

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-520249

(P2015-520249A)

(43) 公表日 平成27年7月16日 (2015.7.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 61/12 (2006.01)	C O 8 G 61/12	3 K 1 0 7
H O 1 L 51/46 (2006.01)	H O 1 L 31/04 1 5 2 H	4 J 0 3 2
H O 1 L 31/10 (2006.01)	H O 1 L 31/10 A	5 F 0 4 9
H O 1 L 51/05 (2006.01)	H O 1 L 29/28 1 0 0 A	5 F 1 1 0
H O 1 L 51/30 (2006.01)	H O 1 L 29/28 2 5 0 G	5 F 1 5 1
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 101 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-503822 (P2015-503822)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月27日 (2013.3.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年11月11日 (2014.11.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/056463
 (87) 国際公開番号 W02013/149897
 (87) 国際公開日 平成25年10月10日 (2013.10.10)
 (31) 優先権主張番号 61/618,869
 (32) 優先日 平成24年4月2日 (2012.4.2)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 12162859.8
 (32) 優先日 平成24年4月2日 (2012.4.2)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

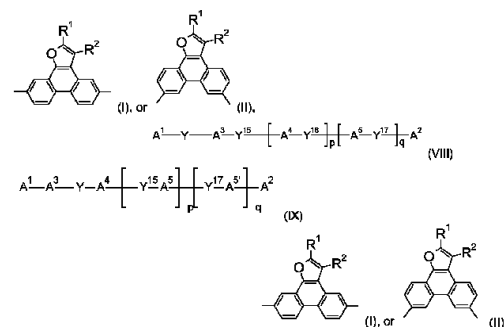
(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子工学用途のためのフェナントロ [9, 10-b] フランポリマーおよび小分子化合物

(57) 【要約】

電子工学用途のためのフェナントロ [9, 10-b] フランポリマーおよび小分子化合物に関する。本発明は式 (I)、(II)、(VII)、(IX) の繰り返し単位を含むポリマー、式 (VII) または (IX) の化合物 [前記式中、Y、Y¹⁵、Y¹⁶およびY¹⁷は互いに独立して式 (I) または (II) の基である]、および有機電子素子における、特に有機光起電素子およびフォトダイオードにおける、またはダイオードおよび/または有機電界効果トランジスタを有する素子における、有機半導体としてのそれらの使用に関する。本発明によるポリマーおよび化合物は、有機溶剤中での優れた可溶性および優れた膜形成特性を有することができる。さらには、本発明によるポリマーおよび化合物を有機電界効果トランジスタ、有機光起電素子 (太陽電池) およびフォトダイオード内で使用する場合、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/オフ電流比および/または優れた安定性が観察できる。

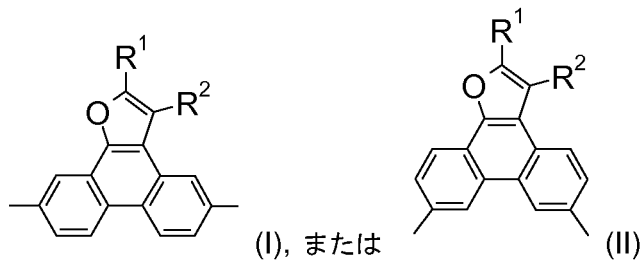


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式

【化 1】



10

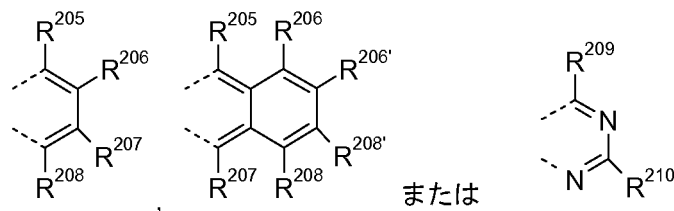
[式中、

R^1 および R^2 は、互いに独立して H、F、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 E' によって置換された且つ / または D' によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 G' によって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 G' によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリールであるか、または、

R^1 および R^2 は、一緒に基

【化 2】

20



を形成し、前記式中、

R^{205} 、 R^{206} 、 $R^{206'}$ 、 R^{207} 、 R^{208} 、 $R^{208'}$ 、 R^{209} および R^{210} は、互いに独立して H、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 E' によって置換された且つ / または D' によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 E' によって置換された且つ / または D' によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 G' によって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 G' によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ -アルキニル、 $C_7 \sim C_{25}$ -アラルキル、 G' によって置換された $C_7 \sim C_{25}$ -アラルキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

D' は、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}-$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63}=CR^{64}-$ 、または $-C-C-$ であり、且つ、

E' は、 $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ 、 CF_3 またはハロゲンであり、

G' は、 E' 、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルであり、

R^{28} は、H； $C_6 \sim C_{18}$ -アリール； $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール； $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル； または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルであり、

R^{63} および R^{64} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール； $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール； $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル； または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルであり、

R^{65} および R^{66} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール； $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルま

50

たは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであるか、または

R^{65} および R^{66} は、一緒に 5 または 6 員環を形成し、

R^{67} は、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{68} は、H、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{69} は、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{70} および R^{71} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリールであり、且つ、

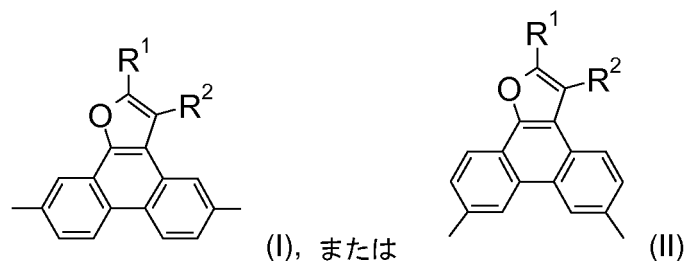
R^{72} は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリールである]

の繰り返し単位を含むポリマー。

【請求項 2】

式

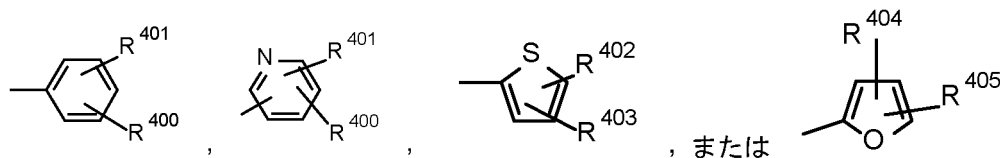
【化 3】



[式中、

R^1 および R^2 は、互いに独立して式

【化 4】



[式中、 R^{400} 、 R^{401} 、 R^{402} 、 R^{403} 、 R^{404} および R^{405} は互いに独立して H、CN、F、 CF_3 、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルである]

の基であるか、または

R^1 および R^2 は一緒に、基

【化 5】



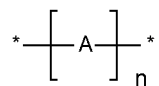
を形成する]

の繰り返し単位を含むポリマーである、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

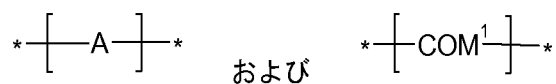
式

【化 6】



のポリマー、または、式

【化 7】



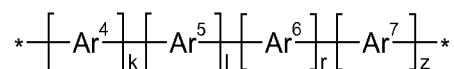
10

の繰り返し単位を含むポリマーであって、前記式中、

n は 4 ~ 1000 の範囲であり、

A は式 (I) または (II) の繰り返し単位であり、且つ、-COM¹- は繰り返し単位

【化 8】



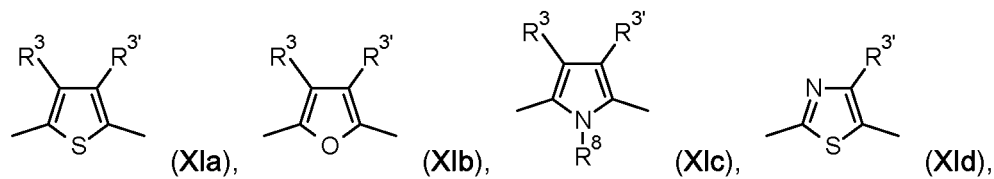
20

であり、前記式中、

k は 0、1、2 または 3 であり、l は 1、2 または 3 であり、r は 0、1、2 または 3 であり、z は 0、1、2 または 3 であり、

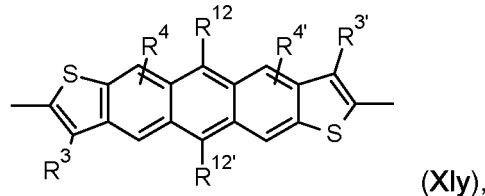
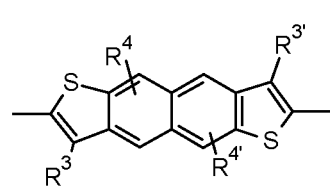
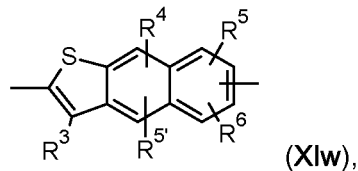
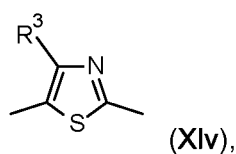
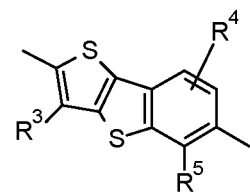
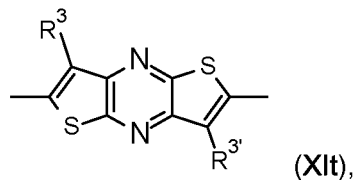
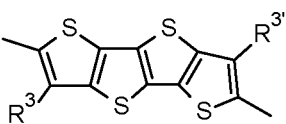
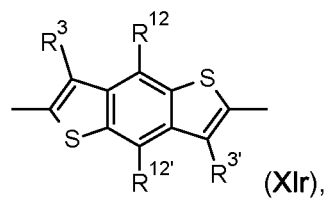
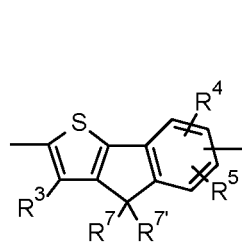
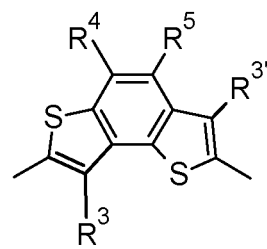
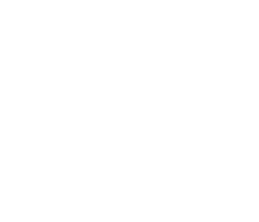
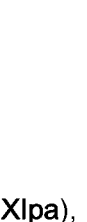
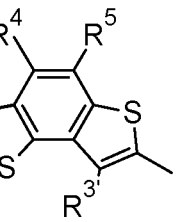
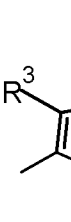
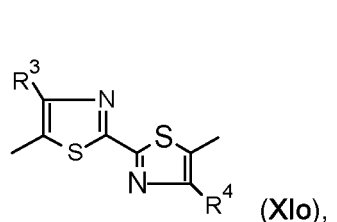
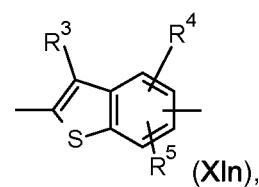
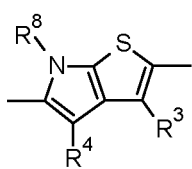
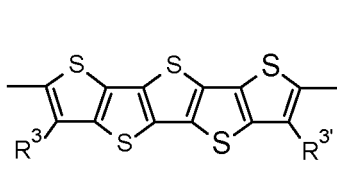
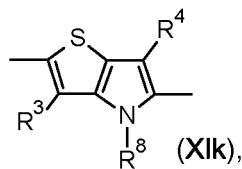
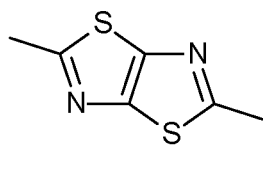
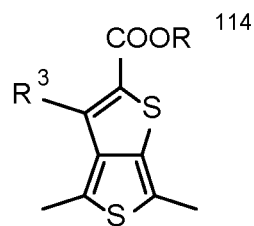
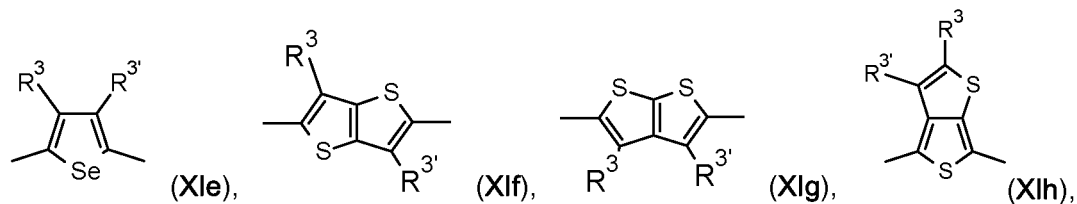
Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶ および Ar⁷ は互いに独立して式

【化 9 - 1】

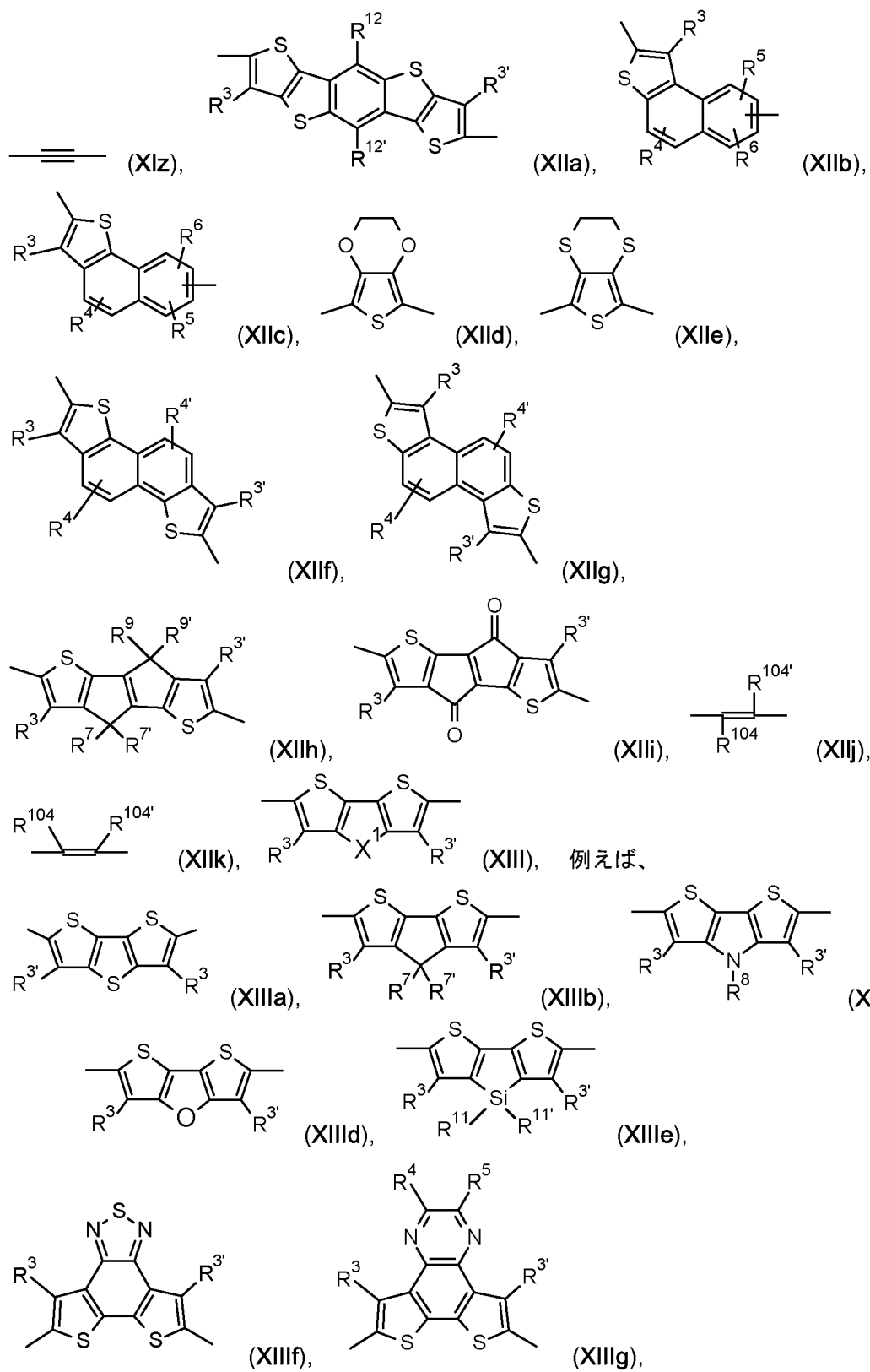


30

【化 9 - 2】



【化 9 - 3】



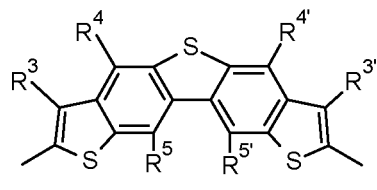
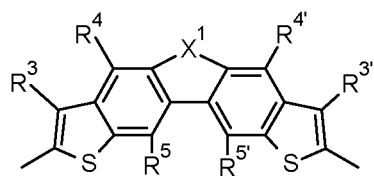
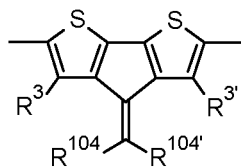
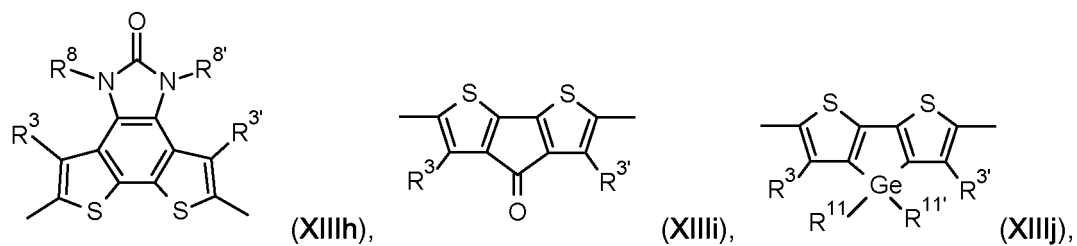
10

20

30

40

【化 9 - 4】

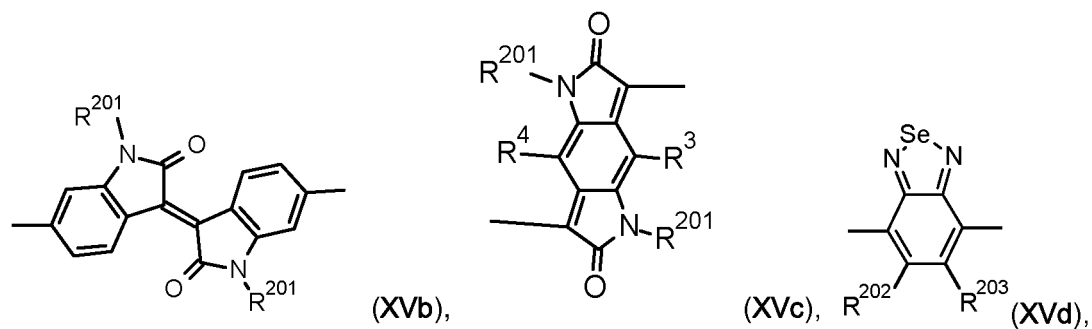
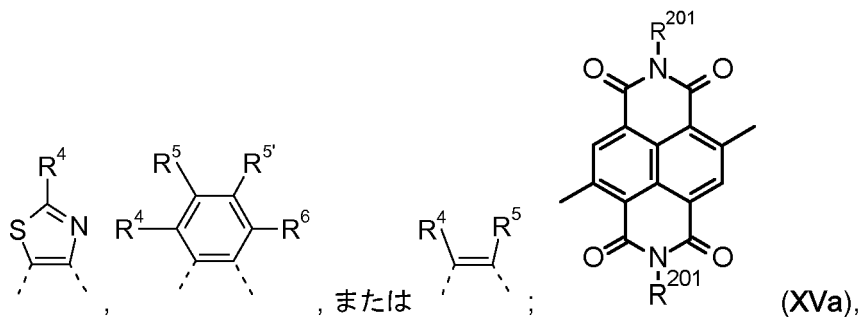
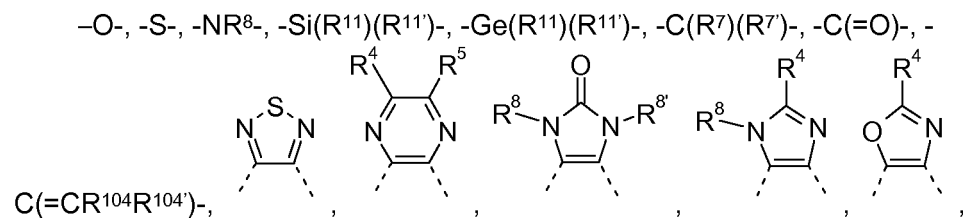


10

20

の基であり、前記式中、
X¹は

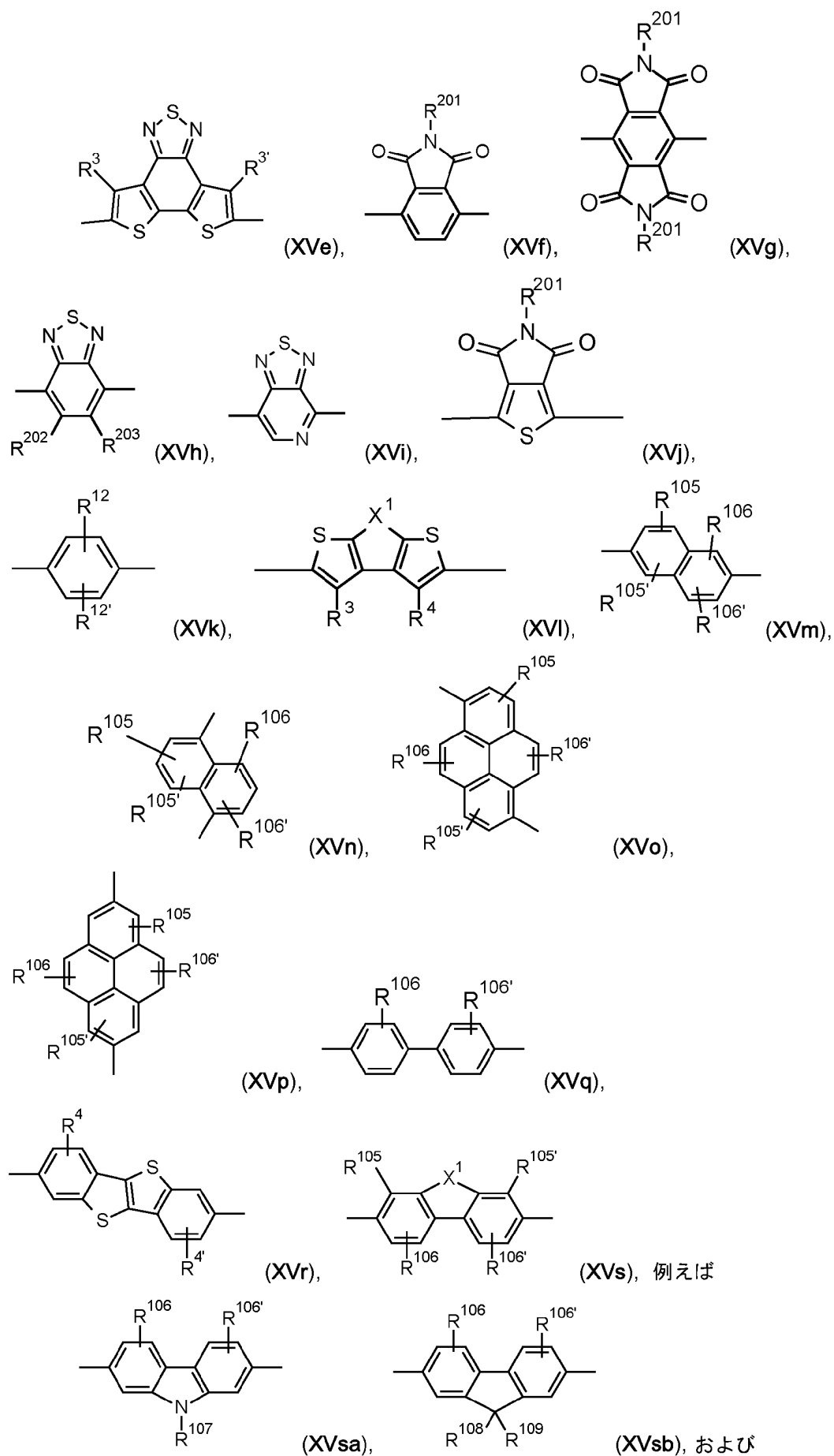
【化 1 0 - 1】



10

20

【化 10 - 2】



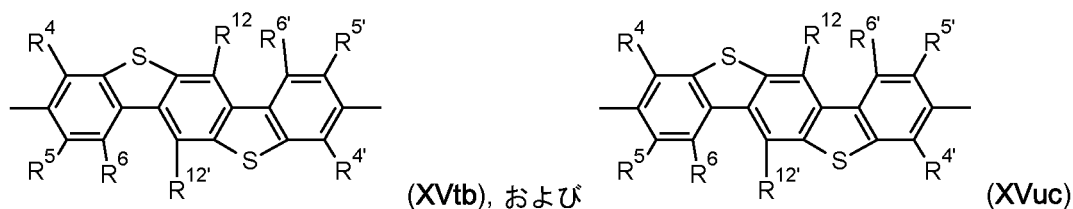
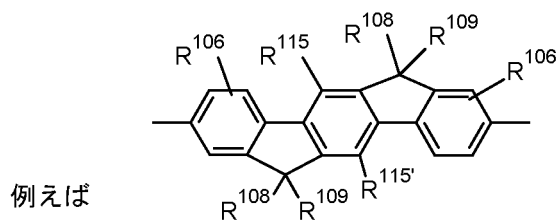
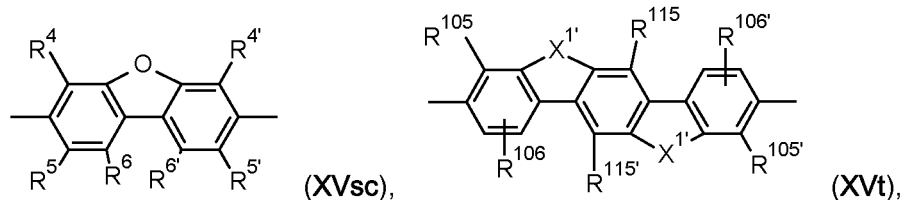
10

20

30

40

【化 1 0 - 3】



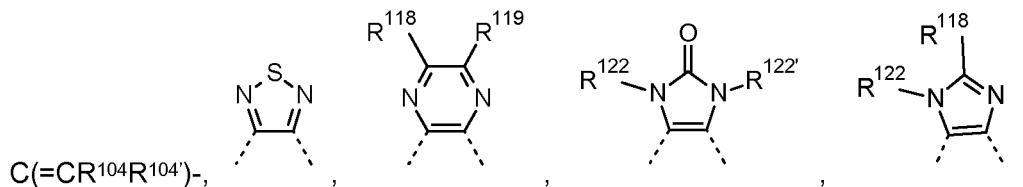
10

20

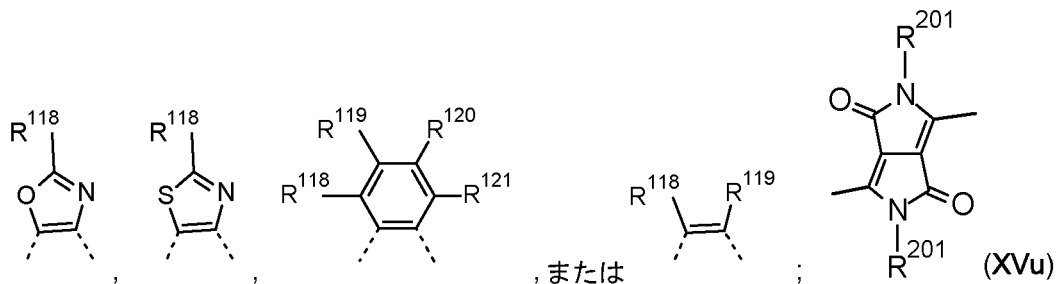
であり、前記式中、
X^{1'}は、

【化 1 1】

S, O, NR¹⁰⁷-, -Si(R¹¹⁷)(R^{117'})-, -Ge(R¹¹⁷)(R^{117'})-, -C(R¹⁰⁸)(R¹⁰⁹)-, -C(=O)-, -



30



であり、

R³およびR^{3'}は互いに独立して、水素、ハロゲン、ハロゲン化されたC₁~C₂₅-アルキル、シアノ、随意に1つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよいC₁~C₂₅-アルキル、C₇~C₂₅-アリールアルキルまたはC₁~C₂₅-アルコキシであり、

40

R¹⁰⁴およびR^{104'}は、互いに独立して、水素、シアノ、COOR¹⁰³、C₁~C₂₅-アルキル基、C₆~C₂₄-アリールまたはC₂~C₂₀-ヘテロアリールであり、

R⁴、R^{4'}、R⁵、R^{5'}、R⁶およびR^{6'}は、互いに独立して、水素、ハロゲン、ハロゲン化されたC₁~C₂₅-アルキル、シアノ、随意に1つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよいC₁~C₂₅-アルキル、C₇~C₂₅-アリールアルキルまたはC₁~C₂₅-アルコキシであり、

R⁷、R^{7'}、R⁹およびR^{9'}は、互いに独立して、水素、随意に1つまたはそれより多く

50

の酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、または $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキルであり、

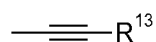
R^8 および $R^{8'}$ は、互いに独立して、水素、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； 随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル； または $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキルであり、

R^{11} および $R^{11'}$ は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル基、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキル、またはフェニル基であって 1 ~ 3 箇所 $C_1 \sim C_8$ - アルキルおよび / または $C_1 \sim C_8$ - アルコキシで置換されていることがあるものであり、

R^{12} および $R^{12'}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ、随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキル、または

10

【化 1 2】



であり、前記 R^{13} は $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基またはトリ ($C_1 \sim C_8$ - アルキル) シリル基であり、または、

R^{104} および $R^{104'}$ は互いに独立して水素、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、随意に G によって置換されていてよい $C_6 \sim C_{10}$ - アリール、または随意に G によって置換されていてよい $C_2 \sim C_8$ - ヘテロアリールであり、

20

R^{105} 、 $R^{105'}$ 、 R^{106} および $R^{106'}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ、随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシであり、

R^{107} は、水素、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - ペルフルオロアルキル； $C_1 \sim C_{25}$ - アルキルであって、- O - または - S - によって中断されていてよいもの； または - COOR¹⁰³ であり、

R^{108} および R^{109} は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、E によって置換された且つ / または D によって中断された $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、G によって置換された $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、G によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ - アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ - アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、E によって置換された且つ / または D によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、もしくは $C_7 \sim C_{25}$ - アラルキルであるか、または

30

R^{108} および R^{109} は、一緒に式 = CR¹¹⁰R¹¹¹ の基を形成し、前記式中、

R^{110} および R^{111} は、互いに独立して H、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、E によって置換された且つ / または D によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、G によって置換された $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、または G によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリールであり、または

40

R^{108} および R^{109} は、一緒に、5 または 6 員環を形成し、それは随意に $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、E によって置換された且つ / または D によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、G によって置換された $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、G によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ - アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ - アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、E によって置換された且つ / または D によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、または $C_7 \sim C_{25}$ - アラルキルによって置換されていることがあり、

D は、- CO -、- COO -、- S -、- O - または - NR^{112'} - であり、

E は、 $C_1 \sim C_8$ - チオアルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ - アルコキシ、CN、- NR^{112'}R^{113'}、- CONR^{112'}R^{113'} またはハロゲンであり、

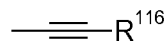
50

G は E、または $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、且つ、

$R^{112'}$ および $R^{113'}$ は、互いに独立して H； $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{115} および $R^{115'}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ、随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキル、または

【化 1 3】



10

であり、前記 R^{116} は $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基またはトリ ($C_1 \sim C_8$ - アルキル) シリル基であり、

R^{117} および $R^{117'}$ は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル基、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキル、またはフェニル基であって 1 ~ 3 箇所 $C_1 \sim C_8$ - アルキルおよび / または $C_1 \sim C_8$ - アルコキシで置換されていることがあるものであり、

R^{118} 、 R^{119} 、 R^{120} および R^{121} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、ハロゲン化された $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、シアノ、随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキルまたは $C_1 \sim C_{25}$ - アルコキシであり、

20

R^{122} および $R^{122'}$ は、互いに独立して、水素、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； 随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル； または $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキルであり、

R^{201} は、水素、 $C_1 \sim C_{100}$ - アルキル基、- COOR¹⁰³； 1 つまたはそれより多くのハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、- CN または $C_6 \sim C_{18}$ - アリール基で置換され且つ / または - O -、- COO -、- OCO - または - S - によって中断された $C_1 \sim C_{100}$ - アルキル基； $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキル基、カルバモイル基、1 ~ 3 箇所、 $C_1 \sim C_{100}$ - アルキルおよび / または $C_1 \sim C_{100}$ - アルコキシによって置換されていることがある $C_5 \sim C_{12}$ - シクロアルキル基、1 ~ 3 箇所、 $C_1 \sim C_{100}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{100}$ - チオアルコキシ、および / または $C_1 \sim C_{100}$ - アルコキシで置換されていることがある $C_6 \sim C_{24}$ - アリール基、およびペンタフルオロフェニルから選択され、

30

R^{103} および R^{114} は、互いに独立して、随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキルであり、

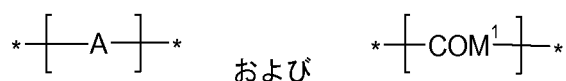
R^{202} および R^{203} は、同一または異なっていてよく、且つ、H、F、- CN、随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{100}$ - アルキル； および $C_1 \sim C_{100}$ - アルコキシから選択される、請求項 1 または 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

式

40

【化 1 4】

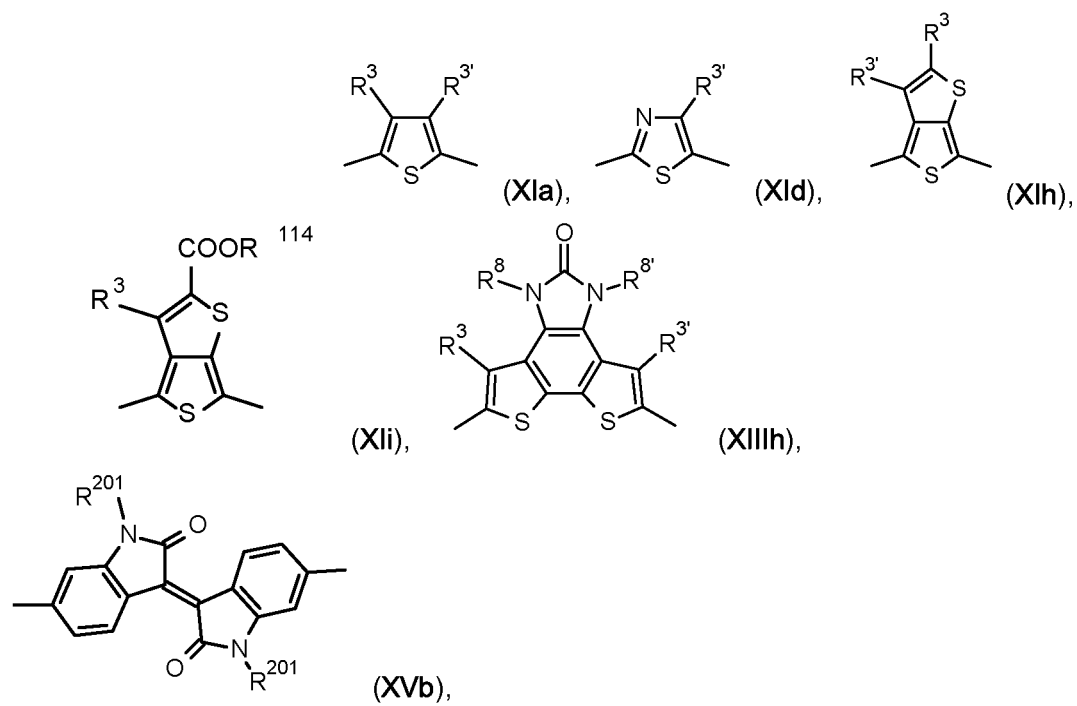


[式中、

A は、式 (I) または (I I) の繰り返し単位であり、且つ、

- COM¹ - は、繰り返し単位

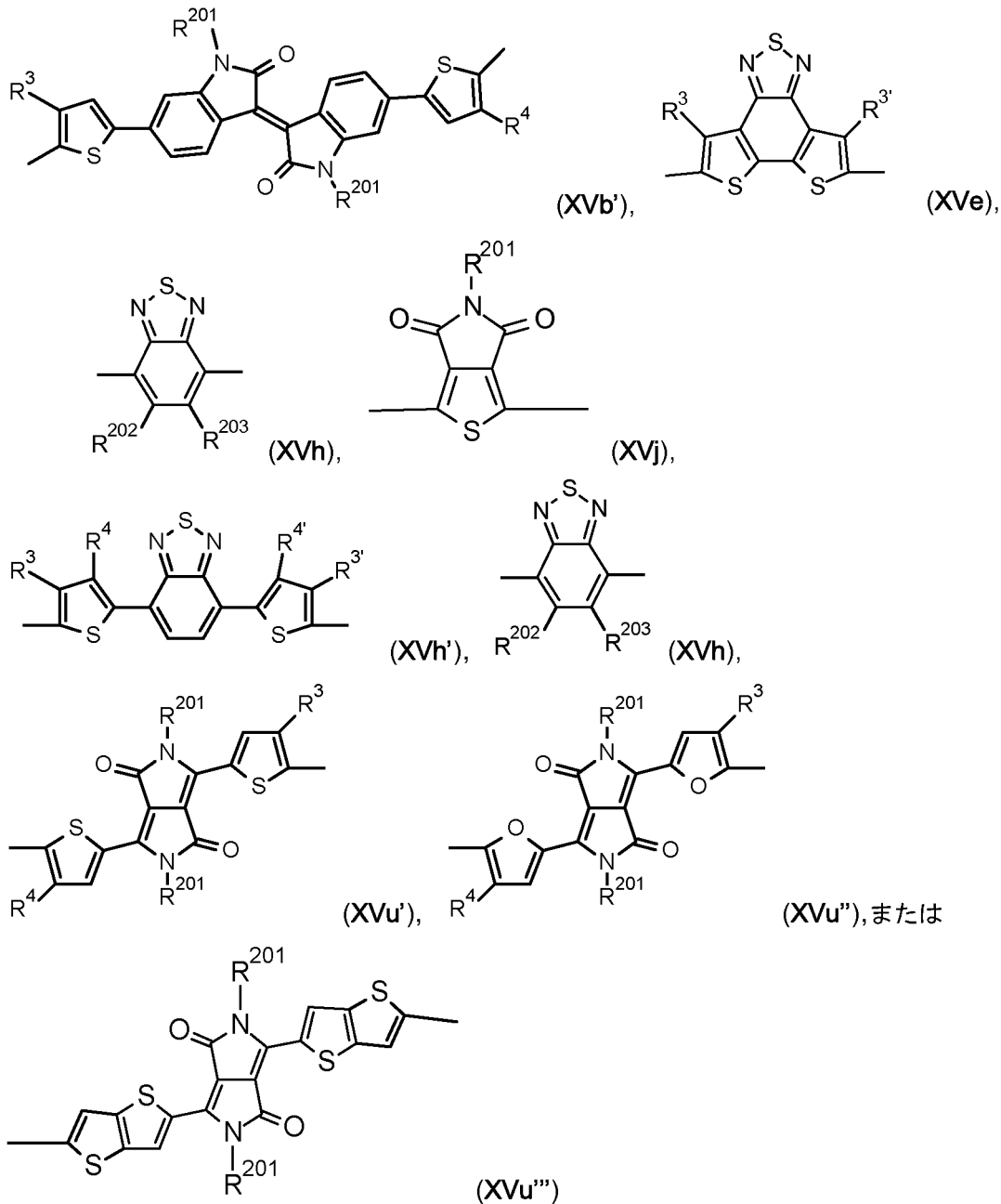
【化 1 5 - 1】



10

20

【化 1 5 - 2】



10

20

30

40

であり、前記式中、

R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 および $R^{4'}$ は、互いに独立して水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであり

、

R^8 および $R^{8'}$ は、互いに独立して水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであり、

R^{114} は、 $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基であり、

R^{201} は、 $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基であり、且つ、

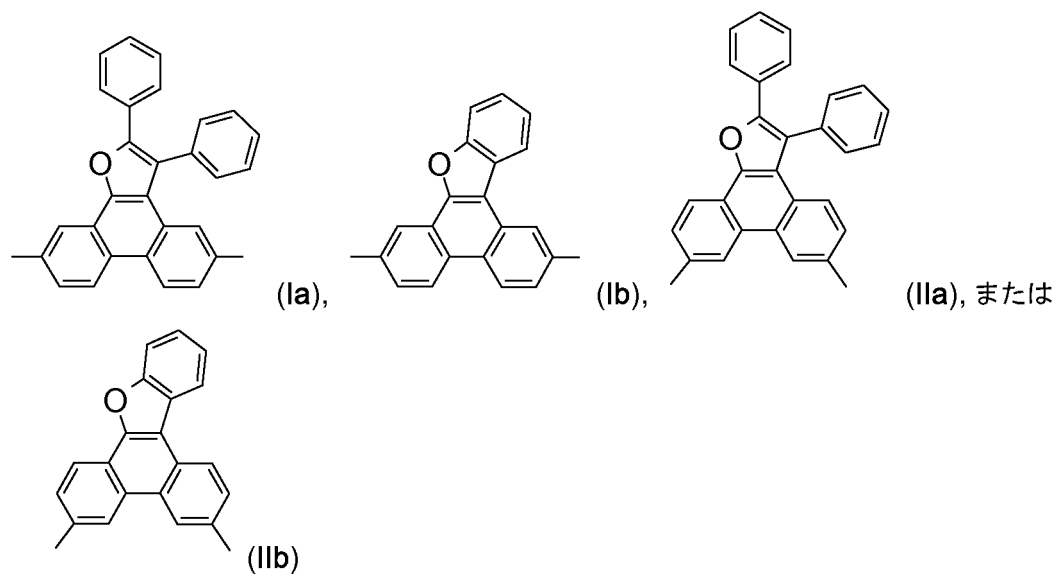
R^{202} および R^{203} は、互いに独立して水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルである]

の(繰り返し)単位を含む、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が式

【化 1 6】

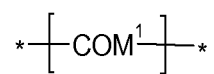


10

の繰り返し単位であり、且つ

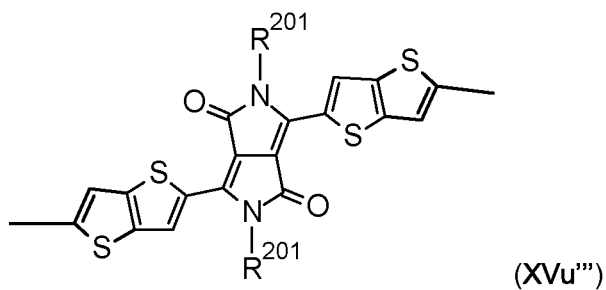
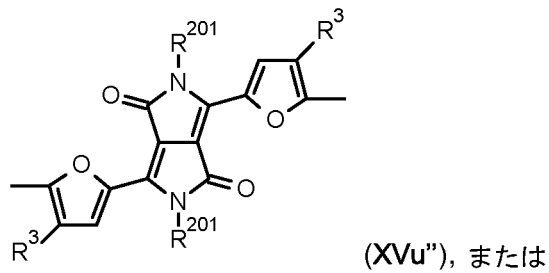
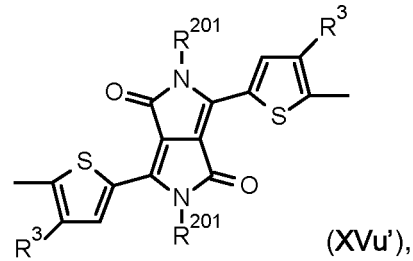
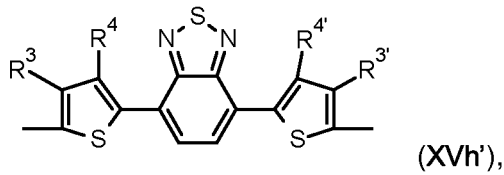
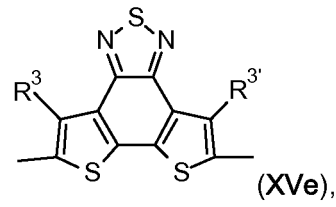
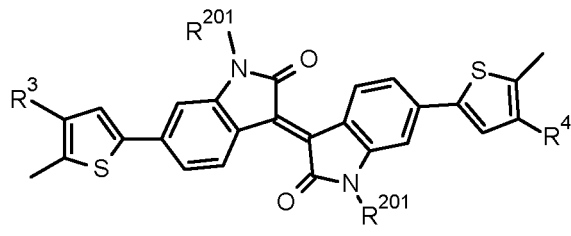
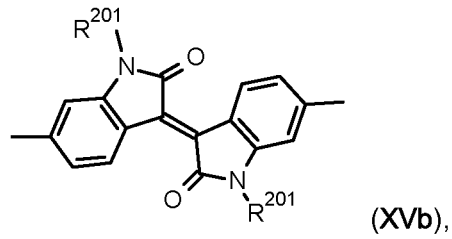
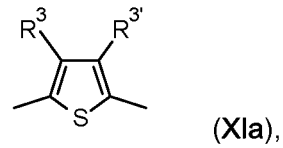
【化 1 7】

20



は、式

【化 18】



の基であり、前記式中、

R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 および $R^{4'}$ は、互いに独立して水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであり、且つ

R^{201} は、 $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基である、

請求項 3 に記載のポリマー。

【請求項 6】

式

10

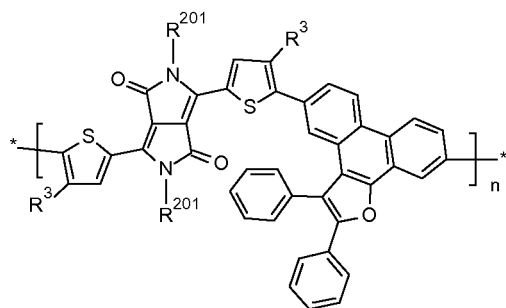
20

30

40

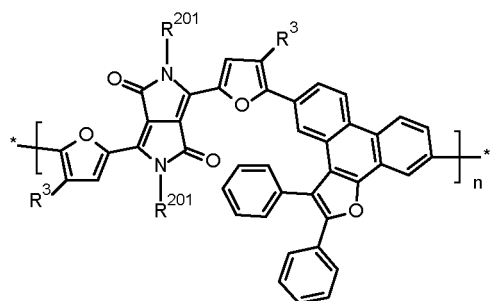
50

【化 19 - 1】

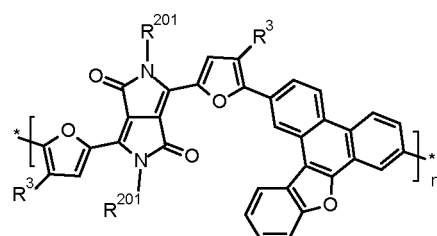


(la1),

10

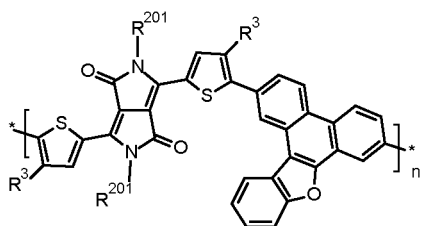


(la2),

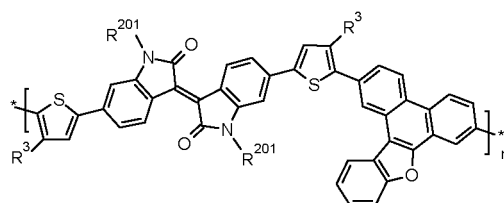


(la3),

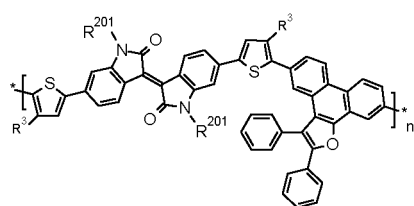
20



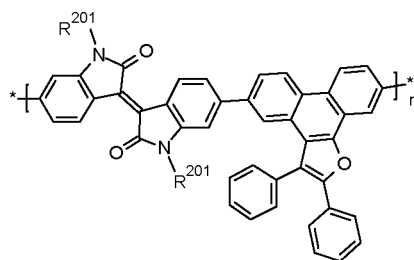
(la4),



(la5),



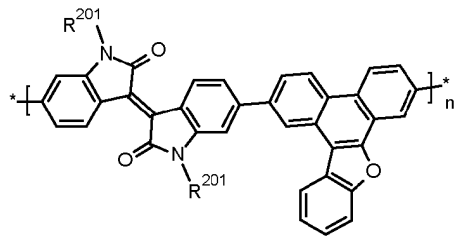
(la6),



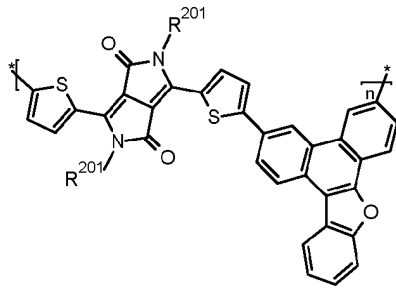
(la7),

30

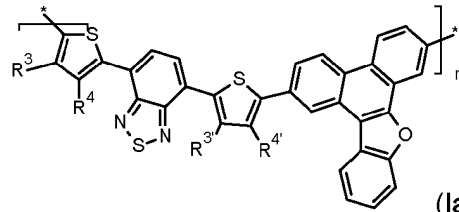
【化 19 - 2】



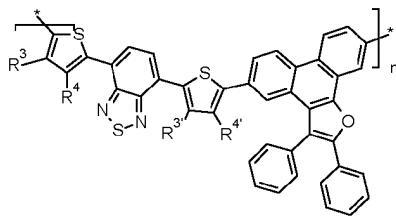
(la8),



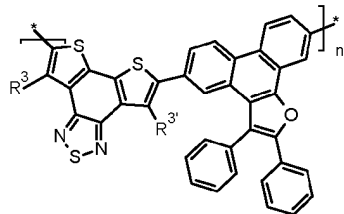
(la9),



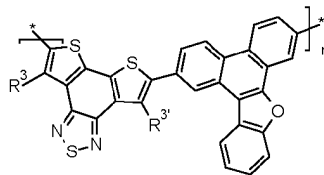
(la10),



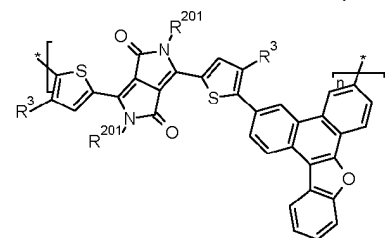
(la11),



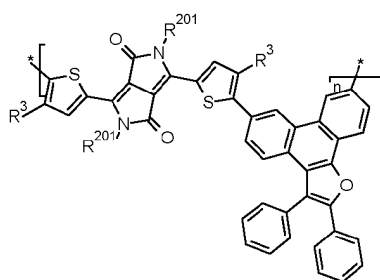
(la12),



(la13),



(lb1), および



(lb2)

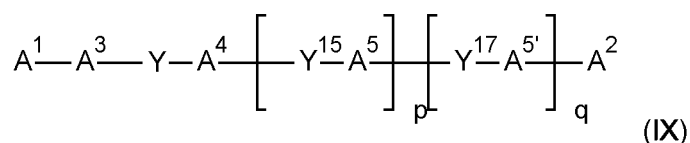
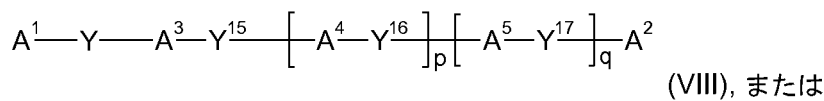
(n は 4 ~ 1 0 0 0 である)

のポリマーであって、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 および $R^{4'}$ が互いに独立して水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであり、且つ、 R^{201} が $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基である、請求項4または5に記載のポリマー。

【請求項7】

以下の式の化合物

【化20】

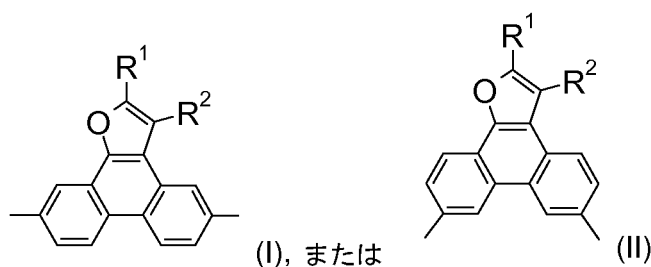


10

[式中、

Y 、 Y^{15} 、 Y^{16} および Y^{17} は互いに独立して、式

【化21】



20

の基であり、前記式中、

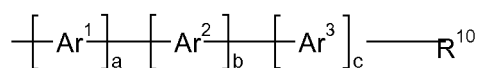
R^1 および R^2 は請求項1に定義されたとおりであり、

p は0または1であり、 q は0または1であり、

A^1 および A^2 は互いに独立して、式

30

【化22】

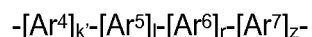


の基であり、

a は0、1、2または3であり、 b は0、1、2または3であり、 c は0、1、2または3であり、

A^3 、 A^4 、 A^5 および $A^{5'}$ は互いに独立して、式

【化23】



40

の基であり、

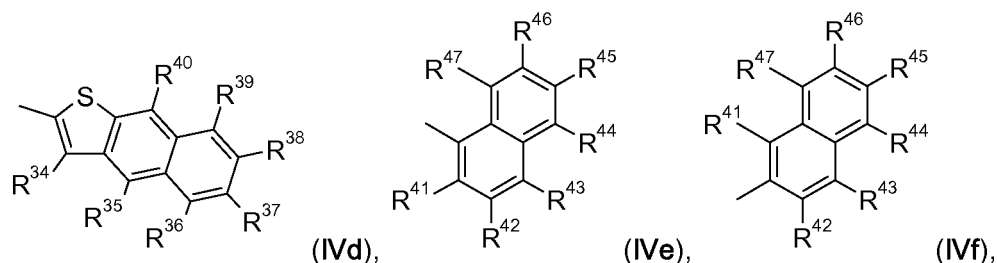
k' は0、1、2または3であり、 l は0、1、2または3であり、 r は0、1、2または3であり、 z は0、1、2または3であり、

R^{10} は、水素、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、1またはそれより多くの箇所、 E'' によって置換された且つ/または1またはそれより多くの箇所、 D'' によって中断された $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、

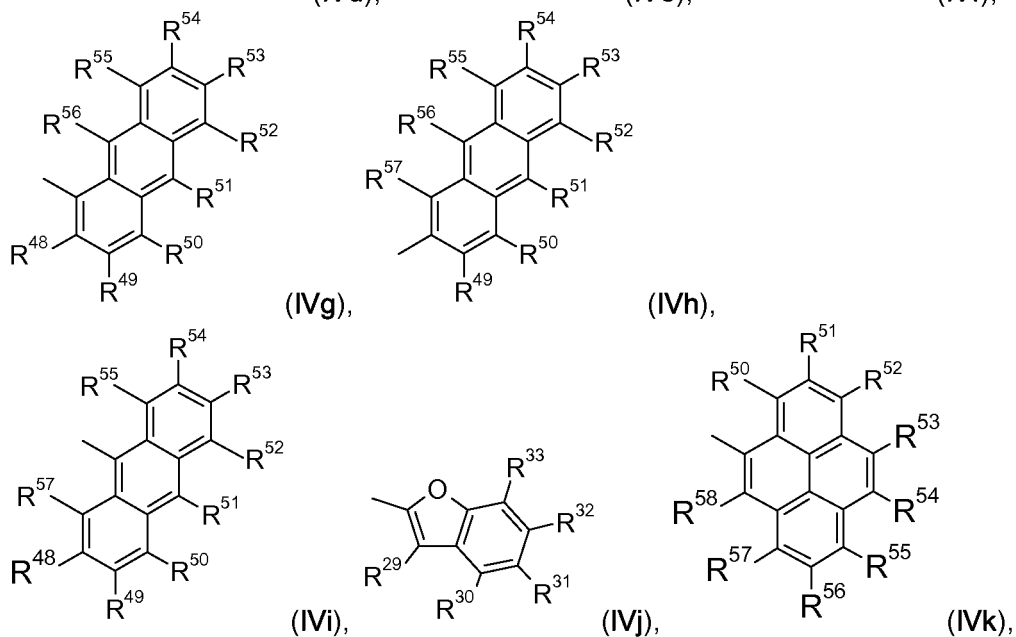
10

Chemical structures (IVa), (IVb), and (IVc) are shown. (IVa) is a benzene ring with substituents R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, and R²². (IVb) is a thiophene ring with substituents R²⁷, R²⁸, and R⁵⁸. (IVc) is a benzothienyl system with substituents R²⁹, R³⁰, R³¹, R³², and R³³.

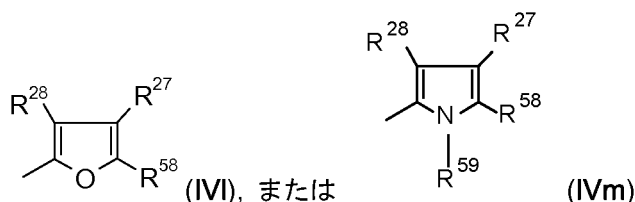
20



30



40



50

$R^{22} \sim R^{26}$ および $R^{29} \sim R^{58}$ は、互いに独立して、H、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 E'' によって置換された且つ / または D'' によって中断された $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 G'' によって置換された $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 G'' によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 $C_4 \sim C_{18}$ - シクロアルキル基、 G'' によって置換された $C_4 \sim C_{18}$ - シクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{18}$ - アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ - アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 E'' によって置換された且つ / または D'' によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ - アラルキル、または G'' によって置換された $C_7 \sim C_{25}$ - アラルキルを表し、

R^{27} および R^{28} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、ハロゲン、シアノ、または $C_7 \sim C_{25}$ - アラルキルであるか、または R^{27} と R^{28} とが一緒に、酸素および / または硫黄を介して両方ともチエニル基に結合でき且つ両方とも 25 個までの炭素原子を有することができるアルキレンまたはアルケニレンを表し、

R^{59} は、水素、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； 随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル； または $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキルであり、

D'' は、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ または $-NR^{112''}$ であり、

E'' は、 $C_1 \sim C_8$ - チオアルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ - アルコキシ、 CN 、 $-NR^{112''}R^{113''}$ 、 $-CONR^{112''}R^{113''}$ またはハロゲンであり、

G'' は、 E'' または $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、且つ、

$R^{112''}$ および $R^{113''}$ は、互いに独立して H； $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{214} および R^{215} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 $-CN$ または $COOR^{216}$ であり、

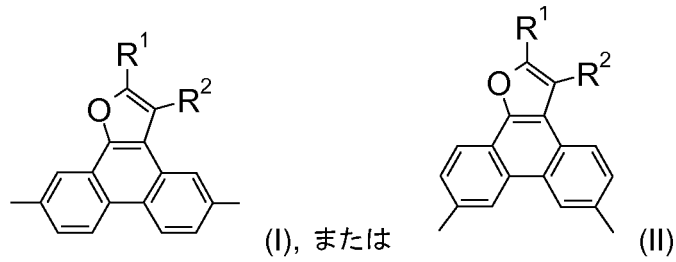
R^{216} は $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ - ハロアルキル、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリールまたは $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリールであり、

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は、互いに独立して、請求項 3 に定義された式 (XIa) 、 (XIb) 、 (XIc) 、 $(XI d)$ 、 $(XI e)$ 、 $(XI f)$ 、 $(XI g)$ 、 $(XI h)$ 、 $(XI i)$ 、 $(XI j)$ 、 $(XI k)$ 、 $(XI l)$ 、 $(XI m)$ 、 $(XI n)$ 、 $(XI o)$ 、 $(XI pa)$ 、 $(XI pb)$ 、 $(XI q)$ 、 $(XI r)$ 、 $(XI s)$ 、 $(XI t)$ 、 $(XI u)$ 、 $(XI v)$ 、 $(XI w)$ 、 $(XI x)$ 、 $(XI y)$ 、 $(XI z)$ 、 $(XI Ia)$ 、 $(XI Ib)$ 、 $(XI Ic)$ 、 $(XI Id)$ 、 $(XI Ie)$ 、 $(XI If)$ 、 $(XI Ig)$ 、 $(XI Ih)$ 、 $(XI Ii)$ 、 $(XI Ij)$ 、 $(XI Ik)$ 、 $(XI Il)$ 、例えば $(XI I Ia)$ 、 $(XI I Ib)$ 、 $(XI I Ic)$ 、 $(XI I Id)$ 、 $(XI I Ie)$ 、 $(XI I If)$ 、 $(XI I Ig)$ 、 $(XI I Ih)$ 、 $(XI I Ii)$ 、 $(XI I Ij)$ 、 $(XI I Ik)$ 、および $(XI I Il)$ ； または $(XI V)$ 、例えば $(XI Va)$ ； (XVa) 、 (XVb) 、 (XVc) 、 (XVd) 、 (XVe) 、 (XVf) 、 (XVg) 、 (XVh) 、 (XVi) 、 (XVj) 、 (XVk) 、 (XVl) 、 (XVm) 、 (XVn) 、 (XVo) 、 (XVp) 、 (XVq) 、 (XVr) 、 (XVs) 、例えば $(XVs a)$ 、 $(XVs b)$ 、および $(XVs c)$ ； (XVt) 、例えば $(XVt a)$ 、 $(XVt b)$ 、および $(XVu c)$ 、および (XVu) の基である]。

【請求項 8】

式 $A^1 - Y - A^3 - Y^{15} - A^2 (VII Ia)$ 、 $A^1 - Y - A^3 - Y^{15} - A^4 - Y^{16} - A^2 (VII Ib)$ 、または $A^1 - Y - A^3 - Y^{15} - A^4 - Y^{16} - A^5 - Y^{17} - A^2 (VII Ic)$ 、 $A^1 - A^3 - Y - A^4 - A^2 (IX a)$ 、 $A^1 - A^3 - Y - A^4 - Y^{15} - A^5 - A^2 (IX b)$ 、または $A^1 - A^3 - Y - A^4 - Y^{15} - A^5 - Y^{17} - A^5' - A^2 (IX c)$ の化合物であり、前記式中、 Y 、 Y^{15} 、 Y^{16} および Y^{17} は互いに独立して式

【化 2 6】

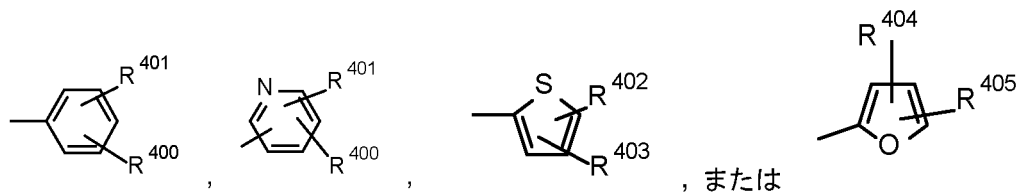


10

の基であり、前記式中、

R^1 および R^2 は、互いに独立して式

【化 2 7】



20

の基であり、前記式中、

R^{400} 、 R^{401} 、 R^{402} 、 R^{403} 、 R^{404} および R^{405} は、互いに独立して H、CN、F、 C_3F_3 、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、または -O- によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルであり、または、

R^1 および R^2 は、一緒に基

【化 2 8】



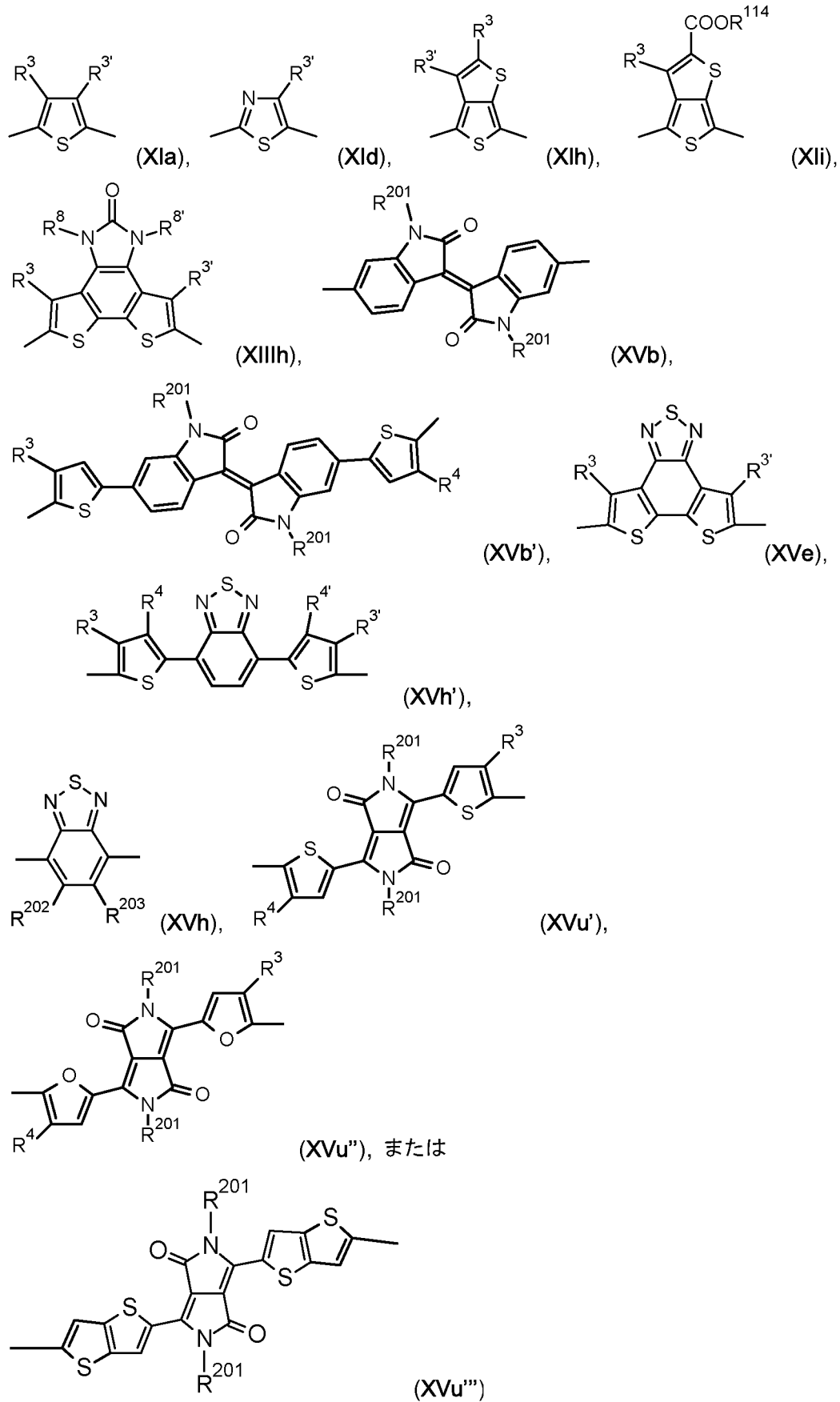
30

を形成し、

A^1 および A^2 は請求項 7 に定義されたとおりであり、

A^3 、 A^4 、 A^5 および $A^{5'}$ は互いに独立して、式

【化 2 9】



10

20

30

40

の基であり、前記式中、

R³、R^{3'}、R⁴およびR^{4'}は、互いに独立して水素またはC₁～C₂₅-アルキルであり

50

、
 R^8 および $R^{8'}$ は、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであり、
 R^{114} は、 $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基であり、
 R^{201} は、 $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基であり、且つ、
 R^{202} および R^{203} は、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルである、
 請求項 7 に記載の化合物。

【請求項 9】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のポリマー、および / または請求項 7 または 8 に記載の化合物を含む有機半導体の材料、層または構成成分。

【請求項 10】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のポリマー、請求項 7 または 8 に記載の化合物、および / または請求項 9 に記載の有機半導体の材料、層または構成成分を含む電子素子。

【請求項 11】

有機発光ダイオード、有機光起電素子、フォトダイオード、または有機電界効果トランジスタである、請求項 10 に記載の電子素子。

【請求項 12】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のポリマーおよび / または請求項 7 または 8 に記載の化合物の、有機溶剤中の溶液および / または分散液を、適した基板に施与し、且つ前記溶剤を除去すること、または、請求項 7 または 8 に記載の化合物を蒸着することを含む、電子素子の製造方法。

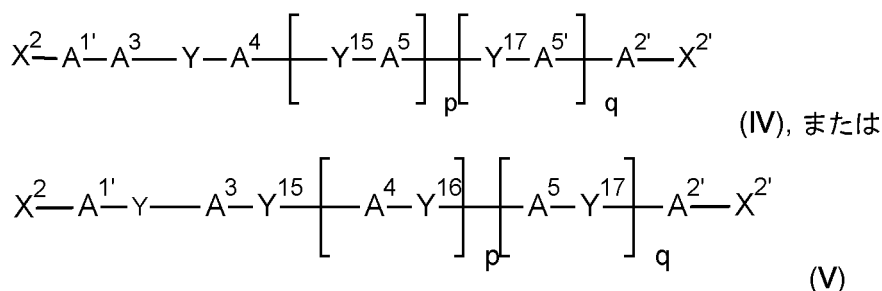
【請求項 13】

有機発光ダイオード、光起電素子、フォトダイオードまたは有機電界効果トランジスタ内での、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のポリマー、請求項 7 または 8 に記載の化合物、および / または請求項 9 に記載の有機半導体の材料、層または構成成分の使用。

【請求項 14】

以下の式の化合物

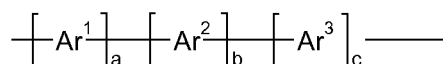
【化 30】



[式中、

$A^{1'}$ および $A^{2'}$ は互いに独立して、式

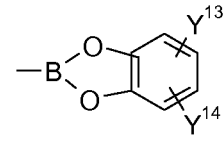
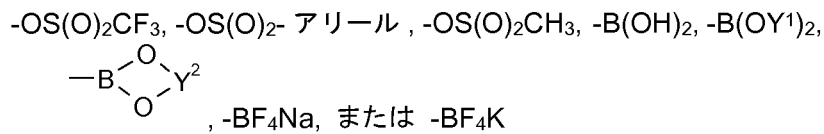
【化 31】



の基であり、前記式中、

X^2 および $X^{2'}$ は、互いに独立してハロゲン、 ZnX^{12} 、 $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ であり、前記 R^{207} 、 R^{208} および R^{209} は同一または異なり、且つ H または $C_1 \sim C_6$ -アルキルであり、ここで、2つの基が随意に共通の環を形成し、且つ、それらの基は随意に分枝または非分枝であり、且つ、 X^{12} はハロゲン原子、または

【化 3 2】



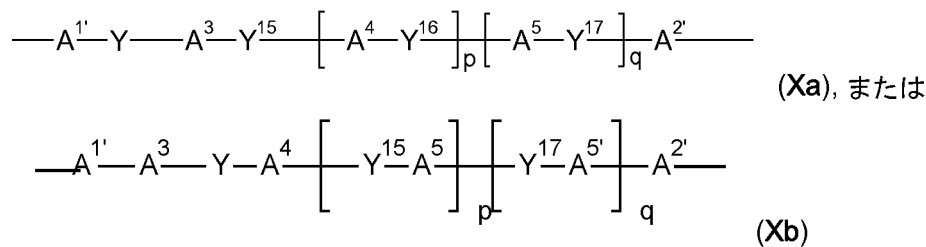
であり、前記式中、

Y¹はその都度独立して、C₁~C₁₀-アルキル基であり、且つY²はその都度独立してC₂~C₁₀-アルキレン基、例えば-CY³Y⁴-CY⁵Y⁶-または-CY⁷Y⁸-CY⁹Y¹⁰-CY¹¹Y¹²-であり、前記Y³、Y⁴、Y⁵、Y⁶、Y⁷、Y⁸、Y⁹、Y¹⁰、Y¹¹およびY¹²は、互いに独立して水素、またはC₁~C₁₀-アルキル基であり、且つY¹³およびY¹⁴は、互いに独立して水素、またはC₁~C₁₀-アルキル基であり、且つ、a、b、c、p、q、Ar¹、Ar²、Ar³、Y、Y¹⁵、Y¹⁶、Y¹⁷、A³、A⁴、A⁵およびA^{5'}は請求項7で定義されたとおりである】。

【請求項 1 5】

式

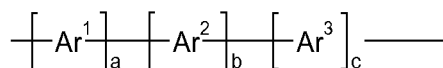
【化 3 3】



[式中、

A^{1'}およびA^{2'}は互いに独立して式

【化 3 4】



の基であり、

a、b、c、p、q、Ar¹、Ar²、Ar³、Y、Y¹⁵、Y¹⁶、Y¹⁷、A³、A⁴、A⁵およびA^{5'}は請求項7で定義されたとおりである】

の繰り返し単位を含むポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

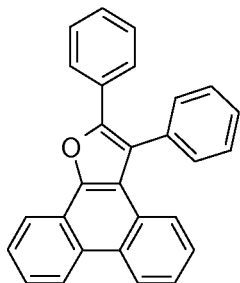
本発明は式(Ⅰ)または(Ⅱ)の繰り返し単位を含むポリマー、および式(ⅤⅠⅠⅠ)または(ⅠⅩ)の化合物[前記式中、Y、Y¹⁵、Y¹⁶およびY¹⁷は互いに独立して式(Ⅰ)または(Ⅱ)の基である]、および有機電子素子における、特に有機光起電素子(太陽電池)およびフォトダイオードにおける、またはダイオードおよび/または有機電界効果トランジスタを有する素子における、有機半導体としてのそれらの使用に関する。本発明によるポリマーおよび化合物は、有機溶剤中での優れた可溶性および優れた膜形成特性を有することができる。さらには、本発明によるポリマーおよび化合物を有機電界効果トランジスタ、有機光起電素子(太陽電池)およびフォトダイオード内で使用する場合、

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/オフ電流比および/または優れた安定性が観察できる。

【0002】

US5077142号は、1以上の有機層を挟むアノードおよびカソードを含むエレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機層が一般式 $(B)_m - (A)_n$ (B = 選択された環式炭化水素、縮合された多環式炭化水素、O含有複素環、N含有複素環、およびS含有複素環； A = ベンゼン、ビフェニル、メトキシベンゼンまたはナフタレン基； $m = 1 \sim 6$ の範囲の整数、且つ $n = 1 \sim 6$ の範囲の整数) によって表される化合物を含む、前記素子に関する。以下の化合物が明示的に開示されている：

