

(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  
2014年9月18日(18.09.2014)



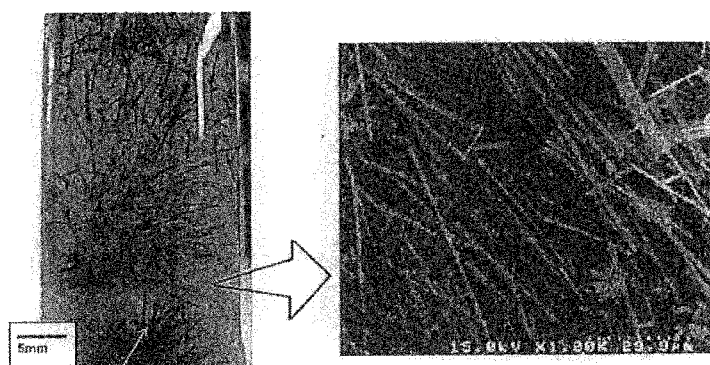
(10) 国際公開番号  
WO 2014/142329 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07D 309/38 (2006.01) C07D 339/06 (2006.01)  
C07C 211/63 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057006
- (22) 国際出願日: 2014年3月14日(14.03.2014)
- (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 2013-051277 2013年3月14日(14.03.2013) JP
- (71) 出願人: 学校法人法政大学(HOSEI UNIVERSITY)  
[JP/JP]; 〒1028160 東京都千代田区富士見2-1  
7-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 緒方 啓典(OGATA Hironori); 〒1028160  
東京都千代田区富士見2-17-1 学校法人  
法政大学内 Tokyo (JP). ジーン フレデリック  
デラ クエバ ガガベ (Gene Frederick DC-  
Gagabe); 〒1028160 東京都千代田区富士見2-1  
7-1 学校法人法政大学内 Tokyo (JP). 大塚  
祐一郎(OTSUKA Yuichiro); 〒3058687 茨城県つく  
ば市松の里1 独立行政法人森林総合研究所内  
Ibaraki (JP). 中村 雅哉(NAKAMURA Masaya); 〒  
3058687 茨城県つくば市松の里1 独立行政法  
人森林総合研究所内 Ibaraki (JP). 大原 誠資
- (74) 代理人: 西澤 利夫(NISHIZAWA Toshio); 〒  
1020073 東京都千代田区九段北4丁目3番14  
号 九段堀江ビル6F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,  
IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH,  
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ  
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,  
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: NOVEL ORGANIC CHARGE TRANSFER COMPLEX AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 新規有機電荷移動錯体及びその製造方法



針状結晶  
AA

繊維状結晶  
BB

AA Needle-shaped crystals

BB Fiber-shaped crystals

(57) Abstract: An organic charge transfer complex obtained from an electron acceptor molecule and an electron donor molecule, wherein the electron acceptor molecule is PDC or a PDC derivative.

(57) 要約: 電子受容性分子と電子供与性分子とからなる有機電荷移動錯体であって、電子受容性分子をPDCまたはPDC誘導体とする。



WO 2014/142329 A1

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：新規有機電荷移動錯体及びその製造方法

### 技術分野

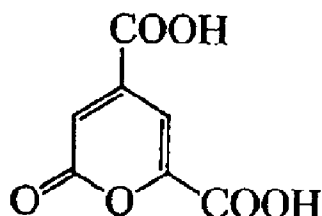
[0001] 本発明は、新規有機電荷移動錯体及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、従来、有効活用されてこなかった木質バイオマス由来の物質を電子受容性分子として活用することで、化石資源由来の導電性高分子材料と代替可能な新規の有機電荷移動錯体とその製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 樹木構成成分のリグニンは、地球上で最も多量に存在する芳香族系バイオマスであるが、一部が熱生産のための燃料や香料等として利用されるに留まっており、その大部分が廃棄されているのが現状である。このため、リグニンを付加価値の高い有機材料等に変換することで有用な用途を確立することができれば、循環型社会の形成に大きく貢献し得るものと期待される。

[0003] 近年、細菌を用いたリグニンの中間代謝物である次式で表わされる2-ピロン-4,6-ジカルボン酸(2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid; PDC)の生産技術が開発された(非特許文献1、2)。

[0004] [化1]



[0005] PDCは、分極性の強い3つのカルボニル基、環内エーテル酸素を有し、擬芳香族二塩基酸の構造を有している。このことから、新しい物理化学的特性を備えた機能性有機材料への応用が期待されており、現在PDCの利用技術の研究開発が行われている。

[0006] これまでにPDCについては、Naと錯体を形成すること(特許文献1)

や、PDCを基本骨格としたポリアミド（特許文献2、3）、ポリウレタン（特許文献4）、ポリエステル（特許文献5）等の合成が報告されている。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0007] 非特許文献1：大塚祐一郎、中村雅哉、大原誠資、片山義博、重原淳孝、政井英司、福田雅夫、環境バイオテクノロジー学会誌 Vol.6、No.2、93-103（2006）。

非特許文献2：Y. Otsuka, M. Nakamura, K. Shigehara, Sugimura, E. Masai, S. Ohara, Y. Katayama, Appl. Microbiol. Biotechnol. 71(2006), 608.

#### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2008-79603号公報

特許文献2：特開2011-241158号公報

特許文献3：特開2011-241168号公報

特許文献4：特許WO2009/038007

特許文献5：特開2010-254932号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、PDCの利用についての技術的進展はあまり進んでいない。

[0010] 本発明は、以上のとおりの背景から、従来、有効活用されてこなかった木質バイオマス由来物質のPDCを電子受容性分子として活用するとの観点から、化石資源由来の導電性高分子材料と代替可能な新規の有機電荷移動錯体とその製造方法を提供することを課題としている。

#### 課題を解決するための手段

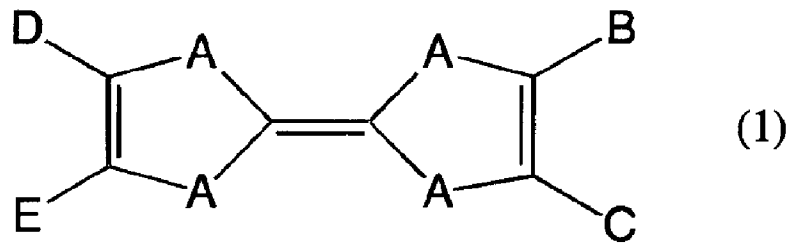
[0011] 本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、木質バイオマス由来物質を電子受容性分子とした新しい有機電荷移動錯体素材とその製造方法を開発するために鋭意検討を進めた。その過程において、リグニンの中間代謝産物であるP

D Cが、優れた電子受容性分子であるとともに優れた錯体形成能を有することを見出した。

[0012] 本発明は、このような新しい知見に基づいて完成されたものである。

[0013] すなわち、本発明の有機電荷移動錯体は、電子受容性分子と電子供与性分子とからなる有機電荷移動錯体であって、電子受容性分子が、2-ピロン-4,6-ジカルボン酸 (2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid; PDC) または PDC 誘導体であり、電子供与性分子が、下記一般式 (1) で表される化合物、

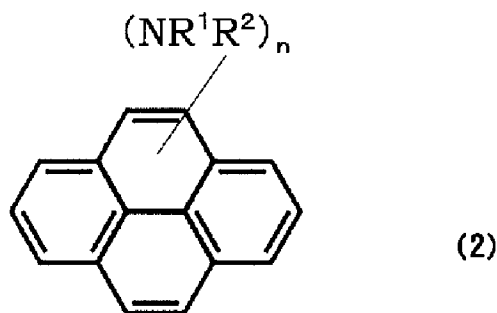
[0014] [化2]



[0015] (式中、Aは、硫黄 (S) 又はセレン (Se)、テルル (Te) 原子のうちのいずれかを示し、B、C、D、Eは、水素原子、炭化水素基、もしくは BとC、DとEは、炭素鎖が結合して環を形成していてもよく、この炭素鎖による環には、異種原子を介して結合しているものが含まれることを示す。)

または、下記一般式 (2) で表されるアミノピレン、

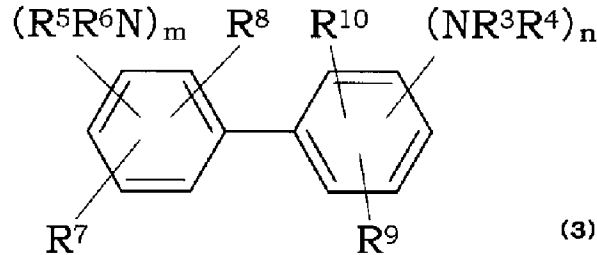
[0016] [化3]



[0017] (アミノ基  $(NR^1R^2)_n$  は、ピレン環の任意の位置に結合してよく、 $(NR^1R^2)_n$  の式中、 $n$  は 2~4 の整数を示し、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一または

別異の水素原子またはアルキル基もしくは相互に結合した炭素鎖を示す。) または、下記一般式(3)で表される化合物、

[0018] [化4]



