

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4960576号
(P4960576)

(45) 発行日 平成24年6月27日 (2012. 6. 27)

(24) 登録日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)

(51) Int. Cl.		F I	
CO7D 333/22	(2006. 01)	CO7D 333/22	
HO1L 51/05	(2006. 01)	HO1L 29/28	
HO1L 29/786	(2006. 01)	HO1L 29/78	618B

請求項の数 14 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2003-320228 (P2003-320228)	(73) 特許権者	507239651
(22) 出願日	平成15年9月11日 (2003. 9. 11)		ハー. ツェー. スタルク ゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2004-149514 (P2004-149514A)		ミット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公開日	平成16年5月27日 (2004. 5. 27)		H. C. Starck GmbH
審査請求日	平成18年6月28日 (2006. 6. 28)		ドイツ連邦共和国 ゴスラー イム シュ
(31) 優先権主張番号	10242715.1		レーケ 78-91
(32) 優先日	平成14年9月13日 (2002. 9. 13)		Im Schleeke 78-91,
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		D-38642 Goslar, Ger
(31) 優先権主張番号	10305945.8		many
(32) 優先日	平成15年2月12日 (2003. 2. 12)	(74) 代理人	100061815
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100128679
			弁理士 星 公弘

最終頁に続く

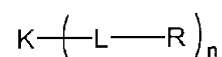
(54) 【発明の名称】 コアシェル構造を有する有機化合物、その製造方法、その使用およびその化合物を含む電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多官能性単位から成るコアと、それぞれ末端結合位でフレキシブルな非共役鎖を有している線状の共役オリゴマー鎖のシェルとを含むコア-シェル構造を含み、その際、コア-シェル構造は、式 (Z)

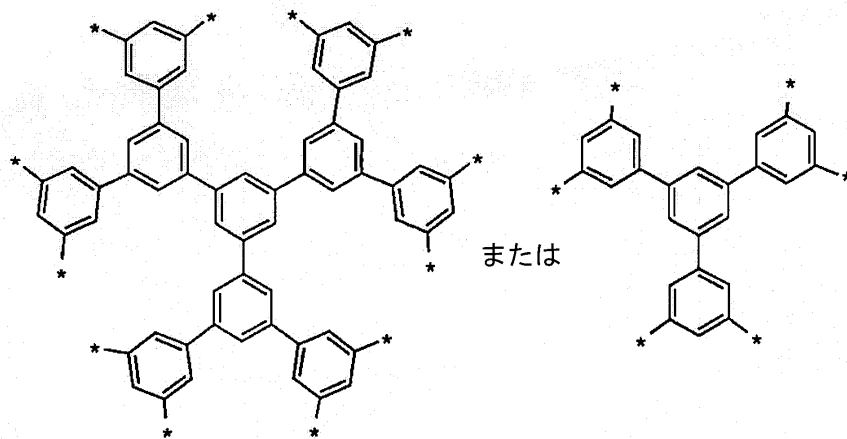
【化 1】



(Z)

[式中、Kは

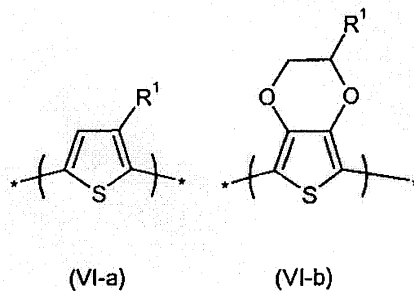
【化 2】



10

であり、線状の共役オリゴマー鎖との結合は、*で示された位置で生じ、
Lは式(VI-a)又は(VI-b)

【化 3】



20

(式中、 R^1 は水素原子である)の2～10個の単位を含有する線状の共役オリゴマー鎖であり、

Rは直鎖または分枝鎖の $C_2 \sim C_{20}$ -アルキル基、モノ不飽和の $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルアルキル基または $C_2 \sim C_{20}$ -ポリエーテル基であり、

30

nは3以上の整数である」の構造であることを特徴とする、化合物。

【請求項 2】

線状の共役オリゴマー鎖が、2～7個の単位の鎖長を有する鎖である、請求項1記載の化合物。

【請求項 3】

線状の共役オリゴマー鎖が、それぞれ末端結合位で、同一かまたは異なる分枝又は非分枝の $C_2 \sim C_{20}$ -アルキル又は $C_2 \sim C_{20}$ -アルコキシ基によりキャップされている、請求項1又は2記載の化合物。

40

【請求項 4】

アルキル基又はアルコキシ基が、非分枝の $C_2 \sim C_{20}$ -アルキル又は $C_2 \sim C_{20}$ -アルコキシ基である、請求項3に記載の化合物。

【請求項 5】

アルキル基がn-ヘキシル、n-デシル又はn-ドデシル基である、請求項3又は4に記載の化合物。

【請求項 6】

半導体である、請求項1から5までのいずれか1項に記載の化合物。

【請求項 7】

ハロゲン基、オルガノ錫基、オルガノ珪素基およびオルガノ硼素基からなる群から選択

50

される官能基が、樹状コア、線状の共役オリゴマー鎖およびフレキシブルな非共役鎖中に挿入され、その後これらはオルガノ金属反応によって互いに結合される、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の化合物を製造する方法。

【請求項 8】

ハロゲンが、塩素、臭素又はヨウ素であり、オルガノ錫基が、トリメチル錫基又はトリエチル錫基であり、オルガノ珪素基が、トリメチルシラン基又はトリエチルシラン基であり、オルガノ硼素基が、ホウ素酸から選択される、請求項 7 記載の化合物を製造する方法。

【請求項 9】

2 個のプロモ基がグリニャード化合物を介してパラジウム触媒を用いて結合する、K u m a d a カップリングを用いて製造する、請求項 7 に記載の化合物を製造する方法。

10

【請求項 10】

硼素含有基が、塩基性条件下で、パラジウム触媒を用いてプロモ基と結合する、S u z u k i カップリングを用いて製造する、請求項 7 に記載の化合物を製造する方法。

【請求項 11】

電子部品中の半導体としての、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の化合物の使用。

【請求項 12】

電界効果トランジスタ、発光部品、有機ルミネセンスダイオード、光電池、レーザー及びセンサー中の半導体としての、請求項 11 に記載の化合物の使用。

20

【請求項 13】

溶液からの塗布される層の形での、請求項 11 又は 12 に記載の化合物の使用。

【請求項 14】

半導体として、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の化合物を含む電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コアシェル構造を有する有機化合物、その製造方法および電子部品中での半導体としてのその使用に関する。

【背景技術】

30

【0002】

モレキュラーエレクトロニクス分野は、ここ 15 年の間に、有機性の導電体化合物および半導体化合物の発見とともに急速に発展してきた。この間に、半導体の性質または電子光学的性質を有する多くの化合物が見出された。一般には、モレキュラーエレクトロニクスが、シリコンを基礎とする通常の半導体構成単位で置き換えられることはないと解釈されている。その代わりに、モレキュラーエレクトロニクス成分は、広範囲の被覆に適し、構造的柔軟性、低温加工性および低コストが要求される新規適用を開拓した。半導体有機化合物は、現在において、たとえば、有機電界効果トランジスタ (O F E T s)、有機ルミネセンスダイオード (O L E D s)、センサーおよび光起電力効果素子 (photovoltaic elements) 等への適用が開発されている。簡単な構造化および O F E T s の有機半導体集積回路への組込みは、価格およびシリコン構成単位のフレキシビリティの欠落の理由から、従来シリコン技術を用いて実現されなかった、スマートカードまたはプライスサインのための安価な解決策を達成することを可能にした。同様に、O F E T s は、広範囲にフレキシブルなマトリックスディスプレイにおける回路素子として使用することができる。有機半導体、半導体集積回路およびその使用に関する概要は、たとえば、E l e c t r o n i c s 2002、第 15 巻、第 38 頁で見出すことができる。

40

【0003】

電界効果トランジスタは、3 電極素子であり、その際、2 個の電極 (“ソース”および“ドレイン”として公知) 間の薄い導電性チャンネルの導電性は、薄い絶縁層によって導電性チャンネルとは分離された第 3 の電極 (“ゲート”として公知) を用いて制御される

50

。電界効果トランジスタの最も重要な特徴点は、荷電担体の移動度であり、この場合、この移動度は、トランジスタのスイッチング速度上でクリティカルな作用を有しており、かつ、スイッチーオンの状態とスイッチーオフの状態との電流比は、“on/off比”として公知である。

【0004】

2つの群の化合物が、従来的に有機電界効果トランジスタ中で使用されている。すべてのこれらの化合物は、長い共役された単位を有しており、かつ、分子量および構造に基づいて、共役ポリマーおよび共役オリゴマーに分類される。

【0005】

一般にオリゴマーは、均一な分子構造および10000ダルトンを下廻る分子量を有する。一般にポリマーは、均一な反復単位から成る鎖から構成されており、かつ分子量分布を有している。しかしながら、オリゴマーとポリマーとの間には連続的な転移が存在する。

10

【0006】

オリゴマーとポリマーとの区別は、これらの化合物の加工において根本的な差異があるといった事実を示すものである。オリゴマーは蒸発可能であり、真空めっき法によって基板上に塗布することができる。ポリマーの用語は、しばしば、もはや蒸発不可能な化合物に関して使用され、したがって、その分子構造を考慮して他の方法によって塗布される。一般に、液体媒体、たとえば有機溶剤中で可溶のポリマーが好ましく、したがって、相当する塗布方法によって塗布することができる。極めて汎用の塗布方法は、たとえば、スピコーティングである。特に優れた方法は、インクジェット法による半導体化合物の塗布である。この方法において、半導体溶液は、極めて微細な液滴の形で、基板上に塗布され、かつ乾燥される。この方法は、塗布中において実施されるべき構造化(structuring)を可能にする。この半導体化合物に塗布するための方法は、たとえば、Nature、第401巻、第685頁に記載されている。

