

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成28年4月14日 (2016.4.14)

【公表番号】特表2015-514815(P2015-514815A)

【公表日】平成27年5月21日 (2015.5.21)

【年通号数】公開・登録公報2015-034

【出願番号】特願2014-558212(P2014-558212)

【国際特許分類】

C 0 8 G 61/12 (2006.01)

C 0 8 L 65/00 (2006.01)

C 0 8 K 5/03 (2006.01)

H 0 1 L 51/05 (2006.01)

H 0 1 L 51/30 (2006.01)

H 0 1 L 29/786 (2006.01)

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 61/12

C 0 8 L 65/00

C 0 8 K 5/03

H 0 1 L 29/28 1 0 0 A

H 0 1 L 29/28 2 5 0 G

H 0 1 L 29/28 2 2 0 A

H 0 1 L 29/78 6 1 8 B

H 0 5 B 33/22 D

H 0 5 B 33/22 B

H 0 5 B 33/14 A

【手続補正書】

【提出日】平成28年2月25日 (2016.2.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

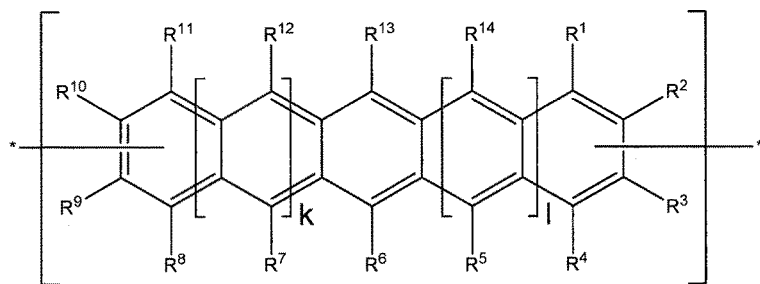
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

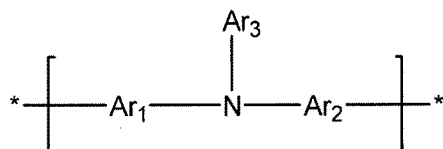
下記の式 (A) を有する少なくとも 1 つのポリアセンモノマー単位と、下記の式 (B) を有する少なくとも 1 つのモノマー単位との混合物を含む、多環芳香族炭化水素コポリマー (PAHC)。

【化 1】



式 (A)

【化 2】



式 (B)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、および R^{14} の各々は、同一でも異なってもよく、独立して、水素；分枝もしくは非分枝の置換もしくは非置換 $C_1 - C_{40}$ アルキル基；分枝もしくは非分枝の置換もしくは非置換 $C_2 - C_{40}$ アルケニル基；分枝もしくは非分枝の置換もしくは非置換 $C_2 - C_{40}$ アルキニル基；随意に置換された $C_3 - C_{40}$ シクロアルキル基；随意に置換された $C_6 - C_{40}$ アリール基；随意に置換された $C_1 - C_{40}$ 複素環基；随意に置換された $C_1 - C_{40}$ ヘテロアリール基；随意に置換された $C_1 - C_{40}$ アルコキシ基；随意に置換された $C_6 - C_{40}$ アリールオキシ基；随意に置換された $C_7 - C_{40}$ アルキルアリールオキシ基；随意に置換された $C_2 - C_{40}$ アルコキシカルボニル基；随意に置換された $C_7 - C_{40}$ アリールオキシカルボニル基；シアノ基（ $-CN$ ）；カルバモイル基（ $-C(=O)NR^{15}R^{16}$ ）；カルボニル基（ $-C(=O)-R^{17}$ ）；カルボキシ基（ $-CO_2R^{18}$ ）；シアネート基（ $-OCN$ ）；イソシアノ基（ $-NC$ ）；イソシアネート基（ $-NCO$ ）；チオシアネート基（ $-SCN$ ）もしくはチオイソシアネート基（ $-NCS$ ）；随意に置換されたアミノ基；ヒドロキシ基；ニトロ基； CF_3 基；ハロ基（ Cl 、 Br 、 F 、 I ）； $-SR^{19}$ ； $-SO_3H$ ； $-SO_2R^{20}$ ； $-SF_5$ ；随意に置換されたシリル基； $-SiH_2R^{22}$ 基で置換された $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、 $-SiHR^{22}R^{23}$ 基で置換された $C_2 - C_{10}$ アルキニル、または $-Si(R^{22})_x(R^{23})_y(R^{24})_z$ 基で置換された $C_2 - C_{10}$ アルキニル部分を表し；