[0019] (アミノ基  $(NR^3R^4)_n$  および  $(NR^5R^6)_m$  は、ベンゼン環の任意の位置に結合してよく、 $(NR^3R^4)_n$  および  $(NR^5R^6)_m$  の式中、 $n$ 、 $m$  は 1~3 の整数を示し、 $R^3 \sim R^{10}$  は、同一または別異の水素原子またはアルキル基もしくは相互に結合した炭素鎖を示す。)であることを特徴としている。

[0020] この有機電荷移動錯体は繊維状結晶であり、繊維の直径が 10 nm~50  $\mu$ m であることが好ましい。

[0021] 本発明の薄膜は、前記有機電荷移動錯体結晶を含むことを特徴としている。

[0022] 本発明の電極は、前記有機電荷移動錯体結晶を含む薄膜を用いることを特徴としている。

[0023] 本発明の拡散法による有機電荷移動錯体結晶の製造方法は、PDC または PDC 誘導体を有機溶媒に溶解した PDC 溶液と、電子供与性分子を有機溶媒に溶解した電子供与性分子溶液とを結晶成長容器中に滴下し、静置することを特徴としている。

[0024] 本発明の液-液界面結晶析出法による有機電荷移動錯体結晶の製造方法は、PDC または PDC 誘導体を有機溶媒に溶解した PDC 溶液と、電子供与性分子を有機溶媒に溶解した電子供与性分子溶液とを混合し、貧溶媒の入った容器中に滴下し、静置することを特徴としている。

[0025] 本発明の再沈法による有機電荷移動錯体結晶の製造方法は、PDC または PDC 誘導体を有機溶媒に溶解した PDC 溶液と、電子供与性分子を有機溶

媒に溶解した電子供与性分子溶液とを混合し、貧溶媒の入った容器中に注入することを特徴としている。

[0026] 本発明の電解法による有機電荷移動錯体結晶の製造方法は、PDCまたはPDC誘導体を含む支持電解質と電子供与性分子とを有機溶媒に溶解して得られる溶液を電解セル中に添加し、電解することを特徴としている。

[0027] この電解法による有機電荷移動錯体結晶の製造方法では、前記電解セルを窒素ガス雰囲気中で封止した後、電極に0.5～1.0  $\mu$ Aの定電流を1～60日間流すことが好ましい。

[0028] この電解法による有機電荷移動錯体結晶の製造方法では、PDCまたはPDC誘導体を含む支持電解質と電子供与性分子とを有機溶媒に溶解して得られる溶液を電解セル中に添加し、前記電解セルを窒素ガス雰囲気中で封止した後、電極に100～200  $\mu$ Aの定電流を2～10時間流すことが好ましい。

### 発明の効果

[0029] 前記のとおりの本発明によれば、従来、有効活用されてこなかった木質バイオマス由来物質のPDCを電子受容性分子として活用することで、化石資源由来の導電性高分子材料と代替可能な新規の有機電荷移動錯体を製造することが可能となる。これにより、現在利活用が進んでいない再生可能資源であるリグニンに高い付加価値を与えることが可能となる。

本発明の有機電荷移動錯体は、電極材料、電磁遮蔽材料、帯電防止材料等の機能性材料として極めて有用である高分子半導体結晶を形成することが可能となる。

[0030] この高分子半導体結晶は、極めて安定で、液相中で簡単に作成することが可能であり、この結晶をフィルム状にした際の光透過性も高いことから、フレキシブルな透明電極材料としての応用が期待できる。

[0031] また、この高分子半導体結晶は、透明性の導電フィルム材料として、フレキシブル透明電極等の各種用途に活用することが可能である。

[0032] さらに、本発明では、酸化インジウムスズ（ITO）を電極として用いた

電解法により、BEDT-TTF-PDC錯体薄膜をITO基板上に直接成長させることが可能である。このため、無機系透明電極の特性改善、表面改質技術等への応用の可能性が考えられる。

### 図面の簡単な説明

- [0033] [図1] PDCのサイクリックボルタモグラム（還元波）溶媒： $H_2O$ ， $Ag/AgCl$ 、支持電解質： $NaCl$ 、スキャン速度： $20\text{ mV/s}$
- [図2] PDCのHOMOおよびLUMOのエネルギー準位図である。
- [図3] 拡散法によるTTF-PDC錯体繊維状結晶の写真及びSEM像を示す図である。
- [図4] 液-液界面結晶析出法によるTM-TTF-PDC錯体繊維状結晶の写真及びSEM像である。
- [図5] 電解法によるPDC電荷移動錯体（塩）合成法を示す図である。
- [図6] 電解法により作製したDAP-PDC錯体繊維状結晶のSEM像を示す図である。
- [図7] 電解法によるITO基板上へのPDC電荷移動錯体薄膜形成を示す図である。
- [図8] 拡散法により作製したTTF-PDC電荷移動錯体の結晶構造及びPDCによる水素結合ネットワーク構造を示す図である。
- [図9] 電解法により作製したBEDT-TTF-PDC電荷移動錯体の結晶構造及びPDCによる水素結合ネットワーク構造を示す図である。
- [図10] 1,3-DAP-PDC、1,6-DAP-PDC、1,8-DAP-PDCおよびTAP-PDCについてのSEM像を示す図である。

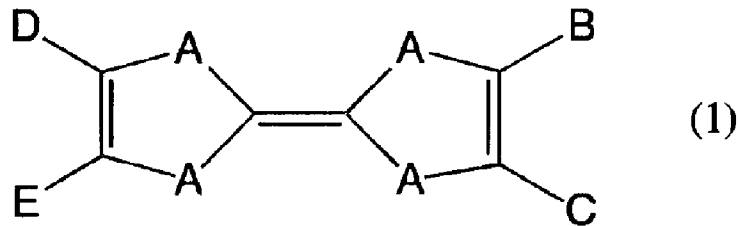
### 発明を実施するための形態

- [0034] 次に、本発明についてさらに詳しく説明する。
- [0035] 本発明の有機電荷移動錯体は、電子受容性分子と電子供与性分子とからなる。電子受容性分子は、2-ピロン-4,6-ジカルボン酸（2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid；PDC）またはPDC誘導体である。
- [0036] 本発明の有機電荷移動錯体の第1実施形態では、電子供与性分子が、一般



式(1)で表わされる化合物である。

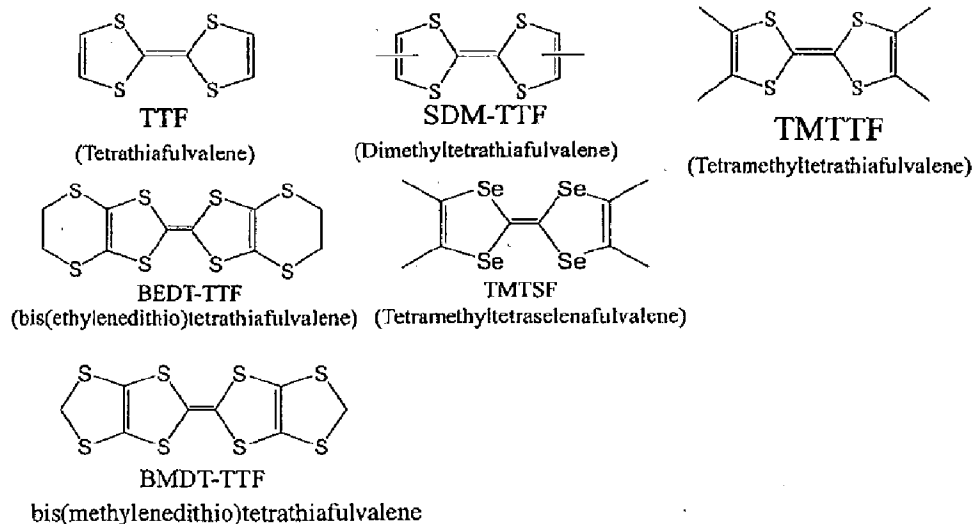
[0037] [化5]



[0038] 前記一般式(1)において、Aは、硫黄(S)又はセレン(Se)、テルル(Te)原子を示し、B、C、D、Eは、水素原子、炭化水素基、もしくはBとC、DとEは、炭素鎖が結合して環を形成していてもよいことを示している。また、発明の作用効果を考慮して、BとC、DとEにおける炭素鎖の環には、異種原子、例えば硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)、酸素(O)原子等を介して環を形成してもよいし、あるいは各種の官能基、例えば、水酸基、メトキシ基、その他アルコキシ基、アミノ基、メチルアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、メチル基、その他アルキル基等を適宜に結合していてもよい。

[0039] 前記一般式(1)で表わされる電子供与性分子は、例えば、以下のものが例示される。

[0040] [化6]

