



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106104833 B

(45)授权公告日 2019.05.14

(21)申请号 201580014491.8

福崎英治 小柳雅史 北村哲

(22)申请日 2015.03.26

(续)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106104833 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(30)优先权数据

2014-063111 2014.03.26 JP

2015-049036 2015.03.12 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/059297 2015.03.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/147129 JA 2015.10.01

(73)专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

专利权人 国立大学法人东京大学

(72)发明人 津山博昭 野村公笃 宇佐美由久

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 张志楠

(51)Int.Cl.

H01L 51/30(2006.01)

C07D 493/14(2006.01)

C07D 495/14(2006.01)

C07D 497/14(2006.01)

C07D 513/14(2006.01)

(续)

(56)对比文件

CN 106232593 A, 2016.12.14,

Wex B. End-capping of conjugated thiophenebenzene aromatic systems. 《Tetraheron》. 2010, 第66卷(第45期),

审查员 蒋佳

权利要求书6页 说明书79页 附图5页

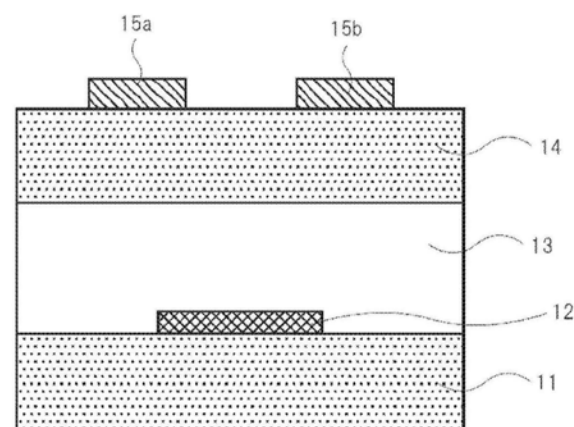
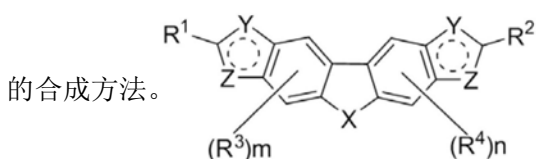
(54)发明名称

晶体管、半导体膜、半导体材料及它们的制造或合成方法、化合物、晶体管用材料、涂布液

(57)摘要

一种有机晶体管,其具有半导体有源层,该半导体有源层含有由下式表示且分子量为3000以下的化合物(X为氧、硫、硒、碲原子或NR⁵;Y和Z为CR⁶、氧、硫、硒、氮原子或NR⁷;含有Y和Z的环为芳香族杂环;R¹和R²中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环、或者、R³和R⁴中的任意一个与苯环可以经由特定的二价连接基团而键合;R¹、R²、R⁵~R⁸为氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基;R³和R⁴为烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基;m和n为0~2的整数),该有机晶体管的载流子迁移率高。本发明提供化合物、非发光性有机半导体器件用有机半导体材料、有机晶体管用材料、非发光性有机半导体器件用涂布液、有机晶体管的制

造方法、有机半导体膜的制造方法、非发光性有机半导体器件用有机半导体膜、有机半导体材料



[转续页]

[接上页]

(72)发明人 渡边哲也 冈本敏宏 竹谷纯一

H01L 21/336(2006.01)

(51)Int.Cl.

H01L 21/368(2006.01)

G07D 517/14(2006.01)

H01L 29/786(2006.01)

G07D 519/00(2006.01)

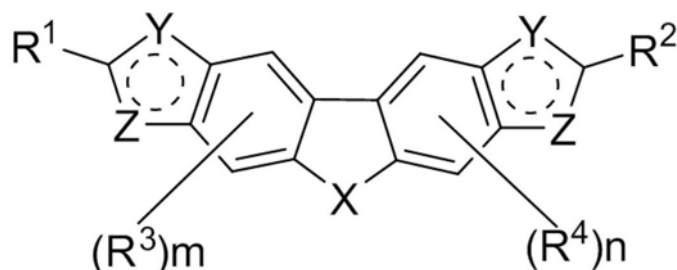
H01L 51/05(2006.01)

H01L 51/40(2006.01)

1. 一种有机晶体管, 其具有半导体有源层, 所述半导体有源层含有由下述通式 (1) 表示且分子量为3000以下的化合物,

通式 (1)

[化1]



通式 (1) 中,

X表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或NR⁵;

Y和Z各自独立地表示CR⁶、氧原子、硫原子、硒原子、氮原子或NR⁷, 2个Y彼此可以相同也可以不同, 2个Z彼此可以相同也可以不同;

含有Y和Z的环为芳香族杂环;

R¹和R²中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

R³和R⁴中的任意一个与苯环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

所述二价连接基团组A表示-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-和-SO₂-中的任意一个二价连接基团、或者表示-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-和-SO₂-中的2个以上二价连接基团键合而成的二价连接基团, 所选择的2个以上二价连接基团可以相同, 也可以不同;

R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基, 并可以进一步具有取代基;

R³和R⁴各自独立地表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基, 并可以进一步具有取代基, 在m为2的情况下, R³彼此可以相同也可以不同, 在n为2的情况下, R⁴彼此可以相同也可以不同;

m和n各自独立地为0~2的整数;

其中,

将Y和Z均为CR⁶的情况、以及Y和Z均为氮原子和NR⁷中的任意一个的情况除外;

在X为NR⁵、Y为CR⁶且Z为硫原子的情况下, 将R¹和R²均为氢原子的情况除外;

在X为硫原子、Y为CH、Z为硫原子且R¹和R²均为烷基的情况下, R¹和R²中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环经由所述二价连接基团组A而键合;

将R¹和R²均为氢原子且m和n均为0的情况除外。

2. 根据权利要求1所述的有机晶体管, 其中, 所述通式 (1) 中, 含有Y和Z的芳香族杂环各自独立地为噻吩环、呋喃环、吡咯环、噻唑环和噁唑环中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述的有机晶体管, 其中, 所述通式 (1) 中, R¹、R²、R³和R⁴所含有的碳原子数为30以下。

4. 根据权利要求1所述的有机晶体管, 其中, 所述通式 (1) 中, m和n均为0。

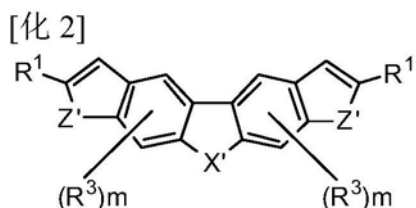
5. 根据权利要求1~4任一项所述的有机晶体管, 其中, 所述通式 (1) 中, R¹和R²各自独立地是碳原子数为20以下的烷基、碳原子数为20以下的芳基或碳原子数为20以下的杂芳基。

6. 根据权利要求1~4任一项所述的有机晶体管, 其中, 所述通式 (1) 中, R¹与R²相同, R³

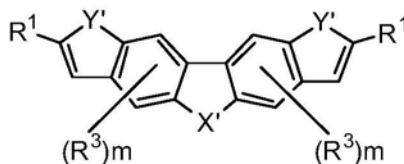
与 R^4 相同,并且 m 与 n 相同。

7. 根据权利要求1~4任一项所述的有机晶体管,其中,由所述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物是由下述通式(2)或通式(3)表示且分子量为3000以下的化合物,

通式(2)



通式(3)



通式(2)和(3)中,

X' 各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子;

Y' 和 Z' 各自独立地选自 NR^7 、氧原子、硫原子、硒原子中;

含有 Y' 和 Z' 的环为芳香族杂环;

R^1 与含有 Y' 和 Z' 的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

R^3 与苯环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

所述二价连接基团组A表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 中的任意一个二价连接基团、或者表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 中的2个以上二价连接基团键合而成的二价连接基团,所选择的2个以上二价连接基团可以相同,也可以不同;

R^1 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基,2个以上的 R^1 彼此可以相同也可以不同;

R^3 各自独立地表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基,在 m 为2的情况下, R^3 彼此可以相同也可以不同;

m 各自独立地为0~2的整数;

其中,

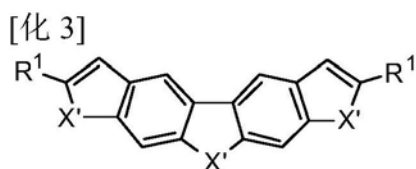
将 Y' 和 Z' 均为 NR^7 的情况除外;

通式(2)中,在 X' 为硫原子、 Z' 为硫原子且 R^1 为烷基的情况下, R^1 与含有 Z' 的芳香族杂环经由所述二价连接基团组A而键合;

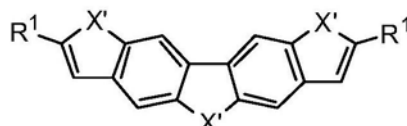
将 R^1 为氢原子且 m 均为0的情况除外。

8. 根据权利要求1~4任一项所述的有机晶体管,其中,由所述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物是由下述通式(4)或通式(5)表示且分子量为3000以下的化合物,

通式(4)



通式(5)



通式(4)和(5)中,

X' 各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子;

R^1 与含有 X' 的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

所述二价连接基团组A表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 中的任意一个二价连接

基团、或者表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 中的2个以上二价连接基团键合而成的二价连接基团,所选择的2个以上二价连接基团可以相同,也可以不同;

R^1 和 R^8 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基,2个以上的 R^1 彼此可以相同也可以不同;

其中,

通式(4)中,在 X' 均为硫原子且 R^1 为烷基的情况下, R^1 与含有 X' 的芳香族杂环经由所述二价连接基团组A而键合;

将 R^1 为氢原子的情况除外。

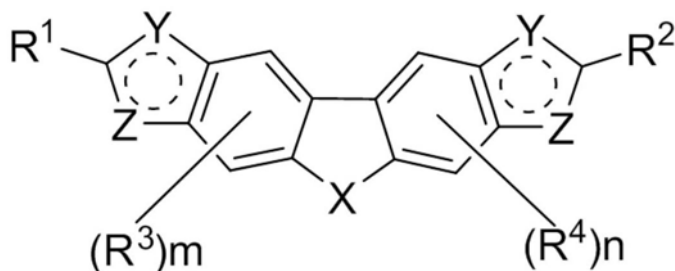
9. 根据权利要求8所述的有机晶体管,其中,所述通式(4)或通式(5)中, R^1 具有脂肪族烷基。

10. 根据权利要求8所述的有机晶体管,其中,所述通式(4)或通式(5)中, R^1 为具有直链脂肪族烷基的芳基或具有直链脂肪族烷基的杂芳基。

11. 一种化合物,其由下述通式(1A)表示且分子量为3000以下,

通式(1A)

[化4]



通式(1A)中,

X表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或 NR^5 ;

Y和Z各自独立地表示 CR^6 、氧原子、硫原子、硒原子、氮原子或 NR^7 ,2个Y彼此可以相同也可以不同,2个Z彼此可以相同也可以不同;

含有Y和Z的环为芳香族杂环;

R^1 和 R^2 中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

R^3 和 R^4 中的任意一个与苯环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

所述二价连接基团组A表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 中的任意一个二价连接基团、或者表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 中的2个以上二价连接基团键合而成的二价连接基团,所选择的2个以上二价连接基团可以相同,也可以不同;

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基;

R^3 和 R^4 各自独立地表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基,在m为2的情况下, R^3 彼此可以相同也可以不同,在n为2的情况下, R^4 彼此可以相同也可以不同;

m和n各自独立地为0~2的整数;

其中,

将Y和Z均为 CR^6 的情况、以及Y和Z均为氮原子和 NR^7 中的任意一个的情况除外;

将X为 NR^5 、Y为氮原子且Z为氧原子的情况除外;

在X为NR⁵、Y为CR⁶且Z为硫原子的情况下,将R¹和R²均为氢原子的情况除外;

在X为硫原子、Y为CH、Z为硫原子且R¹和R²均为烷基的情况下,R¹和R²中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环经由所述二价连接基团组A而键合;

将R¹和R²均为氢原子且m和n均为0的情况除外。

12.根据权利要求11所述的化合物,其中,所述通式(1A)中,含有Y和Z的芳香族杂环各自独立地为噻吩环、呋喃环、吡咯环、噻唑环和噁唑环中的任意一种。

13.根据权利要求11所述的化合物,其中,所述通式(1A)中,R¹、R²、R³和R⁴所含有的碳原子数为30以下。

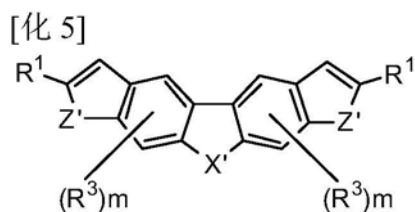
14.根据权利要求11~13任一项所述的化合物,其中,所述通式(1A)中,m和n均为0。

15.根据权利要求11~13任一项所述的化合物,其中,所述通式(1A)中,R¹和R²各自独立地是碳原子数为20以下的烷基、碳原子数为20以下的芳基或碳原子数为20以下的杂芳基。

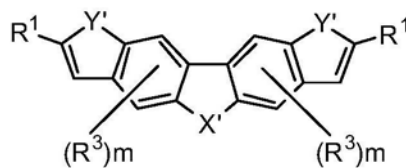
16.根据权利要求11~13任一项所述的化合物,其中,所述通式(1A)中,R¹与R²相同,R³与R⁴相同,并且m与n相同。

17.根据权利要求11~13任一项所述的化合物,其中,由所述通式(1A)表示且分子量为3000以下的化合物是由下述通式(2)或通式(3)表示且分子量为3000以下的化合物,

通式(2)



通式(3)



通式(2)和(3)中,

X'各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子;

Y'和Z'各自独立地选自NR⁷、氧原子、硫原子、硒原子中;

含有Y'和Z'的环为芳香族杂环;

R¹与含有Y'和Z'的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

R³与苯环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

所述二价连接基团组A表示-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-和-SO₂-中的任意一个二价连接基团、或者表示-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-和-SO₂-中的2个以上二价连接基团键合而成的二价连接基团,所选择的2个以上二价连接基团可以相同,也可以不同;

R¹、R⁷和R⁸各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基,2个以上的R¹彼此可以相同也可以不同;

R³各自独立地表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基,在m为2的情况下,R³彼此可以相同也可以不同;

m各自独立地为0~2的整数;

其中,

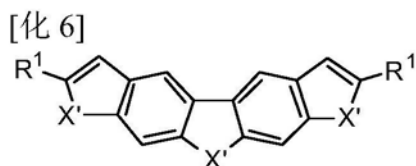
将Y'和Z'均为NR⁷的情况除外;

通式(2)中,在X'为硫原子、Z'为硫原子且R¹为烷基的情况下,R¹与含有Z'的芳香族杂环经由所述二价连接基团组A而键合;

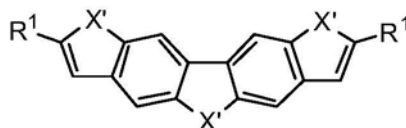
将 R^1 为氢原子且 m 均为0的情况除外。

18. 根据权利要求11~13任一项所述的化合物, 其中, 由所述通式(1A)表示且分子量为3000以下的化合物是由下述通式(4)或通式(5)表示且分子量为3000以下的化合物,

通式(4)



通式(5)



通式(4)和(5)中,

X' 各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子;

R^1 与含有 X' 的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团A而键合;

所述二价连接基团A表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 中的任意一个二价连接基团、或者表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 中的2个以上二价连接基团键合而成的二价连接基团, 所选择的2个以上二价连接基团可以相同, 也可以不同;

R^1 和 R^8 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基, 并可以进一步具有取代基, 2个以上的 R^1 彼此可以相同也可以不同;

其中,

通式(4)中, 在 X' 均为硫原子且 R^1 为烷基的情况下, R^1 与含有 X' 的芳香族杂环经由所述二价连接基团A而键合;

将 R^1 为氢原子的情况除外。

19. 根据权利要求18所述的化合物, 其中, 所述通式(4)或通式(5)中, R^1 具有脂肪族烷基。

20. 根据权利要求18所述的化合物, 其中, 所述通式(4)或通式(5)中, R^1 为具有直链脂肪族烷基的芳基或具有直链脂肪族烷基的杂芳基。

21. 一种非发光性有机半导体器件用有机半导体材料, 该有机半导体材料含有: 权利要求1~10中任一项所述的有机晶体管所具有的半导体有源层所含有的、由所述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物。

22. 一种有机晶体管用材料, 该材料含有: 权利要求1~10中任一项所述的有机晶体管所具有的半导体有源层所含有的、由所述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物。

23. 一种非发光性有机半导体器件用涂布液, 该涂布液含有: 权利要求1~10中任一项所述的有机晶体管所具有的半导体有源层所含有的、由所述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物。

24. 一种有机晶体管的制造方法, 其特征在于, 该方法包括下述工序: 通过将权利要求23所述的非发光性有机半导体器件用涂布液涂布到基板上并使其干燥来制作半导体有源层。

25. 一种有机半导体膜的制造方法, 在该方法中, 在维持使基板A与未固定在所述基板A上的部件B的距离保持于一定距离的状态、或者使所述基板A与所述部件B接触的状态的同时, 将使权利要求1~10中任一项所述的有机晶体管所具有的半导体有源层所含有的、由所述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物溶解到溶剂中而得到的涂布液以与所述基板

A和所述部件B这两者都接触的方式滴加到所述基板A的面内的一部分上,并使所滴加的所述涂布液缓慢地干燥,由此,使权利要求1~10中任一项所述的有机晶体管所具有的半导体有源层所含有的、由所述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的结晶析出而形成半导体有源层,

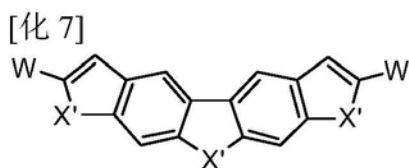
其中,只要维持使所述基板A与所述部件B的距离保持于一定距离的状态、或者使所述基板A与所述部件B接触的状态,则在滴加所述涂布液或进行干燥时,所述基板A与所述部件B的位置关系可以静止,也可以移动。

26.一种非发光性有机半导体器件用有机半导体膜,该有机半导体膜含有:权利要求1~10中任一项所述的有机晶体管所具有的半导体有源层所含有的、由所述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物。

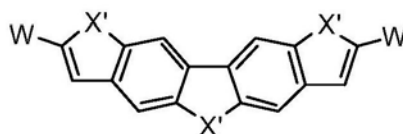
27.根据权利要求26所述的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜,其中,该有机半导体膜还含有聚合物粘结剂。

28.一种有机半导体材料的合成方法,在该方法中,在过渡金属催化剂和有机溶剂的存在下,加热使由下述通式(6)或通式(7)表示的化合物与由下述通式(8)表示的化合物反应,从而合成权利要求1~10中任一项所述的有机晶体管所具有的半导体有源层所含有的、由所述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物,

通式(6)



通式(7)



通式(6)和(7)中,

X'各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子;

W各自独立地表示卤原子或全氟烷基磺酰氧基;

通式(8)

$R^{11}-M(R^{12})_i$

R^{11} 表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基;

M表示镁、硅、硼、锡或锌;

R^{12} 各自独立地表示卤原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基或羟基,彼此可以相同也可以不同,彼此可以形成环;

i表示1~3的整数,为M的价数-1,其中,在M为硼的情况下,i可以取3。

晶体管、半导体膜、半导体材料及它们的制造或合成方法、化合物、晶体管用材料、涂布液

技术领域

[0001] 本发明涉及化合物、非发光性有机半导体器件用有机半导体材料、有机晶体管用材料、非发光性有机半导体器件用涂布液、有机晶体管的制造方法、有机半导体膜的制造方法、非发光性有机半导体器件用有机半导体膜、有机半导体材料的合成方法。详细地说，本发明涉及具有稠环骨架结构的化合物、含有该化合物的有机晶体管、含有该化合物的非发光性有机半导体器件用有机半导体材料、含有该化合物的有机晶体管用材料、含有该化合物的非发光性有机半导体器件用涂布液、使用了该化合物的有机半导体膜的制造方法、使用了该非发光性有机半导体器件用涂布液的有机晶体管的制造方法、含有该化合物的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜、有机半导体材料的合成方法。

背景技术

[0002] 使用有机半导体材料的器件与现有的使用硅等无机半导体材料的器件相比，可以预见到各种优越性，因此，引起了高度的关注。作为使用有机半导体材料的器件的例子，可以举出：使用有机半导体材料作为光电转换材料的有机薄膜太阳能电池、固体摄像器件等光电转换元件、非发光性（本说明书中，“非发光性”是指，在室温、大气下以 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 的电流密度向器件中通入电流时，发光效率为 $1\text{lm}/\text{W}$ 以下。说到非发光性有机半导体器件，可以举出除有机电致发光元件等发光性有机半导体器件以外的有机半导体器件的有机晶体管（有时也称为有机薄膜晶体管）。使用有机半导体材料的器件与使用无机半导体材料的器件相比，能够以低温、低成本制作大面积的元件。而且，通过改变分子结构，能够容易地改变材料特性，因此，材料的变化丰富，能够实现利用无机半导体材料无法得到的功能、元件。

[0003] 正在进行通过在半导体有源层中使用具有稠环骨架结构的化合物作为有机晶体管材料来提高载流子迁移率、提高晶体管性能的研究。

[0004] 例如，专利文献1记载了在具有稠环骨架的有机半导体聚合物以及具有稠环骨架的有机半导体聚合物的合成中使用的低分子化合物，对于将具有稠环骨架的有机半导体聚合物应用于有机晶体管时的载流子迁移率进行了研究。

[0005] 另一方面，已知将与专利文献1记载的具有稠环骨架的有机半导体聚合物类似的具有稠环骨架的化合物用于有机晶体管以外的元件的例子。例如，专利文献2中记载了在有机薄膜太阳能电池的光电转换层中使用具有稠环骨架的有机半导体聚合物的例子。

[0006] 还已知使用了与专利文献1记载的具有稠环骨架的有机半导体聚合物类似的具有稠环骨架的低分子化合物的例子。例如，专利文献3中记载了一种有机电致发光（electroluminescence）元件材料，其含有具有5个芳香环的稠环作为部分结构的化合物，该5个芳香环的稠环是将含有硫属元素原子的芳香族杂环作为构成要件之一的。另外，专利文献4中公开了作为有机电子材料用新化合物的具有5环稠环骨架的化合物，并公开了将其用于有机电致发光元件的例子。

[0007] 需要说明的是，专利文献5中公开了含有具有稠环骨架的锡偶氮颜料作为光电导

体的电子照相感光体的例子。

[0008] 此外,非专利文献1中,作为在噻吩并[3,2-f:4,5-f']双[1]苯并噻吩(以下也称为TBBT)上取代有碳原子数为6的烷基的化合物C6-TBBT、在噻吩并[3,2-f:4,5-f']双[1]苯并噻吩上取代有碳原子数为12的烷基的化合物C12-TBBT的合成方法和物性,公开了吸收/发射光谱、CV(循环伏安法)。需要说明的是,非专利文献1中,虽然在非专利文献1的前序部分有在有机晶体管中的应用的记载,但没有迁移率等有机晶体管特性评价的记载。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:CN102206225A

[0012] 专利文献2:日本特开2013-235903号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2010-045281号公报

[0014] 专利文献4:国际公开W02011/126225号

[0015] 专利文献5:日本特开昭63-180960号公报

[0016] 非专利文献

[0017] 非专利文献1:Tetrahedron 66 (2010) 8778~8784

发明内容

[0018] 发明所要解决的课题

[0019] 基于这样的状况,本发明人对使用专利文献1、2、4、5和非专利文献1记载的化合物的有机晶体管进行了研究,结果可知,载流子迁移率低。

[0020] 因此,本发明人为了解决这样的现有技术的课题进行了研究。本发明所要解决的课题在于提供载流子迁移率高的有机晶体管。

[0021] 用于解决课题的手段

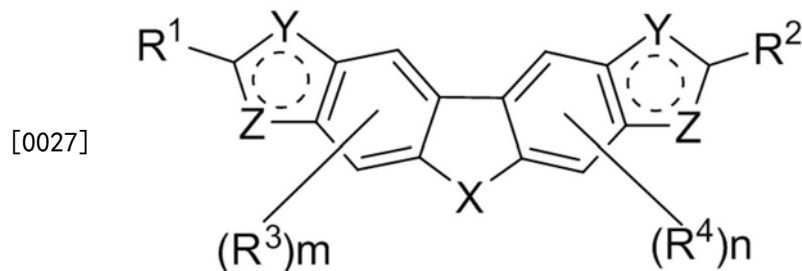
[0022] 为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过使特定的取代基取代到具有特定的5环稠环结构的骨架上,能够得到载流子迁移率高的有机晶体管,从而完成了本发明。

[0023] 作为用于解决上述课题的具体手段的本发明具有如下构成。

[0024] [1]一种有机晶体管,其具有半导体有源层,所述半导体有源层含有由下述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物,

[0025] 通式(1)

[0026] [化1]



[0028] 通式(1)中,

[0029] X表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或NR⁵;

[0030] Y和Z各自独立地表示 CR^6 、氧原子、硫原子、硒原子、氮原子或 NR^7 , 2个Y彼此可以相同也可以不同, 2个Z彼此可以相同也可以不同;

[0031] 含有Y和Z的环为芳香族杂环;

[0032] R^1 和 R^2 中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

[0033] R^3 和 R^4 中的任意一个与苯环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

[0034] 二价连接基团组A表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 中的任意一个二价连接基团、或者表示2个以上的这些二价连接基团键合而成的二价连接基团;

[0035] R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基, 并可以进一步具有取代基;

[0036] R^3 和 R^4 各自独立地表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基, 并可以进一步具有取代基, 在m为2的情况下, R^3 彼此可以相同也可以不同, 在n为2的情况下, R^4 彼此可以相同也可以不同;

[0037] m和n各自独立地为0~2的整数;

[0038] 其中,

[0039] 将Y和Z均为 CR^6 的情况、以及Y和Z均为氮原子和 NR^7 中的任意一个的情况除外;

[0040] 在X为 NR^5 、Y为 CR^6 且Z为硫原子的情况下, 将 R^1 和 R^2 均为氢原子的情况除外;

[0041] 在X为硫原子、Y为CH、Z为硫原子且 R^1 和 R^2 均为烷基的情况下, R^1 和 R^2 中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环经由上述二价连接基团组A而键合;

[0042] 将 R^1 和 R^2 均为氢原子且m和n均为0的情况除外。

[0043] [2][1]所述的有机晶体管中, 优选通式(1)中, 含有Y和Z的芳香族杂环各自独立地为噻吩环、呋喃环、吡咯环、噻唑环和噁唑环中的任意一种。

[0044] [3][1]或[2]所述的有机晶体管中, 优选通式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所含有的碳原子数为30以下。

[0045] [4][1]~[3]中任一项所述的有机晶体管中, 优选通式(1)中, m和n均为0。

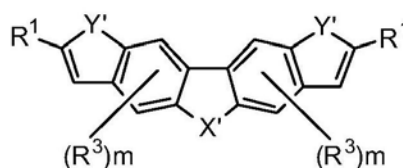
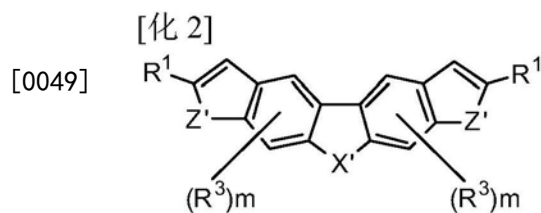
[0046] [5][1]~[4]中任一项所述的有机晶体管中, 优选通式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地是碳原子数为20以下的烷基、碳原子数为20以下的芳基或碳原子数为20以下的杂芳基。

[0047] [6][1]~[5]中任一项所述的有机晶体管中, 优选通式(1)中, R^1 与 R^2 相同, R^3 与 R^4 相同, 并且m与n相同。

[0048] [7][1]~[6]中任一项所述的有机晶体管中, 优选由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物是由下述通式(2)或通式(3)表示且分子量为3000以下的化合物,

通式(2)

通式(3)



[0050] 通式(2)和(3)中,

[0051] X' 各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子;

- [0052] Y' 和 Z' 各自独立地选自 NR^7 、氧原子、硫原子、硒原子中；
- [0053] 含有 Y' 和 Z' 的环为芳香族杂环；
- [0054] R^1 与含有 Y' 和 Z' 的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组 A 而键合；
- [0055] R^3 与苯环可以经由下述二价连接基团组 A 而键合；
- [0056] 二价连接基团组 A 表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^8-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 和 $-\text{SO}_2-$ 中的任意一个二价连接基团、或者表示 2 个以上的这些二价连接基团键合而成的二价连接基团；
- [0057] R^1 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基，并可以进一步具有取代基，2 个以上的 R^1 彼此可以相同也可以不同；
- [0058] R^3 各自独立地表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基，并可以进一步具有取代基，在 m 为 2 的情况下， R^3 彼此可以相同也可以不同；
- [0059] m 各自独立地为 0~2 的整数；
- [0060] 其中，
- [0061] 将 Y' 和 Z' 均为 NR^7 的情况除外；
- [0062] 通式 (2) 中，在 X' 为硫原子、Z' 为硫原子且 R^1 为烷基的情况下， R^1 与含有 Z' 的芳香族杂环经由上述二价连接基团组 A 而键合；
- [0063] 将 R^1 为氢原子且 m 均为 0 的情况除外。
- [0064] [8] [1]~[7] 中任一项所述的有机晶体管中，优选由通式 (1) 表示且分子量为 3000 以下的化合物是由下述通式 (4) 或通式 (5) 表示且分子量为 3000 以下的化合物，