各 R^{22} 基は、分枝または非分枝の置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、分枝または非分枝の置換または非置換 $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、置換または非置換 $C_2 - C_2$ シクロアルキル基、置換または非置換 $C_2 - C_{10}$ アルケニル基、および置換または非置換 $C_6 - C_{20}$ シクロアルキルアルキレン基からなる群より独立して選ばれ；

各 R^{23} 基は、分枝または非分枝の置換または非置換 $C_1 - C_{10}$ アルキル基、分枝または非分枝の置換または非置換 $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、置換または非置換 $C_2 - C_1$ アルケニル基、置換または非置換 $C_2 - C_{20}$ シクロアルキル基、および置換または非置換 $C_6 - C_{20}$ シクロアルキルアルキレン基からなる群より独立して選ばれ；

R^{24} は、水素、分枝または非分枝の置換または非置換 $C_2 - C_{10}$ アルキニル基、置換または非置換 $C_2 - C_{20}$ シクロアルキル基、置換または非置換 $C_6 - C_{20}$ シクロアルキルアルキレン基、置換 $C_5 - C_{20}$ アリール基、置換または非置換 $C_6 - C_{20}$ アリ

ールアルキレン基、アセチル基、ならびに環中にO、N、S、およびSeのうち少なくとも1つを含む置換または非置換C₃-C₂₀複素環からなる群より独立して選ばれ；

x = 1または2であり；y = 1または2であり；z = 0または1であり；(x + y + z) = 3であり；

R¹⁵、R¹⁶、R¹⁸、R¹⁹、およびR²⁰の各々は、独立して、Hを表すか、または1つ以上のヘテロ原子を随意に含む随意に置換されたC₁-C₄₀カルビル基もしくはヒドロカルビル基を表し；

R¹⁷は、ハロゲン原子もしくはHを表すか、または、1つ以上のヘテロ原子を随意に含む随意に置換されたC₁-C₄₀カルビル基もしくはC₁-C₄₀ヒドロカルビル基を表し；

kとlは、独立して1または2であり；

R¹、R²、R³、R⁴、R⁸、R⁹、R¹⁰、およびR¹¹のうち少なくとも2つは、式(A)または(B)を有する別のモノマー単位との-*で表される結合であり；

Ar₁、Ar₂、およびAr₃は、同一でも異なってもよく、その各々は、異なる繰り返し単位に存在する場合は独立して、随意に置換されたC₆-C₄₀芳香族基(単環または多環)を表す。)

【請求項2】

Ar₁、Ar₂、およびAr₃のうちの少なくとも1つは、少なくとも1つの極性基または極性化性の基で置換されている、請求項1に記載のPAHC。

【請求項3】

前記コポリマー中のすべてのモノマー単位(A)および(B)の総計に対して、少なくとも20~40%のモノマー(A)と、少なくとも60~80%のモノマー(B)とを含む、請求項1または2に記載のPAHC。

【請求項4】

前記コポリマーは、1000Hz時の誘電率が1.5超である、請求項1~3のいずれかに記載のPAHC。

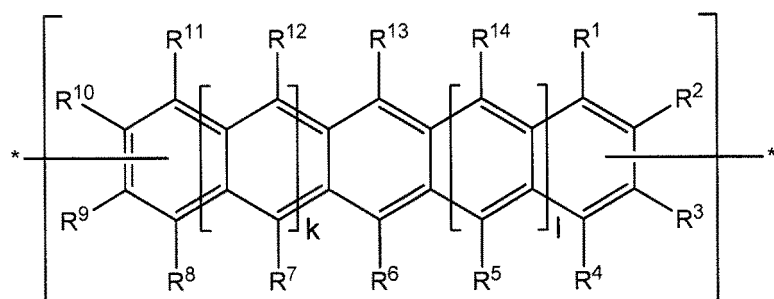
【請求項5】

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、およびR¹⁴基のうちの少なくとも1つは、(トリ-C₁-C₂₀ヒドロカルビルシリル)C₁-C₄アルキニル-基である、請求項1~4のいずれかに記載のPAHC。