20

【0007】

一般に、ウェットケミカル(wet chemical)法は、より簡単に、安価な有機半導体集積回路を得るための可能性を有するものと考えられている。

【0008】

高品質の有機半導体回路の製造のための重要な前提条件は、化合物の極めて高い純度である。半導体において、現象(phenomena)の配列は重要役割を果たす。化合物の均一な方向付けの妨害および粒界の明確化(pronouncing)は、半導体の性能の著しい低下を招き、したがって、高くない純度の化合物を用いて構成された有機半導体回路は、一般には有用ではない。残りの不純物は、たとえば、電荷を半導体化合物に導入することができ(“ドーピング”)、これによりオン/オフ比を減少させるか、電荷捕捉剤(charge scavenger)として作用し、したがって移動度の著しい減少が生じる。さらに、不純物は、半導体化合物と酸素との反応を開始させ、かつ酸化作用を有する不純物は、半導体化合物を酸化するため、可能な貯蔵、加工および操作の期間が短くなる。

30

【0009】

一般に必要とされる純度は、高分子化学の公知の方法、たとえば、洗浄、再沈殿、抽出によって達成することのできない純度である。他の方法において、分子的に均一であり、しばしば揮発性の化合物としてのオリゴマーは、昇華またはクロマトグラフィーによって極めて簡単に精製することができる。

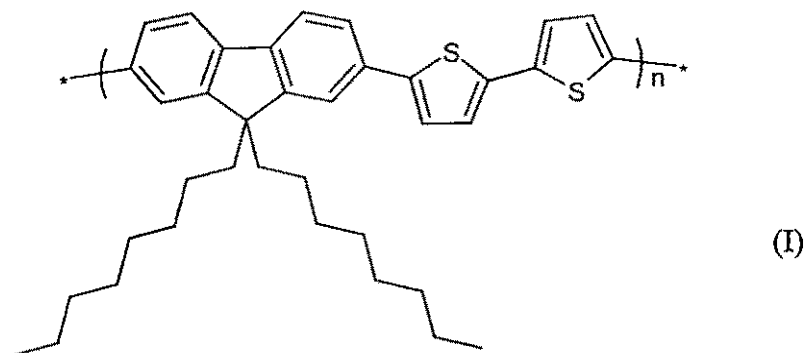
40

【0010】

半導体ポリマーのいくつかの重要な例を以下に示す。
ポリフルオレンおよびフルオレンコポリマー、たとえば、ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-コ-ビチオフェン)(I)

【0011】

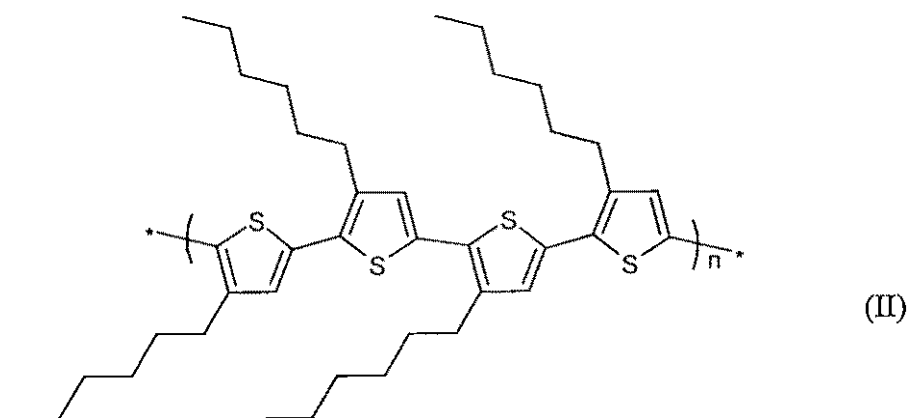
【化 1】



は、 $0.02 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ まで (Science, 2000, volume 290, p.2123) の電荷移動度 (以下に簡潔に移動度とする) を達成することが可能であり、かつ、レジオ規則性 (regular) ポリ (3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル) (I I)

【0012】

【化 2】



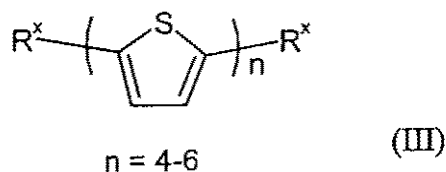
は、さらに $0.1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ までの移動度を達成することが可能である (Science, 1998, volume 280, p. 1741)。ポリフルオレン、ポリフルオレンコポリマーおよびポリ (3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル)、ならびに実際にすべての長鎖ポリマーは、溶液からの塗布後に良好な薄膜を形成し、したがって加工しやすい。しかしながら、分子量分布を有する高分子量ポリマーの場合には、真空昇華によっては精製することができず、困難を伴ってのみクロマトグラフィーで精製することができる。

【0013】

オリゴマー半導体化合物の重要な例は、たとえば、オリゴチオフェン、特に、式 (I I I)

【0014】

【化 3】



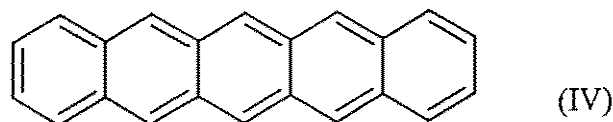
$n = 4-6$

$R^* = \text{H, アルキル, アルコキシ}$

およびペンタセン (I V)

【0015】

【化 4】



によって示された末端アルキル置換基を有するものである。

【0016】

たとえば、 α 、 α' －ジヘキシルクアテルチオフェン、－キンクチオフェンおよびセキシチオフェンの典型的な移動度は、 $0.05 \sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。

10

【0017】

中間相、特に液－結晶相は、半導体有機化合物において重要な役割を示すが、しかしながら、これは従来、当業者においても十分に理解されていなかった。たとえば、最も高い移動度は、これまで、 α 、 α' －ジヘキシルクオターチオフェンの結晶に関して報告されており（Chem.Master., 1998, Volume 10, p. 457）、その際、これらの結晶は、 80°C の温度で、互変性の液－結晶相から結晶化される（Synth. Met., 1999, volume 101, p. 544）。特に、高い移動度は、単結晶を使用した場合に得ることができ、たとえば、 $1.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度が、 α 、 α' －セキシチオフェンの単結晶に関して開示されている（Science, 2000, volume 290, p. 963）。オリゴマーが溶液から塗布される場合には、移動度は通常は著しく低下する。

20

【0018】

一般に、オリゴマー化合物が溶液から加工される場合には、半導体の性質の劣化は、オリゴマー化合物の緩慢な溶解性および薄膜形成の低い傾向を原因とする。したがって、不均一性は、たとえば乾燥中に溶液から形成された沈殿によるものである（Chem. Master., 1998, volume 10, p. 633）。

【0019】

したがって、半導体ポリマーの良好な加工性および薄膜形成特性と、半導体オリゴマーの性質とを組合せる試みがなされている。US-A 6025462では、分枝のコアと共役された側基のシェルとから成る星形構造を有する導電性ポリマーが記載されている。しかしながら、これらのポリマーは多くの利点を有する。側基は、側面の非置換の共役構造によって形成される場合には、生じる化合物は、乏しい可溶性であるかまたは不溶性であり、かつ加工することはできない。共役された単位が側基によって置換される場合には、改善された溶解性が導かれるが、しかしながら、側基は、それを取り出したスペースのために、内部の障害および形態的な分断を招き、結果として、これらの化合物の半導体の性質が欠落する。

30

【0020】

WO 02/26859は、芳香族共役鎖が連結された、共役骨格を有するポリマーが記載されている。ポリマーは、電子の導電を可能にするジアリールアミン側基を有している。しかしながら、ジアリールアミン側基は、これらの化合物を半導体としては不適切なものとする。

40

【0021】

したがって、有機半導体オリゴマーとポリマーの性質を組み合わせた化合物が、さらに供給される。

【特許文献1】US-A 6025462

【特許文献2】WO 02/26859

【非特許文献1】Electronics 2002年、第15巻、第38頁

【非特許文献2】Nature、第401巻、第685頁

【非特許文献3】Science、2000年、第290巻、第2123頁

【非特許文献4】Science、1998年、第280巻、第1741頁

【非特許文献5】Chem. Master.、1998年、第10巻、第457頁

50

【非特許文献6】Synth. Met.、1999年、第101巻、第544頁

【非特許文献7】Science、2000年、第290巻、第963頁

【非特許文献8】Chem. Mater.、1998年、第10巻、第633頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

本発明の目的は、通常の溶剤から加工可能であり、かつ良好な半導体特性を有する有機化合物を提供することである。このような有機半導体化合物は、大きい面積の被覆に特に適している。

【0023】

10

均一な層厚および形態を有する高品質の層を形成し、かつ電子的適用に適した化合物が好ましい。

【0024】

驚くべきことに、有機化合物が、多重官能性単位から成るコアと、線状の共役オリゴマー鎖のシェルとを含有するコア-シェル構造を有し、その際、共役オリゴマー鎖がそれぞれ末端結合位で、フレキシブルな非共役鎖を保持している場合に、好ましい性質を有することが見出された。

【課題を解決するための手段】

【0025】

したがって、本発明は、多官能性単位から成るコアと、線状の共役オリゴマー鎖のシェルとを含有するコア-シェル構造を有し、その際、共役オリゴマー鎖はそれぞれ末端結合位で、フレキシブルな非共役鎖を保持していることを特徴とする化合物を提供する。

