

(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
2015年9月17日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/137304 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 333/50 (2006.01) *H01L 29/786* (2006.01)
C07D 493/04 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01) *H01L 51/30* (2006.01)
C09D 11/52 (2014.01) *H01L 51/40* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056935
- (22) 国際出願日: 2015年3月10日(10.03.2015)
- (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 2014-048793 2014年3月12日(12.03.2014) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社 (DIC CORPORATION)
 [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京工業大学 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 稲垣 翔 (INAGAKI Sho); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸6-3-1番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 水口 良 (MINAKUCHI Ryo); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸6-3-1番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 宮脇

敦久 (MIYAWAKI Atsubisa); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸6-3-1番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 石塚 亜弥 (ISHIZUKA Aya); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸6-3-1番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). エンゲル ミヒヤエル クラウス (ENGEL Michael Klaus); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸6-3-1番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 半那 純一 (HANNA Jun-ichi); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町二丁目101番地ワテラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

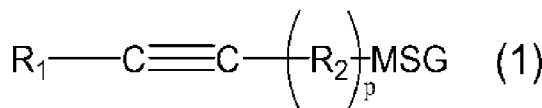
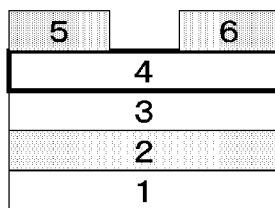
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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: COMPOUND, ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL CONTAINING SAME, ORGANIC SEMICONDUCTOR INK, AND ORGANIC TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 化合物、並びにそれを含有する有機半導体材料、有機半導体インク及び有機トランジスタ

[図1]



(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is: to provide a compound that has superior solubility in a solvent, easily provides a membrane having high mobility even without undergoing a complex process, and is represented by general formula (1), and an organic semiconductor material using same; and furthermore to provide an organic semiconductor ink that can easily prepare an organic transistor having a practical configuration. The compound, which comprises a mesogenic skeleton having a specific substituent group, has suitability as an organic semiconductor ink due to having superior solvent solubility, does not require complicated thermal processing, and solves the abovementioned problem even by means of a simple wet process. The R₁, R₂, p, and MSG in general formula (1) are as set forth in claim 1.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/137304 A1



- (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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の課題は、溶剤への溶解性に優れ、複雑なプロセスを経由せずとも容易に、高い移動度の膜を与える、下記一般式(1)で表される化合物、及びそれを用いた有機半導体材料を提供すること、更には、実用的な構成の有機トランジスタを簡便に作製できる有機半導体インクを提供することである。特定の置換基を有するメソゲン骨格からなる化合物は、溶剤溶解性に優れる故に有機半導体インクとしての適性を有し、煩雑な熱処理を必要とせず、簡便な湿式法であっても、上記課題を解決する。上記一般式(1)中の R_1 、 R_2 、 p 、MSGは、請求項1に記載のとおりである。

明 細 書

発明の名称：

化合物、並びにそれを含有する有機半導体材料、有機半導体インク及び有機トランジスタ

技術分野

[0001] 本発明は、メソゲン骨格を有する化合物、それを含有する有機半導体材料、有機半導体インク及び有機トランジスタに関する。

背景技術

[0002] 従来、アモルファスシリコンや多結晶シリコンを用いてなる薄膜トランジスタ（TFT）が、液晶表示装置や有機EL表示装置などのスイッチング素子として広く用いられている。しかし、これらシリコンを用いたTFTの作製に用いられるCVD装置は、高価であるため、大型のTFT素子の製造は製造コストの増大を招くことになる。また、シリコン材料は高温下で製膜されるため、今後フレキシブルディスプレイの基板候補であるプラスチック基板には耐熱性の問題から展開できない。これを解決するために、シリコン半導体に代えて、有機半導体材料をチャンネル（半導体層）に用いた有機TFTが提案されている。

[0003] 有機半導体材料はインク化することで、低温で印刷製膜できるため、大規模な製造設備を必要とせず、また、耐熱性の乏しいプラスチック基板にも適用でき、フレキシブルエレクトロニクスへの応用が期待されている。一方、有機半導体材料はシリコン半導体に比べ、半導体特性（移動度）が低く、その結果、TFTの応答速度が遅くなることが実用化の課題であったが、近年、アモルファスシリコンの移動度を凌駕する有機半導体材料が開発されてきた。

[0004] 例えば、特許文献1には、ジナフト [2, 3-b : 2', 3' - f] チエノ [3, 2-b] チオフェン骨格（以下、ジナフトチエノチオフェンをDNFTと略する）を有する化合物が、真空蒸着膜において $\sim 4.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

の移動度を示すことが報告されている。

[0005] 更に、特許文献2には、種々の置換基を有するV字型構造の化合物が開示されており、エッジキャスト法という特別な方法で塗布製膜したものが $\sim 11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い移動度を示すこと、また、特許文献3には、フェニル置換のナフトジカルコゲン化合物が $\sim 0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を示すことなどが報告され、アモルファスシリコンの移動度 ($\sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を超えた材料の報告が相次いでいる。 π 共役が拡張された分子を採用し、キャリア流路を確保できるよう均質な有機半導体膜を作製することで得られた結果である。

一方、特許文献4には、フェニルエチニル基を有するアントラセン誘導体が開示されているが、その移動度は $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であったという。単純に共役系を拡張するだけでは高い移動度が得られず、キャリア流路が確保できるよう π 共役を並べるための分子設計が必要であることを示唆している。

[0006] このように有機半導体の移動度は高まっているが、印刷製膜により高い移動度の半導体膜を得るためには、未だ課題が山積している。第一に、前記の如く移動度の高い化合物は多環芳香族のためインク化に必要な溶剤溶解性が乏しい。第二に、前記化合物の多くは、湿式製膜性が乏しく、湿式法で形成される前記化合物の膜は、部分的に結晶化するなど、高い移動度を得ることができない。特に、インクジェット法やノズル印刷法など、実用的な印刷法に通ずる“液滴のキャストとその乾燥”によって形成される膜では高移動度化は困難であった。

[0007] これに対し、液晶相を呈する化合物よりなる有機半導体材料について、液晶相を経て製膜された半導体膜が、近年、アモルファス有機半導体材料をはるかに上回る高い移動度を示すことが見出され、注目されている。なかでも、特許文献5には、結晶相に近い高次の液晶相を持つ材料が開示されており、配向秩序性が高い有機半導体膜が得られるため、高い移動度を示すという。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：国際公開第2012/115236号パンフレット
特許文献2：国際公開第2013/125599号パンフレット
特許文献3：国際公開第2010/058692号パンフレット
特許文献4：国際公開第2009/125721号パンフレット
特許文献5：国際公開第2012/121393号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 従来材料は、溶剤への溶解性が乏しいため、常温で化合物の析出が生ずるなどインクを調製することが困難であった。また、湿式法による製膜時に分子配列の乱れが生じたり部分的に結晶化するなど、高い移動度を得るためには、煩雑な熱処理や特殊な製膜方法により分子を並べる必要がある。
- [0010] そこで、本発明の課題は、溶剤への溶解性に優れ、複雑なプロセスを経由せずとも容易に（即ち、インク液滴をキャストし、そのものを乾燥するだけで）、高い移動度の膜を与える化合物、及びそれを用いた有機半導体材料を提供すること、更には、実用的な構成の有機トランジスタを簡便に作製できる有機半導体インクを提供することである。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明では、鋭意検討を行ったところ、特定の置換基を有するメソゲン骨格からなる化合物は、溶剤溶解性に優れる故に有機半導体インクとしての適性を有し、煩雑な熱処理を必要とせず、簡便な湿式法（即ち、“インク液滴をキャストし、そのものを乾燥する”だけの方法）であっても、均質で高い移動度の有機半導体膜を形成することを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、溶剤への溶解性に優れ、高い移動度を示す化合物、該化合物を含有する有機半導体材料、有機半導体インクならびに有機トランジスタ

タを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] トップコンタクト型トランジスタの概念図である。

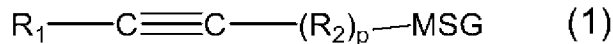
[図2] ボトムコンタクト型トランジスタの概念図である。

発明を実施するための形態

[0014] 即ち、本発明は以下の項目から構成される。

1. 一般式(1)で表される化合物、

[0015] [化1]



[0016] (R_1 は、芳香族炭化水素基又は複素芳香族環基を表し、当該芳香族炭化水素基及び当該複素芳香族環基中の1つ又は2つ以上の水素原子は、非環式又は環式の炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲノ基、芳香族炭化水素基、複素芳香族環基、又はニトリル基で置換されていてもよく、当該アルキル基は該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ が、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲノ基又はニトリル基によって置換されていてもよい(ただし、 R' は炭素原子数1~20の非環式又は環式アルキル基を表す)。

R_2 はフェニレン基($-C_6H_4-$)、 p は0又は1の整数を表す。

MSGは、

(a) 一般式(2)乃至(10)から選ばれるメソゲン骨格(ただし、芳香族炭化水素、化学式(11)、化学式(13)、チエノチオフエン、ジチエノチオフエン、及びターチオフエンである場合を除く)

又は、

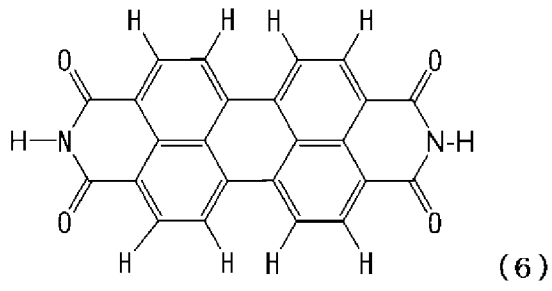
(b) 化学式(11)、チエノチオフエン、ジチエノチオフエン、ターチオ

フェン、及び一般式(12)からなる群より選ばれるメソゲン骨格であり、

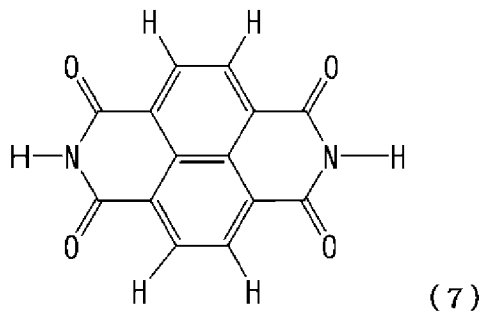
MSGが、(a)一般式(2)乃至(10)から選ばれるメソゲン骨格(ただし、芳香族炭化水素、化学式(11)、化学式(13)、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、及びターチオフェンである場合を除く)である場合、当該MSGの水素原子のうち一つが $R_1-C\equiv C-(R_2)_p$ -基で置換されており、それ以外の水素原子は、ハロゲノ基、非環式若しくは環式の炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~20のアルキル基を置換基として有する芳香族炭化水素基、又はニトリル基で置換されていても良く、当該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ が、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲノ基又はニトリル基によって置換されていてもよく(ただし、 R' は炭素原子数1~20の非環式又は環式アルキル基を表す)、

MSGが、(b)化学式(11)、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、ターチオフェン、及び一般式(12)からなる群より選ばれるメソゲン骨格である場合、二つある末端の環のうち一方の環の水素原子が $R_1-C\equiv C-(R_2)_p$ -基で置換されており、もう一方の環の水素原子が非環式若しくは環式の炭素原子数2~20のアルキル基、炭素原子数2~20のアルキル基で置換されていても良い芳香族炭化水素基、又は炭素原子数2~20のアルキル基で置換されていても良い複素芳香族環基で置換されており、それ以外の水素原子は、非環式若しくは環式の炭素原子数2~20のアルキル基、炭素原子数2~20のアルキル基で置換されていても良い芳香族炭化水素基、炭素原子数2~20のアルキル基で置換されていても良い複素芳香族環基、トリアルキルシリルエチニル基、ハロゲノ基又はニトリル基で置換されていてもよく、当該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ は、任意に、酸

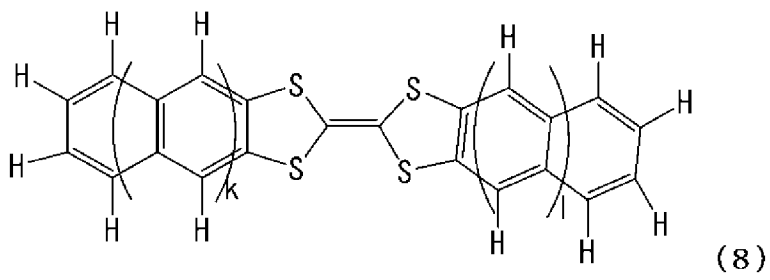
[化6]



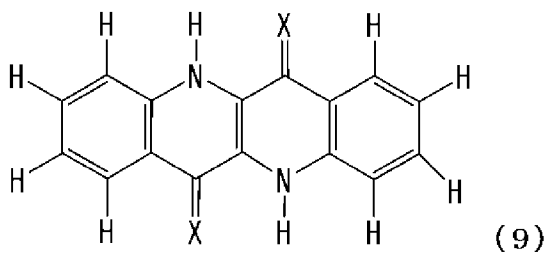
[0022] [化7]



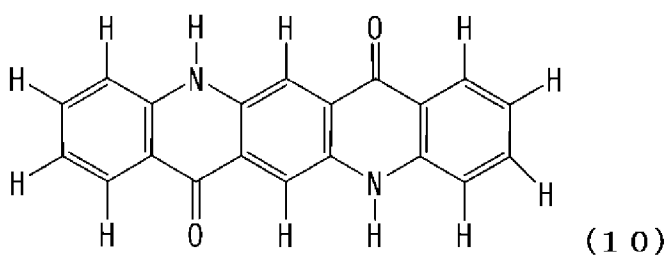
[0023] [化8]



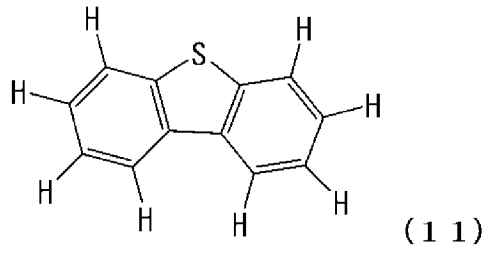
[0024] [化9]



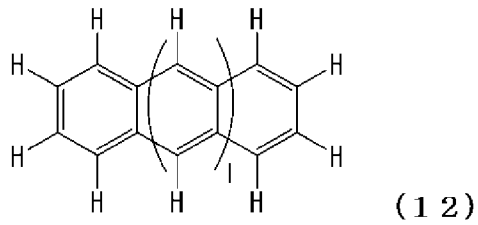
[0025] [化10]



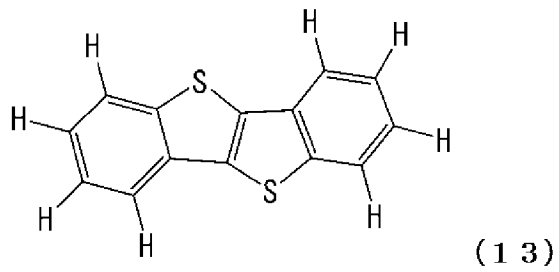
[0026] [化11]



[0027] [化12]



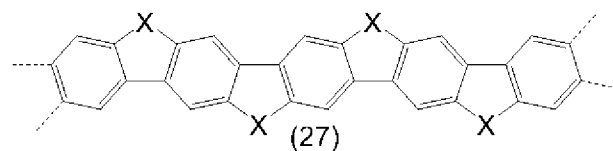
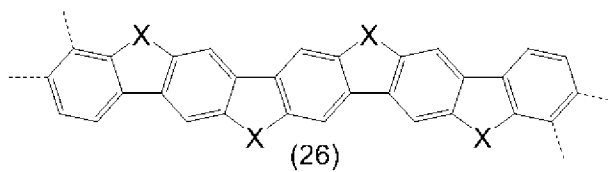
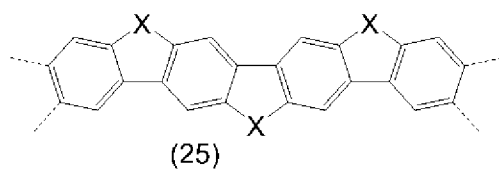
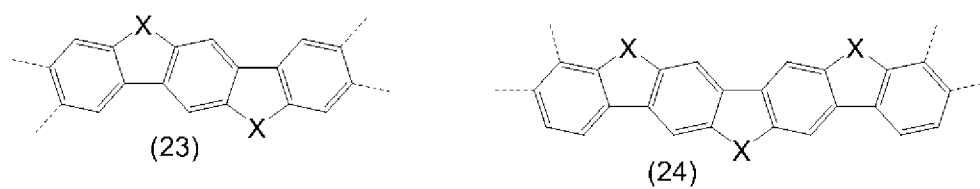
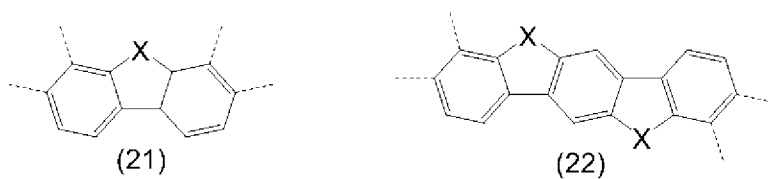
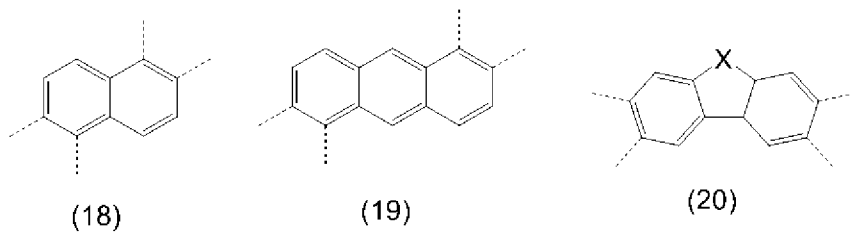
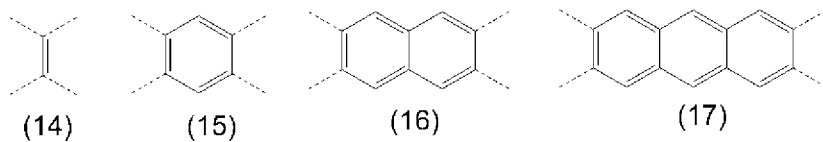
[0028] [化13]



[0029] (kおよびlは各々独立して0~3の整数、Xはカルコゲン原子を表し、A
rは、式(14)乃至(51)から選ばれる、縮合環を形成する4価の基で
ある。)

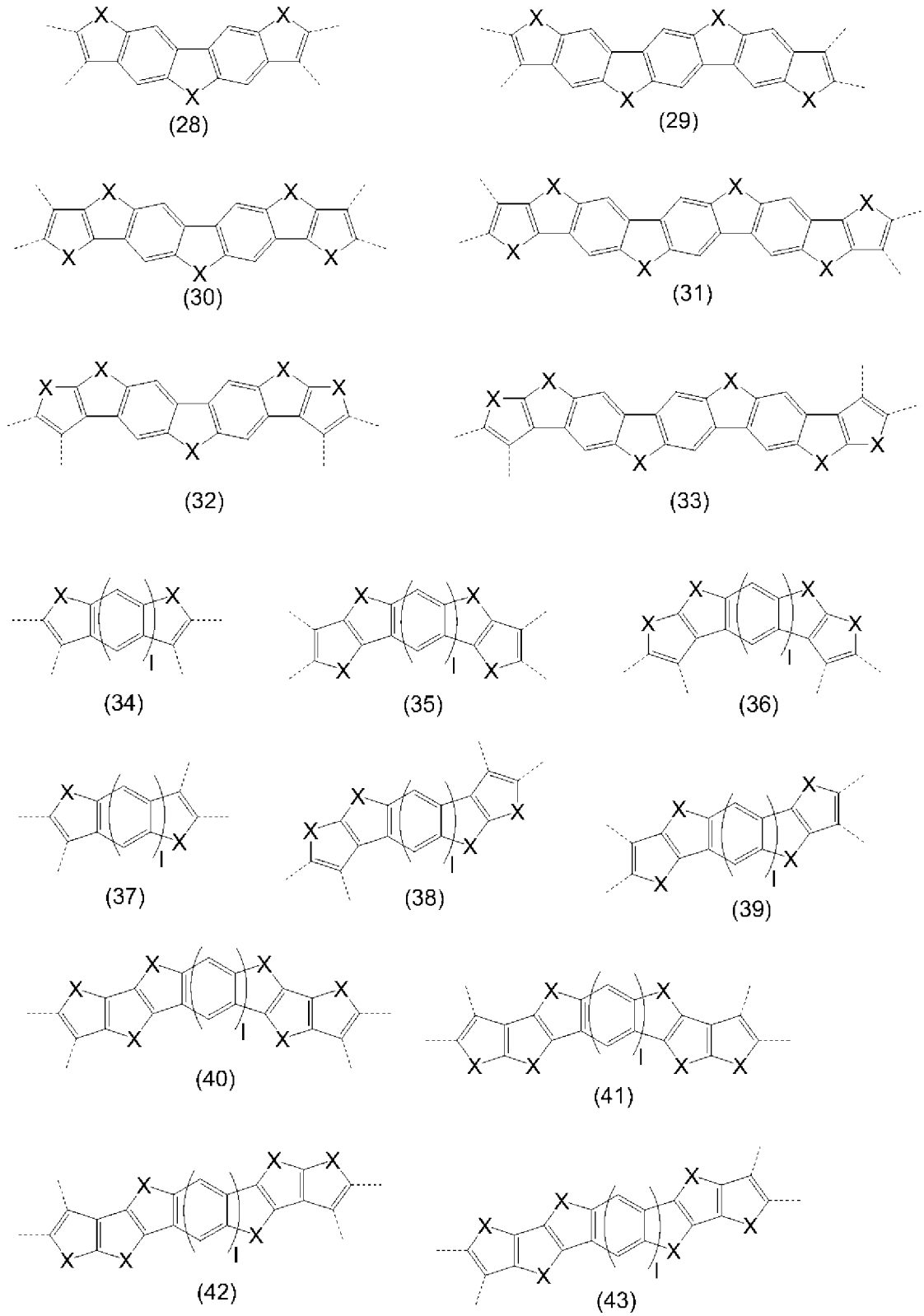
[0030]

[化14]



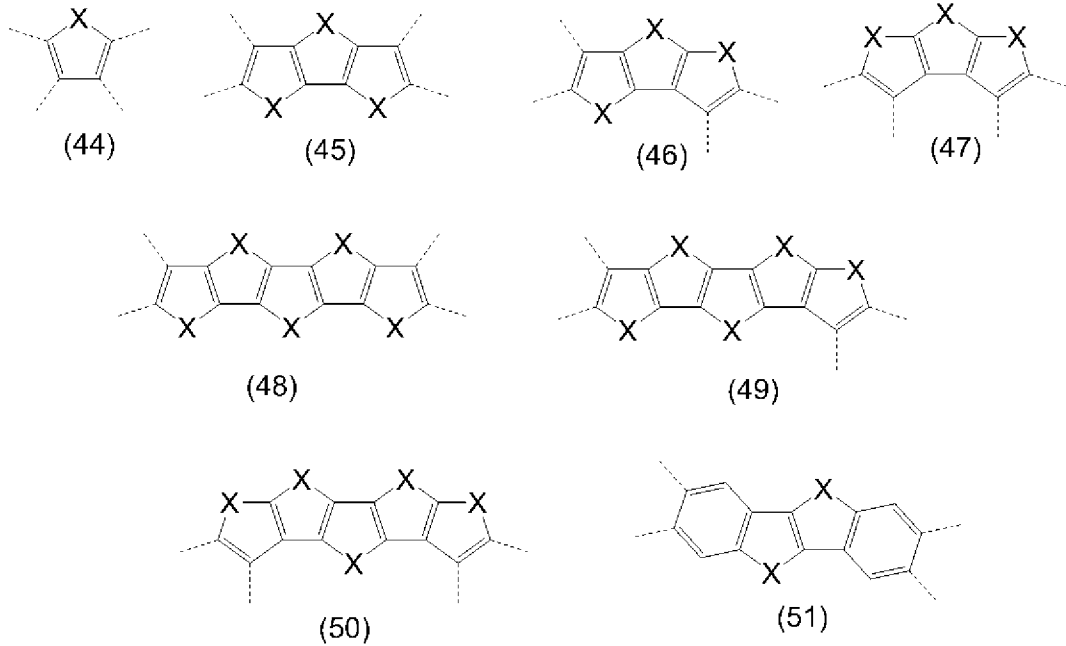
[0031]

[化15]



[0032]

[化16]



[0033] (1 およびXは前記と同義である。)

2. 1. に記載の化合物を含有する有機半導体材料。
3. 1. に記載の化合物を含有する有機半導体インク。
4. 2. に記載の有機半導体材料を用いた有機半導体デバイス。
5. 2. に記載の有機半導体材料を用いた有機トランジスタ。

[0034] (一般式(1)で表される化合物)

一般式(1)で表される化合物は、特定の構造を有するメソゲン骨格に、単結合またはフェニレン基を介して三重結合(アセチレン部位)が結合した化合物である。メソゲン骨格は、前記一般式(2)~(12)で表される基である特徴を有する。

また、本化合物の R_1 、 R_2 、 p 及びMSG(メソゲン基)はそれぞれ以下を表す。

[0035] R_1 ; 芳香族炭化水素基又は複素芳香族環基を表し、当該芳香族炭化水素基及び当該複素芳香族環基中の1つ又は2つ以上の水素原子は、非環式又は環式の炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子、芳香族炭化水素基、複素芳香族環基、又はニトリル基で置換されていてもよく、当該アルキル基は

該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ が、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲン原子又はニトリル基によって置換されていてもよい（ただし、 R' は炭素原子数1~20の非環式又は環式アルキル基を表す）。

[0036] R_2 はフェニレン基（ $-C_6H_4-$ ）を表す。

[0037] また、 p は0又は1の整数を表す。

[0038] 更に、MSGは、前記一般式（2）乃至（12）から選ばれるメソゲン骨格であり、

MSGが（2）乃至（10）である場合（ただし、芳香族炭化水素、化学式（11）、化学式（13）、チノチオフェン、ジチエノチオフェン、及びターチオフェンである場合を除く）、当該MSGの水素原子のうち一つが $R_1-C\equiv C-(R_2)_p-$ 基で置換されており、それ以外の水素原子は、ハロゲノ基、非環式若しくは環式の炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~20のアルキル基を置換基として有する芳香族炭化水素基、又はニトリル基で置換されていても良く、当該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ が、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲノ基又はニトリル基によって置換されていてもよく（ただし、 R' は炭素原子数1~20の非環式又は環式アルキル基を表す）、

[0039] また、MSGが、化学式（11）、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、ターチオフェン、及び一般式（12）からなる群より選ばれるメソゲン骨格である場合、二つある末端の環のうち一方の環の水素原子が $R_1-C\equiv C-(R_2)_p-$ 基で置換されており、もう一方の環の水素原子が非環式若しくは

環式の炭素原子数 2～20 のアルキル基、炭素原子数 2～20 のアルキル基で置換されていても良い芳香族炭化水素基、又は炭素原子数 2～20 のアルキル基で置換されていても良い複素芳香族環基で置換されており、それ以外の水素原子は、非環式若しくは環式の炭素原子数 2～20 のアルキル基、炭素原子数 2～20 のアルキル基で置換されていても良い芳香族炭化水素基、炭素原子数 2～20 のアルキル基で置換されていても良い複素芳香族環基、トリアルキルシリルエチニル基、ハロゲノ基又はニトリル基で置換されていてもよく、当該アルキル基中の 1 つ又は 2 つ以上の $-CH_2-$ は、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の 1 つ又は 2 つ以上の水素原子は任意にハロゲノ基又はニトリル基によって置換されていてもよい（ただし、 R' は炭素原子数 1～20 の非環式又は環式アルキル基を表す）。

[0040] 先ず R_1 について説明する。 R_1 は芳香族炭化水素基または複素芳香族環基を表し、その 1 つ又は 2 つ以上の水素原子は、非環式又は環式の炭素原子数 1～20 のアルキル基、ハロゲノ基、フェニル基やナフチル基などの芳香族炭化水素基、チエニル基やフリル基やピロリル基などの複素芳香族環基、又はニトリル基で置換されていてもよく、当該アルキル基は該アルキル基中の 1 つ又は 2 つ以上の $-CH_2-$ が、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の 1 つ又は 2 つ以上の水素原子は任意にハロゲン原子又はニトリル基によって置換されていてもよい。ただし、 R' は炭素原子数 1～20 の非環式又は環式アルキル基を表す）。

[0041] 具体的には、 R_1 における芳香族炭化水素基または複素芳香族環基は、(A-1) 無置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-2) ハロゲン化芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-3) 芳香族炭化水素基

または複素芳香族環基が単結合で連結した芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-4) ニトリル化芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-5) 炭素原子数1~20の直鎖又は分岐アルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-6) 炭素数3~20の脂環式アルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-7) 炭素原子数1~19のアルコキシ基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-8) 炭素原子数2~19のアルコキシアルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-9) 炭素原子数2~20のアルケニル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-10) 炭素原子数2~20のアルカノイル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-11) 炭素原子数3~20のアルカノイルアルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-12) 炭素原子数2~20のアルコキシカルボニル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-13) 炭素原子数2~20のアルカノイルオキシ基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-14) 炭素原子数1~19のアルキルスルファニル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-15) 炭素原子数2~19のアルキルスルファニルアルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-16) 炭素原子数1~19のアルキルスルホニル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-17) 炭素原子数2~19のアルキルスルホニルアルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-18) 炭素原子数1~19のアルキルスルフィニル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-19) 炭素原子数2~19のアルキルスルフィニルアルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-20) 炭素原子数1~19のアルキルアミノ基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-21) 炭素原子数2~19のアルキルアミノアルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-22) 炭素原子数2~20のアルキニル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基である。

