

(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2008-537559

(P2008-537559A)

(43) 公表日 平成20年9月18日(2008.9.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 61/12 (2006.01)	CO8G 61/12	2H091
GO2F 1/1368 (2006.01)	GO2F 1/1368	2H092
GO2F 1/13357 (2006.01)	GO2F 1/13357	3K107
HO1L 51/05 (2006.01)	HO1L 29/28 100A	4J032
HO1L 51/30 (2006.01)	HO1L 29/28 250G	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2007-554454 (P2007-554454)
 (86) (22) 出願日 平成18年1月17日 (2006.1.17)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年10月10日 (2007.10.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/000360
 (87) 国際公開番号 W02006/084545
 (87) 国際公開日 平成18年8月17日 (2006.8.17)
 (31) 優先権主張番号 05002918.0
 (32) 優先日 平成17年2月11日 (2005.2.11)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 591032596
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
 ト ベシュレンクテル ハフトング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschrae
 nkter Haftung
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
 ルムシュタット フランクフルター シュ
 トラーセ 250
 Frankfurter Str. 25
 0, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位置規則性ポリマーの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、位置規則性ポリマー、特に高い位置規則性を有する頭-尾 (HT) ポリ (3-置換) チオフェンの製造方法、この方法により製造される新規なポリマー、ならびに電界効果トランジスタ (FETs)、エレクトロルミネセント、光発電およびセンサーデバイスを含む、光学、電気光学または電子デバイスにおける、半導体または電荷輸送材料としての新規なポリマーの使用、ならびに新規なポリマーを含む FET および他の半導体部品または材料に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マグネシウムと反応できる少なくとも 2 つの基を有する任意に置換されたチオフェンからのポリマーの製造方法であって、触媒量の有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物の存在下において、前記チオフェンをマグネシウムと反応させることにより、位置化学的グリニャール中間体または位置化学的グリニャール中間体の混合物を形成し、および好適な触媒の存在下において、前記グリニャール中間体を重合することによる、前記製造方法。

【請求項 2】

頭 - 尾 (HT) 結合 95% 以上の位置規則性を有する位置規則性ポリ (3 - 置換チオフェン) の製造方法であって、溶媒または溶媒の混合物中において、触媒量の有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物の存在下、2 位および 5 位にクロロ基および / またはプロモ基を有する 3 - 置換チオフェンをマグネシウムと反応させることにより、位置化学的グリニャール中間体または位置化学的グリニャール中間体の混合物を形成し、および好適な触媒の存在下において、前記グリニャール中間体を重合することによる、前記製造方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の製造方法であって、

- a) 有機溶媒のマグネシウムの懸濁液を準備し、
- b) 溶媒または溶媒の混合物に任意で溶解した、マグネシウムと反応できる 2 つの基を有するチオフェンを加え、
- c) チオフェンの > 0 ~ 0.5 等量の、有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物を加えて、チオフェンをマグネシウムと反応させて、位置化学的グリニャール中間体または位置化学的グリニャール中間体の混合物を形成し、および任意でさらにチオフェンまたはチオフェンの溶液を加え、
- d) 触媒を加え、または反応混合物を触媒に加え、および任意で反応混合物を攪拌して、ポリマーを形成し、および
- e) 混合物からポリマーを回収する、

20

ここで、チオフェンおよび有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物を、同時にマグネシウムに加えることによって、任意に b) および c) 段階を組み合わせ、および

30

ここで、チオフェンの前に、有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物をマグネシウムに加えることによって、任意に c) 段階を b) 段階の前に行う、前記製造方法。

【請求項 4】

3 - 置換チオフェンが、3 - 置換 2, 5 - ジプロモ - チオフェンであることを特徴とする、請求項 2 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

ポリ (3 - 置換チオフェン) が、98% 以上の位置規則性を有することを特徴とする、請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

40

【請求項 6】

溶媒が、THF であることを特徴とする、請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

マグネシウムの量が、チオフェン遊離体のモル量の 1.02 ~ 1.20 倍であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

未反応のマグネシウムが、触媒を加える前に、反応混合物から除去されることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

触媒が、Ni(II) 触媒であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の製

50

造方法。

【請求項 10】

触媒が、 $Ni(dppp)Cl_2$ (1,3-ジフェニルホスフィノプロパンニッケル(II)クロライド)、または $Ni(dppe)Cl_2$ (1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンニッケル(II)クロライド)から選択されることを特徴とする、請求項1~9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】

位置化学的グリニャール中間体の形成が、 $-5 \sim +5$ の温度において行われることを特徴とする、請求項1~10のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】

重合が、室温~還流温度において行われることを特徴とする、請求項1~11のいずれかに記載の製造方法。

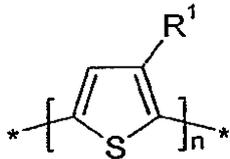
【請求項 13】

ポリマーが、反応混合物から回収された後に、精製されることを特徴とする、請求項1~12のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 14】

ポリマーが、式I:

【化 1】

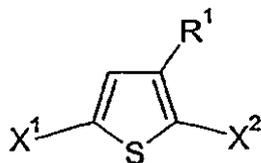


式中、 n は、 > 1 の整数であり、および R^1 は、前述または後述の請求項のいずれかに記載の方法の条件下においてマグネシウムと反応しない基である、で表されることを特徴とする、請求項1~13のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

3-置換チオフエンが、式II:

【化 2】



式中、 R^1 は、請求項14に記載の意味を有し、 X^1 および X^2 は、互いに独立して、 B または Cl である、で表されることを特徴とする、請求項2~14のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

R^1 が、任意に1または2以上のフッ素原子で置換された $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキニル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -チオアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ -シリル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アミノ、 $C_1 \sim C_{20}$ -シリル、 $C_1 \sim C_{20}$ -フルオロアルキルから選択されることを特徴とする、請求項14または15に記載の方法。

【請求項 17】

R^1 が、直鎖または分枝鎖の、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシルまたはドデシルから選択されることを特徴とする、請求項16に記載の方法。

【請求項 18】

10

20

30

40

50

X^1 および X^2 が、Br であることを特徴とする、請求項 14 ~ 17 のいずれかに記載の方法。

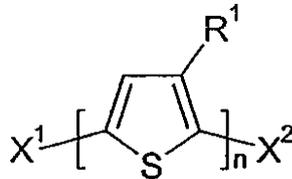
【請求項 19】

n が、50 ~ 1,000 の整数であることを特徴とする、請求項 14 ~ 18 のいずれかに記載の方法。

【請求項 20】

ポリマーが、式 I1 :

【化 3】



I1

10

式中、 R^1 、 X^1 および X^2 は、請求項 14 ~ 19 のいずれかにおける意味を有する、で表されることを特徴とする、請求項 1 ~ 19 のいずれかに記載の方法。

【請求項 21】

有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物が、式 III :



式中、 R^3 は、任意に 1 または 2 以上の基 L によって置換されているアリールまたはヘテロアリール、または 1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖、分枝鎖または環状のアルキルであり、これは任意に F、Cl、Br または I によって一置換または多置換されており、およびここで 1 または 2 以上の隣接していない CH_2 基は、任意に、いずれの場合にも互いに独立して、O および / または S 原子が互いに直接に結合しないように、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0R^0-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ または $-C-C-$ によって置換され、

20

L は、F、Cl、Br、I、または 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシもしくはチオアルキルであり、ここで 1 または 2 以上の H 原子は、F または Cl によって置換されていてもよく、

Y^1 および Y^2 は、互いに独立して、H、F または Cl であり、

30

R^0 および R^0R^0 は、互いに独立して、H、1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキル、またはアリールであり、

X は、Br、Cl または I であり、好ましくは Br である、

で表されることを特徴とする、請求項 1 ~ 20 のいずれかに記載の方法。

【請求項 22】

R^3 が、直鎖もしくは分枝鎖の 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルもしくはアルケニル、フェニルまたはベンジルであり、および X^3 が、Cl または Br であることを特徴とする、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

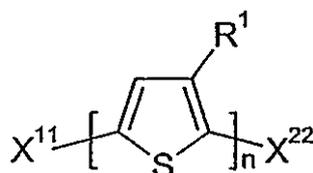
ポリマーの 1 または 2 以上の末端基が、化学的に修飾 (エンドキャップ) されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 22 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 24】

エンドキャップ後のポリマーが、式 I2 :

【化 4】



I2

50

式中、 n および R^1 は、請求項 14 ~ 23 のいずれかにおける意味を有し、
 X^{11} および X^{22} は、互いに独立して、H、ハロゲン、 $Sn(R^0)_3$ 、または 1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖、分枝鎖もしくは環状アルキルであり、これは無置換、F、Cl、Br、I、-CN および / または -OH によって一置換または多置換されてもよく、また 1 つまたは 2 つ以上の隣接していない CH_2 基が、いずれの場合にも互いに独立して、O および / または S 原子が互いに直接結合しないように、-O-、-S-、-NH-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CY¹=CY²- または -C=C- によって置換されることが可能であり、任意に置換されたアリアルもしくはヘテロアリアル、または P-Sp であり、

R^0 および R^{00} は、互いに独立して、H または 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルであり、および

Y^1 および Y^2 は、互いに独立して、H、F、Cl または CN である、
 で表されることを特徴とする、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

X^{11} および X^{22} が、互いに独立して、任意に 1 個または 2 個以上のフッ素原子により置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、チオアルキル、シリル、エステル、アミノまたはフルオロアルキルであり、これらの全ての基は直鎖または分枝鎖であり、および 1 ~ 20 個の C 原子を有し、または任意に置換されたアリアルもしくはヘテロアリアル、または請求項 19 に定義されるように P-Sp であることを特徴とする、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

X^{11} および X^{22} が、1 ~ 6 個の C 原子を有する直鎖または分枝鎖のアルキルを表すことを特徴とする、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

X^{11} および X^{22} の一方または両方が、反応性基または保護された反応性基を表すことを特徴とする、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 28】

式 I2 で表されるポリマーが、末端基 X^{11} および / または X^{22} を介して、さらに式 I2 で表されるポリマーと同一もしくは異なるポリマー、または他のポリマーと反応して、ブロック共重合体を形成することを特徴とする、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

請求項 1 ~ 28 のいずれかに記載の方法によって得られる、ポリマーまたはコポリマー。

【請求項 30】

請求項 29 に記載のポリマーの、光学、電気光学、電子部品またはデバイスにおける、電荷輸送材料、半導体、導電体、光導電体または発光材料としての使用であって、有機電界効果トランジスタ (OFET)、集積回路 (IC)、薄膜トランジスタ (TFT)、フラットパネルディスプレイ、無線 IC タグ (RFID)、エレクトロルミネセントもしくはフォトルミネセントデバイスもしくは部品、有機発光ダイオード (OLED)、ディスプレイのバックライト、光発電もしくはセンサーデバイス、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層、静電気防止フィルム、電導性基板もしくはパターン、バッテリー中の電極材料、光導電体、電子写真製品、電子写真記録、有機記憶デバイス、配向層、または DNA 配列の検出および識別のための、前記使用。

