

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-513574

(P2015-513574A)

(43) 公表日 平成27年5月14日 (2015.5.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/12 (2006.01)	C08G 61/12	3K107
C08L 65/00 (2006.01)	C08L 65/00	4J002
C08K 3/04 (2006.01)	C08K 3/04	4J032
H01L 51/46 (2006.01)	H01L 31/04 152B	5F110
H05B 33/28 (2006.01)	H01L 31/04 152H	5F151
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 61 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-556947 (P2014-556947)	(71) 出願人	308014846
(86) (22) 出願日	平成25年2月6日 (2013.2.6)		メルク パテント ゲーエムペーハー
(85) 翻訳文提出日	平成26年8月13日 (2014.8.13)		ドイツ国 64293 ダルムシュタット
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/000357		, フランクフルター シュトラーセ 25
(87) 国際公開番号	W02013/120591		O
(87) 国際公開日	平成25年8月22日 (2013.8.22)	(74) 代理人	100105957
(31) 優先権主張番号	61/599,019		弁理士 恩田 誠
(32) 優先日	平成24年2月15日 (2012.2.15)	(74) 代理人	100068755
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 恩田 博宣
		(74) 代理人	100142907
			弁理士 本田 淳
		(72) 発明者	バーン、ポール
			アメリカ合衆国 19403 ペンシルバ
			ニア州 マリスタウン メドウ レーン
			48
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ポリマー

(57) 【要約】

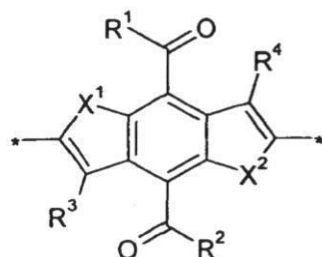
本発明は、カルボニル置換ベンゾジチオフェンから誘導される繰り返し単位と、ハロゲン化ベンゾトリアゾールから誘導される繰り返し単位とを含有する新規な共役ポリマー、それらの製造方法及びそれに使用される反応物又は中間体、それらを含有するポリマーブレンド、混合物及び配合物、有機電子 (OE) デバイス、とりわけ有機光起電力 (OPV) デバイス及び有機光検出器 (OPD) 中の有機半導体としてのポリマー、ポリマーブレンド、混合物及び配合物の使用、ならびに、これらのポリマー、ポリマーブレンド、混合物又は配合物を含む OE デバイス、OPV デバイス及び OPD デバイスに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

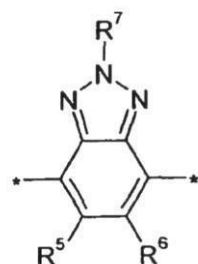
式 I 1 の第 1 の単位を 1 種又は複数種と、式 I 2 の第 2 の単位を 1 種又は複数種含むポリマー

【化 1】



I1

10



I2

20

(式中、

X^1 及び X^2 は、互いに独立して、O、S、Se、Si $R^3 R^4$ 、C $R^3 R^4$ 、N R^7 、P、P=O又はTeを示し、

R^1 及び R^2 は、互いに独立して、H、又は、1個又は複数個のハロゲン原子で任意選択により置換されている炭素原子数1～20のアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、もしくはアルキルアミノ、又は任意選択により置換されているアリールもしくはヘテロアリールを示し、

$R^3 \sim R^7$ は、互いに独立して、出現毎に同一であるか又は異なり、H、ハロゲン、炭素原子数1～30の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキルであって、O原子及び／又はS原子が互いに直接結合しないように、1個又は複数個のCH₂基が、-O-、-S-、-C(O)-、-C(S)-、-C(O)-O-、-O-C(O)-、-N R^0 -、-Si R^0 R^0 -、-CF₂-、-CHR⁰=C R^0 -、-CY¹=CY²-もしくは-C≡C-で任意選択により置き換えられており、1個又は複数個のH原子がF、Cl、Br、IもしくはCNで任意選択により置換されているアルキルを示すか、又は、好適にはハロゲンもしくは前述のアルキル基もしくは環状アルキル基の1種又は複数種で任意選択により置換されている、環員数4～20のアリール、ヘテロアリール、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシを示し、

30

Y¹ 及び Y² は、互いに独立して、H、F、Cl又はCNであり、

40

R^0 及び R^0 は、互いに独立して、H又は任意選択により置換されたC₁～40カルビルもしくはヒドロカルビルであり、好適にはH又は炭素原子数1～12のアルキルを示す)。

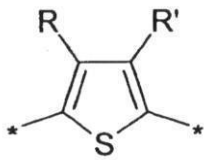
【請求項 2】

前記式 I 1 及び式 I 2 の単位他に、その骨格中に第 3 の単位を 1 種又は複数種含み、前記第 3 の単位が前記式 I 1 の単位を前記式 I 2 の単位から分離するスペーサー単位であって、前記式 I 1 及び式 I 2 の単位とは異なり、単環式又は多環式であり且つ任意選択により置換されている 2 価のアリール又はヘテロアリールから選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー。

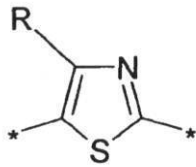
【請求項 3】

50

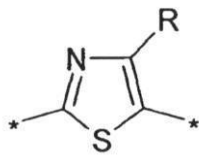
前記スペーサー単位が次式：
【化 2】



Sp1



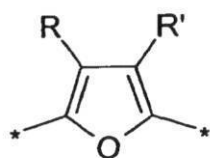
Sp2



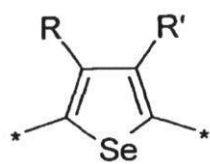
Sp3

10

20

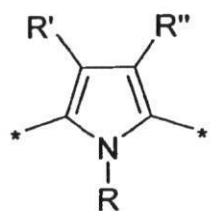


Sp4

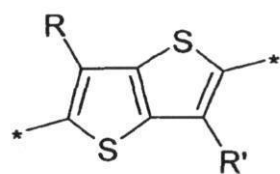


Sp5

10

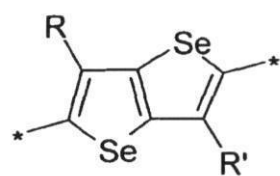


Sp6



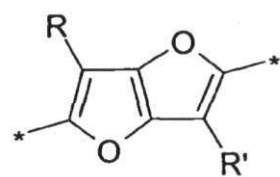
20

Sp7

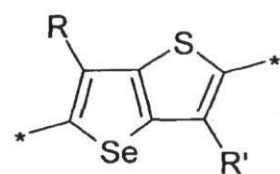


Sp8

30

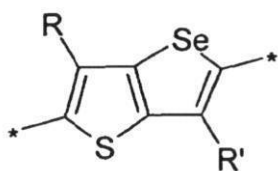


Sp9

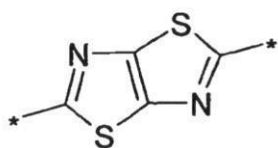


Sp10

40

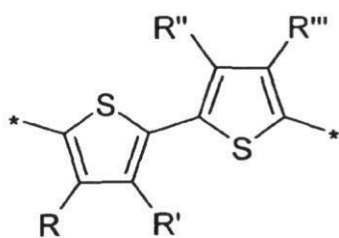


Sp11



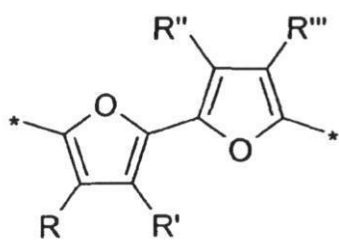
Sp12

10

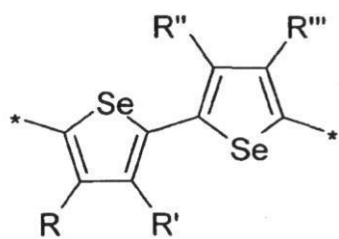


Sp13

20

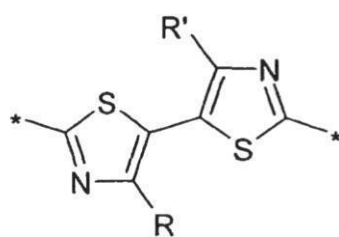


Sp14



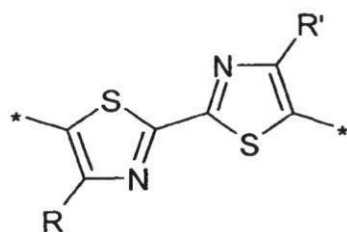
Sp15

30

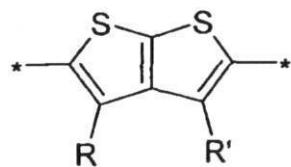


Sp16

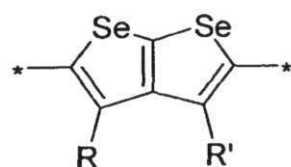
40



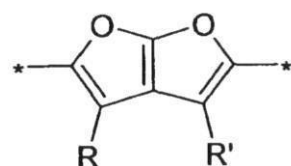
Sp17



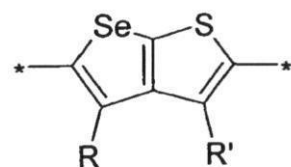
Sp18



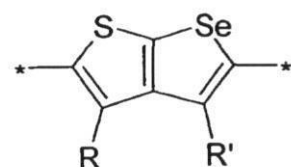
Sp19



Sp20



Sp21



Sp22

10

20

30

40

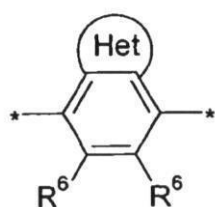
(式中、R、R'、R''及びR'''は、互いに独立して請求項1に記載のR³の意味の1つを有する)

から選択されることを特徴とする、請求項1に記載のポリマー。

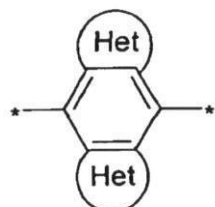
【請求項4】

前記式I1及び式I2の単位他に、その骨格中に、次式、

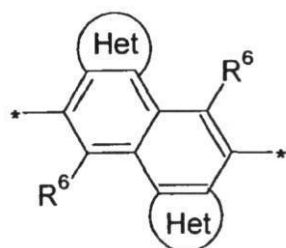
【化 3】



B1



B2



B3

10

20

（式中、「H e t」は、出現毎に同一であるか又は異なり、その環に少なくとも 1 個のヘテロ原子を含む任意選択により置換された単環式部分を示し、 R^6 は、請求項 1 に記載の意味の 1 つを有する）

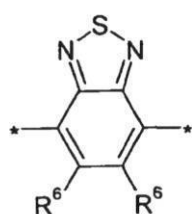
のベンゾ縮合複素環式芳香族単位から選択される第 4 の単位を 1 種又は複数種含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 5】

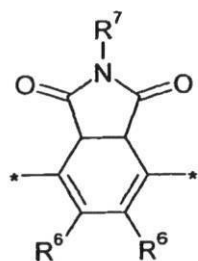
30

前記ベンゾ縮合単位が、次の部分式：

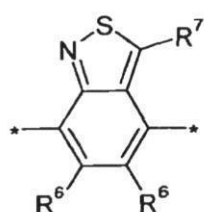
【化 4】



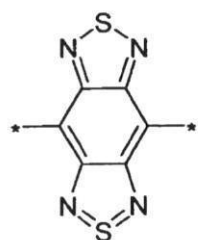
B1a



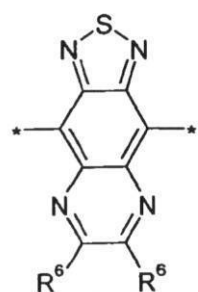
B1b



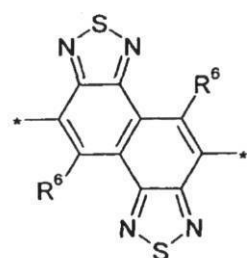
B1c



B2a



B2b



B3a

(式中、 R^6 及び R^7 は、請求項 1 に記載の意味の 1 つを有する)
から選択されることを特徴とする、請求項 4 に記載のポリマー。

10

20

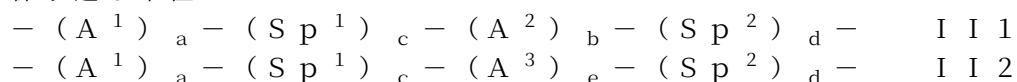
30

40

50

【請求項 6】

その骨格中に、式 I I 1 の繰返し単位を 1 種又は複数種と、任意選択により式 I I 2 の繰返し単位：



(式中、

A^1 は、請求項 1 に記載の式 I 1 の単位であり、

A^2 は、請求項 1 に記載の式 I 2 の単位であり、

A^3 は、請求項 4 又は 5 に記載の式 B 1 ～ B 3 又はそれらの部分式 B 1 a ～ B 3 a の単位であり、

10

Sp^1 及び Sp^2 は、互いに独立して請求項 2 又は 3 に記載のスペーサー単位を示し、

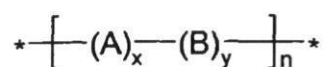
a、b、e は、互いに独立して 1、2、3 又は 4 を示し、

c、d は、互いに独立して 0、1、2、3 又は 4 を示し、好適には $c + d \geq 1$ である) を 1 つ又は複数含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 7】

式 I I I

【化 5】



III

20

(式中、

A は、請求項 6 に記載の式 I I 1 の繰返し単位であり、

B は、A とは異なる請求項 6 に記載の式 I I 1 又は式 I I 2 の繰返し単位であり、

x は、 > 0 且つ ≤ 1 であり、

y は、 ≥ 0 且つ < 1 であり、

$x + y$ は、1 であり、

n は、 > 1 の整数である)

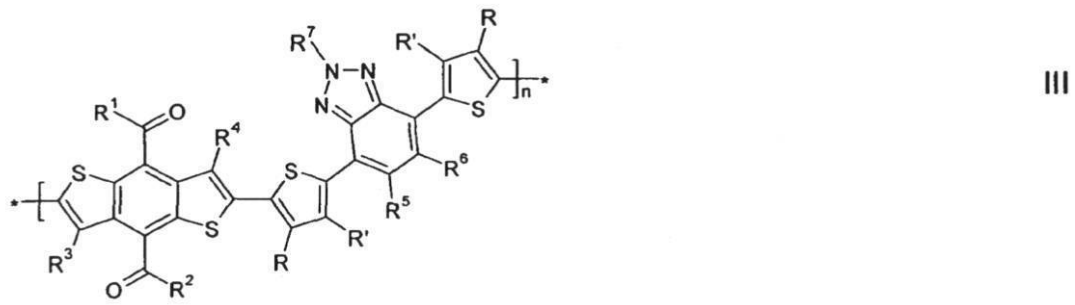
から選択されることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のポリマー。

30

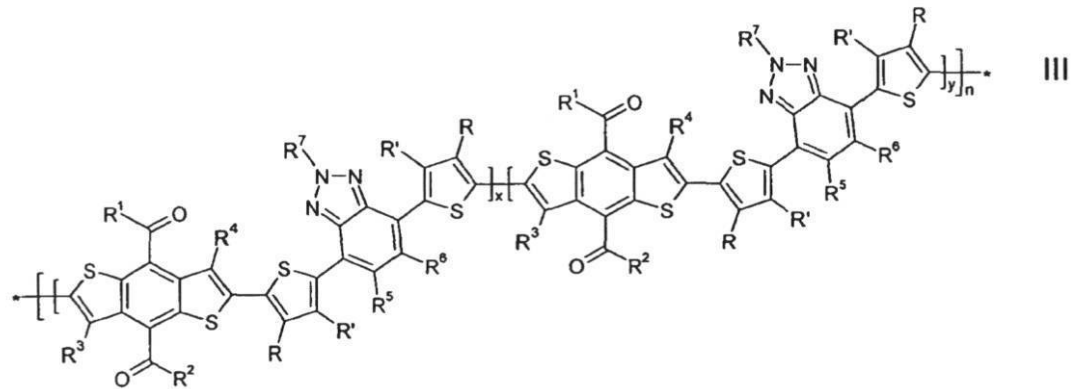
【請求項 8】

次の部分式：

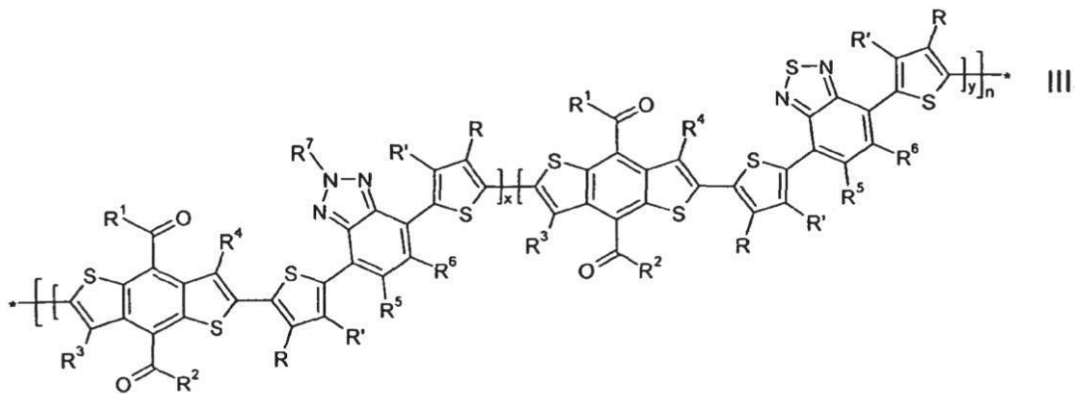
【化 6】



10



20



30

(式中、 $R^1 \sim R^7$ は、互いに独立して請求項 1 に記載の意味の 1 つを有し、 R 及び R' は請求項 3 に記載の意味の 1 つを有し、 n は請求項 7 に記載の通りであり、 $0 < x < 1$ 且つ $0 < y < 1$ である)

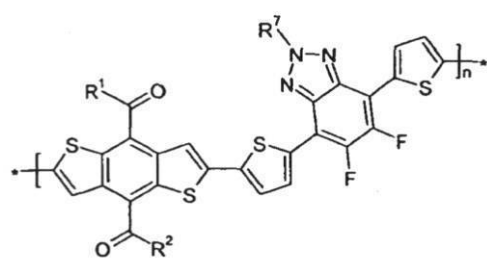
から選択されることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 9】

