

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5649977号
(P5649977)

(45) 発行日 平成27年1月7日(2015.1.7)

(24) 登録日 平成26年11月21日(2014.11.21)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G	61/12	(2006.01)
H01L	29/786	(2006.01)
H01L	51/30	(2006.01)
H01L	51/46	(2006.01)
H01L	51/50	(2006.01)

C08G	61/12	
H01L	29/78	618B
H01L	29/28	250G
H01L	31/04	152G
H05B	33/14	B

請求項の数 15 (全 79 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-545464 (P2010-545464)
 (86) (22) 出願日 平成21年2月5日 (2009.2.5)
 (65) 公表番号 特表2011-514399 (P2011-514399A)
 (43) 公表日 平成23年5月6日 (2011.5.6)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2009/051314
 (87) 國際公開番号 WO2009/098253
 (87) 國際公開日 平成21年8月13日 (2009.8.13)
 審査請求日 平成24年2月2日 (2012.2.2)
 (31) 優先権主張番号 61/026, 322
 (32) 優先日 平成20年2月5日 (2008.2.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/026, 311
 (32) 優先日 平成20年2月5日 (2008.2.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508020155
 ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshaf e
 n, Germany

最終頁に続く

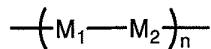
(54) 【発明の名称】ナフタレン-1イミド半導体ポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 :

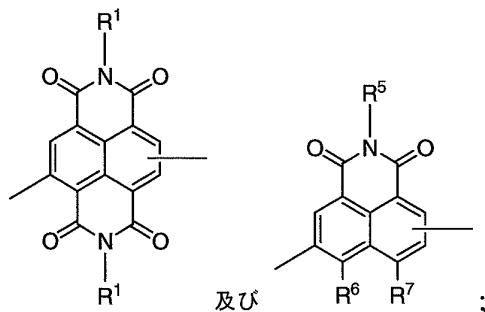
【化 1】



[式中、

M₁ は :

【化 2】



から選択される場合により置換されるナフタレンイミドであり；

ここで：

10

20

R^1 は、各場合において、H、 C_{1-4} アルキル基、 C_{2-4} アルケニル基、 C_{1-4} ハロアルキル基、及び1~4個の環状部分から独立して選択され、
ここで：

C_{1-4} アルキル基、 C_{2-4} アルケニル基及び C_{1-4} ハロアルキル基の各々は
、ハロゲン、-CN、NO₂、OH、-NH₂、-NH(C_{1-2} アルキル)、-N(C_{1-2} アルキル)₂、-S(O)₂OH、
-CHO、-C(O)-C₁₋₂アルキル、-C(O)OH、-C(O)-OC₁₋₂
アルキル、-C(O)NH₂、-C(O)NH-C₁₋₂アルキル、-C(O)N(C_{1-2} アルキル)₂、
-OC₁₋₂アルキル、-SiH₃、-SiH(C_{1-2} アルキル)₂、
-SiH₂(C_{1-2} アルキル)及び-Si(C_{1-2} アルキル)₃ 10
から独立して選択される1~10個の置換基で場合により置換されてよく；

C_{1-4} アルキル基、 C_{2-4} アルケニル基及び C_{1-4} ハロアルキル基の各々は
、任意のリンカーを介してイミド窒素原子に共有結合してよく；且つ

1~4個の環状部分の各々は、同一又は異なってよく、任意のリンカーを介して互いに又
はイミド窒素に共有結合してよく、ハロゲン、オキソ、-CN、NO₂、OH、=C(C
N)₂、-NH₂、-NH(C_{1-2} アルキル)、-N(C_{1-2} アルキル)₂、
-S(O)₂OH、-CHO、-C(O)OH、-C(O)-C₁₋₂アルキル、-C(O)-OC₁₋₂
アルキル、-C(O)NH₂、-C(O)NH-C₁₋₂アルキル
、-C(O)N(C_{1-2} アルキル)₂、-SiH₃、-SiH(C_{1-2} アルキル)₂、 20
)

-SiH₂(C_{1-2} アルキル)、-Si(C_{1-2} アルキル)₃、-O-C₁₋₂
アルキル、-O-C₁₋₂アルケニル、-O-C₁₋₂ハロアルキル、 C_{1-2}
アルキル基、 C_{1-2} アルケニル基及び C_{1-2} ハロアルキル基から独立して選択さ
れる1~5個の置換基で場合により置換されてよく；

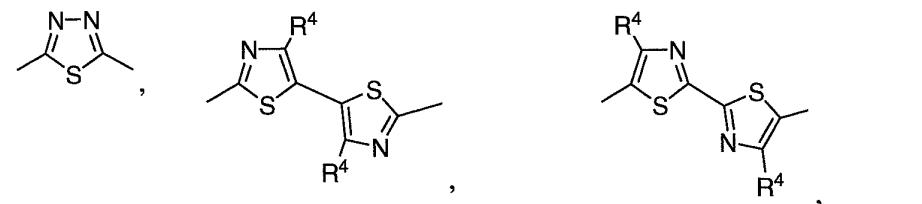
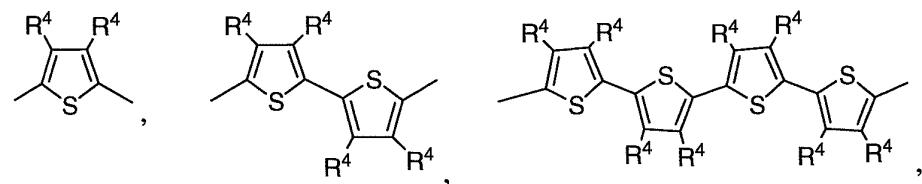
R^5 は、 R^1 と定義され；

R^6 及び R^7 は、H、電子求引性基、及び場合により1~5個の電子求引性基で置換さ
れる C_{1-4} アルキル基から独立して選択され；

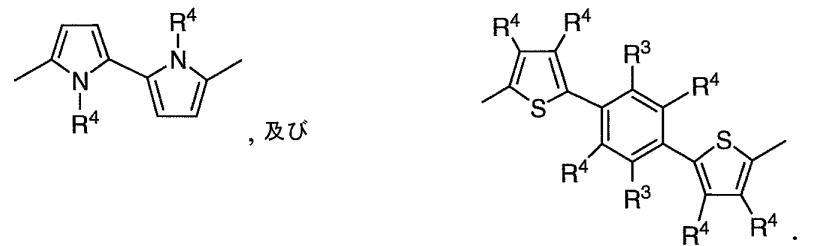
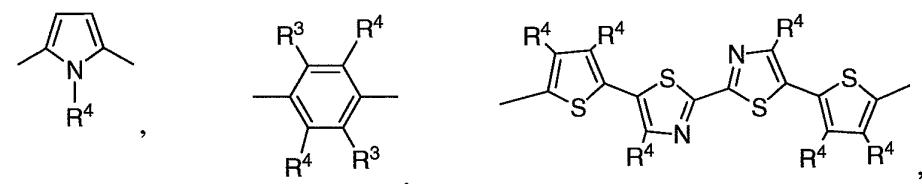
M_2 は、1個以上の単環状部分を含む反復単位であり

M_2 が：

【化3】



10



20

[式中、R³は、各場合において、独立して、a)ハロゲン、b)-CN、c)-NO₂、d)-N(R^c)₂、e)-OR^c、f)-C(O)R^c、g)-C(O)OR^c、h)-C(O)N(R^c)₂、i)C₁₋₄アルキル基、j)C₂₋₄アルケニル基、k)C₂₋₄アルキニル基、l)C₁₋₄アルコキシ基、m)C₁₋₄アルキルチオ基、n)C₁₋₄ハロアルキル基、o)-Y-C₃₋₁₄シクロアルキル基、p)-Y-C₆₋₁₄アリール基、q)-Y-3~14員環シクロヘテロアルキル基、及びr)-Y-5~14員環ヘテロアリール基から選択され、ここでC₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基、C₂₋₄アルキニル基、C₃₋₁₄シクロアルキル基、C₆₋₁₄アリール基、3~14員環シクロヘテロアルキル基及び5~14員環ヘテロアリール基の各々は、場合により1~5個のR^e基で置換され；

R^cは、各場合において、H、C₁₋₆アルキル基及び-Y-C₆₋₁₄アリール基から独立して選択され；

ここでR^eは、各場合において、独立して、a)ハロゲン、b)-CN、c)-NO₂、d)オキソ、e)-OH、f)=C(R^f)₂、g)C₁₋₄アルキル基、h)C₂₋₄アルケニル基、i)C₂₋₄アルキニル基、j)C₁₋₄アルコキシ基、k)C₁₋₄アルキルチオ基、l)C₁₋₄ハロアルキル基、m)-Y-C₃₋₁₀シクロアルキル基、n)-Y-C₆₋₁₄アリール基、o)-Y-C₆₋₁₄ハロアリール基、p)-Y-3~12員環シクロヘテロアルキル基、又はq)-Y-5~14員環ヘテロアリール基であり、ここでC₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基、C₂₋₄アルキニル基、C₃₋₁₀シクロアルキル基、C₆₋₁₄アリール基、C₆₋₁₄ハロアリール基、3~12員環シクロヘテロアルキル基及び5~14員環ヘテロアリール基の各々は、1~4個のR^f基で場合により置換され；

R^fは、各場合において、独立して、a)ハロゲン、b)-CN、c)-NO₂、d)オキソ、e)-OH、f)-NH₂、g)-NH(C₁₋₂₀アルキル)、h)-N(C₁

30

40

50

$\text{--}_2\text{O}$ アルキル) $_2$ 、 i) - N (C $_{1-20}$ アルキル) - C $_{6-14}$ アリール、 j) - N (C $_{6-14}$ アリール) $_2$ 、 k) - S (O) $_w$ H 、 l) - S (O) $_w$ - C $_{1-20}$ アルキル、 m) - S (O) $_2$ OH 、 n) - S (O) $_w$ - OC $_{1-20}$ アルキル、 o) - S (O) $_w$ - OC $_{6-14}$ アリール、 p) - CHO 、 q) - C (O) - C $_{1-20}$ アルキル、 r) - C (O) - C $_{6-14}$ アリール、 s) - C (O) OH 、 t) - C (O) - OC $_{1-20}$ アルキル、 u) - C (O) - OC $_{6-14}$ アリール、 v) - C (O) NH $_2$ 、 w) - C (O) NH - C $_{1-20}$ アルキル、 x) - C (O) N (C $_{1-20}$ アルキル) $_2$ 、 y) - C (O) NH - C $_{6-14}$ アリール、 z) - C (O) N (C $_{1-20}$ アルキル) - C $_{6-14}$ アリール、 a a) - C (O) N (C $_{6-14}$ アリール) $_2$ 、 a b) - C (S) NH $_2$ 、 a c) - C (S) NH - C $_{1-20}$ アルキル、 a d) - C (S) N (C $_{1-20}$ アルキル) $_2$ 、 a e) - C (S) N (C $_{6-14}$ アリール) $_2$ 、 a f) - C (S) N (C $_{1-20}$ アルキル) - C $_{6-14}$ アリール、 a g) - C (S) NH - C $_{6-14}$ アリール、 a h) - S (O) $_w$ NH $_2$ 、 a i) - S (O) $_w$ NH (C $_{1-20}$ アルキル) 、 a j) - S (O) $_w$ N (C $_{1-20}$ アルキル) $_2$ 、 a k) - S (O) $_w$ NH (C $_{6-14}$ アリール) 、 a l) - S (O) $_w$ N (C $_{1-20}$ アルキル) - C $_{6-14}$ アリール、 a m) - S (O) $_w$ N (C $_{6-14}$ アリール) $_2$ 、 a n) - SiH $_3$ 、 a o) - SiH (C $_{1-20}$ アルキル) $_2$ 、 a p) - SiH $_2$ (C $_{1-20}$ アルキル) 、 a q) - Si (C $_{1-20}$ アルキル) $_3$ 、 a r) C $_{1-20}$ アルキル基、 a s) C $_{2-20}$ アルケニル基、 a t) C $_{2-20}$ アルキニル基、 a u) C $_{1-20}$ アルコキシ基、 a v) C $_{1-20}$ アルキルチオ基、 a w) C $_{1-20}$ ハロアルキル基、 a x) C $_{3-10}$ シクロアルキル基、 a y) C $_{6-14}$ アリール基、 a z) C $_{6-14}$ ハロアリール基、 b a) 3 ~ 12 員環シクロヘテロアルキル基、又は b b) 5 ~ 14 員環ヘテロアリール基であり ;

Y は、各場合において、二価の C $_{1-6}$ アルキル基、二価の C $_{1-6}$ ハロアルキル基及び共有結合から独立して選択され ; 且つ

w は、0 、 1 又は 2 であり ;

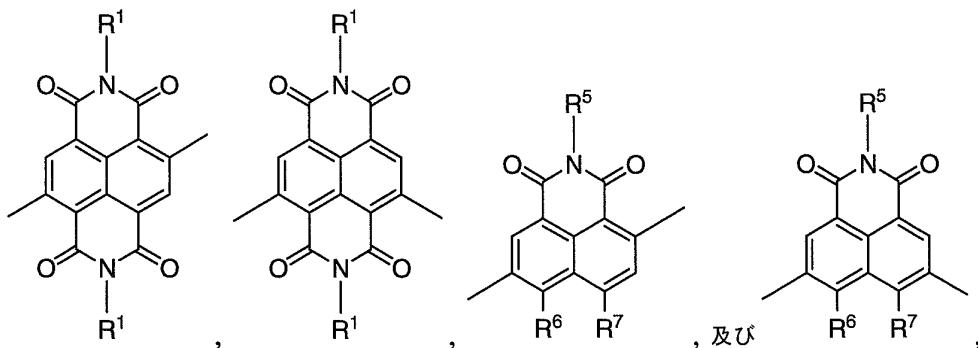
R 4 は、各場合において、独立して H 又は R 3 である] から選択され、 ; 且つ

n は、2 ~ 5 , 0 0 0 の間の整数である] のポリマー。

【請求項 2】

M $_1$ が :

【化 4】



, 及び

30

40

[式中、 R 1 、 R 5 、 R 6 及び R 7 は、請求項 1 に定義される通りである] から選択される、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

R 1 及び R 5 が、H 、 C $_{1-40}$ アルキル基、 C $_{2-40}$ アルケニル基、 C $_{2-40}$ アルキニル基、 C $_{1-40}$ ハロアルキル基、 - L - R a 、 - L - Ar 1 、 - L - Ar 1 - Ar 1 、 - L - Ar 1 - R a 、 - L - Cy 1 、 - L - Cy 1 - Cy 1 、 - L - Cy 1 - R a 及び - L - Cy 1 - Cy 1 - R a から選択され ;

ここで :

L は、各場合において、 - Y - O - Y - 、 - Y - [S (O) $_w$] - Y - 、

50

- Y - C (O) - Y - 、 - Y - [N R ^c C (O)] - Y - 、 - Y - [C (O) N R ^c] - 、 - Y - N R ^c - 、 - Y - [S i R ^c ₂] - Y - 、 二価の C _{1 - 2 0} アルキル基、二価の C _{1 - 2 0} アルケニル基、二価の C _{1 - 2 0} ハロアルキル基及び共有結合から独立して選択され；

A r ¹ は、各場合において、独立して一価又は二価の C _{6 - 1 4} アリール基又は 5 ~ 1 4 員環ヘテロアリール基であり、各々は、ハロゲン、 - C N、オキソ、 = C (C N) ₂ 、 C _{1 - 6} アルキル基、 C _{1 - 6} アルコキシ基及び C _{1 - 6} ハロアルキル基から独立して選択される 1 ~ 5 個の置換基で場合により置換され；

C y ¹ は、各場合において、独立して一価又は二価の C _{3 - 1 4} シクロアルキル基又は 3 ~ 1 4 員環シクロヘテロアルキル基であり、各々は、ハロゲン、 - C N、オキソ、 = C (C N) ₂ 、 C _{1 - 6} アルキル基、 C _{1 - 6} アルコキシ基及び C _{1 - 6} ハロアルキル基から独立して選択される 1 ~ 5 個の置換基で場合により置換され；且つ 10

R ^a は、各場合において、 C _{1 - 4 0} アルキル基、 C _{2 - 4 0} アルケニル基、 C _{2 - 4 0} アルキニル基、 C _{1 - 4 0} ハロアルキル基、 C _{1 - 4 0} アルコキシ基、 - L ' - R ^b 、 - L ' - A r ² 、 - L ' - A r ² - A r ² 、 - L ' - A r ² - R ^b 、 - L ' - A r ² - A r ² - R ^b 、 - L ' - C y ² 、 - L ' - C y ² - C y ² 、 - L ' - C y ² - R ^b 、 - L ' - C y ² - C y ² - R ^b から独立して選択され；

ここで：

L ' は、各場合において、 - Y - O - Y - 、 - Y - [S (O) _w] - Y - 、 - Y - C (O) - Y - 、 - Y - [N R ^c C (O)] - Y - 、 - Y - [C (O) N R ^c] - 、 - Y - N R ^c - 、 - Y - [S i R ^c ₂] - Y - 、 二価の C _{1 - 2 0} アルキル基、二価の C _{1 - 2 0} アルケニル基、二価の C _{1 - 2 0} ハロアルキル基及び共有結合から独立して選択され； 20

A r ² は、各場合において、独立して一価又は二価の C _{6 - 1 4} アリール基又は 5 ~ 1 4 員環ヘテロアリール基であり、各々は、ハロゲン、 - C N、オキソ、 = C (C N) ₂ 、 C _{1 - 6} アルキル基、 C _{1 - 6} アルコキシ基及び C _{1 - 6} ハロアルキル基から独立して選択される 1 ~ 5 個の置換基で場合により置換され；

C y ² は、各場合において、独立して一価又は二価の C _{3 - 1 4} シクロアルキル基又は 3 ~ 1 4 員環シクロヘテロアルキル基であり、各々は、ハロゲン、 - C N、オキソ、 = C (C N) ₂ 、 C _{1 - 6} アルキル基、 C _{1 - 6} アルコキシ基及び C _{1 - 6} ハロアルキル基から独立して選択される 1 ~ 5 個の置換基で場合により置換され； 30

R ^b は、各場合において、 C _{1 - 4 0} アルキル基、 C _{2 - 4 0} アルケニル基、 C _{2 - 4 0} アルキニル基、 C _{1 - 4 0} ハロアルキル基及び C _{1 - 4 0} アルコキシ基から独立して選択され；

R ^c は、各場合において、 H、 C _{1 - 6} アルキル基及び - Y - C _{6 - 1 4} アリール基から独立して選択され；

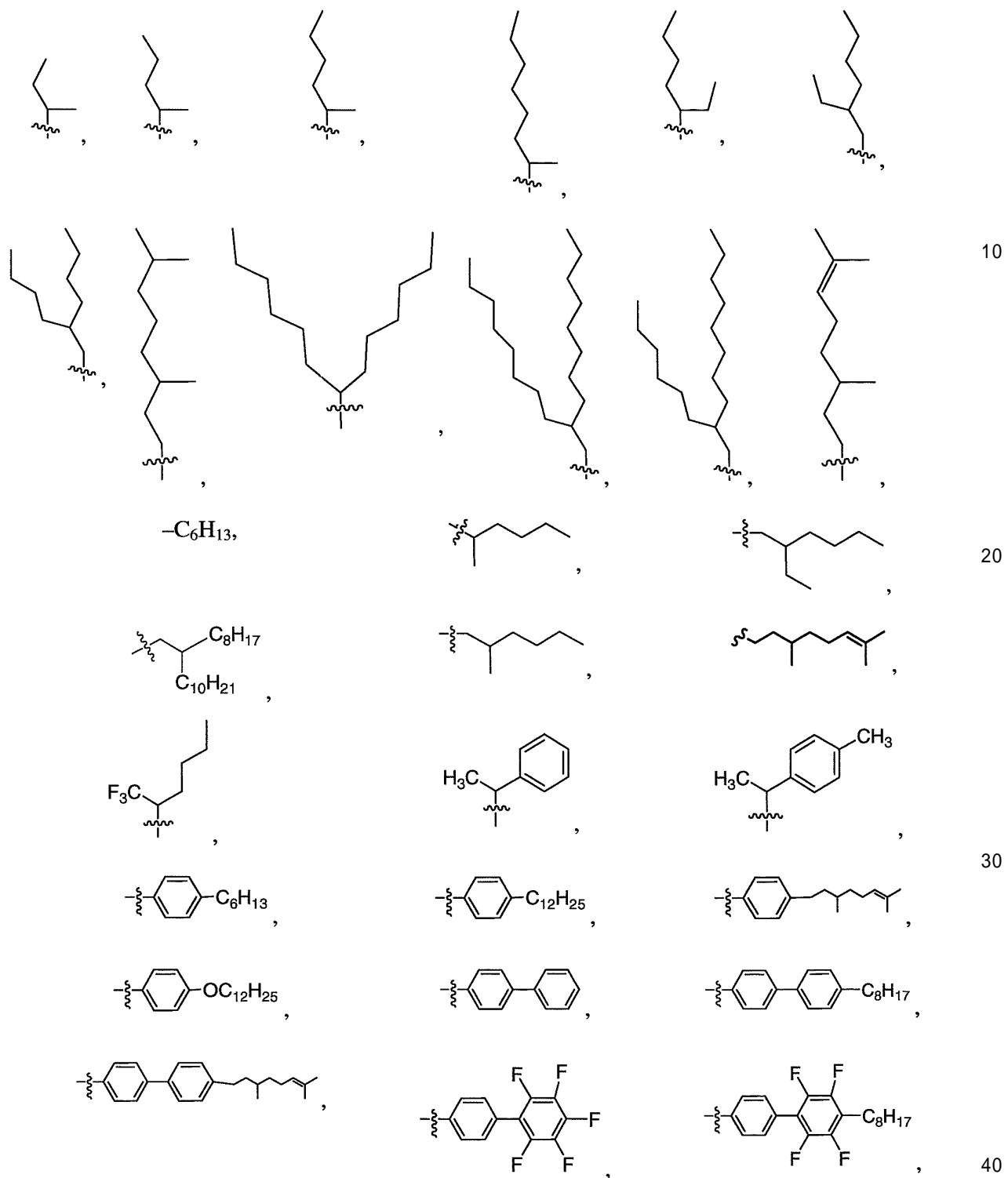
Y は、各場合において、二価の C _{1 - 6} アルキル基、二価の C _{1 - 6} ハロアルキル基及び共有結合から独立して選択され；且つ

w は、0、1 又は 2 である、請求項 1 又は 2 に記載のポリマー。

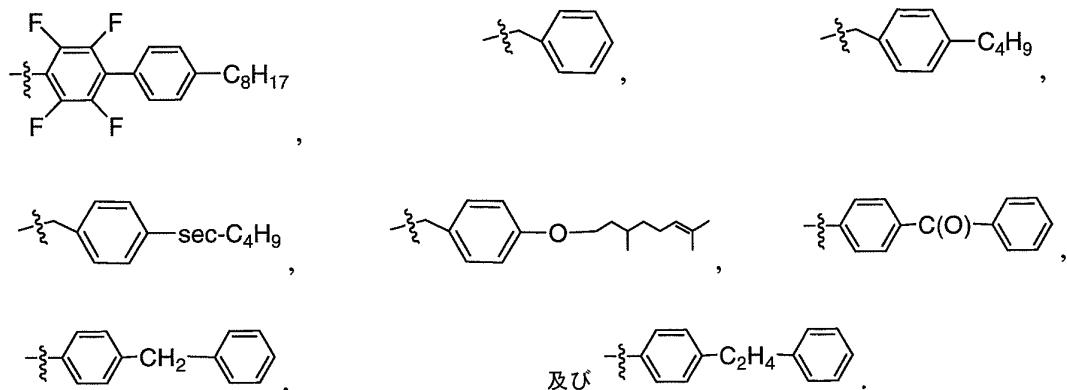
【請求項 4】

R ¹ 及び R ⁵ が：

【化 5 】



【化6】



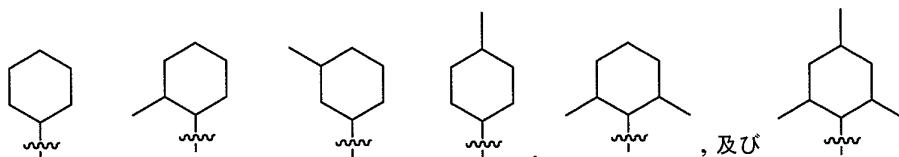
10

から選択される、請求項1から3までのいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項5】

R¹及びR⁵が、分枝鎖状C₃～₄～₀アルキル基又は分枝鎖状C₃～₄～₀アルケニル基から選択されるか、又はR¹及びR⁵が、

【化7】



20

から選択される、請求項1から3までのいずれか1項に記載のポリマー。

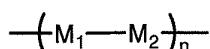
【請求項6】

R⁶及びR⁷が、H、ハロゲン、-CN及びC₁～₁～₀ハロアルキル基から独立して選択される、請求項1から5までのいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項7】

式：

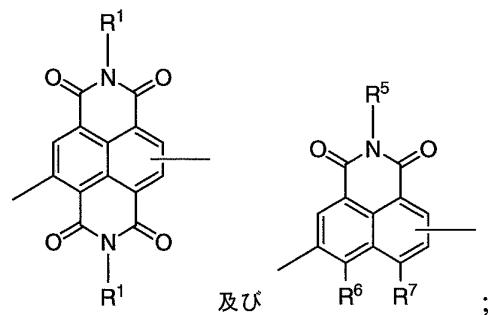
【化8】



30

[式中、
M₁は：
】

【化9】



40

から選択される場合により置換されるナフタレンイミドであり；

ここで：

R¹は、各場合において、H、C₁～₄～₀アルキル基、C₂～₄～₀アルケニル基、C₁～₄～₀ハロアルキル基、及び1～4個の環状部分から独立して選択され、

ここで：

C₁～₄～₀アルキル基、C₂～₄～₀アルケニル基及びC₁～₄～₀ハロアルキル基の各々は

50

、ハロゲン、-CN、NO₂、OH、-NH₂、-NH(C₁-₂₀アルキル)、-N(C₁-₂₀アルキル)₂、-S(O)₂OH、
 -CHO、-C(O)-C₁-₂₀アルキル、-C(O)OH、-C(O)-OC₁-₂₀アルキル、-C(O)NH₂、-C(O)NH-C₁-₂₀アルキル、-C(O)N(C₁-₂₀アルキル)₂、-OC₁-₂₀アルキル、-SiH₃、-SiH(C₁-₂₀アルキル)₂、-SiH₂(C₁-₂₀アルキル)及び-Si(C₁-₂₀アルキル)₃から独立して選択される1~10個の置換基で場合により置換されてよく；

C₁-₄₀アルキル基、C₂-₄₀アルケニル基及びC₁-₄₀ハロアルキル基の各々は、任意のリンカーを介してイミド窒素原子に共有結合してよく；且つ

1~4個の環状部分の各々は、同一又は異なってよく、任意のリンカーを介して互いに又はイミド窒素に共有結合してよく、ハロゲン、オキソ、-CN、NO₂、OH、=C(CN)₂、-NH₂、-NH(C₁-₂₀アルキル)、-N(C₁-₂₀アルキル)₂、-S(O)₂OH、-CHO、-C(O)OH、-C(O)-C₁-₂₀アルキル、-C(O)-OC₁-₂₀アルキル、-C(O)NH₂、-C(O)NH-C₁-₂₀アルキル、-C(O)N(C₁-₂₀アルキル)₂、-SiH₃、-SiH(C₁-₂₀アルキル)₂、

-SiH₂(C₁-₂₀アルキル)、-Si(C₁-₂₀アルキル)₃、-O-C₁-₂₀アルキル、-O-C₁-₂₀アルケニル、-O-C₁-₂₀ハロアルキル、C₁-₂₀アルキル基、C₂-₂₀アルケニル基及びC₁-₂₀ハロアルキル基から独立して選択される1~5個の置換基で場合により置換されてよく；

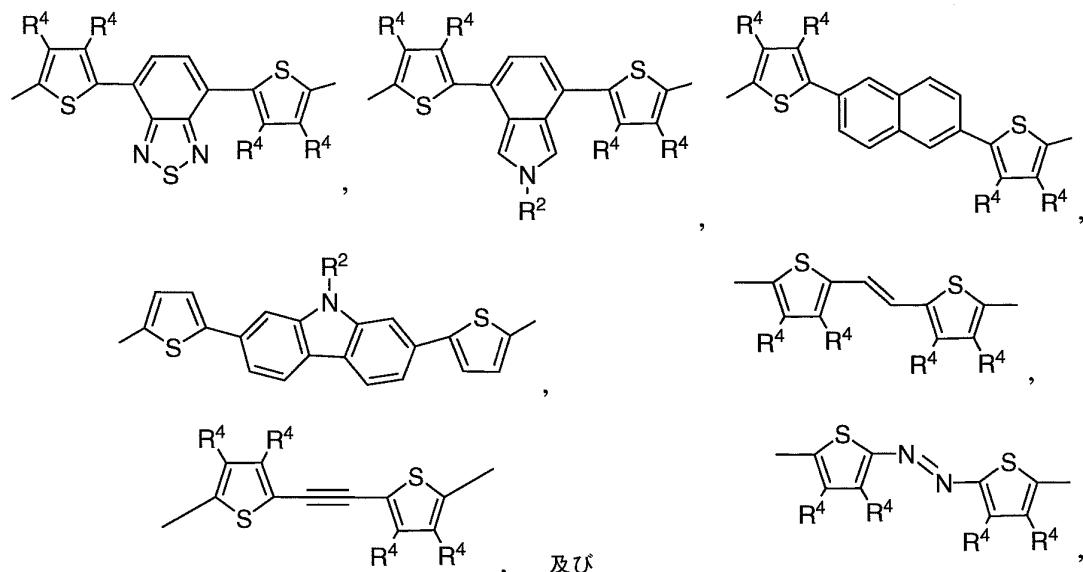
R⁵は、R¹と定義され；

R⁶及びR⁷は、H、電子求引性基、及び場合により1~5個の電子求引性基で置換されるC₁-₄₀アルキル基から独立して選択され；

M₂は、1個以上の単環状部分を含む反復単位であり

M₂が：

【化10】



【式中、

R²は、C₁-₂₀アルキル基、C₁-₂₀アルコキシ基及びC₁-₂₀ハロアルキル基から選択され；

10

20

30

40

50

R³は、各場合において、ハロゲン、-CN、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基及びC₁₋₂₀ハロアルキル基から独立して選択され；且つ

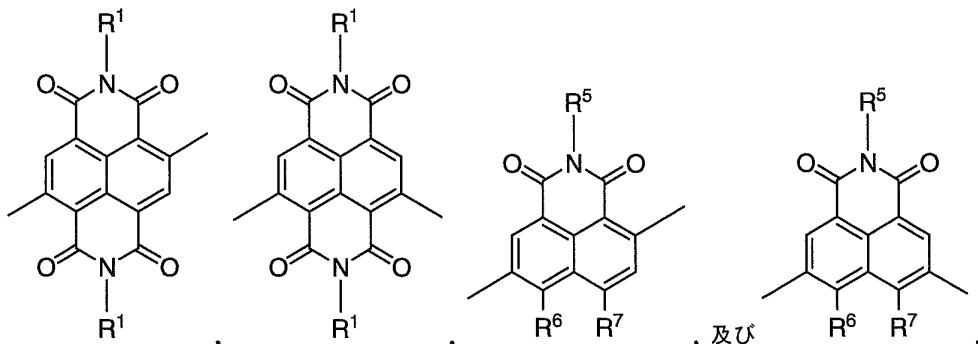
R⁴は、各場合において、H、ハロゲン、-CN、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基及びC₁₋₂₀ハロアルキル基から独立して選択される]から選択される；且つ

nは、2~5,000の間の整数である]のポリマー。

【請求項8】

M₁が：

【化11】



10

[式中、R¹、R⁵、R⁶及びR⁷は、請求項7に定義される通りである]から選択される、請求項7に記載のポリマー。

20

【請求項9】

R¹およびR⁵は、請求項3~5に定義される通りである、請求項7に記載のポリマー。

【請求項10】

R⁶およびR⁷は、請求項6に定義される通りである、請求項7に記載のポリマー。

【請求項11】

請求項1から10までのいずれか1項に記載の1種以上のポリマーを含む、電子素子、光学素子及び光電子素子からなる群から選択される製品。

【請求項12】

30

請求項1から10までのいずれか1項に記載の1種以上のポリマーを含む薄膜半導体。

【請求項13】

前記製品が、請求項12に記載の薄膜半導体を含む電界効果トランジスタ素子である、請求項11に記載の製品。

【請求項14】

前記製品が、請求項12に記載の薄膜半導体を含む光起電力素子である、請求項11に記載の製品。

【請求項15】

前記製品が、請求項12に記載の薄膜半導体を含む有機発光素子である、請求項11に記載の製品。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2008年2月5日に出願の米国仮特許出願整理番号第61/026,322号；2008年2月5日に出願の第61/026,311号；2008年5月2日に出願の第61/050,010号；2008年8月12日に出願の第61/088,236号、2008年8月12日に出願の第61/088,246号；2008年8月12日に出願の第61/088,215号；及び2008年11月7日に出願の第61/112,478号に対する優先権及びそれらの利益を主張するものであって、それらの各々の開示

50

内容全体が、参考として本明細書で援用される。

【0002】

背景技術

有機薄膜トランジスタ（O TFT）、有機発光トランジスタ（OLET）、有機発光ダイオード（OLED）、プリントブル回路、有機光起電性（OPV）素子、電気化学キャパシタ、センサ等の新世代の光電子素子は、有機半導体上にそれらの能動部品として構築される。トランジスタ／回路動作に必要となる大きい電荷担体移動度（ μ ）やOLED／OPV動作に必要な効率的な励起子形成／分裂等の高い素子効率を可能にするためには、 p 型及び n 型有機半導体材料の両方が利用可能であることが望ましい。更に、これらの有機半導体に基づく素子は、周囲条件において充分な安定性を示すべきであり、費用効果がよい方法で処理可能であるべきである。 10

【0003】

幾つかの p チャネル分子半導体及び n チャネル分子半導体は、許容し得る素子性能及び安定性を達成した。例えば、一定のアセン、オリゴチオフェン（ p チャネル）及びペリレン（ n チャネル）に基づくO TFTは、周囲条件において約 $0.5 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 超の担体移動度（ $\mu' s$ ）を示すことができる。しかし、分子半導体は、典型的にはポリマー半導体よりも処理性が容易でなく、多くの場合、溶液粘度の要件のため印刷方法を介して処理することができない。

【0004】

従って、本技術分野は、新規なポリマー半導体、特に周囲条件において良好な安定性、処理性及び／又は電荷輸送特性を有するものを所望する。 20

【0005】

要約

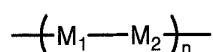
上記に鑑みて、本教示は、上記で概説したものを含む先行技術の各種の欠陥及び欠点に對処し得るナフタレン系半導体ポリマーを提供するものである。また、これらのポリマーの製造及び使用のための関連素子及び関連方法も提供される。本ポリマーは、周囲条件における優れた電荷輸送特性、化学的安定性、低温処理性、共通溶媒における大きな溶解性、処理多用性（例えば印刷適性）等の特性を示すことができる。その結果、半導体層として本ポリマーの内の1種以上を組み込む薄膜トランジスタ等の電界効果素子は、周囲条件における高性能を示すことができ、例えば、大きな電子移動度、低閾値電圧及び高電流オン／オフ比の内の1つ以上を示す。同様に、OPV、OLET、OLED等の他の有機半導体に基づく素子は、本明細書に記載されるポリマー材料を使用して効率的に製造され得る。 30

