

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5374367号
(P5374367)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年9月27日 (2013.9.27)

(51) Int. Cl.

F I

CO8G 61/12 (2006.01)
 HO1L 51/05 (2006.01)
 HO1L 51/30 (2006.01)
 HO1L 51/50 (2006.01)
 HO1L 51/42 (2006.01)

CO8G 61/12
 HO1L 29/28 100A
 HO1L 29/28 250G
 HO5B 33/14 B
 HO1L 31/04 D

請求項の数 17 (全 73 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-517118 (P2009-517118)
 (86) (22) 出願日 平成19年6月20日 (2007.6.20)
 (65) 公表番号 特表2009-541548 (P2009-541548A)
 (43) 公表日 平成21年11月26日 (2009.11.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/056102
 (87) 国際公開番号 W02008/000664
 (87) 国際公開日 平成20年1月3日 (2008.1.3)
 審査請求日 平成22年6月21日 (2010.6.21)
 (31) 優先権主張番号 06116391.1
 (32) 優先日 平成18年6月30日 (2006.6.30)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 06119228.2
 (32) 優先日 平成18年8月21日 (2006.8.21)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508120547
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C I B A H O L D I N G I N C .
 スイス国、4057 バーゼル、クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (74) 代理人 100116919
 弁理士 齋藤 房幸

最終頁に続く

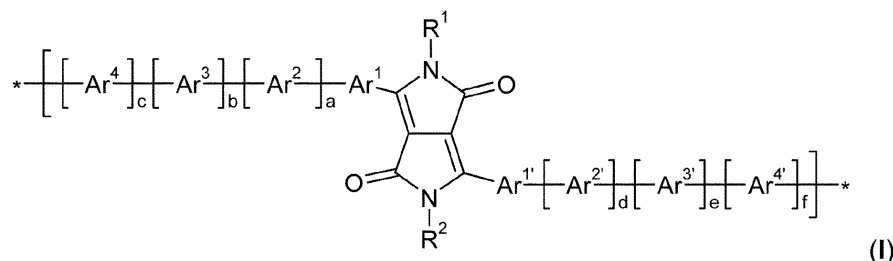
(54) 【発明の名称】 有機半導体としてのジケトピロロピロールポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

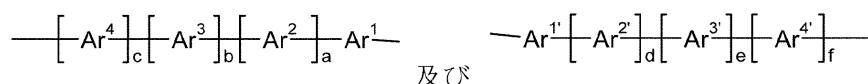
下記式：

【化 8 8】



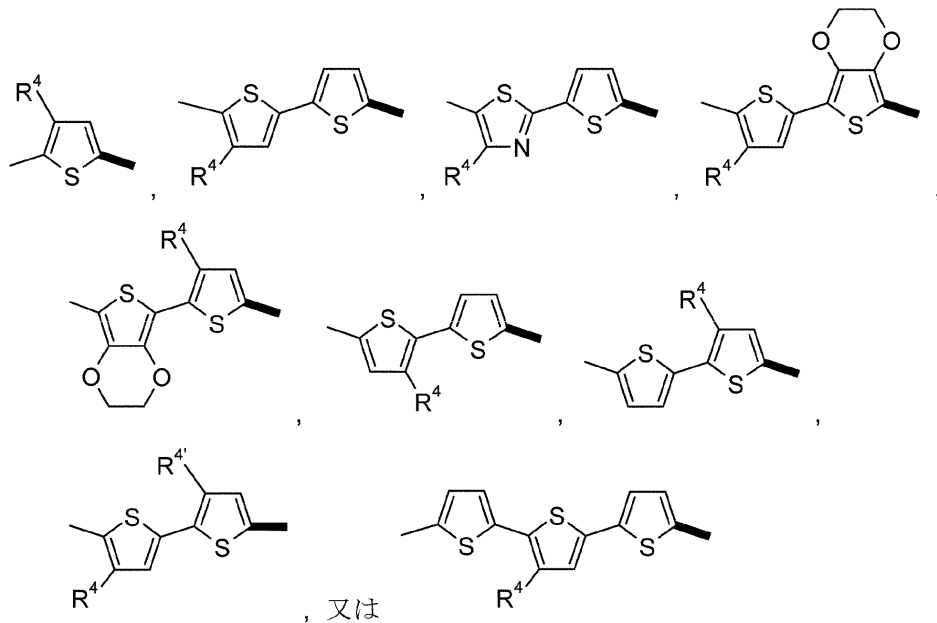
〔式中、下記式：

【化 8 9】



が、同一又は異なってもよく、下記式：

【化 9 0】



10

〔式中、下記：

20

【化 9 1】

は、ジケトピロロピロール骨格への結合を示す〕
 で示される基であり、

R^1 及び R^2 は、同一又は異なってもよく、水素、Eで置換されていてもよい及び／若しくはDで中断されていてもよい、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、アルケニル基、アルキニル基； $C_1 \sim C_4$ アルキルで1～3回置換されていることができるアリル基； $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ チオアルコキシ若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていることができるシクロアルキル基；又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ニトロ若しくはシアノで1～3回置換されていることができるフェニルにより1若しくは2回縮合されていることができるシクロアルキル基；シクロアルケニル基；ケトン若しくはアルデヒド基、エステル基、カルバモイル基、シリル基、シロキサニル基、 Ar^{10} 又は $-CR^5R^6 - (CH_2)_g - Ar^{10}$ から選択され、ここで

30

R^5 及び R^6 は、互いに独立して、水素、フッ素、シアノ、又はフッ素、塩素若しくは臭素で置換されていることができる $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで1～3回置換されていることができるフェニルを表し、

Ar^{10} は、Gで置換されていてもよい、アリール又はヘテロアリールを表し、g は、0、1、2、3又は4を表し、

R^4 及び R^4 は、互いに独立して、Eで置換されていてもよい及び／若しくはDで中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、Gで置換されていてもよい $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換されていてもよい $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、Eで置換されていてもよい及び／若しくはDで中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ、アラルキルの ar (=アリール) がGで置換されていてもよい $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、又は $-CO-R^2$ を表し；

40

Dは、 $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{25}-$ ； $-CR^{23}=CR^{24}-$ ；又は $-C-C-$ であり；

Eは、 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{26}$ ； $-CN$ ；又はハロゲンであり、Gは、E、Dで中断されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、又はEで置換されている及び／若しくはDで中断されている

50

$C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、ここで

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、互いに独立して、 H ； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

R^{27} 及び R^{28} は、互いに独立して、 H ； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{29} は、 H ； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである]

で示される（反復）単位を含むポリマー。

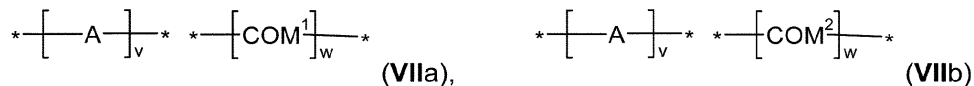
【請求項 2】

R^1 及び R^2 が、互いに独立して、水素、1 個以上の酸素原子で中断されていることができる $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び / 若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていることができる $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ニトロ若しくはシアノで 1 ~ 3 回置換されていることができるフェニルにより 1 又は 2 回縮合されていることができる $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び / 若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていることができるフェニル又は 1 - 若しくは 2 - ナフチル、又は $-CR^5R^6-(CH_2)_g-Ar^{10}$ から選択され、ここで、 R^5 及び R^6 が、水素を表し、 Ar^{10} が、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び / 若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていることができるフェニル又は 1 - 若しくは 2 - ナフチルを表し、そして g が、0 又は 1 を表す、請求項 1 記載のポリマー。

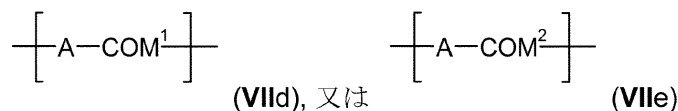
【請求項 3】

ポリマーが、下記式：

【化 9 2】



【化 9 3】



〔式中、

A は、式 I の反復単位であり、

v は、0.995 ~ 0.005 であり、

w は、0.005 ~ 0.995 であり、

$-COM^1-$ は、下記式：

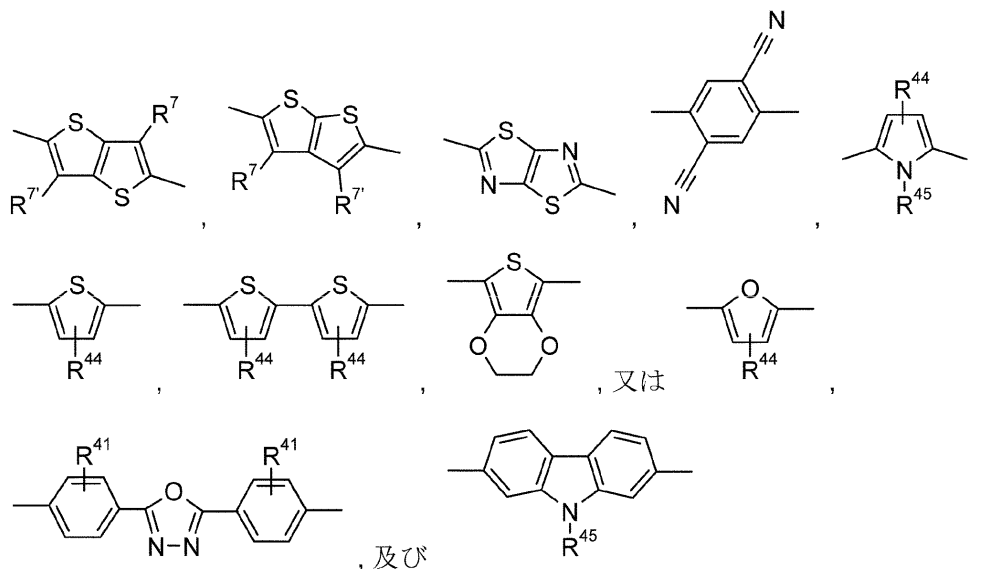
10

20

30

40

【化 9 4】



10

〔式中、 R^7 及び $R^{7'}$ は、互いに独立して、水素、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、G で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換されていてもよい $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、アラ

ルキルの ar (= アリール) が G で置換されていてもよい $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、又は -CO- R^{28} を表し、 R^{28} 、E、D 及び G は請求項 1 で定義されたとおりであり、 R^{44} 及び R^{41} は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

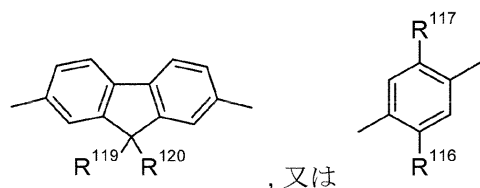
20

R^{45} は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は E で置換されている及び / 若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

D 及び E は、請求項 1 で定義されたとおりである〕の反復単位から選ばれ、

-COM²- は、下記式：

【化 9 5】



30

〔式中、 R^{116} 及び R^{117} は、互いに独立して、H、O で中断されていることができる $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、又は O で中断されていることができる $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

R^{119} 及び R^{120} は、互いに独立して、H、O で中断されていることができる $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであるか、或いは

40

R^{119} 及び R^{120} は、一緒になって、式： $=CR^{100}R^{101}$ の基を形成し、ここで、

R^{100} 及び R^{101} は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであるか、或いは

R^{119} 及び R^{120} は、一緒になって、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換されていることができる 5 員又は 6 員環を形成する〕の基である〕

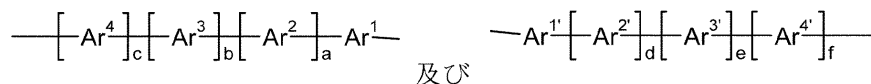
の反復単位を含むコポリマーである請求項 1 記載のポリマー。

【請求項 4】

下記式：

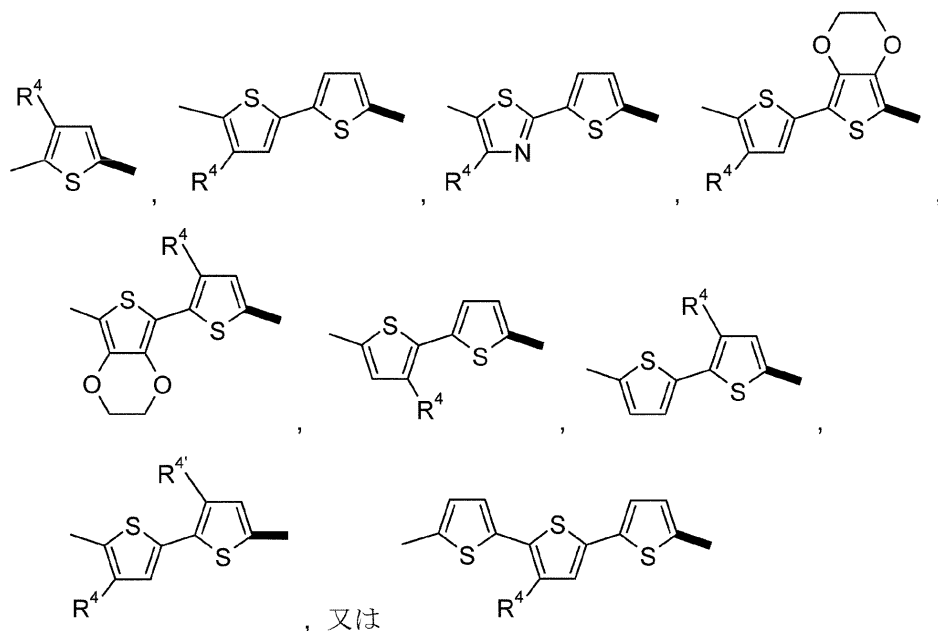
50

【化 9 6】



が、同一又は異なってもよく、下記式：

【化 9 7】



〔式中、下記：

【化 9 8】

は、ジケトピロロピロール骨格への結合を示す〕

で示される基であり、

R⁴ は、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい C₆ ~ C₂₅ アルキル、G で置換されていてもよい C₆ ~ C₁₄ アリール、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい C₁ ~ C₂₅ アルコキシ、又はアラルキルの ar (= アリール) が G で置換されていてもよい C₇ ~ C₁₅ アラルキルを表し；

D は、- CO -、- COO -、- S -、- SO -、- SO₂ -、- O - 又は - NR²⁵ - であり、ここで R²⁵ は、C₁ ~ C₁₂ アルキルであり；

E は、- OR²⁹；- SR²⁹；- NR²⁵R²⁵；- COR²⁸；- COOR²⁷；- CONR²⁵R²⁵；又は - CN であり、ここで R²⁵、R²⁷、R²⁸ 及び R²⁹ は、互いに独立して、C₁ ~ C₁₂ アルキルであり、

G は、E と同様であるか又は C₁ - C₁₈ アルキルであり、

R⁴ は、R⁴ と同義である〕

で示される基である請求項 3 記載のポリマー。

【請求項 5】

ポリマーが、下記式：

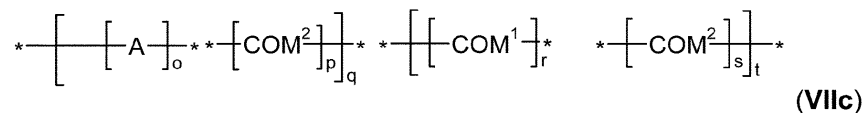
10

20

30

40

【化 9 9】



〔式中、

A、COM¹ 及び COM² は、請求項 3 で定義されたとおりであり、

o は、1 であり、

p は、0 又は 1 であり、

q は、0.005 ~ 1 であり、

r は、0 又は 1 であり、

s は、0 又は 1 であり、

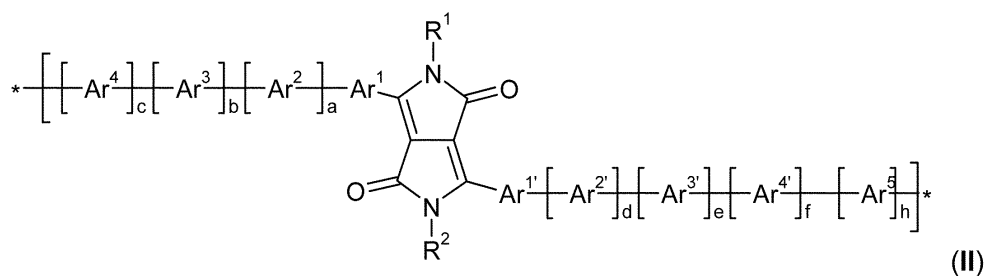
t は、0.995 ~ 0 である〕

の copolymer である請求項 3 記載の polymer。

【請求項 6】

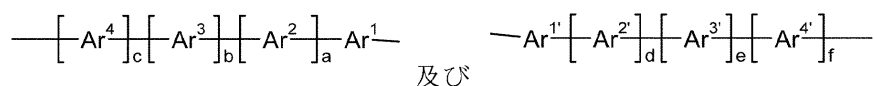
polymer が、下記式：

【化 100】



〔式中、下記式：

【化 101】

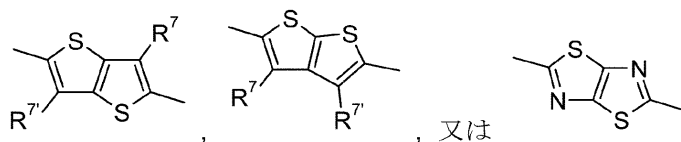


は請求項 1 で定義されたとおりであり、

h が、1 であり、

Ar⁵ が、下記式：

【化 102】



の基であり、

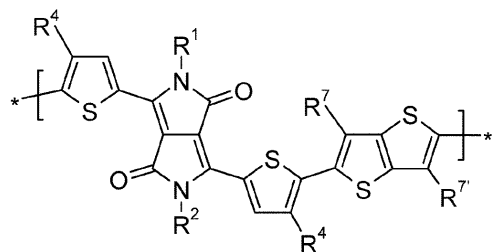
ここで R⁷ 及び R^{7'} が、互いに独立して、水素、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい C₁ ~ C₂₅ アルキル、G で置換されていてもよい C₆ ~ C₂₄ アリール、G で置換されていてもよい C₂ ~ C₂₀ ヘテロアリール、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、アラルキルの ar (= アリール) が G で置換されていてもよい C₇ ~ C₂₅ アラルキル、又は -CO-R²⁸ を表し、ここで R²⁸、E、D 及び G は請求項 1 で定義されたとおりである〕

で示される反復単位を含む、請求項 1 記載の polymer。

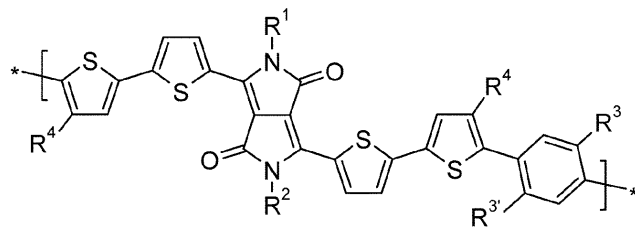
【請求項 7】

下記式：

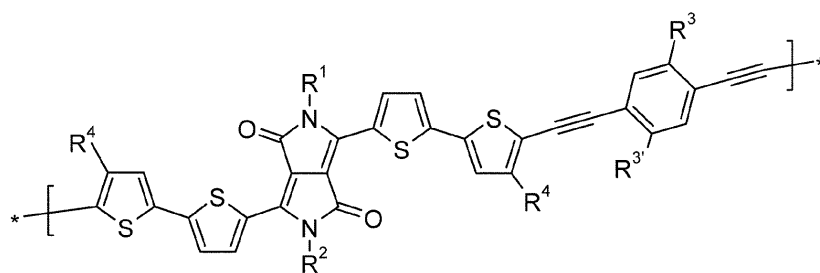
【化 103】



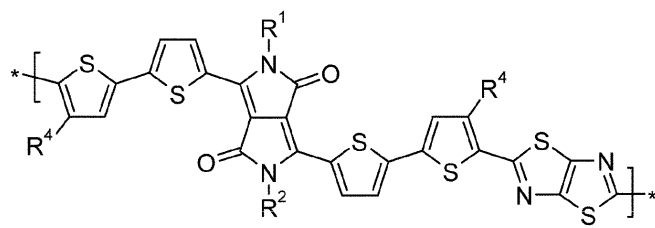
10



20

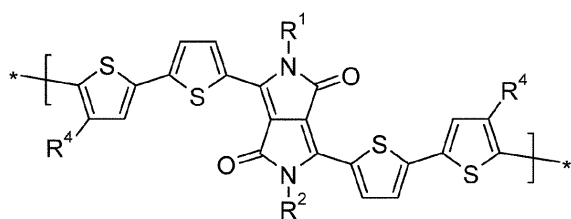
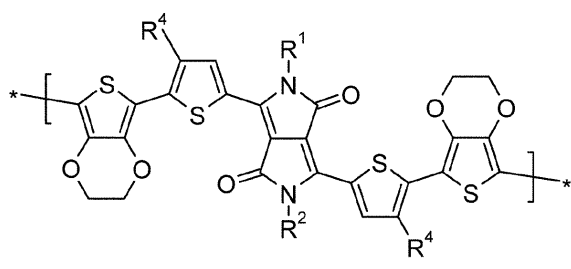
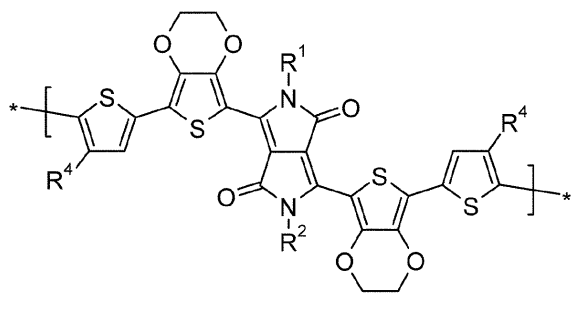
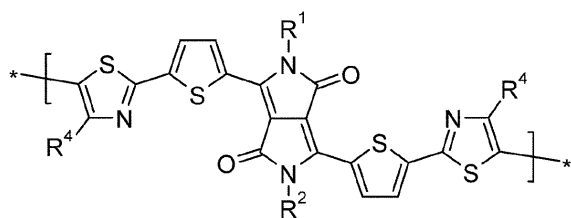


30



40

【化 1 0 4】

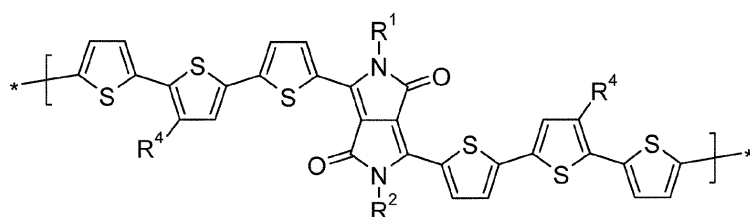
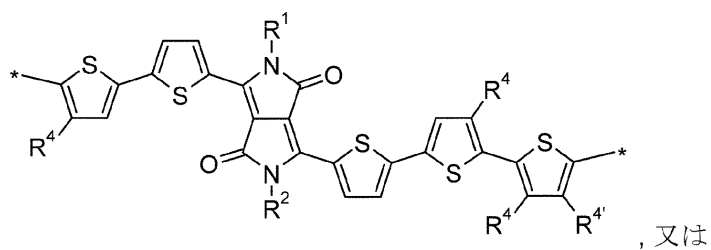
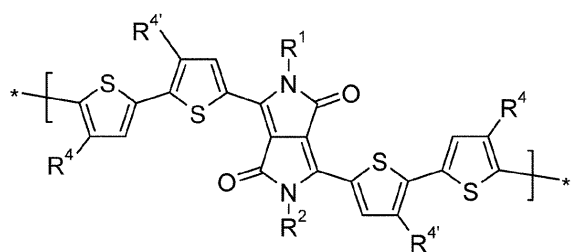
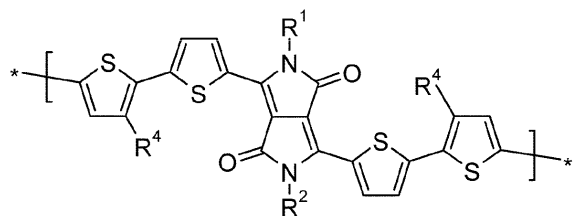
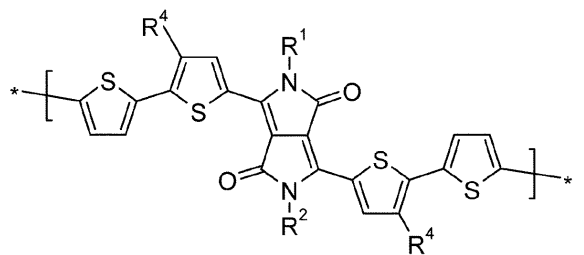


10

20

30

【化 105】



〔式中、

R¹ 及び R² は、互いに独立して、C₁ ~ C₂₅ アルキルであり、R³ 及び R³ は、互いに独立して、1 個以上の酸素原子で中断されていてもよい C₆ ~ C₂₅ アルキルであり、R⁴ 及び R⁴ は、互いに独立して、1 個以上の酸素原子で中断されていてもよい C₆ ~ C₂₅ アルキルであり、そしてR⁷ 及び R⁷ は、互いに独立して、1 個以上の酸素原子で中断されていてもよい C₆ ~ C₂₅ アルキルである〕

で示される反復単位を含む、請求項 1 記載のポリマー。

【請求項 8】

下記式：

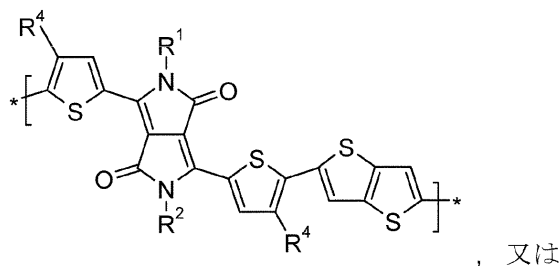
10

20

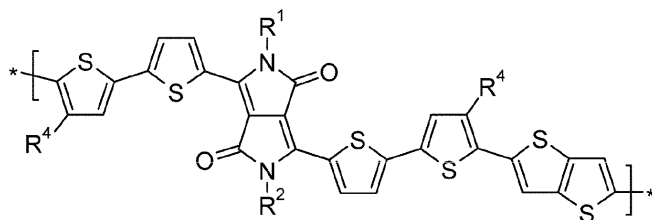
30

40

【化 1 0 6】



10



〔式中、

R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^4 は、請求項 7 で定義されたとおりである〕

で示される反復単位を含む、請求項 7 記載のポリマー。

【請求項 9】

20

請求項 1 記載のポリマーを含む半導体デバイス。

【請求項 10】

半導体デバイスが、この順番で下記：

- (a) 陰極（電極）、
- (b) 任意の遷移層、
- (c) 光活性層、
- (d) 任意の平滑層、
- (e) 陽極（電極）、
- (f) 基板、

〔光活性層は、請求項 1 記載のポリマーを含む〕

30

を含む太陽電池である、請求項 9 記載の半導体デバイス。

【請求項 11】

半導体デバイスが、

基板に配置された複数の導電性ゲート電極と；

前記導電性ゲート電極に配置されたゲート絶縁体層と；

それぞれの前記セットがそれぞれの前記ゲート電極と一直線になるように、前記絶縁体層に配置された導電性ソース及びドレイン電極の複数のセットと；

前記ゲート電極を実質的に覆う前記絶縁体層におけるソースとドレインの電極の間のチャンネルに配置された有機半導体層とを含み、

前記有機半導体層が、請求項 1 記載のポリマー又は請求項 1 記載のポリマーを含有する混合物を含む

40

薄膜トランジスタデバイスである、請求項 9 記載の半導体デバイス。

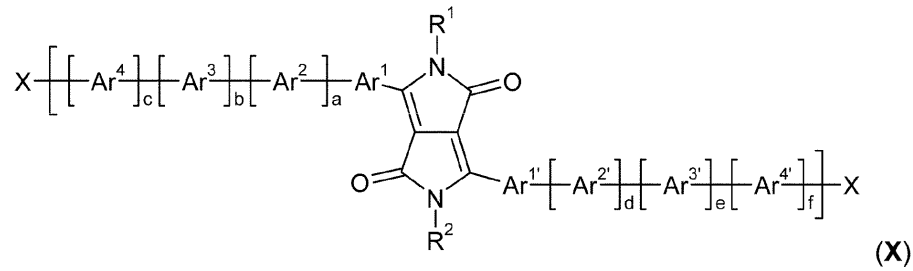
【請求項 12】

有機半導体デバイスを調製する方法であって、有機溶媒中の請求項 1 記載のポリマーの溶液及び / 又は分散体を、適切な基板に適用すること及び溶媒を除去することを含む方法。

