

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6141577号  
(P6141577)

(45) 発行日 平成29年6月7日(2017.6.7)

(24) 登録日 平成29年5月12日(2017.5.12)

(51) Int.Cl.

C08G 61/12 (2006.01)

F 1

C08G 61/12

請求項の数 24 (全 72 頁)

(21) 出願番号 特願2014-516086 (P2014-516086)  
 (86) (22) 出願日 平成24年6月18日 (2012.6.18)  
 (65) 公表番号 特表2014-520186 (P2014-520186A)  
 (43) 公表日 平成26年8月21日 (2014.8.21)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/043004  
 (87) 國際公開番号 WO2012/174561  
 (87) 國際公開日 平成24年12月20日 (2012.12.20)  
 審査請求日 平成27年6月11日 (2015.6.11)  
 (31) 優先権主張番号 61/498,390  
 (32) 優先日 平成23年6月17日 (2011.6.17)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 61/645,970  
 (32) 優先日 平成24年5月11日 (2012.5.11)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 506115514  
 ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ カリフォルニア  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94  
 607 オークランド フランクリン ス  
 トリート 1111 トゥエルフス フロ  
 ア  
 (74) 代理人 100078282  
 弁理士 山本 秀策  
 (74) 代理人 100113413  
 弁理士 森下 夏樹  
 (72) 発明者 バザン, ギエルモ シー.  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 931  
 17, ゴリータ, アルパイン ドライ  
 ブ 99

最終頁に続く

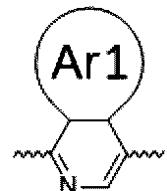
(54) 【発明の名称】有機半導体のための位置規則性ピリダル [2, 1, 3] チアジアゾールn-共役コポリマー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

位置規則性共役主鎖部位を含む位置規則性ドナー-アクセプターコポリマーであって、前記位置規則性共役主鎖部位が、構造

## 【化43】



10

## (式 I )

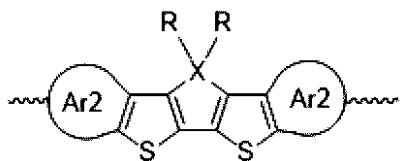
のピリジンを含む繰り返し単位を有し、式中、Ar1は、存在せず、そして前記ピリジン

環の価数は、水素で完成しているか、あるいは、Ar1は、单一の芳香族環であり、

前記ピリジンは、前記共役主鎖部位に沿って位置規則的に配置されており、そして

前記繰り返し単位が、構造

## 【化44】



## (式II)

のジチオフェンをさらに含み、式中、各Ar<sub>2</sub>は、独立に、存在せず、そのそれぞれのチオフェン環の価数は、水素によって完成しているか、または、各Ar<sub>2</sub>は、独立に、单一の芳香族環であり、

10

各Rは、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、Xは、C、Si、Ge、NまたはPである、位置規則性ドナー-アクセプターコポリマー。

## 【請求項2】

前記置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖が、C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(nは、2～20の整数である)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>(nは、2～20)、-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br(nは、1～19の整数である)、-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(nは、2～20の整数である)、2-エチルヘキシリル、PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(mは、1～20の整数である)、-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>(mおよびnはそれぞれ独立に、1～20の整数である)、または-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OSi(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>)<sub>y</sub>(m、n、およびpはそれぞれ独立に、1～20の整数であり、x+yは、3である)である、請求項1に記載の位置規則性ドナー-アクセプターコポリマー。

20

## 【請求項3】

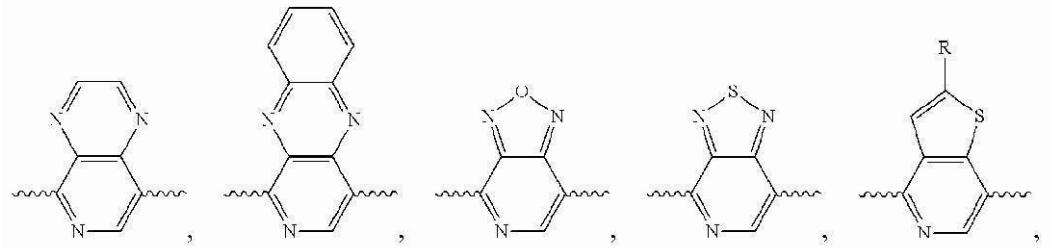
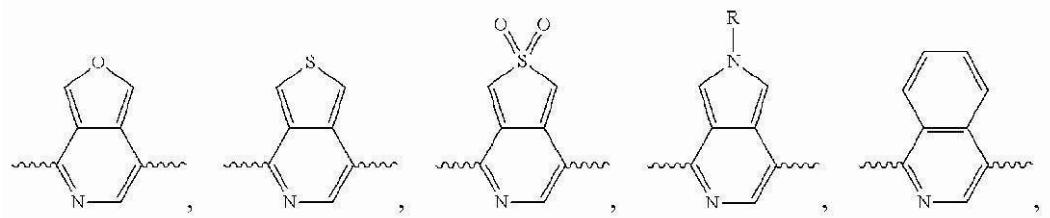
Xが、CまたはSiである、請求項1に記載の位置規則性ドナー-アクセプターコポリマー。

## 【請求項4】

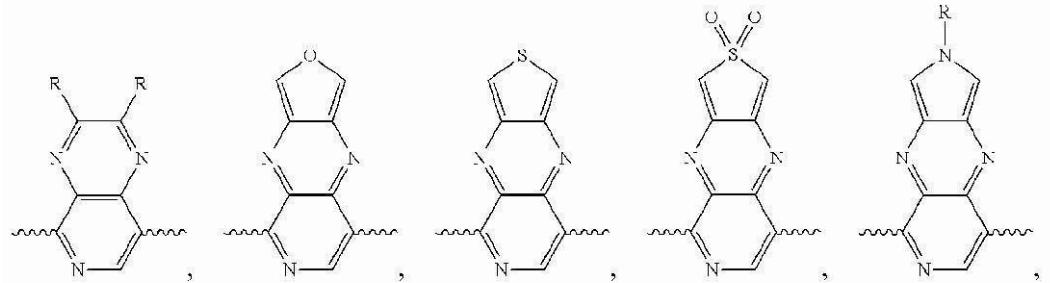
位置規則性共役主鎖部位を含む位置規則性ドナー-アクセプターコポリマーであって、前記位置規則性共役主鎖部位が、以下

30

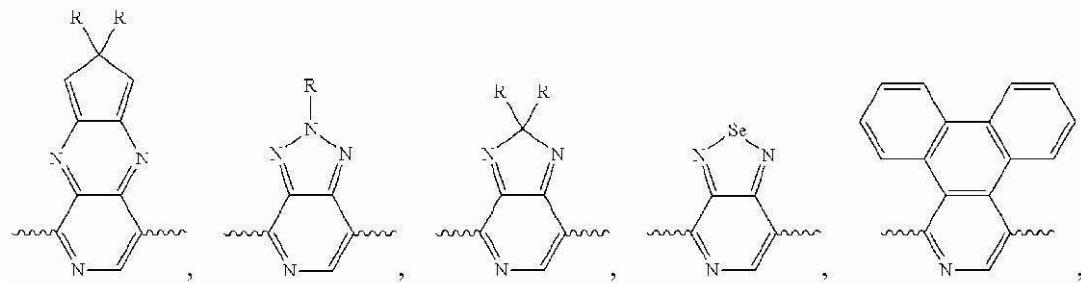
【化 4 4 - 2】



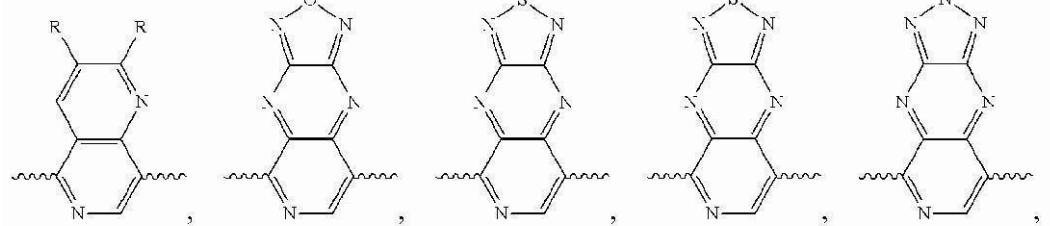
10



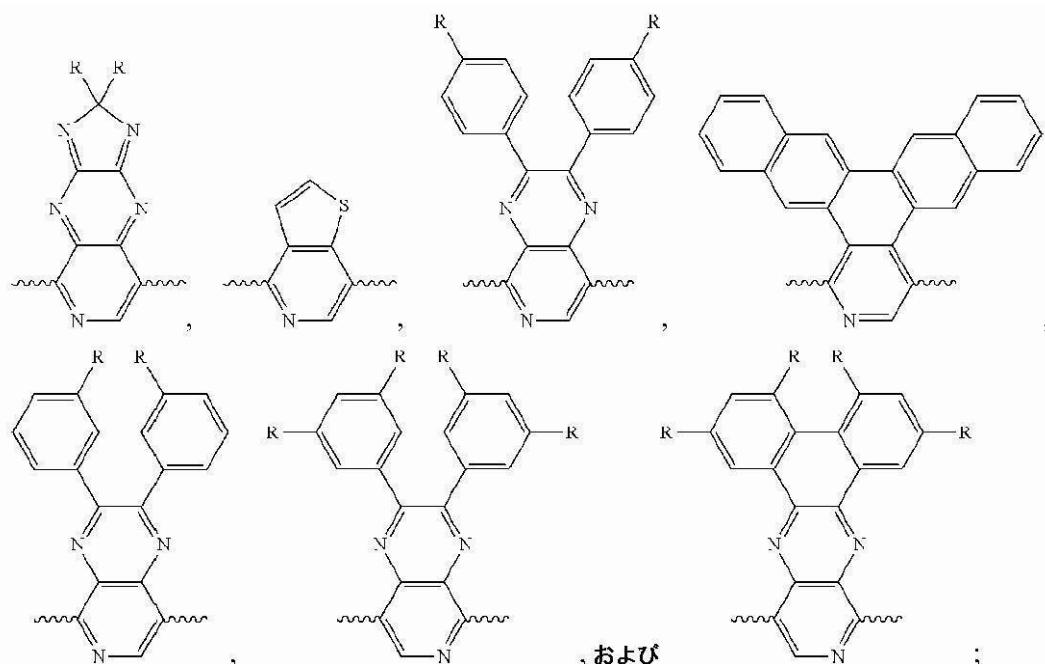
20



30



## 【化44-3】



10

からなる群かる選択されるピリジン単位を含む繰り返し単位を有し、

20

ここで、各Rは、独立に、置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  ( $n$ は、2~20の整数である)、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)}$  ( $n$ は、2~20の整数である)、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  ( $n$ は、1~19の整数である)、 $-(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $n$ は、2~20の整数である)、2-エチルヘキシリル、 $\text{PhC}_m\text{H}_{2m+1}$  ( $m$ は、1~20の整数である)、 $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_3$  ( $m$ および $n$ はそれぞれ独立に、1~20の整数である)、または $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_3)_x(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})_y$  ( $m$ 、 $n$ および $p$ はそれぞれ独立して、1~20の整数であり、 $x+y$ は、3である)であり、

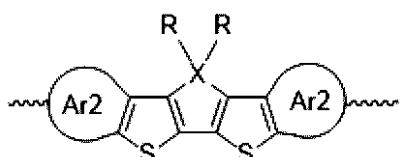
ここで、

30

前記ピリジンは、前記共役主鎖部位に沿って位置規則的に配置されており、そして

前記繰り返し単位が、構造

## 【化44A】



(式II)

40

のジチオフェンをさらに含み、

式中、各Ar2は、独立に、存在せず、そのそれぞれのチオフェン環の価数は、水素によって完成しているか、または、各Ar2は、独立に、单一の芳香族環であり、

各Rは、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、そして

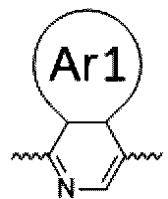
Xは、C、Si、Ge、NまたはPである、  
位置規則性ドナー-アクセプターコポリマー。

## 【請求項5】

位置規則性共役主鎖部位を含む位置規則性ドナー-アクセプターコポリマーであって、  
前記位置規則性共役主鎖部位が、構造

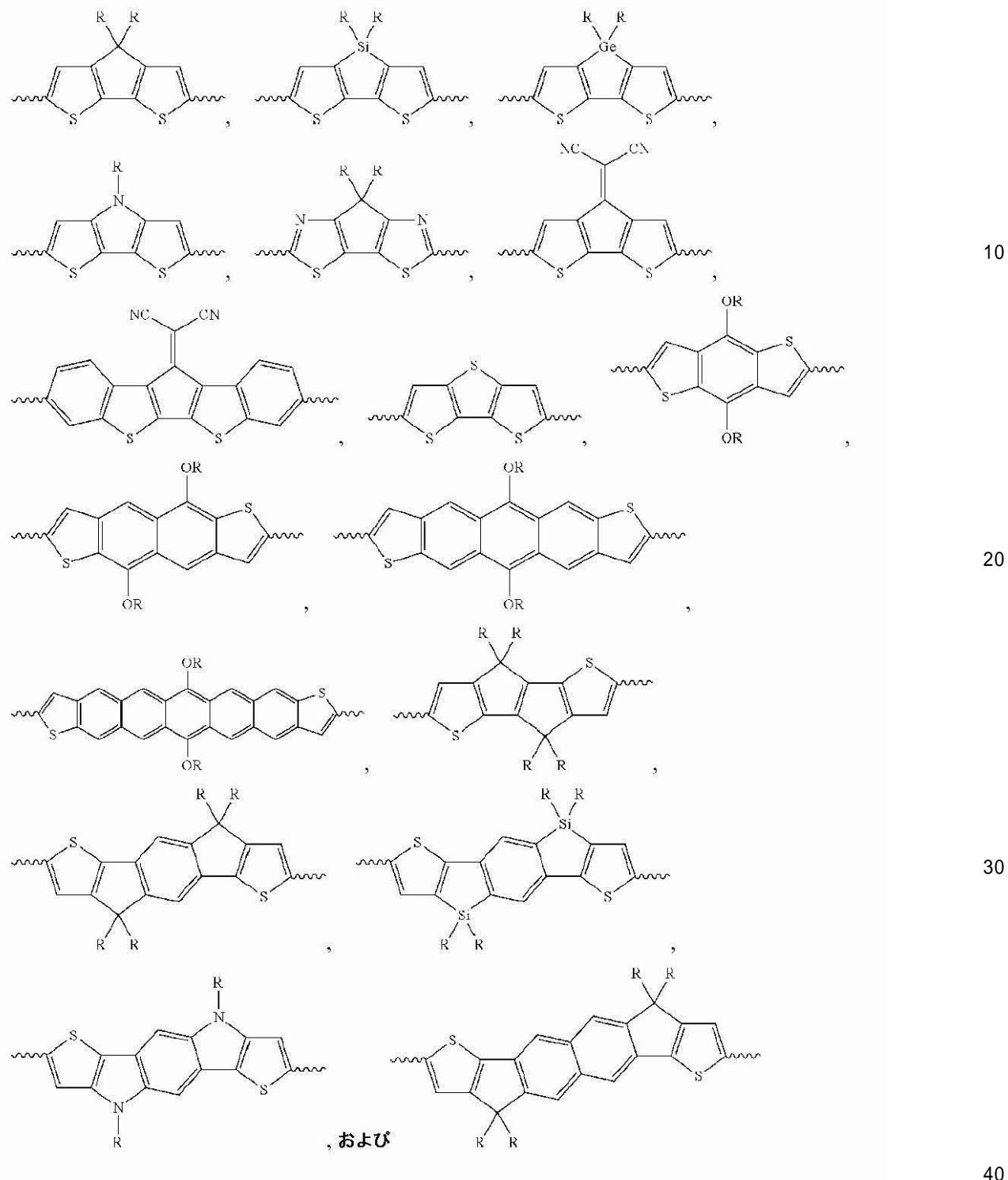
50

【化 4 3 A】

(式 I )のピリジンを含む繰り返し単位を有し、式中、A r 1 は、存在せず、そして前記ピリジン環の価数は、水素で完成しているか、あるいは、A r 1 は、单一の芳香族環であり、前記ピリジンは、前記共役主鎖部位に沿って位置規則的に配置されており、そして前記繰り返し単位が、以下、

10

## 【化 4 4 - 4】



からなる群から選択されるジチオフェン単位をさらに含み、

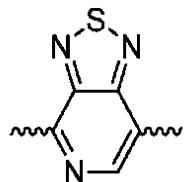
各Rは、独立に、置換もしくは非置換アルキル、アリールまたはアルコキシ鎖、 $-(CH_2CH_2O)_n$ (nは、2~20の整数である)、 $C_6H_5$ 、 $-C_nF_{(2n+1)}$ (nは、2~20の整数である)、 $-CH_2CH_2N(CH_3)_3Br$ (nは、1~19の整数である)、 $-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (nは、2~20の整数である)、2-エチルヘキシリル、 $PhC_mH_{2m+1}$ (mは、1~20の整数である)、 $-(CH_2)_nSi(C_mH_{2m+1})_3$ (mおよびnはそれぞれ独立に、1~20の整数である)、または $-(CH_2)_nSi(OSi(C_mH_{2m+1})_3)_x(C_pH_{2p+1})_y$ (m、nおよびpはそれぞれ独立して、1~20の整数であり、x+yは、3である)で

ある、位置規則性ドナー - アクセプターコポリマー。

**【請求項 6】**

前記ピリジン単位が、

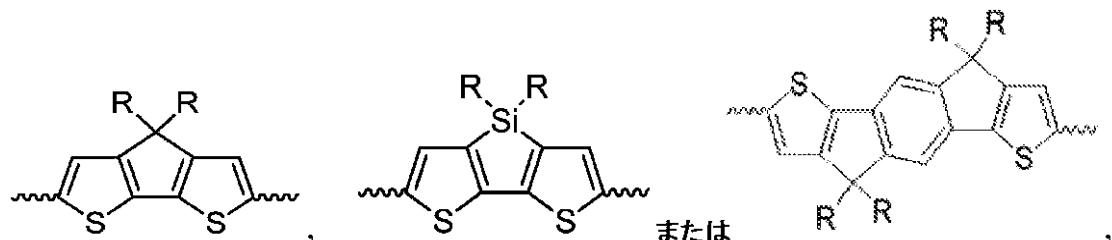
**【化 4 5】**



10

であり、前記ジチオフェン単位が、

**【化 4 6】**



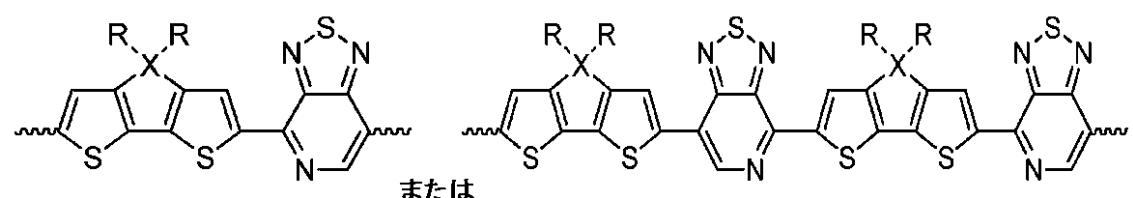
20

であり、式中、各 R は、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖である、請求項 5 に記載の位置規則性ドナー - アクセプターコポリマー。

**【請求項 7】**

前記繰り返し単位が、

**【化 4 7】**



30

を含み、式中、各 R は、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、X は、C、Si、Ge、N または P である、請求項 1 に記載の位置規則性ドナー - アクセプターコポリマー。

**【請求項 8】**

前記置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖が、 $C_6 \sim C_{30}$  置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖、 $- (CH_2CH_2O)_n$  ( $n$  は、2 ~ 20)、 $C_6H_5$ 、 $-C_nF_{(2n+1)}$  ( $n$  は、2 ~ 20 の整数である)、 $- (CH_2)_nCH_2N(CH_3)_3Br$  ( $n$  は、1 ~ 19 の整数である)、 $- (CH_2)_nN(C_2H_5)_2$  ( $n$  は、2 ~ 20 の整数である)、2 - エチルヘキシル、 $PhC_mH_{2m+1}$  ( $m$  は、1 ~ 20 の整数である)、 $- (CH_2)_nSi(C_mH_{2m+1})_3$  ( $m$  および  $n$  はそれぞれ独立して、1 ~ 20 の整数である)、または $- (CH_2)_nSi(OSi(C_mH_{2m+1})_3)_x(C_pH_{2p+1})_y$  ( $m$ 、 $n$  および  $p$  はそれぞれ独立して、1 ~ 20 の整数であり、 $x + y$  は、3 である) である、請求項 7 に記載の位置規則性ドナー - アクセプターコポリマー。

**【請求項 9】**

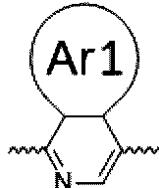
40

50

前記位置規則性ドナー - アクセプターコポリマーが、活性半導体層を形成する、請求項 1 に記載の位置規則性ドナー - アクセプターコポリマーを含む、電子デバイス。

**【請求項 1 0】**

位置規則性共役主鎖部位を含む位置規則性ドナー - アクセプターコポリマーを含む電界効果トランジスタ (FET) デバイスであって、前記位置規則性共役主鎖部位が、構造  
【化 4 7 - 2】



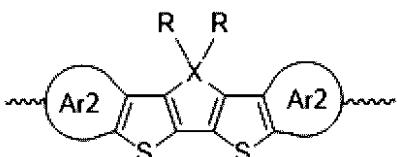
10

(式 I )

のピリジンを含む繰り返し単位を有し、式中、Ar<sub>1</sub>は、存在せず、そして前記ピリジン環の価数は、水素によって完成しているか、あるいは、Ar<sub>1</sub>は、単一の芳香族環であり、

前記ピリジンは、前記共役主鎖部位に沿って位置規則的に配置されており、そして前記繰り返し単位が、構造

**【化 4 7 - 3】**



20

(式 II )

のジチオフェンをさらに含み、式中、各Ar<sub>2</sub>は、独立に、存在せず、そのそれぞれのチオフェン環の価数は、水素によって完成しているか、または、各Ar<sub>2</sub>は、独立に、単一の芳香族環であり、

各Rは、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、

Xは、C、Si、Ge、NまたはPであり、

前記位置規則性ドナー - アクセプターコポリマーは、活性半導体層を形成し、そして前記位置規則性ドナー - アクセプターコポリマーは、前記電界効果トランジスタデバイスにおいて、少なくとも $0.14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電界効果正孔移動度を示す、電界効果トランジスタ (FET) デバイス。

**【請求項 1 1】**

請求項 1 に記載の位置規則性ドナー - アクセプターコポリマーを調製する方法であって、位置選択的にモノマーを調製することであって、前記モノマーは、第二電子親和力を有するアクセプター部分と組み合わせて、第一電子親和力を有するドナー部分を含む、こと、および

前記モノマーを反応させて、位置規則性共役主鎖部位を含むドナー - アクセプターコポリマーを生成することであって、前記第一電子親和力を有するドナー部分と前記第二電子親和力を有するアクセプター部分との組合せは、前記ドナー - アクセプターコポリマーにおいて、前記ドナー部分と前記アクセプター部分との間で電荷移動を誘発するように選択される、こと

を含む、方法。

**【請求項 1 2】**

位置選択的に調製することが、ハロゲン - 官能化ピリダル [2, 1, 3] チアジアゾールと、有機スズ - 官能化シクロペンタ [2, 1 - b : 3, 4 - b'] ジチオフェンとを反応させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

40

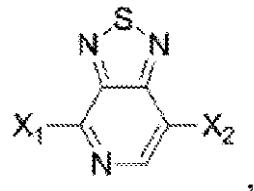
50

## 【請求項 1 3】

位置選択的に調製することが、ハロゲン - 官能化ピリダル [ 2 , 1 , 3 ] チアジアゾールと、シクロペンタ [ 2 , 1 - b : 3 , 4 - b ' ] ジチオフェンとを直接アリール化重縮合によって反応させることを含む、請求項 1 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 4】

前記ハロゲン - 官能化ピリダル [ 2 , 1 , 3 ] チアジアゾールが、下記の構造を有し、  
【化 4 8】

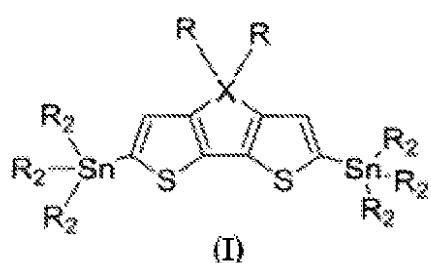


10

式中、X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> は、それぞれ独立に、I、Br、Cl、または CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> である  
、請求項 1 2 に記載の方法。

## 【請求項 1 5】

前記有機スズ - 官能化シクロペンタ [ 2 , 1 - b : 3 , 4 - b ' ] ジチオフェンが、下記の構造 ( I ) を有し、  
【化 4 9】



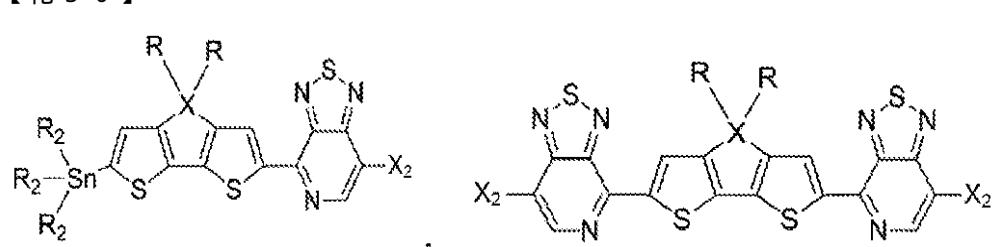
20

式中、各 R は、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、各 R<sub>2</sub> は、独立に、メチルまたは n - ブチルであり、X は、C、Si、Ge、N または P である、請求項 1 2 に記載の方法。

30

## 【請求項 1 6】

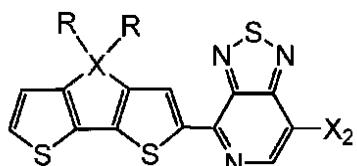
前記モノマーが、下記の構造を有し、  
【化 5 0】



40

または

## 【化 5 1】



50

式中、各 R は、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、各 R<sub>2</sub> は、独立に、メチルまたは n - ブチルであり、X は、C、Si、Ge、N または P であり、X<sub>2</sub> は、I、Br、Cl、または CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> である、請求項 1\_1 に記載の方法。

【請求項 1\_7】

X が、C または Si であり、X<sub>2</sub> が、Br である、請求項 1\_6 に記載の方法。

【請求項 1\_8】

前記位置選択的に調製することが、ハロゲン - 官能化ピリダル [ 2 , 1 , 3 ] チアジアゾールを 50 ~ 150 の範囲の温度で反応させることを含む、請求項 1\_2 に記載の方法。 10

【請求項 1\_9】

前記モノマーがシクロペンタ [ 2 , 1 - b : 3 , 4 - b' ] ジチオフェン - ピリダル [ 2 , 1 , 3 ] チアジアゾールモノマーであるとき、前記モノマーを反応させることが、前記モノマーをそれ自体と反応させること、または前記モノマーをシクロペンタ [ 2 , 1 - b : 3 , 4 - b' ] ジチオフェン単位を含有する別のモノマーと反応させることを含む、請求項 1\_2 に記載の方法。

【請求項 2\_0】

前記方法は、前記ドナー部分または前記アクセプター部分上の先頭位置でクロスカップリング反応が促進されるように選択される反応条件下で行われるスタイルクロスカップリング反応を含む、請求項 1\_1 に記載の方法。 20

【請求項 2\_1】

前記方法は、マイクロ波補助スタイル重合を含む、請求項 2\_0 に記載の方法。

【請求項 2\_2】

前記位置規則性ドナー - アクセプターコポリマーの電荷キャリア移動度は、同様の組成の位置ランダム性ポリマーの電荷キャリア移動度より大きい、請求項 1\_1 に記載の方法。

【請求項 2\_3】

請求項 1 に記載の位置規則性ドナー - アクセプターコポリマーを調製する方法であって

、  
（a）位置選択的に調製することであって、 30

前記モノマーは、第二電子親和力を有するアクセプター部分と組み合わせて、第一電子親和力を有するドナー部分を含み、

前記第一電子親和力を有する前記ドナー部分と前記第二電子親和力を有する前記アクセプター部分との組合せは、前記ドナー - アクセプターコポリマーにおいて、前記ドナー部分と前記アクセプター部分との間で電荷移動を誘発するように選択され、そして

前記モノマーは、前記ドナー部分または前記アクセプター部分上の先頭位置でのクロスカップリング反応を促進する反応条件下で行われるクロスカップリング反応を用いて、位置選択的に調製される、

こと、および

（b）前記モノマーを反応させて、位置規則性共役主鎖部位を含むドナー - アクセプターコポリマーを生成すること 40

を含む、方法。

【請求項 2\_4】

前記モノマーは、前記ピリジン繰り返し単位上の先頭位置でのクロスカップリング反応を促進するように選択される温度を含む反応条件下で行われるスタイルクロスカップリング反応を用いて、位置選択的に調製される、請求項 2\_3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

本出願は、2011年6月17日に出願された米国仮特許出願第61/498,390号および2012年5月11日に出願された米国仮特許出願第61/645,970号の利益を主張し、これらの出願は本明細書において参照として援用される。

### 【0002】

#### 背景

#### 発明の分野

本発明は、共役ポリマーおよびこれを作製する方法に関する。

### 【背景技術】

### 【0003】

#### 関連分野

10

有機 - 共役ポリマーは、良好な吸収および放出の特徴と効率的な電荷キャリア移動度とを合わせ、かつフレキシブル基板上へと溶液処理される能力を有するため、活性層において使用するための魅力的な材料である。この分野における最近の進歩によって、有機電界効果トランジスタ(OFET)が $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の電荷キャリア移動度[1(特許文献1~4)]を達成し、有機光起電力(OPV)デバイスが7%を超える電力変換効率に到達する[2(特許文献5~6)]ことが見られてきた。これらの結果はこの分野について有望である一方で、分子構造を光学および電子特性と関連付けることの複雑さがまだ存在する。利用可能な狭バンドギャップ材料の中で、シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェン(CDT)およびベンゾチアジアゾール(BT)をベースとするドナー-アクセプターコポリマーは、高い電荷キャリア移動度および優れた光起電力性能によってかなりの注目を集めてきた。Muellenおよび共同研究者は、線状側鎖および高分子量を有するCDT-BTコポリマー、 $1.4 \sim 3.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の移動度を有するp型FETを雄弁に示した[3(特許文献7~9)]。

20

### 【0004】

CDT-BTコポリマーのアクセプター単位へ窒素原子を組み込むことによって、光学的バンドギャップの狭小化、およびルイス酸に選択的に結合するこれらの材料の出現をもたらす[4(特許文献10)]。BT単位をピリダル[2,1,3]チアジアゾール(PT)アクセプター単位と置き換えることは、ポリマー骨格に亘るより高い電子親和力をもたらし、ポリマーのLUMO準位の低下に至る。Lericlercら[5(特許文献11)]によって報告されたPTおよびカルバゾールをベースとするコポリマーは、かなりの低分子量(約4~5kDa)を有し、製作した太陽電池の効率(1%未満)は予想より非常に低い。Youおよび共同研究者は、チエニル単位の4位へ2つのアルキル鎖を導入することによってより可溶性のPTをベースとするアクセプター(DTPyT)をもたらすことができ、高分子量および6.32%までの優れた光起電力効率を有するポリマーへのアクセスを可能にすることを示してきた[6(特許文献12)]。しかし、いずれの場合にも、ステップ成長重合戦略の性質によって、ポリマー骨格に沿ったピリダル-N原子の位置ランダム性発生を有するこれらのポリマー系がもたらされる。

30

### 【先行技術文献】

### 【非特許文献】

### 【0005】

40

【非特許文献1】Biirgi, L.; Turbiez, M.; Pfeiffer, R.; Bienewald, F.; Körner, H.-J.; Winnewisser, C. *Adv. Mater.* 2008, 20, 2217-2224.