【化1】



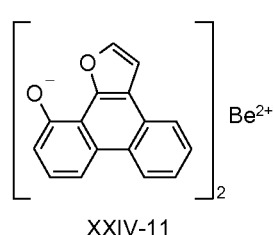
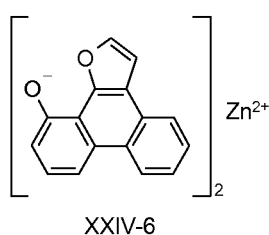
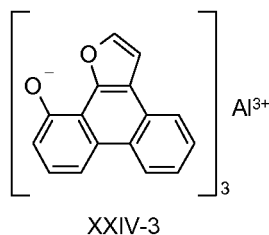
10

【0003】

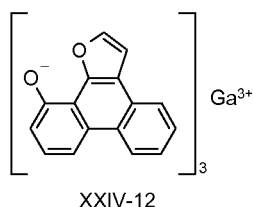
EP1067165号は、アノードとカソードとの間に配置された有機化合物の1以上の薄層で構成される発光層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、1以上の有機化合物薄層が、(例えば複素芳香環に含まれる)窒素アニオンおよび金属カチオンによって形成されるイオン性の配位結合と、窒素原子またはカルコゲンおよび金属の間に形成される配位結合との両方を有する有機金属錯体を含む、前記素子を記載している。有機金属錯体の金属カチオンは、Al、Ga、In、Tl、Be、Mg、Sr、Ba、Ca、Zn、Cd、Hg、PdまたはCuから選択できる。以下の金属錯体が明示的に開示されている：

20

【化2】



および



30

40

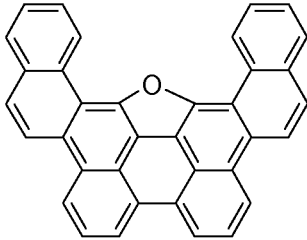
【0004】

US7183010号は、基板；前記基板上に配置されたアノードおよびカソード；アノードとカソードとの間に配置されたルミネッセンス層を含む有機発光素子が記載され、そこでは、ルミネッセンス層はホストおよび1種のドーパントを含み、前記ホストは、2つの成分の混合物を含む固体の有機材料を含み、その第一の成分は電子および/またはホールいずれかを輸送できる有機化合物であり、且つモノマー状態と凝集状態との両方を形成し、且つ第二の成分は第一のホスト成分との混合に際して連続的且つ本質的にビ

50

ンホールのない層を形成できる有機化合物である一方で、前記ドーパントは発光素子から光を生成できるように選択される。ジナフト[1', 2': 2, 3; 2'', 1'': 10, 11]ペリロ[1, 12]フラン(194-45-6; テトラベンゾ[1, 2: 5, 6: 7, 8: 11, 12]ペンタフェノ [13, 14-bcd]フラン(8C1, 9C1))が明示的に開示されている

【化3】

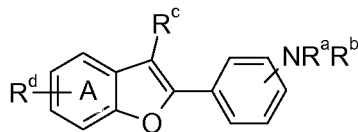


10

【0005】

US 6828044号は、ドーパントが以下の式によって表されるベンゾフランを含む素子を記載している

【化4】



20

【0006】

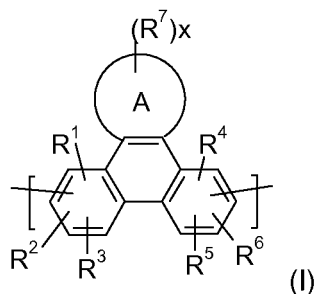
R^a および R^b は独立してアリールまたはヘテロアリール基を示し、それらに結合する窒素はフェニル環の3位または4位に位置し、 R^c は水素またはアルキル、アリールまたはヘテロアリール基を示し、且つ R^d は1つまたはそれより多くの水素またはアルキル、置換窒素、アリールまたはヘテロアリール基を示し、結合して環を形成し、環Aへと縮合することがある。

【0007】

30

WO 2006097419号は式

【化5】



(I)

40

[式中、

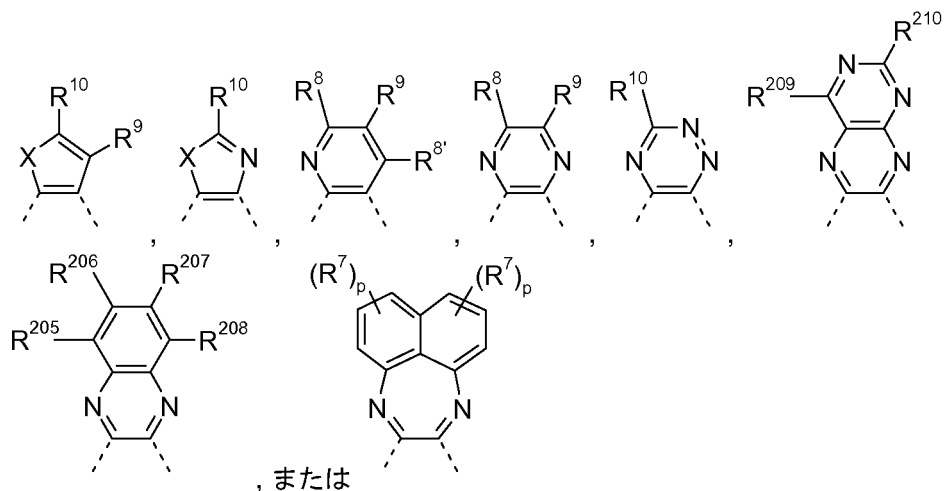
Aは5、6または7員の複素芳香環であり、窒素、酸素および硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子、特に1つの窒素原子を含有し、且つ窒素、置換窒素、酸素および硫黄から選択される少なくとも1つのさらなるヘテロ原子を含有する]

の繰り返し単位を含有し得るポリマーを記載している。

【0008】

Aの限定されない例は、

【化 6】



10

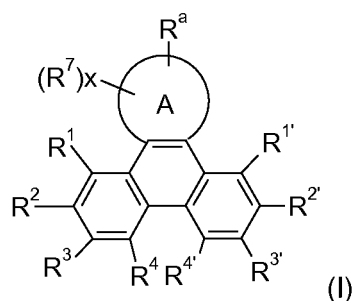
[式中、X は O、S または N - R¹⁷ であり、破線 - - - はベンゼン環への結合を示す]
である。

【 0 0 0 9 】

W O 2 0 0 7 / 0 9 0 7 7 3 号は、式

20

【化 7】



30

[式中、A は 5、6 または 7 員の複素芳香環であり、窒素、酸素および硫黄から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子、特に 1 つの窒素原子を含有し、且つ、窒素、置換窒素、酸素および硫黄から選択される少なくとも 1 つのさらなるヘテロ原子を含有し、R^a、R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'} および R^{4'} の少なくとも 1 つは基 R¹⁰ であり、前記 R¹⁰ は基 - (S p)_{x1} - [P G '] < であり、前記 S p はスペーサー単位であり、P G ' は重合性基から誘導された基であり、x 1 は 0 または 1 であり、且つ x は 0 または 1 ~ 4 の整数である]

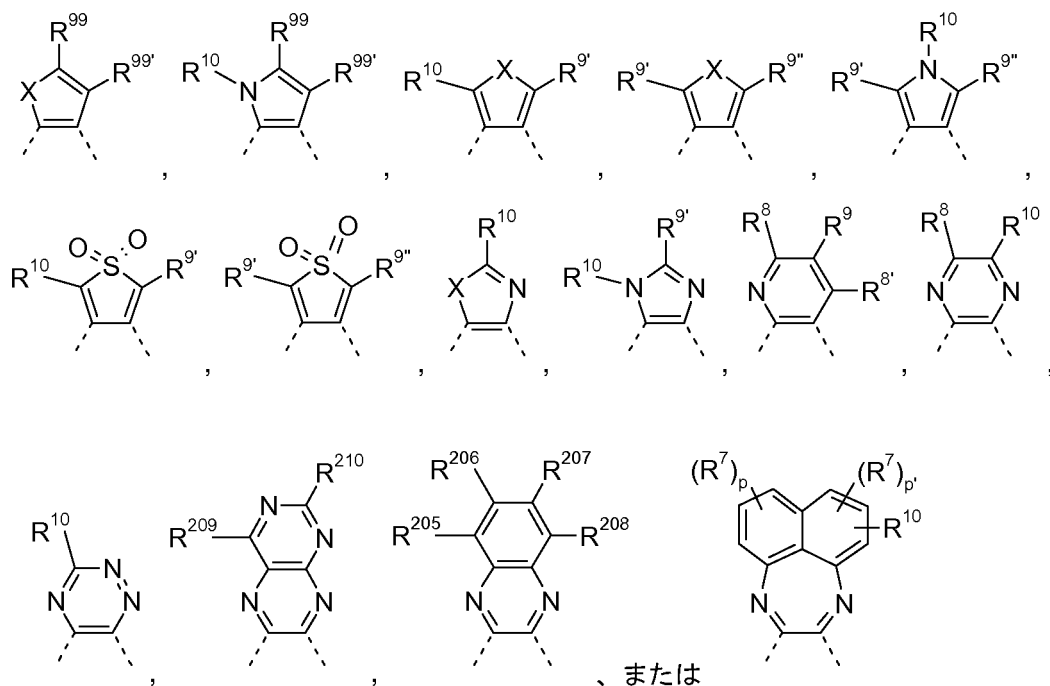
の繰り返し単位を含むポリマーに関する。

【 0 0 1 0 】

40

A の限定されない例は、

【化 8】



10

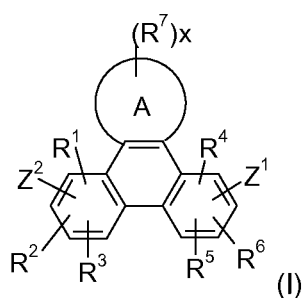
20

[式中、XはO、SまたはN - R¹⁷であり、破線 - - - はベンゼン環への結合を示す]
である。

【 0 0 1 1 】

WO 2 0 0 8 0 3 1 7 4 3 号は式

【化 9】



30

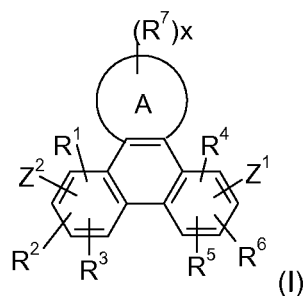
の化合物を、特にリン光性化合物のホストとして含むエレクトロルミネッセンス素子に関する。Aは5、6または7員の複素芳香環であり、窒素、酸素および硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子、特に1つの窒素原子を含有し、且つ窒素、置換窒素、酸素および硫黄から選択される少なくとも1つのさらなるヘテロ原子を含有する。

【 0 0 1 2 】

WO 2 0 0 8 / 1 1 9 6 6 6 号は、式

40

【化 1 0】



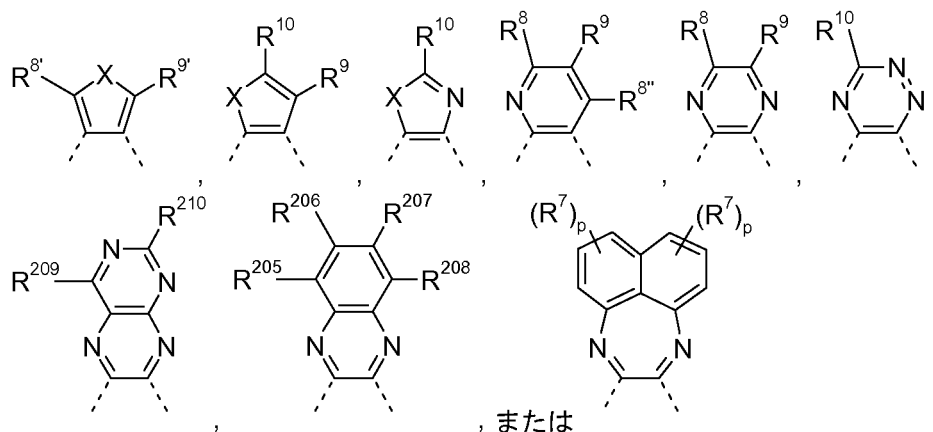
10

の化合物、それらの製造方法、および有機発光ダイオード（OLED）において特にリン光性化合物のためのホストとしてのそれらの使用を開示している。Aは5、6または7員の複素芳香環であり、窒素、酸素および硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子、特に1つの窒素原子を含有し、且つ窒素、置換窒素、酸素および硫黄から選択される少なくとも1つのさらなるヘテロ原子を含有する。

【0013】

Aの例は、

【化 1 1】



20

30

[式中、 R^7 は R^8 の意味を有し、 $R^{8'}$ は R^8 の意味を有し、XはO、S、N - R^{17} であり、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、 R^{210} 、 R^8 、 R^9 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 R^{10} および R^{17} は以下で定義されるとおりであり、pは0、1、2または3であり、破線 - - - はビフェニル単位への結合を示す]

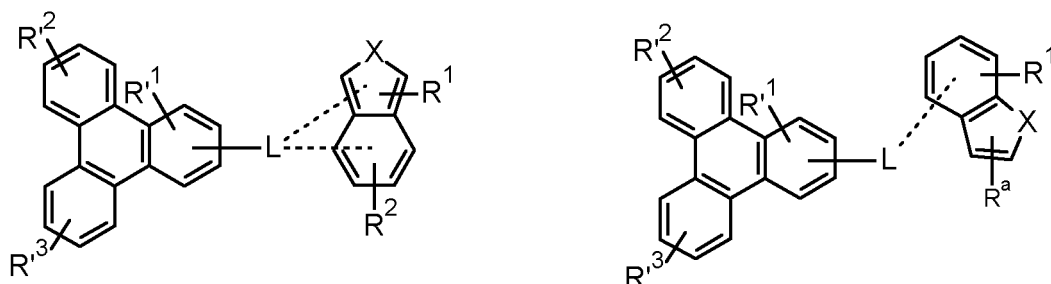
である。

【0014】

WO2011137157号は、トリフェニレンとベンゾフラン系との組み合わせを使用する有機発光ダイオードのためのリン光性材料を開示している。

【0015】

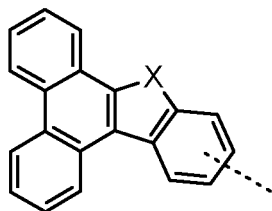
【化 1 2】



50

前記式中、 R^1 、 R^2 および R^a は独立して水素、重水素、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリールおよびヘテロアリールから選択される。 R^1 および R^2 の各々は、一置換基、二置換基、三置換基、四置換基を示すことができる。 R^1 および R^2 の少なくとも2つの置換基が結合して、縮合環を形成する。 R^a はベンゾ環を形成するために縮合できない一置換基または二置換基を示す。 X はO、SまたはSeである。ベンゾフランを一般式

【化13】



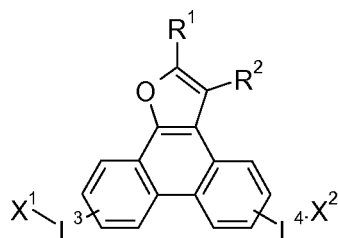
10

の化合物から選択できる。

【0016】

PCT/EP2011/067255号は、式

【化14】

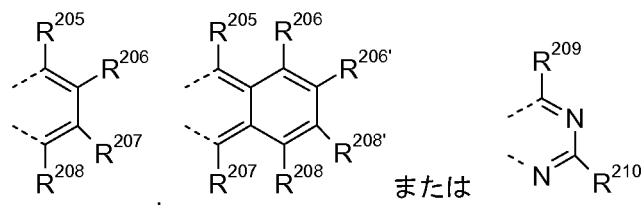


20

の化合物を、特にリン光性化合物のためのホストとして含む電子素子、特にエレクトロルミネッセンス素子に関し、前記式中、 R^1 および R^2 は互いに独立してH、F、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、Eによって置換された且つ/またはDによって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、Gによって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、Gによって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリールであるか、または、 R^1 および R^2 は一緒に、

30

【化15】



40

を形成し、前記式中、

$R^{206'}$ 、 $R^{208'}$ 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} および R^{210} は互いに独立してH、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、Eによって置換された且つ/またはDによって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、またはEによって置換された且つ/またはDによって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、Gによって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、Gによって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ -アルキニル、 $C_7 \sim C_{25}$ -アラルキル、Gによって置換された $C_7 \sim C_{25}$ -アラルキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

50

L^3 および L^4 は互いに独立して単結合または橋かけ単位BUであり、
 X^1 および X^2 は互いに独立して基- $NA^1A^{1'}$ である。

【0017】

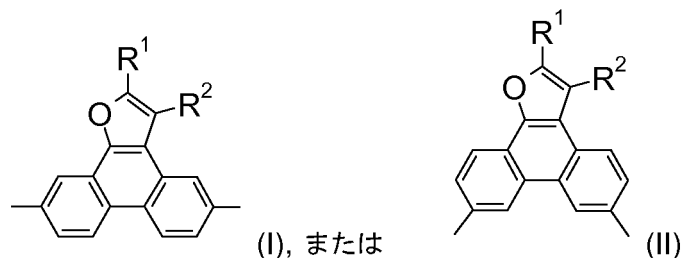
本発明の1つの課題は、有機電界効果トランジスタ、有機光起電素子（太陽電池）およびフォトダイオード内で使用される場合に、高いエネルギー変換効率、優れた電界効果移動度、良好なオン/オフ電流比、および/または優れた安定性を示すポリマーを提供することである。

【0018】

前記の課題は、式

【化16】

10



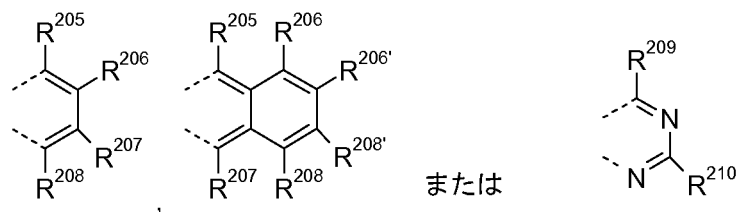
[式中、

20

R^1 および R^2 は、互いに独立してH、F、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 E' によって置換された且つ/または D' によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 G' によって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 G' によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリールであるか、または、

R^1 および R^2 は、一緒に基

【化17】



30

を形成し、前記式中、

R^{205} 、 R^{206} 、 $R^{206'}$ 、 R^{207} 、 R^{208} 、 $R^{208'}$ 、 R^{209} および R^{210} は、互いに独立してH、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 E' によって置換された且つ/または D' によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、または E' によって置換された且つ/または D' によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 G によって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 G' によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ -アルキニル、 $C_7 \sim C_{25}$ -アラールキル、 G' によって置換された $C_7 \sim C_{25}$ -アラールキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

40

D' は、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}-$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63}=CR^{64}-$ 、または $-C-C-$ であり、且つ、

E' は、 $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ 、 CF_3 またはハロゲンであり、

G' は、 E' 、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルであり、

R^{28} は、H； $C_6 \sim C_{18}$ -アリール； $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ -アル

50

コキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{63} および R^{64} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{65} および R^{66} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであるか、または

R^{65} および R^{66} は、一緒に 5 または 6 員環を形成し、

R^{67} は、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{68} は、H、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{69} は、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{70} および R^{71} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリールであり、且つ、

R^{72} は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリールである]

の繰り返し単位を含むポリマーによって解決される。

【0019】

有利には、本発明のポリマー、または、本発明のポリマーを含む有機半導体の材料、層または構成成分を、有機発光ダイオード (PLED、OLED)、有機光起電素子 (太陽電池) およびフォトダイオード内、または有機電界効果トランジスタ (OFEET) 内で使用できる。

【0020】

この発明のポリマーは、好ましくは、質量平均分子量 4000 ダルトン以上、特に 4,000 ~ 2,000,000 ダルトン、より好ましくは 10,000 ~ 1,000,000、最も好ましくは 10,000 ~ 100,000 ダルトンを有する。分子量は、ポリスチレン標準を使用した高温ゲル透過クロマトグラフィー (HT-GPC) によって測定される。この発明のポリマーは、好ましくは多分散性 1.01 ~ 1.0、より好ましくは 1.1 ~ 3.0、最も好ましくは 1.5 ~ 2.5 を有する。本発明のポリマーは好ましくは共役している。

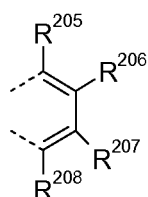
【0021】

本発明のオリゴマーは、好ましくは質量平均分子量 4000 ダルトン未満を有する。

【0022】

好ましい実施態様において、 R^1 および R^2 は一緒に基

【化18】



を形成する。 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} および R^{208} は好ましくは H である。

【0023】

10

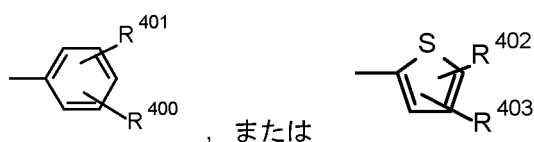
20

30

40

50

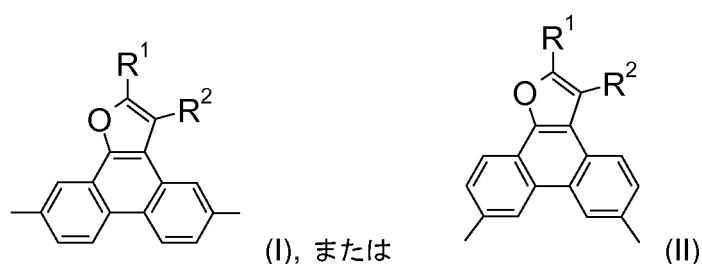
他の好ましい実施態様において、 R^1 および R^2 は式
【化 19】



[式中、 R^{400} 、 R^{401} 、 R^{402} および R^{403} は互いに独立してH、CN、F、 CF_3 、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ； $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル；または-O-によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルであり、 R^{400} 、 R^{401} 、 R^{402} および R^{403} は好ましくはHである] 10

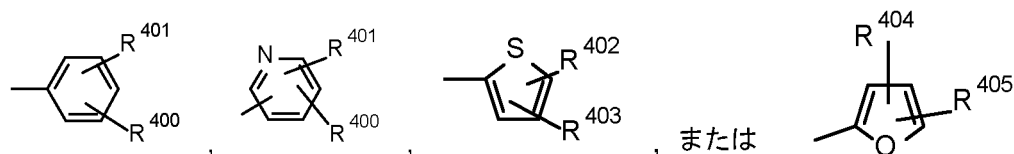
【0024】

好ましい実施態様において、本発明は、式
【化 20】



20

[式中、
 R^1 および R^2 は、互いに独立して式
【化 21】



30

[式中、 R^{400} 、 R^{401} 、 R^{402} 、 R^{403} 、 R^{404} および R^{405} は互いに独立してH、CN、F、 CF_3 、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ； $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル；または-O-によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルである]

の基であるか、または
 R^1 および R^2 は一緒に、基

【化 22】



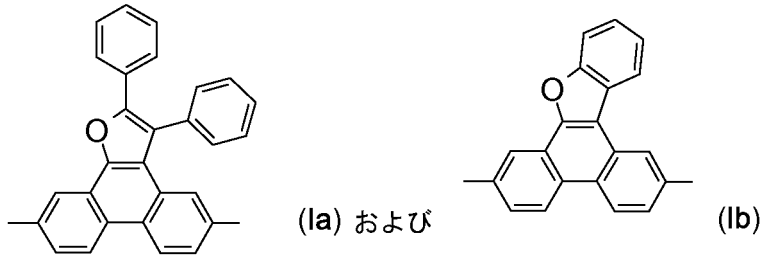
40

を形成する]
の繰り返し単位を含むポリマーに関する。

【0025】

式 I の繰り返し単位の中で、式

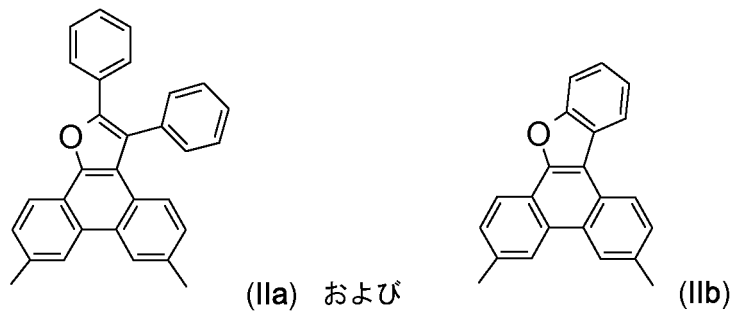
【化 2 3】



の繰り返し単位が好ましい。式 I I の繰り返し単位の中で、式

10

【化 2 4】



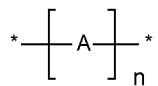
20

の繰り返し単位が好ましい。

【0 0 2 6】

前記ポリマーは、式

【化 2 5】



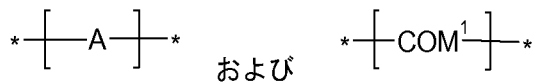
のホモポリマーであってよく、前記式中、A は式 (I) または (I I) の繰り返し単位である。n は通常、4 ~ 1 0 0 0、特に 4 ~ 2 0 0、非常に特に 5 ~ 1 5 0 の範囲内である。

30

【0 0 2 7】

選択的に、前記ポリマーは式

【化 2 6】

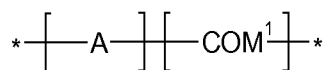


【0 0 2 8】

40

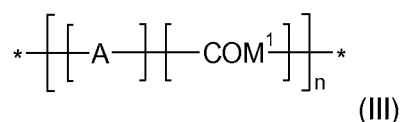
特に

【化 2 7】



の繰り返し単位を含むポリマー、非常に特に式

【化 2 8】



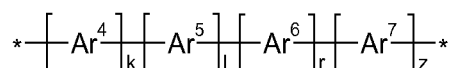
のコポリマーであってよく、前記式中、 n は通常、 $4 \sim 1000$ 、特に $4 \sim 200$ 、非常に特に $5 \sim 150$ の範囲内である。

【0029】

A は式(I)または(II)の繰り返し単位であり、且つ、 $-COM^1-$ は繰り返し単位

10

【化 2 9】



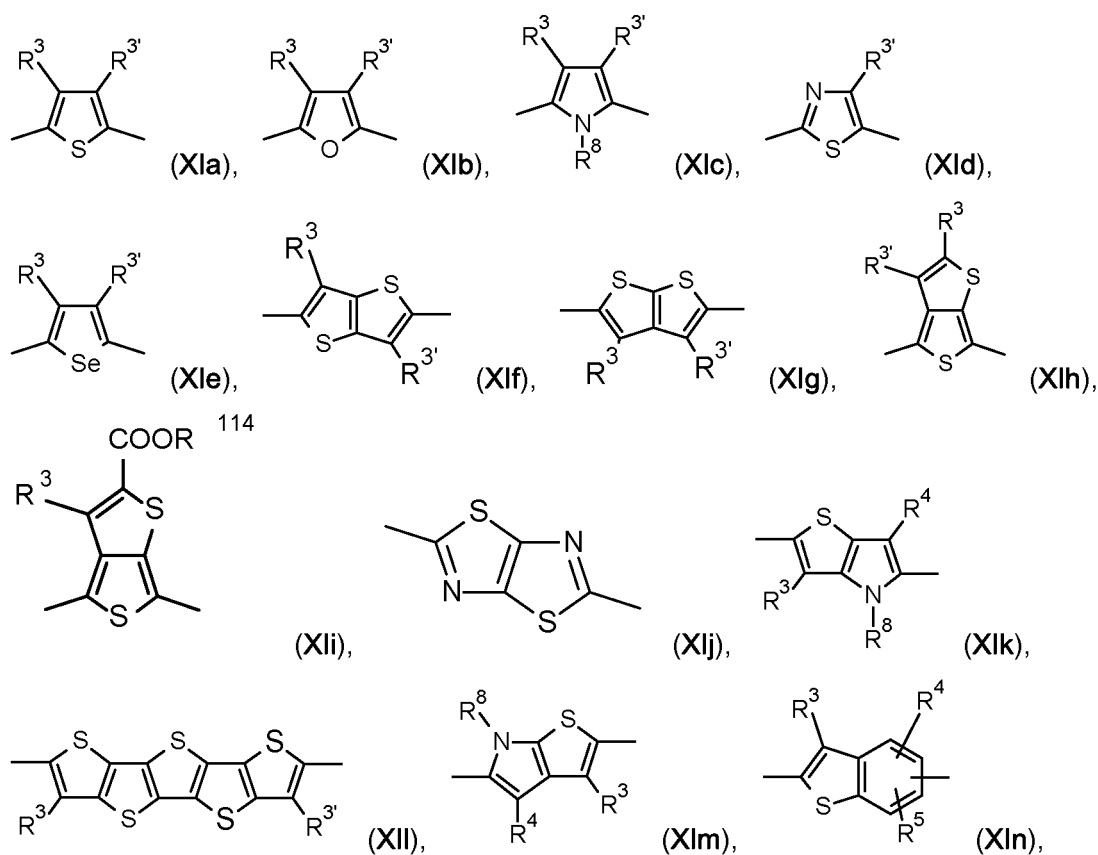
であり、前記式中、

k は0、1、2または3であり、 l は1、2または3であり、 r は0、1、2または3であり、 z は0、1、2または3であり、

Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は互いに独立して式

20

【化 30 - 1】

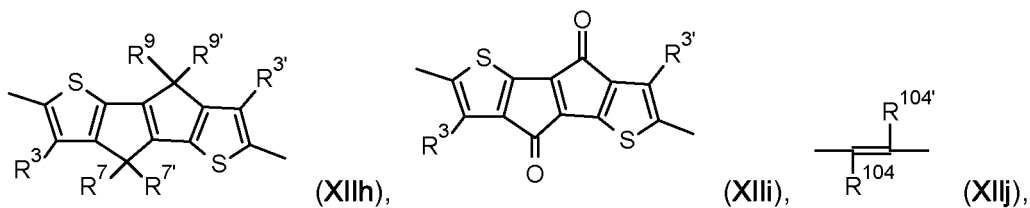
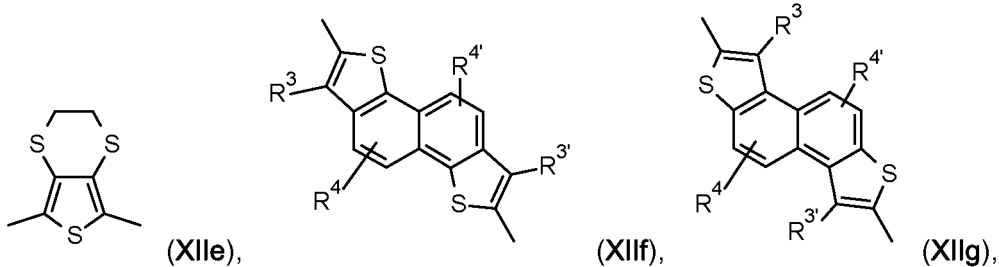
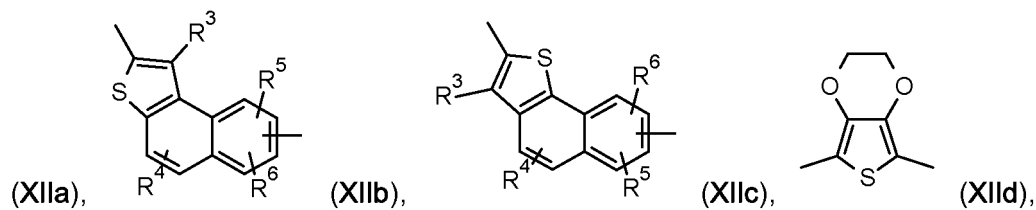
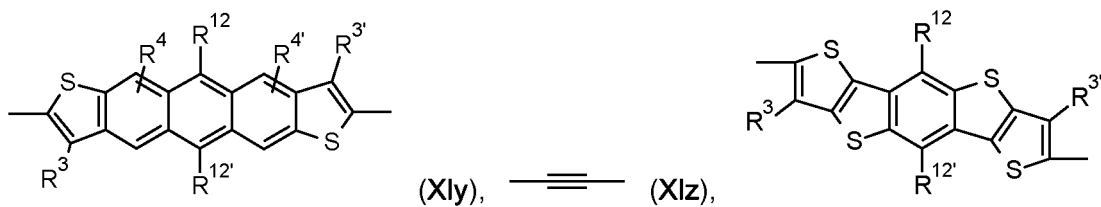
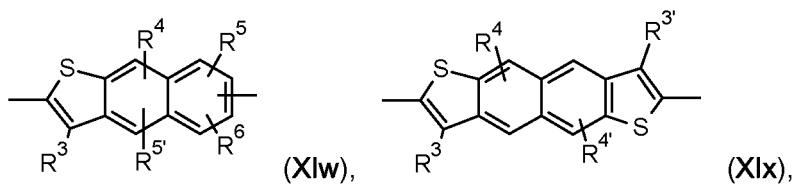
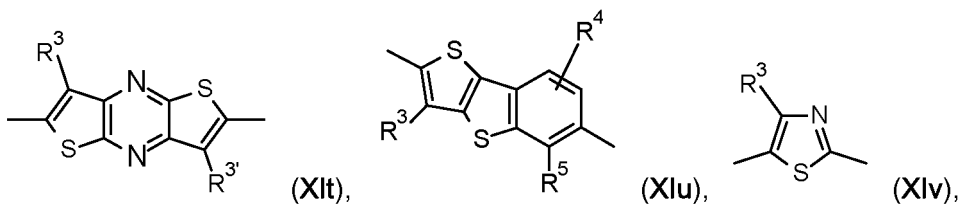
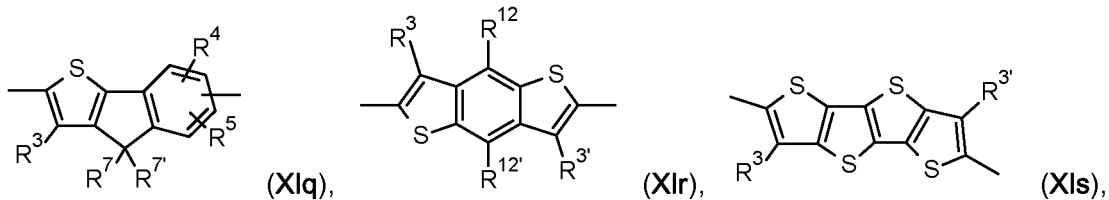
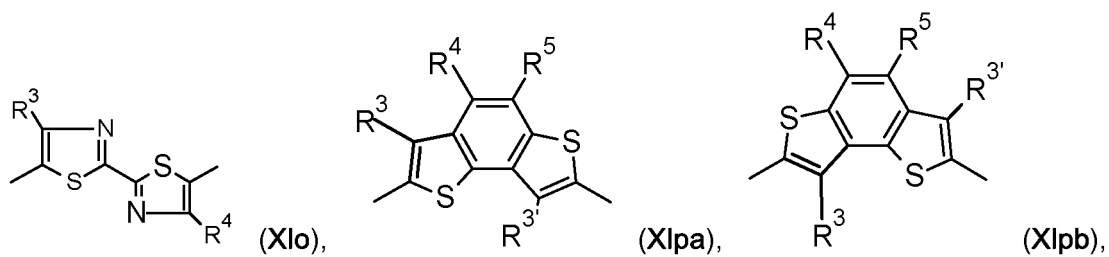


