

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6301830号
(P6301830)

(45) 発行日 平成30年3月28日(2018.3.28)

(24) 登録日 平成30年3月9日(2018.3.9)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 61/12	(2006.01)	C08G 61/12
C07D 495/04	(2006.01)	C07D 495/04
C07D 519/00	(2006.01)	C07D 519/00
C07F 5/02	(2006.01)	C07F 5/02
C07F 7/22	(2006.01)	C07F 7/22

請求項の数 30 (全 69 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-517488 (P2014-517488)
 (86) (22) 出願日 平成24年5月30日 (2012.5.30)
 (65) 公表番号 特表2014-527512 (P2014-527512A)
 (43) 公表日 平成26年10月16日 (2014.10.16)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2012/002290
 (87) 國際公開番号 WO2013/000532
 (87) 國際公開日 平成25年1月3日 (2013.1.3)
 審査請求日 平成27年5月29日 (2015.5.29)
 (31) 優先権主張番号 11005251.1
 (32) 優先日 平成23年6月28日 (2011.6.28)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 591032596
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent Gesellschaft mit beschraenkter Haftung
 ドイツ連邦共和国 テー-64293 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 250
 Frankfurter Str. 25
 O, D-64293 Darmstadt,
 Federal Republic of Germany
 (74) 復代理人 100204582
 弁理士 大栗 由美

最終頁に続く

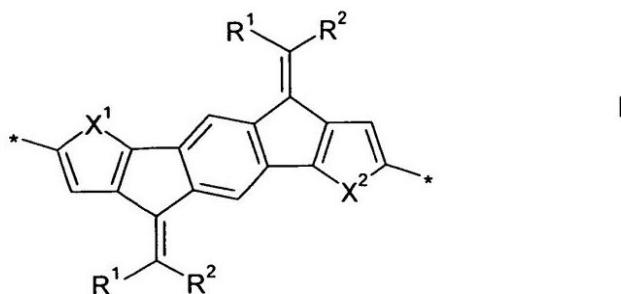
(54) 【発明の名称】有機半導体としてのインダセノ誘導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Mw が 8,000 ~ 300,000 であって、式 I

【化 1】



10

式中、

* は、隣接した繰り返し単位または末端基への結合を示し、

X¹ および X² は、互いに独立して O、または S であり、

R¹ および R² は、互いに独立して、および各出現において同一に、または異なって、H、1 ~ 30 個の C 原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルを示し、ここで 1 個または 2 個以上の隣接していない C 原子は、任意に

【化2】

-O-, -S-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CY¹=CY²- または -C≡C-

によって、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように置き換えられており、かつここで1個または2個以上のH原子は、任意にF、Cl、BrまたはIによって置き換えられており、あるいはR¹およびR²は、互いに独立して、および各出現において同一に、または異なって、4~20個の環原子を有し、任意に置換されているアリール、ヘテロアリール、アリールオキシまたはヘテロアリールオキシを示し、あるいはR¹およびR²は一緒に、1~20個のC原子を有し、任意にフッ素化またはアルキル化されている脂環式基を形成し、

10

Y¹およびY²は、互いに独立してH、F、ClまたはCNであり、R⁰およびR⁰⁰は、互いに独立してHまたは任意に置換されたC_{1~40}カルビルもしくはヒドロカルビルである、

で表される1個または2個以上の2価の単位を繰り返し単位中に含む、ポリマー。

【請求項2】

請求項1において定義した式Iにおいて、

式中、

X¹およびX²は、Sであり、

R¹およびR²は、互いに独立して、および各出現において同一に、または異なって、H、置換基を有さない1~30個のC原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルを示し、

20

あるいはR¹およびR²は一緒に、置換基を有さない1~20個のC原子を有する脂環式基を示す、

請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】

式II

- [(Ar¹)_a - (U)_b - (Ar²)_c - (Ar³)_d] - II

式中、

Uは、請求項1において定義した式Iで表される単位であり、

Ar¹、Ar²、Ar³は、各出現において同一に、または異なって、および互いに独立して、Uとは異なり、5~30個の環原子を有していてもよく、任意に、1つまたは2つ以上の基R^Sによって置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリールであり、

30

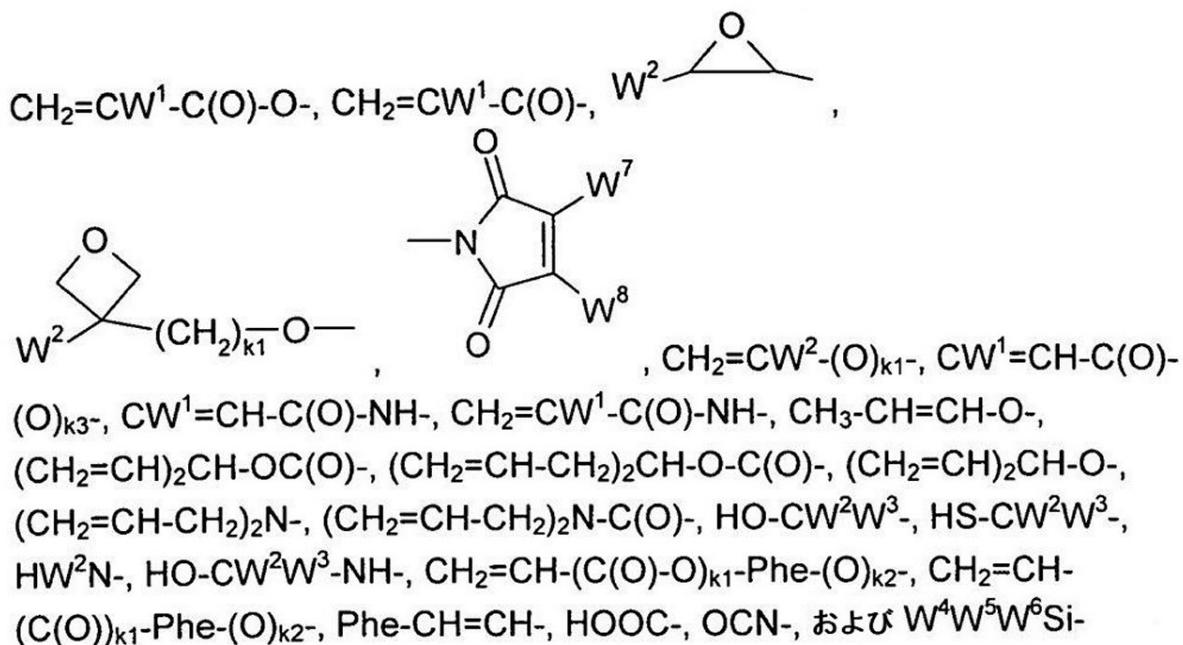
R^Sは、各出現において同一に、または異なって、F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(O)X⁰、-C(O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、任意に置換されており、任意に1個または2個以上のヘテロ原子を含む、1~40個のC原子を有する、任意に置換されたシリル、カルビルまたはヒドロカルビル、あるいはP-Spであり、

R⁰およびR⁰⁰は、互いに独立して、Hまたは任意に置換されたC_{1~40}カルビルもしくはヒドロカルビルであり、

40

Pは、

【化3】



から選択され、

W^1 は、 H 、 F 、 Cl 、 CN 、 CF_3 、 フェニルまたは $1 \sim 5$ 個の C 原子を有するアルキルであり、 W^2 および W^3 は、 互いに独立して H または $1 \sim 5$ 個の C 原子を有するアルキルであり、 W^4 、 W^5 および W^6 は、 互いに独立して Cl 、 $1 \sim 5$ 個の C 原子を有するオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルであり、 W^7 および W^8 は、 互いに独立して H 、 Cl または $1 \sim 5$ 個の C 原子を有するアルキルであり、 Phe は、 上に定義した 1 個または 2 個以上の基 L によって任意に置換されている $1,4$ -フェニレンであり、 k_1 、 k_2 および k_3 は、 互いに独立して 0 または 1 であり、 k_3 は好ましくは 1 であり、 Sp は、 スペーサー基または単結合であり、

X^0 は、 ハロゲンであり、

a、 b、 c は、 各出現において同一に、 または異なって、 0 、 1 または 2 であり、

d は、 各出現において同一に、 または異なって、 0 または $1 \sim 10$ の整数であり、

式中 b が少なくとも 1 である少なくとも 1 個の繰り返し単位を含む、

で表される 1 個または 2 個以上の繰り返し単位を含むことを特徴とする、 請求項 1 または 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

式 I I I

- [$(\text{Ar}^1)_a - (\text{Ar}^1)_b - (\text{Ar}^2)_c - (\text{Ar}^3)_d$] - I I I

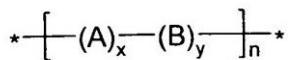
式中、 Ar^1 は、 請求項 3 に記載の式 I I の Ar^3 に直接結合し、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 a、 b、 c および d は、 請求項 3 において定義したとおりであり、 Ar^1 は、 U および $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ とは異なり、 $5 \sim 30$ 個の環原子を有し、 請求項 3 において定義した 1 つまたは 2 つ以上の基 R^S によって任意に置換されているアリールまたはヘテロアリール基であり、 ここでポリマーは、 式 I I I で表され、 式中 b が少なくとも 1 である少なくとも 1 個の繰り返し単位を含む、

から選択された 1 個または 2 個以上の繰り返し単位をさらに含むことを特徴とする、 請求項 3 に記載のポリマー。

【請求項 5】

式 I V :

【化4】



IV

式中、

Aは、請求項1において定義した式Iで表される単位であり、

Bは、請求項4において定義した式IIIIから選択される単位であり、

*は、隣接した繰り返し単位または末端基への結合を示し、

xは>0かつ<1であり、

yは0かつ<1であり、

x+yは1であり、ならびに

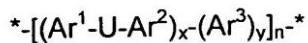
nは>1の整数である、

から選択されることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリマー。

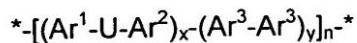
【請求項6】

以下の式

【化5】

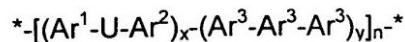


IVa

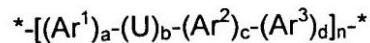


IVb

20



IVc



IVd



式中、U、Ar¹、Ar²、Ar³、a、b、cおよびdは、各出現において同一に、または異なって、請求項3において示した意味の1つを有し、A¹は、各出現において同一に、または異なって、請求項4において示した意味の1つを有し、ならびにx、yおよびnは、請求項5において定義したとおりであり、*は、隣接した繰り返し単位または末端基への結合を示し、ここでこれらのポリマーは、交互コポリマーまたはランダムコポリマーであり得、ならびにここで、繰り返し単位 [(Ar¹)_a - (U)_b - (Ar²)_c - (Ar³)_d] の少なくとも1つ中の、および繰り返し単位 [(Ar¹)_a - (A¹)_b - (Ar²)_c - (Ar³)_d] の少なくとも1つ中の式IVdおよびIVEにおいて、bは、少なくとも1である、

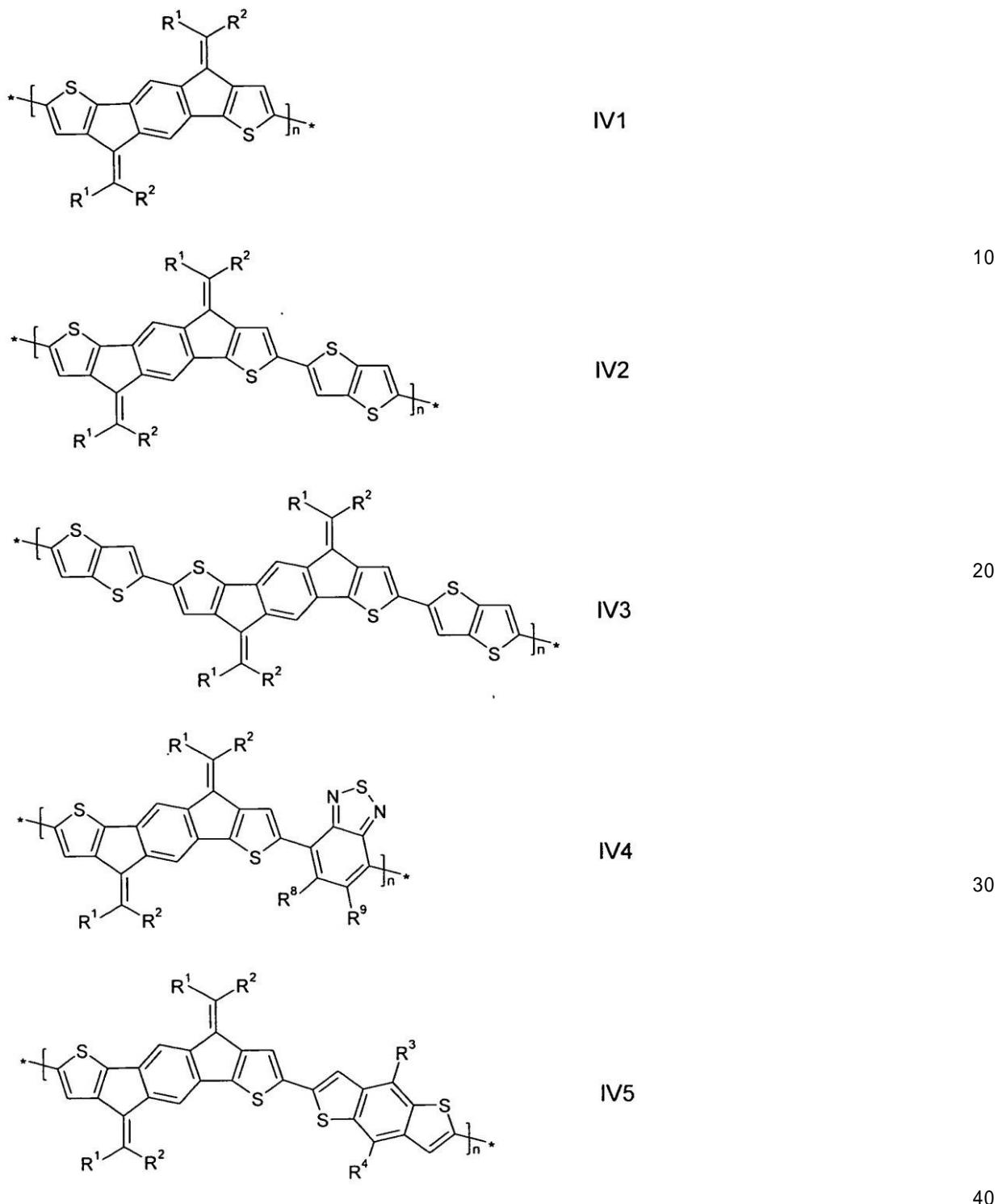
から選択されることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項7】

以下の式

30

【化6】



式中、R¹およびR²は請求項1において示した意味を有し、nは請求項5において定義したとおりであり、R³およびR⁴は互いに独立して請求項1におけるR¹について示した意味の1つを有し、*は、隣接した繰り返し単位または末端基への結合を示す、からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項8】

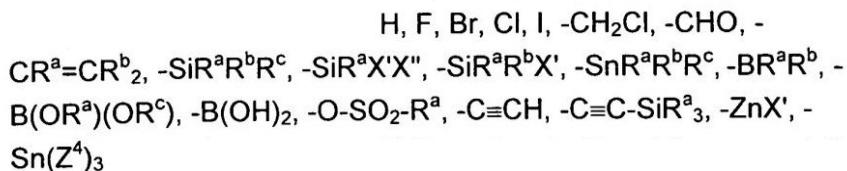
式V

R⁵-chain-R⁶ V

式中、「chain」は、請求項5、6または7において定義した式IV、IVa～IVeおよびIV1～IV5から選択されたポリマー鎖であり、あるいはR⁵およびR⁶は、互い

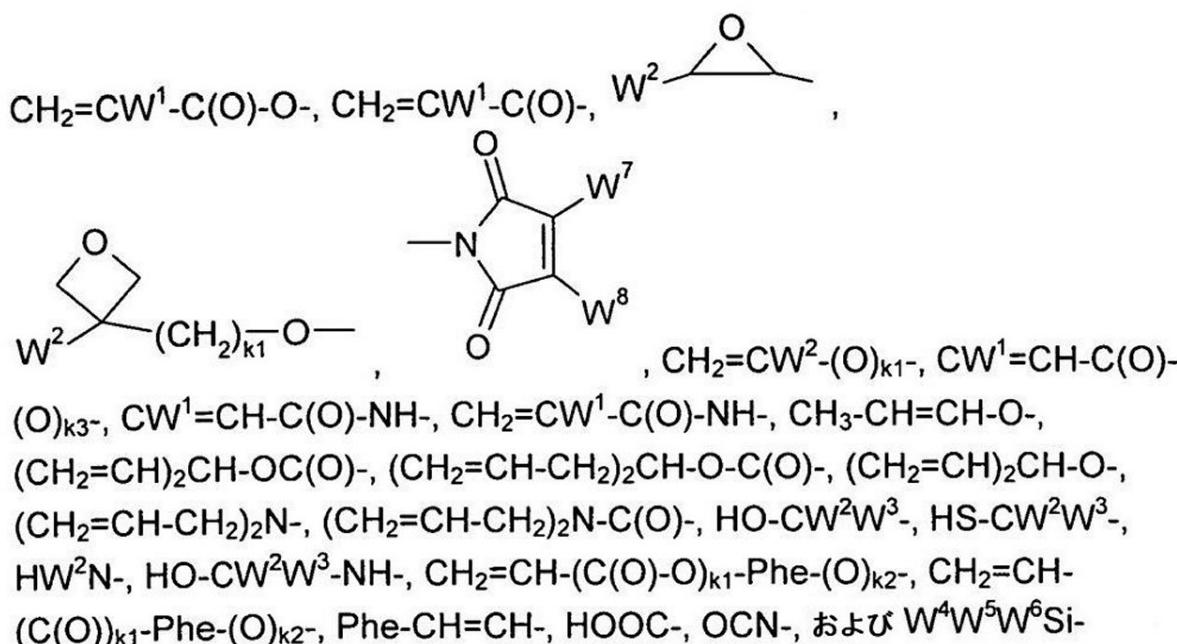
に独立して

【化7】



末端キャップ基、またはP-S p-を示し、ここでPは、

【化8】



から選択され、

W¹は、H、F、C₁、CN、CF₃、フェニルまたは1~5個のC原子を有するアルキルであり、W²およびW³は、互いに独立してHまたは1~5個のC原子を有するアルキルであり、W⁴、W⁵およびW⁶は、互いに独立してC₁、1~5個のC原子を有するオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルであり、W⁷およびW⁸は、互いに独立してH、C₁または1~5個のC原子を有するアルキルであり、Pheは、上に定義した1個または2個以上の基Lによって任意に置換されている1,4-フェニレンであり、k₁、k₂およびk₃は、互いに独立して0または1であり、k₃は好ましくは1であり、S pは、スペーサー基または単結合であり、

X'およびX''は、ハロゲンを示し、R^a、R^bおよびR^cは、互いに独立して、Hまたは1~20個のC原子を有するアルキルを示し、R^a、R^bおよびR^cの2つはまた、それらが付着したヘテロ原子と一緒に脂肪族環を形成してもよく、Z⁴は、各々任意に置換されたアルキルおよびアリールからなる群から選択され、末端キャップ基は、H、C₁~₂₀アルキル、または任意に置換されているC₆~₁₂アリールもしくはC₂~₁₀ヘテロアリールである、

から選択されることを特徴とする、請求項1~7のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項9】

A_r¹、A_r²およびA_r³の1個または2個以上が以下の式

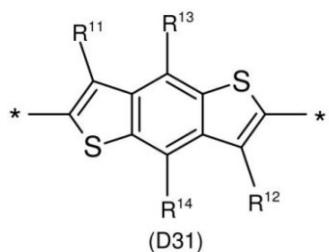
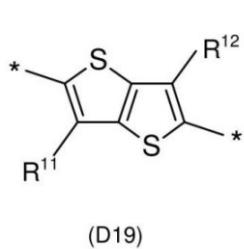
10

20

30

40

【化9】



10

式中、 $R^{1\ 1}$ 、 $R^{1\ 2}$ 、 $R^{1\ 3}$ および $R^{1\ 4}$ は、互いに独立してHを示すか、または請求項1において定義した R^1 の意味の1つを有し、*は、隣接した繰り返し単位または末端基への結合を示す。

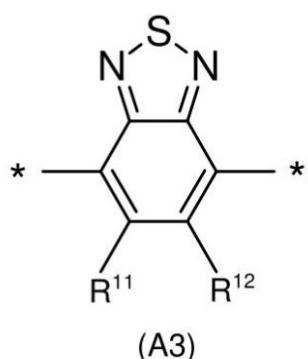
からなる群から選択されたヘテロアリールを示す、請求項3～8のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項10】

単位 Ar^3 および A^1 の1個または2個以上が以下の式

【化10】

20



30

式中、 $R^{1\ 1}$ および $R^{1\ 2}$ は、互いに独立してHを示すか、または請求項1において定義した R^1 の意味の1つを有し、*は、隣接した繰り返し単位または末端基への結合を示す。

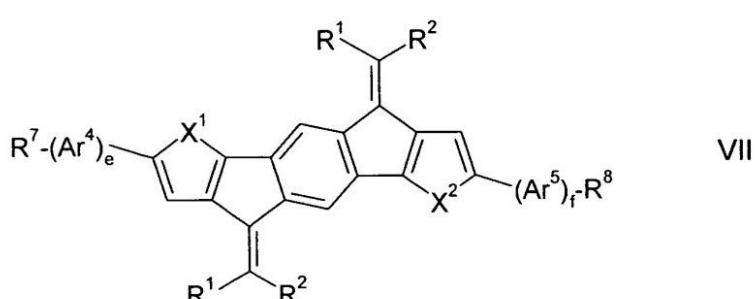
からなる群から選択されたヘテロアリールを示す、請求項4～9のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項11】

式VII

【化11】

40

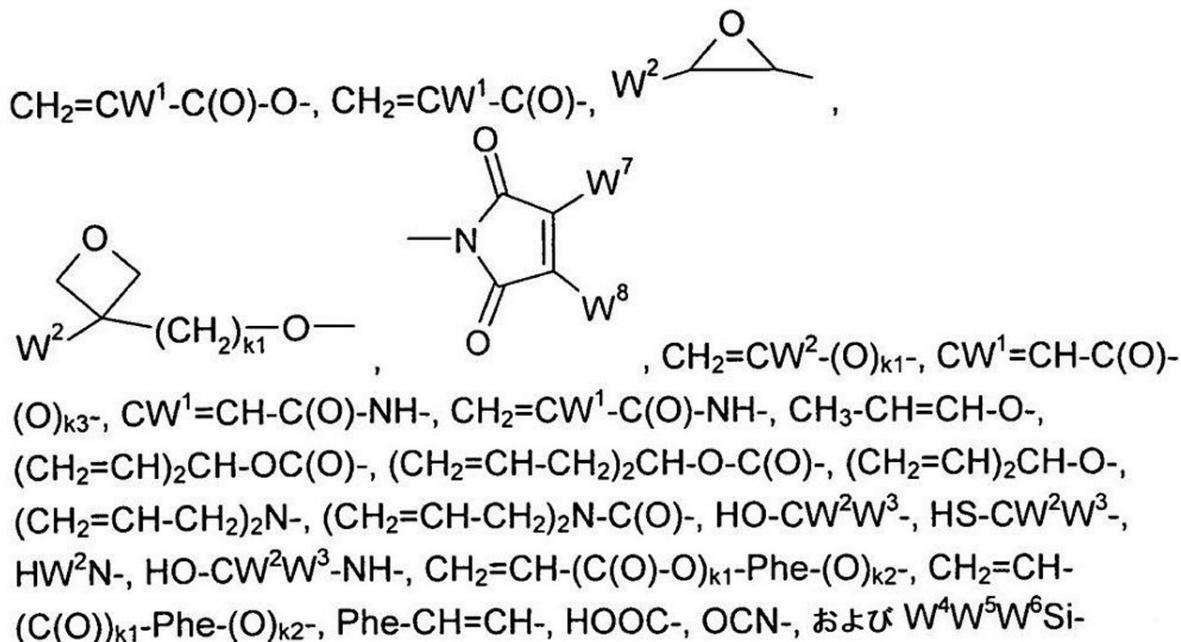


式中、 R^1 、 R^2 、 X^1 および X^2 は、請求項1において定義したとおりであり、 Ar^4 、 Ar^5 は、互いに独立して、各出現において同一に、または異なって、請求項3において示した Ar^1 または Ar^3 の意味の1つを有し、

50

R⁷、R⁸は、互いに独立して、H、F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(O)NR⁰R⁰、-C(O)X⁰、-C(O)R⁰、-C(O)OR⁰、-OC(O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、P-Sp-、あるいは1~40個のC原子を有し、任意に置換されており、任意に1個または2個以上のヘテロ原子を含み、かつここで1個または2個以上のC原子は任意にヘテロ原子によって置き換えられている、任意に置換されたシリル、カルビルまたはヒドロカルビルを示し、R⁰、R⁰⁰およびX⁰は、請求項3において定義したとおりであり、ならびにPは、
【化12】

10



20

から選択され、

W¹は、H、F、Cl、CN、CF₃、フェニルまたは1~5個のC原子を有するアルキルであり、W²およびW³は、互いに独立してHまたは1~5個のC原子を有するアルキルであり、W⁴、W⁵およびW⁶は、互いに独立してC1、1~5個のC原子を有するオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルであり、W⁷およびW⁸は、互いに独立してH、C1または1~5個のC原子を有するアルキルであり、Pheは、上に定義した1個または2個以上の基Lによって任意に置換されている1,4-フェニレンであり、k₁、k₂およびk₃は、互いに独立して0または1であり、k₃は好ましくは1であり、Spは、スペーサー基または単結合であり、

30

eおよびfは、互いに独立して0、1、2または3を示す、

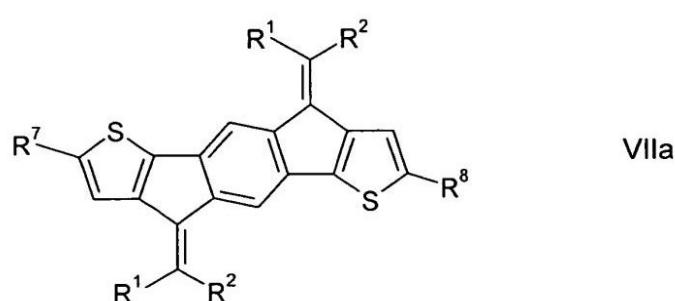
から選択される化合物。

【請求項12】

式VIIa

【化13】

40



50

式中、R¹、R²、R⁷およびR⁸は、請求項11において定義したとおりである、から選択される、請求項11に記載の化合物。

【請求項13】

R¹およびR²が互いに独立して1～20個のC原子を有し、非置換であるかまたは1個もしくは2個以上のF原子によって置換された直鎖状、分枝状または環状アルキルを示し、あるいはR¹およびR²が互いに独立してアリールまたはヘテロアリールを示し、その各々が任意にフッ素化、アルキル化またはアルコキシル化されており、4～30個の環原子を有し、あるいはR¹およびR²の1つがHを示し、他方が前述のアルキル、アリールまたはヘテロアリール基から選択され、あるいはR¹およびR²が一緒に1～20個のC原子を有し、非置換であるか、あるいは1個もしくは2個以上のF原子によって、または1つもしくは2つ以上のC₁～C₁₀アルキル基によって置換された環状アルキル基を形成することを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載のポリマー。
10

