

【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 08 G	61/12	(2006.01)
C 08 L	65/00	(2006.01)
C 08 K	5/03	(2006.01)
H 01 L	51/05	(2006.01)
H 01 L	51/30	(2006.01)
H 01 L	29/786	(2006.01)
H 01 L	51/50	(2006.01)

【F I】

C 08 G	61/12	
C 08 L	65/00	
C 08 K	5/03	
H 01 L	29/28	1 0 0 A
H 01 L	29/28	2 5 0 G
H 01 L	29/28	2 2 0 A
H 01 L	29/78	6 1 8 B
H 05 B	33/22	D
H 05 B	33/22	B
H 05 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

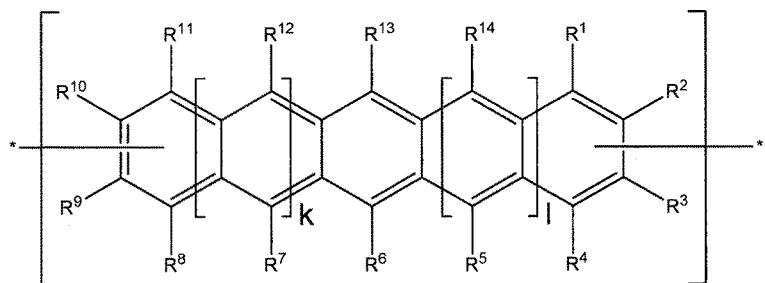
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

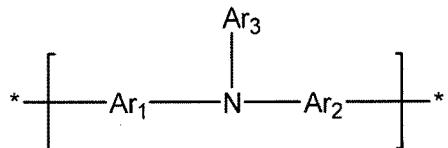
下記の式(A)を有する少なくとも1つのポリアセノノマー単位と、下記の式(B)を有する少なくとも1つのモノマー単位との混合物を含む、多環芳香族炭化水素コポリマー(PAHC)。

【化1】



式 (A)

【化2】



式 (B)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、およびR¹⁴の各々は、同一でも異なっていてもよく、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C₁-C₄アルキル基；分枝もしくは非分枝の置換もしくは非置換C₂-C₄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C₂-C₄アルキニル基；随意に置換されたC₃-C₄シクロアルキル基；随意に置換されたC₆-C₄アリール基；随意に置換されたC₁-C₄複素環基；随意に置換されたC₁-C₄ヘテロアリール基；随意に置換されたC₁-C₄アルコキシ基；随意に置換されたC₆-C₄アリールオキシ基；随意に置換されたC₇-C₄アルキルアリールオキシ基；随意に置換されたC₂-C₄アルコキカルボニル基；随意に置換されたC₇-C₄アリールオキカルボニル基；シアノ基(-CN)；カルバモイル基(-C(=O)NR¹₅R¹₆)；カルボニル基(-C(=O)-R¹₇)；カルボキシリル基(-CO₂R¹₈)；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；CF₃基；ハロ基(Cl、Br、F、I)；-SR¹₉；-SO₃H；-SO₂R²₀；-SF₅；随意に置換されたシリル基；-SiH₂R²₂基で置換されたC₂-C₁アルキニル基、-SiHR²₂R²₃基で置換されたC₂-C₁アルキニル、または-Si(R²₂)_x(R²₃)_y(R²₄)_z基で置換されたC₂-C₁アルキニル部分を表し；

各R²₂基は、分枝または非分枝の置換または非置換C₁-C₁アルキル基、分枝または非分枝の置換または非置換C₂-C₁アルキニル基、置換または非置換C₂-C₂シクロアルキル基、置換または非置換C₂-C₁アルケニル基、および置換または非置換C₆-C₂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R²₃基は、分枝または非分枝の置換または非置換C₁-C₁アルキル基、分枝または非分枝の置換または非置換C₂-C₁アルキニル基、置換または非置換C₂-C₁アルケニル基、置換または非置換C₂-C₂シクロアルキル基、および置換または非置換C₆-C₂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；

R²₄は、水素、分枝または非分枝の置換または非置換C₂-C₁アルキニル基、置換または非置換C₂-C₂シクロアルキル基、置換または非置換C₆-C₂シクロアルキルアルキレン基、置換C₅-C₂アリール基、置換または非置換C₆-C₂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 - C₄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 - C₄カルビル基もしくはC₁ - C₄ヒドロカルビル基を表し；

kと1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、同一でも異なっていてもよく、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(单環または多環)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P A H C。