30

40

【0030】

【化 3 0 - 2】



【 0 0 3 1 】

10

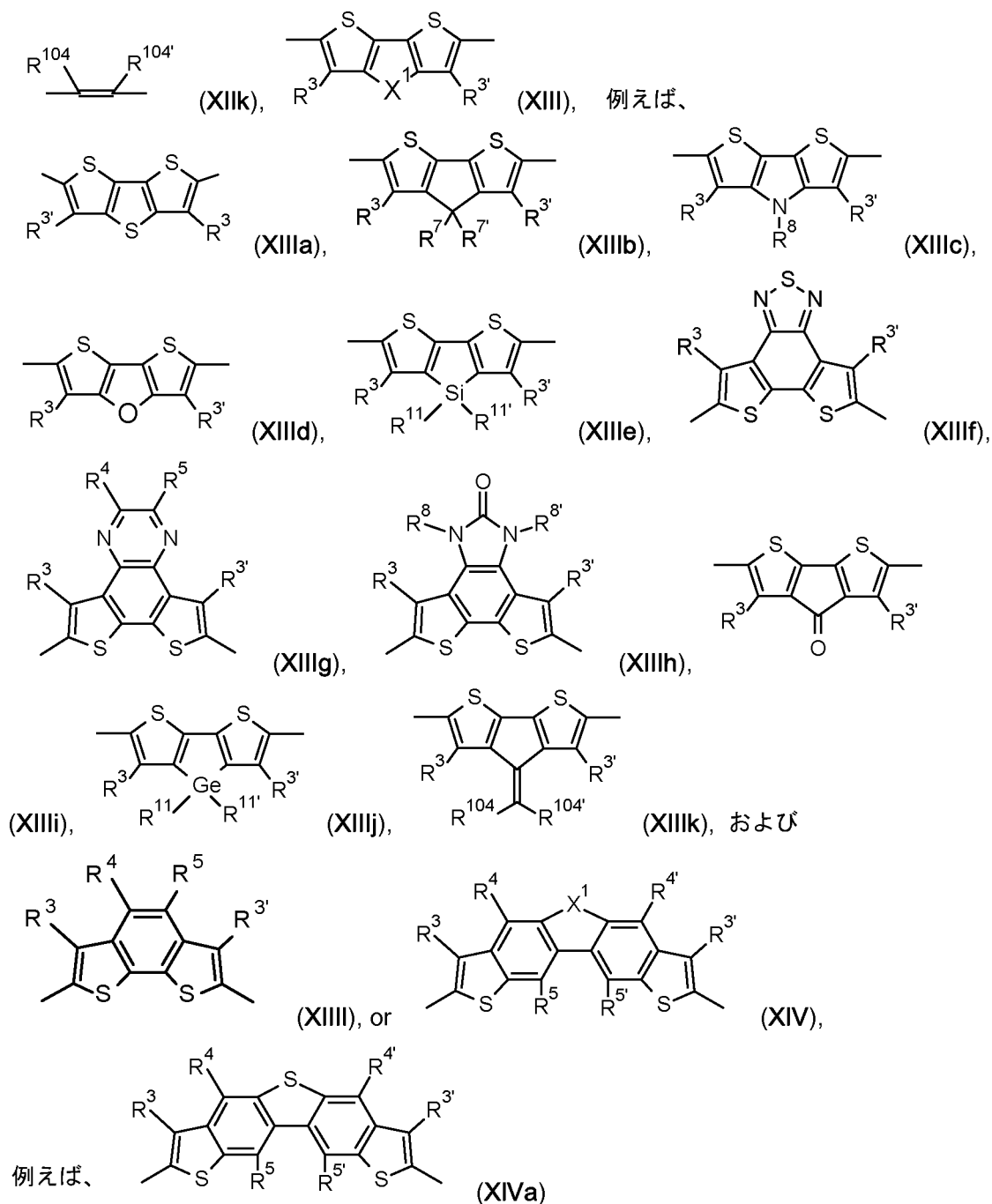
20

30

40

50

【化 3 0 - 3】



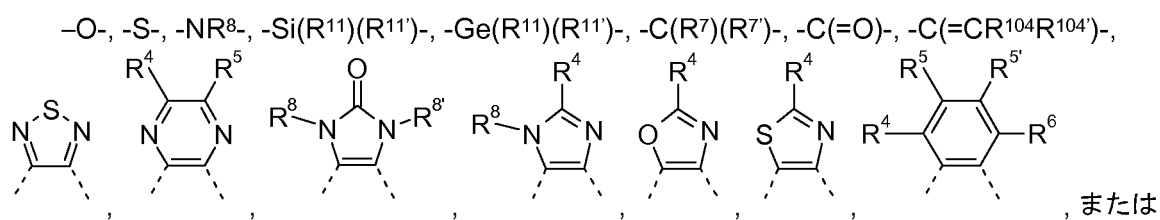
10

20

30

の基であり、前記式中、 X^1 は

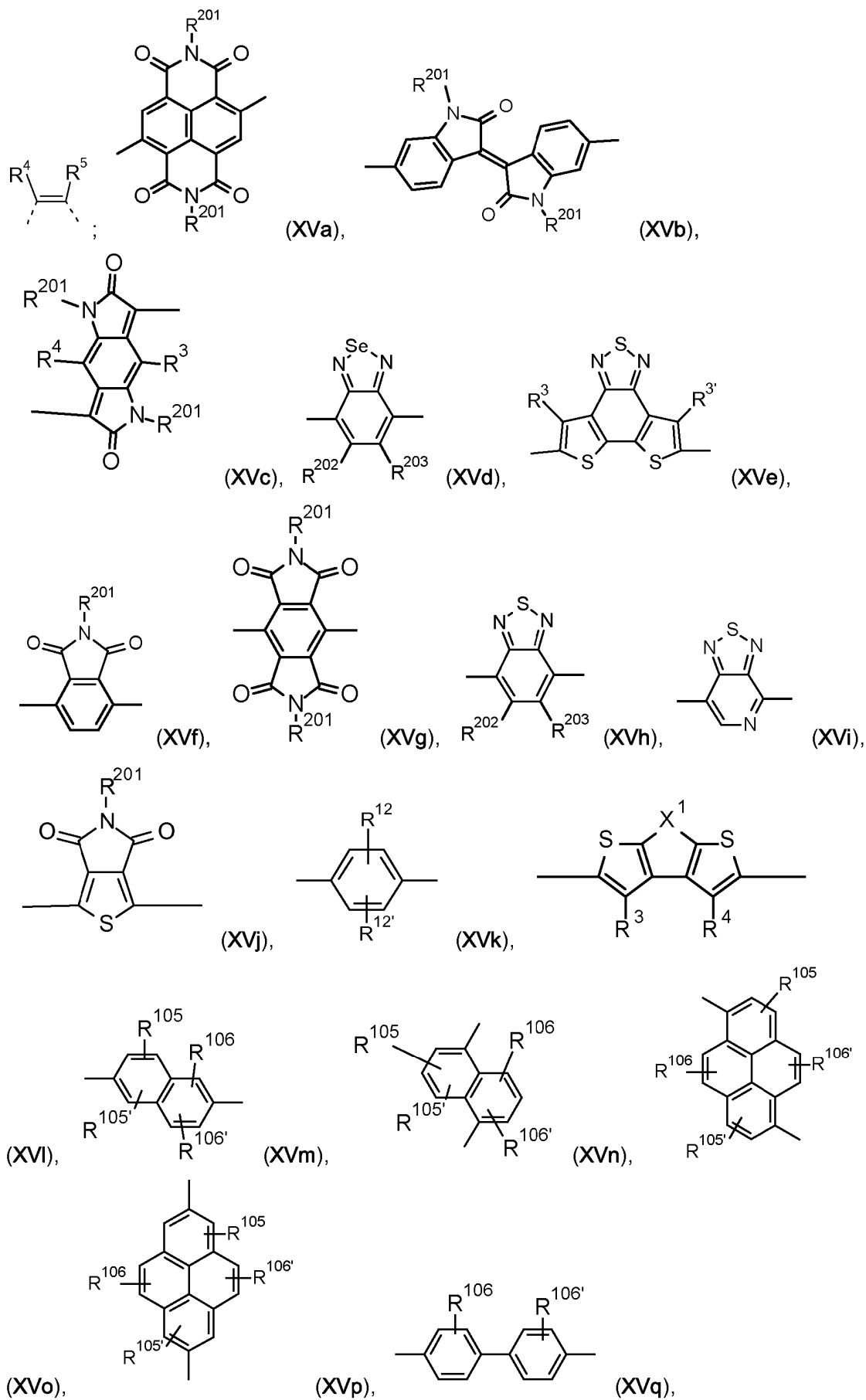
【化 3 1 - 1】



40

【 0 0 3 2】

【化 3 1 - 2】



10

20

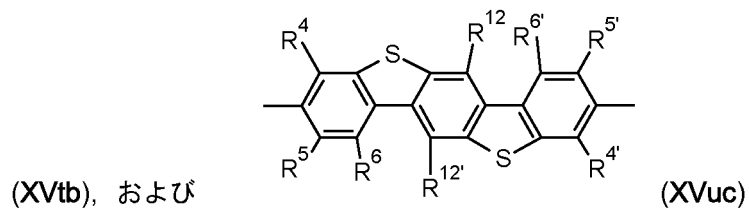
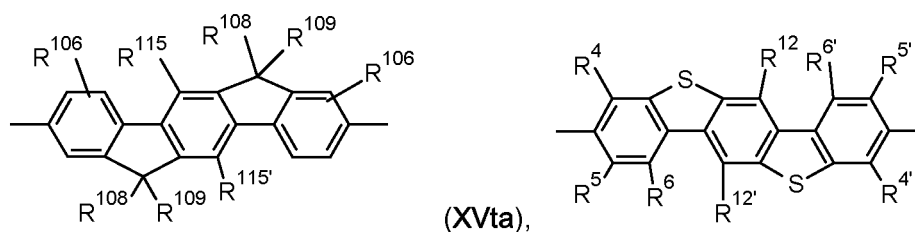
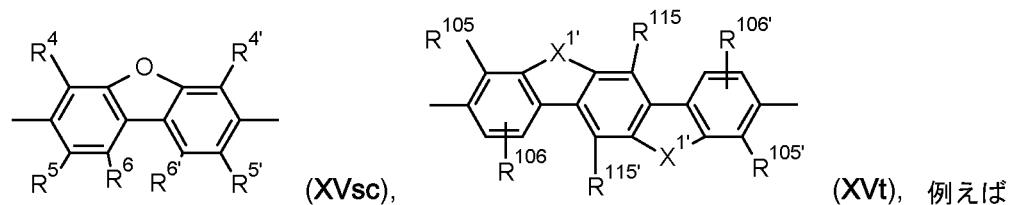
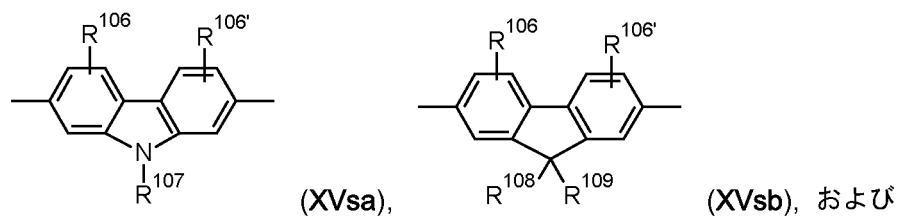
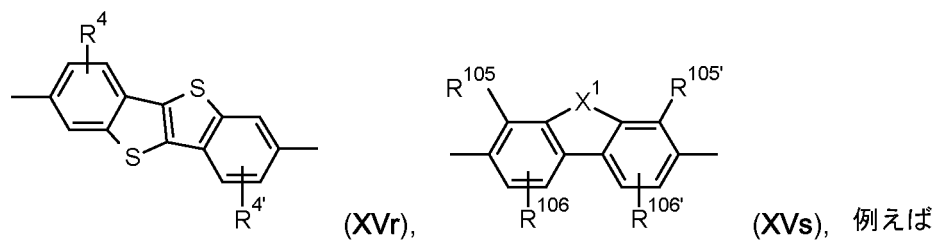
30

40

【 0 0 3 3 】

50

【化 3 1 - 3】

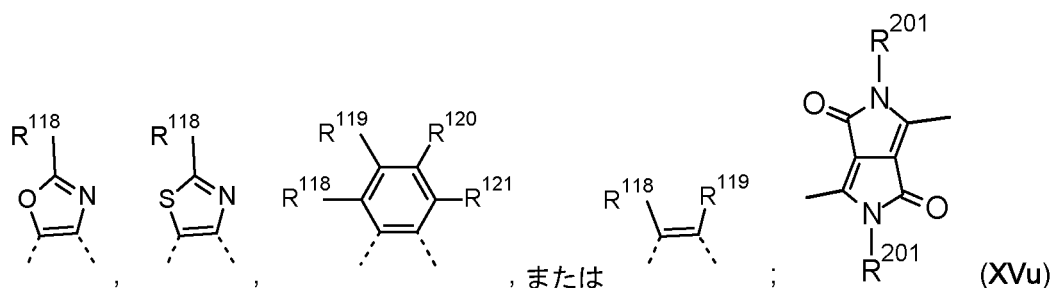
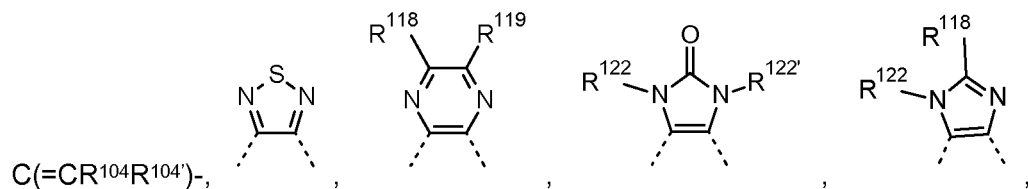


であり、前記式中、

$X^{1'}$ は、

【化 3 2】

S, O, NR¹⁰⁷-, -Si(R¹¹⁷)(R^{117'})-, -Ge(R¹¹⁷)(R^{117'})-, -C(R¹⁰⁸)(R¹⁰⁹)-, -C(=O)-, -



10

20

30

40

50

であり、

R^3 および $R^{3'}$ は互いに独立して、水素、ハロゲン、ハロゲン化された $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、シアノ、随意に1つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、 $C_7 \sim C_{25}$ -アリアルアルキルまたは $C_1 \sim C_{25}$ -アルコキシであり、

R^{104} および $R^{104'}$ は、互いに独立して、水素、シアノ、 $COOR^{103}$ 、 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基、または $C_6 \sim C_{24}$ -アリアルまたは $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリアルであり、

R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^6 および $R^{6'}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、ハロゲン化された $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、シアノ、随意に1つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、 $C_7 \sim C_{25}$ -アリアルアルキルまたは $C_1 \sim C_{25}$ -アルコキシであり、

10

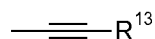
R^7 、 $R^{7'}$ 、 R^9 および $R^{9'}$ は、互いに独立して、水素、随意に1つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、または $C_7 \sim C_{25}$ -アリアルアルキルであり、

R^8 および $R^{8'}$ は、互いに独立して、水素、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリアル； $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリアル；または随意に1つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル；または $C_7 \sim C_{25}$ -アリアルアルキルであり、

R^{11} および $R^{11'}$ は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基、 $C_7 \sim C_{25}$ -アリアルアルキル、またはフェニル基であって1~3箇所 $C_1 \sim C_8$ -アルキルおよび/または $C_1 \sim C_8$ -アルコキシで置換されていることがあるものであり、

20

R^{12} および $R^{12'}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ、随意に1つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ -アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ -アリアルアルキル、または
【化33】



であり、前記 R^{13} は $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基またはトリ($C_1 \sim C_8$ -アルキル)シリル基であり、または、

30

R^{104} および $R^{104'}$ は互いに独立して水素、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、随意にGによって置換されていてよい $C_6 \sim C_{10}$ -アリアル、またはGによって随意に置換されていてよい $C_2 \sim C_8$ -ヘテロアリアルであり、

R^{105} 、 $R^{105'}$ 、 R^{106} および $R^{106'}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ、随意に1つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、 $C_7 \sim C_{25}$ -アリアルアルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシであり、

R^{107} は、水素、 $C_7 \sim C_{25}$ -アリアルアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリアル； $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリアル； $C_1 \sim C_{18}$ -ペルフルオロアルキル； $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであって、-O-または-S-によって中断されていてよいもの、または- $COOR^{103}$ であり、

40

R^{108} および R^{109} は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、Eによって置換された且つ/またはDによって中断された $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、 $C_7 \sim C_{25}$ -アリアルアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリアル、Gによって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリアル、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリアル、Gによって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリアル、 $C_2 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ -アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、Eによって置換された且つ/またはDによって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、または $C_7 \sim C_{25}$ -アラルキルであるか、または

R^{108} および R^{109} は、一緒に式 $=CR^{110}R^{111}$ の基を形成し、前記式中、

R^{110} および R^{111} は、互いに独立してH、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、Eによって置換された且つ/またはDによって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリアル、Gに

50

よって置換された $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、G によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリールであり、または

R^{108} および R^{109} は、一緒に、5 または 6 員環を形成し、それは随意に $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、E によって置換された且つ / または D によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、G によって置換された $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、G によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ - アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ - アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、E によって置換された且つ / または D によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ - アラルキルによって置換されていることがあり、

D は、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ または $-NR^{112'}$ - であり、

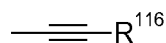
E は、 $C_1 \sim C_8$ - チオアルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ - アルコキシ、 CN 、 $-NR^{112'}R^{113'}$ 、 $-CONR^{112'}R^{113'}$ またはハロゲンであり、

G は E、または $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、且つ、

$R^{112'}$ および $R^{113'}$ は、互いに独立して H； $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル；または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{115} および $R^{115'}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ、随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキル、または

【化 3 4】



であり、前記 R^{116} は $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基またはトリ ($C_1 \sim C_8$ - アルキル) シリル基であり、

R^{117} および $R^{117'}$ は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル基、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキル、またはフェニル基であって 1 ~ 3 箇所 $C_1 \sim C_8$ - アルキルおよび / または $C_1 \sim C_8$ - アルコキシで置換されていることがあるものであり、

R^{118} 、 R^{119} 、 R^{120} および R^{121} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、ハロゲン化された $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、シアノ、随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキルまたは $C_1 \sim C_{25}$ - アルコキシであり、

R^{122} および $R^{122'}$ は、互いに独立して、水素、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール；または随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル；または $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキルであり、

R^{201} は、水素、 $C_1 \sim C_{100}$ - アルキル基、 $-COOR^{103}$ ；1 つまたはそれより多くのハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、 $-CN$ または $C_6 \sim C_{18}$ - アリール基で置換され且つ / または $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または $-S-$ によって中断された $C_1 \sim C_{100}$ - アルキル基； $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキル基、カルバモイル基、1 ~ 3 箇所、 $C_1 \sim C_{100}$ - アルキルおよび / または $C_1 \sim C_{100}$ - アルコキシによって置換されていてよい $C_5 \sim C_{12}$ - シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール基、特にフェニルまたは 1 - ナフチルもしくは 2 - ナフチルであって 1 ~ 3 箇所、 $C_1 \sim C_{100}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{100}$ - チオアルコキシ、および / または $C_1 \sim C_{100}$ - アルコキシで置換されていてよいもの、およびペンタフルオロフェニルから選択され、

R^{103} および R^{114} は、互いに独立して、随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキルであり、

R^{202} および R^{203} は、同一または異なっていてよく、且つ、H、F、 $-CN$ 、随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{100}$ - アルキル；および $C_1 \sim C_{100}$ - アルコキシから選択される。

【 0 0 3 4 】

上述の繰り返し単位 COM^1 は公知であり、且つ、公知の手順に従って調製できる。DPP 繰り返し単位およびそれらの合成に関しては、例えば US 6 4 5 1 4 5 9 号 B 1、WO 0 5 / 0 4 9 6 9 5 号、WO 2 0 0 8 / 0 0 0 6 6 4 号、EP 2 0 3 4 5 3 7 号 A 2、EP 2 0 7 5 2 7 4 号 A 1、WO 2 0 1 0 / 0 4 9 3 2 1 号、WO 2 0 1 0 / 0 4 9 3 2 3 号、WO 2 0 1 0 / 1 0 8 8 7 3 号、WO 2 0 1 0 / 1 1 5 7 6 7 号、WO 2 0 1 0 / 1 3 6 3 5 3 号、WO 2 0 1 0 / 1 3 6 3 5 2 号および PCT / EP 2 0 1 1 / 0 5 7 8 7 8 号が参照される。

【 0 0 3 5 】

R^3 、 $\text{R}^{3'}$ 、 R^4 および $\text{R}^{4'}$ は、好ましくは水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ - アルキルである。

10

【 0 0 3 6 】

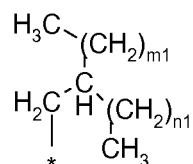
R^{201} は好ましくは、直鎖または分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{36}$ - アルキル基、例えばメチル、エチル、*n* - プロピル、イソプロピル、*n* - ブチル、*sec* - ブチル、イソブチル、*tert* - ブチル、*n* - ペンチル、2 - ペンチル、3 - ペンチル、2, 2 - ジメチルプロピル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルペンチル、*n* - ヘキシル、1 - メチルヘキシル、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチルヘキシル、*n* - ヘプチル、イソヘプチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル、1 - 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および 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、ドコシルまたはテトラコシルである。

20

【 0 0 3 7 】

有利には、基 R^{201} は、式

【 化 3 5 】



30

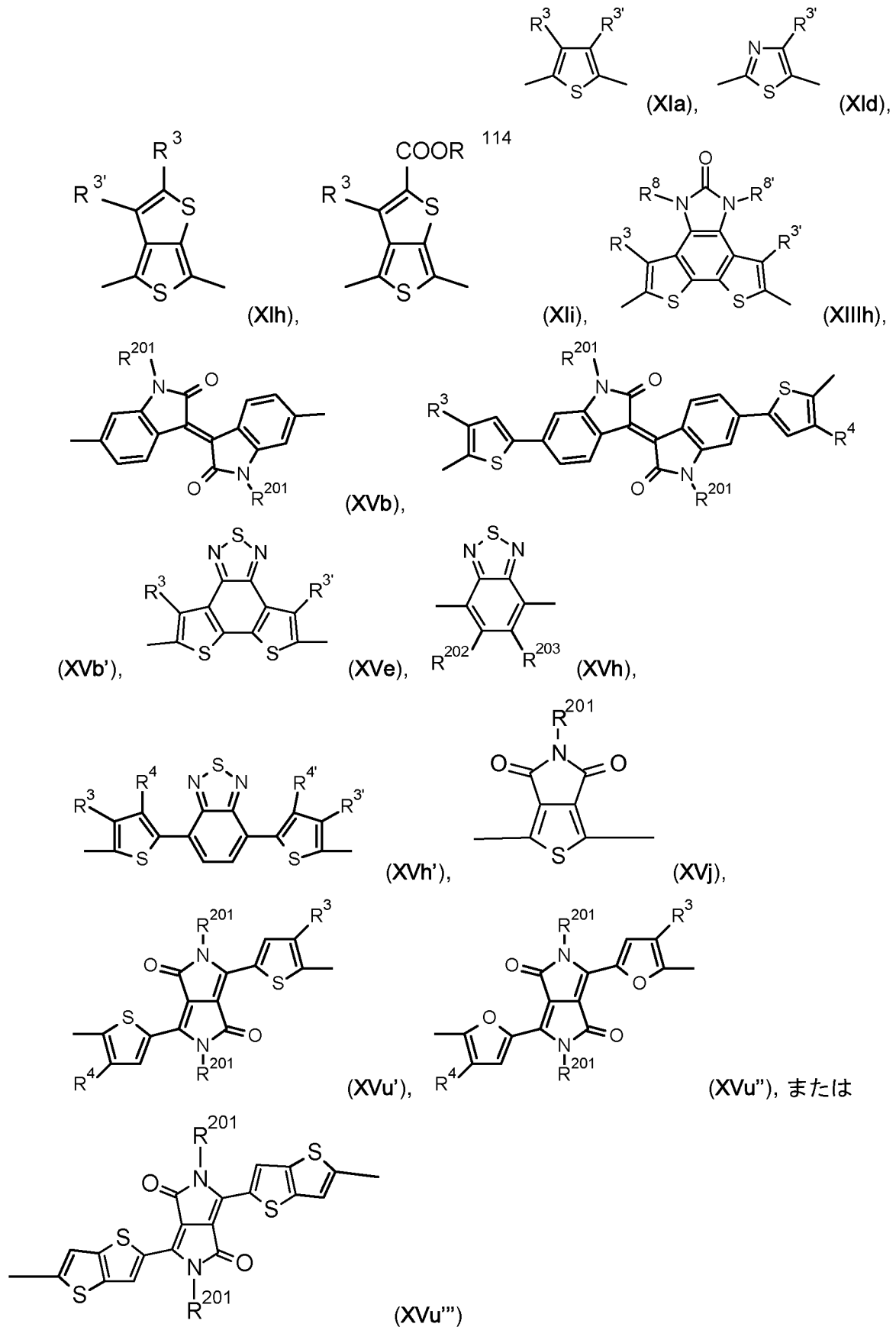
[式中、 $m1 = n1 + 2$ であり、且つ、 $m1 + n1 \geq 24$ である]

によって表すことができる。キラル側鎖は、ホモキラルかラセミかのいずれかであってよく、そのことが化合物の形態に影響することがある。

【 0 0 3 8 】

- COM^1 は好ましくは以下の式の繰り返し単位である：

【化 3 6】



[式中、

R³、R^{3'}、R⁴およびR^{4'}は、互いに独立して水素またはC₁～C₂₅-アルキルであり

、
 R^8 および $R^{8'}$ は、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであり、
 R^{114} は、 $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基であり、
 R^{201} は、 $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基であり、且つ、
 R^{202} および R^{203} は、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルである]。

【0039】

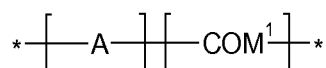
特に好ましい実施態様において、 COM^1 は、式 (XVb) 、 (XVb') 、 (XVe) 、 (XVh) 、 (XVh') 、 (XVu') 、 (XVu'') および (XVu''') 、特に (XVb) 、 (XVb') 、 (XVu') 、 (XVu'') および (XVu''') の繰り返し単位から選択される。

10

【0040】

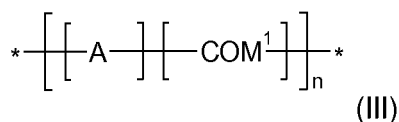
本発明の好ましい実施態様において、ポリマーは、式

【化37】



の繰り返し単位を含むコポリマー、特に、式

【化38】

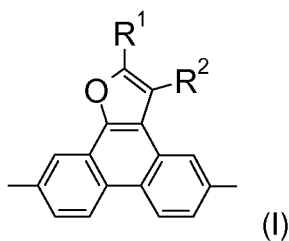


20

のコポリマーであり、前記式中、 A および COM^1 は上記に定義されたとおりであり、 n は分子量4,000~2,000,000ダルトン、より好ましくは10,000~1,000,000、最も好ましくは10,000~100,000ダルトンをもたらす数である。 n は通常、4~1000、特に4~200、非常に特定には5~150の範囲内である。式IIIによって表されるポリマー構造は、例えばSuzuki重合法を介して得られるポリマー生成物の理想的な代表物である。式

30

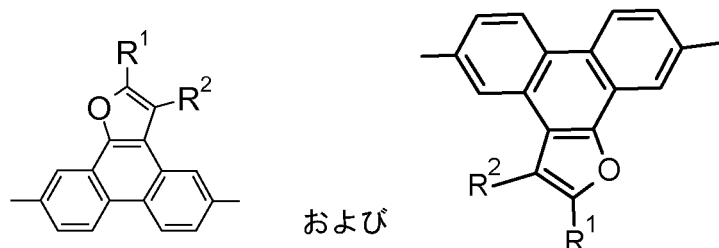
【化39】



の繰り返し単位を、ポリマー鎖中に2つの方法：

40

【化40】



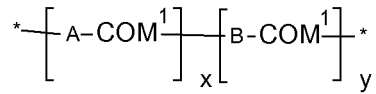
で組み込むことができる。両方の可能性が式(I I I)に含まれるものとする。

50

【 0 0 4 1 】

本発明のポリマーは、2つより多くの異なる繰り返し単位、例えば、互いに異なるA、COM¹およびBの繰り返し単位を含むことができる。前記の実施態様において、ポリマーは、式

【化 4 1】



の繰り返し単位を含むコポリマーであり、前記式中、 $x = 0.995 \sim 0.005$ 、 $y = 0.005 \sim 0.995$ 、特に $x = 0.2 \sim 0.8$ 、 $y = 0.8 \sim 0.2$ 、および $x + y = 1$ である。BはCOM¹の意味を有するが、ただし、BはCOM¹とは異なる。AおよびCOM¹は上記に定義されたとおりである。

【 0 0 4 2 】

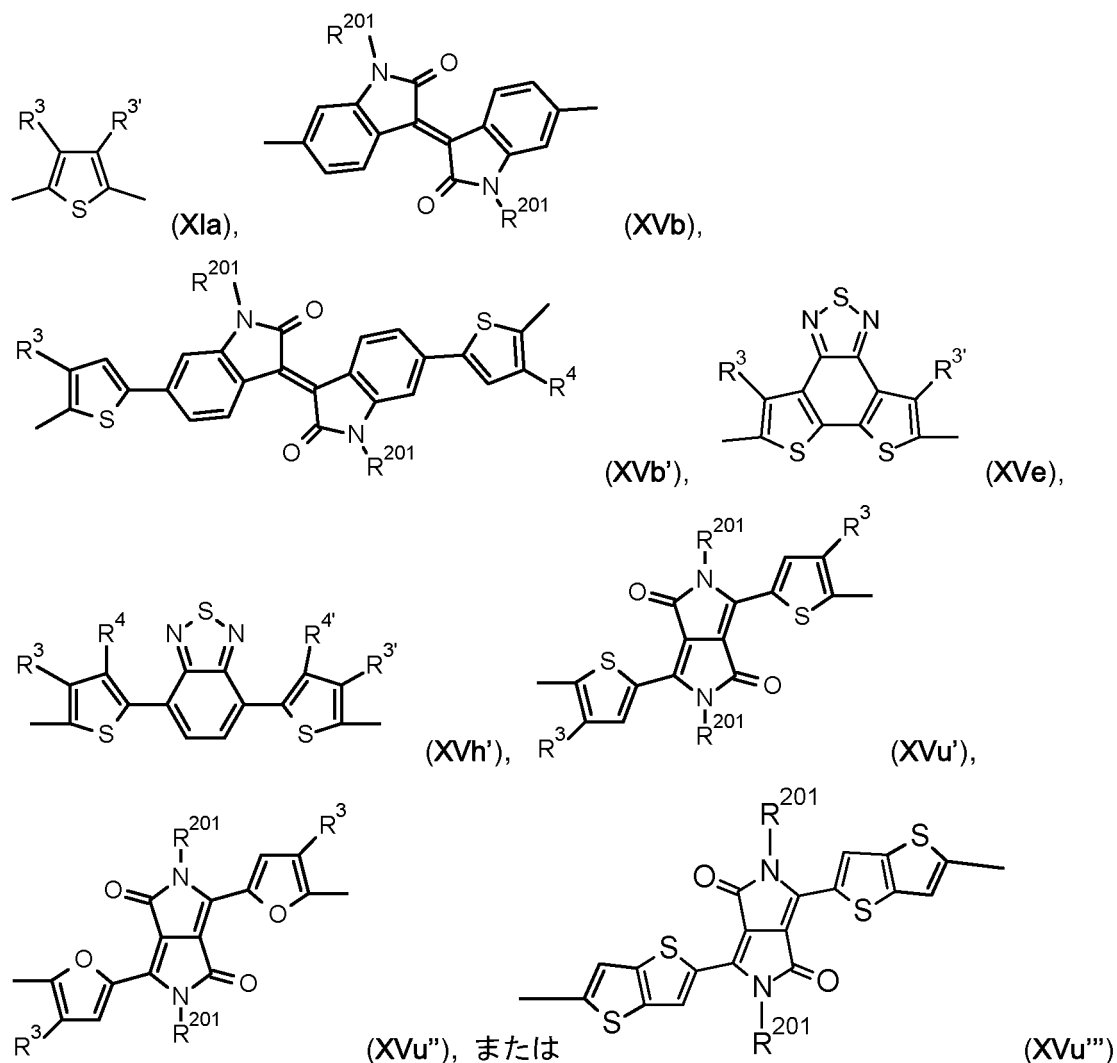
本発明の他の好ましい実施態様において、Aは上記で定義された式(I a)、(I b)、(I I a)または(I I b)の繰り返し単位であり、且つ、

【化 4 2】



は、式

【化 4 3】



10

20

30

の基であり、前記式中、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 および $R^{4'}$ は、互いに独立して水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであり、

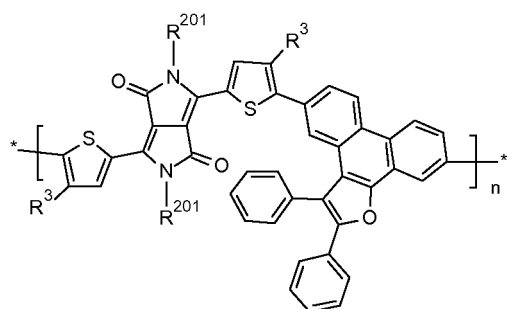
R^8 および $R^{8'}$ は、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであり、且つ

R^{201} は、 $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基である。式(I a)および(I b)の繰り返し単位は、式(II a)および(II b)の繰り返し単位よりも好ましい。

【0043】

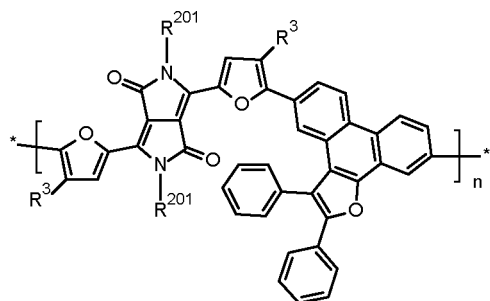
式IまたはIIのポリマーの中で、以下のポリマーが好ましい：

【化 4 4 - 1】

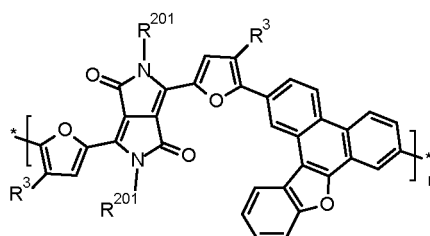


(la1),

10

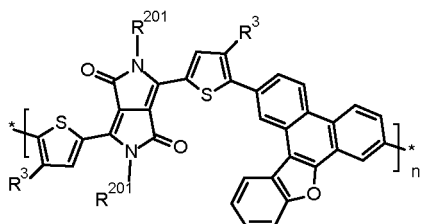


(la2),

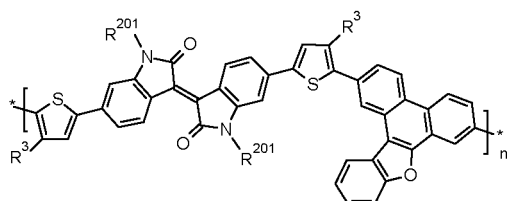


(la3),

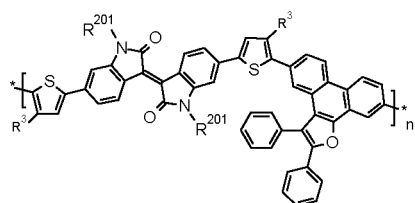
20



(la4),

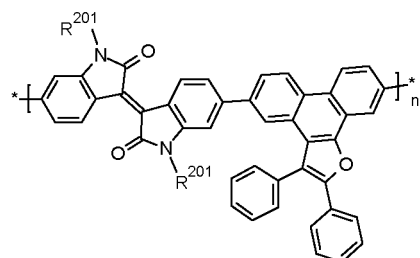


(1a5),

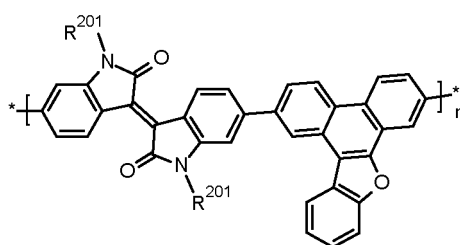


(1a6),

30

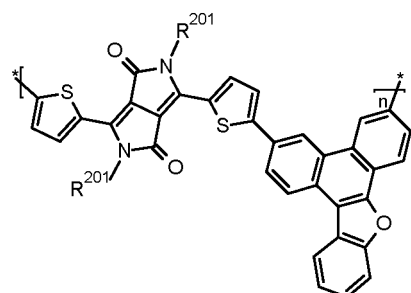


(la7),

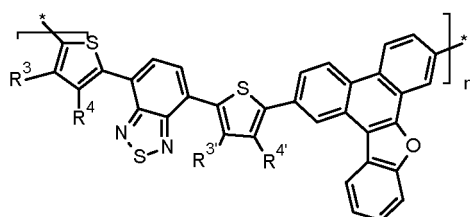


(1a8),

40



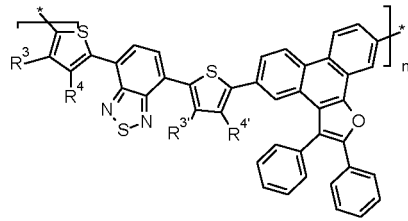
(1a9),



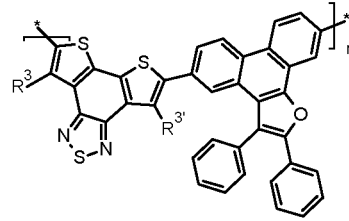
(la10),

【 0 0 4 4 】

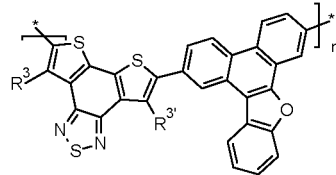
【化 4 4 - 2】



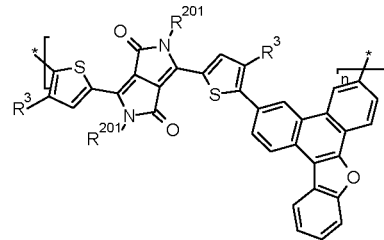
(la11),



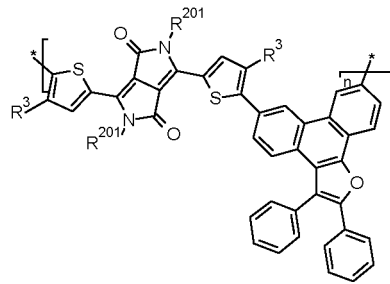
(la12),



(la13),



(lb1), および



(lb2)

10

20

前記式中、

n は、4 ~ 1000、特に4 ~ 200、非常に特に5 ~ 150であり、

R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 および $R^{4'}$ は、互いに独立して水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであり、
、且つ

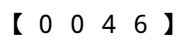
R^{201} は、 $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基である。