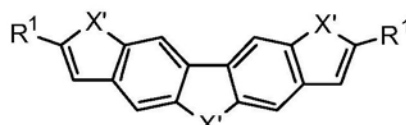
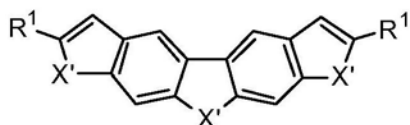
通式(4)

通式(5)

[0065]

[化 3]

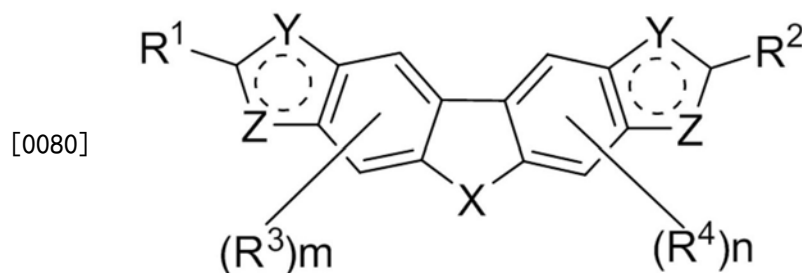
[0066]



- [0067] 通式 (4) 和 (5) 中，
- [0068] X' 各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子；
- [0069] R^1 与含有 X' 的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组 A 而键合；
- [0070] 二价连接基团组 A 表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^8-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 和 $-\text{SO}_2-$ 中的任意一个二价连接基团、或者表示 2 个以上的这些二价连接基团键合而成的二价连接基团；
- [0071] R^1 和 R^8 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基，并可以进一步具有取代基，2 个以上的 R^1 彼此可以相同也可以不同；
- [0072] 其中，
- [0073] 通式 (4) 中，在 X' 均为硫原子且 R^1 为烷基的情况下， R^1 与含有 X' 的芳香族杂环经由上述二价连接基团组 A 而键合；
- [0074] 将 R^1 为氢原子的情况除外。
- [0075] [9] [8] 所述的有机晶体管中，优选通式 (4) 或通式 (5) 中， R^1 具有脂肪族烷基。
- [0076] [10] [8] 或 [9] 所述的有机晶体管中，优选通式 (4) 或通式 (5) 中， R^1 为具有直链脂肪族烷基的芳基或具有直链脂肪族烷基的杂芳基。
- [0077] [11] 一种由下述通式 (1A) 表示且分子量为 3000 以下的化合物，

[0078] 通式 (1A)

[0079] [化4]



[0081] 通式 (1A) 中,

[0082] X表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或NR⁵;

[0083] Y和Z各自独立地表示CR⁶、氧原子、硫原子、硒原子、氮原子或NR⁷, 2个Y 彼此可以相同也可以不同, 2个Z彼此可以相同也可以不同;

[0084] 含有Y和Z的环为芳香族杂环;

[0085] R¹和R²中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组 A而键合;

[0086] R³和R⁴中的任意一个与苯环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

[0087] 二价连接基团组A表示-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-和-SO₂-中的任意一个二价连接基团、或者2个以上的这些二价连接基团键合而成的二价连接基团;

[0088] R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基, 并可以进一步具有取代基;

[0089] R³和R⁴各自独立地表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基, 并可以进一步具有取代基, 在m为2的情况下, R³彼此可以相同也可以不同, 在n为2的情况下, R⁴彼此可以相同也可以不同;

[0090] m和n各自独立地为0~2的整数;

[0091] 其中,

[0092] 将Y和Z均为CR⁶的情况、以及Y和Z均为氮原子和NR⁷中的任意一个的情况除外;

[0093] 将X为NR⁵、Y为氮原子且Z为氧原子的情况除外;

[0094] 在X为NR⁵、Y为CR⁶且Z为硫原子的情况下, 将R¹和R²均为氢原子的情况除外;

[0095] 在X为硫原子、Y为CH、Z为硫原子且R¹和R²均为烷基的情况下, R¹和R²中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环经由上述二价连接基团组A而键合;

[0096] 将R¹和R²均为氢原子且m和n均为0的情况除外。

[0097] [12][11]所述的化合物中, 优选通式 (1A) 中, 含有Y和Z的芳香族杂环各自独立地为噻吩环、呋喃环、吡咯环、噻唑环和噁唑环中的任意一种。

[0098] [13][11]或[12]所述的化合物中, 优选通式 (1A) 中, R¹、R²、R³和R⁴所含有的碳原子数为30以下。

[0099] [14][11]~[13]中任一项所述的化合物中, 优选通式 (1A) 中, m和n均为0。

[0100] [15][11]~[14]中任一项所述的化合物中, 优选通式 (1A) 中, R¹和R²各自独立地是碳原子数为20以下的烷基、碳原子数为20以下的芳基或碳原子数为20以下的杂芳基。

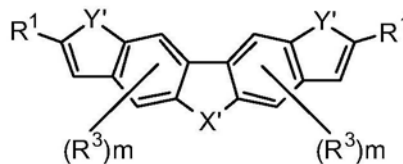
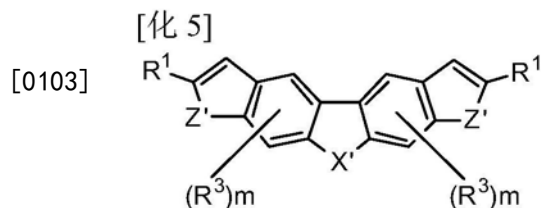
[0101] [16][11]~[15]中任一项所述的化合物中, 优选通式 (1A) 中, R¹与R²相同, R³与R⁴

相同,并且m与n相同。

[0102] [17][11]~[16]中任一项所述的化合物中,优选由通式(1A)表示且分子量为3000以下的化合物是由下述通式(2)或通式(3)表示且分子量为3000以下的化合物,

通式(2)

通式(3)



[0104] 通式(2)和(3)中,

[0105] X'各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子;

[0106] Y'和Z'各自独立地选自NR⁷、氧原子、硫原子、硒原子中;

[0107] 含有Y'和Z'的环为芳香族杂环;

[0108] R¹与含有Y'和Z'的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

[0109] R³与苯环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

[0110] 二价连接基团组A表示-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-和-SO₂-中的任意一个二价连接基团、或者表示2个以上的这些二价连接基团键合而成的二价连接基团;

[0111] R¹、R⁷和R⁸各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基,2个以上的R¹彼此可以相同也可以不同;

[0112] R³各自独立地表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基,在m为2的情况下,R³彼此可以相同也可以不同;

[0113] m各自独立地为0~2的整数;

[0114] 其中,

[0115] 将Y'和Z'均为NR⁷的情况除外;

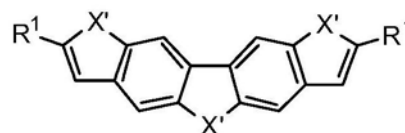
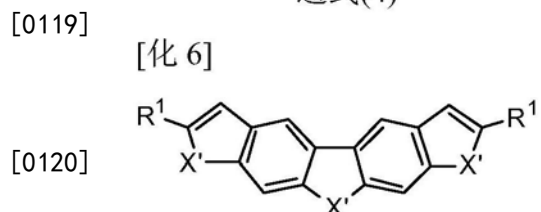
[0116] 通式(2)中,在X'为硫原子、Z'为硫原子且R¹为烷基的情况下,R¹与含有Z'的芳香族杂环经由上述二价连接基团组A而键合;

[0117] 将R¹为氢原子且m均为0的情况除外。

[0118] [18][11]~[17]中任一项所述的化合物中,优选由通式(1A)表示且分子量为3000以下的化合物是由下述通式(4)或通式(5)表示且分子量为3000以下的化合物,

通式(4)

通式(5)



[0121] 通式(4)和(5)中,

[0122] X'各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子;

[0123] R¹与含有X'的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

[0124] 二价连接基团组A表示-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-和-SO₂-中的任意一个二价连接

基团、或者表示2个以上的这些二价连接基团键合而成的二价连接基团；

[0125] R^1 和 R^8 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基，并可以进一步具有取代基，2个以上的 R^1 彼此可以相同也可以不同；

[0126] 其中，

[0127] 通式(4)中，在 X' 均为硫原子且 R^1 为烷基的情况下， R^1 与含有 X' 的芳香族杂环经由上述二价连接基团组A而键合；

[0128] 将 R^1 为氢原子的情况除外。

[0129] [19][18]所述的化合物中，优选通式(4)或通式(5)中， R^1 具有脂肪族烷基。

[0130] [20][18]或[19]所述的化合物中，优选通式(4)或通式(5)中， R^1 为具有直链脂肪族烷基的芳基或具有直链脂肪族烷基的杂芳基。

[0131] [21]一种非发光性有机半导体器件用有机半导体材料，该有机半导体材料含有[1]～[10]中任一项所述的由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物。

[0132] [22]一种有机晶体管用材料，该材料含有[1]～[10]中任一项所述的由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物。

[0133] [23]一种非发光性有机半导体器件用涂布液，该涂布液含有[1]～[10]中任一项所述的由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物。

[0134] [24]一种有机晶体管的制造方法，其特征在于，该方法包括下述工序：通过将[23]所述的非发光性有机半导体器件用涂布液涂布到基板上并使其干燥来制作半导体有源层。

[0135] [25]一种有机半导体膜的制造方法，在该方法中，在维持使基板A与未固定在基板A上的部件B的距离保持于一定距离的状态、或者使基板A与部件B接触的状态的同时，将使[1]～[10]中任一项所述的由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物溶解到溶剂中而得到的涂布液以与基板A和部件B这两者都接触的方式滴加到基板A的面内的一部分上，并使滴加的涂布液缓慢地干燥，由此，使[1]～[10]中任一项所述的由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的结晶析出而形成半导体有源层，

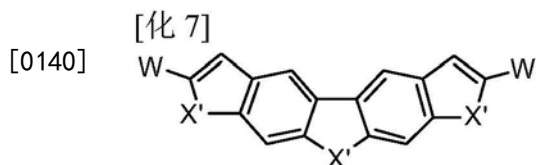
[0136] 其中，只要维持使基板A与部件B的距离保持于一定距离的状态、或者使基板A与部件B接触的状态，则在滴加涂布液或使进行干燥时，基板A与部件B的位置关系可以静止，也可以移动。

[0137] [26]一种非发光性有机半导体器件用有机半导体膜，该有机半导体膜含有[1]～[10]中任一项所述的由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物。

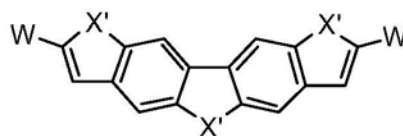
[0138] [27][26]所述的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜中，优选还含有聚合物粘结剂。

[0139] [28]一种有机半导体材料的合成方法，在该方法中，在过渡金属催化剂和有机溶剂的存在下，加热使由下述通式(6)或通式(7)表示的化合物与由下述通式(8)表示的化合物反应，从而合成[1]～[10]中任一项所述的由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物，

通式(6)



通式(7)



[0141] 通式 (6) 和 (7) 中,

[0142] X' 各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子;

[0143] W各自独立地表示卤原子或全氟烷基磺酰氧基;

[0144] 通式 (8)

[0145] $R^{11}-M(R^{12})_i$

[0146] R^{11} 表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基;

[0147] M表示镁、硅、硼、锡或锌;

[0148] R^{12} 各自独立地表示卤原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基或羟基,彼此可以相同也可以不同,彼此可以形成环;

[0149] i表示1~3的整数,为M的价数-1,其中,在M为硼的情况下,i可以取3。

[0150] 发明的效果

[0151] 根据本发明,能够提供载流子迁移率高的有机晶体管。

附图说明

[0152] 图1是表示本发明的有机晶体管的一例的结构的截面的示意图。

[0153] 图2是表示本发明的有机晶体管的结构的截面的示意图。

[0154] 图3是表示本发明的有机半导体膜的制造方法的一例的示意图。详细地说,是下述方式的示意图:在维持使基板A与未固定在基板A上的部件B的距离保持于一定距离的状态的同时,以与基板A和部件B这两者都接触的方式将涂布液滴加到基板 A 的面内的一部分上,使基板A与部件B的位置关系静止,使滴加的涂布液缓慢地干燥。

[0155] 图4是表示本发明的有机半导体膜的制造方法的另外一例的示意图。详细地说,是下述方式的示意图:在维持使基板A与部件B接触的状态的同时,以与基板A和部件B这两者都接触的方式将涂布液滴加到基板A的面内的一部分上,使基板A与部件B的位置关系静止,使滴加的涂布液缓慢地干燥。

[0156] 图5是表示本发明的有机半导体膜的制造方法的另外一例的示意图。详细地说,是下述方式的示意图:在维持使基板A与部件B接触的状态的同时,以与基板A和部件B这两者都接触的方式将涂布液滴加到基板A的面内的一部分上,使基板A与部件B的位置关系移动,使滴加的涂布液缓慢地干燥。

[0157] 图6是表示本发明的有机半导体膜的制造方法中使用的基板A与部件B的一例的示意图。

具体实施方式

[0158] 以下,详细地说明本发明。以下记载的技术特征的说明是基于代表性的实施方式、具体例而进行的,但本发明并不限于这样的实施方式。需要说明的是,本说明书中,使用

“~”表示的数值范围是指包含“~”前后记载的数值作为下限值和上限值的范围。

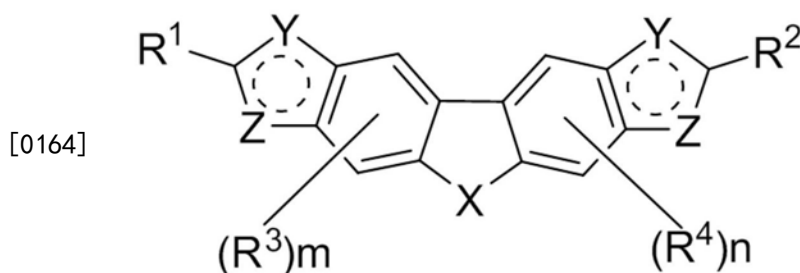
[0159] 本发明中,在各通式的说明中未特别区分使用的情况下的氢原子也包括同位素(氘原子等)。此外,构成取代基的原子也包括其同位素。

[0160] [有机晶体管]

[0161] 本发明的有机晶体管是在半导体有源层中含有由下述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的有机晶体管。

[0162] 通式(1)

[0163] [化8]



[0165] 通式(1)中,

[0166] X表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或NR⁵;

[0167] Y和Z各自独立地表示CR⁶、氧原子、硫原子、硒原子、氮原子或NR⁷,2个Y彼此可以相同也可以不同,2个Z彼此可以相同也可以不同;

[0168] 含有Y和Z的环为芳香族杂环;

[0169] R¹和R²中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

[0170] R³和R⁴中的任意一个与苯环可以经由下述二价连接基团组A而键合;

[0171] 二价连接基团组A表示-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-和-SO₂-中的任意一个二价连接基团、或者表示2个以上的这些二价连接基团键合而成的二价连接基团;

[0172] R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基;

[0173] R³和R⁴各自独立地表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基,在m为2的情况下,R³彼此可以相同也可以不同,在n为2的情况下,R⁴彼此可以相同也可以不同;

[0174] m和n各自独立地为0~2的整数;

[0175] 其中,

[0176] 将Y和Z均为CR⁶的情况、Y和Z均为氮原子和NR⁷中的任意一个的情况除外;

[0177] 在X为NR⁵、Y为CR⁶且Z为硫原子的情况下,将R¹和R²均为氢原子的情况除外;

[0178] 在X为硫原子、Y为CH、Z为硫原子且R¹和R²均为烷基的情况下,R¹和R²中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环经由上述二价连接基团组A而键合;

[0179] 将R¹和R²均为氢原子且m和n均为0的情况除外。

[0180] 通过这样的构成,本发明的有机晶体管的载流子迁移率高。

[0181] 虽然不拘泥于任何理由,但作为其理由,本发明人考虑为以下的理由。通过选择通式(1)所示的化合物中表示的特定的取代基、取代位置,分子间的轨道的重叠增大,且各向

异性减小,由此能够提高载流子迁移率。

[0182] 需要说明的是,不能说作为有机EL (Electro Luminescence,电致发光) 元件材料有用的材料立即作为有机晶体管用半导体材料是有用的。这是因为,有机EL元件与有机晶体管对有机化合物要求的特性不同。为了驱动有机EL元件,有约 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的迁移率就足够了,对于有机EL特性提高而言,与电荷传输性相比,更重要的是提高发光效率,要求发光效率高且面内的发光均匀的元件。通常,结晶性高(迁移率高)的有机化合物会成为产生面内的电场强度不均匀、发光不均匀、发光淬灭等发光缺陷的原因,因此,有机EL元件用材料优选结晶性低、无定形性高的材料(迁移率低)。另一方面,对于有机晶体管用半导体材料而言,所要求的迁移率格外高,因此,要求分子的排列秩序高、结晶性高的有机化合物。另外,为了显现高迁移率,优选 π 共轭平面相对于基板直立。

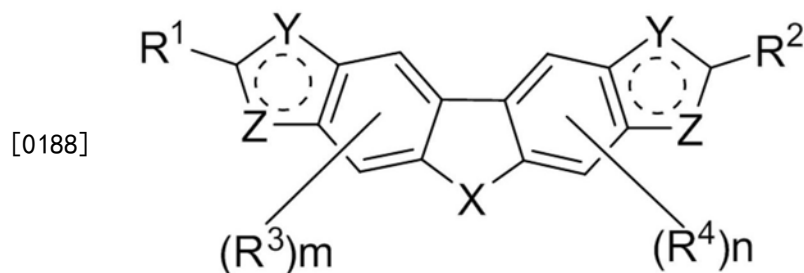
[0183] 以下,对本发明的化合物、本发明的有机晶体管等的优选方式进行说明。

[0184] <由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物>

[0185] 以下,对由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物进行说明。

[0186] 通式(1)

[0187] [化9]



[0189] 通式(1)中,X表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或 NR^5 。从提高载流子迁移率的方面考虑,优选X为氧原子、硫原子或硒原子,从提高载流子迁移率的方面考虑,更优选X为氧原子或硫原子,从提高载流子迁移率的方面考虑,特别优选X为硫原子。另一方面,从改善溶解度的方面考虑,也优选X为硒原子。

[0190] 通式(1)中,Y和Z各自独立地表示 CR^6 、氧原子、硫原子、硒原子、氮原子或 NR^7 ,2个Y彼此可以相同也可以不同,2个Z彼此可以相同也可以不同。

[0191] 通式(1)中,含有Y和Z的环为芳香族杂环。由于含有Y和Z的环为芳香族杂环,因此,不会出现例如Y和Z均为氮原子而成为自由基化合物的情况。

[0192] 但是,从通式(1)的范围内将Y和Z均为 CR^6 的情况、以及Y和Z均为氮原子和 NR^7 中的任意一个的情况除外。在Y和Z均为 CR^6 的情况下,无法形成芳香族杂环。在Y和Z均为氮原子和 NR^7 中的任意一个的情况下,HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital,最高已占分子轨道)过深。

[0193] Y各自独立地表示 CR^6 、氧原子、硫原子、硒原子、氮原子或 NR^7 ,优选为 CR^6 、氧原子或硫原子,更优选为 CR^6 或硫原子。

[0194] 2个Y彼此可以相同也可以不同,优选彼此相同。

[0195] Z各自独立地表示 CR^6 、氧原子、硫原子、硒原子、氮原子或 NR^7 ,优选为 CR^6 、氧原子、硫原子或 NR^7 ,更优选为 CR^6 、氧原子或硫原子,特别优选为 CR^6 或硫原子。

[0196] 2个Z彼此可以相同也可以不同,优选彼此相同。

[0197] 作为Y与Z的优选组合,在Y表示CR⁶的情况下,优选Z为氧原子、硫原子或 NR⁷,更优选为氧原子或硫原子,特别优选为硫原子。

[0198] 在Y表示氧原子的情况下,优选Z为CR⁶、氧原子或硫原子,更优选为CR⁶或硫原子,特别优选为CR⁶。

[0199] 在Y表示硫原子的情况下,优选Z为CR⁶、氧原子、硫原子或氮原子,更优选为CR⁶或氮原子,特别优选为CR⁶。

[0200] 通式(1)中,含有Y和Z的环为芳香族杂环,优选各自独立地为噻吩环、呋喃环、吡咯环、噻唑环和噁唑环中的任意一种,更优选为呋喃环、吡咯环或噻吩环,特别优选为噻吩环。

[0201] 通式(1)中,R¹和R²各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基。优选R¹和R²各自独立地为烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,更优选为烷基、芳基或杂芳基,特别优选是碳原子数为20以下的烷基、碳原子数为20以下的芳基或碳原子数为20以下的杂芳基,更特别优选是碳原子数为20 以下的杂芳基。

[0202] 在R¹或R²为烷基的情况下,优选碳原子数为1~30,从化学稳定性、载流子迁移率的方面出发,更优选碳原子数为1~15,进一步优选为3~11。从分子的线性提高、能够提高载流子迁移率的方面考虑,优选R¹和R²为上述范围内的烷基。

[0203] 在R¹或R²表示烷基的情况下,可以为直链烷基,也可以为支链烷基,还可以为环状烷基,从分子的线性提高、能够提高载流子迁移率的方面考虑,优选为直链烷基。

[0204] 作为R¹或R²为具有取代基的烷基时的取代基,没有特别限定,可以举出:卤原子、烷基(甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基等碳原子数为1~40的烷基,其中,包括2,6-二甲基辛基、2-癸基十四烷基、2-己基十二烷基、2-乙基辛基、2-丁基癸基、1-辛基壬基、2-乙基辛基、2-辛基十四烷基、2-乙基己基、环烷基、二环烷基、三环烷基等)、烯基(包括1-戊烯基、环烯基、二环烯基等)、炔基(包括1-戊炔基、三甲基甲硅烷基乙炔基、三乙基甲硅烷基乙炔基、三异丙基甲硅烷基乙炔基、2-对丙基苯基乙炔基等)、芳基(包括苯基、萘基、对戊基苯基、3,4-二戊基苯基、对庚氧基苯基、3,4-二庚氧基苯基这样的碳原子数为6~20的芳基等)、杂环基(包括2-己基呋喃基等)、氰基、羟基、硝基、酰基(包括己酰基、苯甲酰基等)、烷氧基(包括丁氧基等)、芳氧基、甲硅烷氧基、杂环氧基、酰氧基、氨基甲酰基氧基、氨基(包括苯胺基)、酰氨基、氨基羰基氨基(包括脲基)、烷氧基羰基氨基和芳氧基羰基氨基、烷基磺酰基氨基和芳基磺酰基氨基、巯基、烷硫基和芳硫基(包括甲硫基、辛硫基等)、杂环硫基、氨磺酰基、磺基、烷基亚磺酰基和芳基亚磺酰基、烷基磺酰基和芳基磺酰基、烷氧基羰基和芳氧基羰基、氨基甲酰基、芳基偶氮基和杂环偶氮基、酰亚胺基、膦基、氧膦基、氧膦基氧基、氧膦基氨基、膦酰基、甲硅烷基(二(三甲基甲硅烷氧基)甲基丁氧基等)、胍基、脲基、硼酸基(-B(OH)₂)、磷酸基(-OP(O)(OH)₂)、硫酸基(-OSO₃H)、其他公知的取代基。

[0205] 其中,作为R¹或R²为烷基时的取代基,更优选癸基。但是,R¹或R²优选为无取代的烷基。

[0206] 在R¹或R²为烯基的情况下,优选碳原子数为2~30,更优选为2~10,特别优选为2~4。

[0207] 作为R¹或R²为具有取代基的烯基时的取代基,没有特别限制,可以举出与R¹或R²为烷基时的取代基的例子相同的取代基。

[0208] 在 R^1 或 R^2 为炔基的情况下,优选碳原子数为2~30,更优选为2~10,特别优选为2。

[0209] 作为 R^1 或 R^2 为具有取代基的炔基时的取代基,没有特别限制,可以举出与 R^1 和 R^2 为烷基时的取代基的例子相同的取代基,更优选为甲硅烷基或芳基,特别优选为取代或无取代的三烷基甲硅烷基、或者取代或无取代的苯基,更特别优选为取代或无取代的三烷基甲硅烷基。在 R^1 或 R^2 为炔基的情况下,作为取代到该炔基上的三烷基甲硅烷基的取代基,没有特别限制,优选为取代或无取代的烷基,更优选为支链烷基。这种情况下,优选键合在Si原子上的烷基的碳原子数为1~3,例如,优选键合甲基、乙基、异丙基。Si原子上可以键合相同的烷基,也可以键合不同的烷基。

[0210] 在 R^1 或 R^2 为芳基的情况下,优选碳原子数为6~30,更优选为6~18,特别优选为6~12。

[0211] 作为 R^1 或 R^2 为具有取代基的芳基时的取代基,没有特别限制,可以举出与 R^1 或 R^2 为烷基时的取代基的例子相同的取代基,优选烷基。在 R^1 或 R^2 为芳基的情况下,取代到该芳基上的烷基的优选范围与 R^1 或 R^2 表示的烷基的优选范围相同。

[0212] R^1 或 R^2 为具有取代基的芳基时的取代基的个数没有特别限制,优选为1~3个,更优选为1个或2个,特别优选为1个。

[0213] 在 R^1 或 R^2 为杂芳基的情况下,优选碳原子数为3~30,更优选为4~20,特别优选为4。 R^1 或 R^2 表示的杂芳基优选为呋喃基、吡咯基(氢原子可以被取代)、吡唑基、咪唑基、噻吩基、噻唑基、噻吩并噻吩基、苯并噻吩基、噻吩并苯基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基,更优选为噻吩基或呋喃基,更特别优选为噻吩基。

[0214] 作为 R^1 或 R^2 为具有取代基的杂芳基时的取代基,没有特别限制,可以举出与 R^1 或 R^2 为烷基时的取代基的例子相同的取代基,优选烷基。在 R^1 或 R^2 为杂芳基的情况下,取代到该杂芳基上的烷基的优选范围与 R^1 或 R^2 表示的烷基的优选范围相同。

[0215] 通式(1)中,从提高载流子迁移率的方面考虑,更优选 R^1 具有脂肪族烷基,从进一步提高载流子迁移率的方面考虑,更优选 R^1 为具有直链脂肪族烷基的芳基或具有直链脂肪族烷基的杂芳基。

[0216] 通式(1)中,从载流子迁移率的方面出发,优选 R^1 或 R^2 所含有的碳原子数为30以下。 R^1 或 R^2 所含有的碳原子数更优选为1~18,进一步优选为5~18,特别优选为7~18。 R^1 或 R^2 所含有的碳原子数合计为上述范围的下限值以上时,载流子迁移率提高。

[0217] 通式(1)中, R^1 和 R^2 中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组A而键合。二价连接基团组A表示-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-和-SO₂-中的任意一个二价连接基团、或者2个以上的这些二价连接基团键合而成的二价连接基团。其中,二价连接基团组A优选为-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-和-SO₂-中的任意一个二价连接基团,更优选为-O-或-S-,特别优选为-O-。

[0218] 需要说明的是,通式(1)中,X、Y、Z、 R^1 和 R^2 的组合一部分受限。从载流子迁移率的方面出发,在X为NR⁵、Y为CR⁶且Z为硫原子的情况下,从通式(1)表示的范围内将 R^1 和 R^2 均为氢原子的情况除外。另外,通式(1)中,在X为硫原子、Y为CH、Z为硫原子且 R^1 和 R^2 均为烷基的情况下, R^1 和 R^2 中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环经由上述二价连接基团组A而键合。

[0219] 通式(1)中,优选 R^1 与 R^2 相同。

[0220] 通式(1)中, R^3 和 R^4 各自独立地表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步

具有取代基,在m为2的情况下,R³彼此可以相同也可以不同,在n为2的情况下,R⁴彼此可以相同也可以不同。优选R³和R⁴是碳原子数为3~11的烷基。

[0221] 通式(1)中,从载流子迁移率的方面出发,优选R³或R⁴所含有的碳原子数为30以下。

[0222] 通式(1)中,R³和R⁴中的任意一个与苯环经由上述二价连接基团组A而键合。

[0223] 通式(1)中,优选R³与R⁴相同。

[0224] 通式(1)中,X可取的NR⁵中的R⁵表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基。优选R⁵是碳原子数为3~11的烷基。

