

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 8 月 25 日(25.08.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/102390 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 495/04 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
C07D 519/00 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053287
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 16 日(16.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-033730 2010 年 2 月 18 日(18.02.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 三浦 雅博(MIURA Masahiro) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 熊谷 淳(KUMAGAI Jun) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大

学法人大阪大学内 Osaka (JP). 平野 康次(HIRANO Koji) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 佐藤 哲也(SATO Tetsuya) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 上田 将人(UEDA Masato) [JP/JP]; 〒3050046 茨城県つくば市東 2-8-3 Ibaraki (JP).

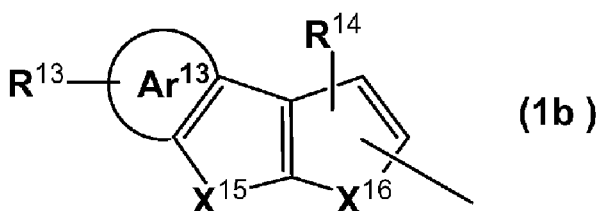
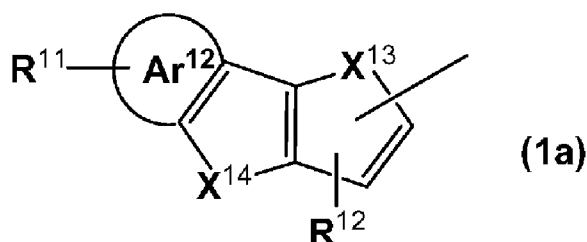
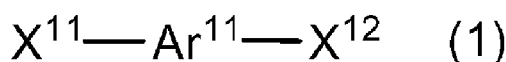
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

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

[続葉有]

(54) Title: AROMATIC COMPOUND, ORGANIC THIN FILM USING SAME, AND ORGANIC THIN FILM ELEMENT PROVIDED WITH SAID ORGANIC THIN FILM

(54) 発明の名称: 芳香族化合物、及びこれを用いた有機薄膜、並びにこの有機薄膜を備える有機薄膜素子



(57) Abstract: Provided is an aromatic compound which exhibits excellent charge transporting properties, and which can be used as an organic semiconductor material exerting high stability. The aromatic compound is represented by formula (1). [Ar¹¹ represents a group containing an aromatic ring, and X¹¹ and X¹² represent a group represented by formula (1a) and (1b). In formula (1a) and (1b), Ar¹² and Ar¹³ represent an aromatic hydrocarbon group having 6 or more carbon atoms, R¹¹, R¹², R¹³, and R¹⁴ represent a hydrogen atom, a halogen atom, or a monovalent group, and X¹³, X¹⁴, X¹⁵, and X¹⁶ represent an oxygen atom, a sulfur atom, or a selenium atom.]

(57) 要約: 本発明は、優れた電荷輸送性が得られ、しかも高い安定性を有する有機半導体材料として適用可能な芳香族化合物を提供することを目的とする。好適な実施形態の芳香族化合物は、式(1)で表されるものである。[Ar¹¹は、芳香環を含む基を示し、X¹¹及びX¹²は、式(1a)又は式(1b)で表される基を示す。式(1a)及び式(1b)中、Ar¹²及びAr¹³は、炭素数6以上の芳香族炭化水素基を示し、R¹¹、R¹²、R¹³及びR¹⁴は、水素原子、ハロゲン原子又は1価の基を示し、X¹³、X¹⁴、X¹⁵及びX¹⁶

は、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。]



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

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

芳香族化合物、及びこれを用いた有機薄膜、並びにこの有機薄膜を備える有機薄膜素子

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族化合物、及びこれを用いた有機薄膜、並びにこの有機薄膜を備える有機薄膜素子、有機薄膜トランジスタ及び有機光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 電荷（電子又はホールを意味し、以下、同様である。）輸送性を有する有機半導体材料を含む有機薄膜は、有機薄膜トランジスタ、有機太陽電池、光センサといった有機薄膜素子への応用が期待されている。近年では、薄膜を形成できる有機 p 型半導体材料（ホール輸送性を示す）や有機 n 型半導体材料（電子輸送性を示す）が、種々検討されている。

[0003] 有機 p 型半導体材料としては、オリゴチオフェン、ポリチオフェン等のチオフェン環を有する化合物が、安定なラジカルカチオン状態をとり得るため、高いホール輸送性を発揮することができると期待されている。特に、鎖長の長いオリゴチオフェンは共役の長さが長くなるため、より高いホール輸送性を有すると予想されている。例えば、エチレンジオキシチオフェン（EDOT）ーチエノチオフェンオリゴマーは、高い共役性を有することが報告されている（非特許文献 1 参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献 1：Mathieu Turbiez et. al., Tetrahedron Letters, 50 (2009), 7 148-7151.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

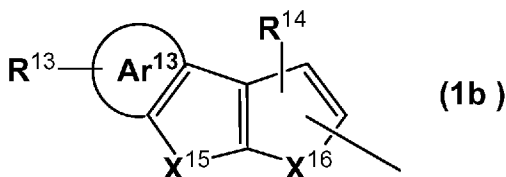
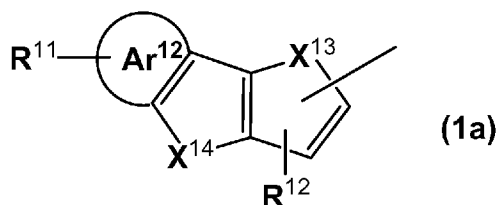
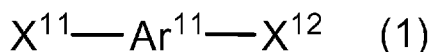
[0005] 本発明者らが検討を行ったところ、上述したような各種のチオフェン環を有する化合物を、有機薄膜素子における有機薄膜用の有機半導体材料として用いると、確かに高い電荷輸送性が得られることが確認された。ところが、このような有機薄膜素子は、長期にわたって使用すると、電荷輸送性が徐々に低下していく傾向にある。有機薄膜素子の実用性を考えれば、有機半導体材料は、高い電荷輸送性を有するとともに、そのように高い電荷輸送性を、できるだけ長期にわたって維持できるような高い安定性を有していることが望ましい。

[0006] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、優れた電荷輸送性が得られ、しかも高い安定性を有する有機半導体材料として適用可能な芳香族化合物を提供することを目的とする。本発明はまた、このような芳香族化合物を用いて得られる有機薄膜、並びにこの有機薄膜を備える有機薄膜素子、特に有機薄膜トランジスタ及び有機光電変換素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するため、本発明の芳香族化合物は、式（１）で表されることを特徴とする。

[化1]



[式（１）中、Ar¹¹は、芳香環を含みX¹¹及びX¹²とともに共役構造を形

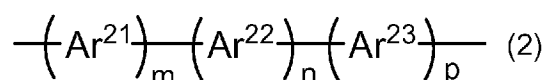
成する基を示し、 X^{11} 及び X^{12} は、それぞれ独立に、式(1a)又は式(1b)で表される基を示す。式(1a)及び式(1b)中、 Ar^{12} 及び Ar^{13} は、それぞれ独立に、炭素数6以上の芳香族炭化水素基を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は1価の基を示し、 X^{13} 、 X^{14} 、 X^{15} 及び X^{16} は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。]

[0008] 上記本発明の芳香族化合物は、末端部分に式(1a)又は(1b)で表される基を有することによって、全体として長く、且つ平面性の高い共役構造を有している。そのため、有機半導体材料として適用した場合に、優れた電荷輸送性を発揮することができる。

[0009] また、本発明の芳香族化合物において、式(1a)又は(1b)で表される基は、共役構造の末端に位置する部分に、 Ar^{12} 又は Ar^{13} で表される芳香族炭化水素基を有している。このように共役構造の末端に炭化水素からなる芳香環を有することにより、芳香族化合物は安定な分子構造となっており、有機半導体材料として電荷の移動が繰り返されたり、電圧が印加されたりしても、分解し難い。そのため、有機半導体材料として用いた場合に、高い安定性を発揮することができ、その結果、優れた電荷輸送性を長期にわたって維持することが可能となる。

[0010] 本発明の芳香族化合物において、 Ar^{11} は、式(2)で表される基であると好ましい。

[化2]



[式(2)中、 Ar^{21} 、 Ar^{22} 及び Ar^{23} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数6以上の芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい炭素数4以上の複素環基を示し、 m 、 n 及び p は、それぞれ独立に0～6の整数であって、 $m+n+p$ は1～10の整数である。]

[0011] このように、 Ar^{11} が、芳香族炭化水素基及び／又は複素環基のみを含む構

造を有する基であると、芳香族化合物の共役性が更に高まり、一層優れた電荷輸送性が得られるようになる。

[0012] X^{13} 及び X^{14} の少なくとも一方は硫黄原子であり、 X^{15} 及び X^{16} の少なくとも一方は硫黄原子であると好ましい。かかる構造を有する芳香族化合物は、さらに優れた電荷輸送性を発揮し得るものとなる。

[0013] Ar^{12} 及び Ar^{13} は、フェニル基又はナフチル基であると好適である。芳香族化合物は、共役構造の末端にこれらの基を有することによって、高い電荷輸送性に加えて、極めて優れた安定性を発揮することができる。

[0014] より具体的には、式 (1) で表される芳香族化合物は、 Ar^{11} が式 (2) で表される基であり、 X^{13} 、 X^{14} 、 X^{15} 及び X^{16} が硫黄原子であり、 Ar^{12} 及び Ar^{13} がフェニル基であると好適である。このような構造を有することによって、特に優れた電荷輸送性及び安定性が得られるようになる。

[0015] また、 Ar^{21} 、 Ar^{22} 及び Ar^{23} のうちの少なくとも 1 つは、置換基を有していてもよいチオフェンジイル基又は置換基を有していてもよいチエノチオフェンジイル基であると好ましい。これにより、芳香族化合物による電荷輸送性が更に向上する傾向にある。

[0016] 本発明はまた、上記本発明の芳香族化合物を含む有機薄膜、並びにかかる有機薄膜を備える有機薄膜素子、特に有機薄膜トランジスタ及び有機光電変換素子を提供する。本発明の有機薄膜は、上記本発明の芳香族化合物を含むことから、優れた電荷輸送性が得られるとともに、そのような高い電荷輸送性を長期にわたって維持することが可能である。したがって、このような有機薄膜を備える有機薄膜トランジスタや有機光電変換素子等の有機薄膜素子は、高い電荷輸送性を安定して発揮することができ、実用性に優れたものとなる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、優れた電荷輸送性が得られ、しかも高い安定性を有する有機半導体材料として適用可能な芳香族化合物を提供することが可能となる。また、このような芳香族化合物を含み、高い電荷輸送性を安定して発揮でき

る有機薄膜、並びにかかる有機薄膜を備えており、実用性の高い有機薄膜トランジスタや有機光電変換素子等の有機薄膜素子を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1] 第1実施形態に係る有機薄膜トランジスタの模式断面図である。
[図2] 第2実施形態に係る有機薄膜トランジスタの模式断面図である。
[図3] 第3実施形態に係る有機薄膜トランジスタの模式断面図である。
[図4] 第4実施形態に係る有機薄膜トランジスタの模式断面図である。
[図5] 第5実施形態に係る有機薄膜トランジスタの模式断面図である。
[図6] 第6実施形態に係る有機薄膜トランジスタの模式断面図である。
[図7] 第7実施形態に係る有機薄膜トランジスタの模式断面図である。
[図8] 好適な実施形態に係る太陽電池の模式断面図である。
[図9] 第1実施形態に係る光センサの模式断面図である。
[図10] 第2実施形態に係る光センサの模式断面図である。
[図11] 第3実施形態に係る光センサの模式断面図である。

発明を実施するための形態

- [0019] 以下、必要に応じて図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について説明する。なお、図面中、同一の要素には同一の符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

- [0020] (芳香族化合物)

まず、好適な実施形態に係る芳香族化合物について説明する。本実施形態の芳香族化合物は、上記式(1)で表される構造を有する共役系化合物である。ここで、共役系化合物とは、分子の主骨格において、単結合と、不飽和結合、孤立電子対、ラジカル又は非結合性軌道とが交互に連なる構造を有しており、主骨格全体にわたって電子が非局在化している化合物をいう。

- [0021] 好適な実施形態に係る芳香族化合物は、 Ar^{11} として、芳香環を含み X^{11} 及

び X^{12} とともに共役構造を形成する基を有している。このような基としては、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環等の芳香環を少なくとも1つ有しており、化合物全体として共役構造を形成し得るものであればよい。したがって、 $A_{r^{11}}$ は、芳香環以外に鎖状の構造を含んで共役構造を形成する基であってもよい。

[0022] 好適な実施形態に係る芳香族化合物は、 $A_{r^{11}}$ で表される基に、 X^{11} 又は X^{12} として式(1a)又は式(1b)で表される基が結合したものである。なお、好適な実施形態に係る芳香族化合物において、式(1a)又は式(1b)で表される基は、 X^{11} 又は X^{12} 以外にも、 $A_{r^{11}}$ で表される基中に含まれていてもよい。

[0023] このように、好適な実施形態に係る芳香族化合物は、式(1a)又は式(1b)で表される基をそれぞれ複数有するか、式(1a)及び式(1b)で表される基を組み合わせで有するものであり、これによって、全体として高い分子の平面性を有している。そのため、好適な実施形態に係る芳香族化合物は、有機半導体材料として用いる場合に、分子のパッキングが良好となり、電荷輸送性に優れたp型半導体となる。

[0024] X^{11} 及び X^{12} は、それぞれ独立に、式(1a)及び式(1b)で表される基のいずれであってもよい。好適な実施形態に係る芳香族化合物の製造を容易化でき、分子のパッキングを更に良好にできるので、 X^{11} 及び X^{12} の両方が式(1a)で表される基であるか、または両方が式(1b)で表される基であるとより好ましい。この観点からは、 X^{11} 及び X^{12} が同一の構造を有する基であると特に好適である。

[0025] 式(1a)又は式(1b)において、 $A_{r^{12}}$ 及び $A_{r^{13}}$ は、それぞれ独立に、炭素数6以上の芳香族炭化水素基を示す。この芳香族炭化水素基は、 R^{11} 、 R^{13} で表される基を有する場合がある。芳香族炭化水素基とは、芳香族炭化水素環から、結合に供される部位の水素原子を除いた残りの原子団から構成される基をいう。芳香族炭化水素基の炭素数は、6～60であると好ましく、6～20であるとより好ましい。芳香族炭化水素環には、ベンゼン環及

び縮合環が含まれ、縮合環としては、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、ペリレン環、フルオレン環が挙げられる。

[0026] 芳香族炭化水素基としては、なかでも、ベンゼン環又はナフタレン環から水素原子2個を除いた残りの原子団からなる基が好ましい。なお、芳香族炭化水素基は、 R^{11} 、 R^{13} で表される基を1以上有していてもよいが、上述した芳香族炭化水素基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれないこととする。

