

(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
2012年8月30日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/115218 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 495/04 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 21/363 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
H01L 21/368 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01)

- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054528
- (22) 国際出願日: 2012年2月24日(24.02.2012)
- (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 2011-039404 2011年2月25日(25.02.2011) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人広島大学(Hiroshima University) [JP/JP]; 〒
7398511 広島県東広島市鏡山一丁目3番2号
Hiroshima (JP). 日本化薬株式会社(NIPPON
KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172
東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo
(JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 瀧宮 和男
(TAKIMIYA Kazuo) [JP/JP]; 〒7398527 広島県東広
島市鏡山1-4-1 国立大学法人広島大学大
学院工学研究院内 Hiroshima (JP). 新見 一樹
(NIIMI Kazuki) [JP/JP]; 〒7398527 広島県東広島市
鏡山1-4-1 国立大学法人広島大学大学院
工学研究院内 Hiroshima (JP). 桑原 博一
(KUWABARA Hirokazu) [JP/JP]; 〒1158588 東京都
北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社
機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 貞光 雄一(SAD-

AMITSU Yuichi) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂
3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学
品研究所内 Tokyo (JP). 狩野 英成(KANOHI Eisei)
[JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-1
2 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
Tokyo (JP).

(74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA Kiyoshi et al.); 〒
1408776 東京都品川区東品川2丁目2番24号
天王洲セントラルタワー Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, 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))



WO 2012/115218 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DIANTHRA[2,3-B:2',3'-F]THIENO[3,2-B]THIOPHENE, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: ジアントラ [2, 3-b:2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェンの製造方法並
びにその用途

(57) Abstract: A dianthra[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene is produced by subjecting a specific anthracene derivative to sulfur
methylation, reacting the anthracene derivative with a specific tin compound, and then subjecting the reacted anthracene and tin
compound to cyclization.

(57) 要約: 特定のアントラセン誘導体をSMe化し、その後、特定のズ化合物と反応させ、そして環化
することにより、ジアントラ [2, 3-b:2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを製造する。

明 細 書

発明の名称：

ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンの製造方法並びにその用途

技術分野

[0001] 本発明は、ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンの新規製造方法に関する。また、本発明は当該化合物を利用した、有機エレクトロニクスデバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、有機エレクトロニクスデバイスへの関心が高まっている。その特徴としてはフレキシブルな構造をとり、大面積化が可能である事、更にはデバイス製造プロセスにおいて安価で高速の印刷方法を可能にすることが挙げられる。代表的なデバイスとしては有機光電変換素子、有機EL素子、有機トランジスタ素子などが挙げられる。有機光電変換素子としては、有機薄膜太陽電池、光センサー、イメージセンサーとしての研究開発がなされている。また、有機EL素子としては携帯電話のディスプレイからTVなどへ応用されており、有機トランジスタ素子としてはフレキシブルなディスプレイや安価なICへの研究開発がなされている。

[0003] これら有機エレクトロニクスデバイスの開発には、そのデバイスを構成する材料の開発が非常に重要である。そのため各分野において数多くの材料が検討されているが、十分な性能を有しているとは言えず、現在でも各種デバイスに有用な材料の開発が精力的に行われている。有機材料を用いることにより、高温での処理を必要としない低温プロセスでの製造が可能になり、用い得る基板材料の範囲が拡大される。その結果、フレキシブル且つ軽量で、壊れにくいデバイスの作製が実現可能となってきた。また各デバイスの作製工程において、半導体材料を溶解した溶液の塗布、インクジェットなどによる印刷等の手法が採用できる場合もあるため、大面積のデバイスを低コスト

で製造できる可能性がある。また有機の半導体材料用の化合物としては、様々なものが選択可能であり、その特性を活かしたこれまでに無い機能の発現が期待されている。

[0004] 有機化合物を半導体材料として用いる例は、これまで各種の検討がなされており、例えばペンタセン、チオフェン又はこれらのオリゴマーやポリマーを利用したものが正孔輸送特性を有する材料としてすでに知られている（特許文献1及び特許文献2参照）。ペンタセンは5個のベンゼン環が直線状に縮合したアセン系の芳香族炭化水素であり、これを半導体材料として用いた電界効果トランジスタは、現在実用化されているアモルファスシリコンに匹敵する電荷の移動度（キャリア移動度）を示すことが報告されている。しかしペンタセンを用いた電界効果トランジスタは、環境による劣化が起り、安定性に問題がある。またチオフェン系の化合物を用いた場合においても同様の問題点があり、いずれも実用性の高い材料とは言いがたいのが現状である。近年では、大気中において安定でかつ高いキャリア移動度を示すジナフト [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェン (DN TT) などが開発され注目を浴びるようになってきた（特許文献3及び非特許文献1参照）。

[0005] しかし、これらの化合物でも有機ELなどのディスプレイのアプリケーションに用いるためには更に高いキャリア移動度が必要であり、また、太陽電池や光センサー等のアプリケーションに用いるためには、特定の波長に対する吸収がある等の特徴ある光電変換能が必要であり、マーケットからの強い要求がある。更に耐久性の観点からも高品質・高性能な有機半導体材料の開発が求められている。ジナフト [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェン (DN TT) の π 系を拡張した化合物については特許文献3にジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェン (DAT T) が記載されているが、その製造方法は工業的な製法であるとは言い難く、該化合物を産業上利用可能にせしめるためには、工業的に利用が可能な該化合物の製造方法の確立が必要であった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2001-94107号公報
特許文献2：特開平6-177380号公報
特許文献3：WO2008/050726公報
特許文献4：特開2008-10541号公報
特許文献5：KR2008100982公報
特許文献6：WO2010/098372公報
特許文献7：特開2009-196975号公報
特許文献8：WO2009/009790公報
特許文献9：特開2010-258214号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc., Vol. 129, 2224-2225 (2007)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は優れたキャリア移動度を示す実用的な半導体としての特性を有する、ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンの新規な製造方法及びその化合物により形成された半導体層を有する有機エレクトロニクスデバイス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

- [0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを簡便かつ効率的に合成することを可能とする新規製造方法の開発に成功した。また、該化合物は優れたキャリア移動度を示す実用的な半導体としての特性を有することを見出した。それによって、該化合物からなる半導体材料、並びに該化合物により形成された半導体層を有する有機エレクトロニクスデバイスを提供

することが可能となり、本発明を完成させるに至った。

[0010] 即ち、本発明は、

[1] ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを製造する方法であって、

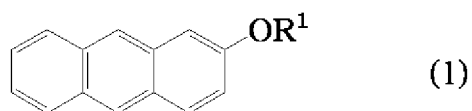
式 (1) で表される化合物と、ジメチルスルフィドとを反応させ、式 (2) で表される化合物を得る工程；

式 (2) で表される化合物と、式 (3) で表わされるスズ化合物とを反応させて、式 (4) で表される化合物を得る工程；及び

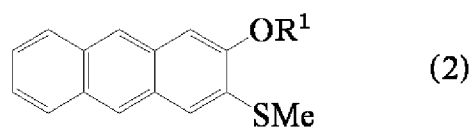
式 (4) で表される化合物を環化させ、ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを得る工程；

を含む、上記方法。

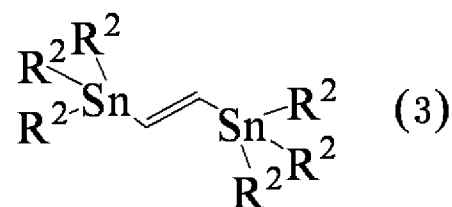
[化1]



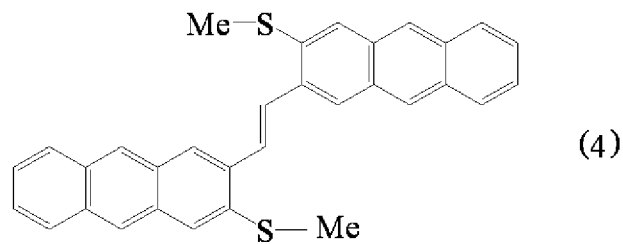
[化2]



[化3]



[化4]



(式中、 R^1 、 R^2 は置換基を表し、Meはメチル基を表す。)

[2] [1]に記載の方法により得られたジアントラ[2, 3-b: 2', 3'-f]チエノ[3, 2-b]チオフェンを含む有機半導体材料。

[3] [1]に記載の方法により得られたジアントラ[2, 3-b: 2', 3'-f]チエノ[3, 2-b]チオフェンを含有する半導体デバイス作製用インク。

[4] [1]に記載の方法により得られたジアントラ[2, 3-b: 2', 3'-f]チエノ[3, 2-b]チオフェンを含有する有機半導体薄膜。

[5] [4]に記載の有機半導体薄膜層を有する有機エレクトロニクスデバイス。

[6] 光電変換素子、有機EL素子、有機半導体レーザー素子、液晶表示素子又は薄膜トランジスタ素子である、[5]に記載の有機エレクトロニクスデバイス。

[7] 太陽電池である、[5]に記載の有機エレクトロニクスデバイス。

[8] 光センサーである、[5]に記載の有機エレクトロニクスデバイス。

[9] [1]に記載の方法により得られたジアントラ[2, 3-b: 2', 3'-f]チエノ[3, 2-b]チオフェンからなる半導体層を基板上に形成する工程を含む[5]に記載の有機エレクトロニクスデバイスの製造方法。

[10] 半導体層が蒸着法により形成される[9]に記載の有機エレクトロニクスデバイスの製造方法。

[11] [3]に記載の半導体デバイス作製用インクを塗布することによ

って半導体層を形成する [9] に記載の有機エレクトロニクスデバイスの製造方法。

に関する。

発明の効果

[0011] 本発明の製造方法は、ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンの中間体を高選択的に製造でき、ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを収率よく得ることが出来る工業的に有用な製造方法である。また、該製法で製造されたジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを有機エレクトロニクスデバイスに用いると、従来の有機半導体材料と比較して優れた性能を示す有機エレクトロニクスデバイスを提供することが出来る。

図面の簡単な説明

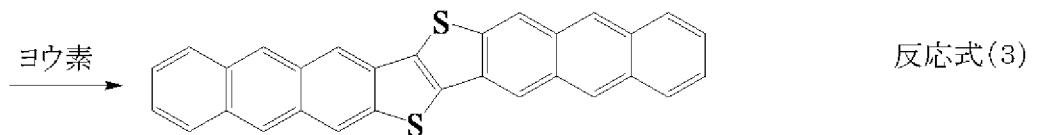
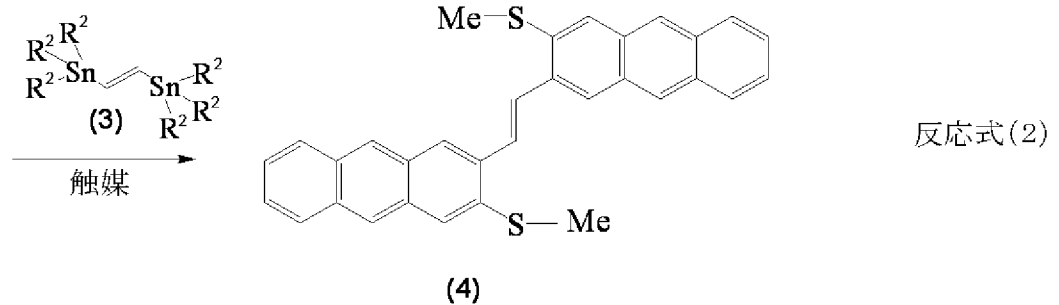
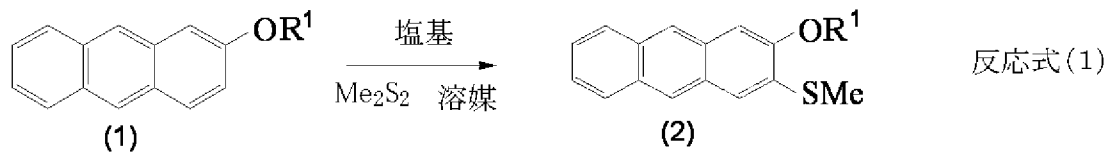
[0012] [図1]図1は、本発明の電界効果トランジスタの一態様を示す概略図である。
[図2]図2は、本発明の電界効果トランジスタの一態様（ボトムコンタクト型薄膜トランジスタ）を製造する為の工程の概略図である。
[図3]図3は、有機EL素子の一態様を示す概略図である。
[図4]図4は、実施例3の有機太陽電池素子のJ-V特性図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明を詳細に説明する。本発明は、ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンの製造方法に関する。また、半導体材料としてジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを使用し、半導体層を形成して得られる有機エレクトロニクスデバイスに関する。

