

(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
2010年5月27日(27.05.2010)

PCT

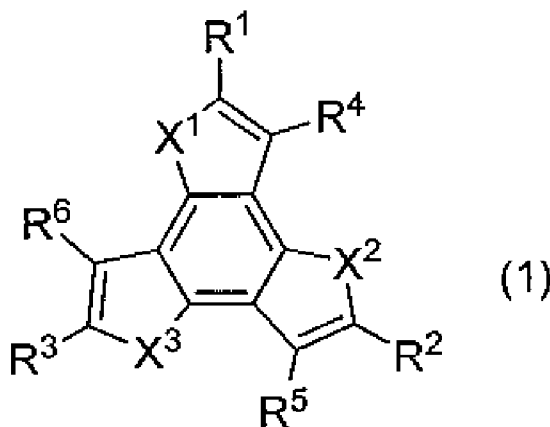
(10) 国際公開番号
WO 2010/058833 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 495/14 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
C07D 517/14 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
C09K 19/34 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
G02F 1/1368 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/069688
- (22) 国際出願日: 2009年11月20日(20.11.2009)
- (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 2008-298805 2008年11月21日(21.11.2008) JP
特願 2009-059980 2009年3月12日(12.03.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人広島大学(HIROSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7398511 広島県東広島市鏡山一丁目3番2号 Hiroshima (JP). 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 桑原 博一(KUWABARA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 池田 征明(IKEDA, Masaaki) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 瀧宮 和男(TAKIMIYA, Kazuo) [JP/JP]; 〒7398527 広島県東広島市鏡山1-4-1 国立大学法人広島大学工学研究科内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: NOVEL HETEROCYCLIC COMPOUND AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 新規な複素環式化合物及びその利用



(57) Abstract: Disclosed are a heterocyclic compound characterized by being represented by formula (1), and a composition of the compound. Also disclosed is an organic electronic device using the compound. (In formula (1), X¹, X² and X³ each independently represents a sulfur atom or a selenium atom; and R¹-R⁶ each independently represents an aromatic hydrocarbon group, an aliphatic hydrocarbon group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a mercapto group, an alkylthio group, a boronic acid group, a nitro group, a substituted amino group, an amide group, an acyl group, a carboxyl group, an acyloxy group, a cyano group, a sulfo group, a sulfamoyl group, an alkylsulfamoyl group, a carbamoyl group, an alkylcarbamoyl group or a hydrogen atom, provided that all the R¹-R⁶ are not hydrogen atoms at the same time.) The compound represented by formula (1) is suitable for use in an organic electronic device such as an organic EL element, an organic transistor element and a liquid crystal element.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/058833 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

式 (1) で表されることを特徴とする複素環式化合物及びその組成物。またこの化合物を用いた有機エレクトロニクスデバイス。(式 (1) 中、 X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に硫黄原子又はセレン原子を表し、 $R^1 \sim R^6$ がそれぞれ独立に芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、メルカプト基、アルキルチオ基、ボロン酸基、ニトロ基、置換アミノ基、アミド基、アシル基、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基又は水素原子を表す。ただし全てが水素原子となる場合を除く。) 式 (1) で表わされる化合物は有機 EL 素子、有機トランジスタ素子、液晶素子などの有機エレクトロニクスデバイスに好適に用いることができる。

明 細 書

発明の名称： 新規な複素環式化合物及びその利用

技術分野

[0001] 本発明は、新規な複素環式化合物及びその利用に関する。更に詳しくは、本発明は特定の複素環式有機化合物およびこれを含有することを特徴とした有機エレクトロニクスデバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、有機エレクトロニクスデバイスへの関心が高まっている。その特徴としてはフレキシブルな構造をとり、面積化が可能である事、更にはエレクトロニクスデバイス製造プロセスにおいて安価で高速の印刷方法を可能にすることが挙げられる。代表的なデバイスとしては液晶素子、有機太陽電池素子、有機光電変換素子、有機EL素子、有機トランジスタ素子などが挙げられる。液晶素子が用いられる液晶はフラットパネルディスプレイとしてグローバルな産業を形成しており、有機EL素子は引き続き次世代ディスプレイ用途のメインターゲットとして期待されている。中でも有機EL素子は携帯電話のディスプレイからTVなどへ応用され、更に高機能化を目指した開発が継続されている。その他、有機太陽電池素子などは安価なエネルギー源としての有機太陽電池へ、有機トランジスタ素子などはフレキシブルなディスプレイや安価なICへ、と研究開発がなされている。

これら有機エレクトロニクスデバイスの開発には、そのデバイスを構成する材料の開発が非常に重要である。そのため各分野において数多くの材料が検討されているが、十分な性能を有しているとは言えず、現在でも各種デバイスに有用な材料の開発が精力的に行われている。

その中でトリフェニレン誘導体は有機エレクトロニクス用の材料として様々な応用開発がなされている。例えば実用化されているアプリケーションとして、液晶ディスプレイ用の視野角拡大のための光学補償膜が挙げられる。その他、電荷輸送材料や有機EL材料のホスト材料や有機トランジスタの半

導体層としての検討もなされている（特許文献1，2）。

一方、トリフェニレンのフェニル部分がチオフェンに置き換わったベンゾトリチオフェン誘導体も合成されているが、その種類は非常に少なく、またその応用展開はされていない現状である（非特許文献1，2）。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平7-306317号公報
特許文献2：特開2005-156822号公報

非特許文献

- [0004] 非特許文献1：J. Org. Chem. 1989, Vol. 54, 4203-4205
非特許文献2：Org. Lett., Vol. 6, No. 2, 273-276
(2004)

発明の概要

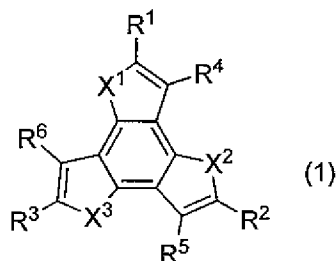
発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は有機エレクトロニクスデバイス用に使用する新規な複素環式化合物とその応用を提供することにある。さらに詳しくは液晶表示素子、有機EL素子、有機太陽電池素子、有機トランジスタ素子などの有機エレクトロニクスデバイスに応用可能な液晶性及び半導体特性を有する新規なベンゾトリチオフェン（以下、BTTと略記する）誘導体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者等は、上記課題を解決すべく、新規なBTT誘導体を開発し、さらにその有機エレクトロニクスデバイスとしての可能性を検討し、本発明を完成するに至った。
- [0007] 即ち、本発明は、以下の構成を有する。
- (1) 下記式(1)で表されることを特徴とする複素環式化合物。

[化1]



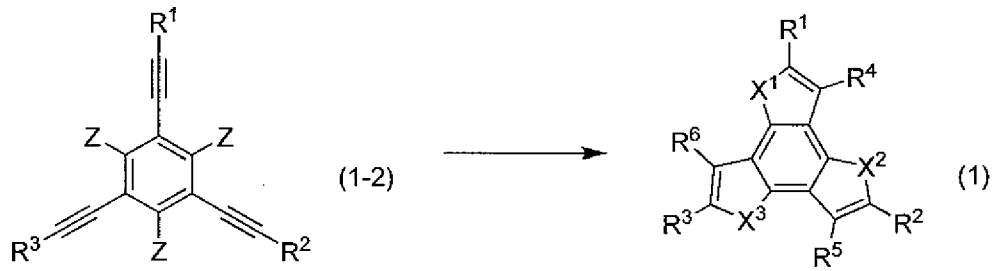
(式(1)中、 X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に硫黄原子又はセレン原子を表し、 $R^1 \sim R^6$ がそれぞれ独立に芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、ボロン酸基、ニトロ基、置換アミノ基、アミド基、アシル基、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基又は水素原子を表す。ただし全てが水素原子となる場合を除く)。

(2) 式(1)において X^1 、 X^2 及び X^3 が全て硫黄原子であることを特徴とする(1)に記載の複素環式化合物。

(3) 式(1)において $R^1 \sim R^6$ のうち3個以上がそれぞれ独立に芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、ボロン酸基、ニトロ基、置換アミノ基、アミド基、アシル基、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、カルバモイル基又はアルキルカルバモイル基を表し、残りが水素原子であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の複素環式化合物。

(4) 下記式(1-2)で表される化合物と、硫黄化合物又はセレン化合物とを反応させる工程を含む製法により得られることを特徴とする(1)乃至(3)のいずれか一項に記載の複素環式化合物。

[化2]



(式(1)中、 X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に硫黄原子又はセレン原子を表し、式(1-2)及び式(1)中の $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、ボロン酸基、ニトロ基、置換アミノ基、アミド基、アシル基、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基又は水素原子を表す。ただし全てが水素原子となる場合を除く。式(1-2)中の Z はハロゲン原子を表す。)

(5) 式(1)において $R^1 \sim R^6$ の少なくとも一つが芳香族炭化水素基であることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれか一項に記載の複素環式化合物。

(6) 前記芳香族炭化水素基がアミノ基を有することを特徴とする(5)に記載の複素環式化合物。

(7) 式(1)において R^1 、 R^3 及び R^5 が芳香族炭化水素基であり、 R^2 、 R^4 及び R^6 が水素原子であることを特徴とする(5)又は(6)に記載の複素環式化合物。

(8) 式(1)において $R^1 \sim R^6$ の少なくとも一つが脂肪族炭化水素基であることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれか一項に記載の複素環式化合物。

(9) 式(1)において R^1 、 R^3 及び R^5 が脂肪族炭化水素基であり、 R^2 、 R^4 及び R^6 が水素原子であることを特徴とする(8)に記載の複素環式化合物。

(10) 前記脂肪族炭化水素基が直鎖又は分岐鎖アルキル基であることを特徴とする(8)又は(9)に記載の複素環式化合物。

(11) 式(1)において $R^1 \sim R^6$ の少なくとも一つがハロゲン原子であることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれか一項に記載の複素環式化合物。

(12) 式(1)において $R^1 \sim R^6$ の全てがハロゲン原子であることを特徴とする(11)に記載の複素環式化合物。

(13) 式(1)において R^1 、 R^3 及び R^5 がハロゲン原子であり、 R^2 、 R^4 及び R^6 が水素原子であることを特徴とする(11)に記載の複素環式化合物。

(14) 前記ハロゲン原子が臭素原子であることを特徴とする(11)乃至(13)のいずれか一項に記載の複素環式化合物。

(15) 式(1)において $R^1 \sim R^6$ の少なくとも一つがアルデヒド基であることを特徴とする(1)乃至(3)のいずれか一項に記載の複素環式化合物。

(16) (1)乃至(15)のいずれか一項に記載の複素環式化合物に更に溶剤、及び(又は)バインダーを含有することを特徴とする組成物。

(17) (1)乃至(15)のいずれか一項に記載の複素環式化合物又は(16)に記載の組成物より作製することを特徴とする薄膜。

(18) (1)乃至(15)のいずれか一項に記載の複素環式化合物又は(16)に記載の組成物を含有する有機半導体材料。

(19) (1)乃至(15)のいずれか一項に記載の複素環式化合物又は(16)に記載の組成物を含有する液晶性材料。

(20) (1)乃至(15)のいずれか一項に記載の複素環式化合物、(16)に記載の組成物、(18)に記載の有機半導体材料又は(19)に記載の液晶性材料を含有することを特徴とする有機エレクトロニクスデバイス。

(21) (20)に記載のデバイスが、光電変換素子、有機太陽電池素子、有機EL素子、有機半導体レーザー素子、液晶表示素子又は薄膜トランジス

タ素子であることを特徴とする有機エレクトロニクスデバイス。

(22) (18)に記載の有機半導体材料を含有する有機EL素子、又は薄膜トランジスタ素子。

(23) (22)に記載の有機EL素子から成る有機EL表示装置。

(24) (19)に記載の液晶性材料を含有する液晶表示素子。

(25) (24)に記載の液晶表示素子が組み込まれた液晶表示装置。

、に関する。

発明の効果

[0008] 本発明はBT T誘導体に関するものであるが、半導体特性および液晶特性を発揮させることができるため、有機エレクトロニクスデバイスを提供することが可能となり、フレキシブルな電子製品の提供も可能となる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明の薄膜トランジスタの構造態様例を示す概略図である。
[図2]本発明の薄膜トランジスタの一態様例を製造する為の工程の概略図である。
[図3]実施例7で得られた本発明の薄膜トランジスタの概略図である。
[図4]実施例8及び9における有機EL素子の構成を示す。
[図5]実施例7における有機薄膜トランジスタのドレイン電流ードレイン電圧曲線を示す。
[図6]実施例7における有機薄膜トランジスタのドレイン電流ーゲート電圧曲線を示す。
[図7]実施例8における有機EL素子のI-V-L特性図(Tpa-BTT)を示す。
[図8]実施例9における有機EL素子のI-V-L特性図(Ndpa-BTT)を示す。

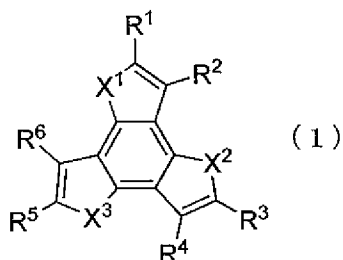
発明を実施するための形態

[0010] 以下に本発明を詳細に説明する。

本発明は、特定の複素環式化合物であるBT T誘導体とその利用に関した

ものである。まずは上記式（１）の化合物について説明する。

[0011] [化3]



式（１）中、 X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に硫黄原子又はセレン原子を表す。 R^1 ～ R^6 がそれぞれ独立に芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、ボロン酸基、ニトロ基、置換アミノ基、アミド基、アシル基、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基又は水素原子を表す（ただし全てが水素原子となる場合を除く。）。

[0012] X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に硫黄原子またはセレン原子であるが、硫黄原子が好ましい。また、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一であることが好ましい。

[0013] R^1 ～ R^6 の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、ベンゾピレニル基などが挙げられる。これらのうち、好ましいものはフェニル基、ナフチル基、ピレニル基である。

この芳香族炭化水素基が有することの出来る置換基の例としては、特に制限はないが置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基（置換基として例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボン酸基、スルホン酸基、ニトロ基、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基、アリール置換アミノ基、非置換アミノ基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基等）；置換基を有してもよい芳香族炭化水素基（置換基として例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボン酸基、スルホン酸基、ニトロ基、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基、アリール置換

アミノ基、非置換アミノ基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基等)；シアノ基；イソシアノ基；チオシアナト基；イソチオシアナト基；ニトロ基；ニトロソ基；アシル基；アシルオキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシル基；メルカプト基；置換もしくは非置換アミノ基；アルコキシシル基；アルコキシアルキル基；チオアルキル基；置換基を有してもよい芳香族オキシ基；スルホン酸基；スルフィニル基；スルホニル基；スルホン酸エステル基；スルファモイル基；カルボキシシル基；カルバモイル基；ホルミル基；アルコキシカルボニル基等が挙げられる。このなかでも置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシシル基、置換基を有してもよいアレーンオキシ基等が好ましい。

この中で示している芳香族炭化水素基の例としてはピレニル基、ベンゾピレニル基などの縮合多環式炭化水素基やピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、キノリル基、イソキノリル基、ピロリル基、インドレニル基、イミダゾリル基、カルバゾリル基、チエニル基、フリル基、ピラニル基、ピリドニル基などの複素環式炭化水素基、ベンゾキノリル基、アントラキノリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフリル基のような縮合複素環式炭化水素基、等が挙げられる。

[0014] また、 $R^1 \sim R^6$ の脂肪族炭化水素基としては飽和又は不飽和の直鎖、分岐又は環状の脂肪族炭化水素基が挙げられ、その炭素数は1～20が好ましい。ここで、飽和又は不飽和の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基の例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、アリル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-ステアリル基、*n*-ブテニル基等が挙げられる。又、環状の脂肪族炭化水素基の例としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基等の炭素数3～12のシクロアルキル基が挙げられる。

また脂肪族炭化水素基が有することのできる置換基の例としては、特に制限はないが、例えばハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ニトロ基、アルコキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、アルキル置換アミノ基、アリール置換アミノ基、非置換アミノ基、アシル基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基（この置換基として例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボン酸基、スルホン酸基、ニトロ基、アルコキシル基、アルキル置換アミノ基、アリール置換アミノ基、非置換アミノ基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基等）等が挙げられる。このなかでも置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシル基、置換基を有してもよいアレーンオキシ基等が好ましい。この中で示した芳香族炭化水素基は先に述べたものと同様である。

[0015] ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。

アルコキシル基としては炭素数 1 ~ 24 のアルコキシル基が挙げられ、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシル基が好ましい。

アルキルチオ基としては炭素数 1 ~ 24 のアルキルチオ基が挙げられ、炭素数 1 ~ 18 のアルキルチオ基が好ましい。

アミノ基としては、非置換アミノ基、一置換アミノ基、二置換アミノ基が挙げられる。その置換基としては、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基（この置換基として例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボン酸基、スルホン酸基、ニトロ基、アルコキシル基、アルキル置換アミノ基、アリール置換アミノ基、非置換アミノ基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基等）、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基（置換基として例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボン酸基、スルホン酸基、ニトロ基、アルコキシル基、アルキル置換アミノ基、アリール置換アミノ基、非置換アミノ基、アリール基、アシ

ル基、アルコキシカルボニル基等)などが挙げられる。それぞれ芳香族炭化水素基及び脂肪族炭化水素基としては先に述べたものと同様である。

[0016] アミド基としてはアセトアミドなどの脂肪族炭化水素基を有するアミド基やベンズアミドなどの芳香族炭化水素基を有するアミド基が挙げられる。

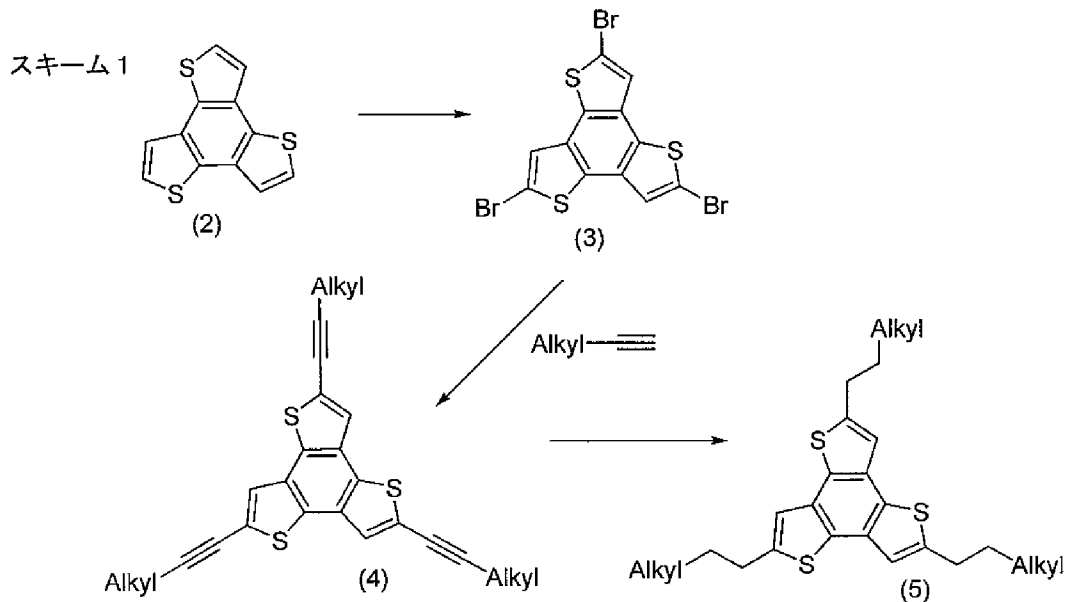
アシル基としてはホルミル基や、アセチル基などの脂肪族炭化水素基を有するアシル基、ベンゾイル基などの芳香族炭化水素基を有するアシル基等が挙げられる。アシルオキシ基中のアシル基としては先のアシル基で述べたものと同様である。スルファモイル基としては、非置換のスルファモイル基、置換のスルファモイル基が挙げられる。またカルバモイル基としては、非置換のカルバモイル基、置換のカルバモイル基が挙げられる。それらの置換基としては、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基(この置換基として例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボン酸基、スルホン酸基、ニトロ基、アルコキシル基、アルキル置換アミノ基、アリール置換アミノ基、非置換アミノ基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基等)、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基(置換基として例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボン酸基、スルホン酸基、ニトロ基、アルコキシル基、アルキル置換アミノ基、アリール置換アミノ基、非置換アミノ基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基等)などが挙げられる。それぞれ芳香族炭化水素基及び脂肪族炭化水素基としては先に述べたものと同様である。ここで挙げた芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基などは、その水素原子が適切な置換基で置換されていても良い。

[0017] 式(1)で表される複素環式化合物は、非特許文献2に開示された公知の方法にある様に、 -70°C の低温下で原料のジブロモチオフェンにブチルリチウムを用いて先ずテトラヒドロチオフェン-3-オンを、次に2-チエニルマグネシウムブロミドを順次に反応させ、最後に光酸化反応により環化縮合させることで合成できる。これによって得られたBTT誘導体は、下記のスキーム1に記載の通り、トリブロモ化して化合物(3)を容易に得ること

が出来、これにアセチレン誘導体を用いてソノガシラ反応を行うことで不飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物(4)が得られ、さらに還元反応を行うことで飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物(5)を得る事が出来る。また、芳香族炭化水素のボロン酸誘導体とのクロスカップリングを行うことで芳香族炭化水素基を有する化合物(6)が得られ(スキーム2)、トリクロロトリヨードベンゼン(7)から対応するアセチレン誘導体を用いてソノガシラ反応を行い、化合物(8)を容易に合成する事が出来る。

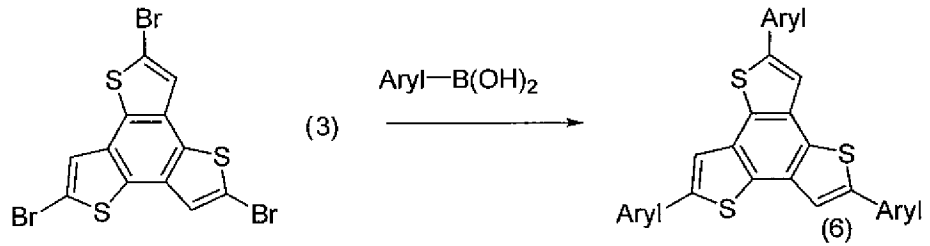
[0018] さらにスキーム3の様に、この化合物(8)を環化反応する事により直接BTT誘導体(9)を効率的に得る事が出来る。スキーム3の反応は、前述の従来法とは異なり、溶剤中で硫黄化合物(またはセレン化合物)を加熱条件下で反応させる事により安価に高収率で目的とする化合物(9)を容易に得ることが出来るベンゾカルコゲン誘導体の合成法に関する手法である。