R^{11} 、 R^{13} で表される基の具体例は後述するが、そのなかでも、水素原子、ハロゲン原子、飽和又は不飽和の炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールオキシ基、1価の複素環基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基が例示される。

[0027] 式(1a)又は式(1b)において、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} （「 $R^{11} \sim R^{14}$ 」と表記する。以下、同様の表現は同様に表す。）は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は1価の基である。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

[0028] 1価の基としては、例えば、直鎖状又は分岐状の低分子鎖からなる基、炭素数3～60の1価の環状基（単環でも縮合環でも、炭素環でも複素環でも、飽和でも不飽和でもよい）、飽和又は不飽和の炭化水素基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルカノイルオキシ基、アミノ基、オキシアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシスルホニル基、アルキルスルホニル基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アルカノイル基及びアルコキシカルボニル基が挙げられる。なお、これらの基における炭素原子には、更に置換基（ハロゲン原子等）が結合していてもよい。

[0029] 芳香族化合物による電荷輸送性や安定性がより向上するので、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基

、炭素数 1 ～ 20 のアルキルチオ基であるとより好ましく、水素原子又は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基であるとさらに好ましい。また、有機溶剤への溶解性が良好になるので、 R^{11} 及び R^{12} の少なくとも一方、及び、 R^{13} 及び R^{14} の少なくとも一方が、炭素数 6 ～ 12 のアルキル基であると好ましい。特に、芳香族化合物の安定性を高めつつ、有機溶剤への溶解性が高くなるので、 R^{11} 及び R^{13} が水素原子であり、 R^{12} 及び R^{14} が、炭素数 6 ～ 12 のアルキル基であると好ましい。

[0030] アルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基が挙げられ、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ～ 12 のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、3-メチルブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基が挙げられる。

[0031] アルコキシ基及びアルキルチオ基としては、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられ、上記のアルキル基をその構造中に含むものが例示できる。なかでも、アルコキシ基及びアルキルチオ基としては、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を含むものが好ましい。

[0032] さらに、式 (1a) 又は式 (1b) において、 $X^{13} \sim X^{16}$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。より優れた電荷輸送性が得られるので、 X^{13} 及び X^{14} の少なくとも一方が硫黄原子であり、 X^{15} 及び X^{16} の少なくとも一方が硫黄原子であると好ましく、 $X^{13} \sim X^{16}$ の全てが硫黄原子であるとより好ましい。

[0033] 芳香族化合物としては、上記 Ar^{11} が、上記式 (2) で表される基であるものが、一層優れた電荷輸送性が得られる傾向にあるため、好適である。

[0034] 式 (2) で表される基において、 Ar^{21} 、 Ar^{22} 及び Ar^{23} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 6 以上の芳香族炭化水素基、又は、

置換基を有していてもよい炭素数4以上の複素環基である。芳香族炭化水素基としては、上述した Ar^{12} 及び Ar^{13} として例示した芳香族炭化水素基と同様の基が挙げられる。

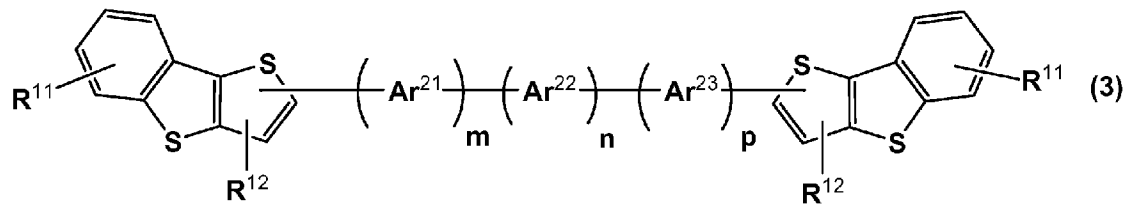
- [0035] また、複素環基とは、複素環式化合物から、結合に供される部位の水素原子を除いた残りの原子団からなる基をいう。複素環式化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子、ホウ素原子、ケイ素原子等のヘテロ原子を環内に含むものである。 Ar^{21} 、 Ar^{22} 又は Ar^{23} が複素環基である場合、該当する基は、対応する複素環を構成することになる。複素環基としては、芳香族複素環基が好ましい。
- [0036] 複素環基の炭素数は、4～60であると好ましく、4～20であるとより好ましい。複素環基は、1以上の置換基を有していてもよい。その場合、この複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれないこととする。置換基としては、ハロゲン原子、飽和又は不飽和の炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールオキシ基、1価の複素環基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基が挙げられる。
- [0037] 複素環基としては、チオフェン環、チオフェン環が2～6個縮環した環（チエノチオフェン環、ジチエノチオフェン環等）、チオフェン環とベンゼン環が2～6個縮環した環（ベンゾチオフェン環、ベンゾジチオフェン環、ベンゾチエノチオフェン環、ジベンゾチエノチオフェン環等）、シクロペンタジチオフェン環、チアゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環から水素原子2個を除いた残りの原子団からなる基が例示される。なかでも、チオフェン環、チオフェン環が2～6個縮環した環（チエノチオフェン環、ジチエノチオフェン環）から水素原子2個を除いた残りの原子団からなる基、チオフェン環とベンゼン環が2～6個縮環した環から水素原子2個を除いた残りの原子団からなる基が好ましい。特に、チオフェン環、チエノチオフェン環から水素原子2個を除いた残りの原子団からなる基が好ましい。これらの好適な複素環基は、望ましい電位で電子を放

出して安定なラジカルカチオン状態を取り得るといった特徴的な電気的性質を示す。

- [0038] 芳香族化合物は、有機p型半導体としての電荷輸送性が高いことが期待される。そのため、この効果を高めるためには、 $A_{r^{11}}$ で表される基、特に式(2)で表される基の部分の π 共役した構造の平面性を高め、 π - π スタック構造をとり易くすることが好ましい。そのような観点から、 $A_{r^{21}}$ 、 $A_{r^{22}}$ 及び $A_{r^{23}}$ は、縮合環又はチオフェン環を含む構造であることが好ましい。特に、チオフェン環を含む構造であると、 π - π スタック構造の面間隔が小さくすることができるため、一層好ましい。したがって、 $A_{r^{21}}$ 、 $A_{r^{22}}$ 及び $A_{r^{23}}$ の少なくとも1つが、置換基を有していてもよいチオフェンジイル基又は置換基を有していてもよいチエノチオフェンジイル基であると好ましく、 $A_{r^{21}}$ 、 $A_{r^{22}}$ 及び $A_{r^{23}}$ の全てが、置換基を有していてもよいチオフェンジイル基又は置換基を有していてもよいチエノチオフェンジイル基であると特に好ましい。
- [0039] また、芳香族化合物の有機溶剤に対する溶解性を向上させるとともに、 π 共役平面性を保持するために、 $A_{r^{21}}$ 、 $A_{r^{22}}$ 及び $A_{r^{23}}$ の少なくとも1つは、置換基を有していることが好ましい。この置換基としては、アルキル基が好ましく、炭素数6～12のアルキル基がより好ましい。
- [0040] また、式(2)で表される基において、 m 、 n 及び p は、それぞれ独立に0～6の整数であって、 $m+n+p$ は1～10の整数である。特に、高い電荷輸送性及び安定性を得るとともに、芳香族化合物の製造を容易化できるので、 $m+n+p$ は1～3の整数であることがより好ましい。
- [0041] 式(1)で表される芳香族化合物としては、なかでも、 X^{11} 及び X^{12} が式(1a)で表される基であり、 $A_{r^{11}}$ が式(2)で表される基であり、しかも、 $A_{r^{12}}$ がフェニル基であり、 X^{13} 及び X^{14} が硫黄原子である化合物が、本発明の効果を特に良好に得られるので好適である。このような芳香族化合物は、式(3)で表される。なお、式(3)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 $A_{r^{21}}$ 、 $A_{r^{22}}$ 、 $A_{r^{23}}$ 、 m 、 n 及び p は、いずれも上記と同義であり、分子中に複数存在

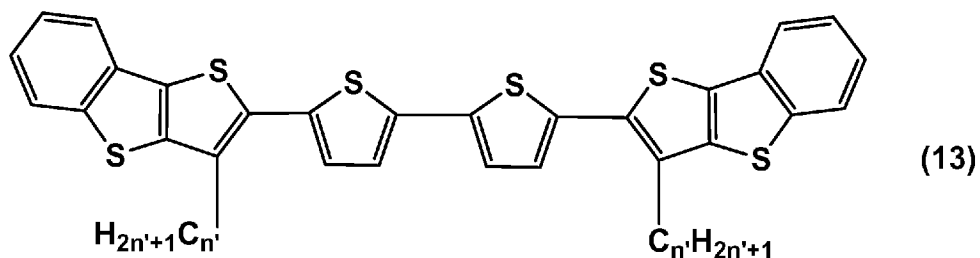
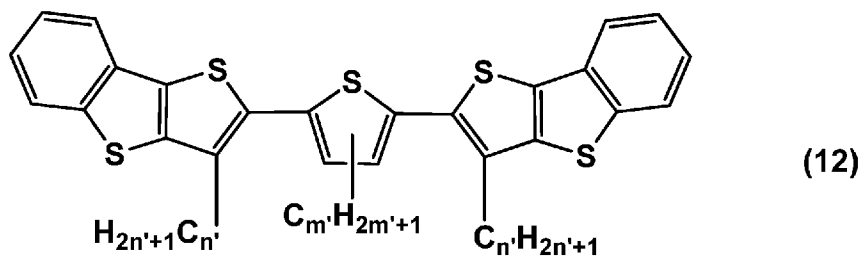
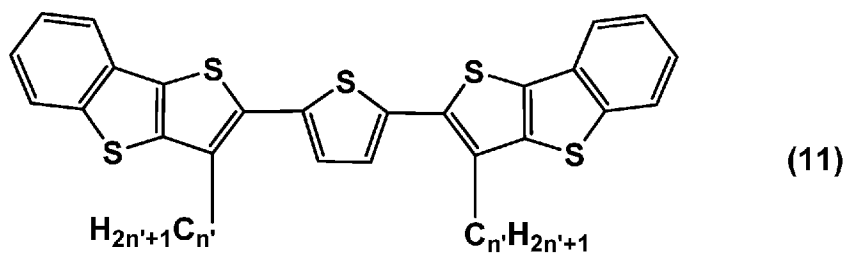
する同一符号の基は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[化3]

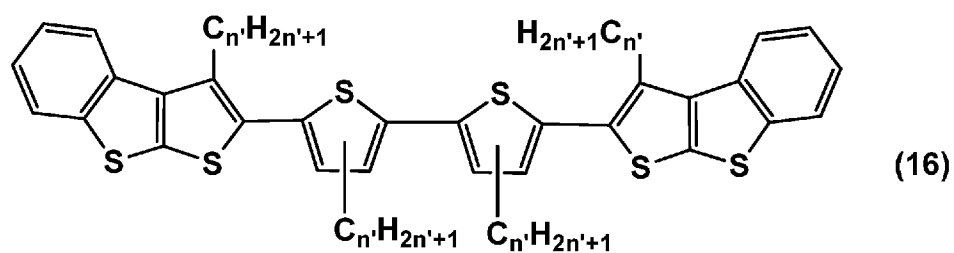
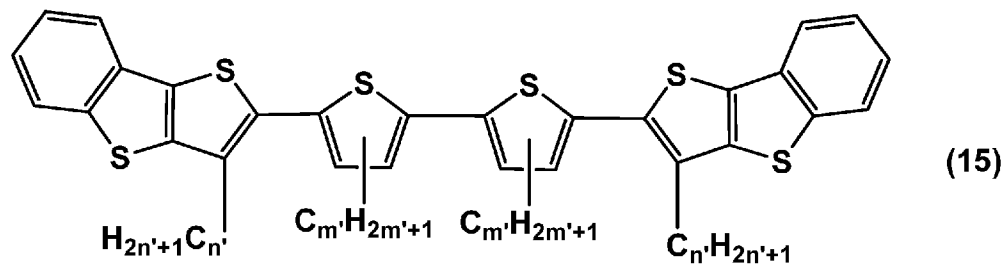
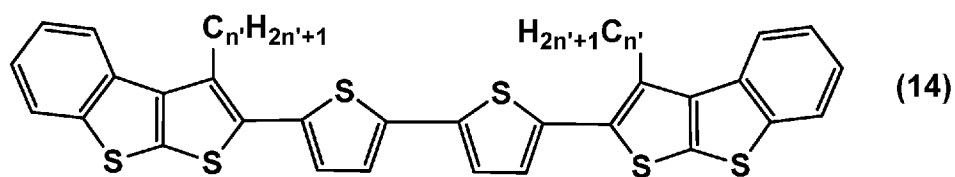


[0042] 式（１）で表される芳香族化合物としては、下記の式（１１）～（２４）で表される化合物が例示できる。なお、式（１１）～（２４）中、 m' 及び n' は、それぞれ独立に、１から２０の整数を示し、６から１２の整数であると好ましい。

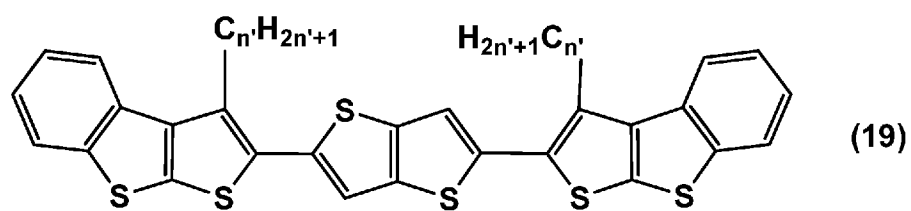
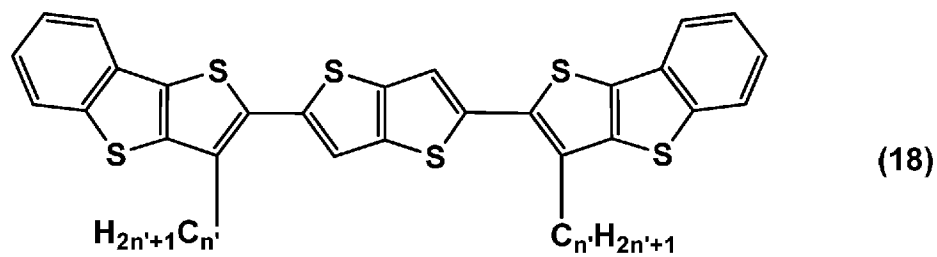
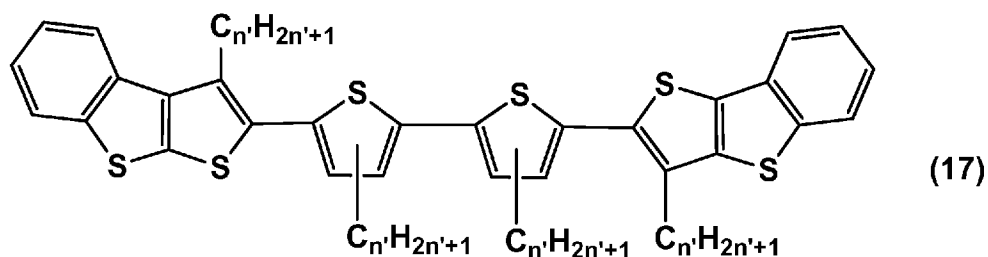
[化4]