【0045】

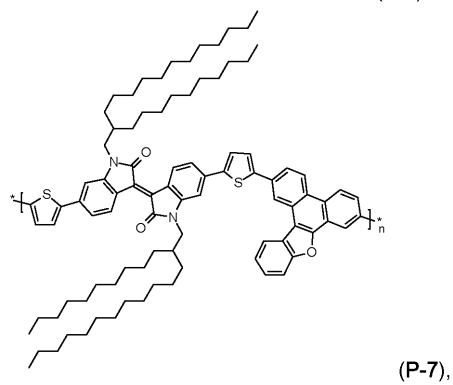
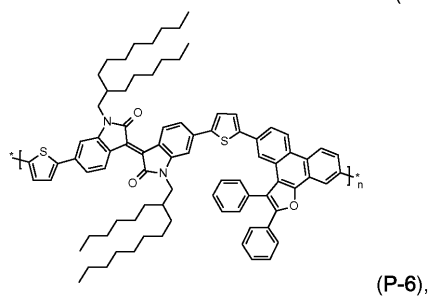
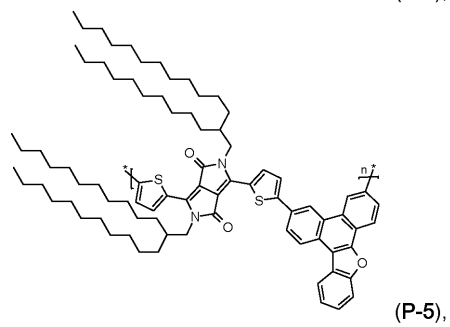
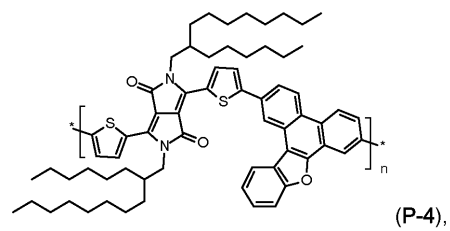
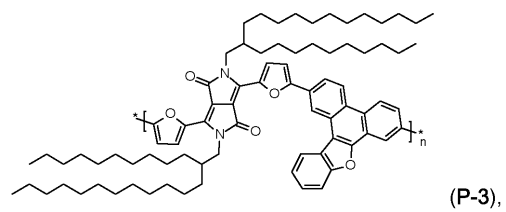
特に好ましいポリマーの例を以下に示す：

30

10



【化 4 5 - 2】



【 0 0 4 7 】

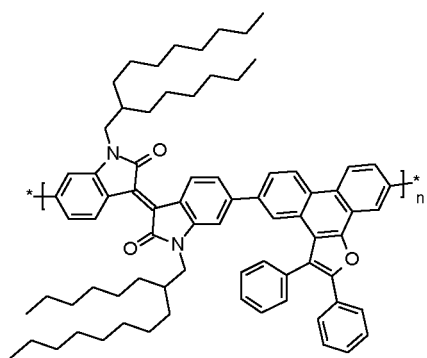
10

20

30

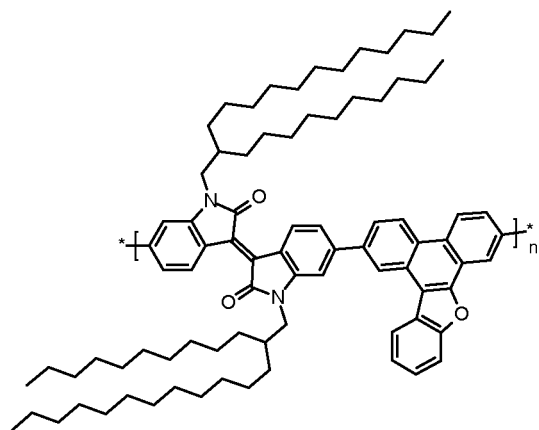
40

【化 4 5 - 3】



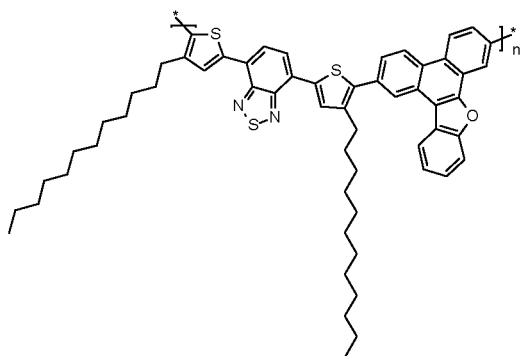
(P-8),

10



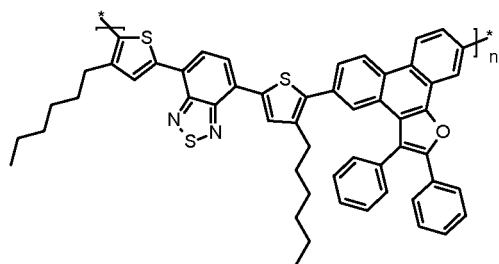
(P-9),

20



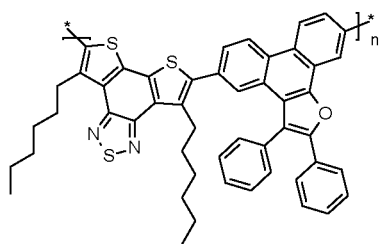
(P-10),

30



(P-11),

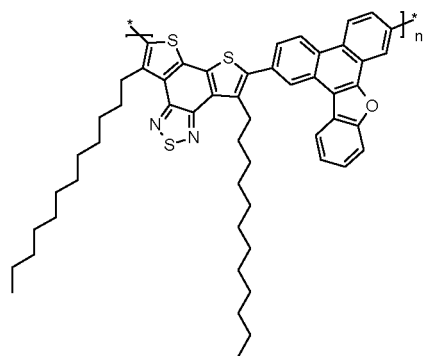
40



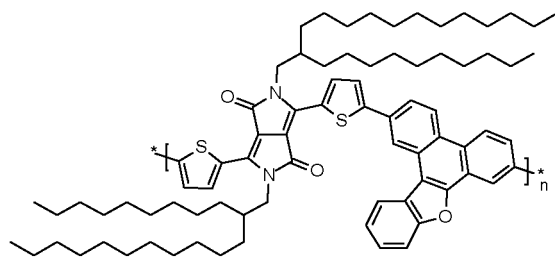
(P-12),

【 0 0 4 8 】

【化 4 5 - 4】



(P-13) および



(P-14)

10

20

【0049】

式ⅠⅠⅠのコポリマーを、例えば鈴木反応によって得ることができる。通常、「鈴木反

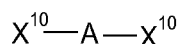
応」と称される、芳香族ボロネートおよびハロゲン化物、特に臭化物の縮合反応は、N . MiyauraおよびA . Suzukiによって、Chemical Reviews , Vol . 95 , pp . 457 - 2483 (1995) 内で報告されているとおり、様々な有機官能基の存在を許容する。好ましい触媒は、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2 ' , 6 ' - ジ - アルコキシビフェニル / 酢酸パラジウム (ⅠⅠ)、トリ - アルキル - ホスホニウム塩 / パラジウム (Ⅰ) 誘導体およびトリ - アルキルホスフィン / パラジウム (Ⅰ) 誘導体である。特に好ましい触媒は、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 (s Phos) / 酢酸パラジウム (ⅠⅠ)、およびトリ - tert - ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート ((t - Bu)₃P⁺HB F₄⁻) / トリスジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (Ⅰ) (Pd₂(dba)₃)、およびトリ - 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 (Ⅰ) (Pd₂(dba)₃) である。高分子量ポリマーおよびコポリマーを調製するために、この反応を適用することができる。

30

【0050】

式ⅠⅠⅠに相応するポリマーを調製するために、Pdおよびトリフェニルホスフィンの触媒作用下で、式

【化 4 6】



の二ハロゲン化物を、式

【化 4 7】



40

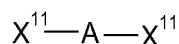
に相応する (等モル) 量のジボロン酸またはジボロネートと反応させるか、または式

【化 4 8】



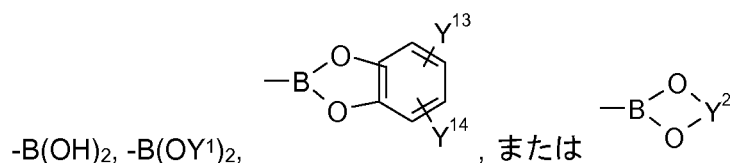
の二ハロゲン化物を、式

【化 4 9】



に相応する（等モル）量のジボロン酸またはジボロネートと反応させ、前記式中、 X^{10} はハロゲン、特に Br であり、且つ、 X^{11} はその都度独立して、

【化 5 0】



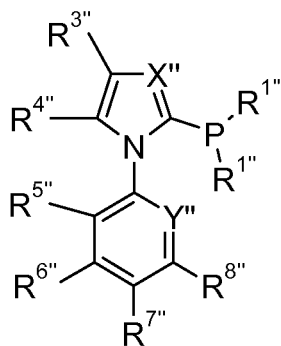
であり、前記式中、 Y^1 はその都度独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基であり、且つ、 Y^2 はその都度独立して、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキレン基、例えば $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ または $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ であり、前記式中、 $Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7, Y^8, Y^9, Y^{10}, Y^{11}$ および Y^{12} は互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、特に、 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ または $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ であり、且つ、 Y^{13} および Y^{14} は、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基である。該反応は、典型的には芳香族炭化水素溶剤、例えばトルエン、キシレン中で約 0 ～ 180 で実施される。他の溶剤、例えばジメチルホルムアミド、ジオキサン、ジメトキシエタンおよびテトラヒドロフランを単独で、または芳香族炭化水素との混合物で使用することもできる。水性塩基、好ましくは炭酸ナトリウムもしくは重炭酸ナトリウム、リン酸カリウム、炭酸カリウムもしくは重炭酸カリウムを、ボロン酸、ボロネートのための活性剤として、且つ、NBr 捕捉剤として使用する。重合反応は、0.2 ～ 100 時間かかることがある。有機塩基、例えば水酸化テトラアルキルアンモニウム、および相間移動触媒、例えば TBAH は、ホウ素の活性を促進できる（例えば Leadbeater & Marco; Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 42 (2003) 1407 およびそこで引用されている参考文献を参照）。他の様々な反応条件は、T. I. Wallow and B. M. Novak, J. Org. Chem. 59 (1994) 5034 - 5037 内； および M. Remmers, M. Schulze, and G. Wegner, Macromol. Rapid Commun. 17 (1996) 239 - 252 内に示されている。分子量の制御は、過剰な二臭化物、ジボロン酸、またはジボロネートまたは連鎖停止剤のいずれかを使用することによって可能である。

【0051】

WO 2010 / 136352 号内に記載される方法によれば、重合は、

- a) パラジウム触媒および有機ホスフィンまたはホスホニウム化合物を含む触媒 / リガンド系、
 - b) 塩基
 - c) 溶剤または溶剤混合物
- の存在下で行われ、前記有機ホスフィンが式

【化 5 1】



(VI)

10

の三置換ホスフィンまたはそのホスホニウム塩であることを特徴とし、前記式中、 X'' は Y'' と独立して窒素原子または $C-R^{2''}$ 基を表し、且つ Y'' は X'' と独立して窒素原子または $C-R^{9''}$ 基を表し、 $R^{1''}$ は、2つの $R^{1''}$ 基の各々について互いに独立して $C_1 \sim C_{24}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキルの群から選択される基を表し、前記は特に両方とも単環式、および二環式および三環式のシクロアルキル基、 $C_5 \sim C_{14}$ -アリールを含み、前記は特にフェニル、ナフチル、フルオレニル基、 $C_2 \sim C_{13}$ -ヘテロアリール (N、O、Sの群から選択されるヘテロ原子の数は1~2であってよい) を含み、2つの基 $R^{1''}$ は互いに結合されていてもよく、

20

且つ、前記式中、上述の基 $R^{1''}$ はそれ自体、各々、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル、 $C_2 \sim C_9$ -ヘテロアルキル、 $C_5 \sim C_{10}$ -アリール、 $C_2 \sim C_9$ -ヘテロアリール (N、O、Sの群からのヘテロ原子の数は1~4であってよい)、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{10}$ -ハロアルキル、ヒドロキシ； $NH-(C_1 \sim C_{20}-アルキル)$ 、 $NH-(C_5 \sim C_{10}-アリール)$ 、 $N(C_1 \sim C_{20}-アルキル)_2$ 、 $N(C_1 \sim C_{20}-アルキル)(C_5 \sim C_{10}-アリール)$ 、 $N(C_5 \sim C_{10}-アリール)_2$ 、 $N(C_1 \sim C_{20}-アルキル/C_5 \sim C_{10}-アリール)_3$ 、 $NH-CO-C_1 \sim C_{20}-アルキル$ 、 $NH-CO-C_5 \sim C_{10}-アリール$ の形のアミノ； $COOH$ および $COOQ$ の形のカルボキシラト (前記 Q は一価のカチオンまたは $C_1 \sim C_8$ -アルキルのいずれかを表す)； $C_1 \sim C_6$ -アシルオキシ； SO_3H および SO_3Q' (前記 Q は一価のカチオン、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたは $C_5 \sim C_{10}$ -アリールのいずれかを表す) の形態のスルフィネート、スルホネート、トリ- $C_1 \sim C_6$ -アルキルシリルの群から選択される置換基によって一置換または多置換されていてよく、ここで、上述の置換基の2つは互いに橋かけされていてよく、 $R^{2''} \sim R^{9''}$ は水素、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、芳香族または複素芳香族アリール、O-アリール、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) 基を表し、ここで、2つまたはそれより多くの隣接する基は、互いに独立して、互いと結合されて縮合環系が存在してもよく、且つ、 $R^{2''} \sim R^{9''}$ において、アルキルは各々直鎖または分枝鎖であってよい1~20個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、アルケニルは各々直鎖または分枝鎖であってよい2~20個の炭素原子を有する一価または多価不飽和の炭化水素基を表し、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員の芳香族基を表し、ここで、アリール基内の1~4つの炭素原子は、窒素、酸素およ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員の複素環式芳香族基が存在してよく、ここで $R^{2''} \sim R^{9''}$ は、 $R^{1''}$ について定義されたとおりのさらなる置換基を有することも

30

40

50

できる。

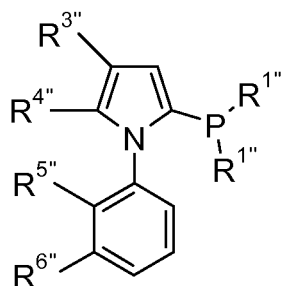
【 0 0 5 2 】

有機ホスフィンおよびそれらの合成は、W O 2 0 0 4 1 0 1 5 8 1 号内に記載されている。

【 0 0 5 3 】

好ましい有機ホスフィンは、以下の式の三置換されたホスフィンから選択される：

【 化 5 2 】



10

【 0 0 5 4 】

【 表 1 】

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)

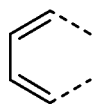
20

30

【 0 0 5 5 】

1) R^{5'''} および R^{6'''} は一緒に環

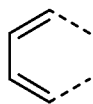
【 化 5 3 】



40

を形成する。2) R^{3'''} および R^{4'''} は一緒に環

【化 5 4】



を形成する。

【0056】

好ましい触媒の例は以下の化合物を含む：

パラジウム (I I) アセチルアセトナト、パラジウム (0) ジベンジリデン - アセトン錯体、パラジウム (I I) プロピオネート、

10

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ： [トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0)]、

$\text{Pd}(\text{dba})_2$ ： [ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0)]、

$\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$ 、前記式中、 PR_3 は式 V I の三置換されたホスフィンである、

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ： [酢酸パラジウム (I I)]、塩化パラジウム (I I)、臭化パラジウム (I I)、テトラクロロパラジウム酸 (I I) リチウム、

$\text{PdCl}_2(\text{PR}_3)_2$ 、前記式中、 PR_3 は式 V I の三置換されたホスフィンである：

パラジウム (0) ジアリルエーテル錯体、硝酸パラジウム (I I)、

$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ ： [ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム (I I)]

、

$\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})$ ： [ジクロロビス (アセトニトリル) パラジウム (I I)]

20

、および

$\text{PdCl}_2(\text{COD})$ ： [ジクロロ (1, 5 - シクロオクタジエン) パラジウム (I I)]。

【0057】

PdCl_2 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ または $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$ が特に好ましい。 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、および $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ が最も好ましい。

【0058】

パラジウム触媒は、触媒量で反応混合物中に存在する。「触媒量」との用語は、(複素環式)芳香族化合物の1当量を明らかに下回る量、好ましくは、使用される(複素環式)芳香族化合物の当量に対して0.001~5mol%、最も好ましくは0.001~1mol%の量に関する。

30

【0059】

反応混合物中のホスフィンまたはホスホニウム塩の量は、使用される(複素環式)芳香族化合物の当量に対して好ましくは0.001~10mol%、最も好ましくは0.01~5mol%である。 Pd ：ホスフィンの好ましい比は1：4である。

【0060】

塩基は全ての水性および非水性塩基から選択でき、且つ、無機または有機であってよい。官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ことが好ましい。適した塩基は、例えばアルカリおよびアルカリ土類金属の水酸化物、カルボン酸塩、炭酸塩、フッ化物およびリン酸塩、例えば水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム、酢酸ナトリウムおよび酢酸カリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウム、フッ化ナトリウムおよびフッ化カリウム、およびリン酸ナトリウムおよびリン酸カリウム、または金属アルコレートである。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およ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、フッ化リチウムおよび/またはリン酸リチウムである。

40

【0061】

現在最も好ましい塩基は、水性 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LiOH の一水和物)および(無水) LiOH である。

【0062】

50

反応は典型的には約 0 ~ 180、好ましくは 20 ~ 160、より好ましくは 40 ~ 140、最も好ましくは 40 ~ 120 で行われる。重合反応は、0.1、特に 0.2 ~ 100 時間かかることがある。

【0063】

本発明の好ましい実施態様において、溶剤は THF であり、塩基は $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ であり、反応は THF の還流温度（約 65）で行われる。

【0064】

溶剤は例えば、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、または 1 つまたはそれより多くの溶剤を含む溶剤混合物、例えば THF / トルエンおよび随意に水から選択される。最も好ましくは THF または THF / 水である。

10

【0065】

有利には、重合を

a) 酢酸パラジウム (II) または $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、(トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)) および有機ホスフィン A1 ~ A13、

b) LiOH または $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、および

c) THF、および随意に水

の存在下で行う。 LiOH の一水和物が使用される場合、水を添加する必要はない。パラジウム触媒は、使用される(複素環式)芳香族化合物の当量に対して好ましくは約 0.5 mol % の量で存在する。反応混合物中のホスフィンまたはホスホニウム塩の量は、使用される(複素環式)芳香族化合物の当量に対して、好ましくは約 2 mol % である。 Pd : ホスフィンの好ましい比は約 1 : 4 である。

20

【0066】

好ましくは、重合反応は酸素不在の不活性条件下で行われる。窒素およびより好ましくはアルゴンが不活性ガスとして使用される。

【0067】

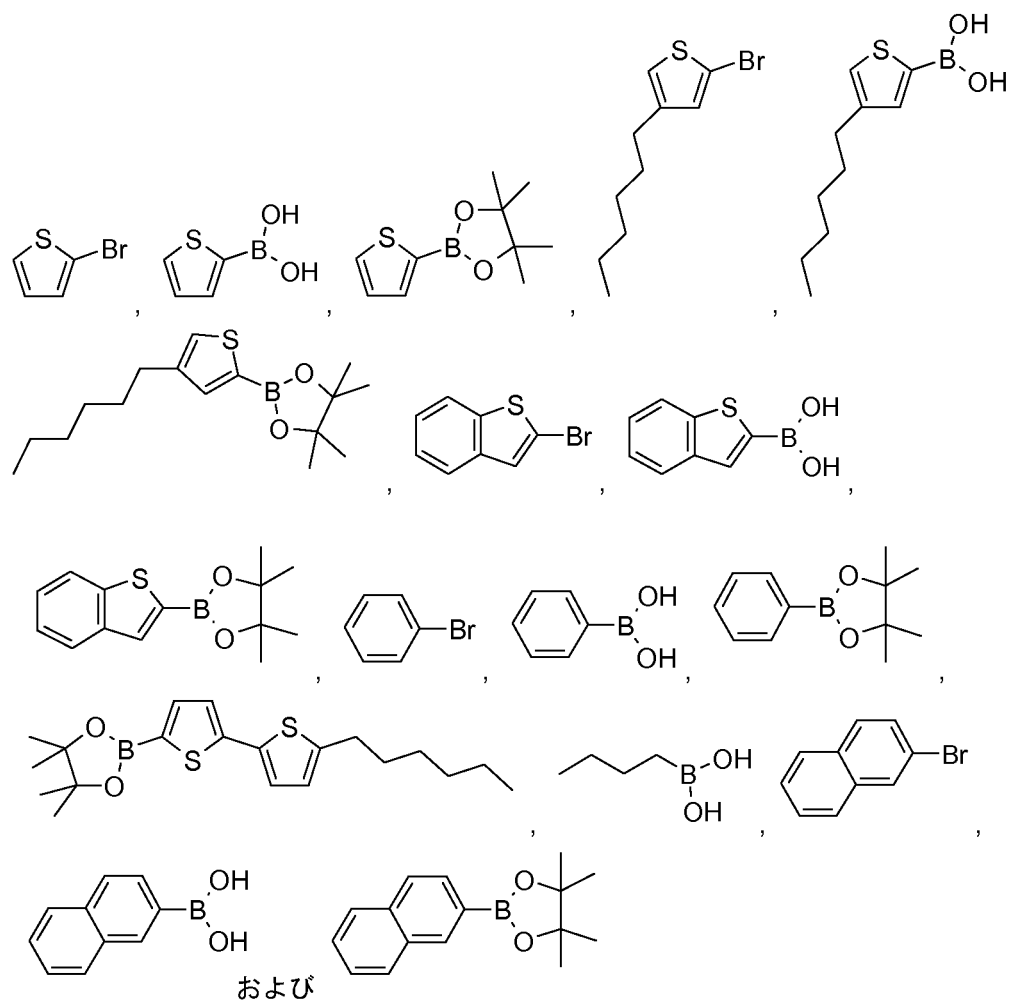
WO 2010 / 136352 号内に記載される方法は、大規模用途に適しており、容易に利用可能であり、且つ、出発材料を高い収率で、高純度および高選択性で、それぞれのポリマーに変換する。該方法は質量平均分子量少なくとも 10,000、より好ましくは少なくとも 20,000、最も好ましくは少なくとも 30,000 を有するポリマーをもたらしことができる。現在最も好ましいポリマーは、質量平均分子量 30,000 ~ 80,000 ダルトンを有する。分子量は、ポリスチレン標準を使用した高温ゲル透過クロマトグラフィー (HT-GPC) によって測定される。該ポリマーは、好ましくは多分散性 1.01 ~ 1.0、より好ましくは 1.1 ~ 3.0、最も好ましくは 1.5 ~ 2.5 を有する。

30

【0068】

適宜、例えば一官能性アリールハライドまたはアリールボロネート

【化 5 5】



10

20

30

40

を前記反応において、末端アリール基の形成をもたらす連鎖停止剤として使用できる。

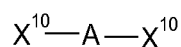
【 0 0 6 9 】

生じるコポリマー内でのモノマー単位の順序を、鈴木反応におけるモノマー供給の順および組成を制御することによって制御することが可能である。

【 0 0 7 0 】

本発明のポリマーを、スティルカップリングによって合成することもできる（例えば B a b u d r i e t a l , J . M a t e r . C h e m . , 2 0 0 4 , 1 4 , 1 1 - 3 4 ; J . K . S t i l l e , A n g e w . C h e m i e I n t . E d . E n g l . 1 9 8 6 , 2 5 , 5 0 8 を参照）。式 I I I に相応するポリマーを調製するために、不活性溶剤中、温度 0 ~ 2 0 0 の範囲内、パラジウム含有触媒の存在下で、式

【化 5 6】



の二ハロゲン化物を式

【化 5 7】



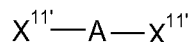
の化合物と反応させるか、または式

【化 5 8】



の二ハロゲン化物を、式

【化 5 9】



の化合物と反応させ、前記式中、 $X^{11'}$ は基 - $SnR^{207}R^{208}R^{209}$ であり、且つ X^{10} は上
記で定義されたとおりであり、 R^{207} 、 R^{208} および R^{209} は同一または異なり、且つ、 H
または $C_1 \sim C_6$ -アルキルであり、ここで、2つの基は随意に共通の環を形成し、且つそ
れらの基は随意に分枝または非分枝である。ここで、使用される全てのモノマーの総体が
、有機スズ官能基対ハロゲン官能基の非常に均衡のとれた比を有することが確実になけれ
ばならない。さらには、反応の最後で、一官能価の反応物を用いてエンドキャップするこ
とによって、過剰な反応性基を除去することが有利であることを証明できる。プロセスを
実施するために、スズ化合物およびハロゲン化合物を好ましくは1つまたはそれより多く
の不活性有機溶剤中に導入し、且つ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時間撹拌する。粗生成物を、当業者に公
知であり且つそれぞれのポリマーのために適切な方法、例えば繰り返しの再沈殿によって
、または透析によっても精製できる。

10

20

【0071】

記載される方法のために適した有機溶剤は、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および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、
トルエンおよびキシレン、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-ブタノールおよび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およびイソブチルメ
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お
よびN-メチルピロリドン、ニトリル、例えばアセトニトリル、プロピオニトリルおよび
ブチロニトリル、およびそれらの混合物である。

30

【0072】

パラジウムおよびホスフィン化合物は、鈴木の前記形についての記載と類似して選択され
るべきである。

【0073】

選択的に、本発明のポリマーを根岸反応によって、亜鉛反応物 $A-(ZnX^{12})$ （前
記式中、 X^{12} はハロゲンおよびハロゲン化物である）、および $COM^1-(X^{23})_2$ （前
記式中、 X^{23} はハロゲンまたはトリフラートである）を使用して、または $A-(X^{23})_2$
および $COM^1-(ZnX^{23})_2$ を使用して合成することもできる。例えばE. Negi
shiet al., Heterocycles 18 (1982) 117-2
2が参照される。

40

【0074】

選択的に、本発明のポリマーを檜山反応によって、有機反応物 $A-(SiR^{210}R^{211}R^{212})_2$ （前記式中、 R^{210} 、 R^{211} および R^{212} は同一または異なり、且つハロゲンまた
は $C_1 \sim C_6$ -アルキルである）、および $COM^1-(X^{23})_2$ （前記式中、 X^{23} はハロゲ
ンまたはトリフラートである）を使用して、または $A-(X^{23})_2$ および $COM^1-(Si
R^{210}R^{211}R^{212})_2$ を使用して、合成することもできる。例えば、T. Hiyama
et al., Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1471-
1478およびT. Hiyama et al., Synlett (1991)

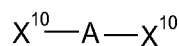
50

8 4 5 - 8 5 3 が参照される。

【 0 0 7 5 】

(A)_n 型のホモポリマーを、二ハロゲン化物

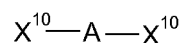
【 化 6 0 】



の山本カップリングを介して得ることができ、前記式中、 X^{10} はハロゲン、好ましくは臭化物である。選択的に、(A)_n 型のホモポリマーを、例えば酸化剤としての $FeCl_3$ を用いて、

10

【 化 6 1 】

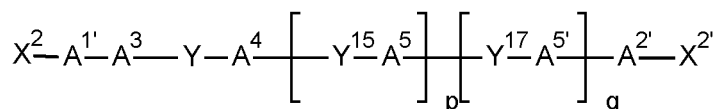


の単位の酸化重合を介して得ることができ、前記式中、 X^{10} は水素である。

【 0 0 7 6 】

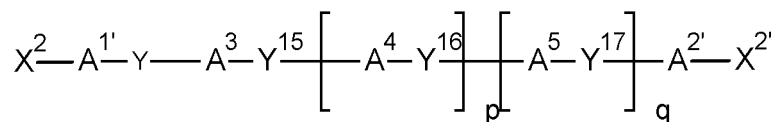
式

【 化 6 2 】



20

(IV), または

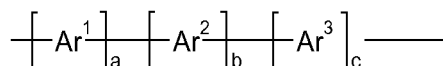


(V)

の化合物は、ポリマーの製造における中間生成物であり、新規であり、且つ、本発明のさらなる主題を形成する。 $A^{1'}$ および $A^{2'}$ は互いに独立して、式

【 化 6 3 】

30

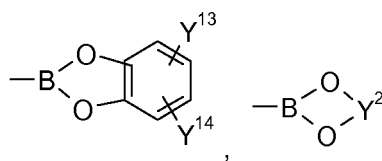


の基であり、前記式中、 X^2 および $X^{2'}$ は、互いに独立してハロゲン、 ZnX^{12} 、 $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ であり、前記 R^{207} 、 R^{208} および R^{209} は同一または異なり、且つ H または $C_1 \sim C_6$ - アルキルであり、ここで、2つの基が随意に共通の環を形成し、且つ、それらの基は随意に分枝または非分枝であり、且つ、 X^{12} はハロゲン原子、または

【 化 6 4 】

40

$-OS(O)_2CF_3$, $-OS(O)_2$ - アリール ,



$-OS(O)_2CH_3$, $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$,

, $-BF_4Na$, または $-BF_4K$

であり、 Y^1 はその都度独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基であり、且つ Y^2 はその都度独立して $C_2 \sim C_{10}$ - アルキレン基、例えば $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ または $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ であり、前記 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} および Y^{12} は、互いに独立して水素、または $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基、 $-C(CH_3)_2C($

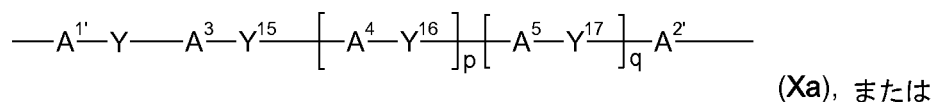
50

$\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ であり、且つ Y^{13} および Y^{14} は、互いに独立して水素、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキル基である。 a 、 b 、 c 、 p 、 q 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Y 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} 、 A^3 、 A^4 、 A^5 および $\text{A}^{5'}$ は上記で定義されたとおりである。

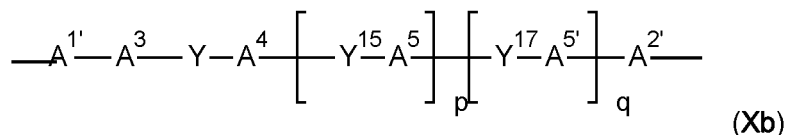
【0077】

式(IV)または(V)の化合物を、式

【化65】

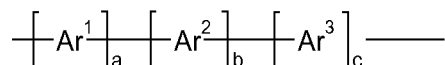


10



の繰り返し単位を含むポリマーの製造において使用でき、前記式中、 $\text{A}^{1'}$ および $\text{A}^{2'}$ は互いに独立して式

【化66】



20

の基であり、 a 、 b 、 c 、 p 、 q 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Y 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} 、 A^3 、 A^4 、 A^5 および $\text{A}^{5'}$ は上記で定義されたとおりである。従って、本発明は、ポリマーの製造のための式(IV)または(V)の化合物の使用にも関する。

【0078】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素である。

【0079】

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{100}$ -アルキル基は好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{38}$ -アルキル基、特に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ -アルキル基である。 R^{201} の定義が参照される。

30

【0080】

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ -アルキル($\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルキル)は、典型的には、可能であれば直鎖または分枝鎖である。例は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 tert -ブチル、 n -ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、1,1,3,3-テトラメチルペンチル、 n -ヘキシル、1-メチルヘキシル、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル、 n -ヘプチル、イソヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチル-ヘプチル、 n -オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチルおよび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、テトラコシルまたはペンタコシルである。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルは、典型的には、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 tert -ブチル、 n -ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチルおよび2-エチルヘキシルである。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキルは、典型的にはメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 tert -ブチルである。

40

【0081】

$\text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$ -アルケニル($\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ -アルケニル)基は、直鎖または分枝鎖のアルケニル基、例えばビニル、アリル、メタリル、イソプロペニル、2-ブテニル、3-ブテニル

50

、イソブテニル、*n* - ペンタ - 2 , 4 - ジエニル、3 - メチル - ブト - 2 - エニル、*n* - オクト - 2 - エニル、*n* - ドデセ - 2 - エニル、イソドデセニル、*n* - ドデセ - 2 - エニルまたは *n* - オクタデセ - 4 - エニルである。

【 0 0 8 2 】

$C_2 \sim C_{25}$ - アルキニル ($C_2 \sim C_{18}$ - アルキニル) は、直鎖または分枝鎖の、且つ好ましくは $C_2 \sim C_8$ - アルキルであって、前記は非置換であるか、または置換されているにもかかわらず、例えばエチニル、1 - プロピン - 3 - イル、1 - ブチン - 4 - イル、1 - ペンチン - 5 - イル、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - イル、1 , 4 - ペンタジン - 3 - イル、1 , 3 - ペンタジン - 5 - イル、1 - ヘキシン - 6 - イル、*c i s* - 3 - メチル - 2 - ペンテン - 4 - イン - 1 - イル、トランス - 3 - メチル - 2 - ペンテン - 4 - イン - 1 - イル、1 , 3 - ヘキサジン - 5 - イル、1 - オクチン - 8 - イル、1 - ノニン - 9 - イル、1 - デシン - 10 - イルまたは 1 - テトラコシン - 24 - イルである。

10

【 0 0 8 3 】

ハロゲン化された $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル基は、相応のアルキル基の水素原子の全てまたは一部がハロゲン原子によって置き換えられている分枝または非分枝の基である。

【 0 0 8 4 】

脂肪族基は、脂肪族炭化水素基とは対照的に、任意の非環式の置換基によって置換されていてよいが、しかし好ましくは非置換である。好ましい置換基は、さらに以下に例示されるとおりの $C_1 \sim C_8$ - アルコキシまたは $C_1 \sim C_8$ - アルキルチオ基である。「脂肪族基」との用語は、特定の隣接していない炭素原子が酸素によって置き換えられているアルキル基、例えば $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ も含む。後者の基は、 $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ によって置換されたメチルとみなすことができる。

20

【 0 0 8 5 】

25 個までの炭素原子を有する脂肪族炭化水素は、上記で例示されたとおり、25 個までの炭素原子を有する直鎖または分枝鎖のアルキル、アルケニルまたはアルキニル (*alkinyl* と綴られる) 基である。

【 0 0 8 6 】

アルキレンは二価のアルキル、即ち (1 つの代わりに) 2 つの自由原子価を有するアルキル、例えばトリメチレンまたはテトラメチレンである。

【 0 0 8 7 】

アルケニレンは二価のアルケニル、即ち (1 つの代わりに) 2 つの自由原子価を有するアルケニル、例えば $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ である。

30

【 0 0 8 8 】

脂肪族基は、脂肪族炭化水素基とは対照的に、任意の非環式の置換基によって置換されていてよいが、しかし好ましくは非置換である。好ましい置換基は、さらに以下に例示されるとおりの $C_1 \sim C_8$ - アルコキシまたは $C_1 \sim C_8$ - アルキルチオ基である。「脂肪族基」との用語は、特定の隣接していない炭素原子が酸素によって置き換えられているアルキル基、例えば $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ も含む。後者の基は、 $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ によって置換されたメチルとみなすことができる。

【 0 0 8 9 】

脂環式の炭化水素基は、1 つ以上の脂肪族および / または脂環式炭化水素基によって置換されていることがあるシクロアルキルまたはシクロアルケニル基である。

40

【 0 0 9 0 】

脂環式脂肪族基は、脂環式基によって置換された脂肪族基であり、「脂環式」および「脂肪族」との用語は、本願で与えられた意味を有し、且つ、自由原子価が脂肪族成分から増加している。従って、脂環式脂肪族基は、例えばシクロアルキル - アルキル基である。

【 0 0 9 1 】

シクロアルキル - アルキル基は、シクロアルキル基によって置換されたアルキル基、例えばシクロヘキシル - メチルである。

【 0 0 9 2 】

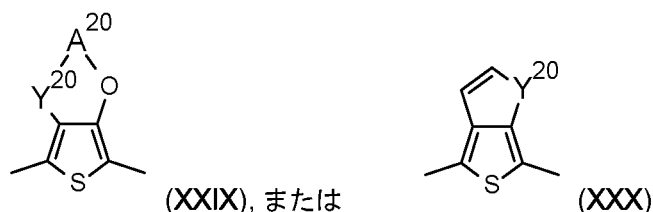
50

「シクロアルケニル基」は、1つ以上の二重結合を含有する不飽和の脂環式炭化水素基、例えばシクロペンテニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキセニルおよびその種のを意味し、前記は非置換であっても、1つ以上の脂肪族および/または脂環式炭化水素基によって置換されていて、および/またはフェニル基と縮合されていてよい。

【0093】

R^{28} および R^{27} が共に、両方とも酸素および/または硫黄を介してチエニル基に結合でき且つ両方とも25個までの炭素原子を有することができるアルキレンまたはアルケニレンを表す場合の式IVbの二価の基は、例えば式

【化67】

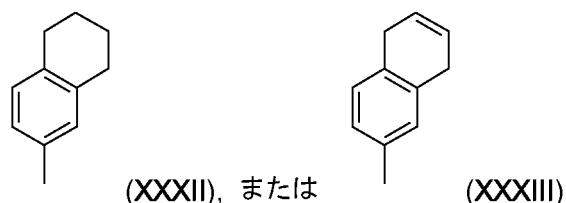


の基であり、前記式中、 A^{20} は25個までの炭素原子を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン、好ましくは、1つまたはそれより多くのアルキル基によって置換されていてよいエチレンまたはプロピレンを表し、且つ Y^{20} は酸素または硫黄を表す。例えば、式 $-Y^{20}-A^{20}-O-$ の二価の基は、 $-O-CH_2-CH_2-O-$ または $-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ を表す。

【0094】

$R^{22} \sim R^{26}$ の互いに近接する2つの基と一緒に、8個までの炭素原子を有するアルキレンまたはアルケニレンを表し、それによって環を形成する場合の式IVaの基は、例えば式

【化68】



の基であり、式XXXIIの基において R^{23} および R^{24} と一緒に1,4-ブチレンを表し、且つ、式XXXIIIの基において R^{23} および R^{24} と一緒に1,4-ブト-2-エニレンを表す。