【請求項 13】

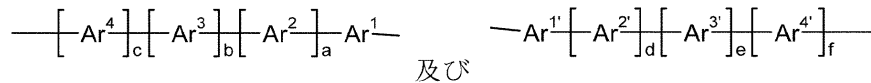
下記式：

【化 1 0 7】



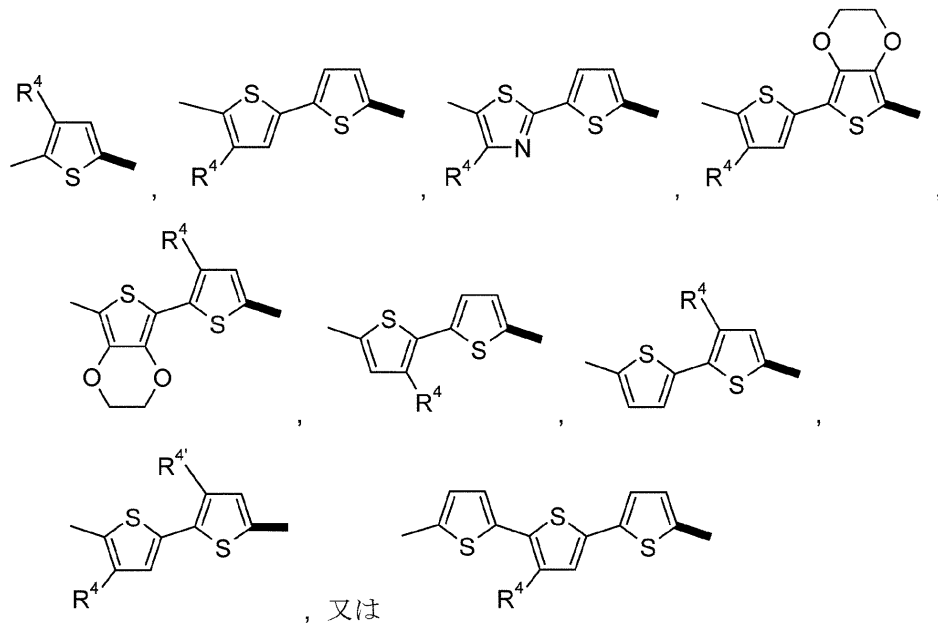
〔式中、下記式：

【化 1 0 8】



が、同一又は異なってもよく、下記式：

【化 1 0 9】



〔式中、下記：

【化 1 1 0】

は、ジケトピロロピロール骨格への結合を示す〕
 で示される基であり、

R¹ 及び R² は、同一又は異なってもよく、水素、Eで置換されていてもよい及び／若しくはDで中断されていてもよい、C₁～C₂₅アルキル基、アルケニル基、アルキニル基；C₁～C₄アルキルで1～3回置換されていることができるアリル基；C₁～C₈アルキル、C₁～C₈チオアルコキシ若しくはC₁～C₈アルコキシで1～3回置換されていることができるシクロアルキル基；又はC₁～C₄アルキル、ハロゲン、ニトロ若しくはシアノで1～3回置換されていることができるフェニルにより1若しくは2回縮合されていることができるシクロアルキル基；シクロアルケニル基；ケトン若しくはアルデヒド基、エステル基、カルバモイル基、シリル基、シロキサニル基、Ar¹⁰又は-CR⁵R⁶-(CH₂)_g-Ar¹⁰から選択され、ここで

R^5 及び R^6 は、互いに独立して、水素、フッ素、シアノ、又はフッ素、塩素若しくは臭素で置換されていることができる $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで 1 ～ 3 回置換されていることができるフェニルを表し、

Ar^{10} は、G で置換されていてもよい、アリール又はヘテロアリールを表し、g は、0、1、2、3 又は 4 を表し、

R^4 及び R^4 は、互いに独立して、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、G で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換されていてもよい $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ、アラルキルの ar (= アリール) が G で置換されていてもよい $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、又は $-CO-R^2$ を表し、

D は、 $-CO-$; $-COO-$; $-S-$; $-SO-$; $-SO_2-$; $-O-$; $-NR^{25}-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$; 又は $-C-C-$ であり、

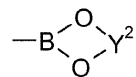
E は、 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25}R^{26}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25}R^{26}$; $-CN$; 又はハロゲンであり、G は、E、D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、又は E で置換されている及び / 若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、ここで

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、互いに独立して、H ; $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル ; 又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{27} 及び R^{28} は、互いに独立して、H ; $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル ; 又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{29} は、H ; $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル ; 又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、そして X は、 ZnX^{12} 、 $-SnR^{207}$ 、 R^{208} 、 R^{209} であり、ここで R^{207} 、 R^{208} 及び R^{209} は、同一又は異なり、H 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、2 つのラジカルは、共通の環を形成してもよく、これらのラジカルは、分岐鎖又は非分岐鎖であってもよく、 X^{12} は、ハロゲン原子 ; 又は $-OS(O)_2CF_3$ 、 $-OS(O)_2-$ アリール、 $-OS(O)_2CH_3$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^1)_2$ 、下記 :

【化 111】



$-BF_4Na$ 又は $-BF_4K$ であり、ここで、 Y^1 は、それぞれの場合に独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であり、そして Y^2 は、それぞれの場合に独立して、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキレン基である)

で示されるモノマー。

【請求項 14】

電荷転送、半導体、導電性、光伝導性、発光材料、表面改質材料、電池の電極材、アラインメント層として、又は OFET、IC、TFT、ディスプレイ、RFITD タグ、エレクトロ - 若しくはフォトルミネセンスデバイス、ディスプレイのバックライト、光起電性若しくはセンサデバイス、電荷注入層、ショットキーダイオード、メモリデバイス、平坦化層、帯電防止剤、伝導性基板若しくはパターン、光伝導体、若しくは電子写真用途における、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項記載のポリマーの使用。

【請求項 15】

下記式 :

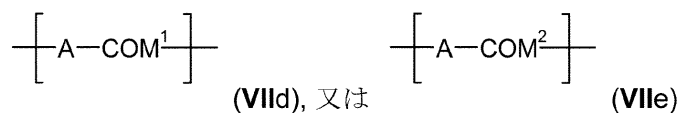
10

20

30

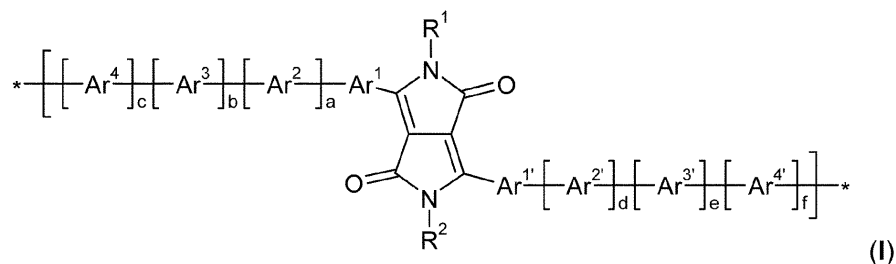
40

【化 1 1 2】



〔式中、A は下記式：

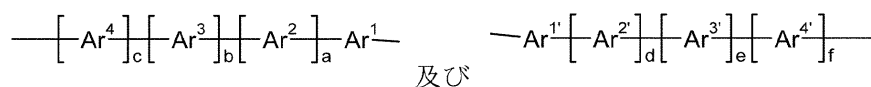
【化 1 1 3】



10

〔式中、下記式：

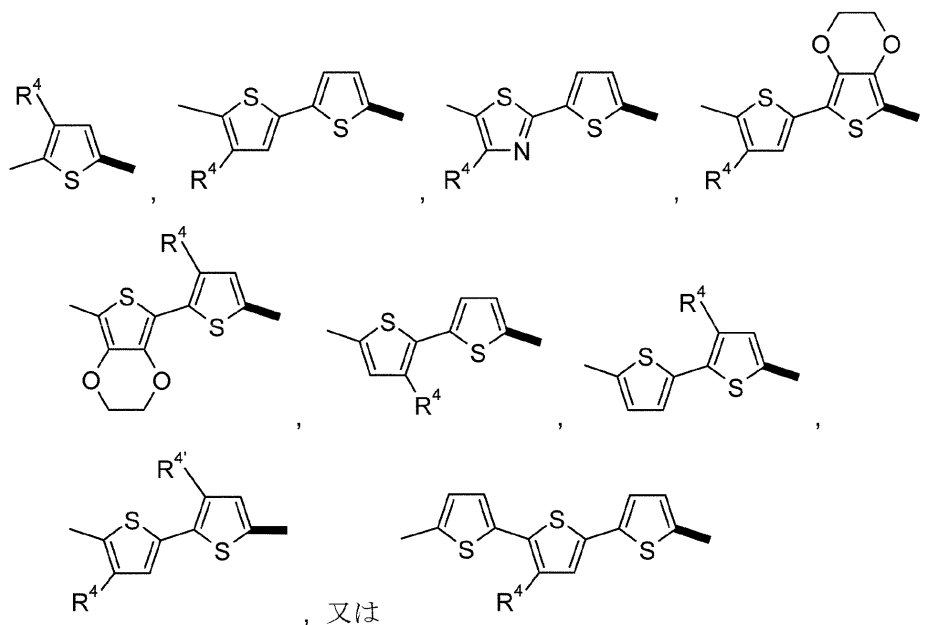
【化 1 1 4】



20

が、同一又は異なってよく、下記式：

【化 1 1 5】



30

40

〔式中、下記：

【化 1 1 6】



は、ジケトピロロピロール骨格への結合を示す〕

で示される基であり、

R¹ 及び R² は、同一又は異なってもよく、水素、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい、C₁ ~ C₂₅ アルキル基、アルケニル基、アルキニル基；C₁ ~ C₄ アルキルで 1 ~ 3 回置換されていることができるアリル基；C₁ ~ C

50

$_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ チオアルコキシ若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されていることができるシクロアルキル基；又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ニトロ若しくはシアノで 1 ~ 3 回置換されていることができるフェニルにより 1 若しくは 2 回縮合されていることができるシクロアルキル基；シクロアルケニル基；ケトン若しくはアルデヒド基、エステル基、カルバモイル基、シリル基、シロキサニル基、 Ar^{10} 又は $-CR^5R^6 - (CH_2)_g - Ar^{10}$ から選択され、ここで

R^5 及び R^6 は、互いに独立して、水素、フッ素、シアノ、又はフッ素、塩素若しくは臭素で置換されていることができる $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで 1 ~ 3 回置換されていることができるフェニルを表し、

Ar^{10} は、G で置換されていてもよい、アリール又はヘテロアリールを表し、 g は、0、1、2、3 又は 4 を表し、

R^4 及び R^4 は、互いに独立して、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、G で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換されていてもよい $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ、アラルキルの ar (= アリール) が G で置換されていてもよい $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、又は $-CO-R^2$ を表し；

D は、 $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{25}-$ ； $-CR^{23}=CR^{24}-$ ；又は $-C-C-$ であり；

E は、 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{26}$ ； $-CN$ ；又はハロゲンであり、G は、E、D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、又は E で置換されている及び / 若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、ここで

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、互いに独立して、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

R^{27} 及び R^{28} は、互いに独立して、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{29} は、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである）で示される（反復）単位であり、

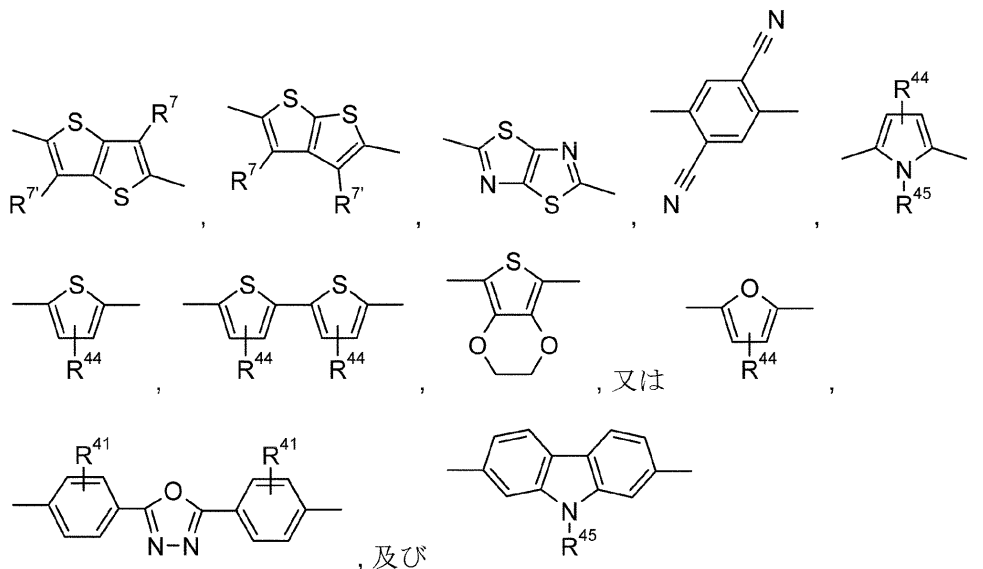
$-COM^1-$ は、下記式：

10

20

30

【化 1 1 7】



10

〔式中、 R^7 及び $R^{7'}$ は、互いに独立して、水素、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、G で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換されていてもよい $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、アラ

ルキルの ar (= アリール) が G で置換されていてもよい $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、又は -CO- R^{28} を表し、 R^{28} 、E、D 及び G は請求項 1 で定義されたとおりであり、 R^{44} 及び R^{41} は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

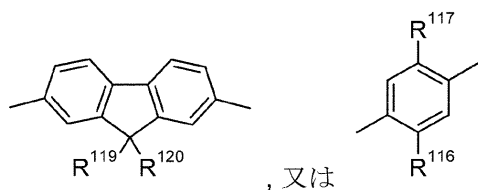
20

R^{45} は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は E で置換されている及び / 若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

D 及び E は、上記で定義されたとおりである〕の反復単位から選ばれ、

-COM² は、下記式：

【化 1 1 8】



30

〔式中、 R^{116} 及び R^{117} は、互いに独立して、H、O で中断されていることができる $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、又は O で中断されていることができる $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

R^{119} 及び R^{120} は、互いに独立して、H、O で中断されていることができる $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであるか、或いは

40

R^{119} 及び R^{120} は、一緒になって、式： $=CR^{100}R^{101}$ の基を形成し、こ

こで、 R^{100} 及び R^{101} は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであるか、或いは

R^{119} 及び R^{120} は、一緒になって、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換されていること

ができる 5 員又は 6 員環を形成する〕の基である〕のポリマーの調製方法であって、

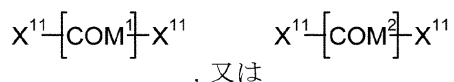
前記調製方法は、下記式：

【化 1 1 9】



に対応する二臭化物と、下記式：

【化 1 2 0】

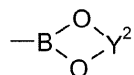


〔式中、

X^{11} は、それぞれの場合に独立して、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{B}(\text{OY}^1)_2$ 、又は下記：

10

【化 1 2 1】



〔式中、 Y^1 は、それぞれの場合に独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基であり、そして Y^2 は、それぞれの場合に独立して、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルキレン基である〕

で示される等モル量のジボロン酸又はジボロネートとを、Pd 及びトリフェニルホスフィンの触媒作用下で反応させる調製方法。

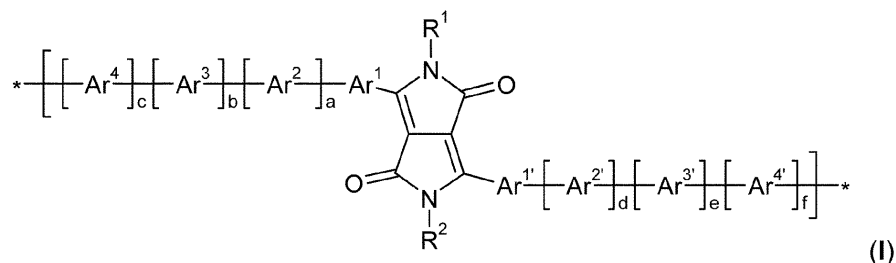
【請求項 1 6】

20

下記式 $\text{X}-\text{A}-\text{X}$ で表されるモノマーであって、

A は、下記式：

【化 1 2 2】



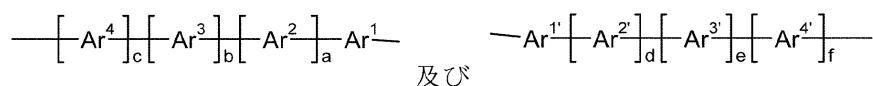
30

の基であり、

X は、ハロゲンであり、

下記式：

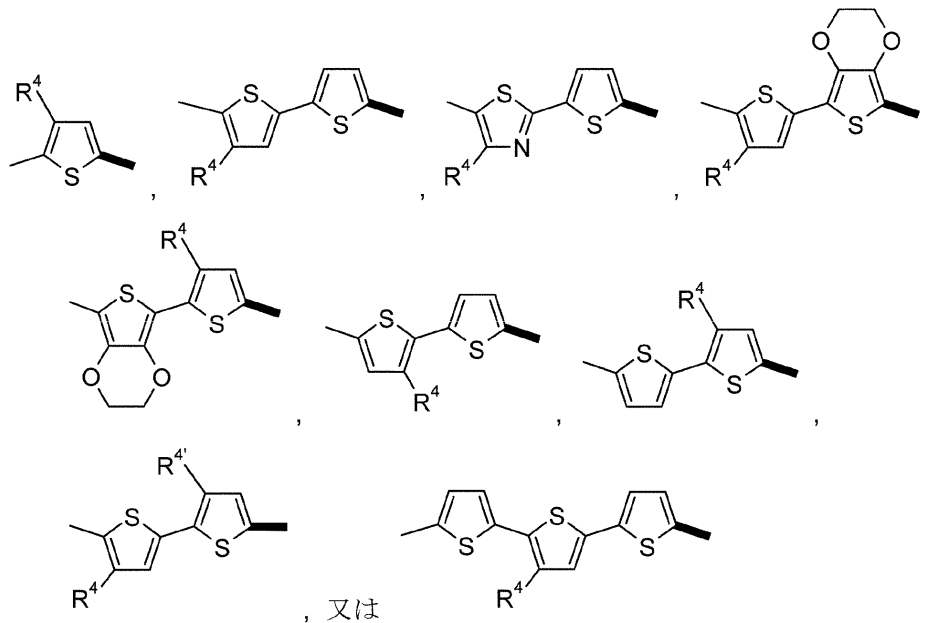
【化 1 2 3】



40

が、同一又は異なってもよく、下記式：

【化 1 2 4】



10

〔式中、下記：

20

【化 1 2 5】

は、ジケトピロロピロール骨格への結合を示す〕

で示される基であり、

R^1 及び R^2 は、同一又は異なっているとしてもよい、水素、Eで置換されていてもよい及び／若しくはDで中断されていてもよい、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、アルケニル基、アルキニル基； $C_1 \sim C_4$ アルキルで1～3回置換されていることができるアリル基； $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ チオアルコキシ若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていることができるシクロアルキル基；又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ニトロ若しくはシアノで1～3回置換されていることができるフェニルにより1若しくは2回縮合されていることができるシクロアルキル基；シクロアルケニル基；ケトン若しくはアルデヒド基、エステル基、カルバモイル基、シリル基、シロキサニル基、 Ar^{10} 又は $-CR^5R^6 - (CH_2)_g - Ar^{10}$ から選択され、ここで

30

R^5 及び R^6 は、互いに独立して、水素、フッ素、シアノ、又はフッ素、塩素若しくは臭素で置換されていることができる $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで1～3回置換されていることができるフェニルを表し、

Ar^{10} は、Gで置換されていてもよい、アリール又はヘテロアリールを表し、gは、0、1、2、3又は4を表し、

R^4 及び R^4 は、互いに独立して、Eで置換されていてもよい及び／若しくはDで中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、Gで置換されていてもよい $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Eで置換されていてもよい及び／若しくはDで中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ、アラルキルのar(＝アリール)がGで置換されていてもよい $C_7 \sim C_{25}$ アラルキルを表し；

40

Dは、 $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{25}-$ ； $-CR^{23}=CR^{24}-$ ；又は $-C-C-$ であり；

Eは、 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{26}$ ； $-CN$ ；又はハロゲンであり、Gは、E、Dで中断されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、又はEで置換されている及び／若しくはDで中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、ここで

50

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、互いに独立して、 H ； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

R^{27} 及び R^{28} は、互いに独立して、 H ； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

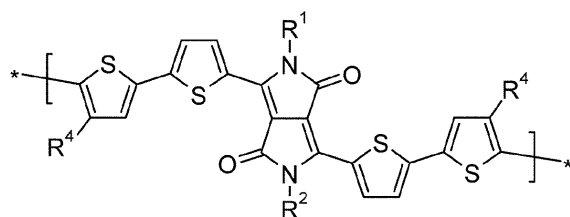
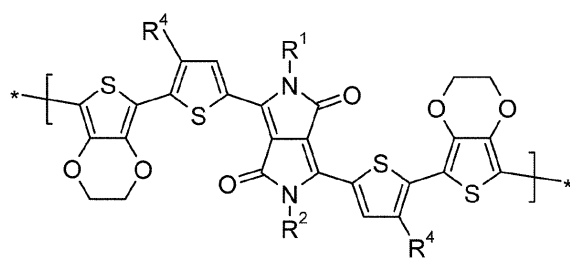
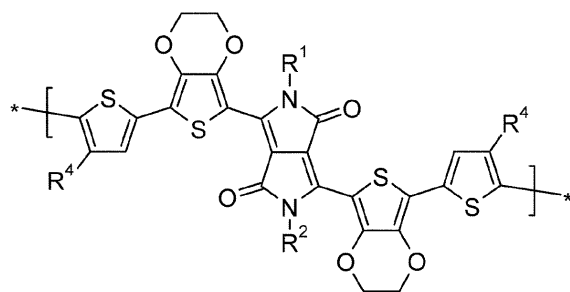
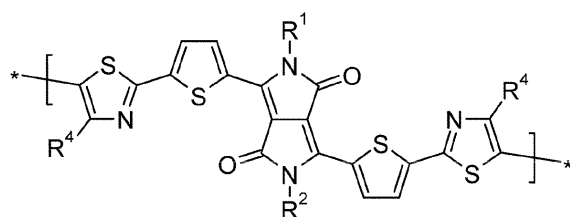
R^{29} は、 H ； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである]

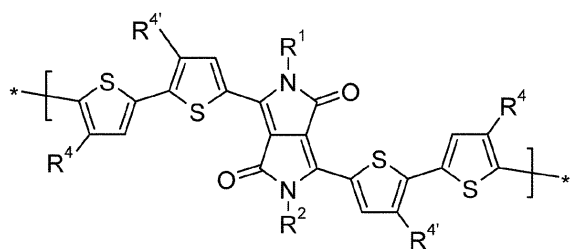
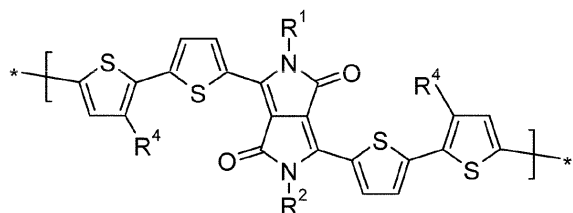
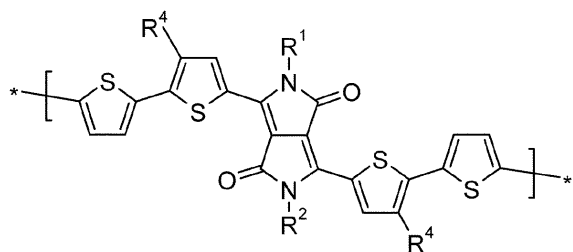
で示される基であるモノマー。

【請求項 17】

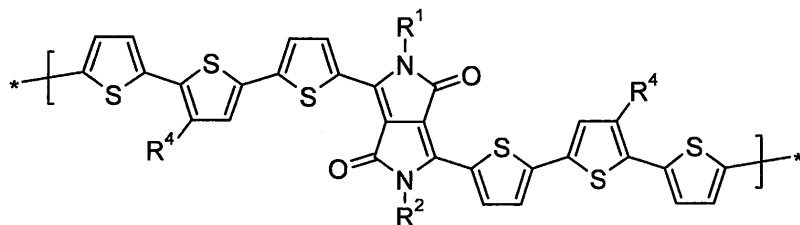
A が、下記式：

【化 126】





,又は



〔式中、

R¹及びR²は、互いに独立して、C₁～C₂₅アルキルであり、R⁴及びR⁴は、互いに独立して、1個以上の酸素原子で中断されていてもよいC₆～C₂₅アルキルである〕

である請求項16記載のモノマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、式(I)の反復単位を含むポリマー、並びに有機デバイス、特にダイオード、有機電界効果トランジスタ及び/若しくは太陽電池における、又はダイオード及び/若しくは有機電界効果トランジスタ及び/若しくは太陽電池を含むデバイスにおける、有機半導体としてのそれらの使用に関する。本発明のポリマーは、有機溶媒における優れた溶解性及び優れた皮膜形成特性を有する。加えて、本発明のポリマーを半導体デバイス又は有機光起電性(PV)デバイス(太陽電池)に使用すると、高効率のエネルギー変換、優れた電界効果移動度、良好なオン/オフ電流比及び/又は優れた安定性が観察されうる。

【0002】

M. Smet et al., Tetrahedron Lett. 42 (2001) 6527-6530は、臭素化1,4-ジオキソ-3,6-ジフェニルピロロ〔3,4-c〕ピロール(DPP)誘導体及び1,4-ジプロモ-2,5-ジ-n-ヘキシルベンゼンをモノマーとして使用するスズキカップリングの段階的なシーケンスによる、棒状ジケトピロロピロールオリゴマーの調製を記載する。

。

【 0 0 0 3 】

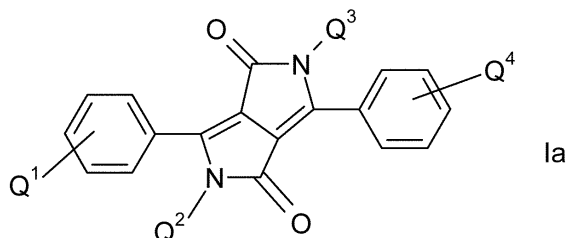
M. Horn et. al, Eur. Polymer J. 38 (2002) 2197-2205は、主鎖における 2 , 5 - ジヒドロピロロ [3 , 4 - c] ピロール単位によるサーモメソジェニックポリシロキサンの合成及び特性解析を記載する。

【 0 0 0 4 】

E P - A - 7 8 7 , 7 3 0 は、式 I a :

【 0 0 0 5 】

【 化 1 】



10

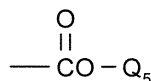
【 0 0 0 6 】

〔式中、Q₁ 及び Q₄ は、互いに独立して、重合しうる反応性基を表し、そして、Q₂ 及び Q₃ は、互いに独立して、水素、C₁₂ ~ C₂₄ アルキル、O 若しくは S で 1 回以上中断される C₆ ~ C₂₄ アルキルを表すか、又は下記式：

20

【 0 0 0 7 】

【 化 2 】



【 0 0 0 8 】

〔式中、Q₅ は、C₄ ~ C₁₈ アルキル又は C₅ ~ C₁₀ シクロアルキルである〕の基である〕

で示される D P P の重合により得られるポリアクリレート及びポリウレタンを記載する。

【 0 0 0 9 】

30

化合物 I a を光伝導性及び導電性ポリマーの調製に使用できることが記述されているが、対応する実施例が提示されていない。更に、D P P に基づいたポリマーを含む E L デバイスをどのように調製するか及び D P P ポリマーに対応する適切な D P P モノマーをどのように選択するかについての教示が提示されていない。