20

【0026】

好ましい実施態様において、本発明の化合物はオリゴマーまたはポリマーであってもよい。

【0027】

本発明によれば、コア-シェル構造は分子レベル上であって、すなわち、一つの分子の構造に関するものである。

【0028】

本発明の目的のために、線状の共役オリゴマー鎖の末端結合位は、線状の共役オリゴマー鎖の末端単位中の位置であり、これを介して、この型の他の単位に対してのさらなる結合は生じない。末端の表現は、コアとは最も離れたという意味で使用される。

30

【0029】

本発明の化合物は、好ましくは式 (Z)

【0030】

【化5】



(Z)

40

[式中、Kはn-官能性コアであり、
Lは線状の共役オリゴマー鎖であり、
Rは直鎖または分枝鎖のC₂~C₂₀-アルキル基、モノ不飽和またはポリ不飽和のC₂~C₂₀-アルケニル基、C₂~C₂₀-アルコキシ基、C₂~C₂₀-アルアルキル基またはC₂~C₂₀-オリゴエーテル基またはC₂~C₂₀-ポリエーテル基であり、
nは3以上、好ましくは6以上の整数である]のコア-シェル構造を有する。

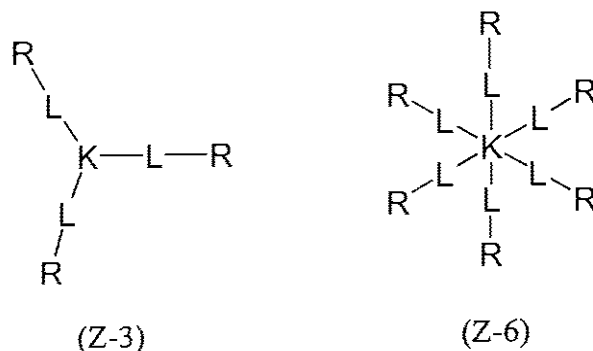
【0031】

シェルは、Rを保持する線状共役鎖L n個によって形成される。

【0032】

50

たとえば、 n が3または6である場合には、これらは式(Z-3)または(Z-6)
 【0033】
 【化6】



10

[式中、K、LおよびRは前記に示したものである]の構造である。

【0034】

このような化合物の構造において、多官能基単位から成るコア、すなわち分枝のコア、線状の共役オリゴマー鎖およびフレキシブルな非共役鎖は互いに連結している。

【0035】

多官能性単位からなるコアは、樹状構造であるかまたは高分枝(hyperbranched)構造を有していてもよい。

20

【0036】

高分枝構造およびその製造は当業者に公知である。高分枝ポリマーまたはオリゴマーは、使用されたモノマーの構造によって決定される特別な構造を有している。モノマーとして、 AB_n モノマー、すなわち2個の異なる官能基AおよびBを有するモノマーを使用する。これらにおいて、一つの官能基(A)は、1分子当たり1個のみ存在し、それと同時に他の官能基(B)は、複数個(n 個)存在する。2個の官能基AおよびBは、互いに反応し、化学的結合を形成し、すなわち重合する。モノマー構造によって、重合は、木のような構造を有する分枝ポリマーを形成し、この場合、これは、高分枝ポリマーとして公知である。高分枝ポリマーは、規則正しい分枝位置を有しておらず、環もなく、かつ鎖の末端で実際にはB官能基のみを有している。高分枝ポリマー、その構造、分枝の問題点および名称については、たとえば、hyperbranched polymers based on silicones in L. J. Mathias, T. W. Carothers, Adv. Dendritic Macromol. (1995), 2, 101-121およびその中で引用された研究に記載されている。

30

【0037】

本発明の目的のための好ましい高分枝構造は、高分枝ポリマーである。

【0038】

しかしながら、多官能性単位からなるコアは、特に好ましくは樹状構造を有しており、それというのも、規則正しくすることで特に良好に適応するためである。

【0039】

40

本発明の目的に関して、樹状構造は、それぞれの従来的に結合されたモノマーに対して、それぞれの場合において2個またはそれ以上のモノマーを連結することによって段階的に形成された、合成マクロ分子構造であり、したがって、基中のモノマーの数は、それぞれの段階で指数関数的に成長し、かつ最終的に、球状の樹状構造が得られる。これは、分枝位置を有し、かつ中心から末端へ規則正しい形で延びた基を有する、3次元のマクロ分枝構造を生じる。このような構造は、通常は、当業者に公知の方法で層状に積み重なって形成される。層の数は通常は世代(generation)と呼称される。それぞれの層中の分枝の数および末端基の数の双方は、それぞれの世代で増加する。樹状構造、その製造方法および名称は、当業者に公知であり、たとえば、G. R. Newkomeら、Dendrimers and Dendrons, Wiley-VCH, Weinheim, 2001

50

に記載されている。

【0040】

樹状構造から成るコアにおいて有用な構造（以下、簡潔に樹状コアとする）は、原則としてUS-A 6025462中で記載されている。これらは、たとえば、高分枝構造であり、たとえばUS-A 5183862、US-A 5225522およびUS-A 5270402中ではポリフェニレン、ポリエーテルケトン、ポリエステルが記載されており、US-A 5264543ではアミド、US-A 5346984中ではポリアミド、US 6384172中ではポリカルボシランまたはポリカルボシロキサン、あるいはUS-A 5070183またはUS-A 5145930ではポリアリーレンが記載されているか、あるいは樹状構造であり、US-A 4435548およびUS-A 4507466ではポリアリーレン、ポリアリーレンエーテルまたはポリアミドアミン、さらにUS-A 4631337ではポリエチレンイミンが記載されている。

10

【0041】

しかしながら、他の構造単位は、さらに樹状コアを形成するために使用することができる。樹状コアの役割は、主に、多くの異なる官能基が可能になることであり、これにより、線状の共役オリゴマー鎖と連結するマトリックスを形成し、コアシェル構造を製造する。線状の共役オリゴマー鎖は、マトリックスに連結させることによって予め配列させ、したがってその効率が増加する。

【0042】

樹状コアは、結合位置によって一連の官能性を有し、この場合、これは、線状の共役オリゴマー鎖の連結のために適している。本発明によれば、樹状コアおよび高分枝構造からなるコアの双方は、少なくとも3個、好ましくは少なくとも6個の異なる官能基を有している。

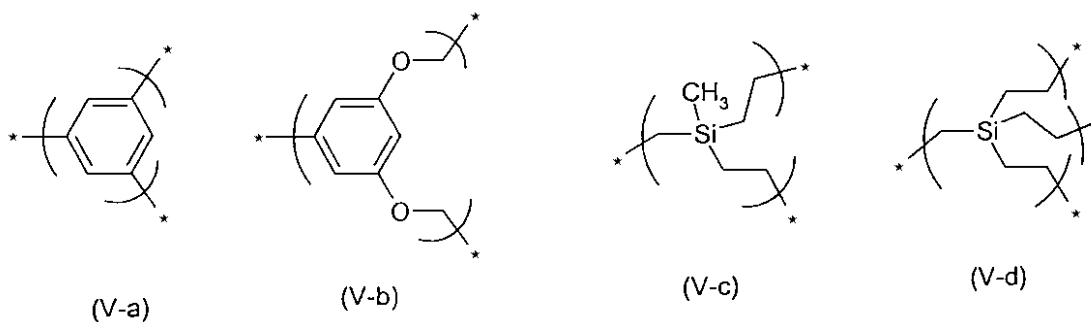
20

【0043】

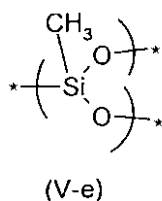
樹状コア中の好ましい構造は、1, 3, 5-フェニレン単位（式 V-a）および式（V-b）～（V-e）の単位であり、その際、式（V-a）～（V-e）の複数個の同一かまたは異なる単位が互いに結合している。