次の部分式：

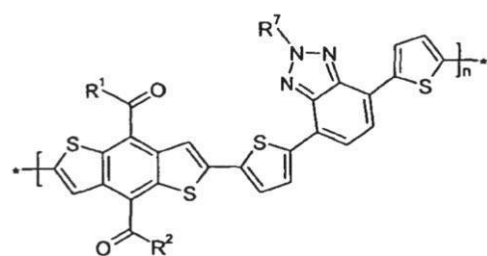
40

【化 7】

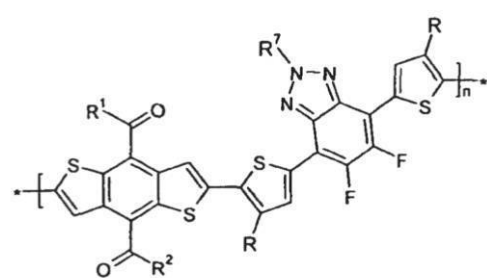


III1a

10

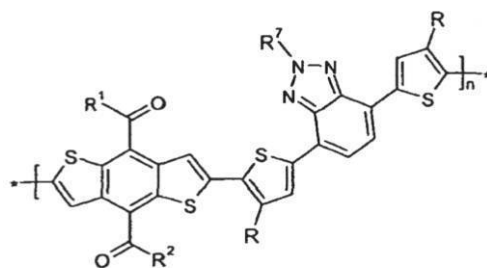


III1b



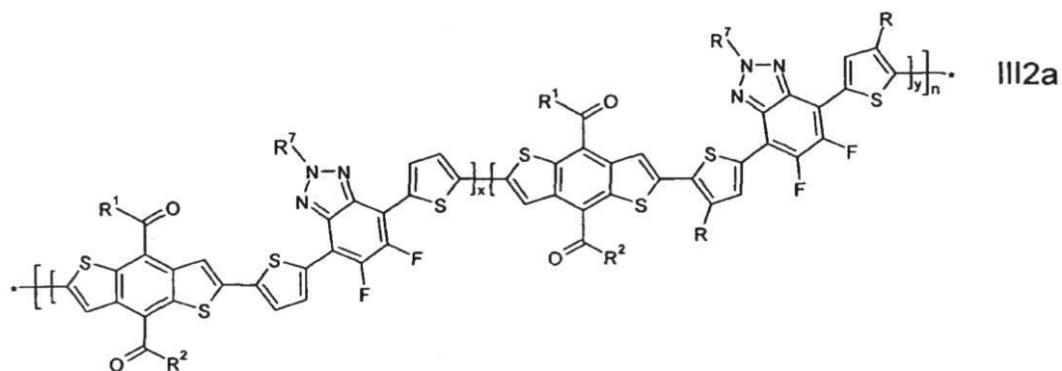
III1c

20

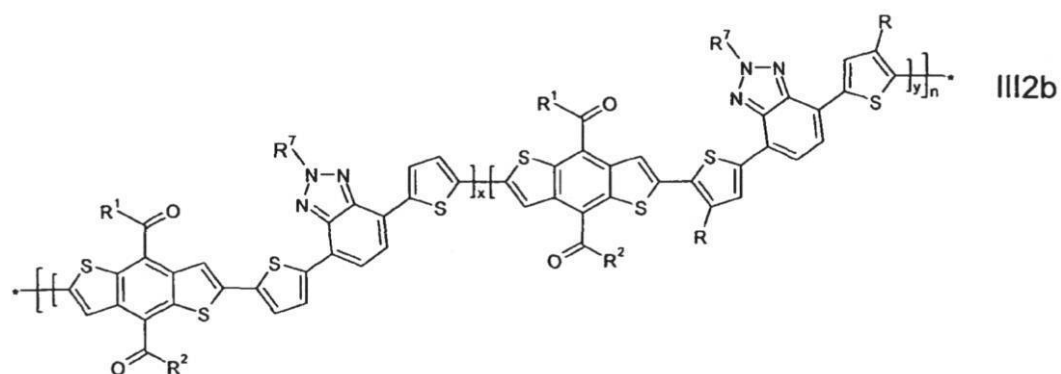


III1d

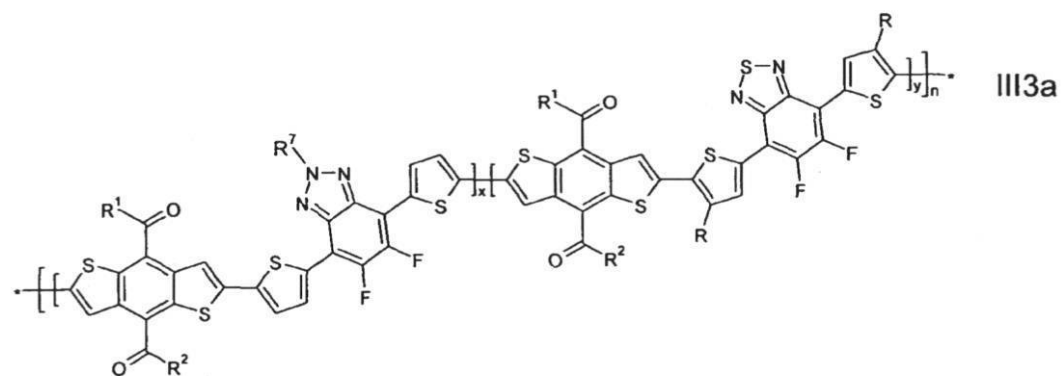
30



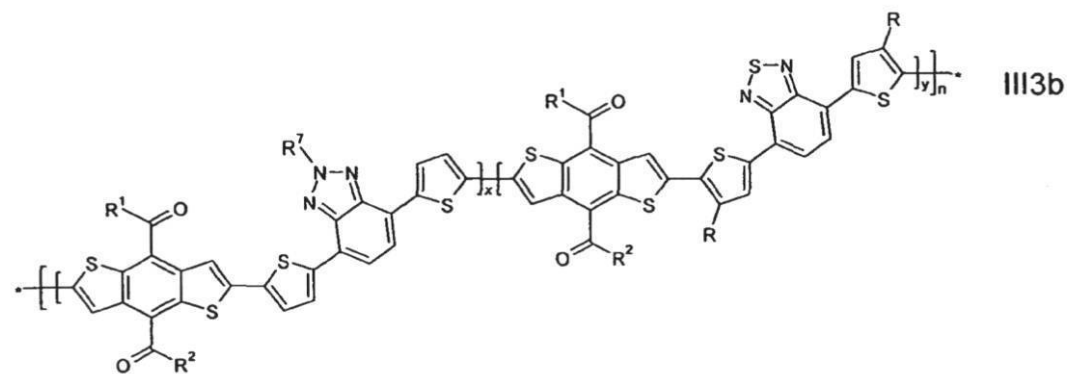
10



20



30



40

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、 n 、 x 及び y は請求項8記載の通りであり、 R は、 H とは異なる請求項3記載の意味の1つを有する)
から選択されることを特徴とする、請求項8に記載のポリマー。

【請求項10】

式IIII

50

R^8 - 鎖 - R^9 I I I

(式中、「鎖」は、請求項 7、8 又は 9 に記載の式 I I I 又はその部分式 I I I 1 ~ I I I 3 及び部分式 I I I 1 a ~ I I I 3 b のポリマー鎖を示し、 R^8 及び R^9 は、互いに独立して請求項 1 に記載の R^6 の意味の 1 つを有するか、又は互いに独立して H、F、Br、Cl、I、 $-CH_2Cl$ 、 $-CHO$ 、 $-CR^a = CR^b_2$ 、 $-SiR^aR^bR^c$ 、 $-SiR^aX^aX^b$ 、 $-SiR^aR^bX^a$ 、 $-SnR^aR^bR^c$ 、 $-BR^aR^b$ 、 $-B(OR^a)(OR^b)$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-O-SO_2-R^a$ 、 $-C \equiv CH$ 、 $-C \equiv C-SiR^a_3$ 、 $-ZnX^a$ 、又はエンドキャップ基を示し、 X^a 及び X^b はハロゲンを示し、 R^a 、 R^b 及び R^c は互いに独立して請求項 1 に記載の R^0 の意味の 1 つを有し、 R^a 、 R^b 及び R^c の 2 つはまた、それらが結合しているヘテロ原子と一緒に環を形成してもよい) から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のポリマー。

10

【請求項 11】

式 I 1 の単位中、 R^1 及び R^2 は、非置換であるかもしくは 1 個又は複数個の F 原子で置換されている、炭素原子数 1 ~ 30 の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル、アルコキシ、チオアルキル、アミノアルキル、カルボニルアルキル、オキサカルボニルアルキル又はカルボニルオキサアルキルを示すか、又は R^1 及び R^2 は、それぞれ任意選択によりフッ素化、アルキル化もしくはアルコキシ化されている、環員数 4 ~ 30 のアリアル及びヘテロアリアルからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のポリマー。

20

【請求項 12】

式 I 1 の単位中、 R^3 及び R^4 は、H を示すか、又は炭素原子数 1 ~ 30 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル、アルコキシ、チオアルキル、アミノアルキル、カルボニルアルキル、カルボニルオキサアルキルもしくはオキサカルボニルアルキルから選択され、これらは全て任意選択によりフッ素化されている、ことを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 13】

式 I 2 の単位中、 R^5 及び R^6 は、H もしくはハロゲンを示すか、又は、炭素原子数 1 ~ 30 の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル、アルコキシ、チオアルキル、アミノアルキル、カルボニルアルキル、カルボニルオキサアルキルもしくはキサカルボニルアルキルから選択され、これらは全て任意選択によりフッ素化されている、ことを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のポリマー。

30

【請求項 14】

式 I 2 の単位中、 R^7 は、炭素原子数 1 ~ 30 の直鎖又は分岐鎖のアルキル又はフルオロアルキルを示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の 1 種又は複数種のポリマーと、半導体特性、電荷輸送性、正孔／電子輸送性、正孔／電子阻止性、導電性、光導電性又は発光性を有する 1 種又は複数種の化合物又はポリマーを含む混合物又はポリマーブレンド。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の 1 種又は複数種のポリマーと、1 種類以上の n 型有機半導体化合物とを含むことを特徴とする、請求項 15 に記載の混合物又はポリマーブレンド。

40

【請求項 17】

前記 n 型有機半導体化合物がフラーレン又は置換フラーレンであることを特徴とする、請求項 10 に記載の混合物又はポリマーブレンド。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の 1 種又は複数種のポリマー、混合物又はポリマーブレンドと、1 種又は複数種の溶媒、好適には有機溶媒から選択される溶媒とを含む配合物。

【請求項 19】

50

光学デバイス、電子光学デバイス、電子デバイス、エレクトロルミネッセンスデバイスもしくは光ルミネッセンスデバイスにおける、又はこのようなデバイスの構成要素における、又はこのようなデバイスもしくは構成要素を備える組立体における、電荷輸送材料、半導体材料、導電性材料、光導電性材料又は発光材料としての請求項 1～18 のいずれか一項に記載のポリマー、混合物、ポリマーブレンド又は配合物の使用。

【請求項 20】

請求項 1～18 のいずれか一項に記載のポリマー、配合物、混合物又はポリマーブレンドを含む、電荷輸送材料、半導体材料、導電性材料、光導電性材料又は発光材料。

【請求項 21】

電荷輸送材料、半導体材料、導電性材料、光導電性材料もしくは発光材料を含む、又は請求項 1～20 のいずれか一項に記載のポリマー、混合物、ポリマーブレンドもしくは配合物を含む、光学デバイス、電子光学デバイス、電子デバイス、エレクトロルミネッセンスデバイスもしくは光ルミネッセンスデバイス、又はその構成要素、又はそれを備える組立体。

【請求項 22】

前記デバイスが有機電界効果トランジスタ（O F E T）、薄膜トランジスタ（T F T）、有機発光ダイオード（O L E D）、有機発光トランジスタ（O L E T）、有機光起電力デバイス（O P V）、有機光検出器（O P D）、有機太陽電池、レーザーダイオード、ショットキーダイオード、及び光導電体から選択され、前記構成要素が電荷注入層、電荷輸送層、中間層、平坦化層、帯電防止膜、高分子電解質膜（P E M）、導電性基板、導電性パターンから選択され、前記組立体が集積回路（I C）、無線認識（R F I D）タグ又はセキュリティマーキング又はそれらを含むセキュリティデバイス、フラットパネルディスプレイ又はそのバックライト、電子写真デバイス、電子写真記録デバイス、有機メモリデバイス、センサデバイス、バイオセンサ及びバイオチップから選択される、請求項 21 に記載のデバイス、その構成要素、又はそれを備える組立体。

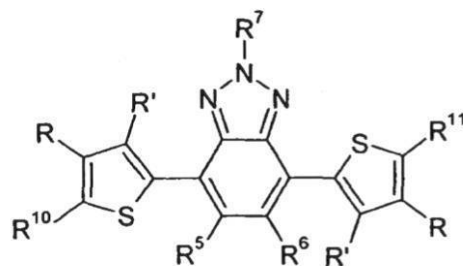
【請求項 23】

O F E T、バルクヘテロ接続（B H J）O P V デバイス又は逆型 B H J O P V デバイスである、請求項 22 に記載のデバイス。

【請求項 24】

式 V

【化 8】

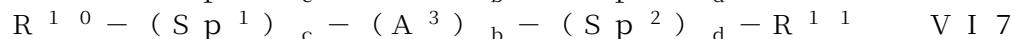
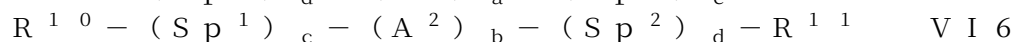
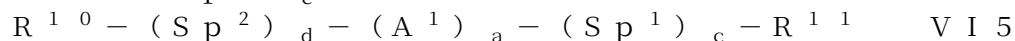
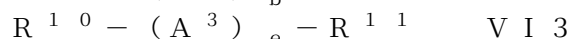
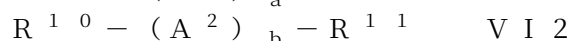
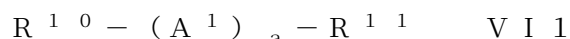


V

（式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、互いに独立して、請求項 1 に記載の意味の 1 つを有し、 R 及び R^1 は、請求項 3 の意味の 1 つを有し、 R^{10} 及び R^{11} は、互いに独立して、H、Cl、Br、I、オートシレート、オートリフレート、オームシレート、オーノナフレート、 $-\text{SiMe}_2\text{F}$ 、 $-\text{SiMeF}_2$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ 、 $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^3)_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{Z}^1)_3$ 、 $-\text{ZnX}^a$ 及び $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$ からなる群から選択され、式中、 X^a はハロゲン、好適には Cl、Br 又は I であり、 $\text{Z}^1\sim\text{Z}^4$ は、それぞれ任意選択により置換されているアルキル及びアリールからなる群から選択され、2 つの基 Z^2 はまた、一緒に環状基を形成してもよい）のモノマー。

【請求項 25】

式 V I 1 ~ V I 7



(式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 Sp^1 、 Sp^2 、 a 、 b 、 c 、 d 及び e は、請求項 6 に記載の通りであり、 R^{10} 及び R^{11} は、請求項 24 に記載の通りであり、好適には、 H 、 Cl 、 Br 、 I 、 $-B(OZ^2)_2$ 及び $-Sn(Z^4)_3$ から選択される)

から選択される 1 種又は複数種の同一の又は異なるモノマーを互いにアリアル-アリアル-カップリング反応で結合させることによる、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載のポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルボニル置換ベンゾジチオフエンから誘導される繰り返し単位と、ハロゲン化ベンゾトリアゾールから誘導される繰り返し単位とを含有する新規な共役ポリマー、それらの製造方法及びそれに使用される反応物又は中間体、それらを含有するポリマーブレンド、混合物及び配合物、有機電子 (OE) デバイス、とりわけ有機光起電力 (OPV) デバイス及び有機光検出器 (OPD) 中の有機半導体としてのポリマー、ポリマーブレンド、混合物及び配合物の使用、ならびに、これらのポリマー、ポリマーブレンド、混合物又は配合物を含む OE デバイス、OPV デバイス及び OPD デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

有機半導体 (OSC) 材料に対する関心が高まっているが、その理由は主に、近年それらの急速な開発が行われており、有機電子装置が収益性の高い商業的展望を有するからである。

【0003】

特定の重要な分野の 1 つには、有機光起電力装置 (OPV) がある。共役ポリマーは、スピンキャスト、ディップコート又はインクジェット印刷などの溶液処理法によるデバイスの製造を可能にするため、OPV での用途が見出された。溶液処理は、無機薄膜デバイスの製造に使用される蒸着法と比較して安価に且つ大規模に行うことができる。現在、ポリマーベースの光起電力デバイスは、8%を上回る効率を達成している。

【0004】

溶液処理可能な理想的な OSC 分子を得るためには、2 つの基本的な特徴、即ち、第 1 に骨格を形成する剛直な π 共役コアユニットと、第 2 に OSC 骨格中の芳香族コアユニットに結合した好適な官能基が不可欠である。前者は、 π - π の重なりを広げ、最高被占分子軌道及び最低空分子軌道 (HOMO 及び LUMO) の一次 (primary) エネルギー準位を規定し、電荷注入と輸送の両方を可能にし、光吸収を促進する。後者は、エネルギー準位をさらに微調整し、材料の溶解性、従って加工性、ならびに固体状態での分子骨格の π - π 相互作用を可能にする。

【0005】

分子の平面性が高いため、OSC 骨格のエネルギーの無秩序さ () が低減し、従って電荷キャリア移動度が向上する。

芳香環の線状縮合は、OSC 分子の π - π 共役が広がった最大の平面性を達成する有効な方法である。従って、電荷キャリア移動度の高い既知のポリマー OSC の大部分は、一般に縮合環芳香族系からなり、固体状態で半結晶性である。他方、このような縮合芳香環系

は合成が困難な場合が多く、有機溶媒に対して難溶性を示すことも多く、そのため、OEデバイスに使用される薄膜としてそれら进行处理するのがより困難になる。また、従来技術で開示されたOSC材料は依然として、それらの電子特性に関してさらなる改善の余地がある。

【0006】

従って、合成、とりわけ大量生産に好適な方法での合成が容易であり、良好な構造組織化特性及び成膜性を示し、良好な電子特性、とりわけ高い電荷キャリア移動度、良好な加工性、とりわけ有機溶媒に対する高い溶解性、及び空気中での高い安定性を示す、有機半導体（OSC）ポリマーが依然として必要とされている。とりわけOPVセル用には、従来技術によるポリマーと比較して、光活性層による集光性の改善が可能で、高いセル効率をもたらし得る、バンドギャップの小さいOSC材料が必要とされている。

10

【0007】

本発明の目的は、合成、とりわけ大量生産に好適な方法による合成が容易であり、良好な加工性、とりわけ、厚い層に塗布するのに良好な加工性、高い安定性、有機溶媒に対する良好な溶解性、高い電荷キャリア移動度、及び小さいバンドギャップを示す有機半導体材料として使用される化合物を提供することであった。本発明の別の目的は、専門家が使用可能なOSC材料のプールを拡大することであった。本発明の他の目的は、以下の詳細な説明から専門家には直ぐに明白となる。

【0008】

以下で開示され請求される共役ポリマーを提供することにより、上記の目的の1つ又は複数を達成できることが判明した。これらのポリマーは、カルボニル又はカルボキシル置換ベンゾジチオフェン（BDT）単位と、ハロゲン化ベンゾトリアゾール単位とを含む。それらは、有機太陽電池中での高い効率に繋がる、良好なデバイス性能を示し、特に、これらの単位を含有する以前報告されたポリマーより高いVoc値及び小さいバンドギャップを示す。他に、これらのポリマーを厚い層に塗布することができ、従って、依然として高い電力変換効率を得ながら、逆型太陽電池構造に使用するのにとりわけ好適である。

20

【0009】

非特許文献1は、ジアルキルBDT単位とジチエニルベンゾトリアゾール単位とのコポリマーを開示しているが、以下で請求するポリマーは開示していない。

【先行技術文献】

30

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】プライス（Price）ら著、米国化学会誌（J. Am. Chem. Soc.）、2011年、第133巻、4625頁

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

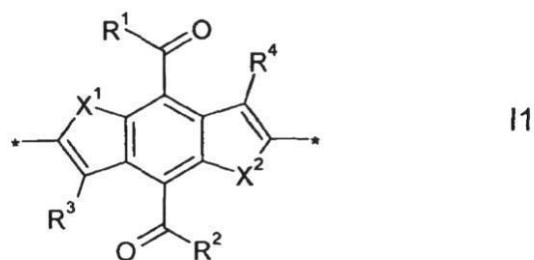
【0011】

本発明は、式I1の第1の単位を1種又は複数種と、式I2の第2の単位を1種又は複数種含む共役ポリマーに関する。

【0012】

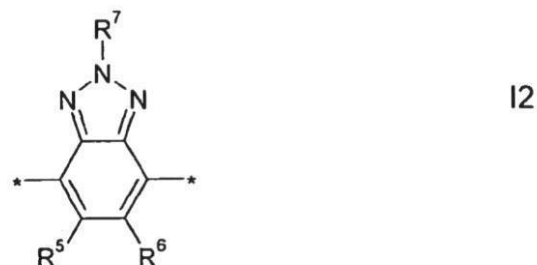
40

【化 1】



I1

10



I2

(式中、

X^1 及び X^2 は、互いに独立して、O、S、Se、SiR³R⁴、CR³R⁴、NR⁷、P、P=O又はTeを示し、

R¹ 及び R² は、互いに独立して、H、又は、1個又は複数個のハロゲン原子で任意選択により置換されている炭素原子数1～20のアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、もしくはアルキルアミノ、又は任意選択により置換されているアリールもしくはヘテロアリールを示し、

R³～R⁷ は、互いに独立して、出現毎に同一であるか又は異なり、H、ハロゲン、炭素原子数1～30の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキルであって、O原子及び／又はS原子が互いに直接結合しないように、1個又は複数個のCH₂基が—O—、—S—、—C(O)—、—C(S)—、—C(O)—O—、—O—C(O)—、—NR⁰—、—SiR⁰R⁰—、—CF₂—、—CHR⁰=CR⁰—、—CY¹=CY²—もしくは—C≡C—で任意選択により置き換えられており、1個又は複数個のH原子がF、Cl、Br、IもしくはCNで任意選択により置き換えられているアルキルを示すか、又は、任意選択により置換されている、好適にはハロゲンもしくは前述のアルキル基もしくは環状アルキル基の1種又は複数種で任意選択により置換されている、環員数4～20のアリール、ヘテロアリール、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシを示し、

Y¹ 及び Y² は、互いに独立して、H、F、Cl又はCNであり、

R⁰ 及び R⁰⁰ は、互いに独立して、H又は任意選択により置換されたC₁～40カルビルもしくはヒドロカルビルであり、好適にはH又は炭素原子数1～12のアルキルを示す)。

【0013】

40

本発明は、さらに、式Iの単位を含む1種又は複数種のポリマーと、1種又は複数種の溶媒、好適には有機溶媒から選択される溶媒とを含む配合物にも関する。

本発明は、さらに、半導体ポリマー中の電子供与体単位としての式Iの単位の使用にも関する。

【0014】

本発明は、さらに、1種又は複数種の式Iの繰り返し単位及び／又は任意選択により置換されているアリール基及びヘテロアリール基から選択される1種又は複数種の基を含む共役ポリマーに関し、ポリマー中の少なくとも1つの繰り返し単位は式Iの単位である。

