

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6689393号
(P6689393)

(45) 発行日 令和2年4月28日(2020.4.28)

(24) 登録日 令和2年4月9日(2020.4.9)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 51/30 (2006.01)	HO 1 L 29/28 250H
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/28 100A
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 618B
HO 1 L 21/336 (2006.01)	HO 1 L 29/78 618A
HO 1 L 51/40 (2006.01)	HO 1 L 29/28 310J
請求項の数 18 (全 116 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2018-542394 (P2018-542394)	(73) 特許権者	306037311
(86) (22) 出願日	平成29年9月15日 (2017.9.15)		富士フイルム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/033409		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87) 国際公開番号	W02018/061821	(74) 代理人	110002631
(87) 国際公開日	平成30年4月5日 (2018.4.5)		特許業務法人イイダアンドパートナーズ
審査請求日	平成30年11月22日 (2018.11.22)	(74) 代理人	100076439
(31) 優先権主張番号	特願2016-191915 (P2016-191915)		弁理士 飯田 敏三
(32) 優先日	平成28年9月29日 (2016.9.29)	(74) 代理人	100118809
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 篠田 育男
		(74) 代理人	100161469
			弁理士 赤羽 修一
		(72) 発明者	仮屋 俊博
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
最終頁に続く			

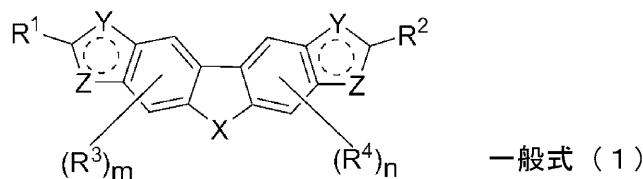
(54) 【発明の名称】 有機半導体膜形成用組成物、有機半導体膜及びその製造方法、並びに、有機半導体素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2種の有機半導体を含有する有機半導体膜形成用組成物であって、
前記有機半導体の1種が、下記一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物と異種の母核を有する、分子量5000以下の低分子有機半導体化合物であって、下記式(A-1)で表される低分子有機半導体化合物であり、
前記有機半導体の別の1種が、下記一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物であって、分子量3000以下の縮合ヘテロ環化合物である、
有機半導体膜形成用組成物。

【化1】



一般式(1)中、

Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又はNR⁵を示す。

Y及びZはCR⁶、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子又はNR⁷を示し、Y及びZを有する5員環は芳香族ヘテロ環である。

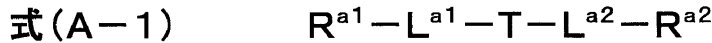
一般式(1)において、 R^1 及び R^2 は直接に又は2価の基Aを介して間接に、Y及びZを含む5員環の環構成原子に結合し、 R^3 及び R^4 は直接に又は2価の基Aを介して間接に、ベンゼン環の環構成原子に結合している。この2価の基Aは-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-及び-SO₂-から選ばれる基であるか、又はこれらの基の2種以上が連結してなる基である。

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

R^3 及び R^4 はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

m及びnは0~2の整数である。

【化2】



式(A-1)中、Tは3環以上9環以下の縮環構造を有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。

L^{a1} 及び L^{a2} は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

R^{a1} 及び R^{a2} は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

【請求項2】

前記Y及びZを有する5員環が、チオフェン環、フラン環、セレノフェン環、ピロール環、チアゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環及びオキサゾール環から選ばれる環である請求項1に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【請求項3】

前記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 それぞれの炭素数が30以下である請求項1又は2に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【請求項4】

前記m及びnがともに0である請求項1~3のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【請求項5】

前記 R^1 及び R^2 が炭素数20以下のアルキル基、炭素数20以下のアリール基、又は炭素数20以下のヘテロアリール基である請求項1~4のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。

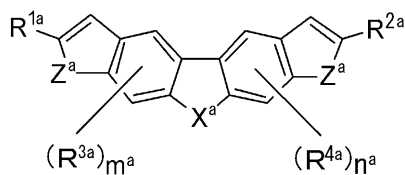
【請求項6】

前記 R^1 と R^2 とが同一であり、前記 R^3 と R^4 とが同一であり、かつmとnとが同一である請求項1~5のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。

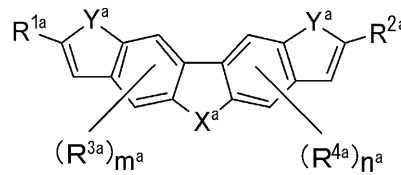
【請求項7】

前記一般式(1)で表わされる化合物が、下記一般式(2)又は(3)で表される化合物である請求項1に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【化3】



一般式(2)



一般式(3)

一般式(2)及び(3)中、

X^a は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。

10

20

30

40

50

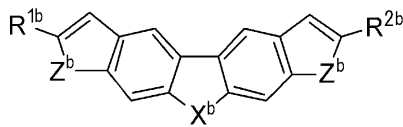
Y^a 及び Z^a は酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は NR^{7a} を示す。 R^{7a} は前記一般式 (1) における R^7 と同義である。

R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 m^a 及び n^a は、それぞれ一般式 (1) における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m 及び n と同義であり、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} の環構成原子との結合形態も、それぞれ一般式 (1) における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の環構成原子との結合形態と同じである。

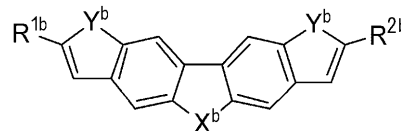
【請求項 8】

前記一般式 (2) で表される化合物が下記一般式 (4) で表され、前記一般式 (3) で表される化合物が下記一般式 (5) で表される請求項 7 に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【化 4】



一般式 (4)



一般式 (5)

一般式 (4) 及び (5) 中、

X^b 、 Y^b 及び Z^b は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。

R^{1b} 及び R^{2b} は、それぞれ一般式 (2) における R^{1a} 及び R^{2a} と同義であり、 R^{1b} 及び R^{2b} の環構成原子との結合形態も、それぞれ一般式 (2) における R^{1a} 及び R^{2a} の環構成原子との結合形態と同じである。

【請求項 9】

前記 R^{1b} 及び R^{2b} が、脂肪族炭化水素基を有する請求項 8 に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【請求項 10】

前記 R^{1b} 及び R^{2b} が、直鎖状脂肪族炭化水素基を有するアリール基を示すか、又は、直鎖状脂肪族炭化水素基を有するヘテロアリール基を示す請求項 8 又は 9 に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【請求項 11】

前記縮合ヘテロ環化合物の含有量が、前記有機半導体膜形成用組成物中の有機半導体の合計質量に対して、20質量%以下である請求項 1～10のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【請求項 12】

前記低分子有機半導体化合物と前記縮合ヘテロ環化合物との含有量の比が、低分子有機半導体化合物：縮合ヘテロ環化合物の質量比で70：30～99：1である請求項 1～11のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【請求項 13】

沸点が180 以上で、溶解度パラメータが $17.0 \sim 23.0 \text{ MPa}^{1/2}$ である溶媒を少なくとも1種含有する請求項 1～12のいずれか1項に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【請求項 14】

前記溶媒が、ナフタレン骨格を有する請求項 13 に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【請求項 15】

前記ナフタレン骨格を有する溶媒を50質量%以上含有する請求項 14 に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の有機半導体膜形成用組成物を基板上に塗布する工程を含む、有機半導体膜の製造方法。

【請求項 17】

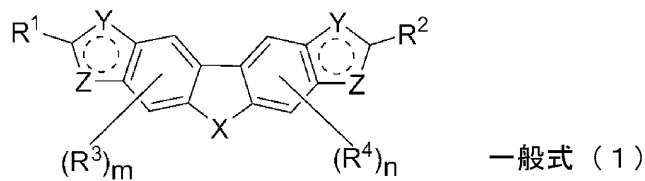
少なくとも 2 種の有機半導体を含有する有機半導体膜であって、

前記有機半導体の 1 種が、下記一般式 (1) で表される縮合ヘテロ環化合物と異種の母核を有する、分子量 5000 以下の低分子有機半導体化合物であって、下記式 (A-1) で表される低分子有機半導体化合物であり、

前記有機半導体の別の 1 種が、下記一般式 (1) で表される縮合ヘテロ環化合物であって、分子量 3000 以下の縮合ヘテロ環化合物である、
有機半導体膜。

10

【化 5】



一般式 (1) 中、

X は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又は NR^5 を示す。

Y 及び Z は CR^6 、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子又は NR^7 を示し、Y 及び Z を有する 5 員環は芳香族ヘテロ環である。

20

一般式 (1) において、 R^1 及び R^2 は直接に又は 2 価の基 A を介して間接に、Y 及び Z を含む 5 員環の環構成原子に結合し、 R^3 及び R^4 は直接に又は 2 価の基 A を介して間接に、ベンゼン環の環構成原子に結合している。この 2 価の基 A は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^8-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 及び $-\text{SO}_2-$ から選ばれる基であるが、又はこれらの基の 2 種以上が連結してなる基である。

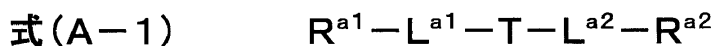
R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

R^3 及び R^4 はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

30

m 及び n は 0 ~ 2 の整数である。

【化 6】



式 (A-1) 中、T は 3 環以上 9 環以下の縮環構造を有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。

L^{a1} 及び L^{a2} は、各々独立に、単結合又は 2 価の連結基を表す。

R^{a1} 及び R^{a2} は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

【請求項 18】

40

請求項 17 に記載の有機半導体膜を有する有機半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体膜形成用組成物、有機半導体膜及びその製造方法、並びに、有機半導体素子に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ若しくは有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ等のディスプレイ、RFID (radio frequency identifier: RF タグ) 若

50

しくはメモリ等の論理回路を用いる装置、又は、太陽電池等には、有機薄膜トランジスタ等の有機半導体素子が利用されている。中でも、有機半導体層（有機半導体膜ともいう。）を有する有機半導体素子は、軽量化が可能で、その製造に印刷法を適用できることから低コスト化も可能で、更に柔軟性にも優れる。そのため、シリコン系半導体層を有する無機半導体素子に代わる次世代半導体素子として注目され、開発が進められている。

【0003】

有機薄膜トランジスタの高性能化にはキャリア移動度の向上が重要な要素となる。そのため、キャリア移動度の向上を実現すべく、有機半導体層、又は有機半導体層に用いる有機半導体が検討されてきた。

例えば、特許文献1には、チエノピスベンゾチオフェン構造を有する化合物を含有する有機半導体層を備えた有機トランジスタが記載されている。また、特許文献2には、5環の縮合環構造を有する特定の化合物を含有する有機半導体層を備えた有機トランジスタが記載されている。更に、特許文献3には、1,000Hzで3.3以下の誘電率を有する有機結合剤樹脂と特定の式Aで表されるポリアセンとを含有する有機半導体層を備えた有機トランジスタが記載されている。特許文献4には、結晶性低分子有機半導体化合物の結晶粒の間の隙間に、有機半導体成分として、共役系高分子化合物と非晶状態の低分子化合物との少なくとも一方を介在させた有機半導体層を備えた有機半導体素子が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2015-195361号公報

【特許文献2】特開2015-195362号公報

【特許文献3】特許第5089986号公報

【特許文献4】特許第4545373号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、近年、ディスプレイの高解像度化又は論理回路の高速化に伴い、キャリア移動度の更なる向上が求められている。

上述のように、有機半導体素子の有機半導体層は、通常、印刷法により形成することができる。しかしながら、本発明者らが検討したところ、上記の有機結合剤樹脂又は共役系高分子化合物を含有する有機半導体層は、印刷法、とりわけインクジェット法では形成しにくく、たとえ形成できたとしても十分なキャリア移動度を示さないことが判明した。更に、上述の有機結合剤樹脂又は共役系高分子化合物は、有機半導体層を形成する際に用いる溶媒を抱き込みやすく（有機半導体層中に残存しやすく）、溶媒を抱き込んだ有機半導体層を備えた有機半導体素子は閾値電圧のヒステリシスが大きくなることも見出した。

【0006】

本発明は、有機半導体素子の有機半導体膜の形成に用いることにより、得られる有機半導体素子のキャリア移動度を高めることができ、しかもヒステリシスを低減することができる有機半導体膜形成用組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、この有機半導体膜形成用組成物を用いた有機半導体膜及びその製造方法を提供することを課題とする。更に、本発明は、高いキャリア移動度と小さなヒステリシスとを示す有機半導体素子を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、有機半導体素子の有機半導体膜を印刷法で形成するに際し、分子量5000以下の低分子有機半導体化合物と、下記一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物であって上記低分子有機半導体化合物と異なる化学構造を有し、かつ分子量が3000以下の縮合ヘテロ環化合物とを組み合わせ用いるこ

10

20

30

40

50

とにより、得られる有機半導体素子のキャリア移動度を高めることができ、ヒステリシスを低減することもできることを見出した。本発明はこれらの知見に基づき更に検討を重ね、完成されるに至ったものである。

【0008】

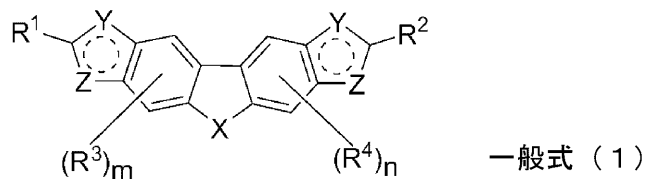
本発明の上記課題は下記的手段により解決された。

< 1 > 少なくとも2種の有機半導体を含む有機半導体膜形成用組成物であって、
上記有機半導体の1種が、下記一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物と異種の母核を有する、分子量5000以下の低分子有機半導体化合物であって、下記式(A-1)で表される低分子有機半導体化合物であり、

上記有機半導体の別の1種が、下記一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物であって、分子量3000以下の縮合ヘテロ環化合物である、
有機半導体膜形成用組成物。

【0009】

【化1】



【0010】

一般式(1)中、

Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又はNR⁵を示す。

Y及びZはCR⁶、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子又はNR⁷を示し、Y及びZを有する5員環は芳香族ヘテロ環である。

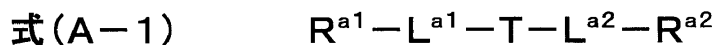
一般式(1)において、R¹及びR²は直接に又は2価の基Aを介して間接に、Y及びZを含む5員環の環構成原子に結合し、R³及びR⁴は直接に又は2価の基Aを介して間接に、ベンゼン環の環構成原子に結合している。この2価の基Aは-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-及び-SO₂-から選ばれる基であるか、又はこれらの基の2種以上が連結してなる基である。

R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

R³及びR⁴はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

m及びnは0~2の整数である。

【化2】



式(A-1)中、Tは3環以上9環以下の縮環構造を有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。

L^{a1}及びL^{a2}は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

R^{a1}及びR^{a2}は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

【0011】

< 2 > Y及びZを有する5員環が、チオフェン環、フラン環、セレノフェン環、ピロール環、チアゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環及びオキサゾール環から選ばれる環である< 1 >に記載の有機半導体膜形成用組成物。

< 3 > R¹、R²、R³及びR⁴それぞれの炭素数が30以下である< 1 >又は< 2 >に記載の有機半導体膜形成用組成物。

< 4 > m及びnがともに0である< 1 >~< 3 >のいずれか1つに記載の有機半導体膜形

10

20

30

40

50

成用組成物。

< 5 > R^1 及び R^2 が炭素数 20 以下のアルキル基、炭素数 20 以下のアリール基、又は炭素数 20 以下のヘテロアリール基である < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載の有機半導体膜形成用組成物。

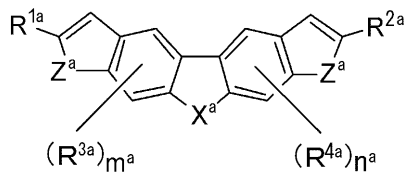
< 6 > R^1 と R^2 とが同一であり、 R^3 と R^4 とが同一であり、かつ m と n とが同一である < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の有機半導体膜形成用組成物。

【 0 0 1 2 】

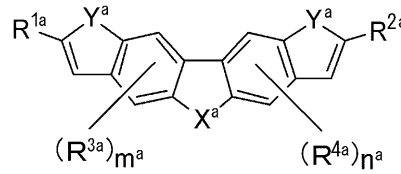
< 7 > 一般式 (1) で表わされる化合物が、下記一般式 (2) 又は (3) で表される化合物である < 1 > に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】



一般式 (2)



一般式 (3)

【 0 0 1 4 】

一般式 (2) 及び (3) 中、

X^a は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。

Y^a 及び Z^a は酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は NR^{7a} を示す。 R^{7a} は一般式 (1) における R^7 と同義である。

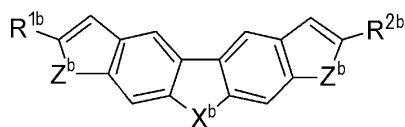
R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 m 及び n は、それぞれ一般式 (1) における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m 及び n と同義であり、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} の環構成原子との結合形態も、それぞれ一般式 (1) における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の環構成原子との結合形態と同じである。

【 0 0 1 5 】

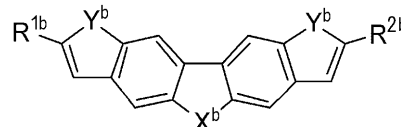
< 8 > 一般式 (2) で表される化合物が下記一般式 (4) で表され、一般式 (3) で表される化合物が下記一般式 (5) で表される < 7 > に記載の有機半導体膜形成用組成物。

【 0 0 1 6 】

【 化 3 】



一般式 (4)



一般式 (5)

【 0 0 1 7 】

一般式 (4) 及び (5) 中、

X^b 、 Y^b 及び Z^b は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。

R^{1b} 及び R^{2b} は、それぞれ一般式 (2) における R^{1a} 及び R^{2a} と同義であり、 R^{1b} 及び R^{2b} の環構成原子との結合形態も、それぞれ一般式 (2) における R^{1a} 及び R^{2a} の環構成原子との結合形態と同じである。

【 0 0 1 8 】

10

20

30

40

50

< 9 > R^{1b} 及び R^{2b} が、脂肪族炭化水素基を有する < 8 > に記載の有機半導体膜形成用組成物。

< 10 > R^{1b} 及び R^{2b} が、直鎖状脂肪族炭化水素基を有するアリール基を示すか、又は、直鎖状脂肪族炭化水素基を有するヘテロアリール基を示す < 8 > 又は < 9 > に記載の有機半導体膜形成用組成物。

< 11 > 縮合ヘテロ環化合物の含有量が、有機半導体膜形成用組成物中の有機半導体の合計質量に対して、20質量%以下である < 1 > ~ < 10 > のいずれか1つ記載の有機半導体膜形成用組成物。

< 12 > 低分子有機半導体化合物と縮合ヘテロ環化合物との含有量の比が、低分子有機半導体化合物：縮合ヘテロ環化合物の質量比で70：30～99：1である < 1 > ~ < 11 > のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物。

10

< 13 > 沸点が180 以上で、溶解度パラメータが17.0～23.0MPa^{1/2}である溶媒を少なくとも1種含有する < 1 > ~ < 12 > のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物。

< 14 > 溶媒が、ナフタレン骨格を有する < 13 > に記載の有機半導体膜形成用組成物。

< 15 > ナフタレン骨格を有する溶媒を50質量%以上含有する < 14 > に記載の有機半導体膜形成用組成物。

< 16 > 上記 < 1 > ~ < 15 > のいずれか1つに記載の有機半導体膜形成用組成物を基板上に塗布する工程を含む、有機半導体膜の製造方法。

【0019】

20

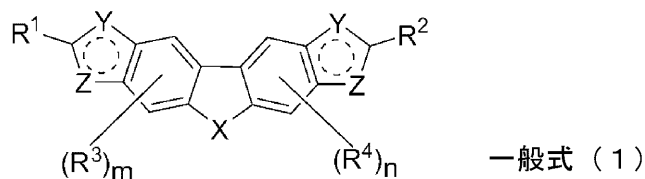
< 17 > 少なくとも2種の有機半導体を含有する有機半導体膜であって、

上記有機半導体の1種が、下記一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物と異種の母核を有する、分子量5000以下の低分子有機半導体化合物であって、下記式(A-1)で表される低分子有機半導体化合物であり、

上記有機半導体の別の1種が、下記一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物であって、分子量3000以下の縮合ヘテロ環化合物である、
有機半導体膜。

【0020】

【化4】



30

【0021】

一般式(1)中、

Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又はNR⁵を示す。

Y及びZはCR⁶、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子又はNR⁷を示し、Y及びZを有する5員環は芳香族ヘテロ環である。

40

一般式(1)において、R¹及びR²は直接に又は2価の基Aを介して間接に、Y及びZを含む5員環の環構成原子に結合し、R³及びR⁴は直接に又は2価の基Aを介して間接に、ベンゼン環の環構成原子に結合している。この2価の基Aは-O-、-S-、-NR⁸-、-CO-、-SO-及び-SO₂-から選ばれる基であるか、又はこれらの基の2種以上が連結してなる基である。

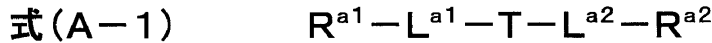
R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

R³及びR⁴はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

m及びnは0～2の整数である。

50

【化6】



式(A-1)中、Tは3環以上9環以下の縮環構造を有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。

L^{a1}及びL^{a2}は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

R^{a1}及びR^{a2}は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

【0022】

<18>上記<17>に記載の有機半導体膜を有する有機半導体素子。

10

【発明の効果】

【0023】

本発明の有機半導体膜形成用組成物は、有機半導体素子の有機半導体膜の形成に用いることにより、得られる有機半導体素子のキャリア移動度を高め、しかもヒステリシスを低減することができる。また、本発明の有機半導体膜は、有機半導体素子の有機半導体膜として用いることにより、得られる有機半導体素子のキャリア移動度を高め、しかもヒステリシスを低減することができる。更に、本発明の有機半導体膜の製造方法は、上述の優れた特性を有する有機半導体膜を製造することができる。本発明の有機半導体素子は高いキャリア移動度と小さなヒステリシスとを示す。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

20

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の有機半導体素子の一例であるボトムゲート-ボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタの一形態を表す断面模式図である。

【図2】本発明の有機半導体素子の一例であるボトムゲート-トップコンタクト型の有機薄膜トランジスタの一形態を表す断面模式図である。

【図3】実施例において、インクジェット印刷法によりソース電極及びドレイン電極を形成する際に用いたマスクの開口部の形成パターンを示す概略平面図である。

【発明を実施するための形態】

30

【0025】

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

【0026】

本明細書において、化合物の表示については、化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む。また、目的とする効果を損なわない範囲で、構造の一部を変化させたものを含む。また、置換又は無置換を明記していない化合物については、目的とする効果を損なわない範囲で、任意の置換基を有するものを含む。このことは、置換基及び連結基等(以下、置換基等という)についても同様である。

【0027】

40

本明細書において、特定の符号で表示された置換基等が複数あるとき、又は、複数の置換基等を同時に規定するときには、特段の断りがない限り、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、複数の置換基等が近接(特に隣接)するとき、特段の断りがない限り、それらが互いに連結して環を形成してもよい。

また、基の炭素数が限定されている場合、この基の炭素数は、特段の断りがない限り、置換基を含めた全炭素数を意味する。

本発明において、基が非環状骨格及び環状骨格を形成しうる場合、特段の断りがない限り、この基は、非環状骨格の基と環状骨格の基を含む。例えば、アルキル基は、直鎖アルキル基、分岐アルキル基及び環状(シクロ)アルキル基を含む。基が環状骨格を形成しう

50

る場合、環状骨格を形成する基の原子数の下限は、この基について具体的に記載した原子数の下限にかかわらず、3以上であり、5以上が好ましい。

【0028】

本発明の好ましい実施形態について以下に説明する。

【0029】

[有機半導体膜形成用組成物]

本発明の有機半導体膜形成用組成物(以下、単に「本発明の組成物」という。)は、少なくとも2種の有機半導体を含有する。

少なくとも2種の有機半導体のうち1種は、分子量5000以下の低分子有機半導体化合物である。別の1種は、後述する一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物であって、上記低分子有機半導体化合物と異なる化学構造を有し、かつ分子量が3000以下の縮合ヘテロ環化合物である。

