



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월13일
(11) 등록번호 10-1295985
(24) 등록일자 2013년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) C08G 75/06 (2006.01)
C08G 79/00 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7015248
(22) 출원일자(국제) 2006년10월25일
심사청구일자 2011년10월25일
(85) 번역문제출일자 2008년06월23일
(65) 공개번호 10-2008-0072929
(43) 공개일자 2008년08월07일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/010267
(87) 국제공개번호 WO 2007/059838
국제공개일자 2007년05월31일
(30) 우선권주장
05025622.1 2005년11월24일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
W02005014691 A1
JP2000230040 A
JP평성04168188 A
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
히니 마틴
영국 에스오14 6티큐 사우스햄프턴 세다르 로드 59
장 웨이민
영국 에스오16 1큐제이 사우스햄프턴 로즈랜드 가든 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인, 장성구

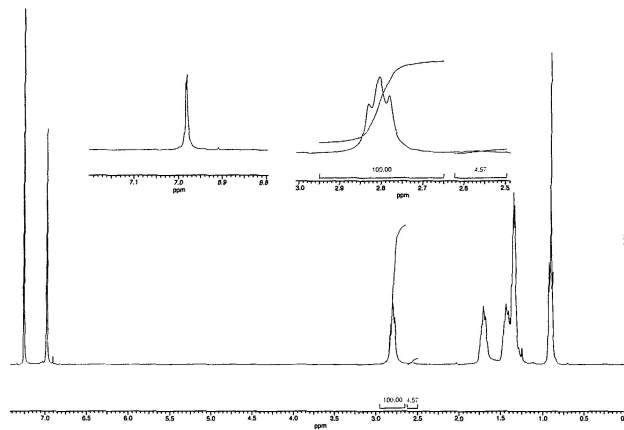
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 위치 규칙성 중합체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 위치 규칙성 중합체, 특히 고도의 위치 규칙성을 갖는 머리-꼬리(HT) 폴리-(3-치환된)티오펜의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 신규 중합체, 및 전계 효과 트랜지스터(FET), 전기발광, 광전지 및 센서 장치를 포함한 광학, 전기광학 또는 전자 장치에서 반도체 또는 전하 운반 물질로서 상기 신규 중합체의 용도, 상기 신규 중합체를 포함하는 FET 및 다른 반전도 성분 또는 물질에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

듀피 워런

영국 에스오15 5이에프 사우스햄프턴 햄프셔 플랫
1 서퍽 로드 75

맥클로크 이안

영국 에스오53 4엘취 사우스햄프턴 찬들리스 포드
구드케어드라이브 2

콜러 군트람

독일 64823 그로스-움스타드 암 마르틴스라인 32

특허청구의 범위

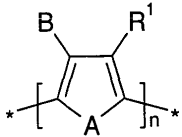
청구항 1

하기 화학식 II의 단량체를 마그네슘, 반응성 아연 또는 유기마그네슘 할라이드와 반응시켜 유기마그네슘 또는 유기아연 중간체, 또는 유기마그네슘 또는 유기아연 중간체의 혼합물을 제조하고,

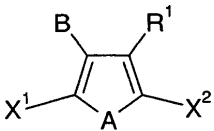
생성된 중간체를 촉매량의 Ni(0) 촉매 및 두자리 리간드와 접촉시키고, 임의로, 생성된 혼합물을 교반하거나, 가열하거나 또는 둘 다 수행하는,

하기 화학식 I의 위치 규칙성 중합체의 제조방법:

화학식 I



화학식 II



상기 식에서,

A는 S 또는 Se이고;

B는 H 또는 F이고;

n은 1 초과인 정수이고;

R¹은 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 포함하고 본 발명의 방법에 기술된 조건하에서 반응하지 않는, 카빌기 또는 하이드로카빌기이고;

X¹ 및 X²는 서로 독립적으로 적합한 이탈기이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

a1) 유기 용매 중에서 화학식 II의 화합물을 유기마그네슘 할라이드와 반응시켜 유기마그네슘 중간체를 생성시키거나, 또는

a2) 유기 용매 중에서 화학식 II의 화합물을 마그네슘 금속과 반응시켜 유기마그네슘 중간체를 생성시키거나, 또는

a3) 유기 용매 중에서 화학식 II의 화합물을 반응성 아연과 반응시켜 유기아연 중간체를 생성시키거나, 또는

a4) 단계 a1) 또는 a2)에 기술된 바와 같이 유기마그네슘 중간체를 생성시키고, 상기 중간체를 아연 다이할라이드와 반응시켜 유기아연 중간체를 생성시키고;

b) 촉매량의 두자리 유기 리간드 및 촉매량의 유기 Ni(0) 화합물 또는 유기 Ni(0) 착체를 상기 중간체에 첨가시키고, 임의로, 생성된 혼합물을 교반하거나, 가열하거나 또는 둘 다 수행함으로써 중합체를 제조하고;

c) 임의로, 상기 중합체를 상기 혼합물로부터 회수하는 것

을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단량체가 화학식 II의 화합물이고, 이때

A는 S 또는 Se이고;

B는 H이고;

R^1 은 비치환되거나 F, Cl, Br 또는 I로 단일 또는 다중치환된 탄소수 1 내지 20의 선형, 분지형 또는 환형 알킬이 되, 이때 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기가 각각의 경우에 서로 독립적으로 O 또는 S 원자가 서로 직접적으로 연결되지 않는 방식으로 $-O-$, $-S-$, $-NR^0-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-CY^1=CY^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 임의로 대체되거나, 또는 R^1 은 바람직하게는 1 내지 30의 탄소수를 가진 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 P-Sp를 나타내고,

R^0 및 R^{00} 은 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이고,

Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F 또는 Cl이고,

P는 임의로 보호된 중합성 또는 반응성 기이고,

Sp는 스페이서 기 또는 단일 결합이고,

X^1 및 X^2 는 서로 독립적으로 Cl, Br 또는 I인 것

을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

R^1 이 하나 이상의 불소 원자로 임의로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알케닐, 탄소수 1 내지 20의 알킬닐, 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 탄소수 1 내지 20의 티오알킬, 탄소수 1 내지 20의 실릴, 탄소수 1 내지 20의 아미노 또는 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

유기마그네슘 할라이드가 하기 화학식 III의 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법:

화학식 III



상기 식에서,

R^2 는 하나 이상의 L기로 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 비치환되거나 F, Cl, Br 또는 I로 단일 또는 다중치환된 탄소수 1 내지 20의 선형, 분지형 또는 환형 알킬이 되, 이때 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기가 각각의 경우에 서로 독립적으로 O 또는 S 원자가 서로 직접적으로 연결되지 않는 방식으로 $-O-$, $-S-$, $-NR^0-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-CY^1=CY^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 임의로 대체될 수 있으며,

L은 F, Cl, Br, I, 또는 하나 이상의 H 원자가 F 또는 Cl로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알콕시 또는 티오알킬이고,

Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F 또는 Cl이고,

R^0 및 R^{00} 은 서로 독립적으로 H, 탄소수 1 내지 12의 알킬, 또는 아릴이고,

X^1 은 화학식 II에 정의된 바와 같다.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
두자리 리간드가 포스핀 리간드인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
두자리 리간드가 1,2-비스(다이페닐포스피노)에테인(dppe), 1,3-비스(다이페닐포스피노)프로페인(dppp), 1,4-비스(다이페닐포스피노)뷰테인(dppb), 1,1'-비스(다이페닐포스피노)페로센(dppf), 2,2'-비스(다이페닐포스피노)-1,1'-바이나프틸(BINAP) 및 1,2-비스(다이사이클로헥실포스피노)에테인으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
Ni(0) 촉매가 Ni(COD)₂ 또는 Ni(CO)₄인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
THF, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 다이에틸 에터, 테트라하이드로피란 및 다이옥세인으로 이루어진 군에서 선택된 용매 중에서 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
폴리(3-치환된)티오펜이 95% 이상의 위치 규칙성을 갖고 중합도(n)가 150 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

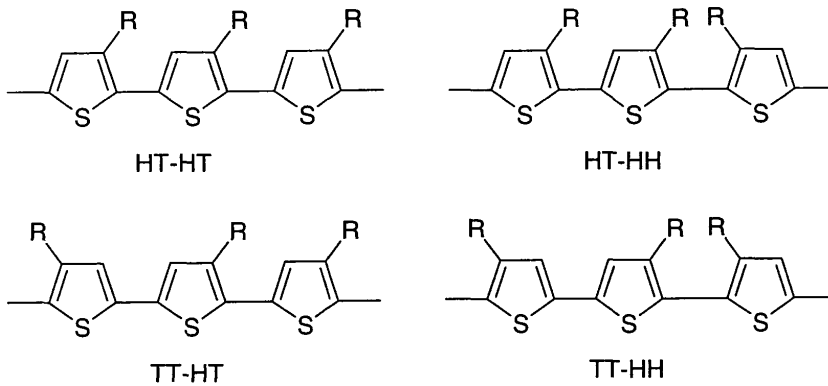
명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 위치 규칙성 중합체, 특히 고도의 위치 규칙성을 갖는 머리-꼬리(HT) 폴리-(3-치환된)티오펜의 제조 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 신규 중합체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 전계 효과 트랜지스터(FET), 전기발광, 광전지 및 센서 장치를 포함한 광학, 전기광학 또는 전자 장치에서 반도체 또는 전하 운반 물질로서 상기 신규 중합체의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 신규 중합체를 포함하는 FET 및 다른 반도체 성분 또는 물질에 관한 것이다.