【0006】

一般に、本教示は、

式：

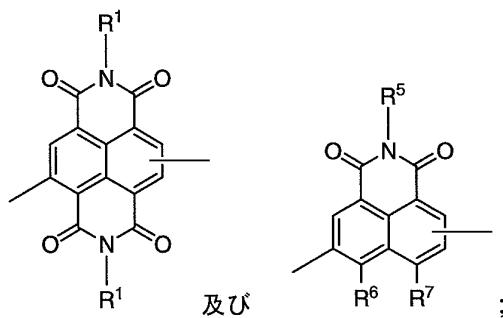
【化1】



[式中、

M_1 は：

【化2】

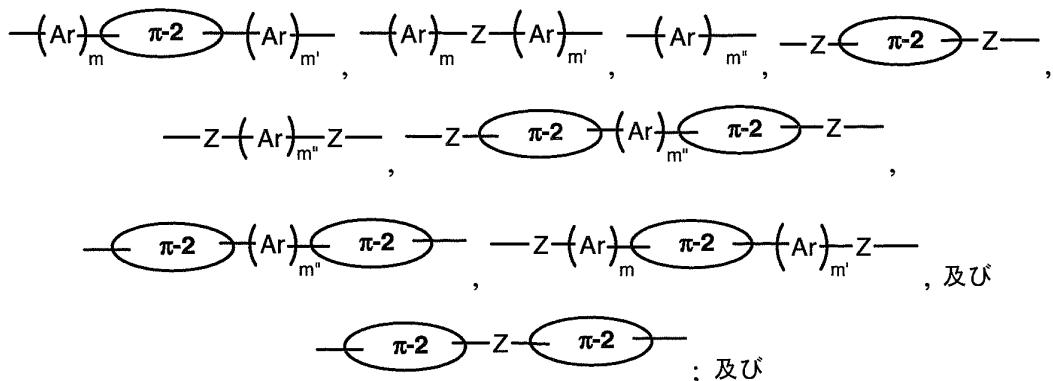


10

から選択される場合により置換されたナフタレンイミドであり；

M₂ は：

【化3】



20

から選択される式を有し；且つ

n は、2 以上の整数であり；

ここで R¹、R⁵、R⁶、R⁷、-2、Ar、Z、m、m' 及び m''' は、本明細書に定義される通りである] によって表され得るポリマーを提供する。

【0007】

また、本教示は、かかるポリマー及び半導体材料並びに本明細書に開示されるポリマー及び半導体材料を組み込む各種の組成物、複合物及び素子の製造方法をも提供する。

30

【0008】

本教示の上記並びに他の特徴及び効果は、以下の図、説明、実施例及び請求項からより完全に理解されるであろう。

【0009】

図面の簡単な説明

以下に記載する図面が例示目的だけのためであることを理解するべきである。図面は、一般に本教示の原理を例示することに重点を置くものであって、必ずしも一定の縮尺であるというわけではない。図面は、いかなる形であれ本教示の範囲を限定することを意図するものではない。

40

【0010】

図1は、本ポリマーの2つの実施態様についてのサイクリックボルタモグラム、即ちP (NDI2OD-T2) (上) 及びP (NDI1MH-T2) (下) を示し、ポリマーは、内部標準としてのフェロセンによりv = 80 mV s⁻¹ の走査速度でTFH-TBAPF6電解質溶液中で対向電極としての銀により直径0.4 mmのPt作用電極上に成膜する(0.54 V対 SCE)。

【0011】

図2は、本ポリマーの2つの実施態様についてのサイクリックボルタモグラム、即ちP (NDI2EH-T2) (上) 及びP (NDI2EH-T1) (下) を示し、ポリマーは、内部標準としてのフェロセンによりv = 80 mV s⁻¹ の走査速度でTFH-TBAP

50

F 6 電解質溶液中で対向電極としての銀により直径 0.4 mm の Pt 作用電極上に成膜する (0.54 V 対 SCE)。

【0012】

図 3 は、本ポリマーの 2 つの実施態様についてのサイクリックボルタモグラム、即ち P (NDI2OD-TZ2) (上) 及び P (NDI2OD-T4) (下) を示し、ポリマーは、内部標準としてのフェロセンにより $v = 80 \text{ mV s}^{-1}$ の走査速度で TFT-TBA P F 6 電解質溶液中で対向電極としての銀により直径 0.4 mm の Pt 作用電極上に成膜する (0.54 V 対 SCE)。

【0013】

図 4 は、溶液 (CHCl₃) 中における本ポリマーの 2 つの実施態様の紫外可視スペクトル、即ち P (NDI2OD-T2) (上) 及び P (NDI1MH-T2) (下) を示す。

10

【0014】

図 5 は、溶液 (CHCl₃) 中における本ポリマーの 2 つの実施態様の紫外可視スペクトル、即ち P (NDI2EH-T2) (上) 及び P (NDI2EH-T1) (下) を示す。

【0015】

図 6 は、溶液 (CHCl₃) 中における本ポリマーの 2 つの実施態様の紫外可視スペクトル、即ち P (NDI2OD-TZ2) (上) 及び P (NDI2OD-T4) (下) を示す。

20

【0016】

図 7 は、薄膜トランジスタの 4 種の異なる構成：ボトムゲートトップコンタクト (左上)、ボトムゲートボトムコンタクト (右上)、トップゲートボトムコンタクト (左下) 及びトップゲート・トップコンタクト (右下) を示し；それらの各々は、本教示のポリマーを組み込むために使用され得る。

【0017】

図 8 は、薄膜半導体としてスピニコートした P (NDI2OD-T2) 並びにゲート誘電体としてそれぞれ SiO₂ (左) 及び ActivInk (商標) D1100 (右) (第 2 表の項目 1 及び 2) を組み込む 4 つのボトムゲートトップコンタクト (BGTC) TFT についての代表的な伝達特性を示す。点線及び実線は、同じ組成物の 2 種の異なる素子を表し、素子性能の再現性を示す。

30

【0018】

図 9 は、Si-SiO₂ 基板上の本教示のスピニコーティングポリマー (例えば P (NDI2OD-T2)) により得られ、示された温度で 1 時間アニールされた膜の代表的な 2 XRD 走査を示す。

【0019】

図 10 は、周囲条件下でスピニコーティングによる本教示のポリマー (即ち、P (NDI2OD-T2)) と ActivInk (商標) D2200 (厚さ d) 層とを組み込む代表的 TFT 素子の性能及び安定性を示す。特に、図 10 a は、ガラス上の代表的 TGBC 素子についての V_{SG} の関数としての典型的な電流電圧出力プロットを示す (第 2 表の項目 3)。図 10 b は、図 10 a の低 V_{SD} 領域の拡大図を示す。図 10 c は、製造直後並びに製造の 9 及び 16 週間後に測定されたガラス上の代表的 TGBC 素子についての電流対 V_{SG} の典型的な TFT 伝送プロットを示す (第 2 表の項目 3)。図 10 d は、PET 上の代表的 TGBC 素子についての電流対 V_{SG} の典型的な TFT 伝送プロットを示す (第 2 表の項目 4)。図 10 e は、約 120 nm の厚さの誘電層を有する PET 上の代表的 TGBC 素子についての電流対 V_{SG} の典型的な TFT 伝送プロットを示す。図 10 f は、ガラス上の TGBC TFT アレイについての代表的トランジスタ性能パラメータ対時間のプロットを示す。図 10 g は、PET 上の TGBC TFT アレイについての代表的電子移動度対相対湿度のプロットを示す (第 2 表の項目 4)。

40

【0020】

50

図11は、P E T / A u 基板上の各種の溶液処理技術を用いて製造されたポリマー膜 / 素子についてのT G B C T F T性能を示す。図11aは、異なる厚さの誘電層及び半導体層を有する各種のグラビア印刷されたT G B C T F Tの電流対担体密度($N_{i n d}$)の代表的T F T伝送プロットを示す(第2表の項目5~9及び11)。図11bは、代表的なスピンドルコートされた(四角)及びグラビア印刷された(星)T G B C素子についての電流対 $V_{S G}$ の代表的T F T伝送プロットを示す(第2表の項目4及び8)。図11cは、代表的な完全にグラビア印刷されたT G B C素子についての電流対 $V_{S G}$ の代表的T F T伝送プロットを示す(第2表の項目12及び13)。

【0021】

図12は、製造から6週間後に測定された代表的な全てグラビア印刷された(半導体及び誘電層の両方はグラビア印刷された)T G B C T F Tについてのフォワード及びリバース走査についての代表的な伝達特性を示す(第2表の項目12及び13)。点線は、ゲート漏れ電流を示す。この素子は、新たに試験された素子(約 $0.45 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$)と同等の約 $0.46 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の移動度を示す。

10

【0022】

図13は、図13aは、本教示のポリマー(例えば、P (N D I 2 O D - T 2))のグラビア印刷により製造されたインバータの静止スイッチング特性を示す。図13bは、対応する素子の典型的な利得のプロットを示す。図13cは、本教示のポリマー(例えば、P (N D I 2 O D - T 2))を使用してスピンドルコーティングにより製造されたインバータの静止スイッチング特性を示す。図13dは、本教示のポリマー(例えば、P (N D I 2 O D - T 2))を使用してスピンドルコーティングにより製造されたインバータの代表的な利得を示す。

20

【0023】

図14は、本教示のポリマー(即ち、P (N D I 2 O D - T Z 2))から製造されたスピンドルコーティングされた半導体層を組み込むT G B C T F Tについての代表的な伝送及び出力プロットを示す。

【0024】

図15は、本教示のポリマー(即ち、P (N D I 2 O D - T 1))から製造されたスピンドルコーティングされた半導体層を組み込むT G B C T F Tについての代表的な伝送及び出力プロットを示す。

30

【0025】

図16は、本教示のポリマー(即ち、P (N D I 2 O D - T V T)、n型)から製造されたスピンドルコーティングされた半導体層を組み込むT G B C T F Tについての代表的な伝送及び出力プロットを示す。

【0026】

図17は、供与体及び/又は受容体材料として本教示の1種以上のポリマーを組み込むことができるバルク-ヘテロ接合有機光起電力素子(太陽電池としても知られている)の代表的構造を示す。

【0027】

図18は、電子輸送材料及び/又は電子放射材料及び/又は正孔輸送材料として本教示の1種以上のポリマーを組み込むことができる有機発光素子の代表的構造を示す。

40

【0028】

詳細な説明

本教示は、1種以上のナフタレン系半導体ポリマーを含む有機半導体材料及びに関連の組成物、複合物及び/又は素子を提供するものである。本教示のポリマーは、電界効果素子における高担体移動度及び/又は良好な電流変調特性、光起電力素子における光吸収/電荷分離、及び/又は発光素子における電荷輸送/再結合/発光等の半導体挙動を示すことができる。更に、本ポリマーは、周囲条件における溶液処理性及び/又は良好な安定性(例えば空気安定性)等の一定の処理効果を有することができる。本教示のポリマーを使用してp型半導体材料又はn型半導体材料のいずれかを製造することができ、更に前記材

50

料を使用して電界効果トランジスタ、単極回路、相補型回路、光起電力素子及び発光素子を含む各種の有機電子品、構造及び素子を製造することができる。

【0029】

従って、本教示の一態様は、半導体活性を有するポリマーと、これらのポリマーから製造される半導体材料とを提供するものである。更に具体的には、前記ポリマーは、芳香族イミドを含む第1の反復単位（モノマーA、M₁）と1個以上の環状部分を含む第2の反復単位（モノマーB、M₂）とを含むA-Bコポリマーであり得る。各種の実施態様において、モノマーA及びモノマーBの両方は、芳香族或いは高度に共役した環状（炭素環状又は複素環状）部分を含むことができ、かかる環状部分は、場合により1個以上の電子求引性基又は電子供与性基で置換又は官能化され得る。モノマーA及びBの対形成、モノマーAのイミド位置での官能化、いずれかのモノマー上の任意の更なる官能化は、以下の要件：1) 空気中における半導体処理のための電子吸引能及び安定した電荷輸送作用；2) モノマーA及びBの電子構造に依存する多数担体型の変調；3) 位置規則性ポリマーを生じさせる可能性のある重合の位置化学；4) ポリマー鎖のコア平面性及び直線性；5) 共役コアの更なる官能化の能力；6) 溶液処理のためのポリマーの溶解性の増加の可能性；7) 強い-相互作用/分子間電子結合の達成；及び8) 電子不足（受容体）及び電子過剰（供与体）A-B又はB-A反復単位の電子供与体-受容体結合を介したバンドギャップ変調、の内の1つ以上に影響を受ける可能性がある。得られたポリマー及び関連方法を用いて、関連の素子（例えば、有機電界効果トランジスタ、発光トランジスタ、太陽電池等）の性能を高めることができる。

10

20

【0030】

更に具体的には、本ポリマーのモノマーAは、一般に、場合により置換（コア置換及び/又はイミド置換）されたナフタレンジイミド又はモノイミドを含むが、一方でモノマーBは、一般に、1個以上の場合により置換された芳香族（或いは共役）単環状部分を含む。特定の実施態様において、モノマーBは、1個以上の単環状部分の他に1個以上のリンカー及び/又は1個以上の多環状部分を含むことができる。各種の実施態様において、モノマーBは、全体として高度な共役系を含むことができる。また、本教示は、モノマーAのホモポリマーにも関する。

【0031】

本明細書の全体に亘って、組成物が、特定の成分を有する（having）、含む（including）又は含む（comprising）として記載される場合、或いは方法が、特定の方法工程を有する、含む又は含むとして記載される場合、本教示の組成物はまた、列挙された成分から本質的に成り又は成り、且つ、本教示の方法はまた、列挙された方法工程から本質的に成る又は成ると考えられる。

30

【0032】

本明細書において、元素又は成分が、列挙された元素又は成分の一覧に含まれる及び/又はから選択されると考えられる場合、元素又は成分は、列挙された元素又は成分のいずれか1種あり得、且つ、列挙された元素又は成分の内の2種以上から成る群から選択され得ることを理解するべきである。更に、本明細書に記載される元素及び/又は組成物の特徴、装置又は方法は、本明細書において明示的であるにせよ默示的であるにせよ、本教示の趣旨及び範囲から逸脱することなく、様々な方法で組み合わせることが可能であることを理解するべきである。

40

【0033】

一般に、「含む（include）」、「含む（includes）」、「含む（including）」、「有する（have）」、「有する（has）」又は「有する（having）」という用語の使用は、特記しない限りオープンエンド及び非限定的であると理解されるべきである。

【0034】

本明細書における単数の使用は、特記しない限り複数を含む（及びその逆も同じ）。更に、「約」という用語の使用が定量値の前にある場合、本教示はまた、特記しない限り特

50

定の定量値 자체をも含む。本明細書で用いられる場合、「約」という用語は、特に明記又は推定しない限り公称値から $\pm 10\%$ の偏差を指す。

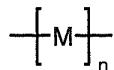
【0035】

本教示が実施可能なままである限り、工程の順序又は一定の活動を行う順序は重要でないことを理解するべきである。更に、2つ以上の工程又は活動は、同時に行うことが可能である。

【0036】

本明細書で用いられる場合、「ポリマー」又は「ポリマー化合物」は、共有化学結合により連結される複数の1個以上の反復単位を含む分子（例えば高分子）を指す。ポリマーは、一般式：

【化4】



[式中、Mは反復単位又はモノマーであり、及びnはポリマー中のMの数である]により表すことが可能である。例えば、nが3である場合、上記のポリマーは：

M - M - M

であると理解される。ポリマー又はポリマー化合物は、1種の反復単位のみ、並びに、2種以上の異なる反復単位を有することができる。前者の場合、ポリマーは、ホモポリマーと呼ばれ得る。後者の場合、とりわけポリマーが化学的に著しく異なる反復単位を含む場合に「コポリマー」又は「コポリマー化合物」という用語が代わりに使用され得る。ポリマー又はポリマー化合物は、直鎖状又は分枝鎖状であり得る。分枝鎖状ポリマーは、樹枝状ポリマー、例えば、デンドリマ化ポリマー、超分枝鎖状ポリマー、ラジカルポリマー（ボトルラジカルとも呼ばれる）等を含むことができる。特記しない限り、コポリマーの反復単位の構築は、頭-尾、頭-頭、又は尾-尾であり得る。更に、特記しない限り、コポリマーは、ランダムコポリマー、交互コポリマー又はブロックコポリマーであり得る。

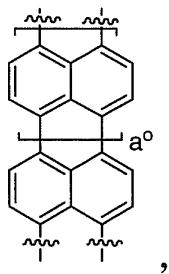
【0037】

本明細書で用いられる場合、「環状部分」は、1個以上の（例えば1~6個）の炭素環又は複素環を含むことができる。環状部分は、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基であり得（即ち、飽和結合のみを含むことができるか、又は、芳香族性に関係なく1個以上の不飽和結合を備えることができ）、各々は、例えば3~24個の環原子を含み、本明細書に記載されるように場合により置換され得る。実施態様において、環状部分が「単環状部分」である場合、「単環状部分」は、3~14員芳香族環又は非芳香族環、炭素環又は複素環を含むことができる。単環状部分は、例えばフェニル基或いは5又は6員環ヘテロアリール基を含むことができ、それらの各々は、本明細書に記載されるように場合により置換され得る。実施態様において、環状部分が「多環状部分」である場合、「多環状部分」は、互いに縮合した（即ち、共通の結合を共有する）及びノ又はスピロ原子又は1個以上の架橋原子を介して互いに連結した2個以上の環を含むことができる。多環状部分は、8~24員芳香族環又は非芳香族環、炭素環又は複素環、例えばC_{8~24}アリール基又は8~24員環ヘテロアリール基を含むことができ、それらの各々は、本明細書に記載されるように場合により置換され得る。

【0038】

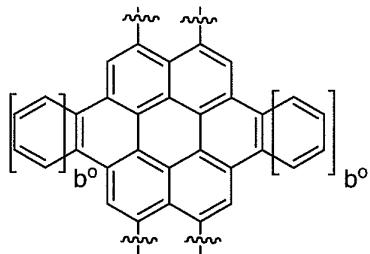
本明細書で用いられる場合、「縮合環」又は「縮合環部分」は、環の内の少なくとも1つが芳香族であり、且つ、かかる芳香族環（炭素環又は複素環）が、芳香族又は非芳香族並びに炭素環式又は複素環式であり得る少なくとも1個の他の環と共に結合を有する少なくとも2個の環を有する多環状系を指す。これらの多環状系は、高度に共役であり得、且つ、式：

【化5】



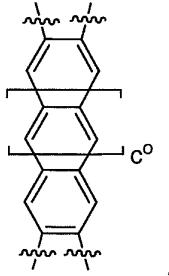
[式中、 a^0 は、0～3の範囲の整数で得る]を有するリレン(又は1個以上のヘテロ原子を含むそれらの類似体)；式：

【化6】



[式中、 b^0 は、0～3の範囲の整数であり得る]を有するコロネン(又は1個以上のヘテロ原子を含むそれらの類似体)；式：

【化7】



[式中、 c^0 は、0～4の範囲の整数であり得る]を有する直鎖状アセン(又は1個以上のヘテロ原子を含むそれらの類似体)等の多環式芳香族炭化水素を含むことができる。縮合環部分は、本明細書に記載されるように場合により置換され得る。

【0039】

本明細書で用いられる場合、「ハロ」又は「ハロゲン」は、フルオロ、クロロ、ブロモ及びヨードを指す。

【0040】

本明細書で用いられる場合、「オキソ」は、二重結合酸素(即ち、=O)を指す。

【0041】

本明細書で用いられる場合、「アルキル」は、直鎖状又は分枝鎖状飽和炭化水素基を指す。アルキル基の例としては、メチル(Me)、エチル(Et)、プロピル(例えば、n-プロピル及びイソ-プロピル)、ブチル(例えば、n-ブチル、イソ-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル)、ペンチル基(例えば、n-ペンチル、イソ-ペンチル、ネオペンチル)、ヘキシル基等が挙げられる。各種の実施態様において、アルキル基は、1～40個の炭素原子(即ち、C₁～C₄₀アルキル基)、例えば1～20個の炭素原子(即ち、C₁～C₂₀アルキル基)を有することができる。幾つかの実施態様において、アルキル基は、1～6個の炭素原子を有することができ、「低級アルキル基」と呼ぶことができる。低級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基(例えば、n-ブロピル及びイソ-ブロピル)、ブチル基(例えば、n-ブチル、イソ-ブチル、sec-

10

20

30

40

50

ブチル、*tert*-ブチル)が挙げられる。幾つかの実施態様において、アルキル基は、本明細書に記載されるように置換され得る。一般に、アルキル基は、別のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基により置換されない。

【0042】

本明細書で用いられる場合、「ハロアルキル」は、1個以上のハロゲン置換基を有するアルキル基を指す。各種の実施態様において、ハロアルキル基は、1~40個の炭素原子(即ち、C_{1~40}ハロアルキル基)、例えば1~20個の炭素原子(即ち、C_{1~20}ハロアルキル基)を有することができる。ハロアルキル基の例としては、CF₃、C₂F₅、CHF₂、CH₂F、CCl₃、CHCl₂、CH₂Cl、C₂Cl₅等が挙げられる。ペルハロアルキル基、即ち水素原子の全てがハロゲン原子により置換されるアルキル基(例えば、CF₃及びC₂F₅)は、「ハロアルキル」の定義の中に含まれる。例えば、C_{1~40}ハロアルキル基は、式-C_zH_{2z+1-t}X⁰_t[式中、X⁰は、各場合において、F、Cl、Br又はIであり、zは、1~40の範囲の整数であり、tは、1~81の範囲の整数であるが、但し t は 2z + 1 以下である]を有することができる。ペルハロアルキル基でないハロアルキル基は、本明細書に記載されるように置換され得る。

【0043】

本明細書で用いられる場合、「アルコキシ」は、-O-アルキル基を指す。アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基(例えば、n-プロポキシ基及びイソプロポキシ基)、*t*-ブトキシ基、ペントキシル基、ヘキソキシル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。-O-アルキル基の中のアルキル基は、本明細書に記載されるように置換され得る。

【0044】

本明細書で用いられる場合、「アルキルチオ」は、-S-アルキル基(幾つかの場合において、-S(O)_w-アルキル[式中、wは0である]として表される)を指す。アルキルチオ基の例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基(例えば、n-プロピルチオ基及びイソプロピルチオ基)、*t*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。-S-アルキル基の中のアルキル基は、本明細書に記載されるように置換され得る。

【0045】

本明細書で用いられる場合、「アリールアルキル」は、定義された化学構造にアリールアルキル基がアルキル基を介して共有結合する-アルキル-アリール基を指す。アリールアルキル基は、-Y-C_{6~14}アリール基(Yは本明細書で定義される通りである)の定義の中にある。アリールアルキル基の例は、ベンジル基(-CH₂-C₆H₅)である。アリールアルキル基は、場合により置換され得、即ちアリール基及び/又はアルキル基は、本明細書に開示されるように置換され得る。

【0046】

本明細書で用いられる場合、「アルケニル」は、1個以上の炭素-炭素二重結合を有する直鎖状又は分枝鎖状アルキル基を指す。アルケニル基の例としては、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ブタジエニル基、ペンタジエニル基、ヘキサジエニル基等が挙げられる。1個以上の炭素-炭素二重結合は、内部(例えば、2-ブテンにおける)又は末端(例えば、1-ブテンにおける)にある可能性がある。各種の実施態様において、アルケニル基は、2~40個の炭素原子(即ち、C_{2~40}アルケニル基)、例えば2~20個の炭素原子(即ち、C_{2~20}アルケニル基)を有することができる。幾つかの実施態様において、アルケニル基は、本明細書に記載されるように置換され得る。一般に、アルケニル基は、別のアルケニル基、アルキル基又はアルキニル基により置換されない。

【0047】

本明細書で用いられる場合、「アルキニル」は、1個以上の炭素-炭素三重結合を有する直鎖状又は分枝鎖状アルキル基を指す。アルキニル基の例としては、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル等が挙げられる。1個以上の炭素-炭素三重結合

10

20

40

50

合は、内部（例えば、2-ブチンにおける）又は末端（例えば、1-ブチンにおける）にある可能性がある。各種の実施態様において、アルキニル基は、2~40個の炭素原子（即ち、C_{2~40}アルキニル基）、例えば2~20個の炭素原子（即ち、C_{2~20}アルキニル基）を有することができる。幾つかの実施態様において、アルキニル基は、本明細書に記載されるように置換され得る。一般に、アルキニル基は、別のアルキニル基、アルキル基又はアルケニル基により置換されない。

【0048】

本明細書で用いられる場合、「シクロアルキル」は、環化したアルキル基、アルケニル基及びアルキニル基を含む非芳香族炭素環基を指す。各種の実施態様において、シクロアルキル基は、3~24個の炭素原子、例えば3~20個の炭素原子（例えば、C_{3~14}シクロアルキル基）を有することができる。シクロアルキル基は、単環式（例えばシクロヘキシル）又は多環式（例えば、縮合、架橋及び/又はスピロ環系を含む）であり得、ここで炭素原子は環系の内部又は外部に位置する。シクロアルキル基の任意の適切な環位置は、定義された化学構造に共有結合することができる。シクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロヘプタトリエニル基、ノルボルニル基、ノルピニル基、ノルカリル基、アダマンチル基、スピロ[4.5]デカニル基、並びにそれらの同族体、異性体等が挙げられる。幾つかの実施態様において、シクロアルキル基は、本明細書に記載されるように置換され得る。

【0049】

本明細書で用いられる場合、「ヘテロ原子」は、炭素や水素以外の任意の元素の原子を指し、例えば、窒素、酸素、ケイ素、硫黄、リン及びセレンを含む。

【0050】

本明細書で用いられる場合、「シクロヘテロアルキル」は、O、S、Se、N、P及びSiから選択される少なくとも1種の環ヘテロ原子（例えば、O、S及びN）を含み、且つ、場合により1個以上の二重結合又は三重結合を含む非芳香族シクロアルキル基を指す。シクロヘテロアルキル基は、3~24個の環原子、例えば3~20個の環原子（例えば、3~14員環シクロヘテロアルキル基）を有することができる。シクロヘテロアルキル環における1個以上のN、P、S又はSe原子（例えば、N又はS）は、酸化され得る（例えば、モルホリンN-オキシド、チオモルホリンS-オキシド、チオモルホリンS₂-ジオキシド）。幾つかの実施態様において、シクロヘテロアルキル基の窒素原子又はリン原子は、置換基、例えば、水素原子、アルキル基、又は本明細書に記載される通りの他の置換基を担持することができる。また、シクロヘテロアルキル基は、1個以上のオキソ基、例えばオキソピペリジル、オキソオキサゾリジル、ジオキソ-(1H, 3H)-ピリミジル、オキソ-2(1H)-ピリジル等を含むこともできる。シクロヘテロアルキル基の例としては、とりわけ、モルホリニル、チオモルホリニル、ピラニル、イミダゾリジニル、イミダゾリニル、オキサゾリジニル、ピラゾリジニル、ピラゾリニル、ピロリジニル、ピローリニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチオフェニル、ピペリジニル、ピペラジニル等が挙げられる。幾つかの実施態様において、シクロヘテロアルキル基は、本明細書に記載されるように置換され得る。

【0051】

本明細書で用いられる場合、「アリール」は、2個以上の芳香族炭化水素環が共に縮合する（即ち、共通する結合を有する）か、又は、少なくとも1個の芳香族単環式炭化水素環が1個以上のシクロアルキル環及び/又はシクロヘテロアルキル環に縮合する芳香族単環式炭化水素環系又は多環状系を指す。アリール基は、多数の縮合環を含み得るその環系の中に6~24個の炭素原子を有することができる（例えば、C_{6~20}アリール基）。幾つかの実施態様において、多環式アリール基は、8~24個の炭素原子を有することができる。アリール基の任意の適切な環位置は、定義された化学構造に共有結合することができる。芳香族炭素環だけを有するアリール基の例としては、フェニル、1-ナフチル（二環式）、2-ナフチル（二環式）、アントラセニル（三環式）、フェナントレニル（三

10

20

30

40

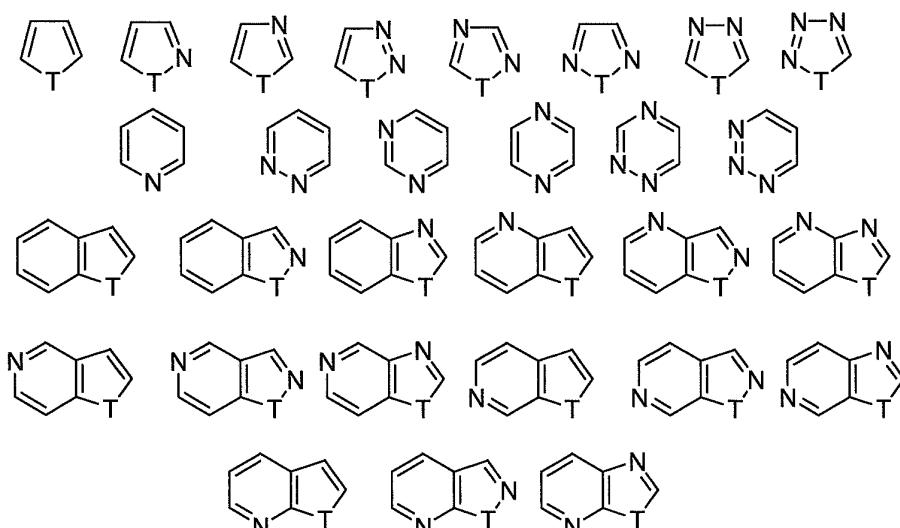
50

環式)、ペンタセニル(五環式)等の基が挙げられる。少なくとも1個の芳香族炭素環が1個以上のシクロアルキル環及び/又はシクロヘテロアルキル環に縮合する多環状系の例としては、とりわけ、シクロペタンのベンゾ誘導体(即ち、5,6-二環式シクロアルキル/芳香族環系であるインダニル基)、シクロヘキサン(即ち、6,6-二環式シクロアルキル/芳香族環系であるテトラヒドロナフチル基)、イミダゾリン(即ち、5,6-二環式シクロヘテロアルキル/芳香族環系であるベンズイミダゾリニル基)、ピラン(即ち、6,6-二環式シクロヘテロアルキル/芳香族環系であるクロメニル基)が挙げられる。アリール基の他の例としては、ベンゾジオキサニル基、ベンゾジオキソリル基、クロマニル基、インドリニル基等が挙げられる。幾つかの実施態様において、アリール基は、本明細書に記載されるように置換され得る。幾つかの実施態様において、アリール基は、1個以上のハロゲン置換基を有することができ、「ハロアリール」基と呼ばれ得る。ペルハロアリール基、即ち水素原子の全てがハロゲン原子により置換されるアリール基(例えば、-C₆F₅)は、「ハロアリール」の定義の中に含まれる。特定の実施態様において、アリール基は、別のアリール基で置換され、ビアリール基と呼ばれ得る。ビアリール基におけるアリール基の各々は、本明細書に開示されるように置換され得る。10

【0052】

本明細書で用いられる場合、「ヘテロアリール」は、酸素(O)、窒素(N)、硫黄(S)、ケイ素(Si)及びセレン(Se)から選択される少なくとも1個の環ヘテロ原子を含む芳香族単環式環系を指すか、或いは、環系中に存在する環の内の少なくとも1つが芳香族であり、且つ、少なくとも1個の環ヘテロ原子を含む多環状系を指す。多環式ヘテロアリール基としては、共に縮合する2個以上のヘテロアリール環を有するもの、並びに、1個以上の芳香族炭素環、非芳香族炭素環及び/又は非芳香族シクロヘテロアルキル環に縮合する少なくとも1個の単環式ヘテロアリール環を有するものが挙げられる。ヘテロアリール基は、概して、例えば、5~24個の環原子を有することができ、且つ、1~5個の環ヘテロ原子を含むことができる(即ち、5~20員環ヘテロアリール基)。ヘテロアリール基は、安定な構造となる任意のヘテロ原子又は炭素原子で定義された化学構造に結合することができる。一般に、ヘテロアリール環は、O-O、S-S又はS-O結合を含まない。しかし、ヘテロアリール基における1個以上のN原子又はS原子は、酸化され得る(例えば、ピリジンN-オキシド、チオフェンS-オキシド、チオフェンS,S-ジオキシド)。ヘテロアリール基の例としては、例えば、以下に示される5又は6員単環式環系及び5~6員二環式環系:20

【化8】



[式中、Tは、O、S、NH、N-アルキル、N-アリール、N-(アリールアルキル)(例えば、N-ベンジル)、SiH₂、SiH(アルキル)、Si(アルキル)₂、SiH(アリールアルキル)、Si(アリールアルキル)₂又はSi(アルキル)(アリール)40

アルキル)である]が挙げられる。かかるヘテロアリール環の例としては、ピロリル基、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、イソチアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、イソオキサゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、キノリル基、2-メチルキノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、キナゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、ベンズイソオキサゾリル基、ベンゾオキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、シンノリニル基、1H-インダゾリル基、2H-インダゾリル基、インドリジニル基、イソベンゾフリル基、ナフチリジニル基、フタラジニル基、ブテリジニル基、ブリニル基、オキサゾロピリジニル基、チアゾロピリジニル基、イミダゾピリジニル基、フロピリジニル基、チエノピリジニル基、ピリドピリミジニル基、ピリドピラジニル基、ピリドピリダジニル基、チエノチアゾリル基、チエノオキサゾリル基、チエノイミダゾリル基等が挙げられる。ヘテロアリール基の更なる例としては、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインドリル基、テトラヒドロキノリニル基、ベンゾチエノピリジニル基、ベンゾフロピリジニル基等が挙げられる。幾つかの実施態様において、ヘテロアリール基は、本明細書に記載されるように置換され得る。

【0053】

本教示のポリマーは、本明細書において他の2つの部分と共有結合を形成し得る連結基であると定義される「二価基」を含むことができる。例えば、本教示のポリマーは、二価のC₁₋₂₀アルキル基(例えば、メチレン基)、二価のC₂₋₂₀アルケニル基(例えば、ビニル基)、二価のC₂₋₂₀アルキニル基(例えば、エチニル基)、二価のC₆₋₁₄アリール基(例えば、フェニルイル基)；二価の3~14員環シクロヘテロアルキル基(例えば、ピロリジル)及び/又は二価の5~14員環ヘテロアリール基(例えば、チエニル基)を含むことができる。一般に、化学基(例えば、-Ar-)は、その基の前後に2つの結合を含むことにより二価であると理解される。

【0054】

全ての一般的な種類の置換基を反映する数百の最も一般的な置換基の電子供与性又は電子吸引性が決定され、定量され、公開された。電子供与性及び電子吸引性の最も一般的な定量化は、ハメット 値に関する。水素はゼロのハメット 値を有するが、一方で他の置換基は、それらの電子求引性又はまたは電子供与性に対して直接的に正又は負に増加するハメット 値を有する。負のハメット 値を有する置換基は電子供与性であると考えられるが、一方で正のハメット 値を有するものは電子吸引性であると考えられる。Lang e's Handbook of Chemistry, 12th ed., McGraw Hill, 1979年, 第3-12表, 第3-134~3-138頁を参照すること。それは、多数の一般に生じる置換基についてのハメット 値の一覧を示しており、参考として本明細書で援用される。

【0055】

「電子受容基」という用語は、本明細書において「電子受容体」及び「電子求引性基」と同義的に使用され得ることを理解するべきである。特に、「電子求引性基」(「EWG」)又は「電子受容基」又は「電子受容体」は、それ自体に電子を吸引する官能基を指し、分子中に同じ位置を占める場合、1個超の水素原子である。電子求引性基の例としては、ハロゲン又はハロ(例えば、F、C1、Br、I)、-NO₂、-CN、-NC、-S(R⁰)₂⁺、-N(R⁰)₃⁺、-SO₃H、-SO₂R⁰、-SO₃R⁰、-SO₂NHR⁰、-SO₂N(R⁰)₂、-COOH、-COR⁰、-COOR⁰、-CONH⁰、-CON(R⁰)₂、C₁₋₄ハロアルキル基、C₆₋₁₄アリール基、5~14員環の電子不足のヘテロアリール基が挙げられるが、これらに限定されるものではなく；ここでR⁰は、C₁₋₂₀アルキル基、C₂₋₂₀アルケニル基、C₂₋₂₀アルキニル基、C₁₋₂₀ハロアルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、C₆₋₁₄アリール基、C₃₋₁₄シクロアルキル基、3~14員環シクロヘテロアルキル基及び5~14員環ヘテ