本発明の組成物は、上記低分子有機半導体化合物及び上記縮合ヘテロ環化合物に加えて、上記低分子有機半導体化合物及び上記縮合ヘテロ環化合物以外の有機半導体、溶媒又は添加剤等を含有してもよい。

【0030】

上記成分について順に説明する。

【0031】

<低分子有機半導体化合物>

低分子有機半導体化合物は、分子量5000以下の有機半導体化合物であれば特に限定されず、有機半導体素子に用いることができる有機半導体が挙げられる。

低分子有機半導体化合物の分子量が5000以下であることにより、後述する溶媒に対する、低分子有機半導体化合物の溶解性を高めることができる。低分子有機半導体化合物の分子量は、溶解性の点で、3000以下であることが好ましく、1,500以下であることが好ましく、1,000以下であることがより好ましく、800以下であることが更に好ましい。低分子有機半導体化合物の分子量は、特に限定されないが、有機半導体膜の膜質安定性の点で、400以上であることが好ましく、450以上であることがより好ましく、500以上であることが更に好ましい。

【0032】

低分子有機半導体化合物は、上記分子量を満たす限り、特に限定されず、例えば、3環以上9環以下の縮環構造を有する芳香族炭化水素化合物若しくは複素芳香族化合物、フラレン化合物、フタロシアニン化合物、又は、半導電性重合体等が挙げられる。

3環以上9環以下の縮環構造を有する芳香族炭化水素化合物若しくは複素芳香族化合物は、3環以上9環以下の芳香族環(芳香族炭化水素環及び芳香族複素環)が縮合してなる縮環構造を有する化合物であれば特に限定されない。このような縮環構造としては、例えば後述する式(A-1)のTで示される縮環構造が挙げられる。芳香族炭化水素化合物若しくは複素芳香族化合物としては、例えば後述する式(A-1)表される化合物、好ましくは後述する一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物が挙げられる。この芳香族炭化水素化合物若しくは複素芳香族化合物は、置換基を有していてもいなくてもよい。

フラレン化合物としては、特に限定されず、例えば、C₆₀又はフェニルC₆₀、酞酸メチルエステル(PCBM)等が挙げられる。

フタロシアニン化合物としては、特に限定されず、例えば、銅フタロシアニン、又は、フッ素化銅フタロシアニン等が挙げられる。

半導電性重合体としては、特に限定されず、例えば、ポリクアテルチオフェン(PQT)、若しくは、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)等のポリチオフェン、又は、ポリ[2,5-ビス(3-ドデシルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェン](PBTTT)等のポリチエノチオフェン等が挙げられる。

【0033】

中でも、有機半導体素子のキャリア移動度等の性能がより向上する等の観点から、3環以上9環以下の縮環構造を有する芳香族炭化水素化合物若しくは複素芳香族化合物が好ま

10

20

30

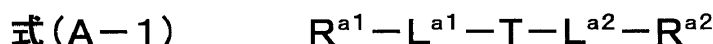
40

50

しく、下記式 (A - 1) で表される化合物がより好ましい。

【0034】

【化5】



【0035】

式 (A - 1) 中、T は 3 環以上 9 環以下の縮環構造を有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基 (芳香族ヘテロ環基) を表す。

L^{a1} 及び L^{a2} は、各々独立に、単結合又は 2 価の連結基を表す。

10

R^{a1} 及び R^{a2} は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

【0036】

T は、3 環以上 9 環以下の芳香族環が縮合してなる縮環構造から水素原子を 2 つ取り除いた基 (以下、「縮合多環芳香族基」ということがある。) である。上記芳香族環としては、芳香族炭化水素環 (例えば、ベンゼン環)、又は、芳香族複素環 (例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、セレノフェン環、イミダゾール環、テルロフェン環、オキサゾール環、チアゾール環、セレナゾール環、ピリジン環若しくはピリミジン環) が挙げられる。

T の縮環構造は、3 ~ 7 環の芳香族環の縮環構造であることが好ましく、4 ~ 6 環の芳香族環の縮環構造であることがより好ましく、5 環又は 6 環の芳香族環の縮環構造であることが更に好ましい。

20

T は、芳香族複素環基であることが好ましく、この場合、T の縮環構造が有する芳香族環の少なくとも 1 つが芳香族複素環であることが好ましく、キャリア移動度の観点から、2 ~ 7 つの環が上記芳香族複素環であることがより好ましく、3 ~ 5 つの環が上記芳香族複素環であることが更に好ましい。上記芳香族複素環は、環構成ヘテロ原子として、硫黄原子、窒素原子、セレン原子、酸素原子及びテルル原子よりなる群から選択された少なくとも 1 種の原子を含む環が好ましく、硫黄原子、窒素原子、セレン原子及び酸素原子よりなる群から選択された少なくとも 1 種の原子を含む環がより好ましい。このような芳香族複素環として上記のものが挙げられ、後述する一般式 (1) における Y 及び Z を有する 5 員環であることが好ましい。

30

また、キャリア移動度の観点から、上記芳香族複素環は、環構成ヘテロ原子として、1 つの環中に 1 個のヘテロ原子を有することが好ましい。

【0037】

T は、キャリア移動度の観点から、チオフェン環、フラン環、セレノフェン環、ピロール環、チアゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環及びオキサゾール環よりなる群から選択される環を少なくとも 1 つ有することが好ましく、フラン環、チオフェン環及びセレノフェン環よりなる群から選択される環を少なくとも 1 つ有することが好ましく、チオフェン環及び / 又はセレノフェン環を少なくとも有することがより好ましく、チオフェン環を少なくとも有することが更に好ましく、T が有する芳香族複素環が全てチオフェン環であることが特に好ましい。

40

【0038】

式 (A - 1) で表される化合物は、T で示される基を含むが、この基 T が主骨格として含まれることが好ましい。ここで主骨格とは、T で示される基の分子量の割合が、式 (A - 1) で表される化合物の全分子量に対して、30% 以上であることを意味し、40% 以上であることが好ましい。上限は特に制限されないが、溶解性の点から、80% 以下であることが好ましい。

【0039】

T の縮環構造は、芳香族複素環及び / 又はベンゼン環が直線状 (一直線状及びジグザグ状を含む。) に縮環した構造であることが好ましく、3 ~ 7 環の縮環構造を有する、アセン構造、フェナセン構造又はヘテロアセン構造を含むことがより好ましい。

50

ここで、アセン構造とは、ベンゼン環が互いのなす角が 180° となるように直線状に縮環した構造であり、具体的には、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン又はヘプタセン等の各縮環構造が挙げられる。

また、フェナセン構造とは、ベンゼン環がジグザグ状に縮環した構造であり、具体的には、フェナントレン、クリセン又はピセン等の各縮環構造が挙げられる。

更に、ヘテロアセン構造とは、アセン構造又はフェン構造を形成するベンゼン環の一部が芳香族ヘテロ環（例えば、上記の各環が挙げられる。）に置換されたものを意味する。フェン構造とは、ベンゼン環がジグザグ状を含む様式で縮環したものであり、全てがジグザグ状のフェナセン構造もこの中に含まれる。フェン構造に含まれ、フェナセン構造に含まれないものとして、具体的には、ベンゾ[*a*]アントラセン、ベンゾ[*c*]フェナントレン、ジベンゾ[*a, h*]アントラセン、ジベンゾ[*a, j*]アントラセン、ジベンゾ[*c, g*]フェナントレン又はペンタフェン等の各縮環構造が挙げられる。

【0040】

式(A-1)で表される化合物は、Tが、芳香族複素環及び/又はベンゼン環が直線状に縮環した構造であるヘテロアセン骨格を含むことが好ましく、芳香族複素環として後述する一般式(1)におけるY及びZを有する5員環及び/又はベンゼン環が直線状に縮環した構造であるヘテロアセン骨格を含むことがより好ましく、チオフェン環及び/又はベンゼン環が直線状に縮環した構造であるチエノアセン構造を含むことが更に好ましく、縮環数3~7環のチエノアセン構造を含むことが特に好ましい。上記態様であると、より高いキャリア移動度の有機半導体膜が得られる。

また、上記縮合多環芳香族基Tとしては、キャリア移動度の観点から、上記縮合多環芳香族基に含まれるチオフェン環の数は、2~7つが好ましく、3~7つがより好ましく、3~5つが更に好ましい。

【0041】

上記Tの縮環構造の具体例としては、特に限定されないが、下記に示す縮環構造、更には後述する一般式(1)で示される縮環構造が好ましく挙げられる。これらの縮環構造は、後述するように、いずれかの環構成原子に、後述する R^{a1} 及び R^{a2} を有し、更に別の環構成原子に置換基を有していてもよい。

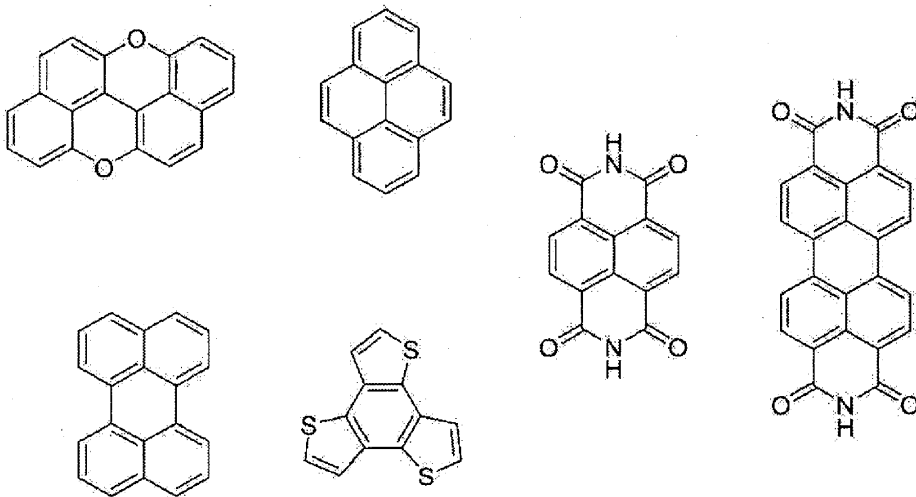
【0042】

10

20

【0044】

【化8】



10

【0045】

上記の縮環構造の中でも、ジナフトチエノチオフェン又はベンゾチエノベンゾチオフェン等の各縮環構造が好ましい。

20

【0046】

式(A-1)中、 L^{a1} 及び L^{a2} は、それぞれ、単結合又は2価の連結基を表し、単結合が好ましい。

2価の連結基としては、特に限定されないが、後述する式(1)における2価の基Aの各基と同義であり、好ましいものも同じである。

【0047】

式(A-1)中、 R^{a1} 及び R^{a2} は、水素原子又は置換基を表し、置換基が好ましい。

R^{a1} 及び R^{a2} として採りうる置換基は、特に限定されないが、後述する一般式(1)における R^1 として採りうる基と同義であり、好ましいものも同じである。中でも、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基であることがより好ましい。

30

R^{a1} 及び R^{a2} として採りうるアルキル基は、一般式(1)における R^1 として採りうるアルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。ただし、式(A-1)で表される化合物においては、溶解性を向上させてキャリア移動度をより高める観点から、 R^{a1} 及び R^{a2} として採りうる2つのアルキル基の炭素数は、それぞれ、1~20であることが好ましく、2~16であることがより好ましく、3~12であることが更に好ましい。 R^{a1} 及び R^{a2} として採りうる2つのアルキル基は、互いに炭素数が異なることが好ましい。

【0048】

R^{a1} 及び R^{a2} として採りうるアリール基は、一般式(1)における R^1 として採りうるアリール基と同義であり、好ましいものも同じである。このアリール基が有しうる置換基としては、特に限定されないが、一般式(1)における R^1 として採りうるアリール基が有しうる置換基と同義であり、好ましいものも同じであり、アルキル基が特に好ましい。 R^{a1} 及び R^{a2} として採りうるアリール基が有しうるアルキル基は、上述の R^{a1} 及び R^{a2} として採りうるアルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。

40

R^{a1} 及び R^{a2} として採りうるアリール基に置換基が結合する位置は、特に限定されないが、アリール基がフェニル基である場合、上記Tに結合する炭素原子に対してパラ位であることが好ましい。

【0049】

R^{a1} 及び R^{a2} として採りうるヘテロアリール基は、一般式(1)における R^1 として

50

採りうるヘテロアリール基と同義であり、好ましいものも同じである。このヘテロアリール基が有しうる置換基としては、特に限定されないが、一般式(1)における R^1 として採りうるヘテロアリール基が有しうる置換基と同義であり、好ましいものも同じであり、アルキル基が特に好ましい。 R^{a1} 及び R^{a2} として採りうるヘテロアリール基が有しうるアルキル基は、上述の R^{a1} 及び R^{a2} として採りうるアルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。

R^{a1} 及び R^{a2} として採りうるヘテロアリール基に置換基が結合する位置は、特に限定されないが、ヘテロアリール基がチエニル基である場合、上記Tと置換基とが2位及び5位で結合していることが好ましい。

【0050】

式(A-1)で表される化合物は、上記 R^{a1} 及び R^{a2} に加えて、更に置換基を有していてもよい。置換基としては、特に限定されず、 $-L^{a1}-R^{a1}$ と同じ基、又は、後述する、 R^1 又は R^2 として採りうるアルキル基が有する置換基が挙げられる。また、置換基は更に置換基により置換されていてもよい。

これらの中でも、更に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアリール基が好ましく、フッ素原子、炭素数1~3の置換若しくは無置換のアルキル基、炭素数1若しくは2の置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換のメチルチオ基、又は、フェニル基がより好ましく、フッ素原子、炭素数1~3の置換又は無置換のアルキル基、炭素数1若しくは2の置換若しくは無置換のアルコキシ基、又は、置換若しくは無置換のメチルチオ基が特に好ましい。

式(A-1)で表される化合物が有していてもよい置換基の数は、(上記Tの縮環構造が採りうる水素原子数-2)個以下であればよく、0~2個が好ましい。

【0051】

式(A-1)で表される化合物において、Tの縮環構造に対する $-L^{a1}-R^{a1}$ 及び $-L^{a2}-R^{a2}$ の結合位置は、特に限定されない。結合位置は、好ましくは、上記縮環構造について点対称、線対称若しくは回転対称の関係にある一対の環構成原子であることが好ましく、更には、縮環構造の両端に位置する環を形成する一対の環構成原子であることが好ましい。

【0052】

式(A-1)で表される化合物の中でも、後述する一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物が好ましい。一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物の詳細については後述する。

【0053】

式(A-1)で表される化合物及びその具体例を以下に示すが、本発明はこれらの化合物に限定されない。

例えば、6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン(TIPS-PEN)、テトラメチルペンタセン若しくはパーフルオロペンタセン等のペンタセン化合物、5,11-ビス(トリエチルシリルエチニル)アントラジチオフェン(TES-ADT)若しくは2,8-ジフルオロ-5,11-ビス(トリエチルシリルエチニル)アントラジチオフェン(diF-TES-ADT)等のアントラジチオフェン化合物(ADT)、ジフェニルベンゾチエノベンゾチオフェン(DPh-BTBT)若しくはジアルキルベンゾチエノベンゾチオフェン(Cn-BTBT)等のベンゾチエノベンゾチオフェン化合物(BTBT)、ジアルキルジナフトチエノチオフェン(Cn-DNTT)等のジナフトチエノチオフェン化合物(DNTT)、ペリキサンテノキサンテン等のジオキサアンタントレン化合物、又は、ルブレン化合物が挙げられる。

下記例示化合物のうち化合物A-19~A-21は、一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物の具体例でもある。

【0054】

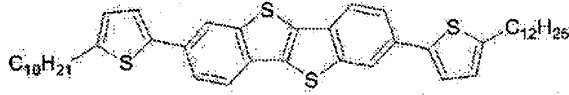
10

20

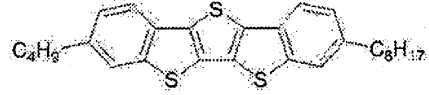
30

40

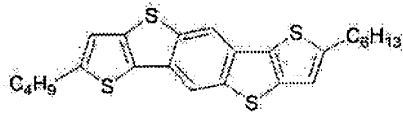
【化9】



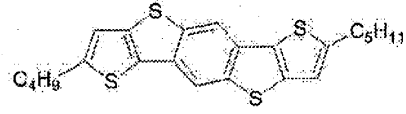
化合物 A-1



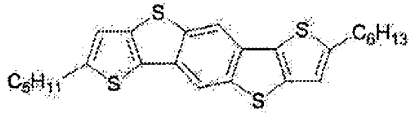
化合物 A-2



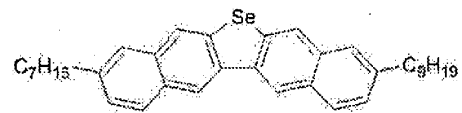
化合物 A-3



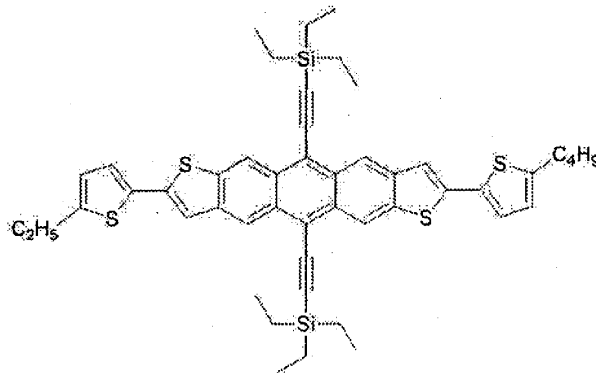
化合物 A-4



化合物 A-5



化合物 A-6



化合物 A-7



化合物 A-8

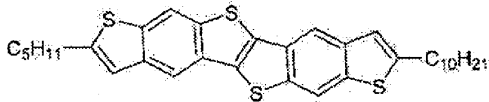
【0055】

10

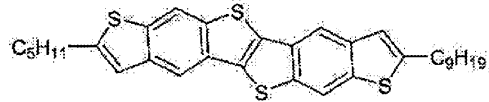
20

30

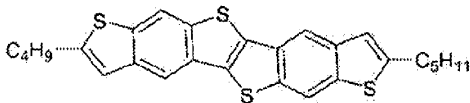
【化10】



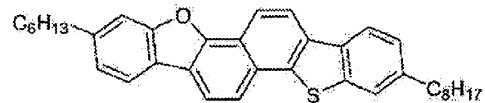
化合物 A-9



化合物 A-10

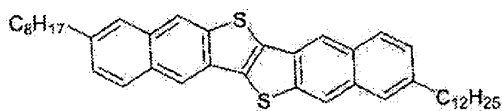


化合物 A-11

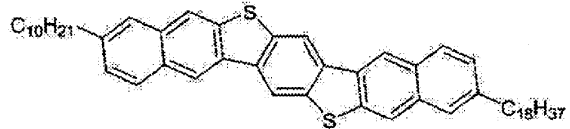


化合物 A-12

10

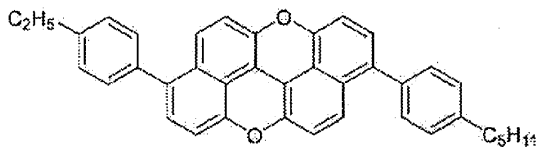


化合物 A-13

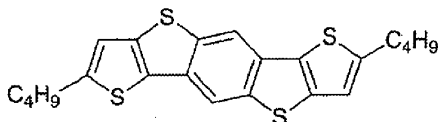


化合物 A-14

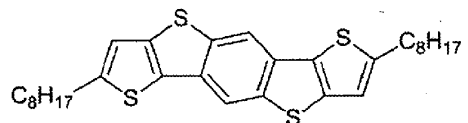
20



化合物 A-15

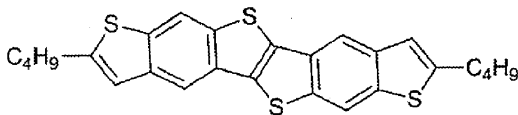


化合物 A-16

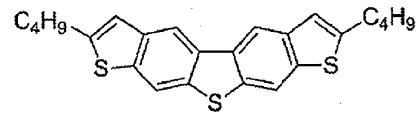


化合物 A-17

30

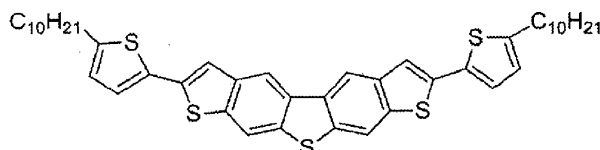


化合物 A-18

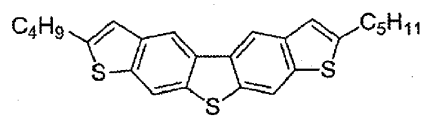


化合物 A-19

40



化合物 A-20



化合物 A-21

【0056】

本発明の組成物中に含有される低分子有機半導体化合物は、1種でもよく、2種以上でもよい。

【0057】

50

低分子有機半導体化合物は、通常の方法により、合成することができ、また市販品を入手することもできる。

例えば、上記式(A-1)で表される化合物は、通常の方法に準拠して、合成できる。式(A-1)で表される化合物の製造方法として、具体的には、特開2011-32268号公報、特開2009-54810号公報、特表2011-526588号公報、特開2012-209329号公報、Scientific Report, 2014, 4, p. 5048、特表2013-540697号公報、特開2009-218333号公報、米国特許出願公開第2008/0142792号明細書、国際公開第2014/156773号、国際公開第2010/098372号、Adv. Mater., 2014, 26, p. 4546、又は、特開2010-6794号公報に記載された各方法が挙げられる。

10

【0058】

本発明の組成物における低分子有機半導体化合物(好ましくは上記式(A-1)で表される化合物)の含有量(本発明の組成物が2種以上の低分子有機半導体化合物を含有する場合は合計量を意味する。以下、同じ。)は、本発明の組成物全質量に対して、0.3~15質量%であることが好ましく、0.5~10質量%であることがより好ましい。この含有量が0.3質量%以上であると、高いキャリア移動度を示す有機半導体素子が得られる。一方、上記含有量が15質量%未満であると、本発明の組成物を印刷法、とりわけインクジェット印刷又はフレキソ印刷法に、好適に適用できる。

【0059】

20

本発明の組成物における、低分子有機半導体化合物(好ましくは上記式(A-1)で表される化合物)の含有量は、固形分の合計質量に対して、5~98質量%であることが好ましく、10~95質量%であることがより好ましく、20~80質量%であることが更に好ましい。

また、後述するバインダーポリマーを除く固形分の合計質量に対する、低分子有機半導体化合物(好ましくは上記式(A-1)で表される化合物)の含有量は、50~99質量%であることが好ましく、85~98質量%であることがより好ましい。

【0060】

更に、本発明の組成物に含有される有機半導体の合計質量に対する、低分子有機半導体化合物の含有量は、上記含有量を満たす範囲内で適宜に設定される。低分子有機半導体化合物の含有量は、80~99質量%であることが好ましく、85~98質量%であることがより好ましい。

30

【0061】

本発明の組成物が上記低分子有機半導体化合物及び後述する縮合ヘテロ環化合物以外の有機半導体を含有する場合、上記低分子有機半導体化合物(好ましくは上記式(A-1)で表される化合物)の含有量は、有機半導体の合計質量に対して、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

【0062】

<縮合ヘテロ環化合物>

40

縮合ヘテロ環化合物は、有機半導体の1種として、本発明の組成物に含有される。この縮合ヘテロ環化合物は、下記一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物であって、上述の低分子有機半導体化合物と異なる化学構造を有している。また縮合ヘテロ環化合物の分子量は3000以下である。

本発明の組成物は、上記低分子有機半導体化合物に加えて縮合ヘテロ環化合物を含有していると、高分子化合物、例えば上記有機結合剤樹脂又は共役系高分子化合物を含有する組成物に比して、印刷法、とりわけインクジェット印刷法によっても、安定して印刷(吐出)される。そのため、本発明の組成物は、コスト又は生産性の点で有機半導体素子の製造方法に好適な印刷法、特にインクジェット印刷法により塗布することができる。そして、印刷方法により形成される有機半導体膜は、高いキャリア移動度を示し、ヒステリシス