[0225] 通式(1)中,Y和Z可取的CR⁶中的R⁶表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基。优选R⁶为氢原子或烷基,更优选为氢原子。R⁶可取的烷基的优选范围与R¹和R²可取的烷基的优选范围相同。

[0226] 通式(1)中,Y和Z可取的NR⁷中的R⁷表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基。优选R⁷为烷基或芳基,更优选为烷基。R⁷可取的烷基的优选范围与R¹和R²可取的烷基的优选范围相同。

[0227] 通式(1)中,二价连接基团组A可取的NR⁸中的R⁸表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基。优选R⁸为烷基或芳基。

[0228] 通式(1)中,m和n各自独立地为0~2的整数,优选为0或1,更优选为0。特别优选m和n均为0。

[0229] 但是,通式(1)中,从载流子迁移率的方面出发,将R¹和R²均为氢原子且m和n均为0的情况除外。

[0230] 通式(1)中,优选m与n相同。

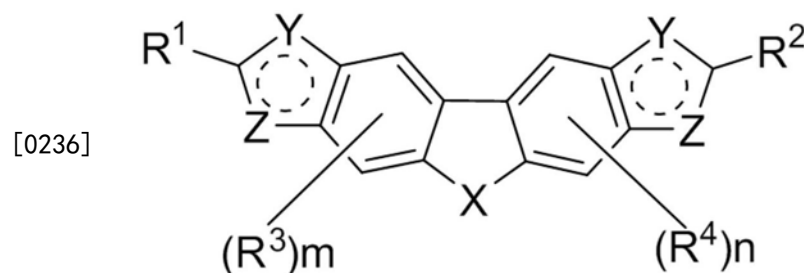
[0231] 通式(1)中,从提高分子对称性、提高载流子迁移率的方面考虑,优选R¹与R²相同、R³与R⁴相同、并且m与n相同。

[0232] (由通式(1A)表示且分子量为3000以下的化合物)

[0233] 由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物中,优选由下述通式(1A)表示且分子量为3000以下的化合物。

[0234] 通式(1A)

[0235] [化10]



[0237] 通式(1A)中,

[0238] X表示氧原子、硫原子、硒原子、碲原子或NR⁵;

[0239] Y和Z各自独立地表示CR⁶、氧原子、硫原子、硒原子、氮原子或NR⁷,2个Y彼此可以相同也可以不同,2个Z彼此可以相同也可以不同;

[0240] 含有Y和Z的环为芳香族杂环;

[0241] R^1 和 R^2 中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组 A而键合；

[0242] R^3 和 R^4 中的任意一个与苯环可以经由下述二价连接基团组A而键合；

[0243] 二价连接基团组A表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 中的任意一个二价连接基团、或者2个以上的这些二价连接基团键合而成的二价连接基团；

[0244] R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基，并可以进一步具有取代基；

[0245] R^3 和 R^4 各自独立地表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基，并可以进一步具有取代基，在m为2的情况下， R^3 彼此可以相同也可以不同，在n为2的情况下， R^4 彼此可以相同也可以不同；

[0246] m和n各自独立地为0~2的整数；

[0247] 其中，

[0248] 将Y和Z均为 CR^6 的情况、以及Y和Z均为氮原子和 NR^7 中的任意一个的情况除外；

[0249] 将X为 NR^5 、Y为氮原子且Z为氧原子的情况除外；

[0250] 在X为 NR^5 、Y为 CR^6 且Z为硫原子的情况下，将 R^1 和 R^2 均为氢原子的情况除外；

[0251] 在X为硫原子、Y为CH、Z为硫原子且 R^1 和 R^2 均为烷基的情况下， R^1 和 R^2 中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环经由上述二价连接基团组A而键合；

[0252] 将 R^1 和 R^2 均为氢原子且m和n均为0的情况除外。

[0253] 该由通式 (1A) 表示且分子量为3000以下的化合物为新化合物。将该新化合物称为本发明的化合物。即，本发明的化合物由下述通式 (1A) 表示且分子量为3000以下。需要说明的是，通式 (1A) 的范围为将通式 (1) 中X为 NR^5 、Y为氮原子且Z为氧原子的情况除外的范围。

[0254] 通式 (1A) 的优选范围与通式 (1) 的优选范围相同。

[0255] 另外，本发明的化合物与由通式 (1) 表示且分子量为3000以下的化合物同样，在本发明的有机晶体管中，包含在后述的半导体有源层中。即，本发明的化合物可以作为有机晶体管用材料使用。

[0256] (由通式 (2) 或通式 (3) 表示且分子量为3000以下的化合物)

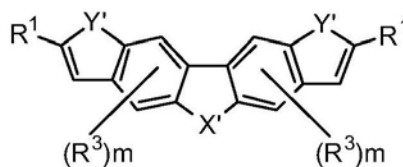
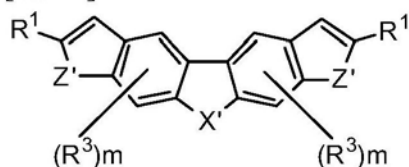
[0257] 由通式 (1) 表示且分子量为3000以下的化合物优选是由下述通式 (2) 或通式 (3) 表示且分子量为3000以下的化合物。

通式(2)

通式(3)

[化 11]

[0258]



[0259] 通式 (2) 和 (3) 中，

[0260] X' 各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子；

[0261] Y' 和Z' 各自独立地选自 NR^7 、氧原子、硫原子、硒原子中；

[0262] 含有Y' 和Z' 的环为芳香族杂环；

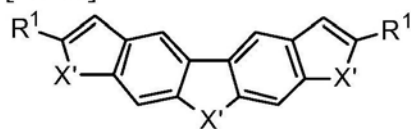
[0263] R^1 与含有Y' 和Z' 的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团组A而键合；

- [0264] R^3 与苯环可以经由下述二价连接基团A而键合；
- [0265] 二价连接基团A表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 中的任意一个二价连接基团、或者2个以上的这些二价连接基团键合而成的二价连接基团；
- [0266] R^1 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基，并可以进一步具有取代基，2个以上的 R^1 彼此可以相同也可以不同；
- [0267] R^3 各自独立地表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基，并可以进一步具有取代基，在m为2的情况下， R^3 彼此可以相同也可以不同；
- [0268] m各自独立地为0~2的整数；
- [0269] 其中，
- [0270] 将 Y' 和 Z' 均为 NR^7 的情况除外；
- [0271] 通式(2)中，在 X' 为硫原子、 Z' 为硫原子且 R^1 为烷基的情况下， R^1 与含有 Z' 的芳香族杂环经由上述二价连接基团A而键合；
- [0272] 将 R^1 为氢原子且m均为0的情况除外。
- [0273] 通式(2)和(3)中， X' 的优选范围与通式(1)中的X的优选范围相同。
- [0274] 通式(2)和(3)中， Y' 和 Z' 各自的优选范围与通式(1)中的Y和Z各自的优选范围相同。
- [0275] 通式(2)和(3)中，二价连接基团A的定义和优选范围与通式(1)中的二价连接基团A的定义和优选范围相同。
- [0276] 通式(2)和(3)中， R^1 的优选范围与通式(1)中的 R^1 和 R^2 的组的优选范围相同。
- [0277] 通式(2)和(3)中， R^3 的优选范围与通式(1)中的 R^3 和 R^4 的组的优选范围相同。
- [0278] 通式(2)和(3)中， R^7 和 R^8 各自的优选范围与通式(1)中的 R^7 和 R^8 各自的优选范围相同。
- [0279] 通式(2)和(3)中，m的定义和优选范围与通式(1)中的m的定义和优选范围相同。
- [0280] (由通式(4)或通式(5)表示且分子量为3000以下的化合物)
- [0281] 由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物优选是由下述通式(4)或通式(5)表示且分子量为3000以下的化合物。
- [0282] 由通式(2)表示且分子量为3000以下的化合物优选是由通式(4)表示且分子量为3000以下的化合物。
- [0283] 由通式(3)表示且分子量为3000以下的化合物优选是由通式(5)表示且分子量为3000以下的化合物。

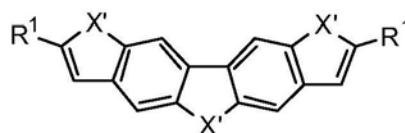
通式(4)

[化 12]

[0284]



通式(5)



- [0285] 通式(4)和(5)中，
- [0286] X' 各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子；
- [0287] R^1 与含有 X' 的芳香族杂环可以经由下述二价连接基团A而键合；
- [0288] 二价连接基团A表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 中的任意一个二价连接

基团、或者2个以上的这些二价连接基团键合而成的二价连接基团；

[0289] R^1 和 R^8 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基，并可以进一步具有取代基，2个以上的 R^1 彼此可以相同也可以不同；

[0290] 其中，

[0291] 通式(4)中，在 X' 均为硫原子且 R^1 为烷基的情况下， R^1 与含有 X' 的芳香族杂环经由上述二价连接基团组A而键合；

[0292] 将 R^1 为氢原子的情况除外。

[0293] 通式(4)中， X' 的优选范围与通式(1)中的X和Z的组的优选范围相同。

[0294] 通式(5)中， X' 的优选范围与通式(1)中的X和Y的组的优选范围相同。

[0295] 通式(4)和(5)中，二价连接基团组A的定义和优选范围与通式(1)中的二价连接基团组A的定义和优选范围相同。

[0296] 通式(4)和(5)中， R^1 的优选范围与通式(1)中的 R^1 和 R^2 的组的优选范围相同，更优选 R^1 进一步具有脂肪族烃基，进一步优选 R^1 为具有直链脂肪族烃基的芳基或具有直链脂肪族烃基的杂芳基。

[0297] 以下示出由上述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的具体例，但本发明中可使用的由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物不应当由这些具体例进行限定性解释。

[0298] 需要说明的是，表2以后的各栏的含义与表1的第一行所示的各栏的含义相同。即，表2以后的各栏中，左起依次表示具体例、X、Y、Z、m、n、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 。另外，表中的Z表示 NR^7 时的例子记载了N(n-C₁₀H₂₁)。

[0299] [表1]

[0300]

具体例	X	Y	Z	m	n	R1	R2	R3	R4
1	O	CH	O	0	0	CH ₃	CH ₃	-	-
2	O	CH	O	0	0	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	-	-
3	O	CH	O	0	0	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	-	-
4	O	CH	O	0	0	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	-	-
5	O	CH	O	0	0	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅	-	-
6	O	CH	O	0	0	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	-	-
7	O	CH	O	0	0	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉	-	-
8	O	CH	O	0	0	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁	-	-
9	O	CH	O	0	0	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃	-	-
10	O	CH	O	0	0	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	-	-
11	O	CH	O	0	0			-	-
12	O	CH	O	0	0			-	-
13	O	CH	O	0	0			-	-
14	O	CH	O	0	0			-	-
15	O	CH	O	0	0			-	-
16	O	CH	O	0	0			-	-
17	O	CH	O	0	0			-	-
18	O	CH	O	0	0			-	-
19	O	CH	O	0	0			-	-
20	O	CH	O	0	0			-	-

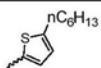
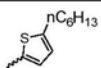
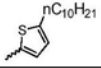
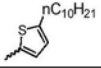
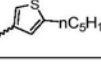
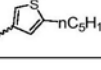
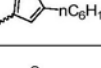
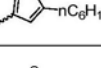
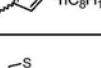
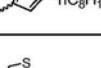
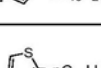
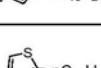
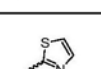
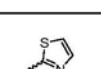
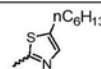
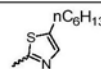
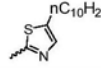
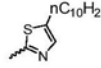
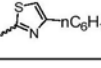
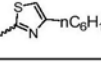
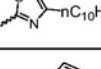
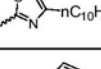
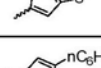
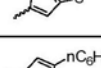
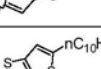
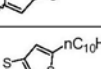
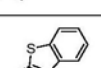
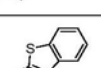
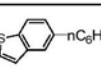
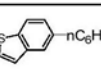
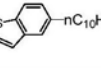
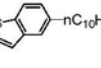
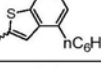
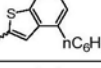
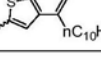
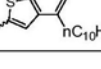
[0301] [表2]

[0302]

21	O	CH	O	0	0			-	-
22	O	CH	O	0	0			-	-
23	O	CH	O	0	0			-	-
24	O	CH	O	0	0			-	-
25	O	CH	O	0	0			-	-
26	O	CH	O	0	0			-	-
27	O	CH	O	0	0			-	-
28	O	CH	O	0	0			-	-
29	O	CH	O	0	0			-	-
30	O	CH	O	0	0			-	-
31	O	CH	O	0	0			-	-
32	O	CH	O	0	0			-	-
33	O	CH	O	0	0			-	-
34	O	CH	O	0	0			-	-
35	O	CH	O	0	0			-	-
36	O	CH	O	0	0			-	-
37	O	CH	O	0	0			-	-
38	O	CH	O	0	0			-	-
39	O	CH	O	0	0			-	-
40	O	CH	O	0	0			-	-

[0303] [表3]

[0304]

41	O	CH	O	0	0			-	-
42	O	CH	O	0	0			-	-
43	O	CH	O	0	0			-	-
44	O	CH	O	0	0			-	-
45	O	CH	O	0	0			-	-
46	O	CH	O	0	0			-	-
47	O	CH	O	0	0			-	-
48	O	CH	O	0	0			-	-
49	O	CH	O	0	0			-	-
50	O	CH	O	0	0			-	-
51	O	CH	O	0	0			-	-
52	O	CH	O	0	0			-	-
53	O	CH	O	0	0			-	-
54	O	CH	O	0	0			-	-
55	O	CH	O	0	0			-	-
56	O	CH	O	0	0			-	-
57	O	CH	O	0	0			-	-
58	O	CH	O	0	0			-	-
59	O	CH	O	0	0			-	-
60	O	CH	O	0	0			-	-

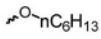
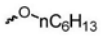
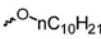
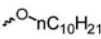
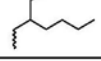
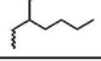
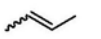
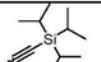
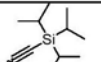
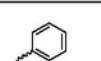
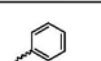
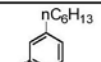
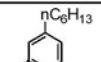
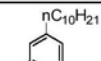
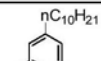
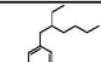
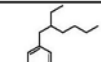
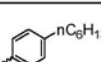
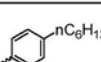
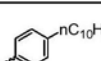
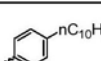
[0305] [表4]

[0306]

61	O	CH	O	0	0			-	-
62	O	CH	O	0	0			-	-
63	O	CH	O	0	0			-	-
64	O	CH	O	0	0			-	-
65	O	CH	O	0	0			-	-
66	O	CH	O	0	0			-	-
67	O	CH	O	0	0			-	-
68	O	CH	O	0	0			-	-
69	O	CH	O	0	0			-	-
70	O	CH	O	0	0			-	-
71	O	CH	O	0	0			-	-
72	O	CH	O	0	0			-	-
73	O	CH	O	0	0			-	-
74	O	CH	O	0	0			-	-
75	O	CH	O	0	0			-	-
76	O	CH	O	0	0			-	-
77	O	CH	O	2	2	H	H	n-C6H13	n-C6H13
78	O	CH	O	2	2	H	H	n-C10H21	n-C10H21
79	S	CH	O	0	0	CH3	CH3	-	-
80	S	CH	O	0	0	n-C4H9	n-C4H9	-	-

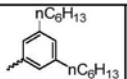
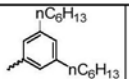
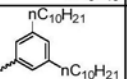
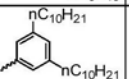
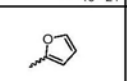
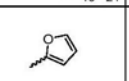
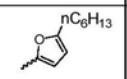
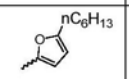
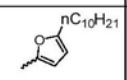
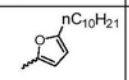
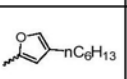
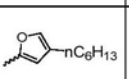
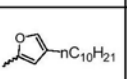
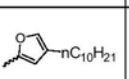
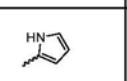
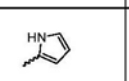
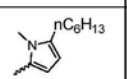
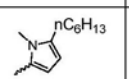
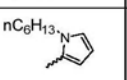
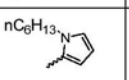
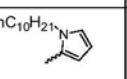
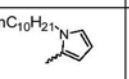
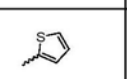
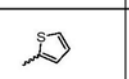
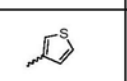
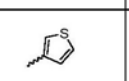
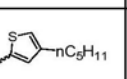
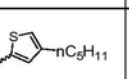
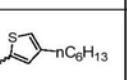
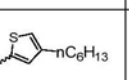
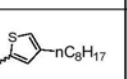
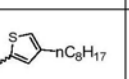
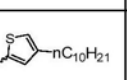
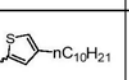
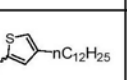
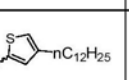
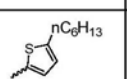
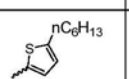
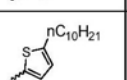
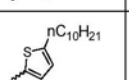
[0307] [表5]

[0308]

81	S	CH	O	0	0	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	-	-
82	S	CH	O	0	0	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	-	-
83	S	CH	O	0	0	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅	-	-
84	S	CH	O	0	0	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	-	-
85	S	CH	O	0	0	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉	-	-
86	S	CH	O	0	0	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁	-	-
87	S	CH	O	0	0	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃	-	-
88	S	CH	O	0	0	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	-	-
89	S	CH	O	0	0			-	-
90	S	CH	O	0	0			-	-
91	S	CH	O	0	0			-	-
92	S	CH	O	0	0			-	-
93	S	CH	O	0	0			-	-
94	S	CH	O	0	0			-	-
95	S	CH	O	0	0			-	-
96	S	CH	O	0	0			-	-
97	S	CH	O	0	0			-	-
98	S	CH	O	0	0			-	-
99	S	CH	O	0	0			-	-
100	S	CH	O	0	0			-	-

[0309] [表6]

[0310]

101	S	CH	O	0	0			-	-
102	S	CH	O	0	0			-	-
103	S	CH	O	0	0			-	-
104	S	CH	O	0	0			-	-
105	S	CH	O	0	0			-	-
106	S	CH	O	0	0			-	-
107	S	CH	O	0	0			-	-
108	S	CH	O	0	0			-	-
109	S	CH	O	0	0			-	-
110	S	CH	O	0	0			-	-
111	S	CH	O	0	0			-	-
112	S	CH	O	0	0			-	-
113	S	CH	O	0	0			-	-
114	S	CH	O	0	0			-	-
115	S	CH	O	0	0			-	-
116	S	CH	O	0	0			-	-
117	S	CH	O	0	0			-	-
118	S	CH	O	0	0			-	-
119	S	CH	O	0	0			-	-
120	S	CH	O	0	0			-	-

[0311] [表7]

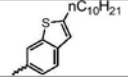
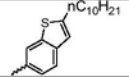
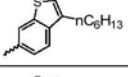
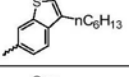
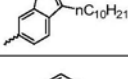
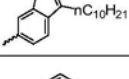
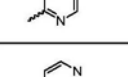
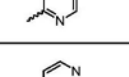
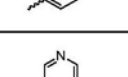
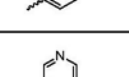
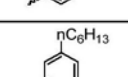
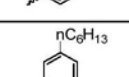
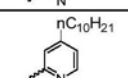
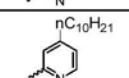
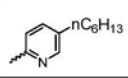
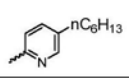
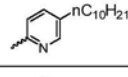
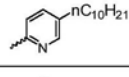
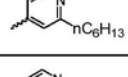
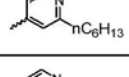
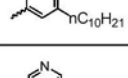
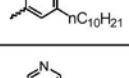
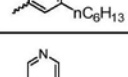
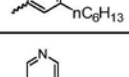
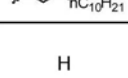
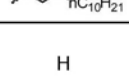
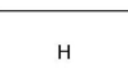
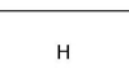
[0312]

121	S	CH	O	0	0			-	-
122	S	CH	O	0	0			-	-
123	S	CH	O	0	0			-	-
124	S	CH	O	0	0			-	-
125	S	CH	O	0	0			-	-
126	S	CH	O	0	0			-	-
127	S	CH	O	0	0			-	-
128	S	CH	O	0	0			-	-
129	S	CH	O	0	0			-	-
130	S	CH	O	0	0			-	-
131	S	CH	O	0	0			-	-
132	S	CH	O	0	0			-	-
133	S	CH	O	0	0			-	-
134	S	CH	O	0	0			-	-
135	S	CH	O	0	0			-	-
136	S	CH	O	0	0			-	-
137	S	CH	O	0	0			-	-
138	S	CH	O	0	0			-	-
139	S	CH	O	0	0			-	-
140	S	CH	O	0	0			-	-

[0313]

[表8]

[0314]

141	S	CH	O	0	0			-	-
142	S	CH	O	0	0			-	-
143	S	CH	O	0	0			-	-
144	S	CH	O	0	0			-	-
145	S	CH	O	0	0			-	-
146	S	CH	O	0	0			-	-
147	S	CH	O	0	0			-	-
148	S	CH	O	0	0			-	-
149	S	CH	O	0	0			-	-
150	S	CH	O	0	0			-	-
151	S	CH	O	0	0			-	-
152	S	CH	O	0	0			-	-
153	S	CH	O	0	0			-	-
154	S	CH	O	0	0			-	-
155	S	CH	O	2	2	H	H	n-C6H13	n-C6H13
156	S	CH	O	2	2	H	H	n-C10H21	n-C10H21
157	S	CH	S	0	0	OCH3	OCH3	-	-
158	S	CH	S	0	0	O-n-C4H9	O-n-C4H9	-	-
159	S	CH	S	0	0	O-n-C5H11	O-n-C5H11	-	-
160	S	CH	S	0	0	O-n-C6H13	O-n-C6H13	-	-

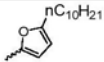
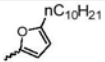
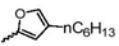
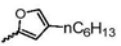
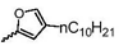
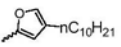
[0315] [表9]

[0316]

161	S	CH	S	0	0	O-n-C7H15	O-n-C7H15	-	-
162	S	CH	S	0	0	O-n-C8H17	O-n-C8H17	-	-
163	S	CH	S	0	0	O-n-C9H19	O-n-C9H19	-	-
164	S	CH	S	0	0	O-n-C10H21	O-n-C10H21	-	-
165	S	CH	S	0	0	O-n-C11H23	O-n-C11H23	-	-
166	S	CH	S	0	0	O-n-C12H25	O-n-C12H25	-	-
167	S	CH	S	0	0			-	-
168	S	CH	S	0	0			-	-
169	S	CH	S	0	0			-	-
170	S	CH	S	0	0			-	-
171	S	CH	S	0	0			-	-
172	S	CH	S	0	0			-	-
173	S	CH	S	0	0			-	-
174	S	CH	S	0	0			-	-
175	S	CH	S	0	0			-	-
176	S	CH	S	0	0			-	-
177	S	CH	S	0	0			-	-
178	S	CH	S	0	0			-	-
179	S	CH	S	0	0			-	-
180	S	CH	S	0	0			-	-

[0317] [表10]

[0318]

181	S	CH	S	0	0			-	-
182	S	CH	S	0	0			-	-
183	S	CH	S	0	0			-	-
184	S	CH	S	0	0			-	-
185	S	CH	S	0	0			-	-
186	S	CH	S	0	0			-	-
187	S	CH	S	0	0			-	-
188	S	CH	S	0	0			-	-
189	S	CH	S	0	0			-	-
190	S	CH	S	0	0			-	-
191	S	CH	S	0	0			-	-
192	S	CH	S	0	0			-	-
193	S	CH	S	0	0			-	-
194	S	CH	S	0	0			-	-
195	S	CH	S	0	0			-	-
196	S	CH	S	0	0			-	-
197	S	CH	S	0	0			-	-
198	S	CH	S	0	0			-	-
199	S	CH	S	0	0			-	-
200	S	CH	S	0	0			-	-

[0319] [表11]

[0320]

201	S	CH	S	0	0			-	-
202	S	CH	S	0	0			-	-
203	S	CH	S	0	0			-	-
204	S	CH	S	0	0			-	-
205	S	CH	S	0	0			-	-
206	S	CH	S	0	0			-	-
207	S	CH	S	0	0			-	-
208	S	CH	S	0	0			-	-
209	S	CH	S	0	0			-	-
210	S	CH	S	0	0			-	-
211	S	CH	S	0	0			-	-
212	S	CH	S	0	0			-	-
213	S	CH	S	0	0			-	-
214	S	CH	S	0	0			-	-
215	S	CH	S	0	0			-	-
216	S	CH	S	0	0			-	-
217	S	CH	S	0	0			-	-
218	S	CH	S	0	0			-	-
219	S	CH	S	0	0			-	-
220	S	CH	S	0	0			-	-

[0321] [表12]

[0322]

221	S	CH	S	0	0			-	-
222	S	CH	S	0	0			-	-
223	S	CH	S	0	0			-	-
224	S	CH	S	0	0			-	-
225	S	CH	S	0	0			-	-
226	S	CH	S	0	0			-	-
227	S	CH	S	0	0			-	-
228	S	CH	S	0	0			-	-
229	S	CH	S	0	0			-	-
230	S	CH	S	0	0			-	-
231	S	S	CH	0	0	CH3	CH3	-	-
232	S	S	CH	0	0	n-C4H9	n-C4H9	-	-
233	S	S	CH	0	0	n-C5H11	n-C5H11	-	-
234	S	S	CH	0	0	n-C6H13	n-C6H13	-	-
235	S	S	CH	0	0	n-C7H15	n-C7H15	-	-
236	S	S	CH	0	0	n-C8H17	n-C8H17	-	-
237	S	S	CH	0	0	n-C9H19	n-C9H19	-	-
238	S	S	CH	0	0	n-C10H21	n-C10H21	-	-
239	S	S	CH	0	0	n-C11H23	n-C11H23	-	-
240	S	S	CH	0	0	n-C12H25	n-C12H25	-	-

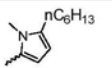
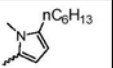
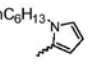
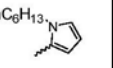
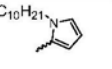
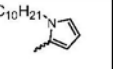
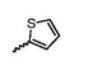
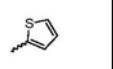
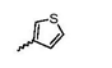
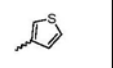
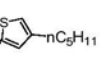
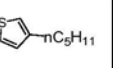
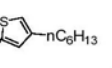
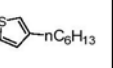
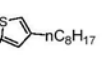
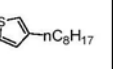
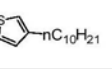
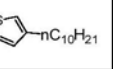
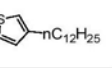
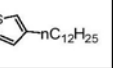
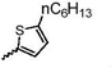
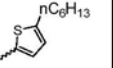
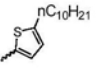
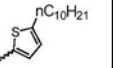
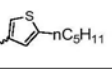
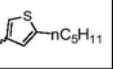
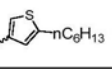
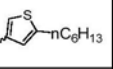
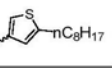
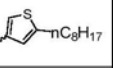
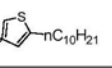
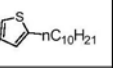
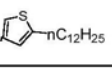
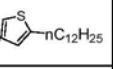
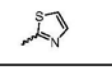
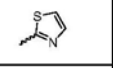
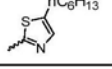
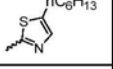
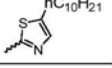
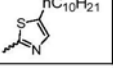
[0323] [表13]

[0324]

241	S	S	CH	0	0			-	-
242	S	S	CH	0	0			-	-
243	S	S	CH	0	0			-	-
244	S	S	CH	0	0			-	-
245	S	S	CH	0	0			-	-
246	S	S	CH	0	0			-	-
247	S	S	CH	0	0			-	-
248	S	S	CH	0	0			-	-
249	S	S	CH	0	0			-	-
250	S	S	CH	0	0			-	-
251	S	S	CH	0	0			-	-
252	S	S	CH	0	0			-	-
253	S	S	CH	0	0			-	-
254	S	S	CH	0	0			-	-
255	S	S	CH	0	0			-	-
256	S	S	CH	0	0			-	-
257	S	S	CH	0	0			-	-
258	S	S	CH	0	0			-	-
259	S	S	CH	0	0			-	-
260	S	S	CH	0	0			-	-

