



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0052222
(43) 공개일자 2012년05월23일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 61/12</i> (2006.01) <i>C08L 65/00</i> (2006.01)
 <i>H01B 1/12</i> (2006.01) <i>H01L 51/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7000627</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년06월14일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년01월09일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/058300</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/146013
 국제공개일자 2010년12월23일</p> <p>(30) 우선권주장
 09162723.2 2009년06월15일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 리어케 메탈즈 인코포레이티드
 미국 68521 네브라스카주 링컨 킹버드 로드 1001
 바스프 에스이
 독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
 67056)</p> <p>(72) 발명자
 카슈틀러 마르셀
 스위스 체하-4056 바젤 세인트 요한스-보르슈타
 트 78
 괴홀러 실케 안니카
 스위스 체하-4056 바젤 메체르슈트라쎄 13</p> <p>(74) 대리인
 김진희, 김성기</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **위치규칙성 폴리-(3-치환된) 티오펜, 셀레노펜, 티아졸 및 셀레나졸을 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 3-치환된 티오펜, 3-치환된 셀레노펜, 3-치환된 티아졸 또는 3-치환된 셀레나졸의 위치규칙성 단독 중합체 또는 공중합체를 제조하는 방법으로서, a) 3-치환된 2,5-디할로티오펜, 2,5-디할로셀레노펜, 2,5-디할로티아졸 또는 2,5-디할로셀레나졸을 반응성 아연, 마그네슘 및/또는 유기마그네슘 할라이드와 반응시켜서 하나의 할로아연 또는 하나의 할로마그네슘 기를 함유하는 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체를 생성하는 단계, b) 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체를 Ni(II), Ni(0), Pd(II) 또는 Pd(0) 촉매와 접촉시켜서 중합 반응을 개시하는 단계, 및 c) 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체를 중합하여 3-치환된 티오펜, 3-치환된 셀레노펜, 3-치환된 티아졸 또는 3-치환된 셀레나졸의 위치규칙성 헤드-투-테일 단독중합체 또는 공중합체를 생성하는 단계를 포함하고, 중합 반응은 시간 t_1 동안 저온 T_1 에서 고온 T_2 로 상승하는 온도에서 수행하고, 여기서 T_1 은 -40°C 내지 5°C 의 범위에 있으며, T_2 는 -20°C 내지 40°C 의 범위에 있고, T_2-T_1 은 10°C 이상이며, 평균 상승율 $(T_2-T_1)/t_1$ 은 $0.05^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 내지 $1^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

3-치환된 티오펜, 3-치환된 셀레노펜, 3-치환된 티아졸 또는 3-치환된 셀레나졸의 위치규칙성 단독중합체 또는 공중합체를 제조하는 방법으로서,

a) 3-치환된 2,5-디할로티오펜, 2,5-디할로셀레노펜, 2,5-디할로티아졸 또는 2,5-디할로셀레나졸을 반응성 아연, 마그네슘 및/또는 유기마그네슘 할라이드와 반응시켜서 하나의 할로아연 또는 하나의 할로마그네슘 기를 함유하는 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체를 생성하는 단계,

b) 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체를 Ni(II), Ni(O), Pd(II) 또는 Pd(O) 촉매와 접촉시켜서 중합 반응을 개시하는 단계, 및

c) 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체를 중합하여 3-치환된 티오펜, 3-치환된 셀레노펜, 3-치환된 티아졸 또는 3-치환된 셀레나졸의 위치규칙성 헤드-투-테일(regioregular head-to-tail) 단독중합체 또는 공중합체를 생성하는 단계

를 포함하고, 중합 반응은 시간 t_1 동안 저온 T_1 에서 고온 T_2 로 상승하는 온도에서 수행하고, 여기서 T_1 은 -40°C 내지 5°C 의 범위에 있으며, T_2 는 -20°C 내지 40°C 의 범위에 있고, $T_2 - T_1$ 은 10°C 이상이며, 평균 상승율 $(T_2 - T_1)/t_1$ 은 $0.05^\circ\text{C}/\text{분}$ 내지 $1^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, T_1 은 0 내지 5°C 의 범위에 있고, T_2 는 10 내지 40°C 의 범위에 있는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, t_1 이 15 내지 120 분인 방법.

청구항 4

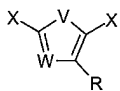
제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 중합 반응은 시간 t_2 동안 T_2 에서 지속하는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, t_2 가 30 내지 240 분인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 3-치환된 2,5-디할로티오펜, 2,5-디할로셀레노펜, 2,5-디할로티아졸 또는 2,5-디할로셀레나졸이 하기 화학식 (I)의 화합물인 방법:



상기 식 중에서,

R은 a) C_{1-20} 알킬 기, b) C_{2-20} 알케닐 기, c) C_{2-20} 알키닐 기, d) C_{1-20} 알콕시 기, e) C_{1-20} 알킬티오 기, f) $-C(O)-C_{1-20}$ 알킬 기, g) $-C(O)-C_{2-20}$ 알케닐 기, h) $-C(O)O-C_{2-20}$ 알키닐 기, i) $-C(O)O-C_{1-20}$ 알킬 기, j) $-C(O)O-C_{2-20}$ 알케닐 기, k) $-Y-C_{3-10}$ 시클로알킬 기, l) $-Y-C_{6-14}$ 아릴 기, m) $-Y-3-12$ 원 시클로헥테로알킬 기, 또는 n) $-Y-5-14$ 원 헤테로아릴 기로부터 독립적으로 선택되고, 여기서