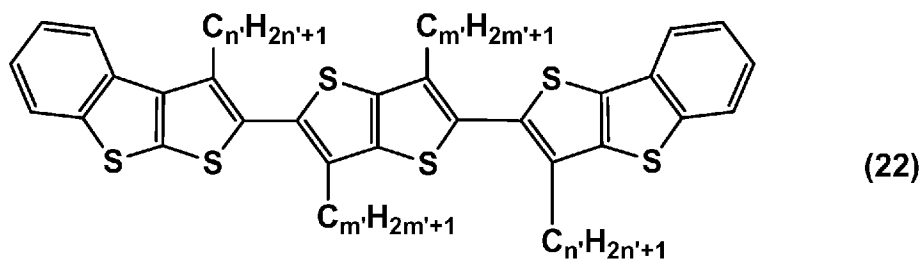
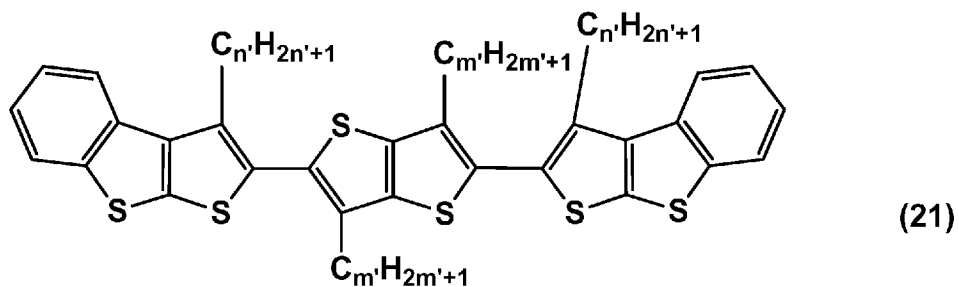
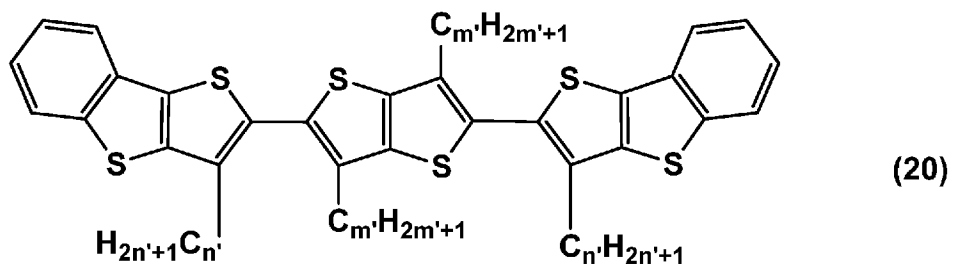
[化5]



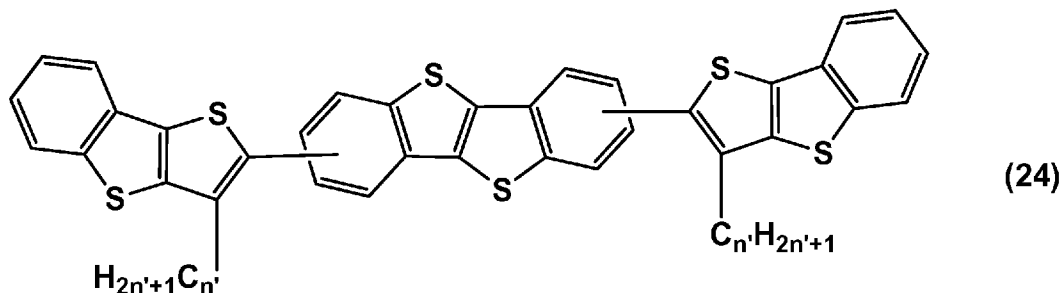
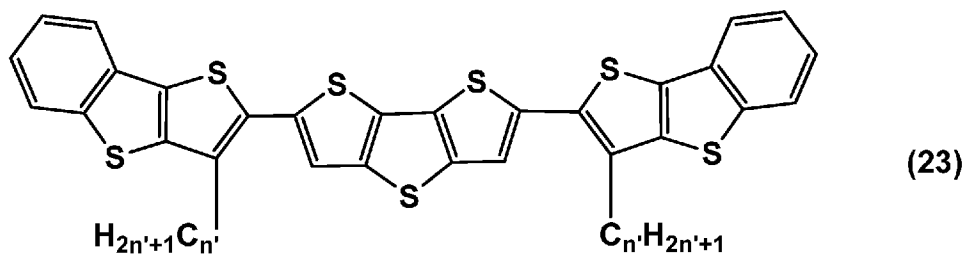
[化6]



[化7]



[化8]



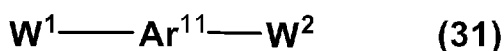
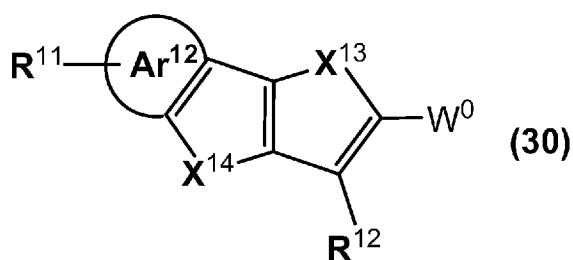
[0043] 次に、上述したような芳香族化合物の製造方法の好適な実施形態について説明する。

[0044] 式（１）で表される芳香族化合物は、例えば、 X^{11} 及び X^{12} で表される基、

すなわち式（１ a）及び／又は式（１ b）で表される基を形成するための原料化合物と、 Ar^{11} で表される基を形成するための原料化合物とをそれぞれ準備した後、これらを反応させることによって得ることができる。以下の説明では、 X^{11} 及び X^{12} として、代表的な式（１ a）で表される基を形成するための方法を例に挙げて説明する。

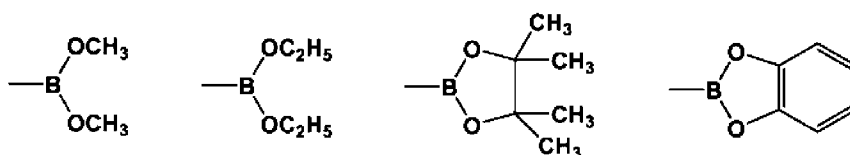
[0045] 式（１ a）で表される基を形成するための原料化合物としては、下記式（３ ０）で表される化合物が、また、 Ar^{11} で表される基を形成するための原料化合物としては、下記式（３ １）で表される化合物がそれぞれ挙げられる。

[化9]



[0046] 式（３ ０）及び（３ １）中、 R^{11} 、 R^{12} 、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 X^{13} 及び X^{14} は、いずれも上記と同義である。 W^0 、 W^1 及び W^2 としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリーラルキルスルホネート基、アルキルスタニル基、アリールスタニル基、アリーラルキルスタニル基、ホウ酸エステル残基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホウ酸残基（ $-B(OH)_2$ ）、ホルミル基、ビニル基が例示される。なかでも、ハロゲン原子、アルキルスタニル基、ホウ酸エステル残基が好ましい。ホウ酸エステル残基としては、例えば、下記式で示される基が挙げられる。

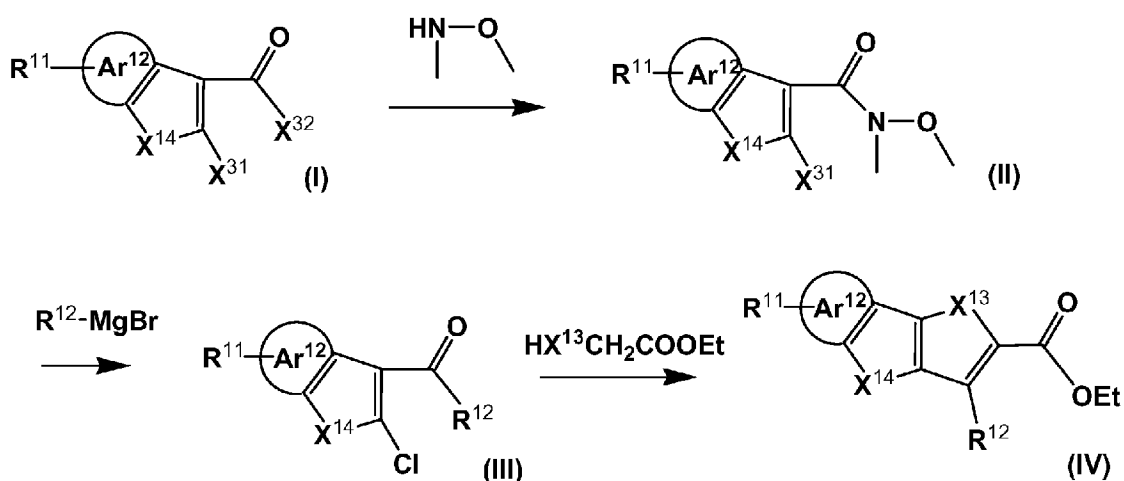
[化10]



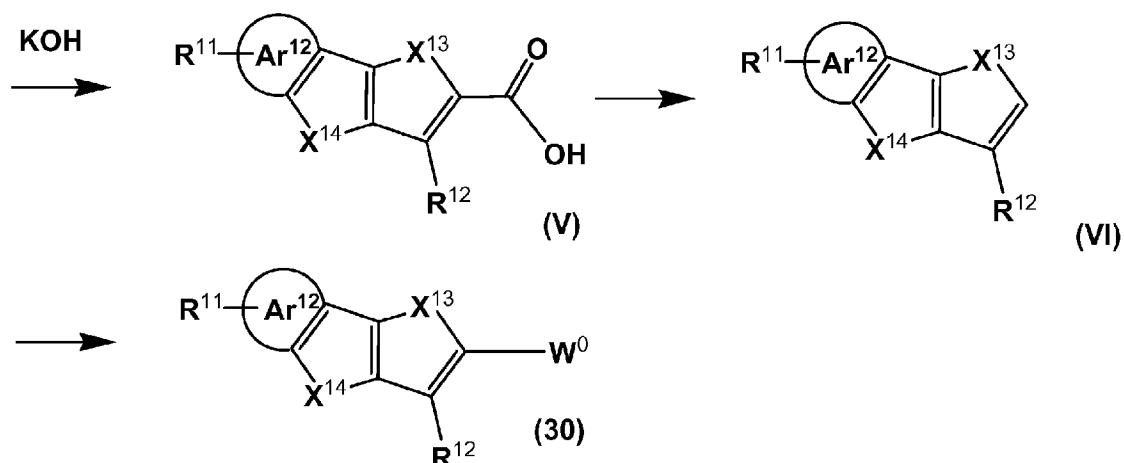
[0047] 式（３１）で表される化合物の合成がし易く、かつ、原料化合物同士の反応が良好になるので、 W^1 及び W^2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル残基、ホウ酸残基又はトリアルキルスタニル基であると好ましい。

[0048] ここで、式（３０）で表される原料化合物は、例えば、下記の反応スキームで表される手順で合成することができる。

[化11]



[化12]



[0049] 式（１）～（ＶＩ）及び式（３０）中、 R^{11} 、 R^{12} 、 Ar^{12} 、 X^{13} 、 X^{14} 及び W^0 は、上記と同義であり、 X^{31} 及び X^{32} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子を示す。

- [0050] 上述したような原料化合物を用いて芳香族化合物を製造する方法としては、例えば、S u z u k iカップリング反応を用いる方法、G r i g n a r d反応を用いる方法、S t i l l e反応を用いる方法、N i (O)触媒を用いる方法、F e C l₃等の酸化剤を用いる方法、アニオンの酸化反応を用いる方法、酢酸パラジウムと有機塩基を用いる方法、 α 無置換又はハロゲン体からリチオ体を調製して酸化カップリングする方法、電気化学的な酸化反応を用いる方法、適当な脱離基を有する中間体化合物の分解による方法が挙げられる。これらは、原料化合物や目的とする芳香族化合物の構造等に応じて選択することができる。
- [0051] これらのなかでも、S u z u k iカップリング反応を用いる方法、G r i g n a r d反応を用いる方法、S t i l l e反応を用いる方法、N i (O)触媒を用いる方法、アニオンの酸化反応を用いる方法、酢酸パラジウムと有機塩基を用いる方法が、芳香族化合物の構造を制御し易いこと、原料化合物を入手し易いこと、及び、反応操作を簡便化し易いことから好ましい。
- [0052] S u z u k iカップリング反応の場合は、触媒として、例えばパラジウム [テトラキス (トリフェニルホスフィン)]、パラジウムアセテート類を用い、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基、フッ化セシウム等の無機塩をモノマーに対して当量以上、好ましくは1～10当量加えて、原料化合物を反応させる。また、無機塩を水溶液として、2相系で反応させてもよい。
- [0053] この反応に用いる溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランが例示される。反応温度は、使用する溶媒にもよるが、50～160℃が好ましい。反応の際には、溶媒の沸点近くまで昇温し、還流させてもよい。好適な反応時間は1～200時間である。このようなS u z u k iカップリング反応は、例えば、ケミカル・レビュー (C h e m. R e v.), 第95巻, 2457頁 (1995年) に記載された方法に準拠して行うことができる。
- [0054] N i (O)触媒を用いる反応の場合、N i (O)触媒としてゼロ価ニッケル

錯体を使う方法のほか、ニッケル塩を還元剤の存在下で反応させて、系内でゼロ価ニッケルを生成させる方法がある。ゼロ価ニッケル錯体としては、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）、（エチレン）ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（０）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）ニッケルが例示される。なかでも、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）が、汎用性が高く、安価であることから好ましい。

[0055] また、Ni（０）触媒を用いる反応においては、系内に中性配位子を添加すると、収率が向上するためより好ましい。ここで、中性配位子とは、アニオンやカチオンを有していない配位子である。例えば、２，２’－ビピリジル、１，１０－フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N，N’－テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン等の第三ホスフィン配位子が挙げられる。なかでも、汎用性が高く、また安価であることから、含窒素配位子が好ましい。特に、２，２’－ビピリジルが、高反応性が得られ、高収率を達成できるため好ましい。より具体的には、芳香族化合物の収率が向上するので、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）を含む系に、中性配位子として２，２’－ビピリジルを加えて反応を行うことが好ましい。

[0056] 一方、系内でゼロ価ニッケルを生成させる方法の場合、ニッケル塩として塩化ニッケルや酢酸ニッケルを用いることができる。還元剤としては、亜鉛、水素化ナトリウム、ヒドラジン及びその誘導体、リチウムアルミニウムハイドライドが挙げられる。また、必要に応じて、添加物として、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム等を併用してもよい。