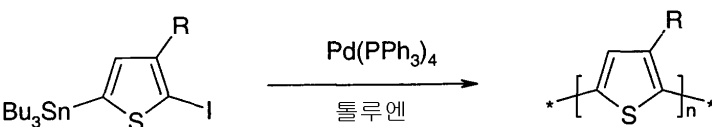
배경 기술

- [0002] 유기 물질은 최근에 유기 기체 박막 트랜지스터 및 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET) 중의 활성층으로 유망한 것으로 나타났다(문헌[Katz, Bao and Gilat, *Ace. Chem. Res.*, 2001, 34, 5, 359]). 상기와 같은 장치는 스마트 카드, 보안 태그 및 평판 디스플레이의 스위칭 소자에 잠재적인 용도를 갖는다. 유기 물질은 이들이 용액으로부터 침착될 수 있는 경우, 빠르고 큰 면적의 제작 경로를 가능하게 하므로, 그의 규소 동족체에 비해 상당한 비용 이점을 갖는 것으로 예견된다.
- [0003] 상기 장치의 성능은 주로 반도체 물질의 전하 캐리어 이동성 및 전류 온/오프 비율에 근거하며, 따라서 이상적인 반도체는 높은 전하 캐리어 이동성($> 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)과 함께, 오프 상태에서 낮은 전도성을 가져야 한다. 또한, 상기 반도체 물질은 산화가 장치 성능을 감소시키므로, 산화에 비교적 안정한 것, 즉 높은 이온화 전위를 갖는 것이 중요하다.
- [0004] 종래 기술에서 위치 규칙성 머리-꼬리(HT) 폴리-(3-알킬티오펜)(P3AT), 특히 폴리-(3-헥실티오펜)(P3HT)은, 1×10^{-5} 내지 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 전하 캐리어 이동성을 나타내므로, 반도체 물질로서 사용할 것이 제안되어 왔다. P3AT는 전계 효과 트랜지스터(문헌[Sirringhaus et al, *Nature*, 1999, 401, 685-688] 참조) 및 광전지 셀(문헌[Coakley, McGehee et al., *Chem. Mater.*, 2004, 16, 4533] 참조) 내의 활성 정공 전송층으로서 양호한 성능을 나타내는 반도체 중합체이다. 전하 캐리어 이동성, 및 이에 따른 이러한 용도의 성능은 중합체 골격의 알킬 측쇄의 위치 재배치성(또는 위치 규칙성)에 상당히 의존적이라고 나타내어지고 있다. 고도의 위치 규칙성은, 하기 나타낸 머리-꼬리(HT) 결합이 많고 머리-머리(HH) 결합 또는 꼬리-꼬리(TT) 결합이 적은 것을 의미한다:



- [0005]
- [0006] 이것은 고체 상태 및 고도의 전하 캐리어 이동성에서 중합체의 양호한 패키징을 유도한다.
- [0007] 전형적으로 90% 초과 위치 규칙성이 양호한 성능을 위하여 필수적이다. 고도의 위치 규칙성에 추가하여, 고분자량이 P3AT 제형의 제조적성 및 인쇄적성을 개선시키기 위해 바람직하다. 보다 더 큰 분자량이 또한 중합체의 유리 전이 온도의 증가를 초래시키고, 반면에 낮은 유리 전이 온도는 높아진 온도에서 일어나는 예상치 않은 형태학상의 변화 때문에 작동 중에 장치 고장을 야기할 수 있다.
- [0008] 고도의 위치 규칙성 HT-P3AT를 제조하는 몇몇 방법들이 종래 기술, 예컨대 문헌[R. D. McCullough, *Adv. Mater.*, 1998, 10(2), 93-116] 및 여기에 인용된 참고문헌에 보고되었다.
- [0009] 예를 들어, 위치 규칙성 중합체는 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이 "스틸(stille) 방법"(문헌[Stille, Iraqi, Barker et al., *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 25] 참조) 또는 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이 "스즈키(Suzuki) 방법"(문헌[Suzuki, Guillerez, Bidan et al., *Synth. Met.*, 1998, 93, 123] 참조)에 의하여 제조되었다:

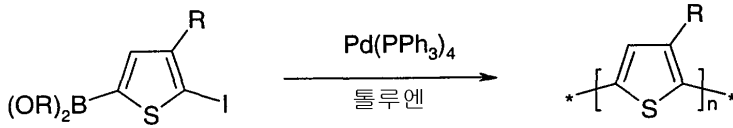
반응식 1



[0010]

반응식 2

[0011]



[0012]

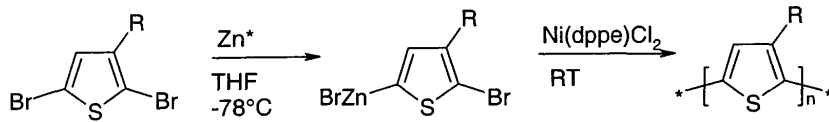
그러나, 이들 방법은 둘다 유기금속 중간체를 수득 및 정제하는 추가의 가공 단계를 요구하는 결점을 가진다.

[0013]

2,5-다이브로모-3-알킬티오펜으로부터 출발하여 $\geq 90\%$ 의 위치 규칙성을 가지는 HT-P3AT를 제조하는 공지된 다른 방법은, 예를 들어 하기 반응식 3에 나타난 바와 같고 WO 93/15086 A1에 개시된 바와 같이 유리체(여기에서 R은 알킬이다)를 THF 중에서 매우 반응성인 아연과 반응시키는 "리케(Rieke) 방법"을 포함한다:

반응식 3

[0014]



[0015]

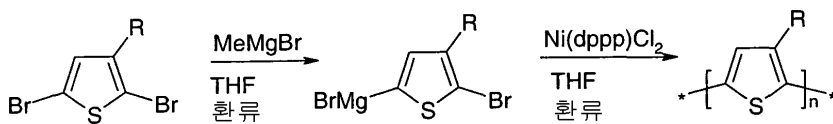
생성된 유기아연 종은 그후 니켈(II) 촉매(Ni(dppe)Cl₂)와 반응하여 중합체를 제공한다. 니켈(0) 촉매(Ni(PPh₃)₄)와의 반응은 낮은 위치 규칙성(65%)의 중합체를 제공하는 것으로 보고되었다. 팔라듐(0) 촉매(Pd(PPh₃)₄)와의 반응은 또한 낮은 위치 규칙성(50%)의 중합체를 제공한다고 보고되었다(문헌[Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10087] 참조).

[0016]

문헌[McCullough et al., *Adv. Mater.*, 1999, 11(3), 250-253] 및 EP 1 028 136 A1 및 US 6,166,172에 기술된 위치 규칙성 HT-P3AT을 제조하는 방법 또한 공지되었고, 이러한 문헌의 개재 전체가 참고 문헌으로 본 발명에 혼입되었다. 여기에 기재된 경로에 따르면 유리체는 하기 반응식 4에 나타난 바와 같이 THF 중에서 메틸마그네슘 브로마이드와 반응한다:

반응식 4

[0017]



[0018]

생성된 유기마그네슘 반응물은 니켈(II) 촉매와 반응하여 위치 규칙성 중합체를 제공한다. 문헌[McCullough et al., *Macromolecules*, 2005, 38, 8649]에서, 이 반응에 대하여 추가로 조사하였다. 이 참고 문헌은 니켈(II)이 '리빙(living)' 유형 중합 중에서 개시제로 활동하고, 중합체의 분자량이 니켈(II) 촉매의 농도와 관련되며, 다분산지수가 1.5 근처인 10,000 범위에서의 수평균 분자량(M_n)이 수득된다는 것을 보고하고 있다.

[0019]

리케 및 맥쿨로프(McCullough) 방법은 고도의 위치 규칙성의 중합체를 수득하기 위하여 니켈(II) 촉매의 사용에 대해 특정하고 있다. 20 내지 35,000 범위에서의 수평균 분자량(M_n)이 보고되었다.

[0020]

그러나, 어떤 용도에는, 특히 FET에서, 종래의 기술에서 보고된 것들보다 더 큰 분자량을 가진 P3AT가 바람직하다. 고 분자량 중합체는 몇몇 이점을 제공한다: 중합체의 분자량이 증가될수록, 대부분의 특성은 전형적으로 추가 의존성이 없는 안정 수준에 도달할 때까지 분자량에 비례한다. 분자량에 따른 성능의 다양성을 최소화하고, 그에 따른 배치 마다의 불일치를 최소화하기 위하여 이러한 안정 수준 영역을 훨씬 초과하여 분자량을 도달시키는 것이 바람직하다. 안정 수준 영역 이상의 분자량을 가진 중합체에서 일어나는 물리적 얽힘으로 인하여, 기계적 특성이 개선된다. 게다가, 고 분자량 중합체의 제형을 인쇄하는 것은 오프셋 및 그라비어를 포함하는 그래픽 분야 인쇄 방법의 범위에 적용하기에 충분히 높은 점도를 성취할 수 있지만, 반면 10 센티포이즈(cen tipoise) 미만의 통상적인 P3HT에 의하여 성취된 전형적인 점도는 상기 방법을 만족시킬 수 없다.

[0021]

그러나, 100,000 초과 M_n를 가진 위치 규칙성 P3AT는 이전에 종래의 기술 분야에서 보고된 적이 없다.

[0022]

따라서, 산업상 대규모 생산에 특히 적합한, 경제적이고 유효하며 환경상 유리한 방식으로 고도의 위치 규칙성,

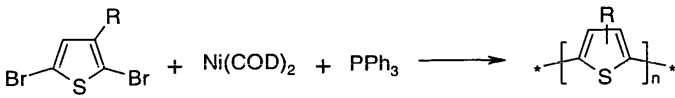
고 분자량, 고순도 및 고수율을 갖는 중합체, 특히 P3AT를 제조하는 개선된 제조 방법이 여전히 필요하다.

[0023] 본 발명의 목적은 이러한 이점들을 갖지만, 상기 언급한 종래 기술 방법의 결점은 갖지 않는 중합체의 개선된 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적들은 하기 상세한 설명으로부터 당해 분야의 당업자에게 바로 자명하다.

[0024] 본 발명의 발명자들은 하기 기술하는 바와 같이 본 발명에 따른 방법을 제공함으로써 상기 목적들을 성취할 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명에 적합한 단량체, 예컨대 2,5-다이브로모-3-알킬티오펜은 촉매량의 니켈(0) 촉매, 예컨대 비스(1,5-사이클로옥타다이엔)니켈(0)[Ni(COD)₂], 및 두자리 리간드, 예컨대 다이페닐포스피노프로페인(dppp)과 같은 포스핀 리간드의 존재하에서 적당한 그리냐드(Grignard) 시약, 예컨대 메틸마그네슘 브로마이드와 반응한다. Ni(II) 촉매보다 Ni(0) 촉매를 사용하는 것이 매우 고 분자량 및 고도의 위치 규칙성을 가진 중합체를 제공하는 매우 반응성인 촉매 시스템을 가져온다는 사실이 놀랍게도 발견되었다. Ni(0) 및 Ni(II) 촉매를 이용한 비교 실험에서, 개선된 분자량 및 위치 규칙성이 Ni(0) 촉매에 의해 발견되었다.