각각의 C_{1-20} 알킬 기, C_{2-20} 알케닐 기, C_{2-20} 알키닐 기, C_{3-10} 시클로알킬 기, C_{6-14} 아릴 기, 3-12원 시클로헥테로알킬 기, 및 5-14원 헤테로아릴 기는 1-4개의 R^1 기에 의해 임의로 치환되며,

R¹은 a) -S-(O)_m-C₁₋₂₀ 알킬, b) -S-(O)_m-OC₁₋₂₀ 알킬, c) -S-(O)_m-OC₆₋₁₄ 아릴, d) -C(O)-OC₁₋₂₀ 알킬, e) -C(O)-OC₆₋₁₄ 아릴, f) C₁₋₂₀ 알킬 기, g) C₂₋₂₀ 알케닐 기, h) C₂₋₂₀ 알키닐 기, i) C₁₋₂₀ 알콕시 기, j) C₃₋₁₀ 시클로알킬 기, k) C₆₋₁₄ 아릴 기, l) 3-12원 시클로헥테로알킬 기, 또는 m) 5-14원 헤테로아릴 기로부터 독립적으로 선택되고,

Y는 2가 C₁₋₆ 알킬 기, O, S, C(O), C(O)O 또는 공유 결합으로부터 독립적으로 선택되며,

V는 S 또는 Se이고,

W는 CH 또는 N이며,

X는 Cl, Br 및 I로부터 선택된다.

청구항 7

제6항에 있어서, V가 S인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, W가 CH인 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, R이 C₁₋₂₀ 알킬 기 또는 C₁₋₂₀ 알콕시 기인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 위치규칙성 폴리-(3-치환된) 티오펜, 셀레노펜, 티아졸 및 셀레나졸을 제조하는 공정(방법)에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 20 세기 후반 동안 (마이크로)일렉트로닉스의 발달에 있어서 매우 뛰어난 빌딩 블록(building block)은 무기 전극, 절연체 및 반도체를 기초로 한 전계 효과 트랜지스터(FET)이다. 이들 재료는 신뢰성 있고, 고 효율적이며, 그리고 잘 알려진 무어 법칙에 따라 주기적으로 증가하는 성능을 갖는 것으로 입증되고 있다. 종래의 규모 첨단기술과 경쟁한다기보다는 오히려, 분자 또는 중합체 물질을 기초로 한 유기 FET(OFET)는 저 성능 메모리 소자 뿐만 아니라 집적된 광전자 디바이스, 예컨대 능동 매트릭스 유기 발광 다이오드 디스플레이내 픽셀 드라이브 및 변환 소자, FFID 태그, 스마트-ID 태그, 및 센서에서 대규모적 용도를 발견할 수 있다.

[0003] 몇몇 전도성 또는 반전도성 유기 중합체의 개발의 결과로서, 유기 박막 트랜지스터(OTFT)에서 활성 층, 이로 인한 반도체로서 그 중합체의 용도가 점차적으로 주의를 얻고 있다.

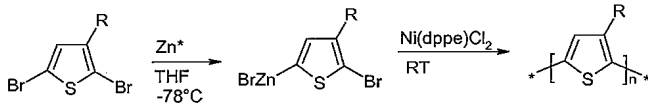
[0004] OTFT에서 유기 반도체의 사용은 현재까지 사용되어 온 무기 반도체에 비하여 어느 정도 장점을 갖는다. 그 유기 반도체는 섬유에서 필름에 이르는 임의의 형태로 가공될 수 있고, 고 기계적 가요성을 나타낼 수 있으며, 그리고 저 비용으로 제조될 수 있고 저 중량을 가질 수 있다. 그러나, 그 중요한 이점은, 저렴하게 제조가능한 FET가 얻어지도록, 대기압에서 중합체 기관 상에 용액으로부터, 예를 들면 인쇄 기법으로 층을 증착시킴으로써 전체 반도체 컴포넌트를 제조할 수 있는 실현가능성이다.

[0005] 전자 디바이스의 성능은 기본적으로 반도체 재료 내의 전하 캐리어의 이동도 및 온 상태의 전류와 오프 상태의 전류 간의 비율(온/오프 비율)에 따라 좌우된다. 그러므로, 이상적인 반도체는 변환된 오프 상태에서의 최소 전도도 및 변환된 온 상태에서의 최대 전하 캐리어 이동도(이동도 10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹ 이상 및 온/오프 비율 10² 이상)를 갖는다. 게다가, 그 반도체 재료는 산화에 대하여 비교적 안정해야 하고, 즉 충분히 높은 이온화 전위를 가져야 하는데, 왜냐하면 그 산화적 열화가 그 컴포넌트의 성능을 감소시키기 때문이다.

