

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成23年12月1日 (2011.12.1)

【公表番号】特表2011-501451(P2011-501451A)

【公表日】平成23年1月6日 (2011.1.6)

【年通号数】公開・登録公報2011-001

【出願番号】特願2010-530403(P2010-530403)

【国際特許分類】

H 0 1 L 51/30 (2006.01)

C 0 8 G 61/12 (2006.01)

H 0 1 L 51/05 (2006.01)

H 0 1 L 29/786 (2006.01)

H 0 1 L 51/42 (2006.01)

【 F I 】

H 0 1 L 29/28 2 5 0 H

C 0 8 G 61/12

H 0 1 L 29/28 1 0 0 A

H 0 1 L 29/28 2 5 0 G

H 0 1 L 29/78 6 1 8 B

H 0 1 L 31/04 D

【手続補正書】

【提出日】平成23年10月13日 (2011.10.13)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

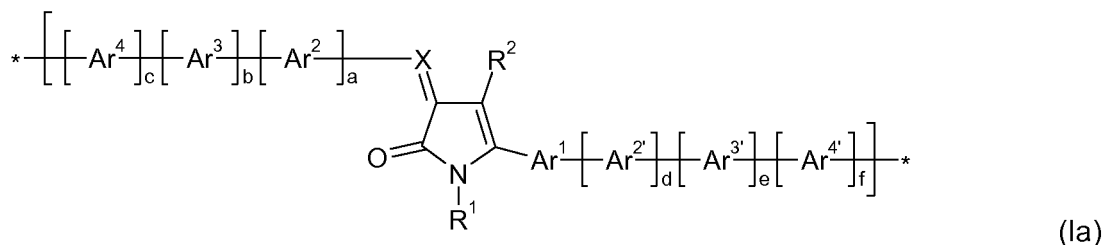
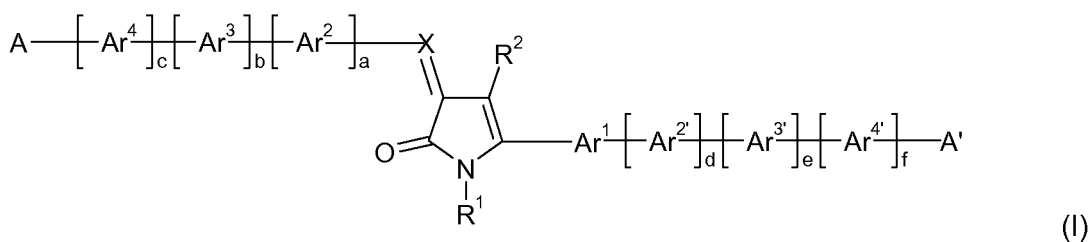
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) の化合物、又は式 (I a) の繰返単位を含む相応するオリゴマーもしくはポリマー

【化 1】



[式中、

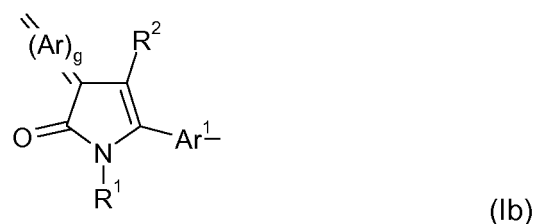
a、b、c、d、e 及び f は、0 ~ 3 の範囲であり；

A、A'、R¹、R²のそれぞれは、無関係に、水素；E；C₁ ~ C₂₅-アルキル、C₂ ~ C₂₅-アルケニル、C₂ ~ C₂₄-アルキニル（そのそれぞれは、場合によりEによって置換されていてよく、かつ/又は存在する場合に任意のC，C単結合においてDによって中断されていてよい）；シクロアルキル基（前記基は、Eによって、特にC₁ ~ C₈-アルキル、C₁ ~ C₈-チオアルコキシもしくはC₁ ~ C₈-アルコキシによって1 ~ 3置換されていてよい）；又はシクロアルキル基（前記基は、非置換フェニルもしくはEによって置換されたフェニル、特にC₁ ~ C₄-アルキル、ハロゲン、ニトロもしくはシアノによって1 ~ 3置換されたフェニルによって1もしくは2縮合されていてよい）；シクロアルケニル基；ケトン基もしくはアルデヒド基；エステル基；カルバモイル基；シリル基；シロキサニル基；Ar¹⁰もしくは-CR⁵R⁶-(C₉H_{2g})-Ar¹⁰（式中、gは0、1、2、3もしくは4を表す）から選択されるか；又は

