

(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2011-512444

(P2011-512444A)

(43) 公表日 平成23年4月21日(2011.4.21)

(51) Int.Cl.

C08G 61/12

(2006.01)

F 1

C08G 61/12

テーマコード(参考)

4 J O 3 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2010-546943 (P2010-546943)
(86) (22) 出願日	平成21年2月13日 (2009. 2. 13)
(85) 翻訳文提出日	平成22年9月29日 (2010. 9. 29)
(86) 國際出願番号	PCT/US2009/034157
(87) 國際公開番号	W02009/103030
(87) 國際公開日	平成21年8月20日 (2009. 8. 20)
(31) 優先権主張番号	61/029, 255
(32) 優先日	平成20年2月15日 (2008. 2. 15)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	507094393 プレックスストロニクス インコーポレーテ イッド アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 ピッ ツバーグ ウィリアム ピット ウエイ 2180
(74) 代理人	100102978 弁理士 清水 初志
(74) 代理人	100102118 弁理士 春名 雅夫
(74) 代理人	100160923 弁理士 山口 裕孝
(74) 代理人	100119507 弁理士 刑部 俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ジチエノピロール単位を含む交互共重合体を含む組成物および方法

(57) 【要約】

例えば有機光起電活性層中での使用を含む低バンドギャップ材料中の使用のため、DTP単位を含む共重合体を含む組成物を提供する。バンドギャップおよび他の特性は、単量体構造および单量体成分比の選択を含む共重合方法により操作することができる。さらに、交互共重合体を作製するように適応した二量体は、少なくとも1つのDTP部分化合物を含む1つの第1の単量体部分であって、少なくとも1つの非DTP部分または異なるDTP部分を含む1つの第2の単量体部分に共有結合している第1の単量体部分をさらに含む。組成物を共重合することで交互共重合体を形成することができ、これをさらに加工することで、プリントed有機電子デバイスにおいて使用されるポリマーフィルムを形成することができる。目的に応じた電子特性および/または機械特性を有する材料の製作を可能にする、一連の新規ジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)系供与体繰り返し単位交互共重合体を設計した。これらの特性は、分子の化学構造を通じて容易に操ることができ、かつ有機電子装置(例えばOPV、OLED、OFET)における使用に有利であり得る周囲条件下での

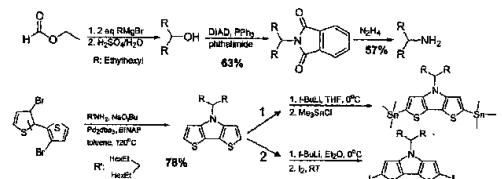


FIGURE 1

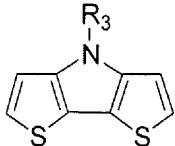
【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1つの第1のジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位を含む少なくとも1つの共重合体を含む組成物。

【請求項2】

DTP繰り返し単位が下記式で表される、請求項1記載の組成物：

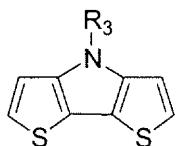


10

式中、R₃は置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール、置換されていてもよいアルケニル、または置換されていてもよいアルキニルである。

【請求項3】

DTP繰り返し単位が下記式で表される、請求項1記載の組成物：

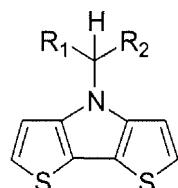


20

式中、R₃は熱で除去可能な保護基である。

【請求項4】

DTP繰り返し単位が下記式で表される、請求項1記載の組成物：

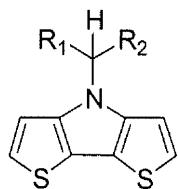


30

式中、R₁およびR₂は独立して、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール、置換されていてもよいアルケニル、または置換されていてもよいアルキニルである。

【請求項5】

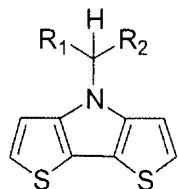
DTP繰り返し単位が下記式で表され、



R₁およびR₂が同一でも異なっていてもよく、かつ各々置換されていてもよいアルキル基である、請求項1記載の組成物。

【請求項6】

DTP繰り返し単位が下記式で表され、



40

R₁およびR₂が同一でも異なっていてもよく、かつ各々置換されていてもよい分岐アルキル基である、請求項1記載の組成物。

【請求項7】

R₁およびR₂がいずれも2-エチルヘキシリル基である、請求項6記載の組成物。

50

【請求項 8】

共重合体が少なくとも2つの異なるDTP単位を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 9】

共重合体が、少なくとも1つのDTP繰り返し単位および少なくとも1つの非DTP繰り返し単位を含む交互共重合体である、請求項1記載の組成物。

【請求項 10】

共重合体が繰り返し二量体単位を含み、各二量体単位がDTP繰り返し単位および非DTP繰り返し単位を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 11】

共重合体が繰り返し二量体単位を含み、各二量体単位がDTP繰り返し単位、および少なくとも1つの環構造を含む非DTP繰り返し単位を含む、請求項1記載の組成物。 10

【請求項 12】

共重合体が繰り返し二量体単位を含み、各二量体単位がDTP繰り返し単位、および少なくとも1つの縮合環構造を含む非DTP繰り返し単位を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 13】

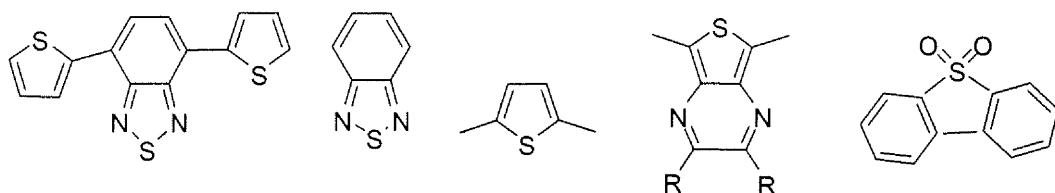
共重合体が繰り返し二量体単位を含み、各二量体単位がDTP繰り返し単位、および少なくとも1つの芳香環構造を含む非DTP繰り返し単位を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 14】

共重合体が繰り返し二量体単位を含み、各二量体単位がDTP繰り返し単位、および少なくとも1つのチオフェン環構造を含む非DTP繰り返し単位を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 15】

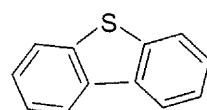
共重合体が繰り返し二量体単位を含み、各二量体単位がDTP繰り返し単位、および下記式のうち少なくとも1つで表される非DTP繰り返し単位を含む、請求項1記載の組成物：



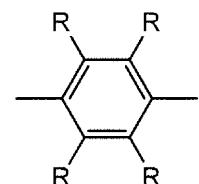
10

20

30



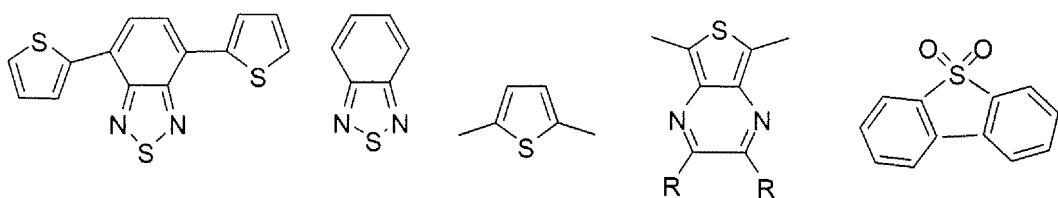
40



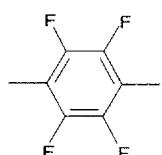
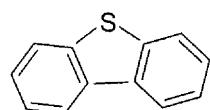
。

【請求項 16】

共重合体が繰り返し二量体単位を含み、各二量体単位がDTP繰り返し単位、および下記式のうち少なくとも1つで表される非DTP繰り返し単位を含む、請求項15記載の組成物：



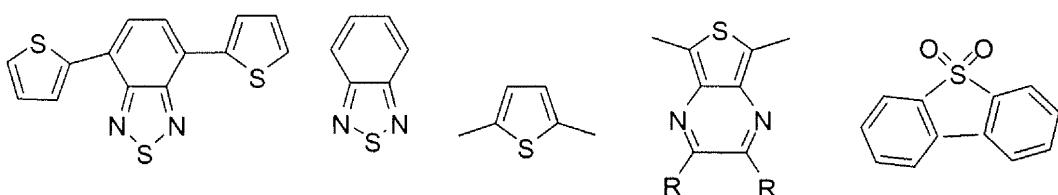
10



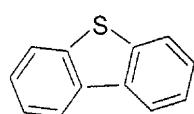
20

【請求項 17】

非DTP繰り返し単位が下記式のうち少なくとも1つで表される、請求項15記載の組成物：



30



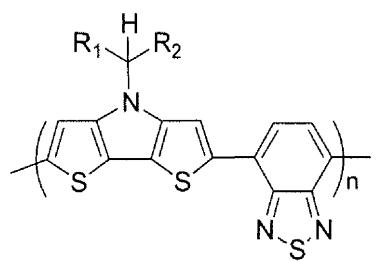
【請求項 18】

共重合体が、電子供与体として機能する少なくとも1つのDTP繰り返し単位、および電子受容体として機能する少なくとも1つの非DTP繰り返し単位を含む、交互共重合体である、請求項1記載の組成物。

【請求項 19】

共重合体が下記式で表される交互共重合体である、請求項1記載の組成物：

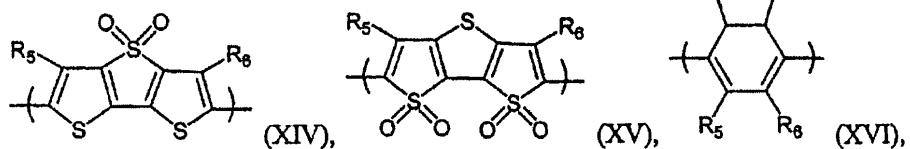
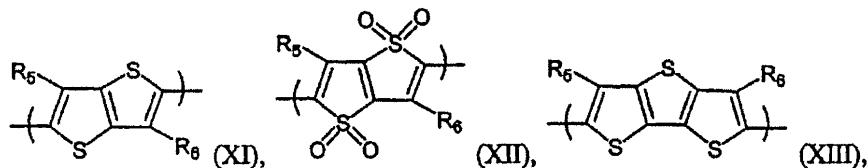
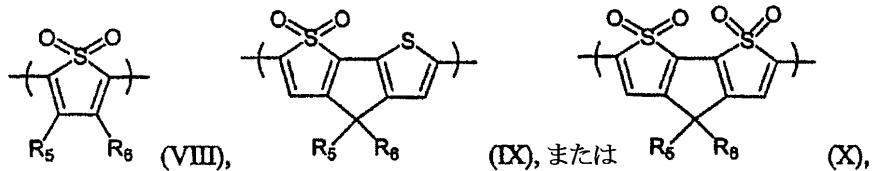
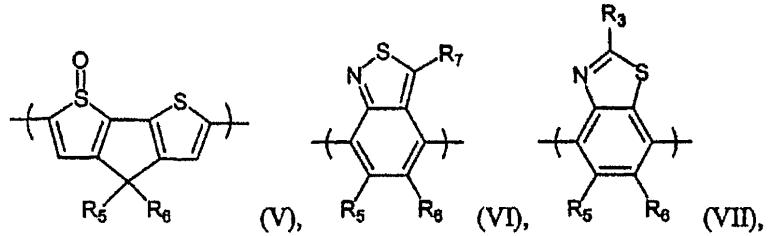
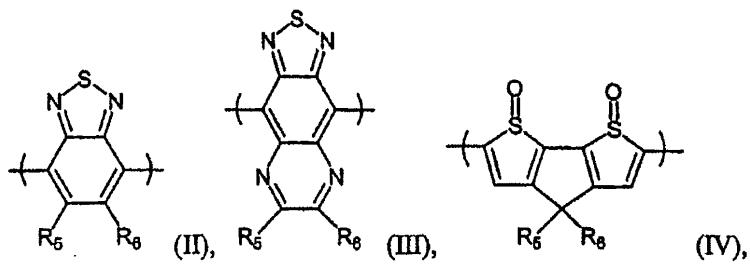
40



。

【請求項 20】

共重合体が、下記式のうち少なくとも1つで表される少なくとも1つの非DTP繰り返し単位を含む、請求項1記載の組成物： 10

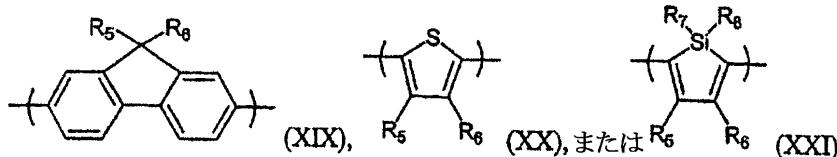
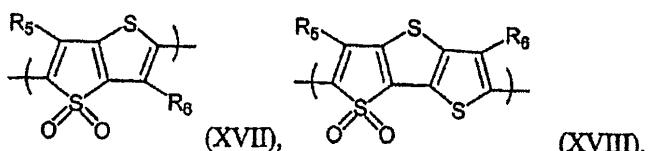


10

20

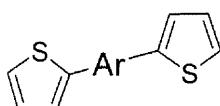
30

40

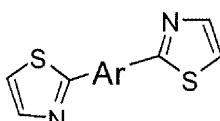


【請求項 21】

共重合体が、下記式のうち少なくとも1つで表される少なくとも1つの非DTP繰り返し単位を含む、請求項1記載の組成物：

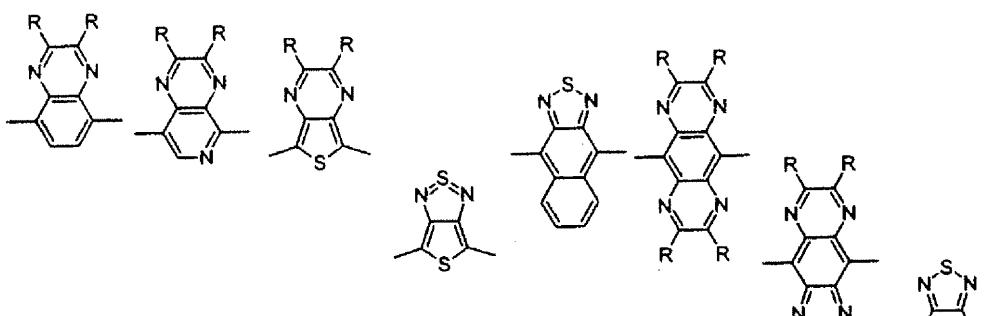


または:

