炭化水素基、

または置換基を有していてもよい環形成原子数 5 ~ 36 の複素環基などをあげができる。

#### 【 0 0 3 8 】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」における「炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」としては、一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」と同じものをあげができる。

30

#### 【 0 0 3 9 】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」と同じものをあげができる。

#### 【 0 0 4 0 】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基」における「炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基」としては、一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基」と同じものをあげができる。

40

#### 【 0 0 4 1 】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」における「炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」としては、具体的に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n - プトキシ基、n - ペンチルオキシ基、n - ヘキシリオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、s - プトキシ基、t - プトキシ基、イソオクチルオキシ基、t - オクチルオキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、ビフェニリルオキシ基、ターフェニリルオ

50

キシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基などをあげることができる。

#### 【0042】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルコキシ基」における「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」としては、具体的に、シクロプロポキシ基、シクロブロトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシリルオキシ基などをあげることができる。

#### 【0043】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数0～18のチオ基」における、「チオ基」(SR<sub>7</sub>)は無置換または一置換体であり、R<sub>7</sub>は炭素原子数0～18の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素原子数0～18の芳香族炭化水素基を表し、「炭素原子数0～18のチオ基」としては、具体的には、無置換チオ基(チオール基:SH)、メチルチオ基、エタンチオ基、プロピルチオ基、ジ-t-ブチルチオ基、ヘキサ-5-エン-3-チオ基、フェニルチオ基、ビフェニルチオ基などをあげることができる。R<sub>7</sub>は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～18の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基メチル基、エチル基、n-プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシリル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソブロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソオクチル基、t-オクチル基などをあげることができる。

10

#### 【0044】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のアミノ基」における「炭素原子数0～20のアミノ基」としては、具体的に、無置換アミノ基(NH<sub>2</sub>)、一置換アミノ基としてエチルアミノ基、アセチルアミノ基、フェニルアミノ基など、また、二置換アミノ基としてジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、アセチルフェニルアミノ基などをあげることができる。

20

#### 【0045】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」における「炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基」としては、一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」と同じものをあげることができる。

30

#### 【0046】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で表される「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」における「環形成原子数5～36の複素環基」としては一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」と同じものをあげることができる。

#### 【0047】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルコキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数0～18のチオ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のアミノ基」、「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」の「置換基」としては、前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」、または「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」における「置換基」を有するものと定義する。

40

50

換基」と同じものをあげることができる。

**【0048】**

一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一でも異なっていてもよく、水酸基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルコキシ基、または置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基であることが好ましい。

**【0049】**

一般式(1)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一でも異なっていてもよいが、電子求引性の置換基であることが好ましい。R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>としては、限定はされないが、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～36のフッ化アリール基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアシル基、または置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のスルホニル基などをあげることができる。

10

**【0050】**

一般式(1)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基」における「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基」としては、具体的に、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル基、ペルフルオロベンチル基などをあげることができ、「フッ化アルキル基」は、アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基であり、ペーフルオロアルキル基(またはペルフルオロアルキル基)を含むものとする。

20

**【0051】**

一般式(1)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36のフッ化アリール基」における「炭素原子数6～36のフッ化アリール基」としては、具体的に、ペンタフルオロフェニル基、ヘプタフルオロ-2-ナフチル基などがあげられ、「フッ化アリール基」とは、アリール基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子、または前述の「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基」が1個以上置換されたものも含まれる。「フッ化アリール基」は、アリール基(芳香族炭化水素基)に含まれる水素原子の全部がフッ素原子により置換されたペーフルオロアリール基(または、ペルフルオロアリール基)が含まれるものとする。

30

**【0052】**

一般式(1)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアシル基」における「炭素原子数1～20のアシル基」としては、具体的に、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、アクリリル基、ベンゾイル基などをあげることができる。

40

**【0053】**

一般式(1)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のスルホニル基」における「炭素原子数0～20のスルホニル基」としては、具体的に、スルホニアミド基(S(=O)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)、メシリル基、トシリル基などをあげることができる。

**【0054】**

一般式(1)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36のフッ化アリール基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1

50

～20のアシル基」、または「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のスルホニル基」の「置換基」としては、前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」または「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」における「置換基」と同じものをあげることができる。

#### 【0055】

一般式(1)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、シアノ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基、または置換基を有していてもよい炭素原子数6～36のフッ化アリール基であることが好ましい。

#### 【0056】

一般式(1)において、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は上記で述べたとおりの置換基を表すが、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、単結合、硫黄原子を介した結合もしくは窒素原子を介した結合によって互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0057】

一般式(1)は前記一般式(2)で表されることが好ましい。

#### 【0058】

一般式(2)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」、または「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」としては、一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」、または「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」と同じものをあげることができる。

#### 【0059】

一般式(2)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」または「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」における「置換基」としては、前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」または「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」における「置換基」と同じものをあげることができる。

#### 【0060】

一般式(2)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>は、同一でも異なっていてもよいが、同一であることが好ましく、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基であることが好ましく、さらに少なくとも1個以上のフッ素原子を含有していることが好ましい。

10

20

30

40

50

**【 0 0 6 1 】**

一般式(2)において $R^2$ は電子供与性の置換基であることが好ましい。電子供与性の置換基としては、限定はされないが、  
水酸基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、  
置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、  
置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、  
置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルコキシ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数0～18のチオ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のアミノ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基、

または置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基などをあげることができ  
る。

**【 0 0 6 2 】**

一般式(2)において、 $R^2$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」における「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」としては、一般式(1)において、 $R^1$ および $R^4$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」と同じものをあげることができる。

**【 0 0 6 3 】**

一般式(2)において、 $R^2$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、一般式(1)において、 $R^1$ および $R^4$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」と同じものをあげることができる。

**【 0 0 6 4 】**

一般式(2)において、 $R^2$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」における「炭素原子数5～10のシクロアルキル基」としては、一般式(1)において、 $R^1$ および $R^4$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」と同じものをあげることができる。

**【 0 0 6 5 】**

一般式(2)において、 $R^2$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」における「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」としては、一般式(1)において、 $R^2$ および $R^3$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」と同じものをあげることができる。

**【 0 0 6 6 】**

一般式(2)において、 $R^2$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルコキシ基」における「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」としては、一般式(1)において、 $R^2$ および $R^3$ で表される「置換基を有置いてもよい炭素原子数5～10のシクロアルコキシ基」と同じものをあげことができる。

**【 0 0 6 7 】**

一般式(2)において、 $R^2$ で表される「置換基を有置いてもよい炭素原子数0～18のチオ基」における「炭素原子数0～18のチオ基」としては、一般式(1)において、 $R^2$ および $R^3$ で表される「置換基を有置いてもよい炭素原子数0～18のチオ基」と同じものをあげることができる。

**【 0 0 6 8 】**

一般式(2)において、 $R^2$ で表される「置換基を有置いてもよい炭素原子数0～20

10

20

30

40

50

0のアミノ基」における「炭素原子数0～20のアミノ基」としては、一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のアミノ基」と同じものをあげることができる。

#### 【0069】

一般式(2)において、R<sup>2</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」における「炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」としては、一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」と同じものをあげることができる。

#### 【0070】

一般式(2)において、R<sup>2</sup>で表される「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」における「環形成原子数5～36の複素環基」としては一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」と同じものをあげることができる。

#### 【0071】

一般式(2)において、R<sup>2</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルコキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数0～18のチオ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のアミノ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」、または「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」の「置換基」としては、前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」または「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」における「置換基」と同じものをあげることができる。

#### 【0072】

一般式(2)におけるR<sup>2</sup>は、水酸基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルコキシ基、または置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環であることが好ましい。

#### 【0073】

一般式(2)におけるR<sup>5</sup>は、電子求引性の置換基であることが好ましい。電子求引性の置換基としては、限定はされないが、

ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基、

置換基を有していてもよい炭素原子数6～36のフッ化アリール基、

置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアシリル基、

または置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のスルホニル基、

などがあげられる。

#### 【0074】

一般式(2)において、R<sup>5</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基」における「炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」としては、一般式(1)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基」と同じものをあげることができる。

10

20

30

40

50

**【 0 0 7 5 】**

一般式(2)において、R<sup>5</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36のフッ化アリール基」における「炭素原子数6～36のフッ化アリール基」としては、一般式(1)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36のフッ化アリール基」と同じものをあげることができる。

**【 0 0 7 6 】**

一般式(2)において、R<sup>5</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアシル基」における「炭素原子数1～20のアシル基」としては、一般式(1)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアシル基」と同じものをあげることができる。 10

**【 0 0 7 7 】**

一般式(2)において、R<sup>5</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のスルホニル基」における「炭素原子数0～20のスルホニル基」としては、一般式(1)において、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のスルホニル基」と同じものをあげることができる。