【0015】

本発明は、さらに、式Iの単位を含有し、且つ1種又は複数種の反応性基をさらに含有

50

し、反応して前述及び後述の共役ポリマーを生成することができるモノマーにも関する。

本発明は、さらに、電子供与体単位として１種又は複数種の式Ⅰの単位を含み、好適には電子受容体特性を有する１種又は複数種の単位をさらに含む半導体ポリマーにも関する。

【００１６】

本発明は、さらに、電子供与体又はｐ型半導体としての本発明によるポリマーの使用にも関する。

本発明は、さらに、半導体材料、配合物、ポリマーブレンド、デバイス又はデバイスの構成要素中の電子供与体成分としての本発明によるポリマーの使用にも関する。

【００１７】

10

本発明は、さらに、本発明によるポリマーを電子供与体成分として含み、好適には電子受容体特性を有する１種又は複数種の化合物又はポリマーをさらに含む半導体材料、配合物、ポリマーブレンド、デバイス又はデバイスの構成要素に関する。

【００１８】

本発明は、さらに、本発明による１種又は複数種のポリマーと、好適には半導体特性、電荷輸送性、正孔もしくは電子輸送性、正孔もしくは電子阻止性、導電性、光導電性又は発光性の１つ又は複数を有する化合物から選択される１種又は複数種の追加の化合物とを含む混合物又はポリマーブレンドにも関する。

【００１９】

20

本発明は、さらに、本発明の１種又は複数種のポリマーと、１種又は複数種のｎ型有機半導体化合物、好適にはフラーレン又は置換フラーレンから選択されるものを含む、前述及び後述の混合物又はポリマーブレンドにも関する。

【００２０】

本発明は、さらに、本発明による１種又は複数種のポリマー、配合物、混合物又はポリマーブレンドと、任意選択により１種又は複数種の溶媒、好適には有機溶媒から選択される溶媒とを含む配合物に関する。

【００２１】

本発明は、さらに、電荷輸送材料、半導体材料、導電性材料、光導電性材料もしくは発光材料としての、又は光学デバイス、電子光学デバイス、電子デバイス、エレクトロルミネッセンスデバイスもしくは光ルミネッセンスデバイスにおける、又はこのようなデバイスの構成要素における、又はこのようなデバイスもしくは構成要素を備える組立体における本発明のポリマー、配合物、混合物又はポリマーブレンドの使用にも関する。

30

【００２２】

本発明は、さらに、本発明によるポリマー、配合物、混合物又はポリマーブレンドを含む電荷輸送材料、半導体材料、導電性材料、光導電性材料又は発光材料にも関する。

本発明は、さらに、本発明によるポリマー、配合物、混合物もしくはポリマーブレンドを含む、又は本発明による電荷輸送材料、半導体材料、導電性材料、光導電性材料もしくは発光材料を含む、光学デバイス、電子光学デバイス、電子デバイス、エレクトロルミネッセンスデバイスもしくは光ルミネッセンスデバイス、又はその構成要素、又はそれを備える組立体にも関する。

40

【００２３】

光学デバイス、電子光学デバイス、電子デバイス、エレクトロルミネッセンスデバイス及び光ルミネッセンスデバイスとしては、有機電界効果トランジスタ（ＯＦＥＴ）、有機薄膜トランジスタ（ＯＴＦＴ）、有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）、有機発光トランジスタ（ＯＬＥＴ）、有機光起電力デバイス（ＯＰＶ）、有機光検出器（ＯＰＤ）、有機太陽電池、レーザーダイオード、ショットキーダイオード、光導電体及び光検出器が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００２４】

上記デバイスの構成要素としては、電荷注入層、電荷輸送層、中間層、平坦化層、帯電防止膜、高分子電解質膜（ＰＥＭ）、導電性基板及び導電性パターンが挙げられるが、こ

50

れらに限定されるものではない。

【0025】

このようなデバイス又は構成要素を備える組立体としては、集積回路（IC）、無線認識（RFID）タグ又はセキュリティマーキング又はそれらを含むセキュリティデバイス、フラットパネルディスプレイ又はそのバックライト、電子写真デバイス、電子写真記録デバイス、有機メモリデバイス、センサデバイス、バイオセンサ及びバイオチップが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】

さらに、本発明の化合物、ポリマー、配合物、混合物又はポリマーブレンドは、電池、ならびにDNA配列を検出及び識別するための構成要素又はデバイス中の電極材料として使用することもできる。

10

【0027】

式I1及び式I2の単位は、n型とp型の両方の半導体化合物、ポリマー又はコポリマー、特に、供与体単位と受容体単位の両方を含有するコポリマー中の（電子）供与体単位として、及びBHJ光起電力デバイスに使用するのに好適なp型半導体とn型半導体とのブレンドの製造にとりわけ好適である。

【0028】

本発明のポリマーは、有機太陽電池中での高い効率に繋がる、良好なデバイス性能を示し、特に、これらの単位を含有する以前報告されたポリマーより高いVoc値及び小さいバンドギャップを示す。他に、それらを厚い層に塗布することができ、従って、依然として高い電力変換効率を得ながら、逆型太陽電池構造に使用するのにとりわけ好適である。

20

【0029】

式I1及び式I2の単位、それらの官能性誘導体、化合物、ホモポリマー、及びコポリマーの合成は、当該技術分野で既知であり、文献に記載されている方法に基づき、さらに後述するように達成することができる。

【0030】

本明細書で使用する場合、「ポリマー」という用語は、高い相対分子質量を有する分子を意味するものと理解され、その構造は、低い相対分子質量を有する分子から、実際に又は概念的に誘導される単位の複数の繰り返しを本質的に含む（純正応用化学（Pure Appl. Chem.）、1996年、第68巻、2291頁）。「オリゴマー」という用語は、中間の相対分子質量を有する分子を意味するものと理解され、その構造は、比較的低い相対分子質量を有する分子から、実際に又は概念的に誘導される少数の単位を本質的に含む（純正応用化学（Pure Appl. Chem.）、1996年、第68巻、2291頁）。好ましい意味では、本明細書で使用する場合、本発明、ポリマーは、>1個、即ち、少なくとも2個の繰り返し単位、好適には ≥ 5 個の繰り返し単位を有する化合物を意味するものと理解され、オリゴマーは、>1個且つ<10個、好適には<5個の繰り返し単位を有する化合物を意味するものと理解される。

30

【0031】

さらに、本明細書で使用する場合、「ポリマー」という用語は、1種又は複数種の異なるタイプの繰り返し単位（分子の最小の構成単位）からなる骨格（「主鎖」とも称される）を包含する分子を意味するものと理解され、「オリゴマー」、「コポリマー」、及び「ホモポリマー」等の公知の用語を含む。さらに、ポリマーという用語は、ポリマー自体に加えて、開始剤由来の残基、触媒及びこのようなポリマーの合成に付随する他の要素を含むものと理解され、このような残基は共有結合によりポリマーに組み込まれないものと理解される。さらに、このような残基及び他の要素は、重合後の精製工程中に通常除去されるが、典型的にはポリマーと混合又は混和（co-mingled）されるため、ポリマーを容器間又は溶媒もしくは分散媒間で移動させるとき、それらは一般的にポリマーと共に残存する。

40

【0032】

本明細書で使用する場合、例えば、式I1又はI2の単位又はそれを含むポリマーのよ

50

うなポリマー又は繰り返し単位を示す式又はそれらの部分式中で、アスタリスク（*）は、ポリマー骨格中の隣接基又は末端基への化学結合を意味するものと理解される。例えば、ベンゼン環又はチオフェン環のような環中で、アスタリスク（*）は、隣接する環に縮合しているC原子を意味するものと理解される。

【0033】

本明細書で使用する場合、「繰り返し単位（repeat unit）」、「繰り返し単位（repeating unit）」及び「モノマー単位」という用語は、互換的に使用され、最小構成単位である構成繰り返し単位（CRU）を意味するものと理解され、その繰り返しにより、規則性高分子、規則性オリゴマー分子、規則性ブロック又は規則性鎖が構成される（純正応用化学（Pure Appl. Chem.）、1996年、第68巻、2291頁）。さらに本明細書で使用する場合、「単位」という用語は、それ自体で繰り返し単位となっていてよく、又は他の単位と一緒に構成繰り返し単位を形成してもよい構造単位を意味するものと理解される。

10

【0034】

本明細書で使用する場合、「末端基」は、ポリマー骨格の末端となる基を意味するものと理解される。「骨格の末端位にある」という表現は、一方側がこのような末端基に結合し、他方側が別の繰り返し単位に結合している2価の単位又は繰り返し単位を意味するものと理解される。このような末端基はエンドキャップ基、又は、重合反応に関与しないポリマー骨格を形成するモノマーに結合している反応性基、例えば、下記に定義するR⁵又はR⁶の意味を有する基のようなものを含む。

20

【0035】

本明細書で使用する場合、「エンドキャップ基」という用語は、ポリマー骨格の末端基に結合している、又はそれに置き換わっている基を意味するものと理解される。エンドキャップ基は、エンドキャッピング法によりポリマーに導入することができる。エンドキャッピングは、例えば、ポリマー骨格の末端基を、例えば、ハロゲン化アルキルもしくはハロゲン化アリール、アルキルスタンナンもしくはアリールスタンナン、又はボロン酸アルキルもしくはボロン酸アリールのような一官能性化合物（「エンドキャップ剤」）と反応させることにより行うことができる。エンドキャップ剤は、例えば、重合反応後に添加することができる。あるいは、重合反応前又は重合反応中にエンドキャップ剤をin situで反応混合物に添加することができる。in situでのエンドキャップ剤の添加を使用して重合反応を停止させることもでき、従って、生成するポリマーの分子量を制御することもできる。典型的なエンドキャップ基には、例えば、H、フェニル及び低級アルキルがある。

30

【0036】

本明細書で使用する場合、「低分子」という用語は、典型的には、ポリマーが生成するようにモノマー化合物を反応させることができる反応基を含有せず、モノマーの形態で使用するように指定されているモノマー化合物を意味するものと理解される。それと対照的に、「モノマー」という用語は、特記しない限り、ポリマーが生成するようにモノマー化合物を反応させることができる1個又は複数個の反応性官能基を有するモノマー化合物を意味するものと理解される。

40

【0037】

本明細書で使用する場合、「供与体」又は「供与性」及び「受容体」又は「受容性」という用語は、それぞれ電子供与体又は電子受容体を意味するものと理解される。「電子供与体」は、電子を別の化合物又は化合物の別の原子団に供与する化学成分を意味するものと理解される。「電子受容体」は、別の化合物又は化合物の別の原子団からそれに移動する電子を受容する化学成分を意味するものと理解される。（米国環境保護庁、2009年、技術用語集、<http://www.epa.gov/oust/cat/TUMGLOSS.HTM>も参照されたい。

【0038】

本明細書で使用する場合、「n型」又は「n型半導体」という用語は、伝導電子密度が

50

移動可能な正孔の密度を超えている外因性半導体を意味するものと理解され、「p 型」又は「p 型半導体」という用語は、移動可能な正孔の密度が伝導電子密度を超えている外因性半導体を意味するものと理解される（J. シューリス（J. Theewlis）、コンサイス物理学辞典（Concise Dictionary of Physics）、ペルガモン・プレス（Pergamon Press）、オックスフォード、1973 年も参照されたい）。

【0039】

本明細書で使用する場合、「脱離基」という用語は、特定の反応に関与する分子の残部又は主要部であると見なされるものの中の原子から脱離する原子又は基（帯電していても、又は帯電していなくてもよい）を意味するものと理解される（純正応用化学（Pure Appl. Chem.）、1994 年、第 66 巻、1134 頁も参照されたい）。

10

【0040】

本明細書で使用する場合、「共役」という用語は、 sp^2 混成を（又は任意選択により sp 混成も）有する C 原子を主に含有する化合物（例えば、ポリマー）を意味するものと理解され、これらの C 原子はヘテロ原子で置き換えられていてもよい。もっとも簡単な場合、これは、例えば、交互の C—C 単結合及び二重結合（又は三重結合）を有する化合物であるが、例えば、1,4-フェニレンのような芳香族単位を有する化合物も含む。これに関して、「主に」という用語は、共役の中断に繋がり得る、自然に（自発的に）生じる欠陥を有する化合物も共役化合物と見なされることを意味するものと理解される。

20

【0041】

本明細書で使用する場合、特記しない限り、分子量は数平均分子量 M_n 又は重量平均分子量 M_w として記載され、それはゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により、テトラヒドロフラン、トリクロロメタン（TCM、クロロホルム）、クロロベンゼン、又は 1,2,4-トリクロロベンゼンなどの溶離液溶媒中でポリスチレン標準物質に対して測定される。特記しない限り、1,2,4-トリクロロベンゼンが溶媒として使用される。繰り返し単位の総数とも称される、重合度 n は、 $n = M_n / M_U$ （式中、 M_n は数平均分子量であり、 M_U は単一の繰り返し単位の分子量である）と記載される数平均重合度を意味するものと理解され、J. M. G. カウィー（J. M. G. Cowie）著、ポリマー：最新材料の化学及び物理学（Polymer: Chemistry & Physics of Modern Materials）、ブラッキー（Blackie）、グラスゴー、1991 年を参照されたい。

30

【0042】

本明細書で使用する場合、「カルビル基」という用語は、少なくとも 1 個の炭素原子を含み、非炭素原子を全く含まない（例えば、 $-C \equiv C-$ 等）か又は N、O、S、P、Si、Se、As、Te 又は Ge などの少なくとも 1 個の非炭素原子と任意選択により組み合わせられている（例えば、カルボニルなど）、1 価又は多価の任意の有機基部分を示す意味するものと理解される。「ヒドロカルビル基」という用語は、1 個又は複数個の H 原子をさらに含有し、例えば、N、O、S、P、Si、Se、As、Te、Ge のような 1 個又は複数個のヘテロ原子を任意選択により含有するカルビル基を意味するものと理解される。

40

【0043】

本明細書で使用する場合、「ヘテロ原子」という用語は、H 原子又は C 原子ではない有機化合物中の原子を意味するものと理解され、好適には N、O、S、P、Si、Se、As、Te、Ge のいずれかを意味するものと理解される。

【0044】

炭素原子数 3 以上の鎖を含むカルビル基又はヒドロカルビル基は、直鎖、分岐鎖及び／又は環状（スピロ環及び／又は縮合環を含む）であってもよい。

好適なカルビル基及びヒドロカルビル基としては、それぞれ任意選択により置換されている炭素原子数 1～40、好適には 1～25、非常に好適には 1～18 のアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ及びア

50

ルコキシカルボニルオキシ、さらに任意選択により置換されている炭素原子数 6～40、好適には 6～25 のアリール又はアリールオキシ、さらに、それぞれ任意選択により置換されている炭素原子数 6～40、好適には 7～40 のアルキルアリールオキシ、アリールカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールカルボニルオキシ及びアリールオキシカルボニルオキシが挙げられ、これらの基は全て、1 個又は複数個のヘテロ原子、好適には N, O, S, P, Si, Se, As, Te, Ge から選択されるものを任意選択により含有する。

【0045】

カルビル基又はヒドロカルビル基は、飽和もしくは不飽和の非環状基であっても、又は飽和もしくは不飽和の環状基であってもよい。不飽和の非環状又は環状基が好ましく、とりわけアリール基、アルケニル基及びアルキニル基（とりわけエチニル）が好適である。C₁～C₄₀ カルビル基又はヒドロカルビル基が非環状である場合、基は直鎖であっても又は分岐鎖であってもよい。C₁～C₄₀ カルビル基又はヒドロカルビル基としては、例えば：C₁～C₄₀ アルキル基、C₁～C₄₀ フルオロアルキル基、C₁～C₄₀ アルコキシ基又はオキサアルキル基、C₂～C₄₀ アルケニル基、C₂～C₄₀ アルキニル基、C₃～C₄₀ アリル基、C₄～C₄₀ アルキルジエニル基、C₄～C₄₀ ポリエニル基、C₂～C₄₀ ケトン基、C₂～C₄₀ エステル基、C₆～C₁₈ アリール基、C₆～C₄₀ アルキルアリール基、C₆～C₄₀ アリールアルキル基、C₄～C₄₀ シクロアルキル基、及び C₄～C₄₀ シクロアルケニル基等が挙げられる。前述の基の中で好適なのは、それぞれ、C₁～C₂₀ アルキル基、C₁～C₂₀ フルオロアルキル基、C₂～C₂₀ アルケニル基、C₂～C₂₀ アルキニル基、C₃～C₂₀ アリル基、C₄～C₂₀ アルキルジエニル基、C₂～C₂₀ ケトン基、C₂～C₂₀ エステル基、C₆～C₁₂ アリール基、及び C₄～C₂₀ ポリエニル基である。また、炭素原子を有する基とヘテロ原子を有する基との組み合わせ、例えば、シリル基、好適にはトリアルキルシリル基で置換されているアルキニル基、好適にはエチニル基等も含まれる。

【0046】

「アリール」及び「ヘテロアリール」という用語は、本明細書で使用する場合、好適には、縮合環を含むこともでき、任意選択により 1 個又は複数個の基 L で置換されている、環炭素原子数 4～30 の単環式、二環式又は三環式の芳香族基又は複素環式芳香族基を意味し、

ここで、L は、ハロゲン、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、P-Sp、任意選択により置換されたシリル、又は、任意選択により置換されており、1 個又は複数個のヘテロ原子を任意選択により含む炭素原子数 1～40 のカルビルもしくはヒドロカルビルから選択され、好適には、任意選択によりフッ素化されている炭素原子数 1～20 のアルキル、アルコキシ、チアアルキル、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル又はアルコキシカルボニルオキシであり、R⁰, R⁰, X⁰, P, Sp は前述及び後述の意味を有する。

【0047】

非常に好適な置換基 L は、ハロゲン、最適には F、又は、炭素原子数 1～12 のアルキル、アルコキシ、オキサアルキル、チオアルキル、フルオロアルキル及びフルオロアルコキシ、又は炭素原子数 2～12 のアルケニル、アルキニルから選択される。

【0048】

とりわけ好適なアリール基及びヘテロアリール基は、さらに 1 個又は複数個の CH 基が N で置き換えられていてもよいフェニル、ナフタレン、チオフエン、セレノフェン、チエノチオフエン、ジチエノチオフエン、フルオレン及びオキサゾールであり、これらは全て、非置換であっても、前述の L で一置換又は多置換されていてもよい。非常に好適な環は、ピロール、好適には N-ピロール、フラン、ピリジン、好適には 2-ピリジン又は 3-ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、トリアゾール、テトラゾール、ピラゾー

ル、イミダゾール、イソチアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソキサゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チオフエン、好適には2-チオフエン、セレノフェン、好適には2-セレノフェン、チエノ〔3, 2-b〕チオフエン、チエノ〔2, 3-b〕チオフエン、フロ〔3, 2-b〕フラン、フロ〔2, 3-b〕フラン、セレノ〔3, 2-b〕セレノフェン、セレノ〔2, 3-b〕セレノフェン、チエノ〔3, 2-b〕セレノフェン、チエノ〔3, 2-b〕フラン、インドール、イソインドール、ベンゾ〔b〕フラン、ベンゾ〔b〕チオフエン、ベンゾ〔1, 2-b; 4, 5-b'〕ジチオフエン、ベンゾ〔2, 1-b; 3, 4-b'〕ジチオフエン、キノール、2-メチルキノール、イソキノール、キノキサリン、キナゾリン、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイソチアゾール、ベンズイソキサゾール、ベンゾキサジアゾール、ベンゾキサゾール、ベンゾチアジアゾールから選択され、これらは全て、非置換であっても、前述のLで一置換又は多置換されていてもよい。アリール基及びヘテロアリール基のその他の例としては、下記に示す基から選択されるものがある。

10

【0049】

アルキル基、又はアルコキシ基、即ち、末端CH₂基が-O-で置き換えられているものは、直鎖であっても又は分岐鎖であってもよい。それは、好適には直鎖で、炭素原子数2、3、4、5、6、7又は8であり、従って、好適にはエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、又はオクトキシ、さらに、例えば、メチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシ又はテトラデコキシがある。

20

【0050】

1個又は複数個のCH₂基が-CH=CH-で置き換えられているアルケニル基は、直鎖であっても又は分岐鎖であってもよい。それは、好適には直鎖で、炭素原子数2~10であり、従って、好適にはビニル、プロパー-1-エニル又はプロパー-2-エニル、ブター-1-エニル、ブター-2-エニル又はブター-3-エニル、ペンター-1-エニル、ペンター-2-エニル、ペンター-3-エニル又はペンター-4-エニル、ヘキサ-1-エニル、ヘキサ-2-エニル、ヘキサ-3-エニル、ヘキサ-4-エニル又はヘキサ-5-エニル、ヘプター-1-エニル、ヘプター-2-エニル、ヘプター-3-エニル、ヘプター-4-エニル、ヘプター-5-エニル又はヘプター-6-エニル、オクター-1-エニル、オクター-2-エニル、オク 30
ター-3-エニル、オクター-4-エニル、オクター-5-エニル、オクター-6-エニル又はオクター-7-エニル、ノナ-1-エニル、ノナ-2-エニル、ノナ-3-エニル、ノナ-4-エニル、ノナ-5-エニル、ノナ-6-エニル、ノナ-7-エニル又はノナ-8-エニル、デカー-1-エニル、デカー-2-エニル、デカー-3-エニル、デカー-4-エニル、デカー-5-エニル、デカー-6-エニル、デカー-7-エニル、デカー-8-エニル又はデカー-9-エニルである。