【 0 0 1 0 】

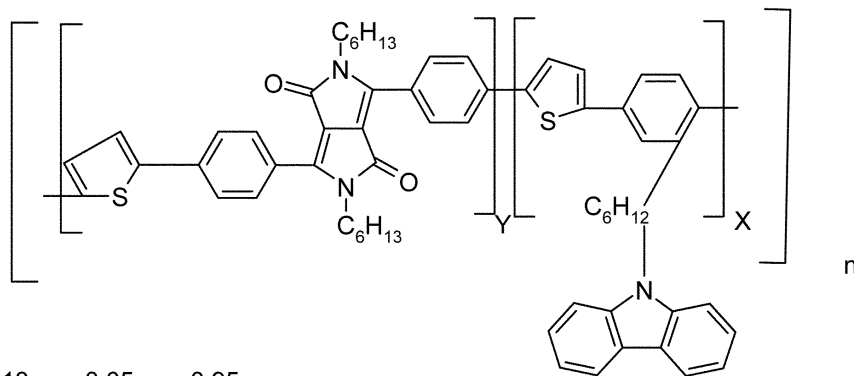
Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) 106-112は、二官能性モノマー D P P 誘導体の共重合により得られる蛍光 D P P ポリマーを記載し、ここで官能基は、ジイソシアネート又はジオール又は二酸により D P P 分子の N 原子に結合している。

J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 12426-12435は、官能性ポリマーの合成のためのパラジウム触媒スチル型カップリング反応の探求に関する。スキーム 7 において、以下のポリマーの合成が提示されている：

40

【 0 0 1 1 】

【化 3】



ポリマー 13: $y = 0,05$, $x = 0,95$
 ポリマー 14: $y = 0$, $x = 1$

10

【 0 0 1 2 】

記載されたポリマーを E L デバイスに使用することができるかについての教示は提示されていない。

【 0 0 1 3 】

J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 11735-11743は、光屈折力を実証する、すなわち光伝導性及び二次非線形光学活性を示す D P P ポリマーを記載する。このデバイスにおいて、光伝導特性は、レーザビームによりデバイスを照射し、次いでこの照射によりもたらされた電流を測定することにより決定され、エレクトロルミネセンスに関して測定は実施されなかった。

20

【 0 0 1 4 】

更に、他の D P P ポリマーをどのように選択するかについての教示は提示されていない。

【 0 0 1 5 】

Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2489-2491において、更なる研究、すなわち J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 11735-11743に開示されたポリマーを使用する 2 ビームカップリング実験が光屈折性を研究するために実施されている。2 ビームカップリング実験は、ゼロ磁場での非対称エネルギー交換、すなわち J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 11735-11743に開示されているポリマーの光屈折性を実証した。

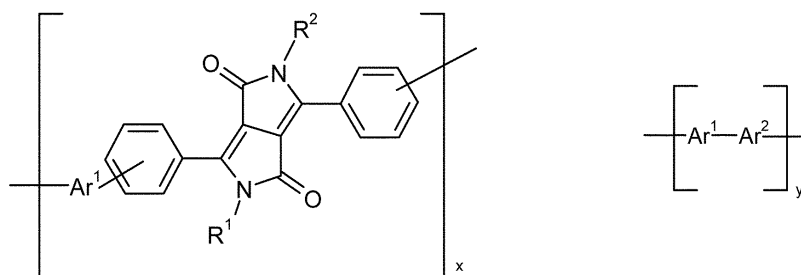
30

【 0 0 1 6 】

U S - B - 6 4 5 1 4 5 9 (B. Tieke et al., Synth. Met. 130 (2002) 115-119; Macromol. Rapid Commun. 21 (4) (2000) 182-189参照) は、以下の単位：

【 0 0 1 7 】

【化 4】



40

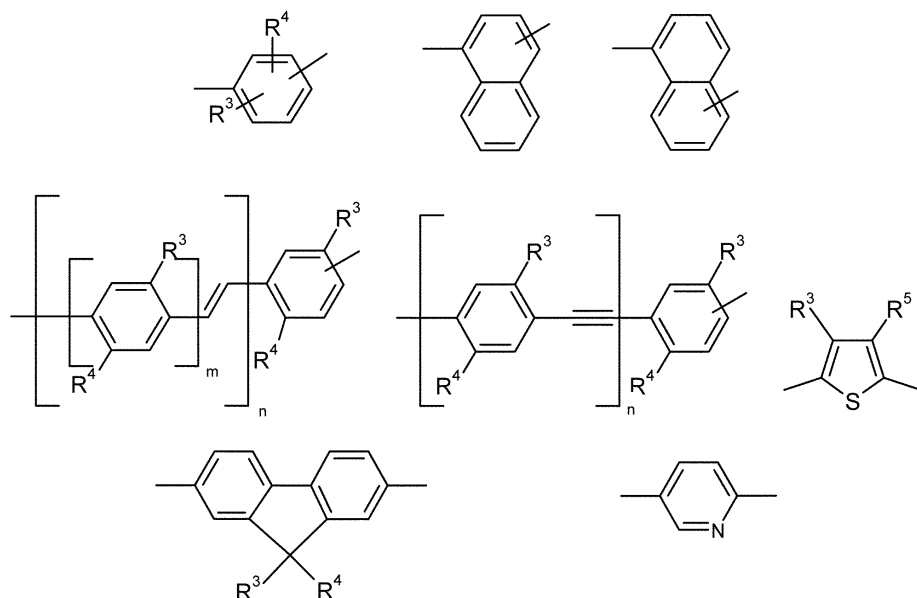
【 0 0 1 8 】

〔ここで、 x は、 $0.005 \sim 1$ 、好ましくは $0.01 \sim 1$ の範囲から選択され、 y は、 $0.995 \sim 0$ 、好ましくは $0.99 \sim 0$ の範囲から選択され、 $x + y = 1$ であり、

Ar^1 及び Ar^2 は、互いに独立して、下記：

【 0 0 1 9 】

【化5】



10

【0020】

を表し、

m、nは、1～10の数であり、

20

R¹ 及び R² は、互いに独立して、H、C₁～C₁₈アルキル、-C(O)O-C₁～C₁₈アルキル、ペルフルオロ-C₁～C₁₂アルキル、非置換C₆～C₁₂アリール、又はC₁～C₁₂アルキル、C₁～C₁₂アルコキシ若しくはハロゲンで1～3回置換されているC₆～C₁₂アリール、C₁～C₁₂アルキル-C₆～C₁₂アリール、又はC₆～C₁₂アリール-C₁～C₁₂アルキルであり、

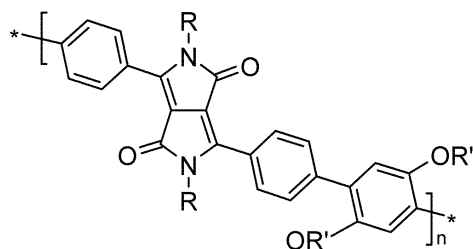
R³ 及び R⁴ は、好ましくは、水素、C₁～C₁₂アルキル、C₁～C₁₂アルコキシ、非置換C₆～C₁₂アリール、又はC₁～C₁₂アルキル、C₁～C₁₂アルコキシ若しくはハロゲンで1～3回置換されているC₆～C₁₂アリール、又はペルフルオロ-C₁～C₁₂アルキルであり、そして、

R⁵ は、好ましくは、C₁～C₁₂アルキル、C₁～C₁₂アルコキシ、非置換C₆～C₁₂アリール、又はC₁～C₁₂アルキル、C₁～C₁₂アルコキシ若しくはハロゲンで1～3回置換されているC₆～C₁₂アリール、又はペルフルオロ-C₁～C₁₂アルキルである)を含むジケトピロロピロールに基づいているポリマー及びコポリマー、並びにELデバイスにおけるそれらの使用を記載する。以下のポリマー：

30

【0021】

【化6】



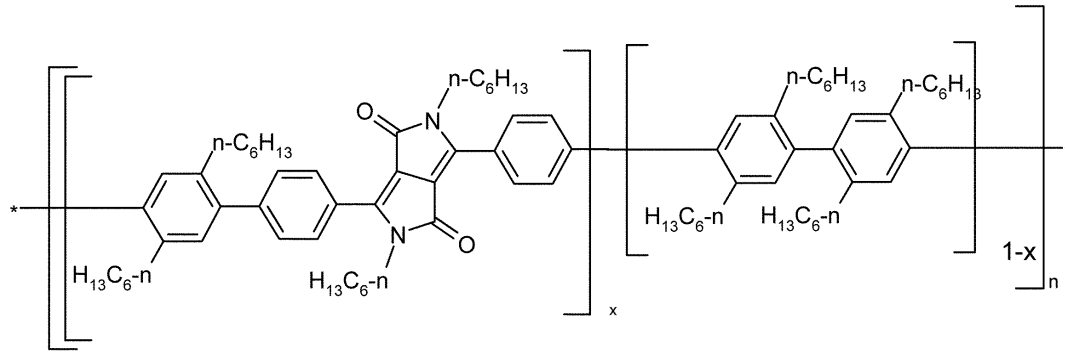
40

【0022】

が、Tieke et al., Synth. Met. 130 (2002) 115-119に明示的に開示されている。以下のポリマー：

【0023】

【化 7】



10

【 0 0 2 4 】

が、Macromol. Rapid Commun. 21 (4) (2000) 182-189に明示的に開示されている。

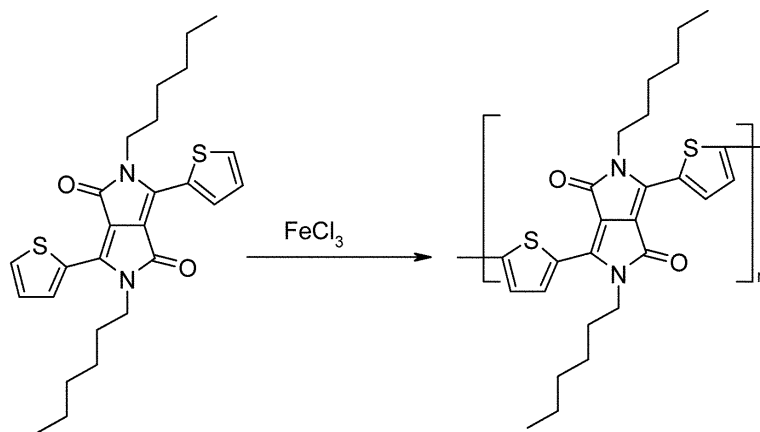
【 0 0 2 5 】

WO 0 5 / 0 4 9 6 9 5 は、ジケトピロロピロール (DPP) に基づいたポリマー及び PLED、有機集積回路 (O-IC)、有機電界効果トランジスタ (OFET)、有機薄膜トランジスタ (OTFT)、有機太陽電池 (O-SC) 又は有機レーザダイオードにおけるそれらの使用を開示するが、特定の DPP に基づいた式 I のポリマーを開示していない。実施例 12 において、以下のポリマーの調製が記載されている：

【 0 0 2 6 】

20

【化 8】



30

【 0 0 2 7 】

本発明の目的は、例えば、半導体デバイス、フォトダイオード又は有機光起電性 (PV) デバイス (太陽電池) において使用したときに、高効率のエネルギー変換、優れた電界効果移動度、良好なオン/オフ電流比及び/又は優れた安定性のような優れた性能を示す新規ポリマーを提供することである。

【 0 0 2 8 】

40

前記目的は、下記式：

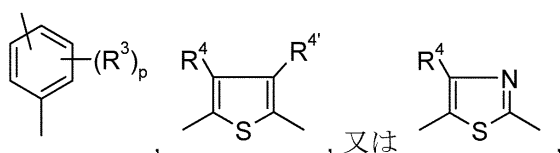
【 0 0 2 9 】

$$* \left[\left[\text{Ar}^4 \right]_c \left[\text{Ar}^3 \right]_b \left[\text{Ar}^2 \right]_a \right] \text{Ar}^1 \text{N}^{\text{R}^1} \text{C}(=\text{O}) \text{C}(\text{N}^{\text{R}^2} \text{C}(=\text{O}) \text{Ar}^{1'}) \text{Ar}^{1'} \left[\text{Ar}^{2'} \right]_d \left[\text{Ar}^{3'} \right]_e \left[\text{Ar}^{4'} \right]_f \right] * \quad (\text{I})$$

10

a、b、c、d、e 及び f は、0 ~ 200、特に 0、1、2 又は 3 であり；
 $A r^{-1}$ 及び $A r^{-1}$ は、互いに独立して、下記式：

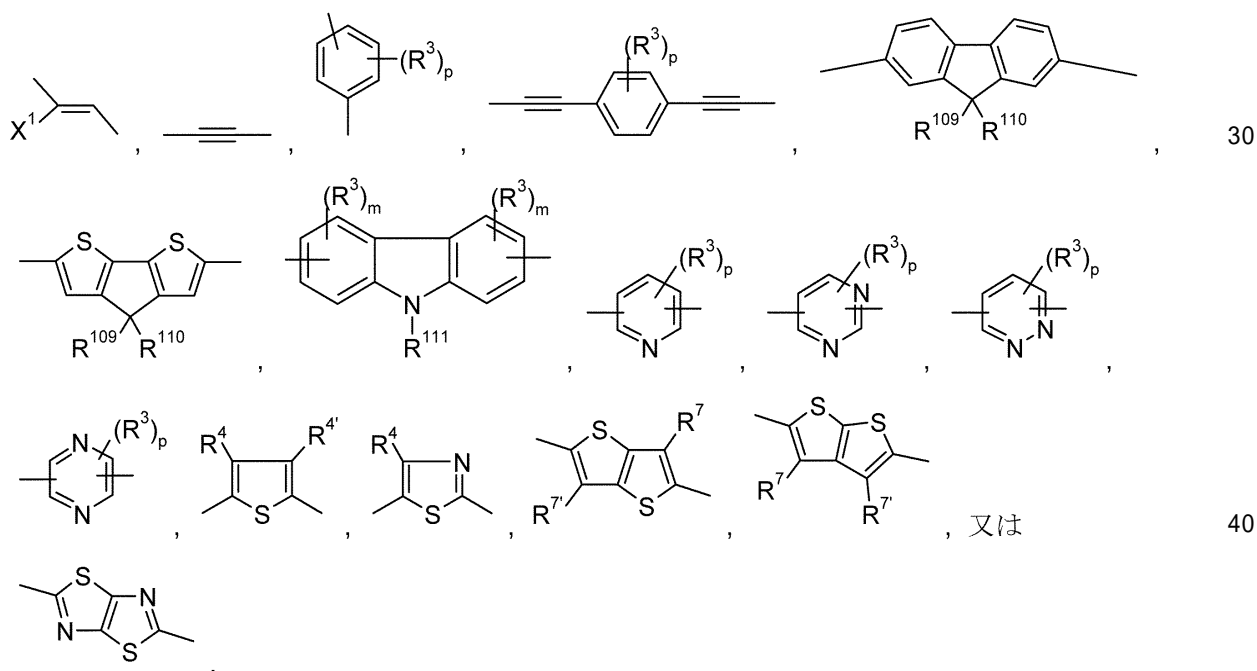
【化 1 0】



20

Ar^2 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^3 、 Ar^4 及び Ar^4 は、互いに独立して、下記

【化 1 1】



R¹ 及び R² は、同一又は異なってもよく、水素、C₁ ~ C₂₅ アルキル基、アルケニル基、場合により E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよいアルキニル基、C₁ ~ C₄ アルキルで 1 ~ 3 回置換されていることができるアリル基；

50

$C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ チオアルコキシ若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていることができるシクロアルキル基、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ニトロ若しくはシアノで1～3回置換されていることができるフェニルにより1若しくは2回縮合されていることができるシクロアルキル基；シクロアルケニル基、ケトン若しくはアルデヒド基、エステル基、カルバモイル基、シリル基、シロキサニル基、 Ar^{10} 又は $-CR^5R^6-(CH_2)_g-Ar^{10}$ から選択され、ここで

R^5 及び R^6 は、互いに独立して、水素、フッ素、シアノ、又はフッ素、塩素若しくは臭素で置換されていることができる $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで1～3回置換されていることができるフェニルを表し、

Ar^{10} は、場合よりGで置換されていてもよい、アリール又はヘテロアリール、特に $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ チオアルコキシ及び/若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていることができるフェニル又は1-若しくは2-ナフチルを表し、 g は、0、1、2、3又は4を表し、

R^3 は、1つの基の中で同一又は異なってもよく、場合によりEで置換されていてもよい及び/若しくはDで中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、場合によりGで置換されていてもよい $C_6 \sim C_{24}$ アリール、場合によりGで置換されていてもよい $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、場合によりEで置換されていてもよい及び/若しくはDで中断されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、アラルキルの ar (=アリール)が場合によりGで置換されていてもよい $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、又は $-CO-R^{28}$ から選択されるか、或いは互いに隣接する2つ以上の基 R^3 は、環を形成し；

R^4 、 R^4 、 R^7 及び R^7 は、互いに独立して、水素、場合によりEで置換されていてもよい及び/若しくはDで中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、場合によりGで置換されていてもよい $C_6 \sim C_{24}$ アリール、場合によりGで置換されていてもよい $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、場合によりEで置換されていてもよい及び/若しくはDで中断されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、アラルキルの ar (=アリール)が場合によりGで置換されていてもよい $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、又は $-CO-R^{28}$ を表すか；或いは R^4 及び R^4 は、環を形成し；

Dは、 $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{25}-$ ； $-CR^{23}=CR^{24}-$ ；又は $-C-C-$ であり；

Eは、 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{26}$ ； $-CN$ ；又はハロゲンであり、Gは、E、Dで中断されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、又はEで置換されている及び/若しくはDで中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、ここで

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、互いに独立して、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

R^{27} 及び R^{28} は、互いに独立して、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{29} は、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{109} 及び R^{110} は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されている及び/若しくはDで中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換されている $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、Gで置換されている $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されている及び/若しくはDで中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、又は $C_7 \sim C_{25}$ アラルキルであるか、或いは

R^{109} 及び R^{110} は、一緒になって、式： $=CR^{100}R^{101}$ の基を形成し、こ

10

20

30

40

50

こで、

R^{100} 及び R^{101} は、互いに独立して、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 E で置換されている及び／若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 G で置換されている $C_6 \sim C_{24}$ アリール、又は $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、又は G で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであるか、或いは

R^{109} 及び R^{110} は、一緒になって、場合により $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 E で置換されている及び／若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 G で置換されている $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 G で置換されている $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 E で置換されている及び／若しくは D で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル又は $-C(=O)-R^{18}$ で置換されていることができる、5員又は6員環を形成し、

R^{111} は、 H 、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{18}$ シクロアルキル基、互いに近接していない1個以上の炭素原子を $-O-$ 、 $-S-$ 若しくは $-C(=O)-O-$ に代えることができる及び／又は1個以上の水素原子を F に代えることができる $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール基、又は1個以上の炭素原子を O 、 S 若しくは N に代えることができる及び／又は1つ以上の非芳香族基 R^{111} で置換することができる $C_6 \sim C_{24}$ アリールオキシ基であり；

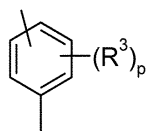
m は、それぞれの場合に同一又は異なっていることができ、0、1、2又は3、特に0、1又は2、とりわけ0又は1であり；

X^1 は、水素原子又はシアノ基であるが、

但し、 Ar^1 及び Ar^1 が下記式：

【0035】

【化12】

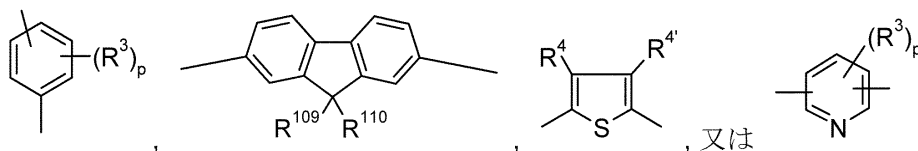


【0036】

の基であり、 a 及び d が両方とも1であり、 Ar^2 及び Ar^2 が下記式：

【0037】

【化13】



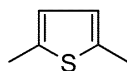
【0038】

の基と異なる場合、

Ar^1 及び Ar^1 が下記式：

【0039】

【化14】



【0040】

の基である場合、 a 及び d は0ではなく、そして下記式：

【0041】

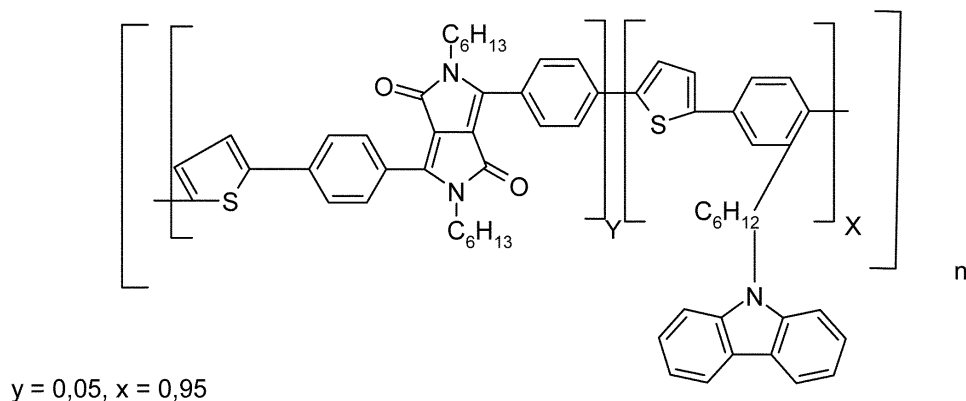
10

20

30

40

【化 1 5】



10

【 0 0 4 2】

のポリマーは除く]

で示される反復単位を含むポリマーにより達成される。

【 0 0 4 3】

R^1 及び / 又は R^2 が水素であるポリマーは、重合の後で除去することができる保護基を使用して得ることができる (例えば、EP - A - 0 6 4 8 7 7 0、EP - A - 0 6 4 8 8 1 7、EP - A - 0 7 4 2 2 5 5、EP - A - 0 7 6 1 7 7 2、WO 9 8 / 3 2 8 0 2、WO 9 8 / 4 5 7 5 7、WO 9 8 / 5 8 0 2 7、WO 9 9 / 0 1 5 1 1、WO 0 0 / 1 7 2 7 5、WO 0 0 / 3 9 2 2 1、WO 0 0 / 6 3 2 9 7 及び EP - A - 1 0 8 6 9 8 4 を参照すること)。顔料前駆体の顔料形態への変換は、既知の条件下、例えば熱的に、場合により追加的な触媒、例えば WO 0 0 / 3 6 2 1 0 に記載されている触媒の存在下でのフラグメンテーションにより実施される。

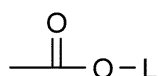
20

【 0 0 4 4】

そのような保護基の例は、下記式：

【 0 0 4 5】

【化 1 6】



30

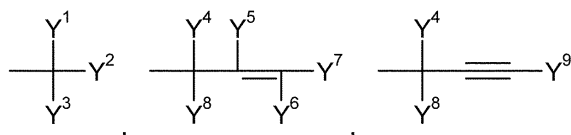
【 0 0 4 6】

〔式中、L は、溶解性を付与するのに適している任意の所望の基である〕で示される基である。

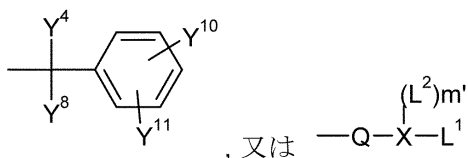
L は、好ましくは下記式：

【 0 0 4 7】

【化 1 7】



40



【 0 0 4 8】

50

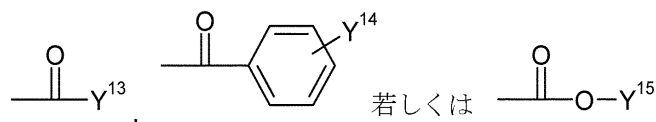
〔式中、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、
 Y^4 及び Y^8 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、酸素、硫黄若しくは $N(Y^{12})_2$ で中断されている $C_1 \sim C_6$ アルキル、又は非置換か若しくは $C_1 \sim C_6$ アルキル -、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ -、ハロ -、シアノ - 若しくはニトロ置換のフェニル又はビフェニルであり、

Y^5 、 Y^6 及び Y^7 は、互いに独立して、水素又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、

Y^9 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル又は下記式：

【0049】

【化18】



10

【0050】

の基であり、

Y^{10} 及び Y^{11} は、互いに独立して水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $N(Y^{12})_2$ 、又は非置換か若しくはハロ -、シアノ -、ニトロ -、 $C_1 \sim C_6$ アルキル - 若しくは $C_1 \sim C_6$ アルコキシ置換のフェニルであり、

Y^{12} 及び Y^{13} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 Y^{14} は、水素又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 Y^{15} は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、又は非置換か若しくは $C_1 \sim C_6$ アルキル置換のフェニルであり、

20

Q は、非置換か又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルチオ若しくは $C_2 \sim C_{12}$ ジアルキルアミノにより一置換若しくは多置換されている $p, q - C_2 \sim C_6$ アルキレンであり、ここで p 及び q は、異なる位置番号であり、

X は、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択されるヘテロ原子であり、X が酸素真価は硫黄である場合、 m は 0 の数であり、X が窒素である場合、 m は 1 の数であり、そして

L^1 及び L^2 は、互いに独立して、非置換か又はモノ - 若しくはポリ - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ -、 $-C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ -、 $-C_2 \sim C_{24}$ アルキルアミノ -、 $-C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ -、 $-C_6 \sim C_{12}$ アリールチオ -、 $-C_7 \sim C_{24}$ アルキルアリールアミノ - 若しくは $-C_{12} \sim C_{24}$ ジアリールアミノ置換の $C_1 \sim C_6$ アルキル又は $\{-(p, q - C_2 \sim C_6 \text{ アルキレン}) - Z -\}_n - C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 n は、1 ~ 1000 の数であり、 p 及び q は異なる位置番号であり、Z は、それぞれ他と独立して、ヘテロ原子の酸素、硫黄又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル置換窒素であり、反復 $\{ - C_2 \sim C_6 \text{ アルキレン} - Z - \}$ 単位における $C_2 \sim C_6$ アルキレンは、同一又は異なっていることが可能であり、

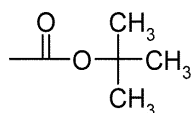
30

L^1 及び L^2 は、飽和又は 1 ~ 10 回不飽和であってもよく、非中断又は $-(C=O)-$ 及び $-C_6H_4-$ からなる群より選択される 1 ~ 10 個の基により任意の位置で中断されていてもよく、更なる置換基を有さないか又はハロゲン、シアノ及びニトロからなる群より選択される 1 ~ 10 個の更なる置換基を有してもよい〕で示される基である。最も好ましい L は、下記式：

40

【0051】

【化19】



【0052】

の基である。

【0053】

50

本発明のポリマーは、電荷転送、半導体、導電性、光伝導性、発光材料、表面改質材料、電池の電極材、アラインメント層として、又はOFET、IC、TFT、ディスプレイ、RFITDタグ、エレクトロ-若しくはフォトルミネセンスデバイス、ディスプレイのバックライト、光起電性若しくはセンサデバイス、電荷注入層、ショットキーダイオード、メモリデバイス（例えば、FeFET）、平坦化層、帯電防止剤、伝導性基板若しくはパターン、光伝導体、若しくは電子写真用途（記録）において使用することができる。

【0054】

本発明のポリマーは、例えば式Ia及びIdの反復単位のような、式Iの1つ又はそれ以上の（異なる）反復単位を含むことができる。

【0055】

式Iの反復単位は、非対称構造を有することができるが、好ましくは対称構造： $a = d$; $b = e$; $c = f$; $Ar^1 = Ar^1$; $Ar^2 = Ar^2$; $Ar^3 = Ar^3$; $Ar^4 = Ar^4$ を有する。

【0056】

R^1 及び R^2 は、同一又は異なっていることがよく、好ましくは、水素、場合により1個以上の酸素原子で中断されていることができる $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{25}$ ペルフルオロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルキルで1～3回置換されていることができるアリル基； $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ チオアルコキシ若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていることができるシクロアルキル基、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ニトロ若しくはシアノで1～3回置換されていることができるフェニルにより1若しくは2回縮合されていることができるシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、ハロアルキニル基、ハロアルケニル基、ハロアルキニル基、ケトン若しくはアルデヒド基、エステル基、カルバモイル基、ケトン基、シリル基、シロキサニル基、 Ar^{10} 又は $-CR^5R^6-(CH_2)_g-Ar^{10}$ から選択され、ここで

R^5 及び R^6 は、互いに独立して、水素、フッ素、シアノ、又はフッ素、塩素若しくは臭素で置換されていることができる $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで1～3回置換されていることができるフェニルを表す。