【0044】

【化7】



30



40

【0045】

式（V-a）～（V-e）および以下で使用される他の式で、*で示された位置は結合位である。単位（V-a）～（V-e）は、この位置で互いに架橋するかまたは線状の

50

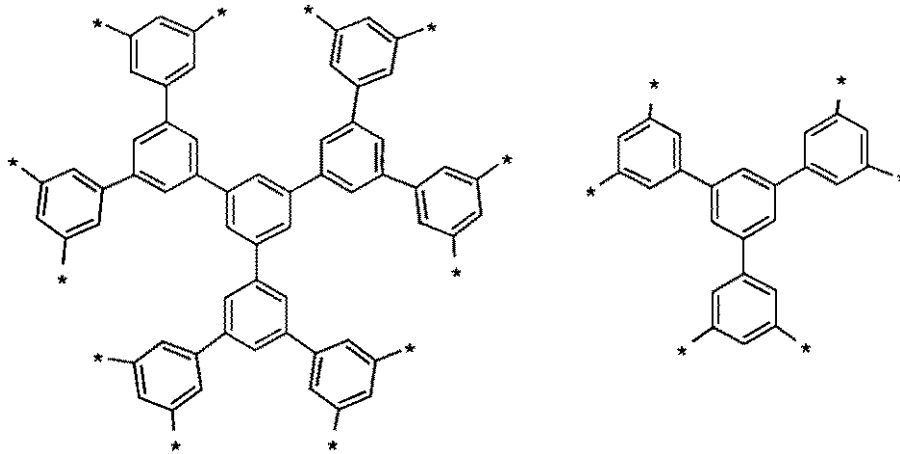
共役オリゴマー鎖と結合している。

【0046】

式(V-a)の単位からなる樹状コアの例は以下の通りである：

【0047】

【化8】



10

【0048】

線状の共役オリゴマー鎖との結合は、*で示された位置で生じる。

20

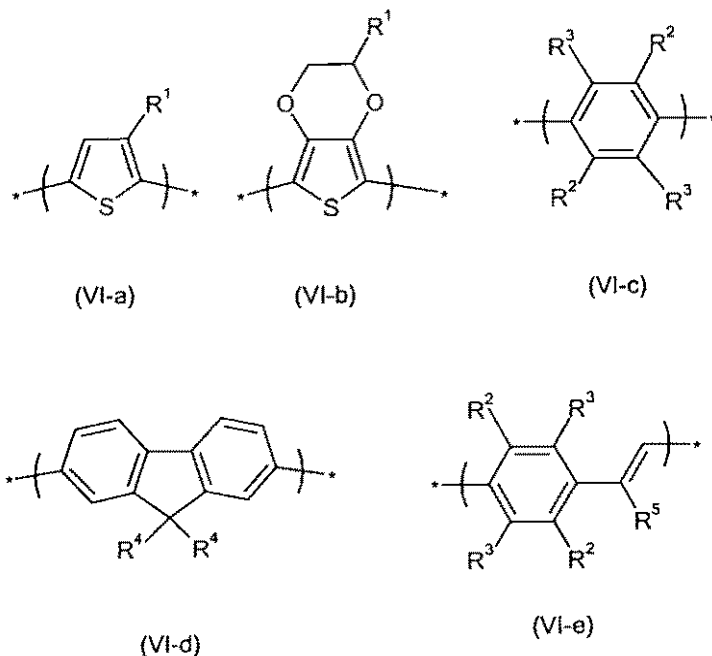
【0049】

本発明の化合物のシェルは、線状の共役オリゴマー鎖によって形成され、この場合、これらはコアと連結している。適した線状の共役オリゴマー鎖は、原則として導電体オリゴマーまたはポリマー、または半導体オリゴマーまたはポリマーとして公知の構造を有している。たとえば、これらは置換されたかまたは非置換のポリアニリン、ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリフェニレン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリイソナフテン、ポリフェニレンビニレン、ポリフルオレンであり、この場合、これらはホモポリマーまたはホモオリゴマーとしてか、あるいはコポリマーまたはコオリゴマーとして使用することができる。好ましくは線状の共役オリゴマー鎖として使用されるこのような構造の例は、式(VI-a)～(VI-e)

30

【0050】

【化 9】



10

〔式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は同一または異なって、それぞれ水素または直鎖または分枝鎖の $C_{1} \sim C_{20}$ -アルキル基または $C_{1} \sim C_{20}$ -アルコキシ基であり、かつ好ましくは同一でそれぞれ水素であり、

20

R^4 は同一かまたは異なって、それぞれ水素であるか、あるいは直鎖または分枝鎖の $C_{1} \sim C_{20}$ -アルキル基または $C_{1} \sim C_{20}$ -アルコキシ基であってもよく、好ましくは水素または $C_{6} \sim C_{12}$ -アルキル基であり、かつ、

R^5 は水素またはメチル基またはエチル基であり、好ましくは水素である〕の 2 ～ 10 個、特に好ましくは 2 ～ 7 個の単位から成る鎖である。

【0051】

式 (VI-a) ～ (VI-e) 中の * で示された位置は結合位置であり、これによって、単位 (VI-a) ～ (VI-e) は互いに結合して、線状の共役オリゴマー鎖を形成するか、あるいは鎖の末端でコアと連結するか、あるいはフレキシブルな非共役鎖を有している。

30

【0052】

置換または非置換の 2, 5-チオフェン (VI-a) または (VI-b) であるか、あるいは置換または非置換の 1, 4-フェニレン (VI-c) の単位を有する線状の共役オリゴマー鎖は、特に好ましくは存在する。前記の数、2, 5-または 1, 4-は、単位の結合が生じる位置を示す。

【0053】

特に好ましくは、非置換の 2, 5-チオフェン (VI-a) または 2, 5-(3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (VI-b) の単位を有する線状の共役オリゴマー鎖である。

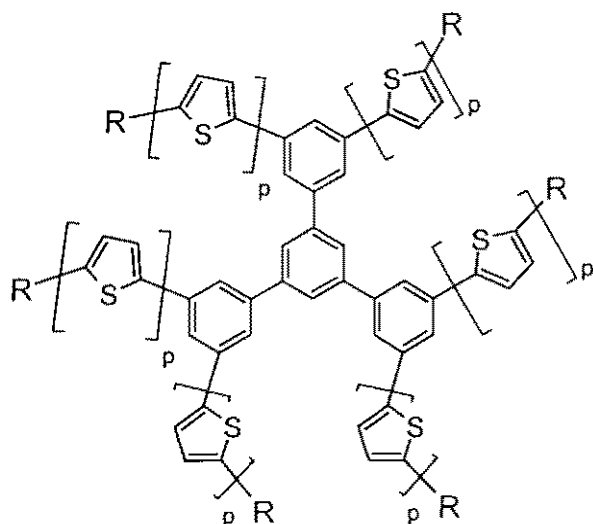
40

【0054】

挙げられてもよい例は、式 (Z-6-1)

【0055】

【化 10】



(Z-6-1)

10

〔式中、Rは式（Z）に関して定義されたものであり、
pは2～10、好ましくは2～7の整数である。〕の化合物である。

【0056】

式（Z）中でRによって示された、線状の共役オリゴマー鎖は、それぞれフレキシブルな非共役鎖を末端結合位でそれぞれ有している。フレキシブルな鎖は、高い分子（分子内）の移動度を有するものであり、結果として溶剤分子と急速に干渉し、完全な可溶性が得られる。本発明の目的に関して、この“フレキシブル”とは、分子（分子内）の移動可能性を意味する。線状の共役オリゴマー鎖を末端結合位で有している、フレキシブルな非共役鎖は、同様に、2～20個の炭素原子、好ましくは6～20個の炭素原子を有する、直鎖または分枝の脂肪族、不飽和または脂環式鎖であり、かつ酸素によって中断されていてもよい。好ましくは、脂肪族基およびオキシ脂肪族基であり、すなわち、酸素によって中断されていてもよいアルコキシ基または直鎖または分枝鎖の脂肪族基であり、たとえば、オリゴエーテル基またはポリエーテル基である。特に好ましくは、非分枝鎖のC₂～C₂₀-アルキル基またはC₂～C₂₀-アルコキシ基である。適した鎖の例は、アルキル基、たとえばn-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基およびn-ドデシル基であり、かつアルコキシ基、たとえばn-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基およびn-ドデシルオキシ基である。

20

30

【0057】

本発明の好ましい実施態様は、樹状コア中の1, 3, 5-フェニレン単位を有する構造を有する化合物であり、その際、非置換のオリゴチオフエン鎖およびオリゴ（3, 4-エチレンジオキシチオフエン）鎖は、2～4個のチオフエン単位または3, 4-エチレンジオキシチオフエン単位を、線状の共役オリゴマー鎖として、かつ、C₆～C₁₂-アルキル基をフレキシブルな非共役鎖として有している。

