

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5801322号

(P5801322)

(45) 発行日 平成27年10月28日 (2015. 10. 28)

(24) 登録日 平成27年9月4日 (2015. 9. 4)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 61/12 (2006. 01)

C O 8 G 61/12

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 9 0

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

H O 1 L 51/46 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 B

H O 5 B 33/22 D

請求項の数 14 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-552262 (P2012-552262)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月22日 (2010. 12. 22)
 (65) 公表番号 特表2013-519739 (P2013-519739A)
 (43) 公表日 平成25年5月30日 (2013. 5. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/007887
 (87) 国際公開番号 W02011/098113
 (87) 国際公開日 平成23年8月18日 (2011. 8. 18)
 審査請求日 平成25年12月20日 (2013. 12. 20)
 (31) 優先権主張番号 10001528.8
 (32) 優先日 平成22年2月15日 (2010. 2. 15)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 591032596

メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
 ト ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschrae
 nkter Haftung
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
 ルムシュタット フランクフルター シュ
 トラーセ 250
 Frankfurter Str. 25
 O, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany

(74) 代理人 100106297

弁理士 伊藤 克博

最終頁に続く

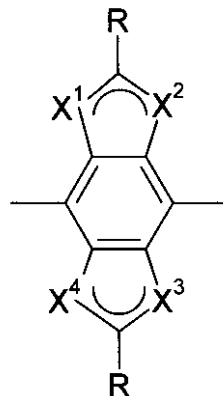
(54) 【発明の名称】 半導体ポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 種類以上の同一または異なる式 I の繰返単位を含む共役ポリマー。

【化 1】



I

10

(式中、

X¹ および X³ は、S を表し、X² および X⁴ は、CH を表し、R は、それぞれの出現において同一または異なって、-CO-R^y または -COO-R

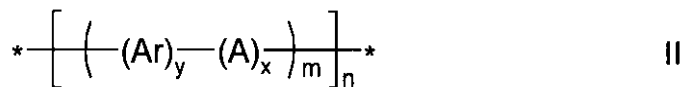
20

^yであり、ただし、R^yは1～30個のC原子を有する第1級アルキル、3～30個のC原子を有する第2級アルキル、または、4～30個のC原子を有する第3級アルキルであり、これらの全ての基において、1個以上のH原子はFで置き換えられていてもよい。）

【請求項2】

式Iより選択される請求項1に記載のポリマー。

【化2】



10

(式中、

Aは、それぞれの出現において同一または異なって、請求項1において定義される通りの式Iの繰返単位であり、

Arは、それぞれの出現において同一または異なって、置換されていてもよいアリーレンまたはヘテロアリーレンであり、

mは、それぞれの出現において同一または異なって、1、2または3であり、

xは、それぞれの出現において同一または異なって、0または1であり、ただし、少なくとも1個のサブ単位((Ar)_y - (A)_x)において、xは1であり、

yは、それぞれの出現において同一または異なって、0または1であり、

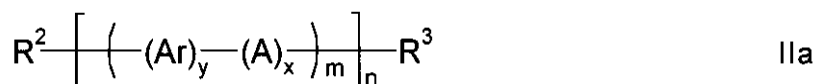
nは、1より大きい整数である。)

20

【請求項3】

式IIaより選択される請求項2に記載のポリマー。

【化3】



(式中、

A、Ar、m、n、xおよびyは請求項1および2の意味を有し、

基AおよびAr中に存在するベンゼン環は、1個以上の基R¹で置換されていてもよく

30

、
R¹は、それぞれの出現において同一または異なって、H、ハロゲン、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、置換されていてもよいシリル、1～40個のC原子を有するカルビルまたはヒドロカルビル(該基は置換されていてもよく、1個以上のヘテロ原子を含んでいてもよい。)、または、P-Spであり、

R⁰およびR⁰⁰は、それぞれ互いに独立に、H、または、置換されていてもよく、1個以上のヘテロ原子を含んでいてもよいカルビルまたはヒドロカルビルであり、

X⁰は、ハロゲンであり、

40

Pは、重合性基であり、

Spは、スペーサー基または単結合であり、

R²およびR³は、それぞれ互いに独立に、Cl、Br、I、O-トシレート、O-トリフレート、O-メシレート、O-ノナフレート、-SiMe₂F、-SiMeF₂、-O-SO₂Z¹、-B(OZ²)₂、-CZ³=C(Z³)₂、-C≡CHおよび-Sn(Z⁴)₃から成る群より選択され、ただし、Z¹～Z⁴はアルキルおよびアリール(それぞれは置換されていてもよく、また、2個の基Z²は環状基を形成していてもよい。)から成る群より選択される。)

【請求項4】

Arは、セレンフェン-2,5-ジイル、チオフェン-2,5-ジイル、チエノ[3,

50

2 - b] チオフェン - 2 , 5 - ジイル、チエノ [2 , 3 - b] チオフェン - 2 , 5 - ジイル、セレノフェノ [3 , 2 - b] セレノフェン - 2 , 5 - ジイル、セレノフェノ [2 , 3 - b] セレノフェン - 2 , 5 - ジイル、セレノフェノ [3 , 2 - b] チオフェン - 2 , 5 - ジイル、セレノフェノ [2 , 3 - b] チオフェン - 2 , 5 - ジイル、ベンゾ [1 , 2 - b : 4 , 5 - b '] ジチオフェン - 2 , 6 - ジイル、2 , 2 - ジチオフェン、2 , 2 - ジセレノフェン、ジチエノ [3 , 2 - b : 2 ' , 3 ' - d] シロール - 5 , 5 - ジイル、4 H - シクロペンタ [2 , 1 - b : 3 , 4 - b '] ジチオフェン - 2 , 6 - ジイル、2 , 7 - ジ - チエン - 2 - イル - カルバゾール、2 , 7 - ジ - チエン - 2 - イル - フルオレン、インダセノ [1 , 2 - b : 5 , 6 - b '] ジチオフェン - 2 , 7 - ジイル、ベンゾ [1 " , 2 " : 4 , 5 ; 4 " , 5 " : 4 ' , 5 '] ビス (シロロ [3 , 2 - b : 3 ' , 2 ' - b '] チオフェン) - 2 , 7 - ジイル、2 , 7 - ジ - チエン - 2 - イル - インダセノ [1 , 2 - b : 5 , 6 - b '] ジチオフェン、2 , 7 - ジ - チエン - 2 - イル - ベンゾ [1 " , 2 " : 4 , 5 ; 4 " , 5 " : 4 ' , 5 '] ビス (シロロ [3 , 2 - b : 3 ' , 2 ' - b '] チオフェン) - 2 , 7 - ジイル、2 , 7 - ジ - チエン - 2 - イル - フェナントロ [1 , 10 , 9 , 8 - c , d , e , f , g] カルバゾール、4 , 7 - ジ - チエン - 2 - イル - ベンゾ [1 , 2 , 3] チアジアゾール、4 , 7 - ジ - チエン - 2 - イル - ベンゾ [1 , 2 , 3] セレナジアゾール、3 , 4 - ジフルオロチオフェン - 2 , 5 - ジイル、2 , 5 - ジ - チエン - 2 - イル - チエノ [3 , 4 - b] ピラジン、5 , 8 - ジ - チエン - 2 - イル - キノキサリン、チエノ [3 , 4 - b] チオフェン - 4 , 6 - ジイル、4 , 6 - ジ - チエン - 2 - イル - チエノ [3 , 4 - b] チオフェン、チエノ [3 , 4 - b] チオフェン - 6 , 4 - ジイル、6 , 4 - ジ - チエン - 2 - イル - チエノ [3 , 4 - b] チオフェン、3 , 6 - ジ - チエン - 2 - イル - ピロロ [3 , 4 - c] ピロール - 1 , 4 - ジオンから成る群より選択され、該基の全ては無置換であるか、請求項 1 において定義される通りの R または R¹ で一置換または多置換されている請求項 2 または 3 に記載のポリマー。

【請求項 5】

R¹ は、それぞれの出現において同一または異なって、H、ハロゲン、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、置換されていてもよいシリル、1 ~ 40 個の C 原子を有するカルビルまたはヒドロカルビル (該基は置換されていてもよく、1 個以上のヘテロ原子を含んでいてもよい。) であり、

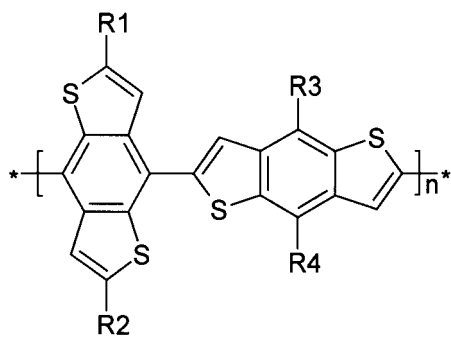
X⁰ は、ハロゲンであり、

R⁰ および R⁰⁰ は、それぞれ互いに独立に、H、または、置換されていてもよく、1 個以上のヘテロ原子を含んでいてもよいカルビルまたはヒドロカルビルである請求項 3 または 4 に記載のポリマー。

【請求項 6】

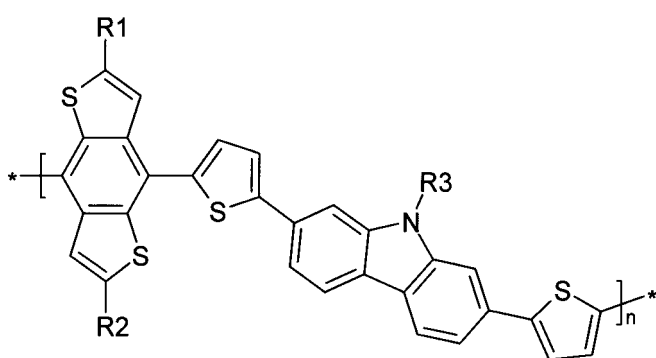
以下のサブ式より選択される請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

【化 4】



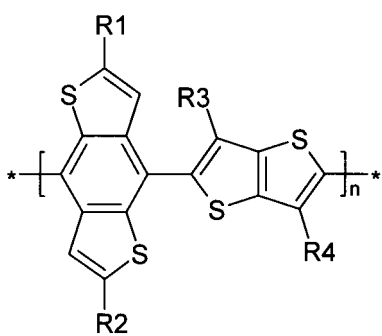
II1

10



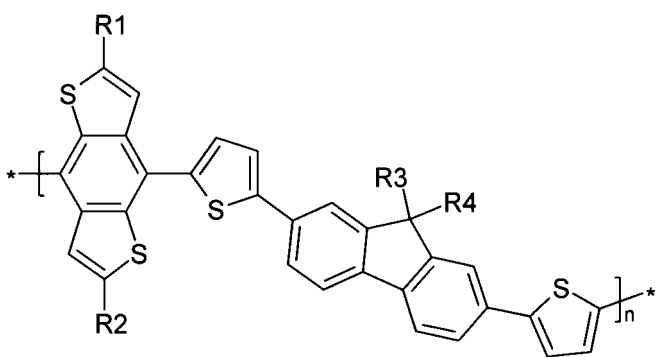
II2

20



II3

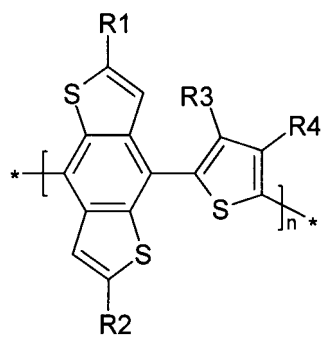
30



II4

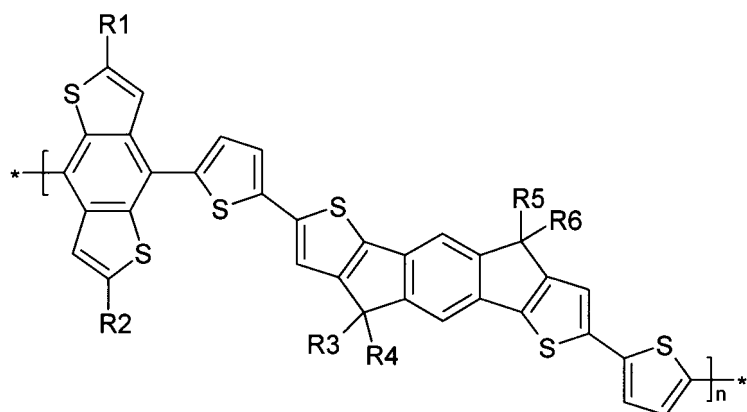
40

【化 5】



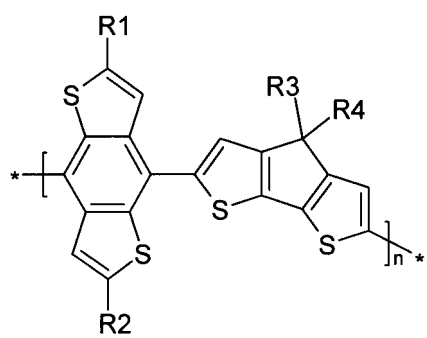
II5

10



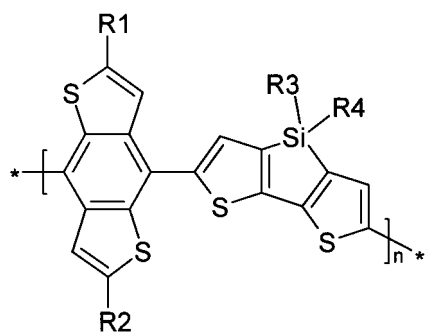
II6

20



II7

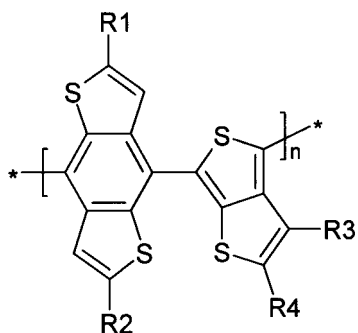
30



II8

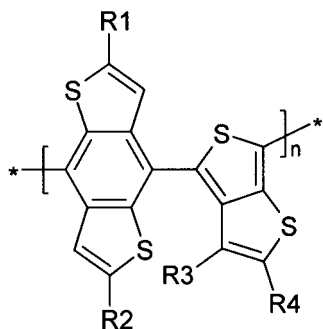
40

【化 6】



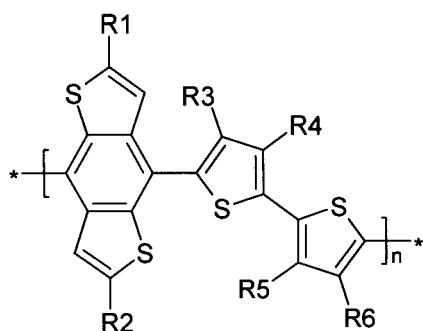
II9

10



II10

20



II11

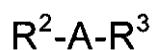
30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ互いに独立に、式 I において与えられる通りの R の意味の 1 つを有する。)

【請求項 7】

式 I a のモノマー。

【化 7】



Ia

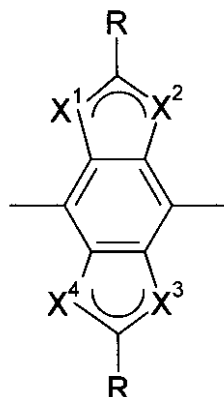
(式中、

R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立に、Cl、Br、I、O - トシレート、O - トリフレート、O - メシレート、O - ノナフレート、 $-\text{SiMe}_2\text{F}$ 、 $-\text{SiMeF}_2$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ 、 $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^3)_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ および $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$ から成る群より選択され、ただし、 $\text{Z}^1 \sim \text{Z}^4$ はアルキルおよびアリール (それぞれは置換されていてもよく、また、2 個の基 Z^2 は環状基を形成していてもよい。) から成る群より選択され、

A は、以下に定義される通りの式 I の単位である。)

40

【化 8】



I

10

(式中、

 X^1 および X^3 は、S を表し、 X^2 および X^4 は、CH を表し、

R は、それぞれの出現において同一または異なって、 $-CO-R^y$ または $-COO-R^y$ であり、ただし、 R^y は 1 ~ 30 個の C 原子を有する第 1 級アルキル、3 ~ 30 個の C 原子を有する第 2 級アルキル、または、4 ~ 30 個の C 原子を有する第 3 級アルキルであり、これらの全ての基において、1 個以上の H 原子は F で置き換えられていてもよい。) 20

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の 1 種類以上のポリマーと、1 種類以上の追加のポリマーとを含み、ただし、これらの追加のポリマーは、半導体性、電荷輸送、ホールノ電子輸送、ホールノ電子プロッキング、導電性、光導電性または発光特性を有するポリマーより選択されるポリマーブレンド。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 および 8 のいずれか 1 項に記載の 1 種類以上のポリマーまたはポリマーブレンドと、有機溶媒より選択される 1 種類以上の溶媒とを含む配合物。

【請求項 10】

光学的、電気光学的、電子的、エレクトロルミネセントまたはフォトルミネセント部品または装置における、電荷輸送、半導体、導電性、光導電性または発光材料としての、請求項 1 ~ 6、8 および 9 のいずれか 1 項に記載のポリマー、ポリマーブレンドまたは配合物の使用。 30

【請求項 11】

請求項 1 ~ 6、8 および 9 のいずれか 1 項に記載の 1 種類以上のポリマー、ポリマーブレンドまたは配合物を含む光学的、電気光学的または電子的部品または装置。

【請求項 12】

有機電界効果トランジスタ (OFET: organic field effect transistor)、薄膜トランジスタ (TFT: thin film transistor)、集積回路 (IC: integrated circuit)、論理回路、キャパシタ、無線識別 (RFID: radio frequency identification) タグ、装置または部品、有機発光ダイオード (OLED: organic light emitting diode)、有機発光トランジスタ (OLET: organic light emitting transistor)、フラットパネルディスプレイ、ディスプレイのバックライト、有機光起電装置 (OPV: organic photovoltaic)、ソーラーセル、レーザーダイオード、光導電体、光検出器、電子写真装置、電子写真記録装置、有機記憶装置、センサー装置、ポリマー発光ダイオード (PLED: polymer light emitting diode) における電荷注入層、電荷輸送層または中間層、ショットキーダイオード、平坦化層、帯電防止フィルム、ポリマー電解質膜 (PEM: polymer electrolyte 40 50

membrane)、導電性基板、導電性パターン、電池における電極材料、配向層、バイオセンサー、バイオチップ、セキュリティーマーキング、セキュリティー装置、および、DNA配列を検出および区別するための部品または装置から成る群より選択されることを特徴とする請求項11に記載の部品または装置。

【請求項13】

O F E Tまたはバルクヘテロ接合O P V装置である請求項11または12に記載の部品または装置。

【請求項14】

アリール-アリールカップリング反応において、請求項7に記載の1種類以上のモノマーを、それぞれ互いと、および/または、下式の1種類以上のモノマーとカップリングすることによって請求項1～6のいずれか1項に記載のポリマーを調製する方法。

10

【化9】



(式中、 R^2 、 R^3 およびArは、請求項3または4で定義される通りである。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ベンゾジチオフエンまたはその誘導体を基礎とする繰返単位を含有する新規なポリマーと、ポリマーを調製するためのモノマーおよび方法と、有機電子(O E : organic electronic)装置、特に、有機光起電(OP V : organic photovoltaic)装置における半導体としてのポリマーの使用と、これらのポリマーを含むO EおよびO P V装置とに関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、電子用途のためにポリマーを使用することについて、益々興味を持たれるようになってきた。重要な特定用途の1つは有機光起電(OP V : organic photovoltaic)である。スピンキャストリング、浸漬コーティングまたはインクジェット印刷などの溶液プロセス技術によって装置を製造できるため、O P Vにおいてポリマーを使用することが見出されてきた。無機薄膜装置を作製するために使用される蒸着技術と比較すれば、より安価に、より大規模に溶液プロセスを行うことができる。現在、ポリマー系光起電装置は7%までの効率を達成している。