[0057] Stille反応の場合、触媒として、例えば、パラジウム〔テトラキス（トリフェニルホスフィン）〕やパラジウムアセテート類を用い、有機スズ化合物をモノマーとして用いて反応を行う。この反応に用いる溶媒としては、N，N－ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランが挙げられる。反応温度は、使用する溶媒にもよるが、５０～１６

0℃が好ましい。また、溶媒の沸点近くまで昇温して、還流させてもよい。

反応時間は1～200時間であると好ましい。

[0058] アニオンの酸化反応を用いる方法の場合、原料化合物等のハロゲン置換体又は水素置換体をモノマーとし、*n*-ブチルリチウムと反応させてリチオ体を調製して、これを、臭化銅（I I）、塩化銅（I I）、アセチルアセトナト鉄（I I I）等の酸化剤で処理する。この反応に用いる溶媒としては、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンが例示される。反応温度は、使用する溶媒にもよるが、50～160℃が好ましい。また、溶媒の沸点近くまで昇温して、還流させてもよい。反応時間は5分～200時間であると好ましい。

[0059] 酢酸パラジウムと有機塩基を用いる方法の場合、ハロゲン置換体をモノマーとして用い、酢酸パラジウム（I I）及びジイソプロピルアミン、トリエチルアミンなどの有機塩基を加えて反応を行う。この反応に用いる溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランが例示される。反応温度は、使用する溶媒にもよるが、50～160℃が好ましい。また、溶媒の沸点近くまで昇温して、還流させてもよい。反応時間は5分～200時間であると好ましい。

[0060] （有機薄膜）

次に、好適な実施形態に係る有機薄膜について説明する。

[0061] 好適な実施形態の有機薄膜は、上述した芳香族化合物を含有するものである。なお、有機薄膜は、芳香族化合物の1種類を単独で含むものであってもよく、また芳香族化合物の2種類以上を含むものであってもよい。また、有機薄膜は、電子輸送性又はホール輸送性を高めるために、芳香族化合物以外に、電子輸送性若しくはホール輸送性を有する低分子化合物、又は、上記芳香族化合物とは異なる電子輸送性若しくはホール輸送性を有する高分子化合物（これらの低分子化合物及び高分子化合物を総称して、「電子輸送性材料」、「ホール輸送性材料」という。）を含んでいてもよい。

[0062] ホール輸送性材料としては、例えば、ピラゾリン、アリールアミン、スチル

ベン、トリアリールジアミン、オリゴチオフェン、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアリーレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0063] 電子輸送性材料としては、例えば、オキサジアゾール、アントラキノジメタン、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン、テトラシアノアンスラキノジメタン、フルオレノン、ジフェニルジシアノエチレン、ジフェノキノン、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリフルオレン、C₆₀等のフラーレン類、及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0064] また、本実施形態の有機薄膜は、有機薄膜中で吸収した光により電荷を発生させるために、電荷発生材料を含んでいてもよい。電荷発生材料としては、例えば、アゾ化合物、ジアゾ化合物、無金属フタロシアニン化合物、金属フタロシアニン化合物、ペリレン化合物、多環キノン系化合物、スクアリリウム化合物、アズレニウム化合物、チアピリリウム化合物及びC₆₀等のフラーレン類が挙げられる。

[0065] さらに、有機薄膜は、種々の機能を発現させるために必要な材料を更に含んでいてもよい。このような材料としては、例えば、吸収した光により電荷を発生させる機能を増感するための増感剤、安定性を増すための安定化剤、紫外（UV）光を吸収するためのUV吸収剤が挙げられる。

[0066] また、有機薄膜は、機械的特性を高めるため、上述した成分で例示した化合物以外的高分子化合物材料を、高分子バインダーとして含んでいてもよい。高分子バインダーとしては、電子輸送性又はホール輸送性を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好ましい。

[0067] 高分子バインダーとしては、例えば、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリ（p-フェニレンビニレン）、ポリ（2,5-チエニレンビニレン）、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化

ビニル、ポリシロキサン、及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0068] 本実施形態の有機薄膜の製造方法としては、例えば、芳香族化合物のほか、必要に応じて混合する電子輸送性材料、ホール輸送性材料、高分子バインダーや溶媒を含む溶液（即ち、組成物）を用いた成膜による方法が挙げられる。また、芳香族化合物が昇華性を有する場合は、真空蒸着法によって有機薄膜を形成することもできる。なお、芳香族化合物を有機薄膜用の材料として用いる場合は、その純度が素子特性に影響を与えることから、有機薄膜の製造前に、昇華精製、再結晶等の方法で純化处理を行ってもよい。

[0069] 溶液による成膜を行う場合、溶液に用いる溶媒としては、芳香族化合物や、混合する電子輸送性材料又はホール輸送性材料、高分子バインダーを溶解させ得るものであればよい。例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビスクロヘキシル、*n*-ブチルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン等の不飽和炭化水素系溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル系溶媒を用いることができる。芳香族化合物は、化合物の構造や分子量にもよるが、これらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

[0070] 成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法及びキャピラリーコート法等の塗布法を用いることができる。なかでも、スピンコート法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法及びキャピラリーコート法が

好ましい。

- [0071] 有機薄膜の膜厚は、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $5\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であることがさらに好ましく、 $20\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であることが特に好ましい。
- [0072] また、有機薄膜は、芳香族化合物が配向したものであると、芳香族化合物の主鎖又は側鎖が一方向に並ぶので、更に高い電荷移動度が得られる傾向にある。そのため、有機薄膜を製造する工程には、芳香族化合物を配向させる工程が含まれていてもよい。
- [0073] 芳香族化合物を配向させる方法としては、液晶の配向手法として知られている方法を用いることができる。なかでも、ラビング法、光配向法、シアリング法（ずり応力印加法）や引き上げ塗布法が、配向手法として簡便且つ有用であり利用しやすい傾向にある。特に、ラビング法、シアリング法が好ましい。
- [0074] 有機薄膜は、電荷輸送性を有することから、電極から注入された電荷や、光吸収により発生した電荷を輸送制御することができ、その特性により、有機薄膜トランジスタ、有機光電変換素子（有機太陽電池、光センサ等）等の有機薄膜素子に用いることができる。有機薄膜をこれらの有機薄膜素子に用いる場合は、配向処理によって芳香族化合物が配向されていると、より電荷輸送性が向上する傾向にある。
- [0075] （有機薄膜素子）
- 次に、好適な実施形態に係る有機薄膜素子について説明する。上述した芳香族化合物を含む有機薄膜を適用した有機薄膜素子の好適例としては、有機薄膜トランジスタ及び有機光電変換素子が挙げられる。以下、有機薄膜トランジスタ、並びに、有機光電変換素子の例である太陽電池及び光センサについて説明する。
- [0076] まず、有機薄膜トランジスタは、例えば、ソース電極及びドレイン電極、これらの間の電流経路となり芳香族化合物を含む有機薄膜からなる活性層（有機薄膜層）、電流経路を通る電流量を制御するゲート電極を備えた構造を有

する。このような有機薄膜トランジスタとしては、電界効果型、静電誘導型が例示される。

[0077] 電界効果型有機薄膜トランジスタは、ソース電極及びドレイン電極、これらの間の電流経路となり芳香族化合物を含む活性層、電流経路を通る電流量を制御するゲート電極、並びに、活性層とゲート電極との間に配置される絶縁層を備えることが好ましい。特に、ソース電極及びドレイン電極が、芳香族化合物を含む活性層に接して設けられており、さらに活性層に接した絶縁層を挟んでゲート電極が設けられていることが好ましい。

[0078] 静電誘導型有機薄膜トランジスタは、ソース電極及びドレイン電極、これらの間の電流経路となり芳香族化合物を含有する活性層、並びに電流経路を通る電流量を制御するゲート電極を有しており、ゲート電極が活性層中に設けられていることが好ましい。特に、ソース電極、ドレイン電極及び活性層中に設けられたゲート電極が、芳香族化合物を含有する活性層に接して設けられていることが好ましい。ゲート電極の構造としては、ソース電極からドレイン電極へ流れる電流経路が形成され、かつゲート電極に印加した電圧で電流経路を流れる電流量が制御できる構造であればよく、例えば、くし形電極が挙げられる。

[0079] 図 1 は、第 1 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ（電界効果型有機薄膜トランジスタ）の模式断面図である。図 1 に示す有機薄膜トランジスタ 100 は、基板 1 と、基板 1 上に所定の間隔を持って形成されたソース電極 5 及びドレイン電極 6 と、ソース電極 5 及びドレイン電極 6 を覆うようにして基板 1 上に形成された活性層 2 と、活性層 2 上に形成された絶縁層 3 と、ソース電極 5 とドレイン電極 6 との間の絶縁層 3 の領域を覆うように絶縁層 3 上に形成されたゲート電極 4 と、を備えるものである。

[0080] 図 2 は、第 2 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ（電界効果型有機薄膜トランジスタ）の模式断面図である。図 2 に示す有機薄膜トランジスタ 110 は、基板 1 と、基板 1 上に形成されたソース電極 5 と、ソース電極 5 を覆うようにして基板 1 上に形成された活性層 2 と、ソース電極 5 と所定の間隔を

持って活性層 2 上に形成されたドレイン電極 6 と、活性層 2 及びドレイン電極 6 上に形成された絶縁層 3 と、ソース電極 5 とドレイン電極 6 との間の絶縁層 3 の領域を覆うように絶縁層 3 上に形成されたゲート電極 4 と、を備えるものである。

[0081] 図 3 は、第 3 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ（電界効果型有機薄膜トランジスタ）の模式断面図である。図 3 に示す有機薄膜トランジスタ 120 は、基板 1 と、基板 1 上に形成された活性層 2 と、活性層 2 上に所定の間隔を持って形成されたソース電極 5 及びドレイン電極 6 と、ソース電極 5 及びドレイン電極 6 を一部覆うようにして活性層 2 上に形成された絶縁層 3 と、ソース電極 5 が下部に形成されている絶縁層 3 の領域とドレイン電極 6 が下部に形成されている絶縁層 3 の領域とをそれぞれ一部覆うように、絶縁層 3 上に形成されたゲート電極 4 と、を備えるものである。

[0082] 図 4 は、第 4 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ（電界効果型有機薄膜トランジスタ）の模式断面図である。図 4 に示す有機薄膜トランジスタ 130 は、基板 1 と、基板 1 上に形成されたゲート電極 4 と、ゲート電極 4 を覆うようにして基板 1 上に形成された絶縁層 3 と、ゲート電極 4 が下部に形成されている絶縁層 3 の領域を一部覆うように絶縁層 3 上に所定の間隔を持って形成されたソース電極 5 及びドレイン電極 6 と、ソース電極 5 及びドレイン電極 6 を一部覆うように絶縁層 3 上に形成された活性層 2 と、を備えるものである。

[0083] 図 5 は、第 5 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ（電界効果型有機薄膜トランジスタ）の模式断面図である。図 5 に示す有機薄膜トランジスタ 140 は、基板 1 と、基板 1 上に形成されたゲート電極 4 と、ゲート電極 4 を覆うようにして基板 1 上に形成された絶縁層 3 と、ゲート電極 4 が下部に形成されている絶縁層 3 の領域を一部覆うように絶縁層 3 上に形成されたソース電極 5 と、ソース電極 5 を一部覆うようにして絶縁層 3 上に形成された活性層 2 と、ゲート電極 4 が下部に形成されている活性層 2 の領域を一部覆うように、ソース電極 5 と所定の間隔を持って絶縁層 3 上に形成されたドレイン電

極 6 と、を備えるものである。

[0084] 図 6 は、第 6 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ（電界効果型有機薄膜トランジスタ）の模式断面図である。図 6 に示す有機薄膜トランジスタ 150 は、基板 1 と、基板 1 上に形成されたゲート電極 4 と、ゲート電極 4 を覆うようにして基板 1 上に形成された絶縁層 3 と、ゲート電極 4 が下部に形成されている絶縁層 3 の領域を覆うように形成された活性層 2 と、ゲート電極 4 が下部に形成されている活性層 2 の領域を一部覆うように絶縁層 3 上に形成されたソース電極 5 と、ゲート電極 4 が下部に形成されている活性層 2 の領域を一部覆うように、ソース電極 5 と所定の間隔を持って絶縁層 3 上に形成されたドレイン電極 6 と、を備えるものである。

[0085] 図 7 は、第 7 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ（静電誘導型有機薄膜トランジスタ）の模式断面図である。図 7 に示す有機薄膜トランジスタ 160 は、基板 1 と、基板 1 上に形成されたソース電極 5 と、ソース電極 5 上に形成された活性層 2 と、活性層 2 上に所定の間隔を持って複数形成されたゲート電極 4 と、ゲート電極 4 の全てを覆うようにして活性層 2 上に形成された活性層 2 a（活性層 2 a を構成する材料は、活性層 2 と同一でも異なってもよい）と、活性層 2 a 上に形成されたドレイン電極 6 と、を備えるものである。

[0086] 第 1 ～第 7 実施形態に係る有機薄膜トランジスタにおいては、活性層 2 及び／又は活性層 2 a は、本発明の芳香族化合物を含有しており、ソース電極 5 とドレイン電極 6 の間の電流通路（チャネル）となる。また、ゲート電極 4 は、電圧を印加することにより活性層 2 及び／又は活性層 2 a における電流通路（チャネル）を通る電流量を制御する。

[0087] 上述した形態の電界効果型有機薄膜トランジスタは、公知の方法、例えば、特開平 5-110069 号公報に記載の方法により製造することができる。また、静電誘導型有機薄膜トランジスタは、公知の方法、例えば、特開 2004-006476 号公報記載の方法により製造することができる。

[0088] 基板 1 の材質としては有機薄膜トランジスタとしての特性を阻害しなければ

よいが、ガラス基板、フレキシブルなフィルム基板及びプラスチック基板を用いることができる。

[0089] 活性層 2 を形成する際には、芳香族化合物が有機溶媒に可溶性を有することが、製造上有利であり好ましい。その場合、上記で説明したような、溶液を用いた塗布による有機薄膜の製造方法を適用して、活性層 2 となる有機薄膜を形成することができる。

[0090] 活性層 2 に接した絶縁層 3 としては、電気の絶縁性が高い材料であればよく、公知のものを用いることができる。例えば、 SiO_x 、 SiN_x 、 Ta_2O_5 、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、有機ガラス及びフォトレジストが挙げられる。低電圧化できるので、絶縁層 3 は、誘電率の高い材料であることが好ましい。

[0091] 絶縁層 3 の上に活性層 2 を形成する場合は、絶縁層 3 と活性層 2 の界面特性を改善するために、絶縁層 3 の表面をシランカップリング剤等の表面処理剤で処理して表面の改質を行った後に、活性層 2 を形成することも可能である。表面処理剤としては、例えば、長鎖アルキルクロシラン類、長鎖アルキルアルコキシシラン類、フッ素化アルキルクロシラン類、フッ素化アルキルアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン等のシリルアミン化合物が挙げられる。表面処理剤で処理する前には、絶縁層 3 の表面をオゾン UV や O_2 プラズマで処理しておくことも可能である。