[0019] [化4]



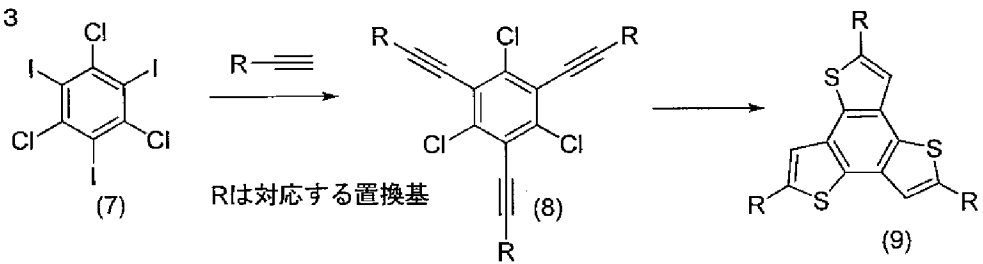
[化5]

スキーム2



[化6]

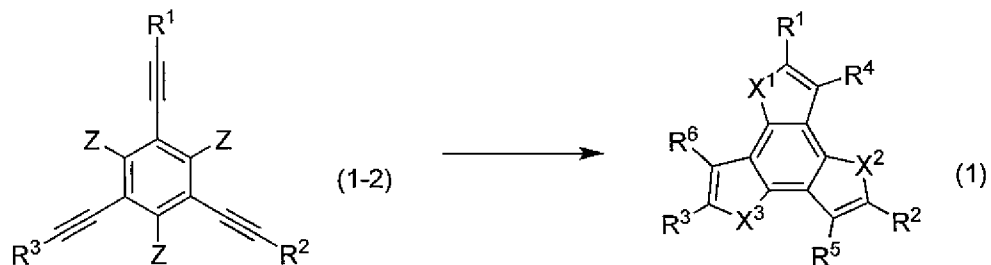
スキーム3



[0020] 次に上記のスキーム3の反応式中の化合物(8)から化合物(9)への合成法について、下記スキーム4に記載の反応式にて下記の通りに詳述する。スキーム4の式(1-2)は上記スキーム3に記載の化合物(8)に対応しており、化合物(8)に記載の塩素原子をハロゲン原子に置き換えた化合物に相当する。

[化7]

スキーム4



[0021] 式(1)中、 X^1, X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に硫黄原子又はセレン原子を表し、式(1-2)及び式(1)中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、メルカプト基、アルキルチオ基、ボロン酸基、ニトロ基、アミノ基、

アミド基、アシル基、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基又は水素原子を表す。ただし全てが水素原子となる場合を除く。Zはハロゲン原子を表す。上記のR¹、R²、及びR³において好ましい置換基等に関する記載は、前記の化合物(1)に関する記載に従う。

- [0022] 上記式(1-2)中、Zにおいて、ハロゲン原子とは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、塩素原子が好ましい。
- [0023] 前記のスキーム4に用いられる硫黄化合物としては、通常、硫黄、硫化水素、金属水硫化物、及び金属硫化物からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、単独でも複数を組み合わせて用いてもよい。上記金属水硫化物としては、含水及び／又は無水のアルカリ金属水硫化物が挙げられる。具体例としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。上記金属硫化物としては、含水及び／又は無水のアルカリ金属硫化物、及び遷移金属硫化物等が挙げられる。具体例としては硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化鉄、及び硫化銅が挙げられる。好ましい硫黄化合物としては、硫黄、含水及び／又は無水の水酸化ナトリウム、含水及び／又は無水の硫化ナトリウムであり、より好ましくは含水水酸化ナトリウム、及び含水硫化ナトリウムが挙げられる。
- [0024] 前記のスキーム4に用いられるセレン化合物としては、金属セレン、NaSeH、KSeH、及び酸化セレンが挙げられる。好ましくは金属セレン、NaSeHであり、より好ましくは、金属セレンである。
- [0025] 前記のスキーム4の化合物(1)の製造方法において、反応に用いる硫黄化合物又はセレン化合物は、化合物(1-2)の化合物1モルに対して、通常3~30モル使用する。好ましくは、4~16モル、より好ましくは5~12モルである。
- [0026] 前記のスキーム4の製造方法は、少なくとも一種の溶媒を反応混合物中に含有するのが好ましい。これにより、化合物(1)で表される化合物を製造する反応において、該反応の反応速度が向上するので好ましい。

- [0027] 前記のスキーム4に用いられる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、及びN,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；エチレングリコール、プロピレングリコール、及びポリエチレングリコール等のグリコール類；又はジメチルスルホキシド等のスルホキシド類が好ましく、より好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、及びN,N-ジメチルアセトアミドであり、特に沸点100°C以上の溶媒が好適に用いられる。
- [0028] 上記溶媒は、化合物(8)の化合物1モルに対して、0.01~100モル、好ましくは0.1~80モル、より好ましくは20~50モル使用するのがよい。上記の製造方法における反応温度は-50°C~300°Cで行うのがよい。この温度の範囲であれば必要に応じて反応温度を変化させてもよい。好ましくは-10°C~250°C、より好ましくは、40°C~200°Cである。
- [0029] 化合物(9)で表される化合物の合成反応を行う際に、触媒を添加することは必須ではないが、触媒を使用することにより、反応が円滑に進行する場合がある。反応が円滑に進行しない場合には、触媒を使用するのがよい。使用する金属触媒としては、銅原子、塩化銅(I)、塩化銅(II)、臭化銅(I)、臭化銅(II)、ヨウ化銅(I)、及びヨウ化銅(II)等の、金属ハロゲン化物、特に銅ハロゲン化物が好ましい。より好ましくは、銅原子、臭化銅(I)、及びヨウ化銅(I)である。
- [0030] 前記触媒の使用量は、化合物(8)1モルに対して、0.01~1モル、好ましくは、0.1~0.5モル、より好ましくは、0.1~0.2モルである。反応時間は、通常、1時間~50時間であるが、おおむね24時間以内に終了するように反応温度、ハロゲン化剤、及び、硫黄化合物又はセレン化合物の量を適宜調整するのが好ましい。
- [0031] その他の置換基についても、例えば化合物(2)、化合物(5)、化合物(6)および化合物(9)にヴィルスマイヤー反応を行うことでホルミル誘導体、通常のスルホン化することでスルホン誘導体、通常のアミノ化すること

とでニトロ誘導体、ハロゲン化アシルとのフリーデルクラフツ反応でアシル誘導体を得ることが出来る。ブロモ体（3）を用いて、シアノ置換することでシアノ誘導体、アミノ化合物とのウルマン反応などによりアミノ誘導体、アルコール化合物との反応でアルコキシル誘導体、チオール化合物との反応でアルキルチオ誘導体、グリニャール反応によりボロン酸誘導体を得られる。シアノ基の加水分解でカルボキシル誘導体を得られ、ニトロ基の還元でアミノ誘導体を得られる。アミノ誘導体へハロゲン化アシルとの反応でアミド誘導体を得られる。以上のような反応を組み合わせることで多種の誘導体を合成することが出来る。

また、BTT（2）のトリブロモ化のみで無く、モノブロモ化、ジブロモ化からテトラブロモ化、ペンタブロモ化、ヘキサブロモ化することや異種のハロゲン原子によるハロゲン化、またこれらの反応を組み合わせることでR¹～R⁶の置換基の数や種類を制御することが出来る。反応式ではXが硫黄原子の例を挙げているが、セレン原子の化合物も同様に得ることが出来る。

[0032] 上記式で表される式（1）で表わされる複素環式化合物の精製方法は、特に限定されず、再結晶、カラムクロマトグラフィー、及び真空昇華精製等の公知の方法が採用できる。また、必要に応じてこれらの方法を組み合わせて用いてもよい。

[0033] 下記の表1には、上記の式（1）で表わされる複素環式化合物の具体例を示す。表中でシクロヘキシル基をCH、フェニル基をPh、4-ドデシルフェニル基をDP、1-ナフチル基をNp、2-チエニル基をThとあらわす。

[0034]

[表1-1]

No.	X ¹	X ²	X ³	R ¹	R ⁴	R ²	R ⁵	R ³	R ⁶
1	S	S	S	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3
2	S	S	S	CH3	H	CH3	H	CH3	H
3	S	S	S	CH3	C6H13	CH3	C6H13	CH3	C6H13
4	S	S	S	H	C8H17	H	C8H17	H	C8H17
5	S	S	S	C6H13	H	C6H13	H	C6H13	H
6	S	S	S	C10H21	C10H21	C10H21	C10H21	C10H21	C10H21
7	S	S	S	C10H21	H	C10H21	H	C10H21	H
8	S	S	S	C12H25	H	C12H25	H	C12H25	H
9	S	S	S	C=CHC4H9	H	C=CHC4H9	H	C=CHC4H9	H
10	S	S	S	C=CHC6H13	H	C=CHC6H13	H	C=CHC6H13	H
11	S	S	S	C≡CC8H17	H	C≡CC8H17	H	C≡CC8H17	H
12	S	S	S	C18H37	H	C18H37	H	C18H37	H
13	S	S	S	C18H37	C18H37	C18H37	C18H37	C18H37	C18H37
14	S	S	S	C24H49	H	C24H49	H	C24H49	H
15	S	S	S	C8F17	H	C8F17	H	C8F17	H
16	S	S	S	C2H4C3F7	H	C2H4C3F7	H	C2H4C3F7	H
17	S	S	S	C4H8C1	C4H8C1	C4H8C1	C4H8C1	C4H8C1	C4H8C1
18	S	S	S	C4H9	C18H37	C4H9	C18H37	C4H9	C18H37
19	Se	Se	Se	C10H25	H	C10H25	H	C10H25	H
20	Se	Se	Se	C12H25	H	C12H25	H	C12H25	H
21	Se	Se	Se	C12H25	C12H25	C12H25	C12H25	C12H25	C12H25
22	S	S	S	CH2CH=CH2	H	CH2CH=CH2	H	CH2CH=CH2	H
23	S	S	S	C(CH3)3	H	C(CH3)3	H	C(CH3)3	H
24	S	S	S	CH(CH3)2	H	H	H	CH(CH3)2	H
25	S	S	S	CH	H	CH	H	CH	H
26	S	S	S	C2H4CN	C2H4CN	C2H4CN	C2H4CN	C2H4CN	C2H4CN
27	S	S	S	CH2Ph	CH2Ph	CH2Ph	CH2Ph	CH2Ph	CH2Ph
27	S	S	S	CH2Ph	H	CH2Ph	H	CH2Ph	H
28	S	S	S	C4H8Np	C4H8Np	C4H8Np	C4H8Np	C4H8Np	C4H8Np
29	S	S	S	C5H10OH	C5H10OH	C5H10OH	C5H10OH	C5H10OH	C5H10OH
30	S	S	S	C2H4COOH	C2H4COOH	C2H4COOH	C2H4COOH	C2H4COOH	C2H4COOH
31	S	S	S	C2H4NH2	H	C2H4NH2	H	C2H4NH2	H
32	S	S	S	Cl	H	Cl	H	Cl	H
33	S	S	S	Br	H	Br	H	Br	H
34	S	S	S	Br	H	H	H	H	H
35	S	S	S	Br	H	Br	H	H	H
36	S	S	S	Br	Br	Br	H	Br	H
37	S	S	S	Br	Br	Br	Br	Br	H
38	S	S	S	Br	Br	Br	Br	Br	Br
39	S	S	S	F	F	F	F	F	F
40	S	S	S	I	H	H	H	H	H

[表1-2]

41	S	S	S	I	H	I	H	I	H
42	S	S	S	I	I	I	I	I	I
43	S	S	S	OCH3	H	OCH3	OCH3	OCH3	H
44	S	S	S	OC8H17	H	OCH8H17	H	OC8H17	H
45	S	S	S	OC12H25	OC12H25	OC12H25	OC12H25	OC12H25	OC12H25
46	Se	Se	Se	OC12H25	OC12H25	OC12H25	OC12H25	OC12H25	OC12H25
47	S	S	S	OC18H37	OC18H37	OC18H37	OC18H37	OC18H37	OC18H37
48	S	S	S	C2H4OCH3	H	C2H4OCH3	H	C2H4OCH3	H
49	S	S	S	C2H4OCH3	C2H4OCH3	C2H4OCH3	C2H4OCH3	C2H4OCH3	C2H4OCH3
50	S	S	S	OC8H16OCH3	OC8H16OCH3	OC8H16OCH3	OC8H16OCH3	OC8H16OCH3	OC8H16OCH3
51	S	S	S	OC8H16OCH3	H	OC8H16OCH3	H	OC8H16OCH3	H
52	S	S	S	OC8H16OC4H9	OC8H16OC4H9	OC8H16OC4H9	OC8H16OC4H9	OC8H16OC4H9	OC8H16OC4H9
53	S	S	S	OC2H4Ph	OC2H4Ph	OC2H4Ph	OC2H4Ph	OC2H4Ph	OC2H4Ph
54	S	S	S	OC2H4Ph	H	OC2H4Ph	H	OC2H4Ph	H
55	S	S	S	OC8H16OPh	OC8H16OPh	OC8H16OPh	OC8H16OPh	OC8H16OPh	OC8H16OPh
56	S	S	S	C8H16OPh	C8H16OPh	C8H16OPh	C8H16OPh	C8H16OPh	C8H16OPh
57	S	S	S	SC12H25	SC12H25	SC12H25	SC12H25	SC12H25	SC12H2
58	S	S	S	C12H25	SC12H25	C12H25	SC12H25	C12H25	SC12H25
59	S	S	S	SC12H25	H	SC12H25	H	SC12H25	H
60	S	S	S	NHCH3	NHCH3	NHCH3	NH2	NHCH3	NHCH3
61	S	S	S	NHCH3	H	NHCH3	H	NHCH3	NHCH3
62	S	S	S	NHC4H9	NHC4H9	NHC4H9	NHC4H9	NHC4H9	NHC4H9
63	S	S	S	NHC12H25	H	NHC12H25	H	NHC12H25	H
64	S	S	S	N(C12H25)2	H	N(C12H25)2	H	N(C12H25)2	H
65	S	S	S	N(C12H25)2	N(C12H25)2	N(C12H25)2	N(C12H25)2	N(C12H25)2	N(C12H25)2
66	S	S	S	NHPh	NHPh	NHPh	NHPh	NHPh	NHPh
67	S	S	S	N(Ph)2	H	N(Ph)2	H	N(Ph)2	H
68	S	S	S	N(Ph)2	N(Ph)2	N(Ph)2	N(Ph)2	N(Ph)2	N(Ph)2
69	S	S	S	NPhNp	H	NPhNp	H	NPhNp	H
70	S	S	S	NPhNp	NPhNp	NPhNp	NPhNp	NPhNp	NPhNp
71	S	S	S	NHCOCH3	H	NHCOCH3	H	NHCOCH3	H
72	S	S	S	NHCOCH3	NHCOCH3	NHCOCH3	NHCOCH3	NHCOCH3	NHCOCH3
73	S	S	S	NHCOCH3	H	H	H	H	H
74	S	S	S	NHCOC5H11	H	NHCOC5H11	H	NHCOC5H11	H
75	S	S	S	NHCOC10H21	NHCOC10H21	NHCOC10H21	NHCOC10H21	NHCOC10H21	NHCOC10H21
76	S	S	S	NHCOPh	H	NHCOPh	H	NHCOPh	H
77	S	S	S	NHCOPh	NHCOPh	NHCOPh	NHCOPh	NHCOPh	NHCOPh
78	S	S	S	NHCOPh	H	H	H	H	H
79	S	S	S	NHCOTh	NHCOTh	NHCOTh	NHCOTh	NHCOTh	NHCOTh
80	S	S	S	CHO	H	H	H	H	H

[表1-3]

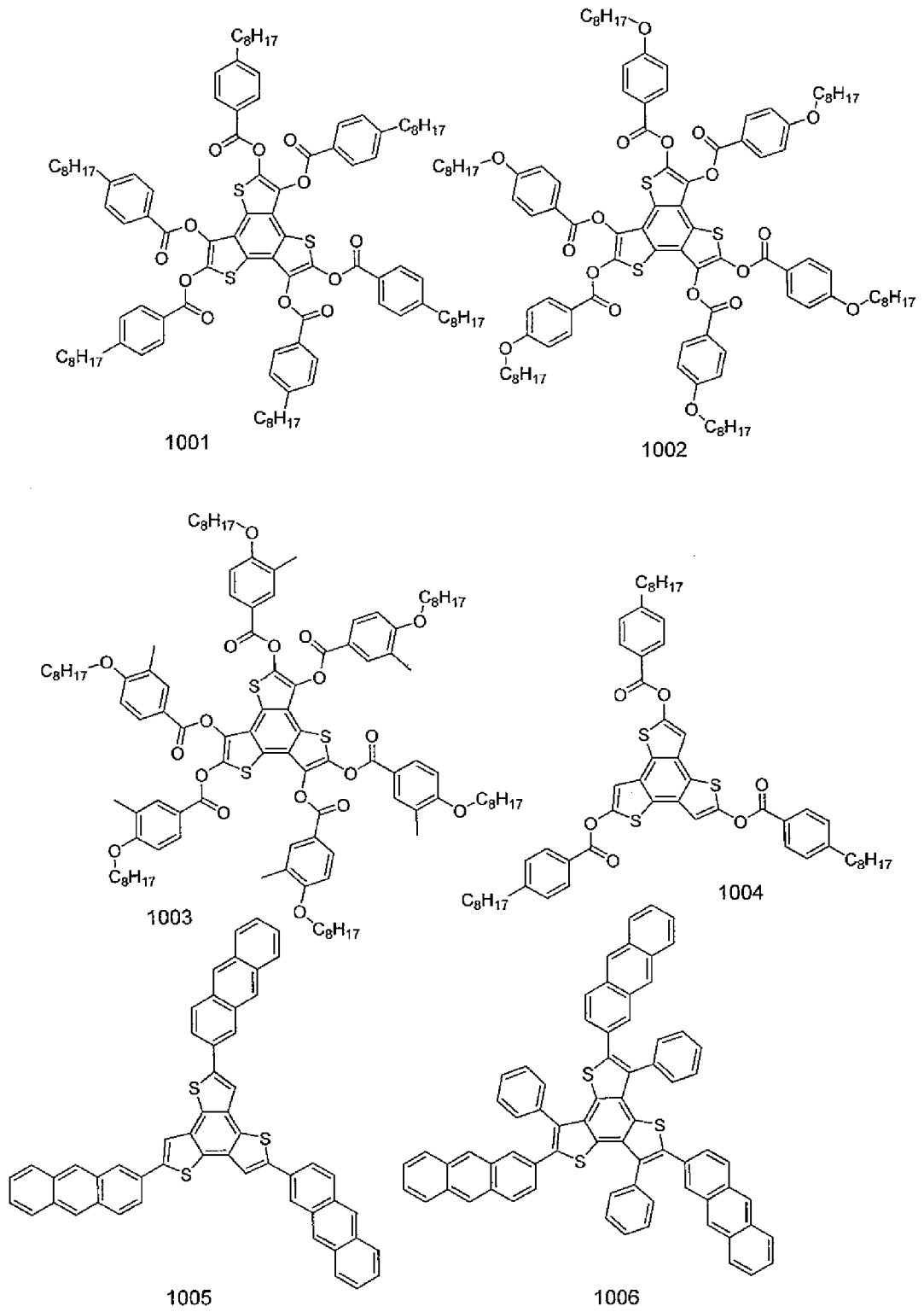
81	S	S	S	CHO	H	CHO	H	CHO	H
82	S	S	S	CHO	CHO	CHO	CHO	CHO	CHO
83	Se	Se	Se	CHO	H	H	H	H	H
84	Se	Se	Se	CHO	H	CHO	H	CHO	H
85	S	S	S	COCH3	H	H	H	H	H
86	S	S	S	COCH3	COCH3	COCH3	COCH3	COCH3	COCH3
87	S	S	S	COCH3	H	COCH3	H	COCH3	H
88	S	S	S	COCF3	COCF3	COCF3	COCF3	COCF3	COCF3
89	S	S	S	COC8H17	COC8H17	COC8H17	COC8H17	COC8H17	COC8H17
90	S	S	S	COC18H37	H	COC18H37	H	COC18H37	H
91	S	S	S	COPh	COPh	COPh	COPh	COPh	COPh
92	S	S	S	COPh	H	COPh	H	COPh	H
93	S	S	S	CONp	H	CONp	H	CONp	H
94	S	S	S	COC3H6Ph	COC3H6Ph	COC3H6Ph	COC3H6Ph	COC3H6Ph	COC3H6Ph
95	S	S	S	OCOCH3	H	H	H	H	H
96	S	S	S	OCOCH3	H	OCOCH3	H	OCOCH3	H
97	S	S	S	OCOCH3	OCOCH3	OCOCH3	OCOCH3	OCOCH3	OCOCH3
98	S	S	S	OCOC8H17	H	OCOC8H17	H	OCOC8H17	H
99	S	S	S	OCOC8H17	OCOC8H17	OCOC8H17	OCOC8H17	OCOC8H17	OCOC8H17
100	S	S	S	OCOC12H25	H	OCOC12H25	H	OCOC12H25	H
101	S	S	S	OCOC12H25	OCOC12H25	OCOC12H25	OCOC12H25	OCOC12H25	OCOC12H25
102	S	S	S	C12H25	OCOC12H25	C12H25	OCOC12H25	C12H25	OCOC12H25
103	S	S	S	OCOPh	H	OCOPh	H	OCOPh	H
104	S	S	S	OCOPh	OCOPh	OCOPh	OCOPh	OCOPh	OCOPh
105	S	S	S	OCONp	H	OCONp	H	OCONp	H
106	S	S	S	OCODP	H	OCODP	H	OCODP	H
107	S	S	S	OCODP	OCODP	OCODP	OCODP	OCODP	OCODP
108	S	S	S	OH	H	H	H	H	H
109	S	S	S	OH	OH	OH	OH	OH	OH
110	S	S	S	OH	H	OH	H	OH	H
111	S	S	S	SH	H	SH	H	SH	H
112	S	S	S	SH	SH	SH	SH	SH	SH
113	S	S	S	B(OH)2	H	H	H	H	H
114	S	S	S	B(OH)2	H	B(OH)2	H	B(OH)2	H
115	S	S	S	B(OH)2	B(OH)2	B(OH)2	B(OH)2	B(OH)2	B(OH)2
116	S	S	S	NO2	H	H	H	H	H
117	S	S	S	NO2	H	NO2	H	H	H
118	S	S	S	NO2	H	NO2	H	NO2	H
119	S	S	S	NO2	NO2	NO2	H	NO2	H
120	S	S	S	NO2	NO2	NO2	NO2	NO2	NO2

