

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5675787号
(P5675787)

(45) 発行日 平成27年2月25日(2015.2.25)

(24) 登録日 平成27年1月9日(2015.1.9)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G	61/12	(2006.01)	C08G	61/12	
H01L	51/05	(2006.01)	H01L	29/28	100A
H01L	51/30	(2006.01)	H01L	29/28	250G
H01L	29/786	(2006.01)	H01L	29/78	618B

請求項の数 17 (全 122 頁)

(21) 出願番号	特願2012-512301 (P2012-512301)	(73) 特許権者	508020155 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D-67056 Ludwigshaf e n, Germany
(86) (22) 出願日	平成22年5月18日(2010.5.18)	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(65) 公表番号	特表2012-528215 (P2012-528215A)	(74) 代理人	100112793 弁理士 高橋 佳大
(43) 公表日	平成24年11月12日(2012.11.12)	(74) 代理人	100114292 弁理士 来間 清志
(86) 國際出願番号	PCT/EP2010/056778		
(87) 國際公開番号	W02010/136353		
(87) 國際公開日	平成22年12月2日(2010.12.2)		
審査請求日	平成25年5月15日(2013.5.15)		
(31) 優先権主張番号	09161243.2		
(32) 優先日	平成21年5月27日(2009.5.27)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)		
(31) 優先権主張番号	09168352.4		
(32) 優先日	平成21年8月21日(2009.8.21)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)		

最終頁に続く

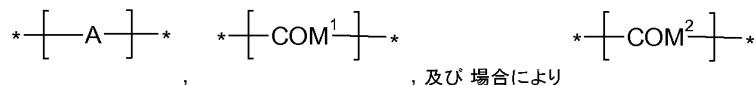
(54) 【発明の名称】有機半導体装置で使用するためのジケトピロロピロールポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

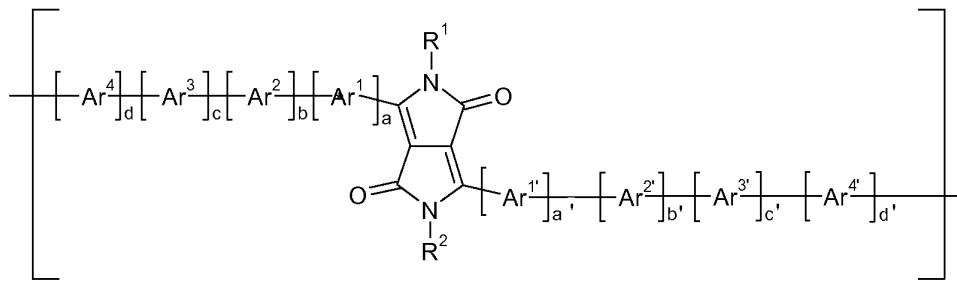
【請求項 1】

式

【化 1】

[式中、
A は式

【化2】



(I)

10

[式中、

aは1、2、又は3であり、

a'は、0、1、2、又は3であり；

bは、0、1、2、又は3であり；

b'は、0、1、2、又は3であり；

cは、0、1、2、又は3であり；

c'は、0、1、2、又は3であり；

dは、0、1、2、又は3であり；

d'は、0、1、2、又は3である；

20

ただし、a'が0である場合、b'は0でないとする；

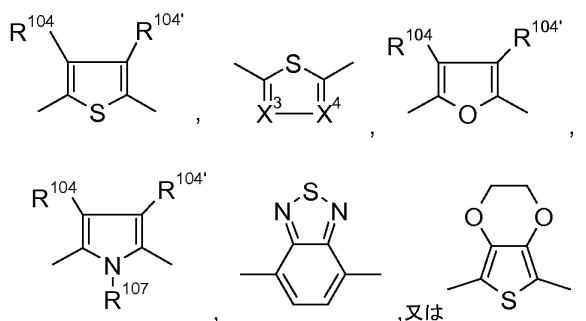
R¹及びR²は、同一又は異なっていてもよく、水素、C₁～C₁₀₀アルキル基、-COOR¹⁰³、C₁～C₁₀₀アルキル基(1以上のハロゲン原子、ヒドロキシリル基、ニトロ基、-CN、若しくはC₆～C₁₈アリール基で置換及び/又は-O-、-COO-、-OCO-、又は-S-で中断されている)；C₇～C₁₀₀アリールアルキル基、カルバモイル基、C₅～C₁₂シクロアルキル(C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換されていてよい)、C₆～C₂₄アリール基、特にフェニル又は1-若しくは2-ナフチル(C₁～C₈アルキル、C₁～C₈チオアルコキシ、及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換されていてよい)、又はペンタフルオロフェニルから選択され、

R¹⁰³は、C₁～C₅₀アルキルであり；

30

Ar¹及びAr^{1'}は、互いに独立して、

【化3】

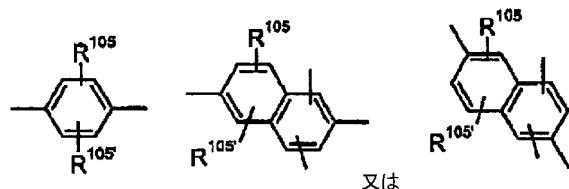


40

であり、

Ar²、Ar^{2'}、Ar³、Ar^{3'}、Ar⁴及びAr^{4'}はAr¹の意味を有するか、又は互いに独立して、

【化4】



であり、

X^3 及び X^4 の一方は N であり、他方は $C R^{99}$ であり、

R^{99} 、 R^{104} 及び $R^{104'}$ は互いに独立して、水素、F、又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基（場合によって、1 以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されていてもよい）、 $C_7 \sim C_{25}$ アリールアルキル、又は $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ基であり、

R^{105} 及び $R^{105'}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル（場合によって 1 以上の酸素又は硫黄原子により中断されていてもよい）； $C_7 \sim C_{25}$ アリールアルキル、又は $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

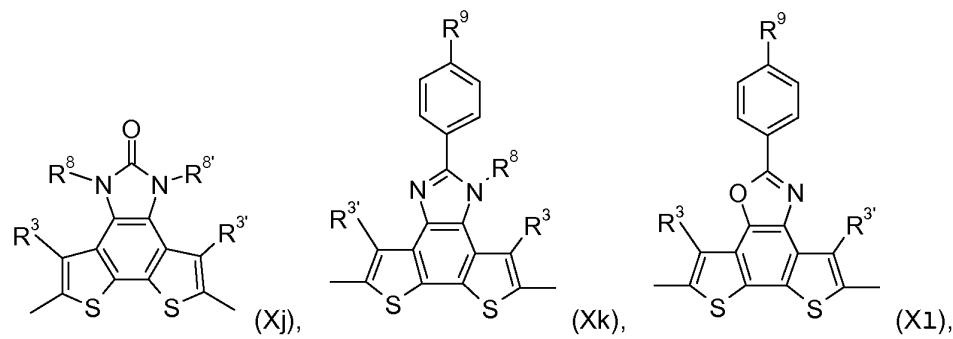
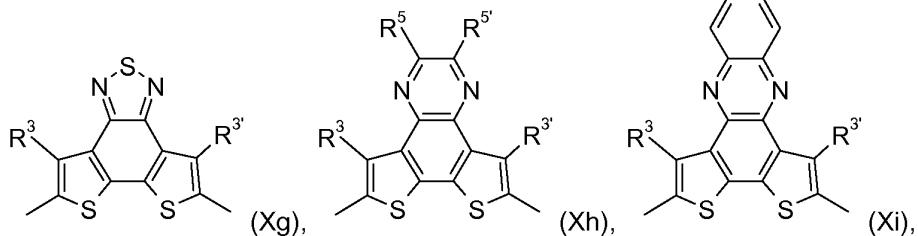
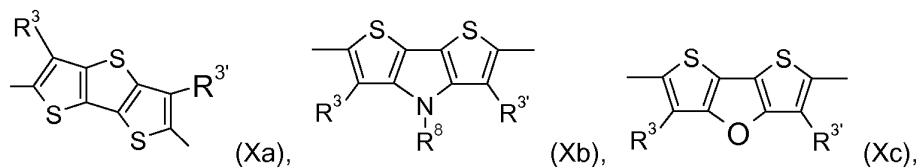
R^{107} は H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_6 \sim C_{18}$ アリール（ $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシにより置換されている）； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキル（-O-により中断されている）である] の繰り返し単位であり；

- COM¹ - が、式

10

20

【化5】



10

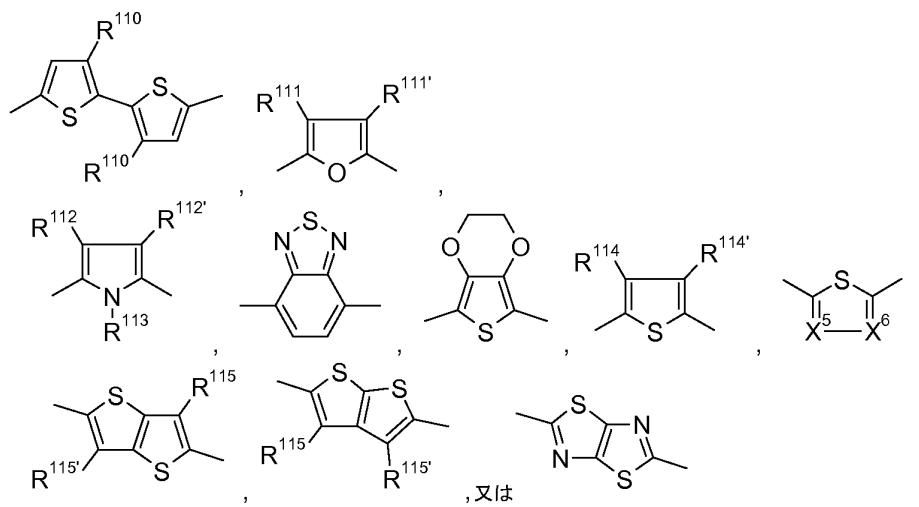
20

30

の繰り返し単位であり、

- COM² - は、第1の繰り返し単位 - COM¹ - と異なる第2の繰り返し単位 - COM¹ - であるか、又は第1の繰り返し単位 - A - と異なる第2の繰り返し単位 - A - であるか、又は式

【化6】



40

50

の繰り返し単位であり、前記式中、

X^5 及び X^6 の一方はNであり、他方は C_R^{114} であり、

R^{110} は、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基（場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されてもよい）、 $C_7 \sim C_{25}$ アリールアルキル、又は $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ基であり、

R^{111} 、 $R^{111'}$ 、 R^{112} 及び $R^{112'}$ は互いに独立して、水素、F、又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基（場合によって1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されてもよい）、 $C_7 \sim C_{25}$ アリールアルキル、又は $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ基であり、

R^{113} は、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_6 \sim C_{18}$ アリール（ $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、又は $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている）； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキル（-O-により中断されている）であり；

R^{114} 、 $R^{114'}$ 、 R^{115} 及び $R^{115'}$ は互いに独立して、H、又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基（場合によって1以上の酸素原子によって中断されてもよい）であり；

R^3 及び $R^{3'}$ は互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル（場合によって1以上の酸素又は硫黄原子で中断されてもよい）； $C_7 \sim C_{25}$ アリールアルキル、又は $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシであり；

R^5 及び $R^{5'}$ は互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル（場合によって1以上の酸素若しくは硫黄原子により中断されてもよい）； $C_6 \sim C_{24}$ アリール（場合によって $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されてもよい）； $C_7 \sim C_{25}$ アリールアルキル、CN、又は $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシであるか；或いは R^5 及び $R^{5'}$ は一緒に環を形成し、

R^{55} 及び $R^{55'}$ は互いに独立して、H、F、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Oによって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Oによって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ パーフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール（場合によって $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されてもよい）； $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール（場合によって $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されてもよい）であり；

R^6 及び $R^{6'}$ は互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル（場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されてもよい）、 $C_1 \sim C_{18}$ パーフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール（場合によって $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されてもよい）； $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール（場合によって $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されてもよい）；又はCNであり、

R^7 及び $R^{7'}$ は互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{35}$ アルキル（場合によって1以上の酸素、若しくは硫黄原子により中断されてもよい）；又は $C_7 \sim C_{25}$ アリールアルキルであり、

R^8 及び $R^{8'}$ は互いに独立して、水素、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_6 \sim C_{18}$ アリール（ $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシにより置換されている）； $C_1 \sim C_{25}$ アルキル（場合によって1以上の酸素若しくは硫黄原子により中断されてもよい）；又は $C_7 \sim C_{25}$ アリールアルキルであり、

R^9 は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル（場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されてもよい）、 $C_1 \sim C_{25}$ パーフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ、又はCNであり、

R^{11} 及び $R^{11'}$ は互いに独立して、 $C_1 \sim C_{35}$ アルキル基、 $C_7 \sim C_{25}$ アリールアルキル、又はフェニル基（場合によって $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1～3回置換されてもよい）である]の（繰り返し）単位を含むポリマーであり、ただし、以下のポリマー

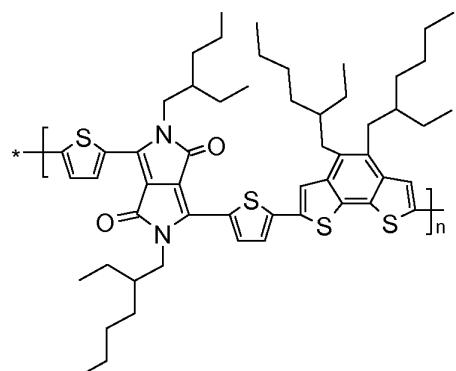
10

20

30

40

【化7】

(M_n = 22.7 K; 多分散性 = 2.1),

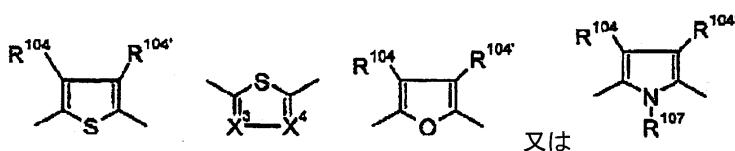
10

は除外する、ポリマー。

【請求項2】

A_r¹及びA_r^{1'}が、式

【化8】

の基であり、上記式中、R¹⁰⁴、R^{104'}、R¹⁰⁷、X³、及びX⁴は、請求項1に定義の通りである、請求項1に記載のポリマー。

30

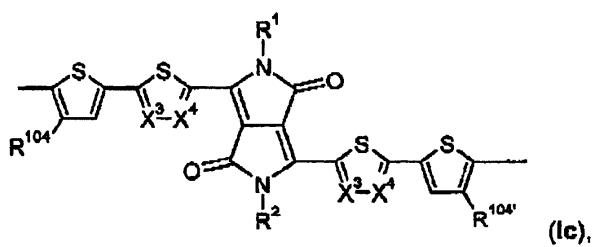
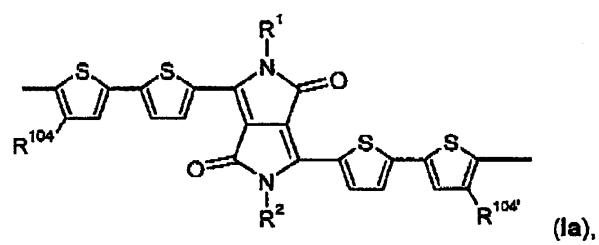
【請求項3】

-COM¹-が、前記式X_d、X_f、X_g、X_h、又はX_kの繰り返し単位である、請求項1又は2に記載のポリマー。

【請求項4】

Aが、以下の式

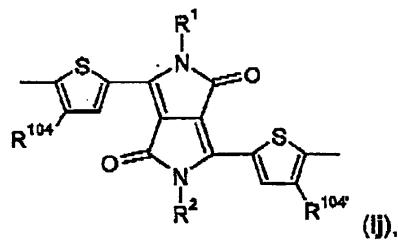
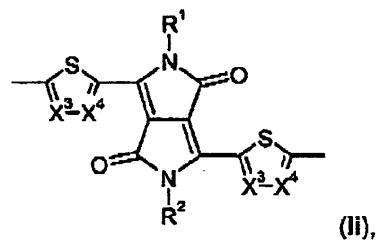
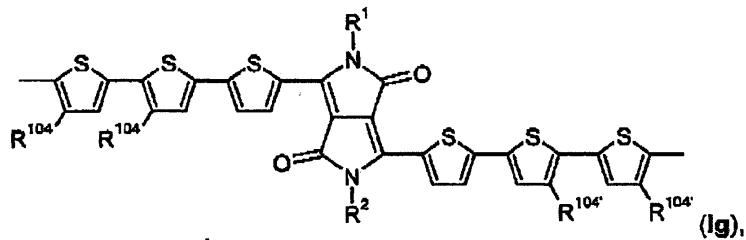
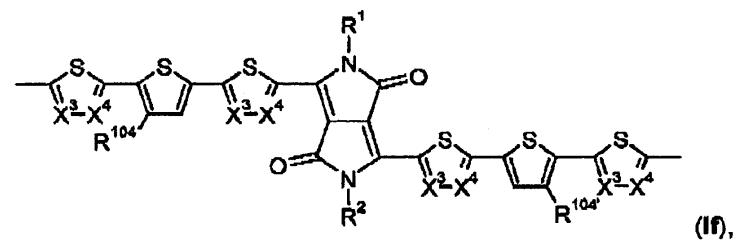
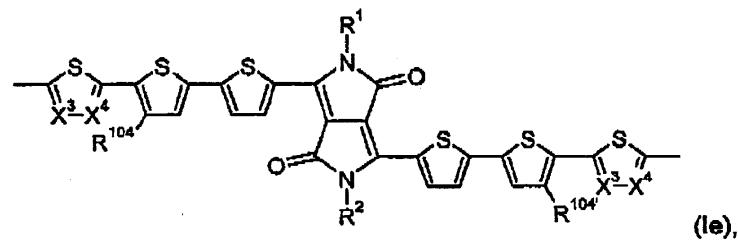
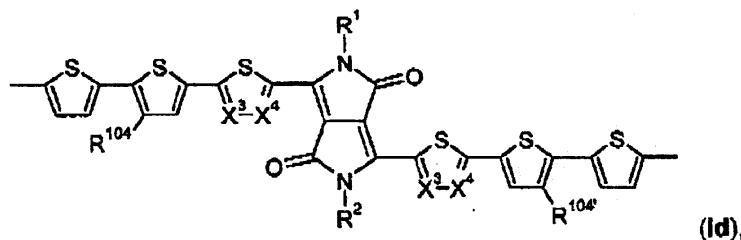
【化9-1】



10

20

【化 9 - 2】



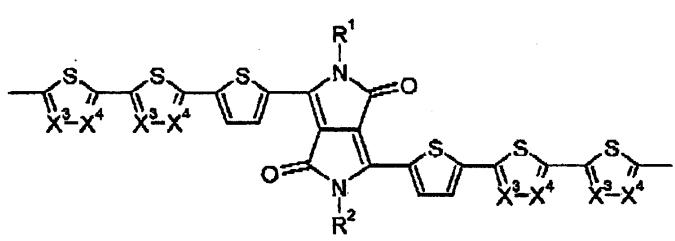
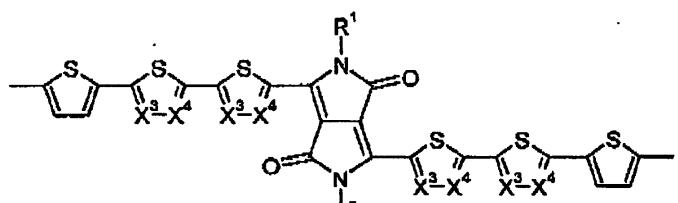
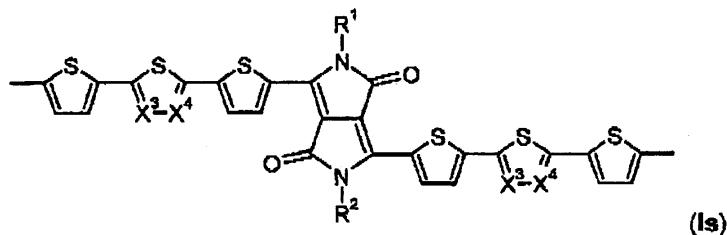
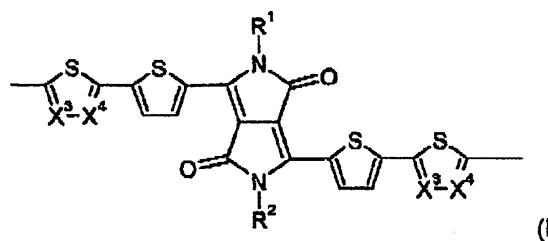
10

20

30

40

【化9-3】



[式中、

X³、X⁴、R¹、及びR²は、請求項1に定義の通りであり、R¹⁰⁴及びR^{104'}は互いに独立して、水素、又はC₁～C₂₅アルキル基（場合によって1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されていてもよい）、C₇～C₂₅アリールアルキル、又はC₁～C₂₅アルコキシ基である]

の基である、請求項1から3までのいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項5】

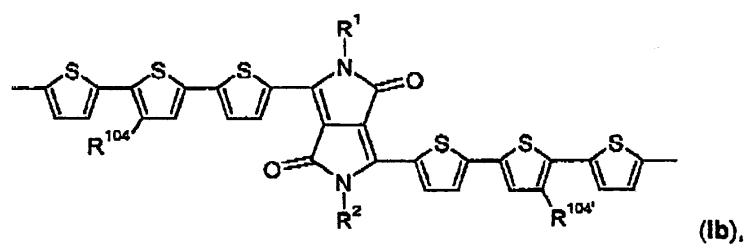
Aが、以下の式

10

20

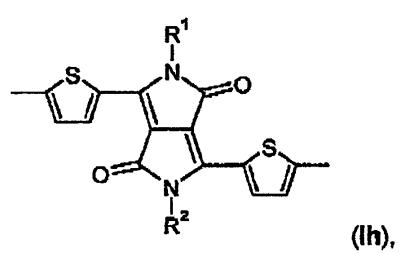
30

【化 1 0 - 1】



(Ib),

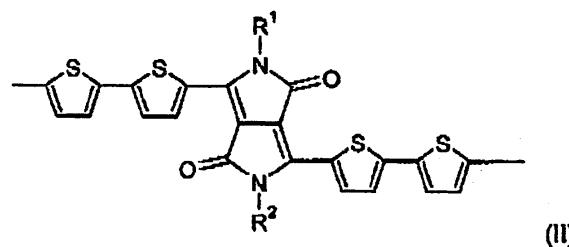
10



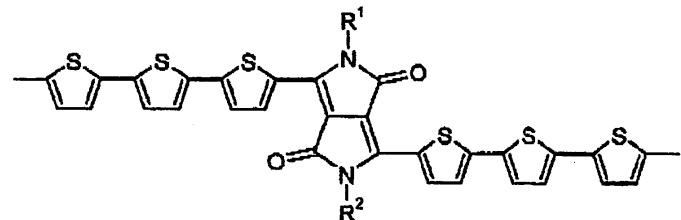
(Ih),

20

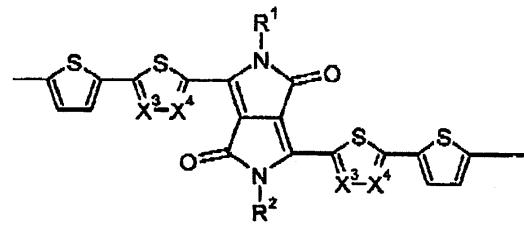
【化 1 0 - 2 】



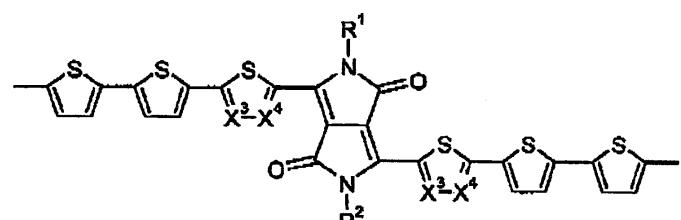
(II),



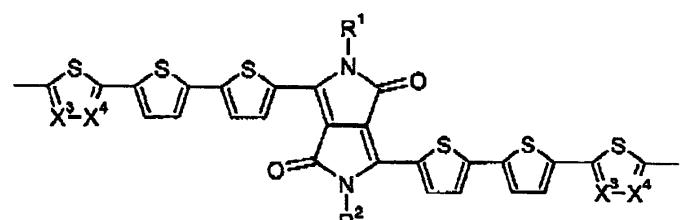
(Im),



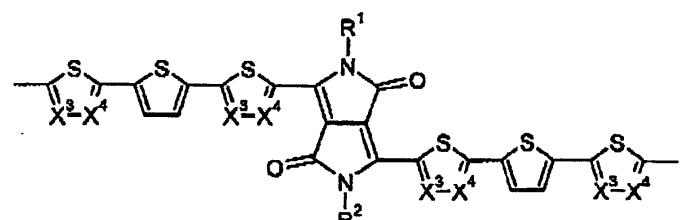
(In),



(Io),



(Ip),



(Iq),

[式中、

X³、X⁴、R¹、及びR²は、請求項1に定義の通りであり、

R¹⁰⁴及びR^{104'}は互いに独立して、水素、又はC₁～C₂₅アルキル基（場合によって1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されていてもよい）、C₇～C₂₅アリールアルキル、又はC₁～C₂₅アルコキシ基である】
の基である、請求項4に記載のポリマー。

【請求項6】

R¹及びR²が互いに独立して、C₁～C₁₀₀アルキル、C₅～C₁₂シクロアルキル（C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換することができる）、フェニ

10

20

30

40

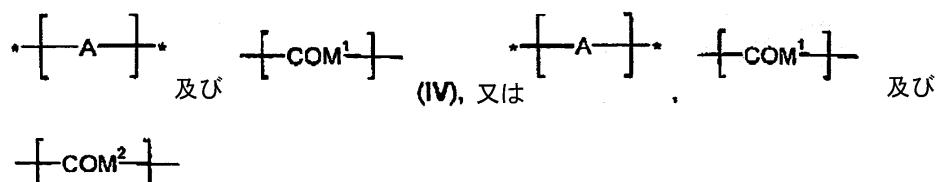
50

ル又は1-若しくは2-ナフチル($C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1~3回置換することができる)、又は- $CR^{101}R^{102}$ - (CH_2)_u- A^3 を表わし、 R^{101} 及び R^{102} は、水素、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルを表し、 A^3 は、フェニル又は1-若しくは2-ナフチル($C_1 \sim C_8$ アルキル及び/又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1~3回置換することができる)を表し、そして u が0、1、2又は3を表す、請求項1から5までのいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項7】

式

【化11】



[式中、

Aが請求項2で定義される式Ia~Iuの基であり、

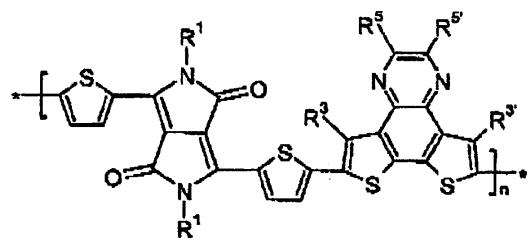
COM¹は、請求項1で定義の式Xa~Xmの基であり、COM²-は、第1の繰り返し単位-COM¹-とは異なる第2の繰り返し単位-COM¹-である]のコポリマーである、請求項1から5までのいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項8】

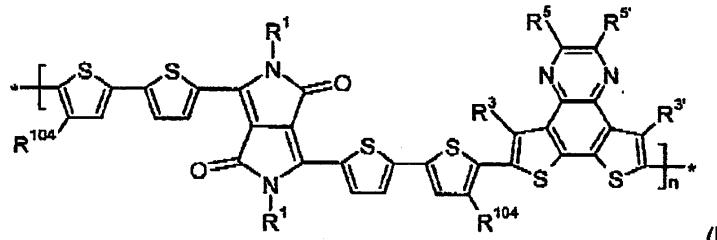
式

20

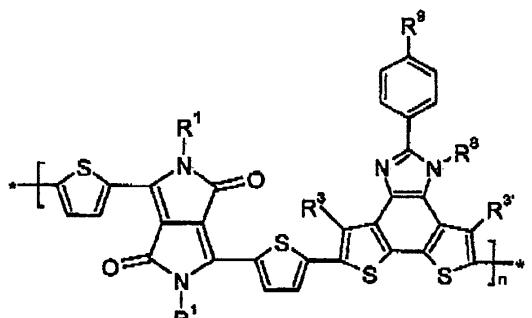
【化 1 2 - 1】



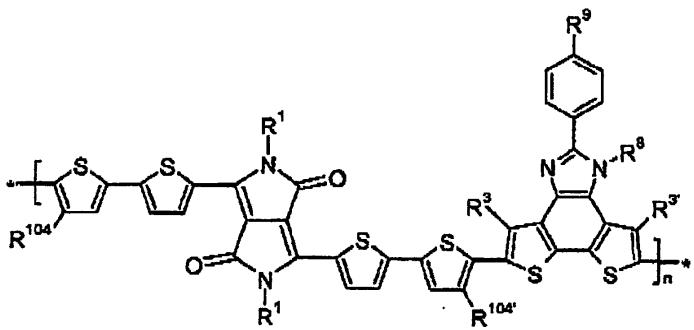
(IIIc),



(IIId),



(IIIE),



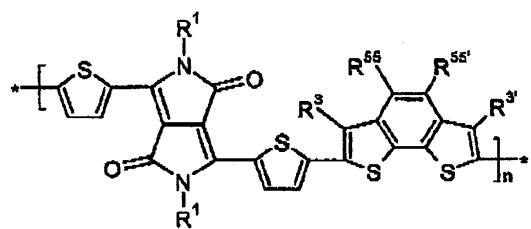
(IIIF),

10

20

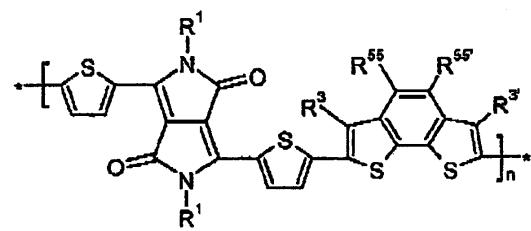
30

【化 1 2 - 2】



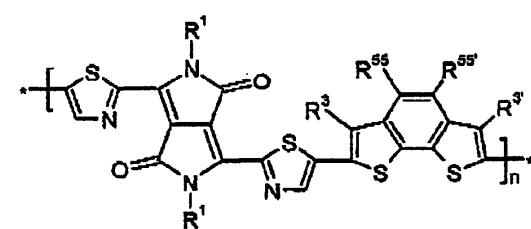
又は

(III),



10

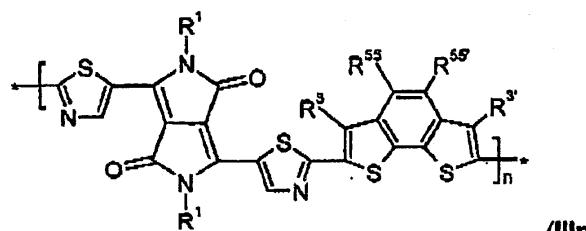
(III),



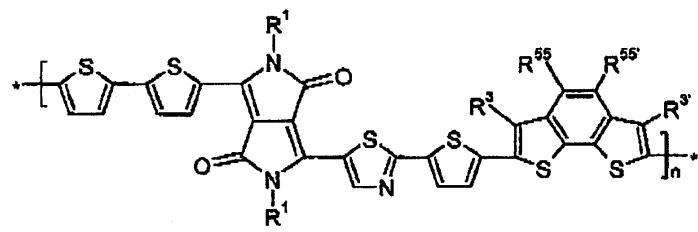
20

(III), 又は

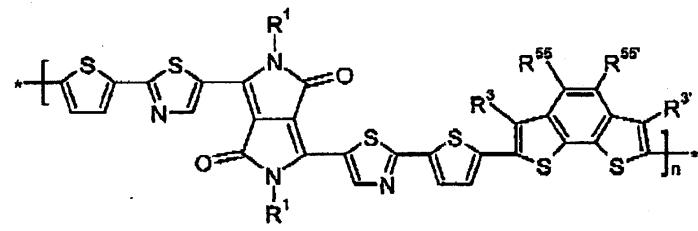
【化 1 2 - 3 】



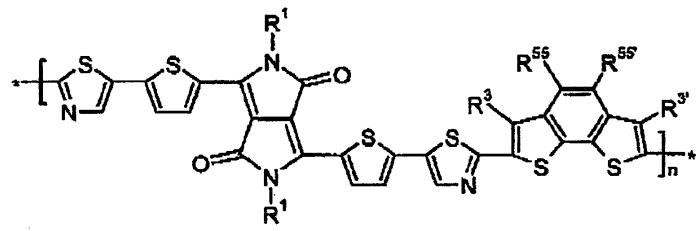
(III)n),



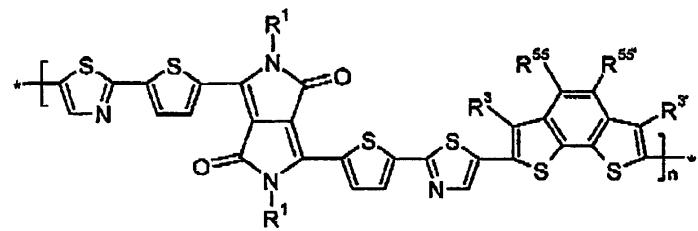
(III)o),



(III)p),



(III)q),



(III)r),

[式中、

n が 4 ~ 1 0 0 0 であり、

R¹ が C₁ ~ C₃₅ アルキル基であり、

R³ 及び R³' が、 H、 又は C₁ ~ C₂₅ アルキル基であり、

R⁵ 及び R⁵' が、 C₁ ~ C₂₅ アルキル基、 又は C₁ ~ C₂₅ アルコキシ基であり、

R⁵⁵ 及び R⁵⁵' が H であり、

R⁵⁶ 及び R⁵⁶' が H、 C₁ ~ C₂₅ アルキル基、 又は C₁ ~ C₂₅ アルコキシ基であり、

R⁷、 R⁷'、 R¹¹ 及び R¹¹' が、 C₁ ~ C₃₅ アルキル基であり、

R⁸ が、 C₁ ~ C₂₅ アルキル基であり、

R⁹ が、 C₁ ~ C₂₅ アルキル基、 又は C₁ ~ C₂₅ アルコキシ基であり、

R¹⁰⁴ が、 H、 又は C₁ ~ C₂₅ アルキル基であり、

R¹⁰⁴' が、 H、 又は C₁ ~ C₂₅ アルキル基であり、

R¹¹⁰ が、 C₁ ~ C₂₅ アルキル基であり、

R¹⁰⁸ 及び R¹⁰⁶ が、 H であるか； 又は R¹⁰⁸ が C N であり、 R¹⁰⁶ が H であるか； 又は R¹⁰

⁶ が C N であり、 R¹⁰⁸ が H である]

のポリマーである、 請求項 7 に記載のポリマー。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のポリマーを含む、有機半導体材料。

【請求項 10】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のポリマーを含む、層。

【請求項 11】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のポリマー、及び / 又は請求項 9 記載の有機半導体材料を含む、半導体装置。

【請求項 12】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のポリマー、及び / 又は請求項 10 記載の層を含む、半導体装置。

10

【請求項 13】

有機光電池装置、光ダイオード、又は有機電界効果トランジスタである、請求項 11 または 12 に記載の半導体装置。

【請求項 14】

有機半導体装置を製造するための方法であって、有機溶媒中の請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のポリマーの溶液及び / 又は分散液を基体に適用し、溶媒を除去することを含む前記方法。

【請求項 15】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のポリマー、及び / 又は請求項 9 に記載の有機半導体材料の、有機光電池装置、光ダイオード、又は有機電界効果トランジスタにおける使用。

20

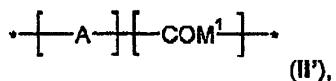
【請求項 16】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のポリマー、及び / 又は請求項 10 に記載の層の、有機光電池装置、光ダイオード、又は有機電界効果トランジスタにおける使用。

【請求項 17】

式

【化 1 3】



30

[式中、

A 及び - COM¹ - は、請求項 1 で定義した通りである] のポリマーを製造するための方法であって、

式 X¹⁰ - A - X¹⁰ のジハロゲン化物を等モル量の式

【化 1 4】



40

に相当するジボロン酸若しくはジボロネートと反応させること、又は式

【化 1 5】



のジハロゲン化物を、等モル量の式 X¹¹ - A - X¹¹ に相当するジボロン酸若しくはジボロネート

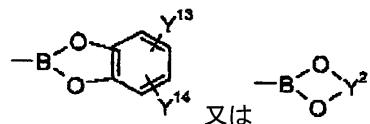
[式中、

X¹⁰ はハロゲンであり、X¹¹ は、それぞれの場合で独立して、- B (OH)₂、- B (O

50

Y^1)₂、

【化16】



[式中、

Y^1 は、それぞれの場合で独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であり、 Y^2 は、それぞれの場合で独立して、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキレン基であり、 Y^{13} 及び Y^{14} は互いに独立して、水素、又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である]と溶媒中、触媒の存在下で反応させること；或いは式 $X^{10} - A - X^{10}$ のジハロゲン化物を、等モル量の式

【化17】



に相当する有機スズ化合物と反応させること、又は式

【化18】



10

20

のジハロゲン化物を、当モル量の式 $X^{11'} - A - X^{11'}$ [式中、 $X^{11'}$ は、それぞれの場合で独立して、 $-S_n R^{207} R^{208} R^{209}$ であり、ここで R^{207} 、 R^{208} 及び R^{209} は、同一若しくは異なって、H若しくは $C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、又は R^{207} 、 R^{208} 及び R^{209} 基の2つは環を形成し、これらの基は場合によって分枝している]に相当する有機スズ化合物と反応させることを含む、方法。

【発明の詳細な説明】

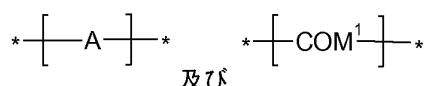
【技術分野】

【0001】

本発明は、式

【化1】

30



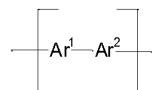
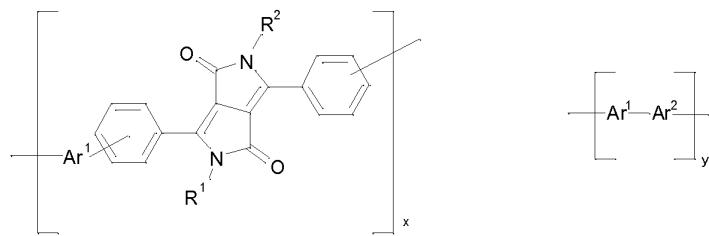
の1以上の(繰り返し)単位を含むポリマー、及び有機装置、特に有機光電池(太陽電池)及び光ダイオード、又はダイオード及び/又は有機電界効果トランジスタを含む装置における有機半導体としてのそれらの使用に関する。本発明のポリマーは、優れた有機溶媒中溶解性及び優れたフィルム形成特性を有する。加えて、有機電界効果トランジスタ、有機光電池(太陽電池)及び光ダイオードで本発明のポリマーが使用される場合、高効率のエネルギー変換、優れた電界効果移動度、良好なオン/オフ電流比及び/又は優れた安定性を観察することができる。

40

【0002】

U.S.-B-6451459 (EP 1078970; B. Tieke et al., Synth. Met. 130 (2002) 115-119; Macromol. Rapid Commun. 21 (4) (2000) 182-189を参照)は、以下の単位

【化2】



[式中、

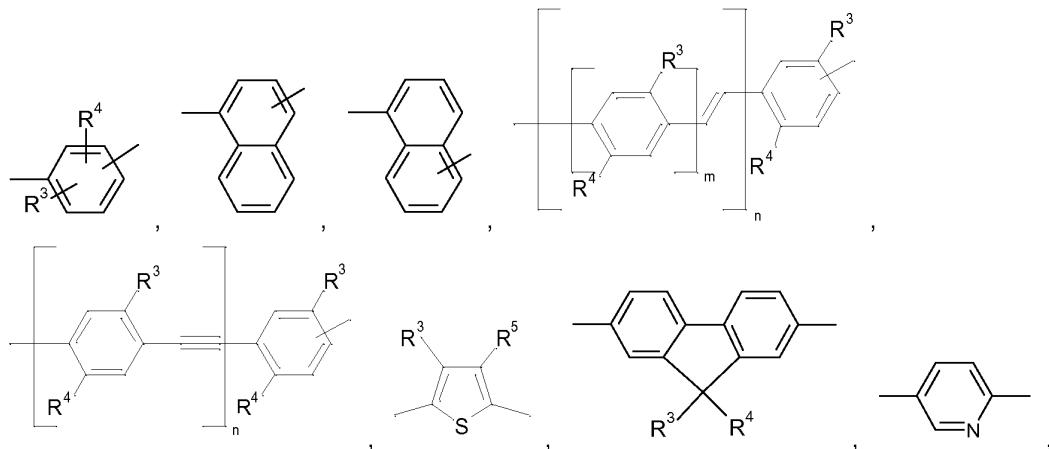
xは、0.005~1、好ましくは0.01~1の範囲で選択され、

10

yは、0.995~0、好ましくは0.99~0であり、ここでx+y=1であり、

Ar1及びAr2は互いに独立して

【化3】



20

を表し、

m、nは1~10の数であり、

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、パーフルオロ-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、若しくはハロゲン置換C6~C12アリールで1~3回置換された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アルキルを表し、

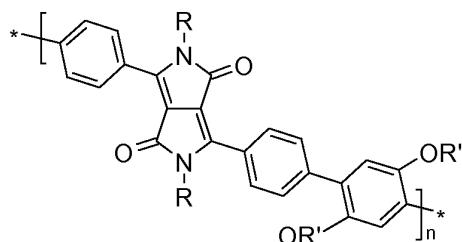
30

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回置換されたC6~C12アリール、或いはパーフルオロ-C1~C12アルキルを表し、

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回置換されたC6~C12アリール、或いはパーフルオロ-C1~C12アルキルを表す]を含むジケトピロロピロール系ポリマー及びコポリマー、並びにEL装置におけるそれらの使用を記載している。以下のポリマー

40

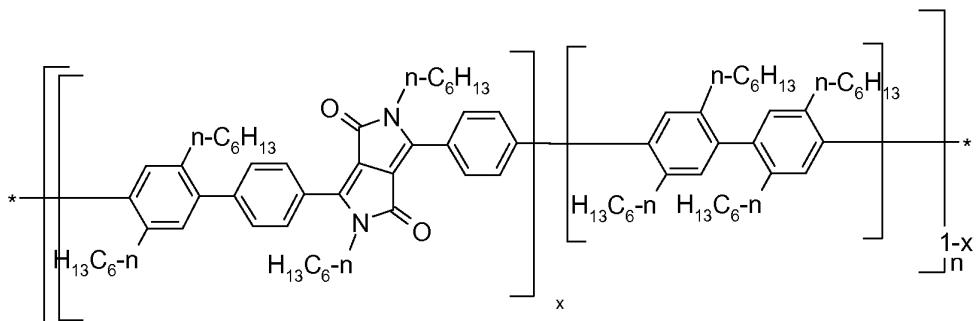
【化4】



50

は、Tieke et al., Synth. Met. 130 (2002) 115 - 119 で明確に開示されている。以下のポリマー

【化5】



10

は、Macromol. Rapid Commun. 21 (4) (2000) 182 - 189 で明確に開示されている。

【0003】

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 - ジブロモ - 2, 5 - ジ - n - ヘキシルベンゼンをモノマーとして用いたスズキカップリングのステップワイズシーケンスによるロッド様ジケトピロロピロールオリゴマーの製造を記載している。

20

【0004】

Y. Zhu et al., Macromolecules 40 (2007) 6981 - 6989 は、スズキ重縮合反応によって製造された 5 つの新規可溶性共役ポリマーを記載している。このポリマーは、1, 4 - ジケト - 2, 5 - ジヘキシル - 3, 6 - ビス (4 - ブロモフェニル) ピロロ [3, 4 - c] ピロール (1a)、1, 4 - ジケト - 2, 5 - ジ - (2 - エチルヘキシル) - 3, 6 - ビス (4 - ブロモフェニル) ピロロ [3, 4 - c] ピロール (1b)、又は 1, 4 - ジケト - 2, 5 - ジヘキシル - 3, 6 - ビス (4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) ピロロ [3, 4 - c] ピロール (1c)、及び 3, 6 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 - エチルヘキシルカルバゾール (2)、4, 4' - デブロモトリフェニルアミン (3)、4, 4' - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) トリフェニルアミン (4)、2, 7 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジヘキシルフルオレン (5)、9, 10 - アントラセンビスピナコラートボロンエステル (6)、及び 4, 7 - ジブロモ - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール (7) から製造された。ポリマーは、鮮やかな赤色を示す。ポリマー溶液は強い蛍光を発し、光子放出の最大が 552 ~ 600 nm である。

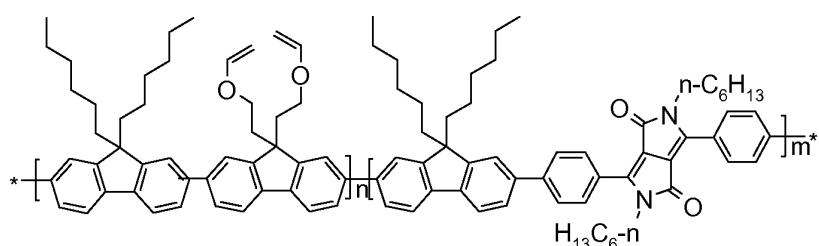
30

【0005】

A. Kuehne et al., Tetrahedron Letters 49 (2008) 4722 - 4724 は、スズキカップリングによる以下のポリマー

40

【化6】



50

の合成を開示している。ビニルエーテル官能基により、発光ポリマーの標準的ビニルエーテル及びグリシジルエーテルフォトレジスト材料中の積極的な組み込みが可能になる。

【0006】

K. Zhang et al., Makromolecules 41 (2008) 7287-7295 は、2, 3, 5, 6 - テトラアリール化ピロロ [3, 4 - c] ピロール - 1, 4 - ジオン単位を主鎖中に含むポリマー P - 1 - P - 3 の合成及び特有の性質を記載している。P - 1 は 2, 5 - ビス (4 - t - プチルフェニル) - 3, 6 - ビス (4' - プロモフェニル) ピロロ [3, 4 - c] ピロール - 1, 4 - ジオン (DPP1) 及び 9, 9 - ジ - n - ヘキシリルフルオレン - 2, 7' - ビスピナコラートボロンエステル 3 から、P - 2 は 2, 5 - ビス (4' - プロモ - フェニル) - 3, 6 - ビス (4 - t - プチルフェニル) - ピロロ [3, 4 - c] ピロール - 1, 4 - ジオン (DPP2) 及び 3 から、P - 3 は DPP1、3、及び 2, 5 - ビス (n - ヘキシリルオキシベンゼン) - 1, 4 - ビスピナコラートボロンエステル 4 から、Pd により触媒されるスズキカップリングによって製造される。ポリマーの分子量は約 8000 ~ 10000 Da である。

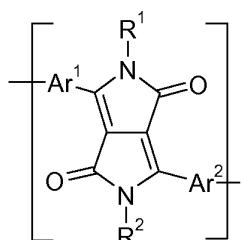
【0007】

WO 05 / 049695 は、ジケトピロロピロール (DPP) 系ポリマー及び 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)、又は有機レーザーダイオードにおけるそれらの使用を開示しているが、式 I の具体的な DPP 系ポリマーを開示していない。

