

(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2004-534100

(P2004-534100A)

(43) 公表日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C07D 495/14

C07D 495/14

A

4C071

C08F 20/38

C08F 20/38

4H027

C09K 19/34

C09K 19/34

4J100

C09K 19/38

C09K 19/38

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 62 頁)

(21) 出願番号 特願2003-512238 (P2003-512238)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月12日 (2002.6.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年1月9日 (2004.1.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/006442
 (87) 国際公開番号 W02003/006468
 (87) 国際公開日 平成15年1月23日 (2003.1.23)
 (31) 優先権主張番号 01115740.1
 (32) 優先日 平成13年7月9日 (2001.7.9)
 (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 ハフツング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschräe
 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】 重合性電荷移動化合物

(57) 【要約】

本発明は、重合性電荷移動化合物、および光学的、電気光学的または電子デバイス、例えば、薄膜トランジスタ液晶ディスプレイのための有機電界効果トランジスタ (FET または OFET) および集積回路デバイス、例えば、RFID タグ、フラットパネルディスプレイにおけるエレクトロルミネセントデバイス並びに光起電およびセンサーデバイスにおける半導体または電荷移動材料としてのそれらの使用並びに該重合性電荷移動化合物を含む、電界効果トランジスタ、発光デバイスまたは RFID タグに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合性電荷移動化合物であって、該化合物に電荷移動能力を付与する非局在化 電子ユニットを含有する基を含み、さらに、フレキシブルなスペーサー基を介して該非局在化 電子ユニットを含有する基に随意に結合する 2 つまたは 3 つ以上の重合性基を含む、前記化合物。

【請求項 2】

非局在化 電子ユニットを含有する基が、メソゲン性基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

式 I、

【化 1】



I

式中、

P は、重合性または反応性基であり、

Sp は、スペーサー基または単結合であり、

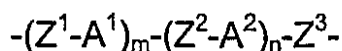
a は、2 以上の整数であり、および

T は、式 I で表される化合物に電荷移動能力を付与する、非局在化 電子ユニットを含有する随意にメソゲン性の基である、
から選択される請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

T が、式 I I

【化 2】



II

式中、

A¹ は、複数回出現する場合には互いに独立して、25 個までの C 原子を有する、芳香族または複素環式芳香族基あるいは 共役電子系を形成することができる部分的に飽和された脂環式または複素環式基であり、これは、非置換であるか、R¹ により単置換または多置換されており、

A² は、A¹ の意味の 1 つを有するか、または、複数回出現する場合には互いに独立して、25 個までの C 原子を有し、かつ非置換であるか、R により単置換または多置換されている、飽和された脂環式または複素環式基であり、

Z¹ ~ Z³ は、互いに独立して、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、
-O-COO-、-CO-NR⁰-、-NR⁰-CO-、-OCH₂-、-CH₂O-、
-SCH₂-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、
-CH₂CH₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CH
H=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR⁰-、-CX¹=CX²-、-C
C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH- または単結合であり、

X¹ および X² は、互いに独立して、H、F、Cl または CN であり、

R は、H、ハロゲン、CN、NO₂、または非置換であるか、F、Cl、Br、I もしくは CN により単置換もしくは多置換されていることができる、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状、分枝状もしくは環状アルキルであり、また、1 つまたは 2 つ以上の隣接していない CH₂ 基は、各々の場合において、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-、-SiR⁰R⁰R⁰-

10

20

30

40

50

、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、
 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ により置換されていることもでき、芳香族または複素環
 式芳香族基であるか、あるいは $P-Sp$ を示し、
 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、

m は、1、2または3であり、および

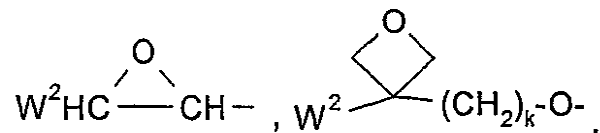
n は、0、1、2または3である、

で表される、請求項3に記載の化合物。

【請求項5】

P が、基 $CH_2 = CW^1 - COO-$ 、

【化3】



$CH_2 = CW^2 - (O)_{k_1} -$ 、 $CH_3 - CH = CH - O -$ 、 $HO - CW^2 W^3 -$ 、 HS
 $- CW^2 W^3 -$ 、 $HW^2 N -$ 、 $HO - CW^2 W^3 - NH -$ 、 $CH_2 = CW^1 - CO - NH$
 $-$ 、 $CH_2 = CH - (COO)_{k_1} - Phe - (O)_{k_2} -$ 、 $Phe - CH = CH -$ 、 H
 $OO C -$ 、 $OCN -$ および $W^4 W^5 W^6 Si -$ であり、ここで、 W^1 は H 、 Cl 、 CN 、
 1～5個のC原子を有するフェニルまたはアルキル、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
 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
 Phe は、1,4-フェニレンであり、並びに k_1 および k_2 は、互いに独立して、0
 または1である、

から選択される、請求項1～4のいずれかに記載の化合物。

【請求項6】

メソゲン性または液晶性である、請求項1～5のいずれかに記載の化合物。

【請求項7】

重合性液晶材料であって、1種または2種以上の請求項1～6に記載の化合物を含み、お
 よび随意に、1種または2種以上の追加の重合性化合物を含み、ここで、該請求項1～6
 に記載の化合物および追加の重合性化合物の少なくとも1つは、メソゲン性または液晶性
 である、前記材料。

【請求項8】

電荷移動特性を有する異方性ポリマーフィルムであって、液晶相を巨視的に均一な配向に
 整列させて、そして、重合または架橋させて、配向した状態を固定した、請求項7に記載
 の重合性液晶混合物から得られる、前記ポリマーフィルム。

【請求項9】

液晶側鎖ポリマーであって、1種または2種以上の請求項1～7のいずれかに記載の化合
 物または重合性材料の重合、あるいは、1種または2種以上の請求項1～7のいずれかに
 記載の化合物または重合性材料を、随意に、1種または2種以上の追加のメソゲン性また
 は非メソゲン性モノマーと重合類似反応においてポリマー主鎖にグラフトさせることに
 より得られる、前記ポリマー。