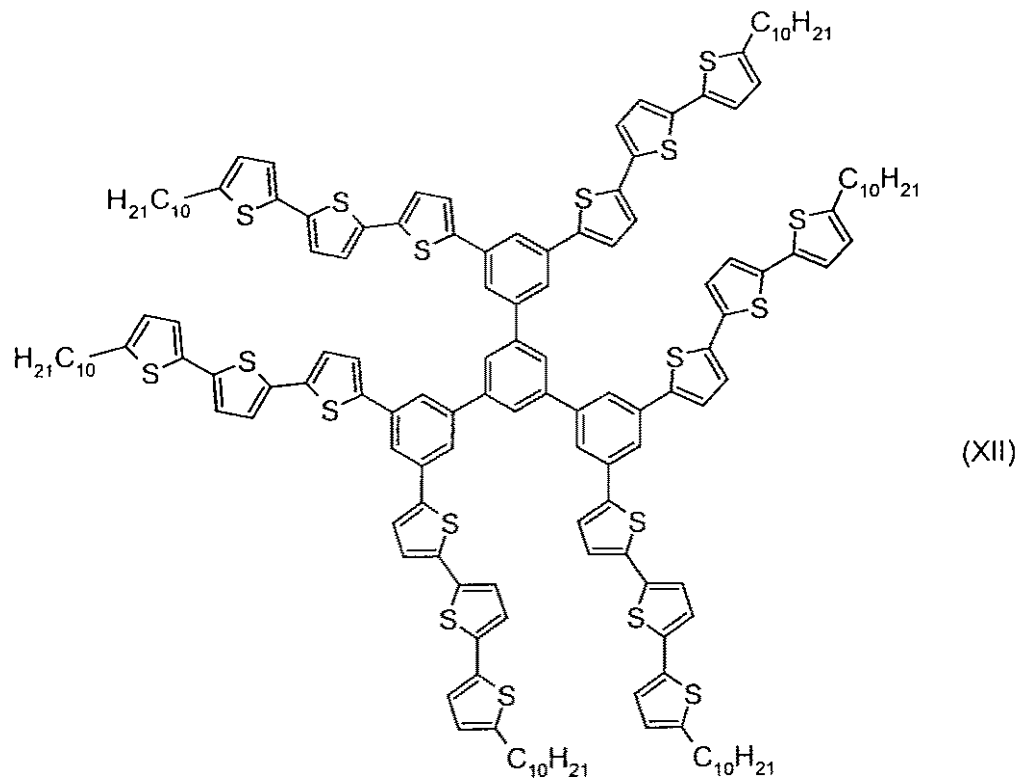
40

【0058】

式（XII）および（XIII）の2個の化合物として、たとえば以下のものを挙げる
ことができる：

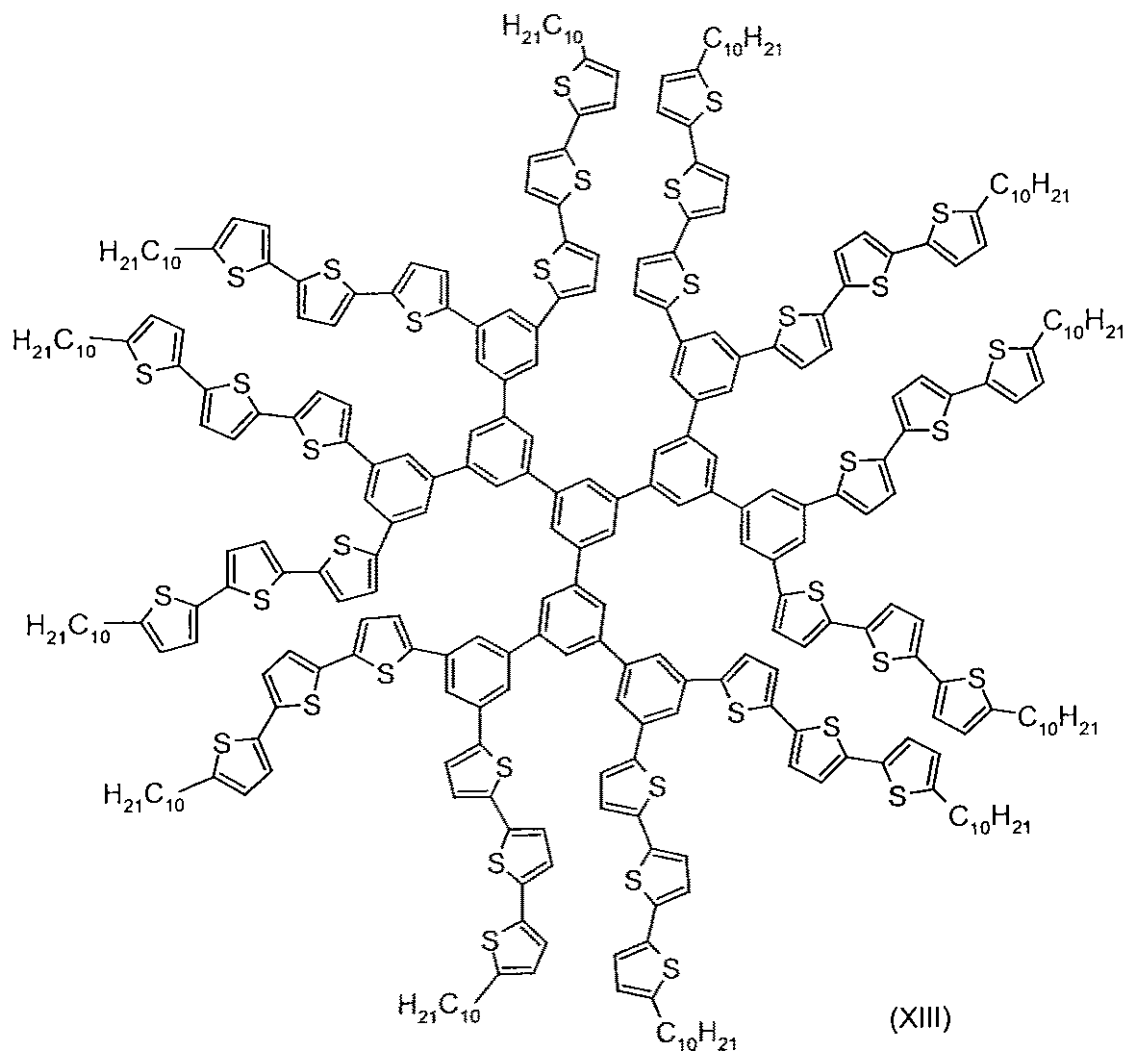
【0059】

【化 1 1】



【 0 0 6 0】

【化 1 2】



【0061】

本発明の化合物は導電体または半導体である。本発明による好ましい化合物は、半導体化合物である。特に好ましくは、少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を有する化合物である。

【0062】

本発明の有機化合物は、通常の溶剤、たとえばクロロホルム、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、ジクロロメタンまたはテトラヒドロフラン中で急速に可溶性であり、したがって、溶液からの加工において特に適している。非置換のチオフェンまたは3,4-エチレンジオキシチオフェン単位を線状の共役オリゴマー鎖中に有する本発明による化合物は、内部の配列または形態が、大きい側鎖によって中断されることなく、極めて良好な可溶性を示すことは、特に驚くべきことであった。したがって、本発明の有機化合物は、良好な半導体特性を有しており、さらに、良好な薄膜形成特性を有している。したがって、これらは、大きい面積の被覆に特に適している。さらに、本発明の有機半導体化合物は、良好な熱安定性および良好な老化挙動を有している。

【0063】

本発明の化合物は、原則として、2個の異なる経路によって製造することができ、この場合、これらは、ディバージェントな製造方法 (divergent methods) およびコンバージェントな製造方法 (convergent methods) と呼称される。

【0064】

製造のコンバージェントな方法において、非共役のフレキシブルな鎖を一端で有している線状の共役オリゴマー鎖を、第1工程で製造する。樹状コアの場合には、これは、モノ

樹状構造 (monodendron) として公知の構成単位、すなわち、樹状構造の一部分を含む構成単位と連結させ、かつ、樹状構造を形成するために連結することができる。製造の最終段階において、複数のモノ樹状構造を組み合わせて、最終的な構造を形成する。

【0065】

ディバージェントな方法において、樹状コアまたは高分枝構造を有するコアを、第1工程で製造する。非共役のフレキシブルな鎖をそれぞれ有する線状の共役オリゴマー鎖は、後続の工程で、このコアと連結されてもよい。

【0066】

本発明の化合物の性質において、製造方法は、原則として重要ではない。記載された製造方法の範囲内で、多くの変更が可能である。したがって、たとえば、製造の独立した工程の順序を変更することは可能であり、たとえば、製造の最終工程において、線状の共役オリゴマー鎖に、非共役のフレキシブルな鎖を結合することも可能である。

【0067】

しかしながら、製造すべき構造に依存して、たとえば、製造の早期において、非共役のフレキシブルな鎖を、線状の共役オリゴマー鎖と連結させることは有用であってもよく、それというのも、フレキシブルな鎖は、構成単位の可溶性を増加させ、それによって、本発明の化合物の製造が促進されるためである。

【0068】

当業者に公知の原理である一連の化学反応は、多官能性単位から成るコアを構成し、これを線状の共役オリゴマー鎖に連結し、かつこれに非共役のフレキシブルな鎖を連結するために使用することができる。化学反応は、好ましくはオルガノ金属反応で実施される。これらは、緩慢な反応条件下で、高い選択性で一般的に製造され、かつ高い反応収量が得られるために有利である。

【0069】

したがって、本発明は、本発明の化合物を製造するための方法を提供し、この場合、この方法は、オルガノ金属反応による製造を特徴とする。

【0070】

オルガノ金属反応のために、樹状コアまたは高分枝コア、線状の共役オリゴマー鎖およびフレキシブルな非共役鎖中に、適切な官能基を挿入し、その後これらを互いに結合させることは必要不可欠である。

【0071】

このような官能基は、たとえば、ハロゲン、たとえば塩素、臭素およびヨウ素であり、好ましくは臭素であり、オルガノ錫基、たとえばトリメチル錫基またはトリエチル錫基であり、オルガノ珪素基、たとえばトリメチルシラン基またはトリエチルシラン基またはオルガノ硼素基、たとえばホウ素酸である。

【0072】

本発明の化合物の独立した成分をカップリングするための、特に好ましいオルガノ金属反応は、2個のプロモ基が、グリニャード化合物を介して、パラジウム触媒、たとえば1, 1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンジクロロパラジウム(II)を用いて結合する、Kumadaカップリング、および硼素含有基が、塩基性条件下で、パラジウム触媒を用いてプロモ基と結合する、Suzukiカップリングである。これらのカップリング反応を実施するための方法は当業者に公知である。

【0073】

製造の別個の工程間の中間体、さらに最終化合物は、好ましくは精製される。これは、蒸留、昇華、再晶出、抽出、再沈殿、洗浄またはクロマトグラフィーの公知の方法によって実施することができる。中間体および最終化合物は、好ましくは、蒸留、昇華およびクロマトグラフィーによって精製され、それというのも、これらの方法は、最も高い純度を得ることが可能であるためである。

【0074】

公知の半導体ポリマーとの比較において、本発明による化合物は、簡単かつ通常の精製

10

20

30

40

50

方法によって高い純度で製造することができるといった利点を有し、したがって、反応体技術での使用に適している。

【0075】

本発明による化合物は中間相 (mesomorphic phase)、すなわち、固相と液相との間の物理的な相を形成する。さらにこれらは、液－結晶相に関し、かつ本発明の化合物を予め配列させるのに役立つ。本発明の化合物は、好ましくは、50～300℃、特に好ましくは80～180℃の範囲で、液－結晶相を形成する。

【0076】

本発明の化合物は、少なくとも0.1%、好ましくは少なくとも1%、特に好ましくは少なくとも5%の範囲で、通常の溶剤、たとえば、クロロホルム、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、ジクロロメタンまたはテトラヒドロフラン中で可溶である。

10

【0077】

本発明の化合物は、溶液からの、均一な層厚および形態を有する高品質の相を形成し、したがって、電子的適用に適している。

【0078】

最終的に、また本発明は、電子部品、たとえば電界効果トランジスタ、発光部品、たとえば有機ルミネセンスダイオードまたは光電池、レーザーおよびセンサー中の半導体としての本発明による化合物の使用を提供する。