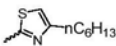
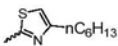
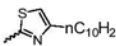
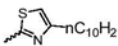
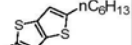
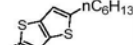
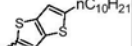
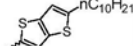
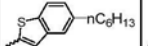
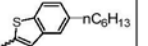
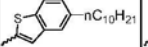
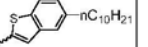
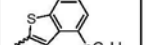
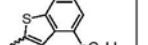
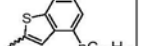
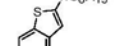
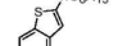
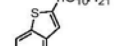
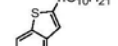
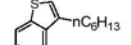
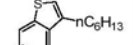
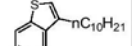
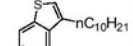
[0325] [表14]

[0326]

261	S	S	CH	0	0			-	-
262	S	S	CH	0	0			-	-
263	S	S	CH	0	0			-	-
264	S	S	CH	0	0			-	-
265	S	S	CH	0	0			-	-
266	S	S	CH	0	0			-	-
267	S	S	CH	0	0			-	-
268	S	S	CH	0	0			-	-
269	S	S	CH	0	0			-	-
270	S	S	CH	0	0			-	-
271	S	S	CH	0	0			-	-
272	S	S	CH	0	0			-	-
273	S	S	CH	0	0			-	-
274	S	S	CH	0	0			-	-
275	S	S	CH	0	0			-	-
276	S	S	CH	0	0			-	-
277	S	S	CH	0	0			-	-
278	S	S	CH	0	0			-	-
279	S	S	CH	0	0			-	-
280	S	S	CH	0	0			-	-

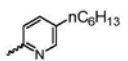
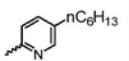
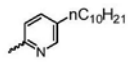
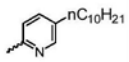
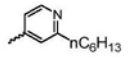
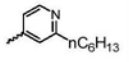
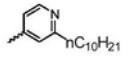
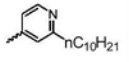
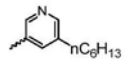
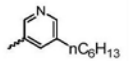
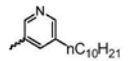
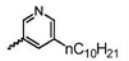
[0327] [表15]

[0328]

281	S	S	CH	0	0			-	-
282	S	S	CH	0	0			-	-
283	S	S	CH	0	0			-	-
284	S	S	CH	0	0			-	-
285	S	S	CH	0	0			-	-
286	S	S	CH	0	0			-	-
287	S	S	CH	0	0			-	-
288	S	S	CH	0	0			-	-
289	S	S	CH	0	0			-	-
290	S	S	CH	0	0			-	-
291	S	S	CH	0	0			-	-
292	S	S	CH	0	0			-	-
293	S	S	CH	0	0			-	-
294	S	S	CH	0	0			-	-
295	S	S	CH	0	0			-	-
296	S	S	CH	0	0			-	-
297	S	S	CH	0	0			-	-
298	S	S	CH	0	0			-	-
299	S	S	CH	0	0			-	-
300	S	S	CH	0	0			-	-

[0329] [表16]

[0330]

301	S	S	CH	0	0			-	-
302	S	S	CH	0	0			-	-
303	S	S	CH	0	0			-	-
304	S	S	CH	0	0			-	-
305	S	S	CH	0	0			-	-
306	S	S	CH	0	0			-	-
307	S	O	CH	0	0	CH ₃	CH ₃	-	-
308	S	O	CH	0	0	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	-	-
309	S	O	CH	0	0	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	-	-
310	S	O	CH	0	0	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	-	-
311	S	O	CH	0	0	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅	-	-
312	S	O	CH	0	0	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	-	-
313	S	O	CH	0	0	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉	-	-
314	S	O	CH	0	0	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁	-	-
315	S	O	CH	0	0	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃	-	-
316	S	O	CH	0	0	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	-	-
317	S	O	CH	0	0			-	-
318	S	O	CH	0	0			-	-
319	S	O	CH	0	0			-	-
320	S	O	CH	0	0			-	-

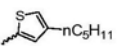
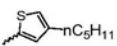
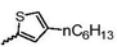
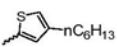
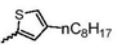
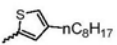
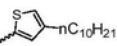
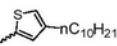
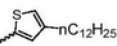
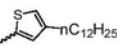
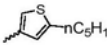
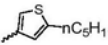
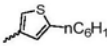
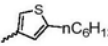
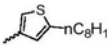
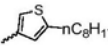
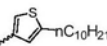
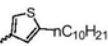
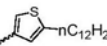
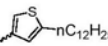
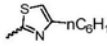
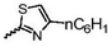
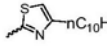
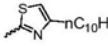
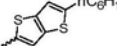
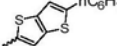
[0331] [表17]

[0332]

321	S	O	CH	0	0			-	-
322	S	O	CH	0	0			-	-
323	S	O	CH	0	0			-	-
324	S	O	CH	0	0			-	-
325	S	O	CH	0	0			-	-
326	S	O	CH	0	0			-	-
327	S	O	CH	0	0			-	-
328	S	O	CH	0	0			-	-
329	S	O	CH	0	0			-	-
330	S	O	CH	0	0			-	-
331	S	O	CH	0	0			-	-
332	S	O	CH	0	0			-	-
333	S	O	CH	0	0			-	-
334	S	O	CH	0	0			-	-
335	S	O	CH	0	0			-	-
336	S	O	CH	0	0			-	-
337	S	O	CH	0	0			-	-
338	S	O	CH	0	0			-	-
339	S	O	CH	0	0			-	-
340	S	O	CH	0	0			-	-

[0333] [表18]

[0334]

341	S	O	CH	0	0			-	-
342	S	O	CH	0	0			-	-
343	S	O	CH	0	0			-	-
344	S	O	CH	0	0			-	-
345	S	O	CH	0	0			-	-
346	S	O	CH	0	0			-	-
347	S	O	CH	0	0			-	-
348	S	O	CH	0	0			-	-
349	S	O	CH	0	0			-	-
350	S	O	CH	0	0			-	-
351	S	O	CH	0	0			-	-
352	S	O	CH	0	0			-	-
353	S	O	CH	0	0			-	-
354	S	O	CH	0	0			-	-
355	S	O	CH	0	0			-	-
356	S	O	CH	0	0			-	-
357	S	O	CH	0	0			-	-
358	S	O	CH	0	0			-	-
359	S	O	CH	0	0			-	-
360	S	O	CH	0	0			-	-

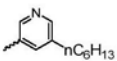
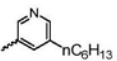
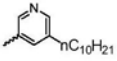
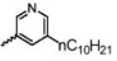
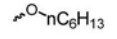
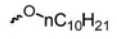
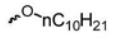
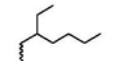
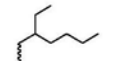
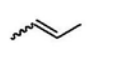
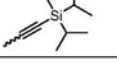
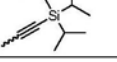
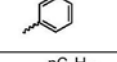
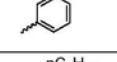
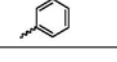
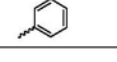
[0335] [表19]

[0336]

361	S	O	CH	0	0			-	-
362	S	O	CH	0	0			-	-
363	S	O	CH	0	0			-	-
364	S	O	CH	0	0			-	-
365	S	O	CH	0	0			-	-
366	S	O	CH	0	0			-	-
367	S	O	CH	0	0			-	-
368	S	O	CH	0	0			-	-
369	S	O	CH	0	0			-	-
370	S	O	CH	0	0			-	-
371	S	O	CH	0	0			-	-
372	S	O	CH	0	0			-	-
373	S	O	CH	0	0			-	-
374	S	O	CH	0	0			-	-
375	S	O	CH	0	0			-	-
376	S	O	CH	0	0			-	-
377	S	O	CH	0	0			-	-
378	S	O	CH	0	0			-	-
379	S	O	CH	0	0			-	-
380	S	O	CH	0	0			-	-

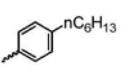
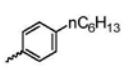
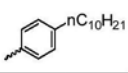
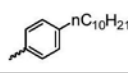
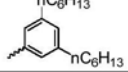
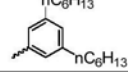
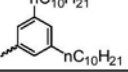
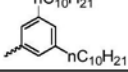
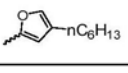
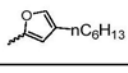
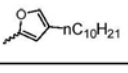
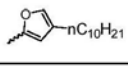
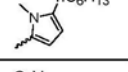
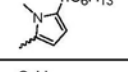
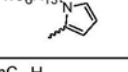
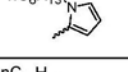
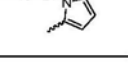
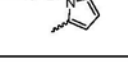
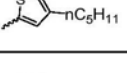
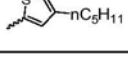
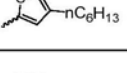
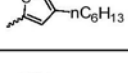
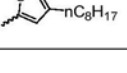
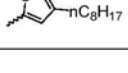
[0337] [表20]

[0338]

381	S	O	CH	0	0			-	-
382	S	O	CH	0	0			-	-
383	S	S	N	0	0	CH ₃	CH ₃	-	-
384	S	S	N	0	0	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	-	-
385	S	S	N	0	0	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	-	-
386	S	S	N	0	0	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	-	-
387	S	S	N	0	0	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅	-	-
388	S	S	N	0	0	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	-	-
389	S	S	N	0	0	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉	-	-
390	S	S	N	0	0	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁	-	-
391	S	S	N	0	0	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃	-	-
392	S	S	N	0	0	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	-	-
393	S	S	N	0	0			-	-
394	S	S	N	0	0			-	-
395	S	S	N	0	0			-	-
396	S	S	N	0	0			-	-
397	S	S	N	0	0			-	-
398	S	S	N	0	0			-	-
399	S	S	N	0	0			-	-
400	S	S	N	0	0			-	-

[0339] [表21]

[0340]

401	S	S	N	0	0			-	-
402	S	S	N	0	0			-	-
403	S	S	N	0	0			-	-
404	S	S	N	0	0			-	-
405	S	S	N	0	0			-	-
406	S	S	N	0	0			-	-
407	S	S	N	0	0			-	-
408	S	S	N	0	0			-	-
409	S	S	N	0	0			-	-
410	S	S	N	0	0			-	-
411	S	S	N	0	0			-	-
412	S	S	N	0	0			-	-
413	S	S	N	0	0			-	-
414	S	S	N	0	0			-	-
415	S	S	N	0	0			-	-
416	S	S	N	0	0			-	-
417	S	S	N	0	0			-	-
418	S	S	N	0	0			-	-
419	S	S	N	0	0			-	-
420	S	S	N	0	0			-	-

[0341] [表22]

[0342]

421	S	S	N	0	0			-	-
422	S	S	N	0	0			-	-
423	S	S	N	0	0			-	-
424	S	S	N	0	0			-	-
425	S	S	N	0	0			-	-
426	S	S	N	0	0			-	-
427	S	S	N	0	0			-	-
428	S	S	N	0	0			-	-
429	S	S	N	0	0			-	-
430	S	S	N	0	0			-	-
431	S	S	N	0	0			-	-
432	S	S	N	0	0			-	-
433	S	S	N	0	0			-	-
434	S	S	N	0	0			-	-
435	S	S	N	0	0			-	-
436	S	S	N	0	0			-	-
437	S	S	N	0	0			-	-
438	S	S	N	0	0			-	-
439	S	S	N	0	0			-	-
440	S	S	N	0	0			-	-

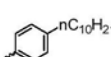
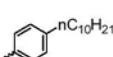
[0343] [表23]

[0344]

441	S	S	N	0	0			-	-
442	S	S	N	0	0			-	-
443	S	S	N	0	0			-	-
444	S	S	N	0	0			-	-
445	S	S	N	0	0			-	-
446	S	S	N	0	0			-	-
447	S	S	N	0	0			-	-
448	S	S	N	0	0			-	-
449	S	S	N	0	0			-	-
450	S	S	N	0	0			-	-
451	S	S	N	0	0			-	-
452	S	S	N	0	0			-	-
453	S	S	N	0	0			-	-
454	S	S	N	0	0			-	-
455	S	S	N	0	0			-	-
456	S	S	N	0	0			-	-
457	S	S	N	0	0			-	-
458	S	S	N	0	0			-	-
459	S	O	S	0	0	CH3	CH3	-	-
460	S	O	S	0	0	n-C4H9	n-C4H9	-	-

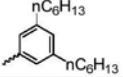
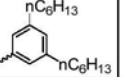
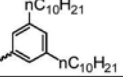
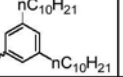
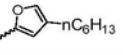
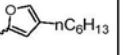
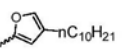
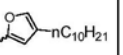
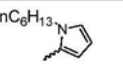
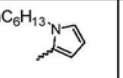
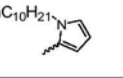
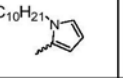
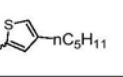
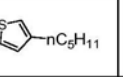
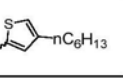
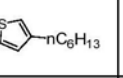
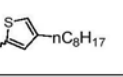
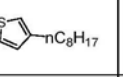
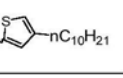
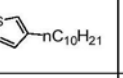
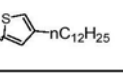
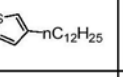
[0345] [表24]

[0346]

461	S	O	S	0	0	n-C5H11	n-C5H11	-	-
462	S	O	S	0	0	n-C6H13	n-C6H13	-	-
463	S	O	S	0	0	n-C7H15	n-C7H15	-	-
464	S	O	S	0	0	n-C8H17	n-C8H17	-	-
465	S	O	S	0	0	n-C9H19	n-C9H19	-	-
466	S	O	S	0	0	n-C10H21	n-C10H21	-	-
467	S	O	S	0	0	n-C11H23	n-C11H23	-	-
468	S	O	S	0	0	n-C12H25	n-C12H25	-	-
469	S	O	S	0	0			-	-
470	S	O	S	0	0			-	-
471	S	O	S	0	0			-	-
472	S	O	S	0	0			-	-
473	S	O	S	0	0			-	-
474	S	O	S	0	0			-	-
475	S	O	S	0	0			-	-
476	S	O	S	0	0			-	-
477	S	O	S	0	0			-	-
478	S	O	S	0	0			-	-
479	S	O	S	0	0			-	-
480	S	O	S	0	0			-	-

[0347] [表25]

[0348]

481	S	O	S	0	0			-	-
482	S	O	S	0	0			-	-
483	S	O	S	0	0			-	-
484	S	O	S	0	0			-	-
485	S	O	S	0	0			-	-
486	S	O	S	0	0			-	-
487	S	O	S	0	0			-	-
488	S	O	S	0	0			-	-
489	S	O	S	0	0			-	-
490	S	O	S	0	0			-	-
491	S	O	S	0	0			-	-
492	S	O	S	0	0			-	-
493	S	O	S	0	0			-	-
494	S	O	S	0	0			-	-
495	S	O	S	0	0			-	-
496	S	O	S	0	0			-	-
497	S	O	S	0	0			-	-
498	S	O	S	0	0			-	-
499	S	O	S	0	0			-	-
500	S	O	S	0	0			-	-

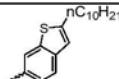
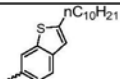
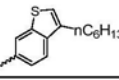
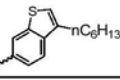
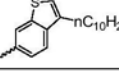
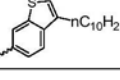
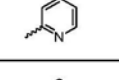
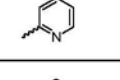
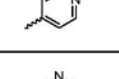
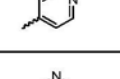
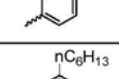
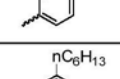
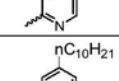
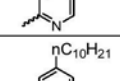
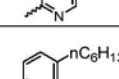
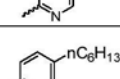
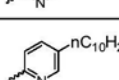
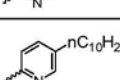
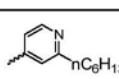
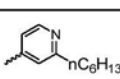
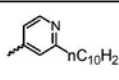
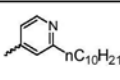
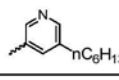
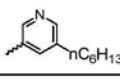
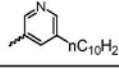
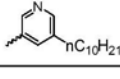
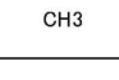
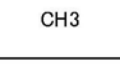
[0349] [表26]

[0350]

501	S	O	S	0	0			-	-
502	S	O	S	0	0			-	-
503	S	O	S	0	0			-	-
504	S	O	S	0	0			-	-
505	S	O	S	0	0			-	-
506	S	O	S	0	0			-	-
507	S	O	S	0	0			-	-
508	S	O	S	0	0			-	-
509	S	O	S	0	0			-	-
510	S	O	S	0	0			-	-
511	S	O	S	0	0			-	-
512	S	O	S	0	0			-	-
513	S	O	S	0	0			-	-
514	S	O	S	0	0			-	-
515	S	O	S	0	0			-	-
516	S	O	S	0	0			-	-
517	S	O	S	0	0			-	-
518	S	O	S	0	0			-	-
519	S	O	S	0	0			-	-
520	S	O	S	0	0			-	-

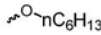
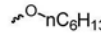
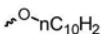
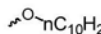
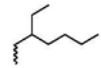
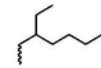
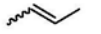
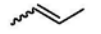
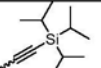
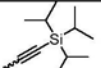
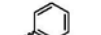
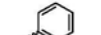
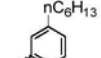
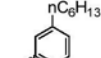
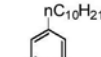
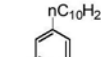
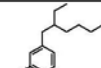
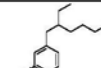
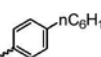
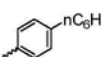
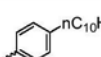
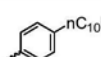
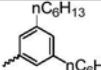
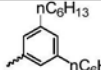
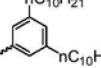
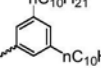
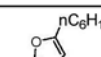
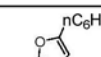
[0351] [表27]

[0352]

521	S	O	S	0	0			-	-
522	S	O	S	0	0			-	-
523	S	O	S	0	0			-	-
524	S	O	S	0	0			-	-
525	S	O	S	0	0			-	-
526	S	O	S	0	0			-	-
527	S	O	S	0	0			-	-
528	S	O	S	0	0			-	-
529	S	O	S	0	0			-	-
530	S	O	S	0	0			-	-
531	S	O	S	0	0			-	-
532	S	O	S	0	0			-	-
533	S	O	S	0	0			-	-
534	S	O	S	0	0			-	-
535	Se	CH	S	0	0	CH3	CH3	-	-
536	Se	CH	S	0	0	n-C4H9	n-C4H9	-	-
537	Se	CH	S	0	0	n-C5H11	n-C5H11	-	-
538	Se	CH	S	0	0	n-C6H13	n-C6H13	-	-
539	Se	CH	S	0	0	n-C7H15	n-C7H15	-	-
540	Se	CH	S	0	0	n-C8H17	n-C8H17	-	-

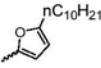
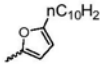
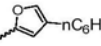
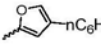
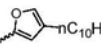
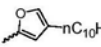
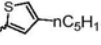
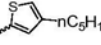
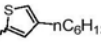
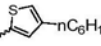
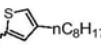
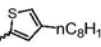
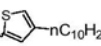
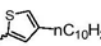
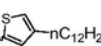
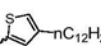
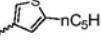
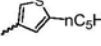
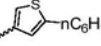
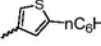
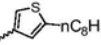
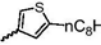
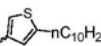
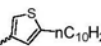
[0353] [表28]

[0354]

541	Se	CH	S	0	0	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₉ H ₁₉	-	-
542	Se	CH	S	0	0	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₁₀ H ₂₁	-	-
543	Se	CH	S	0	0	n-C ₁₁ H ₂₃	n-C ₁₁ H ₂₃	-	-
544	Se	CH	S	0	0	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	-	-
545	Se	CH	S	0	0			-	-
546	Se	CH	S	0	0			-	-
547	Se	CH	S	0	0			-	-
548	Se	CH	S	0	0			-	-
549	Se	CH	S	0	0			-	-
550	Se	CH	S	0	0			-	-
551	Se	CH	S	0	0			-	-
552	Se	CH	S	0	0			-	-
553	Se	CH	S	0	0			-	-
554	Se	CH	S	0	0			-	-
555	Se	CH	S	0	0			-	-
556	Se	CH	S	0	0			-	-
557	Se	CH	S	0	0			-	-
558	Se	CH	S	0	0			-	-
559	Se	CH	S	0	0			-	-
560	Se	CH	S	0	0			-	-

[0355] [表29]

[0356]

561	Se	CH	S	0	0			-	-
562	Se	CH	S	0	0			-	-
563	Se	CH	S	0	0			-	-
564	Se	CH	S	0	0			-	-
565	Se	CH	S	0	0			-	-
566	Se	CH	S	0	0			-	-
567	Se	CH	S	0	0			-	-
568	Se	CH	S	0	0			-	-
569	Se	CH	S	0	0			-	-
570	Se	CH	S	0	0			-	-
571	Se	CH	S	0	0			-	-
572	Se	CH	S	0	0			-	-
573	Se	CH	S	0	0			-	-
574	Se	CH	S	0	0			-	-
575	Se	CH	S	0	0			-	-
576	Se	CH	S	0	0			-	-
577	Se	CH	S	0	0			-	-
578	Se	CH	S	0	0			-	-
579	Se	CH	S	0	0			-	-
580	Se	CH	S	0	0			-	-

[0357] [表30]

[0358]

581	Se	CH	S	0	0			-	-
582	Se	CH	S	0	0			-	-
583	Se	CH	S	0	0			-	-
584	Se	CH	S	0	0			-	-
585	Se	CH	S	0	0			-	-
586	Se	CH	S	0	0			-	-
587	Se	CH	S	0	0			-	-
588	Se	CH	S	0	0			-	-
589	Se	CH	S	0	0			-	-
590	Se	CH	S	0	0			-	-
591	Se	CH	S	0	0			-	-
592	Se	CH	S	0	0			-	-
593	Se	CH	S	0	0			-	-
594	Se	CH	S	0	0			-	-
595	Se	CH	S	0	0			-	-
596	Se	CH	S	0	0			-	-
597	Se	CH	S	0	0			-	-
598	Se	CH	S	0	0			-	-
599	Se	CH	S	0	0			-	-
600	Se	CH	S	0	0			-	-

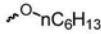
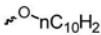
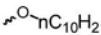
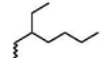
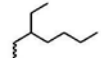
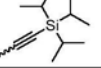
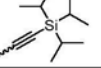
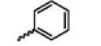
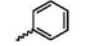
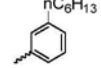
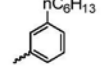
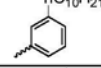
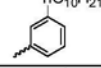
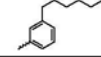
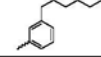
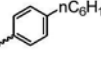
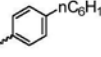
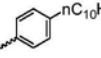
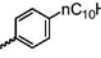
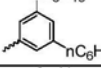
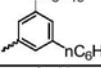
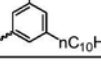
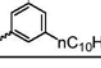
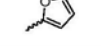
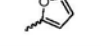
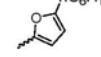
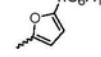
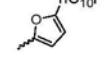
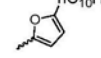
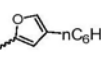
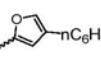
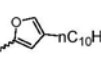
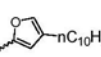
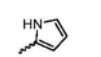
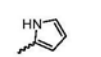
[0359] [表31]

[0360]

601	Se	CH	S	0	0			-	-
602	Se	CH	S	0	0			-	-
603	Se	CH	S	0	0			-	-
604	Se	CH	S	0	0			-	-
605	Se	CH	S	0	0			-	-
606	Se	CH	S	0	0			-	-
607	Se	CH	S	0	0			-	-
608	Se	CH	S	0	0			-	-
609	Se	CH	S	0	0			-	-
610	Se	CH	S	0	0			-	-
611	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	CH3	CH3	-	-
612	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C4H9	n-C4H9	-	-
613	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C5H11	n-C5H11	-	-
614	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C6H13	n-C6H13	-	-
615	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C7H15	n-C7H15	-	-
616	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C8H17	n-C8H17	-	-
617	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C9H19	n-C9H19	-	-
618	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C10H21	n-C10H21	-	-
619	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C11H23	n-C11H23	-	-
620	S	CH	N(n-C10H21)	0	0	n-C12H25	n-C12H25	-	-

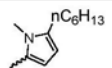
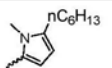
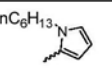
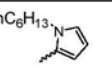
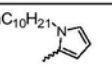
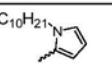
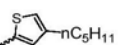
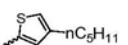
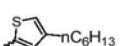
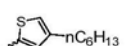
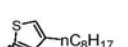
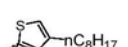
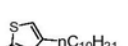
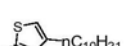
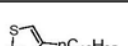
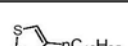
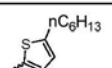
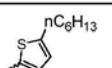
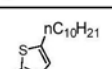
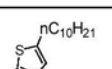
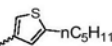
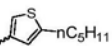
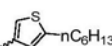
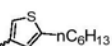
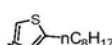
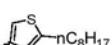
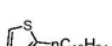
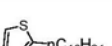
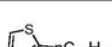
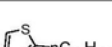
[0361] [表32]

[0362]

621	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
622	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
623	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
624	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
625	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
626	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
627	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
628	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
629	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
630	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
631	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
632	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
633	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
634	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
635	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
636	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
637	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
638	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
639	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
640	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-

[0363] [表33]

[0364]

641	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
642	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
643	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
644	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
645	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
646	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
647	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
648	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
649	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
650	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
651	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
652	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
653	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
654	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
655	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
656	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
657	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
658	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
659	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-
660	S	CH	Nin-C10H ₂₁	0	0			-	-

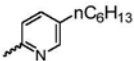
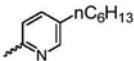
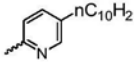
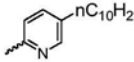
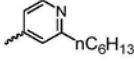
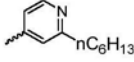
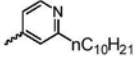
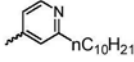
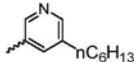
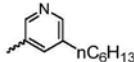
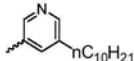
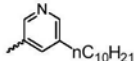
[0365] [表34]

[0366]

661	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
662	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
663	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
664	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
665	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
666	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
667	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
668	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
669	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
670	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
671	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
672	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
673	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
674	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
675	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
676	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
677	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
678	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
679	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-
680	S	CH	Nin-ClO ₂ H ₂ 1	0	0			-	-

[0367] [表35]

[0368]

681	S	CH	N(n-C10H ₂₁)	0	0			-	-
682	S	CH	N(n-C10H ₂₁)	0	0			-	-
683	S	CH	N(n-C10H ₂₁)	0	0			-	-
684	S	CH	N(n-C10H ₂₁)	0	0			-	-
685	S	CH	N(n-C10H ₂₁)	0	0			-	-
686	S	CH	N(n-C10H ₂₁)	0	0			-	-

[0369] 由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物更优选分子量为2000以下,进一步优选分子量为1000以下,特别优选分子量为850以下。通过使分子量为上述上限值以下,能够提高在溶剂中的溶解性,因此优选。

[0370] 另一方面,从膜的膜质稳定性的方面出发,优选分子量为250以上,更优选分子量为300以上,进一步优选分子量为350以上。

[0371] 本发明中,由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物可以为具有重复单元的化合物(所谓的低聚物)。本发明中,化合物的分子量为3000以下可以通过下述分子量测定方法来确认。

[0372] 通过使用MALDI(Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization,基质辅助激光解吸/电离法)、APCI(Atmospheric pressure chemical ionization,大气压化学电离法)、ESI(Electrospray ionization,电喷雾电离法)等离子化法的质谱分析来得到,或者,通过使用GPC(Gel Permeation Chromatography,凝胶渗透色谱法)对溶解于四氢呋喃的化合物求出以聚苯乙烯换算表示时的重均分子量Mw(weight-average molecular weight)来得到。

[0373] 由上述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物可以参考后述的本发明的有机半导体材料的合成方法来合成。

[0374] 通常,由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的合成中,可以使用任意的反应条件。作为反应溶剂,可以使用任意的溶剂。另外,为了促进成环反应,优选使用酸或碱,特别优选使用酸。最佳反应条件根据目标化合物的结构而不同,可以参考上述文献记载的具体的反应条件来设定。