【請求項14】

R¹およびR²が互いに独立して1～20個のC原子を有し、非置換であるかまたは1個もしくは2個以上のF原子によって置換された直鎖状、分枝状または環状アルキルを示し、あるいはR¹およびR²が互いに独立してアリールまたはヘテロアリールを示し、その各々が任意にフッ素化、アルキル化またはアルコキシル化されており、4～30個の環原子を有し、あるいはR¹およびR²の1つがHを示し、他方が前述のアルキル、アリールまたはヘテロアリール基から選択され、あるいはR¹およびR²が一緒に1～20個のC原子を有し、非置換であるか、あるいは1個もしくは2個以上のF原子によって、または1つもしくは2つ以上のC₁～C₁₀アルキル基によって置換された環状アルキル基を形成することを特徴とする、請求項11または12に記載の化合物。
20

【請求項15】

請求項1～14のいずれか一項に記載の1種または2種以上の化合物またはポリマー、および半導体、電荷輸送、正孔／電子輸送、正孔／電子ブロッキング、導電性、光伝導性または発光特性を有する1種または2種以上の化合物またはポリマーを含む、ブレンド。

【請求項16】

請求項1～14のいずれか一項に記載の1種または2種以上の化合物またはポリマーおよび1種または2種以上のn型有機半導体化合物を含むことを特徴とする、請求項15に記載のブレンド。
30

【請求項17】

n型有機半導体化合物がフラーレンまたは置換フラーレンであることを特徴とする、請求項16に記載のブレンド。

【請求項18】

請求項1～17のいずれか一項に記載の1種または2種以上の化合物、ポリマーまたはブレンド、および1種または2種以上の有機溶媒から選択されるものを含む、配合物。

【請求項19】

請求項1～18のいずれか一項に記載の化合物、ポリマー、ブレンドまたは配合物の、電荷輸送、半導体、電気伝導性、光伝導性または発光材料としての、光学的、電気光学的、電子的、エレクトロルミネセントまたはフォトルミネセントデバイスにおける、そのようなデバイスのコンポーネントにおける、またはそのようなデバイスもしくはコンポーネントを含むアセンブリにおける使用。
40

【請求項20】

請求項1～18のいずれか一項に記載の化合物、ポリマー、ブレンドまたは配合物を含む、電荷輸送、半導体、電気伝導性、光伝導性または発光材料。

【請求項21】

請求項20に記載の電荷輸送、半導体、電気伝導性、光伝導性もしくは発光材料を含むか、または請求項1～18のいずれか一項に記載の化合物、ポリマー、ブレンドもしくは配合物を含む、光学的、電気光学的、電子的、エレクトロルミネセントもしくはフォトルミネセントデバイス、またはそのコンポーネント、またはそれを含むアセンブリ。
50

【請求項 2 2】

有機電界効果トランジスタ（O F E T）、有機薄膜トランジスタ（O T F T）、有機発光ダイオード（O L E D）、有機発光トランジスタ（O L E T）、有機光起電装置（O P V）、有機太陽電池、レーザーダイオード、有機プラズモン放射ダイオード（O P E D）、ショットキーダイオード、有機光伝導体（O P C）および有機光検出器（O P D）から選択される、請求項 2 1 に記載の光学的、電気光学的、電子的、エレクトロルミネセントまたはフォトルミネセントデバイス。

【請求項 2 3】

O F E T、バルクヘテロ接合（B H J）O P V デバイスまたは逆転B H J O P V デバイスである、請求項 2 1 または 2 2 に記載のデバイス。 10

【請求項 2 4】

電荷注入層、電荷輸送層、中間層、平坦化層、帯電防止フィルム、ポリマー電解質膜（P E M）、伝導性基板および伝導性パターンから選択される、請求項 2 1 に記載のコンポーネント。

【請求項 2 5】

集積回路（I C）、無線自動識別（R F I D）タグまたはそれらを含むセキュリティマーキングもしくはセキュリティデバイス、フラットパネルディスプレイまたはそれらのバックライト、電子写真装置、電子写真記録装置、有機記憶デバイス、センサーデバイス、バイオセンサーおよびバイオチップから選択される、請求項 2 1 に記載のアセンブリ。 20

【請求項 2 6】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の化合物、ポリマー、ブレンドまたは配合物の、電池中の、およびD N A 配列を検出し、識別するためのコンポーネントまたはデバイス中の電極材料としての使用。

【請求項 2 7】

式 V I

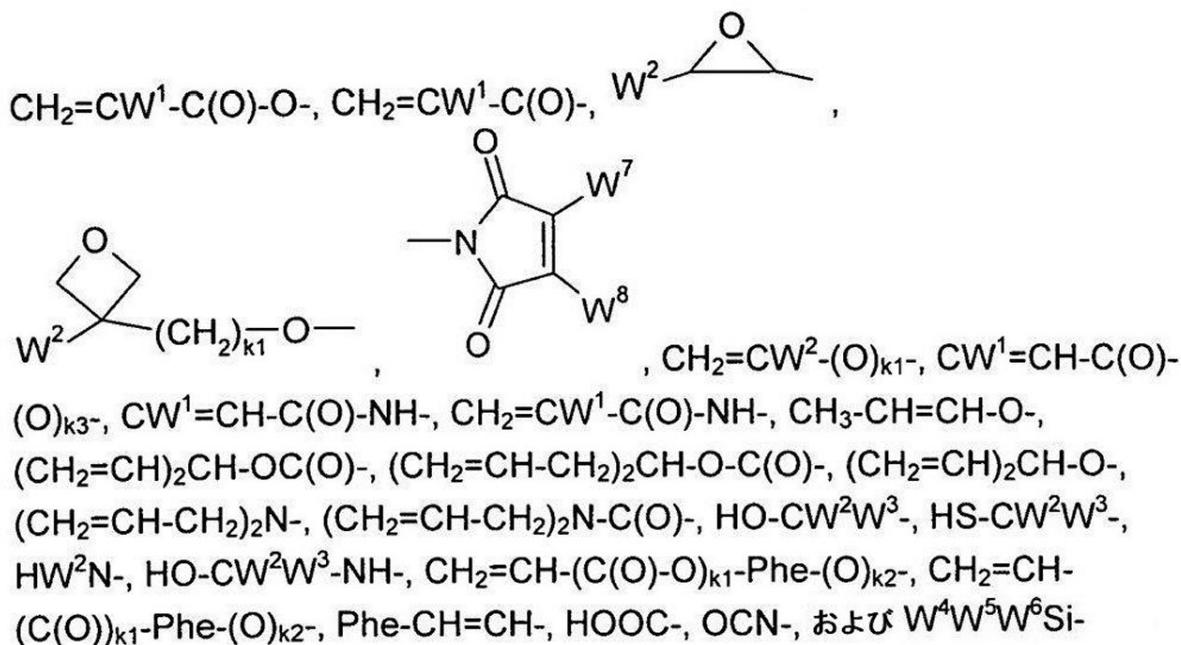
$$R^5 - Ar^1 - U - Ar^2 - R^6 \quad VI$$

式中、U は請求項 1 において定義した式 I で表される単位であり、ここで* は隣接した基への結合を表し、Ar¹、Ar² は、各出現において同一に、または異なって、および互いに独立して、U とは異なり、5 ~ 3 0 個の環原子を有していてもよく、任意に、1 つまたは 2 つ以上の基 R^S によって置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリールであり。 30

R^S は、各出現において同一に、または異なって、F、Br、C l、- C N、- N C、- N C O、- N C S、- O C N、- S C N、- C (= O) N R⁰ R^{0 0}、- C (O) X⁰、- C (O) R⁰、- N H₂、- N R⁰ R^{0 0}、- S H、- S R⁰、- S O₃ H、- S O₂ R⁰、- O H、- N O₂、- C F₃、- S F₅、任意に置換されており、任意に 1 個または 2 個以上のヘテロ原子を含む、1 ~ 4 0 個のC 原子を有する、任意に置換されたシリル、カルビルまたはヒドロカルビル、あるいはP - S p であり、

R⁰ およびR^{0 0} は、互いに独立して、H または任意に置換されたC₁ ~ _{4 0} カルビルもしくはヒドロカルビルであり、P は、

【化14】



から選択され、

20

W^1 は、 H、 F、 C 1、 CN、 CF₃、 フェニルまたは 1 ~ 5 個の C 原子を有するアルキルであり、 W^2 および W^3 は、 互いに独立して H または 1 ~ 5 個の C 原子を有するアルキルであり、 W^4 、 W^5 および W^6 は、 互いに独立して C 1、 1 ~ 5 個の C 原子を有するオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルであり、 W^7 および W^8 は、 互いに独立して H、 C 1 または 1 ~ 5 個の C 原子を有するアルキルであり、 Phe は、 上に定義した 1 個または 2 個以上の基 L によって任意に置換されている 1, 4 - フェニレンであり、 k_1 、 k_2 および k_3 は、 互いに独立して 0 または 1 であり、 k_3 は好ましくは 1 であり、 Sp は、 スペーサー基または単結合であり、

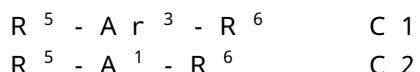
X⁰ は、 ハロゲンである、

または請求項 10 において定義したとおりであり、 R⁵ および R⁶ は請求項 8 において定義したとおりであり、 R⁵ および R⁶ の少なくとも一方は H とは異なる、 表されるモノマー。

30

【請求項 28】

請求項 2 ~ 10 のいずれか一項に記載のポリマーの製造方法であって、 R⁵ および R⁶ がハロゲン、 スタンニルおよびボロネート基から選択される請求項 27 に記載の 1 種または 2 種以上のモノマーを、 互いと、 および / または以下の式



式中、 Ar³ は請求項 3、 9 または 10 において定義したとおりであり、 A¹ は請求項 4 または 10 において定義したとおりであり、 R⁵ および R⁶ は請求項 8 において定義したようにハロゲン、 スタンニルおよびボロネート基から選択される、

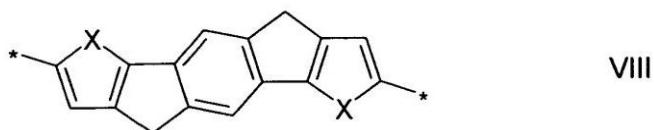
40

から選択された 1 種もしくは 2 種以上のモノマーと、 アリール - アリールカップリング反応においてカップリングさせることによる、 前記方法。

【請求項 29】

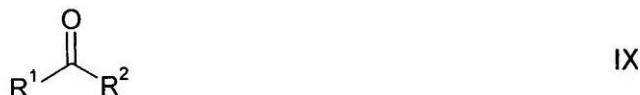
請求項 11、 12、 14 および 27 のいずれか一項に記載の化合物またはモノマーの製造方法であって、 式 V I I I

【化15】



式中、XはSまたはOであり、*はHを表す、
で表されるインダセノジアレーンを、式IX

【化16】



式中、R¹およびR²は請求項1または13において定義したとおりである、
で表されるアルデヒドまたはケトンと、クネーフェナーゲル縮合においてアルカリ性条件下で反応させるステップを含む、前記方法。

【請求項30】

さらに、請求項29に記載の方法の生成物の2および7位において、i) N-ハロスクシンイミドもしくは元素状ハロゲンでのハロゲン化、またはii) アルキルリチウムおよびリチウムアミドでのリチオ化に続いてハロゲン化試薬、アルキルボレート、トリアルキルスタンニルクロリドまたは塩化亜鉛と反応させることによりハロゲン、トリアルキルスタンニルまたはボロネート基を加えるステップを含む、請求項29に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1つまたは2つ以上のジアルキリデン-s-インダセノジヘテロアレーン基を含む新規な有機半導体化合物、それらの製造方法およびそれにおいて使用される遊離体または中間体、それらを含むポリマー、ブレンド、混合物および配合物、該化合物、ポリマー、ブレンド、混合物および配合物の有機電子(OE)デバイスにおける、特に有機光起電力(OPV)装置における半導体としての使用、ならびにこれらの化合物、ポリマー、ブレンド、混合物または配合物を含むOEおよびOPVデバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

有機半導体(OSC)材料は、ほとんど近年におけるそれらの急速な発達および有機工レクトロニクスの採算の採れる商業的見通しにより増大する関心を受けている。

【0003】

重要な1つの特定の領域は、有機太陽光発電(OPV)である。共役ポリマーは、それらが溶解処理手法、例えば回転成形、浸漬コーティングまたはインクジェット印刷によりデバイスを製造することを可能にするため、OPVにおける使用が見出された。溶解処理を、無機薄膜デバイスを作るために使用される蒸発手法と比較して、より安価にかつより大きな規模で行うことができる。現在、ポリマーベースの光起電デバイスが、8%を上回る効率を達成している。

【0004】

理想的な溶解処理可能なOSC分子を得るために、2つの基本的特徴が必須であり、第1に厳密な共役核または骨格、および第2にOSC骨格中の芳香族核の好適な官能性である。前者は、-オーバーラップを拡張し、最高被占分子軌道および最低空分子軌道(HOMOおよびLUMO)の一次エネルギーレベルを規定し、電荷注入および輸送を共に可能にし、光吸収を促進する。後者は、さらにエネルギーレベルを微調整し、材料の可溶性およびしたがって処理可能性ならびに固体状態における分子骨格の-相互作用を可能にする。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

高度の平面性によって、O S C 骨格のエネルギー的障害が低減され、したがって電荷担体移動度が増強される。従来技術において、高い電荷担体移動度を有するポリマーO S C のほとんどは、一般的に縮合環芳香族系から構成され、それらの固体状態において半結晶性である。かかるポリマーは、例えばインダセノジチオフェン - ベンゾチアジアゾールコポリマーであり、それについてそれは、Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., 2010, 132(33), 11437によって報告されており、 $1 \text{ cm}^2 / \text{V s}$ の正孔移動度が達成された。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、可溶化基の構造（例えば長さ、位置規則性、アルキル鎖の空間的配向など）は、O S C の可溶性およびしたがって処理可能性に対して、ポリマー骨格の平面性に対して、鎖間 - 相互作用に対して、ならびにH O M O - L U M O レベル／バンドギャップに対して直接的な効果を有する。多くの用途、例えばO P V デバイスのために、可溶化官能基を微調整することによる共役骨格の電子特性の最適化によって、効率に対する劇的な効果がもたらされ得る。10

【 0 0 0 7 】

可溶化基をシクロペンタジアレーン単位、例えばインダセノジチオフェン中に導入する慣用の方法(Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., 2010, 132(33), 11437)は、これらの縮合環構造中に含まれるシクロペンタジエンのs p³炭素原子をアルキル化することである。この炭素の四面体配置により、置換基は共役した骨格の芳香族平面に垂直である平面内の配向を探らなければならず、それはHughes et al., Org. Biomol. Chem., 2003, 1, 3069によるX線単結晶分析によって示されているとおりである。これらの平面外のアルキル鎖によって - 骨格の平面間分離が増大し、分子間 - 相互作用の程度が低下する。しかしながら、合成の観点から、多アルキル化、例えばインダセノジチオフェンのテトラアルキル化のため、生成物および不完全にアルキル化された不純物の極めて類似する極性により予期された生成物の精製が困難なものとなる。20

【 0 0 0 8 】

したがって、特に大量生産に好適な方法により合成が容易であり、良好な構造機構および膜形成特性を示し、良好な電子特性、特に高い電荷担体移動度、良好な加工性、特に良好な有機溶媒中での高い溶解性および空気中での高い安定性を示す、有機半導体(O S C)材料について未だに必要性がある。特に、O P V セルにおいて使用するために、光活性層による改善された集光が可能となり、従来技術からのポリマーと比較して高いセル効率をもたらすことができる、低いバンドギャップを有するO S C 材料への必要性が存在する。30

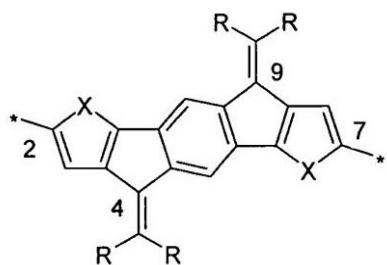
【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、上述のとおりの従来技術の材料の欠点を有さず、特に大量生産に好適な方法により、容易に合成ができ、特に良好な加工性、高い安定性、有機溶媒中での良好な溶解性、高い電荷担体移動度および低いバンドギャップを示す、有機半導体材料としての使用のための化合物を提供することにあった。本発明の別の目的は、当業者に利用可能なO S C 材料のプールを拡張することにあった。本発明の他の目的は、以下の詳細な説明から当業者には直ちに明白である。40

【 0 0 1 0 】

本発明の発明者らは、上記の目的の1つまたは2つ以上を、以下の構造

【化1】



式中、Rは例えばアルキルまたはフルオロアルキル基であり、Xは例えばSまたはSeである 10

を有する1個または2個以上の4,9-ジアルキリデン-s-インダセノジヘテロアレン-2,7-ジイル繰り返し単位を含む小分子、オリゴマーおよび共役ポリマーなどの化合物を提供することにより達成することを見出した。

【0011】

本発明においてクレームされているジアルキリデン-s-インダセノジヘテロアレンは、アルキリデン基Rを使用して可溶化されており、その中で環系に結合している炭素原子は、sp³混成の代わりにsp²混成である。sp²炭素によって、可溶化アルキル鎖が核/ポリマー骨格に相対して同一平面の立体配座を採用することが可能になり、したがって固体状態におけるcofacial凝集が促進される。アルキルのこの種の同一平面の配向は、本発明の例において開示されるポリマーの結晶構造によって実証されている。 20

【0012】

ジアルキリデン-s-インダセノジヘテロアレン単位を含む化合物が光起電用途のための、特にバルクヘテロ接合(bulk heterojunction) (BHJ) 光起電装置における魅力的な候補であることが見出された。電子供与ジアルキリデン-s-インダセノジヘテロアレン単位および電子受容単位のコポリマー、すなわち「供与体-受容体」ポリマー中の包含によって、バンドギャップの低下を達成することができ、それによってバルクヘテロ接合(BHJ)光起電装置における改善された集光特性が可能となる。また、アルキリデン基における置換基を変化させることによって、化合物の可溶性および電子的特性を、さらに最適化することができる。 30

【0013】

従来技術において、アルキリデンおよびアリーリデン基を使用してインダセノジアレン単位を可溶化することは、今まで示唆されていない。Usta et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130(7), 8580; Tian et al., J. Mater. Chem., 2010, 20(37), 7998およびCN 101798310 Aには、モノマージシアノ置換誘導体が開示されており、WO 2011/025454 A1には、インダセノジチオフェンまたはインダセノフルオレンのポリマージアルコキシカルボニル置換誘導体が開示されている。

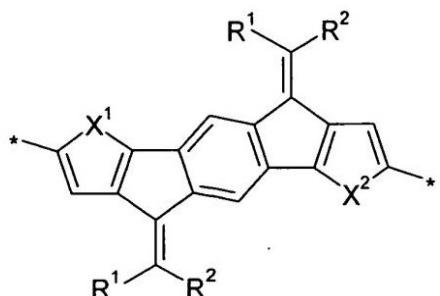
【0014】

しかしながら、本発明の化合物と従来技術において開示されている化合物との間に、著しい差異がある。第1に、本発明の化合物中のアルキリデン基は、可溶化基として機能し、対応する置換インダセノジアレンは、依然として電子供与単位であり、一方従来技術の化合物において、電子求引シアノまたはアルコキシカルボニル置換基は、電子受容単位として挙動するインダセノジアレンを生成する。第2に、本発明は、アルキリデン基を標的基質上にアルカリ性条件下で包含させるための、アルデヒドおよびケトンを使用した合成方法を提供し、一方で従来技術には、マロノニトリルまたはマロン酸エステルのいずれかと酸性条件下で反応するインダセノジアレンのキノイド形態を使用する方法が開示されており、それは、構造的变化の限定された選択を伴って、一般的に乏しい収率をもたらす。 40

【発明の概要】

【0015】

本発明は、式 I
【化 2】



10

式中、

X¹ および X² は、互いに独立して O、S、Se、Te または CH = CH であり、R¹ および R² は、互いに独立して、および各出現において同一に、または異なって、H、1 ~ 30 個の C 原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルを示し、ここで 1 個または 2 個以上の隣接していない C 原子は、任意に

【化 3】

-O-, -S-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CY¹=CY²- または -C≡C-

によって、O および / または S 原子が互いに直接結合しないように置き換えられており、かつここで 1 個または 2 個以上の H 原子は、任意に F、Cl、Br、I もしくは CN によって置き換えられており、あるいは R¹ および R² は、互いに独立して、および各出現において同一に、または異なって、4 ~ 20 個の環原子を有し、任意に置換されているアリール、ヘテロアリール、アリールオキシまたはヘテロアリールオキシを示し、あるいは R¹ および R² は一緒に、1 ~ 20 個の C 原子を有し、任意にフッ素化またはアルキル化されている脂環式基を形成し、

20

【0016】

Y¹ および Y² は、互いに独立して H、F、Cl または CN であり、R⁰ および R⁰⁰ は、互いに独立して H または任意に置換された C₁~₄₀ カルビルもしくはヒドロカルビルであり、好ましくは H または 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルを示す、

30

で表される 1 個または 2 個以上の 2 倍の単位を含む化合物に関する。

【0017】

本発明はさらに、式 I で表される単位を含む 1 種または 2 種以上の化合物および、好ましくは有機溶媒から選択される、1 種または 2 種以上の溶媒を含む配合物に関する。

本発明はさらに、式 I で表される単位を含む 1 種または 2 種以上の化合物、好ましくは 1,000 Hz および 20 ~ 3,300 以下の誘電率 ε を有する 1 種または 2 種以上の有機結合剤またはその前駆体、および任意に 1 種または 2 種以上の溶媒を含む、有機半導体配合物に関する。

【0018】

40

本発明はさらに、式 I で表される単位の半導体ポリマー中の電子供与体単位としての使用に関する。

本発明はさらに、1 個または 2 個以上の繰り返し単位を含み、ここで前記繰り返し単位が式 I で表される単位ならびに / または任意に置換されたアリールおよびヘテロアリール基から選択された 1 個もしくは 2 個以上の基を含み、かつここでポリマー中の少なくとも 1 個の繰り返し単位が式 I で表される少なくとも 1 個の単位を含む共役ポリマーに関する。

【0019】

本発明はさらに、式 I で表される単位を含み、反応して本明細書中に記載した共役ポリマーを形成することができる 1 つまたは 2 つ以上の反応性基をさらに含むモノマーに関する

50

る。

本発明はさらに、電子供与体単位としての式 I で表される 1 個または 2 個以上の単位を含み、好ましくは電子受容体特性を有する 1 個または 2 個以上の単位をさらに含む半導体ポリマーに関する。

【 0 0 2 0 】

本発明はさらに、本発明の化合物の、電子供与体または p 型半導体としての使用に関する。

本発明はさらに、本発明の化合物の、半導体材料、配合物、ブレンド、デバイスまたはデバイスのコンポーネント中の電子供与体コンポーネントとしての使用に関する。

【 0 0 2 1 】

本発明はさらに、電子供与体コンポーネントとしての本発明の化合物を含み、好ましくは電子受容体特性を有する 1 種または 2 種以上の化合物またはポリマーをさらに含む、半導体材料、配合物、ブレンド、デバイスまたはデバイスのコンポーネントに関する。

【 0 0 2 2 】

本発明はさらに、本発明の 1 種または 2 種以上の化合物および、好ましくは半導体、電荷輸送、正孔もしくは電子輸送、正孔もしくは電子ブロッキング、電気的伝導性、光伝導性または発光特性の 1 または 2 以上を有する化合物から選択される、1 種または 2 種以上の追加の化合物を含む混合物またはブレンドに関する。

【 0 0 2 3 】

本発明はさらに、本発明の 1 種または 2 種以上の化合物および、好ましくはフラーレンまたは置換フラーレンから選択される、1 種または 2 種以上の n 型有機半導体化合物を含む、本明細書中に記載した混合物またはブレンドに関する。

本発明はさらに、本発明の 1 種または 2 種以上の化合物、配合物、混合物またはブレンドおよび任意に好ましくは有機溶媒から選択された、1 種または 2 種以上の溶媒を含む配合物に関する。

【 0 0 2 4 】

本発明はさらに、本発明の化合物、配合物、混合物およびブレンドの、光学的、電気光学的、電子的、エレクトロルミネセントもしくはフォトルミネセントデバイスにおける、またはかかるデバイスのコンポーネントにおける、またはかかるデバイスもしくはコンポーネントを含むアセンブリにおける電荷輸送、半導体、電気伝導性、光伝導性または発光材料としての使用に関する。

【 0 0 2 5 】

本発明はさらに、本発明の 1 種または 2 種以上の化合物、配合物、混合物またはブレンドを含む、電荷輸送、半導体、電気伝導性、光伝導性または発光材料またはコンポーネントに関する。

【 0 0 2 6 】

本発明はさらに、本発明の 1 種または 2 種以上の化合物、配合物、混合物、ブレンドまたはコンポーネントを含む、光学的、電気光学的、電子的、エレクトロルミネセントもしくはフォトルミネセントコンポーネントもしくはデバイス、またはそのコンポーネント、またはそれを含むアセンブリに関する。

【 0 0 2 7 】

光学的、電気光学的、電子的、エレクトロルミネセントおよびフォトルミネセントデバイスは、限定されずに、有機電界効果トランジスタ (O F E T)、有機薄膜トランジスタ (O T F T)、有機発光ダイオード (O L E D)、有機発光トランジスタ (O L E T)、有機光起電装置 (O P V)、有機太陽電池、レーザーダイオード、ショットキーダイオード、光伝導体および光検出器を含む。

【 0 0 2 8 】

上記デバイスのコンポーネントは、限定されずに、電荷注入層、電荷輸送層、中間層、平坦化層、帯電防止フィルム、ポリマー電解質膜 (P E M)、導電性基板および導電性パターンを含む。

10

20

30

40

50

【0029】

かかるデバイスまたはコンポーネントを含むアセンブリは、限定されずに集積回路（I C）、無線自動識別（R F I D）タグまたはそれらを含むセキュリティマーキングもしくはセキュリティデバイス、フラットパネルディスプレイまたはそれらのバックライト、電子写真デバイス、電子写真記録デバイス、有機記憶デバイス、センサーデバイス、バイオセンサーおよびバイオチップを含む。

【0030】

加えて、本発明の化合物、配合物、混合物またはブレンドを、電池中の、およびD N A配列を検出および識別するためのコンポーネントまたはデバイス中の電極材料として使用することができる。

10

【0031】

発明の詳細な説明

本発明の化合物、モノマーおよびポリマーは、合成するのが容易であり、有利な特性を呈する。本発明の共役ポリマーは、デバイス製造プロセスのための良好な処理可能性、有機溶媒への高い可溶性を示し、溶解処理方法を使用する大規模生産に特に適している。同時に、本発明のモノマーから推進されるコポリマーおよび電子受容モノマーは、低いバンドギャップ、高い電荷担体移動度、B H J 太陽電池における高い外部量子効率、例えばフラー・レンとの、p / n 型ブレンド中で使用する場合の良好な形態、高い酸化安定性および電子デバイスにおける長い寿命を示し、有機電子O E デバイスのための、特には高い電力変換効率を有するO P V デバイスのための有望な材料である。

20

【0032】

式Iで表される単位は特に、p型半導体化合物、ポリマーまたはコポリマー、特に供与体および受容体単位の両方を含むコポリマー中の（電子）供与体単位として、ならびにバルクヘテロ接合光起電装置における適用に有用であるp型およびn型半導体のブレンドの調製のために好適である。

【0033】

さらに、該化合物は、以下の有利な特性を示す：

i) s - インダセノジフラン、s - インダセノセレノフェン、s - インダセノテルロフェンおよびインデノフルオレンを含むインダセノジアレーンを、本発明の方法によって、様々なカルボニル化合物とのクネーフェナーゲル縮合によって良好ないし高い収率で可溶化させることができる。この方法は、従来技術（Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., 2010, 132(33), 11437を参照）に開示されているこれらの化合物の慣用のテトラアルキル化よりも、収率および精製の容易さの両方において優れている。