【請求項10】

請求項1～9のいずれかに記載の化合物、混合物およびポリマーの使用であって、光学的
 、電気光学的または電子デバイスにおける半導体または電荷移動材料としての、電界効果
 トランジスタにおける集積回路の部品としての、平坦パネルディスプレイ用途における薄
 膜トランジスタまたはRFIDタグ用の、および有機発光ダイオード(OLE D)用途、
 エレクトロルミネセントディスプレイデバイス、バックライト、光起電またはセンサーデ

10

20

30

40

50

バイスのための半導電性部品における、電池における電極材料としての、光導電体として、および電子写真式用途のための、前記使用。

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の化合物、混合物またはポリマーを含む、電界効果トランジスタ、O L E D、エレクトロルミネセントデバイス、R F I D タグ、バックライト、光起電またはセンサーデバイス、光導電体および電子写真式記録デバイス。

【請求項 1 2】

1 種または 2 種以上の請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の化合物、混合物またはポリマー、あるいは請求項 1 1 に記載の F E T または R F I D タグを含むセキュリティマーキングまたはデバイス。

10

【請求項 1 3】

酸化的に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 1 ~ 9 のいずれかに記載の化合物、混合物またはポリマー。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の化合物、混合物またはポリマーを含む、電荷注入層、平坦化層、帯電防止フィルムあるいは電子的用途またはフラットパネルディスプレイ用の導電性基板またはパターン。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

技術分野

20

本発明は、重合性電荷移動化合物および光学的、電気光学的または電子デバイス、例えば、薄膜トランジスタ液晶ディスプレイのための有機電界効果トランジスタ (F E T または O F E T) および集積回路デバイス、例えば、R F I D タグ、フラットパネルディスプレイにおけるエレクトロルミネセントデバイス並びに光起電およびセンサーデバイスにおける半導体または電荷移動材料としてのそれらの使用に関する。本発明は、さらに、重合性電荷移動化合物を含む電界効果トランジスタ、発光デバイスまたは I D タグに関する。

【0 0 0 2】

従来の技術

有機材料は、近年、有機ベース薄膜トランジスタおよび有機電界効果トランジスタ (F E T、O F E T) における活性層として有望であると示されている [H. E. Katz et al., A cc. Chem. Res., 2001, 34, 5, 359 参照]。かかるデバイスは、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における切り換え素子における潜在的用途を有する。有機材料は、これらを溶液から蒸着させることができる場合には、これが、迅速な広範囲の製作経路を可能にするため、これらのシリコン類似物にまさる実質的な費用上の利点を有すると考えられる。

30

【0 0 0 3】

このデバイスの性能は、原理的に、半導電性材料の電荷担体可動性および電流オン / オフ比に基づいており、従って理想的な半導体は、オフ状態における低い導電性およびこれと組み合わせて、高い電荷担体可動性 ($> 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を有しなければならない。さらに、酸化により、低下したデバイス性能に至るため、半導電性材料が、酸化に対して比較的安定である、即ち、これが、高いイオン化ポテンシャルを有することが重要である。

40

【0 0 0 4】

O F E T 用の有効な p 型半導体であることが示されている既知の化合物は、ペンタセンであり [S.F. Nelson et al., Appl. Phys. Lett. 1998, 72, 1854 参照]、これは、電荷担体可動性などの良好な半導電性特性に不可欠な平面状の、十分に非局在化した電子系を有する。真空蒸着により薄膜として堆積させた際には、これは、 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える担体可動性および 10^6 より大きい、極めて高い電流オン / オフ比を有することが示された。しかし、真空蒸着は、大面積フィルムの製作には適さない高価な加工技術である。

50

【 0 0 0 5 】

大規模な、低コスト製造のための1つの要件は、製作工程が、溶解処理により実施されることである。これは、大面積を高速で被覆し、プリントすることができるロール-トゥ-ロール (roll-to-roll) 処理の可能性を可能にする。この技術において主に要求されることは、材料が、プロセスに適切な溶媒に対する十分な溶解性を有し、溶液が表面をぬらし、被覆すること、そして、形成されるフィルムがコヒーレントであることが確実にすることである。さらに、多層構造に関しては、層の蒸着において用いられる溶媒が接触する層に影響を与えないことが必要となる。各層が溶液を介して適用される場合、次いで、前層との溶解性パラメータが適合しないことが必要である。前層が、続く処理溶媒の溶解性を効果的に解消する架橋などの化学処理を施すことができる場合には、この溶媒パラメータの許容範囲は、十分に広げることができる。

10

【 0 0 0 6 】

また、[Sirringhaus Appl. Phys. Lett., 77(3) (2000) 406-408参照] 液晶相で達成できる場合の十分に秩序づけされたマクロドメインへの自己分子組織化 (molecular self organisation) もまた、電荷担体可動性を改善することが示された。従って、液晶相を好ましい配向および方向の分子に秩序づけ、整列することの両方への利用は、半導体特性の最適化に有利である。時間尺度および温度による処理中に整列および秩序付けするために、ポリマー溶解性の利点を提供するが、小さな分子が好ましい。

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、合成するのが容易であり、分子軌道の非局在化、酸化的に安定な結合系を介して、高い電荷可動性を有し、処理中に配向および整列して密接に充填された、安定な形態を形成することができ、そして、多層溶液工程で扱い易いという点で、上記基準をすべて解決する半導体または電荷移動材料として用いるための新規な有機材料を提供することであった。従って、この材料は、容易に加工可能であって、半導体デバイスにおいて用いるための薄い、大面積のフィルムを形成しなければならない。本発明の他の目的は、以下の記載から、当業者に直ちに明らかである。