[0042] 上記の R_1 中でも、製膜性と移動度の向上の観点から、 R_1 における芳香族炭化水素基と複素芳香族環基は、(A-1) 無置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-2) ハロゲン化芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-3) 芳香族炭化水素基または複素芳香族環基が単結合で連結した芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-5) 炭素原子数1~20の直鎖又は分岐アルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-6) 炭素数1~20の脂環式アルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-7) 炭素原子数1~19のアルコキシ基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-8) 炭素原子数2~19のアルコシアルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-9) 炭素原子数2~20のアルケニル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-14) 炭素原子数1~19のアルキルスルファニル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-15) 炭素原子数2~19のアルキルスルファニルアルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-20) 炭素原子数1~19のアルキルアミノ基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-21) 炭素原子数2~19のアルキルアミノアルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-22) 炭素原子数2~20のアルキニル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基であることが好ましく、より高い移動度の化合物を得るために、(A-1) 無置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-2) ハロゲン化芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-3) 芳香族炭化水素基または複素芳香族環基が単結合で連結した芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-5) 炭素原子数1~20の直鎖又は分岐アルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-6) 炭素数1~20の脂環式アルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-7) 炭素原子数1~19のアルコキシ基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基、(A-8) 炭素原子数2~19のアルコシアルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基

、であることが更に好ましい。

[0043] 上述したR₁の更に好ましい構造において、炭素原子数1～20の直鎖又は分岐アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-エイコシル基などの直鎖アルキル基；

イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、4-メチル-2-ペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、tert-オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘプチル基、2-プロピルペンチル基、2,2-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチル-4-ヘプチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、1-メチルデシル基、1-ヘキシルヘプチル基などの分岐アルキル基を挙げることができる。

[0044] 炭素原子数3～20の脂環式アルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

[0045] また、炭素原子数1～19のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ステアリルオキシ基などが挙げられる。

[0046] 更に、炭素原子数2～19のアルコシアルキル基としては、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-n-プロポキシエチル基、2-イソプロポキシエチル基、2-n-ブトキシエチル基、2-n-ヘキシルオキシエチル基、2-(2'-エチルブチルオキシ)エチル基、2-n-ヘプチル

オキシエチル基、2-n-オクチルオキシエチル基、2-(2'-エチルヘキシルオキシ)エチル基、2-n-デシルオキシエチル基、2-n-ドデシルオキシエチル基、2-n-テトラデシルオキシエチル基、2-シクロヘキシルオキシエチル基、2-メトキシプロピル基、3-メトキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、3-n-プロポキシプロピル基、3-イソプロポキシプロピル基、3-n-ブトキシプロピル基、3-n-ペンチルオキシプロピル基、3-n-ヘキシルオキシプロピル基、3-(2'-エチルブトキシ)プロピル基、3-n-オクチルオキシプロピル基、3-(2'-エチルヘキシルオキシ)プロピル基、3-n-デシルオキシプロピル基、3-n-ドデシルオキシプロピル基、3-n-テトラデシルオキシプロピル基、3-シクロヘキシルオキシプロピル基、4-メトキシブチル基、4-エトキシブチル基、4-n-プロポキシブチル基、4-イソプロポキシブチル基、4-n-ブトキシブチル基、4-n-ヘキシルオキシブチル基、4-n-オクチルオキシブチル基、4-n-デシルオキシブチル基、4-n-ドデシルオキシブチル基、5-メトキシペンチル基、5-エトキシペンチル基、5-n-プロポキシペンチル基、5-n-ペンチルオキシペンチル基、6-メトキシヘキシル基、6-エトキシヘキシル基、6-イソプロポキシヘキシル基、6-n-ブトキシヘキシル基、6-n-ヘキシルオキシヘキシル基、6-n-デシルオキシヘキシル基、4-メトキシシクロヘキシル基、7-メトキシヘプチル基、7-エトキシヘプチル基、7-イソプロポキシヘプチル基、8-メトキシオクチル基、8-エトキシオクチル基、9-メトキシノニル基、9-エトキシノニル基、10-メトキシデシル基、10-エトキシデシル基、10-n-ブトキシデシル基、11-メトキシウンデシル基、12-メトキシドデシル基、12-エトキシドデシル基、12-イソプロポキシドデシル基、14-メトキシテトラデシル基、シクロヘキシルオキシエチル基、シクロヘキシルオキシプロピル基などが挙げられる。

[0047] 上述の更に好ましいR₁を具体的に例示すると、(A-1)無置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基としては、フェニル基、ナフチル基、アズ

レニル基、アセナフテニル基、アントラニル基、フェナントリル基、ナフタセニル基、フルオレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ペリレニル基などの無置換の炭素数6～24の単環または多環式芳香族炭化水素基；

ピロリル基、インドリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ベンゾフリル基、トリアゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、インドリジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、インドリニル基、チアゾリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、チアジアジニル基、オキサジアゾリル基、ベンゾキノリニル基、チアジアゾリル基、ピロロチアゾリル基、ピロロピリダジニル基、テトラゾリル基、オキサゾリル基など、無置換の5員環または6員環の複素芳香族基や、該複素芳香族基にベンゼンが縮合した多環式複素芳香族基；

[0048] (A-2) ハロゲン化芳香族炭化水素基または複素芳香族環基としては、4-フルオロフェニル基、2,6-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、2,3,4,5,6-パーフルオロフェニル基、フルオロピリジニル基、フルオロインドリル基など、前記の芳香族炭化水素基又は複素芳香族環基がフルオロ基、クロロ基、ブromo基、ヨード基などのハロゲノ基で置換されたものが挙げられる。

[0049] (A-3) 芳香族炭化水素基または複素芳香族環基が単結合で連結した芳香族炭化水素基または複素芳香族環基としては、ビフェニル基、ターフェニル基、ビナフチル基、ビピリジル基、ビチエニル基、テルチエニル基、クアテルチエニル基、キンクチエニル基、セキシチエニル基、フリルフェニル基、チエニルフェニル基などが挙げられる。

[0050] (A-5) 炭素原子数1～20の直鎖又は分岐アルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基としては、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*tert.*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-ヘプチルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基

、2-エチルヘキシルフェニル基、n-デカフェニル基、ステアリルフェニル基、5-メチルチエニル基、5-ヘキシルチエニル基、5-デカチエニル基、5-ステアリルチエニル基などが挙げられる。

[0051] (A-6) 炭素数1~20の脂環式アルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基としては、シクロヘキシルフェニル基、4-メチルシクロヘキシルフェニル基、4-エチルシクロヘキシルフェニル基などが挙げられる。

[0052] (A-7) 炭素原子数1~19のアルコキシ基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基としては、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロポキシフェニル基、イソプロポキシフェニル基、ブトキシフェニル基、ペンチルオキシフェニル基、ヘキシルオキシフェニル基、ヘプチルオキシフェニル基、オクチルオキシフェニル基、2-エチルヘキシルオキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、ドデシルオキシフェニル基、ステアリルオキシフェニル基などが挙げられる。

[0053] また、(A-8) 炭素原子数2~19のアルコシアルキル基置換の芳香族炭化水素基または複素芳香族環基としては、4-(2-エトキシエチル)フェニル基、4-(2-n-ヘキシルオキシエチル)フェニル基、4-(2-n-ヘプチルオキシエチル)フェニル基、4-(2-n-テトラデシルオキシエチル)フェニル基、4-(2-シクロヘキシルオキシエチル)フェニル基、4-(12-エトキシドデシル)フェニル基、4-(シクロヘキシルオキシエチル)フェニル基、5-(2-エトキシエチル)チエニル基、5-(2-n-テトラデシルオキシエチル)チエニル基、5-(2-シクロヘキシルオキシエチル)チエニル基、5-(12-エトキシドデシル)チエニル基などが挙げられる。

[0054] 次に、本発明の一般式(1)で表される化合物のMSG(メソゲン基)について説明する。MSGは、一般式(2)乃至(10)から選ばれるメソゲン骨格(ただし、芳香族炭化水素、化学式(11)、化学式(13)、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、及びターチオフェンである場合を除く)

である場合、当該MSGの水素原子のうち一つが $R_1-C\equiv C-(R_2)_p$ -基で置換されており、それ以外の水素原子は、ハロゲン基、非環式若しくは環式の炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~20のアルキル基を置換基として有する芳香族炭化水素基、又はニトリル基で置換されていても良く、当該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ が、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲン基又はニトリル基によって置換されていてもよく（ただし、 R' は炭素原子数1~20の非環式又は環式アルキル基を表す）、

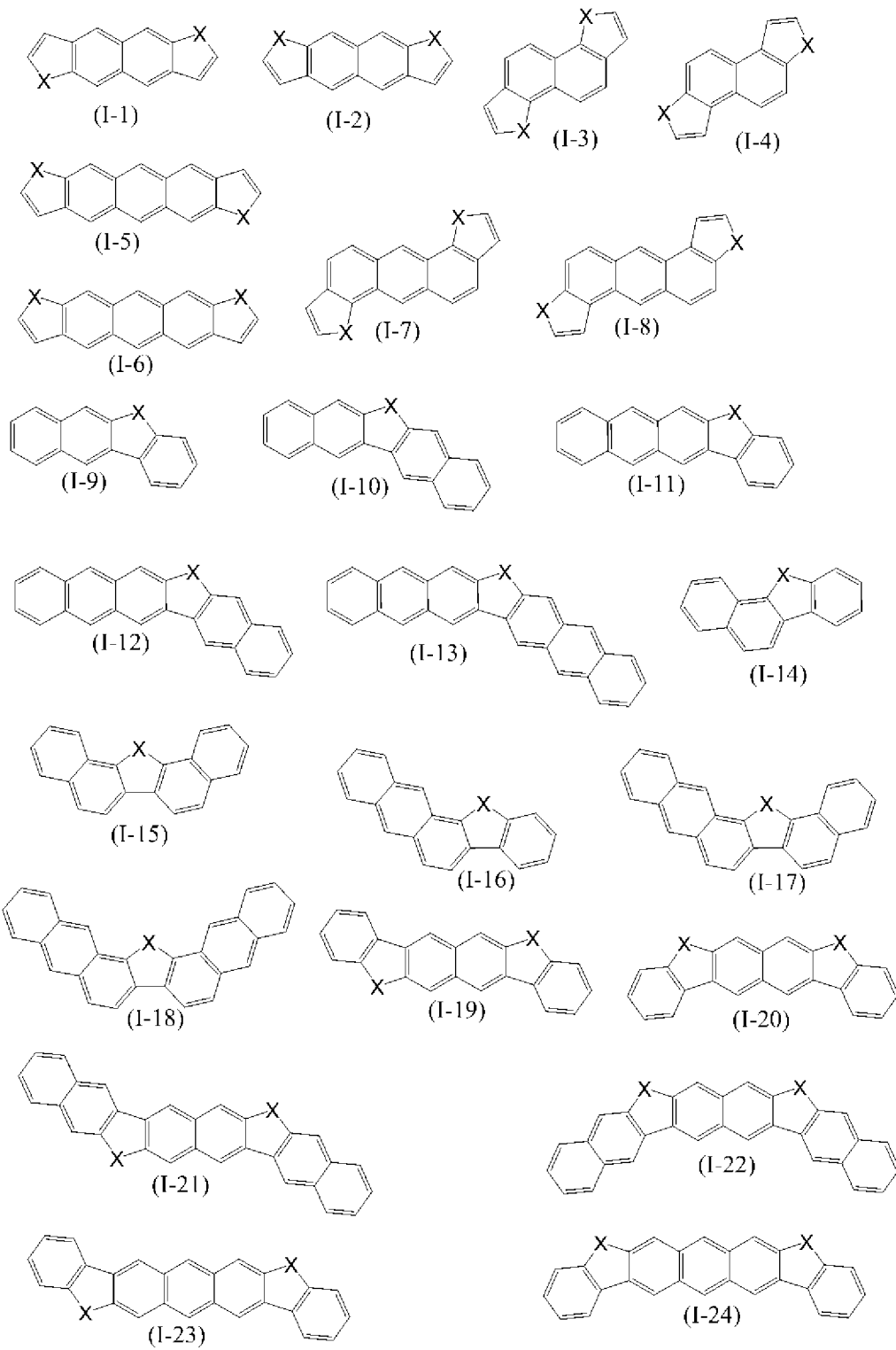
MSGが、化学式(11)、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、ターチオフェン、及び一般式(12)からなる群より選ばれるメソゲン骨格である場合、二つある末端の環のうち一方の環の水素原子が $R_1-C\equiv C-(R_2)_p$ -基で置換されており、もう一方の環の水素原子が非環式若しくは環式の炭素原子数2~20のアルキル基、炭素原子数2~20のアルキル基で置換されていても良い芳香族炭化水素基、又は炭素原子数2~20のアルキル基で置換されていても良い複素芳香族環基で置換されており、それ以外の水素原子は、非環式若しくは環式の炭素原子数2~20のアルキル基、炭素原子数2~20のアルキル基で置換されていても良い芳香族炭化水素基、炭素原子数2~20のアルキル基で置換されていても良い複素芳香族環基、トリアルキルシリルエチニル基、ハロゲン基又はニトリル基で置換されていてもよく、当該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ は、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲン基又はニトリル基によって置換されていてもよい（ただし、 R' は炭素原子数1~20の非環式又は環式ア

ルキル基を表す)。

[0055] 先ず、MSGが一般式(2)乃至(10)から選ばれるメソゲン骨格(ただし、芳香族炭化水素、化学式(11)、化学式(13)、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、及びターチオフェンである場合を除く)である場合、具体的には化17~化19で例示できる。ただし、化17~化19において、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子を表す。

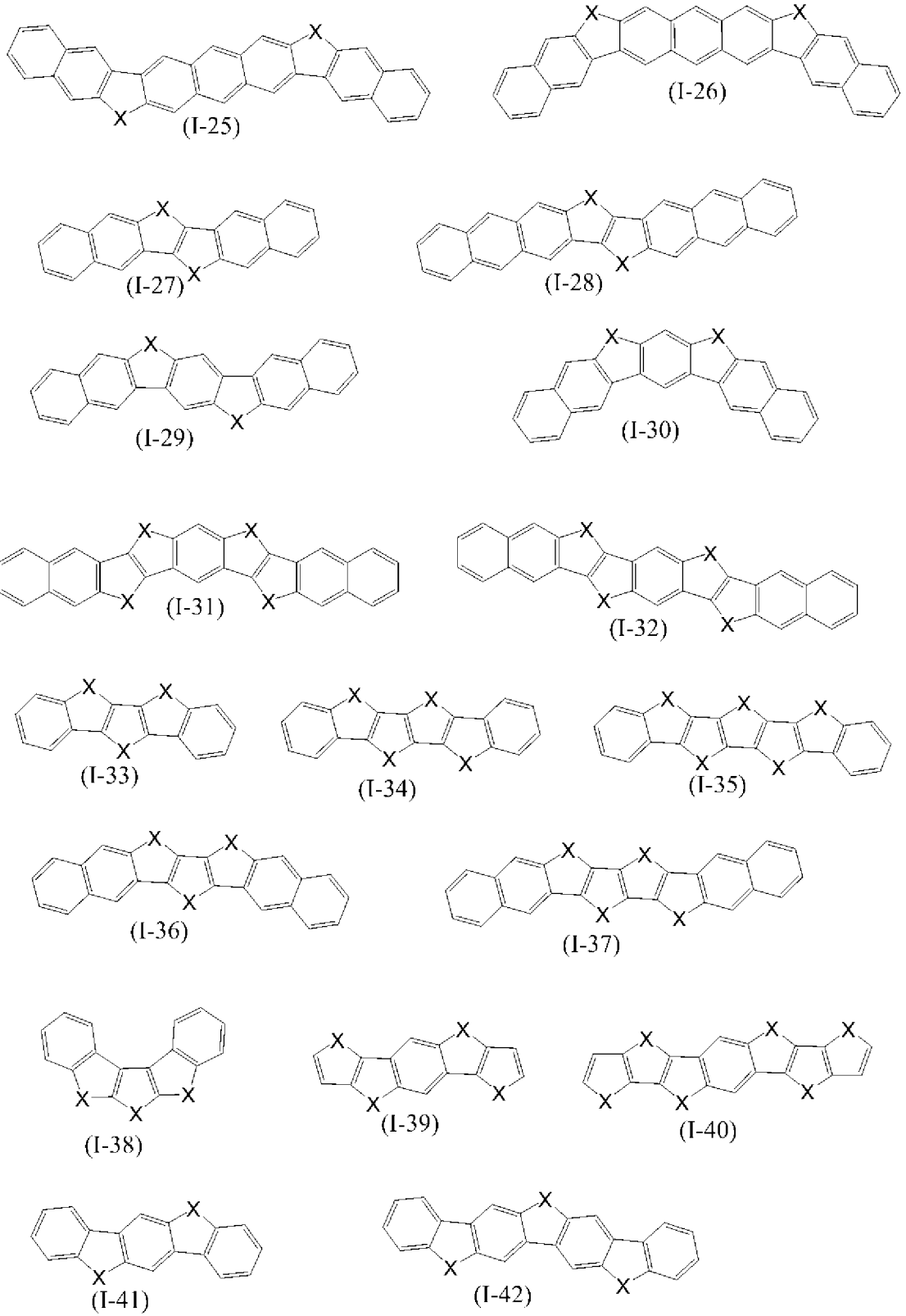
[0056]

[化17]



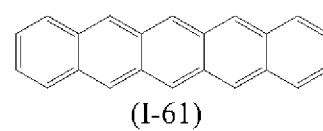
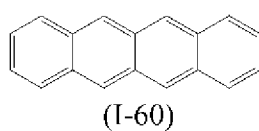
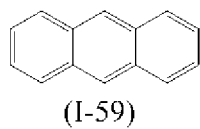
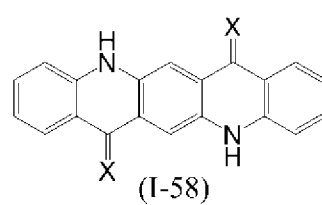
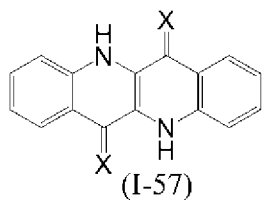
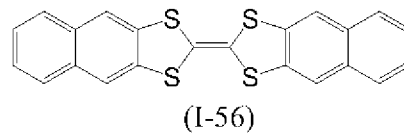
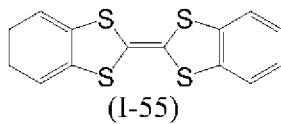
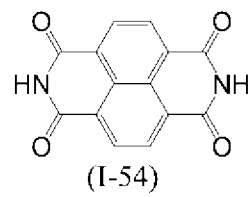
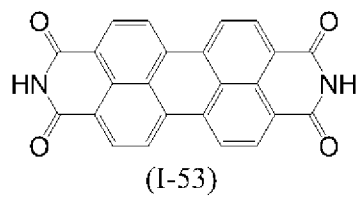
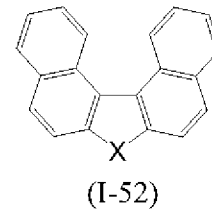
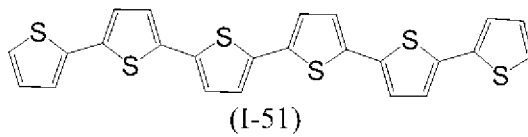
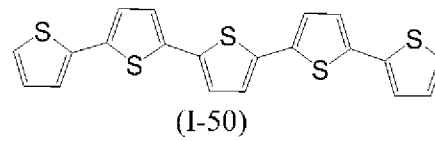
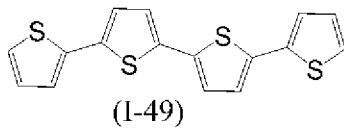
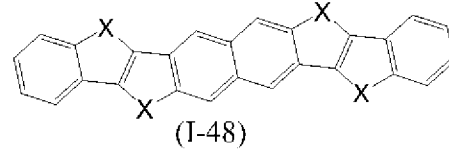
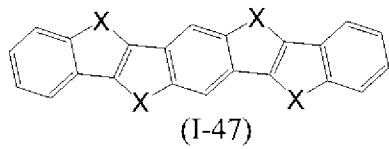
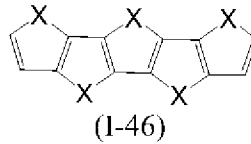
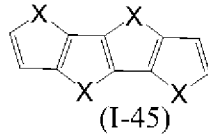
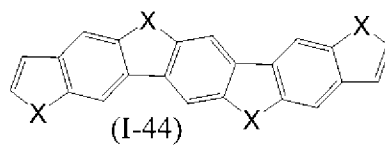
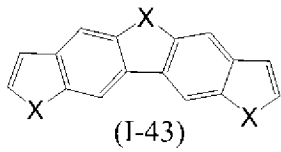
[0057]

[化18]



[0058]

[化19]



[0059] MSG (メソゲン基) の縮環数が多くなると、 π 共役が拡張して移動度が高

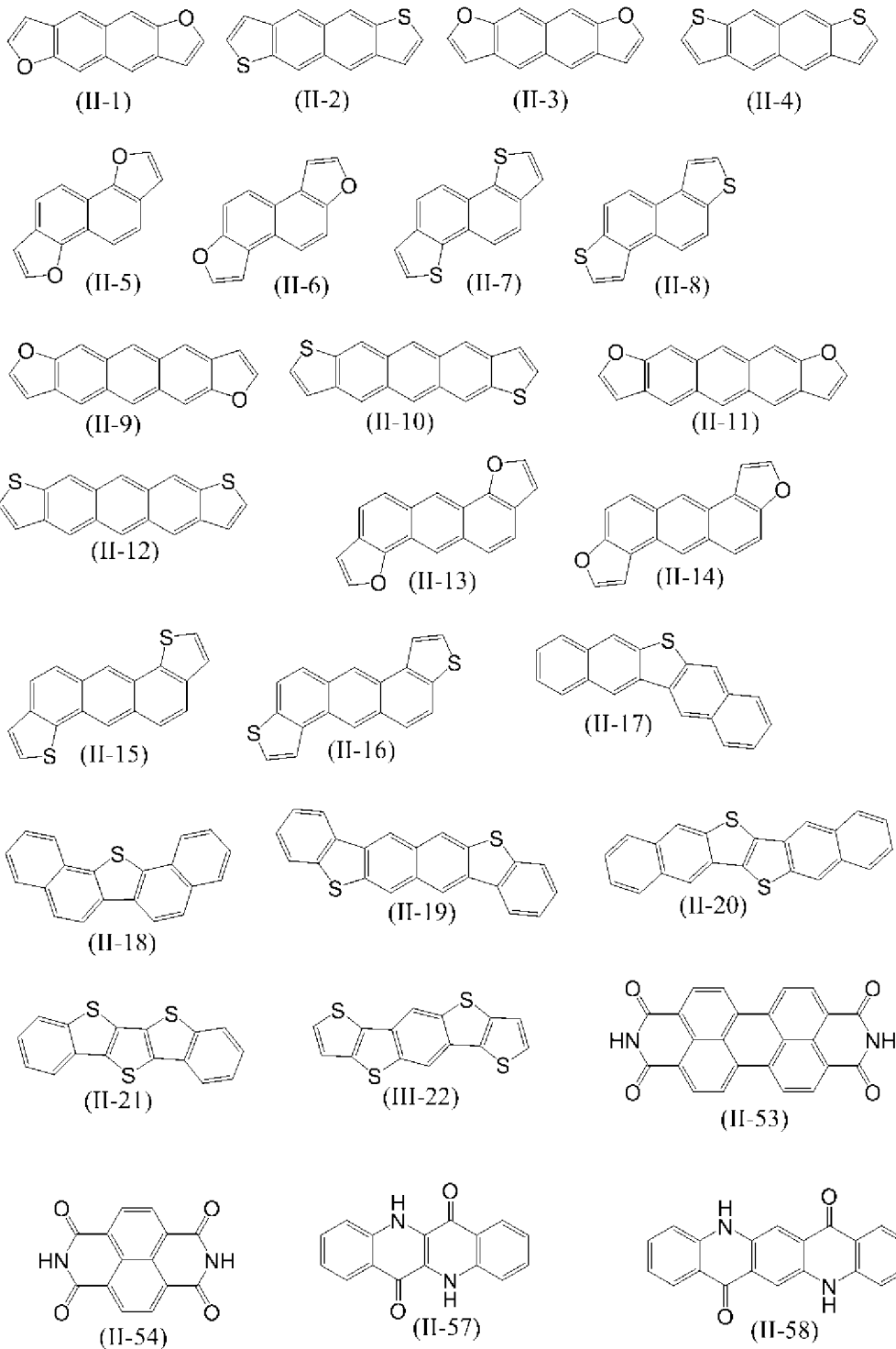
くなる傾向がある一方、溶媒への溶解性が低下することになる。従って、移動度と溶解性のバランスから、メソゲン基の縮環数は好ましくは3～8であり、より好ましくは4～7である。

[0060] また、メソゲン基に複素芳香族環を含むと、高電子密度化により移動度が高くなることに加え、得られる化合物の大気安定性が向上する傾向がある。従って、本発明の化合物を有機半導体インクとして使用する場合には、当該メソゲン基は芳香族炭化水素基よりも複素芳香族環基であることが特に好ましい。

[0061] 以上を勘案して、特に好ましいメソゲン骨格は具体的には化20で表される。

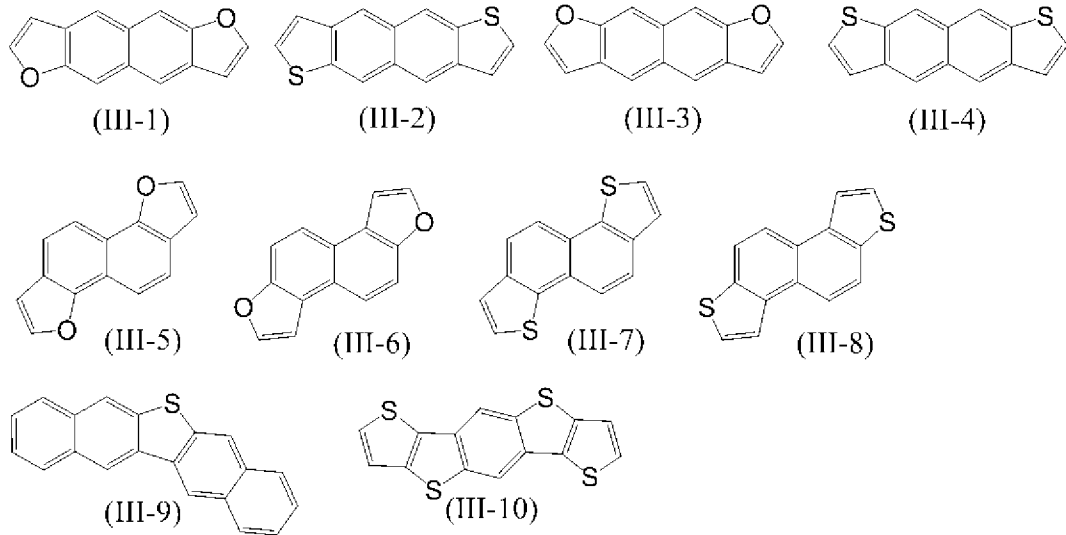
[0062]

[化20]



[0063] また、メソゲン骨格の合成や、製膜性を得るためのメソゲン基の水素原子のうち一つへの $R_1-C\equiv C-$ 基の導入の容易さから、さらに好ましいメソゲン骨格は、化21で現される。

[0064] [化21]



[0065] また、本発明の化合物の構成成分である上記のメソゲン基は、水素原子のうち一つが $R_1-C\equiv C-(R_2)_p$ -基で置換されており、それ以外の水素原子が、フルオロ基やクロロ基やブロモ基やヨード基等のハロゲン基、ニトリル基、又は炭素原子数1~20の非環式又は環式アルキル基で置換されていても良い。ここで、当該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ は、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲン基又はニトリル基によって置換されていてもよい（ただし、 R' は炭素原子数1~20の非環式又は環式アルキル基を表す）。

[0066] 本発明のメソゲン基の置換基となる、 $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されていてもよいアルキルとは、(B-1)炭素原子数1~20の直鎖又は分岐アルキル基、(B-2)炭素数3~20の脂環式アルキル基、(B-3)炭素原子数1~19のアルコキシ基、(B-4)炭素原子数2~19のアルコシアルキル基、(B-5)炭素原子数2~20のアルケニル基、(B-6)炭素原子数2~20のアルカノ

イル基、(B-7)炭素原子数3~20のアルカノイルアルキル基、(B-8)炭素原子数2~20のアルコキシカルボニル基、(B-9)炭素原子数2~20のアルカノイルオキシ基、(B-10)炭素原子数1~19のアルキルスルファニル基、(B-11)炭素原子数2~19のアルキルスルファニルアルキル基、(B-12)炭素原子数1~19のアルキルスルホニル基、(B-13)炭素原子数2~19のアルキルスルホニルアルキル基、(B-14)炭素原子数1~19のアルキルスルフィニル基、(B-15)炭素原子数2~19のアルキルスルフィニルアルキル基、(B-16)炭素原子数1~19のアルキルアミノ基、(B-17)炭素原子数2~19のアルキルアミノアルキル基、(B-18)炭素原子数2~20のアルキニル基である。

[0067] 本発明の一般式(1)で表される化合物の溶解性を高め、製膜性と移動度を向上させるために上記の基のなかでも、(B-1)炭素原子数1~20の直鎖又は分岐アルキル基、(B-2)炭素数3~20の脂環式アルキル基、(B-3)炭素原子数1~19のアルコキシ基、(B-4)炭素原子数2~19のアルコキシアルキル基、(B-5)炭素原子数2~20のアルケニル基、(B-10)炭素原子数1~19のアルキルスルファニル基、(B-11)炭素原子数2~19のアルキルスルファニルアルキル基、または(B-18)炭素原子数2~20のアルキニル基であることが好ましく、更に、高い移動度の化合物を得るために上記の基は、(B-1)炭素原子数1~20の直鎖又は分岐アルキル基、(B-3)炭素原子数1~19のアルコキシ基、(B-4)炭素原子数2~19のアルコキシアルキル基であることが特に好ましい。