【請求項 31】

請求項 29 に記載の 1 種または 2 種以上のポリマーを含む、半導体または電荷輸送材料、部品またはデバイス。

【請求項 32】

請求項 29 または 31 に記載のポリマー、材料、部品またはデバイスを含む、光学、電子光学もしくは電子デバイス、FET、集積回路 (IC)、TFT、OLED または配向

10

20

30

40

50

層。

【請求項 33】

請求項 29、31 または 32 に記載のポリマー、材料、部品もしくはデバイス、FET、IC、TFT または OLED を含む、フラットパネルディスプレイ、無線 IC (RFID) タグ、エレクトロルミネセントディスプレイまたはバックライトのための、TFT または TFT アレイ。

【請求項 34】

請求項 33 に記載の FET または RFID タグを含む、セキュリティマークまたはデバイス。

【請求項 35】

酸化的または還元的にドーピングされて、導電性イオン種を形成する、請求項 29 に記載のポリマー。

【請求項 36】

請求項 35 に記載のポリマーを含む、電子用途またはフラットパネルディスプレイのための、電荷注入層、平坦化層、静電気防止フィルムまたは導電性基板もしくはパターン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明分野

本発明は、位置規則性ポリマー、特に高い位置規則性を有する頭 - 尾 (HT) ポリ (3 - 置換) チオフェンの製造方法、およびこの方法により製造される新規なポリマーに関する。本発明はさらに、電界効果トランジスタ (FETs)、エレクトロルミネセント、光発電およびセンサーデバイスを含む光学、電気光学または電子デバイスにおける、半導体または電荷輸送材料として新規なポリマーの使用に関する。本発明はさらに、新規なポリマーを含む FET および他の半導体部品または材料に関する。

【背景技術】

【0002】

背景および従来技術

有機材料は、近年、有機ベースの薄膜トランジスタおよび有機電界効果トランジスタ (OFETs) における活性層として有望である (H. E. Katz, Z. Bao and S. L. Gilat, Acc. Chem. Res., 2001, 34, 5, 359 参照)。そのようなデバイスは、スマートカード、セキュリティタグおよびフラットパネルディスプレイのスイッチング素子において潜在的用途を有する。有機材料は、溶液からの蒸着ができるならば、これは高速の面積製造手段を可能とするため、シリコン化合物に対して大幅なコスト優位性を有することが予想されている。

【0003】

デバイスの性能は、主として半導体材料の電荷キャリア移動度および電流オン / オフ比に基づき、そのため理想の半導体は、高い電荷キャリア移動度 ($> 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を組み合わせられた、オフ状態における低い電導率を有するべきである。また、酸化はデバイス性能の低下をもたらすため、半導体材料は、酸化に対して比較的安定であること、換言すれば高いイオン化ポテンシャルを有することが重要である。

【0004】

従来技術において、位置規則性の頭 - 尾 (HT) ポリ - (3 - アルキルチオフェン)、特にポリ - (3 - ヘキシルチオフェン) は、 $1 \times 10^{-5} \sim 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の電荷キャリア移動度を示すため、半導体材料としての使用に提案されてきた。また、ポリ - (3 - アルキルチオフェン) は、有機溶媒への良好な溶解性を示し、その溶液は面積薄膜 (film) を製造するための方法に適している。

【0005】

ポリ - (3 - アルキルチオフェン) の高い位置規則性は、パッキング (packing) および最適化された微細構造の改良をもたらすものとして、電荷キャリア移動度の改良

10

20

30

40

50

をもたらし、その電子および光子 (photonic) 特性にとって重要である (US 6,166,172, H. Sirringhaus et al., Science, 1998, 280, 1741-1744; H. Sirringhaus et al., Nature, 1999, 401, 685-688; and H. Sirringhaus, et al., Synthetic Metals, 2000, 111-112, 129-132参照)。位置規則性は、ポリマーの製造方法によって強い影響を受ける。

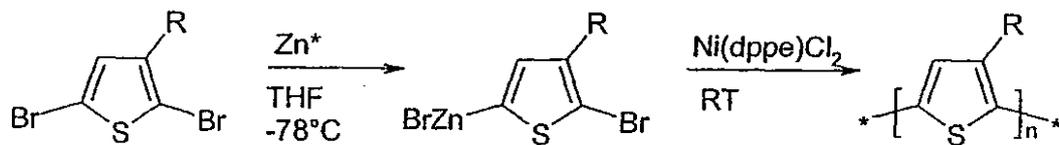
【0006】

高い位置規則性のHT-ポリ-(3-アルキルチオフェン)を製造するためのいくつかの方法が、従来技術において報告されている。例えば、R.D. McCullough, Adv. Mater., 1998, 10(2), 93-116の概説およびその中の引用文献である。

【0007】

90%以上の高い位置規則性を有するHT-ポリ-(3-アルキルチオフェン)を、2,5-ジブromo-3-アルキルチオフェンから開始して製造するための既知の方法として、例えば、以下に図示するように、遊離体 (educt) (式中、Rはアルキルである) と高反応性の垂鉛とをTHF中で反応させることによる、「Rieke法」が挙げられる。

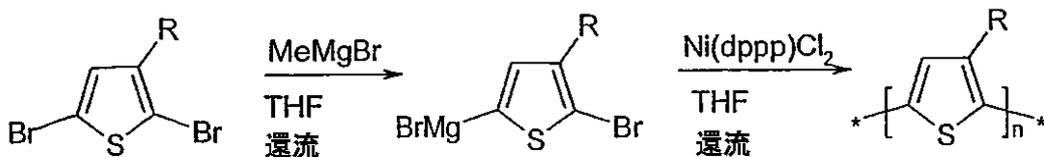
【化1】



【0008】

また、McCullough et al., Adv. Mater., 1999, 11(3), 250-253、EP 1 028 136 および US 6,166,172,に記載されている方法が知られており、これらの文献の完全な公開内容は、参照することにより本願に組み込まれる。この手段によれば、以下に示されるように、遊離体をTHF中で臭化メチルマグネシウムと反応させる。

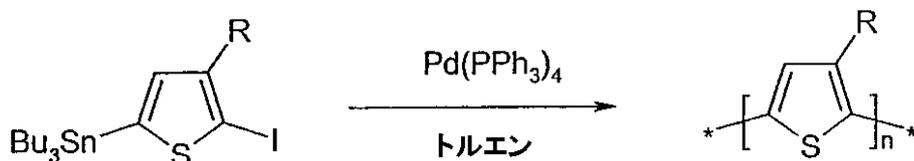
【化2】



【0009】

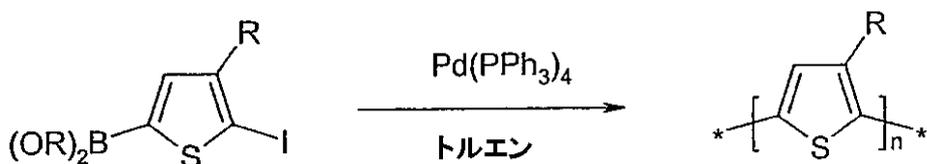
また、位置規則性ポリ-(3-アルキルチオフェン)を、以下に図示されているように、「Stille法」(Stille, Iraqi, Barker et al., J. Mater. Chem., 1998, 8, 25参照)により、

【化3】



または、以下に示されているように、Suzuki法 (Suzuki, Guillerez, Bidan et al., Synth. Met., 1998, 93, 123参照)により、製造することが報告されている。

【化4】



【0010】

しかしながら、従来技術に記載されている方法は、いくつかの欠点を有する。したがって、例えば、Stille法は、高コストおよび高反応性の「Stille亜鉛」の難しい調整を要求する。StilleおよびSuzuki法は、プロセス効率を低下する余分な処理段階を要求する。McCullough法 (McCullough method) は、高価なグリニヤール試薬の臭化メチルマグネシウムを要求する。さらにそれは、化学量論的量の副生成物として臭化メチルを生成し、特に大規模生産において環境問題を引き起こす。臭化メチルは、ガス洗浄器により排出ガスから除去することができないため、空気燃焼排気ガス用の高価な技術および手段を必要とする。

10

【0011】

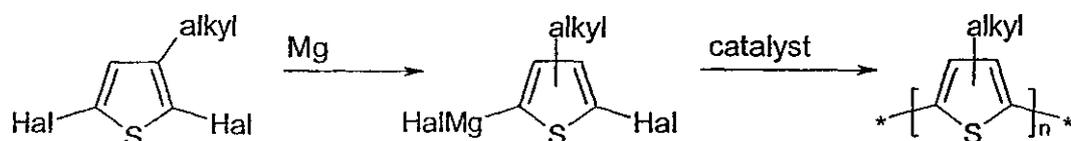
従来技術はまた、2,5-ジハロゲン化チオフェンとマグネシウムの反応から形成されるグリニヤール試薬の、ニッケル触媒を用いた結合による、未置換ポリチオフェンの製造を報告する。この手段は、最初に1984年に報告された (J. P. Montheard; T. Pascal, Synth. Met, 1984, 9, 389 and M. Kobayashi; J. Chen; T.-C. Chung; F. Moraes; A. J. Heeger; F. Wudl, Synth. Met, 1984, 9, 77)。しかしながら、この方法は、低分子量のもののみを産出する。また、これらのポリマーは、3-アルキル置換ポリチオフェンと比較して、低溶解性を有するにすぎない。

20

【0012】

また、以下に図示するように、2,5-ジハロゲン化チオフェンとマグネシウムの反応から形成されるグリニヤール試薬の、ニッケル触媒による結合を利用する、ポリ-(3-アルキルチオフェン)の製造が報告されている。

【化5】



30

【0013】

T. Yamamoto; K.-I. Sanechika; A. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1983, 56, 1497およびUS 4,521,589は、THF中の2,5-ジハロ-3-アルキルチオフェンのグリニヤールカップリングを記載し、ここでアルキル基は、1~4のC原子を有する、メチルのような低級アルキル基である。しかしながら、生成するポリマーは、低分子量(1,370または2,300)および低い位置規則性(¹H-NMRスペクトルから読みとれるように)を有することが報告されている。US 4,521,589はまた、IRスペクトルから判断されるように、96の重合度を有する高分子量の留分(fraction)について言及するが、分子量測定データが与えられていない。

40

【0014】

また、Elsenbaumerらによる、一連の刊行物は、グリニヤールカップリングによる、ポリ-(3-アルキルチオフェン)の合成を記述する (R. L. Elsenbaumer; K. Y. Jen; R. Oboodi, Synth. Met, 1986, 15, 169; furthermore K. Y. Jen; R. Oboodi; R. L. Elsenbaumer, Polym. Mater. Sci. Eng., 1985, 53, 79 and K.-Y. Jen; G. G. Miller; R. L. Elsenbaumer, J Chem Soc, Chem Commun, 1986, 1346)。しかしながら、これらの高分

50

子は、主として3,000~8,000の範囲内の分子量(Mn)を有し、例外としては2,5-ジヨード-3,4-ジメチルチオフェンから得られるホモポリマー、および2,5-ジヨード-3-メチル-および2,5-ジヨード-3-n-ブチルチオフェンから得られるコポリマーであり、これらは各々26,000および35,000の分子量を有することが報告されている。