30

【0034】

i i) ジアルキリデンインダセノジアレーンを、特定の位置で、例えばN - ハロスクシンイミド、元素状ハロゲンでのハロゲン化によって、またはアルキルリチウムおよびリチウムアミドでのリチオ化、次いでハロゲン化試薬、ホウ酸アルキル、トリアルキルスタンニルクロリドまたは塩化亜鉛との反応によって容易に官能化することができる。これらの官能化されたインダセノジアレーンを使用して、広範囲の新たな半導体分子状材料ならびに新たなホモポリマーおよびコポリマーを、遷移金属触媒カップリング方法、例えば山本カップリング、鈴木カップリングまたはスティレカッピングによって製造することができる。

40

【0035】

i i i) ジアルキリデンインダセノジアレーンに基づく分子およびポリマーは、テトラアルキル類似体と比較して高い程度の平面性を所有すると期待される。後者の場合において、2個のs p³ 炭素原子上に位置する可溶化アルキル基は、四面体立体配置を採り、分子平面外に滞留しなければならない。この四面体立体配置は、疑いなく共役分子骨格の

- 相互作用を妨害し、O S C のエネルギー的障害を増大させるであろう。

【0036】

しかしながら、本発明におけるインダセノジアレーンは、環系に結合する炭素原子が代

50

わりに s p² 炭素であり、より平面状になるジアルキリデン基を使用して可溶化される。この状況において、ジアルキリデンインダセノジアレーンを構成単位 / モノマーとして使用する材料は、対応するテトラアルキル類似体と比較して高い電荷担体移動度を示すと期待される。

【 0 0 3 7 】

i v) 公知のテトラアルキル - s - インダセノジチオフェンと同様に、ジアルキリデンインダセノジアレーンはまた、供与体単位である。電子受容モノマーと重合した際に、低バンドギャップ共役ポリマーが、合成される。同様にして、これらの供与体単位が受容体でモノ / ジキャップされるか、または電子受容体がこれらの電子供与インダセノジアレーン単位でモノ / ジキャップされる場合には、低バンドギャップ分子状材料が合成されるべきである。ポリマー状および分子状低バンドギャップ材料の両方は、有機光起電力太陽電池において使用するための潜在的な供与体候補である。
10

【 0 0 3 8 】

v) 電子受容単位の LUMO レベルを微調整することによって、ジアルキリデンインダセノジアレーンおよび好適な受容体単位を使用して合成した供与体 - 受容体材料は、電界効果トランジスタにおいて二極性電荷輸送挙動を示し得る。

【 0 0 3 9 】

式 I で表される単位、その官能的誘導体、化合物、ホモポリマーおよびコポリマーの合成を、さらに本明細書中で例示するように、当業者に知られており、文献に記載されている方法に基づいて達成することができる。
20

【 0 0 4 0 】

本明細書において、用語「ポリマー」は一般的に、構造が実際にまたは概念的に本質的に低い相対分子量の分子から誘導された単位の複数の繰り返しを含む高い相対分子量の分子を意味する(Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291)。用語「オリゴマー」は一般的に、構造が実際にまたは概念的に本質的により低い相対分子量の分子から誘導された少数の複数の単位を含む中間的な相対分子量の分子を意味する(Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291)。本発明による好ましい意味において、ポリマーは、> 1 個、すなわち少なくとも 2 個の繰り返し単位、好ましくは 5 個の繰り返し単位を有する化合物を意味し、オリゴマーは、> 1 個かつ < 10 個、好ましくは < 5 個の繰り返し単位を有する化合物を意味する。
30

【 0 0 4 1 】

本明細書中で、単位またはポリマーを示す式、例えば式 I およびその従属式中で、アスターisk (「*」) は、隣接した単位または基への結合、およびポリマーの場合においてはポリマー鎖中の隣接した繰り返し単位または末端基への結合を示す。

【 0 0 4 2 】

「繰り返し単位」および「モノマー単位」の用語は、反復が規則的な巨大分子、規則的なオリゴマー分子、規則的なブロックまたは規則的な鎖を構成する最小の構成単位である構成繰り返し単位 (C R U) を意味する(Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291)。

【 0 0 4 3 】

用語「小分子」は、典型的にはそれを反応させてポリマーを形成することができ、モノマー形態において使用するように設計される、反応性基を含まないモノマー化合物を意味する。それとは対照的に、用語「モノマー」は、他に述べない限り、それを反応させてポリマーを形成することができる 1 つまたは 2 つ以上の反応性官能基を担持するモノマー化合物を意味する。
40

【 0 0 4 4 】

「供与体」 / 「供与(donating)」および「受容体」 / 「受容(accepting)」の用語は、他に述べない限り、それぞれ電子供与体または電子受容体を意味する。「電子供与体」は、電子を別の化合物または化合物の別の原子団に供与する化学物質を意味する。「電子受容体」は、別の化合物または化合物の別の原子団からそれに移送される電子を受容する化学物質を意味する。(U.S. Environmental Protection Agency, 2009, Glossary of technical terms, <http://www.epa.gov/oust/cat/TUMGLOSS.HTM>も参照。)
50

【0045】

「脱離基」の用語は、特定の反応に関する分子の残余の部分または主要な部分であると考えられるものにおける原子から分離される原子または基（帶電したかまたは帶電していない）を意味する（Pure Appl. Chem., 1994, 66, 1134をも参照）。

【0046】

「共役」の用語は、主として s p² 混成（または任意にまた s p 混成）を有する C 原子を含む化合物を意味し、それはまた、ヘテロ原子によって置き換えられていてもよい。最も単純な場合において、これは、例えば交互の C - C 単結合および二重結合（または三重結合）を有する化合物であるが、また 1, 4 - フェニレンのような単位を有する化合物を含む。これに関連する、「主として」は、共役の中斷をもたらし得る自然に（自発的に）生じる欠陥を有する化合物が、なお共役化合物と見なされることを意味する。

10

【0047】

他に述べない限り、分子量を、数平均分子量 M_n または重量平均分子量 M_w として示し、それを、溶離剤溶媒、テトラヒドロフラン、トリクロロメタン（T C M、クロロホルム）、クロロベンゼンまたは 1, 2, 4 - トリクロロ - ベンゼンなどにおけるポリスチレン基準に対してゲル浸透クロマトグラフィー（G P C）によって決定する。他に述べない限り、1, 2, 4 - トリクロロ - ベンゼンは溶媒として使用される。重合度は、n = M_n / M_u として示した数平均重合度を意味し、式中 M_n は、数平均分子量であり、M_u は、单一の繰り返し単位の分子量である。J. M. G. Cowie, Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials, Blackie, Glasgow, 1991 を参照。

20

【0048】

本明細書中で使用する「カルビル基」の用語は、いかなる非炭素原子をも有しない（例えば

【化4】

-C≡C-

)か、または任意に少なくとも 1 個の非炭素原子、例えば N、O、S、P、Si、Se、As、Te もしくは Ge と組み合わされた（例えばカルボニルなど）、少なくとも 1 個の炭素原子を含む、あらゆる 1 値の、または多価の有機ラジカル部分を示す。「ヒドロカルビル基」の用語は、1 個または 2 個以上の H 原子をさらに含み、任意に 1 個または 2 個以上のヘテロ原子、例えば N、O、S、P、Si、Se、As、Te または Ge を含むカルビル基を示す。

30

【0049】

用語「ヘテロ原子」は、H または C 原子ではない有機化合物中の原子を意味し、好ましくは N、O、S、P、Si、Se、As、Te または Ge を意味する。

3 個または 4 個以上の C 原子の鎖を含むカルビルまたはヒドロカルビル基は、直鎖状、分枝状ならびに / またはスピロおよび / もしくは縮合環を含む環状であってもよい。

【0050】

好ましいカルビルおよびヒドロカルビル基は、各々が任意に置換されており、1 ~ 40 個、好ましくは 1 ~ 25 個、極めて好ましくは 1 ~ 18 個の C 原子を有するアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキカルボニル、アルキルカルボニルオキシおよびアルコキカルボニルオキシ、さらに 6 ~ 40 個、好ましくは 6 ~ 25 個の C 原子を有する任意に置換されたアリールまたはアリールオキシ、さらに各々が任意に置換されており、6 ~ 40 個、好ましくは 7 ~ 40 個の C 原子を有するアルキルアリールオキシ、アリールカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールカルボニルオキシおよびアリールオキシカルボニルオキシを含み、ここですべてのこれらの基は、好ましくは N、O、S、P、Si、Se、As、Te および Ge から選択された、1 個または 2 個以上のヘテロ原子を任意に含む。

40

【0051】

カルビルまたはヒドロカルビル基は、飽和の、もしくは不飽和の非環式基、または飽和の、もしくは不飽和の環式基であってもよい。不飽和の非環式または環式基、特にアリー

50

ル、アルケニルおよびアルキニル基（特にエチニル）が、好ましい。 $C_1 \sim C_{40}$ カルビルまたはヒドロカルビル基が非環式である場合において、当該基は、直鎖状または分枝状であってもよい。 $C_1 \sim C_{40}$ カルビルまたはヒドロカルビル基は、例えば以下のものを含む： $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{40}$ フルオロアルキル基、 $C_1 \sim C_{40}$ アルコキシまたはオキサアルキル基、 $C_2 \sim C_{40}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{40}$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_{40}$ アリル基、 $C_4 \sim C_{40}$ アルキルジエニル基、 $C_4 \sim C_{40}$ ポリエニル基、 $C_2 \sim C_{40}$ ケトン基、 $C_2 \sim C_{40}$ エステル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{40}$ アルキルアリール基、 $C_6 \sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{40}$ シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{40}$ シクロアルケニル基など。先の基の中で好ましいのは、それぞれ $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{20}$ フルオロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_{20}$ アリル基、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ ケトン基、 $C_2 \sim C_{20}$ エステル基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール基および $C_4 \sim C_{20}$ ポリエニル基である。また含まれるのは、炭素原子を有する基とヘテロ原子を有する基との組み合わせ、例えばシリル基で置換されたアルキニル基、好ましくはエチニル、好ましくはトリアルキルシリル基である。

【0052】

アリールおよびヘテロアリールは、好ましくは、縮合環もまた含んでいてもよく、および任意に1つまたは2つ以上の基Lで置換されている、4～30個の環のC原子を有する単環式、二環式または三環式の芳香族または複素芳香族基を示し、

【0053】

ここでLは、ハロゲン、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、P-Sp-、任意に置換されたシリル、あるいは任意に置換されているおよび任意に1個または2個以上のヘテロ原子を含む1～40個のC原子を有するカルビルまたはヒドロカルビルから選択され、好ましくは、1～20個のC原子を有し、任意にフッ素化されているアルキル、アルコキシ、チアアルキル、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニルまたはアルコキシカルボニルオキシであり、ならびにR⁰、R⁰⁰、X⁰、PおよびSpは、本明細書中に示した意味を有する。

【0054】

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

【0055】

特に好ましいアリールおよびヘテロアリール基は、フェニル、ここでさらに、1個または2個以上のCH基は、Nによって置き換えられていてもよく、ナフタレン、チオフェン、セレノフェン、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、フルオレンおよびオキサゾールであり、それらのすべては、非置換であるか、上に定義したLで単置換または多置換され得る。

【0056】

極めて好ましい環は、ピロール、好ましくはN-ピロール、フラン、ピリジン、好ましくは2-または3-ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、トリアゾール、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、イソチアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イソキサゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チオフェン、好ましくは2-チオフェン、セレノフェン、好ましくは2-セレノフェン、チエノ[3,2-b]チオフェン、インドール、イソインドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾジチオフェン、キノール、2-メチルキノール、イソキノール、キノキサリン、キナゾリン、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイソチアゾール、ベンズイソキサゾール、ベンゾキサジアゾール、ベンゾキサゾール、ベンゾチアジアゾールから選択

10

20

30

40

50

され、それらのすべては、非置換であるか、上に定義した上で単置換または多置換され得る。ヘテロアリール基のさらなる例は、以下の式から選択されたものである。

【0057】

アルキルまたはアルコキシラジカル、すなわち末端 CH_2 基が -O- によって置き換えられているものは、直鎖状または分枝状であり得る。それは、好ましくは直鎖状であり、2、3、4、5、6、7 または 8 個の炭素原子を有し、したがって好ましくは例えばエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシまたはオクトキシ、さらにメチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシまたはテトラデコキシである。10

【0058】

1つまたは2つ以上の CH_2 基が -CH=CH- によって置き換えられているアルケニル基は、直鎖状または分枝状であり得る。それは、好ましくは直鎖状であり、2~10個のC原子を有し、したがって好ましくはビニル、プロパ-1-またはプロパ-2-エニル、ブタ-1-、2-またはブタ-3-エニル、ペンタ-1-、2-、3-またはペンタ-4-エニル、ヘキサ-1-、2-、3-、4-またはヘキサ-5-エニル、ヘプタ-1-、2-、3-、4-、5-、6-またはオクタ-7-エニル、ノナ-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-またはノナ-8-エニル、デカ-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-またはデカ-9-エニルである。20

【0059】

特に好ましいアルケニル基は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_7$ - 1E - アルケニル、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ - 3E - アルケニル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ - 4 - アルケニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_7$ - 5 - アルケニルおよび C_7 - 6 - アルケニル、特に $\text{C}_2 \sim \text{C}_7$ - 1E - アルケニル、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ - 3E - アルケニルおよび $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ - 4 - アルケニルである。特に好ましいアルケニル基についての例は、ビニル、1E - プロペニル、1E - ブテニル、1E - ペンテニル、1E - ヘキセニル、1E - ヘプテニル、3 - ブテニル、3E - ペンテニル、3E - ヘキセニル、3E - ヘプテニル、4 - ペンテニル、4Z - ヘキセニル、4E - ヘキセニル、4Z - ヘプテニル、5 - ヘキセニル、6 - ヘプテニルなどである。5個までのC原子を有する基が、一般的に好ましい。30

【0060】

オキサアルキル基、すなわちここで1個の CH_2 基が -O- によって置き換えられているものは、好ましくは、例えば直鎖状 2 - オキサプロピル (=メトキシメチル)、2 - (=エトキシメチル) もしくは 3 - オキサブチル (=2 - メトキシエチル)、2 -、3 - もしくは 4 - オキサベンチル、2 -、3 -、4 - もしくは 5 - オキサヘキシル、2 -、3 -、4 -、5 - もしくは 6 - オキサヘプチル、2 -、3 -、4 -、5 -、6 - もしくは 7 - オキサオクチル、2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 - もしくは 8 - オキサノニルまたは 2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 -、8 - もしくは 9 - オキサデシルである。オキサアルキル、すなわちここで1つの CH_2 基が -O- によって置き換えられているものは、好ましくは、例えば直鎖状 2 - オキサプロピル (=メトキシメチル)、2 - (=エトキシメチル) もしくは 3 - オキサブチル (=2 - メトキシエチル)、2 -、3 - もしくは 4 - オキサベンチル、2 -、3 -、4 - もしくは 5 - オキサヘキシル、2 -、3 -、4 -、5 - もしくは 6 - オキサヘプチル、2 -、3 -、4 -、5 -、6 - もしくは 7 - オキサオクチル、2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 - もしくは 8 - オキサノニルまたは 2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 -、8 - もしくは 9 - オキサデシルである。40

【0061】

1個の CH_2 基が -O- によって置き換えられており、1個が -C(O)- によって置き換えられているアルキル基において、これらのラジカルは、好ましくは隣接している。したがって、これらのラジカルは、一緒にカルボニルオキシ基 -C(O)-O- またはオキシカルボニル基 -O-C(O)- を形成する。好ましくは、この基は直鎖状であり、250

~ 6 個の C 原子を有する。それは、したがって好ましくはアセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、ペンタノイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、アセチルオキシメチル、プロピオニルオキシメチル、ブチリルオキシメチル、ペンタノイルオキシメチル、2 - アセチルオキシエチル、2 - プロピオニルオキシエチル、2 - ブチリルオキシエチル、3 - アセチルオキシプロピル、3 - プロピオニルオキシプロピル、4 - アセチルオキシブチル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ペントキシカルボニル、メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、プロポキシカルボニルメチル、ブトキシカルボニルメチル、2 - (メトキシカルボニル) エチル、2 - (エトキシカルボニル) エチル、2 - (プロポキシ - カルボニル) エチル、3 - (メトキシカルボニル) プロピル、3 - (エトキシカルボニル) プロピル、4 - (メトキシカルボニル) - ブチルである。

【0062】

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

【0063】

チオアルキル基、すなわちここで 1 個の CH_2 基が - S - によって置き換えられているものは、好ましくは直鎖状チオメチル (- SCH₃)、1 - チオエチル (- SCH₂ CH₃)、1 - チオプロピル (= - SCH₂ CH₂ CH₃)、1 - (チオブチル)、1 - (チオペンチル)、1 - (チオヘキシル)、1 - (チオヘプチル)、1 - (チオオクチル)、1 - (チオノニル)、1 - (チオデシル)、1 - (チオウンデシル) または 1 - (チオオデシル) であり、ここで好ましくは s p² 混成ビニル炭素原子に隣接している CH_2 基は、置き換えられている。

【0064】

フルオロアルキル基は、好ましくは、式中 *i* が 1 ~ 15 の整数であるパーフルオロアルキル $\text{C}_i \text{F}_{2i+1}$ 、特に CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} または C_8F_{17} 、極めて好ましくは C_6F_{13} 、または部分的にフッ素化されたアルキル、特に 1, 1 - ジフルオロアルキルであり、そのすべては、直鎖状または分枝状である。

【0065】

前述のアルキル、アルコキシ、アルケニル、オキサアルキル、チオアルキル、カルボニルおよびカルボニルオキシ基は、アキラルな、またはキラルな基であり得る。特に好ましいキラルな基は、例えば 2 - ブチル (= 1 - メチルプロピル)、2 - メチルブチル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、2 - エチルヘキシル、2 - プロピルペンチル、特に 2 - メチルブチル、2 - メチルブトキシ、2 - メチルペントキシ、3 - メチルペントキシ、2 - エチルヘキソキシ、1 - メチルヘキソキシ、2 - オクチルオキシ、2 - オキサ - 3 - メチルブチル、3 - オキサ - 4 - メチルペンチル、4 - メチルヘキシル、2 - ヘキシル、2 - オクチル、2 - ノニル、2 - デシル、2 - ドデシル、6 - メトキシオクトキシ、

10

20

30

40

50

6 - メチルオクトキシ、6 - メチルオクタノイルオキシ、5 - メチルヘプチルオキシカルボニル、2 - メチルブチリルオキシ、3 - メチルバレロイルオキシ、4 - メチルヘキサノイルオキシ、2 - クロロプロピオニルオキシ、2 - クロロ - 3 - メチルブチリルオキシ、2 - クロロ - 4 - メチル - バレリルオキシ、2 - クロロ - 3 - メチルバレリルオキシ、2 - メチル - 3 - オキサベンチル、2 - メチル - 3 - オキサ - ヘキシリル、1 - メトキシプロピル - 2 - オキシ、1 - エトキシプロピル - 2 - オキシ、1 - プロポキシプロピル - 2 - オキシ、1 - ブトキシプロピル - 2 - オキシ、2 - フルオロオクチルオキシ、2 - フルオロデシルオキシ、1,1,1 - トリフルオロ - 2 - オクチルオキシ、1,1,1 - トリフルオロ - 2 - オクチル、2 - フルオロメチルオクチルオキシである。極めて好ましいのは、2 - ヘキシリル、2 - オクチル、2 - オクチルオキシ、1,1,1 - トリフルオロ - 2 - ヘキシリル、1,1,1 - トリフルオロ - 2 - オクチルおよび1,1,1 - トリフルオロ - 2 - オクチルオキシである。

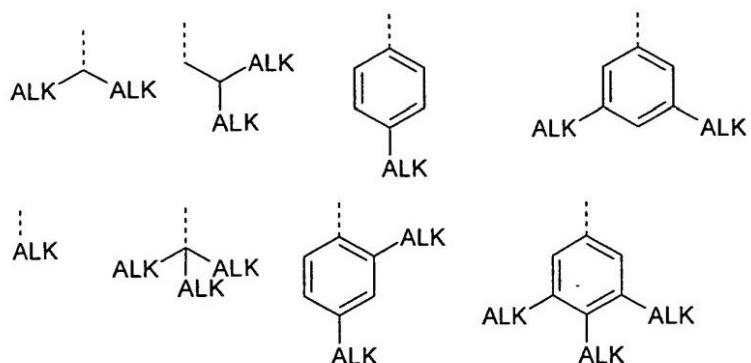
【0066】

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

【0067】

本発明の他の好ましい態様において、R¹ ~ R⁴は、互いに独立して、1 ~ 30個のC原子を有する第一、第二または第三級アルキルまたはアルコキシから選択され、ここで1個または2個以上のH原子は、任意にF、または任意にアルキル化もしくはアルコキシリ化されており、4 ~ 30個の環原子を有するアリール、アリールオキシ、ヘテロアリールもしくはヘテロアリールオキシによって置き換えられている。このタイプの極めて好ましい基は、以下の式からなる群から選択される。

【化5】



10

20

30

【0068】

式中、「ALK」は、1 ~ 20個、好ましくは1 ~ 12個のC原子、第三級基の場合においては極めて好ましくは1 ~ 9個のC原子を有する、任意にフッ素化された、好ましくは直鎖状のアルキルまたはアルコキシを示し、点線は、これらの基が結合している環への結合を示す。これらの基中で特に好ましいのは、すべてのALK從属基が同一であるものである。

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

【0069】

ハロゲンは、F、Cl、BrまたはI、好ましくはF、ClまたはBrである。

- CO - 、 - C(=O) - および - C(O) - は、カルボニル基、すなわち

【化6】



40

50

50

を示す。

【0070】

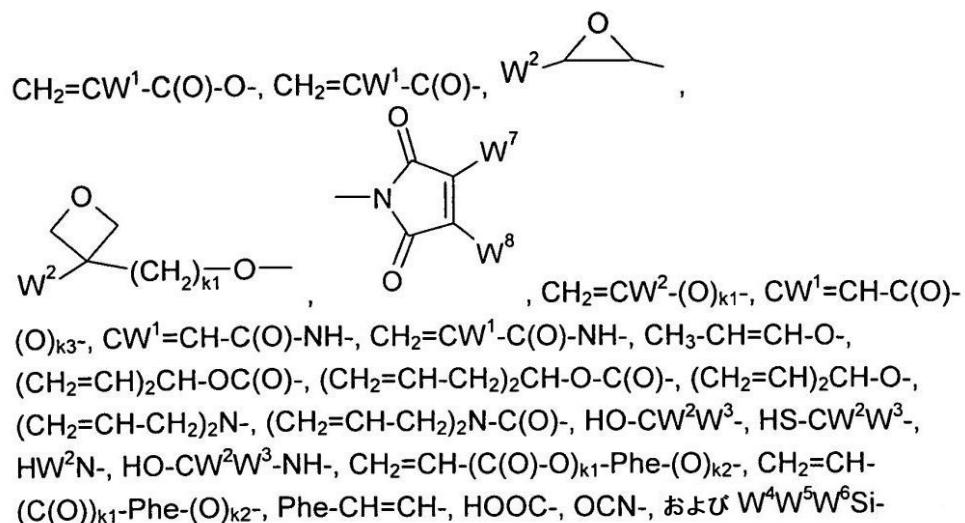
本発明の化合物、単位およびポリマーはまた、ポリマーを形成するプロセスの間に任意に保護される、重合性であるかまたは架橋可能な反応性基で置換されていてもよい。このタイプの特に好ましい単位ポリマーは、式Iで表され、式中R¹~⁴の1つまたは2つ以上が基P-S p-を示すかまたは含む1つまたは2つ以上の単位を含むものである。これらの単位およびポリマーは、それらが、ポリマーを半導体コンポーネントのための薄膜に加工している間またはその後に、基Pを介して、例えばin situでの重合によって架橋して、高い電荷担体移動度ならびに高い熱的、機械的および化学的安定性を有する架橋したポリマーフィルムを得ることができるので、特に半導体または電荷輸送材料として有用である。

10

【0071】

好ましくは、重合性であるかまたは架橋性の基Pは、

【化7】



20

から選択され、

30

【0072】

W¹は、H、F、Cl、CN、CF₃、フェニルまたは1~5個のC原子を有するアルキル、特にH、ClまたはCH₃であり、W²およびW³は、互いに独立してHまたは1~5個のC原子を有するアルキル、特にH、メチル、エチルまたはn-プロピルであり、W⁴、W⁵およびW⁶は、互いに独立してCl、1~5個のC原子を有するオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルであり、W⁷およびW⁸は、互いに独立してH、Clまたは1~5個のC原子を有するアルキルであり、Pheは、上に定義した1個または2個以上の基Lによって任意に置換されている1,4-フェニレンであり、k₁、k₂およびk₃は、互いに独立して0または1であり、k₃は好ましくは1であり、k₄は1~10の整数である。

40

【0073】

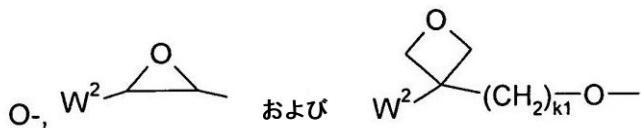
あるいはまた、Pは、本発明のプロセスのために記載した条件の下で非反応性であるこれらの基の保護された誘導体である。好適な保護基は、通常の専門家に知られており、文献、例えばGreen, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley and Sons, New York (1981)に記載されており、例えばアセタールまたはケタールである。

【0074】

特に好ましい基Pは、

【化8】

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$
 $,$ $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-$



またはその保護された誘導体である。さらなる好ましい基 P は、ビニルオキシ、アクリレート、メタクリレート、フルオロアクリレート、クロロアクリレート、オキセタンおよびエポキシ基からなる群から、極めて好ましくはアクリレートまたはメタクリレート基から選択される。

【0075】

基 P の重合を、通常の専門家に知られており、文献、例えば D. J. Broer; G. Challa; G. N. Mol, Macromol. Chem., 1991, 192, 59 に記載されている方法によって行うことができる。

【0076】

「スペーサー基」の用語は、従来技術において知られており、好適なスペーサー基 S p は、通常の専門家に知られている（例えば Pure Appl. Chem. 73(5), 888 (2001) を参照）。スペーサー基 S p は、好ましくは式 $S p' - X'$ で表され、したがって $P - S p -$ は $P - S p' - X' -$ であり、ここで

【0077】

$S p'$ は、非置換であるか、または F、Cl、Br、I もしくは CN によって単置換もしくは多置換されている、30 個までの C 原子を有するアルキレンであり、また 1 個または 2 個以上の隣接していない CH₂ 基が、各場合において互いに独立して、

【化9】

-O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -C(O)-, -C(O)O-, -OC(O)-, -
 $OC(O)-O-$, -S-C(O)-, -C(O)-S-, -CH=CH- または -C≡C-

30

によって、O および / または S 原子が互いに直接結合しないように置き換えられていることが可能であり、

【0078】

X' は、

【化10】

-O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -OC(O)-, -O-C(O)O-, -C(O)-NR⁰-,
 $-NR^0-\text{C}(\text{O})-$, $-NR^0-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^{00}-$, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -
 $\text{CH}_2\text{S}-$, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-,
 $-CF_2CF_2-$, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CH=CR⁰-, -CY¹=CY²-, -
 $\text{C}\equiv\text{C}-$, -CH=CH-C(O)O-, -OC(O)-CH=CH-

40

または単結合であり、

【0079】

R⁰ および R⁰⁰ は、互いに独立して H または 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルであり、

Y¹ および Y² は、互いに独立して H、F、Cl または CN である。

【0080】

X' は、好ましくは

50

【化11】

-O-, -S-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-,
 -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=N-, -
 N=CH-, -N=N-, -CH=CR⁰-, -CY¹=CY²-, -C≡C-