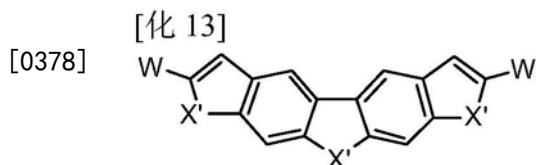
[0375] 具有各种取代基的合成中间体可以组合公知的反应来合成。另外,各取代基可以在任意的中间体的阶段中导入。中间体的合成后,在通过柱色谱、再结晶等进行纯化后,优选通过升华纯化进行纯化。通过升华纯化,不仅能够分离有机杂质,而且还能够有效地去除无机盐、残留溶剂等。

[0376] <本发明的有机半导体材料的合成方法>

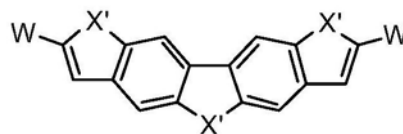
[0377] 本发明的有机半导体材料的合成方法如下:将下述通式(6)或通式(7)表示的化合物与由通式(8)表示的化合物在过渡金属催化剂和有机溶剂的存在下加热而使其反应,合

成由上述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物。

通式(6)



通式(7)



[0379] 通式(6)和(7)中,

[0380] X'各自独立地表示氧原子、硫原子或硒原子;

[0381] W各自独立地表示卤原子或全氟烷基磺酰氧基;

[0382] 通式(8)

[0383] $R^{11}-M(R^{12})_i$

[0384] R^{11} 表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基;

[0385] M表示镁、硅、硼、锡或锌;

[0386] R^{12} 各自独立地表示卤原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基或羟基,彼此可以相同也可以不同,彼此可以形成环;

[0387] i表示1~3的整数,为M的价数-1,其中,在M为硼的情况下,i可以取3。

[0388] 首先,对通式(6)和(7)进行说明。

[0389] 通式(6)中,X'的优选范围与通式(1)中的X和Z的组的优选范围相同。

[0390] 通式(7)中,X'的优选范围与通式(1)中的X和Y的组的优选范围相同。

[0391] 通式(6)和(7)中,W各自独立地表示卤原子或全氟烷基磺酰氧基,优选为卤原子。作为W表示卤原子时的卤原子,没有特别限制,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,优选碘原子或溴原子,更优选溴原子。作为W表示全氟烷基磺酰氧基时的全氟烷基磺酰氧基,没有特别限制,优选是由碳原子数为1~10的全氟烷基取代的磺酰氧基,更优选三氟甲基磺酰氧基。

[0392] 接着,对通式(8)进行说明。

[0393] 通式(8)

[0394] $R^{11}-M(R^{12})_i$

[0395] 通式(8)中, R^{11} 表示烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基,并可以进一步具有取代基。 R^{11} 的优选范围与通式(1)中的 R^1 或 R^2 的优选范围相同。

[0396] 通式(8)中,M表示镁、硅、硼、锡或锌,优选为硼、锌或锡,更优选为锡或锌。

[0397] 通式(8)中, R^{12} 各自独立地表示卤原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基或羟基,彼此可以相同也可以不同,彼此可以形成环。优选 R^{12} 为卤原子、烷基或烷氧基。

[0398] 在M为硼的情况下,优选 R^{12} 为烷氧基,更优选是碳原子数为1~10的烷氧基,另外, R^{12} 可以彼此键合而形成碳原子数为4~10的环。

[0399] 在M为锡的情况下,优选 R^{12} 是碳原子数为1~6的烷基,更优选为甲基。

[0400] 在M为锌的情况下,优选 R^{12} 为卤原子。

[0401] 通式(8)中,i表示1~3的整数,为M的价数-1,其中,在M为硼的情况下,i可以取3。

[0402] i优选为2或3。

[0403] 在M为硼且i为3的情况下, $-B(R^{12})_3$ 伴随任意的阳离子 $(X^3)^+$ 而表示 $-B-(R^{12})_3(X^3)^+$

的盐。

[0404] 作为本发明的有机半导体材料的合成方法中使用的过渡金属催化剂,可以举出:四(三苯基膦)钯(0)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)、乙酸钯(II)、氯化钯(II)、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)-二氯甲烷络合物、[1,3-双(二苯基膦基)丙烷]二氯化钯(II)、双(三苯基膦)二氯化钯(II)等钯催化剂、氯化铜(II)、氯化亚铜(I)、铜(0)、氧化亚铜(I)、氧化铜(II)等铜催化剂、[1,3-双(二苯基膦基)丙烷]二氯化镍(II)、双(三苯基膦)二溴化镍(II)、双(1,5-环辛二烯)镍(0)等镍催化剂等,优选钯催化剂。过渡金属催化剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。另外,这些过渡金属催化剂也可以与适当的配位体组合使用。

[0405] 作为配位体的例子,特别优选:三苯基膦、三叔丁基膦、三环己基膦、4,5-双(二苯基膦基)-9,9-二甲基咕吨、二苯基膦基二茂铁、2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘、二苯基膦基丙烷、2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基联苯、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯等膦配位体。

[0406] 作为本发明的有机半导体材料的合成方法中使用的有机溶剂,没有特别限制,例如可以举出作为在后述的非发光性有机半导体器件用涂布液中能够使用的有机溶剂的例子所举出的有机溶剂等,优选N,N-二甲基甲酰胺、甲苯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷等。

[0407] 作为本发明的有机半导体材料的合成方法中的加热条件,优选加热温度为20~120℃,更优选为40~100℃。

[0408] 优选加热时间为1~48小时,更优选为5~24小时。

[0409] 需要说明的是,加热时优选进行搅拌。

[0410] <有机晶体管的结构>

[0411] 本发明的有机晶体管具有含有由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的半导体有源层。

[0412] 本发明的有机晶体管可以进一步包含除半导体有源层以外的其他层。

[0413] 本发明的有机晶体管优选作为有机场效应晶体管(Field Effect Transistor、FET)使用,更优选作为栅极-沟道之间绝缘的绝缘栅极型FET使用。

[0414] 以下,使用附图对本发明的有机晶体管的优选结构的方式进行详细说明,但本发明并不限于这些方式。

[0415] (层叠结构)

[0416] 作为有机场效应晶体管的层叠结构,没有特别限制,可以制成公知的各种结构的有机场效应晶体管。

[0417] 作为本发明的有机晶体管的结构的一例,可以举出在最下层的基板的上表面上依次配置有电极、绝缘体层、半导体有源层(有机半导体层)、2个电极的结构(底栅-顶接触型)。该结构中,最下层的基板的上表面的电极设置在基板的一部分上,绝缘体层以在电极以外的部分与基板接触的方式配置。另外,设置在半导体有源层的上表面的2个电极以相互隔开的方式配置。

[0418] 底栅-顶接触型元件的构成示于图1。图1为表示本发明的实施例中作为FET特性测定用基板而制造的有机晶体管的一例的结构的截面的示意图。图1的有机晶体管中,在最下层配置基板11,在其上表面的一部分设置电极12,进而以覆盖电极12且在电极12以外的部

分与基板11接触的方式设置有绝缘体层13。进而,在绝缘体层13的上表面上设置半导体有源层14,在其上表面的一部分以隔开的方式配置有两个电极15a和15b。

[0419] 图1所示的有机晶体管中,电极12为栅极,电极15a和电极15b分别为漏极或源极。另外,图1所示的有机晶体管为漏极-源极间的电流通路即沟道与栅极之间绝缘的绝缘栅极型FET。

[0420] 作为本发明的有机晶体管的结构的一例,可以举出底栅-底接触型元件。

[0421] 底栅-底接触型元件的构成示于图2。图2为表示本发明的实施例中作为FET特性测定用基板所制造的有机晶体管的结构的面视图的示意图。图2的有机晶体管中,在最下层配置基板31,在其上表面的一部分设置电极32,进而以覆盖电极32且在电极32以外的部分与基板31接触的方式设置有绝缘体层33。进而,在绝缘体层33的上表面设置半导体有源层35,电极34a和34b位于半导体有源层35中的下部。

[0422] 图2所示的有机晶体管中,电极32为栅极,电极34a和电极34b分别为漏极或源极。另外,图2所示的有机晶体管为漏极-源极间的电流通路即沟道与栅极之间绝缘的绝缘栅极型FET。

[0423] 除此之外,作为本发明的有机晶体管的结构,还可以优选使用绝缘体、栅极位于半导体有源层中的上部的顶栅-顶接触型元件、顶栅-底接触型元件。

[0424] (厚度)

[0425] 在需要制成更薄的晶体管的情况下,本发明的有机晶体管例如优选使晶体管整体的厚度为0.1~0.5 μm 。

[0426] (密封)

[0427] 为了将有机晶体管元件与大气、水分阻隔从而提高有机晶体管元件的保存性,可以将有机晶体管元件整体用金属的密封罐、玻璃、氮化硅等无机材料、聚对二甲苯(Parylene)等高分子材料、低分子材料等进行密封。

[0428] 以下,对本发明的有机晶体管的各层的优选方式进行说明,但本发明并不限定于这些方式。

[0429] <基板>

[0430] (材料)

[0431] 本发明的有机晶体管优选包含基板。

[0432] 作为基板材料,没有特别限制,可以使用公知的材料,例如可以举出:聚萘二甲酸乙二醇酯(Polyethylene naphthalate;PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene terephthalate;PET)等的聚酯膜、环烯烃聚合物膜、聚碳酸酯膜、三乙酰纤维素(Triacetyl cellulose;TAC)膜、聚酰亚胺膜以及将这些聚合物膜贴合到极薄玻璃上而得到的材料、陶瓷、硅、石英、玻璃等,优选硅。

[0433] <电极>

[0434] (材料)

[0435] 本发明的有机晶体管优选包含电极。

[0436] 作为电极的构成材料,例如,只要是Cr、Al、Ta、Mo、Nb、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、In、Ni或Nd等金属材料或它们的合金材料、或者碳材料、导电性高分子等已知的导电性材料,则没有特别限制地使用。

[0437] (厚度)

[0438] 电极的厚度没有特别限制,优选设定为10~50nm。

[0439] 栅极宽度(或沟道宽度)W和栅极长度(或沟道长度)L没有特别限制,优选它们的比W/L为10以上,更优选为20以上。

[0440] <受主>

[0441] (材料)

[0442] 本发明的有机晶体管优选包含用于促进载流子注入的受主。作为材料,可以优选举出公知的2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(F4-TCNQ)等。

[0443] (厚度)

[0444] 受主的厚度没有特别限制,优选设定为5nm以下。

[0445] <绝缘层>

[0446] (材料)

[0447] 构成绝缘层的材料只要能够得到所需的绝缘效果,则没有特别限制,例如可以举出二氧化硅、氮化硅、PTFE (polytetrafluoroethylene,聚四氟乙烯)、CYTOP (サイトップ) 等氟聚合物类绝缘材料、聚酯绝缘材料、聚碳酸酯绝缘材料、丙烯酸聚合物类绝缘材料、环氧树脂类绝缘材料、聚酰亚胺绝缘材料、聚乙烯基酚树脂类绝缘材料、聚对苯二亚甲基树脂类绝缘材料等。

[0448] 绝缘层的上表面可以进行了表面处理,例如,可以优选使用对二氧化硅表面通过涂布六甲基二硅氮烷(HMDS)、十八烷基三氯硅烷(OTS)、 β -苯乙基三甲氧基硅烷而进行了表面处理的绝缘层,可以更优选使用通过涂布 β -苯乙基三甲氧基硅烷而进行了表面处理的绝缘层。

[0449] (厚度)

[0450] 绝缘层的厚度没有特别限制,在要求薄膜化的情况下,优选将厚度设定为10~500nm,更优选设定为20~200nm,特别优选设定为50~200nm。

[0451] <半导体有源层>

[0452] (材料)

[0453] 本发明的有机晶体管的特征在于,半导体有源层含有由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物。

[0454] 半导体有源层可以由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物构成的层,也可以为除了含有由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物以外还含有后述的聚合物粘结剂(也称为聚合物或粘结剂)的层。另外,也可以含有成膜时的残留溶剂。

[0455] 半导体有源层中的聚合物粘结剂的含量没有特别限制,优选在0~95质量%的范围内使用,更优选在10~90质量%的范围内使用,进一步优选在20~80质量%的范围内使用,特别优选在30~70质量%的范围内使用。

[0456] (厚度)

[0457] 半导体有源层的厚度没有特别限制,在要求薄膜化的情况下,优选将厚度设定为10~400nm,更优选设定为10~200nm,特别优选设定为10~100nm。

[0458] [有机晶体管的制造方法]

[0459] 本发明的有机晶体管的制造方法的特征在于,包括下述工序:通过将本发明的非

发光性有机半导体器件用涂布液涂布到基板上并使其干燥来制作半导体有源层。

[0460] 关于本发明的非发光性有机半导体器件用涂布液,在下文中说明。

[0461] 本发明的有机晶体管的制造方法可以包括后述的本发明的有机半导体膜的制造方法,也可以不包括。

[0462] 首先,对本发明的有机晶体管的制造方法中的通常的方法进行说明。

[0463] (成膜方法)

[0464] 本发明的有机晶体管的制造方法中,将本发明的化合物在基板上成膜的方法可以为任意的方法。

[0465] 成膜时,可以将基板加热或冷却,通过改变基板的温度,能够控制膜质、分子在膜中的堆积。作为基板的温度,没有特别限制,优选为 $0^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间,更优选为 $15^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之间,特别优选为 $20^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0466] 将本发明的化合物在基板上成膜时,可以利用真空工艺或溶液工艺来成膜,任何一种工艺均优选。

[0467] 作为利用真空工艺的成膜的具体例,可以举出真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、分子束外延(Molecular Beam Epitaxy;MBE)法等物理气相生长法或者等离子体聚合等化学气相蒸镀(Chemical Vapor Deposition;CVD)法,特别优选使用真空蒸镀法。

[0468] 在此,利用溶液工艺的成膜是指如下方法:将有机化合物溶解到能够使其溶解的溶剂中,使用该溶液进行成膜。具体地说,可以使用滴涂法、流延法、浸渍涂布法、模涂机法、辊涂法、刮条涂布机法、旋涂法等涂布法、喷墨法、丝网印刷法、凹版印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、微接触印刷法等各种印刷法、朗缪尔-布劳杰特(Langmuir-Blodgett, LB)法等通常的方法,特别优选使用滴涂法、流延法、旋涂法、喷墨法、凹版印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、微接触印刷法。

[0469] 本发明的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜优选通过溶液涂布法来制作。另外,在本发明的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜含有聚合物粘结剂的情况下,优选使形成层的材料和聚合物粘结剂溶解或分散到适当的溶剂中而制成涂布液,通过各种涂布法来形成该有机半导体膜。

[0470] 接着,对本发明的有机晶体管的制造方法中的更优选的方式进行说明。

[0471] [有机半导体膜的制造方法]

[0472] 本发明的有机半导体膜的优选制造方法的特征在于,在维持使基板A与未固定在基板A上的部件B的距离保持于一定距离的状态、或者使基板A与部件B接触的状态的同时,将使由上述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物溶解到溶剂中而得到的涂布液以与基板A和部件B这两者都接触的方式滴加到基板A的面内的一部分上,并使滴加的涂布液缓慢地干燥,由此,使由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的结晶析出而形成半导体有源层;

[0473] 其中,只要维持使基板A与部件B的距离保持于一定距离的状态、或者使基板A与部件B接触的状态,则在滴加涂布液或使其干燥时,基板A与部件B的位置关系可以静止,也可以移动。

[0474] 基于附图对本发明的有机半导体膜的优选制造方法进行说明。

[0475] 图3为表示本发明的有机半导体膜的制造方法的一例的示意图。

[0476] 图3(A)为将涂布液(符号41)滴加到基板A(符号42)上之前的状态,维持了使基板A(符号42)与未固定在基板A(符号42)上的部件B(符号43)的距离保持于一定距离的状态。

[0477] 接着,图3(B)示出了以与基板A(符号42)和部件B(符号43)这两者都接触的方式将涂布液(符号41)滴加到基板A(符号42)的面内的一部分上的状态。

[0478] 然后,图3(C)为使基板A(符号42)与部件B(符号43)的位置关系静止而使滴加的涂布液(符号41)缓慢地干燥的方式的示意图。涂布液(符号41)从膜厚变薄的两端部开始干燥,并结晶化,由此能够得到尺寸大的结晶。

[0479] 图4为表示本发明的有机半导体膜的制造方法的另外一例的示意图。

[0480] 图4(A)为将涂布液(符号41)滴加到基板A(符号42)上之前的状态,维持了使基板A(符号42)与部件B(符号43)接触的状态。

[0481] 接着,图4(B1)示出了以与基板A(符号42)和部件B(符号43)这两者都接触的方式将涂布液(符号41)滴加到基板A(符号42)的面内的一部分上的状态。从图4(B1)的上下方向(Y轴方向)观察的附图为图4(B2)。根据图4(B2)可知,将涂布液(符号41)滴加到了基板A(符号42)的面内的一部分上。

[0482] 然后,图4(C)为使基板A(符号42)与部件B(符号43)的位置关系静止而使滴加的涂布液(符号41)缓慢地干燥的方式的示意图。涂布液(符号41)从膜厚变薄的两端部开始干燥,并结晶化,由此能够得到尺寸大的结晶。

[0483] 将图3的方式与图4的方式进行比较,从膜质的观点以及不需要保持机构且能够精密地保持部件B(符号43)与基板A(符号42)的距离的方面出发,优选维持了使基板A(符号42)与部件B(符号43)接触的状态的图4的方式。

[0484] 图5为表示本发明的有机半导体膜的制造方法的另外一例的示意图。

[0485] 图5(A)为将涂布液(符号41)滴加到基板A(符号42)上之前的状态,维持了使基板A(符号42)与部件B(符号43)接触的状态。

[0486] 接着,图5(B)示出了以与基板A(符号42)和部件B(符号43)这两者都接触的方式将涂布液(符号41)滴加到基板A(符号42)的面内的一部分上的状态。

[0487] 然后,图5(C)为使基板A(符号42)与部件B(符号43)的位置关系移动而使滴加的涂布液缓慢地干燥的方式的示意图。本发明的有机半导体膜的制造方法中,只要维持使基板A与部件B的距离保持于一定距离的状态、或者使基板A与部件B接触的状态,则在滴加涂布液或使其干燥时,基板A与部件B的位置关系可以静止,也可以移动。如图5(C)所示,通过使基板A(符号42)与部件B(符号43)的位置关系向坐标的 $-X$ 方向移动,涂布液(符号41)从距离部件B(符号43)较远(坐标的 $+X$ 方向)的端部开始干燥,并结晶化,由此能够得到尺寸大的结晶。

[0488] 将图5的方式与图4的方式进行比较,从膜质的观点以及容易得到大面积的结晶的观点出发,优选图4的方式。

[0489] 作为本发明的有机半导体膜的制造方法中使用的基板A,可以举出作为本发明的有机晶体管的基板使用的基板,优选在本发明的有机晶体管的基板上形成有绝缘层的基板。

[0490] 作为本发明的有机半导体膜的制造方法中使用的部件B,没有特别限制,部件B的材质优选为玻璃;石英;硅;特氟龙(注册商标)、聚乙烯、聚丙烯等塑料,更优选为玻璃。

[0491] 作为部件B(符号43)的尺寸(例如图4(B2)中的部件B(符号43)的X轴方向和Y轴方向的长度),没有特别限制,优选部件B(符号43)的一边的长度的下限值为基板A(符号42)的一边的长度的0.1%以上,更优选为1%以上,特别优选为10%以上,更特别优选为20%以上。另外,优选部件B(符号43)的一边的长度的上限值为基板A(符号42)的一边的长度的80%以下,更优选为70%以下,特别优选为50%以下。

[0492] 作为部件B(符号43)的高度(例如图4(B1)中的部件B(符号43)的Z轴方向的长度),没有特别限制,优选部件B(符号43)的高度为1~50mm,更优选为5~20mm。

[0493] 图6示出了基板A和部件B的示意图。图6中的d表示图4(B2)中的x轴方向的部件B的长度。图6中的w表示图4(B2)中的y轴方向的部件B的长度。图6中的h表示图4(B1)中的z轴方向的部件B的长度。图6所示的部件B中,从不会倒下的观点出发,优选h/d为0.01~10,更优选为0.1~5。从可结晶的区域变宽的观点出发,优选w/d为1~1000,更优选为5~100。

[0494] (成膜方法)

[0495] 本发明的有机半导体膜的制造方法中,成膜时,可以将基板加热或冷却,通过改变基板的温度,能够控制膜质、分子在膜中的堆积。作为基板的温度,没有特别限制,优选为0℃~200℃之间,更优选为15℃~100℃之间,特别优选为20℃~95℃之间。

[0496] 将本发明的化合物在基板上成膜时,利用溶液工艺进行成膜。

[0497] 在此,利用溶液工艺的成膜是指如下方法:将有机化合物溶解到能够使其溶解的溶剂中,使用该溶液进行成膜。具体地说,可以使用滴涂法、喷墨法、丝网印刷法、凹版印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、微接触印刷法等各种印刷法等通常的方法,优选使用喷墨法、凹版印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、微接触印刷法,特别优选使用柔版印刷法、微接触印刷法、喷墨法。

[0498] (涂布液/非发光性有机半导体器件用涂布液)

[0499] 以下,对能够作为本发明的有机半导体膜的制造方法的涂布液使用的本发明的非发光性有机半导体器件用涂布液进行说明。

[0500] 本发明还涉及含有由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的非发光性有机半导体器件用涂布液。

[0501] 在使用溶液工艺在基板上成膜的情况下,可以使形成层的材料溶解或分散到适当的有机溶剂(例如己烷、辛烷、癸烷、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、戊苯、十氢化萘、1-甲基萘、1-乙基萘、1,6-二甲基萘、四氢化萘等烃类溶剂;例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、苯乙酮、苯丙酮、苯丁酮等酮类溶剂;例如二氯甲烷、氯仿、四氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷、氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯、氯甲苯、1-氟萘等卤代烃类溶剂;吡啶、甲基吡啶、喹啉、噻吩、3-丁基噻吩、噻吩并[2,3-b]噻吩等杂环类溶剂;2-氯噻吩、3-氯噻吩、2,5-二氯噻吩、3,4-二氯噻吩、2-溴噻吩、3-溴噻吩、2,3-二溴噻吩、2,4-二溴噻吩、2,5-二溴噻吩、3,4-二溴噻吩、3,4-二氯-1,2,5-噻二唑等卤代杂环类溶剂;例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸-2-乙基己酯、 γ -丁内酯、乙酸苯酯等酯类溶剂;例如甲醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、环己醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、乙二醇等醇类溶剂;例如二丁醚、四氢呋喃、二氧杂环己烷、二甲氧基乙烷、苯甲醚、乙氧基苯、丙氧基苯、异丙氧基苯、丁氧基苯、2-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、4-乙基苯甲醚、二甲基苯甲醚(2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-、3,6-中的任意一种)、1,4-苯并二氧杂环己烷等醚类溶剂;例如N,N-二甲基

甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等酰胺/酰亚胺类溶剂;二甲亚砜等亚砜类溶剂;磷酸三甲酯等磷酸酯类溶剂;乙腈、苯甲腈等腈类溶剂;硝基甲烷、硝基苯等硝基类溶剂)和/或水中而制成涂布液,通过各种涂布法来形成膜。溶剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。其中,优选烃类溶剂、卤代烃类溶剂、杂环类溶剂、卤代杂环类溶剂或醚类溶剂,更优选甲苯、二甲苯、均三甲苯、戊苯、四氢化萘、苯乙酮、苯丙酮、苯丁酮、二氯苯、苯甲醚、乙氧基苯、丙氧基苯、异丙氧基苯、丁氧基苯、2-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、1-氟萘、3-氯噻吩、2,5-二溴噻吩,特别优选甲苯、二甲苯、四氢化萘、苯乙酮、苯丙酮、苯丁酮、苯甲醚、乙氧基苯、丙氧基苯、丁氧基苯、2-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、1-氟萘、3-氯噻吩、2,5-二溴噻吩。

[0502] 本发明的非发光性有机半导体器件用涂布液中,从膜质的观点以及容易得到大面积的结晶的方面考虑,优选使用这些溶剂中沸点为100℃以上的溶剂,可以优选用于本发明的有机半导体膜的制造方法。

[0503] 这些溶剂中,作为沸点为100℃以上的溶剂,可以举出:甲苯、二甲苯、均三甲苯、四氢化萘、苯乙酮、苯丙酮、苯丁酮、二氯苯、苯甲醚、乙氧基苯、丙氧基苯、异丙氧基苯、丁氧基苯、2-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚,其中更优选甲苯、二甲苯、四氢化萘、苯乙酮、苯丙酮、苯丁酮、苯甲醚、乙氧基苯、丙氧基苯、丁氧基苯、2-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚。

[0504] 另外,从环境负荷、对人的毒性方面出发,特别优选沸点为100℃以上的溶剂是非卤素类溶剂。

[0505] 涂布液中的由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的浓度优选为0.005~5质量%,更优选为0.01~3质量%,特别优选为0.02~1质量%。通过设定为该范围,容易形成任意厚度的膜。此外,非发光性有机半导体器件用涂布液中由通式(1)表示的化合物的浓度为0.4质量%以上时,容易形成结晶尺寸大的涂布膜,因此特别优选。需要说明的是,Tetrahedron 66(2010)8778~8784中,由C6-TBBT、C12-TBBT浓度低的涂布液制造了用于测定氧化还原电位的膜,从上述角度出发,优选非发光性有机半导体器件用涂布液的浓度高。

[0506] 本发明的有机半导体膜的制造方法中,将涂布液以与基板A和部件B这两者都接触的方式滴加到基板A的面内的一部分上。

[0507] 滴加涂布液时,滴加一滴涂布液,或者在滴加两滴以上的情况下,一滴一滴地滴加,这样容易在基板A上产生涂布液的膜厚较薄的部分,容易从涂布液的端部开始进行干燥,因此优选。

[0508] 滴加涂布液时,一滴涂布液的容量优选为0.01~0.2ml,更优选为0.02~0.1ml。

[0509] 通过将涂布液以与基板A和部件B这两者都接触的方式滴加到基板A的面内的一部分上,能够使涂布液的端部的膜厚变薄。

[0510] 涂布液相对于基板A的接触角优选为0~90°,更优选为10~80°。

[0511] 涂布液与部件B优选形成弯月面,从膜质的方面出发,更优选形成凹状的弯月面。

[0512] 一般而言,为了利用溶液工艺进行成膜,需要将材料溶解到上述所举出的溶剂等中,但仅仅是溶解是不够的。通常,利用真空工艺进行成膜的材料也能够一定程度地溶解于溶剂中。但是,以往认为,溶液工艺中,在使材料溶解到溶剂中并进行涂布后,存在溶剂蒸发而形成膜的过程,由于不适合溶液工艺成膜的材料大多结晶性高,因此在该过程中不适当

地结晶化(凝聚),难以形成良好的膜。与此相对,根据本发明的有机半导体膜的制造方法,能够在使结晶析出的同时形成有机半导体膜。

[0513] 本发明的非发光性有机半导体器件用涂布液还优选含有由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物、且不含有聚合物粘结剂的方式。

[0514] 另外,本发明的非发光性有机半导体器件用涂布液可以含有由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物和聚合物粘结剂。这种情况下,可以使形成层的材料和聚合物粘结剂溶解或分散到上述适当的溶剂中而制成涂布液,通过各种涂布法来形成膜。作为聚合物粘结剂,可以从上述聚合物粘结剂中选择。

[0515] 从所形成的涂布膜的膜质均匀性的方面出发,优选非发光性有机半导体器件用涂布液含有聚合物。

[0516] 非发光性有机半导体器件用涂布液可以仅含有1种由通式(2)表示的化合物,也可以含有2种以上。从涂布液的保存稳定性(抑制保存中的结晶析出)的方面出发,优选含有2种以上的由通式(2)表示的化合物。

[0517] 从各种印刷适合性的方面出发,优选非发光性有机半导体器件用涂布液的粘度为10mPa·s以上。

[0518] 非发光性有机半导体器件用涂布液可以含有表面活性剂、抗氧化剂、结晶控制剂、结晶取向控制剂等聚合物粘结剂以外的添加剂。

[0519] 作为表面活性剂的例子,没有特别限定,可以举出:聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基烯丙基醚类、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物类、失水山梨醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯等非离子型表面活性剂;MEGAFACE F171、F176(大日本油墨化学工业制造)、Fluorad FC430(住友3M制造)、Surfynol E1004(旭硝子制造)、OMNOVA公司制造的PF656和PF6320等氟类表面活性剂;聚硅氧烷聚合物 KP-341(信越化学工业株式会社制造)、KF-410(信越化学工业株式会社制造)、KF-412(信越化学工业株式会社制造)、KF-96-100cs(信越化学工业株式会社制造)、BYK-322(BYK公司制造)、BYK-323(BYK公司制造)等有机硅氧烷聚合物。