10

20

30

40

50

ロアリール基であり、それらの各々は、本明細書に記載されるように場合により置換され得る。例えば、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{1-20} ハロアルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、 C_{6-14} アリール基、 C_{3-14} シクロアルキル基、3~14員環シクロヘテロアルキル基及び5~14員環ヘテロアリール基の各々は、場合により1~5個の小さい電子求引性基、例えば、F、Cl、Br、-NO₂、-CN、-NC、-S(R⁰)₂⁺、-N(R⁰)₃⁺、-SO₃H、-SO₂R⁰、-SO₃R⁰、-SO₂NHR⁰、-SO₂N(R⁰)₂、-COOH、-COR⁰、-COOR⁰、-CONHR⁰、-CON(R⁰)₂で置換され得る。

【0056】

「電子供与性基」という用語は、本明細書において「電子供与体」と同義的に使用され得ることを理解するべきである。特に、「電子供与性基」又は「電子供与体」は、電子を隣接する原子に供与する官能基を指し、分子中に同じ位置を占める場合、1個超の水素原子である。電子供与性基の例としては、-OH、-OR⁰、-NH₂、-NHR⁰、-N(R⁰)₂、5~14員環の電子過剰のヘテロアリール基が挙げられるが、ここでR⁰は、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{6-14} アリール基、又は C_{3-14} シクロアルキル基である。

【0057】

各種の非置換ヘテロアリール基は、電子過剰（又は過剰）又は電子不足（又は不足）であると記載され得る。かかる分類は、ベンゼンにおける炭素原子と比較した各環原子上の平均電子密度に基づく。電子過剰系の例としては、フラン、ピロール、チオフェン等の1個のヘテロ原子を有する5員環ヘテロアリール基；ベンゾフラン、ベンゾピロール、ベンゾチオフェン等のそれらのベンゾ縮合した対応物が挙げられる。電子不足系の例としては、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン等の1個以上のヘテロ原子を有する6員環ヘテロアリール基；並びにキノリン、イソキノリン、キノキサリン、シンノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、フェナントリジン、アクリジン、プリン等のそれらのベンゾ縮合した対応物が挙げられる。混合芳香族複素環は、環中の1個以上のヘテロ原子の種類、数及び位置に応じていずれかの種類に属することができる。Katritzky, A. R. and Lagowski, J. M., Heterocyclic Chemistry (John Wiley & Sons, New York, 1960)を参照すること。

【0058】

本明細書における各種の箇所で、モノマーA及びBの置換基は、群又は範囲において開示される。具体的には、記載が、かかる群及び範囲のメンバーのいずれの個々のサブコンビネーションをも含むことが意図される。例えば、具体的には、「 C_{1-6} アルキル」という用語は、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_1-C_6 、 C_1-C_5 、 C_1-C_4 、 C_1-C_3 、 C_1-C_2 、 C_2-C_6 、 C_2-C_5 、 C_2-C_4 、 C_2-C_3 、 C_3-C_6 、 C_3-C_5 、 C_3-C_4 、 C_4-C_6 、 C_4-C_5 及び C_5-C_6 アルキルを個別に開示することが意図される。他の例として、0~40の範囲の整数は、具体的には、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39及び40を個別に開示することが意図され、並びに1~20の範囲の整数は、具体的には、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19及び20を個別に開示することが意図される。更なる例は、「場合により1~5個の置換基で置換される」というフレーズが、具体的には、0、1、2、3、4、5、0~5、0~4、0~3、0~2、0~1、1~5、1~4、1~3、1~2、2~5、2~4、2~3、3~5、3~4及び4~5個の置換基を含み得る化学基を個別に開示することが意図されることを含む。

【0059】

本明細書に記載されるポリマーは不斉原子（キラル中心とも呼ばれる）を含むことがで

10

20

30

40

50

き、化合物の一部は2個以上の不斉原子又は不斉中心を含むことができ、それらはしかるに光学異性体（鏡像異性体）及びジアステレオマー（幾何異性体）を生じることができる。本教示は、かかる光学異性体及びジアステレオマーを含み、それらは、それらのそれぞれ分割された鏡像異性体的又はジアステレオマー的に純粋な異性体（例えば、（+）又は（-）立体異性体）及びそれらのラセミ混合物並びに鏡像異性体及びジアステレオマーの他の混合物を含む。幾つかの実施態様において、光学異性体は、例えばキラル分離、ジアステレオマー塩形成、速度論的光学分割、不斉合成を含む当業者に既知の標準手法により鏡像異性体的に濃縮された又は純粋な形態で得ることが可能である。また、本教示は、アルケニル部分（例えば、アルケン、アゾ、イミン）を含むポリマーのシス異性体及びトランス異性体をも包含する。また、本教示のポリマーが純粋形態の全ての可能な位置異性体及びそれらの混合物を包含することをも理解するべきである。幾つかの実施形態において、本ポリマーの製造は、当業者に既知の標準分離手法を用いて、例えば、カラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、擬似移動床クロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィーの内の1つ以上を用いてかかる異性体を分離する段階を含むことができる。しかし、位置異性体の混合物が、本明細書に記載される通りの、及び/又は、当業者に既知の本教示の個別の位置異性体の使用と同様に使用され得る。

【0060】

特記しない限り、ある位置異性体の記述が他のいずれの位置異性体及びいずれの位置異性体の混合物をも含むことが具体的に考えられる。

【0061】

本明細書で用いられる場合、「脱離基」（「L G」）は、例えば置換反応又は脱離反応の結果として安定した種として置換され得る荷電した又は荷電していない原子（又は原子団）を指す。脱離基の例としては、ハロゲン（例えば、Cl、Br、I）、アジド（N₃）、チオシアネート（SCN）、ニトロ（NO₂）、シアネート（CN）、水（H₂O）、アンモニア（NH₃）、スルホネート基（例えば、OSO₂-R [式中、Rは、C₁-C₁₀アルキル基及び電子求引性基から独立して選択される1~4個の基で場合により各々が置換されるC₁-C₁₀アルキル基又はC₆-C₁₄アリール基である]）、例えば、トシレート（トルエンスルホネート、OTS）、メシレート（メタンスルホネート、OMs）、プロシレート（p-プロモベンゼンスルホネート、OBs）、ノシレート（4-ニトロベンゼンスルホネート、ONs）、トリフレート（トリフルオロメタンスルホネート、OTf）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0062】

本明細書で用いられる場合、「p型半導体材料」又は「p型半導体」は、多数の電流担体として正孔を有する半導体材料を指す。幾つかの実施態様において、p型半導体材料が基板上に成膜される場合、約10⁻⁵ cm²/Vsを上回る正孔移動度が提供され得る。電界効果素子の場合、p型半導体は、約10超の電流オン/オフ比を示すこともできる。

【0063】

本明細書で用いられる場合、「n型半導体材料」又は「n型半導体」は、多数の電流担体として電子を有する半導体材料を指す。幾つかの実施態様において、n型半導体材料が基板上に成膜される場合、約10⁻⁵ cm²/Vsを上回る電子移動度が提供され得る。電界効果素子の場合、n型半導体は、約10超の電流オン/オフ比を示すこともできる。

【0064】

本明細書で用いられる場合、「電界効果移動度」は、電荷担体、例えば、p型半導体材料の場合は正孔（又は正電荷の単位）、n型半導体材料の場合は電子が、電界の影響下で材料中を移動する速度の測定値を指す。

【0065】

本明細書で用いられる場合、化合物が一定期間に亘って周囲条件、例えば空気、周囲温度、湿度に曝露される際に化合物の担体移動度又は還元電位がほぼその初期測定値で維持される場合、化合物は「周囲安定」又は「周囲条件で安定」であると考えることができる。例えば、化合物は、3日間、5日間又は10日間の期間に亘る空気、湿度及び温度を含

10

20

30

40

50

む周囲条件に対する曝露の後、その担体移動度又は還元電位がその初期値から 20 % 超又は 10 % 超変化しない場合、周囲安定であると記載され得る。

【 0 0 6 6 】

本明細書で用いられる場合、「溶液処理可能」は、スピンドルコーティング、印刷（例えば、インクジェット印刷、スクリーン印刷、パッド印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、リソグラフ印刷、大量印刷等）、スプレーコーティング、エレクトロスプレーーコーティング、ドロップキャスティング、浸漬コーティング及びブレードコーティングを含む各種溶相プロセスにおいて使用され得る化合物（例えば、ポリマー）、材料又は組成物を指す。

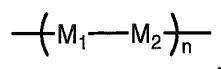
〔 0 0 6 7 〕

本明細書の全体に亘って、構造は、化学名と共に示されるかもしれないし、又は示されないかもしれない。命名法に関して何らかの疑義が生じた場合、構造が優先する。

〔 0 0 6 8 〕

各種の実施態様において、本教示のポリマーは、式：

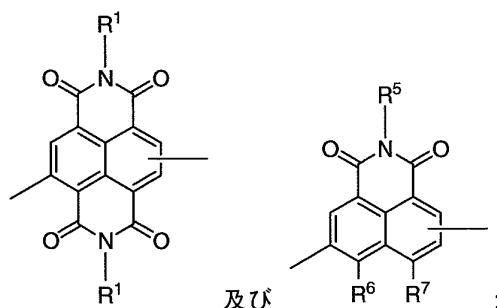
【化 9】



「式中、

M₁ は：

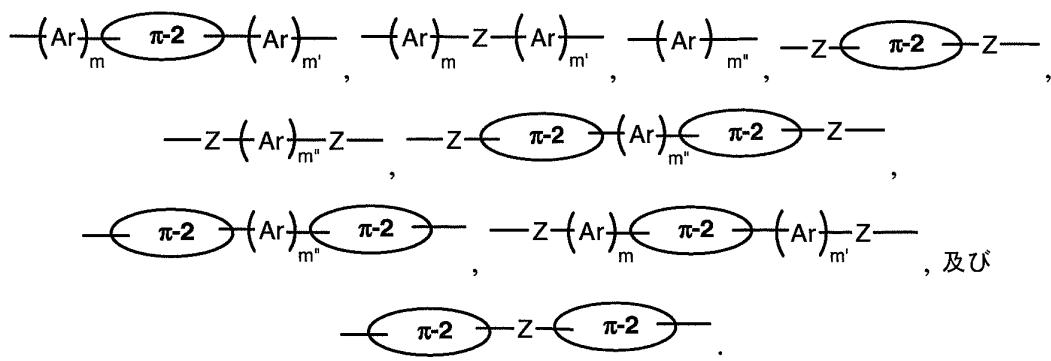
【化 10】



から選択される場合により置換されるナフタレンイミドであり；

M₂ は：

【化 1 1】



から選択される式を有し：

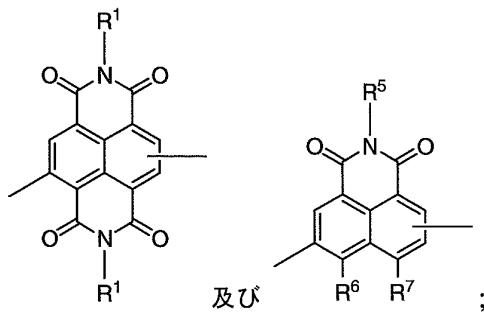
n は $2 \sim 5,000$ の間の整数であり：目つ

R¹、R⁵、R⁶、R⁷、-2、Ar、Z、m、m'及びm''は、本明細書に定義される通りである。1を有することができる。

〔 0 0 6 9 〕

更に具体的には：

【化12】



10

から選択されるM₁の式中；

R¹は、各場合において、H、C₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基、C₁₋₄ハロアルキル基、及び1~4個の環状部分から独立して選択され、

ここで：

C₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基及びC₁₋₄ハロアルキル基の各々は、ハロゲン、-CN、NO₂、OH、-NH₂、-NH(C₁₋₂アルキル)、-N(C₁₋₂アルキル)₂、-S(O)₂OH、-CHO、-C(O)-C₁₋₂アルキル、-C(O)OH、-C(O)-OC₁₋₂アルキル、-C(O)NH₂、-C(O)NH-C₁₋₂アルキル、-C(O)N(C₁₋₂アルキル)₂、-OC₁₋₂アルキル、-SiH₃、-SiH(C₁₋₂アルキル)₂、-SiH₂(C₁₋₂アルキル)及び-Si(C₁₋₂アルキル)₃から独立して選択される1~10個の置換基で場合により置換されてよく；

C₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基、及びC₁₋₄ハロアルキル基の各々は、任意のリンカーを介してイミド窒素原子に共有結合してよく；且つ

1~4個の環状部分の各々は、同一又は異なってよく、任意のリンカーを介して互いに又はイミド窒素に共有結合してよく、ハロゲン、オキソ、-CN、NO₂、OH、=C(CN)₂、-NH₂、-NH(C₁₋₂アルキル)、-N(C₁₋₂アルキル)₂、-S(O)₂OH、-CHO、-C(O)OH、-C(O)-C₁₋₂アルキル、-C(O)-OC₁₋₂アルキル、-C(O)NH₂、-C(O)NH-C₁₋₂アルキル、-C(O)N(C₁₋₂アルキル)₂、-SiH₃、-SiH(C₁₋₂アルキル)₂、

-SiH₂(C₁₋₂アルキル)、-Si(C₁₋₂アルキル)₃、-O-C₁₋₂アルキル、-O-C₁₋₂アルケニル、-O-C₁₋₂ハロアルキル、C₁₋₂アルキル基、C₁₋₂アルケニル基及びC₁₋₂ハロアルキル基から独立して選択される1~5個の置換基で場合により置換されてよく；

R⁵は、R¹と定義され；且つ

R⁶及びR⁷は、H、電子求引性基、及び場合により1~5個の電子求引性基で置換されるC₁₋₄アルキル基から独立して選択される。

【0070】

幾つかの実施態様において、R¹及びR⁵の各々は、H、C₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基、C₂₋₄アルキニル基、C₁₋₄ハロアルキル基、-L-R^a、-L-Ar¹、-L-Ar¹-Ar¹-、-L-Ar¹-R^a、-L-Ar¹-R^a、-L-Cy¹、-L-Cy¹-Cy¹、-L-Cy¹-R^a及び-L-Cy¹-Cy¹-R^aから独立して選択することができ；

ここで：

Lは、各場合において、-Y-O-Y-、-Y-[S(O)_w]-Y-、-Y-[NR^cC(O)]-Y-、-Y-[C(O)NR^c]-、-Y-NR^c-、-Y-[SiR^c₂]-Y-、二価のC₁₋₂アルキル基、二価のC₁₋₂アルケニル基、二価のC₁₋₂ハロアルキル基、及び共有結合から独立して選択され；

40

50

$A r^1$ は、各場合において、独立して一価又は二価の C_{6-14} アリール基又は 5 ~ 14 員環ヘテロアリール基であり、各々は、ハロゲン、-CN、オキソ、=C(CN)₂、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基及び C_{1-6} ハロアルキル基から独立して選択される 1 ~ 5 個の置換基で場合により置換され；

$C y^1$ は、各場合において、独立して一価又は二価の C_{3-14} シクロアルキル基又は 3 ~ 14 員環シクロヘテロアルキル基であり、各々は、ハロゲン、-CN、オキソ、=C(CN)₂、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基及び C_{1-6} ハロアルキル基から独立して選択される 1 ~ 5 個の置換基で場合により置換され；且つ

R^a は、各場合において、 C_{1-40} アルキル基、 C_{2-40} アルケニル基、 C_{2-40} アルキニル基、 C_{1-40} ハロアルキル基、 C_{1-40} アルコキシ基、-L'-R^b、-L'-Ar²、-L'-Ar²-Ar²、-L'-Ar²-Ar²-R^b、-L'-Ar²-Ar²-R^b、-L'-Ar²-Ar²-R^b、-L'-Ar²-Ar²-C^y²、-L'-Ar²-C^y²、-L'-Ar²-R^b、-L'-C^y²-C^y²-R^b から独立して選択され；

ここで：

L' は、各場合において、-Y-O-Y-、-Y-[S(O)_w]-Y-、-Y-C(O)-Y-、-Y-[NR^cC(O)]-Y-、-Y-[C(O)NR^c]-、-Y-NR^c-、-Y-[SiR^c₂]-Y-、二価の C_{1-20} アルキル基、二価の C_{1-20} アルケニル基、二価の C_{1-20} ハロアルキル基及び共有結合から独立して選択され；

Ar^2 は、各場合において、独立して一価又は二価の C_{6-14} アリール基又は 5 ~ 14 員環ヘテロアリール基であり、各々は、ハロゲン、-CN、オキソ、=C(CN)₂、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基及び C_{1-6} ハロアルキル基から独立して選択される 1 ~ 5 個の置換基で場合により置換され；

$C y^2$ は、各場合において、独立して一価又は二価の C_{3-14} シクロアルキル基又は 3 ~ 14 員環シクロヘテロアルキル基であり、各々は、ハロゲン、-CN、オキソ、=C(CN)₂、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基及び C_{1-6} ハロアルキル基から独立して選択される 1 ~ 5 個の置換基で場合により置換され；

R^b は、各場合において、 C_{1-40} アルキル基、 C_{2-40} アルケニル基、 C_{2-40} アルキニル基、 C_{1-40} ハロアルキル基、及び C_{1-40} アルコキシ基から独立して選択され；

R^c は、各場合において、H、 C_{1-6} アルキル基、及び-Y-C₆₋₁₄ アリール基から独立して選択され；

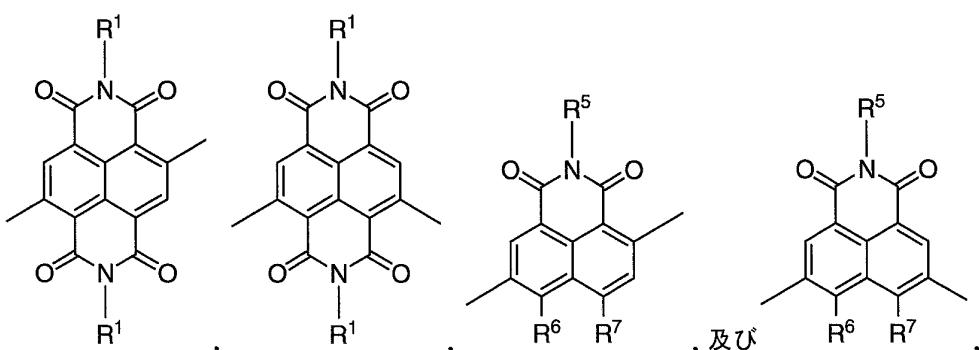
Y は、各場合において、二価の C_{1-6} アルキル基、二価の C_{1-6} ハロアルキル基、及び共有結合から独立して選択され；且つ

w は、0、1 又は 2 である。

【0071】

各種の実施態様において、 M_1 は：

【化13】



[式中、ナフタレンコアは、ハロゲン、-CN、NO₂、OH、-NH₂、-NH(C₁₋₂₀ アルキル)、-N(C₁₋₂₀ アルキル)₂、-S(O)₂OH、-CHO、-C(O)OH、-C(O)-C₁₋₂₀ アルキル、-C(O)-OC₁₋₂₀ アルキル、-

10

20

30

40

50

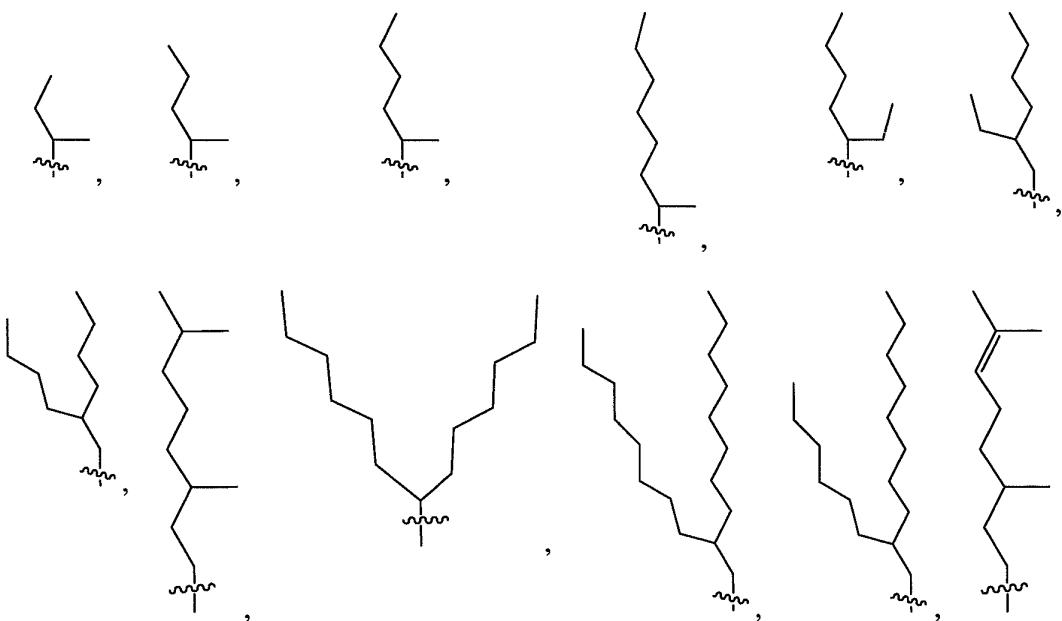
$\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{1-20}$ アルキル、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{1-20})$ アルキル)、 $-\text{SiH}_3$ 、 $-\text{SiH}(\text{C}_{1-20})$ アルキル)、 $-\text{SiH}_2(\text{C}_{1-20})$ アルキル)、 $-\text{Si}(\text{C}_{1-20})$ アルキル)、 $-\text{OC}_{1-20}$ アルキル、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}$ アルケニル、 $-\text{O}-\text{C}_{1-20}$ ハロアルキル、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルケニル基及び C_{1-20} ハロアルキル基から独立して選択される1~2個の置換基で場合により置換されてよく；且つ

R¹、R⁵、R⁶及びR⁷は、本明細書に定義される通りである]から選択され得る。

【 0 0 7 2 】

幾つかの実施態様において、一方又は両方のイミド窒素原子上のアルキル鎖（及び同様の基、例えば、ハロアルキル基、アリールアルキル基、ヘテロアリールアルキル基等）の置換は、有機溶媒中のポリマーの溶解性を向上させることができる。従って、特定の実施態様において、 R^1 は、直鎖状又は分枝鎖状 C_{3-40} アルキル基であってよく、その例としては、 n -ヘキシル基、1-メチルプロピル基、1-メチルブチル基、1-メチルペニチル基、1-メチルヘキシル基、1-エチルプロピル基、1-エチルブチル基、1-3,ジメチルブチル基、2-オクチルドデシル基が挙げられる。特定の実施態様において、 R^1 は、直鎖状又は分枝鎖状 C_{3-40} アルケニル基であり得る。特定の実施態様において、 R^1 は、分枝鎖状 C_{3-20} アルキル基又は分枝鎖状 C_{3-20} アルケニル基であり得る。例えば、 R^1 は、各場合において、以下の：

【化 1 4】

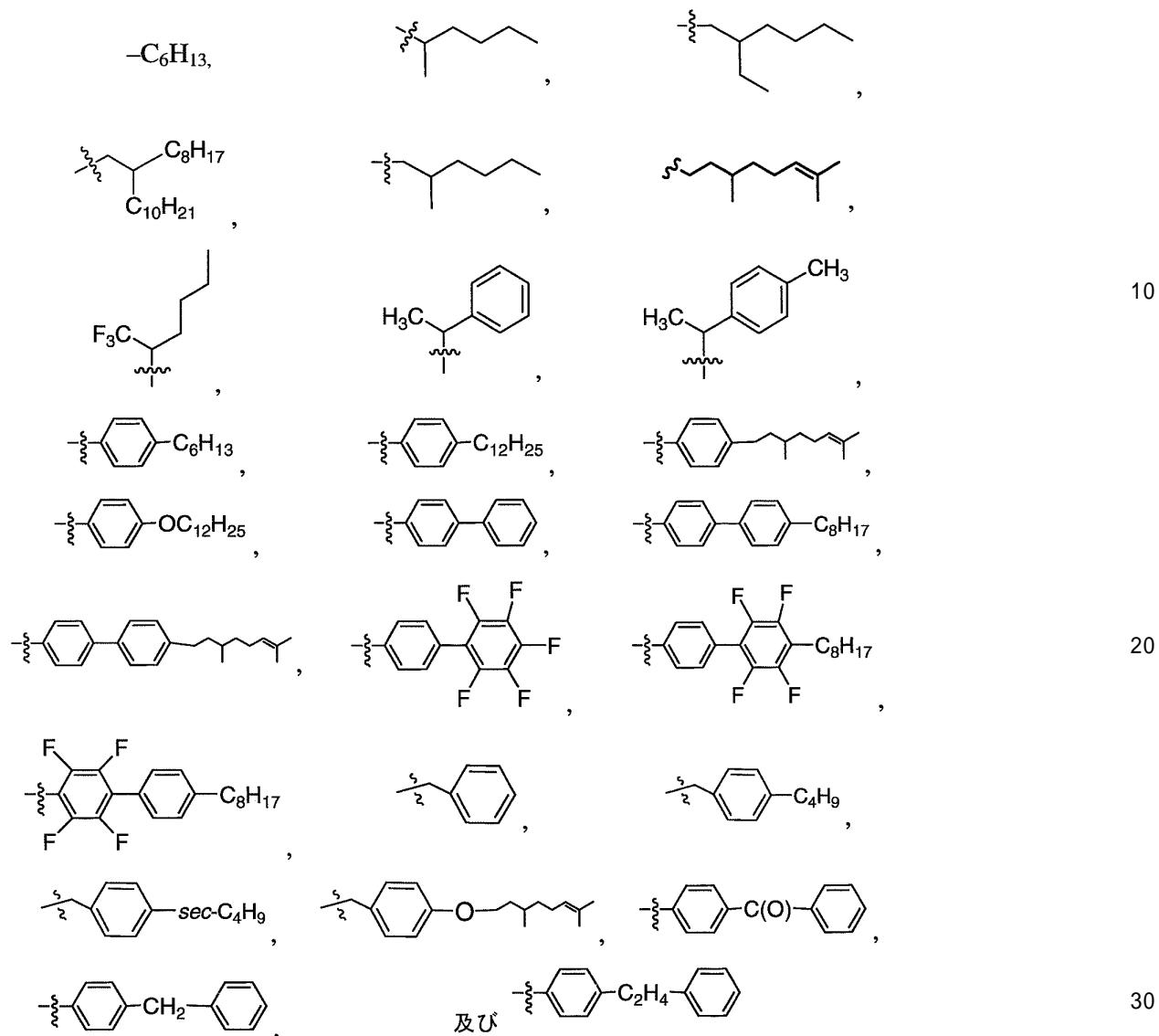


から独立して選択され得る。

〔 0 0 7 3 〕

特定の実施態様において、R¹は、各場合において、直鎖状又は分枝鎖状C₆~₄アルキル基又はアルケニル基、直鎖状又は分枝鎖状C₆~₄アルキル基又はアルケニル基で場合により置換されるアリールアルキル基、直鎖状又は分枝鎖状C₆~₄アルキル基又はアルケニル基で置換されるアリール基（例えば、フェニル基）、或いは直鎖状又は分枝鎖状C₆~₄アルキル基又はアルケニル基で場合により置換されるビアリール基（例えば、ビフェニル基）であってよく、ここでこれらの基の各々は、1~5個のハロ基（例えば、F）で場合により置換されてよい。幾つかの実施態様において、R¹は、2個のアリール基がリンカー（L¹）を介して共有結合するビアリール基であってよい。例えば、リンカーは、二価のC₁~₆アルキル基又はカルボニル基であってよい。特定の実施態様において、R¹は、各場合において：

【化15】

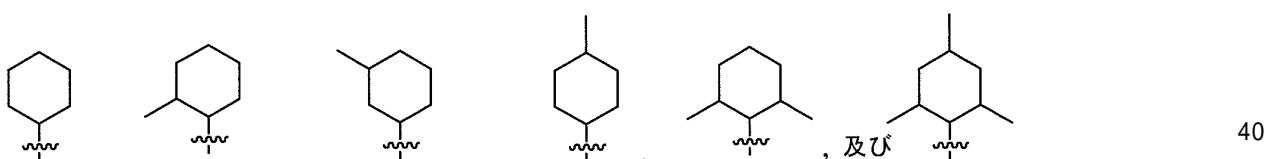


から独立して選択され得る。

【0074】

幾つかの実施態様において、 R^1 は、場合により置換される C_6H_{14} シクロアルキル基であつてよい。例えば、 R^1 は、各場合において：

【化16】

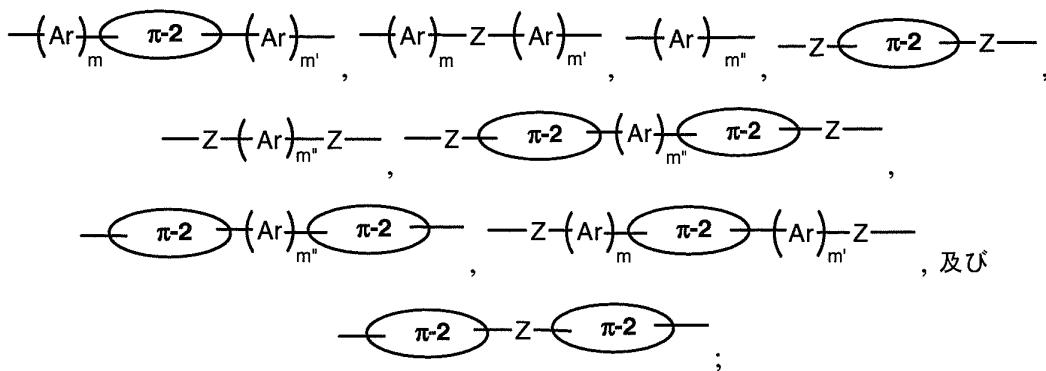


から独立して選択され得る。

【0075】

各種の実施態様において、本教示のポリマーは：

【化17】



10

[式中：

- 2 は、場合により置換される多環状部分であり；
 Ar は、各場合において、独立して場合により置換される単環式アリール又はヘテロアリール基であり；
 Z は、共役直鎖状リンカーであり；且つ
 m、m' 及びm'' は、独立して 0、1、2、3、4、5 又は 6 である] から選択される式を有するコモノマー M₂ を含むことができる。

【0076】

幾つかの実施態様において、- 2 は、多環式 C_{8 - 2 4} アリール基又は多環式 8 ~ 2 20
 4 員環ヘテロアリール基であってよく、ここでこれらの基の各々は、1 ~ 6 個の R^e 基で
 場合により置換されてよく、ここで：

R^e は、各場合において、独立して、a) ハロゲン、b) - CN、c) - NO₂、d) オ
 キソ、e) - OH、f) = C(R^f)₂、g) C_{1 - 4 0} アルキル基、h) C_{2 - 4 0} ア
 ルケニル基、i) C_{2 - 4 0} アルキニル基、j) C_{1 - 4 0} アルコキシ基、k) C<sub>1 - 4
 0</sub> アルキルチオ基、l) C_{1 - 4 0} ハロアルキル基、m) - Y - C_{3 - 1 0} シクロアルキ
 尔基、n) - Y - C_{6 - 1 4} アリール基、o) - Y - C_{6 - 1 4} ハロアリール基、p) -
 Y - 3 ~ 1 2 員環シクロヘテロアルキル基、又はq) - Y - 5 ~ 1 4 員環ヘテロアリール
 基であり、ここで C_{1 - 4 0} アルキル基、C_{2 - 4 0} アルケニル基、C_{2 - 4 0} アルキニ
 尔基、C_{3 - 1 0} シクロアルキル基、C_{6 - 1 4} アリール基、C_{6 - 1 4} ハロアリール基
 、3 ~ 1 2 員環シクロヘテロアルキル基及び 5 ~ 1 4 員環ヘテロアリール基の各々は、1
 ~ 4 個の R^f 基で場合により置換され；

R^f は、各場合において、独立して、a) ハロゲン、b) - CN、c) - NO₂、d) オ
 キソ、e) - OH、f) - NH₂、g) - NH(C_{1 - 2 0} アルキル)、h) - N(C<sub>1
 - 2 0</sub> アルキル)₂、i) - N(C_{1 - 2 0} アルキル) - C_{6 - 1 4} アリール、j) - N
 (C_{6 - 1 4} アリール)₂、k) - S(O)_wH、l) - S(O)_w - C_{1 - 2 0} アルキ
 尔、m) - S(O)₂OH、n) - S(O)_w - OC_{1 - 2 0} アルキル、o) - S(O)_w
 - OC_{6 - 1 4} アリール、p) - CHO、q) - C(O) - C_{1 - 2 0} アルキル、r) - C(O)
 - C_{6 - 1 4} アリール、s) - C(O)OH、t) - C(O) - OC_{1 - 2 0} アルキ
 尔、u) - C(O) - OC_{6 - 1 4} アリール、v) - C(O)NH₂、w) - C(O)
 NH - C_{1 - 2 0} アルキル、x) - C(O)N(C_{1 - 2 0} アルキル)₂、y) - C
 (O)NH - C_{6 - 1 4} アリール、z) - C(O)N(C_{1 - 2 0} アルキル) - C<sub>6 - 1
 4</sub> アリール、aa) - C(O)N(C_{6 - 1 4} アリール)₂、ab) - C(S)NH₂、
 ac) - C(S)NH - C_{1 - 2 0} アルキル、ad) - C(S)N(C_{1 - 2 0} アルキ
 尔)₂、ae) - C(S)N(C_{6 - 1 4} アリール)₂、af) - C(S)N(C_{1 - 2 0} アルキ
 尔) - C_{6 - 1 4} アリール、ag) - C(S)NH - C_{6 - 1 4} アリール、ah) - S(O)_w
 NH₂、ai) - S(O)_wNH(C_{1 - 2 0} アルキル)、aj) - S(O)_w
 N(C_{1 - 2 0} アルキル)₂、ak) - S(O)_wNH(C_{6 - 1 4} アリール)、a
 l) - S(O)_wN(C_{1 - 2 0} アルキル) - C_{6 - 1 4} アリール、am) - S(O)_w
 N(C_{6 - 1 4} アリール)₂、an) - SiH₃、ao) - SiH(C_{1 - 2 0} アルキル) 50

)₂、 a p) - S i H₂ (C_{1 - 20} アルキル)、 a q) - S i (C_{1 - 20} アルキル)₃、 a r) C_{1 - 20} アルキル基、 a s) C_{2 - 20} アルケニル基、 a t) C_{2 - 20} アルキニル基、 a u) C_{1 - 20} アルコキシ基、 a v) C_{1 - 20} アルキルチオ基、 a w) C_{1 - 20} ハロアルキル基、 a x) C_{3 - 10} シクロアルキル基、 a y) C_{6 - 14} アリール基、 a z) C_{6 - 14} ハロアリール基、 b a) 3 ~ 12 員環シクロヘテロアルキル基、又は b b) 5 ~ 14 員環ヘテロアリール基であり；且つ w は、 0、 1 又は 2 である。

【0077】

例えは、 - 2 は、本明細書に開示されるように場合により置換され得る平面及び高度に共役の環状コアを有することができる。各種の実施態様において、 - 2 は、約 - 3.0 V を超える（即ち、より正の）還元電位（S C E 電極に対する、例えば T H F 溶液中で測定）を有することができる。特定の実施態様において、 - 2 は、約 - 2.2 V 以上の還元電位を有することができる。特定の実施態様において、 - 2 は、約 - 1.2 V 以上の還元電位を有することができる。適切な環状コアの例としては、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ペリレン、ピレン、コロネン、フルオレン、インダセン、インデノフルオレン、テトラフェニレン、並びに 1 個以上の炭素原子が O、 S、 S i、 S e、 N、 P 等のヘテロ原子で置換され得るそれらの類似体が挙げられる。特定の実施態様において、 - 2 は、少なくとも 1 個の電子求引性基を含むことができる。