50

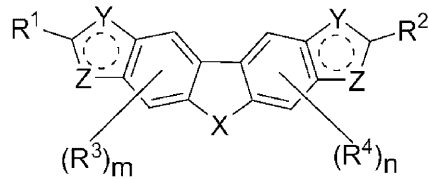
の発生を効果的に低減することができる。

【0063】

まず、縮合ヘテロ環化合物について説明する。

【0064】

【化11】



一般式(1)

10

【0065】

一般式(1)中、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子又はNR⁵を示す。有機半導体層に適用した際のキャリア移動度の観点から、Xは酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であることが好ましい。R⁵の詳細は後述する。

【0066】

Y及びZはCR⁶、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子又はNR⁷を示し、Y及びZを有する5員環は芳香族ヘテロ環である。R⁶及びR⁷の詳細は後述する。

YはCR⁶、酸素原子又は硫黄原子が好ましく、CR⁶又は硫黄原子であることがより好ましい。またZは、CR⁶、酸素原子、硫黄原子又はNR⁷が好ましく、CR⁶、酸素原子又は硫黄原子であることがより好ましく、CR⁶又は硫黄原子であることが更に好ましい。

20

YがCR⁶の場合、Zは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はNR⁷が好ましく、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であることがより好ましく、酸素原子又は硫黄原子であることが更に好ましく、硫黄原子であることが特に好ましい。

またYが酸素原子の場合、ZはCR⁶、酸素原子又は硫黄原子が好ましく、CR⁶又は硫黄原子がより好ましく、CR⁶であることが更に好ましい。

Yが硫黄原子の場合、ZはCR⁶、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子であることが好ましく、CR⁶又は窒素原子がより好ましく、CR⁶であることが更に好ましい。

ZがCR⁶の場合、Yは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はNR⁷が好ましく、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であることがより好ましい。

30

【0067】

一般式(1)中、Y及びZを有する5員環の芳香族ヘテロ環は、チオフェン環、フラン環、セレノフェン環、ピロール環、チアゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環及びオキサゾール環から選ばれる環であることが好ましく、チオフェン環、フラン環、セレノフェン環、ピロール環、チアゾール環及びオキサゾール環から選ばれる環であることがより好ましく、チオフェン環、フラン環、セレノフェン環又はピロール環であることが更に好ましく、中でもチオフェン環又はセレノフェン環が好ましい。

【0068】

一般式(1)中、R¹及びR²は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。R¹及びR²はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基であることが好ましく、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基であることがより好ましい。

40

R¹及びR²として採り得るアルキル基は、炭素数が30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。より詳細には、R¹及びR²として採り得るアルキル基の炭素数は1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~15が更に好ましく、3~11が特に好ましい。アルキル基の炭素数を上記好ましい範囲内とすることにより、分子の直線性を高めることができ、有機半導体層に適用した際にキャリア移動度がより向上し得る。

R¹及びR²として採り得るアルキル基は直鎖でも分岐を有してもよく、環状であって

50

もよい。キャリア移動度の観点からは直鎖アルキル基が好ましい。

【0069】

R¹又はR²が置換基を有するアルキル基である場合、このアルキル基が有する置換基に特に限定はなく、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）；シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20、より好ましくは炭素数4～15のシクロアルキル基であり、このシクロアルキル基は好ましくは5員環又は6員環である。）；アリール基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～18、更に好ましくは炭素数6～15のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基、p-ペンチルフェニル基、3,4-ジペンチルフェニル基、p-ヘプトキシフェニル基、及び3,4-ジヘプトキシフェニル基が挙げられる。）；複素環基（ヘテロ環基）（好ましくは3～8員環、より好ましくは5又は6員環である。環構成原子として酸素原子、硫黄原子及びノ又は窒素原子を有することが好ましい。例えば2-ヘキシルフラニル基が挙げられる。）；シアノ基；ヒドロキシ基；ニトロ基；アシル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～15、より好ましくは炭素数2～10のアシル基であり、例えばヘキサノイル基及びベンゾイル基が挙げられる。）；アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～15、更に好ましくは炭素数1～10のアルコキシ基であり、例えばブトキシ基が挙げられる。）；アリーロキシ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～18、更に好ましくは炭素数6～15のアリーロキシ基）；シリロキシ基（好ましくは炭素数0～18、より好ましくは炭素数0～15、更に好ましくは炭素数0～12のシリロキシ基）；ヘテロ環オキシ基（好ましくは3～8員環、より好ましくは5又は6員環のヘテロ環オキシ基）；アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～15、更に好ましくは炭素数2～10のアシルオキシ基）；カルバモイルオキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～15、更に好ましくは炭素数1～10のカルバモイルオキシ基）；アミノ基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～15、更に好ましくは炭素数0～10のアミノ基であり、アニリノ基を含む）；アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～15、更に好ましくは炭素数2～10のアシルアミノ基）；アミノカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～15、更に好ましくは炭素数1～10のアミノカルボニルアミノ基）；アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～15、更に好ましくは炭素数2～10のアルコキシカルボニルアミノ基）；アリーロキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～18、更に好ましくは炭素数7～15のアリーロキシカルボニルアミノ基）；アルキルスルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～15、更に好ましくは炭素数1～10のアルキルスルホニルアミノ基）；アリールスルホニルアミノ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～18、更に好ましくは炭素数6～15のアリールスルホニルアミノ基）、メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～15、更に好ましくは炭素数1～10のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ基及びオクチルチオ基が挙げられる。）；アリールチオ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～18、更に好ましくは炭素数6～15のアリールチオ基）；ヘテロ環チオ基（好ましくは3～8員環、より好ましくは5又は6員環のヘテロ環チオ基）；スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～15、更に好ましくは炭素数0～10のスルファモイル基）；スルホ基；アルキルスルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～15、更に好ましくは炭素数1～10のアルキルスルフィニル基）；アリールスルフィニル基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～18、更に好ましくは炭素数6～15のアリールスルフィニル基）；アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～15、更に好ましくは炭素数1～10のアルキルスルホニル基）；アリールスルホニル基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～18、更に好ましくは炭素数6～15のアリールスルホニル基）；アルキルオキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～

10

20

30

40

50

20、より好ましくは炭素数2～15、更に好ましくは炭素数2～10のアルキルオキシカルボニル基)；アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～18、更に好ましくは炭素数7～15のアリールオキシカルボニル基)；カルバモイル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～15、更に好ましくは炭素数1～10のカルバモイル基)；アリールアゾ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～18、更に好ましくは炭素数6～15のアリールアゾ基)；ヘテロ環アゾ基(好ましくは3～8員環、より好ましくは5又は6員環のヘテロ環アゾ基)；ホスフィノ基；ホスフィニル基；ホスフィニルオキシ基；ホスフィニルアミノ基；ホスホノ基；シリル基(好ましくは炭素数0～18、より好ましくは炭素数0～15、更に好ましくは炭素数0～12のシリル基であり、例えばジトリメチルシロキシメチルブトキシ基が挙げられる。)；ヒドラジノ基；ウレイド基；ボロン酸基(-B(OH)₂)、ホスファト基(-OPO(OH)₂)、スルファト基(-OSO₃H)、その他の公知の置換基が挙げられる。また、R¹及びR²として採り得るアルキル基がシクロアルキル基の場合、このシクロアルキル基は、後述する、R¹及びR²として採り得るアリール基が有し得るアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を、置換基として有していてもよい。

10

これらの中でも、R¹又はR²は無置換のアルキル基であることが好ましい。

【0070】

R¹及びR²として採り得るアルケニル基は、炭素数が30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。より詳細には、R¹及びR²として採り得るアルケニル基の炭素数は2～30が好ましく、2～20がより好ましく、2～15が更に好ましく、2～10が更に好ましく、2～4が特に好ましい。

20

このアルケニル基が有し得る置換基は特に制限されない。例えば、R¹及びR²として採り得るアルケニル基は置換基として、上記のR¹及びR²として採り得るアルキル基が有しうる置換基を有していてもよい。

【0071】

R¹及びR²として採り得るアルキニル基は、炭素数が30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。より詳細には、R¹及びR²として採り得るアルケニル基の炭素数は2～30が好ましく、2～20がより好ましく、2～15が更に好ましく、2～10が更に好ましく、2～4が特に好ましく、2であることがとりわけ好ましい。

30

このアルキニル基が有し得る置換基は特に制限されない。例えば、R¹及びR²として採り得るアルキニル基は置換基として、上記のR¹及びR²として採り得るアルキル基が有しうる置換基を有していてもよい。なかでもこのアルキニル基が有しうる置換基は、シリル基及びアリール基から選ばれる基が好ましく、トリアルキルシリル基及びフェニル基から選ばれる基が更に好ましく、なかでもトリアルキルシリル基が好ましい。

【0072】

R¹及びR²として採り得るアリール基は、炭素数が30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。より詳細には、R¹及びR²として採り得るアリール基の炭素数は6～30が好ましく、6～20がより好ましく、6～18が更に好ましく、6～12が特に好ましい。

40

このアリール基が有し得る置換基は特に制限されない。例えば、R¹及びR²として採り得るアリール基は置換基として、上記のR¹及びR²として採り得るアルキル基が有しうる置換基を有していてもよい。また、R¹及びR²として採り得るアリール基が有し得る置換基は、アルキル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～15、更に好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、直鎖でもよく、分岐を有してもよく、環状であってもよい。)であることも好ましく、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～15、更に好ましくは炭素数2～10のアルケニル基であり、このアルケニル基は直鎖でもよく、分岐を有してもよい。)であってもよく、アルキニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～15、更に好ましくは炭素数2～10のアルケニル基であり、このアルキニル基は直鎖でもよく、分岐を有して

50

もよい。)であってもよい。

R¹及びR²として採り得るアリール基が置換基を有する形態である場合、このアリール基が有する置換基の数は1～3個が好ましく、1又は2個がより好ましく、1個であることが更に好ましい。

【0073】

R¹及びR²として採り得るヘテロアリール基は、炭素数が30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましい。より詳細には、R¹及びR²として採り得るヘテロアリール基の炭素数は3～30が好ましく、4～20がより好ましく、4～10が更に好ましく、4であることが更に好ましい。このヘテロアリール基は、環構成ヘテロ原子として、硫黄原子、窒素原子、セレン原子、酸素原子及びテルル原子よりなる群から選

10

択された少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。また、このヘテロアリール基は3～8員環が好ましく、5又は6員環がより好ましい。

R¹及びR²として採り得るヘテロアリール基の好ましい具体例としては、フラニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、チエニル基、チアゾリル基、チエノチエニル基、ベンゾチエニル基、チエノフェニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基及びピラジニル基を挙げることができる。中でもチエニル基又はフリル基であることがより好ましく、チエニル基であることが特に好ましい。

【0074】

このヘテロアリール基が有する置換基は特に制限されない。例えば、上述したR¹及びR²として採り得るアリール基が有する置換基を有する形態を挙げることができる。R¹及びR²として採り得るヘテロアリール基が置換基を有する形態である場合、この置換基はアルキル基であることが好ましい。

20

【0075】

R¹及びR²は、有機半導体層に適用した際にキャリア移動度をより高める観点から、その構造中に脂肪族炭化水素基を有することが好ましい。中でもR¹及びR²がアリール基又はヘテロアリール基であり、このアリール基又はヘテロアリール基が置換基として脂肪族炭化水素基を有することが好ましい。

本発明において、脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐鎖若しくは環式の非芳香族性炭化水素基をいい、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられ、アルキル基が好ましい。

30

【0076】

一般式(1)において、R¹及びR²は、直接に又は2価の基Aを介して間接に、Y及びZを含む5員環の環構成原子に結合している。つまり、本発明で規定する一般式(1)には、R¹及び/又はR²が、2価の基Aを介してY及びZを含む5員環の環構成原子に結合している形態も包含されるものとする。この2価の基Aとしては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 及び $-SO_2-$ から選ばれる基であるか、又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 及び $-SO_2-$ から選ばれる2以上の基が連結してなる基である。2価の基Aが $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 及び $-SO_2-$ から選ばれる2以上の基が連結してなる基である場合、2以上の基の連結数は2～4が好ましく、2又は3がより好ましい。

40

なかでも2価の基Aは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 及び $-SO_2-$ から選ばれる基であることが好ましく、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ であることがより好ましく、 $-O-$ であることが特に好ましい。

【0077】

R¹とR²の構造は、2価の基Aを含めて同じ構造であることが好ましい。

【0078】

一般式(1)中、R³及びR⁴はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又はヘテロアリール基を示す。R³及びR⁴として採り得るハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であることが好ましく、フッ素原子又は塩素原子であることがより好ましい。

50

R^3 及び R^4 として採り得るアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、及びヘテロアリール基の好ましい形態は、上述した R^1 として採り得るアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、及びヘテロアリール基の好ましい形態と同じである。これらの形態のうち、 R^3 及び R^4 として採り得るアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、及びヘテロアリール基は置換基としてハロゲン原子を有する形態であることも好ましい。

また、 R^3 及び R^4 は直接に又は上述した 2 価の基 A を介して間接に、一般式 (1) 中に示されたベンゼン環の環構成原子に結合する。つまり、本発明で規定する一般式 (1) には、 R^3 及び R^4 が、2 価の基 A を介してベンゼン環の環構成原子に結合している形態も包含されるものとする。

10

R^3 と R^4 の構造は、2 価の基 A を含めて同じ構造であることが好ましい。

【0079】

R^3 及び R^4 の数を示す m 及び n は、0 ~ 2 の整数である。 m 及び n は 0 又は 1 が好ましく、より好ましくは 0 である。 m 及び n の数は同じであることが好ましい。

【0080】

一般式 (1) において、上述した X として採り得る NR^5 の R^5 、Y 及び Z として採り得る CR^6 の R^6 と NR^7 の R^7 、2 価の基 A として採り得る NR^8 中の R^8 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 として採り得るアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びヘテロアリール基の好ましい形態として、それぞれ上記 R^1 として採り得るアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びヘテロアリール基の好ましい形態を挙げる事ができる。

20

なかでも R^5 は炭素数 1 ~ 11 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基がより好ましい。また R^6 は水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子であることがより好ましい。また R^7 はアルキル基又はアリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。また R^8 はアルキル基又はアリール基が好ましい。

【0081】

一般式 (1) において、 R^1 と R^2 が同一で、かつ、 R^3 と R^4 が同一で、かつ、 m と n が同一であることが、分子対象性を高めてキャリア移動度がより向上し得る観点から好ましい。

30

【0082】

本発明において、一般式 (1) で表される化合物は、その式で表される化合物を全て包含するが、一般式 (1) で表される化合物の一態様においては、一般式 (1) で表される化合物には、X が酸素原子又は硫黄原子であり、かつ Y 及び Z を有する 5 員環がイミダゾール環 (イミダゾール環の環構成原子が置換基を有する形態を含む) である形態は含まれないものとする。また、別の一態様においては、X が硫黄原子であり、Y が CH、Z が硫黄原子であり、かつ R^1 及び R^2 がともに水素原子であり、かつ m 及び n がともに 0 である形態も、一般式 (1) で表される化合物には含まれないものとする。これらの一態様における一般式 (1) で表される化合物は、有機半導体層に適用すると、所望のキャリア移動度が得られる。

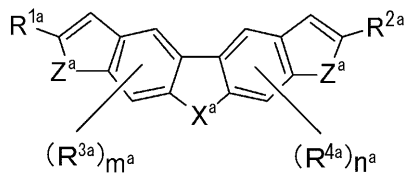
40

【0083】

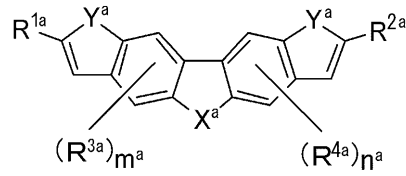
上記一般式 (1) で表される化合物は、下記一般式 (2) 又は (3) で表される化合物であることが好ましい。

【0084】

【化12】



一般式(2)



一般式(3)

【0085】

一般式(2)及び(3)において、 X^a は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。

Y^a 及び Z^a は酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は NR^{7a} を示す。 R^{7a} は上記一般式(1)における R^7 と同義である。

R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 m^a 及び n^a は、それぞれ一般式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m 及び n と同義であり、好ましい形態も同じである。

また、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} の環構成原子との結合形態も、それぞれ一般式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の、環構成原子との結合形態と同じであり、好ましい結合形態も同じである。つまり、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 及び R^{4a} は環構成原子に直接結合していてもよいし、上述した2価の基Aを介して連結していてもよい。本発明においては、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 及び/又は R^{4a} が2価の基Aを介して環構成原子に結合している形態も、上記一般式(2)及び(3)の構造に包含されるものとする。

本発明において、一般式(2)で表される化合物の一態様においては、一般式(2)において X^a が硫黄原子、 Z^a が硫黄原子であり、かつ R^{1a} 及び R^{2a} がともに水素原子であり、かつ m^a 及び n^a がともに0である形態が、一般式(2)で表される化合物から除かれる。

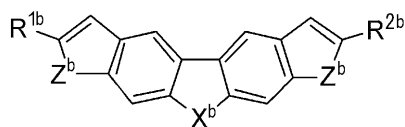
【0086】

上記一般式(2)で表される化合物は、より好ましくは下記一般式(4)で表される。

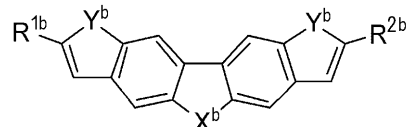
また、上記一般式(3)で表される化合物は、より好ましくは下記一般式(5)で表される。

【0087】

【化13】



一般式(4)



一般式(5)

【0088】

一般式(4)及び(5)において、 X^b 、 Y^b 及び Z^b は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。

R^{1b} 及び R^{2b} は、それぞれ一般式(2)における R^{1a} 及び R^{2a} と同義であり、好ましい形態も同じである。 R^{1b} 及び R^{2b} の、環構成原子との結合形態も、それぞれ一般式(2)における R^{1a} 及び R^{2a} の、環構成原子との結合形態と同じであり、好ましい結合形態も同じである。つまり、 R^{1b} 及び R^{2b} は環構成原子に直接結合していてもよいし、上述した2価の基Aを介して連結していてもよい。本発明においては、 R^{1b} 及び/又は R^{2b} が2価の基Aを介して環構成原子に結合している形態も、上記一般式(

10

20

30

40

50

4) 及び(5)の構造に包含されるものとする。

本発明において、一般式(4)で表される化合物の一態様においては、一般式(4)において、 X^b が硫黄原子、 Z^b が硫黄原子であり、かつ R^{1b} 及び R^{2b} がともに水素原子である形態が、一般式(2)で表される化合物から除かれる。

【0089】

上記一般式(4)及び(5)において、 R^{1b} 及び R^{2b} は脂肪族炭化水素基を有することが好ましい。この脂肪族炭化水素基は直鎖状脂肪族炭化水素基が好ましい。 R^{1b} 及び R^{2b} は直鎖状脂肪族炭化水素基を有するアリール基であるか、又は直鎖状脂肪族炭化水素基を有するヘテロアリール基が好ましい。

【0090】

縮合ヘテロ環化合物は、上記一般式(1)で表される化学構造を有しているが、上述の低分子有機半導体化合物の化学構造に対して、一部又は全部が異なる化学構造を有している。すなわち、縮合ヘテロ環化合物と低分子有機半導体化合物とは有機半導体化合物として互いに相違する。

例えば、縮合ヘテロ環化合物が低分子有機半導体化合物と異なる化学構造を有する態様として、縮合ヘテロ環化合物及び低分子有機半導体化合物がそれぞれ含む母核が異なる態様(置換基は同じ)、縮合ヘテロ環化合物及び低分子有機半導体化合物がそれぞれ有する置換基がその種類ないしは炭素数、数又は置換位置のいずれかが異なる態様(母核は同じ)、又は、母核と置換基のいずれもが異なる態様が挙げられる。ここで、母核とは、縮合ヘテロ環化合物においては、後述する一般式(1)中の5つの環が縮環してなる縮環構造であって置換基を有していない構造をいう。また、低分子有機半導体化合物においては、上述の縮環構造、又は、低分子有機半導体化合物の繰り返し単位が含む環構造であって置換基を有しない構造をいう。置換基とは、上記母核に結合する、水素原子以外の原子又は基をいい、例えば、式(A-1)で表される化合物であれば $-L^{a1}-R^{a1}$ 若しくは $-L^{a2}-R^{a2}$ 等が挙げられる。また、一般式(1)で表される化合物であれば $R^1 \sim R^8$ 等が挙げられる。

【0091】

上記態様の中でも、キャリア移動度及びヒステリシスの点で、縮合ヘテロ環化合物及び低分子有機半導体化合物がそれぞれ含む母核が同じであって、縮合ヘテロ環化合物及び低分子有機半導体化合物がそれぞれ有する置換基が異なる態様が好ましい。すなわち、低分子有機半導体化合物は、縮合ヘテロ環化合物と同じ母核を有し、かつ、この縮合ヘテロ環化合物と異なる置換基を有する化合物であることが好ましい。この態様においては、縮合ヘテロ環化合物及び低分子有機半導体化合物は、それぞれ、後述する一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物から選択される。上記態様において、置換基の相違は、置換基数及び置換位置がいずれも同じで、置換基の種類又は炭素数が異なることが好ましく、置換基の分子量(合計)について縮合ヘテロ環化合物よりも低分子有機半導体化合物が小さいことがより好ましく、置換基の種類、置換基数及び置換位置がいずれも同じで、置換基の炭素数が異なる(低分子有機半導体化合物が有する置換基の(合計)炭素数が小さく、置換基の(合計)分子量が小さい)ことが更に好ましい。

【0092】

上記一般式(1)で表される化合物について、その具体例を以下及び実施例に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0093】

上記一般式(1)で表される化合物として、特開2015-195362号公報の段落[0053]~[0075]に示された具体例1~458、段落[0079]~[0087]に示された具体例535~686を挙げることができる。

また、上記一般式(1)で表される化合物として下表に示すものを挙げることができる。なお、下記表において、 R^1 及び R^2 が2価の基Aを介して環構成原子に結合している形態を示す場合、 R^1 及び R^2 のカラムには、2価の基Aも含めた構造を示した。 $R^1 \sim R^4$ 中の(直線に接続する)波線は結合部を示す。例えば、具体例1において、 R^1 及び

10

20

30

40



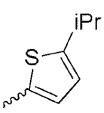
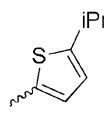
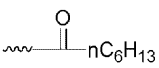

50

R^2 はともにメチル基を示す。また、具体例 8 において、 R^1 は n -ヘキシルカルボニル基を示し、 R^2 はジブチルアミノ基を示す。下表において、 iPr はイソプロピルを、 Bu はブチルを、 $amyl$ はアミル基をそれぞれ示す。

下記表において、 m 及び n の少なくとも一方が 1 である場合、 R^3 又は R^4 が結合する炭素原子は一般式 (1) の X 側 (X と Z の間) の炭素原子である態様と、 Y 側の炭素原子である態様との両態様を示すものとする。

【0094】

【化14】

具体例	X	Y	Z	m	n	R^1	R^2	R^3	R^4
1	O	CH	Se	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
2	O	CH	Se	0	0	$\sim n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
3	O	CH	Se	0	0			-	-
4	O	CH	Se	0	0			-	-
5	O	CH	Se	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
6	O	$\text{C}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})$	Se	0	0	$\sim\text{H}$	$\sim\text{H}$	-	-
7	O	$\text{C}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})$	Se	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
8	O	CH	Se	1	1		$\sim\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\sim\text{OCH}_3$	$\sim\text{OCH}_3$
9	O	CH	Se	0	0		$\sim n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
10	O	CH	Se	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$