[0014] 以下、ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンの製造方法について詳細に述べる。本発明の製造方法によれば、当該化合物を非常に効率良く製造することができる。本発明の反応式は次の通りである。以下、反応式 (1)、(2)、(3) を順に説明する。

[化5]



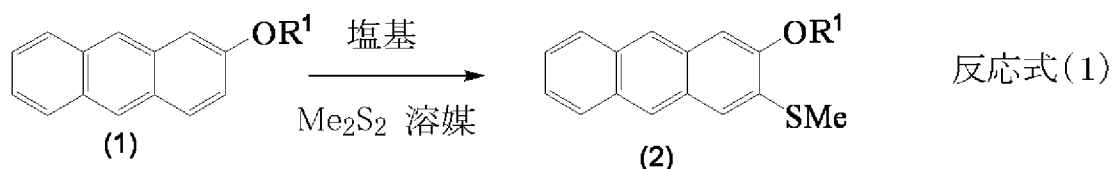
[0015] まず、ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンの製造における反応式 (1) の出発物質である化合物 (1) について説明する。

[0016] 出発物質である化合物 (1) において、 R^1 として、好ましくはメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロヘキシル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、全ての水素原子がフッ素原子に置き換わったアリール基であるペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチル SO_2 基、パーフルオロヘキシル SO_2 基、4-トリフルオロメチルフェニル SO_2 基、全ての水素原子がフッ素原子に置き換わったアリール基であるペンタフルオロフェニル SO_2 基が挙げられる。好ましい R^1 としては、メチル基、トリフルオロメチル SO_2 基が挙げられる。これらの化合物 (1) は、市販品としても入手可能なものが多い。

[0017] 次に反応式 (1) について詳細に説明する。この反応は新規な反応であり、2位の位置で酸素原子と結合している出発物質である化合物 (1) の3位に高選択的にジメチルジスルフィド (Me_2S_2) を用いて SMe 化するの

特徴である。この反応の開発のために、発明者らは、3位の水素引き抜きによるメタル化を行うための塩基（アルキル金属試薬、アルキル土類金属試薬）、反応溶媒、反応温度、操作手順を検討し、化合物（1）の3位に高選択的にジメチルジスルフィドを用いてSMe化する製造方法を見出したのである。

[0018] [化6]



[0019] 反応に使用する塩基としては、アルカリ金属試薬である、リチウム試薬、ナトリウム試薬、カリウム試薬；アルキル土類金属試薬である、マグネシウム試薬、カルシウム試薬の使用が望ましい。具体的には、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、メチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどを用いることができる。特に好ましくは、安定で強力な塩基であるブチルリチウムの使用が望ましい。

[0020] 塩基の使用量は、1 molの化合物（1）に対し、0.5 mol以上10 mol以下であることが望ましい。塩基に化合物（1）を添加した反応溶液に、さらに上記使用量の範囲で塩基を添加してもよい。このように塩基を2段階で加えることにより、化合物（1）の3位の水素原子の引き抜きがスムーズになる場合がある。

[0021] また、本実施の形態に係る化合物の製造方法においては、アルキル金属試薬とともに、リチウム試薬の安定化などを目的として、塩基性化合物（添加剤）を添加してもよい。塩基性化合物として、N、N、N′-トリメチルエチレンジアミン、ジメチルアミン、ジイソプロピルアミン、モルフォリンなどを挙げるができる。

[0022] 反応に際して、窒素置換下、乾燥窒素気流下で行うのが、望ましい。

[0023] 上記化合物(1)と塩基とを反応させる時の反応温度としては、 -100°C ～ 30°C の範囲が好ましく、 -30°C ～ 10°C がより好ましい。

[0024] この反応に際して、溶媒はいかなるものでも使用できるが、エーテル系の溶媒、脂肪族系の溶媒、又は芳香族系の溶媒が望ましい。また、これらの溶媒は水分を乾燥した溶媒を使用することが望ましい。

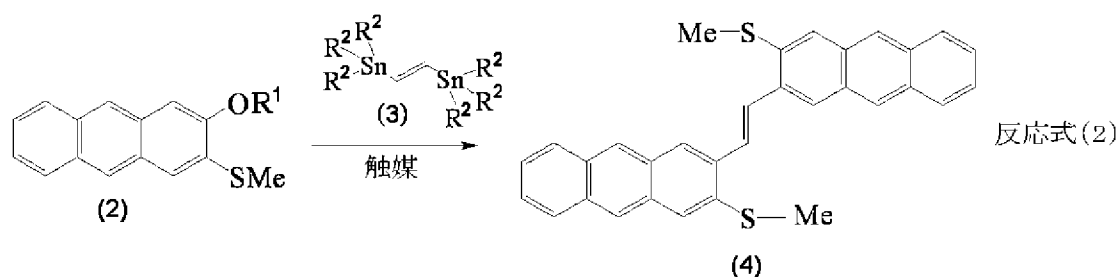
[0025] 反応に用いるエーテル系溶媒としては、テトラヒドロフラン (THF)、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサンなどが挙げられる。脂肪族系の溶媒としては *n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなど、芳香族系の溶媒としては、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

[0026] 反応に用いるジメチルジスルフィドの使用量は、 1 mol の化合物(1)に対し、 0.5 mol 以上 10 mol 以下であることが望ましい。

[0027] 上記で得られた、化合物(2)を精製する際、精製方法は特に限定されるものではなく、化合物の物性に依じて、公知の精製方法を用いることができる。具体的には再結晶、カラムクロマトグラフィー、などによって精製することができる。

[0028] 続いて反応式(2)における、化合物(2)と反応させる化合物(3)について説明する

[0029] [化7]

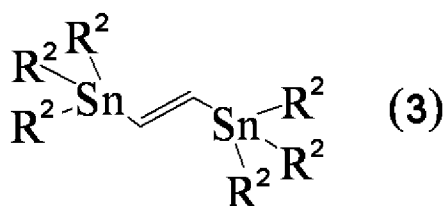


[0030] スズ化合物である式(3)において、 R^2 は、アルキル基を表す。アルキル基としては直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、その炭素数は1～8であり、好ましくは1～4であり、より好ましくは4である。ここで、直鎖アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、

n-ペンチル、n-ヘキシル等が挙げられる。分岐鎖アルキル基の具体例としては、i-プロピル、i-ブチル、t-ブチル、i-ペンチル、i-ヘキシル等のC₃-C₆の飽和分鎖アルキル基が挙げられる。好ましくは、入手が容易なn-ブチル基である。

[0031] 以下に式(3)で示されるスズ化合物の具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

[0032] [化8]



[0033] [表1]

化合物番号	R ²
(3)-01	Me
(3)-02	Et
(3)-03	n-Pr
(3)-04	i-Pr
(3)-05	n-Bu
(3)-06	i-Bu
(3)-07	t-Bu

[0034] 反応式(2)により生成した化合物(化合物(4))は、trans-1,2-ビス(3-メチルチオアントラセン-2-イル)エテンである。

[0035] 特許文献3及び非特許文献1記載の従来反応では、化合物(4)を合成するための原料のアルデヒド体の合成に非常に苦労していたが、本発明の反応式(2)の反応は新規な反応であり、MeS基を3位に有する2分子の化合物(2)の2位の酸素原子の脱離とともに化合物(3)と反応し、化合物(4)を高選択的製造するのが特徴である。一般的に、反応式(2)の反応は、触媒としてPd系の化合物が用いられるが、Pdは硫黄化合物に犯されやすく、すぐに活性を失うことがある。そのため、本発明者らは上記のように化合物(2)の酸素が効果的に脱離し、化合物(3)と反応する触媒、反応溶媒、反応温度、操作手順を検討し、2分子の化合物(2)から化合物(

4) を高選択的・高収率で得ることができる製造方法を見出したのである。

[0036] ここで、化合物(2)のR¹は反応式(2)の反応を行なう時に必要に応じて、より最適な置換基に変換して用いることができる。

[0037] 反応式(2)の反応を行なう際の化合物(2)と化合物(3)の混合比は、1molの化合物(3)に対し、化合物(2)を1.8mol~2.5molであるのが望ましい。1.95mol~2.10molで行うのがより好ましく、1.95mol~2.05molで行なうのがさらに好ましい。

[0038] 反応に使用する触媒としては、Pd又はNi系の触媒であればどんなものでも使用することが可能だが、少なくとも1つの触媒が、トリーtertブチルホスフィン、トリアダマンチルホスフィン、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾリジニウムクロライド、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリジニウムクロライド、1,3-ジアダマンチルイミダゾリジニウムクロライド、又はそれらの混合物；金属Pd、Pd/C(含水又は非含水)、ビス(トリフェニルホスフィノ)パラジウムジクロライド(Pd(PPh₃)₂Cl₂)、酢酸パラジウム(II)(Pd(OAc)₂)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(Pd(PPh₃)₄)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(Ni(PPh₃)₄)、ニッケル(II)アセチルアセトネートNi(acac)₂、ジクロロ(2,2'-ビピリジン)ニッケル、ジブロモビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(Ni(PPh₃)₂Br₂)、ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンニッケルジクロライド(Ni(dppp)Cl₂)、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンニッケルジクロライドNi(dppe)Cl₂、又はそれらの混合物の群から選択されるリガンドを持つニッケル及びパラジウム触媒の群から選択される少なくとも1つの化合物を含んでいればよい。好ましい触媒として、Pd/C(含水又は非含水)、Pd(PPh₃)₂Cl₂、Pd(PPh₃)₄が挙げられ、より好ましくは、Pd(PPh₃)₂Cl₂、Pd(PPh₃)₄が挙げられる。

[0039] 触媒の使用量は、1molの化合物(2)に対し、0.001mol以上

0.5 mol以下であることが望ましい。化合物(2)と化合物(3)と触媒とを添加した反応溶液に、さらに上記使用量の範囲で触媒を添加してもよい。このように触媒を2段階以上に分けて加えることにより、触媒の失活による反応率の低下が抑えられる場合がある。

[0040] 化合物(2)と化合物(3)とを反応させる時の反応温度としては、通常-10℃~200℃で行なう。より好ましくは、40℃~180℃、さらに好ましくは、80℃~150℃である。

[0041] 反応に際して、窒素置換下又はアルゴン置換下等の不活性な雰囲気下や乾燥窒素気流下などで行うのが望ましい。

[0042] 反応の際は、溶媒を使用しても使用しなくてもよい。通常の有機合成に用いられる溶媒であれば、いかなるものでも使用可能である。例えば、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、ブロモベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物や、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-ペンタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素、*n*-プロピルブロマイド、*n*-ブチルクロライド、*n*-ブチルブロマイド、ジクロロメタン、ジブロモメタン、ジクロロプロパン、ジブロモプロパン、ジクロロエタン、ジブロモエタン、ジクロロプロパン、ジブロモプロパン、ジクロロブタン、クロロホルム、ブロモホルム、四塩化炭素、四臭化炭素、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン等の飽和脂肪族ハロゲン化炭化水素；クロロシクロヘキサン、クロロシクロペンタン、ブロモシクロペンタン等のハロゲン化環状炭化水素；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸ブチル等のエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；を挙げることが出来る。これらの溶媒は単独でも2種以上混合して使用してもよい。