[0025] 종래의 기술은 하기 반응식 5에 나타낸 바와 같이 한자리 포스핀 리간드의 존재하에 비스(1,5-사이클로옥타다이엔)니켈의 화학양론적인 양의 첨가에 의한 2,5-다이브로모-3-알킬티오펜의 중합체화를 보고한다(문헌[Yamamoto, T. Macromolecules, 1992, 25, 1214] 참조):

반응식 5

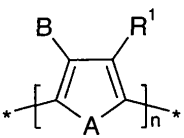


[0027] 그러나, 이러한 방법은 단지 낮은 위치 규칙성(65%) 및 중간 분자량(M_n=15,000)의 중합체를 제공하였다. 게다가, Ni(COD)₂의 화학양론적인 양의 사용은 이러한 시약의 독성 때문에 매우 바람직하지 않다.

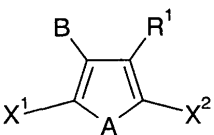
[0028] 발명의 요약

[0029] 본 발명은 하기 화학식 II의 단량체를 마그네슘, 반응성 아연 또는 유기마그네슘 할라이드와 반응시켜 유기마그네슘 또는 유기아연 중간체, 또는 유기마그네슘 또는 유기아연 중간체의 혼합물을 제조하고, 상기 생성 중간체(들)를 촉매량의 Ni(0) 촉매 및 두자리 리간드와 접촉시키고, 임의로 상기 생성 혼합물을 교반 및/또는 가열시킴으로써, 하기 화학식 I의 위치 규칙성 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다:

화학식 I



화학식 II



[0033] 상기 식에서,
A는 S 또는 Se이고;

[0034] B는 H 또는 F이고;

[0035] n은 1 초과인 정수이고;

[0036] R¹은 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 포함하고 본 발명의 방법에 기술된 조건하에서 반응하지 않는, 카빌기

또는 하이드로카빌기이고;

- [0037] X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 적합한 이탈기이다.
- [0038] 또한, 본 발명은 상기 및 하기 기술된 위치 규칙성 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다:
- [0039] a1) 유기 용매 중에서 화학식 II의 화합물을 유기마그네슘 할라이드와 반응시켜 유기마그네슘 중간체를 생성시키거나, 또는
- [0040] a2) 유기 용매 중에서 화학식 II의 화합물을 마그네슘 금속과 반응시켜 유기마그네슘 중간체를 생성시키거나, 또는
- [0041] a3) 유기 용매 중에서 화학식 II의 화합물을 반응성 아연과 반응시켜 유기아연 중간체를 생성시키거나, 또는
- [0042] a4) 단계 a1) 또는 a2)에 기술된 유기마그네슘 중간체를 생성시키고, 상기 중간체를 아연 다이할라이드와 반응시켜 유기아연 중간체를 생성시키고;
- [0043] b) 촉매량의 두자리 유기 리간드, 및 촉매량의 유기 Ni(0) 화합물 또는 유기 Ni(0) 착체를 상기 중간체에 첨가하고, 임의로 상기 생성된 혼합물을 교반 및/또는 가열시켜 중합체를 제조하고;
- [0044] c) 임의로 상기 혼합물로부터 중합체를 회수한다.
- [0045] 또한, 본 발명은 신규 중합체, 특히 상기 및 하기에 기술된 방법으로 수득가능한 또는 수득된, 특히 고 분자량 및 고도의 위치 규칙성을 가진 신규 폴리-3-치환된 티오펜 또는 셀레노펜에 관한 것이다.
- [0046] 또한, 본 발명은 상기 및 하기에 기술된 하나 이상의 중합체를 포함하는 반도체 또는 전하 운반 물질, 성분 또는 장치에 관한 것이다.
- [0047] 또한, 본 발명은 광학, 전기광학 또는 전자 성분 또는 장치, 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 집적 회로(IC), 박막 트랜지스터(TFT), 평판 디스플레이, 무선 주파수 인식(RFID) 태그, 전기발광 또는 광발광 장치 또는 성분, 유기 발광 다이오드(OLED), 디스플레이의 역광, 광전지 또는 센서 장치, 전하 주입 층, 쇼트키(Schottky) 다이오드, 평탄화 층, 정전기 방지 필름, 전도성 기판 또는 패턴, 배터리에서의 전극 물질, 광전도체, 전기 진단 사진 용도, 전기 진단 사진 기록, 유기 기억 장치, 정렬 층에서, 또는 DNA 서열의 검출 및 식별을 위한 전하 운반, 반전도, 전기 전도, 광전도 또는 발광 물질로서의 본 발명에 따른 중합체의 용도에 관한 것이다.
- [0048] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 반전도 또는 전하 운반 물질, 성분 또는 장치를 포함하는 광학, 전기광학 또는 전자 장치, FET, 집적 회로(IC), TFT, OLED 또는 정렬 층에 관한 것이다.
- [0049] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 반전도 또는 전하 운반 물질, 성분 또는 장치 또는 FET, IC, TFT 또는 OLED를 포함하는, 평판 디스플레이, 무선 주파수 인식(RFID) 태그, 전기발광 디스플레이 또는 역광용 TFT 또는 TFT 배열에 관한 것이다.
- [0050] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 FET 또는 RFID 태그를 포함하는 보안 마킹 또는 장치에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0052] "위치 규칙성"이라는 용어는 85% 이상의 위치 규칙성을 가진 중합체를 의미한다. "위치 규칙성"이라는 용어는 중합체 내의 단량체 단위의 머리-꼬리 결합의 수를 전체 결합의 수로 나누고 퍼센트로 표현한 것을 의미한다. 90% 이상의 위치 규칙성을 가진 중합체가 특히 바람직하고, 95% 이상은 매우 바람직하고, 96 내지 100%는 훨씬 더 바람직하고, 98 내지 100%는 가장 바람직하다.
- [0053] "촉매량"이라는 용어는 본 발명에 따른 방법에서 반응하는 단량체의 1 당량 미만의 양을 의미하고, 바람직하게는 단량체의 0 초과 내지 0.5 당량, 매우 바람직하게는 0 초과 내지 0.1 당량, 가장 바람직하게는 0 초과 내지 0.05 당량을 의미한다.
- [0054] 다른 언급이 없다면, 분자량은 폴리스티렌 표준에 대한 겔 침투 크로마토그래피(GPC)로 결정된 수평균 분자량 M_n 으로 주어진다. 중합도(n)는 $n=M_w/M_n$ 로 주어진 수평균 중합도를 의미하고, 이때 M_n 은 하나의 반복 단위(대개 화학식 I1의 X^{21} 및 X^{22} 기와 같이 반복 단위의 일부가 아닌 중합체의 말단기는 고려하지 않음)의 분자량이다.

- [0055] 상기 및 하기 사용된 "카빌기"라는 용어는 임의의 비 탄소 원자가 없거나(예를 들어 $-C\equiv C-$), 또는 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge와 같은 하나 이상의 비 탄소 원자가 임의로 결합된(예컨대 카보닐 등), 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 임의의 1가 또는 2가 유기 라디칼 잔기를 나타낸다.
- [0056] "하이드로카본기", 및 "하이드로카빌기"는 하나 이상의 수소 원자를 추가적으로 포함하고, 예를 들어 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge와 같은 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 포함하는 카빌기를 나타낸다.
- [0057] 3 이상의 탄소 원자의 쇄를 포함하는 카빌 또는 하이드로카빌기는 또한 선형, 분지형, 및/또는 스피로 및/또는 융합 고리를 비롯한 환형일 수 있다.
- [0058] 바람직한 카빌 및 하이드로카빌기는 각각 임의로 치환되고 탄소수 1 내지 40, 바람직하게는 1 내지 25, 매우 바람직하게는 1 내지 18의 알킬, 알콕시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 알킬카보닐옥시 및 알콕시카보닐옥시; 또한 탄소수 6 내지 40, 바람직하게는 6 내지 25의 임의로 치환된 아릴 또는 아릴옥시; 또한 각각 임의로 치환되고 탄소수 6 내지 40, 바람직하게는 7 내지 40의 알킬아릴옥시, 아릴카보닐, 아릴옥시카보닐, 아릴카보닐옥시 및 아릴옥시카보닐옥시를 포함한다.
- [0059] 카빌 또는 하이드로카빌기는 포화 또는 불포화 비환형기, 또는 포화 또는 불포화 환형기이다. 불포화 비환형 또는 환형기가 바람직하고, 특히 아릴, 알케닐 및 알킬닐기(특히 에틸닐)가 바람직하다. C_1-C_{40} 카빌 또는 하이드로카빌 기가 비환형이면, 상기 기는 선형 또는 분지형일 수 있다. C_1-C_{40} 카빌 또는 하이드로카빌 기는 다음 예를 포함한다: C_1-C_{40} 알킬 기, C_2-C_{40} 알케닐 기, C_2-C_{40} 알킬닐 기, C_3-C_{40} 알릴 기, C_4-C_{40} 알킬다이에닐 기, C_4-C_{40} 폴리에닐 기, C_6-C_{18} 아릴 기, C_6-C_{40} 알킬아릴 기, C_4-C_{40} 아릴알킬 기, C_4-C_{40} 사이클로알킬 기, C_4-C_{40} 사이클로알케닐 기 등. 앞서 언급한 기 중 C_1-C_{20} 알킬 기, C_2-C_{20} 알케닐 기, C_2-C_{20} 알킬닐 기, C_3-C_{20} 알릴 기, C_4-C_{20} 알킬다이에닐 기, C_6-C_{12} 아릴 기 및 C_4-C_{20} 폴리에닐 기가 대표적으로 바람직하다. 또한 탄소 원자를 가진 기와 헤테로 원자를 가진 기의 결합, 예컨대 실릴 기, 바람직하게는 트라이알킬실릴로 치환된 알킬닐 기, 바람직하게는 에틸닐 기도 포함된다.
- [0060] 화학식 II에서 X^1 및 X^2 는 서로 독립적으로 적합한 이탈기이며, 이는 바람직하게는 할로젠, 매우 바람직하게는 Br, Cl 또는 I, 가장 바람직하게는 Br이다. 바람직하게는 X^1 및 X^2 는 동일하다.
- [0061] 화학식 I 및 II에서 R^1 은 비치환되거나 F, Cl, Br 또는 I로 단일 또는 다중치환된 탄소수 1 내지 20의 선형, 분지형 또는 환형 알킬이되, 이때 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기는 각각의 경우에 서로 독립적으로 0 및/또는 S 원자가 서로 직접적으로 연결되지 않는 방식으로 $-O-$, $-S-$, $-NR^0-$, $-SiR^0R^0-$, $-CY^1=CY^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 임의로 대체되거나, 또는 바람직하게는 1 내지 30의 탄소수를 가진 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 P-Sp를 나타내고,
- [0062] R^0 및 R^{00} 은 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이고,
- [0063] Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F 또는 Cl이고,
- [0064] P는 임의로 보호된 중합성 또는 반응성 기이고,
- [0065] Sp는 스페이서 기 또는 단일 결합이다.
- [0066] R^1 이 알킬 또는 알콕시 라디칼인 경우, 즉 말단 CH_2 기가 $-O-$ 로 대체된 경우, R^1 은 선형 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 선형이고, 탄소수 2 내지 8을 가지며, 따라서 예를 들어 에틸, 프로필, 뷰틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에톡시, 프로폭시, 뷰톡시, 펜톡시, 헥실옥시, 헵톡시, 또는 옥톡시, 또한 바람직하게는 메틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트라이데실, 테트라데실, 펜타데실, 노녹시, 테록시, 운데록시, 도데록시, 트라이데록시 또는 테트라데록시이다. 특히 바람직하게는 n-헥실 및 n-도데실이다.
- [0067] R^1 이 알킬 기이고 이때 하나 이상의 CH_2 기가 $-CH=CH-$ 로 대체된 경우, R^1 은 선형 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 선형이고, 탄소수 2 내지 12를 가지며, 따라서 바람직하게는 비닐, 프로프-1-, 또는 프로프-2-에닐, 뷰트-1-, 2- 또는 뷰트-3-에닐, 펜트-1-, 2-, 3- 또는 펜트-4-에닐, 헥스-1-, 2-, 3-, 4- 또는 헥스-5-에