[表1-4]

121	S	S	S	S03H	H	H	H	H	H
122	S	S	S	S03H	H	S03H	H	S03H	H
123	S	S	S	S03H	S03H	S03H	H	S03H	H
124	S	S	S	S03Na	H	S03Na	H	S03Na	H
125	S	S	S	S02C1	H	H	H	H	H
126	S	S	S	S02C1	H	S02C1	H	S02C1	H
127	S	S	S	COOH	H	H	H	H	H
128	S	S	S	COOH	H	COOH	H	COOH	H
129	S	S	S	COOH	COOH	COOH	COOH	COOH	COOH
130	S	S	S	COC1	H	COC1	H	COC1	H
131	S	S	S	CONHCH3	H	CONHCH3	H	CONHCH3	H
132	S	S	S	CONHC8H17	H	CONHC8H17	H	CONHC8H17	H
133	S	S	S	CONHC8H17	CONHC8H17	CONHC8H17	CONHC8H17	CONHC8H17	CONHC8H17
134	S	S	S	CONHPh	H	CONHPh	H	CONHPh	H
135	S	S	S	CONH2	H	CONH2	H	CONH2	H
136	S	S	S	S02NH2	H	S02NH2	H	S02NH2	H
137	S	S	S	S02NHC4H9	H	S02NHC4H9	H	S02NHC4H9	H
138	S	S	S	CN	H	H	H	H	H
139	S	S	S	CN	H	CN	H	CN	H
140	S	S	S	CN	CN	CN	CN	CN	CN
141	S	S	S	CN	Br	CN	Br	CN	Br
142	S	S	S	Ph	H	Ph	H	Ph	H
143	S	S	S	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
144	S	S	S	Np	H	Np	H	Np	H
145	Se	S	Se	Ph	H	Ph	H	Ph	H
146	Se	Se	Se	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
147	S	S	S	DP	H	DP	H	DP	H
148	S	S	S	DP	Ph	DP	Ph	DP	Ph
149	S	S	S	C4H9	Br	C4H9	Br	C4H9	Br
150	S	S	S	C12H25	Br	C12H25	Br	C12H25	Br
151	S	S	S	OC12H25	Br	OC12H25	Br	OC12H25	Br
152	S	S	S	N(C12H25)2	Br	N(C12H25)2	Br	N(C12H25)2	Br
153	S	S	S	Ph	Br	Ph	Br	Ph	Br
154	S	S	S	Ph	I	Ph	I	Ph	I
155	S	S	S	C6H13	C12H25	C6H13	C12H25	C6H13	C12H25
156	S	S	S	C6H13	OC6H13	C6H13	OC6H13	C6H13	OC6H13
157	S	S	S	C4H9	Ph	C4H9	Ph	C4H9	Ph
158	S	S	S	C=CPh	C12H25	C=CPh	C12H25	C=CPh	C12H25
159	S	S	S	C=CPh	H	C=CPh	H	C=CPh	H
160	S	S	S	C=CDP	C12H25	C=CDP	C12H25	C=CDP	C12H25
161	S	S	S	C=CDP	OC12H25	C=CDP	OC12H25	C=CDP	OC12H25

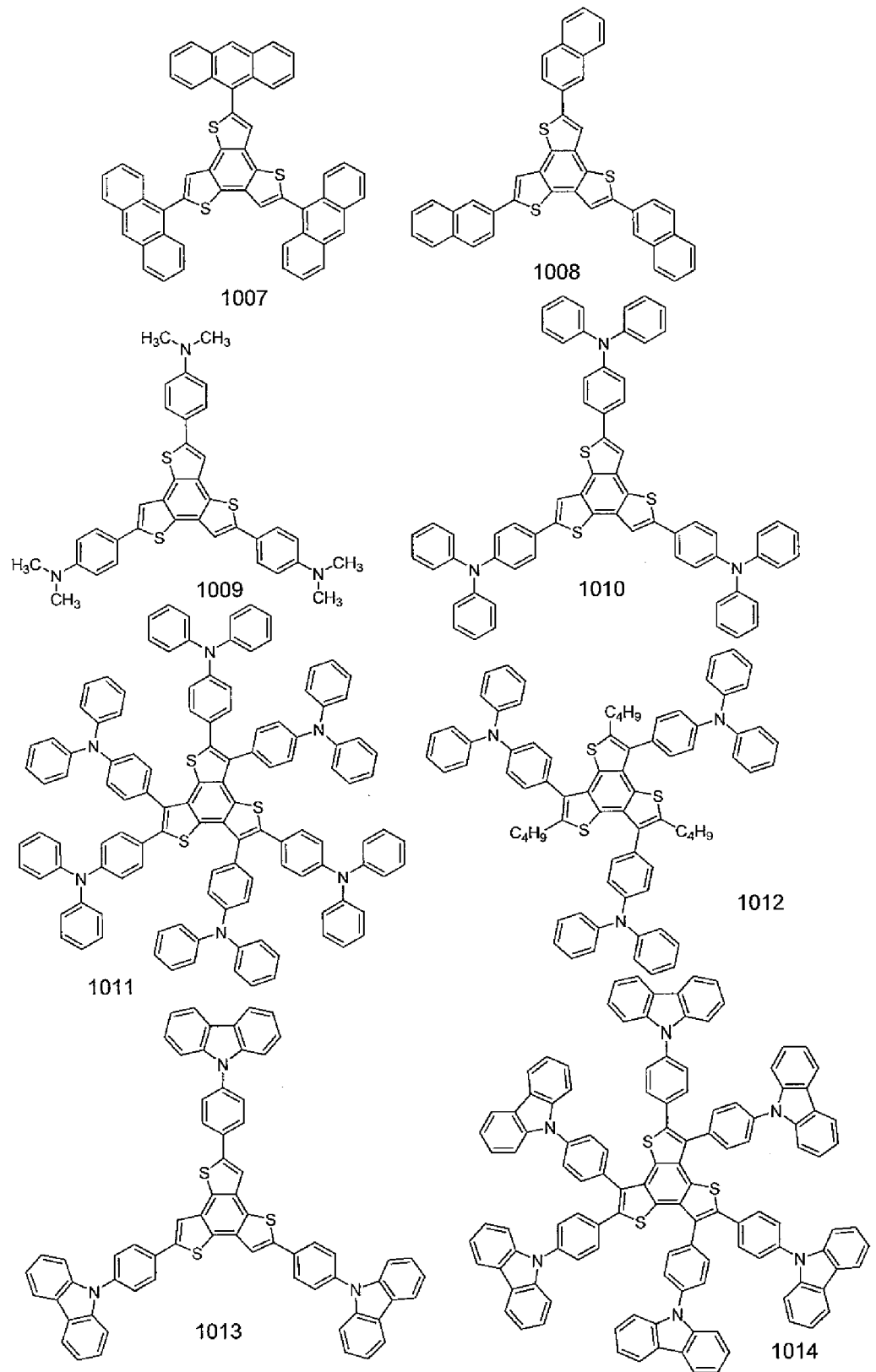
[0035]

[化8]

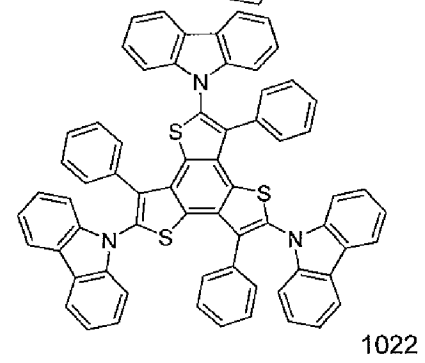
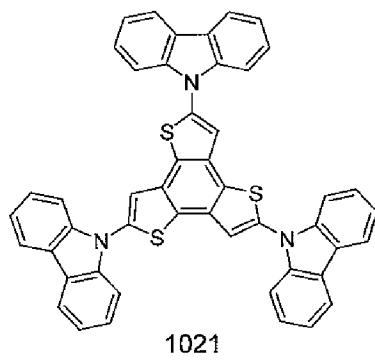
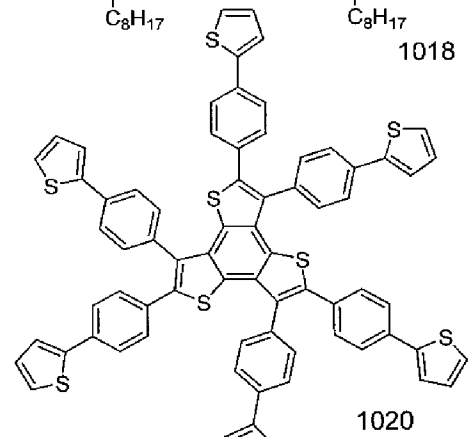
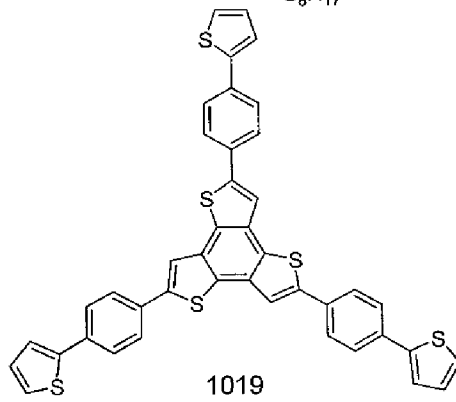
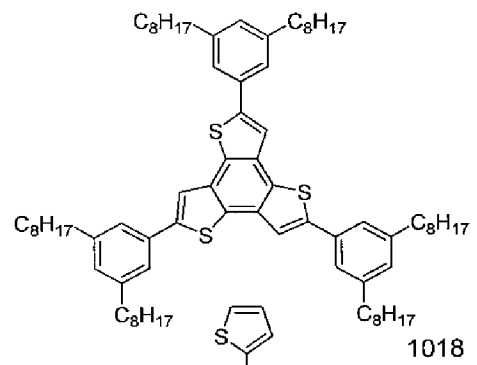
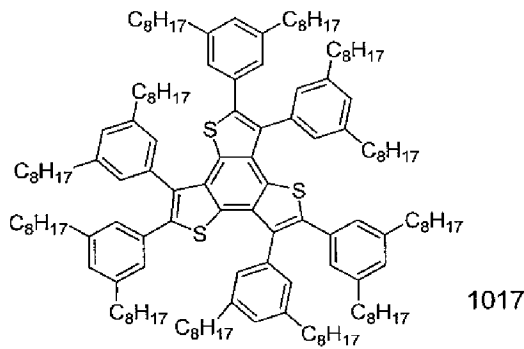
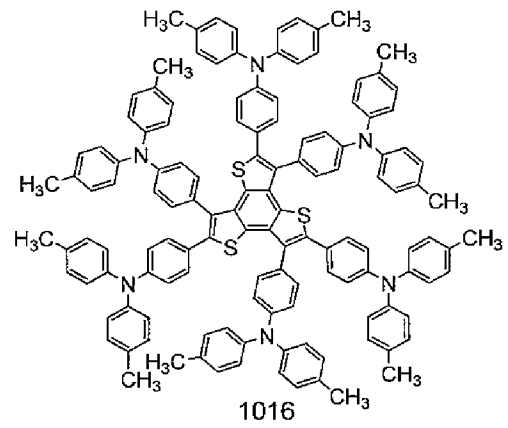
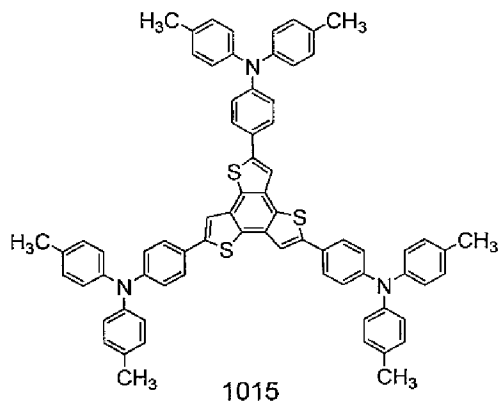


[0036]

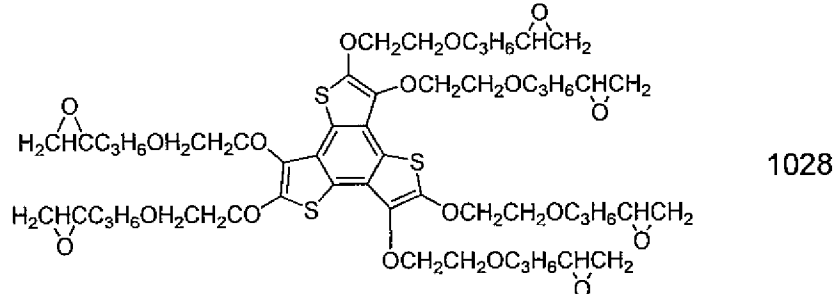
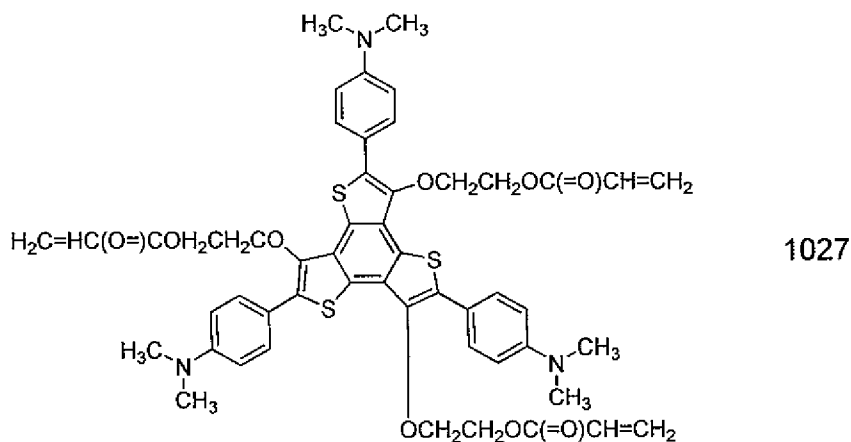
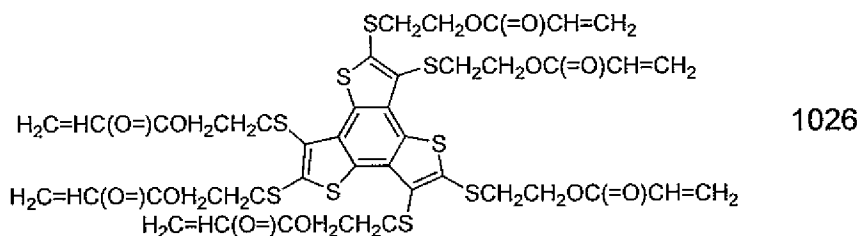
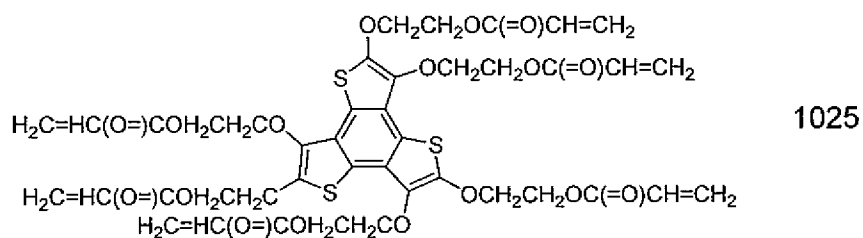
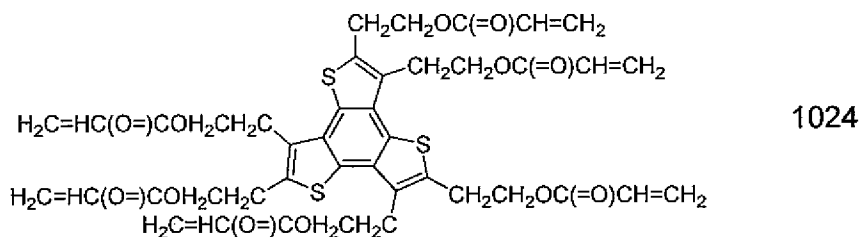
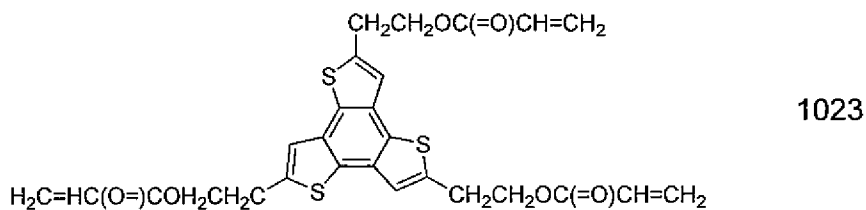
[化9]



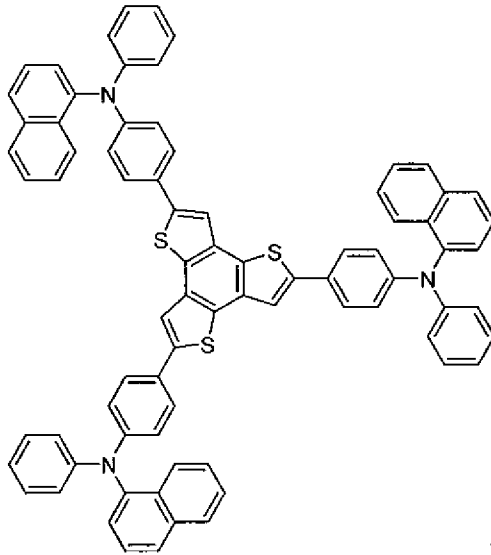
[化10]



[化11]



[化12]



1029

[0037] 本発明の式（１）で表わされる複素環式化合物は溶剤、及び（又は）バインダーを含有する組成物として用いることが出来る。

溶剤としては、有機半導体材料および高分子化合物を溶解又は分散せしめ、かつ適正な温度領域で液体となる溶媒であればいずれでもよい。溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、アセトニトリル、アセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－ブタノン、２，４－ジメチル－３－ペンタノン、酢酸エチル、１－ブタノール、フルオロベンゼン、１，２－ジメトキシエタン、メチルナフタレン、デカリン、テトラヒドロナフタレン等が挙げられるが、この限りではない。これらの溶媒は、一種又は二種以上を任意に組み合わせて使用することもできる。

バインダーとしては、高分子化合物及び必要な場合はその他の種々の低分子化合物や添加剤を混合したものである。高分子化合物とは、非常に多数の原子が化学結合してできる巨大分子のことであり、単量体の繰り返し構造単位を有する重合体も高分子化合物に含まれる。一般的に分子量が約一万以上

のものは高分子化合物とみなされるが、広義においてはオリゴマーと呼ばれる分子量の低い重合体も高分子化合物と呼ばれる。本発明における高分子化合物とは、上記の分子量が高い化合物だけでなく、比較的分子量の小さい重合体も含まれる。

[0038] 本発明のバインダーは室温で固体であり、かつ溶媒に溶解する高分子化合物であることが好ましい。本発明に用いられる高分子化合物の具体例としては、有機系合成高分子化合物、有機系天然高分子化合物、無機系高分子化合物に大別される。具体例として、以下に示す化合物およびこれらの誘導体、共重合体、混合体が挙げられるが、下記のこれら全ての高分子化合物は一種又は二種以上を任意に組み合わせて使用することも出来る。

[0039] 有機系合成高分子化合物として、合成樹脂、プラスチック、ポリ塩化ビニル系高分子、ポリエチレン系高分子、フェノール樹脂系高分子、ポリスチレン系高分子、アクリル樹脂系高分子、アミド樹脂系高分子、エステル樹脂系高分子、ナイロン系高分子、ビニロン系高分子、ポリエチレンテレフタレート系高分子、合成ゴム系高分子、ポリイソプレン系高分子、アクリルゴム系高分子、アクリロニトリルゴム系高分子、ウレタンゴム系高分子などが挙げられるが、好ましくは合成樹脂、プラスチック、ポリ塩化ビニル系高分子、ポリエチレン系高分子、フェノール樹脂系高分子、ポリスチレン系高分子、アクリル樹脂系高分子、アミド樹脂系高分子、エステル樹脂系高分子、ナイロン系高分子、ビニロン系高分子、ポリエチレンテレフタレート系高分子などが挙げられ、さらに好ましくは合成樹脂、プラスチック、ポリ塩化ビニル系高分子、ポリスチレン系高分子、ポリエチレン系高分子、フェノール樹脂系高分子、アクリル樹脂系高分子などが挙げられる。

[0040] 有機系天然高分子として、セルロース、デンプン、天然ゴム等が挙げられる。セルロースやデンプンなどがより好ましい。

無機系高分子化合物として、シリコーン樹脂、シリコーンゴムなどが挙げられる。

[0041] これらの高分子化合物を電気特性の観点から分類すると、導電性高分子化

合物、半導体性高分子化合物、絶縁性高分子化合物に大別される。

[0042] 導電性高分子化合物とは、分子中に発達した π 電子骨格を有し、電気伝導性を示すことを特徴とする高分子化合物である。導電性高分子化合物の具体例として、ポリアセチレン系高分子、ポリジアセチレン系高分子、ポリパラフェニレン系高分子、ポリアニリン系高分子、ポリチオフェン系高分子、ポリピロール系高分子、ポリパラフェニレンビニレン系高分子、ポリエチレンジオキシチオフェン系高分子、ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホン酸の混合物（一般名、PEDOT-PSS）、核酸やこれらの誘導体が挙げられ、その多くがドーピングにより導電性が向上する。これらの導電性高分子化合物の中でも、ポリアセチレン系高分子、ポリパラフェニレン系高分子、ポリアニリン系高分子、ポリチオフェン系高分子、ポリピロール系高分子、ポリパラフェニレンビニレン系高分子などがより好ましい。