【0078】

特定の実施態様において、 - 2 は、2 個以上（例えは、2 ~ 4 個）の縮合環を含むことができ、ここで各環は、場合により 1 ~ 6 個の R^e 基で置換される 5、6 又は 7 員環であってよく、ここで R^e は本明細書で定義される通りである。例えは、本明細書に記載される各種の実施態様において、R^e は、電子求引性基、例えは、ハロゲン、 - C N、オキソ、 = C (R^f)₂、 C_{1 - 20} アルコキシ基、 C_{1 - 20} アルキルチオ基又は C_{1 - 20} ハロアルキル基であってよい。特定の実施態様において、R^e は、ハロゲン（例えは、F、 C l、 B r 又は I）、 - C N、 C_{1 - 6} アルコキシ基、 - O C F₃ 又は - C F₃ であってよい。特定の実施態様において、R^e は、= O、 - C N、 = C (C N)₂、 F、 C l、 B r 又は I であってよい。

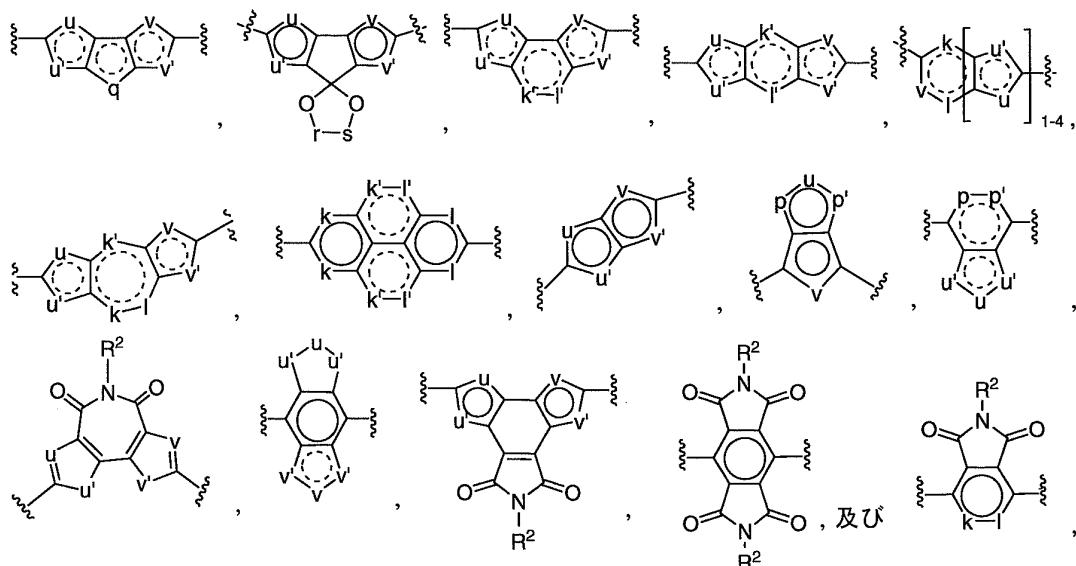
【0079】

幾つかの実施態様において、 - 2 は、スピロ原子（例えは、スピロ炭素原子）を介して第 2 の単環状環又は多環系に共有結合する単環状環（例えは 1,3 - ジオキソラン基或いは任意の置換基及び / 又は環ヘテロ原子を含むその誘導体）を含む。

【0080】

幾つかの実施態様において、 - 2 は：

【化 18】



10

20

30

40

50

【式中】

k、k'、l及びl'は、-CR²=、=CR²-、-C(O)-及び-C(C(CN)₂)-から独立して選択されてよく；

p、p'、q及びq'は、-CR²=、=CR²-、-C(O)-、-C(C(CN)₂)-、-O-、-S-、-N=、=N-、-N(R²)-、-SiR²=、=SiR²-及び-SiR²R²-から独立して選択されてよく；

r及びsは、独立して-CR²R²-又は-C(C(CN)₂)-であってよく；

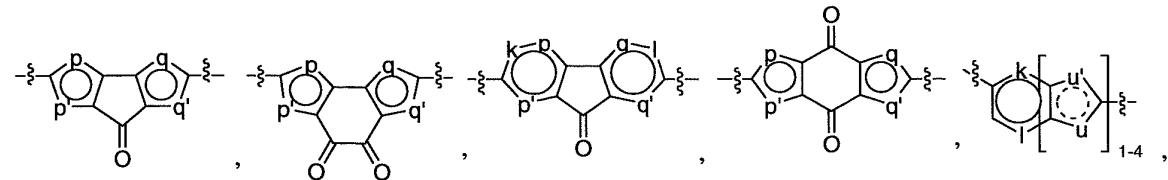
u、u'、v及びv'は、-CR²=、=CR²-、-C(O)-、-C(C(CN)₂)-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-O-、-N=、=N-、SiR²=、=SiR²-、-SiR²R²-、-CR²R²-CR²R²-及び-CR²=CR²-から独立して選択されてよく；且つ

R²は、各場合において、独立してH又はR^eであってよく、ここでR^eは、本明細書に定義される通りである]から選択されてよい。

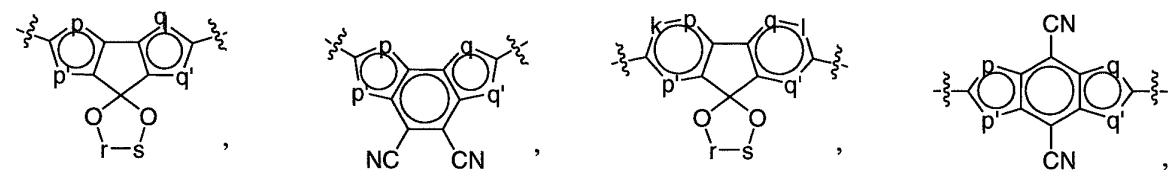
【0081】

特定の実施態様において、-2は：

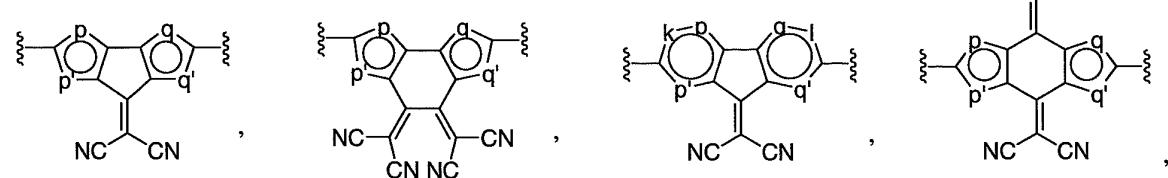
【化19】



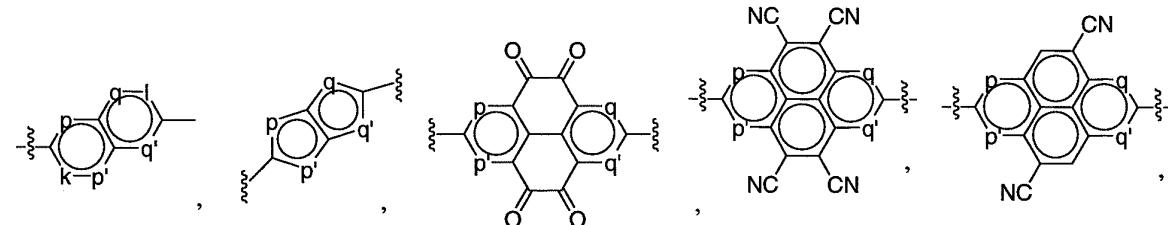
10



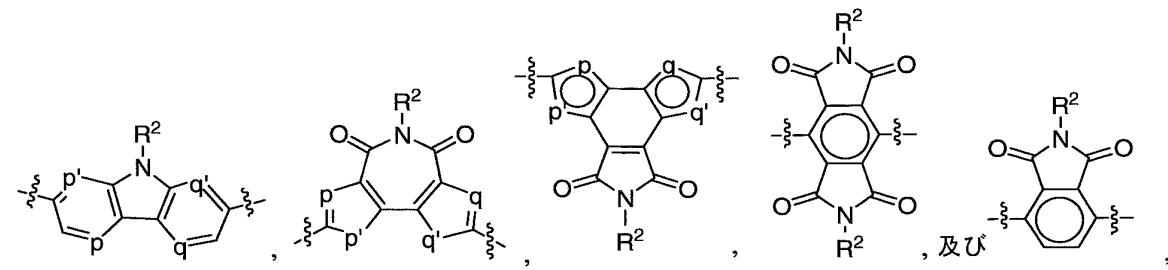
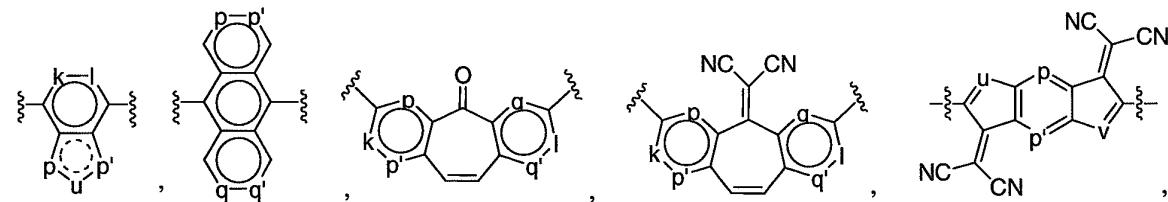
20



30



40



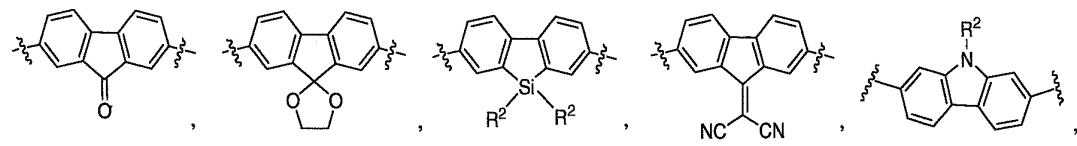
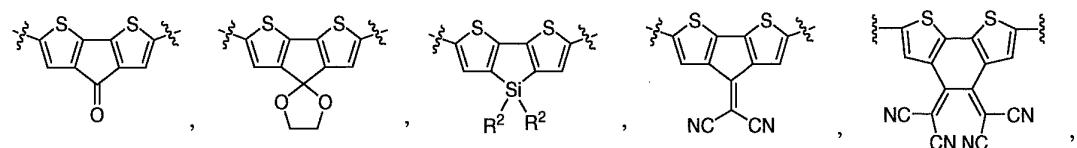
50

[式中、k、l、p、p'、q、q'、r、s 及び R² は、本明細書で定義される通りである] から選択されてよい。幾つかの実施態様において、k 及び l は、-CR²=、=CR²- 及び -C(O)- から独立して選択されてよく；p、p'、q 及び q' は、-O-、-S-、-N(R²)-、-N=、=N-、-CR²= 及び =CR²- から独立して選択されてよく；u 及び v は、-CR²=、=CR²-、-C(O)-、-C(C(CN)₂)-、-S-、-O-、-N=、=N-、-CR²R²-CR²R²- 及び -CR²=CR²- から独立して選択されてよく；ここで R² は、本明細書に定義される通りである。例えば、R² は、各場合において、H、ハロゲン、-CN、-OR^c、-N(R^c)₂、C₁₋₂₀アルキル基及び C₁₋₂₀ハロアルキル基から独立して選択されてよく、ここで R^c は、本明細書に定義される通りである。r 及び s の各々は、CH₂ であってよい。

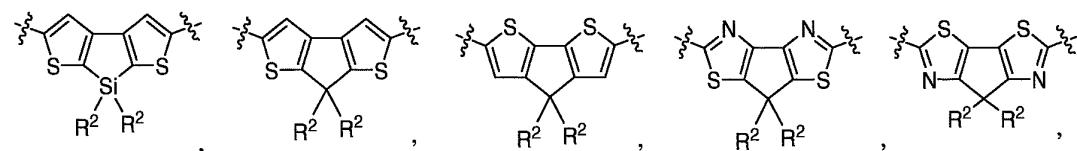
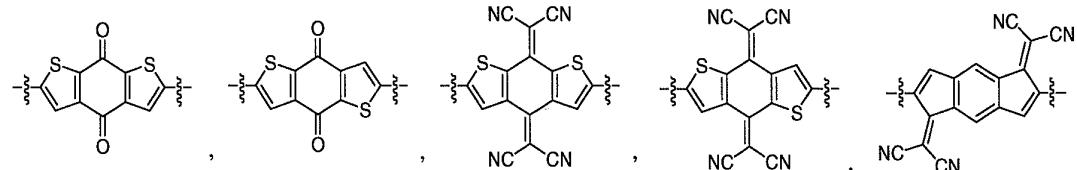
【0082】

特定の実施態様において、-2 は、1 個以上のチエニル基、チアゾリル基又はフェニル基を含む多環状部分であってよく、ここでこれらの基の各々は、本明細書に開示されるように場合により置換され得る。例えば、-2 は：

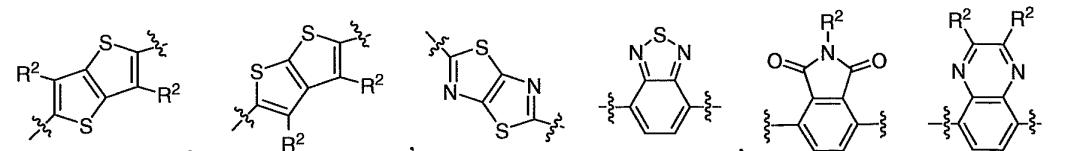
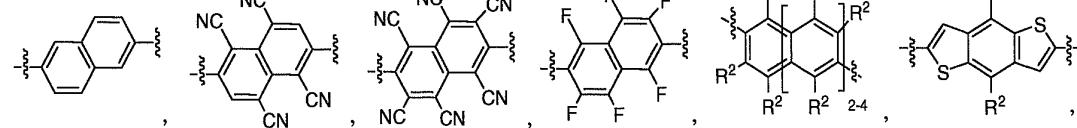
【化 2 0】



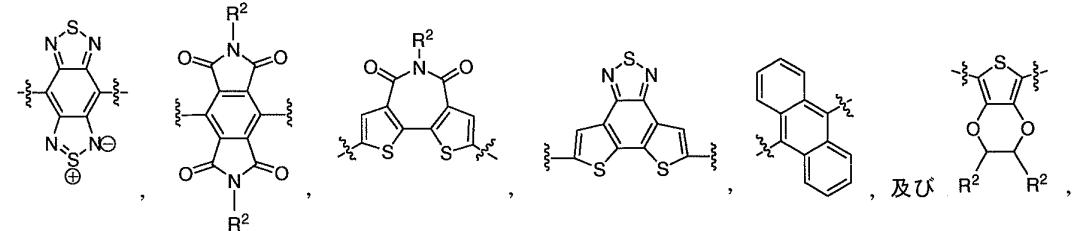
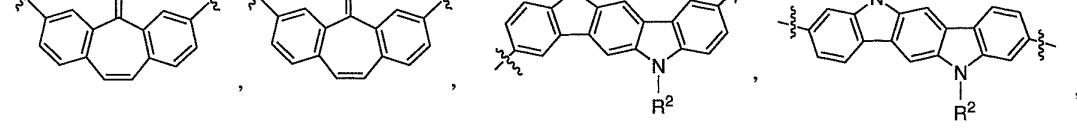
10



20



30



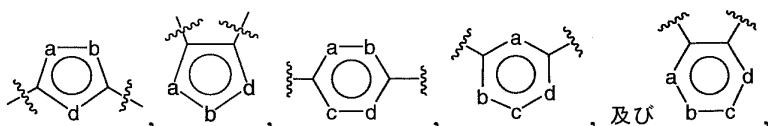
40

[式中、R²は、本明細書で定義される通りである]から選択されてよい。例えば、R²は、H、C₁-C₂₀アルキル基、C₁-C₂₀アルコキシ基及びC₁-C₂₀ハロアルキル基から選択され得る。

【0083】

幾つかの実施態様において、Arは、各場合において、独立して：

【化 2 1】



[式中、a、b、c及びdは、-S-、-O-、-CH=、=CH-、-CR³=、=CR³-、-C(O)-、-C(C(CN)₂)-、-N=、=N-、-NH-及び-NR³-から独立して選択され；

R³は、各場合において、独立して、a)ハロゲン、b)-CN、c)-NO₂、d)-N(R^c)₂、e)-OR^c、f)-C(O)R^c、g)-C(O)OR^c、h)-C(O)N(R^c)₂、i)C₁~₄アルキル基、j)C₂~₄アルケニル基、k)C₂~₄アルキニル基、l)C₁~₄アルコキシ基、m)C₁~₄アルキルチオ基、n)C₁~₄ハロアルキル基、o)-Y-C₃~₁4シクロアルキル基、p)-Y-C₆~₁4アリール基、q)-Y-3~14員環シクロヘテロアルキル基、及びr)-Y-5~14員環ヘテロアリール基から選択され、ここでC₁~₄アルキル基、C₂~₄アルケニル基、C₂~₄アルキニル基、C₃~₁4シクロアルキル基、C₆~₁4アリール基、3~14員環シクロヘテロアルキル基及び5~14員環ヘテロアリール基の各々は、場合により1~5個のR^c基で置換され；且つ

Y、R^c及びR^eは、本明細書で定義される通りである]から選択される場合により置換される単環状部分であってよい。

【0084】

ポリマー主鎖の中に位置するのか、或いはポリマーの末端基の内の1つを構成するのかに応じて、Arは、二価又は一価であり得る。特定の実施態様において、各Arは、独立して5又は6員環アリール基又はヘテロアリール基であってよい。例えば、各Arは、フェニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イソチアゾリル基、チアゾリル基、1,2,4-チアジアゾリル基、1,3,4-チアジアゾリル基及び1,2,5-チアジアゾリル基から選択され得るが、ここで各基は、二価又は一価であってよく、且つ、ハロゲン、-CN、オキソ基、C₁~₆アルキル基、C₁~₆アルコキシ基、C₁~₆ハロアルキル基、NH₂、NH(C₁~₆アルキル)及びN(C₁~₆アルキル)₂から独立して選択される1~4個の置換基で場合により置換されてよい。特定の実施態様において、各Arは、チエニル基、イソチアゾリル基、チアゾリル基、1,2,4-チアジアゾリル基、1,3,4-チアジアゾリル基、1,2,5-チアジアゾリル基、フェニル基及びピロリル基から選択され得るが、ここで各基は、ハロゲン、-CN、オキソ基、C₁~₆アルキル基、C₁~₆アルコキシ基、C₁~₆ハロアルキル基、NH₂、NH(C₁~₆アルキル)及びN(C₁~₆アルキル)₂から独立して選択される1~2個の置換基で場合により置換されてよい。幾つかの実施態様において、Arは、チエニル基、イソチアゾリル基、チアゾリル基、1,2,4-チアジアゾリル基、1,3,4-チアジアゾリル基及び1,2,5-チアジアゾリル基であってよいが、ここで各々は、1~2個のC₁~₆アルキル基で場合により置換される。

【0085】

例えば、(Ar)_m、(Ar)_m、及び(Ar)_mは、

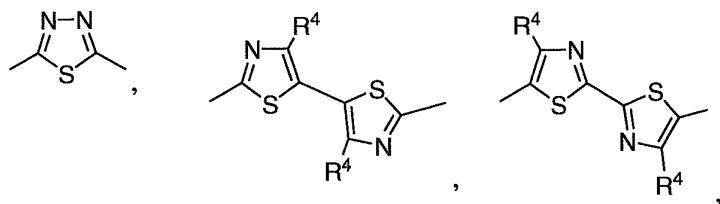
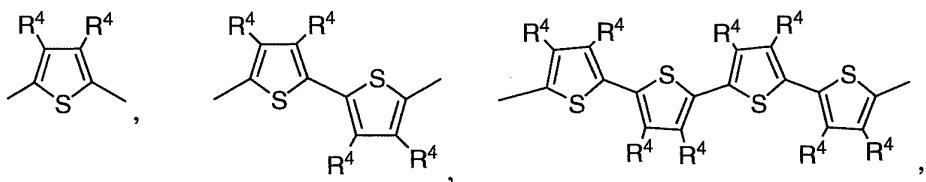
10

20

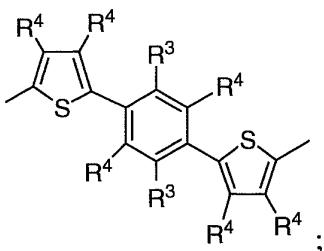
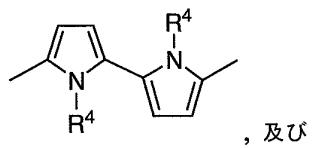
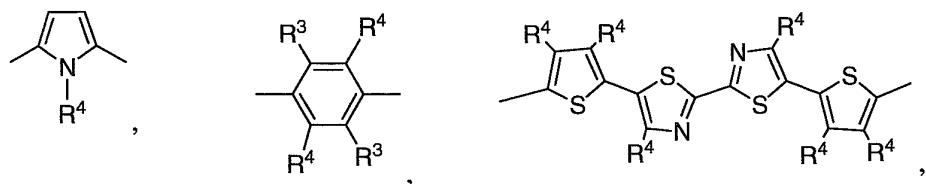
30

40

【化 2 2】



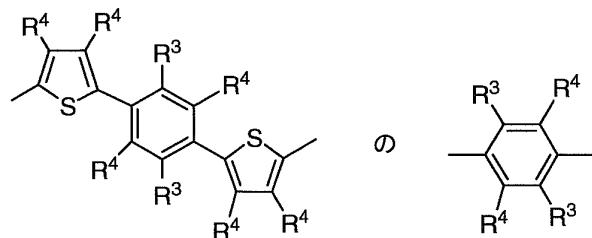
10



20

[式中、R⁴は、各場合において、独立してH又はR³であり、R³は、本明細書に定義される通りである]から選択され得る。特定の実施形態において、

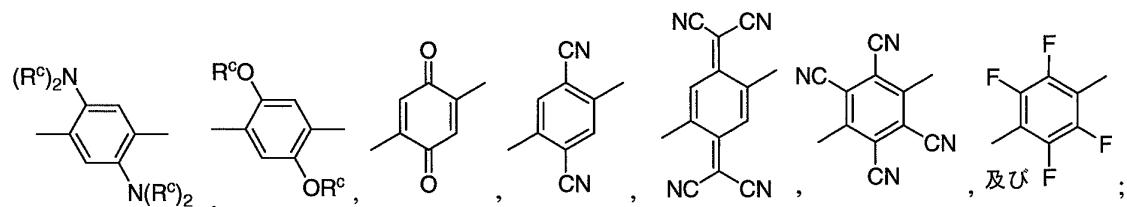
【化 2 3】



30

は：

【化 2 4】



40

[式中、R^cは、本明細書に定義される通りである]から選択され得る。

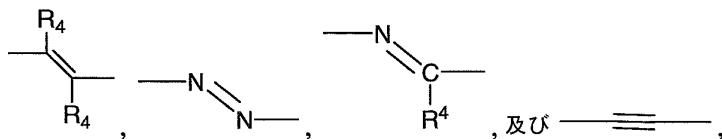
【0 0 8 6】

各種の実施態様において、リンカーZは、それ自体で共役系であり得るか（例えば、2個以上の二重結合又は三重結合を含む）、若しくは共役系をその隣接する成分と共に形成することができる。例えば、Zが直鎖状リンカーである実施態様において、Zは、二価のエテニル基（即ち、二重結合を有する）、二価のエチニル基（即ち、1個の三重結合を有

50

する)、2個以上の共役二重結合又は三重結合を含むC₄~C₁₀アルケニル基又はアルキニル基、又はS i、N、P等のヘテロ原子を含み得る幾つかの他の非環状共役系であつてよい。例えば、Zは:

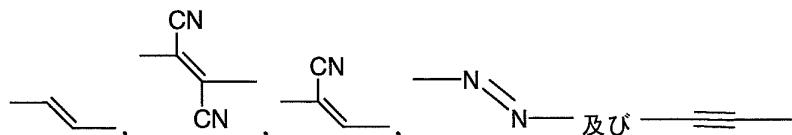
【化25】



[式中、R⁴は、本明細書で定義される通りである]から選択され得る。特定の実施態様において、Zは:

10

【化26】



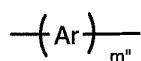
から選択され得る。

【0087】

幾つかの実施態様において、M₂は、少なくとも1個の場合により置換される単環式アリール基又はヘテロアリール基を含むことができる。例えば、M₂は、式:

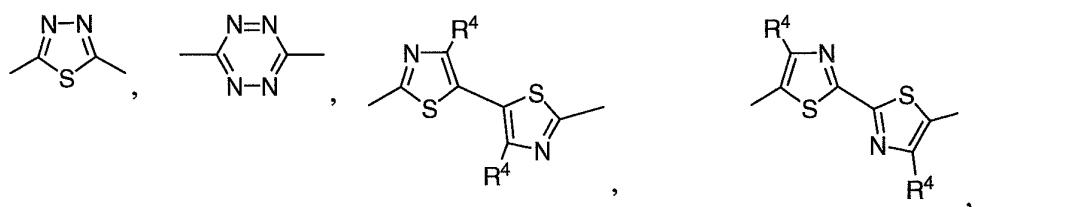
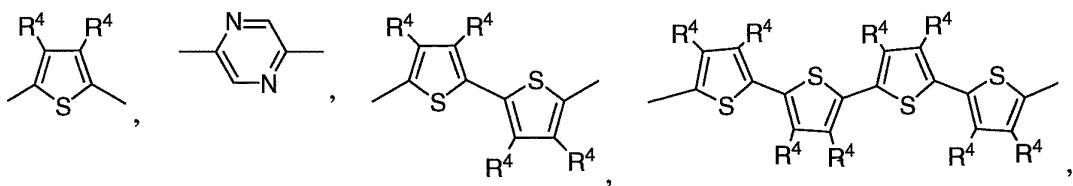
20

【化27】

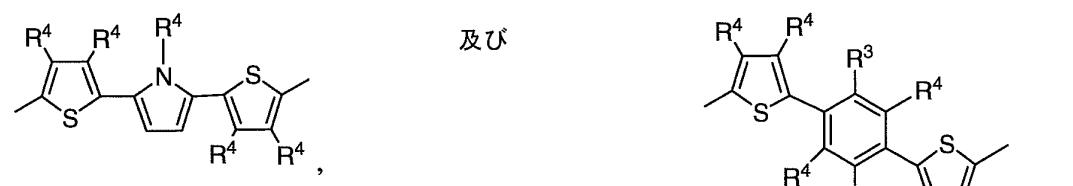
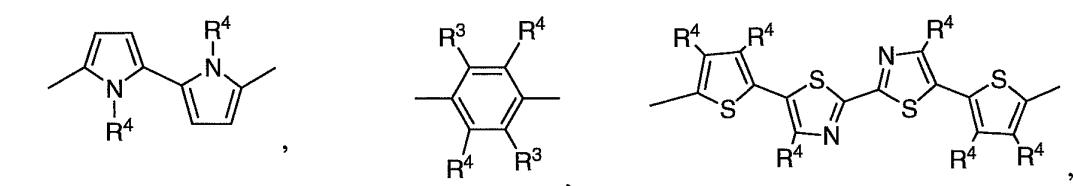


[式中、m'']は、1、2、4又は6から選択され；且つArは、本明細書で定義される通りである]を有することができる。例えば、M₂は:

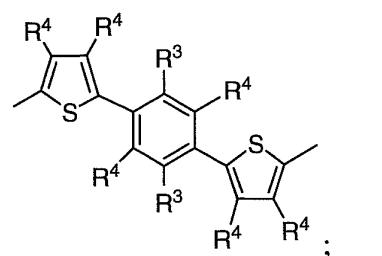
【化 2 8】



10



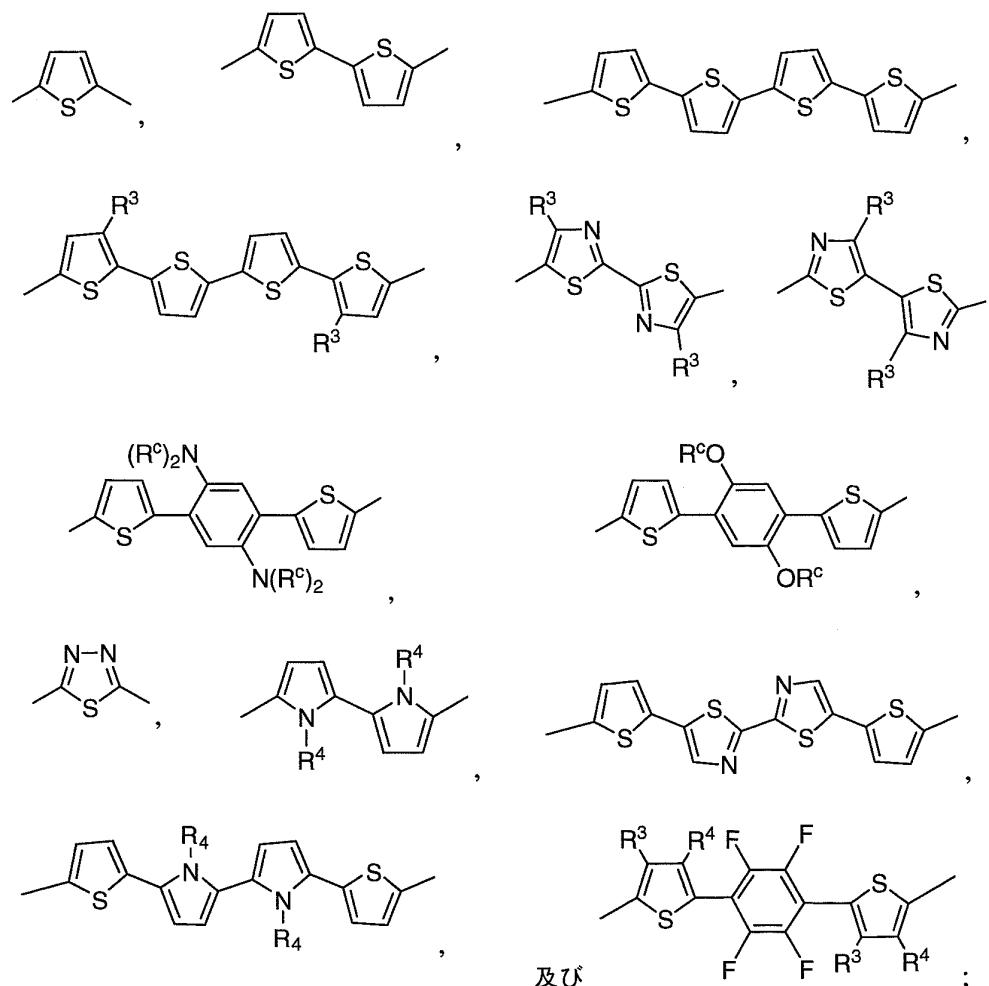
及び



20

[式中、R³ 及び R⁴ は、本明細書で定義される通りである] から選択され得る。特定の実施態様において、M₂ は：

【化 2 9】

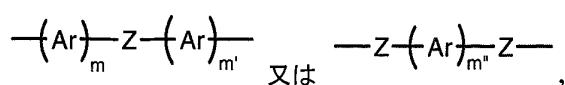


[式中、R³は、ハロゲン、-CN、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基及びC₁₋₂₀ハロアルキル基から独立して選択され得；R⁴は、H、ハロゲン、-CN、C₁₋₂₀アルキル基、C₁₋₂₀アルコキシ基及びC₁₋₂₀ハロアルキル基から独立して選択され得；且つR⁵は、各場合において、独立してH又はC₁₋₆アルキル基であり得る]から選択され得る。

[0 0 8 8]

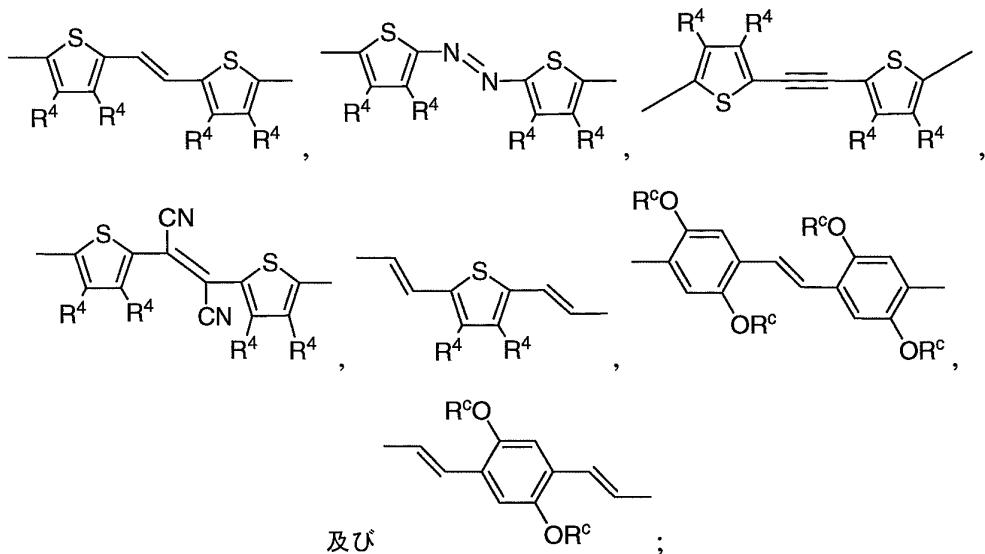
幾つかの実施態様において、M₂は、1個以上の場合により置換される単環式アリール基又はヘテロアリール基の他にリンカーを含むことができる。例えば、M₂は、式：

【化 3 0】



[式中、 m 及び m' は、1、2、4 又は 6 から選択され； m'' は、1、2、3 又は 4 から選択され； A_r 及び Z は、本明細書で定義される通りである] を有することができる。特定の実施態様において、 M_2 は：

【化 3 1】

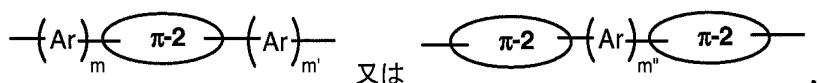


[式中、 R^4 及び R^c は、本明細書で定義される通りである] から選択され得る。

【 0 0 8 9 】

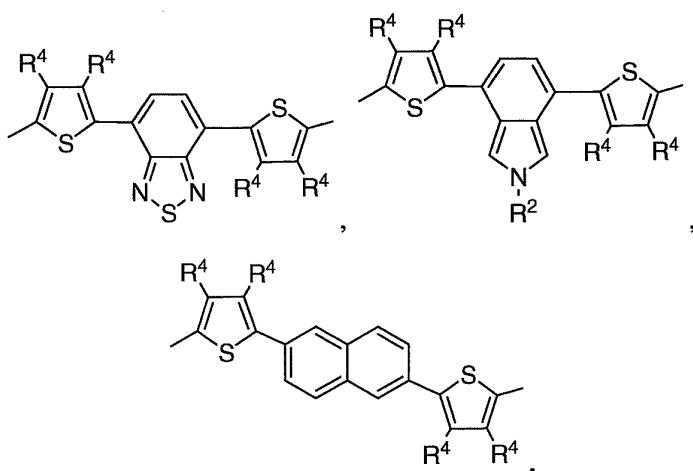
幾つかの実施態様において、M₂ は、1 個以上の場合により置換される単環式アリール基又はヘテロアリール基の他に1 個以上の場合により置換される多環状部分を含むことができる。例えば、M₂ は、式：

【化 3 2】



[式中、 m 及び m' は、1、2、4 又は 6 から選択され； A_r 及び -2 は、本明細書で定義される通りである] を有することができる。特定の実施態様において、 M_2 は：

【化 3 3】



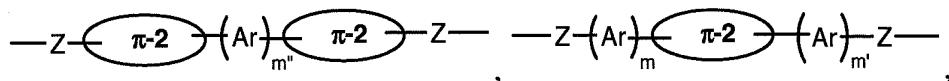
〔式中、R² 及び R⁴ は、本明細書で定義される通りである 1 から選択され得る。〕

[0 0 9 0]