[0092] また、有機薄膜トランジスタを作製した後には、素子を保護するために、有機薄膜トランジスタ上に保護膜を形成することが好ましい。これにより、有機薄膜トランジスタを大気から遮断することができ、有機薄膜トランジスタの特性の低下を抑えることが可能となる。また、有機薄膜トランジスタの上に駆動する表示デバイスを形成する場合に、保護膜によって、表示デバイスの製造工程による有機薄膜トランジスタへの影響を低減することができる。

[0093] 保護膜を形成する方法としては、例えば、有機薄膜トランジスタを、UV 硬化樹脂、熱硬化樹脂又は無機の SiON_x 膜でカバーする方法が挙げられる。大気との遮断を効果的に行うためには、有機薄膜トランジスタを作製して

から保護膜を形成するまでの工程を、大気に曝すことなく（例えば、乾燥した窒素雰囲気中、真空中で）行うことが好ましい。

[0094] 次に、有機光電変換素子の好適な実施形態について説明する。有機光電変換素子の代表的なものとしては、上記のように、太陽電池や光センサがある。

[0095] 図 8 は、好適な実施形態の太陽電池を示す模式断面図である。図 8 に示す太陽電池 200 は、基板 1 と、基板 1 上に形成された第 1 の電極 7a と、第 1 の電極 7a 上に形成された芳香族化合物を含有する有機薄膜からなる活性層 2 と、活性層 2 上に形成された第 2 の電極 7b と、を備えるものである。

[0096] 太陽電池 200 においては、第 1 の電極 7a 及び第 2 の電極 7b の一方に透明又は半透明の電極を用いる。電極材料としては、アルミニウム、金、銀、銅、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属や、それらの半透明膜、透明導電膜を用いることができる。電極材料は、高い開放電圧を得るために、第 1 の電極 7a と第 2 の電極 7b との仕事関数の差が大きくなるように選ばれることが好ましい。また、活性層 2 中には光感度を高めるために電荷発生剤、増感剤等を添加してもよい。基材 1 としては、シリコン基板、ガラス基板、プラスチック基板等を用いることができる。

[0097] 図 9 は、第 1 実施形態に係る光センサを示す模式断面図である。図 9 に示す光センサ 300 は、基板 1 と、基板 1 上に形成された第 1 の電極 7a と、第 1 の電極 7a 上に形成された芳香族化合物を含有する有機薄膜からなる活性層 2 と、活性層 2 上に形成された電荷発生層 8 と、電荷発生層 8 上に形成された第 2 の電極 7b と、を備えるものである。

[0098] また、図 10 は、第 2 実施形態に係る光センサの模式断面図である。図 10 に示す光センサ 310 は、基板 1 と、基板 1 上に形成された第 1 の電極 7a と、第 1 の電極 7a 上に形成された電荷発生層 8 と、電荷発生層 8 上に形成された芳香族化合物を含有する有機薄膜からなる活性層 2 と、活性層 2 上に形成された第 2 の電極 7b と、を備えるものである。

[0099] さらに、図 11 は、第 3 実施形態に係る光センサの模式断面図である。図 11 に示す光センサ 320 は、基板 1 と、基板 1 上に形成された第 1 の電極 7

aと、第1の電極7a上に形成された芳香族化合物を含有する有機薄膜からなる活性層2と、活性層2上に形成された第2の電極7bと、を備えるものである。

[0100] 第1～第3実施形態に係る光センサにおいては、第1の電極7a及び第2の電極7bの一方に透明又は半透明の電極を用いる。電極材料としては、アルミニウム、金、銀、銅、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属及びそれらの半透明膜、透明導電膜を用いることができる。電荷発生層8は光を吸収して電荷を発生する層である。また、活性層2中には、光感度を高めるためにキャリア発生剤、増感剤等を添加してもよい。さらに、基材1としては、シリコン基板、ガラス基板、プラスチック基板等を用いることができる。

[0101] 以上、本発明をその実施形態に基づいて詳細に説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

実施例

[0102] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0103] [測定条件]

以下の合成例及び実施例において行った各種の分析等の条件を示す。すなわち、まず、核磁気共鳴（NMR）スペクトルは、日本電子社製のJNM-GSX-400を用いて測定した。カラムクロマトグラフィー分離におけるシリカゲルは、和光純薬工業社製のワコーゲルC-200を用いた。

[0104] サイクリックボルタンメトリーは、測定装置としてビー・エー・エス株式会社（BAS社）製の商品名「CV-50W」を使用し、作用電極としてBAS社製Pt電極、対電極としてPt線、参照電極としてAg線を用いて測定した。この測定時の掃引速度は100mV/秒、走査電位領域は0～1.2Vであった。酸化電位は、化合物を 3×10^{-3} mol/L、支持電解質としてテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート（TBAPF6）0.1mol/Lをジクロロメタン溶媒に完全に溶解させて測定した。

[0105] 酸化電位 ($E^{1/2} \text{ox}$) は、酸化波の立ち上がり電位として求めた。HOMO (最高被占有分子軌道) レベルはフェロセンを内部標準 (酸化電位 -0.21 V 、真空準位から 4.8 eV) とした第 1 酸化電位より求めた。紫外 (UV) 吸収スペクトルは、測定装置として島津製作所社製の商品名「UV-2500PC」を用い、化合物をクロロホルムに $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ の濃度に溶解させて測定した。エネルギーバンドギャップは UV 吸収端波長により求めた。

[0106] イオン化ポテンシャルは、理研計器株式会社製大気中光電子分光装置 (AC-2) を用いて、照射光エネルギー (光電子放出数) $^{1/2}$ の関係をプロットし、光電子放出数が立ち上がる照射光エネルギーとして求めた。

[0107] [芳香族化合物の合成]

<実施例 1>

(合成例 1 : 3-クロロ-N-メトキシ-N-メチルベンゾ [b] チオフェン-2-カルボキサミドの合成)

まず、出発原料である 3-クロロベンゾ [b] チオフェン-2-カルボニルクロリドを、参考文献 (T. H i g a , A. J. K r u b s a c k , J. O r g . C h e m . , 1975, 21, 3037) の記載を参照して合成した。

[0108] 次に、これを用いて、3-クロロ-N-メトキシ-N-メチルベンゾ [b] チオフェン-2-カルボキサミドを合成した。すなわち、まず、50 mL のナスフラスコに、上記で得た 3-クロロベンゾ [b] チオフェン-2-カルボニルクロリドを 462 mg (2.0 mmol)、N, O-ジメチルヒドロキシルアミン塩酸塩を 215 mL (2.2 mmol)、トリエチルアミンを 489 mg (4.8 mmol)、ジクロロメタンを 10 mL、それぞれ加えて、それらを室温で 4 時間攪拌した。

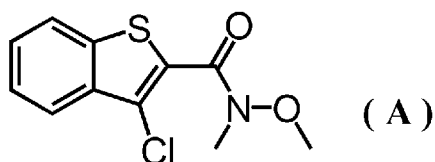
[0109] 反応後の溶液をエーテルで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。その後、酢酸エチルを 3 重量%含むヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的とする 3-クロロ-N-メトキシ-N-メチルベンゾ [b] チオフェン-2-カルボキサミド (

下記式（A）で表される化合物A）を、黄白色固体（388mg、収率76%）の状態を得た。

[0110] 得られた目的物の¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR（400MHz, CDCl₃）；δ（ppm）=7.97-7.91（m, 1H）, 7.84-7.79（m, 1H）, 7.52-7.46（m, 2H）, 3.72（s, 3H）, 3.40（s, 3H）

[化13]



[0111]（合成例2：1-（3-クロロベンゾ[b]チオフェン-2-イル）トリデカン-1-オンの合成）

20mLの反応器に、上記で得られた化合物Aを300mg（1.2mmol）、及びテトラヒドロフラン（THF）を5mLそれぞれ加え、これにn-ドデシルマグネシウムブロミドのTHF溶液（0.50M）を12mL（6.0mmol）、シリンジを用いて注入し、室温で2時間攪拌した。

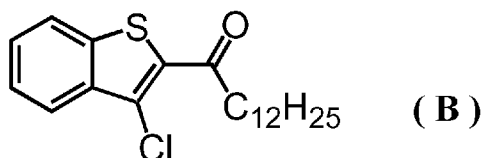
[0112] 反応後の溶液に希塩酸を注入して反応を終了させた後、酢酸エチルで抽出し、さらに硫酸ナトリウムで乾燥させてから溶媒を留去した。その後、得られた反応物を、酢酸エチルを1重量%含むヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製することにより、目的とする1-（3-クロロベンゾ[b]チオフェン-2-イル）トリデカン-1-オン（下記式（B）で表される化合物B）を、黄白色固体（213mg、収率49%）の状態を得た。

[0113] 得られた目的物の¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR（400MHz, CDCl₃）；δ（ppm）=7.97（d, J=8.0Hz, 1H）, 7.82（d, J=6.8Hz, 1H）, 7.55-7.46（m, 2H）, 3.15（t, J=7.2Hz, 2H）, 1.84-1.72（m, 2H）, 1.46-1.20（m, 18H）, 0.8

8 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 3H)

[化14]



[0114] (合成例3：3-ドデシルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-b]-2-チオフェンカルボン酸エチルの合成)

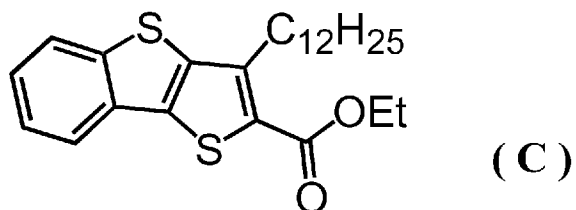
20 mLの反応器に、上記で得られた化合物Bを213 mg (0.58 mmol)、チオグリコール酸エチルを77.0 mg (0.64 mmol)、炭酸カリウムを160 mg (1.16 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を3 mL、それぞれ加え、これらを室温で18時間攪拌した。その後、水酸化ナトリウムのエタノール溶液(0.5 M, 0.4 mL)を加えて、さらに2時間攪拌した。

[0115] この反応後の溶液をエーテルで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。その後、得られた反応液を、酢酸エチルを0.5重量%含むヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的とする3-ドデシルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-b]-2-チオフェンカルボン酸エチル(下記式(C)で表される化合物C)を、黄色固体(224 mg, 収率90%)の状態を得た。

[0116] 得られた目的物の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ; δ (ppm) = 7.90–7.84 (m, 2H), 7.46–7.38 (m, 2H), 4.39 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H), 3.18 (t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 1.80–1.70 (m, 2H), 1.46–1.20 (m, 21H), 0.88 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 3H)

[化15]



[0117] (合成例4：3-ドデシルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-b]-2-チオフェンカルボン酸の合成)

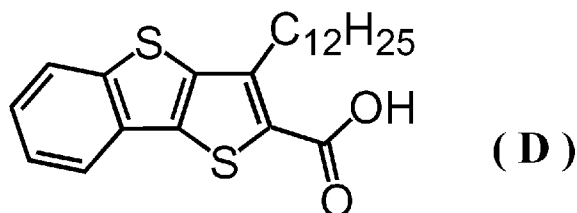
100 mL のナスフラスコに、上記で得られた化合物Cを294 mg (0.68 mmol)、水酸化カリウムを114 mg (2.04 mmol)、水を1 mL、エタノールを5 mL、それぞれ加えて、100°Cで8時間攪拌した。

[0118] この反応後の溶液からエタノールを留去した後、希塩酸を加えて析出した固体を、吸引ろ過によって分離して、目的とする3-ドデシルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-b]-2-チオフェンカルボン酸(下記式(D)で表される化合物D)を、白色固体(240 mg, 収率88%)として得た。

[0119] 得られた目的物の¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) ; δ (ppm) = 7.94–7.89 (m, 1H), 7.89–7.84 (m, 1H), 7.48–7.40 (m, 2H), 3.23 (t, J=7.6 Hz, 2H), 1.85–1.74 (m, 2H), 1.46–1.20 (m, 18H), 0.87 (t, J=7.2 Hz, 3H)

[化16]



[0120] (合成例5：3-ドデシルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-b]チオフェンの合成)

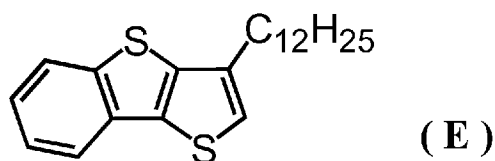
50 mL のナスフラスコに、上記で得られた化合物 D を 220 mg (0.55 mmol)、銅粉を 35 mg (0.55 mmol)、キノリンを 3.5 mL それぞれ加え、これらを窒素雰囲気下、260°C で 4 時間撹拌した。

[0121] この反応後の溶液をエーテルで抽出した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、更に溶媒を留去した。得られた残存物を、ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的とする 3-ドデシルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-b]チオフェン(下記式(E))で表される化合物 E を、黄白色固体(192 mg, 収率 98%)として得た。

[0122] 得られた目的物の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ; δ (ppm) = 7.84 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.09 (s, 1H), 2.75 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 1.82–1.71 (m, 2H), 1.46–1.20 (m, 18H), 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, 3H)

[化17]



[0123] (合成例 6 : 2-ブロモ-3-ドデシルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-b]チオフェンの合成)

100 mL のナスフラスコに、上記で得られた化合物 E を 192 mg (0.54 mmol)、N-ブロモスクシンイミド (NBS) を 127 mg (0.72 mmol)、DMF を 5 mL それぞれ加え、室温で 5 時間撹拌した。

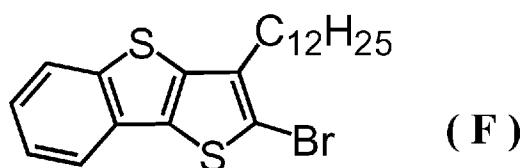
[0124] この反応後の溶液をエーテルで抽出した後、有機層を取り出し、これを硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、溶媒を留去して得られた残存物を、ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、目的とする 2-ブロモ-3-ドデシルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-b]

チオフェン（下記式（F）で表される化合物F）を、橙色固体（199mg，収率84%）の状態を得た。

[0125] 得られた目的物の¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR（400MHz，CDCl₃）；δ（ppm）=7.82（d，J=8.0Hz，1H），7.74（d，J=8.8Hz，1H），7.52–7.46m，2H），7.32（dd，J=7.2Hz，1H），2.76（t，J=7.2Hz，2H），1.77–1.68（m，2H），1.50–1.20（m，18H），0.87（t，J=7.6Hz，3H）

[化18]