【0008】

WO 05 / 049695 の好ましいポリマーは、式

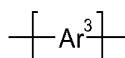
【化 7】



20

の繰り返し単位及び繰り返し単位

【化 8】



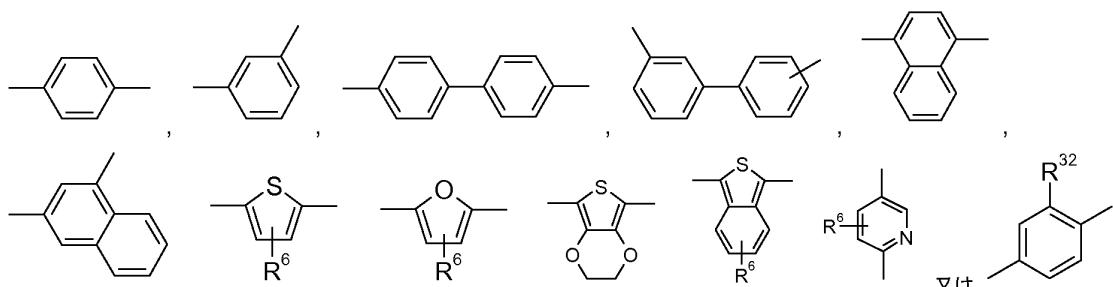
30

[式中、

R¹ 及び R² は互いに独立して、C₁ ~ C₂₅ アルキル基、特に 1 以上の酸素原子によって中断される可能性がある C₄ ~ C₁₂ アルキル基であり、Ar¹ 及び Ar² は互いに独立して、式

【化 9】

40

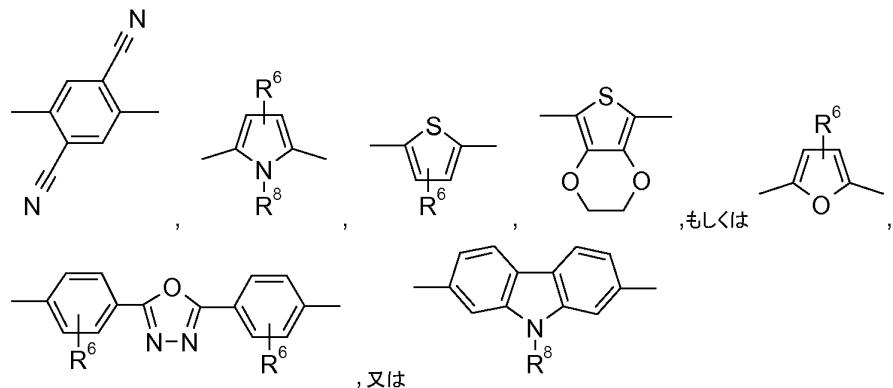


の基であり、

50

- Ar³ - は式

【化10】



10

[式中、

R⁶は、水素、C₁～C₁₈アルキル、又はC₁～C₁₈アルコキシであり、

R³²は、メチル、C₁、又はOMeであり、

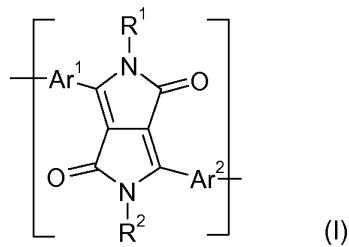
R⁸は、H、C₁～C₁₈アルキル、或いはEにより置換及び/又はDにより中断されたC₁～C₁₈アルキル、特に-O-により中断されたC₁～C₁₈アルキルである]の基である]を含む。

【0009】

20

別の好ましい実施形態では、WO05/049695は、式

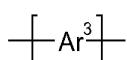
【化11】



30

の繰り返し単位及び繰り返し単位

【化12】



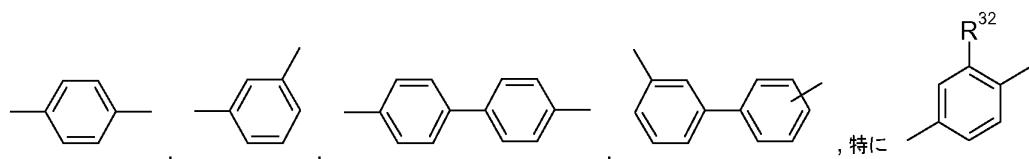
[式中、

R¹がR²は互いに独立して、C₁～C₂₅アルキル基、特にC₄～C₁₂アルキル基(1以上の酸素原子により中断されていてよい)であり、

Ar¹及びAr²は互いに独立して、式

【化13】

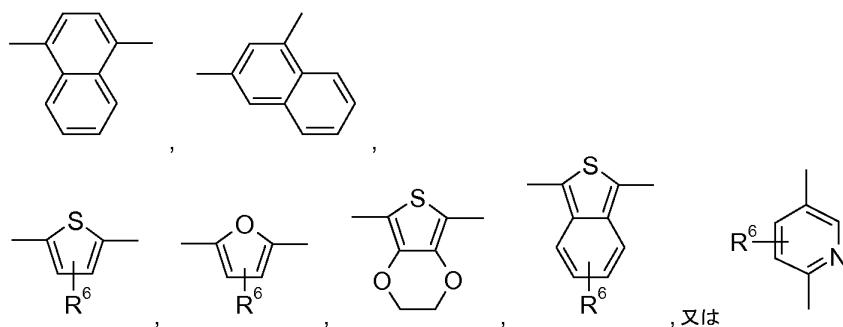
40



[式中、

R³²は、メチル、C₁、又はOMe、

【化14】

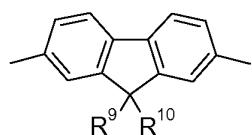


10

である]の基であり、

-Ar³-は、式

【化15】



[式中、

20

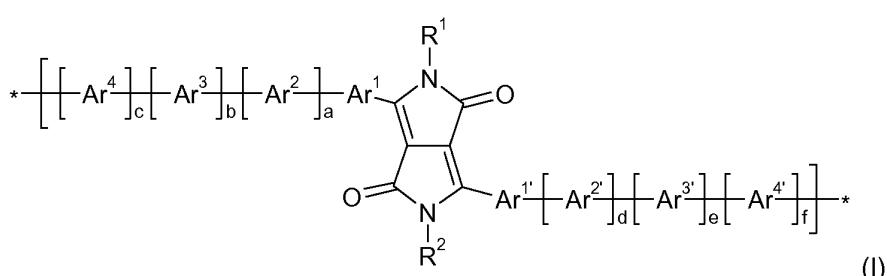
R⁶は水素、C₁～C₁₈アルキル、又はC₁～C₁₈アルコキシであり、R⁹及びR¹⁰は互いに独立して、H、場合によってOにより中断される可能性があるC₁～C₁₈アルキル、又は場合によってOにより中断される可能性があるC₁～C₁₈アルコキシであり、R⁹及びR¹⁰は一緒になって式=CR¹⁰⁰R¹⁰¹[式中、R¹⁰⁰及びR¹⁰¹は互いに独立して、H、C₁～C₁₈アルキルである]を形成するか、又はR⁹及びR¹⁰は一緒になって、場合によってC₁～C₁₈アルキルによって置換される可能性がある5又は6員環を形成する]の基である]を含むポリマーに関する。

【0010】

WO 08/000664は、式

30

【化16】



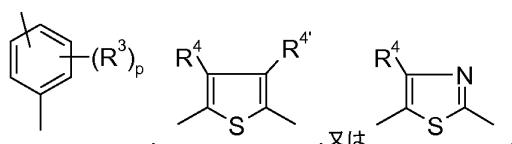
[式中、

40

a、b、c、d、e及びfは、0～200、特に0、1、2、又は3であり；

Ar¹及びAr^{1'}は互いに独立して、式

【化17】

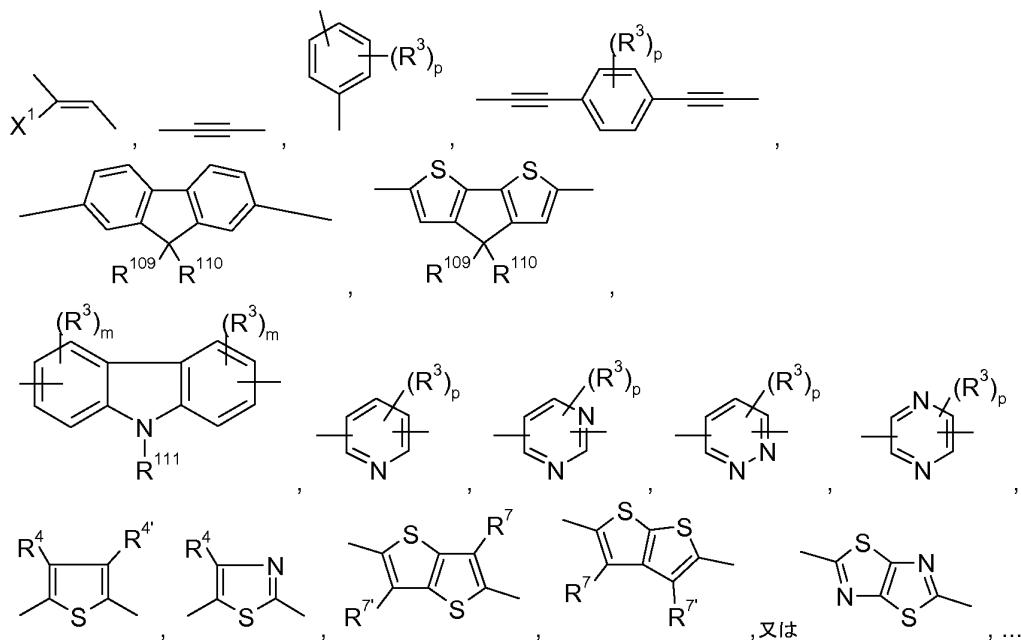


の基であり、

Ar²、Ar^{2'}、Ar³、Ar^{3'}、Ar⁴及びAr^{4'}は互いに独立して、式

50

【化 1 8】

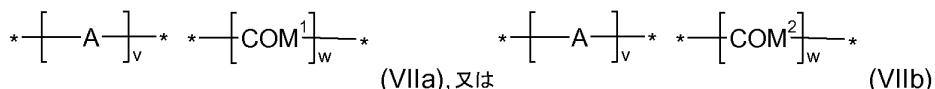


の基である] の (繰り返し) 単位 (1 以上) を含むポリマーを記載している。

〔 0 0 1 1 〕

好みしい実施形態では、WO08/000664は、式

【化 1 9 】

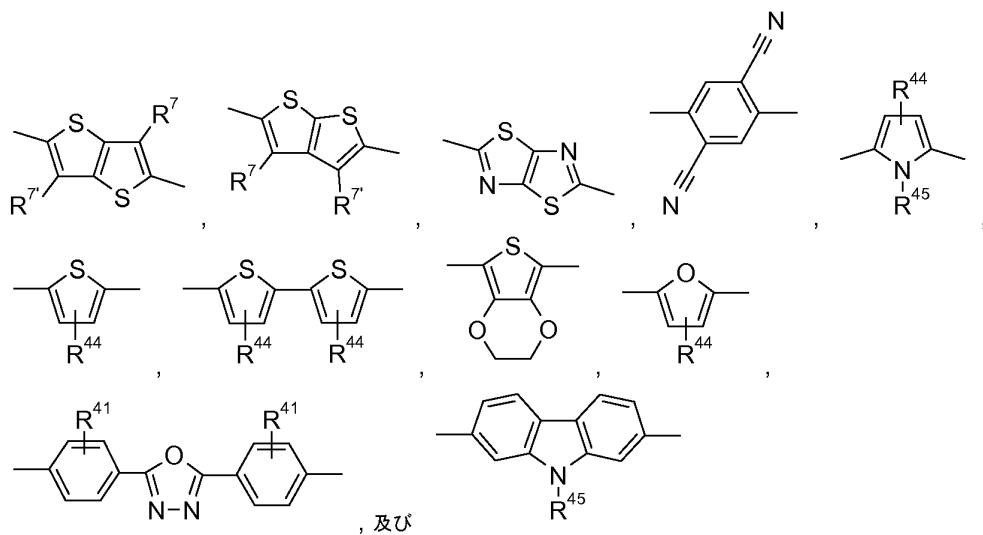


〔式中、

A は前記定義の通りであり、

- C O M¹ - は、式：

【化 2 0】



[式中、

R^7 及び $R^{7'}$ は . . . 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、

R^{45} は、H、 C_1 ~ C_{18} アルキル、又はEにより置換及び/又はDにより中断された C_1 ~

C_{18} アルキル、特に-O-により中断された C_1 ~ C_{18} アルキルである（ここで、D及びEは前記定義の通りである）]の繰り返し単位から選択され、

-COM²-は、式

【化21】



10

【式中、

R^{116} 及び R^{117} は互いに独立して、H、場合によってOにより中断される可能性がある C_1 ~ C_{18} アルキル、又は場合によってOにより中断される可能性がある C_1 ~ 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、場合によってOにより中断される可能性がある C_1 ~ C_{18} アルキルである、又は

R^{119} 及び R^{120} は一緒になって、式 = CR¹⁰⁰R¹⁰¹ [式中、R¹⁰⁰及びR¹⁰¹は互いに独立して、H、 C_1 ~ C_{18} アルキルである]の基を形成する、又は

R^{119} 及び R^{120} は一緒になって、場合によって C_1 ~ C_{18} アルキルにより置換される可能性がある5又は6員環を形成する]の基である]のポリマーに関する。

20

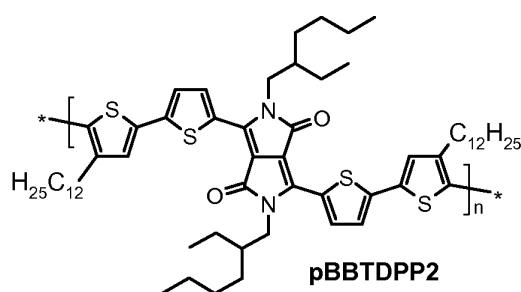
【0012】

Martijn M. Wienk et al., Advanced Material 20 (2008) 2556-2560は、バンドギャップの狭いジケト-ピロロ-ピロールポリマー太陽電池に関する。光電池装置は、60 nmのポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)：ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT:PSS)で覆われた、パターン付の酸化インジウムでコーティングされたガラス基材上に適切なpBTPPP2：フラーレンフィルムをコーティングすることによって作製された。フッ化リチウム(1 nm)及びアルミニウム(100 nm)を金属電極として使用した。

【0013】

【化22】

30



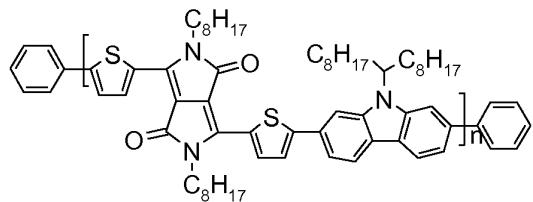
【0014】

40

pBBDPP2は、J. Chen et al., Accounts of Chemical Research xx (2009) 1-10 (doi: 10.213/ a900061z; 公開日: 2009年7月2日)でも記載されている。

【0015】

【化23】



【0016】

Mario Leclerc et al., *Macromolecules* 42 (2009) 2891 - 2894 (オンライン公開日: 2009年3月26日; DOI: 10.1021/ma8027003) は、ポリ(2,7-カルバゾール)誘導体 (PCBTDP)、すなわちポリ[N-9'-ヘプタデカニル-2,7-カルバゾール-アルト-3,6-ビス(チオフェン-5-イル)-2,5-ジオクチル-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-]ピロール-1,4-ジオン]を開示している。共役ポリマーは、高い正孔移動度、最適化HOMO-LUMOエネルギーレベルを良好な熱及び空気安定性とともに示す。

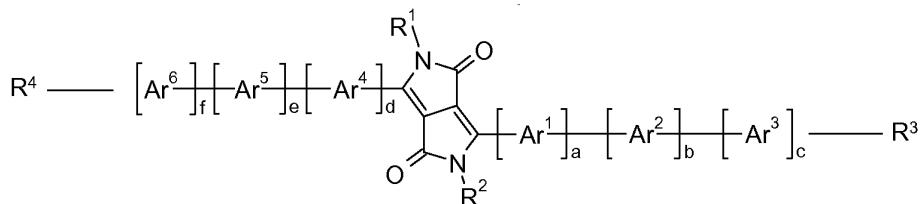
【0017】

E. Zhou et al., *Macromolecules* 43 (2010) 821 - 826 (オンライン公開日: 2009年12月28日; DOI: 10.1021/ma902398q) は、近赤外反応を有する非常に有効な光電池ポリマー、ポリ{N-[1-(2-エチルヘキシリ)-3-エチルヘプタニル]-ジエチノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール-3,6-ジチエン-2-イル-2,5-ジブチルピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン-5',5''-ジイル} {PDTP-DTDP(Bu)} の合成を開示している。このポリマーは、高分子量、良好な溶解性、及び500~1100 nmの範囲の幅広い吸収スペクトルを有する。PDTP-DTDP(Bu)の電界効果トランジスタ電荷移動度は 0.05 cm²V⁻¹s⁻¹ に達した。PDTPDTDP(Bu)及びPC70BMに基づくバルクヘテロ接合型ポリマー太陽電池は、300 nm~1.1 μm の広い光電流応答波長範囲を有する。

【0018】

WO09/047104 は、式

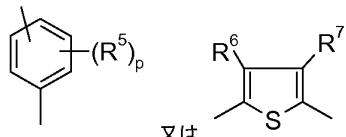
【化24】



【式中、

... Ar¹ 及び Ar⁴ は、互いに独立して、式

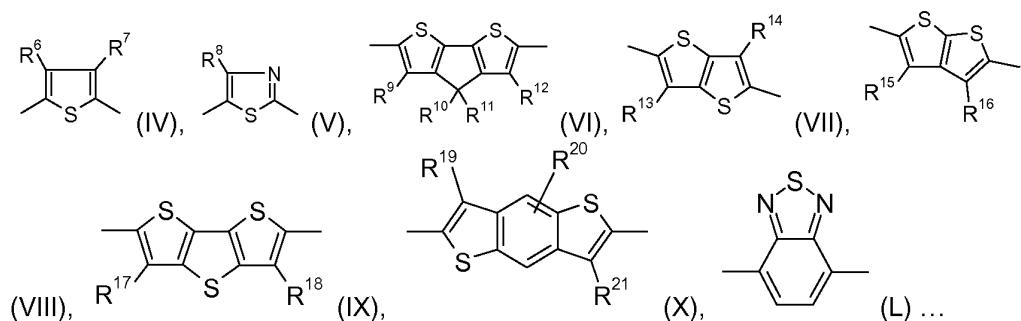
【化25】



の二価基であり、

... Ar²、Ar³、Ar⁵、及び Ar⁶ は互いに独立して、式 IV~X 及び L

【化26】



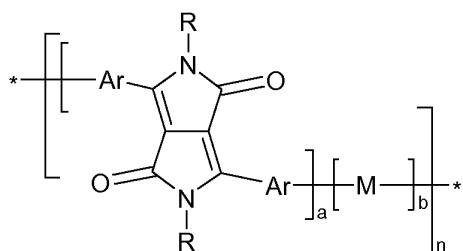
10

のうちの 1 つの二価基である] の小分子 DPP 化合物に関する。

【0019】

EP 2 0 3 4 5 3 7 A 2 は、式

【化27】



20

[式中、

各 R は独立して、水素、場合によって置換された炭化水素、及びヘテロ含有基から選択され；

各 Ar は、独立して、場合によって置換されたアリール及びヘテロアリール基から選択され；

各 M は、任意の共役部分であり；

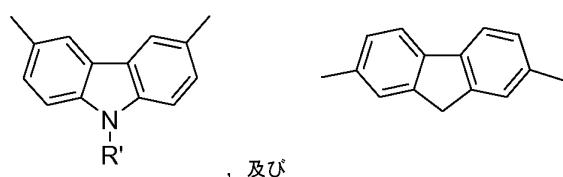
a は少なくとも 1 である数を表し；

30

b は 0 ~ 20 の数を表し；

n は少なくとも 1 である数を表す] のポリマーを開示している。特に、M は、

【化28】



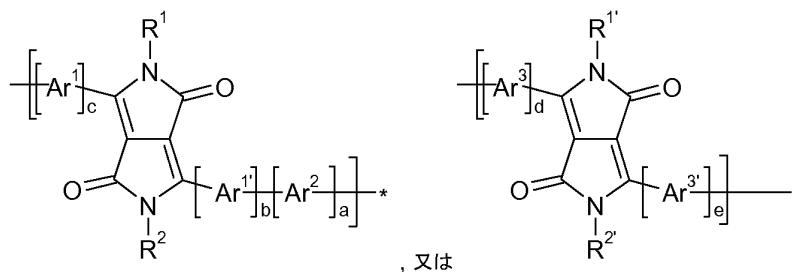
並びにそれらの置換誘導体から選択することができる。

40

【0020】

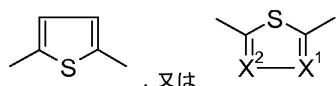
PCT/EP 2 0 0 9 / 0 6 3 7 6 7 は、式

【化 2 9】



[式中、
Ar¹、Ar^{1'}、Ar³及びAr^{3'}は互いに独立して、式
10

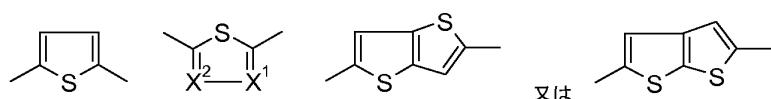
【化 3 0】



の基であり、

Ar²は式

【化 3 1】



の基であり、

X¹及びX²のうちの一方はNであり、他方はC Hである]の1以上の(繰り返し)単位を含むポリマー、及び有機装置における有機半導体としてのそれらの使用を開示している。

【0021】

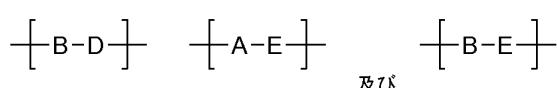
PCT/E P 2009/063769は、式

【化 3 2】



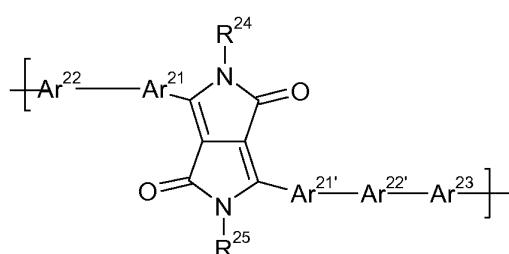
の1以上の(繰り返し)単位、及び式

【化 3 3】



の繰り返し単位から選択される少なくとも1つの(繰り返し)単位を含むポリマー、式

【化 3 4】



の1以上の(繰り返し)単位を含むポリマー、又は式

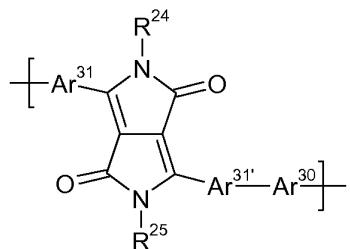
10

20

30

40

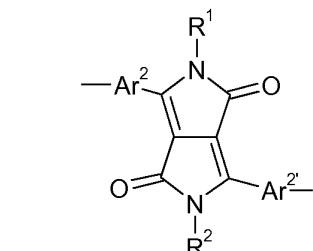
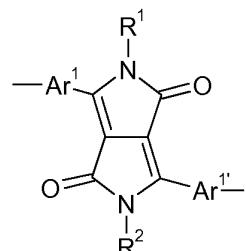
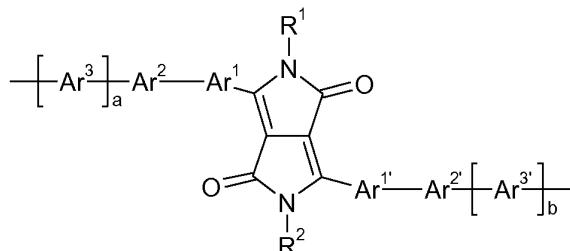
【化35】



[式中、

Aは式

【化36】



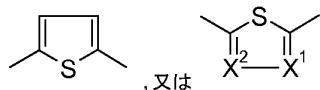
10

20

の基であり、

Ar²¹、Ar^{21'}、Ar³¹、Ar^{31'}、Ar¹及びAr^{1'}は互いに独立して、式

【化37】

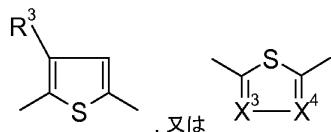


の基であり、

Ar²、及びAr^{2'}は互いに独立して、式

【化38】

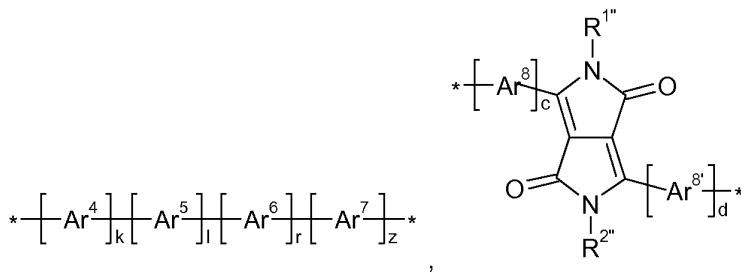
30



の基であり、

B、D及びEは互いに独立して、式

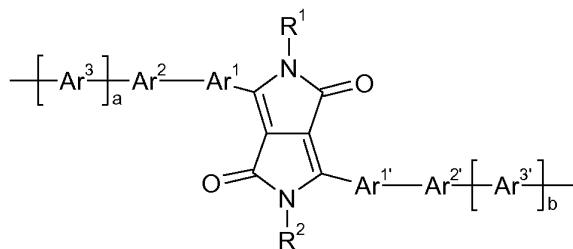
【化39】



40

又は式

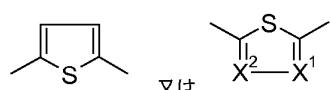
【化40】



の基であり、

A⁸及びAr⁸は互いに独立して、式

【化41】

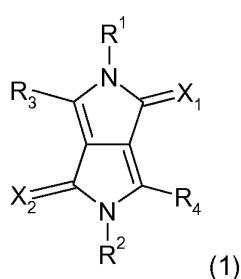


の基である]の1以上の繰り返し単位を含むポリマーに関する。

【0022】

JP 2007266285は、式

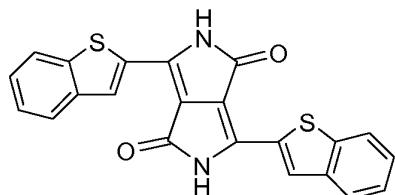
【化42】



[式中、

X¹及びX²はそれぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、又はセレン原子を示し、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ独立して水素原子、置換可能な脂肪族炭化水素基、又は置換可能な芳香族基を示す]により表される化合物を半導体材料として含む電界効果トランジスタに関する。以下のDPP化合物が明確に開示されている：

【化43】



【0023】

PCT/EP2010/053655は、式

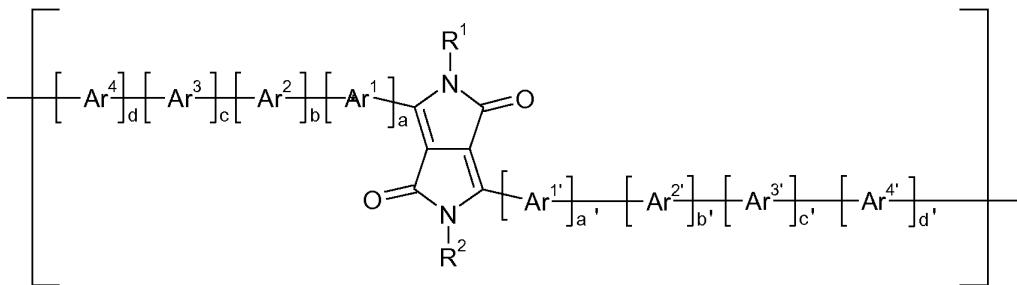
10

20

30

40

【化44】



10

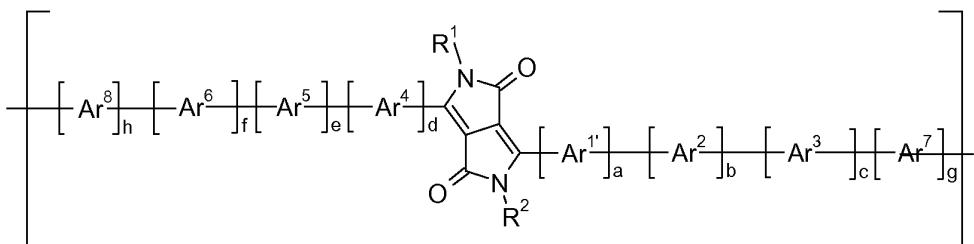
[式中、

Ar¹及びAr^{1'}は互いに独立して、場合によって1つ、又はそれ以上の基で置換されていてもよい、少なくとも1つのチオフェン環を含む環状(芳香族)複素環系である]の1以上の(繰り返し)単位を含むポリマーに関する。

【0024】

式

【化45】



20

[式中、

Ar^{1'}は、場合によって、1つ、又はそれ以上の基で置換されていてもよい、少なくとも1つのチアゾール環を含む環状(芳香族)複素環系である]の繰り返し単位を含む、PCT/EP2010/054152。

【0025】

30

E. Zhou et al., Chem. Mater. 21 (2009) 4055-4061 (オンライン公開日: 2009年8月5日; DOI: 10.1021/cm901487f) は、3種のジケトピロロピロール系ドナー-アクセプター(D-A)タイプのコポリマー、ポリ{9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ジイル-アルト-3,6-ジチエン-2-イル-2,5-ジ(2-エチルヘキシル)-ピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン-50,500-ジイル}(PFDTDPP)、ポリ{N-(1-デシルウンデシル)カルバゾール-2,7-ジイル-アルト-3,6-ジチエン-2-イル-2,5-ジ(2-エチルヘキシル)-ピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン-5',5''-ジイル}(PC-DTDPBP)、及びポリ{N-[1-(2-エチルヘキシル)-3-エチルヘプタニル]-ジエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール-3,6-ジチエン-2-イル-2,5-ジ(2-エチルヘキシル)-ピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン-5',5''-ジイル}(PDTP-DTDPBP)を開示している。ドナーセグメントを変更することにより、DTDPBP含有コポリマーの吸収範囲を調整することができる。PFDTDPP及びPC-DTDPBPは、500~700 nmの範囲の吸収帯を示し、一方、PDTP-DTDPBPは溶液中で500~1000 nmの範囲の広い吸収を示した。これらのコポリマー及び[6,6]-フェニルC₆₁酪酸メチルエステル(PCBM)に基づくポリマー太陽電池(PS)の電力変換効率(PCE)は、AM1.5(100 mW/cm²)の照明下で、それぞれ、0.88% (PFDTDPP)、2.26% (PC-DTDPBP)、及び1.12% (PDTP-DTDPBP)であった。

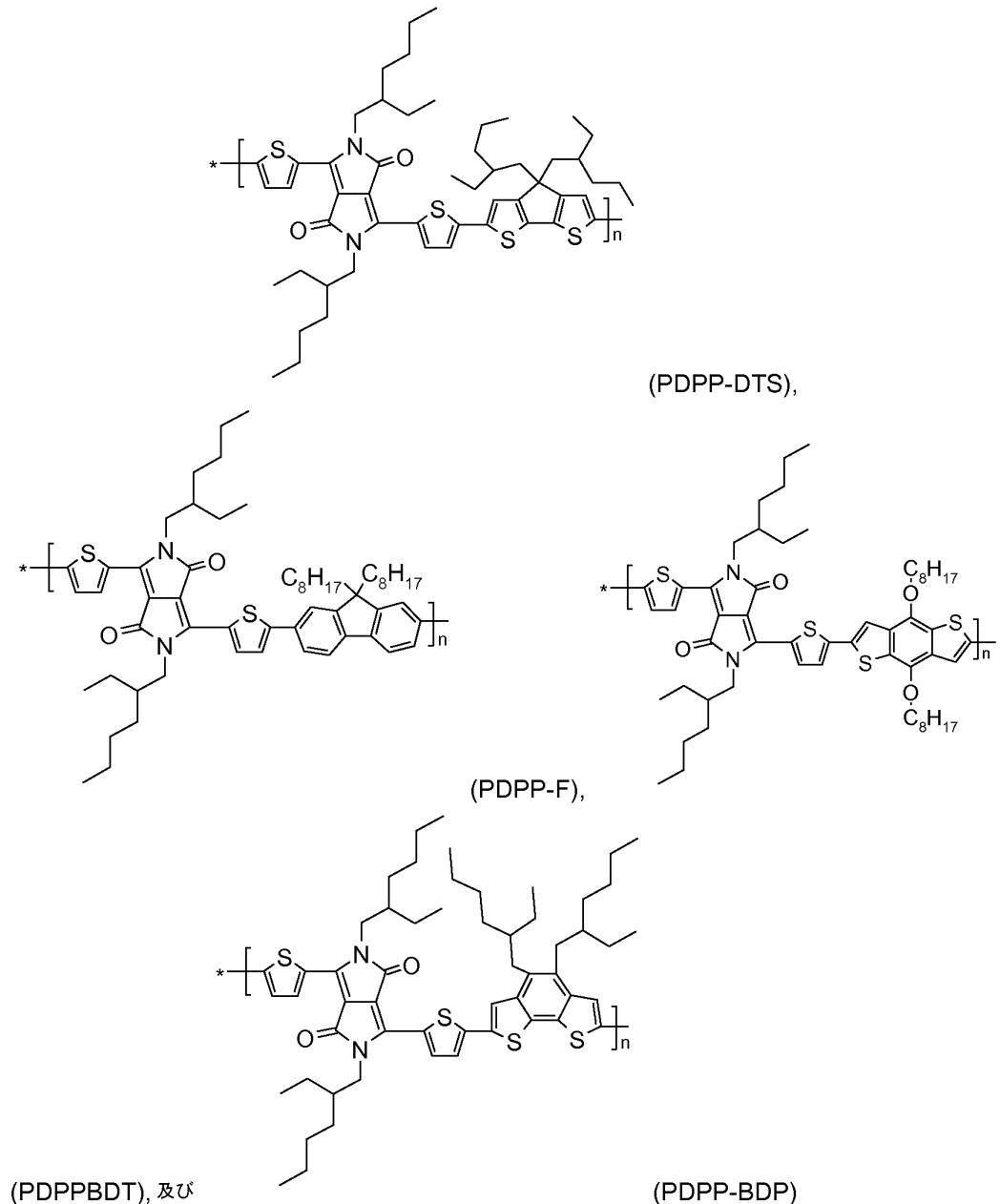
40

50

【0026】

L. Huo et al., *Macromolecules* 2009, 42, 6564-6571 (オンライン公開日: 2009年8月6日; DOI: 10.1021/ma9012972) は、3,6-ジチオフェン-2-イル-2,5-ジヒドロピロ口 [3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (DPP) 単位の可溶性クロモフォア及びDPP単位と共に重合した異なる電子リッチなビルディングブロックに基づく一連の低バンドギャップポリマーを開示している。4つの新規DPP系ポリマー、

【化46】



を合成した。それらの光電池特性を調べるために、PDPP-DTS、PDPP-F、PDPP-BBDT、及びPDPP-BDPに基づくポリマー太陽電池 (PSC) 装置を、AM1.5G、100mW/cm²の照明下で、ITO/PEDOT:PSS/ポリマー:PC70BM (1:2、w/w)/Ca/Alの構造で製造した。

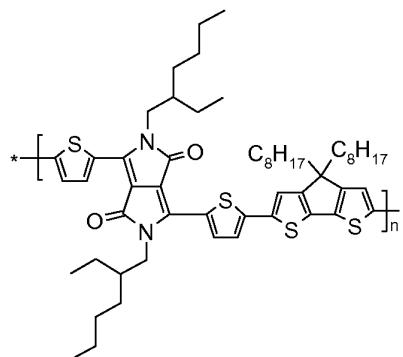
【0027】

N. Allard et al., *Macromolecules* 2010, 43, 2328-2333 (オンライン公開日: 2010年1月28日; DOI: 10.1021/ma9025866) は、 1.0×10^6 の I_{on}/I_{off} 比で 0.04 cm^2

(V 3 s)⁻¹までの正孔移動度を示す、ポリ[2,7-(9,9-ジ-n-オクチルゲルマ-フルオレン)-アルト-3,6-ビス(チオフェン-5-イル)-2,5-ジオクチルピロ口[3,4-]ピロール-1,4-ジオン]及びポリ[2,7-(9,9-ジ-n-ブチルゲルマ-フルオレン)-アルト-3,6-ビス(チオフェン-5-イル)-2,5-ジオクチルピロ口[3,4-]ピロール-1,4-ジオン]の合成を開示している。G. Chen et al., Polymer Chemistry 48 (2010) 1669-1675 [DOI: 10.1002/pola.23931]は、交互シクロペンタジチオフェン(CT)及びジケト-ピロ口-ピロール(DPP)単位を含むバンドギャップが狭い共役ポリマー(PCTDPP)のスズキカップリングによる合成を開示している。

【 0 0 2 8 】

【化 4 7 】



【 0 0 2 9 】

このPCTDPPは、1.31eVの低いバンドギャップ及び350~1000nmの広い吸収帯を示す。PCTDPP及びC70を1:3のブレンド比で組み入れたバルクヘテロ接合型ポリマー太陽電池は、10.87mA/cm²の高い短絡電流及び2.27%の電力交換効率を示した。

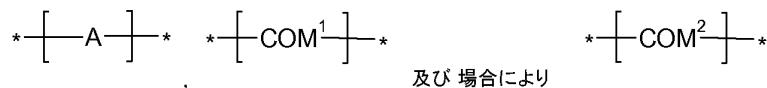
【 0 0 3 0 】

有機電界効果トランジスタ、有機光電池（太陽電池）及び光ダイオードで用いられる場合、高いエネルギー変換効率、優れた電界効果移動度、良好なオン／オフ電流比及び／又は優れた安定性を示すポリマーを提供することが本発明の目的である。

【 0 0 3 1 】

前記目的は、式

【化 4 8 】



[式中、

A は、式

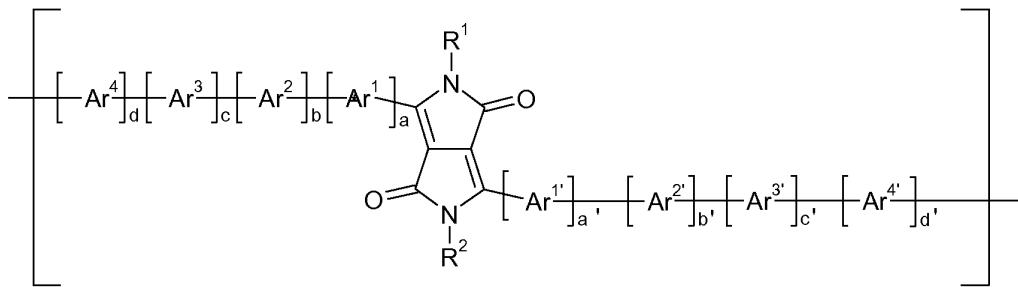
10

20

30

40

【化49】



10

[式中、

aは1、2、又は3であり、

a'は、0、1、2、又は3であり；

bは、0、1、2、又は3であり；

b'は、0、1、2、又は3であり；

cは、0、1、2、又は3であり；

c'は、0、1、2、又は3であり；

dは、0、1、2、又は3であり；

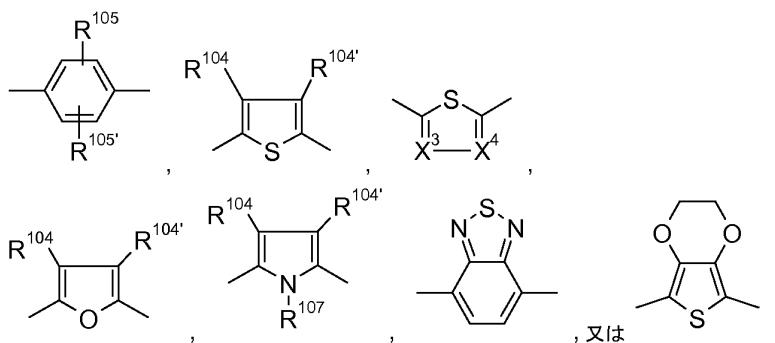
d'は、0、1、2、又は3であり（ただし、a'が0である場合、b'は0でないとする）；

R¹及びR²は同一又は異なっていてもよく、水素、C₁～C₁₀₀アルキル基、-COOR¹⁰³、1以上のハロゲン原子、ヒドロキシリル基、ニトロ基、-CN、若しくはC₆～C₁₈アリール基で置換された、及び/又は-O-、-COO-、-OCO-、若しくは-S-により中断されたC₁～C₁₀₀アルキル基；C₇～C₁₀₀アリールアルキル基、カルバモイル基、C₅～C₁₂シクロアルキル（C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換することができる）、C₆～C₂₄アリール基、特にフェニル又は1-若しくは2-ナフチル（C₁～C₈アルキル、C₁～C₈チオアルコキシ、及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換することができる）、又はペンタフルオロフェニルから選択され、

R¹⁰³は、C₁～C₅₀アルキル、特にC₄～C₂₅アルキルであり；Ar¹及びAr^{1'}は、互いに独立して、

20

【化50】



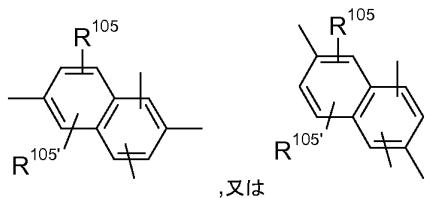
30

40

であり、

Ar²、Ar^{2'}、Ar³、Ar^{3'}、Ar⁴及びAr^{4'}は、Ar¹の意味を有するか、又は互いに独立して、

【化51】



であり、

X³及びX⁴のうちの一方はNであり、他方はC R⁹⁹であり、

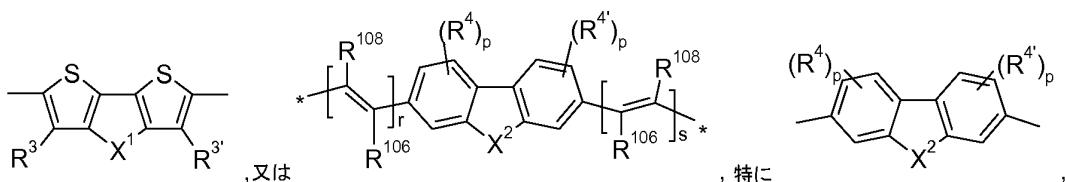
R⁹⁹、R¹⁰⁴及びR^{104'}は互いに独立して、水素、ハロゲン、特にF、又はC₁～C₂₅アルキル基、特にC₄～C₂₅アルキル（場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されていてもよい）、C₇～C₂₅アリールアルキル、又はC₁～C₂₅アルコキシ基であり、

R¹⁰⁵及びR^{105'}は、互いに独立して、水素、ハロゲン、C₁～C₂₅アルキル（場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されていてもよい）；C₇～C₂₅アリールアルキル、又はC₁～C₁₈アルコキシであり、

R¹⁰⁷はH；C₆～C₁₈アリール；C₁～C₁₈アルキル、若しくはC₁～C₁₈アルコキシによって置換されているC₆～C₁₈アリール；C₁～C₁₈アルキル；又は-O-によって中断されているC₁～C₁₈アルキルである]の繰り返し単位であり；そして

-COM¹-は、式

【化52】

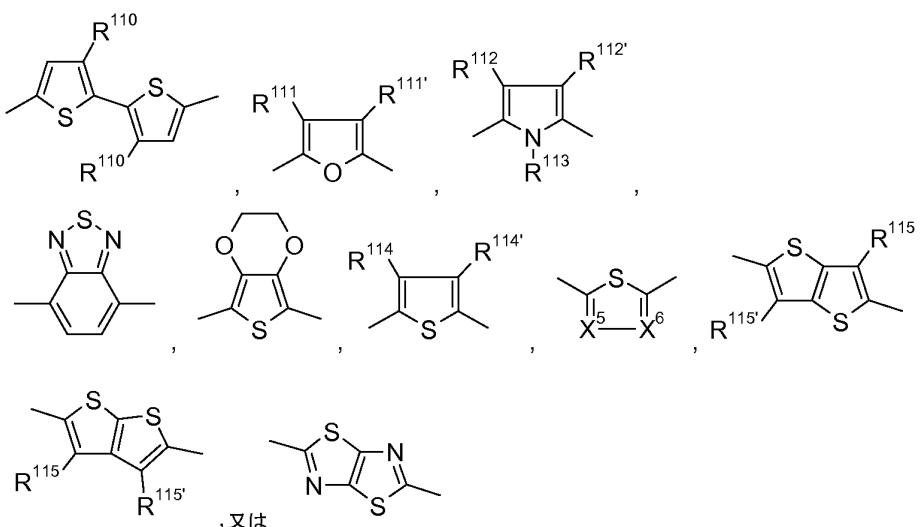


の繰り返し単位であり、

-COM²-は、第1の繰り返し単位-COM¹-と異なる第2の繰り返し単位-COM¹

-、第1の繰り返し単位-A-と異なる第2の繰り返し単位-A-、又は式

【化53】



[式中、

X⁵及びX⁶の一方はNであり、他方はC R¹¹⁴であり、

R¹¹⁰は、C₁～C₂₅アルキル基、特にC₄～C₂₅アルキル（場合によって、1以上の酸素

10

20

30

40

50

又は硫黄原子によって中断されていてもよい)、C₇～C₂₅アリールアルキル、又はC₁～C₂₅アルコキシ基であり、

R¹¹¹、R^{111'}、R¹¹²及びR^{112'}は、互いに独立して、水素、ハロゲン、特にF、又はC₁～C₂₅アルキル基、特にC₄～C₂₅アルキル(場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されていてもよい)、C₇～C₂₅アリールアルキル、又はC₁～C₂₅アルコキシ基であり、

R¹¹³は、C₆～C₁₈アリール；C₁～C₁₈アルキル、若しくはC₁～C₁₈アルコキシにより置換されているC₆～C₁₈アリール；C₁～C₁₈アルキル；又は-O-によって中断されているC₁～C₁₈アルキルであり；

R¹¹⁴、R^{114'}、R¹¹⁵及びR^{115'}は互いに独立して、H、又はC₁～C₂₅アルキル基、特にC₆～C₂₅アルキル(場合によって1以上の酸素原子によって中断されていてもよい)であり；

pは0、1、2、又は3であり；

rは0、又は1であり、

sは0、又は1であり、

R¹⁰⁶及びR¹⁰⁸の一方は水素であり、他方は水素、CN、C₁～C₈アルキル、又は-COOR¹⁰⁹であり、

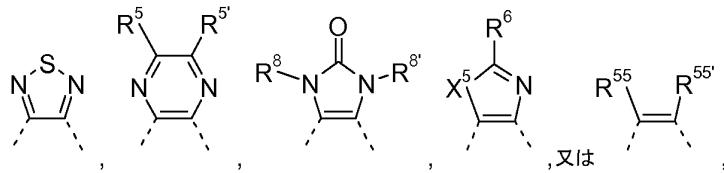
R¹⁰⁹は、C₁～C₂₅アルキル(場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されていてもよい)、C₇～C₂₅アリールアルキル、又はC₆～C₂₄アリール(場合によって、C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換されていてもよい)；

R³及びR^{3'}は互いに独立して、水素、ハロゲン、C₁～C₂₅アルキル(場合によって、1以上の酸素又は硫黄原子により中断されていてもよい)；C₇～C₂₅アリールアルキル、又はC₁～C₂₅アルコキシであり；