【0079】

これらの目的のために、本発明の化合物は、好ましくは層の形で使用される。

20

【0080】

半導体として効果的に機能させるために、本発明による化合物は、少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の十分な移動度を有する。使用のために、本発明の化合物は、電氣的または電子的構造を提供する、適した基板、たとえばシリコンウエハ、ポリマーフィルムまたはガラスシートに塗布される。塗布は、原則としてすべての塗布方法を用いて実施することができる。本発明の化合物は、好ましくは、液相、すなわち溶液から塗布され、かつ溶剤をその後に蒸発させる。溶液からの適用は、公知方法によって、たとえば噴霧、浸漬、焼き付けおよびナイフ塗布によって実施することができる。特に好ましくは、スピンコーティングおよびインクジェットプリンティングによる塗布である。

【0081】

30

本発明の化合物層は、塗布後に、たとえば、液－結晶相を介しての転移を含むたとえば熱処理によって、あるいはたとえばレーザーアブレーション (laser ablation) による構造化によって、さらに修飾されてもよい。

【0082】

また、本発明は、半導体として本発明の化合物を含有する電子部品を提供する。

【実施例】

【0083】

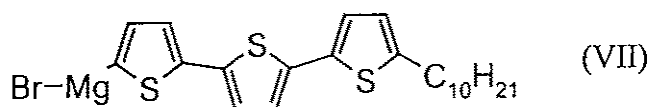
5－デシル－2, 2' : 5', 2''－テルチオフェン (Synthesis, 1993, p. 1099; Chem. Master., 1993, volume 5, p. 430) および (3, 5－ジブロモフェニル) トリメチルシラン (J. Organomet. Chem., 1983, volume 215, p.149) を公知の引用された方法によって製造した。

40

例1：(線状の共役オリゴマー鎖および末端鎖を有する中間体)

【0084】

【化13】



(5''－デシル－2, 2' : 5', 2''－テルチエン－5－イル) マグネシウムプロ

50

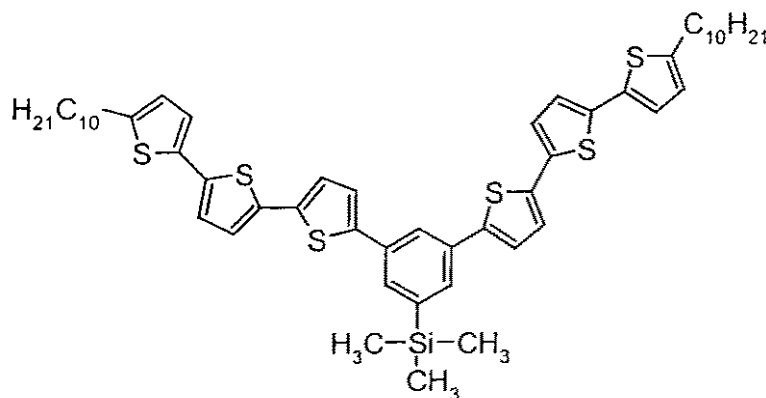
ミド (V I I) : ブチルーリチウム (ヘキサン中の 1. 6 M n - B u L i、8. 8 m l、14. 0 m m o l) をシリンジを介して、無水 T H F (100 m l) 中の 5 - デシル - 2, 2' : 5', 2' ' - ターチオフェンの溶液 (6. 60 g、14. 4 m m o l) に、2℃で、N₂ 下で撹拌しながら滴加した。添加が完了した後に、溶液を室温 (23℃) に加熱し、さらに 1 時間に亘って撹拌した。引き続いて 2℃に冷却し、M g B r₂ · E t₂ O (3. 67 g、14. 2 m m o l) をすべて一回で添加した。反応混合物を再度室温に加熱し、さらに 1 時間に亘って撹拌した。(5' ' - デシル - 2, 2' : 5', 2' ' - テルチエン - 5 - イル) マグネシウムブロミドは単離されなかったが、しかしながらそのかわりに、得られた溶液をさらなる反応のために直接的に使用した。

例 2

(シラン - 官能性モノ樹状構造中間体の製造)

【0085】

【化14】



(VIII)

[3, 5 - ビス (5' ' - デシル - 2, 2' : 5', 2' ' - テルチエン - 5 - イル) フェニル] (トリメチル) シラン (V I I I) の製造 : 無水 T H F 中の新鮮に製造した (5' ' - デシル - 2, 2' : 5', 2' ' - テルチエン - 5 - イル) マグネシウムブロミド (V I I) (14. 0 m m o l) (例 1) を、室温で、50 m l の無水 T H F 中の (3, 5 - ジブプロモフェニル) トリメチルシラン (1. 54 g、5 m m o l) および P d (d p p f) C l₂ (70 m g、0. 1 m m o l) (d p p f = ジフェニルホスフィノ) の溶液に滴加した。添加が完了した後に、溶液をさらに 2 時間に亘って撹拌した。反応の完了については、T L C によってモニタリングした。その後に反応混合物を、冷却された無水ジエチルエーテル 300 m l 中に装入し、かつ 1 M H C l 20 m l を含む氷水 200 m l を添加した。黄色の沈殿物を含むエーテル相 (好ましい生成物) を分離除去し、かつ 3 回に亘って 1 回量 100 m l の氷水で洗浄した。エーテル相を、G 3 ガラスフィルターを介して濾過し、単離した生成物を、冷却された 1 回量 50 m l の無水ジエチルエーテルで 3 回に亘って洗浄し、減圧下で乾燥させた。暗い黄色の結晶の形で、粗生成物 3. 36 g が得られた。高められた温度 (40℃) で、カラムクロマトグラフィーによる精製 (溶離剤 : ヘキサン / クロロホルム 4 : 1) の後に、ヘキサンから再晶出し、明るい黄色の結晶 2. 64 g が得られた。収率 57%。融点 : 120℃

【0086】

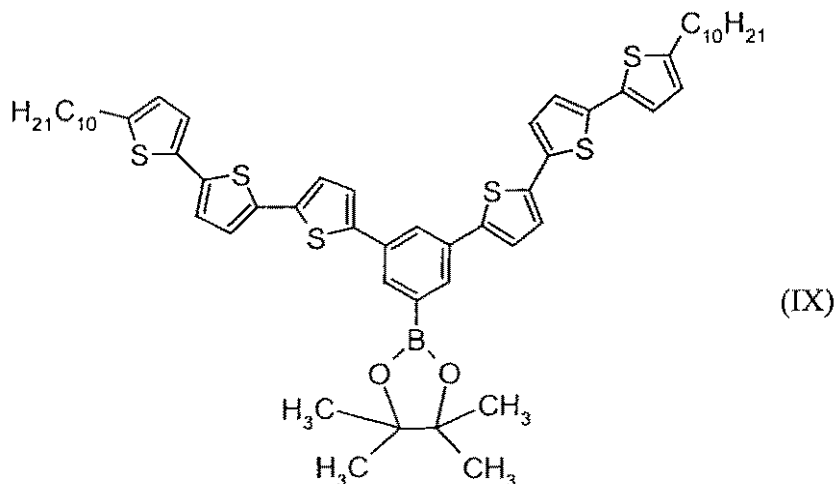
【化15】

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): 0.353 (s, 9H), 0.884 (t, 6H, J=6.9), 1.20-1.45 (重なりピーク, 28 H), 1.688 (m, 4H, J=7.3, M=5), 2.798 (t, 4H, J=7.6), 6.692 (d, 2H, J=3.9), 6.996 (d, 2H, J=3.9), 7.021 (d, 2H, J=3.9), 7.109 (d, 2H, 3.9), 7.156 (d, 2H, 3.4), 7.287 (d, 2H, 3.9), 7.623 (d, 2H, J=2.0), 7.763 (t, 1H, J=1.7).

例 3：（硼素一官能性モノ樹状構造中間体の製造）

【0087】

【化16】



2-〔3,5-ビス(5''-デシル-2,2':5',2''-テルチエン-5-イル)フェニル〕-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン(IX)の製造：還流凝縮器、隔壁および保護ガス装入口を備えた三首丸底フラスコ100mlを、N₂ガスで装填した。化合物(VIII)(2.31g, 2.5mmol)および無水テトラアルコールメタン(40ml)を添加した。テトラクロロメタン中の1M BBr₃溶液5mlをその後に、使い捨てのポリプロピレンシリンジによって、隔壁を介して1回分で添加し、かつ反応混合物を40時間に亘って還流した。その後に、反応混合物を室温に冷却し、250mlの1M NaOH溶液を含有する500mlのコニカルフラスコ中に、シリンジを用いて装入した。その後に、水200mlを添加し、混合物を激しく攪拌し、かつ水相をデカントした。残留したウェットな塩を、ジエチルエーテル(200ml)、THF(100ml)および2M HCl(300ml)の混合物中に懸濁し、かつ混合物を2相が形成されるまで、3時間に亘って混合物を激しく攪拌した。エーテル相を分離除去し、水相をジエチルエーテルで洗浄した。組合わされたエーテル相を1回量100mlの水で3回に亘って洗浄し、Na₂SO₄上で乾燥させた。溶剤をロータリーエバポレーター上で除去した。これによって、褐色の固体の形で、ウェットな硼素酸誘導体4gが得られ、これにピナコール(330mg, 2.75mmol)および無水トルエン(100ml)を添加した。混合物を一晩に亘って、Dean-Stark装置(分水器)を用いて還流させた。冷却した後にロータリーエバポレーター上でトルエンを除去し、粗生成物3gが、褐色の固体の形で得られた。カラムクロマトグラフィー(溶離剤：トルエン)を用いての精製の後に、暗い黄色の固体として精製された生成物1.49gが得られた。収率61%。

【0088】

【化17】

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): 0.884(t, 6H, J=6.9), 1.20-1.45