幾つかの実施様式において、M₂は、1個以上の場合により置換される単環式アリール

基又はヘテロアリール基の他に1個以上のリンカー及び/又は場合により置換される多環状部分を含むことができる。例えば、M₁は：

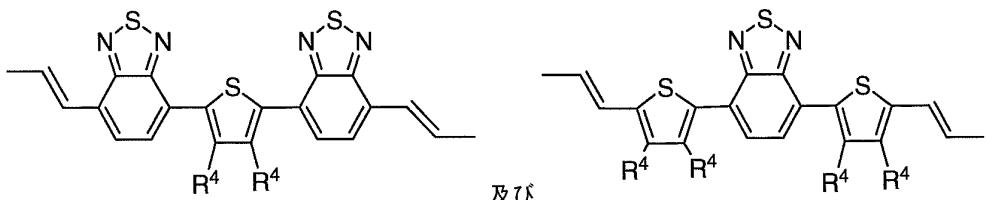
【化 3 4】



[式中、 m 、 m' 及び m'' は、独立して1、2、3又は4であり；且つ A 、 r 、 -2 及び Z は、本明細書で定義される通りである]から選択される式を有することができる。特定の実施態様において、 M_2 は、

【化 3 5 】

10



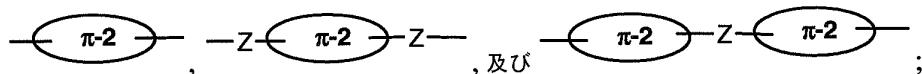
[式中、 R^4 は、本明細書で定義される通りである]から選択され得る。

〔 0 0 9 1 〕

他の実施態様において、 M_3 は：

【化 3 6】

20



[式中、 γ - 2 及び Z は、本明細書で定義される通りである] から選択される式を有することができる。

〔 0 0 9 2 〕

本教示は、一般に M_1 及び M_2 のコポリマーに関するが、 M_1 のホモポリマーは、本教示の範囲内である。

〔 0 0 9 3 〕

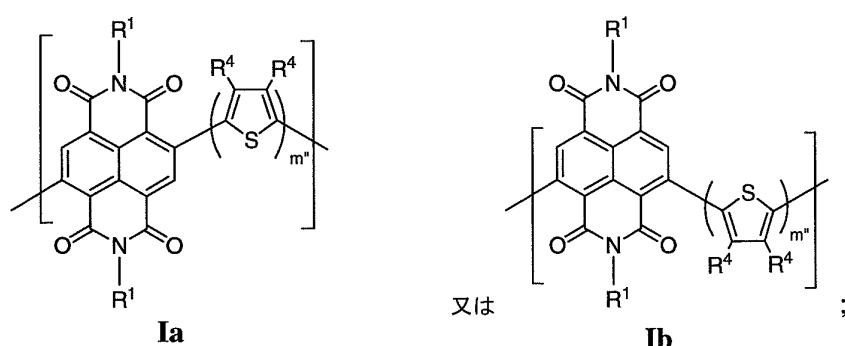
上記の各種ポリマーについて、nは、2～5,000の範囲の整数であり得る。例えば、nは、2～1,000、2～500、2～400、2～300又は2～200であり得る。特定の実施態様において、nは、2～100であり得る。特定の実施態様において、nは、3～1,000の間の整数であり得る。特定の実施態様において、nは、4～1,000、5～1,000、6～1,000、7～1,000、8～1,000、9～1,000又は10～1,000であり得る。例えば、nは、8～500、8～400、8～300又は8～200であり得る。特定の実施態様において、nは8～100であり得る。

[0 0 9 4]

従って、特定の実施態様において、李教宗のポリシーは、式 I a, I b 又は両方

〔化 37〕

10



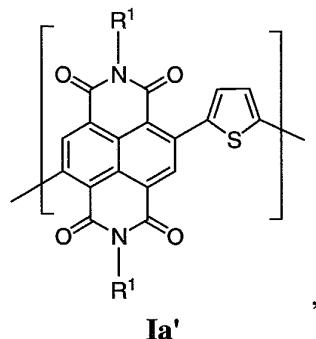
50

[式中、R¹、R⁴及びm'は、本明細書で定義される通りである]の反復単位を含むことができる。

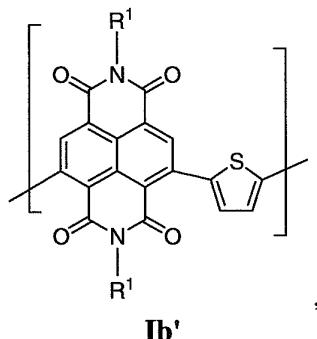
【0095】

例えば、特定の実施態様において、本教示のポリマーは、式Ia'、Ib'、Ia''及びIb''：

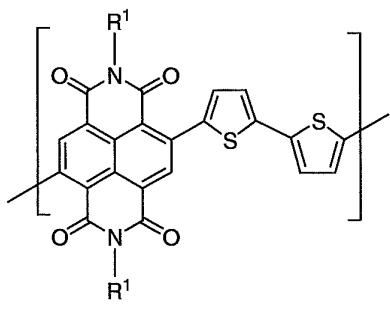
【化38】



Ia'

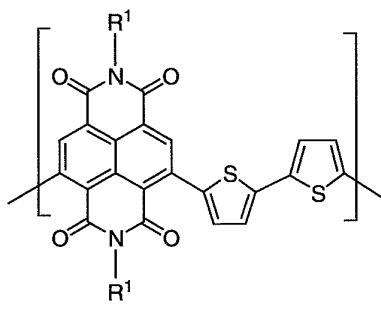


Ib'



Ia''

及び



Ib''

10

20

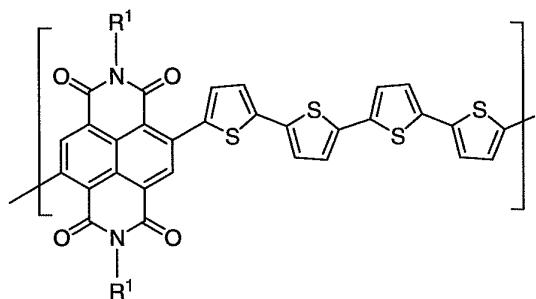
30

[式中、R¹は、本明細書で定義される通りである]の1つ以上の反復単位を含むことができる。

【0096】

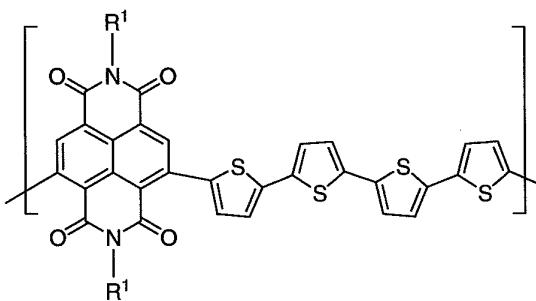
本教示のポリマーの特定の実施態様は、式Ia''''、Ib''''、Ia'''''及びIb'''''：

【化39】



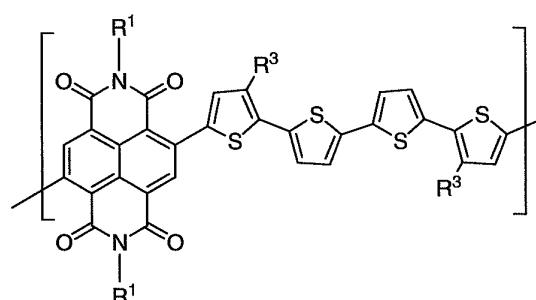
Ia'''

10



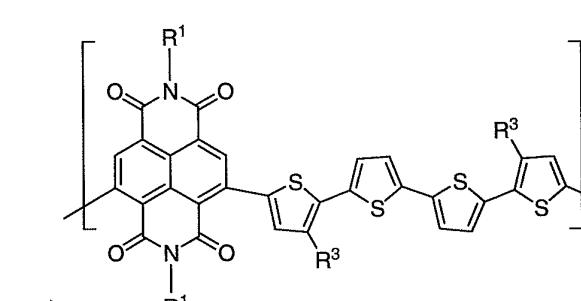
Ib'''

20



Ia''''

30



及び

Ib''''

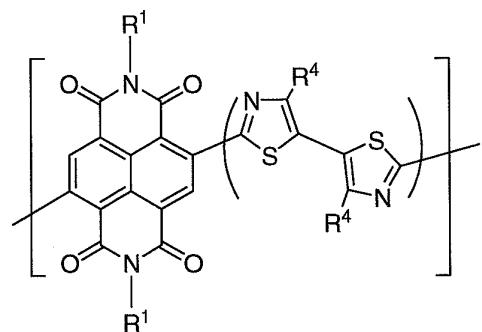
40

[式中、R¹及びR³は、本明細書で定義される通りである]の1つ以上の反復単位を含むことができる。例えば、R³は、各場合において、ハロゲン、-CN、C₁-C₄アルキル基、C₁-C₄アルコキシ基及びC₁-C₄ハロアルキル基から独立して選択され得る。

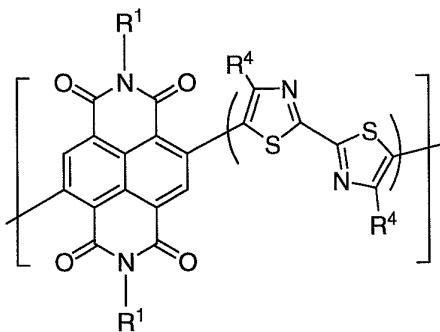
【0097】

幾つかの実施態様において、本教示のポリマーは、式Ic、Id、Ie及びIf：

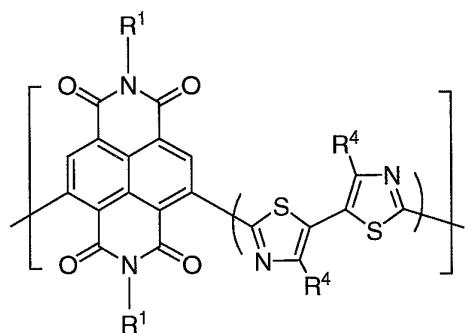
【化40】



Ic

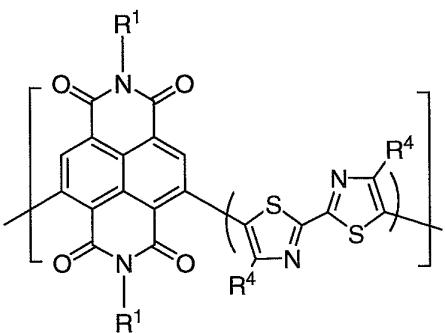


Id



Ie

及び



If

10

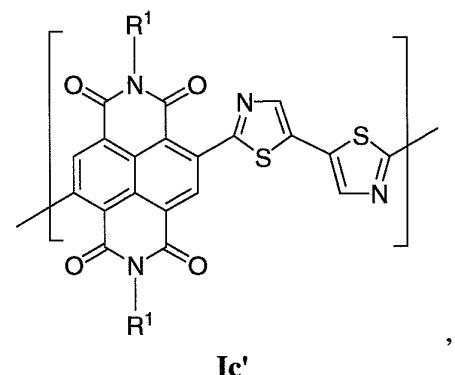
20

[式中、R¹及びR⁴は、本明細書で定義される通りである]の1つ以上の反復単位を含むことができる。

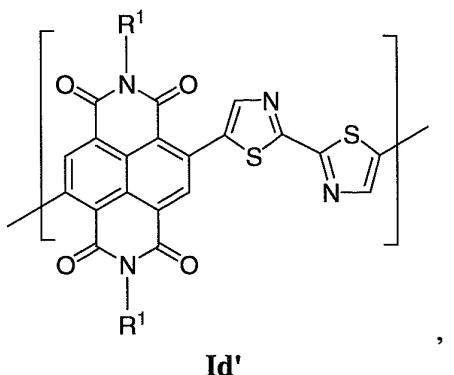
【0098】

例えば、特定の実施態様において、本教示のポリマーは、式Ic'、Id'、Ie'及びIf'：

【化41】

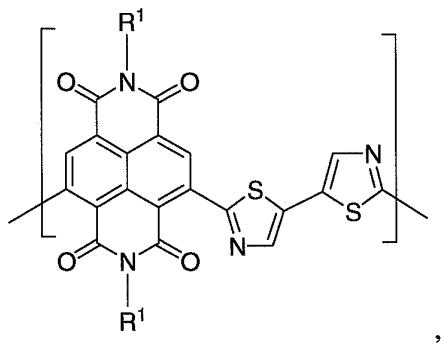


Ic'

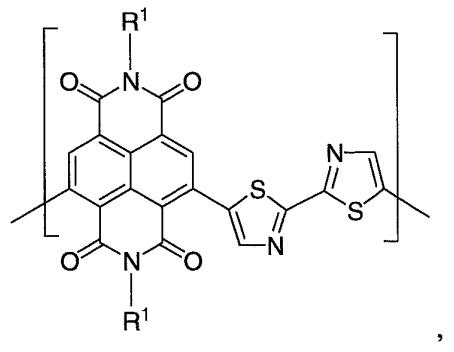


Id'

30



Ie'



If'

40

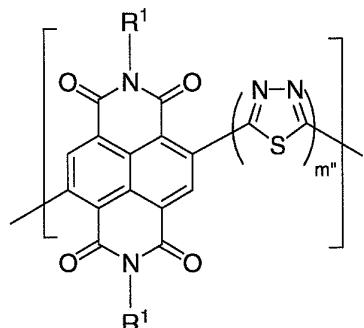
[式中、R¹は、本明細書で定義される通りである]の内の1つ以上の反復単位を含むこ

50

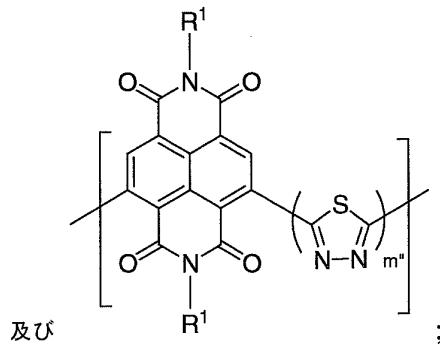
とができる。

【0099】

特定の実施態様において、本教示のポリマーは、式Ig、Ih又は両方：
【化42】



Ig

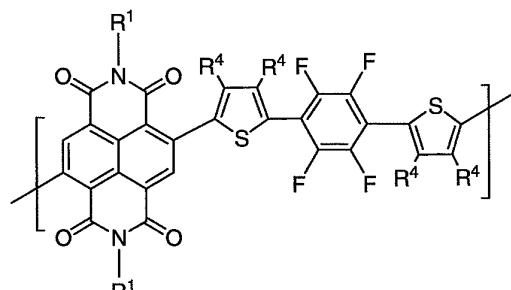


Ih

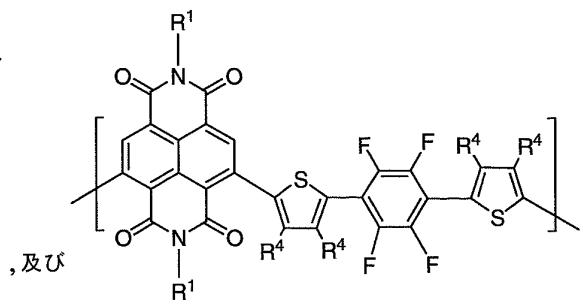
[式中、R¹及びm'']は、本明細書で定義される通りである]の反復単位を含むことができる。

【0100】

特定の実施態様において、本教示のポリマーは、式Ii'、Ij'又は両方：
【化43】



IIa

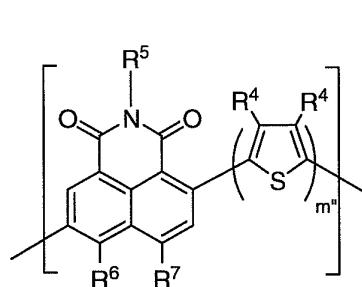


Ij'

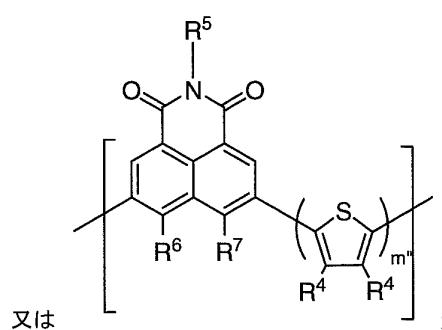
[式中、R¹は、本明細書で定義される通りである]の反復単位を含むことができる。

【0101】

特定の実施態様において、本教示のポリマーは、式IIa、IIb又は両方：
【化44】



IIa



IIb

[式中、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びm'']は、本明細書で定義される通りである]の反復単位を含むことができる。幾つかの実施態様において、R⁶及びR⁷は、H、ハロゲン、-CN及びC₁-C₁₀ハロアルキル基から独立して選択され得る。例えば、R⁶及びR⁷は、独立してH、ハロゲン（例えば、F、Cl及びBr）又は-CNであり得る。

【0102】

特定の実施態様において、本教示のポリマーは、式IIc、IId、IIe及びIIf

10

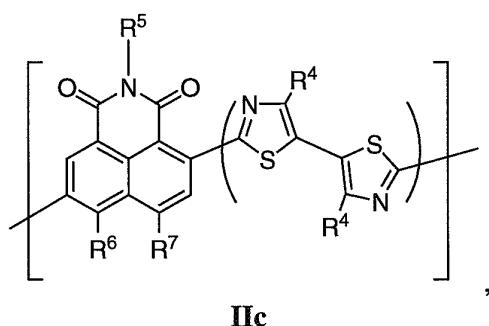
20

30

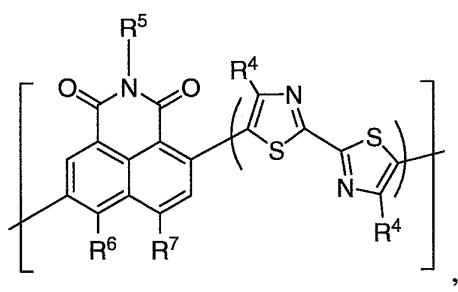
40

50

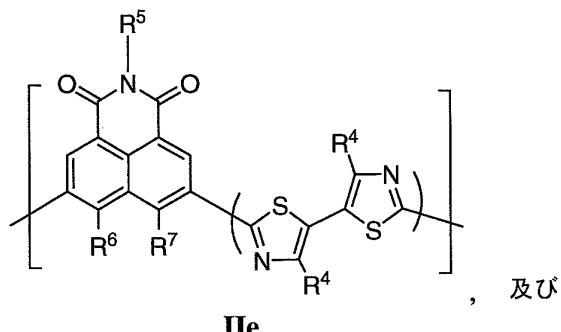
【化45】



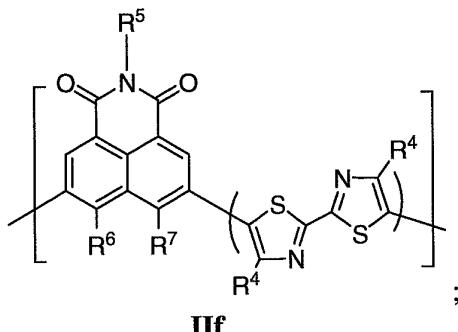
IIc



IIId



IIe



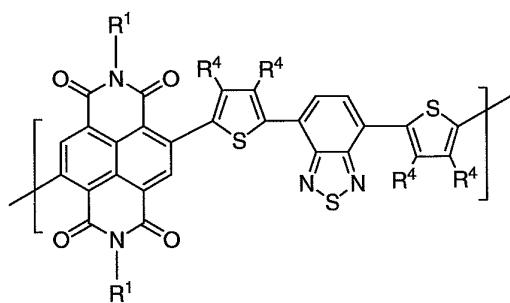
IIIf

[式中、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、本明細書で定義される通りである]の1つ以上の反復単位を含むことができる。

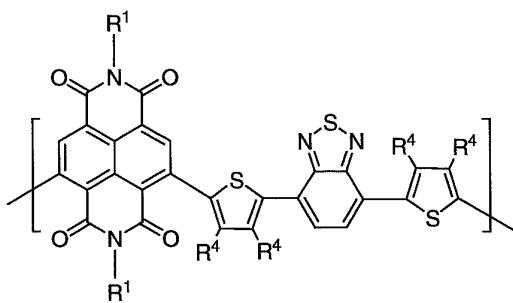
【0103】

本教示によるポリマーの更なる例は、式IIIIa'、IIIIa''、Va'、Va''、Vb'、Vb''、Vc'及びVc''：

【化46】

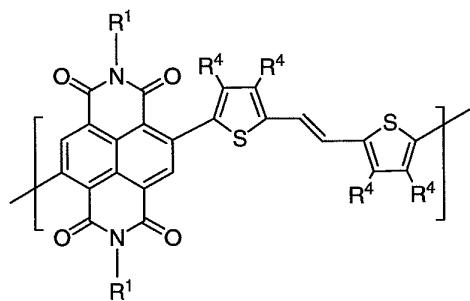


IIIa'

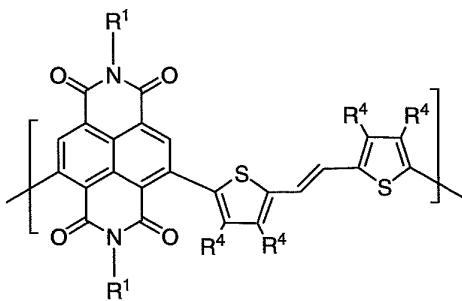


IIIa''

10

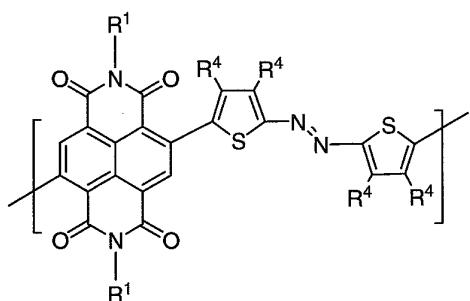


Va'

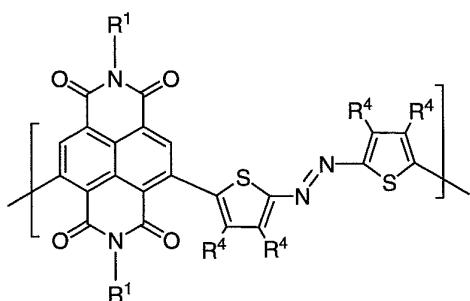


Va''

20

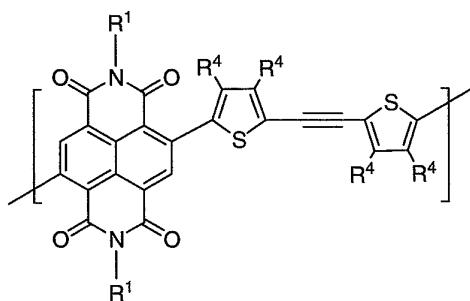


Vb'

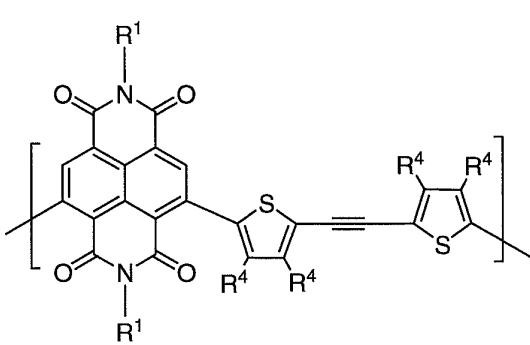


Vb''

30



Vc'



Vc''

40

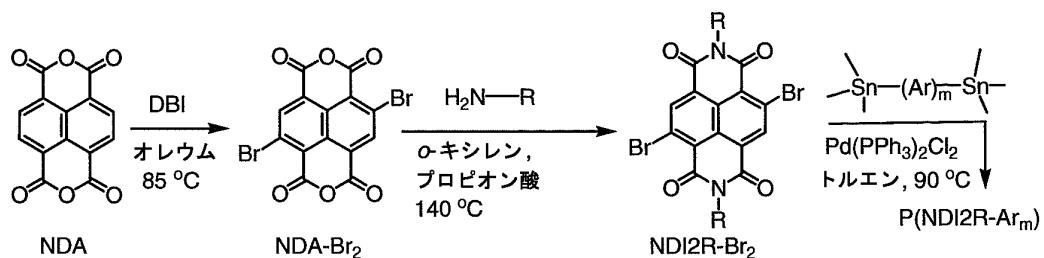
[式中、R¹及びR⁴は、本明細書で定義される通りである]の内の1つ以上の反復単位を含むことができる。

【0104】

本ポリマーの特定の実施態様は、下記のスキーム1：

【化47】

スキーム1



で概説される手法に従って製造され得る。

【0105】

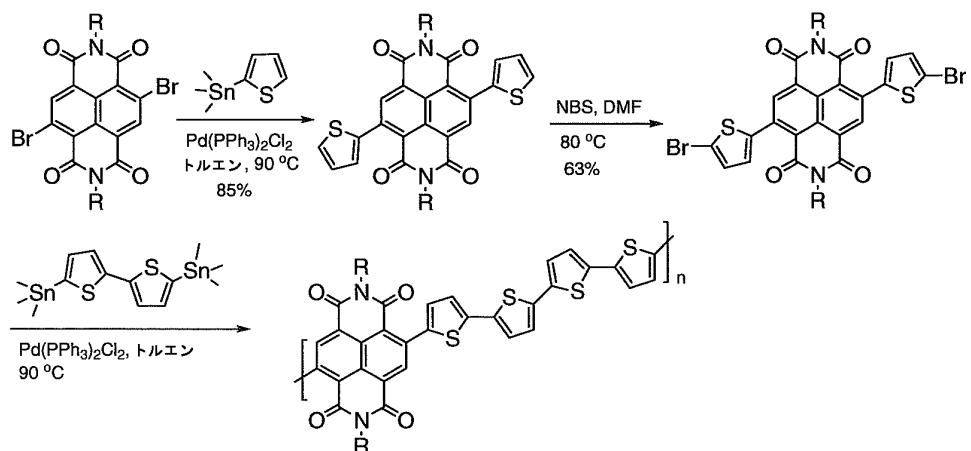
スキーム1を参照して、本ポリマーの特定の実施態様は、金属で触媒されるStille重合を介して合成され得る。特に、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(NDA)をジブロモイソシアヌル酸(DBI)と反応させて、ジブロモナフタレン-1,4,5,8-ビス(ジカルボキシイミド)(NDI-Br₂)を提供することができる。NDI-Br₂を適切なアミン(R-NH₂)と反応させることによりイミド官能化を起こして、例えばN,N'-ジアルキルナフタレン-1,4,5,8-ビス(ジカルボキシイミド)(NDI2R-Br₂)を得ることができる。ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(Pd(PPh₃)₂Cl₂)等の金属触媒の存在下での適切な有機スズ化合物とのNDI2R-Br₂の重合は、所望のポリマーをもたらす。

【0106】

下記のスキーム2：

【化48】

スキーム2



は、本ポリマーの特定の実施態様を製造するための他の合成を示す。

【0107】

本教示の他のポリマーは、スキーム1及び2に記載のものと同様の手法に従って製造され得る。或いは、本ポリマーは、市販の出発材料、文献において既知の化合物から、又は他の容易に製造された中間物を介して、当業者に既知の標準的合成方法及び手法を用いることにより製造され得る。有機分子の製造のための標準的合成方法及び手法並びに官能基の変換及び操作は、関連の科学文献から又は本技術分野の標準的テキストから容易に得ることが可能である。典型的な又は好ましいプロセス条件(即ち、反応温度、時間、反応物のモル比、溶媒、圧力等)が所与である場合、特記しない限り他のプロセス条件を用いることもできることは言うまでもない。最適な反応条件は、使用される特定の反応物又は溶媒によって変化する可能性があるが、かかる条件は、通常の最適化手法により当業者によ

って決定され得る。有機合成分野の当業者は、示される合成工程の内容及び順序を、本明細書に記載されるポリマーの形成を最適化する目的のために変更することができることを認識するであろう。

【0108】

本明細書に記載の方法は、本技術分野で知られている任意の適切な方法に従ってモニタされ得る。例えば、生成物形成は、分光学的手段、例えば、核磁気共鳴スペクトル法 (NMR、例えば、¹H 又は ¹³C)、赤外分光法 (IR)、スペクトロフォトメトリ (例えば、紫外可視)、質量分析 (MS) により、又はクロマトグラフィー、例えば、高圧液体クロマトグラフィー (HPLC)、ガスクロマトグラフィー (GC)、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー (GPC)、薄層クロマトグラフィー (TLC) によりモニタされ得る。

10

【0109】

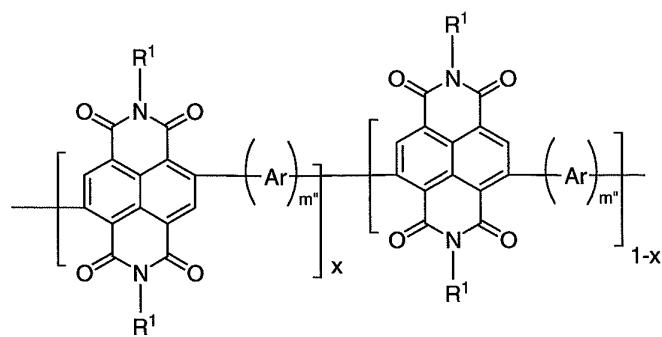
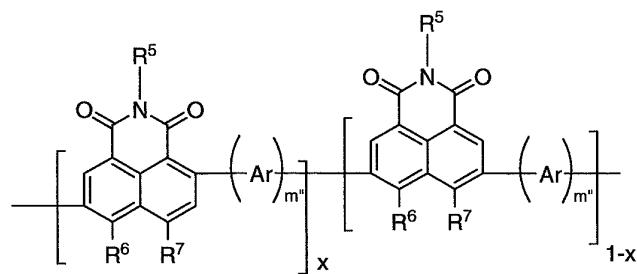
本明細書に記載される反応又はプロセスは、有機合成分野の当業者によって容易に選択され得る適切な溶媒中で実施され得る。典型的には、適切な溶媒は、反応が行われる温度、即ち、溶媒の凍結温度から溶媒の沸騰温度までの範囲であり得る温度で反応物、中間物及び/又は生成物と実質的に非反応性である。所定の反応は、1種の溶媒中又は1種超の溶媒の混合物中で行うことが可能である。特定の反応工程に応じて、特定の反応工程に適切な溶媒を選択することが可能である。

【0110】

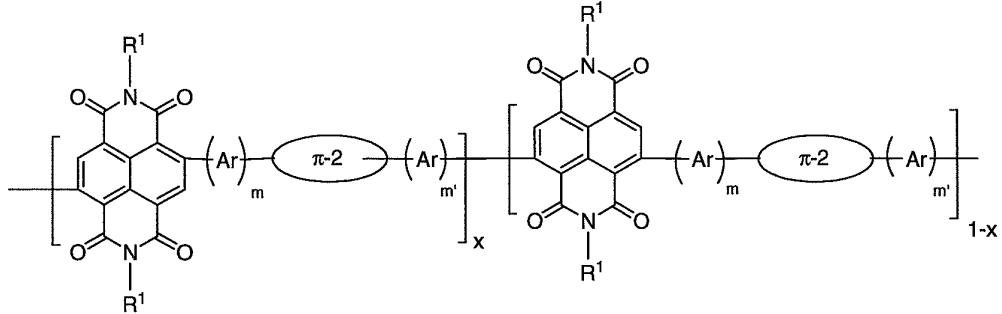
いかなる特定の理論によっても束縛されるものではないが、位置規則性ポリマー主鎖を有する本教示のポリマーは、より高い分子量と、より 共役の構造と、従ってより良好な電荷輸送効率とをもたらすことができると考えられる。従って、本ポリマーを製造する際、本教示は、特定の平均分子量の画分を単離する段階、及び/又は、濃縮された又は純粋な2,6-ジアステレオアイソマーとしてNDIR-Br₂ (及び対応するジプロモナフタレンジカルボキシミド)を濃縮及び/又は単離する段階を含むことができる。異性体混合物からの2,6-ジプロモナフタレン-1,4,5,8-ビス(ジカルボキシミド)の単離を容易に且つ効率的に行うことができるので、本ポリマーは、式I'、II'、III'、IV'、V'、VI'、VII'、VIII'、IX'、X'、XI'、XII'、XIII'、XIV'、XV'又はXVI'：

20

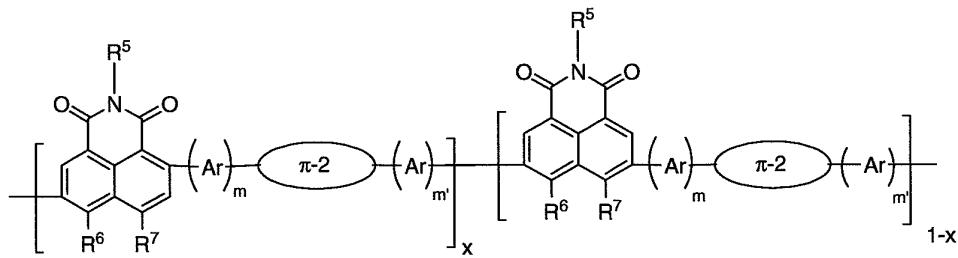
【化 4 9】

**I'**

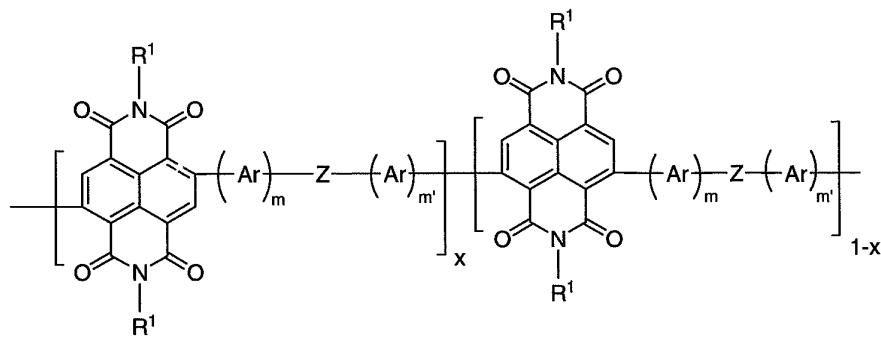
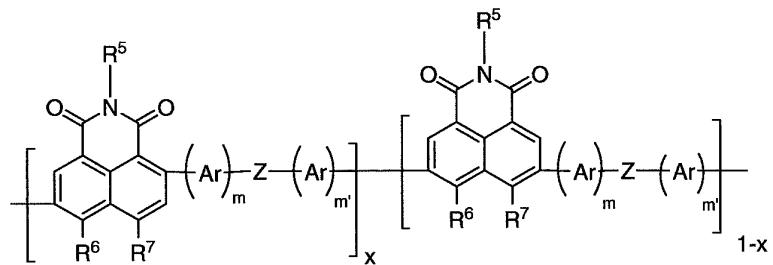
20

II'