[0520] 表面活性剂的含量在涂布液中优选为约0.001质量%~约1质量%。

[0521] 例如,作为抗氧化剂,可以举出酚类抗氧化剂、磷类抗氧化剂以及硫类抗氧化剂等。

[0522] 作为酚类抗氧化剂的具体例,可以举出:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、正十八烷基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯、四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]、3,9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰基氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺环[5,5]十一烷等。

[0523] 作为酚类抗氧化剂的市售品,可以举出:IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1135、IRGANOX 245、IRGANOX 259、IRGANOX 295 和IRGANOX 3114(以上均为BASF公司制造)、ADKSTAB AO-20、ADKSTAB AO-30、ADKSTAB AO-40、ADKSTAB AO-50、ADKSTAB AO-60、ADKSTAB AO-70、ADKSTAB AO-80、ADKSTAB AO-90和ADKSTAB AO-330(以上均为ADEKA公司制造)、SUMILIZER BHT、SUMILIZER BP-101、SUMILIZER GA-80、SUMILIZER

MDP-S、SUMILIZER BBM-S、SUMILIZER GM、SUMILIZER GS (F) 和SUMILIZER GP (以上均为住友化学工业公司制造)、HOSTANOX 010、HOSTANOX 016、HOSTANOX 014和HOSTANOX 03 (以上均为Clariant公司制造)、ANTAGE BHT、ANTAGE W-300、ANTAGE W-400和ANTAGE W500 (以上均为川口化学工业公司制造)、以及SEENOX 224M和SEENOX 326M (以上均为SHIPRO化成公司制造)、YOSHINOX BHT、YOSHINOX BB、TOMINOX TT、TOMINOX 917 (以上均为吉富制药株式会社制造)、TTHP (东丽株式会社制造) 等。

[0524] 作为磷类抗氧化剂的具体例,可以举出:三壬基苯基亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4-亚联苯基-二亚磷酸酯等。作为磷类抗氧化剂的市售品,可以举出:ADKSTAB 1178 (旭电化株式会社制造)、SUMILIZER TNP (住友化学株式会社制造)、JP-135 (城北化学株式会社制造)、ADKSTAB 2112 (旭电化株式会社制造)、JPP-2000 (城北化学株式会社制造)、Weston 618 (GE公司制造)、ADKSTAB PEP-24G (旭电化株式会社制造)、ADKSTAB PEP-36 (旭电化株式会社制造)、ADKSTAB HP-10 (旭电化株式会社制造)、SandstabP-EPQ (Sandoz株式会社制造)、Phosphite 168 (汽巴精化株式会社制造) 等。

[0525] 作为硫类抗氧化剂的具体例,可以举出:二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)等。作为硫类抗氧化剂的市售品,可以举出:SUMILIZER TPL (住友化学株式会社制造)、YOSHINOX DLTP (吉富制药株式会社制造)、Antiox L (日本油脂株式会社制造)、SUMILIZER TPM (住友化学株式会社制造)、YOSHINOX DMTP (吉富制药株式会社制造)、Antiox M (日本油脂株式会社制造)、SUMILIZER TPS (住友化学株式会社制造)、YOSHINOX DSTP (吉富制药株式会社制造)、Antiox S (日本油脂株式会社制造)、ADKSTAB A0-412S (旭电化株式会社制造)、SEENOX 412S (SHIPRO化成株式会社制造)、SUMILIZER TDP (住友化学株式会社制造) 等。

[0526] 抗氧化剂的含量在涂布液中优选为约0.01质量%~约5质量%。

[0527] (干燥)

[0528] 本发明的有机半导体膜的制造方法中,通过使滴加的涂布液缓慢地干燥,使由上述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的结晶析出而形成半导体有源层。

[0529] 从膜质的方面出发,优选在加热的基板A上自然干燥后进行减压干燥。

[0530] 自然干燥时的基板A的温度优选为20~100℃,更优选为50~80℃。

[0531] 自然干燥时间优选为0.5~20小时,更优选为1~10小时。

[0532] 减压干燥时的温度优选为20~100℃,更优选为40~80℃。

[0533] 减压干燥时间优选为1~20小时,更优选为2~10小时。

[0534] 减压干燥时的压力优选为 10^{-6} ~ 10^{-2} Pa,更优选为 10^{-5} ~ 10^{-3} Pa。

[0535] 本发明的有机半导体膜的制造方法中,使由上述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的结晶析出。

[0536] 结晶是否析出可以通过利用偏振光显微镜的观察来确认。

[0537] [非发光性有机半导体器件用有机半导体材料]

[0538] 本发明还涉及含有由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的非发光性有机半导体器件用有机半导体材料。

[0539] (非发光性有机半导体器件)

[0540] 需要说明的是,本说明书中,“非发光性有机半导体器件”是指不以发光为目的的器件。“非发光性有机半导体器件”特别是指不以发出可见光为目的的器件。非发光性有机半导体器件优选为使用具有膜的层结构的电子要素的非发光性有机半导体器件。非发光性有机半导体器件包含有机晶体管、有机光电转换元件(光传感器用途的固体摄像器件、能量转换用途的太阳能电池等)、气体传感器、有机整流元件、有机逆变器、信息记录元件等。有机光电转换元件也可以用于光传感器用途(固体摄像器件)、能量转换用途(太阳能电池)中的任意一种用途。优选为有机光电转换元件、有机晶体管,进一步优选为有机晶体管。即,如上所述,本发明的非发光性有机半导体器件用有机半导体材料优选为有机晶体管用材料。

[0541] (有机半导体材料)

[0542] 本说明书中,“有机半导体材料”是指显示出半导体特性的有机材料。与包含无机材料的半导体同样,有:将空穴作为载流子进行传导的p型(空穴传输性)有机半导体材料和将电子作为载流子进行传导的n型(电子传输性)有机半导体材料。

[0543] 本发明的化合物可以作为p型有机半导体材料、n型有机半导体材料中的任意一种来使用,但更优选作为p型使用。有机半导体中的载流子的流动容易度用载流子迁移率 μ 表示。载流子迁移率 μ 越高越好,优选为 $1 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上,更优选为 $1 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上,特别优选为 $3 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上,更特别优选为 $5 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上,更进一步特别优选为 $1 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上。载流子迁移率 μ 可以通过制作场效应晶体管(FET)元件时的特性、飞行时间测量(Time-of-Flight;TOF)法来求出。

[0544] [非发光性有机半导体器件用有机半导体膜]

[0545] 本发明的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜含有由上述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物。

[0546] 本发明的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜优选通过本发明的有机半导体膜的制造方法来制造。

[0547] (材料)

[0548] 本发明还涉及含有由上述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜。

[0549] 本发明的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜还优选含有由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物、且不含有聚合物粘结剂的方式。

[0550] 另外,本发明的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜可以含有由通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物和聚合物粘结剂。

[0551] 作为聚合物粘结剂,可以举出:聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚硅氧烷、聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、纤维素、聚乙烯、聚丙烯等绝缘性聚合物及它们的共聚物;乙丙橡胶、丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、氟橡胶、全氟弹性体、四氟乙烯丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物、丁苯橡胶、聚氯丁二烯、聚氯丁橡胶、丁基橡胶、甲基-苯基有机硅树脂、甲基-苯基乙烯基-有机硅树脂、甲基-乙基-有机硅树脂、氟有机硅树脂、丙烯酸类橡胶、乙烯丙烯酸类橡胶、氯磺化聚乙烯、聚氯乙烯、环氧氯丙烷共聚

物、聚异戊二烯-天然橡胶共聚物、聚异戊二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、聚酯氨基甲酸酯共聚物、聚醚氨基甲酸酯共聚物、聚醚酯热塑性弹性体和聚丁橡胶等橡胶或热塑性弹性体；聚乙烯基吡唑、聚硅烷等光导性聚合物；聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚(对亚苯基亚乙烯基)等导电性聚合物；以及例如Chemistry of Materials, 2014, 26, 647. 等记载的半导体聚合物。

[0552] 聚合物粘结剂可以单独使用, 或者也可以并用两种以上。

[0553] 另外, 有机半导体材料与聚合物粘结剂可以均匀地混合, 也可以部分或全部发生相分离, 从电荷迁移率的角度出发, 最优选在膜中有机半导体与粘结剂在膜厚方向上发生相分离的结构, 因为粘结剂不会妨碍有机半导体的电荷转移。

[0554] 考虑膜的机械强度时, 优选玻璃化转变温度高的聚合物粘结剂, 而为了对膜赋予柔韧性, 则优选玻璃化转变温度低的聚合物粘结剂。考虑电荷迁移率时, 优选不含有极性基团的结构的聚合物粘结剂、半导体聚合物。

[0555] 聚合物粘结剂的用量没有特别限制, 本发明的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜中, 优选在0~95质量%的范围内使用, 更优选在10~90质量%的范围内使用, 进一步优选在20~80质量%的范围内使用, 特别优选在30~70质量%的范围内使用。

[0556] 此外, 本发明中, 通过使由上述通式(1)表示且分子量为3000以下的化合物取上述结构, 能够得到膜质良好的有机膜。具体地说, 本发明中得到的化合物由于结晶性良好, 因此, 能够得到充分的膜厚, 所得到的本发明的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜成为品质良好的有机半导体膜。

[0557] 此外, 本发明的非发光性有机半导体器件用有机半导体膜在通过本发明的有机半导体膜的制造方法来制造的情况下, 成为膜质良好的有机膜。

[0558] [实施例]

[0559] 以下举出实施例和比较例进一步具体地说明本发明的特征。以下的实施例所示的材料、用量、比例、处理内容、处理过程等可以在不脱离本发明的主旨的前提下适当变更。因此, 本发明的范围不应当由以下所示的具体例进行限定性解释。

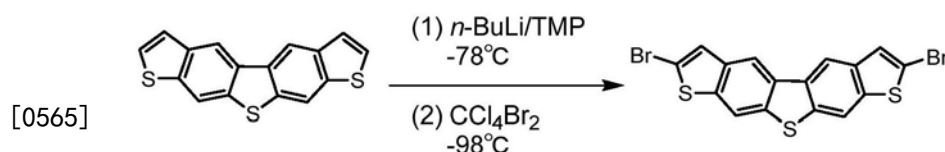
[0560] [实施例1和比较例1~5]

[0561] <合成法>

[0562] 本发明的化合物1按照下述路线合成。

[0563] [化14]

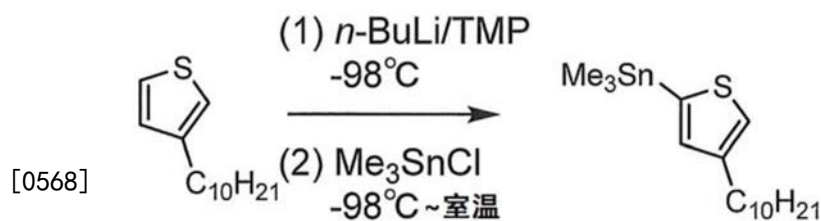
[0564] 中间体1的合成



中间体 1

[0566] [化15]

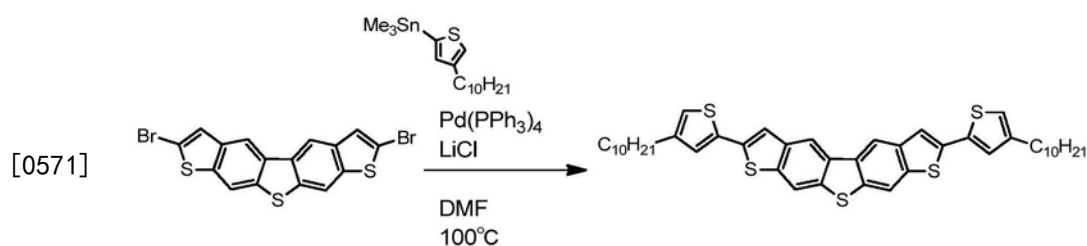
[0567] 中间体2的合成



中间体 2

[0569] [化16]

[0570] 化合物1的合成



中间体 1

化合物 1

[0572] (中间体1的合成)

[0573] 在四甲基哌啶 (TMP) 3.93ml 中加入四氢呋喃 23.1ml, 在 -78°C 下搅拌, 加入正丁基锂 (1.6M 己烷溶液) 13.8ml 后, 将温度升高至 0°C 并搅拌 1 小时, 制备锂试剂。

[0574] 在噻吩并 [3,2-f:4,5-f'] 双 [1] 苯并噻吩 2.969g (10mmol) 中加入四氢呋喃 100ml, 在 -78°C 下搅拌, 使用套管在 -78°C 下滴加上述锂试剂。使反应液在 2 小时后冷却至 -98°C , 使用套管滴加使二溴二氯乙烷 9.76g (30mmol) 溶解到四氢呋喃 30ml 中而得到的溶液。然后, 将反应液从 -98°C 缓慢地升温至室温, 搅拌 15 小时。将反应液冷却至 0°C 后, 加水, 滤取沉淀物。将滤取的固体在 1,1,2,2-四氯乙烷中再结晶, 得到目标化合物 (中间体 1) 3.95g (8.70mmol)。所得到的化合物通过 $^1\text{H-NMR}$ 进行鉴定。

[0575] (四氯乙烷- d_2 , 400MHz) δ : 7.46 (2H, s), 8.12 (2H, s), 8.45 (2H, s)

[0576] (中间体2的合成)

[0577] 在 3-癸基噻吩 4.49g (20mmol) 中加入四氢呋喃 30ml, 在 -98°C 下搅拌, 加入与上述同样制备的锂试剂 21mmol, 搅拌 2 小时。然后, 向反应液中滴加使三甲基氯化锡 4.58g (23.0mmol) 溶解到四氢呋喃 30ml 中而得到的溶液, 从 -98°C 缓慢地升温至室温, 搅拌 15 小时。然后, 在反应液中加水, 用乙酸乙酯萃取后, 通过蒸馏进行纯化, 得到目标化合物 (中间体 2) 6.04g (15.6mmol)。

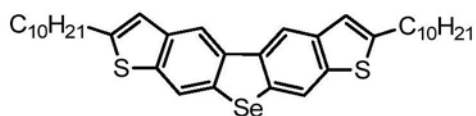
[0578] (化合物1的合成)

[0579] 在 341mg (0.75mmol) 中间体 1、755mg (1.95mmol) 中间体 2、83mg (1.95mmol) 氯化锂中加入 N,N-二甲基甲酰胺 7.5ml, 脱气后, 加入 43mg (0.0375mmol) 的四 (三苯基膦) 钯 (0), 在 100°C 下加热 15 小时并搅拌。反应终止后, 将反应液冷却至室温, 滤取析出的固体, 用 N,N-二甲基甲酰胺清洗。使固体溶解于 120°C 的邻二氯苯中, 通入二氧化硅和硅藻土中并趁热过滤, 将滤液浓缩, 得到固体。将所得到的固体在邻二氯苯中再结晶, 得到目标化合物 (化合物 1) 476mg (0.642mmol)。化合物 1 的结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 进行鉴定。其结果如下所示。

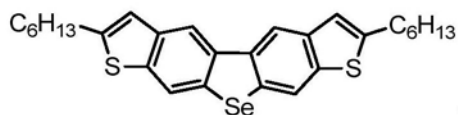
[0580] ^1H NMR (四氯乙烷- d_2 , 400MHz) δ : 0.86 (6H, t), 1.25–1.32 (28H, m), 1.62–1.73 (4H, m), 2.60 (4H, t), 6.93 (2H, s), 7.16 (2H, s), 7.50 (2H, s), 8.18 (2H, s), 8.48 (2H, s).

[0581] 按照后述的合成法合成了下述结构的化合物2~12。

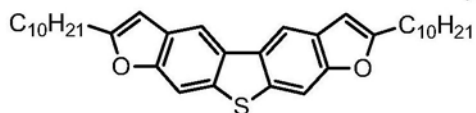
[0582] [化17]



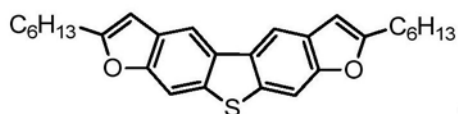
化合物 2



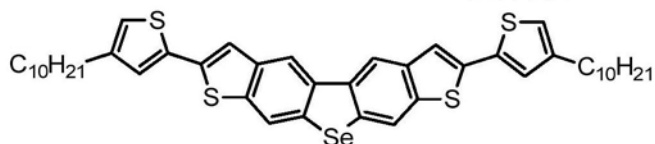
化合物 3



化合物 4

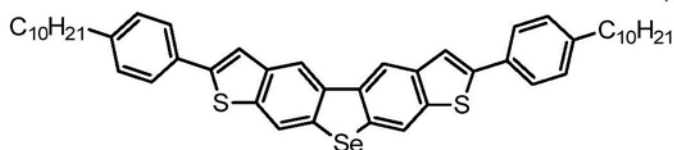


化合物 5

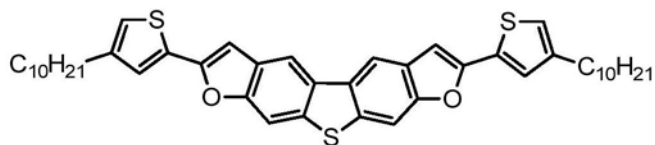


化合物 6

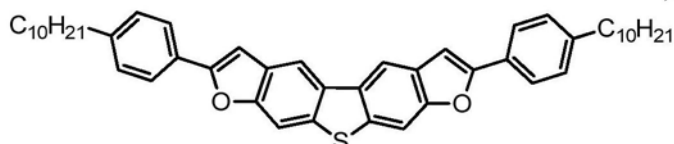
[0583]



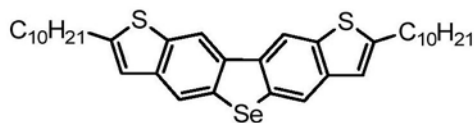
化合物 7



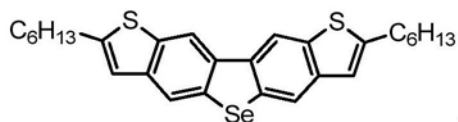
化合物 8



化合物 9

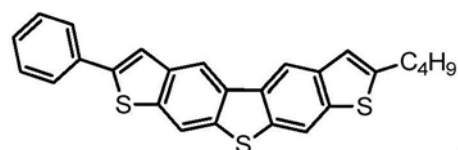


化合物 10



化合物 11

[0584]

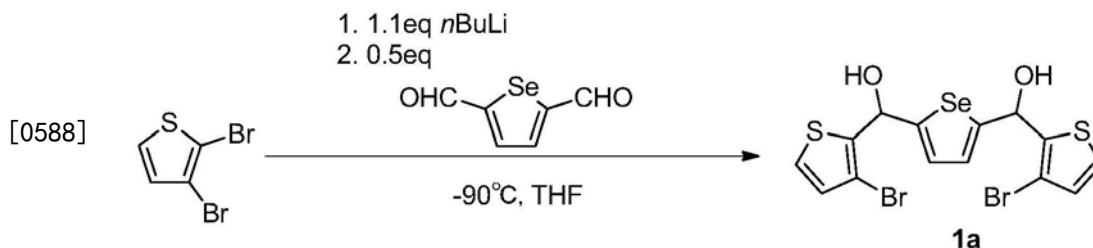


化合物 12

[0585] (化合物2的合成)

[0586] -中间体1a的合成-

[0587] [化18]

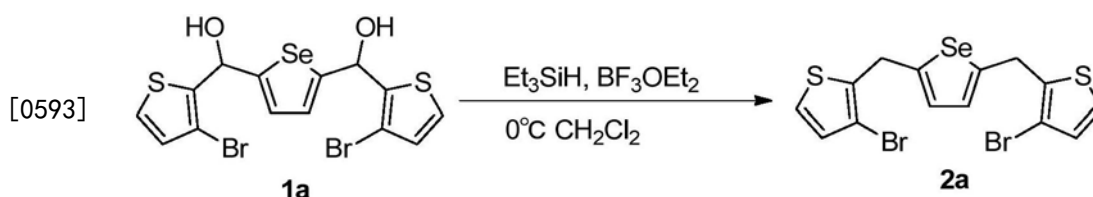


[0589] 使2,3-二溴噻吩正丁基锂溶液(15.9g,65.8mmol)溶解于乙醚120ml中,在-90℃下搅拌的同时向该溶液中滴加正丁基锂(1.6M溶液)。30分钟后,滴加使2,5-硒吩二羧醛(6.00g,32.1mmol)溶解于50ml的四氢呋喃中而得到的溶液,在-78℃下搅拌20 分钟后,升温至室温。将反应液用水淬灭,将有机层用乙醚萃取后,用硫酸镁干燥。用蒸发器浓缩后,得到褐色油状的目标物的中间体1a(12.9g)。不对所得到的粗目标物进一步进行纯化而用于后续的反应。

[0590] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,400MHz) δ :7.28 (d, J =5.2Hz,2H) ,7.04 (d, J =5.2Hz,2H) , 6.93 (d, J =5.2Hz,2H) ,6.31 (s,2H) .

[0591] -中间体2a的合成-

[0592] [化19]

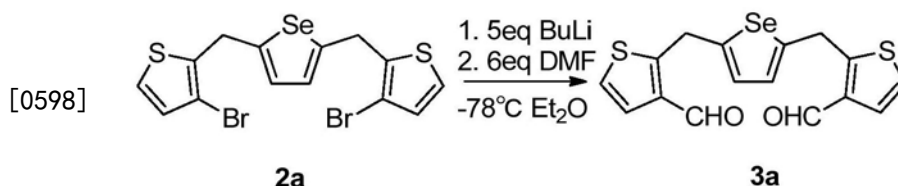


[0594] 在使中间体1a(12.9g)和三乙基硅烷(15.4ml,96.2mmol)溶解于二氯甲烷70ml并冷却至0℃的溶液中滴加三氟化硼-乙醚络合物(11.9ml,96.2mmol),搅拌30分钟。然后用水淬灭,用乙酸乙酯萃取有机层,用硫酸镁干燥。将浓缩后的粗产物用柱色谱(己烷:乙酸乙酯=95:5)纯化,得到作为黄色油状物的目标物的中间体2a(9.20g, 19.1mmol,2步的收率60%)。

[0595] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,400MHz) δ :7.16 (d, J =5.2Hz,2H) ,6.92 (d, J =5.2Hz,2H) ,6.86 (s,2H) , 4.28 (s,4H) .

[0596] -中间体3a的合成-

[0597] [化20]



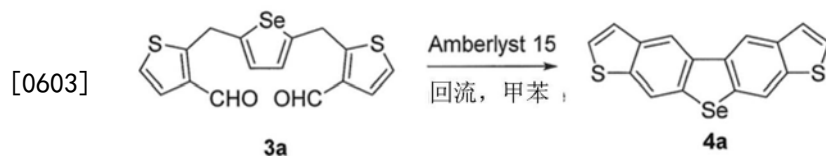
[0599] 将正丁基锂(1.6M溶液)(58.5ml,93.5mmol)冷却至-78℃后,滴加使中间体2a(9.00g, 18.7mmol)溶解于乙醚240ml而得到的溶液,搅拌30分钟。然后,滴加N,N-二甲基甲酰胺(8.7ml,112mmol)。在-78℃下搅拌20分钟后,升温至室温,然后,用水淬灭,用乙醚萃取,用硫酸镁干燥。浓缩后而得到作为红色油状物的目标物的中间体 3a(6.50g)。不对所得

到的粗目标物进一步进行纯化而用于后续的反应。

[0600] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 10.0 (s, 2H), 7.40 (d, $J=4.8\text{Hz}$, 2H), 7.15 (d, $J=4.8\text{Hz}$, 2H), 6.88 (s, 2H), 4.68 (s, 4H).

[0601] -中间体4a的合成-

[0602] [化21]

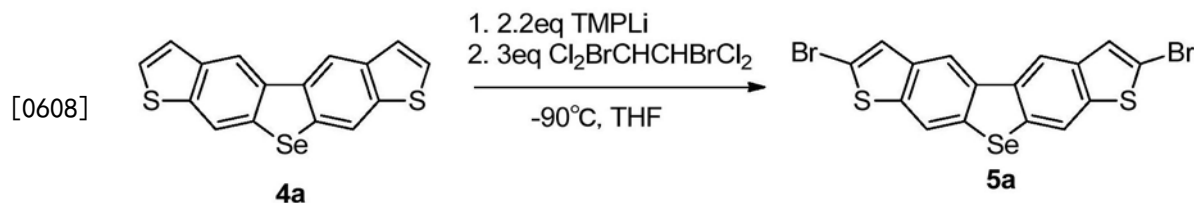


[0604] 使中间体3a (6.50g) 溶解于甲苯350ml, 在其中加入氢型干态Amberlyst (注册商标) 15 (15.0g), 回流2小时。滤取反应液, 将滤液浓缩后, 在甲苯/甲醇中再结晶, 通过柱色谱 (甲苯) 进行纯化, 得到作为白色固体的目标物的中间体4a (2.35g, 6.84mmol, 2步收率 36%)。

[0605] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.63 (s, 2H), 8.31 (d, $J=0.8\text{Hz}$, 2H), 7.46 (m, 4H).

[0606] -中间体5a的合成-

[0607] [化22]

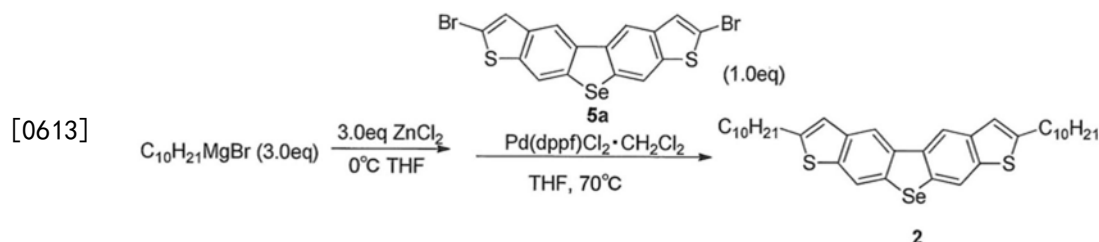


[0609] 在 -90°C 下将中间体4a (2.00g, 5.83mmol) 和四氢呋喃58ml进行搅拌后, 滴加四甲基哌啶锂 (12.8mmol) 的四氢呋喃溶液20ml, 搅拌30分钟。滴加使二溴四氯乙烷 (5.69g, 17.5mmol) 溶解于20ml的四氢呋喃而得到的溶液, 在 -78°C 下搅拌20分钟后, 升温至室温。将反应液用水淬灭, 用二氯甲烷萃取后, 用硫酸镁干燥。浓缩后在四氢呋喃/ 甲醇中再结晶, 得到白色固体的目标物的中间体5a (2.21g, 4.41mmol, 收率76%)。

[0610] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.46 (s, 2H), 8.16 (s, 2H), 7.45 (s, 2H).

[0611] -化合物2的合成-

[0612] [化23]

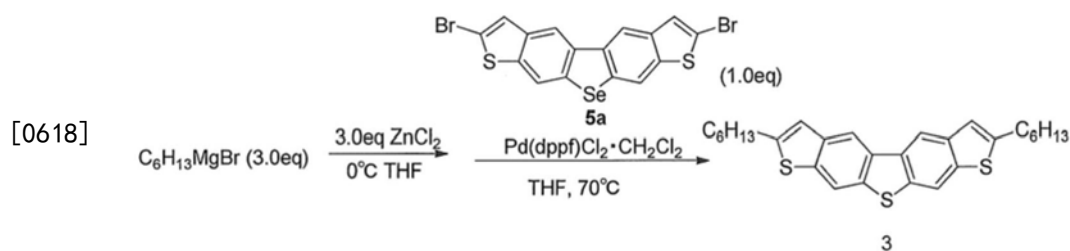


[0614] 在作为反应剂使用的正癸基溴化镁溶液 (1.0mol/L 乙醚溶液, 1.50ml, 1.50mmol) 中在 0°C 下加入氯化锌 (II) 溶液 (1.0mol/L 四氢呋喃溶液, 1.50ml) 并搅拌15分钟后, 加入中间体5a (250mg, 0.45mmol) 和1,1-双(二苯基膦基)二茂铁二氯钯 (II)-二氯甲烷加成物 (20.2mg, 0.025mmol)。将反应液在 70°C 下搅拌1小时后浓缩, 通过柱色谱 (己烷/ 氯仿=95/5) 纯化, 得到作为白色固体的目标物的化合物2 (102mg, 0.16mmol, 收率 33%)。

[0615] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.43 (s, 2H), 8.17 (s, 2H), 7.10 (s, 2H), 2.93 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 4H), 1.78 (五重峰, $J=6.4\text{Hz}$, 4H), 1.46-1.27 (m, 28H), 0.88 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 6H).

