

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-536981

(P2009-536981A)

(43) 公表日 平成21年10月22日(2009.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 61/10 (2006.01)	CO8G 61/10	3K107
HO1L 51/05 (2006.01)	HO1L 29/28 100A	4J032
HO1L 51/30 (2006.01)	HO1L 29/28 250G	5F110
HO1L 29/786 (2006.01)	HO1L 29/78 618B	
CO8G 61/12 (2006.01)	CO8G 61/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-510303 (P2009-510303)
 (86) (22) 出願日 平成19年4月13日 (2007.4.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年1月7日 (2009.1.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/003284
 (87) 国際公開番号 W02007/131582
 (87) 国際公開日 平成19年11月22日 (2007.11.22)
 (31) 優先権主張番号 06009884.5
 (32) 優先日 平成18年5月12日 (2006.5.12)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 597035528
 メルク パテント ゲーエムベーハー
 ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
 フランクフルター ストラッセ 25
 O
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘

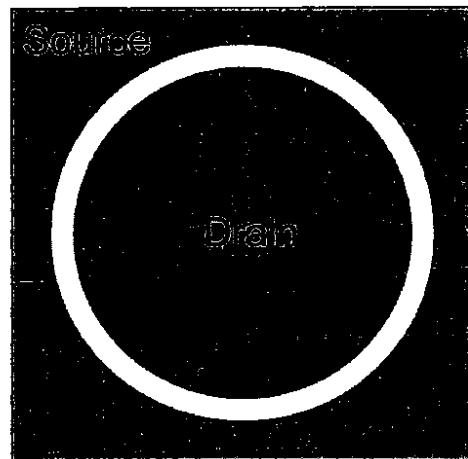
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インデノフルオレンポリマー系有機半導体材料

(57) 【要約】

本発明は、インデノフルオレン単位若しくはその誘導体を含むポリマー、それらを含む有機半導体 (OSC) 材料、電子若しくは電気光学素子でのそれらの使用及び前記ポリマー若しくは材料を含む素子に関する。

【選択図】 図3

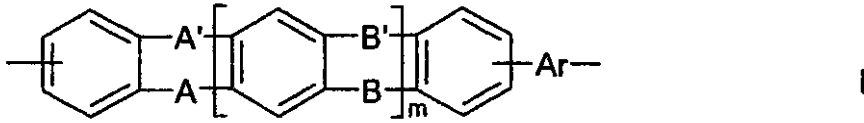


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1以上の同一若しくは相異なる式Iのインデノフルオレン基を含む単位を0モル%を超え、50モル%未満含むポリマー。

【化 1】



10

(ここで、

A及びA'の一方は単結合であり、他方は CR^1R^2 であり、

B及びB'の一方は単結合であり、他方は CR^3R^4 であり、

$R^1 - 4$ は、互いに独立して同一であるか異なり、H、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^0$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^0$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 、随意に置換されたシリル、又は随意に置換され、随意に1以上のヘテロ原子を含む1~40個のC原子を有するカルビル或いはヒドロカルビルから選択される基であり、

Xは、ハロゲンであり、

20

R^0 及び R^0 は、互いに独立して、H若しくは随意に1以上のヘテロ原子を含む随意に置換されたカルビル或いはヒドロカルビル基であり、

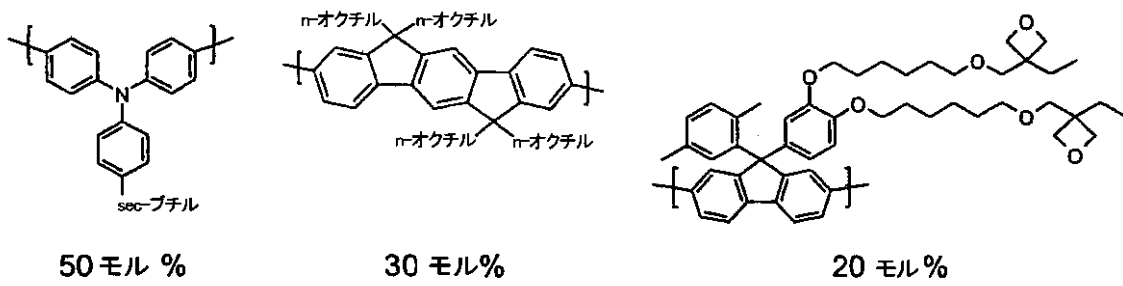
Arは、単結合であるか、随意に置換される単核或いは多核アリール若しくはヘテリアリールを示し、

mは、1以上の整数であり、並びに

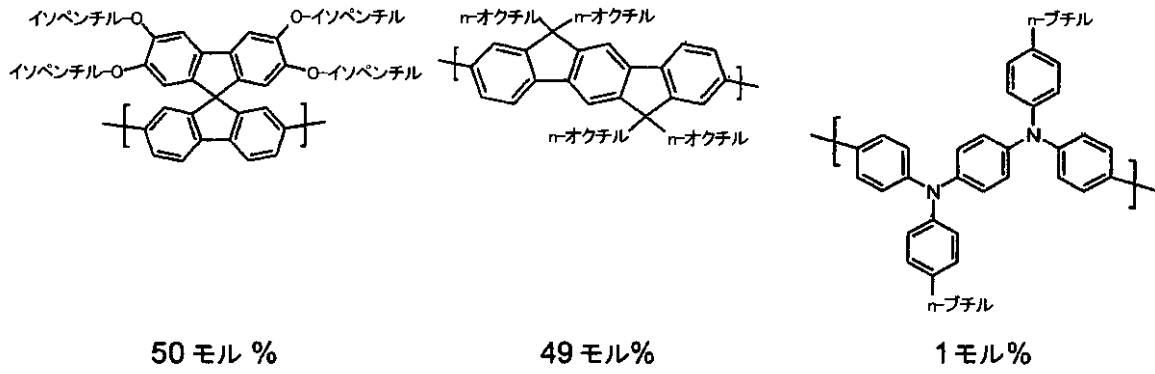
ここで、場合によっては、基 R^1 と R^2 及び/又は基 R^3 と R^4 は、隣接するフルオレン部分と共にスピロ基を形成し、

但し、次のポリマーは、除外される。

【化 2】



10

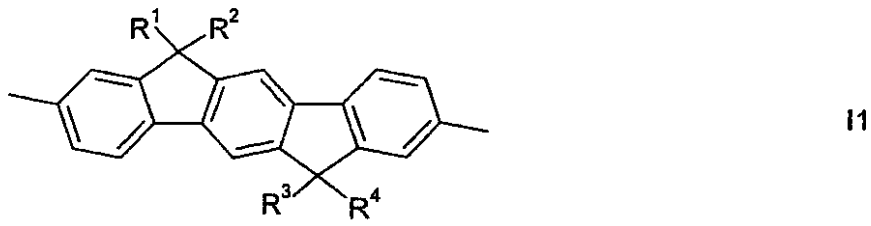


20

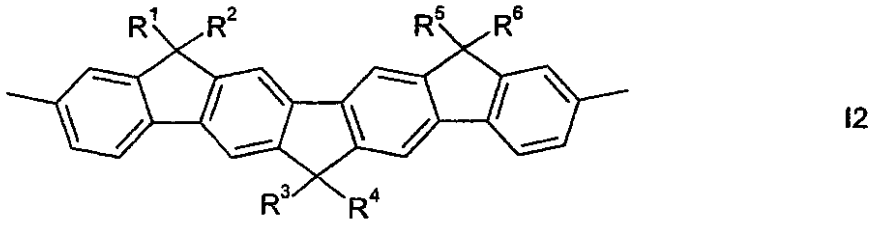
【請求項 2】

式1の単位が、以下の下位式から選択されることを特徴とする、請求項1記載のポリマ
ー。

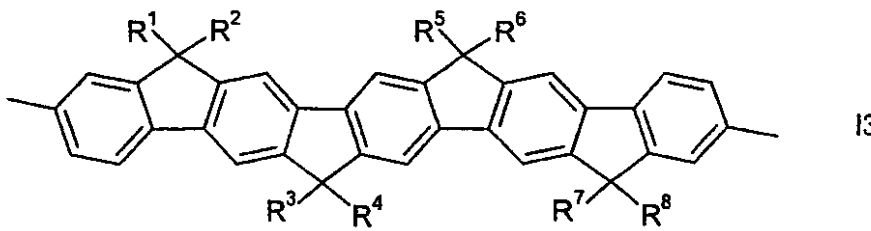
【化 3 - 1】



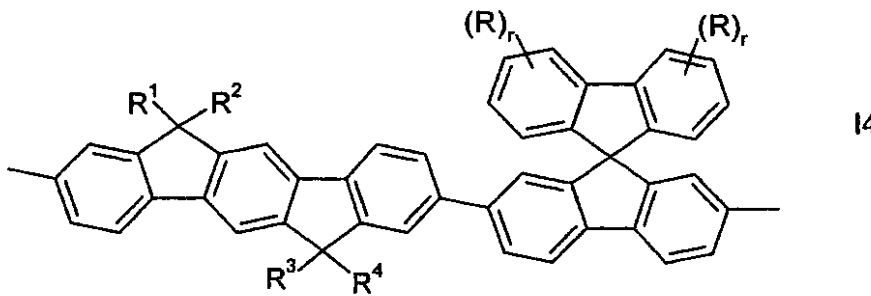
11



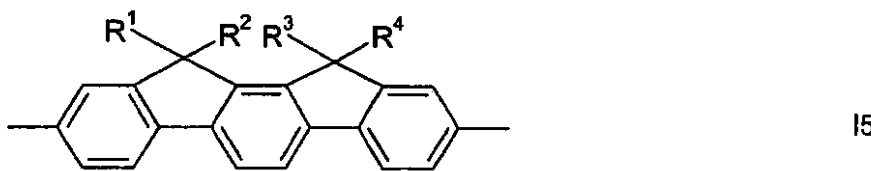
12



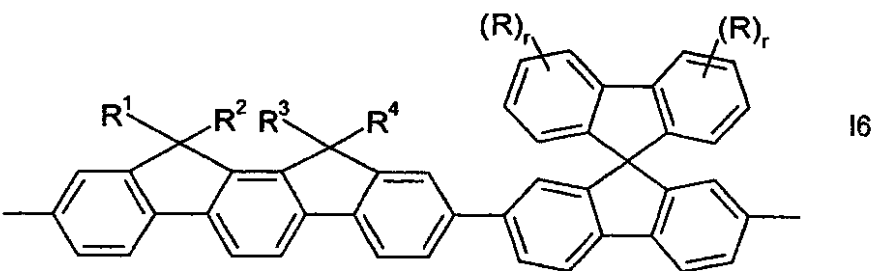
13



14



15



16

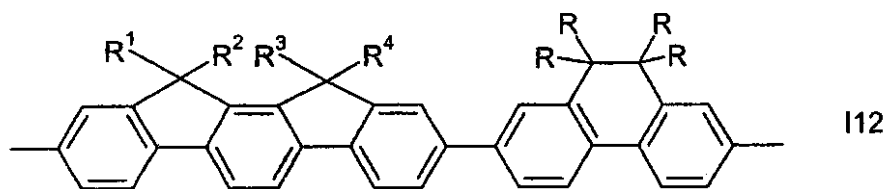
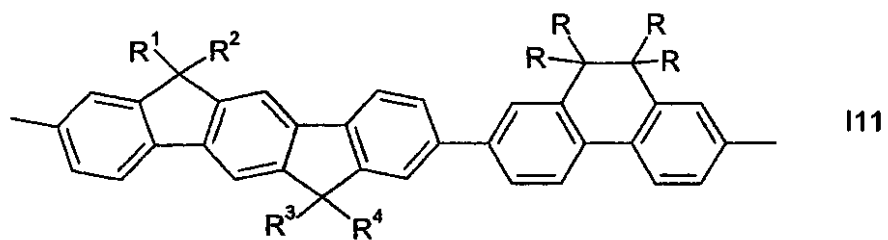
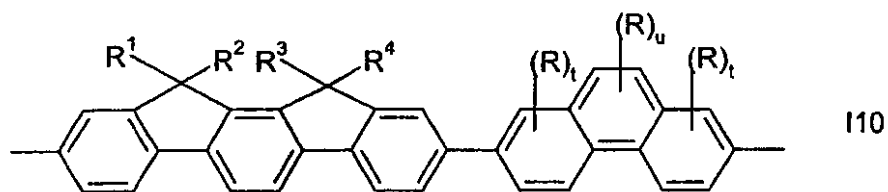
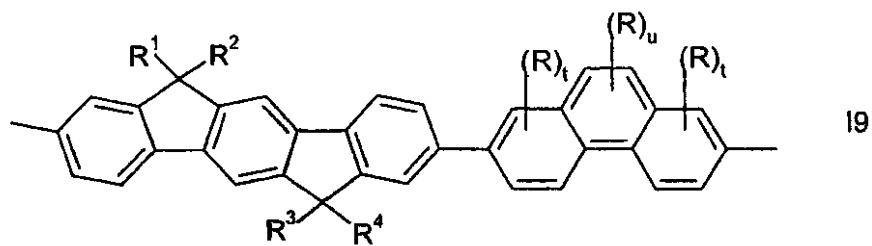
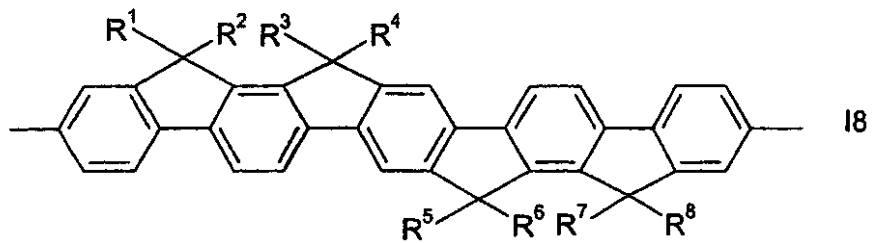
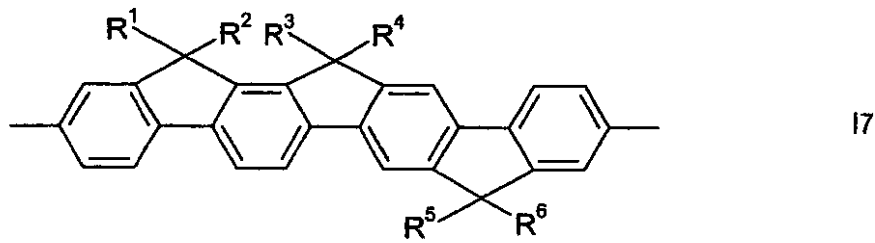
10

