

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5698371号
(P5698371)

(45) 発行日 平成27年4月8日(2015.4.8)

(24) 登録日 平成27年2月20日(2015.2.20)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 51/30 (2006.01)	HO 1 L 29/28 2 5 0 G
CO 8 G 61/12 (2006.01)	CO 8 G 61/12
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/28 1 0 0 A
HO 1 L 51/46 (2006.01)	HO 1 L 31/04 1 5 2 D
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14 B

請求項の数 18 (全 91 頁)

(21) 出願番号 特願2013-535136 (P2013-535136)
 (86) (22) 出願日 平成23年10月22日(2011.10.22)
 (65) 公表番号 特表2014-501032 (P2014-501032A)
 (43) 公表日 平成26年1月16日(2014.1.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/057410
 (87) 国際公開番号 W02012/054910
 (87) 国際公開日 平成24年4月26日(2012.4.26)
 審査請求日 平成26年7月31日(2014.7.31)
 (31) 優先権主張番号 61/405,870
 (32) 優先日 平成22年10月22日(2010.10.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 514313524
 レイナジー テック インコーポレイテッド
 台湾 30075, シンチュウ, シン
 チュー サイエンス パーク, パーク
 アベニュー 2, ナンバー 60, 2
 エフ
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹
 (74) 代理人 100181674
 弁理士 飯田 貴敏
 (74) 代理人 100181641
 弁理士 石川 大輔

最終頁に続く

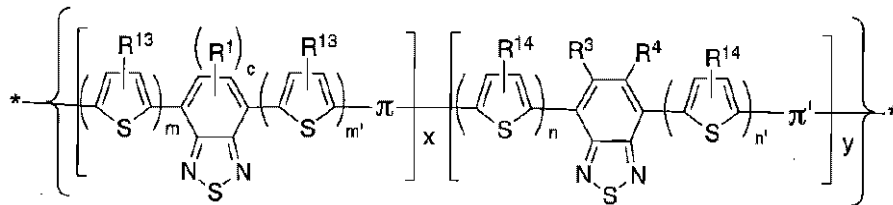
(54) 【発明の名称】 共役ポリマーおよび光電子デバイスにおけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマー半導体部品を含む電子、光学または光電子デバイスであって、前記ポリマー半導体部品が、式：

【化140】



[式中:]

および ' は、同一または異なる、任意に置換された 11 ~ 24 員多環式アリールまたはヘテロアリール基であり；

R¹ は、F、Cl、-C(O)R⁵、-CF₂R⁵、およびCNからなる群から選択され；

R³ および R⁴ は、独立に、H、F、Cl、-C(O)R⁵、CN、R⁵、OR⁵、およびSR⁵からなる群から選択され、ここでR⁵は、各存在において、独立に、C₁₋₂₀アルキル基およびC₁₋₂₀ハロアルキル基からなる群から選択され；

R¹³ および R¹⁴ は、独立に、H、R¹⁵、OR¹⁵、およびSR¹⁵からなる群から

選択され、ここで R^{15} は、各存在において、独立に、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルケニル基、および C_{1-20} ハロアルキル基からなる群から選択され；

c は、1 であり；

m および m' は、0、1、または 2 であり；

n および n' は、0、1、または 2 であり、但し m および m' が 1 であり、そして / または n および n' が 1 であり；

x および y は、モル分率を表す実数であり、ここで $0.05 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.95$ であり、 x および y の合計は 1 である]

を有するポリマーを含み；

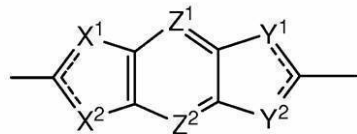
前記ポリマーが、 $3,000 \sim 300,000$ の範囲内の分子量を有する、デバイス。

10

【請求項 2】

および ' が式：

【化 133】



[式中：

20

X^1 および X^2 は、独立に、S、O、 NR^7 、 $CH=CH$ 、および CR^8 からなる群から選択され、但し X^1 および X^2 の一方は、S、O、 $CH=CH$ 、および NR^7 からなる群から選択され、 X^1 および X^2 の他方は CR^8 であり；

Y^1 および Y^2 は、独立に、S、O、 NR^7 、 $CH=CH$ 、および CR^8 からなる群から選択され、但し Y^1 および Y^2 の一方は、S、O、 $CH=CH$ 、および NR^7 からなる群から選択され、 Y^1 および Y^2 の他方は CR^8 であり；

Z^1 および Z^2 は、独立に、 CR^9 、 $SiR^{10}R^{11}$ 、 NR^{12} 、および共有結合からなる群から選択され、但し Z^1 および Z^2 の少なくとも 1 つは、 CR^9 、 $SiR^{10}R^{11}$ 、または NR^{12} であり；

R^7 は、各存在において、独立に、H または C_{1-20} アルキル基から選択され；

30

R^8 および R^9 は、独立に、H、 R^{12} 、 OR^{12} 、 SR^{12} 、または $-Het-R^{12}$ であり、ここで $-Het-$ は、二価の 5 ~ 8 員アリアルまたはヘテロアリアル基であり；

R^{10} および R^{11} は、独立に、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルケニル基、および C_{1-20} ハロアルキル基からなる群から選択され；そして

R^{12} は、各存在において、独立に、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルケニル基、および C_{1-20} ハロアルキル基からなる群から選択される]

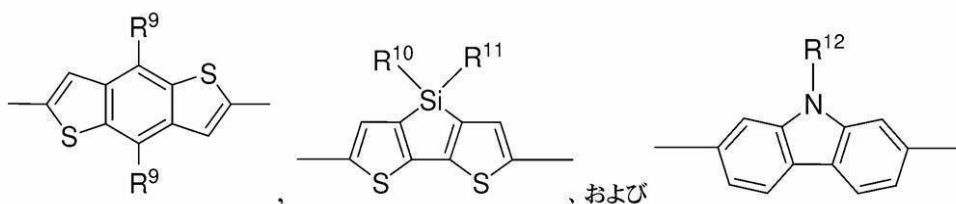
を有する任意に置換された 11 ~ 24 員多環式のヘテロアリアル基である、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 3】

および ' は、独立に：

40

【化 134】



[式中、 R^9 は、 C_{6-20} アルキル基、 $-O-C_{6-20}$ アルキル基、 $-O-C_{6-20}$

50

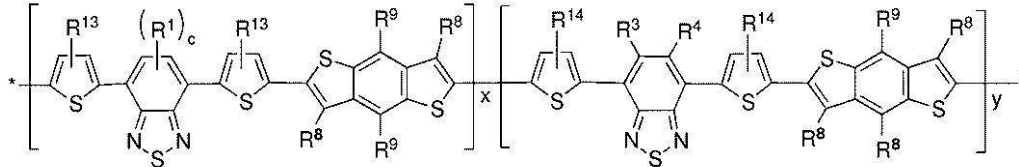
0 アルケニル基、 $-O-C_{6-20}$ ハロアルキル基、 $-S-C_{6-20}$ アルキル基、 $-S-C_{6-20}$ アルケニル基、 $-S-C_{6-20}$ ハロアルキル基、 $-チエニル-C_{6-20}$ アルキル基、 $-チエニル-C_{6-20}$ アルケニル基、および $-チエニル-C_{6-20}$ ハロアルキル基からなる群から選択され； R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} のそれぞれは、独立に、 C_{6-20} アルキル基、 C_{6-20} アルケニル基、および C_{6-20} ハロアルキル基からなる群から選択される]

からなる群から選択される、請求項2に記載のデバイス。

【請求項4】

前記ポリマーが式：

【化135】



10

[R^8 および R^9 は、独立に、 H 、 R^{15} 、 OR^{15} 、 SR^{15} 、または $-Het-R^{15}$ であり、ここで $-Het-$ は、二価の5~8員アリアルまたはヘテロアリアル基であり；但し R^8 および R^9 の少なくとも1つは H ではなく；そして R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^{13} 、 R^{14} 、 c 、 x 、および y は、請求項1において定義した通りである]

20

で表される、請求項1に記載のデバイス。

【請求項5】

前記ポリマーのモル分率 x を構成する反復単位、および前記ポリマーのモル分率 y を構成する反復単位が異なり、そして $0.3 \leq x \leq 0.7$ および $0.3 \leq y \leq 0.7$ であり、 x および y の合計が1である、請求項1に記載のデバイス。

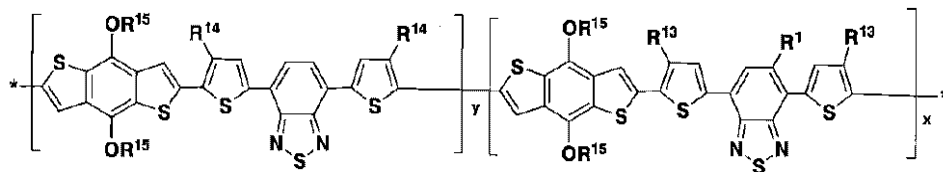
【請求項6】

前記ポリマーのモル分率 x を構成する反復単位、および前記ポリマーのモル分率 y を構成する反復単位が、ランダムに反復されている、請求項5に記載のデバイス。

【請求項7】

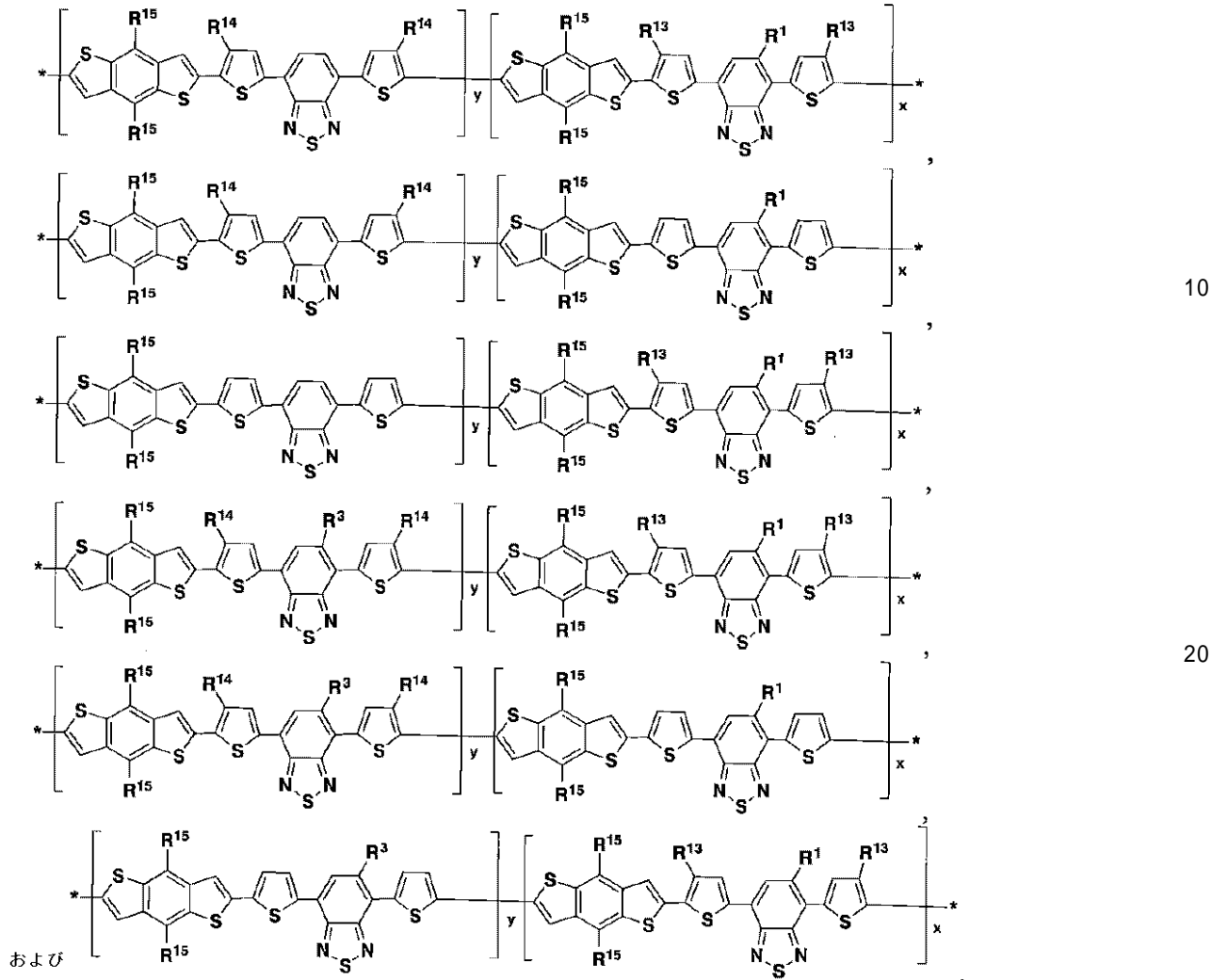
前記ポリマーが：

【化141】



30

【化 1 4 3】

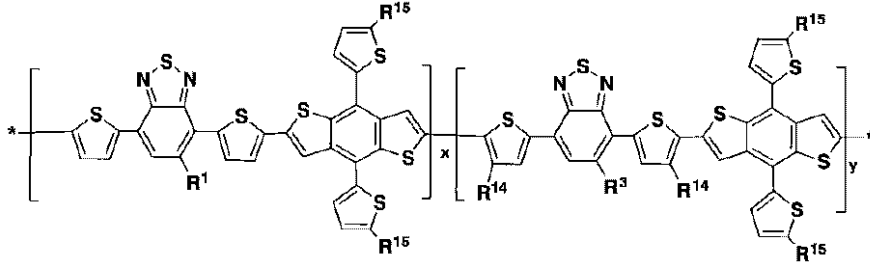
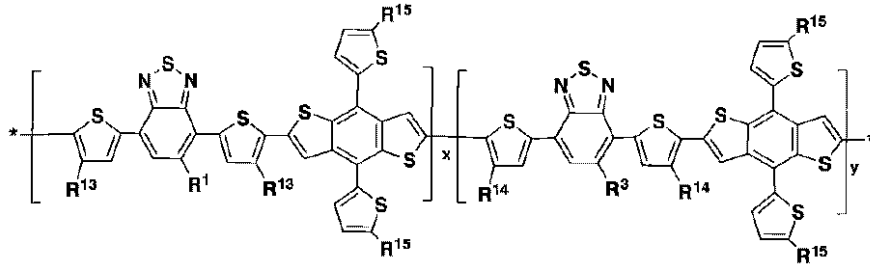
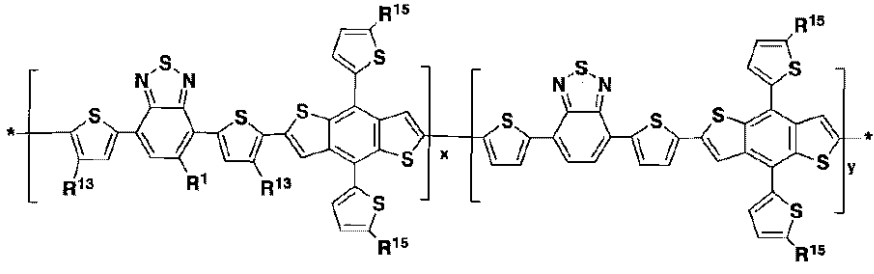
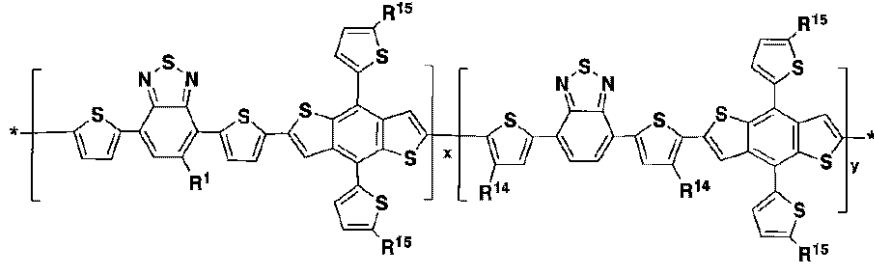
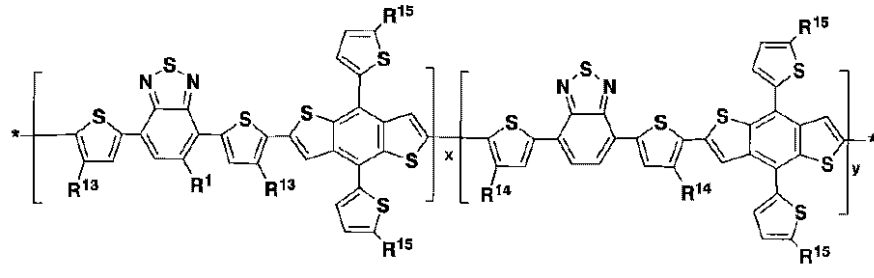


[式中：R¹ および R³ は、独立して F または Cl であり、各 R¹⁵ は、独立して分岐鎖の C₆₋₂₀ アルキル基であり；R¹³ および R¹⁴ は、独立して直鎖または分岐鎖の C₆₋₂₀ アルキル基であり；そして x および y は、モル分率を表す実数であり、0.1 × 0.9、0.1 y 0.9 であり、x および y の合計が 1 である]
 からなる群から選択される式を有する、請求項 1 に記載のデバイス。

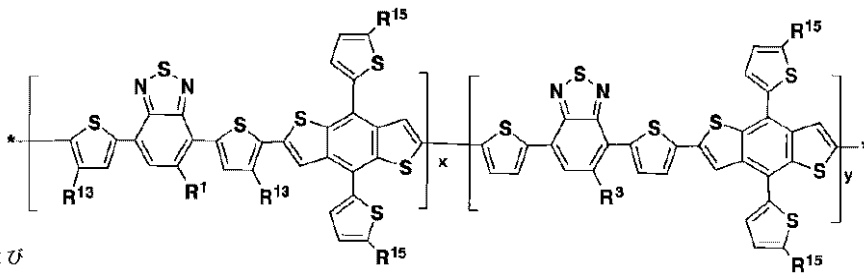
【請求項 9】

前記ポリマーが：

【化144】



【化145】



および

〔式中：R¹ および R³ は、独立して F または Cl であり、各 R¹⁵ は、独立して分岐鎖の C₆₋₂₀ アルキル基であり；R¹³ および R¹⁴ は、独立して直鎖または分岐鎖の C₆₋₂₀ アルキル基であり；そして x および y は、モル分率を表す実数であり、0.1

10

20

30

40

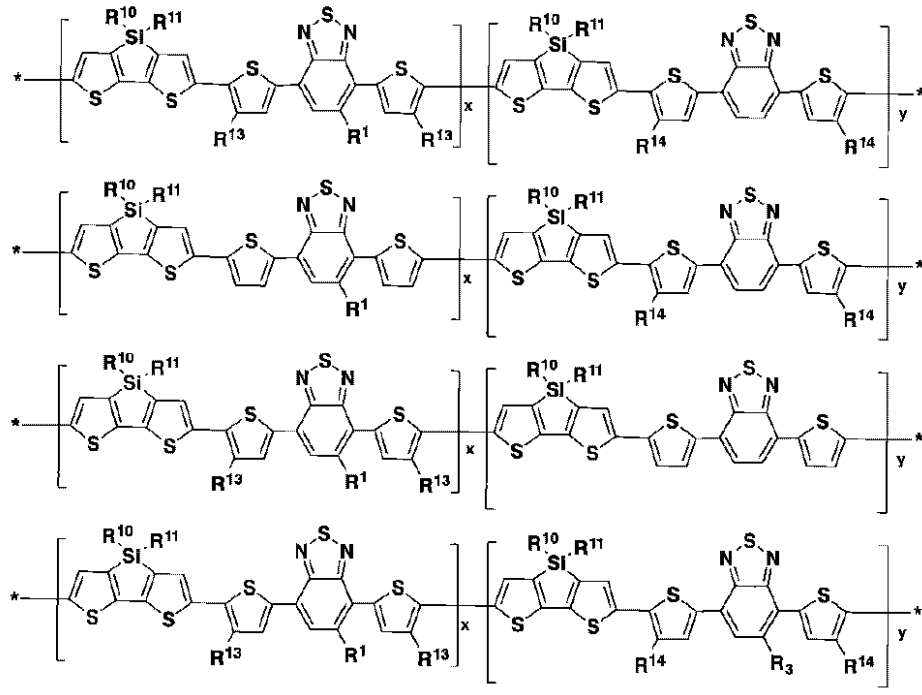
50

$x = 0.9, 0.1$ $y = 0.9$ であり、 x および y の合計が 1 である]
 からなる群から選択される式を有する、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 10】

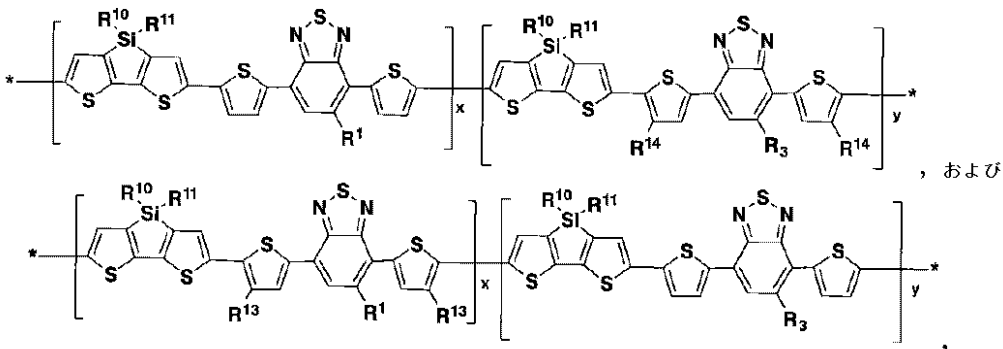
前記ポリマーが：

【化 146】



10

【化 147】



30

[式中： R^1 および R^3 は、独立して F または Cl であり、 R^{10} および R^{11} は、独立して分岐鎖の C_{6-20} アルキル基であり； R^{13} および R^{14} は、独立して直鎖または分岐鎖の C_{6-20} アルキル基であり；そして x および y は、モル分率を表す実数であり、 $0.1 < x < 0.9$ 、 $0.1 < y < 0.9$ であり、 x および y の合計が 1 である]
 からなる群から選択される式を有する、請求項 1 に記載のデバイス。

40

【請求項 11】

アノード、カソード、任意に 1 つ以上のアノード中間層、任意に 1 つ以上のカソード中間層、および前記アノードと前記カソードとの間にある請求項 1 に記載のポリマー半導体部品を含む有機光起電性デバイスとして構成される、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 12】

前記有機光起電性デバイスが、バルクヘテロ接合光起電性デバイスである、請求項 11 に記載のデバイス。

【請求項 13】

50

前記ポリマー半導体部品が光活性であり、前記ポリマーが、ブレンド材料中に存在し、前記ポリマーが、電子供与化合物として機能し、前記ブレンド材料が電子受容化合物をさらに含む、請求項 1 2 に記載のデバイス。

【請求項 1 4】

前記電子受容化合物がフラレン化合物である、請求項 1 3 に記載のデバイス。

【請求項 1 5】

基板、アノード、カソード、および前記アノードと前記カソードとの間にある請求項 1 に記載のポリマー半導体部品を含む有機発光ダイオードとして構成される、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 1 6】

ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、および誘電体層をさらに含む有機トランジスターとして構成され、一方の表面で前記誘電体層が前記ポリマー半導体部品と接触しており、他方の表面で前記ゲート電極と接触している、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 1 7】

前記有機トランジスターが、有機電界効果トランジスターである、請求項 1 6 に記載のデバイス。

【請求項 1 8】

前記有機トランジスターが、有機発光トランジスターである、請求項 1 6 に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

背景

新世代の光電子デバイス、例えば、有機光起電装置 (OPV) および有機発光トランジスター (OLET) は、有機半導体をそれらの活性成分として使用して製造されている。商業的には、これらの有機半導体基材デバイスは、優れた費用対効果で加工しうるべきである。

【0002】

バルクヘテロ接合 (BHJ) 太陽電池は、ロール・ツー・ロールおよび大量生産によって製造できるので、最も有望な OPV 構造物であると一般に考えられている。BHJ 太陽電池は、アノードとカソードの間に配置された光活性層を含み、該光活性層は、「供与体」材料と「受容体」材料を含むブレンドフィルムから構成される。最新技術の BHJ 太陽電池は、フラレン基材化合物を受容体材料として使用している。典型的なフラレンは、可溶化側鎖で官能化された C60 または C70 「バッキーボール」化合物、例えば、[6, 6]-フェニル-C₆₀-酪酸メチルエステル (C60-PCBM) または [6, 6]-フェニル-C₇₀-酪酸メチルエステル (C70-PCBM) を含む。BHJ 太陽電池に使用される最も一般的な供与体材料はポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) である。しかし、P3HT は低い空気安定度を有することが周知である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

したがって、当技術分野では、OPV デバイス用の新規な材料が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

概要

前記に鑑みて、本教示は、有機半導体材料として使用できる特定のポリマー化合物を提供する。これらの化合物の関連デバイスならびに関連する調製法および使用法も提供する。本化合物は、最適化光吸収、周囲条件下での良好な電荷輸送特性および化学安定性、低温加工性、一般的溶媒への高溶解性、および処理融通性 (例えば、種々の溶解法による) などの特性を示すことができる。その結果、1 つ以上の本化合物を光活性層として組み込

10

20

30

40

50

んでいる太陽電池のような光電子デバイスは、周囲条件下で高い性能を示すことができ、例えば、低いバンドギャップ、高い曲線因子、高い開路電圧、および高い電力変換効率の1つ以上、好ましくはこれらの基準の全てを示すことができる。同様に、他の有機半導体基材デバイス、例えばOLETも、本明細書に記載されている有機半導体材料を使用して効率的に製造することができる。

【0005】

本教示は、そのような化合物および半導体材料、ならびに、本明細書に開示されている化合物および半導体材料を組み込んだ種々の組成物、複合体およびデバイスを製造する方法も提供する。

【0006】

本教示の前記ならびに他の特徴および利点は、以下の図面、説明、実施例および特許請求の範囲からより深く理解される。

【0007】

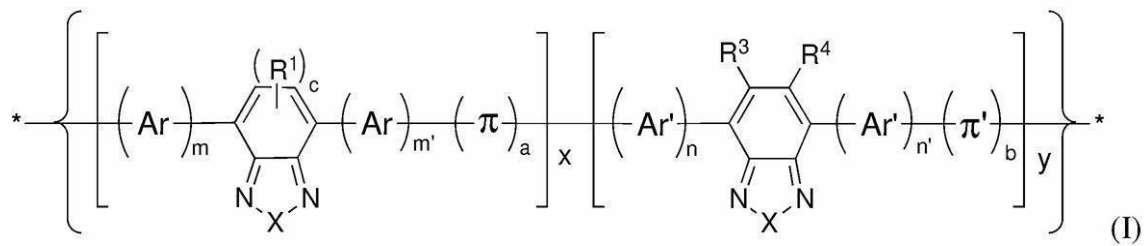
以下に説明する図面は、例示目的のものにすぎないと理解すべきである。図面は、必ずしも縮尺して製図されているのではなく、一般に、本教示の原理を例示することに重点を置いている。図面は、本教示の範囲を決して限定するものではない。

一実施形態において、たとえば、以下の項目が提供される。

(項目1)

ポリマー半導体部品を含む電子、光学または光電子デバイスであって、前記ポリマー半導体部品が、式(I)：

【化101】



[式中:]

ArおよびAr'は、同一または異なる、任意に置換された5~8員ヘテロアリール基であり；

および'は、同一または異なる、任意に置換された11~24員多環式アリールまたはヘテロアリール基であり；

R¹は、F、Cl、-C(O)R⁵、-CF₂R⁵、およびCNから選択され；

R³およびR⁴は、独立に、H、F、Cl、-C(O)R⁵、CN、R⁵、OR⁵、およびSR⁵から選択され、ここでR⁵は、各存在において、独立に、C₁₋₂₀アルキル基およびC₁₋₂₀ハロアルキル基から選択され；

Xは、O、S、またはNR⁶であり、ここでR⁶は、HおよびC₁₋₂₀アルキル基から選択され；

aおよびbは、独立に、0または1であり；

cは、1または2であり；

mおよびm'は、0、1、または2であり；

nおよびn'は、0、1、または2であり、但しmおよびm'が1および/またはnおよびn'が1、および/またはaおよびbの少なくとも1つが1であり；

xおよびyは、モル分率を表す実数であり、ここで0.05 ≤ x ≤ 0.95、0.05 ≤ y ≤ 0.95であり、xおよびyの合計は約1である]

を有するポリマーを含み；

10

20

30

40

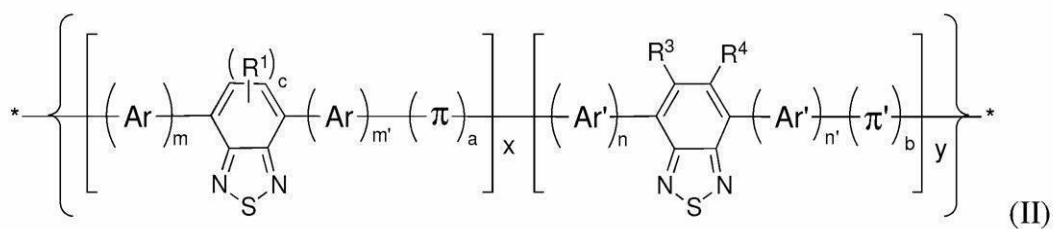
50

前記ポリマーが、約 3,000 ~ 約 300,000 の範囲内の分子量を有する、デバイス

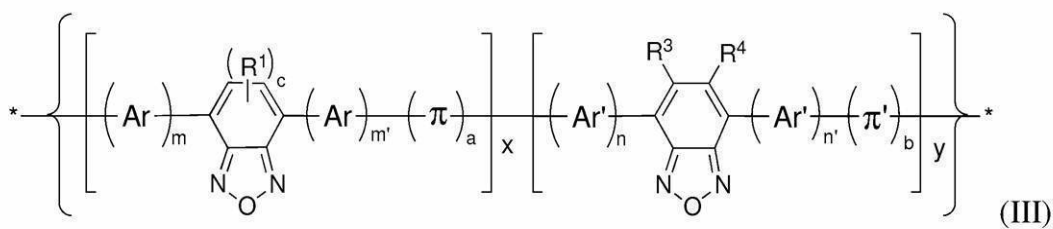
°
(項目 2)

前記ポリマーが式 (II) または (III) :

【化 102】



10



20

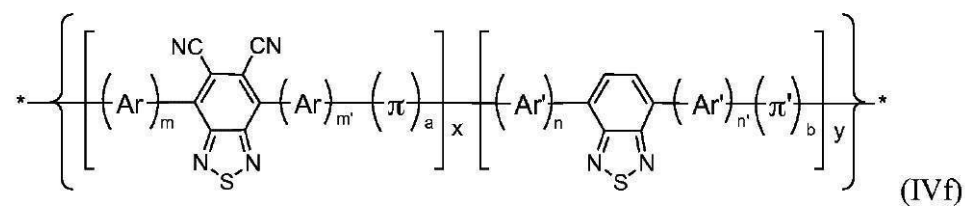
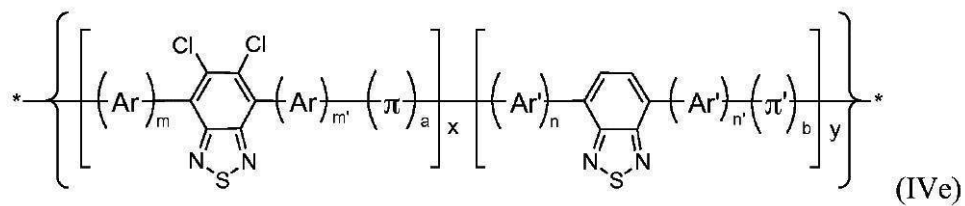
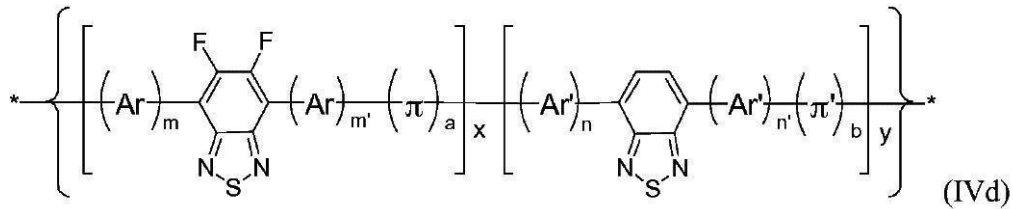
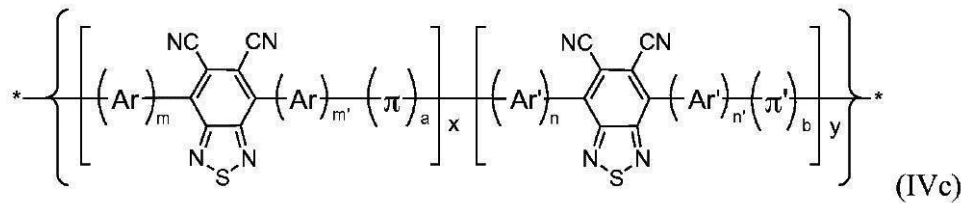
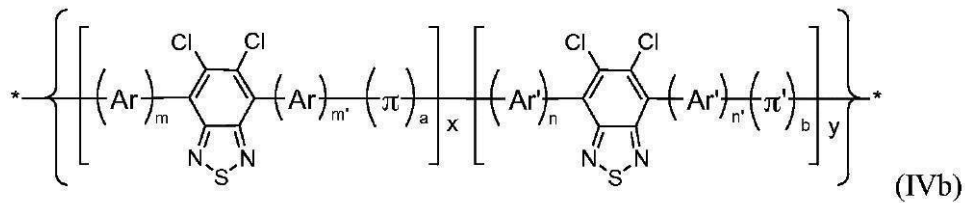
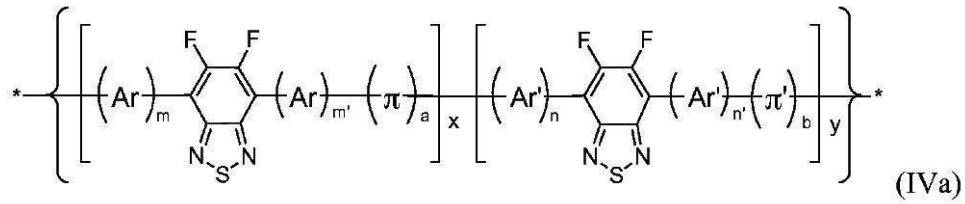
[式中、Ar、Ar'、 π 、 π' 、R¹、R³、R⁴、m、m'、n、n'、a、b、c、x、およびyは、項目 1 において定義した通りである]

で表される、項目 1 に記載のデバイス。

(項目 3)

前記ポリマーが式 (IVa)、(IVb)、(IVc)、(IVd)、(IVe)、または (IVf) :

【化103】



[式中、Ar、Ar'、 π 、 π' 、m、m'、n、n'、a、b、x、およびyは、項目1において定義した通りである]

で表される、項目1に記載のデバイス。

(項目 4)

前記ポリマーが式 (Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve)、または (Vf) :

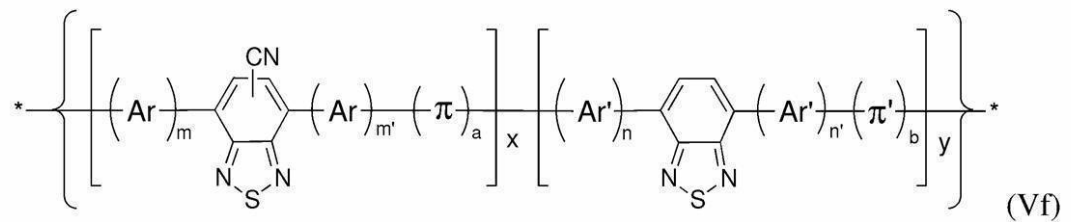
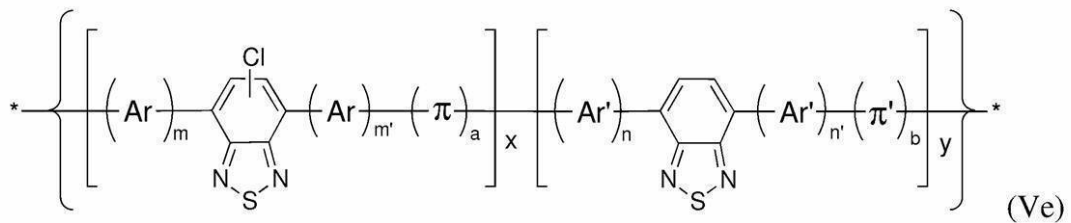
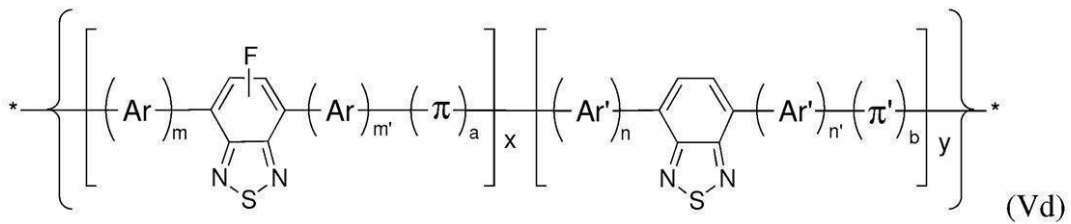
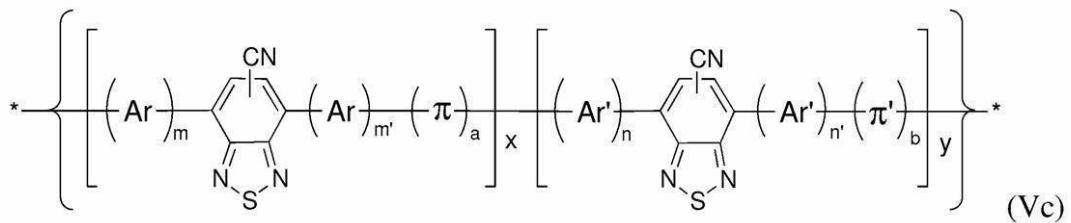
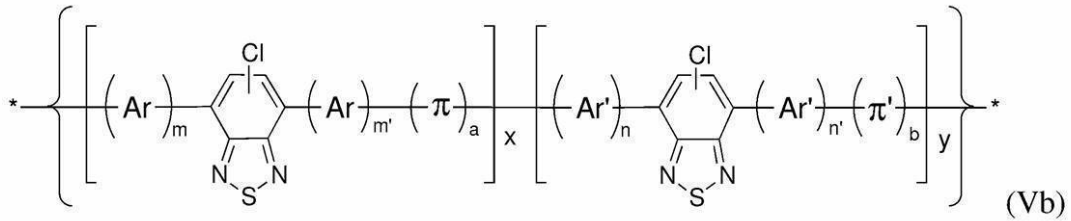
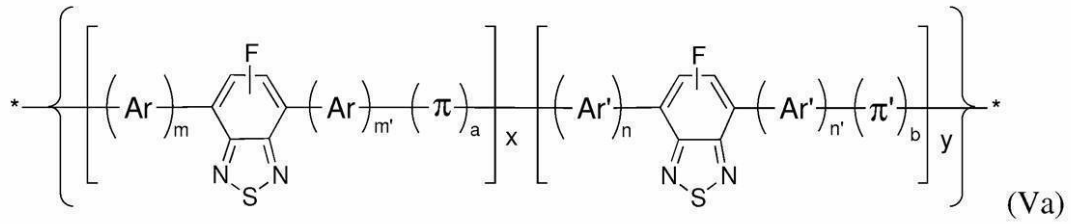
10

20

30

40

【化104】



10

20

30

40

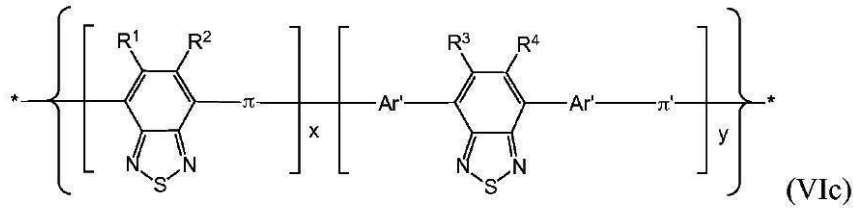
〔式中、Ar、Ar'、 π 、 π' 、m、m'、n、n'、a、b、x、およびyは、項目1において定義した通りである〕

で表される、項目1に記載のデバイス。

(項目5)