[0043] また、反応溶媒として、沸点100℃以上の高沸点溶媒の少なくとも一種を使用すると、大幅に反応速度が向上したり、反応の選択性がより増すので

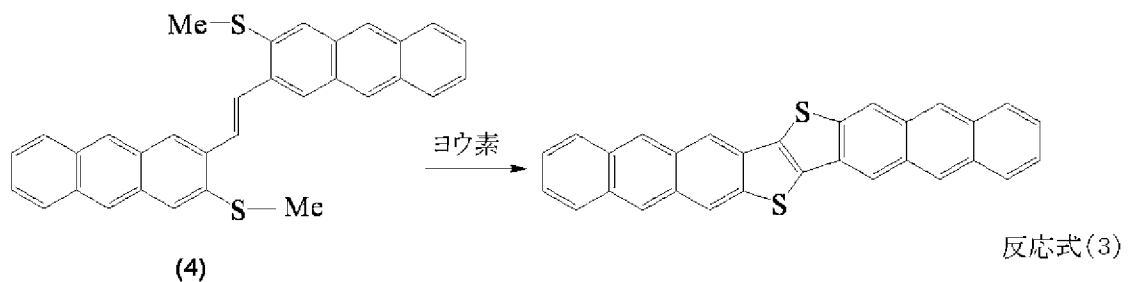
好ましい。

[0044] 沸点100℃以上の高沸点溶媒とはアミド類（N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFと略記）、N,N-ジメチルアセトアミド（以下、DMAc））；グリコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール）；及びスルホキッド類（ジメチルスルホキッド（以下、DMSOと略記））が好ましく、より好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドである。

[0045] 得られた化合物（4）を精製する際、精製方法は特に限定されるものではなく、化合物（4）の物性に依じて、公知の精製方法を用いることができる。具体的には再結晶、カラムクロマトグラフィー、などによって精製することができる。

[0046] その後、反応式（3）の反応により、化合物（4）から下記のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンが誘導される。

[化9]



[0047] 本発明の薄膜とは、本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェン又はそれを含む組成物から形成された薄膜を言う。薄膜の膜厚は、その用途によって異なるが、通常0.1nm~100μmであり、好ましくは0.5nm~30μmであり、より好ましくは1nm~20μmである。

[0048] 本発明の薄膜の形成方法は、一般的に、真空プロセスである抵抗加熱蒸着

、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法などや、溶液プロセスであるスピコート法、ドロップキャスト法、ディップコート法、スプレー法、フレキソ印刷、樹脂凸版印刷などの凸版印刷法、オフセット印刷法、ドライオフセット印刷法、パッド印刷法、石版印刷法などの平板印刷法、グラビア印刷法などの凹版印刷法、シルクスクリーン印刷法、謄写版印刷法、リソグラフィ印刷法などの孔版印刷法、インクジェット印刷法、マイクロコンタクトプリント法等、さらにはこれらの手法を複数組み合わせられた方法が挙げられる。通常は、真空プロセスである抵抗加熱蒸着法や溶液プロセスであるスピコート法、ディップコート法、インクジェット法、スクリーン印刷、凸版印刷などが好ましい。また、各有機エレクトロニクスデバイスにおいて必要な製膜方法も異なるため、各デバイスの項においても後述する。

[0049] 本発明の有機エレクトロニクスデバイスとは前記のジアントラ [2, 3 - b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2 - b] チオフェンをエレクトロニクス用途の電子材料として含有するものである。有機エレクトロニクスデバイスとして例えば薄膜トランジスタや有機EL素子、液晶表示素子、光電変換素子、有機半導体レーザー素子などが挙げられる。これらについて詳細に説明する。

[0050] まず薄膜トランジスタについて詳しく説明する。

薄膜トランジスタは、半導体に接して2つの電極（ソース電極及びドレイン電極）があり、その電極間に流れる電流を、ゲート電極と呼ばれるもう一つの電極に印加する電圧で制御するものである。

[0051] 一般に、薄膜トランジスタ素子はゲート電極が絶縁膜で絶縁されている構造 (Metal-Insulator-Semiconductor; MIS構造) がよく用いられる。絶縁膜に金属酸化膜を用いるものはMOS構造と呼ばれる。他には、ショットキー障壁を介してゲート電極が形成されている構造、すなわちMES構造もあるが、有機半導体材料を用いた薄膜トランジスタの場合、MIS構造がよく用いられる。

[0052] 以下、図を用いて本発明による有機系の薄膜トランジスタについてより詳

細に説明するが、本発明はこれらの構造には限定されない。

図1に、本発明の薄膜トランジスタ（素子）のいくつかの態様例を示す。各例において、1がソース電極、2が半導体層、3がドレイン電極、4が絶縁体層、5がゲート電極、6が基板を表す。尚、各層や電極の配置は、素子の用途により適宜選択できる。A～Dは基板と並行方向に電流が流れるので、横型トランジスタと呼ばれる。Aはボトムコンタクト構造、Bはトップコンタクト構造と呼ばれる。また、Cは半導体上にソース及びドレイン電極、絶縁体層を設け、さらにその上にゲート電極を形成しており、ボトムゲート構造と呼ばれる。Dはトップ&ボトムコンタクト型トランジスタと呼ばれる構造である。Eは縦型の構造をもつトランジスタ、すなわち静電誘導トランジスタ（SIT）の模式図である。このSITは、電流の流れが平面状に広がるので一度に大量のキャリアが移動できる。またソース電極とドレイン電極が縦に配されているので電極間距離を小さくできるため応答が高速である。従って、大電流を伴う高速のスイッチングを行うなどの用途に好ましく適用できる。なお図1中のEには、基板を記載していないが、通常の場合、図1中のEの1及び3で表されるソース及びドレイン電極の外側には基板が設けられる。

[0053] 各態様例における各構成要素につき説明する。

基板6は、その上に形成される各層が剥離することなく保持できることが必要である。例えば、樹脂板やフィルム、紙、ガラス、石英、セラミックなどの絶縁性材料；金属や合金などの導電性基板上にコーティング等により絶縁層を形成した物；樹脂と無機材料など各種組合せからなる材料；などが使用できる。使用できる樹脂フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、ポリエーテルイミドなどが挙げられる。樹脂フィルムや紙を用いると、素子に可撓性を持たせることができ、フレキシブルで、軽量となり、実用性が向上する。基板の厚さとしては、通常1 μ m～10mmであり、好ましくは5 μ m～5mm

である。

[0054] ソース電極 1、ドレイン電極 3、ゲート電極 5 には導電性を有する材料が用いられる。例えば、白金、金、銀、アルミニウム、クロム、タングステン、タンタル、ニッケル、コバルト、銅、鉄、鉛、錫、チタン、インジウム、パラジウム、モリブデン、マグネシウム、カルシウム、バリウム、リチウム、カリウム、ナトリウムなどの金属及びそれらを含む合金； InO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、ITO等の導電性酸化物；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、ポリパラフェニレン、ビニレン、ポリジアセチレン等の導電性高分子化合物；シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素などの半導体；カーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト等の炭素材料；等が使用できる。また、導電性高分子化合物や半導体にはドーピングが行われていてもよい。その際のドーパントとしては、例えば、塩酸、硫酸などの無機酸；スルホン酸などの酸性官能基を有する有機酸； PF_5 、 AsF_5 、 FeCl_3 等のルイス酸；ヨウ素等のハロゲン原子；リチウム、ナトリウム、カリウムなどの金属原子；などが挙げられる。ホウ素、リン、砒素などはシリコンなどの無機半導体用のドーパントとしても多用されている。

また、上記のドーパントにカーボンブラックや金属粒子などを分散した導電性の複合材料も用いられる。

[0055] また、ソースとドレイン電極間の距離（チャンネル長）は素子の特性を決める重要なファクターとなる。該チャンネル長は、通常 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。チャンネル長が短ければ取り出せる電流量は増えるが、逆にリーク電流などが発生するため、適正なチャンネル長が必要である。ソースとドレイン電極間の幅（チャンネル幅）は通常 $10 \sim 10000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $100 \sim 5000 \mu\text{m}$ となる。またこのチャンネル幅は、電極の構造をくし型構造とすることなどにより、さらに長いチャンネル幅を形成することが可能で、必要な電流量や素子の構造などにより、適切な長さにすればよい。

ソース及びドレイン電極のそれぞれの構造（形）について説明する。ソースとドレイン電極の構造はそれぞれ同じであっても、異なってもよい。電極の長さは前記のチャンネル幅と同じでよい。電極の幅には特に規定は無いが、電気的特性を安定化できる範囲で、素子の面積を小さくするためには短い方が好ましい。電極の幅は、通常 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。電極の厚さは、通常 $0.1 \sim 1000 \text{nm}$ であり、好ましくは $1 \sim 500 \text{nm}$ であり、より好ましくは $5 \sim 200 \text{nm}$ である。各電極1、3及び5には配線が連結されているが、配線も電極とほぼ同様の材料により作製される。

[0056] 絶縁体層4としては絶縁性を有する材料が用いられる。例えば、ポリパラキシリレン、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリスルホン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、フッ素系樹脂などのポリマー及びこれらを組み合わせた共重合体；二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化タンタルなどの金属酸化物； SrTiO_3 、 BaTiO_3 などの強誘電性金属酸化物；窒化珪素、窒化アルミニウムなどの窒化物；硫化物；フッ化物などの誘電体；あるいは、これら誘電体の粒子を分散させたポリマー；などが使用しうる。絶縁体層4の膜厚は、材料によって異なるが、通常 $0.1 \text{nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \text{nm} \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \text{nm} \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0057] 半導体層2の材料として、本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェン又はそれを含む組成物が用いられる。それを前記の方法を用いて、半導体層2を薄膜として形成する。この場合、単一のジアントラ [2, 3-b : 2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを有機半導体材料として用いることが好ましいが、薄膜トランジスタの特性を改善したり他の特性を付与するために、必要に応じて他の有機半導体材料や各種添加剤を混合してもよい。これらは、蒸着プロセスで他の

有機半導体材料やドーパントを共蒸着する場合や溶液プロセスで用いる溶媒、分散剤、界面活性剤、レベリング剤、表面張力調整剤などを混合し組成物とする場合などがその例として挙げられる。また半導体層2は複数の層から成ってもよい。

[0058] 上記の添加剤は、有機半導体材料の総量を1とした場合、通常0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%、より好ましくは0.1～3重量%の範囲で添加するのがよい。有機半導体材料として前記の半導体組成物を用いる場合はこの限りではない。

また半導体層についても複数の層を形成していてもよいが、単層構造であることがより好ましい。半導体層2の膜厚は、必要な機能を失わない範囲で、薄いほど好ましい。図1のA、B及びDに示すような横型の薄膜トランジスタにおいては、膜厚が厚くなると漏れ電流が増加するため、所定以上の膜厚があれば素子の特性は膜厚に依存しない。必要な機能を示すための半導体層の膜厚は、通常、1nm～10 μ m、好ましくは5nm～5 μ m、より好ましくは10nm～3 μ mである。

[0059] 本発明の薄膜トランジスタには、例えば基板層と絶縁膜層や絶縁膜層と半導体層の間や素子の外面に必要な応じて他の層を設けることができる。例えば、有機半導体層上に直接、又は他の層を介して、保護層を形成すると、湿度などの外気の影響を小さくすることができ、また、素子のON/OFF比を上げることができるなど、電気的特性を安定化できる利点もある。

[0060] 保護層の材料としては特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂、ポリオレフィン等の各種樹脂からなる膜；酸化珪素、酸化アルミニウム、窒化珪素等の無機酸化膜、及び窒化膜等の誘電体からなる膜、等が好ましく用いられ、特に、酸素や水分の透過率や吸水率の小さな樹脂（ポリマー）が好ましい。近年、有機ELディスプレイ用に開発されている保護材料も使用が可能である。保護層の膜厚は、その目的に応じて任意の膜厚を選択できるが、通常100nm～1mmである。

[0061] また有機半導体層が積層される基板又は絶縁体層上などに予め表面処理を行うことにより、薄膜トランジスタ素子としての特性を向上させることが可能である。例えば基板表面の親水性／疎水性の度合いを調整することにより、その上に成膜される膜の膜質を改良しうる。特に、有機半導体材料は分子の配向など膜の状態によって特性が大きく変わることがある。そのため、基板などへの表面処理によって、基板などとその後に成膜される有機半導体層との界面部分の分子配向が制御されること、また基板や絶縁体層上のトラップ部位が低減されることにより、キャリア移動度等の特性が改良されるものと考えられる。