または単結合、特に

【化12】

-O-, -S-, -C≡C-, -CY¹=CY²-

または単結合である。他の好ましい態様において、X'は、共役系を形成することができる基、例えば

【化13】

-C≡C- もしくは -CY¹=CY²-

、または単結合である。

【0081】

典型的な基S p'は、例えば-(CH₂)_p-、-(CH₂CH₂O)_q-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-または-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-または-(SiR⁰R⁰O)_p-であり、pは2~12の整数であり、qは1~3の整数であり、R⁰およびR⁰は上に示した意味を有する。

【0082】

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

【0083】

式I中のR¹および/またはR²が置換アリールまたはヘテロアリールを示す場合には、それは、好ましくは1つまたは2つ以上の基Lによって置換されており、ここでLは、P-S p-、F、Cl、Br、I、-OH、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NR⁰R⁰、C(=O)OH、4~20個の環原子を有する任意に置換されたアリールもしくはヘテロアリール、または1~20個、好ましくは1~12個のC原子を有する直鎖状、分枝状もしくは環状アルキルから選択され、ここで1つまたは2つ以上の隣接していないCH₂基は、任意に、各場合において互いに独立して、

【化14】

-O-, -S-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰-, -
 C(=O)-, -C(=O)O-, -CY¹=CY²- または -C≡C-

によって、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように置き換えられており、かつそれは、非置換であるか、あるいは1個もしくは2個以上のFもしくはCl原子またはOH基で置換されており、ならびにX⁰はハロゲン、好ましくはF、ClまたはBrであり、ならびにY¹、Y²、R⁰およびR⁰は、本明細書中に示した意味を有する。

【0084】

好ましくは、R¹およびR²は、1~30個のC原子を有し、非置換であるか、または1個もしくは2個以上のF原子によって置換されている直鎖状、分枝状もしくは環状アルキルを示す。

【0085】

さらに好ましくは、R¹およびR²は、アルキリデン基のsp²混成C原子と一緒に、

10

20

30

40

50

1～20個のC原子、好ましくは1～10個のC原子を有し、非置換であるか、または1個もしくは2個以上のF原子によって、または1つもしくは2つ以上のC₁～C₁₀アルキル基によって置換されている環状基を形成する。

【0086】

好ましくは、R¹およびR²は、アルキリデン基のsp²混成C原子に対して1位においてニフッ素化されたC原子を含まない。

さらに好ましくは、R¹およびR²の一方はHであり、他方はHとは異なり、好ましくは、1～30個のC原子を有し、非置換であるか、または1個もしくは2個以上のF原子によって置換されている直鎖状、分枝状または環状アルキルである。

【0087】

10

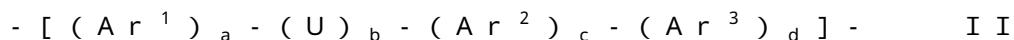
さらに好ましくは、R¹および/またはR²は、互いに独立してアリールおよびヘテロアリールからなる群から選択され、その各々は任意にフッ素化、アルキル化またはアルコキシリ化されており、4～30個の環原子を有する。

本発明の化合物は、小分子、モノマー、オリゴマーおよびポリマーを含む。

本発明のオリゴマーおよびポリマーは、好ましくは、本明細書中に定義した1個または2個以上の式Iで表される単位を含む。

【0088】

本発明の好ましいポリマーは、式IIで表される1個または2個以上の繰り返し単位を含む：



20

【0089】

式中、

Uは、式Iで表される単位であり、

Ar¹、Ar²、Ar³は、各出現において同一に、または異なって、および互いに独立して、Uとは異なる、好ましくは5～30個の環原子を有し、任意に、好ましくは1つまたは2つ以上の基R^sによって置換されているアリールまたはヘテロアリールであり、

【0090】

R^sは、各出現において同一に、または異なって、F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(O)X⁰、-C(O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、任意に置換されており、任意に1個または2個以上のヘテロ原子を含む、1～40個のC原子を有する、任意に置換されたシリル、カルビルまたはヒドロカルビル、あるいはP-Spであり、

30

R⁰およびR⁰⁰は、互いに独立して、Hまたは任意に置換されたC₁～₄₀カルビルもしくはヒドロカルビル、および好ましくはHまたは1～12個のC原子を有するアルキルであり、

【0091】

Pは、重合可能なまたは架橋可能な基であり、

Spは、スペーサー基または単結合であり、

X⁰は、ハロゲン、好ましくは、F、ClまたはBrであり、

40

a、bおよびcは、各出現において同一に、または異なって、0、1または2であり、

dは、各出現において同一に、または異なって、0または1～10の整数であり、

ここでポリマーは、式IIで表され、式中bが少なくとも1である少なくとも1個の繰り返し単位を含む。

【0092】

本発明のさらなる好ましいポリマーは、式IまたはIIで表される単位に加えて、任意に置換されている単環式の、または多環式のアリールまたはヘテロアリール基から選択された1個または2個以上の繰り返し単位を含む。

【0093】

これらの付加的な繰り返し単位は、好ましくは式IIIから選択される。

50

- [(Ar¹)_a - (Ar¹)_b - (Ar²)_c - (Ar³)_d] - III
 式中、Ar¹、Ar²、Ar³、a、b、cおよびdは、式IIIにおいて定義したとおりであり、Ar¹は、UおよびAr¹～³とは異なり、好ましくは5～30個の環原子を有し、任意に本明細書中に定義した1つまたは2つ以上の基R^sによって置換されており、好ましくは電子受容体特性を有するアリールまたはヘテロアリール基から選択されたアリールまたはヘテロアリール基であり、ここでポリマーは、式IIIで表され、式中bが少なくとも1である少なくとも1個の繰り返し単位を含む。

【0094】

R^sは、好ましくはR¹について示した意味の1つを有する。

【0095】

本発明の共役ポリマーは、好ましくは式IVから選択される：

【化15】



式中、

Aは、式I表される単位であり、

Bは、Aとは異なり、任意に置換されている1個または2個以上のアリールまたはヘテロアリール基を含み、好ましくは式IIIから選択される単位であり、

【0096】

xは>0かつ1であり、

yは0かつ<1であり、

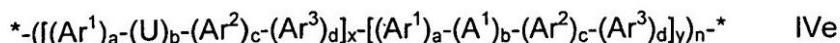
x+yは1であり、ならびに

nは>1の整数である。

【0097】

式IVで表される好ましいポリマーは、以下の式から選択される。

【化16】



式中、U、Ar¹、Ar²、Ar³、a、b、cおよびdは、各出現において同一に、または異なって、式IIIにおいて示した意味の1つを有し、Ar¹は、各出現において同一に、または異なって、式IIIにおいて示した意味の1つを有し、ならびにx、yおよびnは、式IVにおいて定義したとおりであり、ここでこれらのポリマーは、交互コポリマーまたはランダムコポリマーであり得、ならびにここで、繰り返し単位 [(Ar¹)_a - (U)_b - (Ar²)_c - (Ar³)_d] の少なくとも1つ中の、および繰り返し単位 [(Ar¹)_a - (A¹)_b - (Ar²)_c - (Ar³)_d] の少なくとも1つ中の式IVdおよびIVEにおいて、bは、少なくとも1である。

【0098】

本発明のポリマーにおいて、繰り返し単位nの総数は、好ましくは、2～10, 000である。前述のnの下限および上限のあらゆる組み合わせを含めて、好ましくは5、極

10

20

30

40

50

めて好ましくは 10、最も好ましくは 50、および好ましくは 500、極めて好ましくは 1,000、最も好ましくは 2,000 である。

【0099】

本発明のポリマーは、ホモポリマーならびにコポリマー、例えば統計またはランダムコポリマー、交互コポリマーおよびブロックコポリマー、ならびにその組み合わせを含む。

【0100】

特に好ましいのは、以下の群から選択されたポリマーである：

- 単位 U または ($A r^1 - U$) または ($A r^1 - U - A r^2$) または ($A r^1 - U - A r^3$) または ($U - A r^2 - A r^3$) または ($A r^1 - U - A r^2 - A r^3$) のホモポリマーからなる群 A、すなわちここですべての繰り返し単位は同一である。 10

- 同一の単位 ($A r^1 - U - A r^2$) および同一の単位 ($A r^3$) によって形成されたランダムまたは交互コポリマーからなる群 B、

【0101】

- 同一の単位 ($A r^1 - U - A r^2$) および同一の単位 (A^1) によって形成されたランダムまたは交互コポリマーからなる群 C、

- 同一の単位 ($A r^1 - U - A r^2$) および同一の単位 ($A r^1 - A^1 - A r^2$) によって形成されたランダムまたは交互コポリマーからなる群 D、

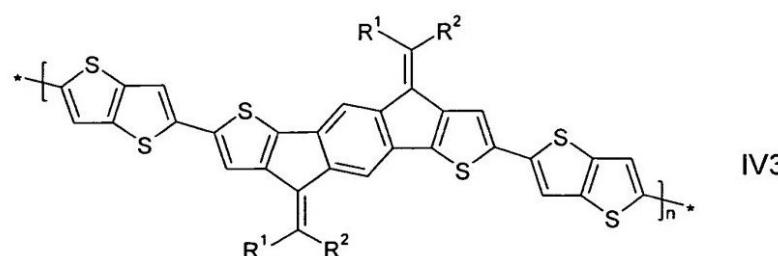
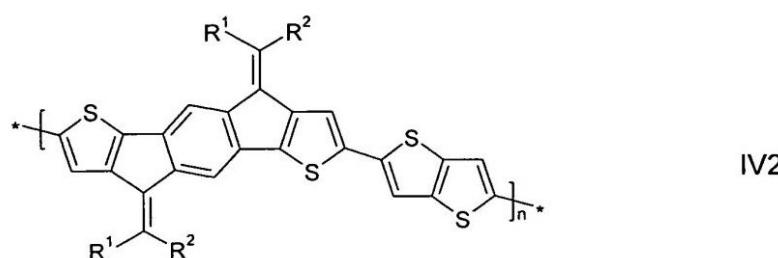
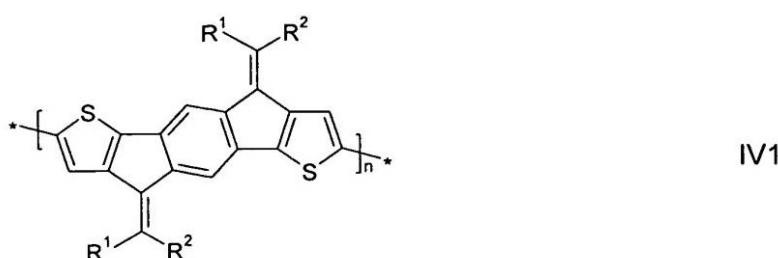
【0102】

ここで、これらのすべての群において、U、 D^1 、 $A r^1$ 、 $A r^2$ および $A r^3$ は、本明細書中で定義したとおりであり、群 A、B および C において、 $A r^1$ 、 $A r^2$ および $A r^3$ は単結合とは異なり、群 D において、 $A r^1$ および $A r^2$ の 1 つはまた、単結合を示してもよい。 20

【0103】

さらに好ましいのは、以下の従属式からなる群から選択されたコポリマーである。

【化17】



【0104】

10

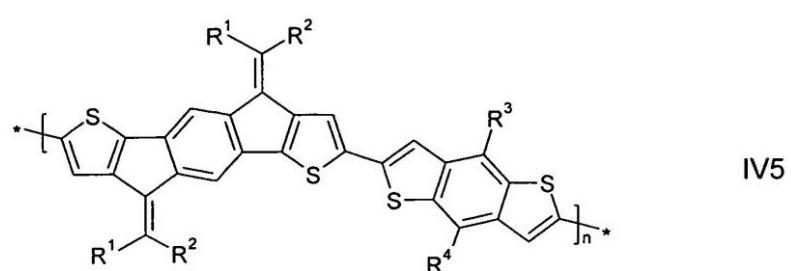
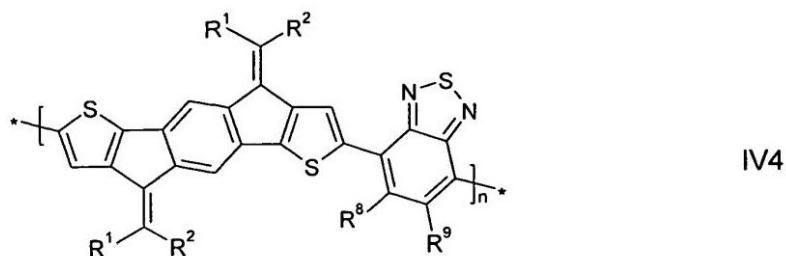
20

30

40

50

【化18】



【0105】

式中、R¹およびR²およびnは、互いに独立して、および各出現において同一に、または異なって、式IおよびIVにおいて示した意味の1つを有し、R³およびR⁴は、互いに独立して本明細書中でR¹について示した意味の1つを有する。

【0106】

式IV、IVa～IVeおよびIV1～IV5で表される好ましいポリマーは、式Vから選択される。

R⁵-chain-R⁶ V

式中、「chain」は、式IV、IVa～IVeまたはIV1～IV5で表されるポリマーチェーンを示し、R⁵およびR⁶は、互いに独立して、上に定義したR¹の意味の1つを有し、あるいは互いに独立して、

【化19】

H, F, Br,
Cl, I, -CH₂Cl, -CHO, -CR^a=CR^b₂, -SiR^aR^bR^c, -SiR^aX'X'', -SiR^aR^bX', -
SnR^aR^bR^c, -BR^aR^b, -B(OR^a)(OR^c), -B(OH)₂, -O-SO₂-R^a, -C≡CH, -C≡C-
SiR^a₃, -ZnX', -Sn(Z⁴)₃

末端キャップ基(endcap group)、またはP-S p-を示し、ここでPおよびS pは、上に定義したとおりであり、X'およびX''は、ハロゲンを示し、R^a、R^bおよびR^cは、互いに独立して、Hまたは1～20個のC原子を有するアルキルを示し、R^a、R^bおよびR^cの2つはまた、それらが付着したヘテロ原子と一緒に脂肪族環を形成してもよく、Z⁴は、各々任意に置換されたアルキルおよびアリールからなる群から選択される。

【0107】

好ましい末端キャップ基R⁵およびR⁶は、H、C_{1～20}アルキル、または任意に置換されているC_{6～12}アリールもしくはC_{2～10}ヘテロアリール、極めて好ましくはHまたはフェニルである。

【0108】

式IV、IVa～IVe、IV1～IV5およびVにより表されるポリマーにおいて、xは、単位Aのモル分率を示し、yは、単位Bのモル分率を示し、nは、単位AおよびBの重合度または総数を示す。これらの式は、AおよびBのブロックコポリマー、ランダムまたは統計コポリマーおよび交互コポリマー、ならびにxが>0であり、yが0である場合についてAのホモポリマーを含む。

【0109】

10

30

40

50

本発明のモノマーは、好ましくは、本明細書中で定義した式Ⅰで表される単位、および式Ⅰで表される単位に付着しており、反応してポリマーを生成することができる1つまたは2つ以上の反応性官能基を含む。

【0110】

好ましくは、モノマーは、式V I



式中、U、Ar¹、Ar²、R⁵およびR⁶は、式ⅡおよびVの意味、または本明細書中に記載した好ましい意味の1つを有し、好ましくは、R⁵およびR⁶の少なくとも1つは、Hとは異なり、好ましくは反応性基である、

から選択される。

10

【0111】

特に好ましいのは、式V Iで表され、式中R⁵およびR⁶が、好ましくは、互いに独立してC1、Br、I、O-トシラート、O-トリフラート、O-メシラート、O-ノナフラーート、

【化20】

-SiMe₂F, -

SiMeF₂, -O-SO₂Z¹, -B(OZ²)₂, -CZ³=C(Z³)₂, -C≡CH, -C≡CSi(Z¹)₃, -ZnX⁰

および -Sn(Z⁴)₃

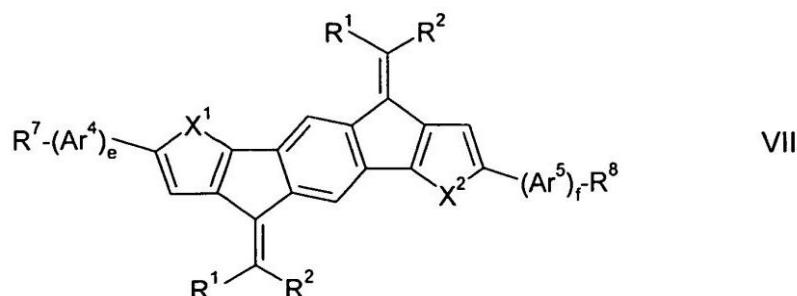
20

からなる群から選択され、ここでX⁰が、ハロゲン、好ましくはC1、BrまたはIであり、Z¹~⁴が、アルキルおよびアリールからなる群から選択され、各々が任意に置換されており、2つの基Z²がまた、一緒に環状基を形成してもよいモノマーである。

【0112】

本発明の小分子化合物は、好ましくは式V I I

【化21】



式中、R¹、R²、X¹およびX²は、式Ⅰにおいて定義したとおりであり、Ar⁴、Ar⁵は、互いに独立して、各出現において同一に、または異なって、式Ⅱにおいて示したAr¹またはAr³の意味の1つまたは本明細書中に示したそれら的好ましい意味の1つを有し、

40

【0113】

R⁷、R⁸は、互いに独立して、H、F、Br、C1、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(O)NR⁰R⁰、-C(O)X⁰、-C(O)R⁰、-C(O)OR⁰、-OC(O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、P-Sp-、あるいは1~40個のC原子を有し、任意に置換されており、任意に1個または2個以上のヘテロ原子を含み、かつここで1個または2個以上のC原子は任意にヘテロ原子によって置き換えられている、任意に置換されたシリル、カルビルまたはヒドロカルビルを示し、R⁰、R⁰およびX⁰は、式Ⅱにおいて定義したとおりであり、ならびにeおよびfは、互いに独立して0、1、2または3を示す、

50

から選択される。

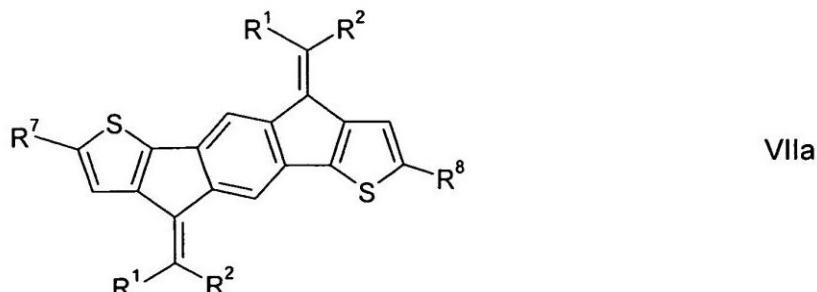
【0114】

好ましくは、R⁷およびR⁸は、H、Fまたは、1～20個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキルもしくはフルオロアルキルを示す。

【0115】

特に好ましいのは、式VIIa

【化22】

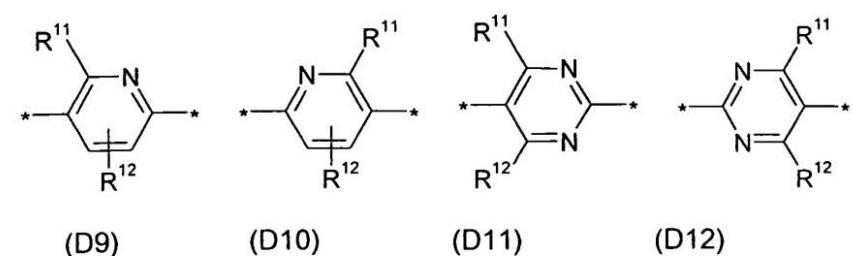
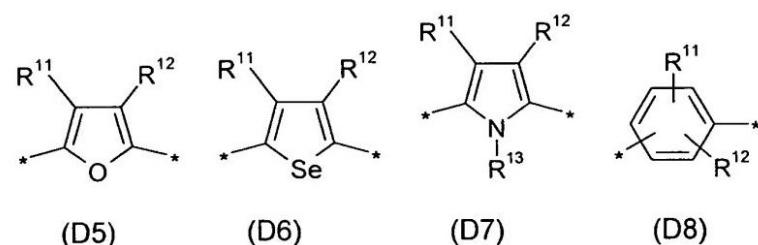
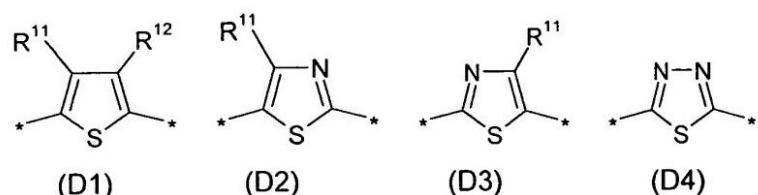


式中、R¹、R²、R⁷およびR⁸は、本明細書中で定義したとおりである、
で表される化合物である。極めて好ましいのは、式VIIaで表され、式中R⁷およびR⁸がHまたはFである化合物である。

【0116】

特に好ましいのは、式I、II、III、IV、IVA～IVE、IV1～IV5、V、VI、VIIおよびVIIaならびにそれらの従属式で表される繰り返し単位、モノマー、ポリマーおよび小分子であり、式中Ar¹、Ar²およびAr³の1つまたは2つ以上は、好ましくは電子供与体特性を有し、以下の式からなる群から選択されたアリールまたはヘテロアリールを示す。

【化23】



【0117】

10

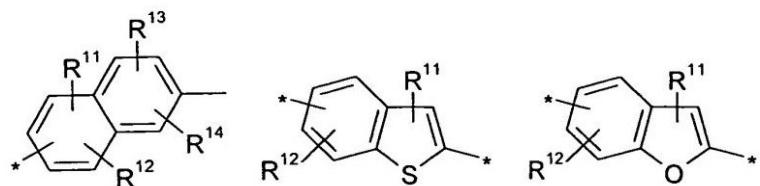
20

30

40

50

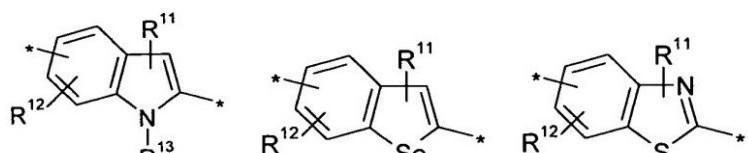
【化24】



(D13)

(D14)

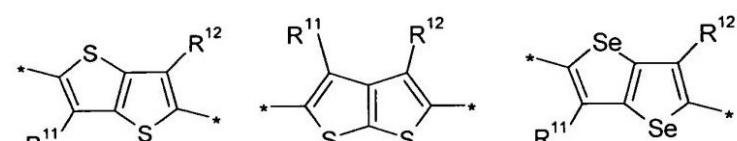
(D15)



(D16)

(D17)

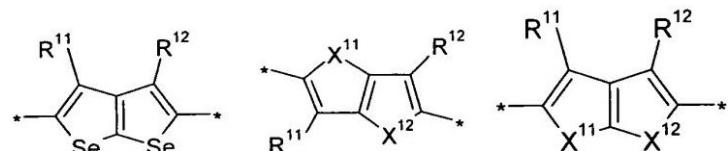
(D18)



(D19)

(D20)

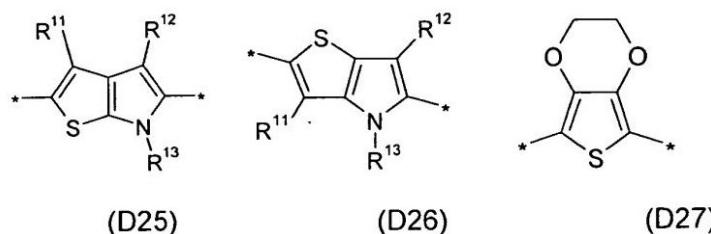
(D21)



(D22)

(D23)

(D24)



(D25)

(D26)

(D27)

【0118】

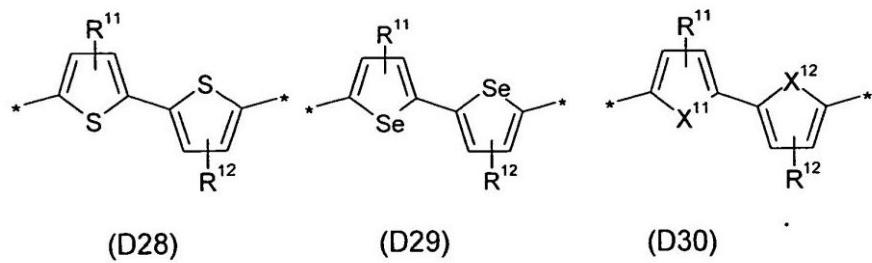
10

20

30

40

【化 25】

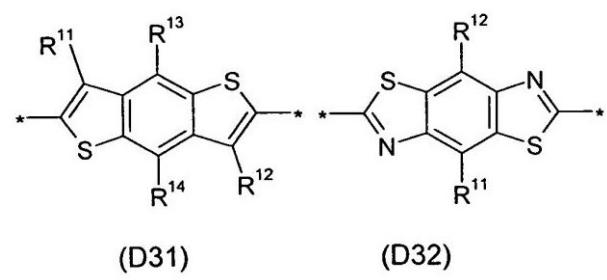


(D28)

(D29)

(D30)

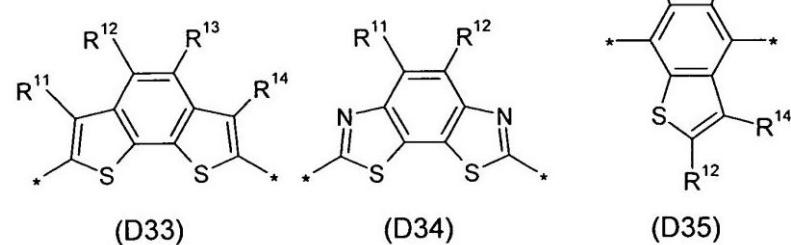
10



(D31)

(D32)

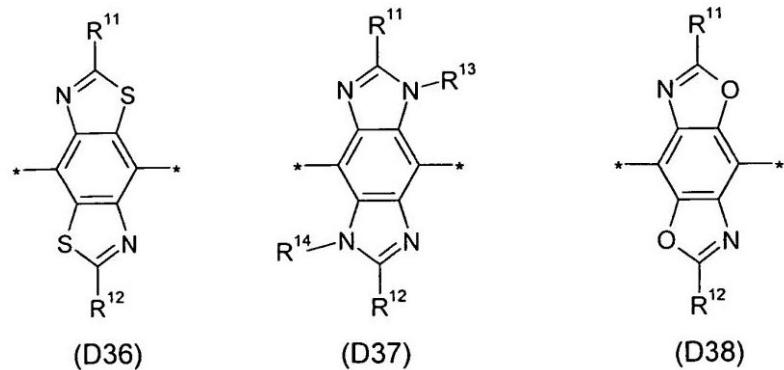
20



(D33)

(D34)

(D35)



(D36)

(D37)

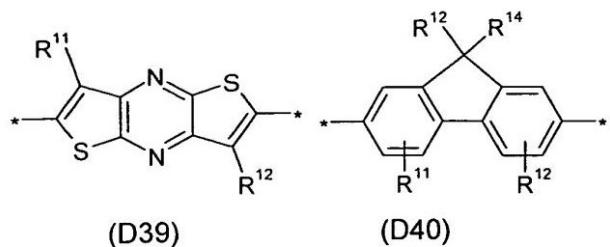
(D38)