前記ポリマーが式(VI)：

【化108】



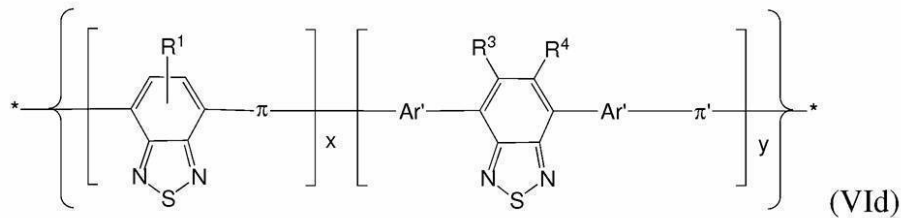
[式中、 R^1 および R^2 は、F および Cl から選択され、 Ar' 、 π 、 π' 、 R^3 、 R^4 、 x および y は、項目 1 において定義した通りである]

、項目 1 に記載のデバイス。

(項目 10)

前記ポリマーが式 (VI d) :

【化109】



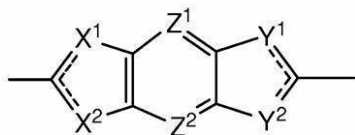
[式中、 R^1 は、F および Cl から選択され； Ar' 、 π 、 π' 、 R^3 、 R^4 、 x 、および y は、項目 1 において定義した通りである]

で表される、項目 1 に記載のデバイス。

(項目 11)

および ' が式 :

【化110】



[式中 :

X^1 および X^2 は、独立に、S、O、 NR^7 、 $CH=CH$ 、および CR^8 から選択され、但し X^1 および X^2 の一方は、S、O、 $CH=CH$ 、および NR^7 から選択され、 X^1 および X^2 の他方は CR^8 であり；

Y^1 および Y^2 は、独立に、S、O、 NR^7 、 $CH=CH$ 、および CR^8 から選択され、但し Y^1 および Y^2 の一方は、S、O、 $CH=CH$ 、および NR^7 から選択され、 Y^1 および Y^2 の他方は CR^8 であり；

Z^1 および Z^2 は、独立に、 CR^9 、 $SiR^{10}R^{11}$ 、 NR^{12} 、および共有結合から選択され、但し Z^1 および Z^2 の少なくとも1つは、 CR^9 、 $SiR^{10}R^{11}$ 、または NR^{12} であり；

R^7 は、各存在において、独立に、H および C_{1-20} アルキル基から選択され；

R^8 および R^9 は、独立に、H、 R^{12} 、 OR^{12} 、 SR^{12} 、または $-Het-R^{12}$ であり、ここで $-Het-$ は、二価の5~8員アリールまたはヘテロアリール基であり；

10

20

30

50

R¹⁰ および R¹¹ は、独立に、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルケニル基、および C₁₋₂₀ ハロアルキル基から選択され；

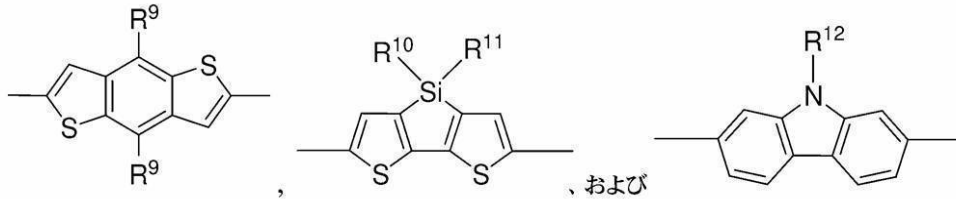
R¹² は、各存在において、独立に、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルケニル基、および C₁₋₂₀ ハロアルキル基から選択される]

を有する任意に置換された 11 ~ 24 員多環式のヘテロアリアル基である、項目 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のデバイス。

(項目 12)

および ' は、独立に：

【化 111】



10

[式中、R⁹ は、C₆₋₂₀ アルキル基、-O-C₆₋₂₀ アルキル基、-O-C₆₋₂₀ アルケニル基、-O-C₆₋₂₀ ハロアルキル基、-S-C₆₋₂₀ アルキル基、-S-C₆₋₂₀ アルケニル基、-S-C₆₋₂₀ ハロアルキル基、-チエニル-C₆₋₂₀ アルキル基、-チエニル-C₆₋₂₀ アルケニル基、および -チエニル-C₆₋₂₀ ハロアルキル基から選択され；R¹⁰、R¹¹、および R¹² のそれぞれは、独立に、C₆₋₂₀ アルキル基、C₆₋₂₀ アルケニル基、および C₆₋₂₀ ハロアルキル基から選択される]

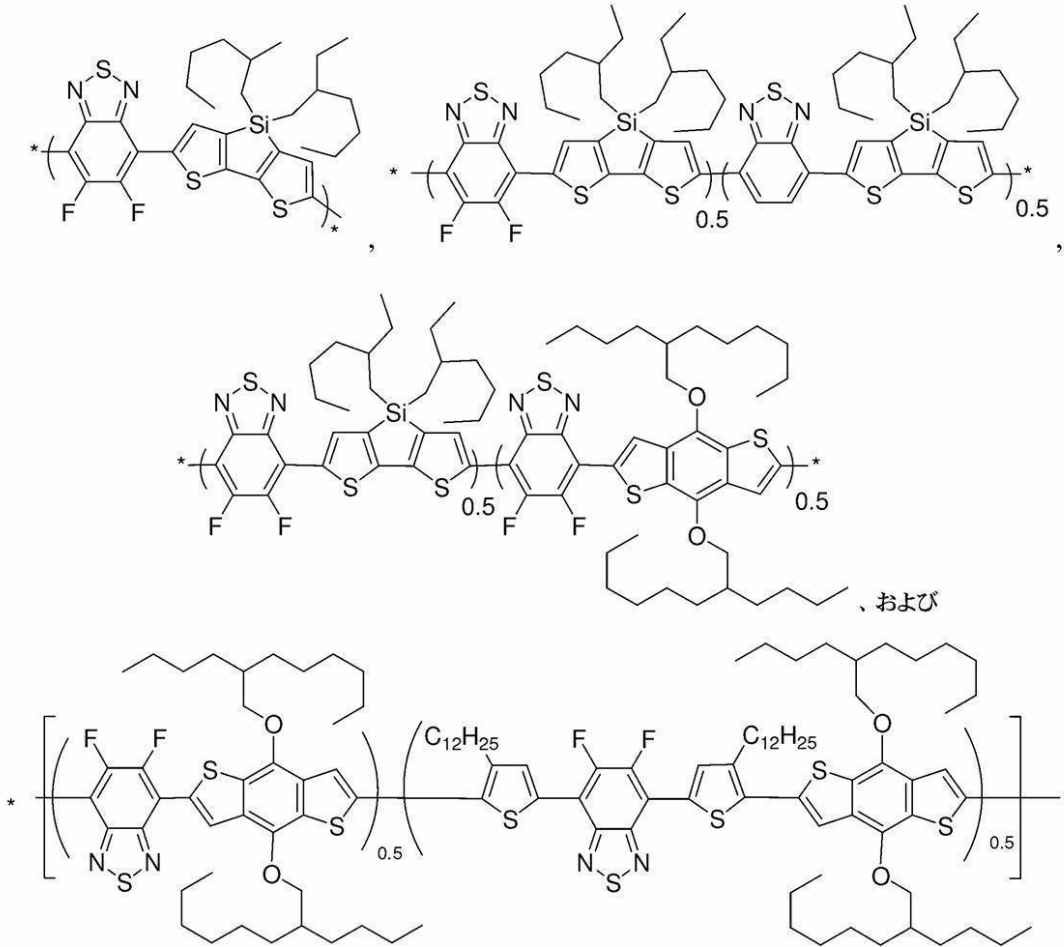
20

から選択される、項目 11 に記載のデバイス。

(項目 13)

前記ポリマーが：

【化 1 1 2】



10

20

から選択される、項目 1 に記載のデバイス。

(項目 1 4)

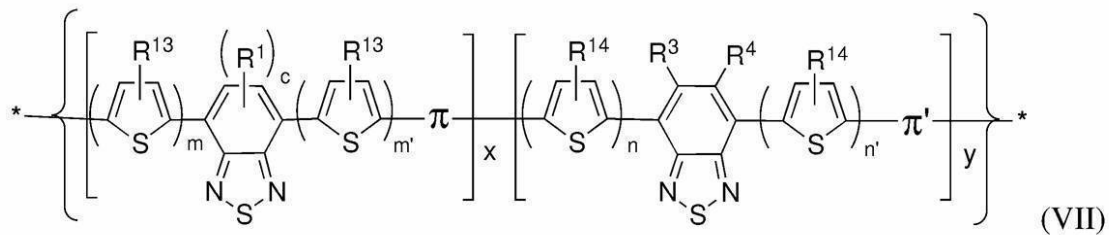
Ar および Ar' が、同一または異なる、任意に置換されたチエニル基である、項目 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載のデバイス。

30

(項目 1 5)

前記ポリマーが式 (VII) :

【化 1 1 3】



40

[式中 :

R^{1 3} および R^{1 4} は、独立に、H、R^{1 5}、OR^{1 5}、および SR^{1 5} から選択され、ここで R^{1 5} は、各存在において、独立に、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルケニル基、および C₁₋₂₀ ハロアルキル基から選択され ;

、'、R¹、R³、R⁴、c、m、m'、n、n'、x、および y は、項目 1 において定義した通りである]

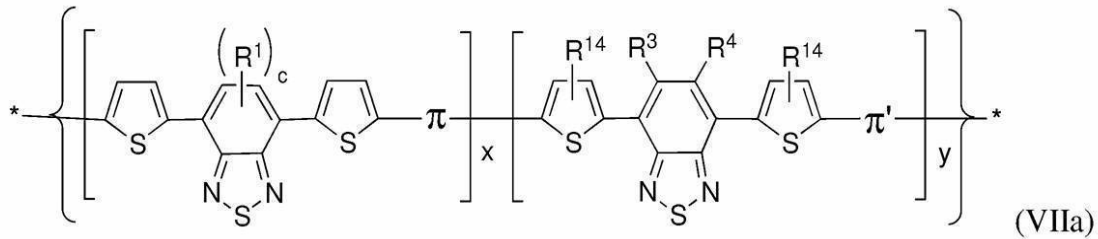
50

で表される、項目 1 に記載のデバイス。

(項目 16)

前記ポリマーが式 (VIIa) :

【化 114】



10

[式中、 R^{14} は、 R^{15} 、 OR^{15} 、および SR^{15} から選択され、ここで R^{15} は、 C_{1-20} アルキル基であり；および、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^{14} 、 c 、 x 、および y は、項目 1 において定義した通りである]

で表される、項目 1 に記載のデバイス。

(項目 17)

R^3 および R^4 の少なくとも 1 つが、F または Cl である、項目 16 に記載のデバイス

20

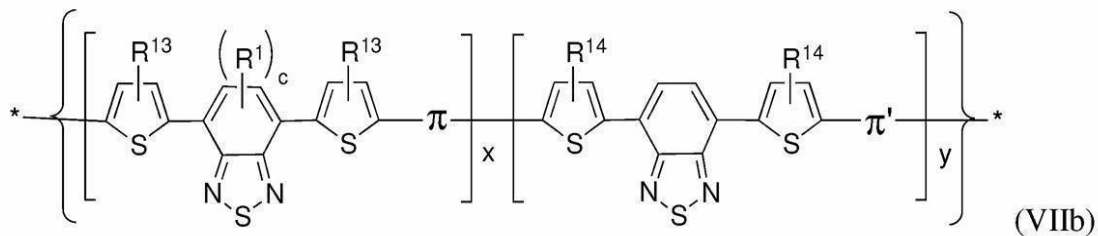
(項目 18)

R^3 および R^4 が H である、項目 16 に記載のデバイス。

(項目 19)

前記ポリマーが式 (VIIb) :

【化 115】



30

[式中 :

R^{13} および R^{14} が、同じものであり、 R^{15} 、 OR^{15} 、および SR^{15} から選択され、ここで R^{15} は、 C_{1-20} アルキル基であり；

、 R^1 、 c 、 x 、および y は、項目 1 において定義した通りである]

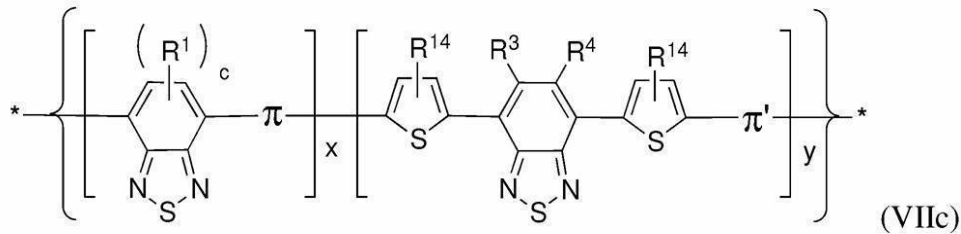
40

で表される、項目 1 に記載のデバイス。

(項目 20)

前記ポリマーが式 (VIIc) :

【化 1 1 6】



10

[式中 :

R^{14} は、 R^{15} 、 OR^{15} 、および SR^{15} から選択され、ここで R^{15} は、 C_{1-20} アルキル基であり；

R^1 、 R^3 、 R^4 、 c 、 x 、および y は、項目 1 において定義した通りである]

で表される、項目 1 に記載のデバイス。

(項目 2 1)

R^3 および R^4 の少なくとも 1 つが、F または Cl である、項目 2 0 に記載のデバイス

20

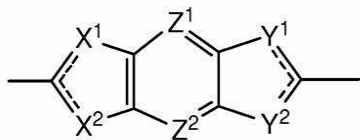
(項目 2 2)

R^3 および R^4 が H である、項目 2 0 に記載のデバイス。

(項目 2 3)

および ' が、式 :

【化 1 1 7】



30

[式中 :

X^1 および X^2 は、独立に、S、O、 NR^7 、 $CH=CH$ 、および CR^8 から選択され、但し X^1 および X^2 の一方は、S、O、 $CH=CH$ 、および NR^7 から選択され、 X^1 および X^2 の他方は CR^8 であり；

Y^1 および Y^2 は、独立に、S、O、 NR^7 、 $CH=CH$ 、および CR^8 から選択され、但し Y^1 および Y^2 の一方は、S、O、 $CH=CH$ 、および NR^7 から選択され、 Y^1 および Y^2 の他方は CR^8 であり；

Z^1 および Z^2 は、独立に、 CR^9 、 $SiR^{10}R^{11}$ 、 NR^{12} 、および共有結合から選択され、但し Z^1 および Z^2 の少なくとも 1 つは、 CR^9 、 $SiR^{10}R^{11}$ 、または NR^{12} であり；

40

R^7 は、各存在において、独立に、H および C_{1-20} アルキル基から選択され；

R^8 および R^9 は、独立に、H、 R^{12} 、 OR^{12} 、 SR^{12} 、または $-Het-R^{12}$ であり、ここで $-Het-$ は、二価の 5 ~ 8 員アリアルまたはヘテロアリアル基であり；

R^{10} および R^{11} は、独立に、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルケニル基、および C_{1-20} ハロアルキル基から選択され；

R^{12} は、各存在において、独立に、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルケニル基、および C_{1-20} ハロアルキル基から選択される]

を有する任意に置換された多環式ヘテロアリアル基である、項目 1 5 ~ 2 2 のいずれか一

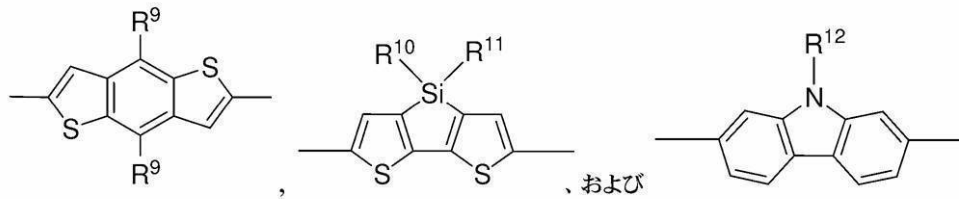
50

項に記載のデバイス。

(項目 2 4)

および ' が、独立に：

【化 1 1 8】



10

[式中、 R^9 は、 C_{6-20} アルキル基、 $-O-C_{6-20}$ アルキル基、 $-O-C_{6-20}$ アルケニル基、 $-O-C_{6-20}$ ハロアルキル基、 $-S-C_{6-20}$ アルキル基、 $-S-C_{6-20}$ アルケニル基、 $-S-C_{6-20}$ ハロアルキル基、 $-チエニル-C_{6-20}$ アルキル基、 $-チエニル-C_{6-20}$ アルケニル基、および $-チエニル-C_{6-20}$ ハロアルキル基から選択され；および R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} のそれぞれは、独立に、 C_{6-20} アルキル基、 C_{6-20} アルケニル基、および C_{6-20} ハロアルキル基から

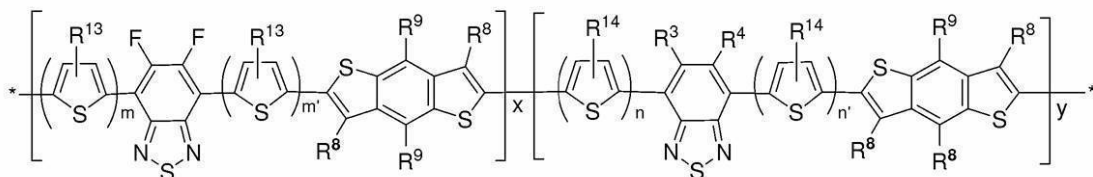
20

選択される、項目 2 3 に記載のデバイス。

(項目 2 5)

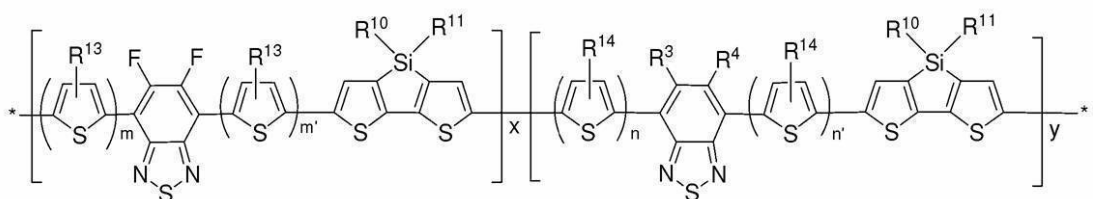
前記ポリマーが、式 (VIIIa)、(VIIIb)、または (VIIIc)：

【化 1 1 9】

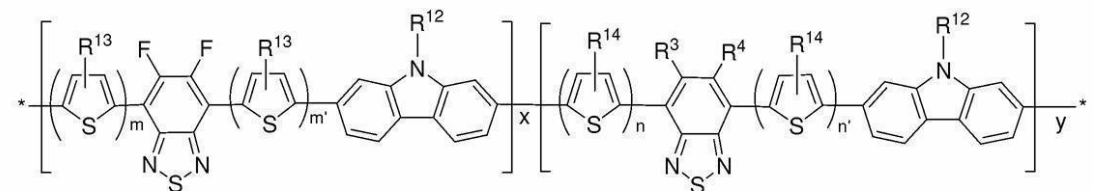


(VIIIa)

30



(VIIIb)



(VIIIc)

40

[式中：

R^8 および R^9 は、独立に、 H 、 R^{15} 、 OR^{15} 、 SR^{15} 、または $-Het-R^{15}$

50

であり、ここで - H e t - は、二価の 5 ~ 8 員アリールまたはヘテロアリール基であり、
但し、R⁸ および R⁹ の少なくとも 1 つは H ではなく；

R¹⁰ および R¹¹ は、独立に、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルケニル基、および
C₁₋₂₀ ハロアルキル基から選択され；

R¹² は、各存在において、独立に、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルケニル基、
および C₁₋₂₀ ハロアルキル基から選択され；

R¹³ および R¹⁴ は、独立に、H、R¹⁵、OR¹⁵、および SR¹⁵ から選択され；

R¹⁵ は、各存在において、独立に、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルケニル基、
および C₁₋₂₀ ハロアルキル基から選択され；

R³、R⁴、m、m'、n、n'、x および y は、項目 1 において定義した通りである]
で表される、項目 1 に記載のデバイス。

10

(項目 26)

R⁸ および R⁹ の一方が、分岐鎖 C₆₋₂₀ アルコキシ基であり、R⁸ および R⁹ の他
方が H であり；R¹⁰、R¹¹、および R¹¹ のそれぞれが、独立に、分岐鎖 C₆₋₂₀
アルキル基である、項目 25 に記載のデバイス。

(項目 27)

m および m' が 0 であり、n および n' が 1 である、項目 26 に記載のデバイス。

(項目 28)

R³ および R⁴ が H である、項目 27 に記載のデバイス。

(項目 29)

R¹³ および R¹⁴ が同じものである、項目 28 に記載のデバイス。

20

(項目 30)

R³ および R⁴ が F である、項目 27 に記載のデバイス。

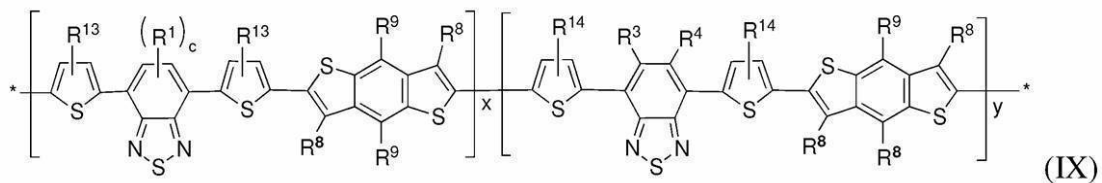
(項目 31)

R¹⁴ が C₆₋₂₀ アルキル基である、項目 28 に記載のデバイス。

(項目 32)

前記ポリマーが式 (IX) :

【化 120】



30

[R⁸ および R⁹ は、独立に、H、R¹⁵、OR¹⁵、SR¹⁵、または - H e t - R¹⁵
であり、ここで - H e t - は、二価の 5 ~ 8 員アリールまたはヘテロアリール基であり
；但し R⁸ および R⁹ の少なくとも 1 つは H ではなく；

R¹³ および R¹⁴ は、独立に、H、R¹⁵、OR¹⁵、および SR¹⁵ から選択され；

40

R¹⁵ は、各存在において、独立に、C₁₋₂₀ アルキル基、C₁₋₂₀ アルケニル基、
および C₁₋₂₀ ハロアルキル基から選択され；

R¹、R³、R⁴、c、x、および y は、項目 1 において定義した通りである]
で表される、項目 1 に記載のデバイス。

(項目 33)

R⁸ および R⁹ の一方が、分岐鎖 C₆₋₂₀ アルコキシ基であり、R⁸ および R⁹ の他
方が H である、項目 32 に記載のデバイス。

(項目 34)

R³ および R⁴ が H である、項目 33 に記載のデバイス。

(項目 35)

50

R¹³ および R¹⁴ が、独立に、C₆₋₂₀ アルキル基である、項目 34 に記載のデバイス。

(項目 36)

R¹³ が H であり、R¹⁴ が C₆₋₂₀ アルキル基である、項目 34 に記載のデバイス。

(項目 37)

R³ および R⁴ の少なくとも 1 つが、F または Cl である、項目 33 に記載のデバイス。

(項目 38)

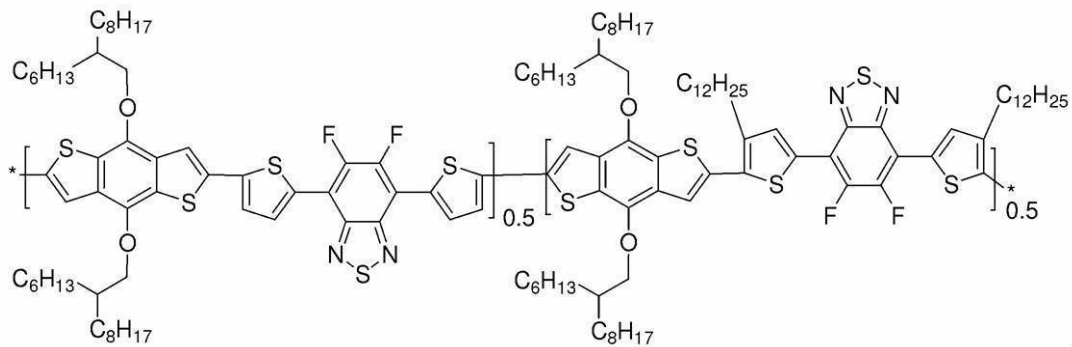
R¹³ が H であり、R¹⁴ が C₆₋₂₀ アルキル基である、項目 37 に記載のデバイス。

10

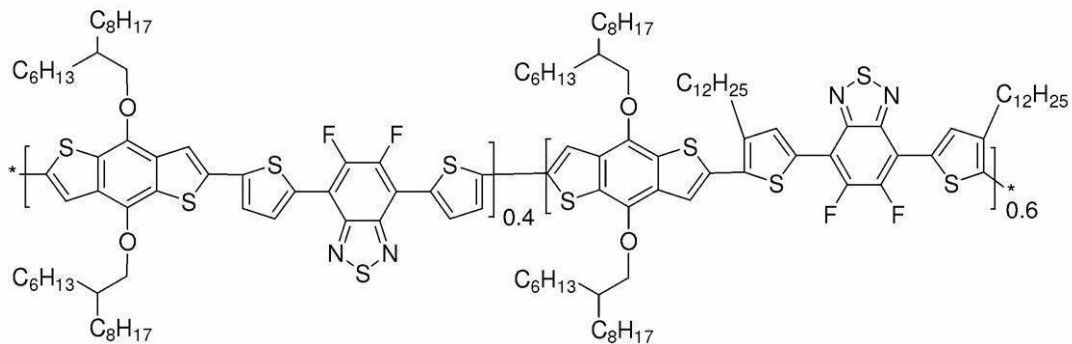
(項目 39)

前記ポリマーが：

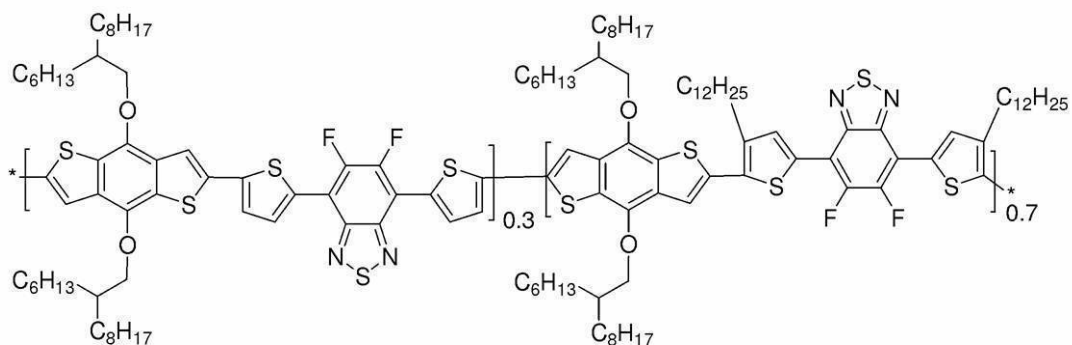
【化 121】



20

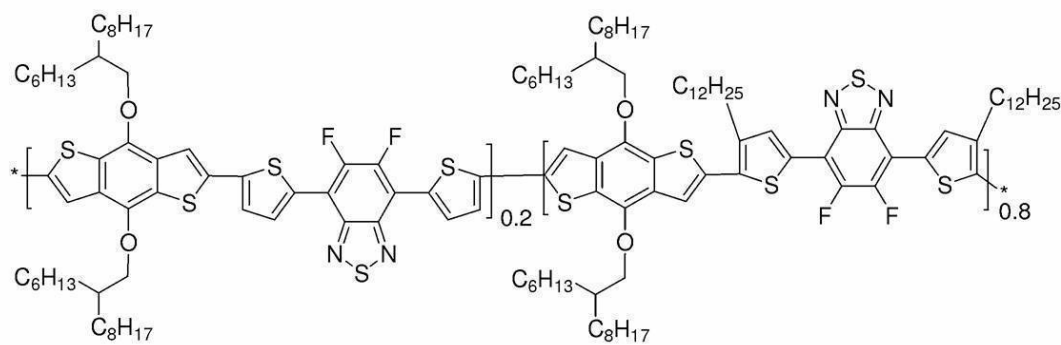


30

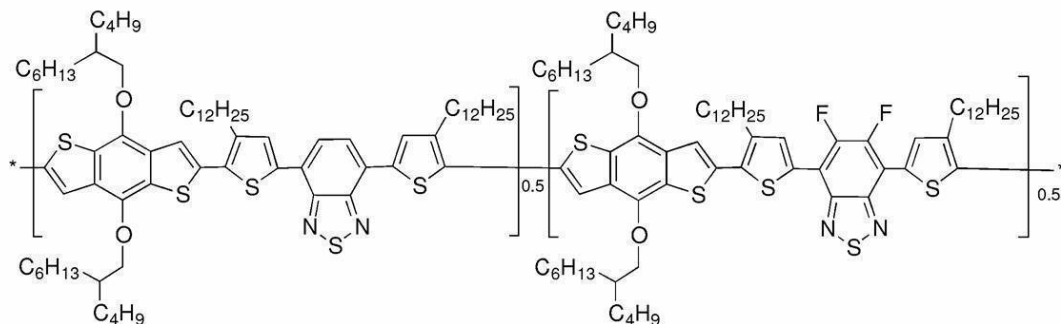


40

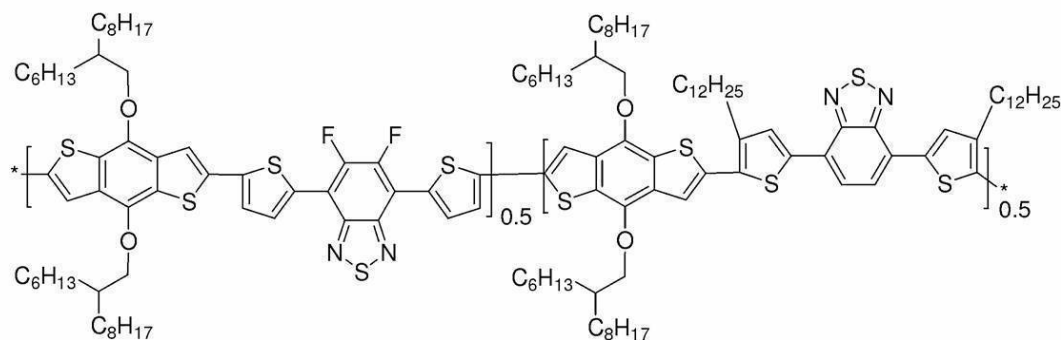
【化 1 2 2】



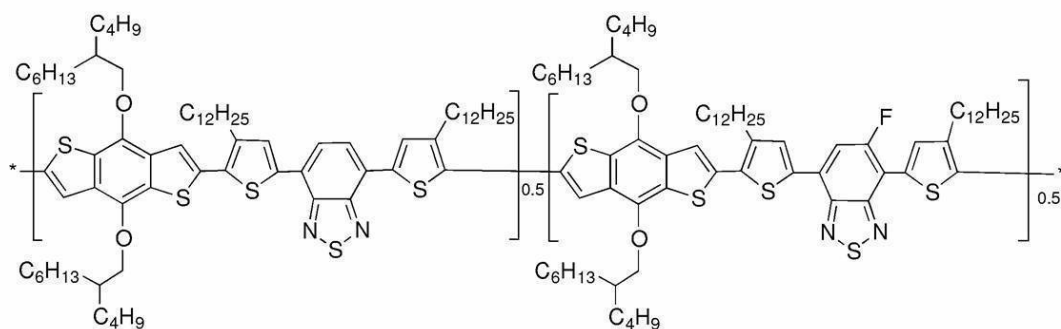
10



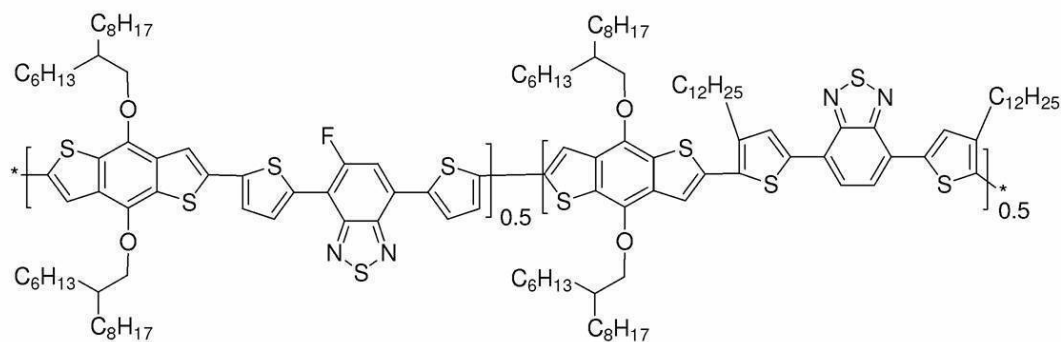
20



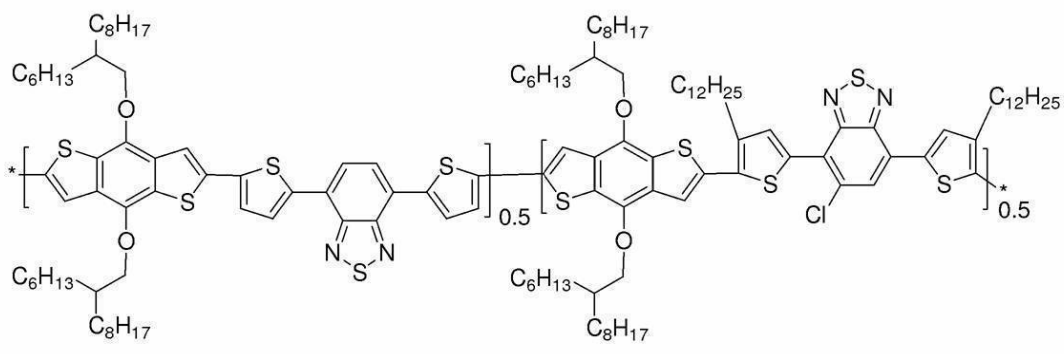
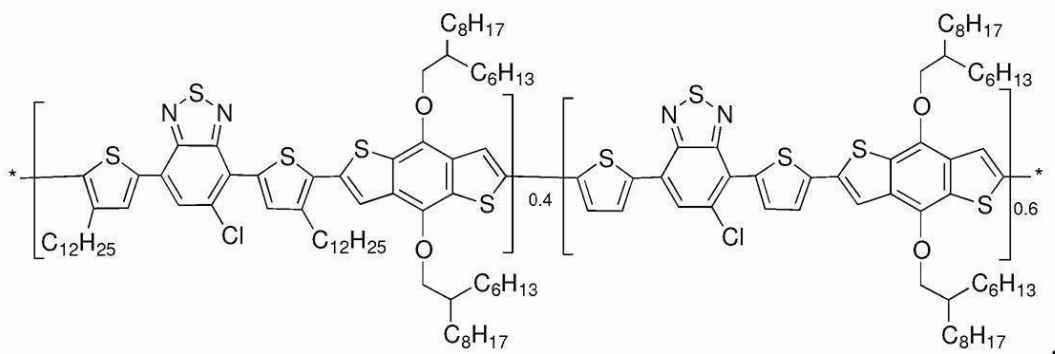
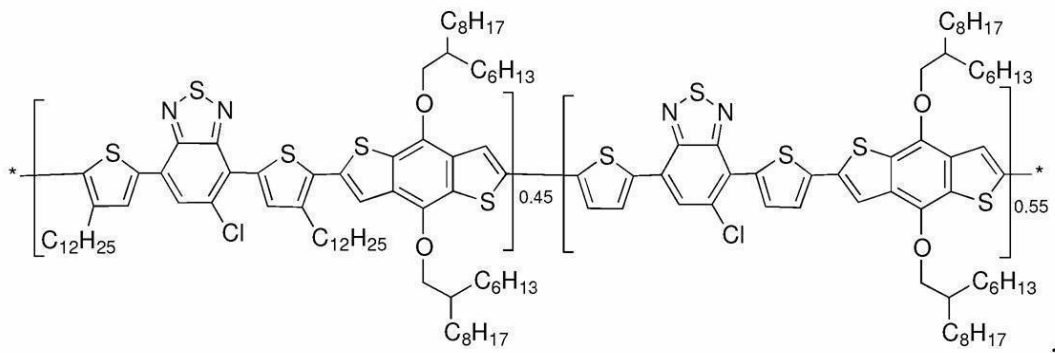
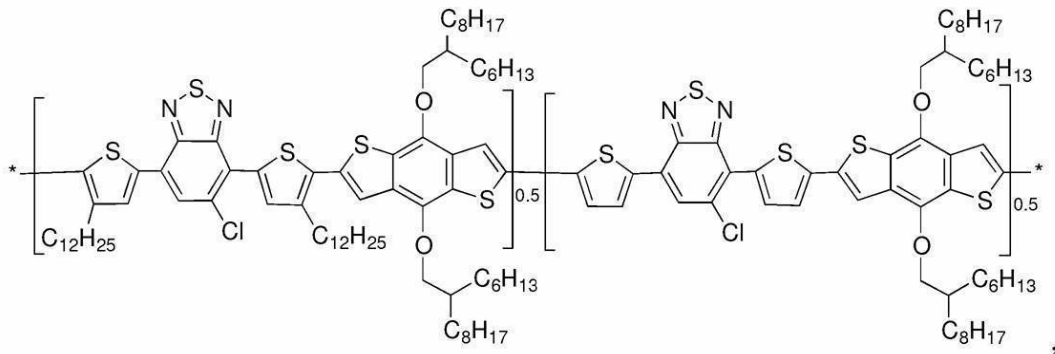
30



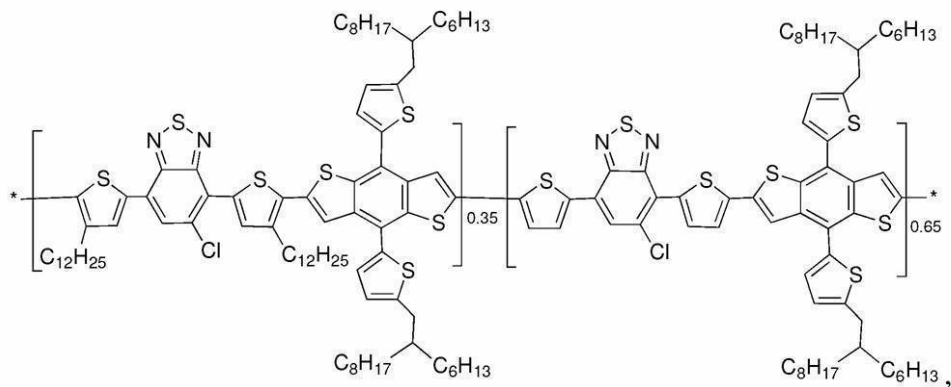
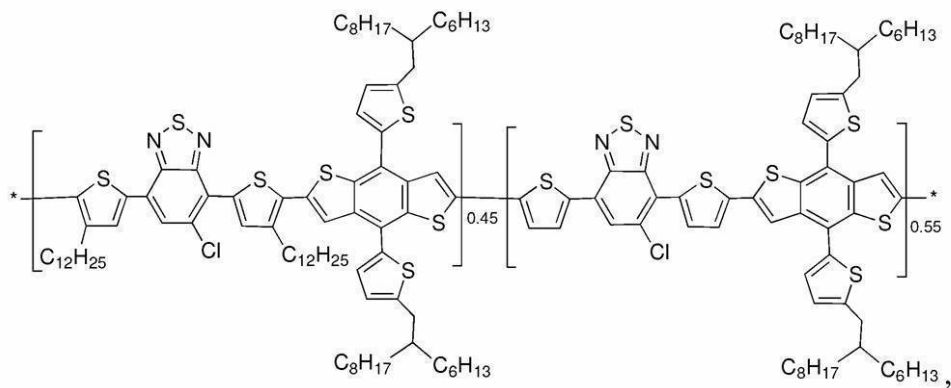
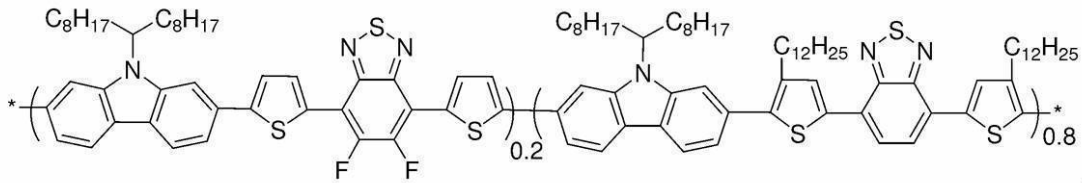
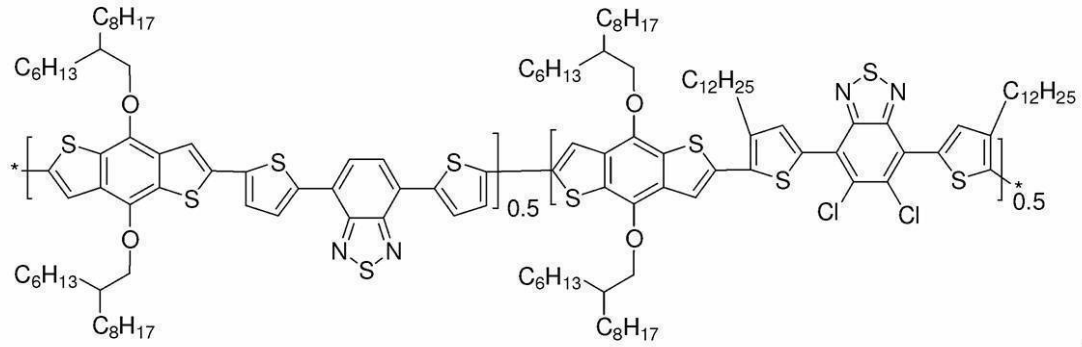
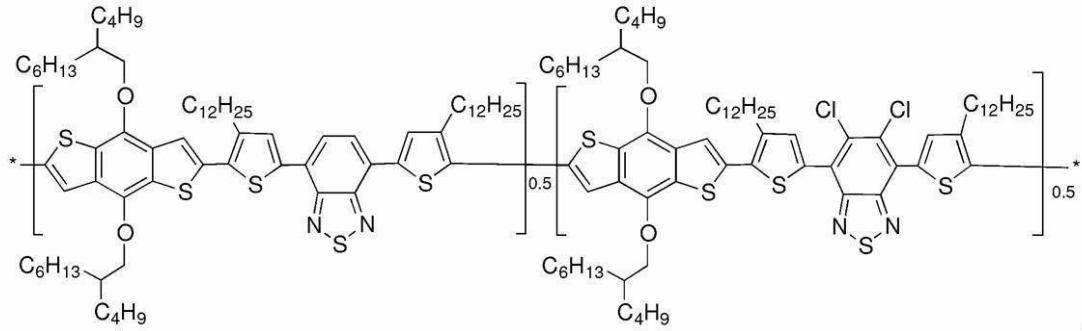
40