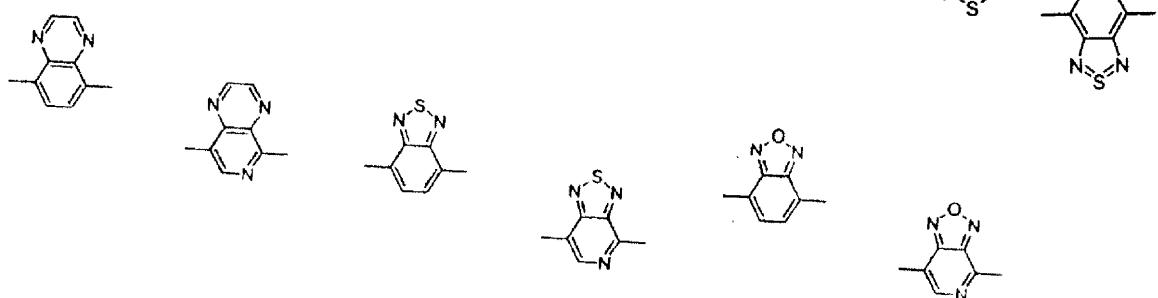


10

式中、 Ar は下記式で表される:



20



30

【請求項 2 2】

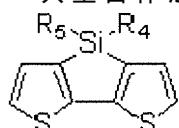
共重合体がケイ素部分をさらに含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 2 3】

共重合体がシロール部分をさらに含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 2 4】

共重合体が下記式で表される部分をさらに含む、請求項1記載の組成物:



40

式中、 R_4 および R_5 は独立して、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール、置換されていてもよいアルケニル、または置換されていてもよいアルキニルである。

【請求項 2 5】

R_4 または R_5 のうち少なくとも1つが分岐アルキルである、請求項24記載の組成物。

【請求項 2 6】

R_4 および R_4 が分岐アルキルである、請求項25記載の組成物。

【請求項 2 6】

請求項1記載の組成物を含む電子デバイス。

【請求項 2 7】

光電池である、請求項26記載の電子デバイス。

50

【請求項 28】

デバイスが光電池であり、光電池の活性層が請求項1記載の組成物を含む、請求項26記載の電子デバイス。

【請求項 29】

電界効果トランジスタである、請求項26記載の電子デバイス。

【請求項 30】

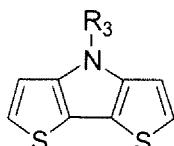
共重合体が空気中での酸化に耐性がある、請求項1記載の組成物。

【請求項 31】

(i) 少なくとも1つのp型材料、(ii) 少なくとも1つのn型材料、を含む混合物を含む組成物であって、該少なくとも1つのp型材料が、少なくとも1つの第1のジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位を含む少なくとも1つの共重合体を含む、前記組成物。
10

【請求項 32】

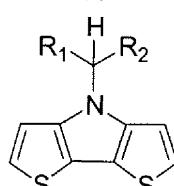
DTP繰り返し単位が下記式で表される、請求項31記載の組成物：



式中、R₃は置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール、置換されていてもよいアルケニル、または置換されていてもよいアルキニルである。
20

【請求項 33】

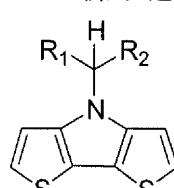
DTP繰り返し単位が下記式で表される、請求項31記載の組成物：



式中、R₁およびR₂は独立して、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール、置換されていてもよいアルケニル、または置換されていてもよいアルキニルである。
30

【請求項 34】

DTP繰り返し単位が下記式で表され、



R₁およびR₂が同一でも異なっていてもよく、かつ各々置換されていてもよい分岐アルキル基である、請求項31記載の組成物。

【請求項 35】

R₁およびR₂がいずれも2-エチルヘキシル基である、請求項34記載の組成物。
40

【請求項 36】

共重合体が少なくとも2つの異なるDTP単位を含む、請求項31記載の組成物。

【請求項 37】

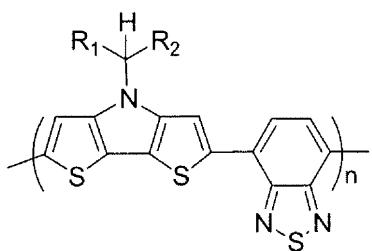
共重合体が繰り返し二量体単位を含み、各二量体単位がDTP繰り返し単位および非DTP繰り返し単位を含む、請求項31記載の組成物。

【請求項 38】

共重合体が、電子供与体として機能する少なくとも1つのDTP繰り返し単位、および電子受容体として機能する少なくとも1つの非DTP繰り返し単位を含む、交互共重合体である、請求項31記載の組成物。
50

【請求項 3 9】

共重合体が下記式で表される交互共重合体である、請求項31記載の組成物：



。

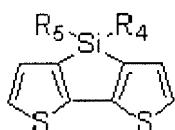
10

【請求項 4 0】

R_1 および R_2 がいずれも2-エチルヘキシリル基である、請求項31記載の組成物。

【請求項 4 1】

共重合体が下記式で表される部分をさらに含む、請求項31記載の組成物：



式中、 R_4 および R_5 は独立して、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール、置換されていてもよいアルケニル、または置換されていてもよいアルキニルである。

20

【請求項 4 2】

R_4 または R_5 のうち少なくとも1つが分岐アルキルである、請求項41記載の組成物。

【請求項 4 3】

R_4 および R_5 が分岐アルキルである、請求項42記載の組成物。

【請求項 4 4】

前記少なくとも1つのp型材料が、コポリ{N-[1(2'-エチルヘキシリル)-3-エチルヘプタニル]ジエチノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール-2,6-ジイル-alt-4,7-ジ(2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール-5',5''-ジイル}を含む、請求項31記載の組成物。

30

【請求項 4 5】

前記少なくとも1つのn型材料が、少なくとも1つの[6,6]フラーレン結合部位を含む少なくとも1つのフラーレン誘導体を含み、[6,6]結合部位の両炭素原子が、 R 基に共有結合している、請求項31記載の組成物。

【請求項 4 6】

R 基が置換されていてもよいインデンを含む、請求項45記載の組成物。

【請求項 4 7】

前記少なくとも1つのn型材料が C_{60} -インデン付加体を含む、請求項45記載の組成物。

【請求項 4 8】

前記少なくとも1つのn型材料がPCBMを含む、請求項45記載の組成物。

【請求項 4 9】

前記少なくとも1つの共重合体が空気中での酸化に耐性がある、請求項31記載の組成物

40

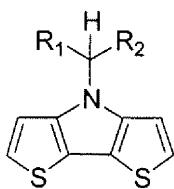
。

【請求項 5 0】

少なくとも1つの第1のジエチノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位および少なくとも1つの非DTP繰り返し単位を含む少なくとも1つの二量体を含む、組成物。

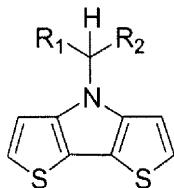
【請求項 5 1】

DTP繰り返し単位が下記式で表される、請求項50記載の組成物：



。 【請求項 5 2】

DTP繰り返し単位が下記式で表され、

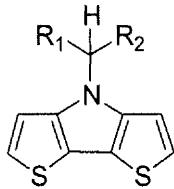


10

R₁およびR₂が同一でも異なっていてもよく、かつ各々アルキル基である、請求項50記載の組成物。

【請求項 5 3】

DTP繰り返し単位が下記式で表され、



20

R₁およびR₂が同一でも異なっていてもよく、かつ各々分岐アルキル基である、請求項50記載の組成物。

【請求項 5 4】

非DTP繰り返し単位が少なくとも1つの環構造を含む、請求項50記載の組成物。

【請求項 5 5】

非DTP繰り返し単位が少なくとも1つの縮合環構造を含む、請求項50記載の組成物。

30

【請求項 5 6】

非DTP繰り返し単位が少なくとも1つの芳香環構造を含む、請求項50記載の組成物。

【請求項 5 7】

非DTP繰り返し単位が少なくとも1つの置換芳香環構造を含む、請求項50記載の組成物。

【請求項 5 8】

非DTP繰り返し単位が少なくとも1つのチオフェン環構造を含む、請求項50記載の組成物

。

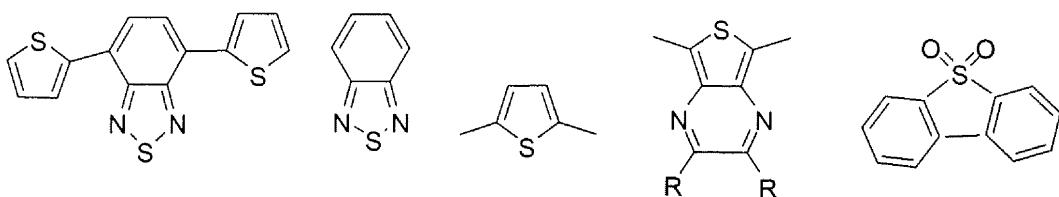
【請求項 5 9】

非DTP繰り返し単位が少なくとも1つの置換チオフェン環構造を含む、請求項50記載の組成物。

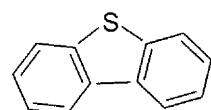
【請求項 6 0】

非DTP繰り返し単位が下記式のうち少なくとも1つで表される、請求項50記載の組成物：

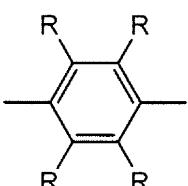
40



10

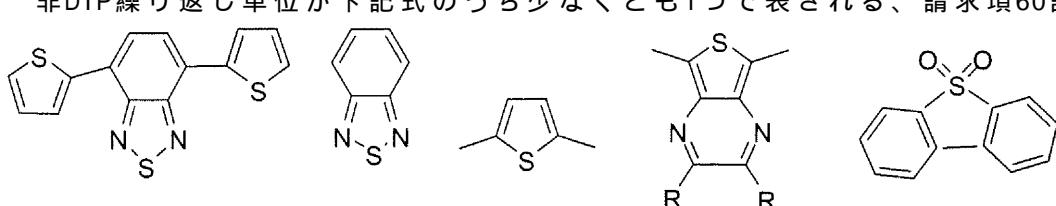


20

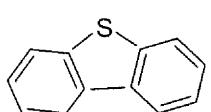


【請求項 6 1】

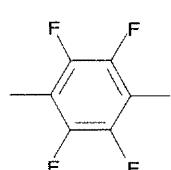
非DTP繰り返し単位が下記式のうち少なくとも1つで表される、請求項60記載の組成物：



30



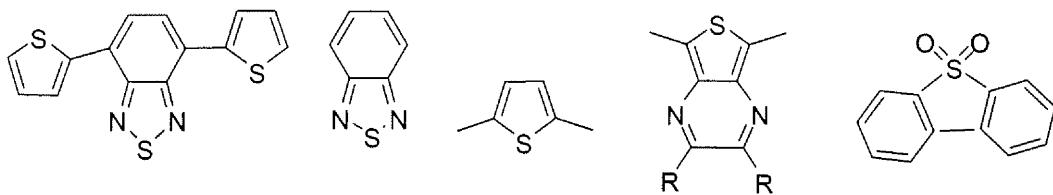
40



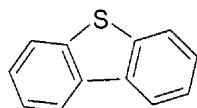
【請求項 6 2】

非DTP繰り返し単位が下記式のうち少なくとも1つで表される、請求項60記載の組成物：

50



10



。

【請求項 6 3】

二量体が、電子供与体として機能する少なくとも1つのDTP繰り返し単位、および電子受容体として機能する少なくとも1つの非DTP繰り返し単位を含む、請求項50記載の組成物。

【請求項 6 4】

請求項50記載の組成物の重合により調製される組成物。

【請求項 6 5】

空気中での酸化に耐性がある、請求項64記載の組成物。

【請求項 6 6】

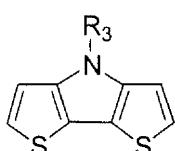
少なくとも1つの第1のジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位および少なくとも1つの非DTP繰り返し単位を含む少なくとも1つの二量体を含む組成物を作製する方法であって、DTP繰り返し単位と非DTP繰り返し単位とを共有結合させる工程を含む方法。

【請求項 6 7】

2つの異なるジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位を含む少なくとも1つの二量体を含む組成物。

【請求項 6 8】

少なくとも1つの第1のジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位を含む少なくとも1つの共重合体を含む組成物であって、DTP繰り返し単位が下記式で表され：



式中、R₃は、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアリール、置換されていてもよいアルケニル、または置換されていてもよいアルキニルであり；共重合体が、共重合体主鎖中に少なくとも1つの非DTP単位または少なくとも1つの異なるDTP単位をさらに含む、前記組成物。

【請求項 6 9】

少なくとも1つの第1のジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位を含む少なくとも1つの共重合体を含む組成物を含む、電子デバイス。

【請求項 7 0】

光電池である、請求項69記載の電子デバイス。

【請求項 7 1】

(i) 少なくとも1つのp型材料、(ii) 少なくとも1つのn型材料、を含む混合物を含む組成物であって、該少なくとも1つのp型材料が、コポリ{N-[1(2'-エチルヘキシル)-3-エチルヘプタニル]ジチエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール-2,6-ジイル-alt-4,7-ジ(2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール-5',5'''-ジイル}を含み、該少なくとも1つのn型材料が、少なくとも1つの[6,6]フラーレン結合部位を含む少なくとも1つのフラーレン誘導体を含み、[