[0006] 종래 기술에서는, 위치규칙성 헤드-투-테일(head-to-tail) 폴리(3-알킬티오펜), 특히 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT)는 반전도성 재료로서 사용하는 것으로 제안되고 있는데, 왜냐하면, 그것이 1·10⁻⁵ 내지 0.1 cm² V⁻¹

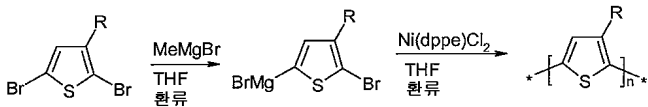
1 s^{-1} 의 전하 캐리어 이동도를 나타내기 때문이다. 위치규칙성 폴리(2-알킬티오펜)은 전계 효과 트랜지스터 및 광기전력 전지에서 활성 정공 수송 층으로서 우수한 성능을 나타내었다. 그러나, 그 전하 캐리어 이동도 및 이로 인한 그 용도들의 성능은 그 중합체 골격의 알킬 측쇄의 위치규칙성에 따라 강하게 좌우되는 것으로 나타났다. 고 위치규칙성은 높은 정도의 헤드-투-테일 커플링 및 낮은 양의 헤드-투-헤드 커플링 또는 테일-투-테일 커플링을 의미한다. 고 위치규칙성은 고체 상태에 있는 그러한 중합체의 우수한 팩킹(packing) 및 이로 인하여 높은 전하 캐리어 이동도를 유도한다. 전형적으로, 90% 이상의 위치규칙성이 우수한 성능을 위해서 필요하다.

[0007] 고 위치규칙성 폴리(3-알킬티오펜)을 제조하는 몇몇 방법은 보고되어 있으며, 예를 들면 문헌[R.D. McCullough, Ad. Mater., 1998, 10(2), 93-116] 및 이 문헌에 인용된 참고문헌에 보고되어 있다. WO 93/15086에는 2,5-디브로모-3-알킬티오펜을 출발 물질로 하여 고 위치규칙성 폴리(3-알킬티오펜)을 제조하는 제법이 개시되어 있으며, 그 제법에서는 그 유도체(educt)가 고 반응성 "Rieke zinc"(Zn*)의 용액에 첨가되어 이성질체 2-브로모-3-알킬-5-(브로모아연)티오펜과 2-(브로모아연)-3-알킬-5-브로모티오펜의 혼합물을 형성하게 된다. 니켈 크로스-커플링 촉매로서 Ni(dppe)Cl₂(1,2-비스(디페닐포스피노)에탄-니켈(II)클로라이드)의 첨가는 위치규칙성 헤드-투-테일(HT) 폴리(3-알킬티오펜)의 형성을 유도한다.



[0008]

[0009] EP 1 028 136에 따르면, 2,5-디브로모-3-알킬티오펜은 THF 중에서 메틸 마그네슘 브로라이드와 반응하게 된다. 그 결과로 생성된 유기마그네슘 중간체는 마찬가지로 2가지 위치이성질체의 혼합물이며, 이후 니켈(II) 촉매, Ni(dppe)Cl₂와 반응하여 위치규칙성 중합체를 형성하게 된다.



[0010]

발명의 내용

[0011] 본 발명의 목적은 3-치환된 2,5-디할로티오펜 또는 2,5-디할로셀레노펜을 출발 물질로 하여 위치규칙성 폴리(3-치환된 티오펜) 또는 폴리(3-치환된 셀레노펜)을 제조하는 개선된 방법을 제공하는 것이고, 이는 보다 높은 위치규칙성을 갖는 폴리(3-치환된 티오펜) 또는 폴리(3-치환된 셀레노펜)을 생성한다.

[0012] 그 과정은 3-치환된 티오펜, 3-치환된 셀레노펜, 3-치환된 티아졸 및/또는 3-치환된 셀레나졸의 위치규칙성 헤드-투-테일 단독중합체 또는 공중합체를 제조하는 공정으로서,

[0013] a) 3-치환된 2,5-디할로티오펜, 2,5-디할로셀레노펜, 2,5-디할로티아졸 또는 2,5-디할로셀레나졸을 반응성 아연, 마그네슘 또는 유기마그네슘 할라이드와 반응시켜서 하나의 할로아연 또는 하나의 할로마그네슘기를 함유하는 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체를 생성하는 단계,

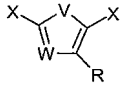
[0014] b) 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체를 Ni(II), Ni(0), Pd(II) 및 Pd(II) 촉매와 접촉시켜서 중합 반응을 개시하는 단계, 및

[0015] c) 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체를 중합하여 3-치환된 티오펜, 3-치환된 셀레노펜, 3-치환된 티아졸 또는 3-치환된 셀레나졸의 위치규칙성 헤드-투-테일 단독중합체 또는 공중합체를 생성하는 단계

[0016] 를 포함하고, 중합 반응은 시간 t₁ 동안 저온 T₁에서 고온 T₂로 상승하는 온도에서 수행하고, 여기서 T₁은 -40 °C 내지 5°C의 범위에 있으며, T₂는 -20°C 내지 40°C의 범위에 있고, T₂-T₁은 10°C 이상이며, 평균 상승율 (T₂-T₁)/t₁은 0.05°C/분 내지 1°C/분의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 공정에 의해 해결된다.

[0017] 제1 단계 a)에서, 3-치환된 2,5-디할로티오펜은 반응성 아연 또는 유기마그네슘 할라이드와 반응하여 하나의 할로징크시오(halozincio) 또는 하나의 할로마그네시오(halomagnecio)기를 함유하는 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체를 생성하게 된다. 바람직하게는, 3-치환된 2,5-디할로티오펜, 2,5-디할로셀레노펜, 2,5-디할로티

아졸 또는 2,5-디할로셀레나졸은 하기 일반 화학식 (I)의 화합물이다.