トラップ部位とは、未処理の基板に存在する例えば水酸基のような官能基を指し、このような官能基が存在すると、電子が該官能基に引き寄せられ、この結果としてキャリア移動度が低下する。従って、トラップ部位を低減することもキャリア移動度等の特性改良には有効な場合が多い。

[0062] 上記のような特性改良のための基板処理としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、シクロヘキセン、オクチルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン等による疎水化処理；塩酸や硫酸、酢酸等による酸処理；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア等によるアルカリ処理；オゾン処理；フッ素化処理；酸素やアルゴン等のプラズマ処理；ラングミュア・ブロジェット膜の形成処理；その他の絶縁体や半導体の薄膜の形成処理；機械的処理；コロナ放電などの電氣的処理；また、繊維等を利用したラビング処理、等が挙げられる。

[0063] これらの態様において、例えば基板層と絶縁膜層や絶縁膜層と有機半導体層等の各層を設ける方法としては、例えば真空蒸着法、スパッタ法、塗布法、印刷法、ゾルゲル法等が適宜採用できる。

[0064] 次に、本発明に係る薄膜トランジスタ素子の製造方法について、図1の態様例Aに示すボトムコンタクト型薄膜トランジスタを例として、図2に基づき以下に説明する。この製造方法は前記した他の態様の薄膜トランジスタ等にも同様に適用しうるものである。

[0065] (薄膜トランジスタの基板及び基板処理について)

本発明の薄膜トランジスタは、基板6上に必要な各種の層や電極を設けることで作製される(図2(1)参照)。基板としては上記で説明したものが使用できる。この基板上に前述の表面処理などを行うことも可能である。基板6の厚みは、必要な機能を妨げない範囲で薄い方が好ましい。材料によっても異なるが、通常 $1\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ であり、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ である。また、必要により基板に電極の機能を持たせるようにしてもよい。

[0066] (ゲート電極の形成について)

基板6上にゲート電極5を形成する(図2(2)を参照)。電極材料としては上記で説明したものが用いられる。電極膜を成膜する方法としては、各種の方法を用いることができ、例えば真空蒸着法、スパッタ法、塗布法、熱転写法、印刷法、ゾルゲル法等が採用される。成膜時又は成膜後、所望の形状になるよう必要に応じてパターニングを行うのが好ましい。パターニングの方法としても各種の方法を用いるが、例えばフォトリソグラフィのパターニングとエッチングを組み合わせたフォトリソグラフィ法等が挙げられる。また、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィの手法、及びこれら手法を複数組み合わせた手法を利用し、パターニングすることも可能である。ゲート電極5の膜厚は、材料によっても異なるが、通常 $0.1\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ である。また、ゲート電極と基板を兼ねる場合は上記の膜厚より大きくてもよい。

[0067] (絶縁体層の形成について)

ゲート電極5上に絶縁体層4を形成する(図2(3)参照)。絶縁体材料としては上記で説明したもの等が用いられる。絶縁体層4を形成するにあたっては各種の方法を用いる。例えばスピコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、キャスト、バーコート、ブレードコーティングなどの塗布法、スクリーン印刷、オフセット印刷、インクジェット等の

印刷法、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法、CVD法などのドライプロセス法が挙げられる。その他、ゾルゲル法やアルミニウム上のアルマイト、シリコン上の二酸化シリコンのように金属上に酸化物膜を形成する方法等が採用される。尚、絶縁体層と半導体層が接する部分においては、両層の界面で半導体を構成する分子、例えば本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンの分子を良好に配向させるために、絶縁体層に所定の表面処理を行うこともできる。表面処理の手法は、基板の表面処理と同様のものを用いる。絶縁体層4の膜厚は、その機能を損なわない範囲で薄い方が好ましい。通常0.1 nm ~ 100 μmであり、好ましくは0.5 nm ~ 50 μmであり、より好ましくは5 nm ~ 10 μmである。

[0068] (ソース電極及びドレイン電極の形成)

ソース電極1及びドレイン電極3の形成方法等はゲート電極5の場合に準じて形成することができる(図2(4)参照)。また有機半導体層との接触抵抗を低減するために各種添加剤などを用いることが可能である。

[0069] (有機半導体層の形成について)

有機半導体材料としては上記で説明したように、本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェン又はその組成物が使用される。有機半導体層を成膜するにあたっては、各種の方法を用いることができる。スパッタリング法、CVD法、分子線エピタキシャル成長法、真空蒸着法等の真空プロセスでの形成方法；ディップコート法、ダイコーター法、ロールコーター法、バーコーター法、スピンコート法等の塗布法、インクジェット法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、マイクロコンタクト印刷法などの溶液プロセスでの形成方法；に大別される。

[0070] なお、本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを半導体材料として使用して半導体層となる有機薄膜を形成する場合には、真空プロセスによって成膜した有機薄膜を半導体層とし

て形成する方法が好ましく、真空蒸着法がさらに好ましい。溶液プロセスによる製膜も可能でコストの安い印刷方法を採用することが可能である。

[0071] 有機半導体材料を真空プロセスによって成膜し有機半導体層を得る方法について説明する。前記の有機半導体材料をルツボや金属のボート中で真空下、加熱し、蒸発した有機半導体材料を基板（絶縁体層、ソース電極及びドレイン電極の露出部）に付着（蒸着）させる方法、すなわち真空蒸着法が好ましく採用される。この際、真空度は、通常 1.0×10^{-1} Pa 以下、好ましくは 1.0×10^{-3} Pa 以下である。また、蒸着時の基板温度によって有機半導体膜、ひいては薄膜トランジスタの特性が変化する場合があるので、注意深く基板温度を選択するのが好ましい。蒸着時の基板温度は通常、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $10 \sim 150^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $15 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $25 \sim 100^\circ\text{C}$ である。

また、蒸着速度は、通常 $0.001 \sim 10$ nm/秒であり、好ましくは $0.01 \sim 1$ nm/秒である。有機半導体材料から形成される有機半導体層の膜厚は、通常 1 nm \sim 10 μm 、好ましくは 5 nm \sim 5 μm 、より好ましくは 10 nm \sim 3 μm である。

尚、有機半導体層を形成するための有機半導体材料を加熱、蒸発させ基板に付着させる蒸着方法に代えて、加速したアルゴン等のイオンを材料ターゲットに衝突させて材料原子を叩きだし基板に付着させるスパッタリング法を用いてもよい。

[0072] 次いで溶液プロセスによって成膜し有機半導体層を得る方法について説明する。本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを溶剤等に溶解又は分散し、更に必要であれば他の低分子化合物や高分子化合物、ドーパント、分散剤、界面活性剤、レベリング剤、表面張力調整剤などの添加剤を加えた組成物を半導体デバイス作製用インクとして調製し、基板（絶縁体層、ソース電極及びドレイン電極の露出部）に塗布する。塗布の方法としては、キャストイング、スピンコーティング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤバーコーティング、ス

プレーコーティング等のコーティング法や、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィーの手法等、さらにはこれらの手法を複数組み合わせた方法を採用しうる。

更に、塗布方法に類似した方法として水面上に上記のインクを滴下することにより作製した有機半導体層の単分子膜を基板に移し積層するラングミュアプロジェクト法、液晶や融液状態の材料を2枚の基板で挟んだり毛管現象で基板間に導入する方法等も採用できる。製膜時における基板や組成物の温度などの環境も重要で、基板や組成物の温度によってトランジスタの特性が変化する場合があるので、注意深く基板及び組成物の温度を選択するのが好ましい。蒸着時の基板温度は通常、0～200℃であり、好ましくは10～120℃であり、より好ましくは15～100℃である。用いる組成物中の溶剤などに大きく依存するため、特に注意が必要である。

[0073] この方法により作製される有機半導体層の膜厚は、機能を損なわない範囲で、薄い方が好ましい。膜厚が厚くなると漏れ電流が大きくなる懸念がある。有機半導体層の膜厚は、通常1nm～10μm、好ましくは5nm～5μm、より好ましくは10nm～3μmである。

[0074] このように形成された有機半導体層（図2（5）参照）は、後処理によりさらに特性を改良することが可能である。例えば、熱処理により、成膜時に生じた膜中の歪みが緩和されること、ピンホール等が低減されること、膜中の配列・配向が制御できると考えられていること等の理由により、有機半導体特性の向上や安定化を図ることができる。本発明の薄膜トランジスタの作成時には、この熱処理を行うことが特性の向上の為には効果的である。この熱処理は有機半導体層を形成した後に基板を加熱することによって行う。熱処理の温度は特に制限は無いが、通常室温～150℃で、好ましくは40～120℃、さらに好ましくは45～100℃である。この時の熱処理時間については特に制限は無いが、通常1分～24時間、好ましくは2分～3時間程度である。その時の雰囲気は大気中でもよいが、窒素やアルゴンなどの不

活性雰囲気下でもよい。

また、その他の有機半導体層の後処理方法として、酸素や水素等の酸化性あるいは還元性の気体や、酸化性あるいは還元性の液体などと処理することにより、酸化あるいは還元による特性変化を誘起することもできる。これは例えば膜中のキャリア密度の増加あるいは減少の目的で利用することが多い。

[0075] また、ドーピングと呼ばれる手法において、微量の元素、原子団、分子、高分子を有機半導体層に加えることにより、有機半導体層特性を変化させることができる。例えば、酸素、水素、塩酸、硫酸、スルホン酸等の酸； PF_5 、 AsF_5 、 FeCl_3 等のルイス酸；ヨウ素等のハロゲン原子；ナトリウム、カリウム等の金属原子；各種有機半導体材料等をドーピングすることができる。これは、有機半導体層に対して、これらのガスを接触させたり、溶液に浸したり、電気化学的なドーピング処理をすることにより達成できる。これらのドーピングは有機半導体層の作製後でなくても、有機半導体化合物の合成時に添加したり、有機半導体素子作製のインクを用いて有機半導体層を作製するプロセスでは、そのインクに添加したり薄膜を形成する工程段階などで添加することができる。また蒸着時に有機半導体層を形成する材料に、ドーピング材料を添加して共蒸着したり、有機半導体層を作製する時の周囲の雰囲気中に混合したり（ドーピング材料を存在させた環境下で有機半導体層を作製する）、さらにはイオンを真空中で加速して膜に衝突させてドーピングすることも可能である。

[0076] これらのドーピングの効果は、キャリア密度の増加あるいは減少による電気伝導度の変化、キャリアの極性の変化（P型、N型）、フェルミ準位の変化等が挙げられる。この様なドーピングは、特にシリコンなどの無機系の材料を用いた半導体素子ではよく利用されているものである。

[0077] （保護層について）

有機半導体層上に保護層7を形成すると、外気の影響を最小限にでき、また、有機薄膜トランジスタの電気的特性を安定化できるという利点がある（

図2(6)を参照)。保護層の材料としては前記のものが使用される。保護層7の膜厚は、その目的に応じて任意の膜厚を採用できるが、通常100nm～1mmである。

保護層を成膜するにあたっては各種の方法を採用しうが、保護層が樹脂からなる場合は、例えば、樹脂溶液を塗布後、乾燥させて樹脂膜とする方法；樹脂モノマーを塗布あるいは蒸着したのち重合する方法；などが挙げられる。成膜後に架橋処理を行ってもよい。

保護層が無機物からなる場合は、例えば、スパッタリング法、蒸着法等の真空プロセスでの形成方法や、ゾルゲル法等の溶液プロセスでの形成方法も用いることができる。

本発明の薄膜トランジスタにおいては有機半導体層上の他、各層の間にも必要に応じて保護層を設けることができる。それらの層は薄膜トランジスタの電気的特性の安定化に役立つ場合がある。

[0078] 本発明によれば、ジアントラ[2, 3-b:2', 3'-f]チエノ[3, 2-b]チオフェンを有機半導体材料として用いているため比較的低温プロセスでの製造が可能である。従って、高温に曝される条件下では使用できなかったプラスチック板、プラスチックフィルム等のフレキシブルな材質も基板として用いることができる。その結果、軽量で柔軟性に優れた壊れにくい素子の製造が可能になり、ディスプレイのアクティブマトリクススイッチング素子等として利用することができる。