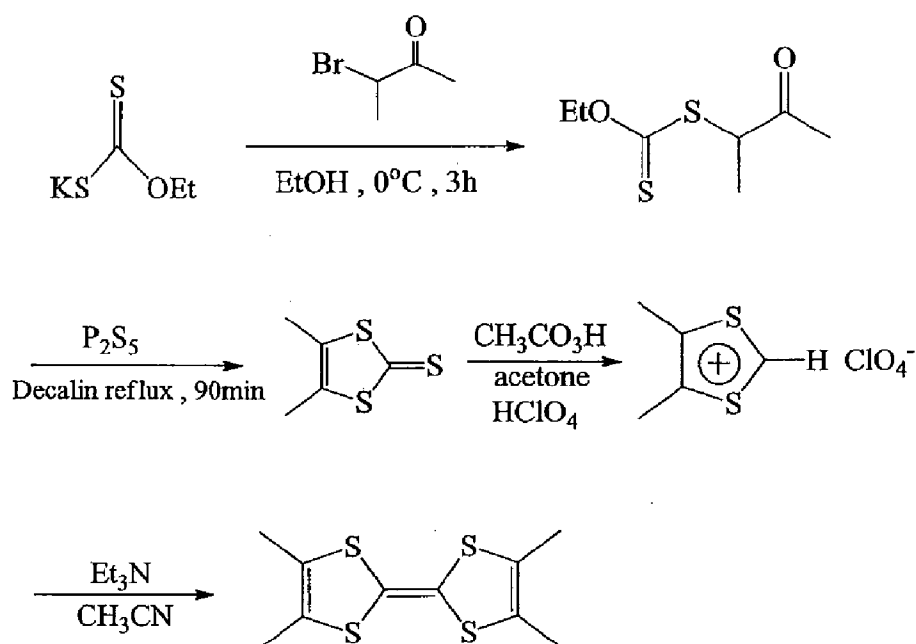


[0041] さらに、前記一般式(1)で表わされる電子供与性分子には、例えば、B

PDT-TTF、TET-TTF、炭素鎖の環に酸素原子を含むBEDO-TTF、TTF骨格の二重結合が還元されたDH TTFやMDHT、TTF骨格の硫黄(S)原子をテルル(Te)に置換したHM TTe F、その他BEDT-TSF (BETS) などが含まれる。

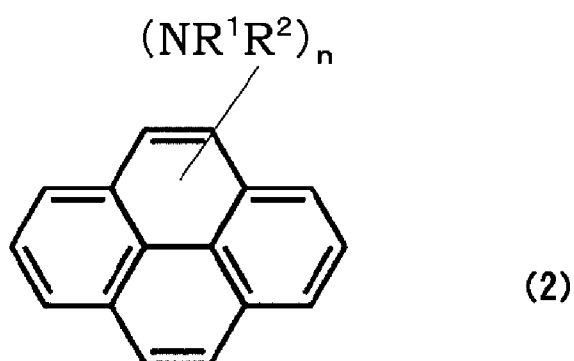
[0042] これら電子供与性分子については、公知の方法をはじめとして各種の方法による合成等により提供可能とされる。例えば、前記TMTTFの場合として例示すると次の反応式に従って合成される。

[0043] [化7]



[0044] 本発明の有機電荷移動錯体の第2実施形態では、電子供与性分子が、一般式(2)で表わされる化合物である。

[0045] [化8]



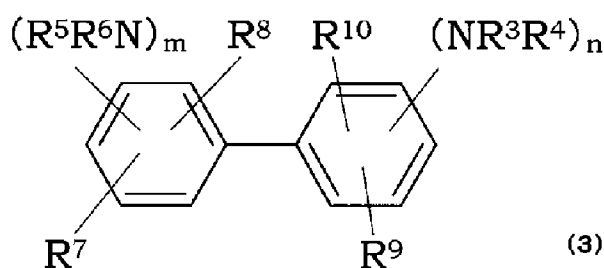
[0046] 一般式(2)において、アミノ基  $(NR^1R^2)_n$  は、ピレン環の任意の位置に結合してよく、 $(NR^1R^2)_n$  の式中、 $n$  は2~4の整数を示し、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一または別異の水素原子またはアルキル基もしくは相互に結合した炭素鎖を示している。

[0047] 具体的には、一般式(2)表される化合物としては、例えば、1,3,6,8-テトラアミノピレン(TAP)、1,3-ジアミノピレン(1,3-DAP)、1,6-ジアミノピレン(1,6-DAP)、1,8-ジアミノピレン(1,8-DAP)などを例示することができる。

[0048] この一般式(2)で表わされる電子供与性分子については、公知の合成法で合成されたものを利用することができる。

[0049] 本発明の有機電荷移動錯体の第3実施形態では、電子供与性分子が、一般式(3)で表わされる化合物である。

[0050] [化9]



[0051] 一般式(3)において、アミノ基  $(NR^3R^4)_n$  および  $(NR^5R^6)_m$  は、ベンゼン環の任意の位置に結合してよく、 $(NR^3R^4)_n$  および  $(NR^5R^6)_m$  の式中、 $n$ 、 $m$  は1~3の整数を示し、 $R^3$ ~ $R^{10}$  は、同一または別異の水素原子またはアルキル基もしくは相互に結合した炭素鎖を示している。

[0052] 具体的には、一般式(2)表される化合物としては、例えば、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン(3,3',5,5'-TMB)や3,3'-ジメチルベンジジン(3,3'-DMB)などを例示することができる。この一般式(3)で表わされる電子供与性分子についても、公知の合成法で合成されたものを利用することができる。

[0053] PDCまたはPDC誘導体を電子受容性分子とする本発明の有機電荷移動

錯体では、電子供与性分子は、高電導性の観点から、TTF系の拡張共役型電子供与性分子であるBEDT-TTFとの錯体が特に優れている。

- [0054] 本発明の有機電荷移動錯体は、リグニンより細菌を用いた中間代謝産物としてのPDCまたはPDC誘導体と前記のような電子供与性分子との錯体形成によって製造される。
- [0055] もちろんPDCについては合成法によって得られたものであってもよい。また、PDC誘導体は、公知の方法で合成されたものであってよく、PDCのカルボキシル基をモノエステル、ジエステル、モノアミド、ジアミド、モノニトリル、ジニトリル、モノアミン、ジアミン、モノケトン、ジケトン、モノ酸塩化物、ジ酸塩化物などの置換体が含まれる。
- [0056] 錯体形成のための方法としては様々であってよいが、本発明においては、拡散法、液-液界面結晶析出法、電解法が好適なものとして提供される。
- [0057] いずれの方法においても、PDC（またはPDC誘導体）及び電子供与性分子を溶解する有機溶媒としては、例えば、アセトニトリル、アニソール等を例示することができる。
- [0058] PDC（またはPDC誘導体）及び電子供与性分子の飽和溶液を用いて拡散法によって結晶形成を行う場合には、長さ0.2~2mm、断面0.04mm×0.01mm~0.0025mm×0.001mmの黒色針状結晶や、直径数 $\mu\text{m}$ の繊維状結晶を得ることができる。なお、ここで言う平均長さ及び平均直径は、得られた結晶の撮影画像をコンピュータに取り込み、画像解析ソフトウェアによって算出した値である。
- [0059] 電子供与性分子とPDC（またはPDC誘導体）のモル比を1:50とし、アセトニトリルを有機溶媒として用いた場合、PDC溶液の濃度を50~83.3mmol/L、電子供与性分子の溶液の濃度を1.5~2.5mmol/Lの範囲とすることによって、繊維状結晶のみの選択的成長及び結晶形態制御が可能となり、平均直径10nm~50 $\mu\text{m}$ 程度の範囲で繊維状結晶の直径制御が可能である。
- [0060] PDC（またはPDC誘導体）と電子供与性分子からなる有機電荷移動錯

体の結晶形成を行う際の容器としては、例えば、蓋付のサンプル管、H型結晶成長管等を例示することができる。

[0061] PDC（またはPDC誘導体）と電子供与性分子からなる有機電荷移動錯体の結晶形成を、液-液界面結晶析出法で行う場合には、PDC溶液と電子供与性分子の溶液との混合溶液を滴下する貧溶媒は、例えば、トルエン等が例示される。

[0062] PDC（またはPDC誘導体）及び電子供与性分子の飽和溶液を用いて液-液界面結晶析出法による結晶形成を行うと、平均直径20~40nmの繊維状結晶を得ることができる。

[0063] なお、ここで言う平均直径は、得られた結晶のSEM写真から画像解析ソフトウェアによって算出した値である。

[0064] このように、本発明の有機電荷移動錯体の製造方法によれば、結晶形成条件を最適化することにより直径20nm~8.5μm程度の高いアスペクト比を有する電気伝導性電荷移動錯体繊維状結晶を生成することができる。

[0065] PDC（またはPDC誘導体）及び電子供与性分子を用いて電解法による結晶形成を行う場合、電子供与性分子の支持電解質として、PDC塩を合成する。PDC塩としては、例えば、モノプロトン化PDC-テトラブチルアンモニア塩（Bu<sub>4</sub>N（PDC））を例示することができる。

[0066] これら支持電解質については、公知の方法をはじめとして各種の方法により提供可能とされる。例えば、前記Bu<sub>4</sub>N（PDC）の場合として例示すると

電子供与性分子 + Bu<sub>4</sub>N（PDC） → （電子供与性分子）<sub>x</sub> PDC  
の電解反応を生じ、電解セルの陽極に有機電荷移動錯体の結晶が形成される。

[0067] また、PDC塩と電子供与性分子とを溶解する有機溶媒としては、例えば、アセトニトリル、アニソール、ジメチルスルホキシド、ジクロロメタン、エタノール等を例示することができる。また、上記有機溶媒は1種又は2種以上の混合溶媒を用いてもよい。