【0015】

US4,711,742 (Eisenbaumerら)は、2-メチル-テトラヒドロフラン中のジヨードモノマーのグリニャールカップリングによる、ポリ-(3-ブチルチオフェン)の合成を報告しており、これにより300の重合度に相当する41,400の分子量が得られる。しかしながら、上記文献におけるポリ-(3-アルキルチオフェン)は、比較的少量の所望の頭-尾、頭-尾(HT-HT)トライアド(triads)を有する、位置不規則性(regiorandom)である(例えばK.-Y. Jen; G. G. Miller; R. L. Eisenbaumer, J Chem Soc, Chem Commun, 1986, 1346参照)。

10

【0016】

3つの異なるルート(P.C.Stein;C.Botta;A.Bolognesi;M.Catellani,Synth.Met,1995,69,305参照)で製造されるポリ-(3-デシルチオフェン)の研究で、ジヨードモノマーのグリニャール重合を用いて製造されたサンプルが、¹H-NMRによって、70%の位置規則性を有することが見出された。エーテル中のマグネシウムを用いた、2,5-ジヨード-3-ヘキシルチオフェンのグリニャール反応を利用した、ポリ-(3-ヘキシルチオフェン)の合成の研究(H. Mao; S. Holdcroft, Macromolecules, 1992, 25, 554参照)の結果、5,200の分子量(Mn)が認められた。

20

【0017】

直接の位置規則性のデータは与えられていないが、¹H-NMRは、比較的低い位置規則性を示唆する、全ての可能性のある4つのトライアドからのピークを示している。同じ執筆者の他の研究(H. Mao; S. Holdcroft, Macromolecules, 1993, 26, 1163参照)では、低い位置規則性(最大58%HT-HTトライアド、または最大80%HTダイアド(dyads))を有するポリ-(3-ヘキシルチオフェン)のみを報告している。

【0018】

結論として、マグネシウムを用いたグリニャール反応によるポリ-(3-アルキルチオフェン)の製造方法が文字どおり記載されているが、合成されたポリマーは、低い分子量および/または低いもしくはランダムな規則性を有することが報告されている。

30

【0019】

したがって、ポリマー、特に高い規則性、高分子量を有するポリ-(3-置換)チオフェンの、経済的に高純度および高収量で効率および環境面で有益な、工業的な大規模生産にとって特に好適な、製造方法の改良への必要性がいまだ存在する。

【発明の開示】

【0020】

本発明の目的の一つは、これらの利点を有するが、前述した従来の方法の欠点を有さない、ポリマー製造のための改良された方法を提供することである。本発明の他の目的は、当業者に以下の詳細な説明から直ちに明らかとなる。

40

【0021】

本発明の発明者は、以下に記載される、本発明によるポリマー製造方法、特にポリ-(3-置換)チオフェンの製造方法を提供することによって、これらの目的が達成可能であること、および上記問題が解決されることを見出している。この方法に従って、マグネシウムと反応できる離脱基である、少なくとも2つの官能基を有するポリ-(3-置換)チオフェンモノマーを、好適な溶媒中において、触媒量の有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物の存在下、マグネシウムと反応させて、中間体を形成し、これはその後、好適な触媒の存在下で重合する。驚くべきことに、この方法を使用することによって、高い位置規則性、高い分子量および高純度のポリマー、特にポリ-(3-置換)チオフェンを、高収率で得ることが可能となり、また除去する必要がある大量の有害な副産

50

物を回避できることが見出された。

【0022】

本発明による方法によって製造されたポリマーは、半導体または発光材料、発光部品または発光デバイス用の電荷輸送材料として、特に有用である。

【0023】

発明の概要

本発明は、マグネシウムと反応できる少なくとも2つの基を有する、任意に置換されたチオフェンからのポリマーの製造方法であって、触媒量の有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物の存在下において、前記チオフェンをマグネシウムと反応させることにより、位置化学的グリニャール中間体または位置化学的グリニャール中間体の混合物を形成し、および好適な触媒の存在下において、前記グリニャール中間体を重合することによる、前記製造方法に関する。

10

【0024】

上記および下記で使用されている「触媒量」の用語は、有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物の量に関し、チオフェンモノマーのような他の同時に用いる試薬 (co-reagents) の明らかに1等量以下であり、チオフェンモノマーの、好ましくは $> 0 \sim 0.5$ 等量、特に好ましくは $> 0 \sim 0.1$ 等量、最も好ましくは $> 0 \sim 0.05$ 等量である。

【0025】

本発明はさらに、上記および下記に記載の方法に関し、ここでチオフェンは、マグネシウムと反応できる基を、2位および5位に有する3-置換の可溶性のチオフェンである。

20

【0026】

本発明はさらに、上記および下記に記載の方法に関し、ここでポリマーは、90%以上、好ましくは95%以上、特に好ましくは98%以上の位置規則性を有する、位置規則性頭-尾 (HT) ポリマーである。

【0027】

本発明はさらに、上記および下記に記載の方法に関し、

a) 好ましくは室温または室温以下の冷却された温度において、有機溶媒のマグネシウムの懸濁液を準備し、

b) 溶媒または溶媒の混合物に任意で溶解された、マグネシウムと反応できる2つの基を有するチオフェンを加え、

30

【0028】

c) チオフェンの $> 0 \sim 0.5$ 等量の、有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物を加え、前記チオフェンとマグネシウムが反応して、位置化学的グリニャール中間体または位置化学的グリニャール中間体の混合物を形成し、および任意でさらにチオフェンまたはチオフェンの溶液を加え、

d) 触媒を加え、または反応混合物を触媒に加え、および任意で反応混合物を攪拌して、ポリマーを形成し、および

【0029】

e) 混合物からポリマーを回収する、

40

ここで、チオフェンおよび有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物を、同時にマグネシウムに加え、換言すれば、段階b)およびc)を組み合わせ、およびここで、任意で段階c)を段階b)の前に行い、換言すれば、チオフェンの前に、有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物をマグネシウムに加え、およびここで、段階d)において任意に、触媒に加える前に、反応混合物を室温または高温に温める、前記方法に関する。

【0030】

本発明はさらに、上記および下記に記載されているような方法によって得られるまたは得られた、新規なポリマー、特に新規なポリ-3-置換チオフェンに関する。本発明はさらに、上記および下記に記載されているように、1つまたは2つ以上のポリマーを含む、

50

半導体または電荷輸送材料、部品またはデバイスに関する。

【0031】

本発明はさらに、本発明によるポリマーの使用であって、光学、電気光学または電子部品もしくはデバイスにおける、電荷輸送材料、半導体、導電体、光導電体、または発光材料としての、有機電界効果トランジスタ(O F E T)、集積回路(I C)、薄膜トランジスタ(T F T)、フラットパネルディスプレイ、無線I Cタグ(R F I D)、エレクトロルミネセントまたはフォトルミネセントデバイスまたは部品、有機発光ダイオード(O L E D)、ディスプレイのバックライト、光発電または光センサーデバイス、電荷注入層、ショットキーダイオード、平坦化層(planarising layers)、静電気防止フィルム、電導性基板またはパターン、バッテリー中の電極材料、光電導体、電子写真製品、電子写真記録、有機記憶素子、配向層、またはD N A配列を検出および識別するための、前記使用に関する。

10

【0032】

本発明はさらに、半導体または電荷輸送材料、部品またはデバイスからなる、光学、電子光学もしくは電子デバイス、F E T、集積回路(I C)、T F T、O L E Dまたは配向膜に関する。

【0033】

本発明はさらに、本発明による半導体もしくは電荷輸送材料、部品もしくはデバイス、またはF E T、I C、T F TもしくはO L E Dを含む、フラットパネルディスプレイ、無線I C(R F I D)タグ、エレクトロルミネセントディスプレイまたはバックライトのための、T F TまたはT F Tアレイに関する。本発明はさらに、本発明によるF E TまたはR F I Dタグを含む、セキュリティマークまたはデバイスに関する。

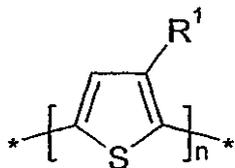
20

【0034】

発明の詳細な発明

本発明による方法によって製造されるポリマーは、好ましくは式I：

【化6】



I

30

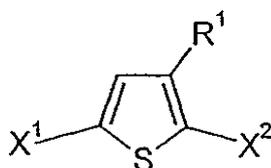
から選択され、式中、nは>1の整数であり、およびR¹は前述または後述の本発明による方法のために記載されたような条件下において、マグネシウムと反応しない基である。好ましくは、R¹は、5またはそれ以上のC原子を有する未置換および未修飾の直鎖または分枝鎖アルキルである場合、有機基である。特に好ましくは、R¹は、5またはそれ以上のC原子を有する有機基である。

【0035】

本発明による方法において、遊離体として使用されるチオフェンは、好ましくは、式II：

40

【化7】



II

から選択され、式中、R¹は、式Iにおける意味を有し、X¹およびX²は、互いに独立して、マグネシウムと反応できる基である。特に好ましくは、X¹およびX²は、Clおよび/またはBrであり、最も好ましくはBrである。

50

【0036】

本発明による方法において使用される、有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物は、好ましくは、式III:



で表されるアルキルまたはアリールハロゲン化物であり、式中、 R^3 は、任意で1または2以上の基Lによって置換されているアリールまたはヘテロアリールであり、または1~20個の炭素原子を有する直鎖、分枝鎖または環状アルキルであり、これは任意でF、Cl、BrまたはIによって一置換または多置換されており、およびここで1または2以上の隣接していない CH_2 基は、任意に、それぞれの場合に互いに独立して、Oおよび/またはS原子がお互いに直接に結合しないように、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ または $-C-C-$ によって置換され、

10

【0037】

Lは、F、Cl、Br、I、または1~20個のC原子を有するアルキル、アルコキシもしくはチオアルキルであり、ここで1または2以上のH原子はFまたはClによって置換されていてもよく、

Y^1 および Y^2 は、互いに独立して、H、FまたはClであり、

R^0 および R^0R^0 は、互いに独立して、H、1~12個のC原子を有するアルキルまたはアリールであり、

20

Xは、Br、ClまたはIであり、好ましくはBrである。

【0038】

もし、 R^3 がアリールまたはヘテロアリールならば、それは好ましくは、フェニル、ベンジル、フッ素化フェニル、ピリジン、ピリミジン、ピフェニル、ナフタレン、チオフェン、セレノフェン、フッ素化チオフェン、ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン、チアゾールおよびオキサゾールから選択されたものであり、それら全ては、上記で定義されたLを有する未置換、一置換または多置換である。

【0039】

もし、 R^3 がアルキル基ならば、それは直鎖または分枝鎖でも良い。それは、好ましくは直鎖であり、2、3、4、5、6、7または8個のC原子を有し、およびそれに応じて、好ましくは、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシルまたはペンタデシルである。