[0126] （合成例7：5，5′-ビス（3-ドデシルベンゾ〔4，5〕チエノ〔3，2-b〕-2-チエニル）-2，2′-ビチオフェンの合成）

20mLのナスフラスコに、上記で得られた化合物Fを86mg（0.20mmol）、5，5′-ビス（n-トリブチルスタニル）-2，2′-ビチオフェンを62mg（0.083mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムを12.1mg（0.011mmol）、DMFを2mL、トルエンを2mL、それぞれ加えて、85℃で24時間攪拌した。

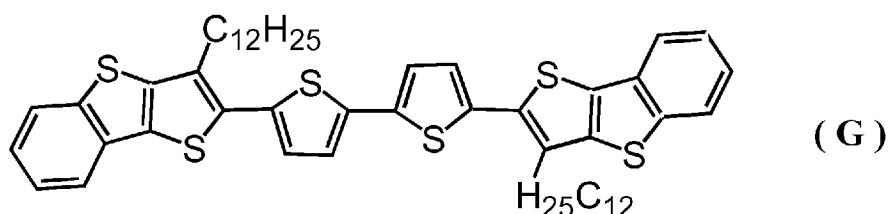
[0127] この反応後の溶液をトルエンで抽出した後、有機層をシリカゲルに通すことによりろ過した。ろ過後の有機層からトルエンを留去した後、残存物をアセトンで洗浄し、さらにトルエン-ヘキサンを用いて再結晶することにより、目的とする芳香族化合物である、5，5′-ビス（3-ドデシルベンゾ〔4，5〕チエノ〔3，2-b〕-2-チエニル）-2，2′-ビチオフェン（下記式（G）で表される化合物G）を橙色固体（41mg，収率60%）の状態を得た。

[0128] 得られた目的物の¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR（400MHz，CDCl₃）；δ（ppm）=7.86（d，

J = 8.4 Hz, 2H), 7.81 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.42 (dd, J = 7.6 Hz, 2H), 7.35 (dd, J = 7.6 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 2.98 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.86–1.77 (m, 4H), 1.50–1.41 (m, 4H), 1.40–1.20 (m, 36H), 0.86 (t, J = 7.2 Hz, 6H)

[化19]



[0129] 化合物GのUV吸収スペクトルより求めたエネルギーバンドギャップは、2.6 eVであった。また、サイクリックボルタンメトリーより求めた第1／第2酸化電位は、0.59／0.89 Vであり、第1酸化電位より求めたHOMOレベルは、5.18 eVであった。また、AC-2で求めたイオン化ポテンシャルは、5.4 eVであった。

[0130] <実施例2>

(合成例8：2,5-ビス(3-ドデシルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-b]-2-チエニル)チエノ[3,2-b]チオフェンの合成)

20 mLのナスフラスコに、実施例1と同様にして得られた化合物Fを90 mg (0.21 mmol)、2,5-ビス(n-トリブチルスタニル)チエノ[3,2-b]チオフェンを63 mg (0.09 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを12.1 mg (0.011 mmol)、DMFを2 mL、トルエンを2 mL、それぞれを加えて、85℃で24時間攪拌した。

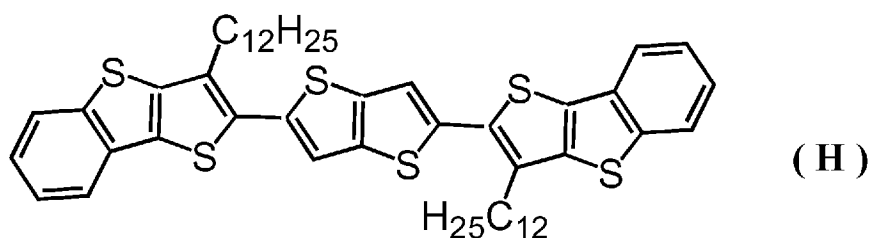
[0131] この反応後の溶液をトルエンで抽出した後、有機層をシリカゲルでろ過した。ろ過後の有機層からトルエンを留去した後、残存物をアセトンで洗浄し、さらにトルエン、ヘキサンを用いて再結晶することにより、目的とする芳香

族化合物である2, 5-ビス(3-ドデシルベンゾ[4, 5]チエノ[3, 2-b]-2-チエニル)チエノ[3, 2-b]チオフェン(下記式(H)で表される化合物H)を、黄色固体(44mg, 収率57%)の状態を得た。

[0132] 得られた目的物の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.87 (d, J = 8.0Hz, 2H), 7.83 (d, J = 8.0Hz, 2H), 7.42 (dd, J = 6.8Hz, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.36 (dd, J = 6.8Hz, 2H), 3.00 (t, J = 8.0Hz, 4H), 1.87–1.78 (m, 4H), 1.50–1.41 (m, 4H), 1.38–1.22 (m, 36H), 0.86 (t, J = 7.2Hz, 6H)

[化20]



[0133] 化合物HのUV吸収スペクトルより求めたエネルギーバンドギャップは、2.7 eVであった。また、サイクリックボルタンメトリーより求めた第1/第2酸化電位は、0.67/1.07 Vであり、第1酸化電位より求めたHOMOレベルは、5.26 eVであった。また、AC-2で求めたイオン化ポテンシャルは、5.6 eVであった。

[0134] <実施例3>

(合成例9: 1-(3-クロロベンゾ[b]チオフェン-2-イル)デカン-1-オール合成)

100mLのナスフラスコに、3-クロロベンゾ[b]チオフェン-2-カルボン酸(600mg, 2.80mmol)、銅粉(178mg, 2.80mmol)、及び、キノリン(5.0mL)を加え、窒素雰囲気下、260°Cで5時間攪拌した。反応後の溶液をエーテルで抽出し希塩酸で洗浄した

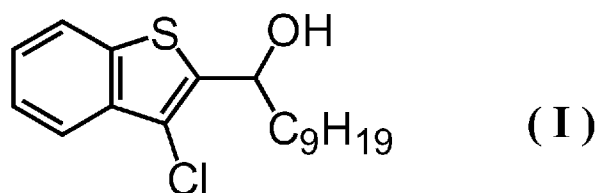
後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した。残存物を、ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより 3-クロロベンゾ [b] チオフェンを橙色液体 (470 mg, 収率 99%) として得た。

[0135] 20 mL の三つ口フラスコに、3-クロロベンゾ [b] チオフェン (260 mg, 1.54 mmol) を入れ、THF (5 mL) に溶かした。次に、この三つ口フラスコ内の気体を窒素で置換し、 -78°C に冷却した。続いて、*n*-ブチルリチウム (1.57 M ヘキサン溶液、1.1 mL, 1.7 mmol) を加え、1 時間攪拌した。その後、デカナール (266 mg, 1.7 mmol) を加え室温に戻した後、さらに 3 時間攪拌した。反応後の溶液をエーテルで抽出し、希塩酸で洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させて溶媒を留去した。得られた残存物をシリカゲルでろ過して、1-(3-クロロベンゾ [b] チオフェン-2-イル) デカン-1-オール (下記式 (I)) で表される化合物 I) を無色透明な液体 (310 mg, 収率 62%) として得た。

[0136] 得られた目的物の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ; δ (ppm) = 7.81–7.76 (m, 2H), 7.46–7.35 (m, 2H), 5.32–5.26 (m, 1H), 2.23 (d, $J=3.3\text{ Hz}$, 1H), 2.00–1.80 (m, 2H), 1.55–1.18 (m, 14H), 0.87 (t, $J=6.9\text{ Hz}$, 3H)

[化21]



[0137] (合成例 10 : 1-(3-クロロベンゾ [b] チオフェン-2-イル) デカン-1-オールの合成)

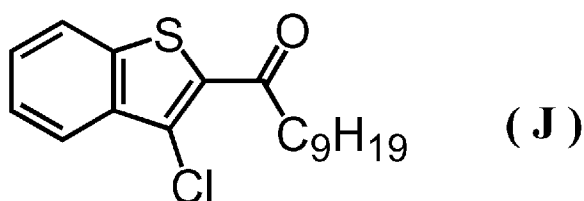
20 mL の反応器に、予め乳鉢を用いて中性シリカゲル (323 mg) に

担持させたクロクロム酸ピリジニウム（323mg, 1.5mmol）と、ジクロロメタン（5mL）に溶解させた上記で得られた化合物I（310mg, 0.96mmol）を加え、室温で5時間攪拌した。反応後の溶液をセライトろ過し、得られたろ液から溶媒を留去した。残存物をシリカゲルでろ過することにより1-（3-クロロベンゾ[b]チオフェン-2-イル）デカン-1-オン（下記式（J）で表される化合物J）を桃色固体（258mg, 収率83%）として得た。

[0138] 得られた目的物の¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR（400MHz, CDCl₃）；δ（ppm）=7.95（d, J=8.0Hz, 1H）, 7.81（d, J=7.8Hz, 1H）, 7.54-7.45（m, 2H）, 3.14（t, J=7.5Hz, 2H）, 1.83-1.73（m, 2H）, 1.47-1.20（m, 12H）, 0.88（t, J=6.8Hz, 3H）

[化22]



[0139]（合成例11：3-ノニルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-b]-2-チオフェンカルボン酸エチルの合成）

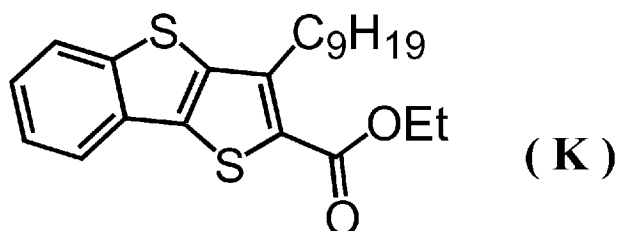
20mLの反応器に、上記で得られた化合物J（200mg, 0.62mmol）、チオグリコール酸エチル（82.0mg, 0.68mmol）、炭酸カリウム（86.0mg, 0.62mmol）、及び、DMF（3mL）を加え、室温で18時間攪拌した。その後、水酸化ナトリウムのエタノール溶液（0.5M, 0.4mL）を加え、さらに2時間攪拌した。反応後の溶液をエーテルで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した。残存物を、酢酸エチルを0.5重量%含むヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、目的の3-ノニルベン

ゾ [4, 5] チエノ [3, 2-b] -2-チオフェンカルボン酸エチル（下記式 (K) で表される化合物 K）を黄色固体（220 mg, 収率 91%）として得た。

[0140] 得られた目的物の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ; δ (ppm) = 7.89–7.82 (m, 2H), 7.45–7.36 (m, 2H), 4.38 (q, J = 7.3 Hz, 2H), 3.18 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.80–1.70 (m, 2H), 1.45–1.20 (m, 15H), 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 3H)

[化23]



[0141] (合成例 12 : 3-ノニルベンゾ [4, 5] チエノ [3, 2-b] -2-チオフェンの合成)

100 mL のナスフラスコに、上記で得られた化合物 K (200 mg, 0.51 mmol)、水酸化カリウム (85.8 mg, 1.5 mmol)、水 (1 mL)、及び、エタノール (4 mL) を加え、100°C で 8 時間攪拌した。反応後の溶液からエタノールを留去し、希塩酸を加えた後析出した固体を吸引ろ過することにより、3-ノニルベンゾ [4, 5] チエノ [3, 2-b] -2-チオフェンカルボン酸を白色固体 (140 mg, 収率 76%) として得た。

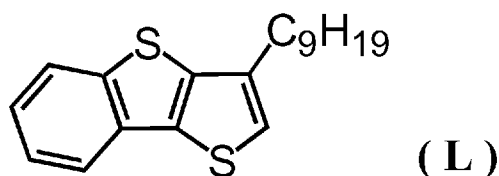
[0142] 50 mL のナスフラスコに 3-ノニルベンゾ [4, 5] チエノ [3, 2-b] -2-チオフェンカルボン酸 (300 mg, 0.83 mmol)、銅粉 (50 mg, 0.83 mmol)、及び、キノリン (5 mL) を加え、窒素雰囲気下、260°C で 4 時間攪拌した。反応後の溶液をエーテルで抽出した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した。残存物を、ヘキサ

ンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、3-ノニルベンゾ[4, 5]チエノ[3, 2-b]-2-チオフェン（下記式(L)で表される化合物L）を橙色液体（257mg, 収率98%）として得た。

[0143] 得られた目的物の¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) ; δ (ppm) = 7.85–7.79 (m, 2H), 7.42–7.28 (m, 2H), 7.08 (s, 1H), 2.75 (t, J=7.8Hz, 2H), 1.82–1.72 (m, 2H), 1.43–1.20 (m, 12H), 0.87 (t, J=6.9Hz, 3H)

[化24]



[0144] (合成例13: 2-ブロモ-3-ノニルベンゾ[4, 5]チエノ[3, 2-b]-2-チオフェンの合成)

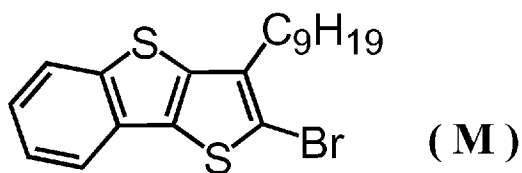
100mLのナスフラスコに、上記で得られた化合物L（80.0mg, 0.25mmol）、NBS（58.0mg, 0.33mmol）、及び、DMF（5mL）を加え、室温で5時間攪拌した。反応後の溶液をエーテルで抽出した後、有機層を取り出し硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した。得られた残存物をヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した結果、目的の2-ブロモ-3-ノニルベンゾ[4, 5]チエノ[3, 2-b]-2-チオフェン（下記式(M)で表される化合物M）を橙色液体（93.0mg, 収率94%）の状態を得た。

[0145] 得られた目的物の¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) ; δ (ppm) = 7.82 (d, J=8.7Hz, 1H), 7.74 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.41–7.30 (m, 2H), 2.76 (t, J=7.6Hz, 2H), 1.