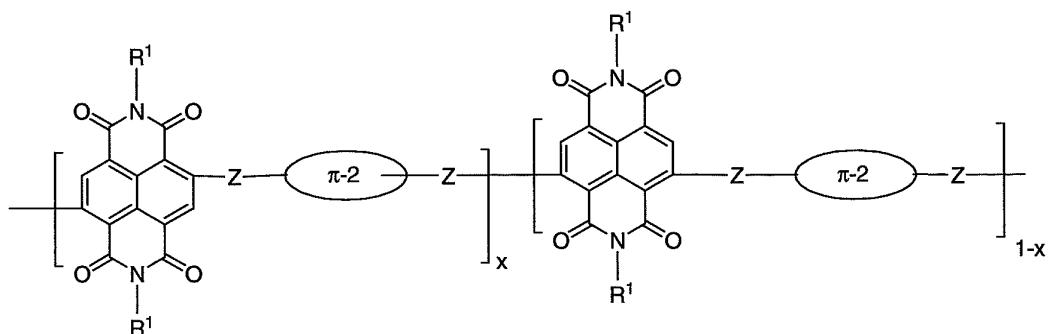
30

III'**IV'**

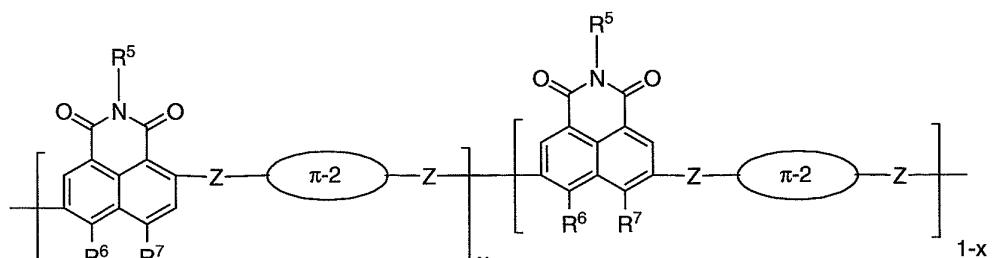
【化 5 0】

**V'****VI'**

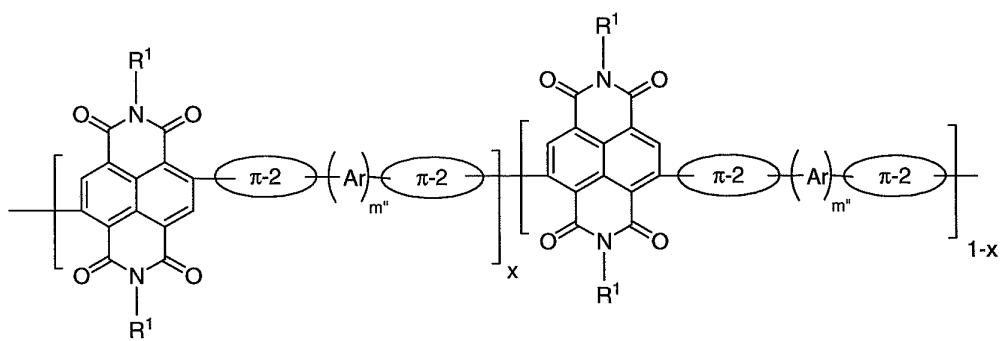
20

**VII'**

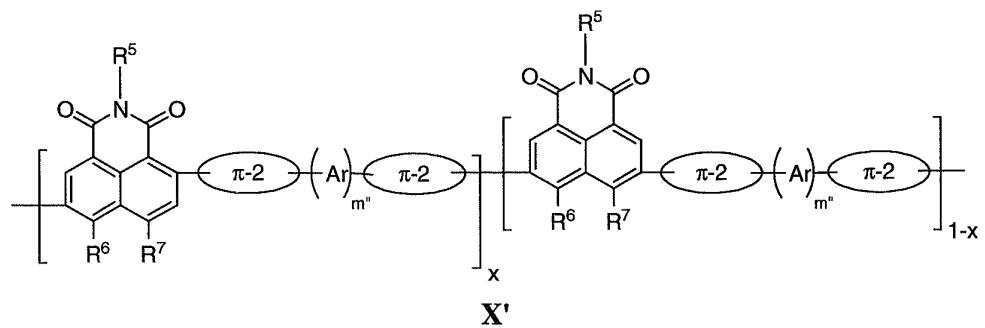
30

**VIII'**

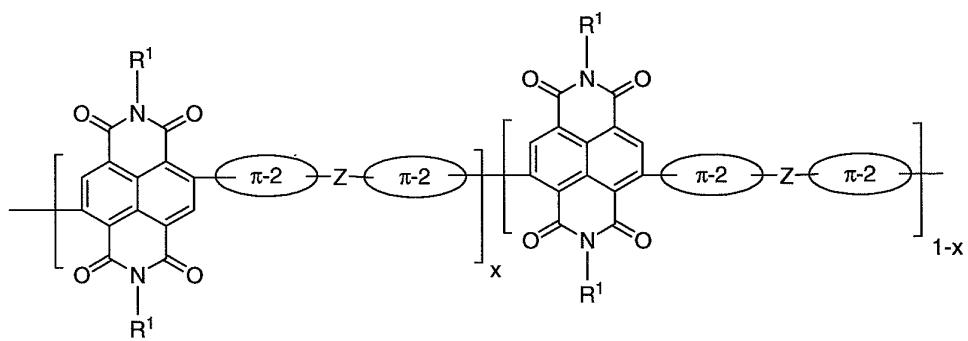
【化 5 1】



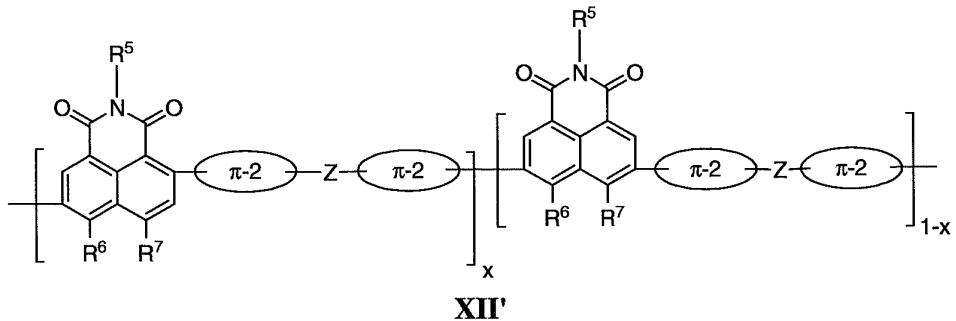
10

IX'

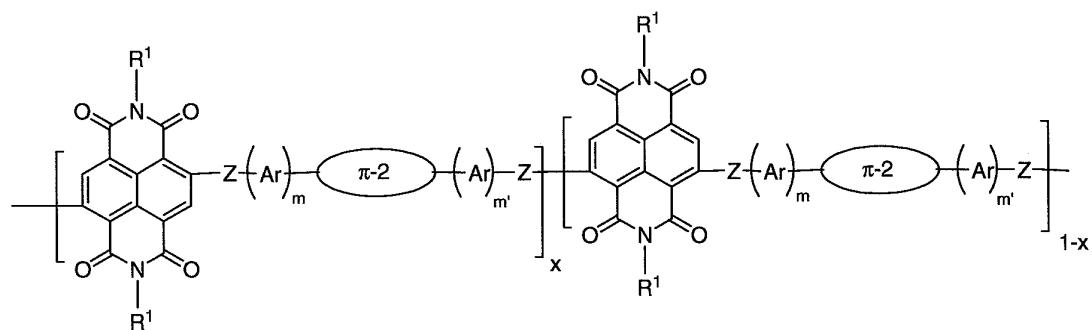
20

X'

30

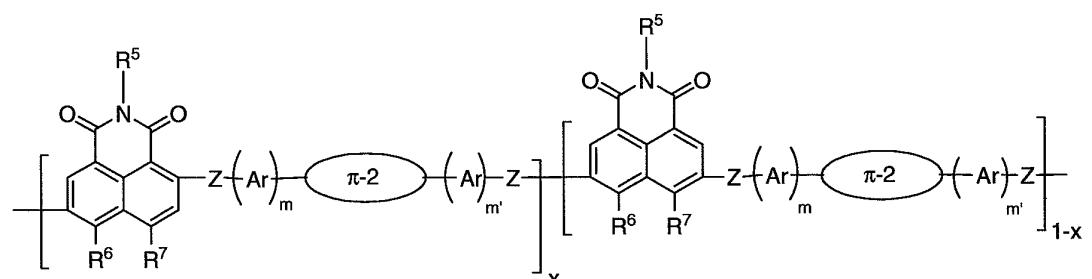
XI'

【化 5 2】



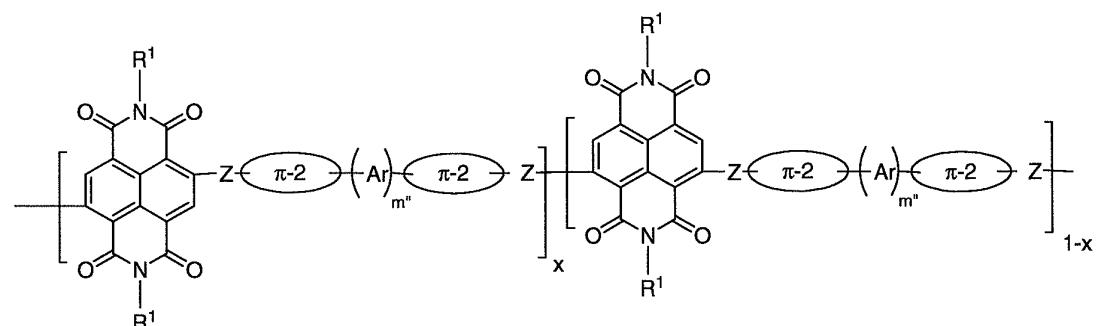
10

XIII'



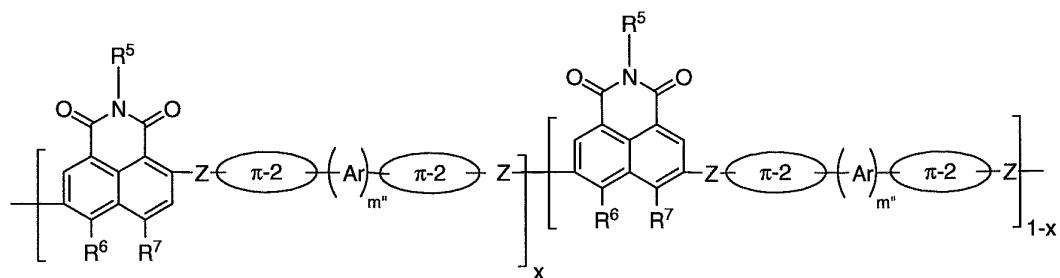
20

XIV'



30

XV'



40

[式中、xは、実数及び $0.5 < x < 1$ であり、R¹、R⁵、R⁶、R⁷、-2、Ar、Z、m、m'及びm''は、本明細書で定義される通りである]を有するものを含む。各種の実施態様において、xは、少なくとも約0.6、例えば、約0.75超、約0.80超、約0.85超、約0.90超又は約0.95超である。

【0111】

本明細書で開示される特定の実施態様は、周囲条件で安定であり(「周囲安定」)、且つ、共通溶媒に可溶であり得る。本明細書で用いられる場合、ポリマーが一定期間に亘って周囲条件、例えば空気、周囲温度及び湿度に曝露される際にポリマーの担体移動度又は還元電位がほとんどその初期測定値で維持される場合、ポリマーは電気的に「周囲安定」又は「周囲条件で安定」であると考えることができる。例えば、本教示によるポリマーは

50

、3日間、5日間又は10日間の期間に亘る空気、湿度及び温度を含む周囲条件に対する曝露の後、その担体移動度又はレドックス電位がその初期値から20%超又は10%超変化しない場合、周囲安定であると記載され得る。更に、ポリマーは、3日間、5日間又は10日間の期間に亘る空気、湿度及び温度を含む周囲条件に対する曝露の後、対応する膜の光吸收量がその初期値から20%超変化しない（好ましくは10%超変化しない）場合、周囲安定であると考えることができる。

【0112】

いかなる特定の理論によっても束縛されることなく、nチャネル輸送が望ましい場合、本ポリマーの位置規則性高 共役ポリマー主鎖と共に強電子欠乏M₂ 反復単位と共に重合させたM₁ によって可能になる強電子欠乏電子構造は、更なる強電子吸引性官能性の -コア官能化（即ち、ナフタレン部分のコア置換）を必要とすることなく本ポリマーを周囲安定なnチャネル半導体材料とすることができると考えられる。大きな光吸收量（吸光係数）が望ましい場合、本ポリマーは、高 共役ポリマー主鎖を有することが可能であり、且つ、ブッシュブル構造を可能にするために電子供与M₂コモノマーと共に重合させたM₁ 単位を有することにより提供され得る。例えば発光トランジスタの適用において両極性ポリマーが望ましい場合、本ポリマーは、M₁ 及び電子中性又は電子供与（電子過剰）M₂ 単位のコポリマーを含む高 共役ポリマー主鎖を有することができる。

【0113】

本ポリマーに基づくOTFTは、周囲条件における長期運転可能性及び持続的な高性能を有することができる。例えば、本ポリマーの特定の実施態様に基づくOTFTは、高温潤環境において充分な素子性能を維持することができる。また、本ポリマーの特定の実施態様は、広範囲のアニール温度に亘って優れた熱安定性を示すことができる。光起電力素子は、長期間に亘って充分な電力変換効率を維持することができる。

【0114】

本明細書で用いられる場合、少なくとも0.1mgの化合物が1mLの溶媒に溶解され得る場合、化合物は溶媒に可溶であると考えることができる。一般有機溶媒の例としては、石油エーテル；アセトニトリル；芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン；ケトン、例えば、アセトンやメチルエチルケトン；エーテル、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル；アルコール、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール；脂肪族炭化水素、例えば、ヘキサン；エステル、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル；アミド、例えば、ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミド；スルホキシド、例えば、ジメチルスルホキシド；ハロゲン化脂肪族及び芳香族炭化水素、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化ビニル、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン；環式溶媒、例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサン、2-メチルピロリドンが挙げられる。以下の実施例に示されるように、本ポリマーは、60g/Lもの高い、キシレン、ジクロロベンゼン（DCB）、他の塩素化炭化水素（CHC）等の従来の有機溶媒における室温での溶解性を有することができる。

【0115】

共通溶媒におけるその高溶解性の場合、本ポリマーは、蒸着等の他のより高価な方法の他に溶液処理技術を用いて各種の製品に製造され得る。各種の溶液処理技術が有機電子部品と共に使用されてきた。一般的な溶液処理技術としては、例えば、スピンドルティング、ドロップキャスティング、ゾーンキャスティング、浸漬コーティング、ブレードコーティング、吹付けが挙げられる。溶液処理技術の別の例は、印刷である。本明細書で用いられる場合、「印刷」としては、非接触方法、例えば、インクジェット印刷、マイクロディスペンスや、接触方法、例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、リソグラフ印刷、パッド印刷、ミクロ接触印刷等が挙げられる。例えば、印刷電子部品技術の多くは、主にこの技術が特徴点位置及び多層位置決めよりも大きな制御を提供するので、インクジェット印刷に重点を置いてきた。インクジェット印刷は、予め形

10

20

30

40

50

成された原版を必要としないという利益（接触印刷技術と比較）、並びにインク排出のデジタル制御の利益を提供し、それによりドロップオンデマンド印刷が提供される。しかしながら、接触印刷技術は、非常に速いロールツーロール処理に適切であるという利点を有する。種々の印刷技術が、フレキソ印刷において用いられる非常に粘性のある調合物からより粘性でないグラビア印刷インキ、インクジェット印刷に適切なはるかにより多くの希薄溶液までの範囲の実質的に種々のインクの流動学的性質を必要とすることに注意が必要である。このように、スピンドルコーティング素子において十分に機能し、従って溶液処理可能なポリマーが必ず印刷可能であるとは必ずしもアプリオリに仮定することができない。

【0116】

従って、本ポリマーの予期しない特性の内の1つとしては、以下の実施例において示される通りのそれらの処理多用性が挙げられる。本ポリマーを含む調合物は、グラビア印刷、フレキソ印刷及びインクジェット印刷を含む異なる種類の印刷技術を介して印刷可能であることが示されたが、例えばその上にピンホールのない誘電膜を形成することを可能にし、従って全て印刷された素子を製造することを可能にする平滑で且つ均一の膜が提供される。

10

【0117】

本教示のポリマーを用いて半導体材料（例えば、組成物や複合物）を製造することができる、次に、その半導体材料を用いて、各種の製品、構造及び素子を製造することができる。幾つかの実施態様において、本教示の1種以上のポリマーを組み込む半導体材料は、n型半導体活性、両極活性、光吸収及び/又は発光を示すことができる。

20

【0118】

従って、本教示は、更に半導体材料の製造方法を提供する。前記方法は、溶媒や溶媒の混合物等の液体媒質に溶解又は分散される本明細書で開示される1種以上のポリマーを含む組成物を製造する段階と、基板上に組成物を成膜させて半導体材料前駆体を提供する段階と、半導体前駆体を処理（例えば加熱）して本明細書で開示されるポリマーを含む半導体材料（例えば薄膜半導体）を提供する段階とを含むことができる。各種の実施態様において、液体媒質は、有機溶媒、水等の無機溶媒、又はそれらの組み合わせであり得る。幾つかの実施態様において、前記組成物は、粘度調整剤、洗剤、分散剤、結合剤、相溶化剤、硬化剤、開始剤、保湿剤、消泡剤、湿潤剤、pH調節剤、殺生物剤及び静菌剤から独立して選択される1種以上の添加剤を更に含むことができる。例えば、界面活性剤及び/又はポリマー（例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリイソブテン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート）は、分散剤、結合剤、相溶化剤及び/又は消泡剤として含まれ得る。幾つかの実施態様において、成膜工程は、インクジェット印刷及び各種接触印刷技術（例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、パッド印刷、リソグラフ印刷、フレキソ印刷、ミクロ接触印刷）を含む印刷により行うことが可能である。他の実施態様において、成膜工程は、スピンドルコーティング、ドロップキャスティング、ゾーンキャスティング、浸漬コーティング、ブレードコーティング又は吹付けにより行うことが可能である。

30

【0119】

本明細書で開示されるポリマーを使用する薄膜半導体、電界効果トランジスタ（例えば、薄膜トランジスタ）、光電装置、光検出器、有機発光素子、例えば、有機発光ダイオード（OLED）や有機発光トランジスタ（OLETs）、相補型金属酸化膜半導体（CMOS）、相補型インバータ、ダイオード、コンデンサ、センサ、Dフリップフロップ、整流器、リング発振器等の電子素子、光学素子及び光電子素子を含む各種製品は、同じものを製造する方法と同様の本教示の範囲内である。本ポリマーは、これらの素子の製造及び/又は使用における処理及び操作の利点を提供することができる。

40

【0120】

例えば、本明細書に記載される各種素子等の製品は、本教示の半導体材料と基板成分及び/又は誘電性成分とを有する複合物を含むことができる。基板成分は、ドープされたケイ素、インジウムスズ酸化物（ITO）、ITOコーティングガラス、ITOコーティン

50

グポリイミド又は他のプラスチック、単独或いはポリマー又は他の基板にコーティングされたアルミニウム又は他の金属、ドープされたポリチオフェン等から選択され得る。誘電性成分は、無機誘電性材料、例えば、各種の酸化物（例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2 ）、有機誘電材料、例えば、各種のポリマー材料（例えば、ポリカーボネート、ポリエチル、ポリスチレン、ポリハロエチレン、ポリアクリレート）、及び自己組織化超格子／自己組織化ナノ誘電性（SAS/SAND）材料（例えば、その開示内容全体が参考として本明細書で援用されるYoon, M-H. et al., PNAS, 102 (13) : 4678 - 4682 (2005) に記載される通り）、並びにハイブリッド有機／無機誘電材料（例えば、その開示内容全体が参考として本明細書で援用される米国特許出願整理番号第11/642,504号に記載される通り）から製造され得る。幾つかの実施態様において、誘電性成分は、それらの開示内容全体が参考として本明細書で援用される米国特許出願整理番号第11/315,076号、第60/816,952号及び第60/861,308号に記載される架橋ポリマー混合物を含むことができる。また、複合物は、1つ以上の電気接点を含むことができる。ソース電極、ドレイン電極及びゲート電極のための適切な材料としては、金属（例えば、Au、Al、Ni、Cu）、透明導電酸化物（例えば、ITO、IZO、ZITO、GZO、GIO、GIT））、導電性ポリマー（例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリ(スチレンスルホネート)（PEDOT:PSS）、ポリアニリン（PANI）、ポリピロール（PPy））が挙げられる。本明細書に記載される複合物の内の1種以上が、各種の有機電子素子、光学素子及び光電子素子、例えば、有機薄膜トランジスタ（OTFT）、具体的には有機電界効果トランジスタ（OFEET）、並びにセンサ、コンデンサ、単極回路、相補型回路（例えば、インバータ回路）等の中に具体化され得る。10 20

【0121】

従って、本教示の一態様は、本教示の半導体材料を組み込む有機電界効果トランジスタの製造方法に関する。本教示の半導体材料は、トップゲートトップコンタクトコンデンサ構造、トップゲートボトムコンタクトコンデンサ構造、ボトムゲートトップコンタクトコンデンサ構造及びボトムゲートボトムコンタクトコンデンサ構造を含む様々な種類の有機電界効果トランジスタを製造するために使用され得る。

【0122】

図7は、4つの一般的種類のOFEET構造：（左上）ボトムゲートトップコンタクト構造、（右上）ボトムゲートボトムコンタクト構造、（左下）トップゲートボトムコンタクト構造、（右下）トップゲートトップコンタクト構造を示す。図7に示すように、OFEETは、誘電層（例えば、8、8'、8''及び8'''として示される）、半導体層（例えば、6、6'、6''及び6'''として示される）、ゲート接点（例えば、10、10'、10''、及び10'''として示される）、基板（例えば、12、12'、12''、及び12'''として示される）、及びソース接点及びドレイン接点（例えば、2、2'、2''、2'''、4、4'、4''及び4'''として示される）を含むことができる。30

【0123】

特定の実施態様において、OTFT素子は、ドープされたシリコン基板上に、誘電体として SiO_2 を使用して、トップコンタクト形状で本ポリマーによって製造され得る。特定の実施態様において、本教示の少なくともポリマーを組み込む活性半導体層は、室温又は高温で成膜され得る。他の実施態様において、本教示の少なくとも1種のポリマーを組み込む活性半導体層は、本明細書で記載される通りのスピンコーティング又は印刷により塗布され得る。トップコンタクト素子について、金属接触は、シャドウマスクを用いて膜の上にパターン形成され得る。40

【0124】

特定の実施態様において、OTFT素子は、プラスチック箔上に、誘電体としてポリマーを使用して、トップゲートボトムコンタクト形状で本ポリマーによって製造され得る。特定の実施態様において、本教示の少なくともポリマーを組み込む活性半導体層は、室温50

又は高温で成膜され得る。他の実施態様において、本教示の少なくともポリマーを組み込む活性半導体層は、本明細書で記載される通りのスピンドルコートィング又は印刷により塗布され得る。ゲート接点及びソース／ドレイン接点は、Au、他の金属又は導電性ポリマーで作製され得、蒸着及び／又は印刷により成膜され得る。

【0125】

以下の実施例において示されるように、本ポリマーから製造される素子は、所望の特性の予期しない組み合わせを示した。上記の処理の利点に加えて、本ポリマーに基づくOTFTは、周囲条件で最高約 $0.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電子移動度及び $I_{on} : I_{off} > 10^6$ を示した。本発明者の知識によれば、これらの特性及びとりわけこれらの特性の組み合わせは、現在までいかなるnチャネルポリマー半導体材料によっても達成されなかった。

【0126】

本教示のポリマーが有用である他の製品は、光電装置又は太陽電池である。本教示のポリマーは、幅広い光吸収性及び／又は調整されたレドックス特性及び大きな担体移動度を示すことができ、それらにより、前記ポリマーは、かかる適用に所望となる。従って、本明細書に記載されるポリマーは、pn接合を形成する隣接するp型又はn型半導体材料をそれぞれ含む、光電装置設計におけるM₂単位の性質に依存する受容体(n型)半導体又は供与体(p型)半導体として使用され得る。ポリマーは、薄膜半導体の形態であることが可能であり、それは、基板上に成膜されて複合物を形成することができる。かかる素子における本教示のポリマーの活用は、当業者の知識の範囲内である。

【0127】

従って、本教示の別の一態様は、本教示の1種以上の半導体材料を組み込む有機発光トランジスタ、有機発光ダイオード(OLED)又は有機光起電力素子の製造方法に関する。図17は、供与体及び／又は受容体材料として本教示の1種以上のポリマーを組み込むことができるバルク-ヘテロ接合有機光起電力素子(太陽電池としても知られている)の代表的構造を示す。示されるように、代表的な太陽電池は、一般に、基板20(例えば、ガラス)と、陽極22(例えば、ITO)と、陰極26(例えば、アルミニウム又はカルシウム)と、電子供与体(pチャネル)及び／又は電子受容体(nチャネル)材料として本教示の1種以上のポリマーを組み込むことができる陽極及び陰極の間の活性層24とを含む。図18は、電子輸送材料及び／又は電子放射材料及び／又は正孔輸送材料として本教示の1種以上のポリマーを組み込むことができるOLEDの代表的構造を示す。示されるように、OLEDは、一般に、基板30(図示せず)と、透明陽極32(例えば、ITO)と、陰極40(例えば、金属)と、正孔輸送(nチャネル)材料(示される通りの層34)及び／又は電子放射材料(示される通りの層36)及び／又は電子輸送(pチャネル)材料(示される通りの層38)として本教示の1種以上のポリマーを組み込むことができる1種以上の有機層とを含む。

【0128】

以下の実施例は、更に例証するため、且つ、本教示の理解を容易にするために提供されるものであって、いかなる形であれ本発明を限定することを意図するものではない。

【0129】

全ての試薬は、市販の供給源から購入され、特記しない限り更に精製することなく使用された。具体的には、誘電体調合物及び半導体調合物のために使用されたジオキサン、ジクロロベンゼン(DCB)、クロロホルム(CHCl₃)及び他の塩素化炭化水素(CHC)は、Sigma Aldrichから購入され、使用前に蒸留された。無水テトラヒドロフラン(THF)は、Na/ベンゾフェノンから蒸留された。従来のシュレンク技術が用いられ、反応は、特記しない限りN₂下で行われた。化合物5,5'-ビス(トリメチルスタンニル)-2,2'-ビチオフェンは、Goto et al., Angew. Chem. Int. Ed., vol. 44: 4322 (2005)に記載される手法に従って製造された。

【0130】

10

20

30

40

50

特性評価データは、場合によっては、¹H-NMR、¹³C-NMR及び/又は元素分析により提供される。NMRスペクトルは、Inova 500 NMRスペクトロメータ（¹H、500MHz）で記録された。元素分析は、Midwest microlab, LLCにより行われた。ポリマー分子量は、ポリスチレン標準に対して室温でTHFにおいてWaters GPCシステム（Waters Pump 510）で決定された。

【図面の簡単な説明】

【0131】

- 【図1】図1は、サイクリックボルタモグラムを示す。
- 【図2】図2は、サイクリックボルタモグラムを示す。 10
- 【図3】図3は、サイクリックボルタモグラムを示す。
- 【図4】図4は、本ポリマーの薄膜ポリマー光学吸収スペクトルを示す。
- 【図5】図5は、本ポリマーの薄膜ポリマー光学吸収スペクトルを示す。
- 【図6】図6は、本ポリマーの薄膜ポリマー光学吸収スペクトルを示す。
- 【図7】図7は、薄膜トランジスタの4種の異なる構成を示す。
- 【図8】薄膜半導体としてスピニコートしたP（NDI2OD-T2）並びに4つのボトムゲートトップコンタクト（BGTC）TFTについての代表的な伝達特性を示す。
- 【図9】図9は、示された温度で1時間アニールされた膜の代表的な2XRD走査を示す。
- 【図10】図10は、P（NDI2OD-T2）とActivink（商標）D2200層とを組み込む代表的TFT素子の性能及び安定性を示す。 20
- 【図11】図11は、PET/Au基板上の各種の溶液処理技術を用いて製造されたポリマー膜/素子についてのTGBCTFT性能を示す。
- 【図12】図12は、グラビア印刷されたTGBCTFTについてのフォワード及びリバース走査についての代表的な伝達特性を示す。
- 【図13】図13は、本教示のポリマーのグラビア印刷により製造されたインバータの静止スイッチング特性（図13a）、対応する素子の典型的な利得のプロット（図13b）、スピニコーティングにより製造されたインバータの静止スイッチング特性（図13c）、及び該インバータの代表的な利得（図13d）を示す。
- 【図14】図14は、P（NDI2OD-TZ2）から製造されたスピニコーティングされた半導体層を組み込むTGBCTFTについての伝送及び出力プロットを示す。 30
- 【図15】図15は、P（NDI2OD-T1）から製造されたスピニコーティングされた半導体層を組み込むTGBCTFTについての伝送及び出力プロットを示す。
- 【図16】図16は、P（NDI2OD-TV1）、n型）から製造されたスピニコーティングされた半導体層を組み込むTGBCTFTについての伝送及び出力プロットを示す。
- 【図17】図17は、本教示の1種以上のポリマーを組み込むことができるバルク-ヘテロ接合有機光起電力素子の代表的構造を示す。
- 【図18】図18は、本教示の1種以上のポリマーを組み込むことができる有機発光素子の代表的構造を示す。 40

【0132】

実施例1：ポリマー合成

以下の実施例では、本教示の一定のポリマー及び関連の中間物の調製について記載される。

【0133】

- 実施例1A. ポリ{[N,N'-ビス(2-エチルヘキシル)-1,4,5,8-ナフタレンジイミド-2,6-ジイル]-alt-5,5'-(2,2'-ビチオフェン)}
- [P（NDI2EH-T2）]の調製
- 2,6-ジブロモナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボキシ二無水物（NDA-Br₂）の調製。1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物（2.8g、1 50

0.3 mmol) とオレウム (20% SO₃、100mL) との混合物を 55 度で 2 時間攪拌した。この混合物に、オレウム (50mL) におけるジブロモイソシアヌル酸 (3.0g、10.5mmol) の溶液を 40 分間に亘って添加した。次いで、得られた混合物を 85 度に加温し、この温度で 43 時間保持した。室温に冷却後、反応混合物を碎氷 (420g) 上に注ぎ、水 (400mL) で希釈し、次いで室温で 1 時間攪拌した。得られた沈殿物を遠心分離により回収し、水及びメタノールで洗浄し、遠心分離により回収し、最後に真空下で乾燥して緑黄色の固体 (3.6g、8.5mmol、収率 82.2%) を得た。元素分析 (計算値 C, 39.47; H, 0.47; N, 0.00) : 実測値 C, 38.20; H, 0.79; N, 0.00。

【0134】

N, N' - ビス (2 - エチルヘキシル) - 2, 6 - ジブロモナフタレン - 1, 4, 5, 8 - ビス (ジカルボキシイミド) (NDI2EH-Br₂) の調製。NDI - Br₂ (上記、1.6g、3.9mmol) と、2 - エチルヘキシルアミン (1.4mL、8.5mmol) と、o - キシレン (6mL) と、プロピオン酸 (2mL) との混合物を、140 度で 1 時間攪拌した。室温に冷却後、メタノール (10mL) を反応混合物に添加し、得られた沈殿物を濾過により回収し、メタノールで洗浄し、真空中で乾燥させて赤色の固体物 (0.81g) として粗生成物を得た。溶離液としてクロロホルム : ヘキサン (5:1、v/v) の混合物を使用してシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーにより更なる精製を行い、生成物として淡黄色の固体を得た (0.61g、0.94mmol、収率 24.4%)。

【0135】

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 9.01 (s, 2H), 4.10-4.25 (m, 4H), 19.4-1.97 (m, 2H), 1.20-1.40 (m, 16H), 0.87-1.03 (m, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ 161.4, 161.2, 139.4, 128.6, 127.9, 125.5, 124.3, 45.3, 38.0, 30.8, 28.7, 24.2, 23.3, 14.3, 10.8.

【0136】

コポリマー P (NDI2EH-T2) の調製。アルゴンの下で、無水トルエン (5mL) におけるNDI2EH-Br₂ (上記、9.8mg、0.15mmol) と、5, 5' - ビス (トリメチルスタンニル) - 2, 2' - ビチオフェン (7.4mg、0.15mmol) と、Pd (PPh₃)₂C₁₂ (3.5mg、0.005mmol) との混合物を 90 度で 4 日間攪拌した。次いでプロモベンゼン (0.3mL) を反応物に添加し、得られた混合物を更に 12 時間攪拌した。室温に冷却後、水 (2.5mL) におけるフッ化カリウム (1.2g) の溶液を添加した。この混合物を室温で 2 時間攪拌し、沈殿物を濾過により回収した。少量のクロロホルムで固体を得て、メタノールを添加し、固体を濾過により回収した。クロロホルム及びアセトンを使用してこの手法を繰り返し、粗生成物として濃青色の固体を得た。この粗生成物を、アセトンによるソックスレー抽出により 24 時間精製した (80mg、収率 80.7%)。

【0137】

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8.82 (br, 2H), 7.35 (br, 4H), 4.15 (br, 4H), 1.97 (br, 2H), 1.18-1.70 (m, br, 16H), 0.80-1.12 (m, br, 12H). 元素分析 (計算値 C, 69.91; H, 6.18; N, 4.29): 分析値 C, 69.63; H, 5.66; N, 3.71.

【0138】

実施例 1B. ポリ { [N, N' - ビス (2 - エチルヘキシル) - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンジイミド - 2, 6 - ジイル] - alt - 2, 5 - チオフェン } [P (NDI2EH-T1)] の調製

コポリマー P (NDI2EH-T1) の調製。アルゴン下で、無水トルエン (5mL) におけるNDI2EH-Br₂ (実施例 1A、8.4mg、0.13mmol) と、2, 5 - ビス (トリメチルスタンニル) チオフェン (5.3mg、0.13mmol) と、Pd (

10

20

30

40

50

PPh3)₂Cl₂ (3.0 mg, 0.004 mmol) との混合物を 90 °C で 4 日間攪拌した。次いで、プロモベンゼン (0.3 mL) を添加し、得られた混合物を 90 °C で更に 12 時間攪拌した。室温に冷却し、即座に水 (2.5 mL) におけるフッ化カリウム (1.2 g) の溶液を添加した。この混合物を室温で 2 時間攪拌し、沈殿物を濾過により回収した。少量のクロロホルムで固体を得て、メタノールを添加し、得られた固体を濾過により回収した。クロロホルム及びアセトンを使用してこの手法を繰り返し、粗生成物として濃青色の固体を得た (20.0 mg, 収率 20.7%)。元素分析 (計算値 C, 71.55; H, 6.71; N, 4.91) : 実測値 C, 71.59; H, 6.00; N, 4.56。

【0139】

10

実施例 1 C. ポリ{[N,N'-ビス(2-オクチルドデシル)-1,4,5,8-ナフタレンジイミド-2,6-ジイル]-alt-5,5'-(2,2'-ビチオフェン)}
} [P (NDI2OD-T2)] の調製

1-ヨード-2-オクチルドデカンの調製。80 mL のジクロロメタンにおける 2-オクチル-1-ドデカノール (12.42 g, 41.6 mmol) と、トリフェニルホスフイン (13.17 g, 50.2 mmol) と、イミダゾール (3.42 g, 50.2 mmol) との溶液にヨウ素 (12.25 g, 48.3 mmol) を 0 °C で添加した。30 分間攪拌した後、4 時間に亘って反応混合物を室温に暖めた後、12 mL の飽和 Na₂SO₃ (水溶液) を添加した。有機物を蒸発により濃縮し、混合物を 500 mL のペンタンに取り、200 mL の水で 3 回洗浄し、150 mL の塩水で 1 回洗浄した。次いで、混合物を 3 cm のシリカゲルプラグ中に通し、Na₂SO₄ 上で乾燥させた。蒸発により有機物を濃縮し、無色油状物 (15.78 g, 収率 92.9%) を得た。

20

【0140】

¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz): δ: 2.60 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 2.00 (t, J = 5.0 Hz, 1H), 1.30-1.20 (b, 32H), 0.89 (t, J = 7.5 Hz, 6H); MS (EI): m/z (%) 408.23 (100) [M⁺].

元素分析 (計算値 C, 58.81; H, 10.12): 実測値 C, 58.70; H, 9.97.