【0095】



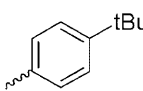
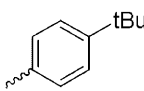
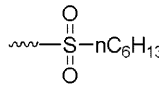
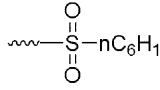
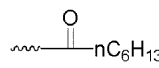

10

20

30

40

【化 1 5】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
11	O	O	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
12	O	O	N	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
13	O	O	N	0	0			-	-
14	O	O	N	0	0			-	-
15	O	O	N	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
16	O	O	N	0	0			-	-
17	O	O	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
18	O	O	N	1	1		$\sim\text{C}\equiv\text{C}-\text{nC}_7\text{H}_{15}$	$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
19	O	O	N	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
20	O	O	N	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$

10


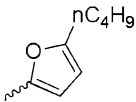
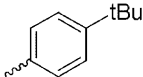
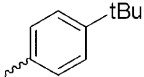
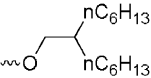
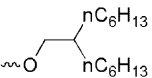
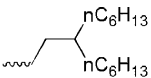
20

30

40

【 0 0 9 6 】

【化 1 6】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
21	O	S	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
22	O	S	N	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
23	O	S	N	0	0			-	-
24	O	S	N	0	0			-	-
25	O	S	N	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
26	O	S	N	0	0	$\sim\text{S-nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{S-nC}_6\text{H}_{13}$	-	-
27	O	S	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
28	O	S	N	1	1			$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
29	O	S	N	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
30	O	S	N	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$

10



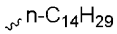
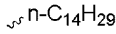


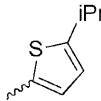
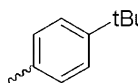


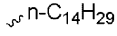
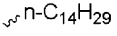
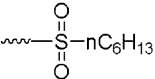
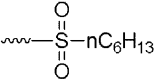


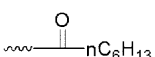
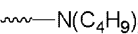








20

30

【0097】

40

【化 17】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
31	O	Se	CH	0	0			-	-
32	O	Se	CH	0	0			-	-
33	O	Se	CH	0	0			-	-
34	O	Se	CH	0	0			-	-
35	O	Se	CH	1	1				
36	O	Se	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-
37	O	Se	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0			-	-
38	O	Se	CH	1	1				
39	O	Se	CH	0	0			-	-
40	O	Se	CH	2	2				

10



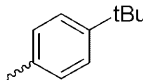
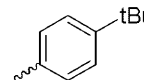
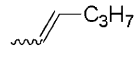
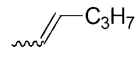
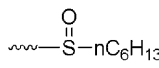
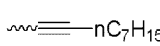

20

30

40

【 0 0 9 8 】

【化 1 8】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
41	O	Se	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
42	O	Se	N	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
43	O	Se	N	0	0			-	-
44	O	Se	N	0	0			-	-
45	O	Se	N	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
46	O	Se	N	0	0			-	-
47	O	Se	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
48	O	Se	N	1	1			$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
49	O	Se	N	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
50	O	Se	N	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$

10



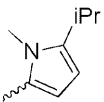
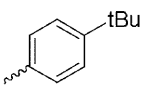
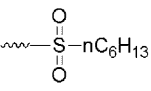
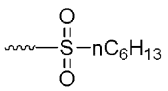
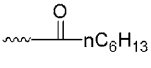

20

30

【 0 0 9 9 】

40

【化 1 9】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
51	O	CH	S	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
52	O	CH	S	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
53	O	CH	S	0	0			-	-
54	O	CH	S	0	0			-	-
55	O	CH	S	1	1	$\sim\text{H}$	$\sim\text{H}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$
56	O	C(n-C ₉ H ₁₉)	S	0	0			-	-
57	O	C(n-C ₆ H ₁₃)	N(CH ₃)	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
58	O	CH	N(CH ₃)	1	1		$\sim\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\sim\text{OCH}_3$	$\sim\text{OCH}_3$
59	O	CH	N(n-C ₉ H ₁₉)	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
60	O	CH	N(n-C ₉ H ₁₉)	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$

10



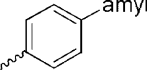
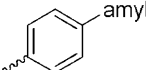
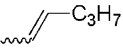
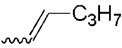
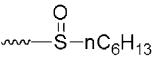
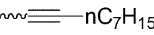

20

30

【 0 1 0 0】

40

【化 2 0】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
61	O	O	CH	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
62	O	O	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
63	O	O	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0			-	-
64	O	O	CH	0	0			-	-
65	O	O	CH	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
66	O	O	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-
67	O	S	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
68	O	S	CH	1	1			$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
69	O	S	CH	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
70	O	S	CH	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$

10

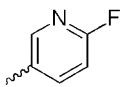
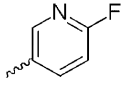
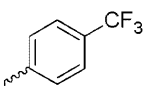
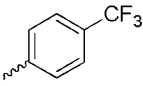
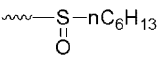
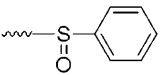
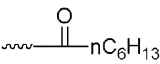
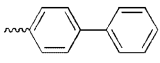
20

30

【 0 1 0 1】

40

【化 2 1】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
71	O	N	O	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
72	O	N	O	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
73	O	N	O	0	0			-	-
74	O	N	O	0	0			-	-
75	O	N	O	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
76	O	N	O	0	0			-	-
77	O	N	O	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
78	O	N	O	1	1		$\sim\text{C}\equiv\text{C}-\text{nC}_7\text{H}_{15}$	$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
79	O	N	O	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
80	O	N	O	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$

10


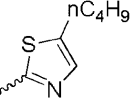
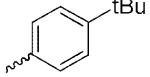
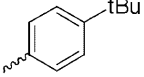
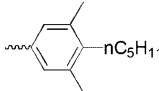
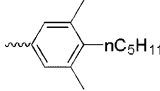
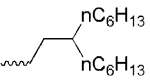
20

30

【 0 1 0 2】

40

【化 2 2】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
81	O	N	S	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
82	O	N	S	0	0	$\sim\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	$\sim\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	-	-
83	O	N	S	0	0			-	-
84	O	N	S	0	0			-	-
85	O	N	S	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
86	O	N	S	0	0	$\sim\text{S-nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{S-nC}_6\text{H}_{13}$	-	-
87	O	N	S	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
88	O	N	S	1	2			$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
89	O	N	S	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
90	O	N	Se	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-

10


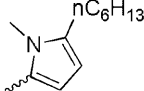
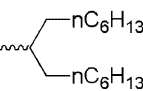
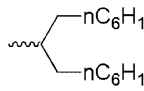
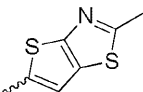
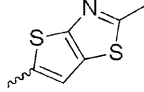
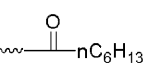

20

30

【 0 1 0 3】

40

【化 2 3】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
91	O	N	Se	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
92	O	N	Se	0	0			-	-
93	O	N	Se	0	0			-	-
94	O	N	Se	1	1	$\sim\text{H}$	$\sim\text{H}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$
95	O	N	Se	0	0			-	-
96	O	N	Se	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
97	O	N	Se	1	1		$\sim\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\sim\text{OCH}_3$	$\sim\text{OCH}_3$
98	O	N	Se	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
99	O	N(CH ₃)	CH	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
100	O	NH	CH	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-

10



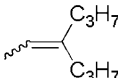
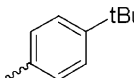
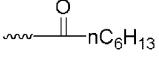

20

30

40

【 0 1 0 4】

【化 2 4】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
101	O	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
102	O	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
103	O	N(CH ₃)	CH	1	1	$\sim\text{H}$	$\sim\text{H}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$
104	O	N(CH ₃)	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0	$\sim\text{O-nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{O-nC}_6\text{H}_{13}$	-	-
105	O	N(n-C ₉ H ₁₉)	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
106	O	N(CH ₃)	CH	1	1		$\sim\text{N(C}_4\text{H}_9)_2$	$\sim\text{OCH}_3$	$\sim\text{OCH}_3$
107	O	N(i-Pr)	CH	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
108	O	N(CH ₃)	CH	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
109	S	CH	Se	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
110	S	CH	Se	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-

10



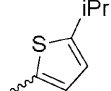
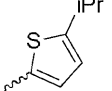
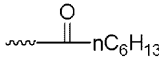

20

30

【 0 1 0 5】

40

【化 2 5】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
111	S	CH	Se	0	0			-	-
112	S	CH	Se	0	0			-	-
113	S	CH	Se	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
114	S	C(n-C ₈ H ₁₇)	Se	0	0	$\sim\text{H}$	$\sim\text{H}$	-	-
115	S	C(n-C ₆ H ₁₃)	Se	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
116	S	CH	Se	1	1		$\sim\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\sim\text{OCH}_3$	$\sim\text{OCH}_3$
117	S	CH	Se	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
118	S	CH	N(CH ₃)	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
119	S	O	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
120	S	O	N	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-

10

20

30

【 0 1 0 6】

40

【化 2 6】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
121	S	O	N	0	0			-	-
122	S	O	N	0	0			-	-
123	S	O	N	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
124	S	O	N	0	0			-	-
125	S	O	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
126	S	O	N	1	1			$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
127	S	O	N	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
128	S	O	N	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
129	S	S	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
130	S	S	N	0	0	$\sim\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	$\sim\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	-	-

10


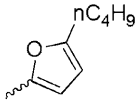
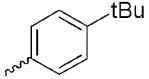
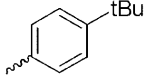
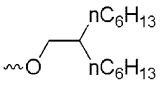
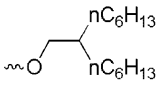
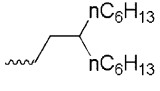
20

30

40

【 0 1 0 7】

【化 2 7】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
131	S	S	N	0	0			-	-
132	S	S	N	0	0			-	-
133	S	S	N	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
134	S	S	N	0	0	$\sim\text{S-nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{S-nC}_6\text{H}_{13}$	-	-
135	S	S	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
136	S	S	N	1	1			$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
137	S	S	N	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
138	S	S	N	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
139	S	Se	CH	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
140	S	Se	CH	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-

10



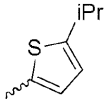
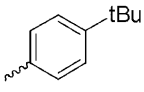
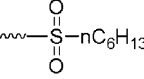
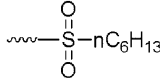
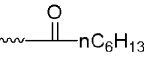

20

30

【 0 1 0 8】

40

【化 2 8】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
141	S	Se	CH	0	0			-	-
142	S	Se	CH	0	0			-	-
143	S	Se	CH	1	1	$\sim\text{H}$	$\sim\text{H}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$
144	S	Se	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-
145	S	Se	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
146	S	Se	CH	1	1		$\sim\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\sim\text{OCH}_3$	$\sim\text{OCH}_3$
147	S	Se	CH	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
148	S	Se	CH	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
149	S	Se	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
150	S	Se	N	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-

10



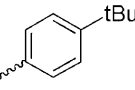
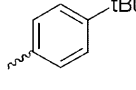




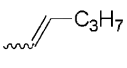
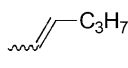


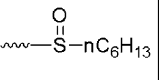
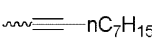



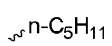






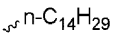
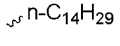
20

30

【 0 1 0 9】

40

【化 2 9】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
151	S	Se	N	0	0			-	-
152	S	Se	N	0	0			-	-
153	S	Se	N	1	1				
154	S	Se	N	0	0			-	-
155	S	Se	N	0	0			-	-
156	S	Se	N	1	1				
157	S	Se	N	0	0			-	-
158	S	Se	N	2	2				
159	S	N	O	0	0			-	-
160	S	N	O	0	0			-	-

10

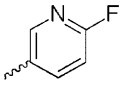
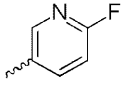
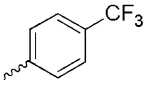
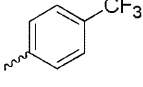
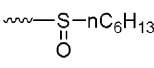
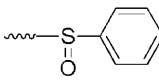
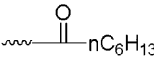
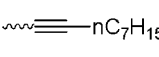
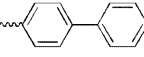
20

30

【 0 1 1 0 】

40

【化 3 0】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
161	S	N	O	0	0			-	-
162	S	N	O	0	0			-	-
163	S	N	O	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
164	S	N	O	0	0			-	-
165	S	N	O	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
166	S	N	O	1	1			$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
167	S	N	O	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
168	S	N	O	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
169	S	N	S	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
170	S	N	S	0	0	$\sim\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	$\sim\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	-	-

10


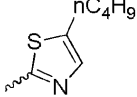
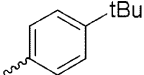
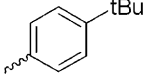
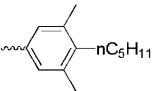
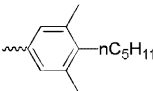
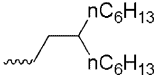

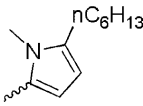
20

30

【 0 1 1 1】

40

【化 3 1】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
171	S	N	S	0	0			-	-
172	S	N	S	0	0			-	-
173	S	N	S	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
174	S	N	S	0	0	$\sim\text{S}-n\text{C}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{S}-n\text{C}_6\text{H}_{13}$	-	-
175	S	N	S	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
176	S	N	S	1	2			$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
177	S	N	S	0	0		$\sim n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
178	S	N	Se	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
179	S	N	Se	0	0	$\sim n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
180	S	N	Se	0	0			-	-

10

20

30

40

【 0 1 1 2 】

【化 3 2】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
181	S	N	Se	0	0			-	-
182	S	N	Se	1	1				
183	S	N	Se	0	0			-	-
184	S	N	Se	0	0			-	-
185	S	N	Se	1	1				
186	S	N	Se	0	0			-	-
187	S	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
188	S	NH	CH	0	0			-	-
189	S	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
190	S	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-

10




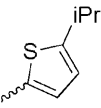
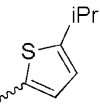
20

30

40

【 0 1 1 3 】

【化 3 3】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
191	S	N(CH ₃)	CH	1	1	$\sim\text{H}$	$\sim\text{H}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$
192	S	N(CH ₃)	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0	$\sim\text{O-nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{O-nC}_6\text{H}_{13}$	-	-
193	S	N(n-C ₉ H ₁₉)	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
194	S	N(CH ₃)	CH	1	1	$\sim\text{C(=O)nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{N(C}_4\text{H}_9)_2$	$\sim\text{OCH}_3$	$\sim\text{OCH}_3$
195	S	N(i-Pr)	CH	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
196	S	N(CH ₃)	CH	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
197	Se	CH	Se	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
198	Se	CH	Se	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
199	Se	CH	Se	0	0			-	-
200	Se	CH	Se	0	0			-	-

10

20

30

【 0 1 1 4】

40

【化 3 4】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
201	Se	CH	Se	1	1				
202	Se	C(n-C ₈ H ₁₇)	Se	0	0			-	-
203	Se	C(n-C ₆ H ₁₃)	Se	0	0			-	-
204	Se	CH	Se	1	1				
205	Se	CH	Se	0	0			-	-
206	Se	CH	Se	2	2				
207	Se	O	N	0	0			-	-
208	Se	O	N	0	0			-	-
209	Se	O	N	0	0			-	-
210	Se	O	N	0	0			-	-

10



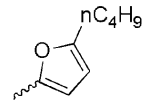
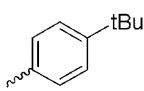
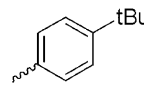
20

30

【 0 1 1 5 】

40

【化 3 5】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
211	Se	O	N	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
212	Se	O	N	0	0	$\sim\text{S}(=\text{O})_2\text{-nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{S}(=\text{O})_2\text{-nC}_6\text{H}_{13}$	-	-
213	Se	O	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
214	Se	O	N	1	1	$\sim\text{C}(=\text{O})\text{-nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{C}\equiv\text{C-nC}_7\text{H}_{15}$	$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
215	Se	O	N	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
216	Se	O	N	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
217	Se	S	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
218	Se	S	N	0	0	$\sim\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	$\sim\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	-	-
219	Se	S	N	0	0			-	-
220	Se	S	N	0	0			-	-

10

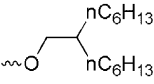
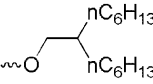
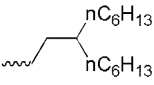


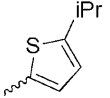
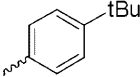
20

30

【0 1 1 6】

40

【化 3 6】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
221	Se	S	N	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
222	Se	S	N	0	0	$\sim\text{S}-\text{nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{S}-\text{nC}_6\text{H}_{13}$	-	-
223	Se	S	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
224	Se	S	N	1	1			$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
225	Se	S	N	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
226	Se	S	N	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
227	Se	Se	CH	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
228	Se	Se	CH	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
229	Se	Se	CH	0	0			-	-
230	Se	Se	CH	0	0			-	-

10




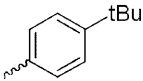
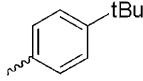
20

30

【 0 1 1 7 】

40

【化 3 7】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
231	Se	Se	CH	1	1	$\sim\text{H}$	$\sim\text{H}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$
232	Se	Se	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0	$\sim\text{S}(=\text{O})_2\text{nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{S}(=\text{O})_2\text{nC}_6\text{H}_{13}$	-	-
233	Se	Se	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
234	Se	Se	CH	1	1	$\sim\text{C}(=\text{O})\text{nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\sim\text{OCH}_3$	$\sim\text{OCH}_3$
235	Se	Se	CH	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
236	Se	Se	CH	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
237	Se	Se	N	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
238	Se	Se	N	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
239	Se	Se	N	0	0			-	-
240	Se	Se	N	0	0			-	-

10

20

30

【 0 1 1 8 】

40

【化 3 8】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
241	Se	Se	N	1	1				
242	Se	Se	N	0	0			-	-
243	Se	Se	N	0	0			-	-
244	Se	Se	N	1	1				
245	Se	Se	N	0	0			-	-
246	Se	Se	N	2	2				
247	Se	CH	O	0	0			-	-
248	Se	CH	O	0	0			-	-
249	Se	CH	O	0	0			-	-
250	Se	CH	O	0	0			-	-

10




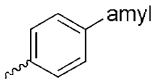
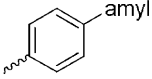
20

30

【 0 1 1 9 】

40

【化 3 9】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
251	Se	CH	O	1	1	$\sim\text{H}$	$\sim\text{H}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$
252	Se	C(n-C ₉ H ₁₉)	O	0	0	$\sim\text{S}(=\text{O})_2\text{nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{S}(=\text{O})_2\text{nC}_6\text{H}_{13}$	-	-
253	Se	C(n-C ₆ H ₁₃)	O	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
254	Se	CH	O	1	1	$\sim\text{C}(=\text{O})\text{nC}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\sim\text{OCH}_3$	$\sim\text{OCH}_3$
255	Se	CH	O	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
256	Se	CH	O	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
257	Se	O	CH	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
258	Se	O	CH	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
259	Se	O	CH	0	0			-	-
260	Se	O	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-

10

20

30

【 0 1 2 0 】

40

【化40】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
261	Se	S	C(n-C ₆ H ₁₃)	1	1	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
262	Se	S	CH	0	0			-	-
263	Se	S	CH	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
264	Se	S	C(n-C ₉ H ₁₉)	1	1			~SCH ₃	~SCH ₃
265	Se	S	C(CH ₃)	0	0		~n-C ₅ H ₁₁	-	-
266	Se	S	C(n-C ₆ H ₁₃)	2	2	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
267	Se	N	O	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
268	Se	N	O	0	0	~n-C ₁₄ H ₂₉	~n-C ₁₄ H ₂₉	-	-
269	Se	N	O	0	0			-	-
270	Se	N	O	0	0			-	-

10

20

30

【0121】

40

【化 4 1】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
271	Se	N	O	1	1				
272	Se	N	O	0	0			-	-
273	Se	N	O	0	0			-	-
274	Se	N	O	1	1				
275	Se	N	O	0	0			-	-
276	Se	N	O	2	2				
277	Se	N	S	0	0			-	-
278	Se	N	S	0	0			-	-
279	Se	N	S	0	0			-	-
280	Se	N	S	0	0			-	-

10

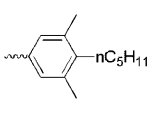
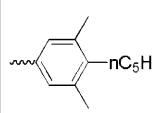
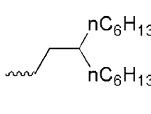
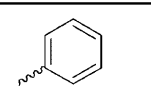
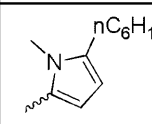
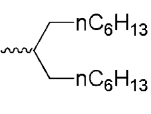
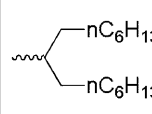
20

30

【 0 1 2 2 】

40

【化 4 2】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
281	Se	N	S	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
282	Se	N	S	0	0	$\sim\text{S}-n\text{C}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{S}-n\text{C}_6\text{H}_{13}$	-	-
283	Se	N	S	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
284	Se	N	S	1	2			$\sim\text{SCH}_3$	$\sim\text{SCH}_3$
285	Se	N	S	0	0		$\sim n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
286	Se	N	Se	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
287	Se	N	Se	0	0	$\sim n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
288	Se	N	Se	0	0			-	-
289	Se	N	Se	0	0			-	-
290	Se	N	Se	1	1	$\sim\text{H}$	$\sim\text{H}$	$\sim n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$

10

20

30

【 0 1 2 3 】

40

【化 4 3】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
291	Se	N	Se	0	0			-	-
292	Se	N	Se	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
293	Se	N	Se	1	1		$\sim\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\sim\text{OCH}_3$	$\sim\text{OCH}_3$
294	Se	N	Se	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
295	Se	N	N(CH ₃)	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
296	Se	N	NH	0	0	$\sim\text{C}_2\text{H}_5$	$\sim\text{C}_2\text{H}_5$	-	-
297	Se	N	N(CH ₃)	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
298	Se	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
299	Se	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
300	Se	N	N(CH ₃)	1	1	$\sim\text{H}$	$\sim\text{H}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$

10

20

30

【 0 1 2 4】

40

【化 4 4】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
301	Se	N	N(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-
302	Se	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
303	Se	N	N(i-Pr)	1	1				
304	Se	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
305	Se	N	N(CH ₃)	2	2				
306	Se	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
307	Se	NH	N	0	0			-	-
308	Se	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
309	Se	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
310	Se	N(CH ₃)	N	1	1				

10

20

30

40

【 0 1 2 5 】

【化 4 5】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
311	Se	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
312	Se	N(n-C ₉ H ₁₉)	N	0	0			-	-
313	Se	N(CH ₃)	N	1	1				
314	Se	N(i-Pr)	N	0	0			-	-
315	Se	N(CH ₃)	N	2	2				
316	Se	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
317	Se	NH	CH	0	0			-	-
318	Se	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
319	Se	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
320	Se	N(CH ₃)	CH	1	1				

10




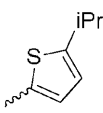
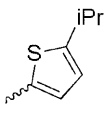
20

30

40

【 0 1 2 6 】

【化 4 6】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
321	Se	N(CH ₃)	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0	$\sim\text{O}-n\text{C}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{O}-n\text{C}_6\text{H}_{13}$	-	-
322	Se	N(n-C ₉ H ₁₉)	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
323	Se	N(CH ₃)	CH	1	1	$\sim\text{C}(=\text{O})n\text{C}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\sim\text{OCH}_3$	$\sim\text{OCH}_3$
324	Se	N(i-Pr)	CH	0	0		$\sim n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
325	Se	N(CH ₃)	CH	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
326	Te	CH	Se	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
327	Te	CH	Se	0	0	$\sim n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
328	Te	CH	Se	0	0			-	-
329	Te	CH	Se	0	0			-	-
330	Te	CH	Se	1	1	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$

10

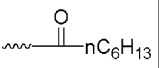



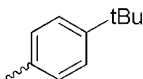
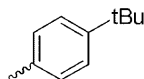
20