30

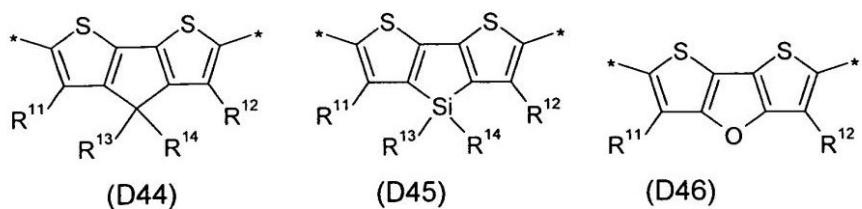
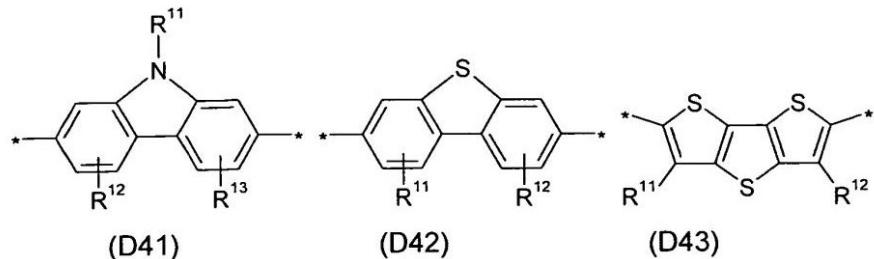
【 0 1 1 9 】

40

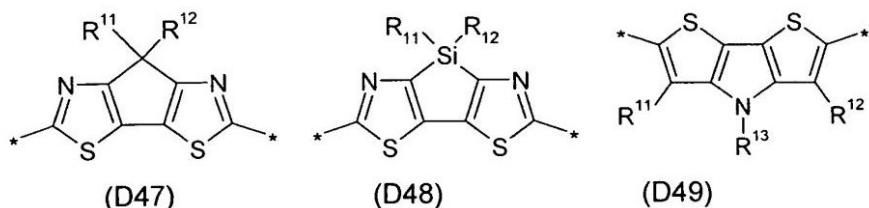
【化 2 6】



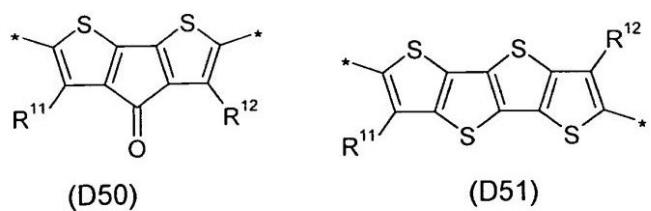
10



20

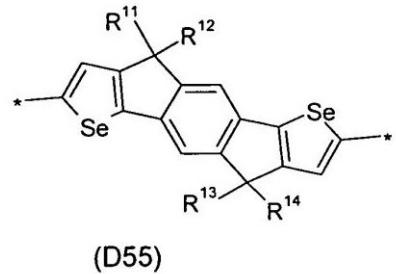
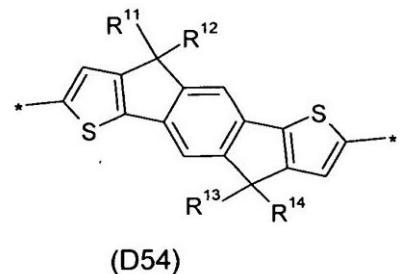
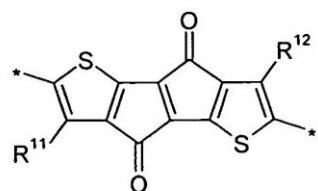
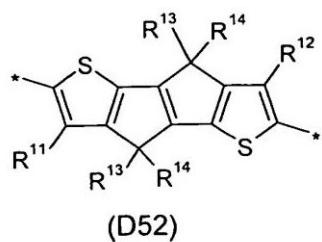


30

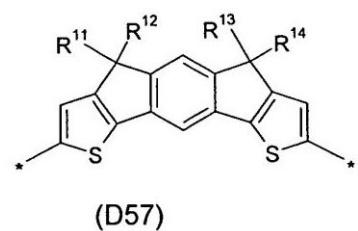
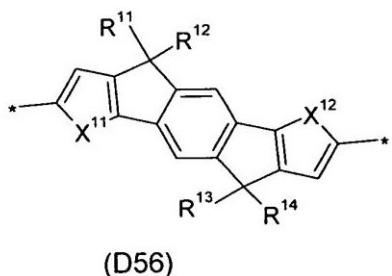


【 0 1 2 0 】

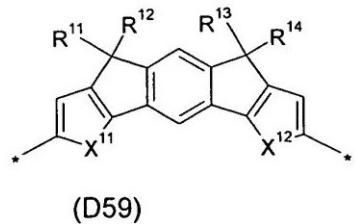
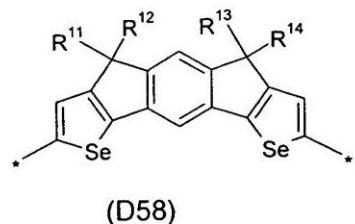
【化 2 7】



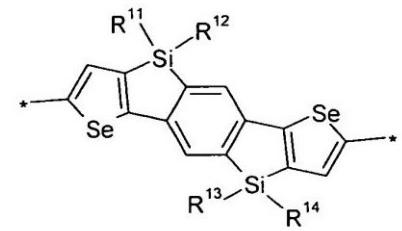
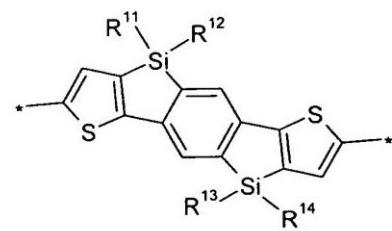
10



20



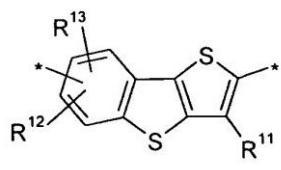
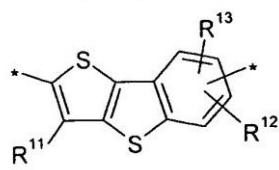
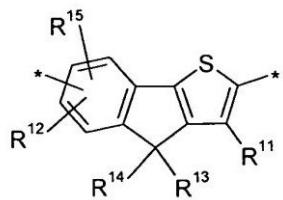
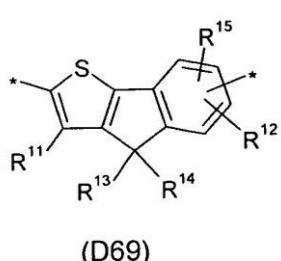
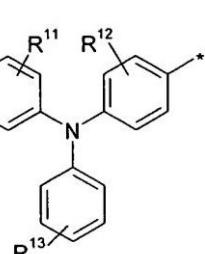
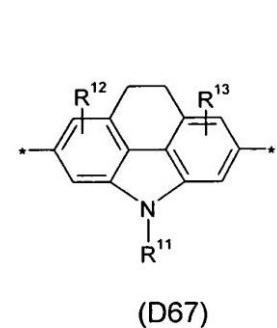
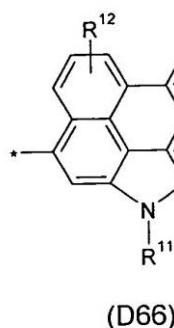
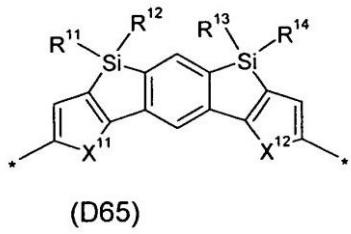
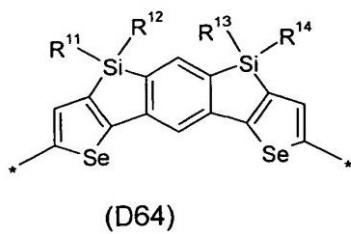
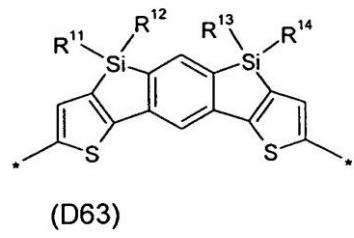
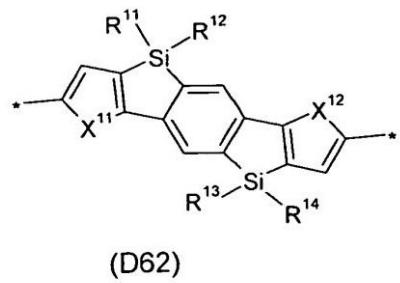
30



40

【 0 1 2 1 】

【化 2 8】



【 0 1 2 2 】

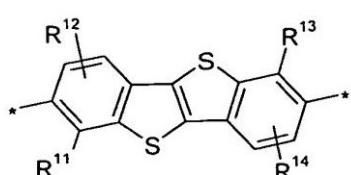
10

20

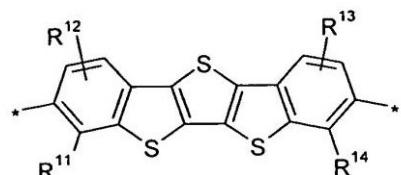
30

40

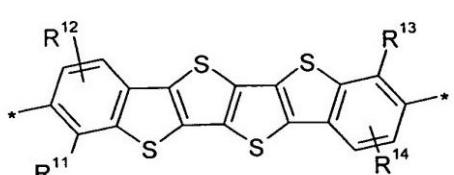
【化29】



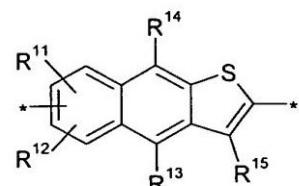
(D73)



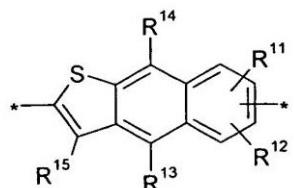
(D74)



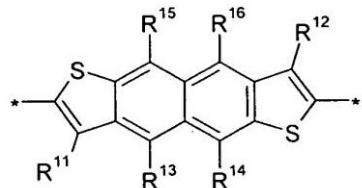
(D75)



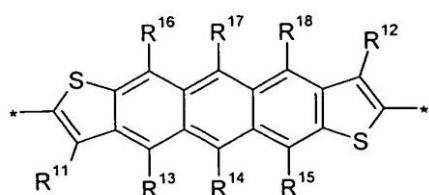
(D76)



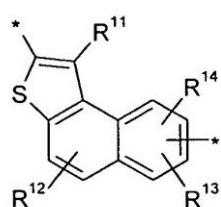
(D77)



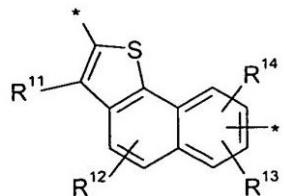
(D78)



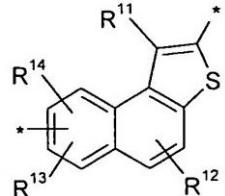
(D79)



(D80)



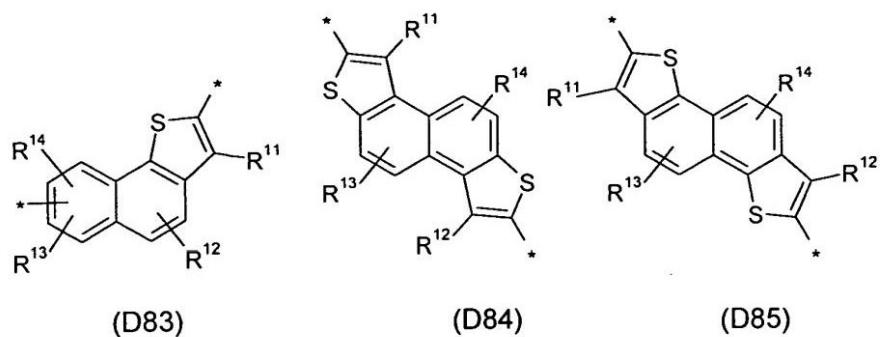
(D81)



(D82)

【0 1 2 3】

【化 3 0】

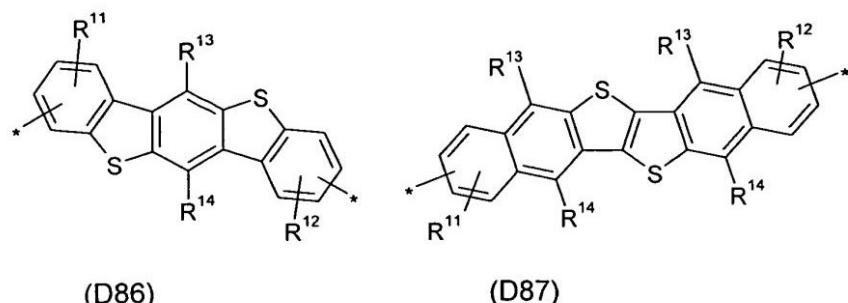


10

(D83)

(D84)

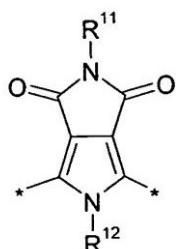
(D85)



20

(D86)

(D87)



(D88)

30

【 0 1 2 4 】

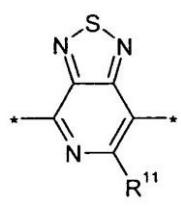
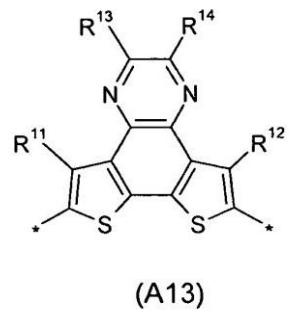
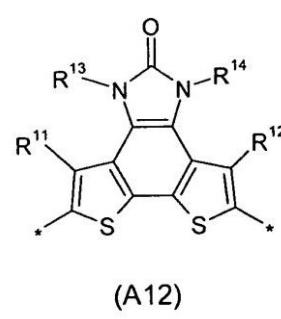
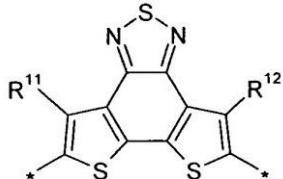
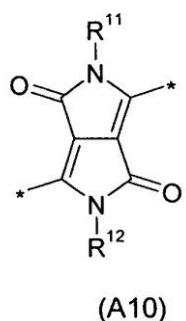
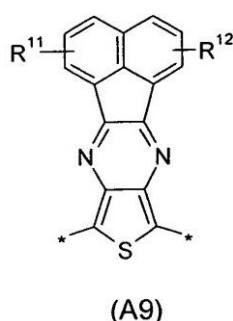
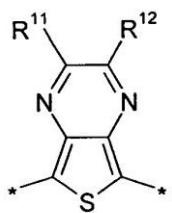
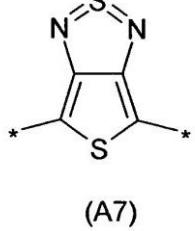
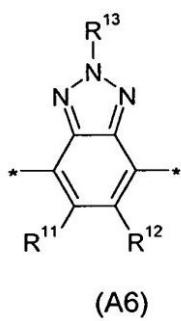
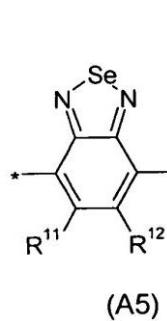
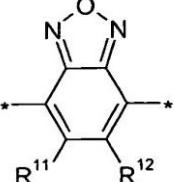
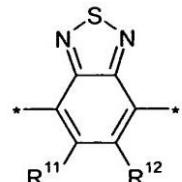
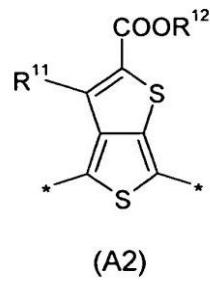
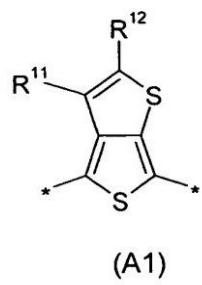
式中、X^{1 1}およびX^{1 2}の1つはSであり、他方はSeであり、R^{1 1}、R^{1 2}、R^{1 3}、R^{1 4}、R^{1 5}、R^{1 6}、R^{1 7}およびR^{1 8}は、互いに独立してHを示すか、または本明細書中で定義したRの意味の1つを有する。

【 0 1 2 5 】

特に好ましいのは、式I、II、III、IV、IVa～IVE、IV1～IV5、V、VI、VIIおよびVIIaならびにそれらの従属式で表される繰り返し単位、モノマー、ポリマーおよび小分子であり、式中Ar³およびA¹の1つまたは2つ以上は、好ましくは電子受容体特性を有し、以下の式からなる群から選択されたアリールまたはヘテロアリールを示す。

40

【化 3 1】



【 0 1 2 6 】

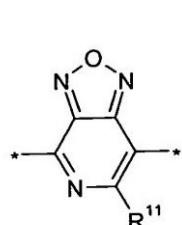
10

20

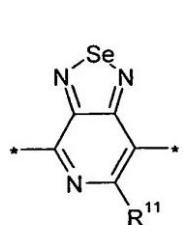
30

40

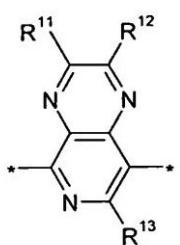
【化32】



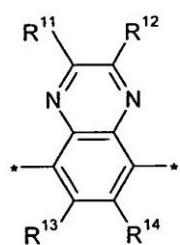
(A15)



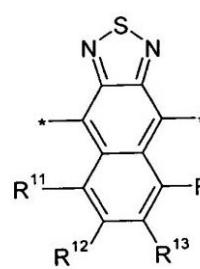
(A16)



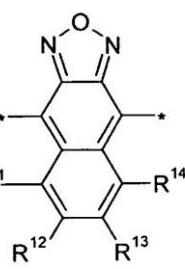
(A17)



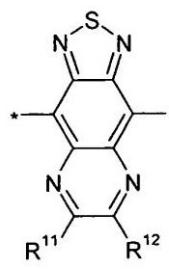
(A18)



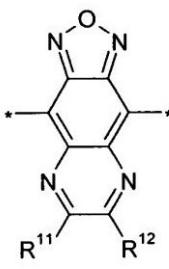
(A19)



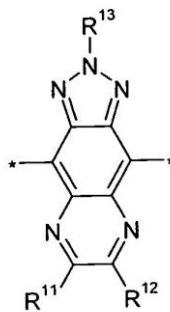
(A20)



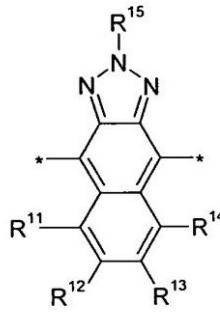
(A21)



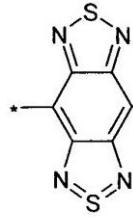
(A22)



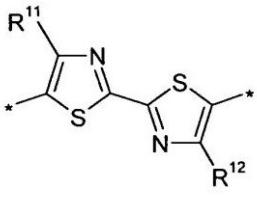
(A23)



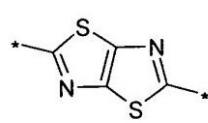
(A24)



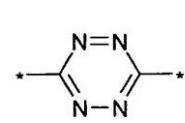
(A25)



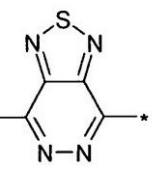
(A26)



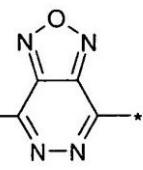
(A27)



(A28)



(A29)



(A30)

【0 1 2 7】

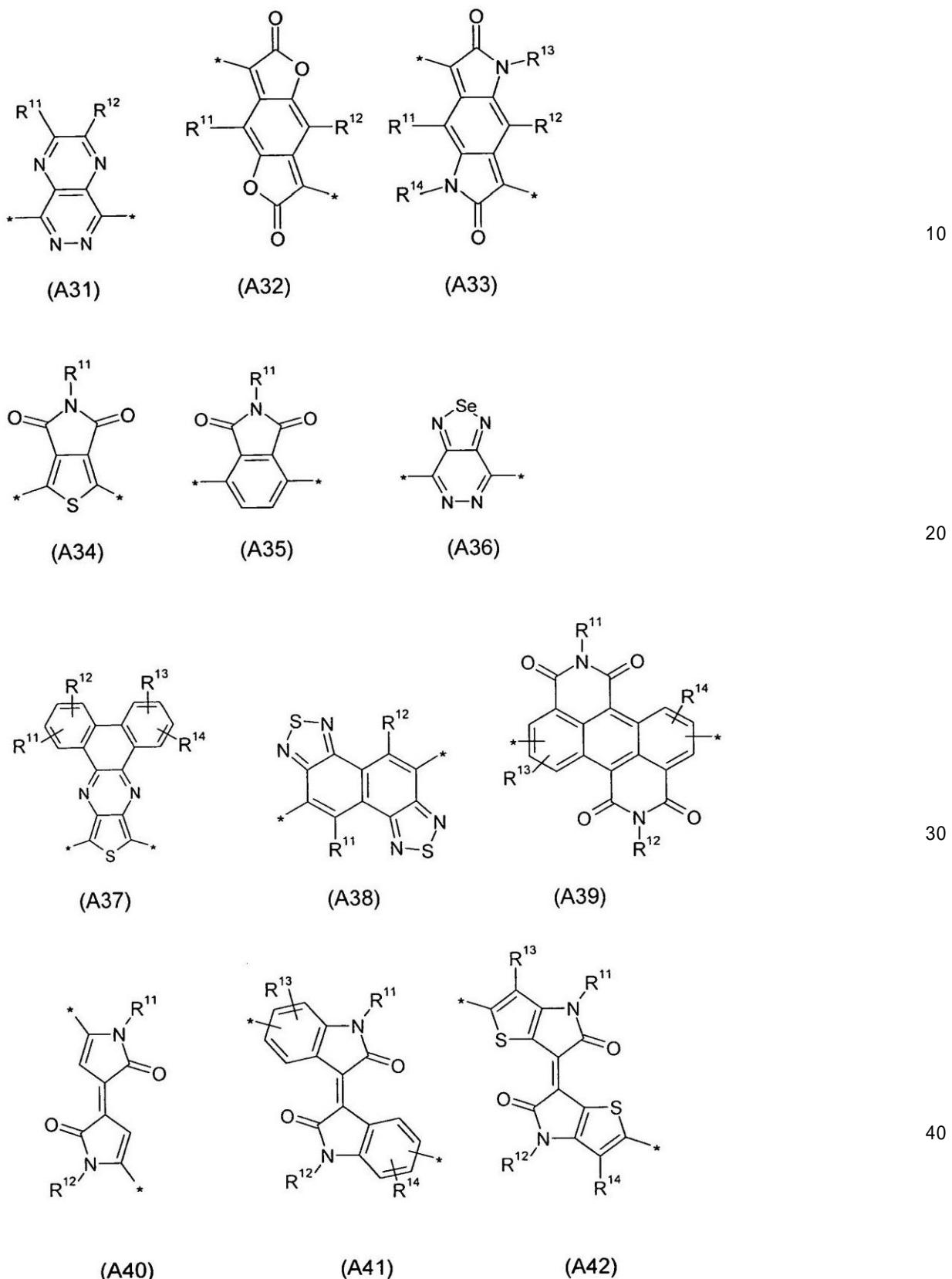
10

20

30

40

【化33】



【0128】

式中、X¹⁻¹およびX¹⁻²の1つはSであり、他方はSeであり、R¹⁻¹、R¹⁻²、R¹⁻³、R¹⁻⁴およびR¹⁻⁵は、互いに独立してHを示すか、または本明細書中に定義したRの意味の1つを有する。

【0129】

極めて好ましいのは、式I、IA、II、III、IV、IVa～IVe、IV1～IV5、V、VI、VII、VIIaおよびそれらの従属式で表される化合物、繰り返し単位、モノマーおよびポリマーであり、好ましい態様の以下のリストから選択される：

【0130】

- yは0かつ1である、
- 好ましくはすべての繰り返し単位において、 $b = d = 1$ および $a = c = 0$ である、
- 好ましくはすべての繰り返し単位において、 $a = b = c = d = 1$ である、
- 好ましくはすべての繰り返し単位において、 $a = b = d = 1$ および $c = 0$ である、
- 好ましくはすべての繰り返し単位において、 $a = b = c = 1$ および $d = 0$ である、
- 好ましくはすべての繰り返し単位において、 $a = c = 2$ 、 $b = 1$ および $d = 0$ である、
- 好ましくはすべての繰り返し単位において、 $a = c = 2$ および $b = d = 1$ である、

【0131】

- nは、少なくとも5、好ましくは少なくとも10、極めて好ましくは少なくとも50、および2,000まで、好ましくは500までである。

- M_w は、少なくとも5,000、好ましくは少なくとも8,000、極めて好ましくは少なくとも10,000、および好ましくは300,000まで、極めて好ましくは100,000までである、

【0132】

- X^1 および X^2 は、Sである、
- X^1 および X^2 は、Seである、
- X^1 および X^2 は、Oである、
- X^1 および X^2 は、Teである、
- X^1 および X^2 は、CH=CHである、

【0133】

- R^1 および R^2 の1つはHであり、他方はHとは異なる、
- R^1 および R^2 は、Hとは異なる、

【0134】

- R^1 および/または R^2 は、互いに独立して1～30個のC原子を有する第一級アルキル、3～30個のC原子を有する第二級アルキル、および4～30個のC原子を有する第三級アルキルからなる群から選択され、ここで、これらのすべての基において、1個または2個以上のH原子は、任意にFにより置き換えられている、

- R^1 および R^2 は、アルキリデンC原子と一緒に、1～20個、好ましくは1～10個のC原子を有する環状基を形成し、それは、非置換であるか、あるいは1個もしくは2個以上のF原子によって、または1つもしくは2つ以上のC₁～C₁₀アルキル基によって置換されている、

【0135】

- R^1 および/または R^2 は、互いに独立してアリールおよびヘテロアリールからなる群から選択され、その各々は、任意にフッ素化、アルキル化またはアルコキシル化されており、4～30個の環原子を有する、

- R^1 および/または R^2 は、互いに独立して1～30個のC原子を有する第一級アルコキシまたはスルファニルアルキル、3～30個のC原子を有する第二級アルコキシまたはスルファニルアルキル、および4～30個のC原子を有する第三級アルコキシまたはスルファニルアルキルからなる群から選択され、ここで、すべてのこれらの基において、1個または2個以上のH原子は、任意にFにより置き換えられている、

【0136】

- R^1 および/または R^2 は、互いに独立してアリールオキシ、ヘテロアリールオキシからなる群から選択され、その各々は、任意にアルキル化またはアルコキシル化されており、4～30個の環原子を有する、

- R¹ および / または R² は、互いに独立してアルキルカルボニル、アルコキシカルボニルおよびアルキルカルボニルオキシからなる群から選択され、それらのすべては直鎖状または分枝状であり、任意にフッ素化されており、1 ~ 30 個の C 原子を有する、

【 0 1 3 7 】

- R^3 および / または R^4 は、互いに独立して、1 ~ 30 個の C 原子を有する第一級アルキル、3 ~ 30 個の C 原子を有する第二級アルキル、および 4 ~ 30 個の C 原子を有する第三級アルキルからなる群から選択され、ここで、すべてのこれらの基において、1 個または 2 個以上の H 原子は、任意に F により置き換えられている。

【 0 1 3 8 】

- R^3 および / または R^4 は、互いに独立して 1 ~ 30 個の C 原子を有する第一級アルコキシまたはスルファニルアルキル、3 ~ 30 個の C 原子を有する第二級アルコキシまたはスルファニルアルキル、および 4 ~ 30 個の C 原子を有する第三級アルコキシまたはスルファニルアルキルからなる群から選択され、ここで、すべてのこれらの基において、1 個または 2 個以上の H 原子は、任意に F により置き換えられている。

[0 1 3 9]

- R^3 および / または R^4 は、互いに独立してアルキルカルボニル、アルコキシカルボニルおよびアルキルカルボニルオキシからなる群から選択され、それらのすべては直鎖状または分枝状であり、任意にフッ素化されており、1 ~ 30 個の C 原子を有する、

[0 1 4 0]