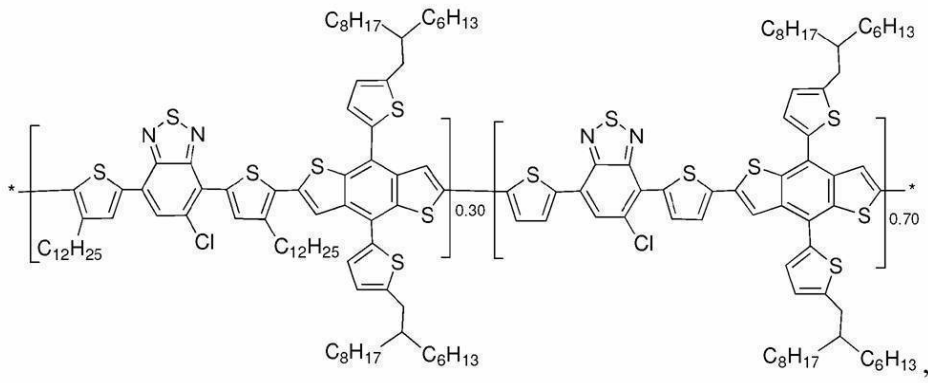
【化 1 2 3】



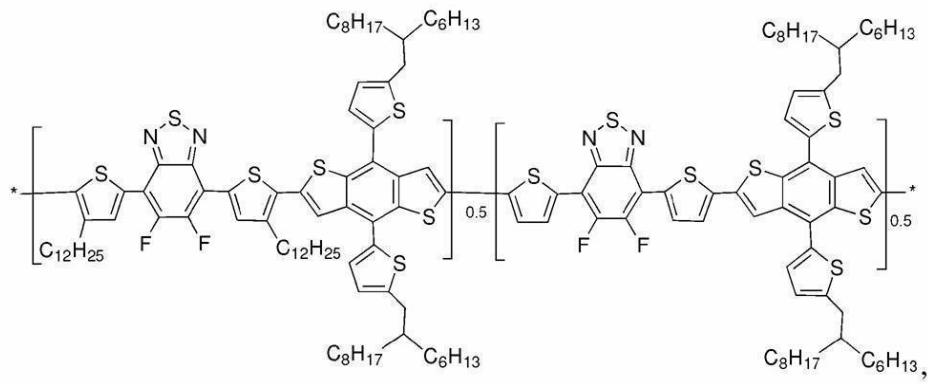
【化 1 2 4】



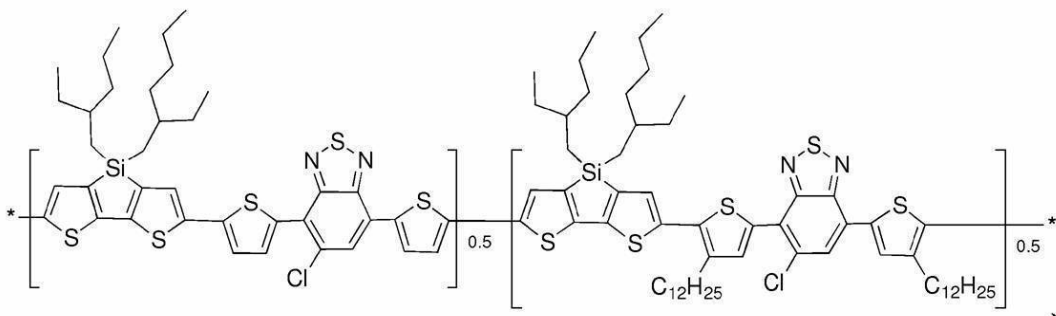
【化 1 2 5】



10

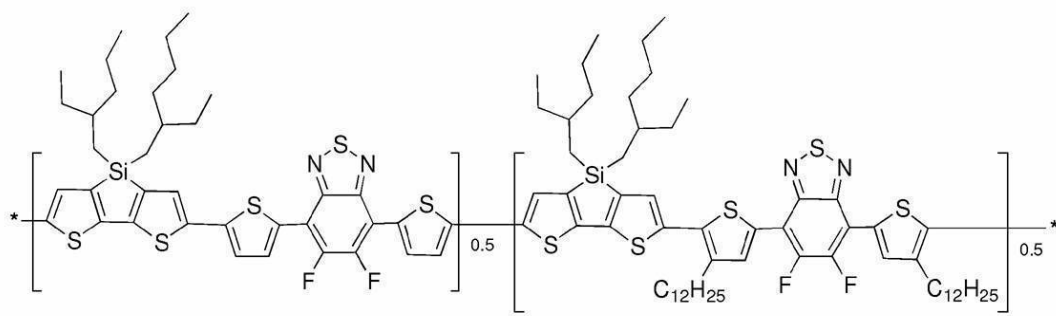


20



30

、および



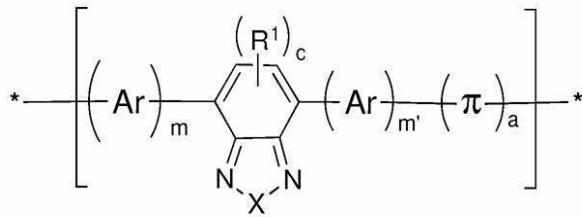
40

から選択される、項目 1 に記載のデバイス。

(項目 40)

式 (I) 中、前記反復単位：

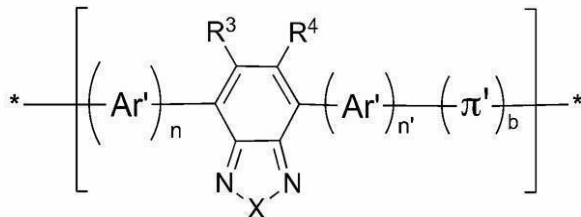
【化 1 2 6】



10

が、前記反復単位：

【化 1 2 7】



20

[式中、Ar、Ar'、 π 、 π' 、R¹、R³、R⁴、m、m'、n、n'、a、b、およびcは、項目1において定義した通りであり；0.1 ≤ x ≤ 0.9および0.1 ≤ y ≤ 0.9であり、xおよびyの合計は約1である]とは異なる項目1に記載のデバイス (項目41)

0.3 ≤ x ≤ 0.7および0.3 ≤ y ≤ 0.7であり、xおよびyの合計が約1である、項目40に記載のデバイス。

(項目42)

前記ポリマーのxモル分率を構成する前記反復単位、および前記ポリマーのyモル分率を構成する前記反復単位が、ランダムに反復されている、項目40に記載のデバイス。

30

(項目43)

アノード、カソード、任意に1つ以上のアノード中間層、任意に1つ以上のカソード中間層、および前記アノードと前記カソードとの間にある項目1に記載のポリマー半導体部品を含む有機光起電性デバイスとして構成される、項目1～42のいずれか一項に記載のデバイス。

(項目44)

前記有機光起電性デバイスが、バルクヘテロ接合光起電性デバイスである、項目43に記載のデバイス。

(項目45)

前記ポリマー半導体部品が光活性であり、前記式(I)のポリマーが、ブレンド材料中に存在し、前記式(I)のポリマーが、電子供与化合物として機能し、前記ブレンド材料が電子受容化合物をさらに含む、項目44に記載のデバイス。

40

(項目46)

前記電子受容化合物がフラレン化合物である、項目45に記載のデバイス。

(項目47)

前記フラレン化合物が、[6,6]-フェニル-C₆₀-1-酪酸メチルエステル(PCBM)またはその誘導体である、項目46に記載のデバイス。

(項目48)

電力変換効率が少なくとも約3%である、項目43に記載のデバイス。

50

(項目49)

基板、アノード、カソード、および前記アノードと前記カソードとの間にある項目1に記載のポリマー半導体部品を含む有機発光ダイオードとして構成される、項目1に記載のデバイス。

(項目50)

ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、および誘電体層をさらに含む有機トランジスタとして構成され、一方の表面で前記誘電体層が前記ポリマー半導体部品と接触しており、他方の表面で前記ゲート電極と接触している、項目1に記載のデバイス。

(項目51)

前記有機トランジスタが、有機電界効果トランジスタである、項目50に記載のデバイス。

10

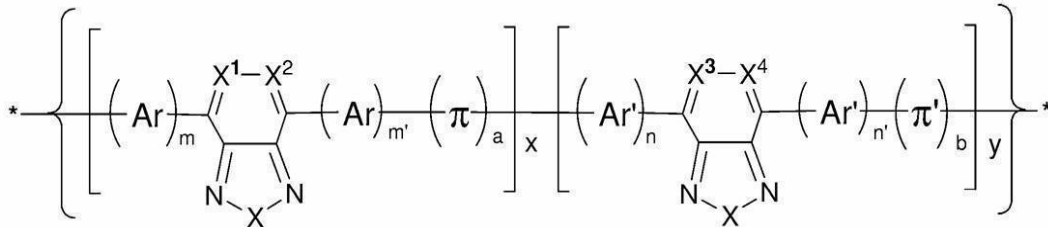
(項目52)

前記有機トランジスタが、有機発光トランジスタである、項目50に記載のデバイス。

(項目53)

ポリマー半導体部品を含む電子、光学または光電子デバイスであって、前記ポリマー半導体部品が、式：

【化128】



20

[式中：

ArおよびAr'は、同一または異なる、任意に置換された5～8員ヘテロアリアル基であり；

30

およびπ'は、同一または異なる、任意に置換された11～24員多環式アリアルまたはヘテロアリアル基であり；

X¹はCR¹であり；

X²は、NまたはCR²であり；

X³は、NまたはCR³であり；

X⁴は、NまたはCR⁴であり；

R¹、R²、R³、およびR⁴は、独立に、H、F、Cl、-C(O)R⁵、CN、R⁵、OR⁵、およびSR⁵から選択され、ここでR⁵は、各存在において、独立に、C₁₋₂₀アルキル基、およびC₁₋₂₀ハロアルキル基から選択され、但しR¹およびR²の少なくとも1つは、F、Cl、-C(O)R⁵、-CF₂R⁵、およびCNから選択され；

40

Xは、O、S、またはNR⁶であり、ここでR⁶は、HおよびC₁₋₂₀アルキル基から選択され；

aおよびbは、0または1であり；

m、m'、n、およびn'は、0、1、または2であり；

xおよびyは、モル分率を表す実数であり、ここで0.05 ≤ x ≤ 0.95、0.05 ≤ y ≤ 0.95であり、xおよびyの合計は約1である]

を有するポリマーを含み；

前記ポリマーが、約3,000～約300,000の範囲内の分子量を有する、デバイス

50

°

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、代表的バルクヘテロ接合(BHJ)有機光起電性デバイス(太陽電池としても公知)構造を示し、これは、1つ以上の本教示の化合物を、その光活性層(供与体および/または受容体材料)として組み込むことができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

詳細な説明

本教示は、1つ以上の電子吸引性基で置換された電子不足多環式ヘテロアリール基を含む少なくとも1つの反復単位に基づくポリマー化合物を提供する。

10

【0010】

本教示の化合物は、下記のような半導体挙動を示すことができる：光起電性デバイスにおける最適化された光吸収/電荷分離；発光デバイスにおける電荷輸送/再結合/発光；および/または電界効果デバイスにおける高い担体移動度および/または良好な電流変調特性。さらに、本化合物は、特定の加工利点、例えば、周囲条件下での溶解加工性および/または良好な安定度(即ち、空気安定度)を有する。本教示の化合物は、p型(供与体または正孔-輸送)、n型(受容体または電子-輸送)、または両極性半導体材料の調製に使用することができ、それらを、次に、種々の有機またはハイブリッド光電子物品、有機またはハイブリッド光電子構造物および有機またはハイブリッド光電子デバイス(有機光起電性デバイスおよび有機発光トランジスターを含む)の製造に使用することができる。

20

【0011】

本出願の全体にわたって、組成物が、特定の成分を有する、含む、または含んで成ると記載されているか、または方法が、特定のプロセス工程を有する、含む、または含んで成ると記載されている場合、本教示の組成物が、列挙された成分から本質的に成るか、またはそれらから成ること、ならびに本教示の方法が、列挙されたプロセス工程から本質的に成るか、またはそれらから成ることも考えられる。

【0012】

本出願において、1つの要素または成分が、列挙されている要素または成分のリストに含まれ、かつ/またはそれから選択されると記載されている場合、該要素または成分は、列記された要素または成分のいずれか1つであることができ、または該要素または成分は、2つ以上の列挙要素または成分から成る群から選択することができるものと理解すべきである。さらに、本明細書に記載されている組成物、装置または方法の要素および/または特徴は、明示的または黙示的のいずれにせよ、本教示の趣旨および範囲を逸脱せずに様々に組み合わせることができるものと理解すべきである。

30

【0013】

「含む」(「include」、「includes」、「including」)、
「有する」(「have」、「has」または「having」)という用語の使用は、特に記載のない限り、変更可能であり非限定的であるものと一般に理解すべきである。

40

【0014】

本明細書における単数形の使用は、特に記載のない限り、複数形も含む(逆もまた同様)。さらに、「約」という用語が定量的数値の前に使用されている場合、本教示は、特に記載のない限り、その特定の定量的数値自体も含む。本明細書において使用されている「約」という用語は、他に指示されないかまたは推定されない限り、基準値からの±10%の差異を意味する。

【0015】

工程の順序、または特定の行動を行なう順序は、本教示が実施可能である限り、重要でないものと理解すべきである。さらに、2つ以上の工程または行動が同時に行なわれる場合もある。

50

【 0 0 1 6 】

本明細書において使用されている「p型半導体材料」または「供与体」材料は、正孔を主要電流または電荷担体として有する半導体材料、例えば有機半導体材料を意味する。いくつかの実施形態において、p型半導体材料が基板に付着している場合、それは約 $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ を超える正孔移動度を与えることができる。電界効果デバイスの場合、p型半導体は、約10より大きい電流オン/オフ比も示すことができる。

【 0 0 1 7 】

本明細書において使用されている「n型半導体材料」または「受容体」材料は、電子を主要電流または電荷担体として有する半導体材料、例えば有機半導体材料を意味する。いくつかの実施形態において、n型半導体材料が基板に付着している場合、それは約 $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ を超える電子移動度を与えることができる。電界効果デバイスの場合、n型半導体は、約10より大きい電流オン/オフ比も示すことができる。

10

【 0 0 1 8 】

本明細書において使用されている「移動度」は、電荷担体、例えば、p型半導体材料の場合の正孔（または正電荷の単位）およびn型半導体材料場合の電子（または負電荷の単位）が、電界の影響下で材料中を移動する速度の尺度を意味する。デバイスアーキテクチャーに依存するこのパラメータは、電界効果デバイスまたは空間電荷制限電流測定を使用して測定することができる。

【 0 0 1 9 】

本明細書において使用されているように、化合物が周囲条件、例えば、空気、周囲温度、および湿度に、ある時間にわたって曝露された場合に、該化合物を半導体材料として組み込んでいるトランジスタが、ほぼ初期測定値で維持される担体移動度を示す場合に、該化合物は「周囲安定性」または「周囲条件下で安定性」であると考えられることができる。例えば、化合物を組み込んでいるトランジスタが、空気、湿度、および温度を含む周囲条件に、3日、5日、または10日間にわたって曝露された後に、初期値から20%を超えて、または10%を超えて変化することがない担体移動度を示す場合に、その化合物は周囲安定性であると記述することができる。

20

【 0 0 2 0 】

本明細書において使用されている曲線因子 (FF) は、実際に得られる最大電力 (P_m または $V_{m_p} \times J_{m_p}$) の、理論 (実際には得られない) 電力 ($J_{s_c} \times V_{o_c}$) に対する比率 (パーセンテージで示される) である。従って、FFは下記の式を使用して求めることができる：

30

$$FF = (V_{m_p} \times J_{m_p}) / (J_{s_c} \times V_{o_c})$$

[式中、 J_{m_p} および V_{m_p} は、それぞれ、最大電力点 (P_m) における電流密度および電圧を表し、この最大電力点は、 $J \times V$ がその最大値に達するまで、回路における抵抗を変化させることによって得られ； J_{s_c} および V_{o_c} は、それぞれ、短路電流および開路電圧を表す]。曲線因子は、太陽電池性能の評価における主要パラメータである。市販太陽電池は、典型的には、約0.60%以上の曲線因子を有する。

【 0 0 2 1 】

本明細書において使用されている開路電圧 (V_{o_c}) は、外部負荷が接続されていない場合のデバイスのアノードとカソードの間の電位差である。

40

【 0 0 2 2 】

本明細書において使用されている太陽電池の電力変換効率 (PCE) は、電気エネルギーに対する、吸収光から変換された電力のパーセンテージである。太陽電池のPCEは、最大電力点 (P_m) を、標準試験条件 (STC) 下の入力光放射照度 (E 、単位 W/m^2) および太陽電池の表面積 (A_c 、単位 m^2) で除することによって算出することができる。STCは、典型的には、温度25、放射照度 $1000 \text{ W}/\text{m}^2$ 、およびエアマス1.5 (AM1.5) スペクトルを意味する。

【 0 0 2 3 】

本明細書において使用されている成分 (例えば、薄膜層) は、それが光子を吸収して光

50

電流の発生用の励起子を生じることができる1つ以上の化合物を含有する場合に、「光活性」であると考えられることができる。

【0024】

本明細書において使用されている「溶解加工性」は、スピンコーティング、印刷（例えば、インクジェット印刷、グラビア印刷、オフセット印刷等）、スプレーコーティング、エレクトロスプレーコーティング、ドロップキャストリング、ディップコーティング、およびブレードコーティングを含む種々の溶相法に使用することができる化合物（例えば、ポリマー）、材料または組成物に適用される。

【0025】

本明細書において使用されている、「半結晶質ポリマー」は、遅い冷却または低い溶媒蒸発速度等の動力学的に好都合な条件にさらされたときに、溶融状態からの冷却または溶液からの付着のいずれかの場合に少なくとも部分的に結晶化する固有の傾向を有するポリマーを意味する。結晶化またはその不足は、いくつかの分析方法、例えば、示差走査熱量測定（DSC）および/またはX線回折（XRD）を使用して容易に同定することができる。

10

【0026】

本明細書において使用されている「アニール」は、周囲条件または減圧/加圧下で100秒を超える時間での半結晶質ポリマーフィルムの付着後熱処理を意味し、「アニール温度」は、このアニールプロセス中にポリマーフィルムが少なくとも60秒間曝露される最高温度を意味する。なんらかの特定の理論によって束縛しようと望むものではないが、アニールによって、ポリマーフィルムの結晶化度を増加させることができ、可能な場合にはそれによって電界効果移動度を増加させることができると考えられる。結晶化度の増加は、いくつかの方法によって、例えば、付着時およびアニール後のフィルムの示差走査熱量測定（DSC）またはX線回折（XRD）測定値を比較することによって監視することができる。

20

【0027】

本明細書において使用されている「ポリマー化合物」（または「ポリマー」）は、共有化学結合によって連結した1種類以上の反復単位を複数含む分子を意味する。ポリマー化合物は、下記の一般式によって表すことができる：

【化1】



30

[式中、Mは反復単位またはモノマーである]。ポリマー化合物は、唯1つのタイプの反復単位を有することもでき、2つ以上のタイプの種々の反復単位を有することもできる。ポリマー化合物が唯1つのタイプの反復単位を有する場合、それはホモポリマーと称することができる。ポリマー化合物が2つ以上のタイプの種々の反復単位を有する場合、「コポリマー」または「コポリマー化合物」という用語を代わりに使用することができる。例えば、コポリマー化合物は、下記の反復単位を含むことができる

40

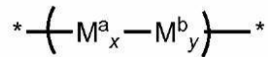
【化2】



[式中、M^aおよびM^bは、2つの異なる反復単位を表す]。特に指定されない限り、コポリマーにおける反復単位の組立ては、頭-尾、頭-頭、または尾-尾であることができる。さらに、特に指定されない限り、コポリマーは、ランダムコポリマー、交互コポリマー、またはブロックコポリマーであることができる。例えば、下記の一般式：

50

【化3】



を使用して、コポリマー中に x モル分率の M^a および y モル分率の M^b を有する M^a と M^b とのコポリマーを表すことができ、ここで、モノマー M^a および M^b の反復の仕方は、交互、ランダム、レジオランダム、レジオレギュラー、またはブロックであることができる。その組成に加えて、ポリマー化合物は、その重合度 (n) およびモル質量 (たとえば、測定技術に依存して数平均分子量 (M_n) および/または重量平均分子量 (M_w)) によってさらに特性決定することができる。

10

【0028】

本明細書において使用されている「ハロ」または「ハロゲン」は、フルオロ、クロロ、プロモ、およびヨードを意味する。

【0029】

本明細書において使用されている「オキシ」は、二重結合酸素 (即ち、=O) を意味する。

【0030】

本明細書において使用されている「アルキル」は、直鎖または分岐鎖の飽和炭化水素基を意味する。アルキル基の例は、メチル (Me)、エチル (Et)、プロピル (例えば、n-プロピルおよびイソプロピル)、ブチル (例えば、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル)、ペンチル基 (例えば、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル)、ヘキシル基等を含む。種々の実施形態において、アルキル基は、1~40個の炭素原子 (即ち、 C_{1-40} アルキル基)、例えば、1~20個の炭素原子 (即ち、 C_{1-20} アルキル基) を有することができる。いくつかの実施形態において、アルキル基は、1~6個の炭素原子を有することができる、「低級アルキル基」と称することができる。低級アルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル (例えば、n-プロピルおよびイソプロピル)、およびブチル基 (例えば、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル) を含む。いくつかの実施形態において、アルキル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。アルキル基は、一般に、他のアルキル基、アルケニル基、およびアルキニル基で置換されていない。

20

30

【0031】

本明細書において使用されている「ハロアルキル」は、1個以上のハロゲン置換基を有するアルキル基を意味する。種々の実施形態において、ハロアルキル基は、1~40個の炭素原子 (即ち、 C_{1-40} ハロアルキル基)、例えば、1~20個の炭素原子 (即ち、 C_{1-20} ハロアルキル基) を有することができる。ハロアルキル基の例は、 CF_3 、 C_2F_5 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ 、 CH_2Cl 、 C_2Cl_5 等を含む。ペルハロアルキル基、即ち、全ての水素原子がハロゲン原子で置換されているアルキル基 (例えば、 CF_3 および C_2F_5) は、「ハロアルキル」の定義に含まれる。例えば、 C_{1-40} ハロアルキル基は、式 $-C_s H_{2s+1} - t X^0_t$ を有することができる、式中、 X^0 は、各存在において、F、Cl、Br、またはIであり；sは1~40の範囲内の整数であり；tは1~81の範囲内の整数であり；但し、tは $2s+1$ 以下である。ペルハロアルキル基でないハロアルキル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。

40

【0032】

本明細書において使用されている「アルコキシ」は、-O-アルキル基を意味する。アルコキシ基の例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ (例えば、n-プロポキシおよびイソプロポキシ)、t-ブトキシ、ペントキシル、ヘキソキシル基等を含むが、それらに限定されない。-O-アルキル基におけるアルキル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。

50

【0033】

本明細書において使用されている「アルキルチオ」は、*S*-アルキル基を意味する。アルキルチオ基の例は、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ（例えば、*n*-プロピルチオおよびイソプロピルチオ）、*t*-ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘキシルチオ基等を含むが、それらに限定されない。*S*-アルキル基におけるアルキル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。

【0034】

本明細書において使用されている「アルケニル」は、1個以上の炭素-炭素二重結合を有する直鎖または分岐鎖アルキル基を意味する。アルケニル基の例は、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ブタジエニル、ペンタジエニル、ヘキサジエニル基等を含む。1個以上の炭素-炭素二重結合は、内部（例えば、2-ブテン）または末端（例えば1-ブテン）に存在することができる。種々の実施形態において、アルケニル基は、2~40個の炭素原子（即ち、 C_{2-40} アルケニル基）、例えば、2~20個の炭素原子（即ち、 C_{2-20} アルケニル基）を有することができる。いくつかの実施形態において、アルケニル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。アルケニル基は、一般に、他のアルケニル基でも、アルキル基でも、アルキニル基でも置換されていない。

10

【0035】

本明細書において使用されている「アルキニル」は、1個以上の炭素-炭素三重結合を有する直鎖または分岐鎖アルキル基を意味する。アルキニル基の例は、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル等を含む。1個以上の炭素-炭素三重結合は、内部（例えば、2-ブチン）または末端（例えば1-ブチン）に存在することができる。種々の実施形態において、アルキニル基は、2~40個の炭素原子（即ち、 C_{2-40} アルキニル基）、例えば、2~20個の炭素原子（即ち、 C_{2-20} アルキニル基）を有することができる。いくつかの実施形態において、アルキニル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。アルキニル基は、一般に、他のアルキニル基でも、アルキル基でも、アルケニル基でも置換されていない。

20

【0036】

本明細書において使用されている「環式部分」は、1つ以上（例えば1~6個）の炭素環または複素環を含むことができる。環式部分は、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であることができ（即ち、飽和結合のみを含むうるか、または芳香族性に関係なく1つ以上の不飽和結合を含むうる）、それぞれ、例えば、3~24個の環原子を含み、本明細書に記載されているように任意に置換されることができる。環式部分が「単環式部分」である実施形態において、該「単環式部分」は、3~14員の芳香族または非芳香族の炭素環または複素環を含みうる。単環式部分は、例えば、フェニル基または5-または6-員ヘテロアリール基を含むことができ、それらは、それぞれ、本明細書に記載されているように任意に置換されることができる。環式部分が「多環式部分」である実施形態において、該「多環式部分」は、互いに縮合した（即ち、共通結合を共有している）、かつ/またはスピロ原子または1個以上の架橋原子を介して互いに結合している2個以上の環を含むことができる。多環式部分は、8~24員の芳香族または非芳香族の炭素環または複素環、例えば C_{8-24} アリール基または8~24員ヘテロアリール基を含むことができ、それらは、それぞれ、本明細書に記載されているように任意に置換されることができる。

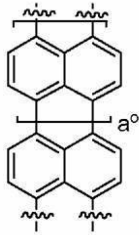
30

40

【0037】

本明細書において使用されている、「縮合環」または「縮合環部分」は、少なくとも2個の環を有し、環の少なくとも1つが芳香族であり、そのような芳香環（炭素環式または複素環式）が、芳香族または非芳香族、ならびに炭素環式または複素環式であり得る少なくとも1つの別の環と共通の結合を有する多環式環系を意味する。これらの多環式環系は、高度に共役であることができ、多環式芳香族炭化水素、たとえば下記の式：

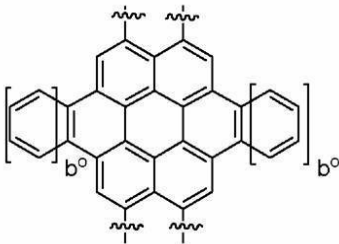
【化4】



[式中、 a° は、0 ~ 3 の範囲内の整数であり得る] を有するリレン類 (または 1 個以上のヘテロ原子を含有するそれらの類似体) ; 下記の式 :

10

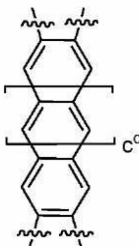
【化5】



[式中、 b° は、0 ~ 3 の範囲内の整数であり得る] を有するコロネン類 (または 1 個以上のヘテロ原子を含有するそれらの類似体) ; および下記の式 :

20

【化6】



[式中、 c° は、0 ~ 4 の範囲内の整数であり得る] を有する直鎖アセン類 (または 1 個以上のヘテロ原子を含有するそれらの類似体) を含むことができる。縮合環部分は、本明細書に記載されているように任意に置換されることができる。

30

【0038】

本明細書において使用されている「シクロアルキル」は、非芳香族炭素環式基を意味し、環化アルキル、アルケニルおよびアルキニル基を含む。種々の実施形態において、シクロアルキル基は、3 ~ 24 個の炭素原子、例えば、3 ~ 20 個の炭素原子を有することができる (例えば、 C_{3-14} シクロアルキル基)。シクロアルキル基は、単環式 (例えば、シクロヘキシル) または多環式 (例えば、縮合、架橋および / またはスピロ環系を含有) であることができ、それにおいて、炭素原子は、環系の中または外に位置する。シクロアルキル基の任意の好適な環位置は、所定化学構造に共有結合することができる。シクロアルキル基の例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、シクロヘプタトリエニル、ノルボルニル、ノルピニル、ノルカリル、アダマンチル、およびスピロ [4 . 5] デカニル基、ならびにそれらの同族体、異性体等を含む。いくつかの実施形態において、シクロアルキル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。

40

50

【 0 0 3 9 】

本明細書において使用されている「ヘテロ原子」は、炭素または水素以外の任意の元素の原子を意味し、例えば、窒素、酸素、珪素、硫黄、燐およびセレンを含む。

【 0 0 4 0 】

本明細書において使用されている「シクロヘテロアルキル」は、O、S、Se、N、P および Si (例えば、O、S および N) から選択される少なくとも1個の環ヘテロ原子を含有し、1個以上の二重または三重結合を任意に含有する非芳香族シクロアルキル基を意味する。シクロヘテロアルキル基は、3～24個の環原子、例えば3～20個の環原子を有することができる(例えば、3～14員シクロヘテロアルキル基)。シクロヘテロアルキル環における1個以上のN、P、SまたはSe原子(例えば、NまたはS)は、酸化されていてもよい(例えば、モルホリンN-オキシド、チオモルホリンS-オキシド、チオモルホリンS, S-ジオキシド)。いくつかの実施形態において、シクロヘテロアルキル基の窒素または燐原子は、置換基、例えば、水素原子、アルキル基、または本明細書に記載されている他の置換基を担持することができる。シクロヘテロアルキル基は、1個以上のオキシ基、例えば、オキソピペリジル、オキソオキサゾリジル、ジオキソ-(1H, 3H)-ピリミジル、オキソ-2(1H)-ピリジル等も含有することができる。シクロヘテロアルキル基の例は、特に、モルホリニル、チオモルホリニル、ピラニル、イミダゾリジニル、イミダゾリニル、オキサゾリジニル、ピラゾリジニル、ピラゾリニル、ピロリジニル、ピロリニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチオフエニル、ピペリジニル、ピペラジニル等を含む。いくつかの実施形態において、シクロヘテロアルキル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。

10

20

【 0 0 4 1 】

本明細書において使用されている「アリール」は、芳香族単環式炭化水素環系、または芳香族多環式環系を意味し、該多環式環系において、2個以上の芳香族炭化水素環が縮合している(即ち、共通の結合を有する)か、または少なくとも1個の芳香族単環式炭化水素環が1個以上のシクロアルキルおよび/またはシクロヘテロアルキル環に縮合している。アリール基は、その環系中に6～24個の炭素原子を有することができる(例えば、C₆-₂₀アリール基)、それは多縮合環を含みうる。いくつかの実施形態において、多環式アリール基は、8～24個の炭素原子を有することができる。アリール基の任意の好適な環位置を、所定化学構造に共有結合させることができる。芳香族炭素環のみを有するアリール基の例は、フェニル、1-ナフチル(二環式)、2-ナフチル(二環式)、アントラセニル(三環式)、フェナントレニル(三環式)、ペンタセニル(五環式)等を含む。少なくとも1個の芳香族炭素環が1個以上のシクロアルキルおよび/またはシクロヘテロアルキル環に縮合している多環式環系の例は、特に、下記のベンゾ誘導体を含む: シクロペンタン(即ち、インダニル基、これは5, 6-二環式シクロアルキル/芳香族環系である)、シクロヘキサン(即ち、テトラヒドロナフチル基、これは6, 6-二環式シクロアルキル/芳香族環系である)、イミダゾリン(即ち、ベンズイミダゾリニル基、これは5, 6-二環式シクロヘテロアルキル/芳香族環系である)、およびピラン(即ち、クロメニル基、これは6, 6-二環式シクロヘテロアルキル/芳香族環系である)。アリール基の他の例は、ベンゾジオキサニル、ベンゾジオキサリル、クロマニル、インドリニル基等を含む。いくつかの実施形態において、アリール基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。いくつかの実施形態において、アリール基は、1個以上のハロゲン置換基を有することができる、「ハロアリール」基と称することができる。ペルハロアリール基、即ち、全ての水素原子がハロゲン原子で置き換えられているアリール基(例えば、-C₆F₅)は、「ハロアリール」の定義に含まれる。特定の実施形態において、アリール基は、他のアリール基で置換され、ピアアリール基と称することができる。ピアアリール基中の各アリール基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。

30

40

【 0 0 4 2 】

本明細書において使用されている「アリールアルキル」は、-アルキル-アリール基を意味し、ここで、アリールアルキル基は、アルキル基を介して所定化学構造に共有結合し

50

ている。アリールアルキル基は、 $-Y-C_{6-14}$ アリール基の定義に含まれ、ここで、 Y は本明細書に定義されている通りである。アリールアルキル基の例は、ベンジル基($-CH_2-C_6H_5$)である。アリールアルキル基は、任意に置換されることができ、即ち、アリール基および/またはアルキル基が、本明細書に記載されているように置換されることができる。

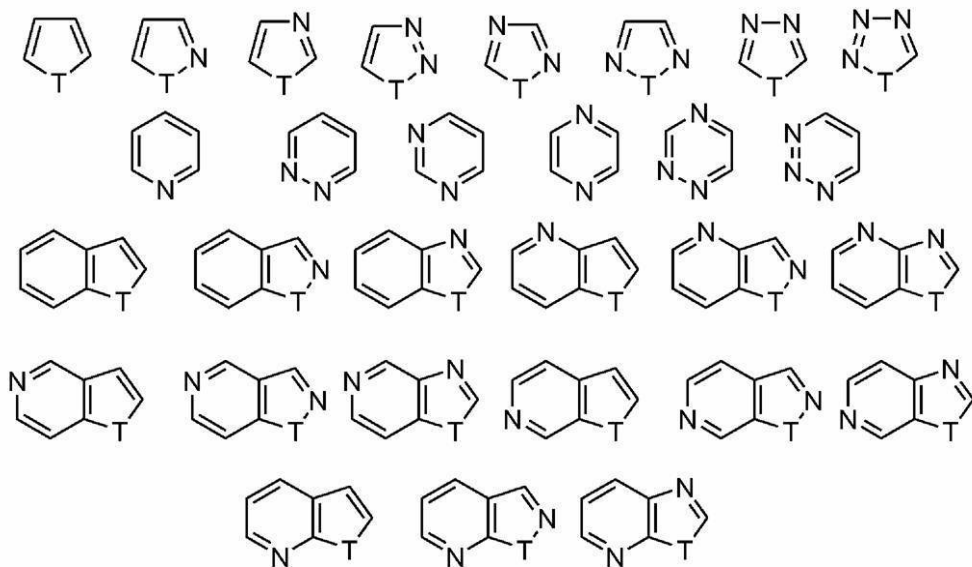
【0043】

本明細書において使用されている「ヘテロアリール」は、酸素(O)、窒素(N)、硫黄(S)、珪素(Si)およびセレン(Se)から選択される少なくとも1個の環ヘテロ原子を含有する芳香族単環式環系、または、環系に存在する少なくとも1個の環が芳香族であり、少なくとも1個の環ヘテロ原子を含有する多環式環系を意味する。多環式ヘテロアリール基は、縮合した2個以上のヘテロアリール環を有する基、ならびに1個以上の芳香族炭素環、非芳香族炭素環および/または非芳香族シクロヘテロアルキル環に縮合した、少なくとも1個の単環式ヘテロアリール環を有する基を含む。ヘテロアリール基は、全体として、例えば、5~24個の環原子を有することができ、1~5個の環ヘテロ原子を有することができる(即ち、5~20員ヘテロアリール基)。ヘテロアリール基は、ヘテロ原子または炭素原子において所定化学構造に結合させて、安定構造を生じることができる。一般に、ヘテロアリール環は、O-O、S-SまたはS-O結合を含有しない。しかし、ヘテロアリール基中の1個以上のNまたはS原子は酸化され得る(例えば、ピリジンN-オキシド、チオフェンS-オキシド、チオフェンS,S-ジオキシド)。ヘテロアリール基の例は、例えば、下記に示す5-または6-員単環式および5-6二環式環系を含む:

10

20

【化7】



30

[式中、Tは、O、S、NH、N-アルキル、N-アリール、N-(アリールアルキル(例えば、N-ベンジル)、SiH₂、SiH(アルキル)、Si(アルキル)₂、SiH(アリールアルキル)、Si(アリールアルキル)₂、またはSi(アルキル)(アリールアルキル)である]。そのようなヘテロアリール環は、下記を含む:ピロリル、フリル、チエニル、ピリジル、ピリミジル、ピリダジニル、ピラジニル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラゾリル、イミダゾリル、イソチアゾリル、チアゾリル、チアジアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、インドリル、イソインドリル、ベンゾフリル、ベンゾチエニル、キノリル、2-メチルキノリル、イソキノリル、キノキサリル、キナゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイソチアゾリル、ベンズイソオキサゾリル、ベンゾオキサジアゾリル、ベンゾオキサゾリル、シンノリニル、1H-インダゾリル、2H-インダゾリル、インドリジニル、イソベ

40

50

ンゾフリル、ナフチリジニル、フタラジニル、プテリジニル、プリニル、オキサゾロピリジニル、チアゾロピリジニル、イミダゾピリジニル、フロピリジニル、チエノピリジニル、ピリドピリミジニル、ピリドピラジニル、ピリドピリダジニル、チエノチアゾリル、チエノキサゾリル、チエノイミダゾリル基等。ヘテロアリール基の他の例は、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインドリル、テトラヒドロキノリニル、ベンゾチエノピリジニル、ベンゾフロピリジニル基等を含む。いくつかの実施形態において、ヘテロアリール基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。

【0044】

本教示の化合物は、2個の他の部分と共有結合を形成することができる結合基として本明細書において定義される「二価基」を含むことができる。例えば、本教示の化合物は、下記を含むことができる：二価 C_{1-20} アルキル基（例えば、メチレン基）、二価 C_{2-20} アルケニル基（例えば、ビニル基）、二価 C_{2-20} アルキニル基（例えば、エチニル基）、二価 C_{6-14} アリール基（例えば、フェニル基）；二価3~14員シクロヘテロアルキル基（例えば、ピロリジリル）、および/または二価5~14員ヘテロアリール基（例えば、チエニル基）。一般に、化学基（例えば、-Ar-）は、基の前と後ろに2つの結合を含有することによって二価であると理解される。