30

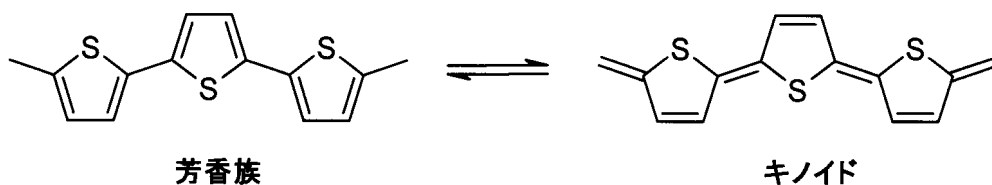
【0003】

ポリマー系光起電装置において最も高い効率を達成している一群のポリマーは、高いキノイドの寄与(quino idal contribution)を有する単位を基礎とする。ポリ(チオフエン)は、例えば、下に示す通り、芳香族およびキノイドの両者の寄与を有する。

【0004】

【化1】

40



キノイド構造は隣接する環の間の捻れを減少させ、結果として、より平面的なポリマー主鎖が得られ、有効共役長の延長に至る。共役ポリマーにおいては、一般に、共役長が増加し、結果として、バンドギャップが減少し、より高い程度の入射光の吸収がもたらされることが観察されている。

50

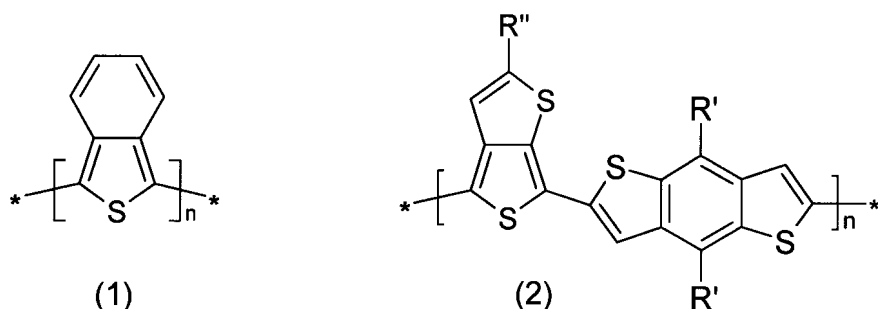
【 0 0 0 5 】

キノイド状態は、芳香環をチオフェン主鎖に縮合することで安定化できる。縮合環は、主鎖がキノイド状態にある場合にのみ完全に芳香族である。これは、ポリマーがキノイド状態になることを強く希求していることを意味する。先行する研究によれば、下に示すポリ(イソチアナフテン)(1)[J. Roncali, Chem. Rev., 1997年、97巻、173頁(非特許文献1)参照]などにおいてベンゾ縮合チオフェンを使用するか、下に示すポリ(チエノ[3,4-b]チオフェン-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン)(2)(ただし、R'はオクチルオキシ基であり、R''はドデシルオキシカルボニル基である。)[Y. Liang; Y. Wu; D. Feng; S.-T. Tsai; H.-J. Son; G. Li; L. Yu, J. Am. Chem. Soc., 2009年、131巻(1号)、56~57頁(非特許文献2)参照]などにおいてチエノ[3,4-b]チオフェンを使用することで、バンドギャップを減少できることが示されてきた。

10

【 0 0 0 6 】

【化2】



20

しかしながら、可溶化官能基が欠如しているため、化学的または電気化学的に調製されたに関わらず、ポリ(イソチアナフテン)(1)は不溶性であるという難点を有する。J. Roncali, Chem. Rev., 1997年、97巻、173頁(非特許文献1)においては、可溶性のアルキル化されたポリ(イソチアナフテン)も議論されているが、本発明または同様の材料の半導体特性、または、本発明または同様のポリマーがOPV装置における使用に適し得る示唆はない。

30

【 0 0 0 7 】

ポリ(チエノ[3,4-b]チオフェン-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン)(2)などのベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン単位(以降、「BDT」とも言う)を基礎とするポリマーに関しては、通常に用いられる通りのポリマーの重合方法について、これらのポリマーは特定の欠点を有している。

【 0 0 0 8 】

通常、そのようなポリマーは、モノマー単位の有機金属触媒アリアル-アリアルカップリング反応によって合成される。典型的に使用されるカップリング反応としては、例えば、反応性ハロゲン化物基によるモノマーの山本カップリング(例えば、Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z. H.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S.; Kubota, K. *Macromolecules* 1992年、25巻、1214~1223頁(非特許文献3)およびYamamoto, T.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2007年、129巻、2224~2225頁(非特許文献4)参照)、反応性ハロゲン化物および/またはボロン酸またはボロン酸エステル基によるモノマーの鈴木カップリング(例えば、Schluter, A. D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001年、39巻、1533~1556頁(非特許文献5)参照)、または、反応性有機スズ基によるモノマーのスティルカップリング(例えば、Bao, Z.; Chan, W. K.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1995年、117巻、12426~1

40

50

2435頁（非特許文献6）参照）が挙げられる。

【0009】

しかしながら、鈴木カップリング反応を経由して、チエノ[3,4-b]チオフェン-2,6-ジイルなどのチオフェンを含むモノマー（ただし、チオフェン環は、ボロン酸またはボロン酸エステル基で官能化されている。）よりポリマーを調製する場合、脱ホウ素化と呼ばれる望ましくない副反応が、かなりの程度で起こり得る（M. Jayakannan, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, *Macromolecules*, 2001年、34巻、5386頁（非特許文献7）参照）。脱ホウ素化のために重合が早期に停止し、必須の物理的特性を欠く低分子量のポリマー鎖が形成される。一方、上の（2）などのポリマーを調製するために文献において報告されたス

10

【0010】

従って、特に、大量生産に適する方法で容易に合成され、良好な構造的組織およびフィルム形成特性を示し、良好な電子的特性、特に、高い電荷キャリア移動度、良好な加工性、特に、有機溶媒における高い溶解性、および、空気中における高い安定性を示す有機半導体（OSC: organic semiconducting）材料に対する要求が依然としてある。特に、OPVセルにおいて使用するためには、低いバンドギャップを有し、光活性層による改良された集光性が可能となり、より高いセル効率に至り得るOSC材料に対する要求がある。

20

【0011】

有機半導体材料として使用するため、上記の通りの先行技術の材料の欠点を有しておらず、特に、大量生産に適する方法で容易に合成され、特に、良好な加工性、高い安定性、有機溶媒における良好な溶解性、高い電荷キャリア移動度および低いバンドギャップを示す化合物を提供することが本発明の目的であった。本発明のもう一つの目的は、専門家が入手可能なOSC材料の蓄積を広げることであった。本発明の他の目的は、以下の詳細な記載より、専門家には直ちに明らかである。

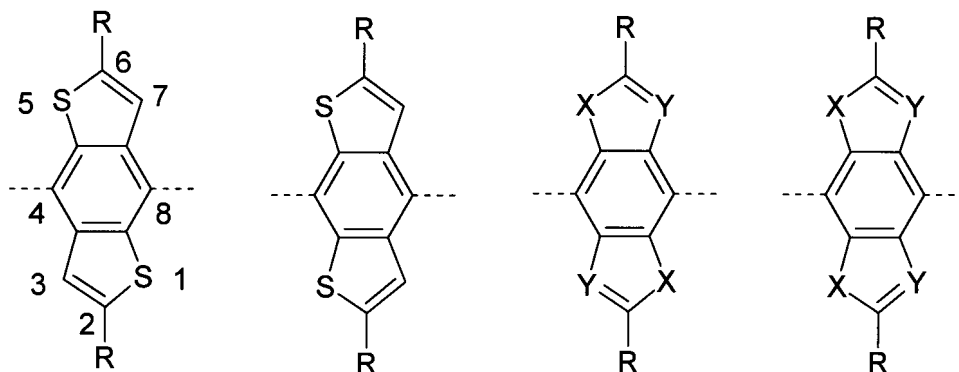
【0012】

本発明の発明者らは、以降に記載される通りの共役半導体ポリマーを提供することで、これらの目的を達成できることを見出した。これらのポリマーは、ベンゼン核上に2個のチオフェン単位を導入することで形成され、4,8-ベンゾ[1,2-b;4,5-b']ジチオフェン（4,8-BDT）（これは、2および6位に追加の可溶化基Rを有する。）またはその誘導体または異性体を与える基を基礎とするアクセプター単位を含む。

30

【0013】

【化3】



40

式中、Xは、S、SeまたはOであり、Yは、CH、CR'またはN'であり、Rは、例えば、アルキル、アルキルカルボニルまたはアルキルオキシカルボニルであり、R'は、例えば、アルキルである。

【0014】

50

本発明において使用する通り、4, 8-BDTモノマー単位のアリール-アリールカップリングでポリマーを調製する場合、カップリング反応はBDTモノマーのベンゼン環上で起き、2, 6-BDTのように、チオフェン環上では起きない。このため、2, 6-BDTモノマーの鈴木カップリングにおいて観察される上述の問題が低減されるか、回避せられると期待される。また、毒性が高い有機スズ剤による鈴木カップリングの使用も回避できる。従って、本発明のモノマーおよびポリマーは大規模な生産に特に適する。同時に、本発明のモノマーおよびポリマーは、良好な加工性、有機溶媒にける高い溶解性、低いバンドギャップおよび高い電荷キャリア移動度を示し、よって、有機電子OE装置、特に、OPV装置にとって有望な材料である。

【0015】

M. Pomerantz, J. Wang, S. Seong, K. P. Starkey, L. Nguyen, D. S. Marynick, *Macromolecules*, 1994年、27巻、7478~74853頁(非特許文献8)には、可溶性前駆体で調製され、次いで、薄膜として熱的に不溶性共役ポリマーに転化されたベンゾ[1, 2-b:4, 5-b']ジチオフェン-4, 8-ジイルビニレンのポリマーが報告されている。しかしながら、最終的に得られたポリマーは不溶性だと報告された。また、置換ベンゾ[1, 2-b:4, 5-b']ジチオフェン単位が半導体ポリマーにおいて有望な性能を示すか、OPVで使用するためのコポリマーにおけるアクセプター単位として有用であろうことを示唆する報告もない。加えて、モノマー単位のアリール-アリールカップリング反応でポリマーを調製することや、これらの反応に関連する潜在的な問題や、どのようにして、これらの問題を克服するかについての可能な方法についても示唆はない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1997年、97巻、173頁

【非特許文献2】1, 2-b:4, 5-b'ジチオフェン)(2)[Y. Liang; Y. Wu; D. Feng; S.-T. Tsai; H.-J. Son; G. Li; L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009年、131巻(1号)、56~57頁

【非特許文献3】Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z. H.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S.; Kubota, K. *Macromolecules* 1992年、25巻、1214~1223頁

【非特許文献4】Yamamoto, T.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2007年、129巻、2224~2225頁

【非特許文献5】Schluter, A. D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001年、39巻、1533~1556頁

【非特許文献6】Bao, Z.; Chan, W. K.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1995年、117巻、12426~12435頁

【非特許文献7】M. Jayakannan, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, *Macromolecules*, 2001年、34巻、5386頁

【非特許文献8】M. Pomerantz, J. Wang, S. Seong, K. P. Starkey, L. Nguyen, D. S. Marynick, *Macromolecules*, 1994年、27巻、7478~74853頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明によるポリマーは良好な加工性および溶解性を有し、同時に、高い電荷キャリア移動度、低いバンドギャップおよび高い酸化安定性を示すため、本発明によるポリマーは

、電子的装置、特に、OPVセルにおいてOSC材料としての使用に適することが見出された。

【0018】

特に、本発明による繰返単位は、特に、バルクヘテロ接合(BHJ: bulk heterojunction) OPV装置における使用のため、ドナー-アクセプターポリマーにおけるアクセプター単位として適することが見出された。

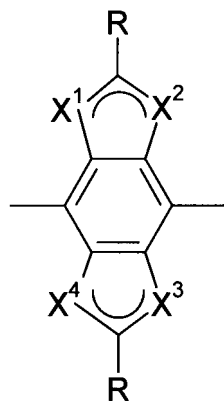
【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は、1種類以上の同一または異なる式Iの繰返単位を含む共役ポリマーに関する。

【0020】

【化4】



I

式中、

X^1 および X^2 の一方は、S、Se および O より選択され、他方は、CH、 CR^x および N より選択され、

X^3 および X^4 の一方は、S、Se および O より選択され、他方は、CH、 CR^x および N より選択され、

R は、それぞれの出現において同一または異なって、1～35個のC原子を有する直鎖状、分岐状または環状のアルキル(ただし、1個以上の隣接していないC原子は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CR^0=CR^{00}$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく、ただし、1個以上のH原子は、F、Cl、Br、I または CN で置き換えられていてもよい。)を表すか、または、2～40個のC原子を有するアリール、ヘテロアリール、アリールオキシ、ヘテロアリールオキシ、アリールカルボニル、ヘテロアリールカルボニル、アリールカルボニルオキシ、ヘテロアリールカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニルまたはヘテロアリールオキシカルボニル(該基は無置換であるか、1個以上の非芳香族基 R^1 で置換されている。)を表し、

R^x は、それぞれの出現において同一または異なって、1～15個のC原子を有する直鎖状、分岐状または環状のアルキルであり、ただし、1個以上の隣接していないC原子は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CR^0=CR^{00}$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく、ただし、1個以上のH原子は、F、Cl、Br、I または CN で置き換えられていてもよく、

R^0 および R^{00} は、それぞれ互いに独立に、H、または、置換されていてもよく、1個以上のヘテロ原子を含んでいてもよいカルビルまたはヒドロカルビルであり、

R^1 は、それぞれの出現において同一または異なって、H、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X^0$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 、置換されていてもよいシリル、

10

20

30

40

50

1 ~ 40 個の C 原子を有するカルビルまたはヒドロカルビル（該基は置換されていてもよく、1 個以上のヘテロ原子を含んでいてもよい。）、または、P - S p - であり、

P は、重合性または架橋性基であり、

S p は、スペーサー基または単結合であり、

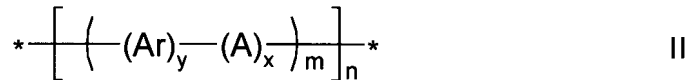
X⁰ は、ハロゲンである。

【0021】

本発明は、更に、式 I I の共役ポリマーに関する。

【0022】

【化5】



10

式中、

A は、それぞれの出現において同一または異なって、上および下に記載される通りの式 I の繰返単位であり、

A r は、それぞれの出現において同一または異なって、置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリールであり、

Y¹ および Y² は、それぞれ互いに独立に、H、F、Cl または CN であり、

m は、それぞれの出現において同一または異なって、1、2 または 3 であり、

20

x は、それぞれの出現において同一または異なって、0 または 1 であり、ただし、少なくとも 1 個のサブ単位（(A r)_y - (A)_x）において、x は 1 であり、

y は、それぞれの出現において同一または異なって、0 または 1 であり、

n は、1 より大きい整数である。

【0023】

本発明は、更に、上および下に記載される通りのポリマーの調製に適しており、式 I の単位を含有するモノマーに関する。

【0024】

本発明は、更に、1 種類以上の本発明によるポリマーと、1 種類以上の追加のポリマーとを含むポリマーブレンドに関し、ただし、これらの追加のポリマーは、好ましくは、半導体性、電荷輸送、ホール/電子輸送、ホール/電子プロッキング、導電性、光導電性または発光特性を有するポリマーより選択される。

30

【0025】

本発明は、更に、1 種類以上の本発明によるポリマーまたはポリマーブレンドと、任意成分として、1 種類以上の溶媒（好ましくは、有機溶媒より選択される。）とを含む配合物に関する。

【0026】

本発明は、更に、光学的、電気光学的、電子的、エレクトロルミネセントまたはフォトルミネセント部品または装置における、電荷輸送、半導体、導電性、光導電性または発光材料としての、本発明によるポリマー、ポリマーブレンドおよび配合物の使用に関する。

40

【0027】

本発明は、更に、1 種類以上の本発明によるポリマー、配合物のポリマーブレンドを含む電荷輸送、半導体、導電性、光導電性または発光材料または成分に関する。

【0028】

本発明は、更に、1 種類以上の本発明によるポリマー、ポリマーブレンド、配合物、成分または材料を含む光学的、電気光学的または電子的部品または装置に関する。

【0029】

光学的、電気光学的、電子的、エレクトロルミネセントおよびフォトルミネセント部品または装置としては、限定することなく、有機電界効果トランジスタ（O F E T : o r g a n i c f i e l d e f f e c t t r a n s i s t o r）、薄膜トランジスタ（T

50

FT: thin film transistor)、集積回路(IC: integrated circuit)、論理回路、キャパシタ、無線識別(RFID: radio frequency identification)タグ、装置または部品、有機発光ダイオード(OLED: organic light emitting diode)、有機発光トランジスタ(OLET: organic light emitting transistor)、フラットパネルディスプレイ、ディスプレイのバックライト、有機光起電装置(OPV: organic photovoltaic)、ソーラーセル、レーザーダイオード、光導電体、光検出器、電子写真装置、電子写真記録装置、有機記憶装置、センサー装置、ポリマー発光ダイオード(PLED: polymer light emitting diode)における電荷注入層、電荷輸送層または中間層、有機プラズモン発光ダイオード(OPED: organic plasmon-emitting diode)、ショットキーダイオード、平坦化層、帯電防止フィルム、ポリマー電解質膜(PEM: polymer electrolyte membrane)、導電性基板、導電性パターン、電池における電極材料、配向層、バイオセンサー、バイオチップ、セキュリティマーキング、セキュリティ装置、および、DNA配列を検出および区別するための部品または装置が挙げられる。

10

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明による典型的で好ましいOPV装置を例示的および模式的に示す。

【図2】本発明による典型的で好ましい反転OPV装置を例示的および模式的に示す。

20

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明のモノマーおよびポリマーは合成が容易で、低いバンドギャップ、高い電荷キャリア移動度、有機溶媒における高い溶解性、装置製造プロセスのための良好な加工性、高い酸化安定性および電子装置における長い寿命などの幾つかの有利な特性を示す。

【0032】

加えて、本発明のモノマーおよびポリマーは、以下の有利な特性を示す。

【0033】

i) 式Iの繰返単位は、それ自身ポリマーの主鎖中に含有されている中央のベンゼン環に縮合されている2個の5員チオフェン環を含有している。このため、無置換のベンゼンと比較してキノイドの寄与が増加し、従って、結果として生じるポリマーのバンドギャップが低下し、結果として材料の光の生産性が改良される。

30

【0034】

ii) 末端チオフェンの位置において可溶化基を含有させるか、複数の可溶化基を含有するコモノマーによって、ポリマー中に溶解性を追加して導入できる。よって、2位および6位における置換基によって一般的な有機溶媒中でのポリマーの溶解性が増加し、材料を容易に溶液加工できる。

【0035】

iii) 式Iの単位は、その高いキノイドの寄与のために、良好なアクセプター単位であり、ドナー-アクセプターポリマー構造の調製には理想的である。これらのドナー-アクセプターポリマー構造によって、OPV用途のための低いバンドギャップのポリマーに至る。ベンゾ[1,2-b;4,5-b']ジチオフェン核を更に改変する、および/または、適切なコモノマー(1種類または多種類)と共重合することによって、電子的エネルギーの追加の微調節(HOMO/LUMOレベル)を達成でき、OPV用途のために有望な材料が利用可能となる。

40

【0036】

iv) 式Iの単位は固体状態における強力なパイ-パイスタッキングを可能とする平面構造であり、より高い電荷キャリア移動度という形で、より良好な電化輸送に至る。

【0037】

v) BDT単位の4位および8位に反応性官能基を追加することによって、例えば、文献

50

より既知の山本、鈴木またはスティル カップリング重合法を使用して、位置規則性のホモポリマーおよびコポリマーの調製が可能となる。位置規則性のポリマーは、非選択的な重合法を使用して合成された位置不規則な材料と比較して、固体状態において、より高い構造的秩序を有する。このため、OFETおよびOPV装置において、より高い程度の分子間秩序、従って、より高い電荷キャリア移動度を有するポリマーに至る。