40

30

10

50

6,6]結合部位の両炭素原子がR基に共有結合している、前記組成物。

【請求項 7 2】

R基が、置換されていてもよいインデンを含む、請求項71記載の組成物。

【請求項 7 3】

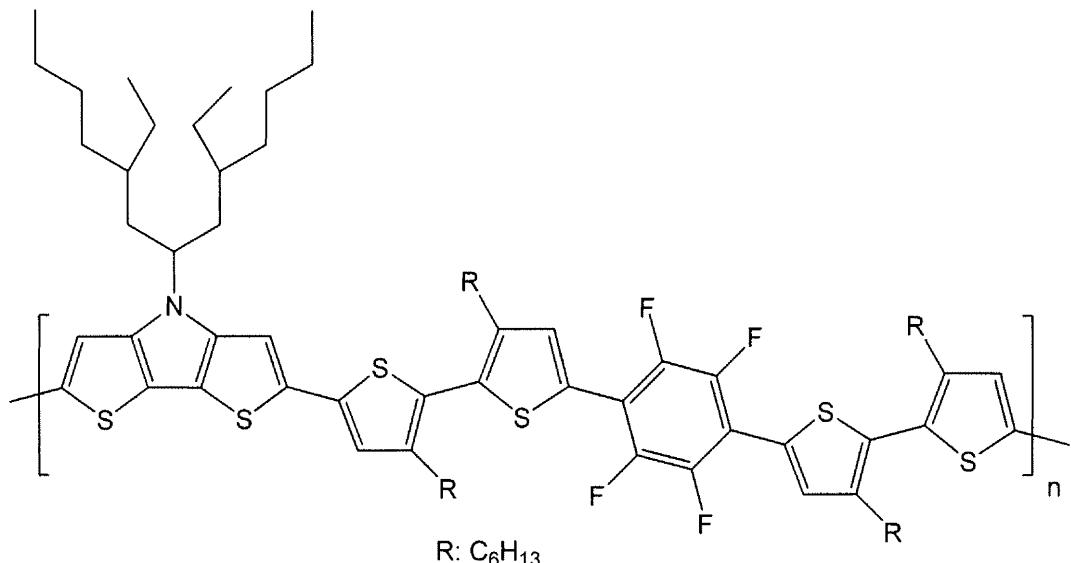
前記少なくとも1つのn型材料がC₆₀-インデン付加体を含む、請求項71記載の組成物。

【請求項 7 4】

前記少なくとも1つのn型材料がPCBMを含む、請求項71記載の組成物。

【請求項 7 5】

下記式で表される共重合体：



10

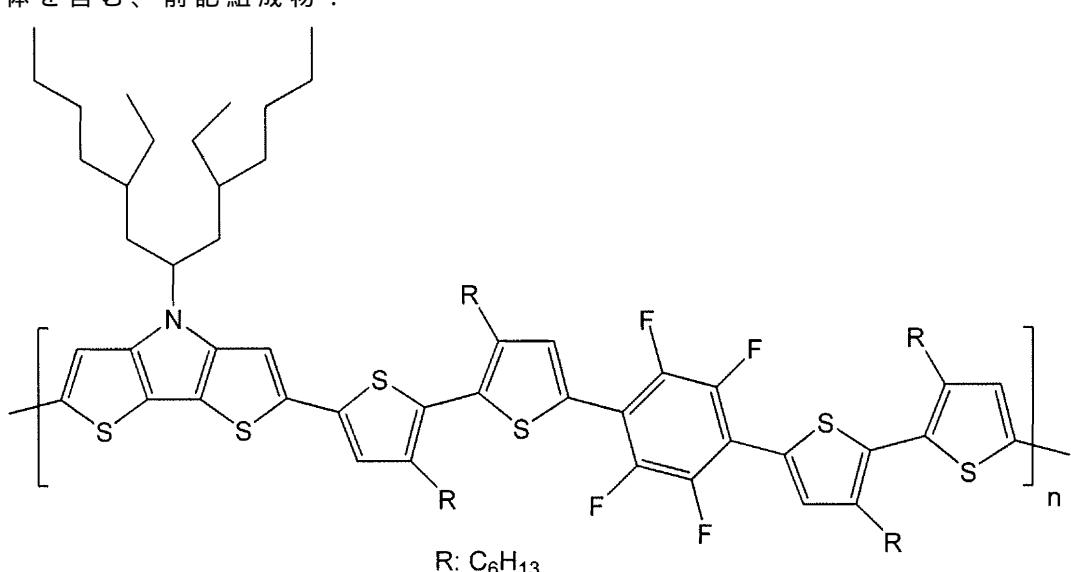
20

30

40

【請求項 7 6】

(i) 少なくとも1つのp型材料、(ii) 少なくとも1つのn型材料、を含む混合物を含む組成物であって、該少なくとも1つのp型材料が、下記式で表される少なくとも1つの共重合体を含む、前記組成物：



【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0 0 0 1】

関連出願の相互参照

本出願は2008年2月15日に出願のSheinaの米国仮出願第61/029,255号の優先権を主張す

50

るものであり、この出願はその全体が参照により本明細書に組み入れられる。

【0002】

背景

共役有機ポリマーまたは本質的に導電性のポリマーは、例えば有機発光ダイオード(OLE D)、電界効果トランジスタ(FET)、光起電力デバイス(OPV)および一般にプリンテッドエレクトロニクスなどの種々の用途における導電性材料の経済的に重要なクラスとなっている。ポリマーの光学特性および電子特性を制御する能力の進歩を部分的に理由として、商業的な関心が生じている。特に、共役ポリマーの重要な局面はポリマーのバンドギャップを調節する能力であり、より低いバンドギャップを含む具体的に設計された電子特性および光学特性を商業的に有用な特性と共に有する新規ポリマー構造の開発が特に求められている。例えばBundgaard et al., "Low Band Gap Polymers for Organic Photovoltaics," Solar Energy Materials and Solar Cells, 91 (2007), 954-985 (非特許文献1) を参照されたい。10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】Bundgaard et al., "Low Band Gap Polymers for Organic Photovoltaics," Solar Energy Materials and Solar Cells, 91 (2007), 954-985

【発明の概要】

【0004】20

概要

本明細書に記載の態様としては、組成物、化合物、デバイス、作製方法、および使用方法が特に挙げられる。

【0005】

例えば、一態様は、少なくとも1つの第1のジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位を含む少なくとも1つの共重合体を含む組成物を提供する。

【0006】

別の態様は、(i) 少なくとも1つのp型材料、(ii) 少なくとも1つのn型材料、を含む混合物を含む少なくとも1つの組成物であって、この少なくとも1つのp型材料が、少なくとも1つの第1のジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位を含む少なくとも1つの共重合体を含む、組成物を提供する。30

【0007】

別の態様は、少なくとも1つの第1のジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位および少なくとも1つの非DTP繰り返し単位を含む少なくとも1つの二量体を含む組成物を提供する。

【0008】

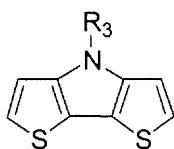
別の態様は、少なくとも1つの第1のジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位および少なくとも1つの非DTP繰り返し単位を含む少なくとも1つの二量体を含む組成物を作製する方法であって、DTP繰り返し単位と非DTP繰り返し単位とを共有結合させる工程を含む方法を提供する。40

【0009】

別の態様は、2つの異なるジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位を含む少なくとも1つの二量体を含む組成物を提供する。

【0010】

別の態様は、少なくとも1つの第1のジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位を含む少なくとも1つの共重合体を含む組成物であって、DTP繰り返し単位が下記式で表され:



式中、R₃は、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアリール、置換されていてもよいアルケニル、または置換されていてもよいアルキニルであり；共重合体が、共重合体主鎖中に少なくとも1つの非DTP単位または少なくとも1つの異なるDTP単位をさらに含む、組成物を提供する。

【0011】

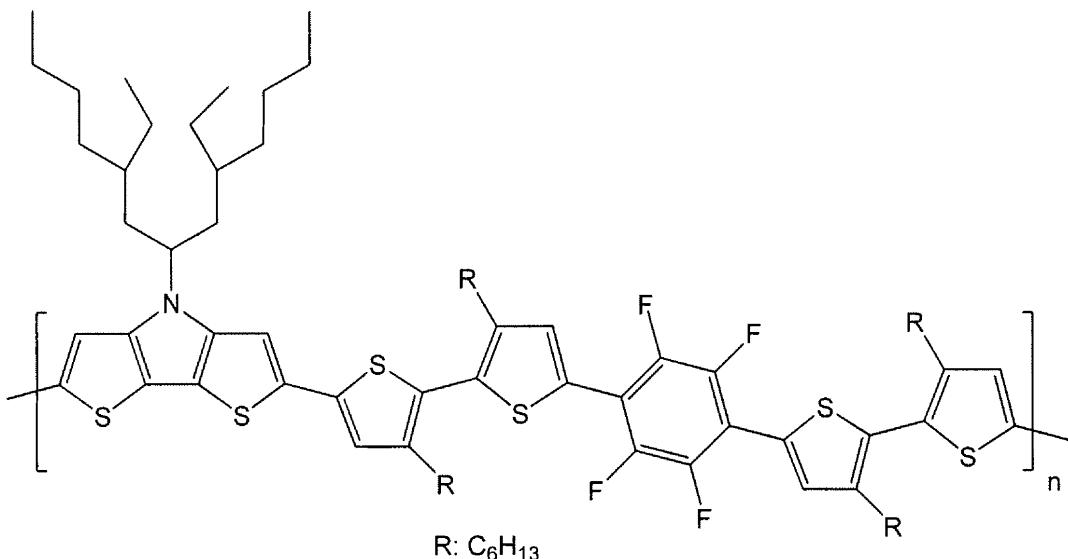
別の態様は、少なくとも1つの第1のジエチノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール(DTP)繰り返し単位を含む少なくとも1つの共重合体を含む組成物を含む、電子デバイスを提供する。 10

【0012】

別の態様は、(i) 少なくとも1つのp型材料、(ii) 少なくとも1つのn型材料、を含む混合物を含む組成物であって、この少なくとも1つのp型材料がコポリ{N-[1(2'-エチルヘキシル)-3-エチルヘプタニル]ジエチノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール-2,6-ジイル-alt-4,7-ジ(2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール-5',5'''-ジイル}を含み、この少なくとも1つのn型材料が、少なくとも1つの[6,6]フラーレン結合部位を含む少なくとも1つのフラーレン誘導体を含み、[6,6]結合部位の両炭素原子がR基に共有結合している、組成物を提供する。
。

【0013】

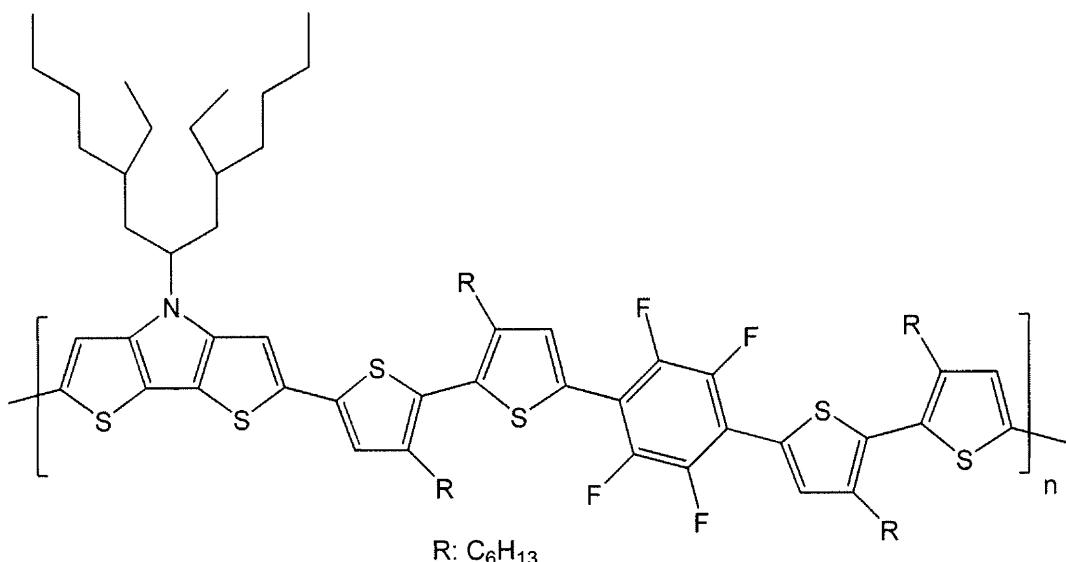
別の態様は、下記式で表される共重合体を提供する。 20



この態様では、R基は例えばC1～C25アルキル基などのアルキル基であってもよい。R基は、ポリマーの溶解性を促進する基であり得る。 30

【0014】

別の態様は、(i) 少なくとも1つのp型材料、(ii) 少なくとも1つのn型材料、を含む混合物を含む組成物であって、この少なくとも1つのp型材料が、下記式で表される少なくとも1つの共重合体を含む、組成物を提供する。 40



【0015】

一態様において、目的に応じた電子特性および/または機械特性を有する材料の製作を可能にする、一連の新規ジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール(DTP)系供与体繰り返し単位交互共重合体が設計された。これらの特性は、分子の化学構造を通じて容易に操ることができ、かつ少なくともいくつかの態様では、酸化に対する耐性を含む周囲条件下での長期安定性を生じさせることができる。

20

【0016】

少なくともいくつかの態様の1つまたは複数の利点の例としては、共重合体微細構造の精密な制御、共重合体の電子特性を調節する能力、バンドギャップの減少、移動度の向上、安定した酸化状態、一般的環境安定性、良好な溶解性、良好な加工性、および/または酸化に対する長期耐性があり得る。

20

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】単量体の合成を示す。

30

【図2】重合を示す。

【図3】TがチオフェンであるT-X-T部分中のX基の例を示す。

【図4】非DTP型の繰り返し単位の例を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

詳細な説明

序論

本明細書において引用されるすべての参考文献はその全体が参照により組み入れられる。

【0019】

2008年2月15日に出願のSheinaの優先権米国仮出願第61/029,255号は、図面、特許請求の範囲および実施例を含むその全体が参照により本明細書に組み入れられる。

40

【0020】

共重合体および共重合体構造は当技術分野で一般に公知である。例えばBillmeyer, Textbook of Polymer Science, 3rd Ed, 1984 (例えばChapter 5); Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, (Kroschwitz, Ed.), 1990 "Copolymerization"および"Alternating Copolymers"を参照されたい。一例として、共重合体は、ブロック共重合体、セグメント共重合体、グラフト、交互共重合体、ランダム共重合体などが挙げられる。

