

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/165612 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/30 (2006.01) H01L 29/808 (2006.01)
C07D 307/92 (2006.01) H01L 29/812 (2006.01)
H01L 21/337 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
H01L 21/338 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064268
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 1 日(01.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-125127 2011 年 6 月 3 日(03.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NA-
TIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒
8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1
号 Fukuoka (JP).
- (71) 出願人(日本についてのみ): 財団法人九州先端科
学技術研究所(Institute of Systems, Information Tech-
nologies and Nanotechnologies) [JP/JP]; 〒8140001 福
岡県福岡市早良区百道浜 2 丁目 1 番 2 2 号
Fukuoka (JP).
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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 1 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 八尋
正幸(YAHIRO Masayuki) [JP/JP]; 〒8140001 福岡県

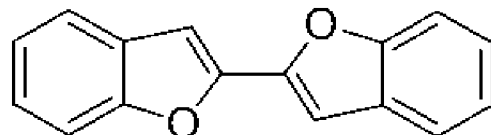
福岡市早良区百道浜 2 丁目 1 番 2 2 号 財団法人
九州先端科学技術研究所内 Fukuoka (JP).

- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 瀧宮 和男
(TAKIMIYA Kazuo) [JP/JP]; 〒7398527 広島県東広
島市鏡山 1-4-1 国立大学法人広島大学大
学院工学研究院内 Hiroshima (JP). 安達 千波矢
(ADACHI Chihaya) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市
東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州
大学内 Fukuoka (JP). 垣添 勇人(KAKIZOE Yuto)
[JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目
1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka
(JP). 池田 征明(IKEDA Masaaki) [JP/JP]; 〒1158588
東京都北区志茂 3-3-1-1 2 日本化薬株式
会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 新見 一
樹(NIIMI Kazuki) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志
茂 3-3-1-1 2 日本化薬株式会社 機能化
学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA Kiyoshi et al.); 〒
1408776 東京都品川区東品川 2 丁目 2 番 2 4 号
天王洲セントラルタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL, AND ORGANIC ELECTRONICS DEVICE

(54) 発明の名称: 有機半導体材料及び有機エレクトロニクスデバイス



(1)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a practical organic electronics device exerting high light-emission efficiency and charge mobility, examples of the organic electronics device being an organic field-effect transistor and an organic light-emitting transistor. The present invention provides an organic semiconductor material having the basic skeleton of dibenzofurans represented by formula (1) (wherein a 6,6'-didecyl-2,2'-dinaphtho[2,3-b]furan is excluded therefrom), and an organic electronics device using said organic semiconductor material.

(57) 要約: 本発明は、発光効率や電荷移動度が高く、実用的な有機エレクトロニクスデバイス、特に有機電界効果トランジスタや有機発光トランジスタを提供することを目的とする。本発明は、下記式(1)で表されるジベンゾフラン系基本骨格を有する有機半導体材料(ただし、6,6'-ジデシル-2,2'-ジナフト[2,3-b]フランは除く)、及び、前記有機半導体材料を用いた有機エレクトロニクスデバイスを提供するものである。

WO 2012/165612 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロ
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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機半導体材料及び有機エレクトロニクスデバイス 技術分野

[0001] 本発明は、有機薄膜半導体材料及び有機エレクトロニクスデバイスに関する。詳しくは特定の有機複素環式化合物により形成される有機エレクトロニクスデバイスであり、更に詳しくは特定の有機複素環式化合物により形成される有機トランジスタ、有機発光トランジスタ、有機発光素子に関する。

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デバイスで、大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な印刷手法を用いることができることが挙げられる。代表的なデバイスとしては有機エレクトロルミネッセンス素子、有機トランジスタ素子、有機太陽電池素子などが挙げられる。有機エレクトロルミネッセンス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。有機太陽電池素子などは安価なエネルギー源として、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へと盛んな研究開発がなされている。

[0003] この中で電界効果トランジスタは、一般に、基板上の半導体材料にソース電極、ドレイン電極、及びこれらの電極と絶縁体層を介してゲート電極等を設けた構造から成る。現在、電界効果トランジスタには、シリコンを中心とする無機系の半導体材料が使用されており、特にアモルファスシリコンを用いて、ガラス等の基板上に作製された薄膜トランジスタはディスプレイ等に幅広く用いられている。このような無機系の半導体材料を用いた場合は、電界効果トランジスタの製造時に高温や真空中で処理する必要がある、用いる基板としては耐熱性に劣るフィルムやプラスチック等を利用する事が出来ず、また高額な設備投資や、製造に多くのエネルギーを要するため、コストが高

いものとなり、その応用範囲が制限されている。電界効果トランジスタの製造時に高温処理を必要としない有機半導体材料を用いた電界効果トランジスタの開発も盛んに行われている。低温プロセスで電界効果トランジスタの製造が可能であり、使用可能な基板材料の範囲が拡大される。その結果、よりフレキシブルで、且つ軽量で、壊れにくい電界効果トランジスタの作製が可能となってきた。

[0004] また一对の電極間に挟まれた有機化合物を含む薄膜中に、電子と正孔を注入し、薄膜中で電子と正孔が再結合することにより発光材料が励起されて発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子の開発が進められている。この素子は自発光型であることから視野角依存性が小さく視認性に優れ、薄型軽量化も容易であることからフラットパネルディスプレイへ採用され注目が集まっている。

さらに近年、トランジスタの機能と発光素子の機能を併せ持った、有機発光トランジスタの開発が行われている。これは有機トランジスタの有機半導体層にソース電極から正孔を、ドレイン電極から電子を注入し、半導体層中で再結合させ、その半導体層自体から発光を得、ゲート電流の電界で発光を制御するものである。2つの素子を別々に作製するよりも、製造コストや光を取り出す開口率の面から有利であると考えられている（特許文献1、非特許文献1、非特許文献2）。

[0005] 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。

[0006] 中でも、ビベンゾフラン系化合物は、医薬関係、蛍光染料、製造プロセス等の検討がなされているが（非特許文献3、特許文献2）、有機半導体としては、ほとんど活用されていない。現状では有機半導体として、硫黄類縁体であるビベンゾチオフェン誘導体が若干検討されているのみである（特許文献3、非特許文献4、5）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-176494号公報

特許文献2：Ger. Offen. (1973), DE2238734A
1

特許文献3：特開2010-53094号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Science, 2000, 290, 963-965

非特許文献2：Phys. Rev. Lett., 91, 157406
(2003)

非特許文献3：J. Heterocyclic Chem., 23, 1
277 (1986)

非特許文献4：Heterocycles, Vol. 74, 2007,
763-769

非特許文献5：J. Mater. Chem., 2008, 18, 3
442-3447

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 発光効率や電荷移動度が高く、実用的な有機エレクトロニクスデバイス、特に有機電界効果トランジスタや有機発光トランジスタを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

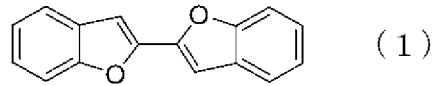
[0010] 本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、半導体材料として特定の有機複素環式化合物を用いることにより、電荷移動速度が速い電界効果トランジスタや、発光効率の良好な発光トランジスタ等の有機エレクトロニクスデバイスが得られる事を見だし、本発明を完成させるに至った。

[0011] すなわち、本発明は、

(1) 下記式(1)で表わされるジベンゾフラン系基本骨格を有する有機半導体材料；

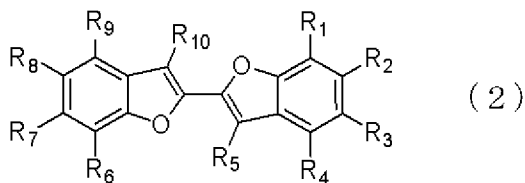
ただし、6, 6'-ジデシル-2, 2'-ビナフト[2, 3-b]フランは除く。

[化1]



(2) 前記有機半導体材料が、下記一般式(2)で表わされる有機半導体材料である(1)に記載の有機半導体材料。

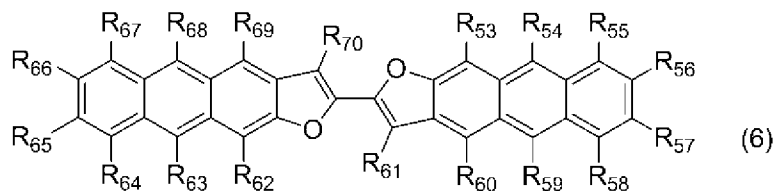
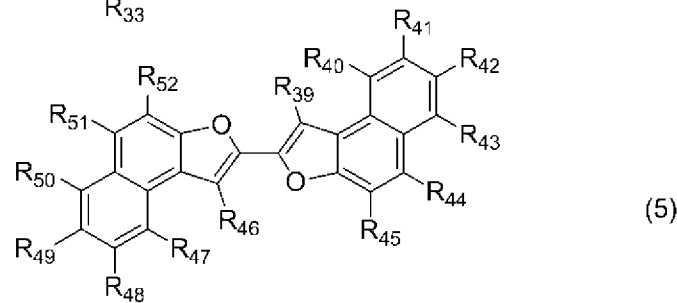
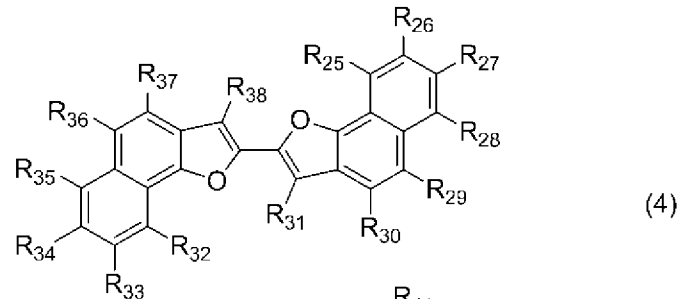
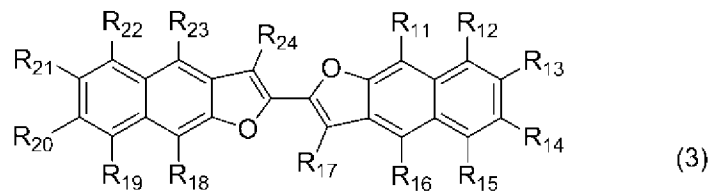
[化2]



(式中、 $R_1 \sim R_{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を表わす。 $R_1 \sim R_{10}$ の置換基は近接する置換基同士が互いに連結して脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を有してもよい環を形成することができる。)

(3) 前記有機半導体材料が、下記一般式(3)～(6)からなる群から選ばれる式で表わされる有機半導体材料である(2)に記載の有機半導体材料。

[化3]



(式中、 $R_{11} \sim R_{70}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を表わす。 $R_{11} \sim R_{70}$ の置換基は近接する置換基同士が互いに連結して脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を有してもよい環を形成することができる。)

(4) $R_{11} \sim R_{70}$ が全て水素原子である(3)に記載の有機半導体材料。

(5) (1)～(4)のいずれか一項に記載の有機半導体材料を用いた有機エレクトロニクスデバイス。

(6) 前記デバイスが、有機トランジスタである(5)に記載の有機エレクトロニクスデバイス。

(7) 前記デバイスが、発光トランジスタである(5)に記載の有機エレクトロニクスデバイス。

トロニクスデバイス。

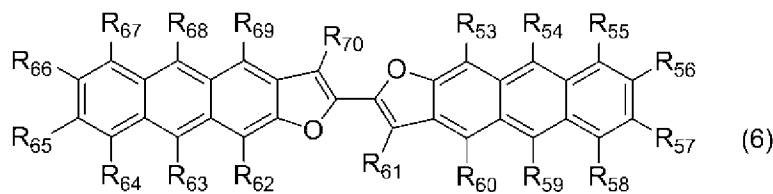
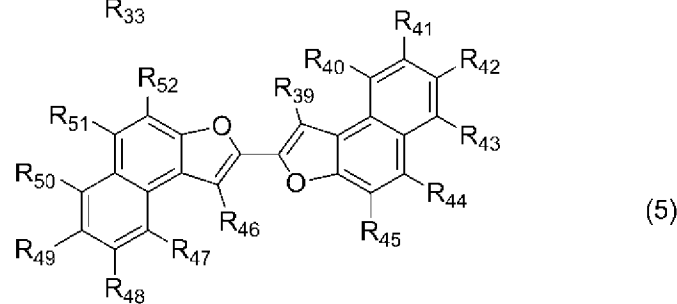
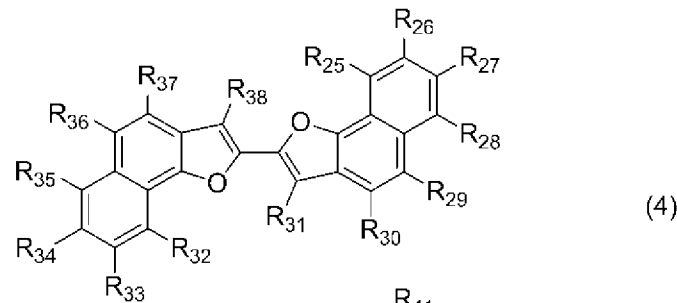
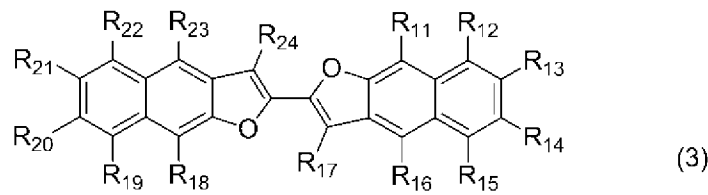
(8) 有機トランジスタである前記有機エレクトロニクスデバイスが、基板上にソース、ドレイン及びゲートの3電極、絶縁体層並びに有機半導体層が設けられ、ソースドレイン間の電流はゲート電極に電圧を印加することによりコントロールされ、前記有機半導体層は、(1)～(4)のいずれか一項に記載の有機半導体材料を含む、(6)に記載の有機エレクトロニクスデバイス。

(9) ソースドレイン間を流れる電流を利用した発光を、ゲート電極に電圧を印加することによってコントロールする(7)に記載の有機エレクトロニクスデバイス。

(10) (1)～(4)のいずれか一項に記載の有機半導体材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子。

(11) 下記一般式(3)～(6)からなる群から選ばれる式で表わされる有機半導体材料の単結晶。

[化4]



(式中、 $R_{11} \sim R_{70}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を表わす。 $R_{11} \sim R_{70}$ の置換基は近接する置換基同士が互いに連結して脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を有してもよい環を形成することができる。)

(12) $R_{11} \sim R_{70}$ が全て水素原子である(11)に記載の有機半導体材料の単結晶、
に関する。

発明の効果

[0012] 半導体材料として上記式(1)の骨格を有する化合物を用いることにより、実用的な半導体特性をもつトランジスタを作製することができ、発光効率

の高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られ、電子移動度と発光効率を兼ね備えた発光トランジスタが得られる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、電界効果トランジスタの一態様を示す概略図である。