- R^0 および R^{00} は、H または $C_1 \sim C_{10}$ アルキルから選択される、
- R^5 および R^6 は、H、ハロゲン、 $-CH_2Cl$ 、 $-CHO$ 、 $-CH=CH_2$ 、-S i $R', R', R', R', -SnR'R'R'$ 、 $-BR'BR'$ 、 $-B(OR')$ (OR', OR')、 $-B(OH)_2$ 、P-Sp、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{20}$ フルオロアルキルおよび任意に置換されたアリールまたはヘテロアリールから選択される、

【 0 1 4 1 】

- R^5 および R^6 は、好ましくは、互いに独立して、C l、Br、I、O-トシラート、O-トリフラート、O-メシラート、O-ノナフラート、

【化 3 4】

-SiMe₂F, -SiMeF₂, -O-SO₂Z¹, -B(OZ²)₂, -CZ³=C(Z⁴)₂, -C≡CH
および -Sn(Z⁴)₃

からなる群から選択され、ここで $Z^1 \sim Z^4$ は、アルキルおよびアリールからなる群から選択され、各々は任意に置換されており、2つの基 Z^2 はまた環状基を形成してもよく、極めて好ましくは B' から選択される。

[0 1 4 2]

- R^7 および R^8 は、 H を示す、
- R^7 および / または R^8 は、 F を示す、
- e および f は、 O である。

【 0 1 4 3 】

本発明のポリマーを、当業者に知られており、文献に記載されている方法に従って、またはそれと同様にして合成することができる。他の合成方法を、例から採用することができる。例えば、ポリマーを、アリール-アリールカップリング反応、例えば山本カップリング、鈴木カップリング、スタイルカップリング、菌頭カップリング、ヘックカップリングまたはバックウォルドカップリングによって好適に製造することができる。鈴木カップリングおよび山本カップリングが、特に好ましい。

【 0 1 4 4 】

小分子、および重合させてポリマーの繰り返し単位を形成するモノマーを、当業者に知られている方法に従って製造することができる。

好ましくは、ポリマーを、式ⅤⅠで表されるモノマーまたは本明細書中に記載したその好ましい態様から製造する。

【0145】

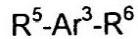
本発明の別の側面は、式Ⅰで表される1個もしくは2個以上の同一であるかもしくは異なるモノマー単位または式ⅤⅠで表されるモノマーを、互いと、および／または1種もしくは2種以上のコモノマーと、重合反応において、好ましくはアリール-アリールカップリング反応においてカップリングさせることによる、ポリマーの製造方法である。

【0146】

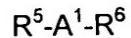
好適であり、好ましいコモノマーは、以下の式から選択される。

【化35】

10



C1



C2

式中、 Ar^3 は、式ⅠⅠの意味の1つまたは本明細書中に示した好ましい意味の1つを有し、 A^1 は、式ⅠⅠⅠの意味の1つまたは本明細書中に示した好ましい意味の1つを有し、 R^5 および R^6 は、Hとは異なる式Ⅴの意味の1つを有し、好ましくは反応性官能基、例えば式Ⅴにおいて定義したハロゲン、スタンニルおよびボロネート基を示す。

【0147】

20

重合のため的好ましい方法は、C-CカップリングまたはC-Nカップリングをもたらすもの、例えば、例えばWO 00/53656に記載されている鈴木重合、例えばT. Yamamoto et al., Prog. Polym. Sci., 1993, 17, 1153-1205またはWO 2004/022626 A1に記載されている山本重合、およびスティルカップリングである。例えば、線状重合体を山本重合によって合成する場合には、2個の反応性ハロゲン化物基 R^5 および R^6 を有する上に記載したモノマーを、好ましくは使用する。線状重合体を鈴木重合によって合成する場合には、好ましくは上に記載したモノマーを使用し、ここで少なくとも1個の反応性基 R^5 および R^6 は、ボロン酸またはボロン酸誘導体基である。

【0148】

30

鈴木重合を使用して、ホモポリマー、ならびに統計、交互およびブロックランダムコポリマーを製造してもよい。統計またはブロックコポリマーを、例えば式Ⅴで表され、ここで反応性基 R^5 および R^6 の一方がハロゲンであり、他方の反応性基がボロン酸またはボロン酸誘導体基である上記のモノマーから製造することができる。統計、交互およびブロックコポリマーの合成は、例えばWO 03/048225 A2またはWO 2005/014688 A2に詳細に記載されている。

【0149】

40

鈴木重合は、Pd(0)錯体またはPd(II)塩を使用する。好ましいPd(0)錯体は、少なくとも1個のホスフィン配位子を保有するもの、例えばPd(PPh₃)₄である。他の好ましいホスフィン配位子は、トリス(オルト-トリル)ホスフィン、すなわちPd(o-Tol)₄である。好ましいPd(II)塩は、酢酸パラジウム、すなわちPd(OAc)₂を含む。鈴木重合を、塩基、例えば炭酸ナトリウム、リン酸カリウムまたは有機塩基、例えばテトラエチルアンモニウムカーボネートの存在下で行う。山本重合は、Ni(0)錯体、例えばビス(1,5-シクロオクタジエニル)ニッケル(0)を使用する。

【0150】

上に記載したハロゲンの代替として、式-O-SO₂Z¹で表される脱離基を使用することができ、ここでZ¹は上に記載したとおりである。かかる脱離基の特定の例は、トシラート、メシラートおよびトリフラーートである。

【0151】

式Ⅰ、ⅡⅠ、ⅡⅡⅠ、ⅣⅤ、ⅤおよびⅥⅠで表される繰り返し単位、モノマーおよびボ

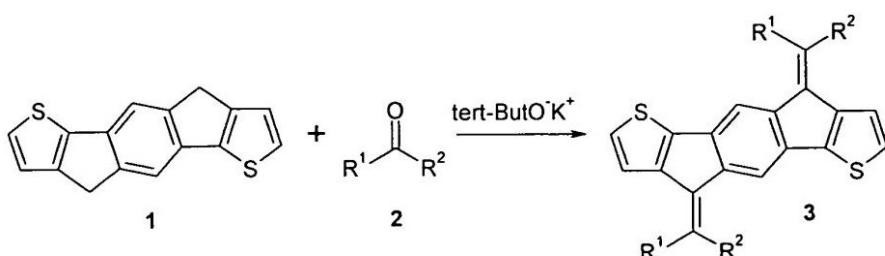
50

リマーの特に好適であり、好ましい合成方法を、以下に示す合成スキームにおいて例示し、式中 R¹、R²、R³、R⁴ および n は式 I、II、IV および V において定義したとおりであり、R はアルキル基である。

【0152】

4, 9 -ジアルキリデン - s - インダセノ [1, 2 - b : 5, 6 - b']ジチオフェンの好ましい合成を、以下のスキーム 1 に例示的に示す。WO2010/020329 A1 および Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., 2010, 132(33), 11437 に開示されているように文献に従って合成した s - インダセノ [1, 2 - b : 5, 6 - b']ジチオフェン 1 を、無水テトラヒドロフランに懸濁させる。アルデヒドまたはケトンを加え、続いてカリウム tert - プロトキシド溶液を加える。混合物を、カルボニル化合物の構造に依存する温度で攪拌して、対応する 4, 9 -ジアルキリデン - s - インダセノ [1, 2 - b : 5, 6 - b']ジチオフェンを得る。
10

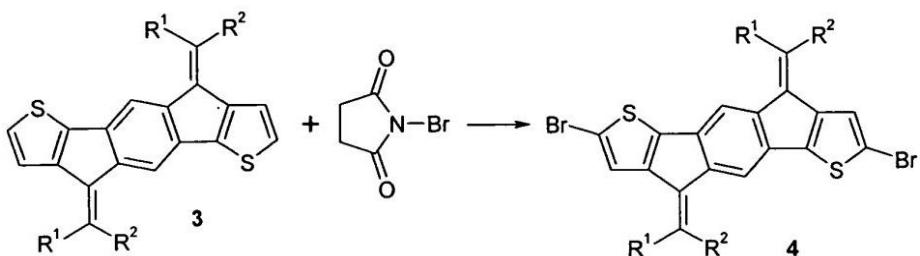
スキーム 1
【化 36】



【0153】

4, 9 -ジアルキリデン - s - インダセノ [1, 2 - b : 5, 6 - b']ジチオフェンの臭素化を、標的分子をジクロロメタン中の N - ブロモスクシンイミドとスキーム 2 に例示的に示すように反応させることにより、達成することができる。

スキーム 2
【化 37】

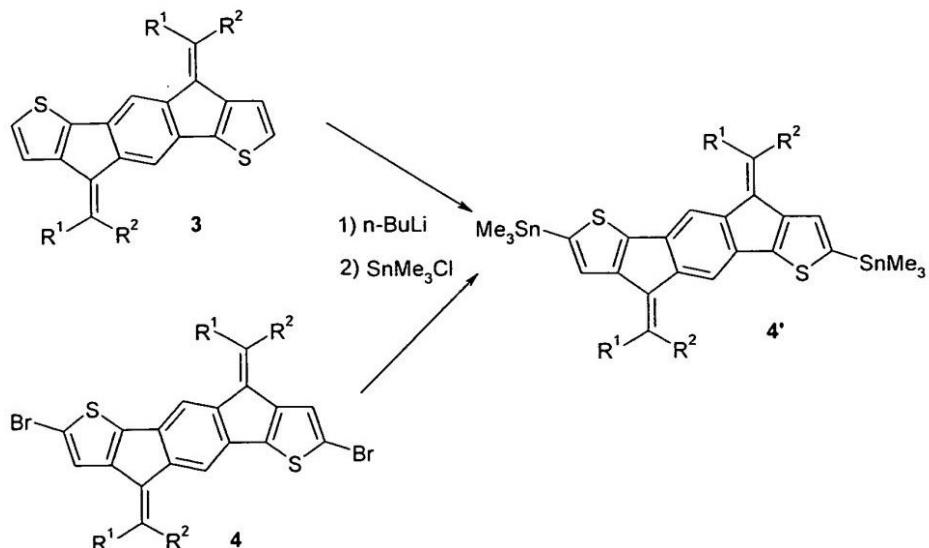


【0154】

対応する 2, 7 - ビス (トリメチルスタンニル) - 4, 9 -ジアルキリデン - s - インダセノ [1, 2 - b : 5, 6 - b']ジチオフェン誘導体 4' を、スキーム 3 において例示的に示すように、3 または 4 を n - ブチルリチウムでリチオ化し、続いてリチオ化された種を塩化トリメチルスズで処理することによって合成することができる。
40

スキーム 3

【化38】

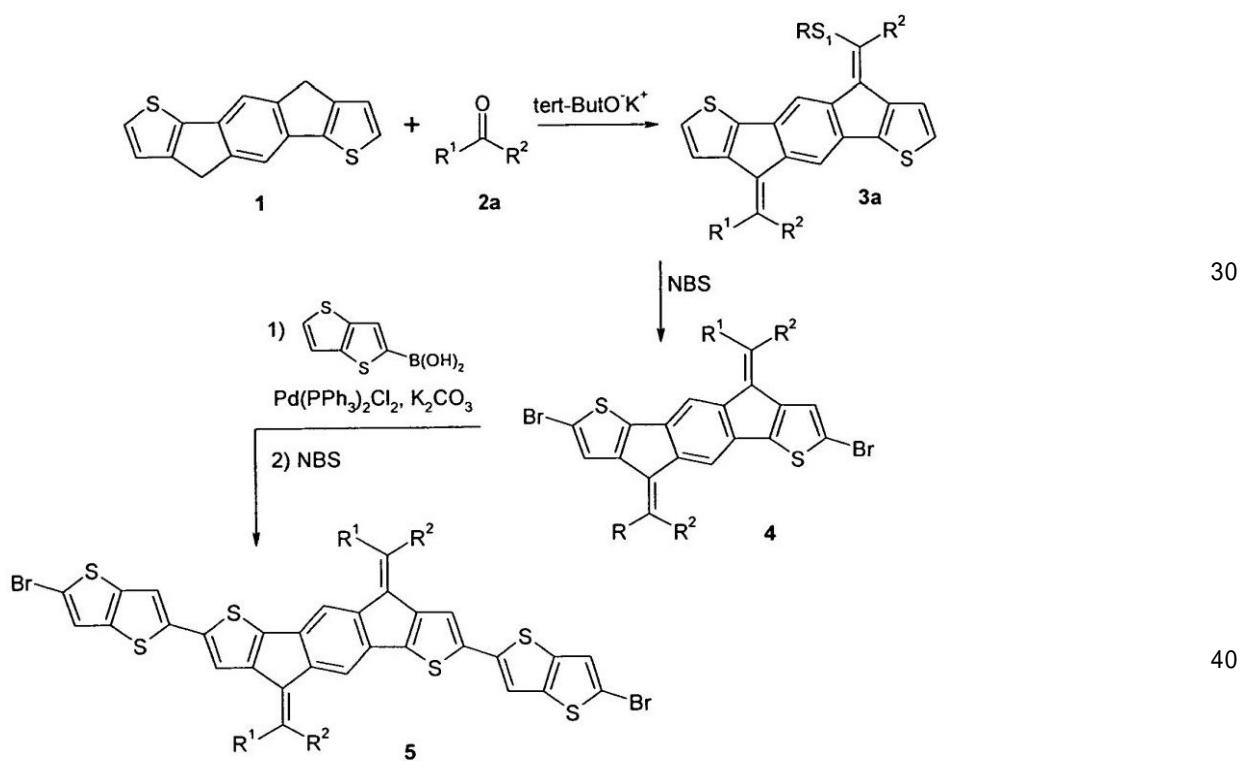


【0155】

式Iで表される単位および2個の典型的な供与体単位、例えばチエノ[3,2-b]チオフェンを含むモノマー5の好ましい合成を、スキーム4において例示的に説明する。

スキーム4

【化39】



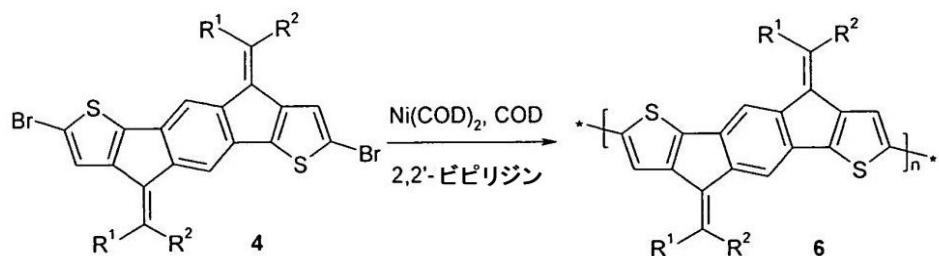
【0156】

式Iで表される単位および例えば2個のチオフェン単位または1個のベンゾジチオフェン単位を含む対応するモノマーを、スキーム4と同様にして製造することができる。

モノマー4のホモポリマー化を、スキーム5において説明する。

スキーム5

【化40】

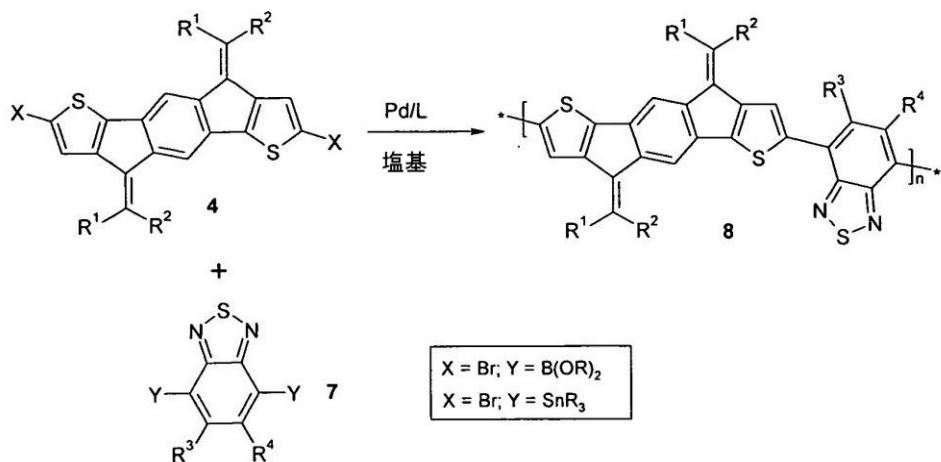


【0157】

モノマー4または4'の典型的な受容体単位Ar³またはAr¹、例えば4,7-ビス(4,4',5,5'-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾールとの共重合を、スキーム6において例示的に説明する。

スキーム6

【化41】



【0158】

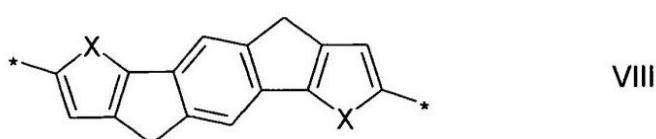
30

本明細書において記載したモノマーおよびポリマーの製造の新規な方法は、本発明の別の側面である。

【0159】

本発明の別の側面は、本明細書中に記載した式V IまたはV I Iで表される化合物の製造方法であって、式V I I I

【化42】



40

式中、Xは、S、O、Se、TeまたはCH=CHである、
で表されるインダセノジアレーンを、式IX

【化43】



式中、R¹およびR²は、式Iにおいて示した意味または本明細書中で示した好ましい意味の1つを有する、

で表されるアルデヒドまたはケトンと、クネーフェナーゲル縮合においてアルカリ性条件

50

下で反応させて、ジアルキリデン - s - インダセノジヘテロアレーンを得るステップを含み、

【0160】

ならびに任意にさらに、官能性ハロゲン、トリアルキルスタンニルまたはボロネート基を前のステップの生成物の 2 および 7 位で、 i) N - ハロスクシンイミドもしくは元素状ハロゲンでのハロゲン化によって、または ii) アルキルリチウムおよびリチウムアミドでのリチオ化によって加え、続いてハロゲン化試薬、アルキルボレート、トリアルキルスタンニルクロリドまたは塩化亜鉛と反応させるステップを含む、前記方法である。

【0161】

用語「アルカリ性条件」は、限定されずに、金属アルコキシド、金属水酸化物、環式もしくは非環式アミンまたは窒素含有ヘテロアレーン、金属アミドまたはアンモニウムおよびアルキルアンモニウムヒドロキシドの存在下での反応を含む。 10

【0162】

式 I X において、極めて好ましくは、R¹ および R² は、1 ~ 20 個の C 原子を有し、非置換であるか、または 1 個もしくは 2 個以上の F 原子によって置換されている直鎖状、分枝状または環状アルキルを示し、あるいは R¹ および R² は、アリールまたはヘテロアリールを示し、その各々は、任意にフッ素化、アルキル化またはアルコキシリ化されており、4 ~ 30 個の環原子を有し、あるいは R¹ および R² の一方は H を示し、他方は前述のアルキル、アリールまたはヘテロアリール基から選択され、あるいは R¹ および R² は、カルボニル基と一緒に 1 ~ 20 個の C 原子を有する環状基を形成し、それは、非置換であるか、あるいは 1 個もしくは 2 個以上の F 原子によって、または 1 つもしくは 2 つ以上の C₁ ~ C₁₀ アルキル基によって置換されている。 20

【0163】

本発明の化合物およびポリマーをまた、混合物またはポリマーブレンドにおいて、例えばモノマー化合物と一緒に、または電荷輸送、半導体、導電性、光伝導性および / または発光半導体特性を有する他のポリマーと一緒に、または例えば OLEO 装置において中間層もしくは電荷プロッキング層として使用するための正孔プロッキングもしくは電子プロッキング特性を有するポリマーと共に使用することができる。

【0164】

したがって、本発明の他の側面は、前述の特性の 1 つまたは 2 つ以上を有する本発明の 1 種または 2 種以上のポリマーおよび 1 種または 2 種以上のさらなるポリマーを含むポリマーブレンドに関する。これらのブレンドを、従来技術に記載されており、当業者に知られている慣用の方法によって製造することができる。典型的には、ポリマーを、互いに混合するかまたは好適な溶媒に溶解し、溶液を合わせる。 30

【0165】

本発明の他の側面は、本明細書中に記載した 1 種または 2 種以上の小分子、ポリマー、混合物またはポリマーブレンドおよび 1 種または 2 種以上の有機溶媒を含む配合物に関する。

【0166】

好ましい溶媒は、脂肪族炭化水素、塩素化炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エーテルおよびその混合物である。使用することができる付加的な溶媒は、1 , 2 , 4 - トリメチルベンゼン、1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルベンゼン、ペンチルベンゼン、メシチレン、クメン、シメン、シクロヘキシリベンゼン、ジエチルベンゼン、テトラリン、デカリン、2 , 6 - ルチジン、2 - フルオロ - m - キシレン、3 - フルオロ - o - キシレン、2 - クロロベンゾトリフルオリド、ジメチルホルムアミド、2 - クロロ - 6 フルオロトルエン、2 - フルオロアニソール、アニソール、2 , 3 - ジメチルピラジン、4 - フルオロアニソール、3 - フルオロアニソール、3 - トリフルオロ - メチルアニソール、2 - メチルアニソール、フェネトール、 40

【0167】

4 - メチルアニソール、3 - メチルアニソール、4 - フルオロ - 3 - メチルアニソール、 50

2 - フルオロベンゾニトリル、4 - フルオロベラトロール、2 , 6 - ジメチルアニソール、3 - フルオロベンゾニトリル、2 , 5 - ジメチルアニソール、2 , 4 - ジメチルアニソール、ベンゾニトリル、3 , 5 - ジメチルアニソール、N , N - ジメチルアニリン、安息香酸エチル、1 - フルオロ - 3 , 5 - ジメトキシベンゼン、1 - メチルナフタレン、N - メチルピロリジノン、3 - フルオロベンゾトリフルオリド、ベンゾトリフルオリド、ベンゾトリフルオリド、ジオキサン、トリフルオロメトキシベンゼン、4 - フルオロベンゾトリフルオリド、3 - フルオロピリジン、

【0168】

トルエン、2 - フルオロトルエン、2 - フルオロベンゾトリフルオリド、3 - フルオロトルエン、4 - イソプロピルビフェニル、フェニルエーテル、ピリジン、4 - フルオロトルエン、2 , 5 - ジフルオロトルエン、1 - クロロ - 2 , 4 - ジフルオロベンゼン、2 - フルオロピリジン、3 - クロロフルオロベンゼン、3 - クロロフルオロベンゼン、1 - クロロ - 2 , 5 - ジフルオロベンゼン、4 - クロロフルオロベンゼン、クロロベンゼン、o - ジクロロベンゼン、2 - クロロフルオロベンゼン、p - キシレン、m - キシレン、o - キシレンまたはo - 、m - およびp - 異性体の混合物を含む。比較的低い極性を有する溶媒が、一般的に好ましい。インクジェット印刷に対し、高い沸点を有する溶媒および溶媒混合物が、好ましい。スピンドルコーティングに対し、アルキル化ベンゼン、例えばキシレンおよびトルエンが、好ましい。

【0169】

特に好ましい溶媒の例は、限定されずにジクロロメタン、トリクロロメタン、モノクロロベンゼン、o - ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、アニソール、モルホリン、トルエン、o - キシレン、m - キシレン、p - キシレン、1 , 4 - ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、1 , 2 - ジクロロエタン、1 , 1 , 1 - トリクロロエタン、1 , 1 , 2 , 2 - テトラクロロエタン、酢酸エチル、酢酸n - ブチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラリン、デカリン、インダン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、メシチレンおよび / またはその混合物を含む。

【0170】

化合物またはポリマーの溶液中の濃度は、好ましくは0 . 1 ~ 1 0重量%、より好ましくは0 . 5 ~ 5重量%である。任意に、当該溶液はまた、例えばWO 2005/055248 A1に記載されているように、レオロジー特性を調整するための1種または2種以上の結合剤を含む。

【0171】

適切な混合および熟成の後に、溶液を、以下のカテゴリーの1つとして評価する：完全な溶液、境界的な溶液または不溶物。等高線を描画して、溶解性と不溶性とを分割する溶解度パラメーター - 水素結合限界の外形を描く。溶解性領域内にある「完全な」溶媒を、例えば"Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr and Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 1966, 38 (496), 296 "に公表されている文献値から選択することができる。溶媒ブレンドをまた使用してもよく、"Solvents, W.H.Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986"に記載されているように同定することができる。少なくとも1種の真溶媒をブレンド中に有するのが望ましいが、かかる手順によって、本発明の両方のポリマーを溶解する「非」溶媒のブレンドがもたらされ得る。

【0172】

本発明の化合物およびポリマーをまた、本明細書中に記載したデバイス中のパターン形成したOSC層において使用することができる。現代のマイクロエレクトロニクスの用途のために、小さい構造またはパターンを生成して、コスト（より大きいデバイス / 単位面積）および電力消費を低下させることができ、一般的に望ましい。本発明のポリマーを含む薄層のパターン形成を、例えばフォトリソグラフィー、電子ビームリソグラフィーまたはレーザーパターニング(laser patterning)によって行うことができる。

【0173】

電子または電気光学的デバイスにおいて薄層として使用するために、本発明の化合物、

10

20

30

40

50

ポリマー、ポリマーブレンドまたは配合物を、任意の好適な方法によって堆積させてもよい。デバイスの液体コーティングは、真空蒸着手法よりも望ましい。溶液堆積法が、特に好ましい。本発明の配合物によって、多数の液体コーティング手法の使用が可能になる。

【0174】

好ましい堆積手法は、限定されずに浸漬コーティング、スピンドルコーティング、インクジェット印刷、ノズル印刷、文字プレス印刷(letter-press printing)、スクリーン印刷、グラビア印刷、ドクターブレードコーティング、ローラー印刷、逆ローラー印刷、オフセット印刷、乾式オフセット印刷、フレキソ印刷、ウェブ印刷(web printing)、スプレーコーティング(spray coating)、浸漬コーティング、カーテンコーティング、ブラシコーティング、スロット染料コーティングまたはパッド印刷を含む。

10

【0175】

インクジェット印刷は、高解像度層およびデバイスを製造する必要がある場合に特に好ましい。本発明の選択された配合物を作成済みのデバイス基板に、インクジェット印刷またはマイクロディスペンシングによって適用してもよい。好ましくは、産業用圧電型プリントヘッド、例えば、しかし限定されずにAprion、日立工機、InkJet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaarによって供給されているものを使用して、有機半導体層を基板に適用してもよい。さらに、準工業ヘッド、例えばプラザー、エプソン、コニカ、セイコーインスツル、東芝T E Cによって製造されているものまたは単一ノズルマイクロディスペンサー、例えばMicrodropおよびMicrofabによって生産されているものを、使用してもよい。

20

【0176】

インクジェット印刷またはマイクロディスペンシングによって適用するために、化合物またはポリマーを、先ず好適な溶媒に溶解しなければならない。溶媒は、上に述べた要件を満たさなければならず、選択したプリントヘッドに対しても好ましくは、産業用圧電型プリントヘッド、例えば、しかし限定されずにAprion、日立工機、InkJet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaarによって供給されているものを使用して、有機半導体層を基板に適用してもよい。さらに、準工業ヘッド、例えばプラザー、エプソン、コニカ、セイコーインスツル、東芝T E Cによって製造されているものまたは単一ノズルマイクロディスペンサー、例えばMicrodropおよびMicrofabによって生産されているものを、使用してもよい。

30

【0177】

本発明の化合物またはポリマーをインクジェット印刷によって堆積させるための好ましい溶媒は、1つまたは2つ以上の置換基によって置換されており、ここで当該1つまたは2つ以上の置換基中の炭素原子の総数が少なくとも3であるベンゼン環を有するベンゼン誘導体を含む。例えば、ベンゼン誘導体は、プロピル基または3つのメチル基で置換されていてもよく、いずれの場合においても、合計で少なくとも3個の炭素原子がある。かかる溶媒によって、化合物またはポリマーを有する溶媒を含むインクジェット流体が生成することが可能になり、それによって、噴霧の間のジェットの目詰まりおよびコンポーネントの分離が低減または防止される。