R⁴及びR^{4'}は互いに独立して、ハロゲン、C₁～C₂₅アルキル(場合によって、1以上の酸素又は硫黄原子により中断されていてもよい)；C₇～C₂₅アリールアルキル、又はC₁～C₂₅アルコキシであるか；或いは互いに隣接する2つのR⁴及びR^{4'}基は環を形成し、

X¹及びX²は、互いに独立して、-O-、-S-、-NR⁸-、-Si(R¹¹)(R¹¹')(R⁷)(R⁷')-、-C(=O)-、

【化54】



であり、

X⁵は-O-、又は-NR⁸-であり；

R⁵及びR^{5'}は互いに独立して、水素、ハロゲン、C₁～C₂₅アルキル(場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子により中断されていてもよい)；C₆～C₂₄アリール(場合によって、C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換されていてもよい)；C₇～C₂₅アリールアルキル、CN、又はC₁～C₂₅アルコキシであるか；或いは

R⁵及びR^{5'}は一緒にになって環を形成し、

R⁵⁵及びR^{55'}は互いに独立して、H、F、C₁～C₁₈アルキル、C₁～C₁₈アルキル(Oにより中断されている)、C₁～C₁₈アルコキシ、C₁～C₁₈アルコキシ(Oによって中断されている)、C₁～C₁₈パーフルオロアルキル、C₆～C₂₄アリール(場合によって、C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換されていてもよい)、C₂～C₂₀ヘテロアリール(場合によって、C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシ

10

20

30

40

50

で1～3回置換されていてもよい)であり;

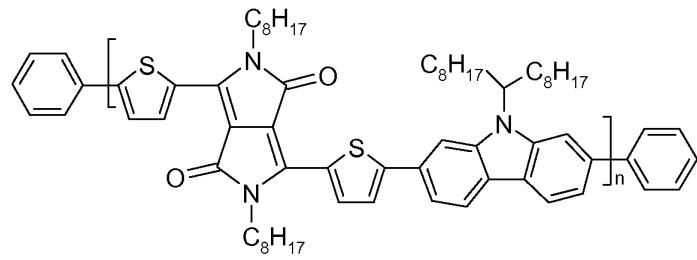
R⁶は、H、C₁～C₁₈アルキル(場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されていてもよい)、C₁～C₁₈パーフルオロアルキル、C₆～C₂₄アリール(場合によって、C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換されていてもよい)；C₂～C₂₀ヘテロアリール(場合によって、C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換されていてもよい)；又はCNであり、

R⁷及びR^{7'}は互いに独立して、水素、C₁～C₃₅アルキル(場合によって、1個、若しくはそれ以上の酸素、若しくは硫黄原子によって中断されていてもよい)；或いはC₇～C₂₅アリールアルキルであり、

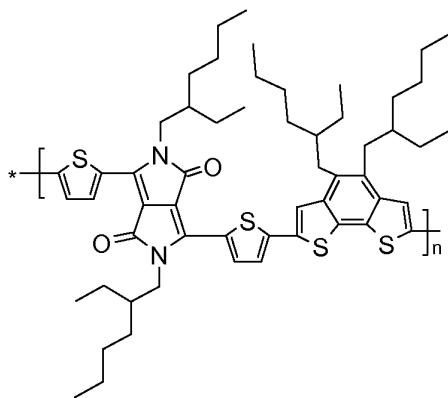
R⁸及びR^{8'}は互いに独立して、水素、C₆～C₁₈アリール；C₆～C₁₈アリール(C₁～C₁₈アルキル、若しくはC₁～C₁₈アルコキシで置換されている)；C₁～C₂₅アルキル、特にC₄～C₂₅アルキル(場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子で中断されていてもよい)；又はC₇～C₂₅アリールアルキルであり、

R¹¹及びR^{11'}は互いに独立して、C₁～C₃₅アルキル基、C₇～C₂₅アリールアルキル、又はフェニル基(場合によって、C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換することができる)である]の繰り返し単位である]の(繰り返し)単位を含むポリマーによって解決される。ただし、以下のポリマーは除外する：

【化55】

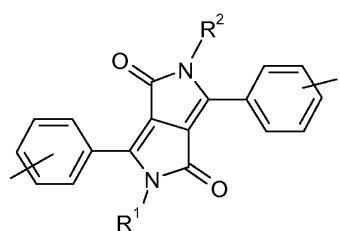


及び



さらに、Aが式

【化56】



の基である場合、Bは式

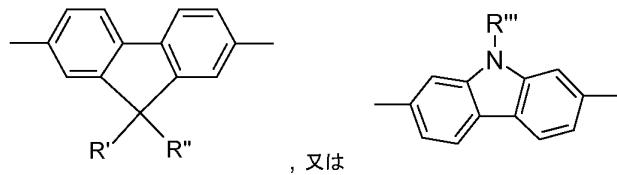
10

20

30

40

【化 5 7】



[式中、

R'及びR'''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、若しくはハロゲン置換C₆～C₁₂アリールで1～3回置換されたC₆～C₁₂アリール又はパーフルオロ-C₁～C₁₂アルキルを表し、R'、R'''は水素、又はC₁～C₁₈アルキルを表す]の基ではないとする。

【0032】

有利には、本発明のポリマー、又は本発明のポリマーを含む有機半導体材料、層若しくは成分を、有機光電池(太陽電池)及び光ダイオードにおいて、又は有機電界効果トランジスタ(OFET)において用いることができる。

【0033】

本発明のポリマーはコポリマーである。コポリマーは、例えばビポリマー、ターポリマー、クオーターポリマーなどの1以上のモノマー種から誘導されるポリマーである。

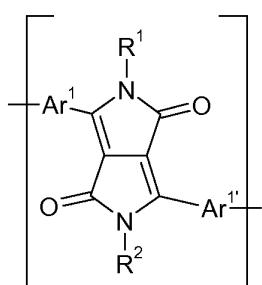
【0034】

ポリマーという用語は、オリゴマー並びにポリマーを含む。本発明のオリゴマーは、<4,000ダルトンの質量平均分子量を有する。本発明のポリマーは、好ましくは、4,000ダルトン以上、特に4,000～2,000,000ダルトン、さらに好ましくは10,000～1,000,000、最も好ましくは10,000～100,000ダルトンの質量平均分子量を有する。分子量は、ポリスチレン標準を用いて高温ゲル透過クロマトグラフィー(HT-GPC)にしたがって測定される。本発明のポリマーは、好ましくは1.01～1.0、さらに好ましくは1.1～3.0、最も好ましくは1.5～2.5の多分散性を有する。

【0035】

-COM¹-が式Xlc、又はXldの基である場合、Aは好ましくは式

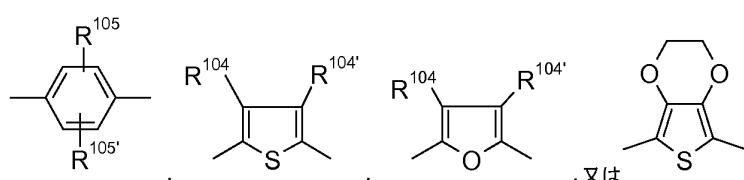
【化 5 8】



[式中、

Ar¹及びAr^{1'}は

【化 5 9】



であり、

10

20

30

40

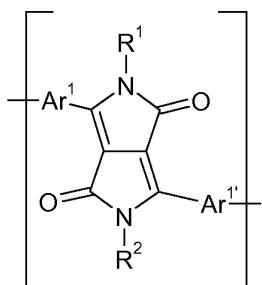
50

R^1 及び R^2 は、前記定義の通りである]の繰り返し単位とは異なる。

〔 0 0 3 6 〕

- C O M¹ - が式 X I c、又は X I d の基である場合、A は好ましくは式

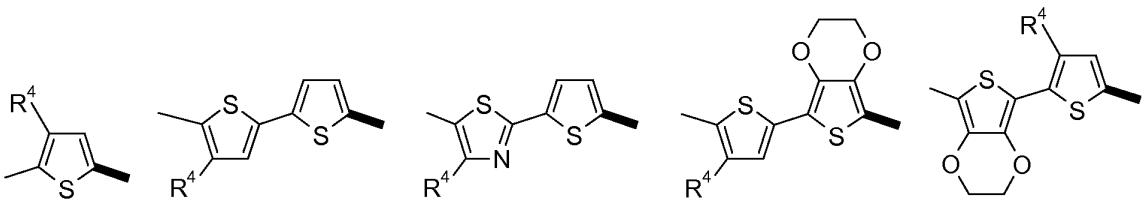
【化 6 0】



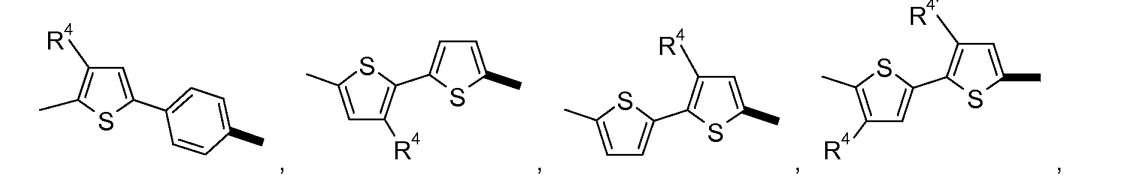
10

[式中、
 A^{-1} 及び A^{-1} ' は

【化 6 1】



20



30



[式中、
【化 6.2】

はジケトピロロピロール骨格に対する結合を表し、

R^1 及び R^2 は、前記定義の通りである1である1の繰り返し単位とは異なる。

〔 0 0 3 7 〕

R¹及びR²は水素であり得るが、好ましくは水素とは異なる。R¹及びR²は異なり得るが、好ましくは同じである。好ましくは、R¹及びR²は、互いに独立して、C₁～C₁₀アルキル、C₅～C₁₂シクロアルキル(C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換することができる)、フェニル又は1-若しくは2-ナフチル(C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換することができる)、又は-CR¹⁰₁R¹⁰²-(CH₂)_u-A³[式中、R¹⁰¹及びR¹⁰²は、水素、又はC₁～C₄アルキルを表し、A³は、フェニル又は1-若しくは2-ナフチル(C₁～C₈アルキル及び/又はC₁～C₈アルコキシで1～3回置換することができる)を表し、uは0、1、2又は3を表す]を表す。R¹及びR²は、さらに好ましくはC₁～C₃₆アルキル基、例えばメチル、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

40

50

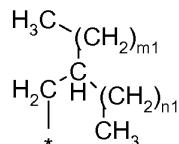
，3，5，5-ヘキサメチルヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、1，1，3，3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチル-ヘプチル、n-オクチル、1，1，3，3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘキシル、n-ノニル、デシル、ウンデシル、特にn-ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、2-エチル-ヘキシル、2-ブチル-ヘキシル、2-ブチル-オクチル、2-ヘキシルデシル、2-デシル-テトラデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、又はテトラコシルである。本発明の特に好ましい実施形態では、R¹及びR²は、2-ヘキシルデシル、又は2-デシル-テトラデシル基である。

〔 0 0 3 8 〕

有利には、 R^1 、及び R^2 、基は、式

10

【化 6 3】



〔式中、

$m_1 = n_1 + 2$ であり、

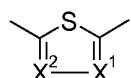
$m_1 + n_1 = 24$ である]により表すことができる。 $R^{1'}$ 及び $R^{2'}$ などのキラル側鎖は、ホモキラル、又はラセミのいずれかであり得、これはポリマーの形態に影響を及ぼし得る。

20

〔 0 0 3 9 〕

式

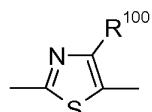
【化 6 4】



により示されるように、墓

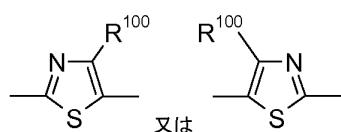
【化 6 5】

30



は、ポリマー鎖中、2通り

【化 6 6】

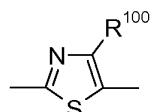


40

の配置が可能である。

〔 0 0 4 0 〕

【化 6 7】



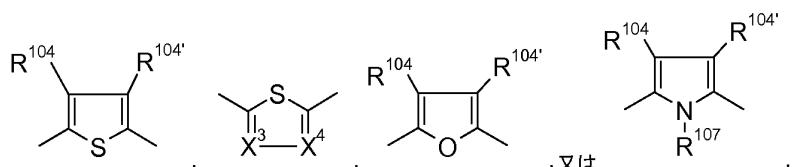
という表記は、両方の可能性を含む。同じことが、モノマー及び／又はポリマー中で異なって配置することができる他の基にも当てはまる。

50

【0041】

Ar¹及びAr^{1'}は、好ましくは式

【化68】



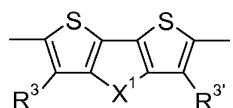
の基である。

10

【0042】

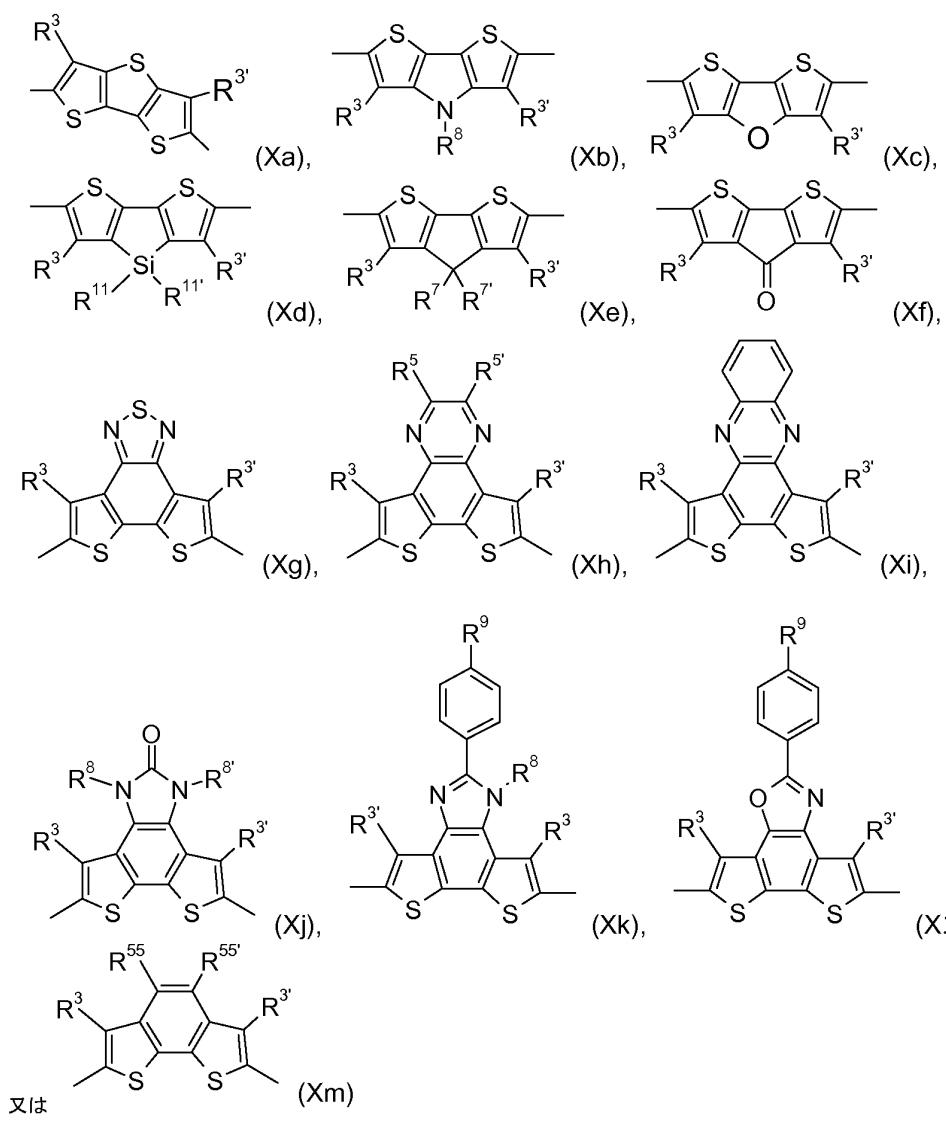
-COM¹-が式

【化69】



の基から誘導される場合、これは好ましくは、式

【化70】



[式中、

50

R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^{55} 、 $R^{55'}$ 、 R^7 、 $R^{7'}$ 、 R^8 、 $R^{8'}$ 、 R^{11} 及び $R^{11'}$ は前記定義の通りであり、

R^9 は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル（場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されていてもよい）、 $C_1 \sim C_{25}$ パーフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ、又は CN である]の繰り返し単位である。式 $Xe \sim Xl$ の基が好ましく、式 Xd 、 Xe 、 Xf 、 Xg 、 Xh 及び Xk の基がさらに好ましく、式 Xd 、 Xe 、 Xh 及び Xk の基が最も好ましい。

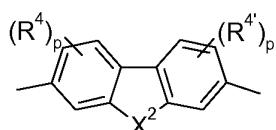
【0043】

本発明の好ましい実施形態では、- COM^1 -は、式 Xm [式中、 R^3 及び $R^{3'}$ は水素であり、 R^{55} 及び $R^{55'}$ は水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、又は $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ(O によって中断されている)であり； R^3 及び $R^{3'}$ は水素とは異なり、そして R^{55} 及び $R^{55'}$ は前記定義の通りである]の基である。

【0044】

- COM^1 -が式

【化71】

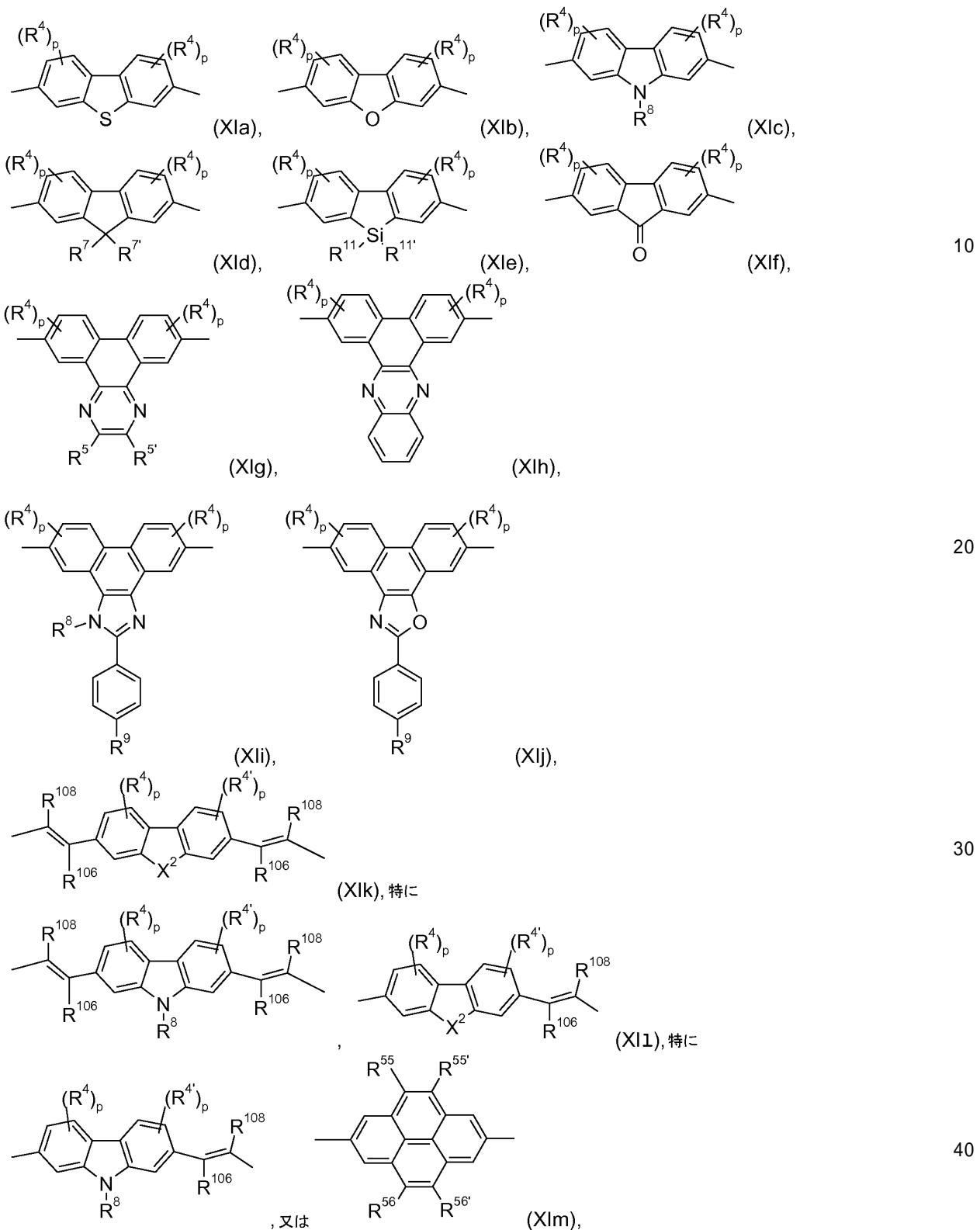


の基から誘導される場合、好ましくは式

10

20

【化72】



[式中、

R^{56} 及び $R^{56'}$ は互いに独立して R^{55} の意味を有し、
 p 、 X^2 、 R^4 、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^7 、 $R^{7'}$ 、 R^8 、 R^{106} 、 R^{108} 、 R^{11} 及び $R^{11'}$ は前記定義の通りであり、

R^9 は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル（場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されていてもよい）、 $C_1 \sim C_{25}$ パーフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ、又は CN である] の繰り返し単位である。

【0045】

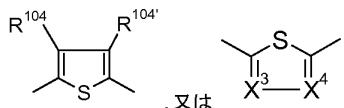
式XIk及びXI1の基はあまり好ましくない。

【0046】

本発明の好適な実施形態では、COM¹は式XIcの基であり、ここで、R⁸はC₆～C₁₈アリール(C₁～C₁₈アルキル、又はC₁～C₁₈アルコキシで置換されている)；直線状C₁～C₂₅アルキル、特に直線状C₄～C₂₅アルキル(場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子で中断されてもよい)；又はC₇～C₂₅アリールアルキルであり、R⁴及びpは前記定義の通りであるか；あるいはR⁸及びR⁴は前記定義の通りであり、pは1、2、又は3、特に1である。

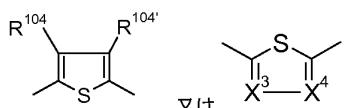
【0047】

COM¹が式XIc、又はXIdの基であり、Ar¹及びAr^{1'}が
【化73】



である場合、b及びb'は、0と異なり、Ar¹及びAr^{1'}は、好ましくは

【化74】



である。

【0048】

COM¹が式Xe、又はXIdの基である場合、R⁷及びR^{7'}は、好ましくは、C₁～C₂₅アルキル、例えばメチル、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、ヘンエイコシル、ドコシル、テトラコシル又はペンタコシルである。

【0049】

式XIa、XIb、XIe、XIf、X Ig、XIh、XIi、XIj及びXI mの基が好ましく、式X Ig及びXI iの基が最も好ましい。

【0050】

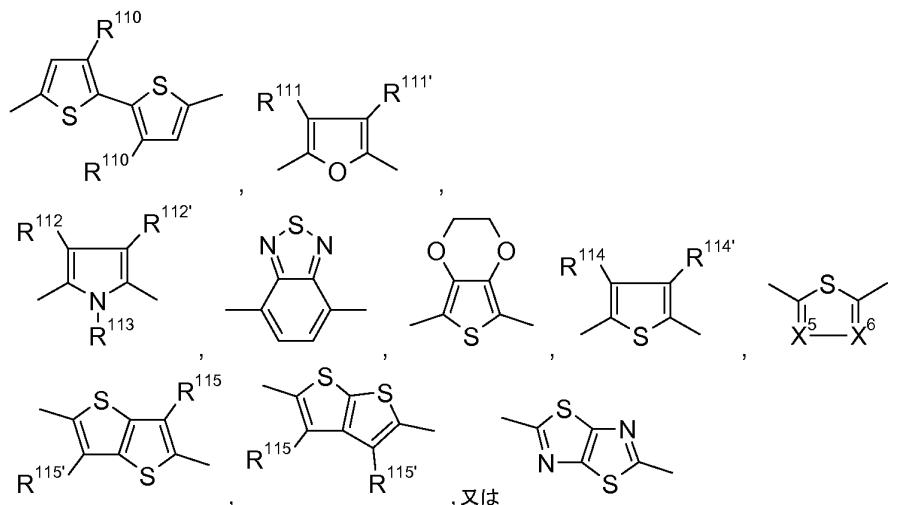
-COM²-は、好ましくは、式

10

20

30

【化75】



10

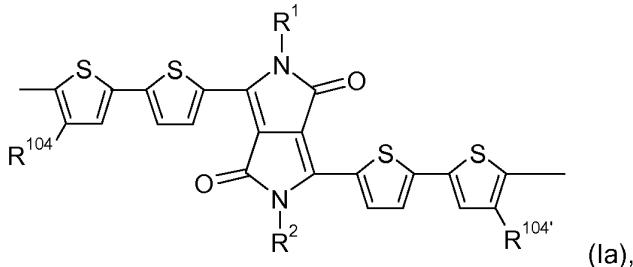
[式中、

X⁵及びX⁶の一方はNであり、他方はC R¹¹⁴であり、R¹¹⁰は、C₁～C₂₅アルキル基、特にC₄～C₂₅アルキルであり、R¹¹¹、R^{111'}、R¹¹²及びR^{112'}は互いに独立して、水素、又はC₁～C₂₅アルキル基、特にC₄～C₂₅アルキルであり、R¹¹³は、C₆～C₁₈アリール；C₆～C₁₈アリール(C₁～C₁₈アルキル、若しくはC₁～C₁₈アルコキシで置換されている)；又はC₁～C₁₈アルキルであり；R¹¹⁴、R^{114'}、R¹¹⁵及びR^{115'}は互いに独立して、H、又はC₁～C₂₅アルキル基、特にC₆～C₂₅アルキルである]の繰り返し単位である。

【0051】

本発明の好適な実施形態では、Aは式

【化76】

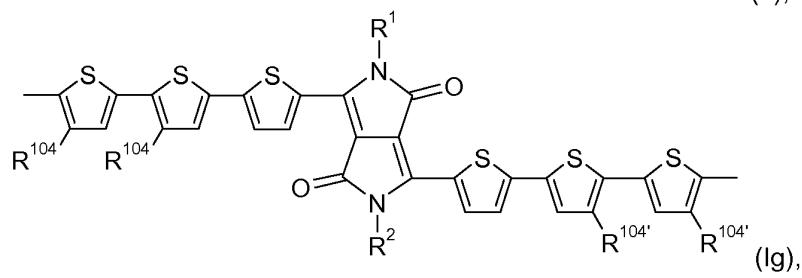
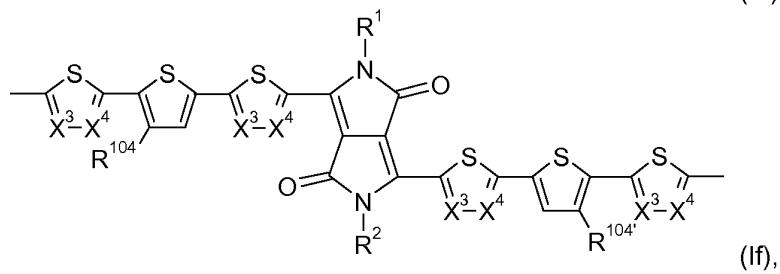
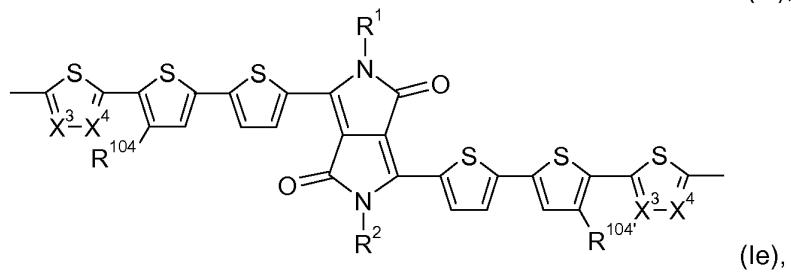
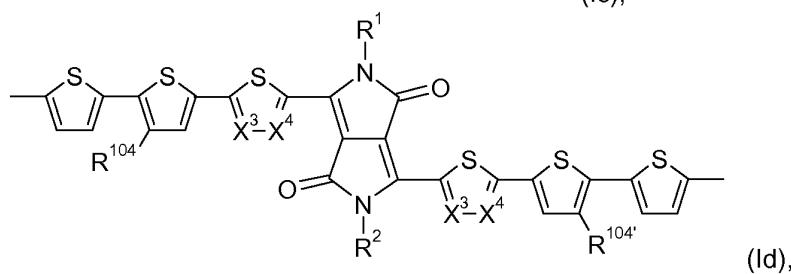
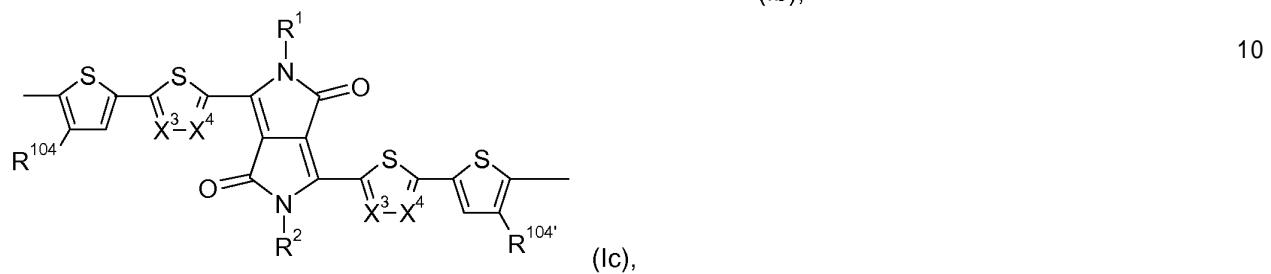
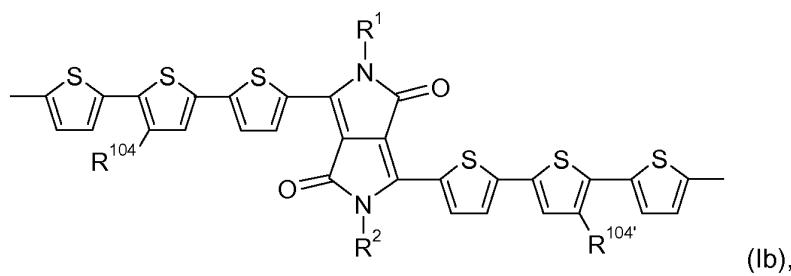


20

【0052】

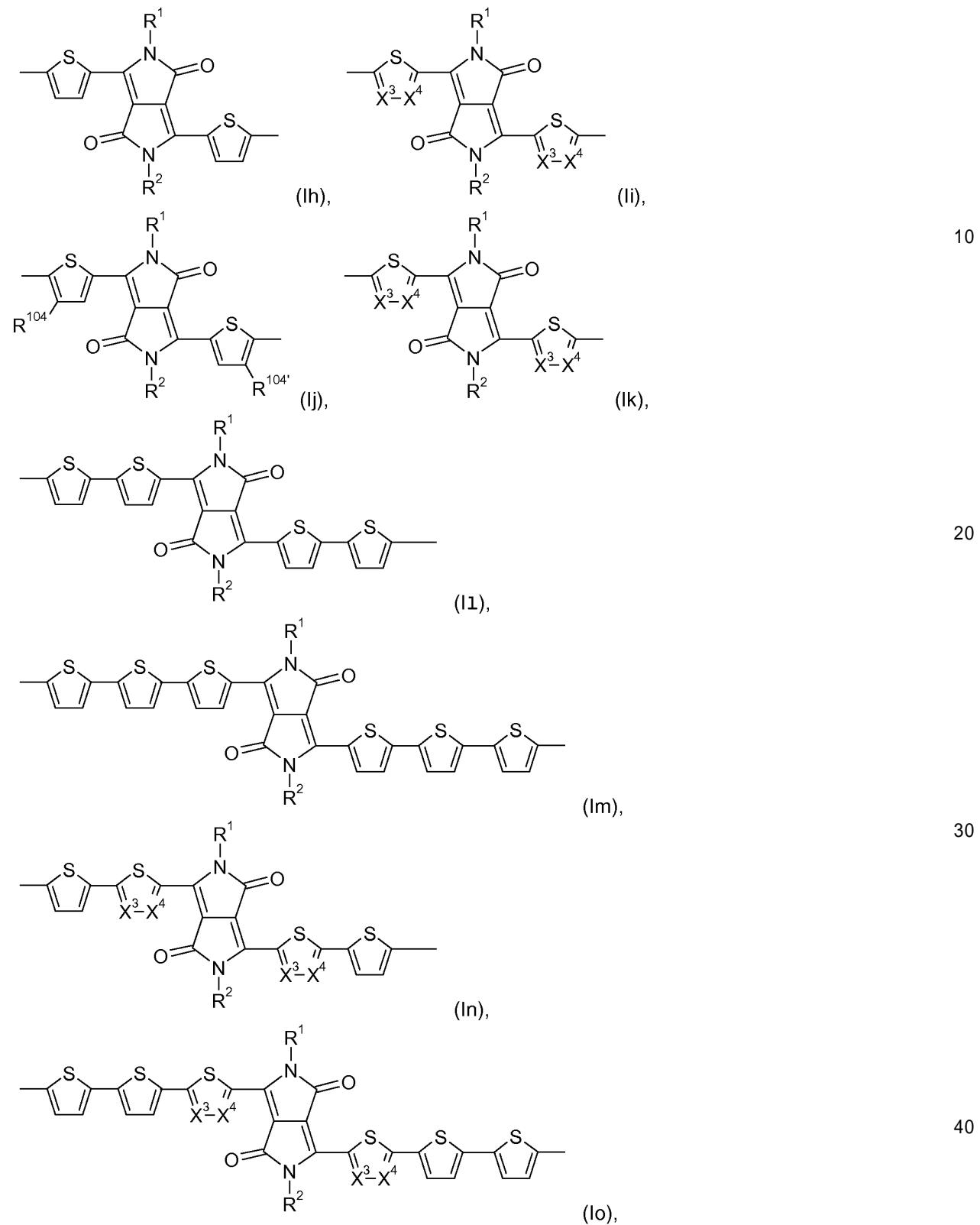
30

【化 7 7】



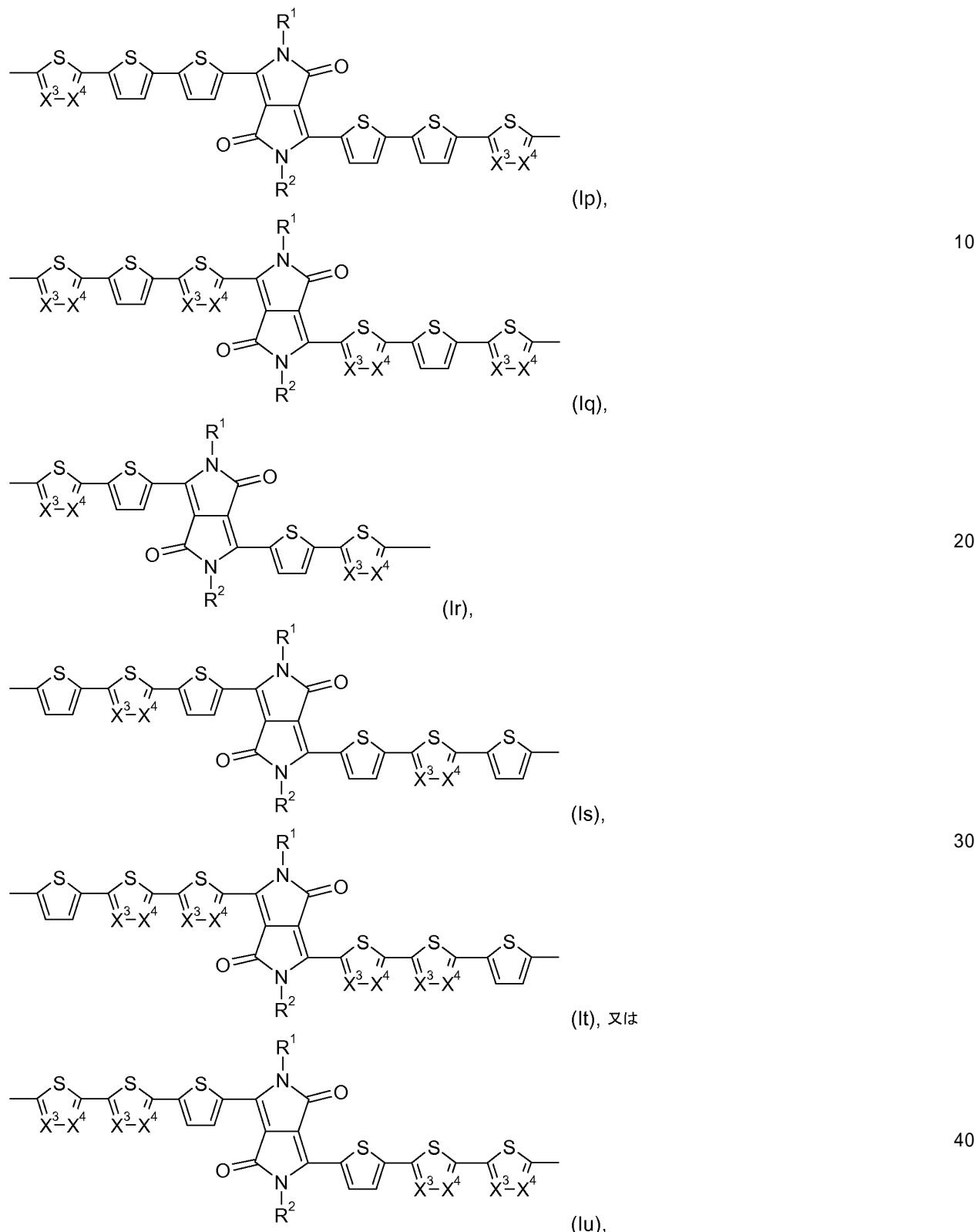
【 0 0 5 3 】

【化78】



【0054】

【化79】



[式中、

 X^3 、 X^4 、 R^1 及び R^2 は前記定義の通りであり、

R^{104} 及び $R^{104'}$ は互いに独立して、水素、又は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、特に $C_4 \sim C_{25}$ アルキル（場合によって、1以上の酸素若しくは硫黄原子によって中断されていてもよい）、 $C_7 \sim C_{25}$ アリールアルキル、又は $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ基である]の基である。

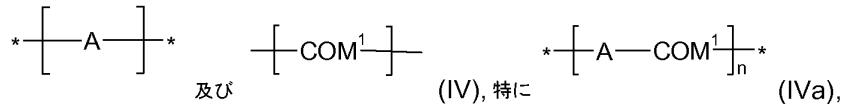
【0055】

Aは、好ましくは式Ia、Ih、又はIlの基であり、ここで、R¹及びR²は異なっていてもよいが、好ましくは同じであり、C₁～C₃₅アルキル基であり、そしてR¹⁰⁴及びR^{104'}はH、又はC₁～C₂₅アルキル基である。

【0056】

本発明の好適な実施形態では、ポリマーは、式

【化80】



10

[式中、

nは4～1000、特に4～200、きわめて特別には5～100であり、

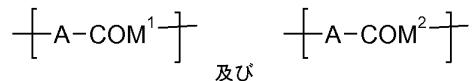
Aは前記定義の式Ia～Iuの基であり、

COM¹は請求項2で定義される式Xa～Xmである、又は前記定義の式XIa～XI_mの基である]のコポリマーである。

【0057】

A、COM¹及びCOM²は互いに異なっている。ポリマーが式

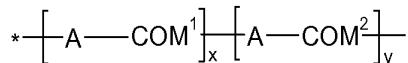
【化81】



20

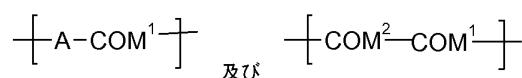
の繰り返し単位を含む場合、これらは好ましくは、式

【化82】



の(ランダム)コポリマーである。ポリマーが式

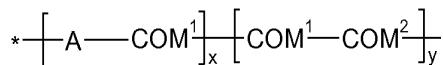
【化83】



30

の繰り返し単位を含む場合、これらは好ましくは式

【化84】



[式中、

x = 0.995～0.005、y = 0.005～0.995、特にx = 0.2～0.8、

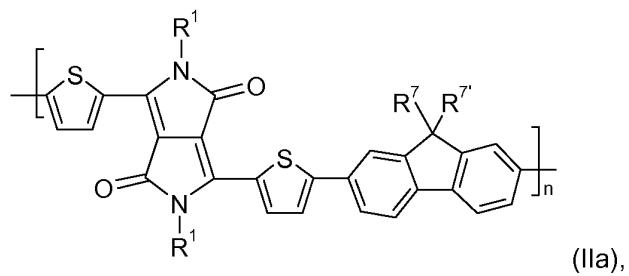
y = 0.8～0.2、ここでx + y = 1]の(ランダム)コポリマーである。

40

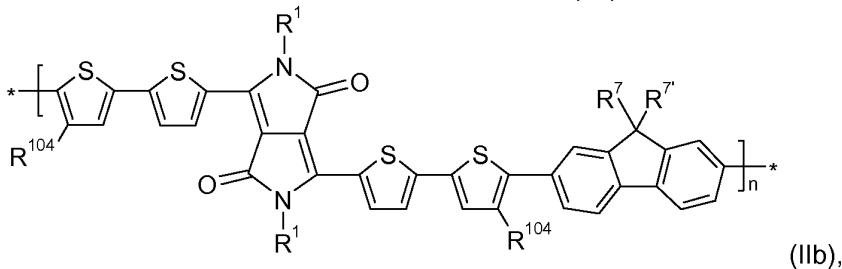
【0058】

本発明の好適な実施形態では、ポリマーは式

【化 8 5】



(IIa),

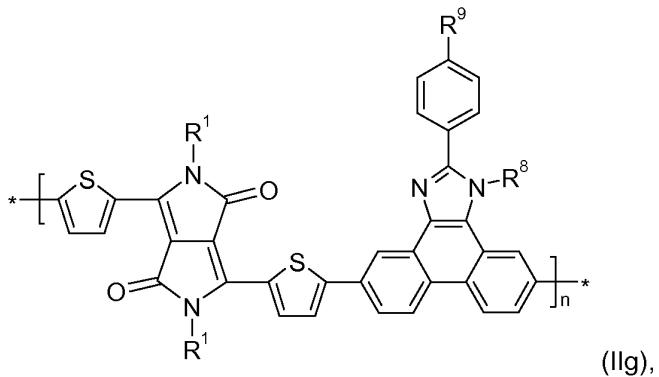
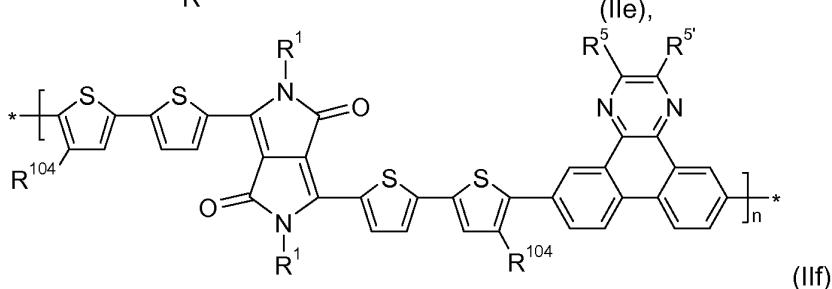
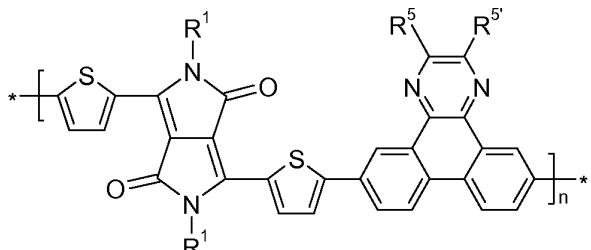
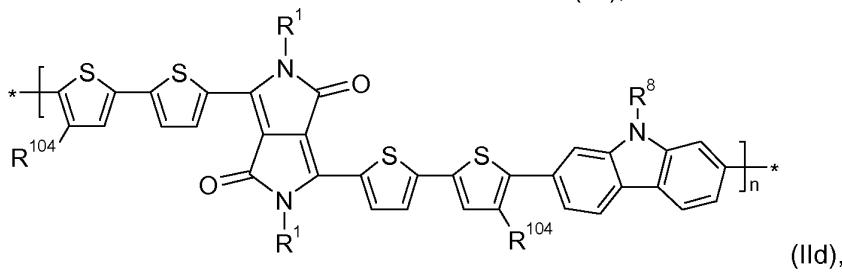
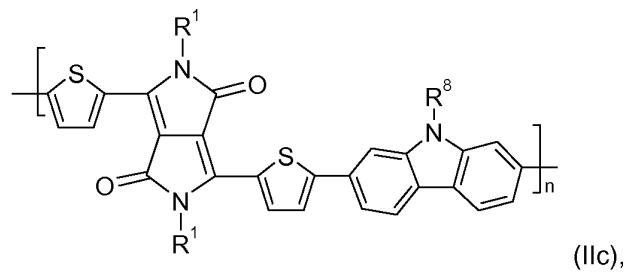