[0043] 半導体性高分子化合物とは、半導体性を示すことを特徴とする高分子化合物である。半導体性高分子化合物の具体例として、ポリアセチレン系高分子、ポリジアセチレン系高分子、ポリパラフェニレン系高分子、ポリアニリン系高分子、ポリチオフェン系高分子、ポリピロール系高分子、ポリパラフェニレンビニレン系高分子、ポリエチレンジオキシチオフェン系高分子、核酸やこれらの誘導体が挙げられる。その具体例として、ポリアセチレン系高分子、ポリアニリン系高分子、ポリチオフェン系高分子、ポリピロール系高分子、ポリパラフェニレンビニレン系高分子などがより好ましい。半導体性高分子化合物はドーピングにより導電性を発現し、そのドーピング量によって導電性を有する事もある。

[0044] 絶縁性高分子化合物とは、絶縁性を示すことを特徴とする高分子化合物であり、上記の導電性又は半導体性高分子化合物以外の高分子化合物の大部分は絶縁性高分子化合物である。その具体例として、アクリル系高分子、ポリエチレン系高分子、ポリメタクリレート系高分子、ポリスチレン系高分子、ポリエチレンテレフタレート系高分子、ナイロン系高分子、ポリアミド系高分子、ポリエステル系高分子、ビニロン系高分子、ポリイソプレン系高分子

、セルロース系高分子、共重合系高分子およびこれらの誘導体などがより好ましい。

[0045] 本発明の組成物で得られる効果を損なわない限りにおいて、適宜その他の添加物、例えば、キャリア発生剤、導電性物質、粘度調整剤、表面張力調整剤、レベリング剤、浸透剤、濡れ調製剤、レオロジー調整剤などを加えてもよい。

[0046] 本発明の組成物における化合物（１）の含有量は、通常０．０１％～９５％、好ましくは０．０５％～５０％、より好ましくは０．１％～２０％の範囲である。なお、該「％」は重量基準であり、以下特に断りのない限り同様である。

[0047] 本発明の組成物中の溶剤の含有量は、通常５％～９９．９９％、好ましくは５０％～９９．９５％、より好ましくは８０％～９９．９％の範囲である。

[0048] 本発明の組成物におけるバインダーは使用してもよいが、使用しなくてもよい。使用する時の含有量としては、上記の式（１）で表わされる複素環式化合物に対して通常１％～５００％、好ましくは５％～３００％の範囲で使用するのがよい。

[0049] 本発明の組成物におけるその他の添加物は使用してもよいが、使用しなくてもよい。使用する時の含有量は、化合物（１）に対して通常０．１％～１００％、好ましくは０．２％～５０％、より好ましくは０．５％～３０％の範囲である。

[0050] 本発明組成物は、例えば、前記含有量になるように、上記の式（１）で表わされる複素環式化合物とバインダーを溶媒に溶解もしくは分散せしめ、それぞれの溶解度に応じた熱処理および攪拌することにより調製できるが、組成物の調製方法はこの限りではない。また、前述のようにバインダーやその他の添加物は使用してもしなくてもよい。前記のその他の添加物を添加する場合には、未溶解成分を残さないように適宜添加するか、または未溶解成分をろ過などの処理により除去すればよい。

[0051] 本発明の薄膜とは、本発明の式（１）で表わされる複素環式化合物又はその組成物から形成された薄膜である。薄膜の膜厚は、その用途によって異なるが、通常0.1 nm～100 μmであり、好ましくは0.5 nm～30 μmであり、より好ましくは1 nm～20 μmである。

[0052] 本発明の薄膜の形成方法は、一般的に、真空プロセスである抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法などや、溶液プロセスであるスピコート法、ドロップキャスト法、ディップコート法、スプレー法、フレキシ印刷、樹脂凸版印刷などの凸版印刷法、オフセット印刷法、ドライオフセット印刷法、パッド印刷法、石版印刷法などの平板印刷法、グラビア印刷法などの凹版印刷法、シルクスクリーン印刷法、騰写版印刷法、リソグラフィ印刷法などの孔版印刷法、インクジェット印刷法、マイクロコンタクトプリント法等、さらにはこれらの手法を複数組み合わせた方法が挙げられる。

通常は、真空プロセスである抵抗加熱蒸着法や溶液プロセスであるスピコート法、ディップコート法、インクジェット法、スクリーン印刷、凸版印刷などが好ましい。

[0053] 本発明の有機エレクトロニクスデバイスとは上記の式（１）で表わされる複素環式化合物をエレクトロニクス用途の電子材料として含有するものである。有機エレクトロニクスデバイスとして例えば薄膜トランジスタや有機EL素子、液晶表示素子、光電変換素子、有機太陽電池素子、有機半導体レーザー素子などが挙げられる。これらについて詳細に説明する。

[0054] 本発明の式（１）で表わされる複素環式化合物を薄膜トランジスタ素子や有機EL素子、有機半導体レーザー素子などの半導体活性層として用いるためには半導体特性を示す有機半導体化合物である必要がある。

[0055] まず薄膜トランジスタについて詳しく説明する。

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

[0056] 一般に、薄膜トランジスタ素子はゲート電極が絶縁膜で絶縁されている構造 (Metal-Insulator-Semiconductor; MIS構造) がよく用いられる。絶縁膜に金属酸化膜を用いるものはMOS構造と呼ばれる。他には、ショットキー障壁を介してゲート電極が形成されている構造、すなわちMES構造、のものもあるが、有機半導体材料を用いた薄膜トランジスタの場合、MIS構造がよく用いられる。

[0057] 以下、図を用いて本発明による有機系の薄膜トランジスタについてより詳細に説明するが、本発明はこれらの構造には限定されない。

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

[0058] 各態様例における各構成要素につき説明する。

基板6は、その上に形成される各層が剥離することなく保持できることが必要である。例えば樹脂板やフィルム、紙、ガラス、石英、セラミックなどの絶縁性材料；金属や合金などの導電性基板上にコーティング等により絶縁

層を形成した物；樹脂と無機材料など各種組合せからなる材料；等が使用できる。使用できる樹脂フィルムの例としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、ポリエーテルイミドなどが挙げられる。樹脂フィルムや紙を用いると、素子に可撓性を持たせることができ、フレキシブルで、軽量となり、実用性が向上する。基板の厚さとしては、通常 $1\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ であり、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ である。

[0059] ソース電極1、ドレイン電極3、ゲート電極5には導電性を有する材料が用いられる。例えば、白金、金、銀、アルミニウム、クロム、タングステン、タンタル、ニッケル、コバルト、銅、鉄、鉛、錫、チタン、インジウム、パラジウム、モリブデン、マグネシウム、カルシウム、バリウム、リチウム、カリウム、ナトリウム等の金属及びそれらを含む合金； InO_2 、 ZnO_2 、 SnO_2 、ITO等の導電性酸化物；ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ビニレン、ポリジアセチレン等の導電性高分子化合物；シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素等の半導体；カーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト等の炭素材料；等が使用できる。また、導電性高分子化合物や半導体にはドーピングが行われていてもよい。その際のドーパントとしては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸；スルホン酸等の酸性官能基を有する有機酸； PF_5 、 AsF_5 、 FeCl_3 等のルイス酸；ヨウ素等のハロゲン原子；リチウム、ナトリウム、カリウム等の金属原子；等が挙げられる。ホウ素、リン、砒素などはシリコンなどの無機半導体用のドーパントとしても多用されている。また、上記のドーパントにカーボンブラックや金属粒子などを分散した導電性の複合材料も用いられる。

またソースとドレイン電極間の距離（チャンネル長）が素子の特性を決める重要なファクターとなる。該チャンネル長は、通常 $0.1\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\sim 100\mu\text{m}$ である。チャンネル長が短ければ取り出せる電流量

は増えるが、逆にリーク電流などが発生するため、適正なチャンネル長が必要である。ソースとドレイン電極間の幅（チャンネル幅）は通常10～10000 μm 、好ましくは100～5000 μm となる。またこのチャンネル幅は、電極の構造をくし型構造とすることなどにより、さらに長いチャンネル幅を形成することが可能で、必要な電流量や素子の構造などにより、適切な長さになれば良い。

ソース及びドレイン電極のそれぞれの構造（形）について説明する。ソースとドレイン電極の構造はそれぞれ同じであっても、異なってもよい。ボトムコンタクト構造を有するときには、一般的にはリソグラフィ法を用いて各電極を作成し、直方体に形成するのが好ましい。電極の長さは前記のチャンネル幅と同じでよい。電極の幅には特に規定は無いが、電気的特性を安定化できる範囲で、素子の面積を小さくするためには短い方が好ましい。電極の幅は、通常0.1～1000 μm であり、好ましくは0.5～100 μm である。電極の厚さは、通常0.1～1000 nm であり、好ましくは1～500 nm であり、より好ましくは5～200 nm である。各電極1、3、5には配線が連結されているが、配線も電極とほぼ同様の材料により作製される。

[0060] 絶縁体層4としては絶縁性を有する材料が用いられる。例えば、ポリパラキシリレン、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリスルホン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等のポリマー及びこれらを組み合わせた共重合体；二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化タンタル等の金属酸化物； SrTiO_3 、 BaTiO_3 等の強誘電性金属酸化物；窒化珪素、窒化アルミニウム等の窒化物；硫化物；フッ化物などの誘電体；あるいは、これら誘電体の粒子を分散させたポリマー；等が使用しうる。絶縁体層4の膜厚は、材料によって異なるが、通常0.1 nm ～100 μm 、好ましくは0.5 nm ～50 μm 、より好ましくは1 nm ～10 μm である。

[0061] 半導体層 2 の材料として、本発明の式 (1) で表わされる複素環式化合物又はその組成物が用いられる。それを先に示した方法を用いて、半導体層 2 を薄膜として形成する。薄膜トランジスタの特性を改善したり他の特性を付与するために、必要に応じて他の有機半導体材料や各種添加剤を混合してもよい。また半導体層 2 は複数の層から成ってもよい。

本発明の薄膜トランジスタにおいては、上記の式 (1) で表わされる複素環式化合物の少なくとも 1 種の化合物を有機半導体材料として用いる。該式 (1) で表される複素環式化合物及びその組成物を用いて薄膜を形成し、組成物として溶剤を使用している場合は実質的にそれを蒸発させたのちに使用することができる。後述するが蒸着方法で有機半導体層を形成する場合は上記式 (1) で表される複数の複素環式化合物の混合物よりも、単一の化合物を有機半導体材料として用いることが特に好ましい。しかし、上記のようにトランジスタの特性を改善する目的等のために、ドーパント等の添加剤については、これを含有することを妨げない。溶液プロセスで半導体層を形成する場合はこれに限らない。

上記添加剤は、有機半導体材料の総量を 1 とした場合、通常 0.01 ~ 10 重量%、好ましくは 0.05 ~ 5 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 3 重量% の範囲で添加するのがよい。

また半導体層についても複数の層を形成していてもよいが、単層構造であることがより好ましい。半導体層 2 の膜厚は、必要な機能を失わない範囲で、薄いほど好ましい。A、B 及び D に示すような横型の薄膜トランジスタにおいては、所定以上の膜厚があれば素子の特性は膜厚に依存しない一方、膜厚が厚くなると漏れ電流が増加してくることが多いためである。必要な機能を示すための半導体層の膜厚は、通常、1 nm ~ 10 μ m、好ましくは 5 nm ~ 5 μ m、より好ましくは 10 nm ~ 3 μ m である。

[0062] 本発明の薄膜トランジスタには、例えば基板層と絶縁膜層や絶縁膜層と半導体層の間や素子の外面に必要に応じて他の層を設けることができる。例えば、有機半導体層上に直接、又は他の層を介して、保護層を形成すると、湿

度などの外気の影響を小さくすることができ、また、素子のON/OFF比を上げることができるなど、電気的特性を安定化できる利点もある。

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

[0063] また有機半導体層が積層される基板又は絶縁体層上などに予め表面処理を行うことにより、薄膜トランジスタ素子としての特性を向上させることが可能である。例えば基板表面の親水性／疎水性の度合いを調整することにより、その上に成膜される膜の膜質を改良しうる。特に、有機半導体材料は分子の配向など膜の状態によって特性が大きく変わることがある。そのため、基板などへの表面処理によって、基板などとその後に成膜される有機半導体層との界面部分の分子配向が制御されること、また基板や絶縁体層上のトラップ部位が低減されることにより、キャリア移動度等の特性が改良されるものと考えられる。

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

上記のような特性改良のための基板処理としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、シクロヘキセン、オクチルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン等による疎水化処理；塩酸や硫酸、酢酸等による酸処理；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア等によるアルカリ処理；オゾン処理；フッ素化処理；酸素やアルゴン等のプラズマ処

理；ラングミュア・プロジェクト膜の形成処理；その他の絶縁体や半導体の薄膜の形成処理；機械的処理；コロナ放電などの電氣的処理；又繊維等を利用したラビング処理、等が挙げられる。

[0064] これらの態様において、例えば基板層と絶縁膜層や絶縁膜層と有機半導体層等の各層を設ける方法としては、例えば真空蒸着法、スパッタ法、塗布法、印刷法、ゾルゲル法等が適宜採用できる。

[0065] 次に、本発明に係る薄膜トランジスタ素子の製造方法について、図1の態様例Aに示すボトムコンタクト型薄膜トランジスタを例として、図2に基づき以下に説明する。この製造方法は前記した他の態様の薄膜トランジスタ等にも同様に適用しうるものである。

[0066] (薄膜トランジスタの基板及び基板処理について)

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

[0067] (ゲート電極の形成について)

基板6上にゲート電極5を形成する(図2(2)参照)。電極材料としては上記で説明したものが用いられる。電極膜を成膜する方法としては、各種の方法を用いることができ、例えば真空蒸着法、スパッタ法、塗布法、熱転写法、印刷法、ゾルゲル法等が採用される。成膜時又は成膜後、所望の形状になるよう必要に応じてパターニングを行うのが好ましい。パターニングの方法としても各種の方法を用いるが、例えばフォトリソグラフィのパターニングとエッチングを組み合わせたフォトリソグラフィ法等が挙げられる。又、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィの手法、及びこれら手法を複数組み合わせた手法を利用し、パターニングするこ

とも可能である。ゲート電極5の膜厚は、材料によっても異なるが、通常0.1 nm~10 μmであり、好ましくは0.5 nm~5 μmであり、より好ましくは1 nm~3 μmである。又、ゲート電極と基板を兼ねる場合は上記の膜厚より大きくてもよい。

[0068] (絶縁体層の形成について)

ゲート電極5上に絶縁体層4を形成する(図2(3)参照)。絶縁体材料としては上記で説明したもの等が用いられる。絶縁体層4を形成するにあたっては各種の方法を用いる。例えばスピコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、キャスト、バーコート、ブレードコーティングなどの塗布法、スクリーン印刷、オフセット印刷、インクジェット等の印刷法、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法、CVD法などのドライプロセス法が挙げられる。その他、ゾルゲル法やアルミニウム上のアルマイト、シリコン上の二酸化シリコンのように金属上に酸化膜を形成する方法等が採用される。尚、絶縁体層と半導体層が接する部分においては、両層の界面で半導体を構成する分子、例えば上記式(1)で表される複素環式化合物の分子を良好に配向させるために、絶縁体層に所定の表面処理を行うこともできる。表面処理の手法は、基板の表面処理と同様のものを用いる。絶縁体層4の膜厚は、その機能を損なわない範囲で薄い方が好ましい。通常0.1 nm~100 μmであり、好ましくは0.5 nm~50 μmであり、より好ましくは5 nm~10 μmである。

[0069] (ソース電極及びドレイン電極の形成)

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

[0070] (有機半導体層の形成について)

有機半導体材料としては上記で説明したように、上記式(1)で表される複素環式化合物の一種又はその組成物が使用される。有機半導体層を成膜す

るにあたっては、各種の方法を用いることができる。スパッタリング法、CVD法、分子線エピタキシャル成長法、真空蒸着法等の真空プロセスでの形成方法；ディップコート法、ダイコーター法、ロールコーター法、バーコーター法、スピンコート法等の塗布法、インクジェット法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、マイクロコンタクト印刷法などの溶液プロセスでの形成方法；に大別される。

[0071] なお、本願発明の上記式（1）で表される複素環式化合物を有機半導体材料として使用し、有機半導体層を形成する場合には、印刷などの溶液プロセスや真空プロセスによって成膜し、有機半導体層を形成する方法が挙げられる。

[0072] まず有機半導体材料を真空プロセスによって成膜し有機半導体層を得る方法について説明する。前記の有機半導体材料をルツボや金属のボート中で真空下、加熱し、蒸発した有機半導体材料を基板（絶縁体層、ソース電極及びドレイン電極の露出部）に付着（蒸着）させる方法、すなわち真空蒸着法が好ましく採用される。この際、真空度は、通常 1.0×10^{-1} Pa以下、好ましくは 1.0×10^{-3} Pa以下である。また、蒸着時の基板温度によって有機半導体膜、ひいては薄膜トランジスタの特性が変化する場合があるので、注意深く基板温度を選択するのが好ましい。蒸着時の基板温度は通常、 $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $15 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $25 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

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

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

用いてもよい。

[0073] 次いで溶液プロセスによって成膜し有機半導体層を得る方法について説明する。本発明の式(1)で表わされる複素環式化合物を溶剤等に溶解し、さらに必要であればバインダーなどを添加した組成物を用いて、基板(絶縁体層、ソース電極及びドレイン電極の露出部)に塗布する。塗布の方法としては、キャストリング、スピコーティング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤバーコーティング、スプレーコーティング等のコーティング法や、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィの手法等、さらにはこれらの手法を複数組み合わせた方法を採用しうる。

更に、塗布方法に類似した方法として水面上に上記のインクを滴下することにより作製した有機半導体層の単分子膜を基板に移し積層するラングミュアプロジェクト法、液晶や融液状態の材料を2枚の基板で挟んだり毛管現象で基板間に導入する方法等も採用できる。

製膜時における基板や組成物の温度などの環境も重要で、基板や組成物の温度によってトランジスタの特性が変化する場合があるので、注意深く基板及び組成物の温度を選択するのが好ましい。蒸着時の基板温度は通常、0~200℃であり、好ましくは10~120℃であり、より好ましくは15~100℃である。用いる組成物中の溶剤などに大きく依存するため、特に注意が必要である。

[0074] この方法により作製される有機半導体層の膜厚は、機能を損なわない範囲で、薄い方が好ましい。膜厚が厚くなると漏れ電流が大きくなる懸念がある。有機半導体層の膜厚は、通常1nm~10μm、好ましくは5nm~5μm、より好ましくは10nm~3μmである。

[0075] このように形成された有機半導体層(図2(5)参照)は、後処理によりさらに特性を改良することが可能である。例えば、熱処理により、成膜時に生じた膜中の歪みが緩和されること、ピンホール等が低減されること、膜中

の配列・配向が制御できると考えられていること等の理由により、有機半導体特性の向上や安定化を図ることができる。本発明の薄膜トランジスタの作成時にはこの熱処理を行うことが特性の向上の為には効果的である。本熱処理は有機半導体層を形成した後に基板を加熱することによって行う。熱処理の温度は特に制限は無いが通常、室温から150℃程度で、好ましくは40から120℃、さらに好ましくは45から100℃である。この時の熱処理時間については特に制限は無いが通常1分から24時間、好ましくは2分から3時間程度である。その時の雰囲気は大気中でもよいが、窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気下でもよい。

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

[0076] また、ドーピングと呼ばれる手法において、微量の元素、原子団、分子、高分子を有機半導体層に加えることにより、有機半導体層特性を変化させることができる。例えば、酸素、水素、塩酸、硫酸、スルホン酸等の酸； PF_5 、 AsF_5 、 $FeCl_3$ 等のルイス酸；ヨウ素等のハロゲン原子；ナトリウム、カリウム等の金属原子；等をドーピングすることができる。これは、有機半導体層に対して、これらのガスを接触させたり、溶液に浸したり、電気化学的なドーピング処理をすることにより達成できる。これらのドーピングは有機半導体層の作製後でなくても、有機半導体化合物の合成時に添加したり、有機半導体素子作製のインクを用いて有機半導体層を作製するプロセスでは、そのインクに添加したり薄膜を形成する工程段階などで添加することができる。また蒸着時に有機半導体層を形成する材料に、ドーピングに用いる材料を添加して共蒸着したり、有機半導体層を作製する時の周囲の雰囲気に混合したり（ドーピング材料を存在させた環境下で有機半導体層を作製する）、さらにはイオンを真空中で加速して膜に衝突させてドーピングすることも可能である。

[0077] これらのドーピングの効果は、キャリア密度の増加あるいは減少による電気伝導度の変化、キャリアの極性の変化（p型、n型）、フェルミ準位の変化等が挙げられる。この様なドーピングは、特にシリコンなどの無機系の材料を用いた半導体素子ではよく利用されているものである。

[0078] （保護層について）

有機半導体層上に保護層7を形成すると、外気の影響を最小限にでき、又、有機薄膜トランジスタの電気的特性を安定化できるという利点がある（図2（6）参照）。保護層の材料としては前記のものが使用される。保護層7の膜厚は、その目的に応じて任意の膜厚を採用できるが、通常100nm～1mmである。

保護層を成膜するにあたっては各種の方法を採用しうるが、保護層が樹脂からなる場合は、例えば、樹脂溶液を塗布後、乾燥させて樹脂膜とする方法；樹脂モノマーを塗布あるいは蒸着したのち重合する方法；などが挙げられる。成膜後に架橋処理を行ってもよい。保護層が無機物からなる場合は、例えば、スパッタリング法、蒸着法等の真空プロセスでの形成方法や、ゾルゲル法等の溶液プロセスでの形成方法も用いることができる。

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

[0079] 本発明によれば、上記式（1）で表される複素環式化合物を有機半導体材料として用いているため比較的低温プロセスでの製造が可能である。従って、高温にさらされる条件下では使用できなかったプラスチック板、プラスチックフィルム等フレキシブルな材質も基板として用いることができる。その結果、軽量で柔軟性に優れた壊れにくい素子の製造が可能になり、ディスプレイのアクティブマトリクススイッチング素子等として利用することができる。