40

【0178】

溶媒(单数または複数)は、例の以下のリストから選択されたものを含んでもよい: ドデシルベンゼン、1-メチル-4-tert-ブチルベンゼン、テルピネオールリモネン、イソズレン(isodurene)、テルピノレン、シメン、ジエチルベンゼン。溶媒は溶媒混合物であり得、それは2種または3種以上の溶媒の組み合わせであり、各溶媒は好ましくは>100、より好ましくは>140の沸点を有する。かかる溶媒(单数または複数)はまた、堆積した層におけるフィルム形成を増強し、層中の欠陥を低減する。

【0179】

インクジェット流体(それは溶媒、結合剤および半導体化合物の混合物である)は、好ましくは20で1~100mPa·s、より好ましくは1~50mPa·sおよび最も

50

好ましくは1～30mPa・sの粘度を有する。

【0180】

本発明のポリマーブレンドおよび配合物はさらに、例えば界面活性化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散剤、疎水剤(hydrophobing agent)、接着剤、流動性向上剤、消泡剤、脱気剤、反応性または非反応性であり得る希釈剤、補助剤、着色剤、染料または顔料、感光剤、安定剤、ナノ粒子または阻害剤から選択された1種または2種以上のさらなる構成成分または添加剤を含むことができる。

【0181】

本発明の化合物およびポリマーは、光学的、電気光学的、電子的、エレクトロルミネセントまたはフォトルミネセントコンポーネントまたはデバイスにおける電荷輸送、半導体、導電性、光伝導性または発光材料(light emitting material)として有用である。これらのデバイスにおいて、本発明のポリマーを、典型的には薄層またはフィルムとして適用する。

【0182】

したがって、本発明はまた、電子デバイスにおける半導体化合物、ポリマー、ポリマーブレンド、配合物または層の使用を提供する。当該配合物を、様々なデバイスおよび機器における高移動度の半導体材料として使用してもよい。当該配合物を、例えば半導体層またはフィルムの形態で使用してもよい。したがって、他の側面において、本発明は、電子デバイスにおいて使用するための半導体層を提供し、当該層は、本発明の化合物、ポリマー、ポリマーブレンドまたは配合物を含む。層またはフィルムは、約30ミクロン未満であり得る。様々な電子デバイス用途のために、厚さは、厚さ約1ミクロン未満であり得る。当該層を、例えば電子デバイスの部分上に、前述の溶液コーティングまたは印刷手法のいずれかによって堆積させてもよい。

【0183】

本発明はさらに、本発明の化合物、ポリマー、ポリマーブレンド、配合物または有機半導体層を含む電子デバイスを提供する。特に好ましいデバイスは、O F E T、T F T、I C、論理回路、キャパシタ、R F I Dタグ、O L E D、O L E T、O P E D、O P V、太陽電池、レーザーダイオード、光伝導体、光検出器、電子写真装置、電子写真記録装置、有機記憶装置、センサーデバイス、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層、帯電防止フィルム、伝導性基板および伝導性パターンである。

【0184】

特に好ましい電子デバイスは、O F E T、O L E DおよびO P Vデバイス、特にバルクヘテロ接合(B H J)O P Vデバイスである。O F E Tにおいて、例えば、ドレインとソースとの間の活性な半導体チャネルは、本発明の層を含んでもよい。他の例として、O L E Dデバイスにおいて、電荷(正孔または電子)注入または輸送層は、本発明の層を含んでもよい。

【0185】

O P Vデバイスにおいて使用するために、本発明の化合物またはポリマーを、好ましくは光活性層として使用する。これは、p型(電子供与体)半導体およびn型(電子受容体)半導体を含む(comprise)かまたは含有し(contain)、より好ましくは本質的にそれからなり、極めて好ましくは専らそれからなる配合物中での使用を暗示する。p型半導体を、本発明の化合物、好ましくはポリマーによって構成する。n型半導体は、無機物質、例えば酸化亜鉛もしくはセレン化カドミウム、あるいは有機物質、例えばフラーレン誘導体、例えば「P C B M」または「C₆₀P C B M」としても知られており、例えばG. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Science, 1995, 270, 1789に開示されており、以下に示す構造を有する(6,6)-フェニル-酪酸メチルエステル誘導体化メタノC₆₀フラーレン、あるいは例えばC₇₀フラーレン基を有する構造的に類似した化合物(C₇₀P C B M)、あるいはポリマーであり得る(例えばCoakley, K. M.およびMcGehee, M. D. Chem. Mater., 2004, 16, 4533を参照)。

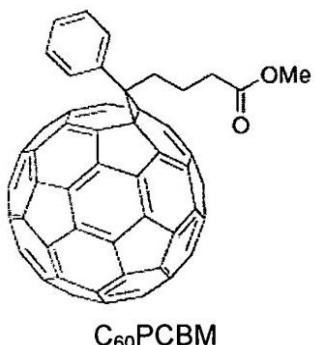
10

20

30

40

【化44】



10

【0186】

本発明のポリマーの C_{60} もしくは C_{70} フラーレンまたは修飾フラーレン、例えば C_{60}PCBM もしくは C_{70}PCBM とのブレンドまたは混合物は、OPVデバイスのための配合物において使用するべき好ましい材料の組み合わせである。好ましくは、比率ポリマー：フラーレンは、重量比で 5 : 1 ~ 1 : 5、より好ましくは重量比で 1 : 1 ~ 1 : 3、最も好ましくは重量比で 1 : 1 ~ 1 : 2 である。ポリマー結合剤もまた、5 ~ 95 重量%含まれていてもよい。結合剤の例は、ポリスチレン (PS)、ポリプロピレン (PP) およびポリメチルメタクリレート (PMMA) を含む。

【0187】

20

BHJ OPVデバイス中の薄層を生成するために、本発明の化合物、ポリマー、ポリマーブレンドまたは配合物を、任意の好適な方法によって堆積させてもよい。デバイスの液体コーティングは、真空蒸着手法よりも望ましい。溶解堆積法が、特に好ましい。本発明の配合物によって、多数の液体コーティング手法の使用が可能になる。

【0188】

30

好ましい堆積手法は、限定されずに浸漬コーティング、スピンドルコーティング、インクジェット印刷、ノズル印刷、文字プレス印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、ドクターブレードコーティング、ローラー印刷、逆ローラー印刷、オフセット印刷、乾式オフセット印刷、フレキソ印刷、ウェブ印刷、スプレーコーティング、浸漬コーティング、カーテンコーティング、ブラシコーティング、スロット染料コーティングまたはパッド印刷を含む。OPVデバイスおよびモジュールの製作のために、フレキシブル基板に適合する領域印刷方式、例えばスロット染料コーティング、スプレーコーティングなどが、好ましい。

【0189】

本発明のポリマーの C_{60} もしくは C_{70} フラーレンまたは修飾フラーレン、例えば PCBMとのブレンドまたは混合物を含む好適な溶液または配合物を、調製しなければならない。配合物の調製において、好適な溶媒を選択して、両方のコンポーネント、すなわち p型およびn型の完全な溶解を確実にし、選択した印刷方法によって導入された境界条件(例えばレオロジー特性)を考慮しなければならない。

【0190】

40

有機溶媒を、一般的にこの目的のために使用する。典型的な溶媒は、芳香族溶媒、ハロゲン化溶媒または塩素化された芳香族溶媒を含む塩素化溶媒であり得る。例は、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、四塩化炭素、トルエン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、アニソール、モルホリン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラリン、デカリニン、インダン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、メシチレンおよびそれらの組み合わせを含むが、それらには限定されない。

【0191】

50

O P V デバイスは、例えば文献から知られているあらゆるタイプであり得る（例えばWaldau et al., Appl. Phys. Lett., 2006, 89, 233517を参照）。

【 0 1 9 2 】

本発明の第1の好ましいO P V デバイスは、以下の層を含む（底部から最上部への順序で）：

- 任意に基板、
- アノードとして作用する、好ましくは金属酸化物、例えばITOを含む高い仕事関数の電極、

【 0 1 9 3 】

- 好ましくは、例えばPEDOT:PSS（ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)：ポリ(スチレン-スルホネート)、またはTBD(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'ビフェニル-4,4'-ジアミン)またはNBD(N,N'-ジフェニル-N-N'-ビス(1-ナフチルフェニル)-1,1'ビフェニル-4,4'-ジアミン)の有機ポリマーまたはポリマーブレンドを含む、任意の導電性ポリマー層または正孔輸送層、

【 0 1 9 4 】

- 「活性層」とも称され、p型およびn型有機半導体を含み、例えばp型/n型二重層として、もしくは別個のp型およびn型層として、またはブレンドもしくはp型およびn型半導体として存在し、BHJを形成し得る層、

- 任意に、例えばLiFを含む、電子輸送特性を有する層、
- カソードとして作用する、好ましくは金属、例えばアルミニウムを含む低い仕事関数の電極、

【 0 1 9 5 】

ここで、電極の少なくとも一方、好ましくはアノードは、可視光線に対して透明であり、ここで、p型半導体は、本発明のポリマーである。

【 0 1 9 6 】

本発明の第2の好ましいO P V デバイスは、逆転O P V デバイスであり、以下の層を含む（底部から最上部への順序で）：

- 任意に基板、
- 例えばITOを含み、カソードとして作用する、高い仕事関数の金属または金属酸化物電極、

- 好ましくは金属酸化物、例えばTiO_xまたはZn_xを含む、正孔ブロッキング特性を有する層、

【 0 1 9 7 】

- p型およびn型有機半導体を含み、電極間に位置し、例えばp型/n型二重層として、もしくは別個のp型およびn型層として、またはブレンドもしくはp型およびn型半導体として存在し、BHJを形成し得る、活性層、

- 好ましくは、例えばPEDOT:PSSまたはTBDまたはNBDの有機ポリマーまたはポリマーブレンドを含む、任意の導電性ポリマー層または正孔輸送層、

- アノードとして作用する、高い仕事関数の金属、例えば銀を含む電極、

【 0 1 9 8 】

ここで、電極の少なくとも一方、好ましくはカソードは、可視光線に対して透明であり、ここで、p型半導体は、本発明のポリマーである。

【 0 1 9 9 】

本発明のO P V デバイスにおいて、p型およびn型半導体材料を、好ましくは、上で記載したように、材料、例えばポリマー/フラー-レン系から選択する。

【 0 2 0 0 】

活性層を基板上に堆積させる場合には、それはBHJを形成し、当該相はナノスケールレベルにおいて分離する。ナノスケール相分離に関する議論のために、Dennler et al., Proceedings of the IEEE, 2005, 93 (8), 1429またはHoppe et al., Adv. Func. Mater., 2

004, 14(10), 1005を参照。任意のアニーリングステップが、次にブレンド形態およびしたがってOPVデバイス性能を最適化するために必要であり得る。

【0201】

デバイス性能を最適化するための別の方法は、高沸点添加剤を含んで相分離を理にかなつた方法で促進し得るOPV(BHJ)デバイスの製作のための配合物を調製することである。1, 8-オクタンジチオール、1, 8-ジヨードオクタン、ニトロベンゼン、クロロナフタレンおよび他の添加剤が、高効率太陽電池を得るために使用された。例は、J. P. Peet, et al, Nat. Mater., 2007, 6, 497またはFrechet et al. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 7595-7597に開示されている。

【0202】

本発明の化合物、ポリマー、配合物および層はまた、OFTにおいて半導体チャネルとして使用するのに適している。したがって、本発明はまた、ゲート電極、絶縁（またはゲート絶縁体）層、ソース電極、ドレイン電極および、ソース電極とドレイン電極とを接続する有機半導体チャネルを含むOFTであって、有機半導体チャネルが、本発明の化合物、ポリマー、ポリマーブレンド、配合物または有機半導体層を含む、前記OFTを提供する。OFTの他の特徴は、当業者に周知である。

【0203】

OSC材料がゲート誘電体とドレインおよびソース電極との間に薄膜として配置されているOFTは、一般的に知られており、例えばUS 5,892,244、US 5,998,804、US 6,723,394および背景の章において引用されている参考文献に記載されている。利点、例えば本発明の化合物の可溶特性を使用した低コスト生産およびそれによる大きい表面の加工性のため、これらのFETの好ましい用途は、例えば集積回路工学、TFTディスプレイおよびセキュリティー用途である。

【0204】

OFTデバイス中のゲート、ソースおよびドレイン電極ならびに絶縁および半導体層を、任意の順序で配置してもよく、ただしソースおよびドレイン電極をゲート電極から絶縁層によって分離させ、ゲート電極および半導体層は共に、絶縁層と接触しており、ソース電極およびドレイン電極は共に、半導体層と接触している。

【0205】

本発明のOFTデバイスは、好ましくは以下のものを含む：

- 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2つ以上のゲート絶縁体層、
- 任意に基板。

ここで半導体層は、好ましくは、本明細書中に記載した化合物、ポリマー、ポリマーブレンドまたは配合物を含む。

【0206】

OFTデバイスは、最上部のゲートデバイスまたは底部のゲートデバイスであり得る。OFTデバイスの好適な構造および製造方法は、当業者に知られており、文献、例えばUS 2007/0102696 A1に記載されている。

【0207】

ゲート絶縁体層は、好ましくはフルオロポリマー、例えば商業的に入手できるCytop 809M(登録商標)またはCytop 107M(登録商標)(旭硝子から)を含む。好ましくは、ゲート絶縁体層を、例えばスピンドルコーティング、ドクターブレーディング、ワイヤー棒コーティング(wire bar coating)、噴霧もしくは浸漬コーティングまたは他の既知の方法によって、絶縁体材料および1個または2個以上のフッ素原子を有する1種または2種以上の溶媒(フルオロ溶媒(fluorosolvent))、好ましくはパーフルオロ溶媒(perfluorosolvent)を含む配合物から堆積させる。好適なパーフルオロ溶媒は、例えばFC75(登録商標)(Ac

10

20

30

40

50

rosから入手可能、カタログ番号12380)である。他の好適なフルオロポリマーおよびフルオロ溶媒は、従来技術において知られており、例えばパーフルオロポリマーTeflon AF(登録商標)1600もしくは2400(DuPontから)またはFluoropel(登録商標)(Cytonixから)またはパーフルオロ溶媒FC 43(登録商標)(Acros、番号12377)である。特に好ましいのは、例えばUS 2007/0102696 A1またはUS 7,095,044に開示されているように、1.0~5.0、極めて好ましくは1.8~4.0の低い誘電率(または誘電定数)を有する有機誘電材料(「low k材料」)である。

【0208】

セキュリティー用途において、本発明の半導性材料を有するO F E Tおよび他のデバイス、例えばトランジスタまたはダイオードを、R F I Dタグまたはセキュリティーマーキングのために使用して、有価証券、例えば銀行券、クレジットカードまたは身分証明書、国家のID文書、免許証または金銭的価値を有する任意の製品、例えば切手、チケット、株式、小切手などを認証し、偽造を防止することができる。10

【0209】

あるいはまた、本発明の材料を、O L E Dにおいて、例えばフラットパネルディスプレイ用途におけるアクティブディスプレイ材料として、またはフラットパネルディスプレイ、例えば液晶ディスプレイのバックライトとして使用することができる。一般的なO L E Dを、多層構造を使用して実現する。発光層は、一般的に1つまたは2つ以上の電子輸送および/または正孔輸送層の間にはさまれている。電気的電圧を印加することによって、電荷担体としての電子および正孔は、発光相の方向に移動し、ここでそれらの再結合によって、発光層中に含まれるルモフォア(lumophor)単位の励起およびひいては発光がもたらされる。本発明の化合物、材料およびフィルムを、それらの電気的および/または光学的特性に対応して、電荷輸送層の1つもしくは2つ以上において、および/または発光層において使用してもよい。20

【0210】

さらに、本発明の化合物、材料およびフィルムがそれら自体エレクトロルミネセント特性を示すかまたはエレクトロルミネセント基もしくは化合物を含む場合には、発光層内のそれらの使用は、特に有利である。O L E Dにおいて使用するのに適しているモノマー、オリゴマーおよびポリマー化合物または材料の選択、特徴づけおよび加工は、当業者によって一般的に知られている。例えばMueller et al., Synth. Metals, 2000, 111-112, 31-34, Alcala, J. Appl. Phys., 2000, 88, 7124-7128およびそこに引用されている文献を参照。30

【0211】

他の使用において、本発明の材料、特にフォトルミネセント特性を示すものを、例えばEP 0 889 350 A1に、またはC. Weder et al., Science, 1998, 279, 835-837によって記載されているように、ディスプレイデバイスにおいて光源の材料として使用してもよい。

【0212】

本発明のさらなる側面は、本発明の化合物の酸化形態および還元形態の両方に関する。電子の損失または獲得のいずれかの結果、高い伝導性を有する高度に非局在化されたイオン形態の生成がもたらされる。これは、一般的なドーパントへの接触で生じ得る。ドーピングの好適なドーパントおよび方法は、例えばEP 0 528 662、US 5,198,153またはWO 96/21659から当業者に知られている。40

【0213】

ドーピングプロセスは、典型的には半導体材料を酸化還元反応において酸化剤または還元剤で処理して、材料中に非局在化されたイオン中心を形成し、対応する対イオンは、適用されたドーパントから誘導されることを意味する。好適なドーピング方法は、例えばドーピング蒸気への大気圧における、または減圧における曝露、ドーパントを含む溶液中の電気化学的ドーピング、ドーパントを半導体材料と接触させて熱的に拡散させること、およびドーパントの半導体材料中へのイオン注入を含む。

【0214】

50

電子を担体として使用する場合には、好適なドーパントは、例えばハロゲン（例えばI₂、Cl₂、Br₂、ICl、ICl₃、IBrおよびIF）、ルイス酸（例えばPF₅、AsF₅、SbF₅、BF₃、BCl₃、SbCl₅、BBr₃およびSO₃）、プロトン酸、有機酸またはアミノ酸（例えばHF、HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄、FSO₃HおよびClSO₃H）、遷移金属化合物（例えばFeCl₃、FeOCl、Fe(C₁O₄)₃、Fe(4-C₆H₄SO₃)₃、TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、NbF₅、NbCl₅、TaCl₅、MoF₅、MoCl₅、WF₅、WC₁₆、UF₆およびLnCl₃（ここでLnはランタノイドである）、アニオン（例えばCl⁻、Br⁻、I⁻、I₃⁻、HSO₄⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、FeCl₄⁻、Fe(CN)₆³⁻および様々なスルホン酸のアニオン、例えばアリール-SO₃⁻である。 10

【0215】

正孔を担体として使用する場合には、ドーパントの例は、カチオン（例えばH⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺およびCs⁺）、アルカリ金属（例えばLi、Na、K、RbおよびCs）、アルカリ土類金属（例えばCa、SrおよびBa）、O₂、XeOF₄、(NO₂⁺)(SbF₆⁻)、(NO₂⁺)(SbCl₆⁻)、(NO₂⁺)(BF₄⁻)、AgClO₄、H₂IrCl₆、La(NO₃)₃·6H₂O、FSO₂OOSO₂F、Eu、アセチルコリン、R₄N⁺（Rはアルキル基である）、R₄P⁺（Rはアルキル基である）、R₆As⁺（Rはアルキル基である）およびR₃S⁺（Rはアルキル基である）である。 20

【0216】

本発明の化合物の伝導性形態を、OLED用途における電荷注入層およびITO平坦化層、フラットパネルディスプレイのためのフィルムおよびタッチスクリーン、帯電防止フィルム、印刷された伝導性基板、電子的用途、例えば印刷回路板およびコンデンサーにおけるパターンまたは区域を含むが、これらに限定されない用途における有機「金属」として使用することができる。

【0217】

本発明の化合物および配合物はまた、例えばKoller et al., Nat. Photonics, 2008, 2, 684に記載されているように、有機プラズモン発光ダイオード(OLED)において使用するのに好適であり得る。 30

【0218】

他の使用において、本発明の材料を、例えばUS 2003/0021913に記載されているように、LCDまたはOLEDデバイスにおける配向層において、または配向層として、単独でまたは他の材料と一緒に使用することができる。本発明の電荷輸送化合物の使用によって、配向層の電気伝導率を増大させることができる。LCDにおいて使用した場合には、この増大した電気伝導率によって、切り替え可能なLCDセルにおける悪影響の残留dc効果を低減させ、画像固着(image sticking)を抑制させるか、または、例えば強誘電体LCDにおいては、強誘電体LCDの自発的な分極電荷の切り替えによって発生した残留電荷を低減させることができる。 40

【0219】

配向層上に提供された発光材料を含むOLEDデバイスにおいて使用した場合には、この増大した電気伝導率によって、発光材料のエレクトロルミネセンスを増強させることができる。メソゲン性または液晶特性を有する本発明の化合物または材料は、上に記載したように配向した異方性フィルムを形成することができ、それは、前記異方性フィルム上に提供された液晶媒体における配向を誘発または増強するための配向層として特に有用である。本発明の材料をまた、US 2003/0021913 A1に記載されているように、光配向層において、または光配向層として使用するための光異性体化可能な(photoisomerisable)化合物および/または発色団と組み合わせてもよい。

【0220】

他の使用において、本発明の材料、特にそれらの水溶性誘導体（例えば極性もしくはイ

10

20

30

40

50

オン性側基を有する)またはイオン的にドープした形態を、DNA配列を検出し、識別するための化学的センサーまたは材料として使用することができる。かかる使用は、例えばL. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. WudlおよびD. G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1999, 96, 12287; D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. BazanおよびA. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2002, 99, 49; N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. SchanzeおよびJ. R. Lakowicz, Langmuir 2002, 18, 7785; D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev. 2000, 100, 2537に記載されている。

【0221】

文脈が他に明白に示さない限り、本明細書中で使用した用語の複数形は、本明細書中で単数形を含むものと解釈るべきであり、逆もまた同様である。10

本明細書の記載および特許請求の範囲の全体にわたって、「含む(comprise)」および「含有する(contain)」の語ならびに例えば当該語の変化形、例えば「含む(comprising)」および「含む(comprises)」は、「含むがこれらには限定されない」を意味し、他のコンポーネントを除外することを意図しない(および除外しない)。

【0222】

本発明の先の態様に対する変法を、依然として本発明の範囲内にある一方で、なすことができる事が、認識される。本明細書中に開示した各特徴は、他に述べない限り同一であるか、同等であるかまたは同様の目的を果たす代替の特徴によって置き換えられ得る。したがって、他に述べない限り、開示した各特徴は、同等であるかまたは同様の特徴の包括的な一連のものののみの1つの例である。20

【0223】

本明細書中に開示したすべての特徴を、かかる特徴および/またはステップの少なくともいくつかが相互に排他的である組み合わせを除き、あらゆる組み合わせにおいて組み合わせてもよい。特に、本発明の好ましい特徴は、本発明のすべての側面において適用可能であり、あらゆる組み合わせにおいて使用され得る。同様に、本質的でない組み合わせにおいて記載した特徴を、別個に(組み合わせにおいてではなく)使用してもよい。

【0224】

上に記載した特徴の、特に好ましい態様の多くが、独立して進歩性を有し、本発明の態様の一部であるに過ぎないわけではないことが、認識される。独立した保護が、これらの特徴について、目下クレームされているあらゆる発明に加えて、またはその代替として求められ得る。30

【0225】

本発明をここで、以下の例への参照によってより詳細に記載するが、それは例示的であるに過ぎず、本発明の範囲を限定しない。

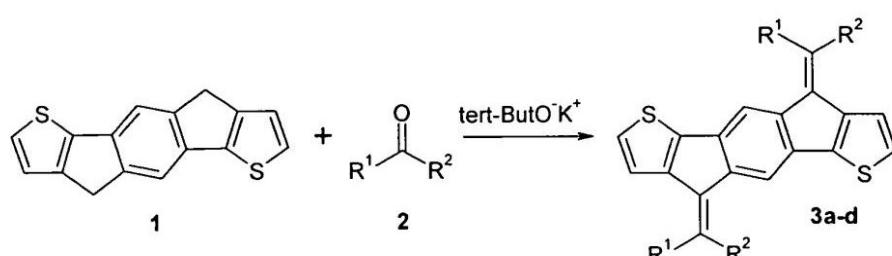
【0226】

小分子およびモノマーの合成

例S1

スキーム1と同様にして、以下の小分子を製造した：

【化45】



10

20

30

40

【表1】

	R ¹	R ²	収率(%)
3a	H	2-エチルヘキシル	76
3b	H	2-ヘキシルデシル	97
3c	プロピル	プロピル	42
3d	- $(\text{CH}_2)_5-$		60

【0227】

4, 9-ジ(2-ヘキシルデシリデン)-s-インダセノ[1, 2-b: 5, 6-b']ジチオフェン(3b)

s-インダセノ[1, 2-b: 5, 6-b']ジチオフェン(5.46g; 20.00 mmol)を無水テトラヒドロフラン(100cm³)に懸濁させた懸濁液に、2-ヘキシルデカナール(10.58g; 44.00mmol)を加えた。混合物を、窒素を20分間バブリングすることにより脱気した。カリウムtert-ブトキシド溶液(tert-ブタノール中1.0M、25cm³; 25.00mmol)を15分にわたって滴加して、黄褐色(brown-yellow)溶液を得た。溶液を22で17時間攪拌し、続いて酢酸(10cm³)を加えた。溶液を真空蒸発によって濃縮してほとんど乾燥させ、黄褐色の油状残留物を得た。メタノール(100cm³)を残留物に加え、混合物を、暗い黄色の沈殿物が得られるまで約30分間放置した。固体を吸引で濾別し、メタノールで洗浄して、暗い黄色の固体を得た。固体を、石油エーテル(40~60)で溶出させたシリカ上のフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製して、生成物を明るい黄色の固体として得た(13.78g, 97%)。

【0228】

【化46】

¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.85 (m, 6H), 1.22 (m, 10H), 1.46 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 3.03 (m, 1H), 6.36 (d, 9Hz, 1H), 7.23 (d, 6Hz, 1H), 7.34 (d, 6Hz, 1H), 7.85 (s, 1H).

【0229】

4, 9-ジ(2-エチルヘキシリデン)-s-インダセノ[1, 2-b: 5, 6-b']ジチオフェン(3a)

3bの合成と同様にして、化合物3aを、インダセノジチオフェン(9.55g; 35.00)、無水THF(200cm³)および2-エチルヘキサナール(14.12ml; 87.50mmol)、およびカリウムtert-ブトキシド溶液(25cm³)から合成した。粗生成物が深い黄色の固体として得られ、それを、シクロヘキサンで洗浄したシリカプラグを通しての吸引濾過、続いてシクロヘキサン-エタノールからの再結晶によって精製して、純粋な生成物を黄色結晶として得た(12.90g, 76%)。

【0230】

【化47】

¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.86 (t, 7.5Hz, 3H), 0.94 (t, 7.5Hz, 3H), 1.33 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 2.97 (m, 1H), 6.37 (d, 9Hz, 1H), 7.25 (d, 6Hz, 1H), 7.36 (d, 6Hz, 1H), 7.66 (s, 1H).

【0231】

4, 9-ジシクロヘキシリデン-s-インダセノ[1, 2-b: 5, 6-b']ジチオフェン(3d)

3aおよび3bの合成と同様にして、3dを、インダセノジチオフェン(1.50g;

10

20

30

40

50

5.50 mmol)、無水THF(30cm³)、およびシクロヘキサン(2.2cm³; 21.03mmol)、およびカリウムtert-ブトキシド溶液(12cm³; 12.00mmol)から合成した。反応混合物を、22で1時間、次に60でさらに2時間攪拌した。粗生成物をクロロベンゼンからの結晶によって精製して、橙黄色針状結晶を得た(1.40g、60%)。

【0232】

【化48】

¹HNMR (o-ジクロロベンゼン-d₄, 300 MHz): δ = 1.62 (m, 2H), 1.73 (m, 4H), 2.83 (t, 6Hz, 2H), 3.00 (t, 6Hz, 2H), 7.05 (d, 6Hz, 1H), 7.21 (d, 6Hz, 1H), 7.87 (s, 1H).