【0038】

v i) ボロン酸エステルなどの反応性官能基をBDT単位内の4位および8位におけるベンゼン環上に配置することにより、鈴木カップリング法を使用して、位置規則性のコポリマーの調製が可能となる。ベンゼン環上にボロン酸エステル官能基があるビス(ポロネート)モノマーは、チオフェン環上にボロン酸エステル官能基があるもの(これは、一般に、低分子量のポリマーに至る。)よりも、加水分解および熱に対して安定な傾向にある[M. Jayakannan, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, *Macromolecules*, 2001年, 34巻, 5386頁参照]。このため、従って、毒性のないカップリング法を使用して、OFETおよびOPV用途のために要求される通りの、より高分子量のポリマーの調製を行え、スティル カップリング法において使用される毒性が高い有機スズ試薬の使用が回避されるであろう。

10

【0039】

v i i) 本発明のポリマーは改良された空気安定性を有し、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)を含有する装置と比較して、OPVバルクヘテロ接合装置における、より高い開放回路電位(V_{oc})を示す。

20

【0040】

v i i i) 本発明のポリマーにおいて、追加の電子供与性モノマーを含ませることにより、高い吸収係数で広いUV~可視光の吸収スペクトルを生じることができ、よって、OPVバルクヘテロ接合装置において、より大きな集光性に至る。

【0041】

一般に、用語「ポリマー」は高い相対分子量の分子を意味し、その構造は低い相対分子量の分子より実際または概念上で誘導される単位の複数の繰返しを本質的に含む(PAC、1996、68、2291)。一般に、用語「オリゴマー」は中程度の相対分子量の分子を意味し、その構造は、より低い相対分子量の分子より実際または概念上で誘導される少数の複数の単位を本質的に含む(PAC、1996、68、2291)。本発明による好ましい観点から、ポリマーは、1個より多い、好ましくは5個以上の繰返し単位を有する化合物を意味し、オリゴマーは、1個より多く、および10個未満、好ましくは5個未満の繰返し単位の化合物を意味する。

30

【0042】

用語「繰返し単位」および「モノマー単位」は構造上の繰返し単位(CRU: constitutional repeating unit)を意味し、規則的な巨大分子、規則的なオリゴマー分子、規則的なブロックまたは規則的な鎖を構成する繰返しの最小の構造上の単位である(PAC、1996、68、2291)。

【0043】

用語「脱離基」は、特定の反応に関与する分子の残基または主要部だと考えられるものの中の原子より分離してしまう原子または基(荷電または非荷電)を意味する(PAC、1994、66、1134も参照)。

40

【0044】

用語「共役」は、 sp^2 -混成(または sp -混成でもよい)のC原子を主に含有する化合物を意味し、ヘテロ原子で置き換えられていてもよい。最も単純な場合で、これは、例えば、C-C単結合と二重結合(または三重結合)とが交互に存在する化合物であるが、1,3-フェニレンなどの単位の化合物も含む。この文意において、「主に」は、共役の中断に至る場合もある自然に(自発的に)生じる欠陥を有する化合物を依然として共役化合物と見なすことを意味する。

【0045】

50

他に明言しない限り、分子量は、テトラヒドロフラン、トリクロロメタン（TCM、クロロホルム）、クロロベンゼンまたは1, 2, 4 - トリクロロベンゼンなどの溶離溶媒中で、ポリスチレン標準に対してゲル透過クロマトグラフィー（GPC: gel permeation chromatography）によって決定される数平均分子量 M_n または重量平均分子量 M_w として与えられる。他に明言しない限り、トリクロロメタンを溶媒として使用する。重合度は繰返単位の総数 n とも呼ばれ、 $n = M_n / M_u$ として与えられる数平均重合度を意味し、ただし、 M_n は数平均分子量であり、 M_u は単一の繰返単位の分子量であり、J. M. G. Cowie、Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials、Blackie、Glasgow、1991年参照。

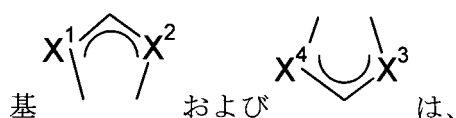
10

【0046】

式Iの単位において、それぞれ、

【0047】

【化6】

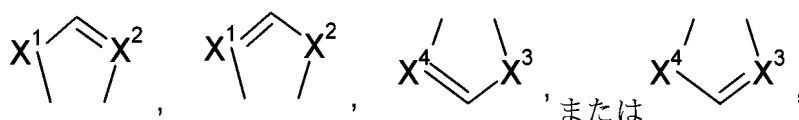


中央のベンゼン環と共に共役系を形成している基を表し、よって、それぞれ、

【0048】

20

【化7】



を表す。

【0049】

他に明言しない限り、分子量は、テトラヒドロフラン、トリクロロメタン（TCM、クロロホルム）、クロロベンゼンまたは1, 2, 4 - トリクロロベンゼンなどの溶離溶媒中で、ポリスチレン標準に対してゲル透過クロマトグラフィー（GPC: gel permeation chromatography）によって決定される数平均分子量 M_n または重量平均分子量 M_w として与えられる。他に明言しない限り、トリクロロメタンを溶媒として使用する。J. M. G. Cowie、Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials、Blackie、Glasgow、1991年に記載される通り、重合度（ n ）は、 $n = M_n / M_u$ として与えられる数平均重合度を意味し、ただし、 M_u は単一の繰返単位の分子量である。

30

【0050】

上および下で使用する場合、用語「カルビル基」は、非炭素原子を一切有していない（例えば、 $-C \equiv C-$ など）か、または、N、O、S、P、Si、Se、As、TeまたはGeなどの少なくとも1個の非炭素原子と組み合わされていてよい（例えば、カルボニルなど）かのいずれかで少なくとも1個の炭素原子を含む、任意の一価または多価の有機基構成成分を表す。用語「ヒドロカルビル基」は、1個以上のH原子を追加的に含有しており、例えば、N、O、S、P、Si、Se、As、TeまたはGeなどの1個以上のヘテロ原子を含有していてもよいカルビル基を表す。

40

【0051】

また、3個以上のC原子の鎖を含むカルビルまたはヒドロカルビル基は、スピロおよび/または縮合環を含み、直鎖状、分枝状および/または環状のいずれでも構わない。

【0052】

好ましいカルビルおよびヒドロカルビル基としては、アルキル、アルコキシ、アルキル

50

カルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシおよびアルコキシカルボニルオキシ（それぞれの該基は置換されていてもよく、1～40個、好ましくは1～25個、非常に好ましくは1～18個のC原子を有する。）、更に、6～40個、好ましくは6～25個のC原子を有する置換されていてもよいアリールまたはアリールオキシ、更に、アルキルアリールオキシ、アリールカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールカルボニルオキシおよびアリールオキシカルボニルオキシ（それぞれの該基は置換されていてもよく、6～40個、好ましくは7～40個のC原子を有する。）が挙げられ、ただし、これらの全ての基は、好ましくは、N、O、S、P、Si、Se、As、TeおよびGeより選択される1個以上のヘテロ原子を含有してもよい。

【0053】

カルビルまたはヒドロカルビル基は、飽和または不飽和の非環式基、または、飽和または不飽和の環式基でよい。不飽和非環式または環式基、特に、アリール、アルケニルおよびアルキニル基（特に、エチニル）が好ましい。C₁～C₄₀カルビルまたはヒドロカルビル基が非環式の場合、該基は直鎖状または分枝状のいずれでも構わない。C₁～C₄₀カルビルまたはヒドロカルビル基としては、例えば：C₁～C₄₀アルキル基、C₁～C₄₀アルコキシまたはオキサアルキル基、C₂～C₄₀アルケニル基、C₂～C₄₀アルキニル基、C₃～C₄₀アリル基、C₄～C₄₀アルキルジエニル基、C₄～C₄₀ポリエニル基、C₆～C₁₈アリール基、C₆～C₄₀アルキルアリール基、C₆～C₄₀アリールアルキル基、C₄～C₄₀シクロアルキル基、C₄～C₄₀シクロアルケニル基などが挙げられる。前述の基の中で、C₁～C₂₀アルキル基、C₂～C₂₀アルケニル基、C₂～C₂₀アルキニル基、C₃～C₂₀アリル基、C₄～C₂₀アルキルジエニル基、C₆～C₁₂アリール基およびC₄～C₂₀ポリエニル基がそれぞれ好ましい。また、炭素原子を有する基と、例えば、シリル基、好ましくはトリアルキルシリル基で置換されているアルキニル基、好ましくはエチニルなどのヘテロ原子を有する基との組み合わせも挙げられる。

【0054】

アリールおよびヘテロアリールは、好ましくは、25個までのC原子を有する1環式、2環式または3環式の芳香族またはヘテロ芳香族基を表し、また、該基は縮合環を含んでもよく、上で定義される通りの1個以上の基Lで置換されていてもよい。

【0055】

非常に好ましい置換基Lは、ハロゲン、最も好ましくは、F、または、1～12個のC原子を有するアルキル、アルコキシ、オキサアルキル、チオアルキル、フルオロアルキルおよびフルオロアルコキシ、または、2～12個のC原子を有するアルケニル、アルキニルより選択される。

【0056】

特に好ましいアリールおよびヘテロアリール基は、フェニル（ただし加えて、1個以上のCH基はNで置き換えられていてもよい。）、ナフタレン、チオフエン、セレノフェン、チエノチオフエン、ジチエノチオフエン、フルオレンおよびオキサゾールであり、これらの全ては、無置換であっても、上で定義される通りのLで一置換または多置換されていてもよい。非常に好ましい環は、ピロール、好ましくは、N-ピロール、ピリジン、好ましくは、2-または3-ピリジン、ピリミジン、チオフエン、好ましくは、2-チオフエン、セレノフェン、好ましくは、2-セレノフェン、チエノ[3,2-b]チオフエン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾールおよびオキサジアゾール、特に好ましくは、チオフエン-2-イル、5-置換チオフエン-2-イルまたはピリジン-3-イルより選択され、これらの全ては、無置換であっても、上で定義される通りのLで一置換または多置換されていてもよい。

【0057】

アルキルまたはアルコキシ基は、即ち、末端のCH₂基が-O-で置き換えられている場合、直鎖状でも分岐状でも構わない。それは、好ましくは直鎖状で、2、3、4、5、6、7または8個の炭素原子を有しており、従って、好ましくは、例えば、エチル、プロ

10

20

30

40

50

ピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシまたはオクトキシであり、更に、メチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシまたはテトラデコキシである。n - ヘキシルおよび n - ドデシルが特に好ましい。

【0058】

アルケニル基は、1個以上の CH_2 基が $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられている場合、直鎖状でも分岐状でも構わない。それは、好ましくは直鎖状で2～10個のC原子を有しており、従って、好ましくは、ビニル、プロパ-1-またはプロパ-2-エニル、ブタ-1-、2-またはブタ-3-エニル、ペンタ-1-、2-、3-またはペンタ-4-エニル、ヘキサ-1-、2-、3-、4-またはヘキサ-5-エニル、ヘプタ-1-、2-、3-、4-、5-またはヘプタ-6-エニル、オクタ-1-、2-、3-、4-、5-、6-またはオクタ-7-エニル、ノナ-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-またはノナ-8-エニル、デカ-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-またはデカ-9-エニルである。

【0059】

特に好ましいアルケニル基は、 $\text{C}_2-\text{C}_7-1\text{E}$ -アルケニル、 $\text{C}_4-\text{C}_7-3\text{E}$ -アルケニル、 C_5-C_7-4 -アルケニル、 C_6-C_7-5 -アルケニルおよび C_7-6 -アルケニル、特に、 $\text{C}_2-\text{C}_7-1\text{E}$ -アルケニル、 $\text{C}_4-\text{C}_7-3\text{E}$ -アルケニルおよび C_5-C_7-4 -アルケニルである。特に好ましいアルケニル基の例は、ビニル、1E-プロペニル、1E-ブテニル、1E-ペンテニル、1E-ヘキセニル、1E-ヘプテニル、3-ブテニル、3E-ペンテニル、3E-ヘキセニル、3E-ヘプテニル、4-ペンテニル、4Z-ヘキセニル、4E-ヘキセニル、4Z-ヘプテニル、5-ヘキセニル、6-ヘプテニルなどである。5個までのC原子を有する基が一般に好ましい。

【0060】

オキサアルキル基は、即ち、1個の CH_2 基が $-\text{O}-$ で置き換えられている場合、好ましくは、例えば、直鎖状の2-オキサプロピル（即ち、メトキシメチル）、2-（即ち、エトキシメチル）または3-オキサブチル（即ち、2-メトキシエチル）、2-、3-または4-オキサペンチル、2-、3-、4-または5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-または6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-または7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-または8-オキサノニル、または、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-または9-オキサデシルである。オキサアルキル基は、即ち、1個の CH_2 基が $-\text{O}-$ で置き換えられている場合、好ましくは、例えば、直鎖状の2-オキサプロピル（即ち、メトキシメチル）、2-（即ち、エトキシメチル）または3-オキサブチル（即ち、2-メトキシエチル）、2-、3-または4-オキサペンチル、2-、3-、4-または5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-または6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-または7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-または8-オキサノニル、または、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-または9-オキサデシルである。

【0061】

1個の CH_2 基が $-\text{O}-$ によりおよび1個が $-\text{CO}-$ により置き換えられているアルキル基において、これらの基は、好ましくは、隣り合っている。従って、これらの基は、一緒となってカルボニルオキシ基 $-\text{CO}-\text{O}-$ またはオキシカルボニル基 $-\text{O}-\text{CO}-$ を形成する。好ましくは、この基は直鎖状で、2～6個のC原子を有している。それは、従って、好ましくは、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、ペンタノイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、アセチルオキシメチル、プロピオニルオキシメチル、ブチリルオキシメチル、ペンタノイルオキシメチル、2-アセチルオキシエチル、2-プロピオニルオキシエチル、2-ブチリルオキシエチル、3-アセチルオキシプロピル、3-プロピオニルオキシプロピル、4-アセチルオキシブチル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ペントキシカルボニル、メト

10

20

30

40

50

キシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、プロポキシカルボニルメチル、ブトキシカルボニルメチル、2 - (メトキシカルボニル) エチル、2 - (エトキシカルボニル) エチル、2 - (プロポキシカルボニル) エチル、3 - (メトキシカルボニル) プロピル、3 - (エトキシカルボニル) プロピル、4 - (メトキシカルボニル) - ブチルである。

【0062】

2個以上の CH_2 基が - O - および/または - COO - で置き換えられているアルキル基は、直鎖状または分岐状でよい。それは、好ましくは、直鎖状で、3 ~ 12個のC原子を有する。従って、それは、好ましくは、ビス - カルボキシ - メチル、2, 2 - ビス - カルボキシ - エチル、3, 3 - ビス - カルボキシ - プロピル、4, 4 - ビス - カルボキシ - ブチル、5, 5 - ビス - カルボキシ - ペンチル、6, 6 - ビス - カルボキシ - ヘキシル、7, 7 - ビス - カルボキシ - ヘプチル、8, 8 - ビス - カルボキシ - オクチル、9, 9 - ビス - カルボキシ - ノニル、10, 10 - ビス - カルボキシ - デシル、ビス - (メトキシカルボニル) - メチル、2, 2 - ビス - (メトキシカルボニル) - エチル、3, 3 - ビス - (メトキシカルボニル) - プロピル、4, 4 - ビス - (メトキシカルボニル) - ブチル、5, 5 - ビス - (メトキシカルボニル) - ペンチル、6, 6 - ビス - (メトキシカルボニル) - ヘキシル、7, 7 - ビス - (メトキシカルボニル) - ヘプチル、8, 8 - ビス - (メトキシカルボニル) - オクチル、ビス - (エトキシカルボニル) - メチル、2, 2 - ビス - (エトキシカルボニル) - エチル、3, 3 - ビス - (エトキシカルボニル) - プロピル、4, 4 - ビス - (エトキシカルボニル) - ブチル、5, 5 - ビス - (エトキシカルボニル) - ヘキシルである。

【0063】

チオアルキル基は、即ち、1個の CH_2 基が - S - によって置き換えられている場合、好ましくは、直鎖状のチオメチル (-SCH₃)、1 - チオエチル (-SCH₂CH₃)、1 - チオプロピル (即ち、-SCH₂CH₂CH₃)、1 - (チオブチル)、1 - (チオペンチル)、1 - (チオヘキシル)、1 - (チオヘプチル)、1 - (チオオクチル)、1 - (チオノニル)、1 - (チオデシル)、1 - (チオウンデシル) または 1 - (チオドデシル) であり、ただし、好ましくは、sp² 混成ビニル炭素原子に隣接している CH_2 基が置き換えられている。

【0064】

フルオロアルキル基は、好ましくは、直鎖状のペルフルオロアルキル $\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ (ただし、i は 1 ~ 15 の整数である。)、特に、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} または C_8F_{17} 、非常に好ましくは、 C_6F_{13} である。

【0065】

上述のアルキル、アルコキシ、アルケニル、オキサアルキル、チオアルキル、カルボニルおよびカルボニルオキシ基は、アキラルでもキラル基でもよい。特に好ましいキラル基は、例えば、2 - ブチル (即ち、1 - メチルプロピル)、2 - メチルブチル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、2 - エチルヘキシル、2 - プロピルペンチル、特に、2 - メチルブチル、2 - メチルブトキシ、2 - メチルペントキシ、3 - メチルペントキシ、2 - エチルヘキソキシ、1 - メチルヘキソキシ、2 - オクチルオキシ、2 - オキサ - 3 - メチルブチル、3 - オキサ - 4 - メチルペンチル、4 - メチルヘキシル、2 - ヘキシル、2 - オクチル、2 - ノニル、2 - デシル、2 - ドデシル、6 - メトキシオクトキシ、6 - メチルオクトキシ、6 - メチルオクタノイルオキシ、5 - メチルヘプチルオキシカルボニル、2 - メチルブチリルオキシ、3 - メチルバレロイルオキシ、4 - メチルヘキサノイルオキシ、2 - クロロプロピオニルオキシ、2 - クロロ - 3 - メチルブチリルオキシ、2 - クロロ - 4 - メチルバレリルオキシ、2 - クロロ - 3 - メチルバレリルオキシ、2 - メチル - 3 - オキサペンチル、2 - メチル - 3 - オキサヘキシル、1 - メトキシプロピル - 2 - オキシ、1 - エトキシプロピル - 2 - オキシ、1 - プロポキシプロピル - 2 - オキシ、1 - ブトキシプロピル - 2 - オキシ、2 - フルオロオクチルオキシ、2 - フルオロデシルオキシ、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - オクチルオキシ、1, 1, 1 - トリフルオロ -

2 - オクチル、2 - フルオロメチルオクチルオキシである。2 - ヘキシル、2 - オクチル、2 - オクチルオキシ、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - ヘキシル、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - オクチルおよび1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - オクチルオキシが非常に好ましい。

【0066】

好ましいアキラルな分岐状の基は、イソプロピル、イソブチル（即ち、メチルプロピル）、イソペンチル（即ち、3 - メチルブチル）、tert - ブチル、イソプロポキシ、2 - メチル - プロポキシおよび3 - メチルブトキシである。

【0067】

-CY¹=CY²- は、好ましくは、-CH=CH-、-CF=CF- または -CH=C(CN)- である。

10

【0068】

ハロゲンは、F、Cl、BrまたはI、好ましくは、F、ClまたはBrである。

【0069】

また、ポリマーは重合性または架橋性の反応性基で置換されていてもよく、ポリマーを形成するプロセスの際、該基は保護されていても構わない。このタイプの特に好ましいポリマーは、R¹がP-Spを表す式Iのものである。例えば、半導体構成要素のための薄膜にポリマーを加工する際または加工後に、その場で重合することによって、基Pを介して架橋することができ、高い電荷キャリア移動度および高い熱的、機械的および化学的安定性を有する架橋されたポリマーフィルムを生成するため、これらのポリマーは半導体または電荷輸送材料として特に有用である。