[0080] 本発明の薄膜トランジスタは、メモリー回路素子、信号ドライバー回路素子、信号処理回路素子などのデジタル素子やアナログ素子としても利用できる。

る。さらにこれらを組み合わせることによりICカードやICタグの作製が可能となる。更に、本発明の薄膜トランジスタは化学物質等の外部刺激によりその特性に変化を起こすことができるので、FETセンサーとしての利用も可能である。

[0081] 次に本発明の有機EL素子を詳しく説明する。

有機EL素子は固体で自己発光型の大面積カラー表示や照明などの用途に利用できることが注目され、数多くの開発がなされている。その構成は、陰極と陽極からなる対向電極の間に、発光層及び電荷輸送層の2層を有する構造のもの；対向電極の間に積層された電子輸送層、発光層及び正孔輸送層の3層を有する構造のもの；及び3層以上の層を有するもの；等が知られており、また発光層が単層であるもの等が知られている。

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

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

本発明の有機EL素子において使用されうる陽極は、正孔を、正孔注入層、正孔輸送層、発光層に注入する機能を有する電極である。一般的に仕事関数が4.5 eV以上の金属酸化物や金属、合金、導電性材料などが適している。具体的には、特に限定されるものでないが、酸化錫(NESA)、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)などの導電性金属酸化物、金、銀、白金、クロム、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステンなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導

電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーや炭素が挙げられる。それらの中でも、ITOやNESAを用いることが好ましい。

陽極は、必要であれば、複数の材料を用いても、また2層以上で構成されていてもよい。陽極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できるものであれば限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが好ましい。例えばシート抵抗値が $300\ \Omega/\square$ 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、数 Ω/\square 程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $5\sim 500\text{ nm}$ 、好ましくは $10\sim 300\text{ nm}$ の間で用いられる。ITOなどの膜形成方法としては、蒸着法、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法、塗布法などが挙げられる。

[0082] 本発明の有機EL素子において使用されうる陰極は、電子を電子注入層、電子輸送層、発光層に注入する機能を有する電極である。一般的に仕事関数の小さい（おおよそ 4 eV 以下である）金属や合金が適している。具体的には、特に限定されないが、白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムが挙げられる。電子注入効率を上げて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムが好ましい。合金としては、これら低仕事関数の金属を含むアルミニウムもしくは銀等の金属との合金又はこれらを積層した構造の電極等が使用できる。積層構造の電極にはフッ化リチウムのような無機塩の使用も可能である。また、陽極側でなく陰極側へ発光を取り出す場合は、低温で製膜可能な透明電極としてもよい。膜形成方法としては、蒸着法、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法、塗布法などが挙げられるが、特に制限されるものではない。陰極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できるものであれば限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが好ましく、数 $100\sim$ 数 Ω/\square 程度が好ましい。膜厚は通常 $5\sim 500\text{ nm}$ 、好ましくは 10

～300nmの範囲で用いられる。

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

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

[0083] 本発明の有機EL素子が有する有機薄膜は、陽極と陰極の電極間に、1層又は複数の層で形成されている。その有機薄膜に上記式(1)で表される化合物を含有させることにより、電気エネルギーにより発光する素子が得られる。

[0084] 本発明における有機薄膜を形成する1層又は複数の層の「層」とは、正孔輸送層、電子輸送層、正孔輸送性発光層、電子輸送性発光層、正孔阻止層、電子阻止層、正孔注入層、電子注入層、発光層、又は下記構成例9)に示すように、これらの層が有する機能を併せ持つ単一の層を意味する。本発明における有機薄膜を形成する層の構成としては、以下の構成例1)から9)が挙げられ、いずれの構成であってもよい。

[0085] 構成例

- 1) 正孔輸送層／電子輸送性発光層。
- 2) 正孔輸送層／発光層／電子輸送層。
- 3) 正孔輸送性発光層／電子輸送層。
- 4) 正孔輸送層／発光層／正孔阻止層。
- 5) 正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層。
- 6) 正孔輸送性発光層／正孔阻止層／電子輸送層。
- 7) 前記1) から6) の組み合わせのそれぞれにおいて、正孔輸送層もしくは正孔輸送性発光層の前に正孔注入層を更にもう一層付与した構成。
- 8) 前記1) から7) の組み合わせのそれぞれにおいて、電子輸送層もしくは電子輸送性発光層の前に電子注入層を更にもう一層付与した構成。
- 9) 前記1) から8) の組み合わせにおいて使用する材料をそれぞれ混合し、この混合した材料を含有する一層のみを有する構成。

[0086] なお、前記9) は、一般にバイポーラー性の発光材料と言われる材料で形成される単一の層；又は、発光材料と正孔輸送材料又は電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。一般的に多層構造とすることで、効率良く電荷、すなわち正孔及び／又は電子を輸送し、これらの電荷を再結合させることができる。また電荷のクエンチングなどが抑えられることにより、素子の安定性の低下を防ぎ、発光の効率を向上させることができる。

[0087] 正孔注入層及び輸送層は、正孔輸送材料を単独で、又は二種類以上の該材料の混合物を積層することにより形成される。正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体やポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好まし

く使用できる。素子作製に必要な薄膜を形成し、電極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる物質であれば特に限定されるものではない。正孔注入性を向上するための、正孔輸送層と陽極の間に設ける正孔注入層としては、フタロシアニン誘導体、*m*-MTDA TA等のスターバーストアミン類、高分子系ではPEDOT等のポリチオフェン、ポリビニルカルバゾール誘導体等で作成されたものが挙げられる。

[0088] 電子輸送材料としては、電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要である。電子輸送材料は、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが好ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ビスチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層又は混合して使用しても構わない。電子注入性を向上するための、電子輸送層と陰極の間に設ける電子注入層としては、セシウム、リチウム、ストロンチウムなどの金属やフッ化リチウムなどが挙げられる。

[0089] 正孔阻止層は正孔阻止性物質単独又は二種類以上の物質を積層、混合することにより形成される。正孔阻止性物質としては、バソフェナントロリン、バソキプロイン等のフェナントロリン誘導体、シロール誘導体、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体などが好ましい。正孔阻止性物質は、正孔が陰極側から素子外部に流れ出てしまい発光効率が低下するのを阻止することができる化合物であれば特に限定され

るものではない。

[0090] 発光層とは、発光する有機薄膜の意味であり、例えば強い発光性を有する正孔輸送層、電子輸送層又はバイポーラー輸送層であると言える。発光層は、発光材料（ホスト材料、ドーパント材料など）により形成されていればよく、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の材料の組み合わせであってもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。発光層として例えば前述の正孔輸送層や電子輸送層が挙げられる。発光層に使用される材料としては、カルバゾール誘導体、アントラセン誘導体、ナフタレン誘導体、フェナントレン誘導体、フェニルブタジエン誘導体、スチリル誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、テトラセン誘導体、ペリレン誘導体、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体ポルフィリン誘導体や燐光性金属錯体（Ir錯体、Pt錯体、Eu錯体など）などが挙げられる。

[0091] これら薄膜の形成方法は、一般的に、真空プロセスである、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、溶液プロセスであるキャストリング、スピニング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤバーコーティング、スプレーコーティング等のコーティング法や、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィーの手法等、さらにはこれらの手法を複数組み合わせた方法を採用する。各層の厚みは、それぞれの物質の抵抗値・電荷移動度にもよるので限定することはできないが、0.5～5000nmの間から選ばれる。好ましくは1～1000nm、より好ましくは5～500nmである。

[0092] 本発明における有機EL素子が有する有機薄膜のうち、陽極と陰極の電極間に存在する、発光層、正孔輸送層、電子輸送層などの薄膜の1層又は複数

層に上記式（１）で表される複素環式化合物を含有させることにより、低電気エネルギーでも効率良く発光する素子が得られる。

[0093] 本発明の有機EL素子は、上記式（１）で表される複素環式化合物を、陽極と陰極との電極間に１層または複数層形成することにより得ることができる。特に上記の式（１）で表わされる複素環式化合物を使用する部位に制限は無いが、正孔輸送層や発光層における利用、ドーパント材料と組み合わせたホスト材料として好適に使用できる。

[0094] 本発明の有機EL素子において、上記式（１）で表される複素環式化合物は正孔輸送層や発光層として好適に用いることができる。例えば前述した電子輸送材料又は正孔輸送材料、発光材料などと組み合わせて使用することや混合して使用することができる。好ましくは、トリス（８－キノリノラト）アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタルイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、ビスステリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体、トリフェニルアミン類、ビス（N－アリルカルバゾール）またはビス（N－アルキルカルバゾール）類、ピラゾリン誘導体、ステルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体に代表される複素環化合物などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらは単独でも用いられるが、異なる材料を積層又は混合しても使用することができる。

[0095] 上記式（１）で表される複素環式化合物をドーパント材料と組み合わせたホスト材料として用いるときの、ドーパント材料の具体例としてはビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのペリレン誘導体、ペリノン誘導体、４－（ジシアノメチレン）－２－メチル－６－（p－ジメチルアミノステリル）－４H－ピラン（DCM）やその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、スクアリリウム化合物、ビオラントロン化合物

、ナイルレッド、5-シアノピロメテン- BF_4 錯体等のピロメテン誘導体、さらに燐光材料としてアセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体や、Ir錯体、Ru錯体、Pt錯体、Os錯体などのポルフィリン、オルトメタル金属錯体などを用いることができるが特にこれらに限定されるものではない。また2種類のドーパント材料を混合する場合はルブレンのようなアシストドーパントを用いてホスト色素からのエネルギーを効率良く移動して色純度の向上した発光を得ることも可能である。いずれの場合も高輝度特性を得るためには、蛍光量子収率が高いものをドーピングすることが好ましい。

[0096] 用いるドーパント材料の量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、通常ホスト材料に対して30質量%以下で用いる。好ましくは20質量%以下であり、更に好ましくは10質量%以下である。発光層におけるドーパント材料をホスト材料にドーピングする方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着してもよい。また、ホスト材料にサンドイッチ状に挟んで使用することも可能である。この場合、一層又は二層以上のドーパント層として、ホスト材料と積層してもよい。

[0097] これらのドーパント層は単独で各層を形成することもできるし、それらを混合して使用してもよい。また、ドーパント材料を、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスチレンスルホン酸、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(メチル)(メタ)アクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂に溶解又は分散させて用い

ることも可能である。

[0098] 本発明に関する有機EL素子に用いられる薄膜の形成方法は、上記の式（1）で表わされる複素環式化合物や組成物を用いて一般的に、真空プロセスである、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、溶液プロセスであるキャストリング、スピコートリング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤバーコーティング、スプレーコーティング等のコーティング法や、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィーの手法等、さらにはこれらの手法を複数組み合わせた方法を採用しうる。

[0099] 抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法や溶媒や樹脂に溶解・分散させてコーティングする方法（スピコート、キャスト、ディップコートなど）、LB法、インクジェット法など特に限定されるものではない。通常は、抵抗加熱蒸着が特性面で好ましい。各層の厚みは、発光物質の抵抗値に応じて、設定するので限定することはできないが、0.5～5000nmの間から選ばれる。好ましくは1～1000nm、より好ましくは5～500nmである。

[0100] 本発明の有機EL素子はフラットパネルディスプレイとして好適に使用することができる。またフラットバックライトとしても用いることができ、この場合、有色光を発するものでも白色光を発するものでもいずれでも使用できる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ機器、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に、液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のための従来のバックライトは蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であったが、本発明の発光素子を用いたバックライトは、薄型、軽量が特徴であるため上記問題点は解消される。同様に照明にも有用に用いることができる。

[0101] 本発明の式（1）で表わされる複素環式化合物を用いると、発光効率が高

く、寿命が長い有機EL表示装置を得る事が出来る。さらに本発明の薄膜トランジスタ素子を組み合わせることで印加電圧のオンオフ現象を電氣的に高精度に制御した有機EL表示装置を低コストで供給することが可能となる。

[0102] 次に本発明の液晶表示素子を説明する。

本発明の式(1)で表わされる複素環式化合物を液晶表示素子などに用いる場合は液晶性を有することが重要である。一方、この液晶性を利用することで化合物の配向を制御して有機エレクトロニクスデバイスにおける半導体特性を向上させることが可能である。

本明細書において、液晶表示素子とは液晶セルの他に偏光素子及び光学補償シート等の光異方性薄膜も含まれる。

本発明の式(1)で表わされる複素環式化合物の誘導体は円盤状の液晶化合物として、ディスコティック液晶相の構成成分として使用するのに適することが考えられる。現在ではこのディスコティック液晶は光学補償シートに応用され注目を浴びている。この光学補償シートは位相差板とも呼ばれ、その位相差板の利用により、表示画像の色目変化が少なく、視野角が拡大された液晶表示装置を提供することができる。

[0103] 本発明の式(1)で表わされる複素環式化合物は液晶相、特にディスコティック液晶相をとるものがある。これらは単独で用いられてもよいが、混合して用いられてもよく、本発明以外の化合物と混合して用いられてもよい。例えば液晶性の誘導体でも、非液晶性でも良く、特に制限されない。本発明の式(1)で表わされる複素環式化合物を薄膜にして用いる場合、支持基板上に真空プロセスの蒸着法や溶液プロセスであるキャストリング、スピニング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤバーコーティング、スプレーコーティング等のコーティング法や、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィーの手法等、さらにはこれらの手法を複数組み合わせた方法を用いて製膜できる。

膜厚としては通常0.1 μm ~ 30 μm で、2 μm ~ 20 μm が好ましい

。

[0104] 塗布の際には、前述の組成物を用いることが出来る。例えば、溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、アセトニトリル、アセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ブタノン、2, 4-ジメチル-3-ペンタノン、酢酸エチル、1-ブタノール、フルオロベンゼン、1, 2-ジメトキシエタン、メチルナフタレン、デカリン、テトラヒドロナフタレン等が挙げられるが、この限りではない。これらの溶媒は、一種又は二種以上を任意に組み合わせて使用することもできる。膜状にして用いる場合、積層することも可能である。積層する場合、本発明の化合物を含む層のみで構成されていても良いが、それ以外の材料からなる層や支持基板から構成されていてもよい。また、本発明の組成物におけるバインダーは使用してもよい。

[0105] 支持基板としてガラスやポリマーで出来た基板（ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエチレンテレフタレート、アクリル基板等）が挙げられる。

[0106] 本発明で用いられる化合物が重合可能な置換基を有している場合、熱又は光による結合形成が可能である。すなわち支持基板上に塗布、印刷方法により該液晶薄膜を形成し、乾燥後、液晶相形成温度範囲内の温度で、ディスコティック相を形成させ、そのまま続いて熱重合または光架橋重合することによって所望の光学補償シートの薄膜を得ることができる。

[0107] （光電変換素子について）

本発明の式（1）で表わされる複素環式化合物の半導体特性を利用することにより、有機光電変換素子としての利用が期待される。光電変換素子としては、固体撮像素子であるイメージセンサとして、動画や静止画等の映像信号をデジタル信号へ変換する機能を有する電荷結合素子（CCD）等が挙げられ、より安価で、大面積化加工性や、有機物固有のフレキシブル機能性、

等を活かす事により有機光電変換素子としての利用も期待される。

[0108] (有機太陽電池素子について)

本発明の式(1)で表わされる複素環式化合物の有機半導体特性を利用することにより、フレキシブルで低コストの、製法が簡便な有機太陽電池素子としての利用が期待される。すなわち、有機太陽電池素子は、色素増感太陽電池の様に電解液を用いないため柔軟性や寿命向上の上でも有利なのが特長であり、従来は導電性ポリマーやフラーレンなどを組み合わせた有機薄膜半導体を用いる太陽電池の開発が主流であるが、発電変換効率が問題となっている。

開発が進めば、本発明の式(1)で表わされる複素環式化合物がこの問題を解決する手法になると期待される。

[0109] (有機半導体レーザー素子について)

本発明の式(1)で表わされる複素環式化合物は有機半導体特性を有する化合物である事から、有機半導体レーザー素子としての利用が期待される。すなわち、本発明の式(1)で表わされる複素環式化合物を含有する有機半導体素子に共振器構造を組み込み、効率的にキャリアを注入して励起状態の密度を十分に高めることが出来れば、光が増幅されレーザー発振に至る事が期待される。従来、光励起によるレーザー発振が観測されるのみで、電気励起によるレーザー発振に必要とされる、高密度のキャリアを有機半導体素子に注入し、高密度の励起状態を発生させるのは非常に困難と提唱されているが、本発明の式(1)で表わされる複素環式化合物を含有する有機半導体素子を用いることで、高効率な発光(電界発光)が起こる可能性が期待される。

実施例

[0110] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り質量部を、また%は質量%を、(化合物No.)は上記の具体例に記載の化合物にそれぞれ対応する。また反応温度は、特に断りのない限り反応系内の内温を記

載した。

合成例にて得られた各種の化合物は、必要に応じてMS（質量分析スペクトル）、極大吸収（ λ_{max} ）、及びmp（融点）の各種の測定を行うことによりその構造式を決定した。測定機器は以下の通りである。

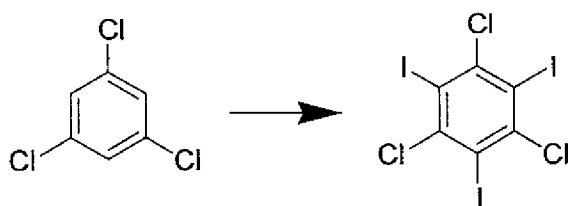
MSスペクトル：Shimadzu QP-5050A

吸収スペクトル：Shimadzu UV-3150

[0111] 合成例 1

1, 3, 5-Trichloro-2, 4, 6-triiodobenzene (スキーム3-(7)) の合成

[化13]



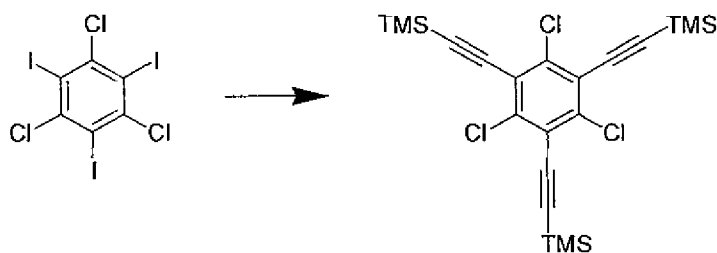
100 mLの3つ口フラスコに1, 3, 5-トリクロロベンゼン (5.0 g, 27.6 mmol)、ヨウ素 (40.3 g, 31.8 mmol)、98%濃硫酸溶液 (75 mL) を加え、72時間140°Cで加熱した。それを亜硫酸水素ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順に洗浄し、乾燥した。THFから再結晶することで無色針状晶 (14.3 g, 93%) を得た。

M. S. (70 eV, EI) $m/z = 558 (M^+)$; m. p. > 300°C (封管)

[0112] 合成例 2

1, 3, 5-Trichloro-2, 4, 6-tris[(trimethylsilyl)ethynyl]benzene (スキーム3-(8) に相当) の合成

[化14]



窒素雰囲気下、50 mL三口フラスコに合成例1で得られた1, 3, 5-トリクロロ-2, 4, 6-トリヨードベンゼン (5.0 g, 8.94 mmol)、ジイソプロピルアミン (4.5 mL)、THF (29.8 mL) を加え、30分間Arバブリングで脱気を行った。Pd(PPh₃)₄ (931 mg, 0.81 mmol)、CuI (307 mg, 1.6 mmol)、トリメチルシリルアセチレン (5.68 mL, 40.2 mmol) を加え、63時間還流させた。

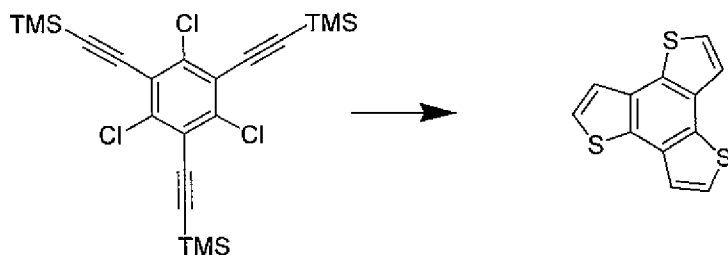
1 N塩酸溶液 (20 mL) で反応を終了させた後、酢酸エチル (30 mL × 5) で抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液 (150 mL × 1)、飽和食塩水 (150 mL × 2) で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィ (シリカゲル、ヘキサン、バッチ、原点) により精製した。得られた固体をアセトニトリルから再結晶することで黄色固体 (2.915 g, 69%) を得た。

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 0.28 (s, 18H) ; ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃) δ -0.2, 97.4, 108.1, 122.7, 139.1 ; M. S. (70 eV, EI) m/z = 468 (M⁺) ; m. p. 159.7-161.1 °C

[0113] 合成例3

benzo [1, 2-b : 3, 4-b' : 5, 6-b''] trithio
phene (スキーム1-(2)) の合成

[化15]



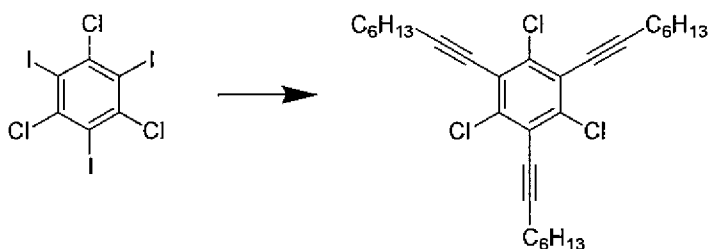
30 mL 丸底フラスコに硫化ナトリウム九水和物 (7.74 g, 32.2 mmol)、NMP (138 mL) を加え15分間攪拌した。続いて合成例2で得られた1,3,5-トリクロロ-2,4,6-トリス(トリメチルシリルエチニル)ベンゼン (3.0 g, 6.38 mmol) を加え、180-190°Cで38時間加熱した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液 (700 mL) に注ぎ析出した固体を濾取した。得られた固体をクロロホルム (210 mL) で抽出し、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィ (ヘキサン、バッチ、 $R_f = 0.5$) で精製することで白色固体 (814 mg, 62%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) δ 7.64 (d, $J = 5.4$ Hz, 3H) 7.54 (d, $J = 5.4$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (99.5 MHz, CDCl_3) δ 131.94, 131.55, 125.11, 122.44; M. S. (70 eV, EI) $m/z = 246$ (M^+); m. p. 156.7-157.7°C

[0114] 合成例4

1,3,5-Trichloro-2,4,6-trioct-1-ylbenzene (スキーム3-(8)に相当) の合成

[化16]



窒素雰囲気下、20 mL ニツロフラスコに合成例 1 で得られた 1, 3, 5-トリクロロ-2, 4, 6-トリヨードベンゼン (1. 0 g, 1. 8 mmol)、ジイソプロピルアミン (0. 8 mL)、トルエン (9. 0 mL) を加え、30 分間 Ar バブリングで脱気を行った。Pd (PPh₃)₄ (186 mg, 0. 16 mmol)、CuI (61 mg, 7. 2 mmol)、1-オクチン (1. 0 mL, 7. 2 mmol) を加え、14 時間還流させた。水 (10 mL) で反応を終了させた後、クロロホルム (10 mL × 3) で抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液 (30 mL × 1)、飽和食塩水 (30 mL × 2) で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィ (シリカゲル、ヘキサン、バッチ、原点) を行い、HPLC (JAIGEL, 1H-2H, Rv 194 mL) で精製することで黄色オイル (528 mg, 58%) を得た。

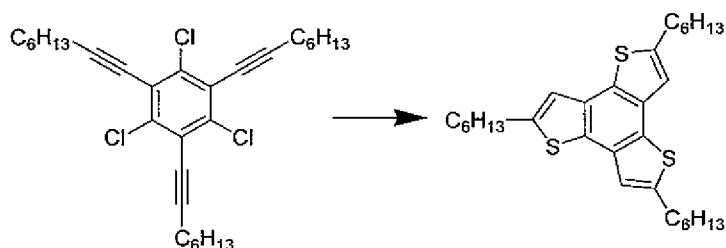
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2. 53 (t, J=7. 0 Hz, 6H), 1. 67-1. 61 (m, 6H), 1. 56-1. 47 (m, 6H), 1. 34-1. 29 (m, 4H), 0. 90 (t, J=7. 0 Hz, 9H); ¹³C-NMR (99. 5 MHz, CDCl₃) δ 137. 9, 123. 5, 103. 4, 75. 4, 31. 8, 28. 9, 28. 7, 23. 0, 20. 3, 14. 5; M. S. (70 eV, EI) m/z=506 (M⁺); Anal. Calcd for C₃₀H₃₉Cl₃: C, 71. 21; H, 7. 77%. Found: C, 71. 10; H, 7. 88%.