[図2]図2は、電界効果トランジスタの一態様（トップコンタクト型）を製造する為の工程の概略図である。

[図3]図3は、実施例で得られたトップコンタクト型有機トランジスタ素子のドレイン電流－ドレイン電圧曲線である。

[図4]図4は、実施例で得られたトップコンタクト型有機トランジスタ素子のゲート電圧－ドレイン電流曲線である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下において、本発明を詳細に説明する。

本発明は特定の有機複素環式化合物を半導体材料として用いることにより、優れた特性を有する有機エレクトロニクスデバイス、特に有機トランジスタ、発光トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

[0015] 先ず、上記式（１）で表される骨格を有する化合物について説明する。

本発明の有機半導体材料は、有機半導体材料の化合物中に前記式（１）のジベンゾフラン系骨格を有していればよい。具体的には、前記化合物は一般式（２）で表わすことができる。ここで、一般式（２）中、 $R_1 \sim R_{10}$ は水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を表す。

$R_1 \sim R_{10}$ の置換基は、近接する置換基同士が互いに連結して脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を有してもよい環を形成することができる。上記脂肪族炭化水素基とは、飽和又は不飽和の直鎖、分岐鎖又は環状の脂肪族炭化水素基であり、好ましくは飽和又は不飽和の直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基であり、さらに好ましくは飽和又は不飽和の直鎖の脂肪族炭化水素基である。脂肪族炭化水素基の炭素数は通常 $C_{1} - C_{36}$ であり、好ましくは $C_{1} - C_{24}$ 、さらに好ましくは $C_{1} - C_{20}$ 、最も好ましくは $C_{1} - C_{12}$ であ

る。この脂肪族炭化水素基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0016] 直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、*i s o*ープロピル、*n*ーブチル、*i s o*ーブチル、*t*ーブチル、*n*ーペンチル、*i s o*ーペンチル、*t*ーペンチル、*s e c*ーペンチル、*n*ーヘキシル、*i s o*ーヘキシル、*n*ーヘプチル、*s e c*ーヘプチル、*n*ーオクチル、*n*ーノニル、*s e c*ーノニル、*n*ーデシル、*n*ーウンデシル、*n*ードデシル、*n*ートリデシル、*n*ーテトラデシル、*n*ーペンタデシル、*n*ーヘキサデシル、*n*ーヘプタデシル、*n*ーオクタデシル、*n*ーノナデシル、*n*ーエイコシル、ドコシル、*n*ーペンタコシル、*n*ーオクタコシル、*n*ートリコンチル、5ー(*n*ーペンチル)デシル、ヘネイコシル、トリコシル、テトラコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、ノナコシル、*n*ートリアコンチル、スクアリル、ドトリアコンチル、ヘキサトリアコンチル等が挙げられる。

また、環状の飽和脂肪族炭化水素基の具体例としては、シクロヘキシル、シクロペンチル、アダマンチル、ノルボルニル等が挙げられる。

[0017] 直鎖又は分岐鎖の不飽和脂肪族炭化水素基の具体例としてはビニル、アリル、エイコサジエニル、11, 14ーエイコサジエニル、ゲラニル(トランスー3, 7ージメチルー2, 6ーオクタジエンー1ーイル)、ファルネシル(トランス、トランスー3, 7, 11ートリメチルー2, 6, 10ードデカトリエンー1ーイル)、4ーペンテニル、1ープロピニル、1ーヘキシニル、1ーオクチニル、1ーデシニル、1ーウンデシニル、1ードデシニル、1ーテトラデシニル、1ーヘキサデシニル、1ーノナデシニル等が挙げられる。

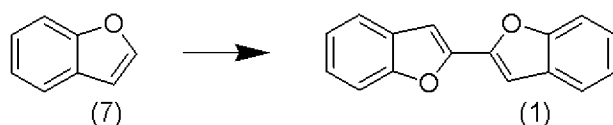
飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基とは、飽和のアルキル基、炭素ー炭素二重結合を含むアルケニル基及び炭素ー炭素三重結合を含むアルキニル基が含まれる。この中では、アルキル基又はアルキニル基が好ましく、アルキル基がさらに好ましい。なお、脂肪族炭化水素残基には、これらの飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基を組み合わせたもので、すなわち脂肪族炭化水素基中の部位に炭素ー炭素二重結合、炭素ー炭素三重結合を同時に含む場合も全

て含まれる。

[0018] 上記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、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子であり、さらに好ましくはフッ素原子及び臭素原子である。

[0019] 下記式（１）で表される骨格を有する化合物は、例えば特許文献３、非特許文献４に記載の方法で得ることができる。すなわち下記反応式の様に対応するベンゾフラン誘導体（７）を塩基存在下で縮合することにより１段階の反応で得ることができる。

[0020] [化5]



[0021] すなわち、低温条件にて *n*-ブチルリチウム等の塩基の存在下、ベンゾフラン誘導体のリチオ化を行い、そこに塩化第一銅等を添加し、反応することにより式（１）で表わされる骨格を有する化合物を得ることができる。

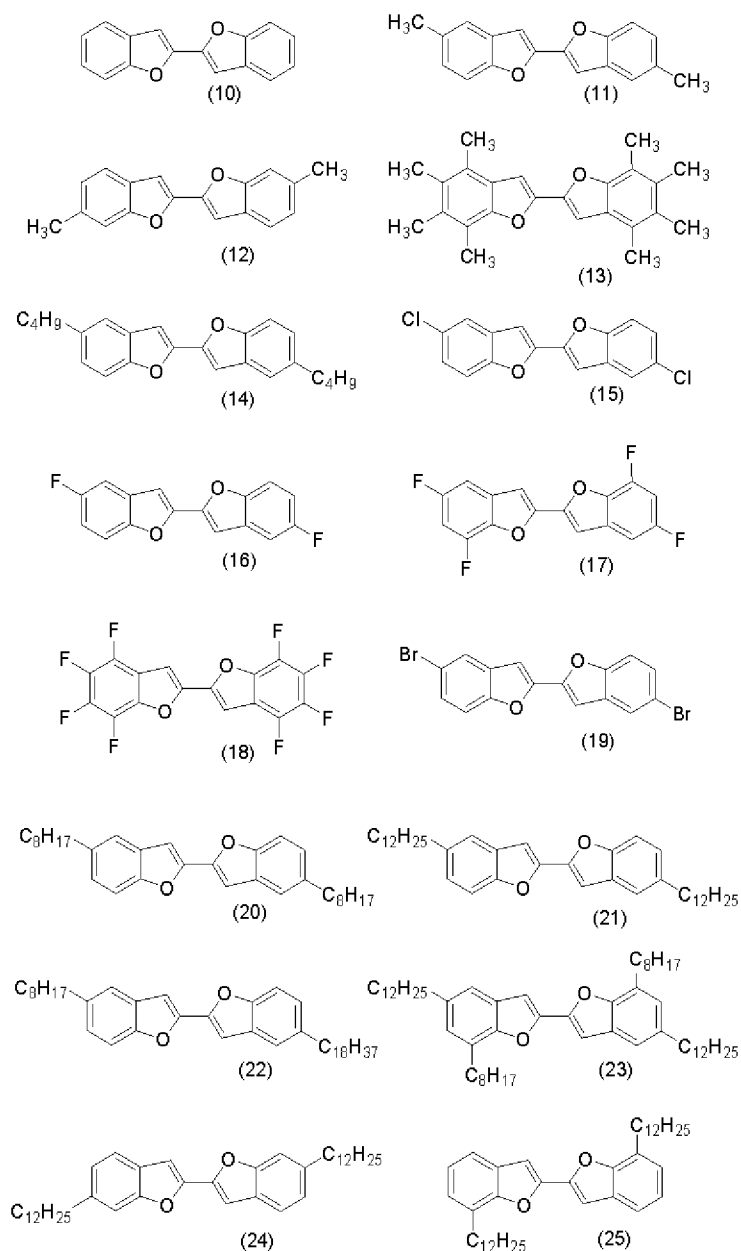
当該化合物の精製方法は、特に限定されず、再結晶、カラムクロマトグラフィー、及び真空昇華精製等の公知の方法が採用できる。また必要に応じてこれらの方法を組み合わせて用いてもよい。

[0022] この精製の際に式（１）で表わされる骨格を有する化合物の単結晶を得ることができる。単結晶とは結晶固体中において、結晶軸の方向が変わらない結晶を言う。その作製方法として、溶液から成長させる方法（溶液法）と、気相から成長させる方法（気相法）とがある。溶液法では式（１）で表わされる骨格を有する化合物を溶媒に溶かし、溶液をゆっくりと冷却したり、溶媒を徐々に蒸発させることで結晶を発生・成長させる。この時に種結晶を入れて、結晶成長の促進させることができる。また気相法では管状の高温炉中、ヒーターに温度差を設け、高温部で昇華させた式（１）で表わされる骨格を有する化合物をアルゴンなどの不活性ガスフローにて低温部に輸送し、結晶を成長させる方法である。この時にヒーター温度とフローレートを調整す

ることにより単結晶を得ることができる。

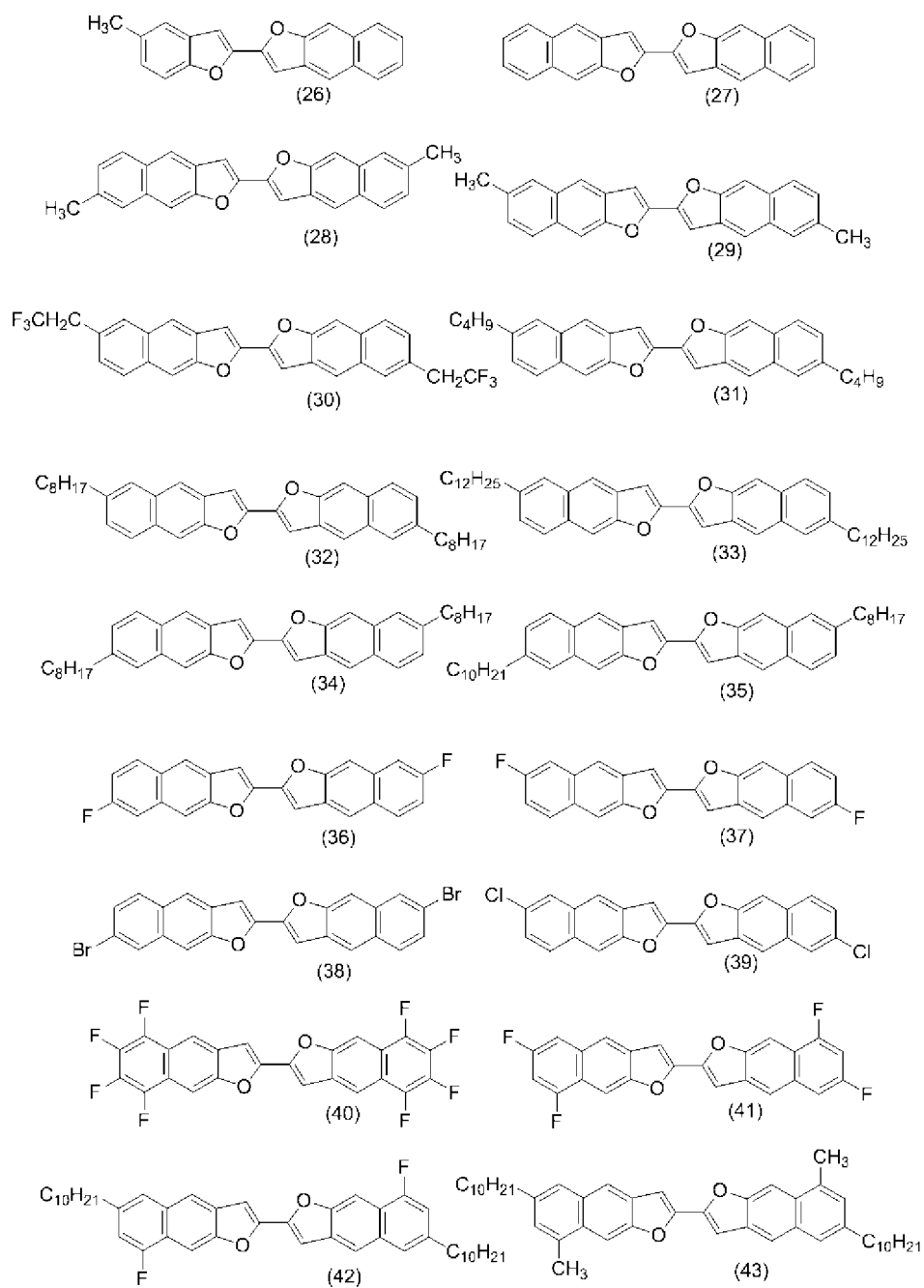
[0023] 式(1)で表わされるジベンゾフラン系骨格を有する化合物の具体例を以下に示す。

[0024] [化6]



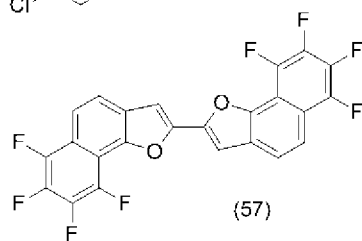
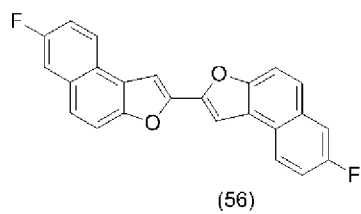
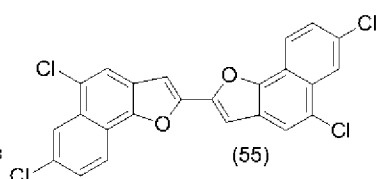
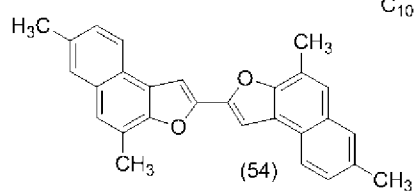
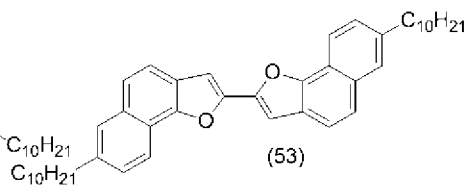
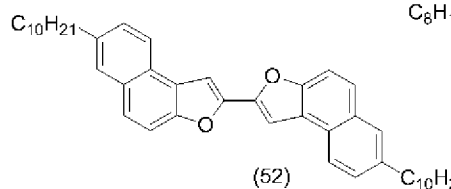
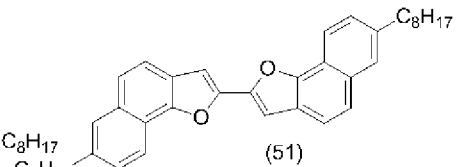
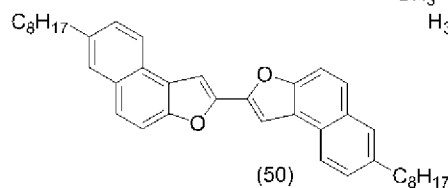
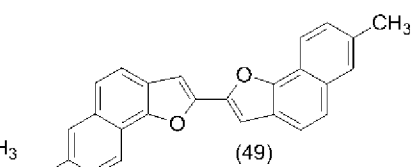
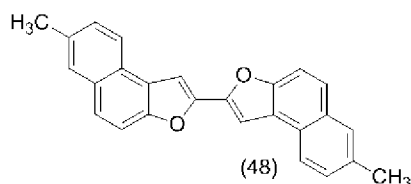
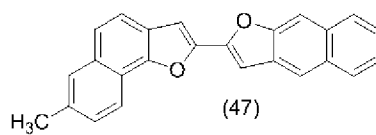
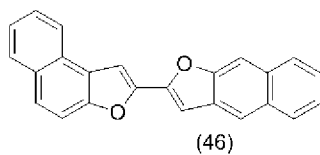
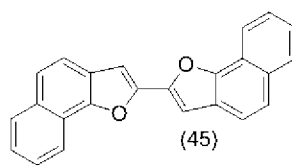
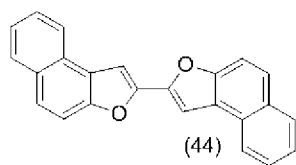
[0025]