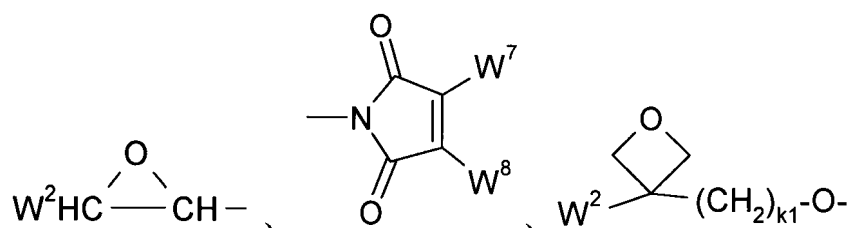
20

【0070】

好ましくは、重合性または架橋性基Pは、CH₂=CW¹-CO-O-、CH₂=CW¹-CO-

【0071】

【化8】



30

CH₂=CW²-(O)_{k1}-, CW¹=CH-CO-(O)_{k3}-, CW¹=CH-CO-NH-, CH₂=CW¹-CO-NH-, CH₃-CH=CH-O-, (CH₂=CH)₂CH-OCO-, (CH₂=CH-CH₂)₂CH-O-CO-, (CH₂=CH)₂CH-O-, (CH₂=CH-CH₂)₂N-, (CH₂=CH-CH₂)₂N-CO-, HO-CW²W³-, HS-CW²W³-, HW²N-, HO-CW²W³-NH-, CH₂=CH-(CO-O)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-, CH₂=CH-(CO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-, Phe-CH=CH-, HOOC-, OCN- および W⁴W⁵W⁶Si- より選択され、W¹は、H、F、Cl、CN、CF₃、フェニルまたは1~5個のC原子のアルキル、特に、H、ClまたはCH₃であり、W²およびW³は、互いに独立して、Hまたは1~5個のC原子のアルキル、特に、H、メチル、エチルまたはn-プロピルであり、W⁴、W⁵およびW⁶は、互いに独立して、Cl、1~5個のC原子のオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルであり、W⁷およびW⁸は、互いに独立して、H、Clまたは1~5個のC原子のアルキルであり、Pheは、上で定義される通りの1個以上の基Lで置換されていてもよい1, 4-フェニレンであり、k1、k2およびk3は、互いに独立して、0または1であり、k3は、好ましくは、1であり、k4は、1~10の整数である。

40

【0072】

50

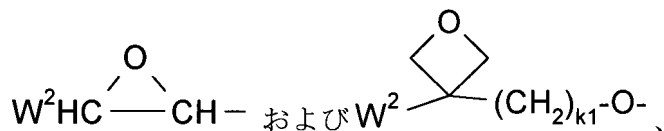
あるいは、Pは、これらの基の保護された誘導体であり、それは、本発明による方法について記載される条件下において非反応性である。例えば、アセタールまたはケタールなどの適切な保護基は通常の専門家に既知であり、文献、例えば、Green、「Protective Groups in Organic Synthesis」、John Wiley and Sons、New York (1981年)に記載されている。

【0073】

特に好ましい基Pは、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{O} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{O} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF} - \text{CO} - \text{O} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} -$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2 \text{CH} - \text{O} - \text{CO} -$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2 \text{CH} - \text{O} -$ 、

【0074】

【化9】



または、それらの保護された誘導体である。更なる好ましい基Pは、ビニルオキシ、アクリレート、メタクリレート、フルオロアクリレート、クロロアクリレート、オキセタンおよびエポキシ基から成る群より、非常に好ましくは、アクリレートまたはメタクリレート基より選択される。

【0075】

基Pの重合は、通常の専門家に既知で、文献、例えば、D. J. Broer; G. Challa; G. N. Mol, Macromol. Chem., 1991年、192巻、59頁に記載される方法に従って行うことができる。

【0076】

用語「スペーサー基」は先行技術において既知であり、適切なスペーサー基Spは通常の専門家に既知である(例えば、Pure Appl. Chem., 73巻(5号)、888頁(2001年)参照)。スペーサー基Spは、好ましくは、P-SpがP-Sp'-X'-であるような、式Sp'-X'であり、ただし、

Sp'は30個までのC原子のアルキレンであり、該基は無置換であるか、または、F、Cl、Br、IまたはCNで一置換または多置換されており、また、1個以上の隣接していないCH₂基は、それぞれの場合で互いに独立に、Oおよび/またはS原子が互いに直接連結しないようにして、-O-、-S-、-NH-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-または-C≡C-で置き換えられていることも可能であり、

X'は、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR⁰-、-NR⁰-CO-、-NR⁰-CO-NR⁰-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR⁰-、-CY¹=CY²-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-または単結合であり、

R⁰およびR⁰は、それぞれ互いに独立に、Hまたは1~12個のC原子のアルキルであり、および

Y¹およびY²は、それぞれ互いに独立に、H、F、ClまたはCNである。

【0077】

X'は、好ましくは、-O-、-S-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CH₂CH₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR⁰-、-CY¹=CY²-、-C≡C-または単結合、特に、-O-、-S-、-C≡C-、-CY¹=CY²-または単結合である。も

10

20

30

40

50

う一つの好ましい実施形態において、 X' は、 $-C \equiv C-$ または $-CY^1 = CY^2-$ などの共役系を形成できる基、または、単結合である。

【0078】

典型的な基 Sp' は、例えば、 $-(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_q-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ または $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ または $-(SiR^0R^{00}-O)_p-$ であり、ただし、 p は 2 ~ 12 の整数、 q は 1 ~ 3 の整数、および、 R^0 および R^{00} は上で与えられる意味を有する。

【0079】

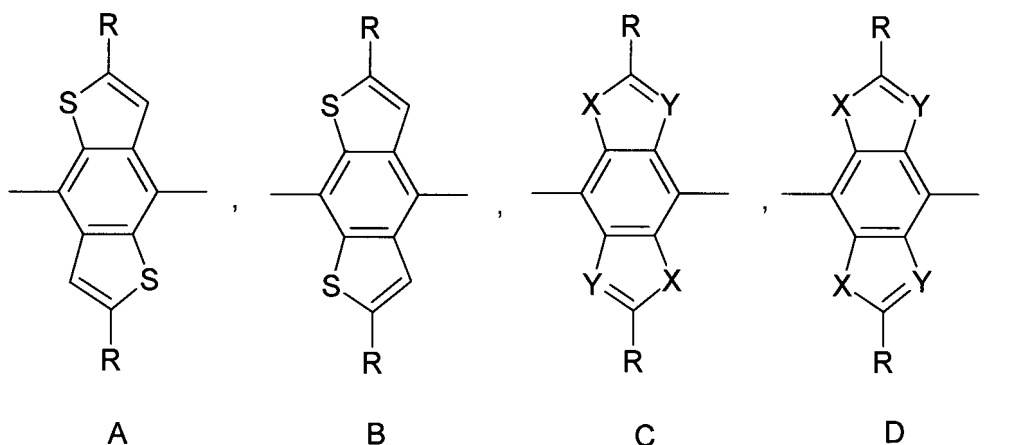
好ましい基 Sp' は、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレンチオエチレン、エチレン-N-メチル-イミノエチレン、1-メチルアルキレン、エテニレン、プロペニレンおよびブテニレンである。

【0080】

式 I の単位は、好ましくは、以下の式から選択される。

【0081】

【化10】



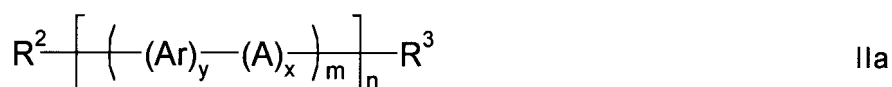
式中、 X は、 S 、 Se または O であり、 Y は、 CH 、 CR^x または N であり、 R および R^x は、それぞれ互いに独立に、式 I において与えられる意味の 1 つ、または、上および下で与えられる通りの好ましい意味の 1 つを有する。

【0082】

式 I の単位、特に、式 II のものを含有するポリマーは、好ましくは、式 II a より選択される。

【0083】

【化11】



式中、 A 、 Ar 、 m 、 n 、 x および y は、式 I および II の意味を有し、

R^2 および R^3 は、それぞれ互いに独立に、 R^1 の意味の 1 つ、好ましくは、ハロゲンの意味を有するか、または、 H 、 $-CH_2Cl$ 、 $-CHO$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-SiR'R''R'''$ 、 $-SnR'R''R'''$ 、 $-BR'R''$ 、 $-B(OR')(OR'')$ 、 $-B(OH)_2$ または $P-Sp$ を表し、ただし、 P および Sp は式 I において定義される通りであり、 R' 、 R'' および R''' は、それぞれ互いに独立に、式 I において R^0 に与えられる意味の 1 つを有し、また、 R' および R'' は、それらが接続されているヘテロ原子と共に環を形成していてもよい。

【 0 0 8 4 】

本発明によるポリマーにおいて、繰返単位の総数 n は、好ましくは 5 以上、非常に好ましくは 10 以上、最も好ましくは 50 以上であり、好ましくは 500 まで、非常に好ましくは 1,000 まで、最も好ましくは 2,000 までであり、 n の前述の下限および上限の任意の組み合わせを含む。

【 0 0 8 5 】

本発明のポリマーとしては、ホモポリマー、および、統計的またはランダムコポリマー、交互コポリマーおよびブロックコポリマー、ならびに、それらの組み合わせなどのコポリマーが挙げられる。

【 0 0 8 6 】

ブロックコポリマーは、例えば、式 I の単位で形成される 1 個以上のブロックと、単位 A_r で形成される 1 個以上のブロックとを含むか、これらより成り、ただし、 A_r は、上および下に記載される通りの意味の 1 つを有する。

【 0 0 8 7 】

もう一つの本発明の態様は、式 I a のモノマーに関する。

【 0 0 8 8 】

【 化 1 2 】



Ia

式中、 A は、式 I の単位であるか、式 I の好ましいサブ式または上および下に記載される通りの好ましい意味より選択され、 R^2 および R^3 は、式 I I a において与えられる意味を有する。

【 0 0 8 9 】

R^2 および R^3 は、好ましくは、それぞれ互いに独立に、 Cl 、 Br 、 I 、 O -トシレート、 O -トリフレート、 O -メシレート、 O -ノナフレート、 $-SiMe_2F$ 、 $-SiMeF_2$ 、 $-O-SO_2Z^1$ 、 $-B(OZ^2)_2$ 、 $-CZ^3=C(Z^3)_2$ 、 $-C\equiv CH$ および $-Sn(Z^4)_3$ から成る群より選択され、ただし、 $Z^1 \sim 4$ はアルキルおよびアリール（それぞれは置換されていてもよく、また、2 個の基 Z^2 は環状基を形成していてもよい。）から成る群より選択される式 I a のモノマーが特に好ましい。

【 0 0 9 0 】

好ましくは、式 I の繰返単位、式 I a のモノマー、および、それらを含む式 I I および I I a のポリマーは、以下のリストの好ましい実施形態から選択される。

【 0 0 9 1 】

・ X^1 および X^3 は、 S 、 Se および O より選択され、 X^2 および X^4 は、 CH 、 CR^x および N より選択される。

【 0 0 9 2 】

・ X^2 および X^3 は、 S 、 Se および O より選択され、 X^1 および X^4 は、 CH 、 CR^x および N より選択される。

【 0 0 9 3 】

・ S 、 Se および O より選択される基 $X^1 \sim 4$ は、 S を表す。

【 0 0 9 4 】

・ S 、 Se および O より選択される基 $X^1 \sim 4$ は、 Se を表す。

【 0 0 9 5 】

・ S 、 Se および O より選択される基 $X^1 \sim 4$ は、 O を表す。

【 0 0 9 6 】

・ CH 、 CR^x および N より選択される基 $X^1 \sim 4$ は、 CH を表す。

【 0 0 9 7 】

・ CH 、 CR^x および N より選択される基 $X^1 \sim 4$ は、 CR^x を表す。

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

・CH、CR^xおよびNより選択される基X¹～⁴は、Nを表す。

【0099】

・X¹およびX³はSを表し、X²およびX⁴はCHを表す。

【0100】

・X¹およびX⁴はSを表し、X²およびX³はCHを表す。

【0101】

・mは1であり、yは0であり、従って、繰返単位[A]が形成される。

【0102】

・mは1であり、yは1であり、従って、繰返単位[Ar-A]が形成される。

【0103】

・mは2であり、サブ単位((Ar)_y-(A)_x)の一方においてyは0であり、他方の単位においてyは1であり、従って、繰返単位[A-Ar-A]または[Ar-A-A]が形成される。

【0104】

・mは2であり、サブ単位((Ar)_y-(A)_x)の一方においてxは0であり、他方の単位においてxは1であり、従って、繰返単位[Ar-Ar-A]または[Ar-A-Ar]が形成される。

【0105】

・Arは電子ドナー特性を有するアリールまたはヘテロアリール基であり、限定することなく、セレンオフェン-2,5-ジイル、チオフェン-2,5-ジイル、チエノ[3,2-b]チオフェン-2,5-ジイル、チエノ[2,3-b]チオフェン-2,5-ジイル、セレンオフェノ[3,2-b]セレンオフェン-2,5-ジイル、セレンオフェノ[2,3-b]セレンオフェン-2,5-ジイル、セレンオフェノ[3,2-b]チオフェン-2,5-ジイル、セレンオフェノ[2,3-b]チオフェン-2,5-ジイル、ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン-2,6-ジイル、2,2-ジチオフェン、2,2-ジセレンオフェン、ジチエノ[3,2-b:2',3'-d]シロール-5,5-ジイル、4H-シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェン-2,6-ジイル、2,7-ジ-チエン-2-イル-カルバゾール、2,7-ジ-チエン-2-イル-フルオレン、インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン-2,7-ジイル、ベンゾ[1",2":4,5;4",5":4',5']ピス(シロロ[3,2-b:3',2'-b']チオフェン)-2,7-ジイル、2,7-ジ-チエン-2-イル-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン、2,7-ジ-チエン-2-イル-ベンゾ[1",2":4,5;4",5":4',5']ピス(シロロ[3,2-b:3',2'-b']チオフェン)-2,7-ジイル、2,7-ジ-チエン-2-イル-フェナントロ[1,10,9,8-c,d,e,f,g]カルバゾールから成る群より選択されるアリールおよびヘテロアリール基が挙げられ、該基の全ては無置換であるか、好ましくは、上および下で定義される通りのR、R¹またはR^yで一置換または多置換されている。

【0106】

・Arは電子アクセプター特性を有するアリールまたはヘテロアリール基であり、限定することなく、4,7-ジ-チエン-2-イル-ベンゾ[1,2,3]チアジアゾール、4,7-ジ-チエン-2-イル-ベンゾ[1,2,3]セレナジアゾール、3,4-ジフルオロチオフェン-2,5-ジイル、2,5-ジ-チエン-2-イル-チエノ[3,4-b]ピラジン、5,8-ジ-チエン-2-イル-キノキサリン、チエノ[3,4-b]チオフェン-4,6-ジイル、4,6-ジ-チエン-2-イル-チエノ[3,4-b]チオフェン、チエノ[3,4-b]チオフェン-6,4-ジイル、6,4-ジ-チエン-2-イル-チエノ[3,4-b]チオフェン、3,6-ジ-チエン-2-イル-ピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオンから成る群より選択されるアリールおよびヘテロアリール基が挙げられ、該基の全ては無置換であるか、好ましくは、上および下で定義される通りのR、R¹またはR^yで一置換または多置換されている。

【0107】

10

20

30

40

50

・ Ar は、上および下に記載される通りの 1 個以上の基 R、R¹ または R^y で置換されていてもよい。

【0108】

・ Ar はアリールまたはヘテロアリールより選択され、好ましくは、それぞれの出現において同一または異なって、セレノフェン - 2, 5 - ジイル、チオフェン - 2, 5 - ジイル、チエノ [3, 2 - b] チオフェン - 2, 5 - ジイル、チエノ [2, 3 - b] チオフェン - 2, 5 - ジイル、セレノフェノ [3, 2 - b] セレノフェン - 2, 5 - ジイル、セレノフェノ [2, 3 - b] セレノフェン - 2, 5 - ジイル、セレノフェノ [3, 2 - b] チオフェン - 2, 5 - ジイル、ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ジチオフェン - 2, 6 - ジイル、2, 2 - ジチオフェン、2, 2 - ジセレノフェン、ジチエノ [3, 2 - b : 2', 3' - d] シロール - 5, 5 - ジイル、4H - シクロペンタ [2, 1 - b : 3, 4 - b'] ジチオフェン - 2, 6 - ジイル、2, 7 - ジ - チエン - 2 - イル - カルバゾール、2, 7 - ジ - チエン - 2 - イル - フルオレン、インダセノ [1, 2 - b : 5, 6 - b'] ジチオフェン - 2, 7 - ジイル、ベンゾ [1'', 2'' : 4, 5 ; 4'', 5'' : 4', 5'] ビス (シロロ [3, 2 - b : 3', 2' - b'] チオフェン) - 2, 7 - ジイル、2, 7 - ジ - チエン - 2 - イル - インダセノ [1, 2 - b : 5, 6 - b'] ジチオフェン、2, 7 - ジ - チエン - 2 - イル - ベンゾ [1'', 2'' : 4, 5 ; 4'', 5'' : 4', 5'] ビス (シロロ [3, 2 - b : 3', 2' - b'] チオフェン) - 2, 7 - ジイル、2, 7 - ジ - チエン - 2 - イル - フェナントロ [1, 10, 9, 8 - c, d, e, f, g] カルバゾール、4, 7 - ジ - チエン - 2 - イル - ベンゾ [1, 2, 3] チアジアゾール、4, 7 - ジ - チエン - 2 - イル - ベンゾ [1, 2, 3] セレナジアゾール、3, 4 - ジフルオロチオフェン - 2, 5 - ジイル、2, 5 - ジ - チエン - 2 - イル - チエノ [3, 4 - b] ピラジン、5, 8 - ジ - チエン - 2 - イル - キノキサリン、チエノ [3, 4 - b] チオフェン - 4, 6 - ジイル、4, 6 - ジ - チエン - 2 - イル - チエノ [3, 4 - b] チオフェン、チエノ [3, 4 - b] チオフェン - 6, 4 - ジイル、6, 4 - ジ - チエン - 2 - イル - チエノ [3, 4 - b] チオフェン、3, 6 - ジ - チエン - 2 - イル - ピロロ [3, 4 - c] ピロール - 1, 4 - ジオンから成る群より選択され、該基の全ては無置換であるか、好ましくは、上および下で定義される通りの R、R¹ または R^y で一置換または多置換されている。

【0109】

・ n は、少なくとも 5、好ましくは少なくとも 10、非常に好ましくは少なくとも 50 であり、2, 000 まで、好ましくは 500 までである。

【0110】

・ Mw は、少なくとも 5, 000、好ましくは少なくとも 8, 000、非常に好ましくは少なくとも 10, 000 であり、好ましくは 300, 000 まで、非常に好ましくは 100, 000 までである。

【0111】

・ R は、1 ~ 30 個の C 原子の第 1 級アルキル、3 ~ 30 個の C 原子の第 2 級アルキル、または、4 ~ 30 個の C 原子の第 3 級アルキルであり、ただし、これらの全ての基において、1 個以上の H 原子は F で置き換えられていてもよい。

【0112】

・ R は、4 ~ 40 個の C 原子のアリール、アルキル化アリールまたはアルコキシアリールである。

【0113】

・ R は、-CO-R^y、-CO-O-R^y または -O-CO-R^y、非常に好ましくは、-CO-R^y または -CO-O-R^y であり、ただし、R^y は、1 ~ 30 個の C 原子の直鎖状、分岐状または環状のアルキル (ただし、1 個以上の隣接していない C 原子は、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-CR⁰=CR⁰ または -C≡C- で置き換えられていてもよく、ただし、1 個以上の H 原子は、F、Cl、Br、I または CN で置き換えられていてもよい。) であるか、または、R

Y は、2～30個のC原子を有するアリールまたはヘテロアリール（該基は無置換であるか、式Iにおいて定義される通りの1個以上の非芳香族基 R^1 で置換されている。）である。