30

40

【 0 1 2 7】

【化 4 7】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
331	Te	C(n-C ₈ H ₁₇)	Se	0	0	~H	~H	-	-
332	Te	C(n-C ₆ H ₁₃)	Se	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
333	Te	CH	Se	1	1		~N(C ₄ H ₉) ₂	~OCH ₃	~OCH ₃
334	Te	CH	Se	0	0		~n-C ₅ H ₁₁	-	-
335	Te	CH	Se	2	2	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
336	Te	O	N	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
337	Te	O	N	0	0	~n-C ₁₄ H ₂₉	~n-C ₁₄ H ₂₉	-	-
338	Te	O	N	0	0			-	-
339	Te	O	N	0	0			-	-
340	Te	O	N	1	1	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃

10

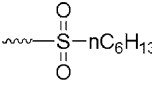
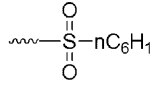
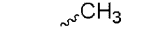
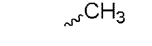
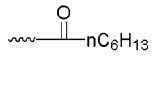
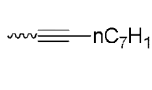
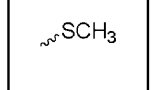
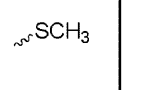
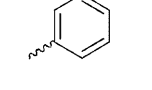
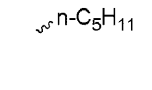
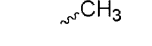
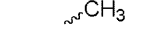
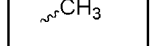
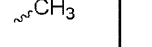
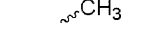
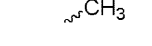
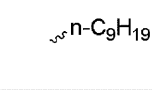
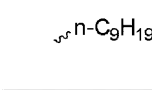
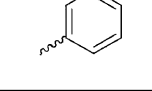
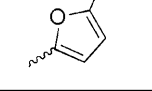
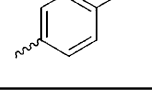
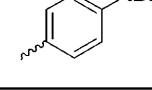
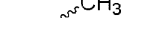

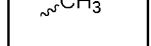
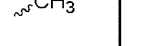
20

30

【 0 1 2 8 】

40

【化 4 8】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
341	Te	O	N	0	0			-	-
342	Te	O	N	0	0			-	-
343	Te	O	N	1	1				
344	Te	O	N	0	0			-	-
345	Te	O	N	2	2				
346	Te	S	N	0	0			-	-
347	Te	S	N	0	0			-	-
348	Te	S	N	0	0			-	-
349	Te	S	N	0	0			-	-
350	Te	S	N	1	1				

10

20

30

【 0 1 2 9】

40

【化 4 9】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
351	Te	S	N	0	0			-	-
352	Te	S	N	0	0			-	-
353	Te	S	N	1	1				
354	Te	S	N	0	0			-	-
355	Te	S	N	2	2				
356	Te	Se	CH	0	0			-	-
357	Te	Se	CH	0	0			-	-
358	Te	Se	CH	0	0			-	-
359	Te	Se	CH	0	0			-	-
360	Te	Se	CH	1	1				

10

20

30

40

【 0 1 3 0 】

【化50】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
361	Te	Se	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-
362	Te	Se	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0			-	-
363	Te	Se	CH	1	1				
364	Te	Se	CH	0	0			-	-
365	Te	Se	CH	2	2				
366	Te	Se	N	0	0			-	-
367	Te	Se	N	0	0			-	-
368	Te	Se	N	0	0			-	-
369	Te	Se	N	0	0			-	-
370	Te	Se	N	1	1				

10

20

30

【0131】

40

【化 5 1】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
371	Te	Se	N	0	0			-	-
372	Te	Se	N	0	0			-	-
373	Te	Se	N	1	1				
374	Te	Se	N	0	0			-	-
375	Te	Se	N	2	2				
376	Te	CH	O	0	0			-	-
377	Te	CH	O	0	0			-	-
378	Te	CH	O	0	0			-	-
379	Te	CH	O	0	0			-	-
380	Te	CH	S	1	1				

10

20

30

【0 1 3 2】

40

【化52】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
381	Te	C(n-C ₉ H ₁₉)	S	0	0			-	-
382	Te	C(n-C ₆ H ₁₃)	S	0	0			-	-
383	Te	CH	S	1	1				
384	Te	CH	N(CH ₃)	0	0			-	-
385	Te	CH	N(n-C ₃ H ₇)	2	2				
386	Te	O	CH	0	0			-	-
387	Te	O	CH	0	0			-	-
388	Te	O	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-
389	Te	O	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0			-	-
390	Te	O	CH	1	1				

10

20

30

【0133】

40

【化 5 3】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
391	Te	O	CH	0	0			-	-
392	Te	S	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-
393	Te	S	C(n-C ₆ H ₁₃)	1	1				
394	Te	S	CH	0	0			-	-
395	Te	S	CH	2	2				
396	Te	N	O	0	0			-	-
397	Te	N	O	0	0			-	-
398	Te	N	O	0	0			-	-
399	Te	N	O	0	0			-	-
400	Te	N	O	1	1				

10

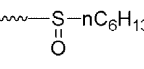
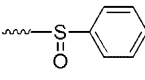


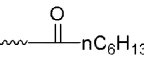
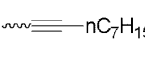


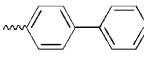
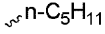






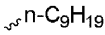
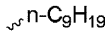

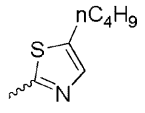
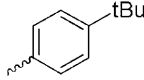
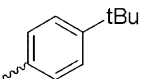




20

30

【 0 1 3 4】

40

【化54】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
401	Te	N	O	0	0			-	-
402	Te	N	O	0	0			-	-
403	Te	N	O	1	1				
404	Te	N	O	0	0			-	-
405	Te	N	O	2	2				
406	Te	N	S	0	0			-	-
407	Te	N	S	0	0			-	-
408	Te	N	S	0	0			-	-
409	Te	N	S	0	0			-	-
410	Te	N	S	1	1				

10

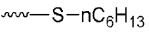
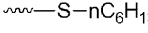


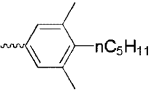
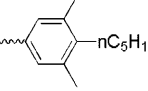


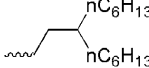



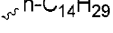
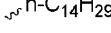

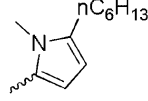
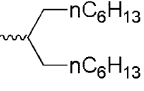
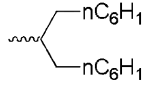


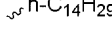
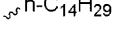
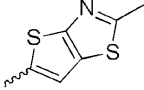
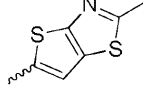
20

30

【0135】

40

【化 5 5】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
411	Te	N	S	0	0			-	-
412	Te	N	S	0	0			-	-
413	Te	N	S	1	2				
414	Te	N	S	0	0			-	-
415	Te	N	Se	0	0			-	-
416	Te	N	Se	0	0			-	-
417	Te	N	Se	0	0			-	-
418	Te	N	Se	0	0			-	-
419	Te	N	Se	1	1				
420	Te	N	Se	0	0			-	-

10




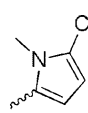
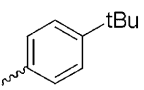
20

30

【 0 1 3 6 】

40

【化56】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
421	Te	N	Se	0	0	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	-	-
422	Te	N	Se	1	1	$\sim\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\sim\text{OCH}_3$	$\sim\text{OCH}_3$
423	Te	N	Se	0	0		$\sim\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
424	Te	N	N(CH ₃)	2	2	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_3$
425	Te	N	NH	0	0	$\sim\text{C}_2\text{H}_5$	$\sim\text{C}_2\text{H}_5$	-	-
426	Te	N	N(CH ₃)	0	0	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	-	-
427	Te	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
428	Te	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
429	Te	N	N(CH ₃)	1	1	$\sim\text{H}$	$\sim\text{H}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$	$\sim\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$
430	Te	N	N(n-C ₉ H ₁₉)	0	0	$\sim\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_{13}$	$\sim\text{S}(=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	-	-

10

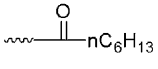



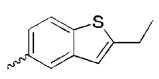
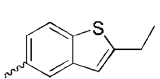
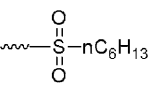
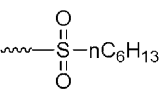
20

30

【0137】

40

【化 5 7】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
431	Te	N	N(CH ₃)	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
432	Te	N	N(i-Pr)	1	1		~N(C ₄ H ₉) ₂	~OCH ₃	~OCH ₃
433	Te	N	N(CH ₃)	0	0		~n-C ₅ H ₁₁	-	-
434	Te	N	N(CH ₃)	2	2	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
435	Te	N(CH ₃)	N	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
436	Te	NH	N	0	0	~n-C ₁₄ H ₂₉	~n-C ₁₄ H ₂₉	-	-
437	Te	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
438	Te	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
439	Te	N(CH ₃)	N	1	1	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
440	Te	N(CH ₃)	N	0	0			-	-

10

20

30

【 0 1 3 8 】

40

【化 5 8】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
441	Te	N(n-C ₉ H ₁₉)	N	0	0			-	-
442	Te	N(CH ₃)	N	1	1				
443	Te	N(i-Pr)	N	0	0			-	-
444	Te	N(CH ₃)	N	2	2				
445	Te	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
446	Te	NH	CH	0	0			-	-
447	Te	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
448	Te	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
449	Te	N(CH ₃)	CH	1	1				
450	Te	N(CH ₃)	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-

10

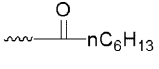



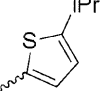
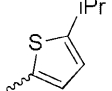
20

30

【 0 1 3 9 】

40

【化59】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
451	Te	N(n-C ₉ H ₁₉)	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
452	Te	N(CH ₃)	CH	1	1		~N(C ₄ H ₉) ₂	~OCH ₃	~OCH ₃
453	Te	N(i-Pr)	CH	0	0		~n-C ₅ H ₁₁	-	-
454	Te	N(CH ₃)	CH	2	2	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
455	N(CH ₃)	CH	Se	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
456	NH	CH	Se	0	0	~n-C ₁₄ H ₂₉	~n-C ₁₄ H ₂₉	-	-
457	N(CH ₃)	CH	Se	0	0			-	-
458	N(CH ₃)	CH	Se	0	0			-	-
459	N(CH ₃)	CH	Se	1	1	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
460	N(CH ₃)	C(n-C ₈ H ₁₇)	Se	0	0	~H	~H	-	-

10

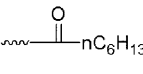



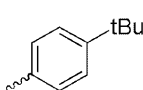
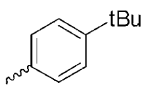
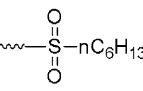
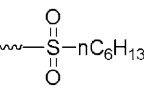
20

30

【0140】

40

【化60】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
461	N(n-C ₉ H ₁₉)	C(n-C ₆ H ₁₃)	Se	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
462	N(CH ₃)	CH	Se	1	1		~N(C ₄ H ₉) ₂	~OCH ₃	~OCH ₃
463	N(i-Pr)	CH	Se	0	0		~n-C ₅ H ₁₁	-	-
464	N(CH ₃)	CH	Se	2	2	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
465	N(CH ₃)	O	N	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
466	NH	O	N	0	0	~n-C ₁₄ H ₂₉	~n-C ₁₄ H ₂₉	-	-
467	N(CH ₃)	O	N	0	0			-	-
468	N(CH ₃)	O	N	0	0			-	-
469	N(CH ₃)	O	N	1	1	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
470	N(CH ₃)	O	N	0	0			-	-

10



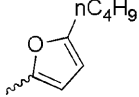
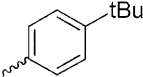
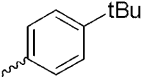
20

30

【0141】

40

【化 6 1】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
471	N(n-C ₉ H ₁₉)	O	N	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
472	N(CH ₃)	O	N	1	1	~C(=O)nC ₆ H ₁₃	~≡nC ₇ H ₁₅	~SCH ₃	~SCH ₃
473	N(i-Pr)	O	N	0	0		~n-C ₅ H ₁₁	-	-
474	N(CH ₃)	O	N	2	2	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
475	N(CH ₃)	S	N	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
476	NH	S	N	0	0	~n-C ₉ H ₁₉	~n-C ₉ H ₁₉	-	-
477	N(CH ₃)	S	N	0	0			-	-
478	N(CH ₃)	S	N	0	0			-	-
479	N(CH ₃)	S	N	1	1	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
480	N(CH ₃)	S	N	0	0	~S-nC ₆ H ₁₃	~S-nC ₆ H ₁₃	-	-

10

20

30

40

【 0 1 4 2】

【化 6 2】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
481	N(n-C ₉ H ₁₉)	S	N	0	0			-	-
482	N(CH ₃)	S	N	1	1				
483	N(i-Pr)	S	N	0	0			-	-
484	N(CH ₃)	S	N	2	2				
485	N(CH ₃)	Se	CH	0	0			-	-
486	NH	Se	CH	0	0			-	-
487	N(CH ₃)	Se	CH	0	0			-	-
488	N(CH ₃)	Se	CH	0	0			-	-
489	N(CH ₃)	Se	CH	1	1				
490	N(CH ₃)	Se	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-

10

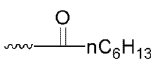



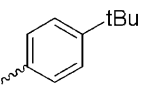
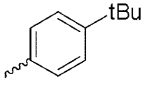
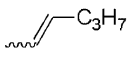
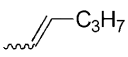
20

30

【 0 1 4 3】

40

【化 6 3】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
491	N(n-C ₉ H ₁₉)	Se	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
492	N(CH ₃)	Se	CH	1	1		~N(C ₄ H ₉) ₂	~OCH ₃	~OCH ₃
493	NH	Se	CH	0	0		~n-C ₅ H ₁₁	-	-
494	N(CH ₃)	Se	CH	2	2	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
495	N(CH ₃)	Se	N	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
496	N(CH ₃)	Se	N	0	0	~n-C ₁₄ H ₂₉	~n-C ₁₄ H ₂₉	-	-
497	N(CH ₃)	Se	N	0	0			-	-
498	N(n-C ₉ H ₁₉)	Se	N	0	0			-	-
499	N(CH ₃)	Se	N	1	1	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
500	N(i-Pr)	Se	N	0	0			-	-

10

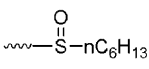
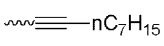



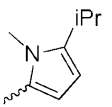
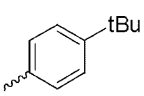
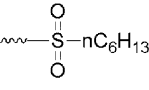
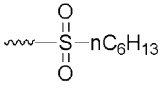
20

30

【 0 1 4 4 】

40

【化 6 4】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
501	N(CH ₃)	Se	N	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
502	N(CH ₃)	Se	N	1	1			~SCH ₃	~SCH ₃
503	NH	Se	N	0	0		~n-C ₅ H ₁₁	-	-
504	N(CH ₃)	Se	N	2	2	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
505	N(CH ₃)	CH	O	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
506	N(CH ₃)	CH	O	0	0	~n-C ₁₄ H ₂₉	~n-C ₁₄ H ₂₉	-	-
507	N(CH ₃)	CH	O	0	0			-	-
508	NH	CH	O	0	0			-	-
509	N(CH ₃)	CH	S	1	1	~CH ₃	~CH ₃	~n-C ₁₄ H ₂₉	~n-C ₁₄ H ₂₉
510	N(CH ₃)	C(n-C ₉ H ₁₉)	S	0	0			-	-

10

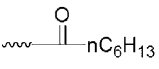



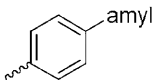
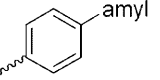
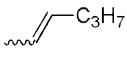
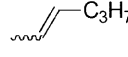
20

30

【 0 1 4 5】

40

【化 6 5】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
511	N(CH ₃)	C(n-C ₆ H ₁₃)	S	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
512	N(CH ₃)	CH	S	1	1		~N(C ₄ H ₉) ₂	~OCH ₃	~OCH ₃
513	N(n-C ₉ H ₁₉)	CH	N(CH ₃)	0	0		~n-C ₅ H ₁₁	-	-
514	N(CH ₃)	CH	N(n-C ₃ H ₇)	2	2	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
515	N(i-Pr)	O	CH	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
516	N(CH ₃)	O	CH	0	0	~n-C ₁₄ H ₂₉	~n-C ₁₄ H ₂₉	-	-
517	N(CH ₃)	O	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-
518	NH	O	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0			-	-
519	N(CH ₃)	O	CH	1	1	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
520	N(CH ₃)	O	CH	0	0			-	-

10


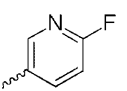
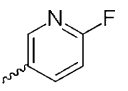
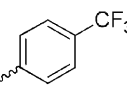
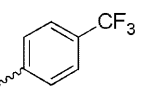
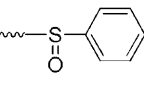
20

30

40

【 0 1 4 6 】

【化 6 6】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
521	N(CH ₃)	S	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
522	N(CH ₃)	S	C(n-C ₆ H ₁₃)	1	1	~S(=O)-nC ₆ H ₁₃	~≡nC ₇ H ₁₅	~SCH ₃	~SCH ₃
523	N(n-C ₉ H ₁₉)	S	CH	0	0		~n-C ₅ H ₁₁	-	-
524	N(CH ₃)	S	CH	2	2	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
525	N(i-Pr)	N	S	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
526	N(CH ₃)	N	S	0	0	~n-C ₁₄ H ₂₉	~n-C ₁₄ H ₂₉	-	-
527	N(CH ₃)	N	S	0	0			-	-
528	NH	N	S	0	0			-	-
529	N(CH ₃)	N	S	1	1	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
530	N(CH ₃)	N	S	0	0	~S(=O)-nC ₆ H ₁₃		-	-

10

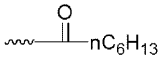
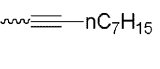
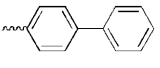
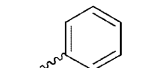
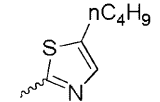
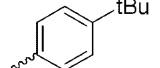
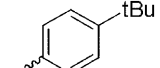
20

30

【 0 1 4 7 】

40

【化 6 7】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
531	N(CH ₃)	N	S	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
532	N(CH ₃)	N	S	1	1			~SCH ₃	~SCH ₃
533	N(n-C ₉ H ₁₉)	N	S	0	0		~n-C ₅ H ₁₁	-	-
534	N(CH ₃)	N	S	2	2	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
535	N(i-Pr)	N	O	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
536	N(CH ₃)	N	O	0	0	~n-C ₉ H ₁₉	~n-C ₉ H ₁₉	-	-
537	N(CH ₃)	N	O	0	0			-	-
538	NH	N	O	0	0			-	-
539	N(CH ₃)	N	O	1	1	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
540	N(CH ₃)	N	O	0	0	~S-nC ₆ H ₁₃	~S-nC ₆ H ₁₃	-	-

10

20

30

【 0 1 4 8】

40

【化 6 8】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
541	N(CH ₃)	N	O	0	0			-	-
542	N(CH ₃)	N	O	1	2				
543	N(n-C ₉ H ₁₉)	N	O	0	0			-	-
544	N(CH ₃)	N	Se	0	0			-	-
545	N(i-Pr)	N	Se	0	0			-	-
546	N(CH ₃)	N	Se	0	0			-	-
547	N(CH ₃)	N	Se	0	0			-	-
548	NH	N	Se	1	1				
549	N(CH ₃)	N	Se	0	0			-	-
550	N(CH ₃)	N	Se	0	0			-	-

10

20

30

40

【 0 1 4 9】

【化69】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
551	N(CH ₃)	N	Se	1	1				
552	N(CH ₃)	N	Se	0	0			-	-
553	N(n-C ₉ H ₁₉)	N	N(CH ₃)	2	2				
554	N(CH ₃)	N	NH	0	0			-	-
555	N(i-Pr)	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
556	N(CH ₃)	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
557	N(CH ₃)	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
558	NH	N	N(CH ₃)	1	1				
559	N(CH ₃)	N	N(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-
560	N(CH ₃)	N	N(CH ₃)	0	0			-	-

10

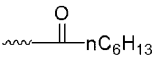
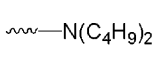



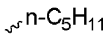






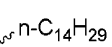
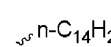


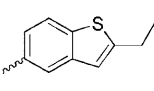
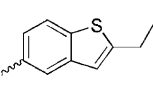




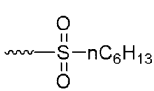
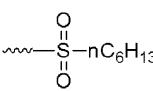


20

30

【0150】

40

【化70】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
561	N(CH ₃)	N	N(i-Pr)	1	1				
562	N(CH ₃)	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
563	N(n-C ₉ H ₁₉)	N	N(CH ₃)	2	2				
564	N(CH ₃)	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
565	N(CH ₃)	NH	N	0	0			-	-
566	NH	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
567	N(CH ₃)	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
568	N(CH ₃)	N(CH ₃)	N	1	1				
569	N(CH ₃)	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
570	N(CH ₃)	N(n-C ₉ H ₁₉)	N	0	0			-	-

10

20

30

40

【0151】

【化 7 1】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
571	N(n-C ₉ H ₁₉)	N(CH ₃)	N	1	1				
572	N(CH ₃)	N(i-Pr)	N	0	0			-	-
573	N(i-Pr)	N(CH ₃)	N	2	2				
574	N(CH ₃)	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
575	N(CH ₃)	NH	CH	0	0			-	-
576	NH	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
577	N(CH ₃)	N(CH ₃)	CH	0	0			-	-
578	N(CH ₃)	N(CH ₃)	CH	1	1				
579	N(CH ₃)	N(CH ₃)	C(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-
580	N(CH ₃)	N(n-C ₉ H ₁₉)	C(n-C ₆ H ₁₃)	0	0			-	-

10

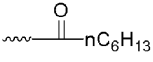
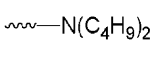



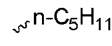






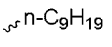
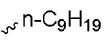
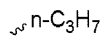
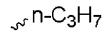
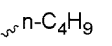
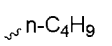
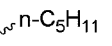
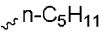
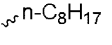
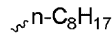
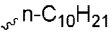
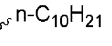
20

30

【 0 1 5 2 】

40

【化72】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
581	N(n-C ₉ H ₁₉)	N(CH ₃)	CH	1	1				
582	N(CH ₃)	N(i-Pr)	CH	0	0			-	-
583	N(i-Pr)	N(CH ₃)	CH	2	2				
584	S	CH	S	0	0			-	-
585	S	CH	S	0	0			-	-
586	S	CH	S	0	0			-	-
587	S	CH	S	0	0			-	-
588	S	CH	S	0	0			-	-
589	S	CH	S	0	0			-	-
590	S	CH	S	0	0			-	-

10

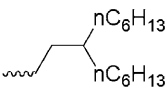
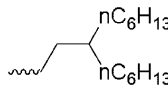

20

30

【0153】

40

【化 7 3】

具体例	X	Y	Z	m	n	R1	R2	R3	R4
591	S	CH	S	0	0	$\sim n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$	$\sim n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$	-	-
592	S	CH	S	0	0	$\sim n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\sim n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	-	-
593	S	CH	S	0	0	$\sim n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\sim n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	-	-
594	S	CH	S	0	0	$\sim n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\sim n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	-	-
595	S	CH	S	0	0	$\sim n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$\sim n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	-	-
596	S	CH	S	0	0	$\sim n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	$\sim n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	-	-
597	S	CH	S	0	0	$\sim n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	$\sim n\text{-C}_3\text{H}_7$	-	-
598	S	CH	S	0	0			-	-
599	S	CH	S	0	0	$\sim i\text{-Pr}$	$\sim i\text{-Pr}$	-	-
600	S	CH	S	0	0	$\sim t\text{-Bu}$	$\sim n\text{-C}_3\text{H}_7$	-	-
601	S	CH	S	0	0		$\sim n\text{-C}_3\text{H}_7$	-	-
602	O	CH	Se	1	1	$\sim n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	$\sim n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	$\sim \text{F}$	$\sim \text{F}$
603	O	CH	Se	1	1	$\sim n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	$\sim n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	$\sim \text{Cl}$	$\sim \text{Cl}$