**【 0 0 7 8 】**

一般式(2)において、R<sup>5</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36のフッ化アリール基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアシル基」、または「置換基を有していてもよい炭素原子数0～20のスルホニル基」の「置換基」としては、前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数6～36の芳香族炭化水素基」または「置換基を有していてもよい環形成原子数5～36の複素環基」における「置換基」と同じものをあげることができる。 20

**【 0 0 7 9 】**

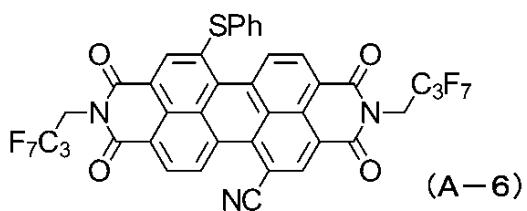
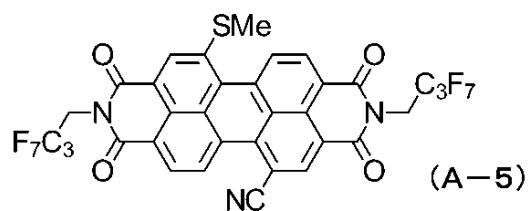
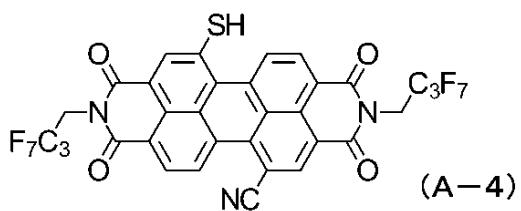
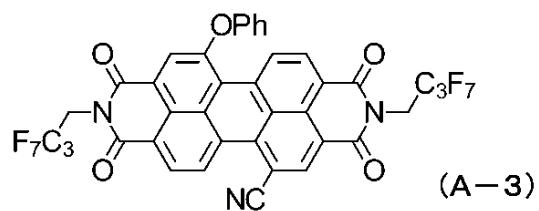
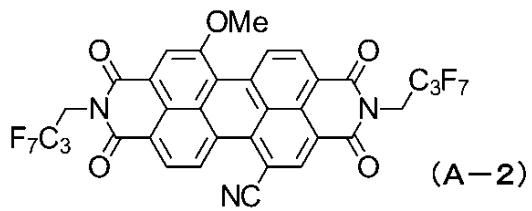
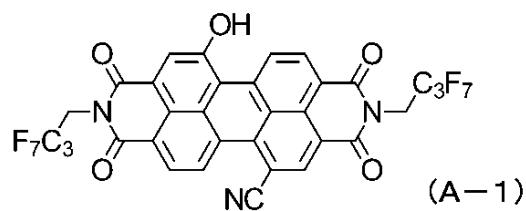
一般式(2)において、R<sup>5</sup>は、シアノ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ化アルキル基、または置換基を有していてもよい炭素原子数6～36のフッ化アリール基であることが好ましい。 30

**【 0 0 8 0 】**

一般式(1)で表される本発明の化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、以下の例示化合物は水素原子、炭素原子等を一部省略して記載しており、存在し得る異性体のうちの一例を示したものであり、その他すべての異性体を包含するものとする。また、それぞれ2種以上の異性体の混合物であってもよい。

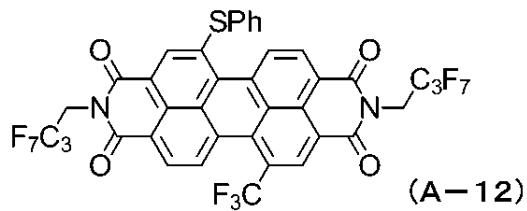
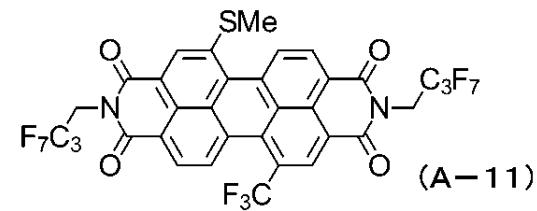
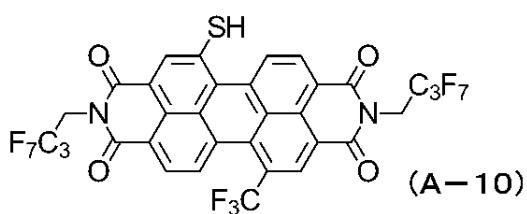
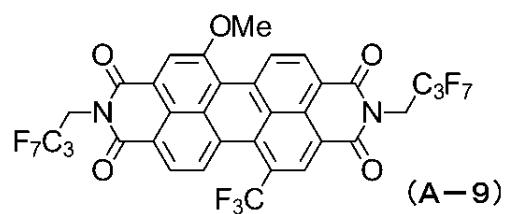
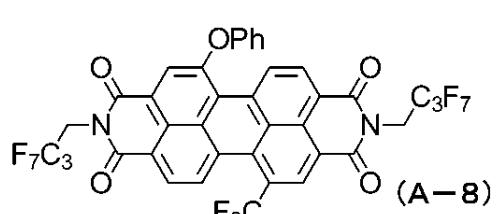
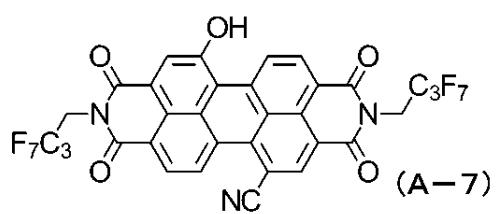
**【 0 0 8 1 】**

【化3】



【0 0 8 2】

【化4】



【0 0 8 3】

10

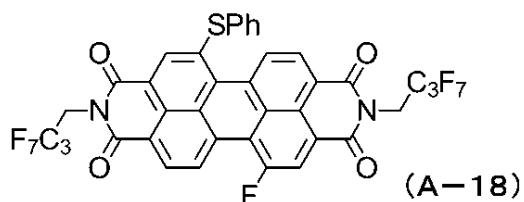
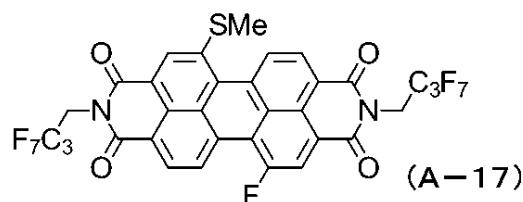
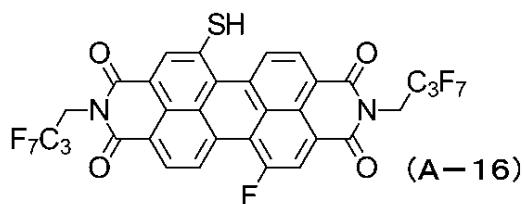
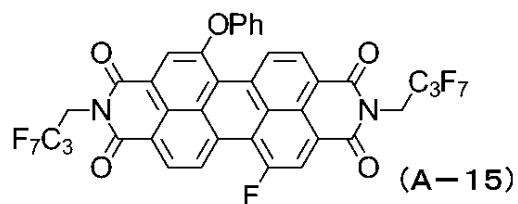
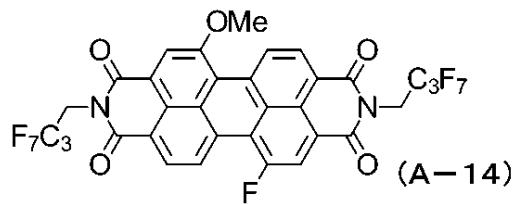
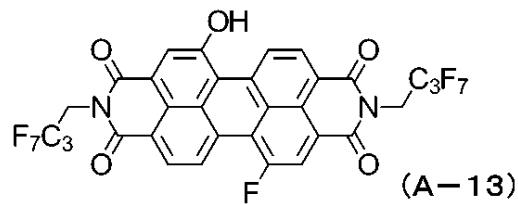
20