[0079] 本発明の薄膜トランジスタは、メモリー回路素子、信号ドライバー回路素子、信号処理回路素子などのデジタル素子やアナログ素子としても利用できる。さらにこれらを組み合わせることによりICカードやICタグの作製が可能となる。更に、本発明の薄膜トランジスタは化学物質等の外部刺激によりその特性に変化を起こすことができるので、FETセンサーとしての利用も可能である。

[0080] 次に本発明の有機EL素子を詳しく説明する。

有機EL素子は固体で自己発光型の大面積カラー表示や照明などの用途に

利用できることが注目され、数多くの開発がなされている。その構成は、陰極と陽極からなる対向電極の間に、発光層及び電荷輸送層の2層を有する構造のもの；対向電極の間に積層された電子輸送層、発光層及び正孔輸送層の3層を有する構造のもの；及び3層以上の層を有するもの；等が知られており、また発光層が単層であるもの等が知られている。

ここで正孔輸送層は、正孔を陽極から注入させ、発光層への正孔を輸送し、発光層へ正孔の注入を容易にする機能と電子をブロックする機能とを有する。また、電子輸送層は、電子を陰極から注入させ発光層へ電子を輸送し、発光層へ電子の注入を容易にする機能と正孔をブロックする機能を有する。さらに発光層においてはそれぞれ注入された電子と正孔が再結合することにより励起子が生じ、その励起子が放射失活する過程で放射されるエネルギーが発光として検出される。以下に本発明の有機EL素子の好ましい態様を記載する。

[0081] 本発明の有機EL素子は、陽極と陰極との電極間に1層又は複数層の有機薄膜が形成された、電気エネルギーにより発光する素子である。

本発明の有機EL素子において使用されうる陽極は、正孔を、正孔注入層、正孔輸送層、発光層に注入する機能を有する電極である。一般的に仕事関数が4.5 eV以上の金属酸化物や金属、合金、導電性材料などが適している。具体的には、特に限定されるものでないが、酸化錫(NESA)、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)などの導電性金属酸化物、金、銀、白金、クロム、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステンなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーや炭素が挙げられる。それらの中でも、ITOやNESAを用いることが好ましい。

陽極は、必要であれば、複数の材料を用いても、また2層以上で構成されていてもよい。陽極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できるものであれば限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが好ま

しい。例えばシート抵抗値が $300\ \Omega/\square$ 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、数 Ω/\square 程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $5\sim 500\ \text{nm}$ 、好ましくは $10\sim 300\ \text{nm}$ の間で用いられる。ITOなどの膜形成方法としては、蒸着法、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法、塗布法などが挙げられる。

[0082] 本発明の有機EL素子において使用されうる陰極は、電子を電子注入層、電子輸送層、発光層に注入する機能を有する電極である。一般的に仕事関数の小さい（おおよそ $4\ \text{eV}$ 以下である）金属や合金が適している。具体的には、白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムが挙げられるが、特に限定されない。電子注入効率を上げて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムが好ましい。

合金としては、これら低仕事関数の金属を含むアルミニウムもしくは銀等の金属との合金又はこれらを積層した構造の電極等が使用できる。積層構造の電極にはフッ化リチウムのような無機塩の使用も可能である。また、陽極側でなく陰極側へ発光を取り出す場合は、低温で製膜可能な透明電極としてもよい。膜形成方法としては、蒸着法、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法、塗布法などが挙げられるが、特に制限されるものではない。陰極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できるものであれば限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが好ましく、数 $100\sim$ 数 Ω/\square 程度が好ましい。膜厚は通常 $5\sim 500\ \text{nm}$ 、好ましくは $10\sim 300\ \text{nm}$ の範囲で用いられる。

更に封止、保護のために、酸化チタン、窒化ケイ素、酸化珪素、窒化酸化ケイ素、酸化ゲルマニウムなどの酸化物、窒化物、又はそれらの混合物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子、フッ素系高分子などで陰極を保護し、酸化バリウム、五酸化リン、酸化カルシウム等の脱水剤と

共に封止することができる。

[0083] また発光を取り出すために、一般的には素子の発光波長領域で十分に透明性を有する基板上に電極を作成することが好ましい。透明の基板としてはガラス基板やポリマー基板が挙げられる。ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラス、石英などが用いられ、機械的・熱的強度を保つのに十分な厚みがあればよく、0.5 mm以上の厚みが好ましい。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよく、無アルカリガラスの方が好ましい。このようなものとして、SiO₂などのバリアコートを施したソーダライムガラスが市販されているのでこれを使用することもできる。またガラス以外のポリマーでできた基板としては、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエチレンテレフタレート、アクリル基板などが挙げられる。

[0084] 本発明の有機EL素子が有する有機薄膜は、陽極と陰極の電極間に、1層又は複数の層で形成されている。その有機薄膜に本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを含有させることにより、電気エネルギーにより発光する素子が得られる。

[0085] 本発明における有機薄膜を形成する1層又は複数の層の「層」とは、正孔輸送層、電子輸送層、正孔輸送性発光層、電子輸送性発光層、正孔阻止層、電子阻止層、正孔注入層、電子注入層、発光層、又は下記構成例9) に示すように、これらの層が有する機能を併せ持つ単一の層を意味する。本発明における有機薄膜を形成する層の構成としては、以下の構成例1) から9) が挙げられ、いずれの構成であってもよい。

[0086] 構成例

- 1) 正孔輸送層／電子輸送性発光層。
- 2) 正孔輸送層／発光層／電子輸送層。
- 3) 正孔輸送性発光層／電子輸送層。
- 4) 正孔輸送層／発光層／正孔阻止層。
- 5) 正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層。

6) 正孔輸送性発光層／正孔阻止層／電子輸送層。

7) 前記1) から6) の組み合わせのそれぞれにおいて、正孔輸送層もしくは正孔輸送性発光層の前に正孔注入層を更にもう一層付与した構成。

8) 前記1) から7) の組み合わせのそれぞれにおいて、電子輸送層もしくは電子輸送性発光層の前に電子注入層を更にもう一層付与した構成。

9) 前記1) から8) の組み合わせにおいて使用する材料をそれぞれ混合し、この混合した材料を含有する一層のみを有する構成。

[0087] なお、前記9) は、一般にバイポーラー性の発光材料と言われる材料で形成される単一の層；又は、発光材料と正孔輸送材料又は電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。一般的に多層構造とすることで、効率良く電荷、すなわち正孔及び／又は電子を輸送し、これらの電荷を再結合させることができる。また電荷のクエンチングなどが抑えられることにより、素子の安定性の低下を防ぎ、発光の効率を向上させることができる。

[0088] 正孔注入層及び輸送層は、正孔輸送材料を単独で、又は二種類以上の該材料の混合物を積層することにより形成される。正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)又はビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体やポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましく使用できる。素子作製に必要な薄膜を形成し、電極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる物質であれば特に限定されるものではない。正孔注入性を向上するための、正孔輸送層と陽極の間に設ける正孔注入層としては、フタロシアニン誘導体、m-MTDATA等のスターバーストアミン類、高分子系ではPEDOT等のポリチオフェン、ポリビニルカルバゾール誘導

体等で作成されたものが挙げられる。

[0089] 電子輸送材料としては、電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要である。電子輸送材料は、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが好ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時及び使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層又は混合して使用しても構わない。電子注入性を向上するための、電子輸送層と陰極の間に設ける電子注入層としては、セシウム、リチウム、ストロンチウムなどの金属やフッ化リチウムなどが挙げられる。

[0090] 正孔阻止層は正孔阻止性物質単独又は二種類以上の物質を積層、混合することにより形成される。正孔阻止性物質としては、バソフェナントロリン、バソキプロイン等のフェナントロリン誘導体、シロール誘導体、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体などが好ましい。正孔阻止性物質は、正孔が陰極側から素子外部に流れ出てしまい発光効率が低下するのを阻止することができる化合物であれば特に限定されるものではない。

[0091] 発光層とは、発光する有機薄膜の意味であり、例えば強い発光性を有する正孔輸送層、電子輸送層又はバイポーラー輸送層であると言える。発光層は、発光材料（ホスト材料、ドーパント材料など）により形成されていればよく、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、

ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の材料の組み合わせであってもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。発光層として例えば前述の正孔輸送層や電子輸送層が挙げられる。発光層に使用される材料としては、カルバゾール誘導体、アントラセン誘導体、ナフタレン誘導体、フェナントレン誘導体、フェニルブタジエン誘導体、スチリル誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、テトラセン誘導体、ペリレン誘導体、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体ポルフィリン誘導体や燐光性金属錯体（I r 錯体、P t 錯体、E u 錯体など）などが挙げられる。

[0092] これら薄膜の形成方法は、一般的に、真空プロセスである、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、溶液プロセスであるキャストリング、スピニング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤバーコーティング、スプレーコーティング等のコーティング法や、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィーの手法等、さらにはこれらの手法を複数組み合わせた方法を採用しうる。各層の厚みは、それぞれの物質の抵抗値・電荷移動度にもよるので限定することはできないが、0.5~5000nmの間から選ばれる。好ましくは1~1000nm、より好ましくは5~500nmである。

[0093] 本発明における有機EL素子が有する有機薄膜のうち、陽極と陰極の電極間に存在する、発光層、正孔輸送層、電子輸送層などの薄膜の1層又は複数層に本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを含有させることにより、低電気エネルギーでも効率良く発光する素子が得られる。

[0094] 本発明の有機EL素子は、本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを、陽極と陰極との電極間に1層又

は複数層形成することにより得ることができる。特に本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを使用する部位に制限は無いが、正孔輸送層や発光層における利用、ドーパント材料と組み合わせたホスト材料として好適に使用できる。

[0095] 本発明の有機EL素子において、本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンは正孔輸送層や発光層として好適に用いることができる。例えば前述した電子輸送材料又は正孔輸送材料、発光材料などと組み合わせて使用することや混合して使用することができる。好ましくは、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体、トリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)又はビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体に代表される複素環化合物などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらは単独でも用いられるが、異なる材料を積層又は混合しても使用することができる。

[0096] 本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンをドーパント材料と組み合わせたホスト材料として用いるときの、ドーパント材料の具体例としてはビス(ジイソプロピルフェニル)ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのペリレン誘導体、ペリノン誘導体、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)やその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、スクアリリウム化合物、ピオラントロン化合物、ナイルレッド、5-シアノピロメテン-BF₄錯体等のピロメテン誘導体、さらに燐光材料としてアセチ

ルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体や、Ir錯体、Ru錯体、Pt錯体、Os錯体などのポルフィリン、オルトメタル金属錯体などを用いることができるが特にこれらに限定されるものではない。また2種類のドーパント材料を混合する場合はルブレンのようなアシストドーパントを用いてホスト色素からのエネルギーを効率良く移動して色純度の向上した発光を得ることも可能である。いずれの場合も高輝度特性を得るためには、蛍光量子収率が高いものをドーピングすることが好ましい。

[0097] 用いるドーパント材料の量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、通常ホスト材料に対して30質量%以下で用いる。好ましくは20質量%以下であり、更に好ましくは10質量%以下である。発光層におけるドーパント材料をホスト材料にドーピングする方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着してもよい。また、ホスト材料にサンドイッチ状に挟んで使用することも可能である。この場合、一層又は二層以上のドーパント層として、ホスト材料と積層してもよい。

[0098] これらのドーパント層は単独で各層を形成することもできるし、それらを混合して使用してもよい。また、ドーパント材料を、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスチレンスルホン酸、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(メチル)(メタ)アクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂に溶解又は分散させて用いることも可能である。

[0099] 本発明に関する有機EL素子に用いられる薄膜の形成方法は、本発明のジ

アントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンや組成物を用いて一般的に、真空プロセスである、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、溶液プロセスであるキャストリング、スピニング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤーコーティング、スプレーコーティング等のコーティング法や、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィーの手法等、さらにはこれらの手法を複数組み合わせる方法を採用する。