【0141】

30

2-オクチルドデシルアミンの調製。1-ヨード-2-オクチルドデカン (5.90 g, 14.5 mmol) 及びカリウムフタルイミド (2.94 g, 15.9 mmol) を 25 mL の DMF に溶解させ、25 °C で 72 時間激しく攪拌した。反応混合物を 200 mL のペンタンに注ぎ、100 mL の水で 4 回洗浄した。次いで、混合物を 3 cm のシリカゲルプラグ中に通し、濃縮して無色油状物を得た。次に前記油状物を 150 mL のエタノールに溶解させ、4 mL のヒドラジン水和物を添加して混合物を得て、前記混合物を終夜還流させた。得られた沈殿物を濾過により回収し、100 mL の水に溶解させ、溶液を、6 M の NaOH (水溶液) の添加によりアルカリ性とした。得られた混合物を 200 mL のペンタンに溶解させ、100 mL の水で 4 回洗浄し、70 mL の塩水で 1 回洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥させ、濃縮して無色油状物 (3.08 g, 72% 収率) を得た。

【0142】

40

¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz): δ: 2.60 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 2.00 (t, J = 5.0 Hz, 1H), 1.30-1.20 (b, 32H), 0.89 (t, J = 7.5 Hz, 6H); MS (EI): m/z (%) 297.34 (100) [M⁺].

元素分析 (計算値 C, 80.73; H, 14.57): 実測値 C, 80.78; H, 14.52.

【0143】

N,N'-ビス(2-オクチルドデシル)-2,6-ジプロモナフタレン-1,4,5,8-ビス(ジカルボキシイミド) (NDI2OD-Br₂) の調製。NDA-Br₂ (実施例 1 A, 2.34 g, 5.49 mmol) と、2-オクチルドデシルアミン (4.10 g, 13.78 mmol) と、o-キシレン (18 mL) と、プロピオニ酸 (6 mL) との混合物を 140 °C で 1 時間攪拌した。室温に冷却すると、即座にほとんどの溶媒を真空中で除去し、溶離液としてクロロホルム:ヘキサン (1:1, v/v) の混合物でシリカ

50

ゲル上でカラムクロマトグラフィーにより残渣を精製し、生成物として淡黄色の固体を得た (1.98 g、2.01 mmol、収率 36.7%)。

【0144】

¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz): δ: 8.95 (s, 2H), 4.12 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 1.97 (m, 2H), 1.20-1.40 (m, 64H), 0.84-0.89 (m, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ: 161.3, 161.1, 139.3, 128.5, 127.8, 125.4, 124.2, 45.6, 36.6, 32.1, 32.0, 31.7, 30.2, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.5, 22.9, 22.8, 14.3. 元素分析 (計算値 C, 65.84; H, 8.60; N, 2.84): 実測値 C, 65.68; H, 8.60; N, 2.89.

10

【0145】

コポリマー P (NDI2OD-T2) の調製。アルゴン下で、無水トルエン (5 mL) における NDI-2OD-Br₂ (95 mg、0.096 mmol) と、5,5'-ビス(トリメチルスタンニル)-2,2'-ビチオフェン (48 mg、0.096 mmol) と、Pd(PPh₃)₂C₁₂ (3.5 mg、0.005 mmol) との混合物を 90 で 4 日間攪拌した。次いで、プロモベンゼン (0.2 mL) を添加し、反応混合物を 90 で更に 12 時間維持した。室温に冷却し、即座に水 (2 mL) におけるフッ化カリウム (1 g) の溶液を添加した。この混合物を室温で 2 時間攪拌した後、クロロホルム (60 mL × 2) で抽出した。有機層をまとめ、水 (50 mL × 2) で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣を少量のクロロホルムで取り、メタノール及びアセトンにおいて順番に沈殿させた。得られた青色の固体生成物をアセトンによるソックスレー抽出により 48 時間精製した。残留した固体残渣をクロロホルム (50 mL) に再溶解させ、得られた混合物を加熱して沸騰させた。室温に冷却し、即座にクロロホルム溶液を 5 μm フィルタに濾過し、濾液をメタノール (50 mL) に徐々に添加した。沈殿物を濾過により回収し、メタノールで洗浄し、真空で乾燥させ、生成物として濃青色の固体を得た (88.0 mg、収率 92.1%)。

20

【0146】

¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz): δ: 8.53-8.84 (m, br, 2H), 7.20-7.48 (br, 4H), 4.13 (s, br, 2H), 2.00 (s, br, 4H), 1.05-1.30 (s, br, 64H), 0.87 (s, br, 12H). GPC: M_n = 47.8 K Da, M_w = 264.4 K Da, PDI = 5.53. 元素分析 (計算値 C, 75.26; H, 8.96; N, 2.83, Br, 0.00): 実測値 C, 75.22; H, 9.01; N, 2.77, Br, 0.00. 図 6 は、P(NDI2OD-T2) の代表的 GPC クロマトグラムを示す。

30

【0147】

実施例 1D. ポリ { [N, N'-ビス(1-メチルヘキシル)-1,4,5,8-ナフタレンジイミド-2,6-ジイル] - alt - 5,5'-(2,2'-ビチオフェン) } [P(NDI1MH-T2)] の調製

N, N'-ビス(1-メチルヘキシル)-2,6-ジプロモナフタレン-1,4,5,8-ビス(ジカルボキシイミド) (NDI1MH-Br₂) の調製。NDA-Br₂ (実施例 1A、2.42 g、5.68 mmol) と、1-メチルヘキシルアミン (2.5 mL、16.55 mmol) と、プロピオン酸 (12 mL) と、o-キシレン (36 mL) との混合物を 140 でアルゴン下で 17 時間攪拌した。室温に冷却し、即座に溶媒を真空で除去し、溶離液として CHCl₃ : ヘキサン (1:1, v/v) の混合物を使用してシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーに残渣を供し、生成物として淡黄色の固体を得た (0.24 g、0.39 mmol、収率 6.9%)。

40

【0148】

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8.96 (s, 2H), 5.24 (m, 2H), 2.13 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 1.56 (d, J = 7.0 Hz, 6H), 1.10-1.40 (m, 12H), 0.81-0.86 (t, J = 7.0 Hz, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ: 161.3, 161.3, 139.3, 128.3, 127.8, 125.7, 124.5, 51.5, 33.5, 31.8, 26.9, 22.7, 18.3, 14.2.

【 0 1 4 9 】

コポリマー P (N D I 1 M H - T 2) の調製。アルゴン下で、無水トルエン (1 2 m L) における N D I 1 M H - B r ₂ (上記、 1 5 1 m g 、 0 . 2 4 m m o l) と、 5 , 5 ' - ビス (トリメチルスタンニル) - 2 , 2 ' - ピチオフェン (1 2 0 m g 、 0 . 2 4 m m o l) と、 P d (P P h ₃) ₂ C l ₂ (6 . 5 m g 、 0 . 0 0 9 m m o l) との混合物を 9 0 で 2 4 時間攪拌した。次いで、プロモベンゼン (0 . 2 m L) を添加し、反応混合物を 9 0 で更に 1 2 時間維持した。室温に冷却し、即座に反応混合物をメタノール (5 0 m L) に徐々に添加し、得られた混合物を室温で 1 0 分間攪拌した。沈殿物を濾過により回収し、メタノールで洗浄した。次いで、単離した固体をクロロホルム (3 0 m L) で取り、5 分間音波処理した。水 (8 m L) におけるフッ化カリウム (4 g) の溶液を添加し、この混合物を室温で 1 時間激しく攪拌した。次いで、混合物をクロロホルム (1 0 0 m L) で希釈し、水 (1 0 0 m L × 2) で洗浄した。有機層をロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣をクロロホルム (3 0 m L) で取り、その後音波処理を 5 分間行った。この混合物をメタノール (1 5 0 m L) において沈殿させ、濃青色の沈殿物を得て、それを濾過により回収し、メタノールで洗浄し、真空で乾燥させた (1 4 3 m g 、 収率 9 4 %)。更なる精製は、アセトンによるソックスレー抽出と、次いでメタノールにおける別の沈殿とを含んだ。

【 0 1 5 0 】

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8.70-8.82 (br, 2H), 7.05-7.73 (m, br, 3H), 6.64 (br, 1H), 5.15-5.50 (m, br, 2H), 0.71-2.43 (m, br, 28H).

【 0 1 5 1 】

実施例 1 E . ポリ { [N , N ' - ビス (2 - オクチルドデシル) - 1 , 4 , 5 , 8 - ナフタレンジイミド - 2 , 6 - ジイル] - a l t - 5 , 5 ' , ' - (クオターチオフェン) } [P (N D I 2 O D - T 4)] の調製

N , N ' - ビス (2 - オクチルドデシル) - 2 , 6 - ビス (2 - チエニル) ナフタレン - 1 , 4 , 5 , 8 - ビス (ジカルボキシイミド) (N D I 2 O D - T 1) の調製。アルゴン下で、無水トルエン (2 0 m L) における N D I 2 O D - B r ₂ (実施例 1 A 、 2 8 0 . 0 m g 、 0 . 2 8 m m o l) と、 2 - トリメチルスタンニルチオフェン (4 0 0 . 0 m g 、 1 . 6 2 m m o l) と、 P d (P P h ₃) ₂ C l ₂ (2 8 . 0 m g 、 0 . 0 4 m m o l) との混合物を 9 0 で 2 2 時間攪拌した。室温に冷却し、即座に反応混合物をクロロホルム (1 0 0 m L) で希釈し、得られた混合物を水 (8 0 m L × 2) で洗浄し、無水硫酸ナトリウム (N a ₂ S O ₄) 上で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮する。残渣を、溶離液としてクロロホルム : ヘキサン (3 : 2 、 v / v) の混合物でシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーに供し、生成物として橙色の固体を得た (2 4 0 . 0 m g 、 0 . 2 4 m m o l 、 8 5 . 2 %)。

【 0 1 5 2 】

¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz): δ: 8.77 (s, 2H), 7.57 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 7.21 (m, 2H), 4.07 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 1.95 (m, 2H), 1.18-40 (m, br, 64H), 0.84-0.88 (m, 12H); ¹³C NMR (CDCl₃ 125 MHz): δ: 162.8, 162.6, 141.1, 140.4, 136.8, 128.4, 128.2, 127.7, 127.6, 125.6, 123.6, 45.0, 36.6, 32.1, 31.7, 30.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.6, 22.9, 14.4, 14.3.

【0153】

N, N'-ビス(2-オクチルドデシル)-2,6-ビス(5-プロモ-2-チエニル)ナフタレン-1,4,5,8-ビス(ジカルボキシイミド)(NDI2OD-Brt1)の調製。アルゴン下で、DMF(20mL)におけるNDI2OD-T1(200.0mg, 0.20mmol)とNBS(125.0mg, 0.70mmol)との混合物を80で25時間攪拌した。室温に冷却し、即座に反応混合物を水(100mL)に注ぎ、得られた混合物をクロロホルム(100mL)で抽出した。有機層を分離し、水(100mL×2)で洗浄し、無水Na₂SO₄上で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣を、溶離液としてクロロホルム：ヘキサン(2:3、v/v、徐々に1:1まで)の混合物でシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーに供し、生成物として赤色の固体を得た(145.0mg, 0.13mmol, 62.5%)。 10

【0154】

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ: 8.73 (s, 2H), 7.15 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 7.09 (d, J = 4.0, 2H), 4.08 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 1.93-1.98 (m, 2H), 1.20-1.40 (br, m, 64H), 0.83-0.89 (m, 12H). 元素分析(計算値C, 64.79; H, 7.72; N, 2.44): 実測値C, 64.50; H, 7.74; N, 2.49.

【0155】

コポリマーP(NDI2OD-T4)の調製。アルゴン下で、無水トルエン(5mL)におけるNDI2OD-Brt1(92.1mg, 0.08mmol)と、5,5'-ビス(トリメチルスタンニル)-2,2'-ビチオフェン(39.4mg, 0.08mmol)と、Pd(PPh₃)₂C₁₂(2.8mg, 0.004mmol)との混合物を90で4日間攪拌した。次いで、プロモベンゼン(0.3mL)を添加し、得られた混合物を更に12時間攪拌した。室温に冷却後、水(2mL)におけるフッ化カリウム(1g)の溶液を添加した。この混合物を室温で1時間攪拌及び振盪した後、クロロホルム(150mL)で希釈した。得られた混合物を水(100mL×3)で洗浄し、無水Na₂SO₄上で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮する。残渣をクロロホルム(30mL)で取り、メタノール(50mL)において沈殿させる。クロロホルム及びアセトンを使用してこの手法を繰り返し、粗生成物として濃青色の固体を得た。この粗生成物をアセトンによるソックスレー抽出により48時間精製した。単離した固体をクロロホルム(50mL)に溶解させ、次いで加熱して沸騰させた。室温に冷却後、クロロホルム溶液をシリジフィルタ(5μm)に通し、濾液をメタノール(50mL)において沈殿させた。沈殿物を濾過により回収し、メタノールで洗浄し、真空で乾燥させて濃青色の固体(87.0mg, 94.1%)を得た。 20 30

【0156】

¹H NMR (CDCl₂CDCl₂, 500 MHz): δ: 8.70-8.81 (m, br, 2H), 7.10-7.40 (m, br, 8H), 4.10 (br, 4H), 1.99 (s, br, 2H), 1.10-1.45 (m, br, 64H), 0.86 (m, br, 12H). GPC: M_n = 67.4K Da, M_w = 170.3K Da, PDI = 2.5. 元素分析(計算値C, 72.87; H, 8.04; N, 2.43): 実測値C, 72.69; H, 8.06; N, 2.47. 40

【0157】

実施例1F. ポリ{[N,N'-ビス(2-オクチルドデシル)-1,4,5,8-ナフタレンジイミド-2,6-ジイル]-alt-5,5'-(2,2'-ビチアゾール)}[P(NDI2OD-TZ2)]の調製

コポリマーP(NDI2OD-TZ2)の調製。アルゴン下で、無水トルエン(12mL)におけるNDI2OD-Brt₂(実施例1A、235mg, 0.239mmol)と、5,5'-ビス(トリメチルスタンニル)-2,2'-ビチアゾール(118mg, 0.239mmol)と、Pd(PPh₃)₂C₁₂(7.0mg, 0.010mmol) 50

との混合物を 90 で 3 日間攪拌した。次いで、プロモベンゼン (0.3 mL) を添加し、得られた混合物を更に 12 時間攪拌した。室温に冷却後、水 (4 mL) におけるフッ化カリウム (2 g) の溶液を添加した。この混合物を室温で 1 時間攪拌及び振盪した後、クロロホルム (150 mL) で希釈した。得られた混合物を水 (100 mL × 3) で洗浄し、無水 Na_2SO_4 上で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣をクロロホルム (50 mL) で取り、メタノール (100 mL) において沈殿させた。クロロホルム及びアセトンを使用してこの手法を繰り返し、粗生成物として暗赤色の固体を得た。この粗生成物をアセトンによるソックスレー抽出により 72 時間精製した。単離した固体をクロロホルム (80 mL) に溶解させ、次いで加熱して沸騰させた。室温に冷却し、即座にこのクロロホルム溶液をシリジングフィルタ (5 μm) に通し、濾液をメタノール (80 mL) において沈殿させた。沈殿物を濾過により回収し、メタノールで洗浄し、真空で乾燥させ、暗赤色の固体 (222 mg、93.7%) を得た。
10

【0158】

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ : 7.71 (m, br, 2H), 7.54 (m, br, 2H), 4.20-4.25 (m, br, 4H), 1.69 (m, br, 2H), 1.15-1.50 (m, br, 64H) 0.80-0.95 (m, br, 12H). 元素分析 (計算値 C, 72.68; H, 8.74; N, 5.65): 実測値 C, 72.07; H, 8.61; N, 5.56.

【0159】

実施例 1 G. ポリ { [N, N' - ビス (2 - オクチルドデシル) - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンジイミド - 2, 6 - ジイル] - a1t - 5, 5 - (4', 7' - ジ - 2 - チエニル - 2', 1', 3' - ベンゾチアジアゾール) } [P (NDI2OD - TBT)] の調製
20

コポリマー P (NDI2OD - TBT) の調製 (Suzukiカップリング反応)。

アルゴン下で、無水トルエン (4 mL) 及び DMF (2 mL) における N, N' - ビス (2 - オクチルドデシル) - 2, 6 - ビス (5' - プロモ - 2' - チエニル) ナフタレン - 1, 4, 5, 8 - ビス (ジカルボキシイミド) (NDI2OD - BrT1) (実施例 1 E, 85.0 mg, 0.074 mmol) と、4, 7 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール (28.7 mg, 0.074 mmol) と、炭酸カリウム (81.0 mg, 0.586 mmol) と、Pd (PPh₃)₄ (1.8 mg, 0.002 mmol) との混合物を 100 で 3 日間攪拌した。次いで、プロモベンゼン (0.3 mL) を添加し、得られた混合物を更に 12 時間攪拌した。室温に冷却後、反応混合物をメタノール (200 mL) に注ぎ、得られた混合物を室温で 15 分間攪拌した。沈殿物を濾過により回収し、メタノールで洗浄し、真空で乾燥させ、生成物として暗色の固体を得た (62.0 mg, 74.6%)。
30

【0160】

元素分析 (計算値 C, 72.68; H, 8.07; N, 4.99) : 測定値 C, 72.41; H, 7.90; N, 5.00。

【0161】

コポリマー P (NDI2OD - TBT) の調製 (Stilleカップリング反応)。アルゴン下で、無水トルエン (6.5 mL) における NDI2OD - Br₂ (実施例 1 A, 84.3 mg, 0.086 mmol) と、5, 5 - ビス (トリメチルスタンニル) - 4', 7' - ジ - 2 - チエニル) - 2', 1', 3' - ベンゾチアジアゾール (53.6 mg, 0.086 mmol) と、Pd (PPh₃)₂C₁₂ (2.5 mg, 0.004 mmol) との混合物を 90 で 3 日間攪拌した。次いで、プロモベンゼン (0.3 mL) を添加し、得られた混合物を更に 12 時間攪拌した。室温に冷却後、水 (2 mL) におけるフッ化カリウム (1 g) の溶液を添加した。この混合物を室温で 1 時間攪拌及び振盪した後、クロロホルム (150 mL) で希釈した。得られた混合物を水 (100 mL × 3) で洗浄し、無水 Na_2SO_4 上で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮する。残渣をクロロホルム (50 mL) で取り、メタノール (100 mL) において沈殿させる。クロロ 40

ホルム及びアセトンを使用してこの手法を繰り返し、粗生成物として暗色の固体を得た(58.0mg、60.3%)。

【0162】

実施例1H. ポリ{[N,N'-ビス(2-オクチルドデシル)-1,4,5,8-ナフタレンジイミド-2,6-ジイル]-алт-5,5'-(1',4'-ジ-2-チエニル-2',3',5',6'-テトラフルオロベンゼン)}[P(NDI2OD-TFBT)]の調製

コポリマーP(NDI2OD-TFBT)の調製。アルゴン下で、無水トルエン(6mL)におけるNDI2OD-BrT1(実施例1E、94.3mg、0.082mmol)と、1,4-ビス(トリメチルスタンニル)-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン(39.0mg、0.082mmol)と、Pd(PPh₃)₂C₁₂(1.8mg、0.003mmol)との混合物を90で4日間攪拌した。次いで、プロモベンゼン(0.3mL)を添加し、反応混合物を90で更に12時間維持した。室温に冷却し、即座に水(2mL)におけるフッ化カリウム(1g)の溶液を添加した。この混合物を室温で1時間攪拌及び振盪した後、クロロホルム(150mL)で希釈した。得られた混合物を水(100mL×3)で洗浄し、無水Na₂SO₄上で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮する。残渣をクロロホルム(20mL)で取り、メタノール(50mL)において沈殿させる。沈殿物を濾過により回収し、メタノールで洗浄し、真空で乾燥させ、生成物として紫色/青色の固体を得た(134mg、収率94.4%)。

【0163】

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ: 8.72-8.75 (m, 2H), 7.14-7.16 (m, 2H), 7.09-7.11 (m, 2H), 4.08 (m, 4H), 1.96 (s, br, 2H), 1.15-1.45 (m, br, 64H) 0.80-0.92 (m, br, 12H). 元素分析(計算値C, 71.80; H, 7.80; N, 2.48): 実測値C, 69.73; H, 8.56; N, 1.83.

【0164】

実施例1I. ポリ{[N,N'-ビス(2-オクチルドデシル)-1,4,5,8-ナフタレンジイミド-2,6-ジイル]-алт-5,5'-(1,2-ビス(2'-チエニル)ビニル)}[P(NDI2OD-TVT)]の調製

コポリマーP(NDI2OD-TVT)の調製。アルゴン下で、無水トルエン(7mL)におけるNDI2OD-Br₂(86.5mg、0.088mmol)と、5,5'-ビス(トリメチルスタンニル)-(1,2-ビス(2'-チエニル)ビニル)(45.5mg、0.088mmol)と、Pd(PPh₃)₂C₁₂(3.1mg、0.004mmol)との混合物を90で3日間攪拌した。次いで、プロモベンゼン(0.3mL)を添加し、得られた混合物を更に12時間攪拌した。室温に冷却後、水(3mL)におけるフッ化カリウム(1.5g)の溶液を添加した。この混合物を室温で1時間攪拌及び振盪した後、クロロホルム(150mL)で希釈した。得られた混合物を水(80mL×3)で洗浄し、無水Na₂SO₄上で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮する。残渣をクロロホルム(50mL)で取り、メタノール(100mL)において沈殿させる。沈殿物を濾過により回収し、クロロホルム(50mL)に再溶解させた。このクロロホルム溶液をアセトン(100mL)に再度沈殿させ、粗生成物として濃青色の固体を得た。この粗生成物をアセトンによるソックスレー抽出により48時間精製した。単離した固体をクロロホルム(60mL)に溶解させ、次いで加熱して沸騰させた。室温に冷却し、即座にクロロホルム溶液をシリジフィルタ(5μm)に通し、濾液をメタノール(60mL)に沈殿させた。沈殿物を濾過により回収し、メタノールで洗浄し、真空で乾燥させ、青色の固体を得た(84.0mg、94.2%)。

【0165】

¹H NMR (CDCl₂CDCl₂, 500 MHz): δ: 8.79 (br, 2H), 7.33(br, 2H), 7.20 (br, 4H), 4.10 (br, 4H), 2.00 (br, 2H), 1.20-1.60 (br, 64H), 0.80-91 (br, 12H). GPC: $M_n = 185.6$ K Da, $M_w = 713.0$ K Da, PDI = 3.8. 元素分析(計算値C, 75.69; H, 8.93; N, 2.76): 実測値C, 75.42; H, 8.79; N, 2.84.

【0166】

実施例1K. ポリ{[N,N'-ビス(2-オクチルドデシル)-1,4,5,8-ナフタレンジイミド-2,6-ジイル]-alt-5,5'-[2,6-ビス(2'-チエニル)ナフタレン]}[P(NDI2OD-TNT)]の調製

コポリマーP(NDI2OD-TNT)の調製。アルゴンの下で、無水トルエン(4mL)におけるN,N'-ビス(2-オクチルドデシル)-2,6-ビス(2'--(5'-プロモチエニル))ナフタレン-1,4,5,8-ビス(ジカルボキシイミド)(39.1mg、0.034mmol)と、2,6-ビス(トリメチルスタンニル)ナフタレン(15.4mg、0.034mmol)と、Pd(PPh₃)₂C₁₂(1.2mg、0.002mmol)との混合物を90℃で2日間攪拌した。次いで、プロモベンゼン(0.3mL)を添加し、反応混合物を90℃で更に12時間維持した。室温に冷却し、即座に水(2mL)におけるフッ化カリウム(1g)の溶液を添加した。この混合物を室温で1時間攪拌及び振盪した後、クロロホルム(100mL)で希釈した。得られた混合物を水(80mL×3)で洗浄し、無水Na₂SO₄上で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣をTHF(5mL)で取り、メタノール(75mL)において沈殿させた。沈殿物を濾過により回収し、メタノールで洗浄し、真空で乾燥させ、青色の固体を得て、それをメタノールによるソックスレー抽出により更に72時間精製した。単離した固体残渣をTHF(2mL)に再溶解させ、得られた溶液をシリジフィルタ(5μm)に通した。濾液をメタノール(70mL)において沈殿させた。沈殿物を濾過により回収し、メタノールで洗浄し、真空で乾燥させ、生成物として青色の固体を得た(33.2mg、収率87.5%)。

【0167】

¹H NMR (CDCl₂CDCl₂, 500 MHz): δ: 8.80-8.90 (m, br, 2H), 6.83-8.20 (m, br, 10H), 4.11 (s, br, 4H), 2.02 (br, 2H), 1.10-1.50 (br, 64H) 0.76-0.92 (br, 12H). 元素分析(計算値C, 77.51; H, 8.49; N, 2.51): 実測値C, 76.89; H, 8.65; N, 2.16.

【0168】

実施例1L. ポリ{[N,N'-ビス(2-オクチルドデシル)-1,4,5,8-ナフタレンジイミド-2,6-ジイル]-alt-5,5'-(1,1'-ジメチル-2,2'-ビピロール)}[P(NDI2OD-Py2)]の調製

N,N'-ビス(2-オクチルドデシル)-2,6-ビス(1-メチル-1H-ピロール-2-イル)ナフタレン-1,4,5,8-ビス(ジカルボキシイミド)(NDI2OD-Py)の調製。アルゴン下で、無水トルエン(35mL)におけるNDI2OD-B_r₂(489.7mg、0.50mmol)と、1-メチル-2-トリメチルスタンニルピロール(736.1mg、1.99mmol)と、Pd(PPh₃)₂C₁₂(35.0mg、0.050mmol)との混合物を90℃で48時間攪拌した。室温に冷却し、即座に反応混合物を水(100mL)に注ぎ、得られた混合物をクロロホルム(100mL×2)で抽出した。まとめた有機層を水(100mL×2)で洗浄し、無水硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)上で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残渣を、溶離液としてクロロホルム:ヘキサン(3:2、v/v)の混合物でシリカゲル上でカラムクロマトグラフィーに供し、生成物として紫色/青色の固体を得た(450.0mg、0.457mmol、91.9%)。

【0169】

10

20

30

40

50

¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz): δ: 8.77 (s, 2H), 6.91 (m, 2H), 6.38 (m, 4H), 4.08(d, J = 7.0 Hz, 4H), 3.41 (s, 6H), 1.98 (m, 2H), 1.16-1.40 (m, br, 64H), 0.83-0.90 (m, 12H); ¹³C NMR (CDCl₃ 125 MHz): δ: 163.1, 162.6, 137.7, 137.4, 132.3, 127.4, 125.5, 125.0, 123.2, 110.7, 109.1, 45.2, 36.6, 34.6, 32.1, 31.7, 30.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.6, 22.9, 14.3.

【0170】

コポリマーP (NDI2OD-Py2)の調製。アルゴン下で、無水クロロベンゼン(3.5 mL)におけるNDI2OD-Py(70.0 mg, 0.071 mmol)の溶液をクロロベンゼン(2.5 mL)におけるFeCl₃(65 mg, 0.40 mmol)の懸濁液に滴下した。得られた混合物を65℃に加温して、この温度で48時間維持した。室温に冷却し、即座に更なるクロロベンゼン(10 mL)を反応混合物に添加し、次いでそれをメタノール(100 mL)において沈殿させた。この混合物を10分間音波処理し、濾過して黒色の固体を回収し、それをメタノールで完全に洗浄し、真空で乾燥させた(28.2 mg, 40.4%)。

【0171】

実施例2：ポリマーの特性評価

P (NDI2OD-T2)を多数の溶解・沈殿手法により精製し、元素分析、GPC測定(M_w = 約265 k, PD = 5.5)及び¹H NMR分光法により完全に特性を評価した。キシレン、ジクロロベンゼン(DCB)、CHCl₃、他の塩素化炭化水素(CHC)等の従来の有機溶媒におけるこのポリマーの室温での溶解性は、60 g/Lも高いことが分かった。P (NDI2OD-T2)の示差走査熱量測定(DSC)は、約300までの温度遷移を示さなかった。

【0172】

新規なポリマーのレドックス特性を調べるため、THF-(NBu)₄PF₆溶媒-電解質溶液、作用電極としてPt、疑似参照電極として銀、及び内部標準としてフェロセン(0.54 V対SCE)を用いて、P (NDI2OD-T2)、P (NDI1MH-T2)、P (NDI2EH-T2)、P (NDI2EH-T1)、P (NDI1MH-T2)、P (NDI2OD-TZ2)及びP (NDI2OD-T4)に対してサイクリックボルタントリ実験を行った。CHCl₃溶液のドロップキャスティングによってPt作用電極にポリマー薄膜をコーティングした。図1~3にサイクリックボルタモグラムを示し、第1a表及び第1b表に例示的レドックス電位データをまとめる。

【表1】
第1a表

ポリマー	λ_{abs} (nm)	還元電位 (V, 対SCE)			
		E_{red1} (陰極)	E_{red1} (陽極)	E_{red2} (陰極)	E_{red2} (陽極)
P(NDI2OD-T2)	702(s), 660 384, 366(s)	-0.54	-0.45	-1.02	-0.91
P(NDI2EH-T2)	699(s), 625 383(s), 365	-0.60	-0.34	-1.06	-0.89
P(NDI2EH-T1)	648(s), 573 383, 338	-0.66	-0.38	-1.10	-0.93
P(NDI1MH-T2)	621, 574 (s) 368	-0.66	-0.45	-1.02	-0.95

【表2】
第1b表

ポリマー	紫外可視 λ_{abs} (nm) (指示がない 限り、溶液中)	還元電位 (V, 対SCE)			
		E_{red1} (陰極)	E_{red1} (陽極)	E_{red2} (陰極)	E_{red2} (陽極)
P(NDI2OD-T1)	548, 385(s), 327	-0.69	-0.53	-1.08	-0.92
P(NDI2OD-T2)	702(s), 660, 384, 366(s)	-0.54	-0.45	-1.02	-0.91
P(NDI2OD-TZ2)	542, 512(s), 368	-0.45	-0.35	-1.02	-0.85
P(NDI2OD-T4)	710, 420 (膜)	-0.63	-0.52	-1.03	-0.94

【0173】

全てのポリマーについて、2つの半可逆的還元が認められたが、酸化は認められず、これらは、全てのポリマーが本質的にn-ドープ可能であることを示唆している。半波電位の分析は、還元挙動、従ってLUMOエネルギーを調節する際のポリマー主鎖のナフタレンイミド官能化の重要性を明らかにする。これらのポリマーの第1及び第2の還元電位は、N-アルキル官能化及びコモノマーの種類とは関係なくそれぞれ約0.5V及び約1Vに位置する。これらの値は、半導体ポリマーについて記録された最も低いものの中にある、例えば強く電子欠乏性のコアをシアン化されたリレンの値に近い。また、これらの値は、周囲条件下での対応するトランジスタの安定性をも支持する。

【0174】

図4~6は、本ポリマーの各種実施態様の薄膜ポリマー光学吸収スペクトル(ガラス上にスピンドルコートされた、約30nm厚)を示す。P(NDI2OD-T2)については、2つの主要な吸光度は、 $\lambda_{max} = 697 / 391$ nmに位置する。対応する(光学)エネルギー-ギャップ(E_g)は、スペクトル低吸収バンド端から約1.45eVであると推

10

20

30

40

50

定された。なお、形式的な N D I 2 O D モノマー単位 (E_g = 約 3 . 0) から対応するポリマーへの E_g の縮小 (E_g) は、相対的に大きい (E_g 約 1 . 6 5 e V)。低い E_g 及び大きな E_g は、P (N D I 2 O D - T 2) の拡大 / 位置規則性 共役主鎖及び効率的供与体 (T 2) - 受容体 (N D I) の性質を確証する。

【 0 1 7 5 】

実施例 3 : 素子製造

本教示のポリマーの半導体的性質を 2 つのトランジスタ構成 (ボトムゲートトップコンタクト及びトップゲートボトムコンタクト) において評価した。p チャネルポリマー P 3 H T を、商品名 S e p i o l i d (商標) P 1 0 0 の下で B A S F (ドイツ国マンハイム) から入手した。誘電材料 A c t i v I n k (商標) D 1 1 0 0 及び A c t i v I n k (商標) D 2 2 0 0 を、P o l y e r a C o r p o r a t i o n (S k o k i e, I L) から入手した。全ての溶液を、使用前に 0 . 2 μ m サイズのシリンジフィルタで濾過した。以下に報告される手法は、ポリマー P (N D I 2 O D - T 2) に基づいた T F T についてのものである。半導体溶液濃度及び溶媒が変化し得るにもかかわらず、同様の手法を他のポリマーについて用いることができる。金属蒸着工程及び膜乾燥工程 (1 1 0) を除く全ての素子製造プロセスを周囲条件で行った。第 2 表において、構造、種々の成分のための材料、及び製造される各種素子製造方法をまとめる。

【表3】

第2表

項目	素子構造	基板	誘電体 ^a (<i>d</i> , nm)	P(NDI2OD-T2) ^b 成膜	μ_f (cm ² /Vs)	$I_{on}:I_{off}$ ^d (log10)	V_{on} (V)	V_T (V)	S_d (V/dec.)
1	BGTC	n ⁺⁺ -Si	SiO ₂ (300)	スピニコーティング	0.06-0.08	7	-20 ~ -15	-5~0	3-4
2	BGTC	n ⁺⁺ -Si	D1100 (700-800)	スピニコーティング	0.01-0.02	6-7	0~ +5	+10~+20	2-3
3	TGBC	ガラス	D2200 (350-450)	スピニコーティング	0.2-0.85	6-7	0~ +5	+5~+10	1-2
4	TGBC	PET	D2200 (350-450)	スピニコーティング	0.3-0.5	6-7	0~ +5	+5~+10	1-2
5	TGBC	PET	D2200 (1000-1200)	グラビア (3パス)	0.1-0.4	6-7	0~ +5	+5~+10	2-3
6	TGBC	PET	D2200 (1000-1200)	グラビア (1パス)	0.2-0.3	6-7	0~ +5	+5~+10	2-3
7	TGBC	PET	D2200 (350-450)	グラビア (2パス)	0.1-0.3	6-7	0~ +5	+5~+10	1-2
8	TGBC	PET	D2200 (350-450)	グラビア (1パス)	0.1-0.3	6-7	0~ +5	+5~+10	1-2
9	TGBC	PET	D2200 (1100-1200)	フレキソ	0.1-0.3	5-6	+10 ~ +20	+25~+35	8-10
10	TGBC	PET	D2200 (400-900)	フレキソ	0.1-0.3	5-7	0~ +5	+35~ +40	4-6
11	TGBC	PET	D2200 (1100-1200)	インク ジェット	~0.1	~5	~ +10	~+40	~10
12	TGBC	PETg	グラビア D2200 (700-800)	グラビア (1パス)	0.1-0.5	6-8	0~ +5	+10~ +15	1-2
13	TGBC	PETg	グラビア D2200 (1100-1200)	グラビア (1パス)	0.1-0.65	5-7	+5 ~ +10	+30~ +35	4-6

【0176】

実施例3 A . P (N D I 2 O D - T 2) に基づくボトムゲートトップコンタクトトランジスタの製造

ボトムゲートトップコンタクト(BGTC)薄膜トランジスタ(TFT)を、熱的に成長させたSiO₂(300 nm、Montco Silicon Tech)層でn⁺⁺-Si基板上に製造した。これらの基板をオクタデシルトリクロロシラン(OTS、トルエンにおける10 mM溶液、水接触角約95°)で終夜処理した後、半導体成膜を行った。項目2のボトムゲートトップコンタクト素子(第2表)を、ゲートとして機能するn⁺⁺-Si基板(Montco Silicon Tech)上に製造した。これらの基板上にAktivInk(商標)1100ジオキサン溶液をスピニコートし(ジオキサンにおける濃度約80~110 mg/mL、1500~2000 rpm)、約700~800 nm厚のゲート誘電層を得た。次いで、これらの膜を紫外線(=300 nm)で架橋し、真空オーブン中で乾燥させ(110、10分間)、強く、完全に不溶性の誘電層を得た。膜誘電率()は約3.3~3.5である。スピニコーティングによりP(NDI2

10

20

30

40

50

OD-T2)層成膜で全てのBGTC素子を仕上げ(濃度はDCB-CHC混合物において約5~10mg/mL、1500~2000rpm、真空オーブン中で約110で1時間乾燥させた膜、膜厚=40~80nm)、その後シャドウマスクを用いてAuソース及びドレイン接点(30nm厚)成膜を行った。チャネル長及び幅は、それぞれ25~75μm及び0.5~1.5mmであり、W/L=2.0を得る。