【0021】

共役ポリマーも当技術分野で一般に公知である。本明細書に記載のPDTPは一例である。

50

他の例としては、ポリチオフェン(位置規則性ポリチオフェンを含む)、ポリピロール、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリアニリンなどが挙げられる。

【0022】

米国特許第6,166,172号では、重合反応により位置規則性ポリ(3-置換チオフェン)を例えれば形成するGRIM法が記載されている。少なくとも2個の脱離基を有する可溶性チオフェンと有機マグネシウム試薬とを例えれば組み合わせて位置化学的異性体中間体を形成すること、およびそれに有効量の例えればNi(II)錯体を加えて重合反応を開始させることにより、この方法は進行する。

【0023】

有機電子デバイスは当技術分野で公知である。

10

【0024】

2004年9月24日出願のWilliamsらの仮特許出願第60/612,640号(「HETEROATOMIC REGIOPOLY(3-SUBSTITUTED THIOPHENES) FOR ELECTROLUMINESCENT DEVICES」)および2005年9月26日出願の米国特許出願第11/234,374号は、ポリマーの説明、図面、および特許請求の範囲を含むその全体が参照により本明細書に組み入れられる。

【0025】

2004年9月24日出願のWilliamsらの仮特許出願第60/612,641号(「HETEROATOMIC REGIOPOLY(3-SUBSTITUTED THIOPHENES) FOR PHOTOVOLTAIC CELLS」)および2005年9月26日出願の米国特許出願第11/234,373号は、ポリマーの説明、図面、および特許請求の範囲を含むその全体が参照により本明細書に組み入れられる。

20

【0026】

2005年2月10日出願のWilliamsらの仮特許出願第60/651,211号(「HOLE INJECTION LAYER COMPOSITIONS」)および2006年2月9日出願の米国特許出願第11/350,271号は、ポリマーの説明、図面、および特許請求の範囲を含むその全体が参照により本明細書に組み入れられる。

【0027】

2005年3月16日出願のWilliamsらの優先権仮特許出願第60/661,934号、および2006年3月16日出願の米国特許出願第11/376,550号は、ポリマーの説明、図面、および特許請求の範囲を含むその全体が参照により本明細書に組み入れられる。

30

【0028】

2006年6月13日出願の仮特許出願第60/812,916号(「ORGANIC PHOTOVOLTAIC DEVICES COMPRISING FULLERENES AND DERIVATIVES THEREOF」)、2007年5月2日出願の米国特許出願第11/743,587号、および2008年2月29日出願の米国特許出願第12/040,776号は、ポリマー、インデン誘導体を含むn成分の説明、図面、および特許請求の範囲を含むその全体が参照により本明細書に組み入れられる。

【0029】

2007年5月2日出願の仮特許出願第60/915,632号(「SOLVENT BLENDS IN ACTIVE LAYER CONDUCTING POLYMER TECHNOLOGY FOR PRINTED ELECTRONIC DEVICES」)、および2008年4月30日出願の米国特許出願第12/113,058号は、ポリマー、溶媒ブレンドの説明、図面、および特許請求の範囲を含むその全体が本明細書に組み入れられる。

40

【0030】

2007年12月21日出願のLairdらの仮特許出願第61/016,420号(「ORGANIC PHOTOVOLTAIC DEVICES COMPRISING FULLERENES AND DERIVATIVES THEREOF AND IMPROVED METHODS OF MAKING FULLERENE DERIVATIVES」)は、ポリマーの説明、図面、および特許請求の範囲を含むその全体が参照により本明細書に組み入れられる。

【0031】

方法のさらなる説明は、McCullough et al., J. Org. Chem., 1993, 58, 904-912、およびブロック共重合体の形成を含むMcCulloughらの米国特許第6,602,974号に例えれば見出すことができる。

【0032】

50

さらなる説明は、"The Chemistry of Conducting Polythiophenes," by Richard D. McCullough, *Adv. Mater.* 1998, 10, No. 2, 93-116および当該論文に引用されている参考文献、ならびにLowe, et al., *Adv. Mater.* 1999, 11, 250といった論文に見出すことができ、これらの論文はその全体が参照により本明細書に組み入れられる。The Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed., 1998, Chapter 9, by McCullough, et al., "Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophene) and its Derivatives," pages 225-258もその全体が参照により本明細書に組み入れられる。

【0033】

ポリマーの調製について、グリニヤールメタセシス反応が当技術分野で公知であり、その一例はL. Boymond et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, No.12, pages 1701-1703に記載されており、これはその全体が参照により本明細書に組み入れられる。単量体上のR側基が有機マグネシウム試薬と反応性である場合、保護基をR基とカップリングすることで、R基が合成に関与することを防ぐことができる。参照により本明細書に組み入れられるGreene and Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis," John Wiley and Sons, New York (1981)に記載のように、保護基を反応性R基と共に使用することは当技術分野で周知である。当業者は、ある種の官能基を導入するために保護基および脱保護合成戦略を使用することができ、この使用がなければ、官能基はある種の所望の反応条件下で望ましくない形で反応性になることがある。例えばMarch's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure, 6th Ed, 2007を参照されたい。

【0034】

「置換されていてもよい」基とは、さらなる官能基で置換されていても置換されていくてもよい官能基を意味する。ある基がさらなる基で置換されていない場合、それを基の名前、例えばアルキルまたはアリールと呼びうる。ある基がさらなる官能基で置換されている場合、それをそれぞれ置換アルキルまたは置換アリールとより総称的に呼びうる。

【0035】

「アリール」とは、6~20個の炭素原子の芳香族炭素環基であって、単一の環を有する基(例えばフェニル)、または芳香族であってもそうでなくともよいが、但し連結点は芳香族炭素原子においてである、複数の縮合環を有する基(例えばナフチルもしくはアントリル)を例えれば意味する。好ましいアリールとしては例えばフェニル、ナフチルなどが挙げられる。

【0036】

「アルキル」とは、1~20個の炭素原子、または1~15個の炭素原子、または1~10個、または1~5個、または1~3個の炭素原子を有する、直鎖および分岐アルキル基を例えれば意味する。この用語は例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、エチルヘキシル、ドデシル、イソペンチルなどの基により例示される。

【0037】

「置換アルキル」とは、アルコキシ、置換アルコキシ、アシル、アシルアミノ、アシルオキシ、アミノ、置換アミノ、アミノアシル、アリール、置換アリール、アリールオキシ、置換アリールオキシ、シアノ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ、カルボキシル、カルボキシルエステル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、複素環、および置換複素環からなる群より選択される1~3個、好ましくは1~2個の置換基を有するアルキル基を例えれば意味する。

【0038】

「アルコキシ」とは、メトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、n-ブチルオキシ、t-ブチルオキシ、n-ペンチルオキシ、1-エチルヘキサ-1-イルオキシ、ドデシルオキシ、イソペンチルオキシなどを例えれば含む「アルキル-O-」基を例えれば意味する。アルコキシの別の例はアルコキシアルコキシまたはアルコキシアルコキシアルコキシなどである。

【0039】

10

20

30

40

50

「置換アルコキシ」とは「置換アルキル-O-」基を例えれば意味する。

【0040】

「アルケニル」とは、好ましくは2~6個の炭素原子、より好ましくは2~4個の炭素原子を有しかつ少なくとも1個、好ましくは1~2個のアルケニル不飽和部位を有するアルケニル基を例えれば意味する。そのような基はビニル、アリル、ブタ-3-エン-1-イルなどにより例示される。

【0041】

「置換アルケニル」とは、アルコキシ、置換アルコキシ、アシリル、アシリルアミノ、アシリルオキシ、アミノ、置換アミノ、アミノアシリル、アリール、置換アリール、アリールオキシ、置換アリールオキシ、シアノ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ、カルボキシル、カルボキシルエステル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、複素環、および置換複素環からなる群より選択される1~3個の置換基、好ましくは1~2個の置換基を有するが、但し任意のヒドロキシル置換基がビニル(不飽和)炭素原子に連結していない、アルケニル基を例えれば意味する。

10

【0042】

「アリールオキシ」とは、フェノキシ、ナフトキシなどを例として含むアリール-O-基を例えれば意味する。

【0043】

「アルキニル」とは、好ましくは2~6個の炭素原子、より好ましくは2~3個の炭素原子を有しかつ少なくとも1個、好ましくは1~2個のアルキニル不飽和部位を有するアルキニル基を例えれば意味する。

20

【0044】

「置換アルキニル」とは、アルコキシ、置換アルコキシ、アシリル、アシリルアミノ、アシリルオキシ、アミノ、置換アミノ、アミノアシリル、アリール、置換アリール、アリールオキシ、置換アリールオキシ、シアノ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトロ、カルボキシル、カルボキシルエステル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、複素環、および置換複素環からなる群より選択される1~3個の置換基、好ましくは1~2個の置換基を有するアルキニル基を例えれば意味する。

【0045】

「共役ポリマー」とは、主鎖中に少なくとも何らかの共役不飽和を含むポリマーを例えれば意味する。

30

【0046】

「あるポリチオフェン」または「ポリチオフェン」とは、ポリチオフェン、その誘導体、ならびにその共重合体および三元共重合体を含む、主鎖中にチオフェンを含むポリマーを例えれば意味する。

【0047】

「位置規則性ポリチオフェン」とは、少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、または少なくとも99%を例えれば含む高レベルの位置規則性を有するポリチオフェンを例えれば意味する。

40

【0048】

上記で定義したすべての置換された基において、それ自体に対するさらなる置換基を有する置換基を定義することで得られるポリマー(例えば、置換アリール基でそれ自体置換されている置換アリール基を置換基として有する置換アリールなど)が本明細書に含まれることを意図していないということが理解される。そのような場合、そのような置換基の最大数は3である。すなわち、上記定義の各々は、例えば置換アリール基が-置換アリール-(置換アリール)-置換アリールまでに限定されるという限定により制約される。

【0049】

同様に、許容されない置換パターン(例えば5個のフルオロ基で置換されたメチル、またはエチレン性不飽和基もしくはアセチレン性不飽和基に対して一位のヒドロキシル基)を上記定義が含むことを意図していないということが理解される。そのような許容されない

50

置換パターンは当業者に周知である。

【0050】

本明細書で使用する他の用語は、文脈により別途明らかではない場合は、以下のように定義される。

【0051】

DTPを含む共重合体

共重合体は当技術分野で公知である。共重合体は光電池において使用可能である。例えば2008年5月29日公開の米国特許出願公開第2008/0121281号を参照されたい。

【0052】

また、DTP構造は当技術分野で公知である。例えば、繰り返し単位中にDTP構造を含むホモポリマーが公知であり(ホモポリマーの参考文献: (a) Berlin, A.; Pagani, G.; Zotti, G.; Schiavon, G. *Makromol. Chem.* 1992, 193, 399; (b) Pagani, G. A. *Heterocycles* 1994, 37, 2069; (c) Kenning, D. D.; Ogawa, K.; Rothstein, S. D.; Rasmussen, S. C. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2002, 86, 59; (d) Ogawa, K.; Rasmussen S. C. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 2921, (e) Ogawa et al., *Macromolecules*, 2006, 39, 1771-1778)、これらのDTP構造は本明細書に記載の共重合体中で使用可能である。共重合体の微細構造を操作することでバンドギャップならびに他の電子特性および光学特性を精密調節することができる。例えば、標的のバンドギャップまたはバンドギャップ範囲を選択した後、共重合体を操作して標的に一致させることができる。例えば、約1.8eVのバンドギャップを標的にすることができる。さらに、単量体単位構造を変動させることができる。さらに、異なる単量体の比を変動させることができる。

10

20

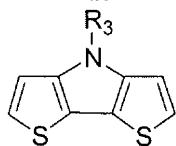
30

【0053】

一例では、ポリ(N-置換ジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール)(PDTP)は、その減少したバンドギャップエネルギーおよび非常に安定した酸化状態に関して位置規則性ポリ(3-アルキルチオフェン)に対する優位性を有する可溶性共役ポリマーであり得る。例えばOgawa et al., *Macromolecules*, 2006, 39, page 1771; Koeckelberghs et al., *Macromolecules*, 2005, 38, page 4545を参照されたい。さらに、溶液中でPDTPは既に高度に共役した強固な棒状体として現れ、したがって、それが溶液からフィルムに遷移する際には、位置規則性ポリ(3-アルキルチオフェン)の大きい赤色シフトに比べて非常に小さい赤色シフトしか観察されなかった。例えば、その全体が参考により本明細書に組み入れられるKoeckelberghs et al., *Macromolecules*, 2007, 40, page 4173を参照されたい。この参考文献では単量体およびポリマーの合成が記載されている。

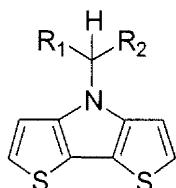
【0054】

DTP構造の例は



式I、

またはより具体的には



式II

で表すことができ、式中、R1、R2、およびR3は例えば、DTP単位の合成に適合性がありかつ後続の重合および共重合工程に適合性がある任意の基であり得る。保護基を適宜使用することができる。例えば、ポリマー中の溶解性を与えるかまたは増大させるように、R1、R2、およびR3を適応させることができる。あるいは、それらは酸化に対する増大した耐性

40

50

を与えることもできる。

【0055】

好みしい態様では、R1、R2、および/またはR3基は、エチルヘキシルを例えれば含む分岐アルキル基を含み得る。これらの基は置換されていてもよい。置換と非置換との両方の分岐アルキル基が当技術分野で公知である。例えば、その全体が参照により本明細書に組み入れられる 2008年12月25日公開のSheinaらの米国特許出願公開第2008/0315751号を参照されたい。

【0056】

これらR1、R2、およびR3基は、例えば置換されていてもよい炭化水素部分であり得る。いくつかの場合では、R1、R2、およびR3基に1個または複数の酸素などのヘテロ原子を導入することができるが、これは多くの場合で困難でありかつ多くの場合で不要であるということがある。例としてはヘキシル、オクチル、デシル、オクタデシル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、およびp-ヘキシルフェニルが挙げられる。例は混合アリールおよびアルキル置換基を含み得る。例としてはC6～C24部分を挙げることができる。