[0068] 特に好ましい当該アルキル基を例示すると、(B-1)炭素原子数1~20の直鎖又は分岐アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-

ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-エイコシル基などの直鎖アルキル基；

イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、4-メチル-2-ペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、*tert*-オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘプチル基、2-プロピルペンチル基、2,2-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチル-4-ヘプチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、1-メチルデシル基、1-ヘキシルヘプチル基などの分岐アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基など環状のアルキル基等を挙げることができる。

[0069] また、(B-3) 炭素原子数1~19のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ステアリルオキシ基などが挙げられる。

[0070] 更に、(B-4) 炭素原子数2~19のアルコシアルキル基としては、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-*n*-プロポキシエチル基、2-イソプロポキシエチル基、2-*n*-ブトキシエチル基、2-*n*-ヘキシルオキシエチル基、2-(2'-エチルブチルオキシ)エチル基、2-*n*-ヘプチルオキシエチル基、2-*n*-オクチルオキシエチル基、2-(2'-エチルヘキシルオキシ)エチル基、2-*n*-デシルオキシエチル基、2-*n*-ドデシルオキシエチル基、2-*n*-テトラデシルオキシエチル基、2-シクロヘキシルオキシエチル基、2-メトキシプロピル基、3-メトキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、3-*n*-プロポキシプロピル基、3-イソプロポキシプロピル基、3-*n*-ブトキシプロピル基、3-*n*-ペンチ

ルオキシプロピル基、3-n-ヘキシルオキシプロピル基、3-(2'-エチルブトキシ)プロピル基、3-n-オクチルオキシプロピル基、3-(2'-エチルヘキシルオキシ)プロピル基、3-n-デシルオキシプロピル基、3-n-ドデシルオキシプロピル基、3-n-テトラデシルオキシプロピル基、3-シクロヘキシルオキシプロピル基、4-メトキシブチル基、4-エトキシブチル基、4-n-プロポキシブチル基、4-イソプロポキシブチル基、4-n-ブトキシブチル基、4-n-ヘキシルオキシブチル基、4-n-オクチルオキシブチル基、4-n-デシルオキシブチル基、4-n-ドデシルオキシブチル基、5-メトキシペンチル基、5-エトキシペンチル基、5-n-プロポキシペンチル基、5-n-ペンチルオキシペンチル基、6-メトキシヘキシル基、6-エトキシヘキシル基、6-イソプロポキシヘキシル基、6-n-ブトキシヘキシル基、6-n-ヘキシルオキシヘキシル基、6-n-デシルオキシヘキシル基、4-メトキシシクロヘキシル基、7-メトキシヘプチル基、7-エトキシヘプチル基、7-イソプロポキシヘプチル基、8-メトキシオクチル基、8-エトキシオクチル基、9-メトキシノニル基、9-エトキシノニル基、10-メトキシデシル基、10-エトキシデシル基、10-n-ブトキシデシル基、11-メトキシウンデシル基、12-メトキシドデシル基、12-エトキシドデシル基、12-イソプロポキシドデシル基、14-メトキシテトラデシル基、シクロヘキシルオキシエチル基、シクロヘキシルオキシプロピル基などが挙げられる。

- [0071] また、MSGが、化学式(11)、チエノチオフエン、ジチエノチオフエン、ターチオフエン、及び一般式(12)からなる群より選ばれるメソゲン骨格である場合、二つある末端の環のうち一方の環の水素原子が $R_1-C\equiv C-$ (R_2)_p-基で置換されており、もう一方の環の水素原子が非環式若しくは環式の炭素原子数2~20のアルキル基、炭素原子数2~20のアルキル基で置換されていても良い芳香族炭化水素基、又は炭素原子数2~20のアルキル基で置換されていても良い複素芳香族環基で置換されている。
- このような非環式若しくは環式の炭素原子数2~20のアルキル基、炭素原

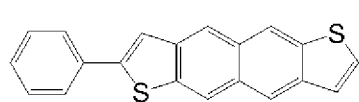
子数2～20のアルキル基で置換されていても良い芳香族炭化水素基、又は炭素原子数2～20のアルキル基で置換されていても良い複素芳香族環基としては、前記の(A-5)、(A-6)、及び(B-1)に記載の基が挙げられる。

[0072] 次に、本発明の一般式(1)で表される化合物の R_2 は、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、又は1,4-フェニレン基であり、 p は0又は1の整数である。 p が1の場合には、前記のMSGとフェニレン基が連結し、一つの電荷輸送ユニットとして働くため、前記のMSGの縮環数が少ない場合においても、高い移動度の化合物を得ることができる。より高い移動度を得るために、フェニレン基は1,4-フェニレン基が好ましい。また、前記MSGとフェニレン基が連結する場合(即ち p が1の場合)、MSGの縮環数は好ましくは2～7であり、移動度と溶解性とのバランスを考慮すると、3～6であることが更に好ましい。

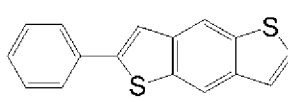
[0073] MSGとフェニレン基が連結する場合(即ち p が1の場合)の好ましい構造としては、化22が挙げられる。

[0074]

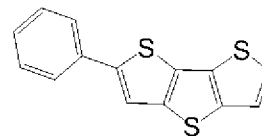
[化22]



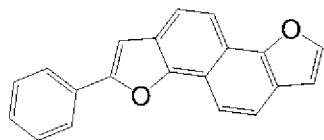
(II-25)



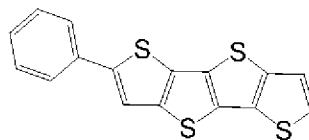
(II-26)



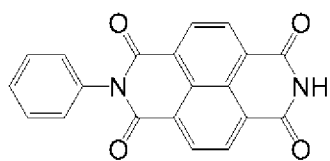
(II-27)



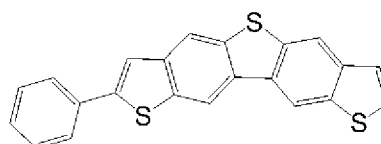
(II-28)



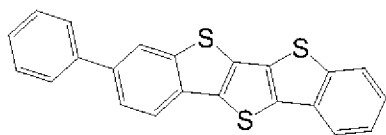
(II-29)



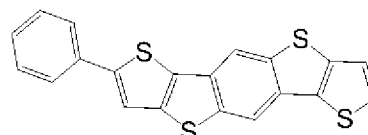
(II-30)



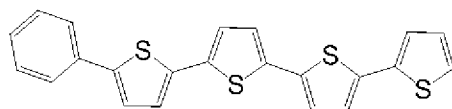
(II-31)



(II-32)



(II-33)

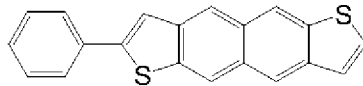


(II-34)

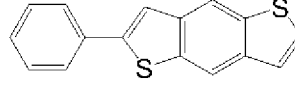
[0075] また、メソゲン基骨格の合成や、製膜性を得るためのメソゲン基の水素原子のうち一つへの $R_1-C\equiv C-(R_2)_p$ -基 ($P=1$ の場合)の導入の容易さから、さらに好ましいメソゲン骨格の構造としては、化23が挙げられる。

[0076]

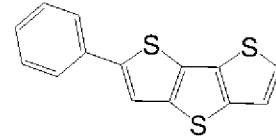
[化23]



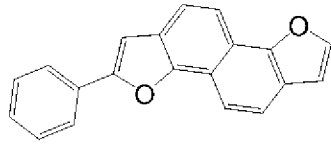
(III-11)



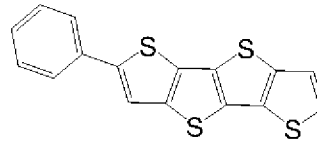
(III-12)



(III-13)



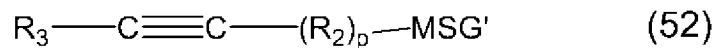
(III-14)



(III-15)

[0077] 上述の通り、本発明に係る好ましい構造としては、下記一般式(52)が挙げられる。

[0078] [化24]



[0079] (R_3 は、芳香族炭化水素基又は複素芳香族環基を表し、当該芳香族炭化水素基及び当該複素芳香族環基中の1つ又は2つ以上の水素原子は、非環式又は環式の炭素原子数1~20のアルキル基、またはハロゲン基で置換されていてもよく、当該アルキル基は該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ が、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'$ 、又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲン基又はニトリル基によって置換されていてもよい(ただし、 R' は炭素原子数1~20の非環式又は環式アルキル基を表す)。

MSG' は、前記一般式(2)乃至(10)、又は前記一般式(11)、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、ターチオフェンから選ばれるメソゲン骨格であり、当該 MSG' の水素原子のうち一つが $R_3-C\equiv C-(R_2)_p-$ 基で置換されており、それ以外の水素原子は、非環式又は環式の炭素原子数1~20のアルキル基で置換されていても良く、当該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ は、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N$

R' -又は-C≡C-で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲン基又はニトリル基によって置換されていてもよい（ただし、R' は炭素原子数1～20の非環式又は環式アルキル基を表す）。

R₂及びpは前記と同義である。）

[0080] MSG' の縮環数が多くなると、π共役が拡張して移動度が高くなる傾向がある一方、溶媒への溶解性が低下することになる。従って、移動度と溶解性のバランスから、メソゲン基の縮環数は好ましくは2～7であり、より好ましくは3～6である。

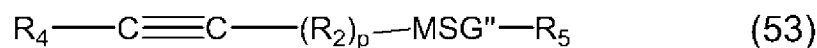
[0081] また、MSG' に複素芳香族環を含むと、高電子密度化により移動度が高くなることに加え、得られる化合物の大気安定性が向上する傾向がある。従って、本発明の化合物を有機半導体インクとして使用する場合には、当該MSG' は芳香族炭化水素基よりも複素芳香族環基であることが特に好ましい。

[0082] 以上を勘案して、特に好ましいMSG' 骨格は具体的には前記記載の化20で表される。

[0083] また、MSG' 骨格の合成や、製膜性を得るためのMSG' の水素原子のうち一つへのR₃-C≡C-(R₂)_p基の導入の容易さから、さらに好ましいメソゲン骨格は、前記記載の化21で現される。

[0084] 更に、本発明の化合物は、特に、下記一般式(53)で表される化合物が好ましい。

[0085] [化25]



[0086] (R₄は、芳香族炭化水素基又は複素芳香族環基を表し、当該芳香族炭化水素基及び当該複素芳香族環基中の1つ又は2つ以上の水素原子は、非環式又は環式の炭素原子数1～20のアルキル基、またはハロゲン基で置換されていてもよく、当該アルキル基は該アルキル基中の1つ又は2つ以上の-CH₂-が、任意に、酸素原子が直接隣接しないように、-O-で置換されてもよい

。

MSG' ' は、前記一般式 (2) 乃至 (10)、又は前記一般式 (11)、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、ターチオフェンから選ばれるメソゲン骨格であり、当該MSG' ' の水素原子のうち一つが $R_4-C\equiv C-(R_2)_p$ -基で置換されており、それ以外の水素原子のうち少なくとも一つは R_5 で置換されている。

R_5 は非環式又は環式の炭素原子数 1~20 のアルキル基を表し、当該アルキル基中の 1 つ又は 2 つ以上の $-CH_2-$ は、任意に、酸素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ で置換されていてもよい。 R_2 及び p は前記と同義である。

)

[0087] MSG' ' の縮環数が多くなると、 π 共役が拡張して移動度が高くなる傾向がある一方、溶媒への溶解性が低下することになる。従って、移動度と溶解性のバランスから、メソゲン基の縮環数は好ましくは 2~7 であり、より好ましくは 3~6 である。

[0088] また、MSG' ' に複素芳香族環を含むと、高電子密度化により移動度が高くなることに加え、得られる化合物の大気安定性が向上する傾向がある。従って、本発明の化合物を有機半導体インクとして使用する場合には、当該MSG' ' は芳香族炭化水素基よりも複素芳香族環基であることが特に好ましい。

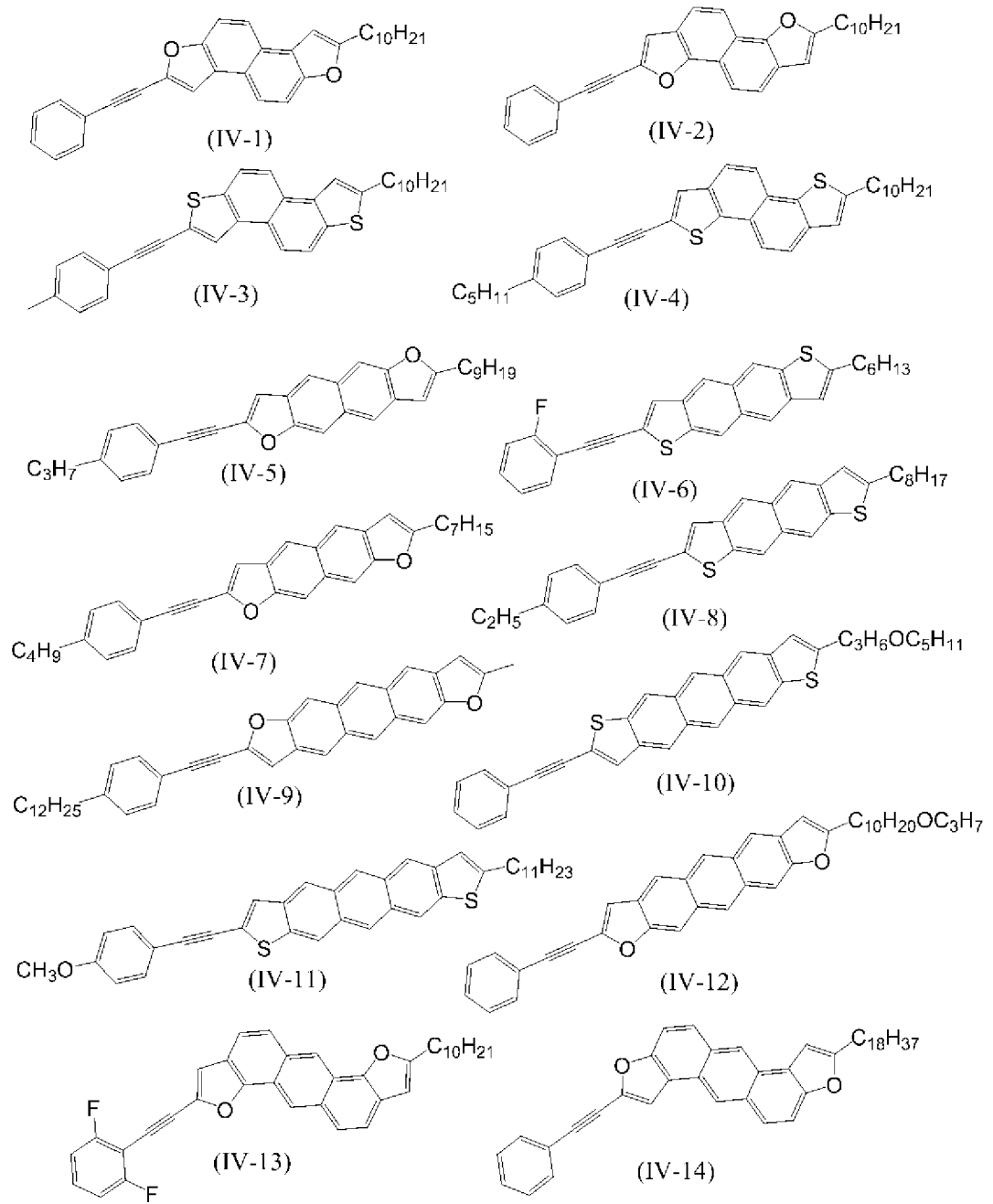
[0089] 以上を勘案して、特に好ましいMSG' ' 骨格は具体的には前記記載の化 20 で表される。

[0090] また、MSG' ' 骨格の合成や、製膜性を得るためのMSG' ' の水素原子のうち一つへの $R_4-C\equiv C-(R_2)_p$ 基の導入の容易さから、さらに好ましいMSG' ' 骨格は、前記記載の化 21 で現される。

[0091] 更に、本発明の具体的な化合物として、化 26~化 29 を挙げるができるが、これらに限られるものではない。

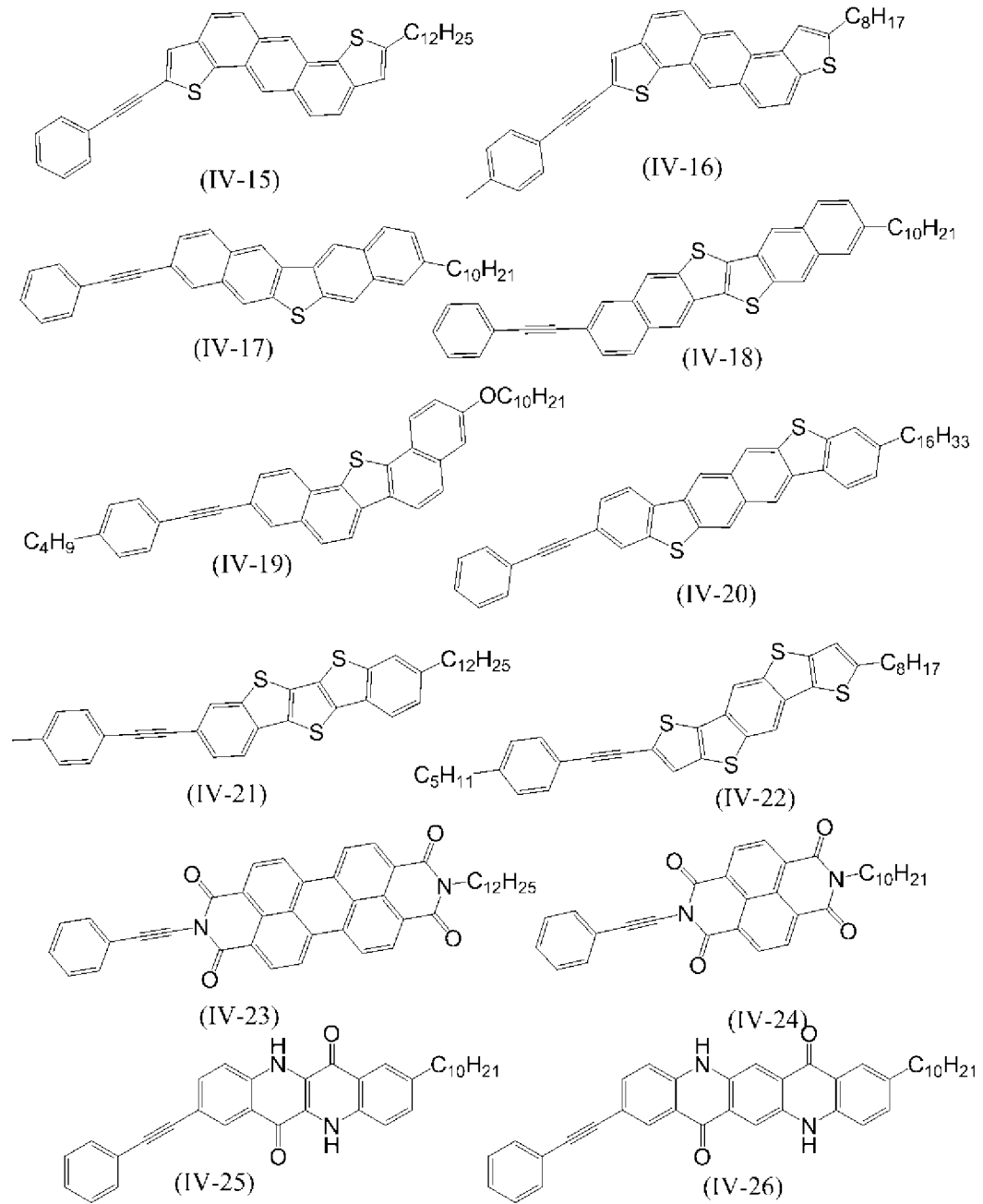
[0092]

[化26]



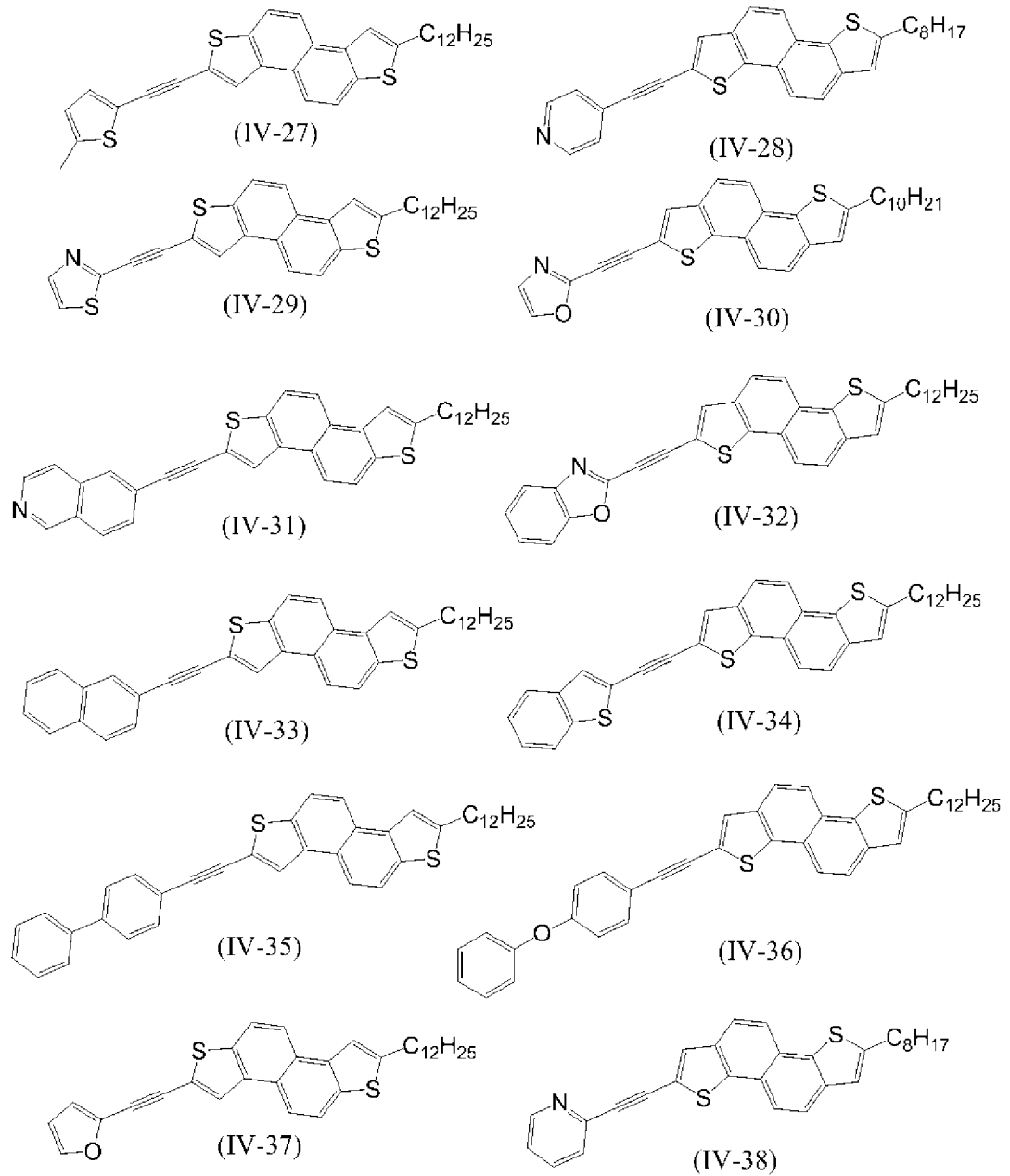
[0093]

[化27]



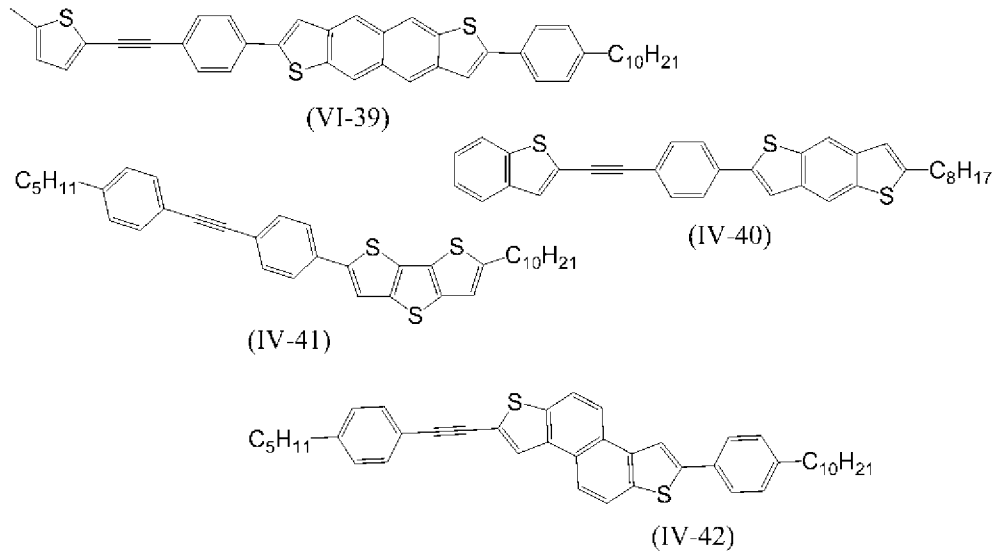
[0094]

[化28]



[0095]

[化29]



[0096] (本発明化合物の合成)

本発明化合物の合成は、公知慣用の方法を組み合わせて行うことができる。

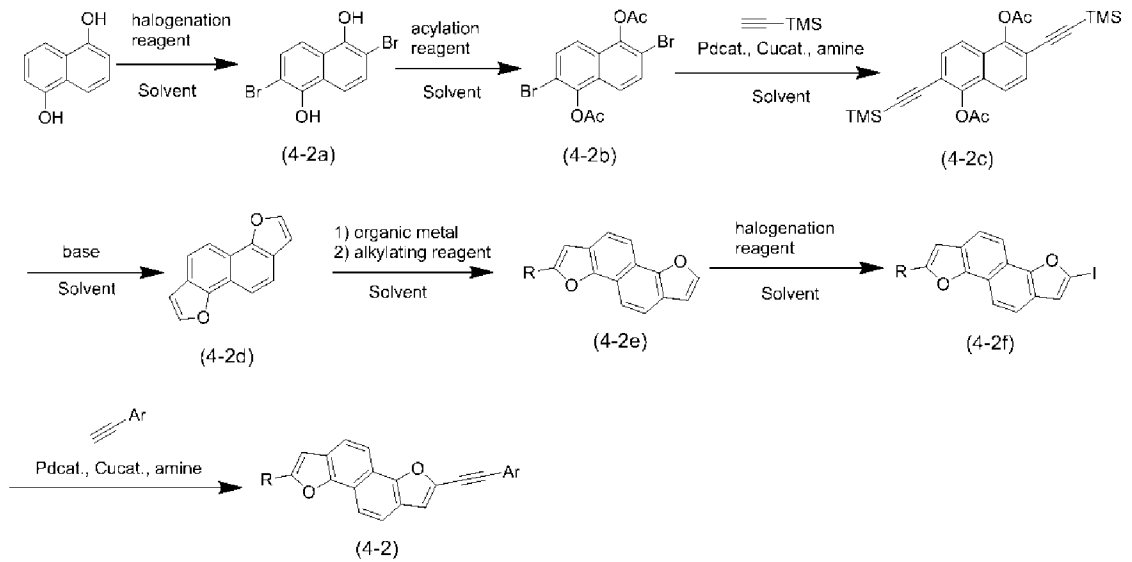
。

合成経路の一例は、以下を挙げる事ができる。

[0097] (合成ルートの一例)

上述の化26の(IV-2)で表される化合物の場合、化30で示されるスキームによって合成できる。

[0098] [化30]



[0099] 先ず1, 5-ジヒドロキシナフタレンとハロゲン化剤とを反応させ、ジハロ

ゲノジヒドロキシナフタレン（4-2 a）を得る。

ハロゲン化剤としては、例えば、塩素、塩化スルフリル等の塩素化剤；臭素、N-ブロモイソシアヌル酸ナトリウム、N-ブロモスクシニックイミド、N-ブromoフタリックイミド等の臭素化剤；ヨウ素、塩化ヨウ素、N-ヨードスクシニックイミド等のヨウ素化剤等が挙げられ、これらは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

ハロゲン化剤の使用量は、目的とするジハロゲン体が得られる範囲であれば限定されないが、一般的にはジヒドロキナフタレンに対し通常1~50当量であり、ジハロゲン体の収率を高め、多ハロゲン体の副生を抑制するためには、1.8~5当量が好ましい。

溶媒としては、反応に不活性である限り特に制限はなく、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、ジブチルエーテル等のエーテル溶媒、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル等のエステル溶媒、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロジノン等のアミド溶媒、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄溶媒、アセトニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒、酢酸、プロピオン酸、酪酸等のカルボン酸溶媒等を挙げることができ、これらの溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0100] 反応温度は、目的とするジハロゲン体が得られる温度であれば特に制限されず、例えば、-20℃~200℃の範囲であれば良い。

本反応は触媒を使用しなくても進行するが、反応時間の短縮や反応選択性を高めるために、鉄粉、三塩化鉄、三臭化鉄、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ素等の触媒を使用しても構わない。これらの触媒は単独でも混合して使用でき、その使用量は、特に制限されず、例えば、ハロゲン化剤に