【非特許文献2】Bijleveld, J. C; Zoombelt, A. P.; Mathijssen, S. G. J.; Wienk, M. M.; Turbiez, M.; de Leeuw, D. M.; Janssen, R. A. J. *Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 16616-16617.

【非特許文献3】Li, Y. N.; Sonar, P.; Singh, S. P.; Soh, M. S.; van Meurs, M.; Tan, J. J. *Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 2198-2204.

【非特許文献4】Yan, H.; Chen, Z. H.; Zheng, Y.; Newman, C; Quinn, J. R.; Dotz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A. *Nature*, 2009, 457, 679-687.

【非特許文献5】Son, H. J.; Wang, W.; Xu, T.; Liang, Y. Y.; Wu, Y..;

50

Li, G.; Yu, L. P. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 1885-1894.

【非特許文献 6】Liang, Y. Y.; Xu, Z.; Xia, J. B.; Tsai, S. T.; Wu, Y. ; Li, G.; Ray, C; Yu, L. P. Adv. Mater. 2010, 22, E135-E138.

【非特許文献 7】Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C; Mishra, A. K.; Mullen, K. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 3472-3473.

【非特許文献 8】Tsao, H. N.; Cho, D.; Andreasen, J. W.; Rouhanipour, A. ; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Mullen, K. Adv. Mater. 2009, 21, 209-212.

【非特許文献 9】Tsao, H. N.; Cho, D. M.; Park, I.; Hansen, M. R.; Mavrinckiy, A.; Yoon, D. Y.; Graf, R.; Pisula, W.; Spiess, H. W.; Mullen, K. J. Am. Chem. Soc. 2011, dx.doi.org/10.1021/ja 108861q. 10

【非特許文献 10】Welch, G. C; Coffin, R.; Peet, J.; Bazan, G. C. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 10802-10803.

【非特許文献 11】Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletete, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 732-742.

【非特許文献 12】Zhou, H. X.; Yang, L. Q.; Price. S. C; Knight, K. J. ; You, W. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 7992-7995.

### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

20

#### 【0006】

##### 要旨

本発明者らは、位置規則性がポリマーの特性に対して大きな影響を有することができる理解する [7]。例えば、ポリ(3-アルキルチオフェン)の増強された位置規則性は、ポリマーに、より高い結晶化度、赤方偏移した光吸収、より高い伝導率、およびより小さなバンドギャップを与えることができる [8]。非対称性PT単位をベースとするポリマーについて、より有効な電子局在化を伴う位置規則性骨格構造は、より高い電荷キャリア移動度および増強された光起電力性能をもたらすことができると本発明者らは推測した。出発材料としてジスタンニルCDTモノマーおよび4,7-ジプロモ-ピリダル [2,1,3]チアジアゾール(PTBr<sub>2</sub>)の共重合について、PTBr<sub>2</sub>の電子不足のC4位における臭素がC7位よりカップリングのためにより都合よいため、得られるポリマーが真にランダムではないこと [9]を認識して、本発明者らは、特定の合成手順を使用したPTをベースとするポリマーの位置化学的に正確な骨格を調製することによって、この差異を活用する。

30

#### 【0007】

一態様において、位置規則性ポリマーを調製する方法を提供する。この方法は、モノマーを位置選択的に調製することと、モノマーを反応させ、位置規則性共役主鎖部位を含むポリマーを生成することとを含む。

40

#### 【0008】

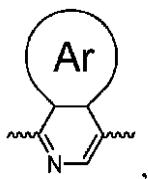
さらなる態様において、位置規則性共役主鎖部位を含む位置規則性ポリマーを提供する。また提供するのは、位置規則性ポリマーを含む電子デバイスである。

#### 【0009】

いくつかの実施形態において、位置規則性ポリマーは、構造

#### 【0010】

## 【化1】

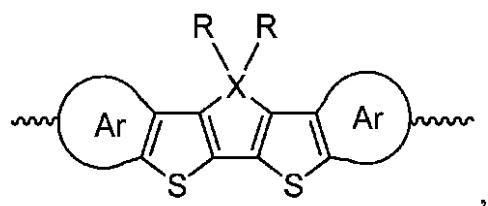


## 【0011】

のピリジンを含む繰り返し単位を有する位置規則性共役主鎖部位を含み、式中、a) Arは、置換もしくは非置換芳香族官能基であるか、またはArは、存在せず、ピリジン環の価数は、水素によって完成し、b) ピリジンは、共役主鎖部位に沿って位置規則的に配置されている。主鎖部位の位置規則性は、95%またはそれより大きくてよく、位置規則性ポリマーの電荷キャリア移動度は、同様の組成の位置ランダム性ポリマーの電荷キャリア移動度より大きくてよい。位置規則性ポリマーのいくつかの実施形態において、繰り返し単位は、構造

## 【0012】

## 【化2】



## 【0013】

のジチオフェンをさらに含み、式中、a) 各Arは、独立に、置換もしくは非置換芳香族官能基であるか、または各Arは、独立に、存在せず、そのそれぞれのチオフェン環の価数は、水素によって完成し、b) 各Rは、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、c) Xは、C、Si、Ge、NまたはPである。

## 【0014】

ピリジンおよび/またはジチオフェンを含むいくつかの実施形態において、ピリジンおよびジチオフェンのそれぞれの置換もしくは非置換芳香族官能基は、独立に、1つもしくは複数のアルキルもしくはアリール鎖を含む。特定の実施形態において、1つもしくは複数のアルキルもしくはアリール鎖は、それぞれ独立に、 $C_6 \sim C_{30}$ 置換もしくは非置換アルキル鎖、 $- (CH_2CH_2O)_n$  ( $n = 2 \sim 20$ )、 $C_6H_5$ 、 $-C_nF$  ( $2 \leq n \leq 1$ ) ( $n = 2 \sim 20$ )、 $- (CH_2)_nN(CH_3)_3Br$  ( $n = 2 \sim 20$ )、 $- (CH_2)_nN(C_2H_5)_2$  ( $n = 2 \sim 20$ )、2-エチルヘキシリル、 $PhC_mH_{2m+1}$  ( $m = 1 \sim 20$ )、 $- (CH_2)_nSi(C_mH_{2m+1})_3$  ( $m, n = 1 \sim 20$ )、または $- (CH_2)_nSi(OSi(C_mH_{2m+1})_3)_x(C_pH_{2p+1})_y$  ( $m, n, p = 1 \sim 20, x+y = 3$ )である。

## 【0015】

ジチオフェンを含むいくつかの実施形態において、置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖は、 $C_6 \sim C_{30}$ 置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖、 $- (CH_2CH_2O)_n$  ( $n = 2 \sim 20$ )、 $C_6H_5$ 、 $-C_nF$  ( $2 \leq n \leq 1$ ) ( $n = 2 \sim 20$ )、 $- (CH_2)_nN(CH_3)_3Br$  ( $n = 2 \sim 20$ )、 $- (CH_2)_nN(C_2H_5)_2$  ( $n = 2 \sim 20$ )、2-エチルヘキシリル、 $PhC_mH_{2m+1}$  ( $m = 1 \sim 20$ )、 $- (CH_2)_nSi(C_mH_{2m+1})_3$  ( $m, n = 1 \sim 20$ )、または $- (CH_2)_nSi(OSi(C_mH_{2m+1})_3)_x(C_pH_{2p+1})_y$  ( $m, n, p = 1 \sim 20, x+y = 3$ )でよい。

10

20

30

40

50

## 【0016】

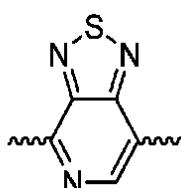
ジチオフェンを含むいくつかの実施形態において、Xは、CまたはSiでよい。

## 【0017】

ピリジンを含む位置規則性ポリマーのいくつかの実施形態において、ピリジンは、表1のピリジン単位（下記で記載する）である。いくつかの実施形態において、繰り返し単位は、表2のジチオフェン単位（下記で記載する）をさらに含む。ある特定の実施形態において、ピリジン単位は、

## 【0018】

## 【化3】



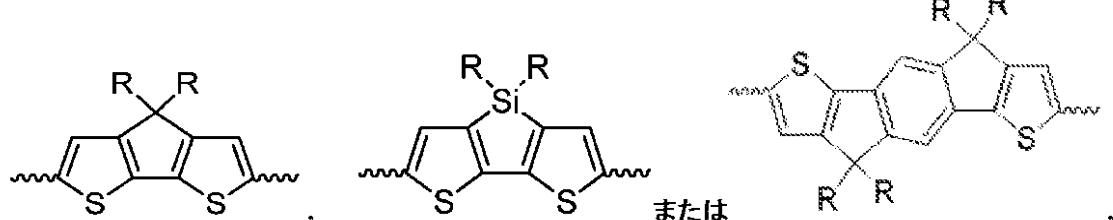
10

## 【0019】

であり、ジチオフェン単位は、

## 【0020】

## 【化4】



20

## 【0021】

であり、式中、各Rは、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖である。いくつかの実施形態において、置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖は、C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=2～20)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(n=2～20)、2-エチルヘキシリル、PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(m=1～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>(m,n=1～20)、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OSi(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>)<sub>y</sub>(m,n,p=1～20、x+y=3)である。いくつかの実施形態において、Xは、CまたはSiである。特定の実施形態において、各Rは、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>であり、各Rは、2-エチルヘキシリルであるか、または各Rは、PhC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>である。

30

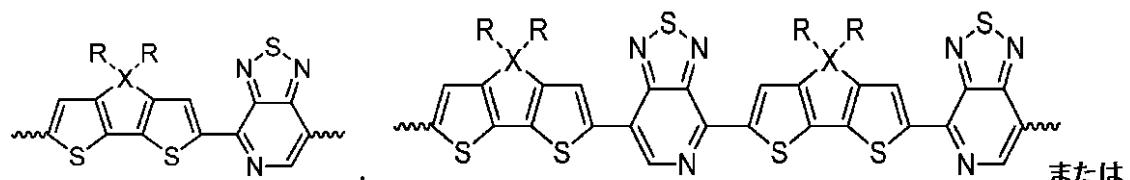
## 【0022】

位置規則性ポリマーのいくつかの実施形態において、繰り返し単位は、

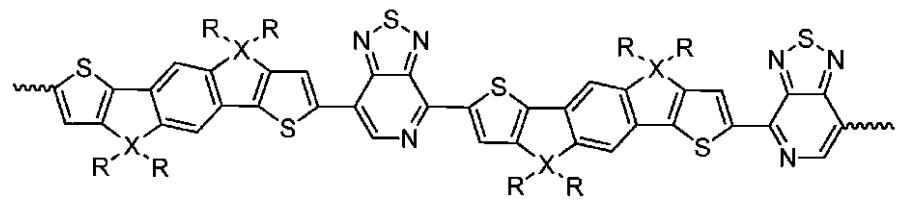
## 【0023】

40

## 【化5】



または



10

## 【0024】

を含み、式中、各Rは、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、Xは、C、Si、Ge、NまたはPである。いくつかの実施形態において、置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖は、C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)n(n=2～20)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(n=2～20)、2-エチルヘキシリル、PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(m=1～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>(m、n=1～20)、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OSi(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>)<sub>y</sub>(m、n、p=1～20、x+y=3)である。いくつかの実施形態において、Xは、CまたはSiである。特定の実施形態において、各Rは、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>であり、各Rは、2-エチルヘキシリルであるか、または各Rは、PhC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>である。

## 【0025】

本明細書に記載されている任意の位置規則性ポリマーを含むデバイスを提供する。デバイスは、これらに限定されないが、電界効果トランジスタ、有機光起電力デバイス、ポリマー発光ダイオード、有機発光ダイオード、有機光検知器、またはバイオセンサーでよい。デバイスにおいて、位置規則性ポリマーは、活性半導体層を形成することができる。

## 【0026】

「位置規則性の」、「位置規則的に」または「位置規則性」という用語は、ポリマーまたはポリマーの部位に関して、ポリマー骨格に沿ったピリダル-Nの非ランダム性の配向または配置を意味する。いくつかの位置規則性の実施形態において、ピリジンの窒素原子は、ポリマーまたはポリマー部位の繰り返し単位の全てまたは大部分において同じ方向を向いている。例えば、下記のスキーム1の繰り返し単位において、PT単位のピリダル窒素原子は、CDT単位に面している。本発明者らが、ピリダル窒素原子の隣のPTの末端をヘッドと、他の末端をテールと定義する場合、スキーム1のコポリマーにおけるPT単位の全てまたは大部分は、互いの隣にヘッドトゥーテール配置を取った。他の位置規則性の実施形態において、ポリマーまたはポリマー部位の繰り返し単位の全てまたは大部分は、2つのピリジン単位を有し、ピリジン単位の窒素原子は、互いに対して配向している。例えば、下記のスキーム2の繰り返し単位において、1つのPT単位のピリダル窒素原子は、他のPT単位のピリダル窒素原子に対して配向しており、これは、CDT単位によるヘッドトゥーヘッドの接続である。

## 【0027】

本発明のより完全な理解のために、添付図面に関連してなされる以下の記載についてここで参照する。

本発明は、例えば、以下を提供する。

20

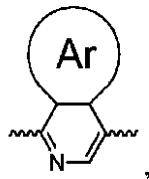
30

40

50

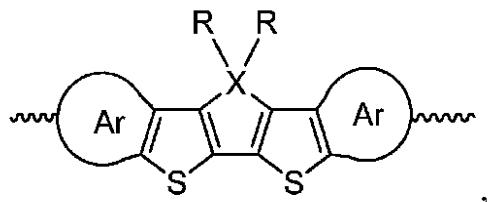
(項目1)

位置規則性共役主鎖部位を含む位置規則性ポリマーであって、前記位置規則性共役主鎖部位が、構造

【化43】

10

のピリジンを含む繰り返し単位を有し、式中、Arは、置換もしくは非置換芳香族官能基であるか、またはArは、存在せず、前記ピリジン環の価数は、水素によって完成し、前記ピリジンは、前記共役主鎖部位に沿って位置規則的に配置されている、位置規則性ポリマー。

(項目2)前記繰り返し単位が、構造【化44】

20

のジチオフェンをさらに含み、式中、各Arは、独立に、置換もしくは非置換芳香族官能基であるか、または各Arは、独立に、存在せず、そのそれぞれのチオフェン環の価数は、水素によって完成し、

各Rは、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、Xは、C、Si、Ge、NまたはPである、項目1に記載の位置規則性ポリマー。

(項目3)

前記ピリジンおよび前記ジチオフェンのそれぞれの置換もしくは非置換芳香族官能基が、独立に、1つもしくは複数のアルキルもしくはアリール鎖を含む、項目2に記載の位置規則性ポリマー。

(項目4)

前記1つもしくは複数のアルキルもしくまたはアリール鎖が、それぞれ独立に、C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>置換もしくは非置換アルキル鎖、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=2～20)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(n=2～20)、2-エチルヘキシリ、PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(m=1～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>(m=n=1～20)、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OSi(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>)<sub>y</sub>(m、n、p=1～20、x+y=3)である、項目3に記載の位置規則性ポリマー。

(項目5)

前記置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖が、C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=2～20)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(n=2～20)、2-エチルヘキシリ、PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(m=1～20)、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OSi(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>)<sub>y</sub>(m、n、p=1～20、x+y=3)である、項目3に記載の位置規則性ポリマー。

40

50

、2-エチルヘキシル、 $\text{PhC}_m\text{H}_{2m+1}$  ( $m = 1 \sim 20$ )、 $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_3$  ( $m, n = 1 \sim 20$ )、または $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_3)_x(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})_y$  ( $m, n, p = 1 \sim 20, x+y = 3$ )である、項目2に記載の位置規則性ポリマー。

(項目6)

Xが、CまたはSiである、項目2に記載の位置規則性ポリマー。

(項目7)

前記ピリジンが、表1のピリジン単位である、項目1に記載の位置規則性ポリマー。

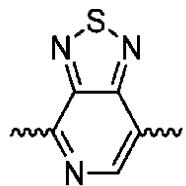
(項目8)

前記繰り返し単位が、表2のジチオフェン単位をさらに含む、項目7に記載の位置規則性ポリマー。 10

(項目9)

前記ピリジン単位が、

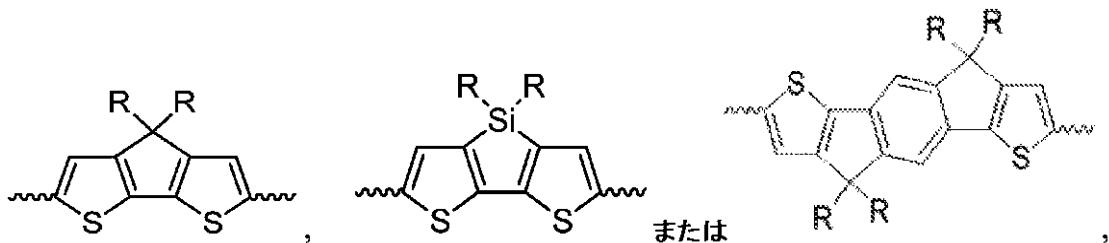
【化45】



20

であり、前記ジチオフェン単位が、

【化46】



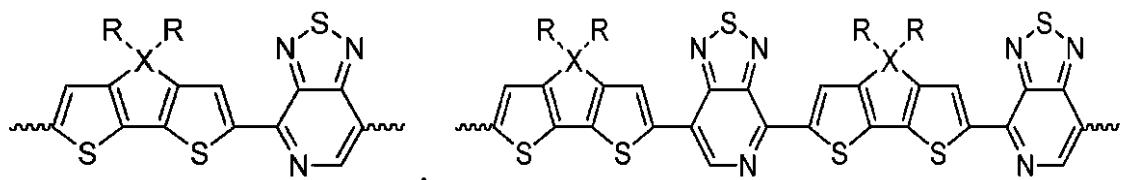
30

であり、式中、各Rは、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖である、項目8に記載の位置規則性ポリマー。

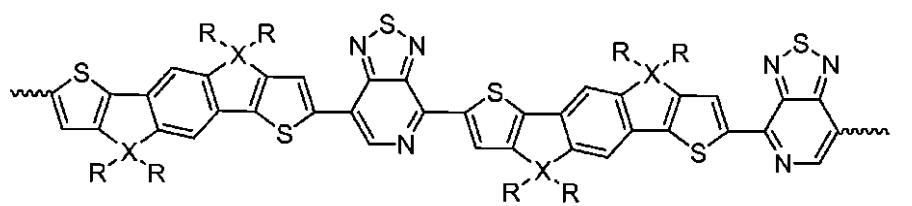
(項目10)

前記繰り返し単位が、

【化47】



または



を含み、式中、各 R は、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、X は、C、Si、Ge、N またはP である、項目1に記載の位置規則性ポリマー。

(項目11)

前記置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖が、C<sub>6</sub> ~ C<sub>30</sub>置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=2~20)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>(n=2~20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(n=2~20)、2-エチルヘキシル、PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(m=1~20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(CH<sub>2</sub><sub>m+1</sub>)<sub>3</sub>(m,n=1~20)、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OSi(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>)<sub>y</sub>(m,n,p=1~20,x+y=3)である、項目10に記載の位置規則性ポリマー。

(項目12)

X が、C または Si である、項目10に記載の位置規則性ポリマー。

(項目13)

各 R が、C<sub>1~2</sub>H<sub>2~5</sub>であり、各 R が、2-エチルヘキシルであるか、または各 R が、PhC<sub>6</sub>H<sub>1~3</sub>である、項目12に記載の位置規則性ポリマー。

(項目14)

前記主鎖部位の前記位置規則性が、95%またはそれより大きい、項目1に記載の位置規則性ポリマー。

(項目15)

前記ポリマーの電荷キャリア移動度が、同様の組成の位置ランダム性ポリマーの電荷キャリア移動度より大きい、項目1に記載の位置規則性ポリマー。

(項目16)

項目1に記載の位置規則性ポリマーを含むデバイス。

(項目17)

電界効果トランジスタ、有機光起電力デバイス、ポリマー発光ダイオード、有機発光ダイオード、有機光検知器、またはバイオセンサーである、項目16に記載のデバイス。

(項目18)

前記位置規則性ポリマーが、活性半導体層を形成する、項目16に記載のデバイス。

(項目19)

モノマーを位置選択的に調製することと、

前記モノマーを反応させ、位置規則性共役主鎖部位を含むポリマーを生成することとを含

10

20

30

40

50

む、位置規則性ポリマーを調製する方法。

(項目 20)

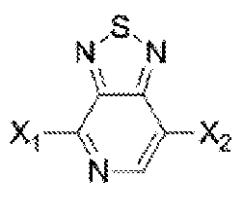
位置選択的に調製することが、ハロゲン - 官能化ピリダル [ 2 , 1 , 3 ] チアジアゾールと、有機スズ - 官能化シクロペンタ [ 2 , 1 - b : 3 , 4 - b ' ] ジチオフェンまたは有機スズ - 官能化インダセノ [ 1 , 2 - b : 5 , 6 - b ' ] ジチオフェンとを反応させることを含む、項目 19 に記載の方法。

(項目 21)

位置選択的に調製することが、ハロゲン - 官能化ピリダル [ 2 , 1 , 3 ] チアジアゾールと、シクロペンタ [ 2 , 1 - b : 3 , 4 - b ' ] ジチオフェンまたはインダセノ [ 1 , 2 - b : 5 , 6 - b ' ] ジチオフェンとを直接アリール化重縮合によって反応させることを含む、項目 19 に記載の方法。

(項目 22)

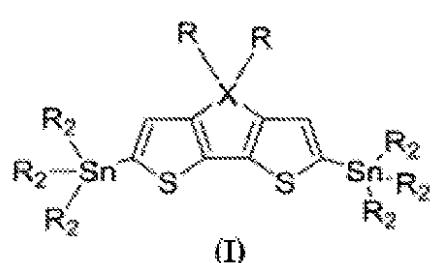
前記ハロゲン - 官能化ピリダル [ 2 , 1 , 3 ] チアジアゾールが、下記の構造を有し、【化 48】



式中、X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> は、それぞれ独立に、I、Br、Cl、または CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> である、項目 20 に記載の方法。

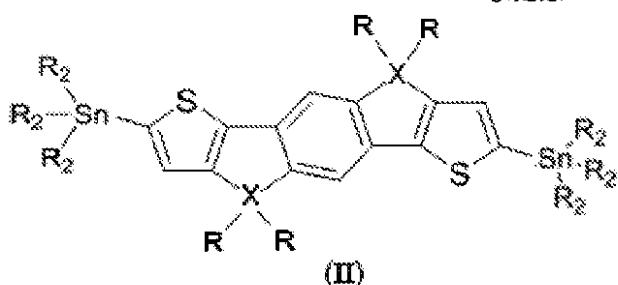
(項目 23)

前記有機スズ - 官能化シクロペンタ [ 2 , 1 - b : 3 , 4 - b ' ] ジチオフェンが、下記の構造 (I) を有し、または前記有機スズ - 官能化インダセノ [ 1 , 2 - b : 5 , 6 - b ' ] ジチオフェンが、下記の構造 (II) を有し、【化 49】



(I)

または



(II)

式中、各 R は、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、各 R<sub>2</sub> は、独立に、メチルまたは n - ブチルであり、X は、C、Si、Ge、N または P である、項目 20 に記載の方法。

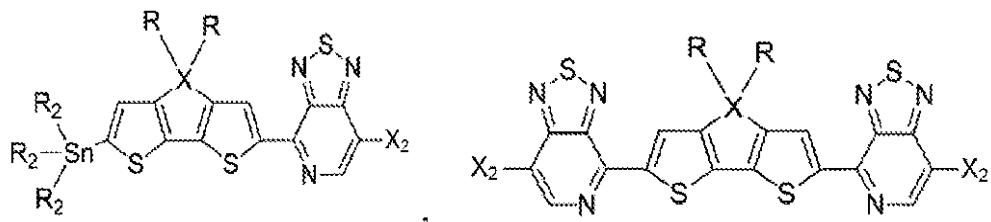
10

20

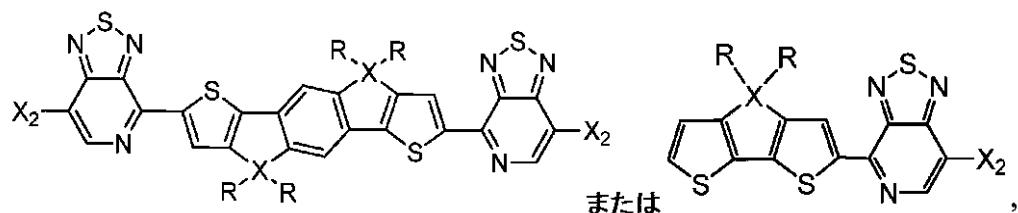
30

40

50

(項目 24)前記モノマーが、下記の構造を有し、【化 50】

10

【化 51】

20

式中、各 R は、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、各 R<sub>2</sub> は、独立に、メチルまたは n - ブチルであり、X は、C、S i、Ge、N または P であり、X<sub>2</sub> は、I、Br、Cl、または CF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub> である、項目 19 に記載の方法。

(項目 25)X が、C または S i であり、X<sub>2</sub> が、Br である、項目 24 に記載の方法。(項目 26)

前記モノマーの調製の位置選択性が、95% またはそれより大きい、項目 19 に記載の方法。

(項目 27)