닐, 헵트-1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 헵트-6-에닐, 옥트-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 옥트-7-에닐, 논-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 논-8-에닐, 데크-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 데크-9-에닐, 운데크-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 운데크-10-에닐, 도데크-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10- 또는 운데크-11-에닐이다. 알케닐기는 E- 또는 Z-배열 또는 이들의 혼합물을 가진 C=C-결합을 포함할 수 있다.

[0068] R¹이 옥사알킬인 경우, 즉 하나의 CH₂기가 -O-로 대체된 경우, R¹은 바람직하게는 예를 들어, 선형 2-옥사프로필 (=메톡시메틸), 2-(=에톡시메틸) 또는 3-옥사뷰틸(=2-메톡시에틸), 2-, 3- 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4- 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사노닐 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-옥사데실이다.

[0069] R¹이 티오알킬인 경우, 즉 하나의 CH₂기가 -S-로 대체된 경우, R¹은 바람직하게는 선형 티오메틸(-SCH₃), 1-티오에틸(-SCH₂CH₃), 1-티오프로필(-SCH₂CH₂CH₃), 1-(티오뷰틸), 1-(티오펜틸), 1-(티오헥실), 1-(티오헵틸), 1-(티오옥틸), 1-(티오노닐), 1-(티오데실), 1-(티오운데실) 또는 1-(티오도데실)이며, 이때 바람직하게는 sp² 하이브리드화된 비닐 탄소 원자에 인접한 CH₂기가 대체된다.

[0070] R¹이 플루오로알킬인 경우, 이는 바람직하게는 선형 퍼플루오로알킬 C_iF_{2i+1}이고, 이때 i는 1 내지 15의 정수이며, 특히 CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉, C₆F₁₁, C₆F₁₃, C₇F₁₅ 또는 C₈F₁₇, 매우 바람직하게는 C₆F₁₃이다.

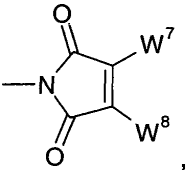
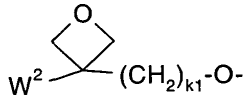
[0071] -CY¹=CY²-는 바람직하게는 -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -CH=C(CN)-이다.

[0072] 아릴 및 헤테로아릴은 바람직하게는 축합된 고리를 또한 포함할 수 있고 하나 이상의 L기에 의해 임의로 치환된 탄소수 25 이하의 단일-, 이- 또는 삼환형 방향족 또는 헤테로 방향족 기를 나타내며, 이때 L은 할로겐 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬, 알콕시, 알킬카보닐 또는 알콕시카보닐 기이고, 하나 이상의 H 원자는 F 또는 Cl에 의해 대체될 수 있다.

[0073] 특히 바람직한 아릴 및 헤테로아릴 기는 또한 페닐(이때 하나 이상의 CH기는 N에 의해 대체된다), 나프탈렌, 티오펜, 티에노티오펜, 다이티에노티오펜, 알킬 플루오렌 및 옥사졸이고, 이들은 모두 비치환되거나, 상기 정의한 바와 같은 L에 의해 단일 또는 다중치환된다.

[0074] 중합체는 3번 위치가 임의로 중합성 또는 반응성 기에 의해 치환될 수 있으며, 이는 중합체의 형성 과정 중에 임의로 보호된다. 상기 유형의 특히 바람직한 중합체는 R¹이 P-Sp를 나타내는 화학식 I의 것이다. 이들 중합체는 이들이 반도체 소자용 박막으로 가공되는 동안 또는 가공된 후에 예를 들어 동일 반응계 중합에 의해 P 기를 통해 교차결합되어, 고도의 전하 캐리어 이동성 및 높은 열, 기계적 및 화학적 안정성을 갖는 교차결합된 중합체 필름을 제공하므로, 반도체 또는 전하 운반 물질로서 특히 유용하다.

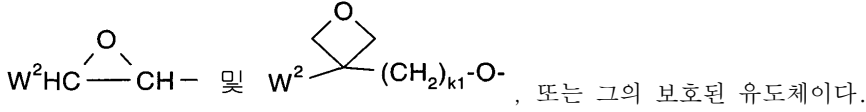
[0075] 바람직하게는 상기 중합성 또는 반응성 기 P는 하기 중에서 선택된다:

[0076] $CH_2=CW^1-COO-$, $CH_2=CW^1-CO-$, $W^2HC \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{matrix} CH-$, , , $CH_2=CW^2-(O)_{k1}-$, $CH_3-CH=CH-O-$, $(CH_2=CH)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-$, $(CH_2=CH-CHa)_2N-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-CO-$, $HO-CW^2W^3-$, $HS-CW^2W^3-$, HW^2N- , $HO-CW^2W^3-NH-$, $CH_2=CW^1-CO-NH-$, $CH_2=CH-(COO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$, $CH_2=CH-(CO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$, $Phe-CH=CH-$, $HOOC-$, $OCN-$ 및 $W^4W^5W^6Si-$, 여기에서 W¹은 H, Cl, CN, CF₃, 페닐 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬, 특히 H, Cl 또는 CH₃이고, W² 및 W³은 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬, 특히 H, 메틸, 에틸 또는 n-프로필이고, W⁴, W⁵ 및 W⁶은 서로 독립적으로 Cl, 탄소수 1 내지 5의 옥사알킬 또는 옥사카보닐알킬이고, W⁷ 및 W⁸은 서로 독립적으로 H, Cl 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬이고, Phe는 상기 정의한 바와 같은 하나 이

상의 L 기에 의해 임의로 치환된 1,4-페닐렌이고, k_1 및 k_2 는 서로 독립적으로 0 또는 1이다.

[0077] 다르게는, P는 본 발명에 따른 방법에 대해 기술된 조건하에서 비 반응성인 상기 기들의 보호된 유도체이다. 적합한 보호 기들은 숙련자에게 공지되어 있고 문헌, 예를 들어 문헌[Greene and Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley and Sons, New York (1981)]에 기술되어 있으며, 예를 들어 아세탈 또는 케탈이다.

[0078] 특히 바람직한 P기는 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{COO}-$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-$,



[0079] P기의 중합을 숙련자에게 공지되고 문헌, 예를 들어 문헌[D. J. Broer; G. Challa; G. N. Mol, *Macromol. Chem.*, 1991, 192, 59]에 기술된 방법에 따라 수행할 수 있다.

[0080] 적합한 스페이서 기 Sp 는 당업자에게 공지되어 있다. 상기 스페이서 기 Sp 는 바람직하게는 화학식 $\text{Sp}'\text{-X}'$ 이며, 따라서 P-Sp 는 $\text{P-Sp}'\text{-X}'$ -이고, 이때

[0081] Sp^1 은 비치환되거나 F, Cl, Br, I 또는 CN에 의해 단일 또는 다중치환되는 탄소수 30 이하의 알킬렌이고, 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기는 각각의 경우에 서로 독립적으로 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 결합되지 않은 방식으로 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^0-$, $-\text{SiR}^0\text{R}^{00}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OCO-O}-$, $-\text{S-CO}-$, $-\text{CO-S}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 에 의해 또한 대체될 수 있고,

[0082] X' 은 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{O-COO}-$, $-\text{CO-NR}^0-$, $-\text{NR}^0-\text{CO}-$, $-\text{NR}^0-\text{CO-NR}^{00}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{SCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{S}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{S}-$, $-\text{SCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CR}^0-$, $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 단일 결합이고,

[0083] R^0 및 R^{00} 는 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이고,

[0084] Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN이다.

[0085] X^1 은 바람직하게는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{SCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{S}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{S}-$, $-\text{SCF}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CR}^0-$, $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 또는 단일 결합, 특히 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ 또는 단일 결합이다. 다른 바람직한 양태에서, X^1 은 공액 시스템을 형성할 수 있는 기, 예컨대 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 또는 $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$, 또는 단일 결합이다.