10

【0057】

より具体的には、R3は例えば、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアリール、置換されていてもよいアルケニル、置換されていてもよいアルキニルなどであり得る。R3は炭素原子を通じてピロール環に結合可能である。R3は1つまたは複数のキラル中心を含み得る。

20

【0058】

R3は、R1およびR2基を含む式IIに示すようにさらに表すことができる。

【0059】

R1およびR2置換基は独立して、例え同一でも異なっていてもよく、ポリマーにより良い溶解性および加工性を付与することができる。

【0060】

より具体的には、R1およびR2は例えば、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアルケニル、置換されていてもよいアルキニルなどであり得る。いくつかの場合では、R1またはR2は水素であり得る。

30

【0061】

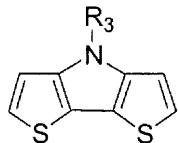
R1およびR2は、例え独立して、ヘキシル、オクチル、デシル、オクタデシル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、およびp-ヘキシルフェニルを例えれば含む直鎖または分岐アルキル基を含むアルキル基であり得る。R1およびR2の炭素範囲は、例えC5～C18、またはC6～C15であり得る。R1またはR2基は所望であればキラル中心を有し得る。

【0062】

R1およびR2およびR3の他の例としてはC1～C20アルキル、C1～C20アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、C3～C20シクロアルキル、およびC3～C20ヘテロシクロアルキルが挙げられる。

【0063】

別の態様では、DTP繰り返し単位を下記式で表すことができる：



40

式中、R3は熱で除去可能な保護基である。R3の例としてはt-BOC、t-ブチルオキシカルボニルが挙げられる。これは、例えHIL/OLEDまたは導電性/電極/コーティング用途において特に有用であり得る。保護基は、フィルムをキャストする際に、または必要であれば溶液中で除去可能であり、これにより、これらの種類の共重合体/ポリマーを不溶性および導電性にすることができる(ドーパント分子/ポリマーと反応させる際に)。

【0064】

共重合体は、少なくとも1つのDTP単位を含み得るか、または例え少なくとも2つの異

50

なるDTP単位などの互いに異なる複数のDTP単位を含み得る。

【0065】

共重合体は、以下にさらに記載の非DTP単位も含み得る。

【0066】

一態様では、共重合体はDTP単位のみを含む。

【0067】

別の態様では、共重合体は少なくとも1つのDTP単位および少なくとも1つの非DTP単位を含む。

【0068】

一態様では、少なくとも1つのDTP单量体を含む2つの異なる单量体が共重合される。

10

【0069】

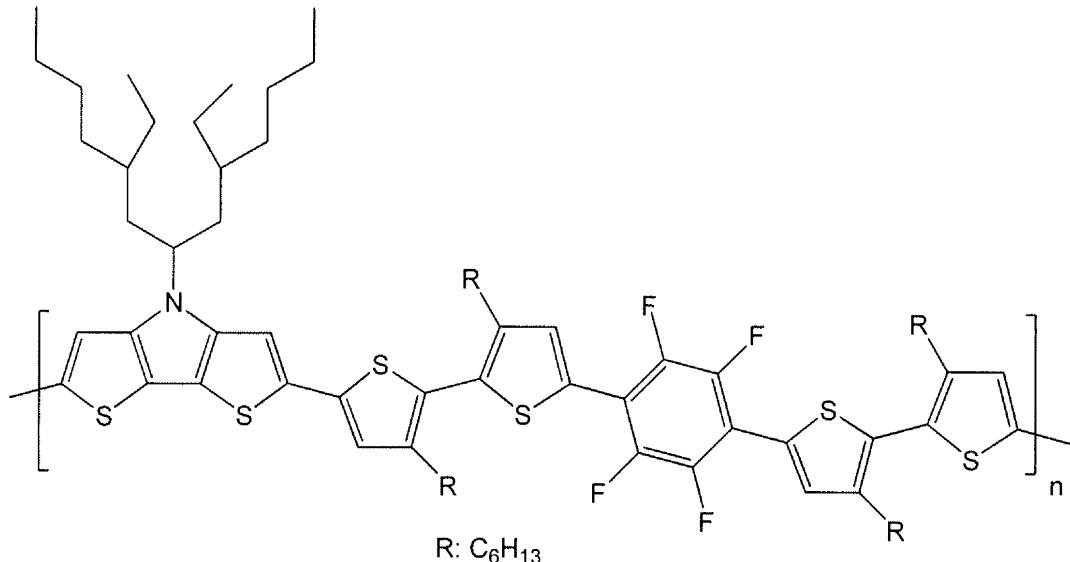
共重合体の重合度は特に限定されないが、例えば2~500,000、または5~100,000、または10~10,000であり得る。

【0070】

一態様では、二量体は、供与体として機能する1つの単位、および供与体に対する受容体として機能する第2の単位を含み得る。例えば、DTP部分は電子供与体であり得る。非DTP部分は電子受容体であり得る。

【0071】

一態様は、下記式などのポリマーを提供し、式中、Rは、n-ヘキシルなどのアルキルを例えれば含む、より大きい構造と適合性がある任意の基であり得るものであり、



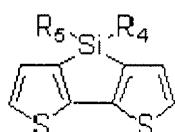
20

30

窒素に結合している基は、少なくとも1個または少なくとも2個の例ええばエチルヘキシルなどの分岐アルキル基を例えれば含み得る。

【0072】

共重合体中には1よりも多い供与体部分が存在し得る。例えば、第1の供与体部分はDTPであり得るものであり、第2の供与体部分は非DTP供与体であり得る。非DTP供与体の一例は、Usta et al., J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 9034-9035に見出すことができ、これは構造およびスキームを含むその全体が参照により本明細書に組み入れられる。特に、ケイ素含有部分TS6T1を含むシロールを使用可能である。この単位は下記式で表すことができる：



40

式中、R4およびR5は、DTP単位に関する上記R1、R2、およびR3について記載の通りであり得る。例ええば、R4およびR5はヘキシル(または分岐アルキル)などのアルキルであり得る。

50

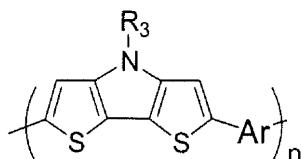
【 0 0 7 3 】

DTPを含む二量体、および交互共重合体

別の態様では、2つの異なる単量体の単位を有する二量体を最初に形成した後、二量体の重合により交互共重合体を形成する。例えば、A-Bとして表すことができる二量体を重合に供して、-[A-B]_n-により表すことができる交互共重合体を形成することができ、式中、AはDTP繰り返し単位を表し、Bは非DTP繰り返し単位を表し、または式中、Aは第1のDTP単位を表し、Bは例えば-[DTP₁-DTP₂]_n-などの第2の異なるDTP単位を表す。B単位はそれ自体二量体、または三量体、または四量体などであり得る。

【 0 0 7 4 】

二量体は下記式：



式IIIとして表すこともでき、

式III中のArは、芳香族単位を含む部分を含む、以下にさらに記載の非DTP部分であり得る。

【 0 0 7 5 】

重合度nは特に限定されないが、例えば2~500,000、または5~100,000、または10~10,000、または10~1,000、または10~100であり得る。多くの場合、ポリマーの分子量は溶解性を可能にするために好適なものである。

【 0 0 7 6 】

非DTP部分

非DTP部分は、1つまたは複数の芳香環、複素環、ヘテロアリール環、複素環、縮合環、チオフェン環、置換芳香環、および/または置換チオフェン環を例えば含む1つまたは複数の環構造を含み得るものであり、ここで構造は共重合体鎖に対する結合部位を含む。非DTP部分は共役結合を含み得るものであり、受容体部分として機能し得る。

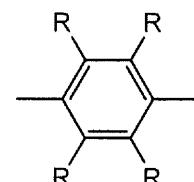
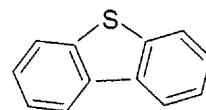
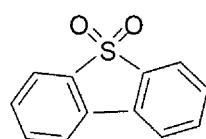
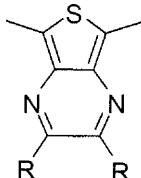
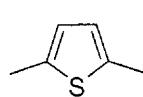
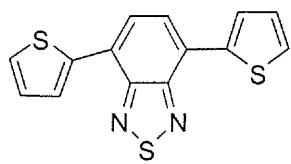
【 0 0 7 7 】

例としては下記式のうちいずれかが挙げられ、共重合体鎖に対する結合手は単量体3および4についてのみ示す。

10

20

30



10

20

30

40

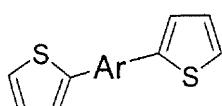
单量体4において、R基は独立してR1、R2、およびR3について先に記載のものと同一の構造であり得る。单量体7において、R基はフッ素などのハロゲンのうち1つであり得る。全R基がフッ素であり得る。单量体1~6は所望に応じてさらに置換されていてもよい。单量体5において、Rは例えば、R1、R2、および/またはR3について先に記載の基であり得る。

【0078】

他の非DTP部分は例えば国際公開公報第2007/011739号に記載されており(構造XI、XII、XIII、XIV、XV、またはXVIを参照されたい)、これはその全体が参照により本明細書に組み入れられる。図4の構造も参照されたい。R5、R6、R7、およびR8を含む図4に示す各種R基は、独立してR1、R2、およびR3について先に記載の通りであり得る。

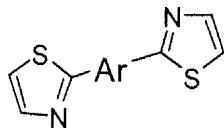
【0079】

非DTP部分の別の例はT-X-Tで表すことができ、式中、Tは、X基に共有結合している例えばチオフェン部分などの複素環基を表し、Xは、1つまたは複数の芳香族基、または複素環基、または二環式基を例えば含む種々の基であり得る。Xの例を図3に示す。例えばその全体が参照により本明細書に組み入れられるJ. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 732-742も参照されたい。以下の表示では、T単位は置換チオフェンを含むチオフェンであり、X単位は複素環部分または芳香族部分である。置換チオフェンは、例えばアルキルなどの可溶化置換基を有し得る。Arは、図3に示す部分であり得るものであり、ここで図3に示す各種R基は、独立してR1、R2、およびR3について先に記載の通りであり得る。



【0080】

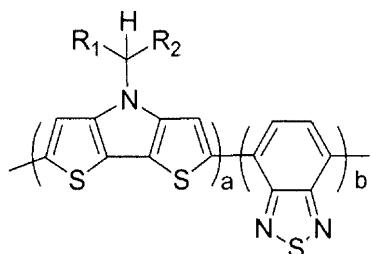
別の例は下記式として表すことができる。



やはり、Arは図3に示す部分であり得る。Arは例えばハロゲン化芳香族でもあり得る。

【0081】

ランダム共重合体および交互共重合体を含む、単量体2チアジアゾールの使用を伴う代表的構造を以下に示す：



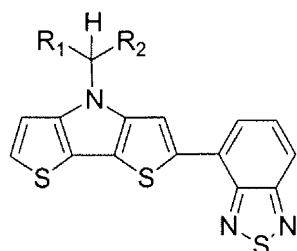
式IV。

【0082】

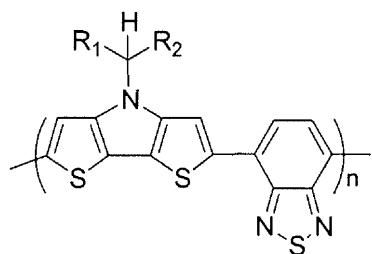
式IVにおいて、「a」はDTP構造の繰り返し単位の数を表し、「b」は非DTP構造の繰り返し単位の数を表す。「a」と「b」ととの比は当業者により変動可能である。

【0083】

本発明の一態様では、1つのn型単量体部分と1つのp型単量体部分とをカップリングして、下記式で表すことができる二量体を形成することができ：



これを共重合して、下記式で表すことができる交互共重合体を形成することができる：



式中、nは交互共重合体鎖中の繰り返し単位の数である。

【0084】

単量体合成

有機合成およびポリマー化学を使用して単量体およびポリマーを調製することができる。例えばMarch's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure, 6th Ed, 2007を参照されたい。また、単量体および共重合体を調製するための合成戦略は、Bundgaard et al., "Low Band Gap Polymers for Organic Photovoltaics," Solar Energy Materials and Solar Cells, 91 (2007), 954-985および当該論文に引用されている参考文献に例えれば記載されている。

【0085】

特に、公知の有機合成方法を使用して、DTP単量体と非DTP単量体との両方を含む単量体を調製することができる。例えば、その全体が参照により本明細書に組み入れられるKoekelberghs et al., Macromolecules, 2007, 40, page 4173を参照されたい。一態様では

、例えば、図1に示す反応スキームによりp型単量体部分を形成することができる。この部分は1つのN含有化合物と1つのチオフェン誘導体とを組み合わせることで形成可能である。

【0086】

ハロゲン基またはスズ基を例えれば含む、図1に示す重合用の、求核性部位および求電子性部位を生成する結合官能基に、単量体を適応させることができる。

【0087】

別の態様では、フッ素化フェニレン部分を含む単量体を調製することができる。例えば、中心テトラフルオロフェニレン単位を例えれば有するオリゴチオフェン、およびそのジブロモ誘導体の合成は文献(Crouch, D. J. et al., Chem. Mater. 2005, 17, 6567-6578)に記載されている。さらに、例えば4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-4H-ジエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール(DTP)と、組み入れられたフッ素化フェニレン単位を有するオリゴチオフェンとの、対応する共重合体は、本明細書に引用されている参考文献および以下の手順を利用するスタイルカップリングの方法論により調製することができる。

【0088】

共重合体および単量体に関する態様を含む、DTPおよび受容体部分DTBTを含む他の態様は、Zhou et al., Macromolecules, 2008, 41, 8302-8305に記載されている。

【0089】

有機合成により共重合体を調製するための例は公知である。例えはBlouin et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 732-742を参照されたい。