30

40

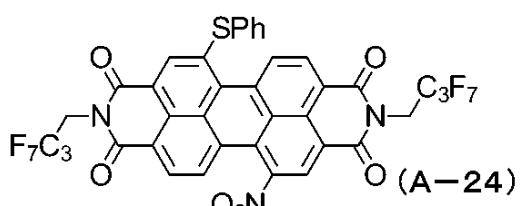
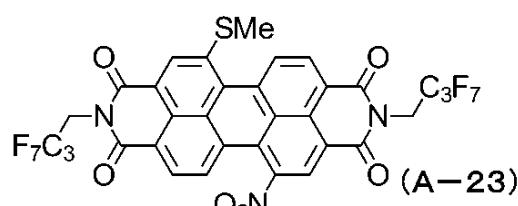
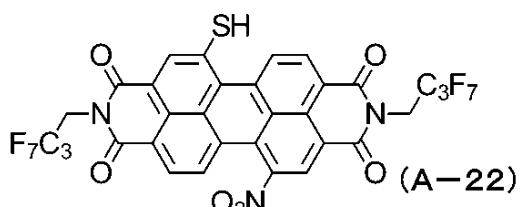
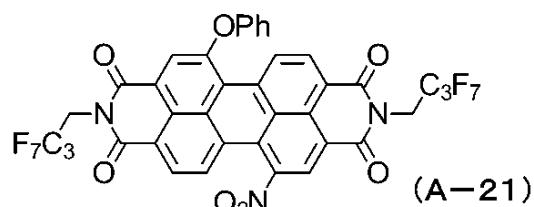
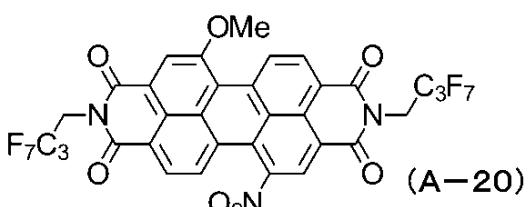
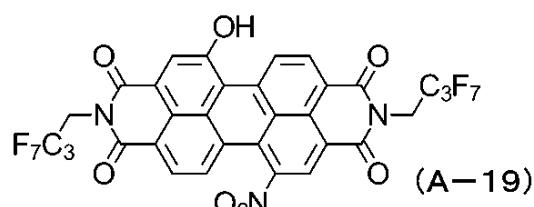
50

【化 5】



【0 0 8 4】

【化 6】



【0 0 8 5】

10

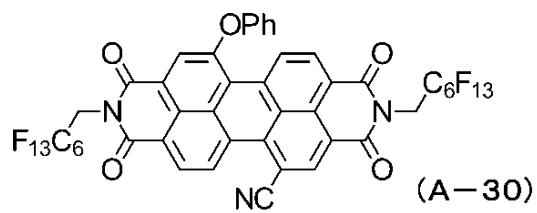
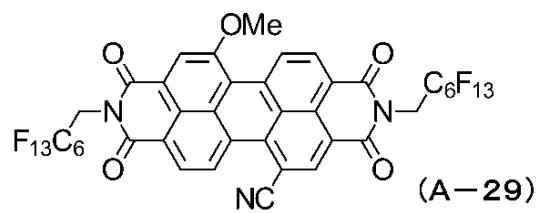
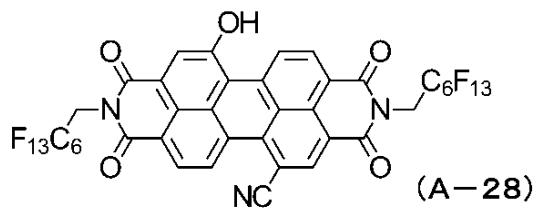
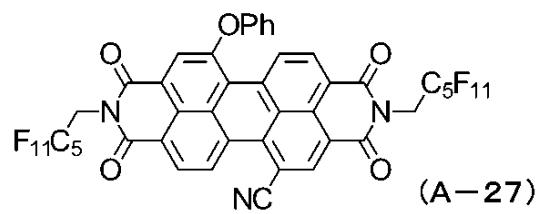
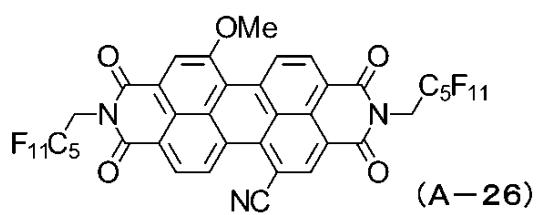
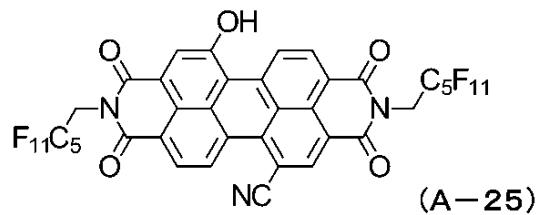
20

30

40

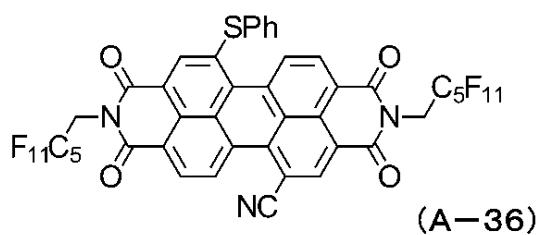
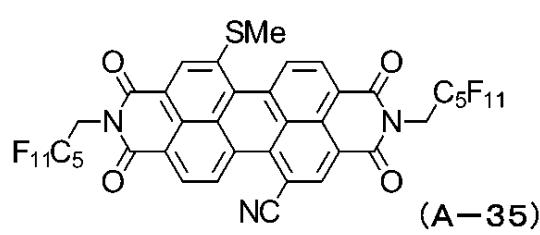
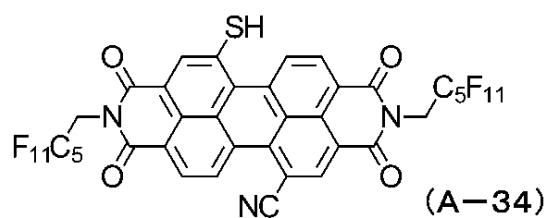
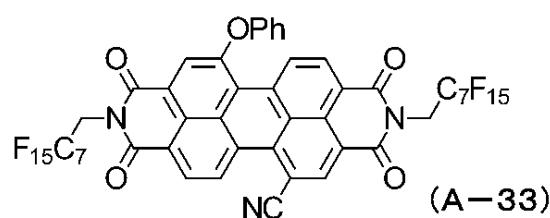
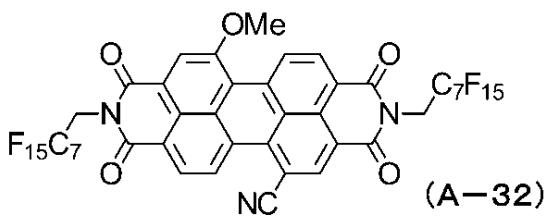
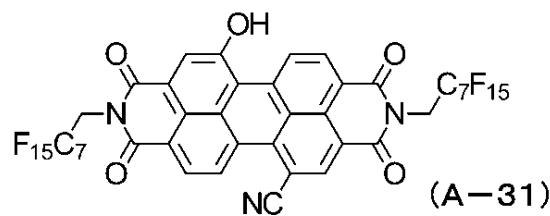
50

【化 7】



【0 0 8 6】

【化 8】



【0 0 8 7】

10

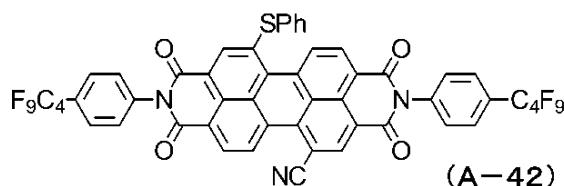
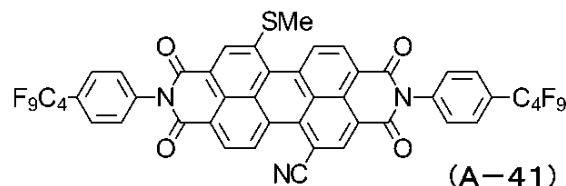
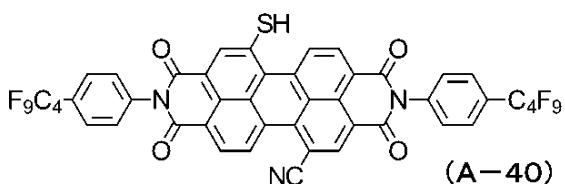
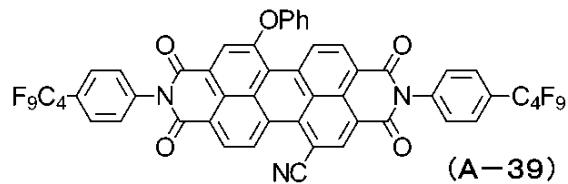
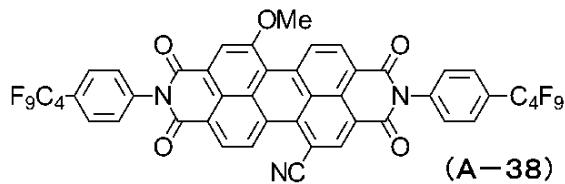
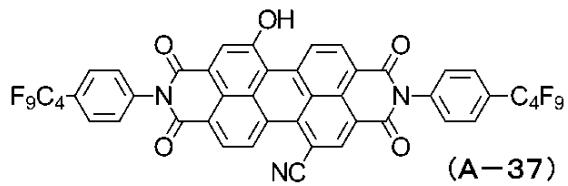
20