【0057】

R^1 及び R^2 は、より好ましくは、場合により1個以上の酸素原子で中断されていることができる $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていることができる $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、特にシクロヘキシル、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ニトロ若しくはシアノで1～3回置換されていることができるフェニルにより、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていることができるフェニル又は1-若しくは2-ナフチルにより、1又は2回縮合されていることができる $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、特にシクロヘキシル、又は $-CR^5R^6-(CH_2)_g-Ar^{10}$ から選択され、ここで、 R^3 及び R^4 は、水素を表し、 Ar^{10} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されていることができるフェニル又は1-若しくは2-ナフチルを表し、そして g は、0又は1を表す。 $-O-$ により1回以上中断されているアルキル基は、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{25}$ アルキルラジカルであることが理解され、これは $-O-$ により1回以上、例えば $-O-$ により1、2又は3回中断されていてもよく、例えば、 $-(CH_2)_2OCH_3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$ 、 $-CH_2-O-CH_3$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-O-CH(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2CH_2O)_Y-CH_3$ （ここで $Y = 1 \sim 10$ ）、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ 及び $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ のような構造単位をもたらす。

【0058】

最も好ましい R^1 及び R^2 は、 n -ブチル、sec.-ブチル、イソブチル、tert.-ブチル、 n -ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチ

10

20

30

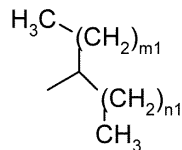
40

50

ルヘキシル、*n* - ノニル、*n* - デシル、*n* - ウンデシル、*n* - ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、2 - ヘキシルデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、エイコシル、ヘネイコシル、ドコシル、テトラコシル又はペンタコシルのような、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、特に $C_4 \sim C_{25}$ アルキル基であり、有益な基は、下記式：

【0059】

【化20】



10

【0060】

〔式中、 $m_1 = n_1 + 4$ であり、そして $m_1 + n_1 \geq 2$ である〕により表すことができる。

【0061】

R^1 及び R^2 のようなキラル側基は、ホモキラル又はラセミ体のいずれかであることができ、これはポリマーの形態学に影響を与えることができる。

【0062】

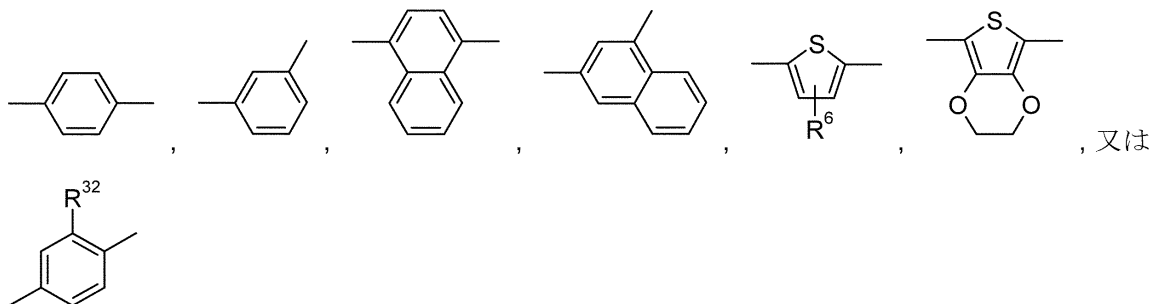
本発明は、

R^1 及び R^2 が、互いに独立して、1個以上酸素原子で中断されていることができる $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、特に $C_4 \sim C_{12}$ アルキル基であり、

Ar^1 及び Ar^1 が、下記式：

【0063】

【化21】



30

【0064】

の基であり、

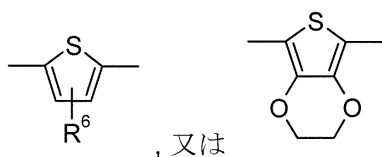
ここで R^6 が、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、 R^3 が、メチル、 Cl 又は OMe であり、

$a = b = c = f = 0$ であり； $d = e = 1$ であり；

Ar^2 が、下記：

【0065】

【化22】



40

【0066】

から選択され、

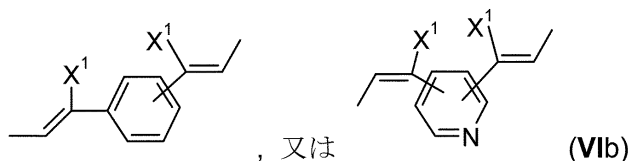
ここで、

50

R^6 が、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、そして
 Ar^3 が、下記：

【0067】

【化23】



【0068】

から選択され、

ここで、

X^1 が、水素原子又はシアノ基である

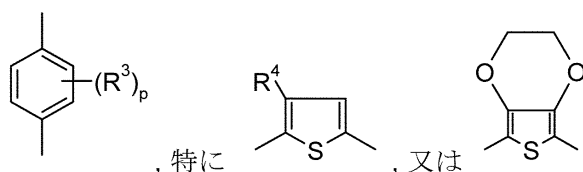
式 I のポリマーを含まない。

【0069】

Ar^1 及び Ar^1 は、異なっていることができるが、好ましくは同一であり、下記式：

【0070】

【化24】



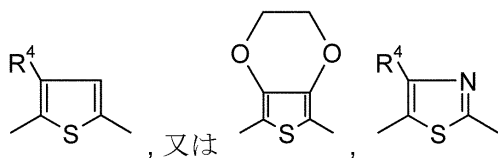
【0071】

の基であり、

Ar^2 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^3 、 Ar^4 及び Ar^4 は、互いに独立して、下記式：

【0072】

【化25】



【0073】

〔式中、

p は、0、1 又は 2 を表し、 R^3 は、1 つの基の内で同一又は異なってもよく、場合により E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルキル又は場合により E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、 R^4 は、場合により E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい $C_6 \sim C_{25}$ アルキル、場合により G で置換されていてもよいフェニル、ナフチル若しくはビフェニリルのような $C_6 \sim C_{14}$ アリール、場合により E で置換されていてもよい及び / 若しくは D で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ、又は ar が場合により G で置換されていてもよい $C_7 \sim C_{15}$ アラルキルから選択され、

D は、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{25}-$ であり、ここで R^{25} は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソ-プロピル、 n -ブチル、イソブチル又は sec -ブチルのような $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり；

10

20

30

40

50

Eは、 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{25}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{25}$ ；又は $-CN$ であり；ここで R^{25} 、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} は、互いに独立して、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソ-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、ヘキシル、オクチル若しくは2-エチル-ヘキシルのような $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又はフェニル、ナフチル若しくはピフェニリルのような $C_6 \sim C_{14}$ アリールであり、

Gは、Eと同じ選択肢を有するか、又はメチル、エチル、*n*-プロピル、イソ-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、ヘキシル、オクチル若しくは2-エチルヘキシルのような、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、特に $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである〕
で示される基である。

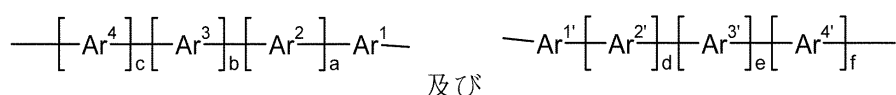
10

【0074】

下記の単位：

【0075】

【化26】



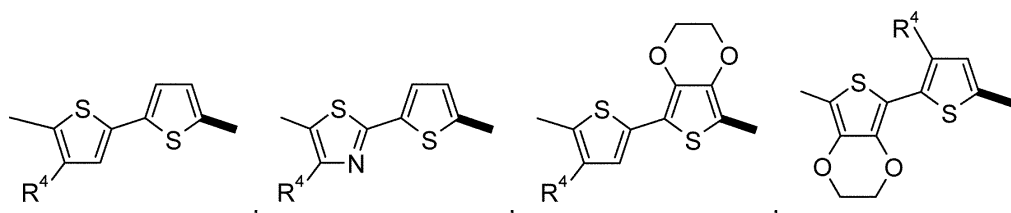
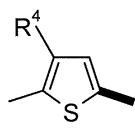
【0076】

は、異なってもよいが、好ましくは同一であり、下記式：

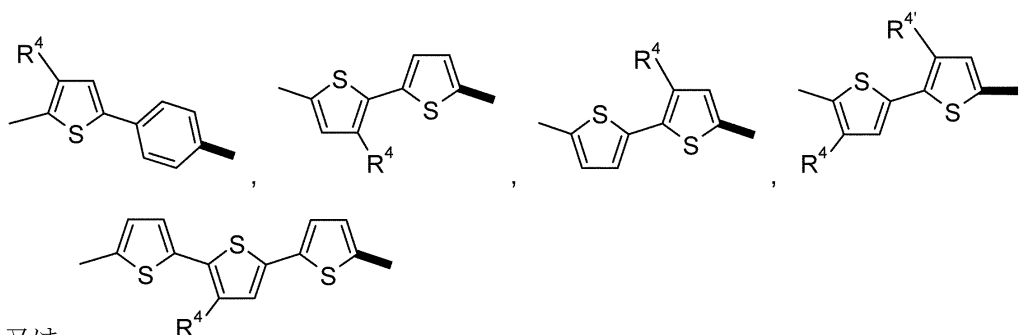
20

【0077】

【化27】



30



40

又は

【0078】

〔式中、

下記：

【0079】

【化28】

—

50

【 0 0 8 0 】

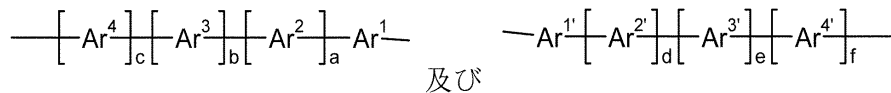
は、ジケトピロロピロール骨格への結合を示し、 R^4 は、上記で定義されたとおりであり、
 〔そして R^4 は、 R^4 の意味を有する〕
 で示される基である。

【 0 0 8 1 】

本発明の別の好ましい実施態様において、下記の単位：

【 0 0 8 2 】

【 化 2 9 】



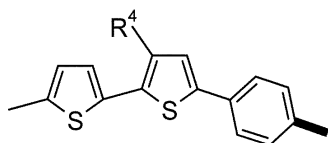
10

【 0 0 8 3 】

は、異なってもよいが、好ましくは同一であり、下記式：

【 0 0 8 4 】

【 化 3 0 】



20

【 0 0 8 5 】

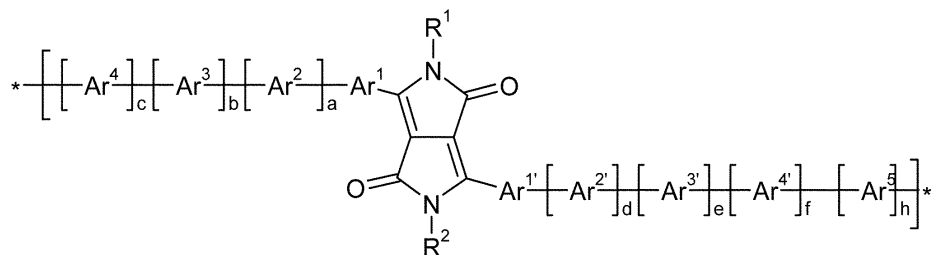
〔式中、 R^4 は、場合により 1 個以上の酸素原子で中断されていてもよい $C_6 \sim C_{25}$ アルキルである〕で示される基である。

【 0 0 8 6 】

本発明の別の好ましい実施態様において、ポリマーは、下記式：

【 0 0 8 7 】

【 化 3 1 】



30

(II)

【 0 0 8 8 】

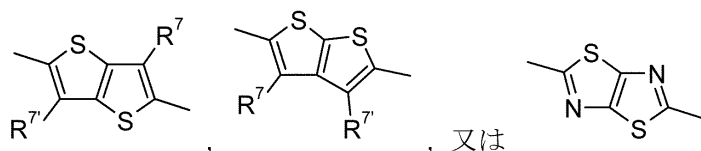
〔式中、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 R^1 、 R^2 、 Ar^1 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^3 、 Ar^4 及び Ar^4 は上記で定義されたとおりであり、

h は、1 であり、そして

Ar^5 は、下記式：

【 0 0 8 9 】

【 化 3 2 】



, 又は

【 0 0 9 0 】

の基であり、

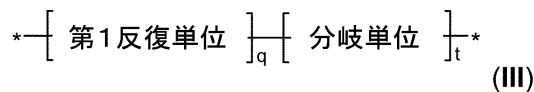
50

ここで R^7 及び R^7 は、上記で同義されたとおりである〕で示される反復単位を含むか、或いは

ポリマーは、下記式：

【 0 0 9 1 】

【 化 3 3 】



【 0 0 9 2 】

〔式中、第1「反復単位」は、式Iの反復単位であり、

10

「分岐単位」は、2つを超える架橋部位を有する単位であり、そして、

q 及び t は、整数であり、ここで q/t は、式Iの反復単位と「分岐単位」の比率である〕

で示される構造を有する。

【 0 0 9 3 】

式IIの反復単位は、有利には対称構造： $a = d$ ； $b = e$ ； $c = f$ ； $Ar^1 = Ar^1$ ； $Ar^2 = Ar^2$ ； $Ar^3 = Ar^3$ ； $Ar^4 = Ar^4$ を有する。

【 0 0 9 4 】

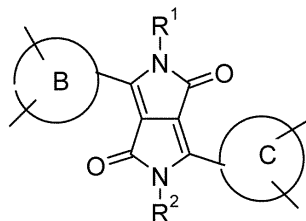
「分岐単位」は、2つを超える架橋部位を有する単位である。分岐単位の例は、例えば、Dendrimers and Other Dendritic Polymers, D. A. Tomalia, J. M. J. Frechet (Eds) 20, John Wiley & Sons, Ltd. 2002; Star and Hyperbranched Polymers, M. K. Mishra and S. Kobayashi (Eds), Marcel Dekker 2000に記載されている。

【 0 0 9 5 】

特に適切な「分岐」単位の例は、下記に示されている：

【 0 0 9 6 】

【 化 3 4 】



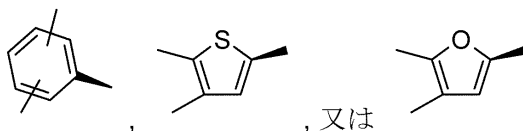
30

【 0 0 9 7 】

ここで B 及び C は、互いに独立して、場合により縮合されている芳香族又は芳香族複素環、例えば、下記：

【 0 0 9 8 】

【 化 3 5 】



40

【 0 0 9 9 】

であり、

下記：

【 0 1 0 0 】

【 化 3 6 】



50

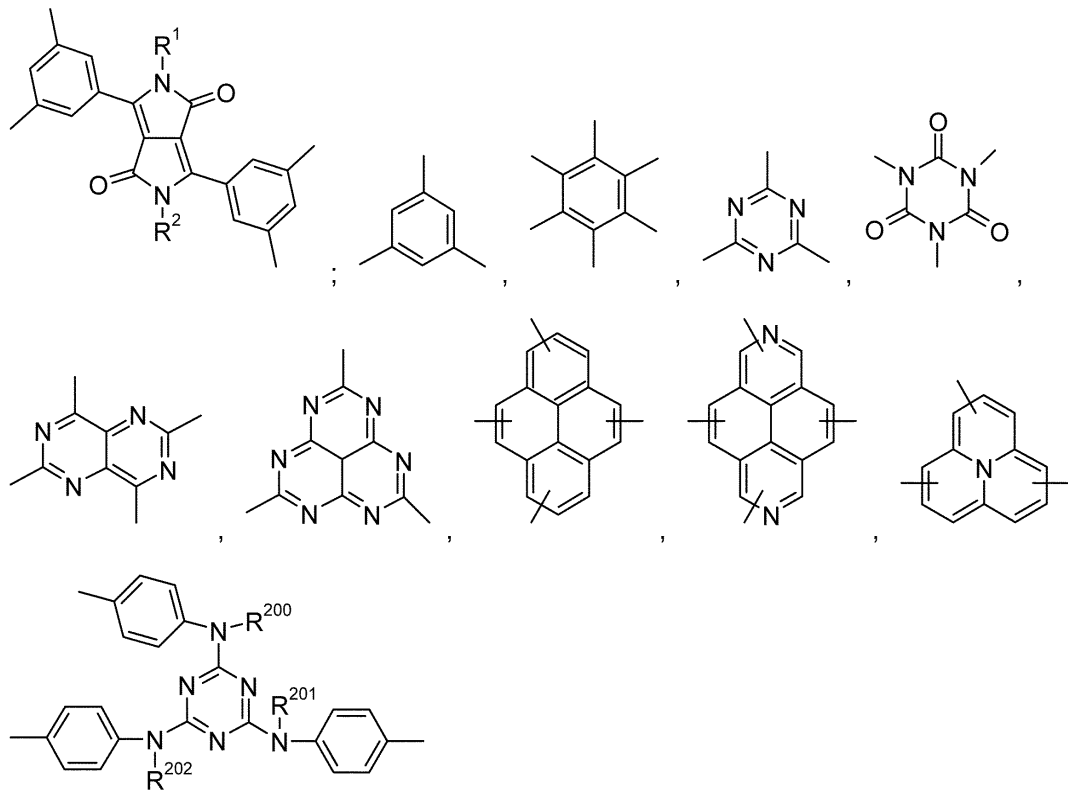
【 0 1 0 1 】

は、DPP主鎖への結合であり、

特に、下記：

【 0 1 0 2 】

【 化 3 7 】



10

20

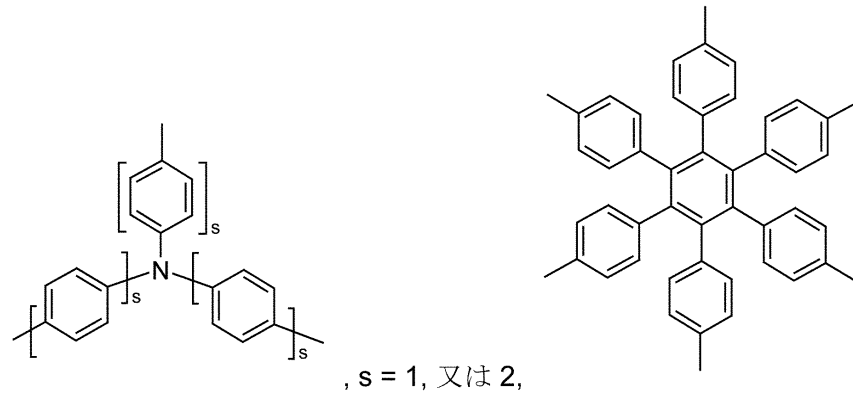
【 0 1 0 3 】

(ここで、 R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、互いに独立して、H又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキルである)、

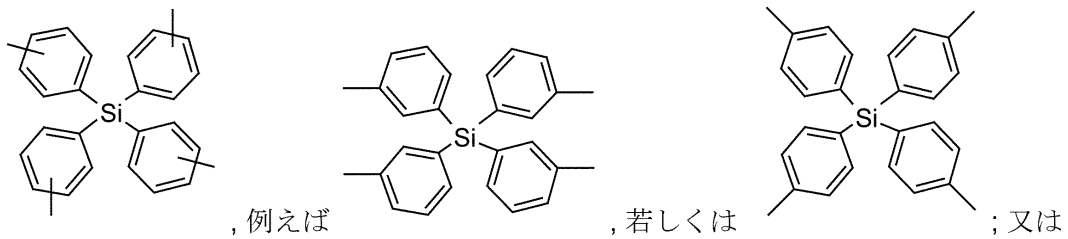
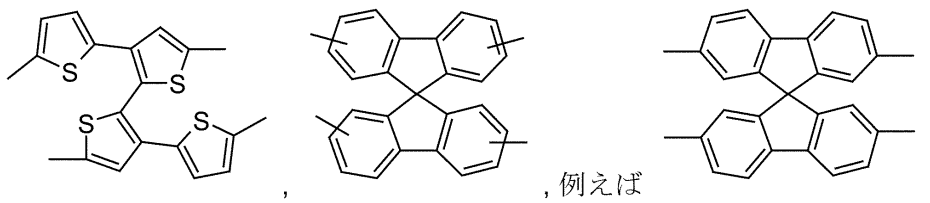
【 0 1 0 4 】

30

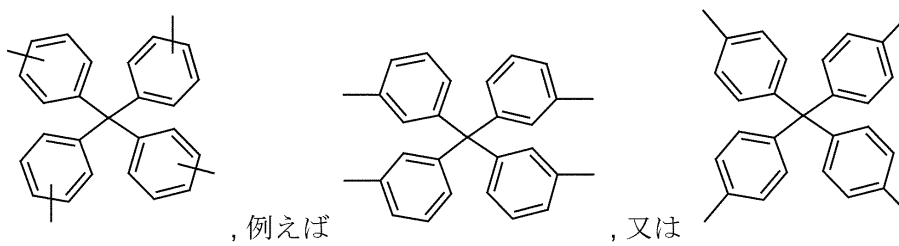
【化 3 8】



10



20



30

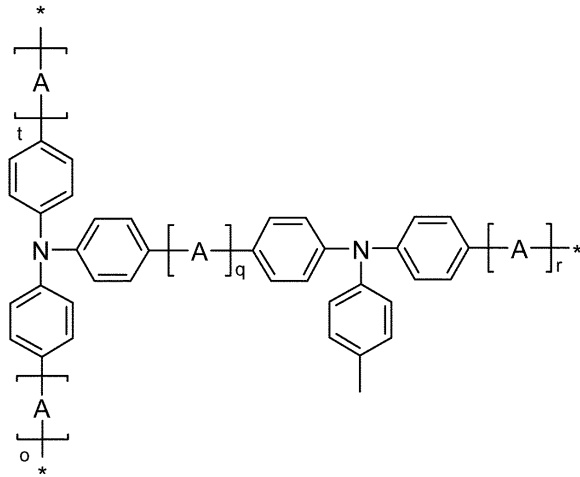
【0105】

である。

多官能単位（「分岐単位」）の使用は、下記に（例示の目的のみで）2つの多官能単位が例示されているような分岐鎖ポリマー材料をもたらす：

【0106】

【化 3 9】



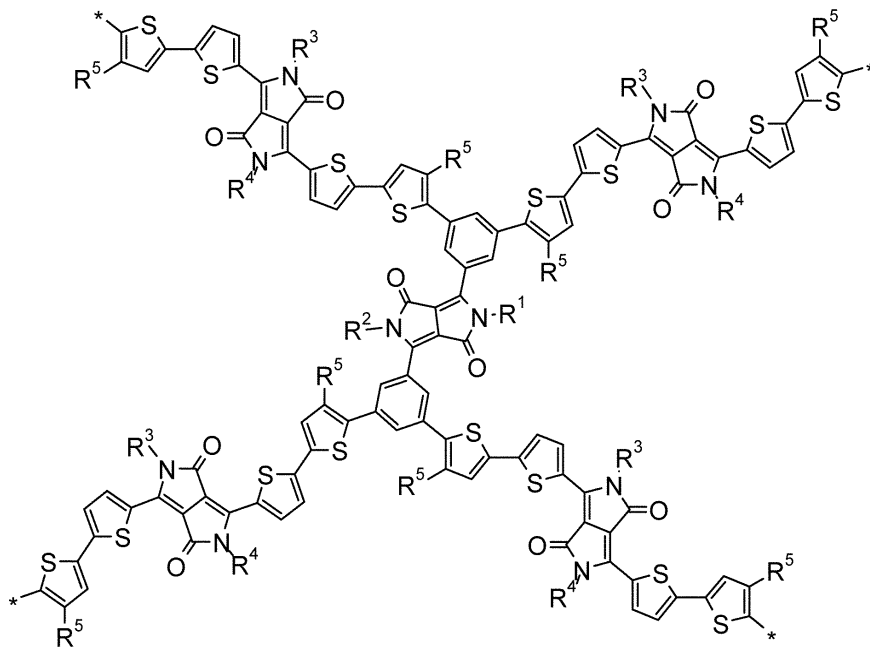
10

【 0 1 0 7】

(Aは、式Iの反復単位であり、o、q、r及びtは、0～500である)又は

【 0 1 0 8】

【化 4 0】



20

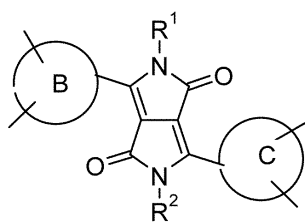
30

【 0 1 0 9】

下記式：

【 0 1 1 0】

【化 4 1】



【 0 1 1 1】

の「分岐単位」及びそれから誘導されるポリマーは、新規であり、本発明の更なる態様を

50

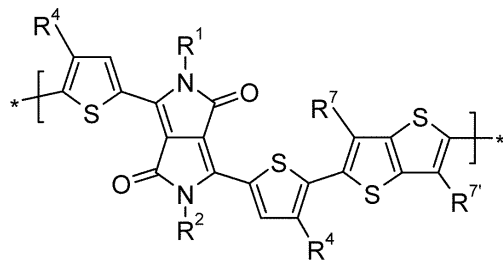
形成する。

【 0 1 1 2 】

本発明の別の好ましい実施態様において、ポリマーは、下記式：

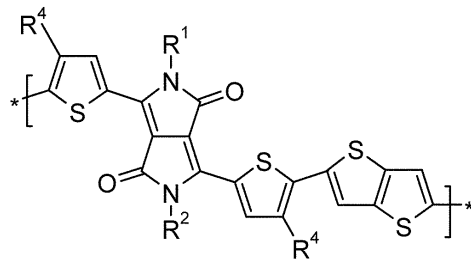
【 0 1 1 3 】

【 化 4 2 】

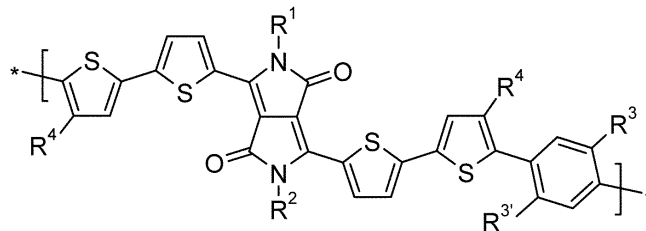


10

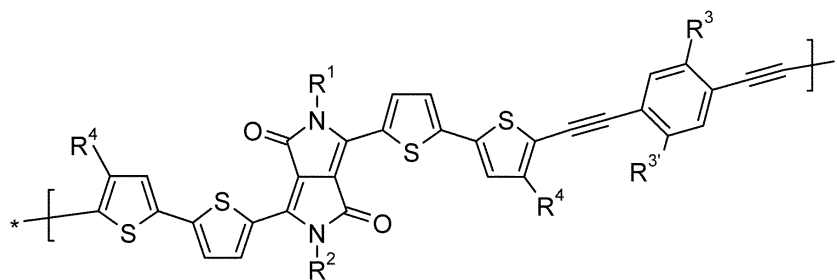
, 特に



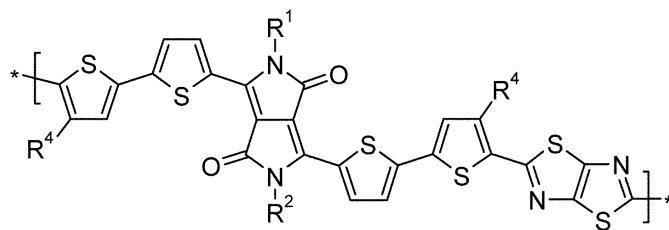
20



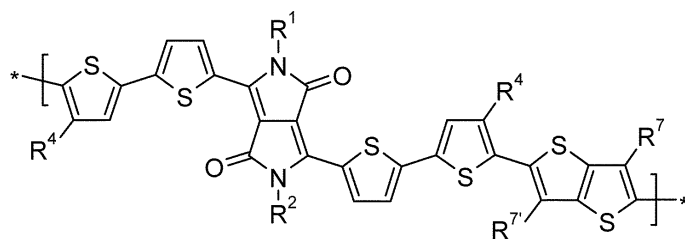
30



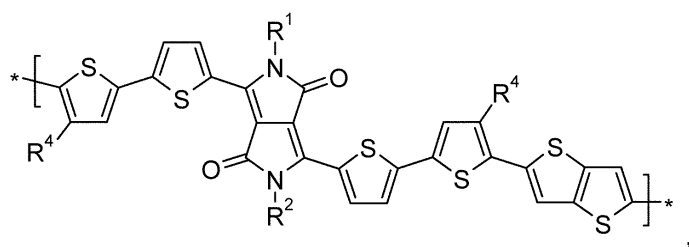
40



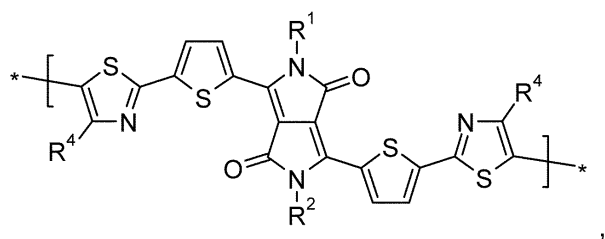
, 特に



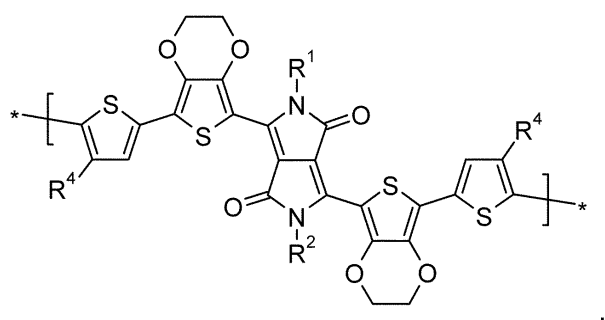
50



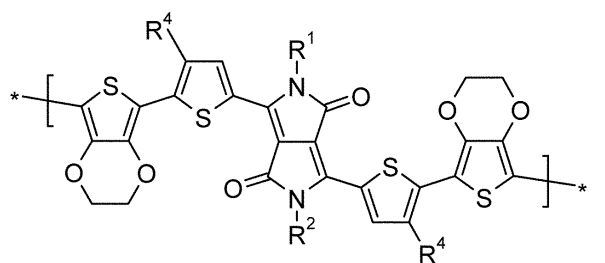
10



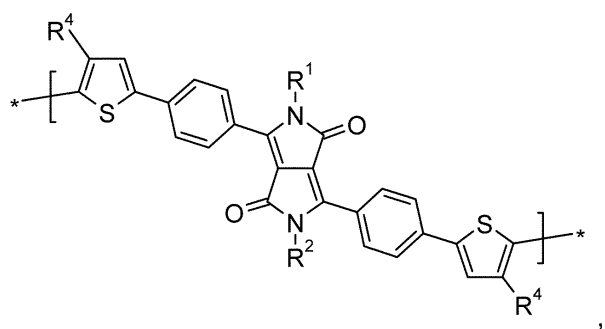
20

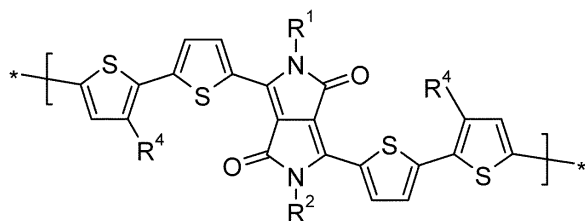
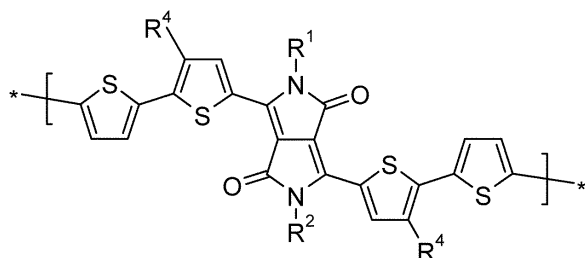