30

【0040】

もし、 R^3 が、1つまたは2つ以上の CH_2 基が $-CH=CH-$ によって置換されたアルキル基ならば、これは直鎖または分枝鎖でよい。それは好ましくは、直鎖であり、2~10個のC原子を有し、およびそれに応じて、好ましくは、ビニル、プロパ-1-またはプロパ-2-エニル、ブタ-1-、2-またはブタ-3-エニル、ペンタ-1-、2-、3-またはペンタ-4-エニル、ヘキサ-1-、2-、3-、4-またはヘキサ-5-エニル、ヘプタ-1-、2-、3-、4-、5-またはヘプタ-6-エニル、オクタ-1-、2-、3-、4-、5-、6-またはオクタ-7-エニル、ノナ-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-またはノナ-8-エニル、デカ-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-またはデカ-9-エニルである。

40

【0041】

R^3 はまた、例えば、2-ブチル(=1-メチルプロピル)、2-メチルブチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、4-メチルヘキシル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ノニル、2-デシル、2-ドデシル、1,1,1-トリフルオロ-2-オクチル、1,1,1-トリフルオロ-2-ヘキシルのようなキラルな基であり、または例えば、イソプロピル、イソブチル(=メチルプロピル)もしくはイソペンチル(=3-メチルブチル)のような、アキラルな分枝基である

50

。

【0042】

特に好ましくは、 R^3 は、1～12個のC原子を有する直鎖または分枝鎖のアルキルもしくはアルケニル、フェニルまたはベンジルである。特に好適で望ましい有機ハロゲン化合物は、例えば、臭化メチル、臭化エチル、臭化イソプロピル、臭化ビニルおよび臭化ベンジルである。

【0043】

有機ハロゲン化合物または有機マグネシウムのハロゲン化合物は、好ましくはチオフェンモノマーの、0.001～0.1等量、特に好ましくは0.01～0.05等量を加える。本発明による方法は、従来技術として開示されている方法と比較して顕著な利点を、特に経済的または環境的側面において重要な利点を提供し、さらにポリチオフェン類の提供を、同程度またははるかにより良好な収量および品質において行うものである。

10

【0044】

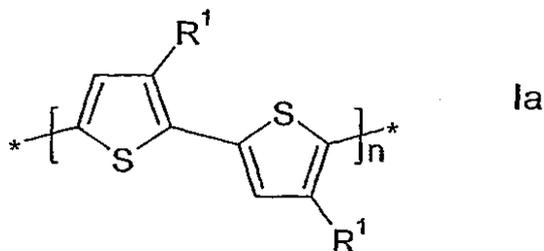
本発明による方法を用いて、ポリチオフェン、特に90%以上の位置規則性、50%以上の収量（チオフェン遊離体に関して）を有する、HT-ポリ-（3-置換）チオフェンの製造が可能となる。前述したように、これらの高い位置規則性のHT-ポリ-（3-置換）チオフェンは、電子または光学デバイスにおける、電荷輸送または半導体材料としての使用に特に好適である。

【0045】

本発明の位置規則性ポリマーは、多数の、好ましくは排他的に存在するよう、式Iaに示すようなHT結合繰り返し単位を有する。

20

【化8】



30

【0046】

さらに、本発明による方法は、費用効率が高く安全で、特に以下のような利点を有する。

。

- 少量のハロゲン化アルキル副産物のみを生成する。ハロゲン化アルキル副産物は、望ましくないエンドキャッピング（endcapping）および低分子量を引き起こす、重合の妨げとなるため、このことは利点である。また、臭化メチルのような危険な副産物の大量の排出を、回避することができる。

【0047】

- マグネシウム金属は、空気に対して敏感な、前調製されたアルキルグリニャールの溶液よりはむしろ、直接的に使用できる。さらに反応を、ジエチルエーテルに代えて、THFのような環式エーテル中において行うことができる。

40

- グリニャール反応は、低温において行うことができる。これは、チオフェンモノマー上に敏感な官能性を含むことを可能にする。

【0048】

重合の後、ポリマーは、例えば慣用の後処理によって、好ましくは反応混合物から回収され、精製される。これは、専門家に知られ、文献に記載されている標準的な方法に従って達成される。

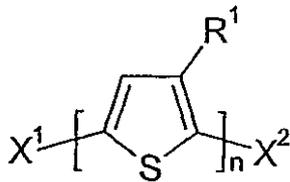
【0049】

本発明による方法の結果、得られたポリチオフェンは、チオフェンモノマーまたはその誘導体の、2位および5位においてマグネシウムと反応することができる脱離基によって

50

、通常末端修飾 (terminated) される。式IIで表されるチオフェン遊離体を使用した場合、得られたポリマーは、式I1:

【化9】



I1

に相当し、式中、 n 、 R^1 、 X^1 および X^2 は、式IおよびIIにおいて与えられた意味を有する。

10

【0050】

本発明の他の好ましい実施例は、重合中またはその後に、ポリマーの末端基が化学的に修飾される (エンドキャップ)。

【0051】

エンドキャッピングは、材料コスト、時間および反応条件の関連に関して、より好適およびより効果的であることに相応して、重合反応の混合物からポリマーを回収する前後、ポリマーの後処理の前後、またはその精製の前後において行うことができる。例えば、高価な共通試薬をエンドキャップに使用する場合、ポリマーの精製後にエンドキャップをすることはより経済的である。精製の取り組みが、共通試薬よりも経済的に重要である場合、精製前または重合の反応混合物からポリマーを回収する前でさえ、エンドキャップを行うことが好ましい。

20

【0052】

本発明による方法の結果として、重合段階の最後において、末端基 X^1 および X^2 は、両方ともハロゲンまたはグリニャール基である。また、少量の末端基 R^3 は、チオフェン中間体製造からの副生成物 $R^3 X^3$ との反応の結果として存在できる。エンドキャップのために、一般的な脂肪族のグリニャール試薬 $R M g X$ もしくはジアルキルグリニャール試薬 $M g R_2$ (ここで、 X はハロゲンであり、 R は脂肪族基である)、または活性マグネシウムが、残存のハロゲン末端基をグリニャール基へ変換するために加えられる。その次に、例えばアルキル末端基を与えるために、過剰の α -ハロアルカンが加えられ、これがグリニャールと結合する。その他にも、プロトン末端基を与えるために、重合を、アルコールのような非溶媒中において停止する。

30

【0053】

例えば水酸基、アミノ基または保護されたそれらの基のような、反応性の末端官能基を提供するために、ハロゲン末端基を、例えばグリニャール試薬 $R M g X$ (ここで、 R は、反応性の官能基または保護された反応性の官能基である) と反応させる。

【0054】

グリニャール試薬に代わって、有機リチウム試薬を使用して、次に α -ハロアルカンの添加により、エンドキャップを行うことがまた可能となる。末端H基を、反応性の官能基によって置換することが、例えば、続いて水酸基を形成するための金属水素化物を用いた還元がある、アルデヒド基を導入するためのビルスマイヤー反応のような、US 6,602,974に記載された方法を使用することによって、また可能となる。

40

【0055】

もし、ポリマーが、エンドキャップに先立って完全に後処理されているならば、ジエチルエーテルまたはTHFのような、グリニャールカップリングのための好ましい溶媒中で、ポリマーを溶解することが好ましい。溶液はその後、例えば前記の有機グリニャール試薬 $R M g X$ 、 $M g R_2$ 、 $R' M g X$ 、または亜鉛試薬 $R Z n X$ 、 $R' Z n X$ もしくは $Z n R_2$ (ここで、 R および R' は、前記に定義されているとおりである) を用いて処理される。好適なニッケルまたはパラジウム触媒は、その後ハロアルカンとともに加えられる。

【0056】

50

特に好ましくは、エンドキャップされたポリマーであり、ここで重合中または重合後の末端基は、Hまたはアルキル基によって置換される（下記においてまた、Hまたはアルキル基によってエンドキャップされたポリマーとして見なされる）。

【0057】

好ましくは、エンドキャップはポリマーの精製の前に行う。さらに好ましくは、エンドキャップは、上記および下記に記載されているように、方法の段階d)後に行われる。本発明の他の好ましい例は、末端基を除くため、およびポリマーの分子量を制御可能とするために、エンドキャップ剤を重合中に加える。

【0058】

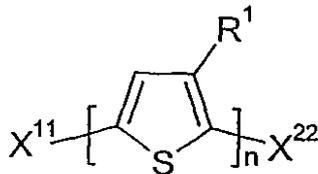
好ましくは、実質的にポリマー試料中の全ての分子は、この発明に従ってエンドキャップされているが、少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%、最も好ましくは少なくとも98%がエンドキャップされている。

10

【0059】

本発明によるポリマーの末端基の化学的な修飾により、異なる末端基を有する新規な高分子の製造が可能となる。これらの高分子は、好ましくは式12：

【化10】



12

20

から選択され、式中、nおよびR¹は、式IおよびIIにおいて与えられた意味を有し、ならびにX¹¹およびX²²は、互いに独立して、H、ハロゲン、スズ酸塩、ボロン酸塩、または1個もしくは2個以上のヘテロ原子をまた含んでもよい、脂肪族、環式脂肪族もしくは芳香族の基である。

【0060】

特に好ましくは、X¹¹およびX²²は、H、または1~20個、好ましくは1~12個、特に好ましくは1~6個のC原子を有する、直鎖または分枝鎖アルキルであり、最も好ましくは、直鎖アルキルまたはイソプロピルもしくはtert-ブチルのような分枝鎖アルキルである。芳香族基のX¹¹およびX²²は、かさ高であり好ましくない。

30

【0061】

上記のように、末端基X¹¹およびX²²は、好ましくは、式Iで表されるポリマーと、前記グリニャール試薬MgRX、MgR₂、MgR-Xとの反応によって導入される（ここで、RおよびR'は、式12において定義されたようなX¹¹およびX¹²である）。

【0062】

好適な官能性末端基X¹¹および/またはX²²の導入によって、本発明によるポリマーからのブロック共重合体の製造が可能となる。例えば、式12で表されるポリマー中の末端基X¹¹およびX¹²の1つまたは両方が、例えば任意で保護された水酸基またはアミノ基のような、反応性基または保護された反応性基の場合、それらは、（保護基を取り除いた後）式12で表される他のポリマーまたは異なる構造のポリマーの末端基（例えば、異なる基R¹および/またはX¹¹および/またはX²²）と反応することができる。もし、X¹¹およびX²²の1つが反応性基であれば、ジブロック共重合体を形成することができる。もし、X¹¹およびX²²の両方が反応性基であれば、トリブロック共重合体を形成することができる。

40

【0063】

他の方法として、ブロック共重合体を、反応性基または保護された反応性基X¹¹およびX²²を導入すること、触媒およびポリマーまたはモノマーを加えること、および基X¹¹および/またはX²²の部位から始まる新しい重合反応を開始することによって、形

50

成することができる。

【0064】

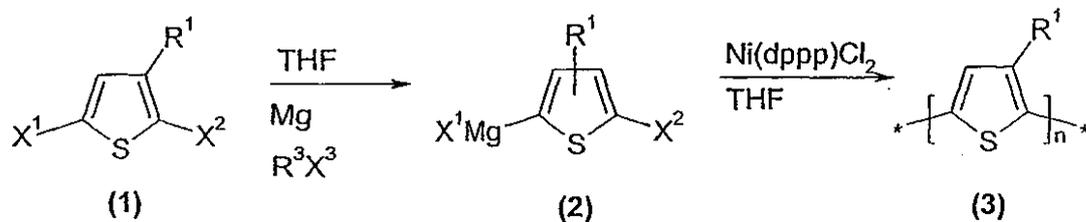
好適な官能性末端基およびそれらの導入方法は、前記の開示からおよび従来技術から得ることができる。どのようにブロック共重合体を製造するかの詳細はまた、例えばUS6,602,974から得ることができる。