30

40

50

【化 9】

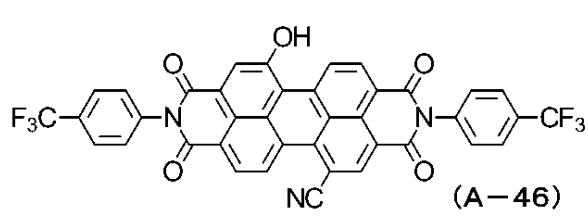
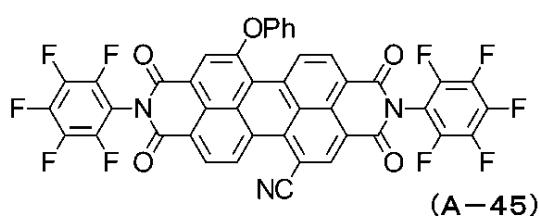
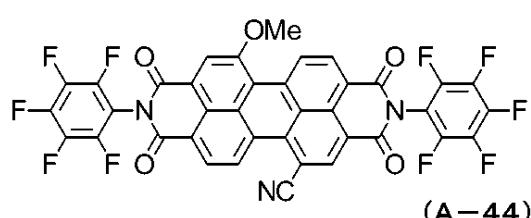
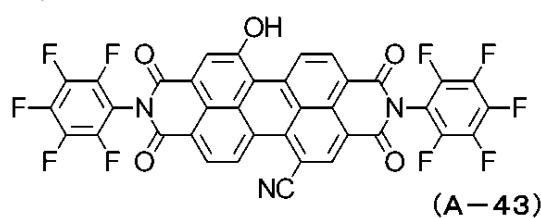


10

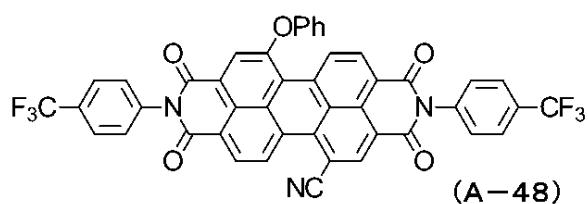
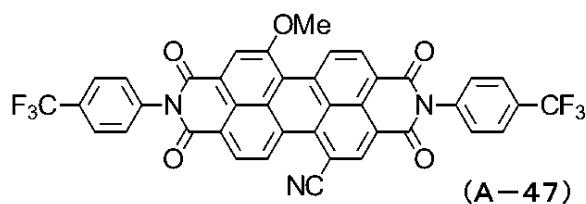
20

【0 0 8 8】

【化 10】



30

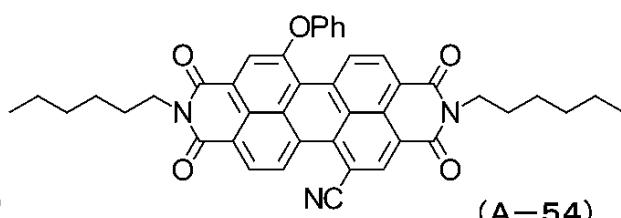
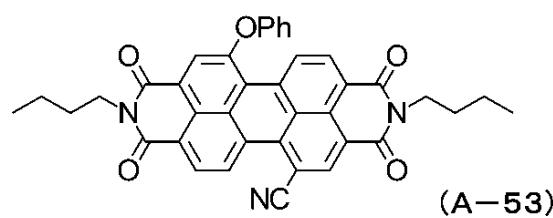
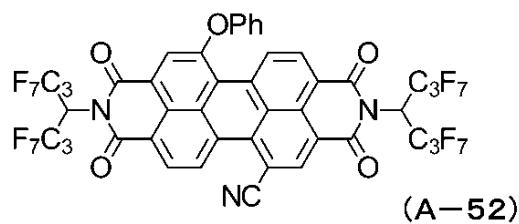
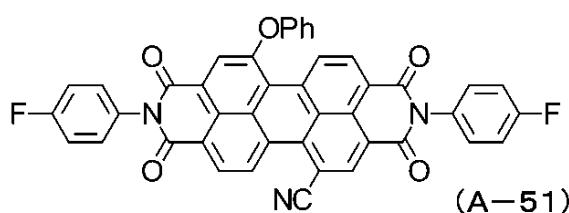
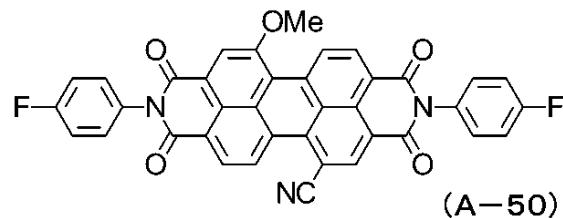
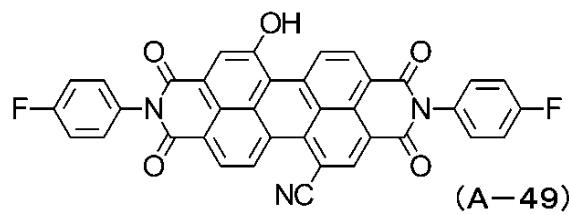


40

【0 0 8 9】

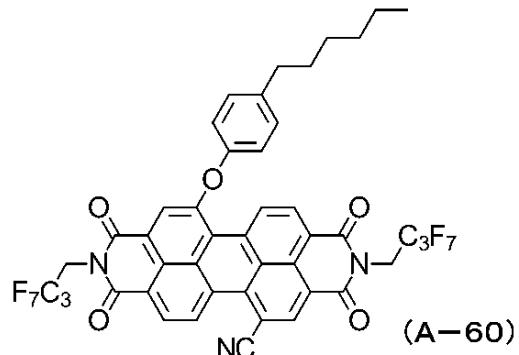
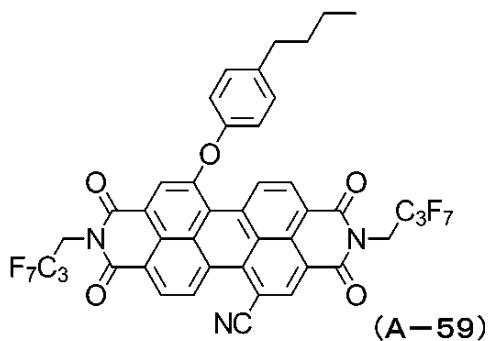
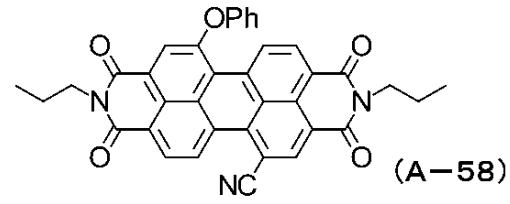
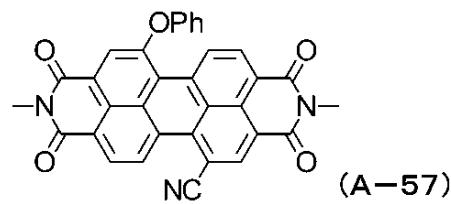
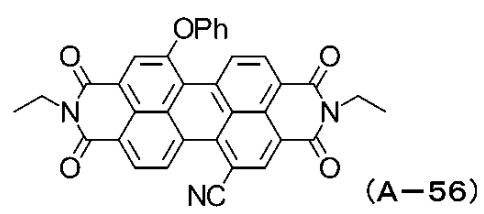
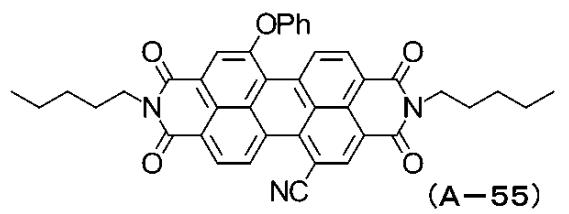
50