30

前記位置選択的に調製することが、ハロゲン - 官能化ピリダル [2,1,3] チアジアゾールを約 50 ~ 約 150 の範囲の温度で反応させることを含む、項目 19 に記載の方法。

(項目 28)

前記モノマーが CDT - PT モノマーであるとき、前記モノマーを前記反応させることが、前記モノマーをそれ自体と反応させること、または前記モノマーをシクロペンタ [2,1-b : 3,4-b']ジチオフェン単位を含有する別のモノマーと反応させることを含む、項目 19 に記載の方法。

(項目 29)

40

前記モノマーが PT - IDT - PT モノマーであるとき、前記モノマーを前記反応させることが、前記モノマーを IDT - PT 単位を含有する別のモノマーと反応させることを含む、項目 19 に記載の方法。

【図面の簡単な説明】【0028】

【図 1】図 1 は、110 にて d - TCE 中での P1b、P2b および P3b の <sup>1</sup>H NMR スペクトルのパネルである。

【図 2】図 2 は、(a) 25 にて o - DCB 溶液中、および (b) キャスティング膜としての、P1a、P2a および P3a の紫外 - 可視スペクトルのパネルである。

【図 3】図 3 は、不動態化層として PPCB を有する P1a をベースとする FET デバイスの出力 (a) および移動 (b) の特徴を示すパネルである。

50

【図4 a】図4は、25または110でのo-D C B溶液中、およびキャスティングしている(a. c.)または110で15分間熱アニーリング(t. a.)後の膜における、ポリマー(a)P1a、(b)P1b、(c)P2a、(d)P2b、(e)P3aおよび(f)P3bの紫外-可視スペクトルのパネルである。

【図4 b】図4は、25または110でのo-D C B溶液中、およびキャスティングしている(a. c.)または110で15分間熱アニーリング(t. a.)後の膜における、ポリマー(a)P1a、(b)P1b、(c)P2a、(d)P2b、(e)P3aおよび(f)P3bの紫外-可視スペクトルのパネルである。

【図4 c】図4は、25または110でのo-D C B溶液中、およびキャスティングしている(a. c.)または110で15分間熱アニーリング(t. a.)後の膜における、ポリマー(a)P1a、(b)P1b、(c)P2a、(d)P2b、(e)P3aおよび(f)P3bの紫外-可視スペクトルのパネルである。  
10

【図4 d】図4は、25または110でのo-D C B溶液中、およびキャスティングしている(a. c.)または110で15分間熱アニーリング(t. a.)後の膜における、ポリマー(a)P1a、(b)P1b、(c)P2a、(d)P2b、(e)P3aおよび(f)P3bの紫外-可視スペクトルのパネルである。

【図4 e】図4は、25または110でのo-D C B溶液中、およびキャスティングしている(a. c.)または110で15分間熱アニーリング(t. a.)後の膜における、ポリマー(a)P1a、(b)P1b、(c)P2a、(d)P2b、(e)P3aおよび(f)P3bの紫外-可視スペクトルのパネルである。  
20

【図4 f】図4は、25または110でのo-D C B溶液中、およびキャスティングしている(a. c.)または110で15分間熱アニーリング(t. a.)後の膜における、ポリマー(a)P1a、(b)P1b、(c)P2a、(d)P2b、(e)P3aおよび(f)P3bの紫外-可視スペクトルのパネルである。

【図5】図5は、C12側鎖(a)およびC16側鎖(b)を有するポリマーのDSC曲線のパネルである。

【図6】図6は、C12側鎖(a)およびC16側鎖(b)を有するポリマーのCV曲線のパネルである。

【図7】図7は、PPCB不動態化を伴うデバイス構造の概略図である。

【図8】図8は、OTS-8不動態化を伴うデバイス構造の概略図である。  
30

【図9】図9は、ボトムゲート、ボトムコンタクトデバイス構造の概略図である。

【図10】図10は、溶離液としてクロロホルムを伴うコポリマーのGPCプロファイルの合成図である。

【図11】図11は、コポリマーのDSC特徴の合成図である。

【図12】図12は、PIPT-RGおよびPIPT-RA膜(厚さ、約30nm)の紫外-可視スペクトルの合成図である。

【図13 a】図13は、ポリマー膜の(a)CV曲線および(b)UPS測定のパネルである。

【図13 b】図13は、ポリマー膜の(a)CV曲線および(b)UPS測定のパネルである。  
40

【図14 a】図14は、室温での((a)および(d))、100で10分間熱アニーリングした((b)および(e))、ならびに150で10分間熱アニーリングした((c)および(f))、PIPT-RG(黒色の点)およびPIPT-RA(赤色の点)をベースとするFETについての出力および移動の特徴( $V_D = -60V$ )のパネルである。チャネルL=20μm、W=1mmを有するFET。

【図14 b】図14は、室温での((a)および(d))、100で10分間熱アニーリングした((b)および(e))、ならびに150で10分間熱アニーリングした((c)および(f))、PIPT-RG(黒色の点)およびPIPT-RA(赤色の点)をベースとするFETについての出力および移動の特徴( $V_D = -60V$ )のパネルである。チャネルL=20μm、W=1mmを有するFET。  
50

【図14c】図14は、室温での((a)および(d))、100で10分間熱アニーリングした((b)および(e))、ならびに150で10分間熱アニーリングした((c)および(f))、PIPT-RG(黒色の点)およびPIPT-RA(赤色の点)をベースとするFETについての出力および移動の特徴( $V_D = -60V$ )のパネルである。チャネル $L = 20\mu m$ 、 $W = 1mm$ を有するFET。

【図14d】図14は、室温での((a)および(d))、100で10分間熱アニーリングした((b)および(e))、ならびに150で10分間熱アニーリングした((c)および(f))、PIPT-RG(黒色の点)およびPIPT-RA(赤色の点)をベースとするFETについての出力および移動の特徴( $V_D = -60V$ )のパネルである。チャネル $L = 20\mu m$ 、 $W = 1mm$ を有するFET。10

【図14e】図14は、室温での((a)および(d))、100で10分間熱アニーリングした((b)および(e))、ならびに150で10分間熱アニーリングした((c)および(f))、PIPT-RG(黒色の点)およびPIPT-RA(赤色の点)をベースとするFETについての出力および移動の特徴( $V_D = -60V$ )のパネルである。チャネル $L = 20\mu m$ 、 $W = 1mm$ を有するFET。

【図14f】図14は、室温での((a)および(d))、100で10分間熱アニーリングした((b)および(e))、ならびに150で10分間熱アニーリングした((c)および(f))、PIPT-RG(黒色の点)およびPIPT-RA(赤色の点)をベースとするFETについての出力および移動の特徴( $V_D = -60V$ )のパネルである。チャネル $L = 20\mu m$ 、 $W = 1mm$ を有するFET。20

【図15】図15は、PIPT-RGおよびPIPT-RAポリマー膜の斜め入射XRDの合成図である。

【図16】図16は、(a)PIPT-RG:PC<sub>7,1</sub>BM(1:4)および(b)PIPT-RA:PC<sub>7,1</sub>BM(1:4)(b)ブレンド膜のトポグラフィックAFM画像( $2\mu m \times 2\mu m$ )のパネルである。

【図17】図17は、(a)PIPT-RG:PCBM(1:4)および(b)PIPT-RA:PCBM(1:4)(b)膜のTEM画像のパネルである。

【図18】図18は、位置規則性および位置ランダム性PIPTポリマーをベースとする熱蒸発によるMoO<sub>x</sub>-PSCデバイスのJ-V特徴(a)およびIPCE(b)を示すパネルである。30

【図19】図19は、位置規則性および位置ランダム性PIPTポリマーをベースとする溶液処理MoO<sub>x</sub>-PSCデバイスのJ-V特徴(a)およびIPCE(b)を示すパネルである。

【図20】図20は、(a)ポスト熱アニーリング、および(b)添加物を伴う、デバイスのJ-V特徴を示すパネルである。

【図21】図21は、PIPT-RGポリマーをベースとする逆型構造デバイスのJ-V特徴(a)およびIPCE(b)を示すパネルである。

【図22】図22は、PSDTPTR-EH(A)およびPSDTPT2-EH(B)コポリマーをベースとするPSCデバイスの密度-電圧(J-V)特徴の合成図である。

【図23】図23は、ポリマーおよびデシル(トリクロロ)シランの分子構造、ならびにデバイスアーキテクチャを示すパネルである。40

【図24】図24は、(a)350でのアニーリング後の有機 TFT の移動の特徴、および(b)同じOTFTの出力の特徴を示すパネルである。

【図25】図25は、(a)AFMのタッピングモードによって得られる350でのアニーリング後のポリマー膜の高さ画像、および(b)24(a)と関連付けられる相画像の原子間力顕微鏡観察画像である。

【図26a】図26は、(a)様々な温度でのアニーリング後の面外XRDスペクトル、および(b)関連付けられる面内XRDのパネルである。

【図26b】図26は、(a)様々な温度でのアニーリング後の面外XRDスペクトル、および(b)関連付けられる面内XRDのパネルである。50

【図27】図27は、移動ライン測定によって得られる異なるアニーリング温度でのコンタクト抵抗の合成図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

詳細な説明

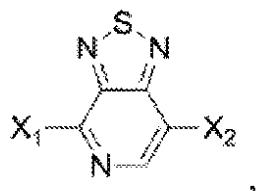
位置規則性ポリマーを調製する方法において、モノマーは、位置選択的に調製される。いくつかの実施形態において、モノマーは、ハロゲン-官能化PTと、有機スズ-官能化シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェンとを反応させることによって調製する。反応は、約50～約150の範囲の温度で行うことができ、反応の位置選択性は、95%またはそれより大きくてよい。10他の実施形態において、モノマーは、ハロゲン-官能化PTと、有機スズ-官能化インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(IDT)とを反応させることによって調製し、反応は、約50～約150の範囲の温度で行うことができ、反応の位置選択性は、95%またはそれより大きくてよい。他の実施形態において、モノマーは、ハロゲン-官能化PTと、有機ホウ素-官能化シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェンまたは有機ホウ素(organboron)-官能化インダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(IDT)とを反応させることによって調製し、反応は、約50～約150の範囲の温度で行うことができ、反応の位置選択性は、95%またはそれより大きくてよい。20いくつかの実施形態において、モノマーは、ハロゲン-官能化PTと、シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェンまたはインダセノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(IDT)とを直接アリール化重合によって反応させることによって調製し、直接アリール化は、有機金属中間体の使用を伴わずに、活性化水素原子を有する芳香族単位の間の炭素-炭素結合の形成を可能とし、反応は、約50～約150の範囲の温度で行うことができ、反応の位置選択性は、95%またはそれより大きくてよい。

【0030】

ハロゲン-官能化PTは、下記の構造を有することができ、

【0031】

【化6】



【0032】

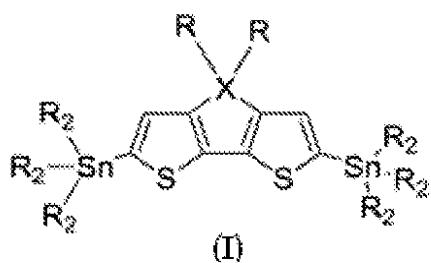
式中、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、ハロゲンであり、特定の実施形態において、I、Br、Cl、またはCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>でよい。

【0033】

有機スズ-官能化シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェンは、下記の構造を有することができ、40

【0034】

【化7】



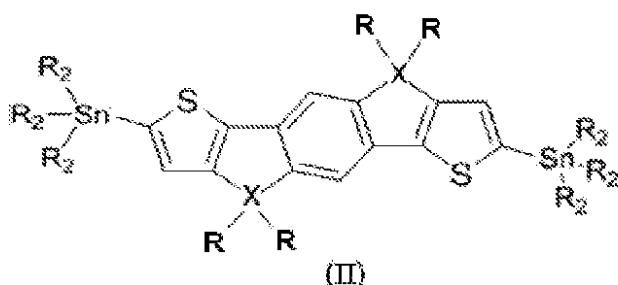
10

【0035】

または、有機スズ - 官能化インダセノ [ 1 , 2 - b : 5 , 6 - b ' ] ジチオフェンは、下記の構造を有することができ、

【0036】

【化8】



20

【0037】

式中、各 R は、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、各 R<sub>2</sub> は、独立に、メチルまたは n - プチルであり、X は、C、Si、Ge、N または P である。いくつかの実施形態において、R 基は、同じでよく、R<sub>2</sub> 基は、同じでよい。

【0038】

30

「アルキル」という用語は、分枝状または枝分かれしていない飽和ヒドロカルビル基、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - プチル、イソブチル、t - ブチル、オクチル、デシルなどを指す。「アリール」という用語は、単一の芳香族環、あるいは一緒に縮合され、共有結合され、または共通の基、例えば、メチレンもしくはエチレン部分に連結されている複数の芳香族環を含有する芳香族ヒドロカルビル基を指す。「アルコキシ」という用語は、単一の末端エーテル連結によって結合しているアルキル基を指す。「置換されている」という用語は、基に含有されている水素原子への 1 つまたは複数の結合が、置換基の非水素原子への結合に置き換わっているヒドロカルビル基を指す。非水素原子の例には、これらに限定されないが、炭素、酸素、窒素、リン、および硫黄が含まれる。置換基の例には、これらに限定されないが、ハロ、ヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アリールオキシ、ニトロ、エステル、アミド、シラン、シロキシ、およびヒドロカルビル基が含まれる。置換基は、官能基、例えば、ヒドロキシル、アルコキシ、チオ、ホスフィノ、アミノ、またはハロでよい。

40

【0039】

シクロペンタ [ 2 , 1 - b : 3 , 4 - b ' ] ジチオフェンまたはインダセノ [ 1 , 2 - b : 5 , 6 - b ' ] ジチオフェンの特定の実施形態において、置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖は、C<sub>6</sub> ~ C<sub>30</sub> 置換もしくは非置換アルキルもしくはアルコキシ鎖、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=2~20)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>(n=2~20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br(n=2~20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(n=2~20)、2 - エチルヘキシル、PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>

50

( $m = 1 \sim 20$ )、 $- (C H_2)_n Si(C_m H_{2m+1})_3$  ( $m, n = 1 \sim 20$ )、または $- (C H_2)_n Si(OSi(C_m H_{2m+1})_3)_x (C_p H_{2p+1})_y$  ( $m, n, p = 1 \sim 20, x+y=3$ ) でよく、かつ / または X は、Si でよい。

## 【0040】

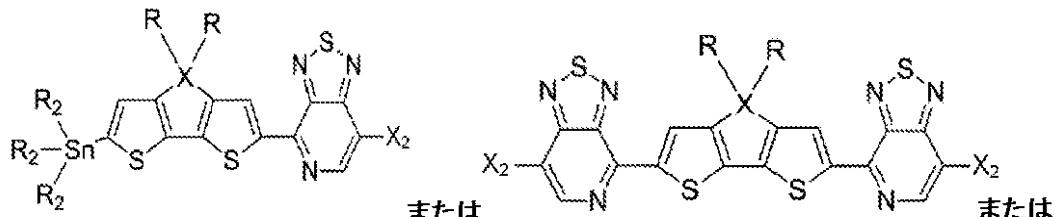
いくつかの実施形態において、ハロゲン - 官能化 PT および / または有機スズ - 官能化シクロペンタ [2, 1 - b : 3, 4 - b'] ジチオフェンは、スキーム 1 または 2 の化合物である。他の実施形態において、ハロゲン - 官能化 PT および / または有機スズ - 官能化インダセノ [1, 2 - b : 5, 6 - b'] ジチオフェンは、スキーム 4 の化合物である。

## 【0041】

位置選択的に調製されたモノマーは、下記の構造を有することができ、

## 【0042】

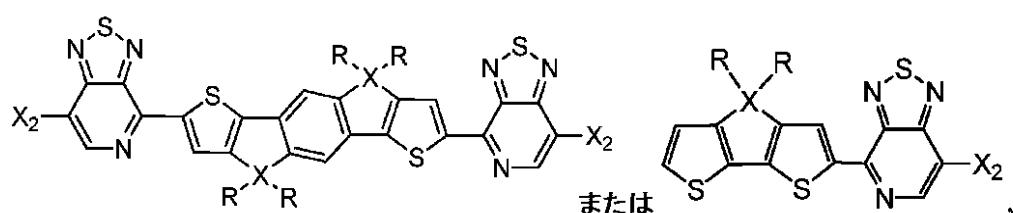
## 【化9】



10

## 【0043】

## 【化10】



20

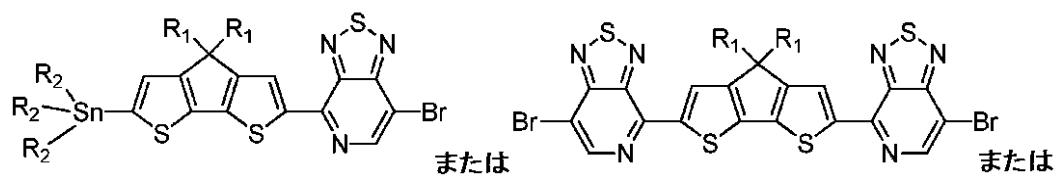
## 【0044】

30

式中、各 R は、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、各 R<sub>2</sub> は、独立に、メチルまたは n - ブチルであり、X は、C、Si、Ge、N または P であり、X<sub>2</sub> は、ハロゲンである。特定の実施形態において、X<sub>2</sub> は、I、Br、Cl、または CF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub> でよい。いくつかの実施形態において、モノマーは、下記の構造を有する。

## 【0045】

## 【化11】



40

## 【0046】

50

これらの実施形態において、各 R<sub>1</sub> は、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、各 R<sub>2</sub> は、独立に、メチルまたは n - プチルである。いくつかの実施形態において、置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖は、C<sub>6</sub> ~ C<sub>30</sub> 置換もしくは非置換アルキルもしくはアルコキシ鎖、- (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 2 ~ 20)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub> (n = 2 ~ 20)、- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br (n = 2 ~ 20)、または - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (n = 2 ~ 20)、2 - エチルヘキシリル、PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (m = 1 ~ 20)、- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub> (m, n = 1 ~ 20)、または - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OSi(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>)<sub>y</sub> (m, n, p = 1 ~ 20, x + y = 3) でよく、かつ / または X は、Si でよい。いくつかの実施形態において、R 基は、同じでよく、R<sub>1</sub> 基は、同じでよく、R<sub>2</sub> 基は、同じでよい。  
10

## 【0047】

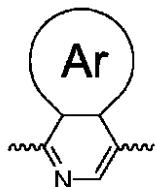
方法において、モノマーを位置選択的に調製し、次いで、モノマーを反応または重合させ、位置規則性共役主鎖部位を有する位置規則性ポリマーを形成する。モノマーが CDT - PT モノマーであるとき、位置規則性ポリマーを形成するために、モノマーは、それ自身に反応し、またはシクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェン単位を含有する別のモノマーと反応することができる。モノマーが PT - IDT - PT モノマーであるとき、モノマーは、IDT - PT 単位を含有する別のモノマーと反応することができる。重合反応は、モノマーが CDT - PT モノマーであるとき、約 80 ~ 約 200 の範囲の温度で行うことができ、モノマーが PT - IDT - PT モノマーであるとき、約 80 ~ 約 200 の範囲の温度で行うことができる。位置規則性共役主鎖部位は、5 ~ 100、またはそれ超の連続した繰り返し単位を含むことができる。いくつかの実施形態において、繰り返し単位の数は、10 ~ 40 の繰り返しの範囲である。共役主鎖部位の位置規則性は、95 % またはそれより大きくてよい。  
20

## 【0048】

いくつかの実施形態において、位置規則性ポリマーは、構造

## 【0049】

## 【化12】

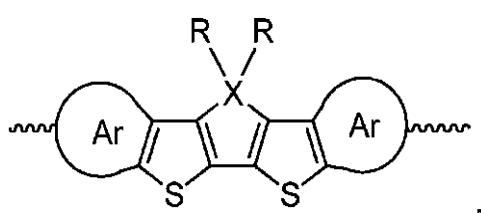


## 【0050】

のピリジン、または構造

## 【0051】

## 【化13】



## 【0052】

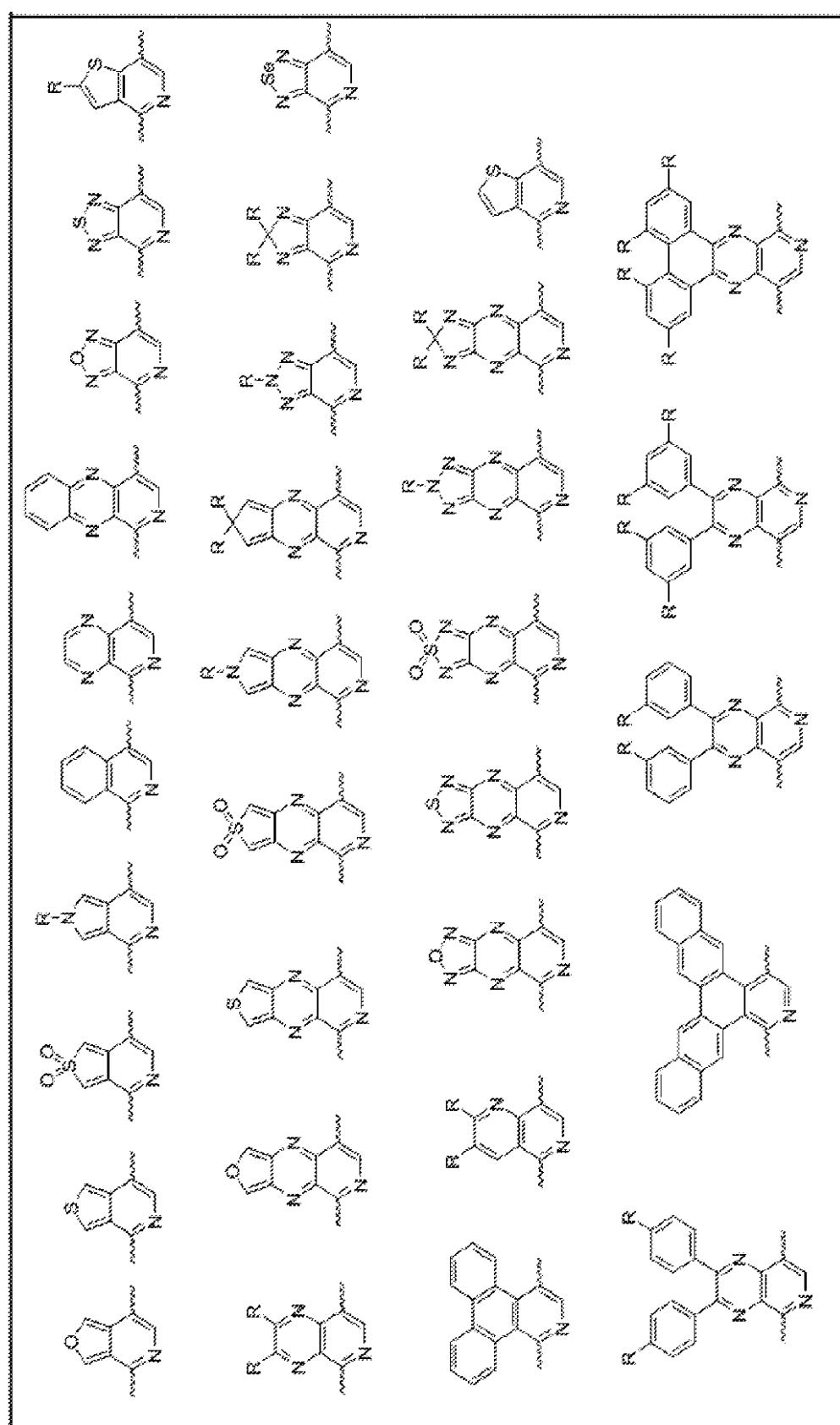
のジチオフェン、またはこれらの組合せを含有する繰り返し単位を含む主鎖部位を有し、式中、各 Ar は、独立に、存在しないか、または置換もしくは非置換芳香族官能基であり、各 R は、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、X は、C、Si、Ge、N または P である。Ar が存在しないとき、それぞれのピリジンまたはチオフェン環の価数は、水素によって完成する。いくつかの実施形態  
50

において、R基は、同じでよい。置換もしくは非置換芳香族官能基は、1つもしくは複数のアルキルもしくはアリール鎖を含むことができ、これらのそれぞれは、独立に、C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>置換もしくは非置換アルキルもしくはアリール鎖、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=2～20)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>H<sub>3</sub></sub>)<sub>3</sub>Br(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(n=2～20)、2-エチルヘキシル、PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(m=1～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>(m、n=1～20)、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OSi(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>)<sub>y</sub>(m、n、p=1～20、x+y=3)でよい。置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖は、C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>置換もしくは非置換アルキルもしくはアルコキシ鎖、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=2～20)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>H<sub>3</sub></sub>)<sub>3</sub>Br(n=2～20)、2-エチルヘキシル、PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(m=1～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>(m、n=1～20)、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OSi(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>)<sub>y</sub>(m、n、p=1～20、x+y=3)でよい。  
【0053】

位置規則性ポリマーの実施形態において、位置規則性共役主鎖部位の繰り返し単位は、表1のピリジン単位を含有することができ、各Rは、独立に、置換もしくは非置換アルキル鎖であり、これは、C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>置換もしくは非置換アルキル鎖、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=2～20)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>H<sub>3</sub></sub>)<sub>3</sub>Br(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(n=2～20)、2-エチルヘキシル、PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(m=1～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>(m、n=1～20)、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OSi(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>)<sub>y</sub>(m、n、p=1～20、x+y=3)である。いくつかの実施形態において、R基は、同じでよい。

【0054】

【表1】



【0055】

位置規則性ポリマーの実施形態において、位置規則性共役主鎖部位の繰り返し単位は、表2のジチオフェン単位を含有することができ、各Rは、独立に、置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、これは、C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>置換もしくは非置換アルキルもしくはアルコキシ鎖、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=2～20)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

- C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub> (n = 2 ~ 20)、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br (n = 2 ~ 20)、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (n = 2 ~ 20)、 2-エチルヘキシリ、 PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (m = 1 ~ 20)、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(CH<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub> (m, n = 1 ~ 20)、 または - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OSi(CH<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>)<sub>y</sub> (m, n, p = 1 ~ 20, x + y = 3) でよく、 いくつかの実施形態において、 R 基は、 同じでよく、 いくつかの実施形態において、 繰り返し単位は、 表 1 のピリジン単位および表 2 のジチオフェン単位の任意の組合せを含有し得る。