【請求項6】

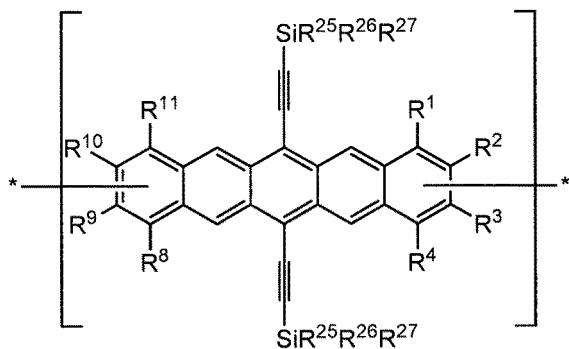
下記の式(A1)または(A2)を有する、請求項1~5のいずれかに記載のPAHC。

【化3】



式(A1)

【化 4】



式 (A 2)

(式中、 R^{25} 、 R^{26} 、および R^{27} は、 $C_1 - C_6$ アルキルと $C_2 - C_6$ アルケニルからなる群より独立して選ばれる。)

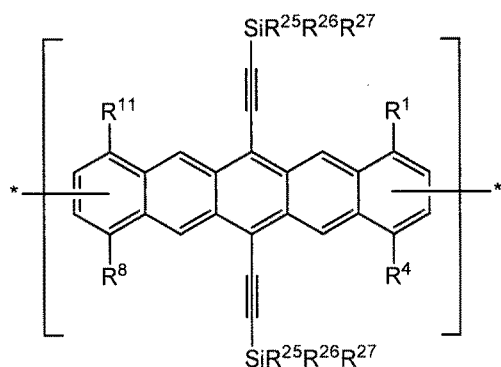
【請求項 7】

R^{25} 、 R^{26} 、および R^{27} は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、1-プロペニル、および2-プロペニルからなる群より独立して選ばれる、請求項 6 に記載の PAHC。

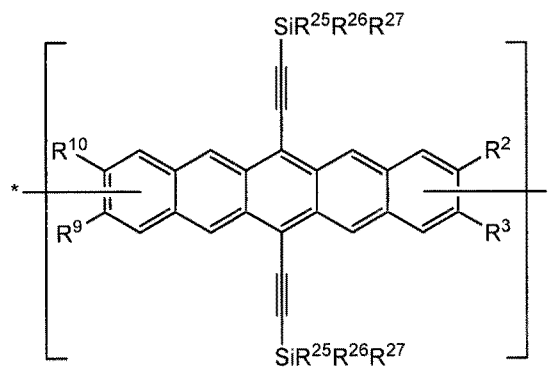
【請求項 8】

前記ポリアセンモノマー単位は下記の式 (A 3) および (A 4) を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の PAHC。

【化 5】



式 (A 3)



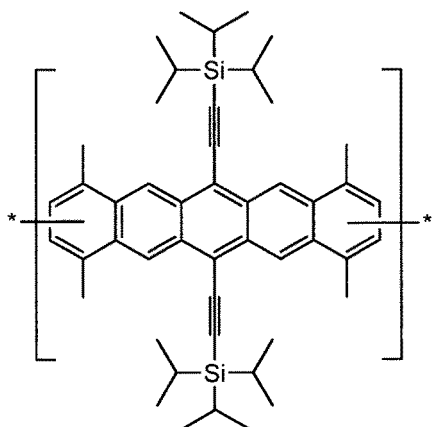
式 (A 4)

(式中、 R^{25} 、 R^{26} 、および R^{27} は、メチル、エチル、およびイソプロピルからなる群より独立して選ばれる。)

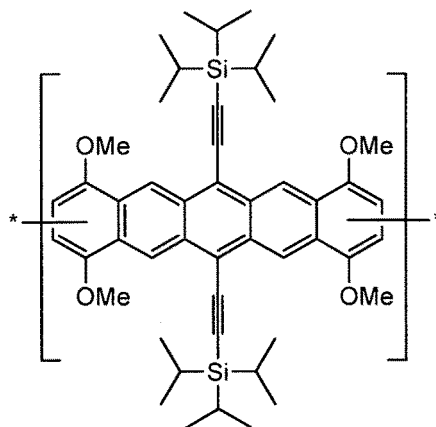
【請求項 9】

前記ポリアセンモノマー単位は下記の単位 (A 5) ~ (A 8) から選ばれる、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の PAHC。