【化11】



【0090】

【化12】



【0091】

10

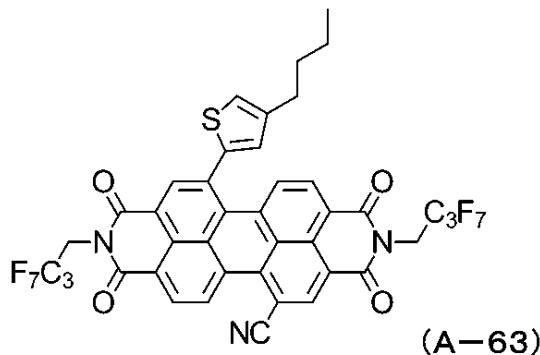
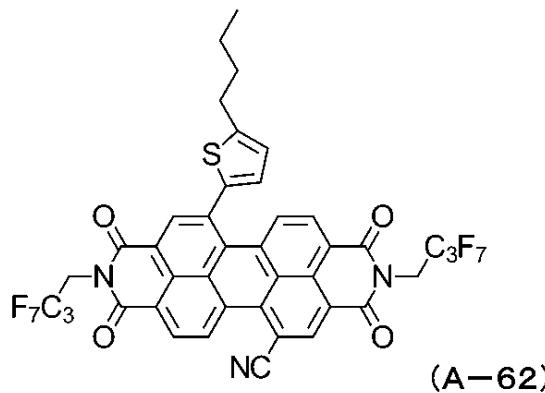
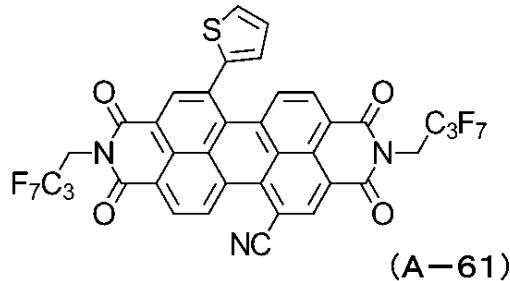
20

30

40

50

## 【化13】



10

20

30

40

## 【0092】

前記一般式(1)で表される本発明のペリレン誘導体化合物は、J.Org.Chem., 2004, 69, P. 7933 - 7939(非特許文献2)等公知の方法によって合成することができる。3,4,9,10-テトラカルボン酸ジ無水物を臭素化し、該当するアミン類と反応させ、さらに、当該臭素部位に電子求引性基を置換し、もう一方の臭素部位に電子供与性基を置換することで前記一般式(1)に表されるペリレン誘導体を得ることができる。電子求引性基および電子供与性基の置換基の導入順は特に限定されない。

## 【0093】

前記一般式(1)で表されるペリレン誘導体化合物の精製方法としては、カラムクロマトグラフィーによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土等による吸着精製、溶媒による再結晶や晶析等により行うことができる。或いはこれらの方法を併用して、純度を高めた化合物を使用することが有効である。

また、これらの化合物の同定は、核磁気共鳴分析(NMR)により行うことができる。

## 【0094】

本発明において、R<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>の少なくとも一方を電子供与性基とし、R<sup>5</sup>またはR<sup>6</sup>の少なくとも一方を電子求引性基とした前記一般式(1)で表される化合物は、溶媒への溶解性が向上する傾向にある。本発明による前記一般式(1)で表される化合物の溶解性は、前記一般式(1)で表される化合物を透明サンプルチューブに秤量し、有機溶媒を添加し、20~60の温度下にて振盪後、数時間室温にて放置した後室温下(20~27)目視にて溶解度(または飽和溶解度)を評価している。本願実施例の溶解度測定は、トルエン溶媒では濃度0.2質量%、クロロホルム溶媒では濃度0.5質量%、モノクロロベンゼン溶媒では濃度0.3質量%、さらに1,2-ジクロロベンゼン溶媒では濃度0.3質量%での溶解度を評価している。溶解度は0.01~1.0質量%濃度であることが好ましく、0.02~5質量%濃度であることがさらに好ましい。

## 【0095】

本発明のペリレン誘導体化合物は有機半導体材料として用いることができる。本発明において、上記有機半導体材料と溶媒を含有する組成物を、有機半導体用組成物という。有機半導体用組成物は、前記一般式(1)で表される化合物の1種または2種以上を含み、

50

任意選択的に本発明に属さない他の化合物を含んでいてもよい。また、溶媒に溶解した溶液であっても、上記有機半導体材料が分散した分散液であってもよく、分散液中に上記有機半導体材料が部分的に残存している状態も含むものとする。本発明の有機半導体用組成物としては、溶液であることが好ましい。

#### 【 0 0 9 6 】

以上説明した本発明のペリレン誘導体化合物は、例えば薄膜化することで、電界効果型トランジスタ、発光ダイオードなどのダイオード、光電変換素子、有機薄膜太陽電池等の有機半導体素子の有機半導体層を構成する有機半導体材料として好適に用いることができる。本発明においては、有機薄膜トランジスタとして用いることが好ましい。

#### 【 0 0 9 7 】

本発明のペリレン誘導体化合物による有機半導体材料を含む薄膜は、真空蒸着法等のドライプロセスにより形成することもできるが、溶液プロセスによても安定かつ均一な薄膜を形成することができる。本発明での溶液プロセスによる製膜とは、上記有機半導体と溶媒からなる有機半導体用組成物を用いて製膜する方法をさす。具体的には、ドロップキャスト法、ディップコート法、ダイコーラー法、ロールコーラー法、バーコーラー法、スピンドルコート法などの塗布法、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソグラフィー印刷法、オフセット印刷法、マイクロコンタクト印刷法などの各種印刷法、Langmuir - Blodgett (LB) 法などの方法である。上記のように製膜後、加熱して溶媒を除去することによっても薄膜を形成することができる。本発明の有機半導体薄膜はドロップキャスト法またはスピンドルコート法、インクジェット法での形成が好ましい。

10

#### 【 0 0 9 8 】

本発明において、上記有機半導体用組成物に用いる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレン、テトラリン(1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン)、モノクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族系有機溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、ジクロロメタン等のハロゲン系有機溶媒；ベンゾニトリル、アセトニトリル等のニトリル系溶媒；2-ブタノン等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、c-プロピルメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒；メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、シクロヘキサンノール、2-n-ブトキシエタノール等のアルコール系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等があげられるが、これらに限定されない。また、上記溶媒は、単独でも2種以上を混合して使用してもよく、構造により使用する溶媒を選択することができる。特に、芳香族系有機溶媒およびハロゲン系有機溶媒を使用することが好ましい。

20

#### 【 0 0 9 9 】

本発明においては、前記有機半導体用組成物中の前記一般式(1)で表される化合物の含有量は、特に限定されないが、0.01~20質量%濃度であることが好ましく、0.02~10質量%濃度であることがさらに好ましい。

30

#### 【 0 1 0 0 】

本発明の有機半導体素子の一例として、有機薄膜トランジスタについて説明する。有機薄膜トランジスタは、一般的に、基板と、有機半導体層と、この有機半導体層にゲート絶縁層を介して積層されたゲート電極と、有機半導体層を介して対向配置されたソース電極及びドレイン電極とを備えて構成されている。本発明においては、前記有機半導体層として、前記一般式(1)で表されるペリレン誘導体化合物を含む有機半導体薄膜を用いる。有機薄膜トランジスタの形態は特に限定されるものではなく、ボトムゲート・ボトム

40

50

コンタクト型、ボトムゲート・トップコンタクト型、トップゲート・ボトムコンタクト型、トップゲート・トップコンタクト型のいずれの形態を用いてもよく、それぞれの形態に応じて上記ゲート電極、ゲート絶縁層、ソース電極、ドレイン電極及び有機半導体層を適宜配置すればよい。

#### 【0101】

本発明の有機薄膜トランジスタの形態について、図面の説明をする。

図1は有機薄膜トランジスタの一形態を示す模式的断面図であり、ボトムゲート・ボトムコンタクト構造をとる。この有機薄膜トランジスタの形態においては、基板1上にゲート電極2が設けられ、そのゲート電極上にゲート絶縁膜3が積層されており、その上に所定の間隔で形成されたソース電極6およびドレイン電極4が形成されており、さらにその上有機半導体層5が積層されている。

10

#### 【0102】

上記構成の有機薄膜トランジスタの素子では、有機半導体層がチャネル領域を形成しており、ゲート電極の電圧によって、ソース電極とドレイン電極間に流れる電流が制御され、オンオフ動作をする。

#### 【0103】

移動度とは、本発明の素子において、電子または正孔のキャリアの移動のし易さを示し、電子移動度とは固体物質中の電子の移動のし易さを示す量である。電界Eにおけるキャリア速度vは下式(a-1)で表され、

$$v = \mu E \quad (a-1)$$

20

比例係数μが移動度( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )である。半導体において移動度は抵抗率に反比例するため、移動度は物質の電気的特性を決める重要なパラメータである。

#### 【0104】

本発明の有機半導体素子または有機薄膜トランジスタは、電子移動度により伝達特性を評価できる。電子移動度は有機薄膜トランジスタにおいて、大きな電流を得られるなど、大きな値であることが重要である。電子移動度は $0.0001\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上であることが望ましい。