7.8–1.67 (m, 2H), 1.43–1.19 (m, 12H), 0.87 (t, J=6.6 Hz, 3H)

[化25]



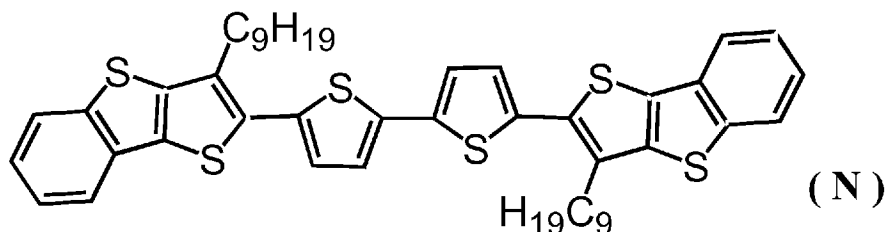
[0146] (合成例14: 5, 5'-ビス(3-ノニルベンゾ[4, 5]チエノ[3, 2-b]-2-チエニル)-2, 2'-ビチオフェンの合成)

20 mLのナスフラスコに、上記で得られた化合物M (130 mg, 0.48 mmol)、5, 5'-ビス(トリブチルスタニル)-2, 2'-ビチオフェン (100 mg, 0.20 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (27.7 mg, 0.024 mmol)、DMF (3 mL)、及び、トルエン (3 mL) を加え、85°Cで24時間攪拌した。反応後の溶液をトルエンで抽出した後、有機層をシリカゲルでろ過した。ろ過後の有機層からトルエンを留去した後、残存物をアセトンで洗浄し、さらにトルエン、ヘキサン混合溶媒から再結晶することにより、目的の5, 5'-ビス(3-ノニルベンゾ[4, 5]チエノ[3, 2-b]-2-チエニル)-2, 2'-ビチオフェン(下記式(N)で表される化合物N)を橙色固体(44.0 mg, 収率23%)として得た。

[0147] 得られた目的物の¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) ; δ (ppm) = 7.85 (d, J=7.8 Hz, 2H), 7.81 (d, J=7.3 Hz, 2H), 7.43–7.31 (m, 4H), 7.20 (d, J=3.6 Hz, 2H), 7.13 (d, J=3.6 Hz, 2H), 2.98 (t, J=7.8 Hz, 4H), 1.86–1.76 (m, 4H), 1.50–1.40 (m, 4H), 1.40–1.20 (m, 20H), 0.86 (t, J=7.2 Hz, 6H)

[化26]



[0148] 化合物NのAC-2で求めたイオン化ポテンシャルは、5.3 eVであった。

[0149] <実施例4>

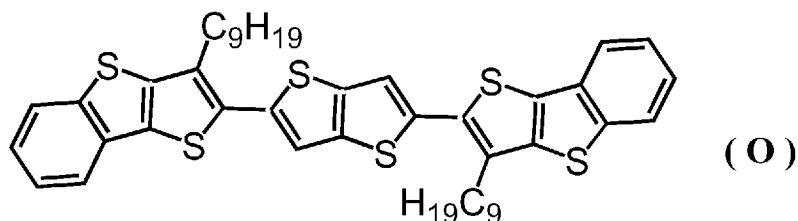
(合成例15: 2,5-ビス(3-ノニルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-b]-2-チエニル)チエノ[3,2-b]チオフェンの合成)

20 mLのナスフラスコに、実施例3と同様にして得られた化合物M (90 mg, 0.21 mmol)、2,5-ビス(トリブチルスタニル)チエノ[3,2-b]チオフェン (63 mg, 0.09 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (12.1 mg, 0.011 mmol)、DMF (2 mL)、及び、トルエン (2 mL)を加え、85°Cで24時間攪拌した。反応後の溶液をトルエンで抽出した後、有機層をシリカゲルでろ過した。ろ過後の有機層からトルエンを留去した後、残存物をアセトンで洗浄し、さらにトルエン、ヘキサン混合溶媒から再結晶することにより、目的の2,5-ビス(3-ノニルベンゾ[4,5]チエノ[3,2-b]-2-チエニル)チエノ[3,2-b]チオフェン(下記式(O)で表される化合物O)を橙色固体(85.0 mg, 収率46%)として得た。

[0150] 得られた目的物の¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) ; δ (ppm) = 7.86 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.82 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.45–7.31 (m, 4H), 7.36 (s, 2H), 2.99 (t, J = 7.8 Hz, 4H), 1.88–1.77 (m, 4H), 1.50–1.40 (m, 4H), 1.40–1.22 (m, 20H), 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 6H)

[化27]



[0151] 化合物OのAC-2で求めたイオン化ポテンシャルは、5.3 eVであった。

[0152] [特性評価]

<実施例5>

(有機薄膜トランジスタ1の作製及びそのトランジスタ特性の評価)

ゲート電極となる高濃度にドーパされたp型シリコン基板の表面に、絶縁層となるシリコン酸化膜を熱酸化により300 nm形成した基板を準備した。スピコート上はこの基板をセットし、 β -フェネチルトリクロロシラン/トルエン(100 μ L/10 mL)溶液を滴下し、スピンして、シリコン酸化膜表面の改質処理を行った。

[0153] 実施例1で合成した化合物Gを、*o*-ジクロロベンゼンに溶解させ、濃度0.5重量%の塗布液を調製した。上記の表面改質した基板上に、塗布液を滴下し、スピンして、化合物Gを含む有機薄膜を形成した。得られた有機薄膜を窒素中、60°C、30分間アニール処理した後、有機薄膜上に、真空蒸着法により、三酸化モリブデン(15 nm)/Au(50 nm)からなるソース電極及びドレイン電極(チャンネル長/チャンネル幅=20 μ m/2000 μ m)を形成して、有機薄膜トランジスタ1を作製した。

[0154] 得られた有機薄膜トランジスタ1に、真空中でゲート電圧 V_g を0~-60 V、ソースドレイン間電圧 V_{sd} を0~-60 V印加し、トランジスタ特性を測定すると、良好なドレイン電流-ゲート電圧(I_d-V_g)特性が得られた。このときの移動度は $6.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、しきい値電圧は-16 Vであり、オン/オフ比は 7×10^4 であった。このことから、化合物Gを用いた有機薄膜トランジスタ1は、p型有機トランジスタとして有

効に機能することが確認された。また、有機薄膜トランジスタ 1 は、繰り返し測定しても安定に動作した。

[0155] <実施例 6>

(有機薄膜トランジスタ 2 の製造及びそのトランジスタ特性の評価)

実施例 3 で合成した化合物 N を、実施例 1 で合成した化合物 G に代えて用いたこと以外は、実施例 5 と同様にして有機薄膜トランジスタ 2 を作製した。

- [0156] 得られた有機薄膜トランジスタ 2 に、真空中でゲート電圧 V_g を $0 \sim -60$ V、ソースドレイン間電圧 V_{sd} を $0 \sim -60$ V 印加し、トランジスタ特性を測定すると、良好なドレイン電流ーゲート電圧 ($I_d - V_g$) 特性が得られた。このときの移動度は $6.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、しきい値電圧は -18 V であり、オン/オフ比は 1.5×10^5 であった。このことから、化合物 N を用いた有機薄膜トランジスタ 2 は、p 型有機トランジスタとして有効に機能することが確認された。また、有機薄膜トランジスタ 2 は、繰り返し測定しても安定に動作した。

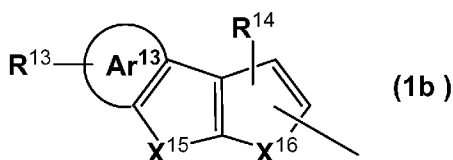
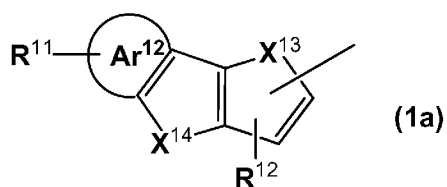
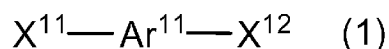
符号の説明

- [0157] 1…基板、2…活性層、2a…活性層、3…絶縁層、4…ゲート電極、5…ソース電極、6…ドレイン電極、7a…第 1 の電極、7b…第 2 の電極、8…電荷発生層、100…第 1 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ、110…第 2 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ、120…第 3 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ、130…第 4 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ、140…第 5 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ、150…第 6 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ、160…第 7 実施形態に係る有機薄膜トランジスタ、200…実施形態に係る太陽電池、300…第 1 実施形態に係る光センサ、310…第 2 実施形態に係る光センサ、320…第 3 実施形態に係る光センサ。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表される、芳香族化合物。

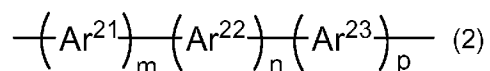
[化1]



[式(1)中、 Ar^{11} は、芳香環を含み X^{11} 及び X^{12} とともに共役構造を形成する基を示し、 X^{11} 及び X^{12} は、それぞれ独立に、式(1a)又は式(1b)で表される基を示す。式(1a)及び式(1b)中、 Ar^{12} 及び Ar^{13} は、それぞれ独立に、炭素数6以上の芳香族炭化水素基を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は1価の基を示し、 X^{13} 、 X^{14} 、 X^{15} 及び X^{16} は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を示す。]

[請求項2] Ar^{11} が、式(2)で表される基である、請求項1記載の芳香族化合物。

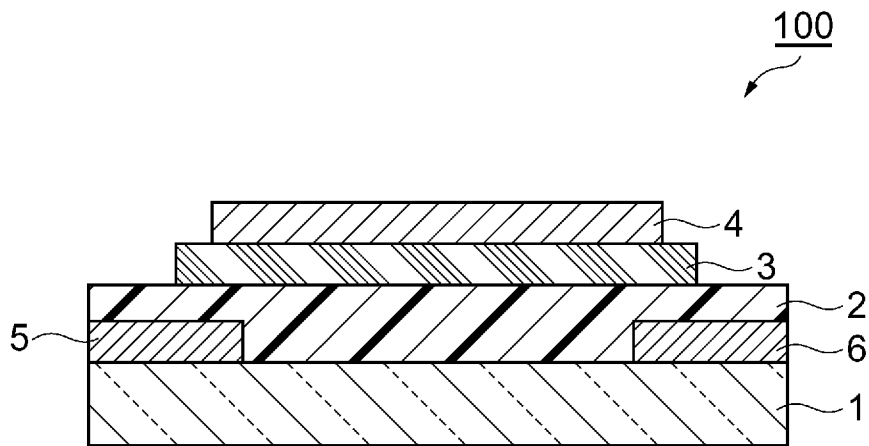
[化2]



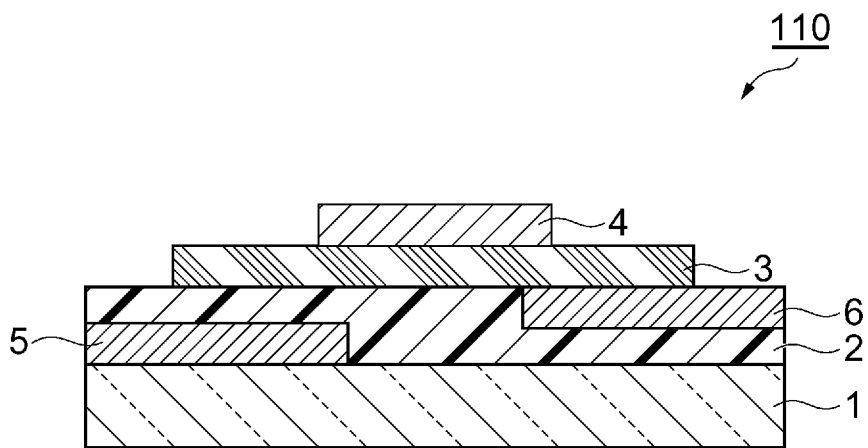
[式(2)中、 Ar^{21} 、 Ar^{22} 及び Ar^{23} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数6以上の芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい炭素数4以上の複素環基を示し、 m 、 n 及び p は、それぞれ独立に0～6の整数であって、 $m+n+p$ は1～10の整数である。]

- [請求項3] X^{13} 及び X^{14} の少なくとも一方が硫黄原子であり、 X^{15} 及び X^{16} の少なくとも一方が硫黄原子である、請求項 1 又は 2 記載の芳香族化合物。
- [請求項4] $A_{r^{12}}$ 及び $A_{r^{13}}$ が、フェニル基又はナフチル基である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の芳香族化合物。
- [請求項5] X^{13} 、 X^{14} 、 X^{15} 及び X^{16} が硫黄原子であり、 $A_{r^{12}}$ 及び $A_{r^{13}}$ がフェニル基である、請求項 2 記載の芳香族化合物。
- [請求項6] $A_{r^{21}}$ 、 $A_{r^{22}}$ 及び $A_{r^{23}}$ のうちの少なくとも 1 つが、置換基を有していてもよいチオフェンジイル基又は置換基を有していてもよいチエノチオフェンジイル基である、請求項 2 ～ 5 のいずれか一項に記載の芳香族化合物。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の芳香族化合物を含む、有機薄膜。
- [請求項8] 請求項 7 記載の有機薄膜を備える、有機薄膜素子。
- [請求項9] 請求項 7 記載の有機薄膜を備える、有機薄膜トランジスタ。
- [請求項10] 請求項 7 記載の有機薄膜を備える、有機光電変換素子。

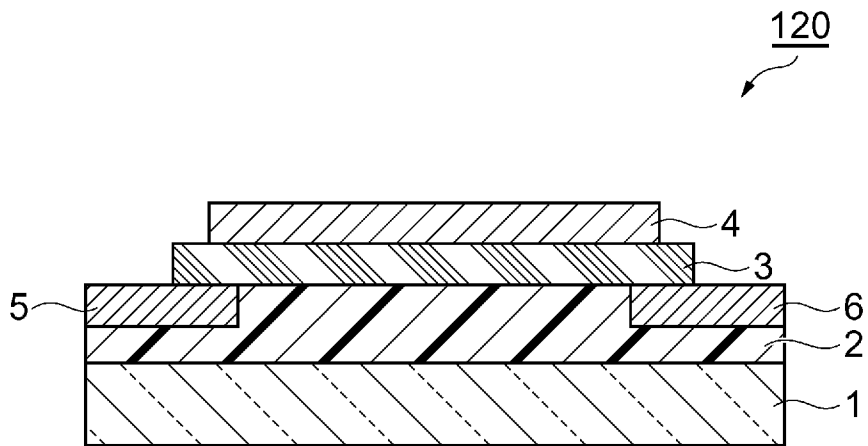
[図1]



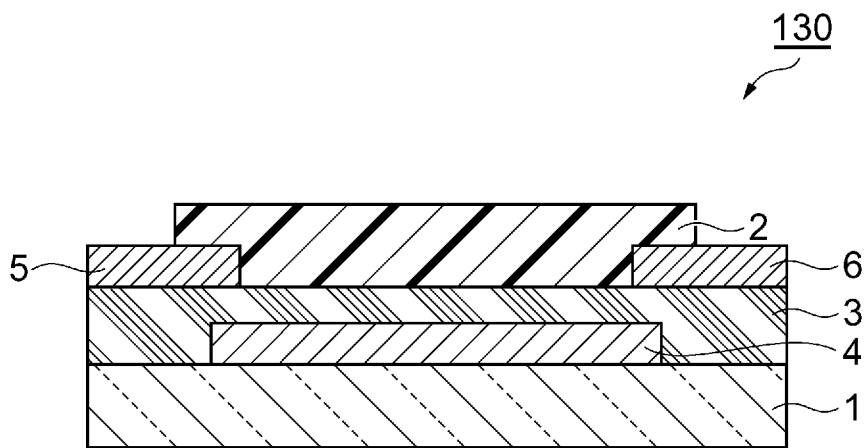
[図2]