[0018]

상기 식 중에서,

[0019]

R은 a) C₁₋₂₀ 알킬 기, b) C₂₋₂₀ 알케닐 기, c) C₂₋₂₀ 알키닐 기, d) C₁₋₂₀ 알콕시 기, e) C₁₋₂₀ 알킬티오 기, f) -C(O)-C₂₋₂₀ 알킬 기, g) -C(O)-C₂₋₂₀ 알케닐 기, h) -C(O)O-C₂₋₂₀ 알키닐 기, i) -C(O)O-C₁₋₂₀ 알킬 기, j) -C(O)O-C₂₋₂₀ 알케닐 기, k) -Y-C₃₋₁₀ 시클로알킬 기, l) -Y-C₆₋₁₄ 아릴 기, m) -Y-3-12원 시클로헥테로알킬 기, 또는 n) -Y-5-14원 헤테로아릴 기로부터 독립적으로 선택되고, 여기서

[0020]

각각의 C₁₋₂₀ 알킬 기, C₂₋₂₀ 알케닐 기, C₂₋₂₀ 알키닐 기, C₃₋₁₀ 시클로알킬 기, C₆₋₁₄ 아릴 기, 3-12원 시클로헥테로알킬 기, 및 5-14원 헤테로아릴 기는 1-4개의 R¹ 기에 의해 임의로 치환되며,

[0021]

R¹은 a) -S-(O)_m-C₁₋₂₀ 알킬, b) -S-(O)_m-OC₁₋₂₀ 알킬, c) -S-(O)_m-OC₆₋₁₄ 아릴, d) -C(O)-OC₁₋₂₀ 알킬, e) -C(O)-OC₆₋₁₄ 아릴, f) C₁₋₂₀ 알킬 기, g) C₂₋₂₀ 알케닐 기, h) C₂₋₂₀ 알키닐 기, i) C₁₋₂₀ 알콕시 기, j) C₃₋₁₀ 시클로알킬 기, k) C₆₋₁₄ 아릴 기, l) 3-12원 시클로헥테로알킬 기, 또는 m) 5-14원 헤테로아릴 기로부터 독립적으로 선택되고,

[0022]

Y는 2가 C₁₋₆ 알킬 기, O, S, C(O), C(O)O 또는 공유 결합으로부터 독립적으로 선택되며,

[0023]

V는 S 또는 Se이고,

[0024]

W는 CH 또는 N이며,

[0025]

X는 Cl, Br 및 I로부터 선택된다.

[0026]

바람직한 실시양태에서, R은 상기 정의된 바와 같이 a) C₁₋₂₀ 알킬 기, d) C₁₋₂₀ 알콕시 기 및 f) -Y-C₆₋₁₄ 아릴 기로부터 독립적으로 선택된다. 보다 바람직하게는, R은 상기 정의된 바와 같이 a) C₁₋₂₀ 알킬 기 및 d) C₁₋₂₀ 알콕시 기로부터 독립적으로 선택된다. 특히, R은 C₁₋₂₀ 알킬 기이다. R은 특히 바람직하게는 선형 또는 분지형 C₆₋₂₀ 알킬, 예를 들면 n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-펜타데실, n-헥사데실, n-헵타데실, n-옥타데실, n-노나데실, n-이소실, 1-메틸펜틸, 1-메틸헥실, 2-메틸펜틸, 2-에틸펜틸 및 2,7-디메틸옥틸이다.

[0027]

상기 반응성 아연은 미분된 분말 형태로 존재하는 종래 0 원자가 아연 금속 입자로 구성되며 그리고 WO 93/15086에서 기술된 바와 같이 제조될 수 있는 고 반응성 0 원자가 아연 금속 종이다. 그 반응성 아연은 일반적으로 아연(II) 염의 환원으로부터 제조되고, 그 염의 카운터 이온은 산성 부분을 함유하지 않는 다양한 음이온, 예를 들면 설페이트, 니트레이트, 니트라이트, 아세테이트, 시아나이드 또는 할라이드 중 어느 것이 든일 수 있다. 그 환원제는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 착물, 바람직하게는 알칼리 금속과 나프탈렌의 착물, 특히 리튬과 나프탈렌의 착물이다. 예를 들면, 반응성 아연 종은 알칼리 금속, 예컨대 리튬 및 유효 촉매량의 전자 이동 화합물(electron transfer compound), 예컨대 THF 또는 글림(1,2-디메톡시에탄) 중의 나프탈렌의 존재 하에서 ZnCl₂ 또는 Zn(CN)₂의 환원에 의해 제조될 수 있다.

[0028]

3-치환된 디할로티오펜과 반응성 아연의 반응은 일반적으로 물 및 산소의 배제 하에 수행된다. 전형적으로, 그 반응은 고 반응성 아연 종을 생성하는데 사용된 동일 매질 중에서 수행된다. 바람직하게는, 그 반응은 에테르, 폴리에테르 또는 탄화수소 용매 중에서 수행되고, 가장 바람직하게는 그 반응은 THF 중에서 수행된다.