#### 【0105】

本発明において有機半導体層を溶液プロセスで形成する場合は、上記有機半導体用組成物を用いる。有機半導体層を溶液プロセスにより形成後、ホットプレートやオーブン等の熱処理を行うことが好ましい場合がある。熱処理温度に関しては、特に制限するものではないが、室温(20~27)~200程度で実施する。

30

#### 【0106】

##### 基板

本発明の有機薄膜トランジスタなどの有機半導体素子に使用する基板としては、特に限定するものではないが、一般にはガラス、石英、シリコン、ポリイミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレンおよびポリカーボネートなどのプラスチック基板などを用いることができる。

#### 【0107】

##### 電極

有機薄膜トランジスタの電極に用いる材料としては、導電性の材料であれば用いることができる。好ましくは有機半導体材料への電子注入障壁が小さい材料が望ましい。

40

#### 【0108】

各電極の形成方法としては、特に限定するものではないが、蒸着やスパッタリングなどのドライ製膜、印刷による方法を用いて形成することができ、ドライ製膜の場合はフォトリソグラフィーやエッチング処理により、所望の形状にパターニングでき、メタルマスクを用いてパターニングすることもできる。

#### 【0109】

ソースおよびドレイン電極の膜厚は、特に限定するものではないが、数nm~数μmの範囲に設定することが好ましい。なお、ソースおよびドレイン電極の間隔は、数百nm~

50

数百  $\mu\text{m}$  の範囲に設定することが好ましい。

**【0110】**

**ゲート電極**

ゲート電極を構成する材料としては、例えば、pドープシリコン、nドープシリコン、インジウム・錫酸化物(ITO)、ドーピングしたポリチオフェンやポリアニリン系等の導電性高分子、金、銀、白金、アルミニウム、クロム等の金属等があげられ、本発明においては、アルミニウムを用いるのが好ましい。

**【0111】**

**絶縁層**

ゲート絶縁層を構成する材料としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化タンタル等の無機化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリメチルメタクリレート、シアノエチルフルラン、パリレン(日本パリレン合同会社登録商標)など有機高分子化合物を用いることができる。

10

**【0112】**

ゲート絶縁膜の膜厚は、特に限定するものではないが、数 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  の範囲に設定することが好ましい。

**【0113】**

**ソース電極、ドレイン電極**

ソース電極及びおよびドレイン電極を構成する材料としては、例えば、金、銀、白金、クロム、アルミニウム、インジウム、アルカリ金属(Li, Na, K, Rb, Cs)、アルカリ土類金属(Mg, Ca, Sr, Ba)等があげられる。本発明においては金を用いるのが好ましい。

20

**【0114】**

**有機半導体層**

本発明の有機薄膜トランジスタは、有機半導体層に前記一般式(1)で表される化合物を含有してなるものである。

有機半導体層には、本発明のペリレン誘導体化合物に加え、例えば、フラーレンおよびその誘導体や、フッ素やニトリル等の電子吸引基で置換された、ナフトalen、ナフトalenジイミド、アントラセン、テトラセン、ペリレン、ペンタセン、ピレン、コロネン、クリセン、デカシクレン、ビオランスレン等の多環芳香族分子およびこれらの誘導体、トリフェニレン、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の芳香環オリゴマー、ポリマーおよびこれらの誘導体、フタロシアニン、テトラチアフルバレン、テトラチオテトラセンおよびこれらの誘導体等の、電子欠乏性の有機半導体材料を適切な量で併用してもよい。また、ポリスチレン、ポリビニルフェノールなどのポリマー材料を適切な量添加しても良い。

30

**【0115】**

**封止**

本発明の有機薄膜トランジスタは、大気中の酸素や水分などの影響を軽減する目的で、有機薄膜トランジスタの外周面の全面または一部にガスバリア層を設けることができる。ガスバリア層を形成する材料としては、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール、共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレンなどがあげられる。

40

**【実施例】**

**【0116】**

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、合成実施例において得られた化合物の同定は、<sup>1</sup>H-NMR(1H-NMR(日本電子株式会社製核磁気共鳴装置、JNM-ECZ400S/L1型))により行った。

**【0117】**

[合成実施例1] 化合物(A-2)の合成

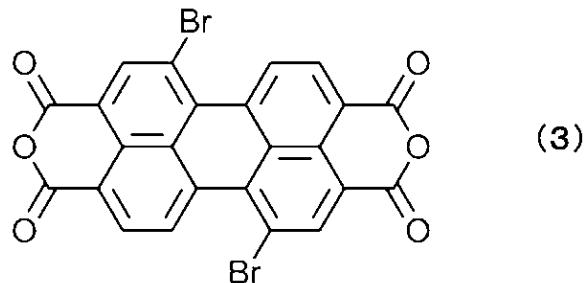
1,7-ジプロモペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジ無水物の合成をJ.Org.Chem., 2004, 69, P. 7933-7939に記載の方法にて行い

50

、下記式(3)で表される1,7-ジプロモペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジ無水物を20g得た。(工程1)

【0118】

【化14】



10

【0119】

窒素置換した反応容器に上記式(3)で表される1,7-ジプロモペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジ無水物(13.8g)、ヘプタフルオロブチルアミン(15.0g)、酢酸(7.5g)のN-メチル-2-ピロリドン溶液(345mL)を窒素気流下65にて77時間攪拌した。反応液を室温まで放冷後、水(1L)に注加し、30分攪拌後、濾過して粗生成物を得た。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、展開溶液:トルエン)で精製後、減圧乾燥を行い、下記式(4)で表される1,7-ジプロモペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド(収量:16.9g、収率:74%)を得た。(工程2)

20

【0120】

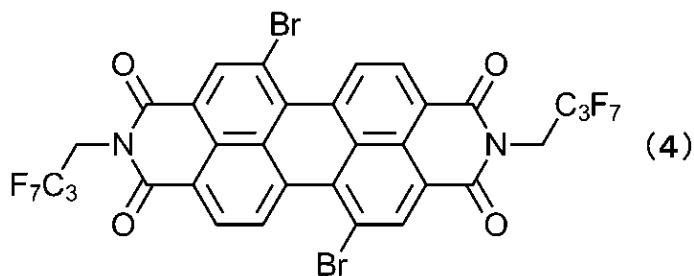
得られた赤紫色固体のNMR分析を行い、以下の10個の水素のシグナルを検出し、下記式(4)で表される構造と同定した。

【0121】

<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm)=4.99-5.06(4H)、8.76-8.78(2H)、8.98(2H)、9.52-9.54(2H)。

【0122】

【化15】



30

【0123】

アルゴン置換した反応容器に、上記式(4)表される1,7-ジプロモペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド(1000mg)、シアノ化銅(97mg)のN,N-ジメチルホルムアルデヒド溶液(50mL)アルゴン気流下90にて5時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、水(200mL)に注加し30分攪拌後、濾過して粗生成物を得た。クロロホルム溶解分をカラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、展開溶液:クロロホルム)で精製後、減圧乾燥を行い、下記式(5)で表される1-シアノ-7-プロモペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド(収量:164mg、収率:18%)を得た。(工程3)

40

【0124】

得られた赤紫色固体のNMR分析を行い、以下の10個の水素のシグナルを検出し、下記式(5)で表される構造と同定した。

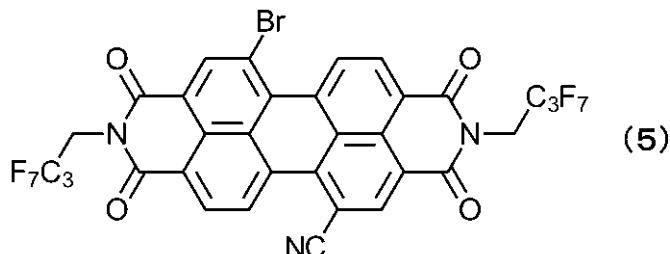
50

## 【0125】

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) = 4.99 - 5.07 (4H), 8.87 - 8.91 (2H), 8.99 (1H), 9.05 (1H), 9.49 - 9.51 (1H), 9.72 - 9.75 (1H)。

## 【0126】

## 【化16】



## 【0127】

アルゴン置換した反応容器に、上記式(5)で表される1-シアノ-7-プロモペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド(137mg)のメタノール溶液(100mL)に、28%NaOMe/MeOH溶液(1000mg)を滴下後、室温にて6時間攪拌を行った。反応液に1N塩酸(50mL)加え、30分攪拌後、濾過して粗生成物を得た。粗生成物をクロロホルム溶解し、カラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、展開溶液:トルエン)で精製後、減圧乾燥を行い、目的の化合物である1-シアノ-7-メトキシ-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド(収量:53mg、収率:41%)を赤紫色固体として得た。(工程4)