【0065】

本発明による方法は、以下の図式1に見本となるように図示されており、式中、 n 、 R^1 、 R^3 、 X^1 、 X^2 および X^3 は、式I、IIおよびIIIの意味を有する。

【化11】

図式 1



R^3X^3 は、好ましくは、MeBr、*i*-プロパBr、EtBrのような有機ハロゲン化合物であり、例えば触媒量を、好ましくは(1)の0.01~0.05等量を加えられる。もし R^1 が、上記または下記のようなプロセス条件下においてマグネシウムと反応する基であれば、それは好ましくは、(2)および(3)を形成する反応に参加させないために、保護基に変換または結合する。好適な保護基は、専門家に知られており、文献、例えばGreene and Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley and Sons, New York (1981)中に記載されている。

【0066】

本発明における方法中で使用される、出発材料および試薬は、商業的に使用できるか(例えばAldrichから)、またはそれらの当業者に公知の方法によって簡単に合成できる。いくつかの場合、本発明の方法中でそれらを使用する前に、チオフェンモノマーおよび他の試薬を、さらに精製することが好適である。精製を、専門家に知られており、文献中に記載されている標準的な方法によって、行うことができる。

【0067】

図式1に例示的に描かれているように、本発明による方法は、好ましくは、以下のように行われる：

第1段階(a)において、例えばTHFのような溶媒または溶媒混合物中のマグネシウムの懸濁液を、例えば室温(RT)またはそれより少し高め、好ましくはRT以下の冷却された温度、特に好ましくは+5以下、最も好ましくは0以下、特に-5~0において準備する。マグネシウムを、少なくともチオフェン遊離体(1)のモル量、好ましくはチオフェン遊離体(1)のモル量の1~3倍の過剰量、好ましくは1.01~2.00倍、特に好ましくは1.02~1.50倍、最も好ましくは1.02~1.20倍を供給する。

【0068】

第2段階(b)では、好ましくはTHFのような溶媒または溶媒混合物に溶解された、3-置換チオフェン(1)、好ましくは3-置換2,5-ジハロゲン化チオフェン、最も好ましくは、例えば2,5-ジプロモ-3-アルキルチオフェンのような、3-置換2,5-ジプロモチオフェンを、温度をRTまたはそれ以下、好ましくは+5以下に維持している間に、マグネシウム懸濁液に加える。

【0069】

溶媒または溶媒混合物は、好ましくは1種または2種以上の極性非プロトン性溶媒から

10

20

30

40

50

なり、これは、例えばジエチルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - n - プロピルエーテル、ジ - イソプロピルエーテルのような、ジアルキルエーテル、1, 2 - ジメトキシエタンのようなグリコールエーテル、tert. - ブチルメチルエーテルのような2つの異なるアルキル基を有するエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、2 - メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピランのような環式エーテル、または1, 4 - ジオキサン、またはこれらの溶媒の混合物、またはトルエンと上記エーテルの混合物のような芳香族もしくは脂肪族溶媒の混合物のように、この種類の溶媒のあらゆるものが可能である。

【0070】

好ましくは、溶媒は、環式エーテルから、特に好ましくはTHFまたは2 - メチルテトラヒドロフランから選択される。溶媒中のチオフェン遊離体(1)の濃度は、好ましくは40 ~ 200 g / l、特に好ましくは80 ~ 130 g / lである。

10

【0071】

次の段階(段階c))では、任意でTHFのような有機溶媒中に溶解された、触媒量の有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物、好ましくは式IIIの化合物が、好ましくはチオフェンの0.01 ~ 0.05等量を加えられる。これがグリニャール反応を開始する。反応混合物は、好ましくは-5 ~ +5の温度において、マグネシウムが消費されるまで、任意で攪拌または別の方法でかき混ぜられ、中間体(2)を得る。

【0072】

チオフェンおよび有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物の両方を含む溶液を、好ましくは試薬の総量に依存する時間間隔(例えば数時間)より長い時間をかけて、マグネシウム懸濁液に加えることによって、段階b)とc)を組み合わせることがまたできる。段階c)を段階b)の前に行うこともまた可能であり、換言すれば、最初に有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物を加え、その後チオフェンまたはチオフェン溶液を加える。

20

【0073】

チオフェンの総量は、マグネシウムの約1等量またはそれ以下である。チオフェンの完全な量を、段階b)中の一部の反応混合物に加えることが可能である。しかしながら、好ましい実施例では、チオフェンまたはチオフェン溶液の総量の少量の部分のみが、段階b)の反応混合物に加えられ、好ましくは、>0 ~ 50 mol %、特に好ましくは1 ~ 50 mol %、最も好ましくは5 ~ 20 mol %の量のマグネシウムが加えられる。それから、段階c)に記載されたようにグリニャール反応を開始するために、有機ハロゲン化物または有機マグネシウムのハロゲン化物を加える。反応混合物を、好ましくは-5 ~ +5の温度において、チオフェンまたはチオフェン溶液の残量を加えている間、任意で攪拌または別の方法でかき混ぜる。好ましくは-5 ~ +5の温度において、マグネシウムが消費されるまで、攪拌またはかき混ぜを続け、中間体(2)を得る。

30

【0074】

任意の次段階において、反応していないマグネシウムを、その後、例えば濾過によって反応混合物から取り除く。好ましくは、マグネシウムを取り除く。マグネシウムの除去に先立ち、溶液をRTまたは室温よりも高い温度に暖める。

【0075】

次段階(d)において、反応混合物をRTまたは室温よりも高い温度に温め、およびグリニャールメタセシス反応を介した重合を開始するために、好適な触媒を有効量で反応混合物に加える。通常触媒は、他の手段なしに、重合を開始するのに十分な反応性があるが、しかしながら実際には、通常は触媒を加えている間、混合物を攪拌する。ポリマー(3)を生成するのに十分な期間の、例えば還流するための加熱など、任意の反応混合物のかき混ぜおよび/または加熱下において、重合クロスカップリング反応が進行する。他の方法として、反応混合物を触媒へ加えることが、また可能である。

40

【0076】

段階d)の触媒は、有機金属試薬を含む反応に対して好適な、全ての触媒が可能であり、例えば、Ni、Pd、または他の遷移金属触媒が挙げられる。好ましくはそれは、ニッ

50

ケル触媒、特にNi(dppp)Cl₂(1, 3-ジフェニルホスフィノプロパンニッケル(II)クロリド)、もしくはNi(dppe)Cl₂(1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンニッケル(II)クロリド)のようなNi(II)触媒、さらに例えば、CuI、CuBrもしくはLi₂CuCl₄のような銅触媒、またはPd(PPh₃)、PdCl₂(dppe)、PdCl₂(dppf)のようなPd触媒、またはFe(acac)₃のような鉄触媒から選択される。触媒は、チオフェン遊離体の、0.1~5mol%、好ましくは0.5~2mol%の量が加えられる。

【0077】

本発明による方法は、十分な転換率が得られるあらゆる温度において行ってよい。反応は、-5~溶媒の還流温度の間、特に上記または下記において特定されたような温度において行うことが好ましい。「還流温度」の用語には、溶媒の沸点またはそれより僅かに低い温度が含まれる。

10

【0078】

好適な反応時間の選択は、個々の反応の実際の速度に依存する。好ましくは、反応時間は、上記および下記で与えられたとおりである。チオフェン遊離体とマグネシウムの反応(段階c)のための反応温度は、好ましくは-5~+5、最も好ましくは-5~0の範囲である。反応時間は、15分~24時間、好ましくは30分~6時間である。重合反応(段階d)のための反応温度は、好ましくは-5~還流温度、最も好ましくは室温~還流温度の範囲である。反応時間は、15分~48時間、好ましくは45分~4時間である。

20

【0079】

段階b)、c)およびd)は、任意で反応混合物の攪拌下で行い、それは既知の方法によって実施することができる、段階a)~d)、特に段階c)およびd)は、好ましくは、乾燥および窒素雰囲気下などの不活性雰囲気下で行われる。本発明による方法によって製造された、反応生成物(2)および(3)を、当業者にとって既知の通常の後処理、および標準的な手順を用いた精製によって、単離してよい。

【0080】

段階b)において得られた中間体(2)を、段階d)において直接使用する。しかしながら、反応プロセスの進行、または生成した位置化学的な中間体の比率の調査分析などの目的のために、反応混合物の反応停止をすることが好適である。次段階(e)において、ポリマー(3)を、反応混合物から回収する。好ましくは、ポリマーを、アルコール性または水性の溶液および/または沈殿しているポリマーを用いた、反応混合物の反応停止によって、混合物から回収する。

30

【0081】

それからポリマーを、モノマーおよび短鎖オリゴマーだけでなく無機不純物も取り除くために、既知の方法によって精製することができ、またはさらなる精製をすることなく使用することがまたできる。好ましくは、ポリマーを精製する。適切なまたは好ましい精製方法としては、固相抽出、液液抽出、沈殿、吸着および濾過が挙げられる。用途に対して最も好適な高純度の生産物を得るために、好ましくは精製方法の組み合わせが選択される。

40

【0082】

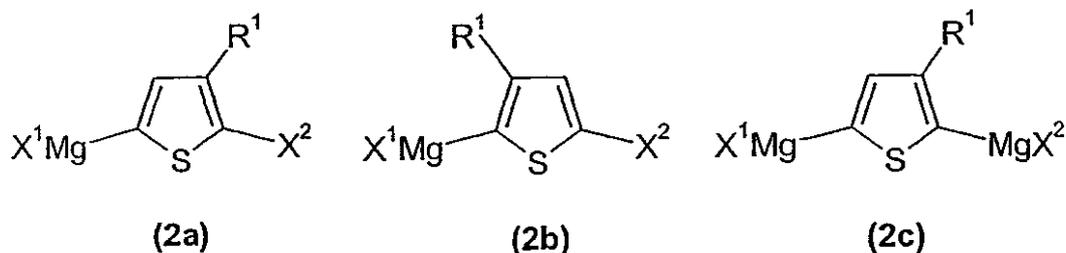
例えば好ましい精製方法として、例えばクロロフォルム/水の混合物を用いた水性クエンチング(aqueous quenching)、任意の液/液抽出または原溶媒の蒸留、例えばメタノールのような極性溶媒中での沈殿、および例えばヘプタンのような非極性溶媒を用いた洗浄が挙げられる。中間体(2)のポリマー(3)への反応が含まれる、段階d)およびe)のための好適な試薬およびプロセス条件も、文献から得ることができる。

【0083】

中間体(2)は、通常位置化学的異性体(2a)および(2b)の混合物として得られ、および以下に示すように、通常は少量のダブル-グリニャール生成物(2c)を含んでもよい(式中、X¹、X²およびR¹は、式IおよびI1の意味を有する)。