【0114】

・ R^Y は、1～30個のC原子、非常に好ましくは1～15個のC原子の第1級アルキル、3～30個のC原子の第2級アルキル、または、4～30個のC原子の第3級アルキルであり、ただし、これらの全ての基において、1個以上のH原子はFで置き換えられていてもよい。

【0115】

・ R^Y は $-(CH_2)_o - CR^a R^b R^c$ であり、ただし、 o は、0、1、2、3、4または5、非常に好ましくは、0、1または2であり、 R^a 、 R^b および R^c は、それぞれ互いに独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、非常に好ましくは、 $C_1 \sim C_8$ - アルキル（該基は、1個以上のF原子で置換されていてよい。）であり、ただし、 R^a 、 R^b および R^c の1つはHでもよい。

10

【0116】

・ R^Y は、4～30個のC原子のアリールまたはアルキル化アリールである。

【0117】

・ R^X は、1～15個のC原子のアルキルである。

【0118】

・ R^0 および R^{00} は、Hまたは $C_1 \sim C_{10}$ - アルキルより選択される。

20

【0119】

・ R^2 および R^3 は、H、ハロゲン、 $-CH_2Cl$ 、 $-CHO$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-SiR'R''R'''$ 、 $-SnR'R''R'''$ 、 $-BR'R''$ 、 $-B(OR')(OR'')$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $P-Sp$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ - アルケニル、 $C_1 \sim C_{20}$ - フルオロアルキル、および、置換されていてよいアリールまたはヘテロアリールより選択される。

【0120】

・ R^2 および R^3 は、好ましくは、それぞれ互いに独立に、 Cl 、 Br 、 I 、 O -トシレート、 O -トリフレート、 O -メシレート、 O -ノナフレート、 $-SiMe_2F$ 、 $-SiMeF_2$ 、 $-O-SO_2Z^1$ 、 $-B(OZ^2)_2$ 、 $-CZ^3=C(Z^3)_2$ 、 $-C \equiv CH$ および $-Sn(Z^4)_3$ から成る群より、非常に好ましくは、 Br より選択され、ただし、 $Z^1 \sim Z^4$ はアルキルおよびアリール（それぞれは置換されていてよく、また、2個の基 Z^2 は環状基を形成していてもよい。）から成る群より選択される。

30

【0121】

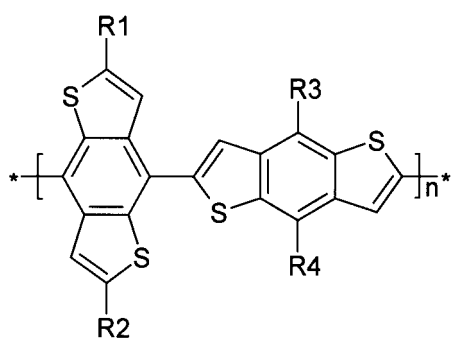
・ R は $P-Sp$ - である。

【0122】

式IIの好ましいポリマーは、以下の式より選択される。

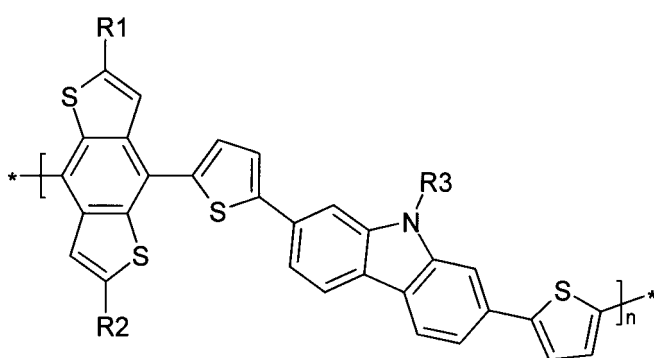
【0123】

【化 1 3】



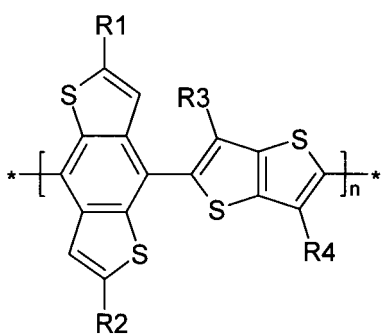
II1

10



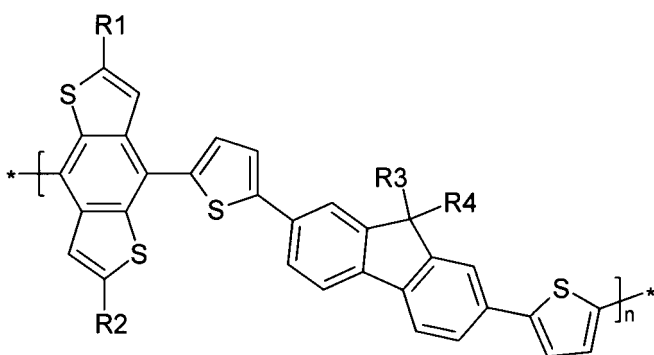
II2

20



II3

30

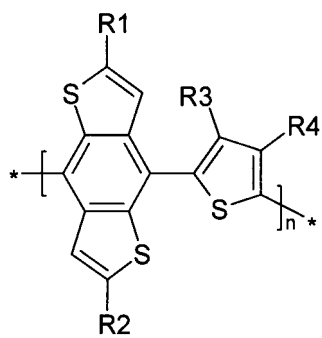


II4

40

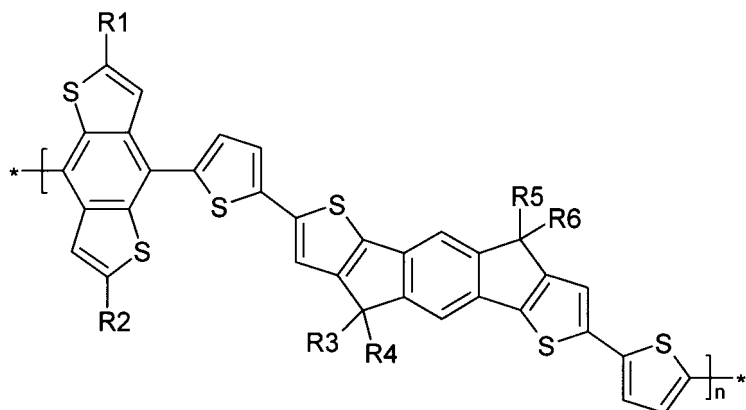
【 0 1 2 4】

【化 1 4】



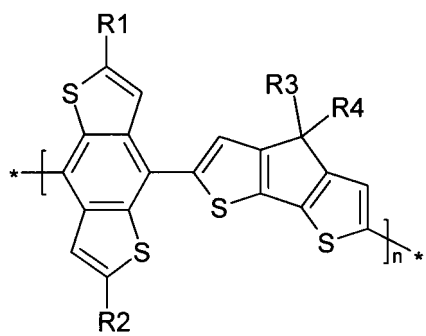
II5

10



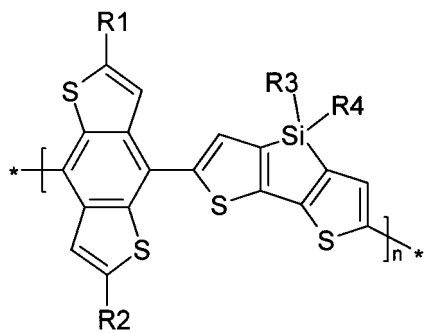
II6

20



II7

30

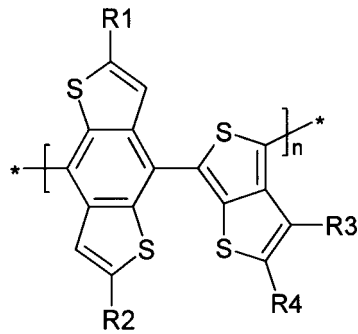


II8

40

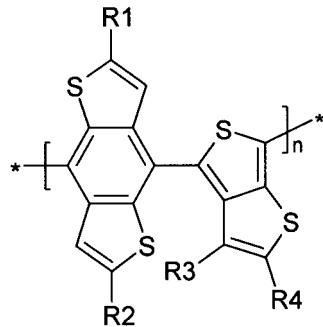
【 0 1 2 5 】

【化 1 5】



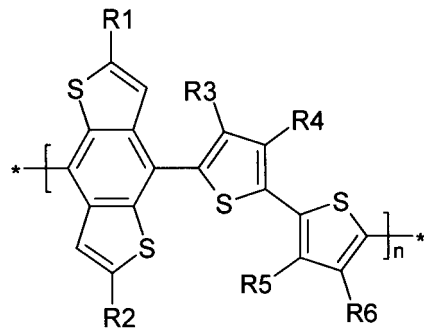
II9

10



II10

20



II11

30

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ互いに独立に、式Iにおいて与えられる通りのRの意味の1つを有するか、または、上および下に記載される通りのRの好ましい意味より選択され、ただし、好ましくは、 R^1 および R^2 は、それぞれ互いに独立に、 $-CO-R^y$ または $-COO-R^y$ （ただし、 R^y は上に記載される通りである。）を表し、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ互いに独立に、Hまたは R^y を表す。

【0126】

式IIaの非常に好ましいポリマーは、下式より選択される。

【0127】

【化 1 6】

40

 R^2 -chain- R^3

式中、「chain」は式II1～II11より選択されるポリマー鎖であり、 R^2 および R^3 は、式IIaにおいて与えられる R^2 および R^3 の意味の1つ、または、上および下に与えられる R^2 および R^3 の好ましい意味の1つを有する。

【0128】

本発明のポリマーは、当業者に既知で文献に記載される方法に従うか類似して合成できる。調製の他の方法は例より分かる。例えば、山本カップリング、鈴木カップリング、ス

50

ティルカップリング、菌頭カップリング、ヘックカップリング、バックワルドカップリングなどのアリアル - アリアルカップリング反応によって、本発明のポリマーを適切に調製できる。鈴木カップリングおよび山本カップリングが特に好ましい。

【 0 1 2 9 】

重合されてポリマーの繰返単位を形成するモノマーは、当業者に既知の方法に従って調製できる。

【 0 1 3 0 】

好ましくは、式 I a または上および下に記載される通りの式 I a の好ましい実施形態のモノマーよりポリマーを調製する。

【 0 1 3 1 】

本発明のもう一つの態様は、重合反応、好ましくは、アリアル - アリアルカップリング反応において、1種類以上の同一または異なる式 I のモノマー単位または式 I a のモノマーを、それぞれ互いと、および/または、1種類以上のコモノマーとカップリングすることによってポリマーを調製する方法である。

【 0 1 3 2 】

適切で好ましいコモノマーは、下式のものである。

【 0 1 3 3 】

【 化 1 7 】



式中、Ar、 R^2 および R^3 は、上で定義される通りである。

【 0 1 3 4 】

重合のための好ましい方法は、例えば、国際特許出願公開第 00 / 53656 号パンフレットに記載される通りの鈴木重合、例えば、T. Yamamoto ら、Progress in Polymer Science 1993 年、17 巻、1153 ~ 1205 頁または国際特許出願公開第 2004 / 022626 号パンフレットに記載される通りの山本重合、およびスティルカップリングなどの C - C カップリングまたは C - N カップリングに至るものである。例えば、山本重合により直鎖状ポリマーを合成する場合、好ましくは、2 個の反応性ハライド基 R^2 および R^3 を有する上記の通りのモノマーを使用する。鈴木重合により直鎖状ポリマーを合成する場合、好ましくは、少なくとも一方の反応性基 R^2 および R^3 がボロン酸またはボロン酸誘導体基である上記の通りのモノマーを使用する。

【 0 1 3 5 】

ホモポリマーならびに統計的、交互およびブロックランダムコポリマーを調製するために、鈴木重合を使用できる。例えば、反応性基 R^2 および R^3 の一方がハロゲンで、他方の反応性基がボロン酸またはボロン酸誘導体基である式 I a の上のモノマーより、統計的またはブロックコポリマーを調製できる。統計的、交互およびブロックコポリマーの合成は、例えば、国際特許出願公開第 03 / 048225 号パンフレットまたは国際特許出願公開第 2005 / 014688 号パンフレットに詳細に記載されている。

【 0 1 3 6 】

鈴木重合は、Pd (0) 錯体または Pd (II) 塩を用いる。好ましい Pd (0) 錯体は、Pd (Ph₃P)₄ などの少なくとも 1 個のホスフィン配位子を持つものである。もう一つの好ましいホスフィン配位子は、トリス (オルト - トリル) ホスフィン、即ち、Pd (o - Tol)₄ である。好ましい Pd (II) 塩としては、酢酸パラジウム、即ち、Pd (OAc)₂ が挙げられる。鈴木重合は、塩基、例えば、炭酸ナトリウム、リン酸カリウムまたは炭酸テトラエチルアンモニウムなどの有機塩基の存在下において実行される。山本重合は、Ni (0) 錯体、例えば、ビス (1 , 5 - シクロオクタジエニル) ニッケル (0) を用いる。

【 0 1 3 7 】

上記の通りのハロゲンの代替として、式 $-O-SO_2Z^1$ (ただし、 Z^1 は上記の通りである。) の脱離基を使用できる。そのような脱離基の具体的な例は、トシレート、メシレートおよびトリフレートである。

【0138】

式 I および I a の繰返単位およびモノマー、および、式 II および II a のそれらのホモおよびコポリマーの特に適切で好ましい合成方法を、以降に示す合成スキームにおいて図解する。そこにおいて、R は式 I において定義される通りである。

【0139】

4, 8 - ジブロモ - ベンゾ [1, 2 - b ; 4, 5 - b'] ジチオフエン - 2, 6 - ジカルボン酸ビス - (アルキル) エステルの調製のための適切な合成方法を、スキーム 1 において例示的に示す。

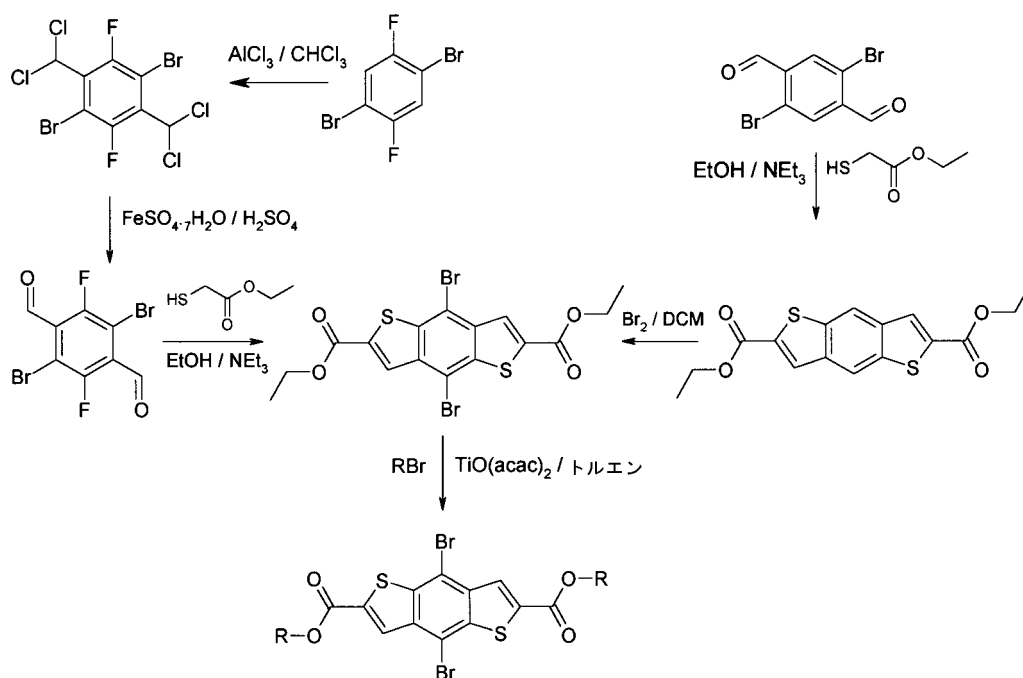
10

【0140】

< スキーム 1 4, 8 - ジブロモ - ベンゾ [1, 2 - b ; 4, 5 - b'] ジチオフエン - 2, 6 - ジカルボン酸ビス - (2 - エチル - ヘキシル) エステルの合成 >

【0141】

【化18】



20

30

4, 8 - ジブロモ - ベンゾ [1, 2 - b ; 4, 5 - b'] ジチオフエンの更なる官能化のための適切な方法を、スキーム 2 において例示的に示す。

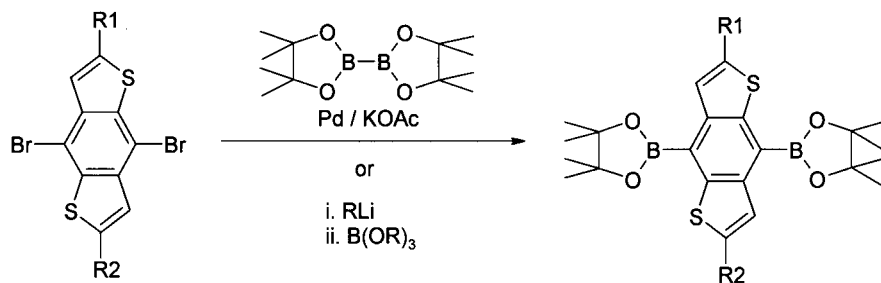
【0142】

< スキーム 2 4, 8 - 官能化 - ベンゾ [1, 2 - b ; 4, 5 - b'] ジチオフエンの合成 >

40

【0143】

【化19】



50

山本カップリング（例えば、Yamamoto、T. ; Morita、A. ; Miyazaki、Y. ; Maruyama、T. ; Wakayama、H. ; Zhou、Z. H. ; Nakamura、Y. ; Kanbara、T. ; Sasaki、S. ; Kubota、K. *Macromolecules* 1992年、25巻、1214～1223頁、および、Yamamoto、T. ; Takimiya、K. *J. Am. Chem. Soc.* 2007年、129巻、2224～2225頁参照）、鈴木カップリング（例えば、Schluter、A. D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001年、39巻、1533～1556頁参照）、または、スティルカップリング（例えば、Bao、Z. ; Chan、W. K. ; Yu、L. *J. Am. Chem. Soc.* 1995年、117巻、12426～12435頁参照）などの種々の有機金属触媒反応によってポリマーを合成できる。下のスキームにおいて図解する通り、好ましくは、山本または鈴木カップリングを使用して、ホモポリマーを合成する。

10

【0144】

4, 8-ジブromo-ベンゾ[1, 2-b; 4, 5-b']ジチオフェンのホモ重合および共重合のための適切な方法を、下のスキーム3、4および5に示す（式中、R、Arおよびnは式IおよびIIにおいて定義される通りであり、Ar'はArの意味の1つを有し、a、b、cおよびdは0または1である）。