【化 6】

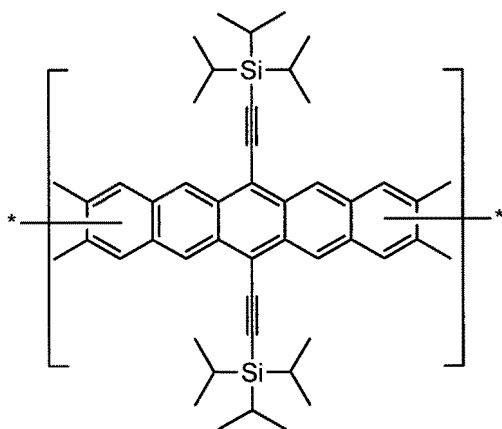


(A 5)

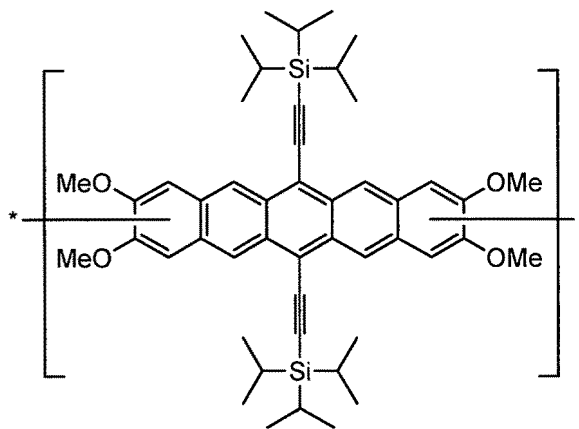


(A 6)

【化 7】



(A 7)



(A 8)

【請求項 10】

前記モノマー単位 (B) は、同一でも異なってもよい前記 Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 を有し、その各々は、異なる繰り返し単位に存在する場合は独立して、随意に置換された C_{6-20} 芳香族基 (単環または多環) を表し、 Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 のうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つ以上の極性基または極性化性の基で置換され、モノマー単位 (B) の数である n が $n = 1 \sim 20$ である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の PAHC。

【請求項 11】

前記 1 つ以上の極性基または極性化性の基は、ニトロ基；ニトリル基；ニトロ基、ニトリル基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、またはチオイソシアネート基で置換された C_{1-40} アルキル基；ニトロ基、ニトリル基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、またはチオイソシアネート基で随意に置換された C_{1-40} アルコキシ基；ニトロ基、ニトリル基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、またはチオイソシアネート基で随意に置換された C_{1-40} カルボン酸基；ニトロ基、ニトリル基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、またはチオイソシアネート基で随意に置換された C_{2-40} カルボン酸エステル；ニトロ基、ニトリル基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、またはチオイソシアネート基で随意に置換されたスルホン酸；ニトロ基、ニトリル基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、またはチオイソシアネート基で随意に置換されたスルホン酸エ

ステル；シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、チオイソシアネート基；およびニトロ基、ニトリル基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、またはチオイソシアネート基で随意に置換されたアミノ基；ならびにこれらの組み合わせからなる群より独立して選ばれる、請求項 1 0 に記載の P A H C。

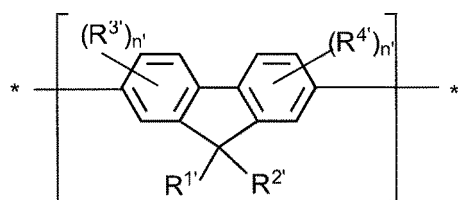
【請求項 1 2】

$A r_1$ 、 $A r_2$ 、および $A r_3$ はすべてフェニルであり、該すべてのフェニルは、メトキシ、シアノメチル、CN、およびこれらの混合からなる群より選ばれる 1 つまたは 2 つの基で独立して置換されてよく、モノマー単位 (B) の数である n が $n = 1 \sim 10$ である、請求項 1 0 または 1 1 に記載の P A H C。

【請求項 1 3】

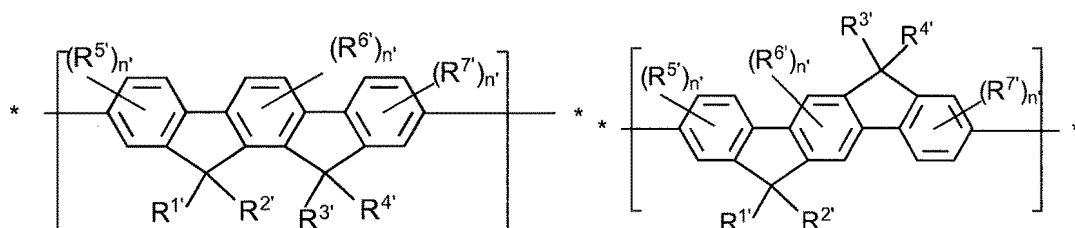
下記の 1 つ以上のモノマー (C)、(D)、(D')、および / または (E) をさらに含む、請求項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の P A H C。