【0056】

【表2】

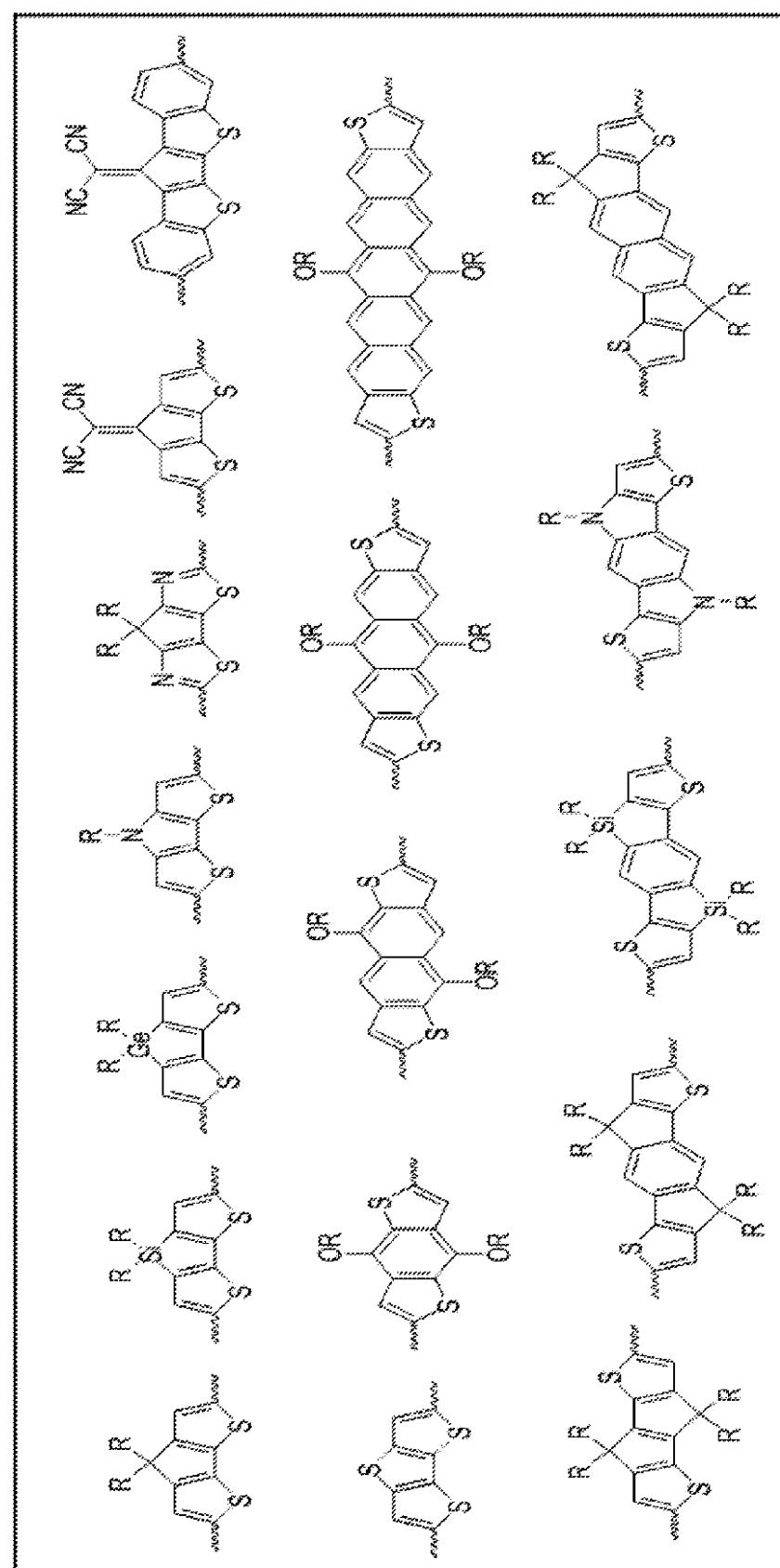


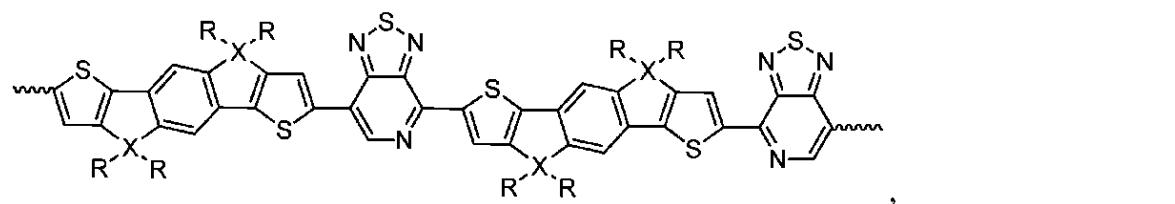
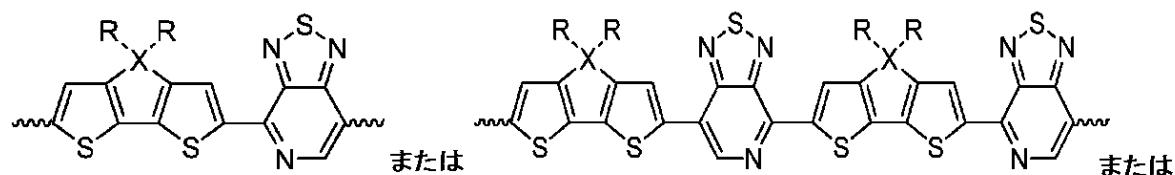
表2:ジテオフェン単位の例

【0057】

いくつかの実施形態において、位置規則性ポリマーは、下記の構造の繰り返し単位を有する位置規則性共役主鎖を含み、

【0058】

## 【化14】



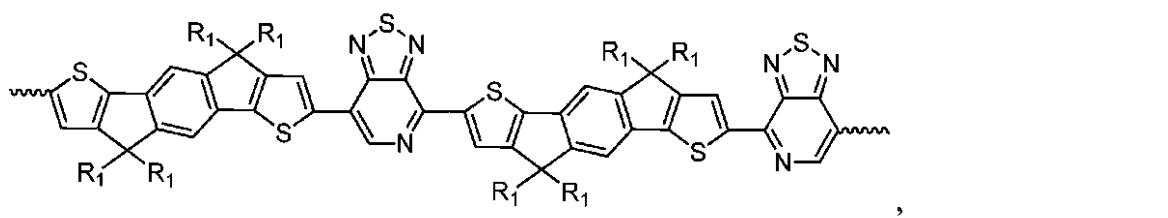
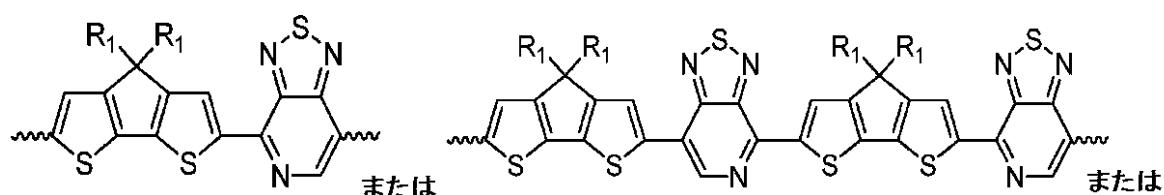
## 【0059】

式中、各Rは、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖であり、Xは、C、Si、Ge、NまたはPである。特定の実施形態において、繰り返し単位は、下記の構造を有し、

## 【0060】

## 【化15】

20



## 【0061】

式中、各R<sub>1</sub>は、独立に、水素または置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖である。いくつかの実施形態において、R基は、同じでよく、R<sub>1</sub>基は、同じでよい。いくつかの実施形態において、各RもしくはR<sub>1</sub>は、C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>置換もしくは非置換アルキル、アリールもしくはアルコキシ鎖、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=2～20)、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>(n=2～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br(n=2～20)、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(n=2～20)、2-エチルヘキシリル、PhC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(m=1～20)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(CH<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>(m,n=1～20)、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OSi(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>)<sub>y</sub>(m,n,p=1～20,x+y=3)でよく、かつ/またはXは、Siでよい。いくつかの実施形態において、ポリマーは、本明細書に記載される、またはスキーム1、2、もしくは4に示す方法のいずれかによって調製される。

## 【0062】

位置規則性ポリマーの電荷キャリア移動度は、同様の組成の位置ランダム性ポリマーの電荷キャリア移動度より大きくてよい。

## 【0063】

ポリマーの実施形態は、電子デバイス中に組み込み得る。電子デバイスの例には、これ

50

らに限定されないが、電界効果トランジスタ、有機光起電力デバイス、ポリマー発光ダイオード、有機発光ダイオード、有機光検知器およびバイオセンサーが含まれる。

#### 【0064】

電子デバイスは溶液コーティングすることができ、溶液コーティング工程は、これらに限定されないが下記でよい：スピンドルコーティング、インクジェット印刷、ブレードコーティング、浸漬コーティング、スプレーコーティング、スロットコーティング、グラビアコーティングまたはバーコーティング。

#### 【0065】

本発明は、添付の実施例を参照することによってより良好に理解し得、それらの実施例は、例示の目的のみを意図し、本発明の範囲を限定するものと決して解釈されるべきではない。

10

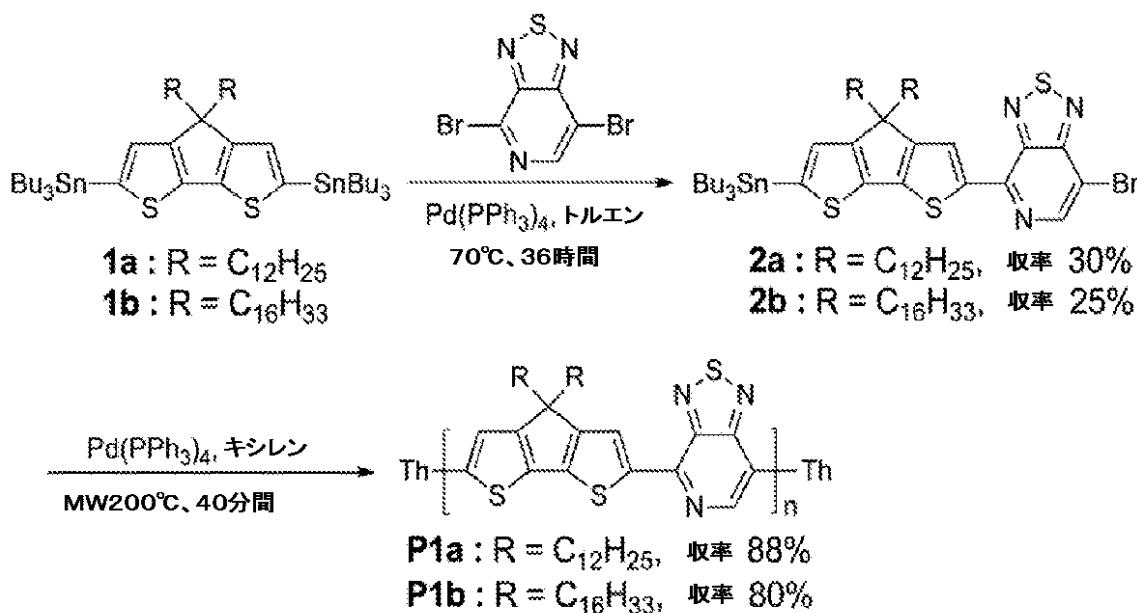
#### 【実施例】

#### 【0066】

(実施例1)

#### 【0067】

#### 【化16】



スキーム1. P1aおよびP1bの合成経路

#### 【0068】

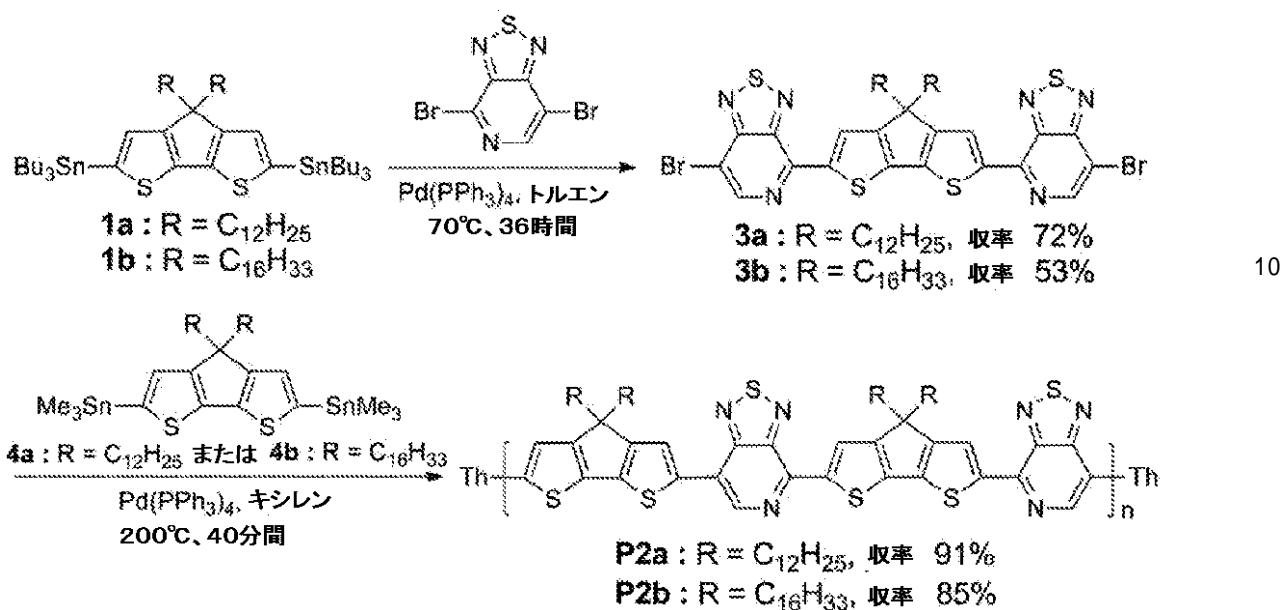
位置規則性構造を開発するために、官能化ドナー - アクセプター (D A) モノマー 2 を、重合前駆体として標的とした。トリメチルスズは、精製手順の間にあまり安定的ではないため、より安定的なトリプチルスズを、CDT 単位における官能基として使用した。最適化されたステイルクロスカップリング手順 (スキーム1) を、70ほど低い比較的穏やかな反応条件において行ったが、これは、より強力な条件がC7位について必要であったため、Br<sub>2</sub>PTのC4位における位置選択的により好ましい反応を可能とし、DAモノマー2aおよび2bを形成する。より高い温度は、冗長な分離手順を必要とする相対的に複雑な混合物をもたらすことが見出された。2aおよび2bの単離、それに続くキシレン中の触媒としてPh(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を伴うマイクロ波補助ステイル自己重合によって、ポリマー骨格に沿った正確に制御されたPT規則性を有する位置規則性P1aおよびP1bを得た。より長いアルキル側鎖を有するP1bは、より短いアルキル側鎖を有するP1a (15.4kDa) より、28.1kDaのより高い分子量を生じさせた (重合反応の間の増加した溶解性の起こりそうな結果である) ことが見出された。

40

50

【0069】

【化17】



スキーム2. P2aおよびP2bの合成経路

【0070】

代わりに、1aおよび1bと2当量のPTBr<sub>2</sub>とのカップリング、ならびにC4位におけるPTBr<sub>2</sub>の位置選択的反応は、それぞれ、対称性アクセプター-ドナー-アクセプター(ADA)3aおよび3b(スキーム2)を高収率でもたらすことができる。3aおよび3b両方の<sup>1</sup>H NMRスペクトルにおける8.57 ppm(PT単位におけるH)および8.57 ppm(CDT単位におけるH)における2つの单一の鋭い共鳴は、それらの対称性構造と非常に良好に一致する。3aおよび3bとジスタンニル化CDTモノマー-4aおよび4bとのマイクロ波補助ステイル重合は、それぞれ、P2aおよびP2bについて27.1 kDaおよび55.9 kDaの高分子量を有する位置対称性ポリマーを生じさせた。

【0071】

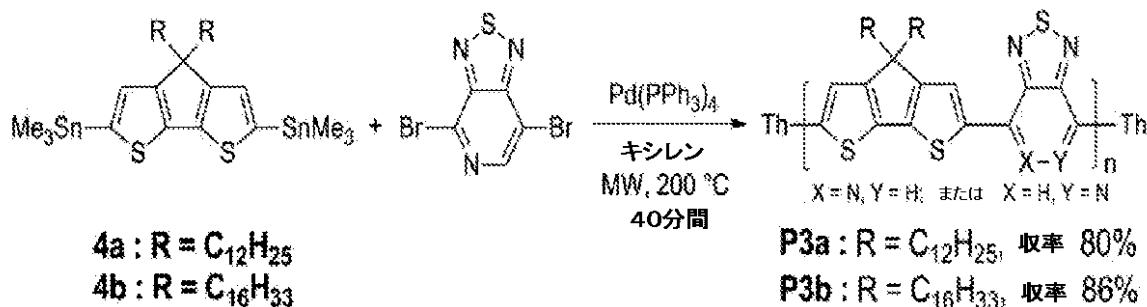
比較のために、位置ランダム性コポリマーP3aおよびP3b(スキーム3)(PT単位におけるピリダル-N原子は、ポリマー骨格に沿ってランダムに整列している)を、PTBr<sub>2</sub>とジスタンニルCDT4aまたは4bとのワンポット重合によって合成した。得られたP3aおよびP3bは、それぞれ、20.0 kDaおよび40.2 kDaの分子量を有する。

【0072】

30

40

## 【化18】



10

スキーム3. P3aおよびP3bの合成経路

## 【0073】

ポリマー構造の位置規則性についての洞察を得るために、高温<sup>1</sup>H NMR分光法を利用した（図1）。実験は重水素化テトラクロロエタン（d-TCE）中で110にて行った。3つのポリマーP1b、P2bおよびP3b全てについて、概ね8.99 ppmにおける共鳴は、PT単位におけるプロトンに割り当てることができ、8.67 ppmにおけるシグナルは、PT単位のN原子に最も近いCDT部分上のプロトンに割り当てることができた。PT単位から遠くにあるCDT単位におけるプロトンからのピークは、P1b (8.14 ppm)、P2b (8.16 ppm)およびP3b (8.15 ppm)について僅かに異なる化学シフトを示す。よく秩序立ったP1bおよびP2bについての狭いピークと比較して、ランダムP3bは、CDT単位におけるプロトンの複雑な環境から生じ得る非常に広いピークを示す。

20

## 【0074】

有効な - 共役特性に対する位置規則性構造の影響はまた、3クラスのポリマーの紫外-可視-近赤外吸収において認識することができた（図2）。o-ジクロロベンゼン（*di*chlorobenzene）溶液中で、薄膜として、最大吸収（<sub>最大</sub>）は、ランダムP3aについての825 nmから規則性P1aの915 nmへと段階的な深色シフトを示し、P2aの最大吸収は、その中間にある。溶液および膜スペクトルを比較して、溶液から膜への移行のときに概ね50 nmの深色シフトが観察され、これはポリマー鎖間の自己凝集に起因し得る。C16側鎖を有するP1b、P2bおよびP3bは、低いエネルギー波長への20~30 nmのシフトを示した（図4）が、このようなシフトは、より高い分子量およびポリマー骨格に沿ったより長い共役に起因し得る。膜吸収の開始から決定する光学的バンドギヤップは、全てのポリマーについて1.09~1.17 eVの範囲内であった（表3）。

30

## 【0075】

## 【表3】

表3. ポリマーの光物理的特性

ポリマー	溶液中 <sup>a</sup>		膜 <sup>b</sup>		$E_g^{\text{opt} c}$
	$\lambda_{\text{最大}}$ (nm)	$\lambda_{\text{開始}}$ (nm)	$\lambda_{\text{最大}}$ (nm)	$\lambda_{\text{開始}}$ (nm)	(eV)
P1a	915	1078	905	1112	1.12
P2a	835	1063	864	1085	1.14
P3a	825	1040	840	1060	1.17
P1b	930	1128	920	1140	1.09
P2b	885	1078	885	1108	1.12
P3b	880	1074	870	1076	1.15

<sup>a</sup> o-ジクロロベンゼン溶液中。<sup>b</sup> 膜を、o-ジクロロベンゼン溶液からスピンドルティングした。<sup>c</sup> 吸収バンドの開始からスピンドルティングした膜上で測定を行った。

## 【0076】

o-DCB 溶液を 110 に加熱することによって、秩序立った P1a および P2a の吸収プロファイルは明確に変化しなかった。しかし、ランダム P3a は、25 の溶液に関して 30 nm の青色シフトを示し(図4)、これはこの温度での凝集物の分解を恐らく示す。さらに、110 で 15 分間膜を熱アニーリングした後の吸収プロファイルは、全ての得られたポリマーについてキャスティングした膜と非常に同様であり、全てのポリマーについて示差走査熱分析(DSC)測定によって 300 まで明確な相転移を伴わず(図5)、これは膜における弱い鎖間 - スタッキングを示し得る。

## 【0077】

全てのポリマーの電気化学的特性を調査し、フロンティア分子軌道に対するポリマー構造の影響について洞察を得た。サイクリックボルタンメトリー(CV)測定の完全な詳細は、実施例2の補足情報において見出すことができる(図6および表9)。

## 【0078】

表4に提示したデータから、ポリマー骨格の位置規則性は、最低空分子軌道(LUMO)準位に対して最小の影響を有し、一方、最高被占分子軌道(HOMO)準位エネルギーは、骨格秩序の低下と共に低下することは明らかである。P2 および P1 と比較した、ランダム P3a および P3b の電気化学的バンドギャップの増加は、ポリマー骨格に沿ったより有効でない電荷局在化を再び含意する。光学的バンドギャップと比較したより大きな電気化学的バンドギャップは、CV測定の間の電荷注入のための境界面障壁に起因し得る。

## 【0079】

【表4】

表4. ポリマーのGPC、CVおよび光学的バンドギャップデータ

ポリマー	$M_n^a$ /kDa	PDI	$E_{HOMO}^b$ /eV	$E_{LUMO}^b$ /eV	$E_g^{cv\,c}$ /eV	$E_g^{opt\,d}$ /eV
P1a	15.4	1.84	-5.12	-3.70	1.42	1.12
P1b	28.1	1.93	-5.10	-3.71	1.39	1.09
P2a	27.2	2.60	-5.16	-3.69	1.47	1.14
P2b	55.9	4.15	-5.16	-3.65	1.51	1.12
P3a	20.0	2.21	-5.23	-3.64	1.59	1.17
P3b	40.2	2.50	-5.22	-3.68	1.54	1.15

<sup>a</sup> GPCによる決定(150°C、1, 2, 4-トリクロロベンゼン中)。

<sup>b</sup> それぞれ、酸化および還元ピークの開始から計算。

<sup>c</sup> 酸化および還元の開始の差異として計算。

<sup>d</sup> 吸収バンドの開始からスピンドーピングした膜上で測定を行った。

## 【0080】

次に、電荷キャリア移動度に対する骨格構造の影響を調査した。ポリマーの低位の LUMO エネルギー準位が電子注入を改善し、有効な電子輸送を可能とすることを考慮して、これらのポリマーをベースとする同時二極性 OFET を図 3 に示すように調査した。Si / SiO<sub>2</sub> / 不動態化層 / ポリマー (P1a、P2a または P3a) / Ag の構造を有するボトムゲート、トップコンタクト FET を、PPCB または OTS - 8 によって不動態化した 200 nm の熱成長 SiO<sub>2</sub> ゲート誘電体を有する高さに n - ドープしたシリコンウエハー上にポリマー溶液からのスピンドーピングによって製作した (図 7 および 8)。明確な同時二極性の特徴が、様々な熱アニーリング温度において見出された。P1a および P2a の両方は、ランダムコポリマー P3a の電荷移動度より高い電荷移動度を示すことは注目すべきである (表 5)。

## 【0081】

10

20

30

## 【表5】

表5. Ag電極を有するポリマーのFET移動度( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

ポリマー	25 °C	90 °C	130 °C	10
	$\mu_{\text{正孔}}/\mu_{\text{電子}}$	$\mu_{\text{正孔}}/\mu_{\text{電子}}$	$\mu_{\text{正孔}}/\mu_{\text{電子}}$	
P1a <sup>a</sup>	$5.6 \times 10^{-3}/2.7 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-4}/4.9 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-2}/1.2 \times 10^{-1}$	
P1a <sup>b</sup>	$4.8 \times 10^{-2}/2.4 \times 10^{-3}$	$4.9 \times 10^{-2}/1.2 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-2}/1.6 \times 10^{-3}$	
P2a <sup>a</sup>	$1.0 \times 10^{-2}/3.4 \times 10^{-3}$	$7.7 \times 10^{-3}/1.4 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-2}/9.7 \times 10^{-2}$	
P2a <sup>b</sup>	$6.4 \times 10^{-2}/2.0 \times 10^{-2}$	$6.3 \times 10^{-2}/5.3 \times 10^{-3}$	$9.4 \times 10^{-2}/3.1 \times 10^{-3}$	
P3a <sup>a</sup>	$1.6 \times 10^{-4}/2.8 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-4}/4.9 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-4}/8.3 \times 10^{-3}$	
P3a <sup>b</sup>	$6.3 \times 10^{-5}/2.1 \times 10^{-4}$	$4.7 \times 10^{-5}/4.4 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}/3.8 \times 10^{-6}$	

<sup>a</sup> 不動態化層としてPPCBを有するFETデバイス<sup>b</sup> ; 不動態化層としてOTS-8

## 【0082】

アニーリング温度に対するP1aの移動度の強力な依存性が見出された。最良の効率は、130でのデバイスの熱アニーリング後に得たが、PPCBによって不動態化した正孔および電子移動度は、それぞれ、 $2.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  および  $1.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  に達し、これは、キャスティングした膜からの移動度より非常に高い(表6)。さらに、OTS-8不動態化層を有するP2aをベースとするFETについて、デバイスはまた明らかな同時二極性挙動を示すが、これはPPCB不動態化による  $9.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  および  $3.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の正孔および電子移動度を示し、これはまたランダムP3aの移動度より非常に高い(表7)。電荷キャリア移動度の明確な改善は、固体状態のポリマー鎖のより均一な配向に起因しえる。

## 【0083】

## 【表6】

表6. PPCB不動態化、正孔移動度／電子移動度( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

ポリマー	25 °C	90 °C	110 °C	130 °C	150 °C	40
P1a	$5.6 \times 10^{-3}$ $/2.7 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-4}$ $/4.9 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-4}$ $/7.0 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-2}$ $/1.2 \times 10^{-1}$	$1.9 \times 10^{-2}$ $/9.6 \times 10^{-2}$	
P2a	$1.0 \times 10^{-2}$ $/3.4 \times 10^{-3}$	$7.7 \times 10^{-3}$ $/1.4 \times 10^{-2}$	$9.8 \times 10^{-3}$ $/5.1 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-2}$ $/9.7 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-2}$ $/7.3 \times 10^{-2}$	
P3a	$1.6 \times 10^{-4}$ $/2.8 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-4}$ $/4.9 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-4}$ $/7.0 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-4}$ $/8.3 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-4}$ $/1.3 \times 10^{-2}$	

## 【0084】

## 【表7】

表7. OTS-8不動態化、正孔移動度／電子移動度( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

ポリマー	25 °C	90 °C	110 °C	130 °C	150 °C
P1a	$4.8 \times 10^{-2}$ $/2.4 \times 10^{-3}$	$4.9 \times 10^{-2}$ $/1.2 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-2}$ $/2.0 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-2}$ $/1.6 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-2}$ $/1.6 \times 10^{-3}$
P2a	$6.4 \times 10^{-2}$ $/2.0 \times 10^{-2}$	$6.3 \times 10^{-2}$ $/5.3 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-2}$ $/1.4 \times 10^{-3}$	$9.4 \times 10^{-2}$ $/3.1 \times 10^{-3}$	$8.8 \times 10^{-2}$ $/1.1 \times 10^{-3}$
P3a	$6.3 \times 10^{-5}$ $/2.1 \times 10^{-4}$	$4.7 \times 10^{-5}$ $/4.4 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-5}$ $/3.7 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$ $/3.8 \times 10^{-6}$	$7.1 \times 10^{-5}$ $/3.3 \times 10^{-6}$

## 【0085】

銀電極を有するトップコンタクトデバイスの  $I_{on}/I_{off}$  比は、概ね 500 である。より高い  $I_{on}/I_{off}$  比を達成するために、より深い仕事関数を有する金を電極として選択し、さらに、ボトムゲート、およびボトムコンタクト FET を、C16 側鎖を有するポリマーをベースとして製作した（図9）。110 °C での 10 分間の熱アニーリング後で、正孔移動度は、それぞれ、P1b および P2b について  $0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  および  $0.14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  に達したことが見出されたが、これは、ランダムコポリマー P3b によって得られる  $0.025 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  より非常に高い。全ての FET についての電流  $I_{on}/I_{off}$  比は、全てのデバイスについて約  $10^4$  に改善する（表8）。

## 【0086】

## 【表8】

表8. Mitsubishiボトムコンタクト基板(不動態化層なし、 $20 \mu\text{m}$ のチャネル長)上で得たポリマーについての、飽和レジームから得た温度依存性FET正孔移動度( $\mu_{\text{正孔}} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )、および電流  $I_{on}/I_{off}$  比( $I_{on}:I_{off}$ )

ポリマー	25 °C		90 °C		110 °C	
	$\mu_{\text{正孔}}$	$I_{on}:I_{off}$	$\mu_{\text{正孔}}$	$I_{on}:I_{off}$	$\mu_{\text{正孔}}$	$I_{on}:I_{off}$
P1b	$1.2 \times 10^{-2}$	$4.0 \times 10^3$	$9.3 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^4$	$1.5 \times 10^{-1}$	$1.0 \times 10^4$
P2b	$1.3 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^4$	$1.7 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^4$	$1.4 \times 10^{-1}$	$3.8 \times 10^4$
P3b	$2.6 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^4$	$1.5 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^3$	$2.5 \times 10^{-2}$	$4.0 \times 10^4$

\* デバイスをポストアニーリングした。

## 【0087】

要約すれば、よく秩序立った主鎖を有する CDT および PT をベースとする狭バンドギャップポリマーを、正確に制御した位置選択的化学反応によって調製した。位置規則性構造を有する得られたコポリマーは、非常に長い共役長およびポリマー骨格に沿ったより良好な電荷局在化を示す。低位の LUMO エネルギー準位を、アクセプターとして強力な電子 PT を有する全てのポリマーについて実現したが、これは OFET デバイスについて同時二極性の特徴の出現をもたらした。位置規則性ポリマーは、異なる OFET デバイス構成下でランダムコポリマーより非常に高い移動度を示すことが見出された。