[0100] 抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法や溶媒や樹脂に溶解・分散させてコーティングする方法（スピニングコート、キャスト、ディップコートなど）、LB法、インクジェット法など特に限定されるものではない。通常は、抵抗加熱蒸着が特性面で好ましい。各層の厚みは、発光物質の抵抗値に応じて、設定するので限定することはできないが、0.5～5000 nmの間から選ばれる。好ましくは1～1000 nm、より好ましくは5～500 nmである。

[0101] 本発明の有機EL素子はフラットパネルディスプレイとして好適に使用することができる。またフラットバックライトとしても用いることができ、この場合、有色光を発するものでも白色光を発するものでもいずれでも使用できる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ機器、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に、液晶表示装置、中でもパソコン用途のための従来のバックライトは蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であったが、本発明の発光素子を用いたバックライトは、薄型、軽量が特徴であるため上記問題点は解消される。同様に照明にも有用に用いることができる。

[0102] 本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを用いると、発光効率が高く、寿命が長い有機EL表示装置を得る事が出来る。さらに本発明の薄膜トランジスタ素子を組み合わせること

で印加電圧のオンオフ現象を電氣的に高精度に制御した有機EL表示装置を低コストで供給することが可能となる。

[0103] (光電変換素子について)

本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンの有機半導体特性を利用することにより、フレキシブルで低コストの、製法が簡便な光電変換素子としての利用が期待される。その中でも、有機太陽電池素子は、色素増感太陽電池の様に電解液を用いないため柔軟性や寿命向上の上でも有利なのが特長であり、従来は導電性ポリマーやフラーレンなどを組み合わせた有機薄膜半導体を用いる太陽電池の開発が主流であるが、発電変換効率が問題となっている。

一般に有機太陽電池素子の構成はシリコン系の太陽電池と同様に、発電を行う層を陽極と陰極ではさみ、光を吸収することで発生した正孔と電子を各電極で受け取ることで太陽電池として機能する。その発電層はP型のドナー材料とN型のアクセプター材料及びバッファ層などのその他の材料で構成されおり、その材料に有機材料が用いられているものを有機太陽電池という。

その構造としては、ショットキー接合、ヘテロ接合、バルクヘテロ接合、ナノ構造接合、ハイブリッドなどが挙げられるが、各材料が効率的に入射光を吸収し、電荷を発生させ、発生した電荷（正孔と電子）を分離・輸送・収集することで太陽電池として機能する。次に本発明の太陽電池素子における構成要素について説明する。

[0104] 本発明の太陽電池素子における陽極及び陰極としては、先に述べた有機EL素子と同様である。光を効率的に取り込む必要があるため、発電層の吸収波長領域で透明性を有する電極とすることが望ましい。また良好な太陽電池特性を有するためにはシート抵抗が $20\ \Omega/\square$ 以下であることが好ましい。

本発明の太陽電池素子における発電層は、本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを少なくとも含有する有機薄膜を形成する1層又は複数の層で形成されている。先に示した構造

をとることが可能であるが、基本的にP型のドナー材料とN型のアクセプター材料及びバッファ層で構成されている。

[0105] P型のドナー材料としては、基本的に有機EL素子の項で述べた正孔注入及び正孔輸送層と同様に正孔を輸送できる化合物や、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリアニリン誘導体等の π 共役型ポリマーや、カルバゾールやその他複素環側鎖にもつポリマーが上げられる。低分子化合物として、ペントセン誘導体、ルブレン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、インジゴ誘導体、キナクリドン誘導体、メロシアニン誘導体、シアニン誘導体、スクアリウム誘導体、ベンゾキノロン誘導体なども挙げられる。

N型のアクセプター層としては基本的に有機EL素子の項で述べた電子輸送層と同様に電子を輸送できる化合物やピリジン及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、キノリン及びその誘導体を骨格にもつオリゴマーやポリマー、ベンゾフェナンスロリン類及びその誘導体を持つポリマー、シアノポリフェニレンビニレン誘導体(CN-PPVなど)などの高分子材料や、フッ素化フタロシアニン誘導体、ペリレン誘導体、ナフタレン誘導体、バソキュプロイン誘導体、C60やC70、PCBMなどのフラレン誘導体、などの低分子材料が挙げられる。

それぞれ光を効率的に吸収し、電荷を発生させることが好ましく、使用する材料の吸光係数が高い物が好ましい。

[0106] 本発明のジアントラ[2, 3-b:2', 3'-f]チエノ[3, 2-b]チオフェンは特にP型のドナー材料として好適に用いることができる。本発明の有機太陽電池の発電層用の薄膜の形成方法は先述の有機EL素子の項で述べた方法と同様でよい。薄膜の膜厚などは太陽電池の構成によっても異なるが、光を十分に吸収するため及び短絡を防ぐためには厚いほうが良いが、発生した電荷を輸送する距離は短いほうが良いため、結果的には薄い方が適している。一般的には発電層として10~5000nm程度が適している。

[0107] (光センサー、イメージセンサーについて)

本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンの物性及び半導体特性を利用することにより、光センサーやイメージセンサーとしての利用が期待される。デバイスとして、固体撮像素子であるイメージセンサーとしてや、動画や静止画等の映像信号をデジタル信号へ変換する機能を有する電荷結合素子 (CCD) 等が挙げられ、より安価で、大面積化加工性や、有機物固有のフレキシブル機能性等を活かす各種センサーとしての利用も期待される。

[0108] (有機半導体レーザー素子について)

本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンは有機半導体特性を有する化合物であることから、有機半導体レーザー素子としての利用が期待される。すなわち、本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを含有する有機半導体素子に共振器構造を組み込み、効率的にキャリアを注入して励起状態の密度を十分に高めることが出来れば、光が増幅されレーザー発振に至る事が期待される。従来、光励起によるレーザー発振が観測されるのみで、電気励起によるレーザー発振に必要とされる、高密度のキャリアを有機半導体素子に注入し、高密度の励起状態を発生させるのは非常に困難と提唱されているが、本発明のジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを含有する有機半導体素子を用いることで、高効率な発光 (電界発光) が起こる可能性が期待される。

実施例

[0109] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。実施例中、「%」は特に指定しない限り「質量%」を表す。また反応温度は、特に断りのない限り反応系内の内温を記載した。

実施例において得られた各種の化合物は、必要に応じてmp (融点)、NMR (1H, 13C)、IR (赤外吸収スペクトル)、MS (質量分析スペクトル)、元素分析の各種の測定を行うことによりその構造式を決定した。

測定機器は以下の通りである。

mp : 柳本微量融点測定装置 MP-S3

NMR : JEOL Lambda 400 spectrometer

IR : 島津フーリエ変換赤外分光光度計 IR Prestige-21

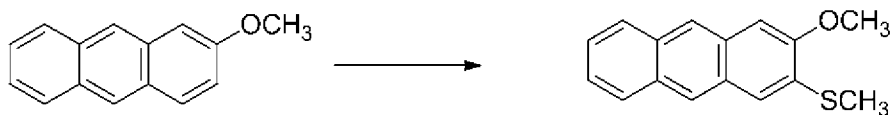
MSスペクトル : Shimadzu QP-5050A

元素分析 : Parkin Elmer 2400 CHN型元素分析計

[0110] 実施例1 ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' -f] チエノ [3, 2-b]
] チオフェンの合成

[0111] (1) 3-メチルチオ-2-メトキシアントラセンの合成

[化10]



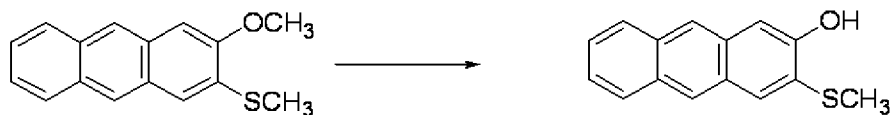
化合物(1)である、2-メトキシアントラセン(15.0g、72mmol)のTHF(520ml)溶液に、1.67Mのn-BuLi(86ml、144mmol)ヘキサン溶液を0℃で加えた。これを1時間室温で攪拌後、ジメチルジスルフィド(13ml、150mmol)を0℃で加え7時間室温で攪拌した。混合物を水(100ml)に投入し、THFをエバポレータで濃縮し、析出した結晶をろ別した。ろ過して水(100ml)、その後メタノール(100ml)で洗浄し、化合物(2)である3-メチルチオ-2-メトキシアントラセン(18.3g、定量的)を白色結晶として得た。

mp 176.5~177.5℃; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.58 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 7.16 (s, 1H), 7.39 (ddd, J = 8.2, 4.9, 1.9 Hz, 1H), 7.42 (ddd, J = 8.2, 4.9, 1.9 Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.92 (d, J = 9.5 Hz, 1H) 7.93 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 8.22 (s, 1H), 8.24 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 14.7, 56.2, 103.4, 122.5, 124.3, 124.7, 124.9, 125.4, 127.9, 1

28.4, 128.9, 131.0, 131.0, 131.7, 131.8, 154.6; EIMS (70 eV) $m/z = 254$ (M^+). Anal Calcd for $C_{16}H_{14}OS$: C, 75.55; H, 5.55%. Found: C, 75.26; H, 5.33%.

[0112] (I I) 2-ヒドロキシ-3-メチルチオアントラセンの合成

[化11]

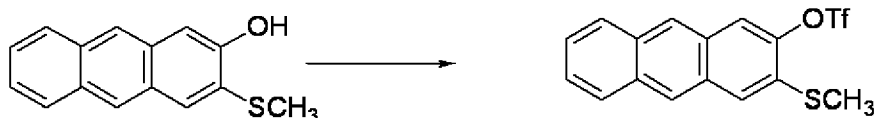


3-メチルチオ-2-メトキシアントラセン (14.5 g, 57 mmol) のジクロロメタン (200 ml) 溶液に BBr_3 (ca. 2 M, 50 ml, 100 mmol) のジクロロメタン溶液を -78°C で滴下した。5時間室温で攪拌した後、氷 (約50 g) を 0°C で加えた。混合物をジクロロメタン (200 ml \times 3) で抽出し、飽和食塩水 (100 ml \times 3) で洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥して濃縮し、2-ヒドロキシ-3-メチルチオアントラセン (13.7 g, 定量的) を白色結晶として得た。

mp $175.6\sim 176.5^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$) δ 2.49 (s, 3H), 6.54 (s, 1H), 7.31 (s, 1H), 7.39 (ddd, $J = 10.7, 6.6, 1.4$ Hz, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.43 (ddd, $J = 10.7, 6.6, 1.4$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.93 (dd, $J = 8.8$ Hz, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 8.30 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $CDCl_3$) δ 19.8, 107.8, 124.2, 125.0, 126.2, 126.2, 126.8, 128.0, 128.5, 128.6, 130.8, 132.8, 133.0, 133.8, 151.7; IR (KBr) ν 3510 cm^{-1} (OH); EIMS (70 eV) $m/z = 240$ (M^+); Anal Calcd for $C_{15}H_{12}OS$: C, 74.66; H, 4.72%. Found: C, 74.70; H, 4.84%.

[0113] (I I I) 3-(メチルチオ)アントラセン-2-イル トリフルオロメタン sulfonate の合成

[化12]

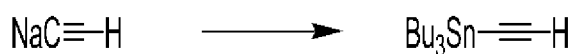


2-ヒドロキシ-3-メチルチオアントラセン (10.1 g, 42 mmol) と、トリエチルアミン (16.0 ml, 115 mmol) のジクロロメタン (400 ml) 溶液にトリフルオロメタンスルホン酸無水物 (10.0 ml, 54.6 mmol) を0°Cで加えた。42時間室温で攪拌し水 (50 ml) で希釈した後、希塩酸 (4M, 100 ml) を加えた。これをジクロロメタン (100 ml × 3) で抽出し、3回の抽出により得られた有機層を合わせて、飽和食塩水 (100 ml × 3) で洗浄し、MgSO₄で乾燥し、濃縮して3-(メチルチオ)アントラセン-2-イル トリフルオロメタンスルフォネート (15.5 g, 定量的) を黄色固体として得た。

mp 105.5~106.0°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.63 (s, 3H), 7.50 (ddd, J = 9.6, 6.3, 1.8 Hz, 1H), 7.51 (ddd, J = 9.6, 6.3, 1.8 Hz, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.97 (dd, J = 5.5, 2.0 Hz, 1H), 7.98 (dd, J = 5.5, 2.0 Hz, 1H), 8.34 (s, 1H), 8.38 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 15.8, 119.0, (q, J = 319 Hz), 119.5, 125.4, 126.2, 126.4, 126.8, 127.1, 128.4(×2), 129.0, 130.6, 131.0, 132.0, 132.9, 145.3; IR (KBr) ν 1429, 1207 cm⁻¹ (-O-SO₂-); EIMS (70 eV) m/z = 372 (M⁺); Anal Calcd for C₁₆H₁₁F₃O₃S₂: C, 51.61; H, 2.98%. Found C, 51.57; H, 2.67%.