[化7]



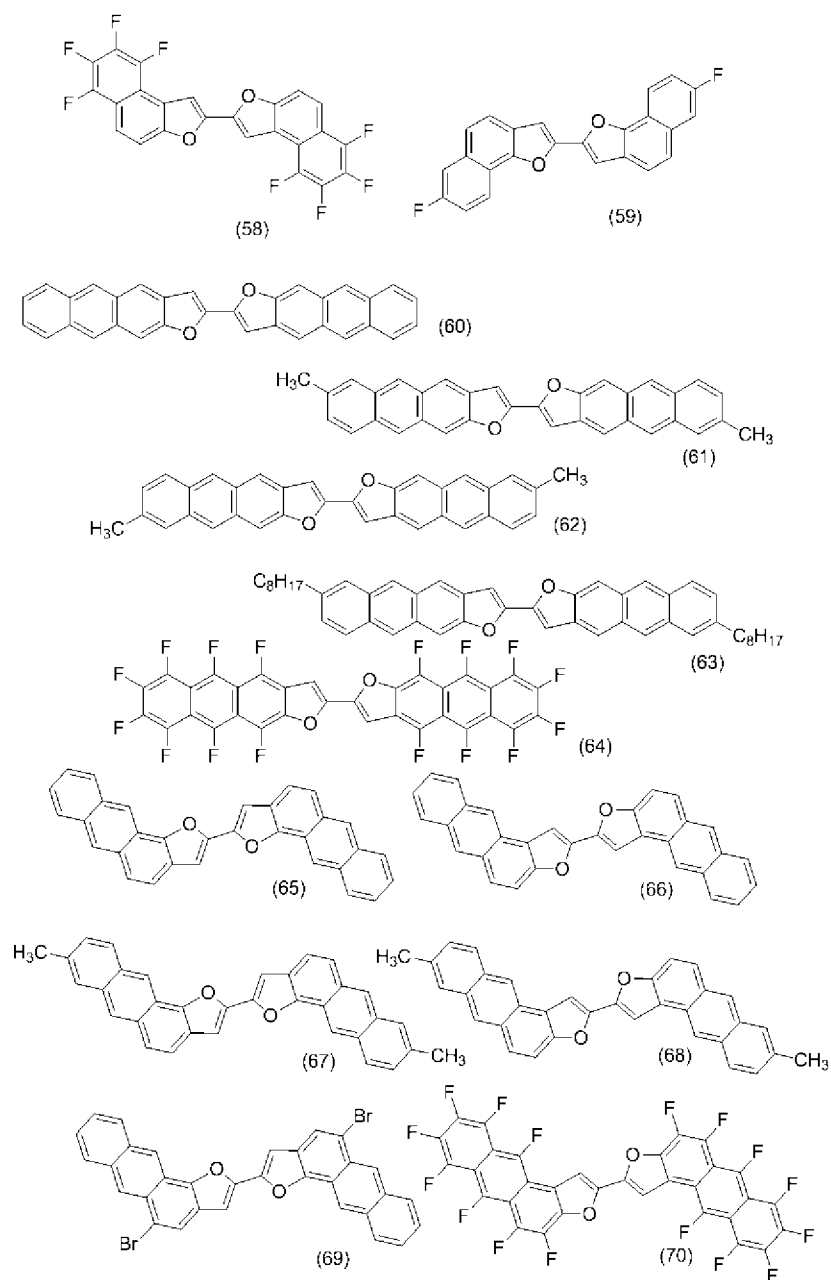
[0026]

[化8]

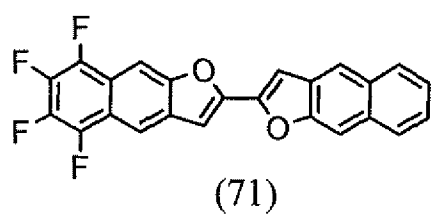


[0027]

[化9]



[化10]



[0028] 次に本発明の式（１）で表わされる骨格を有する化合物を適用できる有機エレクトロニクスデバイスについて説明する。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）で表わされる骨格を有す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ことができる。有機エレクトロニクスデバイスとして、例えば有機トランジスタ、発光トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンス素子、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。

[0029] 本発明の式（１）で表わされる骨格を有する複素環式化合物を有機トランジスタ素子や発光トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンス素子、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、前記化合物が半導体特性を示す有機半導体化合物である必要がある。

[0030] まず有機トランジスタについて詳しく説明する。

有機トランジスタは、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。

[0031] 一般に、有機トランジスタ素子はゲート電極が絶縁膜により絶縁されている構造（Metal-Insulator-Semiconductor；MIS構造）がよく用いられる。絶縁膜に金属酸化膜を用いるものはMOS構造と呼ばれる。他には、ショットキー障壁を介してゲート電極が形成されている構造、すなわちMES構造もあるが、有機半導体材料を用いた有機トランジスタの場合、MIS構造がよく用いられる。

[0032] 以下、図を用いて本発明による有機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、本発明の有機トランジスタ（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（S I T）の模式図である。このS I T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。したがって、S I Tは、大電流を流す、高速のスイッチングを行う等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基板が設けられる。

[0033] 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必要がある。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 $1\mu\text{m}$ ～ 10mm であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ 5mm である。

[0034] 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。

ソースとドレイン電極間の距離（チャンネル長）は、素子の特性を決める重要なファクターである。該チャンネル長は、通常 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。チャンネル長が短ければ取り出せる電流量は増えるが、逆にリーク電流などが発生するため、適正なチャンネル長が必要である。ソースとドレイン電極間の幅（チャンネル幅）は通常 $10 \sim 10000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $100 \sim 5000 \mu\text{m}$ となる。またこのチャンネル幅は、電極の構造をくし型構造とすることなどにより、さらに長いチャンネル幅を形成することが可能で、必要な電流量や素子の構造などにより、適切な長さに調整すればよい。ソース及びドレイン電極のそれぞれの構造（形）について説明する。ソースとドレイン電極の構造はそれぞれ同じであっても、異なってもよい。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製し、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 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 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。

[0035] 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。

[0036] 半導体層2の材料として、本発明の式(1)で表わされる骨格を有する複素環式化合物又はその化合物を含む組成物を用いることができる。それを上述した方法を用いて、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は複数の層から構成されてもよい。

有機トランジスタに、上記の式(1)で表わされる骨格を有す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ことができる。該式(1)で表される骨格を有する複素環式化合物又はその化合物を含む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て薄膜を形成することができる。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)で表される骨格を有する複数の複素環式化合物の混合物よりも、単一の前記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質量%、好ましくは0.05～5質量%、より好ましくは0.1～3質量%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。

[0037] 有機トランジスタには、例えば基板層と絶縁膜層や絶縁膜層と半導体層の間や素子の外面に必要な応じて他の層を設けることができる。例えば、有機半導体層上に直接、又は他の層を介して、保護層を形成すると、湿度などの外気の影響を小さくすることができ、また、素子のON/OFF比を上げることができるなど、電気的特性を安定化できる利点もある。

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、有機エレクトロルミネッセンス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100 nm～1 mmである。

[0038] 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、有機トランジスタ素子としての特性を向上させることが可能である。例えば基板表面の親水性／疎水性の度合いを調整することにより、その上に成膜される膜の膜質を改良しうる。特に、有機半導体材料は分子の配向など膜の状態によって特性が大きく変わることがある。そのため、基板などへの表面処理によって、基板などとその後に成膜される有機半導体層との界面部分の分子配向が制御されること、また基板や絶縁体層上のトラップ部位が低減されることにより、キャリア移動度等の特性が改良されるものと考えられる。

トラップ部位とは、未処理の基板に存在する例えば水酸基のような官能基を指し、このような官能基が存在すると、電子が該官能基に引き寄せられ、この結果としてキャリア移動度が低下する。したがって、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・ブロジェット膜の形成処理；その他の絶縁体や半導体の薄膜の形成処理；機械的処理；コロナ放電などの電氣的処理；又は、繊維等を利用したラビング処理等が挙げられる。

[0039] 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。

[0040] 次に、本発明に係る有機トランジスタ素子の製造方法について、図1の態様例Bに示すトップコンタクト型有機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有機トランジスタ等にも同様に適用しうるものである。

[0041] (有機トランジスタの基板及び基板処理について)

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

[0042]（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。また、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィの手法、及びこれら手法を複数組み合わせた手法を利用し、パターニングすることも可能である。ゲート電極 5 の膜厚は、材料によっても異なるが、通常 $0.1\ \text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5\ \text{nm} \sim 5\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1\ \text{nm} \sim 3\ \mu\text{m}$ である。また、ゲート電極と基板を兼ねる場合は上記の膜厚より大きくてもよい。

[0043]（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。例えばスピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、キャスト、バーコート、ブレードコーティングなどの塗布法、スクリーン印刷、オフセット印刷、インクジェット等の印刷法、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービー

ム法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法、CVD法などのドライプロセス法が挙げられる。その他、ゾルゲル法やアルミニウム上のアルマイト、シリコン上の二酸化シリコンのように金属上に酸化物膜を形成する方法等が採用される。尚、絶縁体層と半導体層が接する部分においては、両層の界面で半導体を構成する分子、例えば上記式(1)で表される骨格を有す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0.1nm~100μmであり、好ましくは0.5nm~50μmであり、より好ましくは5nm~10μmである。

[0044] (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)で表される骨格を有する複素環式化合物の一種又はその化合物を含む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。

[0045] なお、本発明の上記式(1)で表される骨格を有す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。また単結晶の有機半導体を用いる時は基板上にて直接単結晶薄膜を成長させることや、前記の方法で作製した単結晶薄膜を基板上に静電気力等で貼り付けることで有機半導体層を形成することができる。

[0046] 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絶縁体層に付着(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 $1.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 以下、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下である。また、蒸着時の絶縁体層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、注意深く絶縁体層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、蒸発させ絶縁体層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絶縁体層に付着させるスパッタリング法を用いてもよい。

[0047] 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)で表わされる骨格を有す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、絶縁体層に塗布する。塗布の方法としては、キャストリング、スピンコーティング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤバーコーティング、スプレーコーティング等のコーティング法や、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィーの手法等、さらにはこれらの手法を複数組み合わせた方法を採用しうる。

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

製膜時における塗付される絶縁体層や組成物の温度などの環境も重要で、絶縁体層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、注意深く絶縁体層及び組成物の温度を選択するのが好ましい。蒸着時の絶縁体層温度は通常、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。

[0048] また単結晶の有機半導体を用いる時は基板上にて直接単結晶薄膜を成長させることや、前記の方法で作製した単結晶薄膜を基板上に静電気力等で貼り付けることで有機半導体層を形成することができる。

[0049] これら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。

[0050] このように形成された有機半導体層（図2（4）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製時にはこの熱処理を行うことが特性の向上の為に効果的である。当該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。

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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] （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（5）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。

[0054] （保護層について）

有機半導体層上に保護層7を形成すると、外気の影響を最小限にでき、また、有機薄膜トランジスタの電気的特性を安定化できるという利点がある（図2（6）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。有機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。

[0055] 本発明によれば、上記式(1)で表される骨格を有す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。したがって、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。

[0056] 有機トランジスタは、メモリー回路素子、信号ドライバー回路素子、信号処理回路素子などのデジタル素子やアナログ素子としても利用できる。さらにこれらを組み合わせることによりICカードやICタグの作製が可能となる。更に、本発明の薄膜トランジスタは化学物質等の外部刺激によりその特性に変化を起こすことができるので、FETセンサーとしての利用も可能である。

[0057] 次に有機エレクトロルミネッセンス素子を詳しく説明する。

有機エレクトロルミネッセンス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。以下に有機エレクトロルミネッセンス素子の好ましい態様を記載する。

有機エレクトロルミネッセンス素子とは、陽極と陰極との電極間に、1層又は複数層の有機薄膜が形成された、電気エネルギーにより発光する素子である。

有機エレクトロルミネッセンス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（NE SA）、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NE SA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300Ω/□以下のITO基板であれば素子電

極として機能するが、数 $\Omega/\square$ 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5～500nm、好ましくは10～300nm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。

[0058] 有機エレクトロルミネッセンス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～数 $\Omega/\square$ 程度が好ましい。膜厚は通常5～500nm、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製することが好ましい。透明の基板としてはガ

ラス基板やポリマー基板が挙げられる。ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラス、石英などが用いられ、機械的・熱的強度を保つのに十分な厚みがあればよく、0.5 mm以上の厚みが好ましい。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよく、無アルカリガラスの方が好ましい。このようなものとして、 SiO_2 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。

[0059] 有機エレクトロルミネッセンス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)で表される骨格を有す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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 正孔注入層及び輸送層は、正孔輸送材料を単独で、又は二種類以上の該材料の混合物を積層することにより形成される。正孔輸送材料としては、N、N'-ジフェニル-N、N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン、N、N'-ジナフチル-N、N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)又はビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体やポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましく使用できる。素子作製に必要な薄膜を形成し、電極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる物質であれば特に限定されるものではない。正孔注入性を向上するための、正孔輸送層と陽極の間に設ける正孔注入層としては、フタロシアニン誘導体、m-MTDATA等のスターバーストアミン類、高分子系ではPEDOT等のポリチオフェン、ポリビニルカルバゾール誘導体等で作製されたものが挙げられる。

[0064] 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。

[0065] 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、バソキュ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。

[0066] 発光層とは、発光する有機薄膜の意味であり、例えば強い発光性を有する正孔輸送層、電子輸送層又はバイポーラー輸送層であると言える。発光層は、発光材料（ホスト材料、ドーパント材料など）により形成されていればよく、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の材料の組み合わせであってもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれてい

ても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。発光層として例えば前述の正孔輸送層や電子輸送層が挙げられる。発光層に使用される材料としては、カルバゾール誘導体、アントラセン誘導体、ナフタレン誘導体、フェナントレン誘導体、フェニルブタジエン誘導体、スチリル誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、テトラセン誘導体、ペリレン誘導体、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体ポルフィリン誘導体や燐光性金属錯体（I r 錯体、P t 錯体、E u 錯体など）などが挙げられる。

[0067] 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、スピンドーティング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤバーコーティング、スプレーコーティング等のコーティング法や、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィーの手法等、さらにはこれらの手法を複数組み合わせた方法を採用しうる。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、0.5～5000 nmの間から選ばれる。好ましくは1～1000 nm、より好ましくは5～500 nmである。

[0068] 有機エレクトロルミネッセンス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）で表される骨格を有す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。

[0069] 有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記式（1）で表される骨格を有す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）で表わされる骨格を有す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。

[0070] 有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記式（１）で表される骨格を有す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、ナフタリイミド誘導体、ナフタル酸誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キノキサリン誘導体、トリフェニルアミン類、ビス（Ｎ－アリルカルバゾール）又はビス（Ｎ－アルキルカルバゾール）類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体に代表される複素環化合物などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらは単独でも用いられるが、異なる材料を積層又は混合しても使用することができる。

[0071] 上記式（１）で表される骨格を有す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－ジメチルアミノスチリル）－４Ｈ－ピラン（ＤＣＭ）やその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、スクアリリウム化合物、ビオランロン化合物、ナイルレッド、５－シアノピロメテン－ＢＦ₄錯体等のピロメテン誘導体、さらに燐光材料としてアセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするＥｕ錯体や、Ｉｒ錯体、Ｒｕ錯体、Ｐｔ錯体、Ｏｓ錯体などのポルフィリン、オルトメタル金属錯体などを用いることができるが特にこれらに限定されるものではない。また２種類のドーパント材料を混合する場合はルブレンのようなアシストドーパントを用いてホスト色素からのエネルギーを効率良く移動して色純度の向上した発光を得

ることも可能である。いずれの場合も高輝度特性を得るためには、蛍光量子収率が高いものをドーピングすることが好ましい。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられる薄膜の形成方法は、上記の式(1)で表わされる骨格を有す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、スピンコーティング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤバーコーティング、スプレーコーティング等のコーティング法や、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプ

リソグラフィ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。

[0075] 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（スピンコート、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。

[0076] 有機エレクトロルミネッセンス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。

[0077] 本発明の式（1）で表わされる骨格を有する複素環式化合物を用いると、発光効率が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス表示装置を得る事ができる。

[0078] 次に発光トランジスタを説明する。有機トランジスタと有機エレクトロルミネッセンス素子を融合した発光トランジスタはディスプレイにおける駆動回路と発光部分が一体化した構造をもち、駆動トランジスタ回路の専有面積を低減することができ、表示部の開口率を上げることができる。つまり部品点数の低減が可能で作製プロセスが単純になることで、さらにコストの安いディスプレイが得られることになる。原理的には有機トランジスタのソース

及びドレイン電極から、それぞれ電子・正孔を有機発光材料中に同時に注入し、再結合させることにより発光させる。発光量の調整はゲート電極からの電界によって制御することになる。

[0079] その構造は有機トランジスタの項で述べたものと同様でよく、有機トランジスタ用半導体層の構成に代わり発光トランジスタ材料を用いることができる。半導体化合物の特性により適宜使用する材料やプロセスを選択することができ、光を外部に取り出す為の構成が望ましい。通常の有機トランジスタでは電子又は正孔の片方だけを注入するのみで良いが、本発光トランジスタの場合は半導体層中での電子と正孔の結合により発光する為、電極から効果的な電荷の注入・結合・発光を促す構造であることが好ましい。

[0080] (光電変換素子について)

本発明の式(1)で表わされる骨格を有す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。

[0081] (有機太陽電池素子について)

本発明の式(1)で表わされる骨格を有す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、発電変換効率の問題となっている。

開発が進めば、本発明の式(1)で表わされる骨格を有す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。

[0082] (有機半導体レーザー素子について)

本発明の式(1)で表わされる骨格を有する複素環式化合物は有機半導体特性及び発光性を有する化合物であることから、有機半導体レーザー素子としての利用が期待される。すなわち、本発明の式(1)で表わされる骨格を有す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できれば、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)で表わされる骨格を有す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)が起こることが期待される。

実施例

[0083] 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

[0084] 合成例 1

2-ブロモ-3-メトキシナフタレン(化合物102)の合成

[化11]

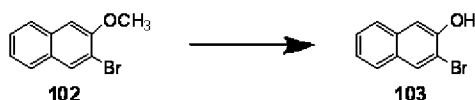


窒素雰囲気下において、1.67Mのn-BuLiヘキサン溶液(186 ml、0.31 mol)を、THF(350 ml)中の2-メトキシナフタレン(化合物101、47 g、0.3 mol)に-78℃で滴下した。混合物を1.5時間室温で攪拌後、-78℃で1,2-ジブロモエタン(27.2 ml、0.32 mol)を加え、攪拌を48時間室温で続けた。得られた混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(100 ml)を加え、次いでTHFで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層をMgSO₄で乾燥し、真空濃縮した。残渣から化合物102の2-ブロモ-3-メトキシナフタレン(73 g、粗製、定量的)が黄色の固体として得られた。

EIMS(70 eV) m/z = 236(M⁺)

[0085] 2-ブロモ-3-ヒドロキシナフタレン(化合物103)の合成

[化12]



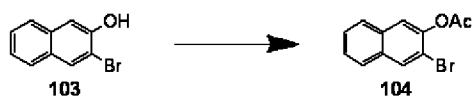
窒素雰囲気下において、DCM(60 ml)中のBBr₃(100 g、0.4 mol)を、DCM中の粗製の2-ブロモ-3-メトキシナフタレン(化合物102、70 g、ほぼ0.3 mol)に-78℃で滴下した。攪拌を12時間室温で続けた後、混合物を0℃で氷(100 g)に加えた。得られた混合物をDCMで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層をMgSO₄で乾燥し、真空濃縮した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー(R_f: 0.5、クロロホルム)で精製し、ヘキサンから再結晶化を2回して、化合物103の2-ブロモ-3-ヒドロキシナフタレン(粗製、28.3 g、43%)を白色の固体として得た。

¹H-NMR(270 MHz, CDCl₃) δ 5.61(s, 1H), 7.34(dd, 1H, J = 8.0 Hz, 7.9 Hz), 7.38(s, 1H), 7.44(dd, 1H, J = 8.0 Hz, 7.9 Hz), 7.68(d, 2H, J = 7.6 Hz), 8.01(s, 1H)

EIMS(70 eV) m/z = 222(M⁺)

[0086] 2-アセチルオキシ-3-ブロモナフタレン（化合物104）の合成

[化13]



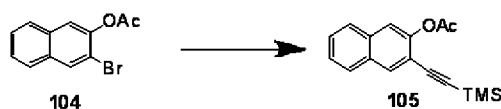
窒素雰囲気下において、 Ac_2O （12 ml、130 mmol）を、DCM（300 ml）中の粗製の2-ブロモ-3-ヒドロキシナフタレン（化合物103、28 g、ほぼ125 mmol）及びピリジン（33 ml、0.4 mol）に0℃で加えた。攪拌を5時間室温で続けた後、混合物を4 N塩酸（100 ml）に加えた。得られた混合物をDCMで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層を MgSO_4 で乾燥し、真空濃縮した。残渣をヘキサンから再結晶化することにより精製して、化合物104の2-アセチルオキシ-3-ブロモナフタレン（27.5 g、ほぼ85%）を白色の固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) δ 2.40 (s, 1H), 7.45–7.52 (multiplet, 2H), 7.59 (s, 1H), 7.74–7.78 (multiplet, 2H), 8.11 (s, 1H), 8.10 (s, 1H)

EIMS (70 eV) m/z = 264 (M^+)

[0087] 2-アセチルオキシ-3-（トリメチルシリルエチニル）ナフタレン（化合物105）の合成

[化14]



窒素雰囲気下において、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ （3.6 g、5 mmol、5 mol%）、 CuI （1.9 g、10 mmol、10 mol%）及びTMSA（17.4 ml、0.12 mol）を、DMF（130 ml）及びTEA（130 ml）中の2-アセチルオキシ-3-ブロモナフタレン（化合物104、26 g、0.1 mol）の脱気溶液に加えた。攪拌を17時間60℃で続けた後、混合物を0℃において4 N塩酸水溶液で中和した。得られた

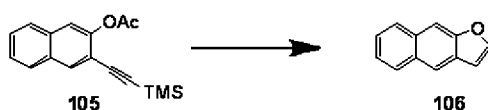
沈殿を濾集し、真空乾燥した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (R_f : 0.88、クロロホルム) で精製して、化合物105の2-アセチルオキシ-3-(トリメチルシリルエチニル)ナフタレン (29 g、定量的) を茶色の固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.27(s, 9H), 2.38(s, 3H), 7.44–7.52(multiplet, 2H), 7.75–7.79(t like multiplet, 2H), 8.04(s, 1H)

EIMS (70 eV) m/z = 282(M^+)

[0088] ナフト [2, 3-b] フラン (化合物106) の合成

[化15]



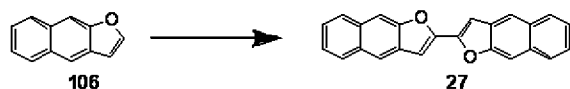
窒素雰囲気下において、 Cs_2CO_3 (53 g、160 mmol) を、DMA (180 ml) 及び水 (40 ml) 中の2-アセチルオキシ-3-(トリメチルシリルエチニル)ナフタレン (化合物105、11.3 g、40 mmol) に加えた。混合物を17時間80℃で攪拌した後、水 (200 ml) を加えた。得られた沈殿を濾集し、真空乾燥した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (R_f : 1.0、クロロホルム) で精製して、化合物106のナフト [2, 3-b] フラン (5.2 g、78%) を黄色の固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 6.88(dd, 1H, J = 2, 3 Hz, 0.88 Hz), 7.39–7.47 (multiplet, 2H), 7.73(d, 1H, J = 2.4 Hz), 7.91–7.96 (multiplet, 3H), 8.07(s, 1H)

EIMS (70 eV) m/z = 168(M^+)

[0089] [2, 2'] ビ [ナフト [2, 3-b] フラン] (BNF1) (化合物27) の合成

[化16]



窒素雰囲気下において、1.67Mの*n*-BuLiヘキサン溶液(20ml、33mmol)を、THF(200ml)中のナフト[2,3-*b*]フラン(化合物106、5.1g、30mmol)に−78℃で加えた。混合物を1時間室温で撹拌した後、0℃でCuCl₂(4.9g、35mmol)を加え、撹拌を8時間室温で続けた。得られた混合物に水(100ml)を加えた。得られた沈殿を濾集し、水及びアセトンで洗浄した。残渣から化合物27の[2,2']ビ[ナフト[2,3-*b*]フラン](BNF1)(3.0mg、59%)が黄色の固体として得られた。

EIMS(70 eV) *m/z* = 334(M⁺)

Anal Calcd : C, 86.21; H, 4.22%. Found: C, 85.98; H, 3.92%.

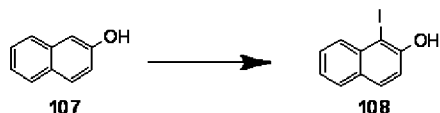
クロロホルム中の極大吸収(nm, λ_{max}) : 368、極大発光波長(nm, λ_{PLmax}) : 400, 422

ベンゾニトリル中の酸化還元電位(vs. Ag/AgCl) : 1.18, −1.80

[0090] 合成例2

1-ヨード-2-ヒドロキシナフタレン(化合物108)の合成

[化17]



窒素雰囲気下において、TsOH(36g、0.2mol)及びNIS(53g、0.2mol)を、アセトニトリル(900ml)中の2-ヒドロキシナフタレン(化合物107、28.8g、0.2mol)に加え、16時間室温で撹拌した。得られた混合物に亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えた後、アセトニトリルで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層をMgSO₄で乾燥し、真空濃縮した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフ

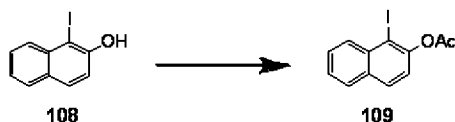
ィー (R_f : 0.64、クロロホルム) で精製し、ヘキサンから再結晶化して、化合物108の1-ヨード-2-ヒドロキシナフタレン (43 g、80%) を白色の固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.78(s, 1H), 7.23(s, 1H), 7.25(s, 1H), 7.37 (ddd, 1H, $J = 8.1$ Hz, 7.0 Hz, 1.1 Hz), 7.53 (ddd, 1H, $J = 8.1$ Hz, 7.0 Hz, 1.1 Hz), 7.72(d, 1H, $J = 8.9$ Hz), 7.73(d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 7.92(d, 1H, $J = 8.6$ Hz)

EIMS (70 eV) $m/z = 270(\text{M}^+)$

[0091] 2-アセチルオキシ-1-ヨード-6-デシルナフタレン (化合物109) の合成

[化18]



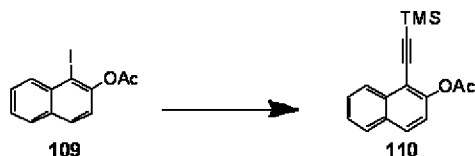
2-アセチルオキシ-3-ブロモナフタレン (化合物104) の合成と同様の手順により、1-ヨード-2-ヒドロキシナフタレン (化合物108) から2-アセチルオキシ-1-ヨード-6-デシルナフタレン (化合物109) を得た。収量は、茶色の油として37 g (定量的) であった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 2.44(s, 3H), 7.23(d, 1H, $J = 8.7$ Hz), 7.51(ddd, 1H, $J = 8.1$ Hz, 6.9 Hz, 1.2 Hz), 7.59(ddd, 1H, $J = 8.1$ Hz, 6.9 Hz, 1.2 Hz), 7.80(d, 1H, $J = 7.4$ Hz), 7.84(d, 1H, $J = 8.7$ Hz), 8.16(d, 1H, $J = 7.9$ Hz)

EIMS (70 eV) $m/z = 312(\text{M}^+)$

[0092] 2-アセチルオキシ-1-(トリメチルシリルエチニル)ナフタレン (化合物110) の合成

[化19]