R²及びAr¹は、それらが結合されるビニル部と一緒にあって、環、例えばアリール基もしくはヘテロアリール基を形成し、前記環は、場合によりGによって置換されていてよく；

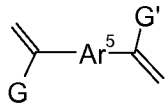
Xは、CR（式中、RはR¹について定義したものである）であるか、又は式（Ib）

【化 2】



（式中、係数gは0もしくは1であり、かつArは、存在する場合には、2つの化学的二重結合によって該分子の基に結合された四価の残基であり、かつキノイドC₆ ~ C₁₀-環系、例えば=C₆H₄=及び式

【化 3】



の残基から選択される)の別のケトピロール部であり;

Ar^1 (R^2 と結合されていない場合に)、 Ar^2 、 $Ar^{2'}$ 、 Ar^3 、 $Ar^{3'}$ 、 Ar^4 、 $Ar^{4'}$ 及び Ar^5 は、互いに無関係に、5～15個の炭素原子の二価の炭素環式部、2～15個の炭素原子とO、N、S、Siから選択される1～8個のヘテロ原子との二価の複素環式部(前記部のそれぞれは、共役もしくは交差共役の二重及び/又は三重結合を有する)又はエチレン性部もしくはエチン性部(これらの部のそれぞれは、非置換であるかもしくはEによって置換されている)から選択され;

R^5 及び R^6 は、互いに無関係に、水素、フッ素、シアノもしくは $C_1 \sim C_4$ -アルキル(これはフッ素、塩素もしくは臭素によって置換されていてよい)又はフェニル(これは $C_1 \sim C_4$ -アルキルで1～3置換されていてよい)を表し;

Ar^{10} は、アリールもしくはヘテロアリール(それらは場合によりGによって置換されていてよい)、特にフェニル又は1-もしくは2-ナフチル(それらは $C_1 \sim C_8$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -チオアルコキシ及び/又は $C_1 \sim C_8$ -アルコキシで1～3置換されていてよい)を表し;

Dは、 $-CO-$; $-COO-$; $-S-$; $-SO-$; $-SO_2-$; $-OP(O)(OR^{29})O-$; $-OP(O)(R^{29})O-$; $-O-$; $-NR^{25}-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$; 又は $-C \equiv C-$ であり; かつ

Eは、 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-SOR^{29}$; $-SO_2R^{29}$; $-NR^{25}R^{26}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25}R^{26}$; $-CN$; ニトロ; $-OP(O)(OR^{29})_2$; $-OP(O)(R^{29})_2$; $-Si(R^{29})_3$; 又はハロゲンであり;

G及びG'は、無関係に、E; $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル(それはDによって中断されていてよい); 又は $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ(それは、Eによって置換されており、かつ/又は、2もしくは特にそれより多くの炭素原子を含む場合には、Dによって中断されている)であり、その際、

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、互いに無関係に、H; $C_6 \sim C_{18}$ -アリール; $C_6 \sim C_{18}$ -アリール(それは、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換されている); $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル; 又は $C_2 \sim C_{18}$ -アルキル(それは $-O-$ によって中断されている)であり;

R^{27} 及び R^{28} は、互いに無関係に、H; $C_6 \sim C_{18}$ -アリール; $C_6 \sim C_{18}$ -アリール(それは、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換されている); $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル; 又は $C_2 \sim C_{18}$ -アルキル(それは $-O-$ によって中断されている)であり;

R^{29} は、H; $C_6 \sim C_{18}$ -アリール; $C_6 \sim C_{18}$ -アリール(それは、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換されている); $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル; 又は $C_2 \sim C_{18}$ -アルキル(それは $-O-$ によって中断されている)であり;