【0090】

共重合反応

当技術分野で公知のチオフェン対チオフェン結合を含む芳香族対芳香族炭素-炭素結合を形成するものを含む、公知の重合および共重合方法を使用することができる。例えは、少なくとも2つの単量体または少なくとも3つの単量体を例えれば含む複数の単量体を共重合することができる。あるいは、1つの単量体部分を別の単量体部分と組み合わせて二量体を形成することができ、これを次に重合して交互共重合体を形成することができる。

【0091】

電気化学重合もしくは酸化的化学重合、または金属により促進されるクロスカップリング重合、例えはスタイルカップリング((a) Stille, J. K. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508. (b) Farina, V. et al. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 9585. (b) Bao, Z. et al. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 12426.)および山本型重合(Yamamoto, T. et al. Macromolecules 1992, 25, 1214.)を例えれば含む重合反応は当技術分野で公知である。

【0092】

重合の別の例は、当技術分野で一般に公知のグリニヤールメタセシス(GRIM)法である。この方法のより詳細な説明については、例えは、その全体が参照により本明細書に組み入れられるLowe, R. S. et al., Adv. Mater., 1999, 11, page 250; Iovu, M.C. et al., Macromolecules 2005, 38, 8649; Yokoyama et al., Macromolecules, 2004, 37, page 169を参照されたい。

【0093】

図2は、スタイルカップリングの使用を含む重合および共重合の態様のさらなる例を示す。そのような共重合方法のより詳細な説明については、例えは、その全体が参照により本明細書に組み入れられるLiu, J. et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, page 13167を参照されたい。

【0094】

特性

1つの重要な特性は空気中での酸化に対する耐性である。例えは、空気中での酸化に対する耐性は分光学的に測定可能であり、耐性は例えは少なくとも24時間、または少なくとも48時間、または少なくとも1週間、または少なくとも1ヶ月にわたって延長可能である。

10

20

30

40

50

通常の酸素含有量が空气中に存在する周囲空気を使用できる。周囲室温を使用できる。所望であれば、例えば高温または高酸素含有量などのより急峻な試験条件を使用できる。

【0095】

例えば空气中での酸化に対する良好な耐性と、例えば良好な加工性および/または低バンドギャップ、ならびに利点および性能に関して本明細書に記す他の特性との組み合わせなどの、特性の組み合わせも重要であり得る。

【0096】

用途

本明細書に記載のポリマーおよび共重合体は、OLED、OPV活性層を含むOPV、トランジスタ、OFET、電池、および一般にプリントエレクトロニクス、ならびにセンサを例えれば含む、有機電子デバイスにおいて使用可能である。

10

【0097】

プリントエレクトロニクスは当技術分野で一般に公知である。例えばPrinted Organic and Molecular Electronics, Ed. D. Gamota et al., 2004を参照されたい。例えば、第1章および第2章では有機半導体が記載されており、第3章では回路をプリントするための製造プラットフォームが記載されており、第4章ではトランジスタおよび回路の電気的挙動が記載されており、第5章では用途が記載されており、第6章では分子エレクトロニクスが記載されている。Pope et al., Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, 1999も参照されたい。

20

【0098】

光電池は当技術分野で公知である。例えばSun and Sariciftci, Organic Photovoltaics, Mechanisms, Materials, and Devices, 2005を参照されたい。例えば2008年12月25日公開のSheinaらの米国特許出願公開第2008/0315751号も参照されたい。光電池は、少なくとも1つのp型材料および少なくとも1つのn型材料を含む組成物を含む活性層を含み得る。良好な性能のためにp型材料およびn型材料のHOMO、LUMO、およびバンドギャップを操作することができる。良好な性能を与えるように活性層の形態を適応させることができる。例えばナノスケール形態を調製することができる。一例はバルクヘテロ接合である。

20

【0099】

OPV活性層において、p型材料であり得る本明細書に記載のポリマーを、例えばフラーレンおよびフラーレン誘導体などのn型材料または受容体部分と組み合わせることができる。フラーレン誘導体の一例はPCBMである。インデンまたは置換インデンなどの部分によりフラーレンを誘導体化することもできる。例えば1個、2個、または3個のインデン基により1つのフラーレンコアを誘導体化できる。当技術分野で公知の他の種類のn型材料を使用できる。所望であれば、より大面積の光起電力装置を製作することができる。例えばBundgaard et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007, 91, 1019-1025を参照されたい。

30

【0100】

1つの参考文献は、溶解性および分子量などの特性の向上を生じさせたコモノマーとしての置換チオフェンを使用することを教示している。Liu et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 13167-13176を参照されたい。酸化に対する耐性の測定は重要な態様であり得る。例えば、酸化に対する不安定性を測定する1つの方法は、UV-可視吸収分光光度法の使用を通じてのものであり、ここで漸進的酸化は、新たな吸収ピークの発現、およびスペクトルの深色/浅色または濃色/淡色のいずれかの(例えば左/右、それぞれ赤/青または上/下とも呼ぶ)シフトを生じさせ得る。例えばOgawa et al., Macromolecules, 2006, 39, 1771-1778を参照されたい。酸化に対する耐性の向上を与える態様が多くの場合好ましい。

40

【実施例】

【0101】

実施例および運用例

さらなる態様を以下の非限定的実施例および運用例に示す。

【0102】

50

以下の合成例は例示的なものであり、限定的であるようには意図されていない。特に記さない限り、すべての反応を、オープンで乾燥させたガラス器具を用いて、予め精製された窒素またはアルゴン下で行った。氷/水、ドライアイス/アセトンをそれぞれ0℃浴および-78℃浴に使用した。市販の化学薬品をAldrich Chemical Co., Inc.から購入し、さらに精製せずに使用した。使用前に、テトラヒドロフラン(THF)およびジイソプロピルアミンを、それぞれナトリウムベンゾフェノンケチルおよび水素化カルシウムで乾燥させかつそれから蒸留した。Love, B. E. et al. J. Org. Chem. 1999, 64, 3755に記載の手順に従ってグリニヤール/有機リチウム試薬の滴定を行った。

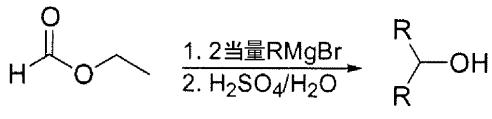
【0103】

4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシリ)-ヘプチル]-4H-ジチエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロールの合成は、Koeckelberghs, G. et al. Macromolecules 2007, 40, 4173から適応させた。4,7-ジブロモ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾールの合成は、文献(Hou, Q. et al. Mater. Chem. 2002, 10, 2887)に記載された。

【0104】

実施例1

5,9-ジエチル-トリデカン-7-オールの合成



冷却器、添加漏斗、攪拌棒、および窒素出口を備えた乾燥2L三つ口丸底フラスコに、エチルヘキシリマグネシウムプロミドのジエチルエーテル(Et_2O)中1M溶液(600mL、0.30mol)を装入した。ギ酸エチル(22g、0.30mol)の無水 Et_2O 中6M溶液を、添加漏斗を経由して反応フラスコに、緩やかな還流を維持する速度で滴下した。添加が完了した後、攪拌をさらに15分間続け、その後、急速な還流が生じる速度で水(42mL)を加えた。この後、濃硫酸(18mL)の H_2O (162mL)中90:10 vv%混合物を加えた。固体分を濾去し、 Et_2O で徹底的にすすいだ。有機層を飽和 NaHCO_3 溶液およびブラインで3回洗浄した。一緒にした有機層を無水硫酸マグネシウム(MgSO_4)で乾燥させた。溶液を濾過した後、溶媒を回転蒸発で除去し、粗生成物を、ヘキサンを溶離液とするシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーを用いて精製した。純度をNMRおよびGC/MS分析で点検した。化合物を無色油状物として単離した。収率は70~80%の範囲である。

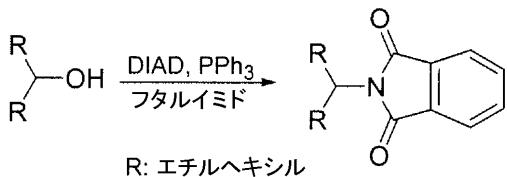
スペクトルデータ:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_H 3.75 (m, 1H), 1.5-1.2 (m, 23H), 0.9-0.8 (m, 12H), 2.51 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 7.12 (m, 5H). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_C 67.8, 42.4, 35.5, 35.3, 33.3, 32.6, 32.2, 28.8, 28.6, 26.5, 25.6, 23.1, 23.0, 14.1, 13.9, 10.8, 10.4

【0105】

実施例2

2-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシリ)-ヘプチル]-イソインドール-1,3-ジオンの合成



攪拌棒および窒素出口を備えた乾燥500mL三つ口丸底フラスコに、トリフェニルホスフィン(57.4g、0.219mol)、フタルイミド(32.2g、0.219mol)、5,9-ジエチル-トリデカン-7-オール(56.1g、0.219mol)を装入し、 N_2 を流した。乾燥ジエチルエーテル(250mL)を、カニューレを経由して反応フラスコに加えた。ジイソプロピルアゾジカルボキシレート(DIAD)(44.3g、0.219mol)の乾燥ジエチルエーテル中2.5M溶液を滴下した。周囲温度で12時間攪

10

20

30

40

50

拌後、析出物を濾去し、ジエチルエーテルで徹底的に洗浄した。溶媒を回転蒸発で除去した後、粗生成物を、5:5ヘキサン/塩化メチレンを溶離液とするシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーを用いて精製した。純度をNMRおよびGC/MS分析で点検した。化合物を無色油状物として単離し、収率は60~70%の範囲であった。

スペクトルデータ:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_H 7.8 (m, 2H), 7.7 (m, 2H), 4.4 (m, 1H), 2.1 (m, 2H), 1.6-1 (m, 20H), 0.9-0.8 (m, 12H). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_C 168.8, 133.7, 131.9, 122.9, 48.0, 36.6, 36.5, 36.1, 35.9, 32.8, 32.2, 28.7, 28.3, 26.0, 25.3, 23.0, 22.9, 14.1, 13.9, 10.8, 10.2

10

【0106】

実施例3

3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチルアミンの合成



冷却器、攪拌棒、および窒素出口を備えた乾燥250mL三つ口丸底フラスコに、シリング²⁰を経由して2-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-イソインドール-1,3-ジオン(11.8g、0.31mmol)、無水メタノール(100mL)を装入し、 N_2 を流した。過剰のヒドラジン-水和物溶液(65%)(7mL)を反応フラスコに滴下した。反応混合物を加熱還流させ、出発原料のアミンへの変換をGC分析でモニタリングした(2時間後に変換が完了しなかった場合、別のヒドラジン-水和物を滴下した)。変換が完了した後、過剰のHCl溶液(5M)を加え、反応混合物をさらに15分間還流下に保った。過剰のNaOH溶液(2M)を加え、粗生成物をジエチルエーテルで3回抽出した。一緒にした有機層を無水硫酸マグネシウム(MgSO_4)で乾燥させた。溶液を濾過した後、溶媒を回転蒸発で除去し、粗生成物を減圧蒸留を経由して精製した。化合物を無色油状物として単離し、収率は50~60%の範囲であった。純度をNMRおよびGC/MS分析で点検した。

20

スペクトルデータ:

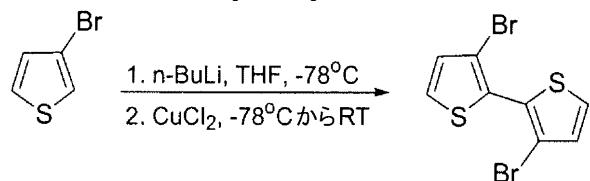
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_H 2.8 (m, 1H), 1.4-1.2 (m, 24H), 0.9-0.8 (m, 12H). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_C 46.3, 43.2, 43.1, 35.6, 35.4, 33.3, 32.5, 28.8, 28.4, 26.6, 25.5, 23.2, 23.1, 23.0, 14.0, 10.8, 10.3

30

【0107】

実施例4

3,3'-ジブロモ-[2,2']ビチオフェニルの合成



40

乾燥100mL三つ口フラスコに N_2 を流し込み、脱酸素化シリングを経由してジイソプロピルアミン(16.4mL、0.117mol)およびTHF(195mL、0.6M)を装入した。反応フラスコを0℃に冷却し、脱酸素化シリングを経由してn-ブチルリチウムのヘキサン(40.4mL、0.101mol)中2.5M溶液を滴下した。0℃で30分間攪拌後、溶液を-76℃に冷却し(アセトン/ドライアイス浴)、攪拌を5分間続けた。この反応混合物に、予め-76℃に冷却した3-ブロモチオフェン(16.3g、0.10mol)の無水THF中0.2M溶液を、カニューレを経由して、温度が-50℃を超えない

50

いように滴下した。反応混合物を-76℃で10分間攪拌した後、攪拌を0℃で30分間続け、反応混合物を再度-76℃に冷却した。無水CuCl₂(26.9g、0.20mol)を反応フラスコに1回で加え、攪拌を-76℃で1時間続けた。冷却浴を除去し、反応混合物を周囲温度に昇温させた。1時間以内に反応フラスコからGC-MS試料を取得して、3-ブロモチオフェンの3,3'-ジブロモ-2,2'-ビチオフェンへの変換をモニタリングした。変換が完了した時点で、溶媒を回転蒸発で除去した。HCl水溶液(10%)をフラスコに加えて銅塩を溶解させた。水層を分離し、クロロホルムで抽出した。一緒にした有機相を収集し、無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で乾燥させた。生成物を濾過した後、溶媒を回転蒸発で除去した。粗生成物をエタノールからの再結晶、および/または昇華により精製して白色結晶性固体を得た。得られた収率は60~70%の範囲であった。純度をNMRおよびGC/MS分析で点検した。

10

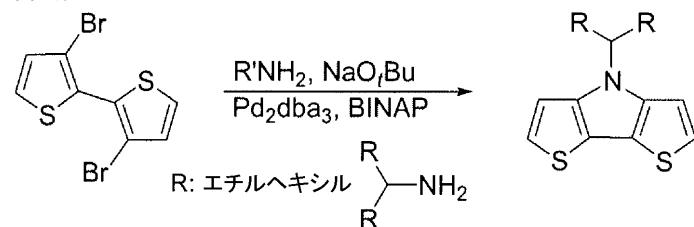
スペクトルデータ:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.4 (d, 2H), 7.1 (d, 2H). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_C 130.8, 128.9, 127.5, 112.7