## 【0088】

## (実施例2)

10

20

30

40

50

## 機器

核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは、Bruker Avance DMX 500 MHz 分光計で得た。マイクロ波補助重合は、Biotope Initiator TM マイクロ波反応器において行った。ゲル浸透クロマトグラフィー (135, 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン中) は、Polymer Laboratories PL 220 クロマトグラフで行った。示差走査熱分析 (DSC) は、TA Instruments DSC (モデル Q - 20) によって約 5 mg のポリマー試料で -20 ~ 300 の温度範囲において 10 / 分の速度で決定した。紫外 - 可視吸収スペクトルを、Shimadzu UV - 2401 PC デュアルビーム分光計で記録した。サイクリックボルタントリ - (CV) 測定を、アルゴン雰囲気下で標準的 3 電極構成を使用して行った。グラッシャーカーボン作用電極、Ag 線の参照電極、および Pt 線の対向電極を備えた 3 電極電池を用いた。測定は、50 ~ 100 mV / s の走査速度で、支持電解質としてテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート (0.1 M) を有する無水アセトニトリル中で行った。ポリマー膜を、2 mg / mL のクロロホルム溶液からグラッシャーカーボン作用電極上にドロップキャスティングした。フェロセン / フェロセニウム (Fc / Fc<sup>+</sup>) レドックスカップルを、内部参照として使用した (図 6 および表 9 を参照されたい)。

【0089】

【表 9】

表9. ポリマーのCVデータ

ポリマー	$E_{\text{開始}}^a$ /V	$E_{1/2}^b$ /V	$E_{\text{HOMO}}^f$ /eV	$E_{\text{開始}}^c$ /V	$E_{1/2}^d$ /V	$E_{\text{LUMO}}^f$ [eV]	$E_g^e$ [eV]
P1a	0.32	0.62	-5.12	-1.10	-1.36	-3.70	1.42
P2a	0.36	0.63	-5.16	-1.11	-1.33	-3.69	1.47
P3a	0.43	0.65	-5.23	-1.16	-1.36	-3.64	1.59
P1b	0.30	0.67	-5.10	-1.09	-1.38	-3.71	1.39
P2b	0.36	0.70	-5.16	-1.15	-1.38	-3.65	1.51
P3b	0.42	0.81	-5.22	-1.12	-1.32	-3.68	1.54

<sup>a</sup> 酸化開始電位<sup>b</sup> 酸化レドックス電位

$$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2;$$

<sup>c</sup> 還元開始電位<sup>d</sup> 還元レドックス電位

$$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2;$$

<sup>e</sup> バンドギャップは、酸化および還元電位の開始の間の差異によって計算した<sup>f</sup>  $E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{ox}} + 4.80)$  (eV),  $E_{\text{LUMO}} = -e(E_{\text{red}} + 4.80)$  (eV), Ag 参照の電位は、Fc / Fc<sup>+</sup> によって較正。

【0090】

## 材料

4 H - シクロペンタ [2, 1 - b : 3, 4 - b'] ジチオフェン (CDT) は、WuXi AppTec Corporation から購入した。トルエン、THF およびキシレンは、標準的手順によって精製し、使用前に窒素下で蒸留した。

【0091】

## モノマーの合成

10

20

30

40

50

(4,4-ジドデシル-4H-シクロ펜타[1,2-b:5,4-b']ジチオフェン-2,6-ジイル)ビス(トリブチルスタンナン)(1a)

乾燥した三つ口丸底フラスコは、シュレンクアダプター、滴下漏斗、およびゴム製セプタムを備えた。窒素下で、4,4-ジドデシル-4H-シクロ펜타[1,2-b:5,4-b']ジチオフェン(0.51g、1mmol)を乾燥THF(12ml)に溶解し、ドライアイス/アセトン冷浴を使用して-78に冷却した。窒素下で、t-ブチルリチウムの溶液(ペンタン中1.7M、1.25ml、2.1mmol)を、反応槽に15分に亘り滴下で添加した。反応物を、-78にて窒素下で1時間、および25にて5時間攪拌した。次いで、塩化トリブチルスズ(0.81g、2.5mmol)を、シリンジによって-78にて反応槽に5分に亘り滴下で添加した。反応物を-78にて窒素下で1時間攪拌し、続いて室温に温め、一晩攪拌した。次いで、混合物を脱イオン水(3×100ml)中に注ぎ、有機相をヘキサン(3×100ml)で抽出した。有機相を集め、脱イオン水(5×100ml)で洗浄し、硫酸ナトリウム上で脱水し、濾過し、濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー(シリカは、10v/v%のトリエチルアミン/ヘキサン溶液で事前処理すべきである)によって精製し、高真空中にて乾燥させ、1.04gの最終生成物を黄色がかった油として得た(収率、95%)。

#### 【0092】

#### 【化19】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 6.93 (s, 2H), 1.81-1.78 (m, 4H), 1.61-1.56 (m, 12H), 1.36-1.08 (m, 60H), 0.98-0.75 (m, 28H).

10

20

#### 【0093】

(4,4-ジヘキサデシル-4H-シクロ펜타[1,2-b:5,4-b']ジチオフェン-2,6-ジイル)ビス(トリブチルスタンナン)(1b)

乾燥した三つ口丸底フラスコは、シュレンクアダプター、滴下漏斗、およびゴム製セプタムを備えた。窒素下で、4,4-ジドデシル-4H-シクロ펜타[1,2-b:5,4-b']ジチオフェン(0.63g、1mmol)を乾燥THF(12ml)に溶解し、ドライアイス/アセトン冷浴を使用して-78に冷却した。窒素下で、t-ブチルリチウムの溶液(ペンタン中1.7M、1.25ml、2.1mmol)を、反応槽に15分に亘り滴下で添加した。反応物を、-78にて窒素下で1時間、および25にて5時間攪拌した。次いで、塩化トリブチルスズ(0.81g、2.5mmol)を、シリンジによって-78にて反応槽に5分に亘り滴下で添加した。反応物を-78にて窒素下で1時間攪拌し、続いて室温に温め、一晩攪拌した。次いで、混合物を脱イオン水(3×100ml)中に注ぎ、有機相をヘキサン(3×100ml)で抽出した。有機相を集め、脱イオン水(5×100ml)で洗浄し、硫酸ナトリウム上で脱水し、濾過し、濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー(シリカは、10v/v%のトリエチルアミン/ヘキサン溶液で事前処理すべきである)によって精製し、高真空中にて乾燥させ、1.14gの最終生成物を黄色がかった油として得た(収率、95%)。

30

#### 【0094】

#### 【化20】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 6.98 (s, 2H), 1.86 (m, 4H), 1.78-1.52 (m, 12H), 1.46-1.12 (m, 80H), 1.01-0.88 (m, 24H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 158.34, 140.37, 133.89, 127.78, 50.13, 35.90, 32.76, 30.02, 29.68, 28.20, 27.80, 27.75, 27.55, 27.46, 27.18, 27.09, 27.00, 25.94, 25.52, 25.33, 25.30, 25.07, 24.94, 23.37, 22.76.

40

#### 【0095】

7-プロモ-4-(4,4-ジドデシル-6-(トリブチルスタンニル)-4H-シク

50

ロペンタ [ 1 , 2 - b : 5 , 4 - b' ] ジチオフェン - 2 - イル ) - [ 1 , 2 , 5 ] チアジアゾロ [ 3 , 4 - c ] ピリジン ( 2 a )

4 , 7 - ジブロモ - ピリダル [ 2 , 1 , 3 ] チアジアゾール ( 0 . 2 8 g 、 0 . 9 5 m m o l ) および 1 a ( 1 . 0 4 g 、 0 . 9 5 m m o l ) の新たに蒸留したトルエン ( 1 0 m l ) 溶液に、 P d ( P P h<sub>3</sub> )<sub>4</sub> ( 1 0 9 . 8 m g 、 0 . 0 9 5 m m o l ) を窒素下で加え、次いで、ゴム製セプタムでキャップした。反応混合物を 7 5 ℃ で 1 0 時間攪拌した。溶媒を除去し、溶離液としてヘキサンを伴うカラムクロマトグラフィー（シリカは、 1 0 v / v % のトリエチルアミン / ヘキサン溶液で事前処理した）によって精製した。カラム分離を、 3 回繰り返し、 0 . 3 1 g の粘稠性の紫色の油を得た（収率、 3 0 % ）。 10

## 【 0 0 9 6 】

## 【 化 2 1 】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.55 (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 1.95-1.91 (m, 4H), 1.63-1.56 (m, 6H), 1.37-1.31 (m, 6H), 1.26-1.12 (m, 42H), 1.08-0.97 (m, 4H), 0.91-0.82 (m, 15H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ (ppm): 163.11, 160.01, 156.33, 148.10, 147.92, 145.92, 143.99, 142.26, 141.81, 140.27, 129.80, 127.62, 106.17, 37.85, 31.88, 29.96, 29.61, 29.52, 29.34, 29.31, 28.98, 27.21, 24.57, 22.66, 13.85, 13.44, 10.95.

## 【 0 0 9 7 】

7 - ブロモ - 4 - ( 4 , 4 - ジヘキサデシル - 6 - ( トリブチルスタンニル ) - 4 H - シクロペンタ [ 1 , 2 - b : 5 , 4 - b' ] ジチオフェン - 2 - イル ) - [ 1 , 2 , 5 ] チアジアゾロ [ 3 , 4 - c ] ピリジン ( 2 b )

4 , 7 - ジブロモ - ピリダル [ 2 , 1 , 3 ] チアジアゾール ( 0 . 2 8 g 、 0 . 9 5 m m o l ) および 1 b ( 1 . 1 4 g 、 0 . 9 5 m m o l ) の新たに蒸留したトルエン ( 1 0 m l ) 溶液に、 P d ( P P h<sub>3</sub> )<sub>4</sub> ( 1 0 9 . 8 m g 、 0 . 0 9 5 m m o l ) を窒素下で加え、次いで、ゴム製セプタムでキャップした。反応混合物を 7 5 ℃ で 1 0 時間攪拌した。溶媒を除去し、溶離液としてヘキサンを伴うカラムクロマトグラフィー（シリカは、 1 0 v / v % のトリエチルアミン / ヘキサン溶液で事前処理した）によって精製した。カラム分離を 3 回を行い、 2 6 8 m g の粘稠性の紫色の油を得た（ 2 5 % の収率）。 30

## 【 0 0 9 8 】

## 【 化 2 2 】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.92 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 2.21 (m, 4H), 1.77 (m, 6H), 1.54-1.25 (m, 68H), 1.12-1.01 (m, 15H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 163.10, 160.00, 156.32, 148.09, 147.92, 145.93, 144.00, 142.24, 141.83, 140.28, 129.79, 127.62, 106.17, 53.53, 37.86, 31.92, 29.97, 29.66, 29.63, 29.59, 29.54, 29.42, 29.39, 29.35, 29.32, 29.29, 29.02, 28.99, 27.21, 24.58, 22.69, 22.65, 13.88, 13.45, 10.96.

## 【 0 0 9 9 】

4 , 4 ' - ( 4 , 4 - ジドデシル - 4 H - シクロペンタ [ 1 , 2 - b : 5 , 4 - b' ] ジチオフェン - 2 , 6 - ジイル ) ビス ( 7 - ブロモ - [ 1 , 2 , 5 ] チアジアゾロ [ 3 , 4 - c ] ピリジン ) ( 3 a )

4 , 7 - ジブロモ - ピリダル [ 2 , 1 , 3 ] チアジアゾール ( 0 . 2 2 g 、 0 . 7 5 m m o l ) および 1 a ( 0 . 2 7 g 、 0 . 2 5 m m o l ) の新たに蒸留したトルエン ( 1 0 m l ) 溶液に、 P d ( P P h<sub>3</sub> )<sub>4</sub> ( 2 8 . 9 m g 、 0 . 0 2 5 m m o l ) を窒素下で加えた。反応混合物を 7 5 ℃ で 4 8 時間攪拌した。次いで、溶媒を除去し、混合物を、クロ

10

20

30

40

50

口ホルム / ヘキサン (0 ~ 60 v / v %) を伴うカラムクロマトグラフィーによって精製した。次いで、粗生成物をジクロロメタンおよびメタノールから沈殿させ、0.17 mg の紫色の油を得た (収率、72%)。

## 【0100】

## 【化23】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz,  
CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.63 (s, 2H), 8.57 (s, 2H), 2.06-2.03 (m, 4H), 1.26-1.13 (m, 40H), 1.09 (t, J = 4.0 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 162.05, 156.40, 147.88, 147.69, 146.03, 143.60, 143.09, 126.80, 107.39, 54.63, 37.83, 31.87, 29.96, 29.63, 29.59, 29.56, 29.52, 29.34, 29.31, 24.66, 22.66, 14.10.

## 【0101】

4,4'--(4,4'-ジヘキサデシル-4H-シクロペンタ[1,2-b:5,4-b']ジチオフェン-2,6-ジイル)ビス(7-ブロモ-[1,2,5]チアジアゾロ[3,4-c]ピリジン)(3b)

4,7-ジブロモ-ピリダル[2,1,3]チアジアゾール(0.44 g, 1.5 mmol)および1b(0.60 g, 0.5 mmol)の新たに蒸留したトルエン(10 ml)溶液に、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(57.8 mg, 0.05 mmol)を窒素下で加えた。反応混合物を75℃で48時間攪拌した。次いで、溶媒を除去し、混合物を、クロロホルム/ヘキサン(0~60 v/v%)を伴うカラムクロマトグラフィーによって精製した。次いで、粗生成物をジクロロメタンおよびメタノールから沈殿させ、280 mg の紫色の固体を得た (収率、53%)。

## 【0102】

## 【化24】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.66 (s, 2H), 8.59 (s, 2H), 2.07 (m, 4H), 2.07 (m, 4H), 1.32-1.08 (m, 56H), 0.89 (t, J = 6.70 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 162.04, 156.34, 147.81, 147.59, 145.96, 143.59, 143.13, 126.79, 107.34, 54.60, 37.80, 31.92, 30.04, 29.65, 29.60, 29.35, 24.73, 22.69, 14.13.

## 【0103】

(4,4'-ジドデシル-4H-シクロペンタ[1,2-b:5,4-b']ジチオフェン-2,6-ジイル)ビス(トリメチルスタンナン)(4a)

乾燥した三つ口丸底フラスコは、シュレンクアダプター、滴下漏斗、およびゴム製セプタムを備えた。窒素下で、4,4'-ジドデシル-4H-シクロペンタ[1,2-b:5,4-b']ジチオフェン(0.51 g, 1 mmol)を乾燥THF(12 ml)に溶解し、ドライアイス/アセトン冷浴を使用して-78℃に冷却した。窒素下で、t-ブチルリチウムの溶液(ペンタン中1.7 M, 2.35 ml, 4 mmol)を、反応槽に15分に亘り滴下で添加した。反応物を-78℃にて窒素下で1時間攪拌し、室温で3時間攪拌した。窒素下で、塩化トリメチルスズ(1.0 g, 5 mmol)の乾燥ペンタン(2 ml)溶液を、反応槽に5分に亘り-78℃にて滴下で添加した。反応物を-78℃にて窒素下で1時間攪拌し、続いて室温に温め、一晩攪拌した。次いで、混合物を脱イオン水(3×100 ml)中に注ぎ、有機相をヘキサン(3×50 ml)で抽出した。有機相を集め、脱イオン水(3×50 ml)で洗浄し、硫酸ナトリウム上で脱水し、濾過し、濃縮した。生成物を、48時間かき混ぜながら高真空下にて乾燥させ、0.80 g の生成物を無色の油として得た (収率、95%)。

10

20

30

40

50

## 【0104】

## 【化25】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 6.94 (s, 2H), 1.79-1.76 (m, 4H), 1.29-1.15 (m, 36H), 1.08-1.02 (m, 4H), 0.88 (t, J= 6.0 Hz, 6H), 0.39(s, 18H).

## 【0105】

(4, 4 - ジヘキサデシル - 4 H - シクロペンタ [ 1 , 2 - b : 5 , 4 - b ' ] ジチオフェン - 2 , 6 - ジイル) ビス(トリメチルスタンナン) (4 b)

乾燥した三つ口丸底フラスコは、シュレンクアダプター、滴下漏斗、およびゴム製セプタムを備えた。窒素下で、4, 4 - ジドデシル - 4 H - シクロペンタ [ 1 , 2 - b : 5 , 4 - b ' ] ジチオフェン (0.63 g, 1 mmol) を乾燥 THF (12 mL) に溶解し、ドライアイス / アセトン冷浴を使用して -78 に冷却した。窒素下で、t - プチルリチウムの溶液 (ペンタン中 1.7 M, 2.35 mL, 4 mmol) を、反応槽に 15 分に亘り滴下で添加した。反応物を -78 にて窒素下で 1 時間攪拌し、室温で 3 時間攪拌した。窒素下で、塩化トリメチルスズ (1.0 g, 5 mmol) の乾燥ペンタン (2 mL) 溶液を、反応槽に 5 分に亘り -78 にて滴下で添加した。反応物を -78 にて窒素下で 1 時間攪拌し、続いて室温に温め、一晩攪拌した。次いで、混合物を脱イオン水 (3 × 100 mL) 中に注ぎ、有機相をヘキサン (3 × 50 mL) で抽出した。有機相を集め、脱イオン水 (3 × 50 mL) で洗浄し、硫酸ナトリウム上で脱水し、濾過し、濃縮した。生成物を、48 時間かき混ぜながら高真空中にて乾燥させ、0.92 g の白色の固体を得た (収率、97 %)。

## 【0106】

## 【化26】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 7.03 (s, 2H), 1.85 (m, 4H), 1.46-1.18 (m, 52H), 1.04 (m, 4H), 0.92 (t, J= 6.65 Hz, 6H), 0.42 (t, 18H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 160.57, 142.11, 137.21, 129.58, 52.21, 37.62, 34.63, 34.57, 31.97, 31.94, 31.59, 30.03, 29.69, 29.63, 29.59, 29.36, 25.24, 24.63, 22.66, 20.42, 13.88.

## 【0107】

## P 1 a の重合

モノマー 2 a (0.16 g, 0.16 mmol) を注意深く秤量し、2 ~ 5 mL のマイクロ波チューブに加えた。チューブをグローブボックス中に移動し、次いで、Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (4.4 mg, 0.005 mmol)、および 3.2 mL のキシレンを、マイクロ波チューブ中に加えた。チューブを密封し、グローブボックスから取り出し、マイクロ波反応器において下記の反応条件に供した：80 で 2 分間、120 で 2 分間、160 で 2 分間および 200 で 40 分間。反応物を冷却し、いくつかの固体材料を含有する粘稠液体が残った。重合の後、2 - ブロモチオフェン (1.9 μl, 0.02 mmol) および 2 mL のキシレンを加え、混合物を 110 で 2 時間攪拌した。次いで、トリブチル(チオフェン - 2 - イル)スタンナン (0.01 mL, 0.04 mmol) を滴下で添加し、110 で 2 時間攪拌した。次いで、混合物を熱 1, 2 - ジクロロベンゼンに溶解し、次いで、メタノール中に沈殿させ、遠心分離によって集めた。残留固体をセルロース抽出円筒濾紙中に詰め込み、メタノール (3 時間)、ヘキサン (16 時間)、および アセトン (3 時間) で連続的に洗浄した。残りのポリマーを、高真空中で一晩乾燥させた。収率、92 mg (88 %)。

## 【0108】

## 【化27】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 110 °C) δ (ppm): 9.00 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 2.30-0.76 (m, 50H). <sup>13</sup>C NMR (固体状態, 75 MHz), δ (ppm): 159.57, 151.45, 145.77, 142.29, 138.67, 124.42, 116.17, 113.81, 52.57, 36.06, 29.83, 25.53, 22.61, 13.84.

## 【0109】

## P 1 b の重合

モノマー-2 b (128 mg、0.11 mmol) および Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (5.2 mg、0.0057 mmol)、P(o-Tol)<sub>3</sub> (6.9 mg、0.023 mmol) および新たに蒸留したキシレン (4 mL) を、2~5 mL のマイクロ波チューブに窒素下で加えた。混合物を、油浴上で 95 °C に加熱し、12 時間攪拌した。その後、トリプチル(チオフェン-2-イル)スタンナン (20 μL) を加え、反応物を 95 °C で 6 時間攪拌し、次いで、2-ブロモチオフェン (20 μL) を加え、反応物をさらに 6 時間攪拌した。混合物をメタノール中で沈殿させ、得られた濃緑色の纖維を集め、熱 1, 2-ジクロロベンゼンに再溶解した。次いで、メタノール中で再沈殿させ、遠心分離によって集めた。集めた固体纖維をセルロース抽出円筒濾紙に詰め込み、メタノール (6 時間)、アセトン (6 時間)、ヘキサン (12 時間) およびクロロホルム (24 時間) で連続的に洗浄した。円筒濾紙中の固体残渣を集め、乾燥させ、続いて熱 1, 2-ジクロロベンゼンに再溶解し、濾過し、メタノール中で再沈殿させた。次いで、得られた濃緑色の纖維を遠心分離によって集め、高真空ライン上で乾燥させ、61 mg のポリマーを得た (収率、80%)。

## 【0110】

## 【化28】

<sup>1</sup>H NMR

(500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 110 °C) δ (ppm): 8.99 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 2.26-0.82 (m, 66H).

## 【0111】

30

## P 2 a の重合

従前に報告されたマイクロ波補助重合技術に従ってポリマーを調製した。2つのモノマー-3 a (0.18 g、0.19 mmol) および 4 a (0.17 g、0.20 mmol) を注意深く秤量し、2~5 mL のマイクロ波チューブに加えた。チューブをグローブボックス中に移動し、次いで、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (9 mg、0.008 mmol) および 3 mL のキシレンを、マイクロ波チューブ中に加えた。チューブを密封し、グローブボックスから取り出し、マイクロ波反応器において下記の反応条件に供した：80 °C で 2 分間、120 °C で 2 分間、160 °C で 2 分間および 200 °C で 40 分間。反応物を冷却し、いくつかの固体材料を含有する粘稠液体が残った。重合の後、2-ブロモチオフェン (1.9 μL、0.02 mmol) および 2 mL のキシレンを加え、混合物を 110 °C で 2 時間攪拌した。次いで、トリプチル(チオフェン-2-イル)スタンナン (0.01 mL、0.04 mmol) を滴下で添加し、110 °C で 2 時間攪拌した。混合物を熱 1, 2-ジクロロベンゼンに溶解し、次いでメタノール中に沈殿させ、遠心分離によって集めた。残留固体をセルロース抽出円筒濾紙中に詰め込み、メタノール (4 時間)、ヘキサン (16 時間)、およびアセトン (3 時間) で連続的に洗浄した。残りのポリマーを、高真空ライン上で一晩乾燥させた。収率、225 mg (91%)。

## 【0112】

40

## 【化29】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 110 °C) δ (ppm): 8.99 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 2.30-0.72 (m, 50H). <sup>13</sup>C NMR (固体状態, 75 MHz) δ (ppm): 158.76, 151.90, 143.27, 138.063, 123.15, 117.44, 52.74, 36.06, 29.75, 25.53, 22.55, 13.78.

## 【0113】

## P 2 b の重合

モノマー-3 b (158.3 mg、0.15 mmol) および 4 b (142.9 mg、0.15 mmol) を、2~5 mL のマイクロ波チューブに加え、次いで、Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (8.7 mg、0.0075 mmol) および新たに蒸留したキシレン (4 mL) を、マイクロ波チューブ中に加えた。チューブを密封し、マイクロ波反応器において下記の反応条件に供した：80 で 2 分間、130 で 2 分間、170 で 2 分間および 200 で 40 分間。反応物を室温に冷却し、次いで、トリブチル(チオフェン-2-イル)スタンナン (20 μl) を加え、反応物をマイクロ波反応器において下記の反応条件に供した：80 で 2 分間、130 で 2 分間、170 で 2 分間および 200 で 20 分間。反応物を室温に冷却した後、2-ブロモチオフェン (20 μl) を加え、末端キャッピング手順をもう 1 回繰り返した。混合物をメタノール中で沈殿させ、遠心分離によって集めた。集めた固体纖維をセルロース抽出円筒濾紙中に詰め込み、メタノール (6 時間)、アセトン (6 時間)、ヘキサン (12 時間) で連続的に洗浄し、ポリマーがクロロホルムと共に円筒濾紙から出現する (2 時間以内)。クロロホルムを減圧下で除去し、得られた濃緑色の固体を高真空ライン上で乾燥させ、130 mg のポリマーを得た (収率、85%)。

## 【0114】

## 【化30】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 110 °C) δ (ppm): 8.99 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 2.30-0.81 (m, 66H).

## 【0115】

## P 3 a の重合

モノマー-3 a を、4,7-ジブロモ-ピリダル [2,1,3] チアシアゾール (44.2 mg、0.15 ミリモル) で置き換えるだけで、マイクロ波反応器において P 2 a についての手順に従って重合を行った。得られた濃緑色の固体を高真空ライン上で乾燥させ、91 mg のポリマーを得た (収率、80%)。

## 【0116】

## 【化31】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 110 °C) δ (ppm): 8.99 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 2.32-0.79 (m, 50H). <sup>13</sup>C NMR (固体状態, 75 MHz) δ (ppm): 159.04, 152.06, 142.95, 138.39, 124.16, 117.54, 52.87, 36.01, 29.72, 25.67, 22.53, 13.76.

## 【0117】

## P 3 b の重合

モノマー-3 b を、4,7-ジブロモ-ピリダル [2,1,3] チアシアゾール (44.2 mg、0.15 ミリモル) で置き換えるだけで、マイクロ波反応器において P 2 b についての手順に従って重合を行った。得られた濃緑色の固体を高真空ライン上で乾燥させ、101 mg のポリマーを得た (収率、86%)。

## 【0118】

## 【化32】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 110 °C) δ (ppm): 8.99 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 2.35-0.84 (m, 66H).