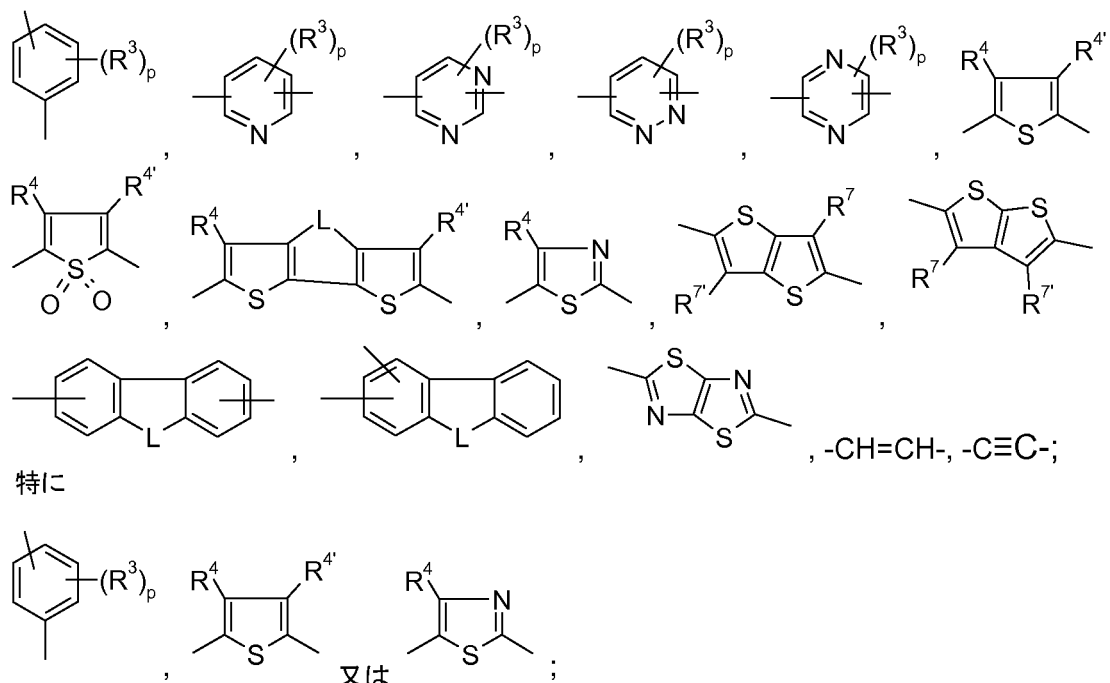
R^{29} は、 R^{29} について定義したものであるが、但し、 R^{29} はHではない]又はかかる化合物、オリゴマーもしくはポリマーの互変異性体を含む層を含有する、半導体デバイス、特にダイオード、ホトダイオード、有機電界効果トランジスタ、太陽電池又はダイオード及び/又はホトダイオード及び/又は有機電界効果トランジスタ及び/又は太陽電池を含むデバイス。

【請求項 2】

式中、

Ar^1 (R^2 に結合されていない場合に)、 Ar^2 、 $Ar^{2'}$ 、 Ar^3 、 $Ar^{3'}$ 、 Ar^4 、 $Ar^{4'}$ 及び Ar^5 は、互いに無関係に、

【化 4】



から選択され、式中、

L は、 $\text{C} \text{R}^7 \text{R}'^7$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^7$ 、 O 、 S 、 NR^7 、 $\text{Si} \text{R}^{17} \text{R}'^{17}$ から選択され；
 R^3 は、1つの基内で同一もしくは異なってよく、かつ水素、残基 E、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ -アルキル（それは、場合により E によって置換されていてよく、かつ / 又は 2 もしくは特にそれより多くの炭素原子を含む場合には、D によって中断されていてよい）、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$ -アリール（それは、場合により G によって置換されていてよい）、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ -ヘテロアリール（それは、場合により G によって置換されていてよい）、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルコキシ（それは、場合により E によって置換されていてよく、かつ / 又は 2 もしくは特にそれより多くの炭素原子を含む場合には、D によって中断されていてよい）、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{25}$ -アラルキル（アラルキルのアラ（＝アリール）は、場合により G によって置換されていてよい）又は $-\text{CO}-\text{R}^{28}$ から選択されるか、又は互いに隣接する 2 つ以上の基 R^3 は、環を形成し；