## 【0128】

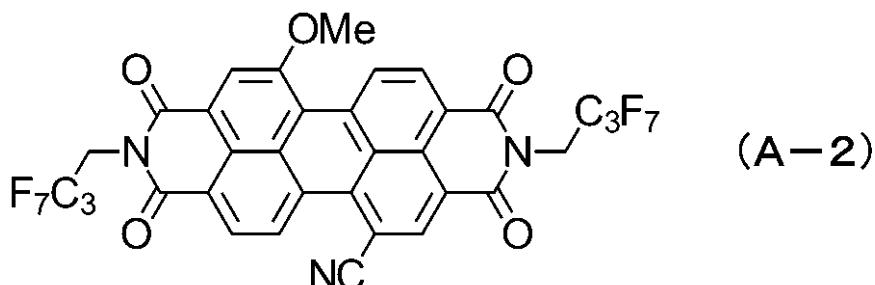
得られた赤紫色固体のNMR分析を行い以下の13個の水素のシグナルを検出し、下記式(A-2)で表される構造と同定した。

## 【0129】

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) = 4.40 (3H), 4.99 - 5.07 (4H), 8.62 (1H), 8.75 - 8.77 (1H), 8.85 - 8.87 (1H), 8.96 (1H), 9.60 - 9.66 (2H)。

## 【0130】

## 【化17】



## 【0131】

## [合成実施例2] 化合物(A-3)の合成

アルゴン置換した反応容器に、上記式(5)で表される1-シアノ-7-プロモペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド(300mL)、フェノール(50mg)、18-Crown-6-Ether(555mg)、炭酸カリウム(145mg)のトルエン溶液(60mL)をアルゴン気流下、室温にて2時間攪拌した。反応液を濃縮し、粗生成物を得た。粗生成物を水(20mL)で洗浄し、その後メタノール(20mL)で洗浄した。洗浄後の粗生成物をクロロホルム溶解し、カラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、展開溶液:クロロホルム)で精製後、減圧乾燥を行った。得られた精製

10

20

30

40

50

物にトルエン（20 mL）を加え、加熱還流攪拌を1時間実施した。溶解後、室温へ冷却し、1時間攪拌後、析出固体を濾過して得た。濾取物を減圧乾燥し、目的の化合物である1-シアノ-7-フェノキシ-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド（収量：6.7 mg、収率：21%）を赤紫色固体として得た。

【0132】

得られた赤紫色固体のNMR分析を行い以下の15個の水素のシグナルを検出し下記式（A-3）で表わされる構造と同定した。

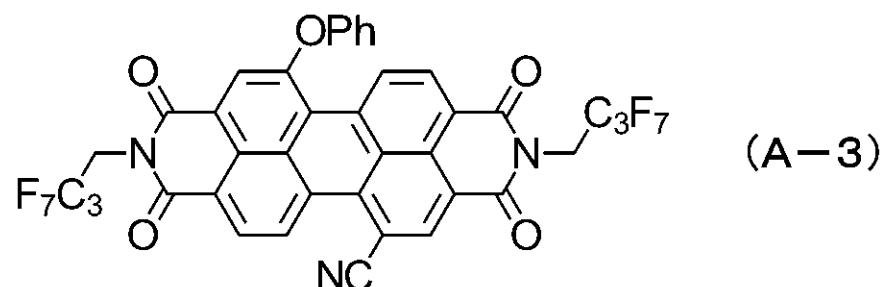
【0133】

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) = 4.93 - 5.06 (4H), 7.20 - 7.25 (2H), 7.35 - 7.38 (1H), 7.51 - 7.55 (2H), 8.36 (1H), 8.77 - 8.89 (2H), 8.99 (1H), 9.65 - 9.70 (2H)。

10

【0134】

【化18】



20

【0135】

〔合成実施例3〕化合物（6）の合成

アルゴン置換した反応容器に、上記式（5）で表される1,7-ジプロモペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド（912 mg）、ヨウ化銅（38 mg）、1,10-フェナントロリン水和物（39 mg）、カリウムトリメトキシ（トリフルオロメチル）ボラート（222 mg）のジメチルスルホキシド溶液（10 mL）をアルゴン気流下60にて7時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、酢酸エチル（200 mL）に注加し30分攪拌後、濾過して不溶解分を除去した。得られた濾液を水（150 mL）で2回洗浄し、飽和食塩水（150 mL）で1回洗浄し、有機層を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物のカラムクロマトグラフィー（担体：シリカゲル、展開溶液：ヘキサン/酢酸エチル）で精製後、減圧乾燥を行い、下記式（6）で表される1-ブロモ-7-トリフルオロメチル-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド（収量：450 mg、収率：50%）を得た。

30

【0136】

得られた赤紫色固体のNMR分析を行い、以下の10個の水素のシグナルを検出し、下記式（6）で表される構造と同定した。

【0137】

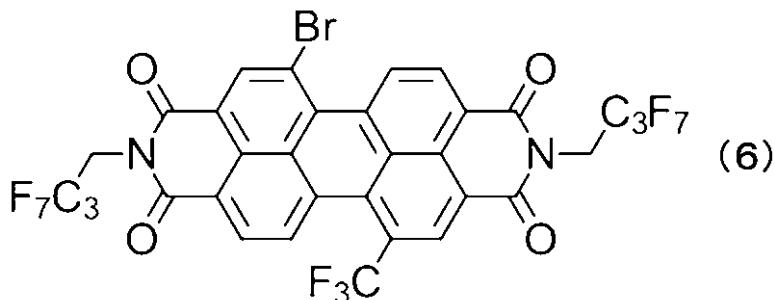
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) = 5.04 - 5.09 (4H), 8.61 - 8.63 (2H), 8.87 - 8.88 (2H), 8.99 (1H), 9.15 (1H)。

40

【0138】

50

## 【化19】



10

## 【0139】

## [合成実施例4] 化合物(A-9)の合成

アルゴン置換した反応容器に、上記式(6)で表される1-トリフルオロメチル-7-プロモペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド(450mg)のメタノール溶液(100mL)に、28%NaOMe/MeOH溶液(2000mg)を滴下後、室温にて6時間攪拌を行った。反応液に1N塩酸(50mL)加え、30分攪拌後、濾過して粗生成物を得た。粗生成物をクロロホルム溶解し、カラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、展開溶液:トルエン)で精製後、減圧乾燥を行い、目的の化合物である1-シアノ-7-メトキシ-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド(収量:170mg、収率:40%)を赤紫色固体として得た。

20

## 【0140】

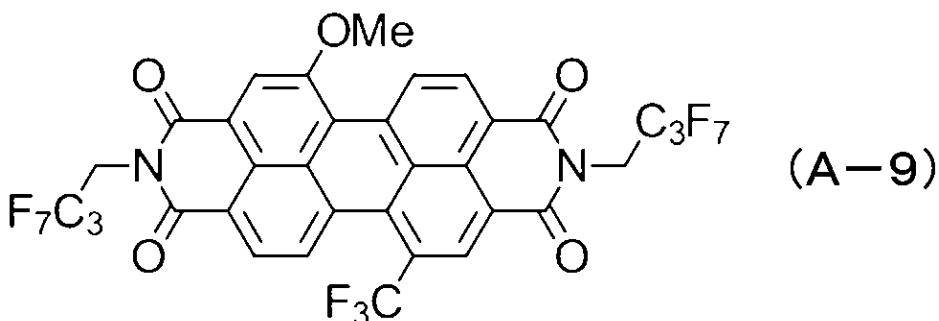
得られた赤紫色固体のNMR分析を行い以下の13個の水素のシグナルを検出し、下記式(A-9)で表される構造と同定した。

## 【0141】

<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm)=4.40(3H)、5.04-5.09(4H)、8.61-8.63(2H)、8.87-8.88(2H)、8.50(1H)、9.15(1H)。

## 【0142】

## 【化20】



30

## 【0143】

## [比較化合物] 化合物(B-1)の合成

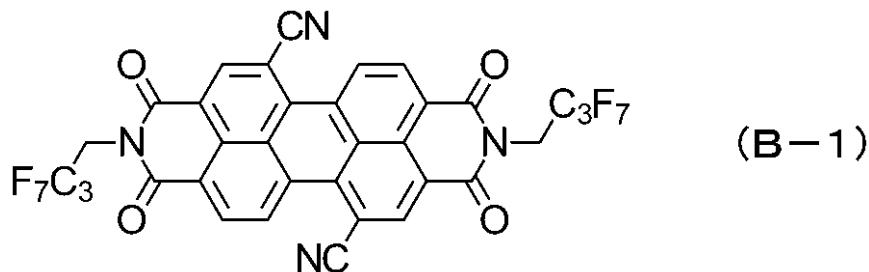
Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6363-6366に記載の方法にて行い、下記式(B-1)で表される1,7-ジシアノペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミドを得た。