[0114] (IV) トリブチルスタニルアセチレンの合成

[化13]



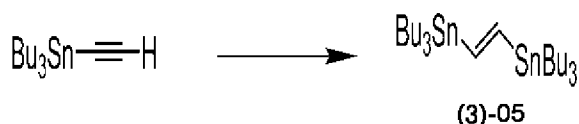
窒素雰囲気下、18w%Naアセチレンのキシレンとミネラルオイルのディスページョンオイル (10 ml, 8.5 g, 32 mmol) のTHF (6

0 ml) 溶液にトリブチルチンクロリド (8.6 ml, 32 mmol) を 0 °C で加えた。17 時間室温で攪拌した後、混合物をヘキサンで抽出し食塩水で洗浄した。有機層を混合し $MgSO_4$ で乾燥したのち濃縮した。減圧蒸留 (85 ~ 120 °C、約 0.7 mmHg) して、トリブチルスタニルアセチレン (3.6 g, 34%) を無色油状物質として得た。

^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 0.91 (t, 9H, $J = 8.0$ Hz), 1.02 (t, 8H, $J = 8.0$ Hz), 1.35 (sextet, 6H, $J = 8.0$ Hz), 1.58 (quintet, 6H, $J = 8.0$ Hz), 2.20 (s, 1H)

[0115] (V) 1, 2-ビス (トリブチルスタニル) エチレン (化合物 (3) - 05) の合成

[化14]

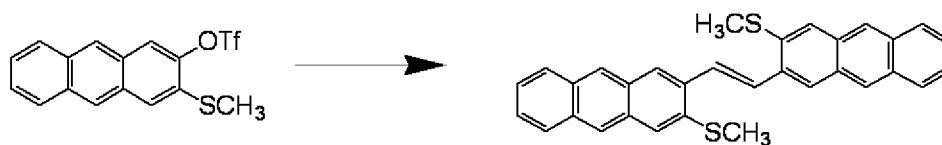


窒素雰囲気下、トリブチルスタニルアセチレン (1.6 g, 5 mmol) と、トリブチルチンヒドライド (1.3 ml, 5 mmol) とのトルエン (20 ml) 溶液にアゾビスイソブチロニトリル (100 mg, 0.60 mmol) を加えた。この混合物を 17 時間、90 °C で加熱攪拌し、水 (20 ml) を加えたのち濃縮した。混合物をヘキサンで抽出し、抽出液を食塩水で洗浄して 1, 2-ビス (トリブチルスタニル) エチレン (化合物 (3) - 05) (3.0 g, 90%) を無色油状物質として得た。

^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 0.86-0.91 (multiplet, 15H), 1.31 (sextet, 6H, $J = 8.0$ Hz), 1.50 (quintet, 6H, $J = 8.0$ Hz), 6.88 (s, 2H)

[0116] (VI) trans-1, 2-ビス (3-メチルチオアントラセン-2-イル) エタンの合成

[化15]

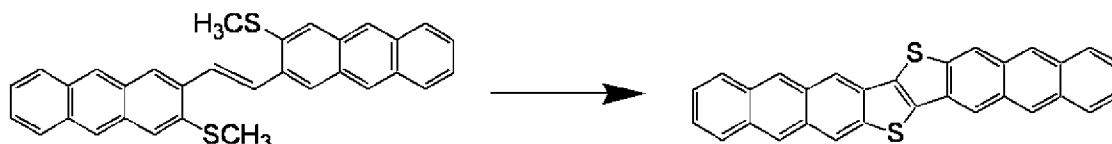


窒素雰囲気下で、3-(メチルチオ)アントラセン-2-イル トリフルオロメタン sulfonate (11.2 g, 30 mmol) と、1,2-ビス(トリブチルスタニル)エチレン(化合物(5)-05) (9.1 g, 15.0 mmol) の DMF (110 ml) 溶液に、Pd(PPh₃)₄ (1.2 g, 1.0 mmol, 3 mol%) を加え 100°C で 17 時間暗所で加熱した。冷却して水で薄め、析出した結晶をろ別し、水(100 ml)、エタノール(50 ml) で洗浄して、化合物(4)である trans-1,2-ビス(3-メチルチオアントラセン-2-イル)エタン(3.9 g, 55%) を黄色固体として得た。

mp > 300°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.66 (s, 6H), 7.44 (dd, J = 5.0, 4.4 Hz, 4H), 7.75 (s, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.97 (d, J = 9.6 Hz, 2H), 7.98 (d, J = 9.6 Hz, 2H), 8.27 (s, 2H), 8.30 (s, 2H), 8.44 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 16.8, 124.2, 124.9, 125.7, 125.7, 126.0, 126.8, 126.9, 128.5, 128.6, 129.2, 130.6, 132.0, 132.8, 136.5, 147.3; IR (KBr) 1485, 1426, 1024, 957, 862, 741 cm⁻¹; EIMS (70 eV) m/z = 472 (M⁺); Anal Calcd for C₃₂H₂₄S₂: C, 81.31; H, 5.12%. Found: C, 81.21; H, 4.90%.

[0117] (V I I) ジアントラ[2,3-b:2',3'-f]チエノ[3,2-b]チオフェンの合成

[化16]



粉末状にすりつぶしたヨウ素 (59 g, 232 mmol) と、trans-1, 2-ビス (3-メチルチオアントラセン-2-イル) エタン (3.8 g, 8.0 mmol) とを、酢酸 (250 ml) に加え、11時間加熱還流した。過剰な酢酸を蒸留にて除去し、飽和 NaHSO₃ 水溶液 (200 ml) を加え、1時間攪拌した。ろ別して結晶を水 (100 ml)、アセトン (100 ml)、ジクロロメタン (100 ml) で洗浄してジアントラ [2, 3-b: 2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェン (DATF) (3.8 g, 定量的) を濃赤色固体として得た。昇華精製を行い (約 400°C、10⁻² Pa 以下、窒素気流下)、クロロベンゼンから再結晶し収率 50% でジアントラ [2, 3-b: 2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを得た。

mp. > 300°C ;

EIMS (70 eV) m/z = 440 (M⁺). Anal Calcd for C₃₀H₁₆S₂: C, 81.78; H, 3.66%. Found: C, 81.38; H, 3.52%. λ_{max}=550-570nm (薄膜時)。

[0118] 比較例 1

特許文献 3 にならって下記反応式 (4) に従い、ジアントラ [2, 3-b: 2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェンの合成を行った。

反応式 (4-1) では目的物化合物の 3-(メチルチオ)アントラセン-2-カルボアルデヒドが 1 位にメチルチオ基が導入された異性体との混合物として収率 80% で得られた。プロトン NMR による同定から、目的物 (3 位) と副生物 (1 位) とは 4 : 1 の比率での混合物であった。この混合物を用いて反応式 (4-2) に示すカップリング反応を行い、目的物の Trans-1, 2-ビス (3-メチルチオアントラセン-2-イル) エタンを約 50% の純度 (プロトン NMR より同定) で含む粗成物を得た。最後に反応式 (4-3) に示す環化反応によりジアントラ [2, 3-b: 2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを含む粗生成物を得た。これらを昇華精製及び再結晶を繰り返すことにより目的化合物を得たが、本願の製造方法に比べ、中間体不純物が非常に多く、最終的な総収率で大きく劣るほか、それ

なお、本実施例における電界効果トランジスタにおいては、熱酸化膜付き n ドープシリコンウェハーにおける熱酸化膜が絶縁層 (4) の機能を有し、n ドープシリコンウェハーが基板 (6) 及びゲート電極 (5) の機能を兼ね備えている。

得られた電界効果トランジスタをプローバー内に設置し半導体パラメーターアナライザー 4155C (Agilent 社製) を用いて半導体特性を測定した。半導体特性はゲート電圧を 10V ~ -100V まで 20V ステップで走査し、またドレイン電圧を 10V ~ -100V まで走査し、ドレイン電流 - ドレイン電圧を測定した。その結果、電流飽和が観測され、得られた電圧電流曲線より、本素子は p 型半導体を示し、キャリア移動度は 2.5 ~ 3.0 cm^2/Vs であった。

[0122] 次にジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンからなる半導体層を有する有機太陽電池素子について詳細に説明する。

[0123] 実施例 3

ITO 透明導電膜を 115 nm 堆積させたガラス基板 (東京三容真空 (株) 製、 $20 \Omega/\square$ 以下) を素子作製前に UV-オゾン洗浄した。このガラス基板を真空蒸着装置内に設置し、装置内の真空度が $3.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、この電極に実施例 1 で得られたジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを 40 nm の厚さに蒸着し、半導体層を形成した。次いで C60 を 40 nm の厚さに、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンを 10 nm の厚さで蒸着した。さらにシャドウマスクを介してアルミニウムを 100 nm の厚さに蒸着して陰極を形成し、 $\phi 2 \text{mm}$ の丸型有機太陽電池素子を作製した。AM1.5 のソーラーシミュレーターを用いて $100 \text{mW}/\text{cm}$ として光電変換効率を測定した。開放電圧は 0.42 V、短絡電流は $5.04 \text{mA}/\text{cm}^2$ 、フィルファクターは 0.56、変換効率は 1.19% の有機太陽電池が得られた。図 4 に本実施例の有機太陽電池素

子の J-V 特性図を示す。

[0124] 以上のように、有機電界効果トランジスタ及び有機薄膜太陽電池素子を作製し、その実用性が確認できた。本発明により簡便かつ効率的に得られたジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンは優れた特性値をもつため、有機電界効果トランジスタ、有機発光ダイオード、有機発光トランジスタ、有機太陽電池、有機レーザー、有機光センサー等、様々な有機エレクトロニクスデバイス用の材料として非常に有用な化合物であるといえる。

符号の説明

[0125] 図 1 において同じ名称には同じ番号を付すものとする。

- 1 ソース電極
- 2 半導体層
- 3 ドレイン電極
- 4 絶縁体層
- 5 ゲート電極
- 6 基板
- 7 保護層

請求の範囲

[請求項1] ジアントラ [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b]

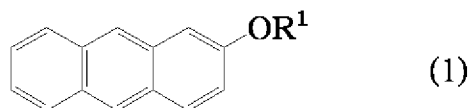
チオフェンを製造する方法であって、

式 (1) で表される化合物と、ジメチルスルフィドとを反応させ、
式 (2) で表される化合物を得る工程；

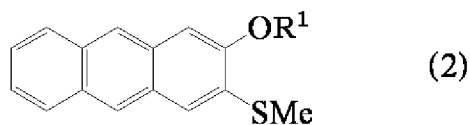
式 (2) で表される化合物と、式 (3) で表わされるスズ化合物と
を反応させて、式 (4) で表される化合物を得る工程；及び

式 (4) で表される化合物を環化させ、ジアントラ [2, 3-b :
2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを得る工程；
を含む、上記方法。

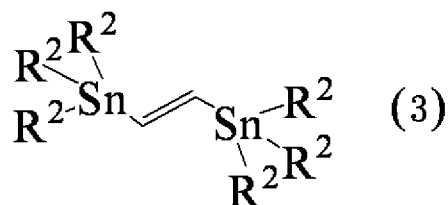
[化1]