- [0068] 上記の有機溶媒を用いて調製したPDC塩溶液の濃度は、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (97.5 : 2.5 %V/V) の混合溶媒を用いた場合、BEDT-TTF 0.0035 mmφ および  $\text{Bu}_4\text{N}(\text{PDC})$  0.350 mmφ で良質の単結晶試料を得ることが出来る。
- [0069] 電解法に用いる電極としては、例えば、陽極にアルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、酸化インジウムスズ等の金属酸化物、ヨウ化銅等のハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子等を例示することができる。
- [0070] また、陽極の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀等の金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等の場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより陽極を形成することもできる。
- [0071] 基板は、電極の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやソート等が用いられる。特に、ガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。  
または、Pt等の棒状の電極を用いることもできる。
- [0072] 本発明では、0.1~5.0  $\mu\text{A}$ 、好ましくは0.5~1.0  $\mu\text{A}$ の範囲内の定電流を電解セルに流すことによって、電解法による結晶形成を行うことができる。
- [0073] また、通電時間は数日から2ヵ月間程度である。
- [0074] PDC塩及び電子供与性分子の溶液を用いて電解法による結晶形成を行うと、平均直径20~40 nmの繊維状結晶を得ることができる。
- [0075] なお、ここで言う平均直径は、得られた結晶のSEM写真から画像解析ソフトウェアによって算出した値である。
- [0076] 本発明の有機電荷移動錯体の結晶によれば、電極材料、電磁遮蔽材料、帯

電防止材料等の機能性材料として極めて有用である高分子半導体結晶を形成することが可能となる。この高分子半導体結晶は、極めて安定で、液相中で簡単に作成することが可能であり、この結晶をフィルム状にした薄膜も光透過性も高いことから、フレキシブルな透明電極材料としての応用が期待できる。

[0077] また、この高分子半導体結晶は、透明性の導電フィルム材料として、フレキシブル透明電極等の各種用途に活用することが可能である。

[0078] さらに、本発明では、酸化インジウムスズ（ITO）を電極として用いた電解法により、BEDT-TTF-PDC錯体薄膜をITO基板上に直接成長させることが可能である。このため、無機系透明電極の特性改善、表面改質技術等への応用の可能性が考えられる。

[0079] また、例えば、本発明の有機電荷移動錯体の結晶と、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT-PSS)などの帯電（静電気）防止材料と組み合わせて使用することができる。これにより、PEDOT-PSSの導電性や溶解性を改良することができ、タッチパネルや有機薄膜太陽電池用の透明電極材料などの性能をより高めることができる。

[0080] さらに、例えば、ゴムに本発明の有機電荷移動錯体の結晶を配合して、帯電防止材料を形成することもできる。

## 実施例

[0081] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0082] <実施例1> PDCの電子受容性分子としての評価

植物由来のリグニンを組換え微生物発酵によって分解し、リグニンの中間代謝産物であるPDCを得た。得られたPDCを用いて、サイクリックボルタモグラフ測定を行った。

[0083] 図1は、PDCのサイクリックボルタモグラムを、図2は、PDCのHOMOおよびLUMOのエネルギー準位図を示している。PDCが電子受容性

分子であることが確認される。

[0084] <実施例2>拡散法によるTTF誘導体-PDC繊維状結晶の作製

PDC、TTFおよびSDM-TTFを、それぞれアセトニトリル（和光純薬工業、純度99.5%v/v）に溶かし、飽和溶液（PDC：0.069 mol/L、TTF：0.011 mol/L、SDM-TTF：0.0086 mol/L）を調整した。次に、H型結晶成長管の片側からPDC/アセトニトリル飽和溶液を、もう一方の側からTTFまたはSDM-TTF/アセトニトリル飽和溶液を滴下し、H型結晶成長管内を窒素ガスで置換し、摺合平栓で封止した。その後、H型結晶成長管を室温、暗所で約1ヶ月間静置することにより結晶成長を行った。その結果、黒色針状結晶および繊維状結晶（直径数 $\mu\text{m}$ 程度）が析出した。図3に拡散法によるTTF-PDC結晶のSEM像を示した（撮影機種HITACHI S-4500、撮影条件加速電圧20kV）。

[0085] <実施例3>溶液からの結晶析出法によるTTF誘導体-PDC繊維状結晶の作製

PDC/アセトニトリル溶液およびTTF、SDM-TTF、TM-TTF/アセトニトリル溶液の濃度調整により、繊維状結晶のみの選択的成長および結晶形態制御を行った。TM-TTF-PDC結晶に関しては、液-液界面結晶析出法により、繊維状結晶の作成を行った。TM-TTF/アセトニトリル溶液およびPDC/アセトニトリル溶液の混合溶液を、混合してから約24時間後に、貧溶媒であるトルエンの入った容器中に静かに滴下し、室温、暗所で数日間静置を行うことで、直径20~40nm程度の繊維状ナノ結晶が析出した。図4に液-液界面結晶析出法の模式図とTM-TTF-PDC結晶のSEM像を示した。

[0086] <実施例4>電解法による電子供与性分子-PDC電荷移動錯体結晶の作製

モノプロトン化PDC-テトラブチルアンモニウム塩（Bu<sub>4</sub>N（PDC））を合成し、電子供与性分子の電解酸化用支持電解質として使用すること



により、電解法による電荷移動錯体（塩）の合成を行った。電子供与性分子 TTF、BEDT-TTF、BMDT-TTF、TET-TTF、TMTSF を支持電解質である Bu<sub>4</sub>N (PDC) と有機溶媒に溶かし、電解セル中に入れ、セルを窒素ガス雰囲気中で封止した。図5に電解法の装置を示した。電極に0.5～1.0 μA程度の一定電流を数日から2か月間程度流すことにより、陽極の白金電極上に、上記ドナー-PDC電荷移動錯体結晶が析出した。特に、BEDT-TTF-PDC錯体においては、ジクロロメタン/エタノール(97.5:2.5% v/v)を溶媒として用いた時に、良質の結晶を得ることができた。1,2-ジアミノピレン(DAP)-PDC錯体については、アセトニトリルを溶媒として同様の電解法により、直径数10 nmの繊維状結晶の高密度の束状の結晶を作製することができた。得られた高密度の束状の繊維状結晶のSEM像を図6に示した。

[0087] <実施例5>電解法によるドナー-PDC電荷移動錯体薄膜の作製

市販のITO基板(Sigma-Aldrich社製)に界面活性剤による超音波洗浄、超純水による超音波洗浄および流水洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った後、例示化合物(5)を含有する有機電荷移動錯体結晶からなる薄膜を電解法により形成した。例示化合物(5)BEDT-TTFを支持電解質であるBu<sub>4</sub>N(PDC)とともにジクロロメタン/エタノール(97.5:2.5% v/v)に溶かし、陽極にITO基板をもちいた電解セル中に添加した。電解セルを窒素ガス雰囲気中で封止した後、電極に100 μA～200 μA程度の一定電流を4時間程度流すことにより、ITO基板表面上に板状およびリボン状のBEDT-TTF-PDC薄膜が形成された。この時、得られた薄膜の厚さは、数nmであった。薄膜形成の装置図(a)、及び得られた薄膜の光学顕微鏡像(b)、SEM像(c)を図7に示す。図中のサンプルAは、電極に100 μAの一定電流を流した際に形成された薄膜を示す。また、サンプルBは、電極に200 μAの一定電流を流した際に形成された薄膜を示す。

<実施例6>

<有機電荷移動錯体結晶の構造及び機能性評価>

拡散法及び電解法により作製した単結晶試料について、X線回折法による結晶構造解析を行った（R i g a k u社製 R A X I S - R A P I Dおよび4176F07CCD-3）。

[0088] また、得られた有機電荷移動錯体の粉末試料について磁化率パラメータを算出した。結果を表1に示した。ここで、 $\chi_0$ は温度に依存しないパウリ磁化率の成分、Cはキュリー一定数、 $\theta$ はワイス温度である。

[0089]

[表1]

	パウリ磁化率 $\chi_0$ (emu/mol)	キュリー一定数 $C$ (emu $\cdot$ K/mol)	ワイス温度 $\theta$ (K)
TTF-PDC	$2.05 \times 10^{-6}$	$1.61 \times 10^{-3}$	-0.814
SDM-TTF-PDC	$9.33 \times 10^{-6}$	$1.48 \times 10^{-2}$	-0.0291
TMTTF-PDC	$4.10 \times 10^{-5}$	$9.43 \times 10^{-2}$	-5.43

[0090] その結果、 $\chi_0$ の値がTTF-PDC、SDM-TTF-PDC、TMTTF-PDCの順に大きくなっており、TTF誘導体の電気伝導率は上記の順に高いことが明らかになった。

[0091] また、ワイス温度 $\theta$ は負の値となっていることから、TMTTF-PDC

においては、低温で反強磁性的相互作用が存在していることが明らかになった。

[0092] その結果、拡散法及び電解法により作製した TTF-PDC 錯体結晶は、いずれも、PDC 分子間で形成される 3 次元的な水素結合ネットワークにより、高電導性が期待される分離積層型の安定した結晶構造を持ち、TTF および PDC の 1 次元のカラム構造を有する。上記 1 次元のカラム構造を図 8 に示した。