対して0.001～10当量であればよい。

[0101] 続いて(4-2a)とアシル化剤とを反応させジアシロキシジハロゲノナフタレン(4-2b)を得る。

アシル化剤としては、公知のカルボン酸から誘導されるカルボン酸無水物、またはカルボン酸ハロゲン化物を使用できる。

前記カルボン酸としては、例えば酢酸、n-プロピオン酸、n-酪酸、n-吉草酸、n-ヘキサン酸、n-ヘプタン酸、i-ヘプタン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、n-ノナン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、n-デカン酸、n-ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ベヘン酸等の脂肪酸、安息香酸、メチル安息香酸、オクチル安息香酸等の芳香族カルボン酸等が挙げられる。

その使用量はジハロゲノジヒドロキナフタレンに対し通常1.5～50当量であり、反応収率を高めるために2～5当量が好ましい。

溶媒としては、反応に不活性である限り特に制限はなく、例えば、上記記載の溶媒が使用でき、これらの溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0102] 反応温度としては、(4-2b)が得られる条件であれば特に制限されず、例えば、-20℃～200℃、好ましくは、0℃～150℃程度である。当該反応は触媒を使用しなくても進行するが、反応時間の短縮や収率向上のために触媒を使用しても構わない。触媒としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等の第3級アミン、ピリジン、ピコリン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、t-ブチルピリジンのようなモノアルキル置換ピリジン類、2,3-ジメチルピリジン、2,4-ジメチルピリジン、2,5-ジメチルピリジン、2,6-ジメチルピ

リジン、3,5-ジメチルピリジン、2-メチル-5-エチル-ピリジン、2,6-ジイソプロピルピリジン、2,6-ジtert-ブチルピリジンなどのジアルキルピリジン類等のピリジン誘導体等が挙げられ、これらの触媒は単独で又は二種以上組み合わせて使用でき、その使用量はアシル化剤に対し0.001~10当量であれば良い。

[0103] 次に、ジアシロキシジハロゲノナフタレンとシリル化末端アセチレンとを、パラジウム触媒と銅触媒とアミンの存在下、園頭カップリング反応させ、ビス(シリル化エチニル)アシロキシナフタレン(4-2c)を得る。

シリル化末端アセチレンとしては例えば、トリメチルシリルアセチレン、トリエチルシリルアセチレン、トリエチルシリルアセチレン等が挙げられ、その使用量は(4-2b)に対し通常1.5~50当量であり、反応収率を高めるために2~5当量が好ましい。

パラジウム触媒としては、例えば、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)、ビス[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム(0)、ビス(トリエチルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム(0)等の0価のパラジウム化合物、

ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、塩化アリルパラジウム(II)ダイマー、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、酢酸ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、塩化(cis,cis-1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)2,4-アセチルアセトナート(II)、塩化パラジウム(II)等のII価のパラジウム化合物等を挙げることができる。

前記パラジウム触媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用でき、その使用量は、(4-2c)が得られる範囲であれば特に制限されず、(4-2b)に対して0.001~10当量である。

[0104] 更に、パラジウム触媒の活性を高めるために、配位子を併用しても構わない。

配位子としては例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ(n-ブチル)ホスフィン、トリt-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン等の単座ホスフィン系配位子、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフタレン、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン等の二座ホスフィン系配位子等が挙げられる。

前記配位子は、単独で又は二種以上組み合わせて使用でき、その使用量は、(4-2c)が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、パラジウム触媒に対して0.1~10当量である。

[0105] また、銅触媒としては例えば、よう化銅、臭化銅、塩化銅、酢酸銅、トリフルオロ酢酸銅、シアン化銅、トリフルオロメタンスルホン酸銅等を挙げることができ、これらは、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよく、その使用量は、(4-2c)が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、ジアシロキシジハロゲノナフタレンに対して0.001~10当量、好ましくは0.01~1当量である。

アミンとしては例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等の第1級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジン等の第2級アミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザ-ビシクロ[2. 2. 2]オクタン等の第3級アミンを挙げることができる。

[0106] 前記アミンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用でき、その使用量は、(4-2c)が得られる範囲であれば特に制限はなく、(4-2b)に対して0.01当量以上であればよく、これらのアミンを反応溶媒として使用し

ても構わない。アミンを溶媒として使用しない場合は、反応に不活性である溶媒が使用でき、例えば、上記記載の各種溶媒が挙げられる。

反応温度としては、(4-2c) が得られる条件であれば特に制限されず、 -20°C ~ 200°C の範囲であればよい。

[0107] 次に、(4-2c) を塩基で処理して無置換ジナフトジフラン(4-2d) を得る。塩基としては、アシル基に作用するのに十分な塩基性を有している限り特に制限はなく、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等の炭酸塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等の水酸化物、フッ化カリウム、フッ化セシウム、テトラブチルアンモニウムフルオリド等のフッ化物、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、イソプロピルマグネシウムブロミド等の有機金属等が挙げられ、これらの塩基は、単独で又は二種以上組み合わせて使用でき、その使用量は、(4-2d) が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、(4-2c) に対して1~100当量、反応収率を高めるために好ましくは2~10当量である。

溶媒としては、反応に不活性である限り特に制限はなく、例えば、上記記載の溶媒が挙げられる。

反応温度としては、(4-2d) が得られる条件であれば特に制限されず、例えば、 -100°C ~ 300°C 、好ましくは、 -80°C ~ 200°C 程度である。

[0108] 続いて、(4-2d) をオルトメタル化した後、アルキル化剤と反応させてモノアルキルジナフトジフラン(4-2e) を得る。

オルトメタル化の方法としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、イソプロピルマグネシウムブロミド等の有機金属を作用させる方法を挙げることができ、これらは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

有機金属の使用量は、(4-2e) が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、無置換ジナフトジフランに対して0.5~3当量であり、モノア

ルキル体の収率を高めるために0.8~1.6当量であることが好ましい。

[0109] オルトメタル化は触媒を使用しなくても進行するが、収率を高めるために触媒を使用しても構わない。触媒としては例えば、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等が挙げられ、これらは単独で又は二種以上組み合わせて使用でき、その使用量は、(4-2e) が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、有機金属に対して0.01~100当量である。

更に、オルトメタル化後に金属塩を加えて金属交換を行うことで、アルキル化剤と反応が容易になることもある。使用できる金属塩としては塩化亜鉛、臭化亜鉛、よう化亜鉛等の亜鉛塩、塩化銅、臭化銅、よう化銅等の銅塩、塩化トリメチルすず、塩化トリブチルすず等の塩化すず等を挙げられ、これらは粉末のまま加えてもよいし、溶液として加えても良い。有機金属の使用量は、(4-2e) が得られる範囲であれば特に制限されないが、一般的には上記のオルトメタル化剤に対して当量以上である。

アルキル化剤としては例えば、塩化アルキル、臭化アルキル、よう化アルキル等のハロゲン化アルキル、アルキルメタンスルホン酸エステル、アルキルp-トルエンスルホン酸エステル等のスルホン酸エステル等を挙げることができる。

アルキル化剤の使用量は、(4-2e) が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、無置換ジナフトジフランに対して1~10当量、好ましくは1~3当量である。

[0110] 溶媒としては、反応に不活性である限り特に制限はなく、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、ジブチルエーテル等のエーテル溶媒、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒等を挙げることができる。

反応温度としては、(4-2e) が得られる条件であれば特に制限されず、例えば、-100℃~200℃、好ましくは、-80℃~150℃程度であ

る。

[0111] 次に、(4-2 e) とハロゲン化剤とを反応させてモノアルキルモノハロゲンジナフトジフラン(4-2 f)を得る。

この反応は、上記の(4-2 a)のハロゲン化反応と同じ条件で行うことができる。

[0112] 最後に、(4-2 f) とアリール化末端アセチレンとを、パラジウム触媒と銅触媒とアミンの存在下、上述の(4-2 c)同様に園頭カップリングさせ、目的とする(4-2)の化合物を得ることができる。

[0113] アリール化末端アセチレンとしてはエチニルベンゼン、4-メチルエチニルベンゼン、4-エチルエチニルベンゼン、4-プロピルエチニルベンゼン、4-ブチルエチニルベンゼン、4-ペンチルエチニルベンゼン等のアルキルエチニルベンゼン、4-メトキシエチニルベンゼン、4-フェノキシエチニルベンゼン等のアルコキシエチニルベンゼン、2-ピリジルアセチレン、3-ピリジルアセチレン、2-チエニルアセチレン、3-チエニルアセチレン等のヘテロアリールアセチレン等を挙げることができる。

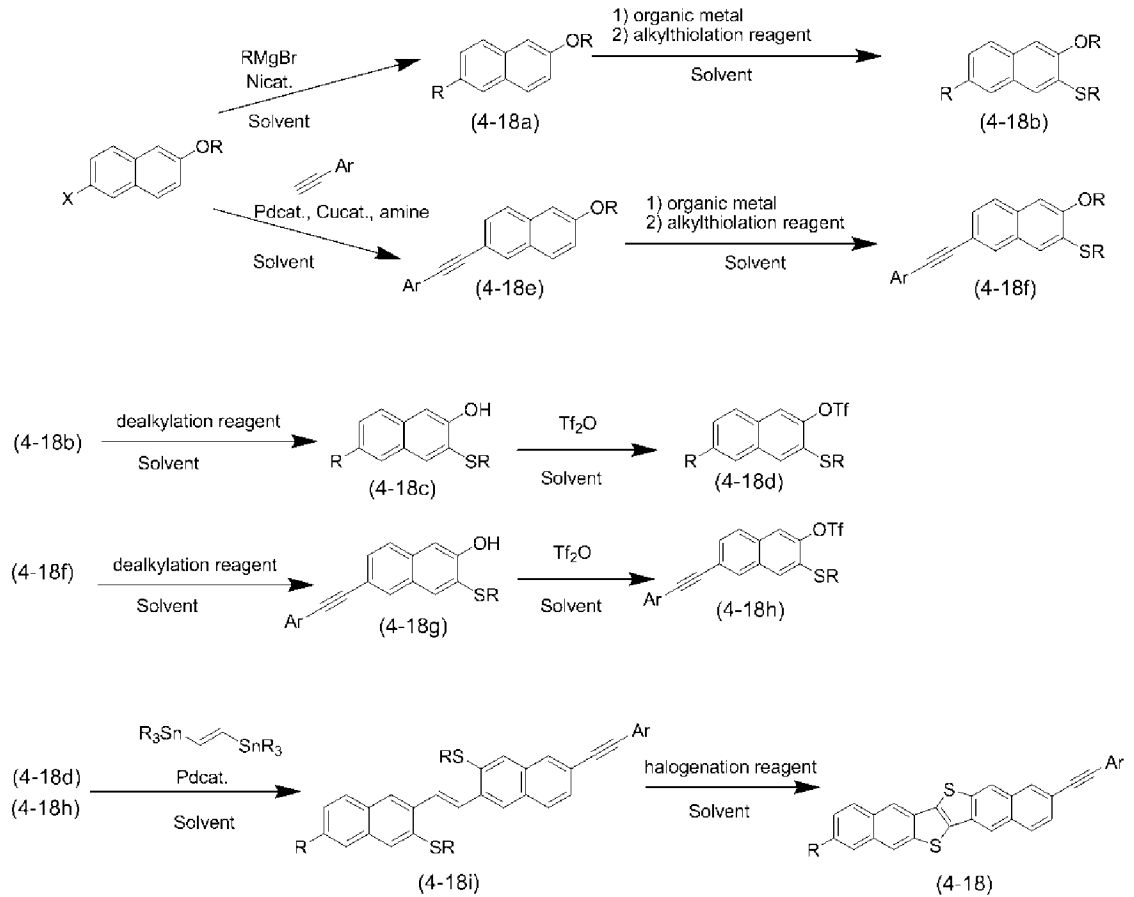
アリール化末端アセチレンの使用量は、(4-2)が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、(4-2 f)に対して1~10当量、好ましくは1~3当量である。

以上の化26の(IV-2)の合成方法において、出発原料を1,5-ジヒドロキシナフタレン又は2,6-ジヒドロキシナフタレンを使用し、類似の合成を行うことで、化26又は化27に示される(IV-1)~(IV-16)の化合物を得ることができる。

[0114] また、化27に例示したジナフトチエノチオフェン誘導体(IV-18)は、例えば、化31で示されるスキームにより、(4-18 d)で表される化合物と(4-18 h)で表される化合物をカップリング反応して得ることができる。

[0115]

[化31]



[0116] 一方のユニットとなる (4-18d) の合成では、先ず、アルコキシハロゲンナフタレンとグリニャール試薬とをニッケル触媒下で反応させ、アルコキシアルキルナフタレン (4-18a) を得る。

アルコキシハロゲンナフタレンとしては、ナフタレンの二つのベンゼン環それぞれのベータ位に一つずつアルコキシ基と、ふっ素、塩素、臭素、よう素等のハロゲン原子が置換したものが用いられる。

[0117] アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、メトキシメトキシ基、ベンジルオキシメトキシ基、メトキシエトキシメトキシ基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、メチルチオメチル基、フェニルチオメチル基、アジドメトキシ基、シアノメトキシ基、*t*-ブチルジフェニルシリルエトキシ基、2-テトラヒドロピラニルエーテル基等が挙げられる。

グリニャール試薬としては、メチルマグネシウムクロリド又はブロミド、エチルマグネシウムクロリド又はブロミド、イソプロピルマグネシウムクロリド

ド又はブロミド、ブチルマグネシウムクロリド又はブロミド等の市販のグリニャール試薬を使用しても良いし、アルキルハライドと金属マグネシウムから調製しても構わない。

グリニャール試薬の使用量は、(4-18a)が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、アルコキシハロゲノナフタレンに対して0.5~10当量、反応収率を高めるために好ましくは0.9~3当量である。

[0118] ニッケル触媒としては、例えば、ニッケル(0)粉末、テトラキス(トリフェニルホスフィン)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)等の0価のニッケル化合物；

ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)、塩化ニッケル(II)、臭化ニッケル(II)、よう化ニッケル(II)、硫酸ニッケル(II)、硝酸ニッケル(II)、酢酸ニッケル(II)、ニッケル(II)アセチルアセトナート、ジクロロ[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)、ジクロロ[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)、ジクロロ(トリ-tert-ブチルホスフィン)ニッケル(II)、ジクロロ[1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)、ジクロロビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル(II)、ジクロロ(2,2'-ビピリジル)ニッケル(II)等のII価のニッケル化合物等が挙げられる。

前記ニッケル触媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用しても良く、その使用量は、(4-18a)が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、アルコキシハロゲノナフタレンに対して0.005~50当量、好ましくは0.05~5当量である。

[0119] 溶媒としては、反応に不活性である限り特に制限はなく、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、ジブチルエーテル等のエーテル溶媒、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒等を挙げるができる。

反応温度は、(4-18a) が得られる条件であれば特に制限されず、例えば、 -100°C ~ 200°C 、好ましくは、 -80°C ~ 150°C である。

[0120] 次に、(3-18a) をオルトメタル化した後、チオアルキル化剤と反応させてチオアルコキシアルコキシアルキルナフタレン(4-18b)を得る。オルトメタル化は、上述の(4-2e)の試薬および合成条件が参考にできる。

チオアルキル化剤としては、例えば、ジメチルジスルフィド、ジエチルスルフィド、ジプロピルジスルフィド等のジスルフィド；、S-メチルメチルチオスルホナート、S-メチルフェニルチオスルホナート等のS-アルキルチオスルホナート等を挙げることができる。

チオアルキル化剤の使用量は、(4-18b) が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、アルコキシハロゲノナフタレンに対して0.5~100当量、好ましくは1~10当量である。

[0121] 続いて、(4-18b) を脱アルキル化剤と反応させてチオアルコキシヒドロキシアルキルナフタレン(4-18c)を得る。

脱アルキル反応としては、第5版実験化学講座 第14巻 307~314頁(丸善株式会社)が参考にでき、脱アルキル化剤としては、例えば、臭化トリメチルシラン、よう化トリメチルシラン、四塩化珪素-よう化ナトリウム、メチル三塩化珪素-よう化ナトリウム等の珪素試薬、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、塩化アルミニウム、臭化水素酸、よう化水素酸、トリフルオロ酢酸等のルイス酸、ナトリウムメトキシド、ナトリウムチオエトキシド、カリウムチオフェノキシド等の求核性試薬、 $\text{H}_2/\text{Pd}-\text{C}$ 、 $\text{H}_2/\text{Pd}(\text{OH})_2$ 、 H_2/PdO_2 等の接触水素化試薬等を挙げることができる。

脱アルキル化剤の使用量は、(4-18c) が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、チオアルコキシアルコキシアルキルナフタレンに対して0.5~100当量、好ましくは1~10当量である。

溶媒としては、反応に不活性である限り特に制限はなく、例えば、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族炭

化水素溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、アセトニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒等を挙げることができる

反応温度としては、(4-18c) が得られる条件であれば特に制限されず、例えば、-100℃~200℃、好ましくは、-80℃~150℃程度である。

[0122] 次に、(4-18c) をトリフルオロメタンスルホン酸無水物と反応させてチオアルコキアルキルナフチルトリフラート(4-18d)を得る。

トリフルオロメタンスルホン酸無水物の使用量は、(4-18d) が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、チオアルコキシヒドロキシアルキルナフタレンに対して1~100当量、好ましくは1~10当量である。

触媒としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等の第3級アミン、ピリジン、ピコリン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、t-ブチルピリジンのようなモノアルキル置換ピリジン類、2, 3-ジメチルピリジン、2, 4-ジメチルピリジン、2, 5-ジメチルピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、3, 5-ジメチルピリジン、2-メチル-5-エチルピリジン、2, 6-ジイソプロピルピリジン、2, 6-ジt-ブチルピリジンなどのジアルキルピリジン類等のピリジン誘導体等を用いることができる。

[0123] 前記触媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用しても良く、その使用量はトリフルオロメタンスルホン酸無水物に対し0. 001~1000当量であり、好ましくは0. 01~100当量である。

溶媒としては、反応に対して不活性なものであれば何れも使用でき、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジメトキ

シエタン、ジブチルエーテル等のエーテル溶媒、*n*-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族炭化水素溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、アセトニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒等を挙げることができる。

反応温度としては、(4-18 d) が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、-20℃~200℃、好ましくは、0℃~150℃である。

[0124] また、もう一方のユニットとなる(4-18 h) の合成では、先ず、アルコキシハロゲノナフタレンとアリアル化末端アセチレンとを、パラジウム触媒と銅触媒とアミンの存在下、園頭カップリング反応させ、アルコシアリアルエチニルナフタレン(4-18 e) を得る。

本反応は、上述の(4-2) の反応と同条件で行うことができる。

[0125] 次に、(4-18 e) をオルトメタル化した後、チオアルキル化剤と反応させてチオアルコシアルコシアリアルエチニルナフタレン(4-18 f) を得る。

本反応は、上述の(4-18 b) の合成方法が参考にできる。

[0126] 続いて、(4-18 f) を脱アルキル化剤と反応させてチオアルコシヒドロコシアリアルエチニルナフタレン(4-18 g) を得る。

本反応は、上述の(4-18 c) の合成方法が参考にできる。

[0127] 更に、(4-18 g) をトリフルオロメタンスルホン化剤と反応させてチオアルコシアリアルエチニルナフチルトリフラート(4-18 h) を得る。

本反応は、上述の(4-18 d) の合成方法が参考にできる。

[0128] 上述のように得た(4-18 d) と(4-18 h) を使用し、パラジウム触媒存在下、*trans*-1, 2-ビス(トリブチルすず)エチレンとカップリング反応することにより、ジナフチルエチレン誘導体(4-18 i) を得る。

パラジウム触媒や反応溶媒は、上述の(4-2c)の合成方法に記載のものが使用できる。

本反応は、パラジウム触媒のみでも進行するが、反応時間の短縮または収率向上のために助触媒を使用しても構わない。助触媒としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化亜鉛等の金属ハロゲン化物、トリフェニルホスフィン、トリフェニルアルシン等の配位性化合物等を挙げることができ、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。助触媒の使用量は、(4-18i)が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、パラジウム触媒に対して0.01~200当量、好ましくは0.1~20当量である。また、(4-18d)と(4-18h)とビス(ジブチルすず)エチレンの使用量比は、目的とする(4-18i)が得られる条件であれば、特に制限はないが、例えば、(4-18d)/(4-18h)/ビス(ジブチルすず)エチレン=1/0.1~10/0.05~5である。

反応温度としては、(4-18i)が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、-20℃~300℃、好ましくは、0℃~200℃である。

[0129] 最後に、(4-18i)をハロゲン化剤と反応、閉環させ、アルキルアリアルエチニルナフト[2,3-b:2',3'-f]チエノ[3,2-b]チオフェン(4-18)を得る。

[0130] ハロゲン化剤は、上述の(4-2a)合成方法に記載のものをそのまま使用できる。

本反応は触媒を使用しなくとも進行するが、反応時間の短縮または収率向上のために触媒を使用しても構わない。触媒として例えば、よう化銅、臭化銅、塩化銅、酢酸銅、トリフルオロ酢酸銅、シアン化銅、トリフルオロメタンスルホン酸銅等の銅触媒を用いることができる。

前記銅触媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用でき、その使用量は、(4-18)が得られる範囲であれば特に制限されず、例えば、ジナフチルエチレン誘導体に対して0.001~10当量、好ましくは0.01~1当量である。

[0131] 溶媒としては、反応に不活性である限り特に制限はなく、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、ジブチルエーテル等のエーテル溶媒、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル等のエステル溶媒、*n*-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族炭化水素溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロジノン等のアミド溶媒、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄溶媒、アセトニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒、酢酸、プロピオン酸、酪酸等のカルボン酸溶媒等を挙げることができる。

反応温度としては、(4-18)が得られる条件であれば特に制限されず、例えば、-20℃~300℃、好ましくは、0℃~200℃である。

[0132] (電子構造)

本発明に関わる有機半導体材料をデバイスに応用する観点からみると、コア部のHOMO、LUMOのエネルギー準位も重要となる。一般に、有機半導体材料のHOMO、LUMOレベルは、それぞれ陽極、陰極と電気的な接触の目安を与え、電極材料の仕事関数との差によって決まるエネルギー障壁の大きさによって電荷注入が制限されることになるので、注意が必要である。金属の仕事関数は、しばしば、電極として用いられる物質の例をあげると、銀(Ag) 4.0 eV、アルミニウム(Al) 4.28 eV、金(Au) 5.1 eV、カルシウム(Ca) 2.87 eV、クロム(Cr) 4.5 eV、銅(Cu) 4.65 eV、マグネシウム(Mg) 3.66 eV、モリブデン(Mo) 4.6 eV、白金(Pt) 5.65 eV、インジウムスズ酸化物(ITO) 4.35~4.75 eV、酸化亜鉛(ZnO) 4.68 eVであるが、前述の観点から、有機半導体材料と電極物質との仕事関数の差は1 e

V以下が好ましく、より、好ましくは0.8 eV以下、さらに好ましくは、0.6 eV以下である。金属の仕事関数は、必要に応じて、下記の文献を参照することができる。

文献D：化学便覧 基礎編 改訂第5版 11-608-610 14. 1
b 仕事関数 (丸善出版株式会社) (2004)

[0133] (移動度)

本発明の化合物を有機半導体材料として使用する場合の移動度は、ホールや電子などのキャリアの移動度であり、有機半導体材料の半導体性能を表す指標となる。移動度には、TOF (Time-of-Flight) 法による移動度 (μ^{TOF} : 単位 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)、およびトランジスタにより求められる移動度 (μ^{FET} : 単位 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) があり、 μ^{TOF} や μ^{FET} が高いほど、キャリアが流れ易いことになる。

移動度 (μ^{TOF}) は、TOF測定用セルの電極間の電圧をV、電極間距離をd、光電流の波形から算出した膜厚中を横切る時間をTrとし、下記式(i)により求められる。また、移動度 (μ^{FET}) は、ドレイン電圧V_dを固定し、ゲート電圧V_{sg}を変化させることによって得られる伝達特性の曲線を用いて、下記式(ii)により求められる。なお、以下において、 μ^{FET} を単に μ と表記することが有る。

[0134] [数1]

$$\mu^{\text{TOF}} = d^2 / (V / T_r) \quad \dots (i)$$

[0135] [数2]

$$I_d = (W / 2L) \cdot C \cdot \mu^{\text{FET}} \cdot (V_{sg} - V_T)^2 \quad \dots (ii)$$

[0136] (式(ii)中、Cはゲート絶縁膜の単位面積当たりの電気容量、I_dはドレイン電流、Lはチャンネル長、Wはチャンネル幅、V_Tは閾値電圧である。)

[0137] (有機半導体インク)

本発明の化合物を有機半導体材料として利用する際、真空蒸着して半導体膜を形成しても構わないが、低温製膜が可能で、生産性に優れる印刷用インク

として使用されることが好ましい。インクを調製するためには、本発明の化合物を溶媒に溶解し、半導体性能を損なわない範囲で、印刷適性を付与するために、フッ素系やシリコン系などのレベリング剤、およびポリスチレンやアクリル樹脂などの高分子化合物を粘度調整剤として添加することもできる。

使用する有機溶媒は何を用いても構わず、また2種以上の有機溶媒を混合して用いても良い。具体的には、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカン、*n*-ドデカンなどの脂肪族系溶媒；シクロヘキサンなどの脂環式系溶媒；ベンゼン、トルエン、クメン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、*p*-シメン、メシチレン、アニソール、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、2,5-ジメチルアニソール、3,5-ジメトキシトルエン、2,4-ジメチルアニソール、フェネトール、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、1,5-ジメチルテトラリン、*n*-プロピルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン、*n*-ペンチルベンゼン、1,3,5-トリエチルベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等の芳香族系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、アニソール、ベンジルエチルエーテル、エチルフェニルエーテル、ジフェニルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル等のエーテル系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、エチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン系溶媒；その他ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミドなどが挙げられるが、これらに限定されることはない。

[0138] 調製された液体組成物における本発明の化合物の濃度としては、0.01~20重量%であることが好ましく、さらには0.1~10重量%であることが好ましい。

使用する有機溶媒は1種類でもよいが、所望の均質性の高い薄膜を得るため、複数の種類の溶媒を混合して用いてもよい。

また、本発明の有機半導体インクは、本発明の化合物以外に、他の有機半導体材料、即ち、電子供与性材料、電子受容性材料、電子輸送性材料、正孔輸送性材料、発光材料、光吸収材料等を含んでも良い。そのような材料としては、例えば、半導体的性質を示す π 共役系ポリマー、半導体的性質を示す非 π 共役系ポリマー、低分子系有機半導体化合物等が挙げられる。

本発明の有機半導体インクは、分子配置の秩序性が高い、均質な有機半導体膜を与える。それ故、得られる有機半導体膜は、高い移動度を発現することができる。また、分子配置の秩序性が高い膜を得るために、特殊な印刷製膜や、熱アニールなどの特別な処理を行う必要がなく、当該インクを滴下、乾燥するだけでも高い移動度の有機半導体膜が得られる。

[0139] (有機半導体デバイス)

次に、本発明の有機半導体デバイスについて説明する。本発明の有機半導体デバイスは、本発明の化合物を、活性層部(半導体層)に含有する有機半導体デバイスである。有機半導体デバイスの具体例として、ダイオード；メモリ；フォトダイオード、太陽電池、受光素子等の光電変換素子；電界効果型トランジスタ、静電誘導型トランジスタ、バイポーラトランジスタ等のトランジスタ；電界発光素子(有機EL)や発行トランジスタ等の発光素子；温度センサー、化学センサー、ガスセンサー、湿度センサー、放射線センサー、バイオセンサー、血液センサー、免疫センサー、人工網膜、味覚センサー、圧力センサー等のセンサー類；RFID等ロジック回路ユニット等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

中でも、本発明の有機半導体材料は、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い電荷移動度を有するので、有機トランジスタまたは発光トランジスタへの応用が特に有用である。有機トランジスタは、ディスプレイを構成する画素のスイッチング用トランジスタ、信号ドライバー回路素子、メモリ回路素子、信号処理回路素子等として好適に使用できる。前記ディスプレイの例としては、液晶

ディスプレイ、分散型液晶ディスプレイ、電気泳動型ディスプレイ、粒子回転型表示素子、エレクトロクロミックディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、電子ペーパー等が挙げられる。

[0140] (有機トランジスタ)

次に本発明の化合物を含有する有機トランジスタについて説明する。

有機トランジスタは、通常、ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極、およびゲート絶縁層、有機半導体層を有して成るものであり、各電極や各層の配置によって種々のタイプのトランジスタがあるが、本発明の化合物はトランジスタの種類に限定されることなく、何れのトランジスタにも使用することができる。トランジスタの種類については、アルドリッチ社の材料科学の基礎第6号「有機トランジスタの基礎」などを参照することができる。

[0141] 一例として、図1にトップコンタクト型トランジスタ（以下、TC型と呼ぶ）、図2にボトムコンタクト型トランジスタ（以下、BC型と呼ぶ）の概念図を示す。図中、1は基板、2はゲート電極、3はゲート絶縁層、4は有機半導体、5はソース電極、6はドレイン電極である。

[0142] ここで、BC型は、耐熱性、耐候性や耐溶媒性につき、他の素子形成用材料（電極材料用金属やゲート絶縁材料用樹脂）より劣る半導体材料を、素子作製プロセスにおいて一番最後に扱うことから、ウエットプロセス適性（印刷や塗工などで素子を作製するための適性）に優れ、より実用的な構造である。一方で、BC型はTC型と比較して、素子特性に劣る傾向にある（アルドリッチ社の材料科学の基礎第6号「有機トランジスタの基礎」2.2節）。本発明の化合物の特徴は、公知慣用の半導体用化合物が、TC型で高特性を示しても、BC型でその特性が再現されないのに対し、後述の如く、BC型において、TC型と同等の特性を示すことにある。これは、本発明の化合物が、電極近傍においても前記の如く自己組織的に秩序化し、電極と半導体膜界面の電氣的接触が適正化される、ためと推察される。