## 【0119】

(実施例3A)

O P V デバイスにおいて位置規則性 PT をベースとするコポリマーを施すために、本発明者らは、インダセン - PT をベースとするコポリマーを、(1) 広い狭バンドギャップ吸収、(2) 中心フェニル環と一緒にになって硬直化する 2 つのチオフェン環（秩序立った充填のための強力な分子間相互作用を提供し、電荷キャリア移動度を改善することができる）、および(3) コポリマーの低位の HOMO 準位が高い開路電圧 (V<sub>o.c.</sub>) を提供することによって選択した (Jenら [11] を参照されたい)。 10

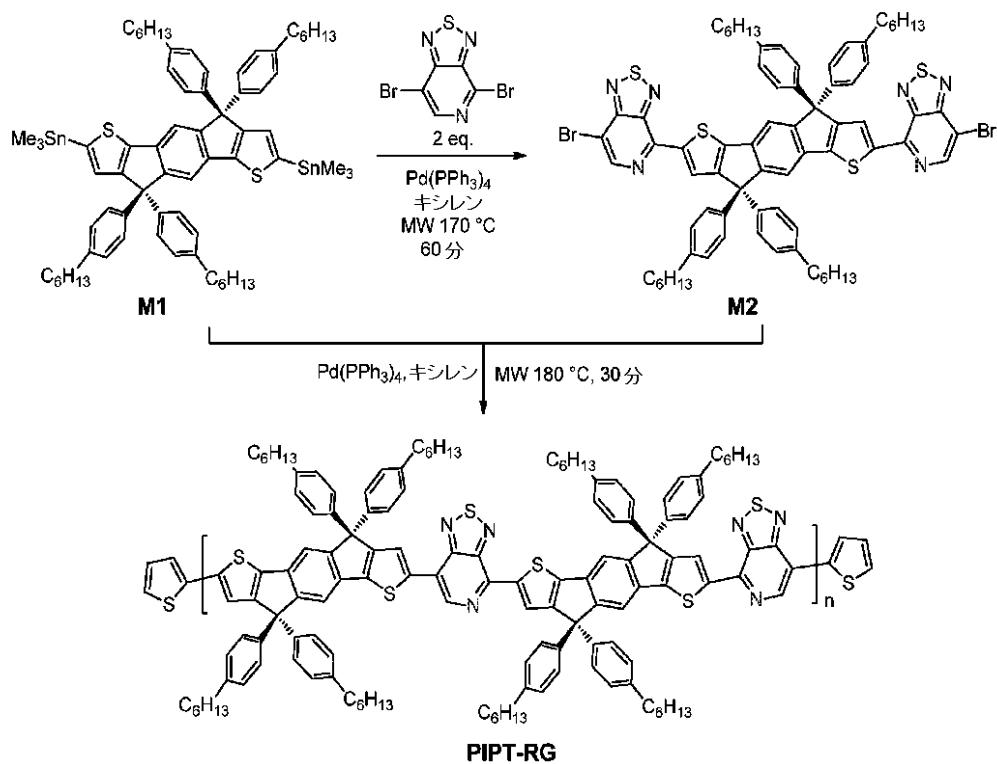
## 【0120】

結果および考察

スキーム 4 に示すように、ジブロモモノマー Br - PT - IDT - PT - Br (M2) とビス(スタンニル)モノマー Me<sub>3</sub>Sn - IDT - SnMe<sub>3</sub> (M1)との共重合は、マイクロ波補助スタイルカップリング反応をベースとしており、位置規則性インダセンノチオフェン - PT をベースとするコポリマー (PIPT-RG) (同じインダセンコアに選択的に面している PT 単位において N 原子を有する) を生じさせた。参考ポリマー (PIPT-RA) を、M1 および 4,7-ジブロモ-ピリダル [2,1,3] チアジアゾール (PTBr<sub>2</sub>) のマイクロ波補助ステップ成長スタイル共重合に基づいて合成し、このようにポリマー主鎖に沿ってランダムに分布している PT 単位において N 原子を有するポリマーを提供了。両方のコポリマーは、メタノール、アセトン、ヘキサンを使用してソックスレー抽出によって精製し、最終的にクロロホルムによって集めた。ポリマー構造を、スキーム 5 において示す。 20

## 【0121】

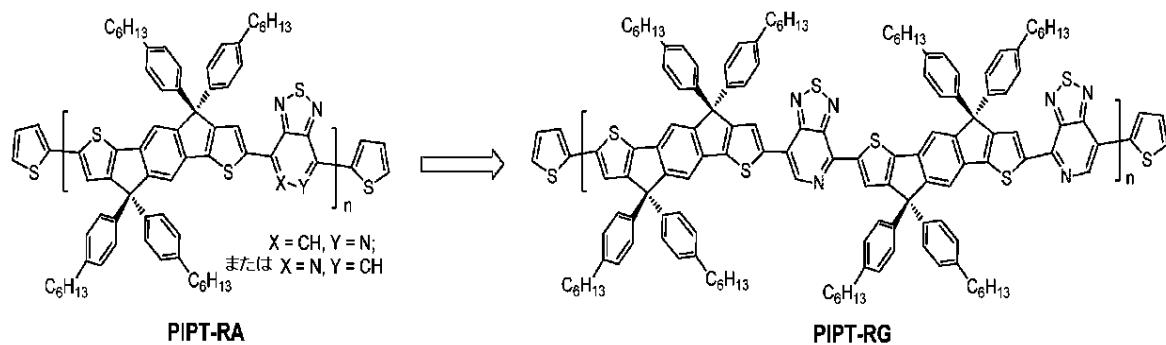
## 【化33】



スキーム4

【 0 1 2 2 】

【化 3 4】



[ 0 1 2 3 ]

35 にて、溶離液としてクロロホルムおよび参照として線状ポリスチレンを伴うゲル浸透クロマトグラフィー ( GPC ) によって推定する数平均分子量 ( $M_n$ ) は、P I P T - R G について 68 kDa ( PDI = 2.4 ) 、および P I P T - R A について 59 kDa ( PDI = 2.5 ) である : GPC プロファイルを、図 10 に示す。対照的に、150

にて、溶離液として 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン (trichlorobenzene) (1, 2, 4 - T C B) 中の G P C は、P I P T - R G および P I P T - R A について 4 6 k D a および 4 2 k D a を与えた (それぞれ、2.3 および 2.8 の多分散性を伴う)。僅かにより低い M n は、高温 1, 2, 4 - T C B 溶液におけるより少ない凝集に起因することができる。興味深いことに、両方のコポリマーは、キシレン、クロロホルム、クロロベンゼン、および 1, 2 - ジクロロベンゼン中で 15 mg / m l より高い優れた溶解性を示したが、これは、溶液処理手順をベースとする厚膜を製作する機会を提供する。いずれにしても、注目すべき相転移は 300 まで示差走査熱分析によって観察されなかった (図 11)。

[ 0 1 2 4 ]

薄膜におけるP I P T - R G およびP I P T - R A の紫外 - 可視吸収プロファイルを、図12に示す。吸収プロファイル形状は、両方のコポリマーについて本質的に同じである。短波長吸収バンド(約417 nm)は、非局在化した励起子の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に割り当たられ、長波長吸収バンド(約715 nm)は、ドナーおよびアクセプター部分の間の分子内電荷移動(I C T)相互作用に帰する。しかし、P I P T - R G の吸収強度はP I P T - R A の吸収強度より非常に強く、P I P T - R G の非常に高いモル吸収係数を示す。吸収開始から計算した光学的バンドギャップ( $E_g$ )は、P I P T - R G について1.60 eVであると決定し、これはP I P T - R A についての1.62 eVの光学的バンドギャップより僅かに低い。

【 0 1 2 5 】

サイクリックボルタンメトリー (C V) および紫外光電子分光法 (U P S) を用いて、ポリマーの酸化 / 還元特性および電気的安定性を評価した。図 13 a における C V 曲線において見ることができるように、2つのコポリマーの還元 ( $E_{red}$ ) の開始は、殆ど同一であり、 $A g / A g^+$  に対して約 -1.20 V に位置し、一方、酸化 ( $E_{ox}$ ) の開始は、それぞれ、PIPT-RG および PIPT-RA について 0.45 V および 0.55 V であった。PIPT-RG の  $E_{ox}$  より PIPT-RA の僅かにより高い  $E_{ox}$  は、ポリマー主鎖に沿った PT 単位のより秩序立っていないベクトルに起因し得、これはポリマー骨格に沿った - 共役電子分布を妨害し、僅かに上昇した  $E_{ox}$  をもたらす。最高被占分子軌道エネルギー準位 ( $E_{HOMO}$ ) および最低空分子軌道エネルギー準位 ( $E_{LUMO}$ ) は、フェロセン / フェロセニウム ( $Fc / Fc^+$ ) の  $E_{HOMO}$  が真空に対して 4.8 eV であるという前提に基づいて、 $E_{ox}$  および  $E_{red}$  から計算した。計算した  $E_{HOMO}$

$E_{\text{HOMO}}$  は、それぞれ、PIPT-RG および PIPR-RG について -5.25 eV および -5.35 eV であり、 $E_{\text{LUMO}}$  は両方とも -3.60 eV である。このような「ドナー-アクセプター」をベースとするコポリマーについて、LUMO はアクセプターに主に位置しており、HOMO は共役骨格に沿って良好に非局在化しており、したがって 2 つのコポリマーは、殆ど同一の  $E_{\text{LUMO}}$  を示す一方、 $E_{\text{HOMO}}$  は僅かに異なるため、これは理解できる。紫外光電子分光法 (UPS) 測定によるさらなる評価 (図 13 b) は、2 つのコポリマーの  $E_{\text{HOMO}}$  が相当に同様であり、それぞれ、PIPT-RG および PIPR-RG について -5.31 eV および -5.33 eV に位置することを示した。それにもかかわらず、相対的に低位の  $E_{\text{HOMO}}$  は、高い  $V_{\text{c}}$  を実現できたことを示した。

10

## 【0126】

PIPT-RG および PIPR-RG の電界効果正孔移動度を、Au 電極を使用したボトムコンタクト、ボトムゲート幾何形状を伴って製作した電界効果トランジスタ (FET) の移動の特徴 (図 14) から抽出した。室温にて PIPR-RG についての計算した移動度 ( $0.13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) は、それぞれ、100 および 150 での 10 分間の熱アニーリング後に、 $0.18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  および  $0.20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に改善したことが留意された。これらは、PIPR-RG コポリマー膜によって室温で同じ条件下で調製したデバイスについての  $0.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ならびにそれぞれ、100 および 150 で 10 分間熱アニーリングした後に得られた  $0.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  および  $0.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  より高い。位置ランダム性カウンターパートの PIPR-RG より、位置規則性 PIPR-RG で達成されたより高いキャリア移動度は、活性層におけるより良好な電荷輸送を達成することができたことを示す。詳細の FET データを、表 10 に要約する。

20

## 【0127】

## 【表 10】

表10. ボトムゲートトップコンタクトデバイス構造のFET性能

ポリマー	$T_{\text{アニーリング}} (\text{°C})$	$\mu_{\text{正孔}} (\text{cm}^2/\text{Vs})$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
<b>PIPT-RG</b>	--	0.13	$4 \times 10^4$
	100	0.18	$1 \times 10^4$
	150	0.20	$4 \times 10^3$
<b>PIPR-RG</b>	--	0.04	$1 \times 10^4$
	100	0.09	$7 \times 10^3$
	150	0.04	$2 \times 10^3$

30

## 【0128】

2 つのコポリマー膜の微小構造を、斜め入射 X 線回折 (XRD) によって調査した。試料を、FET デバイスの同じ手順によって (n-デシル) トリクロロシラン (DTS) 処理シリコン基板の上に調製した。膜を、100 で 10 分間熱アニーリングした。図 15 に示すように、 $0.42 \text{ }^\circ$  (14.9 のスペーシング) および  $1.42 \text{ }^\circ$  (4.4 のスペーシング) の  $q$  値を中心とする 2 つの明確なピークを有する散乱フィーチャーが、両方のコポリマーについて実現した。しかし、さらなる微細構造は、ランダムコポリマー PIPR-RG について実現することができたが、これは、 $0.63 \text{ }^\circ$  (9.9

40

50

のスペーシング) および 1 . 2 1 - 1 ( 5 . 2 のスペーシング) の q 値を有する小さな凹凸のある散乱フィーチャを示す。このような相対的に弱い散乱フィーチャは、ランダムコポリマーにおける様々な構造の組合せに起因し得る。

#### 【 0 1 2 9 】

コポリマーをバルクヘテロ接合太陽電池のためのドナー材料として使用したことを考慮するに当たって、下記の蒸着した金属を有する活性層のコンタクトは、特に重要である。コポリマー : P C <sub>7</sub> <sub>1</sub> B M ( w t : w t で 1 : 4 ) 膜の表面形態を、タッピングモード原子間力顕微鏡観察 ( A F M ) によって研究し、膜をコポリマー : P C <sub>7</sub> <sub>1</sub> B M 溶液から I T O / M o O <sub>x</sub> 層の上にスピニキャスティングし、太陽電池デバイスのための最適化された条件に従った。活性層として P I P T - R G : P C <sub>7</sub> <sub>1</sub> B M をベースとする太陽電池デバイスは、P I P T - R A : P C <sub>7</sub> <sub>1</sub> B M デバイスによって達成する電力変換効率 ( 3 . 4 % ) より非常に高い電力変換効率 ( 5 . 1 % ) を示したが、本発明者らは、両方の膜が約 0 . 3 n m の二乗平均平方根 ( r m s ) 値を伴ってかなり滑らかであったことを留意した ( 図 1 6 ) 。 10

#### 【 0 1 3 0 】

両方の膜における微小構造の差異をさらに理解するために、本発明者らは、透過型電子顕微鏡観察 ( T E M ) を使用して、両方の膜内の微小構造を調査した。P I P T - R G : P C <sub>7</sub> <sub>1</sub> B M ( 図 1 7 a ) および P I P T - R A : P C <sub>7</sub> <sub>1</sub> B M ( 図 1 7 b ) 膜の両方は、相対的に均一な画像を示すことが実現された。図 1 7 ( a ) における 1 0 ~ 2 0 n m のサイズを有する色の濃い点は、金属残渣に起因し得ることに留意すべきである。 20

#### 【 0 1 3 1 】

( 実施例 3 B )

実施例 3 A についての材料および方法

##### 機器

核磁気共鳴 ( N M R ) スペクトルは、B r u k e r A v a n c e D M X 5 0 0 M H z 分光計で得た。ゲル浸透クロマトグラフィー ( 1 5 0 、 1 , 2 , 4 - トリクロロベンゼン中 ) は、P o l y m e r L a b o r a t o r i e s P L 2 2 0 クロマトグラフで行った。溶離液としてクロロホルムを伴う G P C を、W a t e r s システム上にてクロロホルム ( 0 . 2 5 v / v % トリエチルアミンを有する ) 中で行い、線状 P S 標準物質に対してポリマーの分子量を推定した。示差走査熱分析 ( D S C ) は、1 0 / 分の速度で - 2 0 ~ 3 0 0 の温度範囲内で、約 5 m g のポリマー試料で T A I n s t r u m e n t s D S C ( モデル Q - 2 0 ) によって決定した。紫外 - 可視吸収スペクトルを、S h i m a d z u U V - 2 4 0 1 P C デュアルビーム分光計で記録した。サイクリックボルタノメトリー ( C V ) 測定を、アルゴン雰囲気下で標準的 3 電極構成を使用して行った。グラッシャーカーボン作用電極、A g 線の参照電極、および P t 線の対向電極を備えた 3 電極電池を用いた。測定は、5 0 ~ 1 0 0 m V / s の走査速度で、支持電解質としてテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート ( 0 . 1 M ) を有する無水アセトニトリル中で行った。C V 試験のためのポリマー膜を、2 m g / m L のクロロホルム溶液からグラッシャーカーボン作用電極上にドロップキャスティングした。フェロセン / フェロセニウム ( F c / F c <sup>+</sup> ) の絶対エネルギー準位は、真空下で 4 . 8 e V である。斜め入射 X 線回折を、R i g a k u S m a r t 機器で行った。原子間力顕微鏡観察 ( A F M ) を、A s y l u m M F P 3 D 機器で記録した。全ての試料を、電極蒸着の前に最適化されたデバイス構造および条件と一緒に調製した。透過型電子顕微鏡 ( T E M ) を、F E I T e c n a i G 2 S p h e r a 顕微鏡機器で行った。試料は、ガラス基板の上にスピニキャスティングし、水中に浮かべ、それに続いて銅グリッドの上に置くことによって調製した。 40

#### 【 0 1 3 2 】

モノマーの合成

( 4 , 4 , 9 , 9 - テトラキス ( 4 - ヘキシルフェニル ) - 4 , 9 - ジヒドロ - s - インダセノ [ 1 , 2 - b : 5 , 6 - b ' ] ジチオフェン - 2 , 7 - デイル ) ビス ( トリメチル 50

## スタンナン (M 1)

乾燥した三つ口丸底フラスコは、シュレンクアダプター、滴下漏斗、およびゴム製セプタムを備えた。窒素下で、2,7-ジブロモ-4,4,9,9-テトラキス(4-ヘキシルフェニル)-4,9-ジヒドロ-s-インダゼノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン(1.06g、1mmol)を乾燥THF(20mL)に溶解し、ドライアイス/アセトン冷浴を使用して-78℃に冷却した。窒素下で、n-ブチルリチウムの溶液(ヘキサン中1.6M、1.50mL、2.4mmol)を、反応槽に15分に亘り滴下で添加した。反応物を、-78℃にて窒素下で1時間攪拌した。次いで、塩化トリメチルスズ(0.60g、3.0mmol)を、シリングによって-78℃にて反応槽に5分に亘り滴下で添加した。反応物を-78℃にて窒素下で1時間攪拌し、続いて室温に温め、一晩攪拌した。次いで、混合物を脱イオン水(3×100mL)中に注ぎ、有機相をヘキサン(3×100mL)で抽出した。有機相を集め、脱イオン水(5×100mL)で洗浄し、硫酸ナトリウム上で脱水し、濾過し、濃縮した。粗生成物を、ヘキサン/エタノール(10/90)から再結晶し、高真空下にて乾燥させ、1.07gの最終生成物を白色の針状物として得た(収率、87%)。

【0133】

【化35】

<sup>1</sup>H NMR

(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.48 (s, 2H), 7.21 (d, 8H), 7.13 (d, 8H), 2.63 (t, J = 7.75 Hz, 8H), 1.66-1.57 (m, 8H), 1.42-1.30 (m, 24H), 0.89 (m, 12H), 0.41 (s, 18H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 157.64, 153.75, 147.14, 142.31, 141.90, 141.54, 134.71, 130.44, 128.35, 128.28, 127.81, 127.75, 117.65, 62.19, 35.48, 31.76, 31.66, 29.16, 22.64, 13.89, -8.39.

【0134】

HRMS (FD) m/z、化学式: C<sub>70</sub>H<sub>90</sub>S<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>) の計算値: 1232.45; 実測値: 1232.5。

【0135】

4,4'--(4,4,9,9-テトラキス(4-ヘキシルフェニル)-4,9-ジヒドロ-s-インダゼノ[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン-2,7-ジイル)ビス(7-ブロモ-[1,2,5]チアジアゾロ[3,4-c]ピリジン)(M2) 10~20mLのマイクロ波チューブに、M1(0.616g、0.5mmol)、4,7-ジブロモ-ピリダル[2,1,3]チアジアゾール(0.295g、1mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(57.8mg、0.05mmol)および新たに蒸留したトルエン(10mL)を窒素の保護下で加え、次いで、マイクロ波チューブを密封した。マイクロ波補助スタイルカップリングを、下記の手順で行った: 120℃で10分間、140℃で10分間、160℃で10分間および170℃で40分間。反応物を室温に冷却し、クロロホルム(100mL×3)で抽出し、脱イオン水(100mL×3)で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させた。溶媒を減圧下で除去した後、混合物を、ヘキサン/クロロホルム(v/vで100/0~0/100)を伴うシリカカラムによって分離し、0.553gの濃赤色の油を得た(83%の収率)。

【0136】

## 【化36】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.64 (s, 2H), 8.60 (s, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.31 (s, 8H), 7.16 (s, 8H), 2.61 (s, 8H), 1.63 (s, 8H), 1.45-1.26 (m, 24H), 0.90 (s, 12H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 158.11, 156.29, 154.63, 147.74, 147.54, 147.38, 145.91, 143.86, 141.84, 141.37, 136.01, 128.69, 128.55, 127.95, 127.95, 118.61, 107.54, 63.27, 35.60, 31.73, 31.35, 29.17, 22.61, 14.11.

10

## 【0137】

HRMS (FD) m/z、C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub> (M<sup>+</sup>) の計算値：1334.32；実測値：1334.3。

## 【0138】

## P I P T - R G の重合

モノマーM1 (123.3 mg、0.1 mmol)、M2 (133.4 mg、0.1 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5.8 mg、0.005 mmol) および新たに蒸留したキシレン (3 mL) を、2~5 mLのマイクロ波チューブに窒素下で加えた。チューブを密封し、マイクロ波反応器において下記の反応条件に供した：80 で 2 分間、120 で 2 分間、160 で 2 分間および 180 で 40 分間。反応物を室温に冷却し、次いで、新たに蒸留したキシレン (2 mL) およびトリブチル(チオフェン-2-イル)スタンナン (20 μl) を加え、反応物をマイクロ波反応器において下記の反応条件に供した：80 で 2 分間、130 で 2 分間、170 で 2 分間および 200 で 20 分間。反応物を室温に冷却した後、2-ブロモチオフェン (20 μl) を加え、反応物をマイクロ波反応器において下記の反応条件に供した：80 で 2 分間、130 で 2 分間、170 で 2 分間および 200 で 20 分間。混合物をメタノール中で沈殿させ、遠心分離によって集め、次いで熱 1,2-ジクロロベンゼンに再溶解し、メタノール中で再沈殿させ、遠心分離によって集めた。集めた固体纖維をセルロース抽出円筒濾紙中に詰め込み、メタノール (12 時間)、アセトン (12 時間) およびヘキサン (12 時間)、次いでクロロホルム (2 時間) で連続的に洗浄し、コポリマーを集めた。円筒濾紙中の固体残渣を集め、乾燥させ、続いて熱 1,2-ジクロロベンゼンに再溶解し、濾過し、メタノール中で再沈殿させた。次いで、得られた濃緑色の纖維を、遠心分離によって集め、高真空ライン上で乾燥させ、156 mg のポリマーを得た (収率、75%)。溶離液としてクロロホルムを伴うGPCは、Mn = 68 kDa (PDI = 2.4) を示した。

## 【0139】

## 【化37】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, 1,2-

ジクロロベンゼン-d<sub>4</sub>, 110 °C) δ (ppm): 8.90 (s, 1H), 8.84 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.80-7.50 (br s, 8H), 7.30-7.15 (br s, 8H), 2.70 (br s, 8H), 1.71 (s, 8H), 1.55-1.32 (m, 24H), 0.98 (s, 12H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, 1,2-ジクロロベンゼン-d<sub>4</sub>, 110 °C) δ (ppm): 180.06, 169.02, 163.49, 157.70, 141.59, 132.15, 130.04, 129.84, 129.71, 129.63, 129.42, 127.32, 127.22, 127.12, 127.05, 126.95, 126.85, 126.75, 126.65, 126.40, 102.74, 63.62, 35.38, 31.49, 30.98, 30.79, 28.88, 22.31, 13.61.

40

## 【0140】

## P I P T - R A の重合

マイクロ波反応器において P I P T - R G についての手順に従って重合を行った。モノ

50

マ-M1 (246.6 mg、0.2 mmol)、および4,7-ジプロモ-ピリダル[2,1,3]チアジアゾール(59.0 mg、0.2 mmol)(モノマーM2を置き換える)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(11.5 mg、0.01 mmol)およびキシレン(3 mL)。得られた濃緑色の固体を、高真空ライン上で乾燥させ、168.5 mgのポリマーを得た(収率、81%)。溶離液としてクロロホルムを伴うGPCは、Mn = 59 kDa (PDI = 2.5)を示した。

## 【0141】

## 【化38】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, 1,2-ジクロロベンゼン -d<sub>4</sub>, 110 °C) δ (ppm): 8.86 (s, 1H), 8.81 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.82-7.49 (br s, 8H), 7.36-7.18 (br s, 8H), 2.66 (br s, 8H), 1.70 (s, 8H), 1.52-1.38 (m, 24H), 0.92 (s, 12H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, 1,2-ジクロロベンゼン -d<sub>4</sub>, 110 °C) δ (ppm): 180.07, 169.03, 163.50, 157.99, 141.56, 132.19, 130.24, 129.94, 129.81, 129.80, 129.58, 127.45, 127.32, 127.22, 127.18, 127.06, 126.97, 126.86, 126.72, 126.51, 102.83, 63.84, 35.39, 32.38, 31.50, 29.10, 22.47, 13.74.

10

## 【0142】

## UPS特徴付け

75 nmのAu膜を、希薄な自然酸化物と共に事前浄化したSi基板上に蒸着させた。2 mg/mLの濃度を有するODCB溶媒中のPIPT-RA(またはPIPT-RG):PC<sub>7,1</sub>BM(1:4)の混合物を含有する溶液を、次いで、Au膜の上にスピニングした。スピニングの総時間は、2つの試料について60秒に保持した。N<sub>2</sub>-雰囲気のグローブボックスにおいて膜製作を行った。空気への曝露による起こり得る影響を最小化するために、次いで、膜をN<sub>2</sub>-雰囲気のドライボックスから空気を入れない試料保持器内の分析チャンバーへと移動した。続いて、試料を高真空チャンバー内に一晩保持し、溶媒を除去した。UPS分析チャンバーは、半球状電子-エネルギー分析器(Kratos Ultra分光計)を備えており、1.33 × 10<sup>-7</sup> Paで維持した。He I (hv = 21.1 eV)源を使用してUPSを測定し、電子エネルギー分析器は、10 eVの一一定エネルギーで操作した。測定の間、分析器について試料および第二のエッジを分離するために、-9 Vの試料バイアスを使用した。UPSスペクトルの再現性を確認するために、本発明者らは、2セットの試料上でこれらの測定を2回繰り返した。

20

## 【0143】

## FETデバイスの製作

半導体ポリマー、クロロベンゼンに溶解した0.5 wt %のPIPT-RGまたはPIPT-RA。コポリマーを使用する前に110下で攪拌した。200 nmの熱成長SiO<sub>2</sub>を有する高度にドープしたn型シリコン基板を、ボトムゲート電極として調製した。SiO<sub>2</sub>誘電体をOTS8(オクチル(トリクロロシラン))によって不動態化した後、3つのポリマー全てを、基板上に2000 rpm/1分でスピニングした。60 nmの厚膜を生じさせた。コーティングした基板を、80下で10分間逐次的に加熱した。熱蒸発器を適用し、100 nmの金属コンタクトを、シリコンシャドーマスクを通してポリマー層上に蒸着させた。画定したチャネルは、20 μm長および1 mm幅であった。デバイスを、窒素グローブボックス内のSignatoneプローブステーション上で<1 ppm酸素濃度の雰囲気と共に試験した。データは全てKeithley 4200システムによって集めた。移動度は、下記の等式に基づいた飽和レジーム(regime)から抽出し、

30

## 【0144】

40

## 【化39】

$$I_D = \frac{1}{2} \mu C \frac{W}{L} (V_G - V_T)^2$$

## 【0145】

式中、Wは、チャネル幅(1mm)であり、Lは、チャネル長(20μm)であり、μは、キャリア移動度であり、V<sub>G</sub>は、ゲート電圧であり、V<sub>T</sub>は、しきい電圧である。SiO<sub>2</sub>のキャパシタンス(C)は、14nF/cm<sup>2</sup>である。

## 【0146】

(実施例3C)

ポリマー太陽電池

デバイスアーキテクチャ：ITO / 熱蒸発MoO<sub>x</sub> / ポリマー：PCBM / Al (通常)

PSCの製作：ITO / MoO<sub>x</sub> / ポリマー：PCBM / Alの通常のデバイスアーキテクチャを有するポリマー太陽電池を、下記の手順によって製作した。ITOコーティングしたガラス基板を、それぞれ30分間、洗剤、脱イオン水、アセトンおよびイソプロピルアルコール中で超音波処理によって第一に浄化し、続いてオーブン中で一晩乾燥させた。MoO<sub>x</sub>膜を、約 $1 \times 10^{-6}$  Torrの真空中で熱蒸発によってITO基板上に蒸着させた。蒸発速度は、0.1 / sであった。10mg/mlの濃度を有するo-DCB中のPIPT-RA : PC<sub>7,1</sub>BM (1:4) およびPIPT-RG : PC<sub>7,1</sub>BM (1:4) の混合物を含有する2つの溶液を、それぞれ、MoO<sub>x</sub>膜の上にスピニキャスティングした。ブレンド膜の厚さは、スピニキャスティングのスピードによって制御し、80nmで最適化した。その後、BHJ膜を、100で10分間アニーリングした。最終的に、カソード(Al、約100nm)を、約 $3 \times 10^{-6}$  Torrの真空中でシャドーマスクを通して熱蒸発によって蒸着させた。デバイスの活性領域は、0.106cm<sup>2</sup>であった。

## 【0147】

PSC特徴付け：多層の厚さは、それぞれ、プロフィロメーターおよび原子間力顯微鏡(AFM)で測定した。電流密度 - 電圧(J-V)特徴は、AM1.5グローバルフィルターを有する300W Xeアークランプを使用した100mW/cm<sup>2</sup> AM1.5Gのソーラーシミュレーション条件下で、Keithley 2602ソースメジャーユニットを使用して測定した。ソーラーシミュレーターの照度を、国立再生可能エネルギー研究所によって較正された保護用KG1フィルターを有する標準的シリコン光起電力を使用して測定した。

## 【0148】

デバイスデータ：図18(a)は、ドナー材料としてPIPT-RGを使用した最適化されたBHJ太陽電池のJ-V特徴を例示する。PIPTおよびフラーレンの最適化されたブレンド比は、1:4である。異なるブレンド比の詳細な比較はここでは示さない。ドナー材料としてPIPT-RGを使用することによって、5.5%のPCEを示す。さらに、図12、図18(b)に示すIPCEスペクトルは、J-V値と十分一致している。

## 【0149】

デバイスアーキテクチャ：ITO / 溶液処理MoO<sub>x</sub> / ポリマー：PCBM / Al (通常)

MoO<sub>x</sub>溶液の調製：Liulによって報告された手順によって水和法により水性MoO<sub>x</sub>溶液を調製した(Fengmin Liu, Zhiyuan Xieら、Solar Energy Materials & Solar Cells、2010年、94巻、94842~845頁(本明細書において参照により組み込まれている))。モリブデン酸アンモニウム(( $\text{Mo}_6\text{O}_{24}$ )<sub>4</sub><sup>4-</sup>)を水に溶解し、0.01mol/Lの溶液を形成した(溶液Aとしてマーク)。2mol/Lの塩酸(HCl)水溶液を、溶液Bとしてマークした。混合溶液のpH値が1.5~2.