【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P A H C。

【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P A H C。

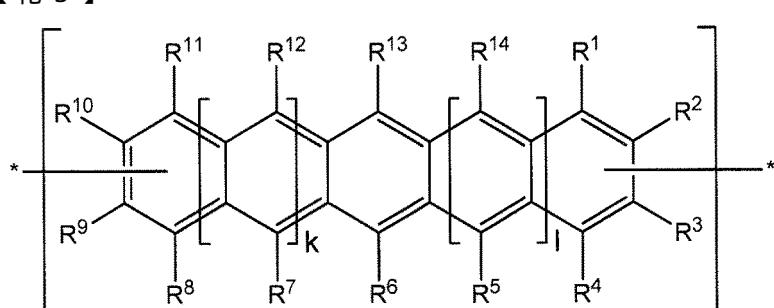
【請求項5】

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P A H C。

【請求項6】

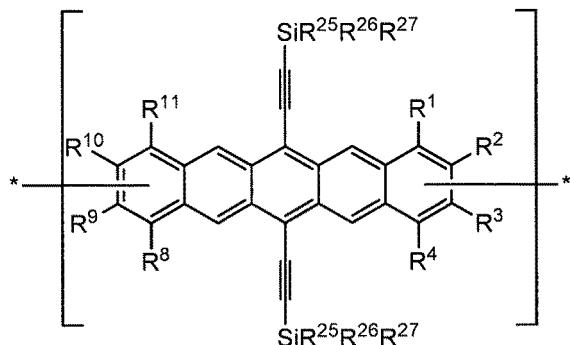
下記の式(A1)または(A2)を有する、請求項1~5のいずれかに記載のP A H C。

【化3】



式(A1)

【化4】



式 (A 2)

(式中、 $\text{R}^{2\sim 5}$ 、 $\text{R}^{2\sim 6}$ 、および $\text{R}^{2\sim 7}$ は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキルと $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ アルケニルからなる群より独立して選ばれる。)

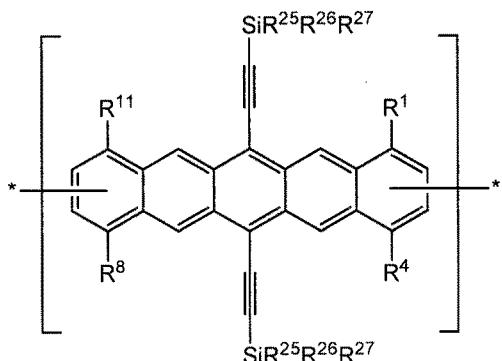
【請求項7】

$\text{R}^{2\sim 5}$ 、 $\text{R}^{2\sim 6}$ 、および $\text{R}^{2\sim 7}$ 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P A H C。

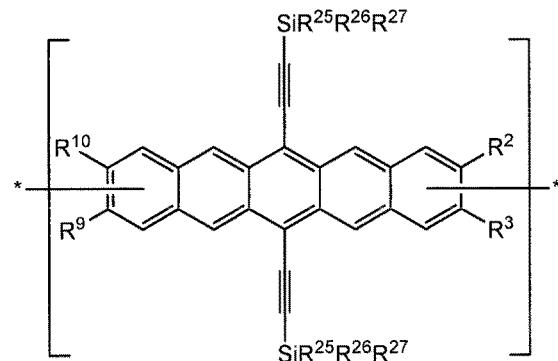
【請求項8】

前記ポリアセンモノマー単位は下記の式(A3)および(A4)を有する、請求項1~7のいずれかに記載のP A H C。

【化5】



式 (A 3)



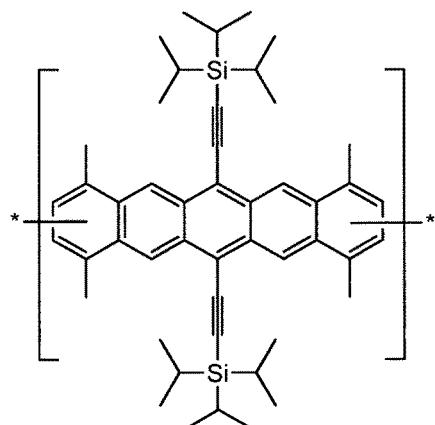
式 (A 4)

(式中、 $\text{R}^{2\sim 5}$ 、 $\text{R}^{2\sim 6}$ 、および $\text{R}^{2\sim 7}$ 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。)