[0616] (化合物3的合成)

[0617] [化24]



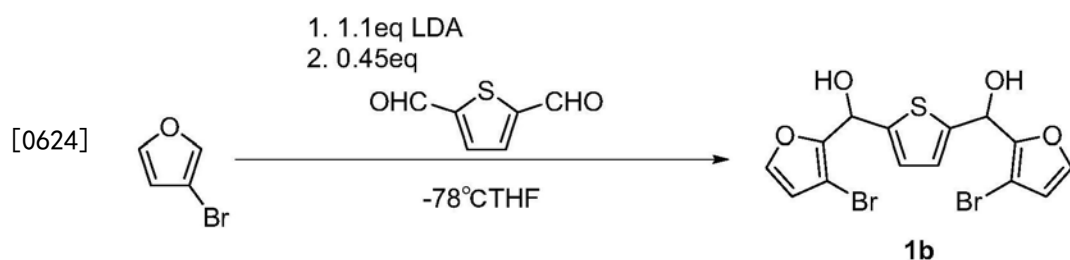
[0619] 除了使用正己基溴化镁溶液代替正癸基溴化镁作为反应剂以外,与化合物2同样地得到作为白色固体的化合物3。

[0620] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.43 (s, 2H), 8.17 (s, 2H), 7.11 (s, 2H), 2.93 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 1.79 (五重峰, $J=7.6\text{Hz}$, 4H), 1.43-1.40 (m, 4H), 1.40-1.26 (m, 4H), 0.91 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 6H).

[0621] (化合物4的合成)

[0622] -中间体1b的合成-

[0623] [化25]

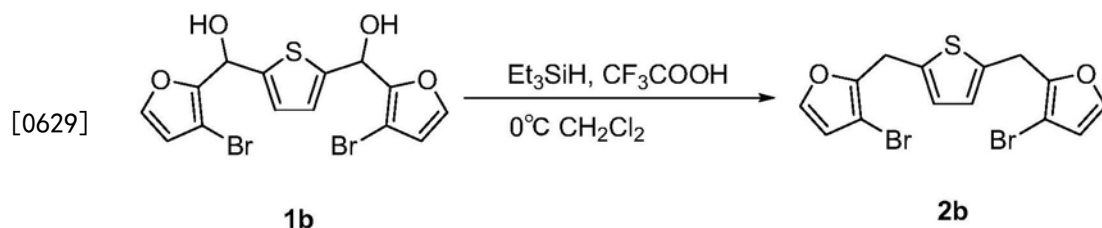


[0625] 使2-溴呋喃(14.0g, 95.3mmol)溶解于四氢呋喃30ml,达到 -78°C 后,滴加二异丙胺锂(1.5mol/L四氢呋喃/乙苯/庚烷, 69.9ml, 104.8mmol)溶液。搅拌30分钟后,滴加2,5-噻吩二羧醛(6.01g, 42.9mmol)的四氢呋喃溶液70ml。搅拌20分钟后,升温至室温,将反应液用水淬灭。然后用乙醚萃取,用硫酸镁干燥后浓缩,得到作为褐色油状物的目标物的中间体1b(19.6g)。所得到的粗目标物不进行进一步纯化而用于后续的反应。

[0626] ^1H -NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.39 (d, $J=1.6\text{Hz}$, 2H), 6.82 (d, $J=1.6\text{Hz}$, 2H), 6.44 (d, $J=1.6\text{Hz}$, 2H), 6.11 (s, 2H).

[0627] -中间体2b的合成-

[0628] [化26]



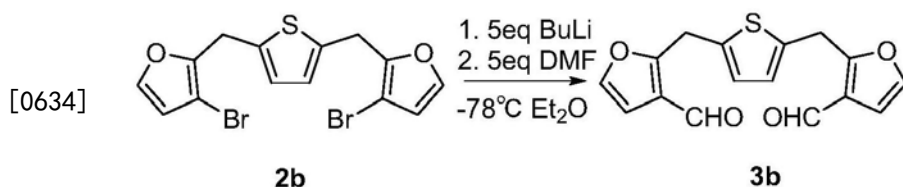
[0630] 将中间体1b(19.6g)和三乙基硅烷(32.0ml, 200mmol)的二氯甲烷溶液500ml冷却至 0°C 后,滴加三氟乙酸(15.3ml, 200mmol),搅拌30分钟。将反应液用水淬灭,用乙酸乙酯萃

取,用硫酸镁干燥。浓缩后,通过柱色谱(己烷/氯仿=9/1)进行纯化,得到作为黄色油状物的目标物的中间体2b(3.67g,9.13mmol,2步收率23%)。

[0631] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.28 (d, $J=1.6\text{Hz}$, 2H), 6.66 (s, 2H), 6.36 (d, $J=1.6\text{Hz}$, 2H), 4.08 (s, 4H)。

[0632] -中间体3b的合成-

[0633] [化27]

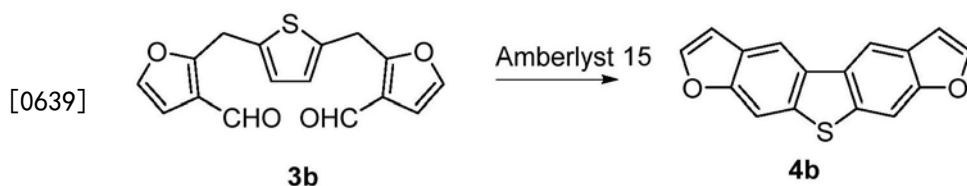


[0635] 将正丁基锂溶液(1.6mol/L庚烷溶液,20.9ml,32.3mmol)用乙醚81.9ml稀释,冷却至 -78°C 后,滴加使中间体2b(2.60g,6.47mmol)溶解于乙醚81.9ml而得到的溶液。搅拌30分钟后,滴加N,N-二甲基甲酰胺(2.50ml,32.3mmol)并搅拌20分钟,然后,升温至室温。将反应液用水淬灭,用乙醚萃取后,用硫酸镁干燥并浓缩,得到作为红色油状物的目标物的中间体3b(3.05g)。所得到的粗目标物不进行进一步纯化而用于后续的反应。

[0636] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 9.94 (s, 2H), 7.34 (d, $J=2.4\text{Hz}$, 2H), 6.72 (s, 2H), 6.71 (d, $J=2.4\text{Hz}$, 2H), 4.40 (s, 4H)。

[0637] -中间体4b的合成-

[0638] [化28]

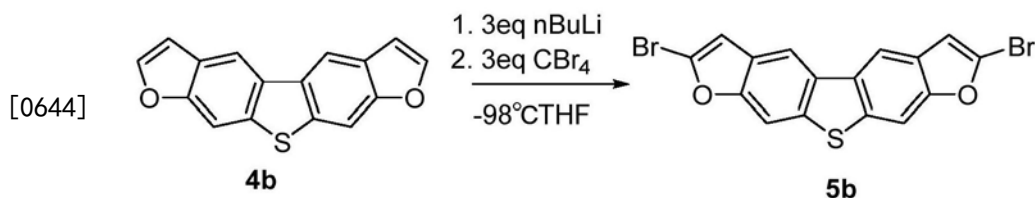


[0640] 使中间体3b(3.05g)溶解于甲苯115ml,在其中加入氢型干态Amberlyst(注册商标)15(4.97g),回流2小时。滤取反应液,将滤液浓缩后,在二氯甲烷/乙腈中再结晶,得到作为白色固体的目标物的中间体4b(634mg,2.40mmol,2步收率37%)。

[0641] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.33 (s, 2H), 7.90 (d, $J=0.8\text{Hz}$, 2H), 6.67 (d, $J=0.8\text{Hz}$, 2H), 6.90 (m, 2H)。

[0642] -中间体5b的合成-

[0643] [化29]



[0645] 在 -90°C 下将中间体4b(450mg,1.7mmol)和四氢呋喃25ml进行搅拌后,滴加正丁基锂(1.6mol/L庚烷溶液、3.19ml),搅拌30分钟。滴加四溴化碳(2.26g,6.80mmol)的四氢呋喃溶液10ml,在 -78°C 下搅拌20分钟后,升温至室温。将反应液用水淬灭,用二氯甲烷萃取后,用硫酸镁干燥。浓缩后,在二氯甲烷/乙酸乙酯中再结晶,得到作为白色固体的目标物的

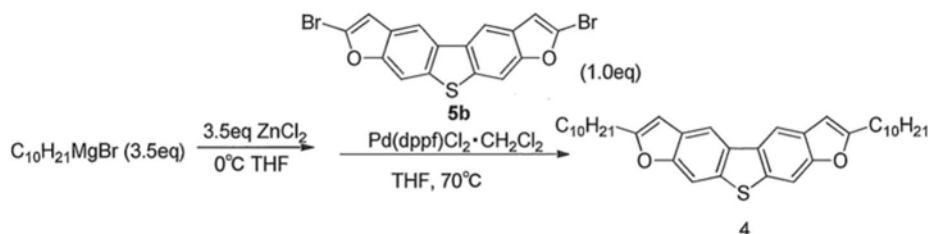
中间体5b (558mg, 1.32mmol, 收率78%)。

[0646] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.23 (d, $J=1.6\text{Hz}$, 2H), 7.87 (d, $J=1.6\text{Hz}$, 2H), 6.87 (d, $J=0.8\text{Hz}$, 2H)。

[0647] -化合物4的合成-

[0648] [化30]

[0649]



[0650] 除了使用中间体5b代替中间体5a来作为原料以外,与化合物2同样地合成得到化合物4。

[0651] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.19 (s, 2H), 7.79 (s, 2H), 6.50 (s, 2H), 2.80 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 1.78 (五重峰, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 1.45-1.20 (m, 28H), 0.87 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 6H)。

[0652] (化合物5的合成)

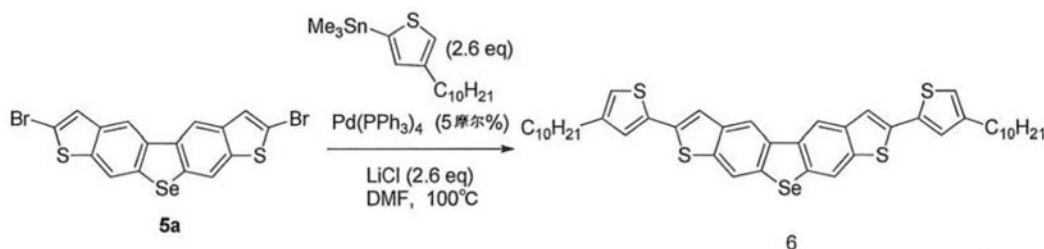
[0653] 除了使用正己基溴化镁代替正癸基溴化镁作为反应剂以外,与化合物4同样地得到化合物5。

[0654] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.19 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 6.50 (s, 2H), 2.80 (t, $J=7.4\text{Hz}$, 4H), 1.78 (五重峰, $J=7.6\text{Hz}$, 4H), 1.45-1.25 (m, 12H), 0.90 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 6H)。

[0655] (化合物6的合成)

[0656] [化31]

[0657]

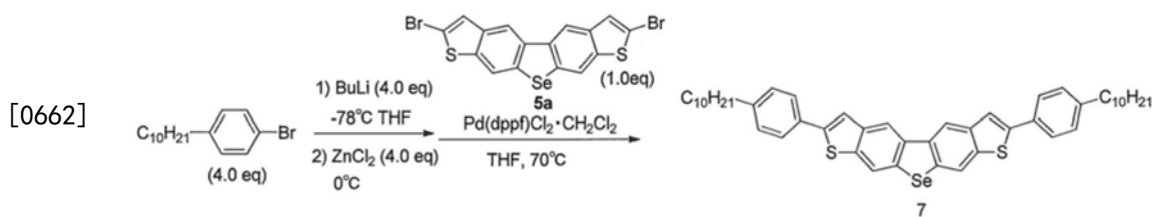


[0658] 在中间体5a (200mg, 0.40mmol) 中加入N,N-二甲基甲酰胺4ml, 加入氯化锂溶液 (0.5mol/L四氢呋喃溶液, 2.0ml, 2.6mmol)、四(三苯基膦)钯 (0) (23mg, 0.020mmol), 在100°C下搅拌3小时。然后, 将反应液浓缩, 通过柱色谱(氯仿)、再结晶(甲苯)进行纯化, 得到作为白色固体的目标物的化合物6 (205mg, 0.26mmol, 收率65%)。

[0659] $^1\text{H NMR}$ (四氯乙烷- d_2 , 400MHz) δ : 8.46 (s, 2H), 8.18 (s, 2H), 7.47 (s, 4H), 7.16 (s, 2H), 6.92 (s, 2H), 2.63 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 1.69-1.67 (m, 4H), 1.45-1.30 (m, 28H), 0.89 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 6H)。

[0660] (化合物7的合成)

[0661] [化32]



[0663] 将4-正癸基苯基溴化物(475mg, 1.6mmol)、四氢呋喃1.0ml冷却至-78℃,滴加正丁基锂溶液(2.6mol/L己烷溶液, 0.61ml, 1.6mmol),搅拌15分钟后,加入氯化锌(II)溶液(1.0mol/L四氢呋喃溶液, 1.60ml),在0℃下搅拌15分钟。在该反应液中加入中间体5a(200mg, 0.40mmol)、1,1-双(二苯基膦基)二茂铁二氯化钯(II)-二氯甲烷加成物(16.3mg, 0.020mmol),在70℃下搅拌1小时。将反应液浓缩后,通过柱色谱(氯仿)、再结晶(四氢呋喃)得到作为白色固体的目标物的化合物7(150mg, 0.20mmol, 收率 50%)。

[0664] ^1H NMR(四氯乙烷- d_2 , 400MHz) δ : 8.52 (s, 2H), 8.23 (s, 2H), 7.64 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H), 7.61 (s, 2H), 7.25 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 2.66 (t, $J=7.4\text{Hz}$, 4H), 1.71-1.65 (m, 4H), 1.45-1.29 (m, 28H), 0.89 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 6H)。

[0665] (化合物8的合成)

[0666] [化33]

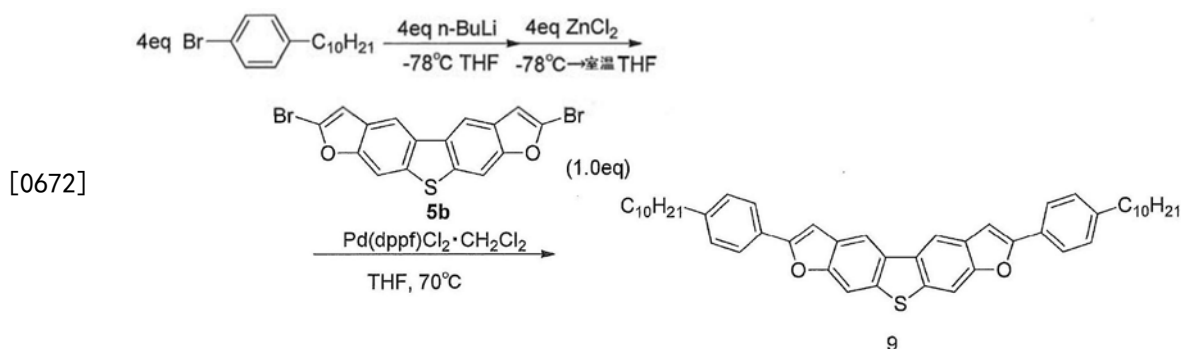


[0668] 除了使用中间体5b代替中间体5a以外,与化合物6同样地得到化合物8。

[0669] ^1H NMR(四氯乙烷- d_2 , 400MHz) δ : 8.24 (s, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.75 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 7.22 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 7.04 (s, 2H), 2.59 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 1.59 (五重峰, $J=6.5\text{Hz}$, 4H), 1.35-1.14 (m, 28H), 0.81 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 6H)。

[0670] (化合物9的合成)

[0671] [化34]



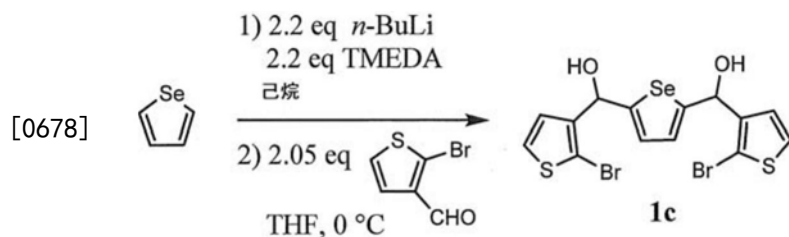
[0673] 除了使用中间体5b代替中间体5a以外,与化合物7同样地得到化合物9。

[0674] ^1H NMR(四氯乙烷- d_2 , 400MHz) δ : 8.26 (s, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.38 (s, 2H), 6.96 (s, 4H), 2.65 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 1.68 (五重峰, $J=7.4\text{Hz}$, 4H), 1.41-1.20 (m, 28H), 0.88 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 6H)。

[0675] (化合物10的合成)

[0676] -中间体1c的合成-

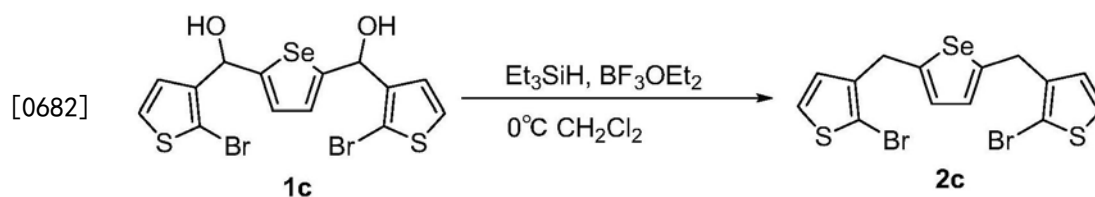
[0677] [化35]



[0679] 将四甲基哌啶 (7.7ml, 51.6mmol) 的己烷溶液115ml冷却至0℃后,滴加正丁基锂 (1.6mol/L己烷溶液, 32ml, 51.6mmol)。搅拌30分钟后,滴加硒吩 (3.30g, 25.2mmol), 在0℃下搅拌1小时后,滴加2-溴-3-噻吩羧醛 (10.1g, 52.9mmol) 的四氢呋喃溶液 115ml, 搅拌20分钟后,升温至室温。将反应液用水淬灭后,用乙酸乙酯萃取,将有机层用硫酸镁干燥。浓缩后得到作为褐色油状物的目标物的中间体1c (12.0g)。所得到的粗目标物不进行进一步纯化而用于后续的反应。

[0680] -中间体2c的合成-

[0681] [化36]

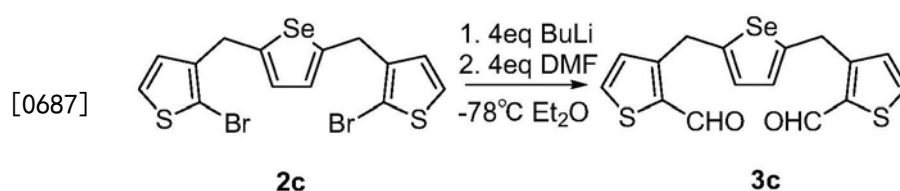


[0683] 除了使用中间体1c代替中间体1a以外,与中间体2a同样地得到中间体2c。

[0684] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 7.22 (d, $J=4.8\text{Hz}$, 2H), 7.05 (d, $J=5.2\text{Hz}$, 2H), 6.82 (d, $J=5.2\text{Hz}$, 2H), 6.72-6.70 (m, 2H), 4.08 (s, 2H)

[0685] -中间体3c的合成-

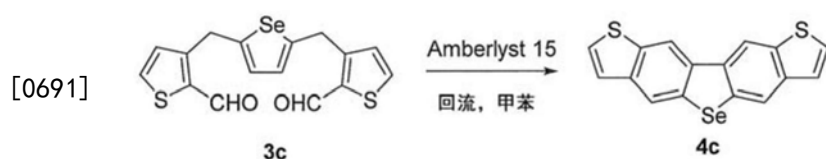
[0686] [化37]



[0688] 除了使用中间体2c代替中间体2a以外,与中间体3a同样地得到中间体3c。所得到的粗目标物不进行进一步纯化而用于后续的反应。

[0689] -中间体4c的合成-

[0690] [化38]



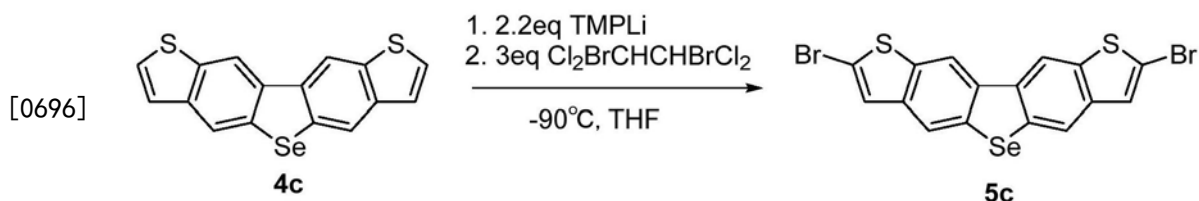
[0692] 除了使用中间体3c代替中间体3a以外,与中间体4a同样地得到中间体4c。

[0693] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.67 (s, 2H), 8.26 (s, 2H), 7.53 (d, $J=5.6\text{Hz}$, 2H), 7.37

(d, J=5.6Hz, 2H) .

[0694] -中间体5c的合成-

[0695] [化39]

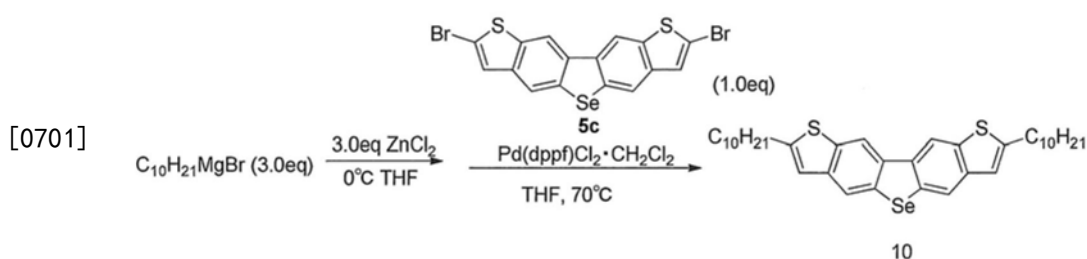


[0697] 除了使用中间体4c代替中间体4a以外,与中间体5a同样地得到中间体5c。

[0698] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.47 (s, 2H) , 8.13 (s, 2H) , 7.36 (s, 2H) .

[0699] -化合物10的合成-

[0700] [化40]

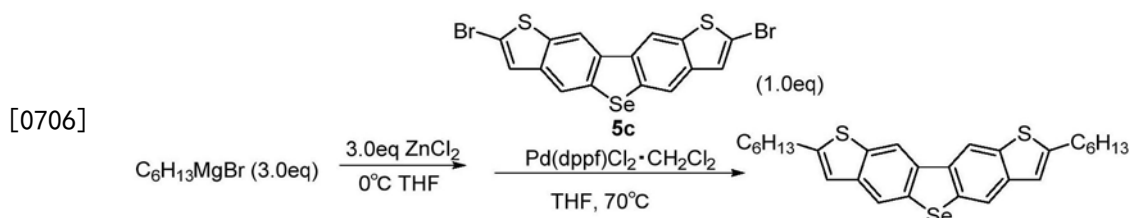


[0702] 除了使用中间体5c代替中间体5a以外,与化合物2同样地得到化合物10。

[0703] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.50 (s, 2H) , 8.07 (s, 2H) , 7.01 (s, 2H) , 2.94 (t, J=7.6Hz, 4H) , 1.82-1.74 (m, 4H) , 1.42-1.27 (m, 28H) , 0.88 (t, J=6.8Hz, 6H) .

[0704] (化合物11的合成)

[0705] [化41]



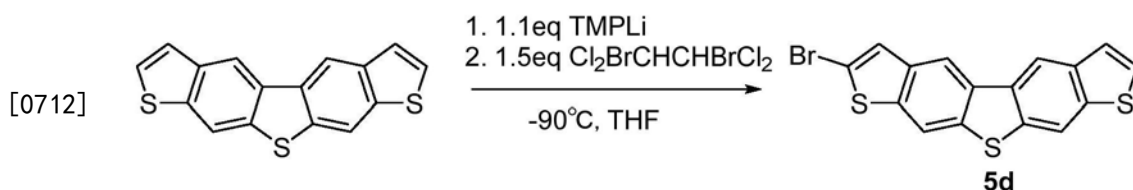
[0707] 除了使用中间体5c代替中间体5a以外,与化合物3同样地得到化合物11。

[0708] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.50 (s, 2H) , 8.07 (s, 2H) , 7.01 (s, 2H) , 2.94 (t, J=7.6Hz, 4H) , 1.82-1.74 (m, 4H) , 1.43-1.32 (m, 12H) , 0.90 (t, J=6.4Hz, 6H) .