20

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、これら目的を、化合物に電荷移動特性を付与する核に、随意にスペーサー基を介して結合する2つまたは3つ以上の重合性基を有する重合性化合物を提供することによって達成することができることを見出した。これらの化合物は、以下の特徴を有するため、電荷移動材料として従来の有機材料 (結合オリゴマーおよびポリマー) よりも有効である。まず、中間相 (例えば、スメクティック相) において、メソゲン性化合物の高度に秩序づけられた性質により、無定形ポリマーよりも十分に密接した構造の高密度領域 (denser) がもたらされ、電荷移動 (charge-hopping) 機構を促進し、電荷担体可動性を増大させる。さらに、重合性の末端基は架橋して、その構造の中間相の秩序を固定し、より一層構造を緻密にすることができる。標準のメソゲン性材料と比較して、本発明の重合性化合物から得られる架橋材料は、改良された熱的および溶媒抵抗性を有し、従って、電気的デバイスの製造に必要な他の溶液処理工程に影響されない。

30

【 0 0 0 9 】

本発明の他の観点は、次いで、半導体デバイスにおいて用いるための薄層として例えば溶液からさらに加工される、本発明の反応性メソゲンから得られる、液晶ポリマー、特に液晶側鎖ポリマーに関する。

40

【 0 0 1 0 】

JP2000-347432-AおよびJP11-209761には、重合して、ポリマーフィルムを形成することができる重合性基を有する液晶電荷移動材料が記載されている。しかしながら、これらには、1つより多い重合性基を有する化合物は開示されていない。

【 0 0 1 1 】

Grell et al., J. Korean Phys. Soc. 2000, 36(6), 331は、分子エレクトロニクスのためのモデル化合物として2つの反応性アクリレート末端基を有する共役ジスチリルベンゼン核を含む反応性メソゲンを提案している。しかしながら、示された化合物が、好適な電

50

荷移動特性を有するか否かまたはそれを如何に処理をしてデバイスを形成することができるかについての開示はない。

【 0 0 1 2 】

用語の定義

用語「液晶性またはメソゲン性材料」または「液晶性またはメソゲン性化合物」は、1つまたは2つ以上のロッド型、ラス型またはディスク型の基などのメソゲン性基、即ち液晶相挙動を誘発する能力を有する基を含む材料または化合物を意味する。メソゲン性基を含む化合物または材料は、必ずしもそれら自体液晶相を示す必要はない。また、これらが、他の化合物との混合物においてのみ、あるいはメソゲン性化合物もしくは材料またはこれらの混合物を重合させる際に、液晶相挙動を示すことが可能である。

10

【 0 0 1 3 】

用語「重合性」は、重合反応、例えば不飽和官能性、重付加または重縮合からのラジカル性またはイオン性連鎖重合に関与することができる化合物または基、および例えば、重合類似反応においてポリマー主鎖に縮合または付加によりグラフトされることができ反応性化合物または反応性基を含む。

【 0 0 1 4 】

用語「フィルム」は、いくらか顕著な機械的安定性および可撓性を示す自立性、即ち独立して立つフィルム、並びに支持基板上または2つの基板の間の被膜または層を含む。

【 0 0 1 5 】

発明の概要

本発明の目的の1つは、重合性電荷移動化合物であって、該化合物に電荷移動能力を付与する非局在化電子ユニットを含有する基を含み、さらに、フレキシブルなスペーサー基を介して該非局在化電子ユニットを含有する基に随意に結合する2つまたは3つ以上の重合性基を含む、前記化合物である。

20

【 0 0 1 6 】

特に好ましいのは、式 I

【化 1】



I

30

式中、

P は、重合性または反応性基であり、

S p は、スペーサー基または単結合であり、

a は、2以上の整数であり、および

T は、式 I で表される化合物に電荷移動能力を付与する、非局在化電子ユニットを含有する基である、

で表される重合性電荷移動化合物である。

【 0 0 1 7 】

本発明の他の目的は、式 I で表される化合物であって、式中、T は、さらに、メソゲン性基であるか、またはメソゲン性基を含む、前記化合物である。

40

【 0 0 1 8 】

本発明の他の目的は、1種または2種以上の式 I で表される化合物を含み、および随意に、1種または2種以上の追加の重合性化合物を含み、ここで、式 I で表される化合物および追加の重合性化合物の少なくとも1つは、メソゲン性または液晶性である、重合性液晶材料である。

【 0 0 1 9 】

本発明の他の目的は、液晶相を巨視的に均一な配向に整列させて、そして、重合または架橋させて、配向した状態を固定した、上記定義の重合性液晶混合物から得られる、電荷移動特性を有する異方性ポリマーフィルムである。

50

【0020】

本発明の他の目的は、重合または重合類似反応により、上記定義の重合性液晶材料から得られた液晶側鎖ポリマー（SCLCP）である。特に好ましいのは、1種または2種以上の式Iで表される化合物または1種または2種以上の式Iで表される化合物を含む重合性混合物から得られるSCLCPである。

【0021】

本発明の他の目的は、1種または2種以上の式Iで表される化合物または上記定義の重合性液晶混合物から、1種または2種以上の追加のメソゲン性または非メソゲン性モノマーとを組み合わせた共重合または重合類似反応により得られるSCLCPである。

【0022】

本発明の他の目的は、式Iで表されるおよびそれから得られる混合物またはポリマーフィルムの、特に光学的、電気光学的または電子デバイス、例えば電界効果トランジスタ（FET）における集積回路の部品、例えば平坦パネルディスプレイ用途における薄膜トランジスタとして、または電波方式認識（RFID）タグ、あるいは有機発光ダイオード（OLED）用途、例えばエレクトロルミネセントディスプレイまたは例えば液晶ディスプレイのバックライト、光起電またはセンサー装置のための、電池における電極材料として、光導電体として、および電子写真式用途、例えば電子写真式記録用の半導電性部品における半導体または電荷移動材料としての使用である。