(IIb),

10

【 0 0 5 9 】

【化 8 6】



【 0 0 6 0 】

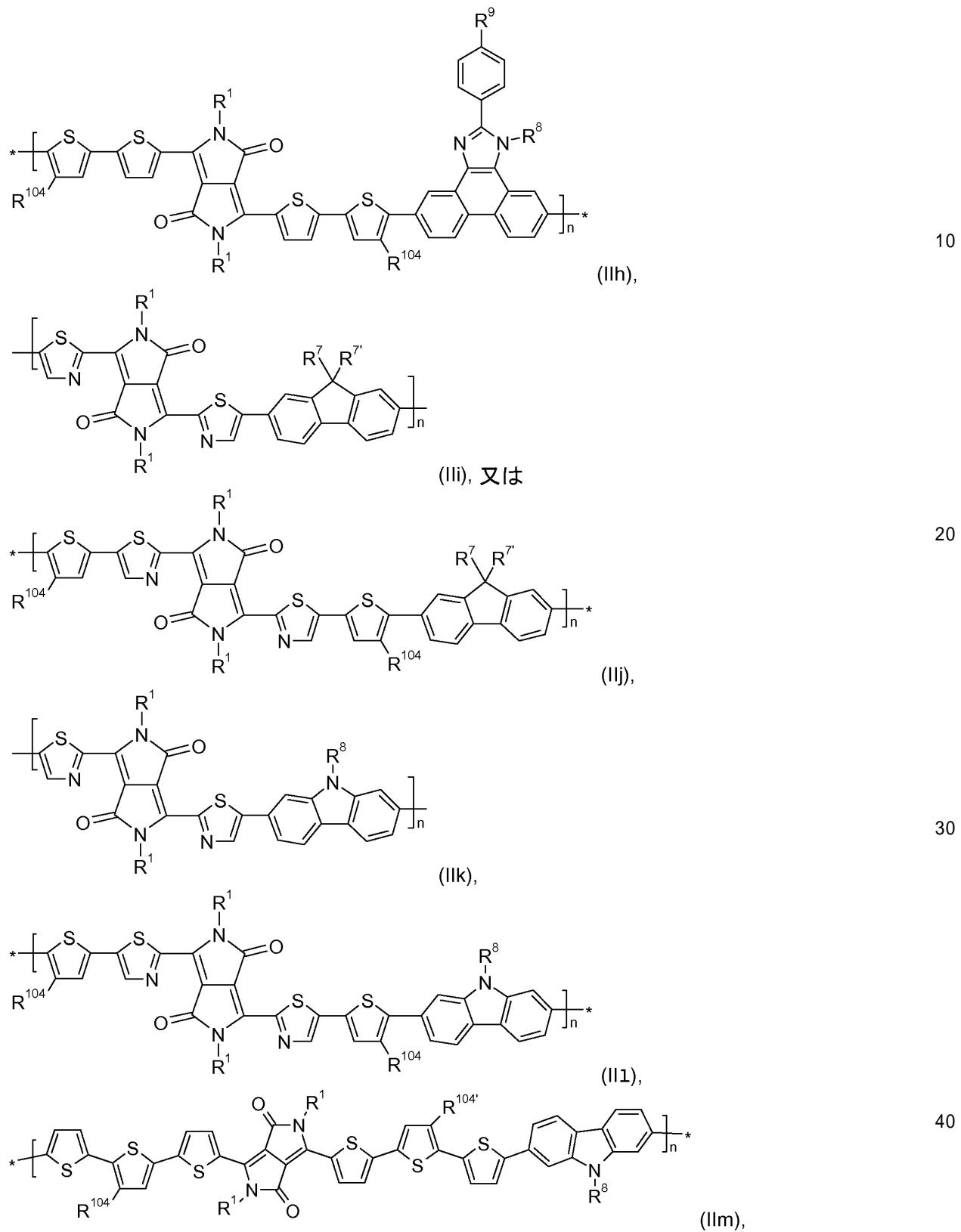
10

20

30

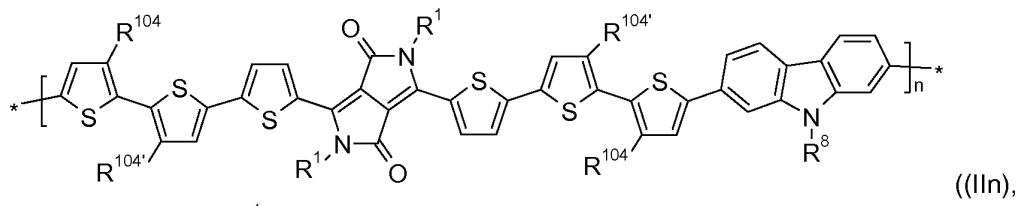
40

【化 8 7】

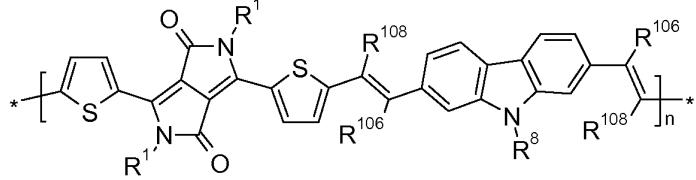


【 0 0 6 1 】

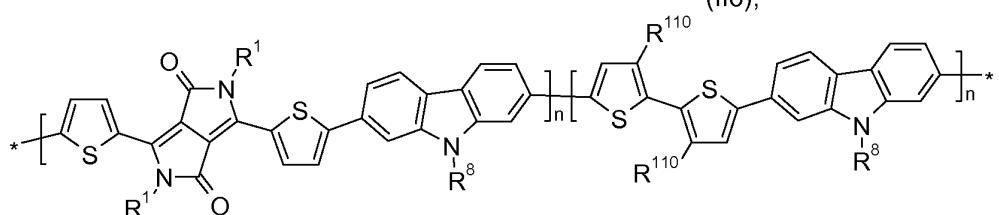
【化 8 8】



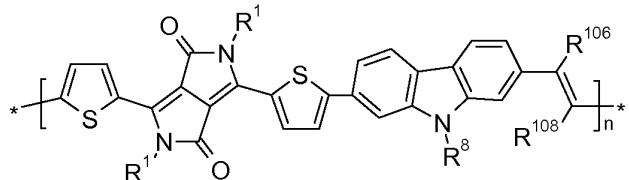
((1|n),



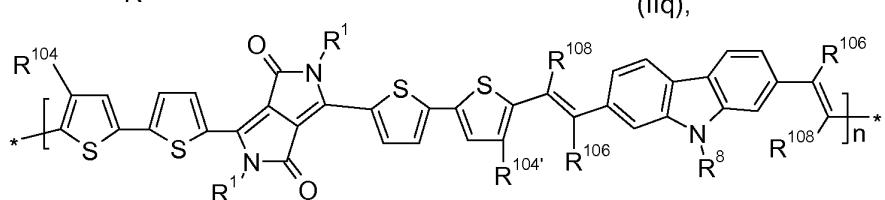
10



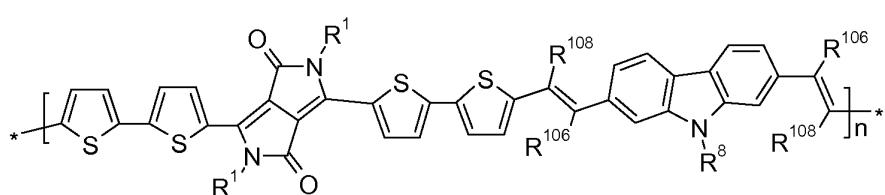
(IIp),



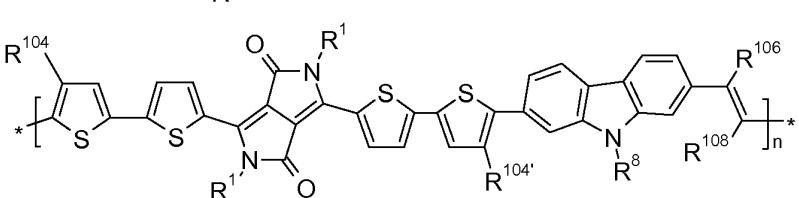
20



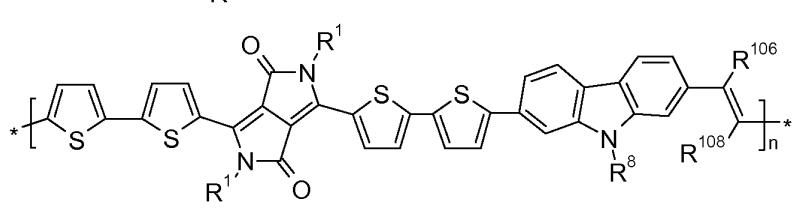
(IIR), 特に



30



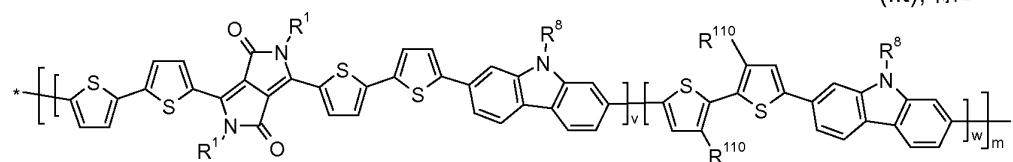
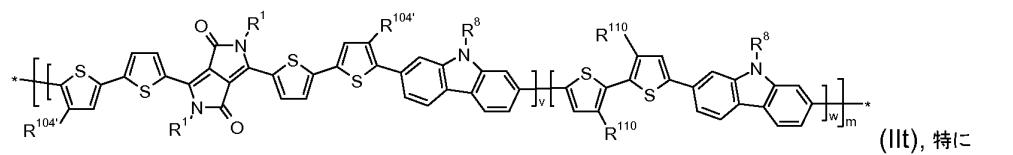
(11s), 特に



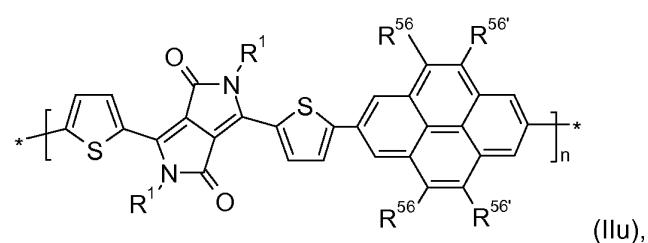
40

【 0 0 6 2 】

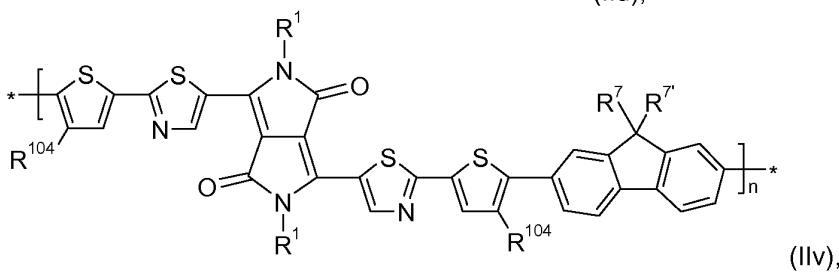
【化 8 9】



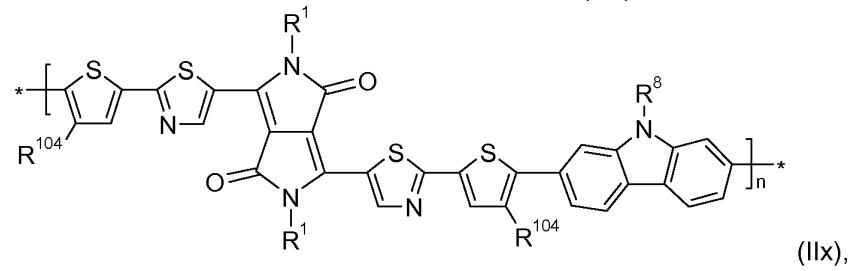
10



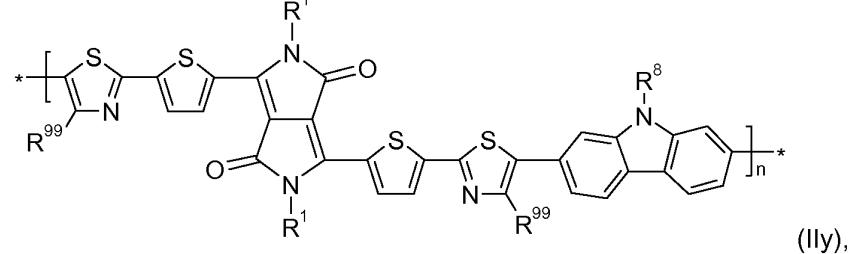
20



30

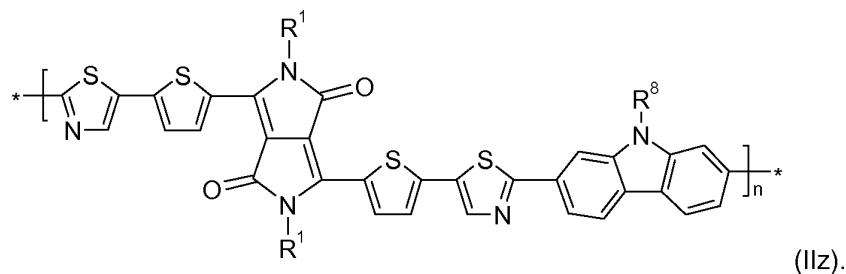


40



【 0 0 6 3 】

【化90】



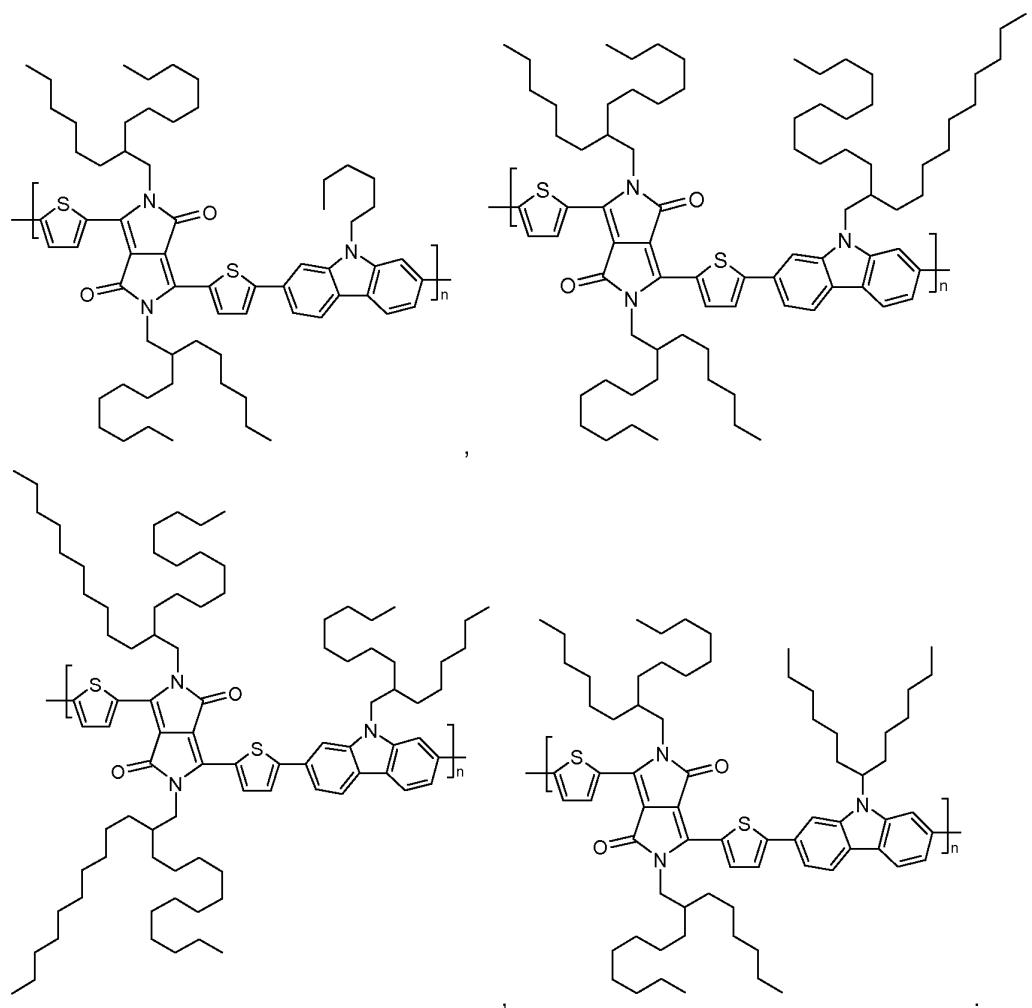
のコポリマーである。

10

【0064】

式IIIdのポリマーの例を以下に示す：

【化91】



20

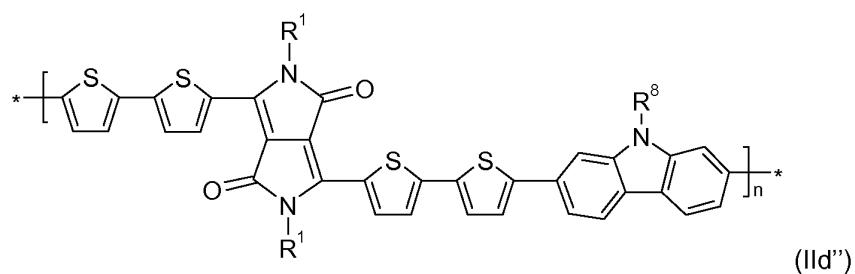
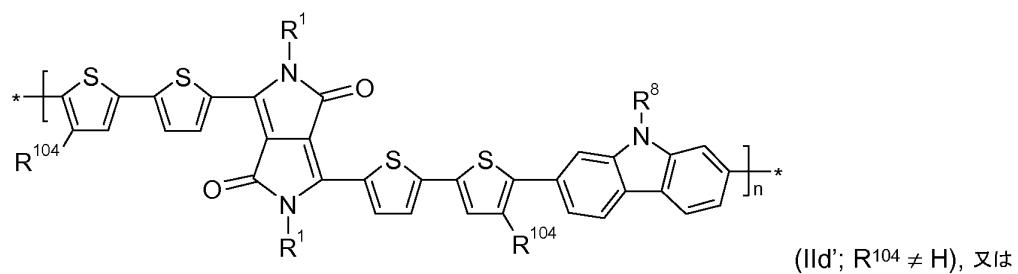
30

40

【0065】

式IIIdのポリマーは、式

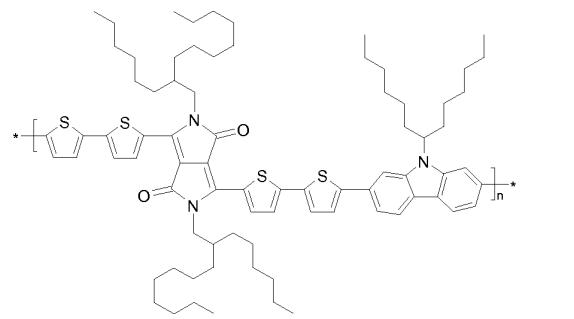
【化92】



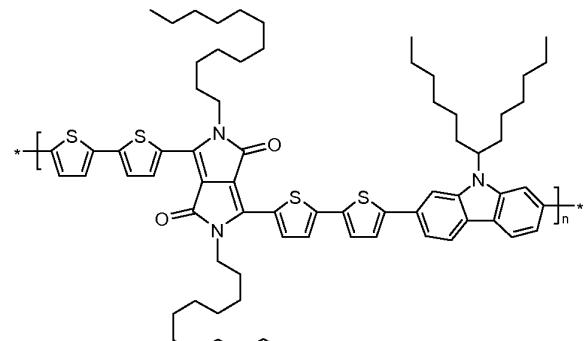
10

のいずれかのポリマーである。式IIIdのポリマーの例を以下に示す：

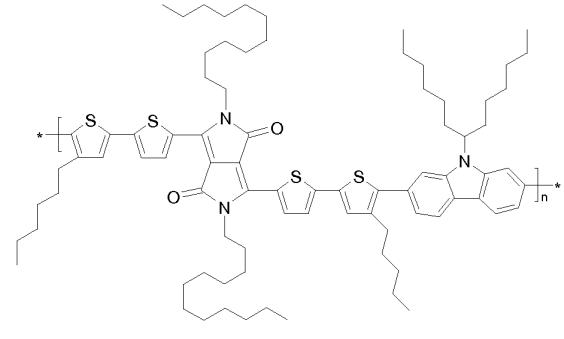
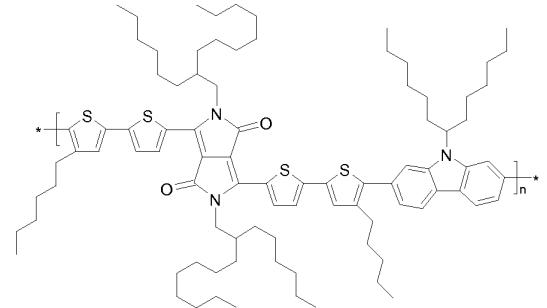
【化 9 3】



10



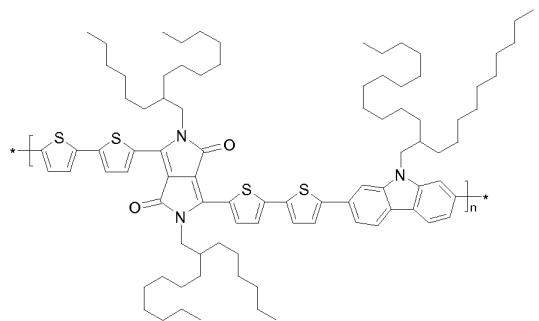
20



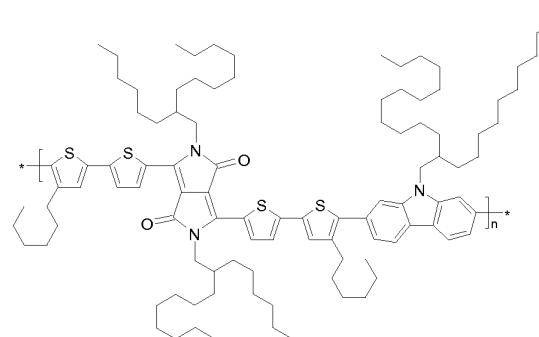
30

【0066】

【化94】



10

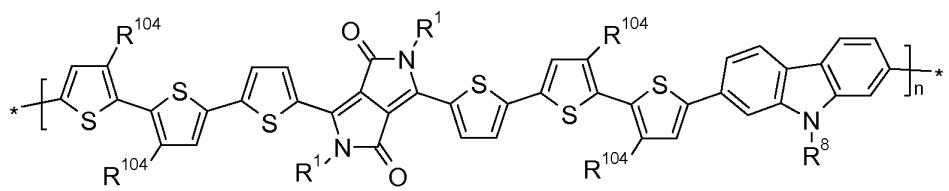


20

【0067】

式IIInのポリマーは、好ましくは式

【化95】

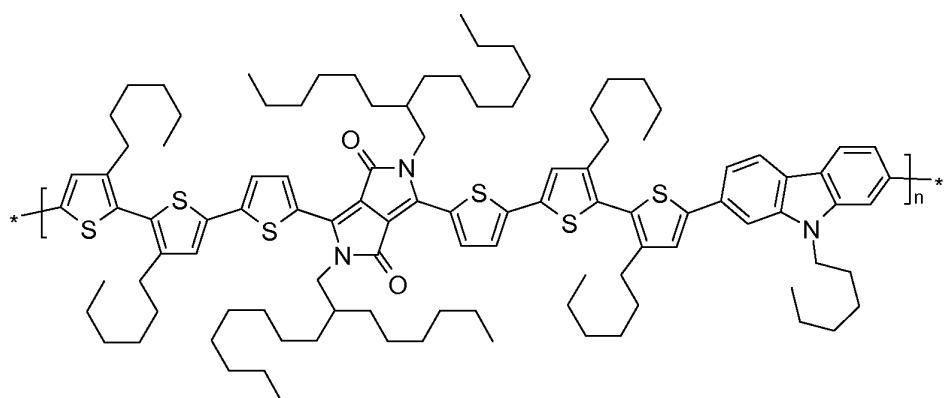


(IIIn'; R¹⁰⁴ ≠ H)

30

のポリマーである。式IIIn'のポリマーの例を以下に示す：

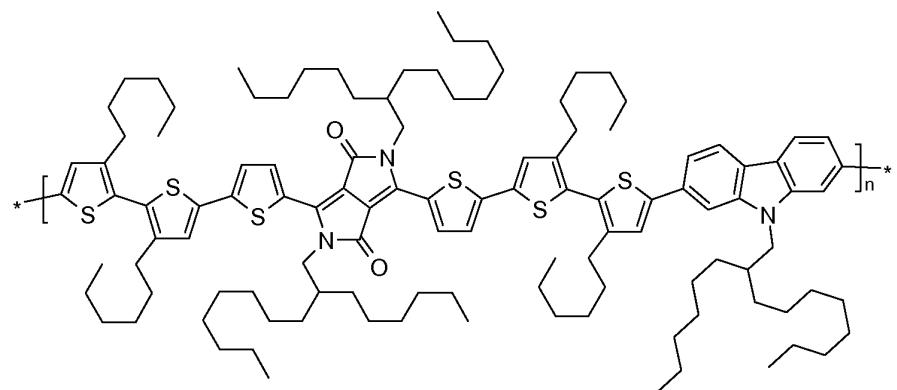
【化96】



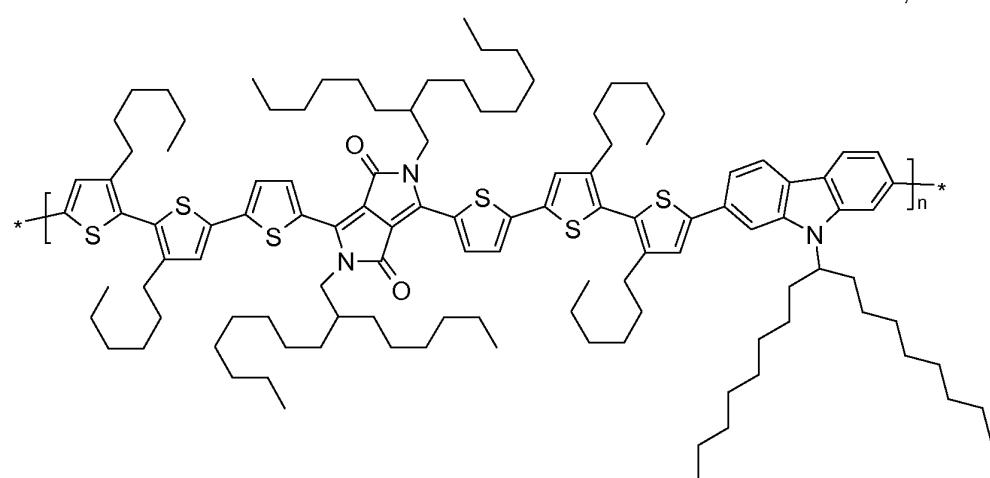
40

【0068】

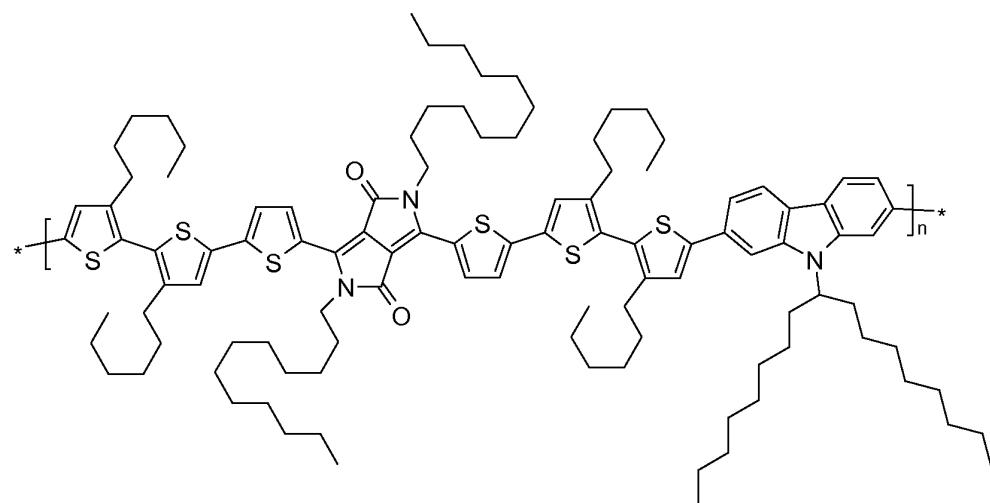
【化97】



10



20



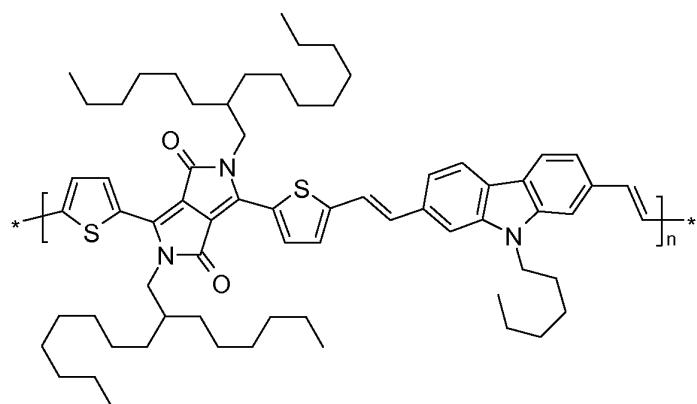
30

【0069】

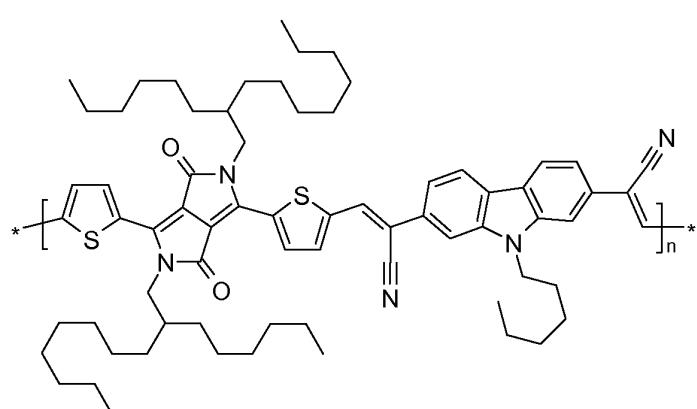
式I I o のポリマーの例を以下に示す：

40

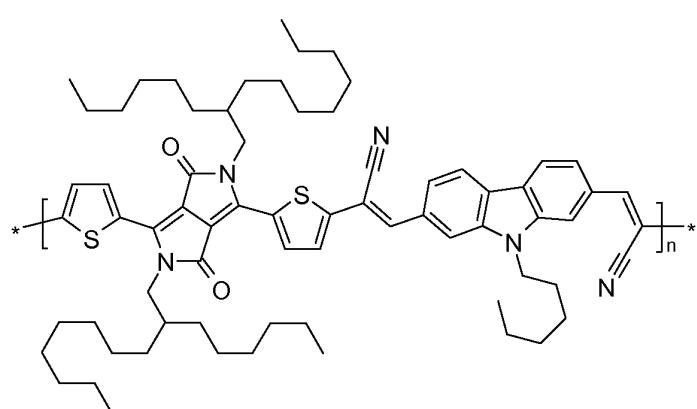
【化 9 8】



10



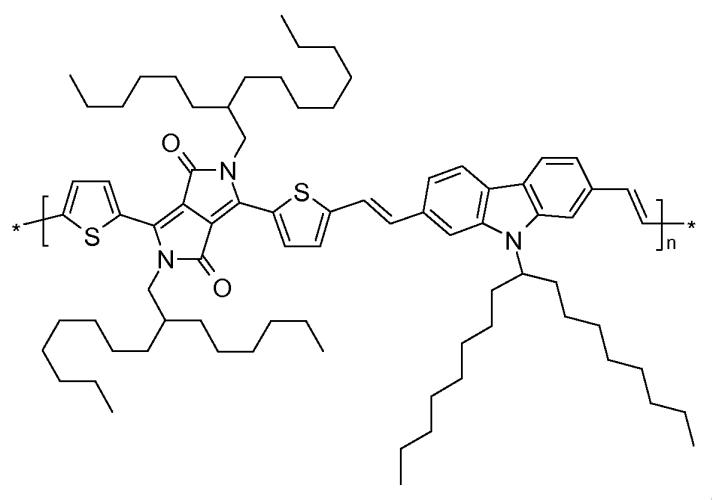
20



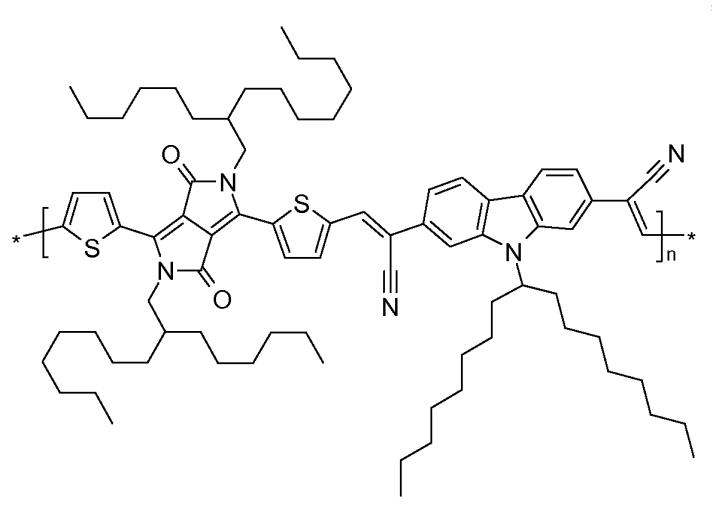
30

【 0 0 7 0 】

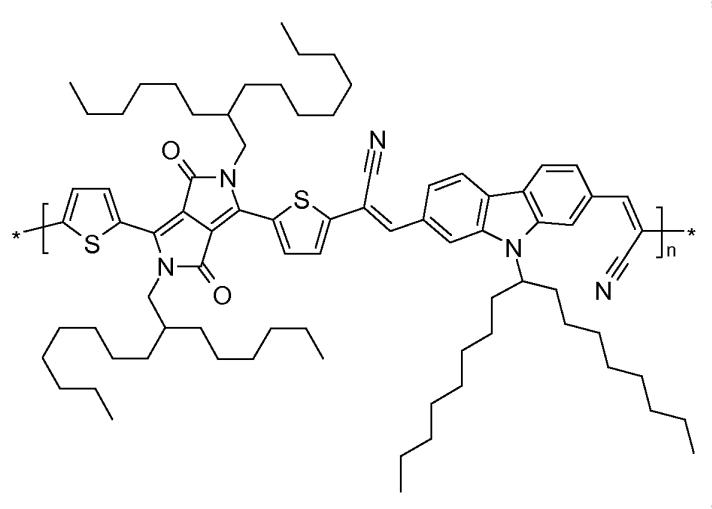
【化99】



10



20

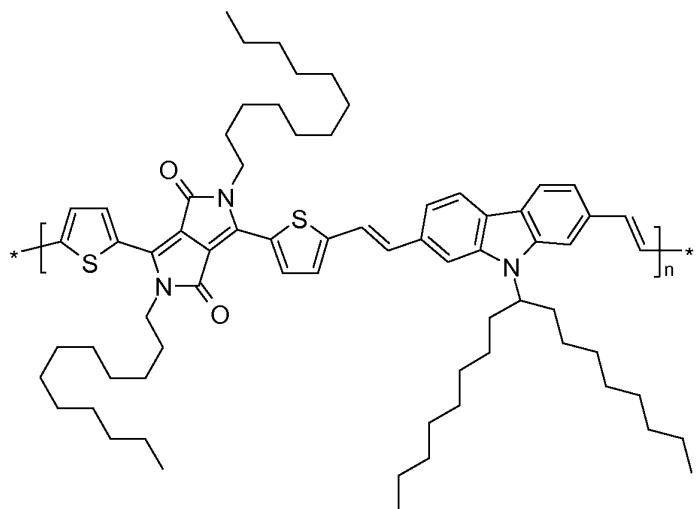


30

40

【0071】

【化100】

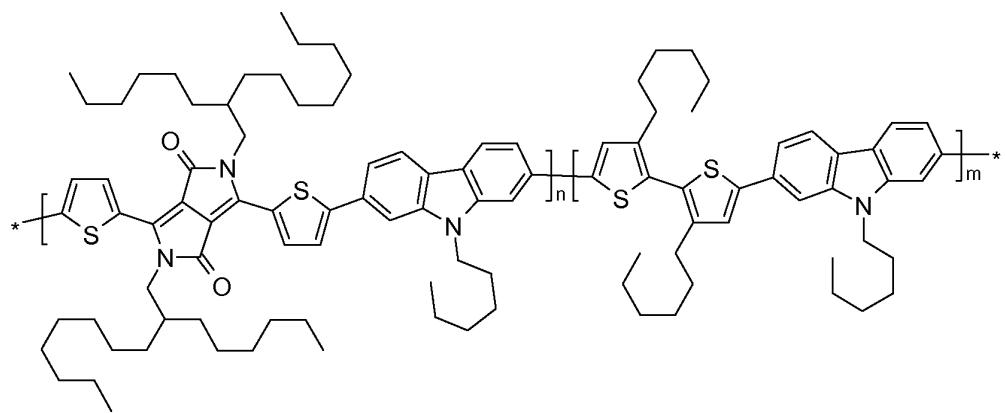


10

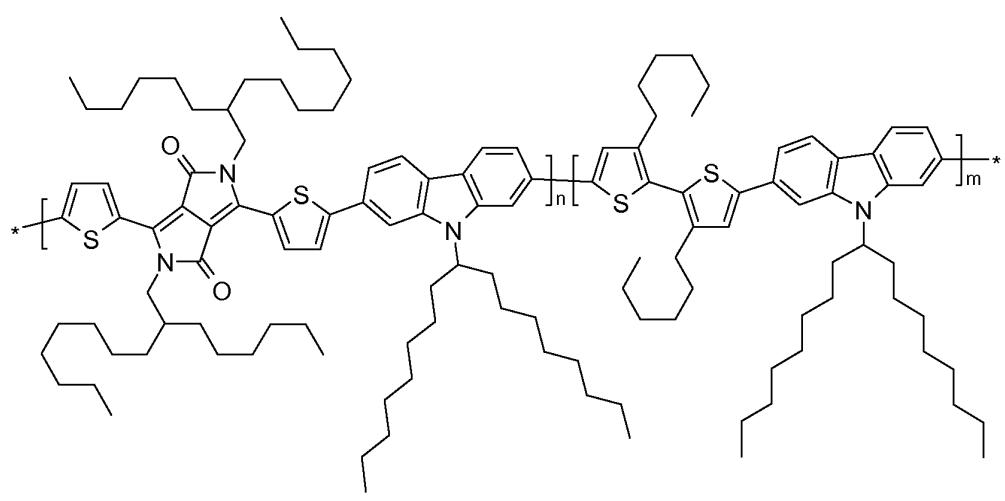
【0072】

式I I pのポリマーの例を以下に示す：

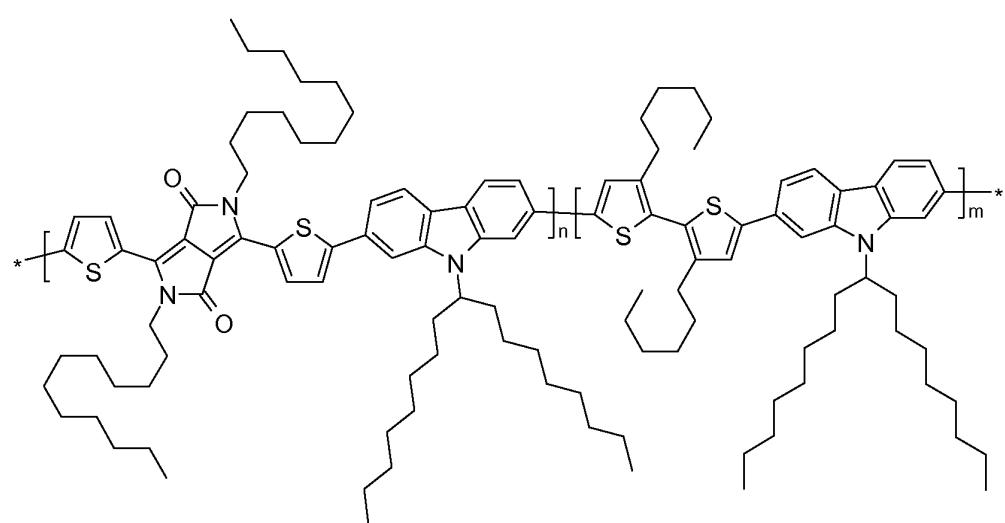
【化101】



10



20



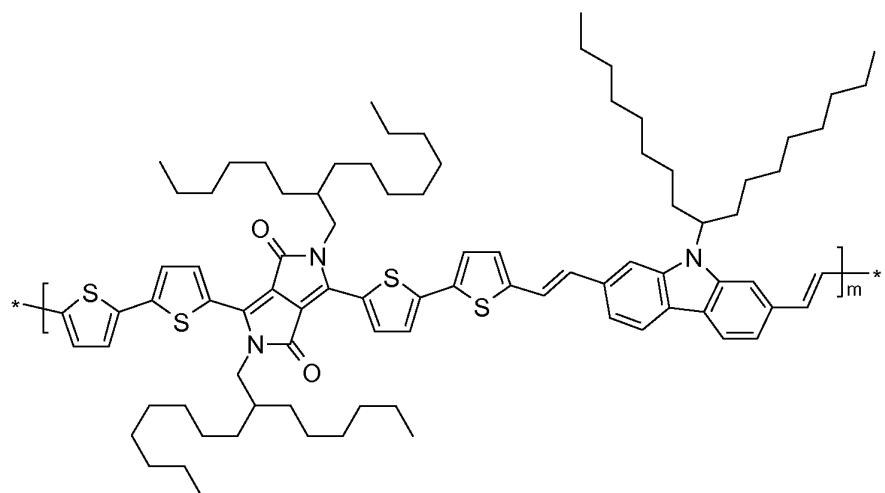
30

40

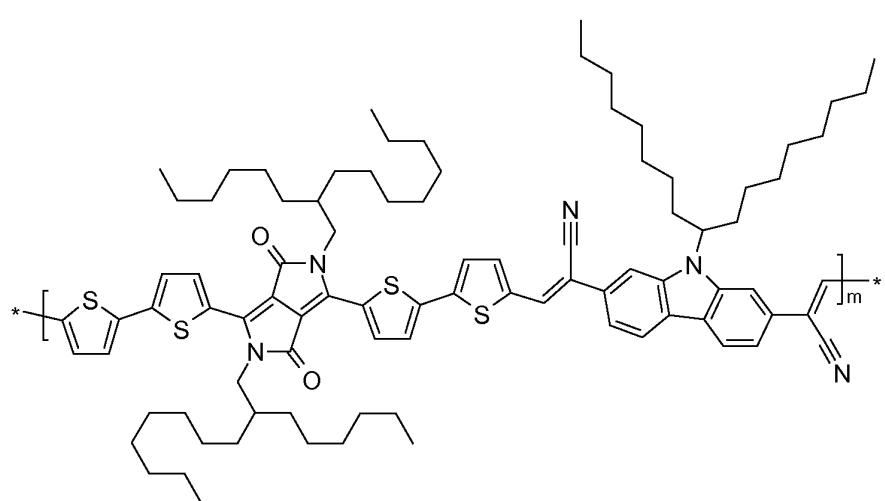
【0073】

式IIrのポリマーの例を以下に示す：

【化 1 0 2 】



10

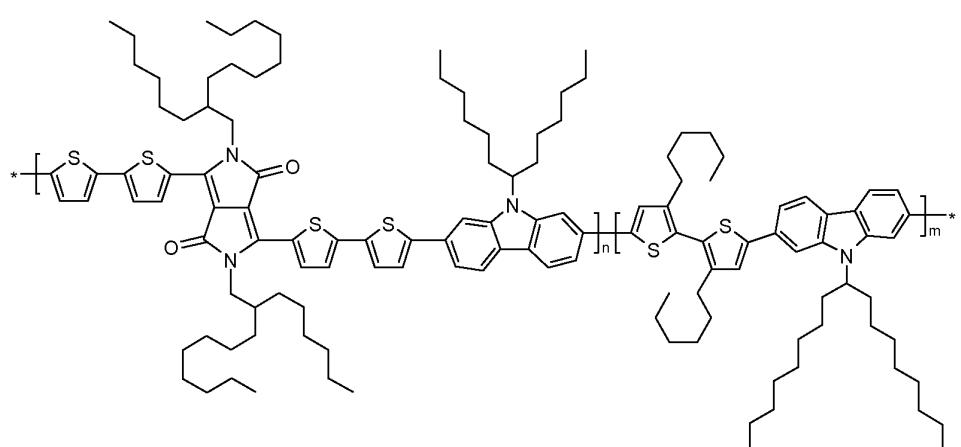


20

〔 0 0 7 4 〕

式 I I t のポリマーの一例を以下に示す：

【化 1 0 3】

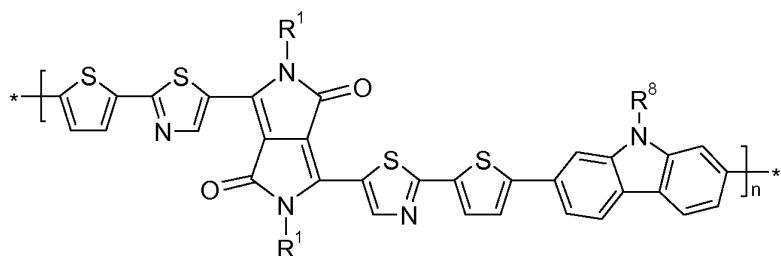


30

(0 0 7 5)

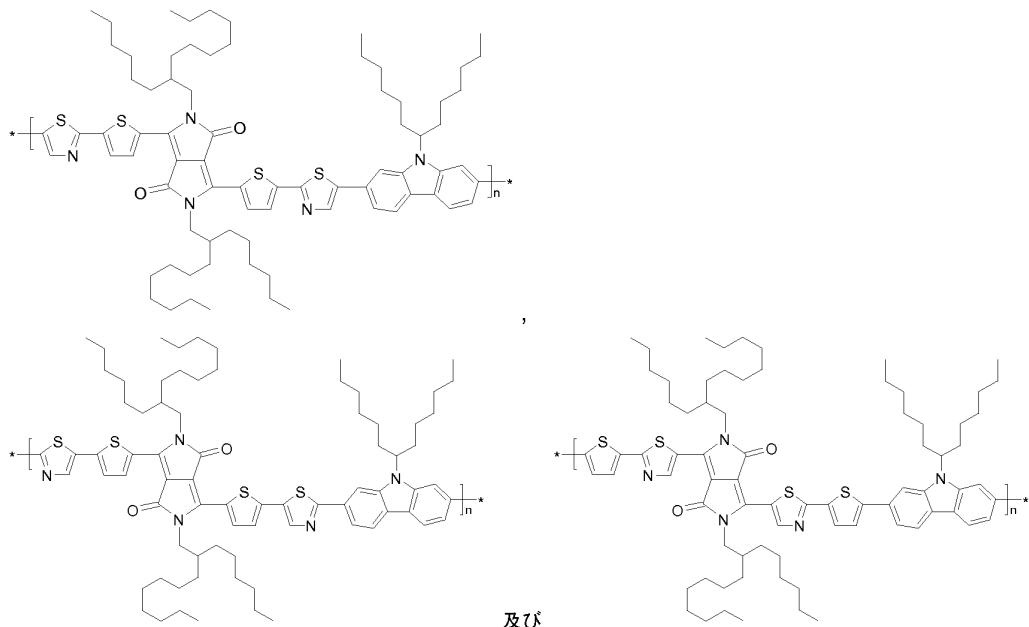
式 $T_{11}w$ のポリマーは、好ましくは式

【化104】



のポリマーである。式IIwのポリマーの例を以下に示す：

【化105】



【0076】

式IIp及びIItのポリマーは、例えば、ジハロゲン化物、例えばジブロミド若しくはジクロリド、又はジヨージド、特に式Br-A-Br及びBr-COM²-Brに相当するジブロミドと、等モル量の式

【化106】



に相当するジボロン酸若しくはジボロネートと反応させることによって製造することができる。

【0077】

式IIo、IIq、IIr及びIIsのポリマーは、WO 2005016882、WO 2005031891及び欧州特許出願第09176497.7号(PCT/EP2010/...)に記載される方法と同様にして製造することができる。