[0086] 전형적인 Sp' 기는, 예를 들어 $-(\text{CH}_2)_p-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-(\text{SiR}^0\text{R}^{00})_p-$ 이고, 이때 p 는 2 내지 12의 정수이고, q 는 1 내지 3의 정수이고, R^0 및 R^{00} 는 상기 주어진 의미를 갖는다.

[0087] 바람직한 Sp' 기는 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 뷰틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌, 도데실렌, 옥타데실렌, 에틸렌옥시에틸렌, 메틸렌옥시뷰틸렌, 에틸렌-티오에틸렌, 에틸렌-N-메틸-이미노에틸렌, 1-메틸알킬렌, 에테닐렌, 프로페닐렌 및 뷰테닐렌이다.

[0088] 매우 바람직하게 R^1 은 하나 이상의 불소 원자로 임의로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알케닐, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알키닐, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -티오알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -실릴, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -아미노 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -플루오로알킬로부터 선택되며, 특히 알케닐, 알키닐, 알콕시, 티오알킬 또는 플루오로알킬로부터 선택되며, 이들 모두는 선형이고 탄소수 1 내지 12이며, 바람직하게는 탄소수가 5 내지 12이고, 가장 바람직하게는 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 또는 도데실이다.

[0089] 본 발명에 따른 방법의 첫 번째 단계(단계 a)에서, 화학식 II의 3-치환된 티오펜 또는 셀레노펜(이하 '유리체')

로 또한 언급된다)을 유기마그네슘 할라이드 또는 마그네슘, 또는 반응성 아연과 반응시킨다.

[0090] 첫 번째 바람직한 양태는 화학식 II의 단량체를 유기마그네슘 할라이드와 반응시키는 방법(단계 a1)에 관한 것이다. 유기마그네슘 할라이드는 바람직하게는 하기 화학식 III 중에서 선택된다:

화학식 III

[0091] R^2-Mg-X^1

[0092] 상기 식에서,

[0093] R^2 는 하나 이상의 L기에 의해 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 비치환되거나 F, Cl, Br 또는 I에 의해 단일 또는 다중치환된 탄소수 1 내지 20의 선형, 분지형 또는 환형 알킬이고, 이때 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기는 각각의 경우에 서로 독립적으로 0 및/또는 S 원자가 서로 직접 결합되지 않은 방식으로 -O-, -S-, $-NR^0$ -, $-SiR^0R^{00}$ -, $-CY^1=CY^2$ - 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 임의로 치환되며,

[0094] L은 F, Cl, Br, I, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알콕시 또는 티오알킬이고, 이때 하나 이상의 H 원자는 F 또는 Cl에 의해 치환될 수 있고,

[0095] Y^1 , Y^2 , R^0 , R^{00} 및 X^1 은 화학식 II에서 정의된다.

[0096] R^2 가 알킬 기인 경우, 선형 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 선형이고, 탄소수 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8을 가지며, 따라서 바람직하게는 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트라이데실, 테트라데실 또는 펜타데실이다.

[0097] R^2 가 알킬 기이되, 하나 이상의 CH_2 기가 $-CH=CH-$ 에 의해 대체된 경우, R^2 는 선형 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 선형이고, 탄소수 2 내지 10을 가지며, 따라서 바람직하게는 비닐, 프로프-1-, 또는 프로프-2-에닐, 뷰트-1-, 2- 또는 뷰트-3-에닐, 펜트-1-, 2-, 3- 또는 펜트-4-에닐, 헥스-1-, 2-, 3-, 4- 또는 헥스-5-에닐, 헵트-1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 헵트-6-에닐, 옥트-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 옥트-7-에닐, 논-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 논-8-에닐, 데크-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 데크-9-에닐이다.

[0098] R^2 는 또한 키랄 기, 예를 들어 2-뷰틸(=1-메틸프로필), 2-메틸뷰틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, 4-메틸헥실, 2-헥실, 2-옥틸, 2-노닐, 2-데실, 2-도데실, 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸, 1,1,1-트리플루오로-2-헥실 또는 비키랄 분지형 기, 예를 들어 아이소프로필, 아이소뷰틸(=메틸프로필) 또는 아이소펜틸(=3-메틸뷰틸)일 수 있다.

[0099] R^2 가 아릴 또는 헤테로아릴일 경우, 이는 바람직하게는 페닐, 벤질, 불소화된 페닐, 피리딘, 피리미딘, 바이페닐, 나프탈렌, 티오펜, 셀레노펜, 불소화된 티오펜, 벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜, 티아졸 및 옥사졸 중에서 선택되며, 이들은 모두 비치환되거나 또는 상기 정의된 바와 같은 L에 의해 단일 또는 다중치환된다.

[0100] 매우 바람직하게는 R^2 는 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬 또는 알케닐, 페닐 또는 벤질, 특히 비닐, 뷰틸, 프로필 또는 아이소프로필이다.

[0101] 매우 바람직하게는 비활성 기체 대기 중이며, 바람직하게는 0 내지 25°C의 온도에서 바람직하게는 유리체를 용매에 용해시키고, 유기마그네슘 할라이드를 용액에 첨가한다. 다르게는, 유기마그네슘 할라이드를 용해시키고 유리체를 용액에 첨가한다. 용액에 첨가되는 화합물은 또한 그 자체로 용매에 용해될 수 있으며 그 후 두 용액은 혼합된다. 유기마그네슘 할라이드를 바람직하게는 유리체에 대하여 0.9 내지 1.05의 비율, 가장 바람직하게는 0.95 내지 0.98의 비율로 첨가시킨다.

[0102] 적합하고 바람직한 용매는 환형 또는 선형 유기 에터 중에서 선택된다. 바람직한 용매는 THF, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 다이에틸 에터, 테트라하이드로피란 및 다이옥세인을 포함하나 여기에 제한되지 않는다. 둘 이상의 용매의 혼합물을 사용하는 것도 또한 가능하다.

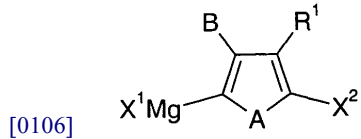
[0103] 반응물의 첨가를 바람직하게는 산소 및 물 없이, 예를 들어 질소 또는 아르곤과 같은 비활성 기체의 대기 중에서 수행한다. 0°C 내지 용매 환류 온도 사이의 어떠한 온도에서도 가능하다. 바람직하게는 0°C 내지 상온(R

T)에서 반응물을 첨가시킨다.

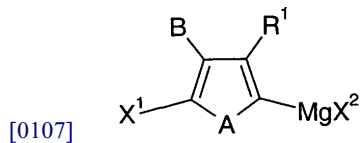
[0104] 유리체를 유기마그네슘 할라이드와 반응시켜 그리냐드 중간체 생성물을 제조한다. 반응 조건(용매, 온도, 대기)은 상기 서술된 것과 같다. 전형적으로 반응 혼합물을 일정 시간, 예를 들어 5분 내지 1시간 동안, 0 내지 25°C의 온도에서 교반시키고, 그후 일정 시간, 예를 들어 10분 내지 2시간 동안 환류 온도에서 가열시킨다. 다른 반응 시간 또는 조건은 통상적인 지식을 기초로 숙련가가 선택할 수 있다.

[0105] 화학식 II 및 III의 화합물을 그리냐드 중간체 생성물 내로 반응시키며, 이는 대개 화학식 IVa 및 IVb의 위치 화학적 이성질체의 혼합물이며 또한 화학식 IVc의 그리냐드 생성물의 일정량, 통상적으로 소량을 포함할 수 있다:

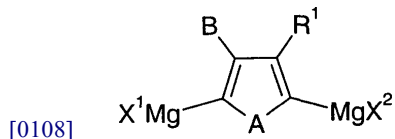
화학식 IVa



화학식 IVb



화학식 IVc



[0109] 상기 식에서,

[0110] A, B, X¹, X² 및 R¹은 화학식 II에서 정의된 의미를 갖는다.

[0111] 중간체의 비율은 조건들, 예를 들어 화학식 II 및 III의 유리체의 비율, 용매, 온도 및 반응 시간에 의존한다. 상기 기술된 반응 조건하에서, 화학식 IVa 및 IVb의 중간체의 비율은 대개 90% 이상이며, 더 통상적으로는 95% 이상이다. 화학식 IVa 대 IVb의 비율은 통상적으로 3:1 에서 5:1 사이이다.

[0112] 두 번째 바람직한 양태는, 첫 번째 단계(단계 a2)에서 WO 2005/014691 A2에 기술된 방법과 유사하게 유기마그네슘 할라이드 대신에 순수한 마그네슘을 사용하여 유기마그네슘 중간체, 또는 화학식 IVa 내지 IVc의 중간체의 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 예를 들어, WO 2005/014691 A2에 기술된 조건하에서 유기 용매 중 2,5-다이브로모-3-알킬티오펜과 마그네슘 금속과의 반응은 티오펜 유기마그네슘 중간체 또는 중간체의 혼합물을 수득하고, 이것은 상기 및 하기 기술된 Ni(0) 촉매의 존재하에 두 번째 단계에서 중합화된다.

[0113] 세 번째 바람직한 양태는 첫 번째 단계(단계 a3)에서, 예를 들어 WO 93/15086 A1에서 기술된 방법과 유사하게 화학식 II의 유리체를 반응성 아연, 예컨대 '리케 아연'과 반응시킴으로써 유기마그네슘 중간체 대신에 유기아연 중간체, 또는 유기아연 중간체의 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0114] 네 번째 바람직한 양태는 첫 번째 단계(단계 a4)에서, 단계 a1 또는 단계 a2에 기술된 바와 같이 유기마그네슘 중간체 또는 유기마그네슘 중간체의 혼합물을 제조하고, 그후 제조된 유기마그네슘 중간체를 아연 다이할라이드, 예컨대 ZnCl₂ 등으로 금속전이시킴으로써 유기아연 중간체 또는 유기아연 중간체의 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이것은 당해 기술의 숙련자에게 공지되어 있고 문헌(문헌[E. Nakamura, *Organometallics in Synthesis. A Manual*, M. Schlosser(Ed.), Chichester, Wiley, 2002] 참조)에 기술된 방법으로 성취될 수 있다.