30

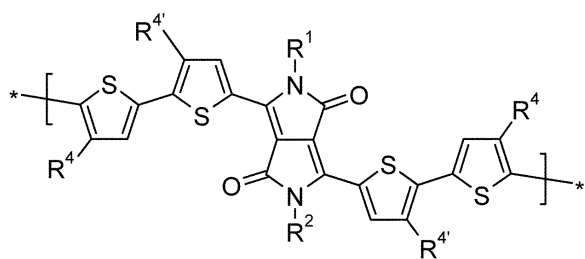


40

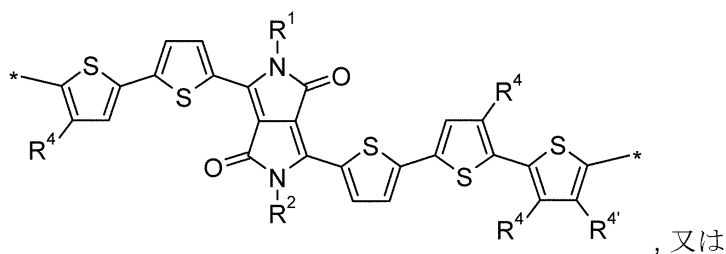




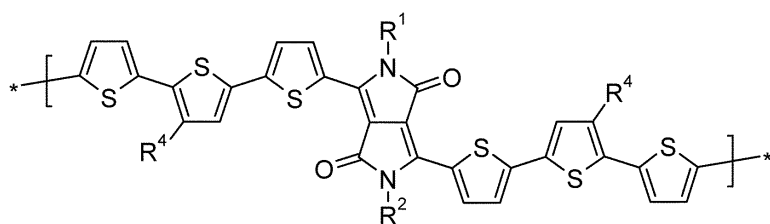
10



20



, 又は



30

【 0 1 1 4 】

〔 式中、

R¹ 及び R² は、互いに独立して、C₁ ~ C₂₅ アルキルであり、R³ 及び R³ は、互いに独立して、場合により 1 個以上の酸素原子で中断されていて
もよい C₆ ~ C₂₅ アルキルであり、R⁴ 及び R⁴ は、互いに独立して、場合により 1 個以上の酸素原子で中断されていて
もよい C₆ ~ C₂₅ アルキルであり、そしてR⁷ 及び R⁷ は、互いに独立して、場合により 1 個以上の酸素原子で中断されていて
もよい C₆ ~ C₂₅ アルキルである〕

で示される反復単位を含む。

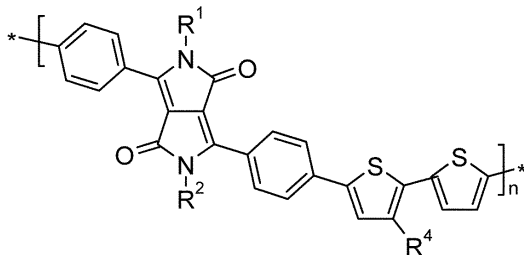
【 0 1 1 5 】

本発明の別の好ましい実施態様において、ポリマーは、下記式：

【 0 1 1 6 】

40

【化 4 3】



【 0 1 1 7 】

10

〔式中、

R^1 及び R^2 は、互いに独立して、H又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキルであり、そして

R^4 は、場合により1個以上の酸素原子で中断されていてもよい $C_6 \sim C_{25}$ アルキルである〕

で示されるポリマーである。

【 0 1 1 8 】

一つの実施態様において、本発明のポリマーは、式Iの1種類以上の反復単位だけで構成される。好ましい実施態様において、本発明のポリマーは、式Iのまさに1種類の反復単位から構成される（ホモポリマー）。

【 0 1 1 9 】

20

本発明によると、用語「ポリマー」は、ポリマーもオリゴマーも含み、ここで、ポリマーは比較的高分子量の分子であり、その構造は、実質的に、比較的低分子量の分子から実際に又は概念的に誘導されている単位の反復を含み、オリゴマーは中程度の分子量の分子であり、その構造は、実質的に、比較的低分子量の分子から実際に又は概念的に誘導されている複数の単位を小数含む。分子は、1個又は数個の単位を取り除いてもあまり実質的に変わらない特性を有する場合に、比較的高分子量を有すると考慮される。分子は、1個又は数個の単位を取り除くと有意に変わる特性を有する場合に、中程度の分子量を有すると考慮される。

【 0 1 2 0 】

本発明によると、ホモポリマーは、1種の（実際の、潜在的な又は仮定の）モノマーから誘導されるポリマーである。多くのポリマーが、相補的なモノマーの相互反応により作製される。これらのモノマーは、反応させて「潜在的なモノマー」を与えるようにして、容易に可視化することができ、その単独重合は実際の生成物を与え、それをホモポリマーと考慮することができる。幾つかのポリマーは、得られるポリマーを構成する高分子の構造が仮定のモノマーの単独重合により形成されたと考えることができるような、他のポリマーの化学的改質により得られる。

30

【 0 1 2 1 】

したがって、コポリマーは、2種以上のモノマーから誘導されるポリマー、例えば、ビポリマー、ターポリマー、クォーターポリマーなどである。

【 0 1 2 2 】

40

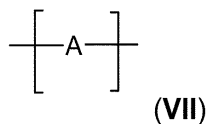
本発明のオリゴマーは、 $< 2,000$ ダルトンの重量平均分子量を有する。本発明のポリマーは、好ましくは、 $2,000$ ダルトン以上、特に $2,000 \sim 2,000,000$ ダルトン、より好ましくは $10,000 \sim 1,000,000$ 、最も好ましくは $10,000 \sim 750,000$ ダルトンの重量平均分子量を有する。分子量は、ポリスチレン標準を使用してゲル浸透クロマトグラフィにより測定する。

【 0 1 2 3 】

好ましい実施態様において、本発明のポリマーは、式Iの反復単位を含むホモポリマーであり、これは下記式：

【 0 1 2 4 】

【化 4 4】



【 0 1 2 5】

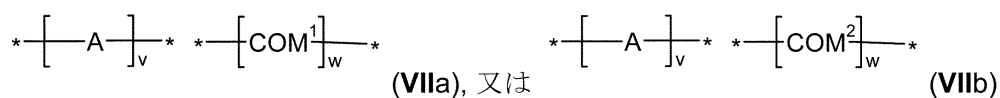
〔式中、Aは、式Ⅰの反復単位である〕により表すことができる。前記態様において、ポリマーは、好ましくは式Ⅰa～Ⅰiの反復単位のうちの1つを含み、ここで式Ⅰe、Ⅰd、Ⅰh及びⅠiの反復単位が特に好ましい。

【 0 1 2 6】

式Ⅰの反復単位及びCOM¹又はCOM²に関わる式ⅤⅠⅠのコポリマー（ $v = 0.995 \sim 0.005$ 、 $w = 0.005 \sim 0.995$ ）を、ニッケルカップリング反応のようなカップリング反応により得ることもできる：

【 0 1 2 7】

【化 4 5】

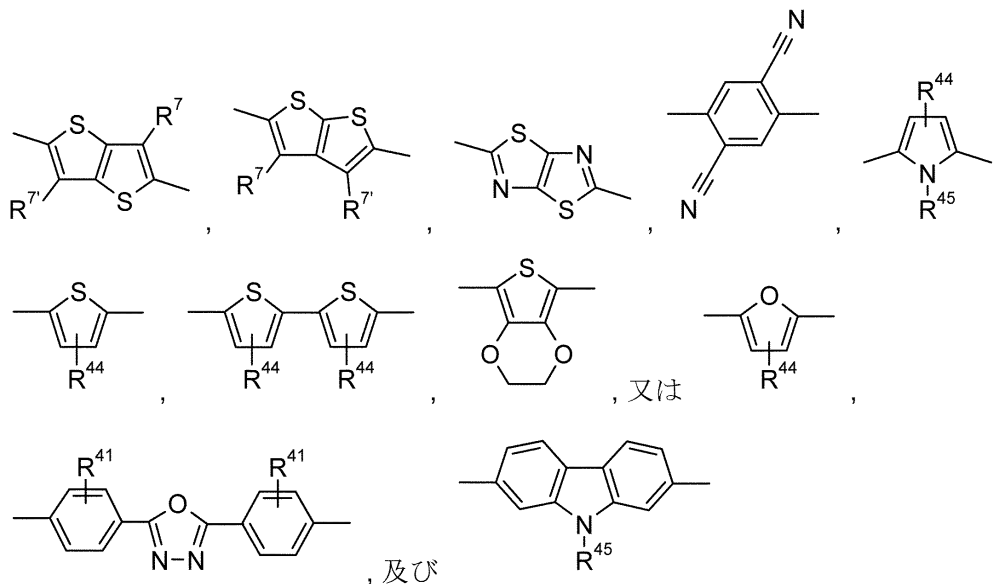


【 0 1 2 8】

ここで、Aは、上記で定義されたとおりであり、-COM¹-は、下記式：

【 0 1 2 9】

【化 4 6】



【 0 1 3 0】

〔式中、R⁷及びR^{7'}は上記で定義されたとおりであり

R⁴⁴及びR⁴¹は、水素、C₁～C₁₈アルキル又はC₁～C₁₈アルコキシであり

、R⁴⁵は、H、C₁～C₁₈アルキル又はEで置換されている及び/若しくはDで中断されているC₁～C₁₈アルキル、特に-O-で中断されているC₁～C₁₈アルキルであり、ここでD及びEは、上記で定義されたとおりである〕

で示される反復単位から選択され、そして

-COM²-は、下記式：

【 0 1 3 1】

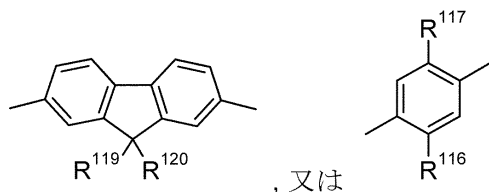
10

20

30

40

【化47】



【0132】

〔式中、

R^{116} 及び R^{117} は、互いに独立して、H、場合によりOで中断されていることができる $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、又は場合によりOで中断されていることができる $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

R^{119} 及び R^{120} は、互いに独立して、H、場合によりOで中断されていることができる $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであるか、或いは

R^{119} 及び R^{120} は、一緒になって、式： $=CR^{100}R^{101}$ の基を形成し、ここで、

R^{100} 及び R^{101} は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか、或いは

R^{119} 及び R^{120} は、一緒になって、場合により $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換されていることができる5員又は6員環を形成する]

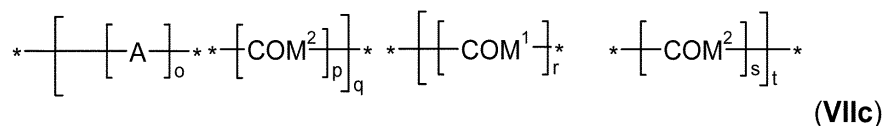
で示される基である。

【0133】

前記実施態様において、ポリマーは、下記式：

【0134】

【化48】



【0135】

〔式中、

A、 COM^1 及び COM^2 は、上記で定義されたとおりであり、

oは、1であり、

pは、0又は1であり、

qは、0.005～1であり、

rは、0又は1であり、

sは、0又は1であり、ここでdが0の場合、eは1ではなく、

tは、cとfの合計が1の場合、0.995～0である]

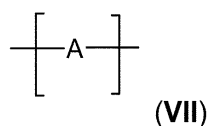
で示されるポリマーである。

【0136】

式VIIのホモポリマーは、例えば、ニッケルカップリング反応、特にヤマモト反応により得られる：

【0137】

【化49】



【0138】

ここでAは、式Iの反復単位である。

【0139】

10

20

30

40

50

ジハロ - 官能反応体のみが関わる重合プロセスは、ニッケルカップリング反応を使用し
て実施してもよい。一つのそのようなカップリング反応は、ColonらによりJ. Pol. Sci.,
Part A, Polymer Chemistry Edition 28 (1990) 367において及びColonらによりJ. Org.
Chem. 51 (1986) 2627において記載された。反応は、典型的には、極性で非プロトン性
の溶媒（例えば、ジメチルアセトアミド）中、触媒量のニッケル塩、相当量のトリフェニ
ルホスフィン及び多量の過剰亜鉛末を用いて実施される。このプロセスの変形が、Ioyda
らによりBull. Chem. Soc. Jpn, 63 (1990) 80において記載され、そこでは、有機可溶性
ヨウ化物が促進剤として使用された。

【0140】

別のニッケルカップリング反応が、YamamotoによりProgress in Polymer Science 17 (10
1992)において記載され、そこでは、ジハロ芳香族化合物の混合物が、過剰量のニッケル
(1, 5 - シクロオクタジエン) 錯体により不活性溶媒中で処理された。全てのニッケ
ルカップリング反応を、2つ以上の芳香族二ハロゲン化物の反応体混合物に適用すると、
実質的にランダムコポリマーを生じる。そのような重合反応は、少量の水を重合反応混合
物に加えることにより停止してもよく、それにより末端ハロゲン基が水素基に代わる。あ
るいは、単官能ハロゲン化アリールをそのような反応に連鎖停止剤として使用してもよく
、それにより末端アリール基の形成がもたらされる。

【0141】

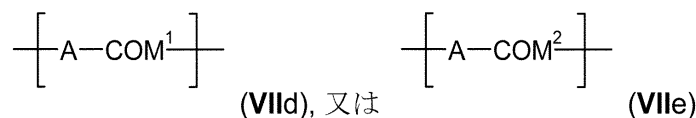
ニッケルカップリング重合は、実質的に、DPP基含有単位及び他のモノマーから誘
導される単位を含むホモポリマー又はランダムコポリマーを生じる。 20

【0142】

式VII d又はVII eのホモポリマーは、例えばスズキ反応により得ることができる
:

【0143】

【化50】

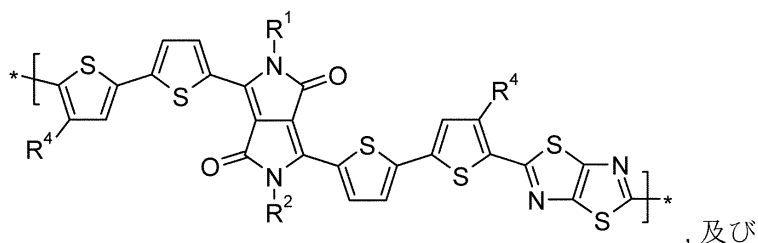
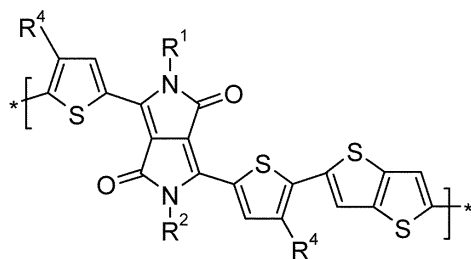


【0144】

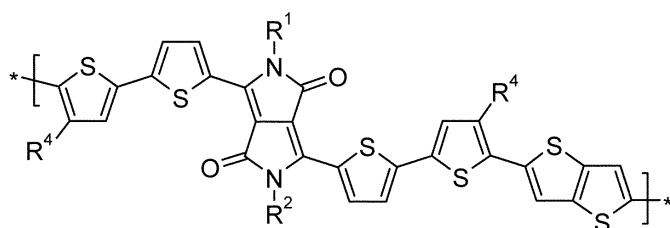
ここで、A、COM¹及びCOM²は、上記で定義されたとおりである。式VII d又は
VII eの好ましいホモポリマーの例が、下記に示されている。

【0145】

【化 5 1】



, 及び

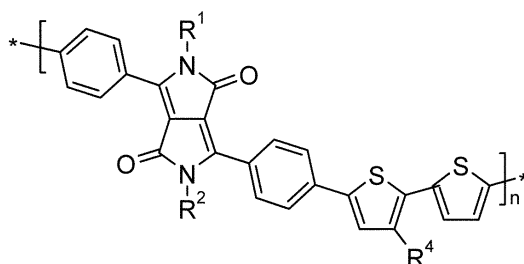


【 0 1 4 6 】

式 V I I d のホモポリマーの別の例は、下記式：

【 0 1 4 7 】

【化 5 2】



【 0 1 4 8 】

〔式中、

R¹ 及び R² は、互いに独立して、H又はC₁～C₂₅アルキルであり、そしてR⁴ は、場合により1個以上の酸素原子で中断されていてもよいC₆～C₂₅アルキルである〕

で示されるポリマーである。

【 0 1 4 9 】

一般に「スズキ反応」と呼ばれる、芳香族ボロネートとハロゲン化物、特に臭化物との縮合反応は、N. Miyaura及びA. SuzukiがChemical Reviews, Vol. 95, pp. 457-2483 (1995)において報告しているように、多様な有機官能基の存在を許容する。好ましい触媒は、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2,6-ジ-アルコキシビフェニル/パラジウム(II)アセテートである。特に好ましい触媒は、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2,6-ジ-メトキシビフェニル(sPhos)/パラジウム(II)アセテートである。この反応を、高分子量のポリマー及びコポリマーの調製に適用することができる。

【 0 1 5 0 】

式 V I I d 又は V I I e に対応するポリマーを調製するために、二臭化物又は二塩化物

10

20

30

40

50

、特に、下記式：

【 0 1 5 1 】

【 化 5 3 】

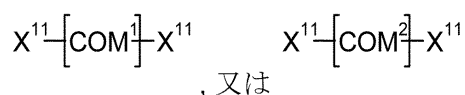


【 0 1 5 2 】

に対応する二臭化物のような二ハロゲン化物を、下記式：

【 0 1 5 3 】

【 化 5 4 】



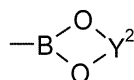
10

【 0 1 5 4 】

〔式中、 X^{11} は、それぞれの場合に独立して、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{B}(\text{OY}^1)_2$ 、又は下記：

【 0 1 5 5 】

【 化 5 5 】



20

【 0 1 5 6 】

であり、ここで、 Y^1 は、それぞれの場合に独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基であり、そして Y^2 は、それぞれの場合に独立して、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルキレン基であり、例えば、 $-\text{CY}^3\text{Y}^4$ 、 $-\text{CY}^5\text{Y}^6$ 、又は $-\text{CY}^7\text{Y}^8$ 、 $-\text{CY}^9\text{Y}^{10}$ 、 $-\text{CY}^{11}\text{Y}^{12}$ 、であり、ここで、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} 及び Y^{12} は、互いに独立して、水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基であり、特に $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、である〕で示される等モル量のジボロン酸又はジボロネートと、Pd 及びトリフェニルホスフィンの触媒作用下で反応させる。反応は、典型的には、トルエンのような芳香族炭化水素溶媒中、約 70 ～ 180

30

で実施される。ジメチルホルムアミド及びテトラヒドロフランのような他の溶媒も、単独又は芳香族炭化水素との混合物で使用する事ができる。水性塩基、好ましくは炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムが HBr スカベンジャーとして使用される。反応体の反応性に応じて、重合反応は 2 ～ 100 時間かかることがある。例えば水酸化テトラアルキルアンモニウムのような有機塩基、及び例えば TBAB のような相間移動触媒は、ホウ素の活性を促進することができる（例えば、Leadbeater & Marco; Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 1407 及びそこで引用されている参考文献を参照すること）。反応条件の他の変形は、T. I. Wallow 及び B. M. Novak により J. Org. Chem. 59 (1994) 5034-5037 において、並びに M. Remmers、M. Schulze 及び G. Wegner により Macromol. Rapid Commun. 17 (1996) 239-252 において提示されている。

40

【 0 1 5 7 】

望ましい場合は、単官能ハロゲン化アリール又はアリールボロネートをそのような反応に連鎖停止剤として使用してもよく、それにより末端アリール基の形成がもたらされる。

【 0 1 5 8 】

スズキ反応におけるモノマー供給の順序及び組成を制御することにより、得られるコポリマーにおいてモノマー単位の配列を制御することが可能である。

【 0 1 5 9 】

本発明のポリマーは、スチル型カップリングにより合成することもできる（例えば、Babudri et al, J. Mater. Chem., 2004, 14, 11-34; J. K. Stille, Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508 を参照すること）。式 VII d 又は VII e に対応するポリマ

50

ーを調製するために、二臭化物又は二塩化物、特に式：

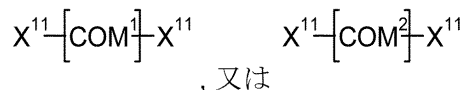
【化 5 6】



に対応する二臭化物のような二ハロゲン化物を、下記式：

【0 1 6 0】

【化 5 7】



10

【0 1 6 1】

〔式中、 X^{11} は、基 - $\text{SnR}^{207}\text{R}^{208}\text{R}^{209}$ である〕で示される化合物と、不活性雰囲気化、0 ~ 200 の温度で、パラジウム含有触媒の存在下において反応させる。ここでは、使用される全てのモノマーの総量が、有機スズ官能基とハロゲン官能基の極めて平衡した比率を有することを確実にしなければならない。加えて、あらゆる過剰な反応性基を、単官能試薬用いるエンドキャッピング (end-capping) により反応の終了時に除去することが有益であることが実証される場合がある。このプロセスを実施するために、スズ化合物及びハロゲン化合物を、好ましくは1つ以上の不活性有機溶媒に導入し、0 ~ 200、好ましくは30 ~ 170 の温度で1時間から200時間、好ましくは5時間から150時間撹拌する。粗生成物を、当業者に既知であり、それぞれのポリマーに適切な方法、例えば反復再沈殿により又はさらには透析により精製することができる。

20

【0 1 6 2】

記載されたプロセスに適切な有機溶媒は、例えば、エーテル、例えばジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、ジイソプロピルエーテル及びtert - ブチルメチルエーテル、炭化水素、例えばヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン及びキシレン、アルコール、例えばメタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、エチレングリコール、1 - ブタノール、2 - ブタノール及びtert - ブタノール、ケトン、例えばアセトン、エチルメチルケトン及びイソブチルメチルケトン、アミド、例えばジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド及びN - メチルピロリドン、ニトリル、例えばアセトニトリル、プロピロニトリル及びブチロニトリル、並びにこれらの混合物である。

30

【0 1 6 3】

パラジウム及びホスフィン化合物は、スズキ変形についての記載と同様にして選択されるべきである。

【0 1 6 4】

あるいは、本発明のポリマーは、亜鉛試薬 ($\text{A} - (\text{ZnX}^{12})_2$ 、ここで X^{12} はハロゲンである) 及びハロゲン化物又はトリフレート ($\text{COM}^1 - (\text{X}^{11})_2$ 、ここで X^{11} はハロゲン又はトリフレートである) を使用するネギシ反応により合成することもできる。例えば、E. Negishi et al., Heterocycles 18 (1982) 117-22が参照される。

40

【0 1 6 5】

加えて、DPPのハロゲン誘導体は、酸化的に (例えば FeCl_3 を使用して、とりわけ、P. Kovacic et al., Chem. Ber. 87 (1987) 357 to 379; M. Wenda et al., Macromolecules 25 (1992) 5125を参照すること) 又は電気化学的に (とりわけ、N. Saito et al., Polym. Bull. 30 (1993) 285を参照すること) 重合することができる。

【0 1 6 6】

下記式：

【0 1 6 7】

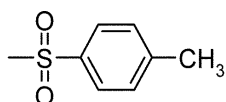
50

$$\text{X} \left[\text{---} \text{Ar}^4 \text{---} \right]_c \left[\text{---} \text{Ar}^3 \text{---} \right]_b \left[\text{---} \text{Ar}^2 \text{---} \right]_a \text{Ar}^1 \text{---} \text{N}(\text{R}^1) \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{C}(\text{Ar}^{1'}) \text{C}(=\text{O}) \text{N}(\text{R}^2) \text{---} \text{Ar}^{1'} \left[\text{---} \text{Ar}^{2'} \text{---} \right]_d \left[\text{---} \text{Ar}^{3'} \text{---} \right]_e \left[\text{---} \text{Ar}^{4'} \text{---} \right]_f \text{X}$$

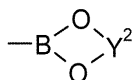
(X), 及び

ここでB及びCは、互いに独立して、場合により縮合されている芳香族又は芳香族複素環であり、

【化 5 9】

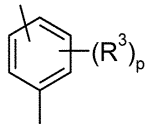


【化 6 0】



【 0 1 7 3 】

【化 6 1】

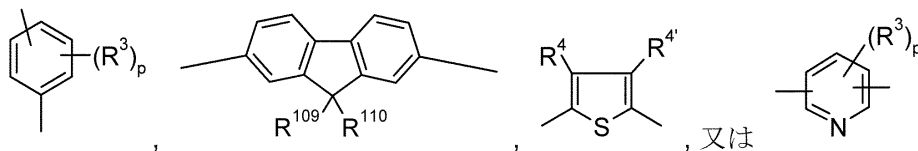


【0174】

の基である場合、a 及び d は 0 ではなく、 Ar^2 及び Ar^2 は下記式：

【0175】

【化 6 2】



10

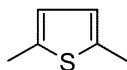
【0176】

の基と異なり、

更に、 Ar^1 及び Ar^1 が下記式：

【0177】

【化 6 3】



20

【0178】

の基である場合、a 及び d は 0 ではない。

【0179】

本発明の更なる態様は、本発明のポリマー及び材料の酸化と還元の両方の形態に関する。高度に伝導性である高度に非局在化されたイオン形態の形成によって、電子の放出又は獲得のいずれかがもたらされる。このことは、一般的なドーパントへの暴露によって生じうる。適切なドーパント及びドーピングの方法は、例えば EP 0 528 662、US 5, 198, 153 又は WO 96/21659 によって、当業者に知られている。