[0115] 実施例 1

2, 5, 8-Trihexylbenzo[1, 2-b:4, 5-b']dichloro

1, 3, 5-trichloro-2, 4, 6-tris(phenylethynyl) benzene (5) の合成

[化17]



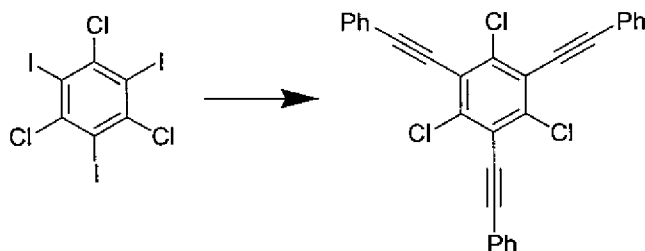
30 mL 丸底フラスコに硫化ナトリウム九水和物 (720 mg, 3.0 mmol)、NMP (18 mL) を加え15分間攪拌した。続いて合成例4で得られた1, 3, 5-トリクロロ-2, 4, 6-トリオクチン-1-イルベンゼン (3.0 g, 6.38 mmol) を加え、180-190°Cで12時間加熱した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液 (180 mL) に注ぎ、トルエン (100 mL × 2) で抽出し、飽和食塩水 (200 mL × 3) で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン、Rf=0.5) で精製することで無色固体 (1440 mg, 57%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.18 (s, 3H), 2.97 (t, $J=7.6$, 6H), 1.77 (quint, $J=8.0$ Hz, 6H), 1.43-1.32 (m, 18H), 0.90 (t, $J=7.2$ Hz, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (99.5 MHz, CDCl_3) δ 145.6, 131.5, 129.3, 119.0, 31.8, 31.6, 30.9, 28.9, 22.7, 14.3; M.S. (70 eV, EI) $m/z=498$ (M^+); m.p. 36.1-38.3; Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{S}_3$: C, 72.23; H, 8.49%. Found: C, 72.26; H, 8.55%.

[0116] 合成例5

1, 3, 5-Trichloro-2, 4, 6-tris(phenylethynyl) benzene (スキーム3-(8)に相当) の合成

[化18]



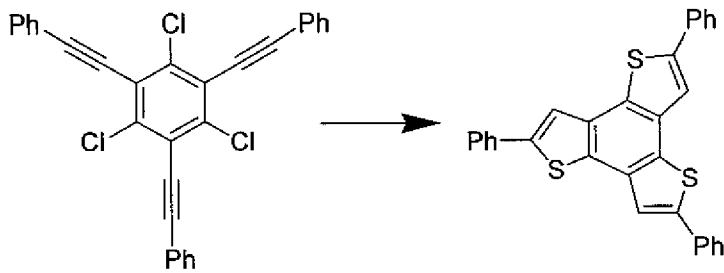
窒素雰囲気下、100 mL三口フラスコに合成例1で得られた1, 3, 5-トリクロロ-2, 4, 6-トリヨードベンゼン (5.0 g, 8.94 mmol)、ジイソプロピルアミン (4.5 mL)、THF (40 mL) を加え、30分間Arバブリングで脱気を行った。Pd(PPh₃)₄ (200 mg, 0.17 mmol)、CuI (310 mg, 1.6 mmol)、エチルベンゼン (3.92 mL, 35.8 mmol) を加え、20時間還流させた。1 N塩酸溶液 (20 mL) で反応を終了させた後、塩化メチレン (50 mL × 3) で抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液 (150 mL × 1)、飽和食塩水 (150 mL × 2) で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィ (シリカゲル、ヘキサン、バッチ、) で副生成物を取り除いた後、カラムクロマトグラフィ (シリカゲル、ヘキサン：塩化メチレン=10：1、Rf=0.38) で精製した。得られた固体を熱ベンゼンに溶解させヘキサンで再沈殿することで白色固体 (3.3 g, 77%) を得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.64–7.60 (m, 6H), 7.42–7.35 (m, 9H); ¹³C-NMR (99.5 MHz, CDCl₃) δ 138.1, 132.1, 129.5, 128.6, 123.1, 122.4, 101.1, 83.3; M. S. (70 eV, EI) m/z = 482 (M⁺); mp 186.8–187.3°C

[0117] 実施例2

2, 5, 8-Triphenylbenzo [1, 2-b:3, 4-b':5, 6-b''] trithiophene (142) の合成

[化19]



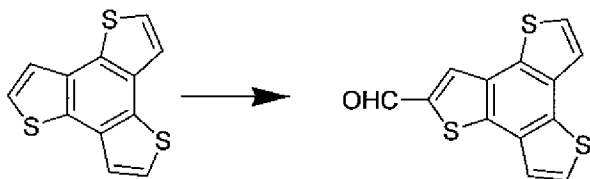
30 mL 丸底フラスコに硫化ナトリウム九水和物 (720 mg, 3.0 mmol)、NMP (18 mL) を加え15分間攪拌した。続いて合成例5で得られた1, 3, 5-トリクロロ-2, 4, 6-トリス(フェニルエチニル)ベンゼン(253 mg, 0.50 mmol)を加え、180-190°Cで12時間加熱した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液(180 mL)に注ぎ、析出した固体を濾取し、水(100 mL)、エタノール(100 mL)、ベンゼン(50 mL)で洗浄し、真空下で乾燥した。トルエンより再結晶することで黄色針状晶(141 mg, 71%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.82-7.79 (m, 9H), 7.51-7.45 (m, 6H), 7.41-7.38 (m, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (99.5 MHz, CDCl_3) 143.7, 134.3, 132.5, 131.2, 129.2, 128.4, 126.5, 117.9; M. S. (70 eV, EI) $m/z=474$ (M^+); mp >300°C; Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{S}_3$: C, 75.91; H, 3.82%. Found: C, 75.91; H, 3.74%.

[0118] 実施例3

2-Benzo[1,2-b:4,5-b':5,6-b'']trithiophenealdehyde (80) の合成

[化20]



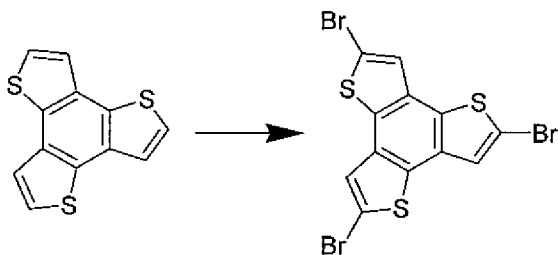
窒素雰囲気下、試験管に合成例3で得られたベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b' : 5, 6-b''] トリチオフェン (100mg, 0.405mmol)、DMF (0.10mL, 1.34mmol)、1, 2-ジクロロエタン (1.3mL) を加えた。氷浴下でオキシ塩化リン (0.13mL, 1.34mmol) を加え、17時間還流させた。続いて、DMF (0.10mL, 1.34mmol)、オキシ塩化リン (0.13mL, 1.34mmol) を加え、さらに17時間還流させた。10%水酸化カリウム水溶液を加えたのち、クロロホルム (10mL×2) で抽出し、飽和食塩水 (40mL×3) で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィ (シリカゲル、クロロホルム、Rf=0.4) で精製することで黄色固体 (92.7mg, 83%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 10.07 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 7.56-7.51 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (99.5MHz, CDCl_3) δ 183.9, 141.9, 136.5, 135.4, 132.5, 132.2, 131.9, 131.1, 130.7, 126.0, 125.8, 122.6, 122.4; M. S. (70eV, EI) m/z = 274 (M^+)

[0119] 実施例4

2, 5, 8-Tribromobenzo [1, 2-b : 3, 4-b' : 5, 6-b''] trithiophene (33) の合成

[化21]



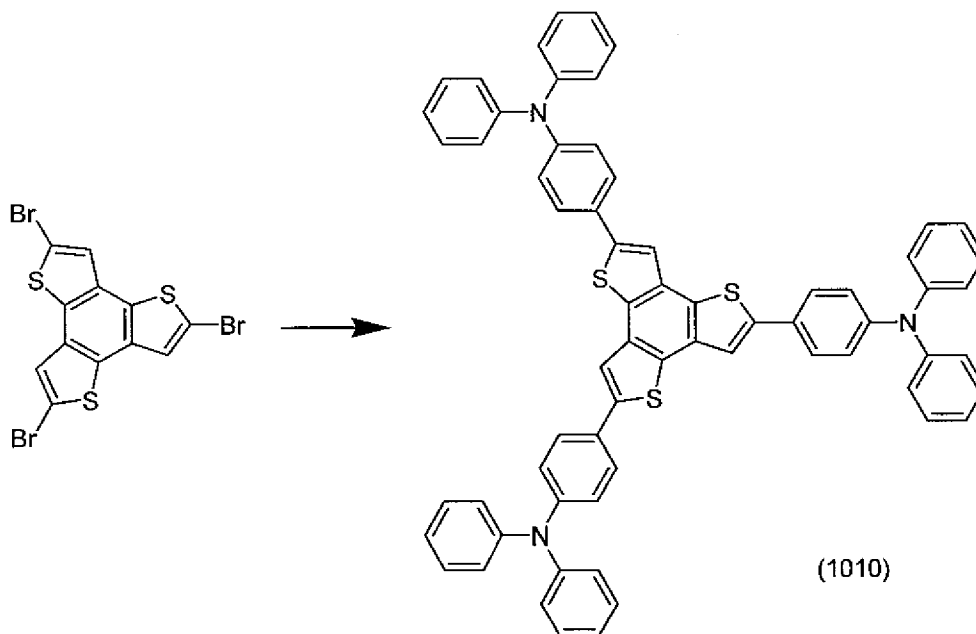
窒素雰囲気下、50 mL三口フラスコに合成例3で得られたベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b' : 5, 6-b''] トリチオフェン (800 mg, 3.25 mmol)、塩化メチレン (22.7 mL)、酢酸 (5.7 mL) を加えた。遮光条件下でNBS (1.73 g, 9.74 mmol) を少しずつ加え、室温で48時間攪拌した。反応終了後、水 (20 mL) を加え析出した固体を濾取し、エタノール (50 mL)、THF (20 mL) で洗浄することで薄い紫色固体 (1.2 g, 76%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) δ 7.51 (s, 3H) ; M. S. (70 eV, EI) $m/z = 484$ (M^+)

[0120] 実施例5

2, 5, 8-Tris (4- (N, N-Diphenylamino) phenyl) benzo [1, 2-b : 3, 4-b' : 5, 6-b''] trithiophene (1010) : Tpa-BTTの合成

[化22]



窒素雰囲気下、実施例4で得られた2, 5, 8-トリブロモベンゾ [1, 2-b : 3, 4-b' : 5, 6-b''] トリチオフェン (450mg, 0.93mmol)、4-(ジフェニルアミノ)フェニルボロン酸 (1.2g, 4.19mmol) リン酸三カリウム水和物 (4.74g, 22.4mmol) をDMF (18.9ml) に懸濁させ、40分間Arバブリングで脱気した。Pd(PPh₃)₄ (161mg, 0.14mmol) を加え、90-100°Cで16.5時間加熱した。反応終了後、水 (10mL) を加え、析出した固体を濾取し、水 (50mL)、アセトン (10mL) で洗浄し、減圧下で乾燥した。クロロホルムでソックスレー連続抽出し、熱クロロホルムに溶解させてアセトニトリルで再沈殿することで淡黄色固体 (780mg, 86%) を得た。

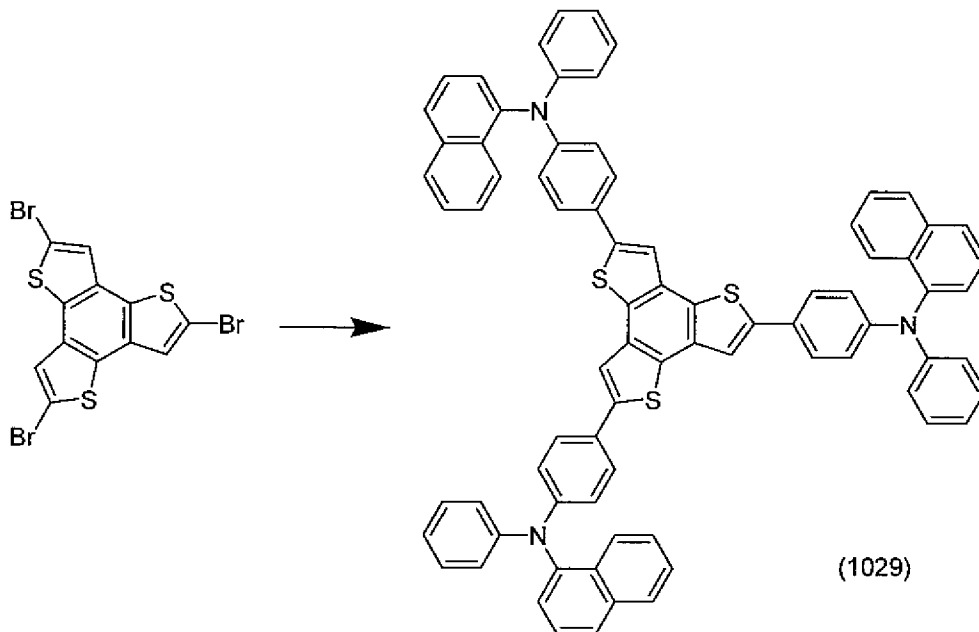
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.07 (t, J=6.0Hz, 6H), 7.14 (dd, J=9.6Hz, 12H), 7.16 (d, J=8.8Hz, 6H), 7.30 (dd, J=7.6Hz, 12H), 7.65 (dt, J=6.0, 3.6Hz, 6H), 7.69 (s, 3H); M.S. (70eV, EI) m/z=484 (M⁺); mp>300°C; Ana

1. Calcd for $C_{66}H_{45}N_3S_3$: C, 81.20; H, 4.65; N, 4.30%. Found: C, 80.96; H, 4.34; N, 4.31%.

[0121] 実施例 6

2, 5, 8-Tris (4- (N- (1-naphthyl) -N-phenyl-amino) phenyl) benzo [1, 2-b:3, 4-b':5, 6-b''] trithiophene (1029) Ndpa-BTTの合成

[化23]



窒素雰囲気下、実施例 4 で得られた 2, 5, 8-トリブロモベンゾ [1, 2-b:3, 4-b':5, 6-b''] トリチオフェン (450mg, 0.93mmol)、4-(1-ナフチルフェニルアミノ) フェニルボロン酸 (1.42g, 4.19mmol) リン酸三カリウム水和物 (4.74g, 22.4mmol) を DMF (18.9mL) に懸濁させ、30 分間 Arバリングで脱気した。Pd (PPh₃)₄ (161mg, 0.14mmol) を加え、90-100°C で 18 時間加熱した。反応終了後、水 (20mL) を加え、析出した固体を濾取し、水 (50mL)、アセトン (10mL) で

洗浄し、減圧下で乾燥した。クロロホルムでソックスレー連続抽出し、熱クロロホルムに溶解させてアセトニトリルで再沈殿することで淡黄色固体（969mg, 92%）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ = 6.99 (d, J = 8.0 Hz, 3H), 7.03 (d, J = 8.8 Hz, 6H), 7.13 (d, J = 8.0 Hz, 6H), 7.24 (d, J = 8.0 Hz, 6H), 7.39 (t, J = 8.8 Hz, 6H), 7.47 (t, J = 8.8 Hz, 3H), 7.52 (d, J = 8.0 Hz, 3H), 7.58 (d, J = 8.8 Hz, 6H), 7.61 (s, 3H), 7.81 (d, J = 7.6 Hz, 3H), 7.91 (d, J = 8.4 Hz, 3H), 7.95 (d, J = 8.4 Hz, 3H),

MS (MALDI-TOF, 1, 8, 9-trihydroxyanthracene matrix) m/z = 1127.27

[0122] 実施例7

薄膜トランジスタ素子の作成及びその評価—その1

200nmの SiO_2 熱酸化膜付きnドーピングシリコンウェハーを真空蒸着装置内に設置し、装置内の真空度が 5.0×10^{-3} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、この電極に基板温度約25°Cの条件下、化合物No. 142を50nmの厚さに蒸着し、半導体層(2)を形成した。次いでこの基板に電極作成用シャドウマスクを取り付け、真空蒸着装置内に設置し、装置内の真空度が 1.0×10^{-4} Pa以下になるまで排気し、抵抗加熱蒸着法によって、金の電極、すなわちソース電極(1)及びドレイン電極(3)、を80nmの厚さに蒸着し、TC(トップコンタクト)型である本発明の有機トランジスタ素子を得た。

[0123] なお、本実施例における電界効果トランジスタにおいては、熱酸化膜付きnドーピングシリコンウェハーにおける熱酸化膜が絶縁層(4)の機能を有し、nドーピングシリコンウェハーが基板(6)及びゲート電極(5)の機能を兼ね備えている(図3参照)。

得られた電界効果トランジスタをプローバー内に設置し半導体パラメーターアナライザー4155C (Agilent社製)を用いて半導体特性を測定した。半導体特性はゲート電圧を10Vから-100Vまで20Vステップで走査し、またドレイン電圧を0Vから-60Vまで走査し、ドレイン電流-ドレイン電圧を測定した。その結果、電流飽和が観測された。またドレイン電流を-60Vとし、ゲート電圧を20Vから-50Vまで走査し、ゲート電圧-ドレイン電流を測定した。得られた電圧電流曲線より、本素子はp型半導体を示し、キャリア移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、閾値電圧は-12Vであった。

[0124] 実施例 8

有機EL素子の作成及びその評価—その1

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(東京三容真空(株)製、 $14 \Omega/\square$ 以下)を $25 \times 25 \text{ mm}$ に切断、エッチングを行った。得られた基板を中性洗剤で10分間超音波洗浄、イオン交換水で5分 \times 2回超音波洗浄、アセトンで5分 \times 2回超音波洗浄、続いてイソプロピルアルコールで5分間 \times 2回超音波洗浄し、この基板を素子作製の直前に10分間UV-オゾン洗浄し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、まず正孔輸送材料として実施例10(合成例)のNo. 1010の化合物(Tpa-BTT)を50nmの厚さに蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に発光層兼電子輸送層としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(AlQ3)を50nmの厚さに蒸着した。さらにフッ化リチウムを0.8nmの厚さに、アルミニウムを100nmの厚さに蒸着して陰極を形成し、 $\phi 2 \text{ mm}$ の丸型有機EL素子作製した。この有機EL素子の構成は図1に示される。

本有機EL素子の $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度の時、駆動電圧は9.5Vであった。また電流効率は $3.64 \text{ cd}/\text{A}$ ($1000 \text{ cd}/\text{m}^2$)を示した。

[0125] 実施例 9

有機EL素子の作成及びその評価—その2

実施例5の化合物No. 1010 (Tpa-BTT)の代わりに化合物No. 1029 (Ndpa-BTT)を用いた以外は実施例8と同様に有機EL素子を作製した。この有機EL素子は、100mA/cm²の電流密度の時、駆動電圧は11.7Vであった。また電流効率は3.89cd/A (1000cd/m²)を示した。

[0126] 実施例10

有機EL素子の作成及びその評価—その3

実施例5の化合物No. 1010 (Tpa-BTT)の代わりに後述の化合物No. 67を用いた以外は実施例8と同様に有機EL素子を作製した。この有機EL素子は、100mA/cm²の電流密度の時、駆動電圧は7.8Vであった。また電流効率は4.2cd/A (1000cd/m²)を示した。