10

20

30

40

【 0 1 5 4】

【化74】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
604	O	N	N(CH ₃)	2	2				
605	O	N	NH	0	0			-	-
606	O	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
607	O	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
608	O	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
609	O	N	N(CH ₃)	1	1	H	H		
610	O	N	N(n-C ₉ H ₁₉)	0	0			-	-
611	O	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
612	O	N	N(iPr)	1	1				
613	O	N	N(CH ₃)	0	0			-	-
614	O	N	N(CH ₃)	2	2				
615	O	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
616	O	NH	N	0	0			-	-
617	O	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
618	O	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
619	O	N(CH ₃)	N	1	1				
620	O	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
621	O	N(n-C ₉ H ₁₉)	N	0	0			-	-
622	O	N(CH ₃)	N	1	1				
623	O	N(iPr)	N	0	0			-	-
624	O	N(CH ₃)	N	2	2				

10



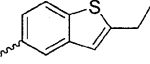
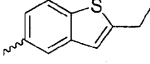
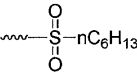
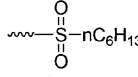
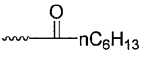
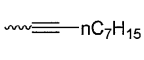



20

30

40

【0155】

【化75】

具体例	X	Y	Z	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
625	S	N(CH ₃)	N	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
626	S	NH	N	0	0	~n-C ₁₄ H ₂₉	~n-C ₁₄ H ₂₉	-	-
627	S	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
628	S	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
629	S	N(CH ₃)	N	1	1	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃
630	S	N(CH ₃)	N	0	0			-	-
631	S	N(n-C ₉ H ₁₉)	N	0	0	~CH ₃	~CH ₃	-	-
632	S	N(CH ₃)	N	1	1				
633	S	N(iPr)	N	0	0		~n-C ₅ H ₁₁	-	-
634	S	N(CH ₃)	N	2	2	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃	~CH ₃

10

20

【0156】

本発明の組成物中に含有される縮合ヘテロ環化合物は、1種でもよく、2種以上でもよい。

【0157】

上記一般式(1)で表される化合物は通常の方法に準じて合成することができる。この化合物の合成においては、例えば、特開2015-195362号公報の実施例を参照することができる。

30

【0158】

本発明の組成物における縮合ヘテロ環化合物の含有量(本発明の組成物が2種以上の縮合ヘテロ環化合物を含有する場合は合計量を意味する。以下、同じ。)は、本発明の組成物全質量に対して、0.01~2質量%であることが好ましく、0.02~1質量%であることがより好ましい。この含有量が0.01質量%以上であると、高いキャリア移動度を示す有機半導体素子が得られる。一方、上記含有量が2質量%未満であると、本発明の組成物を印刷法、とりわけインクジェット印刷又はフレキソ印刷法に、好適に適用できる。

本発明の組成物における、縮合ヘテロ環化合物の含有量は、固形分の合計質量に対して、0.1~40質量%であることが好ましく、0.5~30質量%であることがより好ましく、1~15質量%であることが更に好ましい。

40

また、後述するバインダーポリマーを除く固形分の合計質量に対する縮合ヘテロ環化合物の含有量は、0.1~50質量%であることが好ましく、0.5~20質量%であることがより好ましい。

【0159】

更に、本発明の組成物に含有される有機半導体の合計質量に対する、縮合ヘテロ環化合物の含有量は、上記含有量を満たす範囲内で適宜に設定される。縮合ヘテロ環化合物の含有量は、キャリア移動度の点で、0質量%を超え20質量%以下であることが好ましく、0.5~15質量%であることがより好ましい。

【0160】

50

本発明の組成物が上記低分子有機半導体化合物及び上記縮合ヘテロ環化合物以外の有機半導体含有する場合、縮合ヘテロ環化合物の含有量は、有機半導体の合計質量に対して、0.01質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましく、0.5質量%以上であることが更に好ましい。

【0161】

本発明の組成物において、低分子有機半導体化合物と縮合ヘテロ環化合物との含有量の比は、低分子有機半導体化合物及び縮合ヘテロ環化合物の、本発明の組成物の含有量がそれぞれ上記範囲を満たす限り、特に限定されないが、例えば、低分子有機半導体化合物：縮合ヘテロ環化合物の質量比で、70：30～99：1であることが好ましく、80：20～97：3であることがより好ましく、85：15～95：5であることが更に好ましい。

10

【0162】

<低分子有機半導体化合物及び縮合ヘテロ環化合物以外の有機半導体>

本発明の組成物は、上記低分子有機半導体化合物及び上記縮合ヘテロ環化合物以外の有機半導体含有することもできる。このような有機半導体としては、有機半導体素子に通常用いられるものであれば特に限定されない。

本発明の組成物における、この有機半導体の含有量は、本発明の組成物が上記低分子有機半導体化合物及び後述する縮合ヘテロ環化合物以外の有機半導体含有する場合の低分子有機半導体化合物及び縮合ヘテロ環化合物の含有量が上記範囲を満たす限り、特に限定されず、適宜に決定される。

20

【0163】

<溶媒>

本発明の組成物は、溶媒含有することが好ましい。

溶媒は、有機半導体を適宜の濃度で溶解することができれば特に限定されない。このような溶媒としては下記溶媒を挙げることができる。

【0164】

ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、アミルベンゼン、デカリン、1-メトキシトルエン、1-メチルナフタレン、1-エチルナフタレン、2-エチルナフタレン、2-イソプロピルナフタレン、1,6-ジメチルナフタレン、テトラリン等の炭化水素化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン等のケトン化合物、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、クロロトルエン、1-クロロナフタレン、1-フルオロナフタレン等のハロゲン化炭化水素化合物、ピリジン、ピコリン、キノリン、チオフェン、3-ブチルチオフェン、チエノ[2,3-b]チオフェン等の複素環化合物、2-クロロチオフェン、3-クロロチオフェン、2,5-ジクロロチオフェン、3,4-ジクロロチオフェン、2-プロモチオフェン、3-プロモチオフェン、2,3-ジプロモチオフェン、2,4-ジプロモチオフェン、2,5-ジプロモチオフェン、3,4-ジプロモチオフェン、3,4-ジクロロ-1,2,5-チアジアゾール等のハロゲン化複素環化合物、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸-2-エチルヘキシル、-ブチロラクトン、酢酸フェニル等のエステル化合物、メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール等のアルコール化合物、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、アニソール、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、イソプロポキシベンゼン、ブトキシベンゼン、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、4-エチルアニソール、ジメチルアニソール(2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-、3,6-のいずれか)、1,4-ベンゾジオキサン等のエーテル化合物、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1-メチル-2-イミダゾリジノン、1,

30

40

50

3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等のアミド化合物又はイミド化合物、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド化合物、リン酸トリメチル等のリン酸エステル化合物、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物、及びノ又は、水を用いることができる。

【0165】

溶媒は、単独で用いてもよく、複数組み合わせ用いてもよい。印刷法に合わせて適切な溶媒を選ぶことが好ましい。これらの中でも、炭化水素化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、複素環化合物、ハロゲン化複素環化合物又はエーテル化合物から選ばれる1種又は2種以上が好ましく、トルエン、キシレン、メシチレン、アミルベンゼン、テトラリン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アニソール、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、イソプロポキシベンゼン、ブトキシベンゼン、2 - メチルアニソール、3 - メチルアニソール、4 - メチルアニソール、1 - メチルナフタレン、1 - エチルナフタレン、2 - エチルナフタレン、2 - イソプロピルナフタレン、1, 6 - ジメチルナフタレン、1 - クロロナフタレン、1 - フルオロナフタレン、3 - クロロチオフェン及び2, 5 - ジブロモチオフェンから選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、アミルベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、アニソール、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、ブトキシベンゼン、2 - メチルアニソール、3 - メチルアニソール、4 - メチルアニソール、1 - メチルナフタレン、1 - エチルナフタレン、2 - エチルナフタレン、2 - イソプロピルナフタレン、1, 6 - ジメチルナフタレン、1 - クロロナフタレン、1 - フルオロナフタレン、3 - クロロチオフェン、及び2, 5 - ジブロモチオフェンから選ばれる1種又は2種以上が更に好ましい。

【0166】

本発明の組成物は、上述の溶媒の中でも、沸点が180 以上の溶媒を少なくとも1種含んでいることが好ましい。本発明において、沸点は1気圧での沸点を意味する。この溶媒の沸点は、キャリア移動度の点で、180 ~ 280 であることが好ましく、200 ~ 260 であることがより好ましい。

本発明の組成物は、沸点が180 以上であり、かつ、SP値が17.0 ~ 23.0 MPa^{1/2}である溶媒を少なくとも1種含んでいることが好ましい。溶媒のSP値は、キャリア移動度の点で、18.0 ~ 22.0 MPa^{1/2}であることがより好ましく、19.0 ~ 21.0 MPa^{1/2}であることが更に好ましい。沸点及びSP値が上記範囲内にある溶媒を用いることにより、有機半導体を高い溶解度で溶解することができ、適切な濃度の組成物を調製することができる。また、キャリア移動度又はヒステリシスに優れた有機半導体素子を製造できる。

【0167】

本発明において、SP値とは、溶解度パラメータの値を意味する。本発明におけるSP値とは、ハンセン溶解度パラメータ：A User's Handbook, Second Edition, C.M. Hansen (2007), Taylor and Francis Group, LLC (HSPiPマニュアル)で解説された式によるハンセン溶解度パラメータである。具体的には、「実践ハンセン溶解度パラメータ-HSPiP第3版」(ソフトウェアバージョン4.0.05)を用いて、下記式にてSP値を算出する。

$$(SP値)^2 = (Hd)^2 + (Hp)^2 + (Hh)^2$$

Hd : 分散寄与

Hp : 極性寄与

Hh : 水素結合寄与

【0168】

沸点が180 以上であり、かつ、SP値が17.0 ~ 23.0 MPa^{1/2}である溶媒としては、特に限定されず、例えば、アミルベンゼン(沸点205、SP値17.5 MPa^{1/2})、テトラリン(沸点208、SP値19.6 MPa^{1/2})、2 - イソプロピルナフタレン(沸点261、SP値19.0 MPa^{1/2})、1 - メチルナフタ

レン（沸点204、SP値 $20.0 \text{ MPa}^{1/2}$ ）、1-エチルナフタレン（沸点260、SP値 $19.6 \text{ MPa}^{1/2}$ ）、2-エチルナフタレン（沸点251、SP値 $19.6 \text{ MPa}^{1/2}$ ）、1,6-ジメチルナフタレン（沸点265、SP値 $19.4 \text{ MPa}^{1/2}$ ）、1-クロロナフタレン（沸点259、SP値 $20.8 \text{ MPa}^{1/2}$ ）、1-フルオロナフタレン（沸点215、SP値 $20.3 \text{ MPa}^{1/2}$ ）が挙げられる。

【0169】

本発明の組成物に含有する溶媒は、ナフタレン骨格を有していることが更に好ましく、特に、沸点が180以上であり、かつ、SP値が $17.0 \sim 23.0 \text{ MPa}^{1/2}$ である溶媒がナフタレン骨格を有していることが好ましい。ナフタレン骨格を有する溶媒としては、特に限定されないが、上記したものが挙げられる。ナフタレン骨格を有する溶媒を少なくとも1種含有する本発明の組成物は、ヒステリシスが低減された有機半導体素子を製造できる。

10

【0170】

本発明の組成物中、溶媒の含有量は、60質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましい。本発明の組成物中、溶媒の含有量は100質量%未満であり、溶媒を除く残部の一部又は全部が、上記有機半導体及び後述する添加剤で構成される。

本発明の組成物がナフタレン骨格を有する溶媒を含有する場合、この溶媒の、本発明の組成物中の含有量は、上述の溶媒の含有量を満たす限り特に限定されないが、50質量%であることが好ましく、キャリア移動度及びヒステリシスの点で、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

20

【0171】

<添加剤>

本発明の組成物は、有機半導体素子の有機半導体膜に通常用いられる各種添加剤を含有することができる。このような添加剤として、例えば、バインダーポリマー等が挙げられる。

【0172】

(バインダーポリマー)

バインダーポリマーは、有機半導体膜に通常用いられるバインダーポリマーを特に制限されることなく、用いることができる。

30

このようなバインダーポリマーとしては、例えば、ポリスチレン、ポリ(メチルスチレン)、ポリビニルシンナメート、ポリ(4-ジビニルベンゼン)、ポリ(4-ビニルフェノール)、ポリ(4-メチルスチレン)、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース、ポリエチレン若しくはポリプロピレン等の絶縁性ポリマー及びこれらの共重合体、ゴム、又は、熱可塑性エラストマーを挙げることができる。

バインダーポリマーの重量平均分子量は、特に限定されないが、 $1,000 \sim 1,000$ 万が好ましく、 $3,000 \sim 500$ 万がより好ましく、 $5,000 \sim 300$ 万が更に好ましい。測定方法は後述する。

40

バインダーポリマーは、1種を含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。

本発明の組成物中の、バインダーポリマーの含有量は、5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。

また、バインダーポリマーの含有量は、本発明の組成物中の固形分の合計質量に対して、1~80質量%であることが好ましく、5~50質量%であることがより好ましく、10~42質量%であることが更に好ましい。

【0173】

(バインダーポリマー以外の添加剤)

バインダーポリマー以外の添加剤(その他の添加剤)としては、本発明の組成物に通常用いられるものを特に制限されることなく、用いることができる。

50

本発明の組成物中の、その他の添加剤の含有量は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。

また、その他の添加剤の含有量は、本発明の組成物中の固形分の合計質量に対して、50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。

上記含有量がそれぞれ上述の範囲内にあると、膜形成性に優れる。例えば、その他の添加剤の含有量が上記範囲内にある本発明の組成物を用いて有機半導体素子の有機半導体膜を形成すると、膜形成性に優れ、有機半導体素子のキャリア移動度及び耐熱性がより向上する。

【0174】

<本発明の組成物の物性ないし特性>

組成物の粘度は、特に制限されないが、本発明の上記効果に加えて塗布性においても更に優れる点で、1~50mPa・sが好ましく、1.5~20mPa・sがより好ましく、2~10mPa・sが更に好ましい。本発明における粘度は、25で振動式粘度計(VM-10A、(株)セコニック製)を用いて測定した値とする。

【0175】

<調製方法>

本発明の組成物の調製方法としては、特に制限されず、通常の調製方法を採用できる。例えば、溶媒と所定量の各成分とを混合して、適宜攪拌処理することにより、本発明の組成物を調製することができる。

【0176】

[有機半導体膜]

本発明の有機半導体膜について、説明する。

本発明の有機半導体膜は、上述の、低分子有機半導体化合物及び縮合ヘテロ環化合物を含有する。低分子有機半導体化合物及び縮合ヘテロ環化合物を含有する有機半導体膜を有機半導体素子、特に有機薄膜トランジスタに用いると、高いキャリア移動度と小さなヒステリシスを示す。その理由は定かではないが、次のように考えられる。

すなわち、低分子有機半導体化合物と縮合ヘテロ環化合物を組み合わせて用いることにより、低分子有機半導体化合物の結晶粒の隙間に縮合ヘテロ環化合物の結晶が配置された有機半導体が形成されると考えられる。これにより、この有機半導体膜は、キャリアパスの断絶が防止され、高いキャリア移動度を示す。また、低分子有機半導体化合物及び縮合ヘテロ環化合物は、いずれも、有機半導体膜の形成過程において溶媒を抱き込みにくく、溶媒無含有の有機半導体膜ないしは溶媒残留量の小さな有機半導体膜が形成されると考えられる。これにより、この有機半導体膜は、小さなヒステリシスを示す。

【0177】

本発明の有機半導体膜は、低分子有機半導体化合物及び縮合ヘテロ環化合物に加えて、低分子有機半導体化合物及び縮合ヘテロ環化合物以外の有機半導体又は上記添加剤を含有していてもよい。

【0178】

本発明の有機半導体膜に含有される低分子有機半導体化合物及び縮合ヘテロ環化合物は、それぞれ、1種でもよく、2種以上でもよい。

有機半導体膜中の、低分子有機半導体化合物及び縮合ヘテロ環化合物の含有量は、それぞれ、本発明の組成物における、上述の固形分の合計質量に対する含有量と同じであり、好ましい範囲も同じである。

【0179】

有機半導体膜に含有される、低分子有機半導体化合物及び縮合ヘテロ環化合物以外の有機半導体は、1種でもよく、2種以上でもよい。その含有量は、上述の通りである。

有機半導体膜に含有される添加剤は、それぞれ、1種でもよく、2種以上でもよい。

有機半導体膜中の添加剤の含有量は、それぞれ、本発明の組成物における、上述の固形分の合計質量に対する含有量と同じであり、好ましい範囲も同じである。

10

20

30

40

50

【0180】

有機半導体膜の膜厚は、適用される有機半導体素子に応じて一義的に決定することができない。例えば、有機薄膜トランジスタに適用する場合、有機半導体膜の膜厚は、10～500nmが好ましく、10～200nmがより好ましい。

【0181】

この有機半導体膜は、上述の、本発明の組成物を用いて後述する方法により、形成されることが好ましい。

本発明の有機半導体膜は、有機半導体素子に好ましく適用され、より好ましくは有機薄膜トランジスタに適用される。

【0182】

[有機半導体素子]

次に、本発明の有機半導体素子について、説明する。

本発明の有機半導体素子は、本発明の有機半導体膜を備えている。

本発明の有機半導体素子としては、特に限定されないが、非発光性の有機半導体デバイスとして好ましく用いられる。非発光性の有機半導体デバイスとしては、発光することを目的としないデバイスであればよく、例えば、電流量若しくは電圧量を制御する有機薄膜トランジスタ、光エネルギーを電力に変換する有機光電変換素子（光センサ用途の個体撮像素子又はエネルギー変換用途の太陽電池等）、熱エネルギーを電力に変換する有機熱電変換素子、ガスセンサ、有機整流素子、有機インバーター又は情報記録素子等が挙げられる。非発光性の有機半導体デバイスは、有機半導体膜をエレクトロニクス要素として機能させることが好ましい。

中でも、本発明の有機半導体素子は、有機薄膜トランジスタであることが好ましい。

【0183】

<有機薄膜トランジスタ>

本発明の有機半導体素子の好ましい形態としての有機薄膜トランジスタを説明する。

本発明の製造方法で得られる有機薄膜トランジスタ（有機TFET）は、上述した本発明の有機半導体膜を有し、更に、ソース電極と、ドレイン電極と、ゲート電極と、を有することができる。

本発明の有機TFETは、基板上に、ゲート電極と、有機半導体層と、ゲート電極及び有機半導体層の間に設けられたゲート絶縁層と、有機半導体層に接して設けられ、有機半導体層を介して連結されたソース電極及びドレイン電極とを有する。この有機TFETにおいては、有機半導体層とゲート絶縁層が隣接して設けられる。

本発明の有機TFETは、上記各層を備えていればその構造については特に限定されない。例えば、ボトムコンタクト型（ボトムゲート-ボトムコンタクト型及びトップゲート-ボトムコンタクト型）、又は、トップコンタクト型（ボトムゲート-トップコンタクト型及びトップゲート-トップコンタクト型）等のいずれの構造を有していてもよい。本発明の有機TFETは、より好ましくは、ボトムゲート-ボトムコンタクト型又はボトムゲート-トップコンタクト型（これらを総称してボトムゲート型という。）である。

以下、本発明の有機TFETの一例について、図面を参照して説明する。

【0184】

（ボトムゲート-ボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタ）

図1は、本発明の有機半導体素子の一例であるボトムゲート-ボトムコンタクト型の有機TFET100の断面模式図である。

有機TFET100は、図1に示されるように、基板（基材）10と、ゲート電極20と、ゲート絶縁層30と、ソース電極40及びドレイン電極42と、有機半導体層50と、封止層60とを、この順で、有する。

以下、基板（基材）、ゲート電極、ゲート絶縁層（膜）、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層及び封止層、並びに、それぞれの作製方法について詳述する。

【0185】

- 基板 -

10

20

30

40

50

基板は、後述するゲート電極、ソース電極及びドレイン電極等を支持する役割を果たす。

基板の種類は、特に制限されず、例えば、プラスチック基板、シリコン基板、ガラス基板又はセラミック基板等が挙げられる。中でも、汎用性、各デバイスへの適用性及びコストの観点から、シリコン基板、ガラス基板又はプラスチック基板であることが好ましい。

基板の厚みは、特に限定されないが、例えば、10 mm以下であるのが好ましく、2 mm以下であるのが更に好ましく、1.5 mm以下であるのが特に好ましい。一方、0.01 mm以上であるのが好ましく、0.05 mm以上であるのが更に好ましい。

【0186】

- ゲート電極 -

ゲート電極は、有機TFTのゲート電極として用いられている通常の電極を特に制限されることなく適用できる。

ゲート電極を形成する材料(電極材料)としては、特に限定されず、例えば、金、銀、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、コバルト、チタン、白金、マグネシウム、カルシウム、バリウム若しくはナトリウム等の金属、 InO_2 、 SnO_2 若しくはインジウム錫酸化物(ITO)等の導電性の酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン若しくはポリジアセチレン等の導電性高分子、シリコン、ゲルマニウム若しくはガリウム砒素等の半導体、又は、フラーレン、カーボンナノチューブ若しくはグラファイト等の炭素材料等が挙げられる。中でも、上記金属が好ましく、銀又はアルミニウムがより好ましい。

ゲート電極の膜厚は、特に限定されないが、20~200 nmであることが好ましい。

ゲート電極は、シリコン基板のように上記基板として機能するものでもよく、この場合、上記基板はなくてもよい。

【0187】

ゲート電極を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、基板上に、上述の電極材料を真空蒸着(以下、単に蒸着という)又はスパッタする方法、上述の電極材料を含有する電極形成用組成物を塗布又は印刷する方法等が挙げられる。また、電極をパターンニングする場合、パターンニング方法としては、例えば、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷若しくは凸版印刷(フレキソ印刷)等の印刷法、フォトリソグラフィ法又はマスク蒸着法等が挙げられる。

【0188】

- ゲート絶縁層 -

ゲート絶縁層は、ゲート電極と有機半導体層との間に設けられ、絶縁性を有する層であれば特に限定されず、単層であってもよいし、多層であってもよい。

ゲート絶縁層は、絶縁性の材料で形成されるのが好ましく、絶縁性の材料として、例えば、有機高分子等の有機材料、無機酸化物等の無機材料等が好ましく挙げられる。取り扱い性等の点から、基板にプラスチック基板やガラス基板を用いる場合には有機材料を用いることが好ましい。

有機高分子及び無機酸化物等は、絶縁性を有するものであれば特に限定されず、薄膜、例えば膜厚1 μm 以下の薄膜を形成できるものが好ましい。

有機高分子及び無機酸化物は、それぞれ、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。また、ゲート絶縁層は、それぞれ後述する有機高分子と無機酸化物とを混合させたハイブリッド層としてもよい。

【0189】

有機高分子としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルフェノール、ポリスチレン(PS)、ポリメチルメタクリレートに代表されるポリ(メタ)アクリレート、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、CYTOP(登録商標)に代表される環状フルオロアルキルポリマー、ポリシクロオレフィン、ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリベンゾオキ

10

20

30

40

50

サゾール、エポキシ樹脂、ポリジメチルシロキサン（PDMS）に代表されるポリオルガノシロキサン、ポリシルセスキオキサン又はブタジエンゴム等が挙げられる。また、上記の他にも、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、シンナメート樹脂、アクリル樹脂、ポリパラキシリレン樹脂等の熱硬化性樹脂も挙げられる。