【0108】

実施例5

4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-4H-ジチエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロールの合成



20

グローブボックス中で、冷却器、攪拌棒、および窒素出口を備えた乾燥100mL三つ口フラスコに、ナトリウムtert-ブトキシド(NaOtBu)(3.22g、33.6mmol)、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(BINAP)(0.872g、1.40mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(Pd₂dba₃)(0.320g、0.350mmol)および3,3'-ジブロモ-[2,2']ビチオフェニル(4.54g、14.0mmol)を装入した。フラスコをグローブボックスから除去し、無水トルエン(35mL)を装入した。無水トルエンは、窒素でこの溶媒を少なくとも15~30分間掃流することで既に脱酸素化されていた。溶媒を脱酸素化シリングを経由して導入した後、3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチルアミン(3.58g、14.0mmol)をやはりシリングを経由して加えた。溶液混合物を、約12時間要する反応の完了まで不活性雰囲気下125℃で攪拌し、GC/MS分析でモニタリングした。変換が未完了の場合、2回目のBINAP、NaOtBu、およびPd₂dba₃を反応フラスコに加え、反応をさらに12時間進行させた。完了の時点で、反応液を周囲温度に冷却し、水で反応停止させた。層を分離し、水層をジエチルエーテルで3回抽出し、有機層を収集し、MgSO₄で乾燥させた。生成物を濾過した後、溶媒を回転蒸発で除去した。粗生成物を、ヘキサンを溶離液とするシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーで精製した。純度をNMRおよびGC/MS分析で点検した。化合物を黄色油状物として単離した。収率は70~80%の範囲である。

30

スペクトルデータ:

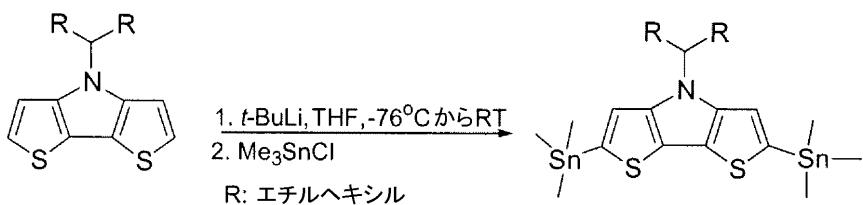
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.1 (d, 2H), 7.0 (br, 2H), 4.5 (m, 1H), 2.0 (m, 2H), 1.6 (m, 2H), 1.4-0.6 (m, 30H)

40

【0109】

実施例6

4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-2,6-ビス-トリメチルスタナニル-4H-ジチエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロールの合成



攪拌棒および窒素出口を備えた乾燥100mL三つ口フラスコに4-[3-エチル-1-(2-エチルヘキシル)-ヘプチル]-4H-ジチエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール(0.887g、2.10mmol)を装入し、窒素で掃流する。無水ジエチルエーテル(105mL)をカニューレを経由してフラスコに加える。反応フラスコを-76¹⁰に冷却し(アセトン/ドライアイス浴)、脱酸素化シリングジを経由してtert-ブチルリチウムのペンタン(2.6mL、4.41mmol)中1.7M溶液を滴下する。-76で30分間攪拌後、氷浴を除去し、攪拌を周囲温度でさらに1時間続ける。反応混合物を再度-76¹⁰に冷却し、Me₃SnCl(0.963g、4.83mmol)の無水ジエチルエーテル溶液(0.3M)をシリングジを経由して滴下する。氷浴を除去し、攪拌を周囲温度でさらに2時間続ける。反応混合物を減圧濃縮し、粗化合物をヘキサンに溶解させ、析出物を濾去する。溶媒を回転蒸発で除去する。純度をNMRおよびGC/MS分析で点検し、粗生成物をさらに精製せずに使用する。化合物を粘稠油状物として単離し、収率は90~95%の範囲である。

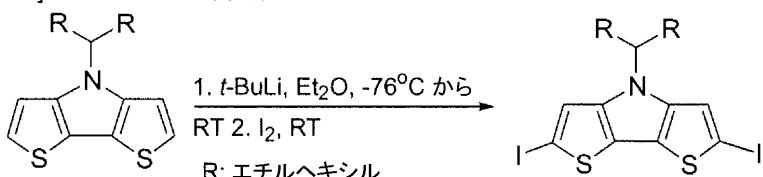
スペクトルデータ:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.07 (d, 1H), 6.9 (br, 1H), 4.45 (m, 1H), 2.06 (m, 2H), 1.6 (m, 2H), 1.4-0.6 (m, 30H), 0.38 (br m, 18H)

【0 1 1 0】

実施例7

4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-2,6-ジヨード-4H-ジチエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロールの合成

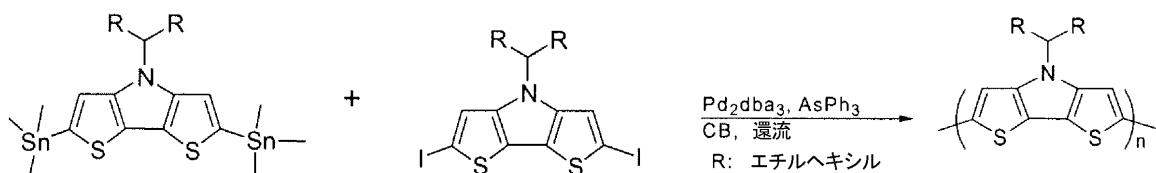


攪拌棒および窒素出口を備えた乾燥100mL三つ口フラスコに4-[3-エチル-1-(2-エチルヘキシル)-ヘプチル]-4H-ジチエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール(0.887g、2.10mmol)を装入し、窒素で掃流した。無水ジエチルエーテル(105mL)をカニューレを経由してフラスコに加えた。反応フラスコを-76³⁰に冷却し(アセトン/ドライアイス浴)、脱酸素化シリングジを経由してtert-ブチルリチウムのペンタン(2.6mL、4.41mmol)中1.7M溶液を滴下した。-76で30分間攪拌後、氷浴を除去し、攪拌を周囲温度でさらに1時間続けた。反応混合物を再度-76³⁰に冷却し、I₂(1.35g、5.31mmol)の無水ジエチルエーテル(11mL)中0.5M溶液をシリングジを経由して滴下した。氷浴を除去し、攪拌を周囲温度でさらに2時間続けた。反応混合物を分離漏斗に移し、Na₂S₂O₃溶液、NaHCO₃溶液、およびブラインで順次洗浄した。有機層をMgSO₄で乾燥させた。生成物を濾過した後、溶媒を回転蒸発で除去した。粗生成物を、9:1ヘキサン:塩化メチレンを溶離液とするシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーで精製した。化合物を黄色油状物として単離し、収率は70~80%の範囲であった。純度をNMRおよびGC/MS分析で点検した。

【0 1 1 1】

実施例8

ステイル型重合を経由するポリ{4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-4H-ジチエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール}の合成の一般的手順

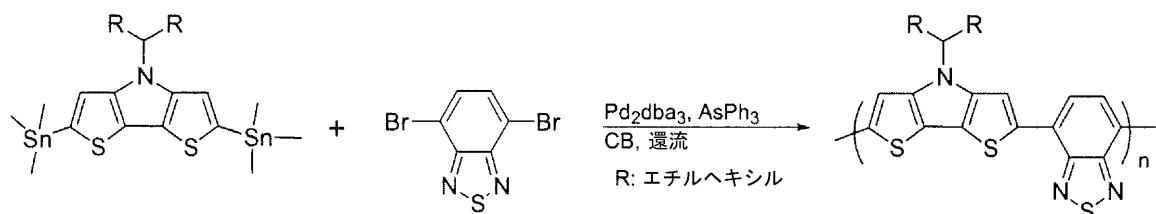


グローブボックス中で、冷却器、攪拌棒、および窒素出口を備えた乾燥100mL三つ口フラスコに、4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-2,6-ビス-トリメチルスタナニル-4H-ジエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール(1.00mmol)、4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-2,6-ジヨード-4H-ジエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール(1.00mmol)、 Pd_2dba_3 (22.9mg、2.5mol%)、および AsPh_3 (61.2mg、0.200mmol)を装入する。フラスコをグローブボックスから除去し、無水クロロベンゼン(35mL)を装入する。無水クロロベンゼンは、窒素でこの溶媒を少なくとも30分間掃流することで既に脱酸素化されていた。反応混合物を緩やかな還流に72時間供する。冷却後、ポリマーをメタノール中で析出させ、濾過し、メタノール、アセトン、ヘキサン、およびクロロホルムを連続利用するソックスレー抽出で精製する。ヘキサンおよびクロロホルム画分を濃縮し、メタノール中で再析出させ、濾過を経由して単離し、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)およびNMRで分析する。

【0112】

実施例9

コポリ{2-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール-alt-4-イル-4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-4H-ジエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール}の合成の一般的手順



グローブボックス中で、冷却器、攪拌棒、および窒素出口を備えた乾燥100mL三つ口フラスコに、4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-2,6-ビス-トリメチルスタナニル-4H-ジエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール(1.00mmol)、4,7-ジブロモ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(1.00mmol)、 Pd_2dba_3 (22.9mg、2.5mol%)および AsPh_3 (61.2mg、0.200mmol)を装入する。フラスコをグローブボックスから除去し、無水クロロベンゼン(35mL)を装入する。無水クロロベンゼンは、窒素でこの溶媒を少なくとも30分間掃流することで既に脱酸素化されていた。反応混合物を緩やかな還流に72時間供する。冷却後、ポリマーをメタノール中で析出させ、濾過し、メタノール、アセトン、ヘキサン、およびクロロホルムを連続利用するソックスレー抽出で精製する。ヘキサンおよびクロロホルム画分を濃縮し、メタノール中で再析出させ、濾過を経由して単離し、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)およびNMRで分析する。

【0113】

実施例10

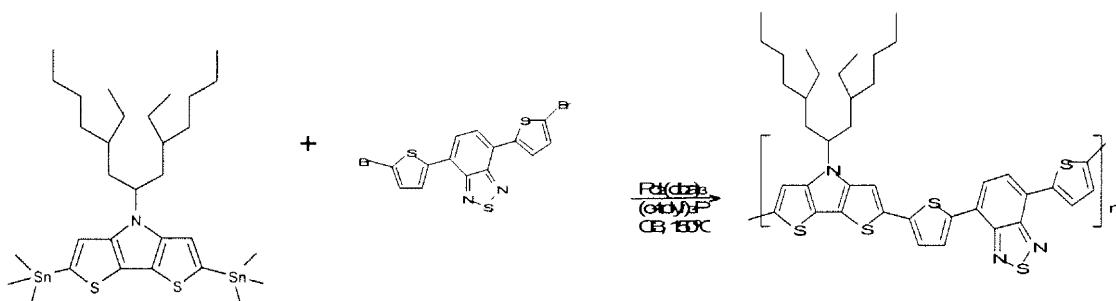
コポリ{N-[1(2'-エチルヘキシル)-3-エチルヘプタニル]ジエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール-2,6-ジイル-alt-4,7-ジ(2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール-5',5''-ジイル}の合成の一般的手順

10

20

30

40



グローブボックス中で、冷却器、攪拌棒、および窒素出口を備えた乾燥100mL三つ口フラスコに、4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-2,6-ビス-トリメチルスタニル-4H-ジチエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール(1.20mmol)、4,7-ビス(5-ブロモ-2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(1.20mmol)、 $Pd(dba)_3$ (22.2mg、2.0mol%)および(*o*-トリル)₃ P (59.0mg、16mol%)を装入した。フラスコをグローブボックスから除去し、無水クロロベンゼン(40mL)を装入した。無水クロロベンゼンは、窒素でこの溶媒を少なくとも30分間掃流することで既に脱酸素化されていた。反応混合物を緩やかな還流に15時間供した。冷却後、ポリマーをメタノール中で析出させ、濾過し、メタノール、アセトン、ヘキサン、およびクロロホルムを連続利用するソックスレー抽出で精製した。ヘキサンおよびクロロホルム画分を濃縮し、メタノール中で再析出させ、濾過を経由して単離し、ゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)およびNMRで分析した。GPC: $M_n = 2,190$, PDI: 1.5.