30

【0180】

ドーピングプロセスは、典型的には、レドックス反応における酸化又は還元試薬による半導体材料の処理によって、材料に非局在化イオン中心を形成することを意味し、対応する対イオンが適用されたドーパントから誘導される。適切なドーピング方法は、例えば、大気圧下又は減圧下でのドーピング蒸気への暴露、ドーパントを含有する溶液中での電気化学ドーピング、熱的に拡散されたドーパントと半導体材料とを接触させること、及び半導体材料へのドーパントのイオン注入を含む。

【0181】

電子が担体として使用される場合、適切なドーパントは、例えば、ハロゲン（例は、 I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 及び IF ）、ルイス酸（例は、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 $SbCl_5$ 、 BBr_3 及び SO_3 ）、プロトン酸、有機酸又はアミノ酸（例は、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H 及び $ClSO_3H$ ）、遷移金属化合物（例は、 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 MoF_5 、 $MoCl_5$ 、 WF_5 、 WCl_6 、 UF_6 及び $LnCl_3$ （ここで Ln はランタノイドである））、アニオン（例は、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 I^{3-} 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、アリーール- SO_3^- のような多様なスルホン酸のアニオン）である。

40

【0182】

50

正孔が担体として使用される場合、ドーパントの例は、カチオン（例えば、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 及び Cs^+ ）、アルカリ金属（例えば、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 及び Cs ）、アルカリ土類金属（例えば、 Ca 、 Sr 及び Ba ）、 O_2 、 $XeOF_4$ 、 $(NO_2^+)(SbF_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(BF_4^-)$ 、 $AgClO_4$ 、 H_2IrCl_6 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 FSO_2OOSO_2F 、 Eu 、アセチルコリン、 R_4N^+ （ R はアルキル基である）、 R_4P^+ （ R はアルキル基である）、 R_6As^+ （ R はアルキル基である）、並びに R_3S^+ （ R はアルキル基である）である。

【0183】

本発明の化合物及び材料の伝導性形態を、用途において有機「金属」として使用することができ、例えば、有機発光ダイオード用途における電荷注入層及びITO平坦化層、フラットパネルディスプレイ及びタッチスクリーン用のフィルム、帯電防止膜、印刷回路基板及びコンデンサーのような電子用途における印刷伝導性基板、パターン又は経路であるが、これらに限定されない。

【0184】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素である。

【0185】

$C_1 \sim C_{25}$ アルキルは、可能であれば、典型的には直鎖又は分岐鎖である。例は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、1,1,3,3-テトラメチルペンチル、 n -ヘキシル、1-メチルヘキシル、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル、 n -ヘプチル、イソヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、 n -オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘキシル、 n -ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、エイコシル、ヘネイコシル、ドコシル、テトラコシル又はペンタコシルである。 $C_1 \sim C_8$ アルキルは、典型的には、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチル-プロピル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘキシルである。 $C_1 \sim C_4$ アルキルは、典型的には、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチルである。

【0186】

$C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ基は、直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、 sec -ブトキシ、 $tert$ -ブトキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ又は $tert$ -アミルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシ及びオクタデシルオキシである。 $C_1 \sim C_8$ アルコキシの例は、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、 sec -ブトキシ、イソブトキシ、 $tert$ -ブトキシ、 n -ペントキシ、2-ペントキシ、3-ペントキシ、2,2-ジメチルプロポキシ、 n -ヘキソキシ、 n -ヘプトキシ、 n -オクトキシ、1,1,3,3-テトラメチルブトキシ及び2-エチルヘキソキシであり、好ましくは、典型的には、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、 sec -ブトキシ、イソブトキシ、 $tert$ -ブトキシのような $C_1 \sim C_4$ アルコキシである。用語「アルキルチオ基」は、エーテル架橋において酸素原子が硫黄原子に代えられていることを除いて、アルコキシ基と同じ基を意味する。

【0187】

$C_2 \sim C_{25}$ アルケニル基は、例えばビニル、アリル、メタリル、イソプロペニル、2-ブテニル、3-ブテニル、イソブテニル、 n -ペンタ-2,4-ジエニル、3-メチル

10

20

30

40

50

- ブタ - 2 - エニル、n - オクタ - 2 - エニル、n - ドデカ - 2 - エニル、イソドデセニル、n - ドデカ - 2 - エニル又はn - オクタデカ - 4 - エニルのような、直鎖又は分岐鎖のアルケニル基である。

【 0 1 8 8 】

C_{2-24} アルキニルは直鎖状又は分岐鎖であり、好ましくは C_{2-8} アルキニルであり、これは非置換であるか又は置換されていてもよく、例えばエチニル、1 - プロピン - 3 - イル、1 - ブチン - 4 - イル、1 - ペンチン - 5 - イル、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - イル、1, 4 - ペンタジイン - 3 - イル、1, 3 - ペンタジイン - 5 - イル、1 - ヘキシシン - 6 - イル、シス - 3 - メチル - 2 - ペンテン - 4 - イン - 1 - イル、トランス - 3 - メチル - 2 - ペンテン - 4 - イン - 1 - イル、1, 3 - ヘキサジイン - 5 - イル、1 - オクチン - 8 - イル、1 - ノニン - 9 - イル、1 - デシン - 10 - イル又は1 - テトラコシン - 24 - イルである。

【 0 1 8 9 】

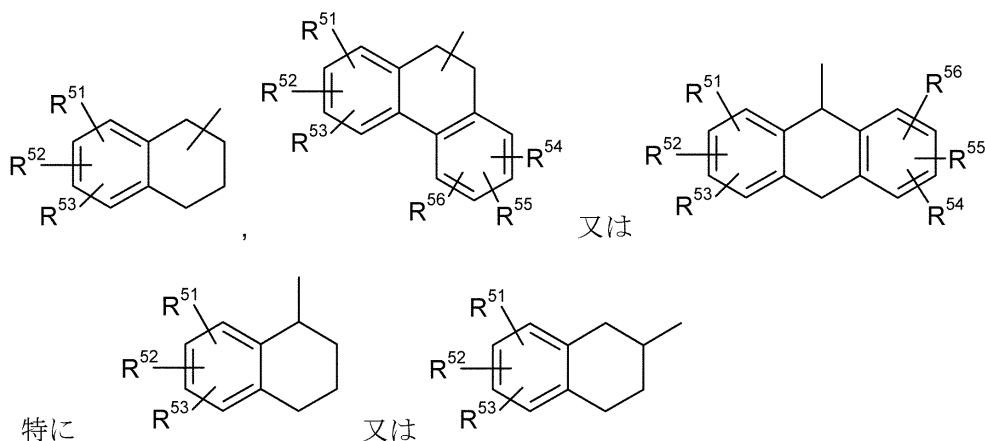
用語「ハロアルキル、ハロアルケニル及びハロアルキニル」は、トリフルオロメチルなどのように、上記のアルキル基、アルケニル基及びアルキニル基がハロゲンにより部分的又は完全に置換されている基を意味する。「アルデヒド基、ケトン基、エステル基、カルバモイル基及びアミノ基」には、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又は複素環基により置換されているものが含まれ、ここでアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び複素環基は、非置換であるか又は置換されていてもよい。用語「シリル基」は、トリメチルシリル基のような、式： $-SiR^{62}R^{63}R^{64}$ の基を意味し、式中、 R^{62} 、 R^{63} 及び R^{64} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、特に $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール基又は $C_7 \sim C_{12}$ アラルキル基である。

【 0 1 9 0 】

用語「シクロアルキル基」は、典型的には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル又はシクロオクチルのような $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルであり、これは非置換であるか又は置換されていてもよい。用語「シクロアルケニル基」は、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキセニルなどのような、1つ以上の二重結合を含有する不飽和脂環式炭化水素基を意味し、これは非置換であるか又は置換されていてもよい。シクロアルキル基、特にシクロヘキシル基は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン及びシアノで1～3回置換されていることができるフェニルにより1又は2回縮合されることができる。そのような縮合シクロヘキシル基の例は、下記：

【 0 1 9 1 】

【 化 6 4 】



【 0 1 9 2 】

であり、ここで、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 及び R^{56} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン及びシアノであり、特に水素である。

【0193】

用語「アリール基」は、典型的には、フェニル、インデニル、アズレニル、ナフチル、ビフェニル、*a s*-インダセニル、*s*-インダセニル、アセナフチレニル、フルオレニル、フェナントリル、フルオランテニル、トリフェンレニル、クリセニル、ナフタセン、ピセニル、ペリレニル、ペンタフェニル、ヘキサセニル、ピレニル又はアントラセニル、好ましくはフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ビフェニル、9-フェナントリル、2-又は9-フルオレニル、3-又は4-ビフェニルのような $C_6 \sim C_{24}$ アリールであり、これは非置換であるか又は置換されていてもよい。 $C_6 \sim C_{12}$ アリールの例は、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、3-若しくは4-ビフェニル、2-若しくは9-フルオレニル又は9-フェナントリルであり、これらは非置換であるか又は置換されていてもよい。

10

【0194】

用語「アラルキル基」は、典型的には、ベンジル、2-ベンジル-2-プロピル、 α -フェニル-エチル、 α -ジメチルベンジル、 α -フェニル-ブチル、 α -ジメチル- α -フェニル-ブチル、 α -フェニル-ドデシル、 α -フェニル-オクタデシル、 α -フェニル-エイコシル又は α -フェニル-ドデシルのような $C_7 \sim C_{27}$ アラルキル、好ましくは、ベンジル、2-ベンジル-2-プロピル、 α -フェニル-エチル、 α -ジメチルベンジル、 α -フェニル-ブチル、 α -ジメチル- α -フェニル-ブチル、 α -フェニル-ドデシル又は α -フェニル-オクタデシルのような $C_7 \sim C_{18}$ アラルキル、特に好ましくは、ベンジル、2-ベンジル-2-プロピル、 α -フェニル-エチル、 α -ジメチルベンジル、 α -フェニル-ブチル又は α -ジメチル- α -フェニル-ブチルのような $C_7 \sim C_{12}$ アラルキであり、ここで脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基の両方とも非置換であるか又は置換されていてもよい。

20

【0195】

用語「アリールエーテル基」は、典型的には、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールオキシ基であり、すなわち、例えばフェノキシ又は4-メトキシフェニルのような $O-C_6 \sim C_{24}$ アリールである。用語「アリールチオエーテル基」は、典型的には、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールチオ基であり、すなわち、例えばフェニルチオ又は4-メトキシフェニルチオのような $S-C_6 \sim C_{24}$ アリールである。用語「カルバモイル基」は、典型的には、 $C_1 \sim C_{18}$ カルバモイルラジカル、好ましくは $C_1 \sim C_8$ カルバモイルラジカルであり、これは非置換であるか又は置換されていてもよく、例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、*n*-ブチルカルバモイル、*tert*-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルバモイル又はピロリジノカルバモイルである。

30

【0196】

アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基、アリールアミノ基及びジアリール基における用語「アリール」及び「アルキル」は、典型的には、それぞれ $C_1 \sim C_{25}$ アルキル及び $C_6 \sim C_{24}$ アリールである。

40

【0197】

アルキルアリールは、アルキル置換アリールラジカル、特に $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリールを意味する。例は、3-メチル-若しくは4-メチルフェニルのようなトリル、又は3,4-ジメチルフェニル若しくは3,5-ジメチルフェニルのようなキシリルである。

【0198】

ヘテロアリールは、典型的には $C_2 \sim C_{26}$ ヘテロアリールであり、すなわち、窒素、酸素又は硫黄が考えられるヘテロ原子である、5～7個の環原子を持つ環であるか、又は縮合環系であり、典型的には、少なくとも6個の共役電子を有する5～30個の原子を持つ不飽和複素環式基であり、例えば、チエニル、ベンゾ[*b*]チエニル、ジベンゾ[*b*,*d*]チエニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、2*H*-ピラニル、ベンゾフラニ

50

ル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ピリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソオキサゾリル、フラザニル又はフェノキサジニルであり、これらは非置換であるか又は置換されていることができる。

【0199】

上記の基のために可能である置換基は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、ヒドロキシ基、メルカプト基、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ アルキルチオ、ハロゲン、ハロ- $C_1 \sim C_8$ アルキル、シアノ基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基又シリル基である。

【0200】

上記に記載されているように、前述の基は、Eで置換されていてもよい、及び/又は、望ましい場合は、Dで中断されていてもよい。中断は、当然のことながら、基が、単結合により互いに結合している少なくとも2つの炭素原子を含有する場合にのみ可能であり； $C_6 \sim C_{18}$ アリールは中断されておらず；中断されているアリールアルキル又はアルキルアリールは、アルキル部分にD単位を含有している。1つ以上のEで置換されている及び/又は1つ以上の単位Dで中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルは、例えば、 $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$ （ここで、 R^x は、H又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル若しくは $C_2 \sim C_{10}$ アルカノイル（例は、 $CO-CH(C_2H_5)C_4H_9$ ）である）、 $CH_2-CH(OR^y)-CH_2-O-R^y$ （ここで、 R^y は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、フェニル、 $C_7 \sim C_{15}$ フェニルアルキルであり、そして R^y は、 R^x と同じ定義を包含するか又はHである）；

$C_1 \sim C_8$ アルキレン- $COOR^z$ 、例は、 CH_2COOR^z 、 $CH(CH_3)COOR^z$ 、 $C(CH_3)_2COOR^z$ （ここで、 R^z は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$ であり、そして R^x は、上記で示された定義を包含する）；

$CH_2CH_2-O-CO-CH=CH_2$ ； $CH_2CH(OH)CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ である。

【0201】

本発明のポリマーを、半導体デバイスにおいて半導体層として使用することができる。したがって、本発明は、また、式Iのポリマーを含む半導体デバイスに関する。半導体デバイスは、特に、ダイオード、有機電界効果トランジスタ及び/若しくは太陽電池、又はダイオード及び/若しくは有機電界効果トランジスタ及び/若しくは太陽電池を含むデバイスである。多くの種類の半導体デバイスがある。全てに共通なことは、1つ以上の半導体材料の存在である。半導体デバイスは、例えば、S. M. Sze in Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York (1981)に記載されている。そのようなデバイスには、整流管、トランジスタ（これには、p-n-p、n-p-n及び薄膜トランジスタを含む多くの種類がある）、発光半導体デバイス（例えば、ディスプレイ用途における有機発光ダイオード、又は例えば液晶ディスプレイにおけるバックライト）、光伝導体、電流リミッタ、太陽電池、サーミスタ、p-n接合、電界効果ダイオード、ショットキーダイオードなどが含まれる。それぞれの半導体デバイスにおいて、半導体材料を1つ以上の金属及び/又は絶縁体と組み合わせてデバイスを形成する。半導体デバイスは、例えば、Peter Van ZantによりMicrochip Fabrication, Fourth Edition, McGraw-Hill, New York (2000)において記載されているような既知の方法によって調製又は製造することができる。特に、有機電子部品は、D.R. GamotaによりPrinted Organic and Molecular Electronics, Kluwer Academic Publ., Boston, 2004において記載されているように製造することができる。

10

20

30

40

50

【 0 2 0 2 】

特に有用な種類のトランジスタデバイスである薄膜トランジスタ (T F T) は、一般に、ゲート電極、ゲート電極上にゲート誘電体、ソース電極及びゲート誘電体に隣接するドレイン電極、並びに、ゲート誘電体に隣接し、ソース及びドレイン電極に隣接する半導体層を含む (例えば、S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2.sup.nd edition, John Wiley and Sons, page 492, New York (1981)を参照すること)。これらの構成要素を多様な配置で組み立てることができる。より詳細には、有機薄膜トランジスタ (O T F T) は、有機半導体層を有する。

【 0 2 0 3 】

典型的には、基板は、製造、試験及び/又は使用の際に O T F T を支持する。場合により、基板は、O T F T に電気的機能を提供することができる。有用な基板材料には、有機及び無機材料が含まれる。例えば、基板は、多様な形態のケイ素が含まれるケイ素材料、無機ガラス、セラミックホイル、ポリマー材料 (例えば、アクリル、ポリエステル、エポキシ、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリケトン、ポリ (オキシ - 1 , 4 - フェニレンオキシ - 1 , 4 - フェニレンカルボニル - 1 , 4 - フェニレン) (時々、ポリ (エーテルエーテルケトン) 又は P E E K と呼ばれる)、ポリノルボルネン、ポリフェニレンオキシド、ポリ (エチレンナフタレンジカルボキシレート) (P E N)、ポリ (エチレンテレフタレート) (P E T)、ポリ (フェニレンスルフィド) (P P S)、充填ポリマー材料 (例えば、繊維強化プラスチック (F R P)) 及び被覆金属ホイルを含むことができる。

【 0 2 0 4 】

ゲート電極は、あらゆる有用な伝導性材料のものであることができる。例えば、ゲート電極は、ドーパケイ素、又はアルミニウム、クロム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、タンタル及びチタンのような金属を含むことができる。インジウムスズ酸化物のような伝導性酸化物、又はカーボンブラック/グラファイト若しくは場合によりポリマー結合剤を含有するコロイド状銀分散体から構成される伝導性インク/ペーストを使用することができる。伝導性ポリマー、例えば、ポリアニリン又はポリ (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) (P E D O T : P S S) を使用することもできる。加えて、これらの材料の合金、組み合わせ及び多層も有用であることができる。幾つかの O T F T において、同じ材料が、ゲート電極機能を提供し、基板の支持機能も提供することができる。例えば、ドーパケイ素が、ゲート電極として機能し、O T F T を支持することができる。

【 0 2 0 5 】

ゲート誘電体は、一般にゲート電極上に提供される。このゲート誘電体は、ゲート電極を O T F T デバイスの平衡から電気的に絶縁する。ゲート誘電体に有用な材料は、例えば、電気的に絶縁する無機材料を含むことができる。

【 0 2 0 6 】

ゲート電極 (絶縁体) は、例えば J. Veres et al. Chem. Mat. 2004, 16, 4543 or A. Facchetti et al. Adv. Mat. 2005, 17, 1705 に記載されているように、酸化物、窒化物のような材料であることができるか、又は強誘電性絶縁体のファミリー (例えば、ポリ (フッ化ビニリデン/トリフルオロエチレン) 若しくはポリ (m - キシレンアジパミド) のような有機材料) から選択される材料であることができるか、又は有機ポリマー絶縁体 (例えば、ポリ (メタクリレート)、ポリ (アクリレート)、ポリイミド、ベンゾシクロブテン (B C B)、パリレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール (P V P)、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート) であることができる。ゲート誘電体に有用な材料の特定の例には、ストロンチウム酸塩、タンタル酸塩、チタン酸塩、ジルコン酸塩、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化タンタル、酸化チタン、窒化ケイ素、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムバリウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛が挙げられ、 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (P Z T)、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 、 $BaMgF_4$ 、 $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (B Z T) が含まれるが、これらに

10

20

30

40

50

限定されない。加えて、合金、ハイブリッド材料（例えば、ポリシロキサン又はナノ粒子充填ポリマー）の組み合わせ、及びこれらの材料の多層をゲート誘電体のために使用することができる。誘電体層の厚さは、例えば、約 10 ~ 1000 nm であり、より特定の厚さは、約 100 ~ 500 nm であり、0.1 ~ 100 nF の範囲の静電容量をもたらす。

【0207】

ソース電極及びドレイン電極は、ゲート誘電体によりゲート電極から離れており、一方、有機半導体層は、ソース電極及びドレイン電極の上側又は下側にあることができる。ソース及びドレイン電極は、半導体層に低い抵抗オーム性接触をもたらすのに好適なあらゆる有用な伝導性材料のものであることができる。有用な材料には、ゲート電極について上記に記載された材料のほとんどが含まれ、例えば、アルミニウム、バリウム、カルシウム、クロム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、チタン、ポリアニリン、PEDOT: PSS、他の伝導性ポリマー、それらの合金、それらの組み合わせ、及びそれらの多層である。これらの材料のうちの幾つかは、n型半導体材料での使用に適切であり、他は、p型半導体材料での使用に適切であり、これは当該技術において知られている。

10

【0208】

薄膜電極（すなわち、ゲート電極、ソース電極及びドレイン電極）を、物理的な蒸着（例えば、熱蒸着若しくはスパッタリング）又は（インクジェット）印刷法のような任意の有用な方法により提供することができる。これらの電極のパターン形成は、シャドーマスキング、付加フォトリソグラフィ、減法フォトリソグラフィ、印刷、マイクロ接触印刷及びパターン被覆のような既知の方法により達成することができる。

20

【0209】

本発明は、更に、

基板に配置された複数の導電性ゲート電極と；

前記導電性ゲート電極に配置されたゲート絶縁体層と；

それぞれの前記セットがそれぞれの前記ゲート電極と一直線になるように、前記絶縁体層に配置された導電性ソース及びドレイン電極の複数のセットと；

前記ゲート電極を実質的に覆う前記絶縁体層におけるソースとドレインの電極の間のチャンネルに配置された有機半導体層とを含み、前記有機半導体層が、式 I のポリマー又は式 I のポリマーを含有する混合物を含む

30

薄膜トランジスタデバイスを提供する。

【0210】

本発明は、更に、

複数の導電性ゲート電極を基板に付着する工程と；

ゲート絶縁体層を前記導電性ゲート電極に付着する工程と；

それぞれの前記セットがそれぞれの前記ゲート電極と一直線になるように、前記絶縁体層に導電性ソース及びドレイン電極の複数のセットを付着する工程と；

式 I の化合物又は式 I のポリマーを含有する混合物の前記層が、前記ゲート電極を実質的に覆うように、前記絶縁体層に式 I のポリマーの層を付着する工程とを含み、それによって薄膜トランジスタデバイスを製造する

40

薄膜トランジスタデバイスを調製するプロセスを提供する。

【0211】

式 I のポリマーを含有する混合物は、式 I のポリマー（典型的には、5重量% ~ 99.9999重量%、特に20 ~ 85重量%）及び少なくとも別の材料を含む半伝導性層をもたらす。他の材料は、異なる分子量を有する式 I の同じポリマーの画分、式 I の別のポリマー、半伝導性ポリマー、有機小型分子、カーボンナノチューブ、フラーレン誘導体、無機粒子（量子ドット、量子ロッド、量子トライポッド、TiO₂、ZnOなど）、伝導性粒子（Au、Agなど）、ゲート電極において記載されているような絶縁体材料（PET、PSなど）であることができるが、これらに限定されない。

【0212】

50

ヘテロ接点太陽電池では、活性層は、好ましくは、式Ⅰのポリマーと、[6 0] P C B M (= 6 , 6 - フェニル - C 6 1 - 酪酸メチルエステル) 又は [7 0] P C B M のようなフラレンとの 1 : 1 ~ 1 : 3 の重量比の混合物を含む。

【 0 2 1 3 】

あらゆる適切な基板を使用して、本発明のポリマーの薄膜を調製することができる。好ましくは、上記の薄膜の調製に使用される基板は、金属、ケイ素、プラスチック、紙、被覆紙、繊維、ガラス又は被覆ガラスである。

【 0 2 1 4 】

あるいは、T F T は、例えば、熱成長させた酸化物層で覆われている高度にドーブされたケイ素基板にポリマーを溶液付着すること、続いてソース及びドレイン電極を蒸着及びパターン形成することより作製される。

10

【 0 2 1 5 】

なお別の手法では、T F T は、熱成長させた酸化物層で覆われている高度にドーブされたケイ素基板にソース及びドレイン電極を付着し、次いでポリマーを溶液付着して薄膜を形成することによって作製される。

【 0 2 1 6 】

ゲート電極は、また、基板上のパターン形成金属ゲート電極又は伝導性ポリマーのような伝導性材料のものであり、次いでこれは、パターン形成ゲート電極に溶液被覆若しくは蒸着のいずれかにより適用された絶縁体で被覆される。

20

【 0 2 1 7 】

不活性であり、従来の乾燥手段（例えば、熱、減圧、空気流の適用など）により基板から部分的に又は完全に除去することができる限り、あらゆる適切な溶媒を使用して、本発明の用途のポリマーを溶解及び／又は分散することができる。本発明の半導体を加工するのに適した有機溶媒には、クロロホルム、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、テトラリン、アニソール、キシレン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（P G M E A）及びこれらの混合物のような、芳香族又は脂肪族炭化水素、塩素化又はフッ素化炭化水素のようなハロゲン化炭化水素、エステル、エーテル、アミドが含まれるが、これらに限定されない。次いで溶液及び／又は分散体を、スピンコーティング、ディップコーティング、スクリーン印刷、マイクロ接触印刷、ドクターブレードイング又は当該技術に既知の他の溶液適用技術のような方法により、基板に適用して、半導体材料の薄膜を得る。

30

【 0 2 1 8 】

用語「分散体」は、溶媒に完全に溶解していない、本発明の半導体材料を含むあらゆる組成物を網羅する。分散は、少なくとも式Ⅰのポリマー又は式Ⅰのポリマーを含有する混合物を含む組成物及び溶媒を選択することにより実施することができ、ここでポリマーは、溶媒中、室温で低い溶解性を示すが、溶媒中、上昇した温度でより大きな溶解性を示し、上昇した温度を、攪拌することなく第 1 の低温に下げると、組成物はゲル化する；
- 上昇した温度で、溶媒中、ポリマーの少なくとも一部を溶解し；上昇した温度から第 1 の低温に組成物の温度を下げ；組成物を攪拌してあらゆるゲル化を中断させ（ここで攪拌は、組成物の上昇した温度を第 1 の低温に下げる前、それと同時に又はその後を開始する）；組成物の層を付着し（ここで組成物は、上昇した温度よりも低い第 2 の低温である）；そして層を少なくとも部分的に乾燥する。

40

【 0 2 1 9 】

分散体は、（ a ）溶媒、結合剤樹脂及び場合により分散剤を含む連続相と、（ b ）本発明の式Ⅰのポリマー又は式Ⅰのポリマーを含有する混合物を含む分散相から構成することもできる。

【 0 2 2 0 】

溶媒中の式Ⅰのポリマーの溶解度は、例えば、0 % ~ 約 2 0 % の溶解性、特に 0 % ~ 約 5 % の溶解性に変換することができる。

50

【0221】

好ましくは、有機半導体層の厚さは約5～約1000nmの範囲であり、特に、厚さは約10～約100nmの範囲である。

【0222】

本発明のポリマーを、半導体デバイスの有機半導体層として単独で又は組み合わせて使用することができる。層を、例えば、蒸着（比較的分子量の材料）及び印刷技術のような任意の有用な方法により提供することができる。本発明の化合物は、有機溶媒中で十分な可溶性があり、溶液付着及びパターン形成することができる（例えば、ピンコーティング、ディップコーティング、インクジェット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、マイクロ接触（波動）印刷、ドロップ及びゾーンキャスト

10

【0223】

本発明のポリマーを、複数のOTFTを含む集積回路、並びに多様な電子物品に使用することができる。そのような物品には、例えば、無線IC（RFID）タグ、フレキシブルディスプレイのバックプレーン（例えば、パーソナルコンピュータ、携帯電話若しくは携帯用デバイスにおいて使用される）、スマートカード、記憶デバイス、センサ（例は、光、画像、バイオ、化学、機械若しくは温度センサ）、特にフォトダイオード、又は機密保護デバイスなどが含まれる。両極性のために、材料は、有機発光トランジスタ（OLET）に使用することもできる。

【0224】

20

本発明は、本発明のポリマーを含む有機光起電性（PV）デバイス（太陽電池）を提供する。

【0225】

PVデバイスは、この順番で、下記を含む：

- (a) 陰極（電極）、
- (b) アルカリハロゲン化物、特にフッ化リチウムのような任意の遷移層、
- (c) 光活性層、
- (d) 任意の平滑層、
- (e) 陽極（電極）、
- (f) 基板。

30

【0226】

光活性層は、本発明のポリマーを含む。好ましくは、光活性層は、電子供与体として本発明の共役ポリマー及び電子受容体としてフラレン、特に機能化フラレンPCBMのような受容体材料から作製される。