[0143] 基板1には、シリコン、ガラス、各種樹脂材料等を用いることが出来る。各種樹脂材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、

ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、アクリル樹脂等を挙げる事ができる。このような樹脂性材料を用いることで、ガラスを用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

[0144] ゲート電極、ソース電極、又はドレイン電極の電極材料としては、導電性材料であれば特に限定されず、例えば、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ITO）、フッ素ドーピング酸化亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム混合物、リチウム／アルミニウム混合物等の金属材料をあげることが出来る。また、ドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば、導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、“ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体”なども好適に用いられる。

[0145] 電極の形成方法としては、前記材料を原料として、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、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法等のドライプロセスや、インクジェット法、グラビア印刷法、グラビアオフセット印刷法、オフセット印刷法、凸版印刷法、凸版反転印刷法、スクリーン印刷法、マイクロコンタクト印刷法、リバースコーター法、エアドクターコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ロールコ

ーター法、スクイズコーター法、含浸コーター法、トランスファーロールコーター法、キスコーター法、キャストコーター法、スプレーコーター法、静電コーター法、超音波スプレーコーター法、ダイコーター法、スピコーター法、バーコーター法、スリットコーター法、ドロップキャスト法のウエットプロセスが挙げられ、材料に応じて適宜使用することができる。より詳しくは、真空蒸着やスパッタリング等のドライプロセスを用いてパターンマスク等を介して電極形成する方法、真空蒸着やスパッタリング等のドライプロセスで形成した導電性べた膜を、公知慣用のフォトリソグラフィ法ーエッチング法で電極形成する方法、真空蒸着やスパッタリング等のドライプロセスとフォトリソグラフィ法ーリフトオフ法を組み合わせる電極形成する方法、真空蒸着やスパッタリング等のドライプロセスを用いて形成した導電性べた膜を、インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法等が挙げられる。又、導電性微粒子分散液又は導電性ポリマー溶液若しくは分散液を、直接、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビアオフセット印刷法、凸版反転印刷法、マイクロコンタクト印刷法等のウエットプロセスによりパターンニングしてもよいし、塗布製膜でべた膜を形成した後、公知慣用のフォトリソグラフィ法ーエッチング法の組み合わせやレーザアブレーション法等によりパターンニングしてもよいし、又、ウエットプロセスとフォトリソグラフィ法ーリフトオフ法を組み合わせるパターンニングしても良い。

[0146] ゲート絶縁層は、パリレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂；UV硬化性樹脂などの有機薄膜が好適に使用できるが、酸化シリコン膜などの無機材料も用いることができる。

[0147] ゲート絶縁層はスピコート法、キャスト法、ディップ法、インクジェット法、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、凸版印刷法、反転印刷法、マイクロコンタクトプリント法、ワイヤーバーコート法、スプレーコート法、ディスペンス法等の公知の湿式製膜方法により薄膜を

作製することが可能であり、必要に応じフォトリソグラフィ法で必要な形状にパターニングしても良い。

[0148] 有機半導体層は、真空蒸着法等の公知慣用の製造方法で製造することができるが、材料をを有機半導体インクとし、印刷法で簡便に有機半導体層を形成できる。

印刷法の一例を挙げると、インクジェット法、グラビア印刷法、グラビアオフセット印刷法、オフセット印刷法、凸版印刷法、凸版反転印刷法、スクリーン印刷法、マイクロコンタクト印刷法、リバースコーター法、エアドクターコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ロールコーター法、スクイズコーター法、含浸コーター法、トランスファーロールコーター法、キスコーター法、キャストコーター法、スプレイコーター法、静電コーター法、超音波スプレイコーター法、ダイコーター法、スピコーター法、バーコーター法、スリットコーター法、ドロップキャスト法、ディスペンサー法等の公知の湿式製膜方法により薄膜を作製することが可能である。また、キャスト法などによっては平板状結晶や厚膜状態の形態をとることも可能である。

本発明の有機トランジスタは、ディスプレイを構成する画素のスイッチング用トランジスタ、信号ドライバー回路素子、メモリ回路素子、信号処理回路素子等として好適に使用できる。ディスプレイの例としては、液晶ディスプレイ、分散型液晶ディスプレイ、電気泳動型ディスプレイ、粒子回転型表示素子、エレクトロクロミックディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、電子ペーパー等が挙げられる。

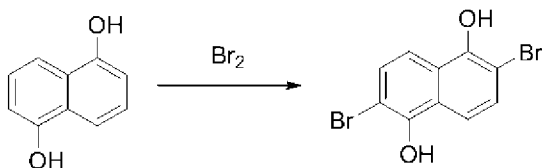
実施例

[0149] 本発明を合成例及び実施例でさらに詳細に説明する。

[0150] (合成例1) 化26における(IV-3)の化合物の合成

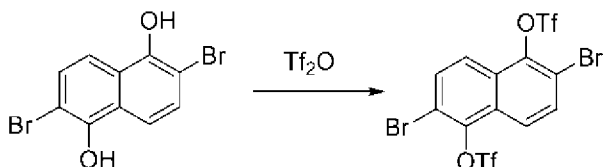
[0151]

[化32]



[0152] 1, 5-ジヒドロキナフタレン 10.0 g (62.4 mmol)、よう素 130 mg に酢酸 350 mL を加え、室温で攪拌した。反応液を 80°C に加熱し、臭素 6.5 mL (127 mmol) の酢酸 28 mL 溶液をゆっくり滴下した。80°C で攪拌 5 分後、反応液を室温まで空冷した。析出した緑色針状晶を濾取した。得られた固体を、酢酸 200 mL から再結晶し 2, 6-ジブromo-1, 5-ジヒドロキシナフタレン 11.8 g (収率、62.1%) を得た。

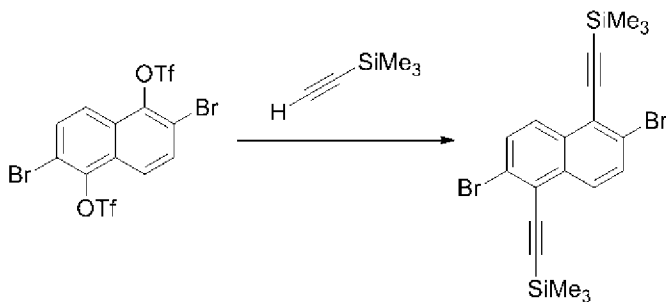
[0153] [化33]



[0154] 2, 6-ジブromo-1, 5-ジヒドロキナフタレン 3.09 g (9.72 mmol)、4-(N, N-ジメチル)アミノピリジン 0.68 g (5.57 mmol) にジクロロメタン 90 mL を加え、室温で攪拌した。懸濁液を氷冷し、5°C 以下でトリフルオロメタンスルホン酸無水物 3.3 mL (2.13 mmol) をゆっくり滴下した。氷冷下で 2.5 時間攪拌後、水 60 mL、1 M 塩酸 10 mL を加えて反応を停止した後、ジクロロメタンで抽出した。有機相を濃縮し得られた粗製物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) で分離精製することで 2, 6-ジブromo-1, 5-ビス (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ナフタレン 3.97 g (収率、70.1%) を得た。

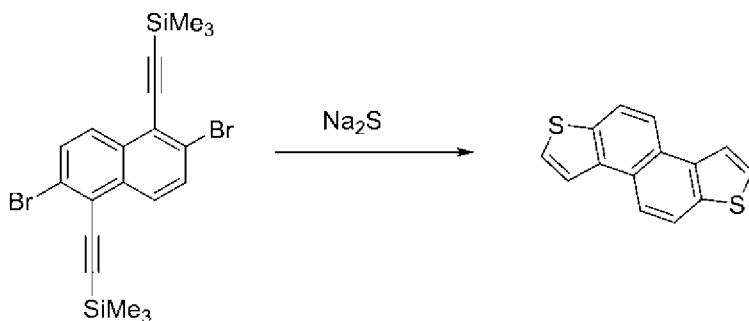
[0155]

[化34]



[0156] アルゴン雰囲気下、よう化銅 1.82 g (9.60 mmol)、ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム(II) 3.37 g (4.80 mmol)、2,6-ジブromo-1,5-ビス(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタレン 28.0 g (48.1 mmol) に N,N-ジメチルホルムアミド 340 mL、ジイソプロピルアミン 340 mL を加え、室温で攪拌した。反応液へトリメチルシリルアセチレン 13.8 mL (48.1 mmol) を加えた。室温で 16 時間攪拌後、反応液を水 3 L、1 M 塩酸 50 mL の混合液に注ぎ、生じた固形分を濾取、乾燥させた。得られた褐色粉末を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で分離精製することで、2,6-ジブromo-1,5-ビス(トリメチルシリルエチニル)ナフタレン 16.3 g (収率、71.0%) を得た。

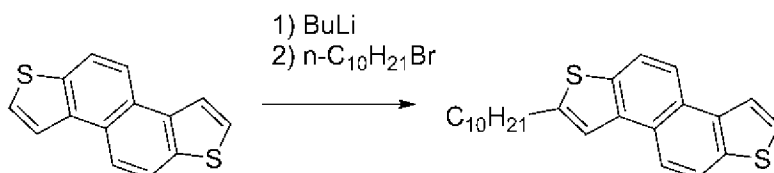
[0157] [化35]



[0158] アルゴン雰囲気下、硫化ナトリウム九水和物 26.6 g (111 mmol) に N-メチルピロリジノン 776 mL を加え、15 分攪拌した。反応液へ、2,6-ジブromo-1,5-ビス(トリメチルシリルエチニル)ナフタレン 15.0 g (25.8 mmol) を加え、7 時間加熱還流した。室温まで空

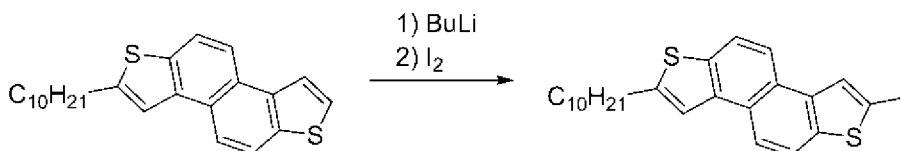
冷した後、反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液 2.5 L に注ぎ、生じた固体を濾取、乾燥した。得られた黄色粉末を、クロロホルムに分散し、可溶分を濾取、濃縮した。得られた黄色粉末を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（クロロホルム）で分離精製することでナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジチオフェン 3.40 g（収率、54.9%）を得た。

[0159] [化36]



[0160] アルゴン雰囲気下、ナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジチオフェン 2.10 g、(8.74 mmol) にテトラヒドロフラン 250 mL を加え、 -78°C に冷却した。反応液へ *n*-ブチルリチウムの 1.6 mol/L ヘキサン溶液 6.7 mL (11 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を 0°C に昇温し、さらに 2 時間攪拌した。 0°C にて臭化 *n*-デシル 2.2 mL (11 mmol) を滴下した後、室温に昇温し、18 時間攪拌した。反応液に水を加えて反応を停止した後、溶媒を留去した。得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/クロロホルム = 95/5）で分離精製することで 2-デシルナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジチオフェン 0.961 g（収率、28.9%）を得た。

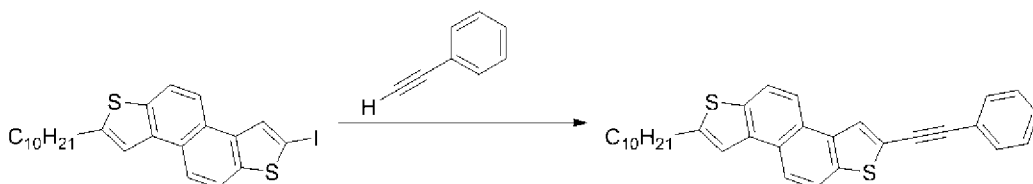
[0161] [化37]



[0162] アルゴン雰囲気下、2-デシルナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジチオフェン 0.895 g (2.35 mmol) にテトラヒドロフラン 50 mL を加え、 -78°C に冷却した。反応液へ *n*-ブチルリチウムの 1.6 mol/L ヘキサン溶液 2.5 mL (3.58 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を室温に昇温し、さらに 2.5 時間攪拌した。反応液を -78°C に冷却し

、よう素0.658g (2.59mmol) のテトラヒドロフラン16mL 溶液をゆっくり滴下した後、室温に昇温し、16時間攪拌した。反応液に水を加えて反応を停止した後、溶媒を留去した。得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で分離精製することで2-デシル-7-ヨードナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジチオフェン0.550g (収率、46.2%) を得た。

[0163] [化38]



[0164] アルゴン雰囲気下、よう化銅0.0039g (0.021mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0.0011g (0.00093mmol)、2-デシル-7-ヨードナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジチオフェン0.104 (0.205mmol) にテトラヒドロフラン0.4mL、トリエチルアミン0.2mLを加え、室温で攪拌した。反応液へエチニルベンゼン0.0391g (0.383mmol) のテトラヒドロフラン0.2mL溶液を加え、室温で5時間攪拌した。反応液を水30mLに注ぎ、生じた沈殿を濾過、得られた固体をメタノールで洗浄し、クロロホルムに溶かして濃縮した。得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で分離した。得られた粗製物をアセトンから再結晶することで (111-2) で表される2-デシル-7-(フェニルエチニル) ナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジチオフェン0.113g (収率、46.5%) を得た。

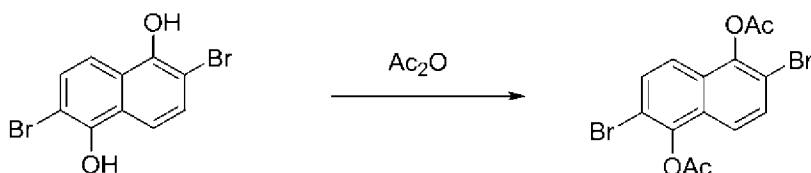
^1H NMR (300MHz, CDCl_3) : δ 8.244 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), δ 8.182 (s, 1H), δ 8.146 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), δ 7.941 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), δ 7.891 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), δ 7.681 (s, 1H), δ 7.577-7.606 (m, 2H), δ 7.377-7.428 (m, 3H), δ 3

. 025 (t, J = 7.2 Hz, 2H), δ 1.776–1.875 (m, 2H), δ 1.386–1.512 (m, 14H), δ 0.878 (t, J = 5.7 Hz, 3H).

FD-MS: [M]⁺ = 480.3

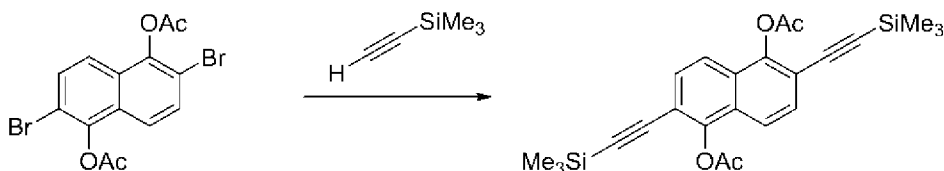
[0165] (合成例2) 化26における(IV-2)の化合物の合成

[0166] [化39]



[0167] 2,6-ジブromo-1,5-ジヒドロキナフタレン 3.18 g (10.0 mmol)、にジクロロメタン 300 mL を加え、室温で攪拌した。反応液へ、ピリジン 2.0 mL (24.8 mmol)、無水酢酸 5.0 mL (30.5 mmol) をゆっくり滴下し、1 時間加熱還流した。室温まで空冷した後、1 N 塩酸 30 mL を加えて反応を停止した。反応液をジクロロメタンで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させ濃縮乾固した。得られた粗製物を、メタノールで洗浄することで、2,6-ジブromo-1,5-ジアセトキシナフタレン 3.97 g (収率、98.7%) を得た。

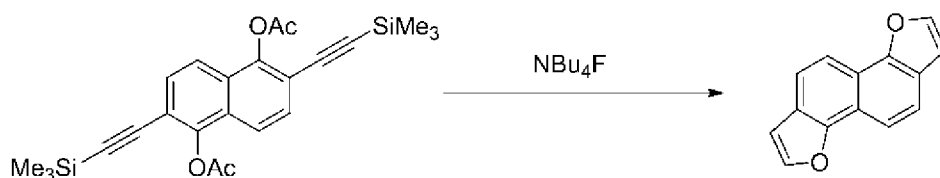
[0168] [化40]



[0169] アルゴン雰囲気下、CuI 0.0568 g (0.30 mmol)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II) 0.172 g (0.45 mmol)、2,6-ジブromo-1,5-ジアセトキシナフタレン 2.96 g (7.31 mmol) にテトラヒドロフラン 7.5 mL、ジイソプロピルアミン 2.5 mL を加え、室温で攪拌した。反応液へトリメチルシリルアセチレン 2.2 mL (17.9 mmol) を加えた。室温で 17 時間攪拌後、生じた固形分を濾取し、濾液を乾燥させた。得られた褐色粉末を、シリカゲルカラムク

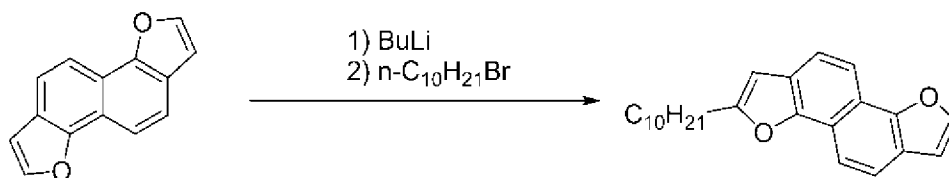
ロマトグラフィー（ヘキサン／クロロホルム＝30／70）で分離精製し2, 6-ビス（トリメチルシリルエチニル）-1, 5-ジアセトキシナフタレン1.36g（収率、43%）を得た。

[0170] [化41]



[0171] アルゴン雰囲気下、*n*-テトラブチルアンモニウムフルオリドの1.0mol/Lテトラヒドロフラン溶液8.76mL（8.76mmol）、モレキュラーシーブス4A2.16gに、テトラヒドロフラン109mLを加え室温で1時間攪拌した。反応液へ、2, 6-ビス（トリメチルシリルエチニル）-1, 5-ジアセトキシナフタレン1.20g（2.75mmol）のテトラヒドロフラン溶液36mLを加え、加熱還流下で15時間攪拌した。室温に冷却させた後、反応液を濾過した。濾液を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ濃縮乾固した。得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（クロロホルム）で分離精製することでナフト [1, 2-b : 5, 6-b'] ジフラン0.33g（収率、58%）を得た。

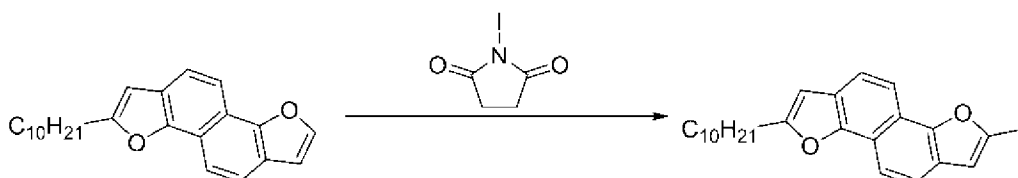
[0172] [化42]



[0173] アルゴン雰囲気下、ナフト [1, 2-b : 5, 6-b'] ジフラン2.90g、（13.9mmol）、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン2.3mL（16mmol）にテトラヒドロフラン100mLを加え、 -78°C に冷却した。反応液へ*n*-ブチルリチウムの1.6mol/Lヘキサン溶液4.8mL（7.6mmol）をゆっくり滴下した。反応液を室温に昇温し、さらに2時間攪拌した。室温にて臭化*n*-デシル1.6mL（

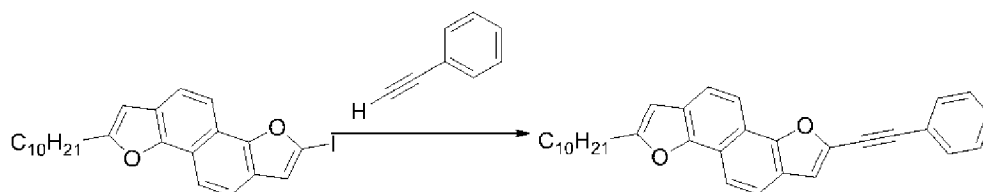
7. 54 mmol) を滴下した後、室温に昇温し、18時間攪拌した。反応液に水を加えて反応を停止した後、溶媒を留去した。得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で分離精製することで2-デシルナフト [1, 2-b : 5, 6-b'] ジフラン1.18 g（収率、24%）を得た。

[0174] [化43]



[0175] アルゴン雰囲気下、2-デシルナフト [1, 2-b : 5, 6-b'] ジフラン0.70 g (2.00 mmol) にクロロホルム30 mL、酢酸30 mLを加え、0°Cに冷却した。反応液へN-ヨードスクシンイミド0.49 g (2.2 mmol) を少しずつ加えた。反応液を室温に昇温し、一晩攪拌した。溶媒を留去し、得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で分離精製することで2-デシル-7-ヨードナフト [1, 2-b : 5, 6-b'] ジフラン0.24 g (2.00 mmol) 0.28 g (収率、25%) を得た。

[0176] [化44]



[0177] アルゴン雰囲気下、よう化銅0.0056 g (0.029 mmol)、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム(0)0.017 g (0.0017 mmol)、2-デシル-7-ヨードナフト [1, 2-b : 5, 6-b'] ジフラン0.15 g (0.32 mmol) にテトラヒドロフラン0.6 mL、トリエチルアミン0.2 mLを加え、室温で攪拌した。反応液へエチニルベンゼン0.046 g (0.45 mmol) のテトラヒドロフラン

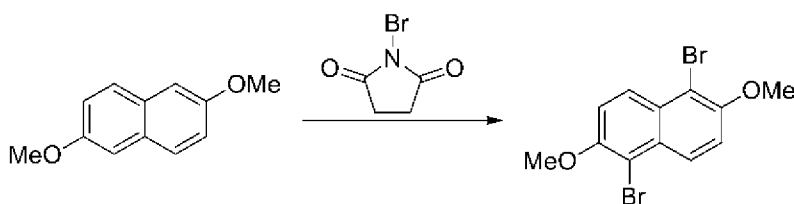
0. 2 mL 溶液を加え、室温で30分攪拌した。反応液を水30 mLに注ぎ、生じた沈殿を濾過、得られた固体をメタノールで洗浄し、クロロホルムに溶かして濃縮した。得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で分離精製することで2-デシル-7-(フェニルエチニル)ナフト[1, 2-b:5, 6-b']ジフラン0.11 g (収率、75%)を得た。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.16–8.12 (m, 2 H), δ 7.70 (dd, $J=8.4$ Hz, $J=3.3$ Hz, 2 H), δ 7.61–7.63 (m, 2 H), δ 7.40 (m, 3 H), δ 7.26 (s, 1 H), δ 6.55 (s, 1 H), δ 2.88 (t, $J=7.2$ Hz, 2 H), δ 1.76–1.88 (m, 2 H), δ 1.19–1.51 (m, 14 H), δ 0.86 (t, $J=6.9$ Hz, 3 H).

FD-MS : $[\text{M}]^+ = 448.2$

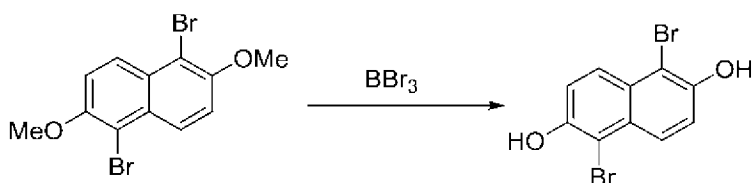
[0178] (合成例3) 化26における(IV-1)の化合物の合成

[0179] [化45]



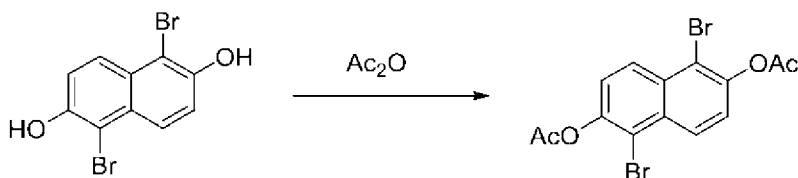
[0180] 2, 6-ジメトキシナフトレン3.0 g (16 mmol) にクロロホルム150 mL、酢酸150 mLを加え、室温で攪拌した。反応液へ、N-ブロモスクシンイミド6.2 g (35 mmol) 加えた。室温で攪拌5時間後、反応液を濾過した。得られた固体を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、エタノールで、この順に洗浄することで1, 5-ジブromo-2, 6-ジメトキシナフトレン4.8 g (収率、87%)を得た。

[0181] [化46]



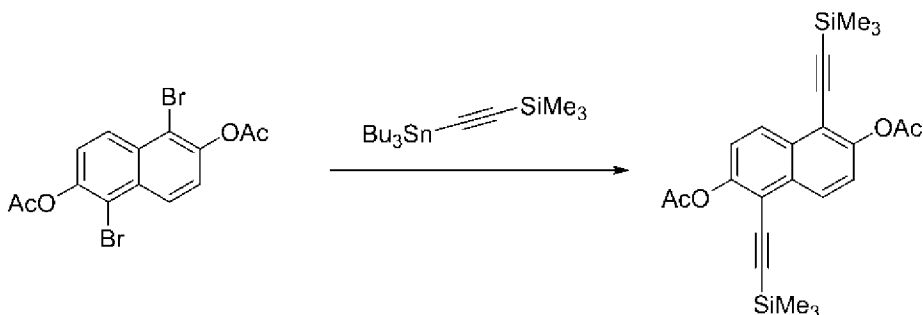
[0182] 1, 5-ジブロモ-2, 6-ジメトキシナフタレン 17.3 g (50 mmol) にジクロロメタン 750 mL を加え、0°C で攪拌した。反応液へ、三臭化ホウ素の 1.0 mol/L ジクロロメタン溶液 174 mL (174 mmol) ゆっくり滴下した。室温で攪拌 30 分後、反応液を濾過した。得られた固体を水で洗浄することで、1, 5-ジブロモ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン 14.9 g を得た (収率、94%)。

[0183] [化47]



[0184] 1, 5-ジブロモ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン 14.9 g (47 mmol)、ピリジン 9.0 mL (111 mmol) にジクロロメタン 1400 mL を加え、室温で攪拌した。反応液へ、無水酢酸 23.3 mL (187 mmol) を加えた。室温で攪拌 4 時間後、1 N 塩酸 10 mL を加えて反応を停止させた後、有機相と水相に分離した。更に水相からジクロロメタンで抽出し、有機相を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥させ濃縮乾固した。得られた粗製物をシクロヘキサンから結晶化させることで、1, 5-ジブロモ-2, 6-ジアセトキシナフタレン 17.0 g (収率、90%) を得た。

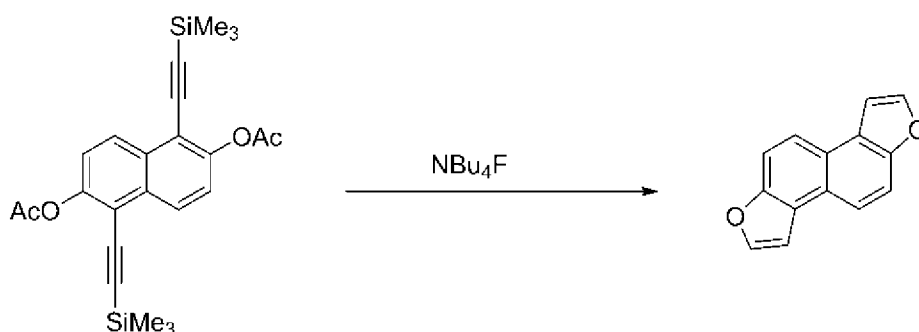
[0185] [化48]



[0186] アルゴン雰囲気下、1, 5-ジブロモ-2, 6-ジアセトキシナフタレン 11.8 g (29.3 mmol)、トリブチル(トリメチルシリルエチニル)スズ 25.2 mL (67.5 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフ

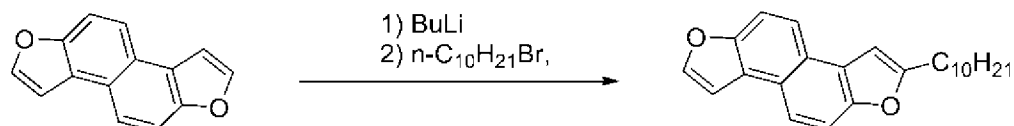
イン)パラジウム(11) 2.06g (2.94mmol) にトルエン200mLを加え、室温で攪拌した。加熱還流下で攪拌7時間後、室温に冷却させた。1N塩酸100mLを加えて反応を停止させた後、有機相と水相に分離した。更に水相からジクロロメタンで抽出し、有機相を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥させ濃縮乾固した。得られた粗製物をシクロヘキサンから結晶化させることで1,5-ジブromo-2,6-ビス(トリメチルエチニル)ナフタレン10.2g(収率、80%)を得た。

[0187] [化49]



[0188] アルゴン雰囲気下、*n*-テトラブチルアンモニウムフルオリドの1.0mol/Lテトラヒドロフラン溶液51.3mL(51.3mmol)、モレキュラーシーブス4A4.3gに、テトラヒドロフラン190mLを加え室温で1時間攪拌した。反応液へ、1,5-ジブromo-2,6-ビス(トリメチルエチニル)ナフタレン3.0g(6.87mmol)のテトラヒドロフラン溶液42mLを加え、加熱還流下で5時間攪拌した。室温に冷却させた後、反応液を濾過した。濾液を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ濃縮乾固した。得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で分離精製することでナフト[2,1-b:6,5-b']ジフラン0.75g(収率、70%)を得た。

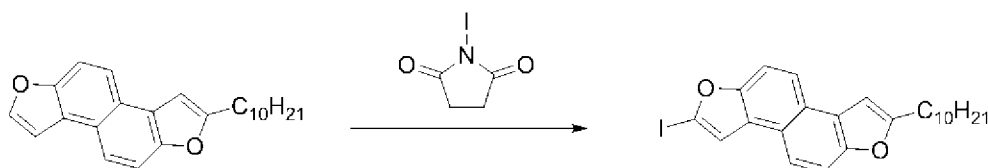
[0189] [化50]



[0190] アルゴン雰囲気下、ナフト[2,1-b:6,5-b']ジフラン0.30

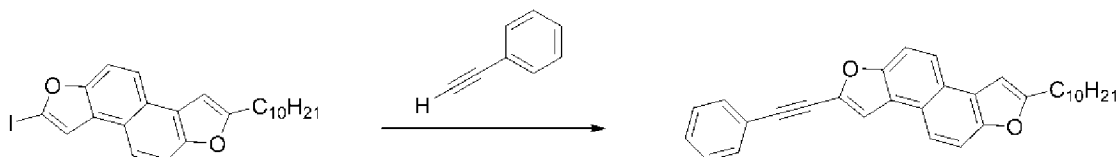
g、(1.44 mmol) にテトラヒドロフラン 12 mL を加え、 -78°C に冷却した。反応液へ *n*-ブチルリチウムの 1.6 mol/L ヘキサン溶液 1.0 mL (1.6 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を室温に昇温し、さらに 2 時間攪拌した。 0°C にて臭化 *n*-デシル 1.5 mL (7.3 mmol) を滴下した後、室温に昇温し、4 時間攪拌した。反応液に水を加えて反応を停止した後、溶媒を留去した。得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シクロヘキサン/酢酸エチル = 97/3) で分離精製することで、2-デシルナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジフランを 0.151 g (収率、30.1%) 得た。

[0191] [化51]



[0192] アルゴン雰囲気下、2-デシルナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジフラン 0.70 g (2.00 mmol) にクロロホルム 30 mL、酢酸 30 mL を加え、 0°C に冷却した。反応液へ *N*-ヨードスクシンイミド 0.50 g (2.2 mmol) を少しずつ加えた。反応液を室温に昇温し、一晩攪拌した。溶媒を留去し、得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で分離精製することで 2-デシル-7-ヨードナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジフラン 0.28 g (収率、30%) を得た。

[0193] [化52]



[0194] アルゴン雰囲気下、よう化銅 0.008 g (0.04 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0.023 g (0.02 mmol)、2-デシル-7-ヨードナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジフラン 0.20 g (0.40 mmol) にテトラヒドロフラン 1 mL、トリ

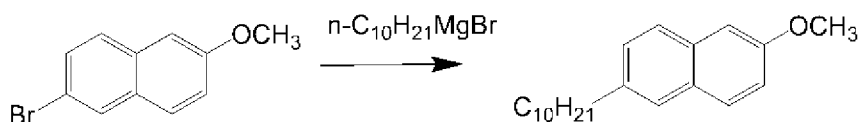
エチルアミン0.5 mLを加え、室温で攪拌した。反応液へエチニルベンゼン0.082 g (0.80 mmol)を加え、室温で30分攪拌した。反応液を水50 mLに注ぎ、生じた沈殿を濾過、得られた固体をメタノールで洗浄し、クロロホルムに溶かして濃縮した。得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で分離した。得られた粗製物をアセトンから再結晶することで2-デシル-7-(フェニルエチニル)ナフト[2,1-b:6,5-b']ジフラン0.095 gを得た（収率、50.5%）。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 7.98 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), δ 7.87 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), δ 7.65 (dd, $J=5.7$ Hz, $J=0.9$ Hz, 1H), δ 7.62 (dd, $J=5.4$ Hz, $J=0.6$ Hz, 1H), δ 7.51–7.58 (m, 2H), δ 7.48 (d, $J=0.9$ Hz, 1H), δ 7.31–7.39 (m, 3H), δ 6.86 (d, $J=0.6$ Hz, 1H), δ 2.81 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), δ 1.70–1.80 (m, 2H), δ 1.15–1.55 (m, 14H), δ 0.80 (t, $J=6.6$ Hz, 3H) ppm.