有機高分子は、アルコキシシリル基やビニル基、アクリロイルオキシ基、エポキシ基、メチロール基等の反応性置換基を有する化合物と併用することもできる。

【0190】

有機高分子でゲート絶縁層を形成する場合、ゲート絶縁層の耐溶媒性又は絶縁耐性を増す目的等で、有機高分子を架橋し、硬化させることも好ましい。架橋は、光、熱又はこれら双方を用いて、酸又はラジカルを発生させることにより、行うのが好ましい。

10

【0191】

ラジカルにより架橋する場合、光又は熱によりラジカルを発生させるラジカル発生剤として、例えば、特開2013-214649号公報の段落[0182]～[0186]に記載の熱重合開始剤（H1）及び光重合開始剤（H2）、特開2011-186069号公報の段落[0046]～[0051]に記載の光ラジカル発生剤、特開2010-285518号公報の段落[0042]～[0056]に記載の光ラジカル重合開始剤等を好適に用いることができ、好ましくはこれらの内容は本願明細書に組み込まれる。

また、特開2013-214649号公報の段落[0167]～[0177]に記載の「数平均分子量（Mn）が140～5,000であり、架橋性官能基を有し、フッ素原子を有さない化合物（G）」を用いるのも好ましく、これらの内容は好ましくは本願明細書に組み込まれる。

20

【0192】

酸により架橋する場合、光により酸を発生させる光酸発生剤として、例えば、特開2010-285518号公報の段落[0033]～[0034]に記載の光カチオン重合開始剤、又は、特開2012-163946号公報の段落[0120]～[0136]に記載の酸発生剤、特にスルホニウム塩、ヨードニウム塩等を好ましく使用することができ、好ましくはこれらの内容は本願明細書に組み込まれる。

熱により酸を発生させる熱酸発生剤（触媒）として、例えば、特開2010-285518号公報の段落[0035]～[0038]に記載の熱カチオン重合開始剤、特にオニウム塩等、又は、特開2005-354012号公報の段落[0034]～[0035]

30

に記載の触媒、特にスルホン酸類及びスルホン酸アミン塩等を好ましく使用することができ、好ましくはこれらの内容は本願明細書に組み込まれる。

また、特開2005-354012号公報の段落[0032]～[0033]に記載の架橋剤、特に二官能以上のエポキシ化合物若しくはオキセタン化合物、特開2006-303465号公報の段落[0046]～[0062]に記載の架橋剤、特に2個以上の架橋基を有し、この架橋基の少なくとも一つがメチロール基若しくはNH基であることを特徴とする化合物、又は、特開2012-163946号公報の段落[0137]～[0145]に記載の、ヒドロキシメチル基若しくはアルコキシメチル基を分子内に2個以上有する化合物を用いるのも好ましく、これらの内容は好ましくは本願明細書に組み込まれる。

40

【0193】

ゲート絶縁層を有機高分子で形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、有機高分子を含有する塗布液を塗布し、必要により硬化する方法が挙げられる。

上記塗布液に用いられる溶媒としては、上記有機高分子を溶解ないしは分散できるものであれば特に限定されず、有機高分子の種類等に応じて通常用いる溶媒の中から適宜に選択して用いることができる。

塗布方法は、特に限定されず、上記の各印刷法が挙げられる。中でも、マイクログラビアコート法、ディップコート法、スクリーンコート印刷、ダイコート法又はスピコート法等のウェットコーティング法が好ましい。

塗布条件も、特に限定されず、適宜に設定できる。

50

硬化する方法及び条件は、有機高分子を架橋することができる方法及び条件であれば特に限定されず、例えば、上記架橋方法、更には、用いる光酸発生剤又は熱酸発生剤等の種類等に応じて、適宜に設定できる。

【0194】

上記無機酸化物としては、特に限定されるものではないが、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素 (SiN_y)、酸化ハフニウム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化銅若しくは酸化ニッケル等の酸化物、また、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 BaTiO_3 、 MgTiO_3 若しくは SrNb_2O_6 のようなペロブスカイト構造を持つ化合物、又は、これらの複合酸化物若しくは混合物等が挙げられる。

10

ここで、酸化ケイ素としては、酸化シリコン (SiO_x) の他に、BPSG (Boron Phosphorus Silicon Glass)、PSG (Phosphorus Silicon Glass)、BSG (borosilicate glass)、AsSG (砒素シリケートガラス)、PbSG (鉛シリケートガラス)、酸化窒化シリコン (SiON)、SOG (スピノングラス)、又は、低誘電率 SiO_2 系材料 (例えば、ポリアリアルエーテル、シクロパーフルオロカーボンポリマー及びベンゾシクロブテン、環状フッ素樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化アリアルエーテル、フッ化ポリイミド、アモルファスカーボン、有機SOG) を含む。

【0195】

ゲート絶縁層を無機酸化物で形成する方法としては、特に限定されないが、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング又はCVD (chemical vapor deposition) 法等の真空成膜法を用いることができる。また、成膜中に、任意のガスを用いたプラズマ、イオン銃若しくはラジカル銃等でアシストしてもよい。

20

また、それぞれの金属酸化物に対応する前駆体、具体的には塩化物若しくは臭化物等の金属ハロゲン化物、金属アルコキシド又は金属水酸化物等を、アルコール又は水中で、塩酸、硫酸若しくは硝酸等の酸、又は水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム等の塩基と反応させて加水分解することにより、ゲート絶縁層を形成することもできる。このような溶液系のプロセスを用いる場合、上記ウエットコーティング法を用いることができる。

【0196】

ゲート絶縁層を無機酸化物で形成する場合、上記の方法以外にも、リフトオフ法、ゾル-ゲル法、電着法及びシャドウマスク法のいずれかと、必要に応じてパターンニング法とを組み合わせた方法を用いることもできる。

30

【0197】

ゲート絶縁層は、コロナ処理、プラズマ処理、UV (紫外線) / オゾン処理等の表面処理を施してもよい。

この場合、ゲート絶縁層は表面粗さが粗くないのが好ましい。例えば、処理後のゲート絶縁層表面の算術平均粗さ R_a 又は二乗平均平方根粗さ R_q (いずれも、JIS B0601:2013) が 0.5nm 以下であることが好ましい。

【0198】

ゲート絶縁層の膜厚は、特に限定されないが、 $100 \sim 1000\text{nm}$ であることが好ましい。

40

【0199】

- ソース電極及びドレイン電極 -

本発明の有機TFTにおいて、ソース電極は、配線を通じて外部から電荷が流入する電極である。また、ドレイン電極は、配線を通じて外部に電荷を送り出す電極である。

ソース電極及びドレイン電極を形成する材料は、上述したゲート電極を形成する電極材料と同じものを用いることができる。中でも、金属が好ましく、金又は銀がより好ましい。また、金属と有機半導体の間に電荷注入層を設けることにより、ソース電極から有機半導体への電荷注入を促進し、移動度を向上させることが好ましい。

50

ソース電極及びドレイン電極の膜厚は、特に限定されないが、それぞれ、1 nm以上が好ましく、10 nm以上が特に好ましい。また、500 nm以下が好ましく、300 nm以下が特に好ましい。

ソース電極とドレイン電極との間の間隔（ゲート長）は、適宜に決定できるが、例えば、200 μm以下が好ましく、100 μm以下が特に好ましい。また、ゲート幅は、適宜に決定できるが、例えば、5000 μm以下が好ましく、1000 μm以下が特に好ましい。

ソース電極及びドレイン電極を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、ゲート電極とゲート絶縁層とが形成された基板の上に、電極材料を真空蒸着又はスパッタする方法、電極形成用組成物を塗布又は印刷する方法等が挙げられる。パターンニングする場合、パターンニングする方法は上述したゲート電極の方法と同じである。

【0200】

- 有機半導体層 -

有機TFTにおいて、有機半導体層として上述の本発明の有機半導体膜を用いる。

この有機半導体膜は、上述の本発明の組成物を基板の上に塗布して形成することができる。具体的には、本発明の組成物を基板の上に塗布して、乾燥させることにより、有機半導体膜を形成することができる。

本発明において、本発明の組成物を基板の上に塗布するとは、本発明の組成物を基板に直接適用する態様のみならず、基板の上に設けられた別の層を介して基板の上方に本発明の組成物を適用する態様も含むものとする。

基板としては、本発明の組成物を塗布できる限り特に限定されず、有機TFTの基板、又は、有機TFTの基板以外の板状体等が挙げられる。有機TFTの基板を用いる場合、基板としては上記基板10で例示した各種の基板が挙げられる。別の層としては、有機TFTの製造においては、例えば、ゲート絶縁層、ソース電極又はドレイン電極が挙げられる。一方、有機TFTの基板上で有機半導体膜を製造する場合、有機TFTの基板以外の板状体を用いる。このような基板としては、例えば剥離板又はガラス板等の各種板状体等が挙げられる。

【0201】

本発明の組成物の塗布方法としては、特に限定されず、通常の方法を用いることができる。例えば、バーコート法、スピンコート法、ナイフコート法、ドクターブレード法、インクジェット印刷法、フレキソ印刷法、グラビア印刷法又はスクリーン印刷法等の各種印刷法が挙げられる。更に、本発明の組成物の塗布方法としては、特開2013-207085号公報に記載の有機半導体膜の形成方法（いわゆるギャップキャスト法）、国際公開第2014/175351号に記載の有機半導体薄膜の製造方法（いわゆるエッジキャスト法又は連続エッジキャスト法）等も好適に用いられる。

中でも、本発明の組成物は、上述のように、印刷法により塗布することができる。印刷法としては、上記の各種のものが挙げられ、インクジェット印刷法が好ましい。

【0202】

インクジェット印刷の条件としては、本発明の組成物を印刷できる限り特に限定されないが、1~10 pLヘッド、吐出周波数1~10 Hz、ドット間ピッチ10~30 μmが好ましい。

【0203】

本発明の組成物を乾燥する場合の乾燥条件は、本発明の組成物に含まれる各成分の種類により、適宜の条件を選定できる。自然乾燥であってもよいが、生産性を向上させる観点から、加熱処理が好ましい。加熱処理条件は、一義的に決定できないが、例えば、加熱温度としては30~250 が好ましく、40~200 がより好ましく、50~150 が更に好ましく、加熱時間としては10~300分が好ましく、20~180分がより好ましい。

【0204】

（封止層）

本発明の有機TFTは、耐久性の観点から、最外層に封止層を備えるのが好ましい。封止層には、有機TFTに通常用いられる封止剤（封止層形成用組成物）を用いることができる。

封止層の膜厚は、特に限定されないが、0.1～10μmであることが好ましい。

【0205】

本発明において、各層又は電極を形成する方法として印刷法を採用する場合（本発明の組成物を印刷法にて塗布する場合を含む。）、マスクを用いることができる。マスクは、形成しようとする層又は電極の形状、パターン及び寸法に適合する開口部を有するものであれば特に限定されず、各印刷法に通常用いられるものを用いることができる。

例えば、ソース電極及びドレイン電極を印刷法により形成する場合に用いるマスクとして、図3に示すメタルマスク151、又は、図3に示す開口部の形成パターンを複数有するマスクが挙げられる。メタルマスク151は、平板状のマスク本体に、図3に示す寸法の開口部153及び154を所定の間隔で並列に設けたものである。

【0206】

<ボトムゲート-トップコンタクト型有機薄膜トランジスタ>

図2は、本発明の有機半導体素子の一例であるボトムゲート-トップコンタクト型の有機TFT200を表す断面模式図である。

有機TFT200は、図2に示されるように、基板10と、ゲート電極20と、ゲート絶縁層30と、有機半導体層50と、ソース電極40及びドレイン電極42と、封止層60とを、この順で、有する。

有機TFT200は、層構成（積層態様）が異なること以外は、有機TFT100と同じである。したがって、基板、ゲート電極、ゲート絶縁層、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層及び封止層については、上述の、ボトムゲート-ボトムコンタクト型有機TFTにおけるものと同じであるので、その説明を省略する。

【実施例】

【0207】

本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0208】

[合成例]

本実施例で用いた有機半導体を、以下に示す。

下記有機半導体において、iPrはイソプロピルを、Buはブチルをそれぞれ示す。

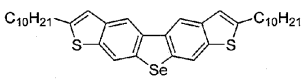
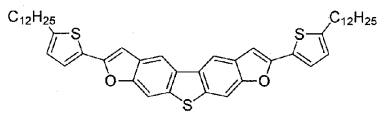
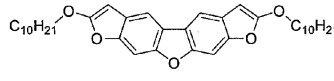
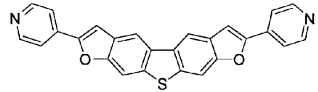
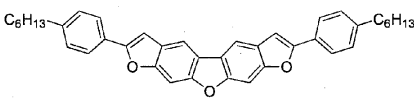
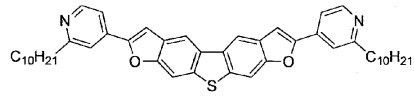
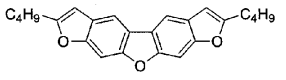
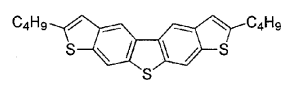
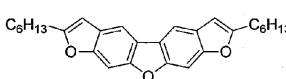
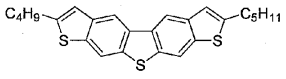
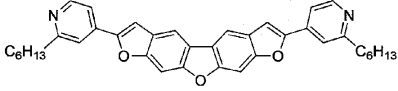
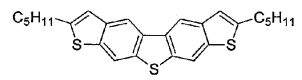
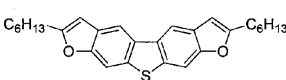
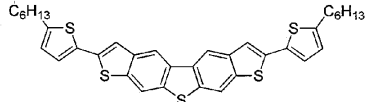
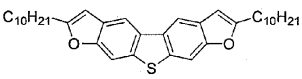
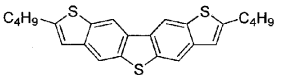
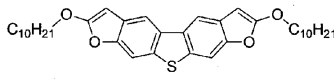
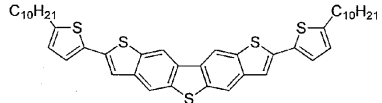
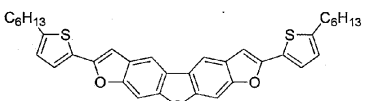
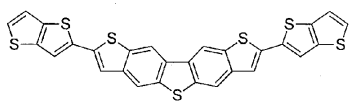
【0209】

10

20

30

【化76】

化合物番号	縮合ヘテロ環化合物	化合物番号	縮合ヘテロ環化合物
1		11	
2		12	
3		13	
4		14	
5		15	
6		16	
7		17	
8		18	
9		19	
10		20	

10

20

30

【0210】

40

【化77】

化合物番号	縮合ヘテロ環化合物	化合物番号	縮合ヘテロ環化合物
21		31	
22		32	
23		33	
24		34	
25		35	
26		36	
27		37	
28		38	
29		39	
30		40	

10

20

30

【0211】

40

【化 7 8】

化合物番号	縮合ヘテロ環化合物	化合物番号	縮合ヘテロ環化合物
41		51	
42		52	
43		53	
44		54	
45		55	
46		56	
47		57	
48		58	
49		59	
50		60	

10

20

30

【 0 2 1 2 】

40

【化79】

化合物番号	縮合ヘテロ環化合物	化合物番号	縮合ヘテロ環化合物
61		71	
62		72	
63		73	
64		74	
65		75	
66		76	
67		77	
68		78	
69		79	
70		80	

【0213】

10

20

30

【化 8 0】

化合物 番号	縮合ヘテロ環化合物	化合物 番号	縮合ヘテロ環化合物
81		91	
82		92	
83		93	
84		94	
85		95	
86		96	
87		97	
88		98	
89		99	
90		100	

10

20

30

【 0 2 1 4】

40

【化 8 1】

化合物番号	縮合ヘテロ環化合物	化合物番号	縮合ヘテロ環化合物
101		107	
102		108	
103		109	
104		110	
105		111	
106		112	

10

20

【 0 2 1 5 】

< 合成例 1 : 化合物 1 の合成 >

下記スキームに従い化合物 1 を合成した。

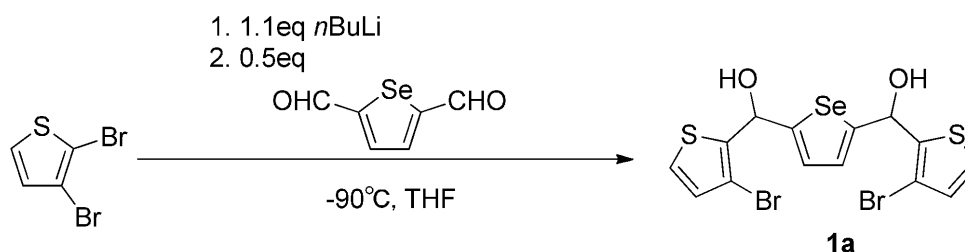
下記反応スキーム中、Bu はブチル、Et はエチル、THF はテトラヒドロフラン、DMF は N,N-ジメチルホルムアミド、TMP はテトラメチルピペリジン、dppf は 1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンを示す。

30

- 中間体 1 a の合成 -

【 0 2 1 6 】

【化 8 2】



40

【 0 2 1 7 】

2,3-ジブromoチオフェン n-ブチルリチウム溶液 (15.9 g, 65.8 mmol) をジエチルエーテル 120 ml に溶解させ、-90 で攪拌しながらこの溶液に対して n-ブチルリチウム (1.6 M 溶液) を滴下した。30 分後 2,5-セレノフェンジカルボキシャルデヒド (6.00 g, 32.1 mmol) を 50 ml のテトラヒドロフランに溶解させた溶液を滴下して 20 分間 -78 で攪拌後、室温まで昇温した。反応液を水でクエンチし、有機層をジエチルエーテルで抽出後、硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで濃縮後、茶色の油状の目的物の中間体 1 a (12.9 g) を得た。得られた目

50

的物の粗体を更に精製することなく後続の反応に用いた。

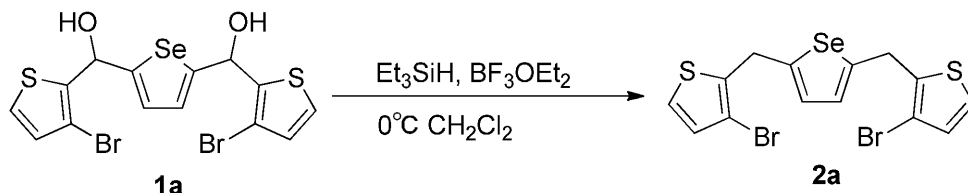
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 7.28 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 2H), 7.04 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 2H), 6.93 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 2H), 6.31 (s, 2H)

【0218】

- 中間体 2 a の合成 -

【0219】

【化83】



10

【0220】

中間体 1 a (12.9 g) とトリエチルシラン (15.4 ml, 96.2 mmol) をジクロロメタン 70 ml に溶解させ 0 に冷却した溶液に対してポロントリフルオライド・エーテラート (11.9 ml, 96.2 mmol) を滴下し、30 分間攪拌させた。その後水でクエンチして酢酸エチルで有機層を抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。濃縮後の粗体をカラムクロマトグラフィー (hexane : 酢酸エチル = 95 : 5) で精製し黄色の油状物である目的物の中間体 2 a (9.20 g, 19.1 mmol, 60% yield for 2 steps) を得た。

20

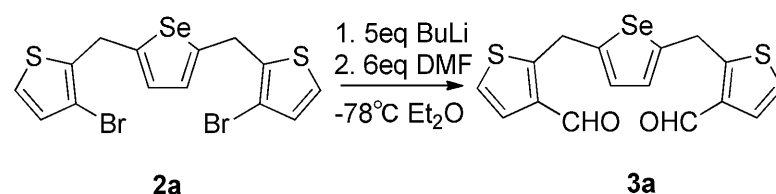
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 7.16 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 2H), 6.92 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 2H), 6.86 (s, 2H), 4.28 (s, 4H)

【0221】

- 中間体 3 a の合成 -

【0222】

【化84】



30

【0223】

n - ブチルリチウム (1.6 M 溶液) (58.5 ml, 93.5 mmol) を -78 に冷却したところに中間体 2 a (9.00 g, 18.7 mmol) をジエチルエーテル 240 ml に溶解させた溶液を滴下し、30 分間攪拌した。その後、N, N - ジメチルホルムアミド (8.7 ml, 112 mmol) を滴下した。-78 で20 分間攪拌した後室温まで昇温し、その後水でクエンチしてジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮して赤色の油状物である目的物の中間体 3 a (6.50 g) を得た。得られた目的物の粗体を更に精製することなく後続の反応に用いた。

40

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 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)

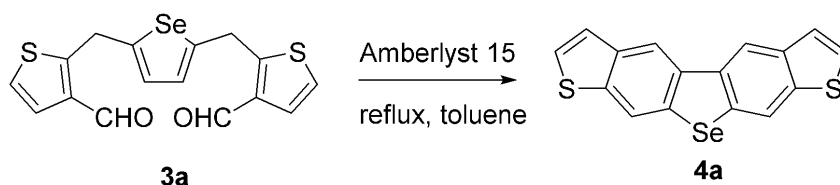
【0224】

- 中間体 4 a の合成 -

50

【 0 2 2 5 】

【 化 8 5 】



【 0 2 2 6 】

中間体 3 a (6 . 5 0 g) をトルエン 3 5 0 m l に溶解させ、そこにアンバーリスト (登録商標) 1 5 hydrogen form dry (1 5 . 0 g) を加えて 2 時間還流した。反応液をろ別し、ろ液を濃縮した後トルエン/メタノールで再結晶して、カラムクロマトグラフィー (トルエン) で精製して白色固体である目的物の中間体 4 a (2 . 3 5 g , 6 . 8 4 m m o l , 3 6 % yield for 2 steps) を得た。

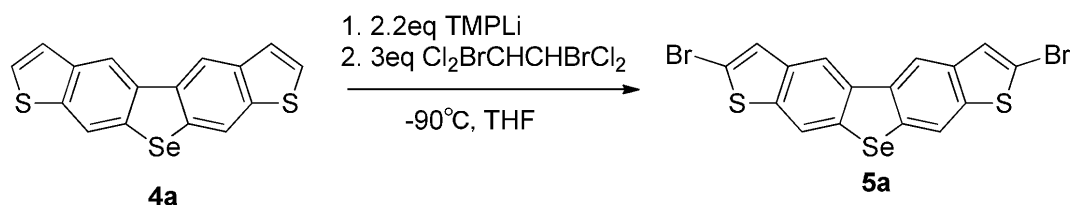
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 4 0 0 \text{MHz}) : 8 . 6 3 (s , 2 \text{H}) , 8 . 3 1 (d , J = 0 . 8 \text{Hz} , 2 \text{H}) , 7 . 4 6 (m , 4 \text{H})

【 0 2 2 7 】

- 中間体 5 a の合成 -

【 0 2 2 8 】

【 化 8 6 】



【 0 2 2 9 】

- 9 0 で中間体 4 a (2 . 0 0 g , 5 . 8 3 m m o l) とテトラヒドロフラン 5 8 m l の混合液を攪拌したところにリチウムテトラメチルピペリジン (1 2 . 8 m m o l) のテトラヒドロフラン溶液 2 0 m l を滴下し 3 0 分間攪拌した。反応溶液中に、ジプロモテトラクロロエタン (5 . 6 9 g , 1 7 . 5 m m o l) を 2 0 m l のテトラヒドロフランに溶解させた溶液を滴下して、 - 7 8 で 2 0 分間攪拌した後、室温まで昇温した。反応液を水でクエンチしてジクロロメタンで抽出したのち硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後テトラヒドロフラン/メタノールで再結晶して白色固体の目的物：中間体 5 a (2 . 2 1 g , 4 . 4 1 m m o l , 7 6 % yield) を得た。