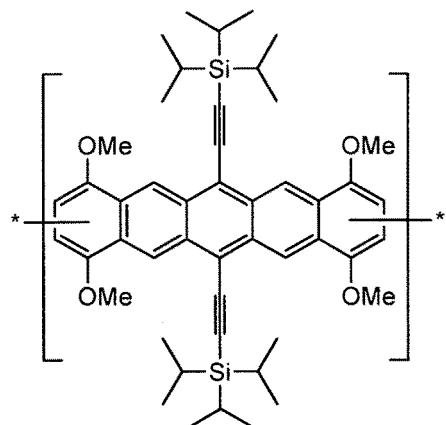
【請求項9】

前記ポリアセンモノマー単位は下記の単位(A5)~(A8)から選ばれる、請求項1~8のいずれかに記載のP A H C。

【化6】

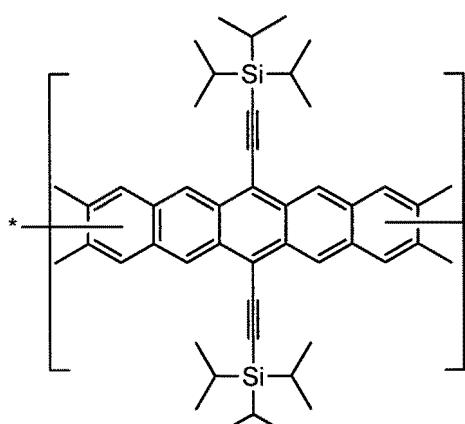


(A 5)

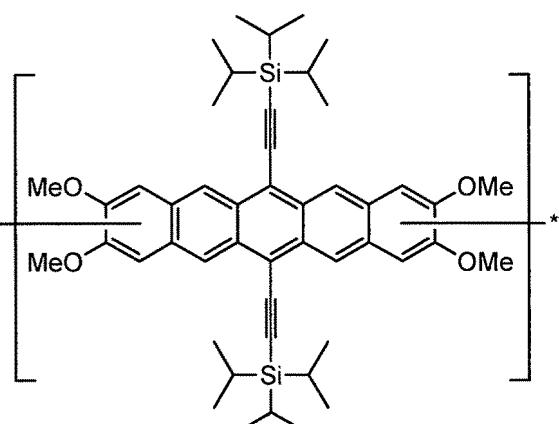


(A 6)

【化7】



(A 7)



(A 8)

【請求項10】

前記モノマー単位(B)は、同一でも異なっていてもよい前記Ar₁、Ar₂、およびAr₃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C₆₋₂₀芳香族基(単環または多環)を表し、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=1~20である、請求項1~9のいずれかに記載のP A H C。

【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C₁₋₄₀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C₁₋₄₀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C₁₋₄₀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。

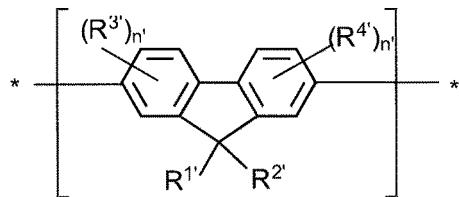
【請求項 1_2】

$A r_1$ 、 $A r_2$ 、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=1~10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】

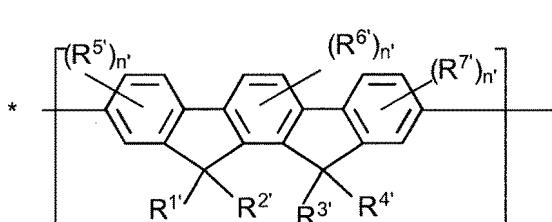
下記の1つ以上のモノマー(C)、(D)、(D')、および/または(E)をさらに含む、請求項 1~16 のいずれかに記載の P A H C。

【化 8】

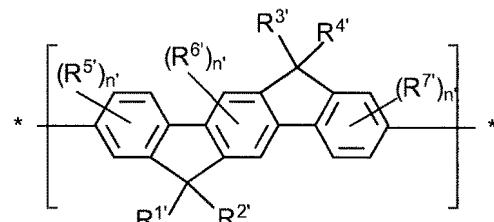


(C)

【化 9】

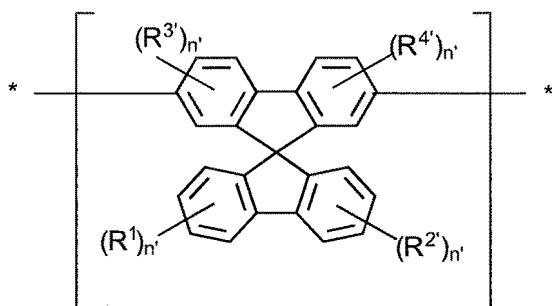


(D)



(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、同一でも異なっていてもよく、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60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14】

請求項1～13のいずれかに記載のPAHC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PAHCの1000Hz時の誘電率は3.4～8.0である、有機半導体組成物。