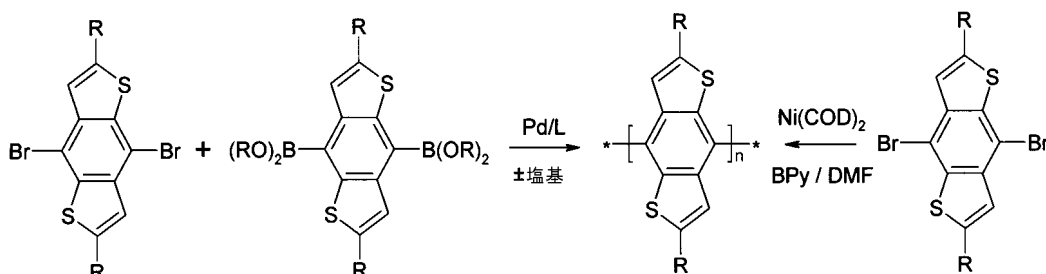
【0145】

<スキーム3 4, 8-ベンゾ[1, 2-b; 4, 5-b']ジチオフェンのホモポリマーの合成>

20

【0146】

【化20】

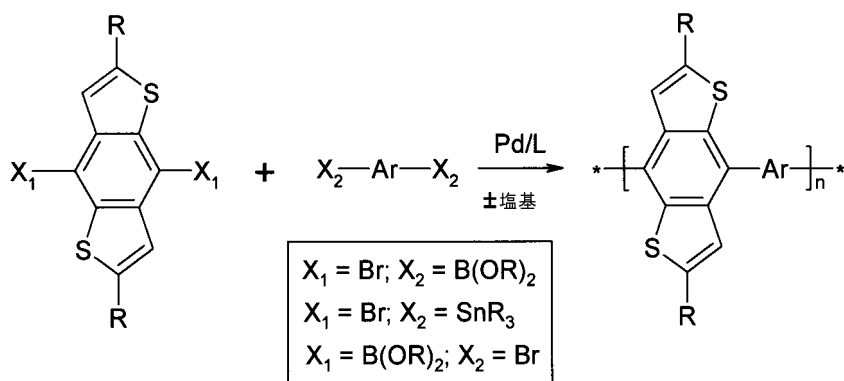


30

<スキーム4 4, 8-ベンゾ[1, 2-b; 4, 5-b']ジチオフェンの交互コポリマーの合成>

【0147】

【化21】

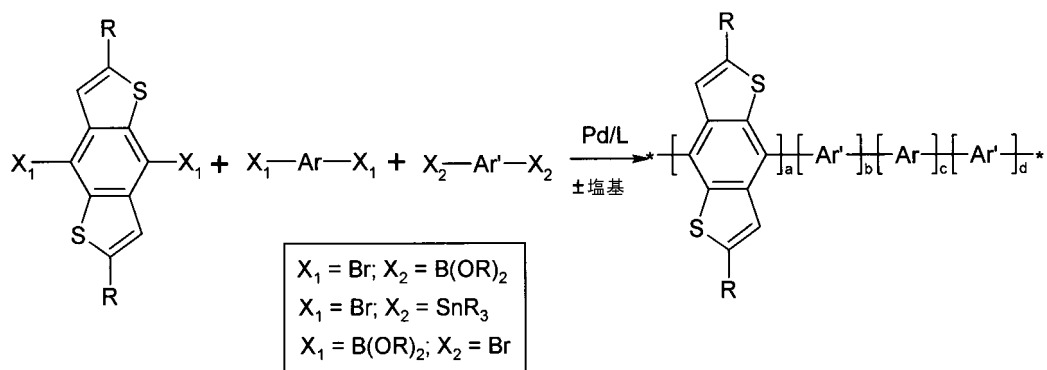


40

<スキーム5 4, 8-ベンゾ[1, 2-b; 4, 5-b']ジチオフェンのランダムコポリマーの合成>

【0148】

【化 2 2】



10

上および下に記載される通りのモノマーおよびポリマーの新規な調製方法は、本発明のもう一つの態様である。

【0149】

また、本発明によるポリマーは、OLED装置において中間体層または電荷ブロック層として使用するために、例えば、電荷輸送、半導体性、導電性、光導電性および/または発光半導体特性を有する他のポリマーと共に、または、例えば、ホールブロック層または電子ブロック層特性を有するポリマーと共にポリマーブレンド中でも使用できる。よって、本発明のもう一つの態様は、本発明による1種類以上のポリマーと、1つ以上の上述の特性を有する1種類以上の更なるポリマーとを含むポリマーブレンドに関する。これらのブレンドは、先行技術において記載され当業者に既知である従来法によって調製できる。典型的には、ポリマーを互いに混合するか、または、適切な溶媒に溶解し、溶液を混合する。

20

【0150】

本発明のもう一つの態様は、上および下で記載される通りの1種類以上のポリマーまたはポリマーブレンドと、1種類以上の有機溶媒とを含む配合物に関する。

【0151】

好ましい溶媒は、脂肪族炭化水素、塩素化炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エーテルおよびそれらの混合物である。使用できる追加の溶媒としては、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、ペンチルベンゼン、メシチレン、クメン、シメン、シクロヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼン、テトラリン、デカリン、2, 6-ルチジン、2-フルオロ-m-キシレン、3-フルオロ-o-キシレン、2-クロロベンゾトリフルオリド、ジメチルホルムアミド、2-クロロ-6フルオロトルエン、2-フルオロアニソール、アニソール、2, 3-ジメチルピラジン、4-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、3-トリフルオロ-メチルアニソール、2-メチルアニソール、フェネトール、4-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-フルオロ-3-メチルアニソール、2-フルオロベンゾニトリル、4-フルオロベラトロール、2, 6-ジメチルアニソール、3-フルオロベンゾニトリル、2, 5-ジメチルアニソール、2, 4-ジメチルアニソール、ベンゾニトリル、3, 5-ジメチルアニソール、N, N-ジメチルアニリン、安息香酸エチル、1-フルオロ-3, 5-ジメトキシベンゼン、1-メチルナフタレン、N-メチルピロリジノン、3-フルオロベンゾトリフルオリド、ベンゾトリフルオリド、ベンゾトリフルオリド、ジオキサン、トリフルオロメトキシベンゼン、4-フルオロベンゾトリフルオリド、3-フルオロピリジン、トルエン、2-フルオロトルエン、2-フルオロベンゾトリフルオリド、3-フルオロトルエン、4-イソプロピルビフェニル、フェニルエーテル、ピリジン、4-フルオロトルエン、2, 5-ジフルオロトルエン、1-クロロ-2, 4-ジフルオロベンゼン、2-フルオロピリジン、3-クロロフルオロベンゼン、3-クロロフルオロベンゼン、1-クロロ-2, 5-ジフルオロベンゼン、4-クロロフルオロベンゼン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、2-クロロフルオロベンゼン、p-キシレン、m-キシレン、o-キシレンまたはo-, m-およびp-異性体の混合物が挙げられる。比較的低極性の溶媒が一般的に好ましい。イン

30

40

50

クジェット印刷用には、高沸点の溶剤および溶媒混合物が好ましい。スピンコーティング用には、キシレンおよびトルエンなどのアルキル化ベンゼンが好ましい。

【0152】

特に好ましい溶媒の例としては、限定することなく、ジクロロメタン、トリクロロメタン、モノクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、アニソール、モルホリン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラリン、デカリン、インダン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、メシチレンおよび/またはそれらの混合物が挙げられる。

10

【0153】

溶液中におけるポリマーの濃度は、好ましくは、0.1~10重量%、より好ましくは、0.5~5重量%である。また、例えば、国際特許出願公開第2005/055248号パンフレットに記載される通り、レオロジー特性を調整するために、1種類以上のバインダーを溶液は含んでもよい。

【0154】

適切に混合および経時後、溶液を次のカテゴリーの1つとして評価する：完全な溶液、可溶性および不溶性の境界上の溶液または不溶性。コントラ線を、可溶性および不溶性を分ける溶解性パラメータ-水素結合の限界の輪郭を得るために描く。可溶性領域内に収まる「完全な」溶媒は、「Crowley, J. D., Teague, G. S. JrおよびLowe, J. W. Jr., Journal of Paint Technology、38巻、496号、296頁(1966年)」で刊行されているなどの文献値より選択できる。また、溶媒ブレンドも使用でき、「Solvents, W. H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology、9~10頁、1986年」中に記載される通り特定できる。ブレンド中に少なくとも1種類の真性溶媒を有するのが望ましいが、そのような手順によって、本発明のポリマーの両者を溶解する「非」溶媒のブレンドに至る場合もある。

20

【0155】

また、本発明によるポリマーは、上および下に記載される通りの装置におけるパターン化OSC層においても使用できる。最新のマイクロエレクトロニクスにおける用途のためには、一般に、コスト(単位面積当たり、より多くの装置)および電力消費を低減するために、小さな構造またはパターンを生成することが望ましい。本発明によるポリマーを含む薄層のパターン化は、例えば、フォトリソグラフィ、電子ビームリソグラフィまたはレーザーパターン化によって行うことができる。

30

【0156】

電子または電気光学的装置における薄層として使用するためには、本発明のポリマー、ポリマーブレンドまたは配合物を任意の適切な方法によって堆積して構わない。装置を液体コーティングする方が真空蒸着技術よりも好ましい。溶液堆積法が特に好ましい。本発明の配合物によって、多くの液体コーティング技術の使用が可能となる。好ましい堆積技術としては、限定することなく、浸漬コーティング、スピンコーティング、インクジェット印刷、レタープレス印刷、スクリーン印刷、ドクターブレードコーティング、ローラー印刷、逆ローラー印刷、オフセットリソグラフィ印刷、フレキソ印刷、ウェブ印刷、噴霧コーティング、はけ塗りコーティングまたはパッド印刷が挙げられる。高解像度の層および装置を調製できるため、インクジェット印刷が特に好ましい。

40

【0157】

本発明の選択された配合物は、インクジェット印刷またはマイクロディスペンシングによって既製の装置基板に塗工できる。有機半導体層を基板に塗工するには、好ましくは、限定することなく、Aprion社、Hitachi-Koki社、Ink Jet Technology社、On Target Technology社、Picojet社

50

、Spectra社、Trident社、Xaar社によって供給されるものなどの工業的圧電印刷ヘッドを使用できる。加えて、Brother社、Epson社、Konica社、Seiko Instruments Toshiba TEC社によって製造されるものなどの半工業的ヘッド、または、Microdrop社およびMicrofab社によって生産されるものなどの単一ノズルマイクロディスペンサーを使用してもよい。

【0158】

インクジェット印刷またはマイクロディスペンシングによって塗工するためには、第一に、ポリマーは適切な溶媒に溶解しなければならない。溶媒は上述の要件を満足していなければならない、選択された印刷ヘッドに対して一切有害な効果を有してはならない。加えて、溶媒は、印刷ヘッドの内側で溶媒が乾燥することによって生ずる操作上の問題を防ぐために、100 を超える、好ましくは140 を超える、より好ましくは150 を超える沸点を有していなければならない。上述の溶媒は別とし、適切な溶媒としては、置換および無置換のキシレン誘導体、ジ-C₁₋₂-アルキルホルムアミド、置換および無置換のアニソール類および他のフェノール-エーテル誘導体、置換されたピリジン類、ピラジン類、ピリミジン類、ピロリジノン類などの置換されたヘテロ環類、置換および無置換のN,N-ジ-C₁₋₂-アルキルアニリン類および他のフッ素化または塩素化された芳香族類が挙げられる。

【0159】

インクジェット印刷によって本発明によるポリマーを堆積するために好ましい溶媒は、1個以上の置換基中の炭素原子の総数が少なくとも3個である1個以上の置換基によって置換されたベンゼン環を有するベンゼン誘導体を含む。例えば、ベンゼン誘導体はプロピル基または3個のメチル基で置換されていてもよく、いずれの場合も、全部で少なくとも3個の炭素原子が存在する。そのような溶媒によって、噴霧の際にジェットの目詰まりおよび成分の分離を低減または防止し、ポリマーと共に溶媒を含むインクジェット流体の形成が可能となる。溶媒(1種類または多種類)としては、以下の例のリストより選択されるものが挙げられる: ドデシルベンゼン、1-メチル-4-tert-ブチルベンゼン、テルピネオールリモネン、イソジュレン、テルピノレン、シメン、ジエチルベンゼン。溶媒は、2種類以上の溶媒の組み合わせである溶媒混合物でもよく、それぞれの溶媒は、好ましくは100 を超え、より好ましくは140 を超える沸点を有している。また、そのような溶媒(1種類または多種類)は、堆積された層中の膜形成を促進し、層中の欠陥を減少させる。

【0160】

インクジェット流体(即ち、溶媒、バインダーおよび半導体化合物の混合物)は、好ましくは、20 で、1~100 mPa・s、より好ましくは1~50 mPa・s、最も好ましくは1~30 mPa・sの粘度を有する。

【0161】

本発明によるポリマーまたは配合物は、例えば、表面活性化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散助剤、疎水化剤、接着剤、流動性改良剤、消泡剤、脱気剤、反応性または非反応性のいずれでも構わない希釈剤、補助剤、着色剤、色素または顔料、増感剤、安定剤、ナノ粒子または禁止剤から選択される1種類以上の更なる成分または添加剤を、追加的に含んでよい。

【0162】

本発明によるポリマーは、光学的、電気光学的、電子的、エレクトロルミネセントまたはフォトルミネセント部品または装置における、電荷輸送、半導体、導電性、光導電性または発光材料として有用である。これらの装置において、本発明のポリマーは、典型的には、薄層またはフィルムとして塗工される。

【0163】

よって、本発明は、また、電子装置における半導体ポリマー、ポリマーブレンド、配合物または層の使用も提供する。配合物は種々の装置および機構において高い移動度の半導体材料として使用できる。配合物は、例えば、半導体層またはフィルムの形態で使用でき

10

20

30

40

50

る。従って、もう一つの態様において、本発明は、本発明によるポリマー、ポリマーブレンドまたは配合物を含む層を電子装置において使用するために、半導体層を提供する。層またはフィルムは、約30ミクロン未満でよい。種々の電子的装置の用途のためには、厚さは約1ミクロン厚未満でよい。任意の先述の溶液コーティングまたは印刷技術によって、例えば、電子装置の一部分に層を堆積してもよい。

【0164】

本発明は、本発明によるポリマー、ポリマーブレンド、配合物または有機半導体層を含む電子的装置を追加して提供する。特に好ましい装置は、OFET、TFT、IC、論理回路、キャパシタ、RFIDタグ、OLED、OLET、OPED、OPV、ソーラーセル、レーザーダイオード、光導電体、光検出器、電子写真装置、電子写真記録装置、有機記憶装置、センサー装置、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層、帯電防止フィルム、導電性基板、導電性パターンである。

10

【0165】

特に好ましい電子装置は、OFET、OLEDおよびOPV装置、特に、バルクヘテロ接合(BHJ: bulk heterojunction) OPV装置である。OFETにおいては、例えば、ドレインおよびソース間の活性半導体チャネルが本発明の層を含むことができる。もう一つの例として、OLED装置において、電荷(ホールまたは電子)注入または輸送層が本発明の層を含むことができる。

【0166】

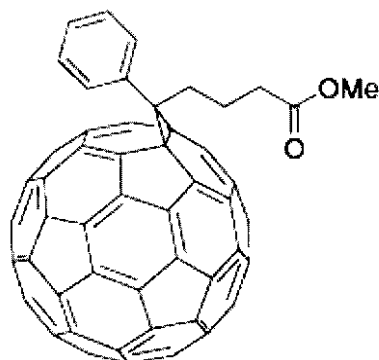
OPV装置において使用するためには、本発明によるポリマーは、好ましくは、p型(電子ドナー)半導体およびn型(電子アクセプター)半導体を含むか含有し、より好ましくは本質的に成り、非常に好ましくは排他的に成る配合物中において使用する。p型半導体は、本発明によるポリマーで構成される。n型半導体は、酸化亜鉛またはセレン化カドミウムなどの無機材料、または、フラレン誘導体、例えば、G. Yu、J. Gao、J. C. Hummelen、F. Wudl、A. J. Heeger、Science 1995年、270巻、1789ff頁において例えば開示される通りで、下に示す構造を有し、「PCBM」または「C₆₀PCBM」としても既知の(6,6)-フェニル-酪酸メチルエステル誘導メタノC₆₀フラレン、または、例えば、C₇₀フラレン基(C₇₀PCBM)を有する構造類似化合物またはポリマー(例えば、Coakley、K. M. および McGehee、M. D. Chem. Mater. 2004年、16巻、4533頁参照)などの有機材料でよい。

20

30

【0167】

【化23】



C₆₀PCBM

40

このタイプの好ましい材料は、本発明によるポリマーと、C₆₀またはC₇₀フラレンまたはPCBMなどの修飾フラレンとのブレンドまたは混合物である。好ましくは、ポリマー：フラレンの比は、重量で2：1～1：2、より好ましくは、重量で1.2：1～1：1.2、最も好ましくは、重量で1：1である。ブレンドされた混合物については、ブレンドのモルフォロジー、および結果として、OPV装置の性能を最適化するため

50

に、任意のアニール工程が必要なこともある。

【0168】

OPV装置は、例えば、文献より既知の任意のタイプでよい[例えば、Walldaurら、Appl. Phys. Lett. 89巻、233517頁(2006年)参照]。

【0169】

図1に、以下を含み本発明による典型的で好ましいOPV装置を例示的および模式的に図解する：

- ・低仕事関数電極(11)(例えば、アルミニウムなどの金属)および高仕事関数電極(12)(例えば、ITO)で、これらの一方は透明である、

- ・好ましくは、OSC材料より選択され、電極(11、12)間に配置され、ホール輸送材料および電子輸送材料を含む層(13)(「活性層」とも呼ばれる)で、活性層は、例えば、バルクヘテロ接合(BHJ: bulk heterojunction)(例えば、Coakley、K.M.およびMcGehee、M.D.Chem. Mater. 2004年、16巻、4533頁を参照)を形成しているp型およびn型半導体の二重層または2つの別個の層またはブレンドまたは混合物として存在できる、

- ・任意の構成要素として、高仕事関数電極の仕事関数を改変し、ホールに対するオーミックコンタクトを与えるため、活性層(13)および高仕事関数電極(12)の間に配置され、例えば、PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)):PSS(poly(styrenesulfonate)、ポリスチレンスルホネート)のブレンドを含む導電性ポリマー層(14)、

- ・任意の構成要素として、電子に対するオーミックコンタクトを与えるため、低仕事関数電極(11)の活性層(13)に面する側上の(例えば、LiFの)コーティング(15)。

【0170】

図2に、以下を含み本発明による典型的で好ましい反転OPV装置を例示的および模式的に図解する：

- ・低仕事関数電極(21)(例えば、金などの金属)および高仕事関数電極(22)(例えば、ITO)で、これらの一方は透明である、

- ・好ましくは、OSC材料より選択され、電極(21、22)間に配置され、ホール輸送材料および電子輸送材料を含む層(23)(「活性層」とも呼ばれる)で、活性層は、例えば、BHJを形成しているp型およびn型半導体の二重層または2つの別個の層またはブレンドまたは混合物として存在できる、

- ・任意の構成要素として、電子に対するオーミックコンタクトを与えるため、活性層(23)および低仕事関数電極(21)の間に配置され、例えば、PEDOT:PSSのブレンドを含む導電性ポリマー層(24)、

- ・任意の構成要素として、ホールに対するオーミックコンタクトを与えるため、高仕事関数電極(22)の活性層(23)に面する側上の(例えば、TiO_xの)コーティング(25)。

【0171】

図1および2において例示的に図解される通りの本発明のOPV装置において、p型およびn型半導体材料は、好ましくは、上記の通りのポリマー/フラーレン系などの材料から選択される。二重層がブレンドの場合、装置の性能を最適化するために、任意のアニール工程が必要となることがある。

【0172】

また、本発明の化合物、配合物および層は、半導体チャネルとしてOFETにおいて使用することにも適する。従って、本発明は、また、ゲート電極、絶縁(またはゲート絶縁体)層、ソース電極、ドレイン電極、および、ソースおよびドレイン電極を接続する有機半導体チャネル(ただし、有機半導体チャネルは、本発明によるポリマー、ポリマーブレンド、配合物または有機半導体層を含む。)を含むOFETを提供する。OFETの他の

態様は、当業者に非常に既知である。

【0173】

OSC材料がゲート誘電体とドレインおよびソース電極との間に薄膜として配置されているOFETは、一般的に既知で、例えば、米国特許第5,892,244号明細書、米国特許第5,998,804号明細書、米国特許第6,723,394号明細書、および、背景技術の章において引用される文献に記載されている。本発明による化合物の可溶特性を使用する低コストな生産、よって、大面積の加工性などの利点のために、これらのFETの好ましい用途は、集積回路、TFTディスプレイおよびセキュリティー用途などである。

【0174】

ソースおよびドレイン電極が絶縁層によってゲート電極より分離されており、ゲート電極および半導体層の両者が絶縁層とコンタクトしており、ソース電極およびドレイン電極の両者が半導体層とコンタクトしているのであれば、OFET装置におけるゲート、ソースおよびドレイン電極および絶縁および半導体層を、任意の配列で配置できる。