R^4 、 $\text{R}^{4'}$ 、 R^7 及び $\text{R}^{7'}$ は、互いに無関係に、水素、残基 E、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ -アルキル（それは、場合により E によって置換されていてよく、かつ / 又は 2 もしくは特にそれより多くの炭素原子を含む場合には、D によって中断されていてよい）、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$ -アリール（それは、場合により G によって置換されていてよい）、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ -ヘテロアリール（それは、場合により G によって置換されていてよい）、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルコキシ（それは、場合により E によって置換されていてよく、かつ / 又は 2 もしくは特にそれより多くの炭素原子を含む場合には、D によって中断されていてよい）、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{25}$ -アラルキル（アラルキルのアラ（＝アリール）は、場合により G によって置換されていてよい）又は $-\text{CO}-\text{R}^{28}$ を表すか、又は R^4 及び $\text{R}^{4'}$ は、環を形成し；かつ

R^{17} 及び R'^{17} は、 R^{29} として定義したものである、請求項 1 に記載の半導体デバイス。

【請求項 3】

各アリールが、フェニル及びチオフェニルから選択される、請求項 1 又は 2 に記載の半導体デバイス。

【請求項 4】

式中、

A 及び A が、無関係に、水素； $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ -アルキルもしくは $\text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$ -アルケニル（そのそれぞれは、場合により E によって置換されていてよく、かつ / 又は存在する場合には C，C 単結合において、D によって中断されていてよい）； Ar^{10} 又は $-\text{CR}^5 \text{R}^6-$ （

$\text{CH}_2)_g - \text{Ar}^{10}$; から選択され ;

Ar^{10} は、フェニル及びチオフェニルから選択され ;

D は、 $-\text{S}-$; $-\text{O}-$; $-\text{CR}^{23} = \text{CR}^{24}-$ であり ; かつ

E は、 $-\text{OR}^{29}$; $-\text{SR}^{29}$; $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$; $-\text{CN}$; 又はハロゲンであり ;

G 及び G は、無関係に、E ; $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ - アルキル (それは、D によって中断されている) ; 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ - アルコキシ (それは、E によって置換されており、かつ / 又は 2 もしくは特にそれより多くの炭素原子を含む場合には、D によって中断されている) であり、その際、

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、互いに無関係に、H ; フェニル ; チオフェニル ; フェニルもしくはチオフェニル (それらは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ - アルキルもしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ - アルコキシによって置換されている) ; $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ - アルキルであり ;

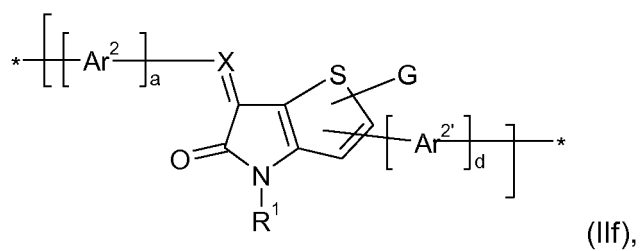
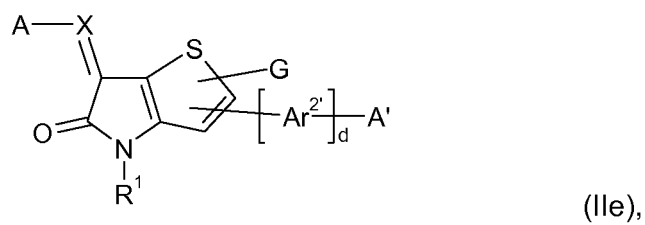
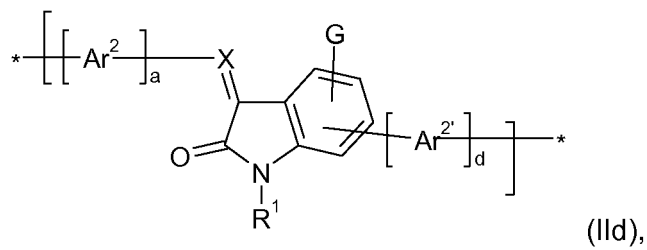
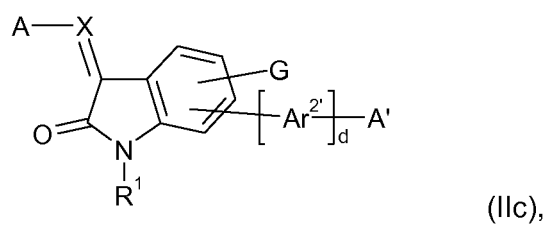
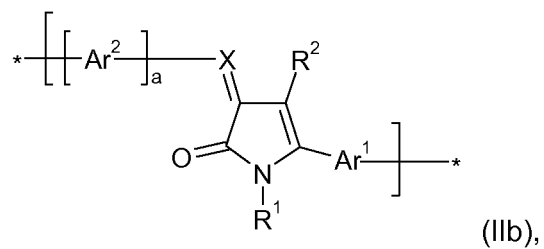
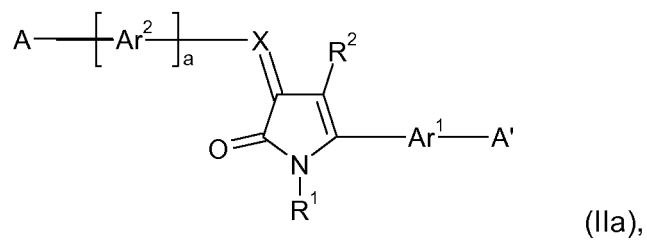
R^{29} は、H ; フェニル ; チオフェニル ; フェニルもしくはチオフェニル (それらは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ - アルキルもしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ - アルコキシによって置換されている) ; $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ - アルキルであり ;