【0078】

本発明の好適な実施形態では、ポリマーは式

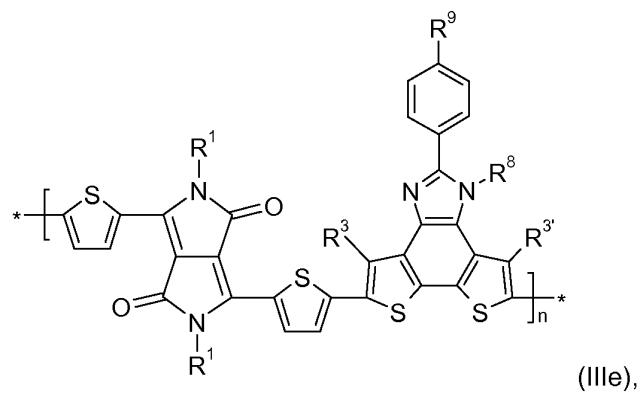
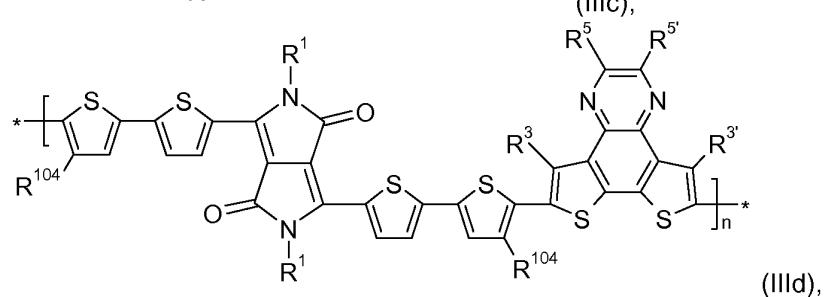
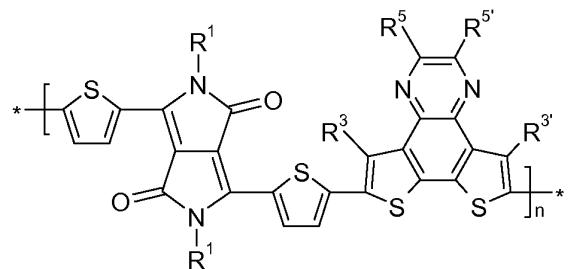
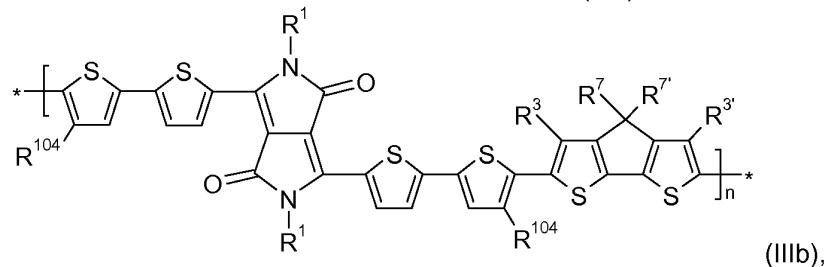
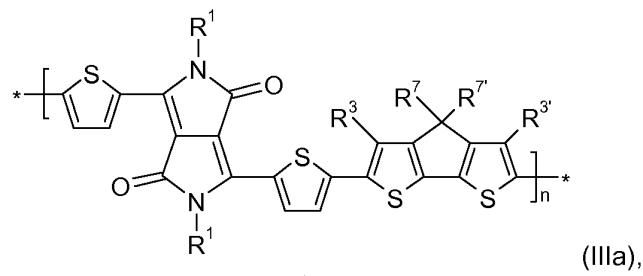
10

20

30

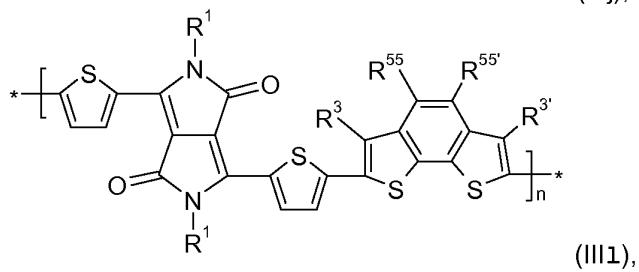
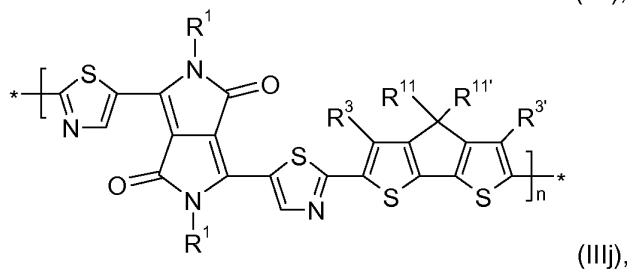
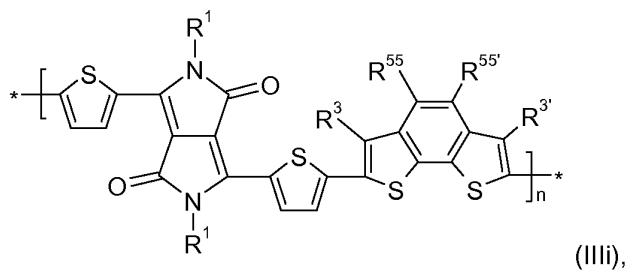
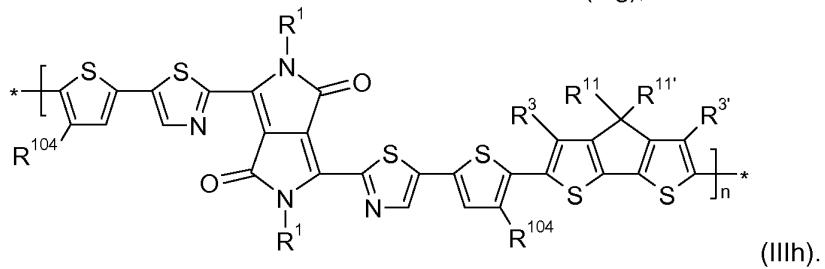
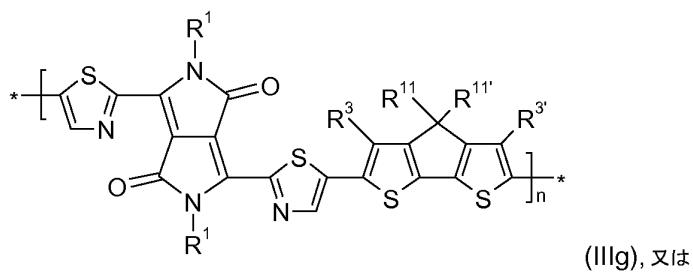
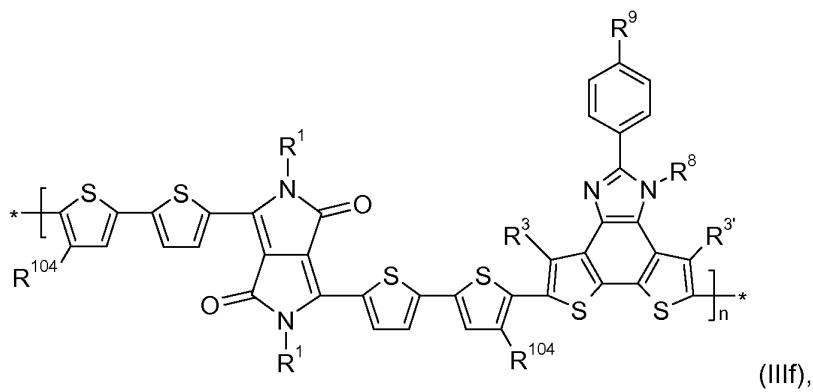
40

【化107】



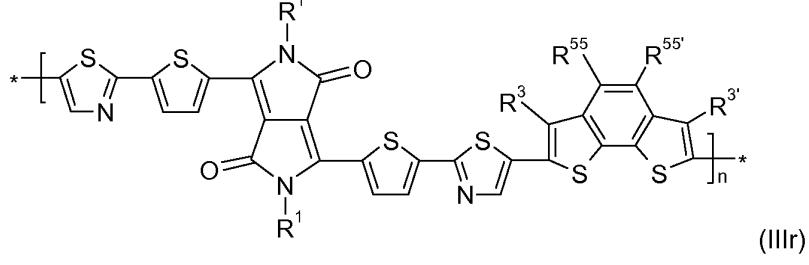
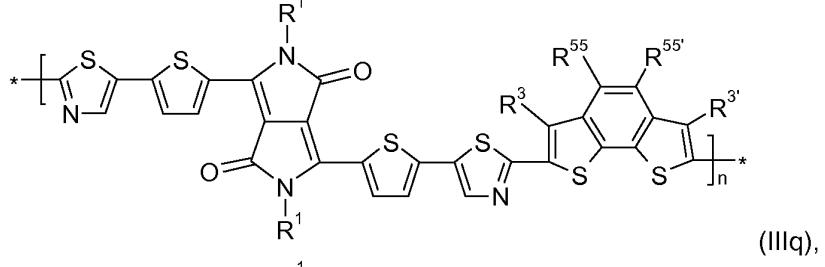
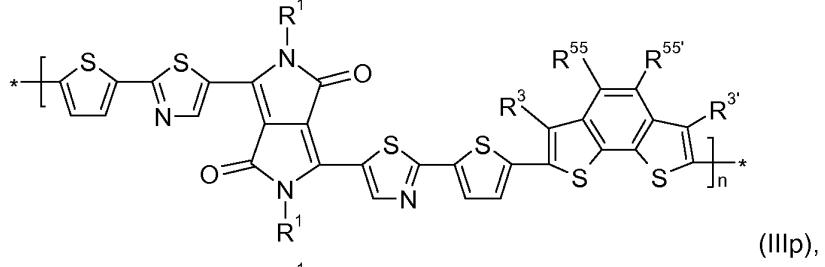
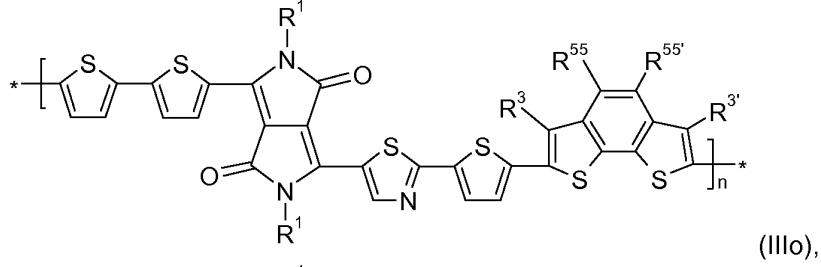
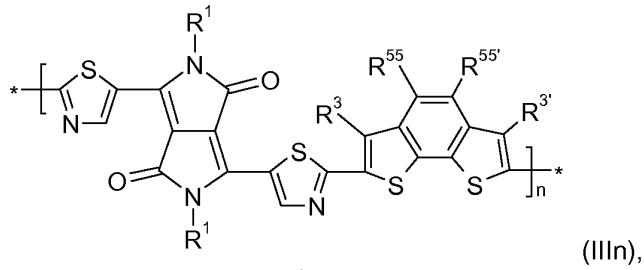
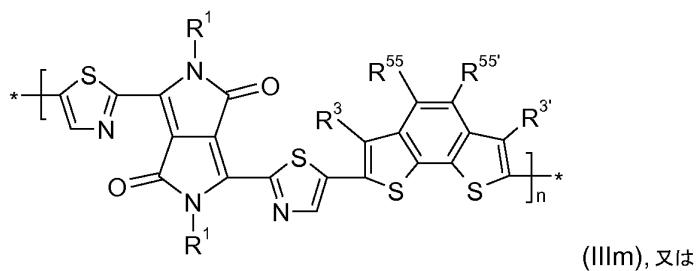
【0079】

【化108】



【0080】

【化109】



[式中、

vは0.995~0.005であり、

wは0.005~0.995であり、

nは4~1000、特に4~200、きわめて特別には5~100であり、

mは4~1000、特に4~200、きわめて特別には5~100であり、

R¹はC₁~C₃₅アルキル基、特にC₈~C₃₅アルキル基であり、

10

20

30

40

50

R³及びR^{3'}は、H、又はC₁～C₂₅アルキル基であり、
 R⁵及びR^{5'}は、C₁～C₂₅アルキル基、又はC₁～C₂₅アルコキシ基であり、
 R⁵⁵及びR^{55'}はHであり、
 R⁵⁶及びR^{56'}はH、C₁～C₂₅アルキル基、又はC₁～C₂₅アルコキシ基であり、
 R⁷、R^{7'}、R¹¹及びR^{11'}は、C₁～C₃₅アルキル基であり、
 R⁸は、C₁～C₂₅アルキル基であり、
 R⁹は、C₁～C₂₅アルキル基、又はC₁～C₂₅アルコキシ基であり、
 R¹⁰⁴は、H、又はC₁～C₂₅アルキル基であり、
 R¹⁰⁴は、H、又はC₁～C₂₅アルキル基であり、
 R^{104'}は、H、又はC₁～C₂₅アルキル基であり、
 R¹¹⁰は、C₁～C₂₅アルキル基であり、
 R¹⁰⁸及びR¹⁰⁶は、Hであるか；又はR¹⁰⁸はCNであり、R¹⁰⁶はHであるか；又はR¹⁰
⁶はCNであり、R¹⁰⁸はHである]のコポリマーである。 10

【0081】

ポリマーが式IIb又はIIdのコポリマーである場合、R¹⁰⁴は好ましくはHである。

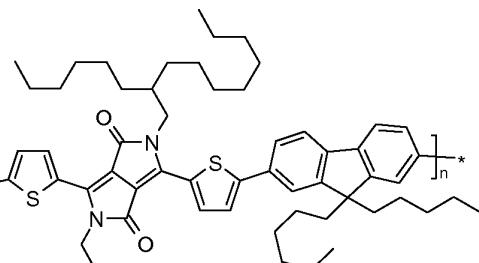
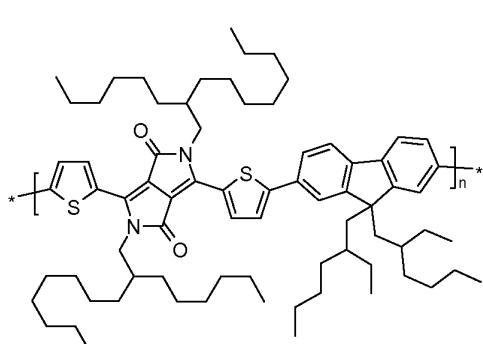
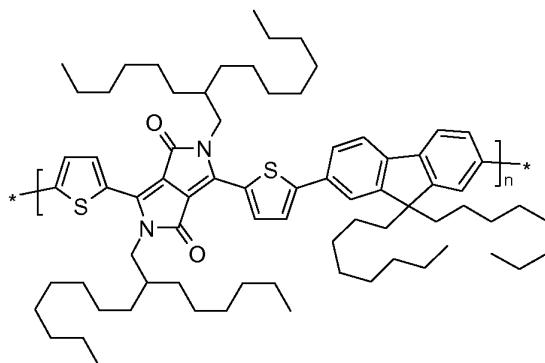
【0082】

式IIe～IIl、並びにIIIA、IIIC、IIIE及びIIIGのポリマーが好ましく、式IIe、IIG、IIi、IIIA、IIIC、IIIE及びIIIGの基が最も好ましい。 20

【0083】

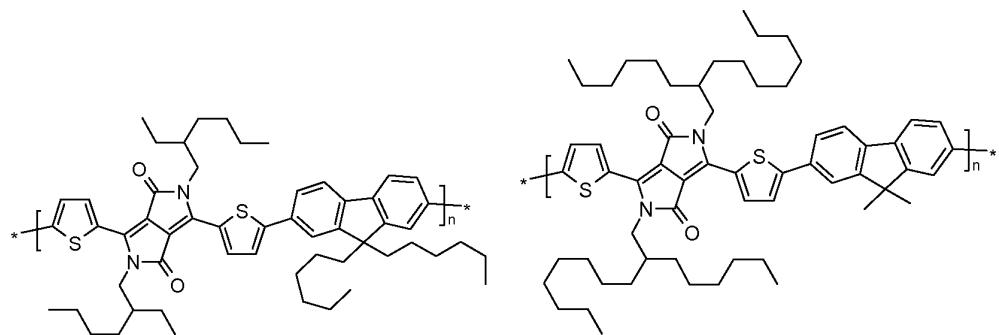
好ましいポリマーの例を以下に示す：

【化110】

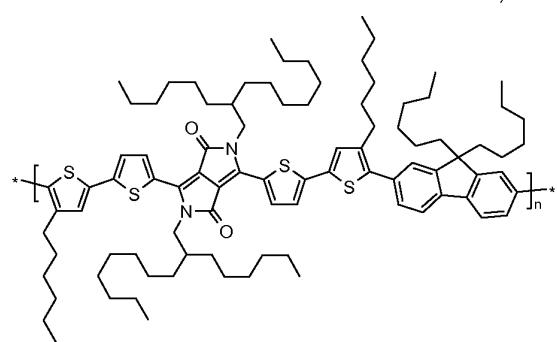


【0084】

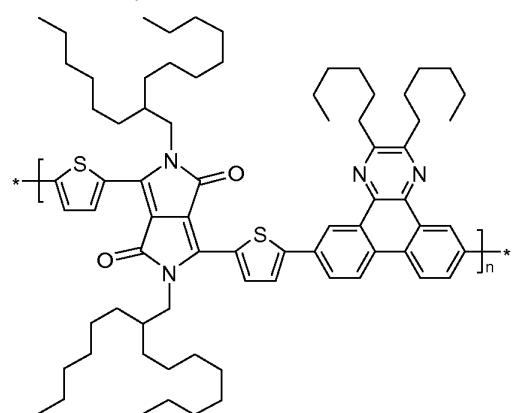
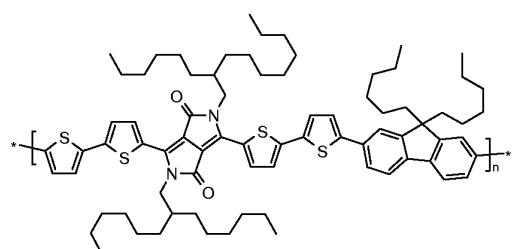
【化 1 1 1】



10



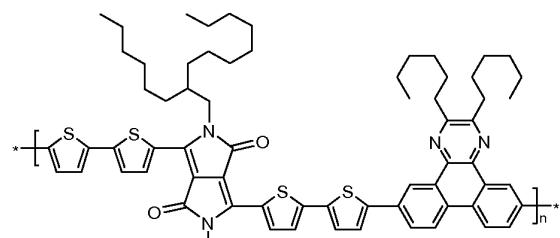
20



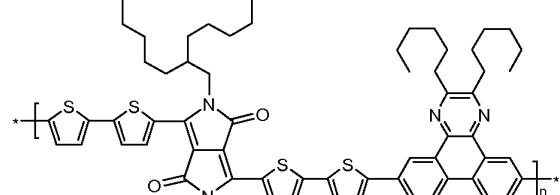
30

【0 0 8 5】

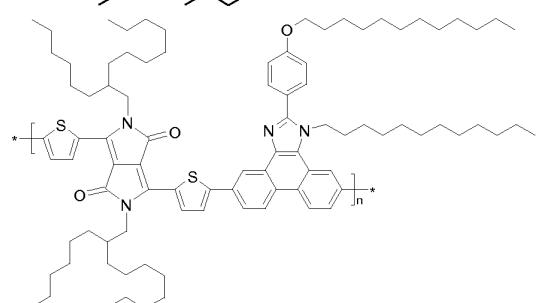
【化 1 1 2】



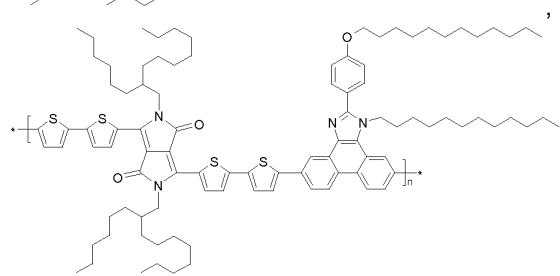
10



20

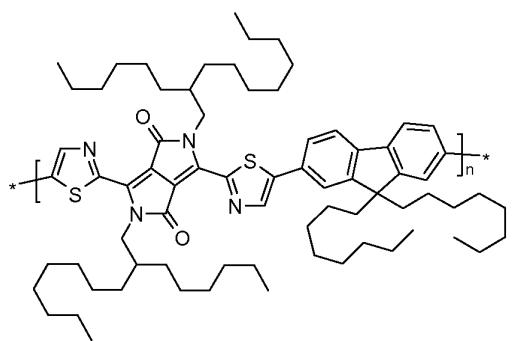


30

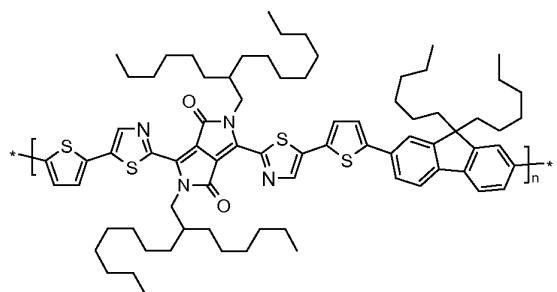


【 0 0 8 6 】

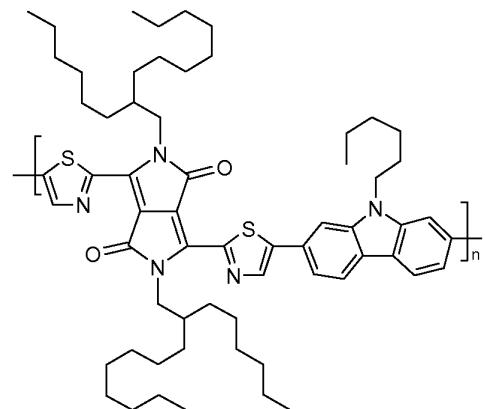
【化 1 1 3】



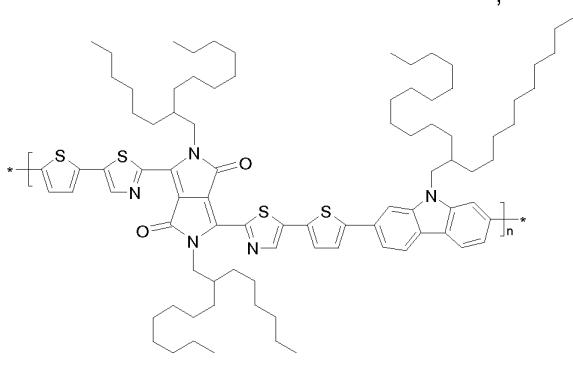
10



,



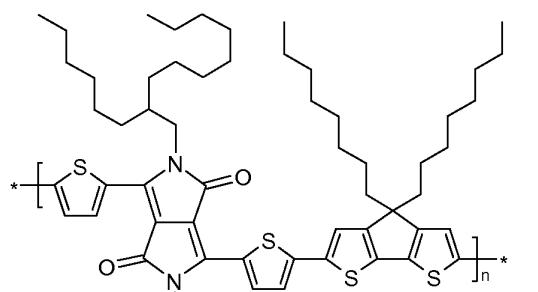
20



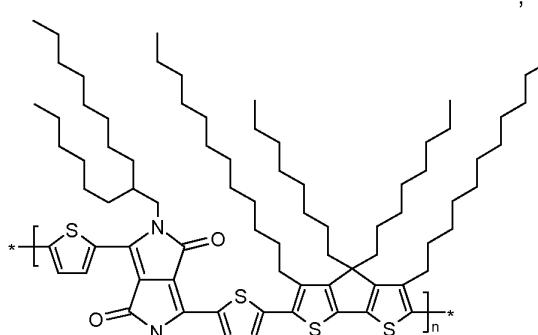
30

【 0 0 8 7 】

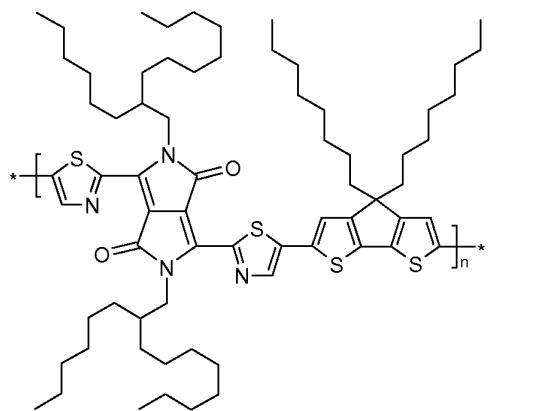
【化 1 1 4】



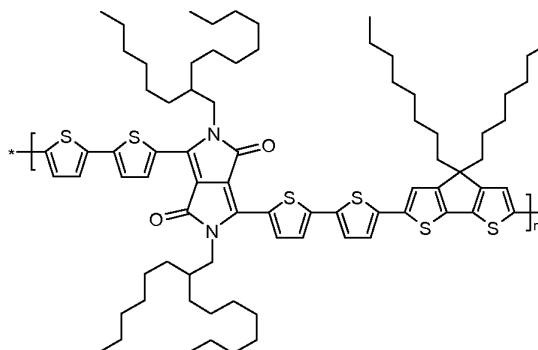
10



20



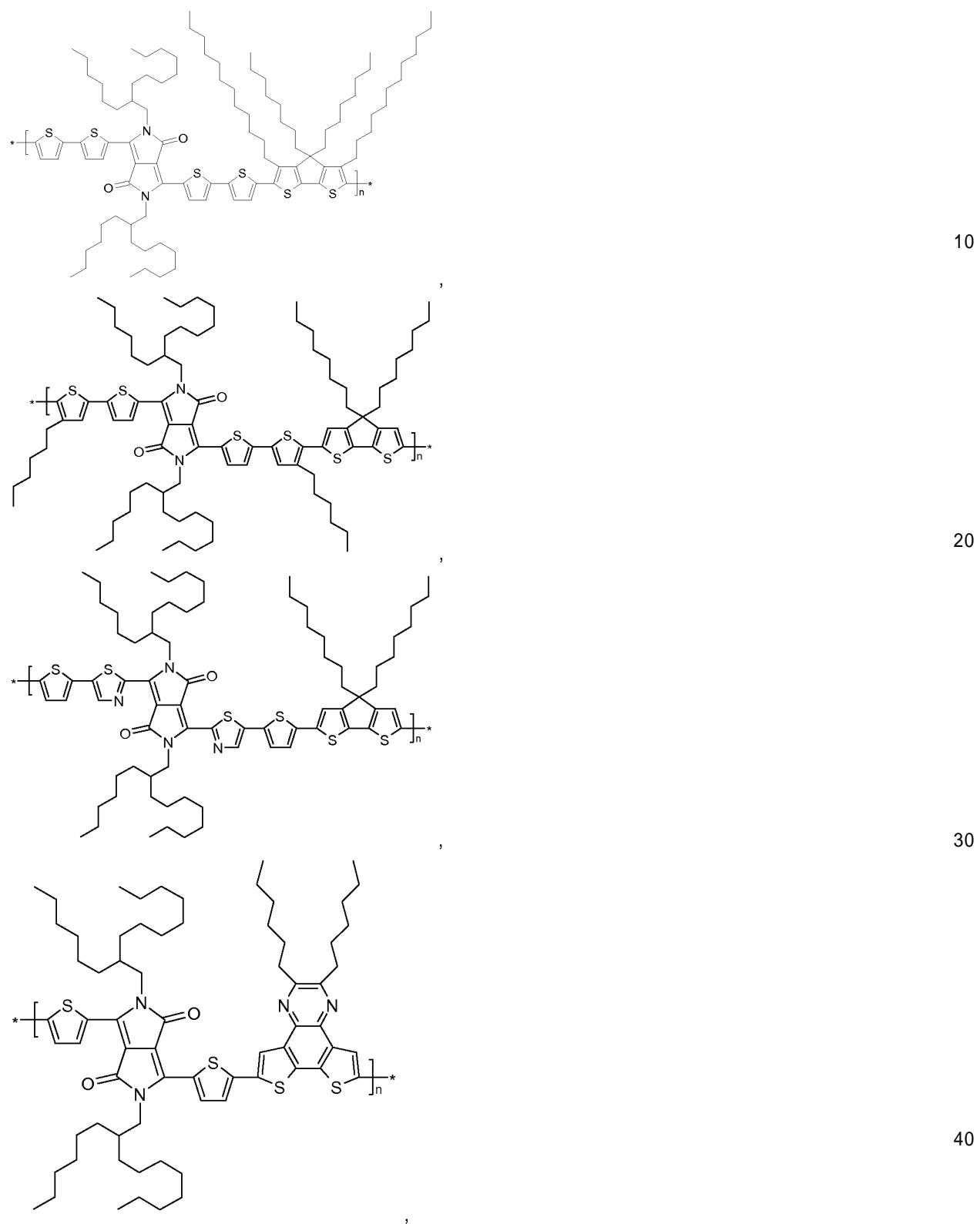
30



40

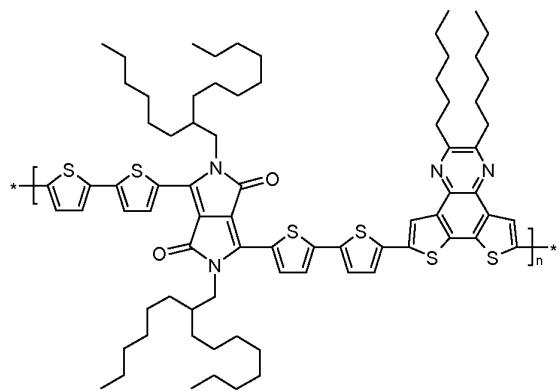
【0 0 8 8】

【化 1 1 5】

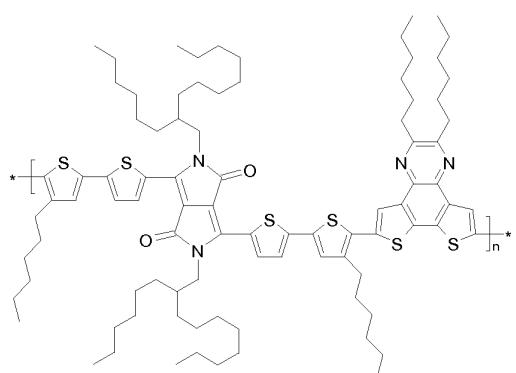


【0 0 8 9】

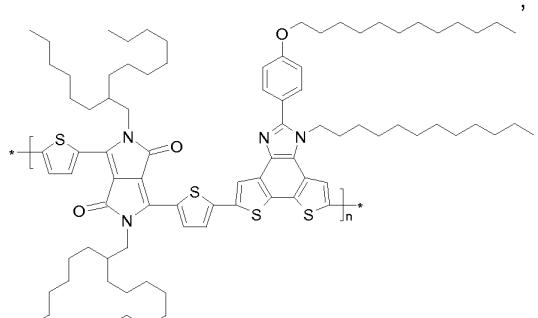
【化 1 1 6】



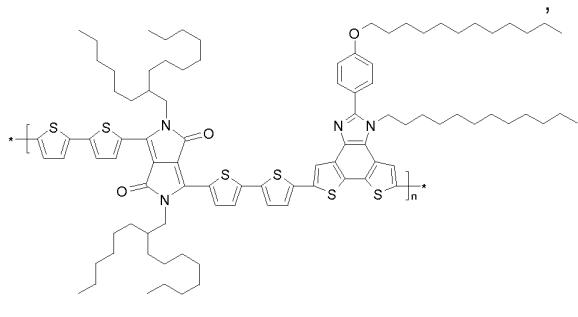
10



20



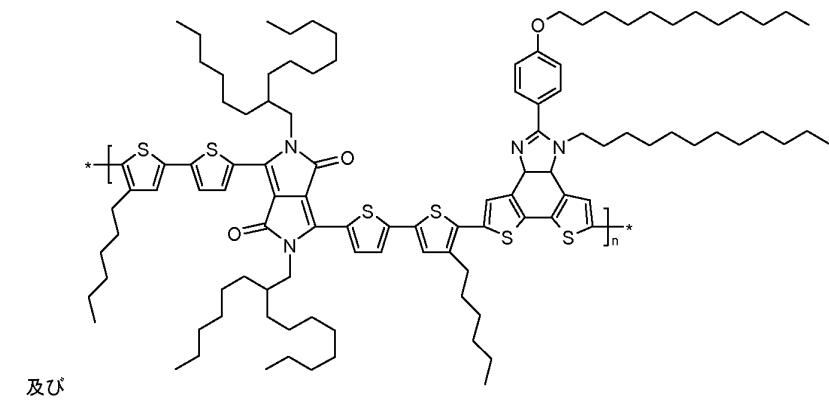
30



【 0 0 9 0 】

40

【化117】



10

【0091】

$C_1 \sim C_{25}$ アルキル ($C_1 \sim C_{18}$ アルキル) は、典型的には、可能な場合、直線状又は分枝状である。例は、メチル、エチル、 n -ブロピル、イソブロピル、 n -ブチル、 $s\text{e}c$ -ブチル、イソブチル、 $t\text{e}r\text{t}$ -ブチル、 n -ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルブロピル、1,1,3,3-テトラメチルペンチル、 n -ヘキシリ、1-メチルヘキシリ、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシリ、 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-エチルヘキシリ、 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、エイコシリ、ヘンエイコシリ、ドコシリ、テトラコシリ又はペンタコシリである。 $C_1 \sim C_8$ アルキルは、典型的にメチル、エチル、 n -ブロピル、イソブロピル、 n -ブチル、 $s\text{e}c$ -ブチル、イソブチル、 $t\text{e}r\text{t}$ -ブチル、 n -ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチル-ブロピル、 n -ヘキシリ、 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-エチルヘキシリである。 $C_1 \sim C_4$ アルキルは、典型的にメチル、エチル、 n -ブロピル、イソブロピル、 n -ブチル、 $s\text{e}c$ -ブチル、イソブチル、 $t\text{e}r\text{t}$ -ブチルである。

20

【0092】

30

$C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ基 ($C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ基) は、直鎖若しくは分枝状アルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ基、 n -ブロポキシ、イソブロポキシ、 n -ブトキシ、 $s\text{e}c$ -ブトキシ、 $t\text{e}r\text{t}$ -ブトキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ又は $t\text{e}r\text{t}$ -アミルオキシ、ヘブチルオキシ、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 -ブロポキシ、イソブロポキシ、 n -ブトキシ、 $s\text{e}c$ -ブトキシ、イソブトキシ、 $t\text{e}r\text{t}$ -ブトキシ、 n -ペントキシ、2-ペントキシ、3-ペントキシ、2,2-ジメチルブロポキシ、 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、好ましくは、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、例えば典型的には、メトキシ、エトキシ、 n -ブロポキシ、イソブロポキシ、 n -ブトキシ、 $s\text{e}c$ -ブトキシ、イソブトキシ、 $t\text{e}r\text{t}$ -ブトキシである。「アルキルチオ基」という用語は、エーテル結合の酸素原子が硫黄原子と置き換えられる以外は、アルコキシ基と同じ基を意味する。

40

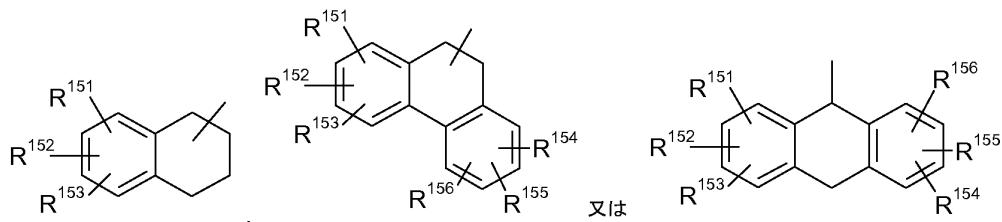
【0093】

50

$C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルは、典型的には、シクロペンチル、シクロヘキシリ、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、シクロドデシル、好ましくは、シクロペンチル、シクロヘキシリ、シクロヘプチル、又はシクロオクチルであり、これらは非置換であっても、置換されていてもよい。シクロアルキル基、特にシクロヘキシリ基は、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、ハロゲン及びシアノで1~3回置換され

ていてよいフェニルによって1又は2回縮合することができる。そのような縮合シクロヘキシリ基の例は以下のものである：

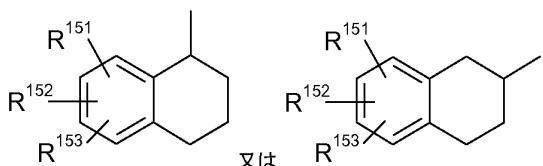
【化118】



10

特に

【化119】



[式中、

R^{151} 、 R^{152} 、 R^{153} 、 R^{154} 、 R^{155} 及び R^{156} 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、特に水素である]。

20

【0094】

$C_6 \sim C_{24}$ アリールは、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 NSRIL、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 NSRIL、2 - 若しくは9 - フルオレニル、3 - 若しくは4 - ビフェニルであり、これらは非置換であっても、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 NSRILであり、これらは非置換であっても、置換されていてもよい。

30

【0095】

$C_7 \sim C_{25}$ アラルキルは、典型的には、ベンジル、2 - ベンジル - 2 - プロピル、-フェニル - エチル、- - -ジメチルベンジル、- - フェニル - ブチル、- - -ジメチル - - フェニル - ブチル、- - フェニル - ドデシル、- - フェニル - オクタデシル、- フェニル - エイコシル又は - - フェニル - ドコシル、好ましくは $C_7 \sim C_{18}$ アラルキル、例えばベンジル、2 - ベンジル - 2 - プロピル、- - フェニル - エチル、- - -ジメチルベンジル、- - フェニル - ブチル、- - -ジメチル - - - フェニル - ブチル、- - フェニル - ドデシル又は - - フェニル - オクタデシル、及び特に好ましくは $C_7 \sim C_{12}$ アラルキル、例えばベンジル、2 - ベンジル - 2 - プロピル、- - フェニル - エチル、- - -ジメチルベンジル、- - フェニル - ブチル、又は - - -ジメチル - - - フェニル - ブチルであり、この場合、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基はどちらも非置換であっても、置換されていてもよい。好ましい例は、ベンジル、2 - フェニルエチル、3 - フェニルプロピル、ナフチルエチル、ナフチルメチル、及びクミルである。

40

【0096】

「カルバモイル基」という用語は、典型的には、非置換であっても、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ カルバモイル基、好ましくは $C_1 \sim C_8$ カルバモイル基、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、*t e r t* - 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。

50

【0097】

ヘテロアリールは、典型的には、窒素、酸素又は硫黄が可能なヘテロ原子であるC₂～C₂₀ヘテロアリール、すなわち、5～7個の環原子を有する環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個の原子を有する不飽和複素環基、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、2H-ピラニル、ベンゾフラニル、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、ビピリジル、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、ブリニル、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、ブテリジニル、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っても、置換されていてもよい。

【0098】

前記基の可能な置換基は、C₁～C₈アルキル、ヒドロキシル基、メルカプト基、C₁～C₈アルコキシ、C₁～C₈アルキルチオ、ハロゲン、ハロ-C₁～C₈アルキル、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基又はシリル基、特にC₁～C₈アルキル、C₁～C₈アルコキシ、C₁～C₈アルキルチオ、ハロゲン、ハロ-C₁～C₈アルキル、又はシアノ基である。

【0099】

1以上のOにより中断されたC₁～C₁₈アルキルは、例えば、(CH₂CH₂O)_{1～9}-R^x[式中、R^xは、H又はC₁～C₁₀アルキル、CH₂-CH(O R^y)-CH₂-O-R^yであり、ここでR^yはC₁～C₁₈アルキルであり、R^yはR^yと同じ定義であるか、又はH]である。

【0100】

例えばR¹、又はR¹⁰⁴などの置換基が1つの基中に複数個存在する場合、それぞれの場合で異なる可能性がある。

【0101】

式IVのコポリマーは、例えばスズキ反応によって得ることができる。芳香族ボロネート及びハロゲン化物、特に臭化物の縮合反応は、通常、「スズキ反応」と呼ばれ、N. Miyaura及びA. SuzukiによりChemical Reviews, Vol. 95, pp. 457-2483(1995)で報告されているように、種々の有機官能基の存在に対して耐性である。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、トリ-アルキル-ホスホニウム塩/パラジウム(0)誘導体及びトリ-アルキルホスフィン/パラジウム(0)誘導体である。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)アセテート及び、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート((t-Bu)₃P⁺HBF₄)/トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(Pd₂(dba)₃)及びトリ-tert-ブチルホスフィン(t-Bu)₃P/トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(Pd₂(dba)₃)である。この反応を、高分子量ポリマー及びコポリマーを製造するために適用することができる。

【0102】

式IIに対応するポリマーを製造するために、式X¹⁰-A-X¹⁰を、等モル量の式【化120】



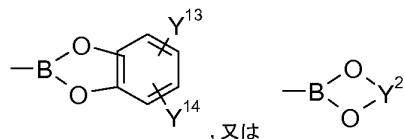
に対応するジボロン酸若しくはジボロネートと反応させるか、又は式

【化121】



のジハロゲン化物を、式 $X^{11} - A - X^{11}$ [式中、 X^{10} はハロゲン、特にBrであり、 X^{11} はそれぞれの場合で独立して、 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^1)_2$ 、

【化122】



10

であり、ここで、 Y^1 はそれぞれの場合で独立して $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であり、 Y^2 はそれぞれの場合で独立して $C_2 \sim C_{10}$ アルキレン基、例えば $CY^3Y^4 - CY^5Y^6 -$ 又は $-CY^7Y^8CY^9Y^{10}$ 、 $CY^{11}Y^{12} -$ [式中、 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 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、特に $-C(CH_3)_2$ $C(CH_3)_2 -$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2 -$ 、又は $-CH_2C(CH_3)_2CH_2 -$ であり、 Y^{13} 及び Y^{14} は互いに独立して、水素、又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である]] に相当するジボロン酸又はジボロネートの当モル量と、溶媒中、触媒の存在下で反応させる。反応は、典型的には、約 0 ~ 180 にて芳香族炭化水素溶媒、例えばトルエン、キシレン中で実施する。ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ジメトキシエタン及びテトラヒドロフランなどの他の溶媒も単独で、又は芳香族炭化水素との混合物で用いることができる。水性塩基、好ましくは炭酸ナトリウム若しくは重炭酸ナトリウム、リン酸カリウム、炭酸カリウム若しくは重炭酸カリウムを、ボロン酸、ボロネートの活性化剤として、及び HBr スカベンジャーとして使用する。重合反応は、0.2 ~ 100 時間かかる可能性がある。有機塩基、例えば、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、及び相転移触媒、例えば T B A B 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. Engl. 42 (2003) 1407 及びそこで記載されている参考文献を参照）。反応条件の他のバリエーションは、T. I. Wallow and B. M. Novak in J. Org. Chem. 59 (1994) 5034 - 5037；及び M. Remmers, M. Schulze, and G. Wegner in Macro mol. Rapid Commun. 17 (1996) 239 - 252 により記載されている。分子量の制御は、過剰のジプロミド、ジボロン酸、若しくはジボロネート、又は連鎖停止剤のいずれかを使用することにより可能である。

【0103】

欧洲特許出願番号 09176497.7 [PCT/EP2010/ . . .] で記載されている方法にしたがって、重合は、

a) パラジウム触媒及び有機ホスフィン又はホスホニウム化合物を含む触媒/リガンド系

、

b) 塩基、

c) 溶媒又は溶媒の混合物

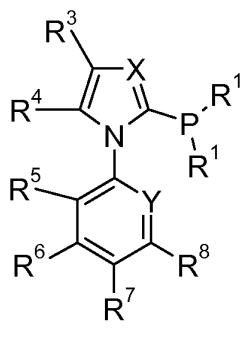
の存在下で実施され、有機ホスフィンが式

20

30

40

【化123】



10

[式中、

XはYと独立して、窒素原子又はC-R²基を表し、そしてYはXと独立して、窒素原子又はC-R⁹基を表し、2つのR¹基のそれぞれのR¹は互いに独立して、C₁~C₂₄-アルキル、C₃~C₂₀-シクロアルキル(特に、単環式並びに二環式及び三環式シクロアルキル基の両方、C₅~C₁₄-アリールを包含し、特に、フェニル、ナフチル、フルオレニル基、C₂~C₁₃-ヘテロアリールを包含し、ここで、N、O、Sの群から選択されるヘテロ原子の数は、1~2であってよく、2つのR¹基は、互いに結合していてもよく、

前記R¹基は、それ自体それぞれが互いに独立して、水素、C₁~C₂₀-アルキル、C₂~C₂₀-アルケニル、C₃~C₈-シクロアルキル、C₂~C₉-ヘテロ-アルキル、C₅~C₁~C₂₀-アリール、C₂~C₉-ヘテロアリールの群から選択される置換基で一置換又は多置換

されていてもよく、N、O、Sの群から選択されるヘテロ原子の数は1~4であってよく、C₁~C₂₀-アルコキシ、C₁~C₁₀-ハロアルキル、ヒドロキシ、NH-(C₁~C₂₀-アルキル)、NH-(C₅~C₁₀-アリール)、N(C₁~C₂₀-アルキル)₂、N(C₁~C₂₀-アルキル)(C₅~C₁₀-アリール)、N(C₅~C₁₀-アリール)₂、N(C₁~C₂₀-アルキル/C₅~C₁₀-アリール)₃⁺、NH-CO-C₁~C₂₀-アルキル、NH-CO-C₅~C₁₀-アリールの形態のアミノ、COOH及びCOOQ[式中、Qは一価カチオン又はC₁~C₈-アルキルのいずれかを表す]の形態のカルボキシラート、C₁~C₆-アシルオキシ、スルフィナート、SO₃H及びSO₃Q'[式中、Q'は一価カチオン、C₁~C₂₀-アルキル、又はC₅~C₁₀-アリールのいずれかを表す]の形態のスルホ

ナート、トリ-C₁~C₆-アルキルシリル、(ここで、記載した置換基のうちの2つは互いに架橋してもよい)、R²~R⁹は、水素、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、芳香族又はヘテロ芳香族アリール、O-アルキル、NH-アルキル、N-(アルキル)

₂、O-(アリール)、NH-(アリール)、N-(アルキル)(アリール)、O-CO-アルキル、O-CO-アリール、F、Si(アルキル)₃、CF₃、CN、CO₂H、COH、SO₃H、CONH₂、CONH(アルキル)、CON(アルキル)₂、SO₂(アルキル)、SO(アルキル)、SO(アリール)、SO₂(アリール)、SO₃(アルキル)

、SO₃(アリール)、S-アルキル、S-アリール、NH-CO(アルキル)、CO₂(アルキル)、CONH₂、CO(アルキル)、NHCOH、NHCO₂(アルキル)、CO(アリール)、CO₂(アリール)基(ここで、2以上の隣接する基は、それぞれ互いに

独立して、互いに結合して、縮合環系が存在してもよく、R²~R⁹アルキルは、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基(それぞれの場合、直線状又は分枝状であってよい)を表し、アルケニルは、2~20個の炭素原子を有する一若しくは多不飽和炭化水素基(それぞれの場合、直線状又は分枝状であってよい)を表し、シクロアルキルは、3~20個の炭素原子を有する炭化水素を表し、アリールは、5~14員芳香族基を表し、ここで、アリール基中の1~4個の炭素原子は、窒素、酸素及び硫黄の群から選択されるヘテ

ロ原子によって置換されて、5~14員ヘテロ芳香族基が存在してもよく、この場合、R²~R⁹基は、R¹について定義されたさらなる置換基を有していてもよい]の三置換ホスフィン又はそのホスホニウム塩であることを特徴とする。

【0104】

20

30

40

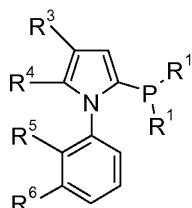
50

有機ホスフィン及びそれらの合成は、WO 2004101581に記載されている。

【0105】

好ましい有機ホスフィンは、式

【表1】



10

化合物	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	R ⁴
A-1		H	H	H	H
A-2	シクロヘキシル	H	H	H	H
A-3	フェニル	H	H	H	H
A-4	アダマンチル	H	H	H	H
A-5	シクロヘキシル	-OCH ₃	H	H	H
A-6	シクロヘキシル	1)	1)	H	H
A-7		1)	1)	H	H
A-8	フェニル	1)	1)	H	H
A-9	アダマンチル	1)	1)	H	H
A-10	シクロヘキシル	H	H	2)	2)
A-11		H	H	2)	2)
A-12	フェニル	H	H	2)	2)
A-13	アダマンチル	H	H	2)	2)