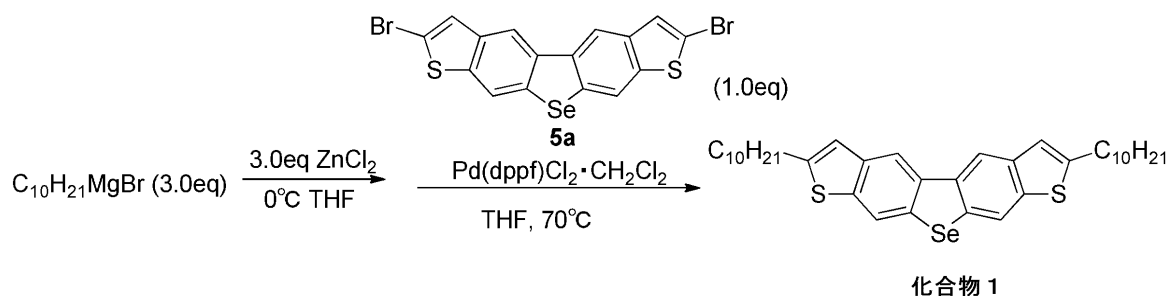
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 4 0 0 \text{MHz}) : 8 . 4 6 (s , 2 \text{H}) , 8 . 1 6 (s , 2 \text{H}) , 7 . 4 5 (s , 2 \text{H})

【 0 2 3 0 】

- 化合物 1 の合成 -

【 0 2 3 1 】

【 化 8 7 】



10

20

30

40

50

【0232】

反応剤として用いる *n*-デシルマグネシウムブロミド溶液 (1.0 mol/L in diethylether, 1.50 ml, 1.50 mmol) に対して塩化亜鉛 (II) 溶液 (1.0 mol/L テトラヒドロフラン溶液, 1.50 ml) を 0 で加えて 15 分撹拌した後、中間体 5a (250 mg, 0.45 mmol) と 1, 1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンジクロロパラジウム (II)・ジクロロメタン付加体 (20.2 mg, 0.025 mmol) を加えた。反応液を 70 で 1 時間撹拌した後に濃縮してカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/クロロホルム = 95/5) で精製して白色固体である目的物の化合物 1 (102 mg, 0.16 mmol, 33% yield) を得た。

10

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz) : 8.43 (s, 2H), 8.17 (s, 2H), 7.10 (s, 2H), 2.93 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.78 (quint, J = 6.4 Hz, 4H), 1.46 - 1.27 (m, 28H), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H)

【0233】

<合成例 2 ~ 112 : 化合物 2 ~ 112 の合成>

上記化合物 1 と同様にして、また特開 2015 - 195362 号公報の実施例に準拠して、上記に示す化合物 2 ~ 112 をそれぞれ合成した。

【0234】

C8-BTBT、TIPS-PEN、DNTT、TES-ADT 及び P3HT は、いずれも、Aldrich 社製の市販品を用いた。P3HT は数平均分子量 (Mn) が 15000 - 45000 である。

20

溶媒については、市販品を入手して、用いた。

【0235】

[有機半導体膜形成用組成物の調製例]

表 1 - 1 ~ 表 1 - 5 (まとめて表 1 という。) に示す有機半導体を、低分子有機半導体化合物と縮合ヘテロ環化合物との含有量の比が表 1 に示す値となるように、秤量してバイアルに投入した。そこへ、表 1 に示されるように、有機半導体の合計濃度が 0.7 質量% となるように溶媒を投入し、更に、バインダーポリマーとしてポリスチレン (分子量 3.5 万) を濃度 0.5 質量% となるように投入した。これをミックスローター (アズワン社製) で 10 分間撹拌混合した後、0.5 μm メンブレンフィルターでろ過することで、本発明の有機半導体膜形成用組成物 T1 ~ T126 (ただし、有機半導体膜形成用組成物 T112 及び T120 は参考例) 及び比較のための有機半導体膜形成用組成物 cT1 ~ cT7 を、それぞれ、調製した。

30

各有機半導体膜形成用組成物において、低分子有機半導体化合物及び縮合ヘテロ環化合物の含有量は、以下の通りである。

有機半導体膜形成用組成物中の含有量 : 低分子有機半導体化合物 0.63 質量%、縮合ヘテロ環化合物 0.07 質量%

固形分の合計質量に対する含有量 : 低分子有機半導体化合物 52.5 質量%、縮合ヘテロ環化合物 5.8 質量%、バインダーポリマー 41.7 質量%

40

バインダーポリマーを除く固形分の合計質量に対する含有量 : 低分子有機半導体化合物 90 質量%、縮合ヘテロ環化合物 10 質量%

有機半導体の合計質量に対する含有量 : 低分子有機半導体化合物 90 質量%、縮合ヘテロ環化合物 10 質量%

調製した上記有機半導体膜形成用組成物 T1 ~ T126 の、上記測定法による粘度は、いずれも、1 ~ 50 mPa · s の範囲内であった。

【0236】

<重量平均分子量の測定>

本発明において、ポリマーの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ法 (GPC

50

(Gel Permeation Chromatography))法にて測定され、標準ポリスチレンで換算して求められる。具体的には、例えば、GPCは、HLC-8121GPC(東ソー社製)を用い、カラムとして、TSKgel GMH_HR-H(20)HT(東ソー社製、7.8mmID×30cm)を2本用い、溶離液として1,2,4-トリクロロベンゼンを用いる。また、条件としては、試料濃度を0.02質量%、流速を1.0mL/min、サンプル注入量を300μL、測定温度を160とし、IR(infrared)検出器を用いて行う。

また、検量線は、東ソー社製の「標準試料TSK standard, polystyrene」:「F-128」、「F-80」、「F-40」、「F-20」、「F-10」、「F-4」、「F-2」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、「A-500」の12サンプルを用いて、作製する。

10

【0237】

[実施例1:有機薄膜トランジスタの製造]

図1に示すボトムゲート-ボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタ100を製造した。

<ゲート電極の形成>

無アルカリ硝子基板(5cm×5cm、厚み:0.7mm)10上に、銀ナノインク(H-1、三菱マテリアル社製)を、DMP2831(1ピコリットルヘッド)を用いたインクジェット印刷により、幅100μm及び膜厚100nmの配線パターンに塗布し、その後、200で90分間、ホットプレート上、大気下で焼成することで、ゲート電極20及び配線を形成した。

20

【0238】

<ゲート絶縁層の形成>

ポリビニルフェノール(重量平均分子量:25,000、アルドリッチ社製)5質量部、及び、メラミン5質量部及びポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート90質量部を攪拌混合し、0.2μmメンブレンフィルターでろ過することで、ゲート絶縁層形成用溶液を作製した。得られたゲート絶縁層形成用溶液を、上記ゲート電極を作製した硝子基板上に滴下し、スピンコート(1,000rpm、120秒)により、コートし、150で30分加熱することで、ゲート絶縁層30(膜厚:1μm)を形成した。

30

【0239】

<ソース電極及びドレイン電極の形成>

次いで、ゲート絶縁層を形成した基板中央上に、図3に示す開口部の形成パターンを複数個有するメタルマスクを載せ、紫外線(UV)オゾンを30分間照射することで、開口部に露出しているゲート絶縁層の表面を親水処理して、表面改質した。この表面改質部分周辺にDMP2831(1ピコリットルヘッド)を用いたインクジェット印刷により、ゲート長50μm及びゲート幅320μmのソースドレイン電極パターンを形成した。得られた基板を窒素ガス雰囲気下(グローブボックス中、酸素濃度20ppm以下の環境)にて、ホットプレート上200で90分焼成することで、膜厚200nmの銅電極(ソース電極41a及びドレイン電極41b)を形成した。

40

【0240】

<有機半導体層の形成>

上記ソース電極及びドレイン電極を形成した基板の上に上記[有機半導体膜形成用組成物の調製例]で調製した有機半導体膜形成用組成物をインクジェット法によりコートした。インクジェット装置としては、DPP2831(富士フイルムグラフィックシステムズ社製)及び10pLヘッドを用い、吐出周波数2Hz、ドット間ピッチ20μmでベタ膜を形成した。その後、塗布した有機半導体膜形成用組成物を70で1時間乾燥して、有機半導体層(膜厚:10nm)を形成した。

このようにして、本発明の有機薄膜トランジスタT1~T126、及び、比較のための有機薄膜トランジスタcT1~cT7を、それぞれ、100検体製造した。

【0241】

50

<有機薄膜トランジスタの評価>

製造した各有機TFTについて、半導体特性評価装置：B2900A（商品名、アジレントテクノロジー社製）を用いて、大気下で、以下の性能評価をした。その結果を表1に示す。

【0242】

[試験例1：キャリア移動度 μ の評価]

各試料番号の有機TFTについて、製造した100検体のキャリア移動度をそれぞれ測定した。具体的には、各有機TFTのソース電極 - ドレイン電極間に - 70Vの電圧を印加し、ゲート電圧を + 60V ~ - 60Vの範囲で変化させ、ドレイン電流 I_d を表す下記式を用いてキャリア移動度 μ を算出した。各有機TFTにおいて、100検体のキャリア移動度の平均値を求め、これを、各試料番号の有機TFTのキャリア移動度 μ^{AV} とした。

10

【0243】

$$I_d = (w / 2L) \mu C_i (V_g - V_{th})^2$$

式中、Lはゲート長、wはゲート幅、 μ はキャリア移動度、 C_i はゲート絶縁層の単位面積当たりの容量、 V_g はゲート電圧、 V_{th} は閾値電圧を、それぞれ、表す。

【0244】

得られたキャリア移動度 μ^{AV} を、下記評価基準により、評価した。キャリア移動度 μ^{AV} は高いほど好ましく、本試験において、「3」以上であることが好ましい。キャリア移動度 μ^{AV} が、

20

- 5：0.4 cm² / Vs 以上
- 4：0.2 以上、0.4 cm² / Vs 未満
- 3：0.1 以上、0.2 cm² / Vs 未満
- 2：0.01 以上、0.1 cm² / Vs 未満
- 1：0.01 cm² / Vs 未満

【0245】

[試験例2：ヒステリシスの評価]

各試料番号の有機TFTについて、製造した100検体のヒステリシスをそれぞれ測定した。具体的には、上記試験例1と同様にして性能評価を行い、ゲート電圧を、+40V ~ -40Vへと掃引した場合の閾値電圧(V_{th}^F)と、-40V ~ +40Vへと掃引した場合の閾値電圧(V_{th}^R)の差の絶対値($|V_{th}^F - V_{th}^R|$)を、ヒステリシスと定義した。

30

各有機TFTにおいて、100検体のヒステリシスの平均値を求め、これを、各試料番号の有機TFTの平均ヒステリシスとした。

得られた平均ヒステリシスを、下記評価基準により、評価した。平均ヒステリシスは小さいほど好ましく、本試験において、「3」以上であることが好ましい。

平均ヒステリシスが、

- 5：3V 未満
- 4：3V 以上、6V 未満
- 3：6V 以上、10V 未満
- 2：10V 以上、15V 未満
- 1：15V 以上

40

【0246】

表1において、「含有量の比*」は、低分子有機半導体化合物：縮合ヘテロ環化合物の質量比を示す。また、「含有量**」は、組成物中の有機半導体の合計含有量（単位は質量%）を示す。表1において、沸点の単位は、SP値の単位はMPa^{1/2}である。

表1において、縮合ヘテロ環化合物又は溶媒2を用いていない場合、該当欄に「-」を記入して示す。

【0247】

【表 1 - 1】

表 1-1

試料番号	有機半導体				溶媒1				溶媒2				評価	
	低分子有機半導体化合物	縮合ヘテロ環化合物	含有量の比*	含有量**	溶媒種	沸点	SP値	含有量**	溶媒種	沸点	SP値	含有量**	キャリア移動度	ヒステリシス
T1	C8-BTBT	化合物1	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T2	C8-BTBT	化合物2	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T3	C8-BTBT	化合物3	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T4	C8-BTBT	化合物4	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T5	C8-BTBT	化合物5	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T6	C8-BTBT	化合物6	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T7	C8-BTBT	化合物7	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T8	C8-BTBT	化合物8	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T9	C8-BTBT	化合物9	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T10	C8-BTBT	化合物10	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T11	C8-BTBT	化合物11	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T12	C8-BTBT	化合物12	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T13	C8-BTBT	化合物13	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T14	C8-BTBT	化合物14	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T15	C8-BTBT	化合物15	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T16	C8-BTBT	化合物16	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T17	C8-BTBT	化合物17	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T18	C8-BTBT	化合物18	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T19	C8-BTBT	化合物19	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T20	C8-BTBT	化合物20	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T21	C8-BTBT	化合物21	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T22	C8-BTBT	化合物22	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T23	C8-BTBT	化合物23	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T24	C8-BTBT	化合物24	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T25	C8-BTBT	化合物25	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T26	C8-BTBT	化合物26	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T27	C8-BTBT	化合物27	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T28	C8-BTBT	化合物28	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T29	C8-BTBT	化合物29	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T30	C8-BTBT	化合物30	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4

10

20

30

40

【表 1 - 2】

表 1-2

試料番号	有機半導体			溶媒1			溶媒2			評価				
	低分子有機半導体化合物	縮合ヘテロ環化合物	含有量の比*	含有量**	溶媒種	沸点	SP値	含有量**	溶媒種	沸点	SP値	含有量**	キャリア移動度	ヒステリシス
T31	C8-BTBT	化合物31	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T32	C8-BTBT	化合物32	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T33	C8-BTBT	化合物33	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T34	C8-BTBT	化合物34	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T35	C8-BTBT	化合物35	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T36	C8-BTBT	化合物36	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T37	C8-BTBT	化合物37	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T38	C8-BTBT	化合物38	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T39	C8-BTBT	化合物39	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T40	C8-BTBT	化合物40	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T41	C8-BTBT	化合物41	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T42	C8-BTBT	化合物42	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T43	C8-BTBT	化合物43	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T44	C8-BTBT	化合物44	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T45	C8-BTBT	化合物45	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T46	C8-BTBT	化合物46	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T47	C8-BTBT	化合物47	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T48	C8-BTBT	化合物48	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T49	C8-BTBT	化合物49	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T50	C8-BTBT	化合物50	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T51	C8-BTBT	化合物51	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T52	C8-BTBT	化合物52	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T53	C8-BTBT	化合物53	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T54	C8-BTBT	化合物54	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T55	C8-BTBT	化合物55	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T56	C8-BTBT	化合物56	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T57	C8-BTBT	化合物57	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T58	C8-BTBT	化合物58	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T59	C8-BTBT	化合物59	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T60	C8-BTBT	化合物60	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4

【表 1 - 3】

表 1-3

試料番号	有機半導体				溶媒1				溶媒2				評価	
	低分子有機半導体化合物	縮合ヘテロ環化合物	含有量の比*	含有量**	溶媒種	沸点	SP値	含有量**	溶媒種	沸点	SP値	含有量**	キャリア移動度	ヒステリシス
T61	C8-BTBT	化合物61	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T62	C8-BTBT	化合物62	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T63	C8-BTBT	化合物63	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T64	C8-BTBT	化合物64	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T65	C8-BTBT	化合物65	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T66	C8-BTBT	化合物66	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T67	C8-BTBT	化合物67	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T68	C8-BTBT	化合物68	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T69	C8-BTBT	化合物69	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T70	C8-BTBT	化合物70	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T71	C8-BTBT	化合物71	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T72	C8-BTBT	化合物72	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T73	C8-BTBT	化合物73	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T74	C8-BTBT	化合物74	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T75	C8-BTBT	化合物75	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T76	C8-BTBT	化合物76	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T77	C8-BTBT	化合物77	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T78	C8-BTBT	化合物78	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T79	C8-BTBT	化合物79	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T80	C8-BTBT	化合物80	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T81	C8-BTBT	化合物81	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T82	C8-BTBT	化合物82	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T83	C8-BTBT	化合物83	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T84	C8-BTBT	化合物84	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T85	C8-BTBT	化合物85	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T86	C8-BTBT	化合物86	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T87	C8-BTBT	化合物87	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T88	C8-BTBT	化合物88	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T89	C8-BTBT	化合物89	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T90	C8-BTBT	化合物90	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4

【表 1 - 4】

表 1-4

試料番号	有機半導体				溶媒1				溶媒2				評価	
	低分子有機半導体化合物	縮合ヘテロ環化合物	含有量の比*	含有量**	溶媒種	沸点	SP値	含有量**	溶媒種	沸点	SP値	含有量**	キャリア移動度	ヒステリス
T91	C8-BTBT	化合物91	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T92	C8-BTBT	化合物92	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T93	C8-BTBT	化合物93	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T94	C8-BTBT	化合物94	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T95	C8-BTBT	化合物95	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T96	C8-BTBT	化合物96	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T97	C8-BTBT	化合物97	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T98	C8-BTBT	化合物98	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T99	C8-BTBT	化合物99	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T100	C8-BTBT	化合物100	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T101	C8-BTBT	化合物101	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T102	C8-BTBT	化合物102	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T103	C8-BTBT	化合物103	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T104	C8-BTBT	化合物104	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T105	C8-BTBT	化合物105	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T106	C8-BTBT	化合物106	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T107	C8-BTBT	化合物107	60:40	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T108	C8-BTBT	化合物108	85:15	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T109	TIPS-PEN	化合物109	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T110	DNT	化合物110	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	4	4
T111	TES-ADT	化合物111	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T112	化合物112	化合物112	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	5	4
T113	C8-BTBT	化合物113	90:10	0.7	1-クロロナフタレン	259	20.8	98.8	-	-	-	-	4	5
T114	C8-BTBT	化合物114	90:10	0.7	1-フルオロナフタレン	215	20.3	98.8	-	-	-	-	4	5
T115	C8-BTBT	化合物115	90:10	0.7	1-メチルナフタレン	204	20.0	98.8	-	-	-	-	4	5
T116	C8-BTBT	化合物116	90:10	0.7	1,2-ジクロロベンゼン	181	20.1	98.8	-	-	-	-	3	4
T117	C8-BTBT	化合物117	90:10	0.7	1-クロロナフタレン	259	20.8	59.8	1,2-ジクロロベンゼン	181	20.1	39.0	4	4
T118	C8-BTBT	化合物118	90:10	0.7	1-クロロナフタレン	259	20.8	38.8	1,2-ジクロロベンゼン	181	20.1	60.0	3	4
T119	C8-BTBT	化合物119	90:10	0.7	アミルベンゼン	205	17.5	98.8	-	-	-	-	3	4
T120	化合物120	化合物120	90:10	0.7	1-クロロナフタレン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	5	5

10

20

30

40

【表 1 - 5】

表 1-5

試料番号	有機半導体				溶媒1				溶媒2				評価	
	低分子有機半導体化合物	縮合ヘテロ環化合物	含有量の比*	含有量**	溶媒種	沸点	SP値	含有量**	溶媒種	沸点	SP値	含有量**	キャリア移動度	ヒステリス
T121	C8-BTBT	化合物107	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T122	C8-BTBT	化合物108	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T123	C8-BTBT	化合物109	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T124	C8-BTBT	化合物110	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T125	C8-BTBT	化合物111	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
T126	C8-BTBT	化合物112	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	3	4
cT1	C8-BTBT	-	-	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	2	3
cT2	TIPS-PEN	-	-	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	2	3
cT3	DNTT	-	-	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	2	3
cT4	化合物16	-	-	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	2	3
cT5	C8-BTBT	TIPS-PEN	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	1	1
cT6	TIPS-PEN	C8-BTBT	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	1	1
cT7	TIPS-PEN	P3HT	90:10	0.7	テトラリン	208	19.6	98.8	-	-	-	-	1	1

10

20

30

40

【0252】

表1の結果から、以下のことが分かる。

有機薄膜トランジスタcT1～cT7は、低分子有機半導体化合物若しくは縮合ヘテロ

50

環化合物の有機半導体を1種、又は、縮合ヘテロ環化合物以外の有機半導体を2種含有する有機半導体層を備えており、いずれも、十分なキャリア移動度と、小さなヒステリシスを両立できなかった。有機薄膜トランジスタc T 7は特許文献4に記載の発明を想定したものである。

特に、有機半導体を1種含有する有機半導体層を備えた有機薄膜トランジスタc T - 1 ~ c T - 4に対して、縮合ヘテロ環化合物以外の有機半導体を2種含有する有機半導体層を備えた有機薄膜トランジスタc T - 5 ~ c T - 7は、いずれも、キャリア移動度が大きく低下し、しかもヒステリシスの増大量も大きかった。

【0253】

これに対して、本発明の有機薄膜トランジスタT 1 ~ T 1 2 6は、いずれも、インクジェット印刷法で形成され、かつ低分子有機半導体化合物と上述の一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物とを含む2種の有機半導体を含有する有機半導体層を備えている。これらの有機薄膜トランジスタは、いずれも、十分なキャリア移動度を示し、ヒステリシスの発生を効果的に低減できた。

特に、有機半導体として、上述の一般式(1)で表される縮合ヘテロ環化合物から選択され、互いに置換基が異なる2種の有機半導体を含有する有機半導体層を備えた有機薄膜トランジスタは、ヒステリシスの低減効果を維持しつつ、キャリア移動度の向上効果が更に高くなることが分かった(試料番号T 1 1 2及び1 2 0)。

また、溶媒として、沸点が180以上で、溶解度パラメータが17.0 ~ 23.0である、ナフタレン骨格を有する溶媒を含有する本発明の組成物は、高いキャリア移動度を維持しつつ、ヒステリシスの発生が効果的に低減された有機薄膜トランジスタを製造するのに好適であることが判明した(試料番号T 1 1 3 ~ 1 1 5、1 1 7及び1 2 0)。

【0254】

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考えます。

【0255】

本願は、2016年9月29日に日本国で特許出願された特願2016-191915に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

【符号の説明】

【0256】

- 10 基板
- 20 ゲート電極
- 30 ゲート絶縁層
- 40 ソース電極
- 42 ドレイン電極
- 50 有機半導体層
- 60 封止層
- 100、200 有機薄膜トランジスタ
- 151 メタルマスク
- 153、154 開口部

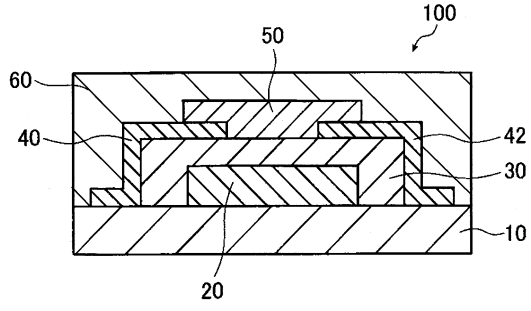
10

20

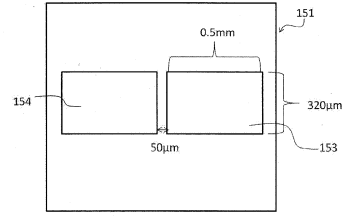
30

40

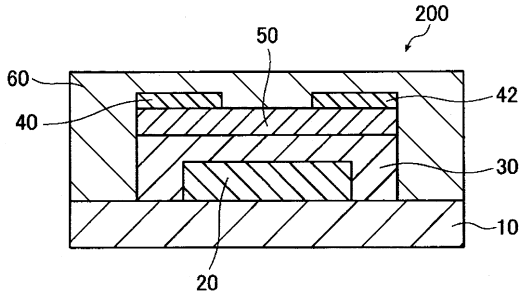
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 D 517/14	(2006.01)	C 0 7 D 517/14	
C 0 7 D 493/14	(2006.01)	C 0 7 D 493/14	
C 0 7 D 495/14	(2006.01)	C 0 7 D 495/14	A
C 0 7 D 519/00	(2006.01)	C 0 7 D 519/00	
C 0 7 D 513/14	(2006.01)	C 0 7 D 513/14	
C 0 7 D 498/14	(2006.01)	C 0 7 D 495/14	C
C 0 7 D 491/147	(2006.01)	C 0 7 D 498/14	
C 0 7 D 491/153	(2006.01)	C 0 7 D 491/147	
C 0 7 D 487/14	(2006.01)	C 0 7 D 491/153	
		C 0 7 D 487/14	

- (72)発明者 福 崎 英治
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 後藤 崇
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 渡邊 哲也
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 脇水 佳弘

- (56)参考文献 特開2015-195361(JP,A)
 特開2015-195362(JP,A)
 国際公開第2016/143774(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H 0 1 L 5 1 / 0 0
 H 0 1 L 2 7 / 2 8
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)