[0029]

약간의 물 과량의 반응성 아연이 사용된다. 바람직하게는 1.2 당량 이상의 반응성 아연이 3-치환된 2,5-디할로티오펜 또는 2,5-디할로셀레노펜 1 당량 사용된다. 그 반응성 아연은 3-치환된 2,5-디할로티오펜과 위치규칙성으로 반응하고, 여기서 그 위치규칙성은 일반적으로 80% 이상이다. 예를 들면, 반응성 아연은 하기 3-헥실-2,5-디브로모티오펜과 반응하여 2-브로모-5-브로모아연-3-헥실티오펜(IIa)과 5-브로모-2-브로모아연-3-헥실티오펜(IIb)의 위치규칙성 혼합물을 약 9:1의 비율로 실온에서 생성하게 된다.

[0030]



[0031]

[0032]

대안으로, 3-치환된 2,5-디할로티오펜은 유기마그네슘 할라이드와 반응할 수 있다. 이 유기마그네슘 할라이드는 임의의 그리냐르 시약 R-MgX일 수 있고, 여기서 X는 Cl, Br 또는 I이지만, 전형적으로 Cl 또는 Br이고, R은 전형적으로 임의의 알킬, 비닐 또는 페닐 기, 예를 들면 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_{12}\text{H}_{29}$, 이소프릴 및 tert-부틸 기이다. 바람직하게는, 그 3-치환된 2,5-디할로티오펜 또는 2,5-디할로셀레노펜이 유기 용매 중에 용해되고, 이 용액에 유기마그네슘 할라이드가 가스 대기 하에, 예를 들면 0 내지 25°C의 온도에서 첨가된다. 대안으로, 그 유기마그네슘 할라이드가 유기 용매 중에 용해되고, 이 용액에 유리체가 첨가된다. 상기 용액에 첨가하고자 하는 유리체가 그 자체로 용매 중에 용해될 수 있고, 이어서 2가지 용액이 조합된다. 그 유기마그네슘 할라이드는 그 유리체에 대하여 0.9 내지 1.05 당량으로 첨가되는 것이 바람직하고, 그 유리체에 대하여 0.95 내지 0.98 당량으로 첨가되는 것이 가장 바람직하다. 바람직한 용매는 선형 또는 환형 유기 에테르로부터 선택되고, 디에틸에테르, THF, 2-메틸테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 및 디옥산을 포함한다. 반응은 일반적으로 산소 및 물의 존재 하에 수행된다. 유리체 및 유기마그네슘 할라이드는 반응하여 그리냐르 중간체 생성물로 되고, 그 생성물은 보통 하기 화학식 (IIIa) 및 (IIIb)의 위치이성질체의 혼합물이다.



[0033]

[0034]

화학식 (IIIa) 및 (IIIb)의 유기마그네슘 중간체, 또는 이 중간체의 혼합물은 또한 WO 2005/014691에 기술된 바와 같이 유기마그네슘 할라이드 대신에 순수한 마그네슘을 사용하여 발생시킬 수도 있다.

[0035]

단계 b)에서 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체는 Ni(0), Ni(II), Pd(0) 또는 Pd(II) 촉매와 접촉하여 중합 반응을 개시하게 된다. 적합한 Ni(0) 또는 Ni(II) 촉매로는 예를 들면 Ni(dppp)Cl₂(여기서 dppp = 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판임), Ni(dppe)Cl₂(여기서 dppe = 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄임), 테트라키스(트리페닐포스핀)니켈(0), Ni(acac)Cl₂(여기서 acac = 아세틸아세토네이트임), 비스(트리페닐포스핀)디카르보닐니켈(0), 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)니켈(0)이 있다. 이 촉매는 일반적으로 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체에 대하여 0.1-1 mol%의 양으로 첨가될 수 있다. 그 Ni(II) 촉매는 일반적으로 용매 중의 슬러리로, 전형적으로 탄화수소 에테르 또는 환형 용매, 예컨대 THF 중의 슬러리로 사용된다. 본 발명에 따르면, 단계 a)로부터 얻어지는 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체를 함유하는 용액은 -40°C에서 5°C 이하에 이르는 범위에 있는 온도로 냉각되고, 촉매, 예를 들면 Ni(II) 촉매를 함유하는 용액은 혼합물의 온도가 출발 온도 T₁을 초과하지 않는 방식으로 첨가된다. 보통, 혼합 단계 b)는 신속하게, 예를 들면 촉매 함유 용액을 조금씩 또는 짧은 시간, 예를 들면 1 내지 120 초 내에 첨가하여 수행한다.