【0045】

全ての一般的種類の置換基を反映する数百の最も一般的置換基の、電子供与または電子求引特性は、決定され、定量化され、公表されている。電子供与および電子求引特性の最も一般的な定量化は、ハメット値による。水素は、ゼロのハメット値を有し、他の置換基は、それらの電子求引または電子供与特性に直接関係して正または負に増加するハメット値を有する。負のハメット値を有する置換基は、電子供与すると考えられ、正のハメット値を有する置換基は、電子求引すると考えられる。Lange's Handbook of Chemistry、第12版、McGraw Hill, 1979, Table 3-12, pp. 3-134~3-138参照（それは、多くの一般的に遭遇する置換基のハメット値を列挙しており、参照により本明細書に組み入れられる）。

【0046】

「電子受容基」という用語は、本明細書において、「電子受容体」および「電子求引基」と同義語として使用できるものと理解すべきである。特に、「電子求引基」（「EWG」）または「電子受容基」または「電子受容体」は、水素原子が分子中の同じ位置を占めている場合に、水素原子より強く電子をそれ自身に引き付ける官能基を意味する。電子求引基の例は、下記を含むが、それらに限定されない：ハロゲンまたはハロ（例えば、F、Cl、Br、I）、-NO₂、-CN、-NC、-S(R⁰)₂⁺、-N(R⁰)₃⁺、-SO₃H、-SO₂R⁰、-SO₃R⁰、-SO₂NHR⁰、-SO₂N(R⁰)₂、-COOH、-COR⁰、-COOR⁰、-CONHR⁰、-CON(R⁰)₂、 C_{1-40} ハロアルキル基、 C_{6-14} アリール基、および5~14員電子不足ヘテロアリール基【ここで、R⁰は、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{1-20} ハロアルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、 C_{6-14} アリール基、 C_{3-14} シクロアルキル基、3~14員シクロヘテロアルキル基、および5~14員ヘテロアリール基であり、これらは、それぞれ、任意に、本明細書に記載されているように置換されることができる】。例えば、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{1-20} ハロアルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、 C_{6-14} アリール基、 C_{3-14} シクロアルキル基、3~14員シクロヘテロアルキル基、および5~14員ヘテロアリール基は、1~5個の小電子求引基、例えば、F、Cl、Br、-NO₂、-CN、-NC、-S(R⁰)₂⁺、-N(R⁰)₃⁺、-SO₃H、-SO₂R⁰、-SO₃R⁰、-SO₂NHR⁰、-SO₂N(R⁰)₂、-COOH、-COR⁰、-COOR⁰、-CONHR⁰、および-CON(R⁰)₂で任意に置換されることができる。

【0047】

「電子供与基」という用語は、本明細書において、「電子供与体」と同義語として使用

10

20

30

40

50

できるものと理解すべきである。特に、「電子供与基」または「電子供与体」は、水素原子が分子中の同じ位置を占めている場合に、水素原子より強く電子を隣接原子に供与する官能基を意味する。電子供与基の例は、下記を含む：-OH、-OR⁰、-NH₂、-NHR⁰、-N(R⁰)₂、および5～14員電子豊富ヘテロアリアル基[ここで、R⁰は、C₁₋₂₀アルキル基、C₂₋₂₀アルケニル基、C₂₋₂₀アルキニル基、C₆₋₁₄アリアル基、またはC₃₋₁₄シクロアルキル基である]。

【0048】

種々の非置換ヘテロアリアル基は、電子豊富(または過剰)または電子不足(または欠乏)として記述することができる。そのような分類は、ベンゼン中の炭素原子と比較した、各環原子上の平均電子密度に基づく。電子豊富系の例は、1個のヘテロ原子を有する5員ヘテロアリアル基、例えば、フラン、ピロールおよびチオフェン、ならびにそれらのベンゾ縮合対応物、例えば、ベンゾフラン、ベンゾピロールおよびベンゾチオフェンを含む。電子不足系の例は、1個以上のヘテロ原子を有する6員ヘテロアリアル基、例えば、ピリジン、ピラジン、ピリダジンおよびピリミジン、ならびにそれらのベンゾ縮合対応物、例えば、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、シンノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、フェナントリジン、アクリジンおよびプリンを含む。混合ヘテロ芳香環は、環中の1個以上のヘテロ原子の種類、数および位置に依存してどちらかの種類に属しうる。Katritzky, A. R.およびLagowski, J. M., Heterocyclic Chemistry (John Wiley & Sons, New York, 1960) 参照。

【0049】

本明細書の様々な箇所で、置換基が群または範囲で開示されている。その記載は、そのような群および範囲の、あらゆる個々の部分的組合せを含むことを明確に意図している。例えば、「C₁₋₆アルキル」という用語は、C₁、C₂、C₃、C₄、C₅、C₆、C_{1-C6}、C_{1-C5}、C_{1-C4}、C_{1-C3}、C_{1-C2}、C_{2-C6}、C_{2-C5}、C_{2-C4}、C_{2-C3}、C_{3-C6}、C_{3-C5}、C_{3-C4}、C_{4-C6}、C_{4-C5}およびC_{5-C6}アルキルを個々に開示することを明確に意図している。他の例として、0～40の範囲の整数は、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39および40を個々に開示することを明確に意図し、1～20の範囲の整数は、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19および20を個々に開示することを明確に意図している。他の例は、「1～5個の置換基で任意に置換された」という語句を含み、これは、0、1、2、3、4、5、0～5、0～4、0～3、0～2、0～1、1～5、1～4、1～3、1～2、2～5、2～4、2～3、3～5、3～4、および4～5個の置換基を含むことができる化学基を個々に開示することを明確に意図している。

【0050】

本明細書に記載されている化合物は、不斉原子(キラル中心とも称される)を含有することができる。いくつかの化合物は、2個以上の不斉原子または中心を含有することができる。従って、これは、光学異性体(鏡像異性体)および幾何異性体(ジアステレオ異性体)を生じうる。本教示は、そのような光学異性体および幾何異性体を含み、それらのそれぞれの分解鏡像異性体的またはジアステレオ異性体的純粋異性体(例えば、(+))または(-)立体異性体)およびそれらのラセミ混合物、ならびに鏡像異性体およびジアステレオ異性体の他の混合物を含む。いくつかの実施形態において、光学異性体は、当業者に既知の標準方法(例えば、キラル分離、ジアステレオマー塩形成、速度論的分割および不斉合成を含む)によって、鏡像異性体的に豊富化された形態または純粋な形態で得ることができる。本教示は、アルケニル部分を含む化合物(例えば、アルケン、アゾ、およびイミン)のシス-およびトランス-異性体も包含する。本教示の化合物は、純粋形態の全ての可能な位置異性体、およびそれらの混合物を包含することも理解すべきである。いくつ

かの実施形態において、本化合物の製造は、当業者に既知の標準分離法を使用して、例えば、1つ以上のカラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、疑似移動床クロマトグラフィーおよび高性能液体クロマトグラフィーを使用することによって、そのような異性体を分離することを含みうる。しかし、位置異性体の混合物は、本明細書に記載されている本教示の、かつ/または当業者に既知の、個々の位置異性体の使用と同様に使用することができる。

【0051】

1つの位置異性体の記述は、特に記載のない限り、任意の他の位置異性体および任意の位置異性体混合物を含むことが明確に意図される。

【0052】

本明細書において使用されている「脱離基」(「LG」)は、例えば置換または脱離反応の結果として、安定化学種として置き換えることができる荷電または非荷電原子(または原子団)を意味する。脱離基の例は、下記を含むが、それらに限定されない:ハロゲン(例えば、Cl、Br、I)、アジド(N_3)、チオシアネート(SCN)、ニトロ(NO_2)、シアネート(CN)、水(H_2O)、アンモニア(NH_3)、およびスルホネート基(例えば、 OSO_2-R 、ここでRは C_{1-10} アルキル基または C_{6-14} アリール基であることができ、それぞれ、 C_{1-10} アルキル基および電子求引基から独立に選択される1~4個の基で任意に置換されている)、例えば、トシレート(トルエンスルホネート、OTs)、メシレート(メタンスルホネート、OMs)、プロシレート(p-プロモベンゼンスルホネート、OBs)、ノシレート(4-ニトロベンゼンスルホネート、ONs)、およびトリフレート(トリフルオロメタンスルホネート、OTf)。

【0053】

明細書を通して、構造は、化学名と共に示される場合もあり、そうでない場合もある。命名法に関して何らかの疑問が生じた場合、構造が優先される。

【0054】

本教示は、有機半導体材料として使用することができるポリマー化合物に関する。本化合物は、種々の一般的溶媒への良好な溶解性、および空気中での良好な安定性を有しうる。光起電力または太陽電池、発光ダイオードおよび発光トランジスターを含むがそれらに限定されない光学または光電子デバイスに組み込まれた場合、本化合物は、種々の望ましい性能特性を付与することができる。例えば、本化合物を太陽電池(たとえば、バルクヘテロ接合デバイス)の光活性層に使用した場合、太陽電池は極めて高い電力変換効率(たとえば、約3.0%以上)を示すことができる。

【0055】

本教示は、1個以上の電子吸引性基で置換され、それによって強い受容体部分が提供される電子不足多環式ヘテロアリール基を含む少なくとも1つの反復単位に基づくポリマー化合物を提供する。例えば、電子不足多環式ヘテロアリール基は、1個以上の窒素原子を含む二環式ヘテロアリール基であることができる。いくつかの実施形態において、電子不足多環式ヘテロアリール基は、1個以上の窒素原子を含むベンゾ縮合二環式ヘテロアリール基であることができる。他の実施形態において、電子不足多環式ヘテロアリール基は、2個以上の窒素原子を含むピリド縮合二環式ヘテロアリール基となることができる。電子吸引性基の例は、F、Cl、CN、アシル基、およびハロアルキル基を含む。例示すれば、本ポリマーの種々の実施形態は、電子吸引性基、たとえばF、Cl、CN、アシル基、ハロアルキル基、またはそれらの組み合わせで一置換または二置換されることができるベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール(2,1,3-ベンゾチアジアゾール)またはチアジアゾロ[3,4-c]ピリジン、即ち

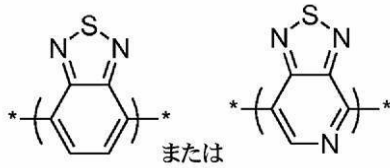
10

20

30

40

【化 8】



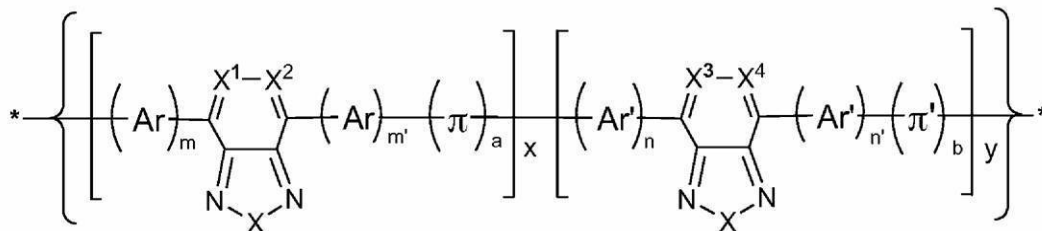
を含む少なくとも1つの反復単位に基づくことができる。

【0056】

10

従って、種々の実施形態において、本ポリマー化合物は、一般に、下記の式によって表すことができる：

【化 9】



20

[式中：

Ar および Ar' は、同一または異なる、任意に置換された5～8員ヘテロアリール基であり；

および pi' は、同一または異なる、任意に置換された11～24員多環式アリールまたはヘテロアリール基であり；

X¹ は、CR¹ であり；

X² は、N または CR² であり；

X³ は、N または CR³ であり；

X⁴ は、N または CR⁴ であり；

R¹、R²、R³、および R⁴ は独立に、H、F、Cl、-C(O)R⁵、CN、R⁵、OR⁵、および SR⁵ から選択され、ここで R⁵ は、各存在において、独立に、C₁₋₂₀アルキル基および C₁₋₂₀ハロアルキル基から選択され、但し、R¹ および R² の少なくとも1つは、F、Cl、-C(O)R⁵、-CF₂R⁵、および CN から選択され；

30

X は、O、S、または NR⁶ であり、ここで R⁶ は、H および C₁₋₂₀アルキル基から

選択され；

a および b は、0 または 1 であり；

m、m'、n、および n' は、0、1、または 2 であり；

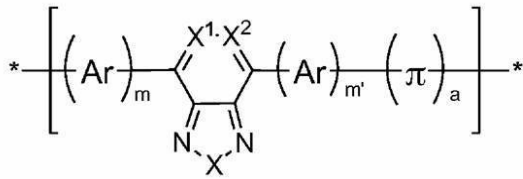
x および y は、モル分率を表す実数であり、ここで 0.05 ≤ x ≤ 0.95、0.05 ≤ y ≤ 0.95 であり、x および y の合計は約 1 である]。

40

【0057】

本ポリマー化合物は、一般に約 3,000～約 300,000 の範囲内の分子量を有することができる。いくつかの実施形態において、本化合物は、下記の式によって表すことができ；

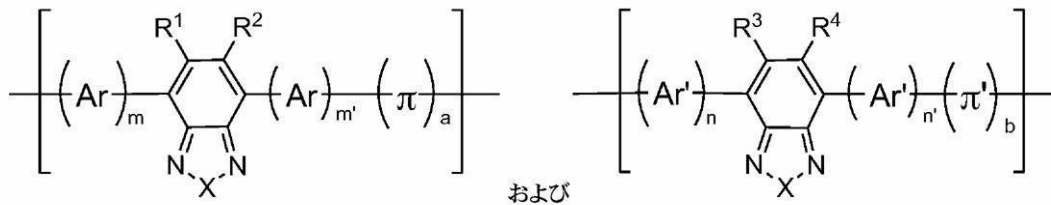
【化10】



即ち、ArがAr'と同一である場合、は'と同一であり；X¹はX³と同一であり；X²はX⁴と同一であり；mはnと同一であり；m'はn'と同一であり；aはbと同一である。他の実施形態において、第一単位および第二単位

10

【化11】



20

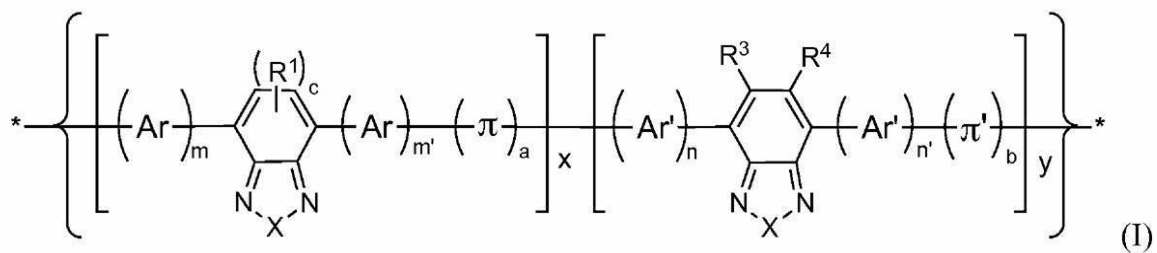
は、1つ以上の点で互いに異なる。例えば、環式部分の種類、環式部分の数、および/または環式部分の少なくとも1つの置換が異なることができる。異なる第一単位および第二単位を含む本化合物の実施形態は、ランダムにまたは交互に繰り返す2つの単位を有することができる。本ポリマーのほとんどの実施形態において、第一単位および第二単位は、独立に、Ar/Ar'および/の少なくとも1つを含むことができ、即ち、m、m'、およびaの少なくとも1つが1であり、n、n'、およびbの少なくとも1つが1である。特定の実施形態において、第一単位および第二単位の少なくとも1つは、任意に置換された多環式アリールまたはヘテロアリール基(/)を含む。

【0058】

いくつかの実施形態において、本化合物は式(I)で表すことができる：

30

【化12】



(I)

40

[式中：

ArおよびAr'は、同一または異なる、任意に置換された5～8員ヘテロアリール基であり；

および'は、同一または異なる、任意に置換された11～24員多環式アリールまたはヘテロアリール基であり；

R¹は、F、Cl、-C(O)R⁵、-CF₂R⁵、およびCNから選択され；

R³およびR⁴は、独立に、H、F、Cl、-C(O)R⁵、CN、R⁵、OR⁵、およびSR⁵から選択され、ここでR⁵は、各存在において、独立に、C₁₋₂₀アルキル基およびC₁₋₂₀ハロアルキル基から選択され；

Xは、O、S、またはNR⁶であり、ここでR⁶は、HおよびC₁₋₂₀アルキル基から

50

選択され；

a および b は、独立に、0 または 1 であり；

c は、1 または 2 であり；

m および m' は、0、1、または 2 であり；

n および n' は、0、1、または 2 であり、但し、m および m' が 1、および / または n および n' が 1、および / または a および b の少なくとも 1 つが 1 であり；

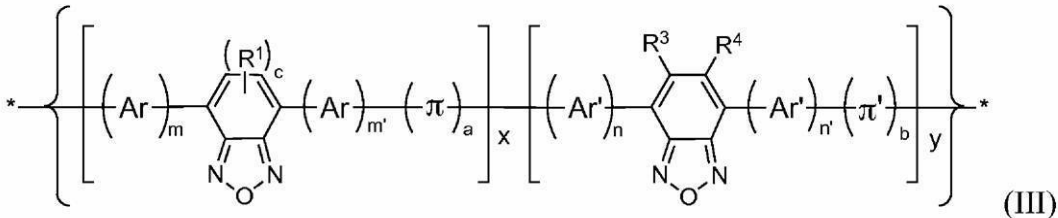
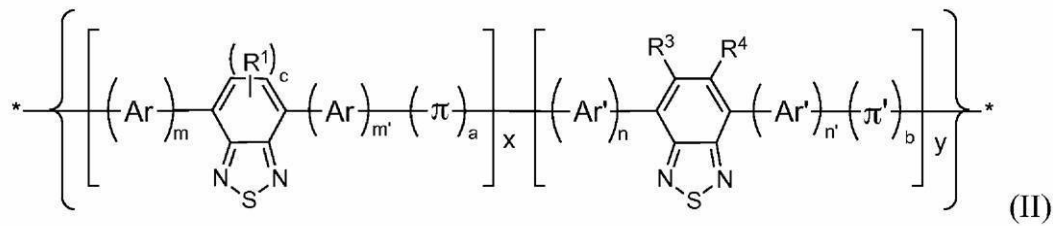
x および y は、モル分率を表す実数であり、ここで $0.05 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.95$ であり、x および y の合計は約 1 である]。

【0059】

特定の実施形態において、X は、S または O であることができる。従って、これらの実施形態は、式 (II) または (III) で表すことができる：

10

【化13】



20

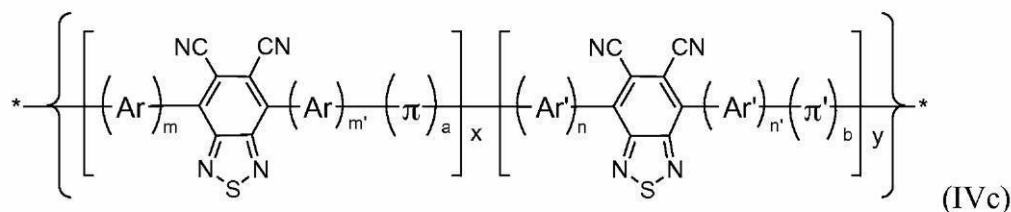
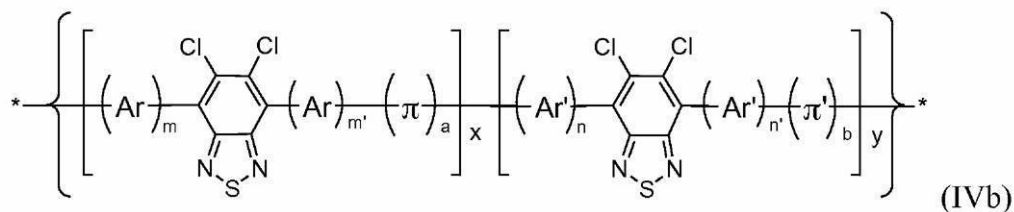
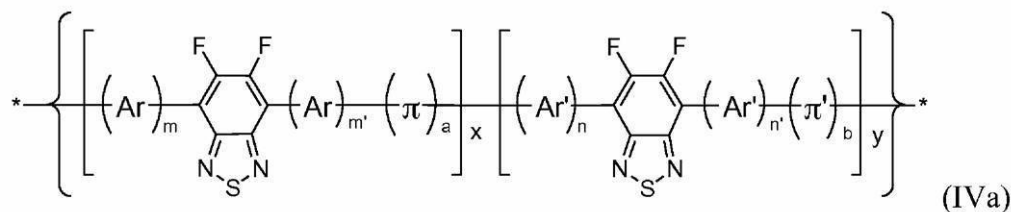
[式中、Ar、Ar'、π、π'、R¹、R³、R⁴、m、m'、n、n'、a、b、c、x、および y は本明細書に定義されている通りである]。

【0060】

特定の実施形態において、R¹、R²、R³、および R⁴ は同一であってよく、R¹、R²、R³、および R⁴ のそれぞれは、F、Cl、CN、-C(O)-C₁₋₁₀アルキル基、-CF₂-C₁₋₁₀アルキル基、および -CF₂-C₁₋₁₀ハロアルキル基から選択される電子吸引性基であることができる。例えば、本化合物の特定の実施形態は、式 (IVa)、(IVb)、または (IVc) で表すことができる：

30

【化 1 4】



[式中、Ar、Ar'、 π 、 π' 、m、m'、n、n'、a、b、x、およびyは本明細書に定義されている通りである]。

【 0 0 6 1】

いくつかの実施形態において、R¹およびR²は同一であってよく、R³およびR⁴は同一であってよいが、R¹/R²はR³/R⁴とは異なる。例えば、R¹およびR²のそれぞれは、F、Cl、CN、-C(O)-C₁₋₁₀アルキル基、-CF₂-C₁₋₁₀アルキル基、および-CF₂-C₁₋₁₀ハロアルキル基から選択される電子吸引性基であることができ；R³およびR⁴はHであることができる。または、R¹/R²およびR³/R⁴は、異なる電子吸引性基であることができる。従って、例えば、本化合物の特定の

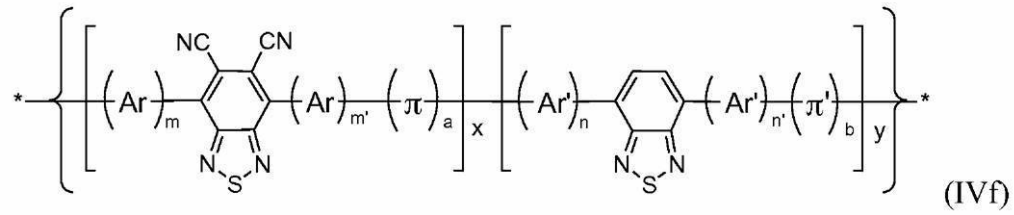
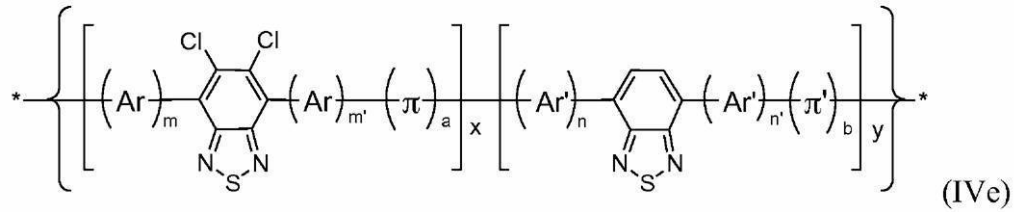
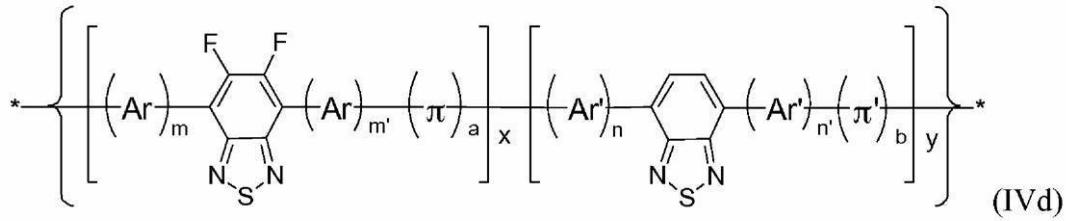
の実施形態は、式(IVd)、(IVe)、または(IVf)で表すことができる：

10

20

30

【化 1 5】



10

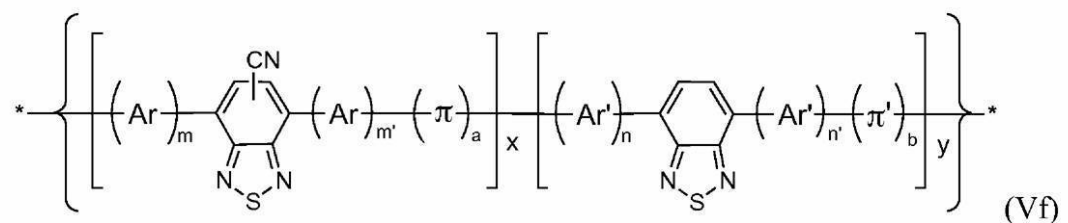
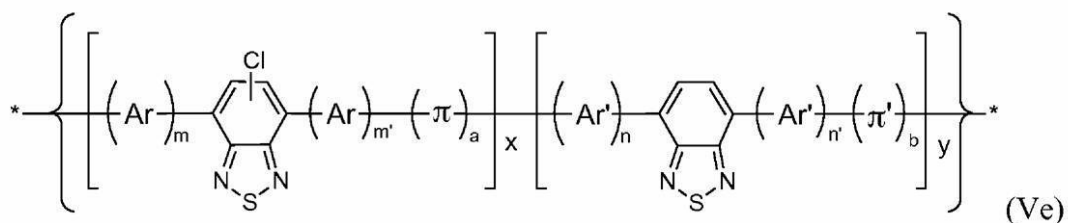
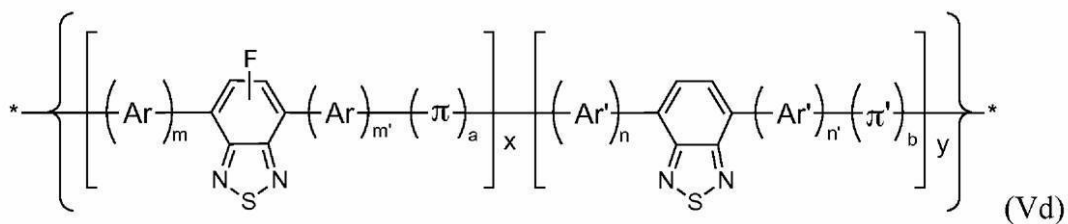
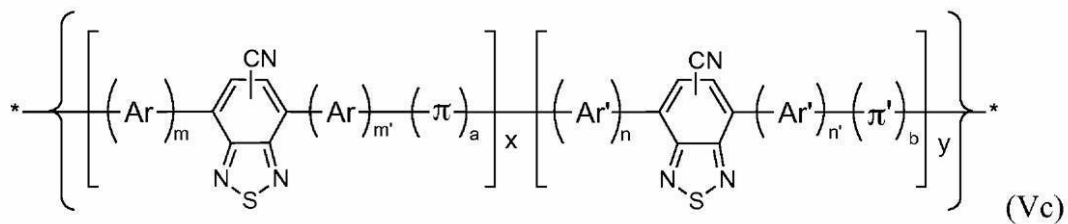
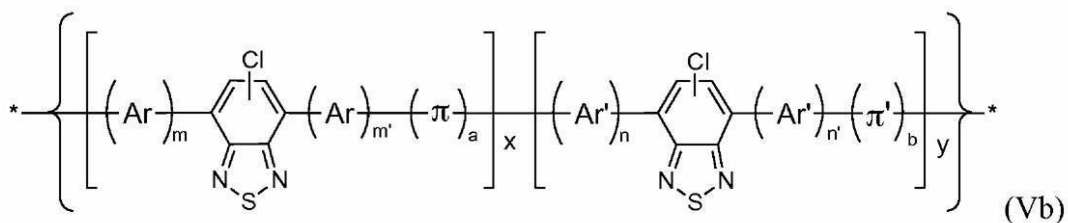
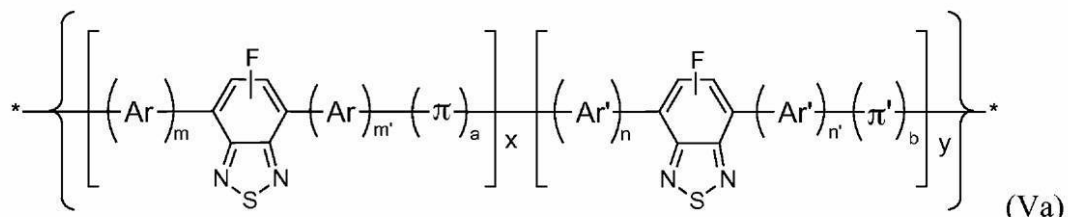
20

[式中、Ar、Ar'、 π 、 π' 、m、m'、n、n'、a、b、xおよびyは本明細書に定義されている通りである]。

【 0 0 6 2】

いくつかの実施形態において、電子不足二環式ヘテロアリアル基は、一置換されることができる。例えば、本化合物の特定の実施形態は、式(Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve)、または(Vf)で表すことができる：

【化 1 6】



[式中、Ar、Ar'、 π 、 π' 、m、m'、n、n'、a、b、x、およびyは本明細書に定義されている通りである]。

【 0 0 6 3 】

いくつかの実施形態において、第一単位および第二単位の両方は、多環式基を含むことができる。従って、本化合物の特定の実施形態は、式(VI)で表すことができる：

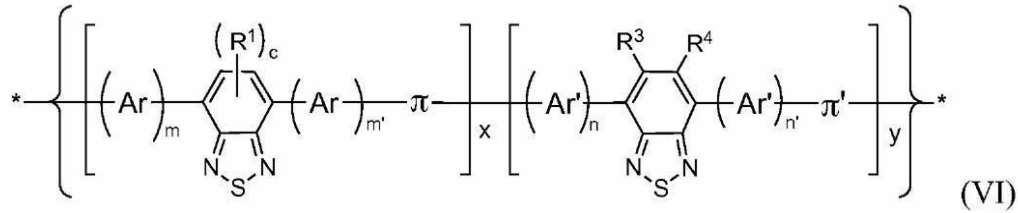
10

20

30

40

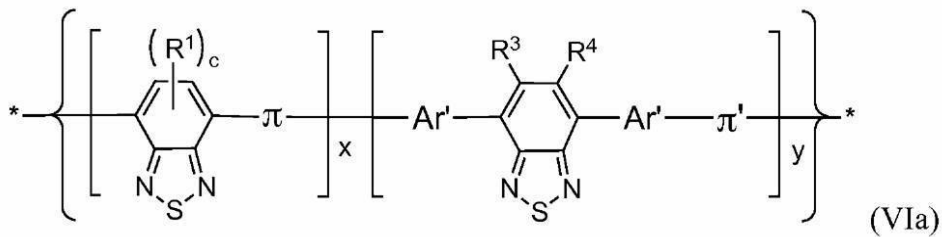
【化17】



[式中、Ar、Ar'、 π 、 π' 、R¹、R³、R⁴、c、m、m'、n、n'、x、およびyは本明細書に定義されている通りであり、但し、第一単位および第二単位は、1つ以上の点で異なる]。例えば、Arは第一単位中に存在しないことができ、その場合、化合物は式(VIa)で表すことができる：

10

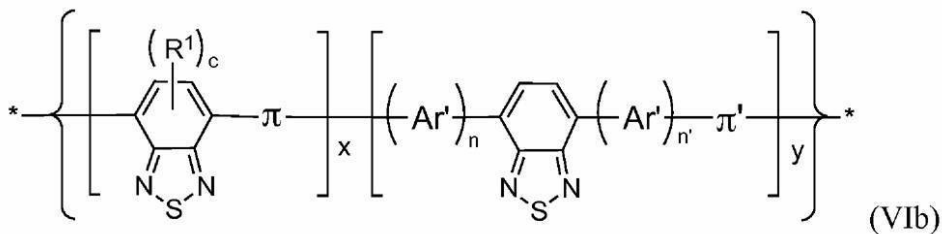
【化18】



20

[式中、Ar'、 π 、 π' 、R¹、R³、R⁴、c、x、およびyは本明細書に定義されている通りである]。特定の実施形態において、2,1,3-ベンゾチアジアゾール単位の置換は異なり得る。例えば、本教示の特定の化合物は、式(VIb)で表すことができる：

【化19】

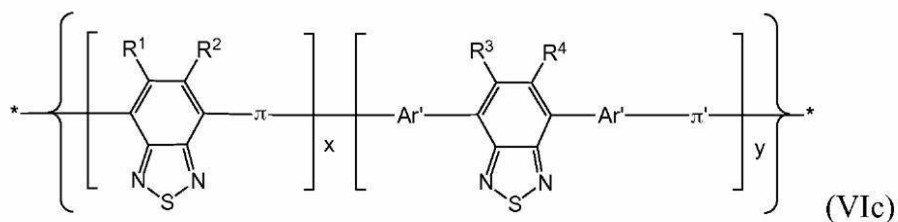


30

[式中、Ar'、 π 、 π' 、R¹、c、n、n'、x、およびyは本明細書に定義されている通りである]。式(VI)、(VIa)、および(VIb)のいずれか1つで表される実施形態において、 π および π' は、同一または異なることができ、R¹は、FまたはClであることができる。従って、特定の実施形態は、式(VIc)で表すことができる：

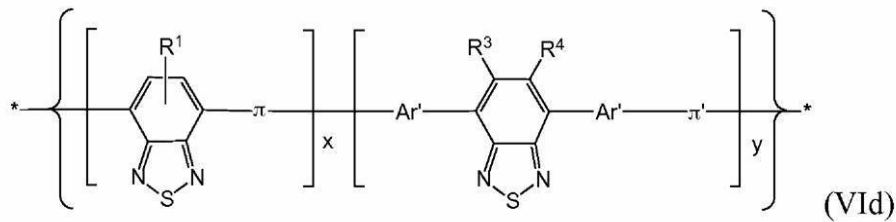
40

【化20】



50

[式中、 R^1 および R^2 は、F および Cl から選択され、 Ar' 、 π 、 R^3 、 R^4 、 x 、および y は本明細書に定義されている通りである]。いくつかの実施形態において、第一および第二単位は、多環式部分 (π および π') のみが異なることができる。例えば、そのような実施形態の特定の化合物は、式 (VI d) で表すことができる：
【化 2 1】



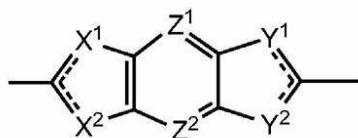
10

[式中、 R^1 は、F および Cl から選択することができ、 π および π' は、任意に置換された異なる 11 ~ 24 員多環式ヘテロアリール基であり；および Ar' 、 R^3 、 R^4 、 x 、および y は本明細書に定義されている通りである]。

【0064】

種々の実施形態において、 π および π' は、下記の式を有する任意に置換された 11 ~ 24 員多環式ヘテロアリール基である：

【化 2 2】



20

[式中：

X^1 および X^2 は、独立に、S、O、 NR^7 、 $CH=CH$ 、および CR^8 から選択され、但し、 X^1 および X^2 の一方は、S、O、 $CH=CH$ 、および NR^7 から選択され、 X^1 および X^2 の他方は CR^8 であり；

30

Y^1 および Y^2 は、独立に、S、O、 NR^7 、 $CH=CH$ 、および CR^8 から選択され、但し Y^1 および Y^2 の一方は、S、O、 $CH=CH$ 、および NR^7 から選択され、 Y^1 および Y^2 の他方は CR^8 であり；

Z^1 および Z^2 は、独立に、 CR^9 、 $SiR^{10}R^{11}$ 、 NR^{12} 、および共有結合から選択され、但し、 Z^1 および Z^2 の少なくとも1つは、 CR^9 、 $SiR^{10}R^{11}$ 、または NR^{12} であり；

R^7 は、各存在において、独立に、H および C_{1-20} アルキル基から選択され；

R^8 および R^9 は、独立に、H、 R^{12} 、 OR^{12} 、 SR^{12} 、または $-Het-R^{12}$ であり、ここで $-Het-$ は、二価の 5 ~ 8 員アリールまたはヘテロアリール基であり；

R^{10} および R^{11} は、独立に、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルケニル基、および C_{1-20} ハロアルキル基から選択され；

40

R^{12} は、各存在において、独立に、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルケニル基、および C_{1-20} ハロアルキル基から選択される]。

【0065】

特定の実施形態において、 π および π' は、独立に、ベンゾジチオフェニル基、シリレン-ピチオフェニル基、カルバゾリル基、およびジベンゾシロール基から選択される多環式ヘテロアリール基であることができ、そのそれぞれは、本明細書に記載されているように任意に置換されることができる。例えば、ベンゾジチオフェニル基、シリレン-ピチオフェニル基、カルバゾリル基、およびジベンゾシロール基は、1、2、3、または4個の可溶化基で置換されることができる。各可溶化基は、6 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖

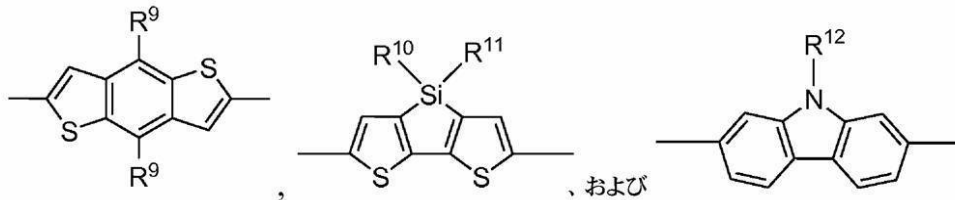
50

または分岐鎖の脂肪族基（たとえば、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、またはアルキルチオ基）であってよい。特定の実施形態において、各可溶化基は、分岐鎖 C_{6-20} アルキル基または分岐鎖 C_{6-20} アルコキシ基であることができる。

【0066】

従って、特定の実施形態において、およびは、独立に、以下から選択することができる：

【化23】



10

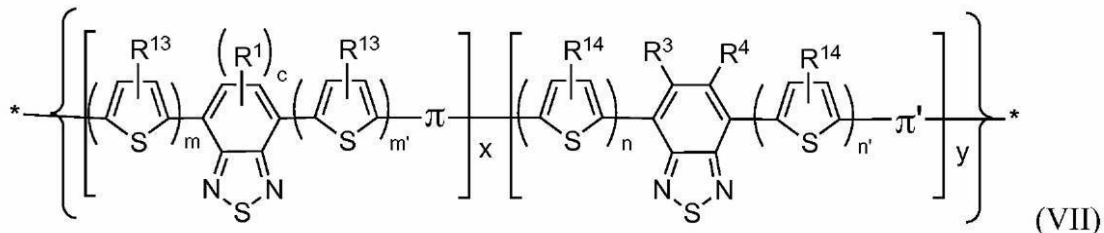
[式中、 R^9 は、 C_{6-20} アルキル基、 $-O-C_{6-20}$ アルキル基、 $-O-C_{6-20}$ アルケニル基、 $-O-C_{6-20}$ ハロアルキル基、 $-S-C_{6-20}$ アルキル基、 $-S-C_{6-20}$ アルケニル基、 $-S-C_{6-20}$ ハロアルキル基、 $-チエニル-C_{6-20}$ アルキル基、 $-チエニル-C_{6-20}$ アルケニル基、および $-チエニル-C_{6-20}$ ハロアルキル基から選択することができる； R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} のそれぞれは、独立に、 C_{6-20} アルキル基、 C_{6-20} アルケニル基、および C_{6-20} ハロアルキル基から選択することができる]。

20

【0067】

種々の実施形態において、 Ar および Ar' は、同一または異なる、任意に置換されたフェニルまたはチエニル基であることができる。例えば、本教示による特定の化合物は、式(VII)で表すことができる：

【化24】



30

[式中：

R^{13} および R^{14} は、独立に、 H 、 R^{15} 、 OR^{15} 、および SR^{15} から選択され、ここで R^{15} は、各存在において、独立に、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルケニル基、および C_{1-20} ハロアルキル基から選択され；

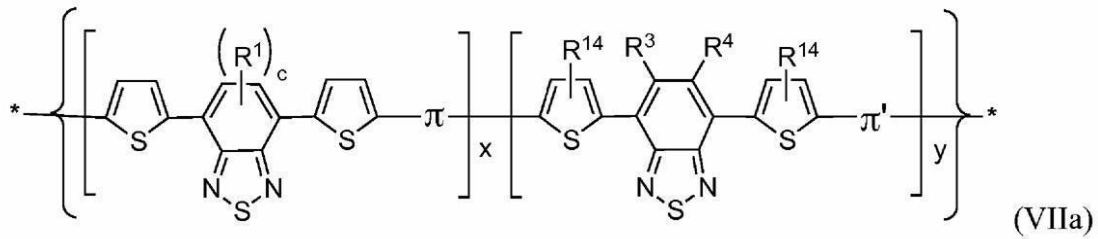
、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 c 、 m 、 m' 、 n 、 n' 、 x 、および y は本明細書に定義されている通りである]。