20

30

40

【化 3 - 2】



(ここで、 $R^1 - 4$ は、請求項 1 で定義されるものであり、 R 及び $R^5 - 8$ は、互いに独立して、請求項 1 での R^1 の意味の 1 つを有し、 r は、0、1、2、3 若しくは 4 であり、 t は、0、1 若しくは 2 であり、 u は、0、1、2 若しくは 3 である。)

【請求項 3】

2 つの異なる型の単位から成り、そのうちの一方は、式 1 から選択され、他方は正孔若しくは電子輸送特性を有する単位から選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 記

10

20

30

40

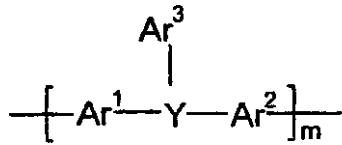
50

載のポリマー。

【請求項 4】

追加の単位が、式IIから選択されることを特徴とする、請求項 3 記載のポリマー。

【化 4】



II

10

(ここで、

Y は、N、P、P=O、PF₂、P=S、As、As=O、As=S、Sb、Sb=O 若しくは Sb=S であり、

Ar¹ は、同一であるか異なるものであってよく、異なる反復単位中であるかどうかとは無関係に、単結合若しくは随意に置換された単核或いは多核アリール基を示し、

Ar² は、同一であるか異なるものであってよく、異なる反復単位中であるかどうかとは無関係に、随意に置換された単核或いは多核アリール基を示し、

Ar³ は、同一であるか異なるものであってよく、異なる反復単位中であるかどうかとは無関係に、式IIIの異なる鎖残基に連結する架橋基により随意に置換されてもよい、随意に置換された単核或いは多核アリール基を示し、

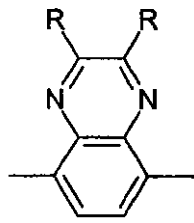
20

m は、1、2 若しくは 3 である。

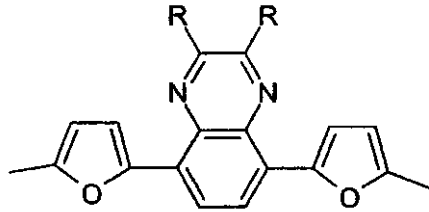
【請求項 5】

追加の単位が、次の式から選択されることを特徴とする、請求項 3 記載のポリマー。

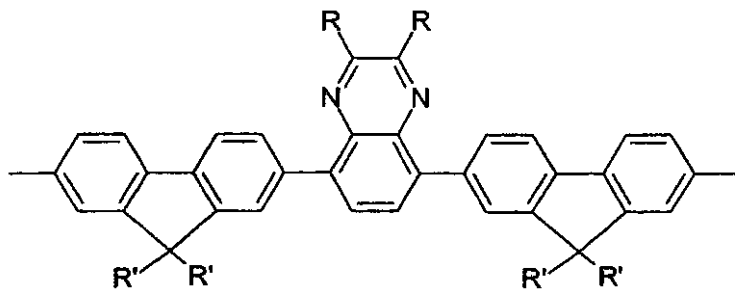
【化5】



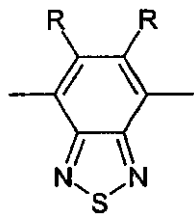
III



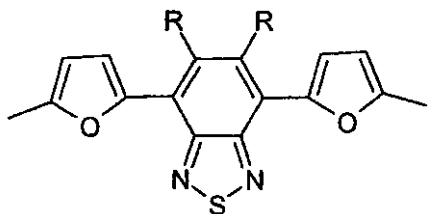
IV



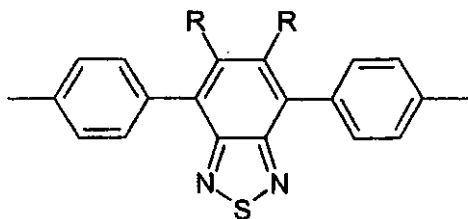
V



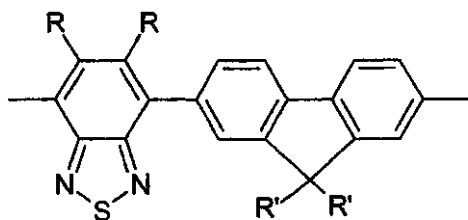
VI



VII



VIII



IX

10

20

30

40

50

(ここで、R及びR'は、請求項1でのR¹の意味の1つを有する。)

【請求項 6】

次の式から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載のポリマー。

【化 6】



(ここで、

A は、式 I の単位であり、

B は、式 II - IX から選択される単位であり、

x は、0 を超え、0.5 未満であり、

y は、0.5 を超え、1 未満であり、

x + y は、1 であり、

n は、1 を超える整数である。)

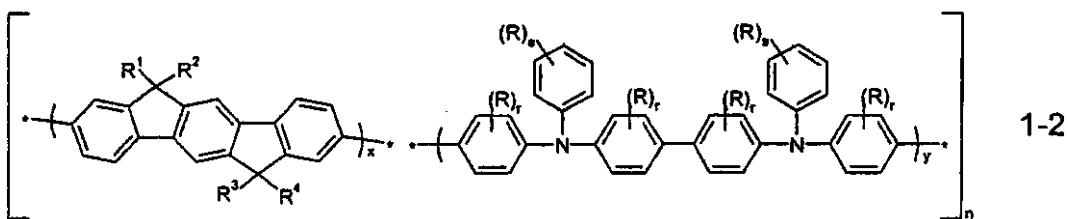
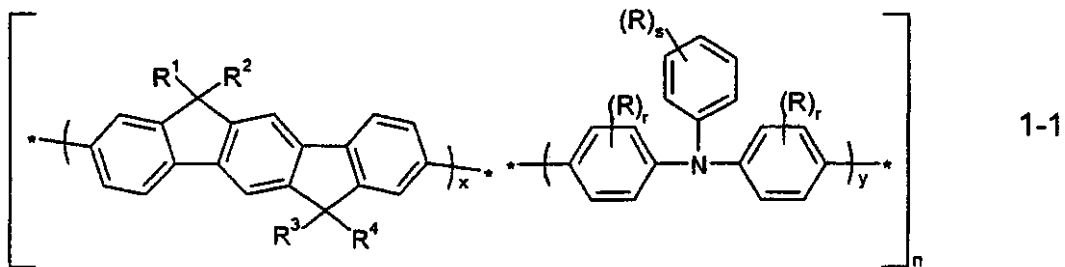
10

【請求項 7】

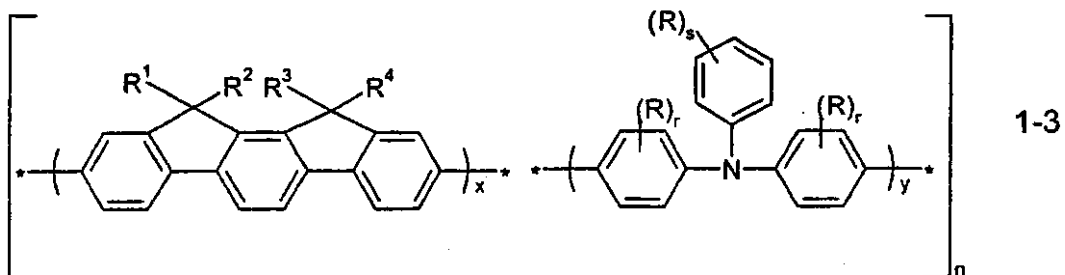
次の式から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 何れか 1 項記載のポリマー。

【化 7】

20



30



40

(ここで、R¹ - R⁴、R、r 及び R' は、請求項 1、2 及び 5 で定義されるものであり、s は、0、1、2、3、4 若しくは 5 であり、並びに、x、y 及び n は、請求項 6 で定義されるものである。)

【請求項 8】

50

請求項 1 ~ 7 何れか 1 項記載のポリマーを含む有機半導体層若しくは成分。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 何れか 1 項記載のポリマー、層若しくは成分を含む電子若しくは電気光学素子。

【請求項 10】

有機電界効果トランジスタ (O F E T)、薄膜トランジスタ (T F T)、集積回路 (I C)、無線周波数識別 (R F I D) タグ、光検査器、センサー、論理回路、記憶素子、コンデンサー、有機光 (O P V) 電池、ポリマー発光ダイオード (P L E D) での電荷注入層、電荷輸送或いは中間層、ショットキーダイオード、平坦化層、帯電防止膜、ポリマー電極膜 (P E M)、導電基板或いはパターン、光伝導体、電子写真要素若しくは有機発光ダイオード (O L E D) である、請求項 9 記載の電子若しくは電気光学素子。

10

【請求項 11】

請求項 1 又は 2 記載の単位に基づく 1 以上のモノマーと、請求項 3 ~ 5 何れか 1 項記載の単位に基づく 1 以上のモノマーと、及び随意に、更なる単位とを、重合反応でカップリングすることによる、請求項 1 ~ 7 何れか 1 項記載のポリマーの調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、インデノフルオレン単位若しくはその誘導体を含むポリマー、それらを含む有機半導体 (O S C) 材料、電子若しくは電気光学素子でのそれらの使用及び前記ポリマー若しくは材料を含む素子に関する。

20

【0002】

背景と先行技術

近年、より汎用性があり、より安価な費用の電子素子を製造するために、有機半導体 (O S C) 材料の開発がなされてきた。このような材料は、少しだけ挙げると、有機電界効果トランジスタ (O F E T)、有機発光ダイオード (O L E D)、光検査器、光電池 (P V)、センサー、記憶素子及び論理回路を含む広範囲の素子若しくは装置に用途を見出している。有機半導体材料は、薄い層の形態で、例えば 1 ミクロン未満の厚さで、電子素子に典型的には存在する。

30

【0003】

O F E T 素子の特性は、半導体材料の電荷担体移動度と電流オン/オフ比に、主に基づいており、それゆえ理想的半導体は、高い電荷担体移動度 ($> 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と組み合わせて、オフ状態で低い電導性を有するべきである。加えて、半導体材料は、酸化に対して比較的安定であること、すなわち、酸化が素子特性の低下をもたらすことから、高いイオン化ポテンシャルを有することが重要である。半導体材料のための更なる要請は、特別に、薄い層と所望のパターンの大規模な製造のための良好な加工性と高い安定性、膜の均一性及び有機半導体層の完全性である。

【0004】

先行技術においては、例えば、ペンタセンのような小分子及びポリヘキシルチオフェンのようなポリマーを含む種々の材料が O F E T における有機半導体としての使用のために提案されてきた。しかしながら、これまでに研究された材料と素子は、未だ幾つかの欠点を有し、その特性、特に、加工性、電荷担体移動度、オン/オフ比及び安定性は、更なる改良の余地が未だ残っている。

40

【0005】

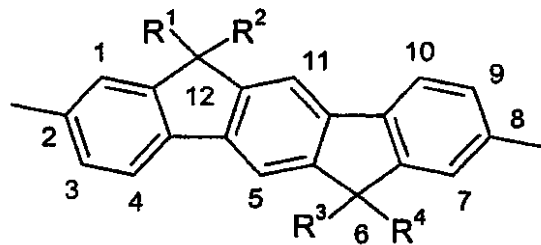
本発明の一つの目的は、電子素子中で有利な性質、特に、良好な加工性、高い電荷担体移動度、高いオン/オフ比、高い酸化安定性及び長い寿命を有する、電子素子での使用のための新規な有機半導体材料を提供することである。別の目的は、専門家に入手可能な半導体材料の蓄えを拡張することである。本発明の他の目的は、以下の詳細な説明から専門家には直ちに明らかである。