20

1) R⁵及びR⁶は一緒になって環を形成する。 2) R³及びR⁴は一緒になって環を形成する。

30

の三置換ホスフィンから選択される。

【0106】

好ましい触媒の例としては以下の化合物が挙げられる：

アセチルアセトン酸パラジウム(II)、パラジウム(0)ジベンジリデン-アセトン複合体、プロピオン酸パラジウム(II)、

Pd₂(dba)₃：[トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)]、

Pd(db₂)₂：[ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)]、

Pd(PR₃)₂ [式中、PR₃は式VIの三置換ホスフィンである]、

Pd(OAc)₂：[酢酸パラジウム(II)]、塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、テトラクロロパラジウム酸リチウム(II)、

PdCl₂(PR₃)₂；[式中、PR₃は式VIの三置換ホスフィンである]；パラジウム(0)ジアリルエーテル複合体、硝酸パラジウム(II)、

PdCl₂(PhCN)₂：[ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)]、

PdCl₂(CH₃CN)：[ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)]、及び

PdCl₂(COD)：[ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(II)]。

【0107】

特に好ましいのは、PdCl₂、Pd₂(db₂)₃、Pd(db₂)₂、Pd(OAc)₂

40

50

$Pd(P_{R_3})_2$ である。最も好ましいのは、 $Pd_2(dba)_3$ 及び $Pd(OAc)_2$ である。

【0108】

パラジウム触媒は、反応混合物中に触媒量で存在する。「触媒量」という用語は、明らかに 1 当量より少ない(ヘテロ)芳香族化合物(1以上)の量を言及し、好ましくは使用する(ヘテロ)芳香族化合物の当量に基づいて 0.001~5 モル%、最も好ましくは 0.001~1 モル% である。

【0109】

反応混合物中のホスフィン又はホスホニウム塩の量は、使用する(ヘテロ)芳香族化合物の当量に基づいて、好ましくは 0.001~10 モル%、最も好ましくは 0.01~5 モル% である。好ましい Pd : ホスフィン比は 1 : 4 である。

10

【0110】

塩基は、すべての水性及び非水性塩基から選択することができ、無機、又は有機であり得る。機能性ホウ素基あたり少なくとも 1.5 当量の前記塩基が反応混合物中に存在するのが好ましい。好適な塩基は、例えば、アルカリ及びアルカリ土類金属水酸化物、カルボン酸塩、炭酸塩、フッ化物及びリン酸塩、例えばナトリウム及びカリウムの水酸化物、酢酸塩、炭酸塩フッ化物及びリン酸塩又は金属アルコラートである。塩基の混合物を使用することも可能である。塩基は、好ましくはリチウム塩、例えば、リチウムアルコキシド(例えば、リチウムメトキシド及びリチウムエトキシド)、水酸化リチウム、カルボン酸リチウム、炭酸リチウム、フッ化リチウム及び/又はリン酸リチウムである。

20

【0111】

現在のところ最も好ましい塩基は、水性 $LiOH \times H_2O$ ($LiOH$ の一水和物) 及び(無水) $LiOH$ である。

【0112】

反応は、典型的には、約 0 ~ 180 、好ましくは 20 ~ 160 、さらに好ましくは 40 ~ 140 、そして最も好ましくは 40 ~ 120 で実施される。重合反応は、0.1、特に 0.2 ~ 100 時間かかる可能性がある。

【0113】

本発明の好適な実施形態では、溶媒は THF であり、塩基は $LiOH^*H_2O$ であり、反応を THF の還流温度(約 65)で実施する。

30

【0114】

溶媒は、例えば、トルエン、キシレン、アニソール、THF、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、クロロベンゼン、フルオロベンゼン又は例えば THF / トルエン及び場合によって水などの 1 以上の溶媒を含む溶媒混合物から選択される。最も好ましいのは、THF、又は THF / 水である。

【0115】

有利には、重合を、a) 酢酸パラジウム(II)、又は $Pd_2(dba)_3$ 、(トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)) 及び有機ホスフィン A-1~A-13、b) $LiOH$ 、又は $LiOH \times H_2O$; 並びに c) THF、及び場合によって水の存在下で実施する。 $LiOH$ の一水和物を使用する場合、水を添加する必要はない。

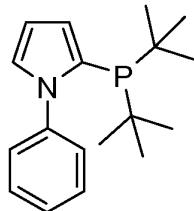
40

【0116】

最も好ましくは、重合を、

a) 酢酸パラジウム(II)、又は $Pd_2(dba)_3$ (トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)) 及び

【化124】



;

b) LiOH × H₂O ; 並びに

c) THF の存在下で実施する。パラジウム触媒は、使用する(ヘテロ)芳香族化合物(1以上)の当量に基づいて、好ましくは約0.5モル%の量で存在する。反応混合物中のホスフィン又はホスホニウム塩の量は、使用する(ヘテロ)芳香族化合物(1以上)の当量に基づいて、好ましくは約2モル%である。Pd : ホスフィンの好ましい比は約1:4である。

【0117】

好ましくは、重合反応は、不活性条件下、酸素の非存在下で実施する。窒素、さらに好ましくはアルゴンを不活性ガスとして使用する。

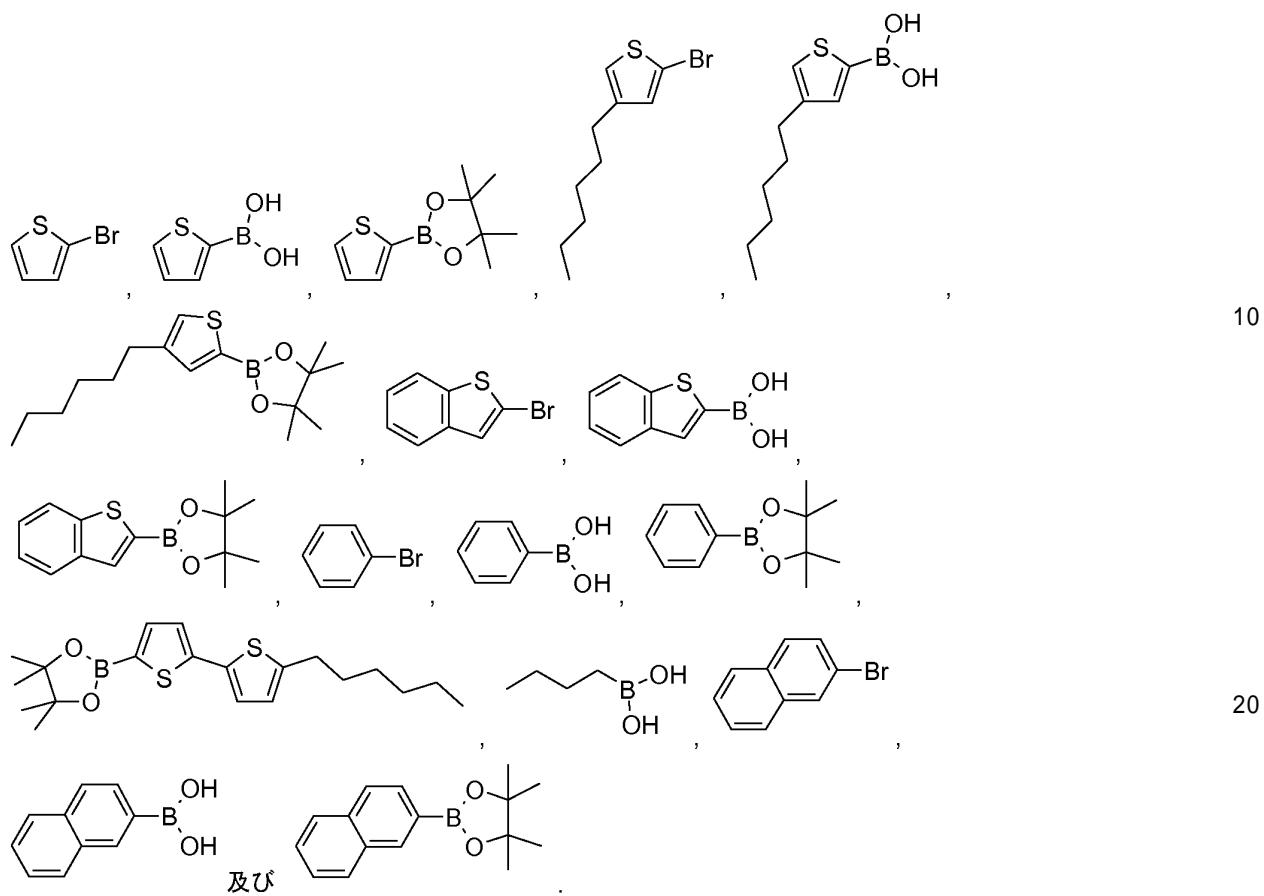
【0118】

欧州特許出願番号09176497.7に記載されている方法は、大規模利用に適し、容易にアクセス可能であり、出発物質は高収率で、高純度及び高選択性で各ポリマーに変換される。この方法は、少なくとも10,000、さらに好ましくは少なくとも20,000、最も好ましくは少なくとも30,000の質量平均分子量を有するポリマーを提供することができる。現在最も好ましいポリマーは、30,000~80,000ダルトンの質量平均分子量を有する。分子量は、ポリスチレン標準を用いて高温ゲル透過クロマトグラフィー(HT-GPC)にしたがって測定する。ポリマーは、好ましくは、1.01~1.10、さらに好ましくは1.1~3.0、最も好ましくは1.5~2.5の多分散性を有する。

【0119】

必要に応じて、一官能性ハロゲン化物、ボロネート、例えば一官能性アリールハロゲン化物、又はアリールボロネートをそのような反応において連鎖停止剤として用いることができ、その結果、末端アリール基が形成されるであろう：

【化 1 2 5 】



【 0 1 2 0 】

スズキ反応においてモノマーフィードの順序及び組成を制御することによって、結果として得られるコポリマー中のモノマー単位の配列を制御することが可能である。

【 0 1 2 1 】

本発明のポリマーは、Stilleカップリングによって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）。式IIに対応するポリマーを製造するために、式 $X^{10}-A-X^{10}$ のジハロゲン化物を等モル量の式

【化 1 2 6 】



に対する有機スズ化合物と反応させるか、又は式

【化 1 2 7 】



のジハロゲン化物を等モル量の式 $X^{11} - A - X^{11}$ [式中、 X^{11} は、 それぞれの場合で - S n R 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 若しくは C ₁ ~ C ₆ アルキルであるか、 又は R ²⁰⁷、 R ²⁰⁸ 及び R ²⁰⁹ のうちの 2 つの基は環を形成し、 これらの基は、 場合によって分枝している] に対応する有機スズ化合物と、 不活性溶媒中、 0 ~ 200 の温度にて、 パラジウム含有触媒の存在下で反応させる。 本明細書において、 使用されるすべてのモノマーの全体では、 ハロゲン官能基に対する有機スズ官能基の割合が非常によくバランスがとれていることを確実にしなければならない。 加え

50

て、一官能性試薬でエンドキャップすることによって、任意の過剰な反応性基を反応の終わりに除去することが有利であることがわかる。方法を実施するために、スズ化合物及びハロゲン化合物を、好ましくは、1以上の不活性有機溶媒中に導入し、0～200、好ましくは30～170の温度で、1時間～200時間、好ましくは5時間～150時間攪拌する。粗生成物は、当業者に公知であり、それぞれのポリマーに適切な方法により、例えば繰り返し再沈殿することによって、又はさらには透析によって精製することができる。

【0122】

記載される方法に好適な有機溶媒は、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、プロピオニトリル及びブチロニトリル、並びにそれらの混合物である。

【0123】

パラジウム及びホスフィン成分は、スズキ変異体についての説明と同様にして選択しなければならない。

【0124】

代替的に、本発明のポリマーは、亜鉛試薬A-(ZnX²²)₂ [式中、X²²は、ハロゲン及びハロゲン化物である]、及びCOM¹-(X²³)₂ [式中、X²³は、ハロゲン若しくはトリフレートである]を用いるか、又はA-(X²³)₂及びCOM¹-(ZnX²²)₂を用い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を参照されたい。

【0125】

代替的に、本発明のポリマーは、有機ケイ素試薬A-(SiR²¹⁰R²¹¹R²¹²)₂ [式中、R²¹⁰、R²¹¹及びR²¹²は、同一又は異なって、ハロゲン、C₁～C₆アルキル及びCO^M¹-(X²³)₂であり、ここでX²³はハロゲン又はトリフレートである]を用いるか、又はA-(X²³)₂及びCOM¹-(SiR²¹⁰R²¹¹R²¹²)₂を用いるヒヤマ反応によって合成することもできる。例えば、T. Hiyama et al., Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1471-1478及びT. Hiyama et al., Synlett (1991) 845-853を参照されたい。

【0126】

(A)_n型のホモポリマーは、ジハロゲン化物X¹⁰-A-X¹⁰ [式中、X¹⁰はハロゲン、好ましくはプロミドである]のヤマモトカップリングによって得ることができる。代替的に、(A)_n型のホモポリマーは、X¹⁰-A-X¹⁰単位 [式中、X¹⁰は水素である]の、例えば酸化剤としてFeCl₃を用いた酸化的重合により得ることができる。

【0127】

R¹及び/又はR²が水素であるポリマーは、重合後に除去することができる保護基を用いて得ることができる(例えば、EP-A-0648770、EP-A-0648817、EP-A-0742255、EP-A-0761772、WO98/32802、WO98/45757、WO98/58027、WO99/01511、WO00/17275、WO00/39221、WO00/63297及びEP-A-1086984を参照)。顔料前駆体のその顔料形態への変換は、公知条件下でのフラグメンテーションにより、例えば熱により、場合によってさらなる触媒、例えばWO00/36210で記載されている触媒の存在下で実施される。

【0128】

10

20

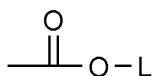
30

40

50

そのような保護基の一例は式

【化128】



[式中、

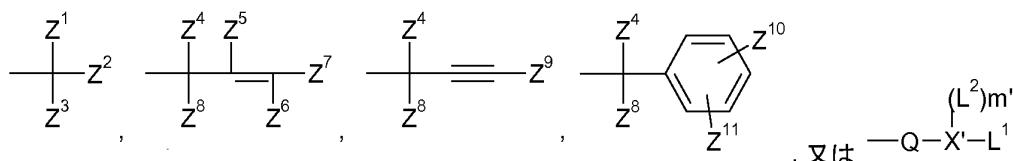
Lは、溶解性を付与する任意の所望の基である]の基である。

【0129】

Lは、好ましくは式

【化129】

10



[式中、

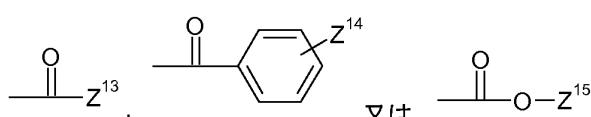
Z¹、Z²及びZ³は互いに独立して、C₁～C₆アルキルであり、

Z⁴及びZ⁸は互いに独立して、C₁～C₆アルキル、酸素、硫黄若しくはN (Z¹²)₂で中断されたC₁～C₆アルキル、或いは非置換又はC₁～C₆アルキル-、C₁～C₈アルコキシ-、ハロ-、シアノ-若しくはニトロ-置換フェニル又はビフェニルであり、

Z⁵、Z⁶及びZ⁷は互いに独立して、水素又はC₁～C₆アルキルであり、

Z⁹は、水素、C₁～C₆アルキル又は式

【化130】



の基であり、

Z¹⁰及びZ¹¹は、それぞれ互いに独立して、水素、C₁～C₆アルキル、C₁～C₆アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ニトロ、N (Z¹²)₂、或いは非置換又はハロ-、シアノ-、ニトロ-、C₁～C₆アルキル-若しくはC₁～C₆アルコキシ置換フェニルであり、

Z¹²及びZ¹³はC₁～C₆アルキルであり、Z¹⁴は水素又はC₁～C₆アルキルであり、そしてZ¹⁵は水素、C₁～C₆アルキル、又は非置換若しくはC₁～C₆アルキル-置換フェニルであり、

Qは、非置換、又はC₁～C₆アルコキシ、C₁～C₆アルキルチオ若しくはC₂～C₁₂ジアルキルアミノで一置換若しくは多置換されたp, q-C₂～C₆アルキレンであり（ここで、p及びqは異なる位置の数である）、

X'は、窒素、酸素及び硫黄からなる群から選択されるヘテロ原子であり、X'が酸素又は硫黄である場合、m'は0であり、X'が窒素である場合、mは1であり、

L¹及びL²は互いに独立して、非置換又はモノ-若しくはポリ-C₁～C₁₂アルコキシ-、-C₁～C₁₂アルキルチオ-、-C₂～C₂₄ジアルキルアミノ-、-C₆～C₁₂アリールオキシ-、-C₆～C₁₂アリールチオ-、-C₇～C₂₄アルキルアリールアミノ-、又は-C₁₂～C₂₄ジアリールアミノ置換C₁～C₆アルキル又は[-(p', q'-C₂～C₆アルキレン)-Z-]_n-C₁～C₆アルキルであり、n'は1～1000の数であり、p'及びq'は異なる位置の数であり、各Zは互いに独立して、ヘテロ原子酸素、硫黄又はC₁～C₁₂アルキル置換窒素であり、繰り返し[-C₂～C₆アルキレン-Z-]単位中のC₂～C₆アルキレンは同じであるか又は異なっていてもよく、

L¹及びL²は、飽和であっても、1～10回不飽和であってもよく、中断されていないか、又は-(C=O)-及び-C₆H₄-からなる群から選択される1～10個の基により任

20

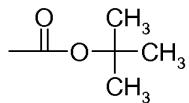
30

40

50

意の位置で中断されていてもよく、さらなる置換基を有しないか、又はハロゲン、シアノ及びニトロからなる群から選択される1～10個のさらなる置換基を有してもよい]の基である。最も好ましいLは、式

【化131】



の基である。

【0130】

式Br-A-Brの化合物の合成は、WO08/000664、及びPCT/EP2008/062586で記載されているか、又はそこに記載されている方法と同様にして実施することができる。式Br-A-BrのN-アリール置換化合物の合成は、US-A-5,354,869及びWO03/022848で記載されている方法と同様にして実施することができる。

【0131】

本発明のポリマーを含む混合物は、結果として本発明のポリマー（典型的には、5%～99.999質量%、特に20～85質量%）及び少なくとも別の材料を含む半導性層をもたらす。別の材料は、これらに限定されるものではないが、異なる分子量を有する本発明の同じポリマーの一部、本発明の別のポリマー、半導性ポリマー、有機小分子、例えば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等）、伝導性粒子（Au、Agなど）、ゲート誘電体について記載されるものなどの絶縁体材料（PET、PSなど）であり得る。

【0132】

したがって、本発明は、本発明によるポリマーを含む有機半導体材料、層又は成分にも関する。

【0133】

本発明のポリマーを、例えば、PCT/EP2010/053655、WO09/047104、US6,690,029、WO2007082584、及びWO2008107082584：

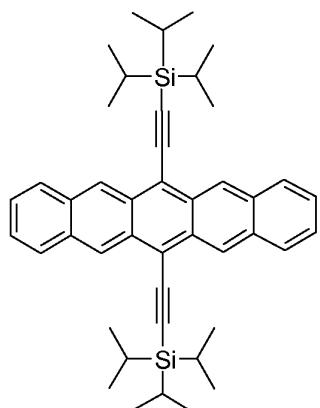
WO2007082584：

10

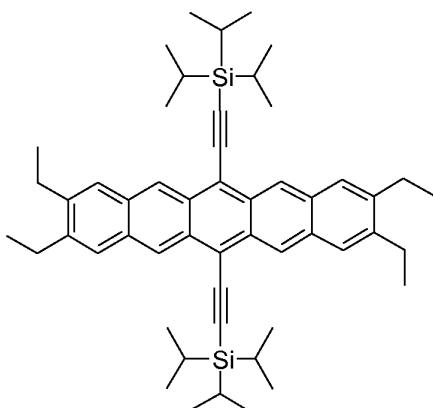
20

30

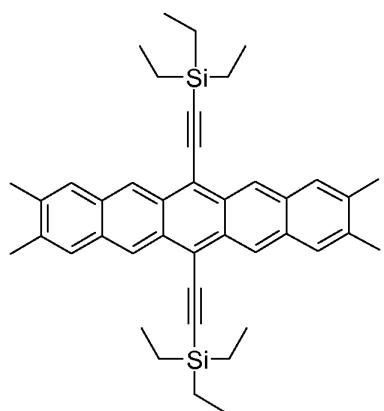
【化 1 3 2】



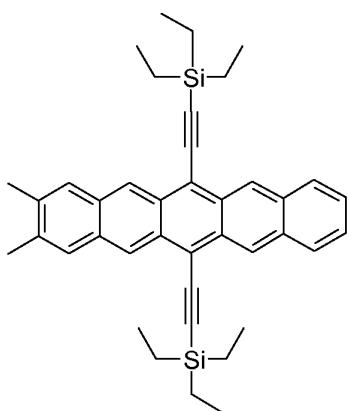
(I1),



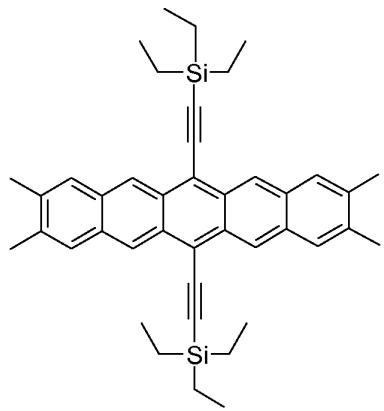
(I2),



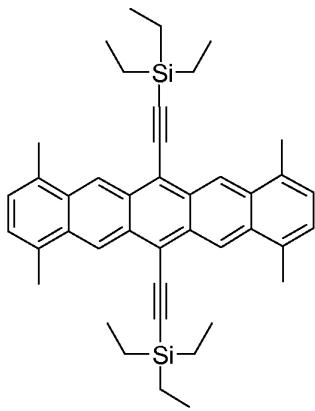
(I3),



(I4),



(I5),



(I6),

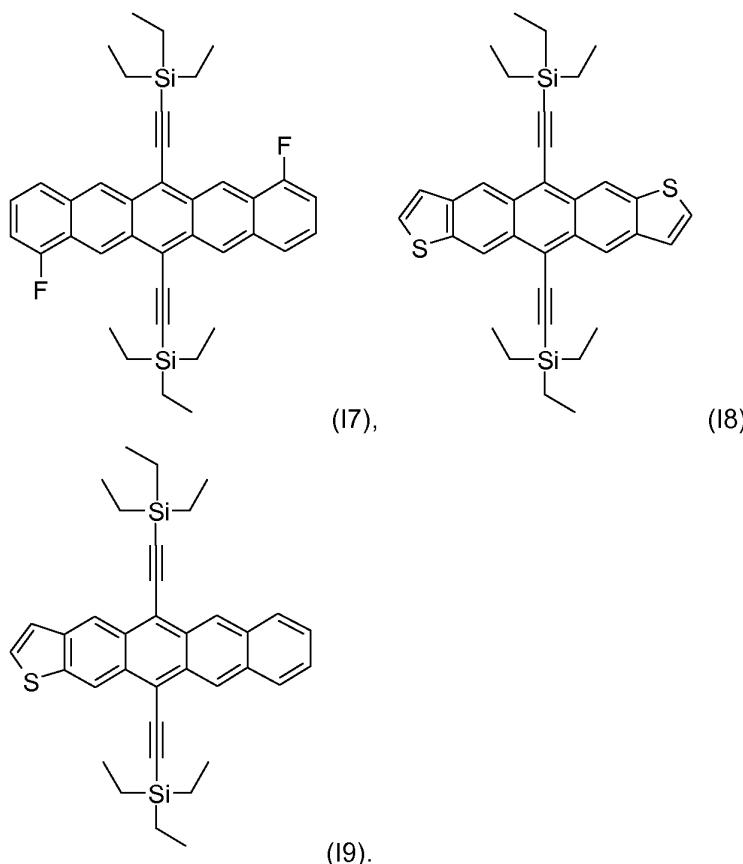
10

20

30

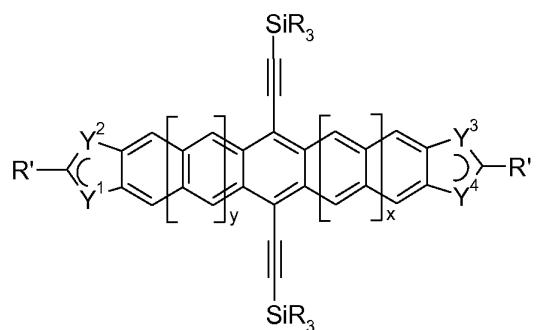
【0 1 3 4】

【化133】



WO 2008 107089 :

【化134】



[式中、

Y¹及びY²の一方は-C≡H-又は-C≡H-を表し、他方は-X-を表し、Y³及びY⁴の一方は-C≡H-又は-C≡H-を表し、他方は-X-を表し、

Xは、-O-、-S-、-Se-又は-NR'、'、'、'であり、

Rは、1~20個のC原子を有する環状、直鎖若しくは分枝状アルキル又はアルコキシ、又は2~30個のC原子を有するアリールであり、そのすべては、場合によってフッ素化もしくは過フッ素化されていてもよく、

R'は、H、F、Cl、Br、I、CN、1~20個のC原子を有し、場合によってフッ素化もしくは過フッ素化された直鎖若しくは分枝状アルキル又はアルコキシ、場合によってフッ素化もしくは過フッ素化された、6~30個のC原子を有するアリール、又はCO₂R'（R'は、H、場合によってフッ素化された、1~20個のC原子を有するアルキル、又は場合によってフッ素化された、2~30個のC原子を有するアリールである）であり、

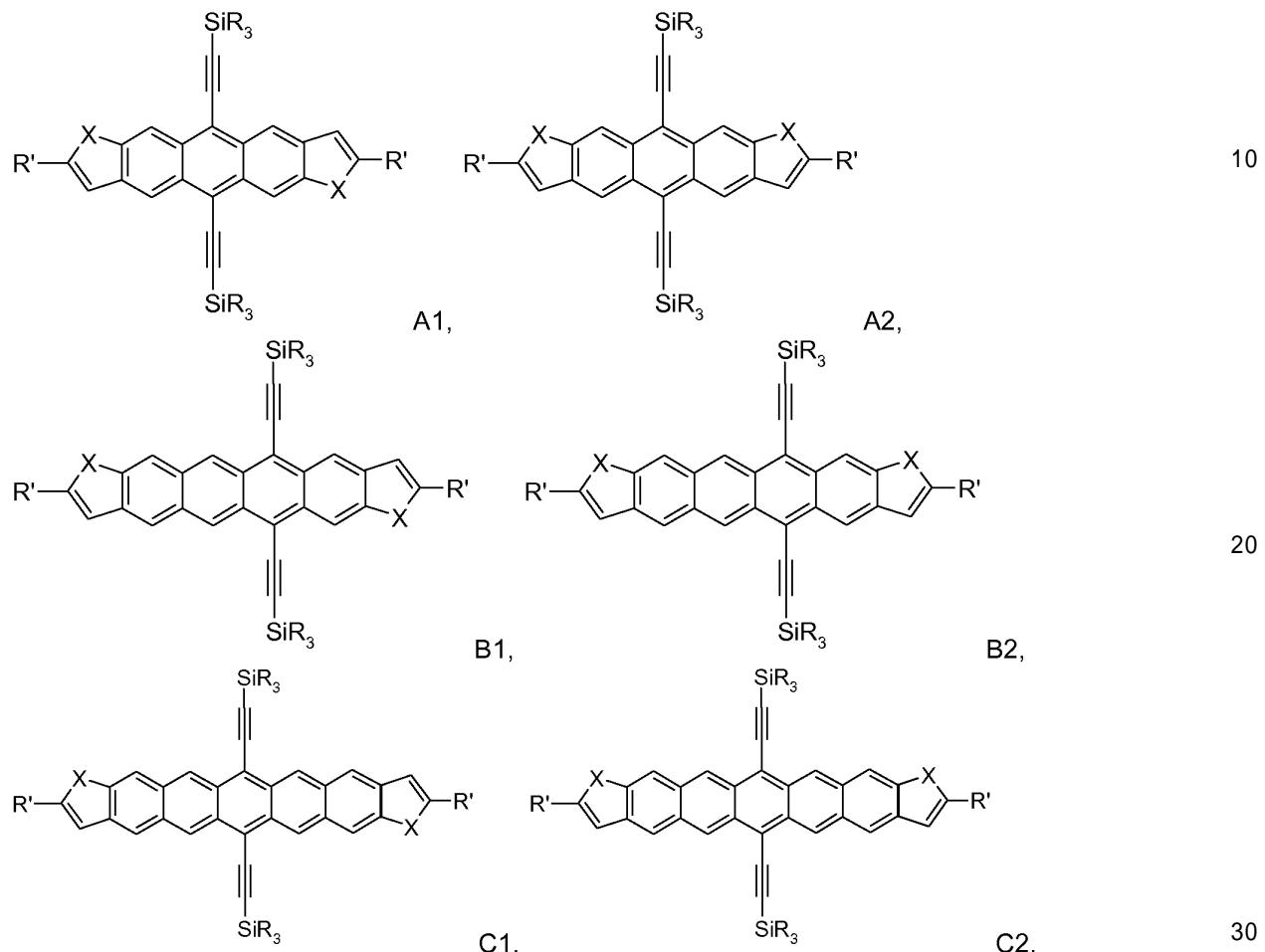
40

50

R'は、H又は、1~10個のC原子を有する環状、直鎖若しくは分枝状アルキルであり、yは0、又は1であり、xは0、又は1である]で記載されている小分子とプレンドすることができる。

【0135】

【化135】



【0136】

ポリマーは、小分子、又は2以上の小分子化合物の混合物を含み得る。

【0137】

本発明による本発明のポリマーは、半導体装置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、本発明のポリマー、又は有機半導体材料、層もしくは成分を含む半導体装置にも関する。半導体装置は、特に有機光電池(PV)装置(太陽電池)、光ダイオード、又は有機電界効果トランジスタである。

【0138】

多くの種類の半導体装置が存在する。すべてに共通なのは、1以上の半導体材料の存在である。半導体装置は、例えば、S. M. Sze in Physics of Semiconductors Devices, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York (1981)により記載されている。そのような装置としては、整流器、トランジスタ(p-n-p, n-p-n、及び薄膜トランジスタをはじめとする多くの種類がある)、発光半導体装置(例えば、ディスプレー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ーにおけるバックライト)、光伝導体、電流制限器、太陽電池、サーミスタ、p-nジャンクション、電界効果ダイオード、ショットキーダイオードなどが挙げられる。各半導体装置では、半導体材料を1以上の金属、金属酸化物、例えば、酸化インジウムスズ(ITO)、及び/又は絶縁体と組み合わせて、装置を形成する。半導体装置を、公知方法、例えばPeter Van Zan 40

tによりMicrochip Fabrication, Fourth Edition, McGraw-Hill, New York (2000)で記載されている方法により製造又は製作することができる。特に、有機電子成分は、D. R. Gamota et al. in Printed Organic and Molecular Electronics, Kluwer Academic Publ., Boston, 2004により記載されているようにして製造することができる。

【0139】

特に有用な種類のトランジスタ装置である薄膜トランジスタ(TFT)としては、一般に、ゲート電極、ゲート電極上のゲート誘電体、ゲート誘電体に隣接するソース電極及びドレイン電極、並びにゲート誘電体に隣接し、ソース電極及びドレイン電極に隣接する半導体層が挙げられる(例えば、S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition, John Wiley and Sons, page 492, New York (1981)を参照)。これらの成分を様々な配置で組み立てることができる。さらに具体的には、O F E Tは有機半導体層を有する。

【0140】

典型的には、基体は製造中、試験中、及び/又は使用中にO F E Tを支持する。場合によって、基体は、O F E Tに関する電気的機能を提供することができる。有用な基体材料としては、有機及び無機材料が挙げられる。例えば、基体は、種々の適切な形態のケイ素を包含するケイ素材料、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)(ポリ(エーテルエーテルケトン)又はP E E Kと称する場合もある)、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))、及びコーティングされた金属箔を含むことができる。

【0141】

ゲート電極は、任意の有用な伝導性材料であり得る。例えば、ゲート電極は、ドープされたシリコン、又は金属、例えばアルミニウム、クロム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、タンタル、及びチタンを含むことができる。伝導性酸化物、例えば酸化インジウムスズ、又はカーボンブラック/グラファイト若しくはコロイド状銀分散液から構成される導電性インク/ペースト(場合によってポリマーバインダーを含む)も用いることができる。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)も用いることができる。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り得る。いくつかのO F E Tでは、同じ材料がゲート電極機能を提供することができ、また基体の支持機能を提供することもできる。例えば、ドープされたシリコンは、ゲート電極として機能することができ、またO F E Tを支持することができる。

【0142】

ゲート誘電体は、一般的に、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 F E T装置の残余から電気的に絶縁する。ゲート誘電体の有用な材料は、例えば、無機電気的絶縁材料を含むことができる。

【0143】

ゲート誘電体(絶縁体)は、酸化物、窒化物などの材料であり得るか、又は強誘電絶縁体(例えば、ポリ(ビニリデンフルオリド/トリフルオロエチレン又はポリ(m-キシリシアジポアミド)などの有機材料)のファミリーから選択される材料であり得るか、又は例えば、J. Veres et al. Chem. Mat. 2004, 16, 4543又はA. Facchetti et al. Adv. Mat. 2005, 17, 1705で記載されているような有機ポリマー絶縁体(例えばポリ(メタクリレ-

10

20

30

40

50

ト)、ポリ(アクリレート)、ポリイミド、ベンゾシクロブテン(BCB)、パリレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール(PVP)、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート)であり得る。ゲート誘電体として有用な材料の具体例としては、ストロンチウム酸塩、タンタル酸塩、チタン酸塩、ジルコニウム酸塩、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、チタン酸バリウムストロンチウム、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、例えばこれらに限定されるものではないが、 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT)、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 、 $BaMgF_4$ 、 $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (BZT)が挙げられる。加えて、合金、ハイブリッド材料(例えば、ポリシリコサン又はナノ粒子充填ポリマー)組み合わせ、及びこれらの材料の多層をゲート誘電体に用いることができる。誘電層の厚さは、例えば10、約10~1000nmであり、さらに具体的な厚さは約100~500nmであり、0.1~100ナノファラッド(nF)の範囲のキャパシタンスを提供する。

【0144】

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分離され、一方、有機半導体層はソース電極及びドレイン電極上又は下であり得る。ソース及びドレイン電極は、半導体層に対して低抵抗接点を有利に提供する任意の有用な伝導性材料であり得る。有用な材料としては、ゲート電極について前述された材料のほとんど、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、他の導電性ポリマー、それらの合金、それらの組み合わせ、及びそれらの多層が挙げられる。これらの材料は、当該技術分野で知られているように、n型半導体材料と併用するのに適切であるものもあれば、p型半導体材料と併用するのに適切なものもある。

【0145】

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)は、物理蒸着(例えば、熱蒸発若しくはスパッタリング)又は(インクジェット)印刷法などの任意の有用な手段により提供することができる。これらの電極のパターニングは、シャドーマスキング、加法フォトリソグラフィー、減法フォトリソグラフィー、印刷、ミクロ接触印刷、及びパターンコーティングなどの公知方法により達成することができる。

【0146】

本発明は、基体上に堆積させた複数の導電性ゲート電極；
前記導電性ゲート電極上に堆積させたゲート絶縁体層；
前記絶縁体層上に堆積させた複数組の導電性ソース及びドレイン電極であって、前記組のそれぞれが前記ゲート電極のそれぞれと一列に並ぶようにしたもの；
前記ゲート電極に実質的に重なっている前記絶縁体層上のソース電極とドレイン電極との間のチャンネル中に堆積させた有機半導体層を含む有機電界効果トランジスタ装置をさらに提供し；ここで、前記有機半導体層は、本発明のポリマー、又は有機半導体材料、層又は成分を含む。

【0147】

本発明は：
基体上に複数の導電性ゲート電極を堆積させ；
前記導電性ゲート電極上にゲート絶縁体層を堆積させ；
前記層上に複数組の導電性ソース電極及びドレイン電極を堆積させて、前記組のそれぞれが前記ゲート電極のそれぞれと一列になるようにし；
本発明のポリマーの層を前記絶縁体層上に堆積させて、本発明の化合物、又は本発明のポリマーを含む混合物の前記層が、前記ゲート電極に実質的に重なるようにし；それにより、薄膜トランジスタ装置を製造するステップを含む、薄膜トランジスタ装置を製造する方法をさらに提供する。

【0148】

代替的に、例えば、熱により成長させた酸化物層で覆われた高度にドープされたシリコン基体上にポリマーを溶液堆積させ、続いてソース電極及びドレイン電極の真空蒸着及び

10

20

30

40

50

パターニングを行うことにより、O F E T を作製する。

【 0 1 4 9 】

さらに別の方法では、熱により成長させた酸化物で覆われた高度にドープされたシリコン基体上にソース電極及びドレイン電極を堆積させ、次いでポリマーを溶液堆積させて、薄膜を形成することにより、O F E T を作製する。

【 0 1 5 0 】

ゲート電極は、基体又は導電性材料、例えば導電性ポリマー上のパターン化された金属ゲート電極もあり得、これを次いで、パターン化されたゲート電極上へ溶液コーティングによるか又は真空蒸着によるかのいずれかで施用された絶縁体でコーティングする。

【 0 1 5 1 】

任意の好適な溶媒を用いて、本出願のポリマーを溶解、及び／又は分散させることができる。ただし、これは不活性であり、通常の乾燥手段（例えば、熱、減圧、気流などの適用）により基体から部分的に、若しくは完全に除去することができる。本発明の半導体を処理するために好適な有機溶媒としては、これらに限定されるものではないが、芳香族若しくは脂肪族炭化水素、塩素化若しくはフッ素化などのハロゲン化炭化水素、エステル、エーテルアミド、例えばクロロホルム、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、デカリン、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、クロロホルム、クロロベンゼン、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）及びそれらの混合物が挙げられる。好ましい溶媒は、キシレン、トルエン、テトラリン、デカリン、塩素化物、例えばクロロホルム、クロロベンゼン、オルト・ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン及びそれらの混合物である。溶液、及び／又は分散液を次いで、スピンドティング、ディップコーティング、スクリーン印刷、ミクロ接触印刷、ドクターブレーディングなどの方法又は当該技術分野で公知の他の溶液施用技術により基体上に施用して、半導体材料の薄膜を得る。

【 0 1 5 2 】

「分散液」という用語は、本発明の半導体材料を含む任意の組成物（溶媒中に完全に溶解していない）を包含する。分散は、少なくとも本発明のポリマー、又は本発明のポリマーを含む混合物、及び溶媒を含む組成物を選択し（この場合、ポリマーは室温で溶媒中に低い溶解性を示すが、高温では溶媒中でさらに高い溶解性を示し、この場合、攪拌することなく高温が最初の低い温度まで下がると、組成物はゲル化する）；

高温で、ポリマーの少なくとも一部を溶媒中に溶解させ；

高温から最初の低い温度まで組成物の温度を下げ；組成物を攪拌して、ゲル化を阻害し（この場合、攪拌は、組成物の高温を最初に低温まで下げる前、下げるのと同時、又は下げる後の任意の時間で開始する）；組成物の層を堆積させ（ここで、組成物は、高温よりも低い、2番目に低い温度である）；そして層を少なくとも部分的に乾燥して実施する。

【 0 1 5 3 】

分散液は、（a）溶媒、バインダー樹脂、及び場合によって分散剤を含む連続相、並びに（b）本発明のポリマー、又は本発明のポリマーを含む混合物を含む分散相からも構成されていてよい。溶媒中の本発明のポリマーの溶解度は、例えば0%～約20%の溶解度、特に0%～約5%の溶解度で変化し得る。

【 0 1 5 4 】

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。

【 0 1 5 5 】

本発明のポリマーは、単独又は組み合わせで半導体装置の有機半導体層として用いることができる。層は、例えば、蒸着（比較的低分子量を有する材料について）及び印刷技術などの任意の有用な手段により提供することができる。本発明の化合物は、有機溶媒中に十分可溶性であり得、溶液堆積及びパターン化することができる（例えば、スピンドティング、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

10

20

30

40

50

フェセット印刷、スクリーン印刷、ミクロ接触（ウェーブ）印刷、ドロップ若しくはゾーンキャスティング、又は他の公知技術による）。

【0156】

本発明のポリマーを、複数のOFTを含む集積回路、並びに種々の電子物品において用いることができる。そのような物品としては、例えば、無線自動識別（RFID）タグ、フレキシブルディスプレーのバックプレーン（例えば、パーソナルコンピュータ、携帯電話、又は携帯用デバイスにおいて使用するため）、スマートカード、記憶装置、センサー（例えば、光センサー、画像センサー、バイオセンサー、化学センサー、メカニカルセンサー、又は温度センサー）、特に光ダイオード、又はセキュリティー装置等が挙げられる。その両極性のために、材料を有機発光トランジスタ（OLET）においても用いることができる。10

【0157】

本発明のさらなる態様は、1以上の本発明のポリマーを含む有機半導体材料、層又は成分である。さらなる態様は、有機光電池（PV）装置（太陽電池）、光ダイオード、又は有機電界効果トランジスタ（OFT）における本発明のポリマー又は材料の使用である。さらなる態様は、本発明のポリマー若しくは材料を含む有機光電池（PV）装置（太陽電池）、光ダイオード、又は有機電界効果トランジスタ（OFT）である。

【0158】

本発明のポリマーは、典型的には、好ましくは30ミクロン未満の厚さの薄い有機層又はフィルムの形態の有機半導体として用いられる。典型的には、本発明の半導電層は最高でも1ミクロン（=1μm）の厚さであるが、必要ならばさらに厚くてもよい。様々な電子装置用途に関して、厚さは約1ミクロン未満の厚さであってもよい。例えば、OFTにおける使用に関して、層の厚さは、典型的には、100nm以下であり得る。層の正確な厚さは、例えば、層が使用される電子装置の要件に依存する。20

【0159】

例えば、OFT中のドレインとソースとの間の活性半導体チャネルは、本発明の層を含み得る。

【0160】

本発明によるOFT装置は、好ましくは：

- ・ソース電極、
- ・ドレイン電極、
- ・ゲート電極、
- ・半導電層、
- ・1以上のゲート絶縁体層、及び
- ・場合によって、基体を含み、この場合、半導体層は1以上の本発明のポリマーを含む。

【0161】

OFT装置中のゲート、ソース及びドレイン電極並びに絶縁及び半導電層は、任意の配列で配置することができる。ただし、ソース及びドレイン電極は、絶縁層によりゲート電極から分離され、ゲート電極及び半導体層はどちらも絶縁層と接触し、ソース電極及びドレイン電極はどちらも半導電層と接触するものとする。40

【0162】

好ましくは、OFTは、第1面及び第2面を有する絶縁体、絶縁体の第1面上に位置するゲート電極、絶縁体の第2面上に位置する本発明のポリマーを含む層、並びにポリマー層上に位置するドレイン電極及びソース電極を含む。

【0163】

OFT装置は、トップゲート装置又はボトムゲート装置であり得る。

【0164】

OFT装置の好適な構造及び製造方法は、当業者に公知であり、文献、例えば、WO 03/052841で記載されている。

【0165】

50

ゲート絶縁体層は、例えば市販の Cytop 809M (登録商標)、又は Cytop 107M (登録商標) (Asahi Glass 製)などのフルオロポリマーを含み得る。好ましくは、ゲート絶縁体層を、例えば、スピンドルコーティング、ドクターブレーディング、ワイヤーバーコーティング、スプレー若しくはディップコーティング又は他の公知方法により、絶縁体材料及び1以上のフルオロ原子を有する1以上の溶媒 (フルオロ溶媒)、好ましくはパーフルオロ溶媒を含む処方から堆積させる。好適なパーフルオロ溶媒は、例えばFC75 (登録商標) (Acros から入手可能、カタログ番号12380) である。他の好適なフルオロポリマー及びフルオロ溶媒は従来技術で公知であり、例えばパーフルオロポリマーTeflon AF (登録商標) 1600若しくは2400 (Dupont 製)、又はFluoropol (登録商標) (Cytomix 製) 又はパーフルオロ溶媒FC43 (登録商標) (Acros、番号12377) などである。 10

【0166】

本発明のポリマーを含む半導電層は、さらに少なくとももう1つ別の材料を含み得る。他の材料は、これらに限定されるものではないが、本発明の別のポリマー、半導体ポリマー、ポリマーバインダー、本発明のポリマーとは異なる有機小分子、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)、及びゲート誘電体 (PET、PS など) について記載されているものなどの絶縁材料であり得る。前述のように、半導性層はまた、1以上の本発明のポリマー及びポリマーバインダーの混合物から構成されていてよい。本発明のポリマーのポリマーバインダーに対する比は、5~95パーセントまで変化し得る。好ましくは、ポリマーバインダーは、半結晶性ポリマー、例えばポリスチレン (PS)、高密度ポリエチレン (HDPE)、ポリプロピレン (PP) 及びポリメチルメタクリレート (PMMA) である。この技術で、電気性能の低下を回避することができる (WO2008/001123A1を参照)。 20

【0167】

本発明のポリマーは、有利には、有機光電池 (PV) 装置 (太陽電池) で使用される。したがって、本発明は、本発明によるポリマーを含むPV装置を提供する。この構成の装置は、整流特性も有し、したがって光ダイオードとも呼ばれる。光応答性装置は、光から発電する太陽電池として、そして光を測定又は検出する光検出器としての応用性がある。 30

【0168】

PV装置はこの順序で：
 (a) カソード (電極)、
 (b) 場合によって、アルカリハロゲン化物、特にフッ化リチウムなどの移行層、
 (c) 光活性層、
 (d) 場合によってスムージング層、
 (e) アノード (電極)、
 (f) 基体
 を含む。

【0169】

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、電子ドナーとしての本発明の共役ポリマーと、電子アクセプターとしてのフラーレン、特に機能化フラーレンPCBMなどのアクセプター材料とから作製される。ヘテロ接合型太陽電池に関して、活性層は、好ましくは、本発明のポリマー及びフラーレンの混合物、例えば [60] PCBM (=6,6-フェニル-C₆₁-酪酸メチルエステル)、又は [70] PCBM (1:1~1:3の質量比) を含む。 40

【0170】

本発明で有用なフラーレンは、広範囲のサイズ (1分子あたりの炭素原子数) を有し得る。本明細書中で用いられるフラーレンという用語は、純粋な炭素の様々なかご型分子、例えばBuckminsterフラーレン (C₆₀) 及び関連する「球状」フラーレン並びにカーボンナノチューブを包含する。フラーレンは、例えば、C₂₀~C₁₀₀₀の範囲の当該 50

技術分野で公知のものから選択することができる。好ましくは、フラー・レンは、C₆₀～C₉₆の範囲から選択される。最も好ましくは、フラー・レンは、C₆₀又はC₇₀、例えば[60]PCBM、又は[70]PCBMである。化学的に修飾されたフラー・レンを使用することも許容される。ただし、この修飾されたフラー・レンがアクセプター型及び電子移動度特性を保持するものとする。アクセプター材料は、任意の半導体ポリマー、例えば本発明のポリマーからなる群から選択される材料でもあり得る。ただし、このポリマーが、アクセプター型及び電子移動度特性、有機小分子、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、TiO₂、ZnOなど）を保持するものとする。