FD-MS : $[M]^+ = 448.2$

[0195] (合成例4) 化27における(IV-18)の化合物の合成

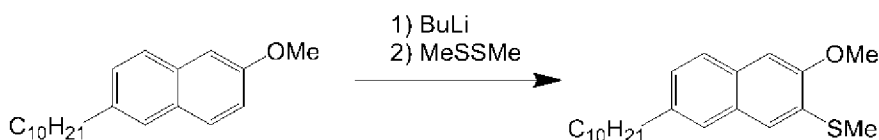
[0196] [化53]



[0197] アルゴン雰囲気下、6-ブロモ-2-メトキシナフタレン5.0 g (21 mmol)、ジクロロ[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル(II)0.57 g (1.1 mmol)をテトラヒドロフラン21 mLに溶解し、氷浴で冷却しながら攪拌し、n-デシルマグネシウムブロミドの1.0 mmol/Lジエチルエーテル溶液23 mL (23 mmol)をゆっくりと滴下した。反応液を還流下で4時間攪拌した後、氷浴下で、水20 mLをゆっくり滴下した。この反応液をジエチルエーテル100 mLで3回抽出

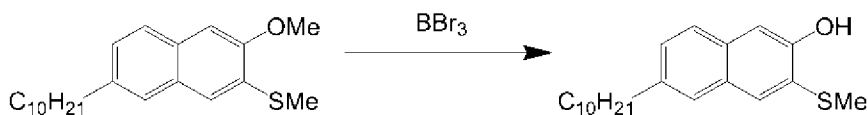
し、抽出液を飽和食塩水 100 mL で 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮乾固し、粗製液体を得た。この液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝5／95）で分離精製し、淡黄色透明液体の 6-デシル-2-メトキシナフタレン 4.5 g（収率 71%）を得た。

[0198] [化54]



[0199] アルゴン雰囲気下、6-デシル-2-メトキシナフタレン 4.0 g（13 mmol）をテトラヒドロフラン 50 mL で溶解し、攪拌しながら、 -70°C 以下に冷却し、*n*-ブチルリチウムの 1.6 mol/L ヘキサン溶液 9.2 mL（15 mmol）を滴下後、室温まで昇温し、1 時間攪拌した。この反応液を、再び -70°C 以下に冷却し、ジメチルジスルフィド 1.6 g（17 mmol）を滴下後、室温で 1.5 時間攪拌した。その後、飽和塩化アンモニウム水溶液 50 mL を添加し、ジエチルエーテルで 3 回抽出し、飽和食塩水 50 mL で 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮乾固し、粗製液体を得た。この粗製液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン）で分離精製し、淡黄色透明液体の 6-デシル-2-メトキシ-3-メチルチオナフタレン 5.4 g（100%）を得た。

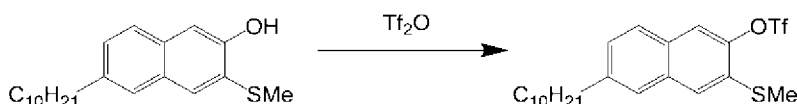
[0200] [化55]



[0201] アルゴン雰囲気下、6-デシル-2-メトキシ-3-メチルチオナフタレン 4.2 g（12 mmol）をジクロロメタン 100 mL に溶解し、攪拌しながら、 -70°C 以下に冷却し、三臭化ホウ素の 1.0 mol/L ジクロロメタン溶液 23 mL（23 mmol）を滴下後、室温まで昇温し、3 時間攪拌した。その後、氷浴下で、氷 60 g を添加し、15 分攪拌した。この反応液

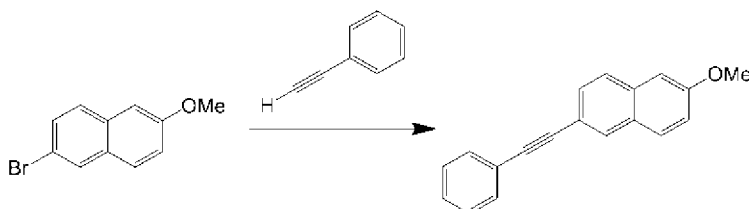
をジクロロメタン50 mLで3回抽出し、飽和食塩水50 mLで3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮乾固し、粗製固体を得た。この粗製固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（シクロヘキサン／クロロホルム＝50／50）で分離精製し、白色固体の6-デシル-3-メチルチオ-2-ナフトール3.3 g（収率82%）を得た。

[0202] [化56]



[0203] アルゴン雰囲気下、6-デシル-3-メチルチオ-2-ナフトール3.1 g（9.4 mmol）をジクロロメタン22 mLに溶解し、ピリジン2.3 mL（29 mmol）を添加し、攪拌しながら約0℃まで冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物3.0 g（11 mmol）を滴下後、室温まで昇温し、4時間攪拌した。この反応液に、2 N塩酸を30 mL添加し、攪拌後、ジクロロメタン20 mLで3回抽出し、飽和食塩水100 mLで3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮乾固し、粗製固体を得た。この粗製固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（シクロヘキサン／トルエン＝80／20）で分離精製し、白色固体の6-デシル-3-メチルチオ-2-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフタレン3.1 g（収率71%）を得た。

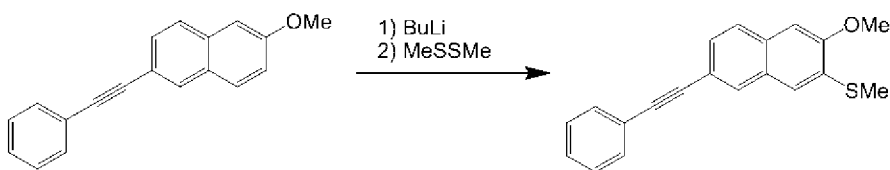
[0204] [化57]



[0205] 6-ブロモ-2-メトキシナフタレン10 g（42 mmol）、よう化銅0.16 g（0.84 mmol）、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)0.51 g（1.3 mmol）、ジイソプロピルアミン8.5 g（84 mmol）を加え、室温で窒素ガスを15分間バブリングした。窒素雰囲気

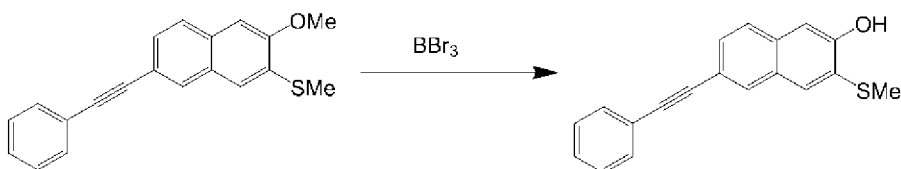
下でトリ-*n*-ブチルホスフィンの1.5 mol/Lトルエン溶液を1.68 mL (2.53 mmol) 添加し、エチニルベンゼン5.17 g (50.6 mmol) を加え、50度に昇温後、8時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、反応液を水500 mLに加えた。さらに、生成した固形物をアセトン100 mLで洗浄した。固形物をジクロロメタン150 mLに溶解後、金属スカベンジャー30 gを加えてスラリーを調製した。スラリーをろ別除去し、ろ液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮乾固し、粗製固体を得た。この粗製固体をシクロヘキサンの再結晶することで、2-メトキシ-6-(フェニルエチニル)ナフタレンの白色結晶7.0 g (収率65%)を得た。

[0206] [化58]



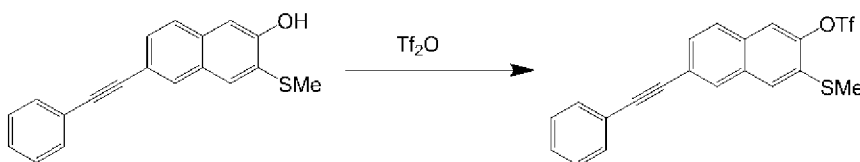
[0207] アルゴン雰囲気下、2-メトキシ-6-(フェニルエチニル)ナフタレン7.0 g (27 mmol) をテトラヒドロフラン50 mLに溶解し、攪拌しながら、 -70°C 以下に冷却し、*n*-ブチルリチウムの1.6 mol/Lヘキサン溶液18 mL (29 mmol) を滴下後、室温まで昇温し、1時間攪拌した。この反応液を、再び -70°C 以下に冷却し、ジメチルジスルフィド3.10 g (32.9 mmol) を滴下後、室温で1.5時間攪拌した。その後、飽和塩化アンモニウム水溶液50 mLを添加し、ジエチルエーテルで3回抽出し、飽和食塩水50 mLで3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮乾固し、粗製固体を得た。この粗製固体をアセトン/シクロヘキサンで再結晶することで、2-メトキシ-3-メチルチオ-6-(フェニルエチニル)ナフタレンの白色結晶4.5 g (55%)を得た。

[0208] [化59]



[0209] アルゴン雰囲気下、上記で得られた 2-メトキシ-3-メチルチオ-6-(フェニルエチニル)ナフタレン 3.0 g (9.8 mmol) をジクロロメタン 70 mL に溶解し、攪拌しながら、 -70°C 以下に冷却し、三臭化ホウ素の 1 mol/L ジクロロメタン溶液 10.4 mL (10.4 mmol) を滴下後、室温まで昇温し、4 時間攪拌した。その後、氷浴下で、氷 40 g を添加し、5 分攪拌した。この反応液をジクロロメタン 70 mL で 3 回抽出し、飽和食塩水 100 mL で 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮乾固し、粗製固体を得た。この粗製固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン) で分離精製し、白色固体の 3-メチルチオ-6-(フェニルエチニル)-2-ナフトール 1.5 g (収率 52%) を得た。

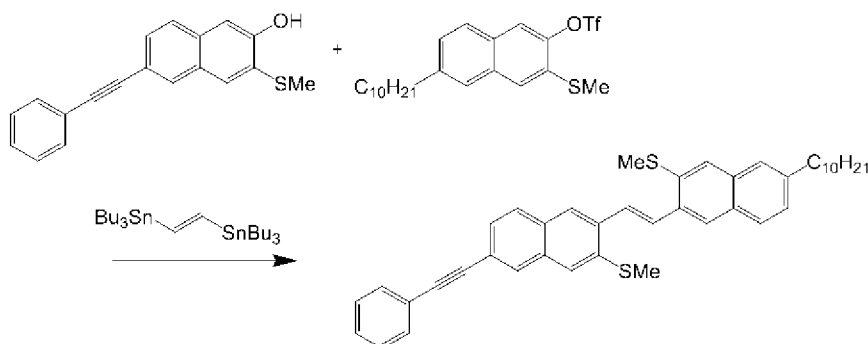
[0210] [化60]



[0211] 3-メチルチオ-6-(フェニルエチニル)-2-ナフトール 1.4 g (4.8 mmol) をジクロロメタン 12 mL に溶解し、ピリジン 1.3 mL (16 mmol) を添加し、アルゴン雰囲気下、攪拌しながら約 0°C まで冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 1.66 g (5.88 mmol) を滴下後、室温まで昇温し、4 時間攪拌した。この反応液に、2 N 塩酸水溶液を 30 mL 添加、攪拌後、ジクロロメタン 20 mL で 3 回抽出し、飽和食塩水 100 mL で 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮乾固し、粗製固体を得た。この粗製固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シクロヘキサン/クロロホルム = 90/10 ~ 80/20) で分離精製し、白色固体の 3-メチルチオ-6-(フェニルエチニル)-2-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-2-ナフトール 0.87 g (収率 42%) を得た。

[0212]

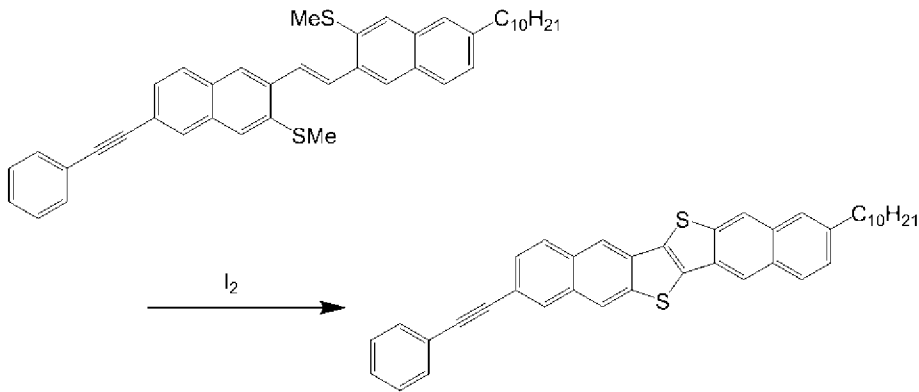
[化61]



[0213] 3-メチルチオ-6-(フェニルエチニル)-2-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフタレン0.70g (1.7mmol)と6-デシル-3-メチルチオ-2-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフタレン0.77g (1.7mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド13.3mLに溶解し、室温で攪拌させながら、窒素ガスをバブリングさせ、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.057g (0.05mmol)、trans-1,2-ビス(トリブチルすず)エチレン1.00g (1.66mmol)を添加し、窒素雰囲気下、100℃、46時間攪拌した。この反応液に水70mLを添加し、クロロホルム50mLで3回抽出し、飽和食塩水100mLで3回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮乾固し、固形物を得た。この固形物をクロロホルム150mLに溶解後、金属スカベンジャー30gを加えてスラリーを調製した。スラリーをろ別除去し、ろ液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮乾固し、粗製固体を得た。この粗製固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シクロヘキサン/クロロホルム=90/10~80/20)で分離精製し、白色固体のtrans-1-[6-(フェニルエチニル)-3-メチルチオナフタレン-2-イル]-2-(6-デシル-3-メチルチオナフタレン-2-イル)エチレン0.16g(収率20%)を得た。

[0214]

[化62]

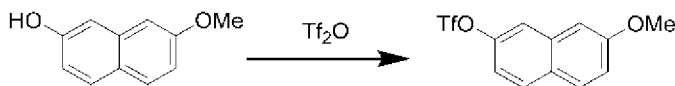


[0215] *trans*-1-(6-(フェニルエチニル)-3-メチルチオナフタレン-2-イル)-2-(6-デシル-3-メチルチオナフタレン-2-イル)エチレン0.1g (0.16mmol) をクロロホルム/酢酸=50/50の混合溶媒5mLに溶解し、アルゴン雰囲気下攪拌しながら、よう素1.24g (4.89mmol) を添加し、還流下で56時間攪拌した。この反応液に、クロロホルム10mLを添加し、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液30mLで3回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮乾固し、固形物を得た。この固形物を240°C (真空度 10^{-3} Pa) の条件で昇華精製を行うことで白色固体の2-(フェニルエチニル)-9-デシルジナフト [2, 3-b : 2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェン24mg (収率25%) を得た。

FD-MS : 580.2

[0216] (合成例5) 化27における(IV-17)の化合物の合成

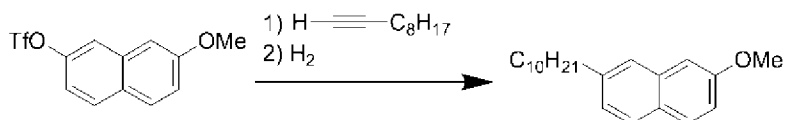
[0217] [化63]



[0218] アルゴン雰囲気下、7-メトキシ-2-ナフトール12g (67mmol) をジクロロメタン500mLに溶解後、0°Cに冷却し、攪拌下、ピリジン7.4mL (94mmol)、トリフルオロメタンスルホン酸無水物14 (81mmol) を滴下した。0°Cで更に1.5時間攪拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え反応を停止した。分液して下層を取り、飽和食塩

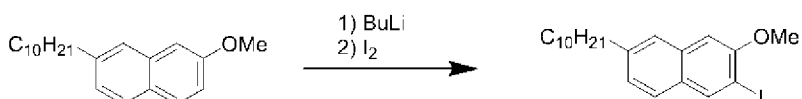
水で洗浄し、濃縮乾固して粗製液体を得た。この液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン）で精製することで7-メトキシ-2-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフタレン20.5g（収率、100%）を得た。

[0219] [化64]



[0220] アルゴン雰囲気下、7-メトキシ-2-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフタレン3.3g（11mmol）よう化銅0.041g（0.22mmol）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）0.40g（0.54mmol）、トリエチルアミン4.5mL（32mmol）に、テトラヒドロフラン70mLを加え、窒素ガスを10分間バブリングした後、アルゴン雰囲気に置換し、1-デシン4.3mL（22mmol）を滴下した。室温で5時間攪拌した後、ジクロロメタンで希釈し、水、2M塩酸、飽和食塩水で順次洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮乾固して粗製液体を得た。この液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン）で精製することで2-メトキシ-7-（デシン-1-イル）ナフタレンを得た。これにテトラヒドロフラン50mL、パラジウム炭素（10%）0.62gを加え、窒素ガスを10分間バブリングした後、水素雰囲気に置換した。室温で85時間攪拌した後、反応液をろ過し、濃縮乾固して、粗製液体を得た。この液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン）で精製することで2-メトキシ-7-デシルナフタレンを3.2g（収率、100%）を得た。

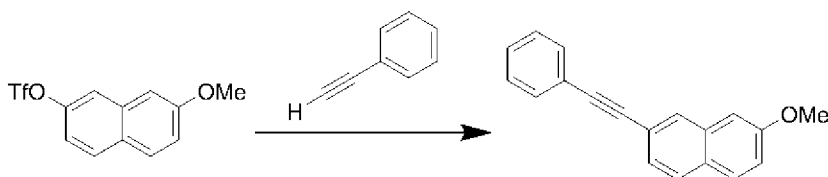
[0221] [化65]



[0222] アルゴン雰囲気下、2-メトキシ-7-デシルナフタレン7.0g（24mmol）をテトラヒドロフラン97mLに溶解後、-70℃に冷却し、攪拌

下、*n*-ブチルリチウムの1.6 mol/Lヘキサン溶液18 mL (28 mmol)を15分かけて滴下した。0℃で2時間攪拌後、-40℃以下に冷却し、テトラヒドロフラン97 mLに溶解させたよう素9.0 g (35 mmol)を加えた。室温に戻し、2時間攪拌した後、チオ硫酸ナトリウム水溶液を加え反応を停止した。有機層を取り、濃縮乾固後、ジクロロメタンを加え、水、飽和食塩水で順次洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮乾固して粗製液体を得た。この液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シクロヘキサン/ジクロロメタン=30/70)で分離精製し、6-デシル-2-ヨード-3-メトキシナフタレン7.6 g (収率、76%)を得た。

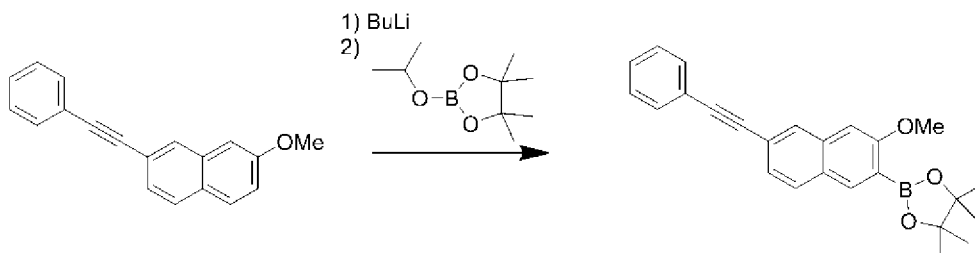
[0223] [化66]



[0224] 7-メトキシ-2-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフタレン3.3 g (11 mmol)に、よう化銅0.041 g (0.22 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)0.40 g (0.54 mmol)、トリエチルアミン4.5 mL (32 mmol)、テトラヒドロフラン70 mLをアルゴン雰囲気下に加え、窒素ガスを10分間バブリングした後、アルゴン雰囲気に置換し、エチニルベンゼン1.3 mL (12 mmol)を滴下した。室温で5時間攪拌した後、ジクロロメタンで希釈し、水、2 M塩酸、飽和食塩水で順次洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮乾固して粗製固体を得た。この固体をシクロヘキサンから再結晶し、2-メトキシ-7-(フェニルエチニル)ナフタレン1.6 g (収率、58%)を得た。

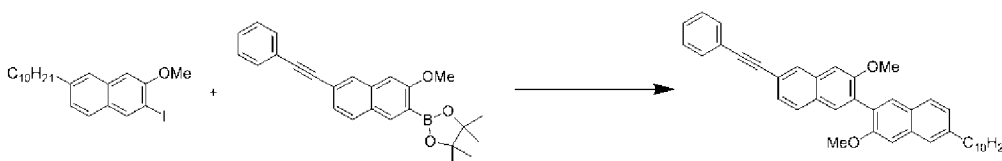
[0225]

[化67]



[0226] アルゴン雰囲気下、2 - メトキシ - 7 - (フェニルエチニル) ナフタレン 5.4 g (23 mmol) をテトラヒドロフラン 180 mL に溶解後、 -70°C に冷却し、攪拌下、*n*-ブチルリチウムの 1.6 mol/L ヘキサン溶液 17 mL (27 mmol) をゆっくり滴下した。 0°C で 2 時間攪拌後、 -40°C 以下に冷却し、そこへ 2 - イソプロポキシ - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン 5.7 mL (27 mmol) を加えた。室温に戻し、1.5 時間攪拌した後、ジクロロメタンで希釈し、水、飽和食塩水で順次洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮乾固して 3 - メトキシ - 6 - (フェニルエチニル) ナフタレン - 2 - イルボロン酸ピナコール 8.8 g (収率、100%) を得た。

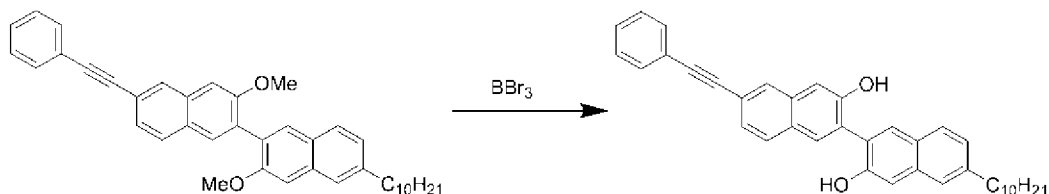
[0227] [化68]



[0228] 6 - デシル - 2 - ヨード - 3 - メトキシナフタレン 6.0 g (14 mmol)、3 - メトキシ - 6 - フェニルエチニルナフタレン - 2 - イルボロン酸ピナコール 4.3 g (14 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.64 g (0.7 mmol) をアルゴン雰囲気下で 85 mL のテトラヒドロフランに溶解して室温で攪拌した。そこへ炭酸カリウム 7.8 g (56 mmol) を溶解させた水溶液 42 mL を添加し、48 時間加熱還流した。室温に戻し、有機層を濃縮した後、ジクロロメタンで希釈し、水、飽和食塩水で順次洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮乾固した。固形物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シクロヘキサン/ジクロ

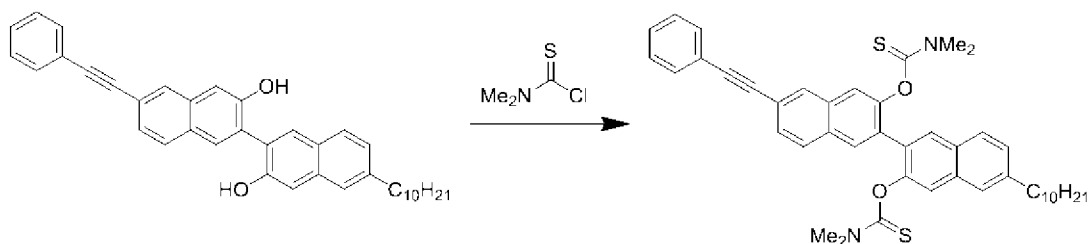
ロメタン=90/10)で精製し、2, 2' - (6-フェニルエチニル-6'-デシル-3, 3'-ジメトキシ)-ビナフタレン5.2g (収率、66%)を得た。

[0229] [化69]



[0230] アルゴン雰囲気下、6-デシル-3, 3'-ジメトキシ-6'-(フェニルエチニル)-2, 2'-ビナフタレン3.0g (3.7mmol)をジクロロメタン40mLに溶解後、 $-70^{\circ}C$ に冷却し、攪拌下、三臭化ホウ素の1.6mol/Lジクロロメタン溶液6.9mL (19mmol)を10分かけて滴下した。1時間かけて室温まで加熱した後、1時間攪拌した。反応液を水、飽和食塩水で順次洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮乾固することで、6-デシル-3, 3'-ジヒドロキシ-6'-(フェニルエチニル)-2, 2'-ビナフタレン2.9g (収率、100%)を得た。

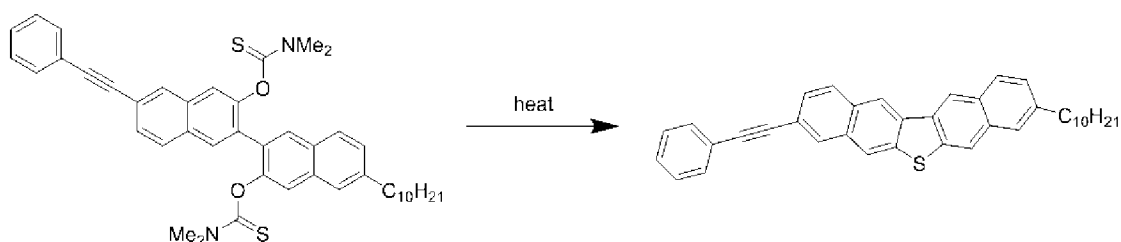
[0231] [化70]



[0232] アルゴン雰囲気下、6-デシル-3, 3'-ジヒドロキシ-6'-(フェニルエチニル)-2, 2'-ビナフタレン1.0g (1.9mmol)をテトラヒドロフラン8mLに溶解後、トリエチルアミン0.3mL (2.0mmol)、4-(N,N-ジメチル)アミノピリジン0.2g (1.9mmol)、N,N-ジメチルチオカルバモイルクロリド0.9g (7.6mmol)を加え、24時間加熱還流した。室温に戻し、有機層を濃縮した後、ジクロロメタンで希釈し、水、飽和食塩水で順次洗い、無水硫酸ナトリウムで

乾燥し、濃縮乾固した。固形物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（シクロヘキサン／ジクロロメタン＝70／30）で精製することで、O, O' - 6-デシル-3, 3'-ビス(N, N-ジメチルチオカルバモイル)-6'-(フェニルエチニル)-2, 2'-ビナフタレン-3, 3'-ジイルビス(N, N-ジメチルチオカルバメート) 0.8 g (収率、60%)を得た。

[0233] [化71]



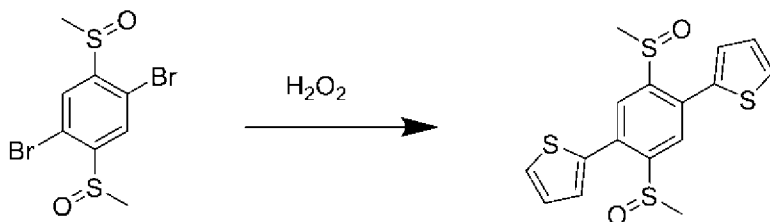
[0234] O, O' - 6-デシル-3, 3'-ビス(N, N-ジメチルチオカルバモイル)-6'-(フェニルエチニル)-2, 2'-ビナフタレン-3, 3'-ジイルビス(N, N-ジメチルチオカルバメート) 1.0 g (1.4 mmol) を、300℃で6時間加熱した。室温に戻し、固形物トルエンから再結晶することで3-デシル-9-(フェニルエチニル)ジナフト[2, 3-b:2', 3'-d]チオフェン0.55 g (収率、73%)を得た。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.677 (s, 1H), δ 8.663 (s, 1H), δ 8.179 (s, 1H), δ 8.152 (s, 1H), δ 8.094 (s, 1H), δ 7.961–8.016 (m, 2H), δ 7.671 (s, 1H), δ 7.601 (dd, $J=1.5$ Hz, 8.4 Hz, 1H), δ 7.567–7.605 (m, 2H), δ 7.396 (dd, $J=1.8$ Hz, 8.4 Hz, 1H), δ 7.367–7.423 (m, 3H), δ 2.821 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), δ 1.617–1.778 (m, 2H), δ 1.271–1.433 (m, 14H), δ 0.898 (t, $J=6.6$ Hz, 3H).