30

【0051】

とりわけ好適なアルケニル基は、C₂~C₇-1E-アルケニル、C₄~C₇-3E-アルケニル、C₅~C₇-4-アルケニル、C₆~C₇-5-アルケニル及びC₇-6-アルケニル、特に、C₂~C₇-1E-アルケニル、C₄~C₇-3E-アルケニル及び 40
C₅~C₇-4-アルケニルである。特に好適なアルケニル基の例としては、ビニル、1E-プロペニル、1E-ブテニル、1E-ペンテニル、1E-ヘキセニル、1E-ヘプテニル、3-ブテニル、3E-ペンテニル、3E-ヘキセニル、3E-ヘプテニル、4-ペンテニル、4Z-ヘキセニル、4E-ヘキセニル、4Z-ヘプテニル、5-ヘキセニル、及び6-ヘプテニル等がある。最大で炭素原子数5の基が一般的に好適である。

40

【0052】

オキサアルキル基、即ち、1個のCH₂基が-O-で置き換えられているものには、例えば、好適には直鎖2-オキサプロピル(=メトキシメチル)、2-オキサブチル(=エトキシメチル)もしくは3-オキサブチル(=2-メトキシエチル)、2-オキサペンチル、3-オキサペンチルもしくは4-オキサペンチル、2-オキサヘキシル、3-オキサ 50

50

ヘキシル、4-オキサヘキシルもしくは5-オキサヘキシル、2-オキサヘプチル、3-オキサヘプチル、4-オキサヘプチル、5-オキサヘプチルもしくは6-オキサヘプチル、2-オキサオクチル、3-オキサオクチル、4-オキサオクチル、5-オキサオクチル、6-オキサオクチルもしくは7-オキサオクチル、2-オキサノニル、3-オキサノニル、4-オキサノニル、5-オキサノニル、6-オキサノニル、7-オキサノニルもしくは8-オキサノニル、又は2-オキサデシル、3-オキサデシル、4-オキサデシル、5-オキサデシル、6-オキサデシル、7-オキサデシル、8-オキサデシルもしくは9-オキサデシルがある。オキサアルキル、即ち、1個の CH_2 基が $-\text{O}-$ で置き換えられているものには、例えば、好適には直鎖2-オキサプロピル(=メトキシメチル)、2-オキサブチル(=エトキシメチル)もしくは3-オキサブチル(=2-メトキシエチル)、2-オキサペンチル、3-オキサペンチルもしくは4-オキサペンチル、2-オキサヘキシル、3-オキサヘキシル、4-オキサヘキシルもしくは5-オキサヘキシル、2-オキサヘプチル、3-オキサヘプチル、4-オキサヘプチル、5-オキサヘプチルもしくは6-オキサヘプチル、2-オキサオクチル、3-オキサオクチル、4-オキサオクチル、5-オキサオクチル、6-オキサオクチルもしくは7-オキサオクチル、2-オキサノニル、3-オキサノニル、4-オキサノニル、5-オキサノニル、6-オキサノニル、7-オキサノニルもしくは8-オキサノニル、又は2-オキサデシル、3-オキサデシル、4-オキサデシル、5-オキサデシル、6-オキサデシル、7-オキサデシル、8-オキサデシルもしくは9-オキサデシルがある。

10

【0053】

20

1個の CH_2 基が $-\text{O}-$ で置き換えられており、1個が $-\text{C}(\text{O})-$ で置き換えられているアルキル基中で、これらの基は、好適には隣接している。従って、これらの基は一緒にカルボニルオキシ基 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 又はオキシカルボニル基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ を形成する。この基は好適には、直鎖で、炭素原子数2~6である。従って、それは、好適にはアセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、ペンタノイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、アセチルオキシメチル、プロピオニルオキシメチル、ブチリルオキシメチル、ペンタノイルオキシメチル、2-アセチルオキシエチル、2-プロピオニルオキシエチル、2-ブチリルオキシエチル、3-アセチルオキシプロピル、3-プロピオニルオキシプロピル、4-アセチルオキシブチル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ペントキシカルボニル、メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、プロポキシカルボニルメチル、ブトキシカルボニルメチル、2-(メトキシカルボニル)エチル、2-(エトキシカルボニル)エチル、2-(プロポキシカルボニル)エチル、3-(メトキシカルボニル)プロピル、3-(エトキシカルボニル)プロピル、4-(メトキシカルボニル)ブチルである。

30

【0054】

2個以上の CH_2 基が $-\text{O}-$ 及び/又は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ で置き換えられているアルキル基は、直鎖であっても又は分岐鎖であってもよい。それは、好適には直鎖で、炭素原子数3~12である。従って、それは、好適にはビスカルボキシメチル、2, 2-ビスカルボキシエチル、3, 3-ビスカルボキシプロピル、4, 4-ビスカルボキシブチル、5, 5-ビスカルボキシペンチル、6, 6-ビスカルボキシヘキシル、7, 7-ビスカルボキシヘプチル、8, 8-ビスカルボキシオクチル、9, 9-ビスカルボキシノニル、10, 10-ビスカルボキシデシル、ビス(メトキシカルボニル)メチル、2, 2-ビス(メトキシカルボニル)エチル、3, 3-ビス(メトキシカルボニル)プロピル、4, 4-ビス(メトキシカルボニル)ブチル、5, 5-ビス(メトキシカルボニル)ペンチル、6, 6-ビス(メトキシカルボニル)ヘキシル、7, 7-ビス(メトキシカルボニル)ヘプチル、8, 8-ビス(メトキシカルボニル)オクチル、ビス(エトキシカルボニル)メチル、2, 2-ビス(エトキシカルボニル)エチル、3, 3-ビス(エトキシカルボニル)プロピル、4, 4-ビス(エトキシカルボニル)ブチル、5, 5-ビス(エトキシカルボニル)ヘキシルである。

40

【0055】

50

チオアルキル基、即ち、1個の CH_2 基が $-\text{S}-$ で置き換えられているものは、好適には直鎖チオメチル($-\text{SCH}_3$)、1-チオエチル($-\text{SCH}_2\text{CH}_3$)、1-チオプロピル($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-(チオブチル)、1-(チオペンチル)、1-(チオヘキシル)、1-(チオヘプチル)、1-(チオオクチル)、1-(チオノニル)、1-(チオデシル)、1-(チオウンデシル)又は1-(チオドデシル)であり、ここで、好適には sp^2 混成ビニル炭素原子に隣接する CH_2 基が置き換えられている。

【0056】

フルオロアルキル基は、好適にはパーフルオロアルキル $\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ (式中、 i は1~15の整数である)、特に CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 又は C_8F_{17} であり、非常に好適には C_6F_{13} であるか、又は部分的にフッ素化されたアルキル、特に1, 1-ジフルオロアルキルであり、これらは全て、直鎖又は分岐鎖である。

10

【0057】

アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、オキサアルキル基、チオアルキル基、カルボニル基及びカルボニルオキシ基は、アキラル基であっても又はキラル基であってもよい。特に好適なキラル基は、例えば、2-ブチル(=1-メチルプロピル)、2-メチルブチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、特に、2-メチルブチル、2-メチルブトキシ、2-メチルペントキシ、3-メチルペントキシ、2-エチルヘキソキシ、1-メチルヘキソキシ、2-オクチルオキシ、2-オキサ-3-メチルブチル、3-オキサ-4-メチルペンチル、4-メチルヘキシル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ノニル、2-デシル、2-ドデシル、6-メトキシオクトキシ、6-メチルオクトキシ、6-メチルオクタノイルオキシ、5-メチルヘプチルオキシカルボニル、2-メチルブチリルオキシ、3-メチルバレロイルオキシ、4-メチルヘキサノイルオキシ、2-クロロプロピオニルオキシ、2-クロロ-3-メチルブチリルオキシ、2-クロロ-4-メチルバレリルオキシ、2-クロロ-3-メチルバレリルオキシ、2-メチル-3-オキサペンチル、2-メチル-3-オキサヘキシル、1-メトキシプロピル-2-オキシ、1-エトキシプロピル-2-オキシ、1-プロポキシプロピル-2-オキシ、1-ブトキシプロピル-2-オキシ、2-フルオロオクチルオキシ、2-フルオロデシルオキシ、1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクチルオキシ、1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクチル、2-フルオロメチルオクチルオキシである。非常に好適なのは、2-ヘキシル、2-オクチル、2-オクチルオキシ、1, 1, 1-トリフルオロ-2-ヘキシル、1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクチル及び1, 1, 1-トリフルオロ-2-オクチルオキシである。

20

30

【0058】

好適なアキラル分岐鎖基は、イソプロピル、イソブチル(=メチルプロピル)、イソペンチル(=3-メチルブチル)、tert. ブチル、イソプロポキシ、2-メチルプロポキシ及び3-メチルブトキシである。

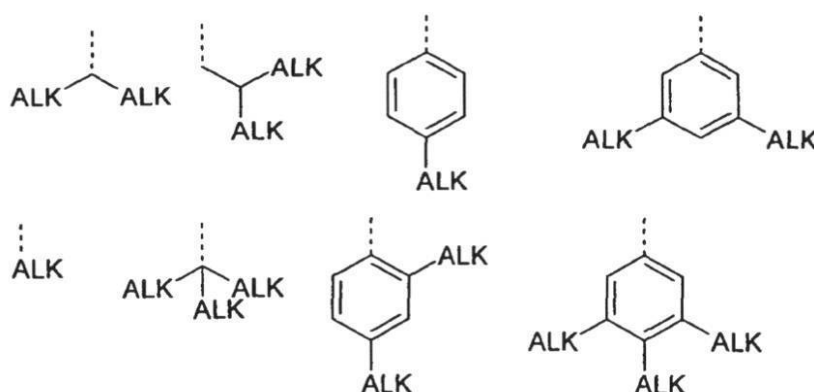
【0059】

好ましい実施形態では、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ は、互いに独立して、1個又は複数個のH原子がFで任意選択により置き換えられている炭素原子数1~30の第一級、第二級もしくは第三級アルキルもしくはアルコキシ、又は任意選択によりアルキル化もしくはアルコキシ化されている、環員数4~30のアリール、アリールオキシ、ヘテロアリールもしくはヘテロアリールオキシから選択される。このタイプの非常に好ましい基は、次式

40

【0060】

【化 2】



10

(式中、「A L K」は、任意選択によりフッ素化された、好適には線状の、炭素原子数 1 ～ 20、好適には炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル又はアルコキシ、第三級基の場合、非常に好適には炭素原子数 1 ～ 9 のものを示し、破線は、これらの基が結合している環への結合を示す)

からなる群から選択される。これらの基の中でとりわけ好ましいのは、全ての A L K 部分基が同一のものである。

20

【0061】

—C Y^{1 1} = C Y^{1 2}—は、好適には—C H = C H—、—C F = C F—又は—C H = C (C N)—である。

本明細書で使用する場合、「ハロゲン」は、F、C l、B r 又は I、好適には F、C l 又は B r を示す。

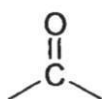
【0062】

本明細書で使用する場合、—C O—、—C (=O)—、—C (O)—は、カルボニル基、即ち、構造、

【0063】

【化 3】

30



を有する基を意味するものと理解される。

【0064】

式 I 1 の単位中、X¹ 及び X² は好適には、O 又は S を示し、非常に好適には S を示す。

40

式 I 1 の単位中、R¹ 及び R² は好適には、非置換であるか、又は 1 個又は複数個の F 原子で置換されている、炭素原子数 1 ～ 30 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル、アルコキシ、チオアルキル、アミノアルキル、カルボニルアルキル、オキサカルボニルアルキル又はカルボニルオキサアルキルを示す。さらに好適には、R¹ 及び／又は R² は、それぞれ任意選択によりフッ素化、アルキル化又はアルコキシル化されている、環員数 4 ～ 30 のアリール及びヘテロアリールからなる群から選択される。

【0065】

R¹ 及び／又は R² が置換アリール又はヘテロアリールを示す場合、これは、好適には 1 個又は複数個の基 L で置換されており、ここで L は、P—S p—、F、C l、B r、I、—O H、—C N、—N O₂、—N C O、—N C S、—O C N、—S C N、—C (=O)

50

NR^0R^{00} 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{X}^0$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 、環員数4～20の任意選択により置換されているアリールもしくはヘテロアリール、又は、炭素原子数1～20、好適には1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキルであって、O原子及び／又はS原子が互いに直接結合しないように、1個又は複数個の非隣接 CH_2 基が、いずれの場合も互いに独立して $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{SiR}^0\text{R}^{00}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ もしくは $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で任意選択により置き換えられており、非置換であるか、もしくは1個又は複数個のF原子もしくはCl原子もしくはOH基で置換されているアルキルから選択され、 X^0 は、ハロゲン、好適にはF、Cl又はBrであり、 Y^1 、 Y^2 、 R^0 及び R^{00} は、前述及び後述の意味を有する。

10

【0066】

式I1の単位中、 R^3 及び R^4 は、好適にはHを示すか、又は炭素原子数1～30の直鎖又は分岐鎖のアルキル、アルコキシ、チオアルキル、アミノアルキル、カルボニルアルキル、カルボニルオキサアルキル又はオキサカルボニルアルキル（これらは全て任意選択によりフッ素化されている）から選択され、非常に好適にはHである。

【0067】

式I2の単位中、 R^5 及び R^6 好適には、Hもしくはハロゲンを示すか、又は、炭素原子数1～30の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル、アルコキシ、チオアルキル、アミノアルキル、カルボニルアルキル、カルボニルオキサアルキルもしくはオキサカルボニルアルキル（これらは全て任意選択によりフッ素化されている）から選択される。

20

【0068】

好適には、 R^5 と R^2 の一方又は両方がFを示す。さらに好適には R^5 と R^6 の一方がFを示し、他方がHを示す。

式I2の単位中、 R^7 は好適には、炭素原子数1～30の直鎖又は分岐鎖のアルキル又はフルオロアルキルを示す。

【0069】

好ましい実施形態では、本発明によるポリマーは、式I1及び式I2の単位の他に、それらの骨格中に、以下でスペーサー単位とも称される第3の単位を1種又は複数種含み、この単位は、式I1の単位を式I2の単位から分離しており、式I1及び式I2の単位とは異なり、単環式又は多環式であり且つ任意選択により置換されている2価のアリール又はヘテロアリールから選択される。

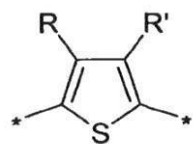
30

【0070】

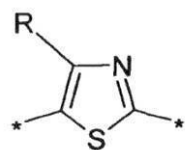
これらのスペーサー単位は好適には次式：

【0071】

【化 4】

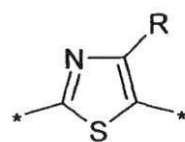


Sp1

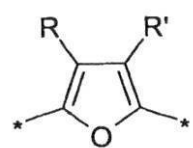


Sp2

10

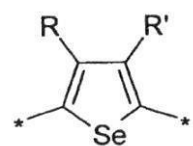


Sp3

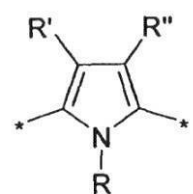


Sp4

20

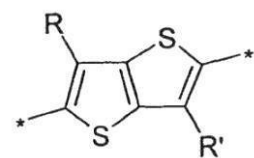


Sp5

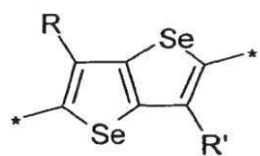


Sp6

30

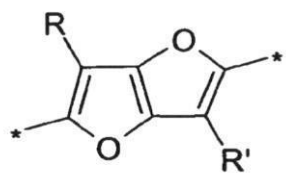


Sp7

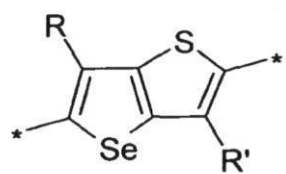


Sp8

40

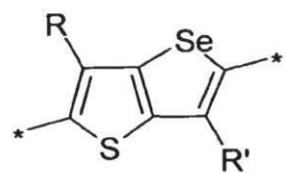


Sp9

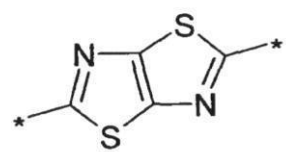


Sp10

10

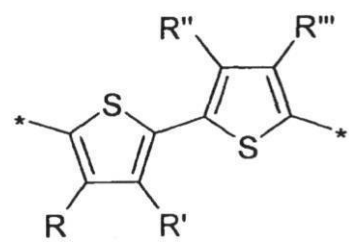


Sp11



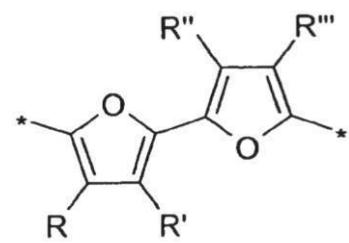
Sp12

20

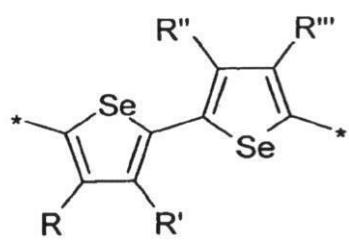


Sp13

30

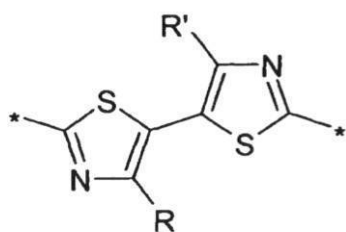


Sp14

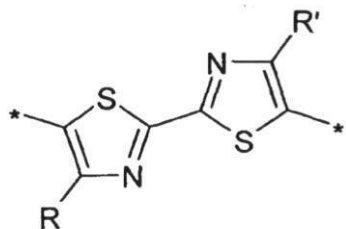


Sp15

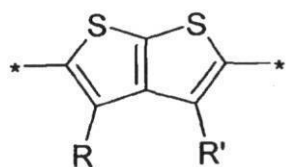
40



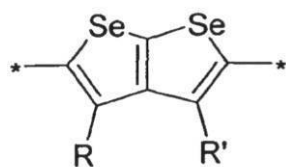
Sp16



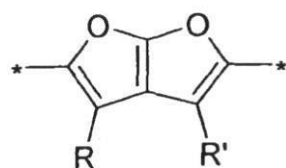
Sp17



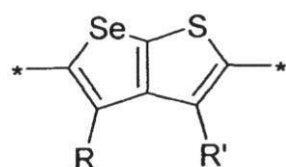
Sp18



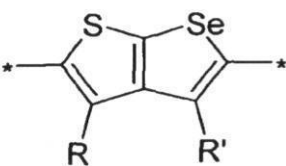
Sp19



Sp20



Sp21



Sp22

(式中、R、R'、R''及びR'''は、互いに独立して式I1に記載のR³の意味の1つ、又は、前述及び後述のその好ましい意味の1つを有する)から選択される。

【0072】

本発明による他の好ましい実施形態では、ポリマーは、式I1及び式I2の単位の他に

10

20

30

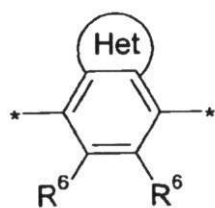
40

50

、それらの骨格中に、次式、

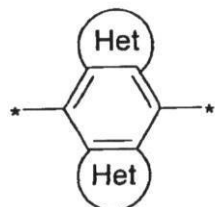
【0073】

【化5】

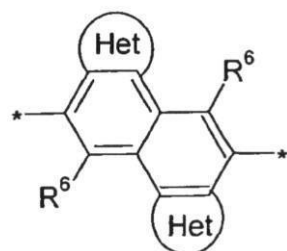


B1

10



B2



B3

20

(式中、「Het」は、出現毎に同一であるか又は異なり、その環に少なくとも1個のヘテロ原子を含む任意選択により置換された単環式部分を示し、 R^6 は、式12に記載の意味の1つ又は前述及び後述の好ましい意味の1つを有する)

のベンゾ縮合複素環式芳香族単位から選択される第4の単位を1種又は複数種含む。

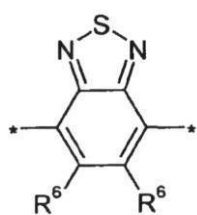
30

【0074】

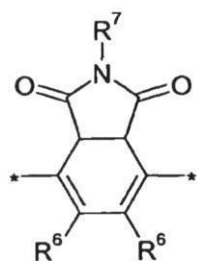
非常に好適には前記第4のベンゾ縮合単位は、次の部分式：

【0075】

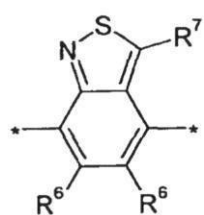
【化 6】



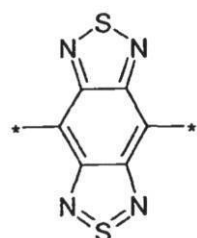
B1a



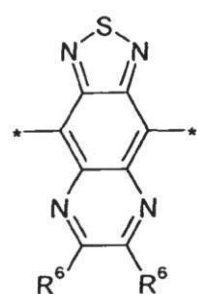
B1b



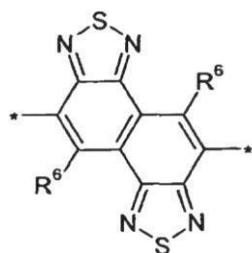
B1c



B2a



B2b



B3a

(式中、 R^6 及び R^7 は、式 I 2 に記載の意味の 1 つ又は前述の好ましい意味の 1 つを有する)