【0023】

本発明の他の目的は、1種または2種以上の式Iで表される化合物または、それから得られる混合物もしくはポリマーフィルムを含む、例えば、集積回路の部品、フラットパネルディスプレイ用途の薄膜トランジスタ、または電波方式認識（RFID）タグにおける電界効果トランジスタである。

【0024】

本発明の他の目的は、1種または2種以上の化合物あるいはそれから得られる混合物またはポリマーフィルムを含む、例えばOLED用途、例えばエレクトロルミネセントディスプレイまたは例えば液晶ディスプレイのバックライト、光起電またはセンサーデバイスにおける、電池における電極材料としての、光導電体としての、および電子写真式記録用途の半導電性部品である。

【0025】

本発明の他の目的は、本発明のRFIDまたはIDタグあるいはFETを含むセキュリティーマーキングまたはデバイスである。

【0026】

発明の詳細な説明

式Iで表される化合物は、従来技術の材料と比べ、いくつかの利点を提供する：

- 置換鎖および他の基を加えることによって、これらは、一層溶解性を高めることができ、故に、例えば、トランジスタのような電子デバイスでの使用のための薄いフィルムを調製するためには、真空蒸着よりもスピンコーティングまたは溶液コーティング技術が好適となる、

- これらは、メソゲン性または液晶性とし、故に、特にそれらの中間相が巨視的に均一な配向に整列される場合に、とりわけ高い電荷担体可動性をもたらす、高度な秩序性を示すことができる、

【0027】

- これらの巨視的に秩序づけられ、配向され、整列された微細構造は、インサイチュ（*in situ*）での重合により固定され、長期的なモノドメイン形態をもたらすことができる、

- 2つまたは3つ以上の重合性基の存在により、これらは、架橋されて、高い熱的、機械的および化学的安定性を有するコヒーレントポリマーフィルムを形成することができる、

- これらは、半導電性材料の特性とメソゲン性材料の特性とを組み合わせ、硬質であり、平坦状の結合核およびフレキシブルな鎖を有する新規な材料を提供して、溶解性を増大させ、融点を低下させて、それらのメソゲン相中に整列される場合には、高い電荷担体可

10

20

30

40

50

動性を示す。

【0028】

式Iで表される化合物は、電荷移動半導体として有用である。これらは、高い担体可動性および良好な電流オン/オフ比を有する。特に、基Tへのアルキルまたはフルオロアルキル側鎖の導入は、溶解性および従って式Iで表される化合物の溶液加工性を改善する。さらに、フルオロアルキル側鎖の存在もまた、これらの化合物をn型半導体として効果的にする。フルオロアルキル置換基の電子求引性はまた、HOMOを減少させ、さらに、酸化に対して影響されにくい、より一層安定な材料をもたらす。

【0029】

特に好ましいのは、式中のTがメソゲン性基である式Iで表されるメソゲン性または液晶性化合物である。これらの化合物は、高度に秩序づけられた中間相形態において処理され、直ちに、慣用の技術により好ましい方向に容易に整列することができるため、半導体または電荷移動材料として特に有用である。スメクティックおよびネマティック相の両方の秩序化は、分子の電子系の密な充填を可能にし、これは、隣接する分子間の移動機構を介して発生する分子間電荷移動を最大化する。この秩序づけられ、配向された微細構造は、メソゲンの重合により恒久的に「固定(frozen-in)」され、これは、長距離秩序または「モドメイン」を有する構造を生み出すことができる。

10

【0030】

モドメインの形成はまた、粒界の電荷トラップ部分を除去することにより、電荷移動を最大化させ、一方、重合もまたフィルムの機械的な特性を改善する。さらに、メソゲンの架橋によって、デバイス製作中のその後の溶媒処理に影響されないといった追加的な利点を有する高度に安定な構造が得られ、従って、溶液技術によるデバイスの次の層の蒸着において用いられる溶媒の範囲を広げることができる。さらに、この架橋により該フィルムをさらに緻密にし、より一層小さな分子間距離および改良された電荷移動をもたらすこともしばしば観察される。

20

【0031】

半導電性成分がペンダント基として位置し、脂肪族スペーサー基によりフレキシブルな主鎖から分離した側鎖液晶ポリマーまたはコポリマー(SCLCP)は、高度に秩序づけられた層状形態を得る可能性を与える。この構造は、密接に充填された結合芳香族メソゲンからなり、ここで、非常に密接な(典型的には<4) - 積層を発生させることができる。この積層は、分子間電荷移動を一層容易に発生させ、高電荷担体可動性をもたらす。SCLCPは、それらが、処理および次に、例えば、有機溶媒の溶液から処理される前に容易に合成されるため、特定用途において有利である。溶液中にSCLCPが用いられる場合には、これらは、適当な表面上に、およびそれらの中間相温度で塗布される際に、自発的に方向付けさせることができ、これにより、大面積で、高度に秩序づけられたドメインをもたらすことができる。

30

【0032】

式Iで表される化合物を、従来技術で周知の他の重合性メソゲン性または液晶モノマーを有する基Pを介して共重合させて、液晶相挙動を誘発し、増強することも可能である。

【0033】

特に好ましいのは、式Iで表される液晶化合物もしくは1種または2種以上の式Iで表される化合物を含む液晶混合物であり、これは、ネマティックおよびノまたはスメクティック液晶相を示す。FET用途に関しては、スメクティック材料が特に好ましい。OLED用途に関しては、ネマティックまたはスメクティック材料が特に好ましい。

40

【0034】

特に好ましいのは、2、3、4、5または6種、非常に好ましくは、2または3種の重合性基Pを有する化合物である。さらに好ましいのは、2種より多い重合性基を含む化合物である。

【0035】

特に好ましい式Iで表される化合物は、式中、aが2、3、4、5または6のものであり

50

、さらに、 $a > 2$ 、好ましくは、3、4、5または6であるものである。

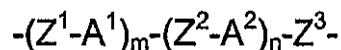
【0036】

式I中のTは、好ましくは、ロッド型、ラス型またはディスク型のメソゲン性基である。ディスク型基を有する化合物は、ディスコティック液晶相を示し、ここで、分子は積層されて円柱構造を形成し、これは、該円柱に対し平行方向に高い電荷担体可動性を有する。