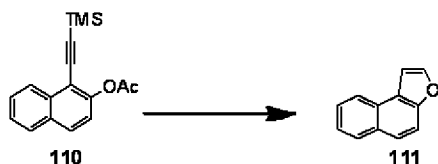
窒素雰囲気下において、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (3.6 g、5 mmol、5 mol%)、 CuI (1.9 g、10 mmol、10 mol%) 及び TMSA (17.4 ml、0.12 mol) を、 DMF (130 ml) 及び TEA (130 ml) 中の2-アセチルオキシ-1-ヨード-6-デシルナフタレン (化合物109、31 g、0.1 mol) の脱気溶液に加えた。攪拌を17時間60℃で続けた後、混合物を0℃において4 N塩酸水溶液で中和した。得られた混合物をクロロホルムで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層を MgSO_4 で乾燥し、真空濃縮した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (R_f : 0.89、クロロホルム) で精製して、化合物110の2-アセチルオキシ-1-(トリメチルシリルエチニル)ナフタレン (33 g、定量的) を茶色の固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.32(s, 9H), 2.39(s, 3H), 7.22(d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 7.50(ddd, 1H, $J = 8.2$ Hz, 6.7 Hz, 1.3 Hz), 7.58(ddd, 1H, $J = 8.2$ Hz, 6.7 Hz, 1.3 Hz), 7.79(d, 1H, $J = 8.4$ Hz)

EIMS (70 eV) $m/z = 282(\text{M}^+)$

[0093] ナフト [2, 1-b] フラン (化合物111) の合成

[化20]



ナフト [2, 3-b] フラン (化合物106) の合成と同様の手順により、2-アセチルオキシ-1-(トリメチルシリルエチニル)ナフタレン (化合物110) から、ナフト [2, 1-b] フラン (化合物111) を得た。

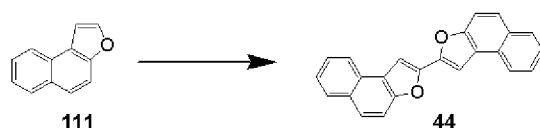
収量は、茶色の固体として4.1 g (25%)であった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.27(dd, 1H, $J = 2.2$ Hz, 0.9 Hz), 7.49(ddd, 1H, $J = 8.3$ Hz, 7.0 Hz, 1.3 Hz), 7.59(ddd, 1H, $J = 8.3$ Hz, 7.0 Hz, 1.3 Hz), 7.67(d, 1H, $J = 9.0$ Hz), 7.73(d, 1H, $J = 8.9$ Hz), 7.95(d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 8.14(d, 1H, $J = 7.6$ Hz)

EIMS (70 eV) $m/z = 168(\text{M}^+)$

[0094] [2, 2'] ビ [ナフト [2, 1-b] フラン] (BNF 2) (化合物 44) の合成

[化21]



[2, 2'] ビ [ナフト [2, 3-b] フラン] (BNF 1) (化合物 27) の合成と同様の手順により、ナフト [2, 1-b] フラン (化合物 111) から [2, 2'] ビ [ナフト [2, 1-b] フラン] (BNF 2) (化合物 44) を得た。収量は、緑色の固体として2.6 g (67%)であった。

EIMS (70 eV) $m/z = 334(\text{M}^+)$

[0095] 合成例 3

6-デシル-1-ヨード-2-ヒドロキシナフタレン (化合物 113) の合成

[化22]



窒素雰囲気下において、 TsOH (5.4 g, 30 mmol) 及び NIS (7.8 g, 30 mmol) を、アセトニトリル (500 ml) 中の6-デシル-2-ヒドロキシナフタレン (化合物 112, 8.5 mg, 30 mmol)

1) に加え、29時間室温で攪拌した。得られた混合物に亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えた後、アセトニトリルで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層をMgSO₄で乾燥し、真空濃縮した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (R_f: 0.30、クロロホルム) で精製して、化合物113の6-デシル-1-ヨード-2-ヒドロキシナフタレン (1.3 g、87%) を白色の固体として得た。

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 0.86-1.69(aliphatic), 2.75(t, 2H, J = 7.8 Hz), 5.70(s, 1H), 7.21(d, 1H, J = 8.8 Hz), 7.39(dd, 1H, J = 7.8 Hz, 1.6 Hz), 7.51 (br, 1H), 7.66(d, 1H, J = 8.8 Hz), 7.83(d, 1H, J = 8.8 Hz)

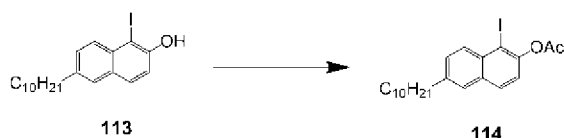
EIMS(70 eV) m/z = 410(M⁺)

Anal Calcd: C, 58.54; H, 6.63%. Found: C, 58.61; H, 6.69%.

[0096] 2-アセチルオキシ-1-ヨード-6-デシルナフタレン (化合物114)

の合成

[化23]



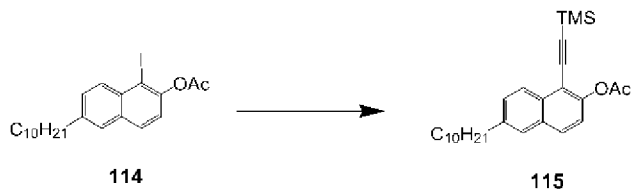
窒素雰囲気下において、Ac₂O (0.5 ml、5 mmol) を、DCM (15 ml) 中の6-デシル-1-ヨード-2-ヒドロキシナフタレン (化合物113、1.2 g、3 mmol) 及びピリジン (1 ml、10 mmol) の脱気溶液に0℃で加えた。攪拌を25分間室温で続けた後、混合物に水 (7 ml) 及び4 N塩酸 (7 ml) を加えた。得られた混合物をDCMで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層をMgSO₄で乾燥し、真空濃縮した。残渣から化合物114の2-アセチルオキシ-1-ヨード-6-デシルナフタレン (1.3 g、定量的) が黄色の油として得られた。

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 0.86-1.70(aliphatic), 2.44(s, 3H), 2.78(t, 2H, J = 7.8 Hz), 7.19(d, 1H, J = 8.8 Hz), 7.43(dd, 1H, J = 8.8 Hz, 2.0 Hz), 7.57 (br, 1H), 7.77(d, 1H, J = 8.8 Hz), 8.06(d, 1H, J = 8.8 Hz)

EIMS(70 eV) $m/z = 452(M^+)$

[0097] 2-アセチルオキシ-6-デシル-1-(トリメチルシリルエチニル)ナフタレン(化合物115)の合成

[化24]



窒素雰囲気下において、 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (68 mg、0.1 mmol、10 mol%)、 CuI (37 mg、0.2 mmol、20 mol%) 及び $TMSA$ (0.15 ml、1.0 mmol) を、 DMF (6 ml) 及び $DIPA$ (7 ml) 中の2-アセチルオキシ-1-ヨード-6-デシルナフタレン(化合物114、0.45 g、1.0 mmol)の脱気溶液に加えた。攪拌を14時間80℃で続けた後、混合物に0℃で水(20 ml)を加えた。得られた混合物をエーテルで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層を $MgSO_4$ で乾燥し、真空濃縮した。残渣をアルミナのカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物115の2-アセチルオキシ-6-デシル-1-(トリメチルシリルエチニル)ナフタレン(250 mg、59%)を黄色の油として得た。

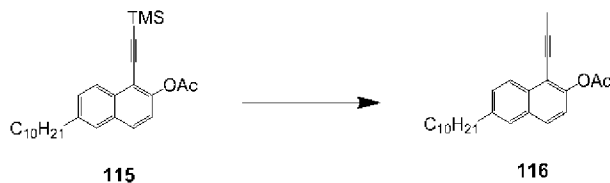
$^1H-NMR(400\text{ MHz, }CDCl_3)$ δ 0.32(s, 9H), 0.86-1.68(aliphatic), 2.39(s, 3H), 7.26(t, 2H, $J = 7.4\text{ Hz}$), 7.18(d, 1H, $J = 9.9\text{ Hz}$), 7.43(d, 1H, $J = 8.6\text{ Hz}$), 7.59(br, 1H), 7.76(d, 1H, $J = 8.6\text{ Hz}$), 8.19(d, 1H, $J = 8.6\text{ Hz}$)

EIMS(70 eV) $m/z = 422(M^+)$

Anal Calcd : C, 76.72; H, 9.06%. Found: C, 76.60; H, 9.20%.

[0098] 6-デシル-1-エチニル-2-ヒドロキシナフタレン(化合物116)の合成

[化25]



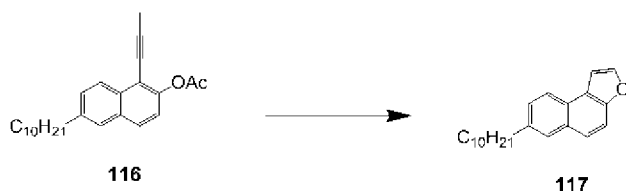
TBAF (1.7 ml、1.7 mmol) 及び水 (0.1 ml、4 mmol) の 1 M THF 溶液を、THF (1 ml) 中の 2-アセチルオキシ-6-デシル-1-(トリメチルシリルエチニル) ナフタレン (化合物 115、0.18 g、0.42 mmol) に加えた。攪拌を 20 時間室温で続けた後、得られた混合物をブラインで洗浄した。合わせた有機層を MgSO_4 で乾燥し、真空濃縮した。残渣をアルミナのカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物 116 の 6-デシル-1-エチニル-2-ヒドロキシナフタレン (154 mg、定量的) を黄色の固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0.86-1.87 (aliphatic), 2.73 (t, 2H, $J = 7.4$ Hz), 3.75 (s, 1H), 7.16 (d, 1H, $J = 9.9$ Hz), 7.40 (dd, 1H, $J = 8.6$ Hz, 2.5 Hz), 7.54 (br, 1H), 7.71 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz), 8.02 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz)

EIMS (70 eV) $m/z = 308 (\text{M}^+)$

[0099] 6-デシルナフト [2, 1-b] フラン (化合物 117) の合成

[化26]



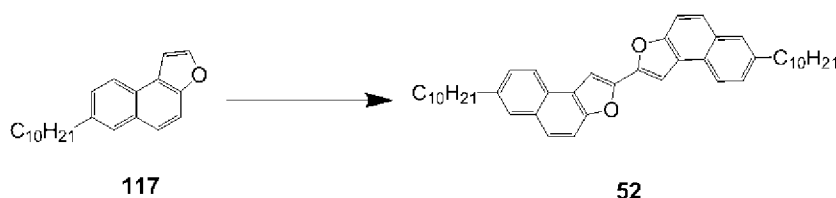
窒素雰囲気下において、 Cs_2CO_3 (326 mg、1.0 mmol) を、DMA (2 ml) 中の 6-デシル-1-エチニル-2-ヒドロキシナフタレン (化合物 116、180 mg、0.5 mmol) に加えた。混合物を 2 時間 80 °C で攪拌した後、エーテルで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層を MgSO_4 で乾燥し、真空濃縮した。残渣をシリカゲルのカラムクロ

マトグラフィーで精製して、化合物 117 の 6-デシルナフト [2, 1-b] フラン (60 mg、39%) を白色の固体として得た。

EIMS(70 eV) $m/z = 308(M^+)$

[0100] [2, 2'] ビ [6-デシルナフト [2, 1-b] フラン] (C10-BNF2) (化合物 52) の合成

[化27]



窒素雰囲気下において、1.57 M の $n\text{-BuLi}$ ヘキサン溶液 (0.2 ml、0.3 mmol) を、THF (2 ml) 中の 6-デシルナフト [2, 1-b] フラン (化合物 117、60 mg、0.2 mmol) に 0°C で加えた。混合物を 1 時間室温で撹拌した後、0°C で CuCl_2 (27 mg、0.3 mmol) を加え、さらに撹拌を 24 時間室温で続けた。得られた混合物に水 (5 ml) を加え、クロロホルムで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層を MgSO_4 で乾燥し、真空濃縮した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (R_f : 0.30、DCM-ヘキサン ($v/v = 1/3$)) で精製して、化合物 52 の [2, 2'] ビ [6-デシルナフト [2, 1-b] フラン] (C10-BNF2) (15 mg、25%) を黄色の固体として得た。

EIMS(70 eV) $m/z = 614(M^+)$, $487(M^+ - \text{C}_9\text{H}_{19})$, $360(M^+ - \text{C}_9\text{H}_{19} \times 2)$, $308(M_{1/2}^+)$, $181(M_{1/2}^+ - \text{C}_9\text{H}_{19})$, etc.

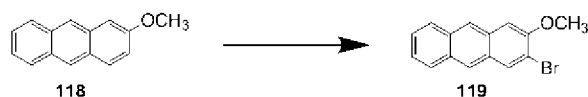
Anal Calcd: C, 85.94; H, 8.85%. Found: C, 85.94; H, 8.60%.

λ_{max} : 367, 388 nm

[0101] 合成例 4

3-ブロモ-2-メトキシアントラセン (化合物 119) の合成

[化28]

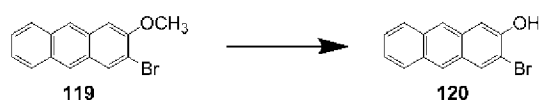


窒素雰囲気下において、1.67 Mの*n*-BuLiヘキサン溶液(36 ml、60 mmol)を、THF(270 ml)中の2-メトキシアントラセン(化合物118、6.3 g、30 mmol)に0℃で滴下した。混合物を1時間室温で攪拌した後、0℃で1,2-ジブロモエタン(5.6 ml、65 mmol)を加え、攪拌を12時間室温で続けた。得られた混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(100 ml)を加え、次いでTHFで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層をMgSO₄で乾燥し、真空濃縮した。残渣から3-ブロモ-2-メトキシアントラセン119(9.0 g、定量的)が白色の固体として得られた。

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 4.04(s, 1H), 7.24(s, 1H), 7.45(m, 2H), 7.94(d, 1H, J = 9.8 Hz), 7.96(d, 1H, J = 9.8 Hz), 8.24(s, 1H), 8.27(s, 2H)
EIMS(70 eV) m/z = 287 (M⁺)

[0102] 3-ブロモ-2-ヒドロキシアントラセン(化合物120)の合成

[化29]



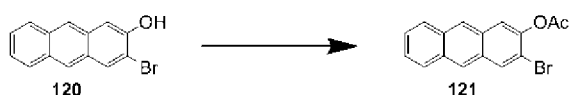
窒素雰囲気下において、ジクロロメタン中のBBr₃(15 ml、60 mmol)の4 M溶液を、ジクロロメタン中の粗製の3-ブロモ-2-メトキシアントラセン(化合物119、8.9 g、30 mmol)に-78℃で滴下した。攪拌を12時間室温で続けた後、混合物を0℃で氷(100 g)に加えた。得られた混合物をジクロロメタンで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層をMgSO₄で乾燥し、真空濃縮した。残渣から化合物120の3-ブロモ-2-ヒドロキシアントラセン(8.5 g、定量的)が白色の固体として得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.68(s, 1H), 7.43(m, 2H), 7.51(s, 1H), 7.93(d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 7.96(d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 8.23(s, 1H), 8.25(s, 1H), 8.29(s, 1H),

EIMS (70 eV) $m/z = 273$ (M^+)