(重なりピーク, 28 H), 1.388(s, 12H), 1.688(m, 4H, M=5, J=7.5), 2.798

(t, 4H, J=7.6), 6.692(d, 2H, J=3.4), 6.995(d, 2H, J=3.4), 7.071(d, 2H, J=3.9),

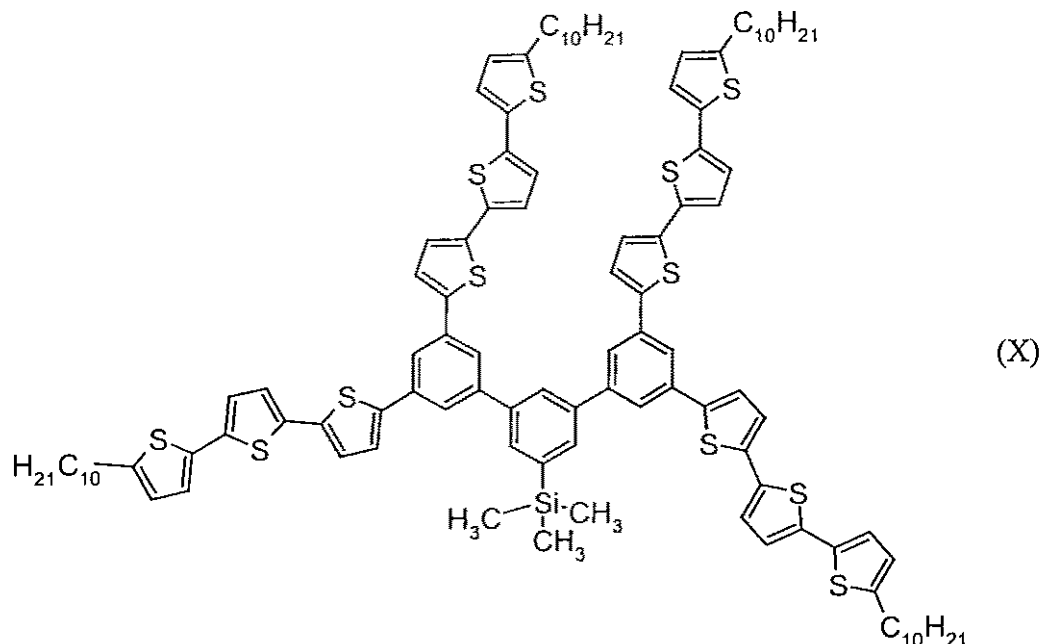
7.104(d, 2H, 3.9), 7.148(d, 2H, 3.9), 7.334(d, 2H, 3.4), 7.868(t, 1H, J=1.7),

7.935(d, 2H, J=2.0).

例 4：（シラン一官能性モノ樹状構造中間体の製造）

【0089】

【化 1 8】



10

トリエチル〔3, 3' - 5, 5' - テトラキス (5' - デシル - 2, 2' : 5', 2' - テルチエン - 5 - イル) 1, 1' : 3', 1' - テルフェニル - 5' - イル〕シラン (X) の製造：マグネットスターラー、還流凝縮器、保護ガス挿入口および隔壁を備えた 100 ml の三首フラスコを、 N_2 ガス下で、(3, 5 - ジブロモフェニル) トリメチルシラン (215 mg、0.7 mmol)、および $Pd(PPh_3)_4$ (170 mg、 1.5×10^{-4} モル) で装填し、その後に、グローブボックス中に添加した。ガラス装置を取り付け、かつグローブボックスから取り出した。トルエン 30 ml および Na_2CO_3 (2 M 水溶液、10 ml) 中の化合物 (IX) の溶液 (1.47 g、1.5 mmol) をその後に製造し、かつこれを N_2 を通過させることによって脱酸素化した。溶液を反応容器中に装入し、かつ反応混合物を N_2 ガス下で、36 時間に亘って還流した。引き続き、反応混合物を室温に冷却し、かつ水 100 ml および CH_2Cl_2 300 ml を有するフラスコ中に装入した。有機相を分離除去し、かつ水相を CH_2Cl_2 100 ml で洗浄した。組合わせた CH_2Cl_2 相を水で洗浄し、 $MgSO_4$ 上で乾燥させ、かつ蒸発させた。生成物をヘキサン／クロロホルム 4 : 1 混合物から反復して晶出させることによって精製し、褐色の固体の形で、純粋な生成物 763 mg が得られた。収率：59%、融点：158℃、GPC (ポリスチレン 標準)：

20

30

【0090】

【化 1 9】

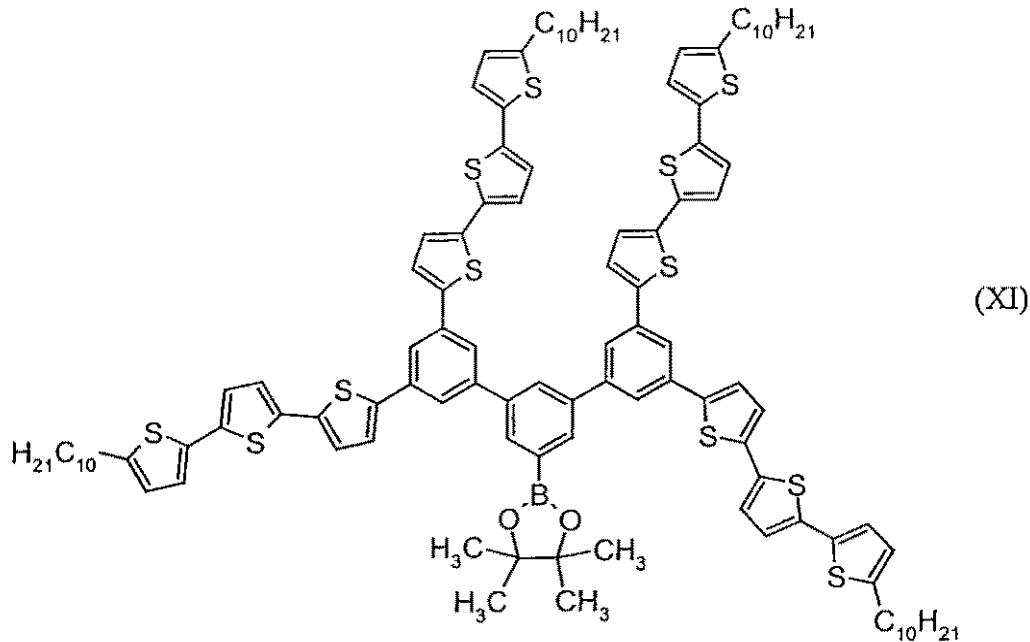
MP = 1540. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS/ppm): 0.421 (s, 9H), 0.882 (t, 12H, $J=7.1$), 1.20-1.45 (重なりピーク, 56 H), 1.684 (m, 8H, $M=5$, $J=7.6$), 2.792 (t, 8H, $J=7.6$), 6.684 (d, 4H, $J=3.9$), 6.992 (d, 4H, $J=3.4$), 7.012 (d, 4H, $J=3.9$), 7.117 (d, 4H, $J=3.9$), 7.179 (d, 4H, $J=3.4$), 7.369 (d, 4H, $J=3.4$), 7.753 (d, 4H, $J=1.5$), 7.802 (d, 2H, $J=1.5$), 7.816 (t, 2H, $J=1.5$), 7.865 (t, 1H, $J=1.7$).

40

例 5：(硼素一官能性モノ樹状構造中間体の製造)

【0091】

【化 2 0】



10

4, 4, 5, 5-テトラメチル-2-[3, 3'-5, 5'-テトラキス(5'-デシル-2, 2':5', 2''-テルチエン-5-イル)-1, 1':3', 1''-テルフェニル-5'-イル]-1, 3, 2-ジオキサボロラン (XI) の製造：化合物を、化合物 (X) (610mg、0.33mmol)、テトラクロロメタン中の 1M BBr_3 溶液 2ml およびピナコール (44mg、0.37mmol) から、例 3 に記載された方法と比較可能な方法を用いて製造した。例 3 と同様の洗浄工程および減圧下での乾燥によって、褐色固体の形での粗生成物 650mg が得られた。カラムクロマトグラフィー（溶離剤：トルエン）による精製の後に、精製生成物 310mg が、黄色がかった褐色の結晶として得られた。収率：49%。