R^{29} は、 R^{29} について定義されるものであるが、但し、 R^{29} は H ではない、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の半導体デバイス。

【請求項 5】

式 (I) 又は (I a) の化合物が、式 (I I a)、(I I b)、(I I c)、(I I d)、(I I e) もしくは (I I f)

【化 5】



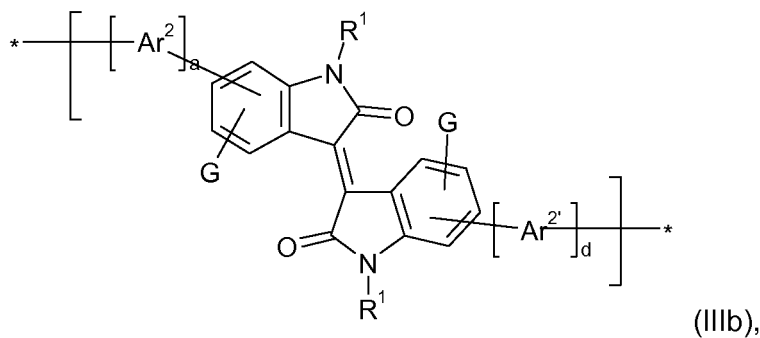
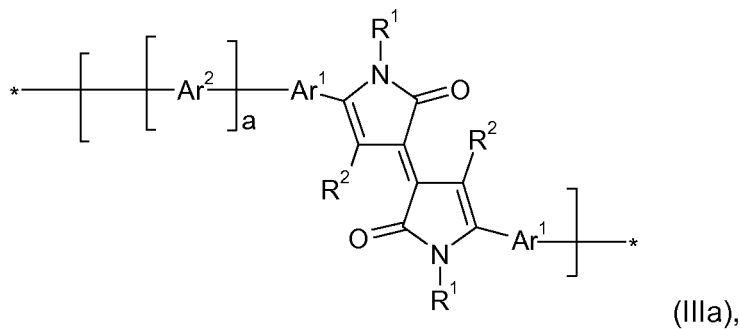
[式中、記号は、請求項 1 に定義されるものである] に一致する、請求項 1 又は 4 に記載

の半導体デバイス。

【請求項 6】

式 (I) 又は (I a) の化合物が、式 (III a) もしくは (III b)