40

【0068】

式(VII)で表される実施形態において、 R^{13} および R^{14} は異なっていてよい。特に、 R^{13} および R^{14} の一方は H であることができ、 R^{13} および R^{14} の他方は、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、および C_{1-20} アルキルチオ基から選択することができる。従って、そのような実施形態による特定の化合物は、式(VIIa)で表すことができる：

【化25】



10

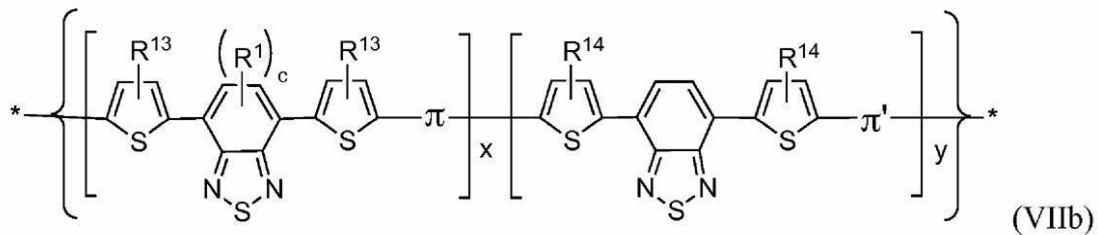
[式中、 R^{14} は、 R^{15} 、 OR^{15} 、および SR^{15} から選択することができ、ここで R^{15} は、 C_{1-20} アルキル基であり； π 、 π' 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 x 、および y は本明細書に定義されている通りである]。いくつかの実施形態において、 R^1 は、 F および Cl から選択することができる。特定の実施形態において、 R^3 および R^4 は R^1 と同じであってよい。別の実施形態において、 R^3 および R^4 は H であることができる。

【0069】

いくつかの実施形態において、 Ar および Ar' の両方は、同一に置換されたチエニル基であることができ、第一単位および第二単位は、 R^1 および R^3 および R^4 の違いに基づいて互いに異なることができる。従って、本教示の特定の化合物は式 (VIIb) で表すことができる：

20

【化26】



30

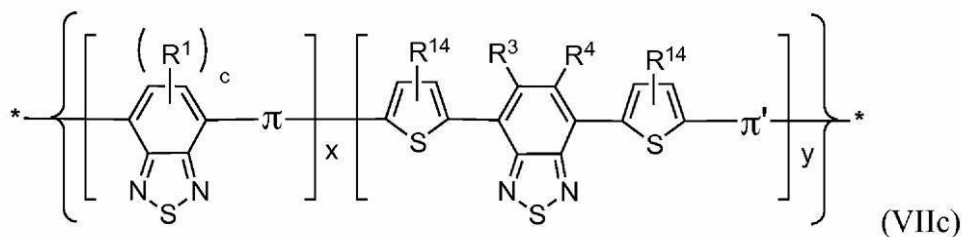
[式中：

R^{13} および R^{14} は同じであることができ、 R^{15} 、 OR^{15} 、および SR^{15} から選択することができ、ここで R^{15} は C_{1-20} アルキル基であり； π 、 π' 、 R^1 、 c 、 x 、および y は本明細書に定義されている通りである]。

【0070】

いくつかの実施形態において、第一単位および第二単位の一つのみが、任意に置換されたチエニル基を含む。例えば、特定の化合物は式 (VIIc) で表すことができる：

【化27】



40

[式中、 R^{14} は、 R^{15} 、 OR^{15} 、および SR^{15} から選択することができ、ここで R^{15} は C_{1-20} アルキル基であり； π 、 π' 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 c 、 x 、および y

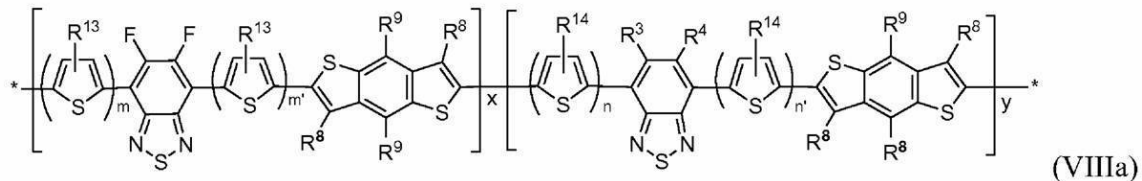
50

は本明細書に定義されている通りである]。いくつかの実施形態において、 R^3 および R^4 は R^1 と同じであり得る。他の実施形態において、 R^3 および R^4 は H であることができる。

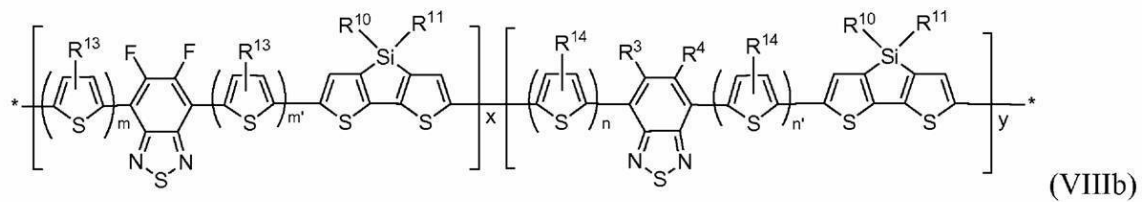
【0071】

いくつかの実施形態において、 x および y は、1つ以上の可溶化基で置換された本明細書に記載されているような多環式部分であることができる。例示すれば、本教示による特定の化合物は、式(VIIIa)、(VIIIb)、または(VIIIc)で表すことができる：

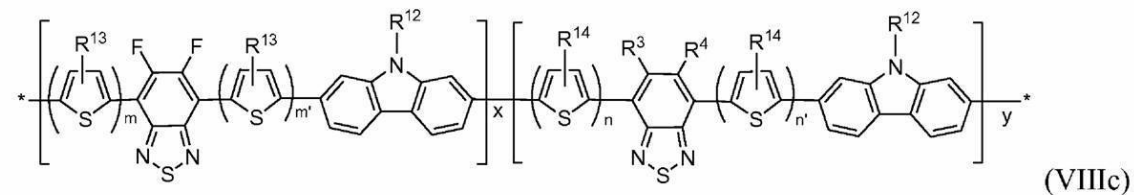
【化28】



10



20



[式中：

R^8 および R^9 は、独立に、H、 R^{15} 、 OR^{15} 、 SR^{15} 、または $-Het-R^{15}$ であり、ここで $-Het-$ は、二価の5～8員アリールまたはヘテロアリール基であり、
但し、 R^8 および R^9 の少なくとも1つはHではなく；

30

R^{10} および R^{11} は、独立に、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルケニル基、および C_{1-20} ハロアルキル基から選択され；

R^{12} は、各存在において、独立に、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルケニル基、および C_{1-20} ハロアルキル基から選択され；

R^{13} および R^{14} は、独立に、H、 R^{15} 、 OR^{15} 、および SR^{15} から選択され；

R^{15} は、各存在において、独立に、 C_{1-20} アルキル基、 C_{1-20} アルケニル基、および C_{1-20} ハロアルキル基から選択され；

R^3 、 R^4 、 m 、 m' 、 n 、 n' 、 x 、および y は本明細書に定義されている通りである]。

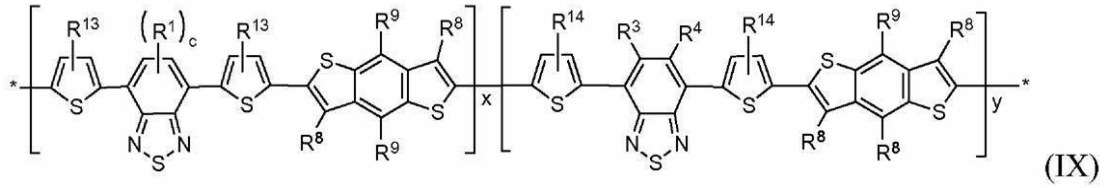
40

【0072】

例えば、式VIIIaにおいて、 R^8 および R^9 の一方は分岐鎖 C_{6-20} アルコキシ基であることができ、 R^8 および R^9 の他方はHであることができる。式VIIIbにおいて、 R^{10} および R^{11} は、独立に、分岐鎖 C_{6-20} アルキル基であることができ、式VIIIcにおいて、 R^{12} は分岐鎖 C_{6-20} アルキル基であることができる。第一単位および第二単位は、以下の点の1つで異なることができる。いくつかの実施形態において、任意に置換されたチエニル基は第一単位にのみ存在することができる、第二単位には存在しない(即ち、 m および m' は0であり、 n および n' は1である)。いくつかの実施形態において、両方の単位が、式(IX)で表されるように任意に置換されたチエニル基を含むことができる：

50

【化29】



【式中、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^8 、 R^9 、 R^{13} 、 R^{14} 、 c 、 x 、および y は本明細書に定義されている通りである】。これらの実施形態において、 Ar および Ar' の両方は、同一に置換されたチエニル基（即ち、 R^{13} および R^{14} が同じである）であることができるが、 R^3 および R^4 はHであることができる。いくつかの実施形態において、 R^3 および R^4 は R^1 と同一であることができる（たとえば、FまたはCl）。これらの実施形態において、 Ar および Ar' は、異なって置換されたチエニル基であることができる（たとえば、 R^{14} は C_{6-20} アルキル基であることができ、 R^{13} はHであることができる）。

10

【0073】

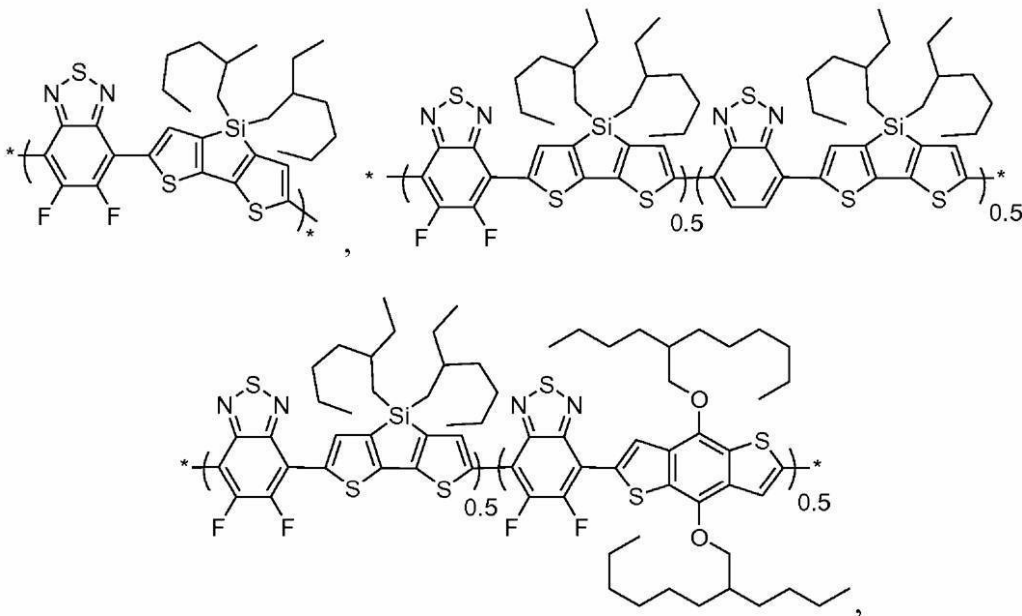
本明細書に提供されるいずれの式においても、第一単位および第二単位は異なることができ、2つの単位はランダムな方法で繰り返すことができる。2つの単位のモル分率は、約0.05～約0.95の間、例えば約0.1～約0.9の間、約0.2～約0.8の間、約0.3～約0.7の間、または約0.4～約0.6の間であることができる。特定の実施形態において、本ポリマーは、第二単位と同じモル分率の第一単位を含むことができる（即ち、 $x = y = 0.5$ ）。

20

【0074】

本教示による代表的なポリマーは以下のものを含む：

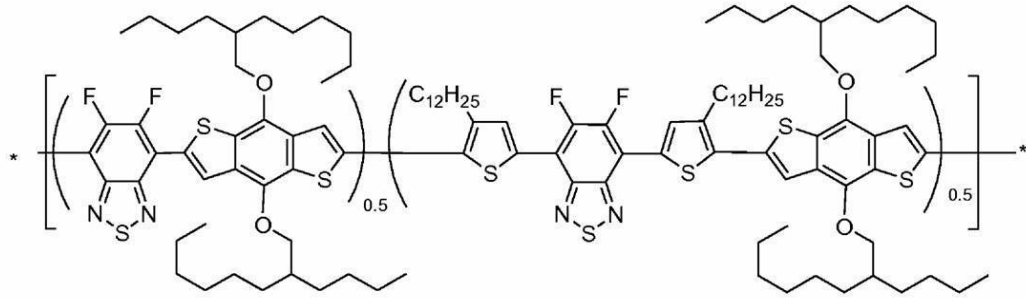
【化30】



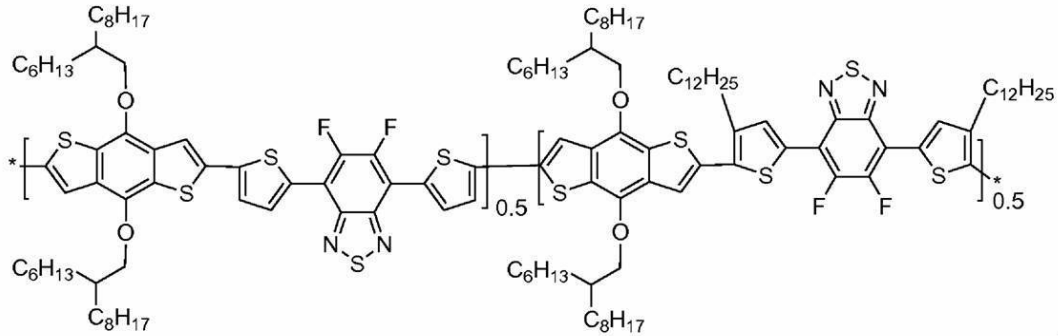
30

40

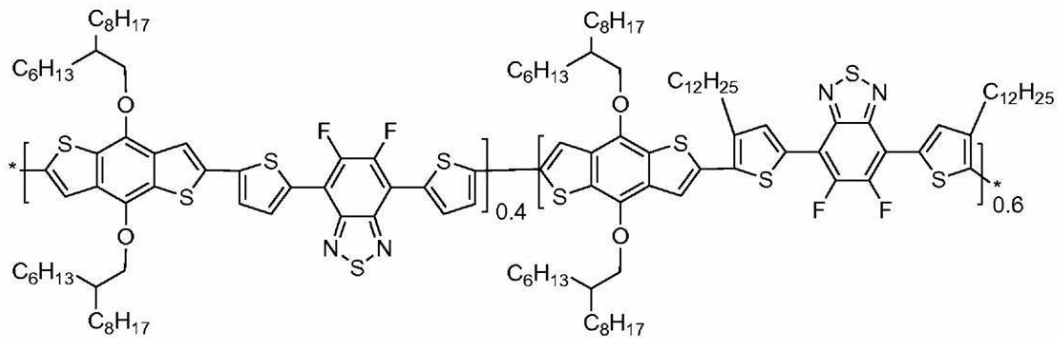
【化 3 1】



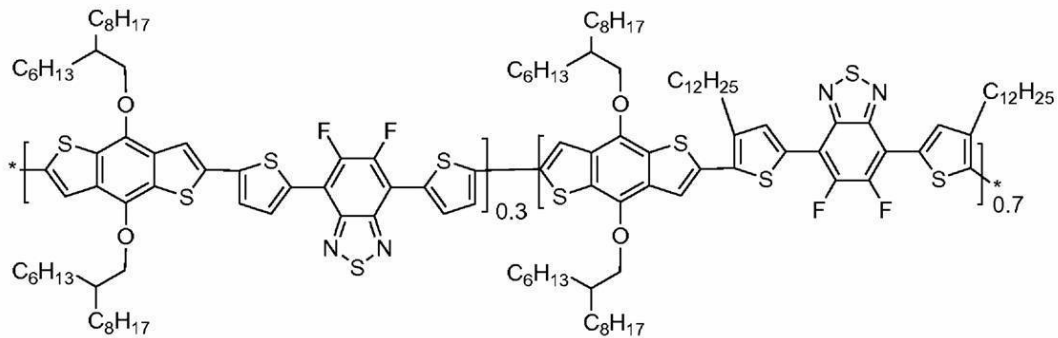
10



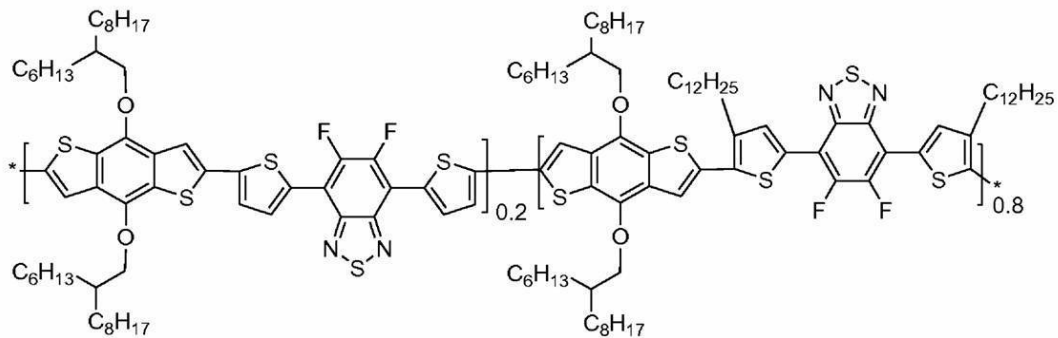
20



30

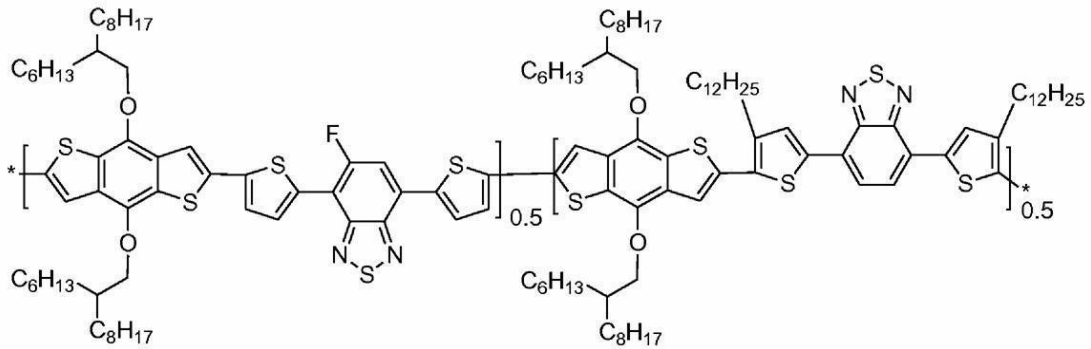
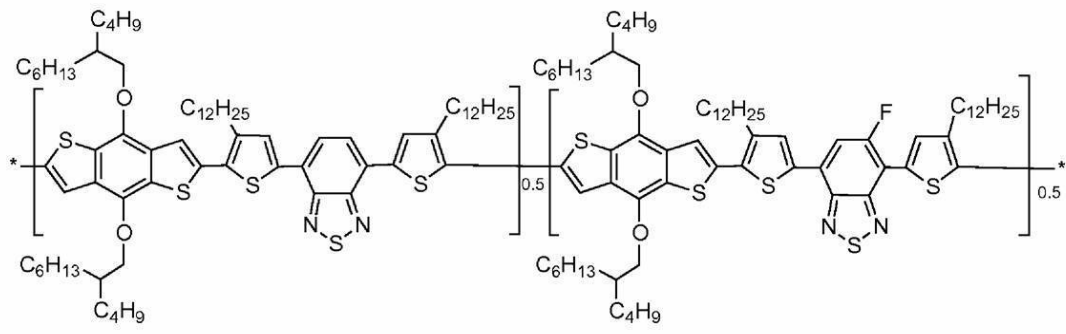
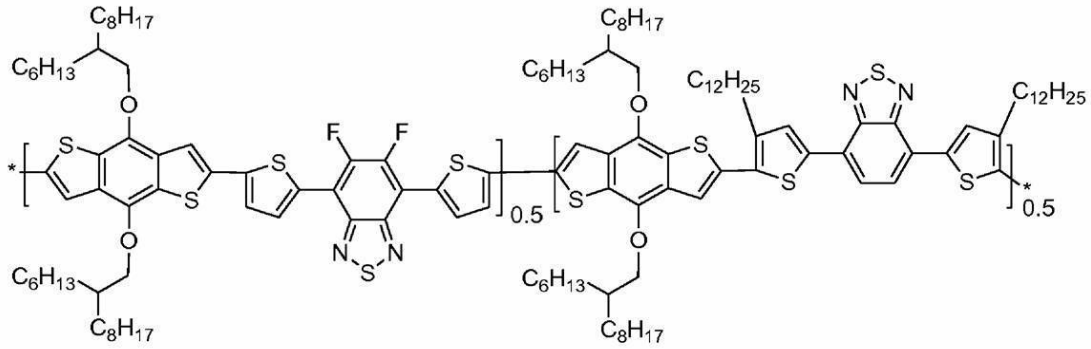
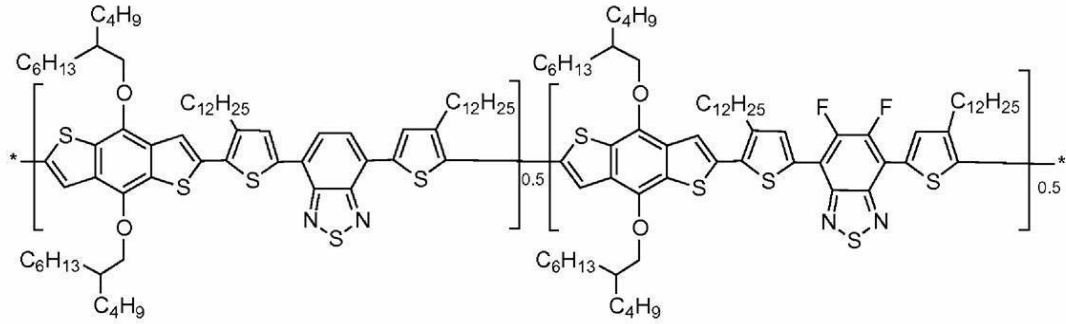


40

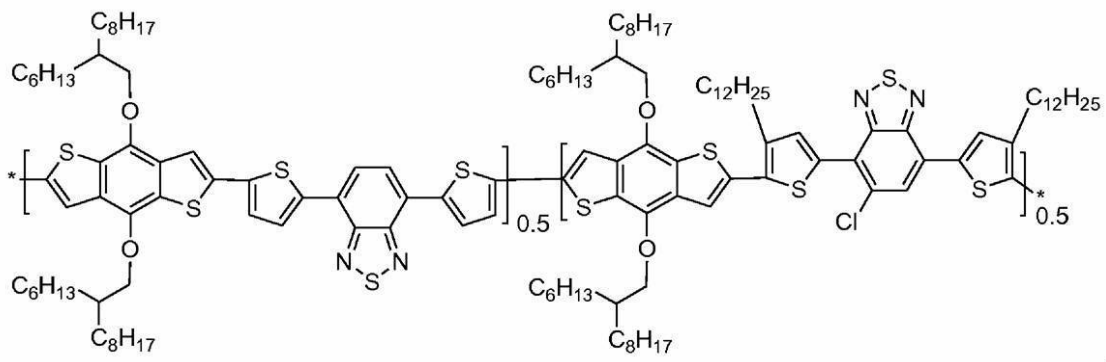
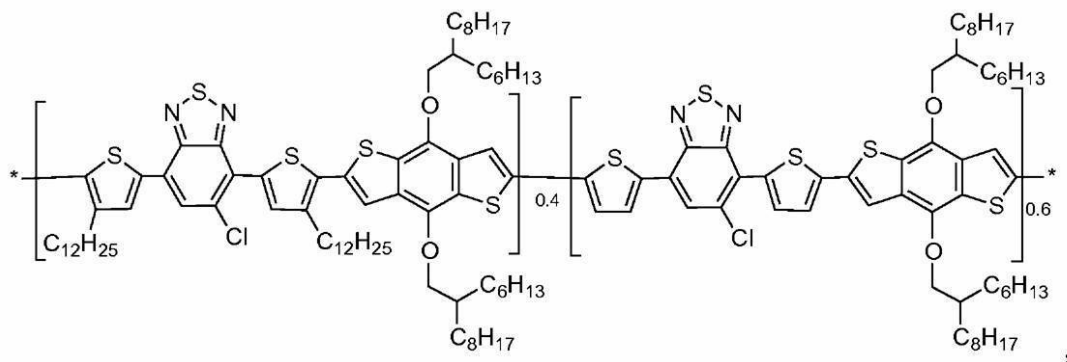
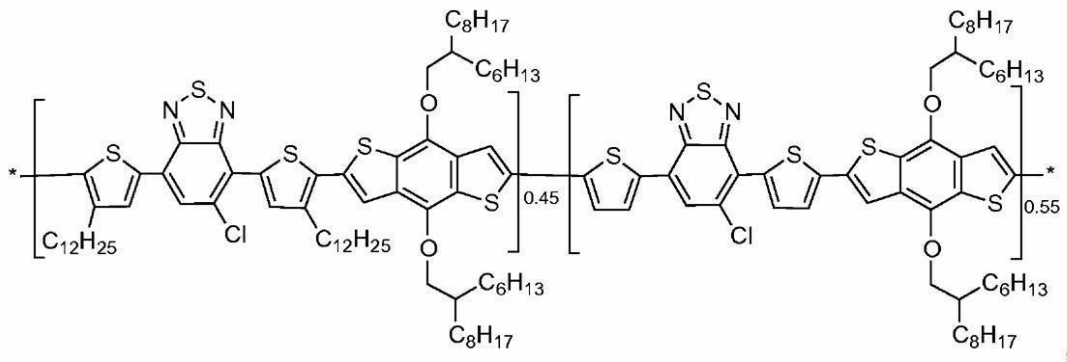
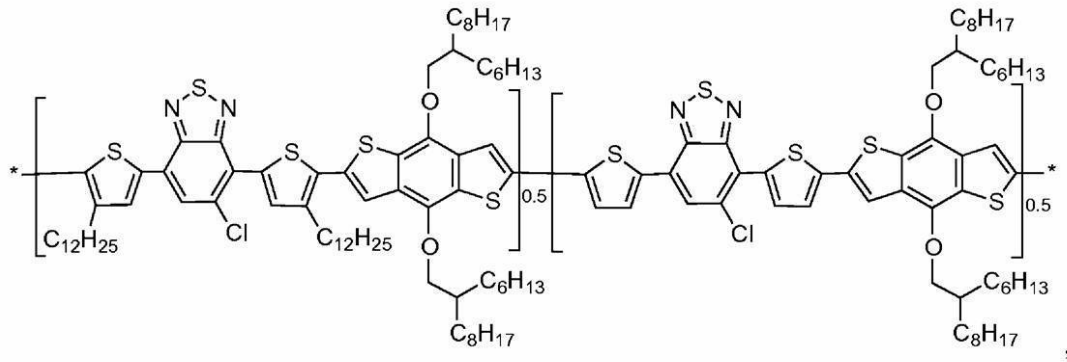


50

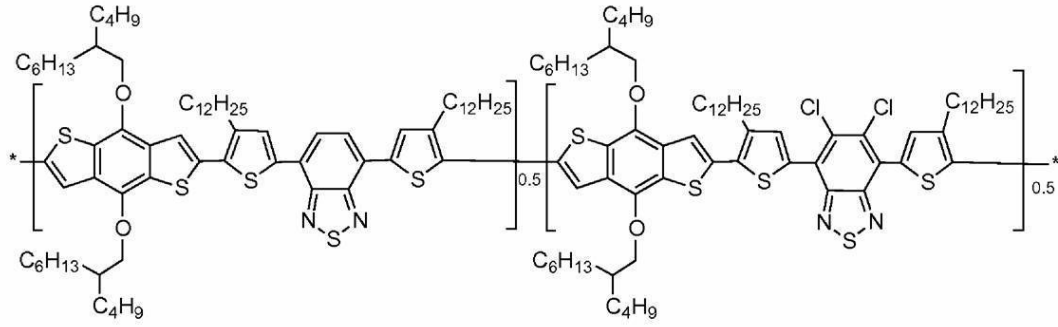
【化 3 2】



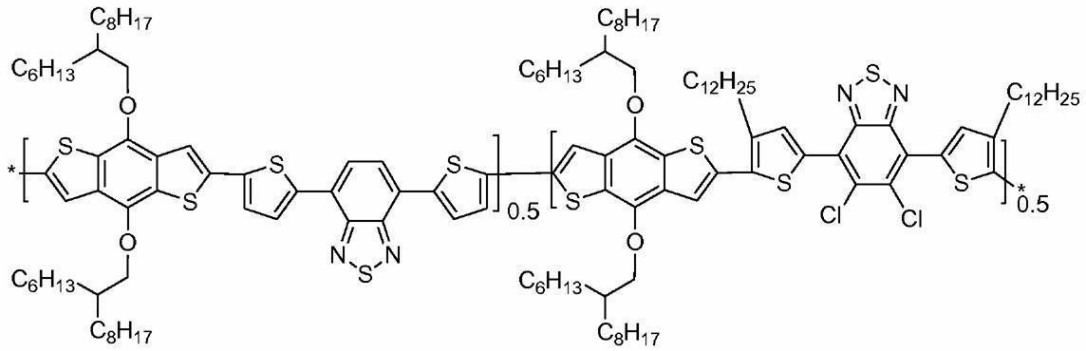
【化 3 3】



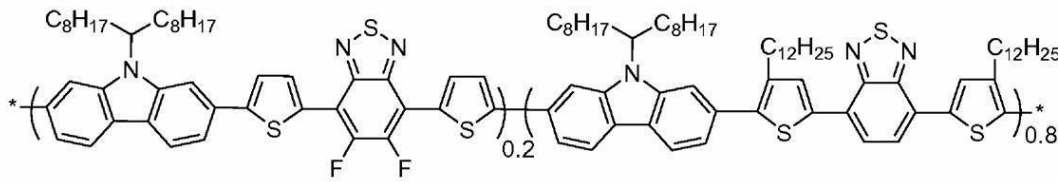
【化 3 4】



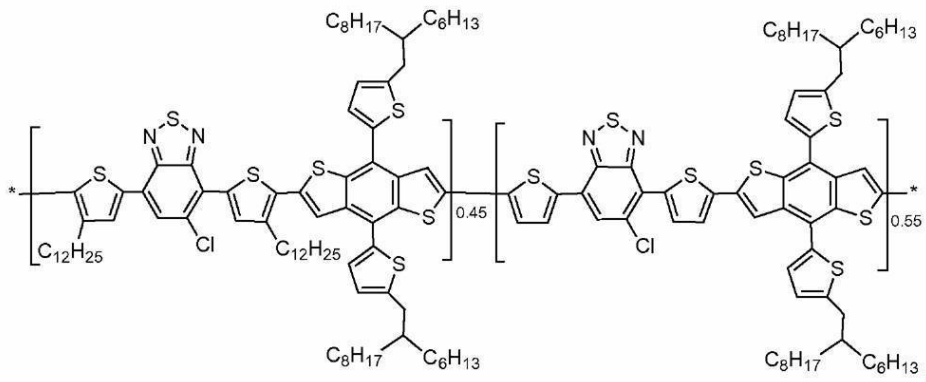
10



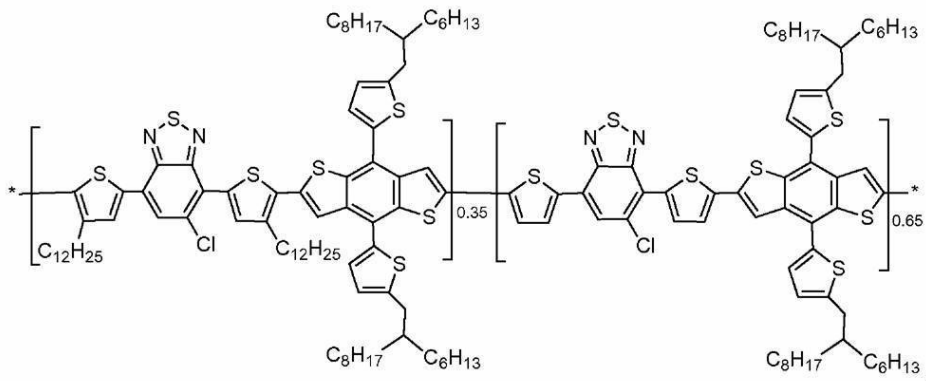
20



30

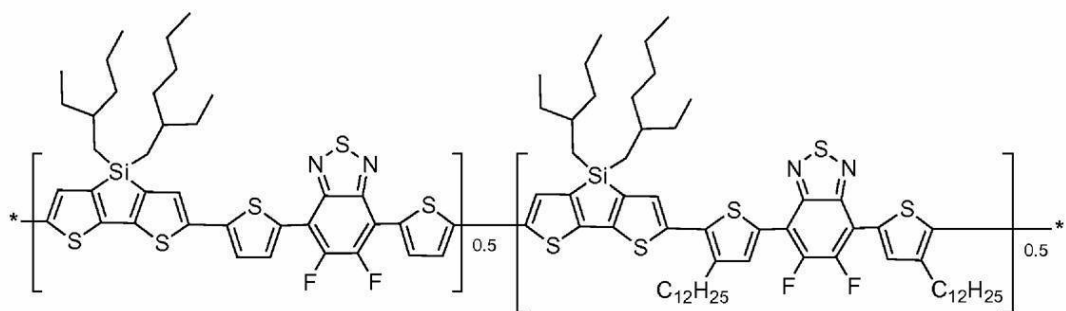
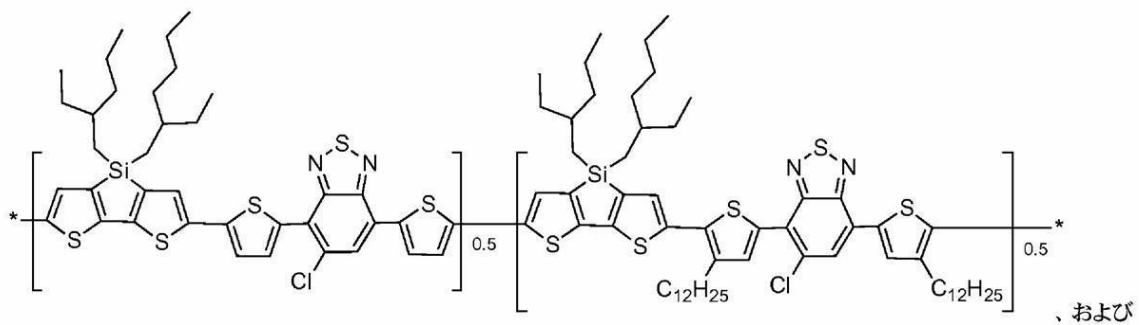
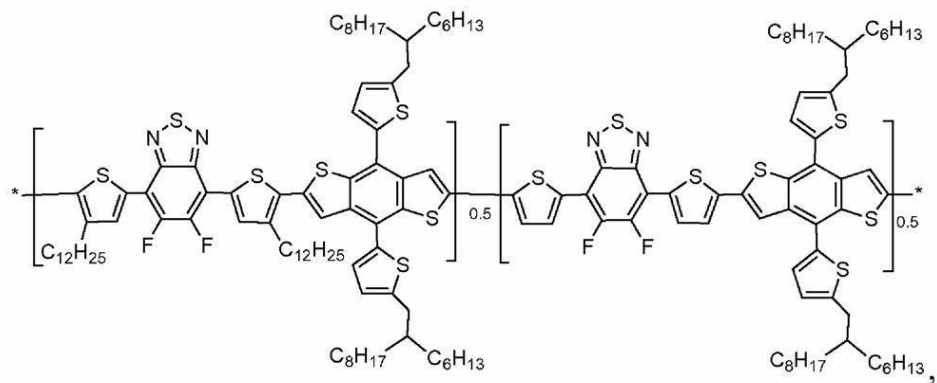
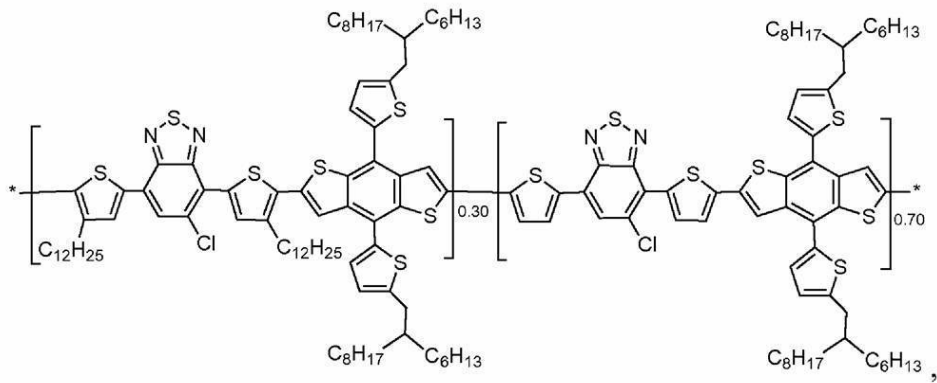


40



50

【化35】



【0075】

本教示の化合物、および本化合物をもたらすモノマーは、実施例に記載されている方法に類似した方法で調製することができる。特に、StilleカップリングまたはSuzukiカップリング反応を使用して、本教示によるコポリマー化合物を、高分子量および高い収率（75%）および純度（¹H NMRスペクトル、元素分析、および/またはGPC測定によって確認）で調製することができる。

【0076】

または、本化合物は、市販の出発物質、文献において既知の化合物から、または他の容易に調製される中間体を経て、標準合成法および当業者に既知の手順を使用して調製することができる。有機分子調製ならびに官能基変換および操作のための標準合成法および手法は、関連科学文献または当分野の標準的教科書から容易に得ることができる。典型的なまたは好ましい作業条件（即ち、反応温度、時間、反応物のモル比、溶媒、圧力等）が与えられれば、特に記載のない限り、他の作業条件も使用しうることが理解される。最適反応条件は、使用される特定の反応物または溶媒によって変化しうるが、そのような条件は、当業者によって、日常的な最適化手順によって決定しうる。有機合成分野の当業者は、示されている合成工程の種類および順序を、本明細書に記載されている化合物の形成を最適化するために変化させうることを理解する。

10

【0077】

本明細書に記載されている方法は、当分野において既知の任意の好適な方法によって監視できる。例えば、生成物形成を、下記によって監視することができる：分光学的手段、例えば、核磁気共鳴分光法（NMR、例えば、 ^1H または ^{13}C ）、赤外分光法（IR）、光吸収/発光分光法（例えば、紫外可視）、質量分析（MS）、またはクロマトグラフィー、例えば、高圧液体クロマトグラフィー（HPLC）、ガスクロマトグラフィー（GC）、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）、または薄層クロマトグラフィー（TLC）によって監視できる。

【0078】

本明細書に記載されている反応またはプロセスは、有機合成分野の当業者によって容易に選択することができる好適な溶媒中で行なうことができる。好適な溶媒は、典型的には、反応が行なわれる温度、即ち、溶媒の凝固点温度～溶媒の沸騰温度の範囲でありうる温度において、反応物、中間体および/または生成物と実質的に非反応性である。所定の反応を、1つの溶媒中、または1つ以上の溶媒の混合物中に行なうことができる。特定の反応工程に依存して、特定の反応工程に好適な溶媒を選択することができる。

20

【0079】

本明細書に開示されている特定の実施形態は、周囲条件において安定であることができる（「周囲安定性」）、一般的溶媒に溶解性であることができる。本明細書において使用されているように、化合物を半導体材料として組み込んでいるトランジスターが、該化合物を周囲条件、例えば、空気、周囲温度および湿度に、所定時間にわたって曝露した際に、ほぼその初期測定値を維持する担体移動度を示す場合に、該化合物は電氣的に「周囲安定性」または「周囲条件において安定性」であると考えられることができる。例えば、本教示による化合物は、該化合物を組み込んでいるトランジスターが空気、湿度および温度を含む周囲条件への3日、5日または10日間の曝露後に初期値から20%を超えてまたは10%を超えて変化しない担体移動を示す場合に、周囲安定性として記述することができる。さらに、空気、湿度および温度を含む周囲条件への3日、5日または10日間の曝露後に、対応するフィルムの光吸収がその初期値から20%を超えて変化しない（好ましくは10%を超えて変化しない）場合に、化合物は周囲安定性であると考えられることができる。