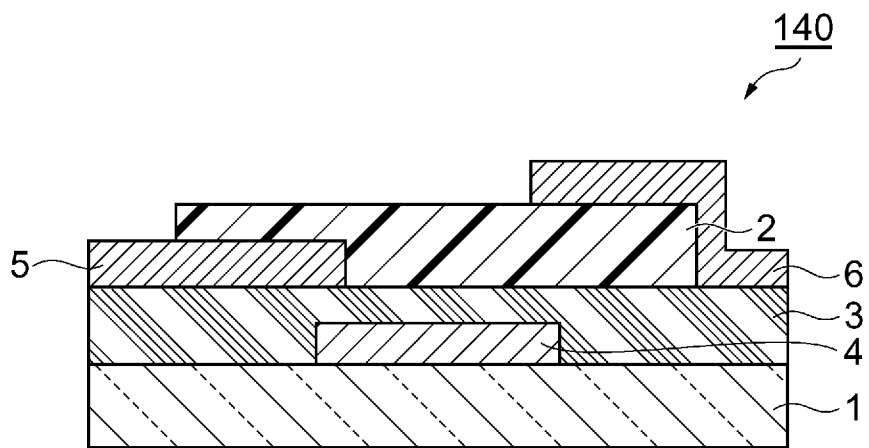
[図3]



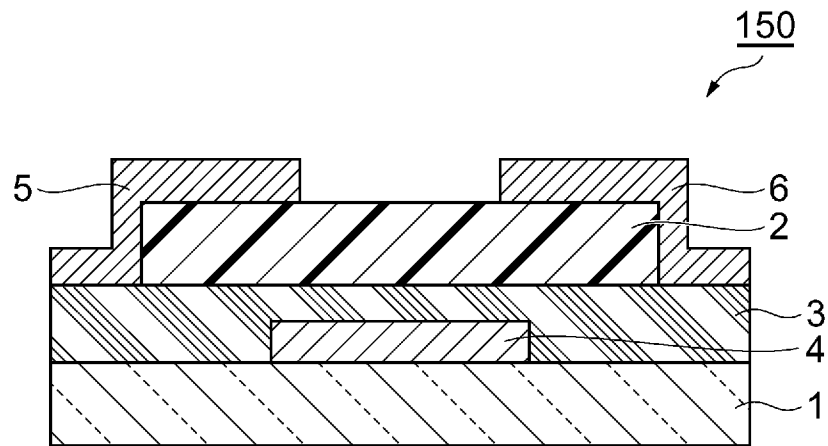
[図4]



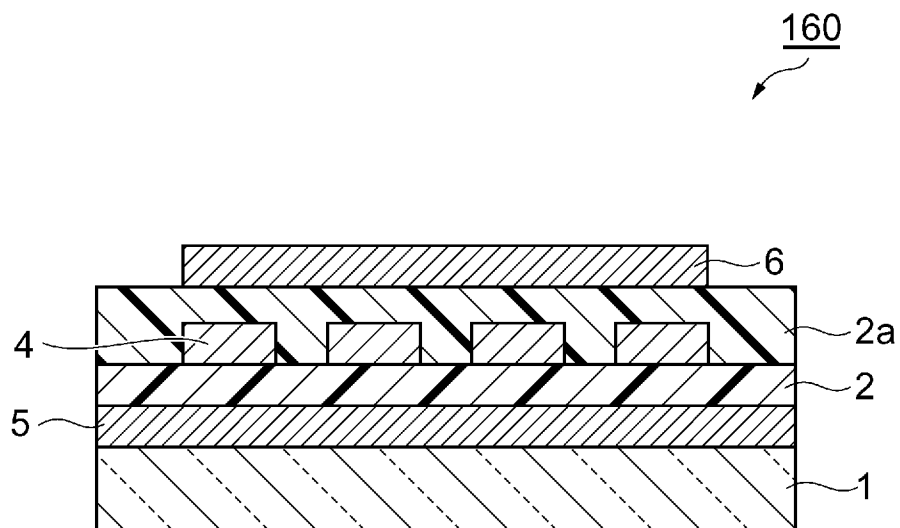
[図5]



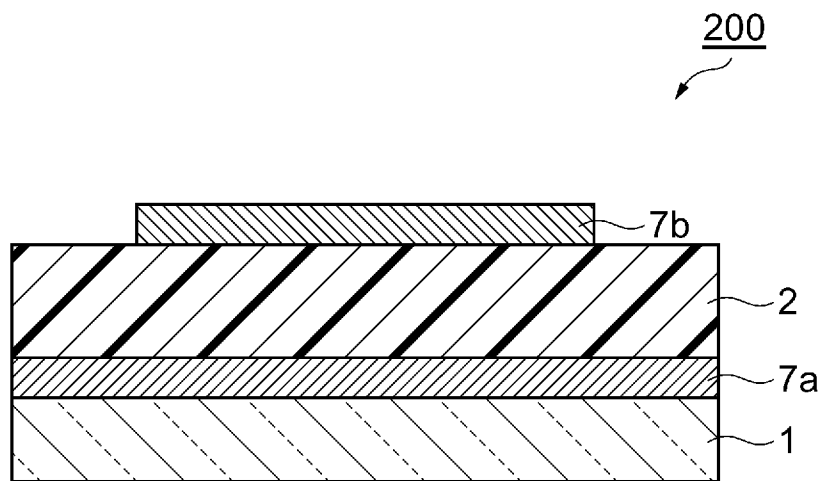
[図6]



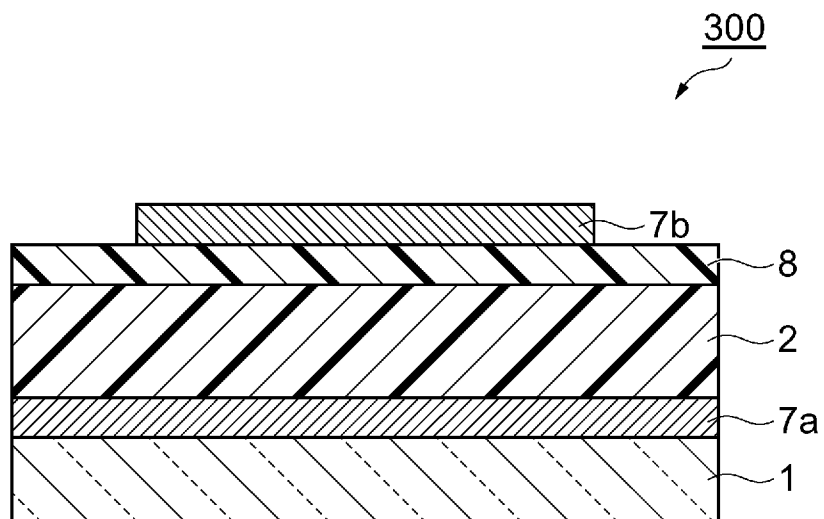
[図7]



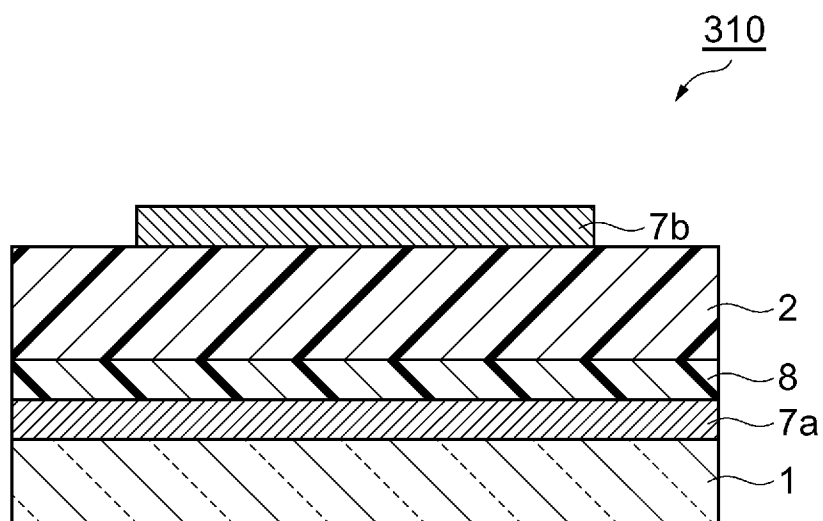
[図8]



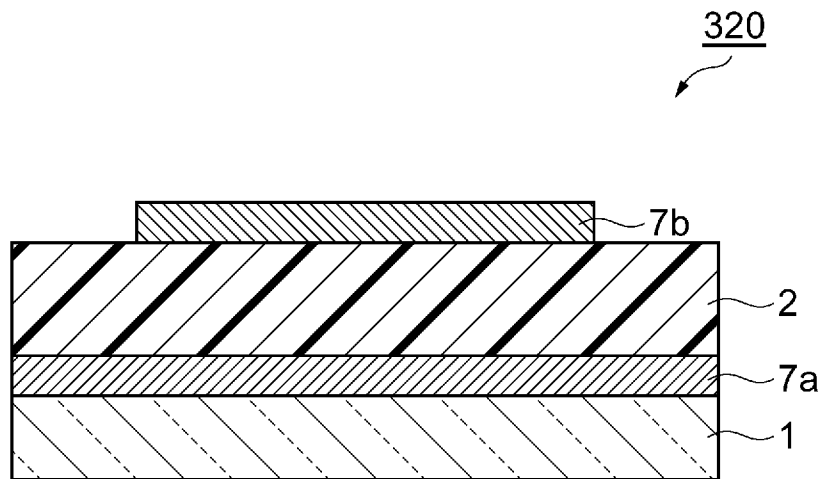
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D495/04(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i,
H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D495/04, C07D519/00, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/42

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2010-87405 A (MITSUI CHEM INC., JP), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text; particularly, claims; paragraphs [0098] to [0138]; examples (Family: none)	1-10
P, X	JP 2010-205815 A (KONICA CORP.), 16 September 2010 (16.09.2010), entire text; particularly, claims; compounds 1-10, 2-2 (Family: none)	1, 2, 4, 7-10

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2011 (08.03.11)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2011 (15.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053287

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	ZHAN, X. et al, Copolymers of perylene diimide with dithienothiophene and dithienopyrrole as electron-transport materials for all-polymer solar cells and field-effect transistors, Journal of Materials Chemistry, 2009, Vol.19, No.32, pp.5794-5803	1-3,7-10/ 1-10
X/Y	US 2005/0146263 A1 (KELLY S M, GB), 07 July 2005 (07.07.2005), entire text; particularly, claims; paragraphs [0113] to [0121] & WO 2005/034184 A2	1-3,7-10/ 1-10
X/Y	WO 2003/006468 A2 (MERCK PATENT GMBH), 23 January 2003 (23.01.2003), entire text; particularly, claims; examples 4, 5 & EP 1404683 A2 & US 2004/175638 A1 & JP 2004-534100 A & US 7329896 B2	1-3,7-10/ 1-10
X/Y	JP 2003-137888 A (MERCK PATENT GMBH), 14 May 2003 (14.05.2003), entire text; particularly, claims; examples 4, 5 & EP 1275650 A2 & US 2003/080322 A1 & US 6800763 B2	1-3,7-10/ 1-10
Y	JP 2007-88224 A (KONICA CORP.), 05 April 2007 (05.04.2007), entire text; particularly, claims; paragraph [0064] (Family: none)	1-10
Y	WO 2005/121150 A1 (MERCK PATENT GMBH), 22 December 2005 (22.12.2005), entire text; particularly, claims; examples & EP 1753768 A1 & US 2007/246704 A1 & JP 2008-504370 A	1-10
Y	JP 2009-141338 A (MITSUI CHEM INC., JP), 25 June 2009 (25.06.2009), entire text; particularly, claims; paragraphs [0057] to [0068] (Family: none)	1-10
X	SEKIYA, R. et al, Intramolecular Migration of Bulky Substituents in the Solid State: Vinylogous Pinacol Rearrangements Induced Thermally and by Acid Catalysis, Journal of the American Chemical Society, 2000, Vol.122, No.42, pp.10282-10288	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053287

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MORIYAMA, Y. et al, Electrochemical Cyclization /Cycloreversion Reactions of Diarylethenes, Organic Letters, 2005, Vol.7, No.15, pp.3315-3318	1, 3
A	WO 2008/047896 A1 (UNIV HIROSHIMA NAT CORP., JP), 24 April 2008 (24.04.2008), entire text; particularly, claims; examples; tables 1 to 4 & EP 2077590 A1 & US 2010/032655 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D495/04(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D495/04, C07D519/00, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2010-87405 A (MITSUI CHEM INC, JP) 2010.04.15, 全文、特に特許請求の範囲、段落[0098]-[0138]、実施例 (ファミリーなし)	1-10
P, X	JP 2010-205815 A (KONICA CORP) 2010.09.16, 全文、特に特許請求の範囲、化合物 1-10, 2-2 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 7-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官（権限のある職員）

三上 晶子

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

4 P

4 0 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X/ Y	ZHAN, X. et al, Copolymers of perylene diimide with dithienothiophene and dithienopyrrole as electron-transport materials for all-polymer solar cells and field-effect transistors, Journal of Materials Chemistry, 2009, Vol.19, No. 32, pp. 5794-5803	1-3, 7-10/ 1-10
X/ Y	US 2005/0146263 A1 (KELLY S M, GB) 2005. 07. 07, 全文、特に claims、[0113]-[0121] & WO 2005/034184 A2	1-3, 7-10/ 1-10
X/ Y	WO 2003/006468 A2 (MERCK PATENT GMBH) 2003. 01. 23, 全文、特に claims、Example 4, 5 & EP 1404683 A2 & US 2004/175638 A1 & JP 2004-534100 A & US 7329896 B2	1-3, 7-10/ 1-10
X/ Y	JP 2003-137888 A (MERCK PATENT GMBH) 2003. 05. 14, 全文、特に特許請求の範囲、例 4, 5 & EP 1275650 A2 & US 2003/080322 A1 & US 6800763 B2	1-3, 7-10/ 1-10
Y	JP 2007-88224 A (KONICA CORP) 2007. 04. 05, 全文、特に特許請求の範囲、段落[0064] (ファミリーなし)	1-10
Y	WO 2005/121150 A1 (MERCK PATENT GMBH) 2005. 12. 22, 全文、特に claims、Example & EP 1753768 A1 & US 2007/246704 A1 & JP 2008-504370 A	1-10
Y	JP 2009-141338 A (MITSUI CHEM INC, JP) 2009. 06. 25, 全文、特に特許請求の範囲、段落[0057]-[0068] (ファミリーなし)	1-10
X	SEKIYA, R. et al, Intramolecular Migration of Bulky Substituents in the Solid State: Vinylogous Pinacol Rearrangements Induced Thermally and by Acid Catalysis, Journal of the American Chemical Society, 2000, Vol.122, No. 42, pp. 10282-10288	1, 3
X	MORIYAMA, Y. et al, Electrochemical Cyclization/Cycloreversion Reactions of Diarylethenes, Organic Letters, 2005, Vol. 7, No. 15, pp. 3315-3318	1, 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/047896 A1 (UNIV HIROSHIMA NAT CORP, JP) 2008.04.24, 全文、特に請求の範囲、実施例、表 1-4 & EP 2077590 A1 & US 2010/032655 A1	1-10