10

【0233】

4,9-ジ(4-ヘプチリデン)-s-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(3c)

3aおよび3bの合成と同様にして、化合物3cを、インダセノジチオフェン(1.37g; 5.0mmol)、無水THF(40cm³)、および4-ヘプタノン(2.14cm³; 15.00mmol)、およびカリウムtert-ブトキシド溶液(10cm³; 10.00mmol)から合成した。反応混合物を、60で4時間攪拌した。粗生成物が深い黄色の結晶として得られ、それを、シクロヘキサンで洗浄したシリカグラフを通しての吸引濾過、続いてシクロヘキサン-エタノールからの再結晶によって精製して、純粋な生成物を深い黄色の針状結晶として得た(0.96g、42%)。

20

【0234】

【化49】

¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.10 (t, 7.5Hz, 3H), 1.18 (t, 7.5Hz, 3H), 1.74 (m, 4H), 2.68 (m, 2H), 2.78 (m, 2H), 7.23 (s, 2H), 7.68 (s, 1H). ¹³CNMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.6, 22.0, 22.1, 37.6, 39.7, 115.2, 123.3, 125.7, 129.5, 134.3, 138.3, 142.9, 143.0, 149.6.

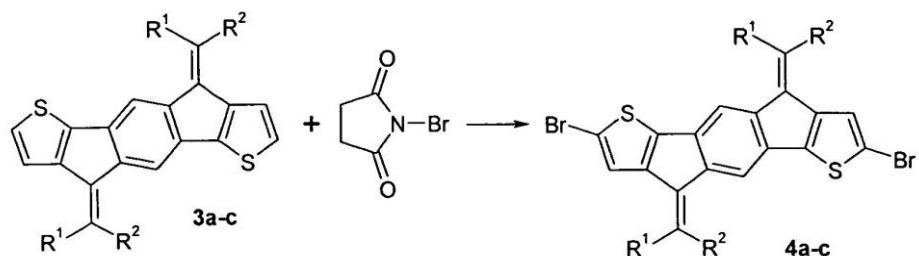
【0235】

例M1

30

スキーム2において記載したように、例S1の化合物を以下のように臭素化して、対応するモノマーを得た：

【化50】



40

【表2】

	R1	R2	収率(%)
4a	H	2-エチルヘキシル	77
4b	H	2-ヘキシルデシル	72
4c	プロピル	プロピル	93

50

【0236】

2,7-ジブロモ-4,9-ジ(2-エチルヘキシリデン)-s-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(4a)

3a (13.80 g; 28.35 mmol) を無水ジクロロメタン (300 cm³) に溶解した溶液に、0 度で、NBS (15.00 g; 84.28 mmol) を一部分で加えた。混合物を冷却しながら 30 分間攪拌して、黄色懸濁液を得た。冷却浴を取り外し、懸濁液を 22 度さらに 1 時間攪拌した。懸濁液を、約 50 cm³ の溶媒が残留するまで加熱せずに真空蒸発させた。メタノール (200 cm³) を加え、沈殿した明るい黄色の固体を吸引濾別し、メタノールで洗浄し、次に空気乾燥した。固体をクロロホルム-エタノールから再結晶して、橙黄色結晶を得た (14.02 g, 77%)。

10

【0237】

【化51】

¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.86 (t, 7.5Hz, 3H), 0.93 (t, 7.5Hz, 3H), 1.30 (m, 4H), 1.48 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 2.85 (m, 1H), 6.36 (d, 8Hz, 1H), .7.35 (s, 1H), 7.56 (s, 1H).

【0238】

2,7-ジブロモ-4,9-ジ(2-ヘキシリデシリデン)-s-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(4b)

4a の合成と同様にして、化合物 3b (4.27, 6.00 mmol) を、NBS (2.40 g, 13.48 mmol) で乾燥ジクロロメタン (200 cm³) 中で臭素化した。明るい黄色の固体であった粗生成物を、2-ブタノン-イソプロパノール混合物中で 1 回および酢酸エチル中で 1 回再結晶して、純粋な生成物を黄色結晶として得た (3.90 g, 72%)。

20

【0239】

【化52】

¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.85 (t, 6Hz, 6H), 1.22 (m, 20H), 1.45 (m, 2H), 1.61 (m, 2H), 2.92 (m, 1H), 6.36 (d, 9H), 7.34 (m, 1H), 7.55 (s, 1H).

30

【0240】

2,7-ジブロモ-4,9-ジ(4-ヘプチリデン)-s-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(4c)

4a ~ b の合成と同様にして、化合物 3c (0.94 g, 2.05 mmol) を、NBS (1.07 g, 6.00 mmol) で乾燥ジクロロメタン (300 cm³) 中で臭素化した。明るい黄色の結晶であった粗生成物を、2-ブタノン-イソプロパノール中で 1 回および酢酸エチル中で 1 回再結晶して、純粋な生成物を黄色結晶として得た (1.18 g, 93%)。

【0241】

【化53】

¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.09 (t, 7.5Hz, 3H), 1.15 (t, 7.5Hz, 3H), 1.69 (m, 4H), 2.61 (t, 7.5Hz, 2H), 2.73 (t, 7.5Hz, 2H), 7.20 (s, 1H), 7.53 (s, 1H).

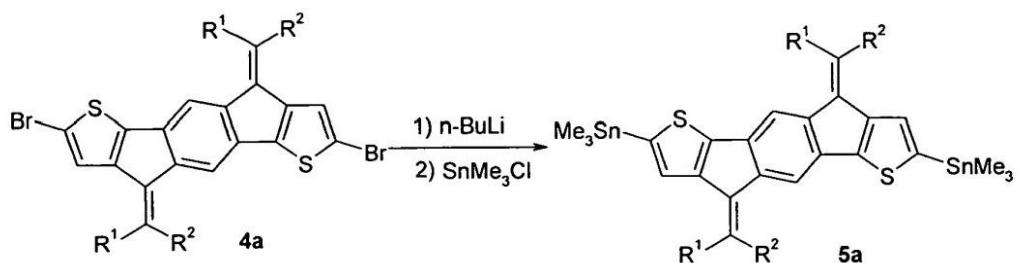
40

【0242】

例M2

モノマー 4d を、スキーム 3 において記載したように製造した：

【化54】



【表3】

10

	R ¹	R ²	収率(%)
4d	H	2-エチルヘキシル	73

【0243】

2,7-ビス(トリメチルスタンニル)-4,9-ジ(2-エチルヘキシリデン)-s-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(4d)

2,7-ジブロモ-4,9-ジ(2-エチルヘキシリデン)-s-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(4a) (9.77 g; 15.00 mmol) を無水THF (250 cm³) に懸濁させた黄色懸濁液に、n-BuLi (15.2 cm³; 38.00 mmol) を15分にわたって -78°C で加えた。得られた血赤色溶液を、低温で1時間および -5°C (氷 - アセトン浴) でさらに1時間攪拌して、濃厚な赤色の懸濁液を得た。懸濁液を再び -78°C に冷却し、塩化トリメチルスズ(THF中1.0 M、40 cm³; 40.00 mmol) を、シリنجを介して急速に加え、混合物を22°C で15時間攪拌して、暗い黄色の溶液を得た。

20

【0244】

溶液をNH₄Cl溶液(100 cm³)で反応停止した。有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで1回抽出した(50 cm³)。合わせた深い黄色のエーテル溶液を真空蒸発させて、黄色油を得た。メタノール(200 cm³)を、定常的に振盪しながら残留物にゆっくり加え、黄色沈殿物を吸引濾過によって採取し、メタノールで洗浄し、次にフィルター上で空気乾燥して、黄色の粉末状固体を得た。固体を、2-ブタノン-エタノール、2-ブタノン-アセトニトリルおよび酢酸エチルから3回連続的に再結晶して、黄色結晶(9.50 g、73%)を得た。

30

【0245】

【化55】

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.43 (s, 9H), 0.87 (m, 3H), 0.96 (t, 7.5Hz, 3H), 1.33 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 1.69 (m, 2H), 6.33 (d, 12Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.62 (s, 1H). ¹³H-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = -8.1, 12.1, 14.1, 23.0, 28.7, 29.8, 35.4, 41.9, 110.7, 130.0, 132.6, 132.8, 133.8, 139.3, 141.2, 144.6, 151.1.

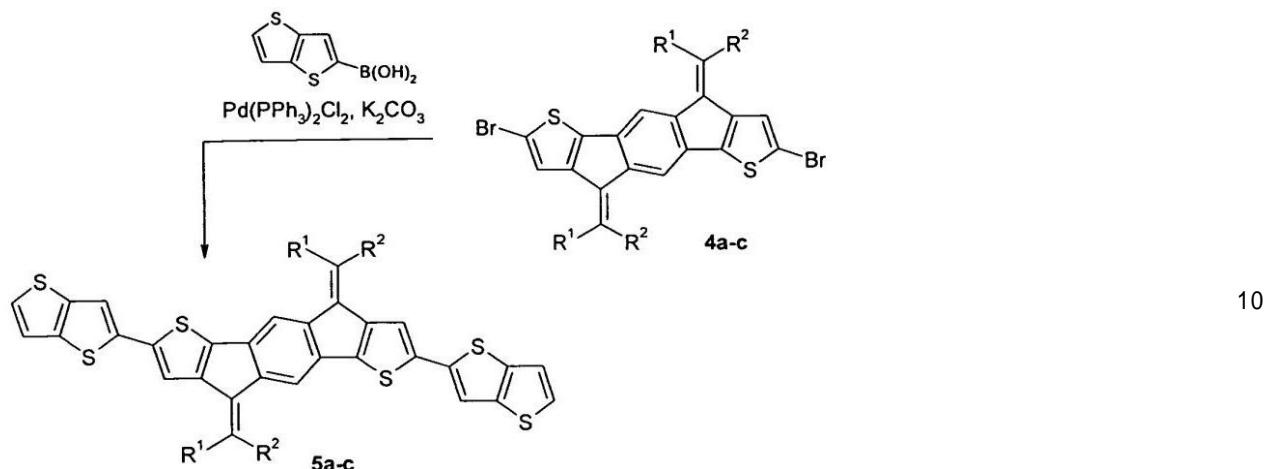
40

【0246】

例S2

化合物5a ~ cを、スキーム4と同様に記載したように製造した：

【化56】



5a: $R^1 = 2\text{-エチルヘキシル}, R^2 = H$

5c: $R^1, R^2 = \text{プロピル}$

【0247】

4, 9-ジ(2-エチルヘキシリデン)-2, 7-ジ(チエノ[3, 2-b]チオフェン-2-イル)-s-インダセノ[1, 2-b: 5, 6-b']ジチオフェン

20

2, 7-ジブロモ-4, 9-ジ(2-エチルヘキシリデン)-s-インダセノ[1, 2-b: 5, 6-b']ジチオフェン(4a)(0.90g、1.40mmol)、チエノ[3, 2-b]チオフェニル-5-ボロン酸(0.77g、4.19mmol)およびPd($PPh_3)_2Cl_2$ (42mg)のTHF(40cm³)中の混合物を、窒素を20分間バーリングすることにより脱気し、続いて炭酸カリウム溶液(2.0M、4.0cm³; 8.0mmol)を加えた。深い黄色の透明な溶液を、70(外部)で24時間攪拌した。暗いオレンジ色の溶液を真空蒸発させて乾燥させ、メタノール(50ml)を残留物に加えた。赤色沈殿物を吸引濾過によって採集し、空気乾燥した。固体を5:1 v/vシクロヘキサン-クロロホルム混合物で洗浄したシリカ上のフラッシュカラムによって精製して、粗生成物をスカーレットレッド色粉末状固体として得た。固体をクロロホルム-エタノールから結晶させて、生成物を赤色結晶として得た、0.35g(32%)。

30

M.p.: 320(DSC)。

【化57】

¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 0.89$ (t, 7.5 Hz, 3H), 0.98 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.36 (m, 4H), 1.53 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 2.97 (m, 1H), 6.41 (d, 9 Hz, 1H), 7.22 (d, 4 Hz, 1H), 7.35 (d, 4Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.60 (s, 1H).

化合物の構造をまた、X線単結晶回折によって明らかにした。

40

【0248】

例M3

4, 9-ジ(4-ヘプチリデン)-2, 7-ジ(チエノ[3, 2-b]チオフェン-2-イル)-s-インダセノ[1, 2-b: 5, 6-b']ジチオフェン

例M3の合成と同様にして、2, 7-ジブロモ-4, 9-ジ(4-ヘプチリデン)-s-インダセノ[1, 2-b: 5, 6-b']ジチオフェン(4c)(1.17g、1.90mmol)、チエノ[3, 2-b]チオフェニル-5-ボロン酸(1.05g、5.69mmol)およびPd($PPh_3)_2Cl_2$ (55mg)、炭酸カリウム溶液(2.0M、6cm³、12mmol)を、トルエン(40cm³)中で100で18時間反応させて、粗生成物をバラ様赤色固体として得た。固体をクロロベンゼンから結晶させて、

50

純粹な生成物を赤褐色針状結晶(1.25g、89%)として得た。

【化58】

¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.14(t, 7.5 Hz, 3H), 1.19(t, 7.5 Hz, 3H), 1.77(m, 4H), 2.72(t, 7.5 Hz, 2H), 2.81(t, 7.5 Hz, 2H), 7.20(d, 4 Hz, 1H), 7.33(d, 4 Hz, 1H), 7.35(s, 1H), 7.36(s, 1H), 7.64(s, 1H).

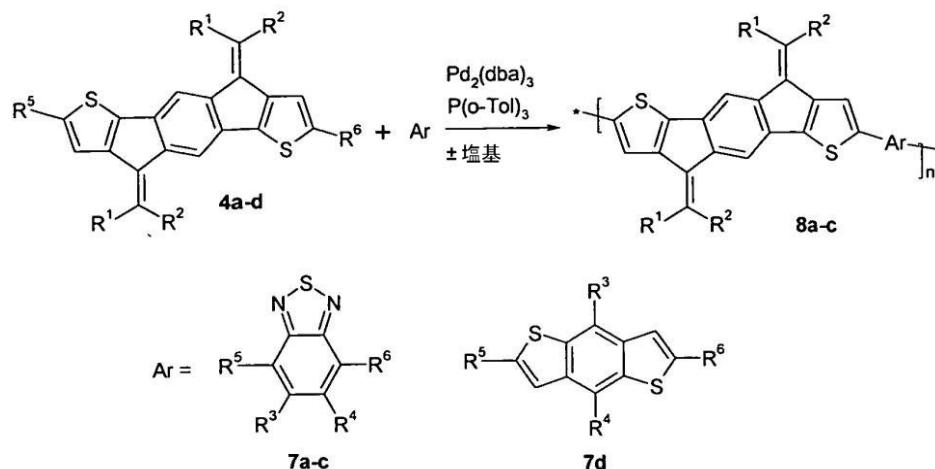
化合物の構造をまた、X線単結晶分析によって確認した。

【0249】

ポリマーの合成

以下のポリマーを、スキーム6と同様にして製造した：

【化59】



【表4】

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	
4b	H	2-ヘキシルデシル	-	-	Br	Br	
4d	H	2-エチルヘキシル	-	-	SnMe ₃	SnMe ₃	30
7a	-	-	ドデシルオキシ	ドデシルオキシ	Br	Br	
7b	-	-	オクチルオキシ	オクチルオキシ	Br	Br	
7c	-	-	H	H	B(OR) ₃	B(OR) ₃	
7d	-	-	ドデシル	ドデシル	SnMe ₃	SnMe ₃	
8a	H	2-エチルヘキシル	ドデシルオキシ	ドデシルオキシ	-	-	
8b	H	2-エチルヘキシル	オクチルオキシ	オクチルオキシ	-	-	
8c	H	2-ヘキシルデシル	H	H	-	-	
8d	H	2-ヘキシルデシル	ドデシル	ドデシル	-	-	40

B(O R)₃ = 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2]ジオキサボロラニル

【0250】

例P1

ポリ[2,7-(4,9-ジ(2-エチルヘキシリデン)-s-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン)-alt-4,7-(5,6-ビス(ドデシルオキシ)ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール](8a)(E H I D T - B T - O C 1 2)4,7-ジブロモ-5,6-ジドデコキシ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(7a)

) (0.663 g ; 1.000 mmol)、2,7-ビス(トリメチルスタンニル)-4,9-ジ(2-エチルヘキシリデン)-s-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(4 d) (0.812 g ; 1.000 mmol)および無水N,N-ジメチルホルムアミド(7.5 cm³)の無水トルエン(30 cm³)中の混合物を、N₂を20分間バーリングすることにより脱気した。Pd₂(dba)₃ (6.5 mg、1%) およびトリ(o-トリル)ホスフィン(6.9 mg、2%)を加え、反応混合物(黄褐色懸濁液)を100 (外部)に加熱し、5時間搅拌した。濃青色粘性溶液を、搅拌したメタノール(400 cm³)中に注いだ。沈殿物を吸引濾過し、フィルター上のポリマーを各々メタノールおよびアセトンで1回洗浄し、次に空気乾燥して、紺青色固体を得た。固体を、ソックスレー抽出によって連續的にアセトンおよび石油エーテル(40~60)で精製した。残留物を、次にクロロホルムに溶解し、メタノール中に沈殿させた。固体を吸引濾過によって採集し、真空中で60 で24時間乾燥して、ポリマーを紺青色固体として得た(0.85 g、86%)。GPC(クロロベンゼン、50) : Mn = 19,800 g/mol、Mw = 44,800 g/mol、Pd = 2.27。

【0251】

例 P 2

ポリ[2,7-(4,9-ジ(2-エチルヘキシリデン)-s-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン)-a1t-4,7-(5,6-ジ(オクチルオキシ)ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール)](8 b) (EHIDT-BT-OC8) EHIDT-BT-OC12(8 a) の合成と同様にして、ポリマー-EHIDT-BT-OC8(8 b)を、4,7-ジプロモ-5,6-ジオクチルオキシ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(7 b) (0.550 g、1.000 mol)、2,7-ビス(トリメチルスタンニル)-4,9-ジ(2-エチルヘキシリデン)-s-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(4 d) (0.812 g ; 1.000 mmol)、Pd₂(dba)₃ (6.5 mg、1 mol %) およびトリ(o-トリル)ホスフィン(6.9 mg、2 mol %)から、N,N-無水ジメチルホルムアミド(7.50 cm³)および無水トルエン(30 cm³)の溶媒混合物中で合成した。紺青色ポリマーの収率は、(0.73 g、83%)であった。GPC(クロロベンゼン、50) : Mn = 13,300 g/mol、Mw = 28,200 g/mol、Pd = 2.12。

【0252】

例 P 3

ポリ[2,7-(4,9-ジ(2-ヘキシリデシリデン)-s-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン)-a1t-4,7ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール)](8 c) (HDIDT-BT) Schlenk管に、2,7-ジプロモ-4,9-ジ(2-ヘキシリデシリデン)-s-インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(4 b) (1.303 g、1.500 mmol)、4,7-ビス-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)-2,1,3ベンゾチアジアゾール(7 c) (0.582 g ; 1.500 mmol)、Pd₂(dba)₃ (27.5 mg ; 2.00 mol %)、トリ(o-トリル)ホスフィン(36.5 mg ; 8.00 mol %)、Aliquat 336 (0.1 g) および無水トルエン(50 cm³)を投入した。混合物を、窒素を30分間バーリングすることにより脱気した。その間に、炭酸ナトリウム溶液(1.0 M、10 cm³、10 mol)をまた脱気し、Schlenk管中に加えた。

【0253】

管を密閉し、反応混合物を120 (外部)で24時間搅拌した。紺青色混合物を、激しく搅拌したメタノール(400 cm³)中に注いだ。沈殿物を吸引濾過によって採集し、メタノールおよび水で洗浄して、紫青色ポリマー固体を得た。固体を、メタノール、アセトン、石油エーテル(40~60)およびシクロヘキサンで連續的にソックスレー抽出によって精製した。残留物を、次にクロロホルムに溶解し、メタノール中に沈殿させた。固体を吸引濾過によって採集し、真空オープン中で60 で24時間乾燥させて、ポリ

10

20

30

40

50

マーを茶色 - 青色固体として得た (0.89 g、70%)。GPC (クロロベンゼン、50) : Mn = 14, 300 g/mol、Mw = 43, 300 g/mol、Pd = 3.0。

【0254】

例 P 4

ポリ [2 , 7 - (4 , 9 - ジ (2 - ヘキシルデシリデン) - s - インダセノ [1 , 2 - b : 5 , 6 - b '] ジチオフェン) - a l t - 2 , 6 - (4 , 8 - ジドデシル - ベンゾ [1 , 2 - b : 4 , 5 - b '] ジチオフェン)] (8 d) (H D I D T - B D T - C 1 2)

例 P 1 および P 2 の合成と同様にして、ポリマー H D I D T - B D T - C 1 2 (8 d) を、2 , 7 - ジブロモ - 4 , 9 - ジ (2 - ヘキシルデシリデン) - s - インダセノ [1 , 2 - b : 5 , 6 - b '] ジチオフェン (4 b) (0.869 g、1.000 mmol) 、4 , 8 - ジドデシル - 2 , 6 - ビス (トリメチルスタンニル) ベンゾ [1 , 2 - b : 4 , 5 - b '] ジチオフェン (7 d) (0.853 g、1.000 mmol) 、Pd₂ (d b a)₃ (6.5 mg、1 mol %) およびトリ (o - トリアリル) ホスフィン (6.9 mg、2 mol %) から、N , N - 無水ジメチルホルムアミド (7.50 cm³) および無水トルエン (30 cm³) の溶媒混合物中で合成した。粗製のポリマーを、アセトンおよび石油エーテル (40 ~ 60) での、および最後にシクロヘキサンでのソックスレー抽出によって精製した。シクロヘキサン溶液を真空の下で濃縮し、残留物をクロロホルムに溶解し、次にメタノールから沈殿させた。吸引濾過および真空オーブン中で 50 °C で 24 時間乾燥することによって、赤紫色ポリマー固体 1.11 g (90%) が得られた。GPC (トリクロロベンゼン、140) : Mn = 14, 800 g/mol、Mw = 45, 500 g/mol、Pd = 3.1。

【0255】

例 D 1

トランジスタ製作および測定

トップゲート薄膜有機電界効果トランジスタ (O F E T) を、フォトリソグラフィー的に (photolithographically) 規定した Au ソース - ドレイン電極を備えたガラス基板上に製作した。ポリマーを o - ジクロロベンゼンに溶解した 1 重量 % 溶液を、最上部上にスピノートし、スピノートしたフッ素重合体誘電体材料 (D 1 3 9) を後続させる。最後に、フォトリソグラフィー的に規定した Au ゲート電極を、堆積させた。トランジスタデバイスの電気的特徴づけを、周囲空気雰囲気中で、コンピューター制御 Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyser を使用して行った。飽和型におけるポリマー例 8 a ~ d に対する電荷担体移動度 (μ_{sat}) を計算し、表 1 に示す。

【0256】

電界効果移動度を、飽和型 (V_d > (V_g - V₀)) において、方程式 (1) を使用して計算した：

【数 1】

$$\left(\frac{dI_d^{sat}}{dV_g} \right)_{V_d} = \frac{WC_i}{L} \mu^{sat} (V_g - V_0) \quad (1)$$

式中、W はチャネル幅であり、L はチャネル長さであり、C_i は絶縁層のキャパシタンスであり、V_g はゲート電圧であり、V₀ はターンオン電圧であり、μ_{sat} は飽和型における電荷担体移動度である。ターンオン電圧 (V₀) を、ソース - ドレイン電流の開始として決定した。

【0257】

表 1 : トランジスタ特徴

10

20

30

40

【表5】

ポリマー例	飽和移動度 (μ_{sat})
8a	$5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
8b	$7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
8c	$3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
8d	$2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 0 9 K	11/06	(2006.01)	C 0 9 K	11/06	6 9 0
H 0 1 L	51/05	(2006.01)	H 0 1 L	29/28	1 0 0 A
H 0 1 L	51/30	(2006.01)	H 0 1 L	29/28	2 5 0 G
H 0 1 L	29/786	(2006.01)	H 0 1 L	29/78	6 1 8 B
H 0 1 L	51/46	(2006.01)	H 0 1 L	31/04	1 5 2 B
H 0 1 L	51/50	(2006.01)	H 0 1 L	31/04	1 5 4 B
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	H 0 5 B	33/14	B
			H 0 5 B	33/22	B
			H 0 5 B	33/22	D
			C 0 7 B	61/00	3 0 0

(74)代理人 100102842

弁理士 葛和 清司

(72)発明者 ウォン , チャンシェン

イギリス国 ダラム ディーエイチ6 5イービー、ボウバーン、エドワード アベニュー 3

(72)発明者 プロウイン , ニコラス

イギリス国 サウサンプトン エスオ-16 7ディーイー、ワインチェスター ロード 409
、フラット 1

(72)発明者 ドラヴァリー , マンソール

イギリス国 サウサンプトン エスオ-30 3エヌイー、ウォッヂ ミード ウエスト エンド
47

(72)発明者 ティアニー , スティーブン

イギリス国 サウサンプトン エスオ-16 4ビーエス、カーライル ロード、コンプトン ハ
ウス 8

(72)発明者 ナンソン , ラナ

イギリス国 サウサンプトン エスオ-16 3エルエス、バセット ウッド ロード 1、ホワ
イト ロッジ、フラット 4

審査官 阿久津 江梨子

(56)参考文献 中国特許出願公開第101798310(CN,A)

国際公開第2011/025454(WO,A1)

国際公開第2009/017798(WO,A1)

国際公開第2009/011327(WO,A1)

米国特許出願公開第2002/0132134(US,A1)

特開2004-335610(JP,A)

特表2008-504379(JP,A)

特開平7-56369(JP,A)

Chang, Yu-Chang et al., On the air stability of n-channel organic field-effect transistors: A theoretical study of adiabatic electron affinities of organic semiconductors, Journal of Physical Chemistry C, 2010年, Vol.114, No.26, p.11595-11601

Usta, Hakan et al., Design, Synthesis, and Characterization of Ladder-Type Molecules and Polymers. Air-Stable, Solution-Processable n-Channel and Ambipolar Semiconductors for Thin-Film Transistors via Experiment and Theory, Journal of the American Chemical Society, 2009年, Vol.131, No.15, p.5586-5608

Usta, Hakan et al., Air-Stable, Solution-Processable n-Channel and Ambipolar Semiconductors for Thin-Film Transistors Based on the Indenofluorenebis(dicyanovinylene) Core,

Journal of the American Chemical Society , 2 0 0 8 年 , Vol.30, No.27 , p.8580-8581
Lincker, Frederic et al. , Fluorenone-based molecules for bulk-heterojunction solar cel
ls: synthesis, characterization, and photovoltaic properties , Advanced Functional Mate
rials , 2 0 0 8 年 , Vol.18, No.21 , p.3444-3453
Grisorio, Roberto et al. , Synthesis and optical behaviour of monodispersed oligo(fluor
enylidene)s , Tetrahedron Letters , 2 0 0 8 年 , Vol.49, No.13 , p.2078-2082
Bouzzine, S. M. et al. , Bridging effect on structural and optoelectronic properties of
oligothiophene , Journal of Molecular Structure: THEOCHEM , 2 0 0 8 年 , Vol.851, No.1-3
, p.254-262

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 G 6 1 / 1 2
C 0 7 D 4 9 5 / 0 4
C 0 7 D 5 1 9 / 0 0
C 0 7 F 5 / 0 2
C 0 7 F 7 / 2 2
C 0 9 K 1 1 / 0 6
H 0 1 L 2 9 / 7 8 6
H 0 1 L 5 1 / 0 5
H 0 1 L 5 1 / 3 0
H 0 1 L 5 1 / 4 6
H 0 1 L 5 1 / 5 0
C 0 7 B 6 1 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)