FD-MS : $[M]^+ = 524.3$

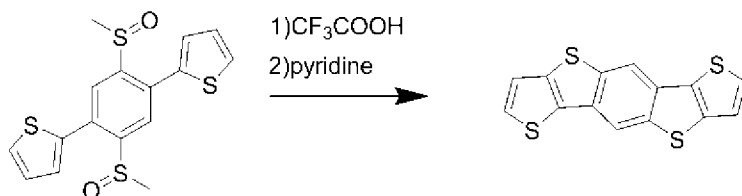
[0235] (合成例6) 化27における(IV-22)の化合物の合成

[0236] [化72]



[0237] 窒素雰囲気下、Advanced Materials, 2009, 21, 213-216. 記載の方法で合成した1,4-ジブromo-2,5-ビス(メチルスルフィド)ベンゼン3.2g(8.9mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド45mLに、室温で攪拌させながら、窒素ガスをバブリングさせ、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.31g(0.27mmol)、トリブチル(2-チエニル)すず6.3mL(19.6mmol)を添加し、窒素雰囲気下、100℃、46時間攪拌した。この反応液に水70mLを添加し、クロロホルム50mLで3回抽出し、飽和食塩水100mLで3回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮乾固し、固形物を得た。この固形物をクロロホルム150mLに溶解後、金属スカベンジャー30gを加えてスラリーを調製した。スラリーをろ別除去し、ろ液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮乾固し、粗製固体を得た。この粗製固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン=100)で分離精製し、白色固体の2,2'-(2,5-ビス(メチルスルフィニル)-1,4-フェニレン)ジチオフェン2.8g(収率、73%)を得た。

[0238] [化73]

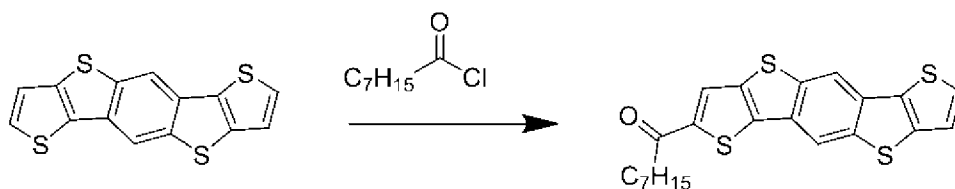


[0239] 2,2'-(2,5-ビス(メチルスルフィニル)-1,4-フェニレン)ジチオフェン2.5gに、五酸化ニリン0.35g添加し、トリフルオロメタンスルホン酸150mLを添加し、窒素雰囲気下50h攪拌した。この反

応液を、氷水800 mLにゆっくり添加し、35%塩酸水で中和後、ろ過により黄色固体を得た。得られた黄色固体を水洗浄ろ過を行い、40°C真空乾燥を行った。

[0240] 乾燥し得られた黄色固体をピリジン300 mLに加え、窒素雰囲気下120°Cで28 h攪拌を行った。この反応液を濃縮後、アセトン500 mLに添加し、析出物をろ別し、クロロホルムを加え、分液ロートへ移送し、機層を水、食塩水で分液洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮した。析出物をジクロロメタンに溶解させ、シリカゲルカラム（溶媒組成はシクロヘキサン：ジクロロメタン=50：50から0：100のグラディエント）で分離精製を行い、黄色固体のジチエノ[2,3-d:2',3'-d']ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン（以下：TTBDT）0.34 g（収率、20%）を得た。

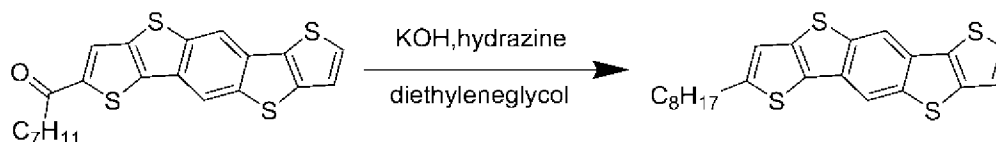
[0241] [化74]



[0242] TTBDT（1.0 g、3.3 mmol）にアルゴン雰囲気下で脱水ジクロロメタン180 mLを加え、30分攪拌した。次に-20から-30°Cに冷却しながら、塩化アルミニウム（1.82 g、13.2 mmol）を小分けで内温を確認しながら加え、-70°Cでオクタノイルクロリド（0.54 g、3.3 mmol）を滴下し、5時間攪拌した後、反応液を0°Cに昇温し、水を加えて反応を停止した。ジクロロメタンを加え、分液ロートへ移送し、有機層を水、食塩水で分液洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮した。析出物を、シリカゲルカラム（溶媒組成はシクロヘキサン：クロロホルム=100：0から50：50のグラディエント）で分離精製を行い、黄色固体の2-（オクチル-1-オン）-TTBDT 0.4 g（収率、28%）を得た。

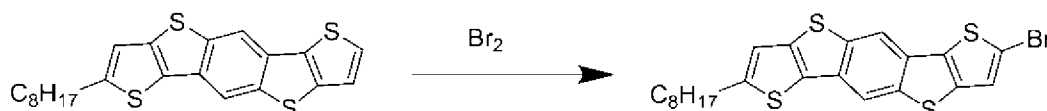
[0243]

[化75]



[0244] 2-(オクチル-1-オン)-TTBDT (1.27 g、3.0 mmol)、水酸化カリウム (0.51 g、7.8 mmol) に、ジエチレングリコール 120 mL を加え、次いでヒドラジン-水和物 (0.95 g、18.9 mmol) を加え窒素バブリングしながら攪拌した。その後窒素雰囲気下で 195℃ まで昇温させ、20 時間攪拌した。室温まで冷却後、反応液に水を加え反応を停止した。反応液中に析出した固形物を水、メタノールの順で洗浄した。洗浄後の固形物にジクロロメタンを加え、分液ロートへ移送し、有機層を水、食塩水で分液洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮した。析出物をジクロロメタンに溶解させ、シリカゲルカラム (溶媒組成はヘキサン : ジクロロメタン = 80 : 20) 精製を行い、2-オクチル-TTBDT を 1.06 g 得た (収率 85%)。

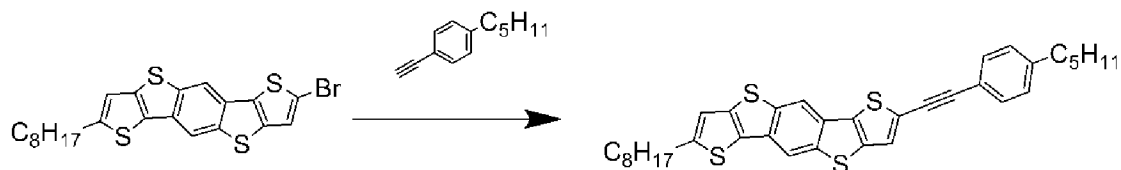
[0245] [化76]



[0246] 2-オクチル-TTBDT 1.18 g (2.85 mmol) を 80 mL のクロロホルムに溶解後 0℃ に冷却し、臭素 0.97 mL (3.56 mmol) を 20 分かけて滴下した。0℃ で更に 0.5 時間攪拌した後、室温まで昇温し、3 時間攪拌し反応を停止した。0.5 M チオ硫酸ナトリウム水溶液を加え分液して下層を取り、濃縮乾固して粗製固体を得た。この固体をアセトン / THF 混合溶媒から再結晶し、2-ブロモ-7-オクチル-TTBDT の白色結晶、0.51 g (収率、36%) を得た。

[0247]

[化77]



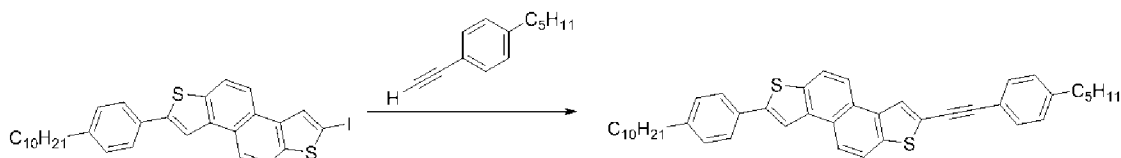
[0248] アルゴン雰囲気下、よう化銅0.005g (0.02mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.060g (0.0052mmol)、2-ブロモ-7-オクチル-TTBDT0.32g (0.64mmol) にテトラヒドロフラン15mL、トリエチルアミン0.6mLを加え、室温で攪拌した。反応液へp-エチニルペンチルベンゼン0.2220g (1.29mmol)を加え、60℃で12時間攪拌した。クロロホルム50mLを加え、水洗した後、硫酸マグネシウムで有機相を乾燥、溶媒を留去した。得られた固形分を熱時シリカゲルカラムクロマトグラフィー(シクロヘキサン)で分離精製、さらにアセトンで再結晶することで、2-(オクチル)-7-(4-(ペンチルフェニル)エチニル)-TTBDT153mg (収率、41.0%)を得た。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ 8.11 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.43 (d, 2H), 7.20 (d, 2H) 7.11 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 2.612–2.691 (m, 4H), 1.585–1.648 (m, 4H), 1.383–1.510 (m, 14H), 0.931–0.864 (m, 6H)

FD-MS : $[M]^+ = 584.2$

[0249] (合成例7) 化29における(IV-42)の化合物の合成

[0250] [化78]



アルゴン雰囲気下、よう化銅0.0033g (0.017mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.030g (0.0

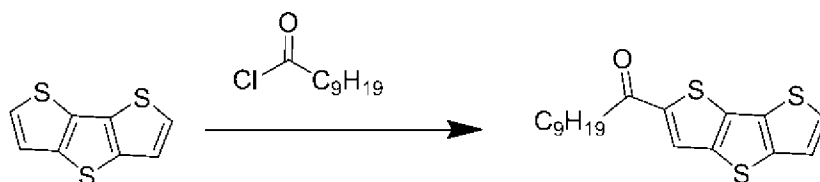
0.26 mmol)、2-(4-デシルフェニル)-7-ヨードナフト [2, 1-b:6, 5-b'] ジチオフェン 0.206 g (0.354 mmol) にテトラヒドロフラン 6 mL、トリエチルアミン 0.3 mL を加え、室温で攪拌した。反応液へ p-エチルペンチルベンゼン 0.0887 g (0.515 mmol) を加え、60°C で 4 時間攪拌した。クロロホルム 50 mL を加え、水洗した後、硫酸マグネシウムで有機相を乾燥、溶媒を留去した。得られた固形分を熱時シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で分離精製し 2-(4-デシルフェニル)-7-(4-(ペンチルフェニル)エチニル)-ナフト [2, 1-b:6, 5-b'] ジチオフェン 204 mg (収率、92.0%) を得た。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.332 (d, J = 8.7 Hz, 1H), δ 8.175–8.214 (m, 3H), δ 7.991 (d, J = 8.7 Hz, 1H), δ 7.932 (d, J = 8.7 Hz, 1H), δ 7.721 (d, J = 8.1 Hz, 2H), δ 7.515 (d, J = 8.1 Hz, 2H), δ 7.286 (d, J = 8.1 Hz, 2H), δ 7.213 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 2.612–2.691 (m, 4H), 1.585–1.648 (m, 4H), 1.383–1.503 (m, 18H), 0.931–0.864 (m, 6H).

FD-MS: [M]⁺ = 626.3

[0251] (合成例 8) 化 29 における (IV-41) の化合物の合成

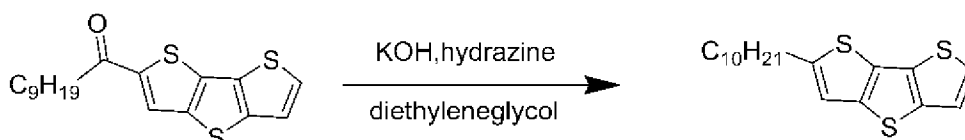
[0252] [化79]



[0253] アルゴン雰囲気下、ジチエノ [3, 2-b:2', 3'-d] チオフェン (1.09 g, 5.57 mmol)、脱水ジクロロメタン 85 mL、デカノイルクロリド (1.15 mL, 5.67 mmol) を加え、30 分攪拌した。次に 0°C に冷却し、塩化アルミニウム (0.90 g, 6.73 mmol) を小

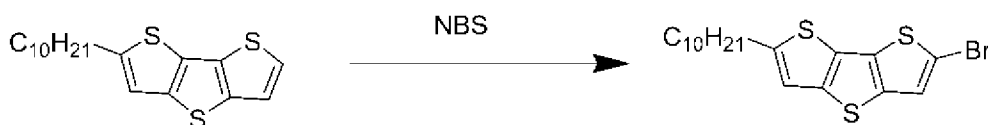
分けで内温を確認しながら加えた。室温で1.5時間攪拌した後、反応液を0℃に冷却し、水を加えて反応を停止した。ジクロロメタンを加え、分液ロートへ移送し、有機層を水、食塩水で分液洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮した。析出物をヘキサンで洗浄し、1-(ジチエノ[3,2-b:2',3'-d]チオフエン-2-イル)デカン-1-オンを1.91g得た(収率98%)。

[0254] [化80]



[0255] 1-(ジチエノ[3,2-b:2',3'-d]チオフエン-2-イル)デカン-1-オン(0.10g、0.29mmol)、水酸化カリウム(0.36g、6.36mmol)にジエチレングリコール3mLを加え、次いでヒドラジン-水和物(0.5mL、10.3mmol)を加え窒素バブリングしながら攪拌した。その後窒素雰囲気下で125℃まで昇温させ、20時間攪拌した。室温まで冷却後、反応液に水を加え反応を停止した。反応液中に析出した固形物を水、メタノールの順で洗浄した。洗浄後の固形物にジクロロメタンを加え、分液ロートへ移送し、有機層を水、食塩水で分液洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮した。析出物をジクロロメタンに溶解させ、シリカゲルカラム(溶媒組成はヘキサン:ジクロロメタン=80:20)精製を行い、2-デシルジチエノ[3,2-b:2',3'-d]チオフエンを0.03g得た(収率28%)。

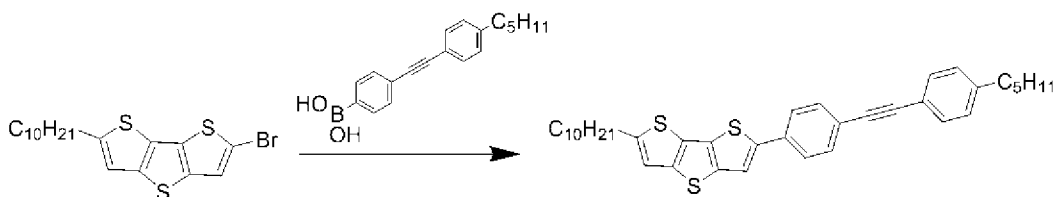
[0256] [化81]



[0257] 2-デシルジチエノ[3,2-b:2',3'-d]チオフエン(0.26g、0.77mmol)にクロロホルム3mL、酢酸3mLを加え攪拌した。反応液を0℃に冷却後、遮光下でN-ブロモスクシンイミド(0.15g

、0.83 mmol) を小分けで内温を確認しながら加えた。室温で2.5時間攪拌した後、反応液を0℃に冷却し、氷水で冷却した炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。クロロホルムを加え、分液ロートへ移送し、機層を水、食塩水で分液洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮した。固形物を60℃で真空乾燥して、2-ブロモ-6-デシルジチエノ [3, 2-b : 2', 3' -d] チオフェンを0.31 g、0.74 mmol) 得た (収率97%)。

[0258] [化82]



[0259] 2-ブロモ-6-デシルジチエノ [3, 2-b : 2', 3' -d] チオフェン (0.15 g、0.36 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (0.42 g、0.03 mmol)、Angewandte Chemie, International Edition, 51 (11), 2623-2627 (2012) と同条件で得られた (4-(4-ペンチルフェニル)エチニル)フェニル) ボロン酸 (0.13 g、0.43 mmol) にアルゴン雰囲気下で脱水テトラヒドロフラン8 mLを加え、攪拌した。次にアルゴンバブリングした2 Mの炭酸ナトリウム水溶液0.7 mLをゆっくり加えた後、反応液を60℃まで昇温させ、17時間攪拌した。室温まで冷却後、反応液に水を加え反応を停止した。クロロホルムを加え、分液ロートへ移送し、機層を水、食塩水で分液洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮した。析出物をクロロホルムに溶解させ、シリカゲルカラム (溶媒組成はヘキサン : ジクロロメタン = 80 : 20から50 : 50のグラディエント) 精製を行った。固形物を50℃に加熱したアセトンに溶解後、金属スカベンジャーを加え攪拌し、金属スカベンジャーをろ別除去し、ろ液から再結晶することで、2-デシル-6-(4-(4-ペンチルフェニル)エチニル)フェニル)ジチエノ [3, 2-b : 2', 3' -d] チオフ

エンを0.04 g 得た (収率19%)。

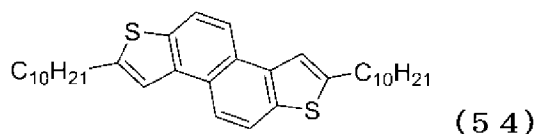
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.601 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), δ 7.535 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), δ 7.520 (s, 1H), δ 7.458 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), δ 7.172 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), δ 6.979 (s, 1H), δ 2.908 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), δ 2.620 (t, $J=7.65$ Hz, 2H) δ 1.778–1.690 (m, 2H), 1.675–1.559 (m, 2H), 1.378–1.269 (m, 20H), 0.919–0.858 (m, 6H) .

FD-MS : $[M]^+ = 582.2$

[0260] (比較合成例1) ジアルキル置換の化合物の合成

[0261] 合成例1の2-デシルナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジチオフェンの合成において、反応で得られた粗製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/クロロホルム=95/5) で分離精製し、副生成物であった一般式 (54) で表される2, 7-ジデシルナフト [2, 1-b : 6, 5-b'] ジチオフェン0.386 g を得た。

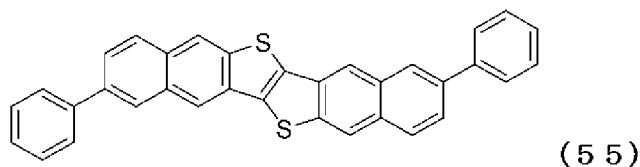
[0262] [化83]



[0263] (比較合成例2) ジフェニル置換の化合物の合成

[0264] 国際公開第2012/115236号パンフレットに記載の合成方法に従って、一般式 (55) で表される2, 9-ジフェニルジナフト [2, 3-b : 2', 3'-f] チエノ [3, 2-b] チオフェンを得た。

[0265] [化84]



[0266] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0267] (実施例1) 合成例1の化合物の有機トランジスタ特性評価
(化合物の溶解性の評価)

合成例1で得た化合物の濃度が0.4質量%になるように調製したp-キシレン溶液を、60℃に加熱して化合物を完全に溶解させた。当該溶液を室温で1日保存後、目視で析出物の有無を確認し、析出物がないことを確認した。斯くの如く得られた溶液を、以後、“合成例1の化合物を0.4質量%溶解したp-キシレン溶液”と呼ぶ。

なお、本発明の化合物の溶解性評価につき、析出物がない場合を○、析出物があった場合を×とし、表1にその結果を記載した。

[0268] (TC型トランジスタの製造とその評価)

図1に示したTC型トランジスタを以下の如く製造した。まず、ガラス基板を、中性洗剤水溶液、蒸留水、アセトン、エタノールで、この順に超音波洗浄(各30分×3回)した後、スパッタ法で白金を製膜(膜厚:30nm)してゲート電極を作製した。次に、この白金ゲート電極を具備したガラス基板を、熱CVD装置(日本パリレン製、LABCOTER PDS2010)にセットし、所定の条件で、膜厚1μmのジクロロ-ジ-*p*-キシリレンの重合膜(パラキシリレンポリマー膜)をゲート絶縁層として作製した。斯くの如く得られた基板を、以後、“ゲート電極とゲート絶縁層を具備したガラス基板”と呼ぶ。

次に、該“ゲート電極とゲート絶縁層を具備したガラス基板”上に、“合成例1の化合物を0.4質量%溶解したp-キシレン溶液”を0.05μL滴下し、半導体層(チャネル層)を作製した。次いで、該半導体層を形成した基板に、金をメタルマスクを介してパターン蒸着(4×10⁻⁶Torr下で真空蒸着)することにより、ソース・ドレイン電極を作製した(膜厚:30nm、チャネル長(L)/チャネル幅(W):100μm/1000μm)。

。

斯くの如くして得られたトランジスタの評価は、大気雰囲気下において、デジタルマルチメーター（SMU237、ケースレー製）を用いて、ゲート電極に電圧をスイープ印加（ V_{sg} ：+40～-60V）し、ソース・ドレイン電極間の電流（ I_d ）を測定することで行なった。なお、ソース・ドレイン電極間に印加した電圧（ V_{sd} ）は-80Vである。その結果、移動度は1.1であった。なお、移動度は下記（iii）式を用いて、 $\sqrt{I_d - V_{sg}}$ の傾きから求めた。単位は cm^2/Vs である。

[0269] [数3]

$$I_d = (W/2L) \cdot C \cdot \mu \cdot (V_{sg} - V_T)^2 \dots (iii)$$

（式中、 μ は移動度、 C はゲート絶縁層の単位面積当たりの電気容量、 V_T はゲート閾値電圧を表す。）

[0270] （ボトムコンタクト（BC）型トランジスタの製造とその評価）

図2に示したBC型トランジスタを以下の如く製造した。

前記“ゲート電極とゲート絶縁層を具備したガラス基板”に、金をメタルマスクを介してパターン蒸着（ 4×10^{-6} Torr下で真空蒸着）することにより、ソース・ドレイン電極を形成した（膜厚：30nm、チャンネル長（L）／チャンネル幅（W）：100 μ m／1000 μ m）。次に、該ソース・ドレイン電極を形成した基板を、0.08質量％に調整したペンタフルオロベンゼンチオールのエタノール溶液に1時間浸漬した後、エタノールでリンスし、次いで、“合成例1の化合物を0.4質量％溶解したp-キシレン溶液”を0.05 μ L、前記ソース電極とドレイン電極間に滴下し、半導体層（チャンネル層）を作製した。

斯くの如くして得られたトランジスタにつき、その特性を前記した方法により評価し、その結果、移動度は1.8であった。

[0271] （実施例2）合成例2の化合物の有機トランジスタ特性評価

有機半導体層の材料として、合成例1で得た化合物のかわりに、合成例2で得た化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、TC及びBC型トランジスタを作製し、その特性評価を行なった。結果につき、表1に示した。

[0272] (実施例3) 合成例3の化合物の有機トランジスタ特性評価

有機半導体層の材料として、合成例1で得た化合物のかわりに、合成例3で得た化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、TC及びBC型トランジスタを作製し、その特性評価を行なった。結果につき、表1に示した。

[0273] (実施例4) 合成例4の化合物の有機トランジスタ特性評価

有機半導体層の材料として、合成例1で得た化合物のかわりに、合成例4で得た化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、TC及びBC型トランジスタを作製し、その特性評価を行なった。結果につき、表1に示した。

[0274] (実施例5) 合成例5の化合物の有機トランジスタ特性評価

有機半導体層の材料として、合成例1で得た化合物のかわりに、合成例5で得た化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、TC及びBC型トランジスタを作製し、その特性評価を行なった。結果につき、表1に示した。

[0275] (実施例6) 合成例6の化合物の有機トランジスタ特性評価

有機半導体層の材料として、合成例1で得た化合物のかわりに、合成例5で得た化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、TC及びBC型トランジスタを作製し、その特性評価を行なった。結果につき、表1に示した。

[0276] (実施例7) 合成例7の化合物の有機トランジスタ特性評価

有機半導体層の材料として、合成例1で得た化合物のかわりに、合成例5で得た化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、TC及びBC型トランジスタを作製し、その特性評価を行なった。結果につき、表1に示した。

[0277] (実施例8) 合成例8の化合物の有機トランジスタ特性評価

有機半導体層の材料として、合成例1で得た化合物のかわりに、合成例5で得た化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、TC及びBC型トランジスタを作製し、その特性評価を行なった。結果につき、表1に示した。

[0278] (比較例1)

有機半導体層の材料として、合成例1で得た化合物のかわりに、比較合成例1で得た化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、化合物の溶解性およびトランジスタ特性の評価を行なった。結果につき、表1に示した。

[0279] (比較例 2)

有機半導体層の材料として、合成例 1 で得た化合物のかわりに、比較合成例 2 で得た化合物を用い、実施例 1 と同様にして、化合物の溶解性を評価したところ、当該化合物は p-キシレンには溶解せず、トランジスタが作製できなかった。

[0280] [表1]

	化合物の溶解性	移動度 (TC型)	移動度 (BC型)	移動度BC/移動度TC
実施例 1	○	1.8	2.8	1.56
実施例 2	○	1.1	1.8	1.64
実施例 3	○	0.9	1.6	1.78
実施例 4	○	3.0	5.0	1.67
実施例 5	○	2.2	3.4	1.55
実施例 6	○	1.1	1.8	1.63
実施例 7	○	0.9	1.1	1.22
実施例 8	○	0.3	0.5	1.67
比較例 1	○	0.04	0.01	0.25
比較例 2	×	評価できず	評価できず	—

[0281] 表 1 より明らかなように、本発明の化合物は溶剤溶解性に優れ、湿式法で簡単に半導体層を形成した TC 型トランジスタおよび BC 型トランジスタいずれの場合においても、比較例 1 に示した公知慣用の化合物より高い移動度を示す。更に驚くべきことに、従来、特性を発現しにくい BC 型トランジスタにおいて、TC 型トランジスタより高き特性を発現する。以上より、本発明の化合物は、前記したが如く、実用上、好ましい性能を有しており、公知慣用の化合物に比べ優れていることが明らかである。

産業上の利用可能性

[0282] 本発明の化合物は有機半導体としての利用が可能であり、該有機半導体材料を有機半導体層として用いる有機トランジスタへの利用が可能である。

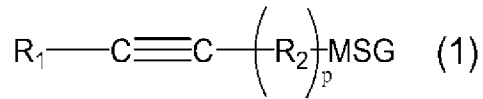
符号の説明

[0283] 1 : 基板、 2 : ゲート電極、 3 : ゲート絶縁層、 4 : 有機半導体、 5 : ソース電極、 6 : ドレイン電極

請求の範囲

[請求項1] 一般式(1)で表される化合物。

[化1]



(R_1 は、芳香族炭化水素基又は複素芳香族環基を表し、当該芳香族炭化水素基及び当該複素芳香族環基中の1つ又は2つ以上の水素原子は、非環式又は環式の炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン基、芳香族炭化水素基、複素芳香族環基、又はニトリル基で置換されていてもよく、当該アルキル基は該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ が、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲン基又はニトリル基によって置換されていてもよい(ただし、 R' は炭素原子数1~20の非環式又は環式アルキル基を表す)。

R_2 はフェニレン基($-C_6H_4-$)、 p は0又は1の整数を表す。

MSGは、

(a) 一般式(2)乃至(10)から選ばれるメソゲン骨格(ただし、芳香族炭化水素、化学式(11)、化学式(13)、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、及びターチオフェンである場合を除く)

又は、

(b) 化学式(11)、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、ターチオフェン、及び一般式(12)からなる群より選ばれるメソゲン骨格