[0036]

단계 c)에서, 유기아연 또는 유기마그네슘 중간체는 촉매의 존재 하에 중합되어 위치규칙성 헤드-투-테일 폴리(3-치환된 티오펜), 폴리(3-치환된 셀레노펜), 폴리(3-치환된 티아졸) 또는 폴리(3-치환된 셀레나졸)를 생성하게 된다. 이 중합 반응은 시간 t₁ 동안 -40 내지 5°C 범위에 있는 저온 T₁에서 -20 내지 40°C 범위에 있는 고온 T₂로 상승하는 증가 온도에서 수행하고, 여기서 T₂-T₁는 10°C 이상이며, 평균 증가율(T₂-T₁)/t₁은 0.05°C/분 내지 1°C/분의 범위에 있다. 출발 온도 T₁은 사용된 촉매의 반응성에 좌우될 수 있다. 하나의 바람직한 실시양태에서, T₁은 0 내지 5°C의 범위이고, T₂는 10 내지 40°C의 범위이며, (T₂-T₁)/t₁은 0.1°C/분 내지 1°C/분의 범위이다. 따라서, t₁은 10 분 내지 400 분의 범위에 있다. 일반적으로, t₁은 15 내지 240 분, 바람직하게는 15 내지 120 분, 보다 바람직하게는 20 내지 90 분이다. 일반적으로, 온도는 온도가 불연속적으로 증가되는 경우에 t₁에 걸쳐서 일정하게 증가되고, 실제 증가율은 시간 t₁ 내에 속하는 임의의 시간에서 10°C/분을 초과하지 않는 것이 바람직하다. 실제 증가율은 선형 또는 지수 함수이거나 다른 임의의 함수를 따를 수 있지만, 평균 증가율은 상기 정의된 바와 같은 한계치 내에 있다.

[0037]

일반적으로, 그 중합 반응은 T₂가 추가 시간 t₂ 동안 T₂에 도달한 후에 지속된다. 일반적으로, t₂는 0 내지

600 분 범위이다. 전형적으로, t_2 는 30 내지 240 분의 범위이다.

- [0038] 본 발명에 따라 증가하는 온도에서 중합 반응을 수행함으로써, 보다 높은 위치규칙성이 달성된다. $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 측정된 위치규칙성은 일반적으로 $\geq 97\%$, 바람직하게는 $\geq 98\%$, 특히 $\geq 99\%$ 이다. 대조적으로, 그 반응이 중합의 개시로부터 T_2 에서 수행된다면, $< 97\%$ 의 보다 낮은 위치규칙성이 얻어진다.
- [0039] 생성물은 추출 용제로서 헥산 및 아세톤을 사용하는 속슬렛 추출에 의해 정제할 수 있다. 그 생성물은 침전에 의해 추가 정제할 수 있다.
- [0040] 중합체는 종래 기술로부터 공지되어 있는 바와 같이 여러 기에 의해 말단 캡핑될 수 있다. 바람직한 말단 기로는 H, 치환 또는 비치환 페닐 또는 치환 또는 비치환된 티오펜이 있으며, 이에 국한되지 않는다.
- [0041] 본 발명에 따라 제조된 공중합체는 광학, 전자 및 반도체 재료를, 특히 전계 효과 트랜지스터(FET), 예를 들면 집적 회로(IC), RFID 태그, 백플레인(backplane) 픽셀 드라이브의 컴포넌트에서의 전하 수송 재료로서 제조하는데 사용될 수 있다. 특히, 그 공중합체는 유기 광기전력 전지에 사용될 수 있다. 대안으로, 그 공중합체는 전계발광 디스플레이에서, 또는 백라이트, 예를 들면 액정 디스플레이(LCD)에서, 또는 광기전력 용도에서, 또는 센서, 전자 사진 기록 및 다른 반도체 용도에서 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 추가 양태는 본 발명에 따른 중합체의 산화 및 환원 형태 둘 다에 관한 것이다. 전자의 손실 또는 이익은 결과적으로 고도로 편재화된 이온성 형태의 형성을 유도하고, 그 형태는 고 전도도를 지닌다. 이는 일반적인 도펀트에 대한 노출시 발생할 수 있다. 적합한 도펀트 및 도핑 방법은 해당 기술 분야, 예를 들면 EP 0 528 662, US 5,198,153 또는 WO 96/21659로부터 당업자에 의해 공지되어 있다.
- [0043] 본 발명의 중합체의 전도성 형태는 용도에 있어서의 유기 "금속"으로서, 예를 들면 유기 발광 다이오드 용도에서 전하 주입 층 및 ITO 평탄화 층으로서(이들에 국한되는 것은 아님), 플랫폼 패널 디스플레이 및 터치 스크린용 필름으로서, 정전기 방지 필름으로서, 인쇄된 전도성 기관으로서, 인쇄 회로판 및 콘덴서와 같은 전자 용도에서의 패턴 또는 트랙으로서 사용될 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따라 제조된 중합체가 유기 용매 또는 수 중에 용해성이기 때문에, 중합체는 용액으로부터 기관에 도포될 수 있다. 그러므로, 저렴한 공정에 의해, 예를 들면 스핀 코팅과 같은 코팅 방법 또는 그라비아 인쇄와 같은 인쇄 첨단기법에 의해 층이 도포될 수 있다.
- [0045] 적당한 용매 또는 용매 혼합물은, 예를 들면 에테르, 방향족 및 특히 염화 용매를 포함한다.
- [0046] 반도체 재료를 포함하는 FET 및 다른 컴포넌트, 예를 들면 다이오드는 인증을 지시하기 위해서 그리고 귀중품, 예컨대 지폐, 신용 카드, 신분증, 예컨대 ID 카드 또는 운전 면허증, 또는 금전적 이점을 지닌 다른 서류, 예컨대 고무 스탬프, 우편 스탬프 또는 티켓 등의 위조를 방지하기 위해서 ID 태그 또는 보안 라벨에 유리하게 사용될 수 있다.
- [0047] 대안으로, 본 발명에 따라 제조된 중합체는 유기 발광 다이오드(OLED)에, 예를 들면 디스플레이에 또는 액정 디스플레이(LCD)용 백라이트로서 사용될 수 있다. 전형적으로, OLED는 다층 구조물을 갖는다. 발광층은 일반적으로 하나 이상의 전자 및/또는 정공 수송 층 사이에 매립된다. 전기 전압이 인가될 때, 전자 또는 정공은 방출층의 방향으로 이동할 수 있고, 그 방출층에서는 루미노포릭(luminophoric) 화합물의 여기와 후속 발광에 대한 재조합이 존재한다. 중합체, 재료 및 층은, 전기 및 광학 특성에 따라, 수송 층 및/또는 방출 층 중 하나 이상에서 사용될 수 있다. 화합물, 재료 또는 층이 전자발광성이거나 전자발광성 기 또는 화합물을 보유할 때, 이들은 방출층에 특히 적합하다.
- [0048] OLED에 사용하기에 적합한 중합체의 가공과 같이, 그 선택은 일반적인 지식에 해당하고, 예를 들면 문헌 [Synthetic Materials, 111-112 (2000), 31-34] 또는 문헌[J. Appl. Phys., 88 (2000) 7124-7128]에 기술되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 실시예
- [0050] 모든 정량적인 데이터(백분율, ppm 등)는 달리 특별하게 언급되어 있지 않은 한 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여 중량에 기초한다.