【0095】

$C_1 \sim C_{100}$ -アルコキシ基は、好ましくは $C_1 \sim C_{38}$ -アルコキシ基、特に $C_1 \sim C_{25}$ -アルコキシ基である。 $C_1 \sim C_{25}$ -アルコキシ基($C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ基)は、直鎖または分枝鎖のアルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ、または*tert*-アミルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシ、およびオクタデシルオキシである。 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシの例はメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、2-ペントキシ、3-ペントキシ、2,2-ジメチルプロポキシ、*n*-ヘキソキシ、*n*-ヘプトキシ、*n*-オクトキシ、1,1,3,3-テトラメチルブトキシおよび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*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-

ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシである。「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によって置き換えられていること以外、アルコキシ基と同一の基を意味する。

【0096】

$C_1 \sim C_{18}$ -フルオロアルキル、特に $C_1 \sim C_4$ -フルオロアルキルは、相応のアルキル基の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子によって置き換えられている分枝または非分枝の基であり、例えば $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 、および $-C(CF_3)_3$ である。

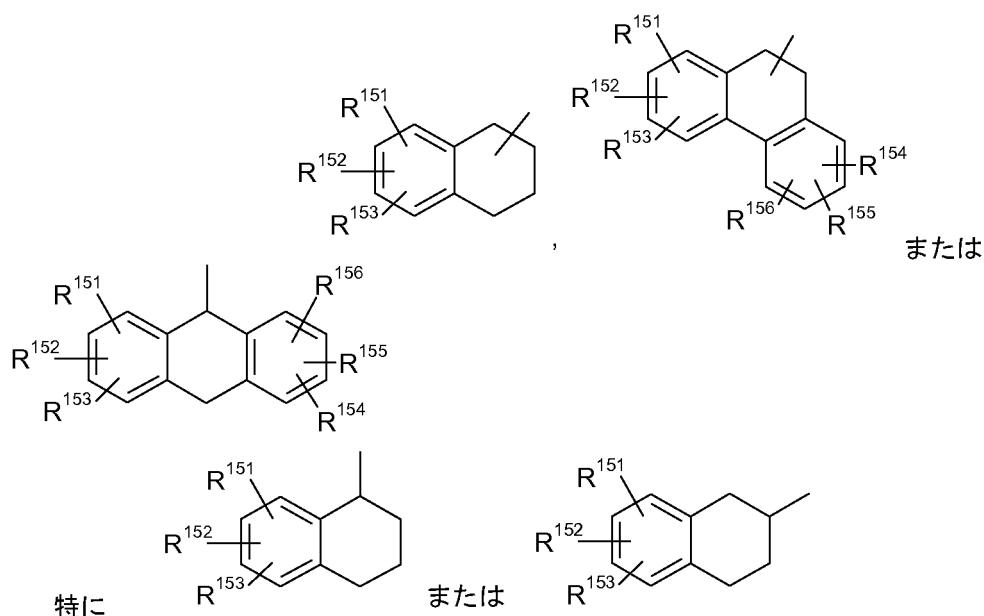
【0097】

「カルバモイル基」との用語は、典型的には $C_1 \sim C_{18}$ -カルバモイル基、好ましくは $C_1 \sim C_8$ -カルバモイル基であって、それは非置換または置換されていてよく、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、*n*-ブチルカルバモイル、*tert*-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルバモイルまたはピロリジノカルバモイルである。

【0098】

シクロアルキル基は、典型的には $C_4 \sim C_{18}$ -シクロアルキル、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、またはシクロオクチルであり、それらは非置換であっても置換されていてよい。該シクロアルキル基、特にシクロヘキシル基は、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、ハロゲンおよびシアノで1～3箇所置換されていてよいフェニルによって1または2箇所、縮合されていてよい。かかる縮合シクロヘキシル基の例は、

【化69】



であり、前記式中、 R^{151} 、 R^{152} 、 R^{153} 、 R^{154} 、 R^{155} および 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、ハロゲンおよびシアノ、特に水素である。

【0099】

$C_6 \sim C_{24}$ -アリール($C_6 \sim C_{18}$ -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、*as*-インダセニル(*as-indacenyl*)、*s*-インダセニル、アセナフチレニル、フルオレニル、フェナントリル、フルオランテニル、トリフェレニル(*triphenylenyl*)、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、ピレニルまたはアントラアセニル、好ましくはフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ビフェニル、9-フェナントリル

、2 - または 9 - フルオレニル、3 - または 4 - ビフェニルであり、それらは非置換または置換されていてよい。 $C_6 \sim C_{12}$ - アリールの例は、フェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、3 - または 4 - ビフェニル、2 - または 9 - フルオレニル、または 9 - フェナントリルであり、それらは非置換または置換されていてよい。

【0100】

$C_7 \sim C_{25}$ - 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、 α - フェニル - エチル、 β - ジメチルベンジル、 α - フェニル - ブチル、 β - ジメチル - α - フェニル - ブチル、 α - フェニル - ドデシル、 α - フェニル - オクタデシル、 α - フェニル - エイコシルまたは α - 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、 α - フェニル - エチル、 β - ジメチルベンジル、 α - フェニル - ブチル、 β - ジメチル - α - フェニル - ブチル、 α - フェニル - ドデシルまたは α - フェニル - オクタデシル、および特に好ましくは $C_7 \sim C_{12}$ - アラルキル、例えばベンジル、2 - ベンジル - 2 - プロピル、 α - フェニル - エチル、 β - ジメチルベンジル、 α - フェニル - ブチル、または β - ジメチル - α - フェニル - ブチルであり、ここで、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基との両方は、非置換または置換されていてよい。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、およびクミルである。

10

【0101】

ヘテロアリールは、典型的には $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、即ち、5 ~ 7 個の環原子を有する環、または縮合された環系であって、窒素、酸素または硫黄が可能なヘテロ原子であり、且つ、典型的には、少なくとも 6 つの共役された電子を有する、5 ~ 30 個の原子を有する不飽和の複素環式基、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、2 H - 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、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、キノリニル、プテリジニル、カルバゾイル、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、フラザニルまたはフェノキサジニルであり、それらは非置換または置換されていてよい。

20

30

【0102】

上述の基の可能な置換基は、 $C_1 \sim C_8$ - アルキル、ヒドロキシ基、メルカプト基、 $C_1 \sim C_8$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ - アルキルチオ、ハロゲン、ハロ - $C_1 \sim C_8$ - アルキル、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基またはシリル基、特に $C_1 \sim C_8$ - アルキル、 $C_1 \sim C_8$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ - アルキルチオ、ハロゲン、ハロ - $C_1 \sim C_8$ - アルキルまたはシアノ基である。

【0103】

1 つ以上の O によって中断された $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル ($C_1 \sim C_{18}$ - アルキル) は、例えば、 $(CH_2CH_2O)_{1-9} - R^x$ であり、前記式中、 R^x は H または $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル、 $CH_2 - CH(OR^y) - CH_2O - R^y$ であり、前記 R^y は $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、且つ R^y は R^y の定義と同じであるか、または H である。

40

【0104】

置換基、例えば R^3 が、1 つの基内に 1 回より多く現れる場合、それはそれぞれ異なっていてよい。

【0105】

本発明は、有機電子素子内での前記ポリマーまたは化合物の使用にも関する。ポリマーについて、上述の選好が当てはまる。化合物について、以下の選好が当てはまる。

【0106】

50

有機電子素子とは、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子（OLED）、ポリマーのエレクトロルミネッセンス素子（PLED）、有機集積回路（O-IC）、有機電界効果トランジスタ（O-FET）、有機薄膜トランジスタ（O-TFT）、有機発光トランジスタ（O-LET）、有機太陽電池（O-SC）、有機光学検出器、有機光受容器、有機電界消光素子（organic field-quench device、O-FQD）、発光電気化学電池（LEC）または有機レーザーダイオード（O-laser）である。

【0107】

本発明の目的のためには、本発明によるポリマーまたは化合物が、電子素子中で層の形態である（または層内に存在する）ことが好ましい。本発明によるポリマーまたは化合物は、ホール輸送層、ホール注入層、発光層、電子輸送層、電子注入層、電荷ブロック層および／または電荷生成層の形態で存在できる。本発明によるポリマーまたは化合物を、例えば発光層内で発光化合物として用いることができる。

10

【0108】

さらには、ポリマーを純粋な物質としてではなく、任意の所望の種類のさらなるポリマー物質、オリゴマー物質、樹状物質または低分子量物質と一緒に混合物（ブレンド）として使用することが好ましいことがある。これは、例えば電子特性を改善することができる。

【0109】

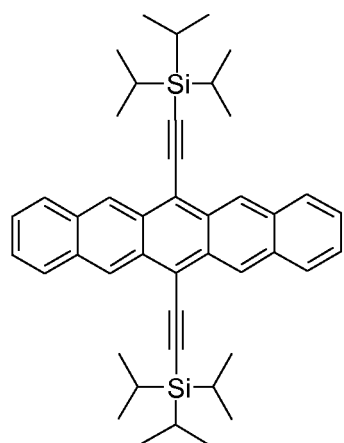
本発明のポリマーを含有する混合物は、本発明のポリマー（典型的には5質量%～99.9999質量%、特に20～85質量%）および少なくとも他の材料を含む半導体層をもたらす。他の材料は、限定されずに、異なる分子量を有する本発明の同一のポリマーの断片、本発明の他のポリマー、半導体ポリマー、有機の小分子、カーボンナノチューブ、フラーレン誘導体、無機粒子（量子ドット、量子ロッド、量子トライポッド、TiO₂、ZnO等）、伝導性粒子（Au、Ag等）、絶縁材料、例えばゲート誘電体について記載されるもの（PET、PS等）であってよい。本発明のポリマーを、本発明による式V I I IまたはI Xの化合物、または上述の小分子、例えばWO2009/047104号、WO2010108873号（PCT/EP2010/053655号）、WO09/047104号、US6690029号、WO2007082584号およびWO2008107089号内に記載されるものとブレンドすることができる：

20

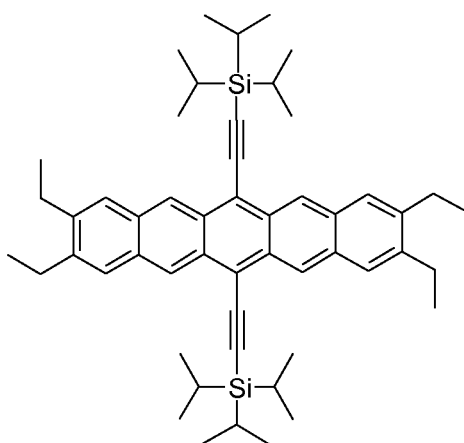
30

WO2007082584号：

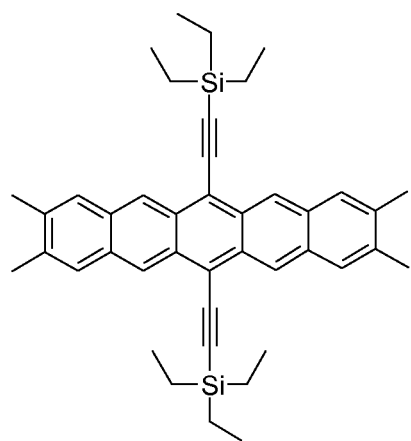
【化 7 0 - 1】



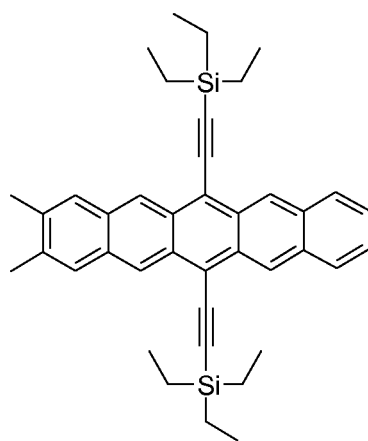
(11),



(12),



(13),



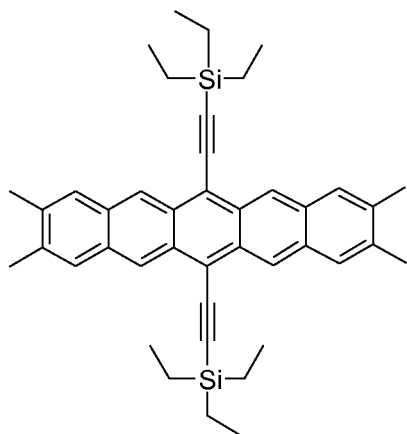
(14),

【 0 1 1 0 】

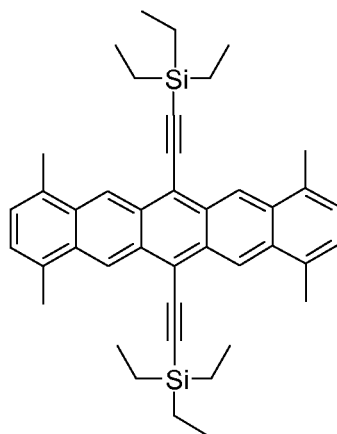
10

20

【化 7 0 - 2】

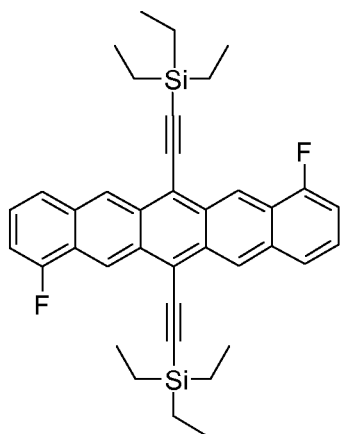


(15),

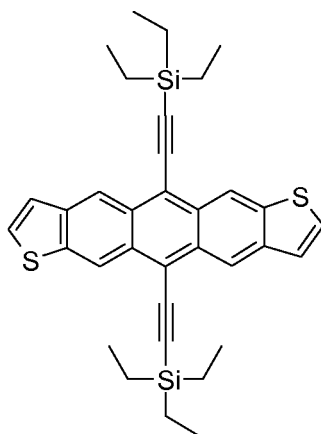


(16),

10

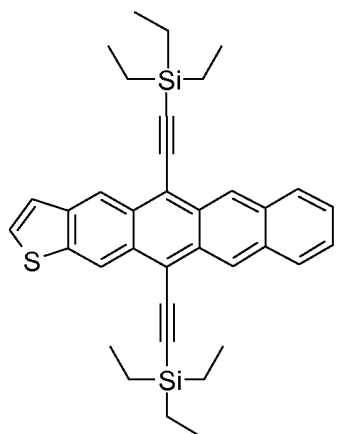


(17),



(18),

20



(19)

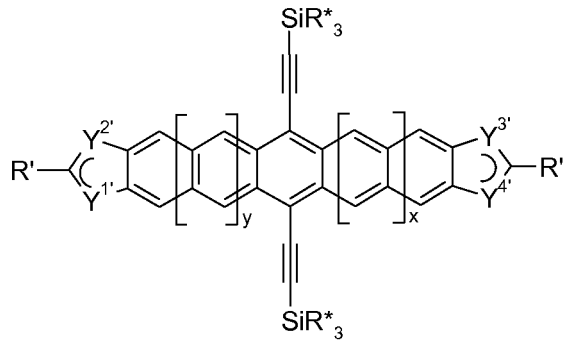
30

【 0 1 1 1】

WO 2 0 0 8 1 0 7 0 8 9 号 :

40

【化 7 1】



10

[式中、

$\text{Y}^{1'}$ および $\text{Y}^{2'}$ の 1 つは $-\text{CH} =$ または $=\text{CH}-$ を示し、且つ、もう 1 つは $-\text{X}^*-$ を示し、

$\text{Y}^{3'}$ および $\text{Y}^{4'}$ の 1 つは $-\text{CH} =$ または $=\text{CH}-$ を示し、且つ、もう 1 つは $-\text{X}^*-$ を示し、

X^* は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{Se}-$ または $-\text{NR}''''-$ であり、

R^* は 1 ~ 20 個の炭素原子を有する環式、直鎖または分枝鎖のアルキルまたはアルコキシ、または 2 ~ 30 個の炭素原子を有するアリールであり、その全ては随意にフッ素化もしくは過フッ素化されており、

R' は、 H 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、1 ~ 20 個の炭素原子を有し且つ随意にフッ素化もしくは過フッ素化された直鎖または分枝鎖のアルキルまたはアルコキシ、随意にフッ素化もしくは過フッ素化された 6 ~ 30 個の炭素原子を有するアリール、または CO_2

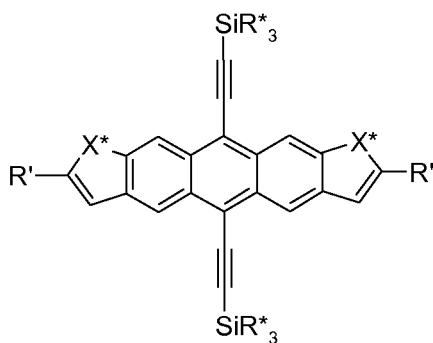
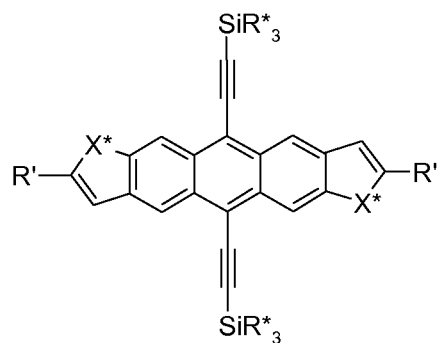
R'' であり、前記 R'' は H 、随意にフッ素化された 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル、または随意にフッ素化された 2 ~ 30 個の炭素原子を有するアリールであり、

R'''' は H 、または環式、直鎖もしくは分枝鎖の 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキルであり、 y は 0 または 1 であり、 x は 0 または 1 である]。

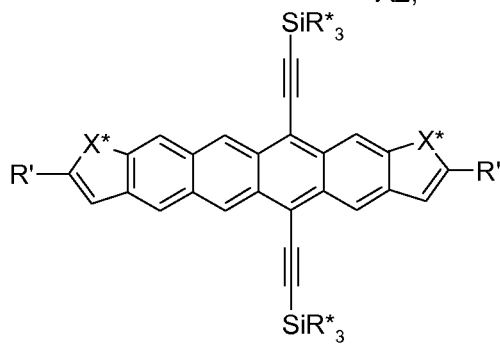
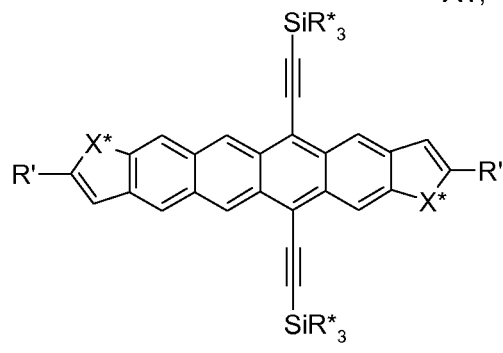
【 0 1 1 2】

20

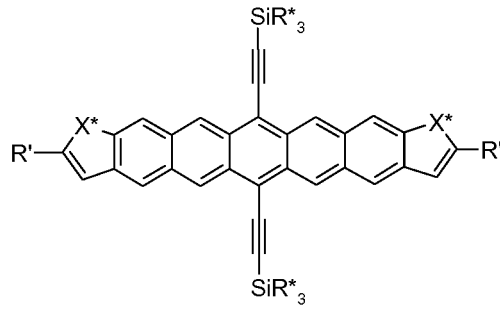
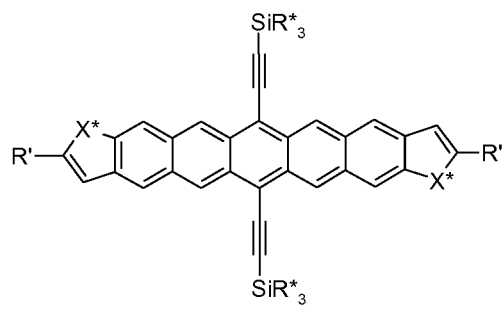
【化 7 2】



10



20



【 0 1 1 3】

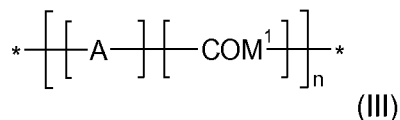
30

前記ポリマーは、小分子、または2つまたはそれより多くの小分子化合物の混合物を含むことができる。

【 0 1 1 4】

従って、本発明は、本発明によるポリマー、特に式

【化 7 3】



40

[式中、Aは式(I a)、(I b)、(I I a)または(I I b)の繰り返し単位であり、且つ、COM¹は式(X V b)、(X V b')、(X V e)、(X V h)、(X V h')、(X V u')、(X V u')および(X V u')の繰り返し単位から選択される]

のコポリマー、非常に特に式(I a 1) ~ (I a 1 3)、(I b 1)および(I b 2)のコポリマーを含む有機半導体の材料、層または構成成分にも関する。

【 0 1 1 5】

本発明のポリマーを、半導体素子中の半導体層として使用することができる。従って、本発明は、本発明のポリマーまたは本発明の有機半導体の材料、層または構成成分を含む半導体素子にも関する。該半導体素子は特に、有機光起電(P V)素子(太陽電池)、フ

50

フォトダイオード、または有機電界効果トランジスタである。

【0116】

本発明のポリマーを、半導体素子の有機半導体層として、単独または組み合わせて使用できる。該層を、任意の有用な手段、例えば気相堆積（比較的分子量を有する材料について）および印刷技術によってもたすことができる。本発明の化合物は、有機溶剤中で十分に可溶性であることができ、且つ溶液堆積でき、且つパターン形成できる（例えばスピンコーティング、ディップコーティング、インクジェット印刷、グラビア印刷、フレキシソ印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、マイクロコンタクト（波）印刷、ドロップキャストリングまたはゾーンキャストリング、または他の公知の技術によって）。

【0117】

本発明のポリマーを、複数のOTFTを含む集積回路内、並びに様々な電子物品内で使用できる。かかる物品は、例えば、電波による個体識別（RFID）タグ、（例えばパーソナルコンピュータ、携帯電話または手持ち式の装置内で使用するための）フレキシブルディスプレイ用のバックプレーン、スマートカード、メモリ素子、センサ（例えば光センサ、画像センサ、バイオセンサ、化学センサ、機械センサ、または温度センサ）、特に、フォトダイオード、またはセキュリティ素子およびその種のものを含む。

【0118】

本発明のさらなる態様は、本発明の1つまたはそれより多くのポリマーを含む有機半導体の材料、層または構成成分である。さらなる態様は、有機光起電（PV）素子（太陽電池）、フォトダイオードまたは有機電界効果トランジスタ（OFET）内での本発明のポリマーまたは材料の使用である。さらなる態様は、本発明のポリマーまたは材料を含む有機光起電（PV）素子（太陽電池）、フォトダイオードまたは有機電界効果トランジスタ（OFET）である。

【0119】

本発明のポリマーは典型的には、好ましくは30 μm未満の厚さの、薄い有機層または膜の形態における有機半導体として使用される。典型的には、本発明の半導体層は、最大1ミクロン（=1 μm）厚であるが、必要であればもっと厚くてもよい。様々な電子素子の用途のために、その厚さは約1ミクロン厚未満であってもよい。例えば、OFET内で使用するために、層厚は典型的には100 nm以下であってもよい。層の正確な厚さは、例えば、その層が使用される電子素子の要求に依存する。

【0120】

例えば、OFET内のドレイン・ソース間の活性な半導体チャネルが、本発明の層を含むことができる。

【0121】

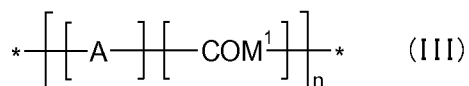
本発明によるOFET素子は、好ましくは以下：

- ・ ソース電極
- ・ ドレイン電極、
- ・ ゲート電極、
- ・ 半導体層、
- ・ 1つまたはそれより多くのゲート絶縁層、および

随意に基板

を含み、前記半導体層は、本発明の1つまたはそれより多くのポリマー、特に式

【化74】



[式中、Aは式（Ia）、（Ib）、（IIa）または（IIb）の繰り返し単位であり、且つ、COM¹は式（XVb）、（XVb'）、（XVe）、（XVh）、（XVh'）、（XVu'）、（XVu''）および（XVu'''）の繰り返し単位から選択され

る]

のコポリマー、非常に特に式 (I a 1) ~ (I a 1 3)、(I b 1) および (I b 2) のコポリマーを含む。

【 0 1 2 2 】

ソース電極およびドレイン電極がゲート電極から絶縁層によって分離され、ゲート電極と半導体層との両方が絶縁層に接触し、且つ、ソース電極とドレイン電極との両方が半導体層に接触している限り、O F E T 素子中のゲート、ソースおよびドレイン電極および絶縁層および半導体層を任意の順に配置することができる。

【 0 1 2 3 】

好ましくは、O F E T は、第 1 の側と第 2 の側とを有する絶縁体を含み、ゲート電極は前記絶縁体の第 1 の側に位置し、本発明のポリマーを含む層は、前記絶縁体の第 2 の側に位置し、且つドレイン電極およびソース電極はポリマー層上に位置する。

【 0 1 2 4 】

O F E T 素子は、トップゲート型の素子であってもボトムゲート型の素子であってもよい。

【 0 1 2 5 】

O F E T 素子の適した構造および製造方法は、当業者に公知であり、且つ、文献内、例えば W O 0 3 / 0 5 2 8 4 1 号内に記載されている。

【 0 1 2 6 】

ゲート絶縁体層は、例えばフルオロポリマー、例えば市販の C y t o p 8 0 9 M (登録商標) または C y t o p 1 0 7 M (登録商標) (旭硝子製) を含んでよい。好ましくは、ゲート絶縁体層は、例えばスピンコーティング、ドクターブレード、ワイヤーバーコーティング、スプレーまたはディップコーティングまたは他の公知の方法によって、絶縁体材料および 1 つまたはそれより多くのフッ素原子を有する 1 つまたはそれより多くの溶剤 (フッ素系溶剤)、好ましくは過フッ素系溶剤を含む配合物から堆積される。適した過フッ素系溶剤は、例えば F C 7 5 (登録商標) (A c r o s から入手可能、カタログ番号 1 2 3 8 0) である。他の適したフルオロポリマーおよびフッ素系溶剤は、当該技術分野で公知であり、例えばペルフルオロポリマー T e f l o n A F (登録商標) 1 6 0 0 または 2 4 0 0 (D u P o n t 製) または F l u o r o p e l (登録商標) (C y t o n i x 製) または過フッ素系溶剤 F C 4 3 (登録商標) (A c r o s 、 N o . 1 2 3 7 7) である。

【 0 1 2 7 】

本発明のポリマーを含む半導体層は、追加的に少なくとも他の材料を含むことができる。他の材料は、限定されずに、本発明の他のポリマー、半導体ポリマー、ポリマー結合剤、本発明のポリマーとは異なる有機の小分子、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、量子トライボッド、T i O ₂、Z n O 等)、伝導性粒子 (A u、A g 等)、および絶縁材料、例えばゲート誘電体について記載されるもの (P E T、P S 等) であってよい。上記のとおり、半導体層は、本発明の 1 つまたはそれより多くのポリマーとポリマー結合剤との混合物で構成されてもよい。本発明のポリマーの、ポリマー結合剤に対する比は、5 から 9 5 パーセントまで変化できる。好ましくは、ポリマー結合剤は、半結晶性ポリマー、例えばポリスチレン (P S)、高密度ポリエチレン (H D P E)、ポリプロピレン (P P) およびポリメチルメタクリレート (P M M A) である。この技術を用いて、電気的性能の劣化を回避することができる (W O 2 0 0 8 / 0 0 1 1 2 3 号 A 1 参照)。

【 0 1 2 8 】

本発明のポリマーは、有利には有機光起電 (P V) 素子 (太陽電池) 内で使用される。従って、本発明は、本発明によるポリマーを含む P V 素子を提供する。この構造の素子は、整流特性も有し、従ってフォトダイオードとも称することができる。光応答性素子は、光から電気を生成する太陽電池としての用途、および光を測定または検出する光検出器としての用途を有する。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 9 】

P V 素子は、

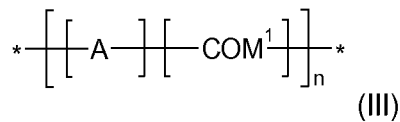
- (a) カソード (電極)
- (b) 随意に遷移層、例えばアルカリ金属ハロゲン化物、特にフッ化リチウム、
- (c) 光活性層、
- (d) 随意に平滑層、
- (e) アノード (電極)、
- (f) 基板

をこの順で含む。

【 0 1 3 0 】

前記光活性層は、本発明のポリマー、特に式

【 化 7 5 】



[式中、A は式 (I a)、(I b)、(I I a) または (I I b) の繰り返し単位であり、且つ、COM¹ は式 (X V b)、(X V b ')、(X V e)、(X V h)、(X V h ')、(X V u ')、(X V u ' ') および (X V u ' ' ') の繰り返し単位から選択される]

のポリマー、非常に特に式 (I a 1) ~ (I a 1 3)、(I b 1) および (I b 2) 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、および電子アクセプタとしてのアクセプタ材料、例えばフラレン、特に機能化フラレン P C B M から製造されている。上記のとおり、光活性層はポリマー結合剤も含んでよい。式 I のポリマーの、ポリマー結合剤に対する比は、5 から 9 5 パーセントまで変化できる。好ましくは、ポリマー結合剤は、半結晶性ポリマー、例えばポリスチレン (P S)、高密度ポリエチレン (H D P E)、ポリプロピレン (P P) およびポリメチルメタクリレート (P M M A) である。

【 0 1 3 1 】

ヘテロ接合型太陽電池のために、活性層は好ましくは本発明のポリマーとフラレン、例えば [6 0] P C B M (= 6 , 6 - フェニル - C₆₁ 酪酸メチルエステル) または [7 0] P C B M との、1 : 1 ~ 1 : 3 の質量比での混合物を含む。本発明において有用なフラレンは、広い範囲の大きさ (分子あたりの炭素原子の数) を有することができる。本願内で使用されるフラレンとの用語は、純粋な炭素の種々のかご状分子を含み、バックミンスターフラレン (C₆₀) および関連する「球状」フラレン、並びにカーボンナノチューブを含む。フラレンは、当該技術分野で公知のもの、例えば C₂₀ ~ C₁₀₀₀ にわたるものから選択できる。好ましくは、フラレンは、C₆₀ ~ C₉₆ の範囲から選択される。最も好ましくは、フラレンは C₆₀ または C₇₀、例えば [6 0] P C B M または [7 0] P C B M である。化学変性されたフラレンを、その変性されたフラレンがアクセプタ型および電子移動度の特性を保持する限り、使用しても差し支えない。アクセプタ材料は、任意の半導体ポリマー、例えば本発明のポリマー (該ポリマーがアクセプタ型および電子移動度の特性を保持する限り)、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、T i O₂、Z n O 等) からなる群から選択される材料であってもよい。

【 0 1 3 2 】

光活性層は、電子ドナーとしての本発明のポリマー、および電子アクセプタとしてのフラレン、特に機能化フラレン P C B M から製造されている。これら 2 つの成分は、溶剤と混合され、そして、平滑層の上に溶液として、例えばスピンコーティング法、ドロップキャスト法、ラングミュア・プロジェクト (「 L B 」) 法、インクジェット印刷

10

20

30

40

50

法、および滴下法によって適用される。スキージまたは印刷法を使用して、より大きな表面を前記の光活性層で被覆することもできる。典型的であるトルエンの代わりに、分散剤、例えばクロロベンゼンが溶剤として好ましく使用される。これらの方法の中で、真空堆積法、スピンコーティング法、インクジェット印刷法、およびキャストリング法が、操作の容易さおよび費用の観点で特に好ましい。

【0133】

スピンコーティング法、キャストリング法およびインクジェット印刷法を使用して層を形成する場合、組成物を、0.01～90質量%の濃度で、適切な有機溶剤、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、およびそれらの混合物中に溶解または分散させることによって調製された溶液および/または分散液を使用して、コーティングを実施できる。

10

【0134】

光起電(PV)素子は、より多くの太陽スペクトルを吸収するために互いの上部で加工される多接合太陽電池からなってもよい。かかる構造は、例えば、App. Phys. Lett. 90, 143512 (2007)、Adv. Funct. Mater. 16, 1897-1903 (2006)およびWO2004/112161号内に記載される。

【0135】

20

いわゆる「タンデム型太陽電池」は、

- (a) カソード(電極)
- (b) 随意に遷移層、例えばアルカリ金属ハロゲン化物、特にフッ化リチウム、
- (c) 光活性層、
- (d) 随意に平滑層、
- (e) 中間電極(例えばAu、Al、ZnO、TiO₂等)、
- (f) 随意にエネルギー準位を合わせるための追加的な電極
- (g) 随意に遷移層、例えばアルカリ金属ハロゲン化物、特にフッ化リチウム、
- (h) 光活性層、
- (i) 随意に平滑層、
- (j) アノード(電極)、
- (k) 基板

30

をこの順番で含む。

【0136】

PV素子を、例えばUS20070079867号およびUS20060013549号内に記載されるとおり、繊維上で加工することもできる。

【0137】

優れた自己組織化特性に基づき、本発明のポリマーを含む材料または膜を、単独または他の材料と一緒に、LCDまたはOLED素子におけるアライメント層内で、またはアライメント層として、例えばUS2003/0021913号内に記載されるように使用することもできる。

40

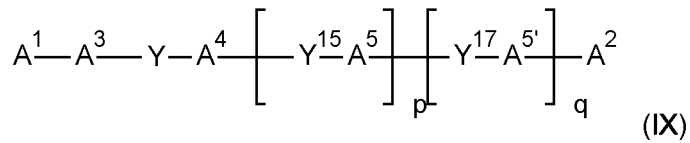
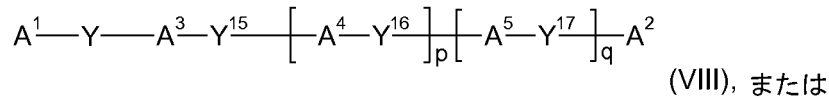
【0138】

本発明の他の課題は、有機電界効果トランジスタ、有機光起電素子(太陽電池)およびフォトダイオード内で使用される場合に、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、および/または優れた安定性を示す化合物を提供することである。

【0139】

さらなる実施態様において、本発明は、以下の式の化合物に関する：

【化 7 6】

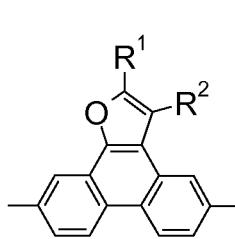


[式中、

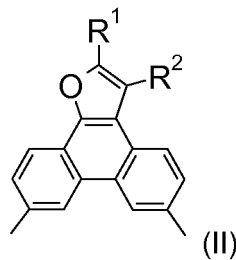
10

Y、Y¹⁵、Y¹⁶およびY¹⁷は互いに独立して、式

【化 7 7】



(I), または



(II)

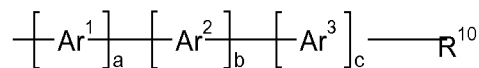
20

[式中、R¹およびR²は請求項 1 に定義されるとおりである]
の基であり、

p は 0 または 1 であり、q は 0 または 1 であり、

A¹およびA²は互いに独立して、式：

【化 7 8】



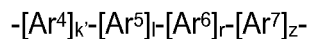
30

の基であり、

a は 0、1、2 または 3 であり、b は 0、1、2 または 3 であり、c は 0、1、2 または 3 であり、

A³、A⁴、A⁵およびA^{5'}は互いに独立して、式

【化 7 9】



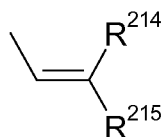
の基であり、

k' は 0、1、2 または 3 であり、l は 0、1、2 または 3 であり、r は 0、1、2 または 3 であり、z は 0、1、2 または 3 であり、

R¹⁰は、水素、ハロゲン、シアノ、C₁~C₂₅-アルキル、1またはそれより多くの箇所、E'によって置換された且つ/または1またはそれより多くの箇所、D'によって中断されたC₁~C₂₅-アルキル、

40

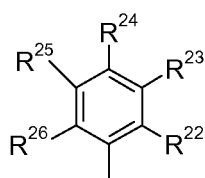
【化 8 0】



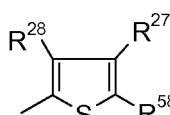
、COO - C₁ ~ C₁₈ - アルキル、C₄ ~ C₁₈ - シクロアルキル基、G' ' によって置換された C₄ ~ C₁₈ - シクロアルキル基、C₂ ~ C₁₈ - アルケニル、C₂ ~ C₁₈ - アルキニル、C₁ ~ C₁₈ - チオアルコキシ、C₁ ~ C₁₈ - アルコキシ、E' ' によって置換された且つ / または D' ' によって中断された C₁ ~ C₁₈ - アルコキシ、C₇ ~ C₂₅ - アラルキルまたは G' ' によって置換された C₇ ~ C₂₅ - アラルキル、または式 I V a ~ I V m