50

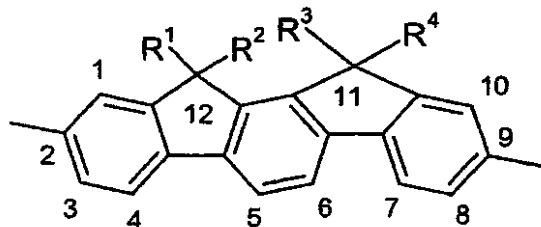
【 0 0 0 6 】

これらの目的は、本発明で特許請求したとおりの半導体材料を提供することにより達成することができることを見出された。これら材料は、次式の 1 以上のシス-或いはトランス-インデノフルオレン単位若しくはその誘導体を含み、更に、例えば、トリアリールアミン基のような正孔或いは電子輸送特性を有する 1 以上の成分を更に含むポリマーを基礎としている。特に、このようなポリマーは、良好な加工性を有すると同時に驚異的に高い電荷担体移動度と高い酸化安定性を有することから、トランジスタのような電子素子での半導体材料として、及びポリマー発光ダイオード (P L E D) での電荷輸送層若しくは中間層としての使用のために適することを見出された。

【 化 1 】



トランス-インデノフルオレン



シス-インデノフルオレン

【 0 0 0 7 】

(ここで、 $R^1 - 4$ は、芳香族若しくは脂肪族ヒドロカルビル基を示し、2 個の隣接する基 $R^1, 2$ 若しくは $R^3, 4$ はスピロ基を形成してもよい。)、

WO 2004/041901 は、アリール置換インデノフルオレンと更なるトリアリールアミン若しくはヘテロアリール部分を含むポリマー及びそれらの O L E D 若しくは O F E T での使用を記載しているが、本発明で特許請求されたポリマーを開示していない。WO 2005/024971 は、30% の 11,11,12,12-テトラオクチル-インデノフルオレンを含む特定の copolymer を示すが、本発明で特許請求されたポリマーを開示していない。

【 0 0 0 8 】

トリアリールアミンは、良好な正孔輸送能を有する。しかしながら、それらは、多くの有機溶媒で中程度の溶解性を有するだけであり、膜形成プロセスでの加工性に負の影響を及ぼし、中程度の均一性を有する膜をもたらしもする。他方、インデノフルオレンは、通常の有機溶媒に可溶性であり、それゆえ、高度な均一性を有する膜の形成を可能とする良好な加工性を示す。しかしながら、それらは、有効な電子輸送及び発光成分であると、主に報告されてきた。したがって、インデノフルオレン単位が、トリアリールアミンのような正孔輸送成分と結合されている本発明のポリマーが、高い電荷担体移動度をしめし、高いオン/オフ比を有するトランジスタのような電子素子の調製を可能にすることは驚くべきことであった。

【 0 0 0 9 】

発明の概略

本発明は、1 以上の同一若しくは相異なる式 I のインデノフルオレン基を含む単位を 0 モ

10

20

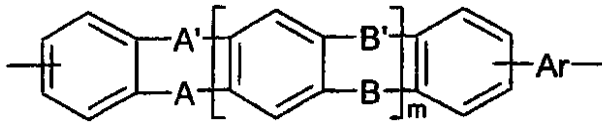
30

40

50

ル%を超え、50モル%未満含むポリマーに関する。

【化2】



【0010】

ここで、

A及びA'の一方は単結合であり、他方は CR^1R^2 であり、

B及びB'の一方は単結合であり、他方は CR^3R^4 であり、

$R^1 - 4$ は、互いに独立して同一であるか異なり、H、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)NR^0R^0$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^0$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 、随意に置換されたシリル、又は随意に置換され、1以上のヘテロ原子を随意に含む1~40個のC原子を有するカルビル或いはヒドロカルビルから選択され、

Xは、ハロゲンであり、

R^0 及び R^0 は、互いに独立して、H若しくは随意に1以上のヘテロ原子を含む、随意に置換されたカルビル若しくはヒドロカルビル基であり、

Arは、単結合であるか、随意に置換される単核或いは多核アリアル若しくはヘテリアリアルを示し、

mは、1以上の整数であり、並びに

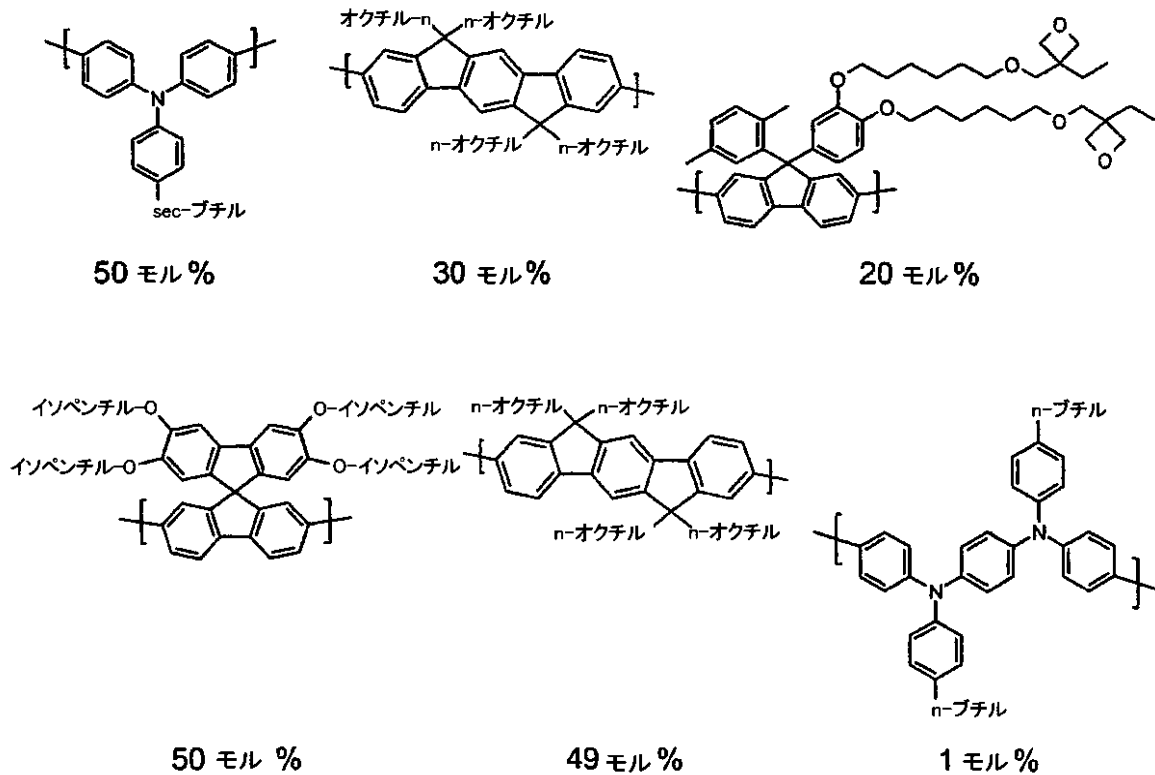
ここで、場合によっては、基 R^1 と R^2 及び/又は基 R^3 と R^4 は、隣接するフルオレン部分と共にスピロ基を形成し、

但し、次のポリマーは、除外される。

10

20

【化3】



10

20

30

40

50

【0011】

本発明は、更に、2種より多くはない単位を含む、好ましくは2種異なる型の単位から成り、その一方は式Iから選択され、他方は正孔若しくは電子輸送特性を有する単位から選択される上記のようなポリマーに関する。

【0012】

本発明は、更に、上記及び下記に記載される1以上のポリマーを含む有機半導体(OSC)材料、層若しくは成分に関する。

【0013】

本発明は、更に、上記及び下記に記載されるポリマー若しくは材料の電子若しくは電気光学素子若しくは装置への使用に関する。

【0014】

本発明は、更に、上記及び下記に記載されるポリマー若しくは材料を含む電子若しくは電気光学素子若しくは装置に関する。

【0015】

前記素子若しくは装置は、限定するものではないが、有機電界効果トランジスタ(OFEET)、薄膜トランジスタ(TFT)、集積回路(IC)、無線周波数識別(RFID)タグ、光検査器、センサー、論理回路、記憶素子、コンデンサー、有機光(OPV)電池、ポリマー発光ダイオード(PLED)の電荷注入層、電荷輸送層或いは中間層、ショットキーダイオード、平坦化層、帯電防止膜、ポリマー電極膜(PEM)、導電基板或いはパターン、光伝導体、電子写真素子若しくは有機発光ダイオード(OLED)を含む。

【0016】

発明の詳細な説明

他に指示がなければ、Ar、R¹⁻⁴、n等のような基若しくは添字は、複数存在する場合は、互いに独立して選択され、互いに同一であっても、相異なってもよい。したがって、幾つかの異なる基は、「R¹」のような単一の符号により代表され得る。

【0017】

用語「単位」は、ポリマー若しくはコポリマー中のモノマー単位若しくは反復単位を意味する。

【0018】

用語「アルキル」、「アリール」、「ヘテリアリール」等も、多価化学種、例えば、アルキレン、アリーレン、「ヘテロアリーレン」等をも含む。

【0019】

上記及び下記で使用される用語「カルビル基」は、任意の非炭素原子を含まないか（例えば、 $-C-C-$ のような）、又はN、O、S、P、Si、Se、As、Te若しくはGeのような少なくとも一つの非炭素原子と随意に結合した少なくとも一つの炭素原子を含む（例えば、カルボニル等）任意の一価若しくは多価有機基部分を指す。用語「炭化水素基」及び「ヒドロカルビル基」は、1以上のH原子を追加的に含み、随意に、例えば、N、O、S、P、Si、Se、As、Te若しくはGeのような1以上のヘテロ原子を含むカルビル基を指す。

10

【0020】

3個より多いC原子を含むカルビル若しくはヒドロカルビル基は、直鎖、分岐及び/又は環状であってよく、スピロ及び/又は縮合環であってよい。

【0021】

好ましいカルビル若しくはヒドロカルビル基は、夫々は、随意に置換され、1~40個の、好ましくは、1~25個の、非常に好ましくは、1~18個のC原子を有するアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ及びアルコキシカルボニルオキシ、更に、6~40個の、好ましくは、6~25個のC原子を有する随意に置換されるアリール若しくはアリールオキシであり、更に、夫々は、6~40個の、好ましくは、6~25個のC原子を有する随意に置換されたアリール若しくはアリールオキシであり、更に、夫々は、随意に置換され、6~40個の、好ましくは、6~25個のC原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、アルキルアリールオキシ、アリールアルキルオキシ、アリールカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールカルボニルオキシ及びアリールオキシカルボニルオキシを含む。

20

【0022】

カルビル若しくはヒドロカルビル基は、飽和或いは不飽和非環状基若しくは飽和或いは不飽和環状基であってよい。不飽和非環状若しくは環状基は、特別にアルケニル及びアルキニル基（特別に、エチニル）が、好ましい。C₁~C₄₀カルビル若しくはヒドロカルビル基が非環状であるところでは、基は、直鎖か分岐であってよい。

30

【0023】

C₁~C₄₀カルビル若しくはヒドロカルビル基は、例えば、C₁~C₄₀アルキル、C₂~C₄₀アルケニル、C₂~C₄₀アルキニル、C₃~C₄₀アリル基、C₄~C₄₀アルキルジエニル、C₄~C₄₀ポリエニル、C₆~C₄₀アリール、C₆~C₄₀アルキルアリール、C₆~C₄₀アリールアルキル、C₆~C₄₀アルキルアリールオキシ、C₆~C₄₀アリールアルキルオキシ、C₆~C₄₀ヘテロアリール、C₄~C₄₀シクロアルキル、C₄~C₄₀シクロアルケニル等である。非常に好ましいのは、C₁~C₂₀アルキル、C₂~C₂₀アルケニル、C₂~C₂₀アルキニル、C₃~C₂₀アリル、C₄~C₂₀アルキルジエニル、C₆~C₁₂アリール、C₆~C₂₀アリールアルキル及びC₆~C₂₀ヘテロアリールである。

40

【0024】

更に好ましいカルビル及びヒドロカルビル基は、1~40個の、好ましくは、1~25個のC原子を有する直鎖、分岐或いは環状アルキルを含み、それは、非置換か、F、Cl、Br、I若しくはCNにより一或いは多置換され、1以上の隣接しないCH₂基は、各場合互いに独立して、O及び/又はS原子が互いに直接連結しないように、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0R^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-NR^0-CO-NR^0$