【0177】

実施例3B.P(NDI2OD-T2)に基づくトップゲートボトムコンタクトトランジスタの製造

トップゲートボトムコンタクト(TGBC)TFTを、ガラス(PGOガラス)基板及びPET(DuPont又は他の供給元)基板上に製造した。基板原料に応じて、約400nm厚のActivInk(商標)1100膜を成膜(上記のように硬化)することにより得た際又は最初に平坦化した際にそれらを使用し、その後Auソース-ドレイン接点(30nm厚)を熱的に蒸着させた。これらの基板に、スピンドルコート(条件については、BGTC素子を参照)、グラビア印刷(濃度はDCB-CHC混合物において約1~2%w/w、アニロックス力=50~100N、印刷速度0.2m/s、アニロックスシリンダ402.110IGTプリンタ)、フレキソ印刷(濃度はDCB-CHC混合物において約5~9%w/w、アニロックス力=100~150N、印刷力=30~100N、印刷速度0.2m/s、アニロックスシリンダ402.110IGTプリンタ)、及びインクジェット印刷(濃度はDCB-CHC混合物において約0.1~0.2%w/w、液滴サイズ=5pL、Dimatix2800シリーズプリンタ)により成膜した半導体層をコーティングした。典型的な半導体膜厚は、40~120nmである。グラビア印刷実験について、異なる半導体印刷パス(1~3)を試験し、各種の半導体膜厚を得た(それぞれ約80~約200nm)。次に、誘電層にスピンドルコート又はグラビア印刷し、400~1200nmの厚膜を得た。膜誘電率()は約3.0~3.2である。シャドウマスクによる、パターンを形成したAuゲート接点(約30nm厚)の蒸着によって、素子構造を仕上げた。チャネル長及び幅は、それぞれ25~75μm及び0.5~1.5mmであり、W/L=2.0を得る。

【0178】

実施例3C.P(NDI2OD-T2)に基づくインバータの製造

相補型インバータの製造について、P3HT(pチャネル)トランジスタを、スピンドルコート(濃度はDCBにおける約1%w/w、1500~2000rpm)及びグラビア印刷(濃度はDCBにおける約1~2%w/w、1500~2000rpm)により製造した。nチャネル素子を上記のように製造し、共通ゲート線(Au、30nm)でpチャネルTFTに接続した。

【0179】

実施例4:素子の特性評価

Keithley4200半導体特性評価システムを用いて、ボトムゲート素子に関する全ての電気的/TFT特性評価を行った。4200SCSシステムは、3つのソース計測ユニット(SMU)から成り、これらの全ては遠隔前置増幅器と共に供給される。試験システムの他の主要構成要素は、Signatureプローブステーションである。三軸ケーブル及びプローブを全ての電極について使用して、第1のレベルのシールドを得た。暗色/金属ボックス筐体を用いて、露光を回避し、更に環境騒音を減少させた。暗箱は、増幅器から三軸プローブ先端部の終わりまで全面的に一貫した三軸シールドを維持するための三軸ケーブルフィードスルーパネルを有した。半導体膜の形態及びマイクロ構造を、広角X線回折(WAXRD)及び原子力顕微鏡(AFM)によって調べた。Niフィルタを通したCuK放射によりRigaku ATXG薄膜回折計を用いて薄膜XRD特性評価を行った。AFM像を、Siカンチレバーを有するJEOL-SPM5200から得た。Veeco Dektak 150を用いてプロフィロメトリにより膜厚を決定した。

【0180】

10

20

30

40

50

トランジスタ担体移動度 (μ) を、標準電界効果トランジスタ方程式により算出した。従来の金属 - 絶縁体 - 半導体 FET (MISFET) において、異なる V_G で I_{DS} 対 V_{DS} 曲線において線形及び飽和したレジームが典型的にはある（ここで I_{DS} はソース - ドレイン飽和電流であり、 V_{DS} は、ソース及びドレイン間の電位であり、 V_G はゲート電圧である）。大きな V_{DS} で電流は飽和し、その電流は：

$$(I_{DS})_{sat} = (WC_i / 2L) \mu (V_G - V_t)^2 \quad (1)$$

[式中、 L 及び W は、それぞれ素子チャネル長及び幅であり、 C_i は、ゲート絶縁体の静電容量であり、 V_t は、閾値電圧である] で与えられる。移動度 (μ) を、方程式 (1) :

$$\mu_{sat} = (2I_{DS}L) / [WC_i (V_G - V_t)^2] \quad (2)$$

を整理し直すことによって飽和レジームにおいて算出した。閾値電圧 (V_t) は、 $(I_{DS})^{1/2}$ に対する V_G のプロットの線形部分の \times 切片と推定することができる。

【0181】

上記の第2表は、電界効果電子移動度 (μ_e 、特に指示がない場合は飽和状態)、電流オンオフ比 ($I_{on} : I_{off}$)、ターンオン電圧 (V_{on})、閾値電圧 (V_T) 及び閾値下の振れ (S) を含む周囲条件下で測定されるトランジスタ性能パラメータをまとめた。従来の Si / SiO₂ 基板 (対照素子、図8) 及び Si / Activink (商標) D 1100 基板上の BGTC TFT の電子移動度は、 $I_{on} : I_{off}$ 比約 $10^6 \sim 10^7$ で $0.02 \sim 0.08 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の間で変化することができる (項目1及び2、第2表)。これらのデータは、従来の有機溶媒から容易に処理可能であり、且つ、周囲条件で機能する第1のnチャネルポリマー半導体として P (NDI20D-T2) を示す点に留意するべきである。更に重要なことに、素子性能に対する、広い温度範囲に亘る P (NDI20D-T2) 半導体層の熱アニール (T_a) の影響は無視できることが分かった [第2表における項目1の素子アレイについて、 $\mu_e (T_a) = 0.047 \sim 0.049 (110)$ 、 $0.036 \sim 0.047 (150)$ 、 $0.037 \sim 0.085 (210) \text{ cm}^2 / \text{Vs}$]。この結果は、300 未満の熱転移の P (NDI20D-T2) DSC プロットが存在しないことと、熱アニールの際のポリマー膜形態及びマイクロ構造の変化が最小限であることに一致する。異なる T_a でアニールされた膜の原子力顕微鏡像は、同様の纖維様形態を示す。更に、対応する広角X線回折走査は、全ての膜熱アニール条件下でのブレーリング反射強度が無視し得ることを明らかにする (図9)。また、当業者であれば、これらのポリマーを組み込む膜の非晶質性が得られる本教示のポリマーの高電子移動度を期待しなかったであろうということにも留意すべきである。

【0182】

幾つかのTGBCT素子構造を製造し、最適化した (項目3~13、第2表)。図10は、ガラス / Au 基板上の半導体及び誘電層の両方をスピンドルコートすることにより製造された TGBCT TFT についての代表的な出力 (図10a)、伝送 (図10c)、電流電圧プロットを示す (項目3、第2表)。これらの素子は、平均 μ_e が約 $0.5 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、 $I_{on} : I_{off}$ 約 10^7 、 V_{on} 約 $+3 \text{ V}$ 、 V_{th} 約 $+7 \text{ V}$ 及び $S < 2 \text{ V} / \text{dec}$ で収率がほぼ 100% と、非常に高い性能を示した。種々のバッチからの幾つかの素子は、 μ_e が約 $0.85 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ で $I_{on} : I_{off} > 10^6$ をも示した。同等の素子性能及び素子収率が、PETプラスチック基板上の TGBCT TFT についても達成された (項目4、第2表、図10d)。本発明者の知識によれば、非常に薄いスピンドルコートされた誘電層 ($< 200 \text{ nm}$) に基づく TGBCT TFT を初めて製造した (図10e)。得られた TFT は、 $< 10 \text{ V}$ で作動し、約 $280 \text{ mV} / \text{dec}$ もの低い S を達成する。最適化されていない TFT 構成にもかかわらず、これらの素子の全てにおいて、ゲート漏れ電流 (I_{SG}) は、誘電層の大きな破壊電界 [E_{break} (真性) $> 4 \text{ MV} / \text{cm}$] に従つてドレイン電流 (I_{SD}) より少なくとも 2~3桁低い。

【0183】

要約すると、本ポリマーに基づく TFT は、優れた電界効果特性を示す。これらの TFT の電子移動度は、特に顕著であり、従来の Si - SiO₂ 基板上に蒸着された分子半導

10

20

30

40

50

体に基づく最良の n チャネル素子に近く、現在までに報告された最良の単結晶 n チャネルトランジスタより約 2 倍だけ低い (μ_e 、T C N Q について真空において約 $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。更に、これらの素子は、それ自体大きな μ_e を有するだけでない点に留意するべきである。非常に低い閾値電圧及び急なターンオンとの大きい移動度の組み合わせは、他の現在利用可能なポリマー素子からこれらの素子を差別化する。

【0184】

有機半導体に基づく電子部品の重要な課題、特に n チャネルトランジスタにとって困難な課題は、安定性である。本ポリマーに基づく TFT の安定性を試験するため、ガラス上の T G B C TFT アレイ (項目 3、第 2 表) を周囲条件で保存し、製造後数カ月に亘って周期的に素子性能をモニタした。図 10c は、製造の 9 及び 16 週間後の同じ素子の代表的な I ~ V 伝送プロットを示すが、 I_{SD} の差は認められない。図 10f は、同じ時間に亘る全体の配列についての平均 TFT 性能パラメータ (μ_e 、 I_{on} : I_{off} 及び V_{on}) をプロットしたものであり、 μ_e 及び I_{on} : I_{off} の統計学的变化は認められず、約 $+4.5 \text{ V}$ (約 $+2.5 \text{ V}$) で安定する V_{on} の非常に小さい増加を示す。更に、増加した相対湿度 (R H、約 0% ~ 98%) 霧囲気の下で空気中の素子安定性をモニタした。図 10g は、第 2 表における項目 4 の PET 上の一組の素子についての R H に対する電子移動度をプロットしたものである。このプロットは、約 70% R H (μ_e 約 $0.30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) まで素子特性の侵食を示さないが、これは、P (NDI20D-T2) TFT が O_2 及び湿度の存在下で周囲条件で適切に作動することを示す。約 98% の R H で、電子移動度は、最初の値 (μ_e 約 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) から約 3 倍下がる。これらの素子を空气中で 110 度終夜焼成することにより、最初の性能 (μ_e 約 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) が部分的に回復する。

【0185】

実施例 4：印刷可能な素子の製造

本ポリマーが、高溶解性と、低半導体膜硬化温度と、剛性基板及び可撓性基板上の同等の担体移動度との固有の組み合わせを示すので [第 2 表における項目 3 (ガラス) 対 4 (PET)]、半導体膜を処理するための各種印刷方法を、TFT 製造のために探索した。

【0186】

半導体集中度、溶媒混合物 (D C B - C H C における 1 ~ 2% w / w)、印刷速度及び力、及び PET / Au (ソース - ドレイン接点) 基板上のグラビアシリンダのバス数を制御することによって、P (NDI20D-T2) 溶液のグラビア印刷を最適化した。印刷による成功した TFT 製造のために、ピンホールのないゲート誘電体膜が上部に成膜され得るように平滑な且つ均一の半導体膜形態並びに完全な基板被覆を達成することが必要である。更に、興味深い問題は、印刷半導体による TFT 製造のために薄いゲート誘電層を利用することができるかどうかということである。これは、低電圧 TFT 作動と関連している。

【0187】

本ポリマーのグラビア印刷膜の写真像は、適切なポリマー膜形態を得るために半導体インク調合物粘度及びグラビアシリンダセル容積の重要性を示す。PET / Au 基板上の最適化されたグラビア印刷対スピントーチ P (NDI20D-T2) 膜の AFM 像は、両方の膜が纖維様形態を示し、且つ、ポリマー領域のサイズが Si - SiO₂ / OTS 基板上のスピントーチ膜について既に観察されたものより約 10 倍小さいことを示す。更に、グラビア印刷膜は、グラビアシリンダの形状から生じる周期的な孔食 (約 80 nm 厚の膜について約 2 nm の深さだけ) を示す。しかし、両方の膜は、同等に平滑 ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の面積について rms 粗さ約 1 ~ 2 nm) であり、高適合度の約 1 μm 厚の Activ Ink (商標) D2200 誘電層で T G B C TFT を製造することが可能だった (第 2 表における項目 5 及び 6、素子収率 > 95%)。異なる誘電体層厚さを有する等しい蓄積担体密度の同等の TFT についての伝送プロット (図 11a) は、非常に薄い誘電膜 (約 400 nm) を利用することもできることを示す (第 2 表における項目 7 及び 8、素子収率 > 85%)。これらの TFT の全ては、 μ_e 約 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 I_{on} : I_{off}

10

20

30

40

50

$> 10^6$ 及び $V_{th} \approx 0 \sim +5V$ の著しい性能を示す。

【0188】

図11bは、標準FET方程式を用いて算出された2つの代表的なスピニコート素子及びグラビア印刷素子についての飽和 [$\mu_e(sat)$] 及び線形 [$\mu_e(lin)$] 領域移動度のゲート電圧-依存性を示す。図10及び11aに示される伝送プロットと組み合わせて、これらのデータは、半導体-絶縁体及び半導体接触の両界面の高品質を示す。第1に、最大値への $\mu_e(sat)$ の急激な増加及び非常に小さな閾値下の振れは、D2200/P (NDI20D-T2) 界面での浅いトラップ状態の非常に低い密度を明らかに示す。S値から算出されたこれらの素子についての室温 (N_t^{max}) でのトラップ電荷密度は、約 $0.5 \sim 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ である。第2に、線形及び飽和移動度は、スピニコート素子及び印刷素子の両方についてほとんど同じである。いかなる特定の理論によつても束縛されるものではないが、一般に、線形領域におけるチャネルのより高い導電性は、接点がほんのわずかの素子抵抗をもたらす素子についてのより低い推定移動度をもたらす。この効果は、スピニコート素子について存在するが、 $\mu_e(sat)$ と $\mu_e(lin)$ との間の差は、試験される導電性の範囲に亘って最小 (約 5%) である。出力特性の低 V_{SD} 領域 (図10b) における著しい二次曲率の不足と関連するこの結果は、高品質の接点を証明する。 V_{SG} による移動度の変化は、グラビア印刷素子についてよりはっきりとしている。千鳥状TFT構成 (例えばTGBc) において、非常に厚い半導体膜が、より高い接点抵抗としての電気特性にはっきり現れている。

【0189】

また、半導体層のフレキソ印刷 (DCB-CHCにおける5~9% w/w、第2表における項目9) 及びインクジェット印刷 (DCBにおける0.1~0.2% w/w、第2表における項目10) によつてもTGBc TFTを製造した。フレキソ印刷膜形態は、フレキソ印刷プレート表面の円形パターンをはっきりと示す。フレキソ印刷P (NDI20D-T2) 膜は、全く均一で且つスピニコート/グラビア印刷膜よりごくわずかに平滑でない可能性があり (rms粗さ = 4~6 nm、図11b)、従つて良好な素子収率 (> 70%) を得る。我々の最適化されていないプリンタを用いたインクジェット印刷は、チャネル領域の被覆が部分的に均一であるだけの、より粗く且つはるかに均一でない形態をもたらす (rms粗さ = 8~9 nm)。フレキソ印刷TFT及びインクジェット印刷TFTの両方は、通常は $> 0.1 \text{ cm}^2/V_s$ の電子移動度と許容し得る素子特性とをもたらす (図11a)。

【0190】

また、半導体及び誘電層両方をグラビア印刷した完全印刷 (又は全印刷) 素子をも製造及び試験した。代表的素子の伝送プロットを図11cに示すが、それは、約 $0.65 \text{ cm}^2/V_s$ の高い μ_e (平均約 $0.2 \text{ cm}^2/V_s$) 及び $I_{on} : I_{off} > 10^6$ を示す (第2表における項目12及び13)。全てグラビア印刷した素子が、スピニコートTFTと同様に安定であり、無視し得るゲートリーク ($< 0.1 \mu\text{A}$) 及び $I-V$ ヒステリシス ($< 5\%$) を示す点に留意するべきであり、2枚のグラビア印刷膜の間の優れた界面品質が確認される (図12)。

【0191】

正孔輸送半導体としてポリ(3-ヘキシリルチオフェン) (P3HT) と、接点/誘電材料としてAu/ActivInk (商標) D2200とを用いて、PチャネルTGBcポリマートランジスタを製造した。これらのTFTは、約 $0.01 \sim 0.08 \text{ cm}^2/V_s$ の正孔移動度、 $I_{on} : I_{off} = 10^2 \sim 10^3$ 及び $V_{th} = \text{約} 20 \sim \text{約} 5V$ を示す。第1にp/nチャネル半導体及び誘電層の両方をスピニコートし、第2に全ての層をグラビア印刷する2つの手法の後、P3HT (pチャネル) ランジスタとP (NDI20D-T2) (nチャネル) ランジスタとを有する相補型インバータをも製造した。両方の素子について、論理「1」 (10~40V) と論理「0」 (0V)との間の切換についてインバータの応答をはっきりと認めることができる (図13a及びc)。全てのインバータは、小さなヒステリシスを示す。グラビア印刷 (図13b) 素子及びスピニコート (図

13d) 素子についての電圧利得は非常に大きく(それぞれ、 dV_{OUT}/dV_{IN} (m_a ×) > 25 及び 45)、このことは、より複雑な論理回路において後段を切り換えるためにこれらの素子を使用することができたことを意味する。

【0192】

実施例5: 更なる素子の製造

ガラス基板上でスピニコーティング(DCBにおいて、7mg/mL)によりP(NDI2OD-TZ2)でTGBT TFTを製造した。電子移動度は、 I_{on}/I_{off} : 約 2×10^5 で最高 $0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$ であることを決定した。図14に、例示的な伝送及び出力プロットを示す。

【0193】

図15に、P(NDI2OD-T1)で製造した同様のTGBT TFTの伝送及び出力プロットを示す。電子移動度は、 I_{on}/I_{off} : 約 2×10^5 で最高 $0.015\text{cm}^2/\text{Vs}$ であることを決定した。

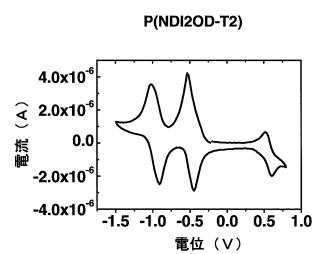
【0194】

同様のTGBT TFTを、P(NDI2OD-TVT)で製造した。図16に、伝送及び出力プロット(n型)を示す。電子移動度が約 $0.295\text{cm}^2/\text{Vs}$ ~約 $0.338\text{cm}^2/\text{Vs}$ の間にあると測定され、オン/オフ比が約 3×10^3 であると測定された。

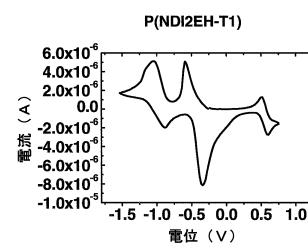
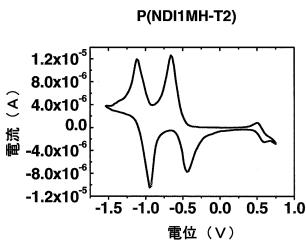
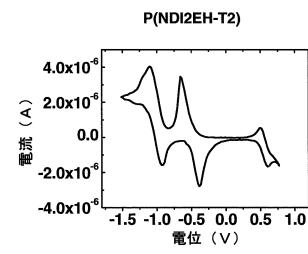
【0195】

本教示は、その趣旨又は主要な特徴から逸脱することなく他の特定の形で実施態様を包含する。従って、上記実施態様は、全ての点で、本明細書に記載される本教示において、限定的ではなく、例証を示すものと考えられる。従って、本発明の範囲は、上記記載によってではなく添付の特許請求の範囲によって示され、請求項の均等論の意味及び範囲の中の全ての変更は、その中に包含されることが意図される。

【図1】



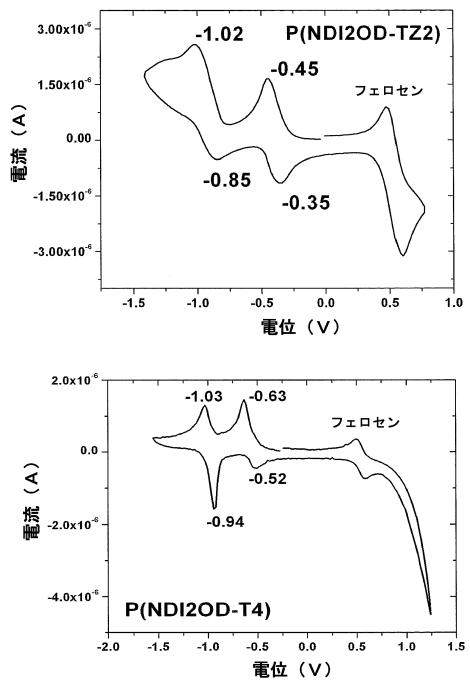
【図2】



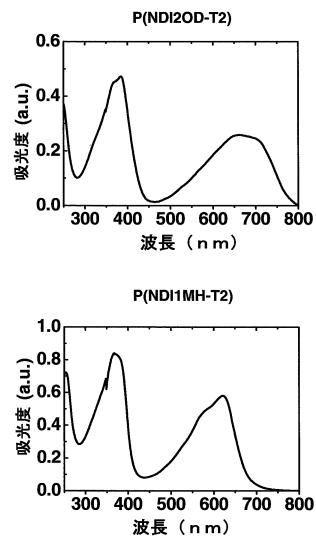
10

20

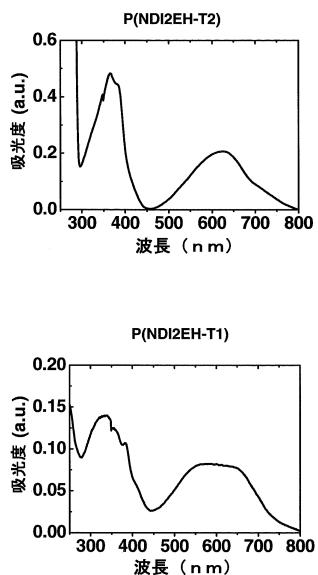
【図3】



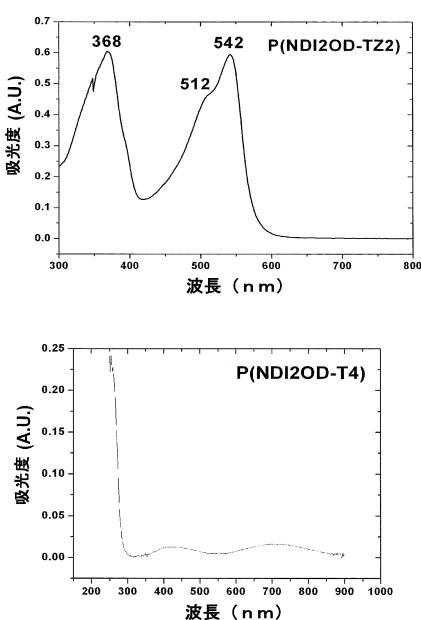
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

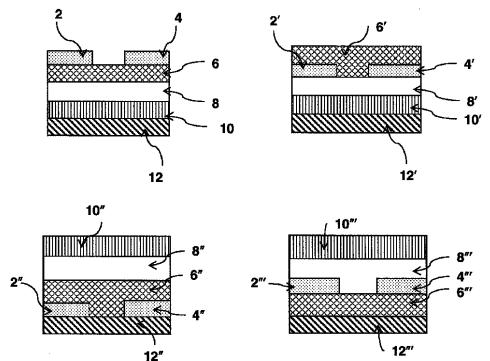


FIG. 7

【図8】

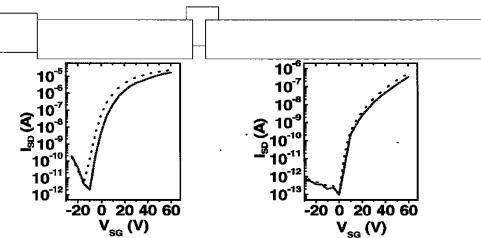
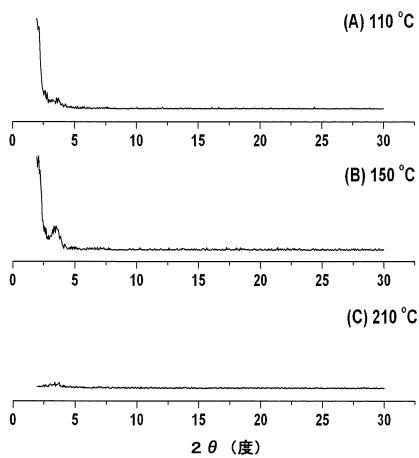
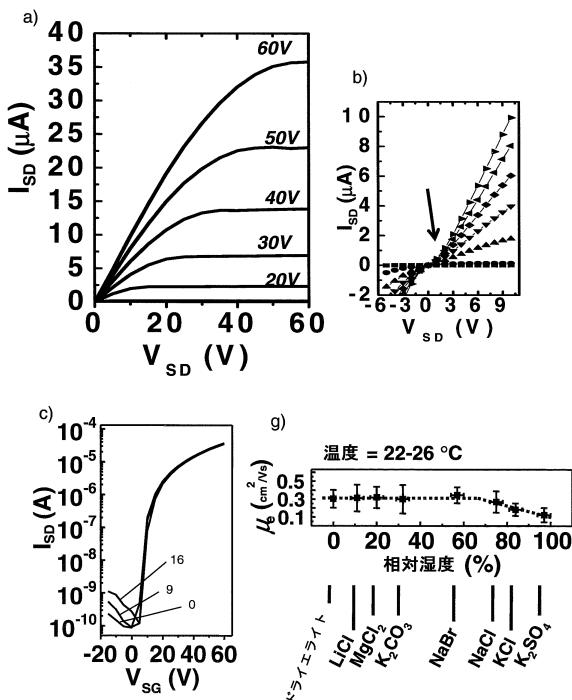


FIG. 8

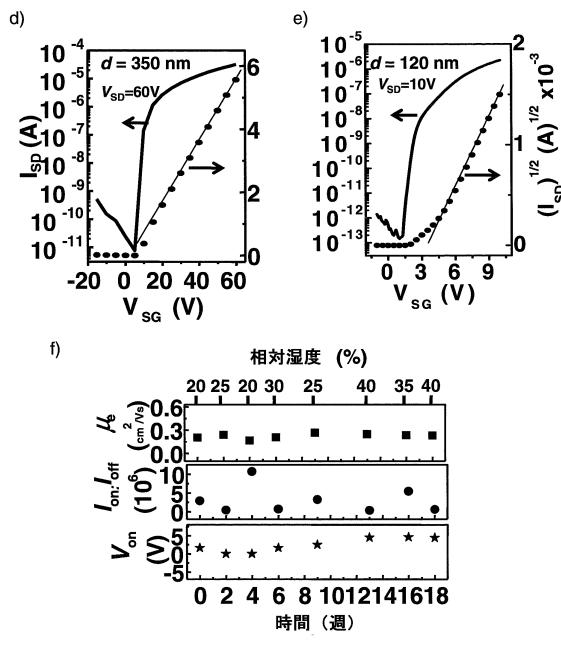
【図9】



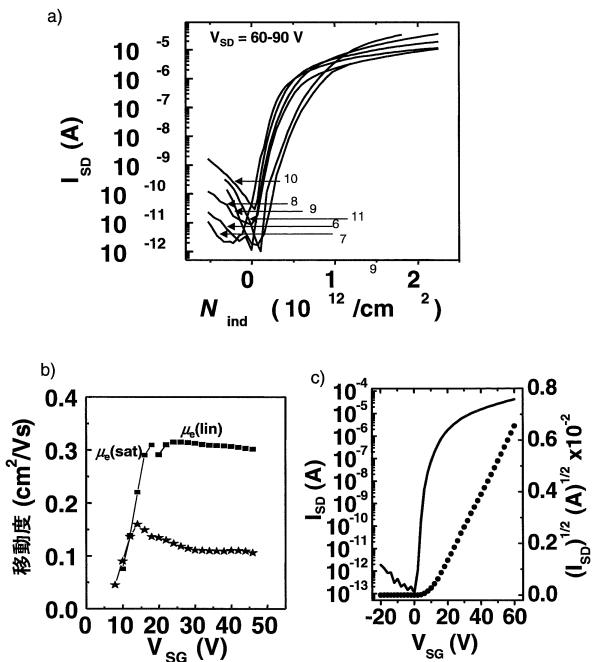
【図10-1】



【図 1 0 - 2】



【図 1 1】



【図 1 2】

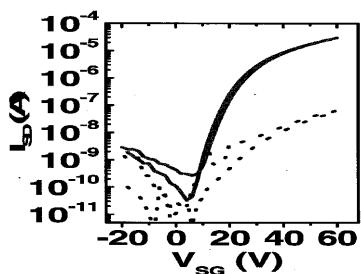
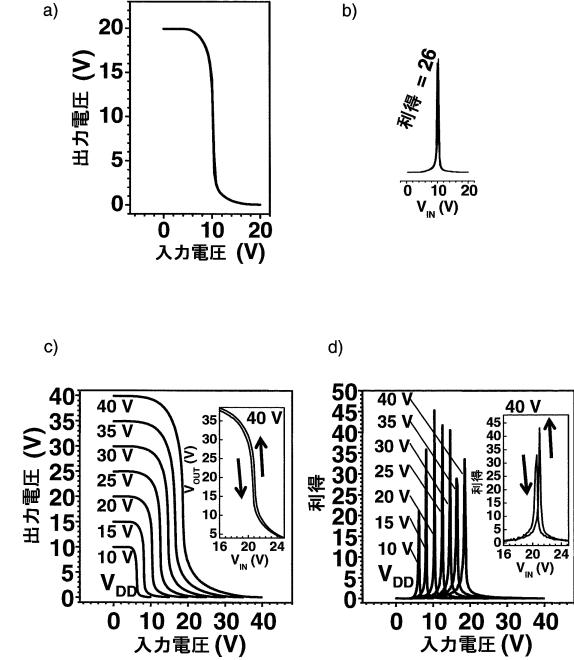


FIG. 12

【図 1 3】



【図 1 4】

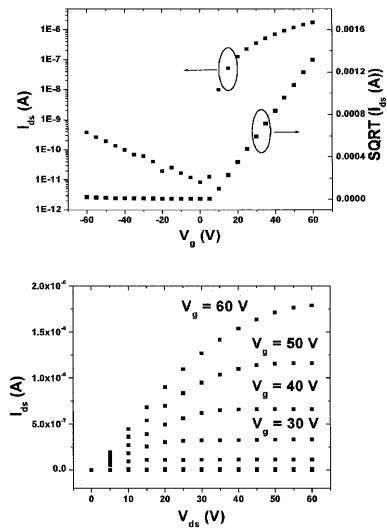


FIG. 14

【図 1 5】

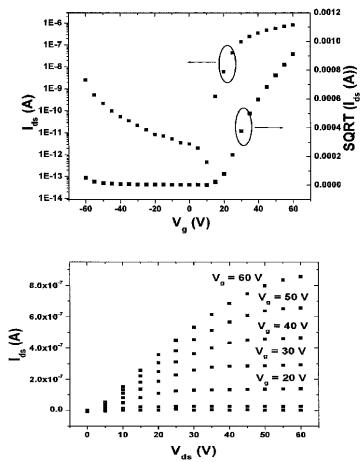
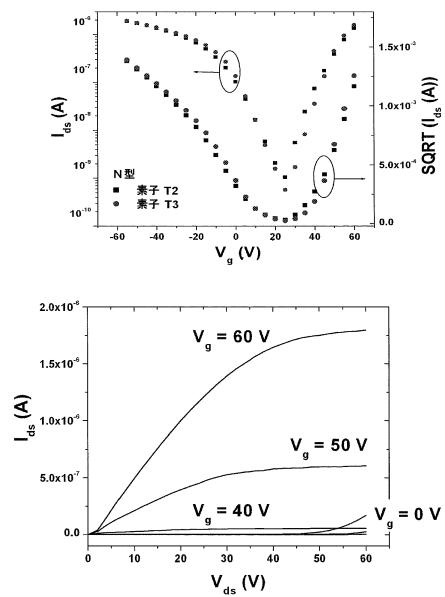


FIG. 15

【図 1 6】



【図 1 7】

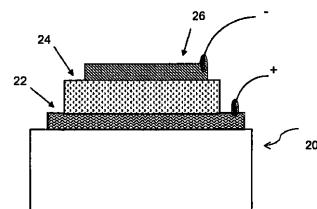


FIG. 17

【図 1 8】

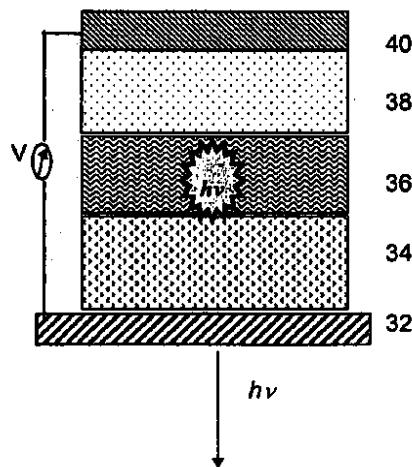


FIG. 18

フロントページの続き

(51)Int.CI.	F I		
	H 0 5 B 33/22	B	
	H 0 5 B 33/22	D	

(31)優先権主張番号 61/050,010
 (32)優先日 平成20年5月2日(2008.5.2)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 61/088,236
 (32)優先日 平成20年8月12日(2008.8.12)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 61/088,246
 (32)優先日 平成20年8月12日(2008.8.12)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 61/088,215
 (32)優先日 平成20年8月12日(2008.8.12)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 61/112,478
 (32)優先日 平成20年11月7日(2008.11.7)
 (33)優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73)特許権者 510214148

ポリエラ コーポレイション
 P o l y e r a C o r p o r a t i o n
 アメリカ合衆国 イリノイ スコーキ ラモン アヴェニュー 8045 スイート 140
 8045 L a m o n A v e n u e , S u i t e 140 , S k o k i e , I L 600
 77 , U n i t e d S t a t e s o f A m e r i c a

(74)代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
 (74)代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (72)発明者 アントニオ ファケッティ
 アメリカ合衆国 イリノイ シカゴ ノース グレンウッド アヴェニュー 5412
 (72)発明者 ジーホア チェン
 アメリカ合衆国 イリノイ スコーキ マディソン ストリート 5105 ユニット 208
 (72)発明者 ヘ ヤン
 アメリカ合衆国 イリノイ スコーキ オークトン ストリート 4953 ユニット 211
 (72)発明者 ヤン ツエン
 アメリカ合衆国 イリノイ スコーキ ロータス アヴェニュー 8528 アパートメント 5
 03
 (72)発明者 ジョーダン クイン
 アメリカ合衆国 イリノイ スコーキ オークトン ストリート 4953 ユニット 503
 (72)発明者 マルセル カストラー
 スイス国 バーゼル ザンクト ヨハンス-フォアシュタット 78
 (72)発明者 フローリアン デツツ
 シンガポール国 シンガポール オーシャン ドライブ 206 ナンバー 04-07
 (72)発明者 ジルケ ケーラー

イス国 バーゼル メツツアーシュトラーセ 13

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特表2009-516930 (JP, A)

ZHAN, A HIGH-MOBILITY ELECTRON-TRANSPORT POLYMER WITH BROAD ABSORPTION AND ITS USE IN FIELD-EFFECT TRANSISTORS AND ALL-POLYMER SOLAR CELLS, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2007年 5月18日, V129, P7246-7247

BROOKS A JONES, TUNING ORBITAL ENERGETICS IN ARYLENE DIIMIDE SEMICONDUCTORS. MATERIALS DESIGN FOR AMBIENT STABILITY OF N-TYPE CHARGE TRANSPORT, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2007年 1月 1日, V129 N49, P15259-15278

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 G 61/12

H 01 L 29/786

H 01 L 51/30

H 01 L 51/46

H 01 L 51/50