30

【0080】

本明細書に使用されているように、化合物は、少なくとも0.1mgの化合物が1mLの溶媒に溶解しうる場合に、溶媒に溶解性であると考えられることができる。一般的な有機溶媒の例は、下記を含む：石油エーテル；アセトニトリル；芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、およびメシチレン；ケトン、例えば、アセトン、およびメチルエチルケトン；エーテル、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、ジエチルエーテル、ジ-イソプロピルエーテル、およびt-ブチルメチルエーテル；アルコール、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、およびイソプロピルアルコール；脂肪族炭化水素、例えば、ヘキサン；エステル、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸イソプロピル、および酢酸ブチル；アミド、例えば、ジメチルホルムアミド、およびジメチルアセトアミド；スルホキシド、例えば、ジメチルスルホキシド；ハロゲン化脂肪族および芳香族炭化水素、例えば、ジク

40

50

ロロメタン、クロロホルム、塩化エチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、およびトリクロロベンゼン；ならびに、環式溶媒、例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、および2-メチルピロリドン。

【0081】

本化合物は、蒸着のようなより高いコストの他のプロセスに加えて、溶解処理法を使用して、種々の製品に調製することができる。種々の溶解処理法が、有機電子工学と共に使用されている。一般的な溶解処理法は、例えば、スピンコーティング、ドロップキャストリング、ゾーンキャストリング、ディップコーティング、ブレードコーティング、または吹付けを含む。溶解処理法の他の例は、印刷である。本明細書において使用される「印刷」は、非接触法、例えば、インクジェット印刷、マイクロディスペンシング等、および接

10

【0082】

本教示の化合物を、単独で、または他の化合物と組み合わせして使用して、半導体材料（例えば、組成物および複合物）を調製することができ、次に、それを使用して、種々の製品、構造物およびデバイスを製造することができる。いくつかの実施形態において、1つ以上の本教示の化合物を組み込んでいる半導体材料は、p型半導体活性、両極性活性、吸光および/または発光を示すことができる。

【0083】

従って、本教示は、半導体材料を調製する方法もさらに提供する。該方法は、液体媒質、例えば、溶媒または溶媒混合物に溶解または分散した本明細書に開示されている1つ以上の化合物を含む組成物（例えば、溶液または分散液）を調製すること、該組成物を基板に付着させて、半導体材料先駆物質を与えること、該半導体先駆物質を処理（例えば、加熱）して、本明細書に開示されている化合物を含む半導体材料（例えば、光活性層）を与えることを含むことができる。種々の実施形態において、液体媒質は、有機溶媒、無機溶媒、例えば水、またはそれらの組合せであることができる。いくつかの実施形態において、組成物は、下記から独立に選択される1つ以上の添加剤をさらに含むことができる：粘度調整剤、界面活性剤、分散剤、結合剤、相溶化剤、硬化剤、開始剤、保湿剤、消泡剤、湿潤剤、pH調節剤、殺生物剤および静菌剤。例えば、界面活性剤および/またはポリマー（例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ-アルファ-メチルスチレン、ポリイソブテン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート等）を、分散剤、結合剤、相溶化剤および/または消泡剤として含むことができる。いくつかの実施形態において、付着工程は、印刷によって行なうことができ、印刷はインクジェット印刷および種々の接触印刷法（例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、パッド印刷、リトグラフ印刷、フレキソ印刷、およびマイクロコンタクト印刷）を含む。他の実施形態において、付着工程は、スピンコーティング、ドロップキャストリング、ゾーンキャストリング、ディップコーティング、ブレードコーティングまたは吹付けによって行なうことができる。

20

30

【0084】

本明細書に開示されている化合物を使用した種々の製品（光学デバイス、光電子デバイスおよび電子デバイス、例えば、薄膜半導体、光起電性デバイス、光検出器、有機発光デバイス、例えば有機発光トランジスター（OLET）を含む）、およびそれらの作製法は、本教示の範囲に含まれる。本化合物は、これらのデバイスの製造および/または使用において処理および作業上の利益を与えることができる。

40

【0085】

例えば、本明細書に記載されている種々のデバイスのような製品は、第一電極、第二電極、および該第一電極と該第二電極の間に配置されている光活性成分を含む光学または光電子デバイスであることができ、該デバイスにおいて、該光活性成分が本教示の化合物を含んでいる。

【0086】

種々の実施形態において光学または光電子デバイスは、太陽電池、特に、バルクヘテロ

50

接合太陽電池として構成することができる。本教示の化合物は、広域光吸収および/または同調レドックス特性およびバルク担体移動度を示すことができ、該化合物をそのような用途に望ましいものにしていく。種々の実施形態において、本教示によるバルクヘテロ接合太陽電池は、供与体材料としての本教示の化合物および光活性層としての受容体材料を含むブレンド材料（例えば、ブレンドフィルム）を組み込むことができる。大部分の最新技術デバイスにおいて、ブレンドフィルムの厚さは、約100nm以下に制限されることが多い（良好なデバイス性能を得るため）が、本発明者らは、広い厚さ範囲で本明細書に記載のコポリマーから調製したフィルム、特に、約100nm以下の厚さを有する薄いフィルム、ならびに約200nm以上の厚さを有するフィルムを使用して、同等の性能を観測した。

10

【0087】

典型的な受容体材料は、フラレン基材化合物を含む。本教示において有用なフラレンは、広範囲の大きさ（1分子当たりの炭素原子の数）を有することができる。本明細書において使用されるフラレンという用語は、純粋炭素の種々の籠状分子を含み、バックミニスターフラレン（ C_{60} ）（「バッキーボール」）および関連する「球状」フラレンならびにカーボンナノチューブを含む。フラレンは、例えば C_{20} ～ C_{1000} の、当分野において既知のフラレンから選択することができる。特定の実施形態において、フラレンは、 C_{60} ～ C_{96} から選択できる。特定の実施形態において、フラレンは、 C_{60} または C_{70} 、例えば C_{60} -[6,6]-フェニル- C_{60} -1-酪酸メチルエステル（ C_{60} -PCBM）または C_{70} -PCBMであることができる。いくつかの実

20

【0088】

実施形態において、化学的に修飾されたフラレンを使用することができ、但し、該修飾フラレンは受容体型および電子移動特性を保持しているものとする。他の受容体材料をフラレンの代わりに使用することができ、但し、それらが、必要とされる受容体型および電子移動特性を有しているものとする。例えば、受容体材料は、種々の有機小分子、ポリマー、カーボンナノチューブ、または無機粒子（量子ドット、量子ロッド、量子トリポッド、 TiO_2 、 ZnO 等）であることができる。

30

【0089】

本教示による光活性成分は、1つ以上の本発明化合物と受容体化合物、例えばフラレン（例えば、PCBM）との混合物を含有する溶液または分散液から付着させたブレンドフィルムとして調製することができる。本ポリマー/受容体化合物の比率は、約10:1～約1:10（重量比）；例えば、約5:1～約1:5（重量比）、約3:1～約1:3（重量比）、または約2:1～約1:2（重量比）であることができる。光活性層は、ポリマー結合剤も含有することができ、このポリマー結合剤は約5～約95wt%で存在することができる。ポリマー結合剤は、例えば、ポリスチレン（PS）、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリプロピレン（PP）およびポリメチルメタクリレート（PMMA）から選択される半結晶質ポリマーであることができる。

40

【0090】

図1は、1つ以上の本教示の化合物を供与体および/または受容体材料として組み込むことができるバルクヘテロ接合有機太陽電池の代表的構造を示している。示されているように、代表的太陽電池は、基板20、アノード22、カソード26、および該アノードと該カソードの間に光活性層24を一般に含み、該光活性層は、1つ以上の本教示の化合物を電子供与体（pチャンネル）および/または電子受容体（nチャンネル）材料として組み込むことができる。いくつかの実施形態において、任意の平滑層が、アノードと光活性層の間に存在することができる。

【0090】

基板は、例えば、ガラスまたは可撓性基板（例えば、プラスチック）であることができる。電極は、金属または透明導電酸化物、例えば、インジウムスズ酸化物（ITO）、ガリウムインジウムスズ酸化物（GITO）、および亜鉛インジウムスズ酸化物（ZITO）から構成され得る。例えば、カソードは、アルミニウムまたはカルシウムから構成され得、アノードはITOから構成され得る。

50

【 0 0 9 1 】

種々の実施形態において、任意の平滑層が、アノードと光活性層の間に存在することができる。例えば、平滑層は、3, 4 - ポリエチレンジオキシチオフエン (PEDOT)、または3, 4 - ポリエチレンジオキシチオフエン：ポリスチレン - スルホネート (PEDOT: PSS) のフィルムを含むことができる。

【 0 0 9 2 】

特定の実施形態において、本教示による太陽電池は、透明ガラス基板を含むことができ、該基板の上に、インジウムスズ酸化物 (ITO) から製作された電極層 (アノード) が適用される。この電極層は比較的粗い表面を有することができ、ドーピングによって導電性にされたポリマー、典型的にはPEDOT: PSSから製作された平滑層を該電極層の上部に適用して、その表面形態を向上させることができる。デバイスの機械的、化学的、および/または電子的特性を向上させるために、他の類似の中間層が、アノードと光活性層との間に任意に存在することができる。光活性層は、一般に、前記の2つの成分から製作され、例えば約100 nm ~ 数 μm の層厚さを有することができる。対向電極 (カソード) を適用する前に、電気絶縁遷移層を光活性層に適用することができる。この遷移層は、アルカリハロゲン化物、例えばLiFから製作することができ、真空蒸着させることができる。この場合も、アノードと同様に、デバイスの機械的、化学的、および/または電子的特性を向上させるために、他の類似の中間層が、光活性層とカソードとの間に任意に存在することができる。

【 0 0 9 3 】

本教示の他の態様は、1つ以上の本教示の半導体材料を組み込んだ有機発光トランジスターまたは有機発光ダイオード (OLED) を製造する方法に関する。例えば、OLEDにおいて、1つ以上の本教示の化合物を、電子輸送および/または電子放射および/または正孔輸送材料として使用することができる。OLEDは、基板、透明アノード (例えば、ITO)、カソード (例えば、金属) および1つ以上の有機層を一般に含むことができ、該有機層は、1つ以上の本教示の化合物を正孔輸送 (pチャンネル) ならびに/または電子放射および/もしくは電子輸送 (nチャンネル) 材料として組み込むことができる。本化合物が、正孔輸送、電子輸送および電子放射特性の1つまたは2つだけを有する実施形態において、本化合物を、残る必要特性を有する1つ以上の他の有機化合物とブレンドすることができる。

【 0 0 9 4 】

他の実施形態において、製品は、電子または光電子デバイス (例えば、有機発光トランジスター) であることができ、該デバイスは、第一電極、第二電極、および該第一電極と該第二電極に接触する半導体成分を含み、該半導体成分は本教示の化合物を含む。これらのデバイスは、本教示の半導体成分 (または半導体材料) および基板成分および/または誘電体成分を有する複合物を含むことができる。基板成分は、下記から選択することができる：ドーパシリコン、インジウムスズ酸化物 (ITO)、ITO被覆ガラス、ITO被覆ポリイミドまたは他のプラスチック、単独かまたはポリマーもしくは他の基板に被覆されたアルミニウムまたは他の金属、ドーパポリチオフエン等。誘電体成分は、下記から調製することができる：無機誘電体材料、例えば、種々の酸化物 (例えば、SiO₂、Al₂O₃、HfO₂)、有機誘電体材料、例えば、種々のポリマー材料 (例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリハロエチレン、ポリアクリレート)、および自己組織化超格子/自己組織化ナノ誘電体 (SAS/SAND) 材料 (例えば、Yoon, M-H.ら、PNAS, 102(13): 4678-4682(2005)に記載; その全開示は参照により本明細書に組み入れられる)、ならびにハイブリッド有機/無機誘電体材料 (例えば、米国特許出願第11/642,504号に記載されており、その全開示は参照により本明細書に組み入れられる)。いくつかの実施形態において、誘電体成分は、米国特許出願第11/315,076号、第60/816,952号および第60/861,308号 (それぞれの全開示は参照により本明細書に組み入れられる) に記載されている架橋ポリマーブレンドを含むことができる。複合物は、1つ以上の電気接点も

10

20

30

40

50

含むことができる。ソース、ドレインおよびゲート電極に好適な材料は、下記を含む：金属（例えば、Au、Al、Ni、Cu）、透明導電性酸化物（例えば、ITO、IZO、ZITO、GZO、GIO、GITO）、および導電性ポリマー（例えば、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）ポリ（スチレンスルホネート）（PEDOT:PSS）、ポリアニリン（PANI）、ポリピロール（PPy））。1つ以上の本明細書に記載の複合物を、種々の有機電子、光学および光電子デバイス、例えば、先に記載した有機光起電装置（OPV）および有機発光トランジスター（OLET）に組み入れることができる。

【0095】

以下の実施例は、さらに例示するために、および本教示の理解を容易にするために、示されるものであり、本発明を決して限定するものではない。

【0096】

全ての試薬は、特に記載がなければ、市販源から購入し、さらに精製せずに使用した。特に、誘電体および半導体配合物に使用されるジオキサソ、ジクロロベンゼン（DCB）、クロロホルム（CHCl₃）および他の塩素化炭化水素（CHC）は、Sigma Aldrichから購入し、使用前に蒸留した。無水テトラヒドロフラン（THF）は、Na/ベンゾフェノンから蒸留した。特に記載のない限り、従来のシュレンク法を使用し、反応はN₂下で行なわれた。4,7-ビス（4-ドデシル-2-チエニル）-2,1,3-ベンゾチアジアゾール（Yue et al., *Macromolecules*, 42:6510-6518 (2009)）および4,7-ビス（5-ブromo-2-チエニル）-2,1,3-ベンゾチアジアゾール（Moule et al., *Chem. Mater.*, 20:4045-4050 (2008)）は、文献の手順に従って調製した。

【0097】

特性決定データは、場合によって、¹H-NMR、¹³C-NMR、および/または元素分析によって与えられる。NMRスペクトルは、Inova 500 NMRスペクトロメーター（¹H、500 MHz）で記録した。元素分析は、Midwest Micro Lab, LLCによって行なった。ポリマー分子量は、ポリスチレン標準に対して、室温でTHF中においてWaters GPCシステム（Waters Pump 510）で測定した。

【実施例】

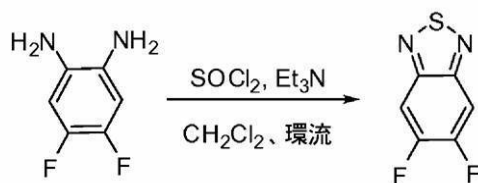
【0098】

実施例1 - モノマーの合成

実施例1A：4,7-ジブromo-5,6-ジフルオロベンゾ[1,2,5]チアジアゾールの調製

段階1：5,6-ジフルオロベンゾ[1,2,5]チアジアゾール

【化36】

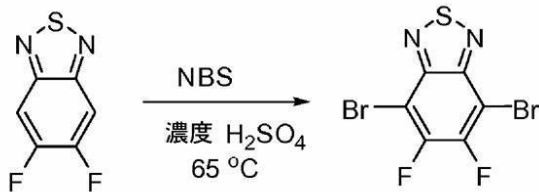


ジクロロメタン（80 mL）中の4,5-ジフルオロベンゼン-1,2-ジアミン（2.0 g、0.014 mol）およびトリエチルアミン（7.8 mL、0.056 mol）の溶液に、SOCl₂（4.04 mL、0.055 mol）を室温で滴下した。得られた反応混合物を一晚にわたって加熱還流した。次に、反応混合物を室温に冷却し、水で注意深くクエンチした。得られた混合物をジクロロメタンで抽出し、Na₂SO₄で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮して、白色固形物を粗化合物として得た。粗生成物を、フラッシュカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン）によって精製して、5

、6-ジフルオロベンゾ[1,2,5]チアジアゾールを白色結晶固形物(1.4g、58%収率)として得た。¹H NMR(CDC1₃、500MHz): δ 7.76(t, 2H, J = 8.5 Hz)。¹³C NMR(CDC1₃、500MHz): δ 154.94、154.78、152.86、152.70、150.89、150.85、150.81、106.26、106.21、106.14、106.09。(C₆H₂F₂N₂S)の分析計算値: C、41.86; H、1.17; N、16.27。実測値: C、41.41; H、1.22; N、15.87。m.p.: 64~65。

【0099】

段階2: 4,7-ジブromo-5,6-ジフルオロベンゾ[1,2,5]チアジアゾール
【化37】



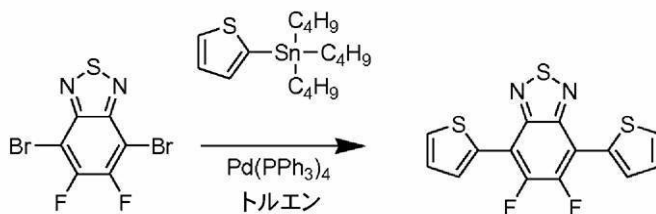
濃H₂SO₄(30mL)中の5,6-ジフルオロベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(500mg、2.9mmol)の溶液に、NBS(2.07g、11.62mmol)を、数回に分けて室温で添加した。得られた溶液を55℃に2時間加熱した。次に反応混合物を室温に冷却し、次に氷水混合物に添加し、濾過して、白色固形物を粗生成物として得た。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、クロロホルム)によって精製して、4,7-ジブromo-5,6-ジフルオロベンゾ[1,2,5]チアジアゾールを白色固形物(0.35g、36%収率)として得た。¹H NMR(CDC1₃、500MHz): ピークは観察されなかった。¹³C NMR(CDC1₃、500MHz): δ 152.95、152.78、150.87、150.69、148.88、148.86、99.49、99.43、99.37、99.30、99.20(C₆Br₂F₂N₂S)の分析計算値: C、21.84; H、0.00; N、8.49; Br、48.43。実測値: C、22.01; H、0.20; N、8.26; Br、48.69。m.p.: 148~149。

【0100】

実施例1B: 4,7-ビス-(5-ブromo-チオフェン-2-イル)-5,6-ジフルオロベンゾ[1,2,5]チアジアゾールの調製

段階1: 5,6-ジフルオロ-4,7-ジ-(チオフェン-2-イル)-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール

【化38】



4,7-ジブromo-5,6-ジフルオロベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(0.29g、1mmol)、トリブチルチオフェン-2-イルスタンナン(0.86g、2.3mmol)、およびPd(PPh₃)₄(20mg)を、50mLのシュレンクグラスコ中で混合した。系の減圧およびアルゴンの再充填を3サイクル行い、次に20mLの無水トルエンを添加した。混合物を105℃で4日間加熱した。反応物を冷却した後、溶媒を回転蒸発によって除去した。トルエン/ヘキサン(v/v、1/2)を溶離剤とし

10

20

30

40

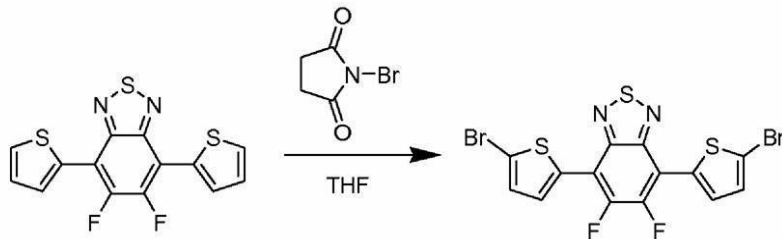
50

て使用するシリカゲルカラム、およびヘキサン/イソプロポanol (i s o - p r o p o a n o l) 混合物からの再結晶によって、生成物をさらに精製した。真空乾燥後、最終生成物 (0 . 2 7 6 g 、 9 3 . 0 % 収率) を赤色針状結晶として得た。 ^1H NMR (CDCl_3 、500MHz) : 8 . 3 3 (d x d 、 2 H 、 $J = 4 . 0 \text{ Hz} \times 1 . 0 \text{ Hz}$) 、 7 . 6 6 (d x d 、 2 H 、 $J = 5 . 5 \text{ Hz} \times 1 . 0 \text{ Hz}$) 、 7 . 3 0 (d x d 、 2 H 、 $J = 5 . 5 \text{ Hz} \times 4 . 0 \text{ Hz}$)

【 0 1 0 1 】

段階 2 : 4 , 7 - ビス - (5 - ブロモ - チオフェン - 2 - イル) - 5 , 6 - ジフルオロ - ベンゾ [1 , 2 , 5] チアジアゾール

【 化 3 9 】



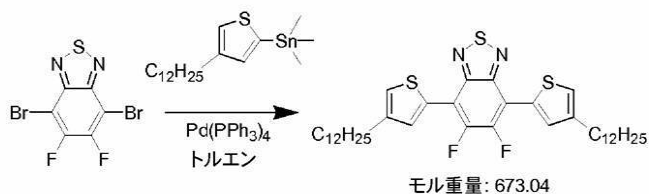
100 mL のシュレンクフラスコに、5 , 6 - ジフルオロ - 4 , 7 - ジ - チオフェン - 2 - イル - ベンゾ [1 , 2 , 5] チアジアゾール (0 . 2 7 6 g 、 0 . 8 2 0 m m o l) を添加した。系をアルゴンで5分間フラッシングした後、25 mL の無水THFを添加した。NBS (0 . 2 9 2 g 、 1 . 6 4 1 m m o l) を光の非存在下で数回に分けて添加し、得られた混合物を室温で一晩にわたって攪拌した。ジクロロメタン (100 mL) を添加し、有機層をブラインで3回洗浄した後、無水 Na_2SO_4 で乾燥させた。溶媒を除去しトルエン/イソプロパノール混合物から再結晶した後に、生成物 (0 . 1 5 g 、 3 6 . 5 % 収率) を得た。 ^1H NMR (CDCl_3 、500MHz) : 8 . 0 6 (d 、 2 H 、 $J = 4 . 0 \text{ Hz}$) 、 7 . 2 5 (d 、 2 H 、 $J = 4 . 0 \text{ Hz}$) 。

【 0 1 0 2 】

実施例 1 C : 4 , 7 - ビス - (5 - ブロモ - 4 - ドデシル - チオフェン - 2 - イル) - 5 , 6 - ジフルオロ - ベンゾ [1 , 2 , 5] チアジアゾールの調製

段階 1 : 4 , 7 - ビス - (4 - ドデシル - チオフェン - 2 - イル) - 5 , 6 - ジフルオロ - ベンゾ [1 , 2 , 5] チアジアゾール

【 化 4 0 】



4 , 7 - ジブロモ - 5 , 6 - ジフルオロ - ベンゾ [1 , 2 , 5] チアジアゾール (0 . 3 3 g 、 1 m m o l) 、 (4 - ドデシル - チオフェン - 2 - イル) - トリメチル - スタンナン (1 . 0 4 g 、 2 . 5 m m o l) 、 および $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 0 m g) を 5 0 m L のシュレンクフラスコ中で混合した。系の減圧およびアルゴンの再充填を3サイクル行った後、20 mL の無水トルエンを添加した。混合物を105 で3日間加熱した。反応物を冷却した後、溶媒を回転蒸発によって除去した。トルエン/ヘキサン (v / v 、 1 / 4) を溶離剤として使用するシリカゲルカラム、およびヘキサン/イソプロポanol (i s o - p r o p o a n o l) 混合物からの再結晶によって、生成物をさらに精製した。真空乾燥の後、最終生成物 (0 . 6 0 g 、 8 9 . 5 % 収率) を赤色針状結晶として得た。 ^1H NMR (CDCl_3 、500MHz) : 8 . 1 5 (d 、 2 H 、 $J = 1 . 0 \text{ Hz}$)

10

20

30

40

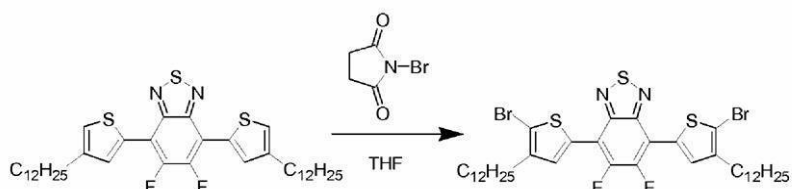
50

)、 7.23 (d、2 H、J = 1.0 Hz)、 2.74 (t、4 H、J = 7.5 Hz)、 1.73 (m、4 H)、 1.29 (m、18 H)、 0.90 (t、6 H、7.0 Hz)。¹³C NMR (CDCl₃、500 MHz)： 150.8、148.9、143.7、132.3、131.2、124.0、111.7、31.97、30.60、30.52、29.74、29.72、29.70、29.67、29.53、29.42、29.39、22.75、14.19。

【0103】

段階2：4, 7-ビス-(5-ブromo-4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5, 6-ジフルオロ-ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール

【化41】



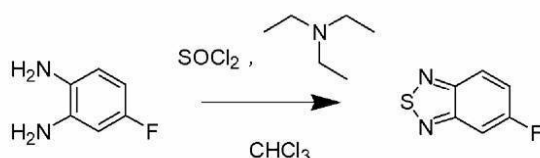
100 mLのシュレンクフラスコに、5, 6-ジフルオロ-4, 7-ジ-チオフェン-2-イル-ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール(0.361 g、0.536 mmol)を添加した。系にアルゴンを5分間フラッシングした後、30 mLの無水THFを添加した。NBS(0.196 g、1.18 mmol)を光の非存在下で数回に分けて添加し、得られた混合物を室温で一晩にわたって攪拌した。ジクロロメタン(dichloromethane)(100 mL)を添加し、有機層をブラインで3回洗浄した後、無水Na₂SO₄で乾燥させた。ヘキサンを溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって、生成物(0.15 g、36.5%収率)をさらに精製し、溶媒を除去しトルエン/イソプロパノール混合物から再結晶した後、最終生成物(0.30 g、67.4%収率)を得た。¹H NMR (CDCl₃、500 MHz)： 7.99 (s、2 H)、 2.69 (t、4 H、J = 7.5 Hz)、 1.69 (m、4 H)、 1.28 (m、18 H)、 0.90 (t、6 H、7.0 Hz)。

【0104】

実施例1D：4, 7-ジブromo-5-フルオロ-ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾールの調製

段階1：5-フルオロ-ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾールの

【化42】



4-フルオロ-ベンゼン-1, 2-ジアミン(2.5 g、19.8 mmol)を50 mLのシュレンクフラスコ中に添加した。系にアルゴンをフラッシングした後、200 mLのクロロホルムを添加し、次にトリエチルアミン(11.05 mL、79.3 mmol)を添加した。室温で10分間攪拌した後、透明溶液が観察された。塩化チオニル(5.18 g、43.6 mmol)を滴下した。混合物を5時間にわたって加熱還流した後、室温に冷却した。有機層をブライン(100 mL)で洗浄し、さらに無水MgSO₄で乾燥させた。溶媒を除去した後、ヘキサン/ジクロロメタン(v/v、1/2)を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって生成物を精製した。溶媒を除去し、真空乾燥した後、無色油状物質(1.35 g、44.3%収率)を得た。¹H NMR (CDCl₃、50

10

20

30

40

50

0 MHz) : 7.93 (d x d, 1H, J = 9.0 Hz x 5.0 Hz), 7.56 (d x d, 1H, J = 9 Hz x 2.5 Hz), 7.38 (m, 1H)。

【0105】

段階2 : 4,7-ジブロモ-5-フルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール
【化43】



10

5-フルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(1.35g、8.75mmol)を50mLのシュレンクフラスコ中に添加した。系にアルゴンをフラッシングした後、60mLの濃H₂SO₄を添加すると、透明溶液が観察された。NBS(6.23g、35.0mmol)を光の非存在下で数回に分けて添加した。混合物を65℃まで2時間加熱した。混合物を砕いた氷に注ぐことによって、反応を停止させた。生成物を酢酸エチルで抽出し、飽和NaHSO₃で洗浄し、次にヘキサン/ジクロロメタン(dichloromethane)(v/v、2/3)を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって精製した。ヘキサン/イソプロパノール混合物から再結晶して、0.82gの白色針状結晶を最終生成物(29.7%収率)として得た。¹³C NMR(CDCl₃、500MHz) : 161.16、159.13、152.80、150.34、123.80、114.07、98.33。

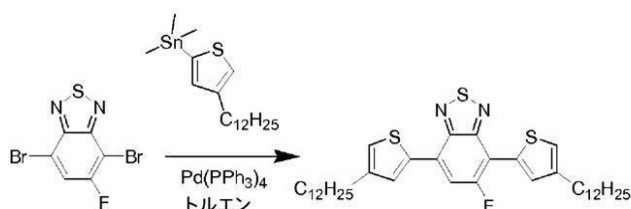
20

【0106】

実施例1E : 4,7-ビス-(5-ブromo-4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5-フルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾールの調製

段階1 : 4,7-ビス-(4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5-フルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール

【化44】



30

4,7-ジブロモ-5-フルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(0.82g、2.63mmol)、(4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-トリメチル-スタナン(2.72g、6.57mmol)、およびPd(PPh₃)₄(50mg)を、100mLのシュレンクフラスコ中で混合した。系の減圧およびアルゴンの再充填を3サイクル行った後、50mLの無水トルエンを添加した。混合物を105℃で3日間加熱した。反応物を冷却した後、溶媒を回転蒸発によって除去した。ジクロロメタン/ヘキサン(v/v、1/4)を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって、生成物をさらに精製した。溶媒を除去し、真空乾燥した後、最終生成物(0.81g、47.0%収率)を赤色粉末として得た。¹H NMR(CDCl₃、500MHz) : 8.03 (d、1H、J = 1.0 Hz)、7.92 (d、1H、J = 1.0 Hz)、7.67 (d、1H、J = 15.0 Hz)、7.08 (d、1H、J = 1.0 Hz)、7.02 (d、1H、J = 1.0 Hz)、2.63 (m、4H)、1.63 (m、4H)、1.26 (m、18H)、0.81 (t、6H、7.0 Hz)。

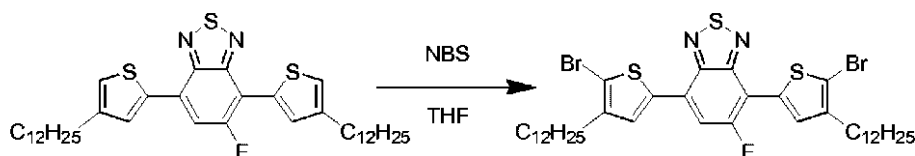
40

【0107】

50

段階 2 : 4 , 7 - ビス - (5 - プロモ - 4 - ドデシル - チオフェン - 2 - イル) - 5 - フルオロ - ベンゾ [1 , 2 , 5] チアジアゾール

【化 4 5】



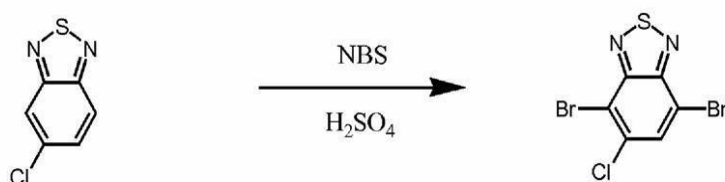
10

100 mL のシュレンクフラスコに、4 , 7 - ビス - (4 - ドデシル - チオフェン - 2 - イル) - 5 - フルオロ - ベンゾ [1 , 2 , 5] チアジアゾール (0 . 8 1 g 、 0 . 5 3 6 m m o l) を添加した。系にアルゴンを 5 分間フラッシングした後、40 mL の無水 THF を添加した。NBS (0 . 4 5 1 g 、 2 . 5 3 m m o l) を光の非存在下で数回に分けて添加し、得られた混合物を室温で一晩にわたって攪拌した。溶媒を除去した後、ヘキサンを溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって、生成物をさらに精製した。溶媒を除去し、ジクロロメタン / エタノール混合物から再結晶した後に、最終生成物 (0 . 8 7 g 、 8 7 . 0 % 収率) を赤色針状物質として得た。¹H NMR (C D C l ₃ 、 5 0 0 M H z) : 7 . 9 9 (s 、 1 H) 、 7 . 7 9 (s 、 1 H) 、 7 . 6 9 (d 、 1 H 、 J = 1 2 . 5 H z) 、 2 . 6 7 (m 、 4 H) 、 1 . 6 9 (m 、 4 H) 、 1 . 2 8 (m 、 1 8 H) 、 0 . 9 0 (m 、 6 H) 。

20

【 0 1 0 8 】

実施例 1 F : 4 , 7 - ジブromo - 5 - クロロ - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾールの調製
【化 4 6】



30

5 - クロロ - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール (0 . 5 0 g 、 2 . 9 3 m m o l) を濃硫酸 (1 5 m L) に溶解させた。N - プロモスクシンイミド (1 . 5 6 g 、 8 . 7 9 m m o l) を添加した。反応混合物を室温で 1 8 時間攪拌し、次に 5 0 まで 1 時間加熱した。反応物を室温に冷却し、氷水 (1 0 0 m L) に注いだ。混合物をクロロホルムで抽出し、有機層を分離し、MgSO₄ で乾燥させた。溶媒を除去し、残渣をクロマトグラフィー (クロロホルム) によって精製して、4 , 7 - ジブromo - 5 - クロロ - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール (6 5 8 m g 、 6 8 %) を得た。¹H NMR (C D C l ₃ 、 5 0 0 M H z) : 7 . 9 5 (s 、 1 H) 。

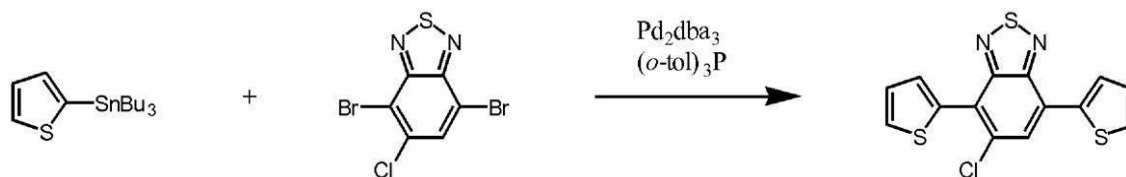
【 0 1 0 9 】

40

実施例 1 G : 4 , 7 - ビス (5 - プロモ - 2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾールの調製

段階 1 : 4 , 7 - ビス (2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール

【化47】

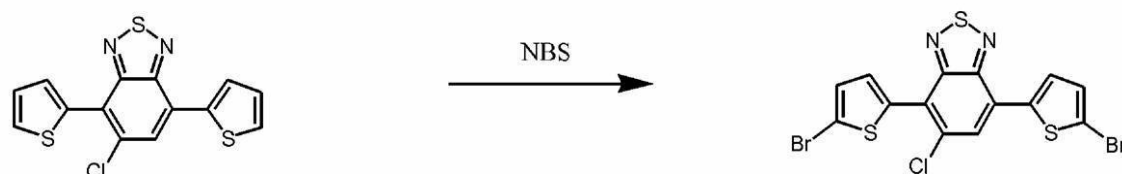


4,7-ジブromo-5-クロロ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(300mg、0.193mmol)、2-(トリブチルスタンニル)チオフェン(852mg、2.28mmol)、Pd₂dba₃(10.5mg、0.0114mmol)、およびP(o-tol)₃(27.8mg、0.0913mmol)をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を3回行った。乾燥トルエン(30mL)を添加し、反応物を130℃に18時間加熱した。反応物を室温に冷却し、溶媒を除去した。残渣をクロマトグラフィー(1/5、CH₂Cl₂/ヘキサン)によって精製して、4,7-ビス(2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(107mg、35%)を得た。¹H NMR(CDCl₃、500MHz) : 8.14(dd、J=3.7、1.1Hz、1H)、7.98(s、1H)、7.77(dd、J=3.7、1.1Hz、1H)、7.61(dd、J=5.1、1.2Hz、1H)、7.52(dd、J=5.1、1.1Hz、1H)、7.25(m、2H)。

【0110】

段階2：4,7-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-5-クロロ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール

【化48】



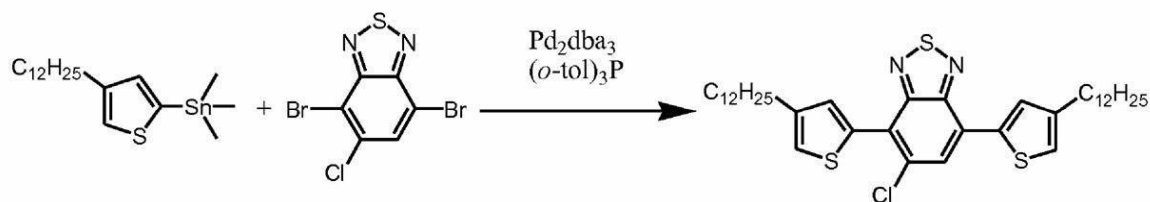
4,7-ビス(2-チエニル)-5-クロロ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(104mg、0.311mmol)をクロロホルム(50mL)に溶解させた。酢酸(20mL)およびN-ブromosuccinimide(110.6mg、0.621mmol)を添加した。反応混合物を室温で一晩にわたって攪拌した。溶媒を除去し、残渣を水で洗浄し、次に乾燥させた。粗生成物をクロロホルムに溶解させ、ショートシリカゲルカラムに通した。溶媒を除去し、残渣をクロロホルム/エタノールから結晶化させて、4,7-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-5-クロロ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(110mg、72%)を得た。¹H NMR(CDCl₃、500MHz) : 7.88(s、1H)、7.82(d、J=4.0Hz、1H)、7.64(d、J=4.0Hz、1H)、7.20(d、J=4.0Hz、1H)、7.18(d、J=4.0Hz、1H)。

【0111】

実施例1H：4,7-ビス(5-ブromo-4-ドデシル-2-チエニル)-5-クロロ-2,1,3-ベンゾチアジアゾールの調製

段階1：4,7-ビス(4-ドデシル-2-チエニル)-5-クロロ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール

【化49】

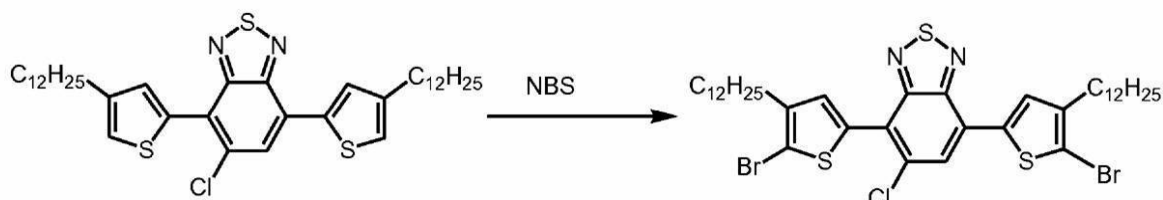


4,7-ジブromo-5-クロロ-2,1,3-ベンゾチアゾール (300 mg、0.193 mmol)、2-(トリメチルスタンニル)-4-ドデシル-チオフェン (1.14 g、2.74 mmol)、Pd₂dba₃ (12.5 mg、0.0137 mmol)、および P(o-tol)₃ (33.37 mg、0.110 mmol) をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を3回行った。乾燥トルエン (30 mL) を添加し、反応物を130 に18時間加熱した。反応物を室温に冷却し、溶媒を除去した。残渣をクロマトグラフィー (1/10、CH₂Cl₂/ヘキサン) によって精製して、4,7-ビス(4-ドデシル-2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアゾール (107 mg、17%) を得た。¹H NMR (CDCl₃、500 MHz) : 7.98 (d、J = 1.2 Hz、1 H)、7.93 (s、1 H)、7.60 (d、J = 1.3 Hz、1 H)、7.18 (s、1 H)、7.10 (s、1 H)、2.70 (q、J = 7.9、4 H)、1.70 (m、4 H)、1.34 (m、36 H)、0.88 (t、J = 7.9、6 H)。

【0112】

段階2: 4,7-ビス(5-ブromo-4-ドデシル-2-チエニル)-5-クロロ-2,1,3-ベンゾチアゾール

【化50】



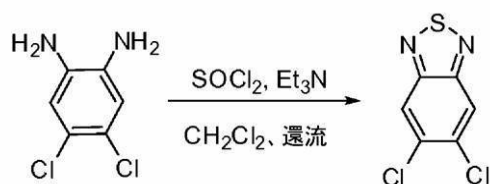
4,7-ビス(4-ドデシル-2-チエニル)-5-クロロ-2,1,3-ベンゾチアゾール (105.5 mg、0.157 mmol) をクロロホルム (50 mL) に溶解させた。酢酸 (50 mL) および N-ブromosuccinimide (55.9 mg、0.314 mmol) を添加した。反応混合物を室温で一晩にわたって攪拌した。水 (100 mL) を添加し、混合物をクロロホルムで抽出した。有機層を分離し、10% NaOH 水溶液で洗浄し、次に水で洗浄し、MgSO₄ で乾燥させた。溶媒を真空下で除去し、残渣を、1:20 ジクロロメタン/ヘキサンを溶離剤として使用するクロマトグラフィーによって精製して、4,7-ビス(5-ブromo-4-ドデシル-2-チエニル)-5-クロロ-2,1,3-ベンゾチアゾール (102 mg、78%) を得た。¹H NMR (CDCl₃、500 MHz) : 7.85 (s、1 H)、7.76 (s、1 H)、7.26 (s、1 H)、2.65 (q、J = 7.9、4 H)、1.66 (m、4 H)、1.34 (m、36 H)、0.87 (t、J = 7.9、6 H)。

【0113】

実施例1I: 4,7-ジブromo-5,6-ジクロロベンゾ[1,2,5]チアゾールの調製

段階1: 5,6-ジクロロベンゾ[1,2,5]チアゾール

【化51】



ジクロロメタン (120 mL) 中の 4,5-ジクロロベンゼン-1,2-ジアミン (3.0 g、0.017 mol) およびトリエチルアミン (9.45 mL、0.068 mol) の溶液に、SOCl₂ (4.92 mL、0.068 mol) を室温で滴下した。得られた反応混合物を、20 時間にわたって加熱還流した。次に反応混合物を室温に冷却し、注意深く水でクエンチした。得られた混合物をジクロロメタンで抽出し、Na₂SO₄ で乾燥させ、ロータリーエバポレーター上で濃縮して、暗色固形物を粗化合物として得た。粗化合物をフラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、CHCl₃) によって精製して、5,6-ジクロロベンゾ [1,2,5] チアジアゾールをオフホワイト結晶固形物 (2.35 g、68% 収率) として得た。¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz) : 8.19 (t, 2H, J = 8.5 Hz) . ¹³C NMR (CDCl₃、500 MHz) : 153.07、135.28、121.51 . (C₆H₂Cl₂N₂S) の分析計算値 : C、35.14 ; H、0.98 ; N、13.66 . 実測値 : C、35.08 ; H、1.01 ; N、13.56 . m.p : 108 ~ 110 .