[0709] (化合物12的合成)

[0710] -中间体5d的合成-

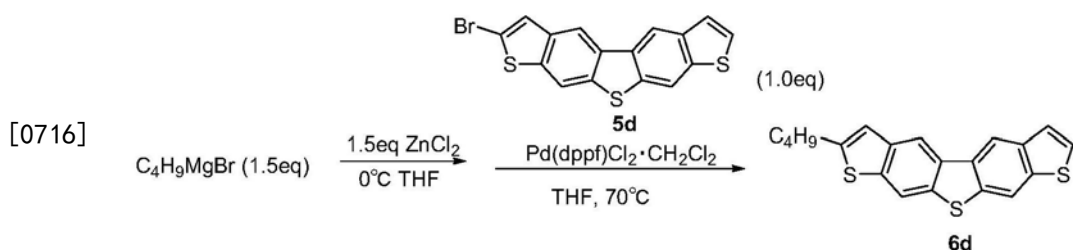
[0711] [化42]



[0713] 除了将有机锂试剂和二溴四氯乙烷的当量分别减少至1.1当量、1.5当量以外,与中间体1同样地得到中间体5d。

[0714] -中间体6d的合成-

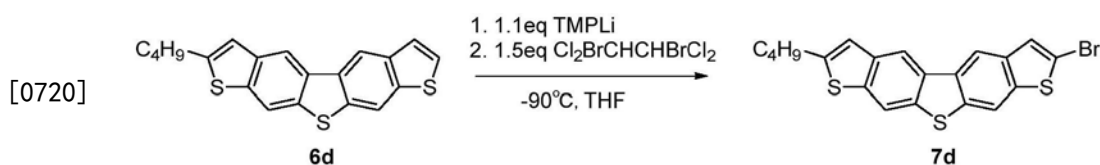
[0715] [化43]



[0717] 除了使用中间体5d代替中间体5a并且使有机锌试剂和钯催化剂的当量为二分之一以外,与化合物2同样地得到中间体6d。

[0718] -中间体7d的合成-

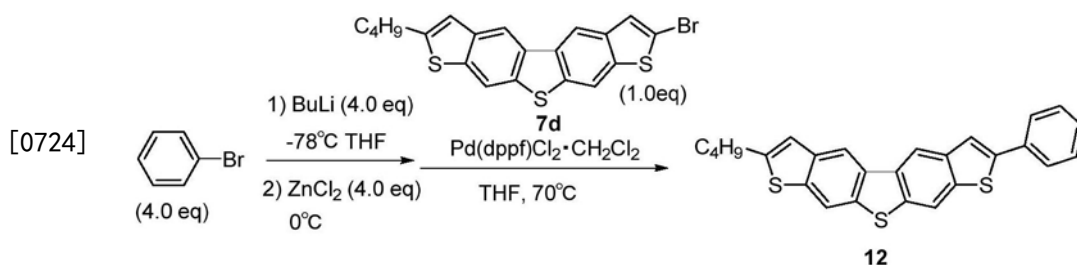
[0719] [化44]



[0721] 除了使用中间体6d代替中间体5d的材料以外,与中间体5d同样地得到中间体 7d。

[0722] -化合物12的合成-

[0723] [化45]



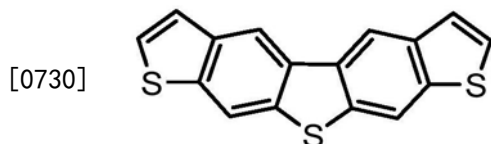
[0725] 除了使用中间体7d代替中间体5a作为原料、并且使用溴苯代替4-正癸基苯基溴化物作为反应剂以外,与化合物7同样地得到化合物12。所得到的化合物12通过质谱分析确认为目标化合物。

[0726] APCI-MS m/z ; 429.0760 (M+1)

[0727] 下述结构的比较化合物1按照J.Org.Chem.2005,70,4502记载的合成法合成。

[0728] [化46]

[0729] 比较化合物1

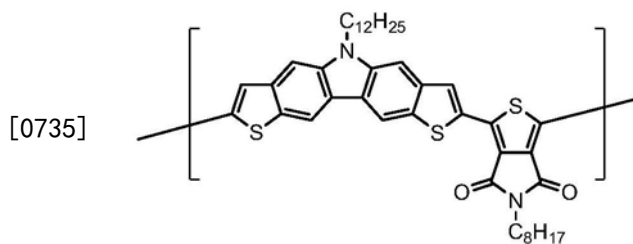


[0731] 下述比较化合物2~4分别参考日本特开2013-235903号公报、CN102206225A、W02011/126225号进行合成。关于比较化合物2和3, GPC (Gel Permeation Chromatography, 凝胶渗透色谱法) 测定的结果是, 重均分子量 M_w (weight-average molecular weight) 为40000。比较化合物4为W02011/126225号的化合物49。

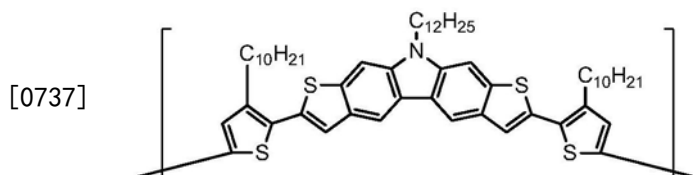
[0732] 比较化合物5参考Tetrahedron 66 (2010) 8778~8784进行合成。

[0733] [化47]

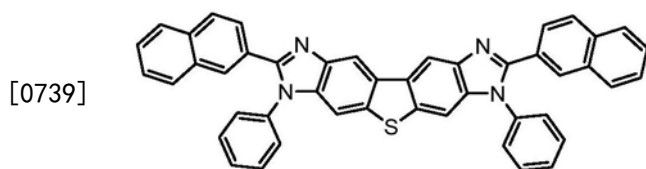
[0734] 比较化合物2



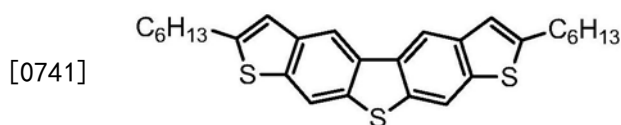
[0736] 比较化合物3



[0738] 比较化合物4



[0740] 比较化合物5



[0742] <元件制作、评价>

[0743] 元件制作中使用的材料通过高效液相色谱法确认纯度(254nm的吸收强度面积比)为99.0%以上。

[0744] <由一种化合物形成半导体有源层(有机半导体层)>

[0745] 以苯甲醚作为溶剂将上述化合物1~12和比较化合物1~5中的任意一种制备成0.1质量%溶液,并加热至50℃,将所得的溶液作为有机半导体器件用涂布液。

[0746] 实施例1~12和比较例1~5中,通过图4记载的方法实施有机半导体膜的形成。详细如下所示。

[0747] 使用在n型硅基板(厚度0.4mm)的表面上形成有200nm的SiO₂热氧化膜的25mm × 25mm基板作为基板A。基板A的热氧化膜的表面进行UV (ultraviolet, 紫外线) - 臭氧清洗后,进行了β-苯乙基三甲氧基硅烷处理。

[0748] 在基板A的β-苯乙基三甲氧基硅烷处理面上,如图4(A)所示以达到基板A与部件B接触的状态的方式将部件B放置于基板A的中央部。部件B使用玻璃制且长10mm × 宽2mm × 高5mm的部件,图4(A)的左右方向(X轴方向)为部件B的宽度方向,图4(A)的上下方向(Z轴方向)为部件B的高度方向,图4(B2)的上下方向(Y轴方向)为部件B的长度方向。

[0749] 将基板加热至50℃,使用移液管如图4(A)所示以与基板A和部件B这两者都接触的方式从部件B的侧部在基板上滴下1滴(约0.05ml)通过上述方法制备的涂布液,结果,如图4(B1)和图4(B2)所示,涂布液滴加到了基板A的表面内的一部分上。在与部件B的界面处,形

成了凹状的弯月面。

[0750] 如图4(C)所示,在维持使基板A与部件B接触的状态的同时,并且,在使基板A与部件B的位置关系静止的状态下,使涂布液自然干燥。然后,在60℃下在 10^{-3} MPa的压力下减压干燥8小时,由此,使化合物1~12、比较化合物1~5中的任意一种化合物的结晶析出,形成有机半导体膜。结晶是否析出通过利用偏振光显微镜的观察来确认。

[0751] 使用所得到的有机半导体膜作为半导体有源层,进而使用掩模分别蒸镀作为电荷注入受主的F4-TCNQ 1nm和金电极40nm,由此,得到FET特性测定用的有机晶体管元件。将所得到的有机晶体管元件作为实施例1~12和比较例1~5的有机晶体管元件(以下也称为元件1~12和比较元件1~5)。

[0752] <评价>

[0753] 实施例1~12和比较例1~5的有机晶体管元件的FET特性使用连接有半自动点测机(VECTORSEMICON制造,AX-2000)的半导体参数分析仪(Agilent制造,4156C)在常压、大气下进行评价。

[0754] 所得到的结果示于下表36。

[0755] (a)载流子迁移率

[0756] 在各有机晶体管元件(FET元件)的源极-漏极间施加-80V的电压,使栅极电压在20V~-100V的范围内变化,使用表示漏极电流 I_d 的式 $I_d = (w/2L) \mu C_i (V_g - V_{th})^2$ (式中, L 为栅极长度、 w 为栅极宽度、 C_i 为绝缘层的单位面积的容量、 V_g 为栅极电压、 V_{th} 为阈值电压)计算出载流子迁移率 μ 。

[0757] [表36]

[0758]

元件编号	有机半导体材料	载流子迁移率 (cm^2/Vs)	备注
元件 1	化合物 1	2.3	本发明
元件 2	化合物 2	2.0	本发明
元件 3	化合物 3	2.3	本发明
元件 4	化合物 4	1.4	本发明
元件 5	化合物 5	1.3	本发明
元件 6	化合物 6	1.7	本发明
元件 7	化合物 7	1.7	本发明
元件 8	化合物 8	1.4	本发明
元件 9	化合物 9	1.3	本发明
元件 10	化合物 10	1.5	本发明
元件 11	化合物 11	1.4	本发明
元件 12	化合物 12	1.4	本发明
比较元件 1	比较化合物 1	0.1	比较例
比较元件 2	比较化合物 2	0.01	比较例
比较元件 3	比较化合物 3	0.006	比较例
比较元件 4	比较化合物 4	0.02	比较例
比较元件 5	比较化合物 5	1.0	比较例

[0759] 由上述表36可知,使用了本发明的化合物的各实施例的有机晶体管元件的载流子

迁移率高,优选作为有机半导体材料使用。

[0760] 另一方面可知,将通式(1)的范围外的比较化合物1~5作为有机半导体材料用于半导体有源层的有机晶体管元件的载流子迁移率低。

[0761] [实施例13~24和比较例6~8]

[0762] <底栅-底接触型元件的制作>

[0763] 实施例13~24和比较例6~8中,制成了底栅-底接触型的有机晶体管元件。详细如下所示。

[0764] 将化合物1的0.1质量%苯甲醚溶液加热至100℃,将所得的溶液在氮气气氛下流延到加热至90℃的FET特性测定用基板上,从而得到非发光性有机晶体管元件2。作为FET特性测定用基板,使用具有作为源极和漏极的配置为梳齿型的铬/金(栅极宽度 $W=100\text{mm}$ 、栅极长度 $L=100\mu\text{m}$)、作为绝缘膜的 SiO_2 (膜厚200nm)的底栅-底接触结构的硅基板)。将所得到的元件13作为实施例13的有机晶体管元件。

[0765] 除了使用化合物2~12或者比较化合物1、2或5中的任意一种来代替化合物1以外,与元件13同样地制作元件14~24和比较元件6~8。将所得到的元件14~24和比较元件6~8作为实施例14~24和比较例6~8的有机晶体管元件。

[0766] <评价>

[0767] 通过与实施例1相同的方法评价元件13~24和比较元件6~8的有机晶体管元件的FET特性。其结果示于下表37。

[0768] [表37]

[0769]

元件编号	有机半导体材料	载流子迁移率 (cm^2/Vs)	备注
元件 13	化合物 1	0.56	本发明
元件 14	化合物 2	0.50	本发明
元件 15	化合物 3	0.50	本发明
元件 16	化合物 4	0.45	本发明
元件 17	化合物 5	0.45	本发明
元件 18	化合物 6	0.55	本发明
元件 19	化合物 7	0.50	本发明
元件 20	化合物 8	0.48	本发明
元件 21	化合物 9	0.42	本发明
元件 22	化合物 10	0.48	本发明
元件 23	化合物 11	0.45	本发明
元件 24	化合物 12	0.50	本发明
比较元件 6	比较化合物 1	0.03	比较例
比较元件 7	比较化合物 2	<0.001	比较例
比较元件 8	比较化合物 5	0.3	比较例

[0770] [实施例25~36和比较例9~11]

[0771] <使用了聚合物粘结剂的底栅-底接触型元件的制作>

[0772] 除了在实施例13中使用以1:1的质量比含有化合物1和聚 α -甲基苯乙烯的材料(材料1')来代替化合物1以外,与实施例13同样地制作底栅-底接触型元件25。将所得到的

元件25作为实施例25的有机晶体管元件。

[0773] 除了在元件25的制作中使用化合物2~12或者比较化合物1、2或5中的任意一种来代替化合物1以外,与元件25同样地制作元件26~36和比较元件9~11。将所得到的元件26~36和比较元件9~11作为实施例26~36和比较例9~11的有机晶体管元件。需要说明的是,将以1:1的质量比含有化合物2~12和聚 α -甲基苯乙烯的材料分别作为材料2'~12'。

[0774] <评价>

[0775] 通过与实施例1相同的方法评价元件25~36和比较元件9~11的有机晶体管元件的FET特性。其结果示于下表38。

[0776] [表38]

元件编号	有机半导体材料	载流子迁移率 (cm^2/Vs)	备注
元件 25	材料 1'	0.90	本发明
元件 26	材料 2'	0.88	本发明
元件 27	材料 3'	0.90	本发明
元件 28	材料 4'	0.58	本发明
元件 29	材料 5'	0.52	本发明
元件 30	材料 6'	0.75	本发明
[0777] 元件 31	材料 7'	0.70	本发明
元件 32	材料 8'	0.48	本发明
元件 33	材料 9'	0.45	本发明
元件 34	材料 10'	0.50	本发明
元件 35	材料 11'	0.45	本发明
元件 36	材料 12'	0.58	本发明
比较元件 9	比较化合物 1 和聚 α -甲基苯乙烯	0.02	比较例
比较元件 10	比较化合物 2 和聚 α -甲基苯乙烯	<0.001	比较例
比较元件 11	比较化合物 5 和聚 α -甲基苯乙烯	0.21	比较例

[0778] 由上述表37和表38可知,使用了本发明的化合物的各实施例的有机晶体管元件即使在底栅-底接触型元件的情况下和使用了聚合物粘结剂的情况下,载流子迁移率也高,优选用作有机半导体材料。

[0779] 另一方面可知,将通式(1)的范围外的比较化合物1、2、5作为有机半导体材料用于半导体有源层的有机晶体管元件的载流子迁移率低。

[0780] [符号的说明]

[0781] 11 基板

[0782] 12 电极

[0783] 13 绝缘体层

[0784] 14 半导体有源层(有机物层、有机半导体层)

[0785] 15a、15b 电极

[0786] 31 基板

[0787] 32 电极

[0788] 33 绝缘体层

- [0789] 34a、34b 电极
- [0790] 35 半导体有源层(有机物层、有机半导体层)
- [0791] 41 涂布液
- [0792] 42 基板A
- [0793] 43 部件B

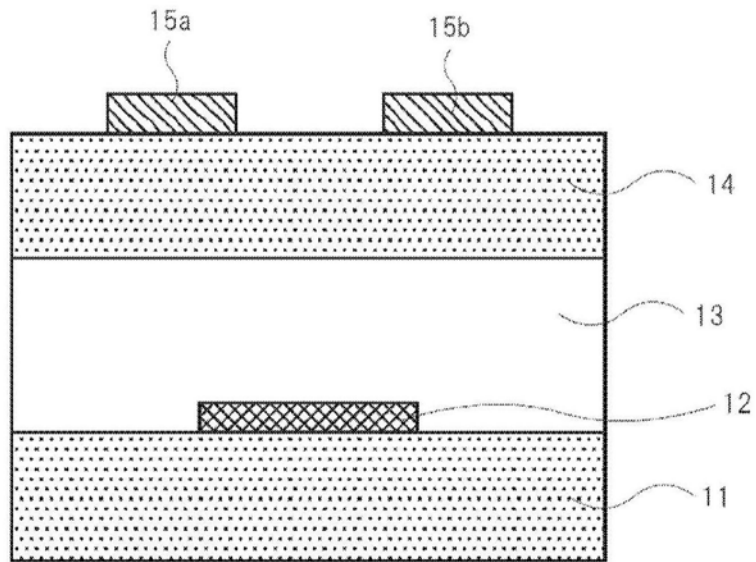


图1

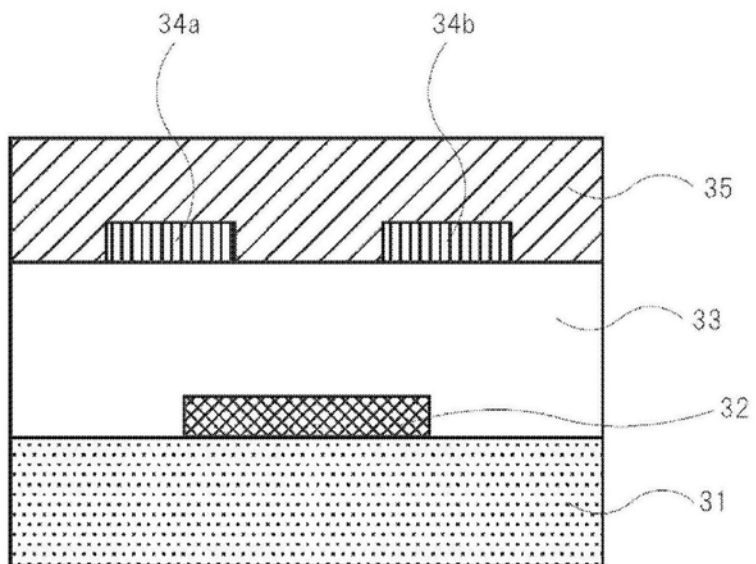


图2

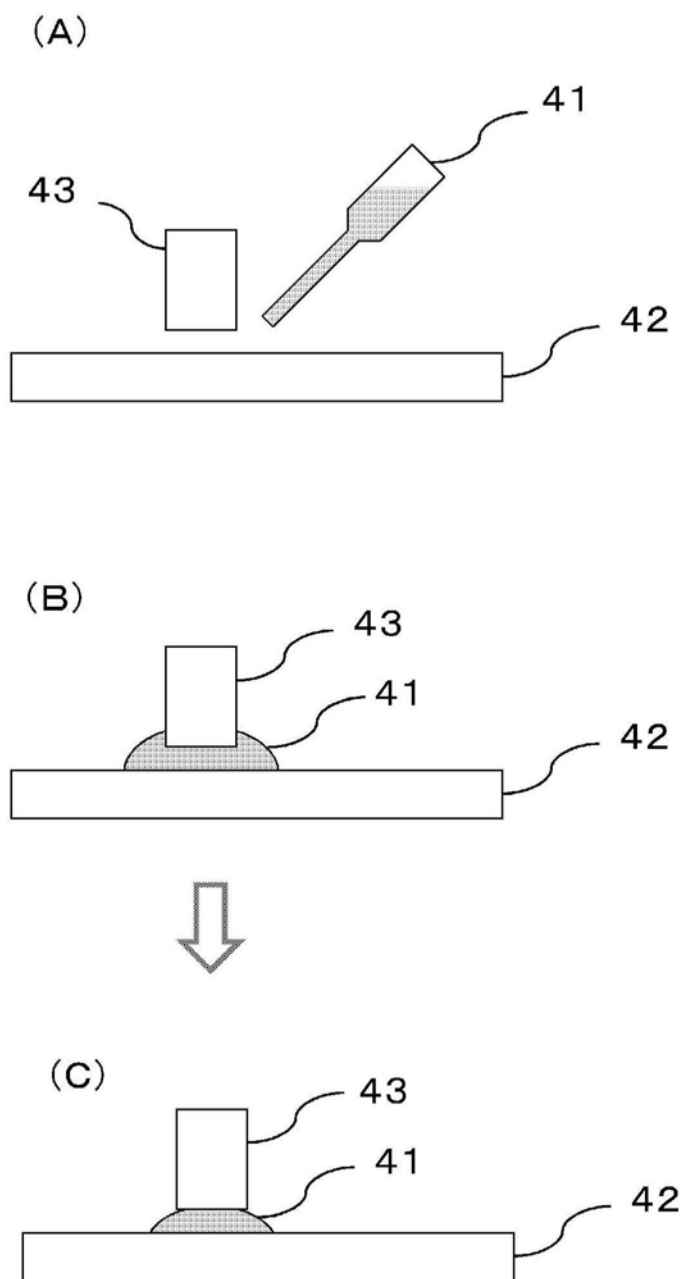


图3

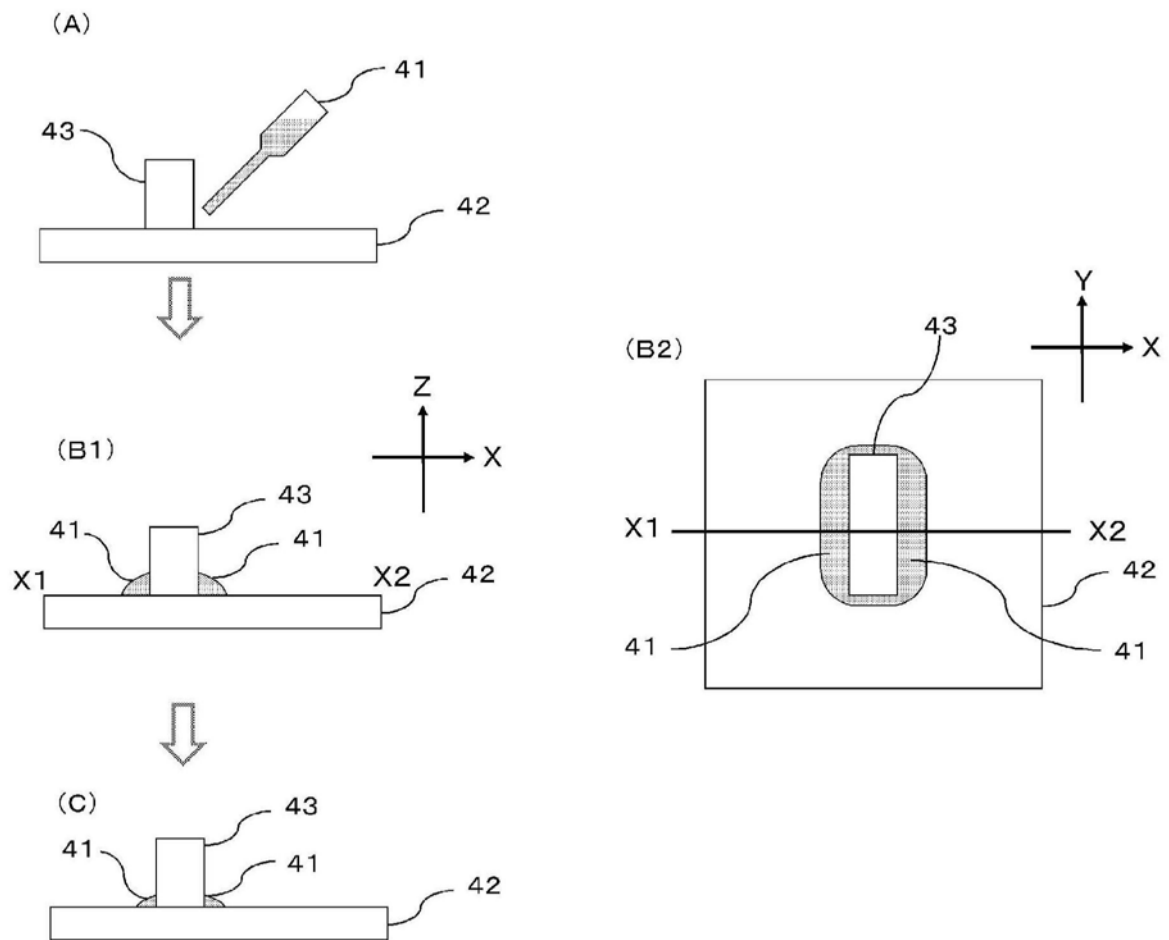


图4

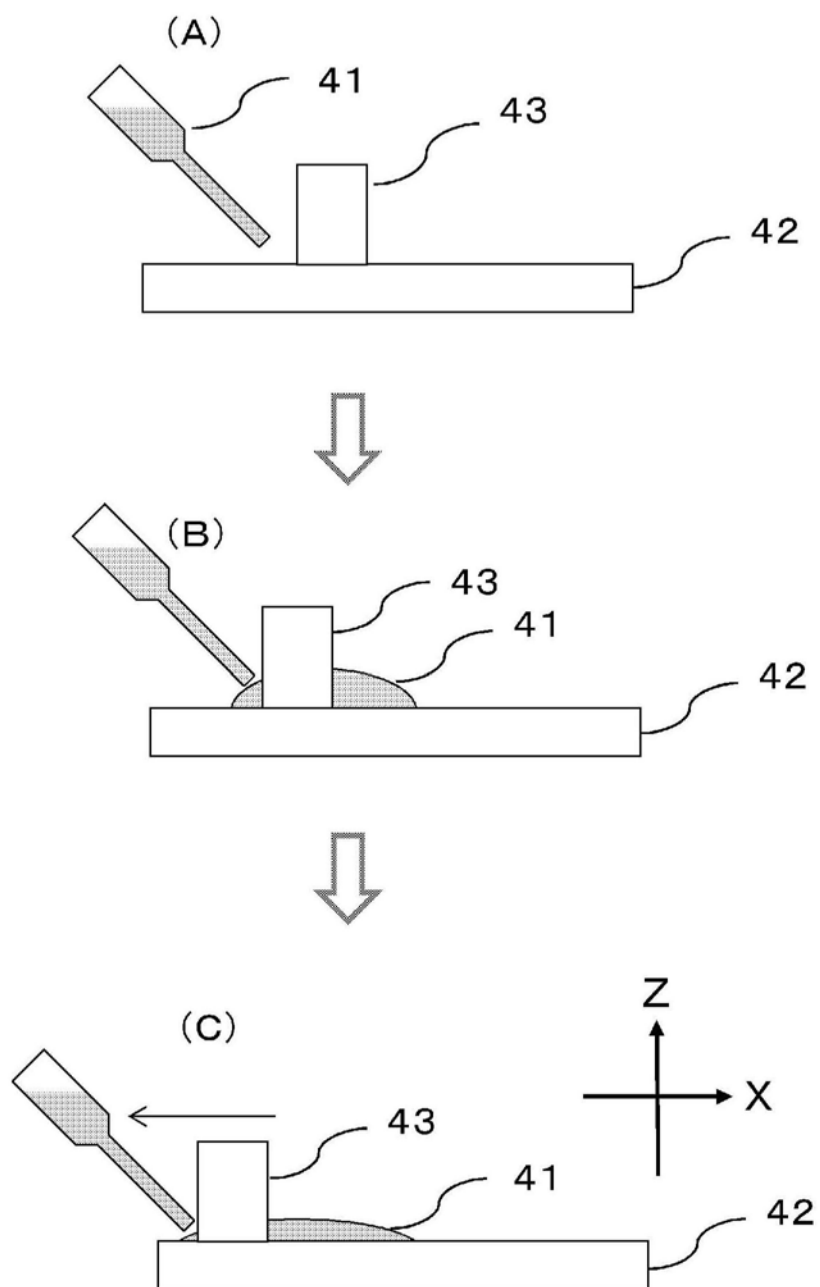


图5

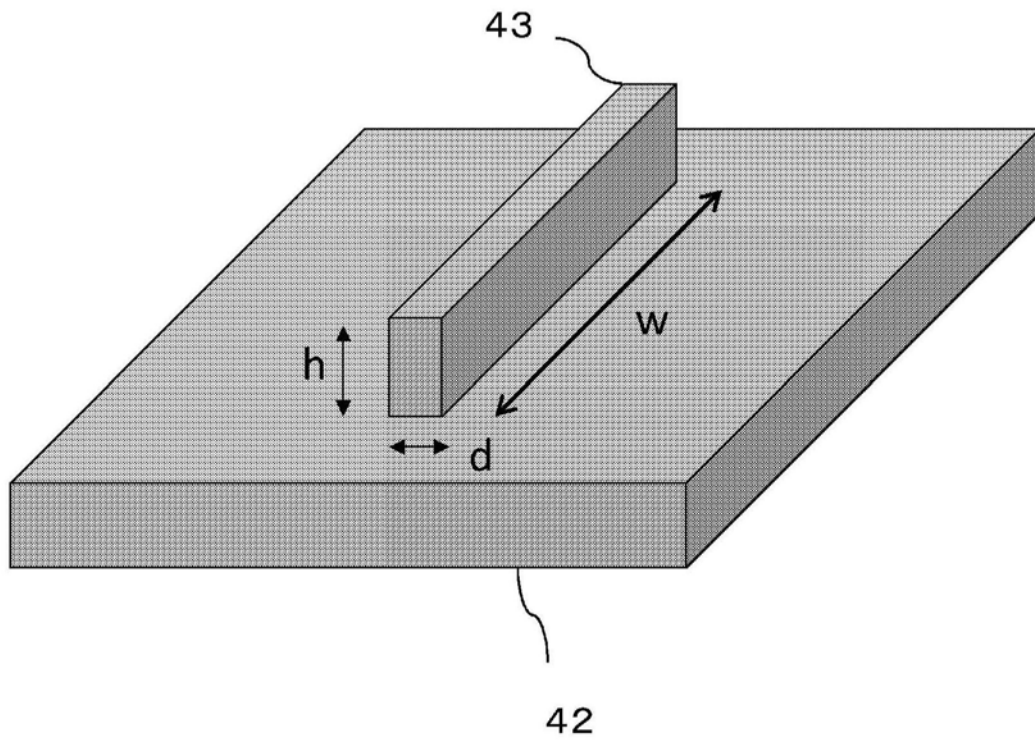


图6

专利名称(译)	晶体管、半导体膜、半导体材料及它们的制造或合成方法、化合物、晶体管用材料、涂布液		
公开(公告)号	CN106104833B	公开(公告)日	2019-05-14
申请号	CN201580014491.8	申请日	2015-03-26
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社 国立大学法人 东京大学		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社 国立大学法人 东京大学		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社 国立大学法人 东京大学		
[标]发明人	津山博昭 野村公笃 宇佐美由久 福崎英治 小柳雅史 北村哲 渡边哲也 冈本敏宏 竹谷纯一		
发明人	津山博昭 野村公笃 宇佐美由久 福崎英治 小柳雅史 北村哲 渡边哲也 冈本敏宏 竹谷纯一		
IPC分类号	H01L51/30 C07D493/14 C07D495/14 C07D497/14 C07D513/14 C07D517/14 C07D519/00 H01L21/336 H01L21/368 H01L29/786 H01L51/05 H01L51/40		
CPC分类号	C07D493/14 C07D495/14 C07D497/14 C07D513/14 C07D517/14 C07D519/00 C09B57/00 H01L51/0068 H01L51/0071 H01L51/0074 H01L51/0558 Y02E10/549 Y02P70/521 C09D5/24 H01L51/0003 H01L51/0545		
代理人(译)	张志楠		
审查员(译)	蒋佳		
优先权	2014063111 2014-03-26 JP 2015049036 2015-03-12 JP		
其他公开文献	CN106104833A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机晶体管，其具有半导体有源层，该半导体有源层含有由下式表示且分子量为3000以下的化合物(X为氧、硫、硒、碲原子或NR₅；Y和Z为CR₆、氧、硫、硒、氮原子或NR₇；含有Y和Z的环为芳香族杂环；R₁和R₂中的任意一个与含有Y和Z的芳香族杂环、或者、R₃和R₄中的任意一个与苯环可以经由特定的二价连接基团而键合；R₁、R₂、R₅~R₈为氢原子、烷基、烯基、炔基、

芳基或杂芳基；R3和R4为烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基；m和n为0~2的整数)，该有机晶体管的载流子迁移率高。本发明提供化合物、非发光性有机半导体器件用有机半导体材料、有机晶体管用材料、非发光性有机半导体器件用涂布液、有机晶体管的制造方法、有机半导体膜的制造方法、非发光性有机半导体器件用有机半导体膜、有机半导体材料的合成方法。