10

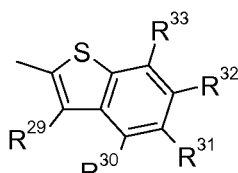
【化 8 1】



(IVa),

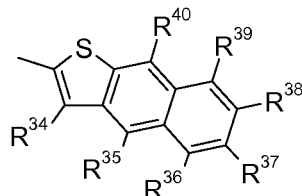


(IVb),

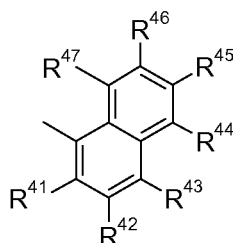


(IVc),

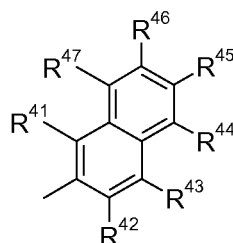
20



(IVd),

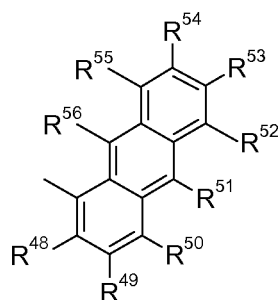


(IVe),

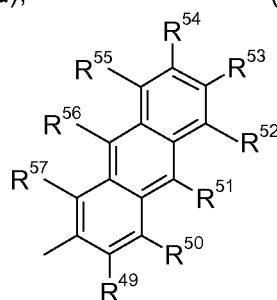


(IVf),

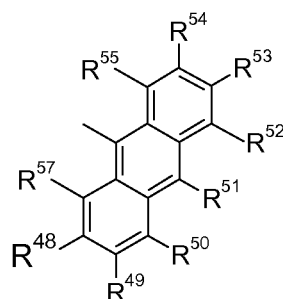
30



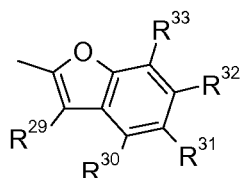
(IVg),



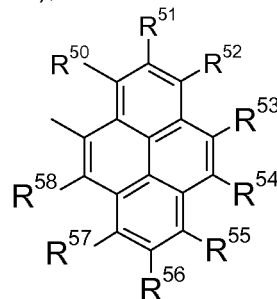
(IVh),



(IVi),

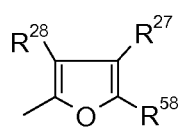


(IVj),

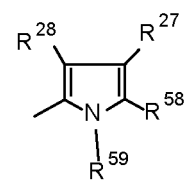


(IVk),

40



(IVl), または



(IVm)

の基であり、

50

$R^{22} \sim R^{26}$ および $R^{29} \sim R^{58}$ は、互いに独立して、H、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 E'' によって置換された且つ / または D'' によって中断された $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 G'' によって置換された $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 G'' によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 $C_4 \sim C_{18}$ - シクロアルキル基、 G'' によって置換された $C_4 \sim C_{18}$ - シクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{18}$ - アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ - アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 E'' によって置換された且つ / または D'' によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ - アラルキル、または G'' によって置換された $C_7 \sim C_{25}$ - アラルキルを表し、

R^{27} および R^{28} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、ハロゲン、シアノ、または $C_7 \sim C_{25}$ - アラルキルであるか、または R^{27} と R^{28} とが共に、酸素および / または硫黄を介して両方ともチエニル基に結合でき且つ両方とも 25 個までの炭素原子を有することができるアルキレンまたはアルケニレンを表し、

R^{59} は、水素、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； または随意に 1 つまたはそれより多くの酸素または硫黄原子によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル； または $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキルであり、

D'' は、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ または $-NR^{112'}$ - であり、

E'' は、 $C_1 \sim C_8$ - チオアルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ - アルコキシ、 CN 、 $-NR^{112''}$ 、 $R^{13''}$ 、 $-CONR^{112''}$ 、 $R^{113''}$ またはハロゲンであり、

G'' は E'' 、または $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、且つ、

$R^{112''}$ および $R^{113''}$ は、互いに独立して H； $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル； または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、

R^{214} および R^{215} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリール、 $-CN$ または $COOR^{216}$ であり、

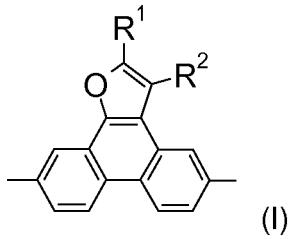
R^{216} は、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ - ハロアルキル、 $C_7 \sim C_{25}$ - アリールアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリールまたは $C_2 \sim C_{20}$ - ヘテロアリールであり、

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は、互いに独立して、式 (X Ia)、(X Ib)、(X Ic)、(X Id)、(X Ie)、(X If)、(X Ig)、(X Ih)、(X Ii)、(X Ij)、(X Ik)、(X Il)、(X Im)、(X In)、(X Io)、(X Ipa)、(X Ipb)、(X Iq)、(X Ir)、(X Is)、(X It)、(X Iu)、(X Iv)、(X Iw)、(X Ix)、(X Iy)、(X Iz)、(X I Ia)、(X I Ib)、(X I Ic)、(X I Id)、(X I Ie)、(X I If)、(X I Ig)、(X I Ih)、(X I Ii)、(X I Ij)、(X I Ik)、(X I II)、例えば (X I II Ia)、(X I II Ib)、(X I II Ic)、(X I II Id)、(X I II Ie)、(X I II If)、(X I II Ig)、(X I II Ih)、(X I II Ii)、(X I II Ij)、(X I II Ik)、および (X I II Il)； または (X IV)、例えば (X IV a)； (X Va)、(X Vb)、(X Vc)、(X Vd)、(X Ve)、(X Vf)、(X Vg)、(X Vh)、(X Vi)、(X Vj)、(X Vk)、(X Vl)、(X Vm)、(X Vn)、(X Vo)、(X Vp)、(X Vq)、(X Vr)、(X Vs)、例えば (X Vs a)、(X Vs b)、および (X Vs c)； (X Vt)、例えば (X Vt a)、(X Vt b)、および (X Vt c)、および (X Vu) の基である。]

【0140】

式

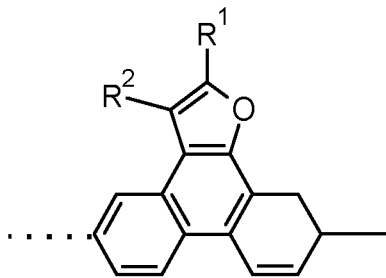
【化 8 2】



によって表される構造を、2つの方法で式 A^3 、 A^4 、 A^5 および $A^{5'}$ の基に結合すること
ができる：

10

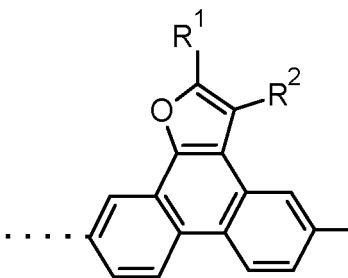
【化 8 3】



20

および

【化 8 4】



30

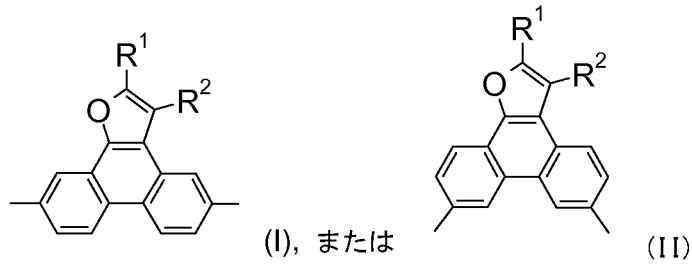
(点線は式 A^3 、 A^4 、 A^5 および $A^{5'}$ の基への結合を表す)。両方の可能性が式 (I) に
含まれるものとする。式 (II) によって示される構造について、同じことが当てはまる
。

【0141】

好ましくは、該化合物は、式 $A^1 - Y - A^3 - Y^{15} - A^2$ (VIII a)、 $A^1 - Y - A^3$
- $Y^{15} - A^4 - Y^{16} - A^2$ (VIII b)、または $A^1 - Y - A^3 - Y^{15} - A^4 - Y^{16} - A^5 -$
 $Y^{17} - A^2$ (VIII c)、 $A^1 - A^3 - Y - A^4 - A^2$ (IX a)、 $A^1 - A^3 - Y - A^4 - Y$
 $^{15} - A^5 - A^2$ (IX b)、または $A^1 - A^3 - Y - A^4 - Y^{15} - A^5 - Y^{17} - A^{5'} - A^2$ (I
X c) の化合物であり、前記式中、 Y 、 Y^{15} 、 Y^{16} および Y^{17} は互いに独立して式

40

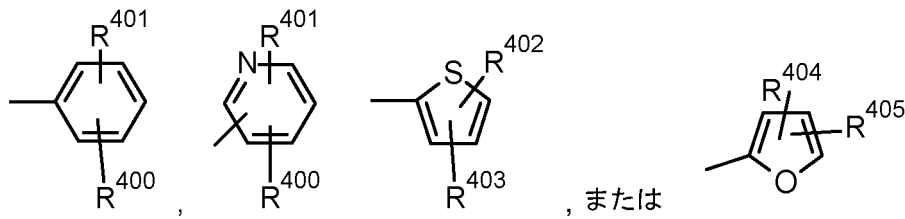
【化 8 5】



10

の基であり、
前記式中、 R^1 および R^2 は、互いに独立して式

【化 8 6】



20

の基であり、
前記式中、 R^{400} 、 R^{401} 、 R^{402} 、 R^{403} 、 R^{404} および R^{405} は、互いに独立してH、CN、F、 CF_3 、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、または-O-によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルであり、または、

R^1 および R^2 は、一緒に基

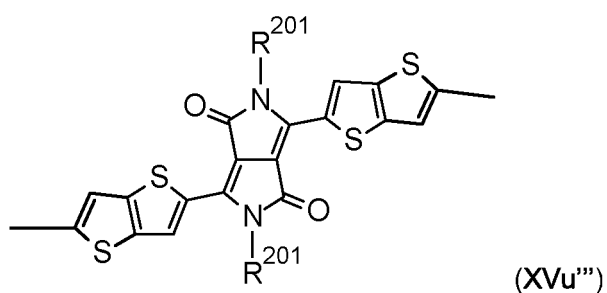
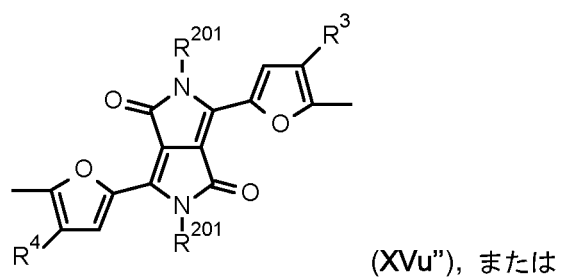
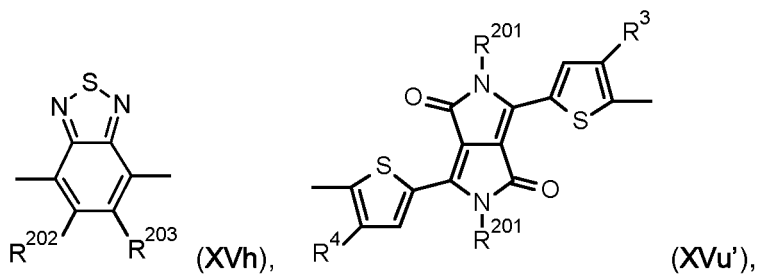
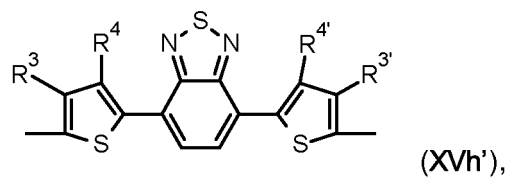
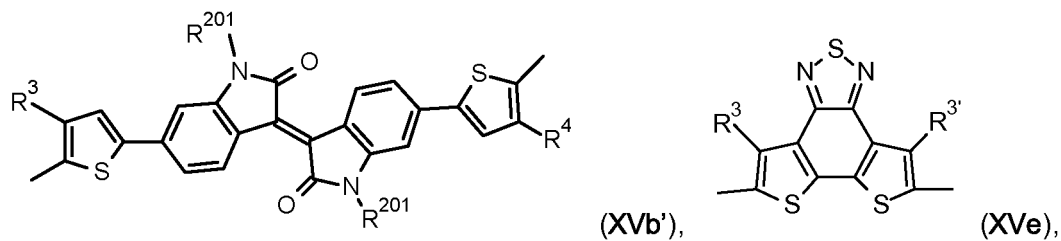
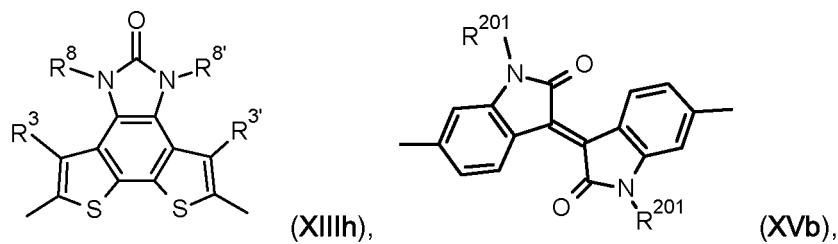
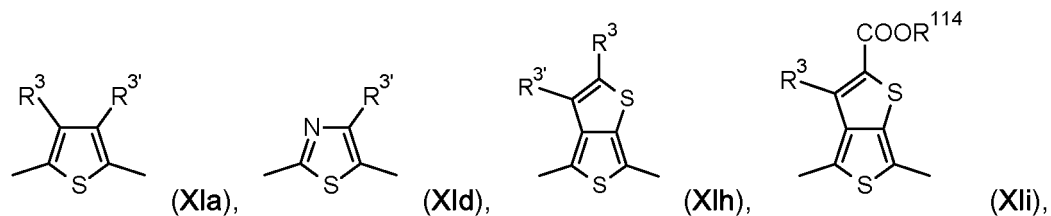
【化 8 7】



30

を形成し、
 A^1 および A^2 は上記に定義されたとおりであり、
 A^3 、 A^4 、 A^5 および $A^{5'}$ は互いに独立して、式

【化 8 8】



の基であり、

10

20

30

40

50

前記式中、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 および $R^{4'}$ は、互いに独立して水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであり、

R^8 および $R^{8'}$ は、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであり、

R^{114} は、 $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基であり、

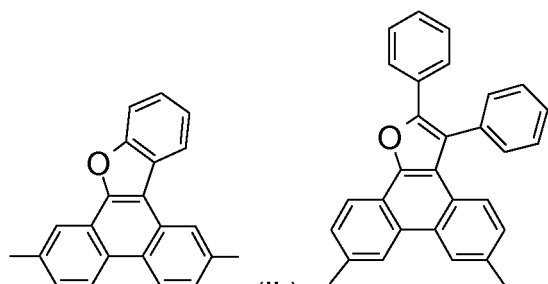
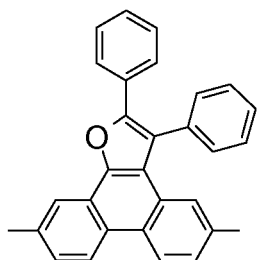
R^{201} は、 $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基であり、且つ、

R^{202} および R^{203} は、互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルである。

【0142】

式(I)または(II)の基は、好ましくは式

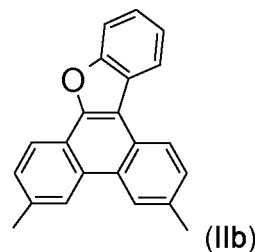
【化89】



(Ia),

(Ib),

(IIa), または



(IIb)

の基、特に、(Ia)または(Ib)である。

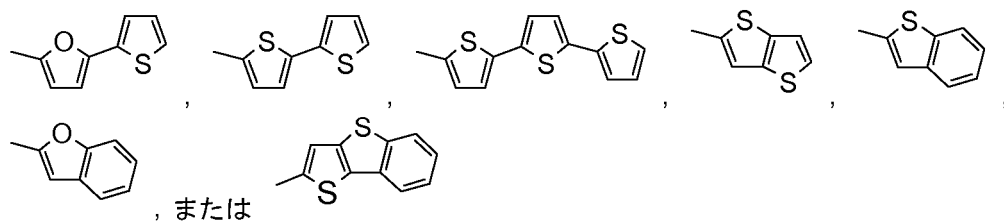
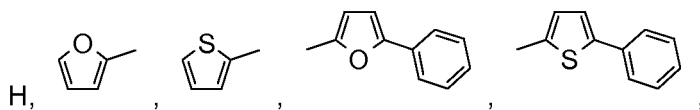
【0143】

好ましい実施態様において、 A^3 、 A^4 、 A^5 および $A^{5'}$ は、互いに独立して、式(XVb)、(XVb')、(XVh)、(XVh')、(XVi)、(XVi')、(XVu')、(XVu'')および(XVu''')の基である。特に好ましい実施態様において、 A^3 、 A^4 、 A^5 および $A^{5'}$ は、式(XVb)、(XVc)、(XVu')、(XVu'')および(XVu''')の基から選択される。

【0144】

本発明の好ましい実施態様において、 A^1 および A^2 は互いに独立して式

【化90】



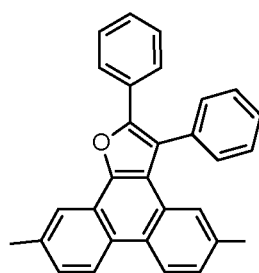
の基である。

【0145】

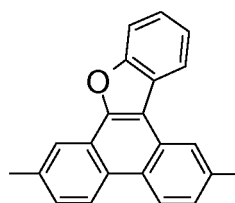
好ましい実施態様において、本発明は、式 $A^1 - A^3 - Y - A^4 - A^2$ (IXa) の化合物

に関し、前記式中、Yは式

【化91】



(I), または

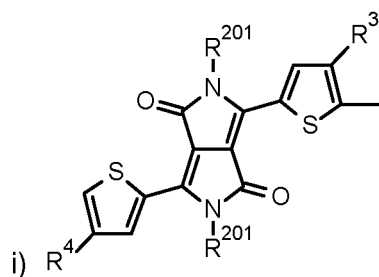


(Ib)

10

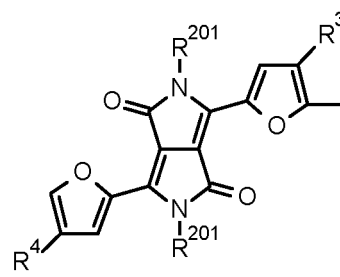
の基である。前記の実施態様において、 $A^1 - A^3$ - および $A^4 - A^2$ - は式

【化92】



i)

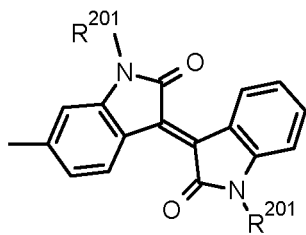
, または



20

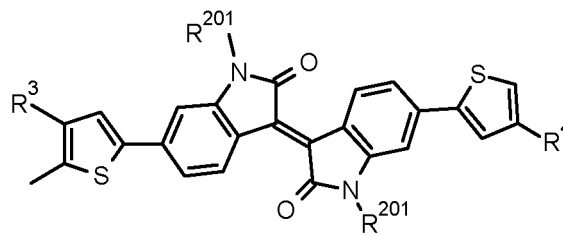
[式中、 R^3 および R^4 は異なっていてよいが、しかし好ましくは同一であり、且つHまたは $C_1 \sim C_{25}$ - アルキルであり、 R^{201} は $C_1 \sim C_{38}$ - アルキル基である]

【化93】



ii)

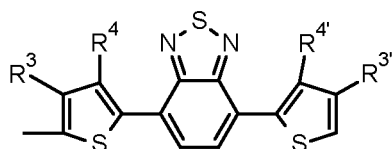
, または



30

[式中、 R^3 および R^4 は異なっていてよいが、しかし好ましくは同一であり、且つHまたは $C_1 \sim C_{25}$ - アルキルであり、 R^{201} は $C_1 \sim C_{38}$ - アルキル基である]

【化94】



iii)

40

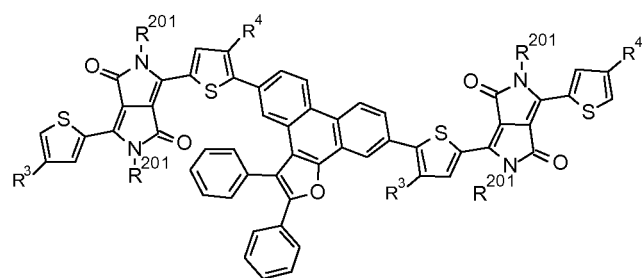
[式中、 R^3 および $R^{3'}$ は異なっていてよいが、しかし好ましくは同一であり、且つHまたは $C_1 \sim C_{25}$ - アルキルであり、 R^4 および $R^{4'}$ は異なっていてよいが、しかし好ましくは同一であり、且つHまたは $C_1 \sim C_{25}$ - アルキルである]

の基である。

【0146】

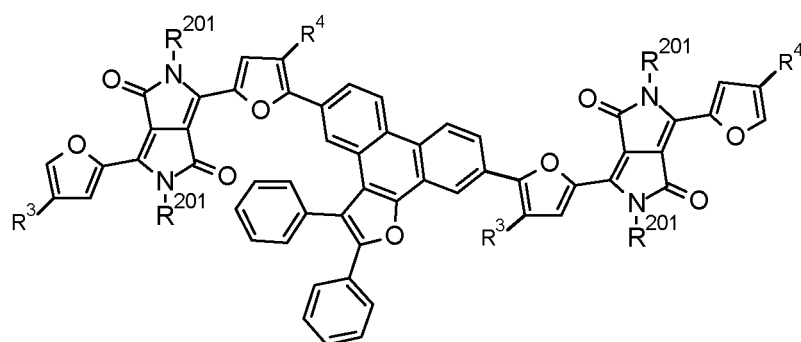
特に好ましい式IX化合物の例を以下に示す：

【化 9 5 - 1】



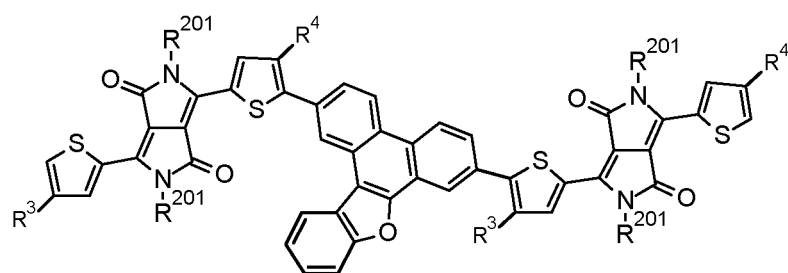
(D-1),

10



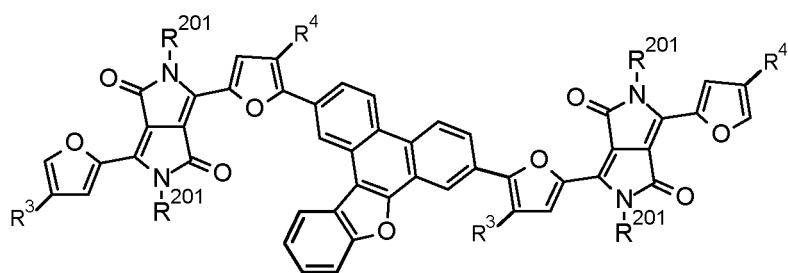
(D-2),

20



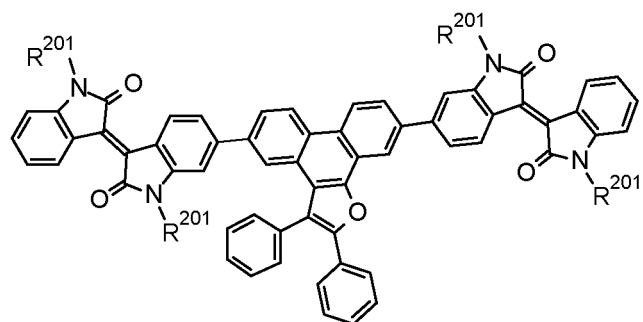
(D-3),

30



(D-4),

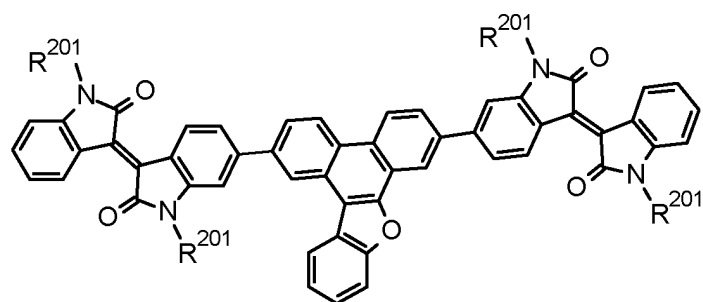
40



(D-5),

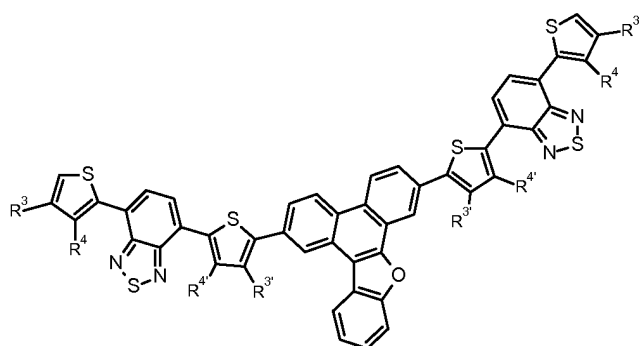
【 0 1 4 7 】

【化 9 5 - 2】



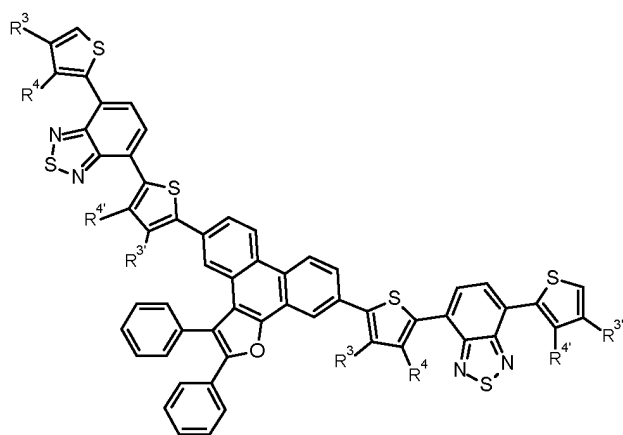
(D-6),

10



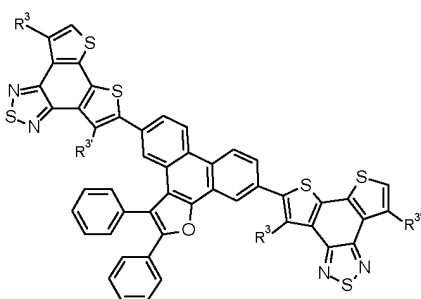
(D-7),

20



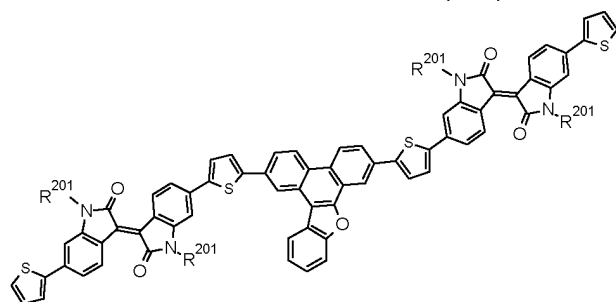
(D-8),

30



(D-9),

40

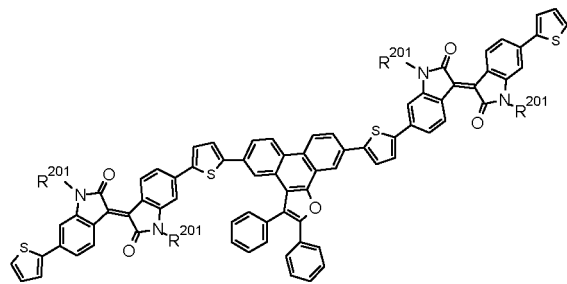


(D-10) および

【 0 1 4 8 】

50

【化 9 5 - 3】



(D-11)

10

[式中、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 および $R^{4'}$ は、互いに独立して水素または $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルであり、且つ R^{201} は $C_1 \sim C_{38}$ -アルキル基である]。 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 および $R^{4'}$ は、好ましくは水素である。

【0149】

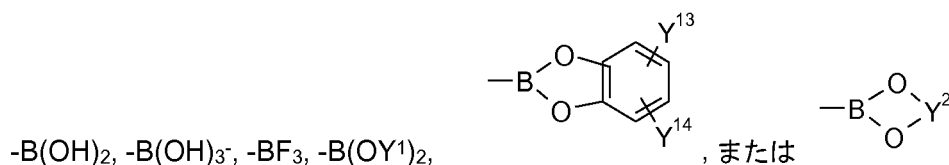
化合物 D - 1 ~ D 11 が最も好ましい。

【0150】

$A^1 - A^3 - Y - A^3 - A^1$ (IXa) は、式 $A^1 - A^3 - X^{16}$ の化合物と、式 $X^{16'} - Y - X^{16'}$ の化合物とを反応させることによって調製できる。 $X^{16'}$ は、

【化 9 6】

20



であり、且つ、 X^{16} はハロゲン、例えば Br または I である。

【0151】

鈴木反応は、典型的には芳香族炭化水素溶剤、例えばトルエン、キシレン中で約 0 ~ 180 で実施される。他の溶剤、例えばジメチルホルムアミド、ジオキサン、ジメトキシエタンおよびテトラヒドロフランを単独で、または芳香族炭化水素との混合物で使用することもできる。水性塩基、好ましくは炭酸ナトリウムもしくは重炭酸ナトリウム、リン酸カリウム、炭酸カリウムもしくは重炭酸カリウムを、ボロン酸、ボロネートのための活性剤として、且つ、NBr 捕捉剤として使用する。縮合反応は、0.2 ~ 100 時間かかることがある。有機塩基、例えば水酸化テトラアルキルアンモニウム、および相間移動触媒、例えば TBAH は、ホウ素の活性を促進できる (例えば Leadbeater & Marco; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 42 (2003) 1407 およびそこで引用されている参考文献を参照)。他の様々な反応条件は、T. I. Wallow and B. M. Novak, J. Org. Chem. 59 (1994) 5034 - 5037 内; および M. Remmers, M. Schulze, and G. Wegner, Macromol. Rapid Commun. 17 (1996) 239 - 252 内に示されている。

30

40

【0152】

上記の鈴木カップリング反応において、ハロゲン化反応相手上のハロゲン X^{16} を、 $X^{16'}$ 成分で置き換えることができ、且つ同時に、他の反応相手の $X^{16'}$ 成分は X^{16} によって置き換えられる。

【0153】

相応のジケトピロロピロール中間生成物の合成は、例えば R. A. J. Janssen et al., Macromol. Chem. Phys. 2011, 212, 515 - 520、US 2010/0326225 号、PCT/EP 2012/061777 号、および PCT/EP 2012/066941 号内に記載されている。

50

【0154】

従って、本発明は、式ⅤⅠⅠⅠまたはⅠⅩの化合物を含む有機半導体の材料、層または構成成分、および式ⅤⅠⅠⅠまたはⅠⅩの化合物を含む半導体素子、および／または有機半導体の材料、層または構成成分にも関する。式ⅤⅠⅠⅠまたはⅠⅩの化合物について、上述の選好が当てはまる。

【0155】

該半導体は好ましくは、有機光起電（P V）素子（太陽電池）、フォトダイオード、または有機電界効果トランジスタである。O F E T素子の構造および構成成分は上記でより詳細に記載されている。

【0156】

従って、本発明は、式ⅤⅠⅠⅠまたはⅠⅩの化合物を含む有機光起電（P V）素子（太陽電池）を提供する。

【0157】

有機光起電素子（太陽電池）の構造は、例えば、C . Deibel et al . Rep . Prog . Phys . 73 (2010) 096401およびChristoph Brabec , Energy Environ . Sci 2 . (2009) 347 - 303内に記載されている。

【0158】

P V素子は、

- (a) カソード（電極）
- (b) 随意に遷移層、例えばアルカリ金属ハロゲン化物、特にフッ化リチウム、
- (c) 光活性層、
- (d) 随意に平滑層、
- (e) アノード（電極）、
- (f) 基板

をこの順で含む。

【0159】

前記光活性層は、式ⅤⅠⅠⅠまたはⅠⅩの化合物、特に式（ⅠⅩa）の化合物、非常に特にD 1 ~ D 1 1の化合物を含む。好ましくは、光活性層は、電子ドナーとして式ⅤⅠⅠⅠまたはⅠⅩの化合物、および電子アクセプタとしてのアクセプタ材料、例えばフラーレン、特に機能化フラーレンP C B Mから製造されている。上記のとおり、光活性層はポリマー結合剤を含んでもよい。式ⅤⅠⅠⅠまたはⅠⅩの小分子の、ポリマー結合剤に対する比は、5 ~ 9 5 パーセントに及んでよい。好ましくは、ポリマー結合剤は、半結晶性ポリマー、例えばポリスチレン（P S）、高密度ポリエチレン（H D P E）、ポリプロピレン（P P）およびポリメチルメタクリレート（P M M A）である。

【0160】

本発明において有用なフラーレンは、広い範囲の大きさ（分子あたりの炭素原子の数）を有することができる。本願内で使用されるフラーレンとの用語は、純粋な炭素の種々のかご状分子を含み、バックミンスターフラーレン（C₆₀）および関連する「球状」フラーレン、並びにカーボンナノチューブを含む。フラーレンは、当該技術分野で公知のもの、例えばC₂₀ ~ C₁₀₀₀にわたるものから選択できる。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またはC₇₀、例えば[6 0] P C B Mまたは[7 0] P C B Mである。化学変性されたフラーレンを、その変性されたフラーレンがアクセプタ型および電子移動度の特性を保持する限り、使用しても差し支えない。アクセプタ材料は、式ⅤⅠⅠⅠまたはⅠⅩの他の化合物、または任意の半導体ポリマー、例えば式Ⅰのポリマー（該ポリマーがアクセプタ型および電子移動度の特性を保持する限り）、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、T i O₂、Z n O等）からなる群から選択される材料であってもよい。

【0161】

光活性層は、電子ドナーとして式ⅤⅠⅠⅠまたはⅠⅩの化合物、および電子アクセプタとしてフラレン、特に機能化フラレンⅡⅢⅣⅤから製造されている。これら2つの成分は、溶剤と混合され、そして、平滑層の上に溶液として、例えばスピンコーティング法、ドロップキャスト法、ラングミュア・プロジェット(「LB」)法、インクジェット印刷法、および滴下法によって適用される。スキージまたは印刷法を使用して、より大きな表面をそのような光活性層で被覆することもできる。典型的であるトルエンの代わりに、分散剤、例えばクロロベンゼンが溶剤として好ましく使用される。これらの方法の中で、真空堆積法、スピンコーティング法、インクジェット印刷法、およびキャスト法が、操作の容易さおよび費用の観点で特に好ましい。

【0162】

スピンコーティング法、キャスト法およびインクジェット印刷法を使用して層を形成する場合、組成物を、0.01~90質量%の濃度で、適切な有機溶剤、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、およびそれらの混合物中に溶解または分散させることによって調製された溶液および/または分散液を使用して、コーティングを実施できる。

【0163】

光起電(PV)素子は、より多くの太陽スペクトルを吸収するために互いの上部で加工される多接合太陽電池からなってもよい。かかる構造は、例えば、App. Phys. Lett. 90, 143512 (2007)、Adv. Funct. Mater. 16, 1897-1903 (2006)およびWO 2004/112161号内に記載される。

【0164】

いわゆる「タンデム型太陽電池」は、

- (a) カソード(電極)
- (b) 随意に遷移層、例えばアルカリ金属ハロゲン化物、特にフッ化リチウム、
- (c) 光活性層、
- (d) 随意に平滑層、
- (e) 中間電極(例えばAu、Al、ZnO、TiO₂等)、
- (f) 随意にエネルギー準位を合わせるための追加的な電極
- (g) 随意に遷移層、例えばアルカリ金属ハロゲン化物、特にフッ化リチウム、
- (h) 光活性層、
- (i) 随意に平滑層、
- (j) アノード(電極)、
- (k) 基板

をこの順番で含む。

【0165】

PV素子を、例えばUS 20070079867号およびUS 20060013549号内に記載されるとおり、繊維上で加工することもできる。

【0166】

優れた自己組織化特性のおかげで、式ⅤⅠⅠⅠまたはⅠⅩの化合物を含む材料または膜を、単独または他の材料と一緒に、LCDまたはOLED素子内で、アライメント層内またはアライメント層として、例えばUS 2003/0021913号内に記載されるように使用することもできる。

【0167】

本発明によるOFET素子は、好ましくは、

- ・ ソース電極、
- ・ ドレイン電極、
- ・ ゲート電極、

10

20

30

40

50

- ・ 半導体層、
- ・ 1つまたはそれより多くのゲート絶縁体層、および
- ・ 随意に基板

を含み、その際、前記半導体層は式V I I IまたはI Xの化合物、特に式(I X a)の化合物、非常に特にD 1 ~ D 1 1の化合物を含む。

【0168】

ソース電極およびドレイン電極がゲート電極から絶縁層によって分離され、ゲート電極と半導体層との両方が絶縁層に接触し、且つ、ソース電極とドレイン電極との両方が半導体層に接触している限り、O F E T素子中のゲート、ソースおよびドレイン電極および絶縁層および半導体層を任意の順に配置することができる。

10

【0169】

好ましくは、O F E Tは、第1の側と第2の側とを有する絶縁体を含み、ゲート電極は前記絶縁体の第1の側に位置し、式V I I IまたはI Xの化合物を含む層は、前記絶縁体の第2の側に位置し、且つドレイン電極およびソース電極はポリマー層上に位置する。

【0170】

以下の実施例は、例証のためだけに記載され、特許請求の範囲を制限するものではない。特段記載されない限り、全ての部およびパーセンテージは質量によるものである。質量平均分子量(Mw)および多分散性($Mw/Mn = PD$)を、高温ゲル透過クロマトグラフィー(H T - G P C)によって測定する：

20

装置： G P C P L 220、A g i l e n t T e c h n o l o g i e s (S a n t a C l a r a , C A , U S A) 製、屈折率(R I)からの応答をもたらす、

クロマトグラフィー条件： カラム： 3「P L g e l M i x e d B」カラム、A g i l e n t T e c h n o l o g i e s (S a n t a C l a r a , C A , U S A) 製； 平均粒径10 μ m (寸法300 \times 7.5 mm I . D .)、

移動相： 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン (G P C 用、A p p l i C h e m , D a r m s t a d t , ドイツ)、ブチルヒドロキシトルエンによって安定化(B H T、1 g / l)、

クロマトグラフィー温度： 150、

移動相流量： 1 ml / 分、

溶質濃度： 約1 mg / ml、

30

注入容積： 200 μ l、

検出： R I、

分子量校正の手順： 分子量範囲6035000 Da ~ 162ダルトンに及ぶ12の狭いポリスチレン校正標準を含有する、E a s i V i a l 校正キット(A g i l e n t T e c h n o l o g i e s (S a n t a C l a r a , C A , U S A) 製)、即ち、P S 6035000、P S 3053000、P S 915000、P S 483000、P S 184900、P S 60450、P S 19720、P S 8450、P S 3370、P S 1260、P S 580、P S 162 Daを使用して、相対的な校正を行う。多項式校正(p o l y n o m i c c a l i b r a t i o n)を使用して分子量を計算する。

40

【0171】

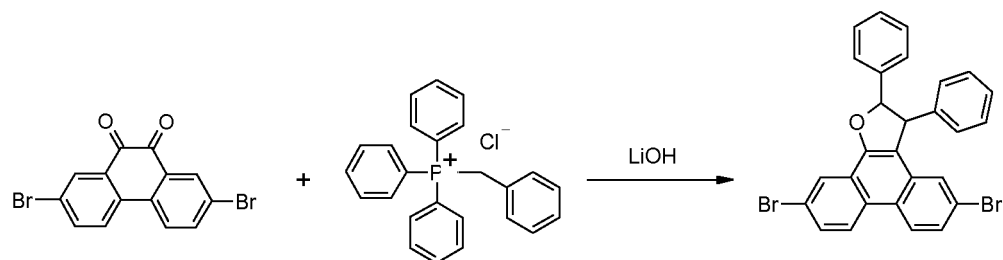
以下の実施例内で示される全てのポリマー構造は、記載される重合手順を介して得られるポリマー生成物の理想的な表現である。2つより多くの成分が互いに共重合される場合、ポリマー内の順序は、重合条件に依存して、交互またはランダムであり得る。

【0172】

実施例

実施例1： ポリマーP - 1の合成

【化 9 7】



10

【 0 1 7 3】

a) 50 ml の水中の 6.88 g (16.4 mmol) の水酸化リチウム一水和物を、200 ml の塩化メチレン中の 20 g (54.6 mmol) の 2,7-ジブロモフェナントレン-9,10-ジオンおよび 43.6 g (112 mmol) のベンジル(トリフェニル)ホスホニウムクロリドに添加する。反応混合物を 25 で 4 時間攪拌する。有機相を分離し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥させる。溶剤を留去し、且つ、生成物をエタノール中で煮詰める(収率: 20 g (69%))。

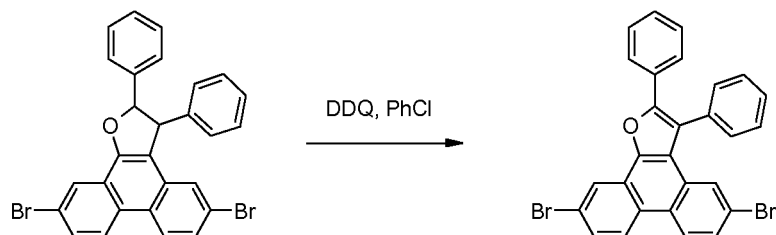
【 0 1 7 4】

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.53 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 8.42-8.46 (m, 2H), 7.83 (dd, $J=8.9$ Hz, $J=2.1$ Hz, 1H), 7.53 (dd, $J=2.1$ Hz, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.25-7.45 (m, 11H), 5.84 (d, $J=5.8$ Hz, 1H), 4.95 (d, $J=5.8$ Hz, 1H).