10

20

30

40

50

0に調節されるまで、溶液Bを溶液A中に滴下した。この混合溶液を溶液C（水性MoO<sub>x</sub>溶液である）としてマークした。

#### 【0150】

PSCの製作（プレ熱アニーリング）：ITO/MoO<sub>3</sub>/ポリマー：PCBM/A1の通常のデバイスアーキテクチャを有するポリマー太陽電池を、下記の手順によって製作した。ITOコーティングしたガラス基板を、それぞれ30分間、洗剤、脱イオン水、アセトンおよびイソプロピルアルコール中で超音波処理によって第一に浄化し、続いてオープン中で一晩乾燥させた。UV/Oゾンで20分間処理した後、MoO<sub>x</sub>(0.45μmで濾過)を、5000rpmで40秒間水溶液からスピンドルコートィングし、約8nm厚さの膜を形成した。次いで、基板を空気中で160にて25分間ベーキングし、活性層をスピンドルキャスティングするためにグローブボックス中に移動させた。10mg/mlの濃度を有するo-DCB中の異なるブレンド比を有するPIPT-RG:PC<sub>7,1</sub>BMおよびPIPT-RG:PC<sub>7,1</sub>BMの混合物を含有する2つの溶液を、それぞれ、MoO<sub>x</sub>層の上にスピンドルキャスティングした。約90nmの膜の厚さを、スピンドルキャスティングのスピードを制御することによって最適化した。その後、BHJ膜を100で10分間アニーリングした。最終的に、カソード(A1、約100nm)を、約3×10<sup>-6</sup>Torrの真空中でシャドーマスクを通して熱蒸発によって蒸着させた。デバイスの活性領域は、0.106cm<sup>2</sup>であった。  
10

#### 【0151】

PSCの製作（ポスト熱アニーリング）：ITO/MoO<sub>3</sub>/ポリマー：PCBM/A1の通常のデバイスアーキテクチャを有するポリマー太陽電池を、下記の手順によって製作した。ITOコーティングしたガラス基板を、それぞれ30分間、洗剤、脱イオン水、アセトンおよびイソプロピルアルコール中で超音波処理によって第一に浄化し、続いてオープン中で一晩乾燥させた。UV/Oゾンで20分間処理した後、MoO<sub>x</sub>(0.45μmで濾過)を、5000rpmで40秒間水溶液からスピンドルコートィングし、約8nm厚さの膜を形成した。次いで、基板を空気中で160にて25分間ベーキングし、活性層をスピンドルキャスティングするためにグローブボックス中に移動させた。10mg/mlの濃度を有するo-DCB中の異なるブレンド比を有するPIPT-RG:PC<sub>7,1</sub>BMおよびPIPT-RG:PC<sub>7,1</sub>BMの混合物を含有する2つの溶液を、それぞれ、MoO<sub>x</sub>層の上にスピンドルキャスティングした。約90nmの膜の厚さを、スピンドルキャスティングのスピードを制御することによって最適化した。その後、カソード(A1、約100nm)を、約3×10<sup>-6</sup>Torrの真空中でシャドーマスクを通して熱蒸発によって蒸着させた。最終的に、デバイスを100で10分間アニーリングした。デバイスの活性領域は、0.106cm<sup>2</sup>であった。  
20  
30

#### 【0152】

PSC(添加物)の製作：ITO/MoO<sub>3</sub>/ポリマー：PCBM/A1の通常のデバイスアーキテクチャを有するポリマー太陽電池を、下記の手順によって製作した。ITOコーティングしたガラス基板を、それぞれ30分間、洗剤、脱イオン水、アセトンおよびイソプロピルアルコール中で超音波処理によって第一に浄化し、続いてオープン中で一晩乾燥させた。UV/Oゾンで20分間処理した後、MoO<sub>x</sub>(0.45μmで濾過)を、5000rpmで40秒間水溶液からスピンドルコートィングし、約8nm厚さの膜を形成した。次いで、基板を空気中で160にて25分間ベーキングし、活性層をスピンドルキャスティングするためにグローブボックス中に移動させた。10mg/mlの濃度を有するo-DCB中の、異なる量の添加物を有するPIPT-RG:PC<sub>7,1</sub>BM(1:4)の混合物を含有する溶液を、それぞれ、MoO<sub>x</sub>層の上にスピンドルキャスティングした。約90nmの膜の厚さを、スピンドルキャスティングのスピードを制御することによって最適化した。その後、BHJ膜を100で10分間アニーリングした。最終的に、カソード(A1、約100nm)を、約3×10<sup>-6</sup>Torrの真空中でシャドーマスクを通して熱蒸発によって蒸着させた。デバイスの活性領域は、0.106cm<sup>2</sup>であった。  
40

#### 【0153】

PSC(CPE)の製作：ITO/MoO<sub>3</sub>/ポリマー：PCBM/A1の通常のデバイスアーキテクチャを有するポリマー太陽電池を、下記の手順によって製作した。ITOコーティングしたガラス基板を、それぞれ30分間、洗剤、脱イオン水、アセトンおよびイソプロピルアルコール中で超音波処理によって第一に浄化し、続いてオーブン中で一晩乾燥させた。UV/Oゾンで20分間処理した後、MoO<sub>x</sub>(0.45μmで濾過)を、5000rpmで40秒間水溶液からスピンドルコートィングし、約8nm厚さの膜を形成した。次いで、基板を空気中で160℃にて25分間ベーキングし、活性層をスピンドルコートィングするためにグローブボックス中に移動させた。10mg/mlの濃度を有するo-DCB中の異なるブレンド比を有するPIPT-RG:PC<sub>7,1</sub>BMおよびPIPT-RG:PC<sub>7,1</sub>BMの混合物を含有する2つの溶液を、それぞれ、MoO<sub>x</sub>層の上にスピンドルコートィングした。約90nmの膜の厚さを、スピンドルコートィングのスピードを制御することによって最適化した。その後、BHJ膜を100℃で10分間アニーリングした。次いで、CPEを活性層上にスピンドルコートィングし、非常に薄い境界面層を形成した。最終的に、カソード(A1、約100nm)を、約3×10<sup>-6</sup>Torrの真空中でシャドーマスクを通して熱蒸発によって蒸着させた。デバイスの活性領域は、0.106cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0154】

PSC特徴付け：多層の厚さは、それぞれ、プロフィロメーターおよび原子間力顕微鏡(STM)で測定した。電流密度-電圧(J-V)特徴は、AM1.5グローバルフィルターを有する300W Xeアークランプを使用した100mW/cm<sup>2</sup> AM1.5Gのソーラーシミュレーション条件下で、Keithley 2602ソースメジャーユニットを使用して測定した。ソーラーシミュレーターの照度を、国立再生可能エネルギー研究所によって較正された保護用KG1フィルターを有する標準的シリコン光起電力を使用して測定した。

#### 【0155】

デバイスデータ：図19(a)は、それぞれ、ドナー材料としてPIPT-RGおよびPIPT-RGをベースとする最適化されたBHJ太陽電池のJ-V特徴を例示する。異なるブレンド比の詳細な比較を、表11に要約する。PIPT-RGデバイスの性能は、PIPT-RGデバイスの性能より非常に良好であることを見ることができた(3.4%から5.1%へのPCEの増加に相当する)。図19(b)から、本発明者らは、PIPT-RGをベースとするデバイスのIPCEスペクトルは、PIPT-RGをベースとするデバイスのIPCEスペクトルより広がることを見ることができたが、これは、J<sub>sc</sub>の増加と十分一致している。

#### 【0156】

## 【表 1 1】

表11. 異なるブレンド比を有する太陽電池デバイス性能の要約

デバイス	比 (x:y)	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)	厚さ (nm)	Rs (kΩ)	Rsh (kΩ)
<b>PIPT - RR:PC<sub>71</sub>BM</b>	1:1	0.82	5.11	30	1.3	63		
	1:2	0.84	8.89	39	2.9	80		10
	1:3	0.88	10.68	45	4.2	85		
	1:4	0.88	12.11	48	5.1	91	0.07	639
<b>PIPT -Ra:PC<sub>71</sub>BM</b>	1:3	0.74	8.35	37	2.3	90		
	1:4	0.82	10.08	40	3.4	87	0.13	545

## 【0157】

より良好なFFを達成するために、さらなる製作方法、例えば、ポスト熱アニーリング(カソード蒸発の後にデバイスをアニーリングする)、異なる量の添加物(DIO)を加えること、ならびに活性層およびカソードの間の境界面層としてCPEをスピニキャスティングすることなどを使用する。図20において示す大まかな初期実験値から、本発明者は、ポスト熱アニーリングはプレ熱アニーリング(A1蒸発の前に活性層をアニーリングする)ほど良好ではないのに対して、適切な量のDIOを新鮮な溶液に加えることは、より良好な形態のブレンド膜を得る良好な手法であることを見出す。

## 【0158】

デバイスアーキテクチャ：ITO/ZnO/PIPT-RG：PCBM/MoO<sub>x</sub>/Ag(逆型)

ZnO前駆体の調製：ZnO前駆体の調製：空気中の加水分解反応のために12時間激しく攪拌しながら、酢酸亜鉛二水和物(Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、Aldrich、99.9%、1g)およびエタノールアミン(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、Aldrich、99.5%、0.28g)を2-メトキシエタノール(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O、Aldrich、99.8%、10mL)に溶解することによって、ZnO前駆体を調製した。

## 【0159】

逆型PSCの製作：逆型太陽電池を、ITOコーティングしたガラス基板上に製作した。ITOコーティングしたガラス基板を、洗剤で第一に浄化し、水、アセトン(actone)およびイソプロピルアルコール中で超音波処理し、続いてオーブン中で一晩乾燥させた。ZnO前駆体溶液を、ITO-ガラス基板の上にスピニキャスティングした。膜を、空气中で150℃にて1時間アニーリングした。プロフィロメーターによって決定すると、ZnO膜の厚さは概ね30nmであった。ZnOコーティングした基板を、グローブボックス中に移動した。10mg/mLの濃度を有するo-DCB中のPIPT-RG：PC<sub>71</sub>BM(1:4)の混合物を含有する溶液を、それぞれ、概ね80nmの厚さを有するZnO膜の上にスピニキャスティングした。BHJ膜を100℃で10分間加熱した。次いで、MoO<sub>x</sub>膜の薄い層(約6nm)を、BHJ層の上に蒸発させた。最終的に、アノード(Ag、約60nm)を、約3×10<sup>-6</sup>Torrの真空中でシャドーマスクを通して熱蒸発によって蒸着させた。デバイスの活性領域は、0.05cm<sup>2</sup>であった。

## 【0160】

PSC特徴付け：多層の厚さは、それぞれ、プロフィロメーターおよび原子間力顕微鏡(AFM)で測定した。電流密度-電圧(J-V)特徴は、AM1.5グローバルフィル

20

30

40

50

ターを有する 300W Xe アークランプを使用した 100mW/cm<sup>2</sup> AM1.5G のソーラーシミュレーション条件下で、Keithley 2602 ソースメジャーユニットを使用して測定した。ソーラーシミュレーターの照度を、国立再生可能エネルギー研究所によって較正された保護用 KG1 フィルターを有する標準的シリコン光起電力を使用して測定した。

#### 【0161】

デバイスデータ：図 21(a) は、ドナー材料として PIPTRG をベースとする最適化された BHJ 太陽電池の J-V 特徴を例示する。デバイスは、0.88V の良好な開路電圧、および 14.1mA/cm<sup>2</sup> の短絡電流を示す。FF は相対的に低いが、PCE は 6.2% まであり、これは本発明者らの通常のデバイスと非常に匹敵する。異なるデバイス構造を使用するときでさえ、位置規則性 PIDTPT ポリマーは OPV デバイスを明確に改善することができますことを、この一貫した値は示した。

#### 【0162】

##### (実施例 4)

構造的により正確な狭バンド材料を達成することは、バルクヘテロ接合ポリマー太陽電池の状況の中で適切であり、ここでは改善された電荷キャリア輸送は、より高い短絡電流 (J<sub>sc</sub>) および電力変換効率 (PCE) を潜在的に与えることができたことを本発明者らは認識している。ドナーとしてシクロペンタ [2,1-b:3,4-b']ジチオフェン (CDT) をベースとするコポリマーは、約 0.4V の相対的に低い開路電圧 (V<sub>oc</sub>) を示した。CDT 単位における炭素架橋をケイ素架橋によりシロロ [3,2-b:4,5-b']ジチオフェン (SDT) の新規なドナーと置き換えることは、最高被占分子軌道 (HOMO) エネルギー準位を低下し得、SDT-PT をベースとする共役コポリマーを組み込んだ OPV は、CDT-PT コポリマーの V<sub>oc</sub> 値より高い V<sub>oc</sub> 値を示し得ることを本発明者らは理解する。したがって、活性層として SDT-PT をベースとする位置規則性コポリマーを使用することは、OPVにおいて改善された J<sub>sc</sub> および PCE を達成することができる。

#### 【0163】

##### 実験

###### PSDTPTEH の合成

モノマー 4,4'-ビス(2-エチルヘキシル)-2,6-ビス(トリメチルスタンニル) -4H- シロロ [3,2-b:4,5-b']ジチオフェン (74.4mg, 0.1mmol) および 4,4'-(4,4'-ビス(2-エチルヘキシル)-4H- シロロ [3,2-b:4,5-b']ジチオフェン-2,6-ジイル)ビス(7-ブロモ-[1,2,5]チアジアゾロ [3,4-c]ピリジン) (84.6mg, 0.1mmol) を、2~5mL のマイクロ波チューブに加え、次いで、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5.8mg, 0.005mmol) および新たに蒸留したキシレン (3mL) を、マイクロ波チューブ中に加えた。チューブを密封し、マイクロ波反応器において下記の反応条件に供した：80℃ で 2 分間、130℃ で 2 分間、170℃ で 2 分間および 200℃ で 40 分間。反応物を室温に冷却し、次いで、トリブチル(チオフェン-2-イル)スタンナン (20μl) を加え、反応物をマイクロ波反応器において下記の反応条件に供した：80℃ で 2 分間、130℃ で 2 分間、170℃ で 2 分間および 200℃ で 20 分間。反応物を室温に冷却した後、2-ブロモチオフェン (20μl) を加え、末端キャッピング手順をもう 1 回繰り返した。混合物をメタノール中で沈殿させ、遠心分離によって集めた。集めた固体纖維をセルロース抽出円筒濾紙中に詰め込み、メタノール (6 時間)、アセトン (6 時間)、ヘキサン (12 時間) で連続的に洗浄し、ポリマーがクロロホルムと共に円筒濾紙から出現する (2 時間以内)。クロロホルムを減圧下で除去し、得られた固体を最終生成物まで高真空ライン上で乾燥させた (85% の収率)。150℃ にて溶離液として 1,2,4-トリクロロベンゼンを伴う GPC は、1.9 の多分散性 (PDI) と共に 22KDa の数平均分子量 (Mn) を示した。

#### 【0164】

10

20

40

50

### P S D T P T R - E H の合成

モノマー-4, 4-ビス(2-エチルヘキシル)-2, 6-ビス(トリメチルスタンニル)-4H-シリロ[3, 2-b: 4, 5-b']ジチオフェン(74.4mg、0.1mmol)および4, 7-ジブロモ-ピリダル[2, 1, 3]チアジアゾール(29.5mg、0.1mmol)を、2~5mLのマイクロ波チューブに加え、次いで、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(5.8mg、0.005mmol)および新たに蒸留したキシレン(3mL)を、マイクロ波チューブ中に加えた。チューブを密封し、マイクロ波反応器において下記の反応条件に供した：80で2分間、130で2分間、170で2分間および200で40分間。反応物を室温に冷却し、次いで、トリブチル(チオフェン-2-イル)スタンナン(20μl)を加え、反応物をマイクロ波反応器において下記の反応条件に供した：80で2分間、130で2分間、170で2分間および200で20分間。反応物を室温に冷却した後、2-ブロモチオフェン(20μl)を加え、末端キャッピング手順をもう1回繰り返した。混合物をメタノール中で沈殿させ、遠心分離によって集めた。集めた固体纖維をセルロース抽出円筒濾紙中に詰め込み、メタノール(6時間)、アセトン(6時間)、ヘキサン(12時間)で連続的に洗浄し、ポリマーがクロロホルムと共に円筒濾紙から出現する(2時間以内)。クロロホルムを減圧下で除去し、得られた固体を最終生成物まで高真空ライン上で乾燥させた(80%の収率)。150にて溶離液として1, 2, 4-トリクロロベンゼンを伴うGPCは、2.1の多分散性(PDI)と共に27KDaの数平均分子量(Mn)を示した。

#### 【0165】

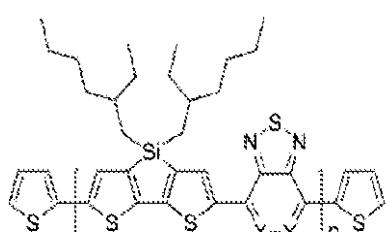
PC<sub>7,1</sub>BM(99.5%)は、Nano-Cから購入した。クロロベンゼン(CB、無水、99%)は、Sigma-Aldrich Companyから供給された。全ての材料は、入手したままで使用した。

#### 【0166】

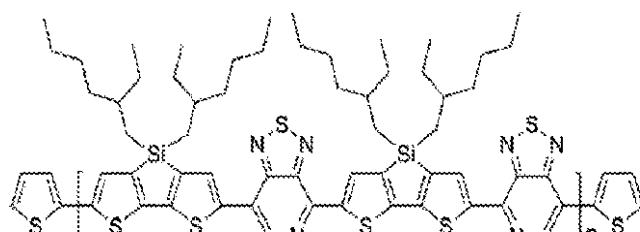
この研究において使用した位置ランダム性ポリマーPSDTPTR-EHおよび位置規則性ポリマーPSDTPT2-EHの構造を、スキーム6に示す。

#### 【0167】

#### 【化40】



X = CH, Y = N; または X = N, Y = CH  
PSDTPTR-EH, Mn = 27k, PDI = 2.1



PSDTPT2-EH, Mn = 22k, PDI = 1.9

### スキーム6

#### 【0168】

デバイスアーキテクチャ：ITO/PEDOT:PSS/PSDTPT:PCBM/A1(通常)

PSCの製作：ITO/PEDOT:PSS/PSDTPT:PCBM/A1の通常のデバイスアーキテクチャを有するポリマー太陽電池を、下記の手順によって製作した。ITOコーティングしたガラス基板を、それぞれ30分間、洗剤、脱イオン水、アセトンおよびイソプロピルアルコール中で超音波処理によって第一に浄化し、続いてオーブン中で一晩乾燥させた。UV/Oゾンで20分間処理した後、PEDOT:PSS(Baytron P VP Al 4083、0.45μmで濾過)を、4000rpmで40秒間水溶液からスピンドルコートでスピンコートし、約40nmの厚さの膜を形成した。基板を140にて

10

20

30

40

50

空气中で 10 分間ベーキングし、次いで、活性層をスピニキャスティングするためにグローブボックス中に移動させた。10 mg / ml の濃度を有する CB 中で PSDTPT2-EH : PC<sub>7,1</sub> BM (1 : 1, w / w) および PSDTPTR-EH : PC<sub>7,1</sub> BM (1 : 1, w / w) を含有する 2 つの溶液を、次いで、PEDOT : PSS 層の上にスピニキャスティングし、これをそれぞれ、デバイス I およびデバイス II としてマークした。スピニキャスティングのスピードを調節することによって、約 80 nm の膜の厚さを制御した。溶媒を急速に蒸発させるために、BHQ 膜を、70 °C で 10 分間乾燥させた。その後、カソード (A1、約 100 nm) を、約  $3 \times 10^{-6}$  Torr の真空中でシャドーマスクを通して熱蒸発によって蒸着させた。デバイスの活性領域は、0.106 cm<sup>2</sup> であった。

10

### 【0169】

PSG 特徴付け：活性層および PEDOT : PSS の厚さは、プロフィロメーターによって測定した。電流密度 - 電圧 (J - V) 特徴は、AM1.5 グローバルフィルターを有する 300 W Xe アークランプを使用した 100 mW / cm<sup>2</sup> AM1.5 G のソーラーシミュレーション条件下で、Keithley 2602 ソースメジャーユニットを使用して測定した。ソーラーシミュレーターの照度を、国立再生可能エネルギー研究所によって較正された保護用 KG1 フィルターを有する標準的シリコン光起電力を使用して測定した。

### 【0170】

デバイスデータ：図 22 は、2 つのデバイスの J - V 特徴を例示し、詳細な比較を表 1 において要約する。位置規則性コポリマーを使用して、デバイス II の短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) は、位置ランダム性コポリマーを使用したデバイス I の短絡電流密度と比較して 4 倍も増加する (2.41 mA / cm<sup>2</sup> から 9.03 mA / cm<sup>2</sup>)。公知のように、 $J_{sc}$  は、吸収された光子の数によって決定されるだけでなく、活性層における成分の形態によって非常に影響される。したがって、デバイス II についての  $J_{sc}$  の顕著な増加は、活性層の形態が実質的に改善したことを含意する。さらに、開路電圧 ( $V_{oc}$ ) およびフィルファクター (FF) は僅かに増加し、デバイス II の電力変換効率 (PCE) は、1.96 % までである。

20

### 【0171】

#### 【表 12】

30

表 12. PSDTPTR-EH および PSDTPT2-EH コポリマーを  
ベースとする太陽電池デバイス性能の要約

デバイス	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
PSDTPTR-EH	0.56	2.41	35.9	0.48
PSDTPT2-EH	0.58	9.03	37.3	1.96

40

### 【0172】

#### (実施例 5)

高い移動度は、有機エレクトロニクスの実用化の中心にある。有機薄膜トランジスタ (OTFT) において、高い移動度によって低い動作電圧およびより少ないエネルギー消費が可能となる。最近、狭バンドギャップのドナー - アクセプター (DA) コポリマーは、研究者の注目を集めている。ポリマー鎖上の DA 部分の組合せは、異なる電子親和力を有する DA 単位の間の好ましい電荷移動を誘発することができる。したがって、非局在化、

50

改善された輸送およびより高い移動度が期待される。

**【0173】**

シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェン(CDT)および2,1,3-ベンゾチアジアゾール(BT)からなる顕著なクラスのポリマーが報告されてきた[14~18]。BT単位を、CDTとより大きな電子親和力の差異を有するピリダル[2,1,3]チアジアゾール(PT)で置き換えた後、位置規則性-PCDTPT1(rr-P1)(図23を参照されたい)および位置規則性-PCDTPT2(rr-P2)に対してより高い移動度が示されたが、位置ランダム性-PCDTPTR(ra-P3)においては示されなかった。ra-P3は、 $\mu = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / V_s$ を与えたのみであった一方、それぞれ、 $\mu = 0.6 \text{ cm}^2 / V_s$ および $0.4 \text{ cm}^2 / V_s$ が、rr-P2およびrr-P1によって得られた[19]。3つのポリマーの分子構造、デバイスアーキテクチャ、および仕事関数を、図23に示す。移動度をさらに増加させるために、より大きな分子量および改善された構造秩序を有する膜が必要とされる。しかし、合成されたポリマーの異なる質量分布から性能を正確に特徴付けるために、低い多分散性指数(PDI)、および分子量が重要である。10

**【0174】**

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を使用して、低いPDIを有する分子量の異なる区分をrr-P2から分画することは可能である。浸透したポリマー溶液の収集時間を制御することによって、約1.6のPDIを伴う高分子量300kDaを集め、高い移動度( $\mu = 2.5 \text{ cm}^2 / V_s$ )がアニーリング後に示された。アニーリング温度による改善されたアルキル(alky)スタッキングが、X線回折(XRD)スペクトルにおける上昇するピークによって確認された。膜を300超でアニーリングした後に、明白な纖維構造が観察された。したがって、アニーリング後の $2 \text{ cm}^2 / V_s$ 超の高い移動度は、高分子量rr-P2の膜におけるより高い程度の構造秩序と関連付けることができた。移動度を $2.5 \text{ cm}^2 / V_s$ よりさらに高く押し上げ、ポリマー膜においてより高い分子量およびさらなる秩序化を誘発することは有望である。しかし、GPCによって分子量をさらに増加させることは、分画した溶液の必要とされる収集時間および量のために非現実的である。20

**【0175】**

rr-P2でできたOTFTの移動および出力の特徴を、図24(a)および24(b)に示す。ポリマー膜を、金でできたボトムコンタクト(BC)アーキテクチャを有する事前パターン形成された基板上にドロップキャスティングした。SiO<sub>2</sub>ゲート誘電体を、デシル(トリクロロ)シラン(DTS)によって不動態化した。図24(a)は、線状および飽和レジームならびに $6 \times 10^{-6}$ のon-off比(rat ion)を伴い、明らかなトランジスタ挙動を示す。負のV<sub>G</sub>からV<sub>G</sub>=20Vへのしきい電圧の正のシフトによって、金およびポリマーの界面上の正孔トラップの存在が明らかになる。30

**【0176】**

表13は、異なるアニーリング温度後の異なる濃度の溶液から調製したドロップキャスティングした膜を示す移動度の表である。最も高い移動度値である $2.5 \text{ cm}^2 / V_s$ は、0.025wt%の溶液によって調製し、350でアニーリングした膜から達成された。移動度値はアニーリング温度と共に連続的に上昇するにもかかわらず、その数は200後に飽和し、主に $1.8 \sim 2.3 \text{ cm}^2 / V_s$ で変動する。40

**【0177】**

## 【表13】

表13. ポリマー膜は、様々な溶液濃度からドロップキャスティングした。

異なる温度でアニーリングした後の正孔移動度値を集めた。

アニーリング温度	RT	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
溶液濃度							
0.1%	0.9	1.1	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2
0.075%	1.4	1.2	1.8	2.1	2.2	2.3	2.3
0.05%	0.8	1.2	1.2	1.9	2.1	1.9	2.3
0.025%	0.8	1.4	1.6	1.8	2.0	2.1	2.5

## 【0178】

図25(a)および25(b)に示す高さ画像および相画像は、原子間力顕微鏡観察によって得たが、350でのアニーリング後、約100~200nmの長さを有する纖維構造を示す。図26(a)および26(b)に示す温度依存性を伴うXRDスペクトルは、アニーリング温度と共に上昇する秩序立った構造を確認する。2 = 3.3°でのピークは、2.7nmのアルキル充填と関連付けることができる。表13に示すように、移動度値はアニーリング温度と共に明白に増加するため、増加する移動度は、増加する秩序立ったアルキル充填と関連することができる。

## 【0179】

画像における色の濃い点は、実際に膜における正孔である。

## 【0180】

デバイス性能をさらに最適化するために、コンタクト抵抗( $R_c$ )をまた研究した。図27に示す $R_c$ は、RTにて最も大きな $R_c = 21.5\text{ k}$ を示し、250のアニーリング後に $5.4\text{ k}$ に低下し、350でアニーリングした後 $14.7\text{ k}$ に増加する。 $R_c$ は、250でアニーリングした後、4分の1に有意に減少した。350でのアニーリング後の $R_c$ の増加は、ポリマーと金属コンタクトとの間の界面を崩壊させるポリマー膜の起こり得る熱分解に由来することができる。

## 【0181】

表13、図25におけるAFM画像、および図26におけるXRDスペクトルの間の温度依存性を比較することによって、本発明者らは、 $2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 超の高い移動度がアニーリング後の高分子量rr-P2の秩序立った充填からであったことを結論付けた。このポリマー系の性能を進歩させるために、ポリマー膜におけるより高い分子量およびさらなる秩序化が両方とも重要である。

## 【0182】

実験

P C D T P T 2 ( P 2 ) を、 5 5 k D a および P D I > 4 を伴って最初に合成した。ゲル浸透クロマトグラフィー ( G P C ) によって高分子量 P 2 を集めるために、 7 5 m g の P 2 を、 1 m g / m l の濃度を有するクロロホルム ( 0 . 2 5 % トリエチルアミン ) に溶解した。浸透した溶液を 6 秒以内で集め、 3 0 0 k D a および P D I = 1 . 6 を有する P 2 を生成した。乾燥させた後、次いで、高分子量 P 2 を、デシル ( トリクロロ ) シランによって不動態化されたボトムコンタクト基板上のドロップキャスティングのために、 0 . 1 w t % 、 0 . 0 7 5 w t % 、 0 . 0 5 w t % 、および 0 . 0 2 5 w t % でクロロベンゼンに溶解した。キャスティングした基板を、 2 p p m 未満の酸素レベルを有するグローブボックス中で保持し、 6 時間乾燥させた。全てのデバイスを窒素環境中で試験し、データを K e i t h l e y 4 2 0 0 によって集めた。

10

## 【 0 1 8 3 】

## 参照文献

下記の刊行物は、本明細書においてその全体が参考により組み込まれている。

## 【 0 1 8 4 】

## 【化 4 1】

1. (a) Bürgi, L.; Turbiez, M.; Pfeiffer, R.; Bienewald, F.; Kirner, H.-J.; Winnewisser, C. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2217-2224. (b) Bijleveld, J. C.; Zoombelt, A. P.; Mathijssen, S. G. J.; Wienk, M. M.; Turbiez, M.; de Leeuw, D. M.; Janssen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16616-16617. (c) Li, Y. N.; Sonar, P.; Singh, S. P.; Soh, M. S.; van Meurs, M.; Tan, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2198-2204. (d) Yan, H.; Chen, Z. H.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dotz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A. *Nature*, **2009**, *457*, 679-687.