【0227】

本発明に有用なフラレンは、広範囲なサイズ（分子1つあたりの炭素原子の数）を有することができる。本明細書で使用されるとき、フラレンという用語には、バックミンスターフラレン（ C_{60} ）を含む純粋な炭素の種々のかごのような分子、及び関連する「球状」フラレン、並びにカーボンナノチューブが含まれる。フラレンは、例えば $C_{20} \sim C_{1000}$ の範囲の当該技術で既知のものから選択することができる。好ましくは、フラレンは、 $C_{60} \sim C_{96}$ の範囲から選択される。最も好ましくは、フラレンは、[60]PCBM又は[70]PCBMのような C_{60} 又は C_{70} である。改質されたフラレンが受容体型及び電子移動特性を保持する限り、化学的に改質されたフラレンを用いることも許容される。受容体材料は、ポリマーが受容体型及び電子移動特性を保持する限り、式Iの別のポリマー又は任意の半伝導性ポリマー、有機小型分子、カーボンナノチューブ、無機粒子（量子ドット、量子ロッド、量子トライポッド、 TiO_2 、 ZnO など）からなる群より選択される材料であることもできる。

40

【0228】

電極は、好ましくは、金属又は「金属代替物」から構成される。本明細書において、用語「金属」は、元素的に純粋な金属、例えばMgから構成される材料と、また、2つ以上

50

の元素的に純粋な金属から構成される材料、例えばMg及びAgを一緒にしたMg:Agと示される材料の両方を包含するのに使用される。ここで、用語「金属代替物」は、通常の見解内では金属ではないが、特定の適切な用途に望ましい金属様特性を有する材料を意味する。電極及び電荷移動層に慣用的に使用される金属代替物には、ドーピングされた広いバンドギャップの半導体、例えばインジウムスズ酸化物(ITO)、ガリウムインジウムスズ酸化物(GITO)及び亜鉛インジウムスズ酸化物(ZITO)のような、透明な伝導性酸化物が含まれる。別の適切な金属代替物は、透明な伝導性ポリマーのポリアニリン(PANI)及びその化学関連物、すなわちPEDOT:PSSである。金属代替物は、広範囲の非金属材料から更に選択することができ、ここで用語「非金属」は、材料が化学的に未結合形態の金属を含有していない限り、広範囲の材料を包含することが意図される。極めて透明であり、非金属性で、低い抵抗性の陰極、又は極めて効率的であり、低い抵抗性の金属/非金属化合物の陰極が、例えば、US-B-6,420,031及びUS-B-5,703,436に開示されている。

10

【0229】

基板は、例えば、プラスチック(柔軟な基板)又はガラス基板であることができる。

【0230】

本発明の別の好ましい実施態様において、平滑層は、陽極と光活性層の間に位置している。この平滑層に好ましい材料は、3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン(PEDOT)又は3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン:ポリスチレンスルホネート(PEDOT:PSS)の膜を含む。

20

【0231】

本発明の好ましい実施態様において、光ボルト電池は、例えばUS-B-6,933,436に記載されているように、透明なガラス担体を含み、その上にインジウム/スズ酸化物(ITO)から作製される電極層が適用される。この電極層は、一般に、相対的に粗い表面構造を有するので、ドーピングにより導電性にされたポリマー、典型的にはPEDOTから作製される平滑層で覆われる。光活性層は、2つの構成成分から作製され、例えば適用方法に応じて100nmから数μmの層厚を有し、この平滑層の上に適用される。光活性層は、電子供与体として本発明の共役ポリマー及び電子受容体としてフラレン、特に機能化フラレンPCBMから作製される。これらの2つの構成成分は、溶媒により混合され、例えばスピンコーティング法、キャスト法、ラングミュア-ブロッコット法(「LB」)法、インクジェット印刷法及びドリップ法により、溶液として平滑層に適用される。スクリーン又は印刷法を使用して、大きな表面をそのような光活性層で被覆することもできる。典型的であるトルエンの代わりに、好ましくはクロロベンゼンのような分散剤が溶媒として使用される。これらの方法のなかで、真空蒸着法、スピンコート法、インクジェットプリント法及びキャスト法が、操作の容易さ及び費用の観点から特に好ましい。

30

【0232】

スピンコーティング法、キャスト法及びインクジェット印刷法を使用して層を形成する場合、被覆は、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、アセトニトリル、アニソール、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン及びこれらの混合物のような適切な有機溶媒中、組成物を0.01~90重量%の濃度で溶解又は分散することにより調製する溶液及び/又は分散体を使用して、実施することができる。

40

【0233】

対電極を適用する前に、電気的に絶縁でなければならず、例えば0.6nmの層厚を有する薄遷移層を、光活性層に適用する。この例示的な実施態様において、この遷移層は、 $2 \cdot 10^{-6}$ torrの真空下、0.2nm/分の速度で蒸着したアルカリハロゲン化物、すなわちフッ化リチウムにより作製されている。

【0234】

50

I T Oを正孔集電極として使用する場合、電氣的に絶縁している遷移層に蒸着されているアルミニウムが電子集電極として使用される。遷移層の電気絶縁特性は、特に光活性層から遷移層への遷移領域において、電荷担体の交差が有効であることを妨げる影響を明らかに防止する。

【 0 2 3 5 】

本発明の更なる実施態様において、1つ以上の層を、次の層を付着する前にプラズマにより処理してもよい。P E D O T : P S S層を、次の層を付着する前に穏やかなプラズマ処理に付すことが、特に有益である。

【 0 2 3 6 】

有機光起電性 (P V) デバイスは、太陽スペクトルをより多く吸収するために、互いに重ねて加工した多重接合太陽電池から構成することもできる。そのような構造は、例えば、App. Phys. Let. 90, 143512 (2007), Adv. Funct. Mater. 16, 1897-1903 (2006)及びW O 2 0 0 4 / 1 1 2 1 6 1に記載されている。

【 0 2 3 7 】

いわゆる「タンデム太陽電池」は、この順番で下記を含む：

- (a) 陰極 (電極)、
- (b) アルカリハロゲン化物、特にフッ化リチウムのような任意の遷移層、
- (c) 光活性層、
- (d) 任意の平滑層、
- (e) 中間電極 (例えば、A u、A l、Z n O、T i O₂ など)、
- (f) エネルギーレベルに合わせるための任意の追加の電極、
- (g) アルカリハロゲン化物、特にフッ化リチウムのような任意の遷移層、
- (h) 光活性層、
- (i) 任意の平滑層、
- (j) 陽極 (電極)、
- (k) 基板。

【 0 2 3 8 】

P Vデバイスは、例えばU S 2 0 0 7 0 0 7 9 8 6 7及びU S 2 0 0 6 0 0 1 3 5 4 9に記載されているように、繊維に加工することもできる。

【 0 2 3 9 】

優れた自己組織化特性のために、本発明の化合物、材料又は膜は、例えばU S 2 0 0 3 / 0 0 2 1 9 1 3に記載されているように、L C D又はO L E Dデバイスにおけるアライメント層の中に又はアライメント層として、単独で又は他の材料と一緒に使用することもできる。

【 0 2 4 0 】

下記の実施例は、例示の目的のみのために含まれるものであり、請求項の範囲を制限しない。特に記述のない限り、全ての部及び百分率は重量に基づく。

重量平均分子量 (M_w) 及び多分散性 ($M_w / M_n = P D$) は、ゲル浸透クロマトグラフィ (G P C) [器具 : 屈折率 (R I)、低角度光散乱 (L A L S)、直角光散乱 (R A L S) 及び示差粘度 (D P) 測定の反応形態を生じる、Viscotek (Houston, TX, USA)からのGPC_{max} + TDA 302] により決定した。クロマトグラフ条件 : カラム : Laboratories (Church Stretton, UK) からの約 $1 \times 10^3 \sim 2.5 \times 10^6$ Daの分子量範囲を含むPL_{ge}, 混合C (300×7.5 nm、 $5 \mu m$ の粒子) ; 移動相 : 5 g/lのトルフルオロ酢酸ナトリウムを含有するテトラヒドロフラン ; 移動相流速 : 0.5又は0.7 ml/分 ; 溶質濃度 : 約 1 ~ 2 mg/ml ; 注入量 : 100 μl ; 検出 : R I、L A L S、R A L S、D P。分子量較正の手順 : 相対的較正は、1, 930, 000 Da ~ 5, 050 Daの分子量範囲、すなわち、P S 1, 930, 000、P S 1, 460, 000、P S 1, 075, 000、P S 560, 000、P S 330, 000、P S 96, 000、P S 52, 000、P S 30, 300、P S 10, 100、P S 5, 050 Daにわたる、Polymer Laboratories (Church Stretton, UK) から得られた10個のポリスチレン較正標準のセットを使用して実施する。

絶対校正は、LALS、RALS及びDPの反応に基づいて実施する。大量の調査からの経験により、この組み合わせが分子量データの最適な計算をもたらす。通常、PS96,000が分子量校正標準として使用されるが、一般に、決定される分子量範囲にある他の全てのPS標準を、この目的のために選択することができる。

下記の実施例に提示されている全てのポリマー構造は、記載された重合手順により得られたポリマー生成物の理想化された表示である。2つを超える構成成分が互いに重合する場合、ポリマーにおける順序は、重合条件に応じて交互又はランダムのいずれかであることができる。

【0241】

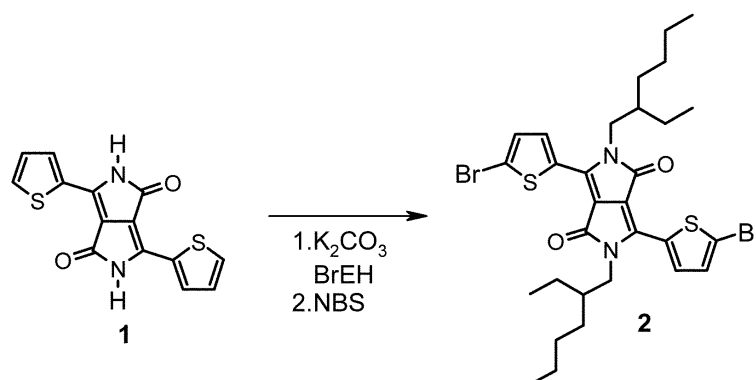
実施例

10

実施例 1

【0242】

【化65】



20

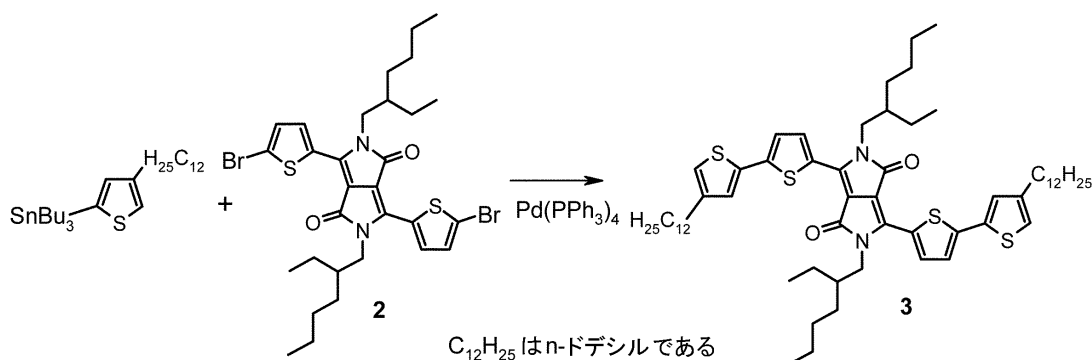
【0243】

a) N-メチル-ピロリドン(NMP)60ml中のDPP1 4.5g、 K_2CO_3 6.23g及び1-ブロモ-2-エチル-ヘキシル8.68gの溶液を、140℃に6時間加熱した。混合物を水で洗浄し、ジクロロメタンで抽出した。次いで、有機層を、濃縮する前に、乾燥し、シリカゲルとHyflo(登録商標)(CAS 91053-39-3; Fluka 56678)の二重層で濾過した。残渣をクロロホルム100mlに溶解し、0℃に冷却し、次いで2当量のN-ブロモスクシンイミドを1時間かけて少量ずつ加えた。反応が完了した後、混合物を水で洗浄した。有機相を抽出し、乾燥し、濃縮した。次いで化合物をシリカゲルカラムで精製して、紫色の粉末のDPP2 1.90gを得た。

30

【0244】

【化66】



40

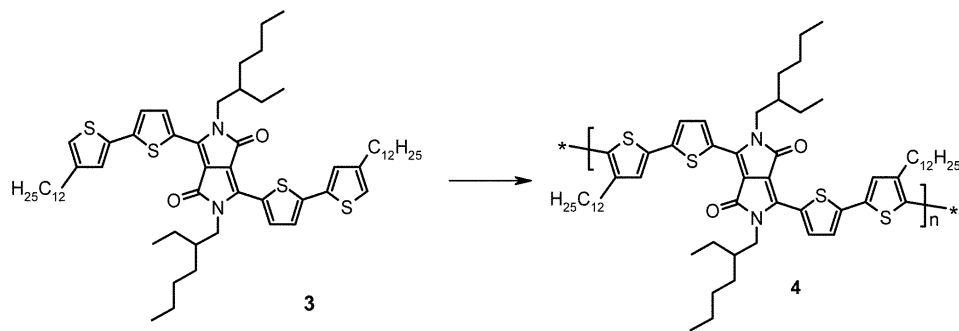
【0245】

b) 無水トルエン30ml中の二臭素化DPP2 500mg、スズ誘導体990mg及びPd(PPh₃)₄ 85mgの溶液を、不活性条件下で一晩環流した。冷却した後、混合物をシリカゲル/Hyflo(登録商標)二重層で濾過し、濃縮し、メタノールで沈殿させた。沈殿物を濾過し、メタノールですすいで、青色の固体のDPP3 530mgを得た。

50

【 0 2 4 6 】

【 化 6 7 】



10

【 0 2 4 7 】

c) クロロベンゼン中の対応するモノマー 3 2.55 g の溶液をアルゴンにより 50 で 15 分間脱気した。次いで FeCl_3 1.6 g をニトロメタンに加え、混合物を、脱気しながら、50 で 4 時間攪拌した。次いで溶液をメタノールに注ぎ、次いで青色の沈殿物を濾過し、メタノールで洗浄した。次いで固体を、メタノール及びヘキサンを精製に使用し、クロロホルムを抽出に使用する soxhlet 抽出により精製して、ポリマー画分 (4) 2 g を得た。

 $M_w = 13301$

Fe 含有量 = 75 ppm

20

【 0 2 4 8 】

光物性

【 0 2 4 9 】

高温クロロベンゼン溶液により作製し、異なる温度でアニールして、ガラス基板にスピンコーティングした膜の UV スペクトル：

【 表 1 】

アニーリング条件	UV／可視吸収
室温	680 nm
100℃で20分間	720 nm, 800 nm
150℃で20分間	720 nm, 800 nm

30

【 0 2 5 0 】

800 nm でのバンドの成長は、アニーリングしている間の強力な凝集作用の出現を示した。

【 0 2 5 1 】

適用例 1 a - DPP ポリマーに基づいた電界効果トランジスタ

40

a) 実験：

p-Si ゲートを有するボトムゲート型薄膜トランジスタ (TFET) を、全ての実験で使用した。高品質の熱 SiO_2 層は、単位面積あたり $C_i = 32.6 \text{ nF/cm}^2$ の静電容量のゲート絶縁体として作用した。ソース及びドレイン電極を、ゲート酸化物に直接フォトリソグラフィによりパターン形成した (ボトム接触配置)。それぞれの基板において、異なる長さのチャンネルを画定する Au ソース / ドレイン電極を有する 16 個のトランジスタが存在した。有機半導体を付着する前に、 SiO_2 表面を、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 又はオクタデシルトリクロロシラン (OTCS) により誘導体化した。膜は、実施例 1 で得られたポリマーを異なる溶媒でスピンコーティングするか又はドロップキャストして作製した。トランジスタの動作は、CSEM により作製された自動化試験機 Tran

50

sistor Prober TP-10で測定した。

【0252】

b) トランジスタの性能：

薄膜トランジスタは、明確な p 型トランジスタの動作を示した。飽和伝達特性の線形適合から平方根まで、 $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電界効果移動度を決定することができた。このトランジスタは、約 $0 \text{ V} \sim 5 \text{ V}$ の閾値電圧を示した。このトランジスタは、 $10^4 \sim 10^7$ の良好なオン/オフ電流比を示した。

試料のアニーリングは、性能（特に移動度）の著しい増加をもたらし、これは、固体の状態におけるポリマーのより良好な凝集と相関する可能性がある。空気条件下で2か月暴露した後で1セットの OFET を試験すると、顕著な安定性を示し、移動度はほぼ一定であつた。通常は最も被害を被るオン/オフ比は、係数の10しか低減しなかった。

10

【0253】

適用例 1 b

DPP ポリマーに基づいたバルクヘテロ接点太陽電池

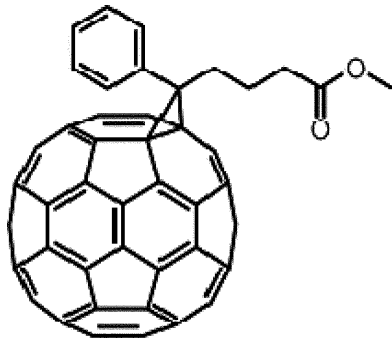
a) 実験：

太陽電池は以下の構造を有した：Al 電極 / LiF 層 / 本発明のポリマーを含む有機層 / [ポリ(3,4-エチレンジオキシ-チオフェン)(PEDOT) / ポリ(スチレンスルホン酸)(PSS)] / ITO 電極 / ガラス基板。太陽電池は、PEDOT-PSSの層を、ガラス基板上の予めパターン形成したITOにスピンコーティングすることにより作製した。次いで、実施例1のポリマー(0.5重量%)：[60]PCBM(置換C₆フルーレン：

20

【0254】

【化68】



30

【0255】

)の1:4混合物をスピンコートした(有機層)。LiF及びAlを、シャドウマスクを介して高真空中で昇華させた。

【0256】

b) 太陽電池の性能：

太陽電池は、太陽光線シミュレーターによって測定した。次いで外部量子効率(EQE)グラフを用いて、電流をAM1.5条件下で推定した。

40

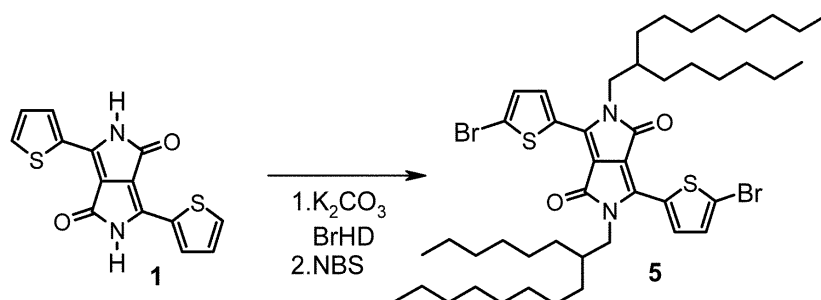
これは、アニーリングする前に測定した推定総合効率の1.62%で、 $J_{sc} = 4.1 \text{ mA/cm}^2$ 、 $FF = 0.539$ 及び $V_{oc} = 0.733 \text{ V}$ の値をもたらした。100分後、推定効率は2%に増大した。付着溶媒、ポリマー[60]PCBM比などを変えることにより活性層の形状を最適化した後、デバイスの性能を、3.06%まで押し上げることができた($J_{sc} = 9.5 \text{ mA/cm}^2$ 、 $FF = 0.46$ 及び $V_{oc} = 0.7 \text{ V}$)。

【0257】

実施例 2

【0258】

【化69】



10

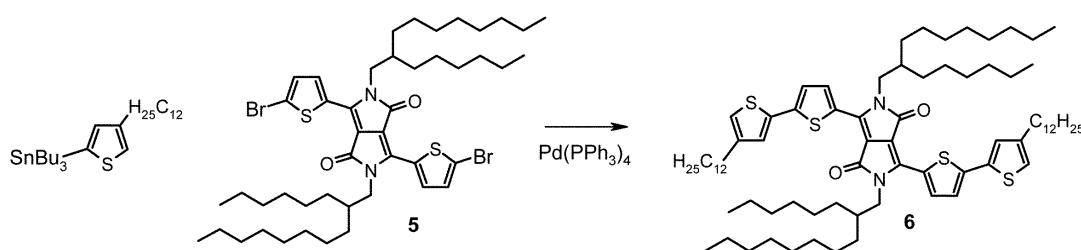
【0259】

a) N - メチル - ピロリドン (NMP) 300ml 中の DPP 1 25 g、 K_2CO_3 46.07 g 及び 1 - ブロモ - 2 - ヘキシル - デシル 75 g の溶液を、140 に 6 時間加熱した。混合物を水で洗浄し、ジクロロメタンで抽出した。次いで、有機層を、濃縮する前に、乾燥し、シリカゲルと Hyflo (登録商標) の二重層で濾過した。残渣をクロロホルム 100ml に溶解し、0 に冷却し、次いで 2 当量の N - プロモスクシンイミドを 1 時間かけて少量ずつ加えた。反応が完了した後、混合物を水で洗浄した。有機相を抽出し、乾燥し、濃縮した。次いで化合物をシリカゲルカラムで精製して、紫色の粉末の DPP 5 19 g を得た。

【0260】

20

【化70】



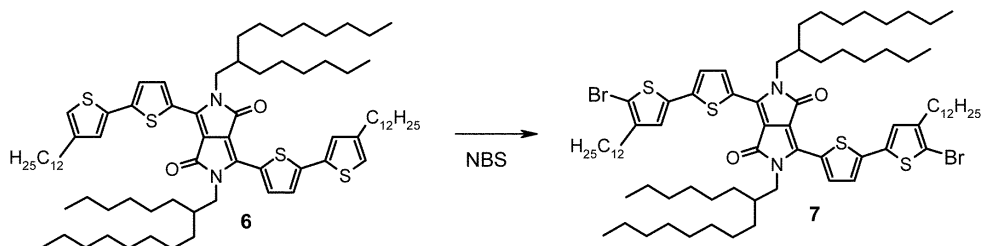
【0261】

30

b) 無水トルエン 250ml 中の二臭素化 DPP 5 18.5 g、スズ誘導体 27.47 g 及び $Pd(PPh_3)_4$ 2.36 g の溶液を、不活性条件下で一晩環流した。冷却した後、混合物をシリカゲルカラム (CHCl₃ / ヘキサン 3 / 7) で精製して、青色の固体の DPP 6 20.2 g を得た。

【0262】

【化71】



40

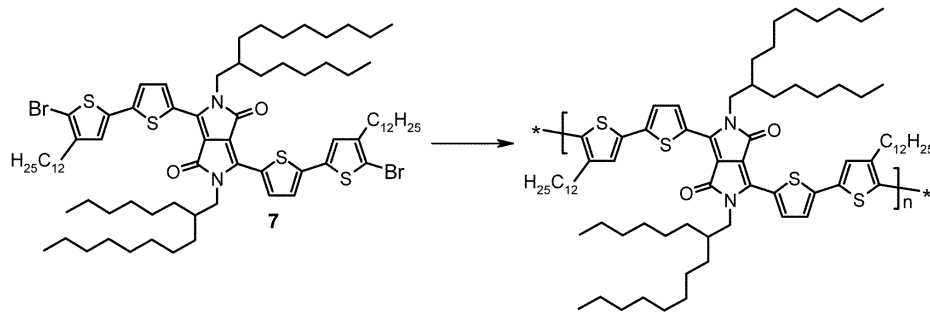
【0263】

c) DPP 誘導体 6 10 g の溶液をクロロホルム 300ml に溶解し、0 に冷却し、次いで 2 当量の N - プロモスクシンイミドを 1 時間かけて少量ずつ加えた。反応が完了した後、混合物を水で洗浄した。有機相を抽出し、乾燥し、濃縮し、メタノールで沈殿させた。沈殿物を濾過し、メタノールですすいで、青色の固体の DPP 7 10 g を得た。

【0264】

50

【化 7 2】



10

【 0 2 6 5 】

シュレンク管中で、トルエン 10 ml 中の $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 240 mg 及びピピリジン 140 mg の溶液を 15 分間脱気した。対応する二臭素化モノマー 7 1 g をこの溶液に加え、次いで混合物を 80 に加熱し、一晚激しく撹拌した。溶液を、1 / 1 / 1 メタノール / HCl / アセトン混合物 100 ml に注ぎ、1 時間撹拌した。次いで沈殿物を濾過し、 CHCl_3 に溶解し、エチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA) 四ナトリウム塩の水溶液により、60 で更に 1 時間激しく撹拌した。有機相を水で洗浄し、濃縮し、メタノールに沈殿させた。残渣を、メタノール及びヘキサンを使用する soxhlet 抽出により精製し、次いでポリマーを CHCl_3 で抽出して、紫色の繊維 250 mg を得た。

$M_w = 77465$

Ni 含有量 = 65 ppm

溶解度 > トルエン中 10 重量 %

20

【 0 2 6 6 】

光物性

【 0 2 6 7 】

高温クロロベンゼン溶液により作製し、異なる温度でアニールし、ガラス基板にスピンコーティングした膜の UV :

【表 2】

アニーリング条件	UV / 可視吸収
室温	680 nm
100℃で20分間	720 nm, 800 nm

30

【 0 2 6 8 】

800 nm でのバンドの成長は、アニーリングしている間の強力な凝集作用の出現を示した。

【 0 2 6 9 】

適用例 2 a - DPP ポリマーに基づいた電界効果トランジスタ

a) 実験 :

実施例 1 で得られたポリマーの代わりに、実施例 2 で得られたポリマーを使用する以外は、適用例 1 a を繰り返した。

40

【 0 2 7 0 】

b) トランジスタの性能 :

薄膜トランジスタは、明確な p 型トランジスタの動作を示した。飽和伝達特性の線形適合から平方根まで、 $0.013 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ までの電界効果移動度を決定することができた。このトランジスタは、約 0 V ~ 4 V の閾値電圧を示した。このトランジスタは、 $10^5 \sim 10^7$ の良好なオン / オフ電流比を示した。空気条件下で 7 日間暴露した後で 1 セットの OFET を試験すると、顕著な安定性を示し、移動度はさらに良好にほぼ一定であり、通常は最も被害を被るオン / オフ比は、係数の 5 しか低減しなかった。

50

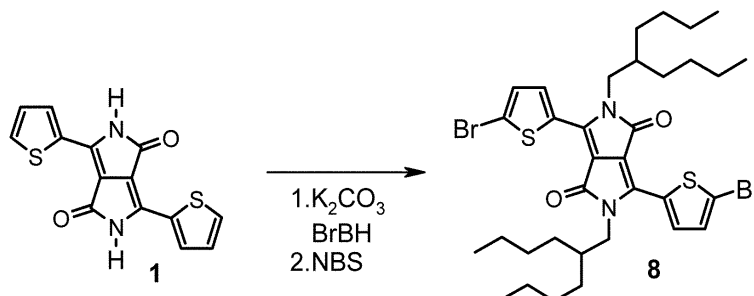
この化合物は、通常の設定において $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ までの電子移動度を示した。トップ接触型トランジスタを使用してこの設定を最適化した後、このポリマーの両極性は更により顕著になり、正孔及び電子は $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで同様な移動度を有した。

【0271】

実施例 3

【0272】

【化73】



10

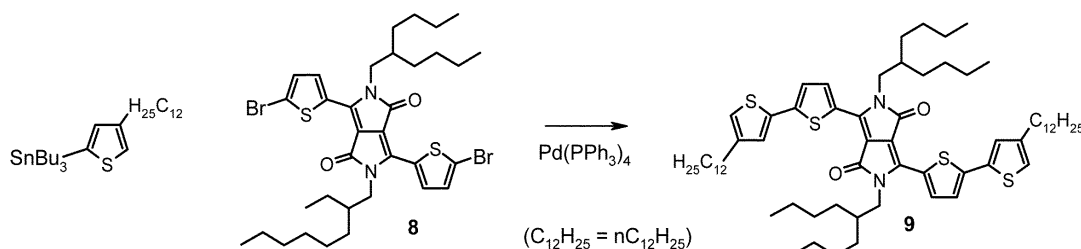
【0273】

a) N-メチル-ピロリドン (NMP) 300 ml 中の DPP 1 2.5 g、 K_2CO_3 4.607 g 及び 1-ブロモ-2-ブチル-ヘキシル 5.5 g の溶液を、 140°C に 6 時間加熱した。混合物を水で洗浄し、ジクロロメタンで抽出した。次いで、有機層を、濃縮する前に、乾燥し、シリカゲルと Hyflo (登録商標) の二重層で濾過した。残渣をクロロホルム 100 ml に溶解し、 0°C に冷却し、次いで 2 当量の N-ブロモスクシンイミドを 1 時間かけて少量ずつ加えた。反応が完了した後、混合物を水で洗浄した。有機相を抽出し、乾燥し、濃縮した。次いで化合物をシリカゲルカラムで精製して、紫色の粉末の DPP 8 9.5 g を得た。