[0115] 본 발명에 따른 방법의 두 번째 단계(단계 b)에서, 유기마그네슘 중간체 또는 유기아연 중간체, 또는 이들 중간

체의 혼합물을 촉매량의 Ni(0) 화합물 및 두자리 리간드와 접촉시킨다. 이와 관련하여, "접촉시킨다"는 예를 들어 Ni(0) 촉매 및 리간드를 상기 기술한 조건하에서 중간체(들)를 포함한 용액으로 첨가시키는 것을 의미한다. 다르게는, 촉매 및 리간드를 용매 내에 용해시키고 중간체(들) 또는 이들의 용액을 첨가시키거나, 또는 촉매 및 리간드의 용액을 중간체 또는 이들의 용액에 첨가시킨다.

[0116] 바람직하게는 상기 기술된 조건, 매우 바람직하게는 0°C 내지 환류 온도, 가장 바람직하게는 환류 온도에서, 상기 촉매 및 리간드를, 중간체(들)를 함유하는 상기 기술된 첫 번째 단계의 반응 혼합물에 직접 첨가시킨다.

[0117] 촉매의 첨가는 두 단계 첨가로 수행하는 것이 바람직하다: 첫 번째는 두자리 리간드를 첨가하고, 그 뒤에 Ni(0) 촉매를 첨가한다. 다르게는, 리간드 및 Ni(0) 촉매를 건조 용매, 예컨대 상기 기재한 용매에 미리 용해시킨 후 용액으로서 반응 혼합물에 첨가한다.

[0118] 두자리 유기 리간드는 바람직하게는 포스핀 리간드이다. 숙련자에게 공지된 임의의 두자리 포스핀 리간드가 주로 사용될 수 있다. 적합하고 바람직한 포스핀 리간드는 1,2-비스(다이페닐포스피노)에테인(dppe), 1,3-비스(다이페닐포스피노)프로페인(dppp), 1,4-비스(다이페닐포스피노)뷰테인(dppb), 1,1'-비스(다이페닐포스피노)페로센(dppf), 2,2'-비스(다이페닐포스피노)-1,1'-바이나프틸(BINAP), 및 1,2-비스(다이사이클로헥실포스피노)에테인을 포함하나 여기에 제한되지 않는다.

[0119] 니켈 촉매로서 숙련자에게 공지된 임의의 니켈(0) 촉매가 주로 사용될 수 있다. 적합하고 바람직한 촉매는 Ni(COD)₂ 또는 니켈(0)테트라카보닐[Ni(CO)₄]과 같은 유기 Ni(0) 화합물 또는 착체를 포함하나 여기에 제한되지 않는다.

[0120] 리간드 대 Ni(0) 촉매의 비율은 바람직하게는 10:1 내지 0.1:1, 매우 바람직하게는 5:1 내지 1:1, 가장 바람직하게는 2.2:1이다.

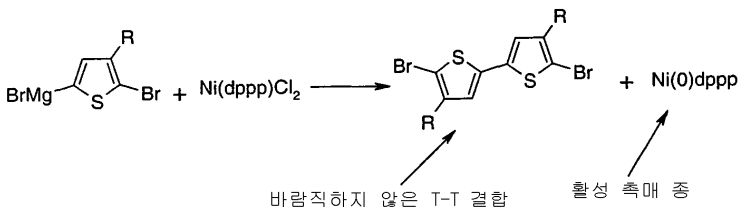
[0121] 촉매는 Ni(0)의 양이 티오펜 유리체의 바람직하게는 0.1 내지 10mol%, 매우 바람직하게는 0.5 내지 1 mol%가 되도록 첨가된다.

[0122] 이후, 촉매 시스템은 중합 반응을 개시한다. 상기 반응은 바람직하게는 반응 혼합물의 회저음 또는 다르게는 교반, 비활성 기체 대기의 적용, 수분 내지 수시간 또는 수일, 통상적으로는 20 내지 40시간 동안, 통상적으로 0°C 내지 환류 온도, 바람직하게는 환류 온도에서 온도를 유지시키는 것을 포함하는 상기 기술된 조건하에서 수행된다.

[0123] 본 발명에 따른 방법은 종래 기술에 기술된 방법에서 사용된 Ni(II) 촉매 대신에 Ni(0) 촉매를 첨가시키는 것을 특징으로 한다. Ni(II) 대신에 Ni(0)의 사용은 반응 메카니즘 내의 환원전 단계를 회피시킨다. 따라서, 종래 기술에 따른 방법에서 하기 반응식 I에 도시된 것과 같이 Ni(II)는 단지 동일 반응계에서 Ni(0) 촉매로 환원되면 활성화되고, 이것은 두 티오펜 유기마그네슘 중간체의 산화 결합에 의하여 원하지 않는 꼬리-꼬리(TT) 이성질체를 생기게 한다:

반응식 I

(동일 반응계에서의 Ni(II) 촉매의 환원)



[0124] 그에 반해서, 본 발명에 따른 방법에서는 Ni(0) 촉매가 사용되고, 그로인해 활성 촉매를 제조하는 환원전 단계가 필요 없게 되고 원하지 않는 TT 결합이 회피된다.

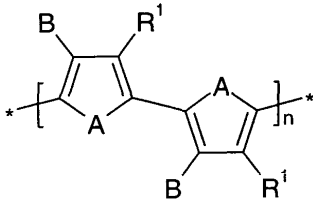
[0126] 그후 상기 반응은 티오펜(셀레노펜)브로마이드 결합에 Ni(0) 촉매를 산화 첨가시킴으로써 진행된다. 이어서 티오펜(셀레노펜) 유기마그네슘 반응물에 의한 브로마이드의 친핵성 치환, 및 Ni(0)의 환원 제거는 티오펜-티오펜(셀레노펜-셀레노펜) 결합을 생성시키고 활성 Ni(0) 촉매를 재생성시킨다.

[0127] 다음 단계(단계 c)에서 상기 중합체를 전형적으로 반응 혼합물로부터 분리시켜 숙련자에게 공지된 표준 과정에

따라 정제시킨다.

[0128] 본 발명에 따른 방법에서는, 높은 퍼센트의 화학식 IVa의 중간체, 또는 대응되는 유기아연 중간체는 하기 화학식 Ia에 도시된 것과 같은 중합체 내의 다량의 HT-결합을 가져온다:

화학식 Ia



[0129]

[0130] 상기 식에서,

[0131] A, B, R¹ 및 n은 상기 정의된 의미를 갖는다.

[0132] 본 발명에 따른 중합체 내의 위치 규칙성은 바람직하게는 85% 이상, 특히 90% 이상, 매우 바람직하게는 95% 이상, 가장 바람직하게는 96 내지 100%이다.

[0133] 본 발명에 따른 중합체는 바람직하게는 2 내지 5,000, 특히 10 내지 5,000, 매우 바람직하게는 50 내지 1,500, 가장 바람직하게는 100 초과 내지 1,000의 중합도(반복 단위의 수 n)를 가진다. n이 150 이상인 중합체가 더욱 바람직하다. n≥200인 중합체가 더욱 바람직하다. n≥400인 중합체가 더욱 바람직하다. n≤5,000인 중합체가 더욱 바람직하다. n≤3,000인 중합체가 더욱 바람직하다. n≤1,500인 중합체가 더욱 바람직하다.

[0134] 본 발명에 따른 중합체는 바람직하게는 5,000 내지 300,000, 특히 25,000 초과, 매우 바람직하게는 50,000 초과, 가장 바람직하게는 75,000 초과인 수평균 분자량 M_n을 가진다. 중합체는 보다 바람직하게는 50,000 내지 300,000, 매우 바람직하게는 100,000 내지 250,000의 수평균 분자량 M_n을 가진다. M_n은 수평균 분자량으로서 정의되고 통상적으로 폴리스티렌 표준에 대한 겔 침투 크로마토그래피에 의하여 결정된다.

[0135] 본 발명의 다른 바람직한 양태에서는, 중합 중 또는 중합 후에 중합체의 말단기가 화학적으로 변형된다('말단캡핑된다'). 말단캡핑은 물질 비용, 시간 및 연관된 반응 조건을 고려하여 보다 적합하고 보다 효과적인지에 따라 중합 반응 혼합물로부터 중합체를 회수하기 전 또는 후, 중합체의 후처리 전 또는 후, 또는 중합체의 정제 전 또는 후에 수행될 수 있다. 예를 들어, 말단캡핑을 위하여 비싼 공반응물이 사용되는 경우, 중합체의 정제 후에 말단캡핑을 수행하는 것이 더 경제적인 수 있다. 정제 수고가 공반응물보다 경제적으로 더 중요한 경우, 정제 전 또는 심지어 중합 반응 혼합물로부터 중합체를 회수하기 전이라도 말단캡핑을 수행하는 것이 바람직할 수 있다.

[0136] 적합한 말단캡핑 방법은 숙련자에게 공지되어 있으며 예를 들어 US 6,602,974, WO 2005/014691 또는 EP 05002918.0에 기술되어 있다. 또한, 말단캡핑은 아래 기술된 바와 같이 수행할 수 있다:

[0137] 본 발명에 따른 방법의 결과로서, 중합 단계의 마지막에서, 말단기(X¹ 및 X²)는 할로젠 또는 그리냐드 기이다. 또한, 소량의 말단기 R²는 티오펜 중간체의 제조로부터의 부산물인 R²X²와의 반응의 결과로서 존재할 수 있다. 말단캡핑을 위하여, 전형적으로 X는 할로젠이고 R은 지방족 기인 지방족 그리냐드 시약 RMgX 또는 다이알킬 그리냐드 시약 MgR₂, 또는 활성 마그네슘이 잔존하는 할로젠 말단기를 그리냐드 기로 변환시키기 위하여 첨가된다. 이어서, 예를 들어 알킬 말단기를 제공하기 위해 과량의 ω-할로알케인이 첨가되고, 이것은 그리냐드에 결합한다. 다르게는, 양성자 말단기를 제공하기 위해 중합은 알코올과 같은 비용매 내로 쉐킷된다.

[0138] 하이드록실 또는 아민기 또는 이의 보호 형태와 같은 반응성 작용 말단기의 제공을 위해, 할로젠 말단기를 예를 들어 그리냐드 시약 R¹MgX와 반응시키며, 이때 R¹은 상기 반응성 작용기 또는 보호 반응성 작용기이다.