【化 8】



(C)

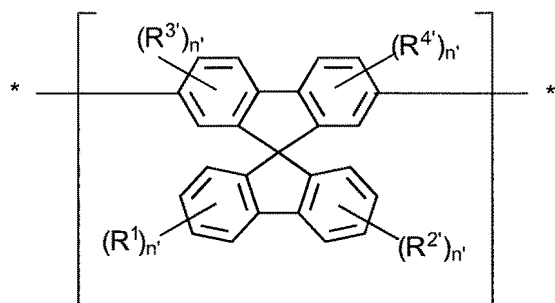
【化 9】



(D)

(D')

【化 1 0】



(E)

(式中、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、および $R^{7'}$ の各々は、同一でも異なってもよく、請求項 1 で定義されている R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、および R^7 と同一の群から選ばれ；

$n' = 1 \sim 3$ であり；

前記コポリマー中の全モノマー単位の総重量に対して、モノマー (A) は少なくとも 2

0 重量 % の量で存在し、モノマー (B) は少なくとも 6 0 重量 % の量で存在し、残り部分はモノマー (C)、(D)、(D')、および / または (E) で構成される。)

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の P A H C と、ポリアセン小分子と、を含む有機半導体組成物であって、該 P A H C の 1 0 0 0 H z 時の誘電率は 3 . 4 ~ 8 . 0 である、有機半導体組成物。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の P A H C と、ポリアセン小分子と、を含む有機半導体組成物であって、該 P A H C の 1 0 0 0 H z 時の誘電率は 3 . 4 ~ 4 . 5 である、有機半導体組成物。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の多環芳香族炭化水素コポリマー (P A H C) を含み、1 0 0 0 H z 時の誘電率が 3 ~ 6 . 5 である、有機半導体組成物。

【請求項 1 7】

1 0 0 0 H z 時の誘電率が 3 . 4 ~ 8 である有機結合剤を含む、請求項 1 6 に記載の有機半導体組成物。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれかに記載の P A H C または有機半導体組成物を含む、有機半導体層。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれかに記載の P A H C 、有機半導体組成物、または半導体層を含む、電子デバイス。

【請求項 2 0】

有機電界効果トランジスタ (O F E T)、有機発光ダイオード (O L E D)、光検出器、有機光起電力 (O P V) 電池、センサー、レーザー、記憶素子、および論理回路から選ばれる、請求項 1 9 に記載の電子デバイス。

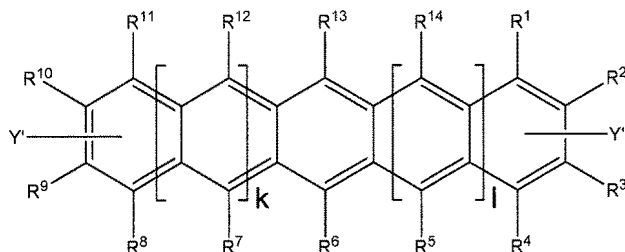
【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれかに記載の P A H C または有機半導体組成物を含む、インク。

【請求項 2 2】

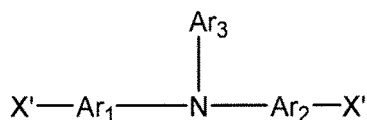
多環芳香族炭化水素コポリマー (P A H C) の製造方法であって、下記の構造 (A') から選ばれる少なくとも 1 つのポリアセンモノマー単位と、下記の構造 (B') から選ばれる少なくとも 1 つのモノマー単位とを含有する組成物を共重合させることを含む、製造方法。

【化 1 1】



構造 (A')

【化 1 2】



構造 (B')