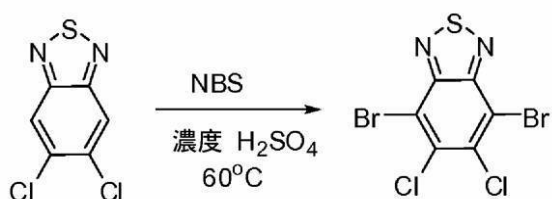
10

20

【0114】

段階2 : 4,7-ジブromo-5,6-ジクロロベンゾ [1,2,5] チアジアゾール

【化52】



濃 H₂SO₄ (60 mL) 中の 5,6-ジクロロベンゾ [1,2,5] チアジアゾール (1.0 g、4.88 mmol) の溶液に、NBS (3.47 g、19.5 mmol) を室温で数回に分けて添加した。得られた溶液を 60 に 7 時間加熱した。次に反応混合物を室温に冷却し、次に氷水混合物に添加し、濾過して、白色固形物を粗生成物として得た。粗生成物を、フラッシュカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) によって精製して、4,7-ジブromo-5,6-クロロベンゾ [1,2,5] チアジアゾールを白色固形物 (0.95 g、54% 収率) として得た。¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz) : ピークは観察されなかった。¹³C NMR (CDCl₃、500 MHz) : 151.29、136.39、114.94 . (C₆Br₂Cl₂N₂S) の分析計算値 : C、19.86 ; H、0.00 ; N、7.72 . 実測値 : C、20.33 ; H、0.20 ; N、7.67 . m.p : 190 ~ 191 .

30

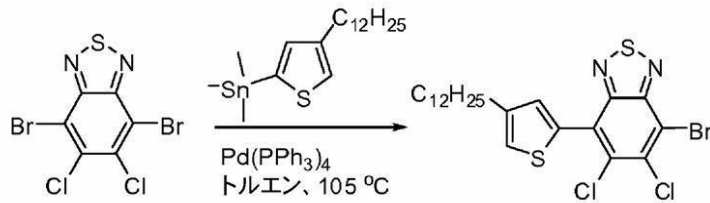
40

【0115】

実施例 1 J : 4,7-ビス - (5-ブromo-4-ドデシル-チオフェン-2-イル) - 5,6-ジクロロ-ベンゾ [1,2,5] チアジアゾールの調製

段階 1 : 4 - (4-ドデシル-チオフェン-2-イル) - 5,6-ジクロロ-7-ブromo-ベンゾ [1,2,5] チアジアゾール

【化53】

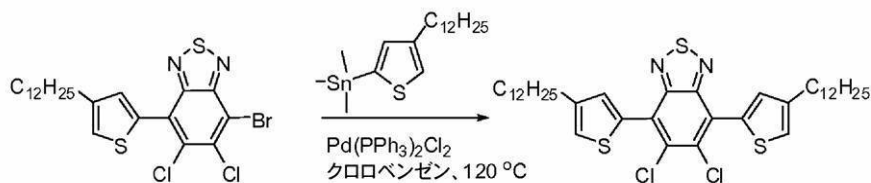


4,7-ジブロモ-5,6-ジクロロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(0.86 g、2.37 mmol)、(4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-トリメチル-スタナン(2.26 g、5.45 mmol)、およびPd(PPh₃)₄(54.8 mg)を100 mLのシュレンクフラスコに入れた。系に対して3回の急速減圧-窒素サイクルを行い、40 mLの無水トルエンを添加した。混合物を105 °Cで2日間加熱した。2日後、さらに1.2 gの(4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-トリメチル-スタナンおよびさらに50 mgのPd(PPh₃)₄を添加し、反応混合物を105 °Cでさらに2日間撹拌した。反応物を冷却した後、溶媒を回転蒸発によって除去した。クロロホルム/ヘキサン(v/v、1/1)を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって、生成物を精製した。真空乾燥後、黄色固形物として最終生成物(530 mg、収率42%)を得た。さらなる精製および特性決定を行うことなく、この化合物を次のステップで直接使用した。¹H NMR(CDCl₃、500 MHz)：7.47(d、1H、J = 1.0 Hz)、7.22(d、1H、J = 1.0 Hz)、2.71(t、2H、J = 8.0 Hz)、1.70(m、2H)、1.26(m、18H)、0.89(t、3H、7.0 Hz)。

【0116】

段階2：4,7-ビス-(4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5,6-ジクロロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール

【化54】



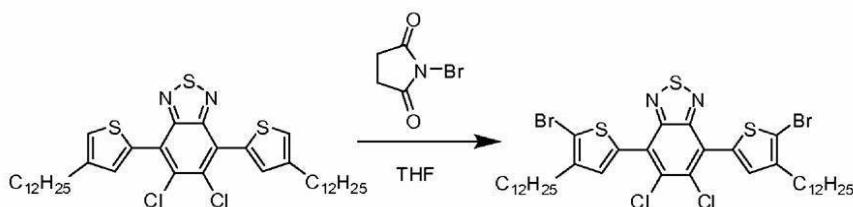
4-(4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5,6-ジクロロ-7-ブロモ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(0.530 g、0.99 mmol)、(4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-トリメチル-スタナン(0.577 g、1.39 mmol)、およびPd(PPh₃)₂Cl₂(34.8 mg)を100 mLのシュレンクフラスコに入れた。系に対して、3回の急速減圧-窒素サイクルを行い、40 mLの無水クロロベンゼンを添加した。混合物を120 °Cで17時間加熱した。反応物を冷却した後、溶媒を回転蒸発によって除去した。クロロホルム/ヘキサン(v/v、1/1)を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって、生成物を精製した。真空乾燥後、オレンジ色固形物として最終生成物(650 mg、92.8%収率)を得た。¹H NMR(CDCl₃、500 MHz)：7.49(d、2H、J = 1.0 Hz)、7.22(d、2H、J = 1.0 Hz)、2.72(t、4H、J = 8.0 Hz)、1.71(m、4H)、1.27(m、36H)、0.89(t、6H、7.0 Hz)。¹³C NMR(CDCl₃、500 MHz)：152.71、143.12、134.32、134.23、132.64、126.42、123.09、31.97、30.53、30.46、29.74、29.72、29.70、29.67、29.54、29.42、22.75

、14.19。(C₃₈H₅₄Cl₂N₂S₃)の分析計算値：C、64.65；H、7.71；N、3.97。実測値：C、64.72；H、7.65；N、3.98。m.p.：79～80。

【0117】

段階3：4,7-ビス-(5-ブromo-4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5,6-ジクロロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール

【化55】



10

窒素下で無水THF(20mL)中の4,7-ビス-(4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5,6-ジクロロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(200mg、0.283mmol)の溶液にNBS(111mg、0.623mmol)を一度に添加し、得られた混合物を室温で一晩にわたって攪拌した。次に、100mLのジクロロメタン(dichloromethane)を添加し、有機層をブラインで3回洗浄し、無水Na₂SO₄で乾燥させ、ロータリーエバポレーター上で濃縮して、赤色油状物質を粗生成物として得た。ジクロロメタン/ヘキサン(v/v、1/100)を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって粗生成物を精製して、4,7-ビス-(5-ブromo-4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5,6-ジクロロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾールをオレンジ色固形物(70mg、28.6%収率)として得た。¹H NMR(CDCl₃、500MHz)：7.47(s、2H)、2.67(t、4H、J=7.5Hz)、1.67(m、4H)、1.27(m、36H)、0.89(t、6H、7.0Hz)。¹³C NMR(CDCl₃、500MHz)：152.26、141.99、134.10、134.02、132.75、125.50、113.17、31.97、31.64、29.73、29.70、29.64、29.61、29.47、29.41、29.28、29.10、22.71、14.18。m.p.：60～61。

20

30

【0118】

実施例1K：5-シアノ-2,1,3-ベンゾチアジアゾールの調製

段階1：5-ブromo-2,1,3-ベンゾチアジアゾール

【化56】



40

ジクロロメタン(160mL)中の4-ブromoベンゼン-1,2-ジアミン(5.236g、28.0mmol)およびヒューニツヒ塩基(19.5mL、112mmol)の溶液に、SOCl₂(4.08mL、56mmol)を室温で滴下した。得られた反応混合物を一晩にわたって加熱還流した。次に反応混合物を室温に冷却し、pH=2になるまで10%HClでクエンチした。得られた混合物をジクロロメタン(200mL×4)で抽出し、Na₂SO₄で乾燥させ、濃縮した。粗化合物をフラッシュカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、クロロホルム)によって精製して、5-ブromoベンゾ[1,2,5]チアジアゾールを褐色固形物として得、これを次のステップで直接使用した。¹H N

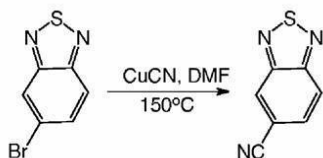
50

MR (CDCl₃ 500 MHz) : : 8.21 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 7.87 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 7.69 (dd, 1H, J = 8.5, 1.5 Hz)

【0119】

段階2 : 5 - シアノ - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアiazol

【化57】



10

段階1で得た5-ブロモベンゾ[1,2,5]チアiazolを窒素下で無水DMF (160 mL) に溶解させた。次に、CuCN (7.27 g, 81 mmol) を添加し、混合物を150 に一晩にわたって加熱した。冷却後、濃HCl (7 mL) および水 (40 mL) 中のFeCl₃ (19.7 g) の溶液を滴下し、混合物を70 で30分間撹拌した。DCM (200 mL x 2) で抽出後、1つにまとめた有機相をHCl (6 M, 100 mL x 3)、水 (100 mL)、およびブライン (100 mL) で抽出し、MgSO₄ で乾燥させた。濃縮して褐色固形物が得られ、これを、DCMを溶離剤として使用するカラムクロマトグラフィーによって精製した。最後に、白色固形物が得られた (2.95 g、2段階で65%収率)。¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz) : : 8.48 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 8.16 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 7.75 (dd, 1H, J = 9.0, 1.5 Hz)。

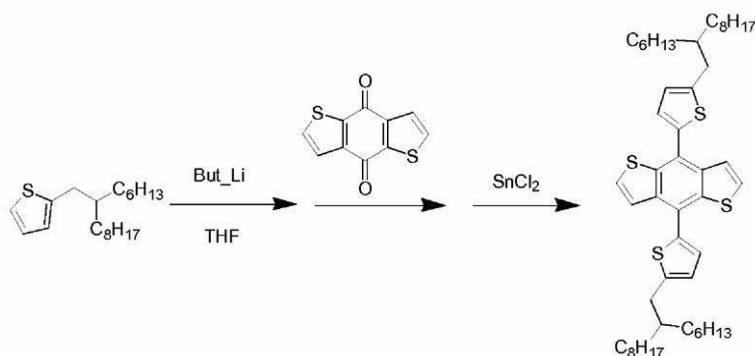
20

【0120】

実施例1L : 4,8-ビス-[5-(2-ヘキシル-デシル)-チオフェン-2-イル]-2,6-ビス-トリメチルスタナンニル-1,5-ジチア-s-インダセンの調製

段階1 : 4,8-ビス-[5-(2-ヘキシル-デシル)-チオフェン-2-イル]-1,5-ジチア-s-インダセン

【化58】



30

40

2-(2-ヘキシル-デシル)-チオフェン (7.12 g, 0.013 mol) を500 mLのフラスコに添加した。系の減圧およびアルゴンの再充填を3回行った後、250 mLの無水THFを添加した。系を0 に30分間冷却した後、n-ブチルリチウム (ヘキサン中2.5 M, 0.022 mol, 8.8 mL) を滴下した。得られた混合物を室温で1.5時間撹拌した後、アルゴン気流中で1,5-ジチア-s-インダセン-4,8-ジオン (2.2 g, 0.01 mol) を添加した。混合物を60 で2時間加熱した後、室温に冷却した。150 mLの30% HCl中のSnCl₂ (9.5 g) の溶液を反応系にゆっくり添加した。混合物を60 でさらに3時間加熱した後、室温に冷却した。ヘキサン (500 mL) を添加し、白色固形物が観察されなくなるまで混合物を飽和Na₂C

50

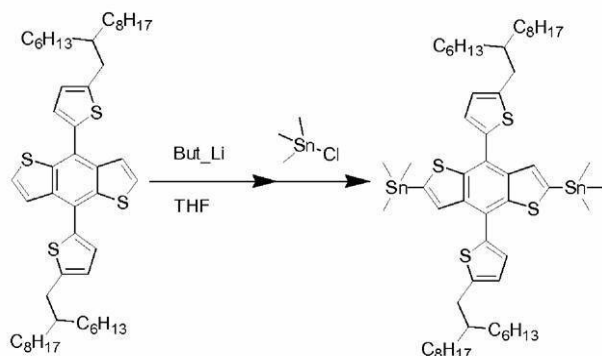
O_3 溶液で洗浄し、次に $MgSO_4$ で乾燥させた。溶媒を除去した後、ヘキサンを溶離剤として使用するクロマトグラフィーで精製することによって、最終生成物 (5.0 g、62.2% 収率) を得た。 1H NMR ($CDCl_3$ 、500 MHz) : 7.67 (d、2 H、 $J = 5.5$ Hz)、7.48 (d、2 H、 $J = 5.5$ Hz)、7.32 (d、2 H、 $J = 3.5$ Hz)、6.91 (d、2 H、 $J = 3.5$ Hz)、2.88 (d、4 H、 $J = 6.5$ Hz)、1.76 (s、2 H)、1.38 ~ 1.32 (m、48 H)、0.91 (m、12 H)。

【0121】

段階2 : 4, 8 - ビス - [5 - (2 - ヘキシル - デシル) - チオフェン - 2 - イル] - 2, 6 - ビス - トリメチルスタンナニル - 1, 5 - ジチア - s - インダセン

10

【化59】



20

4, 8 - ビス - [5 - (2 - ヘキシル - デシル) - チオフェン - 2 - イル] - 1, 5 - ジチア - s - インダセン (2.06 g、2.56 mmol) を 200 mL のフラスコに添加した。系の減圧およびアルゴンの再充填を 3 回行った後、80 mL の無水 THF を注入した。混合物を -78 に冷却した後、n - ブチルリチウム (ヘキサン中 2.5 M、2.3 mL、5.6 mmol) を添加した。混合物を -78 で 30 分間攪拌し、次に室温でさらに 1 時間攪拌した。系を再び -78 に冷却し、塩化トリメチルスズ (0.5 g、2.5 mmol) を数回に分けて加えた。室温で一晩にわたって攪拌を続けた。ヘキサン (200 mL) を添加し、有機層を 150 mL の水で洗浄した。水層を 100 mL のヘキサンで 2 回抽出した。1 つにまとめた有機層を無水 Na_2SO_4 で乾燥させた。真空下で溶媒を除去し、一晩真空乾燥した後に、黄色液体 (2.2 g、76.0% 収率) を最終生成物として得た。 1H NMR ($CDCl_3$ 、500 MHz) : 7.57 (s、2 H)、7.21 (d、2 H、 $J = 3.0$ Hz)、6.78 (d、2 H、 $J = 3.5$ Hz)、2.76 (d、4 H、 $J = 6.5$ Hz)、1.62 (s、2 H)、1.26 ~ 1.19 (m、48 H)、0.76 (m、12 H)、0.29 (m、18 H)。

30

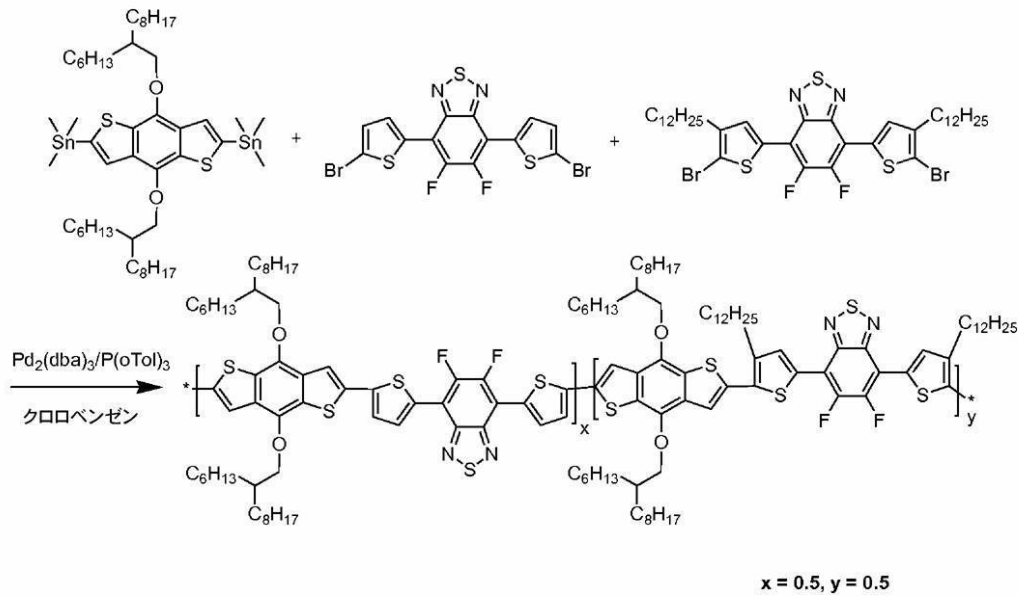
【0122】

実施例 2 - ポリマー合成

40

実施例 2 A : ポリマー 1 A の調製

【化60】



10

4,7-ビス-(5-ブromo-4-ドデシル-チオフエン-2-イル)-5,6-ジフルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(20.77mg、0.025mmol)、4,7-ビス-(5-ブromo-チオフエン-2-イル)-5,6-ジフルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(12.35mg、0.025mmol)、4,8-ビス-(2-ヘキシル-デシルオキシ)-2,6-ビス-トリメチルスタンナニル-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフエン(52.3mg、0.055mmol)、Pd₂(dba)₃(1.83mg、2.0μmol)、およびP(oTol)₃(2.43mg、8.0μmol)を50mLのフラスコ中で混合した。系にアルゴン进行パージした後、10mLの無水クロロベンゼンを添加した。反応混合物を130℃で18時間加熱した。室温に冷却した後、ポリマーをメタノールから沈殿させ、メタノール、酢酸エチル、およびジクロロメタンを用いるソックスレー抽出を使用してさらに精製した。生成物をクロロホルムで抽出し、溶媒を除去し真空乾燥した後に秤量すると16.0mg(27.5%収率)であった。

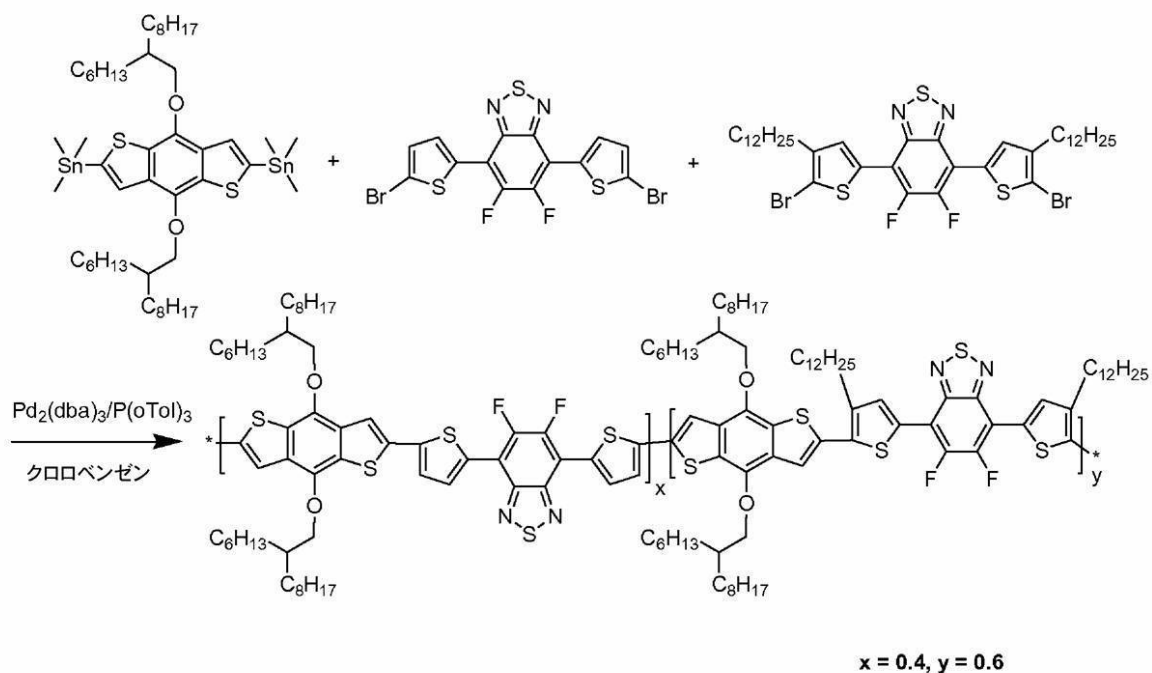
20

30

【0123】

実施例2B：ポリマー1Bの調製

【化 6 1】

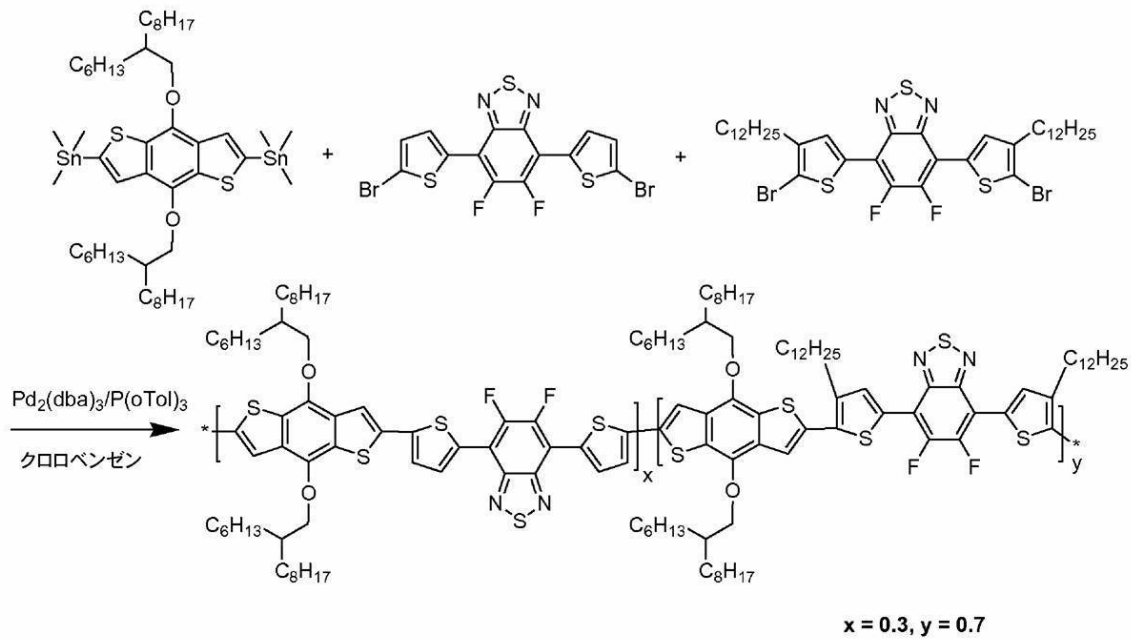


4,7-ビス-(5-プロモ-4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5,6-ジフルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(24.92mg、0.03mmol)、4,7-ビス-(5-プロモ-チオフェン-2-イル)-5,6-ジフルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(9.88mg、0.02mmol)、4,8-ビス-(2-ヘキシル-デシル)-2,6-ビス-トリメチルスタナンニル-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン(52.3mg、0.055mmol)、Pd₂(dba)₃(1.83mg、2.0μmol)、およびP(o-Tol)₃(2.43mg、8.0μmol)を50mLのフラスコ中で混合した。系にアルゴンをパージした後、10mLの無水クロロベンゼンを添加した。反応混合物を131で18時間加熱した。室温に冷却した後、ポリマーを150mLのメタノールから沈殿させ、メタノール、アセトン、ヘキサン、酢酸エチル、およびジクロロメタンを用いるソックスレー抽出によってさらに精製した。生成物をクロロホルムで抽出し、溶媒を除去し真空乾燥した後に秤量すると38.0mg(64.0%収率)であった。

【0124】

実施例2C：ポリマー1Cの調製

【化 6 2】

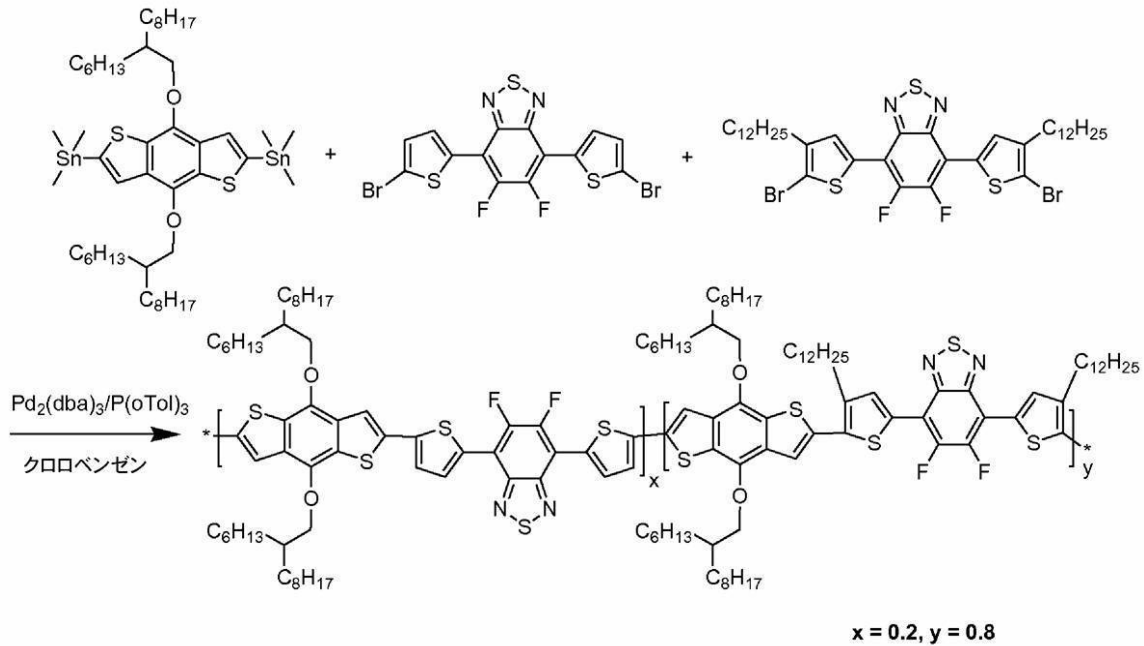


4,7-ビス-(5-プロモ-4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5,6-ジフルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(29.08mg、0.035mmol)、4,7-ビス-(5-プロモ-チオフェン-2-イル)-5,6-ジフルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(7.413mg、0.015mmol)、4,8-ビス-(2-ヘキシル-デシルオキシ)-2,6-ビス-トリメチルスタナニル-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン(52.3mg、0.055mmol)、Pd₂(dba)₃(1.83mg、2.0μmol)、およびP(o-Tol)₃(2.43mg、8.0μmol)を50mLのフラスコ中で混合した。系にアルゴンをパージした後、10mLの無水クロロベンゼンを添加した。反応混合物を135℃で18時間加熱した。室温に冷却した後、ポリマーをメタノールから沈殿させ、メタノール、酢酸エチル、ジクロロメタンを用いるソックスレー抽出を使用してさらに精製した。生成物をクロロホルムで抽出し、溶媒を除去し真空乾燥した後に秤量すると48.0mg(77.5%収率)であった。

【0125】

実施例2D：ポリマー1Dの調製

【化 6 3】



10

20

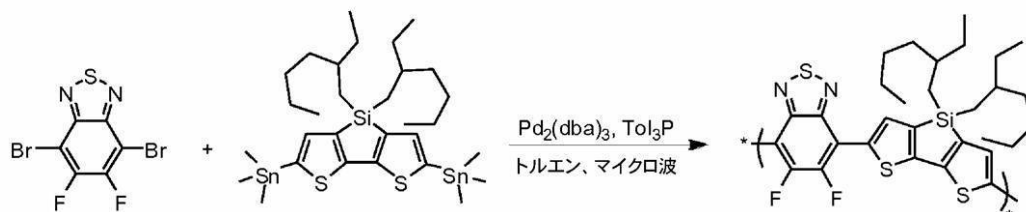
4,7-ビス-(5-プロモ-4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5,6-ジフルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(33.23mg、0.04mmol)、4,7-ビス-(5-プロモ-チオフェン-2-イル)-5,6-ジフルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(4.94mg、0.01mmol)、4,8-ビス-(2-ヘキシル-デシルオキシ)-2,6-ビス-トリメチルスタニル-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン(52.3mg、0.055mmol)、 $Pd_2(dba)_3$ (1.83mg、2.0 μ mol)、および $P(o-Tol)_3$ (2.43mg、8.0 μ mol)を50mLのフラスコ中で混合した。系にアルゴンをパージした後、10mLの無水クロロベンゼンを添加した。反応混合物を135で18時間加熱した。室温に冷却した後、ポリマーをメタノールから沈殿させ、メタノール、アセトン、ヘキサン、酢酸エチル、およびジクロロメタンを用いるソックスレー抽出を使用してさらに精製した。生成物をクロロホルムで抽出し、溶媒を除去し真空乾燥した後に秤量すると36.0mg(60%収率)であった。

30

【0126】

実施例 2 E : ポリマー 2 の調製

【化 6 4】



40

10mLのマイクロ波管で、3,3'-(ビス(2-エチルヘキシル)シリレン-5,5'-ビス(トリメチルスタニル)-2,2'-ビチオフェン(64.4mg、88.4 μ mol)、4,7-ジプロモ-5,6-ジフルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(29.1mg、88.2 μ mol)、 $Pd_2(dba)_3$ (4.0mg、5mol%)、およびトリ(o-トリル)ホスフィン(5.4mg、20mol%)を、無水トルエン(2mL)中でアルゴン下にて混合した。次に、CEM Discover M

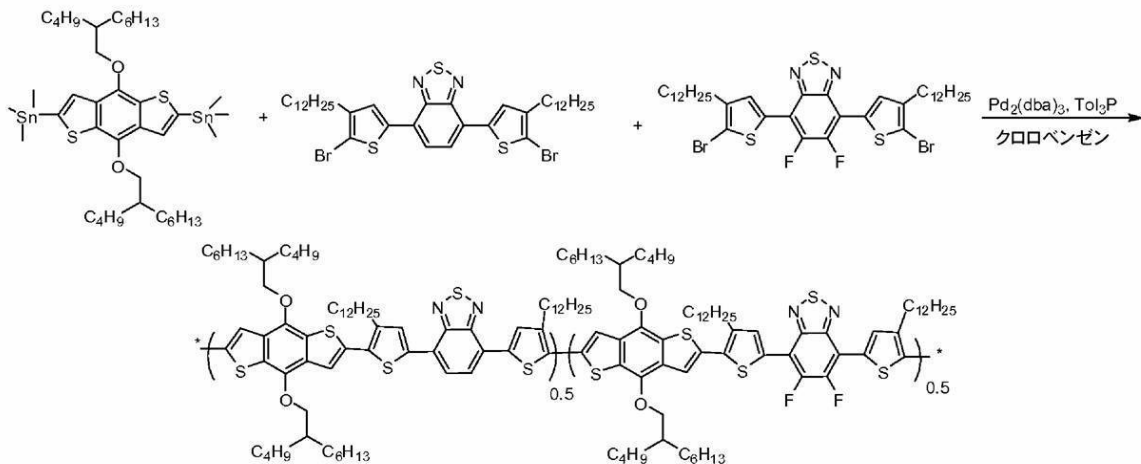
50

microwave反応器によって、管を180 に30分間加熱し、この温度を270分間維持した。冷却後、これをMeOH(50mL)に注ぎ、濾過し、MeOH、ヘキサン、クロロホルム、およびクロロベンゼンを連続して用いてソックスレー抽出した。クロロホルム抽出物をMeOH(50mL)に注ぎ、固形物を収集して、栗色固形物(18mg、収率35%)を得、一方クロロベンゼン抽出物をMeOH(50mL)に注いで、別の栗色固形物(7mg、14%収率)を得た。

【0127】

実施例2F：ポリマー3の調製

【化65】

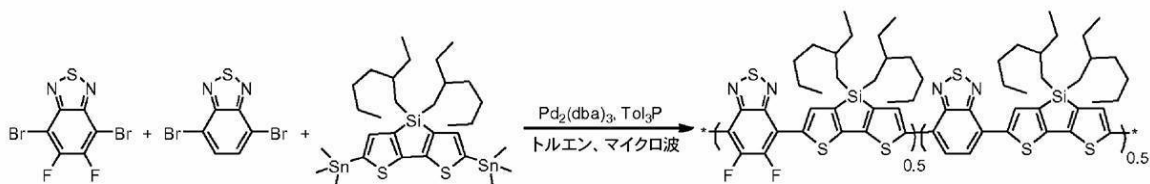


無水クロロベンゼン(10mL)中の、試薬の4,8-ビス-(2-ブチルオクチルオキシ)-2,6-ビス-トリメチルスタニル-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン(70mg、0.08mmol)、4,7-ビス-(5-プロモ-4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5,6-ジフルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(33.87mg、0.04mmol)、4,7-ビス-(5-プロモ-4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(31.45mg、0.04mmol)、Pd₂(dba)₃(2.9mg、0.0032mmol)、およびP(o-トリル)₃(3.85mg、0.0127mmol)を、窒素下にて封止したフラスコ中で135 で16時間加熱した。室温に冷却した後、暗紫色の粘稠反応混合物をメタノール(100mL)に注いだ。最終的に沈殿したポリマーを真空濾過によって収集し、真空オープン中で乾燥させて、ポリマーを黒色固形物(83.3mg、87%収率)として得た。

【0128】

実施例2G：ポリマー4の調製

【化66】



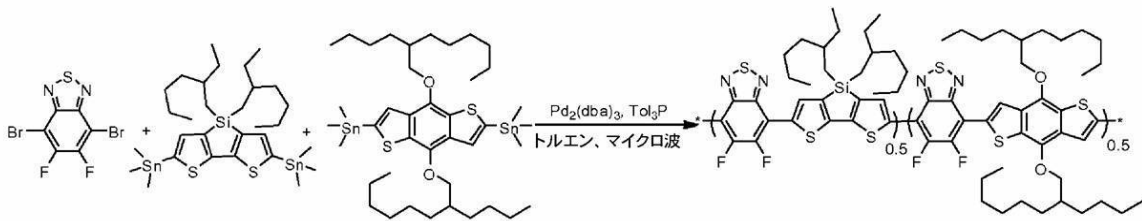
10mLのマイクロ波管で、3,3'-(ビス(2-エチルヘキシル))シリレン-5,5'-ビス(トリメチルスタニル)-2,2'-ピチオフェン(72.2mg、99.1μmol)、4,7-ジプロモ-5,6-ジフルオロ-ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(16.3mg、49.5μmol)、4,7-ジプロモ-ベンゾ[1,2,5]

チアゾール (14.6 mg、49.5 μmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.0 mg、5 mol%)、およびトリ(o-トリル)ホスフィン (5.4 mg、20 mol%) を無水トルエン (2 mL) 中でアルゴン下にて混合した。次に、CEM Discover Microwave 反応器によって、管を 140 で 2 分間、160 で 2 分間、次に 180 で 120 分間維持した。冷却後、これを MeOH (30 mL) に注ぎ、濾過した。真空乾燥後、黒色固形物を収集した (47.3 mg、84% 収率)。

【0129】

実施例 2H：ポリマー 5 の調製

【化 67】

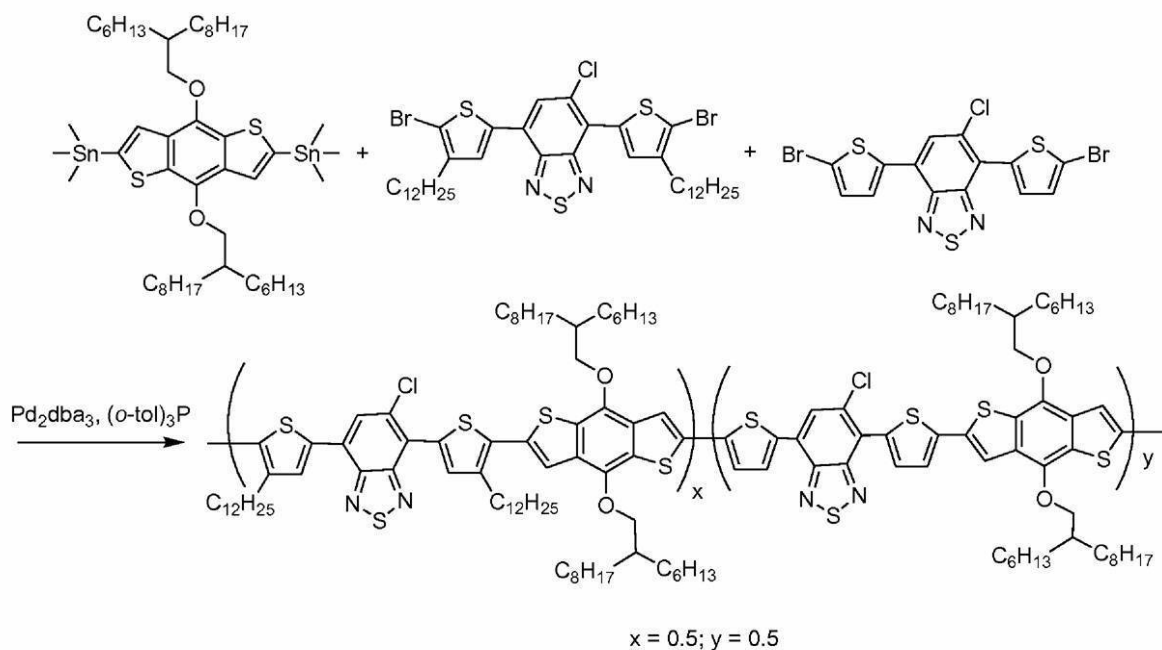


10 mL のマイクロ波管で、3,3'-(ビス(2-エチルヘキシル))シリレン-5,5'-ビス(トリメチルスタンニル)-2,2'-ピチオフェン (36.8 mg、50.5 μmol)、4,7-ジブromo-5,6-ジフルオロベンゾ[1,2,5]チアゾール (33.3 mg、101 μmol)、4,8-ビス(2-ブチルオクチルオキシ)-2,6-ビス(トリメチルスタンニル)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (44.7 mg、50.5 μmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.6 mg、5 mol%)、およびトリ(o-トリル)ホスフィン (6.1 mg、20 mol%) を無水トルエン (2.5 mL) 中でアルゴン下にて混合した。次に、CEM Discover Microwave 反応器によって、管を 140 で 2 分間、160 で 2 分間、次に 180 で 120 分間維持した。冷却後、これを MeOH (30 mL) に注ぎ、濾過した。真空乾燥後、栗色固形物を収集した (62.4 mg、94% 収率)。