【0037】

本発明の好ましい態様において、Tは、式II

【化2】



II

10

式中、

A^1 は、複数回出現する場合には互いに独立して、25個までのC原子を有する、芳香族または複素環式芳香族基、あるいは共役電子系を形成することができる部分的に飽和された脂環式または複素環式基であり、これは、非置換であるか、 R^1 により単置換または多置換されており、

A^2 は、 A^1 の意味の1つを有するか、または、複数回出現する場合には互いに独立して、25個までのC原子を有し、かつ非置換であるか、Rにより単置換または多置換されている、飽和脂環式または複素環式基であり、

20

【0038】

$Z^1 \sim Z^3$ は、互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CX^1=CX^2-$ 、 $-CC-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ または単結合であり、

X^1 および X^2 は、互いに独立して、H、F、ClまたはCNであり、

Rは、H、ハロゲン、CN、 NO_2 、または非置換であるか、F、Cl、Br、IもしくはCNにより単置換または多置換されていることができる、1~20個のC原子を有する直鎖状、分枝状もしくは環状アルキルであり、また、1つまたは2つ以上の隣接していない CH_2 基は、各々の場合において、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、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0R^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-CC-$ により置換されていることもでき、芳香族または複素環式芳香族基であるか、あるいはP-Spを示し、

30

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、

mは、1、2または3であり、および

nは、0、1、2または3である、

40

から選択される基である。

【0039】

Rは、好ましくは、1~15個のC原子を有する随意にフッ素化されたアルキルまたはアルコキシである。さらに好ましいのは、1つまたは2つ以上の基RがP-Spを示す化合物である。

【0040】

特に好ましい基Tは、 Z^1 、 A^1 、 Z^2 、 A^2 および Z^3 が一緒に共役電子系を形成するものである。ここで、 A^1 および A^2 は、好ましくは、アリーレンまたはヘテロアリーレンであり、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は、好ましくは、単結合または不飽和基、例えば、 $-CC-$ または $-CX^1=CX^2-$ である。

50

【 0 0 4 1 】

さらに、好ましい基 T は、以下の式を有する基である。

【 化 3 】

$-Z^1-A^1-Z^3-$	II1
$-Z^1-A^1-Z^2-A^2-Z^3-$	II2
$-Z^1-A^1-Z^1-A^1-Z^3-$	II3
$-Z^1-A^1-Z^1-A^1-Z^2-A^2-Z^3-$	II4
$-Z^1-A^1-Z^1-A^1-Z^1-A^1-Z^2-A^2-Z^3-$	II5
$-Z^1-A^1-Z^1-A^1-Z^2-A^2-Z^2-A^2-Z^3-$	II6
$-Z^1-A^1-Z^2-A^1-Z^2-T^1-Z^3-T^1-Z^3-$	II7
$-Z^1-A^1-Z^1-A^1-Z^1-A^1-Z^1-A^1-Z^2-A^2-Z^3-$	II8
$-Z^1-A^1-Z^1-A^1-Z^1-A^1-Z^2-A^2-Z^2-A^2-Z^3-$	II9

10

式中、

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 A^1 および A^2 並びに T^1 は、各々の場合に独立して、式 I I の意味の 1 つを有する。

【 0 0 4 2 】

20

A^1 は、好ましくは、1, 4 - フェニレンであり、ここで、さらに、1 つまたは 2 つ以上の CH 基は、N により置換されてもよく、1 つまたは 2 つ以上の隣接していない CH₂ 基は、O および / または S、チオフェン - 2, 5 - ジイル、チエノチオフェン - 2, 5 - ジイル、ジチエノチオフェン - 2, 6 - ジイルまたはナフタレン - 2, 6 - ジイルにより置換されてもよく、これらの全ての基は、非置換であるか、L により単置換または多置換されてもよく、L は、ハロゲン、CN、SCN、NO₂、SF₅ 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またはアルコキシカルボニル基であり、ここで、1 つまたは 2 つ以上の H 原子は、F または Cl により置換されてもよい。

【 0 0 4 3 】

30

A^2 は、好ましくは、上記の A^1 の好ましい意味の 1 つを有する。

A^1 および A^2 は、特に好ましくは、上記定義の 1、2 または 3 つの基 L により置換された 1, 4 - フェニレンであるか、あるいは、チオフェン - 2, 5 - ジイル、チエノチオフェン - 2, 5 - ジイルまたはジチエノチオフェン - 2, 6 - ジイルであり、これらのすべては随意的に上記定義の 1 つまたは 2 つ以上の基 L により置換される。

【 0 0 4 4 】

$Z^1 \sim Z^3$ は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CX^1=CX^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、および単結合から、特に、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CX^1=CX^2-$ 、 $-C \equiv C-$ および単結合から選択される。

40

【 0 0 4 5 】

本発明の他の好ましい態様においては、T は、ディスク型基であり、例えば、フタロシアニンまたはそれらの複素環式類似体、トリフェニレン、フェナントレン、ペリレン、ペリレンイミド、ポルフィリン、デカシクレンまたはトリシクロチナゾリン (tricyclochinaz olines) を含む群から選択され、これらの全ては、有機基により置換されているかまたは非置換であることができる。これら全ての基およびそれらの合成は文献により公知であり、例えば、WO 95/17018, WO 95/04306, EP 0 527 376 または US 5,736,068 あるいはこれら文献中の引用文献中に記載されている。

【 0 0 4 6 】

50

本明細書中、芳香族および複素環式芳香族基は、好ましくは、25個までのC原子を有する、単、二または三環系の基であり、これはまた、縮合環を含むことができ、および随意に、1つまたは2つ以上の基Rによって置換されている。非常に好ましい芳香族および複素環式芳香族基は、本明細書中に示されるA¹の好ましい意味の1つを有するものである。