【化 6】

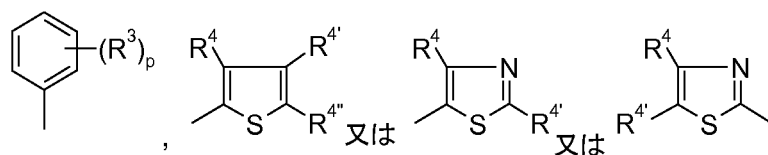


[式中、記号は、請求項 1、2 もしくは 5 に定義されるものである] に一致する、請求項 1、2 又は 5 に記載の半導体デバイス。

【請求項 7】

式 (I a)、(I I b)、(I I d) 及び / 又は (I I I b) のオリゴマーもしくはポリマーの半導体化合物を含有する請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の半導体デバイスであって、部分 A をホモオリゴマー鎖もしくはホモポリマー鎖の末端基として含み、その末端基 A、A は、無関係に、水素； $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルもしくは $C_2 \sim C_{25}$ -アルケニル（そのそれぞれは、場合により E によって置換されていてよく、かつ / 又は存在する場合に C，C 単結合において、D によって中断されていてよい）； Ar^{10} 又は $-CR^5R^6-(CH_2)_g-Ar^{10}$ から選択され；その際、 R^5 及び R^6 は、互いに無関係に、水素、フッ素又は $C_1 \sim C_4$ -アルキル（それは、フッ素によって置換されていてよい）を表し；かつ Ar^{10} は、式

【化 7】



の基を表し、その際、p は、0、1、2 もしくは 3 を表し；

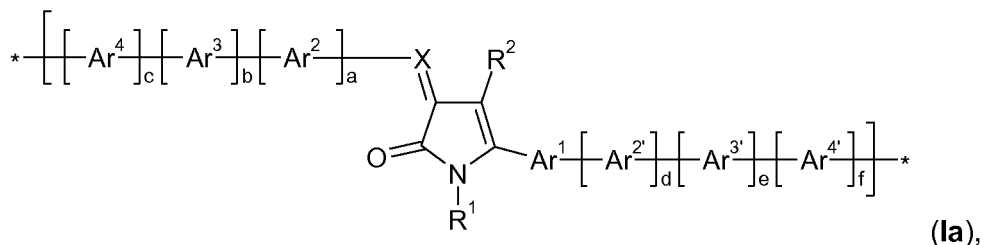
R^3 は、1 つの基内で同一もしくは異なってよく、かつ $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ（それらのそれぞれは、E によって置換されていてよい）であるか；又は $-CO-R^{28}$ であるか；又は互いに隣接する 2 つ以上の基 R^3 は、縮合された 5 もしくは 6 員の炭素環式の環を形成し；

R^4 、 $R^{4'}$ 及び $R^{4''}$ は、無関係に、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル（それは、場合により E によって置換されていてよく、かつ / 又は 2 もしくは特にそれより多くの炭素原子を含む場合には、D によって中断されていてよい）； $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ（それは、場合により E によって置換されていてよく、かつ / 又は 2 もしくは特にそれより多くの炭素原子を含む場合には、D によって中断されていてよい）； $C_7 \sim C_{15}$ -フェニルアルキル（フェニルは、場合により G によって置換されていてよい）又は $-CO-R^{28}$ を表す、半導体デバイス。

【請求項 8】

式

【化 8】



〔式中、記号は、請求項 1 に定義されるものである〕の少なくとも 4 つの繰返単位を含むオリゴマー又はポリマー。

【請求項 9】

有機半導体デバイスの製造方法であって、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項による式 (I) 及び / 又は (Ia) の化合物の有機溶剤中の溶液及び / 又は分散液を、好適な基板に適用し、そして溶剤を除去することを含む製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項による式 (I) 及び / 又は (Ia) の化合物を、電荷輸送性の、半導性の、導電性の、光伝導性の、発光性の材料、表面改質材料、電池中での電極材料、アライメント層として、又は OFET、IC、TFT、ディスプレイ、RFID タグ、エレクトロルミネッセンスもしくはホトルミネッセンスデバイス、ディスプレイのバックライト、光起電性デバイスもしくはセンサデバイス、電荷注入層、ショットキダイオード、メモリデバイス（例えば FeFET）、平坦層、静電防止剤、導電性基板もしくはパターン、光伝導体、又は電子写真用途（記録）において用いる使用。