50

、 $-CX^1=CX^2$ -若しくは $-C-C-$ により随意に置き換えられ、 R^0 及び R^{00} は、上記及び下記に記載される意味の1つであり、 X^1 及び X^2 は、互いに独立して、H、F、Cl若しくはCNである。

【0025】

R^0 及び R^{00} は、好ましくは、H、1~12個のC原子を有する直鎖或いは分岐アルキル若しくは6~12個のC原子を有するアリールから選択される。

【0026】

ハロゲンは、F、Cl、Br若しくはIである。

【0027】

好ましいアルキル基は、限定されるものではないが、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ヘプチル、シクロヘプチル、n-オクチル、シクロオクチル、ドデカニル、トリフルオロメチル、パーフルオロ-n-ブチル、2,2,2-トリフルオロエチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロヘキシル等を含む。

10

【0028】

好ましいアルケニル基は、限定されるものではないが、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル等である。

【0029】

好ましいアルキニル基は、限定されるものではないが、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、オクチニル等を含む。

20

【0030】

好ましいアルコキシ基は、限定されるものではないが、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、2-メチルブトキシ、n-ペントキシ、n-ヘキソキシ、n-ヘプトキシ、n-オクトキシ等を含む。

【0031】

好ましいアミノ基は、限定されるものではないが、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニルアミノ、フェニルアミノ等を含む。

30

【0032】

アリール基は、単核、すなわち、(例えば、フェニル若しくはフェニレンのような)ただ一つの芳香族環を有するもの、又は多核、すなわち、(例えば、ナフチル若しくはナフチレンのように)縮合していてもよく、(例えば、ビフェニルのように)個々に共有結合されてもよく及び/又は縮合と個々に連結した芳香族環の組み合わせであってよい2個以上の芳香族環を有するものであってよい。好ましくは、アリール基は、実質的に基全体にわたって実質的に共役する芳香族基である。

【0033】

好ましいアリール基は、限定されるものではないが、ベンゼン、ビフェニレン、トリフェニレン、[1,1':3',1'']ターフェニル-2'-アイレン、ナフタレン、アントラセン、ピナフチレン、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フルオレン、インデン、インデノフルオレン、スピロピフルオレン等を含む。

40

【0034】

好ましいヘテロアリール基は、限定されるものではないが、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、テトラゾール、フラン、チオフェン、セレノフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾールのような5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラ

50

ジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジンのような6員環、インドール、イソインドール、インドリジン、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、ナフトイミダゾール、フェナントリイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソキサゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、キノリン、イソキノリン、プテリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、ベンゾイソキノリン、アクリジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾピリダジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントリジン、フェナントロリン、チエノ[2,3b]チオフエン、チエノ[3,2b]チオフエン、ジチエノチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ベンゾチアジアゾチオフエン若しくはそれらの組み合わせのような縮合環を含む。ヘテロアリアル基は、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、フルオロ、フルオロアルキル若しくは更なるアリアル或いはヘテロアリアル置換基で置換されてもよい。

10

【0035】

好ましいアリアルアルキル基は、限定されるものではないが、2-トリル、3-トリル、4-トリル、2,6-ジメチルフェニル、2,6-ジエチルフェニル、2,6-ジ-i-プロピルフェニル、2,6-ジ-t-ブチルフェニル、o-t-ブチルフェニル、m-t-ブチルフェニル、p-t-ブチルフェニル、4-フェノキシフェニル、4-フルオロフェニル、3-カルボメトキシフェニル、4-カルボメトキシフェニル等を含む。

20

【0036】

好ましいアルキルアリアル基は、限定されるものではないが、ベンジル、エチルフェニル、2-フェノキシエチル、プロピルフェニル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル若しくはナフタリニルメチルを含む。

【0037】

好ましいアリアルオキシ基は、限定されるものではないが、フェノキシ、ナフトキシ、4-フェニルフェノキシ、4-メチルフェノキシ、ピフェニルオキシ、アントラセニルオキシ、フェナントレニルオキシ等を含む。

30

【0038】

アリアル、ヘテリアリアル、カルビル及びヘテロカルビル基は、好ましくは、シリル、スルホ、スルホニル、ホルミル、アミノ、イミノ、ニトリロ、メルカプト、シアノ、ニトリロ、ハロゲン、 C_{1-12} アルキル、 C_{6-12} アリアル、 C_{1-12} アルコキシ、ヒドロキシ及び/又はそれらの組み合わせより選択される1以上の置換基を随意に含む。随意の置換基は、同じ基及び/又は複数(好ましくは、2個)の前記基における全ての化学的に可能な組み合わせを含んでもよい(例えば、アミノとスルホニルは、互いに直接結合するならば、スファモイル基を表わす)。

【0039】

好ましい置換基は、限定されるものではないが、アルキル若しくはアルコキシのような可溶化基、フッ素、ニトリロ若しくはシアノのような電子吸引基及び嵩高い基、例えば、tert-ブチル若しくは随意に置換されたアリアル基のようなポリマーのガラス転移温度(T_g)を増加するための置換基を含む。

40

【0040】

好ましい置換基は、限定されるものではないが、F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰NR⁰⁰、-C(=O)X、-C(=O)R⁰、-NR⁰NR⁰⁰であって、ここで、R⁰、R⁰⁰及びXは、上記定義されるとおりであり、随意に置換されたシリル、4~40個、好ましくは、6~20個のC原子を有するアリアル、1~20個、好ましくは、1~12個のC原子を有する直鎖或いは分岐アルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ若しくはアルコキシカルボニルオキシであり、ここで、1以上のH原子

50

は、随意に F 若しくは Cl により置き換えられる。

【0041】

基 R^1 と R^2 及び/又は基 R^3 と R^4 がフルオレン基と一緒になってスピロ基を形成するならば、それは、好ましくは、スピロビフルオレンである。

【0042】

式 I 中の Ar は、単結合であるか、随意に置換された単核或いは多核アリール基を示す。

【0043】

好ましい具体例では、Ar は、単結合である。

【0044】

別の好ましい具体例では、Ar は、随意に置換されたインデノフルオレン、随意に置換されたスピロビフルオレン、随意に置換された 9,10-ジヒドロフェナントレン若しくは随意に置換されたフェナントレンより選択される。

【0045】

式 I 中の添字 m は、好ましくは、10 未満、非常に好ましくは、1、2、3、4 若しくは 5 である。

【0046】

式 I の単位中で、m が 1 超のときは、各インデノフルオレン基中の B 及び B' の意味は、その他のインデノフルオレン基と独立して選択される。したがって、式 I の単位は、縮合シス-インデンフルオレン部分のみから成ってもよいか、縮合トランス-インデノフルオレン部分のみから成ってもよいか、縮合シス-及びトランス-インデノフルオレン部分の交互若しくはランダム配列を含んでもよい。

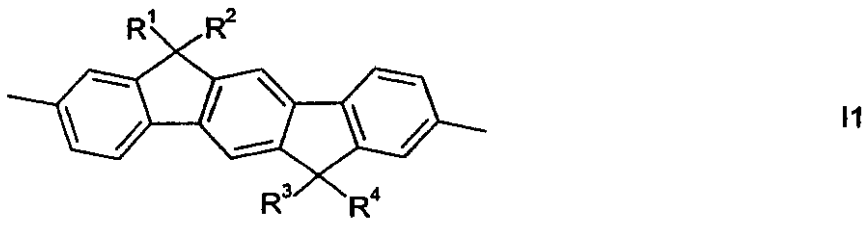
【0047】

式 I の単位は、好ましくは、以下の下位式から選択され、

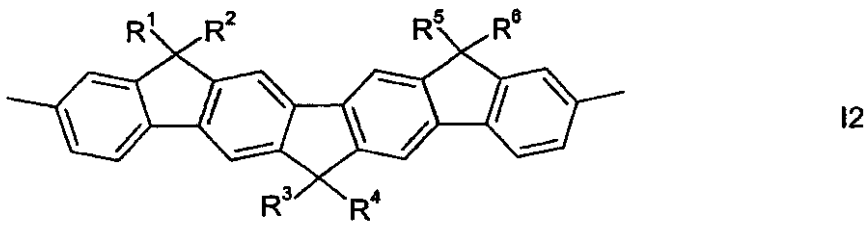
10

20

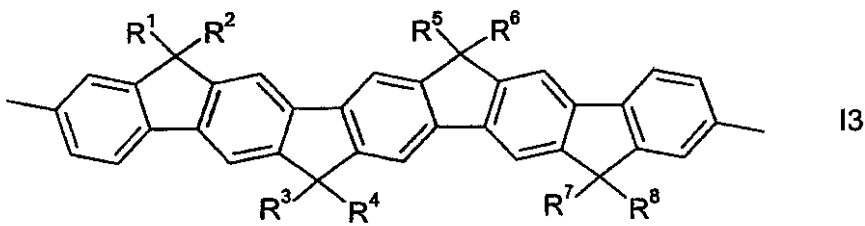
【化 4 - 1】



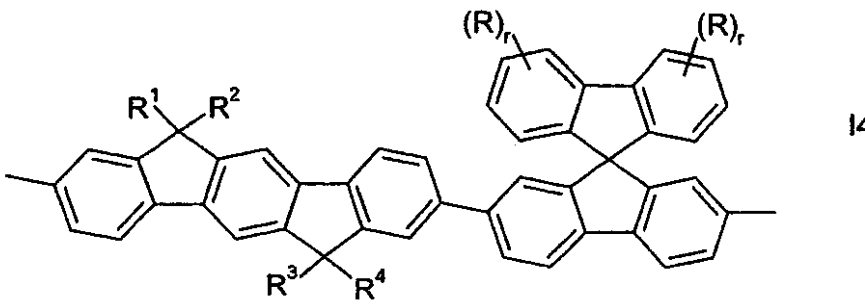
I1



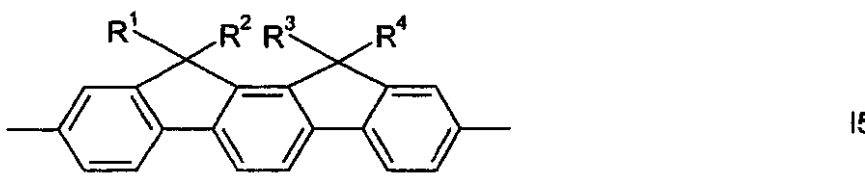
I2



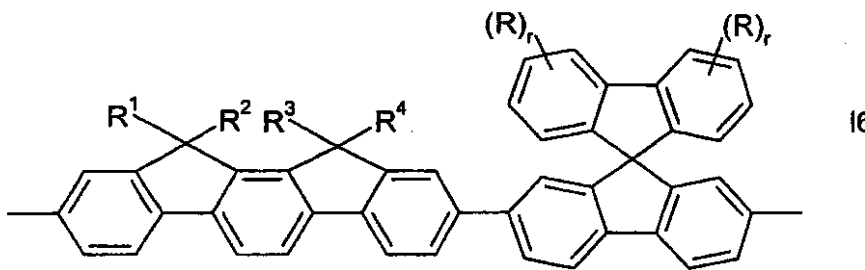
I3



I4



I5



I6

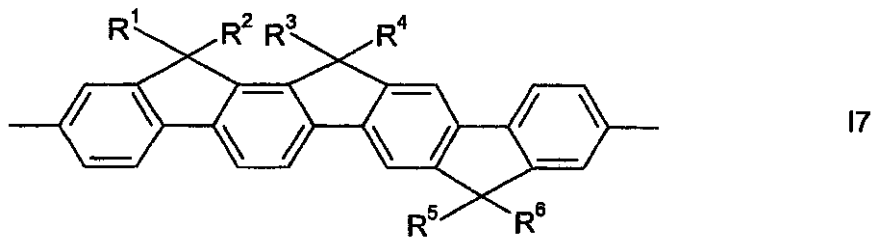
10

20

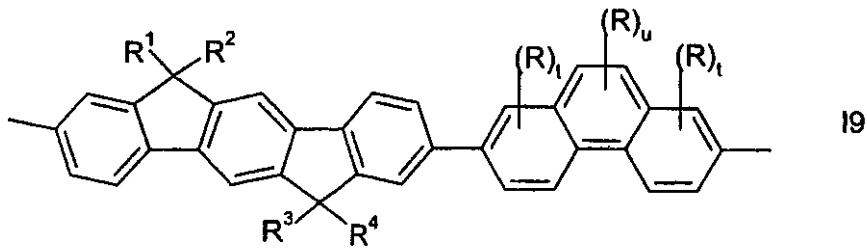
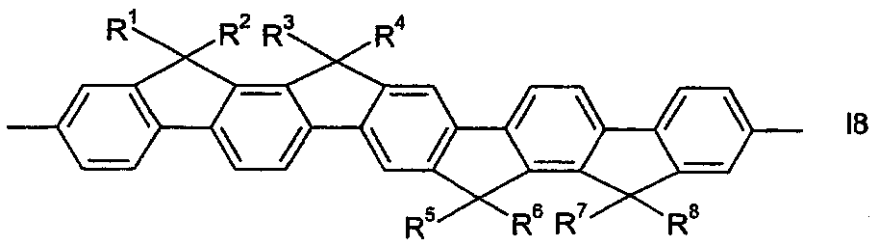
30

40

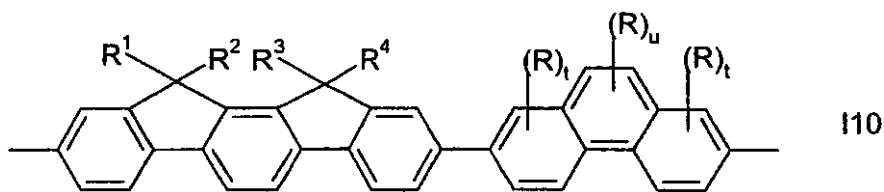
【化 4 - 2】



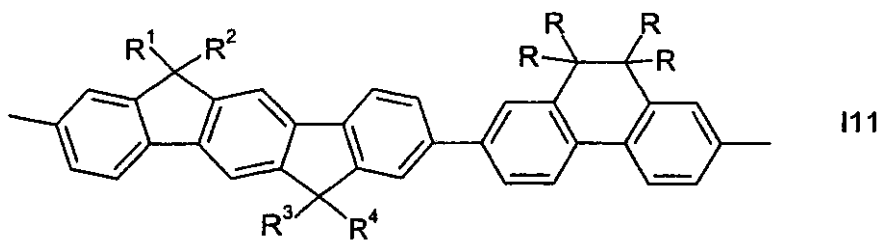
10



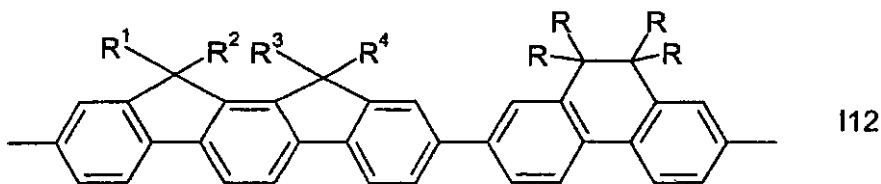
20



30



40



【 0 0 4 8 】

ここで、 $R^1 - 4$ は、式Iに定義されるものであり、 R 及び $R^5 - 8$ は、互いに独立して、式Iの R^1 の意味の1つを有し、 r は、0、1、2、3若しくは4であり、 t は、0、

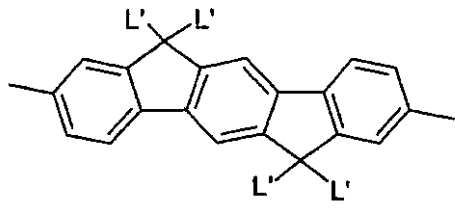
50

1 若しくは 2 であり、 u は、0、1、2 若しくは 3 である。

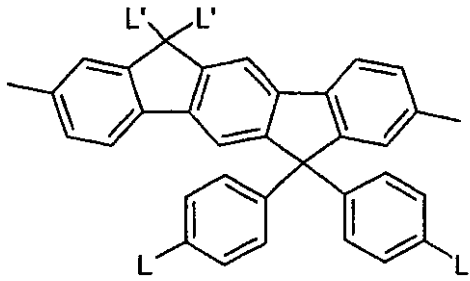
【0049】

特に、好ましい式 I の単位は、好ましくは、以下の下位式から選択され、

【化5】

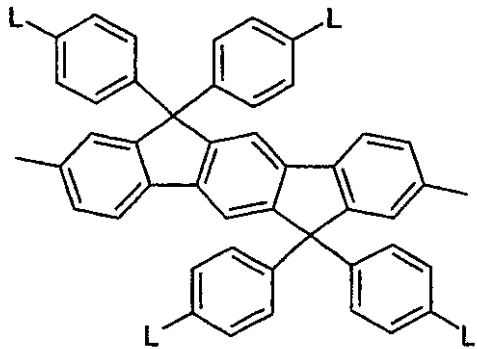


I1a



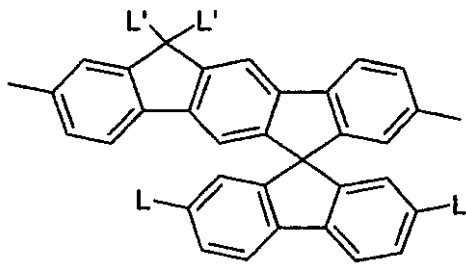
I1b

10



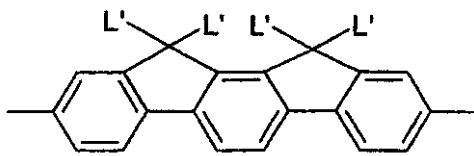
I1c

20

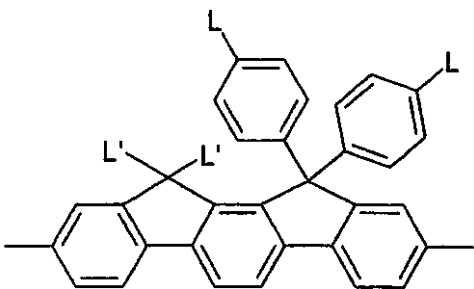


I1d

30



I5a



I5b

40

【0050】

ここで、

50

L は、H、ハロゲン若しくは1～12個のC原子を有する随意にフッ素化された直鎖或いは分岐アルキル若しくはアルコキシ基であり、好ましくは、H、F、メチル、i-プロピル、t-ブチル、n-ペントキシ若しくはトリフルオロメチルであり、並びに、

L' は、1～12個のC原子を有する随意にフッ素化された直鎖或いは分岐アルキル若しくはアルコキシ基であり、好ましくは、n-オクチル若しくはn-オクチルオキシである。

【0051】

ポリマー中の式Iの単位の比は、好ましくは、< 40モル%、非常に好ましくは、30モル%、最も好ましくは、25モル%で、好ましくは、5モル%である。

【0052】

上記及び下記に開示されたような式Iの単位に加えて、本発明によるポリマーは、1種以上の、好ましくは、1種の、好ましくは、正孔或いは電子輸送特性を有する単位から選択される追加的型の単位を含む。

10

【0053】

ポリマー中の前記追加的単位の量は、典型的には、> 50モル%、好ましくは、60モル%、特に、70モル%で、最も好ましくは、75モル%ある。

【0054】

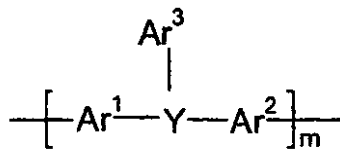
本発明によるポリマーは、2種より多くを含まず、そして非常に好ましくは、その一方は式Iから選択され、他方は以下の式から選択される、2種だけの異なる型の単位から成る。

【0055】

正孔輸送特性を有する追加の単位は、好ましくは、式IIから選択され、

20

【化6】



II

30

【0056】

ここで、

Y は、N、P、P=O、PF₂、P=S、As、As=O、As=S、Sb、Sb=O若しくはSb=S、好ましくは、Nであり、

Ar¹ は、同一であるか異なり、異なる反復単位中であるかどうかとは無関係に、単結合若しくは随意に置換された単核或いは多核アリール基を示し、

Ar² は、同一であるか異なり、異なる反復単位中であるかどうかとは無関係に、随意に置換された単核或いは多核アリール基を示し、

Ar³ は、同一であるか異なり、異なる反復単位中であるかどうかとは無関係に、式IIの異なる鎖残基に連結する架橋基により随意に置換されてもよい、随意に置換された単核或いは多核アリール基を示し、

40

m は、1、2若しくは3である。

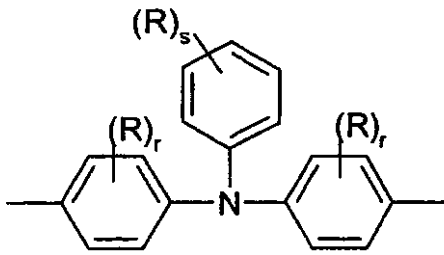
【0057】

特に、好ましいのは、トリアリールアミン及びその誘導体である。

【0058】

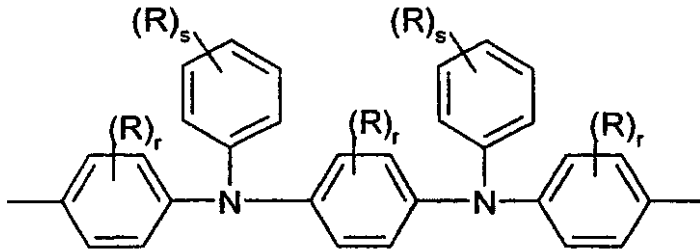
式IIの単位は、好ましくは、次の式から選択され、

【化7】



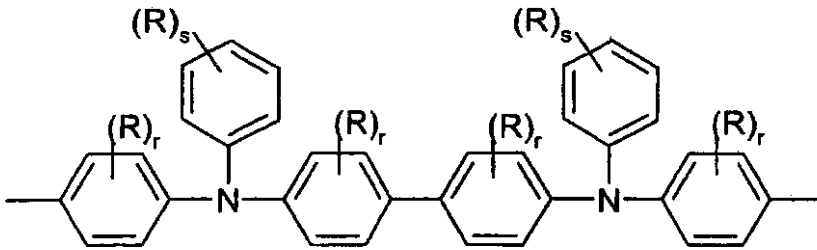
II1

10



II2

20



II3

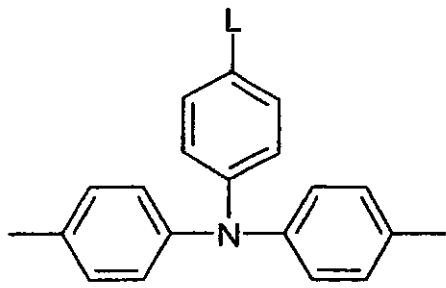
【0059】

ここで、 R^{1-4} 、 R 及び r は、上記のとおりであり、 R' は、式I中の R^1 の意味の1つを有し、 s は、0、1、2、3、4若しくは5である。 30

【0060】

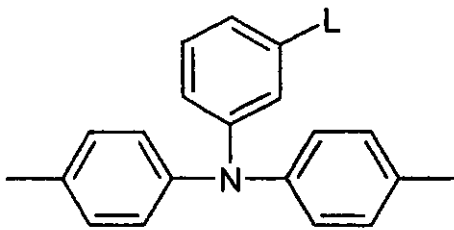
特に好ましい式IIの単位は、次の下位式から選択され、

【化 8 - 1】



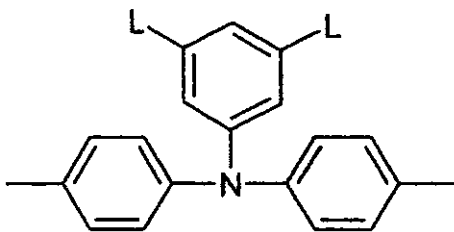
II1a

10

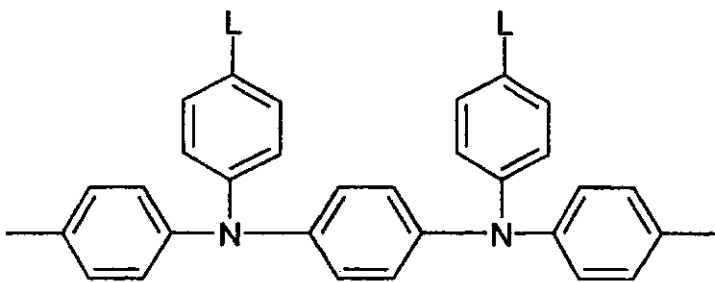


II1b

20

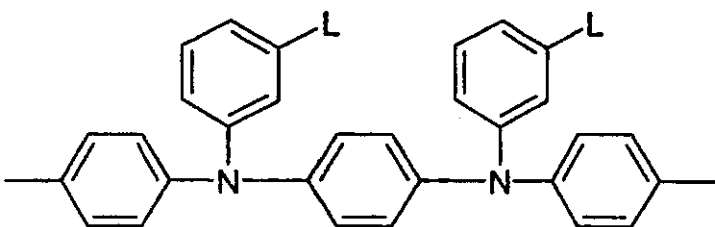


II1c



II2a

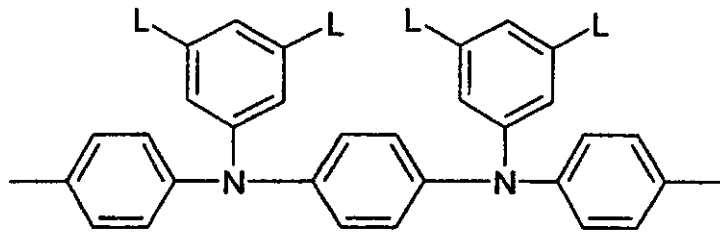
30



II2b

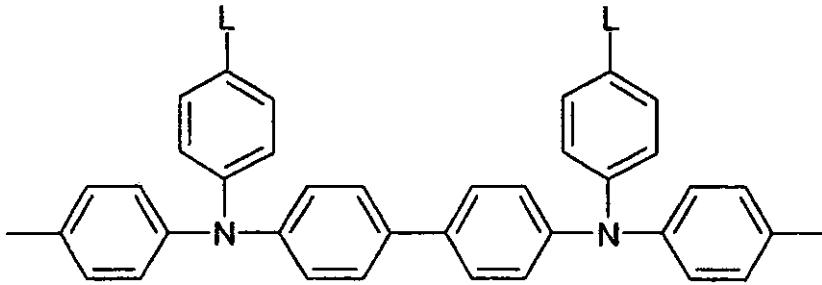
40

【化 8 - 2】



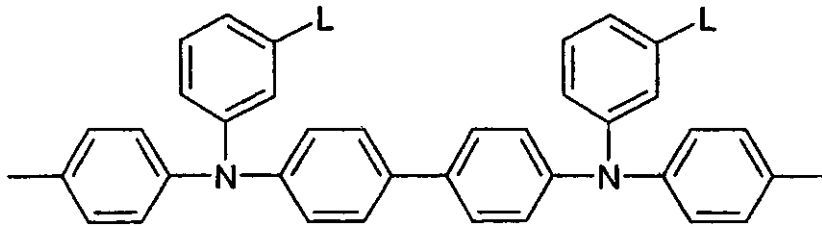
II2c

10



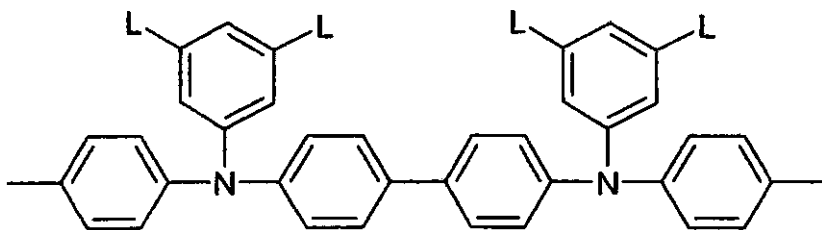
II3a

20



II3b

30



II3c

【0061】

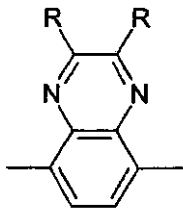
ここで、L及びL'は上記のとおりであり、Lは、好ましくは、i-プロピル、t-ブチル若しくはトリフルオロメチルであり、そして、L'は、好ましくは、n-オクチル若しくはn-オクチルオキシである。

【0062】

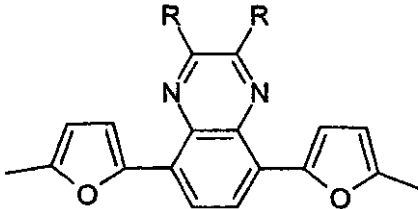
電子輸送特性を有する追加的な単位は、好ましくは、次の式から選択され、

40

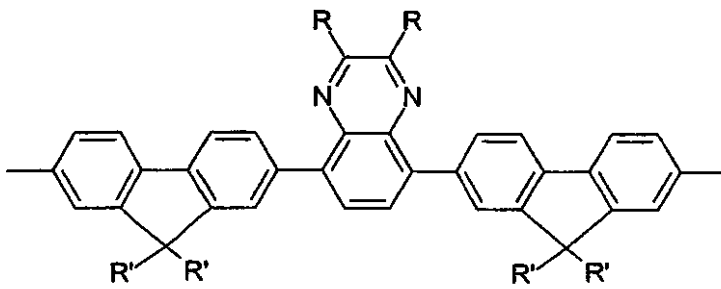
【化9】



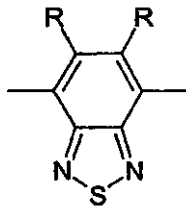
III



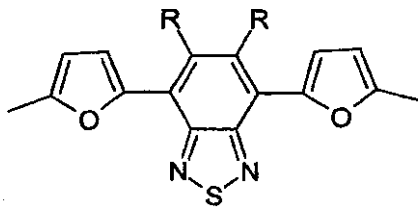
IV



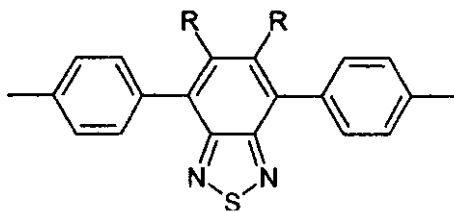
V



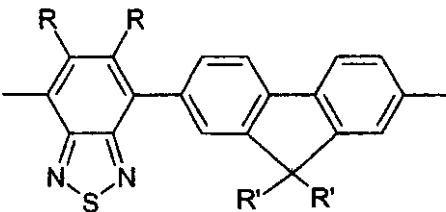
VI



VII



VIII



IX

10

20

30

40

【0063】

ここで、R及びR'は、上記のとおりであり、好ましくは、H、アルキル、アリール、

50

パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール若しくはアリールアルキルである。

【0064】

Rは、好ましくは、H、フェニル、1、2、3、4、5若しくは6個のC原子を有するアルキルである。R'は、好ましくは、n-オクチル若しくはn-オクチルオキシである。

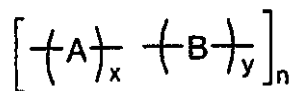
【0065】

本発明のポリマーは、ランダムコポリマー、交互或いは位置規則的(レジオレギュラー)コポリマー、ブロックコポリマー若しくはそれらの組み合わせであってよい。それらは、2、3以上の別のモノマー単位を含んでもよい。

【0066】

ポリマーは、好ましくは、次の式から選択され、

【化10】



1

10

【0067】

ここで、

Aは、式Iの単位若しくはその好ましい下位式であり、

Bは、正孔或いは電子輸送特性を有する単位であり、好ましくは、式II-IX若しくはその好ましい下位式から選択され、

xは、0を超え、0.5未満であり、

yは、0.5を超え、1未満であり、

x+yは、1であり、

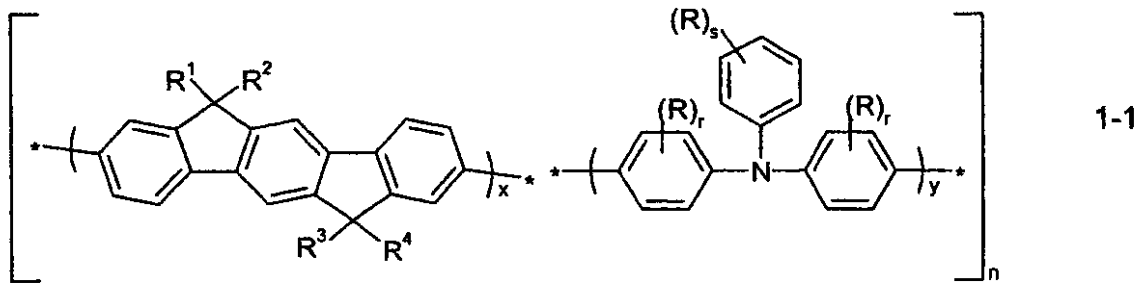
nは、1を超える整数である。

【0068】

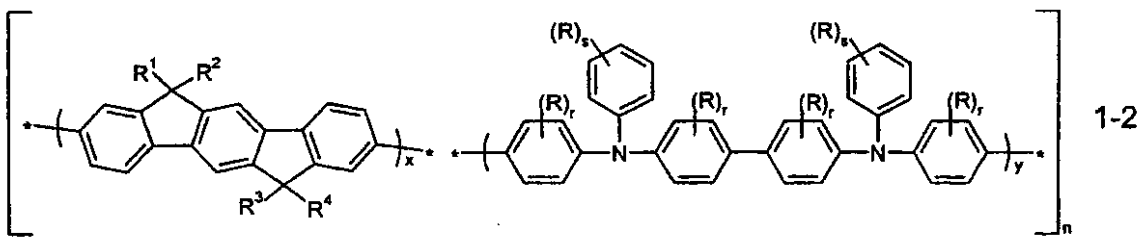
好ましい式Iのポリマーは、次の下位式から選択され、

20

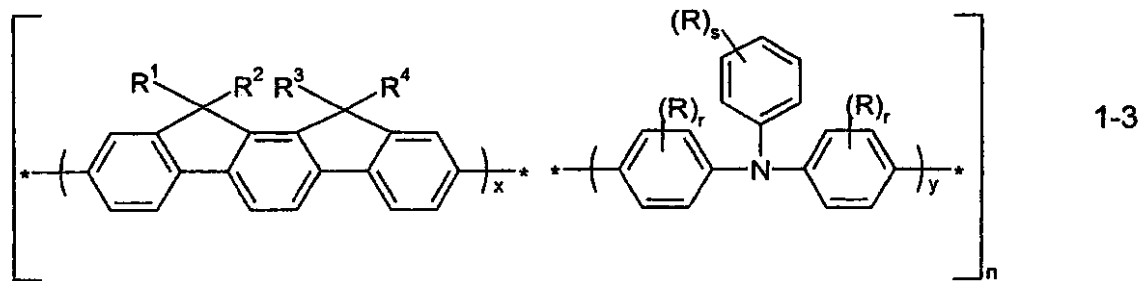
【化 1 1】



10



20



30

【 0 0 6 9 】

ここで、 $R^1 - 4$ 、 R 、 R' 、 r 、 s 、 x 、 y 及び n は上記のとおりである。

【 0 0 7 0 】

本発明によるポリマー中で、反復単位数 n は、好ましくは、 $10 \sim 10,000$ 、非常に好ましくは、 $50 \sim 5,000$ 、最も好ましくは、 $50 \sim 2,000$ である。

【 0 0 7 1 】

本発明のポリマーは、任意の適当な方法により調製され得る。例えば、ヤマモトカップリング、鈴木カップリング、スチル (Stille) カップリング、ソノガシラカップリング若しくはヘック (Heck) カップリングのようなアリール-アリールカップリング反応により適切に調製することができる。鈴木カップリングとヤマモトカップリングが特別に好ましい。

40

【 0 0 7 2 】

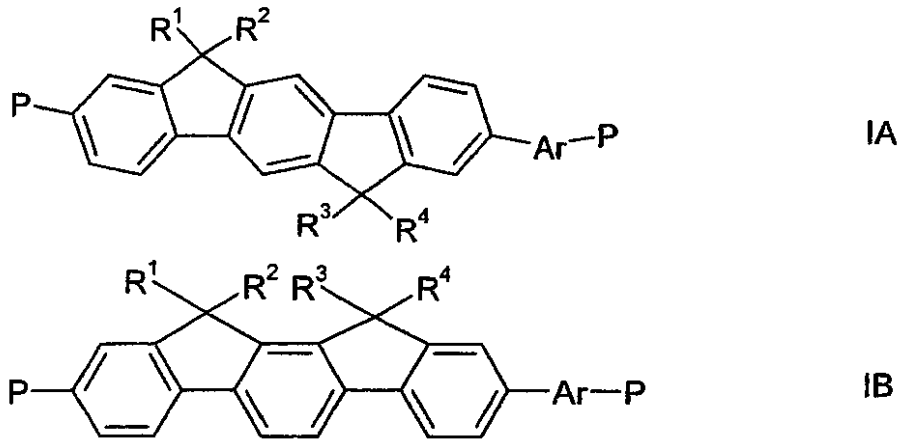
本発明のポリマーの反復単位を生成するために重合されるモノマーは、当業者に知られ、文献に開示された適当な方法により調製することができる。式 I のインデノフルオレンモノマーの調製のための適切で好ましい方法は、例えば、WO2004/041901 に記載されている。式 II のインデノフルオレンモノマーの調製のための適切で好ましい方法は、例えば、EP2004006721 に記載されている。式 III のトリアリールアミンモノマーの調製のための適切で好ましい方法は、例えば、WO99/54385 に記載されている。

【 0 0 7 3 】

50

好ましくは、ポリマーは、2個の重合可能な基Pに連結する式I-Xの上記基の一つを含むモノマーから調製される。したがって、例えば、インデノフルオレンモノマーは、次の式から選択され、

【化12】



10

【0074】

20

ここで、Pは重合可能な基であり、Ar、R¹ - 4は上記のとおりである。例えば、トリアリールアミンモノマーのようなその他のコモノマーはそれに応じて構築される。

【0075】

好ましくは、基Pは、互いに独立して、Cl、Br、I、O-トシレート、O-トリフレート、O-メシレート、O-ノナフレート、SiMe₂F、SiMeF₂、-O-SO₂Z、B(OZ¹)₂、-CZ²=C(Z²)₂、-C-CH及びSn(Z³)₃より選択され、ここで、Z及びZ¹ - 3は、アルキル及びアリールから成る基より選択され、夫々は随意に置換され、2個の基Z¹は環状基を形成してもよい。

【0076】

本発明の別の面は、式I-IXより選択される単位に基づく1以上のモノマーと式Iの単位に基づく1以上のモノマーと、随意に更なる単位とを、重合反応で、カップリングすることによるポリマーを調製する方法である。

30

【0077】

重合のための好ましい方法は、例えば、WO00/53656に記載されているような、鈴木重合のような、例えば、T.Yamamoto et al., Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205若しくはWO2004/022626 A1に記載されているようなヤマモト重合及びスチルカップリングのようなC-Cカップリング若しくはC-Nカップリングへ導くものである。例えば、ヤマモト重合により線状ポリマーを合成するときには、2個の反応性ハロゲン基Pを有する上記のようなモノマーが、好ましくは、使用される。例えば、鈴木重合により線状ポリマーを合成するときには、少なくとも一つの反応性基Pが硼素由来基である上記のようなモノマーが、使用される。

40

【0078】

鈴木重合は、位置規則的、ブロック及びランダムコポリマーを調製するために使用され得る。特に、ランダムコポリマーは、1つの反応性基Pがハロゲンでありその他の反応性基Pが硼素由来基である上記モノマーから、調製され得る。代替として、ブロック若しくは位置規則的コポリマー、特に、ABコポリマーは、第1のモノマーの両方の反応性基が硼素であり、第2のモノマーの両方の反応性基がハロゲン化物である第1及び第2の上記モノマーから、調製され得る。ブロックコポリマーの合成は、例えば、WO2005/014688 A2に詳細に記載されている。

【0079】

50

鈴木重合は、Pd(0)錯体若しくはPd(II)塩を使用する。好ましいPd(0)錯体は、Pd(Ph₃P)₄のような少なくとも1つのホスフィン配位子を担持するものである。別の好ましいホスフィン配位子は、トリス(オルト-トリル)ホスフィン、すなわちPd(o-Tol)₄である。好ましいPd(II)塩は、酢酸パラジウム、すなわちPd(OAc)₂を含む。鈴木重合は、塩基、例えば、炭酸ナトリウム、磷酸カリウム若しくはテトラエチルアンモニウムカーボネートのような有機塩基の存在下実行される。山本重合は、Ni(0)錯体、例えば、ビス(1,5-シクロオクタジエニル)ニッケル(0)を使用する。

【0080】

上記ハロゲンの代替として、Zが上記のとおりである式-O-SO₂Zの脱離基が使用され得る。このような脱離基の特別な例は、トシレート、メシレート及びトリフレートである。

10

【0081】

本発明の更なる面は、上記及び下記の1以上のポリマーを含む有機半導体材料、層若しくは素子である。更なる面は、上記及び下記のポリマー若しくは材料の電子若しくは電気光学素子或いは装置での使用である。更なる面は、上記及び下記のポリマー若しくは材料を含む電子素子或いは装置である。

【0082】

電子若しくは電気光学素子或いは装置は、有機電界効果トランジスタ(OFEET)、薄膜トランジスタ(TFT)、集積回路(IC)、無線周波数識別(RFID)タグ、光検査器、センサー、論理回路、記憶素子、コンデンサー、有機光(OPV)電池、電荷注入層、電荷輸送層、ショットキーダイオード、平坦化層、帯電防止膜、ポリマー電極膜(PEM)、導電基板或いはパターン、光伝導体、電子写真素子若しくは有機発光ダイオード(OLED)である

20

本発明のポリマーは、薄い有機層若しくは膜の形で、好ましくは、30ミクロン厚み未満で、有機半導体として、典型的には使用される。典型的には、本発明の半導体層は、せいぜい1ミクロン厚み(1μm)であるが、所望であればより厚くともよい。種々の電子素子用途のために、厚さは、約1ミクロン厚み未満であってもよい。OFEETでの使用のために、層厚は、典型的には500nm以下であり得、OLEDでは、100nm以下であり得る。層の正確な厚さは、例えば、層が使用される電子素子の要請に依存するだろう

30

【0083】

例えば、OFEETでのドレーンとソースとの間の活性半導体チャネルは、本発明の層を含み得る。別の例として、OLED素子での正孔注入層或いは輸送層及び又は電子障壁層は、本発明の層を含み得る。

【0084】

本発明によるOFEET素子は、好ましくは、

- ソース電極
- ドレーン電極
- ゲート電極
- 半導体層
- 1以上のゲート絶縁層
- 場合によっては、基板

40

を含み、ここで、半導体層は、好ましくは、1以上の上記及び下記ポリマーを含む。

【0085】

OFEET素子での、ゲート、ソース及びドレーン電極並びに絶縁及び半導体層は、ソース及びドレーン電極が、絶縁層によりゲート電極から分離され、ゲート電極と半導体層両者が絶縁層と接触し、ソース電極とドレーン電極両者が半導体層と接触するという条件で、任意の配列で配置され得る。

【0086】

50

好ましくは、電子素子は、第1のサイドと第2のサイドを有し、絶縁体の第1のサイド上に位置するゲート電極と、絶縁体の第2のサイド上に位置する本発明のポリマーを含む層と、ポリマー層上に位置するソース電極を有する絶縁体を含むO F E Tである。

【0087】

O F E T素子は、トップゲート素子若しくはボトムゲート素子であり得る。O F E T素子の適切な構造と製造方法は、当業者に知られており、例えば、W003/5052841に記載されている。

【0088】

ゲート絶縁層は、例えば、市販のCyttop 809（登録商標）若しくはCyttop 107M（登録商標）（旭硝子から）のようなフッ化物ポリマーを含んでもよい。好ましいゲート絶縁層は、例えば、絶縁材料と、1以上のフッ素原子を有する1以上の溶媒（フッ化物溶媒）、好ましくは、過フッ化物溶媒を含む処方から、スピンコーティング、ドクターブレードイング、ワイヤーバー被覆、噴霧或いは浸漬被覆若しくは他の既知の方法により堆積される。適切な過フッ化物溶媒は、例えば、F C 7 5（登録商標）（Acrosから、製品番号12380で入手可能）である。他の適切な過フッ化物ポリマーと過フッ化物溶媒は、先行技術において、例えば、過フッ化物ポリマー、テフロンA F（登録商標）1600或いは2400（デュポンから）若しくはフルオロペル（登録商標）（Cytonixから）又は過フッ化物溶媒、F C 4 3（登録商標）（Acrosから、番号12377）である。

10

【0089】

更に好ましいのは、本発明による電界効果トランジスタを含む集積回路である。

20

【0090】

更に好ましいのは、本発明によるポリマー若しくは層を含む光電池である。

【0091】

上記素子に加えて、本発明のポリマーは、有機発光素子（O L E D）の電子輸送成分としても機能し得る。特に、それは、P L E Dでの正孔或いは電子輸送、注入若しくは障壁層として使用され得る。

【0092】

本発明のポリマーは、ポリマー電極膜、例えば、燃料電池用としても使用し得る。ポリマー電極膜を使用する燃料電池は、典型的には、ポリマー電極膜（P E M）の正面と背面とに堆積される正電極層と負電極層とから成る。電気を生じるために、水素は負電極層中で触媒と接触し、酸素は負電極層中で触媒と接触する。P E Mは、プロトン輸送を担当する。P E Mを製造するために典型的に使用される方法は、スルホン化及び/又はリン酸化によってである。

30

【0093】

本発明の別の面は、上記及び下記の1以上のポリマーと1以上の溶媒とを含む溶液に関する。

【0094】

本発明の別の面は、分散液に関し、ここで、上記及び下記の1以上のポリマーがスルホン化若しくはリン酸化され、水若しくは1以上の有機溶媒中で分散液を生じる。スルホン化若しくはリン酸化のための適切で好ましい方法は、Chemical Review 2004, Vol 104, 45687に記載されている。このような分散液は、例えば、ポリマー電極膜（P E M）での使用のために適している。

40

【0095】

適切で好ましい有機溶媒の例は、限定するものでないが、ジクロロメタン、トリクロロメタン、モノクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、アニソール、モルホリン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、1,4-ジオキサソ、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2,2,-テトラクロロエタン、エチルアセテート、n-ブチルアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラリン、デカリン、インダン及び/又はそれらの混合物を含む。

50

【0096】

溶液中のポリマーの濃度は、好ましくは、0.1～10重量%、より好ましくは、0.5～5重量%である。

【0097】

適正な混合と熟成後、溶液は、完全溶液、境界線の溶液若しくは不溶のカテゴリの1つとして評価される。溶解性と不溶解性とを区別する溶解パラメーター - 水素結合限界の輪郭を描くために等高線が引かれる。溶解領域に入る「完全」溶媒は「Crowley, J. D., Teague, G.S. Jr and Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, No 496, 296 (1966)」で刊行されたような文献値から選ぶことができる。溶媒混合物は、「Solvents, W.H.Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986」で記載されたように使用することも同定することもできる。このような手順は、本発明の両ポリマーを溶解するであろう「非」溶媒の混合物をもたらすかもしれないが、混合物中に少なくとも1つの真の溶媒を有することが望ましい。

10

【0098】

費用（より多い素子/単位面積）と電力消費を減らすために、現代の超小型回路では小さい構造若しくはパターンを生成することが望ましい。本発明の層のパターン形成は、写真印刷により実行され得る。

【0099】

半導体層としての使用のために、本発明のポリマー若しくは溶液は、任意の適切な方法で堆積し得る。電界効果トランジスタのような有機電子素子の液体被覆は、真空堆積技術よりも、より望ましい。溶液堆積法は、特別に好ましい。好ましい堆積技術は、限定するものではないが、浸漬被覆、スピンコート、インクジェット印刷、活版印刷、スクリーン印刷、ドクターブレード被覆、ロール印刷、逆ロール印刷、オフセット平板印刷、フレキソ印刷、ウェブ印刷、噴霧被覆、ブラシ被覆或いはパッド被覆を含む。インクジェット印刷が、高解像度表示を調製することができることから、特に望ましい。

20

【0100】

本発明の選択された溶液は、インクジェット印刷若しくは微小計量分配によって、予備成形された素子基板に適用され得る。限定するものではないが、Aprion、日立工機、Inkjet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaarにより供給されるもののような好ましい工業的圧電印刷ヘッドが、有機半導体層を基板に適用するために使用され得る。追加的に、ブラザー、エプソン、コニカ、セイコーインスツルメンツ、東芝テックにより製造されるもののような半工業的ヘッド又はMicrodrop及びMicrofabにより製造されるもののような単一ノズル微小計量分配器が使用され得る。

30

【0101】

インクジェット印刷若しくは微小計量分配により適用するために、ポリマーは、まず適当な溶媒中に溶解されねばならない。溶媒は、上記要請を満たさなければならず、選択された印刷ヘッドに如何なる有害な作用を有してはならない。追加的に、溶媒は、溶媒が印刷ヘッド内側で乾燥することにより引き起こされる操作上の問題を防止するために、> 100、好ましくは、> 140、そして、より好ましくは、> 150の沸点を有さねばならない。上記溶媒法に加えて、適切な溶媒は、置換及び非置換キシレン誘導体、ジ-C₁₋₂-アルキルホルムアミド、置換及び非置換アニソール及び他のフェノールエテル誘導体、置換ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピロリドンのような置換ヘテロ環、置換及び非置換N,N-ジ-C₁₋₂-アルキルアニリン及び他のフッ素化或いは塩素化芳香族を含む。

40

【0102】

インクジェット印刷による本発明によるポリマーを堆積するための好ましい溶媒は、1以上の置換基中の炭素原子の合計数が少なくとも3個である1以上の置換基により置換されたベンゼン環を有するベンゼン誘導体を含む。例えば、ベンゼン誘導体は、1個のプロピル基若しくは3個のメチル基で置換され得るが、何れの場合でも、合計で少なくとも3個の炭素原子が存在する。このような溶媒は、インクジェット流体がポリマーを有する溶媒

50

を含むように形成されることを可能とし、噴霧中のジェットの閉塞と成分の分離を減少し又は防止する。溶媒は、次の例のリストより選択されるものを含み得る。ドデシルベンゼン、1-メチル-4-tert-ブチルベンゼン、テルピネオール、リモネン、イソデュレン、テルピノレン、シメネン、ジエチルベンゼン。溶媒は、2以上の溶媒の組み合わせである溶媒混合物であってもよく、各溶媒は、好ましくは、 > 100 、より好ましくは、 > 140 の沸点を有する。このような溶媒は、堆積された層中の膜の形成をも向上し、層中の欠陥を減少する。

【0103】

(溶媒、結合剤及び半導体化合物の混合物である)インクジェット流体は、好ましくは、 20 で $1 \sim 100$ mPa・sの、より好ましくは、 $1 \sim 50$ mPa・sの、最も好ましくは、 $1 \sim 30$ mPa・sの粘度を有する。

10

【0104】

本発明によるポリマー若しくは溶液は、追加的に、例えば、界面活性剤化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散剤、疎水剤、接着剤、流動性改善剤、消泡剤、脱泡剤、反応性或いは非反応性であり得る希釈剤、補助剤、着色剤、染料或いは顔料、増感剤、安定剤、ナノ粒子若しくは抑制剤のような1以上の更なる成分を含むことができる。

【0105】

文脈が明らかに他に指示しない限り、ここで使用されるような用語の複数形は、単数形を含むものと解されるべきであり、逆もそうである。

【0106】

本明細書の記載と特許請求の範囲を通じて、用語「含む」及びその用語の変形、例えば、「含んでいる」は、「限定せずに含む」ことを意味し、他の成分を除外する(除外しない)ことを意図していない。

20

【0107】

本発明の前記実施例に対する変形は、本発明の範囲内に未だ入るうちになされ得ることが評価されるだろう。本明細書に開示された各特徴は、他に断らなければ、同じで等価若しくは類似の目的に役立つ代替例により置き換えられ得る。したがって、他に断らなければ、開示された各特徴は、等価で類似の特徴の一般系列の1例だけである。

【0108】

本明細書に開示された全特徴は、そのような特徴及び/又は工程の少なくとも幾つかが互いに背反する組み合わせを除いて、任意の組み合わせで結合され得る。特に、本発明の好ましい特徴は、本発明の全ての面に適用可能であり、任意の組み合わせで使用され得る。同様に、非本質的組み合わせで記載される特徴は、(組み合わせではなく)分離して使用され得る。

30

【0109】

上記の特徴の多くは、特に好ましい具体例は、本発明の具体例の部分としてではなく、それ自身で発明性がある。独立した保護は、これら特徴に加えて、現在特許請求された任意の本発明への代替例に求められる。

【図面の簡単な説明】

【0110】

【図1】本発明の例1で使用されるトランジスタの幾何学的配置を示す。

【図2】本発明の例1のポリマー1を含むトランジスタの輸送特性を示す。

【図3】本発明の例1のポリマー2を含むトランジスタの輸送特性を示す。

40

【0111】

本発明は、以下の例を参照してより詳細に今や説明されるだろうが、それは単なる例示であり、本発明の範囲を限定するものではない、

例1：ポリマー

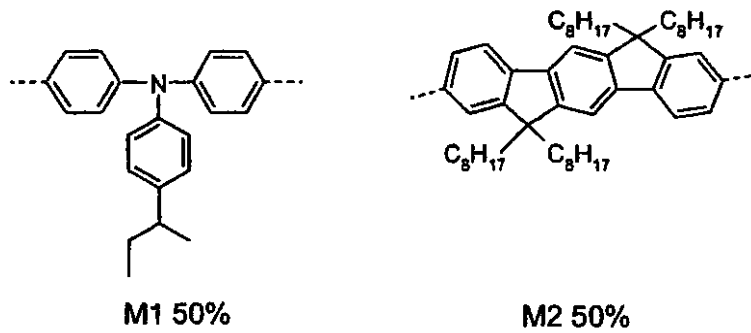
次のポリマーは、WO03/048225に開示された鈴木カップリングにより合成される。

【0112】

ポリマー1は、次のモノマーのコポリマーである。

50

【化 1 3】

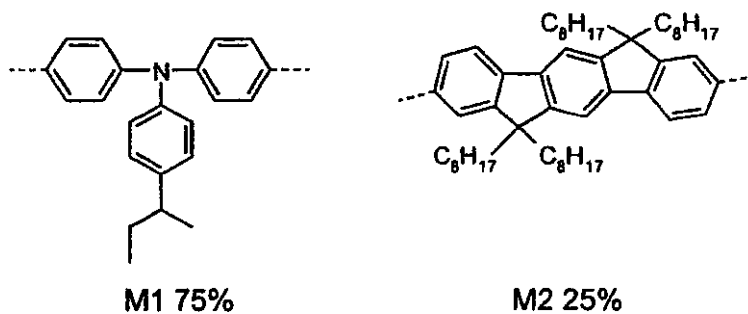


10

【 0 1 1 3】

ポリマー 2 は、次のモノマーのコポリマーである。

【化 1 4】



20

【 0 1 1 4】

例 2 : O F E T 調製と測定

有機電界効果トランジスタは、ゲート絶縁体として機能する 230 nm 厚の熱的に生成された酸化物を有する高電導性 Si 上 (1 ~ 5 m cm) に製造される。フォトリソグラフィでパターン化された Ti (1 nm) / Au (100 nm) ソース及びドレーン電極が、電子ビーム蒸発とリフトオフ法により製造される。これら構造は、超音波浴中で溶媒 (アセトンとイソプロピル) と超純水により洗浄される。基板は、純粋窒素で乾燥され、O₂ プラズマで 0.6 mbar で 60 秒間 200 W で処理され、400 K で 2 時間前面真空で加熱される。薄い半導体膜が、次いで O F E T 基板上にトルエン (10 g/L) 中のスピコート用ポリマー溶液により堆積される。素子は、次いで、グローブボックス中で窒素下 70 °C で 0.5 時間加熱され、残留溶媒が除去され、その後、トランジスタ特性を測定するために室温まで冷却される。トランジスタ素子の電気特性が、LabView Program により制御された 2 個の独立したソースメーターユニット (Keithley 236) を使用して、

30

40

【 0 1 1 5】

図 1 で示されるリング型幾何学配置を有するトランジスタが使用され、そのソース電極は、ドレーン電極の周りの閉鎖リングを形成する。これは、有機半導体を構成する必要性もなく、活性トランジスタチャンネルの外側の寄生電流を防止する。チャンネル長さとは幅は、夫々、10 と 2500 μm である。

【 0 1 1 6】

ポリマー 1 に対する輸送特性が、図 2 に示され、ポリマー 2 に対するのは、図 3 に示される。素子は、p-型の挙動を示す。電界効果移動度は、方程式 (1 b) を使用して線形式で計算される。

50

【化 1 5】

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C \left[(V_G - V_T) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right] \quad (1a)$$

$$\mu = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \times \frac{L}{WC V_{DS}} \quad (1b)$$

【 0 1 1 7 】

ここで、

10

 μ は、電荷担体移動度である。

【 0 1 1 8 】

W は、ドレーン及びソース電極の長さである。

【 0 1 1 9 】

L は、ドレーン及びソース電極の距離である。

【 0 1 2 0 】

 I_D は、ソース-ドレーン電流である。

【 0 1 2 1 】

C は、ゲート誘電体の単位面積当たりの容量である。

【 0 1 2 2 】

20

 V_G は、(Vでの)ゲート電圧である。

【 0 1 2 3 】

 V_{DS} は、ソース-ドレーン電圧である。

【 0 1 2 4 】

 V_T は、閾値電圧である。

【 0 1 2 5 】

式(1b)により得られる移動度 μ は、ポリマー1に対しては $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、ポリマー2に対しては $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ である。これは、ポリマー2は、ポリマー1の約2倍の移動度を有することを示している。

【 0 1 2 6 】

30

絶対移動度は、最適化された誘電体材料と他のソース-ドレーン電極材料を使用することにより劇的に改善することができる。

【 図 1 】

図 1

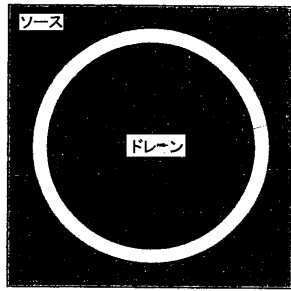


Figure 1

【 図 2 】

図 2

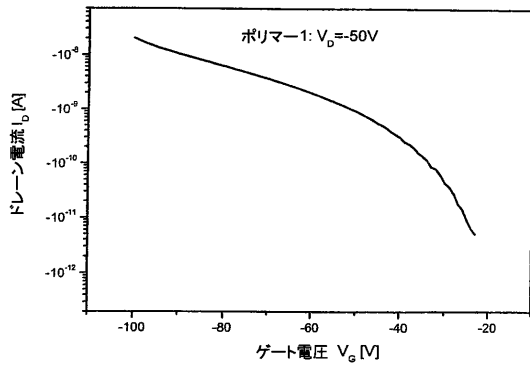


Figure 2

【 図 3 】

図 3

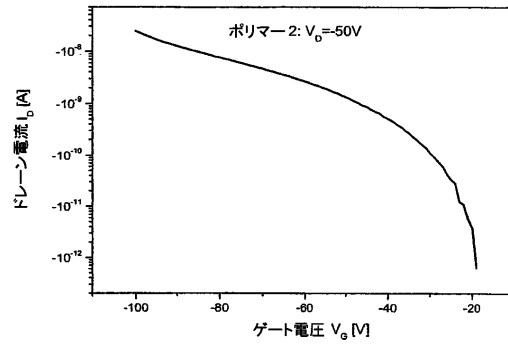


Figure 3

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/EP2007/003284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/00 C08G61/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, INSPEC, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/041901 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; TOWNS CARL [GB]; REES IAN D [GB];) 21 May 2004 (2004-05-21) page 23 - page 32; compound POLYMER 1	1-11
X	WO 2004/106409 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; WALLACE PAUL [GB]) 9 December 2004 (2004-12-09) page 16; table 1	1-11
X	WO 2005/024971 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; MUELLER DAVID CHRISTOPH [DE]; RECK) 17 March 2005 (2005-03-17) page 16	1-11
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *C* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *A* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 12 June 2007		Date of mailing of the international search report 19/06/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer KOENIGSTEIN, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2007/003284

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/015862 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; MCKIERNAN MARY [GB]; TOWNS CARL [G]) 16 February 2006 (2006-02-16) page 17 - page 25	1-11
X	WO 2005/042176 A1 (DU PONT [US]; UCKERT FRANK P [US]) 12 May 2005 (2005-05-12) page 19 - page 26; example 4	1-3,8-11
X	DE 43 31 401 A1 (HOECHST AG [DE]) 16 March 1995 (1995-03-16) page 10	1-3,8-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/003284

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004041901 A	21-05-2004	CN 1711301 A	21-12-2005
		EP 1562997 A1	17-08-2005
		JP 2006517595 T	27-07-2006
		KR 20050084947 A	29-08-2005
		US 2006046092 A1	02-03-2006
WO 2004106409 A1	09-12-2004	CN 1768093 A	03-05-2006
		JP 2007504342 T	01-03-2007
		KR 20060025538 A	21-03-2006
		US 2006241202 A1	26-10-2006
WO 2005024971 A	17-03-2005	CN 1849717 A	18-10-2006
		CN 1864280 A	15-11-2006
		DE 10340711 A1	07-04-2005
		EP 1671379 A1	21-06-2006
		EP 1661191 A1	31-05-2006
		WO 2005024970 A1	17-03-2005
		JP 2007504656 T	01-03-2007
		JP 2007504657 T	01-03-2007
		KR 20060096414 A	11-09-2006
		US 2006251886 A1	09-11-2006
		US 2007034862 A1	15-02-2007
WO 2006015862 A	16-02-2006	EP 1627891 A1	22-02-2006
WO 2005042176 A1	12-05-2005	US 2006192198 A1	31-08-2006
DE 4331401 A1	16-03-1995	CN 1130917 A	11-09-1996
		WO 9507955 A1	23-03-1995
		EP 0719309 A1	03-07-1996
		JP 9503239 T	31-03-1997
		JP 3382946 B2	04-03-2003
		US 5856434 A	05-01-1999

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 51/50 (2006.01) H 0 5 B 33/14 B
 C 0 9 K 11/06 (2006.01) C 0 9 K 11/06 6 9 0

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100119976

弁理士 幸長 保次郎

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100100952

弁理士 風間 鉄也

(74)代理人 100101812

弁理士 勝村 紘

(74)代理人 100070437

弁理士 河井 将次

(74)代理人 100124394

弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(74)代理人 100134290

弁理士 竹内 将訓

(74)代理人 100127144

弁理士 市原 卓三

(74)代理人 100141933

弁理士 山下 元

(72)発明者 パン、ジュンユ

ドイツ連邦共和国、6 0 4 3 5 フランクフルト、ジグムント - フロイト - シュトラーセ 1 0 5

(72)発明者 ホイン、スザンネ

ドイツ連邦共和国、6 5 8 1 2 パート・ソデン、アム・カルルスバウム 2 3

(72)発明者 メイアー、フランク

ドイツ連邦共和国、6 9 1 2 0 ハイデルベルグ、ラーデンプルガー・シュトラッセ 4 6

F ターム(参考) 3K107 AA01 CC11 CC45 DD79

4J032 BA02 BA09 BA12 BA25 BB06 CA04 CA12 CA32 CA45 CB04

CD02 CE03 CG01

5F110 AA01 AA05 AA14 CC03 DD05 EE08 FF01 FF02 FF23 FF27

GG05 GG25 GG28 GG29 GG42 HK02 HK04 HK21 HK32 HM04

HM12 QQ06 QQ14