【0171】

光活性層は、電子ドナーとしての本発明のポリマーと、電子アクセプターとしてのフラー・レン、特に機能化フラー・レンPCBMとから作製される。これらの2成分を溶媒と混合して、溶液としてスムージング層上に、例えば、スピンドローティング法、ドロップキャスティング法、ラングミュラー・プロジェクト（「LB」）法、インクジェット印刷法及びドリッピング法によって施用する。スキージー又は印刷法も、さらに大きな表面積をそのような光活性層でコーティングするために用いることができる。典型的なトルエンのかわりに、クロロベンゼンなどの分散剤を好ましくは溶媒として使用する。これらの方法のうち、真空蒸着法、スピンドローティング法、インクジェット印刷法及びキャスティング法が操作の容易性及びコストの観点から特に好ましい。

【0172】

スピンドローティング法、キャスティング法及びインクジェット印刷法を用いることにより層を形成する場合、コーティングは、適切な有機溶媒、例えばベンゼン、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それらの混合物中に0.01～90質量%の濃度で組成物を溶解、又は分散させることによって製造される溶液及び/又は分散液を用いて実施することができる。

【0173】

光電池（PV）装置は、太陽スペクトルをより多く吸収するために、互いの最上部で処理された複数の接合型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. Lett. 90, 143512 (2007), Adv. Funct. Mater. 16, 1897-1903 (2006) 及びWO2004/112161に記載されている。

【0174】

いわゆる「タンデム太陽電池」は、この順序で：

- (a) カソード（電極）、
- (b) 場合によって、移行層、例えばアルカリハロゲン化物、特にフッ化リチウム、
- (c) 光活性層、
- (d) 場合によってスムージング層、
- (e) 中間電極（例えば、Au、Al、ZnO、TiO₂など）
- (f) 場合によって、エネルギーレベルを適合させるための追加の電極、
- (g) 場合によって、移行層、例えばアルカリハロゲン化物、特にフッ化リチウム、
- (h) 光活性層、
- (i) 場合によって、スムージング層、
- (j) アノード（電極）、
- (k) 基体

を含む。

【0175】

PV装置は、例えば、US20070079867及びUS20060013549で記載されているように、繊維上で処理することもできる。

【0176】

10

20

30

40

50

それらの優れた自己組織化特性のために、本発明のポリマーを含む材料又はフィルムを単独又は他の材料と併せて、U.S. 2,003,002,1913の実施例について記載されているように、LCD又はOLED装置中で、又はLCD又はOLED装置中のアライメント層として用いることができる。

[0 1 7 7]

以下の実施例は、例示目的でのみ含められ、特許請求の範囲を制限するものではない。特に明記しない限り、すべての部及び百分率は質量基準である。質量平均分子量 (M_w) 及び多分散性 (M_w / M_n = P D) は、高温ゲル透過クロマトグラフィー (H T - G P C) により測定する [装置: G P C P L 2 2 0 P o l y m e r L a b o r a t o r i e s (英国チャーチストレットン; 現在はVarian) 製 屈折率 (R I) からの反応を生じる、クロマトグラフィー条件: カラム: 3 "P L g e l O l e x i s" カラム P o l y m e r L a b o r a t o r i e s (英国チャーチストレットン) 製; 13 μm の平均粒子サイズ (寸法 300 × 8 mm 内径) を有する 移動相: 真空蒸留により精製し、ブチルヒドロキシトルエン (B H T、200 mg / l) により安定化させた 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、クロマトグラフィー温度: 150 ; 移動相流: 1 ml / 分; 溶質濃度: 約 1 mg / ml; 注入体積: 200 μl; 検出: R I、分子量較正の手順: 1, 9 3 0, 0 0 0 D a ~ 5, 0 5 0 D a の分子量範囲に及ぶ、P o l y m e r L a b o r a t o r i e s (英国チャーチストレットン) から入手した 10 のポリスチレン較正基準の組、すなわち、P S 1, 9 3 0, 0 0 0、P S 1, 4 6 0, 0 0 0、P S 1, 0 7 5, 0 0 0、P S 5 6 0, 0 0 0、P S 3 3 0, 0 0 0、P S 9 6, 0 0 0、P S 5 2, 0 0 0、P S 3 0, 3 0 0、P S 1 0, 1 0 0、P S 5, 0 5 0 D a の使用により相対的較正を実施する。多項式較正を用いて分子量を計算する。

[0 1 7 8]

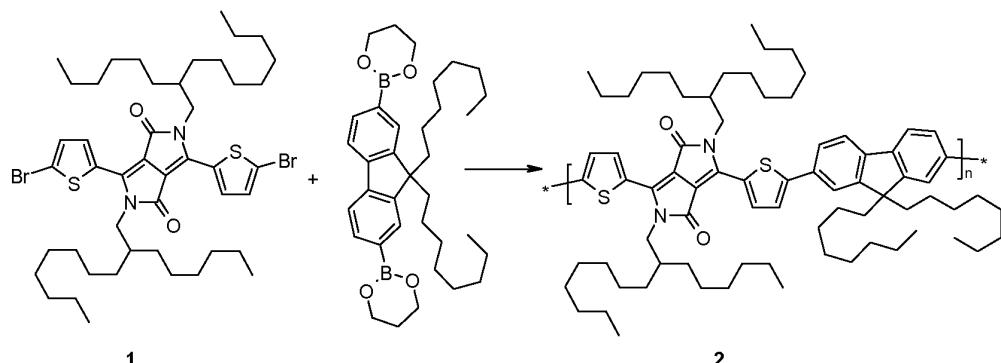
実施例に記載するすべてのポリマー構造は、記載した重合手順により得られるポリマー生成物の理想化された代表例である。2成分以上を互いに共重合させる場合、ポリマー中の配列は、重合条件に応じて、交互又はランダムのいずれかであり得る。

[0 1 7 9]

寒施例

実施例 1：ポリマー-2 の合成

【化 1 3 6 】



[0 1 8 0]

出発物質 1 を WO 2 0 0 8 0 0 0 6 6 4 の実施例 2 a にしたがって製造する。三口フラスコ中に、2.1 ml の水（前もってアルゴンで脱気）中に溶解させた 0.71 g のリン酸カリウム (K_3PO_4) を、1.00 g の 1、0.63 g の 9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジボロン酸ビス(1,3-プロパンジオール)エステル、16.0 mg のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート($(t-Bu)_3P^+HF_4^-$) 及び 26.0 mg のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)($Pd_2(dbu)_3$) の 10 ml のテトラヒドロフラン中の脱気された溶液に添加する。反応混合物を 50 まで 13 時間加熱する。その後、18 mg のプロモ-チオフェン、そして 20 50

分後に 23 mg のチオフェン - ボロン酸ピナコールエステルを添加して、重合反応を停止させる。反応混合物を室温まで冷却し、メタノール中で沈殿させる。ペンタンを用いたソックスレー抽出によって残留物を精製し、ポリマーを次いでシクロヘキサンで抽出して、0.96 g の暗色粉末を得る。Mw = 27,500、多分散性 = 2.0 (HT-GPCにより測定)。

【0181】

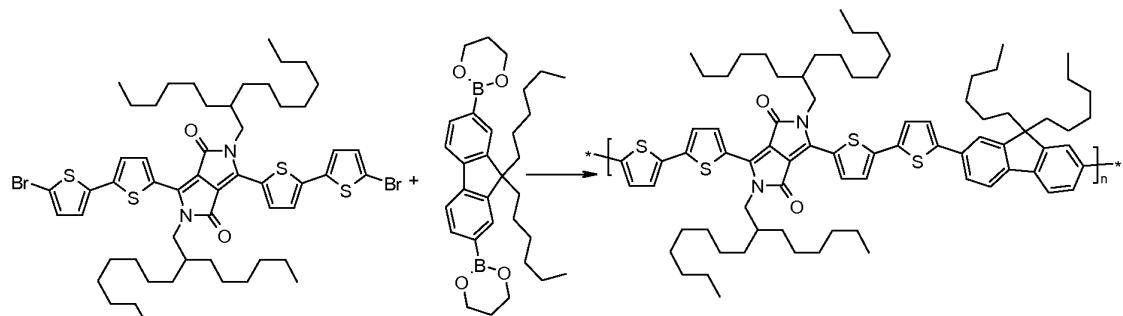
有機電界効果トランジスタにおけるポリマー 2 の性能を第 1 表にまとめる。

【0182】

実施例 2：ポリマー 4 の合成

【化137】

10



3

4

20

【0183】

出発物質 3 を、WO 2009047104 の実施例 40b にしたがって製造する。ポリマー 2 の合成の手順に従って、9,9 - ジヘキシルフルオレン - 2,7 - ジボロン酸ビス (1,3 - プロパンジオール) エステル及び 3 を反応させて、ポリマー 4 を得た。ジエチルエーテルを用いてソックスレー抽出により精製を行い、ポリマーを次いで THF で抽出して、4 を暗色粉末として得る。Mw = 57600、多分散性 = 2.4 (HT-GPCにより測定)。

【0184】

有機電界効果トランジスタ応用例：ポリマー 4

30

p - Si ゲート (10 cm) を有するボトム - ゲート薄膜トランジスタ (TFT) 構造をすべての実験で使用する。厚さ 300 nm の高品質熱 SiO₂ 層は、単位面積あたり C_i = 32.6 nF / cm² のキャパシタンスのゲート絶縁体としての働きをした。ソース及びドレイン電極をゲート - オキシド上に直接フォトリソグラフィーによりパターン化する。幅 W = 10 mm 及び様々な長さ L = 4、8、15、30 μm のチャンネルを規定する金ソースドレイン電極を使用する。有機半導体の堆積前に、SiO₂ 表面を、160 °C で 2 時間飽和シラン蒸気に暴露し、800 rpm (1 分あたりの回転数) の回転速度で約 1 分間 HMDS をスピンドルコートィングすることによってヘキサジメチルシラザン (HMDS) で、又はオクタデシルトリクロロシラン (OTS) のトルエン中 0.1 M 溶液で 20 分間 60 °C にて基体を処理することによるかのいずれかで誘導化する。イソプロパノールですすいだ後、基体を乾燥する。

40

【0185】

実施例 2 で得られた式 4 の DPP 誘導体を、オルトジクロロベンゼン中 0.5% (w/w) 溶液中で、スピンドルコートィングすることによるか、又はドロップキャスティングすることによるかのいずれかで、半導体薄膜を製造する。スピンドルコートィングは、1000 rpm (1 分あたりの回転数) の回転速度で約 60 秒間、周囲条件で行う。装置を、堆積の際及び 100 °C 又は 120 °C で 15 分間乾燥した後に評価する。

【0186】

オルト - ジクロロベンゼン中のトランジスタの性能

トランジスタ挙動を自動トランジスタプローバー (TP-10) で測定する。

50

【0187】

飽和移動特性の平方根に対する直線適合から、 4.4×10^4 のオン／オフ電流比で $8.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V s}$ の電解効果移動度を乾燥後に測定することができる。閾値電圧は-2.2Vである。

【0188】

有機バルクヘテロ接合型太陽電池応用例：ポリマー4

太陽電池は以下の構造を有する：例えば本発明の化合物／[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／ガラス基体を含む、Al電極/LiF層／有機層。太陽電池は、PEDOT：PSSの層をガラス基体上のプレパターン化ITO上にスピンドルコーティングすることによって作製する。次いで、式4の化合物(1質量%)：[60]PCBM又は[70]PCBM(置換C₆₀若しくはC₇₀フラーレン)の1：1混合物をスピンドルコーティングする(有機層)。LiF及びAlを高真空中下、シャドーマスクを通して昇華させる。

【0189】

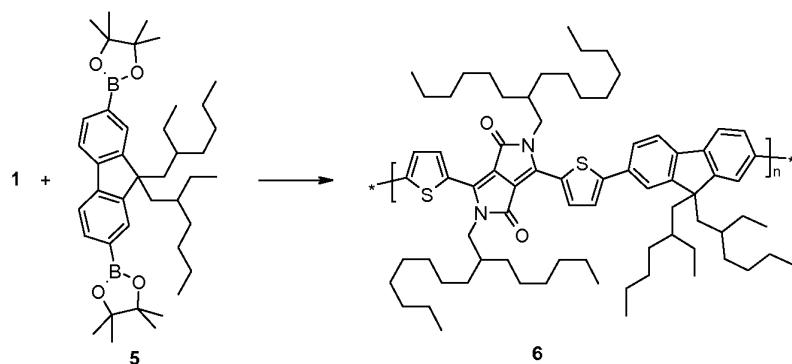
太陽電池性能

太陽電池特性を、AM1.5条件下で太陽光シミュレータを用いて測定する。電流はまた、外部量子効率(EQE)測定からも計算される。これにより、0.9%の推定される全体効率について、 $J_{sc} = 2.5 \text{ mA/cm}^2$ 、FF = 0.49及び $V_{oc} = 0.75 \text{ V}$ の値を得る。

【0190】

実施例3：ポリマー6の合成

【化138】



10

20

30

【0191】

ポリマー2の合成の手順にしたがって、9,9-ジ(2'-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ジボロン酸ビスピナコールエステル(Tetrahedron Lett., 2003, 44, 19, 3863-3866にしたがって、9,9-ジ(2'-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ジボロン酸からトルエン中ピナコールとの共沸還流により製造)及び1を反応させて、ポリマー6を得た。ペンタンを用いてソックスレー抽出により精製を行い、ポリマーを次いでシクロヘキサンで抽出して、6を暗色粉末として得る。Mw = 71,100、多分散性 = 1.9 (HT-GPCにより測定)。

40

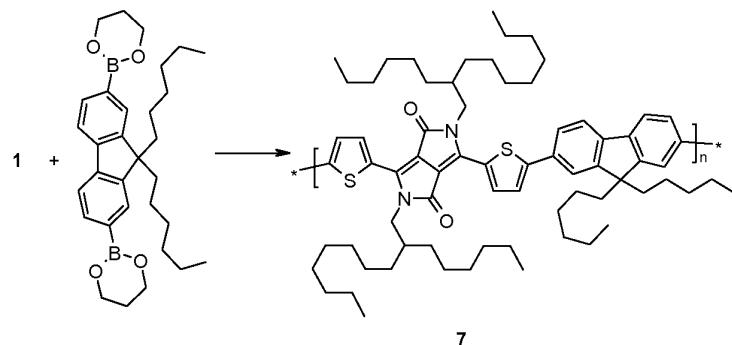
【0192】

ポリマー6の有機電界効果トランジスタ中での性能を第1表にまとめる。

【0193】

実施例4：ポリマー7の合成

【化139】



【0194】

ポリマー2の合成の手順にしたがって、9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジボロン酸ビス(1,3-プロパンジオール)エステル及び1を反応させて、ポリマー7を得た。ペンタンを用いてソックスレー抽出により精製を行い、ポリマーを次いでシクロヘキサンで抽出して、7を暗色粉末として得た。Mw = 27,700、多分散性 = 2.1 (HT-GPCにより測定)。

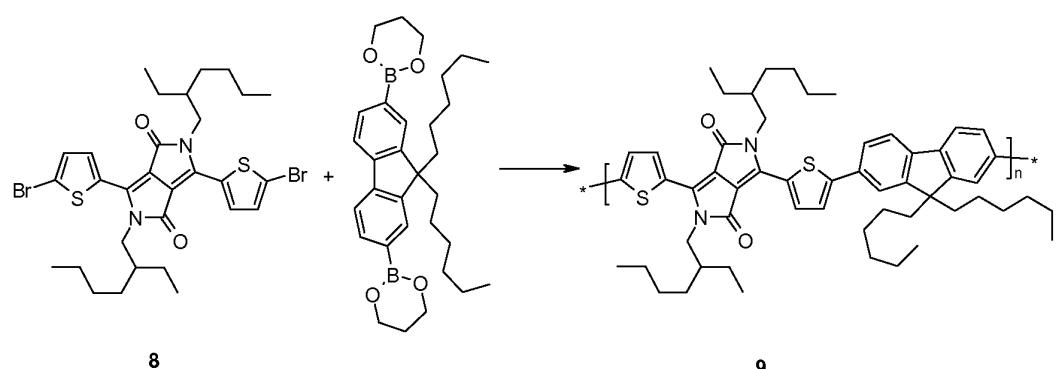
【0195】

有機電界効果トランジスタにおけるポリマー7の性能を第1表にまとめる。

【0196】

実施例5：ポリマー9の合成

【化140】



【0197】

出発物質8を、WO2008000664の実施例1aにしたがって製造する。ポリマー2の合成の手順に従って、9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジボロン酸ビス(1,3-プロパンジオール)エステルと8とを反応させて、ポリマー9を得た。ジエチルエーテル及びシクロヘキサンを用いてソックスレー抽出により精製を行い、ポリマーを次いでクロロホルムで抽出して、9を暗色粉末として得る。Mw = 38000、多分散性 = 2.4 (HT-GPCにより測定)。

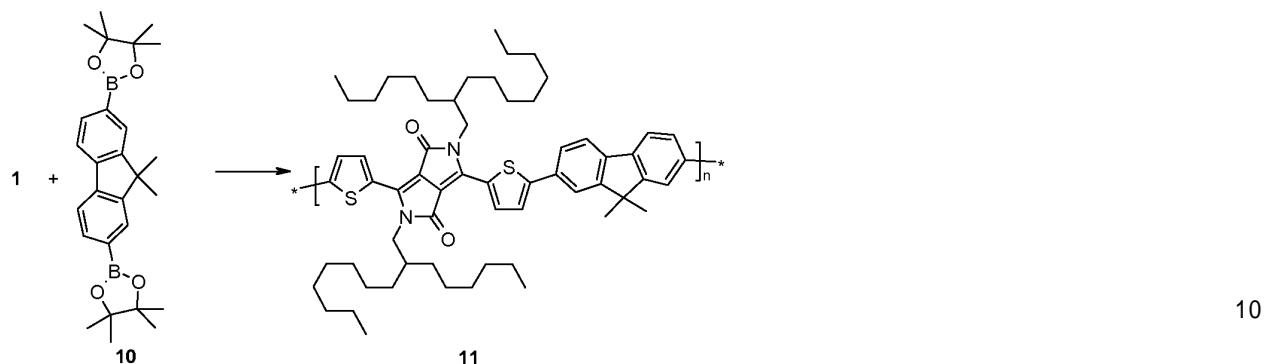
【0198】

有機電界効果トランジスタ及び有機バールクヘテロ接合型太陽電池におけるポリマー9の性能を、第1表及び第2表にそれぞれまとめる。

【0199】

実施例6：ポリマー11の合成

【化141】



【0200】

ポリマー-2の合成の手順に従って、9,9-ジメチルフルオレン-2,7-ジボロン酸ビスピナコールエステル(10、J. Chem., 2004, 14, 17, 2622-2626に従って製造)及び1を反応させて、ポリマー-11を得た。ペンタン、シクロヘキサ及びTHFを用いてソックスレー抽出により精製を行い、ポリマーを次いでクロロホルムで抽出して、11を暗色粉末として得る。Mw = 98200、多分散性 = 2.4 (HT-GPCにより測定)。

【0201】

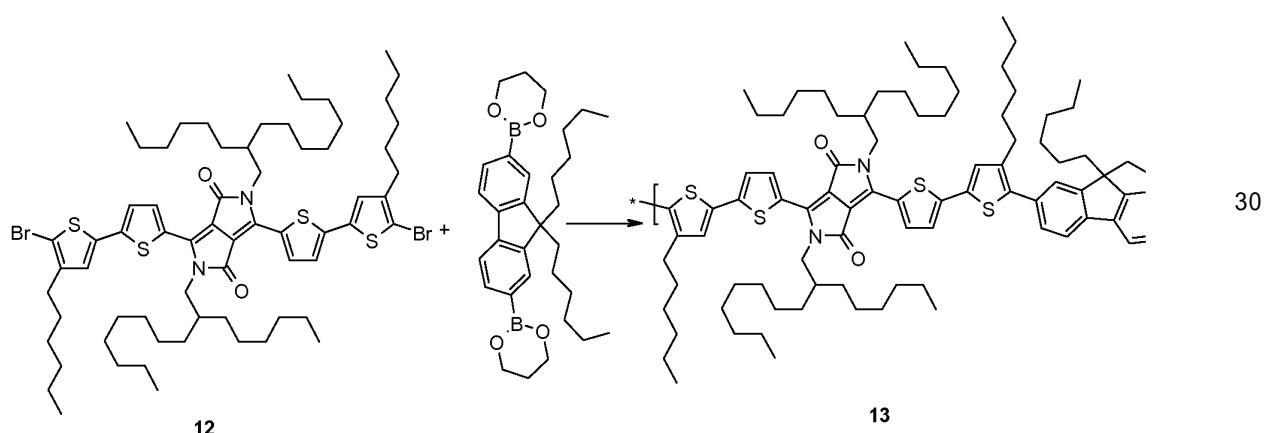
20

有機電界効果トランジスタにおけるポリマー-11の性能を第1表にまとめる。

【0202】

実施例7：ポリマー-13の合成

【化142】



【0203】

出発物質12を、WO2008000664の実施例1aにしたがって製造する。ポリマー-2の合成の手順に従って、9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジボロン酸ビス(1,3-プロパンジオール)エステル及び12を反応させて、ポリマー-13を得た。メタノールを用いてソックスレー抽出により精製を行って、ポリマーを次いでペンタンで抽出して、13を暗色粉末として得る。Mw = 19800、多分散性 = 2.6 (HT-GPCにより測定)。

40

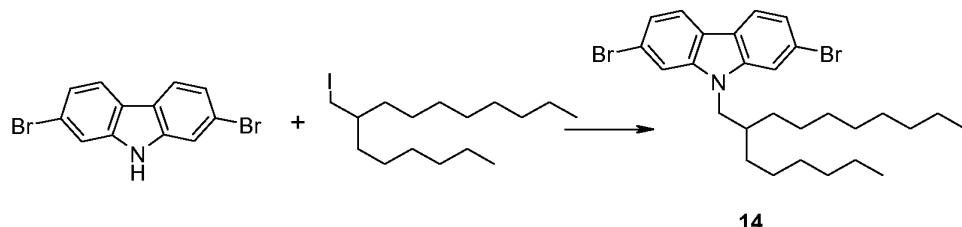
【0204】

有機電界効果トランジスタにおけるポリマー-13の性能を第1表にまとめる。

【0205】

実施例8：ポリマー-16の合成

【化143】



【0206】

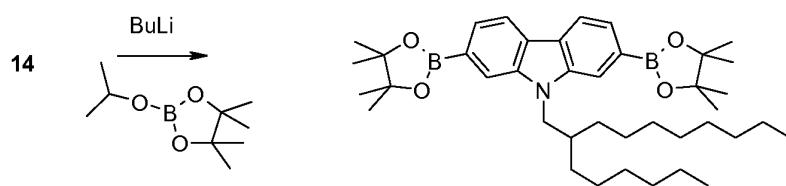
a) 7.02 g の 2,7 - ジブロモカルバゾール及び 1.04 g の水素化ナトリウムを 70 ml のジメチルホルムアミドに室温で添加し、次いで 50 ℃まで 1 時間加熱する。次いで、反応混合物を室温まで冷却し、そして 11.41 g のヨウ化 2 - ヘキシリ - 1 - デシルを添加した。反応混合物を 5 時間攪拌し、次いで水で希釈し、生成物を塩化メチレンで抽出した。有機相を乾燥し、蒸発させ、生成物をシリカゲル上カラムクロマトグラフィーによって精製した。

【0207】

¹H-NMR データ (ppm, CDCl₃): 7.91 2H d, 7.52 2H s, 7.35 2H d, 4.06 2H d, 2.10 1H m, 1.31-1.24 24H m, 0.90 3H t, 0.88 3H t;

【0208】

【化144】



【0209】

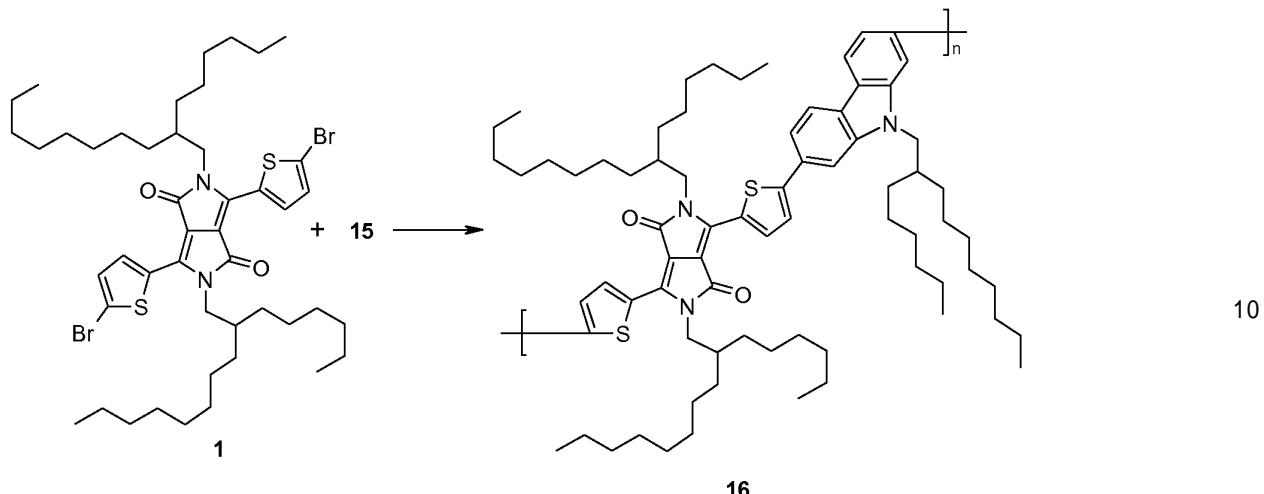
b) 7.36 g の 14 を 250 ml のテトラヒドロフラン中に溶解させ、溶液を -78 ℃まで冷却した。次いで、10.17 ml の 2.7 M のヘキサン中ブチルリチウムを添加し、溶液を 1 時間攪拌した。次いで、5.5 g の 2 - イソプロポキシ - 4,4,5,5 - テトラメチル - 1,3,2 - ジオキサボロランを滴加し、混合物をさらに 1 時間攪拌した後、温度を室温まで上昇させた。反応混合物を氷上に注ぎ、次いで tert - ブチル - メチルエーテルで抽出した。有機相を乾燥し、蒸発させ、生成物をシリカゲル上カラムクロマトグラフィーによって精製した。

【0210】

¹H-NMR データ (ppm, CDCl₃): 8.16 2H d, 7.94 2H s, 7.72 2H d, 4.30 2H d, 2.25 1H m, 1.44 24H s, 1.31-1.24 24H m, 0.92 3H t, 0.90 3H t;

【0211】

【化145】



【0212】

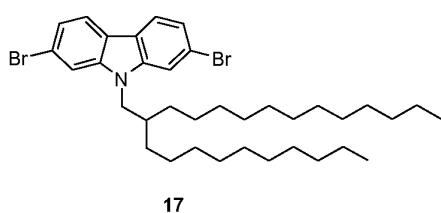
アルゴン下、1.41 g の 1、1.00 g の 化合物 15、26 mg の Pd (アセテート)₂、22 mg の 2-(ジ-tert-ブチル-ホスフィノ)-1-フェニル-ピロールを 60 ml の テトラヒドロフランと混合し、40 まで温めた。次いで、炭酸カリウム (0.644 g) の脱気水 (14 ml) 中溶液を反応混合物に添加した。反応混合物を次いで 4 時間還流させ、室温まで冷却した。青緑色混合物をメタノールで沈殿させ、ろ過した。濾液をクロロホルム中に溶解させ、1% の NaCN 水溶液で 3 時間還流させた。有機相を水で洗浄し、次いで乾燥し、蒸発させた。ポリマーをメタノールで沈殿させ、沈殿を、ヘキサン、次いでトルエンを用いたソックスレーで分画した。トルエンフラクションは所望のポリマーを含んでいた。Mw = 86,500、多分散性 = 2.15 (HT-GPC により測定)。

20

【0213】

実施例 9：ポリマー 19 の合成

【化146】



30

【0214】

a) 化合物 17 を、2,7-ジプロモカルバゾール及び 2-デシル-1-テトラデシルヨージドから出発して化合物 14 にしたがって合成した。

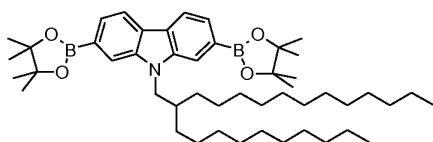
【0215】

¹H-NMR データ (ppm, CDCl₃): 7.81 2H d, 7.44 2H s, 7.29 2H d, 3.96 2H d, 2.03 1H m, 1.25-1.20 40H m, 0.88 6H t;

【0216】

40

【化147】



18

【0217】

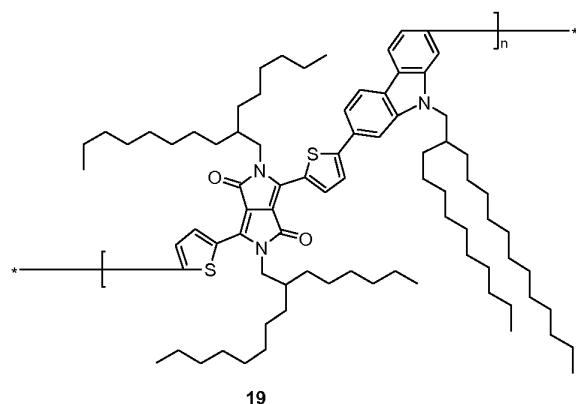
b) 化合物18を、化合物17から出発して、化合物15にしたがって合成した。 10

【0218】

¹H-NMRデータ(ppm, CDCl₃): 8.15 2H d, 7.93 2H s, 7.71 2H d, 4.29 2H d, 2.25 1H m, 1.44 24H s, 1.31-1.20 40H m, 0.92 6H t;

【0219】

【化148】



19

20

【0220】

化合物19を、化合物18及びチオフェン-ジケトピロロピロール1から出発して化合物16にしたがって合成した。Mw = 64, 500、多分散性 = 2.22 (HT-GPCにより測定)。 30

【0221】

第1表：有機電界効果トランジスタ応用例

さらなる有機電界効果トランジスタを、実施例2に従い、ポリマー4をポリマー2、6、7、9、11、13及び16で置換することによって製造する。第1表を参照する。

【0222】

【表2】

第1表：

実施例	ポリマー	移動度 [cm ² /Vs]	オン/オフ比	閾値電圧 (V)
1	2	5.6x10 ⁻⁴	9.9x10 ⁴	-9.3
2	4	8.4x10 ⁻⁴	4.4x10 ⁴	-2.2
3	6	8.2x10 ⁻⁴	4.4x10 ⁶	-3.1
4	7	6.0x10 ⁻⁴ (CHCl ₃)	2.4x10 ⁶	-4.3
5	9	1.0x10 ⁻³	6.4x10 ⁴	-4.1
6	11	8.0x10 ⁻³	2.30x10 ⁴	-4.6
7	13	5.5x10 ⁻⁵	1.2x10 ⁴	-7.9
8	16	1.3x10 ⁻³	7.1x10 ⁶	-9.6

40

50

【0223】

第2表：バルクヘテロ接合型太陽電池応用例

さらなるバルクヘテロ接合型太陽電池を、実施例2に従い、ポリマー4をポリマー9で置換することによって製造する。第2表を参照する。

【0224】

【表3】

第2表：

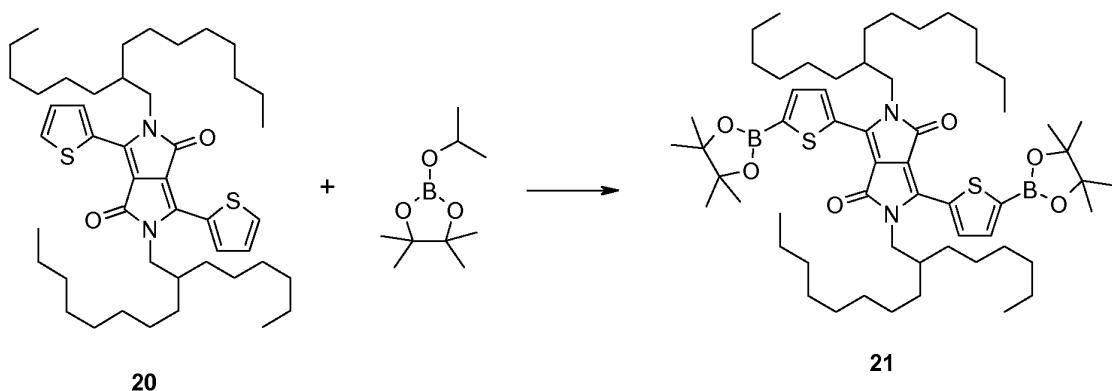
実施例	ポリマー	全体効率 [%]	Jsc [mA/cm ²]	曲線因子 [%]	Voc [V]
2	4	0.9	2.5	0.49	0.75
5	9	0.3	1.7	0.26	0.75

10

【0225】

実施例10：ビルディングブロック21の合成

【化149】



20

【0226】

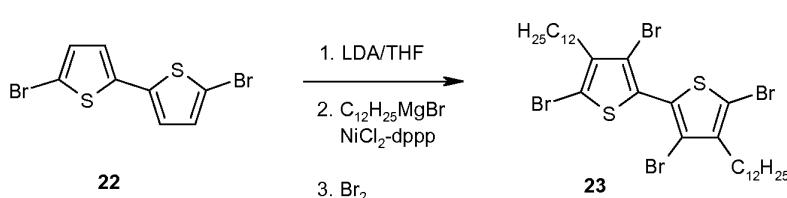
5.0 g のジチエニル-DPP (20) 及び 3.73 g の 2 - イソプロポキシ - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキソボロランの 30 ml の THF 中溶液に、窒素下、-25 で、新たに製造した LDA 溶液 (20 ml の THF 中 5.4 ml のブチルリチウム 2.7 M 及び 2.2 ml のジイソプロピルアミンから) を 15 分にわたって滴加する。結果として得られる反応混合物を 1 時間 0 で攪拌し、次いで 100 ml の 1 M HCl でクエンチする。生成物を 2 × 50 ml の TBME で抽出し、合した有機層を食塩水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を蒸発させた後、残留物を 20 ml の塩化メチレン中に溶解させ、次いで 200 ml の激しく攪拌したアセトンにゆっくりと添加する。沈殿をろ過により集め、アセトンで数回洗浄し、40 にて真空オープン中で乾燥して、6.3 g のピンクがかった紫色粉末を得る。

30

【0227】

実施例11：ビルディングブロック26の合成

【化150】



40

【0228】

a) 4.0 g の 22 の 200 ml の乾燥テトラヒドロフラン (THF) 中溶液を、リチウムジイソプロピルアミドの溶液 (LDA、100 ml のブチルリチウムのヘキサン中 2.7 M 溶液及び 200 ml の乾燥 THF 中 28.8 g のジイソプロピルアミンから製造) に -70 、窒素雰囲気下で急速に添加する。混合物の色が橙褐色になった後、混合物を -

50

20 まで温め、次いで 100 ml の水を添加する。有機相を分離し、食塩水で洗浄し、乾燥し、蒸発させる。残留物をメタノールから再結晶して、36.5 g の 4,4'-ジブロモ-2,2'-ジチオフェンをオフホワイト粉末（收率：91.2%）として得る。n-ドデシルマグネシウムプロミドのエーテル中溶液（200 ml のジエチルエーテル中 9 g のマグネシウム粉末及び 87.0 g の n-ドデシルプロミドから製造）を 40 g の 4,4'-ジブロモ-2,2'-ジチオフェンの溶液にゆっくりと添加する。200 ml のジエチルエーテル中 1 モル% の NiCl₂ (dppp) (dppp = Ph₂PC₂CH₂CH₂CH₂PPh₂) を、内部温度が 20 を越えないように添加する。次いで、混合物を室温で 2 時間攪拌し、200 ml の水を添加する。有機相を分離し、希塩酸及び食塩水で洗浄し、乾燥し、そして蒸発させる。残留物をメタノール中に懸濁させ、55.8 g の 4,4'-n-ジドデシル-2,2'-ジチオフェンをろ過によりベージュ色粉末として得る（收率：70%）。 10

【 0 2 2 9 】

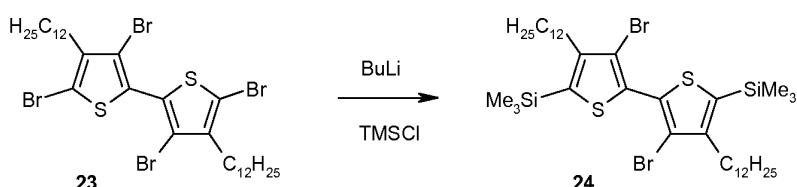
12.8 g の臭素を、10.1 g の 4,4'-n-ジドデシル-2,2-ジチオフェンの 100 ml のクロロホルム及び 40 ml の酢酸中溶液に 0、窒素雰囲気下で滴加する。混合物を 60 度で 16 時間加熱する。室温まで冷却した後、混合物を 50 ml の亜硫酸ナトリウムの飽和溶液で処理する。有機相を分離し、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液及び食塩水で洗浄し、乾燥し、そして蒸発させる。残留物をメタノール中に懸濁させ、14.5 g の 23 をろ過によりベージュ色粉末として得る。

【 0 2 3 0 】

¹H-NMR: δ (ppm) 0.89 (t, 6H), 1.27 (m, 36 H (18xCH₂)), 1.56 (m, 4H), 2.67 (dd, 4H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 14.51 (CH₃), 23.08 (CH₂), 28.93-32.31 (9xCH₂), 111.28 (C5), 114.82 (C3), 128.80 (C4), 141.68 (C2)

【 0 2 3 1 】

【化 1.5.1】

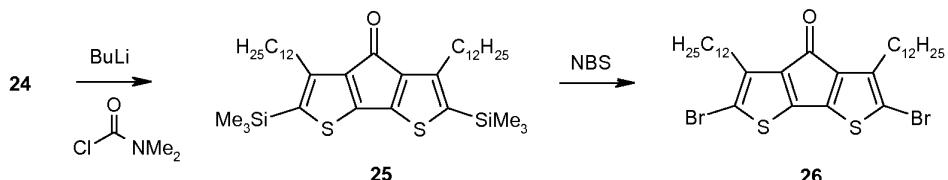


[0 2 3 2]

b) 10 g の 2,3 を 150 ml の乾燥 THF 及び 70 ml のヘプタン中に窒素雰囲気下で溶解させ、溶液を -20°C まで冷却する。9.5 ml のブチルリチウムのヘプタン中 2.7 M 溶液を添加した後、得られた溶液を -20°C で 1 時間攪拌し、3 ml のトリメチルシリルクロリド (TMSCL) を添加し、得られた混合物を -20°C で 15 分間攪拌し、次いで室温まで温める。さらに 1 時間攪拌した後、50 ml の水を添加する。有機相を分離し、食塩水で洗浄し、乾燥し、蒸発させて 9.9 g の 2,4 を橙褐色半固体残留物 (収率: 100%) として得る。

[0 2 3 3]

【化 1 5 2 】



【 0 2 3 4 】

中間体 2-4 を 5.00 ml の乾燥 THF 中に窒素雰囲気下で溶解させ、溶液を -60

まで冷却する。BuLiのヘプタン中2.7M溶液を一度に添加し、混合物を-30まで温め、続いて11.5mlのジメチルカルバミルクロリドを添加する。-20で15分間攪拌した後、混合物を0まで温め、100mlの水を添加する。有機相を分離し、食塩水で洗浄し、乾燥し、蒸発させて、25を赤色残留物（収率：58%）として得る。

【0235】

¹H-NMR: δ (ppm) 0.35 (s, 18H), 0.90 (t, 6H),
1.28 (m, 36H (18xCH₂)), 1.61 (m, 4H), 2.69 (dd, 4H); ¹³C-NMR: δ (ppm)
0.00 (TMS), 13.72 (CH₃), 22.23 (CH₂), 28.95-31.52 (9xCH₂), 136.45, 142.98, 146.82, 152.40, 183.66

10

【0236】

d) 26への更なる反応のために、25を単離する必要はない。c)の有機相を分離し、食塩水で洗浄する。37.4gのN-ブロモスクシンイミド（NBS）を0で添加し、混合物を0で30分間、室温でさらに1時間攪拌する。蒸発後、残留物を水で洗浄し、200mlのメタノール中に懸濁させる。混合物を還流下で1時間加熱し、室温まで冷却した後、生成物26をろ過により暗紫色フレーク（収率：55%）として得る。

【0237】

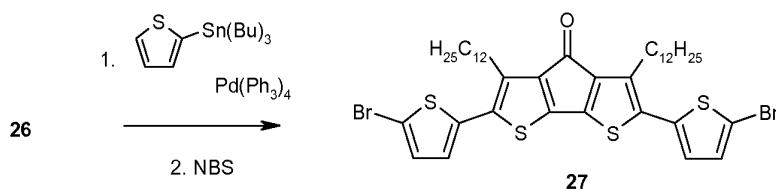
¹H-NMR: δ (ppm) 0.88 (t, 6H), 1.26 (m, 36H (18xCH₂)), 1.59 (m, 4H), 2.57 (dd, 4H)
¹³C-NMR: δ (ppm) 14.50 (CH₃), 23.09 (CH₂), 29.40-32.31 (9xCH₂), 111.10 (C-Br), 137.31,
139.78, 147.35, 182.13.