10

20

30

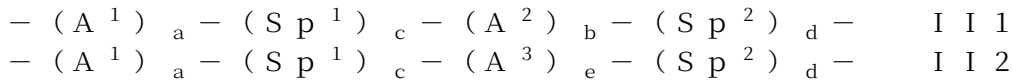
40

50

から選択される。

【0076】

本発明による好ましいポリマーは、それらの骨格中に、式 I I 1 の繰り返し単位を 1 種又は複数種と、任意選択により式 I I 2 の繰り返し単位を 1 種又は複数種含む：



(式中、

A^1 は、前述及び後述の式 I 1 の単位であり、

A^2 は、前述及び後述の式 I 2 の単位であり、

A^3 は、前述及び後述の式 B 1 ~ B 3 又はそれらの部分式 B 1 a ~ B 3 a の単位であり 10

、
 Sp^1 及び Sp^2 は、互いに独立して前述及び後述のスペーサー単位を示し、それらは好適には式 Sp 1 ~ Sp 2 2 から選択され、

a、b、e は、互いに独立して 1、2、3 又は 4 を示し、

c、d は、互いに独立して 0、1、2、3 又は 4 を示し、好適には $c + d \geq 1$ である)

。

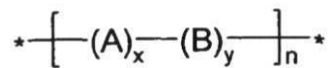
【0077】

好ましいポリマーは、式 I I I

【0078】

【化 7】

20



III

(式中、

A は、式 I I 1 の繰り返し単位であり、

B は、A とは異なる式 I I 1 又は式 I I 2 の繰り返し単位であり、

x は、 > 0 且つ ≤ 1 であり、

y は、 ≥ 0 且つ < 1 であり、

$x + y$ は、1 であり、

n は、 > 1 の整数である)

30

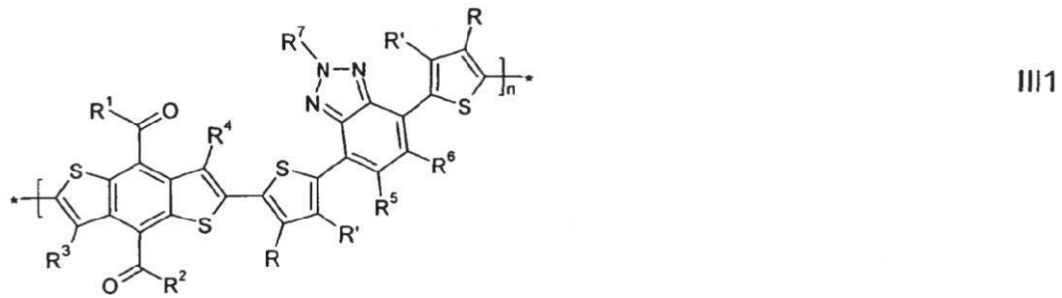
から選択される。

【0079】

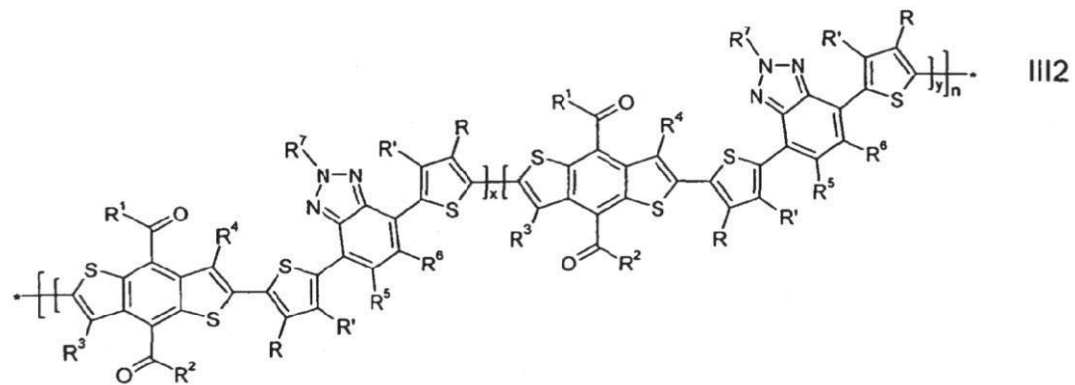
式 I I I の好ましいポリマーは、次の部分式：

【0080】

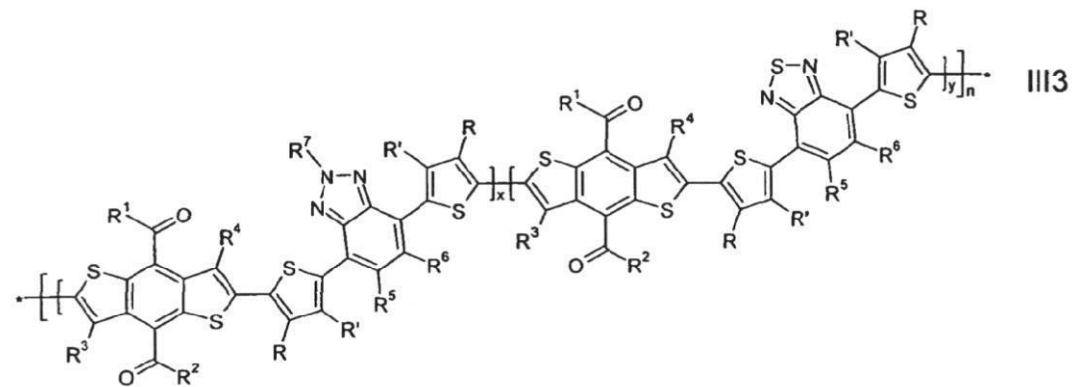
【化 8】



10



20



30

(式中、 $R^1 \sim R^7$ は、互いに独立して式 I 1 又は式 I 2 に記載の意味の 1 つ又は前述の好ましい意味の 1 つを有し、 R 及び R' は式 Sp 1 に記載の意味の 1 つを有し、 n は式 I I 1 に記載の通りであり、 $0 < x < 1$ 且つ $0 < y < 1$ であり、好適には $0.05 < x < 0.95$ 且つ $0.05 < y < 0.95$ である)

から選択される。

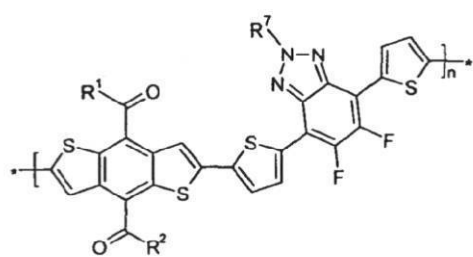
40

【0081】

式 I I I の非常に好ましいポリマーは、次の部分式：

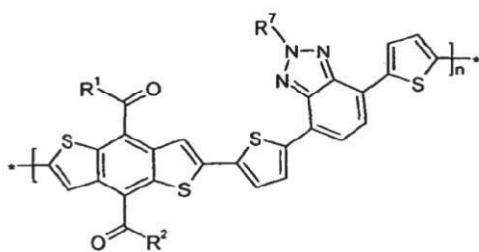
【0082】

【化 9】

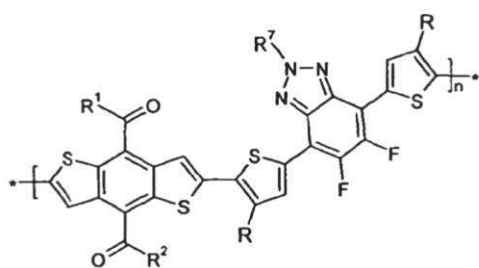


III1a

10

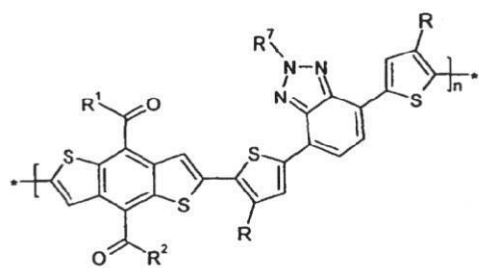


III1b



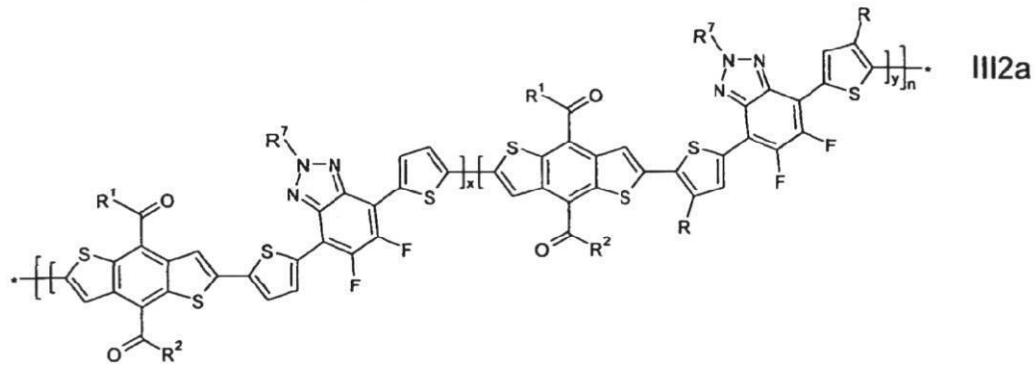
III1c

20

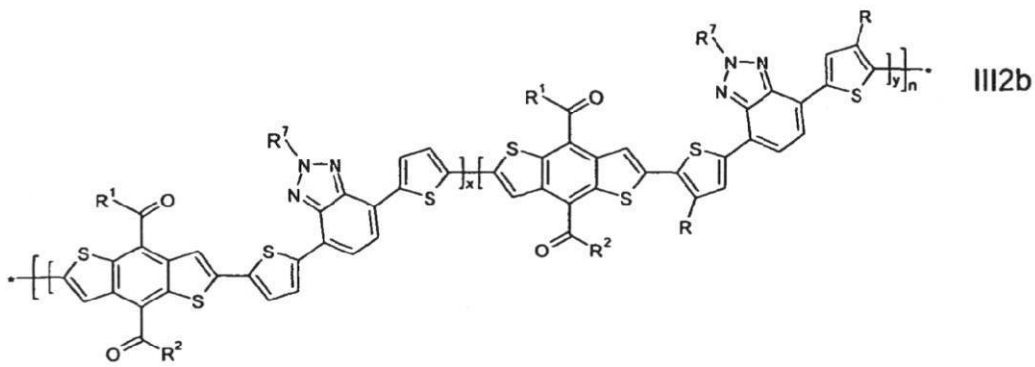


III1d

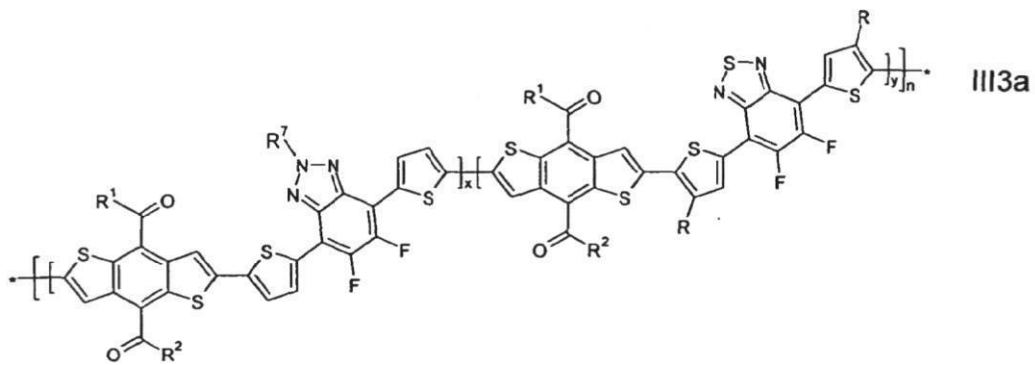
30



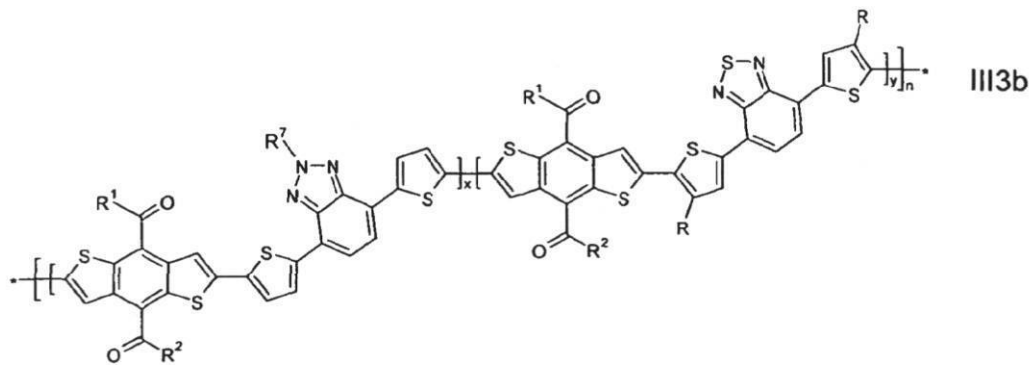
10



20



30



40

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^7 は、前述及び後述の意味の 1 つを有し、 R は、 H と異なる前述の意味の 1 つを有し、 n 、 x 及び y は式 III 3 に記載の通りである) から選択される。

【0083】

上記部分式 III 1 ~ III 3 及び部分式 III 1 a ~ III 3 b 中、 R^1 及び R^2 は、好適には、任意選択によりフッ素化されている炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖又は分岐鎖の

50

アルキル又はアルコキシを示し、 R^7 は、好適には炭素原子数1～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル又はフルオロアルキルを示し、 R は、好適には、任意選択によりフッ素化されている炭素原子数1～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアルコキシを示す。

【0084】

他の好ましいポリマーは、式IV



(式中、「鎖」は、式III又はその部分式III1～III3及び部分式III1a～III3bのポリマー鎖を示し、 R^8 及び R^9 は、互いに独立して前述の R^6 の意味の1つを有するか、又は互いに独立してH、F、Br、Cl、I、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CR}^a=\text{CR}^b_2$ 、 $-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 、 $-\text{SiR}^a\text{X}^a\text{X}^b$ 、 $-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{X}^a$ 、 $-\text{SnR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 、 $-\text{BR}^a\text{R}^b$ 、 $-\text{B}(\text{OR}^a)(\text{OR}^b)$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^a$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}^a_3$ 、 $-\text{ZnX}^a$ 、又はエンドキャップ基を示し、 X^a 及び X^b はハロゲンを示し、 R^a 、 R^b 及び R^c は互いに独立して式I1に記載の R^0 の意味の1つを有し、 R^a 、 R^b 及び R^c の2つはまた、それらが結合しているヘテロ原子と一緒に環を形成してもよい)

から選択される。

【0085】

好ましいエンドキャップ基 R^8 及び R^9 は、H、 $\text{C}_{1\sim 20}$ アルキル、又は任意選択により置換された $\text{C}_{6\sim 12}$ アリールもしくは $\text{C}_{2\sim 10}$ ヘテロアリール、非常に好適にはH又はフェニルである。

【0086】

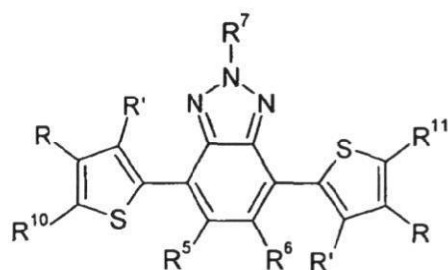
式III又はその部分式III1～III3及び部分式III1a～III3bで表されるポリマー中、 x は単位Aのモル分率を示し、 y は単位Bのモル分率を示し、 n は、単位A及びBの重合度又は総数を示す。これらの式には、AとBとのブロックコポリマー、ランダムコポリマー又は統計コポリマー及び交互コポリマー、ならびにAのホモポリマー(x が >0 であり、 y が0の場合)が含まれる。

【0087】

本発明の別の態様は、式V

【0088】

【化10】



V

(式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、互いに独立して、式I2に記載の意味の1つ又は前述の好ましい意味の1つを有し、 R 及び R' は式Sp1に記載の意味の1つを有し、 R^{10} 及び R^{11} は、好適には互いに独立して、H、Cl、Br、I、オートシレート、オートリプレート、オメシレート、オノナフレート、 $-\text{SiMe}_2\text{F}$ 、 $-\text{SiMeF}_2$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ 、 $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^3)_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{Z}^1)_3$ 、 $-\text{ZnX}^a$ 及び $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$ からなる群から選択され、式中、 X^a はハロゲン、好適にはCl、Br又はIであり、 $\text{Z}^1\sim\text{Z}^4$ は、それぞれ任意選択により置換されているアルキル及びアリール、好適には炭素原子数1～10のアルキルからなる群から選択され、2つの基 Z^2 はまた、一緒に環状基を形成してもよい)のモノマーに関する。

【0089】

他に好ましいのは、次に挙げる好ましい実施形態から選択される式 I ～ V 及びそれらの部分式の繰り返し単位、モノマー及びポリマーである：

— n は、少なくとも 5、好適には少なくとも 10、非常に好適には少なくとも 50、且つ最大で 2,000、好適には最大で 500 である。

【0090】

— M_w は、少なくとも 5,000、好適には少なくとも 8,000、非常に好適には少なくとも 10,000、且つ好適には最大で 300,000、非常に好適には最大で 100,000 であり、

— R^0 及び R^{00} は、H 又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキルから選択され、

— R^8 及び R^9 は、H、ハロゲン、 $-CH_2Cl$ 、 $-CHO$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-SiR^aR^bR^c$ 、 $-SnR^aR^bR^c$ 、 $-BR^aR^b$ 、 $-B(OR^a)(OR^b)-B(OH)_2$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{20}$ フルオロアルキル及び任意選択により置換されたアリール又はヘテロアリール、好適にはフェニルから選択され、

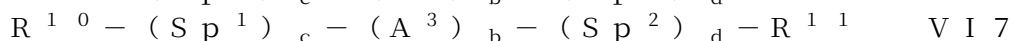
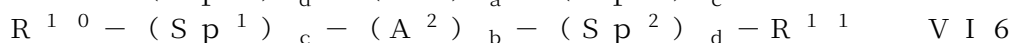
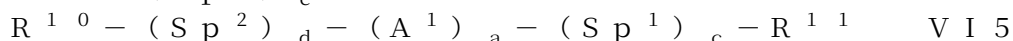
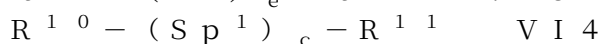
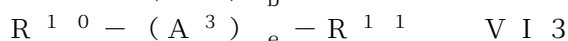
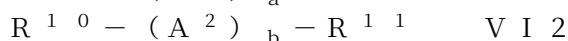
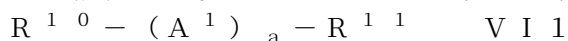
— R^{10} 及び R^{11} は、好適には互いに独立して、H、Cl、Br、I、オートシレート、オトリフレート、オメシレート、オノナフレート、 $-SiMe_2F$ 、 $-SiMeF_2$ 、 $-O-SO_2Z^1$ 、 $-B(OZ^2)_2$ 、 $-CZ^3=C(Z^4)_2$ 、 $-C \equiv CH$ 、 $C \equiv CSi(Z^1)_3$ 、 $-ZnX^a$ 及び $-Sn(Z^4)_3$ からなる群から選択され、式中、 X^a は、ハロゲンであり、 $Z^1 \sim Z^4$ は、それぞれ任意選択により置換されているアルキル及びアリールからなる群から選択され、2つの基 Z^2 はまた、環状基を形成してもよい。

【0091】

本発明の化合物は、当該技術分野で既知であり、文献に記載されている方法に従って、又はそれと同様に合成することができる。他の製造方法は、実施例から分かる。例えば、ポリマーは、好適には、山本カップリング、鈴木カップリング、スティルカップリング、菌頭カップリング、ヘックカップリング、ブッフバルト (Buchwald) カップリング又は C-H 活性化カップリングなどのアリール-アリールカップリング反応で製造することができる。鈴木カップリング、スティルカップリング及び山本カップリングがとりわけ好ましい。重合してポリマーの繰り返し単位を形成するモノマーは、当業者に既知の方法に従って製造することができる。

【0092】

好適には、ポリマーは、式 I 1 の単位及び／又は式 I 2 の単位及び／又はスペーサー単位を含むモノマーから製造され、それらは、アリール-アリールカップリング反応で互いに結合する。このプロセスに好適で好ましいモノマーは、次式：



(式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 Sp^1 、 Sp^2 、 a 、 b 、 c 、 d 及び e は、式 I 1 及び式 I 2 に記載の通りであり、 R^{10} 及び R^{11} は、式 I V の意味の 1 つ又は前述の好ましい意味の 1 つを有する)