【0047】

-CX¹ = CX² - は、好ましくは、-CH = CH -、-CH = CF -、-CF = CH -、-CF = CF -、-CH = C(CN) - または -C(CN) = CH - である。

【0048】

式I中のRは、好ましくは、H、F、Clあるいは非置換であるかまたはF、Cl、Br、IもしくはCNにより単置換または多置換されていることができる、1~20個のC原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルであり、また、1つまたは2つ以上の隣接していないCH₂基は、各々の場合において、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-、-CH = CH - または -C - C - により置換されていることもでき、あるいは芳香族または複素環式芳香族基である。

【0049】

非常に好ましくは、Rは、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₁ ~ C₂₀ フルオロアルキル、C₁ ~ C₂₀ アルケニル、C₁ ~ C₂₀ アルキニル、C₁ ~ C₂₀ アルコキシ、C₁ ~ C₂₀ チオエーテル、C₁ ~ C₂₀ シリル、C₁ ~ C₂₀ エステルおよびC₁ ~ C₂₀ アミノから選択される。

【0050】

Rがアルキルまたはアルコキシ基の場合、即ち、末端のCH₂基が-O-により置換されている場合には、これは、直鎖状または分枝状であることができる。これは、好ましくは、直鎖状であり、2、3、4、5、6、7または8個の炭素原子を有し、従って、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、ヘキソキシ、ヘプトキシまたはオクトキシ、さらに、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から選択される。

【0051】

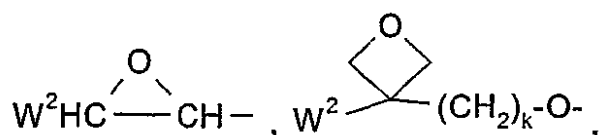
オキサアルキル、即ちここで、1つのCH₂基が-O-により置換されているものは、好ましくは、例えば、直鎖状2-オキサプロピル (= メトキシメチル)、2- (= エトキシメチル) または3-オキサブチル (= 2-メトキシエチル)、2-、3-または4-オキサペンチル、2-、3-、4-または5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-または6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-または7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-または8-オキサノニルあるいは2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-または9-オキサデシルである。

【0052】

ハロゲンは、好ましくは、FまたはClである。

重合性または反応性基Pは、好ましくは、CH₂ = CW¹ - COO -、

【化4】



CH₂ = CW² - (O)_{k1} -、CH₃ - CH = CH - O -、HO - CW²W³ -、HS - CW²W³ -、HW²N -、HO - CW²W³ - NH -、CH₂ = CW¹ - CO - NH -、CH₂ = CH - (COO)_{k1} - Phe - (O)_{k2} -、Phe - CH = CH -、H

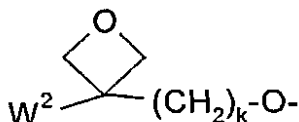
O O C -、O C N - および $W^4 W^5 W^6 S i$ - から選択され、 W^1 は H、C l、C N、1 ~ 5 個の C 原子を有するフェニルまたはアルキル、特に H、C l または $C H_3$ であり、 W^2 および W^3 は、互いに独立して、H または 1 ~ 5 個の C 原子を有するアルキル、特にメチル、エチルまたは n - プロピルであり、 W^4 、 W^5 および W^6 は、互いに独立して、C l、1 ~ 5 個の C 原子を有するオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルであり、P h e は、1, 4 - フェニレンであり並びに k_1 および k_2 は、互いに独立して、0 または 1 である。

【0053】

特に好ましい基 P は、 $C H_2 = C H - C O O -$ 、 $C H_2 = C (C H_3) - C O O -$ 、 $C H_2 = C H -$ 、 $C H_2 = C H - O -$ および

10

【化5】



である。

【0054】

非常に好ましいのは、アクリレートおよびオキセタン基である。オキセタンは、重合（架橋）により比較的低い収縮を生じ、これにより、フィルム内の比較的低い応力発生が得られ、秩序づけの一層高い保持および一層少ない欠陥がもたらされる。オキセタン架橋はまた、陽イオン性開始剤を必要とし、これは、遊離基開始剤とは異なり、酸素に対して不活性である。

20

【0055】

スペーサー基 S p に関して、当業者にこの目的で知られているすべての基を、用いることができる。スペーサー基 S p は、好ましくは、式 S - X のものであり、式中、

【0056】

S は、20 個までの C 原子を有するアルキレンであり、これは、非置換であるか、あるいは F、C l、B r、I または C N によって単置換または多置換されることができ、また、1 つまたは 2 つ以上の隣接していない $C H_2$ 基は、各々の場合において、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 -、- N H -、- N R⁰ -、- S i R⁰ R⁰ -、- C O -、- C O O -、- O C O -、- O C O - O -、- S - C O -、- C O - S -、- C H = C H - または - C C - により置換されていることもでき、

30

【0057】

X は、- O -、- S -、- C O -、- C O O -、- O C O -、- O - C O O -、- C O - N R⁰ -、- N R⁰ - C O -、- O C H₂ -、- C H₂ O -、- S C H₂ -、- C H₂ S -、- C F₂ O -、- O C F₂ -、- C F₂ S -、- S C F₂ -、- C F₂ C H₂ -、- C H₂ C F₂ -、- C F₂ C F₂ -、- C H = N -、- N = C H -、- N = N -、- C H = C R⁰ -、- C X¹ = C X² -、- C C -、- C H = C H - C O O -、- O C O - C H = C H - または単結合であり、および