[0051] 실시예 1

[0052] 유기아연 화합물의 제조

[0053] 자기 교반기를 구비한 5 L 플라스크를 반복된 진공 처리 및 아르곤 도입에 의해 불활성화하고, 활성 아연의 현탁액(Rieke Metals Inc., 100 g/L, 아연 226 g)으로 플라스틱 캐놀라의 도움으로 충전하였다. 그 내부 온도는 냉각에 의해 대략 -10℃로 만들고, 이후에 2,5-디브로모-3-헥실티오펜 958.0 g(2.873 mol)을 내부 온도가 0℃를 초과하지 않는 속도로 교반하면서 주의하여 적가하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 서서히 유도하고, 추가 10 h 동안 교반하였다. 교반기에 전원을 중단한 후, 미소모된 아연이 침강되었다. 상청액을 강철 캐놀라로 주의깊게 배수하고, 무수 THF를 사용하여 농도 0.5M로 희석하였다. 생성물 혼합물의 전환율 및 조성은 가스 크로마토그래피로 측정하였다. 전환율은 > 99%이었고, 2-브로모-3-헥실-5-티에닐아연 브로마이드와 5-브로모-3-헥실-2-티에닐아연 브로마이드의 이성질체 혼합물이 9:1의 몰비로서 형성되었다.

[0054] 실시예 2a-2g

[0055] 폴리(3-헥실티오펜)에 대한 중합

[0056] 실시예 1로부터 얻은 용액(이성질체 혼합물 70 mmol) 140 g을 불활성화된 플라스크 내로 질소 대기 하에 도입하였고, 개시 온도로 유도하였다(표 참조). [1,2-비스(디페닐포스포노)에탄]디클로로니켈(II)(0.249 mmol) 131.2 mg을 THF 15 g 중에 현탁시키고, 이것을 상기 용액에 신속하게 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 정의된 상승 비율로 정의된 시간에 걸쳐 증가시켰다(표 1 참조). 반응 전환은 샘플링 및 GC 분석에 의해 모니터링하였다. 반응은 최종적으로 진한 염산 5 ml를 첨가하여 중단하고, 중합체를 바로 메탄올 1.5 L 중에서 침전시켰다. 중합체를 고체로서 여과하고, 세척한 후 건조시켰다.

[0057] 분자량 측정

[0058] 폴리(3-헥실티오펜)을 클로로포름(대략 0.05 중량%) 중에 용해시키고, 표준 GPC 장치에 의해 용출제로서 THF를 사용하여 분석하였다(주입: 워터스 717 오토샘플러; 부피 100 µl; 유속: 1 ml/분; pump: 워터스 모델 515, 더블 피스톤 펌프; 검출: 워터스 람다-Max 481 UV 검출기 약 450 nm, 워터스 410 미분 굴절계(differential refractometer), 측정 온도 35℃, 컬럼 세트: PL-gel 컬럼(Polymer Laboratories), 4개 컬럼 각각 길이 30 cm 및 직경 0.77, 가교결합된 폴리스티렌-디비닐벤젠 매트릭스, 입자 크기 5 µm, 소공 크기: 2 x 500 Å, 1 x 1000 Å, 1 x 10 000 Å, 보정: 312-450,000 g/mol 범위의 PL로부터 유래된 PS 표준물질, 평가: PSSWinGPC Unity).