から選択される。

【0093】

本発明の別の態様は、式 VI 1 ～ VI 7 から選択される 1 種又は複数種の同一の又は異なるモノマーを互いにアリール-アリールカップリング反応で結合させることによるポリマーの製造方法であり、式中、好適には R^{10} 及び R^{11} は、H、Cl、Br、I、 $-B(OZ^2)_2$ 及び $-Sn(Z^4)_3$ から選択される。

【0094】

好ましい重合方法は、例えば、国際公開第00/53656号パンフレットに記載の鈴木重合、例えば、T. 山本 (T. Yamamoto) ら著、ポリマーサイエンスの進歩 (Progress in Polymer Science)、1993年、第17巻、1153~1205頁又は国際公開第2004/022626A1号パンフレットに記載の山本重合、例えば、Z. バオ (Z. Bao) ら著、米国化学会誌 (J. Am. Chem. Soc)、1995年、第117巻、12426~12435頁に記載のスティルカップリング、及び、例えば、M. ルクレール (M. Leclerc) ら著、アングヴァンテ・ケミー・インターナショナル・エディション (Angew. Chem. Int. Ed.)、2012年、第51巻、2068~2071頁に記載のC-H活性化重合のようなC-C結合又はC-N結合を形成するものである。例えば、山本重合により線状ポリマーを合成する場合、好適には、2つの反応性ハロゲン化物基 R^{10} 及び R^{11} を有する前述のモノマーを使用する。鈴木重合により線状ポリマーを合成する場合、好適には、少なくとも1個の反応基 R^{10} 又は R^{11} がボロン酸基又はボロン酸誘導体基である前述のモノマーを使用する。スティル重合により線状ポリマーを合成する場合、好適には、少なくとも1個の反応基 R^{10} 又は R^{11} がアルキルスタンナン基である前述のモノマーを使用する。C-H活性化重合により線状ポリマーを合成する場合、好適には、少なくとも1個の反応基 R^{10} 又は R^{11} が活性化された水素結合である前述のモノマーを使用する。

10

【0095】

鈴木、スティル及びC-H活性化重合を使用して、ホモポリマーならびに統計コポリマー、交互コポリマー及びブロックランダムコポリマーを製造することができる。式IIIの単位のホモポリマーは、例えば、式VI1のモノマーと、式VI6のモノマーとから製造することができ、これらのモノマーの一方の反応性基 R^{10} 及び R^{11} は、ハロゲン、例えば、Brであり、他方のモノマーの反応性基 R^{10} 及び R^{11} はボロン酸基、ボロン酸誘導体基、C-H活性化結合又はアルキルスタンナンである。統計コポリマー、交互コポリマー及びブロックコポリマーの合成は、例えば、国際公開第03/048225A2号パンフレット又は国際公開第2005/014688A2号パンフレットに詳述されている。

20

【0096】

鈴木、スティル及びC-H活性化重合は、Pd(0)錯体又はPd(11)塩を使用する。好ましいPd(0)錯体は、Pd(Ph_3P)₄などの少なくとも1つのホスフィン配位子を有するものである。別の好ましいホスフィン配位子はトリス(オートルイル)ホスフィン、即ち、Pd($o-Tol_3P$)₄である。好ましいPd(II)塩としては、酢酸パラジウム、即ち、Pd(OAc)₂又はトランスージ(μ-アセトナト)-ビス[o -(ジ-オートルイルホスフィノ)ベンジル]ジパラジウム(11)が挙げられる。あるいは、Pd(0)錯体は、Pd(0)ジベンジリデンアセトン錯体、例えば、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)、又はPd(11)塩、例えば、酢酸パラジウムをホスフィン配位子、例えば、トリフェニルホスフィン、トリス(オートルイル)ホスフィン、トリス(オ-メトキシフェニル)ホスフィン又はトリ(tert-ブチル)ホスフィンと混合することにより製造することができる。鈴木重合は、塩基、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化リチウム、リン酸カリウム、炭酸セシウム、又は、炭酸テトラエチルアンモニウムもしくは水酸化テトラエチルアンモニウムなどの有機塩基の存在下で行われる。山本重合は、Ni(0)錯体、例えば、ビス(1,5-シクロオクタジエニル)ニッケル(0)を使用する。

30

40

【0097】

前述のハロゲンの代替として、式-O-SO₂Z¹(式中、Z¹は前述の通りである)の脱離基を使用することができる。このような脱離基の特定の例としては、トシレート、メシレート及びトリフレートがある。

【0098】

50

本発明のポリマーのとりわけ好適で好ましい合成方法を実施例で説明する。

前述及び後述のモノマー及びポリマーの新規な製造方法は、本発明の別の態様である。

本発明による化合物及びポリマーを、例えば、モノマー化合物と一緒に又は電荷輸送性、半導体特性、導電性、光導電性及び／又は発光半導体特性を有する他のポリマーと一緒に、又は、例えば、OLEDデバイス中の中間層もしくは電荷阻止層として使用される正孔阻止性もしくは電子阻止性を有するポリマーと共に、混合物又はポリマーブレンドとして使用することもできる。従って、本発明の別の態様は、本発明による1種又は複数種のポリマーと、前述の特性の1つ又は複数を有する他の1種又は複数種のポリマーを含むポリマーブレンドに関する。これらのブレンドは、従来技術に記載され、当業者に既知の従来の方法により製造することができる。典型的には、ポリマーを互いに混合するか、又は好適な溶媒に溶解し、その溶液を合わせる。

10

【0099】

本発明の別の態様は、前述及び後述の1種又は複数種の低分子、ポリマー、混合物又はポリマーブレンドと、1種又は複数種の有機溶媒とを含む配合物に関する。

好ましい溶媒は、脂肪族炭化水素、塩素化炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エーテル及びこれらの混合物である。使用できるその他の溶媒としては、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、ペンチルベンゼン、メシチレン、クメン、シメン、シクロヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼン、テトラリン、デカリン、2, 6-ルチジン、2-フルオロ-m-キシレン、3-フルオロ-o-キシレン、2-クロロベンゾトリフルオライド、N, N-ジメチルホルムアミド、2-クロロ-6-フルオロトルエン、2-フルオロアニソール、アニソール、2, 3-ジメチルピラジン、4-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、3-トリフルオロメチルアニソール、2-メチルアニソール、フェネトール、4-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-フルオロ-3-メチルアニソール、2-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベラトロール、2, 6-ジメチルアニソール、3-フルオロベンゾニトリル、2, 5-ジメチルアニソール、2, 4-ジメチルアニソール、ベンゾニトリル、3, 5-ジメチルアニソール、N, N-ジメチルアニリン、安息香酸エチル、1-フルオロ-3, 5-ジメトキシベンゼン、1-メチルナフタレン、N-メチルピロリドン、3-フルオロベンゾトリフルオライド、ベンゾトリフルオライド、ジオキサン、トリフルオロメトキシベンゼン、4-フルオロベンゾトリフルオライド、3-フルオロピリジン、トルエン、2-フルオロトルエン、2-フルオロベンゾトリフルオライド、3-フルオロトルエン、4-イソプロピルビフェニル、フェニルエーテル、ピリジン、4-フルオロトルエン、2, 5-ジフルオロトルエン、1-クロロ-2, 4-ジフルオロベンゼン、2-フルオロピリジン、3-クロロフルオロベンゼン、1-クロロ-2, 5-ジフルオロベンゼン、4-クロロフルオロベンゼン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、2-クロロフルオロベンゼン、p-キシレン、m-キシレン、o-キシレン又はo-, m-, 及びp-異性体の混合物が挙げられる。比較的極性の低い溶媒が一般的に好ましい。インクジェット印刷には、高沸点の溶媒及び溶媒混合物が好ましい。スピンコートには、キシレン及びトルエンのようなアルキル化ベンゼンが好ましい。

20

30

【0100】

とりわけ好ましい溶媒の例としては、ジクロロメタン、トリクロロメタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、アニソール、モルホリン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、1, 4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラリン、デカリン、インダン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、メシチレン及び／又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0101】

溶液中の化合物又はポリマーの濃度は、好適には0.1~10重量%、より好適には0

50

． 5～5重量％である。任意選択により、溶液はまた、例えば、国際公開第2005/055248A1号パンフレットに記載のように、レオロジー特性を調節するために1種又は複数種の結合剤も含む。

【0102】

適切な混合及びエージングを行った後、溶液を次の分類：完全な溶液、境界線溶液又は不溶性の1つとして評価する。溶解性と不溶性を区分する溶解性パラメーター水素結合限界を略述する輪郭線を引く。溶解性領域に入る「完全な」溶媒は、「クローリー、J. D. (Crowley, J. D.)、ティーグ、G. S. Jr. (Teague, G. S. Jr.)及びレーベ、J. W. Jr. (Lowe, J. W. Jr.)著、ジャーナル・オブ・ペイント・テクノロジー (Journal of Paint Technology)、1966年、第38巻(496号)、296頁」に発表されているものなどの文献値から選択することができる。また、溶媒ブレンドを使用してもよく、それらは「溶媒 (Solvents)、W. H. エリス (W. H. Ellis) 著、塗装技術協会連盟 (Federation of Societies for Coatings Technology)、9～10頁、1986年」に記載のように識別することができる。このような手順により、本発明のポリマーを両方とも溶解する「非」溶媒のブレンドを得ることができるが、ブレンド中に少なくとも1種の真溶媒を有することが望ましい。

【0103】

本発明による化合物及びポリマーはまた、前述及び後述のデバイス中のOSCパターン層に使用することもできる。最新のマイクロエレクトロニクスにおける用途には、費用を低減する(デバイス/単位面積を多くする)及び電力消費を低減するために、小さい構造又はパターンを形成することが一般的に望ましい。本発明によるポリマーを含む薄層のパターニングは、例えば、フォトリソグラフィ、電子線リソグラフィ又はレーザーパターニングにより行うことができる。

【0104】

電子デバイス又は電子光学デバイス中の薄層として使用するために、本発明の化合物、ポリマー、ポリマーブレンド又は配合物を任意の好適な方法で堆積させてもよい。デバイスを液体塗布する方が真空蒸着法よりも望ましい。溶液堆積法がとりわけ好適である。本発明の配合物は、幾つかの液体塗布法の使用を可能にする。好適な堆積法としては、ディップコート、スピンコート、インクジェット印刷、ノズルプリンティング、凸版印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、ドクターブレードコート、ローラー印刷、リバーローラー印刷、オフセット平版印刷、乾式オフセット平版印刷、フレキソ印刷、ウェブ印刷、スプレーコート、カーテンコート、刷毛塗り、スロットダイコート又はパッド印刷が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0105】

高解像度層及びデバイスを製造する必要がある場合、インクジェット印刷が特に好適である。予め製造されたデバイス基板に本発明の選択された配合物をインクジェット印刷又はマイクロディスペンスにより塗工してもよい。好適には、アプリアン (Aprion)、日立工機 (Hitachi-Koki)、インクジェット・テクノロジー (Ink Jet Technology)、オン・ターゲット・テクノロジー (On Target Technology)、ピコジェット (Picojet)、スペクトラ (Spectra)、トライデント (Trident)、ザール (Xaar) により供給されるものなどであるがこれに限定されない工業用圧電プリントヘッドを使用して、有機半導体層を基板に塗工してもよい。さらに、ブラザー (Brother)、エプソン (Epson)、コニカ (Konica)、セイコーインスツル (Seiko Instruments) 東芝テック (Toshiba TEC) 製のものなどの準工業用ヘッド、又はマイクロドロップ (Microdrop) 及びマイクロファブ (Microfab) 製のものなどの単一ノズルマイクロディスペンサーを使用してもよい。

【0106】

インクジェット印刷又はマイクロディスペンスにより塗工するために、化合物又はポリ

マーを好適な溶媒にまず溶解しなければならない。溶媒は、前述の要件を満たさなければならない。さらに、プリントヘッド内での溶液の乾燥によって起こる操作性の問題を防止するために、溶媒は、 $>100^{\circ}\text{C}$ 、好適には $>140^{\circ}\text{C}$ 、より好適には $>150^{\circ}\text{C}$ の沸点を有するものとすべきである。前述の溶媒以外に、好適な溶媒としては、置換及び非置換キシレン誘導体、ジ- $\text{C}_{1\sim 2}$ アルキルホルムアミド、置換及び非置換アニソール及び他のフェノールエーテル誘導体、置換ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピロリドンなどの置換複素環化合物、置換及び非置換 N 、 N -ジ- $\text{C}_{1\sim 2}$ アルキルアニリン及び他のフッ素化又は塩素化芳香族化合物が挙げられる。

【0107】

インクジェット印刷により本発明の化合物又はポリマーを堆積させるのに好適な溶媒には、1個又は複数個の置換基で置換されたベンゼン環を有するベンゼン誘導体が含まれ、ここで、1個又は複数個の置換基の中の総炭素原子数は少なくとも3である。例えば、ベンゼン誘導体は、1個のプロピル基又は3個のメチル基で置換されていてもよく、いずれの場合も合計で少なくとも3個の炭素原子が存在する。このような溶媒は、溶媒を化合物又はポリマーと共に含むインクジェット液の形成を可能にし、それによりジェットの詰まり及びスプレー時の成分の分離が低減又は防止される。溶媒としては、次に挙げる例：ドデシルベンゼン、1-メチル-4-tert-ブチルベンゼン、テルピネオール、リモネン、イソズレン、テルピノレン、シメン、ジエチルベンゼンから選択されるものを挙げる。溶媒は、溶媒混合物、即ち、2種以上の溶媒の組み合わせであってもよく、各溶媒の沸点は、好適には $>100^{\circ}\text{C}$ 、より好適には $>140^{\circ}\text{C}$ である。このような溶媒はまた、堆積層中の成膜を向上させ、層中の欠陥を低減する。

【0108】

インクジェット液（即ち、溶媒、結合剤、及び半導体化合物の混合物）の 20°C における粘度は、好適には $1\sim 100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、より好適には $1\sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、最適には $1\sim 30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。

【0109】

本発明によるポリマーブレンド及び配合物は、例えば、界面活性化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散剤、疎水化剤、接着剤、流動性向上剤、消泡剤、脱泡剤、反応性であっても又は非反応性であってもよい希釈剤、補助剤、着色剤、染料もしくは顔料、増感剤、安定剤、ナノ粒子又は抑制剤（*inhibitors*）から選択される他の1種又は複数種の成分又は添加剤をさらに含むことができる。

【0110】

本発明への化合物及びポリマーは、光学、電子光学、電子、エレクトロルミネッセンス又は光ルミネッセンス構成要素又はデバイス中の電荷輸送材料、半導体材料、導電性材料、光導電性材料又は発光材料として有用である。これらのデバイス中に、本発明のポリマーは、典型的には薄層又は薄膜として塗工される。

【0111】

従って、本発明はまた、電子デバイス中での半導体化合物、ポリマー、ポリマーブレンド、配合物又は層の使用も提供する。配合物は、様々なデバイス及び装置中の高移動度半導体材料として使用することができる。配合物は、例えば、半導体層又は膜の形態で使用する。従って、別の態様では、本発明は、電子デバイスに使用される半導体層を提供し、この層は、本発明による化合物、ポリマー、ポリマーブレンド又は配合物を含む。層又は膜は、約30ミクロン未満であってもよい。様々な電子デバイス用途には、厚みは、厚み約1ミクロン未満であってもよい。層は、例えば、電子デバイスの一部に、前述の溶液塗布法又は印刷法のいずれかにより堆積されてもよい。

【0112】

本発明はさらに、本発明による化合物、ポリマー、ポリマーブレンド、配合物又は有機半導体層を含む電子デバイスを提供する。とりわけ好適なデバイスは、OFET、TFT、IC、論理回路、キャパシタ、RFIDタグ、OLED、OLET、OPED、OPV

10

20

30

40

50

、OPD、太陽電池、レーザーダイオード、光導電体、光検出器、電子写真デバイス、電子写真記録デバイス、有機メモリデバイス、センサデバイス、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層、帯電防止膜、導電性基板及び導電性パターンである。

【0113】

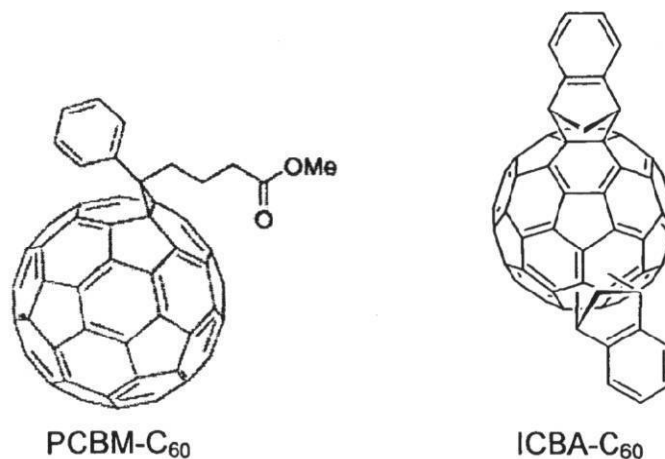
とりわけ好適な電子デバイスは、OFET、OLED、OPVデバイス及びOPDデバイス、特に、バルクヘテロ接合(BHJ)OPVデバイスである。OFETでは、例えば、ドレインとソースとの間の能動半導体チャネルが本発明の層を備えてもよい。別の例として、OLEDデバイス中で、電荷(正孔又は電子)注入又は輸送層が本発明の層を備えてもよい。

【0114】

OPVデバイス又はOPDデバイスに使用するために、本発明によるポリマーは、好適にはp型(電子供与体)半導体及びn型(電子受容体)半導体を含む又は含有する、より好適にはそれらから本質的になる、非常に好適にはそれらだけからなる配合物として使用される。p型半導体は、本発明によるポリマーで構成される。n型半導体は、酸化亜鉛(ZnO_x)、亜鉛スズ酸化物(ZTO)、酸化チタン(TiO_x)、酸化モリブデン(MoO_x)、酸化ニッケル(NiO_x)、もしくはセレン化カドミウム($CdSe$)などの無機材料であっても、又はグラフェンもしくはフラーレンもしくは置換フラーレン、例えば、インデン- C_{60} フラーレンビス付加体、例えば、国際公開第2008/018931号パンフレットに開示されているICBA等、もしくは、例えば、G. ユー(G. Yu)、J. ガオ(J. Gao)、J. C. フンメレン(J. C. Hummelen)、F. ウドル(F. Wudl)、A. J. ヒーガー(A. J. Heeger)著、サイエンス(Science)、1995年、第270巻、1789頁以降に開示されており、下記に示す構造を有する「PCBM- C_{60} 」もしくは「 C_{60} PCBM」としても知られる(6, 6)-フェニル酪酸メチルエステル誘導体化メタノ C_{60} フラーレン、もしくは、例えば、 C_{61} フラーレン基、 C_{70} フラーレン基、もしくは C_{71} フラーレン基を有する構造類似化合物、もしくは有機ポリマー(例えば、コークレー、K. M. (Coakley, K. M.) 及びマギー、M. D. (McGehee, M. D.) 著、材料化学(Chem. Mater.)、2004年、第16巻、4533頁参照)などの有機材料であってもよい。

【0115】

【化11】



好適には本発明によるポリマーを、例えば、PCBM- C_{60} 、PCBM- C_{70} 、ビス-PCBM- C_{60} 、ビス-PCBM- C_{70} 、ICMA- C_{60} (1', 4'-ジヒドロナフト[2', 3':1, 2][5, 6]フラーレン- C_{60})、ICBA、oQDM- C_{60} (1', 4'-ジヒドロナフト[2', 3':1, 9][5, 6]フラーレン- C_{60} -1h)、ビス-oQDM- C_{60} のようなフラーレン又は置換フラーレン、グ

ラフェン、又は、例えば、 ZnO_x 、 TiO_x 、ZTO、 MoO_x 、 NiO_x のような金属酸化物、又は、例えば、CdSeもしくはCdSのような量子ドットなどのn型半導体とブレンドして、OPVデバイス又はOPDデバイス中の能動層を形成する。デバイスは、好適には、透明又は半透明基板上の能動層の一方側に第1の透明電極又は半透明電極を、能動層の他方側に第2の金属電極又は半透明電極をさらに備える。

【0116】

さらに好適にはOPVデバイス又はOPDデバイスは、能動層と第1又は第2の電極との間に、例えば、ZTO、 MoO_x 、 NiO_x のような金属酸化物、例えば、PEDOT:PSSのような共役ポリマー電解質、例えば、ポリトリアリールアミン(PTAA)のような共役ポリマー、例えば、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(NPB)、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)のような有機化合物などの材料を含む、正孔輸送層及び／又は電子阻止層として機能する、あるいは、例えば、 ZnO_x 、 TiO_x のような金属酸化物、例えば、LiF、NaF、CsFのような塩、例えば、ポリ[3-(6-トリメチルアンモニウムヘキシル)チオフェン]、ポリ(9,9-ビス(2-エチルヘキシル)-フルオレン]-b-ポリ[3-(6-トリメチルアンモニウムヘキシル)チオフェン]、又はポリ[(9,9-ビス(3'-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル)-2,7-フルオレン)-alt-2,7-(9,9-ジオクチルフルオレン)]のような共役ポリマー電解質、又は、例えば、トリス(8-キノリノラト)-アルミニウム(III)(Alq₃)、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンのような有機化合物などの材料を含む、正孔阻止層及び／又は電子輸送層として機能する、1つ又は複数の追加のバッファ層を備える。