であり、

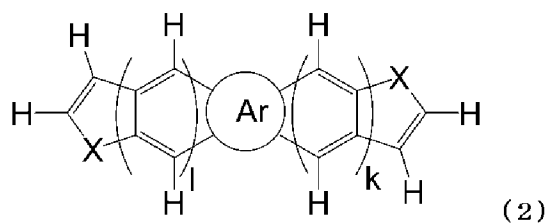
MSGが、(a) 一般式(2)乃至(10)から選ばれるメソゲン骨

格（ただし、芳香族炭化水素、化学式（11）、化学式（13）、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、及びターチオフェンである場合を除く）である場合、当該MSGの水素原子のうち一つが $R_1-C\equiv C-(R_2)_p$ -基で置換されており、それ以外の水素原子は、ハロゲノ基、非環式若しくは環式の炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~20のアルキル基を置換基として有する芳香族炭化水素基、又はニトリル基で置換されていても良く、当該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ が、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないように、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲノ基又はニトリル基によって置換されていてもよく（ただし、 R' は炭素原子数1~20の非環式又は環式アルキル基を表す）、

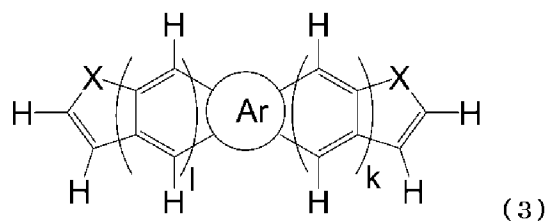
MSGが、(b)化学式（11）、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、ターチオフェン、及び一般式（12）からなる群より選ばれるメソゲン骨格である場合、二つある末端の環のうち一方の環の水素原子が $R_1-C\equiv C-(R_2)_p$ -基で置換されており、もう一方の環の水素原子が非環式若しくは環式の炭素原子数2~20のアルキル基、炭素原子数1~20のアルキル基で置換されていても良い芳香族炭化水素基、又は炭素原子数1~20のアルキル基で置換されていても良い複素芳香族環基で置換されており、それ以外の水素原子は、非環式若しくは環式の炭素原子数2~20のアルキル基、炭素原子数1~20のアルキル基で置換されていても良い芳香族炭化水素基、炭素原子数1~20のアルキル基で置換されていても良い複素芳香族環基、トリアルキルシリルエチニル基、ハロゲノ基又はニトリル基で置換されていてもよく、当該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-CH_2-$ は、任意に、酸素原子、硫黄原子および窒素原子が直接隣接しないよ

うに、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'$ -又は $-C\equiv C-$ で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲン基又はニトリル基によって置換されていてもよい（ただし、 R' は炭素原子数1~20の非環式又は環式アルキル基を表す。）

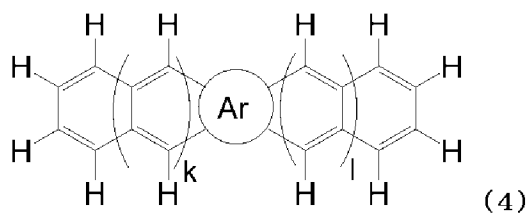
[化2]



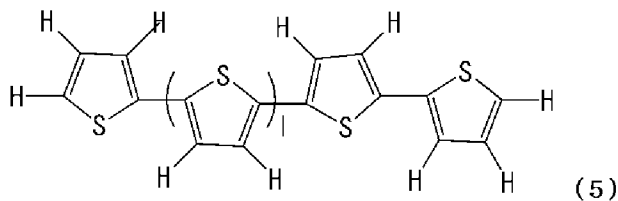
[化3]



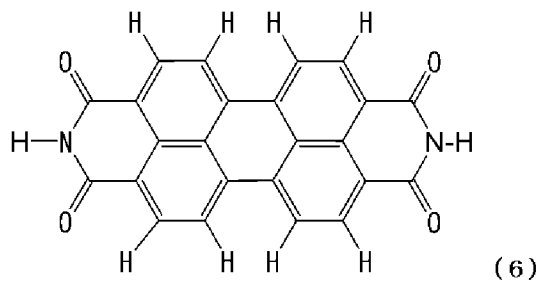
[化4]



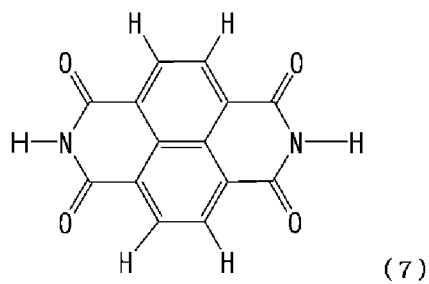
[化5]



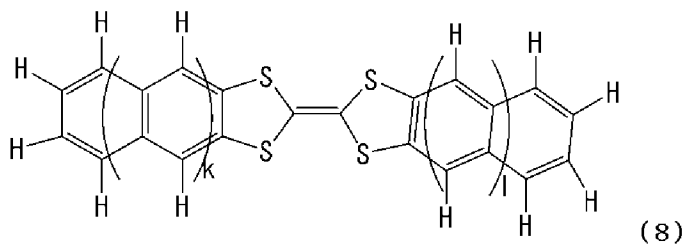
[化6]



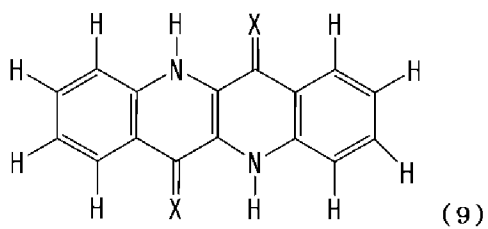
[化7]



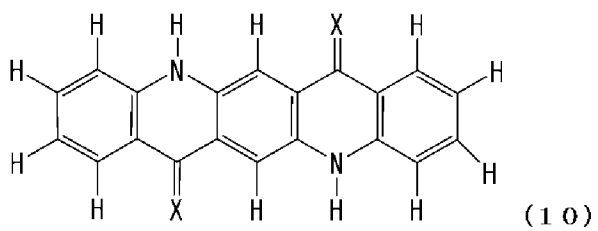
[化8]



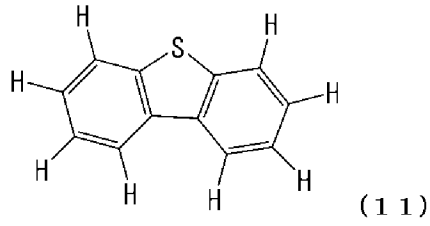
[化9]



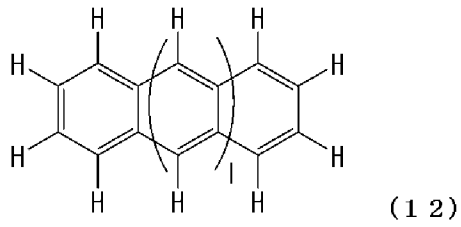
[化10]



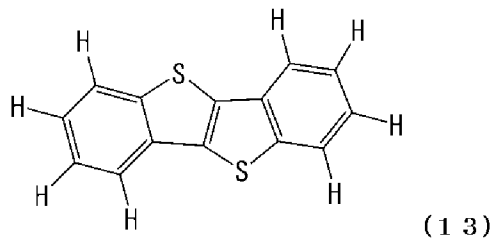
[化11]



[化12]

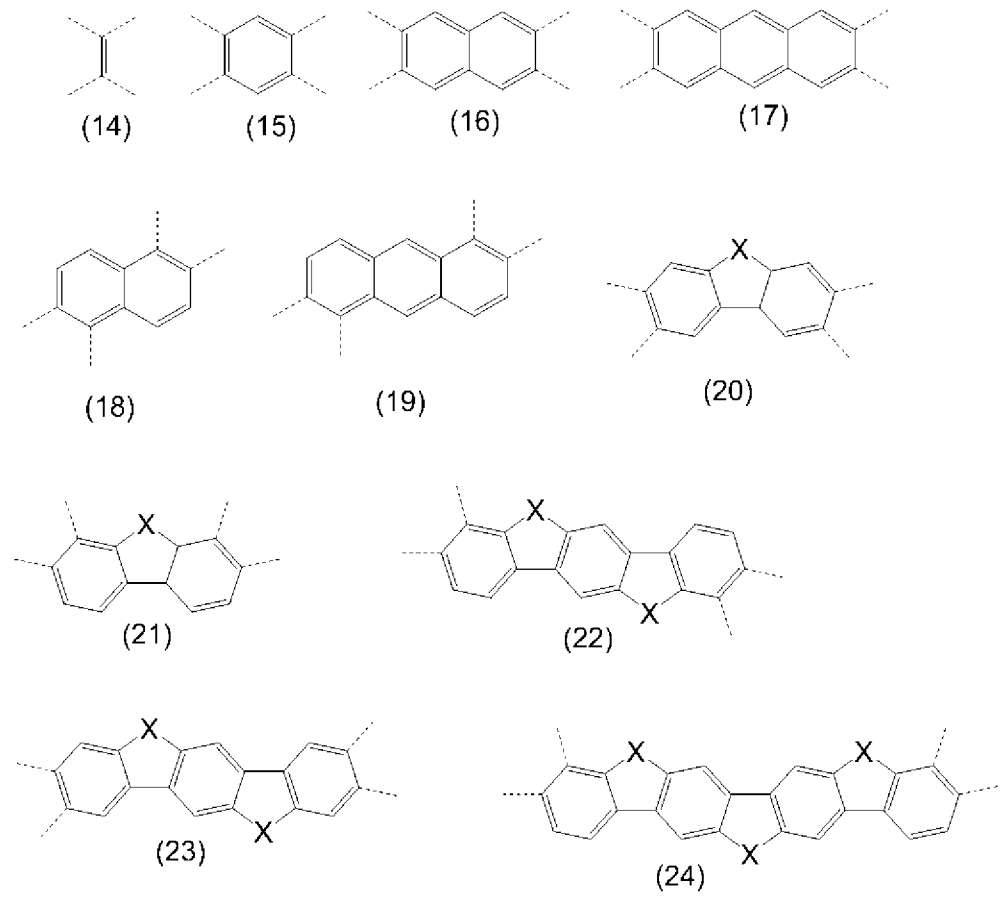


[化13]

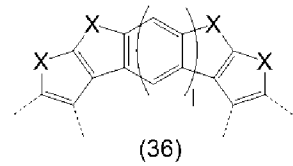
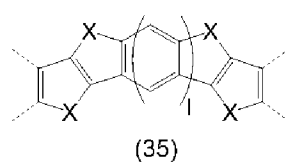
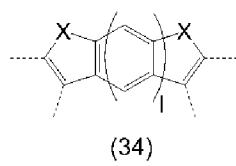
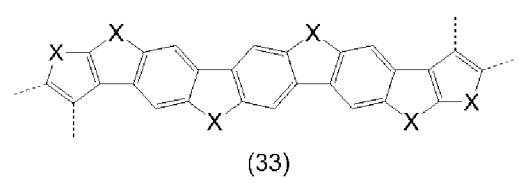
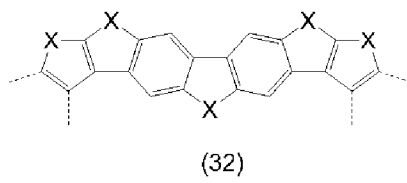
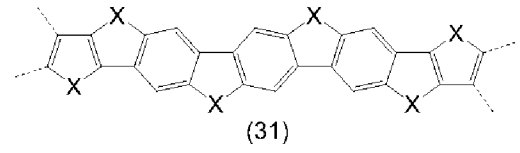
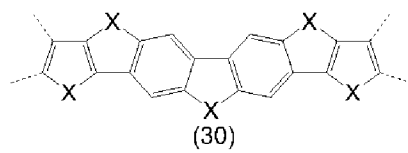
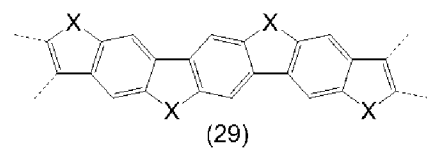
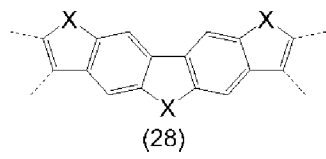
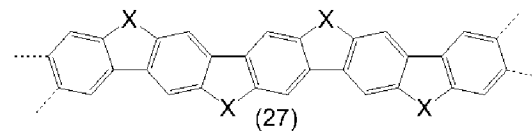
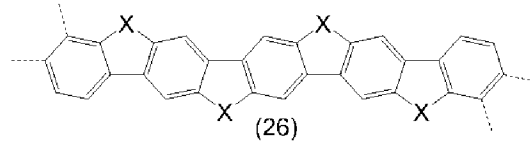
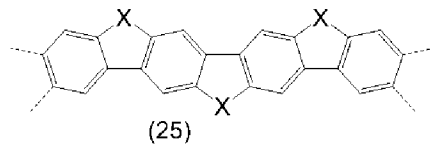


(kおよびlは各々独立して0~3の整数、Xはカルコゲン原子を表し、Arは、式(14)乃至(51)から選ばれる、縮合環を形成する4価の基である。)

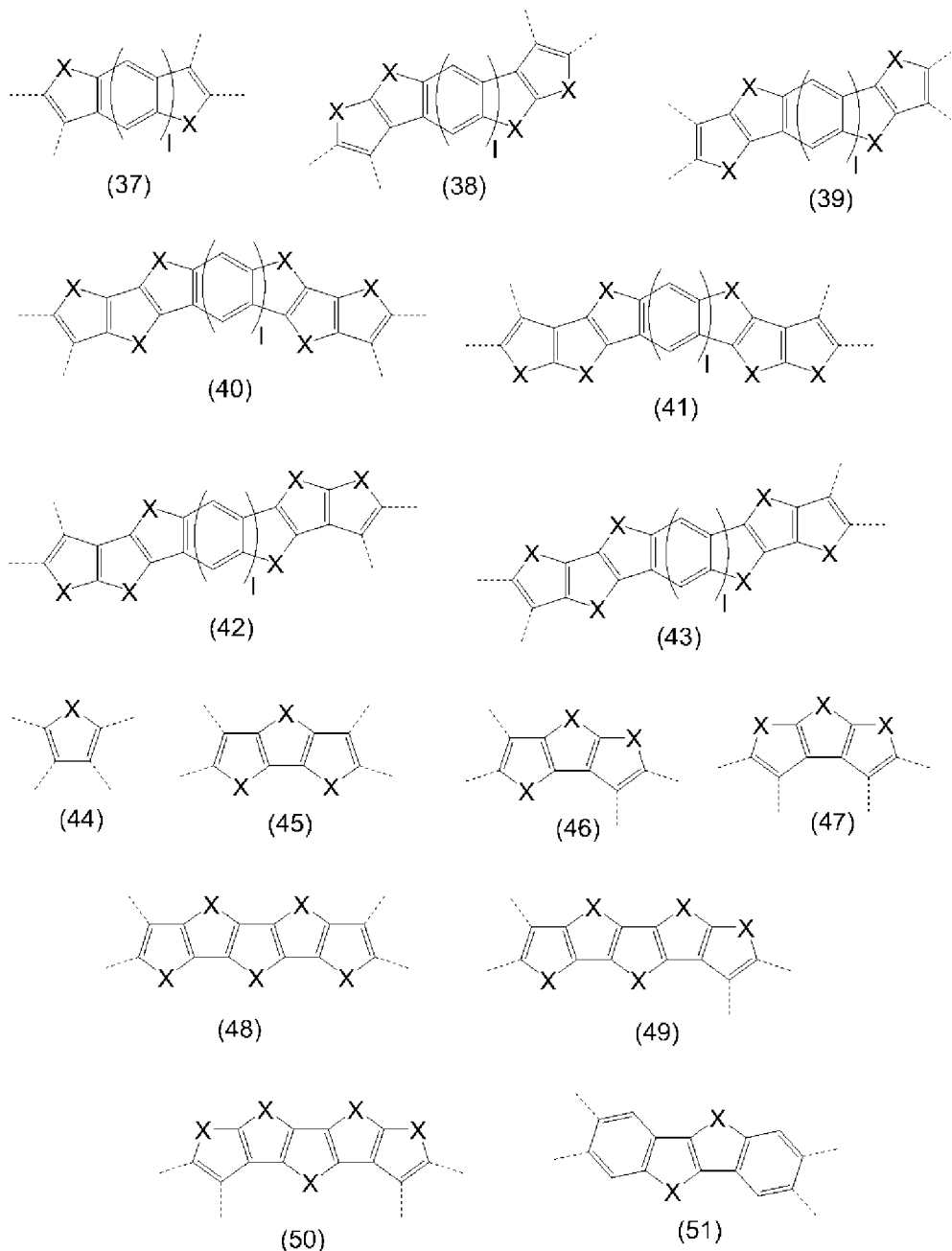
[化14]



[化15]



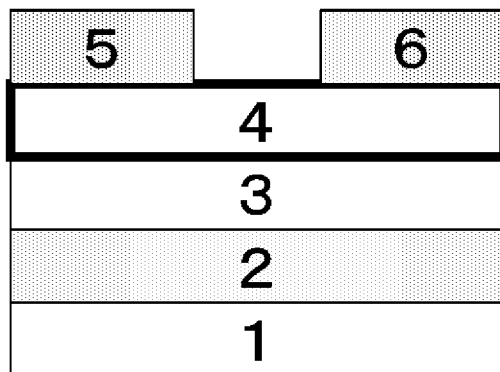
[化16]



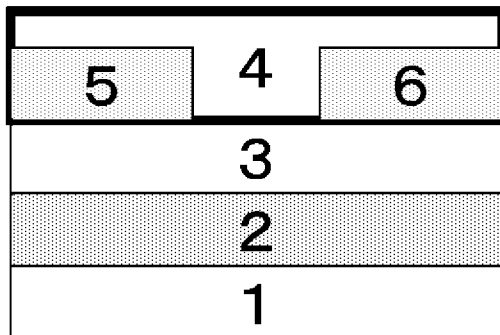
(I および X は前記と同義である。)

- [請求項2] 請求項 1 に記載の何れかの化合物を含有する有機半導体材料。
- [請求項3] 請求項 1 に記載の何れかの化合物を含有する有機半導体インク。
- [請求項4] 請求項 2 に記載の有機半導体材料を用いた有機半導体デバイス。
- [請求項5] 請求項 2 に記載の有機半導体材料を用いた有機トランジスタ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07D333/50(2006.01)i, C07D493/04(2006.01)i, C07D495/04(2006.01)i, C09D11/52(2014.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(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)
C07D333/50, C07D493/04, C07D495/04, C09D11/52, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/40

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X Y	JP 2003-137888 A (Merck Patent GmbH), 14 May 2003 (14.05.2003), entire text & US 2003/0080322 A1 & EP 1275650 A2 & KR 10-2003-0007034 A	1-5 1-5
X Y	JP 2003-073382 A (Merck Patent GmbH), 12 March 2003 (12.03.2003), entire text & US 2003/0021912 A1 & EP 1275651 A2 & KR 10-2003-0007053 A	1-5 1-5
X Y	JP 2004-534100 A (Merck Patent GmbH), 11 November 2004 (11.11.2004), entire text & US 2004/0175638 A1 & WO 2003/006468 A2 & EP 1404683 A2	1-5 1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05 June 2015 (05.06.15)	Date of mailing of the international search report 16 June 2015 (16.06.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056935

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	JP 2006-520098 A (Merck Patent GmbH), 31 August 2006 (31.08.2006), entire text & US 2006/0278849 A1 & WO 2004/078877 A1 & EP 1599561 A1 & KR 10-2005-0109535 A & CN 1756827 A	1-5 1-5
X Y	JP 2001-072977 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 21 March 2001 (21.03.2001), entire text (Family: none)	1-5 1-5
X Y	JP 2000-109843 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 18 April 2000 (18.04.2000), entire text (Family: none)	1-5 1-5
X Y	JP 2000-119653 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 25 April 2000 (25.04.2000), entire text (Family: none)	1-5 1-5
Y	JP 2008-010541 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 17 January 2008 (17.01.2008), entire text (Family: none)	1-5
Y	JP 2012-020987 A (Ricoh Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), entire text & US 2013/0095605 A1 & WO 2011/158953 A1 & EP 2582655 A1 & CN 103080068 A & KR 10-2013-0021439 A	1-5
Y	JP 2012-216669 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), entire text & US 2013/0095605 A1 & WO 2011/158953 A1 & EP 2582655 A1 & CN 103080068 A & KR 10-2013-0021439 A	1-5
Y	JP 2013-026448 A (Ricoh Co., Ltd.), 04 February 2013 (04.02.2013), entire text (Family: none)	1-5
Y	JP 2013-035814 A (Ricoh Co., Ltd.), 21 February 2013 (21.02.2013), entire text (Family: none)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056935

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-355560 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 26 December 2000 (26.12.2000), entire text (Family: none)	1-5
Y	International Journal of Pharmaceutics, 2009, Vol.376, p.141-152	1-5
Y	Journal of Physical Chemistry C, 2010, Vol.114(28), p.12325-12334	1-5
Y	Journal of Physical Chemistry C, 2011, Vol.115(14), p.6922-6932	1-5
P,X	WO 2014/038708 A1 (DIC Corp.), 13 March 2014 (13.03.2014), entire text & JP 5615459 B & TW 201418261 A	1-5
P,X	WO 2014/136898 A1 (DIC Corp.), 12 September 2014 (12.09.2014), entire text (Family: none)	1-5

It is considered that claim 1 pertains to an invention relating to a compound represented by general formula (1).

Referring to the inventive feature which represents the chemical structure of a moiety represented by "MSG" in general formula (1), various general formulae having different chemical structures are mentioned (formula (2) to formula (13)).

The general formulae mentioned include, as a whole, wide varieties of general formula structures, such as general formulae in each of which the number of condensed rings or the number of repeated ring structures is included as a variable (formula (2) to formula (5), formula (8) and formula (12)) or general formulae in each of which only both end parts of a condensed ring are specified and the structure of the center part of the ring is included as a variable "Ar" (formula (2) to formula (4), formula (8) and formula (12)).

Furthermore, with respect to the variable "Ar", great many general formulae are mentioned (formula (14) to formula (51)), and it is described that the number of condensed rings is included as a variable in many general formulae (formula (34) to formula (43)) among the great many general formulae.

In claim 1, general formulae (formula (2) to formula (13)) are classified into two groups (a) and (b) on the basis of the difference of structures thereof, and adjacent substituents in the groups are defined differently.

With taking all of the variable structures which can be conceived from the above statements into consideration, the number of combinations of the variable structures is quite huge, and it is impossible to clearly understand the full details of "MSG" as to what types of chemical structures can be included within the scope of "MSG". Consequently, the description of the claim is unclear.

In claim 1, many general formulae having different chemical structures are mentioned, in each of which a variable is included. Furthermore, in another definition, this claim refers to many general formulae each having multiple variables. Therefore, the relationship between the former general formulae and the referred general formulae is quite complicated. Consequently, the description of this claim remarkably lacks the requirement of clarity.

As stated above, claim 1 includes compounds having extremely huge chemical structures. However, in the description, those compounds which are particularly synthesized as compounds that can solve the problem of the present invention and of which the usefulness is confirmed along with experimental examples are just some of the compounds included within the scope of the invention described in claim 1.

Even though the chemical structures of the compounds disclosed in the description are taken into consideration, the number of the general formula structures mentioned in the claim is extremely huge. Furthermore, even though the common technical knowledge at the time of filing the present application is taken into consideration, the invention described in claim 1 cannot be expanded to the whole scope of the invention or generalized.

For the above-stated reasons, the international search was carried out only on compounds each having a mesogenic backbone, which are synthesized in examples and of which the chemical structures are clearly shown.

(Continued to next extra sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056935

In the search, with respect to a thiophene moiety which is a 5-membered heterocyclic ring in the mesogenic backbone, compounds in each of which the moiety is substituted by a furan are also added to the scope on which the international search is to be carried out.

Compounds having chemical structures other than that said above are excluded from the subject to be covered by a prior-art document search in this international search.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07D333/50(2006.01)i, C07D493/04(2006.01)i, C07D495/04(2006.01)i, C09D11/52(2014.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07D333/50, C07D493/04, C07D495/04, C09D11/52, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/40</p>															
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2015年														
日本国実用新案登録公報	1996-2015年														
日本国登録実用新案公報	1994-2015年														
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2003-137888 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2003.05.14, 全文 & US 2003/0080322 A1 & EP 1275650 A2 & KR 10-2003-0007034 A</td> <td>1-5 1-5</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2003-073382 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2003.03.12, 全文 & US 2003/0021912 A1 & EP 1275651 A2 & KR 10-2003-0007053 A</td> <td>1-5 1-5</td> </tr> </tbody> </table>				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	JP 2003-137888 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2003.05.14, 全文 & US 2003/0080322 A1 & EP 1275650 A2 & KR 10-2003-0007034 A	1-5 1-5	X Y	JP 2003-073382 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2003.03.12, 全文 & US 2003/0021912 A1 & EP 1275651 A2 & KR 10-2003-0007053 A	1-5 1-5			
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	JP 2003-137888 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2003.05.14, 全文 & US 2003/0080322 A1 & EP 1275650 A2 & KR 10-2003-0007034 A	1-5 1-5													
X Y	JP 2003-073382 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2003.03.12, 全文 & US 2003/0021912 A1 & EP 1275651 A2 & KR 10-2003-0007053 A	1-5 1-5													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">0 5 . 0 6 . 2 0 1 5</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">1 6 . 0 6 . 2 0 1 5</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">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</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="2">特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td style="width:10%; text-align: center;">4 P</td> <td style="width:10%; text-align: center;">4 1 5 1</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">三木 寛</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2">電話番号 03-3581-1101</td> <td colspan="2">内線 3492</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)		4 P	4 1 5 1	三木 寛				電話番号 03-3581-1101		内線 3492	
特許庁審査官 (権限のある職員)		4 P	4 1 5 1												
三木 寛															
電話番号 03-3581-1101		内線 3492													

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	JP 2004-534100 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2004. 11. 11, 全文 & US 2004/0175638 A1 & WO 2003/006468 A2 & EP 1404683 A2	1-5 1-5
X Y	JP 2006-520098 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2006. 08. 31, 全文 & US 2006/0278849 A1 & WO 2004/078877 A1 & EP 1599561 A1 & KR 10-2005-0109535 A & CN 1756827 A	1-5 1-5
X Y	JP 2001-072977 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001. 03. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-5 1-5
X Y	JP 2000-109843 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2000. 04. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-5 1-5
X Y	JP 2000-119653 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2000. 04. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-5 1-5
Y	JP 2008-010541 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008. 01. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2012-020987 A (株式会社リコー) 2012. 02. 02, 全文 & US 2013/0095605 A1 & WO 2011/158953 A1 & EP 2582655 A1 & CN 103080068 A & KR 10-2013-0021439 A	1-5
Y	JP 2012-216669 A (株式会社リコー) 2012. 11. 08, 全文 & US 2013/0095605 A1 & WO 2011/158953 A1 & EP 2582655 A1 & CN 103080068 A & KR 10-2013-0021439 A	1-5
Y	JP 2013-026448 A (株式会社リコー) 2013. 02. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2013-035814 A (株式会社リコー) 2013. 02. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2000-355560 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2000. 12. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	International Journal of Pharmaceutics, 2009, Vol. 376, p. 141-152	1-5

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
Y	Journal of Physical Chemistry C, 2010, Vol.114(28), p. 12325-12334	1-5
Y	Journal of Physical Chemistry C, 2011, Vol. 115(14), p. 6922-6932	1-5
P, X	WO 2014/038708 A1 (D I C株式会社) 2014. 03. 13, 全文 & JP 5615459 B & TW 201418261 A	1-5
P, X	WO 2014/136898 A1 (D I C株式会社) 2014. 09. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-5

請求項1は、一般式(1)で表される化合物に係る発明であると認められる。

上記一般式(1)中の「MSG」で表される部分の化学構造を表す発明特定事項についてみると、化学構造の異なる多様な一般式が列記されている(式(2)～式(13))。そして、列記された前記一般式の中には、縮合環の数や環構造の繰り返し数を可変部として包含するもの(式(2)～式(5)、式(8)、式(12))、あるいは、縮合環の両端部のみが特定され、環の中央部の構造を可変部「Ar」として包含するもの(式(2)～式(4)、式(8)、式(12))が含まれるなど、全体として極めて多様な一般式構造を包含する。更に前記可変部「Ar」に関しても、極めて多数の一般式が列記され(式(14)～式(51))、それらの中の多数の一般式において(式(34)～式(43))、縮合環の数を可変部として包含することが記載されている。

また、請求項1には、一般式(式(2)～式(13))について、その構造の違いにより(a)と(b)の二つのグループに分け、各グループ別に周辺置換基に関して異なる定義が設けられている。

以上の記載から導き出しうる可変構造を全て考慮すると、それらの組み合わせは極めて膨大であり、「MSG」が全体として如何なる化学構造までを包含するのか、その全容が明確に把握できない点で請求項の記載は明確でない。

また、請求項1は、化学構造の異なる多数の一般式を列記し、それらは各々に可変部を有するものである上、更に別の定義において、複数の可変部を有する多数の一般式を引用していることから、それらの引用関係も極めて複雑であり、請求項の記載は著しく簡潔性を欠くものである。

請求項1は、上記のとおり極めて膨大な化学構造を有する化合物群を包含するが、本明細書において、本発明の課題を解決しうる化合物として具体的に合成され、その有用性が実験例とともに確認されているのは、請求項1に係る発明が包含する化合物群の中のごく一部に過ぎない。

そして、本明細書において開示された化合物の化学構造を参酌しても、請求項に列記された一般式構造が極めて膨大であり、出願時の技術常識を参酌しても、請求項1に列記された発明が包含する全発明の範囲にまでその記載を拡張ないし一般化できない。

上記理由があるから、国際調査では、実施例において合成され、その化学構造が明らかにされたメソゲン骨格を有する化合物についてのみ実施した。また、前記調査に当たって、当該メソゲン骨格中の5員複素環であるチオフェン部分については、当該部分がフランに置き変わった化合物に関しても国際調査の範囲に加えた。

上記以外の化学構造を有する化合物については、国際調査における先行技術文献調査の対象から除外している。