[0059] 위치규칙성 측정

[0060] 소량의 미정제 중합체(대략 5 mg)를 변성 클로로포름 1 ml 중에 용해시키고, NMR 튜브 내에 채워 넣었다. 샘플의 ¹H NMR 스펙트럼을 기록하고, 소프트웨어 Mestre-C 버전 2.3을 사용하여 평가하였다. 중합체 골격 황의 위치규칙성을 측정하기 위해서 헤드-투-테일 연결부 대 헤드-투-헤드 연결부의 비율을 사용하였다. 이 목적을 위해서, α-메틸렌 양성자의 시그널이 적합하고, 그 시그널은 헤드-투-테일 연결부의 경우 2.80 ppm이었고 헤드-투-헤드 연결부의 경우 2.59 ppm이었다. 상응하는 시그널 A 하의 면적은 분석 소프트웨어의 도움에 의해 적분하였다. 위치규칙성은 하기 수식으로 계산하였다.

$$RR = 100\% - \frac{A(\text{헤드} - \text{헤드})}{[A(\text{헤드} - \text{테일}) + A(\text{헤드} - \text{헤드})]}$$

[0061]

[0062] 그 결과를 하기 표 1에 요약하였다.

표 1

[0063]

배치(batch)	온도 프로파일	Mw/Mn = PDI	전환율	위치규칙성
a	60분 선형 0-20℃ 추가 1.5 시간 동안 20℃	23k/12k = 1.9	85%	>98%
b(비교예)	일정한 20℃	24k/11k = 2.1	88%	96%
c(비교예)	일정한 30℃	25k/10k = 2.5	93%	94%
d	60분 선형 0-10℃	27k/13k = 2.1	94%	98%

e	60분 선형 0-10℃ 추가 1.5 시간 동안 10℃	23k/11k = 2.1	74%	>98%
f	30분 선형 0-20℃ 추가 2 시간 동안 20℃	24k/12k = 2.0	80%	97%
g(촉매 0.625 mol%)	60분 0-20℃ 추가 1.5 시간 동안 20℃	15k/21k = 1.4	84%	>98%

[0064]

[0065] 실시예 3

[0066] 과일렛 플랜트 규모의 합성

[0067] 60 L 강철 탱크를 용매로 비등하여 세정한 후, 감압(10 mbar) 하에 80℃에서 건조시키고, 질소로 반복 정화하였다. THF 중의 2-브로모-3-헥실-5-티에닐아연 브로마이드와 5-브로모-3-헥실-2-티에닐아연 브로마이드의 이성질체 혼합물 24 kg(0.5M, 이성질체 비율 대략 9:1)을 초기에 채워 넣고, 교반하면서 4℃로 냉각하였다. 냉각 후, [1,2-비스(디페닐포스피노)에탄]디클로로니켈(II) 23.69 g(44.84 mmol)을 THF 400 g에 현탁시키고, 불활성화된 봄(bomb) 튜브를 통해 신속하게 주입하였다. 이어서, 반응 혼합물을 90 분에 30℃로 가열하였다. 탱크 내용물을 미희석된 상태로 메탄올 250 kg에 펌핑하고, 탱크를 소량(대략 5 kg)의 THF로 세척하였다. 고체를 세이츠 필터(Seitz filter)(직경 30 cm, 40 μm 금속 메쉬 필터)의 도움으로 여과하고, 추가로 250 kg의 메탄올로 세척하였다. 이로써, 중량 평균 분자량 30 kg mol⁻¹(다분산도 대략 1.9)을 지닌 중합체 1.6 kg이 생성되었다.

[0068] 실시예 4

[0069] 전자 컴포넌트에 사용하기 위한 실험실 규모의 폴리(3-헥실티오펜)의 정제

[0070] 미정제 중합체 10 g을 먼저 헥산, 그리고 나중에 아세톤을 사용하는 속슬렛 추출기에서 추출하였다. 이어서, 고체 잔류물을 클로로포름 중에 용해시키고, 메탄올 중에 침전시키고, 메탄올로 세척하며, 여과하고 감압 하에 40℃에서 건조시켰다. 이로써, 단량체 잔류물을 보유하지 않고 잔류 금속 함량이 10 ppm 미만인 순수한 폴리(2-헥실티오펜)이 생성되었다.

[0071] 실시예 5

[0072] FET에서 폴리(3-헥실티오펜)의 특성화

[0073] 전계 효과 트랜지스터(FET)를 제조하기 위해서, 열적 성장된 이산화규소를 두께 200 nm로 지닌 도핑된 규소 웨이퍼를 기판으로서 사용하였다. 금의 소스/드레인 전극(두께 대략 40 nm)를 리소그래피적으로 구조화하였다. 유전체 경계 층을 가스 상 증착에 의해 헥사메틸디실라잔으로 개질화하였다. 폴리(3-헥실티오펜) 층은 클로로벤젠 중의 용액 40 mg/ml을 스핀 코팅(500 rpm, 30 초)하여 도포하였다. 특성화 전에, 그 막을 90℃에서 간단히 건조시켰다.

[0074] 모든 단계는 광활성 가스 대기를 사용하지 않고 수행하였다. FET 특성은 케이틀리(Keithley) 4200 반도체 파라미터 분석기를 사용하여 황색 광 하에 기록하고, 평균 기록하였다. 이 결과를 하기 표 2에 기록하였다.

표 2

[0075]

실시예 2	$\mu_{sat}/cm^2 V^{-1} s^{-1}$	온/오프(0- -60V)	Vonset
a	0.15(정공)	10 ³	+ 20 V
c(비교예)	0.01(정공)	10 ³	+ 15 V

[0076]

[0077] 본 발명에 따라 제조된 보다 높은 위치규칙성을 지닌 재료는 비교 재료보다 FET에서 현저히 더 큰 전하 이동도를 갖는 것으로 밝혀졌다.