[0127] 実施例11

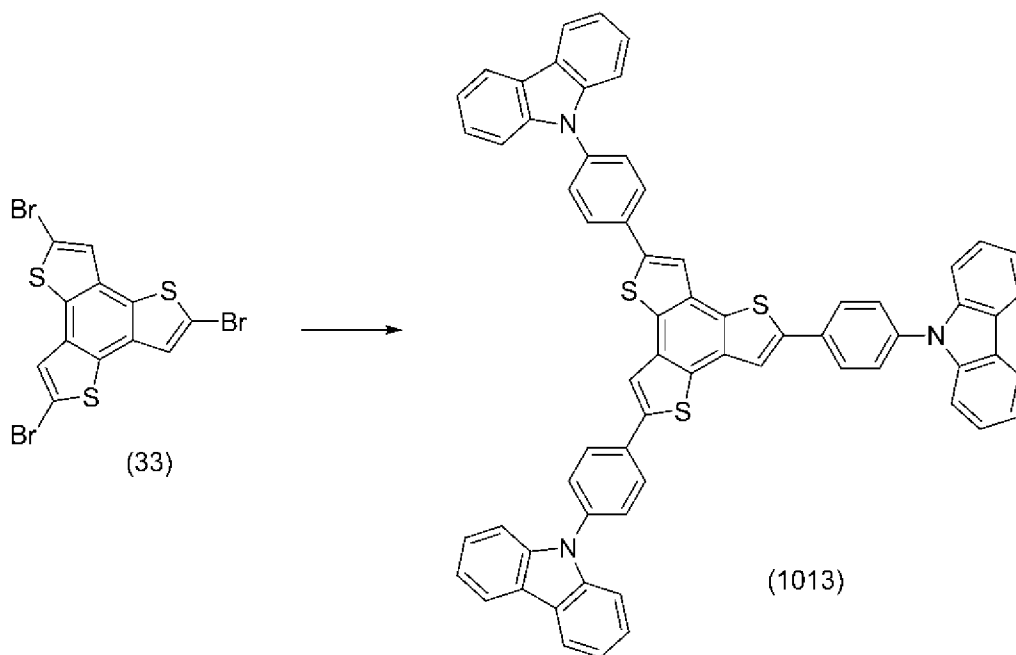
薄膜トランジスタ素子の作成及びその評価—その2

実施例7の化合物No. 142の代わりに後述の化合物No. 1013を用いた以外は実施例7と同様に薄膜トランジスタ素子を作製した。本素子はp型半導体を示し、キャリア移動度は $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、閾値電圧は-20Vであった。

[0128] 実施例12

2, 5, 8-Tris (4- (N-Carbazolyl) phenyl) benzo [1, 2-b : 3, 4-b' : 5, 6-b''] trithiophene (1013) の合成

[化24]



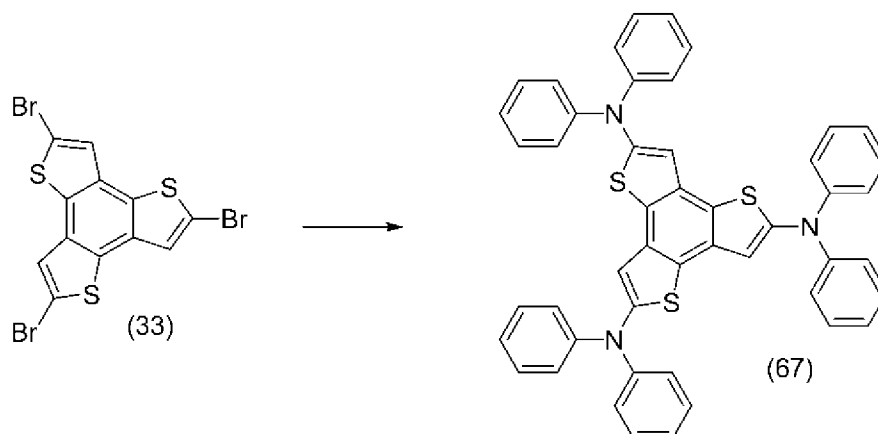
窒素雰囲気下、実施例4で得られた2, 5, 8-トリブロモベンゾ [1, 2-b : 3, 4-b' : 5, 6-b''] トリチオフェン (33) (500 mg, 1.04 mmol)、4-(N-カルバゾリル)フェニルボロン酸 (1.34 g, 4.66 mmol) リン酸三カリウム水和物 (3.96 g, 18.6 mmol) をDMF (40 mL) に懸濁させ、30分間Arバブリングで脱気した。Pd(PPh₃)₄ (179 mg, 0.155 mmol) を加え、90-100°Cで18時間加熱した。反応終了後、水 (30 mL) を加え、析出した固体を濾取し、水 (50 mL)、アセトン (10 mL) で洗浄し、減圧下で乾燥した。真空昇華精製を行うことで淡黄色固体 (47.7 mg, 5%) を得た。

MS (MALDI-TOF, 1, 8, 9-trihydroxyanthracene matrix) m/z = 966.34

[0129] 実施例13

2, 5, 8-Tris (diphenylamino) benzo [1, 2-b : 3, 4-b' : 5, 6-b''] trithiophene (67) の合成

[化25]



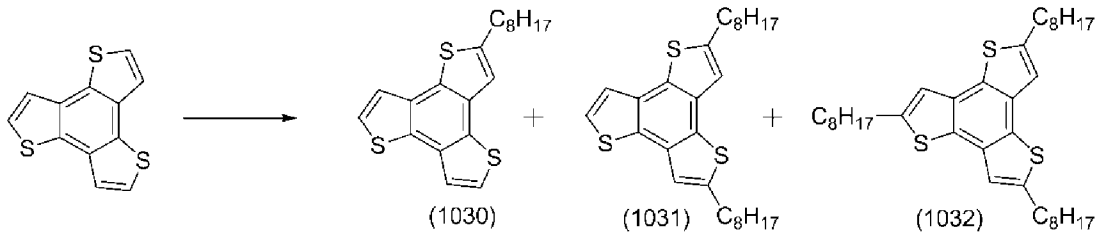
窒素雰囲気下、実施例4で得られた2, 5, 8-トリブロモベンゾ [1, 2-b : 3, 4-b' : 5, 6-b''] トリチオフェン (33) (500 mg, 1.04 mmol)、ジフェニルアミン (0.78 g, 4.66 mmol) ターシャルブトキシナトリウム (0.39 g, 4.0 mmol) をキシレン (10 mL) に懸濁させ、30分間Arバブリングで脱気した。Pd(OAc)₂ (2.3 mg, 0.01 mmol)、トリターシャルブチルホスフィン (10 mg) を加え、還流温度で34時間加熱した。反応終了後、水 (10 mL) を加え、クロロホルムで抽出、洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。塩化メチレンに溶解、アセトニトリルで再沈澱し、析出した固体を濾取し、水 (50 mL) で洗浄し、減圧下で乾燥した。真空昇華精製を行うことで淡黄色固体 (300 mg, 39%) を得た。

。H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6.87 (s, 3H), 7.08 (t, J = 8.4 Hz, 6H), 7.21 (d, J = 7.6 Hz, 12H), 7.28 (dd, J = 7.2 Hz, J = 8.8 Hz, 12H), ; MS (EI, 70 eV) m/z = 747 (M⁺); m. p. 130.6–132.2
Abs. λ_{max} 340 nm (ϵ = 60800); Emis. λ_{max} 410 nm

[0130] 実施例 1 4

BTTのLi化を経たアルキル化反応

[化26]

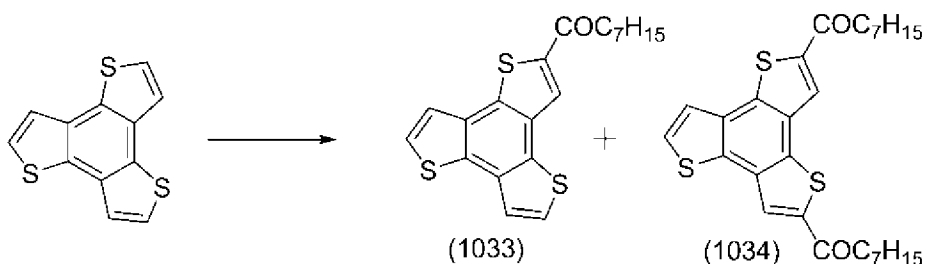


窒素雰囲気下、50 mL三口フラスコに合成例3で得られたベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b' : 5, 6-b''] トリチオフェン (スキーム1-(2)) (800 mg, 3.25 mmol)、テトラヒドロフラン (22.7 mL) を0°Cに冷却し、そこに1.59 mol/lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液 (4.5 mL, 7.15 mmol) を添加し2時間攪拌した後、60°Cまで温度を上昇し、そこにn-オクチルブロマイド (2.5 g, 13.0 mmol) を加え12時間反応を続けた。反応終了後、水 (20 mL) を加え析出した固体を濾取し、水 (20 mL) で洗浄することで淡黄色固体を得た。得られた固体をHPLCを用いて分離、分析すると、原料 (スキーム1-(2)) : 1030 : 1031 : 1032の生成割合は3 : 29 : 39 : 21であることが分かった。

[0131] 実施例 1 5

BTTのフリーデルクラフト反応を経たアシル化反応

[化27]



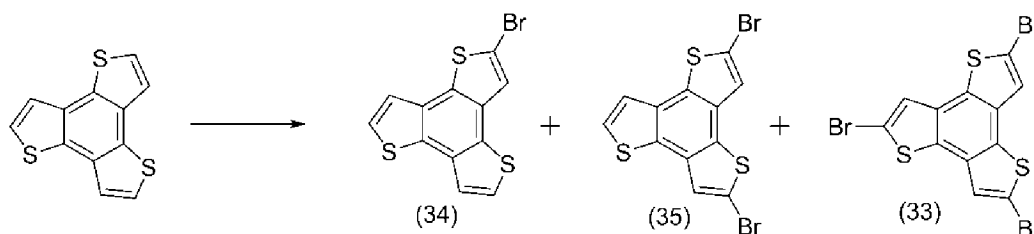
窒素雰囲気下、50 mL三口フラスコに合成例3で得られたベンゾ [1,

2-b : 4, 5-b' : 5, 6-b''] トリチオフェン (スキーム 1-(2)) (800 mg, 3.25 mmol)、塩化メチレン (22.7 mL) を -78°C に冷却し、そこに塩化アルミニウム (2.11 g, 13.0 mmol) 及び塩化オクタノイル (1.16 g, 13.0 mmol) を添加し 2 時間攪拌し、室温まで温度を上昇した。反応終了後、水 (20 mL) を加え析出した固体を濾取し、水 (20 mL) で洗浄することで淡黄色固体を得た。得られた固体を HPLC を用いて分離、分析すると 1033 : 1034 の生成割合は 21 : 32 であることが分かった。

[0132] 実施例 16

BT T の NBS 臭素化反応によるジブロモ化反応

[化28]

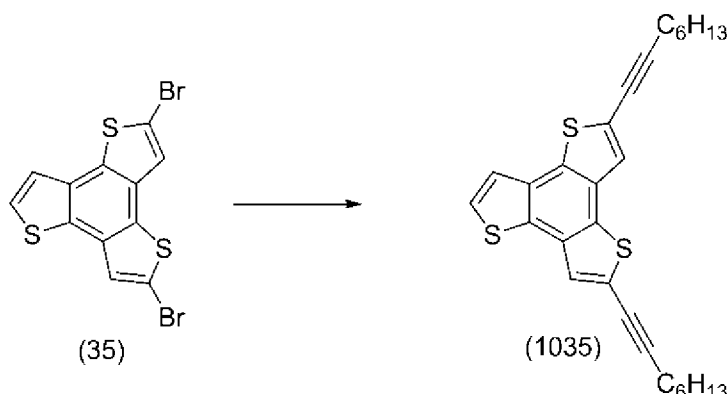


窒素雰囲気下、50 mL 三口フラスコに合成例 3 で得られたベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b' : 5, 6-b''] トリチオフェン (スキーム 1-(2)) (800 mg, 3.25 mmol)、塩化メチレン (22.7 mL)、酢酸 (5.7 mL) を加えた。遮光条件下で NBS (1.16 g, 6.5 mmol) を少しずつ加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、水 (20 mL) を加え析出した固体を濾取し、エタノール (50 mL)、水 (20 mL) で洗浄することで薄い紫色固体を得た。得られた固体を HPLC を用いて分析すると 34 : 35 : 33 の生成割合は 0.01 : 1 : 0.17 であることが分かった。

[0133] 実施例 17

ジブロモ BT T の園頭カップリング

[化29]

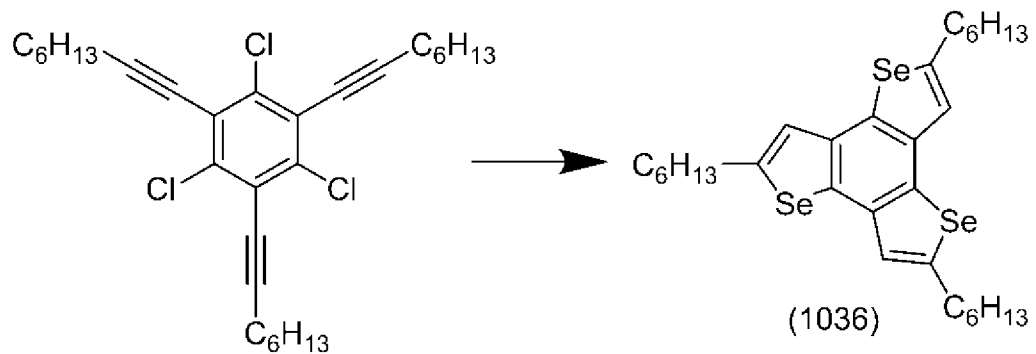


窒素雰囲気下、20 mL ニツロフラスコに実施例 16 で得られた 2, 5-ジブロモベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b' : 5, 6-b''] トリチオフェン (35) (300 mg) を含有する混合物にジイソプロピルアミン (0.6 mL)、トルエン (7.0 mL) を加え、30 分間 Ar バブリングで脱気を行った。Pd (PPh₃)₄ (140 mg, 0.12 mmol)、CuI (46 mg, 5.4 mmol)、1-オクテン (0.75 mL, 5.4 mmol) を加え、16 時間還流させた。水 (10 mL) で反応を終了させた後、クロロホルム (10 mL × 3) で抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液 (20 mL × 1)、飽和食塩水 (20 mL × 2) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィ (シリカゲル、ヘキサン) を行い、HPLC で精製することで白色固体 (120 mg) を得た。

[0134] 実施例 18

2, 5, 8-Trihexylbenzo [1, 2-b : 4, 5-b' : 5, 6-b''] triselenophene (1036) の合成

[化30]

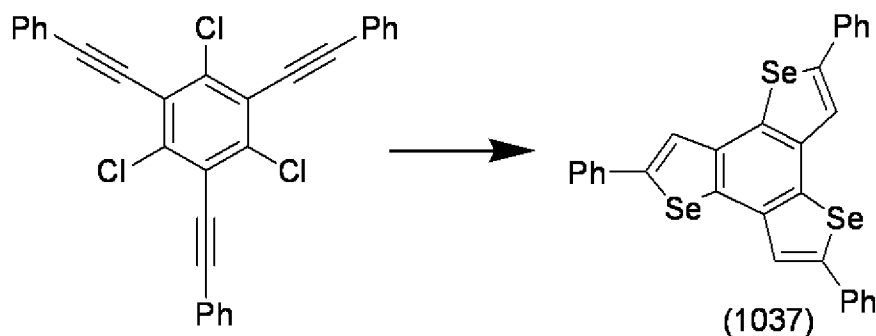


窒素雰囲気下、セレン（99 mg, 1.25 mmol）、 NaBH_4 （47.3 mg, 1.25 mmol）をエタノールに溶解し、5度に保ち30分間攪拌した。続いて合成例4で得られた1,3,5-トリクロロ-2,4,6-トリオクチン-1-イルベンゼン（167 mg, 0.33 mmol）とNMP（12 mL）を加え、180–190°Cで20時間加熱した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液（180 mL）に注ぎ、析出した固体を濾取し、水（100 mL）、エタノール（100 mL）、アセトン（50 mL）で洗浄し、真空下で乾燥することで黄色固体（169 mg, 80%）を得た。

[0135] 実施例19

2,5,8-Triphenylbenzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophene (1037) の合成

[化31]

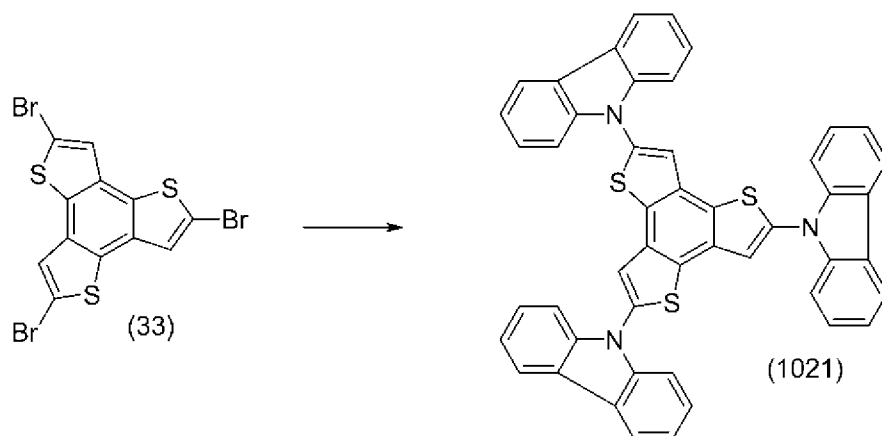


窒素雰囲気下、セレン（99 mg, 1.25 mmol）、NaBH₄（47.3 mg, 1.25 mmol）をエタノールに溶解し、5度に保ち30分間攪拌した。続いて合成例5で得られた1,3,5-トリクロロ-2,4,6-トリス（フェニルエチニル）ベンゼン（160 mg, 0.33 mmol）とNMP（12 mL）を加え、180–190°Cで20時間加熱した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液（180 mL）に注ぎ、析出した固体を濾取し、水（100 mL）、エタノール（100 mL）、アセトン（50 mL）で洗浄し、真空下で乾燥することで黄色固体（164 mg, 81%）を得た。

[0136] 実施例20

2,5,8-Tris(N-carbazolylamino)benzo
[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophene
(1021)の合成

[化32]



窒素雰囲気下、実施例4で得られた2,5,8-トリブロモベンゾ [1,2-b:3,4-b':5,6-b'']トリチオフェン (33) (500 mg, 1.04 mmol)、カルバゾール (0.78 g, 4.68 mmol)、炭酸カリウム (1.29 g, 9.36 mmol)、CuI (29.7 mg, 0.156 mmol) をニトロベンゼン (3.5 mL) 中に懸濁させ、210°Cで3時間加熱反応した。反応終了後、メタノールを加え、析出した固

体を濾取し、水、メタノールで洗浄し、減圧下で乾燥した。得られた固体をカラムクロマトグラフィ（シリカゲル、ジクロロメタン）を行い、ジクロロメタンとアセトニトリルからの再沈殿で固体（640mg）を得、更に真空昇華精製を行うことで淡黄色固体を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ = 7.36 (dd, J = 7.2, 7.6 Hz, 6H), 7.50 (dd, J = 8.0, 6.0 Hz, 6H), 7.69 (d, J = 9.2 Hz, 6H), 7.78 (s, 3H), 8.15 (d, J = J = 6.8 Hz, 6H),
; MS (EI, 70 eV) m/z = 741 (M^+) ; m. p. 204.5–206.2°C

[0137] 上記の実施例からも明らかなように、本発明により得られた式(1)で表わされる複素環式化合物は、有機薄膜トランジスタや有機EL素子として優れた特性値を示しており、有機エレクトロニクスデバイスとして高い汎用性を有した非常に有用な化合物であると言える。

符号の説明

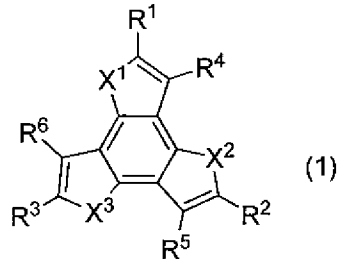
[0138] 図1～図3において同じ名称には同じ番号を付すものとする。

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

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表されることを特徴とする複素環式化合物。

[化1]



（式（1）中、 X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に硫黄原子又はセレン原子を表し、 R^1 ～ R^6 がそれぞれ独立に芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、メルカプト基、アルキルチオ基、ボロン酸基、ニトロ基、置換アミノ基、アミド基、アシル基、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基又は水素原子を表す。ただし全てが水素原子となる場合を除く）。

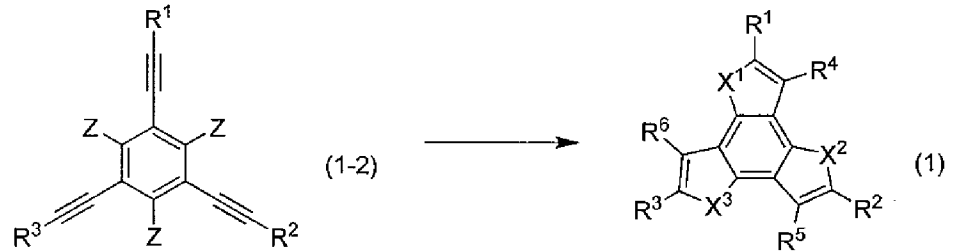
[請求項2] 式（1）において X^1 、 X^2 及び X^3 が全て硫黄原子であることを特徴とする請求項1に記載の複素環式化合物。

[請求項3] 式（1）において R^1 ～ R^6 のうち3個以上がそれぞれ独立に芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコシキシル基、メルカプト基、アルキルチオ基、ボロン酸基、ニトロ基、置換アミノ基、アミド基、アシル基、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、カルバモイル基又はアルキルカルバモイル基を表し、残りが水素原子であることを特徴とする請求項1又は2に記載の複素環式化合物。

[請求項4] 下記式（1-2）で表される化合物と、硫黄化合物又はセレン化合物とを反応させる工程を含む製法により得られることを特徴とする請

求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の複素環式化合物。

[化2]



(式 (1) 中、 X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に硫黄原子又はセレン原子を表し、式 (1-2) 及び式 (1) 中の $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、メルカプト基、アルキルチオ基、ボロン酸基、ニトロ基、置換アミノ基、アミド基、アシル基、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基又は水素原子を表す。ただし全てが水素原子となる場合を除く。式 (1-2) 中の Z はハロゲン原子を表す。)

- [請求項5] 式 (1) において $R^1 \sim R^6$ の少なくとも一つが芳香族炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の複素環式化合物。
- [請求項6] 前記芳香族炭化水素基がアミノ基を有することを特徴とする請求項 5 に記載の複素環式化合物。
- [請求項7] 式 (1) において R^1 、 R^3 及び R^5 が芳香族炭化水素基であり、 R^2 、 R^4 及び R^6 が水素原子であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の複素環式化合物。
- [請求項8] 式 (1) において $R^1 \sim R^6$ の少なくとも一つが脂肪族炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の複素環式化合物。
- [請求項9] 式 (1) において R^1 、 R^3 及び R^5 が脂肪族炭化水素基であり、 R