20

【0238】

実施例12：ビルディングブロック27の合成

【化153】



30

【0239】

0.94gのテトラキストリフェニルホスフィノパラジウムを11.13gの26及び15.1gの2-(トリプチルスズ)-チオフェンの100mlのトルエン中脱気溶液に添加し、混合物を還流下、16時間加熱し、室温まで冷却し、シリカゲルを通してろ過する。濾液を蒸発させ、残留物を100mlのメタノール中に懸濁させ、1時間攪拌し、10.5gの3,5-ジドデシル-2,6-ジ(チエン-2-イル)-シクロペンタ[2,1-b;3,4-b']ジチオフェン-4-オンをろ過により暗青色固体として得る（収率：95%）。

【0240】

¹H-NMR: δ (ppm) 0.93 (t, 6H), 1.32 (m, 36H (18xCH₂)), 1.65 (m, 4H), 2.83 (dd, 4H), 7.06 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 7.32 (dd, 2H). ¹³C-NMR: δ (ppm) 14.51 (CH₃), 23.08 (CH₂), 28.60-32.31 (9xCH₂), 126.02, 126.32, 127.68, 134.15, 135.32, 141.04, 146.84, 184.20 (C=O)

40

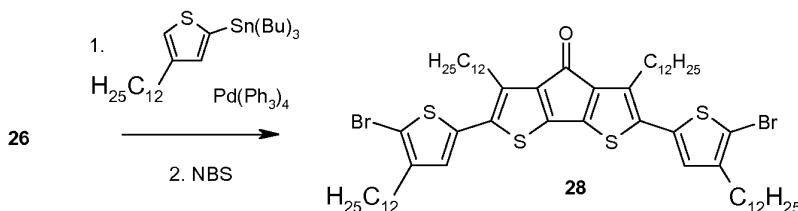
【0241】

11.15gの先の生成物を100mlのTHF中に溶解させ、溶液を0まで冷却する。5.7gのNBSを添加し、結果として得られる混合物を0で30分間、室温でさらに1時間攪拌する。溶媒を蒸発させ、残留物をメタノール中に懸濁させ、13.0gの27をろ過により暗青色固体として得る（収率：95%）。

【0242】

50

実施例 13 : ビルディングブロック 28 の合成
【化 154】



【0243】

4 - ドデシル - 2 - (トリブチルスズ) - チオフェンを使用して、対応するジアルキル化変異体 28 を同様の手順で得る。

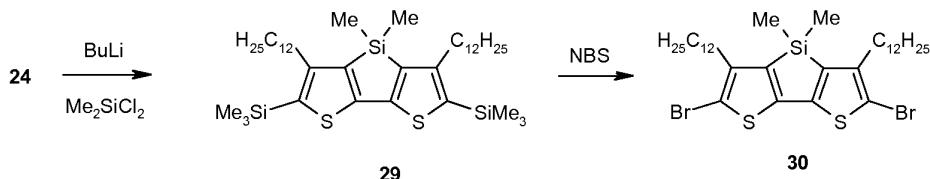
【0244】

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) 0.85 (2xt, 12H), 1.1-1.4 (m, 40 H), 1.59 (m, 8H), 2.48 (dd, 8H), 7.77 (s, 2H)

【0245】

実施例 14 : ビルディングブロック 30 の合成

【化 155】



【0246】

a) 150 ml の乾燥 THF 中 24 の溶液を -40 まで冷却する。16 ml の BuLi のヘプタン中 2.7 M 溶液を添加し、結果として得られる溶液を -20 で 15 分間攪拌する。2.58 g のジメチルジクロロシランを添加し、混合物を 0 で 30 分間、室温でさらに 1 時間攪拌し、続いて 50 ml の 1 N 塩酸を添加する。有機相を分離し、食塩水で洗浄し、乾燥し、蒸発させて、29 を無色液体として得る (収率: 95 %)。

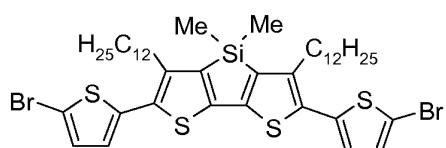
【0247】

b) 実施例 11 d で示す方法と同様にして NBS を用いた臭素化により 30 を得る。

【0248】

実施例 15 : ビルディングブロック 31 の合成

【化 156】



31

【0249】

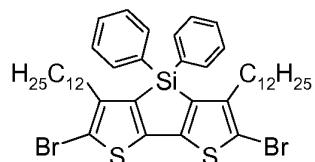
実施例 12 に示すのと同じ反応シーケンスで、ただし出発物質 30 を用いて 31 を得る:

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) 0.40 (s, 6H), 0.78 (t, 6H), 1.1 - 1.3 (m, 36H), 1.45 (m, 4H), 2.61 (dd, 4H), 6.73 (d, 2H), 6.87 (d, 2H) $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) 0.00, 17.20, 25.77, 31-38 (tot. 20 C), 114.40, 127.95, 133.05, 133.50, 140.71, 147.83, 148.19, 149.58

【0250】

50

実施例 16 : ビルディングブロック 32 の合成
【化 157】



32

10

【0251】

実施例 14 に示すのと同じ反応シーケンスで、ただしジメチルジクロロシランを等量のジフェニルジクロロシランと置換して、32を90%の全収率で得る。

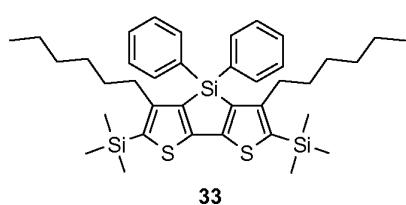
【0252】

NMR: δ (ppm) 0.02, 17.30, 25.89, 31-38 (tot. 20 C), 111.186, 144.48, 147.95, 150.01

【0253】

実施例 17 : ビルディングブロック 33 の合成

【化 158】



33

20

【0254】

類似の方法（実施例 14 及び 16）で、化合物 33 を合成することができる。

【0255】

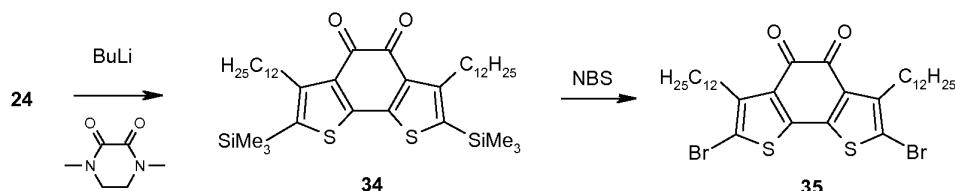
$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) 0.34 (s, 18 H), 0.87 (t, 6H), 1.1-1.4 (m, 16H), 2.41 (dd, 4H), 7.3-7.4 (m, 8H), 7.65 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) 0.00, 14.72, 23.15, 28.72, 29.31, 29.89, 31.56, 129.84, 135.02, 136.01, 141.08, 141.41, 155.18

30

【0256】

実施例 18 : ビルディングブロック 35 の合成

【化 159】



40

【0257】

a) 3.20 g の 1,4-ジメチルピペラジン-2,3-ジオンをジクロロジメチルシランの代わりに使用する以外は実施例 12 にしたがって、34を赤色粉末（収率：40%）として得る。

【0258】

¹H-NMR: δ (ppm) 0.00 (s, 18H), 0.87 (t, 6H), 1.24 (m, 36 H (18xCH₂)), 1.62 (m, 4H), 2.57 (dd, 4H). ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00 (TMS), 13.79 (CH₃), 21.97 (CH₂), 28.63-31.72 (10xCH₂), 136.45, 142.98, 146.82, 152.40, 174.83

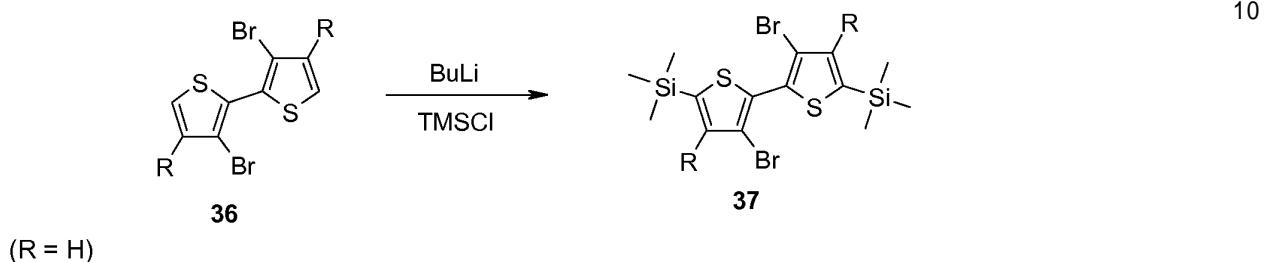
[0 2 5 9]

b) 実施例 11 d) で示す方法と同様にして NBS を用いた臭素化により 35 を得る。

[0 2 6 0]

実施例 19：ビルディングブロック 39 の合成

【化 1 6 0 】



【 0 2 6 1 】

a) 新たに製造した L D A 溶液 (82 ml のブチルリチウム [ヘプタン中 2.7 ml]、22.6 g のジ-イソプロピルアミン及び 300 ml の乾燥 THF) に、-78°、窒素雰囲気下で、32.4 g の 3,3'-ジブロモ-2,2'-ジチオフェン 36 の 150 ml の乾燥 THF 中溶液をゆっくりと添加する。溶液をゆっくりと -20° まで温め、15 分間攪拌し、次いで -78° まで再冷却する。27.2 g のトリメチルシリルクロリドを一度に添加し、溶液をゆっくりと 0° まで温める。1 時間 0° で攪拌した後、100 ml の水を添加することにより反応混合物をクエンチする。

【 0 2 6 2 】

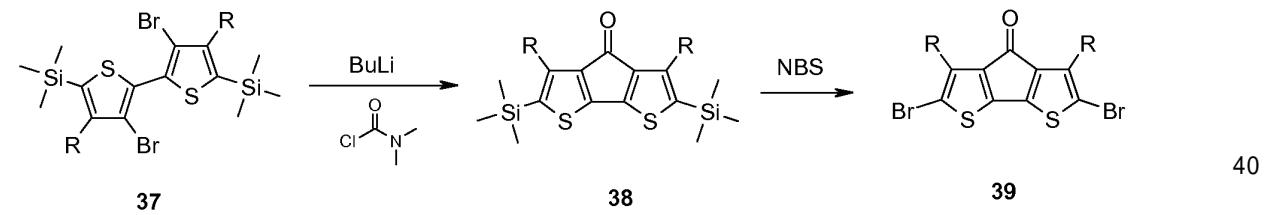
相を分離し、有機相を食塩水で2回洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥する。残留物をメタノール中に懸濁させ、形成された固体をろ過により回収し、真空下で乾燥する。4.3 g (92%) の標記化合物37をオフホワイト粉末として得る。

【 0 2 6 3 】

¹H-NMR: δ (ppm) 0.00 (s, 18 H), 6.81 (s, 2 H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00 (TMS), 113.14 (C3), 134.11, 137.15, 143.05

【 0 2 6 4 】

【化 1 6 1 】



$$(R = H)$$

【 0 2 6 5 】

b) 4.6.8 g の 3,3'-ジブロモ-5,5'-ジ-トリメチルシリル-2,2'-ジチオフェン 3.7 を 5.00 ml の 乾燥 THF 中に窒素雰囲気下で溶解させ、-60 ℃ まで冷却する。7.8 ml の プチルリチウム (ヘプタン中 2.7 M) を一度に添加する。温度が約 -40 ℃ まで上昇する。ドライアイス浴をはずし、反応混合物をゆっくりと -30 ℃ まで温める。この時点で、2.0 ml の 乾燥 THF 中 1.1.5 ml のジメチルカルバモイルク

ロリドを一度に添加する。温度が約 -20 ℃まで上昇し、反応混合物をその温度で 15 分間攪拌し、次いで 0 ℃までゆっくりと温める。100 ml の水を添加することにより反応混合物をクエンチする。相を分離し、有機相を食塩水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥する。溶媒を蒸発させて、33.1 g の赤色残留物を得、これは約 90 % の生成物 38 を含む (NMR; 88.5 % 収率に相当する)。精製は、フラッシュクロマトグラフィーによるか、又はメタノール中に懸濁させるかのいずれかで行うことができる。

【0266】

¹H-NMR: δ (ppm) 7.05 (s, 2H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 125.41 (C4), 141.08 (C2), 147.42 (C3), 152.21 (C5), 180.51 (C=O)

10

【0267】

c) 37.4 g の N-ブロモスクシンイミドを有機相に一度に 0 ℃で添加することによって、反応ステップ b) からの有機相を臭素化ステップに直接用いることができる。反応混合物を 30 分間 0 ℃で、そして 1 時間室温で攪拌する。蒸発乾固後、残留物をそれぞれ 200 ml の水で 2 回洗浄し、これをデカントし、次いで 1 時間、200 ml のメタノール中で沸騰させる。室温まで冷却した後、生成物をろ過により集める。30.1 g (85.2 %) の標記化合物 39 を暗紫色フレークとして得る。

【0268】

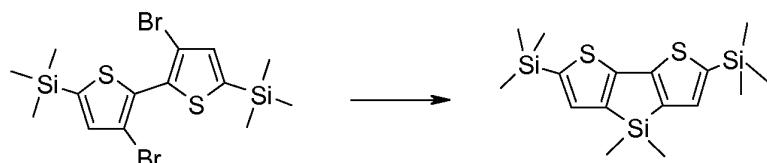
¹H-NMR: δ (ppm) 6.99 (s, 2H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 114.17 (C5), 124.62 (C4), 139.74 (C2), 148.80 (C3), 180.51 (C=O)

20

【0269】

実施例 20：ビルディングブロック 40 の合成

【化162】



40

30

37

【0270】

9.37 g の 3,3'-ジブロモ-5,5'-ジ-トリメチルシリル-2,2'-ジチオフェン (37) の 150 ml の乾燥 THF 中溶液を -40 ℃まで冷却する。16 ml のブチルリチウム (ヘプタン中 2.7 M) を一度に添加し、結果として得られる溶液を 15 分間 -20 ℃で攪拌する。2.58 g のジメチルジクロロシランを一度に添加し、反応物を 30 分間 0 ℃で、そして 1 時間室温で攪拌する。50 ml の 1 N HCl を添加することにより、反応混合物をクエンチする。相を分離し、有機相を食塩水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥する。溶媒を蒸発させて、6.95 g (理論値の 95 %) の標記化合物 40 を無色液体として得、これは NMR により測定されるようにほぼ純粋である。

40

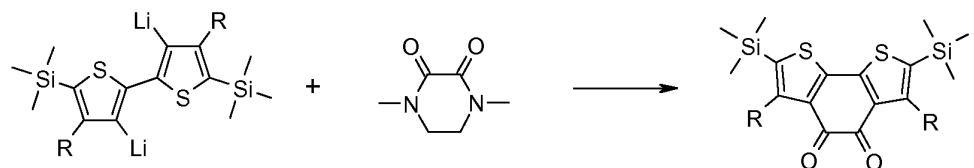
【0271】

¹H-NMR: δ (ppm) 0.00 (s, 18H), 0.08 (s, 6H), 6.83 (s, 2H)

【0272】

実施例 21：ビルディングブロック 45 及び 46 の合成

【化 1 6 3】



41

42

(R = H)

〔 0 2 7 3 〕

a) 9.37 g の 3,3'-ジブロモ-5,5'-ジ-トリメチルシリル-2,2'-ジオフェン(41)の 150 ml の乾燥 THF 中溶液を、-40 まで冷却する。16 ml の プチルリチウム(ヘプタン中 2.7 M)を一度に添加し、結果として得られる溶液を 15 分間 -20 で攪拌する。3.20 g の 1,4-ジメチル-ピペラジン-2,3-ジオンを一度に添加し、反応混合物を室温まで温め、この温度でさらに 1 時間攪拌する。50 ml の 1 N HCl を添加することにより反応混合物をクエンチする。相を分離し、有機相を食塩水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥する。溶媒を蒸発させて、赤色残留物を得、これをヘキサン中に懸濁させる。得られたスラリーを 1 時間攪拌し、次いでろ過する。フィルター-ケーキをヘキサンで洗浄し、真空下で乾燥する。3.4 g (理論値の 46%) の標記化合物 42 を暗赤色粉末として得る。

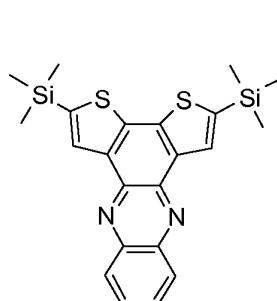
【 0 2 7 4 】

¹H-NMR: δ (ppm) 0.00 (s, 18H), 7.23 (s, 2H);

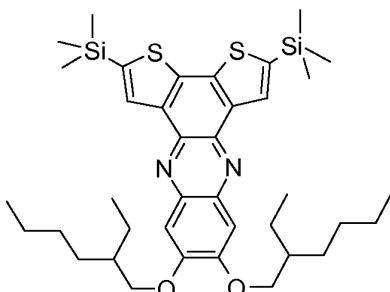
¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00, 134.53, 136.08, 142.68, 148.47, 175.31

【 0 2 7 5 】

【化 1 6 4 】



43



44

〔 0 2 7 6 〕

b) 前記生成物4-2をo-ジアミノベンゼンと反応させることにより、以下の化合物4-3を得る；o-ジアミノベンゼンの代わりに1,2-ジアミノ-4,5-ジ(2-エチルヘキシリオキシ)-ベンゼンを用いて4-4を得る。一般的手順：10ミリモルの4-2及び10ミリモルの芳香族オルト-ジアミンを50mlのエタノール中に溶解させ、2時間還流させる。0まで冷却した後、黄色沈殿をろ過し、冷エタノールで洗浄し、真空オーブン中で乾燥して、対応するキノキサリン4-3又は4-4を得る。

【 0 2 7 7 】

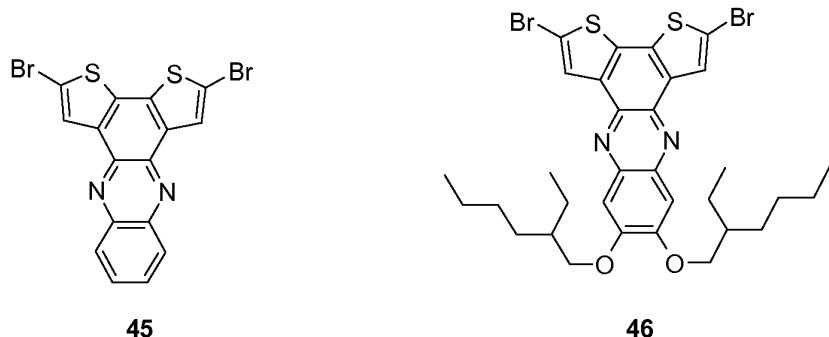
4.3 の NMR - スペクトル：

¹H-NMR: δ (ppm) 0.20 (s, 18H), 7.47 (dd, 2H), 7.94 (dd, 2H), 8.17

(s, 2H); ^{13}C -NMR: δ (ppm) 0.00, 129.08, 131.48, 135.64, 139.82, 140.01, 140.45, 141.26

【 0 2 7 8 】

【化 1 6 5 】



10

[0 2 7 9]

4.3 又は 4.4 の 100m1 の THF 中溶液に、2 当量の N- プロモ - スクシンイミドを一度に添加し、反応混合物を 40 ℃まで加熱し、この温度で 16 時間攪拌する。溶媒を次いで蒸発させ、残留物を水で数回洗浄し、次いでエタノールから再結晶する。対応するキノキサリン 4.5 又は 4.6 を 60 ~ 80 % の収率で得る。

[0 2 8 0]

4.6 の NMR - スペクトル：

¹H-NMR: δ (ppm) 0.98 (t, 6H), 1.06 (t, 6H), 1.42 (m, 8H), 1.62 (m, 8H), 1.96 (m, 2H), 4.13 (d, 4H), 7.19 (s, 2H), 7.97 (s, 2H)

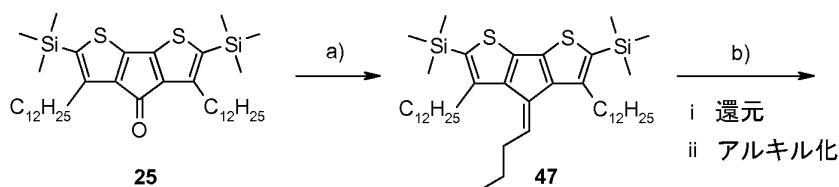
20

¹³C-NMR: δ (ppm) 23.15, 24.09, 24.12, 29.18, 30.73, 30.74, 39.34, 71.58, 105.65, 112.51, 126.93, 133.24, 134.48, 135.53, 139.87, 154.10

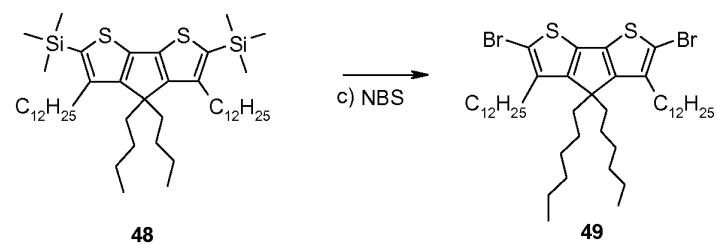
[0 2 8 1]

実施例 2 2 : ビルディングブロック 4 9 の合成

【化 1 6 6 】



30



40

[0 2 8 2]

a) 0.5 g の 25 の 5 ml の THF 中溶液を -20 にて 1.1 当量のブチルリチウムで処理し、次いでゆっくりと 0 まで温める。1.1 当量のトリフルオロ無水酢酸を添加することにより反応をクエンチし、さらに 1 時間、室温で攪拌する。

10 ml の *tert*-ブチルメチルエーテルを添加し、反応混合物を重炭酸ナトリウム及び食塩水で洗浄する。有機相を分離し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発乾固させる。残留物を 5 ml の DMSO 及び 0.1 ml のトリフルオロ酢酸中に溶解させ、5 時間、70

で攪拌し、冷却し、飽和重炭酸ナトリウム溶液上に注ぐ。水性スラリーを *tert* - プチル - メチルエーテルで 2 回抽出し、合した有機相を食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発乾固させる。0.35 g の 47 を灰色がかった白色固体として得る。

50

【0283】

b) 前項からの生成物のトルエン中溶液を、3当量のRed-AI(THF中1M)で処理し、80℃で2時間攪拌する。冷却後、反応混合物を続いて希HCl及び食塩水で洗浄する。有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発乾固させる。

【0284】

前項からの残留物をDMSO中に溶解させ、1.5当量の臭化ブチル、5当量のKOH及び触媒量のKIを添加した後、16時間室温で攪拌する。反応物を希HCl上に注ぎ、水性スラリーをヘキサンで2回抽出する。合した有機相を食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発乾固させる。残留物をフラッシュクロマトグラフィーによりさらに精製して、0.29gの48を白色固体として得る。

10

【0285】

c) 実施例11dの最後のステップで記載した方法に従って臭素化して、49を得る。

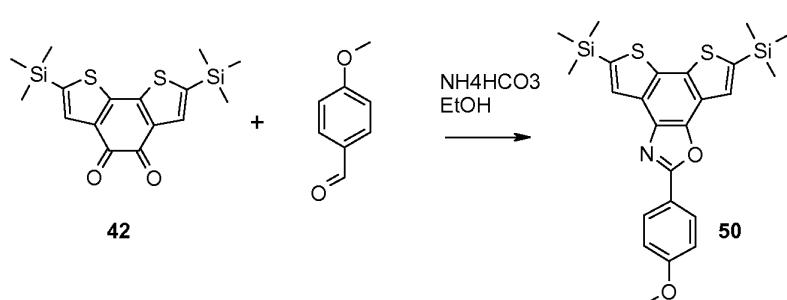
【0286】

¹H-NMR: δ (ppm) 0.81 (2x t, 12H), 0.9 (m, 4H), 1.1 – 1.3 (m, 46H), 1.48 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 2.63 (dd, 4H)

【0287】

実施例23：ビルディングブロック50の合成

【化167】



20

【0288】

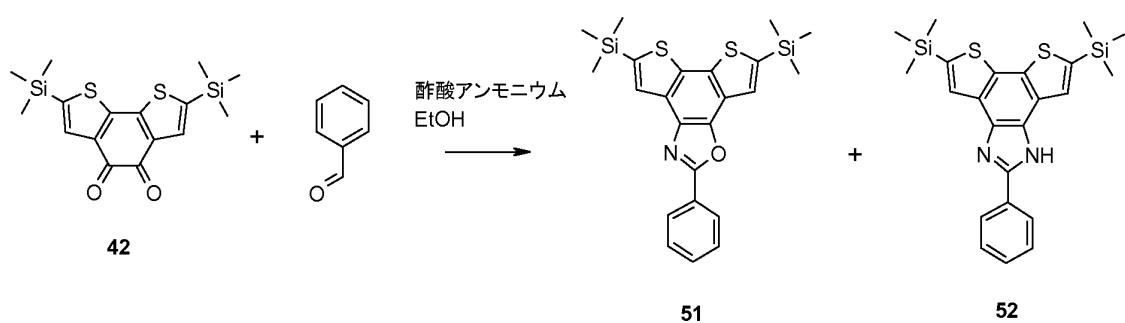
10mlのエタノール(無水)中2.00g(5.5ミリモル)の42に、1ml(8.23ミリモル)のアニスアルデヒド及び2.17g(27.42ミリモル)の炭酸水素アンモニウムを添加する。反応混合物を窒素下で一晩還流加熱し、25℃まで冷却し、生成物をろ過し、エタノールで洗浄する(収率: 1.66g(63%))。

30

【0289】

実施例24：ビルディングブロック51及び52の合成

【化168】



40

【0290】

6mlのエタノール(無水)中0.25g(0.7ミリモル)の42に、0.11g(1.0ミリモル)のベンズアルデヒド及び0.26g(3.43モル)の酢酸アンモニウムを添加する。反応混合物を窒素下で一晩還流加熱し、25℃まで冷却し、生成物をろ過

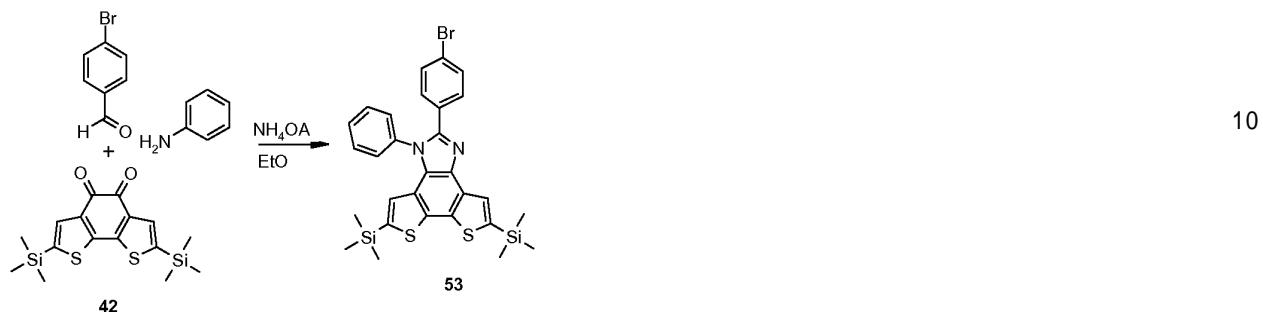
50

し、フラッシュマスターを用いたカラムクロマトグラフィー（溶離液ヘブタン：酢酸エチル5：1）により分離する（51の収量：0.05g（17%）；52の収量：0.24g（83%））。

【0291】

実施例25：ビルディングブロック53の合成

【化169】



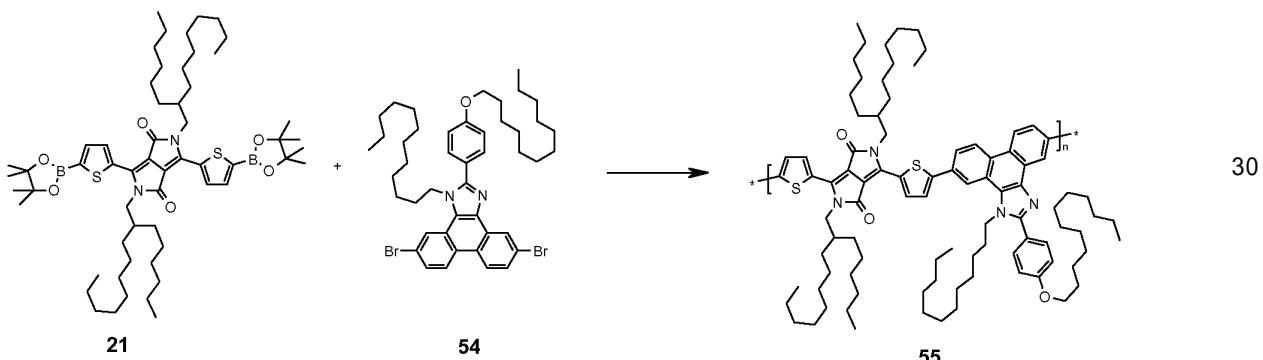
【0292】

80m1の酢酸中4.00g（11.0ミリモル）の42に、2.23g（12.1ミリモル）の4-ブロモベンズアルデヒド、1.17g（12.6ミリモル）アニリン及び3.38g（43.9ミリモル）の酢酸アンモニウムを添加する。反応混合物を130、窒素下で45分間攪拌し、25まで冷却し、生成物をろ過し、そしてAcOH/MeOHで洗浄する。（収率：4.5g（67.8%））。

【0293】

実施例26：ポリマー55の合成

【化170】



【0294】

化合物54をWO06/097419の実施例9にしたがって合成する。ポリマー2の合成の手順に従って、0.62gの21、0.50gの54を反応させて、ポリマー55を得る。ペンタン及びシクロヘキサンを用いてソックスレー抽出により精製を行い、ポリマーを次いでTHFで抽出して、0.82gの55を暗色粉末として得る。いくつかのポリマーは、前記ビルディングブロックを用い、スズキ重合条件を用いて合成することができる（実施例1を参照）。したがって、33、40、42、50、51、52及び53などのトリメチルシリル保護基を含む全ての記載したビルディングブロックを、実施例11dの類似した条件を用いて対応するジプロミドに変換することができる。これらの対応するジプロミド及びすでに記載したジプロミド26、27、28、30、32、35、39、45、46及び49をモノマーとして21などのDPP-ビスボロン酸エステルと組み合わせて用いて、本発明により請求されるポリマーを形成することができる。すべてのこれらの対応するビスボロン酸エステルを次いでモノマーとして1、3、8及び12など

40

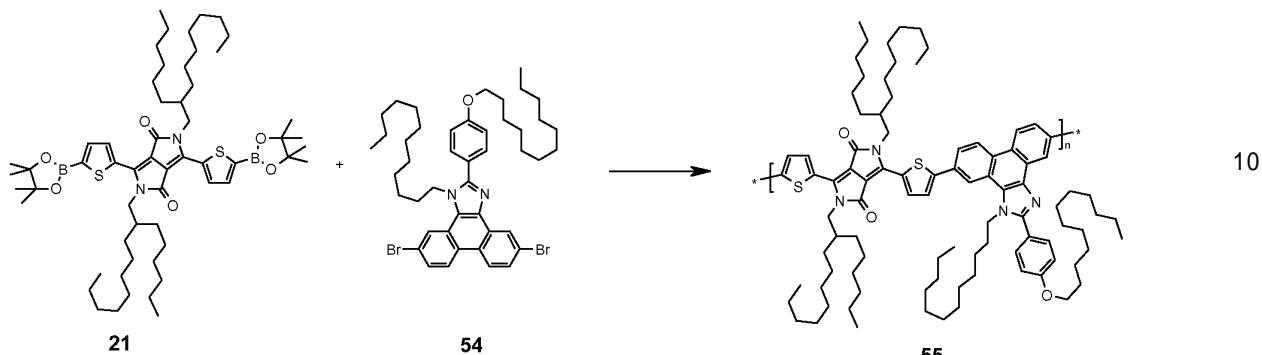
50

の DPP-ジ臭化物と組み合わせて用いて、本発明により請求されるポリマーを形成することができる。

〔 0 2 9 5 〕

実施例 2 6 : ポリマー-5-5 の合成

【化 171】



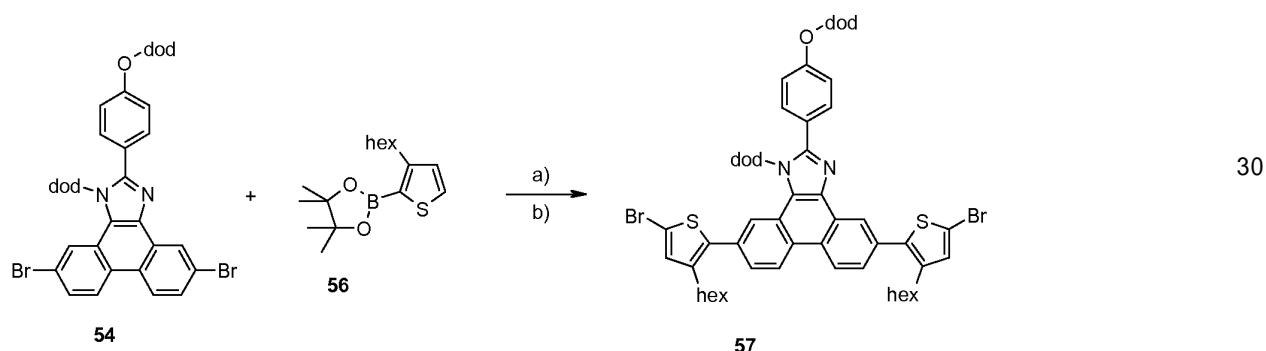
【 0 2 9 6 】

化合物54をWO06/097419の実施例9にしたがって合成する。ポリマー16の合成の手順にしたがって、0.62gの21、0.50gの54を反応させて、ポリマー-55を得る。ペンタン及びシクロヘキサンを用いてソックスレー抽出により精製を行い、ポリマーを次いでTHFで抽出して、0.82gの55を暗色粉末として得る。Mw 130,000、多分散性5.5。

【 0 2 9 7 】

実施例27：ポリマー-5-8の合成

【化 172】

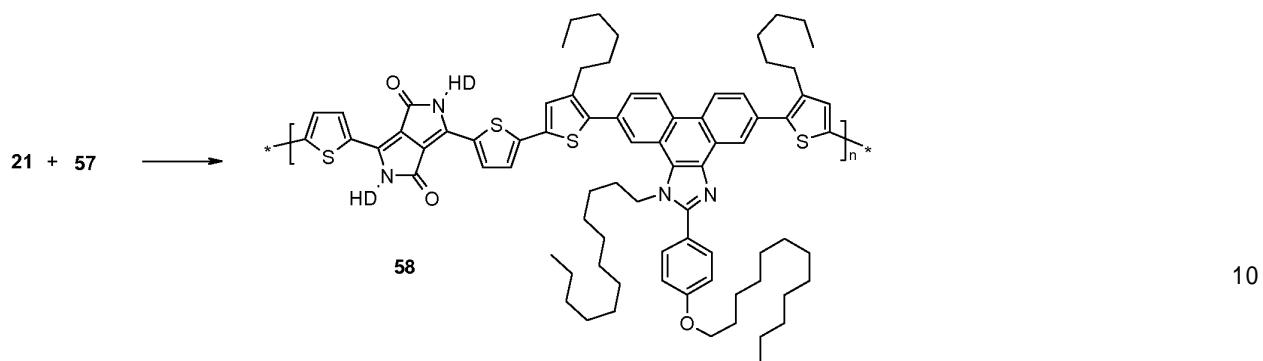


【 0 2 9 8 】

a) 三口フラスコ中、15mlの水(前もってアルゴンで脱気)中に溶解させた3.95gのリン酸カリウム(K_3PO_4)を、5.00gの54.5、49gの56.0.17mgのトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート((t-Bu)₃P⁺HF₄)及び86mgのトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)(Pd₂(dba)₃)の50mlのテトラヒドロフラン中脱気溶液に添加する。反応混合物を一晩還流加熱する。反応混合物を室温まで冷却する。水層をジクロロエタンで3回抽出し、合した有機層を水で洗浄し、乾燥し、溶媒を減圧下で蒸発させる。粗生成物を、シリカゲル上、シクロヘキサンを用いてろ過する。5.6gの褐色がかった油状物を得る。4gのこの油状物を40mlのクロロホルム中に溶解させ、氷浴で0まで冷却する。1.38gのN-プロモスクシンイミドを添加し、反応混合物を室温まで一晩温める。反応混合物をろ過し、濾液を減圧下で濃縮する。フィルター-ケーキを次いで水/クロロホルム(1:1)で溶解させる。層を分離し、水層を次いでクロロホルムで1回抽出し、合した有機層を減圧下で濃縮する。ジクロロメタン/ヘキサン(1:2)を用いてシリカゲルろ過によりさらに精製して、3.2gの所望の生成物を得る。

【0299】

【化173】



【0300】

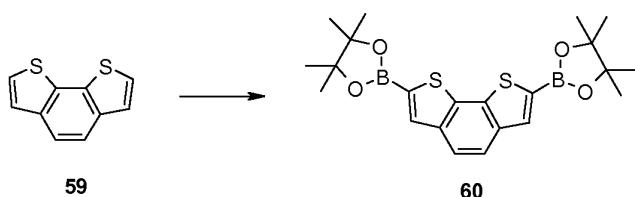
b) ポリマー 16 の合成の手順にしたがって、1.0 g の 21 及び 1.14 g の 57 を反応させてポリマー 58 を得る。ペンタン及びシクロヘキサンを用いてソックスレー抽出により精製を行う。ポリマーを次いで THF で抽出して、1.23 g の 58 を暗色粉末として得る。Mw 64,000、多分散性 2.5。

【0301】

実施例 28：ポリマー 61 の合成

20

【化174】



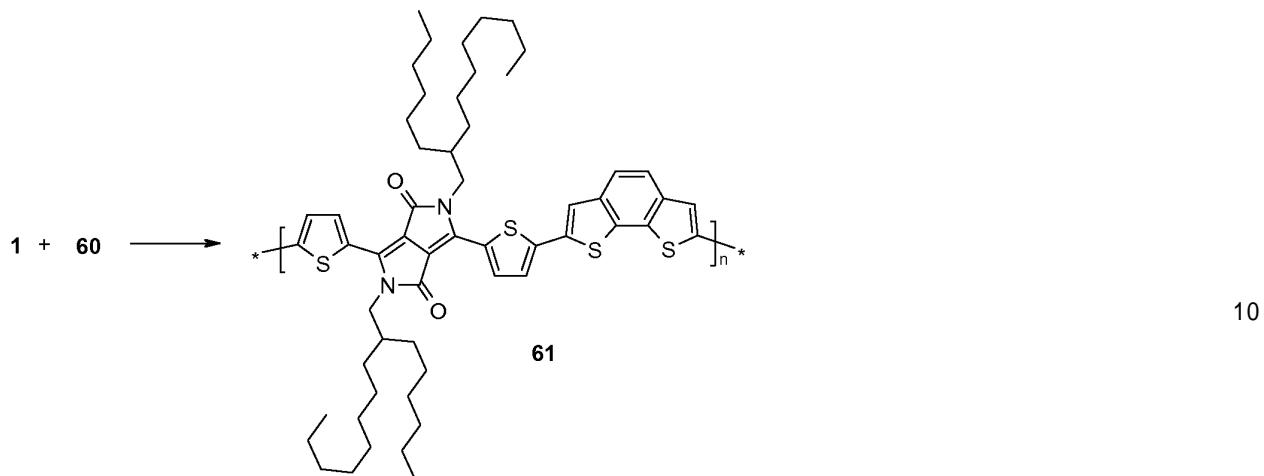
【0302】

a) 8.5 ml のブチルリチウム（ヘプタン中 2.7 M）を、20 ml の乾燥 THF 中で 59 の 2.00 g の冷却された（-20）溶液に添加する。結果として得られた溶液を 1 時間室温で攪拌し、-40 まで冷却する。5.2 g の 2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキソボロランを一度に添加し、溶液を 0 までゆっくりと温め、攪拌を 30 分間続ける。希 HCl を添加することによって反応をクエンチし、生成物を T B M E で 2 回抽出する。合した有機抽出物を乾燥し、蒸発させて、粗 60 を得、これをヘキサンから繰り返し結晶化することにより精製する。2.3 g の化合物 60 を白色粉末として得る。

30

【0303】

【化175】



【0304】

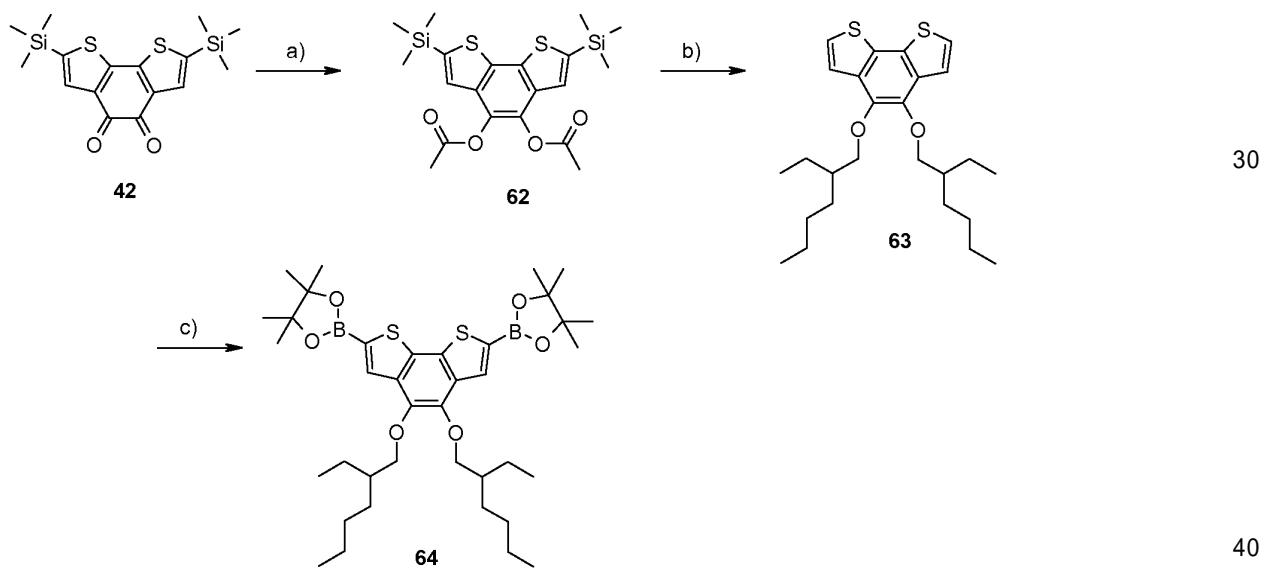
b) ポリマー 16 の合成の手順にしたがって、1.0 g の 1 及び 0.49 g の 60 を反応させて、ポリマー 61を得る。ヘキサン、シクロヘキサン、THF 及びクロロホルムを用いてソックスレー抽出により精製を行い、1.7 g の 61 を暗色粉末として得る (THF 中 0.8 g、クロロホルムフラクション中 0.9 g)。クロロホルムフラクションは、所望のポリマーを $M_w = 11,800$ 、多分散性 = 1.61 (HT-GPC により測定) で含有していた。

20

【0305】

実施例 29：ポリマー 65 の合成

【化176】



【0306】

a) 3.71 g の亜鉛粉末、5.4 ml の無水酢酸及び 11 ml のトリエチルアミンを、50 ml のジクロロメタン中、2.0 g の 42 の溶液に添加する。反応混合物を室温で一晩攪拌し、次いで連続して希 HCl、希重炭酸ナトリウム及び水で洗浄する。溶媒を蒸発させて、62 を緑がかった油状物として得、これをさらに精製することなく次のステップで使用する。

【0307】

b) 5.9 g の炭酸セシウム及び 5.3 ml の臭化エチルヘキシルを 62 のアセトニトリル中溶液に添加する。反応混合物を一晩還流させ、次いで蒸発乾固させる。残留物を T

50

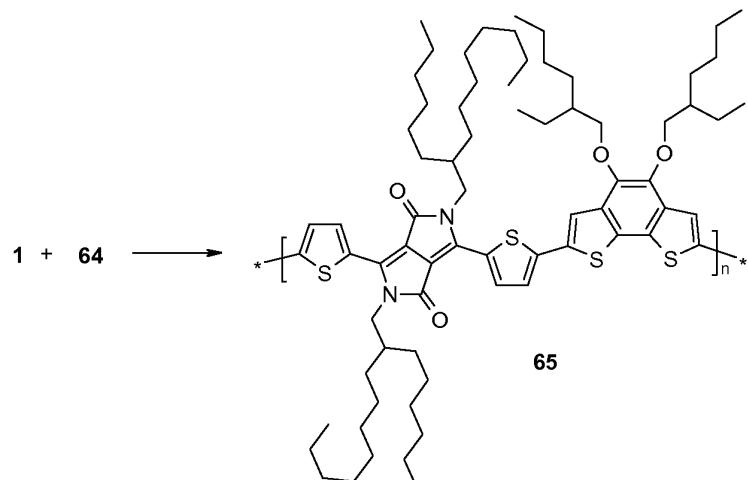
BME中に懸濁させ、続いて希HCl、水及び食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させる。溶媒を蒸発させ、精製して、63を黄色液体として得る。

【0308】

c) モノマー60について記載されているのと同様にして、63を64に変換する。

【0309】

【化177】



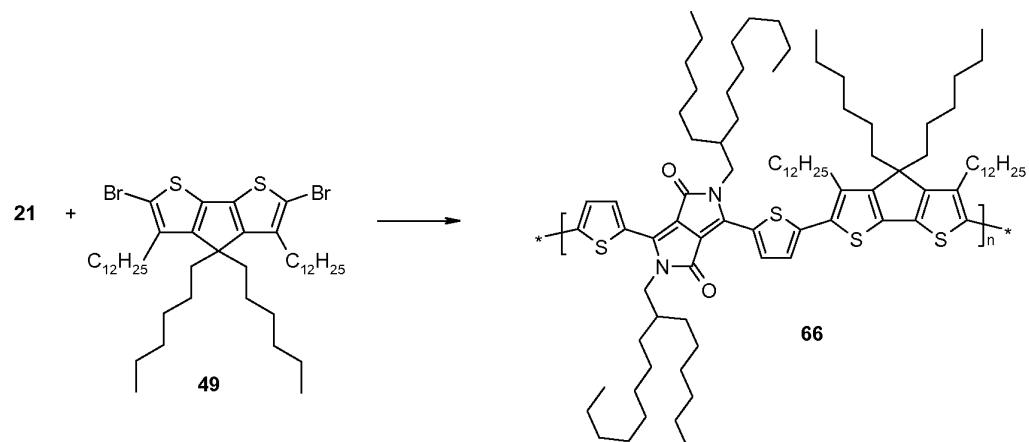
【0310】

d) ポリマー16の合成の手順にしたがって、1.0gの1及び0.74gの64を反応させてポリマー65を得る。ソックスレー抽出により精製を行い、これによって65を暗色粉末として得る。

【0311】

実施例30：ポリマー66の合成

【化178】



【0312】

ポリマー66をポリマー16の手順に従って製造する。

【0313】

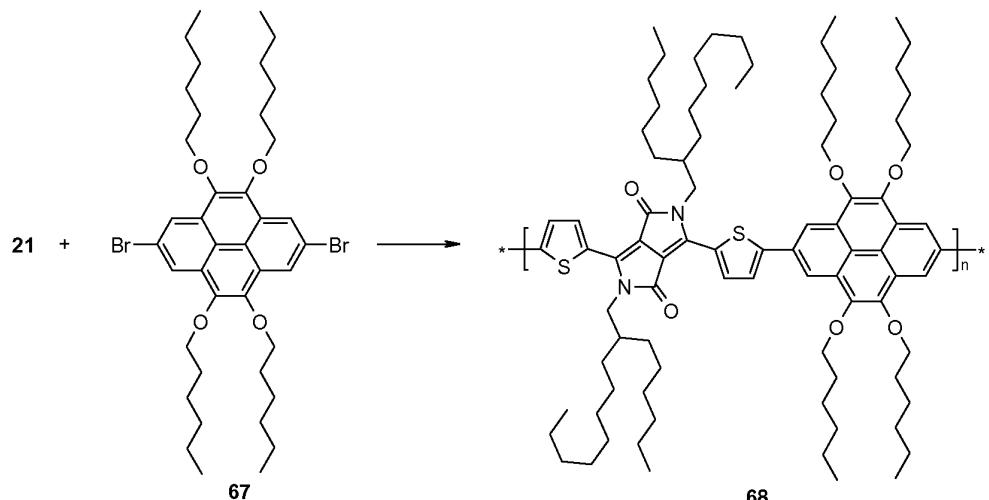
実施例31：ポリマー68の合成

20

30

40

【化179】



【0314】

化合物67をWO2010/006852にしたがって製造する。ポリマー68は、ポリマー16の手順にしたがって得られる。400.5mgの21と、304.3mgの67とを反応させてポリマー68を得る。シクロヘキサンを用いてソックスレー抽出により精製を行い、68を499mgの暗色粉末として得る（シクロヘキサンフラクション）。
MW = 76,000、多分散性 = 2.2（HT-GPCにより測定）。

表1：本願実施例による有機電界効果トランジスタ

さらなる有機電界効果トランジスタを実施例2に従って、ポリマー4をポリマー61及び68に置き換えて製造する。表3を参照されたい。

【表1】

表3

実施例	ポリマー	移動度 [cm ² /Vs]	オン/オフ比	閾値電圧 (V)
28	61	1.3x10 ⁻³	4.5x10 ⁵	-6.3
31	68	1.0x10 ⁻³	3.6x10 ⁴	2.9

20

30

表4：本願実施例によるバルクヘテロ接合型の太陽電池

さらなるバルクヘテロ接合型の太陽電池を実施例2に従って、ポリマー4をポリマー61及び68に置き換えて製造する。表2を参照されたい。

【表2】

表2

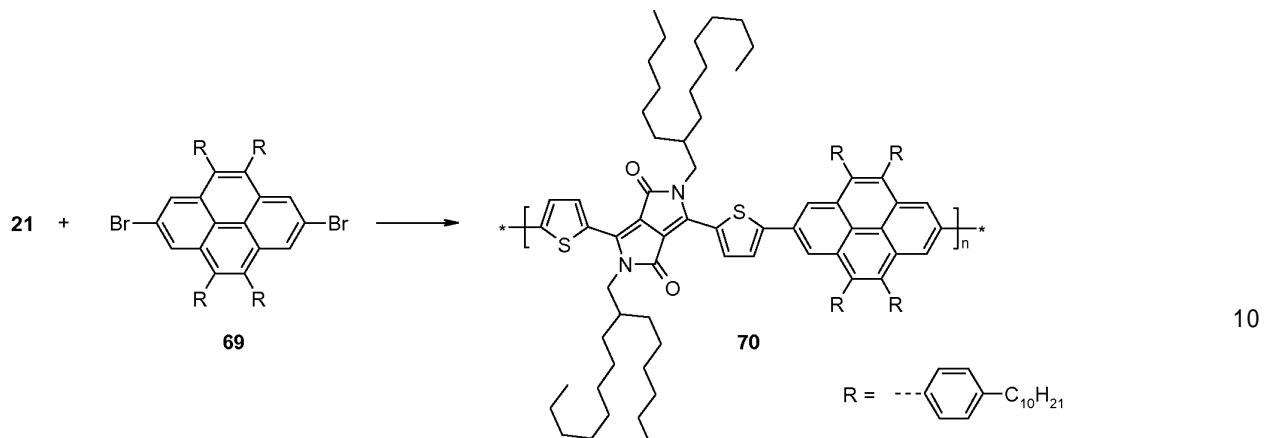
実施例	ポリマー	全体効率 [%]	J _{SC} [mA/cm ²]	充填係数 [%]	電圧 [V]
28	61	1.7	5.8	42	0.72
31	68	1.1	2.4	56	0.87

40

【0315】

実施例32：ポリマー70の合成

【化180】



【0316】

化合物69をWO2010/006852にしたがって製造する。ポリマー70は、ポリマー16の手順に従って得られる。

フロントページの続き

(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100143959
弁理士 住吉 秀一
(74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
(74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
(74)代理人 100167852
弁理士 宮城 康史
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
(72)発明者 マティアス デュゲリ
スイス国 テュアネン レーブガセ 11ペー
(72)発明者 オリヴィエ フレデリック エビシャー
スイス国 デューディングン ハスリヴェーク 21
(72)発明者 パスカル アヨ
スイス国 ホーフシュテッテン エッティンガーシュトラーセ 55
(72)発明者 マルタ フォンロドナ トゥロン
スペイン国 ブラネス ラ セルバ 3
(72)発明者 マチュー ジエ.エル. トゥルビエ
フランス国 リックスハイム リュ デュ プティ ランドー 15
(72)発明者 ジャン-シャルル フロレ
フランス国 ミュルーズ リュ ティエール 10
(72)発明者 ハンス ユアク キアナー
スイス国 バーゼル ランツクローンシュトラーセ 47
(72)発明者 ペーター ムーラー
スイス国 オーバーヴィール ホーエシュトラーセ 166
(72)発明者 ナタリア チェボタレヴァ
フランス国 ハーゲンタール-ル-バ リュ デュ ゲーレン 33
(72)発明者 トーマス シェーファー
スイス国 リースタール ヴァイトヴェーク 15 デー

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 國際公開第2008/000664 (WO, A1)
特表2009-541548 (JP, A)
米国特許出願公開第2009/0065878 (US, A1)
特開2009-135422 (JP, A)
特表2007-516315 (JP, A)
特表2012-521462 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/12
H01L 29/786
H01L 51/05

H 0 1 L 5 1 / 3 0