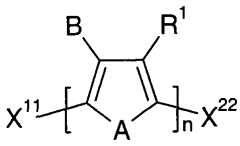
[0139] 그리냐드 시약 대신에, 또한 유기 리튬 반응물을 사용하고 이어서 ω-할로알케인을 첨가하여 말단캡핑을 수행하는 것도 가능하다.

[0140] 빌스미어(Vilsmeier) 반응과 같은 US 6,602,974에 기술된 방법을 사용하여 H 말단기를 반응성 작용기로 대체하

여 알데하이드 기를 도입한 후, 금속 하이드라이드에 의해 환원시켜 하이드록실기를 형성할 수 있다.

- [0141] 중합체가 말단캡핑 전에 완전히 후처리된 경우, 중합체를 다이에틸 에터 또는 THP와 같은 그리냐드 결합을 위한 양호한 용매에 용해시키는 것이 바람직하다. 그후 용액은 예를 들어 상기 언급된 유기 그리냐드 시약 RMgX , MgR_2 또는 R^1MgX , 또는 아연 반응물, RZnX , R^1ZnX 또는 ZnR_2 에 의해 처리되며, 이때 R and R^1 은 상기 정의된 바와 같다. 그후 적합한 니켈 또는 팔라듐 촉매가 할로알케인과 함께 첨가된다.
- [0142] 중합 동안 또는 후 말단기가 H 또는 알킬 기로 대체되는 말단캡핑된 중합체(이후 'H 또는 알킬 기로 말단캡핑된 중합체'로도 또한 언급된다)가 가장 바람직하다.
- [0143] 바람직하게는 말단캡핑을 중합체의 정제 전에 수행한다. 보다 바람직하게는 말단캡핑을 상기 및 하기 기술된 바와 같이 단계 d 방법 후에 수행한다. 본 발명의 다른 바람직한 양태에서는, 말단 캡핑은 중합중에 첨가되어, 말단기를 제거하고, 가능한 중합체의 분자량을 조절한다.
- [0144] 바람직하게는, 중합체 시료 내의 실질적으로 모든 분자를 본 발명에 따라, 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 가장 바람직하게는 98% 이상 말단캡핑시킨다.
- [0145] 본 발명에 따른 중합체의 (말단캡핑된) 말단기의 화학적 변형에 의하여, 다른 말단기를 가진 신규한 중합체를 제조하는 것이 가능하다. 이러한 중합체는 바람직하게는 화학식 I1중에서 선택된다:

화학식 I1



- [0146] [0147] [0148] [0149] [0150] [0151] [0152] [0153] [0154]
- 상기 식에서,
- A, B, n 및 R^1 은 화학식 I 및 II에서 정의된 의미를 가지며, X^{11} 및 X^{22} 는 서로 독립적으로 H, 할로젠, 스테네이트, 보로네이트 또는 하나 이상의 헤테로 원자를 또한 포함할 수 있는 지방족, 사이클로지방족 또는 방향족 기이다.
- 특히 바람직하게는 X^{11} 및 X^{22} 는 H 및 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12, 매우 바람직하게는 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬, 가장 바람직하게는 이소프로필 또는 3급 부틸과 같은 선형 및 분지형 알킬 중에서 선택된다. 방향족 기 X^{11} 및 X^{22} 는 별키한 경향이 있으며 덜 바람직하다.
- 상기 기술한 바와 같이, 말단기 X^{11} 및 X^{22} 는 바람직하게는 화학식 I1의 중합체를 상기 기술한 그리냐드 시약 MgRX , MgR_2 또는 MgR^1X 와 반응시켜 도입되며, 이때 R 및 R^1 은 화학식 I2에서 정의한 바와 같은 X^{11} 또는 X^{22} 이다.
- 적합한 작용성 말단기 X^{11} 및/또는 X^{22} 를 도입시킴으로써, 본 발명에 따른 중합체로부터 블록 공중합체를 제조할 수 있다. 예를 들어, 화학식 I2의 중합체에서 말단기 X^{11} 및 X^{22} 중 하나 또는 둘다가 반응성 기 또는 보호된 반응성 기, 예컨대 임의로 보호된 하이드록시 또는 아민 기의 경우, 이들은 화학식 I2의 또 다른 중합체의 말단기 (예를 들어 상이한 기 R^1 및/또는 X^{11} 및/또는 X^{22}), 또는 상이한 화학식의 중합체와 (보호기의 제거 후에) 반응할 수 있다. X^{11} 및 X^{22} 중 하나가 반응성 기인 경우, 다이블록 공중합체가 형성될 수 있다. X^{11} 및 X^{22} 모두가 반응성 기인 경우, 트라이블록 공중합체가 형성될 수 있다.
- 다르게는, 블록 공중합체는 반응성 또는 보호된 반응성 기 X^{11} 및/또는 X^{22} 를 도입시키고, 촉매 및 하나 이상의 단량체를 가하고, X^{11} 및/또는 X^{22} 기의 부위로부터 출발하는 새로운 중합 반응을 개시시킴으로써 형성될 수 있다.
- 적합한 작용성 말단기 및 그의 도입 방법을 상기 내용 및 종래 기술로부터 취할 수 있다. 블록 공중합체의 상세한 제조방법을 또한 예를 들어 US 6,602,974로부터 취할 수 있다.
- 본 발명의 중합체는 광학, 전자 및 반도체 물질로서, 특히 전계 효과 트랜지스터(FET)에서 전하 운반 물질로서,

예를 들어 집적 회로, ID 태그 또는 TFT 용도의 성분으로서 유용하다. 다르게는, 이를 전기발광 디스플레이 용도에서 유기 발광 다이오드(OLED)에 또는 예를 들어 액정 디스플레이의 역광으로서, 광전지 또는 센서 물질로서, 전기 진단 사진 기록 및 다른 반도체 용도에 사용할 수 있다.

[0155] 본 발명에 따른 중합체는 상기 화합물의 용액을 사용하는 제조 공정들을 허용하는 특히 유리한 용해도 특성을 나타낸다. 따라서, 층 및 코팅층을 포함한 필름을 저렴한 제조 기법, 예를 들어 회전 코팅에 의해 생성시킬 수 있다. 적합한 용매 또는 용매 혼합물은 알케인 및/또는 방향족 화합물, 특히 그의 불소화 또는 염소화된 유도체를 포함한다.

[0156] 본 발명의 다른 관점은 하나 이상의 중합체 및 하나 이상의 용매를 포함하는 용액 또는 제형이다. 상기 제형은 촉매, 감광제, 안정제, 억제제, 쇄 전이제, 공-반응 단량체, 표면-활성 화합물, 윤활제, 습윤제, 분산제, 소수성제, 접착제, 윤활 증진제, 소포제, 탈기제, 희석제, 반응 희석제, 보조제, 착색제, 염료, 안료 또는 나노입자 중에서 선택된 하나 이상의 다른 적합한 성분 또는 첨가제를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0157] 본 발명의 중합체는 FET에서 전하 운반 물질로서 특히 유용하다. 상기와 같은 FET(이 경우 유기 반전도성 물질이 게이트 유전체와 드레인 및 소스 전극 사이에 필름으로서 배열됨)는 예를 들어 US 5,892,244, WO 00/79617, US 5,998,804, 및 발명의 배경 및 종래 기술 부분에 인용되고 여기에 나열된 참고문헌에 일반적으로 공지되어 있다. 본 발명에 따른 화합물의 용해도 특성 및 그에 따른 큰 표면의 가공성을 사용하는 저렴한 제조 비용과 같은 이점으로 인해, 상기 FET의 바람직한 용도는 예를 들어 집적 회로, TFT-디스플레이 및 보안 용도이다.

[0158] 보안 용도에서, 전계 효과 트랜지스터 및 반전도성 물질을 사용하는 다른 장치, 예를 들어 트랜지스터 또는 다이오드는 은행권, 신용카드 또는 ID 카드, 국가 ID 문서, 면허증 또는 돈 가치가 있는 임의의 제품, 예를 들어 우표, 티켓, 증권, 수표 등과 같이 가치가 있는 문헌의 위조를 방지하고 보증하기 위한 ID 태그 또는 보안 마킹에 사용할 수 있다.

[0159] 다르게는, 본 발명에 따른 중합체를 유기 발광 장치 또는 다이오드(OLED), 예를 들어 디스플레이 용도에, 또는 예를 들어 액정 디스플레이의 역광으로서 사용할 수 있다. 통상적인 OLED는 다층 구조를 사용하여 실현된다. 방출층은 일반적으로는 하나 이상의 전자 운반 및/또는 정공 운반 층 사이에 샌드위치된다. 전압을 가함으로써 전자와 정공이 전하 캐리어로서 상기 방출층을 향해 이동하고 여기에서 이들의 재조합은 들뜬상태 및 그로인한 상기 방출층 중에 함유된 발광체 유닛들의 발광을 유도한다. 본 발명의 화합물, 물질 및 필름은 그들의 전기 및/또는 광학 특성에 상응하여 전하 운반층 및/또는 방출층 중 하나 이상에 사용될 수 있다. 또한, 상기 방출층 중에서의 상기의 용도는 본 발명에 따른 중합체가 전기발광 특성 자체를 나타내거나 전기발광 기 또는 화합물을 포함하는 경우 특히 유리하다. OLED에 사용하기에 적합한 단량체, 올리고머 및 중합체성 화합물 또는 물질의 선택, 특성화뿐만 아니라 가공은 당해 분야의 숙련자에게 일반적으로 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌([Meerholz, Synthetic Materials, 111 -112, 2000, 31-34], [Alcala, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128]) 및 여기에 인용된 문헌을 참고할 수 있다.

[0160] 다른 용도에 따라, 본 발명에 따른 중합체, 특히 광발광 특성을 나타내는 중합체는 광원의 물질, 예를 들어 EP 0 889 350 A1 또는 문헌[C. Weder et al., Science, 279, 1998, 835-837]에 개시된 바와 같은 디스플레이 장치의 물질로서 사용될 수 있다.