スペクトルデータ:

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ_H 8.2-6.6 (m, 8H), 4.5 (br, 1H), 2.1-0.5 (m, 34H)

得られたポリマーをPDTPDTBT-IおよびPDTPDTBT-IIと呼んだ。

【0114】

【表1】

p型ポリマー	Mw	PDI	λ_{max} nm (CHCl ₃)	λ_{max} nm (フィルム)	Eg^{UV} eV	合成方法
PDTPDTBT-I	2,710	1.3	618	647	1.5	ステイル
PDTPDTBT-II	3,160	1.4	616	646	1.6	ステイル

【0115】

表1のポリマーの試料を、空気の存在下での酸化に対する耐性について、UV-可視吸収分光法を用いて、クロロホルム中のポリマー溶液として、空气中でクロロベンゼンからスピニキャストした固体フィルムとして、および空气中110℃で30分間アニールした固体フィルムとして試験した。すべてのスペクトルは、ポリマーの酸化を示すであろう低エネルギー吸収の発現を欠いていた。

【0116】

実施例11

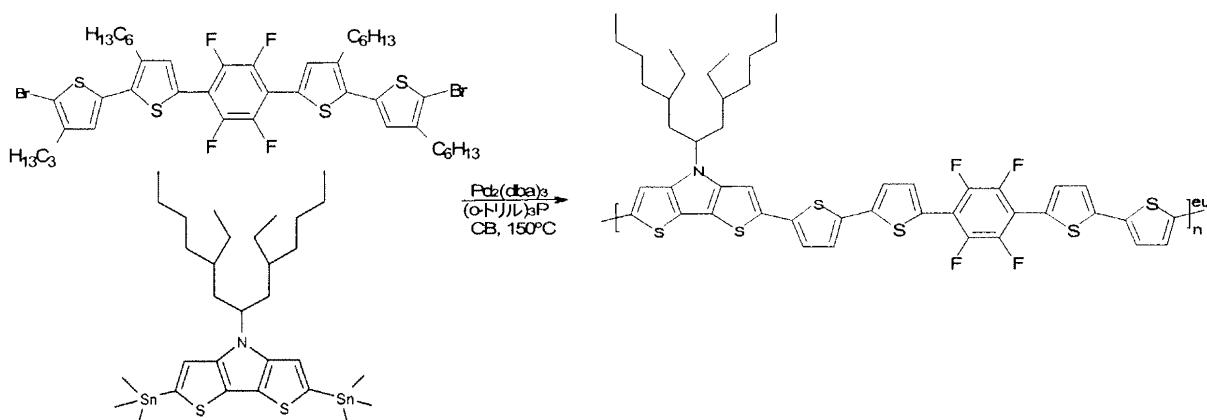
4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-4H-ジチエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール(DTP)と組み入れられたフッ素化フェニレン単位を有するオリゴチオフェンとの共重合体の合成の一般的手順

10

20

30

40



10

20

30

グローブボックス中で、冷却器、攪拌棒、および窒素出口を備えた乾燥100mL三つ口フラスコに、4-[3-エチル-1-(2-エチル-ヘキシル)-ヘプチル]-2,6-ビス-トリメチルスタニル-4H-ジチエノ[3,2-b;2',3'-d]ピロール(1.20mmol)、2-ブロモ-5-[5-(5-ブロモ-4-メチル-2-チエニル)-4-メチル-2-チエニル]-2,3,5,6-テトラフルオロ-フェニル]-3-メチル-2-チエニル]-3-メチル-チオフェン(1.20mmol)、 Pd_2dba_3 (22.2mg、2.0mol%)および(o-トリル)₃P(59.0mg、16mol%)を装入する。フラスコをグローブボックスから除去し、無水クロロベンゼン(40mL)を装入する。無水クロロベンゼンは、窒素でこの溶媒を少なくとも30分間掃流することで既に脱酸素化されていた。反応混合物を緩やかな還流に15~24時間供する。冷却後、ポリマーをメタノール中で析出させ、濾過し、メタノール、アセトン、ヘキサン、およびクロロホルムを連続利用するソックスレー抽出で精製する。クロロホルム画分を濃縮し、メタノール中で再析出させ、濾過を経由して単離し、ゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)およびNMRで分析する。

【0117】

試験

(表1)

p型ポリマー	Mw	PDI	λ_{max} nm (CHCl ₃)	λ_{max} nm (フィルム)	Eg ^{UV} eV	合成方法
PDTPDTBT-I	2,710	1.3	618	647	1.5	ステイル
PDTPDTBT-II	3,160	1.4	616	646	1.6	ステイル

【0118】

表1のポリマーの試料(いずれも実施例10を経由して得た)を、周囲条件に対する環境酸化安定性について、UV-可視吸収分光法を用いて、クロロホルム中のポリマー溶液として、空気中でクロロベンゼンからスピニキャストした固体フィルムとして、および空気中110℃で30分間アニールした固体フィルムとして試験した。スペクトルは、ポリマーの酸化を示すであろう低エネルギー吸収の発現を欠いていた。

【0119】

実施例12

ポリマーからの有機光電池の製作

以下を含む光起電力デバイスを調製した：(i) Thin Film Devices(カリフォルニア州アナハイム所在)から購入したガラス基板上のパターン形成酸化インジウムスズ(ITO、陽極、60 nm/square)、(ii) HC Starkから購入したPEDOT/PSS(AI 4083)を含むHILの薄層(30nm厚)；(iii) メタノフラー-レン[6,6]-フェニルC61-酪酸メチルエステル(PCBM)(マサチューセッツ州ウエストウッド所在のNano-Cから購入)またはC₆₀-インデンビス-付加体(米国特許出願第12/340587号の手順に従って調製)のいずれかであるn型とブレンドしたPDTPDTBT-IまたはPDTPDTBT-IIのいずれか(実施例10に記載のスタイル法を経由して調製)の100~200nm層；および(iv) Ca/AI二層陰極。

【0120】

40

50

パターン形成ITOガラス基板を、超音波浴中で洗浄剤、熱水、ならびに有機溶媒(アセトンおよびアルコール)により洗浄し、デバイス層堆積の直前にオゾンプラズマで処理した。次にHIL溶液(Baytron Al 4083)をパターン形成ITOガラス基板上にスピンドルコートして30nmの厚さを実現した。フィルムを窒素雰囲気下150°Cで30分間乾燥させた。活性層を、1:1または1.5:1のいずれかの重量比のクロロベンゼン中のポリマー:n型ブレンドになるよう調合した。調合物を固形分0.024体積%とした後、HILフィルムの上にスピンドルコートしたところ、HILに対するダメージは生じなかった(AFMにより確認)。

【0121】

次にフィルムをグローブボックス中、175°Cの範囲で30分間アニールした。次に、シャドウマスクを通じて5nmのCa層を活性層上に熱蒸着させた後、150nmのAl層を堆積させた。次にデバイスをガラスカバースリップ(プランケット)を経由して封入した。封入体をEPO-TEK OG112-4 UV硬化性グルーで封止した。封入したデバイスをUV照射(80mW/cm²)下で4分間硬化し、以下のように試験した。

【0122】

白色露光(エアマス1.5グローバルフィルター)下でのデバイスの光起電力特性を、Keithley 2400ソースメーターと、100mW/cm²の出力強度を有するXeランプに基づくOriel 300Wソーラーシミュレーター(AM1.5G)とを備えたシステムを用いて測定した。NREL認証Si-KG5ケイ素フォトダイオードを用いて光強度を設定した。

【0123】

各OPVデバイス、ならびにp型としてのポリ(3-ヘキシルチオフェン)およびn型材料としてのPCBM(マサチューセッツ州ウエストウッド所在のNano-Cから購入)を用いて作製した対照デバイスの、短絡電流密度J_{sc}、開回路光電圧V_{oc}、および電力変換効率ηを測定した。位置規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を2,5-ジプロモ-3-ヘキシルチオフェンからGRIM経路を経由して調製した。(Lowe, R.S. et al., Adv. Mater. 1999, 11, 250およびIovu, M.C. et al., Macromolecules 2005, 38, 8649を参照されたい。)表2の効率は、各デバイス上の4つの画素から取得した測定値の平均である。「最高」の列は、各デバイス上の4つの画素測定値間に見られる最高効率を表す。

【0124】

表2のデータは、PDTPDTBT-Iおよびインデンビス-C60を用いて作製したOPV電池について、PDTPDTBT-IおよびPCBMを用いて作製したOPV電池に比べてV_{oc}が著しく向上していることを示す。

【0125】

【表2】

p型ポリマー	Mw(PDI) ¹	n型成分	p/n比	溶媒 ²	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η(%)	最高η(%)	V _{oc} (V)
P3HT	100,000 (2)	インデンビス-C60	1:01	DCB	9.10	0.62	4.74	4.92	0.85
PDTPDTBT-I	2,710 (1.3)	PCBM	1.5:1	CB	2.06	0.28	0.30	0.32	0.52
PDTPDTBT-I	2,710 (1.3)	PCBM	1.5:1	CB	1.83	0.28	0.24	0.25	0.47
PDTPDTBT-II	3,160 (1.4)	PCBM	1.5:1	CB	1.56	0.27	0.22	0.23	0.52
PDTPDTBT-II	3,160 (1.4)	PCBM	1.5:1	CB	1.54	0.26	0.22	0.23	0.54
PDTPDTBT-I	2,710 (1.3)	インデンビス-C60	1:01	CB	1.54	0.26	0.28	0.32	0.71
PDTPDTBT-I	2,710 (1.3)	インデンビス-C60	1:01	CB	1.43	0.26	0.29	0.30	0.78
PDTPDTBT-II	3,160 (1.4)	インデンビス-C60	1:01	CB	1.45	0.26	0.21	0.27	0.57

¹ 数平均分子量および多分散性指数(それぞれM_nおよびPDI)を、クロロホルムを溶離液と

10

20

30

40

50

する(流量1.0mL/分、35 °C、λ=254nm)、ポリスチレン標準物質に対する、トルエンを内部標準物質として使用する、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)を経由して決定した。重量平均分子量M_wをこれらから導き出した。

² 溶媒: ジクロロベンゼン(DCB); クロロベンゼン(CB)

【図1】

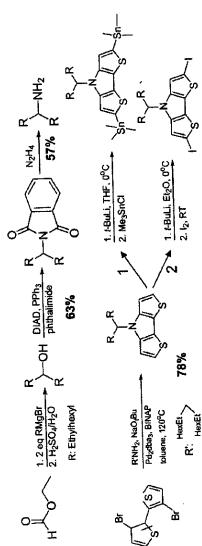
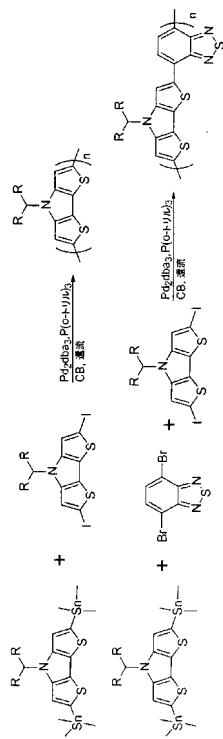
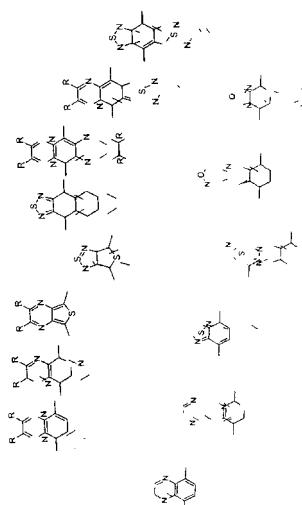


FIGURE 1

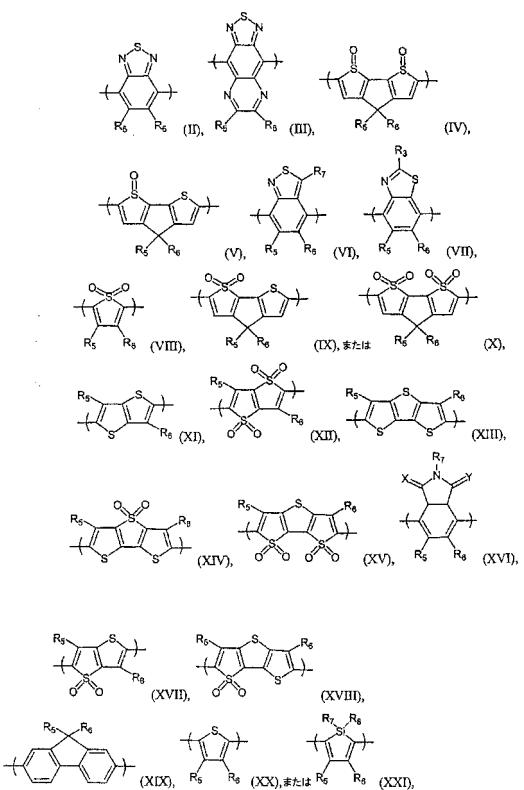
【図2】



【図3】



【図4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/034157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G61/12 H01B1/12 H01L51/00

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)
H01B .H01L C08G C08L

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	ZHOU, NAKAMURA, NISHIZAWA, ZHANG, WEI, TAJIMA, YANG, HASHIMOTO: "Synthesis and Photovoltaic Properties of a novel Low Band Gap Polymer based on N-substituted Dithieno(3,2-b:2', 3'-d)pyrrole" MACROMOLECULES, vol. 41, 31 October 2008 (2008-10-31), pages 8302-8305, XP002529839 the whole document ----- -/-	1-76

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 document 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

Date of mailing of the international search report

28 May 2009

12/06/2009

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

Marsitzky, Dirk

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/034157

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CAMPOS, CASALBORE-MICELI, CAMAIONI: "Electrical characteristics of the junction between poly(dithienothiophene-dithienopyrrole) conducting copolymer and silicon" JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, vol. 28, 1995, pages 2123-2127, XP002529840 Experimental Part, figure 1 -----	1,8, 10-14, 20, 26-30, 50, 54-59, 64-66, 69,70
Y	KOECKELBERGHS, DE CREMER, PERSOONS, VERBIEST: "Influence of the Substituent and Polymerization Methodology on the Properties of Chiral Poly(dithieno(3,2-b:2', 3'-d)pyrrole)s" MACROMOLECULES, vol. 40, 18 May 2007 (2007-05-18), pages 4173-4181, XP002529841 cited in the application Schemes 1-3, Experimental Part -----	1-76
Y	BLOUIN, MICHAUD, GENDRON, WAKIM, BLAIR, NEAGU-PLESU, BELLETETE, DUROCHER, TAO, LECLERC: "Toward a rational design of Poly(2,7-carbazole) Derivatives for Solar Cells" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 130, no. 2, 21 December 2007 (2007-12-21), pages 732-742, XP002529842 cited in the application Scheme 1-2, figure 9; table 2 -----	1-76
Y	CROUCH ET AL.: "Thiophene and Selenophene Copolymers incorporating fluorinated phenylene units in the main chain: synthesis, characterization, and application on organic field-effect transistors" MACROMOLECULES, vol. 17, 24 November 2005 (2005-11-24), pages 6567-6578, XP002379643 cited in the application tables 1,6 -----	1-76

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,S,K,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,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,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,K,E,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74) 代理人 100142929

弁理士 井上 隆一

(74) 代理人 100148699

弁理士 佐藤 利光

(74) 代理人 100128048

弁理士 新見 浩一

(74) 代理人 100129506

弁理士 小林 智彦

(74) 代理人 100130845

弁理士 渡邊 伸一

(74) 代理人 100114340

弁理士 大関 雅人

(74) 代理人 100114889

弁理士 五十嵐 義弘

(74) 代理人 100121072

弁理士 川本 和弥

(72) 発明者 シェイナ エレナ イー.

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 ピッツバーグ ポコノ ストリート 1117

F ターム(参考) 4J032 BA20 BB03 CG01

【要約の続き】

長期安定性を潜在的に生じさせることができる。