[0103] 2-アセチルオキシ-3-ブロモアントラセン (化合物 121) の合成

[化30]



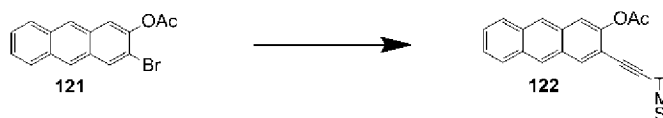
窒素雰囲気下において、 Ac_2O (0.88 ml、9.5 mmol) を、ジクロロメタン (70 ml) 中の粗製の3-ブロモ-2-ヒドロキシアントラセン (化合物 120、2.0 g、7.3 mmol) 及びトリエチルアミン (2.7 ml、19 mmol) に 0°C で加えた。攪拌を6時間室温で続けた後、混合物に4 N塩酸 (50 ml) を加えた。得られた混合物をジクロロメタンで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層を MgSO_4 で乾燥し、真空濃縮した。残渣から化合物 121 の2-アセチルオキシ-3-ブロモアントラセン (1.8 g、定量的) が白色の固体として得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 2.44(s, 1H), 7.49(m, 2H), 7.74(s, 1H), 7.98(m, 2H), 8.30(s, 1H), 8.35(s, 2H)

EIMS (70 eV) $m/z = 315$ (M^+)

[0104] 2-アセチルオキシ-3-(トリメチルシリルエチニル)アントラセン (化合物 122) の合成

[化31]



窒素雰囲気下において、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (142 mg、0.20 mmol、5.0 mol%)、 CuI (76 mg、0.40 mmol、10 mol%) 及び TMSA (0.75 ml、5.2 mmol) を、DMF (10 ml)

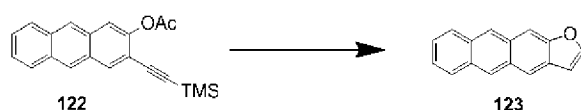
1) 及びTEA (10 ml) 中の2-アセチルオキシ-3-ブロモアントラセン (化合物121、1.3 g、4.0 mmol) の脱気溶液に加えた。攪拌を11時間80℃で続けた後、混合物を0℃において4 N塩酸水溶液で中和した。得られた混合物をクロロホルムで抽出し、ブラインで洗浄した。合わせた有機層をMgSO₄で乾燥し、フラッシュカラムクロマトグラフィーで精製し、次いで真空濃縮した。残渣から化合物122の2-アセチルオキシ-3-(トリメチルシリルエチニル)アントラセン (1.2 g、92%) が茶色の固体として得られた。

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 0.30(s, 9H), 2.40(s, 3H), 7.48(m, 2H), 7.66(s, 1H), 7.98(m, 2H), 8.23(s, 1H), 8.32(s, 1H), 8.37(s, 1H)

EIMS(70 eV) m/z = 332 (M⁺)

[0105] アントラ[2, 3-b]フラン (化合物123) の合成

[化32]



窒素雰囲気下において、Cs₂CO₃ (404 mg、1.24 mmol) を、DMA (3.0 ml) 及び水 (0.5 ml) 中の2-アセチルオキシ-3-(トリメチルシリルエチニル)アントラセン (化合物122、100 mg、0.31 mmol) に加えた。混合物を5時間80℃で攪拌した後、水 (10 ml) を加えた。得られた沈殿を濾集し、真空乾燥した。残渣から化合物123のアントラ[2, 3-b]フラン (62 mg、95%) がオレンジ色の固体として得られた。

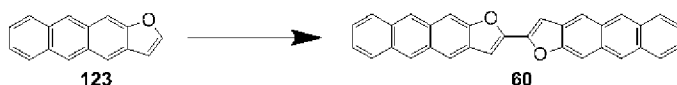
¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 6.90(d, 1H, J = 2.3 Hz), 7.43(m, 2H), 7.73(d, 2H, J = 2.3 Hz), 8.00(m, 2H), 8.06(s, 1H), 8.24(s, 1H), 8.55(s, 1H), 8.57(s, 1H)

EIMS(70 eV) m/z = 248 (M⁺)

[0106] [2, 2'] ビ[アントラ[2, 3-b]フラン] (BAF) (化合物60

) の合成

[化33]



窒素雰囲気下において、1.67 Mの $n\text{-BuLi}$ ヘキサン溶液 (0.5 ml、0.84 mmol) を、THF (30 ml) 中のアントラ [2, 3-b] フラン (化合物 123、109 mg、0.5 mmol) に 0°C で加えた。混合物を1時間室温で攪拌した後、 0°C で CuCl_2 (120 mg、0.90 mmol) を加え、さらに攪拌を12時間室温で続けた。得られた混合物に水 (200 ml) を加えた。得られた沈殿を濾集し、水及びアセトンで洗浄した。残渣から化合物 60 の [2, 2'] ビ [アントラ [2, 3-b] フラン] (BAF) (101 mg、93%) が茶色の固体として得られた。

EIMS (70 eV) $m/z = 434$ (M^+)

[0107] 実施例 1

(単結晶の作製)

有機単結晶育成は、2ゾーンヒータ (昇華側 T_s 、成長側 T_g) を用い、純アルゴンガスフローによる気相成長法により成長させた。化合物 27 の単結晶育成温度は $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $T_g = 180^\circ\text{C}$ であった。化合物 44 の単結晶育成温度は $T_s = 168^\circ\text{C}$ 、 $T_g = 153^\circ\text{C}$ であった。

[0108] (発光トランジスタ)

基板は熱酸化膜 Si (SiO_2 300 nm) を用いた。基板表面にある電子トラップを除去するため、トルエンに溶かした PMMA をディップコート法により製膜し、窒素雰囲気化において 80°C で一晩アニール処理を行った。基板を室温に戻し、基板と有機単結晶の静電気力を利用して、上記で得られた化合物 27 及び化合物 44 の有機単結晶をそれぞれ基板に貼り付けた。ソース、ドレイン電極は、有機単結晶の上から金属マスクを通して、蒸着により製膜した。ソース電極 (ホール注入電極) として MoO_3/Au 、ドレイン電極 (電子注入電極) として Ca を真空蒸着した。

発光トランジスタの電流特性は、真空度 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、Agilent B1500 半導体アナライザーにより測定した。発光特性は、測定チャンバーの上部に光学パワーメーターを取り付け、直接発光を測定した。デバイス特性はすべて大気暴露をせずに行った。

化合物 27 のデバイスにおいて絶対蛍光量子収率は $72 \pm 2\%$ 、電流特性は両極性駆動の発光が確認でき、ホール及び電子の移動度はそれぞれ、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 及び $0.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。この時の外部量子効率は 0.27% の値が得られた。

また化合物 44 のデバイスにおいては絶対蛍光量子収率は $61 \pm 2\%$ 、電流特性は p 型駆動のみが観測された。その時のホール移動度は $0.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値が得られた。

[0109] 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) で表わされる骨格を有する複素環式化合物は、有機薄膜トランジスタや発光トランジスタ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。

[0110] 実施例 2：有機トランジスタ素子の作製及びその評価

1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン 200 nm の SiO_2 熱酸化膜付き n ドープ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 $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下になるまで排気した。抵抗加熱蒸着法によって、この電極に基板温度約 25°C の条件下、化合物 52 を 50 nm 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 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 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 80 nm 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 ($L = 50 \text{ }\mu\text{m}$, $W = 1500 \text{ }\mu\text{m}$) を得た。

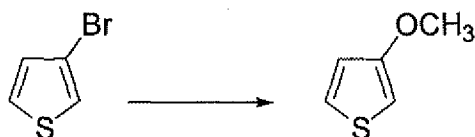
なお、本実施例における電界効果トランジスタにおいては、熱酸化膜付き n ドープシリコンウェハーにおける熱酸化膜が絶縁層 (4) の機能を有し、

n ドープシリコンウェハーが基板（６）及びゲート電極（５）の機能を兼ね備えている。得られた電界効果トランジスタをプローバー内に設置し半導体パラメーターアナライザー４１５５Ｃ（Agilent社製）を用いて半導体特性を測定した。半導体特性はゲート電圧を０Ｖから－６０Ｖまで１０Ｖ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（出力特性）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－６０Ｖまで走査し、ゲート電圧－ドレイン電流（伝達特性）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 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、閾値電圧は－８Ｖであった。

[0111] 合成例 5

３－メトキシチオフェンの合成

[化34]



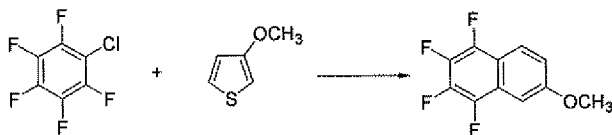
温度計及びディーン・スターク装置を備えた５００ｍｌ三口丸底フラスコに、窒素雰囲気下でメタノール６０ｍｌを注入し、０℃に冷却後、ナトリウム（６．９ｇ、３００ｍｍｏｌ）を徐々に加え、ナトリウムメトキシド溶液を得た。さらにNMP（５０ｍｌ）を加え、１１０℃に加熱し、メタノールを留去した。引き続き３－ブロモチオフェン（３２．６ｇ、２００ｍｍｏｌ）及び臭化銅（Ⅰ）（２．９ｇ、２０ｍｍｏｌ）、反応促進の触媒を加え、加熱しながら内温を１１０℃に４５分間保持した。その後、反応混合物を室温まで冷却し、シアン化ナトリウム水溶液（内量５ｇ／水２００ｍｌ）を強く攪拌しながら添加した。反応液をペンタン５０ｍｌで６回抽出した。有機層に生成物を得た。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を常圧下で留去し、引き続き減圧濃縮し、無色透明油状の３－メトキシチオ

フェン (18.5 g、162 mmol、80%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 3.81 (s, 3H), 6.25 (dd, $J=1.9, 2.8\text{Hz}$, 1H), 6.75 (dd, $J=1.9, 4.8\text{Hz}$, 1H), 7.18 (dd, $J=2.8, 4.8\text{Hz}$, 1H).

[0112] 1, 2, 3, 4-テトラフロロ-6-メトキシナフタレンの合成

[化35]



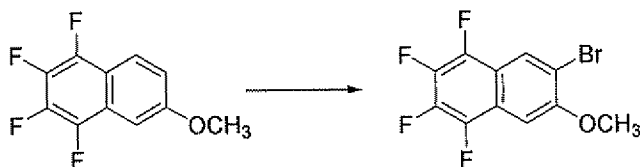
窒素雰囲気下、クロロペンタフロロベンゼン (23.7 ml、175 mmol) 及び 3-メトキシチオフェン (8.59 ml、70 mmol) の無水ヘキサン 350 ml の溶液を、マグネチックスターラーで攪拌、 $-15 \sim -20^\circ\text{C}$ を保持しながら、 n -ブチルリチウム (84 ml、1.62 M ヘキサン溶液) を 1.5 時間かけて滴下した。その後、室温まで昇温し、そのまま 18 時間攪拌した。得られた反応物混合溶液にエーテルを加え、有機層を 2 M 塩酸で洗浄し、さらに 5% NaOCl 水溶液、1 M 水酸化ナトリウム水溶液、水で順次に洗浄を行った。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、有機層を留去した。得られた油状物を減圧下 (143°C 、3.8 mmHg) で濃縮し、冷却後に白色固体の 1, 2, 3, 4-テトラフロロ-6-メトキシナフタレン (8.68 g、54%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 3.95 (s, 3H), 7.23 (m, 2H), 7.92 (dd, $J=8.4\text{Hz}$, 1.3Hz, 1H).

.

[0113] 3-ブromo-5, 6, 7, 8-テトラフロロ-2-メトキシナフタレンの合成

[化36]



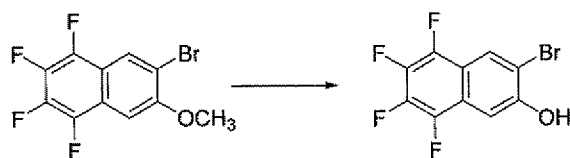
2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン (5.1 ml、30 mmol)

のTHF（16.7 ml）溶液に -78°C 下でn-ブチルリチウム（18.4 ml、1.63 Mヘキサン溶液）を加え、その後に室温まで昇温し、1時間攪拌した。得られた0.75 Mリチウム2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジド（Li-TMP）のTHF溶液を -78°C 下で1, 2, 3, 4-テトラフロロ-6-メトキシナフタレン（2.3 g、10 mmol）のTHF（25 ml）溶液に加えた。同温下で1時間攪拌後、1, 2-ジブromo-1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン（9.8 g、30 mmol）を加え、そのまま同温下で17時間攪拌した。得られた反応液に2 M塩酸を加え、ジクロロメタン30 mlで3回抽出した。抽出液をブラインで洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、有機層を減圧濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ $R_f = 0.35$ 、ヘキサン）で精製し、再結晶させて、白色固体の3-ブromo-5, 6, 7, 8-テトラフロロ-2-メトキシナフタレン（1.6 g、51%）を得た。

Mp. 131°C 、 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.04 (s, 3H), 7.26 (d, $J = 1.3\text{ Hz}$, 1H), 8.26 (d, $J = 1.3\text{ Hz}$, 1H)、EIMS (70 eV) $m/z = 310$ (M^+).

[0114] 3-ブromo-5, 6, 7, 8-テトラフロロ-2-ヒドロキシナフタレンの合成

[化37]



窒素雰囲気、 -78°C 下で、3-ブromo-5, 6, 7, 8-テトラフロロ-2-メトキシナフタレン（10.1 g、32 mmol）のジクロロメタン（30 ml）溶液中に、 Br_2 （24 ml、96 mmol）の4 Mジクロロメタン溶液を滴下し、その後に還流温度に昇温し、ディーン・スターク還流器でジクロロメタンを12時間留去した。反応混合物を 0°C まで冷却し、氷水100 mlを加え、ジクロロメタンで抽出、水及びブラインで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、有機層を減圧濃縮した。得られた残渣をシリ

カゲルカラムクロマトグラフィー ($R_f = 0.50$ 、ジクロロメタン) で精製し、白色固体の 3-ブロモ-5, 6, 7, 8-テトラフルオロ-2-ヒドロキシナフタレン (9.2 g、97%) を得た。

Mp. 92°C 、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 5.93(s, 1H), 7.56(s, 1H), 8.24(s, 1H)、EIMS (70eV) $m/z = 294(\text{M}^+)$.