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、および R^{14} の各々は、同一でも異なってもよく、独立して、水素；分枝もしくは非分枝の置換もしくは非置換 C_1-C_{40} アルキル基；分枝もしくは非分枝の置換もしくは非置換 C_2-C_{40} アルケニル基；分枝もしくは非分枝の置換もしくは非置換 C_2-C_{40} アルキニル基；随意に置換された C_3-C_{40} シクロアルキル基；随意に置換された C_6-C_{40} アリール基；随意に置換された C_1-C_{40} 複素環基；随意に置換された C_1-C_{40} ヘテロアリール基；随意に置換された C_1-C_{40} アルコキシ基；随意に置換された C_6-C_{40} アリールオキシ基；随意に置換された C_7-C_{40} アルキルアリールオキシ基；随意に置換された C_2-C_{40} アルコキシカルボニル基；随意に置換された C_7-C_{40} アリールオキシカルボニル基；シアノ基（ $-\text{CN}$ ）；カルバモイル基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ ）；カルボニル基（ $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{17}$ ）；カルボキシ基（ $-\text{CO}_2\text{R}^{18}$ ）；シアネート基（ $-\text{OCN}$ ）；イソシアノ基（ $-\text{NC}$ ）；イソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）；チオシアネート基（ $-\text{SCN}$ ）もしくはチオイソシアネート基（ $-\text{NCS}$ ）；随意に置換されたアミノ基；ヒドロキシ基；ニトロ基； CF_3 基；ハロ基（ Cl 、 Br 、 F 、 I ）； $-\text{SR}^{19}$ ； $-\text{SO}_3\text{H}$ ； $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$ ； $-\text{SF}_5$ ；随意に置換されたシリル基； $-\text{SiH}_2\text{R}^{22}$ 基で置換された C_2-C_{10} アルキニル基、 $-\text{SiHR}^{22}\text{R}^{23}$ 基で置換された C_2-C_{10} アルキニル、または $-\text{Si}(\text{R}^{22})_x(\text{R}^{23})_y(\text{R}^{24})_z$ 基で置換された C_2-C_{10} アルキニル部分を表し；

各 R^{22} 基は、分枝または非分枝の置換または非置換 C_1-C_{10} アルキル基、分枝または非分枝の置換または非置換 C_2-C_{10} アルキニル基、置換または非置換 C_2-C_2 シクロアルキル基、置換または非置換 C_2-C_{10} アルケニル基、および置換または非置換 C_6-C_{20} シクロアルキルアルキレン基からなる群より独立して選ばれ；

各 R^{23} 基は、分枝または非分枝の置換または非置換 C_1-C_{10} アルキル基、分枝または非分枝の置換または非置換 C_2-C_{10} アルキニル基、置換または非置換 C_2-C_{10} アルケニル基、置換または非置換 C_2-C_2 シクロアルキル基、および置換または非置換 C_6-C_{20} シクロアルキルアルキレン基からなる群より独立して選ばれ；

R^{24} は、水素、分枝または非分枝の置換または非置換 C_2-C_{10} アルキニル基、置換または非置換 C_2-C_2 シクロアルキル基、置換または非置換 C_6-C_{20} シクロアルキルアルキレン基、置換 C_5-C_{20} アリール基、置換または非置換 C_6-C_{20} アリールアルキレン基、アセチル基、ならびに環中に O 、 N 、 S 、および Se のうち少なくとも1つを含む置換または非置換 C_3-C_{20} 複素環からなる群より独立して選ばれ；

$x = 1$ または 2 であり； $y = 1$ または 2 であり； $z = 0$ または 1 であり； $(x + y + z) = 3$ であり；

R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} 、および R^{20} の各々は、独立して、 H を表すか、または1つ以上のヘテロ原子を随意に含む随意に置換された C_1-C_{40} カルビル基もしくはヒドロカルビル基を表し；

R^{17} は、ハロゲン原子もしくは H を表すか、または、1つ以上のヘテロ原子を随意に含む随意に置換された C_1-C_{40} カルビル基もしくは C_1-C_{40} ヒドロカルビル基を表し；

k と l は、独立して1または2であり；

Ar_1 、 Ar_2 、および Ar_3 は、同一でも異なってもよく、その各々は、異なる

繰り返し単位に存在する場合は独立して、随意に置換された C_{6-40} 芳香族基（単環または多環）を表し；

X' は、ハロゲン原子または環状ホウ酸エステル基（cyclic borate group）であり；

Y' は、ハロゲン原子である。）

【請求項 23】

Ar₁、Ar₂、および Ar₃ のうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つの極性基または極性化性の基で置換されている、請求項 22 に記載の多環芳香族炭化水素コポリマー（PAHC）の製造方法。