40

## 【0144】

50

## 【化21】



## 【0145】

実験番号 EC234

## [比較化合物] 化合物(B-2)の合成

アルゴン置換した反応容器に、上記式(4)表される1,7-ジプロモペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド(912mg)、ヨウ化銅(76mg)、1,10-フェナントロリン水和物(79mg)、カリウムトリメトキシ(トリフルオロメチル)ボラート(1270mg)のジメチルスルホキシド溶液(10mL)をアルゴン気流下60にて7時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、酢酸エチル(200mL)に注入し30分攪拌後、濾過して不溶解分を除去した。得られた濾液を水(150mL)で2回洗浄し、飽和食塩水(150mL)で1回洗浄し、有機層を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物のカラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、展開溶液:ヘキサン/酢酸エチル)で精製後、再度カラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、展開溶液:トルエン)を行い精製後、減圧乾燥を行い、下記式(5)で表される1,7-ジトリフロメチルペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド(収量:180mg、収率:20%)を得た。

## 【0146】

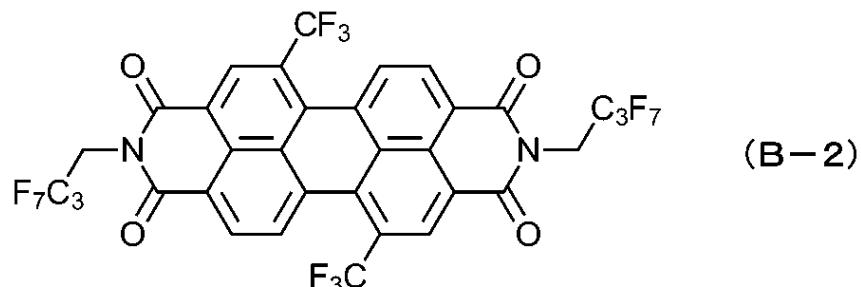
得られた赤紫色固体のNMR分析を行い、以下の10個の水素のシグナルを検出し、下記式(B-2)で表される構造と同定した。

## 【0147】

<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): (ppm) = 5.04 - 5.09(4H)、8.61 - 8.63(2H)、8.87 - 8.88(2H)、9.13(2H)。

## 【0148】

## 【化22】



## 【0149】

## [実施例1] (A-2)の溶解度測定

化合物(A-2)を透明サンプルチューブに秤量し、濃度が0.2質量%となるようにトルエンに添加し、50に加熱下にて振盪後、室温(25±2)まで冷却し、数時間後に溶解性を目視にて評価した。同様に、クロロホルム0.5質量%、モノクロロベンゼン0.3質量%、1,2-ジクロロベンゼン0.3質量%にて評価した。結果を表1に示す。判定条件は完全溶解(25±2)を、濁る程度に析出(25±2)を、不溶解または室温まで冷却後全て析出(25±2)を×と表記した。

## 【0150】

10

20

30

40

50

[実施例 2] (A - 3) の溶解度測定

化合物 (A - 2) の代わりに (A - 3) を用いて実施例 1 と同様に溶解度測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0151】

【比較例 1】

化合物 (A - 2) の代わりに比較化合物 (B - 1) を用いて実施例 1 と同様に溶解度測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0152】

【表 1】

		トルエン	クロロホルム	モノクロロベンゼン	1, 2-ジクロロベンゼン
	サンプル	0.2%	0.5%	0.3%	0.3%
実施例1	A-2	×	○	○	○
実施例2	A-3	○	○	×	○
比較例1	B-1	×	×	×	×

10

20

【0153】

表 1 より、実施例で表される化合物は、有機半導体組成物に用いられる溶媒に対して、比較例以上の溶解性を有することが明らかである。

【0154】

【実施例 3】有機薄膜トランジスタの伝達特性の測定

ガラス基板を中性洗剤で 10 分間、水で 10 分間、アセトンで 10 分間、イソプロピルアルコールで 10 分間、超音波洗浄を行った後、100 °C のオーブンにて 1 時間乾燥を行った。基板表面に、ゲート電極となるアルミを、メタルマスクを用いて 50 nm の厚さに蒸着した。その後、ポリビニルフェノールとメラミンの混合溶液をスピンドルコート法により塗布し、ホットプレートにて 100 °C で 10 分間、150 °C で 1 時間加熱し、400 nm の厚さに絶縁層を形成した。続いて、絶縁層の上に、ソースおよびドレイン電極となる金を 50 nm の厚さに蒸着し、フォトリソグラフィー法により、チャネル幅 500 μm、チャネル長 5 μm のソースおよびドレイン電極を形成した。

30

【0155】

化合物 (A - 2) に濃度が 0.1 質量 % となるようにテトラリンを加え、有機半導体溶液を調製した。基板に対して、UV オゾン処理を 7 分間行った後、有機半導体溶液をチャネル上にドロップキャスト法により塗布し、ホットプレートにて 150 °C で 10 分間加熱し、有機半導体層を形成した。

40

【0156】

作成した有機薄膜トランジスタを、半導体アナライザー（ケースレー社製、4200-SCS 型）を用いて、大気中遮光下、ゲート電圧が -40 V ~ 80 V の範囲で有機薄膜トランジスタの伝達特性の測定を行った。

【0157】

測定値より、移動度  $\mu$  (cm<sup>2</sup> / V s) は、下記式 (a - 2) および (a - 3) を用いて算出を行った。この測定より求めた移動度の結果を表 2 に示す。

【0158】

【数 1】

50

$$\mu = \frac{2 d_{ox} \cdot L \cdot A^2}{\epsilon_{ox} \cdot \epsilon_0 \cdot W} \quad (a-2)$$

$$A = \left( \frac{\partial \sqrt{Id}}{\partial Vg} \right) \quad (a-3)$$

$d_{ox}$  = 絶縁膜の厚さ

10

$\epsilon_{ox}$  = 真空の誘電率、 $\epsilon_0$  = 絶縁膜の誘電率

$W$  = チャネル幅、 $L$  = チャネル長

$I_d$  = ドレイン電流、 $V_g$  = ゲート電圧

#### 【0159】

##### [実施例4] 有機薄膜トランジスタの伝達特性の測定

化合物(A-2)の代わりに化合物(A-3)を用い、濃度が0.1質量%となるようにクロロホルムに溶解した以外は実施例3と同様に作製した有機薄膜トランジスタの伝達特性の測定を行った。この測定より求めた移動度の結果を表2に示す。

#### 【0160】

##### [比較例2]

化合物として、(A-2)の代わりに本発明に属さない(B-2)を用い、濃度が0.1質量%となるようにトルエンに溶解した以外は実施例10と同様に作製した有機薄膜トランジスタの伝達特性の測定を行った。この測定より求めた移動度の結果を表2に示す。

20

#### 【0161】

##### 【表2】

	サンプル	移動度[cm <sup>2</sup> /Vs]
実施例3	A-2	1.0 × 10 <sup>-4</sup>
実施例4	A-3	3.2 × 10 <sup>-4</sup>
比較例3	B-2	1.0 × 10 <sup>-5</sup>

#### 【0162】

表2より、実施例で表される化合物を有機半導体層に用いた有機薄膜トランジスタは、比較例よりも高い電子移動度を有することが明らかである。

30

##### 【産業上の利用可能性】

40

#### 【0163】

本発明によるペリレン誘導体化合物は、溶液プロセスに対応した溶解性を有するn型有機半導体材料を提供することができる。さらに該有機半導体材料を含有する有機半導体用組成物を用いることにより、電子輸送性に優れた有機薄膜トランジスタを提供することができる。

##### 【符号の説明】

#### 【0164】

1 : 基板

2 : ゲート電極

3 : ゲート絶縁層

50

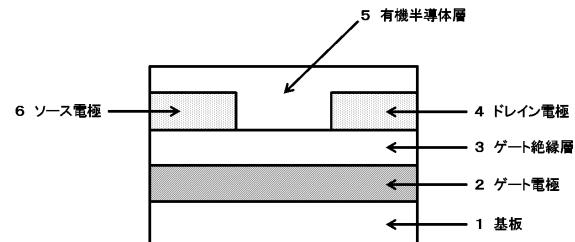
4 : ドレイン電極

5 : 有機半導体層

6 : ソース電極

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2017-532768 (JP, A)

特表2007-527114 (JP, A)

特開2020-120031 (JP, A)

特表2014-529593 (JP, A)

国際公開第2011/052721 (WO, A1)

国際公開第2006/065548 (WO, A2)

国際公開第2006/068833 (WO, A2)

国際公開第2011/105152 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H10K 10/00 - 102/20

H01L 29/78

C07D 471/06

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )