

(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2014-505355

(P2014-505355A)

(43) 公表日 平成26年2月27日 (2014. 2. 27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/30 (2006.01)	H O 1 L 29/28 2 5 O G	3 K 1 0 7
H O 1 L 51/05 (2006.01)	H O 1 L 29/28 1 0 O A	4 J 0 3 2
H O 1 L 29/786 (2006.01)	H O 1 L 29/78 6 1 8 B	5 F 1 1 0
C O 8 G 61/12 (2006.01)	C O 8 G 61/12	5 F 1 5 1
H O 1 L 51/42 (2006.01)	H O 1 L 31/04 D	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-543495 (P2013-543495)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月20日 (2010. 12. 20)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年6月26日 (2013. 6. 26)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2010/080012
 (87) 国際公開番号 W02012/083515
 (87) 国際公開日 平成24年6月28日 (2012. 6. 28)

(71) 出願人 512331256
 オーシャンズ キング ライティング サ
 イエンス アンド テクノロジー シーオ
 ー., エルティーディー
 中華人民共和国 5 1 8 0 5 4 グアンド
 ン, シェンチェン, ナンシャ ン ディスト
 リクト, ナンハイ ロード, ネプチューン
 ビルディング, ブロック A, 2 2 階
 (74) 代理人 100142804
 弁理士 大上 寛

最終頁に続く

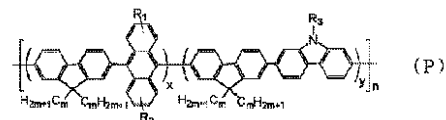
(54) 【発明の名称】 有機半導体材料、作製方法、およびその使用方法

(57) 【要約】

【課題】有機半導体材料、作製方法、およびその使用方を開示する。

【解決手段】

式 (P) を有する有機半導体材料であり、式 (P) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 m 、 n 、 x 、および y が定義される。この有機半導体材料は、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタ有機エレクトロルミネッセンスデバイス、有機光学メモリ、有機非線形デバイスまたは有機レーザーデバイスに使用することができる。

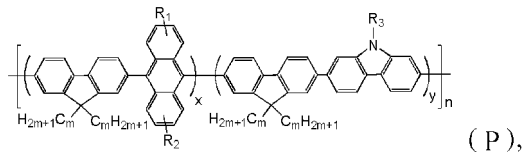


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 16 の一般式 (P) によって表される有機半導体材料。

【化 16】



ここで、

R_1 、 R_2 は水素原子、フッ素原子、シアノ基、又は、1～40の炭素原子を有する直鎖または分岐構造を有するアルキル基、アルコキシ基、アリール基またはヘテロアリール基から選択され、 R_3 は、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基から選択される。

n は、自然数であって、 $1 < n \leq 100$ であり、 m は、自然数であって、 $1 < m \leq 20$ であり、 x と y は正の実数であり、かつ、 $x + y = 1$ である。

【請求項 2】

R_1 、 R_2 は、1～18の炭素原子の直鎖または分岐構造を有するアルキル基又はアルコキシ基から選択される、ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体材料。

【請求項 3】

R_3 は $C_6 \sim C_{17}$ のアルキル基から選択される、ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体材料。

【請求項 4】

前記 m は、 $6 \leq m \leq 12$ である、ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機半導体材料。

【請求項 5】

以下のステップを含むことを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の有機半導体材料の作製方法。

ステップ S1:

2, 7-ジブプロモ-9, 9-ジアルキルフルオレンと n -ブチル基リチウムが、1対2から1対4のモル比において、 -70°C から -85°C の温度下で、無水、嫌気性条件のもとで、第一の溶媒に加えられ、その後、2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン、又は、ビス(ピナコラト)ジボロンが加えられ、混合物が $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ に加熱され、反応が12～48時間実行され、2, 7-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラニル)-9, 9-ジアルキルフルオレンを得るステップ。

ステップ S2:

無酸素環境下で、2, 7-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラニル)-9, 9-ジアルキルフルオレンと、9, 10-ジブプロモアンスラセン又はその誘導体と、カルバゾール又はその誘導体が、 $m:j:k$ のモル比であって、かつ、 $m = j + k$ として、触媒とアルカリ溶液を含む第二の溶媒に加えられ、 70°C から 100°C において、Suzuki 反応を24～72時間実行し、有機半導体材料を得るステップ。

【請求項 6】

ステップ S1 では、第1の溶媒は、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、および酢酸エチルの少なくとも一つであり、2(イソプロポキシ-4, 4, 5, 5)四メチル-1, 3, 2-ジオキサボロランのモル量は、2, 7-ジブプロモ-9, 9-ジオキサニルフルオレンの2～4倍である、ことを特徴とする請求項 5 に記載の有機半導体材料の作製方法。

【請求項 7】

ステップ S2 では、第二の溶媒は、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、エチレングリ

コールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、および酢酸エチルの少なくとも一つである、ことを特徴とする請求項5に記載の有機半導体材料の作製方法。

【請求項8】

前記ステップS2において、

前記触媒は、有機パラジウム、または、有機パラジウムと有機ホスフィンリガンドの混合物であり、前記触媒のモル量は、2，7-ビス（4，4，5，5-テトラメチル-1，3，2-ジオキサボロラニル）-9，9-ジアシルフルオレンのモル量の0.0005～0.2倍であり、

アルカリ溶液は、NaOH水溶液、Na₂CO₃水溶液、NaHCO₃水溶液またはテトラエチル水酸化アンモニウム水溶液の少なくとも一つから選択され、アルカリ溶液中のアルカリのモル量は、2，7-ビス（4，4，5，5-テトラメチル-1，3，2-ジオキサボロラニル）-9，9-ジアシルフルオレンのモル量の2～20倍である、ことを特徴とする請求項5又は請求項7に記載の有機半導体材料の作製方法。

【請求項9】

前記有機パラジウムは、Pd（PPh₃）₄、Pd（OAC）₂、Pd₂（dba）₃またはPd（PPh₃）₂Cl₂であり、有機ホスフィンリガンドがP（o-Tol）₃であり、前記有機パラジウムと有機ホスフィンリガンドの混合物はPd₂（dba）₃/P（o-Tol）₃であることを特徴とする請求項8に記載の有機半導体材料の作製方法。

【請求項10】

請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載の有機半導体材料の、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタ有機エレクトロルミネッセンスデバイス、有機光学メモリ、有機非線形デバイスまたは有機レーザデバイスなどの分野における使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体材料に関し、特にカルバゾールユニットを含む有機半導体材料に関する。本発明は、さらにその有機半導体材料の作製方法と使用方法に関連する。

【背景技術】

【0002】

高能率の太陽電池は、通常、無機半導体が原料として使用されるが、複雑な製造工程や、深刻な汚染や、高エネルギー消費や、コスト高といったいくつかの欠点を有しており、商業的応用における開発が抑制されている。したがって、安価な材料を使用した安価で高エネルギーを呈する太陽電池を提供することは、研究開発のホットスポットであり、また、光起電分野において、困難なものとされていた。一方で、有機半導体材料は、良好な環境安定性、低い生産コスト、機能的な容易なモジュレーション、良好なフレキシビリティ、フィルム形成特性といったものを有しており、このほか、比較的シンプルな工程、低温度オペレーション、低ファブリケーションコスト、といったアドバンテージを有しているため、多くの注目を浴びており、安価で魅力的な太陽電池材料となった。さらに、有機太陽電池の潜在的な利点として、大面積の製造ができ、フレキシブル基板を使用することができ、環境にやさしく、携帯が容易、などといったものがある。

【0003】

有機太陽電池は急速に発展したが、その変換効率については、無機太陽電池のものよりもいまだ低いものであった。性能向上を制限する主な限界因子として、以下のものがある。有機物半導体デバイスは、比較的低いキャリア移動性能を有し、太陽放射線スペクトルにマッチしないスペクトル反応を有し、高光子束を有する赤色光領域が有効に使用されず、キャリアが低い電極収集率を有する、などである。ポリマー太陽電池を実際に応用するために、新素材の開発と、エネルギー変換効率の大幅な向上が、いまだ優先されるべき研

究領域である。

フルオレンは、面発光分子特性と比較的リジットな構造を有しており、このために、安定した化学的性質を有する。さらに、フルオレンは、9位置の化学反応を通じ、他の分岐構造により導入され、2, 7位置の遷移金属元素に容易に交差結合 (Cross-Coupled) され、これにより、良好な化学的変性を有する。さらに、フルオレンは、比較的広いバンドギャップ、低いホモ (HOMO) レベル、良好な量子効率、ホール輸送特性 (hole transport properties)、フィルム形成特性を有し、これにより、フルオレン及びその誘導体は、光起電力材料の研究に広く使用されている。

【発明の概要】

【0004】

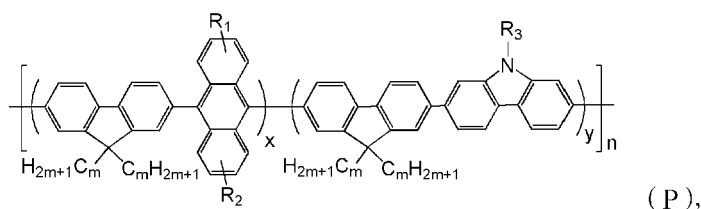
10

本発明の目的の一つは、上述の課題を解決するためのカルバゾールユニットを含む有機半導体材料を提供することである。

【0005】

本発明は、以下の式1によって表されるカルバゾールユニットを含む有機半導体材料を開示する。

【化1】



20

【0006】

ここで、 R_1 、 R_2 は水素原子、フッ素原子、シアノ基、又は、置換、或いは、非置換の1～40の炭素原子の直鎖または分岐構造を有するアルキル基或いはアルコキシ基、又は、置換、或いは、非置換のアリール基またはヘテロアリール基から選択され、好ましくは、 R_1 、 R_2 は、置換、或いは、非置換の1～18の炭素原子の直鎖または分岐構造を有するアルキル基又はアルコキシ基から選択される。

【0007】

R_3 は、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基から選択され、好ましくは、 R_3 は、 $C_6 \sim C_{17}$ のアルキル基から選択される。

30

【0008】

n は、自然数であって、 $1 < n \leq 100$ である。

【0009】

m は、自然数であって、 $1 < m \leq 20$ であり、好ましくは、 $6 \leq m \leq 12$ である。

【0010】

x と y は正の実数であり、かつ、 $x + y = 1$ である。 x と y は、2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラニル)-9, 9-ジアルキルフルオレン、9, 10-ジプロモアンスラセン又はその誘導体、及び、カルバゾール又はその誘導体などの、3つの反応ユニットの供給比率により決められる。

40

【0011】

有機半導体材料の作製方法は、以下のステップを含む。

【0012】

ステップS1: 2, 7-ジプロモ-9, 9-ジアルキルフルオレンと n -ブチル基リチウムが、1対2から1対4のモル比において、 -70°C から -85°C の温度下で、無水、嫌気性条件のもとで、第一の溶媒に加えられ、その後、2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン、又は、ビス (ピナコラト) ジボロンが加えられ、混合物が $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ に加熱され、反応が12～48時間実行され、2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラニル)-9, 9-ジアルキルフルオレンを得る。

50

【0013】

ステップS2： 無酸素環境下で、2，7-ビス（4，4，5，5-テトラメチル-1，3，2-ジオキサボロラニル）-9，9-ジアルキルフルオレンと、9，10-ジブロモアンスラセン又はその誘導体と、カルバゾール又はその誘導体が、m：j：kのモル比であって、かつ、 $m=j+k$ として、触媒とアルカリ溶液を含む第二の溶媒に加えられ、70℃から100℃において、Suzuki反応を24～72時間実行し、有機半導体材料を得る。

【0014】

ステップS1では、第一の溶媒は、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、又は、酢酸エチルの少なくとも一つである。2-イソプロポキシ-4，4，5，5-テトラメチル-1，3，2-ジオキサボロラニルのモル量は、2，7-ジブromo-9，9-ジオキサニルフルオレンの2～4倍である。

10

【0015】

ステップS2では、第二の溶媒は、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、および酢酸エチルの少なくとも一つである。触媒は、有機パラジウム（例えば、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ または $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ）、または有機パラジウムと有機ホスフィンリガンド（例えば、トリシクロヘキシルホスフィンと $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ ）の混合物であり、例えば、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-Tol})_3$ である。触媒のモル量は、2，7-ビス（4，4，5，5-テトラメチル-1，3，2-ジオキサボロラニル）-9，9-ジアルキルフルオレンのモル量の0.0005～0.2倍である。アルカリ溶液は、NaOH水溶液、 Na_2CO_3 水溶液、 NaHCO_3 水溶液またはテトラエチル水酸化アンモニウム水溶液であり、アルカリ溶液中のアルカリのモル量は、2，7-ビス（4，4，5，5-テトラメチル-1，3，2-ジオキサボロラニル）-9，9-ジアルキルフルオレンのモル量の2～20倍である。

20

【0016】

有機半導体材料は、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンスデバイス、有機光学メモリ、有機非線形状デバイス、及び、有機レーザデバイスの分野で、幅広く利用することができる。

30

【0017】

先行技術と比べて、本発明には、少なくとも以下の利点がある。

【0018】

1. アントラセンが、本発明の有機半導体材料に導入されるため、その良好な平面度と共役度により、材料のキャリア移動性が顕著に向上される。一方、アルキル基などは、修飾によりカルバゾールのN原子に容易に導入することができ、その結果、その溶解性と処理特性が向上される。

【0019】

2. カルバゾールは、構造が単純で、分子中の原子位置は比較的コンパクトであり、対称構造（symmetry structure）を有している。共役高分子ユニットとして使用される際には、強い電子供与効果も呈する。共重合させるためにカルバゾールユニットと、アンスラセンユニットとフルオレンユニットを使用することで、有機半導体材料のバンドギャップは効果的に調整され、その結果、吸収性が強化され、光吸収範囲が広くなり、これにより、日光の利用が改良されると同時に、有機半導体材料の良好なパフォーマンスと電荷輸送特性が実現される。

40

【0020】

3. 本発明の有機半導体材料の作製方法は、シンプルなプロセス、穏やかな反応条件、容易な操作と調整、といった利点を有し、工業的生産にふさわしい。

【図面の簡単な説明】

【0021】

50

図 1 は、活性層として本発明の実施例 5 の有機半導体材料 P 1 を使用する有機太陽電池デバイスの概略図である。

【0022】

図 2 は、活性層として本発明の実施例 5 の有機半導体材料 P 1 を使用する有機太陽電池デバイスの I-V カーブについて示す図である。

【0023】

図 3 は、活性層として本発明の実施例 6 の有機半導体材料 P 1 を使用する有機太陽電池デバイスの概略図である。

【0024】

図 4 は、活性層として本発明の実施例 7 の有機半導体材料 P 1 を使用する有機太陽電池デバイスの概略図である。

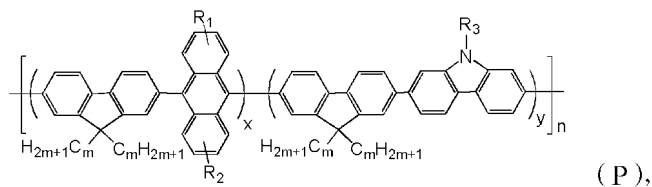
10

【詳細な説明】

【0025】

本発明は、以下の式 2 によって表されるカルバゾールユニットを含む有機半導体材料 (P) を開示する。

【化 2】



20

【0026】

ここで、 R_1 、 R_2 は水素原子、フッ素原子、シアノ基、又は、置換、或いは、非置換の 1~40 の炭素原子の直鎖または分岐構造を有するアルキル基或いはアルコキシ基、又は、置換、或いは、非置換のアリール基またはヘテロアリール基から選択され、好ましくは、 R_1 、 R_2 は、置換、或いは、非置換の 1~18 の炭素原子の直鎖または分岐構造を有するアルキル基又はアルコシル基から選択される。

【0027】

30

R_3 は、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基から選択され、好ましくは、 R_3 は $C_6 \sim C_{17}$ のアルキル基から選択される。

【0028】

n は、自然数であって、 $1 < n \leq 100$ である。

【0029】

m は、自然数であって、 $1 < m \leq 20$ であり、好ましくは、 $6 \leq m \leq 12$ である。

【0030】

x と y は正の実数であり、かつ、 $x + y = 1$ である。 x と y は、2, 7-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-(ジオキサボロラニル)-9, 9-ジアルキルフルオレン、9, 10-ジプロモアンスラセン又はその誘導体、及び、カルバゾール又はその誘導体などの、3つの反応ユニットの供給比率により決められる。

40

【0031】

有機半導体材料の作製方法は、以下のステップを含む。

【0032】

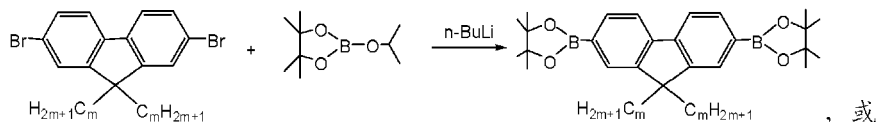
ステップ S1:

2, 7-ジプロモ-9, 9-ジアルキルフルオレンと n -ブチル基リチウムが、1対2から1対4のモル比において、 -70°C から -85°C の温度下で、無水、嫌気性条件のもとで、第一の溶媒に加えられ、その後、2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン (又は、ビス(ピナコラト)ジボロン、モル比は2, 7-ジプロモ-9, 9-ジアルキルフルオレンの2.0~4.0倍とする) が加えられ

50

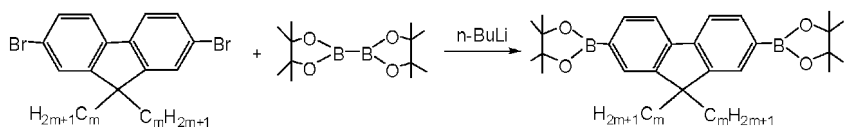
る。混合物は、 $20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ に加熱され、 $12 \sim 48$ 時間反応されて、生成物として、例えば、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラニル)-9,9-ジアルキルフルオレンを得る。第一の溶媒は、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、または、酢酸エチルなどである。反応式は、以下の式3、又は、式4に示される。

【化3】



10

【化4】



ここで、 m は、自然数であって、 $1 < m \leq 20$ であり、好ましくは、 $6 \leq m \leq 12$ である。

【0033】

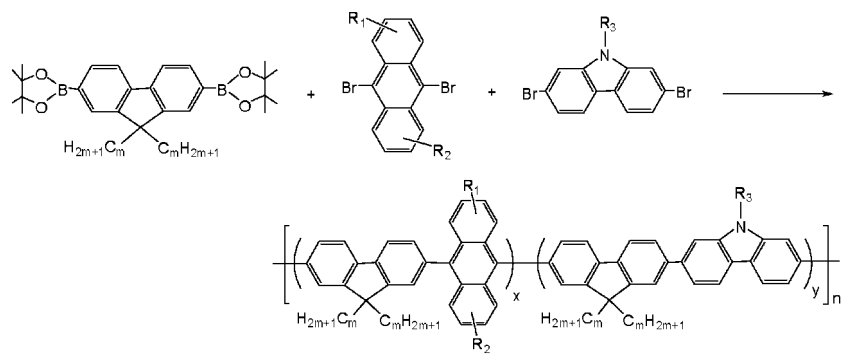
20

ステップS2:

無酸素環境下で、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラニル)-9,9-ジアルキルフルオレンと、9,10-ジプロモアンラセン又はその誘導体と、カルバゾール又はその誘導体が、 $m:j:k$ のモル比であって、かつ、 $m=j+k$ として、触媒とアルカリ溶液を含む第二の溶媒に加えられ、 70°C から 100°C において、Suzuki反応を $24 \sim 72$ 時間実行し、有機半導体材料を得る。触媒は、有機パラジウム(例えば、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ または $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)、または有機パラジウムと有機ホスフィンリガンド(例えば、トリシクロヘキシルホスフィンと $\text{P}(\text{o-Tol})_3$)の混合物であり、例えば、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-Tol})_3$ である。触媒のモル量は、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラニル)-9,9-ジアルキルフルオレンのモル量の $0.0005 \sim 0.2$ 倍である。アルカリ溶液は、 NaOH 水溶液、 Na_2CO_3 水溶液、 NaHCO_3 水溶液またはテトラエチル水酸化アンモニウム水溶液であり、アルカリ溶液中のアルカリのモル量は、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラニル)-9,9-ジアルキルフルオレンのモル量の $2 \sim 20$ 倍である。第二の溶媒は、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、エチレンジクロルジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、および酢酸エチルなどである。反応式は、以下の式5に示される。

30

【化5】



40

【0034】

50

ここで、 R_1 、 R_2 は水素原子、フッ素原子、シアノ基、又は、置換、或いは、非置換の 1～40 の炭素原子の直鎖又は分岐構造を有するアルキル基或いはアルコキシ基、又は、置換、或いは、非置換のアリール基またはヘテロアリール基から選択され、好ましくは、 R_1 、 R_2 は、置換、或いは、非置換の 1～18 の炭素原子の直鎖または分岐構造を有するアルキル基又はアルコキシ基から選択される。

【0035】

R_3 は、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基から選択され、好ましくは、 R_3 は $C_6 \sim C_{17}$ のアルキル基から選択される。

【0036】

n は、自然数であって、 $1 < n \leq 100$ である。

10

【0037】

x と y は正の実数であり、かつ、 $x + y = 1$ である。 x と y は、3つの反応ユニットの供給比率により決められる。

【0038】

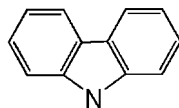
アンスラセンとその誘導体は、良好な安定性や良好なフィルム形成特性を有し、その UV 照射可視スペクトルは、広いフィンガーピーク (Finger peak) 吸収を呈するため、これにより、日光の吸収範囲の向上に役立つ。さらに、アンスラセンとその誘導体は、適切なキャリア移動特性を有し、室温でのその結晶形のホール移動は、最大 $3 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であり、このため、良好な有機半導体材料といえる。アンスラセンとその誘導体について、有機エレクトロルミネッセンス材料として用いられる報告は多くされているが、有機光起電性材料としての研究の報告は新しいものであるため、その応用範囲は限られているものであった。

20

【0039】

カルバゾールは、単純な構造であり、その構造式は以下の式 6 に示される。

【化 6】



【0040】

分子中の原子の位置は比較的にコンパクトであり、対象構造であるため、共役有機半導体材料のポリマーユニットとして使用され、強い電子供与効果も有する。現在、カルバゾール化合物は有機光デバイスなどの研究領域において、ポピュラーな材料とされている。

30

【0041】

本発明では、カルバゾールユニットを含む有機半導体材料が提供され、また、それが有機太陽電池等に利用される。有機半導体材料は、低エネルギーギャップ、高い移動性能、広吸収範囲のスペクトルを有し、このような材料であるため、より効率的に活性層の材料中にキャリアを移動させることが可能となる。活性材料として本発明に従って準備された有機太陽電池が、高温でアニーリングされることで、分子で配列される各基と分子鎖の序列性と規則性が効果的に向上し、キャリアの移動性能の移動速度と効率を向上させ、これにより、光電変換効率が高められる。

40

【0042】

本発明をよりよく理解するために、以下の具体的な実施例と図面を用いて本発明の技術が説明される。具体的には、有機半導体材料の作製方法、及び、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンスデバイス、有機光学メモリ、有機非線形デバイス、又は、有機レーザデバイスなどの分野における有機半導体材料の使用法を含む。ただし、本発明は実施例によって限定されるものではない。

【0043】

実施例において、無酸素の環境を形成するための無酸素雰囲気は、主として窒素雰囲気であるが、他の不活性ガス雰囲気であってもよく、また、特に限定されるものではない。

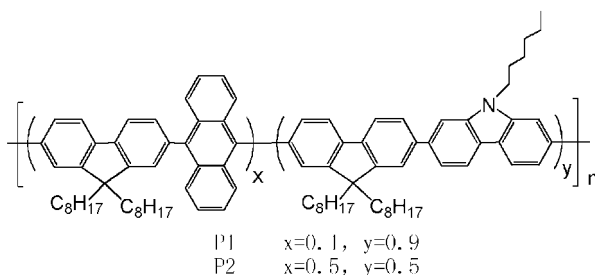
50

【0044】

実施例 1

本実施例では、以下の式 7 で示される有機半導体材料ポリマー P 1, P 2 が開示される。

【化 7】



10

【0045】

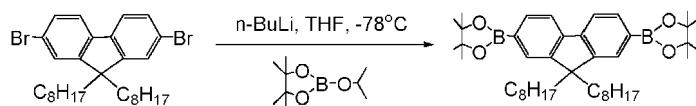
P 1, P 2 の作製方法について、以下に説明する。

【0046】

ステップ 1 :

2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラニル) -9, 9-ジオクチルフルオレンの準備。

【化 8】



20

【0047】

無水嫌気性の反応装置が準備され、一定に攪拌し続けながら、N₂ 保護環境の下、三口フラスコに、9.0 mmol の白色の 2, 7-ジブromo-9, 9-ジオクチルフルオレンが加えられ、150 mL の精製されたテトラヒドロフラン溶媒がスポイトにより加えられ、27.0 mmol の n-BuLi が -78 °C でゆっくり加えられ、混合物を攪拌して 2 時間反応させる。次いで、30.6 mmol の 2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-二ヘテロオキシゲンペンタボランが -78 °C でスポイトによって加えられ、混合物の温度を 20 °C まで上げて、14 時間反応させる。

30

【0048】

反応の完了後、NaCl 酸素飽和水溶液を加え、クロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、吸引濾過後、ろ液が集められ、その溶媒が回転させながら蒸発させることにより、除去される。最後に、未精製物は、石油エーテルを使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、精製される。溶出剤として酢酸エチル (v/v = 15 : 1) を用い、65 % の収率で、粉末固体の 2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラニル) -9, 9-ジオクチルフルオレンを得る。GC-MS (EI-m/z) : 642 (M⁺)。

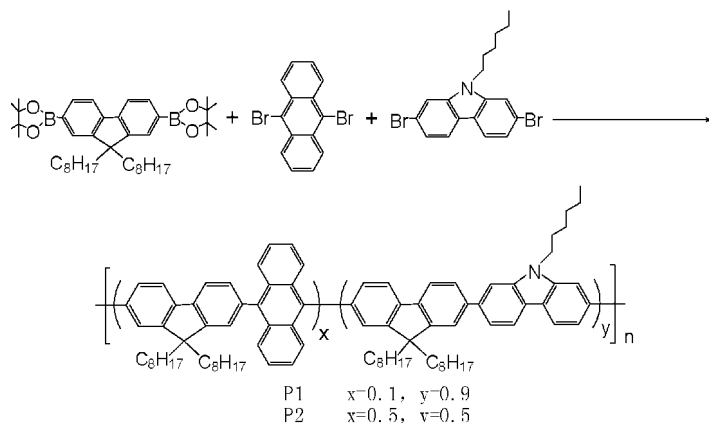
40

【0049】

ステップ 2 :

P 1 と P 2 の準備。

【化 9】



10

【0050】

1 mmol の 2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-(ジオキサボロラニル)-9, 9-ジオクチルフルオレン、0.1 mmol の 9, 10ジプロモアンスラセン、0.9 mmol の 2, 7-ジプロモ-9-ヘキシルカルバゾール、0.025 mmol のテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、5 mL の 2 mol/L の Na_2CO_3 水溶液、および 30 mL のトルエン溶媒が反応器に加えられ、反応系は N_2 の繰り返しの導入と吸引によって嫌気性条件に保たれ、72 時間 70 °C で反応させる。

20

【0051】

72 時間後、抽出のために、脱イオン水とトルエンが反応フラスコに加えられ、有機層が分離され、有機半導体材料ポリマー/トルエン溶液が減圧下で約 5 mL になるまで蒸留され、絶えず攪拌しつつ 300 mL の無水メタノールが滴下され、固形物が沈殿させられる。固形物はろ過され、乾燥により固体粉末を得た。固体粉末はクロロホルムに溶解され、触媒を取り除くためにニュートラルアルミナカラムクロマトグラフィにかけられ、最終的に有機半導体材料ポリマー/クロロホルム溶液が約 5 mL になるまで回転蒸留され、メタノールが滴下され、数時間攪拌され、最終的に、有機半導体材料ポリマー P1 が乾燥して集められた。有機半導体材料は、ソックスレー抽出器で抽出され、これにより、有機半導体材料の分子量の単分散性が高められる。

30

【0052】

Waters Breeze ゲル・クロマトグラフィーを使用して、精製された有機半導体材料ポリマー P1 は、1 mg/1 mL の溶液を形成するために、精製テトラヒドロフランに溶解される。器具専用のセットされたフィルターにかけ、不溶物を濾過し、10 μL を用い、1 mL/min の速度で浸透クロマトグラフテスト (GPC テスト) が行われる。分子量の平均は (約) $M_n = 63000$ であり、有機半導体材料のポリマーユニットの単分散性は 1.46 であり、n は 100 である。

【0053】

1 mmol の 2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-(ジオキサボロラニル)-9, 9-ジオクチルフルオレン、0.5 mmol の 9, 10-ジプロモアンスラセン、0.5 mmol の 2, 7-ジプロモ-9-ヘキシルカルバゾールが反応器に加えられ、他の試薬の供給量、反応状況、および後処理方法を上述したものと同一として、有機半導体材料重合体 P2 が得られた。Waters Breeze ゲル・クロマトグラフィーを使用して、精製された有機半導体材料ポリマー P2 は、1 mg/1 mL の溶液を形成するために、精製テトラヒドロフランに溶解される。器具専用のセットされたフィルターにかけ、不溶物を濾過し、10 μL を用い、1 mL/min の速度で浸透クロマトグラフテスト (GPC テスト) が行われる。分子量の平均は (約) $M_n = 39000$ であり、有機半導体材料のポリマーユニットの単分散性は 1.79 であり、n は 65 である。

40

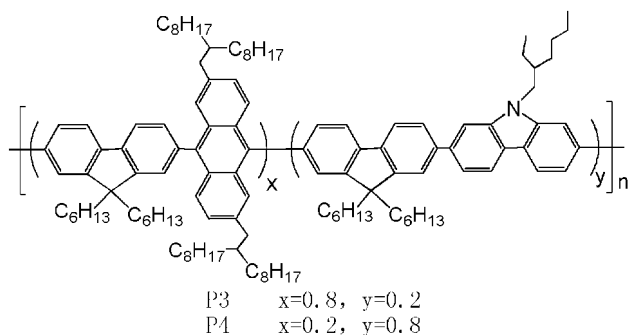
【0054】

実施例 2

50

本実施例では、以下の式 10 で示される有機半導体材料ポリマー P 3, P 4 が開示される。

【化 10】



10

【0055】

P 3, P 4 の作製方法について、以下に説明する。

【0056】

ステップ 1 :

2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラニル) -9, 9-ジエチルフルオレンの準備。

【0057】

20

作製の手順は、実施例 1 におけるステップ 1 と同様である。

【0058】

違いとして、ステップ S 1 中において、温度は -75℃ であり、23℃ まで昇温される。反応時間は 48 時間とする。2, 7-ジブromo-9, 9-ジオキサニルフルオレンと n-BuLi のモル比は、1 : 2 とする。溶媒はエーテルとする。2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ヘテロ酸素ペンタボランのモル量は、2, 7-ジブromo-9, 9-ジオキサニルフルオレンの 3 倍であった。

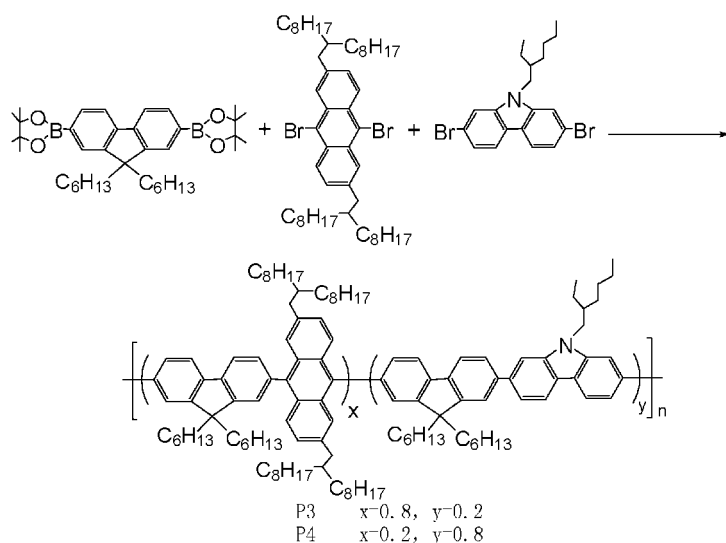
【0059】

ステップ 3 :

P 3 と P 4 の準備。

30

【化 11】



40

【0060】

1 mmol の 2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2- (ジオキサボロラニル) -9, 9-ジエチルフルオレン、0.8 mmol の 9, 10-ジブromo-2, 6-2 (2-オクチルデシル) アンスラセン (合成方法は、Klaus Müllen e

50

t al、Macromol. Chem Phys. 2006, 207, 1107-1115を参照)、0.2 mmolの2,7-ジブromo-9-(2-エチルヘキシル)-カルバゾール、3 mgの酢酸パラジウム、10 mLの2 mol/Lの Na_2CO_3 水溶液、および40 mLのトルエン溶媒が反応器に加えられ、反応系は N_2 の繰り返しの導入と吸引によって嫌気性条件に保たれ、24時間100℃で反応させる。

【0061】

24時間後、抽出のために、脱イオン水とトルエンが反応フラスコに加えられ、有機層が分離され、有機半導体材料ポリマー/トルエン溶液が減圧下で少量になるまで蒸留され、絶えず攪拌しつつ300 mLの無水メタノールが滴下され、固形物が沈殿させられる。固形物はろ過され、乾燥により固体粉末を得た。固体粉末はクロロホルムに溶解され、触媒を取り除くためにニュートラルアルミナカラムクロマトグラフィにかけられ、最終的に有機半導体材料ポリマー/クロロホルム溶液が約5 mLになるまで回転蒸留され、メタノールが滴下され、数時間攪拌され、最終的に、有機半導体材料ポリマーP3が乾燥して集められた。有機半導体材料は、ソックスレー抽出器で抽出され、これにより、有機半導体材料の分子量の単分散性が高められる。

10

【0062】

Waters Breezeゲル・クロマトグラフィーを使用して、精製された有機半導体材料ポリマーP3は、1 mg/1 mLの溶液を形成するために、精製テトラヒドロフランに溶解される。器具専用のセットされたフィルターにかけ、不溶物を濾過し、10 μL を用い、1 mL/minの速度で浸透クロマトグラフテスト(GPCテスト)が行われる。分子量の平均は(約) $M_n = 34500$ であり、有機半導体材料のポリマーユニットの単分散性は2.24であり、 n は37である。

20

【0063】

1 mmolの2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-(ジオキサボロラニル))-9,9-ジヘキシルフルオレン、0.2 mmolの9,10-ジブromo-2,6-2(2-オクチルデシル)アンスラセン、0.8 mmolの2,7-ジブromo-9-(2-エチルヘキシル)-カルバゾールが反応器に加えられ、他の試薬の供給量、反応状況、および後処理方法を上述したものと同一として、有機半導体材料重合体P4が得られた。Waters Breezeゲル・クロマトグラフィーを使用して、精製された有機半導体材料ポリマーP4は、1 mg/1 mLの溶液を形成するために、精製テトラヒドロフランに溶解される。器具専用のセットされたフィルターにかけ、不溶物を濾過し、10 μL を用い、1 mL/minの速度で浸透クロマトグラフテスト(GPCテスト)が行われる。分子量の平均は(約) $M_n = 30400$ であり、有機半導体材料のポリマーユニットの単分散性は2.11であり、 n は44である。

30

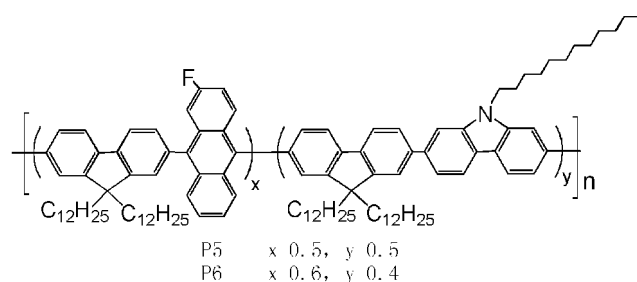
【0064】

実施例3

本実施例では、以下の式12で示される有機半導体材料ポリマーP5、P6が開示される。

【化12】

40



【0065】

P5、P6の作製方法について、以下に説明する。

【0066】

50

ステップ 1 :

2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラニル) -9, 9-2-ドデシル) フルオレンの準備。

【0067】

作製の手順は、実施例 1 におけるステップ 1 と同様である。

【0068】

違いとして、ステップ S 1 中において、温度は -85℃であり、30℃まで昇温される。反応時間は 22 時間とする。2, 7-ジブプロモ-9, 9-ビス (ドデシル) フルオレンと n-BuLi のモル比は、1:2.8 とする。溶媒はクロロホルムとする。2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-2-ヘテロオキソフェニルボランのモル量は、2, 7-ジブプロモ-9, 9-ビス (ドデシル) フルオレンの 2 倍とする。

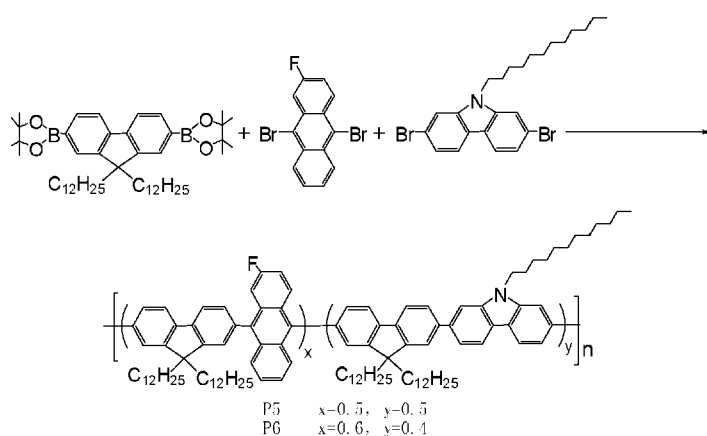
10

【0069】

ステップ 2 :

P 5 と P 6 の準備。

【化 13】



20

【0070】

1 mmol の 2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2- (ジオキサボロラニル) -9, 9-ビス (ドデシル) フルオレン、0.5 mmol の 9, 10-ジブプロモ-2-フルオロアンスラセン (合成方法は、Elimelech RoChline t al、J. Org. Chem.、2003、68、216-226 を参照)、0.5 mmol の 2, 7-ジブプロモ-9-ドデシル-カルバゾール、0.02 mmol のトリフェニルホスフィンパラジウム、10 mL の 2 mol/L の Na₂CO₃ 水溶液、および 40 mL のトルエン溶媒が反応器に加えられ、反応系は N₂ の繰り返しの導入と吸引によって嫌気性条件に保たれ、58 時間 80℃で反応させる。

30

【0071】

58 時間後、抽出のために、脱イオン水とトルエンが反応フラスコに加えられ、有機層が分離され、有機半導体材料ポリマー/トルエン溶液が減圧下で少量になるまで蒸留され、絶えず攪拌しつつ 300 mL の無水メタノールが滴下され、固形物が沈殿させられる。固形物はろ過され、乾燥により固体粉末を得た。固体粉末はクロロホルムに溶解され、触媒を取り除くためにニュートラルアルミナカラムクロマトグラフィーにかけられ、最終的に有機半導体材料ポリマー/クロロホルム溶液が約 5 mL になるまで回転蒸留され、メタノールが滴下され、数時間攪拌され、最終的に、有機半導体材料ポリマー P 5 が乾燥して集められた。有機半導体材料は、ソックスレー抽出器で抽出され、これにより、有機半導体材料の分子量の単分散性が高められる。

40

【0072】

Waters Breeze ゲル・クロマトグラフィーを使用して、精製された有機半導体材料ポリマー P 5 は、1 mg/1 mL の溶液を形成するために、精製テトラヒドロフランに溶解される。器具専用のセットされたフィルターにかけ、不溶物を濾過し、10 μL

50

を用い、 $1\text{ mL}/\text{min}$ の速度で浸透クロマトグラフテスト（GPCテスト）が行われる。分子量の平均は（約） $M_n = 20000$ であり、有機半導体材料のポリマーユニットの単分散性は 2.71 であり、 n は 26 である。

【0073】

1 mmol の2, 7-ビス（4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-（ジオキサボロラニル）-9, 9-ビス（ドデシル）フルオレン、 0.6 mmol の9, 10-ジブromo-2-フルオロアントラセン、 0.4 mmol の2, 7-ジブromo-9-ドデシル-カルバゾールが反応器に加えられ、他の試薬の供給量、反応状況、および後処理方法を上述したものと同一として、有機半導体材料重合体P6が得られた。Waters Breezeゲル・クロマトグラフィーを使用して、精製された有機半導体材料ポリマーP6は、 $1\text{ mg}/1\text{ mL}$ の溶液を形成するために、精製テトラヒドロフランに溶解される。器具専用のセットされたフィルターにかけ、不溶物を濾過し、 $10\text{ }\mu\text{L}$ を用い、 $1\text{ mL}/\text{min}$ の速度で浸透クロマトグラフテスト（GPCテスト）が行われる。分子量の平均は（約） $M_n = 21000$ であり、有機半導体材料のポリマーユニットの単分散性は 2.94 であり、 n は 28 である。

10

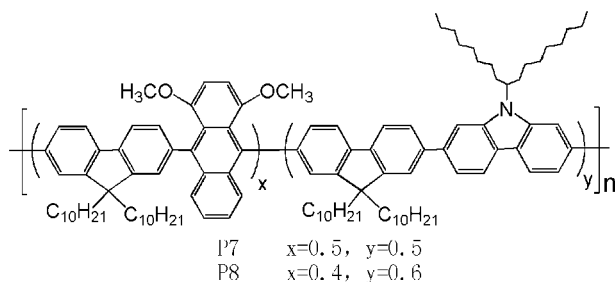
【0074】

実施例4

本実施例では、以下の式14で示される有機半導体材料ポリマーP7、P8が開示される。

【化14】

20



【0075】

30

P7、P8の作製方法について、以下に説明する。

【0076】

ステップ1:

2, 7-ビス（4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラニル）-9, 9-ジデシルフルオレニルの準備。

【0077】

作製の手順は、実施例1におけるステップ1と同様である。

【0078】

違いとして、ステップS1において、温度は -80°C であり、 22°C まで昇温される。反応時間は36時間であった。2, 7-ジブromo-9, 9-2デシルフルオレニルとn-BuLiのモル比は、 $1:4$ であった。溶媒はジクロロメタンであった。2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-2ヘテロオキソフェニルボランのモル量は、2, 7-ジブromo-9, 9-2デシルフルオレニルの4倍であった。

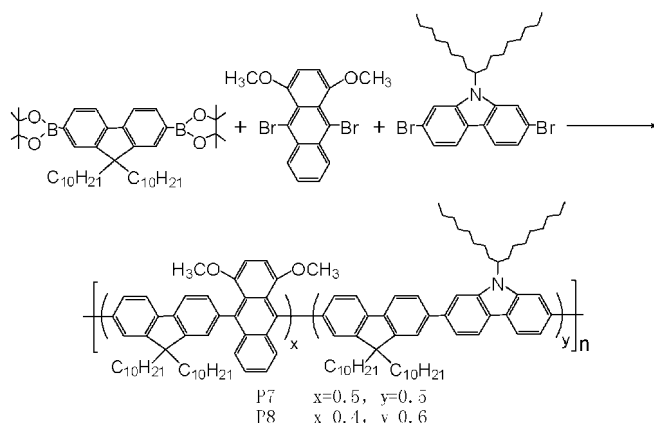
40

【0079】

ステップ2:

P7とP8の準備。

【化 15】



10

【0080】

1 mmol の 2, 7-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-(ジオキサボロラニル)-9, 9-ジデシルフルオレニル、0.5 mmol の 9, 10-ジブromo-1, 4-ジメトキシアントラセン(合成方法は、Osman Cakmak et al J. Org. Chem.、2006, 71, 1795-1801を参照)、0.5 mmol の 2, 7-ジブromo-9-(1-オクチルノニル)-カルバゾール、5 mg のトリシクロヘキシルホスホリン、10 mL の 2 mol/L の Na_2CO_3 水溶液、および 50 mL のトルエン溶媒が反応器に加えられ、反応系は N_2 の繰り返しの導入と吸引によって嫌気性条件に保たれ、64 時間 90 °C で反応させる。

20

【0081】

64 時間後、抽出のために、脱イオン水とトルエンが反応フラスコに加えられ、有機層が分離され、有機半導体材料ポリマー/トルエン溶液が減圧下で少量になるまで蒸留され、絶えず攪拌しつつ 300 mL の無水メタノールが滴下され、固形物が沈殿させられる。固形物はろ過され、乾燥により固体粉末を得た。固体粉末はクロロホルムに溶解され、触媒を取り除くためにニュートラルアルミナカラムクロマトグラフィーにかけられ、最終的に有機半導体材料ポリマー/クロロホルム溶液が約 5 mL になるまで回転蒸留され、メタノールが滴下され、数時間攪拌され、最終的に、有機半導体材料ポリマー P7 が乾燥して集められた。有機半導体材料は、ソックスレー抽出器で抽出され、これにより、有機半導体材料の分子量の単分散性が高められる。

30

【0082】

Waters Breeze ゲル・クロマトグラフィーを使用して、精製された有機半導体材料ポリマー P7 は、1 mg/1 mL の溶液を形成するために、精製テトラヒドロフランに溶解される。器具専用のセットされたフィルターにかけ、不溶物を濾過し、10 μL を用い、1 mL/min の速度で浸透クロマトグラフテスト(GPCテスト)が行われる。分子量の平均は(約) $M_n = 55000$ であり、有機半導体材料のポリマーユニットの単分散性は 2.31 であり、n は 72 である。

【0083】

1 mmol の 2, 7-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-(ジオキサボロラニル)-9, 9-ジデシルフルオレニル、0.4 mmol の 9, 10-ジブromo-1, 4-ジメトキシアントラセン、0.6 mmol の 2, 7-ジブromo-9-(1-オクチルノニル)-カルバゾールが反応器に加えられ、他の試薬の供給量、反応状況、および後処理方法を上述したものと同一として、有機半導体材料重合体 P8 が得られた。Waters Breeze ゲル・クロマトグラフィーを使用して、精製された有機半導体材料ポリマー P8 は、1 mg/1 mL の溶液を形成するために、精製テトラヒドロフランに溶解される。器具専用のセットされたフィルターにかけ、不溶物を濾過し、10 μL を用い、1 mL/min の速度で浸透クロマトグラフテスト(GPCテスト)が行われる。分子量の平均は(約) $M_n = 46800$ であり、有機半導体材料のポリマーユニットの単分散性は 2.57 であり、

40

50

nは60である。

【0084】

実施例5

活性層の材料として実施例1の有機半導体材料P1を使用して有機太陽電池デバイスが準備され、その構造が図1に示される。

【0085】

有機太陽電池デバイスの構造は以下のように構成される。ガラス11/I TO層12/PEDOT:PSS層13/活性層14/Al層15。活性層14の材料が電子供与体材料と電子受容体の材料を含む。電子供与体材料は、実施例1の有機半導体材料P1が使用され、〔6,6〕-フェニル-C₆₀-酪酸メチルエステル(PCBM)が、電子受容体の材料として使用される。ITOは、10~20Ω/sqのシート抵抗を持っているインジウムスズ酸化物であり、PEDOTは、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、PSSはポリ(スチレンスルホン酸)である。ITOガラスの超音波洗浄を実施し、酸素プラズマ処理を実施し、ITOの表面にPEDOT:PSSがコーティングされる。

【0086】

本発明の有機半導体材料は電子提供体材料として、PCBMは電子受容体材料として、スピコーティングにより提供される。アルミニウム電極は、真空蒸着技術で提供され、有機太陽電池デバイスが得られる。有機太陽電池デバイスは、エポキシ樹脂により被包され、アニーリングのために1.5時間、110℃の密封条件で放置され、その後、室温まで冷却される。有機太陽電池デバイスのアニーリングの後、材料の化学構造は、より一定で規則的になり、その結果、キャリアの伝送速度と効率が高められ、有機太陽電池デバイスの光電変換効率が向上する。

【0087】

実施例1の材料P1を例にとると、ITO層、PEDOT:PSS層、活性層、Al層の厚さは、それぞれ、110nm、40nm、80nm、120nmとされる。良好に製造された電池は、9mm²の有効面積を有する。太陽光シミュレータにより行われた測定において、シリコンの標準電池を用いて確認される光強度を用い、Keithley2400にてI-Vカーブが測定された。平方センチメートルあたり100ミリワットとするアナログの光条件における、デバイスのI-Vカーブは、図2に示される。开路電圧は0.25ボルトであり、短絡電流は0.045mAであり、充填率は0.35であり、エネルギー変換効率が0.044%であった。

【0088】

実施例6

発光層として実施例1の有機半導体材料P1を使用する有機エレクトロルミネッセンスデバイスの構造を図3に示す。

【0089】

有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、以下の構造とする。10~20Ω/sqのシート抵抗を有するインジウム-スズ酸化物層22がガラス基質21の表面に蒸着され、透明のアノードを形成する。実施例1の有機半導体材料P1を使用する発光層23が、ITO層22の上にスピコーティング技術によって形成される。LiFはバッファ層24として発光層23の上に真空蒸着され、Al層25が最終的に装置のカソードとして蒸着される。

【0090】

実施例7

発光層として実施例1の有機半導体材料P1を使用する有機電界効果トランジスタの構造を図4に示す。

【0091】

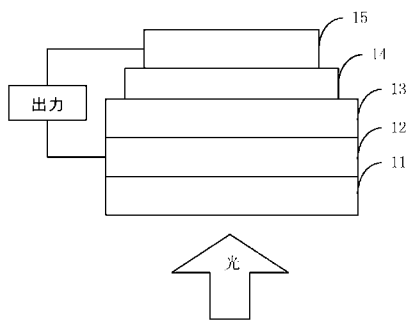
有機電界効果トランジスタは、シリコン(Si)にて基板31を形成し、450nmの厚さのSiO₂にて絶縁層32を形成し、本発明の有機物半導体材料を有する有機物半導体層34が、SiO₂の絶縁層32を改質するために、オクタデシルトリクロロシラン(O

T S) 層 3 3 上にスピコーティングされる。金 (g o l d) (他の金属材料として、アルミニウム、プラチナ、シルバーが使われる) が、ソース電極 (S) 3 5, ドレイン電極 (D) 3 6 として、有機半導体層 3 4 の上に設置され、P 1 を含有する有機電界効果トランジスタが得られる。

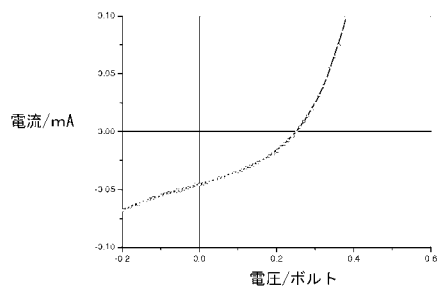
【0092】

以上に述べてた実施例は本発明についての詳細な説明であるが、これにより、本発明の特許範囲が制限されるわけではないことを理解すべきである。従って、本発明の特許の保護範囲は特許請求の範囲を基準とすべきである。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

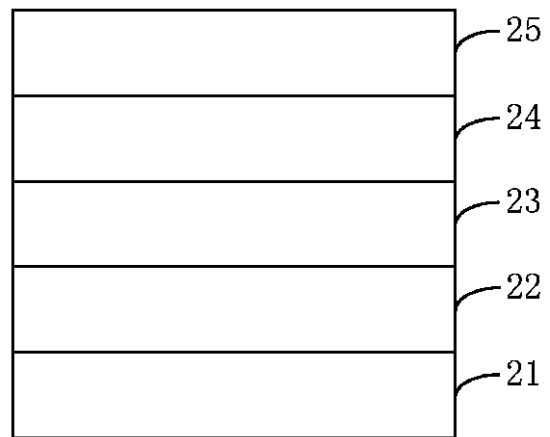


图 3

【図 4】

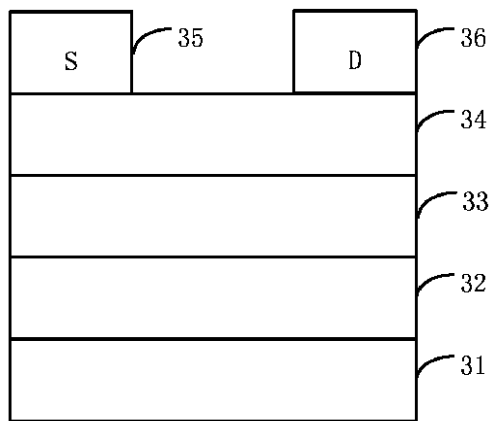


图 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2010/080012
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See extra sheet		
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)		
IPC: C07D,C07C,C09K		
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 practicable, search terms used)		
CPRS; CNKI; WPI; EPODOC; CAPLUS; REGISTRY fluoren+, anthracen+, carbazol+, electroluminescence, luminescence, solar, cell, battery, structure search		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP2003-128651A(MITSUI CHEM INC.), 08 May 2003 (08.05.2003), see the whole document, especially the claims 1-14, examples	1-10
A	JP2003-229273A(MITSUI CHEM INC.), 15 August 2003(15.08.2003), see the whole document, especially the claims 1-8, examples	1-10
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 application or patent 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) "O" 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 August 2011 (25.08.2011)		Date of mailing of the international search report 29 Sep. 2011 (29.09.2011)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer LI Jie Telephone No. (86-10)62084368

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2010/080012

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP2003-128651A	08.05.2003	JP4220696B2	04.02.2009
JP2003-229273A	15.08.2003	JP4080213B2	23.04.2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/080012

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 209/88(2006.01) i
C07C 13/567 (2006.01) i
C07C 13/573 (2006.01) i
C09K 11/06 (2006.01) i

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2010/080012									
A. 主题的分类 参见附加页 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类											
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: C07D,C07C,C09K											
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献											
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CPRS; CNKI; WPI; EPODOC; CAPLUS; REGISTRY 蒽、蒹、卞唑、发光、场致发光、太阳能电池、结构检索; fluoren+, anthracen+, carbazol+, electroluminescence, luminescence, solar, cell, battery											
C. 相关文件 <table border="1" style="width: 100%;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">类 型*</th> <th style="width: 60%;">引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th style="width: 30%;">相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP2003-128651A (三井化学株式会社), 08.5 月 2003 (08.05.2003), 参见全文, 特别是权利要求 1-14, 实施例</td> <td style="text-align: center;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP2003-229273A (三井化学株式会社), 15.8 月 2003 (15.08.2003), 参见全文, 特别是权利要求 1-8, 实施例</td> <td style="text-align: center;">1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	JP2003-128651A (三井化学株式会社), 08.5 月 2003 (08.05.2003), 参见全文, 特别是权利要求 1-14, 实施例	1-10	A	JP2003-229273A (三井化学株式会社), 15.8 月 2003 (15.08.2003), 参见全文, 特别是权利要求 1-8, 实施例	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求									
A	JP2003-128651A (三井化学株式会社), 08.5 月 2003 (08.05.2003), 参见全文, 特别是权利要求 1-14, 实施例	1-10									
A	JP2003-229273A (三井化学株式会社), 15.8 月 2003 (15.08.2003), 参见全文, 特别是权利要求 1-8, 实施例	1-10									
☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。											
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件											
国际检索实际完成的日期 25.8 月 2011(25.08.2011)		国际检索报告邮寄日期 29.9 月 2011 (29.09.2011)									
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 李捷 电话号码: (86-10) 62084368									

国际检索报告 关于同族专利的信息			国际申请号 PCT/CN2010/080012
检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP2003-128651A	08.05.2003	JP4220696B2	04.02.2009
JP2003-229273A	15.08.2003	JP4080213B2	23.04.2008

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2010/080012

主题的分类

C07D 209/88(2006.01) i
C07C 13/567 (2006.01) i
C07C 13/573 (2006.01) i
C09K 11/06 (2006.01) i

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

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

(72)発明者 チョウ, ミンジェ
中華人民共和国 5 1 8 0 5 4 広東, シンセン, ナンシャ ン ディストリクト, ナンハイ
ロード, ネプトゥヌス ビルディング., エイ ブロック, 2 2 エフ

(72)発明者 ホワン, ジェ
中華人民共和国 5 1 8 0 5 4 広東, シンセン, ナンシャ ン ディストリクト, ナンハイ
ロード, ネプトゥヌス ビルディング., エイ ブロック, 2 2 エフ

(72)発明者 ホワン, ジャラ
中華人民共和国 5 1 8 0 5 4 広東, シンセン, ナンシャ ン ディストリクト, ナンハイ
ロード, ネプトゥヌス ビルディング., エイ ブロック, 2 2 エフ

F ターム(参考) 3K107 AA01 CC45 DD61 DD66 DD70 GG06
4J032 CA12 CA14 CB05 CC01 CE03 CG01
5F110 AA01 AA16 BB09 CC07 DD05 DD13 EE08 FF01 FF02 FF09
GG05 GG42 HK02 HK03
5F151 AA11 FA04 FA06 GA03

专利名称(译)	有机半导体材料，制造方法及其使用方法		
公开(公告)号	JP2014505355A	公开(公告)日	2014-02-27
申请号	JP2013543495	申请日	2010-12-20
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技SHIO，萨尔瓦多T恤迪		
[标]发明人	チョウミンジエ ホワンジエ ホワンジャラ		
发明人	チョウ,ミンジエ ホワン,ジエ ホワン,ジャラ		
IPC分类号	H01L51/30 H01L51/05 H01L29/786 C08G61/12 H01L51/42 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0039 C07D209/88 C07F5/025 C08G61/124 C08G2261/124 C08G2261/1412 C08G2261/314 C08G2261/3142 C08G2261/3241 C08G2261/411 C08G2261/51 C08G2261/5222 C08G2261/526 C08G2261/91 C08G2261/92 C08G2261/94 C08G2261/95		
FI分类号	H01L29/28.250.G H01L29/28.100.A H01L29/78.618.B C08G61/12 H01L31/04.D H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC45 3K107/DD61 3K107/DD66 3K107/DD70 3K107/GG06 4J032/CA12 4J032 /CA14 4J032/CB05 4J032/CC01 4J032/CE03 4J032/CG01 5F110/AA01 5F110/AA16 5F110/BB09 5F110/CC07 5F110/DD05 5F110/DD13 5F110/EE08 5F110/FF01 5F110/FF02 5F110/FF09 5F110 /GG05 5F110/GG42 5F110/HK02 5F110/HK03 5F151/AA11 5F151/FA04 5F151/FA06 5F151/GA03		
代理人(译)	大上 寛		
其他公开文献	JP5667704B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种有机半导体材料，制造方法以及使用该有机半导体材料的方法。[解决方案] 具有式 (P) 的有机半导体材料，其中在式 (P) 中定义 R1，R2，R3，m，n，x和y。该有机半导体材料可用于有机太阳能电池，有机场效应晶体管有机电致发光器件，有机光学存储器，有机非线性器件或有机激光器件中。