【0175】

本発明によるOFET装置は、好ましくは、

- ・ソース電極と、
- ・ドレイン電極と、
- ・ゲート電極と、
- ・半導体層と、
- ・1つ以上ゲート絶縁体層と、
- ・任意構成として基板と、

を含み、

ただし、半導体層は、好ましくは、上および下に記載される通りのポリマー、ポリマーブレンドまたは配合物を含む。

【0176】

OFET装置は、トップゲート装置またはボトムゲート装置のいずれでも構わない。OFET装置の適切な構造および製造方法は当業者に既知であり、文献、例えば、米国特許出願公開第2007/0102696号公報に記載されている。

【0177】

ゲート絶縁体層は、好ましくは、例えば、商業的に入手可能なCytop 809M（登録商標）またはCytop 107M（登録商標）（旭硝子社製）などのフルオロポリマーを含む。好ましくは、例えば、スピンコーティング、ドクターブレード、ワイヤーバーコーティング、噴霧または浸漬コーティングまたは他の既知の方法により、絶縁体材料および1個以上のフッ素原子を有する1種類以上の溶媒（フルオロ溶媒）、好ましくは、ペルフルオロ溶媒を含む配合物より、ゲート絶縁体層を堆積する。適切なペルフルオロ溶媒は、例えば、FC75（登録商標）（Acros社より入手可能、カタログ番号12380）である。他の適切なフルオロポリマーおよびフルオロ溶媒は先行技術で既知であり、例えば、ペルフルオロポリマーTeflon AF（登録商標）1600または2400（DuPont社製）またはFluoropel（登録商標）（Cytonix社製）またはペルフルオロ溶媒類FC43（登録商標）（Acros社、番号12377）などである。例えば、米国特許出願公開第2007/0102696号公報または米国特許第7,095,044号明細書で開示される通りの、1.0~5.0、非常に好ましくは、1.8~4.0の低い誘電率（または誘電定数）を有する有機誘電体材料（「low k材料」）が特に好ましい。

【0178】

セキュリティー用途において、本発明によるOFETおよび半導体材料を有する他の装置、トランジスタまたはダイオードなどは、貨幣、クレジットカードまたはIDカード、国の身分証明書類、免許証、または、切手、チケット、株券、小切手などの金銭的価値を有する任意の製品などの有価証券を証明し、偽造を防止するためのFRIDタグまたはセ

10

20

30

40

50

キュリティーマーキング用に使用できる。

【0179】

あるいは、本発明による材料は、OLEDにおいて、例えば、フラットパネルディスプレイ用途における活性ディスプレイ材料として、または、例えば、液晶ディスプレイなどのフラットパネルディスプレイのバックライトとして使用できる。一般的なOLEDは、多層構造を用いて実現される。発光層は、一般的に、1つ以上の電子輸送および/またはホール輸送層の間で挟支される。電圧を印加することで、電荷キャリアとしての電子およびホールは発光層の方向に移動し、そこで、それらが再び組み合わさることにより励起、よって発光層中に含まれるルモフォア単位のルミネセンスに至る。本発明の化合物、材料およびフィルムは、それらの電気的および/または光学的特性に対応して、1つ以上の電荷輸送層および/または発光層において用いることができる。更に、発光層内でのそれらの使用は、本発明による化合物、材料およびフィルムが、それら自体でエレクトロルミネセント特性を示すか、またはエレクトロルミネセント基または化合物を含む場合に、特に有利である。OLEDにおいて使用するための適切なモノマー、オリゴマーおよびポリマー化合物または材料の選択、特性解析ならびに加工は、一般的に、当業者に既知であり、例えば、Meerholz、Synthetic Materials、111~112巻、2000年、31~34頁、Alcala、J. Appl. Phys.、88巻、2000年、7124~7128頁およびそこで引用されている文献を参照。

10

【0180】

他の使用によれば、本発明による材料、特に、フォトルミネセント特性を示すものは、例えば、欧州特許出願公開第0 889 350号公報またはC. Wederら、Science、279巻、1998年、835~837頁に記載されるなどのディスプレイ装置の光源の材料として用いることができる。

20

【0181】

本発明の更なる態様は、本発明による化合物の酸化および還元形態の両者に関する。電子の損失または獲得の結果、高い導電性で高度に非局在化されたイオン性形態が形成される。このことは、一般的なドーパントへの曝露で生じさせることができる。適切なドーパントおよびドーピング方法は、例えば、欧州特許第0 528 662号明細書、米国特許第5,198,153号明細書または国際特許出願公開第96/21659号パンフレットより当業者に既知である。

30

【0182】

ドーピングプロセスは、典型的には、半導体材料を酸化剤または還元剤で酸化還元反応において処理することを意味し、適用されたドーパントに由来する対応する対イオンで、材料中に非局在化されたイオン性中心部を形成する。適切なドーピング方法は、例えば、大気圧または減圧下においてドーピング蒸気に曝露すること、ドーパントを含有する溶液中で電気化学的にドーピングすること、ドーパントを熱的に拡散されるべき半導体材料と接触させること、および、ドーパントを半導体材料中にイオン注入することを含む。

【0183】

電子をキャリアとして使用する場合、適切なドーパントは、例えば、ハロゲン（例えば、 I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr および IF ）、ルイス酸（例えば、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 $SbCl_5$ 、 BBR_3 および SO_3 ）、プロトン酸、有機酸またはアミノ酸（例えば、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H および $ClSO_3H$ ）、遷移金属化合物（例えば、 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 MoF_5 、 $MoCl_5$ 、 WF_5 、 WCl_6 、 UF_6 および $LnCl_3$ （ただし、 Ln は、ランタノイドである。））、アニオン（例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 I_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ および、アリール- SO_3^- などの種々のスルホン酸のアニオン）である。ホールをキャリアとして使用する場合、ドーパントの例は、カチオン（例えば、 H^+ 、 L

40

50

i^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ および Cs^+ ）、アルカリ金属（例えば、 Li 、 Na 、 K 、 Rb および Cs ）、アルカリ土類金属（例えば、 Ca 、 Sr および 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。）および R_3S^+ （ R は、アルキル基である。）である。

【0184】

本発明の化合物の導電性形態は、OLED用途における電荷注入層およびITO平坦化層、フラットパネルディスプレイおよびタッチスクリーン用のフィルム、帯電防止フィルム、印刷導電性基板、印刷回路基板およびコンデンサなどの電子的用途におけるパターンまたは区域を含む（ただし、限定されない。）用途において、有機「金属」として使用できる。

10

【0185】

また、本発明による化合物および配合物は、例えば、Kollerら、Nature Photonics 2008年（2008年9月28日付け電子版）に記載される通りの有機プラズモン発光ダイオード（OPED: organic plasmon-emitting diode）における使用にも適することがある。

【0186】

もう一つの使用によれば、本発明による材料は、例えば、米国特許出願公開第2003/0021913号公報に記載される通り、単独または他の材料と共に、LCDまたはOLED装置における配向層において、または配向層として使用できる。本発明による電荷輸送化合物を使用することにより、配向層の導電性を増大させることができる。LCDにおいて使用する場合、この増大された導電性によって、スイッチ可能なLCDセルにおける不都合な残留dc効果を低減でき、画像の固着を抑制でき、または、例えば、強誘電性LCDにおいて、強誘電性LCの自発的な分極電荷のスイッチにより生じる残留電荷を低減できる。配向層上に提供された発光材料を含むOLED装置において使用する場合、この増大された導電性によって、発光材料のエレクトロルミネセンスを増大できる。メソゲン特性または液晶特性を有する本発明による化合物または材料は、上記の通り配向した異方性フィルムを形成することができ、それは、配向層として、前記異方性フィルム上に提供された液晶媒体における配向を誘発または増大するのに、特に有用である。また、本発明による材料は、米国特許出願公開第2003/0021913号公報に記載される通り、光配向層において、または光配向層として使用するための光異性化可能な化合物および/または発色団と組み合わせることもできる。

20

30

【0187】

もう一つの使用によれば、本発明による材料、特に、それらの水溶性誘導体（例えば、極性またはイオン性側鎖で）またはイオンのドーブされた形態は、DNA配列を検出および区別するための化学的センサーまたは材料として用いることができる。そのような使用は、例えば、L. Chen、D. W. McBranch、H. Wang、R. Helgeson、F. WudlおよびD. G. Whitten、Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 1999年、96巻、12287頁；D. Wang、X. Gong、P. S. Heeger、F. Rininsland、G. C. BazanおよびA. J. Heeger、Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2002年、99巻、49頁；N. DiCesare、M. R. Pinot、K. S. SchanzeおよびJ. R. Lakowicz、Langmuir 2002年、18巻、7785頁；D. T. McQuade、A. E. Pullen、T. M. Swager、Chem. Rev. 2000年、100巻、2537頁に記載されている。

40

【0188】

文脈が明らかに他を示さない限り、本明細書で用いられる場合、本明細書における用語の複数形は単数形を含むものと解釈されることとし、逆もまた同様である。

50

【 0 1 8 9 】

本明細書の記載および請求項を通して、「含む (c o m p r i s e) 」および「含有する (c o n t a i n) 」という言葉および該言葉の活用形、例えば、「含む (c o m p r i s i n g) 」および「含む (c o m p r i s e s) 」は、「限定せず挙げられる」を意味し、他の成分を排除することを意図としない (排除しない) 。

【 0 1 9 0 】

本発明の前述の実施形態は、本発明の範囲内に依然として在りながら変更できると理解されるであろう。他に明言しない限り、本明細書において開示されるそれぞれの態様を、同一、同等または同様の目的に働く代替の態様で置き換えても構わない。よって、他に明言しない限り、開示されるそれぞれの態様は、包括的で一連の同等または同様な態様の一例に過ぎない。

10

【 0 1 9 1 】

本明細書において開示される態様の全ては、その様な態様および / または工程の少なくとも幾つかが互いに排他的である組み合わせを除いて、任意の組み合わせで組み合わせる構わない。特に、本発明の好ましい態様は本発明の全ての態様に適用可能であり、任意の組み合わせにおいて使用できる。同様に、本質的でない組み合わせで記載される態様は、個別に (組み合わせずに) 使用できる。

【 0 1 9 2 】

上記の態様、特に好ましい実施形態の多くは、それ自体で発明性があり、本発明の実施形態の単なる一部分ではないことが分かるであろう。本願において特許請求される任意の発明に追加するか代わりに、これらの態様に対して独立した特許保護を求める場合がある。

20

【 0 1 9 3 】

ここで、以下の例を参照して、本発明を更に詳細に記載するが、それは単なる例示であって、本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【 0 1 9 4 】

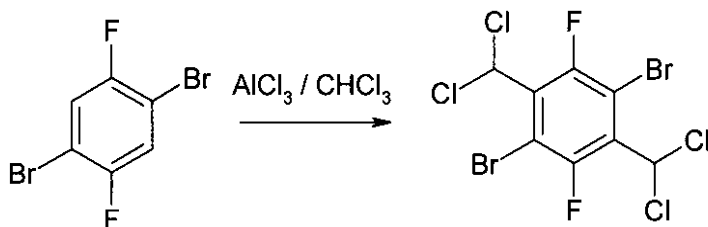
< 例 1 >

< 1 , 4 - ジブロモ - 2 , 5 - ビス - ジクロロメチル - 3 , 6 - ジフルオロ - ベンゼン >

30

【 0 1 9 5 】

【化 2 4】



窒素下において無水クロロホルム (3 0 0 c m ³) 中の 1 , 4 - ジブロモ - 2 , 5 - ジフルオロベンゼン (1 0 g 、 3 7 m m o l) の攪拌されている溶液に、無水塩化アルミニウム (2 5 g 、 1 9 0 m m o l) を加える。次いで、混合物を還流下で 1 1 3 時間加熱する。混合物を放冷し、氷 (5 0 0 c m ³) 上に注ぎ、生成物をジクロロメタンで抽出 (3 × 3 0 0 c m ³) する。合わされた有機抽出物を無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、真空中で溶媒を除去する。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (石油エーテル 4 0 ~ 6 0) で精製し、1 , 4 - ジブロモ - 2 , 5 - ビス - ジクロロメチル - 3 , 6 - ジフルオロ - ベンゼンを淡黄色の固体 (2 . 6 8 g 、 1 6 %) として与える。 ¹ H N M R (3 0 0 M H z 、 C D C l ₃) 7 . 1 8 (2 H 、 d 、 C H 、 J 2 . 3) 。

40

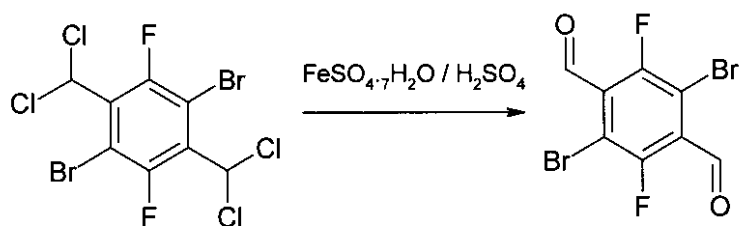
【 0 1 9 6 】

< 2 , 5 - ジブロモ - 3 , 6 - ジフルオロ - ベンゼン - 1 , 4 - ジカルバルデヒド >

50

【 0 1 9 7 】

【 化 2 5 】



1,4 - ジブロモ - 2,5 - ビス - ジクロロメチル - 3,6 - ジフルオロ - ベンゼン (2.68 g、6.1 mmol)、98 ~ 100 % 硫酸 (50 cm³) および硫酸鉄 (II) 七水和物 (0.34 g、1.2 mmol) の溶液を、窒素下において 150 で 2 時間加熱する。混合物を 23 まで放冷し、氷 (3000 cm³) 上に注ぎ、生成物をジクロロメタンで抽出 (3 × 600 cm³) する。合わされた有機抽出物を無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、シリカプラグを通して濾過 (ジクロロメタン) し、真空中で溶媒を除去する。粗生成物を石油エーテル 80 ~ 100 / ジクロロメタンより再結晶し、2,5 - ジブロモ - 3,6 - ジフルオロ - ベンゼン - 1,4 - ジカルバルデヒドを薄茶色の結晶 (12.59 g、59 %) として与える。¹ H NMR (300 MHz、CDCl₃) 10.31 (2H、s、CHO)。

10

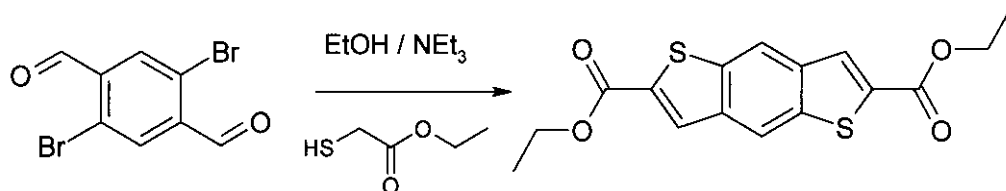
【 0 1 9 8 】

< ベンゾ [1,2 - b ; 4,5 - b'] ジチオフエン - 2,6 - ジカルボン酸ジエチルエステル >

20

【 0 1 9 9 】

【 化 2 6 】



30

2,5 - ジブロモ - ベンゼン - 1,4 - ジカルバルデヒド (2.0 g、6.9 mmol)、トリエチルアミン (1.9 cm³、13.7 mmol) およびエタノール (20 cm³) の攪拌されている混合物に、チオグリコール酸エチル (1.55 cm³、13.7 mmol) を加える。次いで、混合物を還流で 17 時間加熱する。更なるチオグリコール酸エチル (0.8 cm³) およびトリエチルアミン (0.95 cm³) を混合物に加え、混合物を還流で 24 時間加熱する。混合物を放冷し、水 (100 cm³) 中に注ぐ。沈殿を濾過で回収し、水 (50 cm³) およびメタノール (30 cm³) で洗浄する。粗生成物を 1,4 - ジオキサンより再結晶して精製し、ベンゾ [1,2 - b ; 4,5 - b'] ジチオフエン - 2,6 - ジカルボン酸ジエチルエステルを、くすんだ白色の固体 (0.05 g、2 %) として与える。MS (m/e) : 334 (M⁺、100 %)、306、289、278、261、233、189。

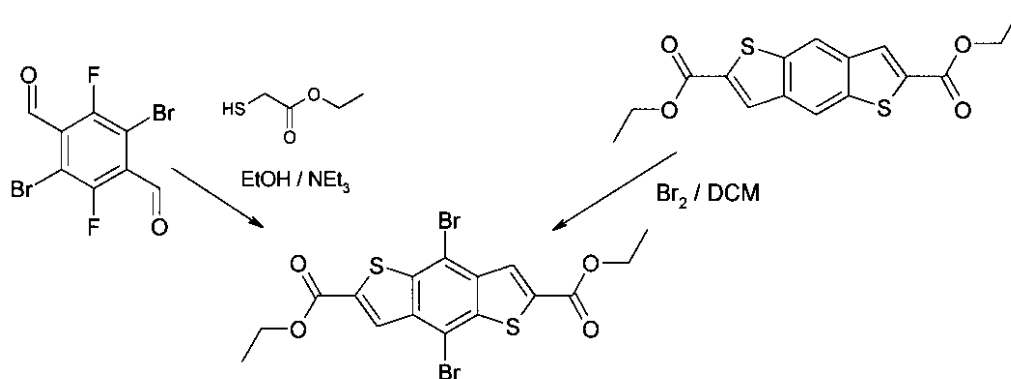
40

【 0 2 0 0 】

< 4,8 - ジブロモ - ベンゾ [1,2 - b ; 4,5 - b'] ジチオフエン - 2,6 - ジカルボン酸ジエチルエステル >

【 0 2 0 1 】

【化 27】



10

2, 5 - ジブロモ - 3, 6 - ジフルオロ - ベンゼン - 1, 4 - ジカルバルデヒド (0.50 g、1.5 mmol)、トリエチルアミン (0.43 cm³、3.0 mmol) およびエタノール (15 cm³) の攪拌されている混合物に、チオグリコール酸エチル (0.34 cm³、3.0 mmol) を加える。次いで、混合物を還流で2時間加熱する。混合物を放冷し、水 (50 cm³) 中に注ぐ。沈殿を濾過で回収し、水 (2 × 50 cm³) およびメタノール (50 cm³) で洗浄する。粗生成物をN, N - ジメチルホルムアミドより再結晶して精製し、4, 8 - ジブロモ - ベンゾ [1, 2 - b; 4, 5 - b'] ジチオフエン - 2, 6 - ジカルボン酸ジエチルエステルを黄色の固体 (0.25 g、33%) として与える。¹H NMR (300 MHz、CDCl₃) 1.46 (6H、t、CH₃、J 7.2)、4.46 (4H、q、CH₂、J 7.2)、8.28 (2H、s、ArH)。

20

【0202】

例2：ベンゾ [1, 2 - b; 4, 5 - b'] ジチオフエン - 2, 6 - ジカルボン酸ジエチルエステル (520 mg、1.6 mmol)、ジクロロメタン (50 cm³) および臭素 (0.16 cm³、3 mmol) の混合物を23 において5日間攪拌する。更なる臭素 (0.03 cm³) を加え、混合物を23 において41時間攪拌する。硫酸ナトリウム水溶液 (10 cm³) を加え、混合物を20分攪拌する。水 (40 cm³) およびメタノール (100 cm³) を加え、混合物を氷上で冷却する。沈殿を濾過で回収し、メタノール (20 cm³) で洗浄する。粗生成物をN, N - ジメチルホルムアミドより再結晶して、4, 8 - ジブロモ - ベンゾ [1, 2 - b; 4, 5 - b'] ジチオフエン - 2, 6 - ジカルボン酸ジエチルエステルを黄色の固体 (0.10 g、13%) として与える。

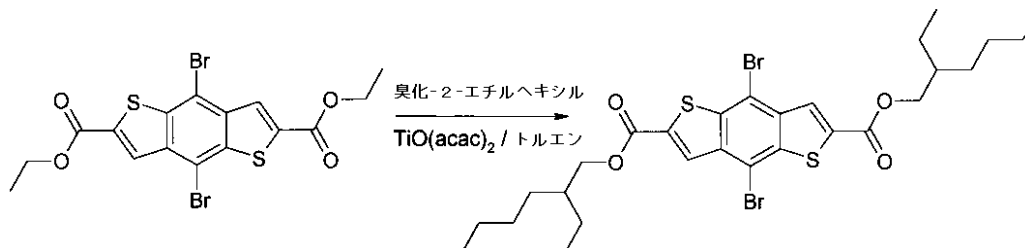
30

【0203】

< 4, 8 - ジブロモ - ベンゾ [1, 2 - b; 4, 5 - b'] ジチオフエン - 2, 6 - ジカルボン酸ビス - (2 - エチル - ヘキシル) エステル >