[0115] 2-アセチルオキシ-3-ブロモ-5, 6, 7, 8-テトラフルオロナフタレンの合成

[化38]

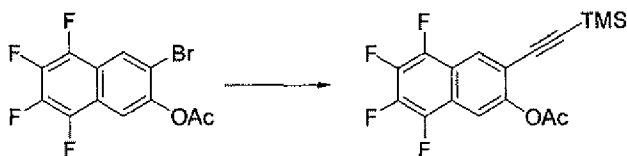


窒素雰囲気、 0°C 下で無水酢酸 (2.6 ml、27.8 mmol) 及び 3-ブロモ-5, 6, 7, 8-テトラフルオロ-2-ヒドロキシナフタレン (5.5 g、18.5 mmol) を含むジクロロメタン溶液 (30 ml) にピリジン (4.5 ml、55.5 mmol) を加え、室温で 2 時間攪拌し、2 M 塩酸 90 ml を注入し、ジクロロメタンで抽出した。得られた抽出液をブラインで洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮したところ白色固体の 2-アセチルオキシ-3-ブロモ-5, 6, 7, 8-テトラフルオロナフタレン (6.2 g、定量的) を得た。

Mp. $81-82^{\circ}\text{C}$ 、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 2.43(s, 3H), 7.80(s, 1H), 8.33(s, 1H)、EIMS (70eV) $m/z = 336(\text{M}^+)$.

[0116] 2-アセチルオキシ-5, 6, 7, 8-テトラフルオロ-3-((トリメチルシリル)エチニル)ナフタレンの合成

[化39]



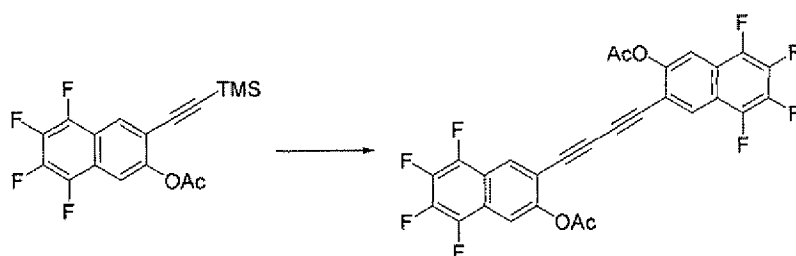
窒素雰囲気下、2-アセチルオキシ-3-ブロモ-5, 6, 7, 8-テト

ラフロロナフタレンの脱気したTHF（30ml）溶液にトリエチルアミン（30ml）、Pd(PPh₃)₂Cl₂（1.3g、1.8mmol）、CuI（0.7g、2.6mmol）及びトリメチルアセチレン（3.8ml、27mmol）を加え、60℃で13時間攪拌した。その後、6M塩酸（～25ml）を加え、溶液を中性にし、ジクロロメタンで抽出、抽出液を1M塩酸で洗浄し、ブライン洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。得られた濃縮液をシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィー（R_f=0.90、ジクロロメタン）で精製し、白色固体の2-アセチルオキシ-5,6,7,8-テトラフロロ-3-（（トリメチルシリル）エチニル）ナフタレン（5.6g、88%）を得た。

Mp. 88℃、¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ 0.28(s, 9H), 2.39(s, 3H), 7.74(s, 1H), 8.22(s, 1H)、EIMS(70ev)m/z=354(M⁺).

[0117] 1,4-ビス（2-アセチルオキシ-5,6,7,8-テトラフロロナフタレン-3-イル）ブター1,3-ジインの合成

[化40]

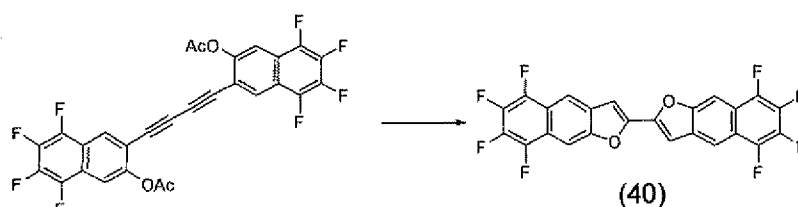


窒素雰囲気下、2-アセチルオキシ-5,6,7,8-テトラフロロ-3-（（トリメチルシリル）エチニル）ナフタレン（315mg、0.9mmol）のDMF（1ml）溶液にCuCl（88mg、0.9mmol）を加え、60℃下1時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、1M塩酸（5ml）を加え、ジクロロメタンで抽出した。得られた抽出液をブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（R_f=0.89、ジクロロメタン）で精製し、白色固体の1,4-ビス（2-アセチルオキシ-5,6,7,8-テトラフロロナフタレン-3-イル）ブター1,3-ジイン（111mg、44%）

を得た。

Mp. 221–226°C、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 0.28 2.46(s, 3H), 7.81(s, 1H), 7.34(s, 1H)、EIMS(70ev)m/z=354(M^+)。

[0118] [2, 2'] ビ [5, 6, 7, 8-テトラフロロナフト [2, 3-b] フラニル] (F8-BNF) (化合物40) の合成
[化41]



窒素雰囲気下、1, 4-ビス (2-アセチルオキシ-5, 6, 7, 8-テトラフロロナフタレン-3-イル) ブター1, 3-ジイン (0.7 g、1.3 mmol) を溶解したN, N-ジメチルアセトアミド (25 ml) と水 (2.5 ml) の混合溶液に Cs_2CO_3 (1.7 g、5.2 mmol) を加え、80°C下で12時間攪拌した。得られた反応混合液を室温まで冷却し、水 (100 ml) を加えて晶析し、固形分を濾過した。得られた濾過物をクロロホルム (15 ml) に60°Cで溶解し、ヘキサン (150 ml) を加えて粗体を析出、沈殿物を濾過し、エーテルで洗浄、化合物40の淡褐色固体 [2, 2'] ビ [5, 6, 7, 8-テトラフロロナフト [2, 3-b] フラニル] (0.5 g、72%) を得た。

Mp. 330°C、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 0.28 7.46(s, 2H), 8.18(s, 2H), 8.36(s, 2H)、EIMS(70ev)m/z=478(M^+)。

クロロホルム中の極大吸収(nm, λ_{max}) : 367、極大発光波長(nm, λ_{PLmax}) : 400, 422

ベンゾニトリル中の酸化還元電位(vs. Ag/AgCl) : 1.48, -1.51

[0119] 合成例 6

2-ブロモナフト [2, 3-b] フランの合成

[化42]

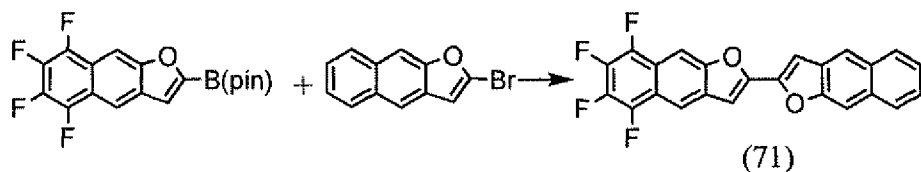


窒素雰囲気、0℃下、ナフト[2,3-b]フラン(84mg、0.5mmol)のTHF(3ml)溶液にn-ブチルリチウム(1.63Mヘキサン溶液、0.46ml、0.75mmol)を加え、反応液を室温に昇温し、そのまま1時間攪拌した。その後、反応液を0℃に冷却し、1,2-ジブromo-1,1,2,2-テトラクロロエタン(244mg、0.75mmol)を加え、室温に昇温後、そのまま6時間攪拌した。水を反応液に加え、ジクロロメタンで反応物を抽出し、ブラインで洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(R_f=0.33、ヘキサン)で精製し、橙色固体の2-ブロモナフト[2,3-b]フラン(56mg、0.2mmol)を得た。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ 6.85(d, 1H, J=0.93Hz), 7.46(m, 2H), 7.85(s, 1H), 7.92(m, 2H), 7.96(s, 1H)、EIMS(70eV)m/z=247(M⁺)

[0120] 5, 6, 7, 8-テトラフロロ-2, 2'-ビナフト[2, 3-b]フラン
(化合物71)の合成

[化43]



窒素雰囲気下、2-ブロモナフト[2,3-b]フラン(12mg、0.05mmol)、2-(4,4,5,5-テトラメチルー1,3,2-ジオキシボロラン-2-イル)-5,6,7,8-テトラフロロナフト[2,3-b]フラン、K₃PO₄(42mg、0.20mmol)、水(0.2ml)を含むTHF(1ml)の脱気溶液にPd(Ph₃)₄を加え、10時間還流した。反応液を室温まで冷却し、1N-HClを加えた。得られた沈殿物を濾過し、メタノール・ヘキサン混合液で洗浄した。粗生物を昇華精製(1

$\times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、 200°C) し、化合物 71 の黄色固体の 5, 6, 7, 8-テトラフルオロ-2, 2'-ビナフト [2, 3-b] フラン (8 mg、0.03 mmol) を収率で 65% 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.34 (s, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.97 (m, 3H), 8.13 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.68 (s, 1H) EIMS (70 eV) $m/z=406 (\text{M}^+)$

クロロホルム中の極大吸収 (nm, λ_{max}) : 368、極大発光波長 (nm, λ_{PLmax}) : 417, 434

ベンゾニトリル中の酸化還元電位 (vs. Ag/AgCl) : 1.24, -1.66

[0121] 実施例 3 有機トランジスタ素子の作製及びその評価—2

実施例 2 と同様に、基板温度を 25°C の代わりに 150°C として、化合物 52 の代わりに化合物 60 を 50 nm の厚さに蒸着した。同様な半導体特性測定を実施し、得られた電圧電流曲線より、本素子は P 型半導体特性を示し、キャリア移動度は $0.89 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、閾値電圧は -1.8 V を示した。

符号の説明

[0122] 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。

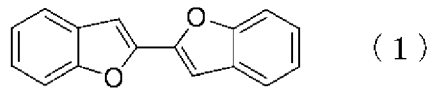
- 1 ソース電極
- 2 半導体層
- 3 ドレイン電極
- 4 絶縁体層
- 5 ゲート電極
- 6 基板
- 7 保護層

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表わされるジベンゾフラン系基本骨格を有する有機半導体材料；

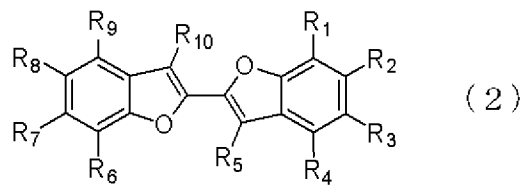
ただし、6，6'－ジデシル－2，2'－ジナフト〔2，3－b〕フランは除く。

[化44]



[請求項2] 前記有機半導体材料が、下記一般式（２）で表わされる有機半導体材料である請求項１に記載の有機半導体材料。

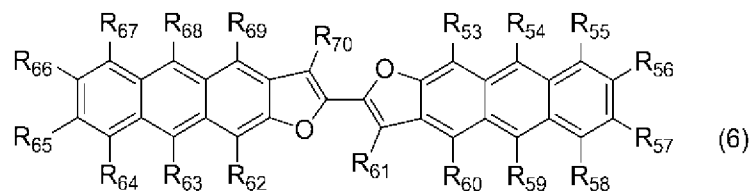
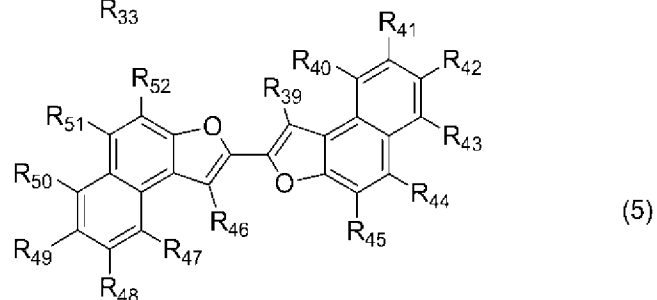
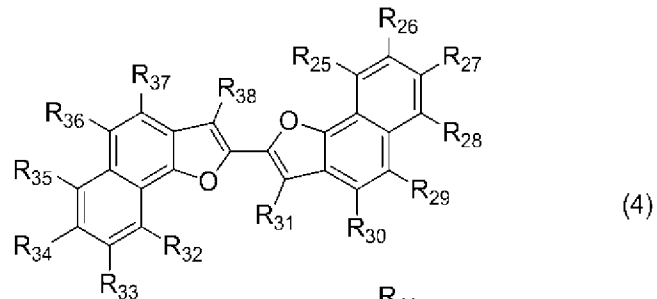
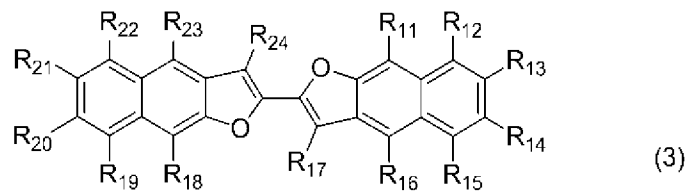
[化45]



（式中、 $R_1 \sim R_{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を表わす。 $R_1 \sim R_{10}$ の置換基は近接する置換基同士が互いに連結して脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を有してもよい環を形成することができる。）

[請求項3] 前記有機半導体材料が、下記一般式（３）～（６）からなる群から選ばれる式で表わされる有機半導体材料である請求項２に記載の有機半導体材料。

[化46]



(式中、 $R_{11} \sim R_{70}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を表わす。 $R_{11} \sim R_{70}$ の置換基は近接する置換基同士が互いに連結して脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を有してもよい環を形成することができる。)

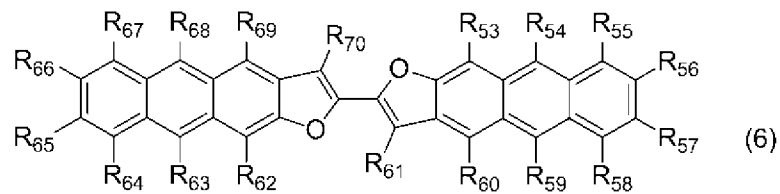
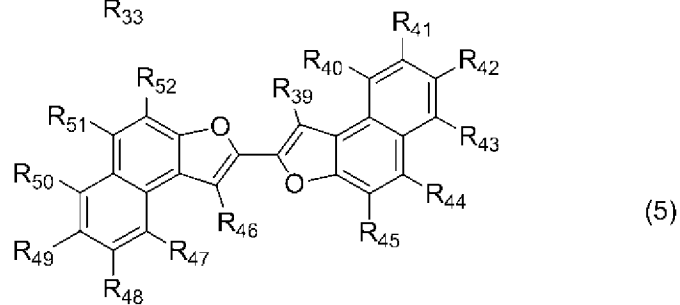
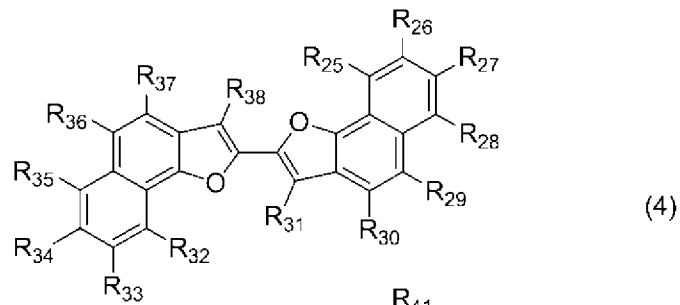
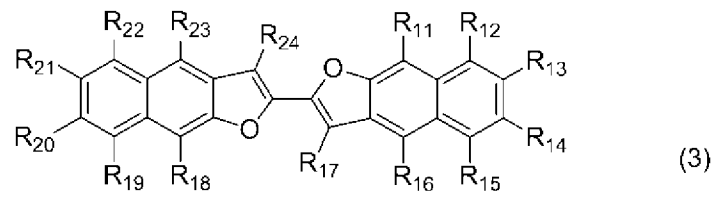
[請求項4] $R_{11} \sim R_{70}$ が全て水素原子である請求項3に記載の有機半導体材料。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の有機半導体材料を用いた有機エレクトロニクスデバイス。