【0130】

実施例 2I：ポリマー 6A の調製

【化 68】



10

20

30

40

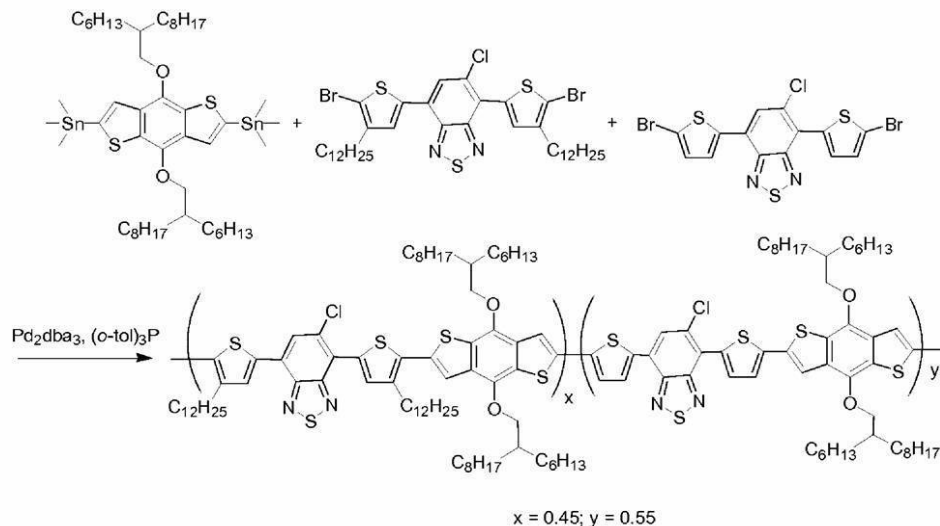
50

4, 8 - ビス [(2 - ヘキシルデシル) オキシ] - 2, 6 - ビス (1, 1, 1 - トリメチル - スタンナニル) ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b '] ジチオフェン (110 mg、0.110 mmol)、4, 7 - ビス (5 - ブロモ - 2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール (27.18 mg、0.0552 mmol)、4, 7 - ビス (5 - ブロモ - 4 - ドデシル - 2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール (43.93 mg、0.053 mmol)、Pd₂dba₃ (4.04 mg、0.00441 mmol)、および P (o - to l)₃ (10.75 mg、0.0353 mmol) をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を 3 回行った。乾燥クロロベンゼン (10 mL) を注入し、反応物を 130 に 18 時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール (100 mL) に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで 3 時間、酢酸エチルで 3 時間、次に、ジクロロメタンで 18 時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、真空乾燥して、ポリマー (94 mg、72% 収率) を得た。

【 0 1 3 1 】

実施例 2 J : ポリマー 6 B の調製

【 化 6 9 】

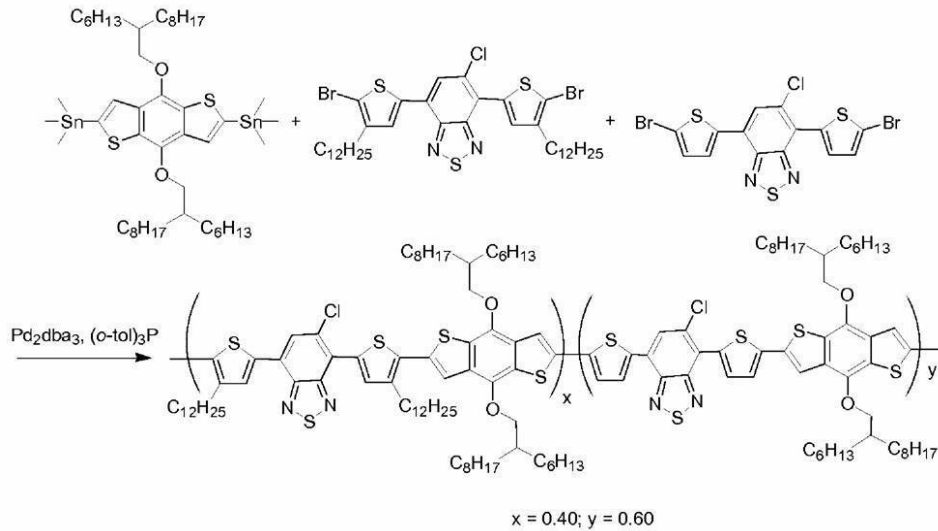


4, 8 - ビス [(2 - ヘキシルデシル) オキシ] - 2, 6 - ビス (1, 1, 1 - トリメチル - スタンナニル) ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b '] ジチオフェン (104.66 mg、0.105 mmol)、4, 7 - ビス (5 - ブロモ - 2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール (27.10 mg、0.055 mmol)、4, 7 - ビス (5 - ブロモ - 4 - ドデシル - 2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール (37.32 mg、0.045 mmol)、Pd₂dba₃ (3.66 mg、0.0042 mmol)、および P (o - to l)₃ (9.76 mg、0.0336 mmol) をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの内容物を脱気およびアルゴンの再充填を 3 回行った。乾燥クロロベンゼン (20 mL) を注入し、反応物を 130 に 18 時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール (100 mL) に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで 3 時間、酢酸エチルで 3 時間、次に、ジクロロメタンで 18 時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥して、ポリマー (102 mg、86.4% 収率) を得た。

【 0 1 3 2 】

実施例 2 K : ポリマー 6 C の調製

【化70】



10

4, 8 - ビス [(2 - ヘキシルデシル) オキシ] - 2, 6 - ビス (1, 1, 1 - トリメ
チル - スタンナニル) ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b '] ジチオフェン (104.66
mg、0.105 mmol)、4, 7 - ビス (5 - プロモ - 2 - チエニル) - 5 - クロロ
- 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール (29.56 mg、0.06 mmol)、4, 7 -
ビス (5 - プロモ - 4 - ドデシル - 2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2, 1, 3 - ベンゾチ
アジアゾール (33.17 mg、0.04 mmol)、Pd₂dba₃ (3.66 mg、
0.0042 mmol)、および P (o - t o l)₃ (9.76 mg、0.0336 mm
ol) をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を 3 回行
った。乾燥クロロベンゼン (20 mL) を注入し、反応を 130 に 18 時間加熱した。
反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール (100 mL) に注いだ。沈殿物
を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで 3 時間、酢酸エチルで 3 時間、次に、ジ
クロロメタンで 18 時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロベンゼンに抽出した。クロ
ロベンゼン溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥し
て、ポリマー (81.7 mg、76.3% 収率) を得た。

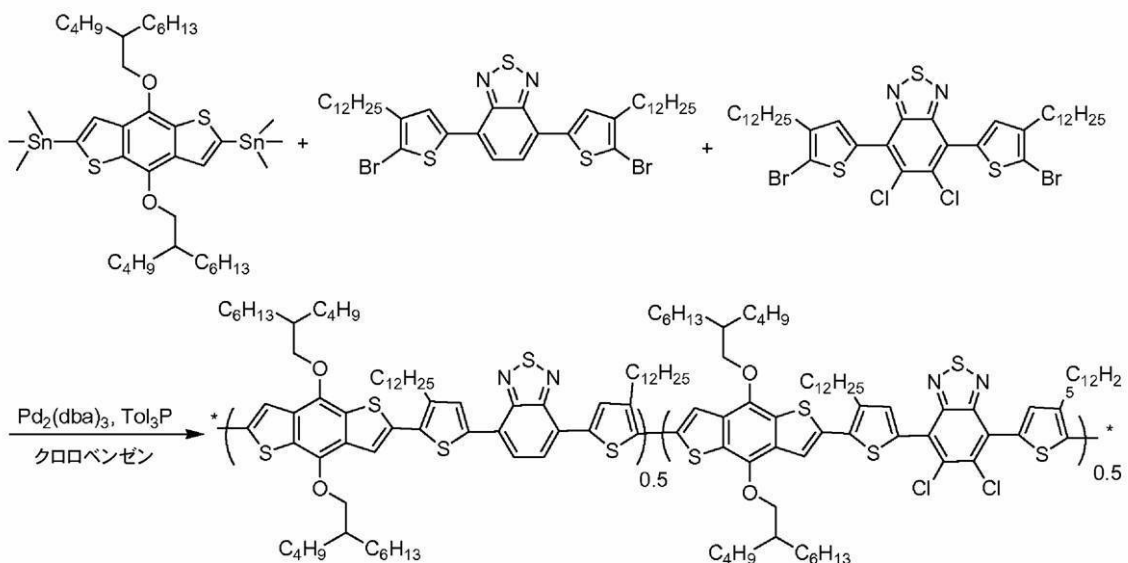
20

30

【0133】

実施例 2 L : ポリマー 7 の調製

【化71】



40

50

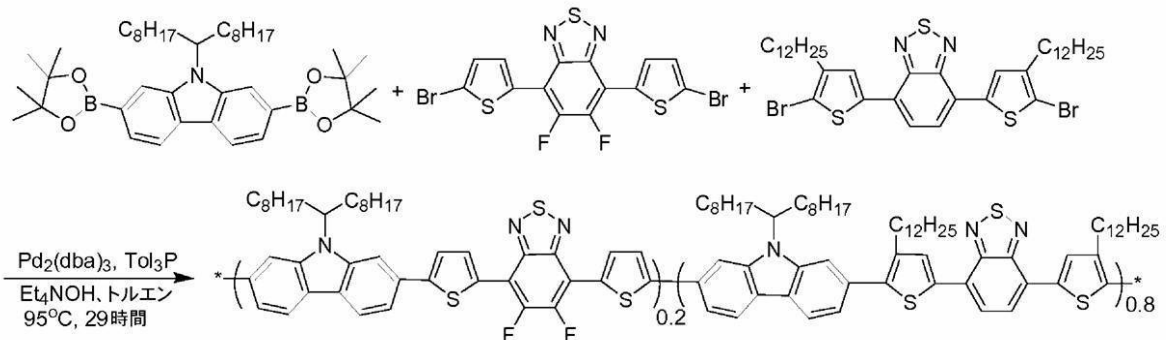
無水クロロベンゼン（10 mL）中の、試薬の 4, 8 - ビス - (2 - ブチルオクチルオキシ) - 2, 6 - ビス - トリメチルスタナニル - ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ジチオフェン（60.0 mg、0.068 mmol）、4, 7 - ビス - (5 - プロモ - 4 - ドデシル - チオフェン - 2 - イル) - 5, 6 - ジクロロ - ベンゾ [1, 2, 5] チアジアゾール（29.3 mg、0.034 mmol）、4, 7 - ビス - (5 - プロモ - 4 - ドデシル - チオフェン - 2 - イル) - ベンゾ [1, 2, 5] チアジアゾール（26.9 mg、0.034 mmol）、Pd₂(dba)₃（2.5 mg、0.0027 mmol）、および P(o-トリル)₃（3.3 mg、0.011 mmol）を、窒素下にて封止したフラスコ中で 135 で 16 時間加熱した。室温に冷却後、暗紫色の粘稠反応混合物をメタノール（100 mL）に注いだ。最終的に沈殿したポリマーを真空濾過によって収集し、真空オープン中で乾燥させて、ポリマーを黒色固形物（78 mg、93.8% 収率）として得た。

10

【0134】

実施例 2 M : ポリマー 8 の調製

【化 7 2】



20

丸底フラスコで、9 - (1 - オクチル - ノニル) - 2, 7 - ビス - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサポロラン - 2 - イル) - 9 H - カルバゾール（65.8 mg、0.1 mmol）、4, 7 - ビス - (5 - プロモ - チオフェン - 2 - イル) - 5, 6 - ジフルオロ - ベンゾ [1, 2, 5] チアジアゾール（9.9 mg、0.02 mmol）、4, 7 - ビス - (5 - プロモ - 4 - ドデシル - チオフェン - 2 - イル) - ベンゾ [1, 2, 5] チアジアゾール（63.6 mg、0.08 mmol）、水酸化テトラエチルアンモニウム溶液（H₂O 中 20%）（0.6 mL）、Pd₂(dba)₃（4.6 mg、5 mol%）、およびトリ(o-トリル)ホスフィン（6.1 mg、20 mol%）を無水トルエン（4 mL）中でアルゴン下にて混合した。次に、混合物を 95 で 29 時間攪拌した。冷却後、これを MeOH（30 mL）に注ぎ、濾過した。真空乾燥後、赤褐色固形物を収集した（98 mg、定量的収率）。

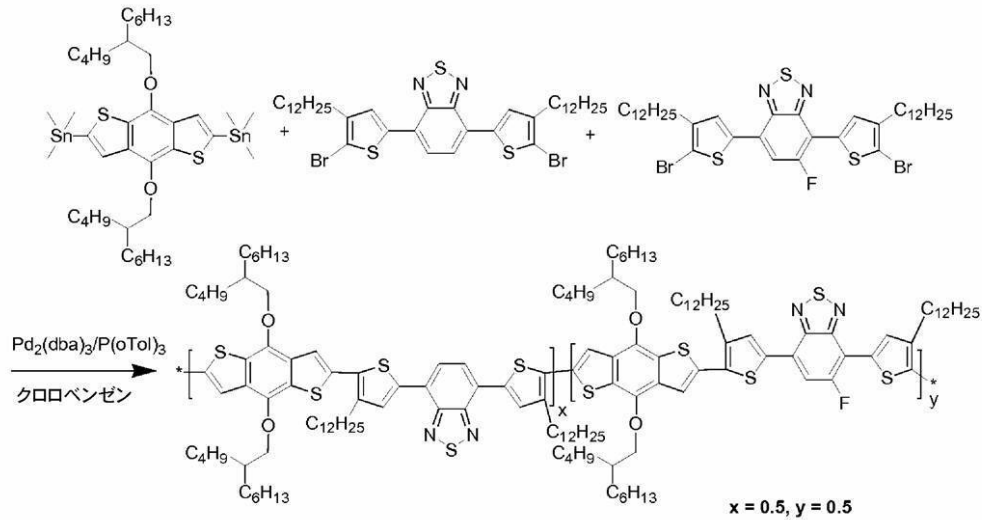
30

【0135】

実施例 2 N : ポリマー 9 の調製

40

【化 7 3】



4,7-ビス-(5-ブromo-4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-5-フルオロ
 -ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール(20.32 mg、0.025 mmol)、4,
 7-ビス-(5-ブromo-4-ドデシル-チオフェン-2-イル)-ベンゾ[1,2,5]
]チアジアゾール(19.87 mg、0.025 mmol)、4,8-ビス-(2-ブチ
 ル-オクチル)-2,6-ビス-トリメチルスタナンニル-ベンゾ[1,2-b:4,
 5-b']ジチオフェン(44.23 mg、0.050 mmol)、Pd₂(dba)₃(
 1.83 mg、2.0 μmol)、およびP(o-Tol)₃(2.43 mg、8.0 μ
 mol)を50 mLのフラスコ中で混合した。系にアルゴンをパージした後、10 mLの
 無水クロロベンゼンを添加した。反応混合物を132 で22時間加熱した。室温に冷却
 した後、ポリマーをメタノールから沈殿させ、メタノール、酢酸エチル、ヘキサン、およ
 びジクロロメタンを用いるソックスレー抽出によってさらに精製した。生成物をジクロロ
 メタンで抽出し、溶媒を除去して真空乾燥した後、秤量すると43 mg(71.6%収率
)であった。

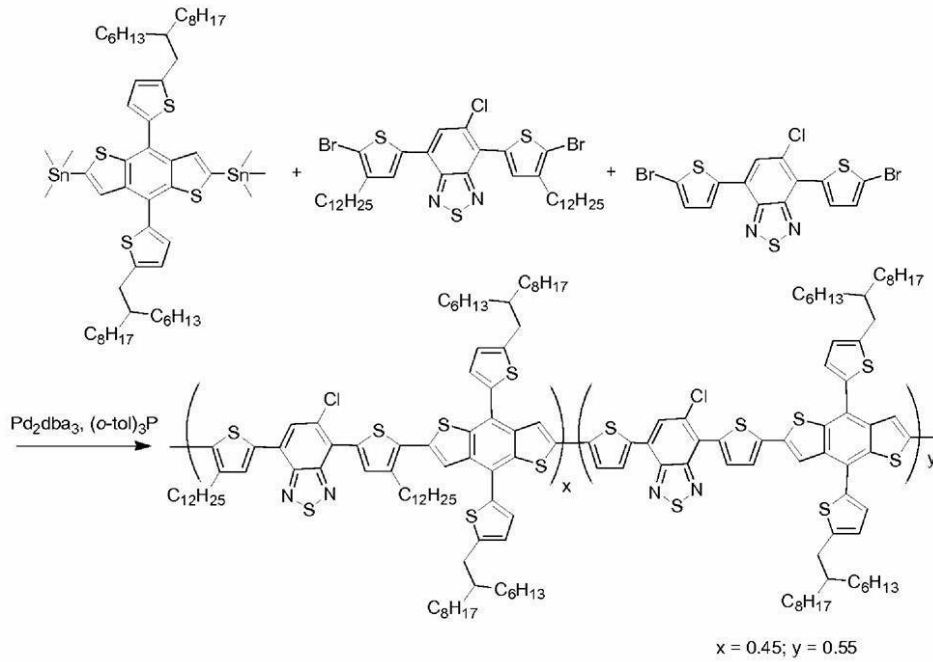
20

【0136】

実施例20：ポリマー10Aの調製

30

【化 7 4】



10

20

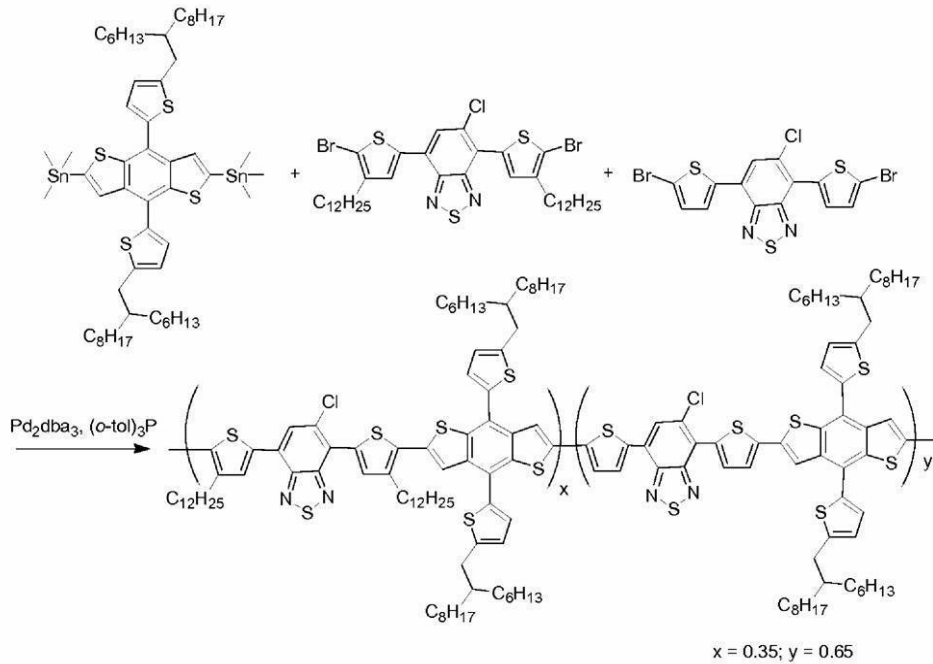
4, 8 - ビス〔(2 - ヘキシルデシル) オキシ〕 - 2, 6 - ビス(1, 1, 1 - トリメチル - スタンナニル) ベンゾ〔1, 2 - b : 4, 5 - b'〕ジチオフェン(104.66 mg、0.105 mmol)、4, 7 - ビス(5 - プロモ - 2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール(27.10 mg、0.055 mmol)、4, 7 - ビス(5 - プロモ - 4 - ドデシル - 2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール(37.32 mg、0.045 mmol)、Pd₂dba₃(3.66 mg、0.0042 mmol)、および P(o-tol)₃(9.76 mg、0.0336 mmol) をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を 3 回行った。乾燥クロロベンゼン(20 mL) を注入し、反応物を 130 に 18 時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール(100 mL) に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで 3 時間、酢酸エチルで 3 時間、次に、ジクロロメタンで 18 時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥して、ポリマー(102 mg、86.4% 収率) を得た。

30

【0137】

実施例 2 P : ポリマー 10 B の調製

【化 7 5】



10

20

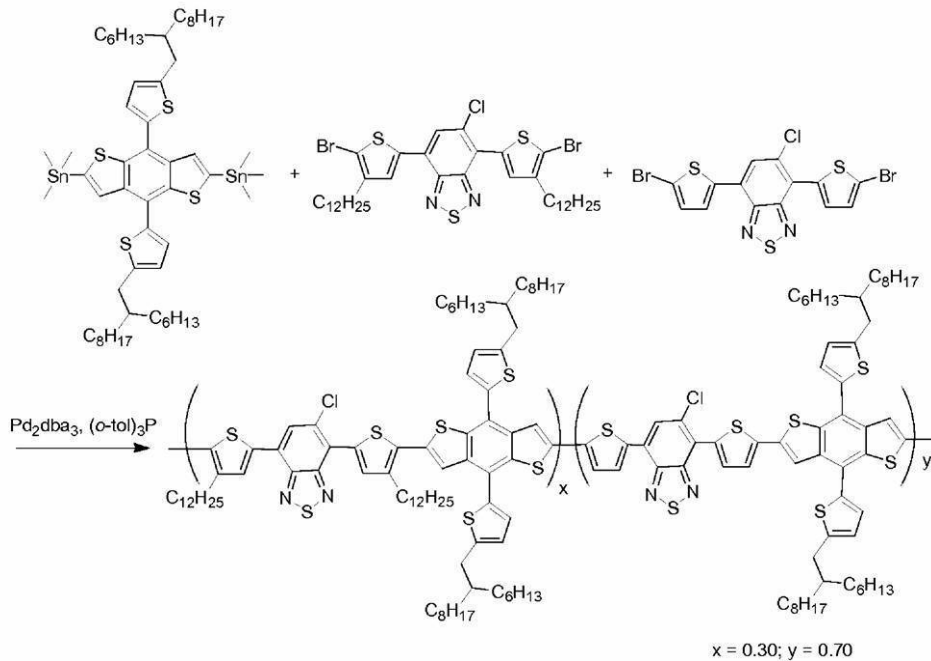
4, 8 - ビス [(2 - ヘキシルデシル) オキシ] - 2 , 6 - ビス (1 , 1 , 1 - トリメチル - スタンナニル) ベンゾ [1 , 2 - b : 4 , 5 - b '] ジチオフェン (104.66 mg、0.105 mmol)、4, 7 - ビス (5 - プロモ - 2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール (27.10 mg、0.055 mmol)、4, 7 - ビス (5 - プロモ - 4 - ドデシル - 2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール (37.32 mg、0.045 mmol)、Pd₂dba₃ (3.66 mg、0.0042 mmol)、および P (o - tol)₃ (9.76 mg、0.0336 mmol) をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を 3 回行った。乾燥クロロベンゼン (20 mL) を注入し、反応物を 130 に 18 時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール (100 mL) に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで 3 時間、酢酸エチルで 3 時間、次にジクロロメタンで 18 時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥して、ポリマー (102 mg、86.4% 収率) を得た。

30

【 0 1 3 8 】

実施例 2 Q : ポリマー 10 C の調製

【化76】



10

20

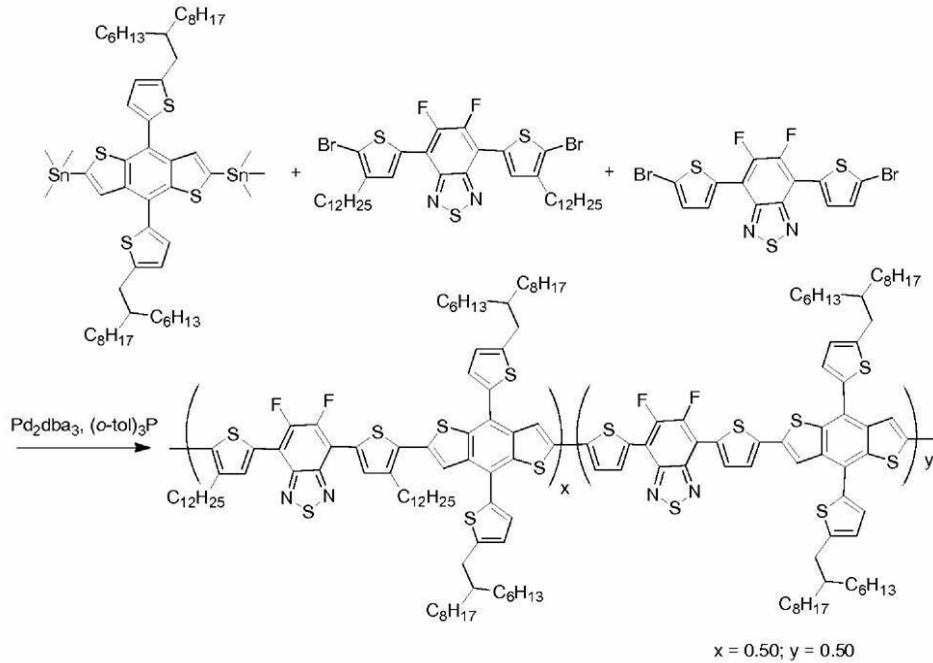
4, 8 - ビス [(2 - ヘキシルデシル) オキシ] - 2 , 6 - ビス (1 , 1 , 1 - トリメチル - スタンナニル) ベンゾ [1 , 2 - b : 4 , 5 - b '] ジチオフェン (104.66 mg、0.105 mmol)、4, 7 - ビス (5 - プロモ - 2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアゾール (34.49 mg、0.07 mmol)、4, 7 - ビス (5 - プロモ - 4 - ドデシル - 2 - チエニル) - 5 - クロロ - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアゾール (24.88 mg、0.03 mmol)、Pd₂dba₃ (3.66 mg、0.0042 mmol)、および P (o - tol)₃ (4.86 mg、0.0336 mmol) をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を 3 回行った。乾燥クロロベンゼン (20 mL) を注入し、反応物を 130 に 18 時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール (100 mL) に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで 3 時間、酢酸エチルで 3 時間、次にジクロロメタンで 18 時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥して、ポリマー (70.0 mg、61.3% 収率) を得た。

30

【0139】

実施例 2 R : ポリマー 11 の調製

【化 77】



10

20

4,8-ビス[(2-ヘキシルデシル)オキシ]-2,6-ビス(1,1,1-トリメチル-スタナニル)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン(104.66 mg、0.105 mmol)、4,7-ビス(5-プロモ-2-チエニル)-5,6-ジフルオロ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(24.71 mg、0.050 mmol)、4,7-ビス(5-プロモ-4-ドデシル-2-チエニル)-5,6-ジフルオロ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(41.54 mg、0.050 mmol)、Pd₂dba₃(3.66 mg、0.0042 mmol)、およびP(o-tol)₃(9.76 mg、0.0336 mmol)をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を3回行った。乾燥クロロベンゼン(20 mL)を注入し、反応物を130

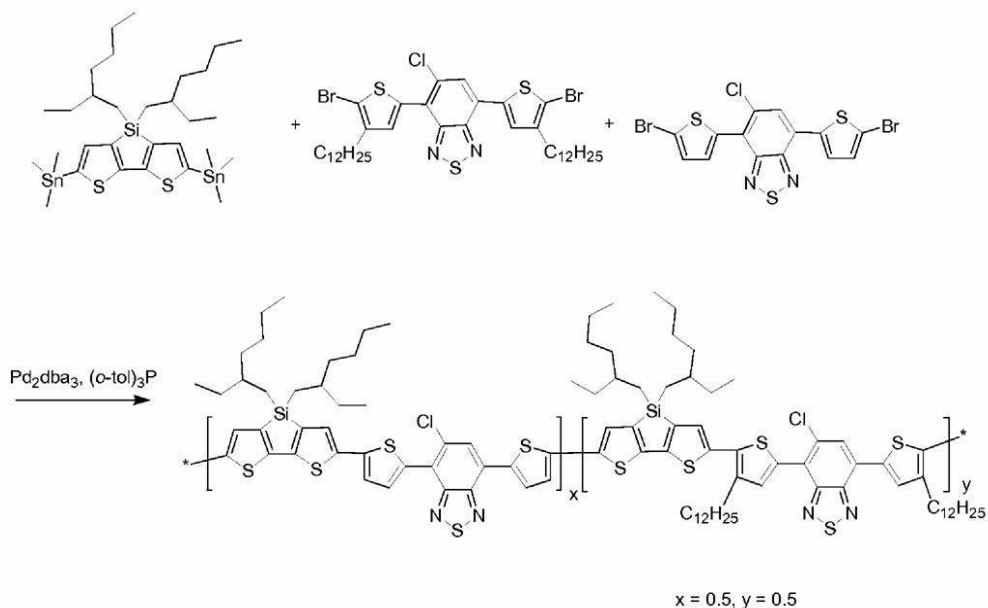
に18時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール(100 mL)に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで3時間、酢酸エチルで3時間、次にジクロロメタンで18時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥して、ポリマー(52 mg、39.5%収率)を得た。

30

【0140】

実施例 2 S : ポリマー 12 の調製

【化 7 8】



10

7, 7-ビス-(2-エチル-ヘキシル)-2, 5-ビス-トリメチルスタナンニル-
 7H-3, 4-ジチア-7-シラ-シクロペンタ[a]ペンタレン(83.6mg、0.
 112mmol)、4, 7-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-5-クロロ-2, 1,
 3-ベンゾチアジアゾール(29.00mg、0.059mmol)、4, 7-ビス(5-
 ブromo-4-ドデシル-2-チエニル)-5-クロロ-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾ
 ール(39.93mg、0.048mmol)、Pd₂dba₃(3.92mg)、およ
 びP(o-tol)₃(5.20mg)をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気
 およびアルゴンの再充填を3回行った。乾燥クロロベンゼン(20mL)を注入し、反応
 物を130 に18時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノ
 ール(100mL)に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで3時
 間、酢酸エチルで3時間、次にジクロロメタンで18時間抽出した。最後に、ポリマー
 をクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によ
 って収集し、次に真空乾燥して、ポリマー(75mg、72.8%)を得た。

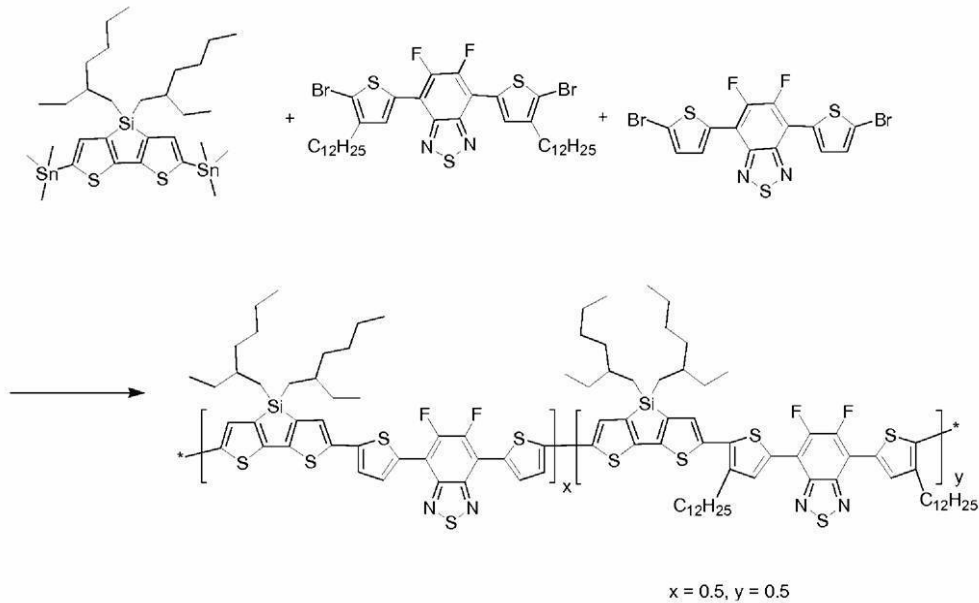
20

30

【0141】

実施例 2 T : ポリマー 1 3 の調製

【化79】



10

7,7-ビス-(2-エチル-ヘキシル)-2,5-ビス-トリメチルスタナンニル-7H-3,4-ジチア-7-シラ-シクロペンタ[a]ペンタレン(59.55 mg、0.08 mmol)、4,7-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-5,6-ジフルオロ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(19.8 mg、0.04 mmol)、)、4,7-ビス(5-ブromo-4-ドデシル-2-チエニル)-5,6-ジフルオロ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(33.2 mg、0.04 mmol)、Pd₂dba₃(2.93 mg)、およびP(o-tol)₃(3.89 mg)をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を3回行った。乾燥クロロベンゼン(16 mL)を注入し、反応物を130 に18時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール(100 mL)に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで3時間、酢酸エチルで3時間、次にジクロロメタンで18時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、真空乾燥して、ポリマー(38 mg、51.6%)を得た。

20

30

【0142】

実施例3 - デバイス製造および特性決定

本教示による共役ポリマーを組み込んでいる光起電性デバイスを製造し、特性決定した。デバイス製造の前に、パターン化ITO被覆ガラス基板を、洗浄剤、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の順次超音波処理に続き、40分間のUV-オゾン処理によって清浄にした。約40 nmの厚さのPEDOT:PSS層を、水溶液(HC Stark, Baytron AI 4083)から、ITO被覆ガラス基板にスピンコーティングし、次に、空気中において150 で30分間焼き付けした。C60-PCBM(Nano-Cから購入)および本教示によるポリマーとの両方を含む溶液を、種々の溶媒および種々のポリマー:フラーレン比率で調製した。ポリマー/PCBM溶液を、PEDOT:PSS層の上部にスピンコーティングした。種々の層厚さを試験した。デバイス製造を完了するために、弗化リチウム(LiF)の薄層(約0.6 nm)およびアルミニウム(約100 nm)の薄層を、約10⁻⁶トルの真空下で、連続的に熱蒸着させた。デバイスの活性面積は約0.093 cm²であった。次に、デバイスを、グローブボックス中で、EPO-TEK OG112-6 UV硬化性エポキシ(Epoxy Technology)を使用してカバーガラスでカプセル化した。

40

【0143】

サンプルデバイスの光起電力特性を、空気中で試験した。電流-電圧((J-V)曲線

50

は、Keithley 2400ソース-メジャーユニットを使用して得た。光電流は、エアマス1.5グローバルフィルターを有するキセノンランプに基づくソーラーシミュレーター(Newport 91160A 300W Class-A Solar Simulator、2インチ×2インチ 均一ビーム)を使用して、シミュレートAM1.5G照射(100mWcm^{-2})下で測定した。光強度は、カラーフィルターを有するNREL校正シリコンフォトダイオードを使用して設定した。外部量子効率、Newport QEセットアップを使用して測定した。モノクロメーター(Newport, Cornerstone 260)を通過するキセノンランプ(300W)からの入射光は、セルの活性領域に焦点を合わせた。出力電流は、電流前置増幅器(Newport, 70710QE)およびロックイン増幅器(Newport, 70105 Dual channel Merlin)を使用して測定した。校正シリコンダイオード(Newport 70356)を、基準として使用した。

10

【0144】

結果を以下の表1に報告する。

【0145】

【表1】

表1: 代表的なポリマーを用いて製造した太陽電池の性能データ

材料	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	Eff. [%]
ポリマー1B	0.85	10.4	68.2	6.00
ポリマー2	0.81	6.1	46.1	2.3
ポリマー4	0.68	8	47.7	2.6
ポリマー6A	0.82	12.03	66.0	6.51
ポリマー12	0.60	3.4	33.0	0.7
ポリマー13	0.62	9.1	64.7	3.6

20

【0146】

本教示は、その趣旨または本質的特性から逸脱せずに、他の特定形態の実施形態を包含する。従って、前記の実施形態は、あらゆる局面において、本明細書に記載されている本教示を限定するものではなく、例示するものとみなすべきである。従って、本発明の範囲は、前記の説明によるのではなく付随の特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と同等の意味および範囲に含まれる全ての変更は、本発明の範囲に含まれるものとする。

30

【 図 1 】

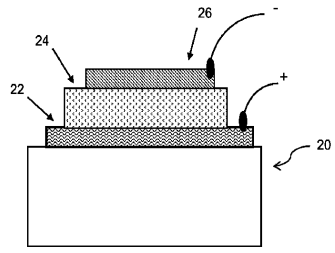


Figure 1

フロントページの続き

- (74)代理人 230113332
弁護士 山本 健策
- (72)発明者 ジュー, ジェングオ
アメリカ合衆国 マサチューセッツ 01824, チェルムズフォード, ミーハン ドライブ
8
- (72)発明者 パン, ホアロン
アメリカ合衆国 イリノイ 60077, スコーキー, キャロル ストリート 4855,
ユニット エフ
- (72)発明者 ドレース, マルティン
アメリカ合衆国 イリノイ 60025, グレンビュー, アーバー レーン 622
- (72)発明者 ウスタ, ハカン
アメリカ合衆国 イリノイ 60202, エバンストン, ヒンマン アベニュー 531,
アパートメント エー - 1
- (72)発明者 ルー, シャオフエン
アメリカ合衆国 イリノイ 60077, スコーキー, オークトン ストリート 5234,
ナンバー2エー
- (72)発明者 ファチエッティ, アントニオ
アメリカ合衆国 イリノイ 60640, シカゴ, エヌ. グレンウッド アベニュー 54
12

審査官 鈴木 聡一郎

- (56)参考文献 国際公開第2010/102116(WO, A1)
特表2012-519964(JP, A)
特表2012-527784(JP, A)
特開2010-084131(JP, A)
特表2013-536882(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/336
H01L 27/28
H01L 29/786
H01L 31/02
H01L 31/0216 - 31/0224
H01L 31/0236
H01L 31/0248 - 31/0256
H01L 31/0352 - 31/036
H01L 31/0392 - 31/078
H01L 31/18
H01L 51/00
H01L 51/05 - 51/50
H02S 10/00 - 10/40
H02S 30/00 - 99/00
H05B 33/00 - 33/28
C08G 61/12
CAplus/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	共轭聚合物及其在光电器件中的应用		
公开(公告)号	JP5698371B2	公开(公告)日	2015-04-08
申请号	JP2013535136	申请日	2011-10-22
[标]申请(专利权)人(译)	天光材料科技股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Poriera公司		
当前申请(专利权)人(译)	Reinaji科技有限公司		
[标]发明人	ジュージェングオ パンホアロン ドレースマルティン ウスタハカン ルーシャオフエン ファチエッティアントニオ		
发明人	ジュー, ジェングオ パン, ホアロン ドレース, マルティン ウスタ, ハカン ルー, シャオフエン ファチエッティ, アントニオ		
IPC分类号	H01L51/30 C08G61/12 H01L51/05 H01L51/46 H01L51/50		
CPC分类号	C08G61/123 C08G2261/124 C08G2261/1412 C08G2261/1424 C08G2261/146 C08G2261/3223 C08G2261/3243 C08G2261/3246 C08G2261/344 C08G2261/364 C08G2261/414 C08G2261/512 C08G2261/794 C08G2261/91 C08G2261/92 C08G2261/95 H01L51/0036 H01L51/0043 H01L51/0094 H01L51/4253 H01L51/5012 H01L51/5048 Y02E10/549 C08G75/06 H01L51/0035		
FI分类号	H01L29/28.250.G C08G61/12 H01L29/28.100.A H01L31/04.152.D H05B33/14.B		
代理人(译)	夏木森下 饭田TakashiSatoshi 石川大介 山本健作		
审查员(译)	铃木宗一郎		
优先权	61/405870 2010-10-22 US		
其他公开文献	JP2014501032A JP2014501032A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了某些聚合化合物及其在有机和混合光学, 光电和/或电子器件如光伏电池, 发光二极管, 发光晶体管和场效应晶体管中作为有机半导体的用途。所公开的化合物可以提供改善的器件性能, 例如, 当用于光伏电池或晶体管时, 通过功率转换效率, 填充因子, 开路电压, 场效应迁移率, 开/关电流比和/或空气稳定性来测量。所公开的化合物可以在普通溶剂中具有良好的溶解性, 从而能够通过溶液方