50

【化 1 2】



10

【0084】

これらの中間体の比率は、例えば過剰モルのマグネシウム、溶媒、温度および反応時間に依存する。例えば、もし反応が、上記の特に好ましい例に従って行われたならば、中間物質 2 a、2 b および 2 c を、85 / 5 / 10 の比率で得ることができる。例えば溶媒およびマグネシウムの量のような処理条件に依存して、異性体中間体の比率 2 a / 2 b / 2 c を変えることができる。好ましい方法は、80 ~ 90 / 2 ~ 20 / 0 ~ 20 の異性体中間体比率 2 a / 2 b / 2 c を含む。

【0085】

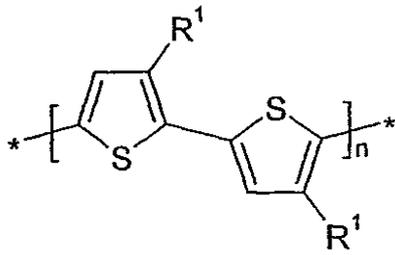
本発明によるポリマーは、特に好ましくは位置規則性 HT - ポリ - (3 - 置換) チオフェンである。位置規則性 (= 頭 - 尾結合を総結合によって割り、パーセンテージで表現する) は、これらのポリマーでは、好ましくは少なくとも 85 %、特に 90 % またはそれ以上、特に好ましくは 95 % またはそれ以上、最も好ましくは 98 ~ 100 % である。

20

【0086】

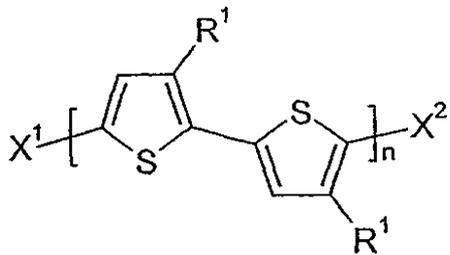
HT - 結合の高いパーセンテージを有する、式 I、I 1 および I 2 で表されるポリマーは、対応する多数の HT ダイアド、または以下に示す式 I a / b、I 1 a / b および I 2 a / b の HT - HT トライアドを、それに応じて有する。

【化 1 3】

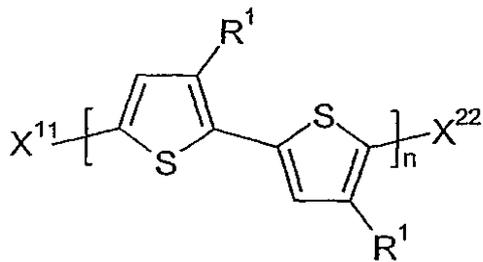


Ia

10

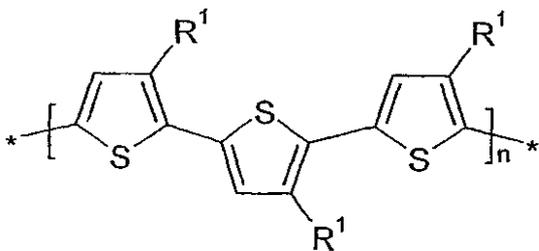


I1a



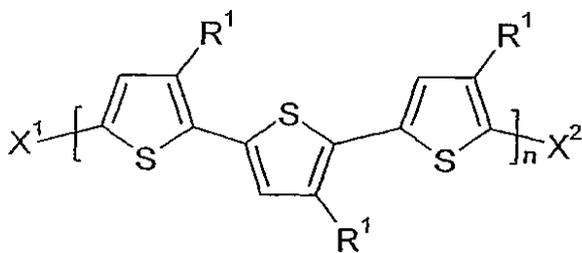
I2a

20



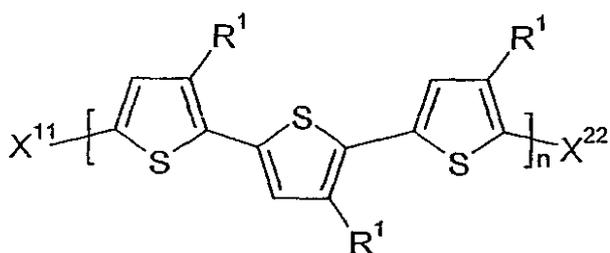
Ib

30



I1b

40



I2b

式中、 R^1 、 X^1 、 X^2 、 X^{11} および X^{22} は、前記に与えられた意味を有する。

50

【0087】

位置規則性ポリ-(3-置換)チオフエンは、それらが示す強い鎖間 π - π -スタッキング相互作用(interchain π - π -stacking interactions)および高度の結晶化度のため、それらを高いキャリア移動度を有する効果的な電荷輸送体材料にすることに有利である。

【0088】

本発明によるポリマーは、好ましくは2~5,000,特に10~5,000または110~5,000、特に好ましくは50~1,000,最も好ましくは100以上~1,000の重合度(またはn数の繰り返し単位)を有する。さらに好ましくは、分子量5,000~300,000、特に10,000~100,000,好ましくは15,000~100,000,特に好ましくは20,000~100,000を有するポリマーである。

10

【0089】

式I、IIおよびIII中の R^1 は、好ましくは有機基、好ましくは非反応性または保護された反応性有機基であり、これらは、好ましくは5またはそれ以上のC原子を有する。特に好ましくは、 R^1 は、1個または2個以上の、好ましくは5個またはそれ以上の、特に好ましくは1~20個のC原子を有する、直鎖、分枝鎖または環状アルキル、これらは未置換、F、Cl、BrまたはIによって一置換または多置換されてもよく、ここで、1つまたは2つ以上の非隣接 CH_2 基は、任意に、いずれの場合にも互いに独立して、Oおよび/またはS原子は互いに直接には結合せずに、-O-、-S-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰-、-CY¹=CY²-または-C-C-によって置換され、任意で置換された好ましくは1~30個の炭素原子を有するアリールもしくはヘテロアリール、またはP-Spであり、

20

【0090】

R^0 および R^{00} は、互いに独立して、H、または1~12個のC原子を有するアルキル基であり、

Y^1 および Y^2 は、互いに独立して、H、FまたはClであり、

Pは、任意で保護された、重合可能なまたは反応性の基であり、および

Spは、スペーサー基または単結合である。

式IおよびII中の X^1 および X^2 は、好ましくは互いに独立して、ハロゲン、特に好ましくはClまたはBr、最も好ましくはBrから選択される。

30

【0091】

式I2中の X^{11} および X^{22} は、好ましくは、互いに独立して、H、ハロゲン、B(OR') (OR'')またはSnR⁰R⁰⁰R⁰⁰⁰、または1~20個の炭素原子を有する、直鎖、分枝鎖または環状アルキル、これらは未置換、F、Cl、Br、Iおよび/またはOHによって一置換または多置換されてもよく、1つまたは2つ以上の非隣接 CH_2 基は、いずれの場合にも互いに独立して、Oおよび/またはS原子は互いに直接には結合せずに、-O-、-S-、-NH-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CY¹=CY²-または-C-C-によって置換され、任意に置換されたアリールもしくはヘテロアリール、または上記で与えられた意味を有する R^0 、 R^{00} 、 Y^1 、 Y^2 、PおよびSpを有するP-Spから選択される。

40

【0092】

R^{000} は、1~12個の炭素原子を有するHまたはアルキルであり、および

R' および R'' は、互いに独立して、H、または1~12個のC原子を有するアルキル、またはホウ素原子とともに2~10個のC原子を有する環状基をまた形成してもよいOR'およびOR''である

【0093】

特に好ましくは、ポリマーおよび式I、II、I1およびI2で表される化合物であり、式中、

50

- R¹ は、有機基、好ましくは5個またはそれ以上のC原子を有するアルキル基であり、
- R¹ は、1～12個、好ましくは5～12個のC原子を有する、直鎖アルキル基であり、
- R¹ は、n-ヘキシルであり、
- R¹ は、任意で1つまた2つ以上のフッ素原子で置換されたC₁-C₂₀-アルキル、C₁-C₂₀-アルケニル、C₁-C₂₀-アルキニル、C₁-C₂₀-アルコキシ、C₁-C₂₀-チオアルキル、C₁-C₂₀-シリル、C₁-C₂₀-アミノ、C₁-C₂₀-フルオロアルキル、任意で置換されたアリールもしくはヘテロアリール、またはP-Sp、特にC₁-C₂₀-アルキルまたはC₁-C₂₀-フルオロアルキル、好ましくは直鎖基から選択され、

10

【0094】

- R¹ は、任意で1個または2個以上のフッ素原子で置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、チオアルキルまたはフルオロアルキルから選択され、それらの全ては直鎖であり、および1～12個、好ましくは5～12個のC原子を有し、
- R¹ は、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシルまたはドデシルから選択され、
- X¹ および X² は、同じ意味を有し、
- X¹ および X² は、Brを表し、
- X^{1 1} および X^{2 2} は、同じ意味を有し、
- X^{1 1} および X^{2 2} は、Hを表し、

20

【0095】

- X^{1 1} および X^{2 2} は、任意で1つまたはそれ以上のフッ素原子で置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、チオアルキル、シリル、エステル、アミノまたはフルオロアルキル、これらの基の全ては直鎖または分枝鎖であり、および1～20個、好ましくは1～12個、最も好ましくは1～6個のC原子を有し、または任意で置換されたアリールまたはヘテロアリール、または上記で定義されたとおりのP-Sp、特に直鎖または分枝鎖のC₁-C₆-アルキル、最も好ましくはイソプロピル、tert-ブチル、または2-メチルブチルから選択され、
- nは、2～5, 000、特に50～1, 000の整数である。

30

【0096】

もし、式I、II、I1およびI2中のR¹がアルキルまたはアルコキシラジカルであれば、換言すれば末端のCH₂基が-O-によって置換されたら、これは直鎖または分枝鎖でよい。それは好ましくは、2～8個のC原子を有する直鎖、および好ましくは、例えばエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキシルオキシ、ヘプトキシまたはオクトキシ、さらにまた、メチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシまたはテトラデコキシである。特に好ましくは、n-ヘキシルおよびn-ドデシルである。

【0097】

もし、式I、II、I1およびI2中のR¹がオキサアルキルならば、換言すれば1つのCH₂基が-O-によって置換されたら、好ましくは、例えば直鎖2-オキサプロピル(=メトキシメチル)、2-(=エトキシメチル)または3-オキサブチル(=2-メトキシエチル)、2-、3-または4-オキサペンチル、2-、3-、4-、または5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-または6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-または7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-または8-オキサノニル、または2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-または9-オキサデシルである。

40

【0098】

もし、式I、IIおよびI1中のR¹がチオアルキルならば、換言すれば1つのCH₂基が-S-によって置換されたら、好ましくは、直鎖チオメチル(-SCH₃)、1-チオエ

50

チル(-SCH₂CH₃)、1-チオプロピル(= -SCH₂CH₂CH₃)、1-(チオブチル)、1-(チオペンチル)、1-(チオヘキシル)、1-(チオヘプチル)、1-(チオオクチル)、1-(チオノニル)、1-(チオデシル)、1-(チオウンデシル)または1-(チオドデシル)であり、ここで好ましくは、sp²混成ビニル炭素原子に隣接したCH₂基は置換されている。