[0093] さらに電解法により作製した BEDT-TTF-PDC 錯体結晶においても、結晶中で BEDT-TTF 分子は水素結合ネットワークにより形成された PDC シートによって分離された 1 次元的な積層構造をとることを明らかにした。上記 1 次元のカラム構造を図 9 に示した。

[0094] <実施例 7> PDC 誘導体の作製

PDC の 4, 6 位の  $-COOH$  基を、 $-COOCH_3$  基、 $-COOC_2H_5$  基に置換した 2 種の置換体を作製した。

[0095] (1)  $COOCH_3$  基置換体の合成

以下の材料を使用した。

[0096] PDC (23mg、0.13mmol)

DMT-MM : 4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium Chloride n-Hydrate (95mg 0.34mmol)

$CH_3OH$  (20mL)

$C_5H_5N_2$  (26mL)

具体的には、200 mL ナスフラスコに PDC を 23.3 mg (0.13 mmol) 入れ、メタノール 20 mL を加えて溶解させた後、ピリジンを 26.3 mL (0.33 mmol) 加えた。10 min. 攪拌後、DMT-MM を 94.5 mg (0.34 mmol) 加え、室温で 18 hrs 反応を行い、2-ピロンの 4, 6 位  $COOCH_3$  基置換体を得た。また、この  $COOCH_3$  基置換体については、 $^1H-NMR$  でそのピークを確認した。

[0097] (2)  $COOC_2H_5$  基置換体の合成

以下の材料を使用した。

- [0098] PDC (26mg、0.14mmol)  
DMT-MM (90mg 0.33mmol)  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (20mL)  
C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (26mL)

具体的には、200 mL ナスフラスコにPDC を 26.0 mg (0.14 mmol) 入れ、エタノール20 mL を加えて溶解させた後、ピリジンを 26.0 mL (0.32 mmol) 加えた。10 min. 攪拌後、DMT-MM を90.4 mg (0.33 mmol) 加え、室温で 18 hrs 反応を行い、2-ピロンの4, 6位COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基置換体を得た。また、このCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基置換体については、<sup>1</sup>H-NMRでそのピークを確認した。

- [0099] <実施例8> PDC誘導体のエネルギー準位の計算

PDCと実施例7で合成した2種の置換体(COOCH<sub>3</sub>基置換体、COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基置換体)およびCN基置換体(PDCの4, 6位の-COOH基をCN基に置換したもの)について、分子軌道法でエネルギー準位を計算した。計算には Gaussian 09W ver. 0.9 を使用した。モデル分子をGaussView ver. 5.0 で設計し、DFT計算を用いて構造最適化および振動数計算を行った。汎関数はB3LYP, 基底関数には 6-311G(d)を用いた。

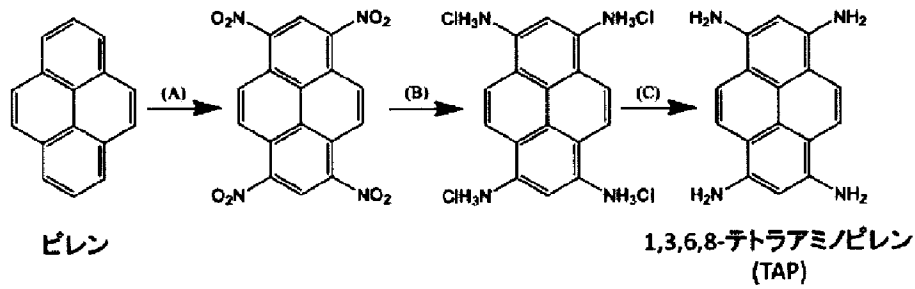
- [0100] その結果、PDCの最低非占有分子軌道(LUMO)のエネルギーは-3.26 eV, COOCH<sub>3</sub>基置換体のLUMO エネルギーは-3.04 eV, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基置換体のLUMO エネルギーは-2.98 eV, CN基置換体のLUMO エネルギーは-3.90 eVとなり、CN基置換体が最も電子親和力が大きくなり、高いアクセプター性を有していることが確認された。

- [0101] <実施例9> 電子供与性分子としてのピレン誘導体

(1) ピレン誘導体

1,3-DAP、1,6-DAP、1,8-DAPは、市販のものを使用した(東京化成工業株式会社製)。また、以下の条件で、1,3,6,8-テトラアミノピレン(TAP)を合成した。1,3,6,8-テトラアミノピレン(TAP)は、<sup>1</sup>H-NMRでそのピークを確認した。

[0102] [化10]



(A)  $\text{HNO}_3$ ,  $80^\circ\text{C}$ , 3h  
 (B) Sn powder in HCl, under  $\text{N}_2$  gas,  $60^\circ\text{C}$ , 3.5d  
 (C) NaOHaq

[0103] (2) 電子供与性

1,3-DAP、1,6-DAP、1,8-DAPおよびTAPについて、酸化電位をサイクリックボルタンメトリー測定を行い、電子供与性の評価を行った。(ALS/「H」CH Instruments社製, Electrochemical Analyser Model600C、支持電解質としてテトラフルオロ硼酸テトラブシルアンモニウムを使用した。) その結果、1,3-DAPの第一酸化電位は0.3875 V(vs. Ag/AgCl)、1,6-DAPの第一酸化電位は0.3753 V(vs. Ag/AgCl)、1,8-DAPの第一酸化電位は0.3790V (vs. Ag/AgCl)であり、1,6-DAPが最も強い電子供与性を有していることが確認された。

[0104] (3) SEM観察

PDC とピレン誘導体との電荷移動錯体の合成は H 管を用いた拡散法により行った。溶媒として $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$  と $\text{CH}_3\text{CN}$ を9:1(重量比)で混合したものをを用いた。具体的な合成条件を表2に示す。

[0105] [表2]

電子供与性分子			電子受容性分子
TAP	1,3-DAP	1,6-DAP	PDC
[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]
15.78	13.65	13.27	5.59

[0106] この1,3-DAP - PDC、1,6-DAP - PDC、1,8-DAP - PDCおよびTAP - PDCについてSEMで観察した結果を図10に示す。TAP

-PDC錯体および1,3-DAP-PDC錯体のSEM像には粒子状の錯体結晶が、1,6-DAP-PDC錯体のSEM像には繊維状の錯体結晶が確認された。

[0107] (4) 磁化率 (ESR測定)

1,3-DAP-PDC、1,6-DAP-PDC、1,8-DAP-PDCおよびTAP-PDCについて、ESR ((Bruker社製 E-500) 9.4GHz帯(X-band)) を用いてスピン常磁性磁化率を検討した。

[0108] 結果を表3に示す。 $\chi_0$ は、パウリ常磁性磁化率 (emu/mol)、Cはキュリー定数 (emu/mol·K)、 $\theta$ は、常磁性キュリー温度 (K) を示している。

[0109] [表3]

	TAP-PDC	1,3-DAP-PDC	1,6-DAP-PDC	1,8-DAP-PDC
$\chi_0$	$\cong 0$	$4.88 \times 10^{-6}$	$3.74 \times 10^{-6}$	$\cong 0$
C	$1.43 \times 10^{-2}$	$0.307 \times 10^{-2}$	$0.307 \times 10^{-2}$	$0.125 \times 10^{-2}$
$\theta$	-3.55	-2.37	-3.37	-10.8

[0110] 表3に示したように、いずれの試料においても $\chi_0$ の値は $10^{-6}$  emu/molかそれ以下であった。

[0111] <実施例10>電子供与性分子としてのベンジジン誘導体

(1) ベンジジン誘導体

3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン (TMB) および3,3'-ジメチルベンジジン (DMB) は、電解法で得たものを使用した。

[0112] 具体的には、TMBもしくはDMBおよびPDCのTBA塩(TBA(PDC))を表4に示す条件でAnisoleと $\text{CH}_3\text{CN}$ 混合溶媒に溶かし、窒素雰囲気下で、白金電極を入れた状態で封管し、暗所にて1.0  $\mu\text{A}$ の電流を3日間流すことにより錯体の作成を行った。

[0113]

[表4]

Complex	mmol Donor	mmol TBA(PDC)	Solvent system	Current	Atm.
TMB-PDC	5.00 mmol	0.500 mmol	30 mL Anisole + 10 mL CH <sub>3</sub> CN (75.00 : 25.00)	1.0 μA	N <sub>2</sub>
DMB-PDC	1.00 mmol	0.500 mmol	30 mL Anisole + 10 mL CH <sub>3</sub> CN (75.00 : 25.00)	1.0 μA	N <sub>2</sub>

## [0114] (2) 電子供与性 (CV測定)

TMBおよびDMBについて、酸化電位をサイクリックボルタンメトリー測定を行い、電子供与性を検討した。(ALS/「H」CH Instruments社製, Electrochemical Analyser Model600C)、支持電解質としてテトラフルオロ硼酸テトラブシルアンモニウムを使用した。)

その結果、TMBの第一酸化電位は、0.547 V(vs. Ag/AgCl)であり、DMBの第一酸化電位は、0.604 V(vs. Ag/AgCl)であり、TMBの方が強い電子供与性を有していることが確認された。