[0161] 본 발명의 다른 관점은 본 발명에 따른 중합체의 산화 및 환원된 형태 모두에 관한 것이다. 전자의 손실 또는 획득은 고도로 비편재화된 이온 형태를 형성시키며, 이는 높은 전도성을 갖는다. 이는 통상적인 도판트에 노출시 일어날 수 있다. 적합한 도판트 및 도핑 방법은 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 EP 0 528 662, US 5,198,153 또는 WO 96/21659로부터 공지되어 있다.

[0162] 상기 도핑 방법은 반도체 물질을 산화환원 반응에서 산화제 또는 환원제로 처리하여 상기 물질 중에 비편재화된 이온 중심을 형성시킴을 포함하며, 전형적으로 이때 상응하는 상대이온은 적용된 도판트로부터 유도된다. 적합한 도핑 방법은 예를 들어 대기압 또는 감압 하에서의 도핑 증기에의 노출, 도판트를 함유하는 용액 중에서의 전기화학적 도핑, 도판트를 반도체 물질과 접촉시켜 열적으로 확산시킴, 및 도판트의 반도체 물질 내로의 이온 주입을 포함한다.

[0163] 전자가 캐리어로서 사용되는 경우, 적합한 도판트는 예를 들어 할로젠(예를 들어, I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr 및 IF), 루이스 산(예를 들어, PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃ 및 SO₃), 양성자 산, 유기산, 또는 아미노산(예를 들어, HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H 및 ClSO₃H), 전이 금속 화합물(예를 들어, FeCl₃, FeOCl,

Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ 및 LnCl₃ (여기에서 Ln은 란타노이드이다), 음이온(예를 들어, Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻, 및 다양한 설펡산의 음이온, 예를 들어 아릴-SO₃⁻)이다. 정공을 캐리어로서 사용하는 경우, 도판트의 예는 양이온(예를 들어, H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺), 알칼리 금속(예를 들어, Li, Na, K, Rb, 및 Cs), 알칼리 토금속(예를 들어, Ca, Sr, 및 Ba), O₂, XeOF₄, (NO₂⁺)(SbF₆⁻), (NO₂⁺)(SbCl₆⁻), (NO₂⁺)(BF₄⁻), AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃·6H₂O, FSO₂OOSO₂F, Eu, 아세틸콜린, R₄N⁺(R은 알킬 기이다), R₄P⁺(R은 알킬 기이다), R₆As⁺(R은 알킬 기이다), 및 R₃S⁺(R은 알킬 기이다)이다.

[0164] 본 발명의 중합체의 전도성 형태는 여러 용도, 예를 들어 비제한적으로 유기 발광 다이오드 용도에서 전하 주입층 및 ITO 평탄화층, 평판 디스플레이 및 터치 스크린용 필름, 정전기 방지 필름, 인쇄된 전도성 기관, 인쇄 회로 기관 및 콘덴서와 같은 전자 용도의 패턴 또는 트랙에서 유기"금속"으로서 사용될 수 있다.

실시예

[0165] 하기 실시예들은 본 발명을 제한 없이 예시하기 위한 것이다.

[0166] 실시예 1 : 위치 규칙성 폴리(3-헥실)티오펜

[0167] 질소하에, 18 내지 20°C에서 무수 THF(60ml) 중의 2,5-다이브로모-3-헥실티오펜(6.33g, 19.3mmol)의 용액에 염화 뷰틸마그네슘(1.8M의 THF 용액 중의 10.3ml, 18.7mmol)을 첨가시켰다. 상기 혼합물을 18 내지 20°C에서 25분 동안 교반시키고, 1시간 동안 가열 환류시켰다. 환류를 중지시킨 후, 1,2-비스(다이페닐포스피노)에테인(0.137g, 0.33mmol)첨가시키고, 그후 비스(1,5-사이클로옥타다이엔)니켈(0)(39mg, 0.14mmol)을 첨가시키고, 생성된 혼합물을 30시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 18 내지 20°C에서 냉각시키고, 그후 메탄올에 부었다. 침전물을 여과시키고, 아세톤으로 세척시키고, 그후 뜨거운 클로로벤젠에 용해시켰다. 상기 용액을 메탄올에 적가시켜 자주빛 침전물을 형성시키고, 30시간동안 헵테인으로 추가로 세척(속슬랫, soxhlet)시켜 정제시켰다. 생성물을 진공 오븐에서 건조시켜, 자주빛 고체와 같은 중합체(2.51g, 77%)를 수득하였다.

[0168] GPC(C₆H₅Cl, 60°C, RI), M_n 121,000, M_w 447,000. ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz), δ 6.98(s, 1 H). 2.81(t, 2H), 1.71(m, 2H), 1.5-1.3(m, 6H), 0.91(t, 3H). 위치 규칙성은 96%이다.

[0169] 실시예 2 : 비교 실험

[0170] 2개의 동일한 티오펜 유기마그네슘 반응물 용액을 하기와 같이 제조하였다:

[0171] THF(45ml) 중의 2,5-다이브로모-3-헥실티오펜(4.65g, 14.2mmol)의 용액에 n-염화 뷰틸마그네슘(1.8M의 THF 용액 중의 7.4ml, 13.5mmol)의 용액을 첨가시켰다. 상기 용액을 20분 동안 교반시키고, 1시간 동안 가열 환류시켰다. 환류를 중지시킨 후, [1,2-비스(다이페닐포스피노)에테인]다이클로로니켈(II)(53mg, 0.098mmol) 또는 1,2-비스(다이페닐포스피노)에테인(86mg, 0.21mmol)을 첨가시키고, 그후 Ni(COD)₂(25mg, 0.092mmol)을 첨가시켰다. 상기 반응물을 25분 동안 추가로 환류시키고, 냉각시키고 메탄올에 부었다. 생성 침전물을 여과시키고, 아세톤(20시간) 및 아이소-헥세인(23시간)으로 추출(속슬랫)시켰다. 생성물을 진공 오븐에서 건조시켜, 자주빛 고체를 수득하였다. 메틸렌 양성자의 적분으로 위치 규칙성을 측정하였다. 각각의 경우 적분값은 2.95 내지 2.65 ppm, 2.6625 내지 2.50ppm이었다.

[0172] Ni(II): 질량=1.91g(80%). GPC(C₆H₅Cl, 60°C, RI) M_n 75,500, M_w 110,000. 위치 규칙성은 ¹H NMR에 의하면 95.6%이다(도 1 참조).

[0173] Ni(0): 질량=1.83g(76%). GPC(C₆H₅Cl, 60°C, RI) M_n 141,000, M_w 386,000. 위치 규칙성은 ¹H NMR에 의하면 96.2%이다(도 2 참조).

[0174] 실시예 3 : 위치 규칙성 폴리(3-헥실)셀레노펜

[0175] 질소하에, 18 내지 20℃에서 무수 THF(18ml) 중의 2,5-다이브로모-3-헥실셀레노펜(2.12g, 5.69mmol)의 용액에 염화 뷰틸마그네슘(2M의 THF 용액 중의 2.65ml, 5.3mmol)을 첨가시켰다. 상기 혼합물을 18 내지 20℃에서 25분 동안 교반시키고, 1시간 동안 가열 환류시켰다. 환류를 중지시킨 후, 1,2-비스(다이페닐포스포노)에테인(46.8mg, 0.11mmol)을 첨가시키고, 그후 비스(1,5-사이클로옥타다이엔)니켈(0)(15.6mg, 0.059mmol)을 첨가시키고, 생성된 혼합물을 30시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 40℃에서 냉각시키고, 그후 따뜻한 메탄올에 부었다. 침전물을 여과시키고, 아세톤으로 세척(속슬렛, 15시간)시키고, 메탄올로 세척(속슬렛, 5시간)시키고, 아이소-헥세인으로 세척(속슬렛, 25시간)시켰다. 상기 용액을 뜨거운 클로로벤젠에 용해시키고 메탄올에 침전시켰다. 생성물을 여과시키고, 진공 오븐에서 건조시켜, 자주빛 고체와 같은 중합체(1.04g, 85%)를 수득하였다.

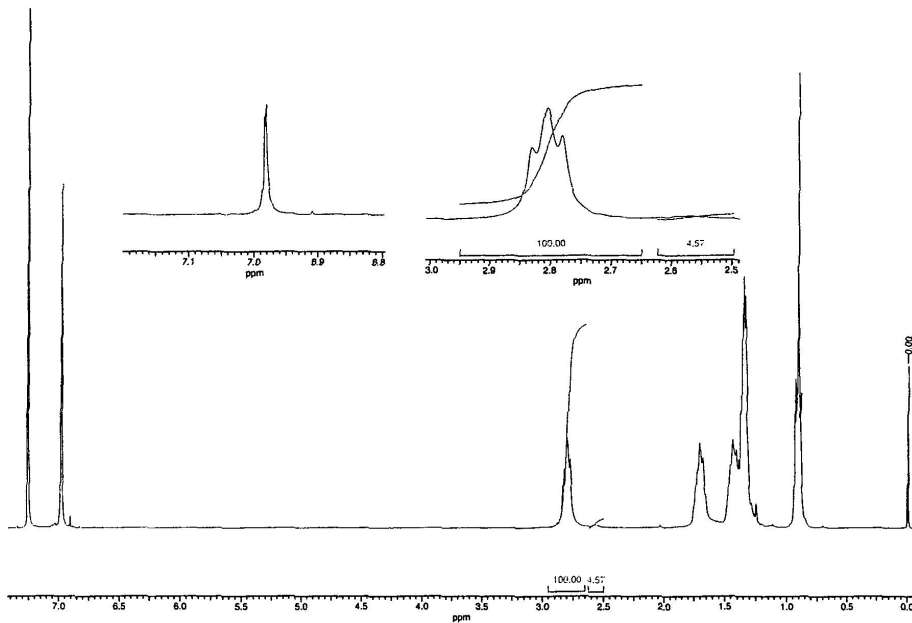
[0176] GPC(C₆H₅Cl, 60℃, RI) M_n 112,000, M_w 314,000. ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ 7.11(s, 1H), 2.73(t, 1.9H), 2.55(br m, 0.1H) 1.69(m, 2H), 1.5-1.25(m, 6H), 0.91(t, 3H)(위치 규칙성 = 96%).

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1 및 도 2는 실시예 2에 따라 제조된 폴리(3-헥실)티오펜의 ¹H-NMR 스펙트럼을 도시한다.

도면

도면1



도면2