10

2. (a) Son, H. J.; Wang, W.; Xu, T.; Liang, Y. Y.; Wu, Y.; Li, G.; Yu, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1885-1894. (b) Liang, Y. Y.; Xu, Z.; Xia, J. B.; Tsai, S. T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. P. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135-E138.

3. (a) Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3472-3473. (b) Tsao, H. N.; Cho, D.; Andreasen, J. W.; Rouhanipour, A.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 209-212. (c) Tsao, H. N.; Cho, D. M.; Park, I.; Hansen, M. R.; Mavrinckiy, A.; Yoon, D. Y.; Graf, R.; Pisula, W.; Spiess, H. W.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, dx.doi.org/10.1021/ja108861q.

20

4. Welch, G. C.; Coffin, R.; Peet, J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10802-10803.

5. Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732-742.

30

6. Zhou, H. X.; Yang, L. Q.; Price, S. C.; Knight, K. J.; You, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7992-7995.

7. (a) Yamamoto, T.; Arai, M.; Kokubo, H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7986-7993. (b) Nambiar, R.; Woody, K. B.; Ochocki, J. D.; Brizius, G. L.; Collard, D. M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 43-51.

8. Osaka, I.; McCullough, R. D. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202-1214.

【0 1 8 5】

40

## 【化42】

9. (a) Tilley, J. W.; Zawoiski, S. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 386-390. (b) Schröter, S.; Stock, C.; Bach, T. *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 2245-2267. (c) Handy, S. T.; Wilson, T.; Muth, A. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8496-8500.

10. Coffin, R.; Peet, J.; Rogers, J.; Bazan, G. C. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 657-661.

11. Sun, Y.; Chien, S. C.; Yip, H. L.; Zhang, Y.; Chen, K. S.; Zeigler, D. F.; Chen, F. C.; Lin, B. P.; Jen, A. K. Y. *J Mater Chem* **2011**, *21*, 13247-13255.

10

12. Lei Ying, Guillermo C. Bazan, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18538–18541.

13. Fengmin Liu, Zhiyuan Xie, *et al.* *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2010**, *94*, 94842–845.

14. Bijleveld, J. C.; Zoombelt, A. P.; Mathijssen, S. G. J.; Wienk, M. M.; Turbiez, M.; de Leeuw, D. M.; Janssen, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16616

20

15. Wang, M.; Hu, X. W.; Liu, P.; Li, W.; Gong, X.; Huang, F.; Cao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9638.

16. Li, Y. N.; Sonar, P.; Singh, S. P.; Soh, M. S.; van Meurs, M.; Tan, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2198

30

17. Yan, H.; Chen, Z. H.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dotz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A., *Nature* **2009**, *457*, 679

18. Zhang, W. M.; Smith, J.; Watkins, S. W.; Gysel, R.; McGehee, M.; Salleo, A.; Kirkpatrick, J.; Ashraf, S.; Anthopoulos, T.; Heeney, M.; McCulloch, I., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11437

19. Lei Ying, Ben B. Y. Hsu, Hongmei Zhan, Gregory C. Welch, Peter Zalar, Louis A. Perez, Edward J. Kramer, Thuc-Quyen Nguyen, Alan J. Heeger, Wai-Yeung Wong, and Guillermo C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18538

40

## 【0186】

本発明を好ましい実施形態に関連して記載してきたが、当業者が容易に理解するよう<sup>に</sup>、本発明の原理および範囲から逸脱することなしに、改変および変形を利用し得ることを理解すべきである。したがって、このような改変は、本発明および添付の特許請求の範囲の範囲内で実施し得る。

【図1】

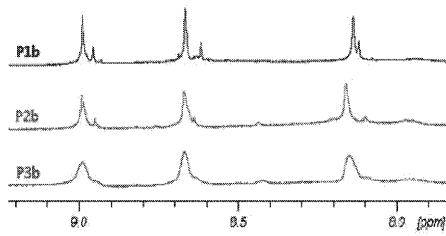


FIG. 1

【図2】

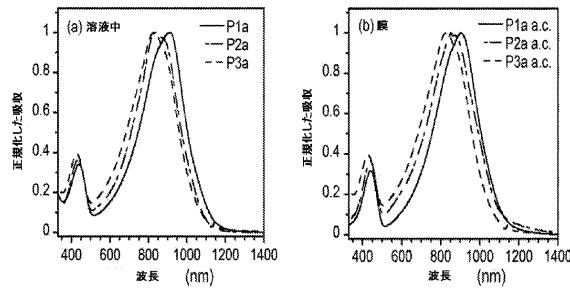


FIG. 2

【図3 a】

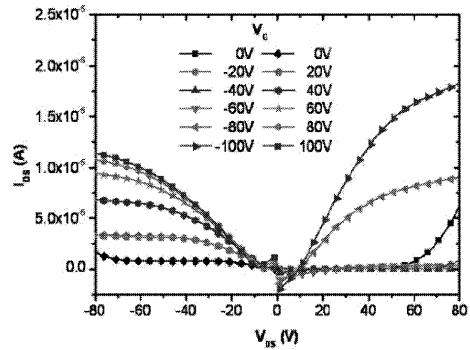


FIG. 3a

【図3 b】

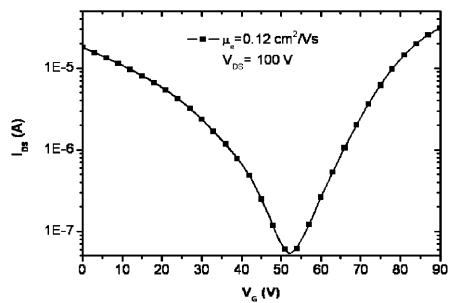


FIG. 3b

【図4 a】

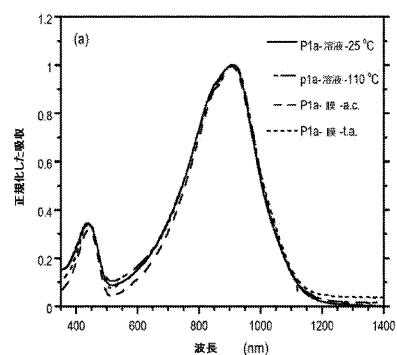


FIG. 4(a)

【図4 b】

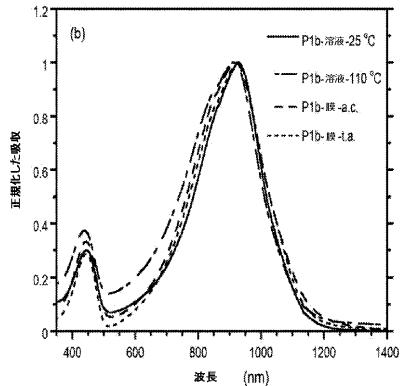


FIG. 4(b)

【図 4 c】

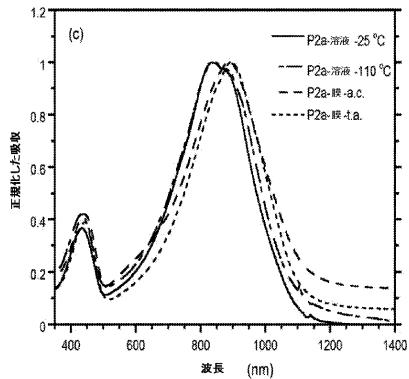


FIG. 4(c)

【図 4 d】

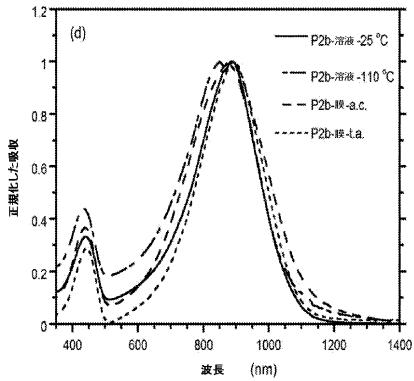


FIG. 4(d)

【図 4 e】

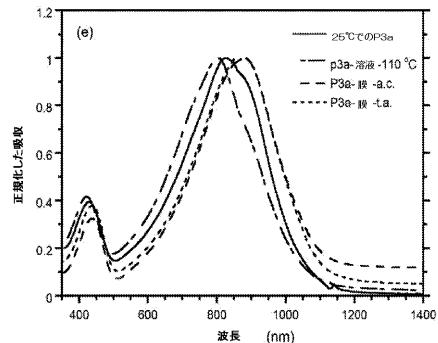


FIG. 4(e)

【図 4 f】

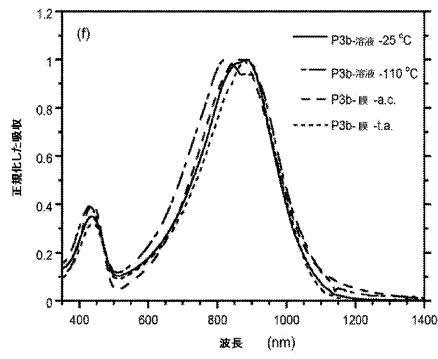


FIG. 4(f)

【図 5】

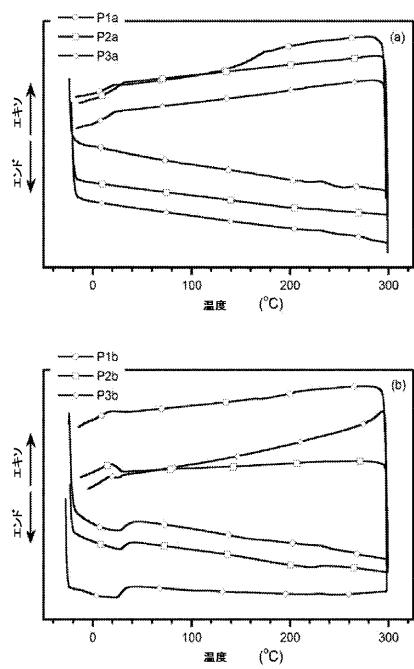


FIG. 5

【図 6】

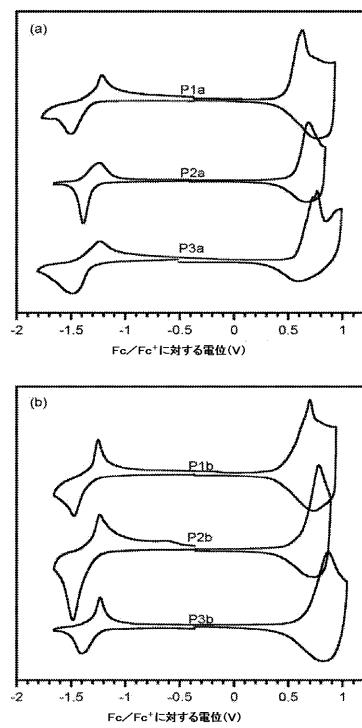


FIG. 6

【図 7】



【図 8】

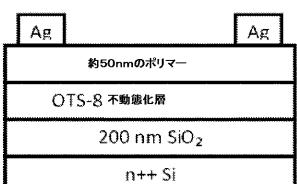
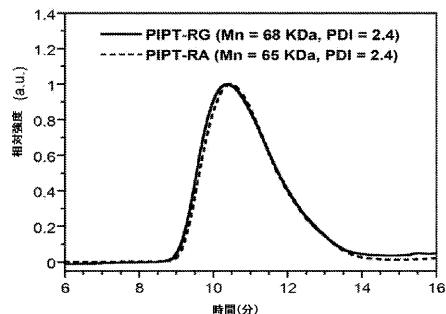


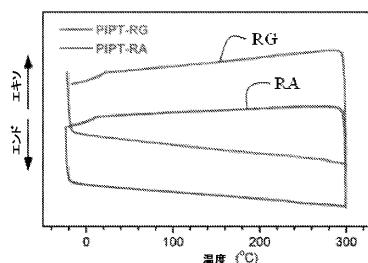
FIG. 9



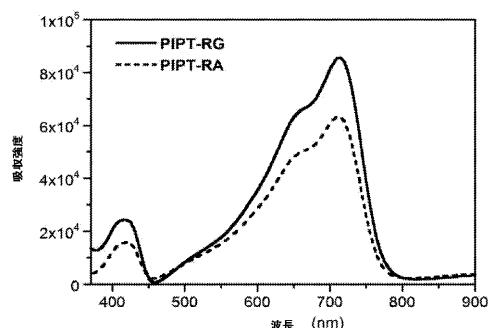
【図 10】



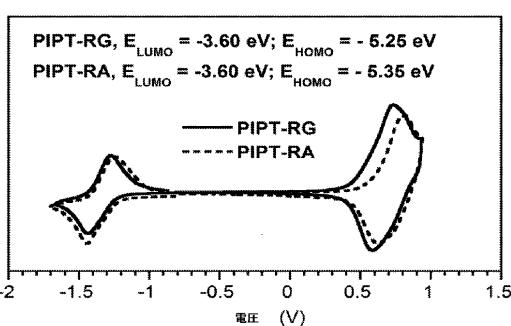
【図 11】



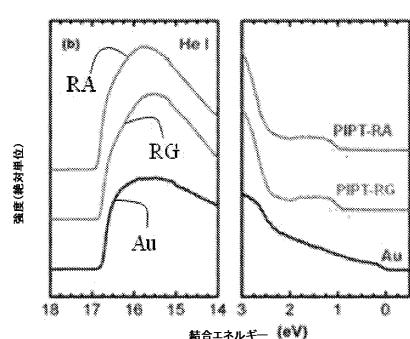
【図 12】



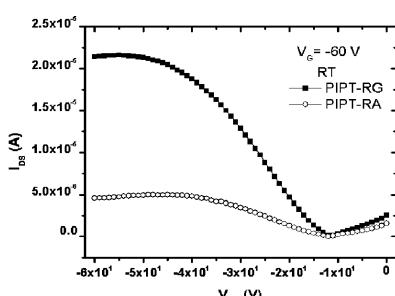
【図 13 a】



【図 13 b】



【図 14 a】



【図 1 4 b】

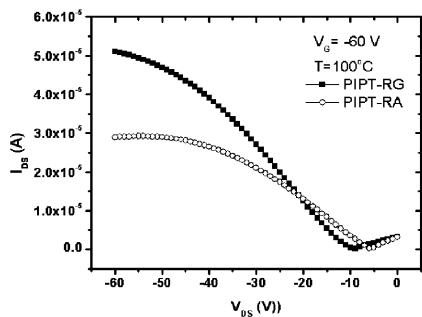


FIG. 14(b)

【図 1 4 d】

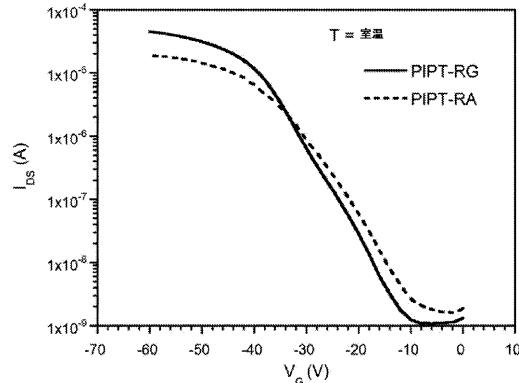


FIG. 14(d)

【図 1 4 c】

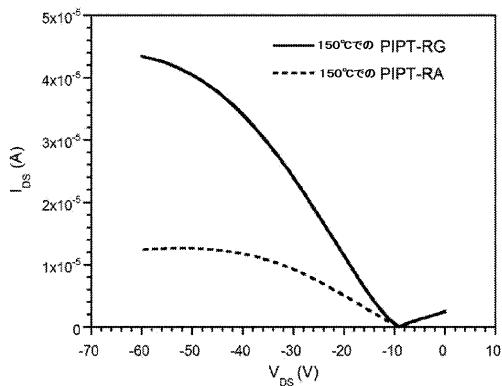


FIG. 14(c)

【図 1 4 e】

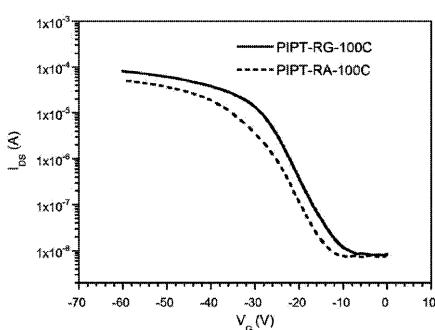


FIG. 14(e)

【図 1 4 f】

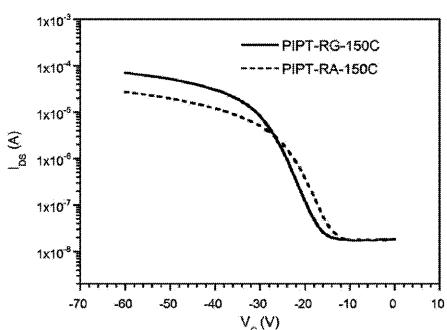
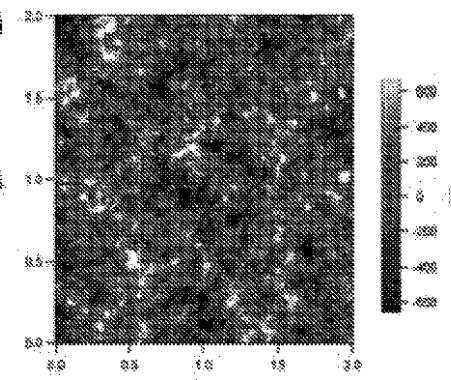


FIG. 14(f)

【図 1 6 ( a )】



【図 1 5】

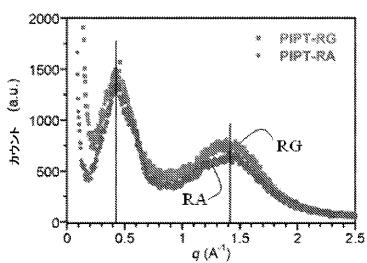
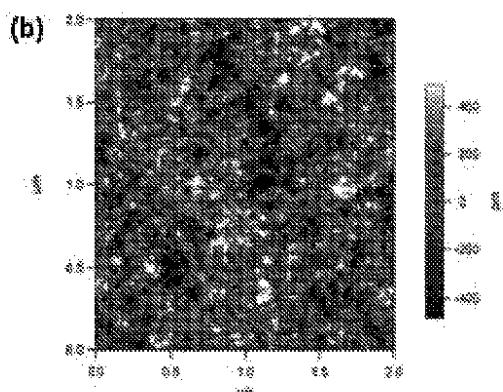
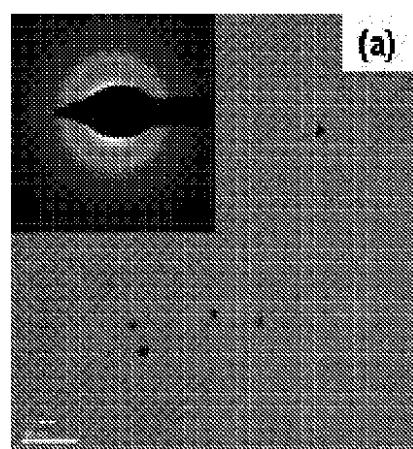


FIG. 15

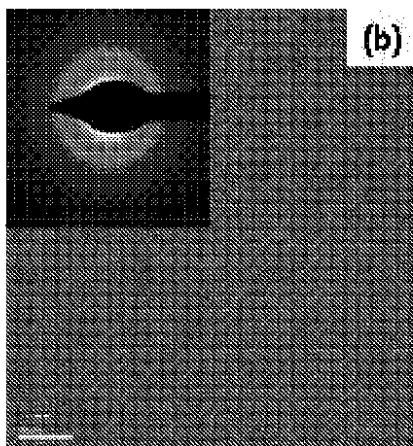
【図 1 6 ( b )】



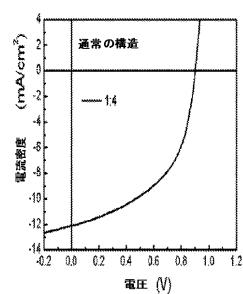
【図 1 7 ( a )】



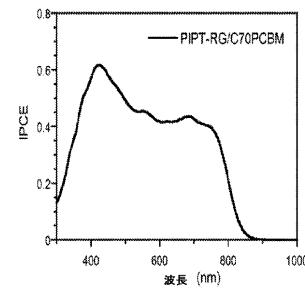
【図 1 7 ( b )】



【図 1 8】



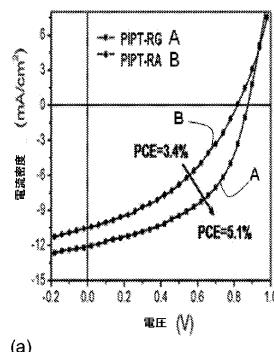
(a)



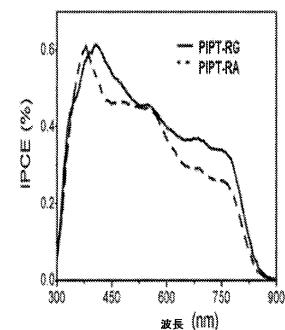
(b)

FIG. 18

【図 1 9】



(a)



(b)

FIG. 19

【図20】

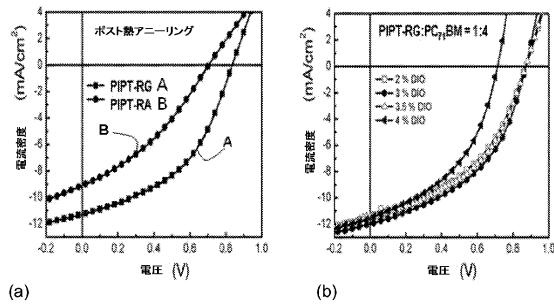


FIG. 20

【図22】

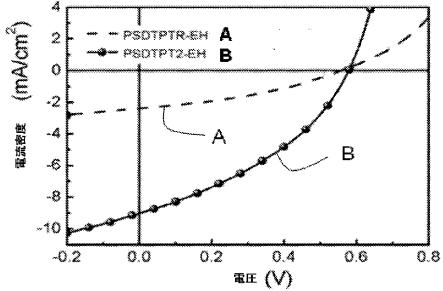
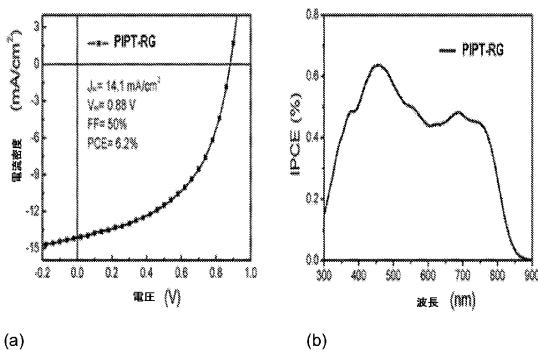


FIG. 22

【図21】



(a)

(b)

FIG. 21

【図23】

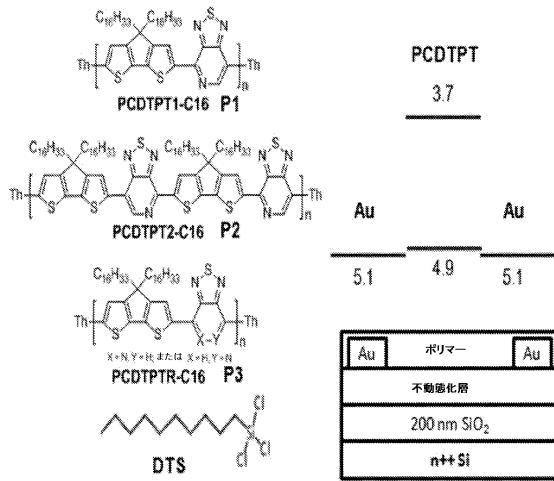


FIG. 23

【図24】

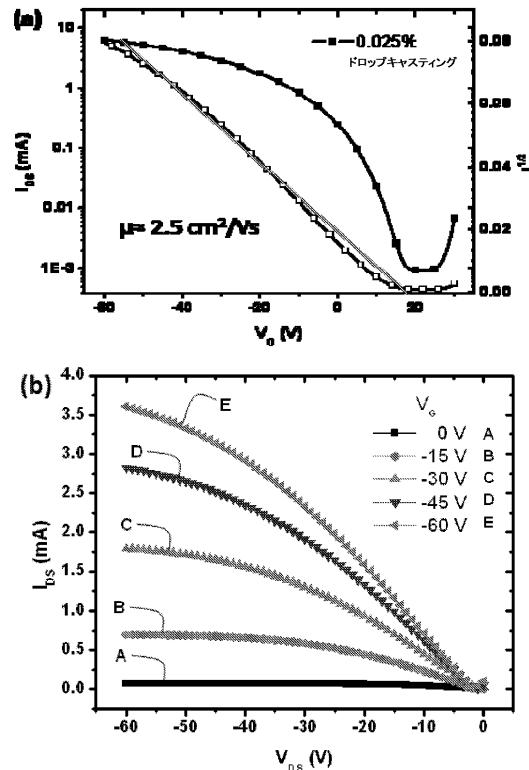
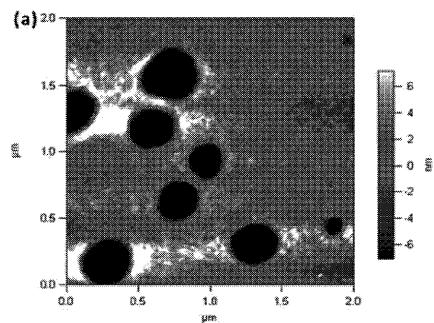
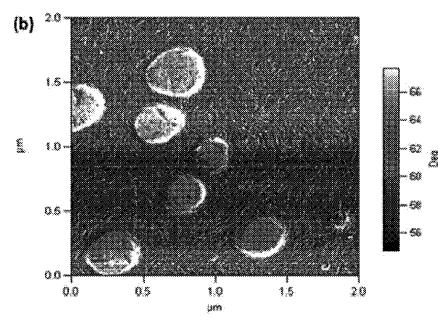


FIG. 24

【図 2 5 ( a )】



【図 2 5 ( b )】



【図 2 6 a】

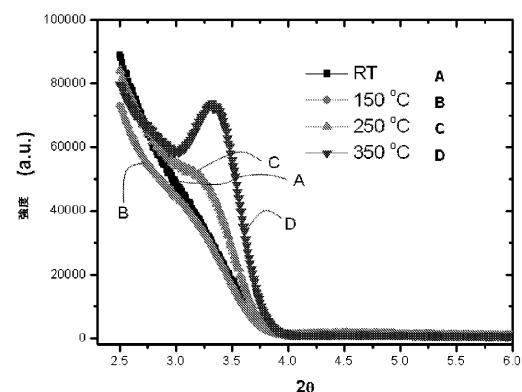


FIG. 26(a)

【図 2 6 b】

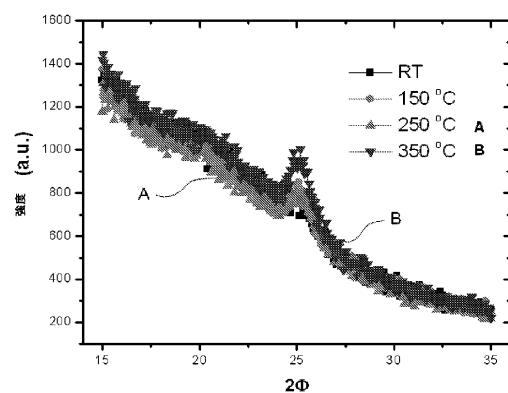


FIG. 26(b)

【図 2 7】

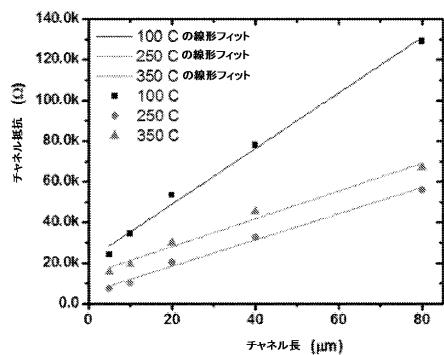


FIG. 27

---

フロントページの続き

(72)発明者 イン， レイ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117， ゴリータ， バサーノ ドライブ 7293

(72)発明者 スー， ベン ビー. ウイ.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 93111， サンタ バーバラ， ウォルナット パーク  
ドライブ 5034

(72)発明者 ウエン， ウエン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117， ゴリータ， ラザーフォード ストリート 3  
40， アパートメント 103

(72)発明者 ツエン， シンーロン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117， ゴリータ， マンザニーロ ドライブ 618  
7

(72)発明者 ウエルチ， グレゴリー シー.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 93101， サンタ バーバラ， バス ストリート 18  
15， ナンバー2

審査官 岸 智之

(56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0028656(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/12

CAPLUS / REGISTRY (STN)