## [0115] (3) 磁化率 (ESR測定)

電解法によって作成したTMB-PDCおよびDMB-PDCをSEM観察したところ、板状の結晶が確認された。

[0116] このTMB-PDCおよびDMB-PDCについて、ESR ((Bruker社製 E-500) 9.4GHz帯(X-band)) を用いてスピン常磁性磁化率を検討した。

[0117] 結果を表5に示す。 $\chi_0$ は、パウリ常磁性磁化率 (emu/mol)、Cはキュリー定数 (emu/mol·K)、 $\theta$ は、常磁性キュリー温度 (K) を示している。

## [0118] [表5]

	TMB-PDC	DMB-PDC
$\chi_0$	$7.60 \times 10^{-6}$	$2.91 \times 10^{-6}$
C	$6.35 \times 10^{-3}$	$1.57 \times 10^{-3}$
$\theta$	-1.1	-6.71

[0119] 表5に示したように、TMB-PDCはDMB-PDCよりもパウリ常磁性磁化率が高く、いずれの試料においても $10^{-6}$  emu/molのオーダーであることが



確認された。

[0120] (4) 電解法と拡散法の比較

電解法で作製したTMBと拡散法で作製したTMBについて、PDCとの錯体を作成し、磁化率（ESR測定）を比較した。

[0121] 拡散法においては、AnisoleとCH<sub>3</sub>CNの混合溶媒(体積比3:1)にTMBおよびPDCを溶かし、H管に窒素雰囲気下で封管後、暗所にて静置することにより錯体の作成を行った。電解法においては、TMBおよびPDCのTBA塩(TBA(PDC))を表6に示す条件でAnisoleとCH<sub>3</sub>CN混合溶媒に溶かし、窒素雰囲気下で、白金電極を入れた状態で封管し、暗所にて1.0 μAの電流を3日間流すことにより錯体の作成を行った。

[0122] [表6]

mmol TMB	mmol TBA(PDC)	溶媒
5.00 mmol	0.500 mmol	30 mL Anisole + 10 mL CH <sub>3</sub> CN

[0123] 得られた錯体の磁化率の測定は上記(3)に準じて行った。

[0124] 結果を表7に示す。

[0125] [表7]

	電解法TMB-PDC	拡散法TMB-PDC
$X_0$	$7.60 \times 10^{-6}$	$1.52 \times 10^{-6}$
C	$6.35 \times 10^{-3}$	$1.56 \times 10^{-3}$
$\theta$	-1.1	-4.72

[0126] 表7に示したように、電解法TMB-PDCは、拡散法TMB-PDCよりもパウリ常磁性磁化率が高く、有機電荷移動錯体としての有用性により優れていることが確認された。

[0127] <実施例11>電気抵抗の評価

実施例9と同様の方法によって作製した1,3-DAP-PDC、1,6-DAP-PDC、1,8-DAP-PDCと、実施例10と同様の方法によって作製したTMB-PDC、DMB-PDCについて、めのう乳鉢による粉碎に

より粉末状にし、この粉末をプレス加工することによりペレット状に成形した。

[0128] この1,3-DAP-PDC、1,6-DAP-PDC、1,8-DAP-PDC、TMB-PDCおよびDMB-PDCのペレット状試料について、2端子法により電気抵抗率（室温）を測定した（使用機器：Keithley社製2001 MultimeterおよびAdvantest社製R8340A Ultra High resistance Meter）。

[0129] その結果、1,3-DAP-PDCは $3.8 \times 10^5 \Omega \text{m}$ であり、1,6-DAP-PDCは $1.9 \times 10^3 \Omega \text{m}$ であり、1,8-DAP-PDCは $3.4 \times 10^5 \Omega \text{m}$ であり、TMB-PDCは $400 \Omega \text{m}$ であり、DMB-PDCは $19.5 \Omega \text{m}$ であった。

[0130] 以上の結果から、これらの錯体は電気伝導性を有することが確認された。

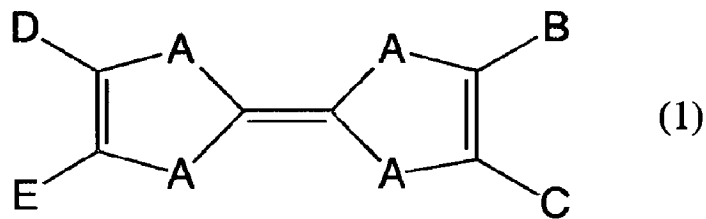
## 請求の範囲

[請求項1] 電子受容性分子と電子供与性分子とからなる有機電荷移動錯体であって、

電子受容性分子が、2-ピロン-4,6-ジカルボン酸(2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid; PDC)またはPDC誘導体であり、

電子供与性分子が、下記一般式(1)で表される化合物、

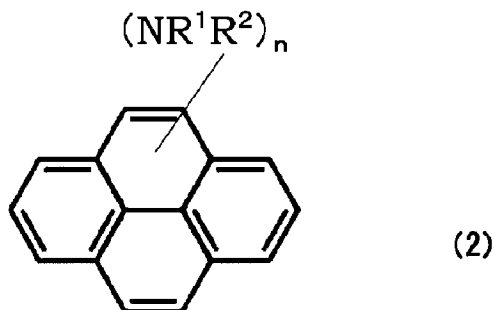
[化1]



(式中、Aは、硫黄(S)又はセレン(Se)、テルル(Te)原子のうちいずれかを示し、B、C、D、Eは、水素原子、炭化水素基、もしくはBとC、DとEは、炭素鎖が結合して環を形成していてもよく、この炭素鎖による環には、異種原子を介して結合しているものが含まれることを示す。)

または、下記一般式(2)で表されるアミノピレン、

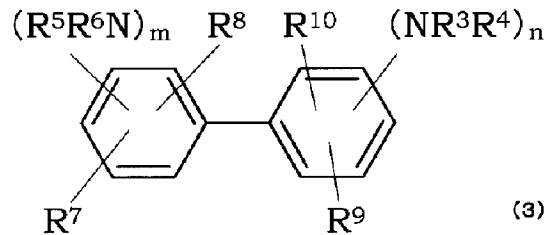
[化2]



(アミノ基(NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)<sub>n</sub>は、ピレン環の任意の位置に結合してよく、(NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)<sub>n</sub>の式中、nは2~4の整数を示し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一または別異の水素原子またはアルキル基もしくは相互に結合した炭素鎖を示す。)

または、下記一般式（3）で表される化合物、

[化3]



（アミノ基  $(NR^3R^4)_n$  および  $(NR^5R^6)_m$  は、ベンゼン環の任意の位置に結合してよく、 $(NR^3R^4)_n$  および  $(NR^5R^6)_m$  の式中、 $n$ 、 $m$  は 1～3 の整数を示し、 $R^3 \sim R^{10}$  は、同一または別異の水素原子またはアルキル基もしくは相互に結合した炭素鎖を示す。）

であることを特徴とする有機電荷移動錯体。

[請求項2] 有機電荷移動錯体は繊維状結晶であり、繊維の直径が  $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$  であることを特徴とする請求項1の有機電荷移動錯体。

[請求項3] 請求項1または2に記載の有機電荷移動錯体結晶を含むことを特徴とする薄膜。

[請求項4] 請求項3に記載の有機電荷移動錯体結晶を含む薄膜を用いた電極。

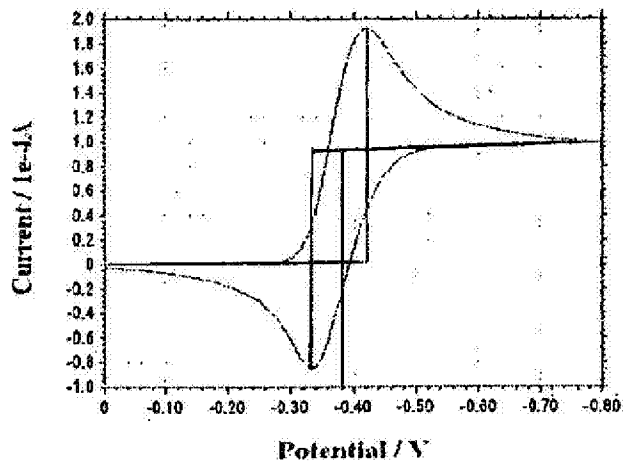
[請求項5] PDCまたはPDC誘導体を有機溶媒に溶解したPDC溶液と、電子供与性分子を有機溶媒に溶解した電子供与性分子溶液とを結晶成長容器中に滴下し、静置することを特徴とする拡散法による有機電荷移動錯体結晶の製造方法。

[請求項6] PDCまたはPDC誘導体を有機溶媒に溶解したPDC溶液と、電子供与性分子を有機溶媒に溶解した電子供与性分子溶液とを混合し、貧溶媒の入った容器中に滴下し、静置することを特徴とする液-液界面結晶析出法による有機電荷移動錯体結晶の製造方法。

[請求項7] PDCまたはPDC誘導体を有機溶媒に溶解したPDC溶液と、電子供与性分子を有機溶媒に溶解した電子供与性分子溶液とを混合し、貧溶媒の入った容器中に注入することを特徴とする再沈法による有機電荷移動錯体結晶の製造方法。