40

R⁰ および R⁰ は、前に示した意味の 1 つを有する。

【0058】

X は、好ましくは、- O -、- S -、- O C H₂ -、- C H₂ O -、- S C H₂ -、- C H₂ S -、- C F₂ O -、- O C F₂ -、- C F₂ S -、- S C F₂ -、- C H₂ C H₂ -、- C F₂ C H₂ -、- C H₂ C F₂ -、- C F₂ C F₂ -、- C H = N -、- N = C H -、- N = N -、- C H = C R⁰ -、- C X¹ = C X² -、- C C - または単結合であり、特に、- O -、- S -、- C C -、- C X¹ = C X² - または単結合であり、非常に好ましくは、結合系を形成できる基、例えば、- C C - または - C X¹ = C X² - または単結合である。

【0059】

50

基 P - S - X が、基 Z¹ または Z³ と結合する場合、X および Z¹ または Z³ の 1 つは、好ましくは、単結合である。

【0060】

典型的なスペーサー基 S は、例えば、- (CH₂)_p -、- (SiR⁰R⁰⁰-O)_p -、- (CH₂CH₂O)_r - CH₂CH₂ -、- CH₂CH₂ - S - CH₂CH₂ または - CH₂CH₂ - NH - CH₂CH₂ - であり、P は 2 ~ 12 の整数であり、r は 1 ~ 3 の整数であり、そして、R⁰ および R⁰⁰ は上記の意味を有する。

【0061】

好ましいスペーサー基 S 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。

10

【0062】

1 つより多い基 P - S_p を有する式 I で表される化合物の場合において、該スペーサー基 S_p および / または重合性基 P は、同一であるかまたは異なることができる。

【0063】

さらに好ましいのは、1 つまたは 2 つ以上の基 P - S_p を有する化合物であり、ここで、S_p は、単結合である。

20

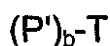
【0064】

重合または共重合により本発明の化合物または混合物から得られる SCLCP は、式 I における重合性基 P により形成された主鎖を有する。

【0065】

本発明の別の好ましい態様は、2 つまたは 3 つ以上の反応部分を有する分枝状の重合性基を有する化合物に関する。これらの化合物は、好ましくは、式 I'

【化 6】



30

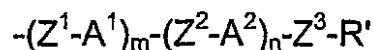
式中、b は 1 であり、T は、式 I の意味を有し、および P' は、2 つまたは 3 つ以上の反応部分を有する分枝状の重合性基である、から選択される

【0066】

b は、好ましくは、1、2、3 または 4、特に 1 または 2 である。

T は、好ましくは、式 I I'

【化 7】



40

式中、Z¹、Z²、Z³、A¹、A²、m および n は、式 I I' の意味を有するか、または上記の好ましい意味を有し、R' は、式 I I' の意味の 1 つを有するか、または上記の好ましい意味を有し、或いは P - S_p または P' を示す、から選択される。

【0067】

P' は、好ましくは、非置換であるか、あるいはハロゲンまたは CN により、単置換または多置換されていることができる、1 ~ 25 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状のアルキルであり、また、1 つまたは 2 つ以上の隣接していない CH₂ 基は、各々の場合において、互いに独立して、- O -、- S -、- NH -、- N (CH₃) -、- CO -、- C

50

OO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-または-C-C-により、酸素原子が互いに直接結合しないように置換されることができ、および上記定義の少なくとも2つの同一のまたは異なる重合性基Pにより置換される。

【0068】

特に好ましくは、P'は、-Sp-OCO-CR⁰(CH₂-OCO-CW=CH₂)₂および-Sp-OCO-C(CH₂-OCO-CW=CH₂)₃から選択された基であり、ここで、Sp、WおよびR⁰は上記の意味を有し、そして、R⁰は、好ましくは、Hまたはメチルである。

【0069】

基P、P'、Sp、X、A¹⁻²、Z¹⁻³、R、R'、R⁰、R⁰⁰およびTの1つが、本明細書に示される式中に一度より多く現れる場合において、他で特に明記されない場合には、複数の基は、同一であるかまたは異なってもよい。

【0070】

式Iで表される化合物は、当業者に知られており、文献に記載されている方法により、またはこれと同様にして、合成することができる。

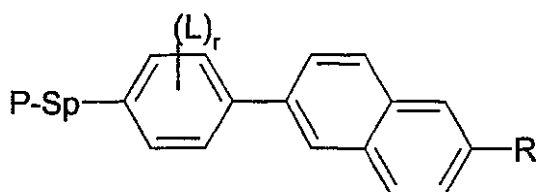
【0071】

本発明の他の好ましい態様は、式Iで表される化合物に関し、ここで、Tは、式IIから、または、上記の好ましい従属式II1~II9から選択され、式中、A¹およびA²の少なくとも1つは、ナフタレン-2,6-ジイル基、ジフルオロテルフェニレン基またはジフェニルアセチレン基であり、これは、随意に、Lにより置換されていることができる。これらの化合物のいくらかは、US 5,723,066、例えば、該文献中の例1および2に開示されているものから、およびGB 2,351,734 Aから公知である。本発明の別の観点は、上記文書中に開示されていない、この好ましい態様の新規な化合物である。本発明の他の観点は、この好ましい態様の公知および新規な化合物から調製される混合物およびポリマー、並びにこれらの公知および新規な化合物、混合物およびポリマーの、本明細書に記載のような有機半導体用途への使用である。

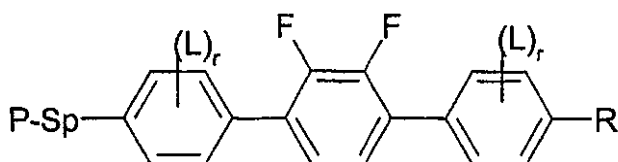
【0072】

この種類の特に好ましい化合物は、以下の従属式の化合物である：

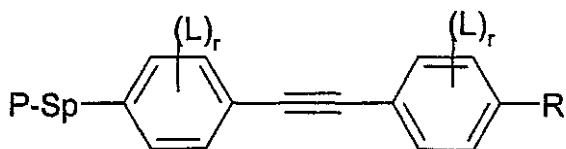
【化8】



II3a



II3b



II3c

式中、PおよびSpは、式Iで示された意味を有し、Lは、上記定義の通りであり、rは、0、1、2、3または4であり、そして、Rは、式IIで示された意味を有し、好まし

くは、P - S pである。

【0073】

本発明の他の観点は、本発明の化合物および材料の酸化形態および還元形態の両方に関する。電子の損失または獲得の結果、高い導電性を有する高度に非局在化されたイオン性形態が形成する。このことは、一般的なドーパントに暴露する際に生じ得る。好適なドーパントおよびドーピング方法は、例えば、EP 0 528 662、US 5,198,153またはW096/21659から、当業者に知られている。