【0117】

本発明によるポリマーとフラーレン又は変性フラーレンとのブレンド又は混合物中で、ポリマー：フラーレンの比は、好適には重量で5：1～1：5、より好適には重量で1：1～1：3、最適には重量で1：1～1：2である。ポリマー結合剤も、5～95重量%含むことができる。結合剤の例としては、ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)及びポリメチルメタクリレート(PMMA)が挙げられる。

【0118】

BHJ OPVデバイス中の薄層を形成するために、本発明の化合物、ポリマー、ポリマーブレンド又は配合物を任意の好適な方法で堆積させることができる。デバイスを液体塗布する方が真空蒸着法よりも望ましい。溶液堆積法がとりわけ好適である。本発明の配合物は、幾つかの液体塗布法の使用を可能にする。好適な堆積法としては、ディップコート、スピンコート、インクジェット印刷、ノズルプリンティング、凸版印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、ドクターブレードコート、ローラー印刷、リバーローラー印刷、オフセット平版印刷、乾式オフセット平版印刷、フレキソ印刷、ウェブ印刷、スプレーコート、カーテンコート、刷毛塗り、スロットダイコート又はパッド印刷が挙げられるが、これらに限定されるものではない。OPVデバイス及びOPVモジュールの製造には、例えば、スロットダイコート、及びスプレーコート等のフレキシブル基板に適合する面積印刷(area printing)法が好適である。

【0119】

本発明によるポリマーとPCBMのようなC₆₀又はC₇₀フラーレン又は変性フラーレンとのブレンド又は混合物を含有する好適な溶液又は配合物を製造しなければならない。配合物を製造する際、好適な溶媒の選択は、p型とn型の両方の成分の完全な溶解を確実にし、選択した印刷法により導入される境界条件(例えば、レオロジー特性)を考慮して行わなければならない。

【0120】

この目的には、有機溶媒が一般的に使用される。典型的な溶媒は、芳香族溶媒、ハロゲン化溶媒又は塩素化溶媒(塩素化芳香族溶媒を含む)であってもよい。例としては、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジク

ロロメタン、四塩化炭素、トルエン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、アニソール、モルホリン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、1, 4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラリン、デカリン、インダン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、メシチレン及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0121】

OPVデバイスは、例えば、文献から既知のどのタイプのものであってもよい（例えば、ヴァルトアウフ（Waldau）ら著、アプライド・フィジクス・レターズ（Appl. Phys. Lett.）、2006年、第89巻、233517頁参照）。

10

【0122】

本発明による第1の好適なOPVデバイスは、次の層（最下部から最上部の順に）：

- 任意選択により基板、
- アノードとして機能する、仕事関数の高い電極、好適には、例えば、ITOのような金属酸化物を含む電極、

- 任意選択による導電性ポリマー層又は正孔輸送層、好適には、例えば、PEDOT:PSS（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））、又はTBD（N, N'-ジフェニル-N-N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1-ビフェニル-4, 4'-ジアミン）又はNBD（N, N'-ジフェニル-N-N'-ビス（1-ナフチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン）などの有機ポイマー又はポリマーブレンドを含む層、

20

- 例えば、*p*型/*n*型二重層として、又は別個の*p*型層及び*n*型層として、又は、BHJを形成するブレンドもしくは*p*型及び*n*型半導体として存在し得る、*p*型及び*n*型有機半導体を含む、「能動層」とも称される層、

- 任意選択により電子輸送性を有する層、例えば、LiFを含む層、

- カソードとして機能する、仕事関数の低い電極、好適には、例えば、アルミニウムのような金属を含む電極、

を備え、
電極の少なくとも1つ、アノードは好適には、可視光線透過性であり、
*p*型半導体は、本発明によるポリマーである。

30

【0123】

本発明による第2の好適なOPVデバイスは、逆型OPVデバイスであり、次の層（最下部から最上部の順に）：

- 任意選択により基板、

- カソードとして機能する、仕事関数の高い金属電極又は金属酸化物電極、例えば、ITOを含む電極、

- 正孔阻止性を有する層、好適にはTiO_x又はZn_xのような金属酸化物を含む層

- 例えば、*p*型/*n*型二重層として、又は別個の*p*型層及び*n*型層として、又は、BHJを形成するブレンドもしくは*p*型及び*n*型半導体として存在し得る、電極間に位置する*p*型及び*n*型有機半導体を含む能動層、

40

- 任意選択による導電性ポリマー層又は正孔輸送層、好適には、例えば、PEDOT:PSS又はTBD又はNBDなどの有機ポイマー又はポリマーブレンドを含む層、

- アノードとして機能する、例えば、銀のような仕事関数の高い金属を含む電極、

を備え、
電極の少なくとも1つ、カソードは好適には可視光線透過性であり、
*p*型半導体は、本発明によるポリマーである。

【0124】

本発明のOPVデバイスでは、*p*型及び*n*型半導体材料は、好適には、前述のポリマー／フラーレン系のような材料から選択される。

50

能動層を基板上に堆積するとき、それは、ナノスケールレベルで相分離するBHJを形成する。ナノスケール相分離に関する考察については、デンラー（Dennler）ら著、IEEE会報（Proceedings of the IEEE）、2005年、第93巻（8号）、1429頁又は（Hoppe）ら著、アドバンスト・ファンクショナル・マテリアルズ（Adv. Func. Mater）、2004年、第14巻（10号）、1005頁を参照されたい。その場合、ブレンドのモルフォロジー及びその結果としてOPVデバイス性能を最適化するために、任意選択によるアニール処理工程が必要となり得る。

【0125】

デバイス性能を最適化する別の方法は、適切に相分離を促進するように高沸点添加剤を含み得るOPV（BHJ）デバイス製造用の配合物を製造することである。高効率太陽電池を得るために、1,8-オクタンジチオール、1,8-ジオードオクタン、ニトロベンゼン、クロロナフタレン、及び他の添加剤が使用されてきた。例は、J. पीत（J. Peet）ら著、ネーチャー・マテリアルズ（Nat. Mater）、2007年、第6巻、497頁又はフレシェ（Frechet）ら著、米国化学会誌（J. Am. Chem. Soc）、2010年、第132巻、7595～7597頁に開示されている。

【0126】

本発明の化合物、ポリマー、配合物及び層は、OFET中に半導体チャネルとして使用するのにも好適である。従って、本発明はまた、ゲート電極、絶縁（又はゲート絶縁体）層、ソース電極、ドレイン電極、及びソース電極とドレイン電極とを接続する有機半導体チャネルを備えるOFETも提供し、有機半導体チャネルは本発明による化合物、ポリマー、ポリマーブレンド、配合物又は有機半導体層を含む。OFETのその他の特徴は、当業者に周知である。

【0127】

OSC材料がゲート誘電体電極とドレイン電極及びソース電極との間に薄膜として配置されているOFETが公知であり、例えば、米国特許第5,892,244号明細書、米国特許第5,998,804号明細書、米国特許第6,723,394号明細書及び背景技術のセクションで引用された参考文献に記載されている。本発明による化合物の溶解特性、従って大きい表面の加工が可能であるということを使用して低コストで製造できるというような利点があるため、これらのFETの好適用途には、集積回路、TFETディスプレイ及びセキュリティ用途などがある。

【0128】

OFETデバイス中のゲート電極、ソース電極及びドレイン電極ならびに絶縁層及び半導体層は、どのような順番で配置されてもよいが、但し、ソース電極とドレイン電極は絶縁層によりゲート電極から分離されており、ゲート電極と半導体層は両方とも絶縁層に接触しており、ソース電極とドレイン電極は両方とも半導体層に接触している。

【0129】

本発明によるOFETデバイスは、好適には：

- ソース電極、
- ドレイン電極、
- ゲート電極、
- 半導体層、
- 1つ又は複数のゲート絶縁体層、
- 任意選択により基板、

を備え、半導体層は好適には、前述及び後述の化合物、ポリマー、ポリマーブレンド又は配合物を含む。

【0130】

OFETデバイスは、トップゲートデバイスであっても、又はボトムゲートデバイスであってもよい。OFETデバイスの好適な構造及び製造方法は、当業者に既知であり、例えば、米国特許第2007/0102696A1号明細書などの文献に記載されている。

【0131】

ゲート絶縁体層は、好適には、例えば、市販のサイトップ（Cyt o p）809M（登録商標）又はサイトップ（Cyt o p）107M（登録商標）（旭硝子製）のようなフルオロポリマーを含む。ゲート絶縁体層は好適には、例えば、スピコート、ドクターブレード、ワイヤバーコート、スプレーコートもしくはディップコート、又は他の既知の方法により、絶縁体材料と、1個又は複数個のフルオロ原子を有する1種又は複数種の溶媒（フルオロ溶媒）、好適にはパーフルオロ溶媒とを含む配合物から堆積される。好適なパーフルオロ溶媒は、例えば、FC75（登録商標）（アクロス（A c r o s）から入手可能、カタログ番号12380）である。他の好適なフルオロポリマー及びフルオロ溶媒、例えば、パーフルオロポリマーであるテフロン（T e f l o n）（登録商標）AF（登録商標）1600もしくは2400（デュボン（D u P o n t）製）又はフルオロペル（F l u o r o p e l）（登録商標）（サイトニック（C y t o n i x）製）又はパーフルオロ溶媒であるFC43（登録商標）（アクロス（A c r o s）、番号12377）等が、従来技術で既知である。とりわけ好適なのは、例えば、米国特許第2007/0102696A1号明細書又は米国特許第7,095,044号明細書に開示されている、1.0～5.0、非常に好適には1.8～4.0の低い誘電率（又は比誘電率）を有する有機誘電体材料（「低k材料」）である。

【0132】

セキュリティ用途では、トランジスタ又はダイオードのような、本発明による半導体材料を有するOFET及び他のデバイスを、RFIDタグ又はセキュリティマーキングに使用し、銀行券、クレジットカードもしくはIDカード、国家ID書類、ライセンスのような重要な書類、又は、切手、切符、株、小切手等のような貨幣価値を有する任意の製品の認証及び偽造防止を行うことができる。

【0133】

あるいは、本発明による材料をOLEDに、例えば、フラットパネルディスプレイ用途のアクティブ表示材料として、又は、例えば、液晶ディスプレイのようなフラットパネルディスプレイのバックライトとして使用することができる。一般的なOLEDは多層構造を使用して実現される。発光層は、一般的に1つ又は複数の電子輸送層及び／又は正孔輸送層間に挟持されている。電圧を印加することにより、電子及び正孔が電荷キャリアとして発光層の方に移動し、そこで、それらが再結合することにより、発光層中に含有されている発光団（l u m o p h o r）単位の励起、従って、ルミネッセンスが生じる。本発明の化合物、材料及び膜を、それらの電気的特性及び／又は光学特性に応じて、電荷輸送層の1つ又は複数及び／又は発光層に使用することができる。さらに、本発明による化合物、材料及び膜がそれ自体でエレクトロルミネッセンス特性を示すか、又はエレクトロルミネッセンス基もしくは化合物を含む場合、発光層にそれらを使用することがとりわけ有利である。OLEDに使用するのに好適なモノマー、オリゴマー及びポリマー化合物又は材料の選択、キャラクタリゼーション、及び処理は、当業者に公知であり、例えば、ミュラー（M u e l l e r）ら著、シンセティック・メタルズ（S y n t h . M e t a l s）、2000年、第111～112巻、31～34頁、アルカラ（A l c a l a）著、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス（J . A p p l . P h y s .）、2000年、第88巻、7124～7128頁、及びそれらに引用されている文献を参照されたい。

【0134】

別の用途によれば、本発明による材料、とりわけ光ルミネッセンス特性を示すものを、光源の材料として、例えば、欧州特許第0889350A1号明細書に、又はC. ウェーダー（C . W e d e r）ら著、サイエンス（S c i e n c e）、1998年、第279巻、835～837頁により記載されているように、ディスプレイデバイスに使用することができる。

【0135】

本発明の別の態様は、本発明による化合物の酸化型と還元型の両方に関する。電子の喪失又は獲得のいずれかにより、高導電性の、非常に非局在化したイオン型が生成する。こ

れは、一般的なドーパントに暴露すると生じ得る。好適なドーパント及びドーピング法は、例えば、欧州特許第0528662号明細書、米国特許第5,198,153号明細書又は国際公開第96/21659号パンフレットから当業者に既知である。

【0136】

ドーピングプロセスは、典型的には、酸化剤又は還元剤を用いて酸化還元反応で半導体材料の処理を行い、材料中に非局在化したイオン中心を形成することを含意し、それに対応する対イオンは適用されたドーパントに由来する。好適なドーピング法には、例えば、大気圧又は減圧でのドーピング蒸気への暴露、ドーパントを含有する溶液中での電気化学的ドーピング、ドーパントを半導体材料と接触させて熱拡散させること、及び半導体材料へのドーパントのイオン注入法が含まれる。

10

【0137】

電子をキャリアとして使用する場合、好適なドーパントとしては、例えば、ハロゲン（例えば、 I_2 , Cl_2 , Br_2 , ICl , ICl_3 , IBr , IF ）、ルイス酸（例えば、 PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , BF_3 , BCl_3 , $SbCl_5$, BBr_3 , SO_3 ）、プロトン酸、有機酸、又はアミノ酸（例えば、 HF , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$, FSO_3H , $ClSO_3H$ ）、遷移金属化合物（例えば、 $FeCl_3$, $FeOCl$, $Fe(ClO_4)_3$, $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, NbF_5 , $NbCl_5$, $TaCl_5$, MoF_5 , $MoCl_5$, WF_5 , WCl_6 , UF_6 , $LnCl_3$ （式中、 Ln はランタノイドである）、アニオン（例えば、 Cl^- , Br^- , I^- , I_3^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $FeCl_4^-$, $Fe(CN)_6^{3-}$, アリール- SO_3^- などの様々なスルホン酸のアニオン）がある。正孔をキャリアとして使用する場合、ドーパントの例としては、カチオン（例えば、 H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ）、アルカリ金属（例えば、 Li , Na , K , Rb , Cs ）、アルカリ土類金属（例えば、 Ca , Sr , Ba ）、 O_2 , $XeOF_4$, $(NO_2^+)(SbF_6^-)$, $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$, $(NO_2^+)(BF_4^-)$, $AgClO_4$, H_2IrCl_6 , $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, FSO_2OOSO_2F , Eu , アセチルコリン, R_4N^+ , (R はアルキル基である), R_4P^+ (R はアルキル基である), R_6As^+ (R はアルキル基である), R_3S^+ (R はアルキル基である)がある。

20

【0138】

本発明の化合物の導電型を、OLED用途における電荷注入層及びITO平坦化層、フラットパネルディスプレイ及びタッチスクリーン用の膜、帯電防止膜、印刷導電性基板、印刷回路基板などの電子用途におけるパターン又は導電路 (tracks) 及びコンデンサを含む用途に、有機「金属」として使用することができるが、それらに限定されるものではない。

30

【0139】

本発明による化合物及び配合物はまた、例えば、カラー (Koller) ら著、ネイチャー・フォトニクス (Nat. Photonics)、2008年、第2巻、684頁に記載の有機プラズモン発光ダイオード (OPED) に使用するのに好適となり得る。

【0140】

別の用途によれば、本発明による材料は、例えば、米国特許第2003/0021913号明細書に記載のLCDデバイス又はOLEDデバイス中の配向層に、又は配向層として、単独で又は他の材料と一緒に使用することができる。本発明による電荷輸送化合物を使用すると、配向層の導電率を向上させることができる。LCDに使用する場合、このような導電率の向上により、スイッチング可能なLCDセル中での有害な残留dcの影響を低減し、画像の焼き付きを抑えることができる、又は、例えば、強誘電性LCD中では、強誘電性LCの自発分極電荷のスイッチングにより生じる残留電荷を低減することができる。配向層上に設けられる発光材料を含むOLEDデバイス中に使用すると、このような導電率の向上により、発光材料のエレクトロルミネッセンスの強度が増大し得る。メソゲン性又は液晶性を有する本発明による化合物又は材料は、前述の配向した異方性膜を形成

40

50

することができ、それは前記異方性膜上に設けられる液晶媒体の配向を誘導又は向上させる配向層としてとりわけ有用である。本発明による材料はまた、米国特許第2003/0021913A1に記載のように光配向層中に又は光配向層として使用される光異性化可能な化合物及び／又は発色団と組み合わせることもできる。

【0141】

別の用途によれば、本発明による材料、とりわけそれらの水溶性誘導体（例えば、極性又はイオン性側鎖基を有するもの）又はイオンドープ型は、DNA配列を検出及び識別するための化学センサ又は材料として使用することができる。このような用途は、例えば、L. チェン（L. Chen）、D. W. マクブランチ（D. W. McBranch）、H. ワン（H. Wang）、R. ヘルゲソン（R. Helgeson）、F. ウドル（F. Wudl）及びD. G. ホイットン（D. G. Whitten）著、米国科学アカデミー紀要（Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.）、1999年、第96号、12287頁；D. ワン（D. Wang）、X. ゴン（X. Gong）、P. S. ヒーガー（P. S. Heeger）、F. リニンズランド（F. Rininsland）、G. C. バザン（G. C. Bazan）及びA. J. ヒーガー（A. J. Heeger）著、米国科学アカデミー紀要（Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.）、2002年、第99巻、49頁；N. ディチェザレ（N. DiCesare）、M. R. ピノー（M. R. Pinot）、K. S. シャンツェ（K. S. Schanze）及びJ. R. ラコヴィチ（J. R. Lakowicz）著、ラングミュアー（Langmuir）、2002年、第18巻、7785頁；D. T. マクウェイド（D. T. McQuade）、A. E. プーレン（A. E. Pullen）、T. M. スワガー（T. M. Swager）著、ケミカル・レビューズ（Chem. Rev.）、2000年、第100巻、2537頁に記載されている。

【0142】

特記しない限り、本明細書で使用する場合、複数形の用語は、本明細書では単数形も含むものと解釈されるべきであり、またその逆も同様である。

本明細書の詳細な説明及び特許請求の範囲全体を通して、「含む（comprise）」及び「含有する（contain）」という用語ならびにそれらの用語の変形、例えば、「含む（comprising）」及び「含む（comprises）」は、「含むが、それらに限定されるものではない」ことを意味し、他の構成要素を排除することを意図していない（及び、排除しない）。

【0143】

本発明の前述の実施形態の変形を行い得るが、それらは依然として本発明の範囲に入ることは明らかである。本明細書で開示される各特徴は、特記しない限り、同じ目的、同等の目的、又は類似の目的に役立つ代替の特徴で置き換えることができる。従って、特記しない限り、開示される各特徴は、包括的な一連の同等の特徴又は類似の特徴の一例に過ぎない。

【0144】

このような特徴及び／又は工程の少なくとも幾つかが相互に排他的である組み合わせを除き、本明細書に開示される特徴は全て、任意の組み合わせで組み合わせることができる。特に、本発明の好適な特徴は、本発明の全ての態様に適用可能であり、任意の組み合わせで使用することができる。同様に、非本質的な組み合わせで記載されている特徴は別々に（組み合わせずに）使用することもできる。

【0145】

上記及び下記で、特記しない限り、パーセンテージは重量パーセントであり、温度は摂氏度で記載される。比誘電率 $[\epsilon]$ （「誘電率」）の値は、20℃、1,000Hzで測定した値を表す。

【0146】

以下の実施例を参照することにより本発明をより詳細に説明するが、それらは説明を目的とするに過ぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

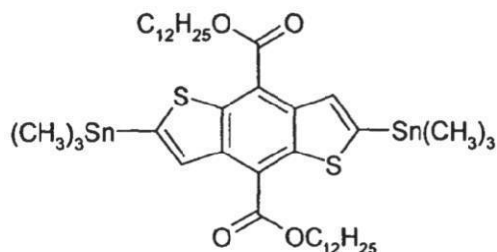
(実施例)

実施例 1

2, 6-ビス(トリメチルスタニル)-4, 8-ベンゾ[1, 2-b:4, 5-b']ジチオフェンジカルボン酸ドデシルエステル(1. 1)

【0147】

【化12】



10

200 cm³ シュレンクフラスコに、2, 6-ジブromo-4, 8-ベンゾ[1, 2-b; 4, 5-b']ジチオフェンジカルボン酸ドデシルエステル(383 mg、0. 496 mmol)及び無水テトラヒドロフラン(120 cm³)を添加する。溶液を-78℃に冷却し、冷却したスラリーにn-ブチルリチウムの2. 87 Mヘキサン溶液(0. 38 cm³、1. 1 mmol)を添加する。n-ブチルリチウム溶液の添加が終了した後、反応混合物を-78℃で30分間攪拌し、次いで、トリメチルスズ塩化物の1. 0 Mヘキサン溶液(1. 2 cm³、1. 2 mmol)を反応混合物に添加する。反応混合物を徐々に室温に加温し、18時間攪拌する。反応混合物をジエチルエーテル(200 cm³)で希釈し、水(3×100 cm³)及び飽和食塩水(100 cm³)で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去する。カラムクロマトグラフィーにより、85%ヘキサン及び15%ジクロロメタンを溶離液として使用して精製すると、純粋な2, 6-ビス(トリメチルスタニル)-4, 8-ベンゾ[1, 2-b; 4, 5-b']ジチオフェンジカルボン酸ドデシルエステル、103 mgが得られる。