[請求項6] 前記デバイスが、有機トランジスタである請求項5に記載の有機エレクトロニクスデバイス。

- [請求項7] 前記デバイスが、発光トランジスタである請求項5に記載の有機エレクトロニクスデバイス。
- [請求項8] 有機トランジスタである前記有機エレクトロニクスデバイスが、基板上にソース、ドレイン及びゲートの3電極、絶縁体層並びに有機半導体層が設けられ、ソースドレイン間の電流はゲート電極に電圧を印加することによりコントロールされ、前記有機半導体層は、請求項1～4のいずれか一項に記載の有機半導体材料を含む、請求項6に記載の有機エレクトロニクスデバイス。
- [請求項9] ソースドレイン間を流れる電流を利用した発光を、ゲート電極に電圧を印加することによってコントロールする請求項7に記載の有機エレクトロニクスデバイス。
- [請求項10] 請求項1～4のいずれか一項に記載の有機半導体材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項11] 下記一般式(3)～(6)からなる群から選ばれる式で表わされる有機半導体材料の単結晶。

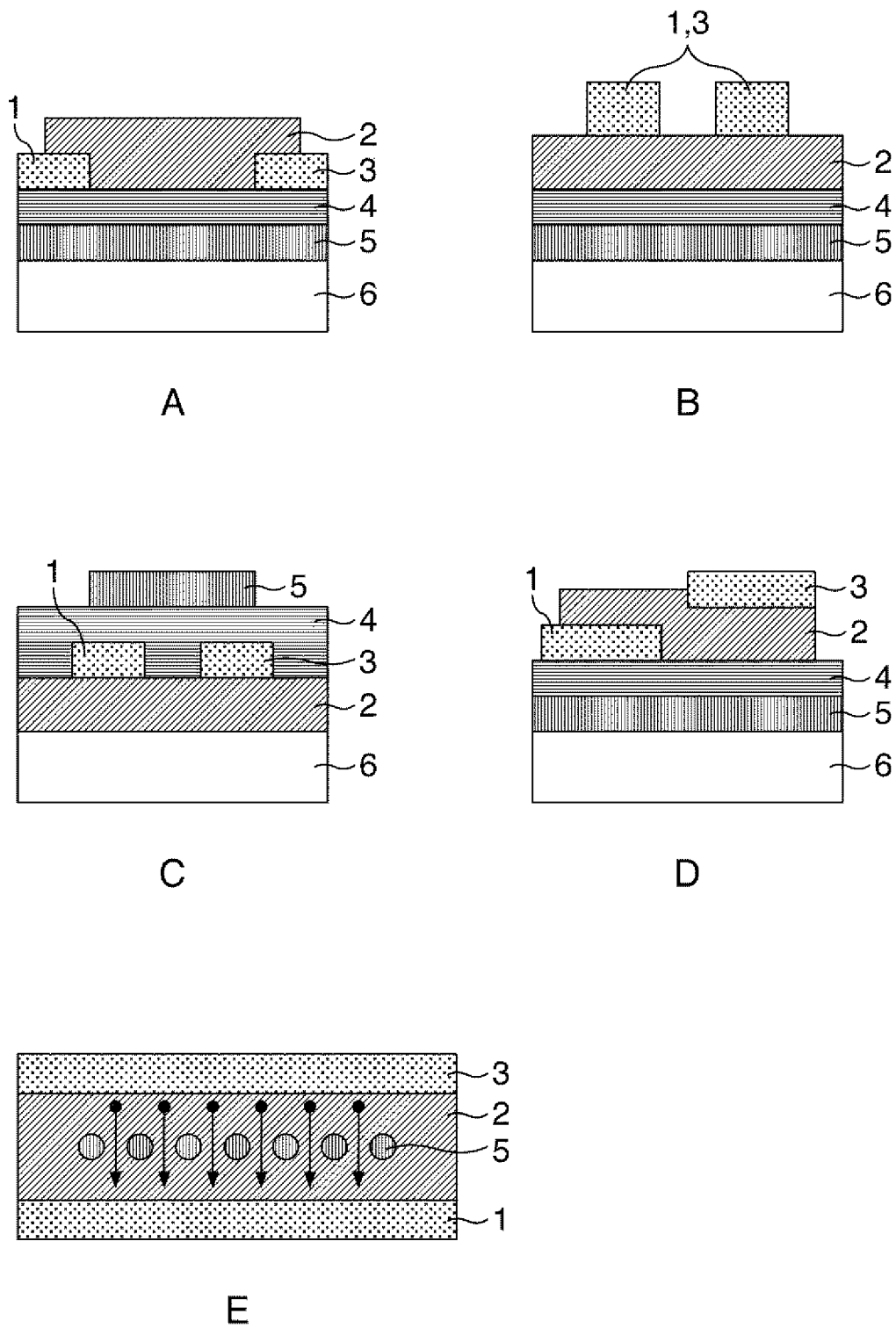
[化47]



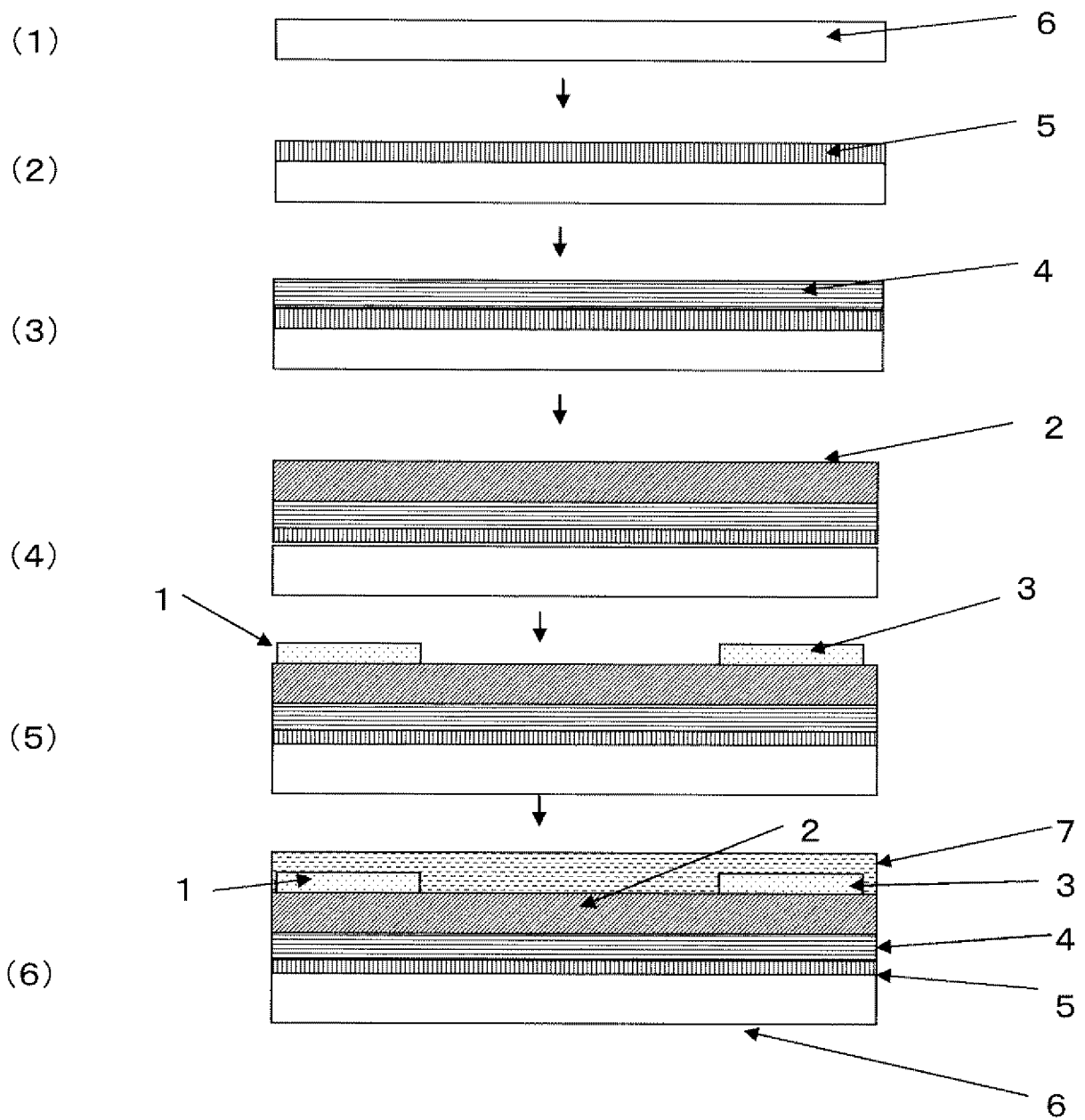
(式中、 $R_{11} \sim R_{70}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を表わす。 $R_{11} \sim R_{70}$ の置換基は近接する置換基同士が互いに連結して脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を有してもよい環を形成することができる。)

[請求項12] $R_{11} \sim R_{70}$ が全て水素原子である請求項11に記載の有機半導体材料の単結晶。

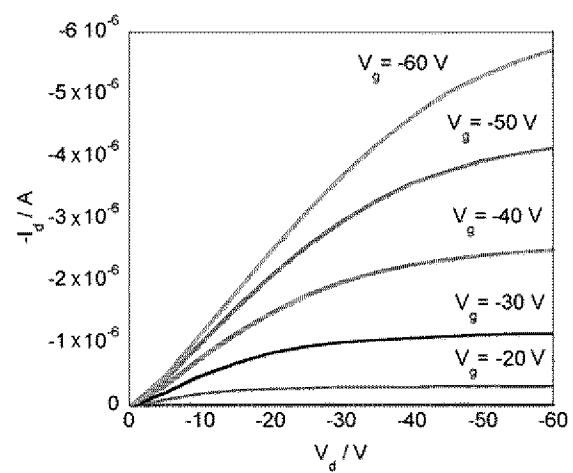
[図1]



[図2]

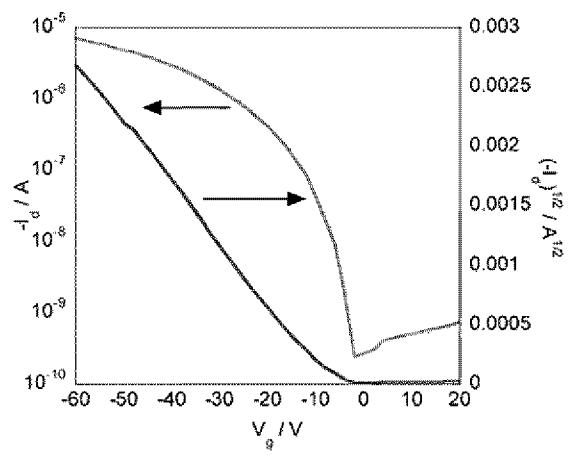


[図3]



ドレイン電流－ドレイン電圧曲線（出力特性）

[図4]



ゲート電圧－ドレイン電流曲線（伝達特性）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/30(2006.01)i, C07D307/92(2006.01)i, H01L21/337(2006.01)i,
H01L21/338(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L29/808(2006.01)i,
H01L29/812(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/30, C07D307/92, H01L21/337, H01L21/338, H01L29/786, H01L29/808,
H01L29/812, H01L51/05, H01L51/42, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA/REGISTRY (STN), WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-205982 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 16 September 2010 (16.09.2010), paragraphs [0064], [0065], [0138] (Family: none)	1, 2, 5-10 3, 4, 11, 12
A	JP 2010-18529 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), paragraph [0018] (Family: none)	1-12
A	JP 2001-335622 A (Sharp Corp.), 04 December 2001 (04.12.2001), paragraphs [0051] to [0060] & US 2002/0041976 A1 & GB 2360776 A & GB 7333 D0 & EP 1138713 A2	1-12

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 July, 2012 (13.07.12)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2012 (24.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064268

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/0081853 A1 (EASTMAN KODAK CO.), 29 April 2004 (29.04.2004), paragraph [0040] & WO 2004/040669 A1 & TWB 00I334314	1-12
A	Naoto HAYASHI et al., "Twist Angles and Torsional Potentials of 2,2'-Bibenzothiophene, 2,2'-Biindole, and 2,2'-Bibenzofuran", Heterocycles, Vol. 74, The Japan Institute of Heterocyclic Chemistry, 2007, pp. 763-769	1-12
P,X	Kazuki NIIMI et al., "[2,2']Bi[naphtho[2,3-b] furanyl]: a versatile organic semiconductor with a furan-furan junction", Chemical Communications, Vol. 48, Royal Society of Chemistry, 2012.04.18, pp. 5892-5894	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064268

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

H01L51/50(2006.01) i

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/30 (2006.01)i, C07D307/92 (2006.01)i, H01L21/337 (2006.01)i, H01L21/338 (2006.01)i,
H01L29/786 (2006.01)i, H01L29/808 (2006.01)i, H01L29/812 (2006.01)i, H01L51/05 (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 (I P C))

Int.Cl. H01L51/30, C07D307/92, H01L21/337, H01L21/338, H01L29/786, H01L29/808, H01L29/812, H01L51/05,
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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

CA/REGISTRY (STN), WPI

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
X A	JP 2010-205982 A (三井化学株式会社) 2010.09.16, 段落【0064】、【0065】、【0138】 (ファミリーなし)	1, 2, 5-10 3, 4, 11, 12
A	JP 2010-18529 A (住友化学株式会社) 2010.01.28, 段落【0018】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-335622 A (シャープ株式会社) 2001.12.04, 段落【0051】～【0060】 & US 2002/0041976 A1 & GB 2360776 A & GB 7333 D0 & EP 1138713 A2	1-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 聡一郎

5 0

3 8 6 4

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

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	US 2004/0081853 A1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 2004. 04. 29, 段落【O O 4 O】 & WO 2004/040669 A1 & TWB 00I334314	1-12
A	Naoto HAYASHI et al., "Twist Angles and Torsional Potentials of 2,2'-Bibenzothiophene, 2,2'-Biindole, and 2,2'-Bibenzofuran", Heterocycles, Vol. 74, The Japan Institute of Heterocyclic Chemistry, 2007, pp. 763-769	1-12
P, X	Kazuki NIIMI et al., "[2,2']Bi[naphtho[2,3-b]furanyl]: a versatile organic semiconductor with a furan-furan junction", Chemical Communications, Vol. 48, Royal Society of Chemistry, 2012. 04. 18, pp. 5892-5894	1-12