20

【0274】

【化74】



30

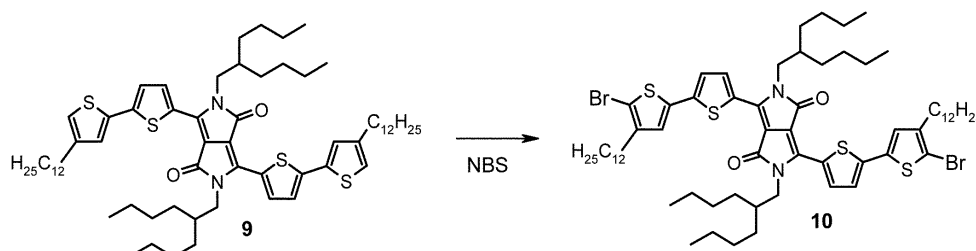
【0275】

b) 無水トルエン 50 ml 中の二臭素化 DPP 8 2.24 g、スズ誘導体 4.11 g 及び $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 351 mg の溶液を、不活性条件下で一晩環流した。冷却した後、混合物をシリカゲルカラム (CHCl_3 / ヘキサン 3 / 7) で精製して、青色の固体の DPP 9 2.37 g を得た。

40

【0276】

【化75】



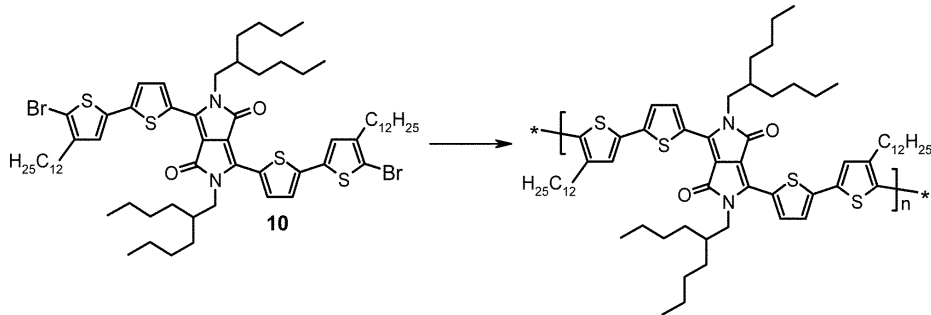
50

【 0 2 7 7 】

c) DPP 誘導体 9 1.27 g の溶液をクロロホルム 60 ml に溶解し、0 に冷却し、次いで 2 当量の N - プロモスクシンイミドを 1 時間かけて少量ずつ加えた。反応が完了した後、混合物を水で洗浄した。有機相を抽出し、乾燥し、濃縮し、メタノールで沈殿させた。沈殿物を濾過し、メタノールですすいで、青色の固体の DPP 10 1.32 g を得た。

【 0 2 7 8 】

【 化 7 6 】



10

【 0 2 7 9 】

d) シュレンク管中で、トルエン 10 ml 中の $\text{Ni}(\text{COD})_2 \cdot 2.44 \text{ mg}$ 及びピピリジン 142 mg の溶液を 15 分間脱気した。対応する二臭素化モノマー 10 1 g をこの溶液に加え、次いで混合物を 80 に加熱し、一晚激しく撹拌した。溶液を、1 / 1 / 1 メタノール / HCl / アセトン混合物 100 ml に注ぎ、1 時間撹拌した。次いで沈殿物を濾過し、 CHCl_3 に溶解し、エチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA) 四ナトリウム塩の水溶液により、60 で更に 1 時間激しく撹拌した。有機相を水で洗浄し、濃縮し、メタノールに沈殿させた。残渣を、メタノール及びヘキサンを使用する soxhlet 抽出により精製し、次いでポリマーを CHCl_3 で抽出して、紫色の繊維 650 mg を得た。

20

$M_w = 30000$

Ni 含有量 = 52 ppm

溶解度 = CHCl_3 トルエン中 0.5 重量%

【 0 2 8 0 】

光物性

30

【 0 2 8 1 】

高温クロロベンゼン溶液により作製し、異なる温度でアニールし、ガラス基板にスピンコーティングした膜の UV :

【 表 3 】

アニーリング条件	UV / 可視吸収
室温	720 nm, 810 nm

【 0 2 8 2 】

810 nm のバンドは、強力な凝集作用に起因した。

40

【 0 2 8 3 】

適用例 3 - DPP ポリマーに基づいた電界効果トランジスタ

a) 実験 :

実施例 1 で得られたポリマーの代わりに、実施例 3 で得られたポリマーを使用する以外は、適用例 1 a を繰り返した。

【 0 2 8 4 】

b) トランジスタの性能 :

薄膜トランジスタは、明確な p 型トランジスタの動作を示した。飽和伝達特性の線形適合から平方根まで、 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ までの電界効果移動度を決定することができた。この

50

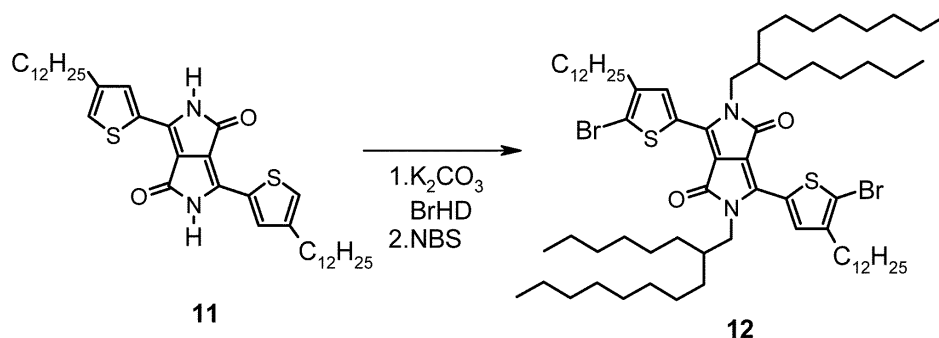
トランジスタは、約 6V の閾値電圧を示した。このトランジスタは、 $10^4 \sim 10^5$ の良好なオン/オフ電流比を示した。

【0285】

実施例 4

【0286】

【化77】



10

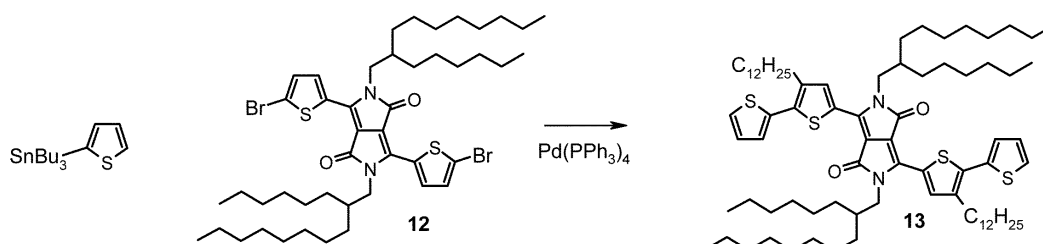
【0287】

a) N-メチル-ピロリドン (NMP) 60 ml 中の DPP11 3.5 g、 K_2CO_3 3.04 g 及び 1-ブロモ-2-ヘキシル-デシル 4.13 g の溶液を、140 °C に 6 時間加熱した。混合物を水で洗浄し、ジクロロメタンで抽出した。次いで、有機層を、濃縮する前に、乾燥し、シリカゲルと Hyflo (登録商標) の二重層で濾過した。残渣をクロロホルム 100 ml に溶解し、0 °C に冷却し、次いで 2 当量の N-ブロモスクシンイミドを 1 時間かけて少量ずつ加えた。反応が完了した後、混合物を水で洗浄した。有機相を抽出し、乾燥し、濃縮した。次いで化合物をシリカゲルカラムで精製して、紫色の粉末の DPP12 1.7 g を得た。

20

【0288】

【化78】



30

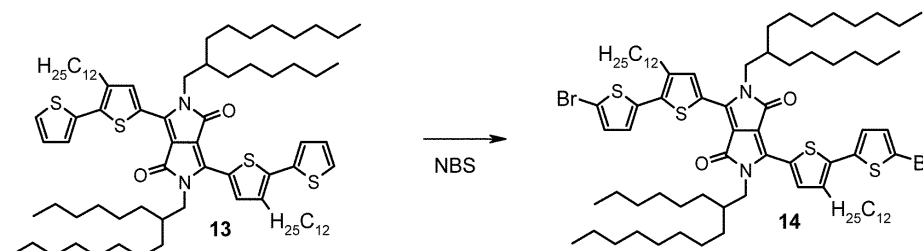
【0289】

b) 無水トルエン 60 ml 中の二臭素化 DPP12 1.6 g、スズ誘導体 0.65 g 及び $Pd(PPh_3)_4$ 150 mg の溶液を、不活性条件下で一晩環流した。冷却した後、混合物をシリカゲルカラム (CHCl₃ / ヘキサン 3 / 7) で精製して、青色の固体の DPP13 1.27 g を得た。

40

【0290】

【化79】



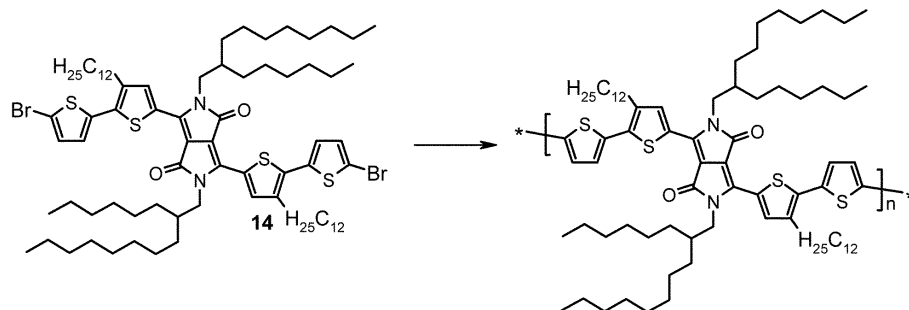
50

【 0 2 9 1 】

c) DPP 誘導体 13 1.27 g の溶液をクロロホルム 50 ml に溶解し、0 に冷却し、次いで 2 当量の N - ブロモスクシンイミドを 1 時間かけて少量ずつ加えた。反応が完了した後、混合物を水で洗浄した。有機相を抽出し、乾燥し、濃縮し、メタノールで沈殿させた。沈殿物を濾過し、メタノールですすいで、青色の固体の DPP 14 1.22 g を得た。

【 0 2 9 2 】

【 化 8 0 】



10

【 0 2 9 3 】

d) シュレンク管中で、トルエン 10 ml 中の Ni (COD)₂ 292 mg 及びピピリジン 170 mg の溶液を 15 分間脱気した。対応する二臭素化モノマー 14 1.2 g をこの溶液に加え、次いで混合物を 65 に加熱し、4 1 時間激しく攪拌した。溶液を、1 / 1 / 1 メタノール / HCl / アセトン混合物 100 ml に注ぎ、1 時間攪拌した。次いで沈殿物を濾過し、CHCl₃ に溶解し、エチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA) 四ナトリウム塩の水溶液により、60 で更に 1 時間激しく攪拌した。有機相を水で洗浄し、濃縮し、メタノールに沈殿させた。残渣を、メタノール及びヘキサンを使用する soxhlet 抽出により精製し、次いでポリマーを CHCl₃ で抽出して、紫色の繊維 730 mg を得た。

20

$M_w = 30000$

Ni 含有量 = 14 ppm

溶解度 = CHCl₃ トルエン中 0.5 重量 %

【 0 2 9 4 】

光物性

30

【 0 2 9 5 】

高温クロロベンゼン溶液により作製し、異なる温度でアニールし、ガラス基板にスピンコーティングした膜の UV :

【 表 4 】

アニーリング条件	UV / 可視吸収
室温	720 nm, 800 nm

40

【 0 2 9 6 】

800 nm のバンドは、強力な凝集作用に起因した。

【 0 2 9 7 】

適用例 4 - DPP ポリマーに基づいた電界効果トランジスタ

a) 実験 :

実施例 1 で得られたポリマーの代わりに、実施例 4 で得られたポリマーを使用する以外は、適用例 1 a を繰り返した。

【 0 2 9 8 】

b) トランジスタの性能 :

薄膜トランジスタは、明確な p 型トランジスタの動作を示した。飽和伝達特性の線形適

50

合から平方根まで、 $0.013 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ までの電界効果移動度を決定することができた。このトランジスタは、約 $4 \text{ V} \sim 8 \text{ V}$ の閾値電圧を示した。このトランジスタは、 $10^4 \sim 10^5$ の良好なオン/オフ電流比を示した。空気条件下で2か月暴露した後で1セットのOFETを試験すると、顕著な安定性を示し、移動度はさらに良好であり ($0.028 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで)、通常は最も被害を被るオン/オフ比も係数の5～10増加し、閾値は $0 \text{ V} \sim 4 \text{ V}$ の範囲であった。

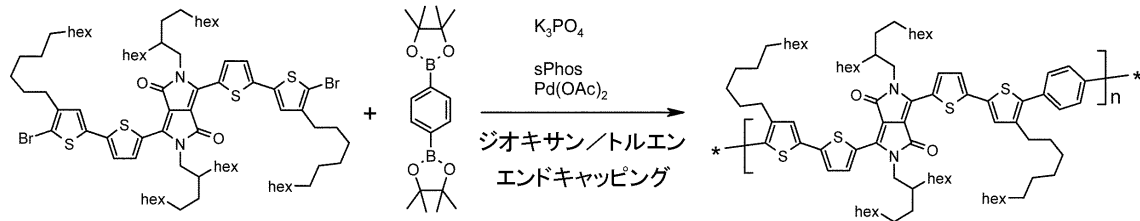
【0299】

実施例5

【0300】

【化81】

10



【0301】

三首フラスコにおいて、トルエン 60 ml 、ジオキサン 20 ml 及び水 10 ml 中の 7.5 g 、1,4-ベンゼンジボロン酸ビス(ピナコール)エステル 1.185 g 、 K_3PO_4 3.773 g 、sPhos (2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2,6-ジメトキシピフェニル) 88.5 mg 及び酢酸パラジウム 80.6 mg の脱気溶液を 90°C の加熱し、一晚激しく撹拌した。次いで過剰量のプロモベンゼンを加え、同じ雰囲気下で2時間後、次いで過剰量のフェニルボロン酸ピナコールエステルを加えて、ポリマーをエンドキャップした。2時間後、エンドキャッピングを完了させるために、水中 NaCN (1重量%) 100 mL を加え、混合物を 90°C で3時間撹拌した。有機相を抽出し、メタノールに沈殿させた。残渣をトルエンに再溶解し、 NaCN 処理に再び付し、有機相をメタノールに沈殿させた。残渣を、アセトン及び Et_2O を使用するsoxhlet抽出により精製し、次いでポリマーを CHCl_3 で抽出して、紫色の繊維 2.5 g を得た。

20

$M_w = 27000$

30

Pd含有量 = 30 ppm

溶解度 = CHCl_3 トルエン中1重量%

【0302】

光物性

【0303】

高温クロロベンゼン溶液により作製し、異なる温度でアニールし、ガラス基板にスピンコーティングした膜のUV:

【表5】

アニーリング条件	UV/可視吸収
室温	630 nm, 680 nm

40

【0304】

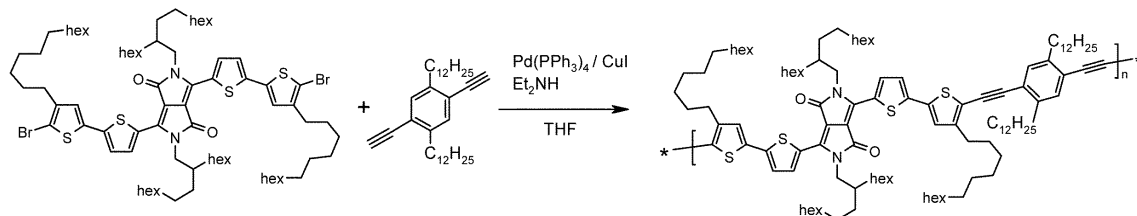
680 nm のバンドは、強力な凝集作用に起因した。

【0305】

実施例6

【0306】

【化 8 2】



【 0 3 0 7】

乾燥し、窒素でフラッシュしたフラスコ中で、7 1 g、Pd(PPh₃)₄ (10 mol %) 82 mg及びヨウ化銅 (10 mol %) 13.5 mgをジエチルアミン (0.85 ml) 及び THF (2 ml) に溶解した。次いでフラスコを真空下に置き、窒素でフラッシュし、これを3回繰り返した。次いでジアセチレン誘導体 328 mgを加え、フラスコを窒素下で密封し、85 ℃までに加熱し、一晚撹拌した。反応混合物をCHCl₃ 50 mlに溶解し、MeOH 500 mlで粉砕し、濾過した。この動作を1回繰り返した。次いで固体を、MeOH、アセトン及びヘプタンを使用するsoxhlet抽出により精製し、次いでポリマーをCHCl₃で抽出して、紫色の繊維0.5 g (M_w = 38000 ; 溶解度 = CHCl₃ 中0.5重量%)を得た。

【 0 3 0 8】

光物性

【 0 3 0 9】

高温クロロベンゼン溶液により作製し、異なる温度でアニールし、ガラス基板にスピニングした膜のUV：

【表 6】

アニーリング条件	UV／可視吸収
室温	650 nm, 700 nm

【 0 3 1 0】

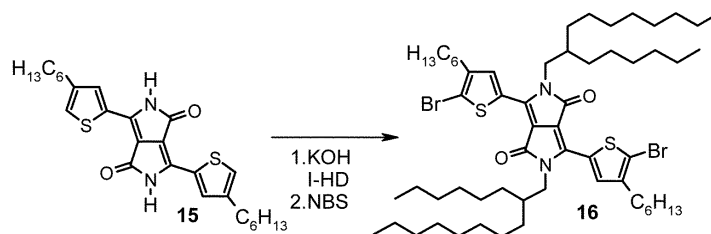
700 nmのバンドは、強力な凝集作用に起因した。

【 0 3 1 1】

実施例 7

【 0 3 1 2】

【化 8 3】



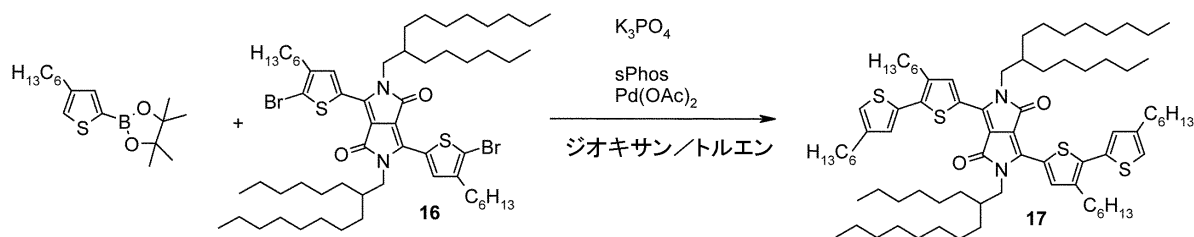
【 0 3 1 3】

a) N - メチル - ピロリドン (NMP) 200 ml中のDPP 15 17.3 g、KOH (水5 mlに溶解) 8.18 g及び1 - ヨード - 2 - ヘキシル - デシル 52 gの溶液を、140 ℃に6時間加熱した。混合物を室温に冷却し、濾過した。プレスケーキをメタノールで洗浄し、次いでジクロロメタンに溶解し、DMSOに沈殿させた。沈殿物を濾過し、乾燥した。沈殿物9.5 gをヘキサン160 mlに溶解し、次いで2当量のN - プロモスクシンイミドを少量ずつ加えた。この反応混合物に、過塩素酸 (水中70%) 0.75 mlを加えた。反応が完了した後、混合物を水で洗浄した。有機相を抽出し、乾燥し、濃縮した。

次いで化合物を、ジクロロメタンに溶解し、メタノールに沈殿させることにより精製して、紫色の粉末のDPP16 9.4 gを得た。

【0314】

【化84】



10

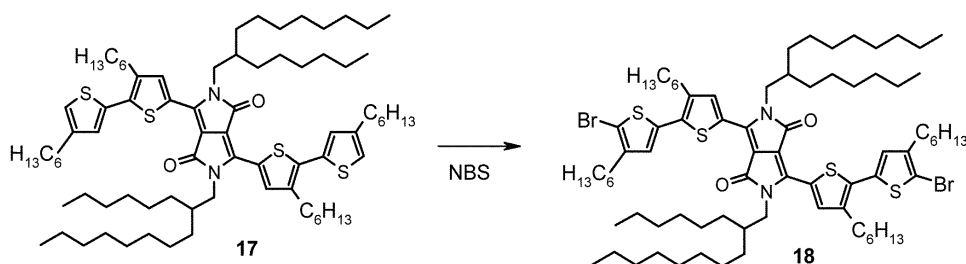
【0315】

b) 三首フラスコにおいて、トルエン30ml、ジオキサン30ml及び水18ml中の16 5g、4-ヘキシルチオフェン-2-ボロン酸ビス(ピナコール)エステル2.46g、 $K_3PO_4 \cdot H_2O$ 5.64g、sPhos(2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2,6-ジメトキシピフェニル)114mg及び酢酸パラジウム52.2mgの脱気溶液を90 に加熱し、一晚激しく撹拌した。反応混合物を水で洗浄し、乾燥し、濃縮した。残渣をジクロロメタンに溶解し、メタノールに沈殿させて、青色の固体のDPP17 5.67gを得た。

20

【0316】

【化85】



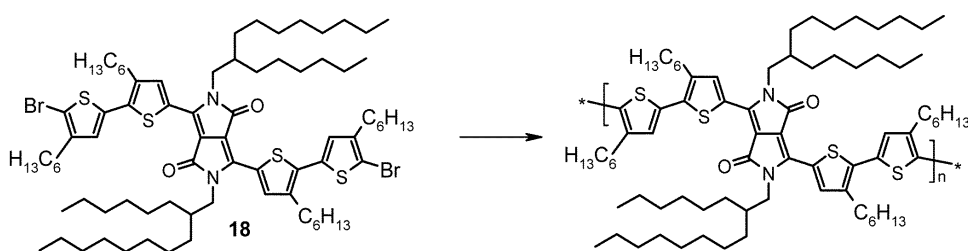
30

【0317】

c) DPP誘導体17 4gの溶液をヘキサン100mlに溶解し、次いで過塩素酸(水中70%)0.5ml及び2当量のN-プロモスクシンイミドを少量ずつ加えた。反応が完了した後、混合物を水で洗浄した。有機相を抽出し、乾燥し、濃縮し、メタノールで沈殿させた。沈殿物を濾過し、メタノールですすいで、青色の固体のDPP18 3.9gを得た。

【0318】

【化86】



40

【0319】

d) シュレンク管中で、トルエン30ml中の $Ni(COD)_2$ 600mg及びピピリジン420mgの溶液を15分間脱気した。対応する二臭素化モノマー18 2gをこの溶液に加え、次いで混合物を80 に加熱し、一晚激しく撹拌した。溶液を、1/1/1メ

50

タノール／HCl／アセトン混合物100mlに注ぎ、1時間撹拌した。次いで沈殿物を濾過し、CHCl₃に溶解し、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)四ナトリウム塩の水溶液により、60℃で更に1時間激しく撹拌した。有機相を水で洗浄し、濃縮し、メタノールに沈殿させた。残渣を、ペンタンを使用するsoxhlet抽出により精製し、次いでポリマーをシクロヘキサンで抽出して、紫色の繊維500mg($M_w = 83,000$)を得た。

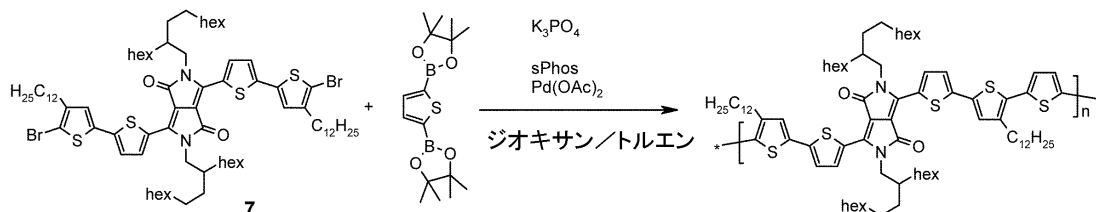
【0320】

実施例8

【0321】

【化87】

10



【0322】

三首フラスコにおいて、トルエン10ml、ジオキサン10ml及び水6ml中の7 2g、2,5-チオフェンボロン酸ビス(ピナコール)エステル0.477g、K₃PO₄ 1.74g、sPhos(2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2,6-ジメトキシビフェニル)35mg及び酢酸パラジウム16mgの脱気溶液を90℃に加熱し、一晚激しく撹拌した。有機相を抽出し、メタノールに沈殿させた。残渣を、アセトン及びペンタンを使用するsoxhlet抽出により精製し、次いでポリマーをシクロヘキサンで抽出して、紫色の繊維0.3g($M_w = 16000$)を得た。

20

【0323】

適用例8 - DPPポリマーに基づいた電界効果トランジスタ

a) 実験:

実施例1で得られたポリマーの代わりに、実施例8で得られたポリマーを使用する以外は、適用例1aを繰り返した。

30

【0324】

b) トランジスタの性能:

薄膜トランジスタは、明確なp型トランジスタの動作を示した。飽和伝達特性の線形適合から平方根まで、0.029cm²/Vsまでの電界効果移動度を決定することができた。このトランジスタは、約0V～3Vの閾値電圧を示した。このトランジスタは、およそ10⁴の適正なオン/オフ電流比を示した。

【0325】

比較例1 - DPPポリマーに基づいた電界効果トランジスタ

a) 実験:

実施例1で得られたポリマーの代わりに、WO2005049695の実施例12で得られたポリマーを使用する以外は、適用例1aを繰り返した。

40

【0326】

b) トランジスタの性能:

薄膜トランジスタは、極めて劣ったトランジスタ性能を示した(ほとんど測定不可能であった)。飽和伝達特性の線形適合から平方根まで、最大1.1×10⁻⁸cm²/Vsの電界効果移動度を決定することができた。このトランジスタは、約3.5Vの閾値電圧を示した。このトランジスタは、極めて劣ったオン/オフ電流比を示し、最大10³(平均値55)であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 7 D 487/04 (2006.01) H 0 5 B 33/22 D
 C 0 7 D 487/04 1 3 7

- (72)発明者 テュルビズ, マシュー・ジェ・エール
 フランス国、エフ - 6 8 1 7 0 リクスハイム、リュ・ドゥ・フランシュ・コンテ 1 4
- (72)発明者 ヤンセン, ルネ・アルベール・ヨハン
 オランダ国、エヌエル - 5 5 9 1 エヌエス・ヘーゼ、デ・マンデンマケル 7
- (72)発明者 ウィンク, マルティヌス・マリア
 オランダ国、エヌエル - 5 0 3 7 エーサー・ティルバルフ、ブラッターンストラート 8
- (72)発明者 キルナー, ハンス・イェルク
 スイス国、ツェーハー - 4 1 3 3 ブラッテルン、ヴァルテンベルクシュトラーセ 3 5
- (72)発明者 デュッゲリ, マティアス
 スイス国、ツェーハー - 4 0 5 3 バーゼル、ファルケンシュタイナーシュトラーセ 5
- (72)発明者 ティーケ, ベルント
 ドイツ国、5 0 3 2 1 ブリュール、ペータースベルクシュトラーセ 1 2
- (72)発明者 チュウ, ユ
 ドイツ国、5 0 9 3 7 ケルン、ニコラスシュトラーセ 5 6 - 5 8

審査官 岩田 行剛

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 5 / 0 4 9 6 9 5 (W O , A 1)
 特表 2 0 0 7 - 5 1 6 3 1 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 0 9 8 0 5 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 2 6 9 6 9 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
 C 0 8 G 6 1 / 1 2
 C 0 7 D 4 8 7 / 0 4
 H 0 1 L 5 1 / 0 5
 H 0 1 L 5 1 / 3 0
 H 0 1 L 5 1 / 4 2
 H 0 1 L 5 1 / 5 0