2、 R^4 及び R^6 が水素原子であることを特徴とする請求項8に記載の複素環式化合物。

[請求項10] 前記脂肪族炭化水素基が直鎖又は分岐鎖アルキル基であることを特徴とする請求項8又は9に記載の複素環式化合物。

[請求項11] 式(1)において R^1 ~ R^6 の少なくとも一つがハロゲン原子であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の複素環式化合物。

[請求項12] 式(1)において R^1 ~ R^6 の全てがハロゲン原子であることを特徴とする請求項11に記載の複素環式化合物。

[請求項13] 式(1)において R^1 、 R^3 及び R^5 がハロゲン原子であり、 R^2 、 R^4 及び R^6 が水素原子であることを特徴とする請求項11に記載の複素環式化合物。

[請求項14] 前記ハロゲン原子が臭素原子であることを特徴とする請求項11乃至13のいずれか一項に記載の複素環式化合物。

[請求項15] 式(1)において R^1 ~ R^6 の少なくとも一つがアルデヒド基であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の複素環式化合物。

[請求項16] 請求項1乃至15のいずれか一項に記載の複素環式化合物に更に溶剤、及び(又は)バインダーを含有することを特徴とする組成物。

[請求項17] 請求項1乃至15のいずれか一項に記載の複素環式化合物又は請求項16に記載の組成物より作製することを特徴とする薄膜。

[請求項18] 請求項1乃至15のいずれか一項に記載の複素環式化合物又は請求項16に記載の組成物を含有する有機半導体材料。

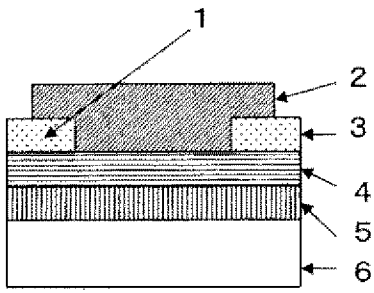
[請求項19] 請求項1乃至15のいずれか一項に記載の複素環式化合物又は請求項16に記載の組成物を含有する液晶性材料。

[請求項20] 請求項1乃至15のいずれか一項に記載の複素環式化合物、請求項16に記載の組成物、請求項18に記載の有機半導体材料又は請求項19に記載の液晶性材料を含有することを特徴とする有機エレクトロ

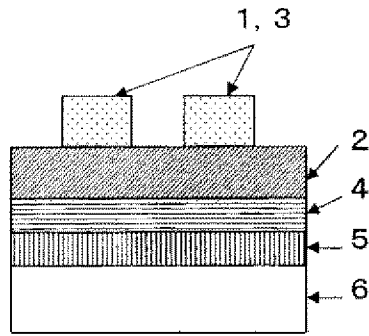
ニクスデバイス。

- [請求項21] 請求項20に記載のデバイスが、光電変換素子、有機太陽電池素子、有機EL素子、有機半導体レーザー素子、液晶表示素子又は薄膜トランジスタ素子であることを特徴とする有機エレクトロニクスデバイス。
- [請求項22] 請求項18に記載の有機半導体材料を含有する有機EL素子、又は薄膜トランジスタ素子。
- [請求項23] 請求項22に記載の有機EL素子から成る有機EL表示装置。
- [請求項24] 請求項19に記載の液晶性材料を含有する液晶表示素子。
- [請求項25] 請求項24に記載の液晶表示素子が組み込まれた液晶表示装置。

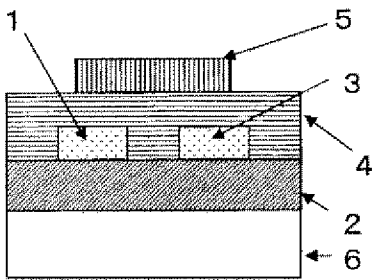
[図1]



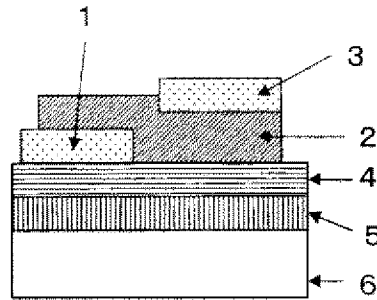
A



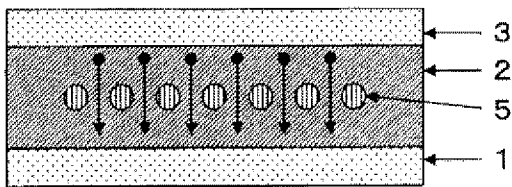
B



C

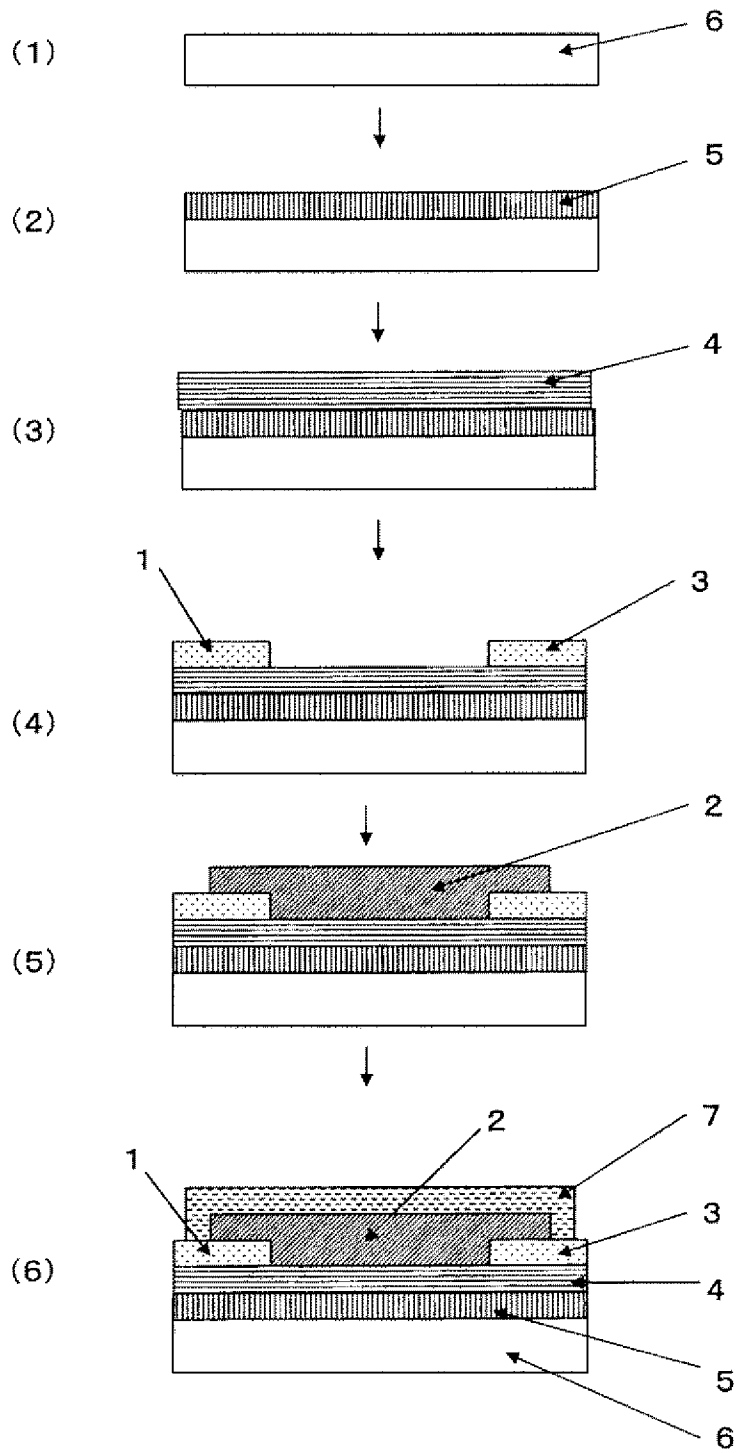


D

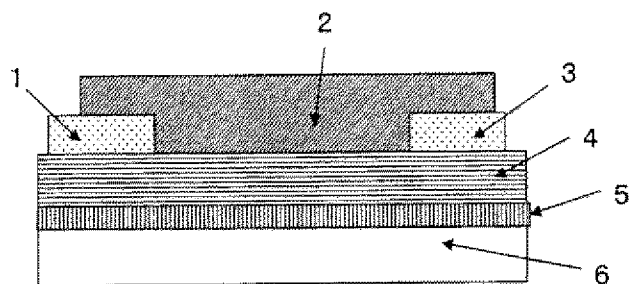


E

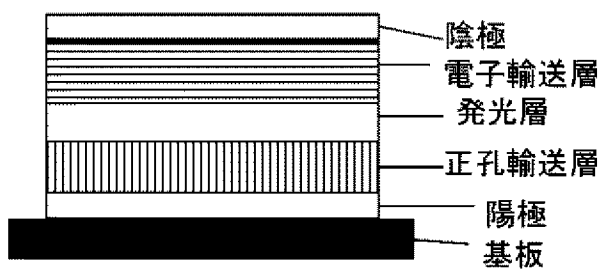
[図2]



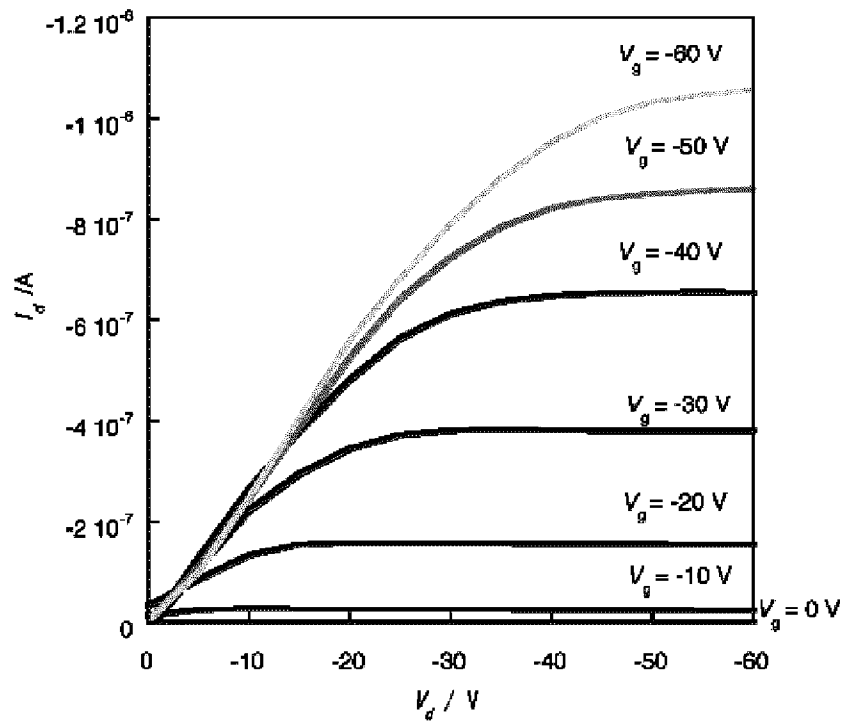
[図3]



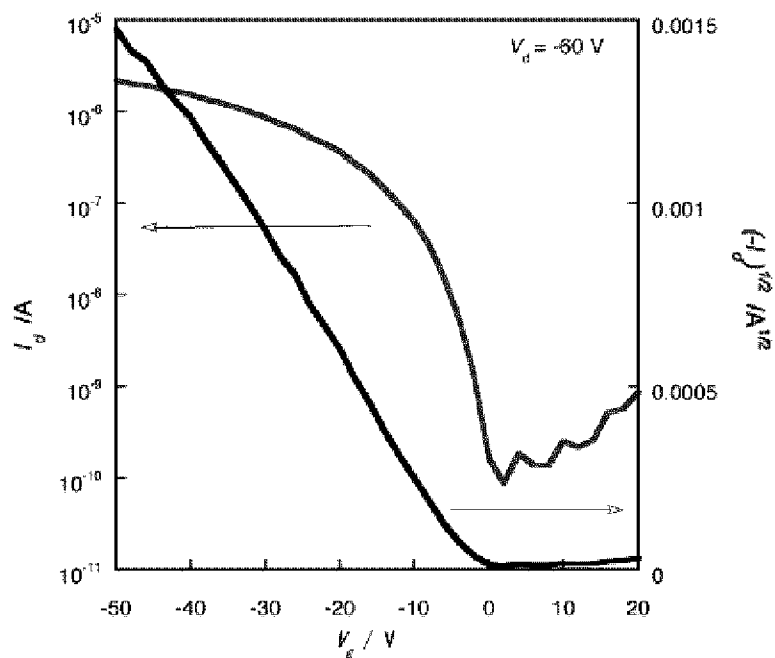
[圖4]



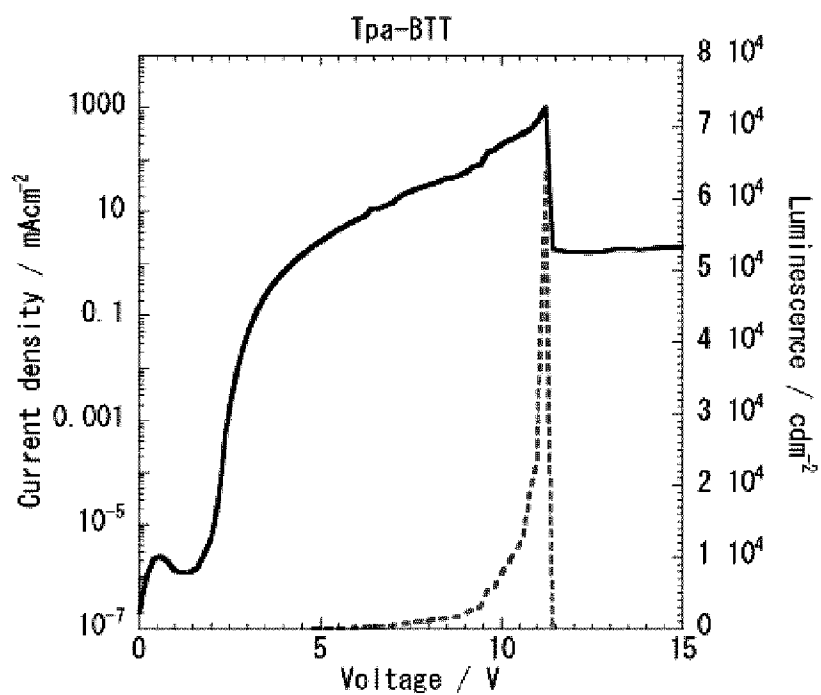
[圖5]



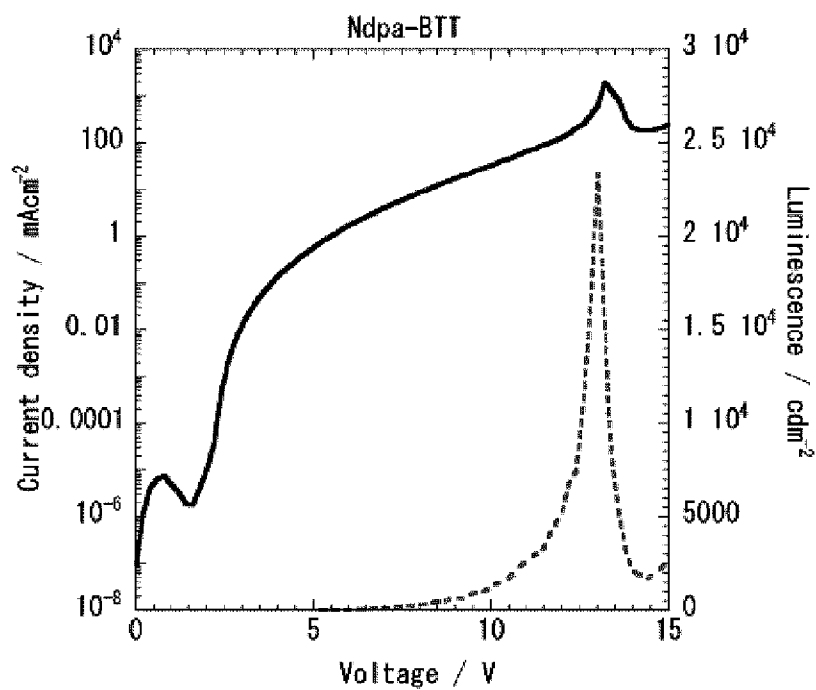
[圖6]



[7]



[8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D495/14(2006.01)i, C07D517/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, C09K19/34(2006.01)i, G02F1/1368(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D495/14, C07D517/14, C09K11/06, C09K19/34, G02F1/1368, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/42, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	NICOLAS, Y. et al, Planarized Star-Shaped Oligothiophenes with Enhanced π -Electron Delocalization, Organic Letters, 2004, Vol.6, No.2, p.273-276, entire text	1-25
Y	JP 2003-13054 A (President of Osaka University), 15 January 2003 (15.01.2003), entire text (Family: none)	1-25
Y	JP 2-208391 A (National Research Development Corp.), 17 August 1990 (17.08.1990), particularly, compounds (c), 2 & US 5370820 A & GB 8823721 A & EP 364185 A2	1-25

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 December, 2009 (15.12.09)Date of mailing of the international search report
22 December, 2009 (22.12.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069688

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 2001-196182 A (Toray Industries, Inc.), 19 July 2001 (19.07.2001), particularly, general formula (5) (Family: none)	1-25
Y	WO 2007/125671 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), entire text (Family: none)	1-25
Y	JP 2006-89413 A (Japan Science and Technology Agency), 06 April 2006 (06.04.2006), entire text (Family: none)	1-25
Y	JP 2008-258592 A (Hiroshima University), 23 October 2008 (23.10.2008), entire text (Family: none)	1-25
Y	JP 2008-147256 A (Hiroshima University), 26 June 2008 (26.06.2008), entire text (Family: none)	1-25
Y	WO 2006/77888 A1 (Hiroshima University), 27 July 2006 (27.07.2006), entire text & US 2009/0001357 A1 & EP 1847544 A1	1-25
Y	WO 2007/105386 A1 (Hiroshima University), 20 September 2007 (20.09.2007), entire text & JP 2007-269775 A & US 2009/0065770 A1 & EP 2006291 A1	1-25
P,X	TAERUM, T. et al, Synthesis, Polymerization, and Unusual Properties of New Star-Shaped	1-3,11,13, 16-25
P,A	Thiophene Oligomers, Organic Letters, 2009, Vol.11, No.15, p.3230-3233, entire text	4-10,12, 14-15
P,X	KASHIKI, T. et al, One-pot synthesis of benzo [b]thiophenes and benzo[b]selenophenes from o- halo-substituted ethynylbenzenes: convenient	1-5,7-10, 16-25
P,A	approach to mono-, bis-, and tris- chalcogenophene-annulated benzenes, Organic Letters, 2009, Vol.11, No.11, p.2473-2475, entire text	6,11-15
P,X	WO 2008/146597 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 04 December 2008 (04.12.2008), entire text (Family: none)	1-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D495/14(2006.01)i, C07D517/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, C09K19/34(2006.01)i, G02F1/1368(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D495/14, C07D517/14, C09K11/06, C09K19/34, G02F1/1368, H01L29/786, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/42, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

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

CAplus(STN), REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	NICOLAS, Y. et al, Planarized Star-Shaped Oligothiophenes with Enhanced π -Electron Delocalization, Organic Letters, 2004, Vol.6, No.2, p.273-276, 全文	1-25
Y	JP 2003-13054 A (大阪大学長) 2003.01.15, 全文 (ファミリーなし)	1-25
Y	JP 2-208391 A (ナショナル・リサーチ・デベロプメント・コーポレーション) 1990.08.17, 特に化合物 (c) 及び 2 & US 5370820 A & GB 8823721 A & EP 364185 A2	1-25

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

15.12.2009

国際調査報告の発送日

22.12.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 明子

4 P

3230

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
Y	JP 2001-196182 A (東レ株式会社) 2001.07.19, 特に一般式(5) (ファミリーなし)	1-25
Y	WO 2007/125671 A1 (日本化薬株式会社) 2007.11.08, 全文 (ファミリーなし)	1-25
Y	JP 2006-89413 A (独立行政法人化学技術振興機構) 2006.04.06, 全文 (ファミリーなし)	1-25
Y	JP 2008-258592 A (国立大学法人広島大学) 2008.10.23, 全文 (ファミリーなし)	1-25
Y	JP 2008-147256 A (国立大学法人広島大学) 2008.06.26, 全文 (ファミリーなし)	1-25
Y	WO 2006/77888 A1 (国立大学法人広島大学) 2006.07.27, 全文 & US 2009/0001357 A1 & EP 1847544 A1	1-25
Y	WO 2007/105386 A1 (国立大学法人広島大学) 2007.09.20, 全文 & JP 2007-269775 A & US 2009/0065770 A1 & EP 2006291 A1	1-25
P X	TAERUM, T. et al, Synthesis, Polymerization, and Unusual Properties of New Star-Shaped Thiophene Oligomers, Organic Letters, 2009, Vol.11, No.15, p.3230-3233, 全文	1-3, 11, 13, 16-25
P A		4-10, 12, 14-15
P X	KASHIKI, T. et al, One-pot synthesis of benzo[b]thiophenes and benzo[b]selenophenes from o-halo-substituted ethynylbenzenes: convenient approach to mono-, bis-, and	1-5, 7-10, 16-25
P A	tris-chalcogenophene-annulated benzenes, Organic Letters, 2009, Vol.11, No.11, p.2473-2475, 全文	6, 11-15
P X	WO 2008/146597 A1 (日本化薬株式会社) 2008.12.04, 全文 (ファミリーなし)	1-25
A	RADEMACHER, P. et al, Structural chemistry of polycyclic heteroaromatic compounds. Part XI. Photoelectron spectra and electronic structures of tetracyclic hetarenes of the triphenylene type, Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and	1-25

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Biomolecular Spectroscopy, 2000, Vol. 56A, No. 6, p. 1179-1190, 全文 US 3663568 A (FARBENFABRIKEN BAYER A.-G.) 1972.03.16, 実施例 3 & GB 1259563 A & DE 1902050 A & FR 2028476 A	1 - 25