【0099】

もし、式I、II、I1およびI2中のR¹がフルオロアルキルならば、それは好ましくは、直鎖ペルフルオロアルキルC_iF_{2i+1}であり、ここでiは1~15の整数であり、特にCF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅またはC₈F₁₇であり、特に好ましくはC₆F₁₃である。

-CY¹=CY²-は、好ましくは-CH=CH-、-CF=CF-または-CH=C(CN)-である。

【0100】

アリールおよびヘテロアリールは、好ましくは、縮合環をまた含んでもよく、および任意で1つまたは2つ以上の基Lで置換された、最大25個のC原子を有する、1-、2-または3環性の芳香族またはヘテロ芳香族性基を意味し、ここでLは、ハロゲン、または1~12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もしくはアルコキシカルボニル基であり、ここで1個または2個以上のH原子は、FまたはClによって置換されていてもよい。

【0101】

特に好ましくは、アリールおよびヘテロアリール基は、さらに1つまたは2つ以上のCH基がNによって置換されてもよい、フェニル、ナフタレン、チオフエン、チエノチオフエン、ジチエノチオフエン、アルキルフルオレンおよびオキサゾールであり、これらの全ては未置換であるか、上記で定義されたLで一置換または多置換されてよい。

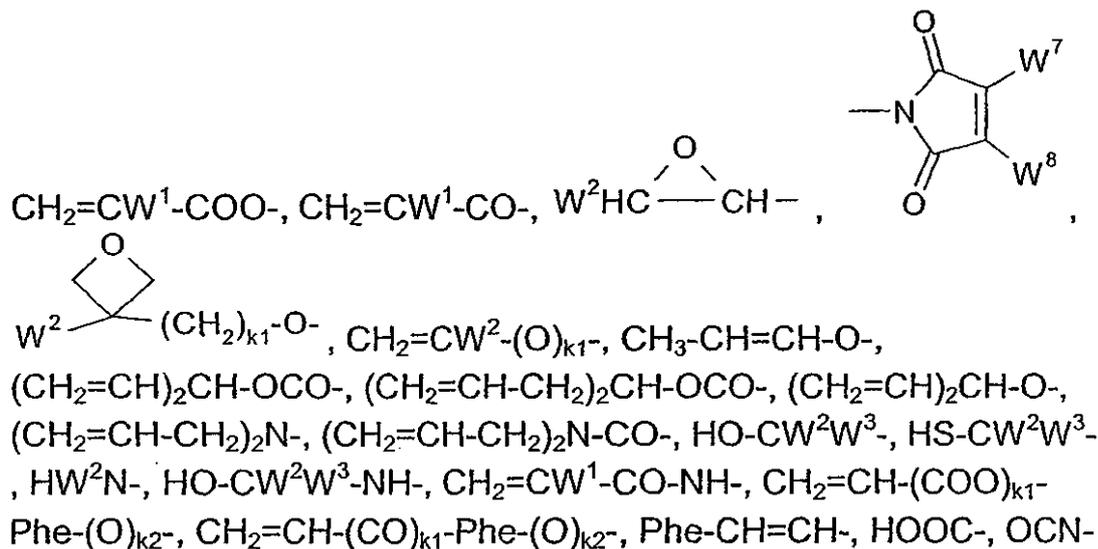
【0102】

他の本発明の好ましい実施例は、ポリチオフエンを形成するプロセスの間に任意で保護される、重合可能または反応性の基により、3位が置換されたポリチオフエンに関する。この種類の特に好ましいポリマーは、式I、I1またはI2で表されるものであり、ここでR¹はP-Spを意味する。これらのポリマーは、半導体または電荷輸送材料として特に有用であり、ポリマーを加工して半導体部品用の薄膜にする間またはその後に、例えばその場合重合によって、基Pを介して架橋することができるため、高い電荷移動度ならびに高い熱的、機械的および化学的安定性を有する、架橋ポリマー薄膜を得る。

【0103】

好ましくは、重合可能なまたは反応性の基Pは、以下より選択される。

【化14】



10

20

30

40

50

【0104】

および $W^4 W^5 W^6 Si-$ 、ここで W^1 は、H、Cl、CN、 CF_3 、フェニルまたは1~5個のC原子を有するアルキル、特にH、Clまたは CH_3 であり、 W^2 および W^3 は、互いに独立して、Hまたは1~5個のC原子を有するアルキル、特にH、メチル、エチルまたはn-プロピルであり、 W^4 、 W^5 および W^6 は、互いに独立して、Cl、1~5個のC原子を有するオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルであり、 W^7 および W^8 は、互いに独立して、H、Clまたは1~5個のC原子を有するアルキルであり、Pheは、1つまたは2つ以上の上記で定義された基Lにより任意で置換された1,4-フェニレンであり、ならびに k_1 および k_2 は、互いに独立して、0または1であり、

10

【0105】

または本発明による方法のために記載された条件下で、マグネシウムと非反応性の、これらの基の保護された誘導体である。好適な保護基は、専門家に既知であり、およびの文献、例えばGreene and Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley and Sons, New York (1981)に記載されており、例えばアセタールまたはケタールのようなものである。

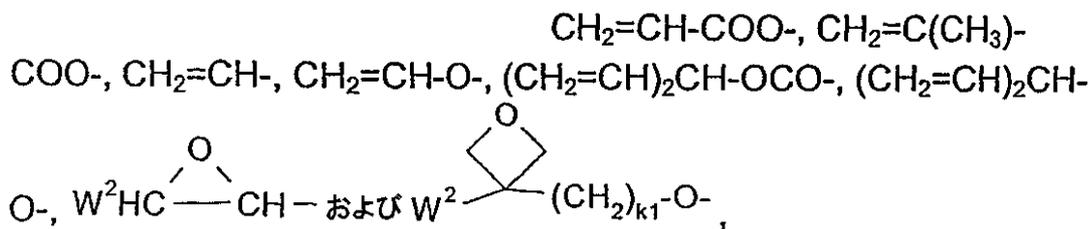
【0106】

しかしながら、好ましくは、重合可能な基を、重合後の最終段階において、発明のポリマーに加える。

特に好ましい基Pは、

20

【化15】



または保護されたこれらの誘導体である。

基Pの重合は、専門家に既知であり、および文献、例えばD. J. Broer; G. Challa; G. N. Mol, Macromol. Chem, 1991, 192, 59に記載されている方法に従って行うことができる。

30

【0107】

スペーサー基 S_p として、当業者にこの目的のために知られている全ての基を使用することができる。スペーサー基 S_p は、好ましくは式 $S_p' - X'$ で表され、したがって $P - S_p -$ は $P - S_p' - X' -$ であり、式中、

S_p' は、最大30個のC原子を有する、未置換またはF、Cl、Br、IもしくはCNによって一置換または多置換されたアルキレンであり、1つまたは2つ以上の非隣接 CH_2 基を、それぞれの場合に互いに独立して、Oおよび/またはS原子が互いに直接に結合しないように、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0R^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ によって置換することがまた可能であり、

40

【0108】

X' は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-NR^0-CO-NR^0R^0-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 、 $-C=C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ または単結合である。

R^0 および R^0R^0 は、互いに独立して、H、または1~12個のC原子を有するアルキ

50

ルであり、

Y^1 および Y^2 は、互いに独立して、H、F、Cl または CN である。

【0109】

X' は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 、 $-C-C-$ または単結合であり、特に $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C-C-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ または単結合である。他の好ましい例では、 X' は、 $-C-C-$ または $-CY^1=CY^2-$ のような、共役系を形成することができる基、または単結合である。

10

【0110】

典型的な基 S_p' は、例えば $-(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_q-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ 、または $-(SiR^0R^0O)_p-$ であり、 p は 2 ~ 12 の整数であり、 q は 1 ~ 3 の整数であり、および R^0 および R^0O は、前記で与えられた意味を有する。

【0111】

好ましくは基 S_p' は、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレン-チオエチレン、エチレン-N-メチル-イミノエチレン、1-メチルアルキレン、エテニレン、プロペニレンおよびブテニレンである。

20

【0112】

本発明のポリマーは、光学材料、電子材料および半導体材料、特に電界効果トランジスタの分野における電荷輸送材料として、例えば集積回路の部品、IDタグまたはTF T製品として有用である。その他に、それらを、エレクトロルミネセントディスプレイ製品の有機発光ダイオード(OLE D)、または、例えば液晶ディスプレイのバックライトとして、光発電材料またはセンサー材料として、電子写真記録および他の半導体製品のために使用してもよい。

【0113】

本発明によるポリマーは、これらの化合物の溶液を使用した生産方法を可能とする、特に有利な溶解性の特性を示す。したがって、レイヤー(layer)およびコーティングを含むフィルムを、例えばスピンコーティングのような低コストの生産技術によって作製することができる。好適な溶媒または溶媒混合物は、アルカンおよび/または芳香族を含み、特にそれらのフッ素化または塩素化誘導体である。

30

【0114】

本発明に記載されたポリマーは、FETsにおける電荷輸送材料として特に有用である。有機半導体材料が、ゲート誘電体、ドレインおよびソース電極間にフィルムとして配置されている、かかるFETsは、例えばUS5,892,244, WO 00/79617, US 5,998,804から、ならびに背景、従来技術の章および以下の記載で挙げられた引例から、一般的に知られている。本発明による化合物の溶解特性を利用した低コストの生産、およびそれによる大面積の加工性のような有利性により、これらFETsの好ましい用途は、例えば集積回路、TF Tディスプレイおよびセキュリティ用途などである。

40

【0115】

セキュリティ用途においては、トランジスタまたはダイオードのような、半導体材料を用いた電界効果トランジスタおよび他のデバイスを、銀行紙幣のような有価証券、クレジットカード、またはIDカード、国際ID文書、免許証、または切手、チケット、株券、小切手などの貨幣価値のある製品の、認証および偽造の防止のために、IDタグまたはセキュリティマークに使用できる。

【0116】

他の用途として、本発明によるポリマーは、有機発光デバイスまたはダイオード(OL

50

ED)、例えばディスプレイ用途または例えば液晶ディスプレイのバックライトとして用いることができる。一般的なOLEDは多層構造を用いて実現される。発光層は一般に、1つまたは2つ以上の電子輸送層および/または正孔輸送層の間に挟まれている。電圧を印加することにより、電子および正孔は、電荷キャリアとして発光層の方向へ移動するため、そこでそれらの再結合により、励起と、それゆえに発光層に含まれた発光ユニット (lumophor unit) の発光をもたらす。

【0117】

本発明の化合物、材料およびフィルムを、それらの電気的および/または光学的特性に応じて、1つまたは2つ以上の電荷輸送層および/または発光層において用いることができる。さらにまた、本発明によるポリマーがそれ自体でエレクトロルミネセント特性を示すか、またはエレクトロルミネセント基もしくは化合物を含むならば、それらの発光層内での使用は特に有利である。OLEDへの使用に好適なモノマー、オリゴマーおよびポリマー化合物または材料の加工のみならず、選択、特性化も、一般的に当業者に知られており、例えばMeerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128およびそれらの中に引用されている文献を参照のこと。