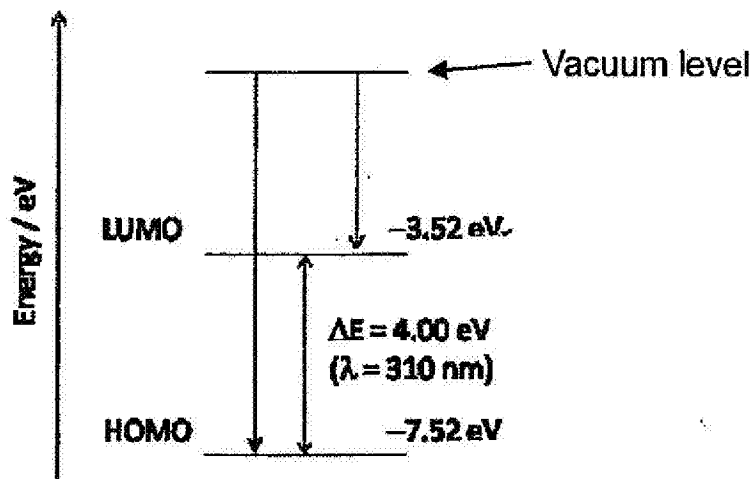
- [請求項8] PDCまたはPDC誘導体を含む支持電解質と電子供与性分子とを有機溶媒に溶解して得られる溶液を電解セル中に添加し、電解することを特徴とする電解法による有機電荷移動錯体結晶の製造方法。
- [請求項9] 前記電解セルを窒素ガス雰囲気中で封止した後、電極に0.5～1.0  $\mu$ Aの定電流を1～60日間流すことを特徴とする請求項8に記載の電解法による有機電荷移動錯体結晶の製造方法。
- [請求項10] PDCまたはPDC誘導体を含む支持電解質と電子供与性分子とを有機溶媒に溶解して得られる溶液を電解セル中に添加し、前記電解セルを窒素ガス雰囲気中で封止した後、電極に100～200  $\mu$ Aの定電流を2～10時間流すことを特徴とする請求項8に記載の電解法による有機電荷移動錯体結晶薄膜の製造方法。

[図1]

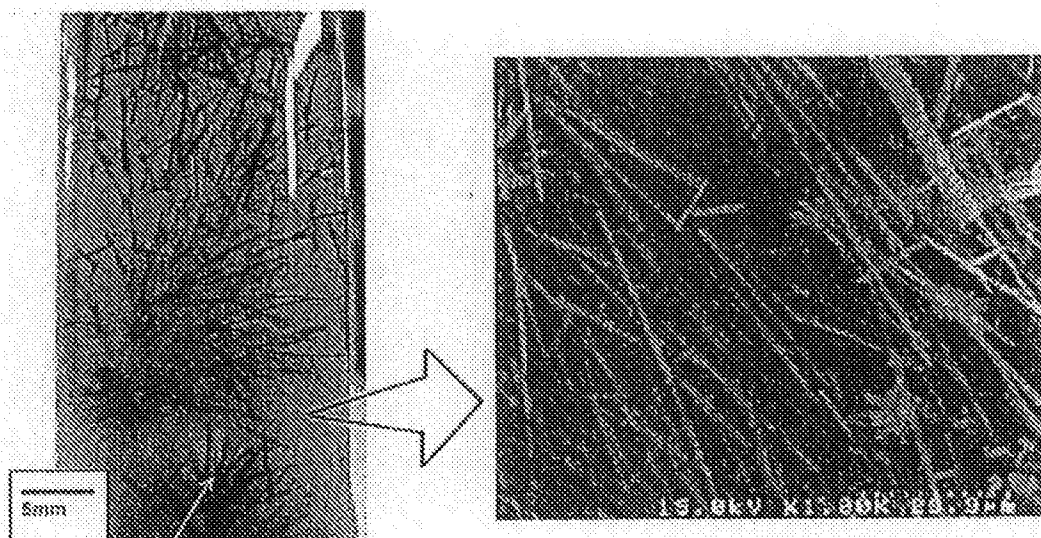


$$E_0 = -0.38 \text{ V}$$

[図2]



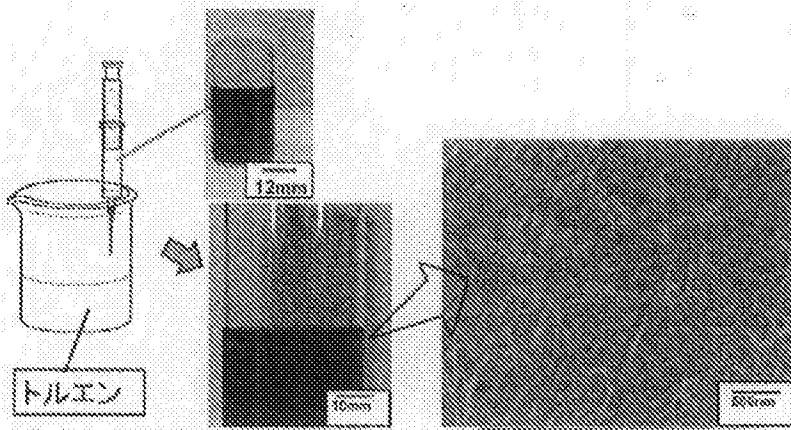
[図3]



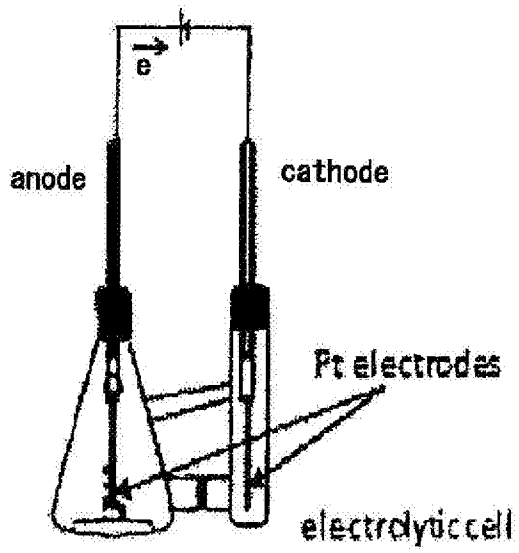
針状結晶

纖維状結晶

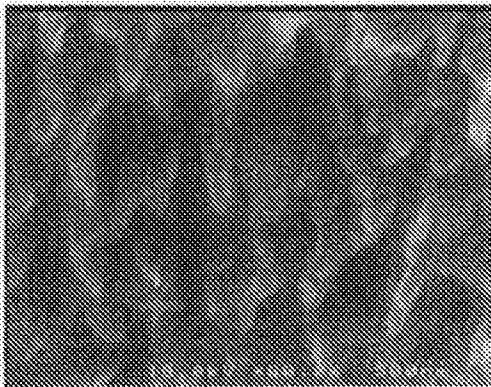
[図4]



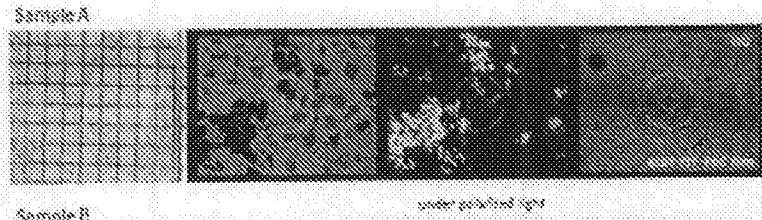
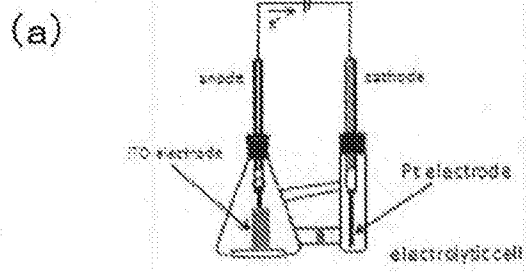
[図5]



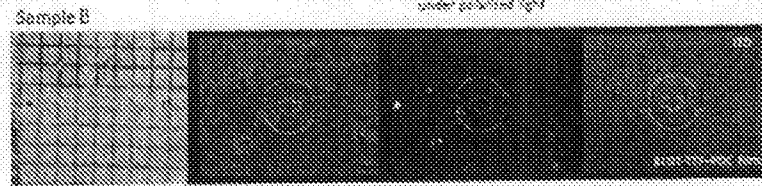
[図6]



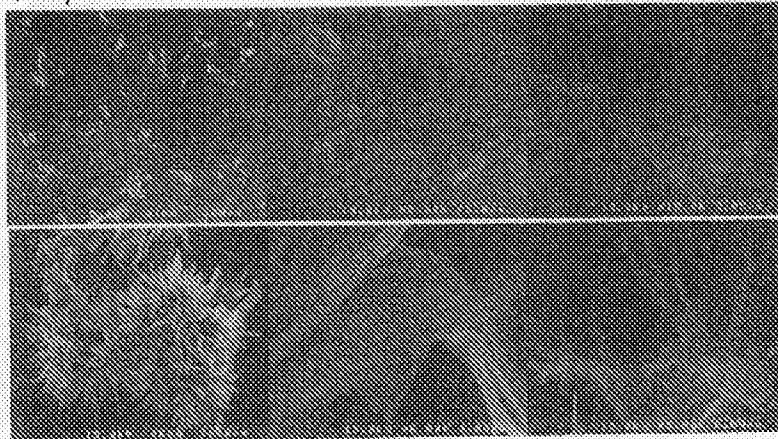
[図7]