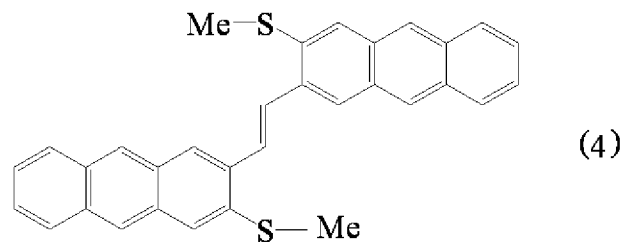
[化2]



[化3]



[化4]



(式中、 R^1 、 R^2 は置換基を表し、Meはメチル基を表す。)

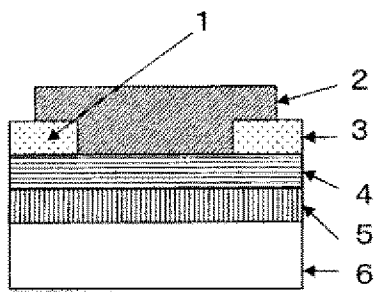
- [請求項2] 請求項1に記載の方法により得られたジアントラ [2, 3-b : 2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを含む有機半導体材料。
- [請求項3] 請求項1に記載の方法により得られたジアントラ [2, 3-b : 2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを含有する半導体デバイス作製用インク。
- [請求項4] 請求項1に記載の方法により得られたジアントラ [2, 3-b : 2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを含有する有機半導体薄膜。
- [請求項5] 請求項4に記載の有機半導体薄膜を有する有機エレクトロニクスデバイス。
- [請求項6] 光電変換素子、有機EL素子、有機半導体レーザー素子、液晶表示素子又は薄膜トランジスタ素子である、請求項5に記載の有機エレクトロニクスデバイス。
- [請求項7] 太陽電池である、請求項5に記載の有機エレクトロニクスデバイス。
- [請求項8] 光センサーである、請求項5に記載の有機エレクトロニクスデバイス。
- [請求項9] 請求項1に記載の方法により得られたジアントラ [2, 3-b : 2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェンからなる半導体層を基板上に形成する工程を含む請求項5に記載の有機エレクトロニクス

デバイスの製造方法。

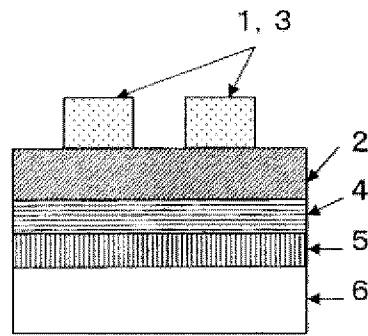
[請求項10] 半導体層が蒸着法により形成される請求項9に記載の有機エレクトロニクスデバイスの製造方法。

[請求項11] 請求項3に記載の半導体デバイス作製用インクを塗布することによって半導体層を形成する請求項9に記載の有機エレクトロニクスデバイスの製造方法。

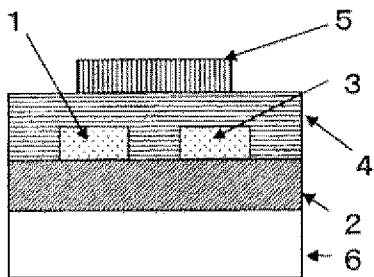
[図1]



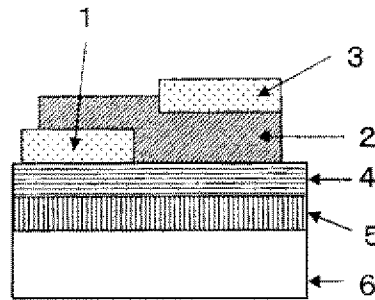
A



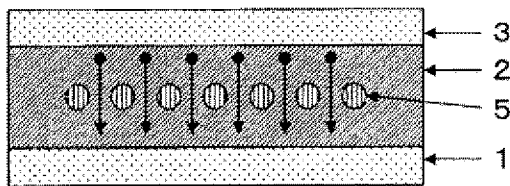
B



C

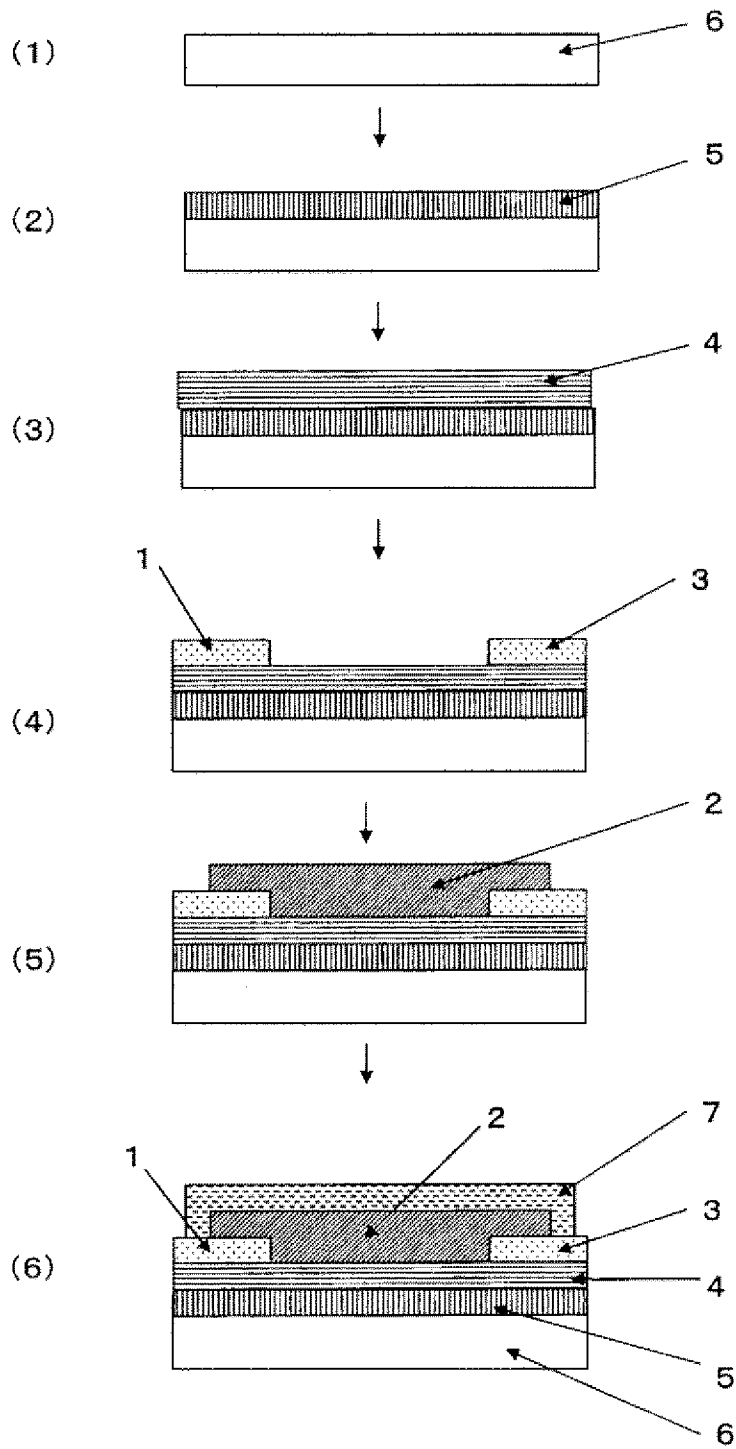


D

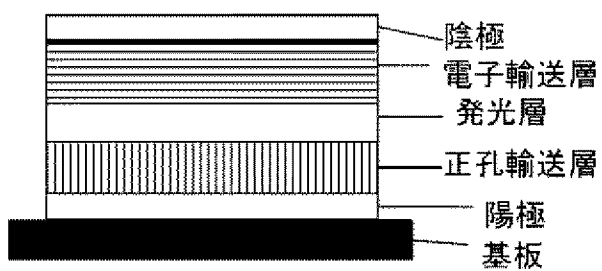


E

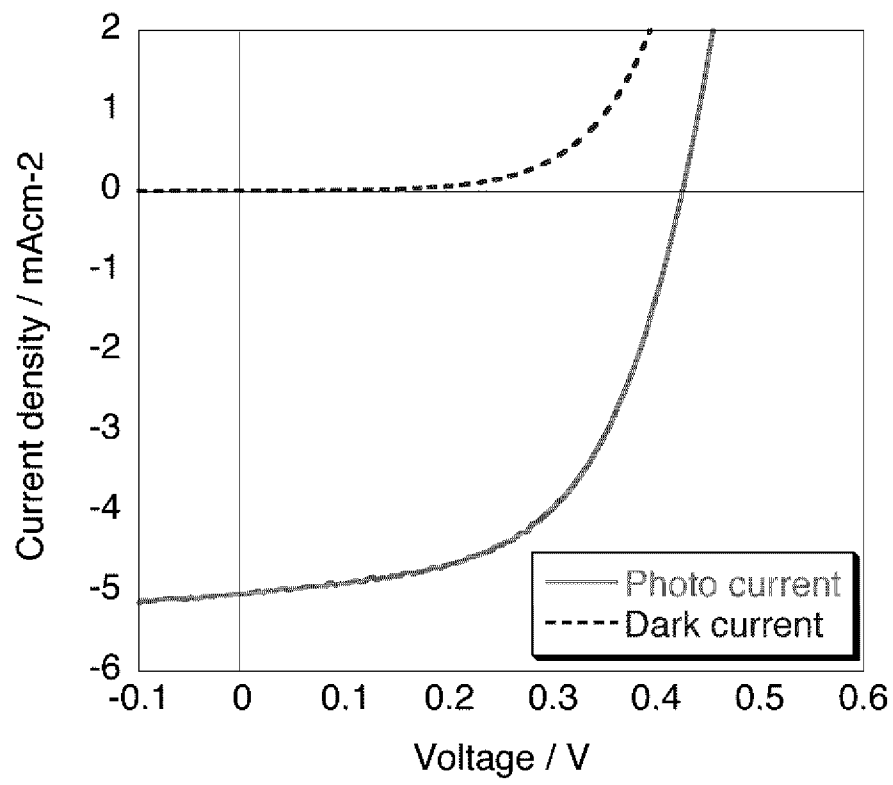
[図2]



[図3]



[圖4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D495/04(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i,
H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40
(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(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, H01L21/363, H01L21/368, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30,
H01L51/40, H01L51/42, H01L51/50

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAplus/REGISTRY/CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A/X	JP 2011-3852 A (Asahi Kasei Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text; particularly, claims; examples (Family: none)	1/2-11
A/X	WO 2009/009790 A1 (University of Massachusetts), 15 January 2009 (15.01.2009), entire text; particularly, claim 10; example 1 (Family: none)	1/2-11
A	Richard A.H. et al., Palladium(0) catalyzed coupling of trans-1,2-Bis(tri-n-butylstannyl) ethylene with aromatic halides: A convenient synthesis of substituted trans- β -bromostyrenes., Tetrahedron Letters, 1988, Vol.29, No.23, pp.2783-2786	1-11

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
13 March, 2012 (13.03.12)

Date of mailing of the international search report
27 March, 2012 (27.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D495/04(2006.01)i, H01L21/363(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(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 (IPC))

Int.Cl. C07D495/04, H01L21/363, H01L21/368, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/40, H01L51/42, H01L51/50

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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/CASREACT (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
A/ X	JP 2011-3852 A (旭化成株式会社) 2011.01.06, 全文、特に特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1/ 2-11
A/ X	WO 2009/009790 A1 (ユニバーシティ オブ マサチューセッツ) 2009.01.15, 全文、特に claim 10, Example 1 (ファミリーなし)	1/ 2-11

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

13.03.2012

国際調査報告の発送日

27.03.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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 03-3581-1101 内線 3492

4P

4042

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	Richard A.H. et al., Palladium(0) catalyzed coupling of trans-1,2-Bis(tri-n-butylstannyl)ethylene with aromatic halides: A convenient synthesis of substituted trans- β -bromostyrenes., Tetrahedron Letters, 1988, Vol.29, No.23, pp.2783-2786	1-11