20

【 0 1 7 5】

【化 9 8】



30

【 0 1 7 6】

b) 2.50 g (11.0 mmol) の 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)を、25 ml のクロロベンゼン中の 5.6 g (10.0 mmol) の 5,10-ジプロモ-2,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロフェナントロ[9,10-b]フランに添加する。反応混合物を 2 時間、窒素下で還流させ、ジクロロメタンを添加し、且つ反応混合物を炭酸水素ナトリウム溶液で洗浄する。有機相を、硫酸マグネシウムを用いて乾燥させる。溶剤を留去し、且つ、生成物をジブチルエーテル中で煮詰める(収率: 4.80 g (91%))。

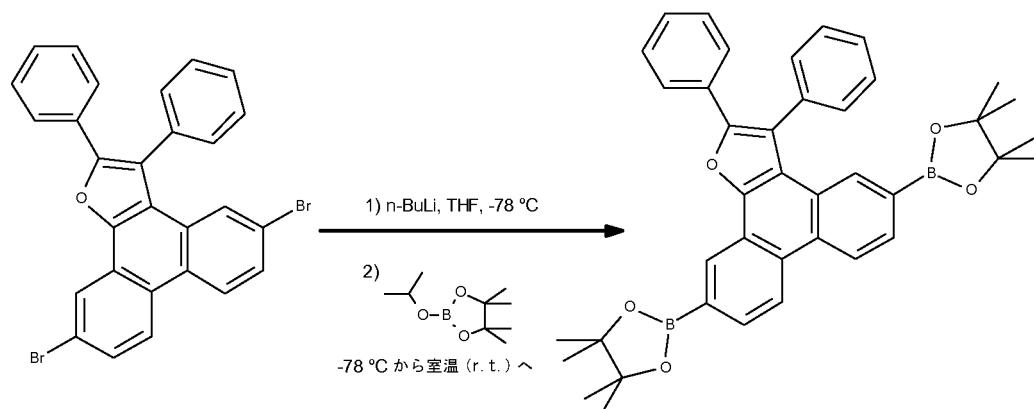
40

【 0 1 7 7】

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.61 (d, $J=2$ Hz, 1H), 8.45-8.49 (m, 2H), 7.73 (dd, $J=8.9$ Hz, $J=2.1$ Hz, 1H), 7.54-7.64 (m, 8 H), 7.27-7.37 (m, 4H).

【 0 1 7 8】

【化 9 9】



10

【 0 1 7 9】

c) 凝縮器および窒素バブラーを備えた三口フラスコ内に、5, 10 - ジブプロモ - ベンゾ - フェナントロ[9, 10 b] - フラン (1.50 g、2.84 mmol) を導入する。フラスコを窒素でフラッシングし、且つ、テトラヒドロフラン (THF) を添加する (80 mL)。その後、その黄色い溶液を -78 に冷却し、且つ、n - ブチルリチウム溶液 (2.30 mL、6.25 mmol、2.7 M 溶液) を滴下する。生じる黄色の混合物を 1 時間 20 分、-78 で攪拌する。前記時間の後、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 (2.90 g、15.6 mmol) を -78 で添加する。-78 で 20 分後、該混合物を温めて室温にし、且つ、室温で 2 時間攪拌する。その後、0 で水を添加し、且つ該生成物を tert - ブチル - メチル - エーテル (110 mL) およびジクロロメタン (2 回、100 mL) で抽出する。合わせられた有機部分を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ろ過し、且つ回転蒸発器において濃縮する。粗製オイル / フォームに 100 mL のエタノールを添加する。該混合物を加熱し、0 に冷却する。生じる粉末をろ過し、乾燥させ、且つ熱いアセトニトリルから再結晶化させる。白色の結晶をブフナー漏斗上でろ過し、且つ減圧下で乾燥させて表題の化合物を得る (収率 = 1.265 g (72%))。

20

【 0 1 8 0】

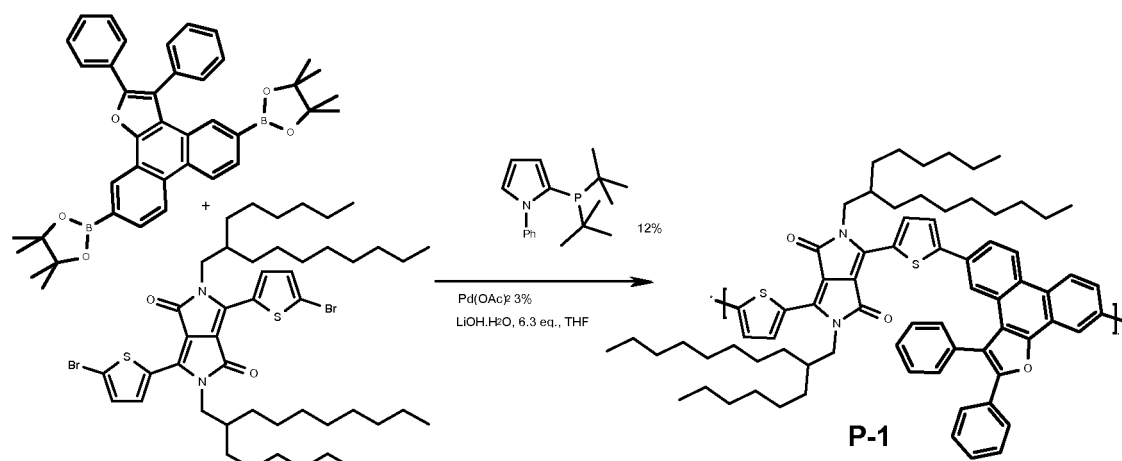
30

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 8.98 (1H, d, J = 0.8 Hz), 8.72 (2H, dd, J = 11.2, 8.2 Hz), 8.06 (1H, dd, J = 8.2, 1.2 Hz), 8.05 (1H, s), 7.86 (1H, dd, J = 8.2, 1.2 Hz), 7.75-7.73 (2H, m), 7.65-7.55 (5H, m), 7.37-7.25 (3H, m), 1.47 (12H, s), 1.29 (12H, s)

【 0 1 8 1】

【化 1 0 0】



10

【 0 1 8 2】

d) 3, 6 - ビス (5 - プロモチオフエン - 2 - イル) - 2 , 5 - ビス (2 - ヘキシルデシル) ピロロ [3 , 4 - c] ピロール - 1 , 4 (2 H , 5 H) - ジオンの合成は、例えば WO 2 0 0 8 / 0 0 0 6 6 4 号および Y . Geerts ; Tetrahedron 66 (2 0 1 0) 1 8 3 7 - 1 8 4 5 内に記載されている。凝縮器、機械式攪拌機、窒素パプラーおよび温度計を備えた 2 5 0 m L のフラスコ内に、段階 c) からのビス - ボロン酸エステル (5 2 0 m g 、 0 . 8 4 m m o l) および 3 , 6 - ビス (5 - プロモチオフエン - 2 - イル) - 2 , 5 - ビス (2 - ヘキシルデシル) ピロロ [3 , 4 - c] ピロール - 1 , 4 (2 H , 5 H) - ジオン (7 2 6 m g 、 0 . 8 0 m m o l) を導入する。フラスコを窒素でフラッシングし、且つ、乾燥 THF (4 0 m L) を注射器によって添加する。生じる赤色の溶液を 6 0 に加熱し、且つ、酢酸パラジウム (I I) (5 . 4 m g 、 0 . 0 2 4 m m o l) および 2 - (ジ - t e r t - ブチルホスフィノ) - 1 - フェニルピロール (2 7 . 6 m g 、 0 . 0 9 6 m m o l) の、1 0 m L の THF 中の溶液を添加する。生じる混合物を 5 分間、還流温度で攪拌する。その時間の後、微細に破碎した水酸化リチウム - 水和物 (2 1 1 m g 、 5 . 0 4 m m o l) を、6 0 で、単独の部分で添加し、且つ該混合物を還流温度で 4 時間攪拌する。反応混合物をエタノール (3 0 0 m L) 中に注ぎ、且つ、沈殿物をブフナー漏斗上でろ過する。その後、固体を 2 0 0 m L のエタノールおよび 2 0 0 m L の脱イオン水で洗浄する。ろ過された固体をその後、2 0 0 m L のクロロホルムおよび 2 0 0 m L のシアン化ナトリウムの 3 % 水溶液を含有するフラスコに入れ、且つ、強く攪拌しながら 6 0 で終夜加熱する。有機相を 1 0 0 m L の水で洗浄し、その後、三分の二のクロロホルムを蒸発させる。エタノールを添加して生成物を沈殿させ、それをブフナー漏斗上でろ過し、3 0 0 m L のエタノールで洗浄し、且つオーブン内で乾燥させる。その後、シアン化ナトリウムでの処理を 2 回繰り返す。その後、乾燥された固体を、まずはテトラヒドロフラン (2 0 0 m L 、 5 時間) を用いて、ソックスレー抽出によって精製する。テトラヒドロフラン中で可溶性の部分を廃棄し、且つ、残る固体をその後、クロロホルム (2 0 0 m L 、 5 時間) を用いたソックスレー抽出に供する。その緑色の溶液を濃縮し、生成物をエタノール中で沈殿させ、ろ過し、且つ減圧下で乾燥させてポリマー P - 1 を得る (8 1 0 m g 、 収率 9 1 %) 。高温 G P C : $M_w = 89800$ 、 $M_n = 31100$ 、 $PD = 2.88$ 。

20

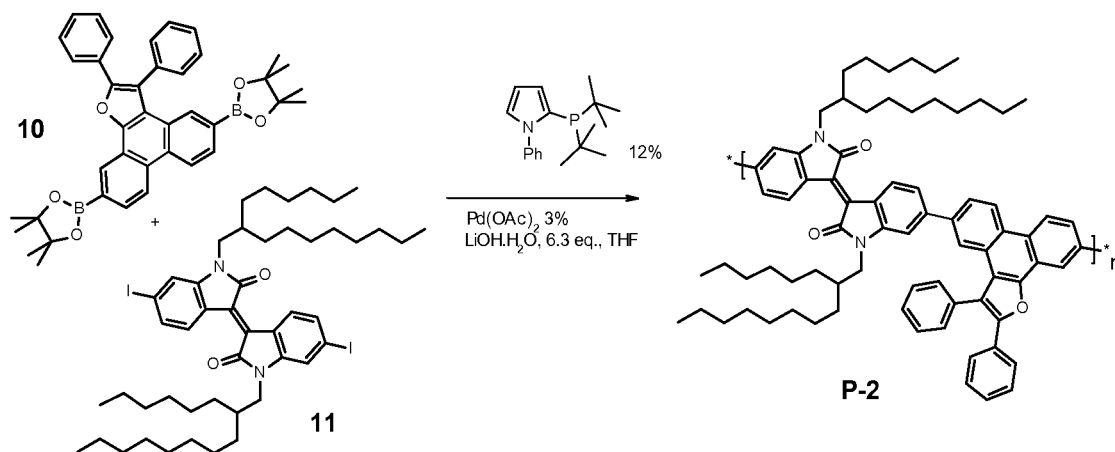
30

40

【 0 1 8 3】

実施例 2 : ポリマー P - 2 の合成

【化 1 0 1】



10

【 0 1 8 4】

(6, 6' - ジヨード - N, N' - (2 - ヘキシルデカニル) - イソインジゴ 11 を例えば (6, 6' - ジブロモ - N, N' - (2 - ヘキシルデカニル) - イソインジゴ) から、Klapars, A.; Buchwald, S. L.; J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 14844 - 14845 内に記載されている方法と同様の方法を使用して調製できる。凝縮器、機械式攪拌機、窒素バブラーおよび温度計を備えた 250 mL のフラスコ内に、ビス - ボロン酸エステル 10 (450 mg、0.72 mmol) および (6, 6' - ジブロモ - N, N' - (2 - ヘキシルデカニル) - イソインジゴ (663 mg、0.69 mmol) を導入する。フラスコを窒素でフラッシングし、且つ、乾燥 THF を注射器によって添加する。生じる赤色の溶液を 60 に加熱し、且つ、酢酸パラジウム (II) (4.6 mg、0.021 mmol) および 2 - (ジ - tert - ブチルホスフィノ) - 1 - フェニルピロール (23.7 mg、0.083 mmol) の、10 mL の THF 中の溶液を添加する。生じる混合物を 5 分間、還流温度で攪拌する。その時間の後、微細に破碎した水酸化リチウム一水和物 (182 mg、4.34 mmol) を、60 で、単独の部分で添加し、且つ該混合物を還流温度で 4 時間攪拌する。反応混合物をメタノール (400 mL) と水 (100 mL) との混合物中に注ぎ、且つ、沈殿物をブフナー漏斗上でろ過する。その後、固体を 200 mL のメタノールおよび 200 mL の脱イオン水で洗浄する。ろ過された固体をその後、150 mL のクロロホルムおよび 150 mL のシアン化ナトリウムの 3% 水溶液を含有するフラスコに入れ、且つ、強く攪拌しながら 65 で 4 時間加熱する。有機相を 3 × 100 mL の水で洗浄し、その後、三分の二のクロロホルムを蒸発させる。メタノールを添加して生成物を沈殿させ、それをブフナー漏斗上でろ過し、メタノールおよび水で洗浄し、且つ減圧下で乾燥させる。その後、シアン化ナトリウムでの処理を 2 回繰り返す。その後、乾燥された固体を、まずはメタノール (200 mL、2 時間) およびアセトン (200 mL、2 時間) を用いて、ソックスレー抽出によって精製する。メタノールおよびアセトン中で可溶性の部分を廃棄し、且つ、残る固体をその後、テトラヒドロフラン (200 mL、6 時間) を用いたソックスレー抽出に供する。得られた溶液を濃縮し、生成物をエタノール中で沈殿させ、ろ過し、且つ減圧下で乾燥させてポリマー P - 2 を得る (685 mg、収率 92%)。高温 GPC: M_w = 68000、M_n = 26100、PD = 2.60。

20

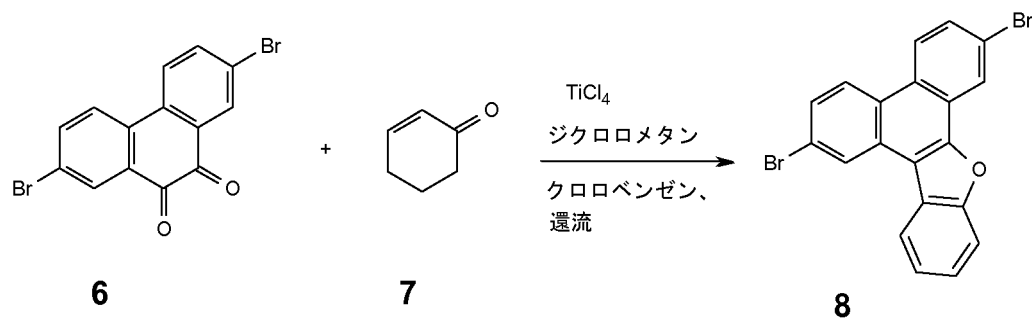
30

40

【 0 1 8 5】

実施例 3: ポリマー P - 3 の合成

【化 1 0 2】



10

【0 1 8 6】

a) 20.8 g (0.057 mol) の 6 および 8.62 g (0.10 mol) の 7 を、アルゴン下で、ジクロロベンゼン中に懸濁させる。110 ml (0.11 mol) の TiCl_4 のジクロロメタン中の 1 M 溶液を、0 で懸濁液に添加する。反応混合物を強く撹拌しながら 140 で終夜、撹拌する。その後、生じる沈殿物 (precipitant) を有機層から分離し、クロロベンゼンおよび水で洗浄する。さらなる精製のために、粗製の生成物を、ソックスレー抽出器を介してトルエン中で終夜、連続的に抽出する。生じる沈殿物を高温で (hot) ろ過し、粗製の生成物を白色の固体として得る。

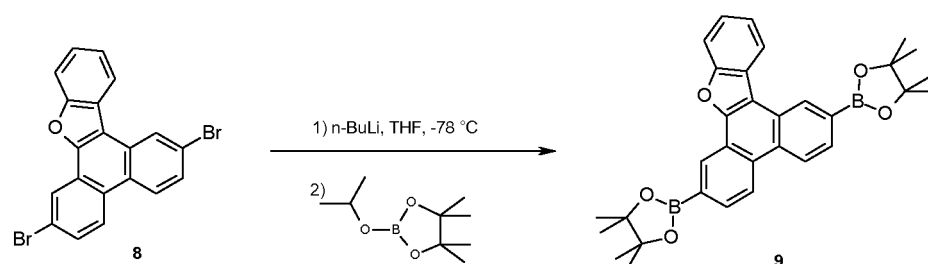
20

【0 1 8 7】

さらなる精製のために、前記の粗製の生成物をイソプロパノール中、還流下で終夜、強力に撹拌し、高温でろ過し、且つイソプロパノールおよびエタノールで洗浄し、化合物 8 を白色の固体として得る。MS (APCI (pos), m/z): 424 (M^{+1})、および Br 同位体 426、428。

【0 1 8 8】

【化 1 0 3】



30

【0 1 8 9】

b) 凝縮器および窒素パブラーを備えたフラスコ内に、化合物 8 (1.50 g、3.52 mmol) を導入する。フラスコを窒素でフラッシングし、且つ、テトラヒドロフラン (THF) を添加する (100 mL)。その後、該溶液を -78 に冷却し、且つ、n-ブチルリチウム溶液 (3.9 mL、10.6 mmol、2.7 M 溶液) を滴下する。生じる混合物を 1 時間、-78 で撹拌し、その後 1 時間、0 で撹拌する。前記時間の後、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 (2.29 g、12.3 mmol) を -78 で添加する。-78 で 20 分後、該混合物を温めて室温にし、且つ、室温で 2 時間撹拌する。その後、0 で水を添加し、且つ該生成物をジクロロメタン (2 回、100 mL) で抽出する。合わせられた有機部分を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ろ過し、且つ回転蒸発器において濃縮する。粗製物をアセトニトリル中で加熱し、氷浴中で引き続き冷却することによってさらに精製する。生じる粉末をろ過し、且つ乾燥させて表題の化合物 9 を淡い黄色の固体として得る (収率 = 98.1 mg (54%))。

40

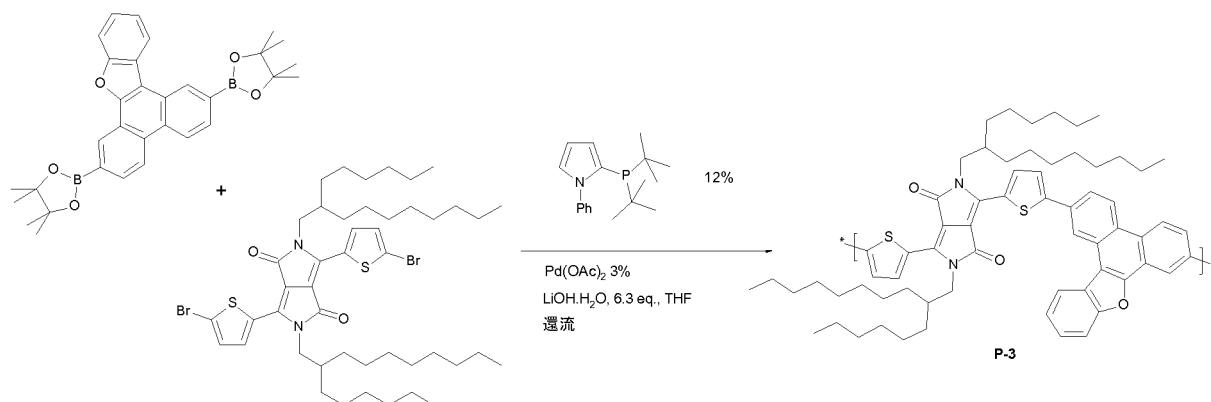
【0 1 9 0】

50

NMR: ^1H (400.1 MHz, CDCl_3), δ = 9.13 (1H, s), 9.04 (1H, s), 8.80 (2H, t, J = 9.0 Hz), 8.53 (1H, m), 8.12 (1H, dd, J = 8.2, 1.0 Hz), 8.08 (1H, dd, J = 8.2, 1.0 Hz), 7.79-7.75 (1H, m), 7.55-7.49 (2H, m), 1.46 (12H, s), 1.45 (12H, s).

【 0 1 9 1 】

【 化 1 0 4 】



10

【 0 1 9 2 】

20

c) 3, 6 - ビス (5 - プロモチオフエン - 2 - イル) - 2 , 5 - ビス (2 - ヘキシルデシル) ピロロ [3 , 4 - c] ピロール - 1 , 4 (2 H , 5 H) - ジオンの合成は、例えば WO 2 0 0 8 / 0 0 0 6 6 4 号および Y . Geerts ; Tetrahedron 66 (2 0 1 0) 1 8 3 7 - 1 8 4 5 内に記載されている。

【 0 1 9 3 】

凝縮器、機械式攪拌機、窒素パプラーおよび温度計を備えた 2 5 0 m L のフラスコ内に、例 3 b) からのボロン酸エステル (4 3 7 m g 、 0 . 8 4 m m o l) および 3 , 6 - ビス (5 - プロモチオフエン - 2 - イル) - 2 , 5 - ビス (2 - ヘキシルデシル) ピロロ [3 , 4 - c] ピロール - 1 , 4 (2 H , 5 H) - ジオン (7 2 6 m g 、 0 . 8 0 m m o l) を導入する。フラスコを窒素でフラッシングし、且つ、乾燥 THF (4 0 m L) を注射器によって添加する。生じる赤色の溶液を 6 0 に加熱し、且つ、酢酸パラジウム (I I) (5 . 4 m g 、 0 . 0 2 4 m m o l) および 2 - (ジ - t e r t - ブチルホスフィノ) - 1 - フェニルピロール (2 7 . 6 m g 、 0 . 0 9 6 m m o l) の、1 0 m L の THF 中の溶液を添加する。生じる混合物を 5 分間、還流温度で攪拌する。その時間の後、微細に破碎した水酸化リチウム-水和物 (2 1 1 m g 、 5 . 0 4 m m o l) を、6 0 で、単独の部分で添加し、且つ該混合物を還流温度で 4 時間攪拌する。反応混合物をメタノール (3 0 0 m L) 中に注ぎ、且つ、沈殿物をブフナー漏斗上でろ過する。その後、固体を 2 0 0 m L のメタノールおよび 2 0 0 m L の脱イオン水で洗浄する。ろ過された固体をその後、2 0 0 m L のクロロホルムおよび 2 0 0 m L のシアン化ナトリウムの 3 % 水溶液を含有するフラスコに入れ、且つ、強く攪拌しながら 6 0 で終夜加熱する。有機相を 1 0 0 m L の水で洗浄し、その後、三分の二のクロロホルムを蒸発させる。エタノールを添加して生成物を沈殿させ、それをブフナー漏斗上でろ過し、3 0 0 m L のエタノールで洗浄し、且つオープン内で乾燥させる。その後、シアン化ナトリウムでの処理を 2 回繰り返す。その後、乾燥された固体を、まずはテトラヒドロフラン (2 0 0 m L 、 5 時間) を用いて、ソックスレー抽出によって精製する。テトラヒドロフラン中で可溶性の部分を廃棄し、且つ、残る固体をその後、クロロホルム (2 0 0 m L 、 6 時間) を用いたソックスレー抽出に供する。その緑色の溶液を濃縮し、生成物をエタノール中で沈殿させ、ろ過し、且つ減圧下で乾燥させてポリマー P - 3 を得る (2 9 8 m g 、 収率 3 7 %) 。分析： 高温 GPC : $M_w = 1 0 7 6 9$ 、 $M_n = 6 2 5 0$ 、 $PD = 1 . 7 2$ 。

30

40

【 0 1 9 4 】

50

適用例 1 および 2 : 半導体ポリマー P - 1 の光起電装置への適用

太陽電池は以下の構造を有する: A l 電極 / L i F 層 / 有機層 (本発明の化合物と [7 0] P C B M / [ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン) (P E D O T) とポリスチレンスルホン酸 (P S S) との混合物] を含む) / I T O 電極 / ガラス基板。該太陽電池を、ガラス基板上で予めパターン形成された I T O 上に P E D O T - P S S の層をスピンコーティングすることによって作製する。その後、ポリマー P 1 (0 . 8 質量 %) : [7 0] P C B M (置換 C ₇₀ フラーレン) の 1 : 1 の混合物を、溶剤混合物からスピンコートする (有機相) 。 L i F および A l を、シャドーマスクを通じて高真空中で昇華させる。

【 0 1 9 5 】

10

適用例 3

ポリマー P - 1 の代わりにポリマー P 3 を使用すること以外、適用例 1 を繰り返す。

【 0 1 9 6 】

太陽電池の性能

太陽電池を、ハロゲン光源を用いた太陽光シミュレータ下で測定する。その際、外部量子効率 (E Q E) のグラフを用いて、電流を A M 1 . 5 条件下で見積もる。O P V 測定の結果を以下の表に示す:

【 表 2 】

適用例	半導体	溶剤	Jsc, mA/cm2	Voc, V	FF, %	η, %
1	ポリマー P-1	CHCl ₃ /o-DCB (8:2)	-4.23	0.8	57.1	1.91
2	ポリマー P-1	チオフェン / テトラリン (8:2)	-5.58	0.8	54.2	2.40
3	ポリマー P-3	CHCl ₃ /o-DCB (8:2)	-3.97	0.74	45.4	1.33

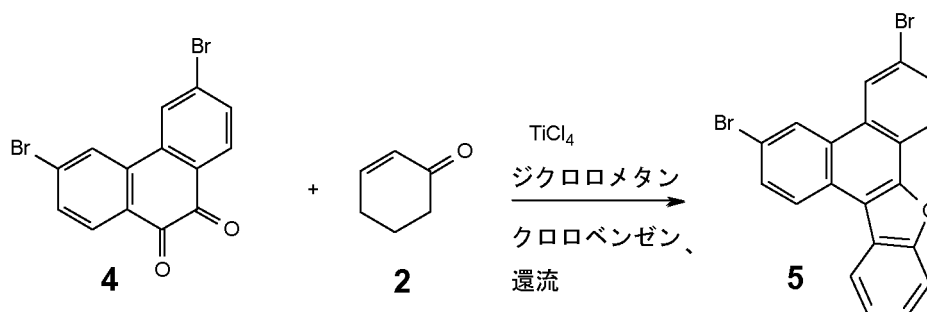
20

【 0 1 9 7 】

合成例 1 : 化合物 5 の合成

【 化 1 0 5 】

30



40

【 0 1 9 8 】

化合物 5 を化合物 8 と同様に調製する。

【 0 1 9 9 】

M S (A P C I (p o s) 、 m / z) : 4 2 4 (M ⁺¹) 、 および B r 同位体 4 2 6 、 4 2 8 。

【 0 2 0 0 】

適用例 4 ~ 6 : 半導体ポリマーの O F E T への適用

半導体膜の堆積:

2 3 0 n m 厚の S i O ₂ 誘電体およびパターン形成された酸化インジウムスズ (1 5 n m) / 金 (3 0 n m) コンタクト (L = 2 0 、 1 0 、 5 、 2 . 5 μ m 、 W = 0 . 0 1 m ;

50

Fraunhofer IPMS (Dresden)) を有するシリコンウェハ (Si_n⁺⁺ (425 ± 40 μm)) を、アセトンおよび i - プロパノールを用いた洗浄による、および次の酸素プラズマ処理 (30 分間) による標準的なクリーニングによって準備する。基板をグローブボックスに移す。トリクロロエチレン中のオクチルトリクロロシラン (OTS) の 50 mM 溶液中に基板を 1 時間入れることによって、オクチルトリクロロシラン (OTS) モノレイヤーを誘電体表面上に成長させる。モノレイヤーの成長後、基板をトルエンで洗浄して、物理吸着したシランを除去する。半導体 (それぞれ P - 1、P - 2 および P - 3) を、適切な溶剤中で濃度 0.75 質量%、80 で溶解し、1500 rpm で 60 秒間、基板上にスピコートする。

【0201】

OFET 測定: OFET の輸送 (transfer) 特性および出力特性を Agilent 4155C 半導体パラメータアナライザで測定する。素子をグローブボックス内、150 で 15 分間アニールし、その後、グローブボックス内、窒素雰囲気下、室温で測定を行う。p 型トランジスタに関して、輸送特性については、ゲート電圧 (V_g) は 10 ~ -30 V で変化し、ドレイン電圧 (V_d) は -3 および -30 V に等しい。出力特性については、 $V_g = 0$ 、-10、-20、-30 V で、 V_d を 0 ~ -30 V で変化させる。

【0202】

【表 3】

適用例	半導体	溶剤	移動度 cm ² /Vs	オン/オフ比
4	P-1	o-DCB	1.30E-03	7.10E+04
5	P-2	CHCl ₃	1.20E-04	3.30E+05
6	P-3	o-DCB	1.20E-03	2.50E+05

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/056463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G61/12 C09K11/00 H01B1/00 H01L51/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C09K H01B H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/136353 A1 (BASF SE [DE]; DUEGGELI MATHIAS [CH]; AEBISCHER OLIVIER FREDERIC [CH];) 2 December 2010 (2010-12-02) page 1, line 5 - page 71, line 25; claims 1-13; examples	1-15
A	----- WO 2008/119666 A1 (CIBA HOLDING INC [CH]; SCHAEFER THOMAS [CH]; MURER PETER [CH]; WENDEBO) 9 October 2008 (2008-10-09) page 1, line 1 - page 43, line 17; claims 1-11; examples	1-15
A	----- WO 2008/031743 A1 (CIBA SC HOLDING AG [CH]; WENDEBORN FREDERIQUE [FR]; SCHMIDHALTER BEAT) 20 March 2008 (2008-03-20) page 1, line 1 - page 62, line 15; claims 1-10; examples	1-15
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 2013

Date of mailing of the international search report

05/08/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/056463

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 2007/090773 A1 (CIBA SC HOLDING AG [CH]; CHEBOTAREVA NATALIA [FR]; PRETOT ROGER [CH];) 16 August 2007 (2007-08-16) page 1, line 3 - page 52, line 23; claims 1-12; examples</p> <p>-----</p>	1-15
A	<p>WO 2006/097419 A1 (CIBA SC HOLDING AG [CH]; SCHAEFER THOMAS [CH]; SCHMIDHALTER BEAT [CH];) 21 September 2006 (2006-09-21) page 1, line 3 - page 61, line 30; claims 1-10; examples</p> <p>-----</p>	1-15
A	<p>WILLIAM M. HORSPPOOL ET AL: "Substituent and wavelength effects in the photochemistry of 5,6,7,8-tetrachloro-3a,9a-dihydro-2,3,9a-triaryl-furo(2,3-b)(1,4)benzodioxin derivatives", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 24, no. 35, 1 January 1983 (1983-01-01), pages 3745-3748, XP055010655, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/S0040-4039(00)94524-6 page 3745 - page 3748</p> <p>-----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/056463

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2010136353	A1	02-12-2010	CN	102449030 A		09-05-2012
			EP	2435500 A1		04-04-2012
			JP	2012528215 A		12-11-2012
			KR	20120018808 A		05-03-2012
			TW	201114800 A		01-05-2011
			US	2012071617 A1		22-03-2012
			WO	2010136353 A1		02-12-2010

WO 2008119666	A1	09-10-2008	CN	101687814 A		31-03-2010
			CN	102558065 A		11-07-2012
			EP	2125752 A1		02-12-2009
			JP	2010522708 A		08-07-2010
			KR	20090125213 A		03-12-2009
			TW	200846444 A		01-12-2008
			US	2010109514 A1		06-05-2010
			WO	2008119666 A1		09-10-2008

WO 2008031743	A1	20-03-2008	CN	101516856 A		26-08-2009
			CN	102977032 A		20-03-2013
			EP	2081912 A1		29-07-2009
			JP	2010505241 A		18-02-2010
			KR	20090058564 A		09-06-2009
			TW	200825152 A		16-06-2008
			US	2010039024 A1		18-02-2010
			WO	2008031743 A1		20-03-2008

WO 2007090773	A1	16-08-2007	AT	492581 T		15-01-2011
			CA	2638046 A1		16-08-2007
			EP	1981929 A1		22-10-2008
			JP	2009526111 A		16-07-2009
			KR	20080093158 A		20-10-2008
			US	2010249349 A1		30-09-2010
			WO	2007090773 A1		16-08-2007

WO 2006097419	A1	21-09-2006	AT	445672 T		15-10-2009
			JP	2008538221 A		16-10-2008
			KR	20070119693 A		20-12-2007
			US	2009105447 A1		23-04-2009
			WO	2006097419 A1		21-09-2006

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 29/786 (2006.01)	H 0 1 L 29/28	2 5 0 H
H 0 1 L 21/336 (2006.01)	H 0 1 L 29/78	6 1 8 B
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 1 L 29/78	6 1 8 Z
H 0 5 B 33/10 (2006.01)	H 0 5 B 33/14	B
	H 0 5 B 33/10	
	H 0 5 B 33/22	B
	H 0 5 B 33/22	D

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI , NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 マティアス ヴェルカー
フランス国 サン・ルイ リュ ド ユナンギユ 5 3
(72)発明者 トーマス シェーフアー
スイス国 リースタール ヴァイトヴェーク 1 5 デー
(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 3 3
(72)発明者 マティアス デューブナー
スイス国 チューリッヒ ノアトシュトラッセ 3 9 7
(72)発明者 マチュー ジェ . エル . トゥルピエ
フランス国 リックスハイム リュ デュ プティ ランドー 1 5

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC21 DD62 DD70 DD71 DD74 DD79 DD87
FF14 GG06
4J032 BA05 BA07 BA12 BA15 BA17 BA20 BB03 BC03 BD02 CG01
5F049 MB08
5F110 AA01 AA05 BB01 CC01 CC07 FF01 FF27 GG05 GG06 GG25
GG42 GG44 QQ06
5F151 AA11