(b)

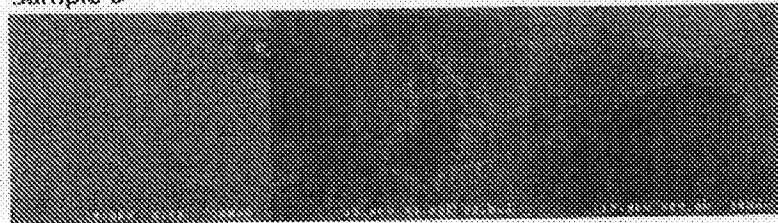


Sample A



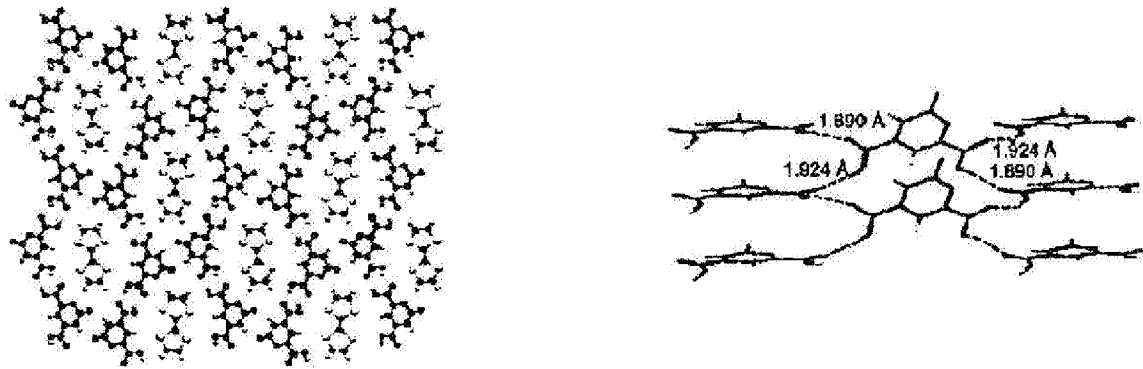
(c)

Sample B

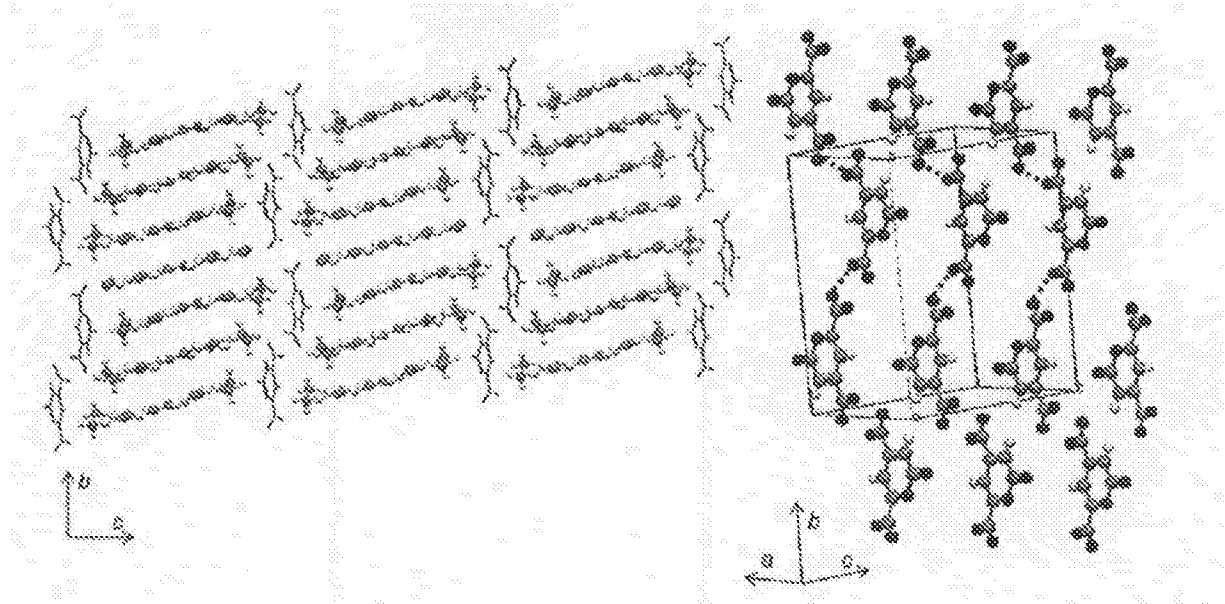




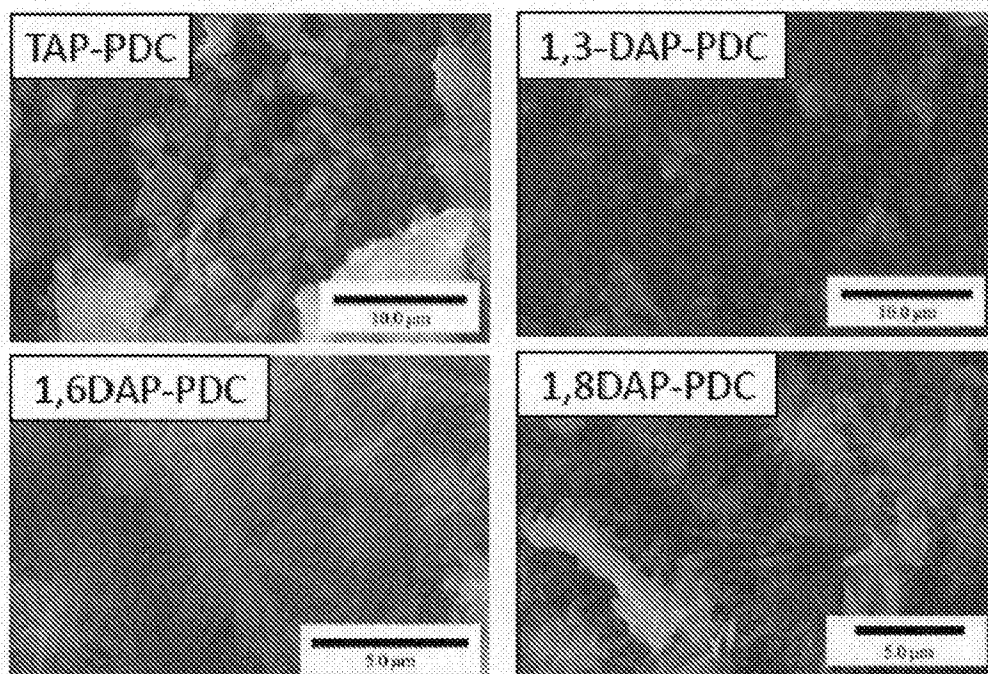
[図8]



[図9]



[図10]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/057006

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C07D309/38(2006.01)i, C07C211/63(2006.01)i, C07D339/06(2006.01)i,  
H01L21/28(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)  
C07D309/38, C07C211/63, C07D339/06, H01L21/28

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-31117 A (Toyota Industries Corp.), 16 February 2012 (16.02.2012), entire text; particularly, claims (Family: none)	1-10
A	JP 2011-257568 A (Sharp Corp.), 22 December 2011 (22.12.2011), entire text; particularly, claims (Family: none)	1-10
A	JP 10-16402 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 January 1998 (20.01.1998), entire text; particularly, claims; paragraphs [0028] to [0030] (Family: none)	1-10

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 April, 2014 (14.04.14)	Date of mailing of the international search report 22 April, 2014 (22.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/057006

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-320616 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 December 1993 (03.12.1993), entire text; particularly, claim 9 (Family: none)	1-10
A	WANG, Y. et al, Two-photon fluorescence property and ultrafast dynamics of two dipolar compounds with dipicolinate as electron acceptor, Chinese Physics Letters, 2010, Vol. 27, No.3, pp.038201/1-038201/4	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C07D309/38(2006.01)i, C07C211/63(2006.01)i, C07D339/06(2006.01)i, H01L21/28(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. C07D309/38, C07C211/63, C07D339/06, H01L21/28		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY(STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-31117 A（株式会社トヨタ自動機構）2012.02.16, 全文、特に特許請求の範囲 （ファミリーなし）	1-10
A	JP 2011-257568 A（シャープ株式会社）2011.12.22, 全文、特に特許請求の範囲 （ファミリーなし）	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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 14.04.2014	国際調査報告の発送日 22.04.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 三上 晶子 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4 P 4042

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-16402 A (富士写真フィルム株式会社) 1998. 01. 20, 全文、特に特許請求の範囲、【0028】 - 【0030】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 5-320616 A (住友化学工業株式会社) 1993. 12. 03, 全文、特に請求項 9 (ファミリーなし)	1-10
A	WANG, Y. et al, Two-photon fluorescence property and ultrafast dynamics of two dipolar compounds with dipicolinate as electron acceptor, Chinese Physics Letters, 2010, Vol.27, No.3, pp. 038201/1-038201/4	1-10