10

【0118】

他の使用によれば、本発明によるポリマーであって、特に光輝特性を示すものは、光源の材料として、例えばEP 0 889 350 A1またはC. Weder et al., Science, 279, 1998, 83 5-837に記載されているような、ディスプレイデバイスの材料として用いることができる。

20

【0119】

本発明のさらなる側面は、本発明によるポリマーの、酸化および還元形態の両方に関する。電子の放出または獲得のどちらかの結果として、非常に非局在化したイオン形態の形成をもたらす、これは高い導電性を有する。これは、一般的なドーパントへの暴露により起こり得る。好適なドーパントおよびドーピングの方法は、例えばEP 0 528 662、US 5,198,153またはWO 96/21659などから、当業者に知られている。

【0120】

ドーピングのプロセスは、典型的には、半導体材料を、酸化還元反応において、酸化剤または還元剤を用いて処理して、適用したドーパントに由来する対応する対イオンと共に、材料中に非局在化イオン中心を形成する意味を含む。好適なドーピング方法は、例えば、大気圧または減圧下においてドーピング蒸気への暴露、ドーパントを含む溶液中での電気化学的ドーピング、熱的に分散させるためにドーパントを半導体材料と接触させること、および半導体材料へのドーパントのイオン注入を含む。

30

【0121】

電子をキャリアとして用いる場合、好適なドーパントは、例えばハロゲン (例えばI₂、Cl₂、Br₂、ICl、ICl₃、IBrおよびIF)、ルイス酸 (例えばPF₅、AsF₅、SbF₅、BF₃、BCl₃、SbCl₅、BBR₃およびSO₃)、プロトン酸、有機酸、またはアミノ酸 (例えばHF、HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄、FSO₃HおよびClSO₃H)、遷移金属化合物 (例えばFeCl₃、FeOCl、Fe(ClO₄)₃、Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃、TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、NbF₅、NbCl₅、TaCl₅、MoF₅、MoCl₅、WF₅、WCl₆、UF₆およびLnCl₃ (式中、Lnはランタノイドである)、アニオン (例えばCl⁻、Br⁻、I⁻、I₃⁻、HSO₄⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、FeCl₄⁻、Fe(CN)₆³⁻、およびアリール-SO₃⁻などの種々のスルホン酸のアニオン) である。

40

【0122】

正孔をキャリアとして用いる場合、ドーパントの例は、カチオン (例えばH⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺およびCs⁺)、アルカリ金属 (例えばLi、Na、K、RbおよびCs)、アルカリ土類金属 (例えばCa、SrおよびBa)、O₂、XeOF₄、(NO₂⁺)(SbF₆⁻)、(NO₂⁺)(SbCl₆⁻)、(NO₂⁺)(BF₄⁻)

50

、 AgClO_4 、 H_2IrCl_6 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ 、Eu、アセチルコリン、 R_4N^+ （Rはアルキル基）、 R_4P^+ （Rはアルキル基である）、 R_6As^+ （Rはアルキル基である）、および R_3S^+ （Rはアルキル基である）である。

【0123】

本発明のポリマーの導電性形態は、有機「金属」として、例えば、これに限定されないが、有機発光ダイオードの用途における電荷注入層およびITO平坦化層、フラットパネルディスプレイおよびタッチスクリーン用のフィルム、静電気防止フィルム、例えばプリント回路基板およびコンデンサーなどの電子用途における、プリント導電基板、パターンもしくはトラクト(tract)などの用途において使用できる。

10

【0124】

本発明によるポリマーの他の使用によれば、特にそれらの水溶性誘導体（例えば極性またはイオン性側基を有する）、またはイオニックなドーブされた形態は、DNA配列を検出および識別するための、化学センサーもしくは材料として使用することができる。かかる使用は、例えばL. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl and D. G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1999, 96, 12287; D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan and A. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2002, 99, 49; N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze and J. R. Lakowicz, Langmuir 2002, 18, 7785; D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev. 2000, 100, 2537に記載されている。

20

【0125】

前述および後述において、他の記載がない限り、全ての温度は摂氏温度で与えられ、全てのパーセンテージは重量パーセンテージである。「室温」は18~20を意味する。

【0126】

以下の例は、これに限定されないが、発明を説明するのに役立つ。その中で、 ^1H -および ^{13}C -スペクトルは、Bruker AV-300(300MHz)に記録され、内部基準として CDCl_3 の残存溶媒共鳴(residual solvent resonance)を利用し、およびppmとして与えられる。マススペクトルは、5973MSD(EI)を用いた、6890シリーズGCを使用して、Agilent GCMSから得られる。分子量の決定は、2つのPolymer Laboratories mixed Bカラムを連続して使用した、Agilent 1100 シリーズHPLCにおいて、クロロベンゼン溶液中で行われ、およびそのシステムは、狭い分子量分布のPLポリスチレン較正標準に対して較正される。

30

【0127】

例 1

窒素雰囲気下、乾燥した3つくびフラスコに、マグネシウム粉を加える(354mg、14.6mmol)。2,5-ジプロモ-3-ヘキシルチオフェン(4.41g、13.5mmol)の無水THF(45ml)の溶液を調製し、およびこの溶液の5mlを、50°Cにおいてマグネシウムに加える。反応を、2-プロモプロパン(80mg、0.65mmol)の添加によって開始する。5分後、2,5-ジプロモチオフェン溶液の残りを、滴下添加し、温度を10以下に維持する。生成物の黄色溶液を室温まで暖め、およびその温度において4時間攪拌する。アリコートを取り、希釈した塩酸を用いて加水分解して、GCMSによって分析すると、モノグリニャール試薬98%組成およびジグリニャール試薬2%組成を示す。出発材料は残存しない。

40

【0128】

溶液を、カニユーレを介して新しい反応管へ移動し、加熱して還流する。1,2-ビス{ジフェニル-ホスフィノプロパン}ジクロロニッケル(II)(72mg、1mmol)を固体として加え、反応液を4時間還流する。反応液を室温まで冷却し、メタノール中で沈殿する。生成物のポリマーを濾過し、追加のメタノール(soxhlet)およびヘプタン(soxhlet)で洗浄する。生成物のポリマーをクロロフォルムへ溶解し、メタノール中で沈殿して、0.6gのポリマーを得る。

50

GPC (クロロベンゼン) : $M_n = 10,000$; $M_w = 15,000$ 。

$^1\text{H-NMR}$ は、96%の位置規則性を示す。

【0129】

例 2

反応を、0.5%のビス{ジフェニルホスフィノプロパン}ジクロロニッケル(II)を使用して、上記のように繰り返し、0.86gのポリマーを得る。

GPC (クロロベンゼン) : $M_n = 12,000$; $M_w = 22,000$ 。

$^1\text{H-NMR}$ は、95%の位置規則性を示す。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/000360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G61/12 H01L51/30		
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) C08G H01L H01B		
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, WPI Data, 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	US 5 247 062 A (SAWADA ET AL) 21 September 1993 (1993-09-21) abstract column 1, line 28 - column 3, line 30; claims 1,2; examples 1-5	1,2,4-7, 9,11-22, 25,27-29
X	US 5 391 622 A (HO ET AL) 21 February 1995 (1995-02-21) abstract column 1, line 64 - column 2, line 2; claims 1-10; example 1	1,2,4-7, 9,10, 12-22, 25, 27-30, 33,34
Y	example 1 ----- -/-	3,8,23, 24,26
<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:		
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p>
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
24 April 2006	20/06/2006	
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 Meiners, C	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/EP2006/000360

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/024171 A1 (MCCULLOUGH RICHARD D ET AL) 5 February 2004 (2004-02-05) paragraphs [0003], [0016], [0111], [0113], [0139]; example 2	27-34
Y	claim 101	3, 8, 23, 24, 26
X	LOEWE R S ET AL: "REGIOREGULAR, HEAD-TO-TAIL COUPLED POLY(3-ALKYLTHIOPHENES) MADE EASY BY THE GRIM METHOD: INVESTIGATION OF THE REACTION AND THE ORIGIN OF REGIOSELECTIVITY" MACROMOLECULES, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 34, no. 13, 2001, pages 4324-4333, XP001021528 ISSN: 0024-9297 abstract	27-34
X	HUANYU MAO ET AL: "SYNTHESIS AND STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS OF REGIOIRREGULAR POLY(3-HEXYLTHIOPHENES)" MACROMOLECULES, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 26, no. 26, 1 March 1993 (1993-03-01), pages 1163-1169, XP000346153 ISSN: 0024-9297 the whole document	27-34
P, X	WO 2005/014691 A (MERCK PATENT GMBH; KOLLER, GUNTRAM; FALK, BIRGIT; WELLER, CLARISSA; GI) 17 February 2005 (2005-02-17) the whole document	1-34
Y	US 2 959 589 A (RAMSDEN HUGH E) 8 November 1960 (1960-11-08) column 1, line 54 - column 5, line 16	3, 8, 23, 24, 26
Y	D. E. PEARSON, D. COWAN, J. D. BECKLER: "A Study of the Entrainment Method for Making Grignard Reagents" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 24, 1959, pages 504-509, XP002376965 the whole document	3, 8, 23, 24, 26
X	US 4 711 742 A (JEN ET AL) 8 December 1987 (1987-12-08) cited in the application abstract column 5, line 43 - line 49; examples 1-13	1, 2, 4-7, 9, 10, 12-22, 25-30, 33, 34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/000360

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5247062	A	21-09-1993	NONE	
US 5391622	A	21-02-1995	EP 0705306 A1 WO 9323478 A1	10-04-1996 25-11-1993
US 2004024171	A1	05-02-2004	US 6602974 B1 US 2004030091 A1	05-08-2003 12-02-2004
WO 2005014691	A	17-02-2005	NONE	
US 2959589	A	08-11-1960	NONE	
US 4711742	A	08-12-1987	NONE	

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 51/40 (2006.01)	H 0 1 L 29/28	3 1 0 J
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 5 B 33/14	B
	H 0 5 B 33/22	B
	H 0 5 B 33/22	D

(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, 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, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100119024

弁理士 望月 史郎

(74) 代理人 100124969

弁理士 井上 洋一

(72) 発明者 ヒーニー, マーティン

イギリス国 サウサンプトン エスオー 1 4 6 ティ - キュー、シーダー ロード 5 9

(72) 発明者 マカロック, イアン

イギリス国 サウサンプトン エスオー 5 3 4 エルジー、チャンドラズ フォード、グッドエーカー ドライブ 2

(72) 発明者 ジャイルズ, マーク

イギリス国 サウサンプトン エスオー 1 8 1 ユーエイチ、ピターン パーク、リバーディーン プレイス 8 6

(72) 発明者 コラー, ゲントラム

ドイツ連邦共和国 6 4 8 2 3 グロス - ウムシュタット、アム マルティンストレイン 3 2

(72) 発明者 ツァン, ウェイミン

イギリス国 サウサンプトン エスオー 1 6 1 キュージェイ、ローズランズ ガーデン 5 0

F ターム (参考) 2H091 FA44Z FA45Z FB02 GA13 LA12

2H092 JA23 KA09 MA27 NA27 PA13

3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC45 DD60 DD68 DD79 GG00

4J032 BA03 BA04 BB01 BB04 BC03 CG03