【請求項15】

請求項1～13のいずれかに記載のPAHC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PAHCの1000Hz時の誘電率は3.4～4.5である、有機半導体組成物。

【請求項16】

請求項1～13のいずれかに記載の多環芳香族炭化水素コポリマー(PAHC)を含み、1000Hz時の誘電率が3～6.5である、有機半導体組成物。

【請求項17】

1000Hz時の誘電率が3.4～8である有機結合剤を含む、請求項16に記載の有機半導体組成物。

【請求項18】

請求項1～17のいずれかに記載のPAHCまたは有機半導体組成物を含む、有機半導体層。

【請求項19】

請求項1～18のいずれかに記載のPAHC、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20】

有機電界効果トランジスタ(OFET)、有機発光ダイオード(OLED)、光検出器、有機光起電力(OPV)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19に記載の電子デバイス。

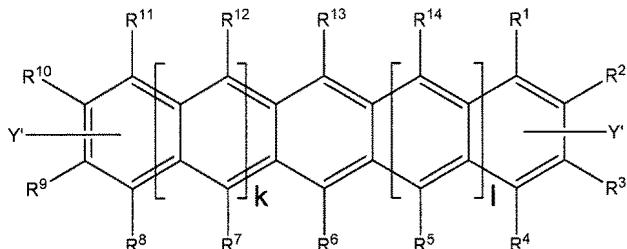
【請求項21】

請求項1～17のいずれかに記載のPAHCまたは有機半導体組成物を含む、インク。

【請求項22】

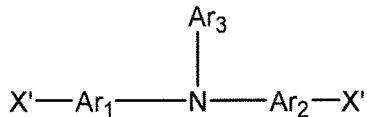
多環芳香族炭化水素コポリマー(PAHC)の製造方法であって、下記の構造(A')から選ばれる少なくとも1つのポリアセンモノマー単位と、下記の構造(B')から選ばれる少なくとも1つのモノマー単位とを含有する組成物を共重合させることを含む、製造方法。

【化11】



構造(A')

【化12】



構造 (B')

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、およびR¹⁴の各々は、同一でも異なっていてもよく、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C₁-C₄アルキル基；分枝もしくは非分枝の置換もしくは非置換C₂-C₄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C₂-C₄アルキニル基；随意に置換されたC₃-C₄シクロアルキル基；随意に置換されたC₆-C₄アリール基；随意に置換されたC₁-C₄複素環基；随意に置換されたC₁-C₄ヘテロアリール基；随意に置換されたC₁-C₄アルコキシ基；随意に置換されたC₆-C₄アリールオキシ基；随意に置換されたC₇-C₄アルキルアリールオキシ基；随意に置換されたC₂-C₄アルコキカルボニル基；随意に置換されたC₇-C₄アリールオキカルボニル基；シアノ基(-CN)；カルバモイル基(-C(=O)NR¹⁵R¹⁶)；カルボニル基(-C(=O)-R¹⁷)；カルボキシリル基(-CO₂R¹⁸)；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；CF₃基；ハロ基(Cl、Br、F、I)；-SR¹⁹；-SO₃H；-SO₂R²⁰；-SF₅；随意に置換されたシリル基；-SiH₂R²²基で置換されたC₂-C₁アルキニル基、-SiH₂R²²基で置換されたC₂-C₁アルキニル、または-Si(R²²)_x(R²³)_y(R²⁴)_z基で置換されたC₂-C₁アルキニル部分を表し；

各R²²基は、分枝または非分枝の置換または非置換C₁-C₁アルキル基、分枝または非分枝の置換または非置換C₂-C₁アルキニル基、置換または非置換C₂-C₂シクロアルキル基、置換または非置換C₂-C₁アルケニル基、および置換または非置換C₆-C₂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R²³基は、分枝または非分枝の置換または非置換C₁-C₁アルキル基、分枝または非分枝の置換または非置換C₂-C₁アルキニル基、置換または非置換C₂-C₁アルケニル基、置換または非置換C₂-C₂シクロアルキル基、および置換または非置換C₆-C₂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；

R²⁴は、水素、分枝または非分枝の置換または非置換C₂-C₁アルキニル基、置換または非置換C₂-C₂シクロアルキル基、置換または非置換C₆-C₂シクロアルキルアルキレン基、置換C₅-C₂アリール基、置換または非置換C₆-C₂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-C₂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-C₄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-C₄カルビル基もしくはC₁-C₄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；

Ar₁、Ar₂、およびAr₃は、同一でも異なっていてもよく、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、隨意に置換された C₆ - C₄ 芳香族基（单環または多環）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 2 3】

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2_2に記載の多環芳香族炭化水素コポリマー（P A H C）の製造方法。