【0204】

【化 28】



40

無水トルエン (25 cm³) 中の4, 8 - ジブロモ - ベンゾ [1, 2 - b; 4, 5 - b'] ジチオフエン - 2, 6 - ジカルボン酸ジエチルエステル (320 mg、0.65 mmol) および2 - エチルヘキサノール (0.20 cm³、1.3 mmol) の懸濁液にビス (2, 4 - ペンタンジオネート) チタン (IV) オキシド (2 mg、0.008 mmol) を加える。次いで、生成するエタノールの除去を助けるために水をディー - スター

50

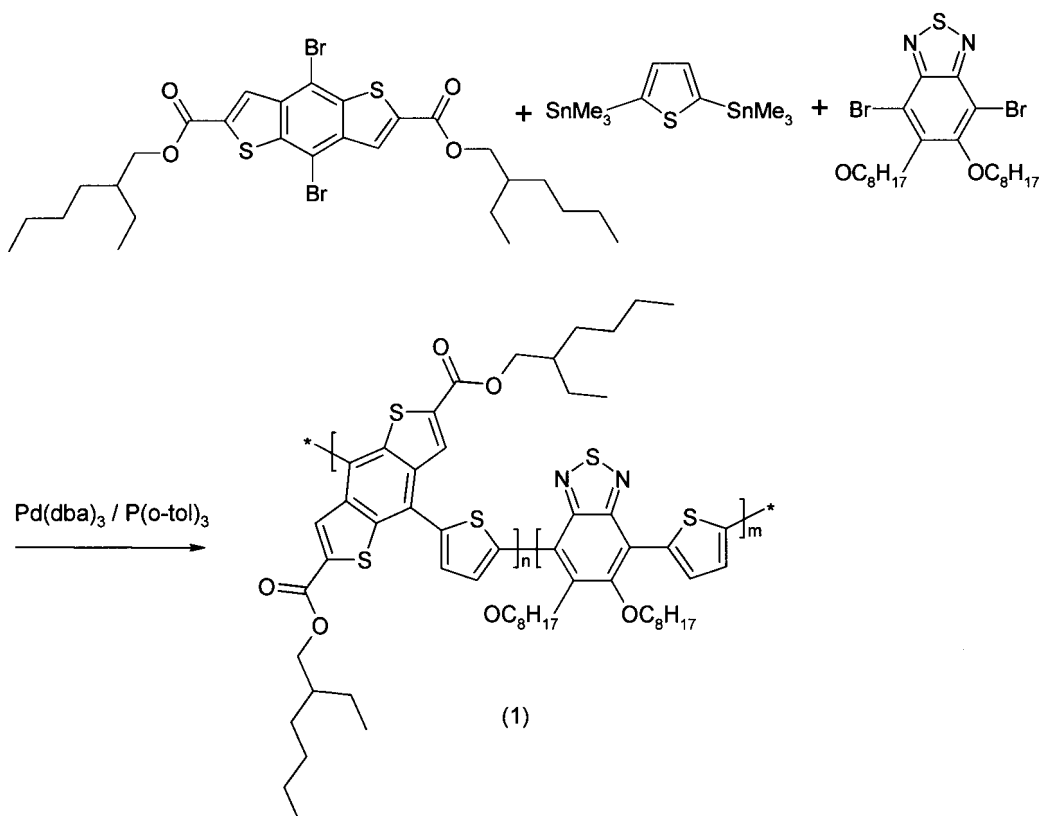
クトラップに加えたディーン - スターク条件 (1 cm^3) 下において、混合物を還流で 17 時間加熱した。更なるビス (2, 4 - ペンタンジオネート) チタン (IV) オキシド (20 mg) および 2 - エチルヘキサノール (1.0 cm^3 , 6.5 mmol) を加え、混合物を還流で更に 17 時間加熱する。反応混合物を放冷し、水 (50 cm^3) 中に注ぐ。生成物をジクロロメタンで抽出 ($2 \times 50 \text{ cm}^3$) し、合わされた有機物を無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、真空中で溶媒を除去する。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (SP1、 100 g カートリッジ、石油エーテルから DCM へ) で精製し、4, 8 - ジブプロモ - ベンゾ [1, 2 - b; 4, 5 - b'] ジチオフエン - 2, 6 - ジカルボン酸ビス - (2 - エチル - ヘキシル) エステルを黄色の固体 (0.41 g , 96%) として与える。 ^1H NMR (300 MHz , CDCl_3) $0.89 \sim 1.02$ (12 H , m, CH_3), $1.30 \sim 1.55$ (16 H , m, CH_2), $1.70 \sim 1.84$ (2 H , m, CH), 4.32 (4 H , d, ArCH_2 , $J 5.8$), 8.23 (2 H , s, ArH); ^{13}C NMR (300 MHz , CDCl_3) 11.1 , 14.1 , 23.0 , 23.9 , 29.0 , 30.5 , 38.9 , 68.6 , 111.4 , 129.8 , 136.9 , 137.7 , 141.1 , 162.0 .

【0205】

<ポリ{4, 7 - 5, 6 - ビス - オクチルオキシ - ベンゾ [1, 2, 5] チアジアゾール} - co - {2, 5 - チエニル} - co - {4, 8 - ベンゾ [1, 2 - b; 4, 5 - b'] ジチオフエン - 2, 6 - ジカルボン酸ビス - (2 - エチル - ヘキシル) エステル} (1)>

【0206】

【化29】



4, 8 - ジブプロモ - ベンゾ [1, 2 - b; 4, 5 - b'] ジチオフエン - 2, 6 - ジカルボン酸ビス - (2 - エチル - ヘキシル) エステル (198 mg , 0.30 mmol)、2, 5 - ビス - トリメチルスタンナニル - チオフエン (246 mg , 0.60 mmol)、4, 7 - ジブプロモ - 5, 6 - ビス - オクチルオキシ - ベンゾ [1, 2, 5] チアジアゾール (165 mg , 0.30 mmol)、トリ (o - トリル) ホスフィン (15 mg , 0

． 0 4 8 m m o l) およびトリス (ジベンジル - イデネアセトン) ジパラジウム (0) (1 1 m g 、 0 . 0 1 m m o l) の溶液をクロロベンゼン (1 0 c m ³) 中でマイクロ波チューブ内において調製する。混合物を窒素で 5 分間パージする。反応混合物をマイクロ波反応器 (I n t i t i a t o r 、 B i o t a g e 社) 内に置き、 1 4 0 (6 0 秒) 、 1 6 0 (6 0 秒) 、 1 7 0 (3 0 秒) および 1 8 0 (1 8 0 0 秒) で順次に加熱する。反応混合物を 5 0 まで放冷し、反応チューブをメタノールで洗浄 (2 × 1 0 c m ³) しながら濃塩酸 (1 0 c m ³) およびメタノール (1 0 0 c m ³) の攪拌されている混合物中で沈殿させる。混合物を 1 0 分攪拌する。ポリマーを濾過で回収し、メタノール (1 0 0 c m ³) で洗浄し、紫色 / 黒色の固体を与える。粗ポリマーを、ソックスレー抽出を経て、アセトン、石油エーテル 4 0 ~ 6 0 およびシクロヘキサンで洗浄する。シクロヘキサン抽出物を、攪拌されているメタノール (2 0 0 c m ³) 中に沈殿する。ポリマーを濾過で回収し、真空下で乾燥して、ポリ { 4 , 7 - 5 , 6 - ビス - オクチルオキシ - ベンゾ [1 , 2 , 5] チアジアゾール } - c o - { 2 , 5 - チエニル } - c o - { 4 , 8 - ベンゾ [1 , 2 - b ; 4 , 5 - b '] ジチオフエン - 2 , 6 - ジカルボン酸ビス - (2 - エチル - ヘキシル) エステル } を黒色の固体 (6 0 m g 、 1 9 %) として与える。G P C (クロロベンゼン、 5 0) M _n = 6 , 7 0 0 g / m o l 、 M _w = 1 0 , 5 0 0 g / m o l 、 P D = 1 . 5 5 。

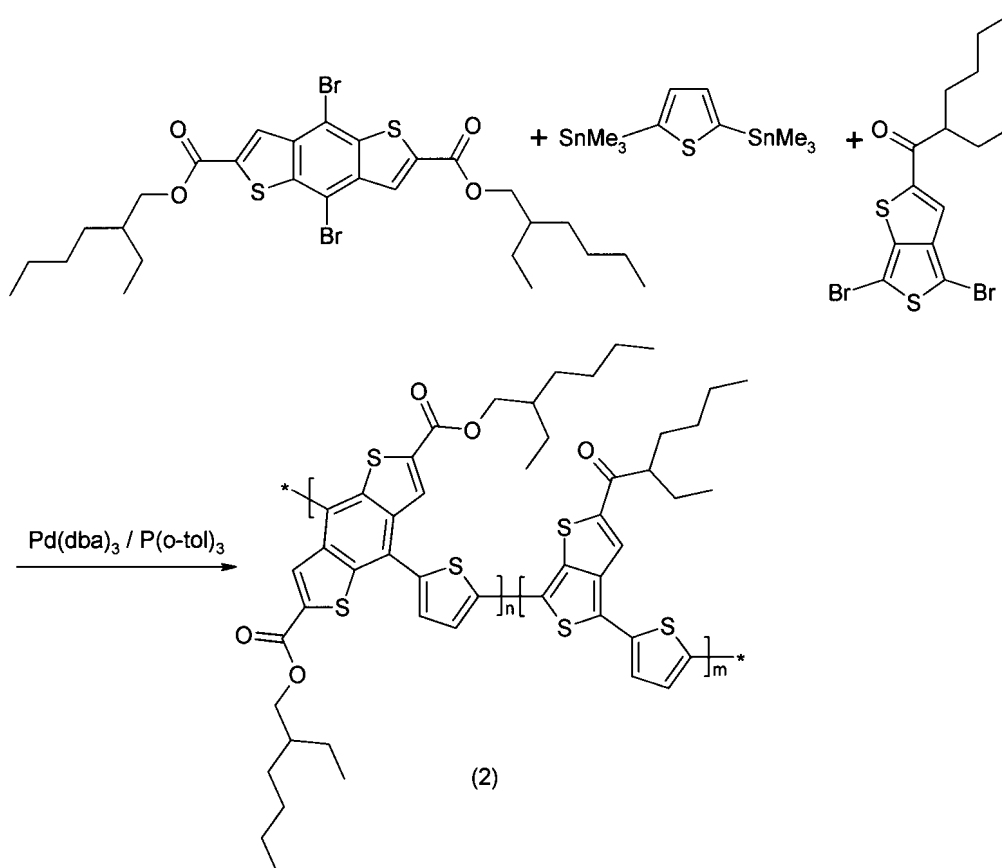
【 0 2 0 7 】

< 例 2 >

< ポリ { 1 - (4 , 6 - チエノ [3 , 4 - b] チオフエン - 2 - イル) - 2 - エチル - ヘキサン - 1 - オン } - c o - { 2 , 5 - チエニル } - c o - { 4 , 8 - ベンゾ [1 , 2 - b ; 4 , 5 - b '] ジチオフエン - 2 , 6 - ジカルボン酸ビス - (2 - エチル - ヘキシル) エステル } (2) >

【 0 2 0 8 】

【 化 3 0 】



4, 8 - ジブロモ - ベンゾ [1, 2 - b ; 4, 5 - b '] ジチオフエン - 2, 6 - ジカルボン酸ビス - (2 - エチル - ヘキシル) エステル (528 mg、0.80 mmol)、2, 5 - ビス - トリメチルスタンナニル - チオフエン (655 mg、1.60 mmol)、1 - (4, 6 - ジブロモ - チエノ [3, 4 - b] チオフエン - 2 - イル) - 2 - エチル - ヘキサン - 1 - オン (339 mg、0.80 mmol)、トリ (o - トリル) ホスフィン (39 mg、0.13 mmol) および トリス (ジベンジル - イデネアセトン) ジパラジウム (0) (29 mg、0.03 mmol) の溶液をクロロベンゼン (15 cm³) 中でマイクロ波チューブ内において調製する。混合物を窒素で5分間バージする。反応混合物をマイクロ波反応器 (Initiator、Biota社) 内に置き、140 (60 秒)、160 (60 秒) および 170 (1800 秒) で順次に加熱する。反応混合物を60 まで放冷し、反応チューブをメタノールで洗浄 (2 × 10 cm³) しながら濃塩酸 (10 cm³) およびメタノール (100 cm³) の攪拌されている混合物中で沈殿させる。混合物を10分攪拌する。ポリマーを濾過で回収し、メタノール (100 cm³) で洗浄し、黒色の固体を与える。粗ポリマーを、ソックスレー抽出を経て、アセトン、メタノール、石油エーテル40 ~ 60、シクロヘキサンおよびクロロホルムで洗浄する。クロロホルム抽出物を真空中で濃縮し、攪拌されているメタノール (200 cm³) 中に沈殿する。ポリマーを濾過で回収し、真空下で乾燥して、ポリ { 1 - (4, 6 - チエノ [3, 4 - b] チオフエン - 2 - イル) - 2 - エチル - ヘキサン - 1 - オン } - co - { 2, 5 - チエニル } - co - { 4, 8 - ベンゾ [1, 2 - b ; 4, 5 - b '] ジチオフエン - 2, 6 - ジカルボン酸ビス - (2 - エチル - ヘキシル) エステル } を黒色の固体 (600 mg、81%) として与える。GPC (クロロベンゼン、50) M_n = 10, 300 g/mol、M_w = 35, 500 g/mol、PD = 3.43。

【0209】

< 例3 光起電装置の作製および測定 >

バルクヘテロ接合有機光起電装置 (OPV : organic photovoltaic) を以下の手順に従って作製する。

【0210】

パターン化酸化インジウムスズ (ITO : indium tin oxide) がコートされたガラス基板 (Luminescence Technology 社) を透明ボトム電極として使用する。

【0211】

PEDOT : PSS (Clevis PVP AI4083、H.C.Stark) を水溶液より基板上にブレードコートし、30分間ホットプレート上で130 において乾燥する。結果として生じるポリマー層は、およそ40 nm厚である。

【0212】

例1からのポリマー (1) および C61 - PCBM (6, 6 - フェニル C61 酪酸メチルエステル、Solenne 社) を総固体濃度 23 mg/cm³ で o - ジクロロベンゼン中に含有し、追加の3%のジヨードオクタンを含有する溶液を調製し、ブレンド中における活性材料の比は、C61 - PCBMに対してポリマーが1 : 3である。ブレンドを PEDOT : PSS 層上にブレードで堆積し、70 で2分乾燥する。活性層の厚みは、約140 nmである。

【0213】

トップ電極材料であるカルシウム (30 nm) / アルミニウム (200 nm) を堆積し、シャドーマスクを介して連続的熱蒸着して、装置を完成する。

【0214】

Newportソーラーシミュレータによって100 mW/cm² で白色光をソーラーセルに照らしながら、Keithley 2400 SMUを使用して電流 - 電圧特性を測定した。ソーラーシミュレータはAM1.5Gフィルターを備えていた。Si光ダイオードを使用して、照度を校正した。

【0215】

10

20

30

40

50

全ての装置調製および特性解析は、乾燥室素雰囲気内で行う。

【0216】

以下の式を使用して電力変換効率を計算する。

【0217】

【数1】

$$\eta = V_{oc} \times J_{sc} \times FF / P_{in}$$

ただし、FFは以下の通り定義される。

【0218】

10

【数2】

$$FF = V_{max} \times J_{max} / V_{oc} \times J_{sc}$$

次の装置性能が得られる。 $V_{oc} = 750 \text{ mV}$ 、 $J_{sc} = -4.23 \text{ mA}$ 、 $FF = 0.31$ 、 $\eta = 0.98\%$ 。

【0219】

<例4 光起電装置の作製および測定>

バルクヘテロ接合有機光起電装置(OPV: organic photovoltaic)を以下の手順に従って作製する。

20

【0220】

パターン酸化インジウムスズ(ITO: indium tin oxide)がコートされたガラス基板(Luminescence Technology社)を透明ボトム電極として使用する。

【0221】

PEDOT:PSS(Clevios PVP AI4083、H.C.Stark)を水溶液より基板上にブレードコートし、30分間ホットプレート上で130℃において乾燥する。結果として生じるポリマー層は、およそ40nm厚である。

【0222】

例2からのポリマー(2)およびC61-PCBM(6,6-フェニルC61酪酸メチルエステル、Solenne社)を総固体濃度 23 mg/cm^3 でo-ジクロロベンゼン中に含有し、追加の3%のジヨードオクタンを含有する溶液を調製し、ブレンド中における活性材料の比は、C61-PCBMに対してポリマーが1:3である。ブレンドをPEDOT:PSS層上にブレードで堆積し、70℃で2分乾燥する。活性層の厚みは、約115nmである。

30

【0223】

トップ電極材料であるカルシウム(30nm)/アルミニウム(200nm)を堆積し、シャドーマスクを介して連続的熱蒸着して、装置を完成する。

【0224】

Newportソーラーシミュレータによって 100 mW/cm^2 で白色光をソーラセルに照らしながら、Keithley 2400 SMUを使用して電流-電圧特性を測定した。ソーラーシミュレータはAM1.5Gフィルターを備えていた。Si光ダイオードを使用して、照度を校正した。

40

【0225】

全ての装置調製および特性解析は、乾燥室素雰囲気内で行う。

【0226】

以下の式を使用して電力変換効率を計算する。

【0227】

【数 3】

$$\eta = V_{oc} \times J_{sc} \times FF / P_{in}$$

ただし、FF は以下の通り定義される。

【0 2 2 8】

【数 4】

$$FF = V_{max} \times J_{max} / V_{oc} \times J_{sc}$$

次の装置性能が得られる。 $V_{oc} = 630 \text{ mV}$ 、 $J_{sc} = -1.41 \text{ mA}$ 、 $FF = 0.40$ 、 $\eta = 0.36\%$ 。 10

【図 1】

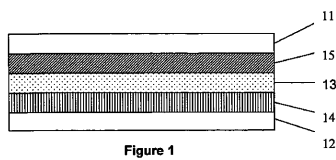


Figure 1

【図 2】

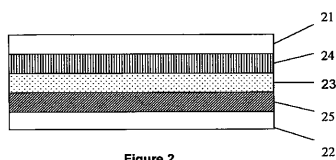


Figure 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 L 31/04 1 5 2

(74)代理人 100129610

弁理士 小野 暁子

(72)発明者 ミッチェル、 ウィリアム

英国 エスオー 5 3 3 ピーイー チャンドラーズ フォード ドニントン ドライブ 5 5

(72)発明者 ティアニー、 スティーブン

英国 エスオー 1 6 4 ビーエス サザンプトン カーライル ロード コンプトン ハウス 8

(72)発明者 ワン、 チャンシェン

英国 ディーエイチ 6 5 イーピー ダラム ボウバーン エドワード アベニュー 3

(72)発明者 ブルーイン、 ニコラス

英国 エスオー 1 6 7 ディーイー サザンプトン ウィンチェスター ロード 4 0 9 フラット 1

審査官 柳本 航佑

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 2 4 7 5 7 6 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 2 2 1 5 7 9 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 0 0 2 4 0 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 0 / 1 1 4 1 1 6 (W O , A 1)

特開 2 0 1 1 - 0 7 9 8 2 7 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 1 5 1 3 9 6 (J P , A)

特表 2 0 1 2 - 5 2 7 7 8 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 6 1 / 0 0 - 6 1 / 1 2

C 0 9 K 1 1 / 0 6

H 0 1 L 5 1 / 4 6

H 0 1 L 5 1 / 5 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)