20

【0092】

【化 2 1】

30

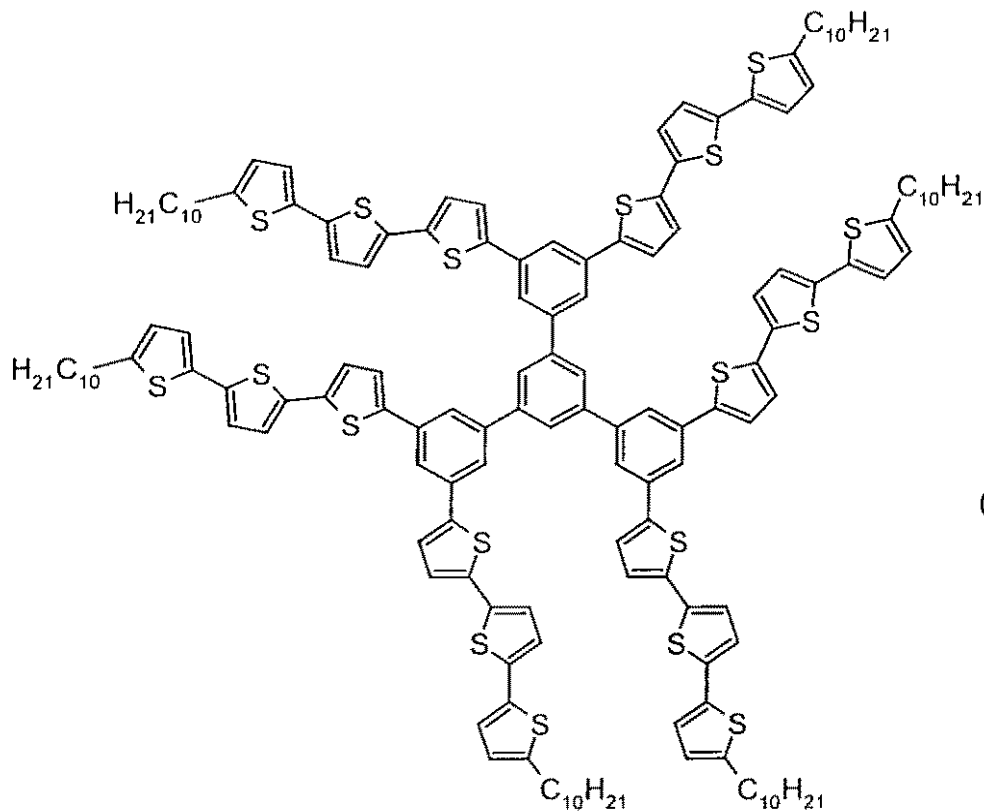
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): 0.882 (t, 12H, $J=7.1$), 1.20-1.45 (重なりピーク, 56H), 1.683 (m, 8H, $M=5$, $J=7.6$), 2.790 (t, 8H, $J=7.6$), 6.682 (d, 4H, $J=3.4$), 6.987 (d, 4H, $J=3.4$), 7.001 (d, 4H, $J=3.9$), 7.112 (d, 4H, 3.9), 7.175 (d, 4H, 3.9), 7.374 (d, 4H, 3.9), 7.785 (d, 4H, $J=2.0$), 7.799 (t, 2H, $J=1.7$), 7.988 (t, 1H, $J=1.7$), 8.123 (d, 2H, $J=1.5$).

例 6 (本発明による化合物の製造例)

【0093】

40

【化 2 2】



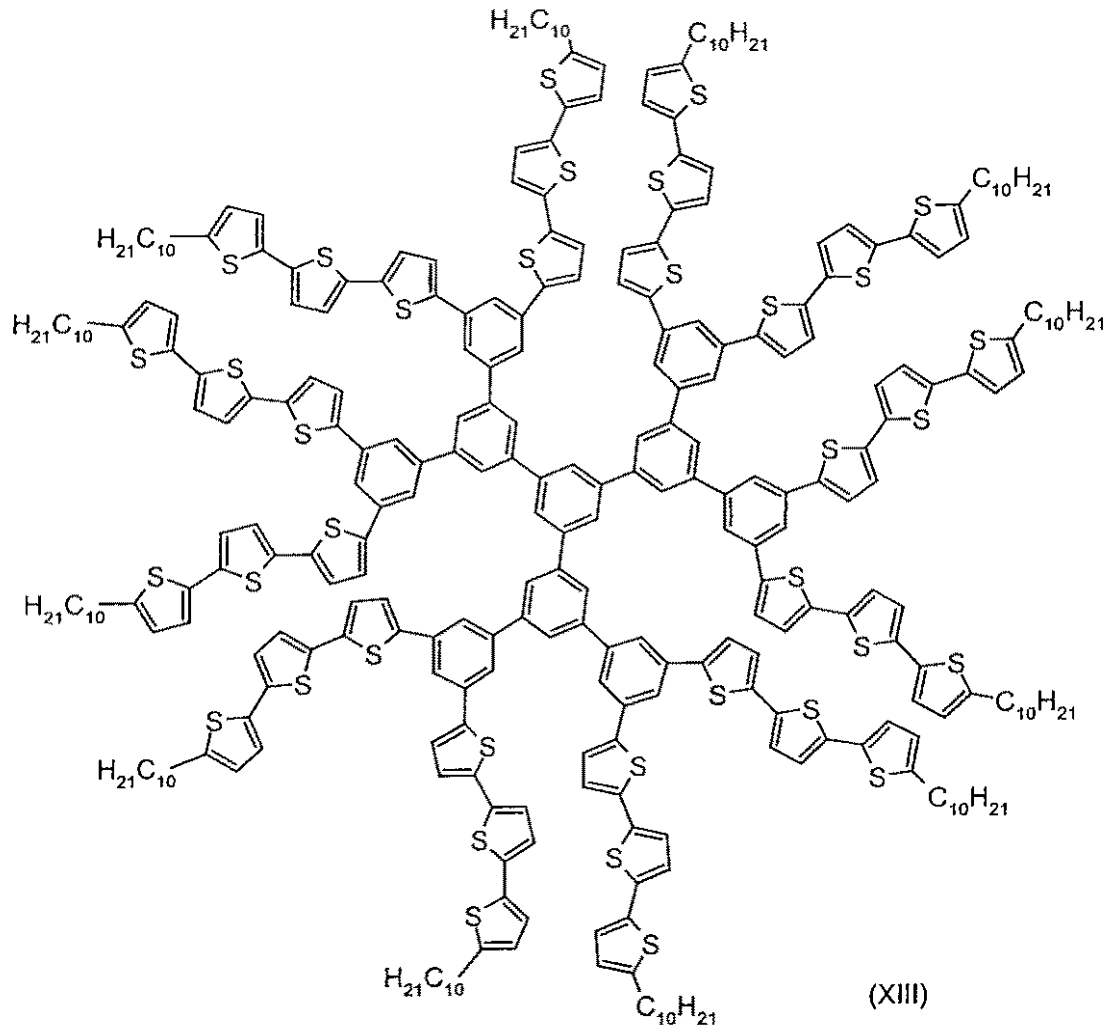
(XII)

1, 3, 5-トリス [3, 5-ビス (5'-デシル-2, 2':5', 2''-テルチエン-5-イル) フェニル] ベンゼン (XII) の製造: この化合物を、化合物 (IX) (450 mg、 4.6×10^{-4} モル)、1, 3, 5-トリブロモベンゼン (40 mg、 1.27×10^{-4} モル) および $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (17 mg、 1.5×10^{-5} モル) から、例 4 で記載された方法と比較可能な方法を用いて製造した。 N_2 ガス下で 16 時間に亘って還流させた後に、黄色の固体が主生成物として沈殿した。反応混合物を室温に冷却し、かつ水 100 ml および CH_2Cl_2 400 ml 中に装入した。黄色沈殿物を含有する有機相を、1 回量 100 ml の水で 3 回に亘って洗浄し、G3 ガラスフィルターを介して濾過し、かつフィルター上の残留物 (生成物) を、1 回量 20 ml の CH_2Cl_2 で 3 回に亘って洗浄した。高い減圧下で一晩に亘って乾燥させ、精製された生成物 330 mg が得られた。収率 99%。融点: 202°C 。

例 7: (本発明による化合物の製造)

【0094】

【化 2 3】



1, 3, 5-トリス-[3, 3', 5, 5'-テトラキス(5'-デシル-2, 2': 5', 2'-テルチエン-5-イル)-1, 1': 3', 1'-テルフェニル-5'-イル] ベンゼン (XIII) の製造: 化合物を、化合物 (XI) (250 mg、 1.3×10^{-4} モル)、1, 3, 5-トリブロモベンゼン (12 mg、 3.8×10^{-5} モル) および Pd (PPh₃)₄ (10 mg、 8.7×10^{-6} モル) から、例 4 で記載されたのと比較可能な方法を用いて製造した。N₂ ガス下で 24 時間に亘っての還流の後に、化合物を、例 4 に記載された方法によって単離した。褐色固体の形での粗生成物 4.275 mg は、カラムクロマトグラフィー (溶離剤: トルエン) によって精製し、かつ精製された生成物 210 mg が褐色のガラス様の固体として得られた。収率: 76%、GPC (ポリスチレン 標準): MP=6900、DPI=1.02

フロントページの続き

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 シュテファン キルヒマイヤー

ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン エルンスト＝ルートヴィヒ＝キルヒナー＝シュトラッセ
45

(72)発明者 セルゲイ ポノマレンコ

ロシア国 モスクワ クラスノヤルスカイェ 17-199

審査官 鈴木 智雄

(56)参考文献 国際公開第01/059030 (WO, A1)

特開平11-279165 (JP, A)

特開2000-323281 (JP, A)

特開2002-050481 (JP, A)

米国特許第04158099 (US, A)

特開2000-122068 (JP, A)

特開2000-026451 (JP, A)

特開平10-048678 (JP, A)

特開昭63-162687 (JP, A)

特開昭60-120722 (JP, A)

米国特許第06025462 (US, A)

特開2004-079265 (JP, A)

J. M. Lupton, et al., Journal of Chemical Physics, 2002年 1月 8日, 116(2), 455-459頁

John M. Lupton, et al., Journal of Physical Chemistry B, 2002年 8月 8日, 106(31), 7647-7653頁

Jeremie Brunel, et al., Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom), 2001年, 10, 923-924頁

Fanwen Zeng, et al., Tetrahedron, 2002年 1月21日, 58(4), 825-843頁

Young H. Kim, et al., Macromolecules, 1992年, 25(21), 5561-5572頁

Zhifu Xu, et al., Angewandte Chemie, 1993年, 105(9), 1394-1396頁

Markus Jandke, et al., Phenylquinoxaline Polymers and Low Molar Mass Glasses as Electron-Transport Materials in Organic Light-Emitting Diodes, Macromolecules, 1998年, 31(19), 6434-6443頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03C 3/00

G03F 7/004- 7/18

C08C 19/00 - 19/44

C08F 6/00 - 299/08

C08G 77/00 - 77/62

C07D 333/18

CA/REGISTRY (STN)