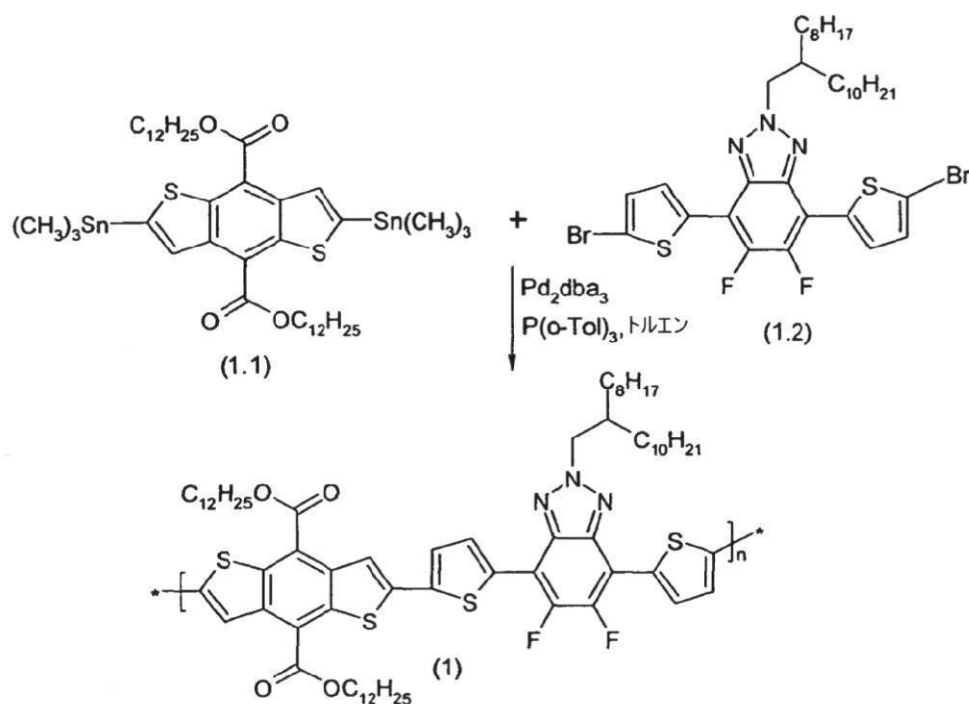
20

ポリマー 1

【0148】

30

【化 1 3】



10

20

モノマー（１．２）の合成は、例えば、プライス（Price）ら著、米国化学会誌（J. Am. Chem. Soc.）、２０１１年、第１３３巻、４６２５頁に記載されている。

【０１４９】

１００ｍＬシュレンクフラスコに、２，６－ビス（トリメチルスタニル）－４，８－ベンゾ〔１，２－ｂ；４，５－ｂ′〕ジチオフエンジカルボン酸ドデシルエステル（１．１）（２００ｍｇ、０．９３１当量、０．２１３ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモチオフエン－２－イル）－２－（２－オクチルドデシル）－５，６－ジフルオロ－２Ｈ－ベンゾ〔ｄ〕〔１，２，３〕トリアゾール（１．２）（１７３ｍｇ、１．００当量、０．２２８ｍｍｏｌ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（０）（２０ｍｇ、０．０９６当量、０．０２２ｍｍｏｌ）、トリ－ｏ－トルイルホスフィン（２６ｍｇ、０．３７当量、０．０８５ｍｍｏｌ）及びトルエン（２０ｃｍ^３）を添加する。この反応混合物を１１０℃に４８時間加熱した後、８０℃に冷却する。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水合物の水溶液（水２０ｃｍ^３中１．５ｇ）をシリンジでフラスコに注入し、混合物と一緒に８０℃で１２時間攪拌した。混合物を２３℃に冷却し、有機相を水層から分離する。有機相をメタノール（２００ｃｍ^３）に注ぎ、沈殿物を回収し、メタノール、アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、クロロベンゼン及び１，２－ジクロロベンゼンで順次ソックスレー抽出を行う。クロロホルム画分をメタノールに注ぎ、濾過し、減圧乾燥して黒色固体を得る。

30

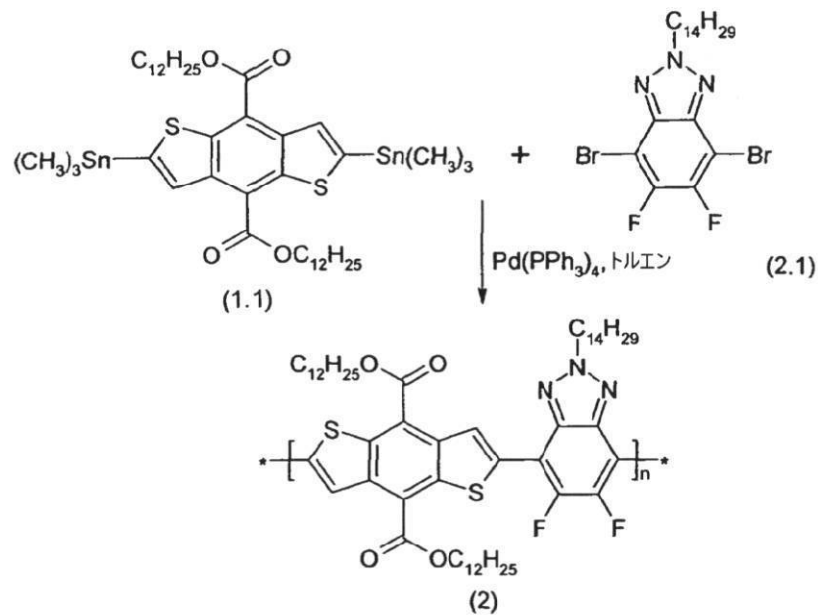
40

実施例 2

次のポリマー 2 を実施例 1 と同様に製造する：

【０１５０】

【化 1 4】



10

20

類似体モノマー（2.1）の合成は、例えば、プライス（Price）ら著、米国化学会誌（J. Am. Chem. Soc.）、2011年、第133巻、4625頁に記載されている。

【0151】

2,6-ビス（トリメチルスタニル）-4,8-ベンゾ[1,2-b;4,5-b']ジチオフェンジカルボン酸ドデシルエステル（1.1）（133mg、1.18当量、0.141mmol）、4,7-ジブromo-5,6-ジフルオロ-2-テトラデシル-2H-ベンゾトリアゾール（2.1）（61.0mg、1.00当量、0.120mmol）及びテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（18.0mg、0.130当量、0.0156mmol）から、黒色固体をヘキサン可溶性画分として得る。

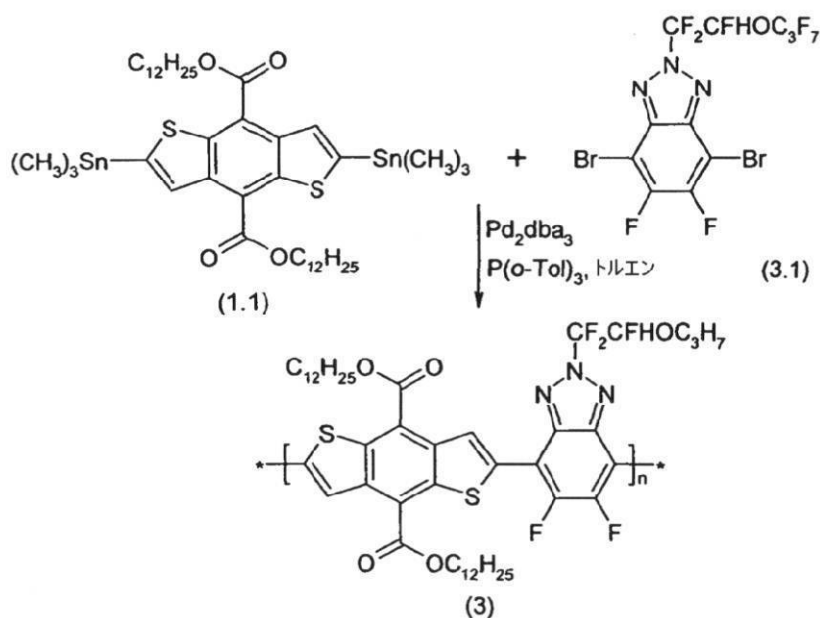
30

実施例 3

次のポリマー 3 を実施例 1 と同様に製造する：

【0152】

【化 1 5】



10

20

類似体モノマー（3. 1）の合成は、例えば、プライス（Price）ら著、米国化学会誌（J. Am. Chem. Soc.）、2011年、第133巻、4625頁に記載されている。

【0153】

2, 6-ビス（トリメチルスタニル）-4, 8-ベンゾ[1, 2-b; 4, 5-b']ジチオフェンジカルボン酸ドデシルエステル（1. 1）（150mg、1. 02当量、0. 160mmol）、4, 7-ジブロモ-5, 6-ジフルオロ-2-（1, 1, 2-トリフルオロ-2-ヘptaフルオロプロピルオキシエチル）-2H-ベンゾトリアゾール（3. 1）（90. 2mg、1. 00当量、0. 156mmol）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）（3. 9mg、0. 027当量、0. 0043mmol）及びトリ-*o*-トルイルホスフィン（10. 4mg、0. 219当量、0. 0342mmol）から、黒色固体をクロロホルム可溶性画分として得る。

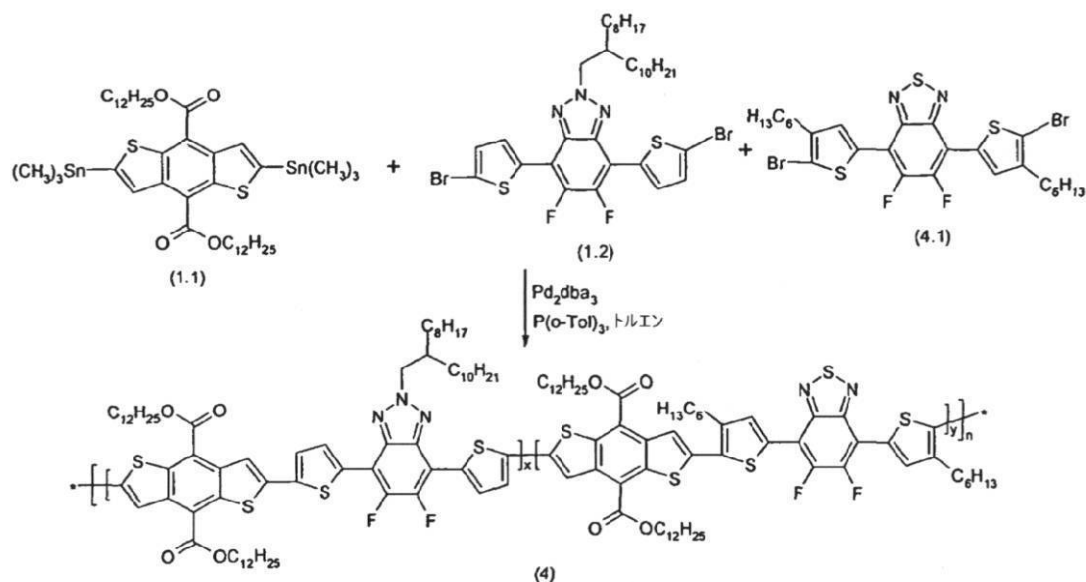
30

実施例 4

次のポリマー 4 を実施例 1 と同様に製造する：

【0154】

【化 16】



10

モノマー（４．１）類似体の合成は、国際公開第２０１１／０６０５２６Ａ１号パンフレットに記載されている。

20

【０１５５】

２，６－ビス（トリメチルスタニル）－４，８－ベンゾ〔１，２－ｂ；４，５－ｂ’〕ジチオフェンジカルボン酸ドデシルエステル（１．１）（５８１．５ｍｇ、２．３２７当量、０．６１８３ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－プロモチオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－２－（２－オクチルドデシル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール（１．２）（２０１．３ｍｇ、１．０００当量、０．２６５７ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－プロモ－４－ヘキシルチオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロベンゾ〔１，２，５〕チアジアゾール（４．１）（１７５．９ｍｇ、１．０００当量、０．２６５７ｍｍｏｌ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（０）（３５ｍｇ、０．１４当量、０．０３８ｍｍｏｌ）及びトリ－ｏ－トルイルホスフィン（３０ｍｇ、０．３１７当量、０．０９９ｍｍｏｌ）から、黒色固体をクロロホルム可溶性画分として得る（７０ｍｇ、収率：２３％）。GPC（１４０℃、１，２，４－トリクロロベンゼン）： $M_n = 19.9 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

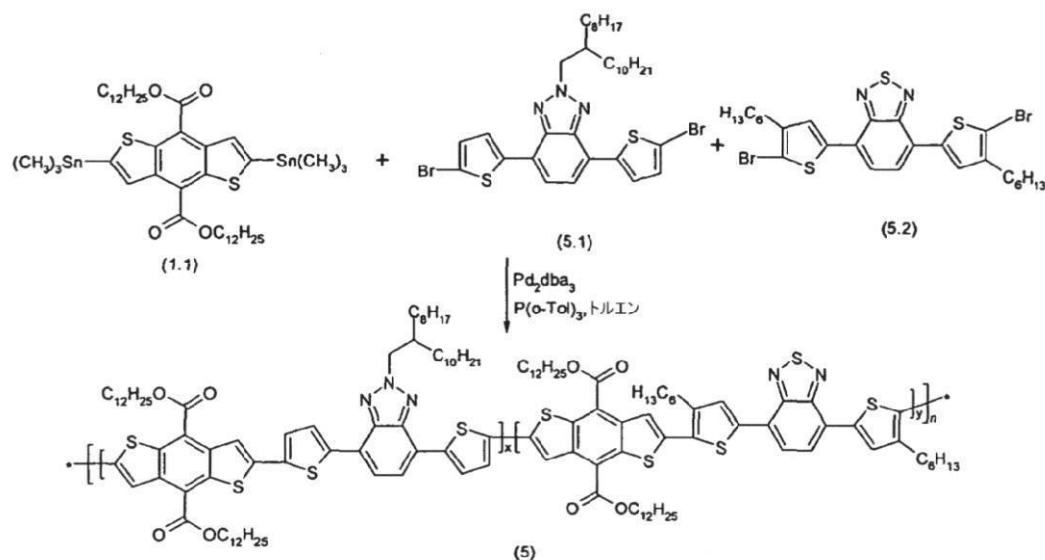
30

実施例 5

次のポリマー５を実施例１と同様に製造する：

【０１５６】

【化 17】



10

モノマー (5. 1) 類似体の合成は、例えば、プライス (Price) ら著、米国化学会誌 (J. Am. Chem. Soc.)、2011年、第133巻、4625頁に記載されている。モノマー (5. 2) の合成は、Q. ホウ (Q. Hou) ら著、高分子 (Macromolecules)、2004年、第37巻、6299～6305頁に記載されている。

20

【0157】

2, 6-ビス (トリメチルスタニル) - 4, 8-ベンゾ [1, 2-b; 4, 5-b'] ジチオフェンジカルボン酸ドデシルエステル (1. 1) (140 mg、2. 03 当量、149 μmol)、4, 7-ビス- (5-プロモチオフェン-2-イル) - 2- (2-オクチルドデシル) - 2H-ベンゾトリアゾール (5. 1) (53 mg、1. 000 当量、73 μmol)、4, 7-ビス- (5-プロモ-4-ヘキシルチオフェン-2-イル) - ベンゾ [1, 2, 5] チアジアゾール (5. 1) (46 mg、1. 000 当量、73 μmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (13 mg、0. 19 当量、14 μmol) 及びトリ-*o*-トルイルホスフィン (17 mg、0. 76 当量、56 μmol) から、黒色固体をクロロベンゼン可溶性画分として得る。

30

実施例 6：

光活性ポリマー 1, 4 を使用する光起電力セルの製造

光活性ポリマー 1, 4 を使用して、予めパターニングされた透明インジウムスズ酸化物 (ITO) ボトム電極を有するガラス基板、ITO 電極の上の正孔阻止層、正孔阻止層上の光活性層、光活性層の上の正孔キャリア、及びトップ銀電極を含む逆型有機光起電力セルを製造した。正孔阻止層は架橋ポリアミンを含有し、正孔キャリア層は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社 (Air Products and Chemicals, Inc) から入手可能な HIL 系列のチオフェンポリマーを含有した。光活性層は、1, 2-ジクロロベンゼンに 0. 6 重量% の濃度で溶解した光活性ポリマーと PCBM とのブレンド (重量で 1 : 2) から、ブレードコート法を使用することにより形成した。任意選択により 1, 8-ジオードオクタンを 2 重量% の濃度で光活性ポリマー溶液に添加した。塗布する前に、光活性ポリマー溶液を 80 °C で少なくとも 12 時間攪拌した。ブレードコートプロセス中、溶液を 80 °C で攪拌し続けると共にブレードコーターを 50 °C に維持した。光活性層の厚みは、ブレード速度及び堆積する溶液の量で調節した。

40

【0158】

デバイスの電流密度-電圧特性は、ヴァルトアウフ (Waldau) ら著、アプライド・フィジクス・レターズ (Appl. Phys. Lett.)、第 89 巻、23351

50

7 頁（2006 年）に記載のように測定した。その結果を下記の表 1 に要約する。

【0159】

【表 1】

表 1

光起電力セル	光電変換効率 (%)	曲線因子 (%)	開回路電圧 (V)	短絡回路電流 (mA/cm ²)
ポリマー1を 有するセル	3.95*	61	0.80	8.1
ポリマー4を 有するセル	5.00	53	0.71	13.3

* 光活性ポリマー溶液中に1、8ジヨードオクタン添加物(2重量%)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2013/000357**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-23, 25

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/000357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G61/12 C08L65/00 H01B1/12 H01L51/00 H01L51/42
ADD.

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)

C08G C08L C09D C09J H01B H01L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PRICE S C ET AL: "Fluorine substituted conjugated polymer of medium band gap yields 7% efficiency in polymer - Fullerene solar cells", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, ACS PUBLICATIONS, US, vol. 133, no. 12, 30 March 2011 (2011-03-30), pages 4625-4631, XP002665448, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA1112595 [retrieved on 2011-03-04] the whole document	1-23,25
Y	WO 2011/131280 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; TIERNEY STEVEN [GB]; BLOUIN NICOLAS [GB]; MITC) 27 October 2011 (2011-10-27) page 1, line 4 - page 3, line 7 page 24, line 23 - page 25, line 3 claims 1-3	1-23,25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2013

Date of mailing of the international search report

18/10/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meiners, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/000357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011131280 A1	27-10-2011	CN 102844312 A	26-12-2012
		DE 112011101363 T5	07-02-2013
		EP 2560965 A1	27-02-2013
		GB 2492305 A	26-12-2012
		JP 2013530258 A	25-07-2013
		KR 20130066615 A	20-06-2013
		SG 184448 A1	29-11-2012
		TW 201141902 A	01-12-2011
		US 2013043434 A1	21-02-2013
		WO 2011131280 A1	27-10-2011

International Application No. PCT/ EP2013/ 000357

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-23, 25

Polymers according to claim 1, mixtures, blends, or formulations comprising them, use of the said materials as active material in devices as defined in claim 19, devices of claims 21-23, and processes of preparing such polymers according to claim 25.

2. claim: 24

Monomeric compounds of formula V as defined in claim 24.

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 1 L	31/04	1 5 2 J
H O 1 L 51/05 (2006.01)	H O 5 B	33/28	
H O 1 L 51/30 (2006.01)	H O 5 B	33/22	D
H O 1 L 51/40 (2006.01)	H O 5 B	33/22	B
H O 1 L 29/786 (2006.01)	H O 5 B	33/14	B
	H O 1 L	29/28	1 0 0 A
	H O 1 L	29/28	2 5 0 G
	H O 1 L	29/28	2 2 0 A
	H O 1 L	29/28	2 5 0 E
	H O 1 L	29/28	3 1 0 A
	H O 1 L	29/78	6 1 8 B

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 カーステン、ブラム
 アメリカ合衆国 0 2 1 3 4 マサチューセッツ州 サマービル ハイランド アベニュー 1 0
 9 アpartment 1 1

(72)発明者 ウォーラー、デイビッド ピー.
 アメリカ合衆国 0 2 4 2 0 マサチューセッツ州 レキシントン クーリッジ アベニュー 3
 1

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB03 BB04 CC02 CC12 CC45 DD43X DD47X DD53
 DD61 DD70 DD73 DD76 DD79 DD87
 4J002 AA00X CE00W DA016 FD116 GQ05
 4J032 BA02 BA07 BA12 BA17 BA22 BA25 BB04 BB05 BB06 BC03
 BD02 CG01
 5F110 AA01 AA30 FF01 FF27 GG05 GG42
 5F151 AA11