【0074】

ドーピングプロセスは、典型的には、半導体材料を酸化剤または還元剤で酸化還元反応において処理して、対応する対イオンが用いられるドーパントから由来する、材料中の非局在化されたイオン性中心部を形成することを意味する。好適なドーピング方法は、例えば、大気圧または減圧においてドーピング蒸気に暴露し、ドーパントを含む溶液中で電気化学的にドーピングし、ドーパントを、熱的に拡散すべき半導体材料と接触させ、ドーパントを半導体材料中にイオン注入することを含む。

10

【0075】

電子が担体として用いられる際には、好適なドーパントは、例えば、ハロゲン（例えば、 I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr および IF ）、ルイス酸（例えば、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 $SbCl_5$ 、 BBr_3 および SO_3 ）、プロトン酸、有機酸またはアミノ酸（例えば、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H および $ClSO_3H$ ）、遷移金属化合物（例えば、 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 MoF_5 、 $MoCl_5$ 、 WF_5 、 WCl_6 、 UF_6 および $LnCl_3$ （ここで、 Ln は、ランタノイドである）、陰イオン（例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 I_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ ）および種々のスルホン酸の陰イオン、例えばアリール- SO_3^- ）である。

20

【0076】

正孔が担体として用いられる際には、ドーパントの例は、陽イオン（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 Br ）、 O_2 、 $XeOF_4$ 、 $(NO_2^+)(SbF_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(BF_4^-)$ 、 $AgClO_4$ 、 H_2IrCl_6 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 FSO_2OOSO_2F 、 Eu 、アセチルコリン、 R_4N^+ （ R は、アルキル基である）、 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。

30

【0077】

本発明の化合物および材料の導電性形態を、用途、例えば、限定ではなく、有機発光ダイオード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、帯電防止フィルム、印刷された導電性基板、電子的用途におけるパターンまたはトラクト(tract)、例えば印刷回路板およびコンデンサにおける用途における有機「金属」として用いることができる。

40

【0078】

式Iで表される化合物を、他の重合性化合物と、重合性基Pを介して重合または共重合させることができる。これは、好ましくは、好ましくは式Iで表される化合物を含む電子的または光学的デバイスの製作中の、材料の被覆層のインサイチュ重合により実施される。液晶材料の場合において、これらは好ましくは、重合前にこれらの液晶状態において、ホメオトロピック配向中に整列し、ここで共役電子系は、電荷移動の方向に直交する。これにより、分子間距離が最小になり、従って次に、分子間で電荷を移動させるのに必要なエネルギーが最小になることが確実になる。

【0079】

50

次に、分子は、重合または架橋されて、液晶状態の均一な配向が固定される。整列および硬化が、材料の液晶相または中間相において実施される。この手法は、当技術分野において知られており、一般的に、例えば、D.J. Broer, et al., *Angew. Makromol. Chem.* 183, (1990), 45-66に記載されている。

【0080】

液晶材料の整列は、例えば、材料を被覆する基板の処理、被覆中または被覆後の材料の剪断、被覆した材料への磁場または電場の適用、あるいは界面活性化合物の液晶材料への添加により達成することができる。整列手法の総説は、例えば、I. Sageにより、"Thermotropic Liquid Crystals", G. W. Gray編、John Wiley & Sons, 1987, 75-77頁中に、およびT. UchidaおよびH. Sekiにより、"Liquid Crystals - Applications and Uses Vol. 3" 10、B. Bahadur編、World Scientific Publishing, Singapore 1992, 1-63頁中に示されている。整列材料および手法の総説は、J. Cognard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 78, Supplement 1 (1981), 1-77頁により示されている。

【0081】

重合は、熱または化学線への暴露により起こる。化学線は、光、例えばUV光、IR光または可視光線での照射、X線またはガンマ線での照射あるいは高エネルギー粒子、例えばイオンまたは電子での照射を意味する。好ましくは、重合は、非吸収性波長においてUV照射により実施される。化学線のための源として、例えば単一のUVランプまたはUVランプのセットを用いることができる。高いランプ出力を用いれば、硬化時間を減少させることができる。化学線のための他の可能な源は、レーザー、例えばUVレーザー、IRレーザーまたは可視レーザーである。 20

【0082】

重合は、好ましくは、化学線の波長において吸収を示す開始剤の存在下で実施する。例えば、UV光線により重合する際には、UV照射下で分解して重合反応を開始する遊離基またはイオンを生成する光開始剤を、用いることができる。アクリレートまたはメタクリレート基を有する重合性材料を硬化させる際には、好ましくはラジカル光開始剤を用い、ビニル、エポキシドおよびオキセタン基を有する重合性材料を硬化させる際には、好ましくは陽イオン系光開始剤を用いる。また、加熱された際に分解して、重合を開始する遊離基またはイオンを生成する重合開始剤を用いることが可能である。ラジカル重合のための光開始剤として、例えば、市場で入手できるイルガキュア(Irgacure) 651、イルガキュア 184、ダロキュア(Darocure) 1173またはダロキュア4205 (すべてCiba Geigy AGから)を用いることができ、一方陽イオン性光重合の場合には、市場で入手できるUVI 6974 (Union Carbide)を用いることができる。 30

【0083】

重合性材料は、さらに、1種または2種以上の他の好適な成分、例えば触媒、増感剤、安定剤、阻害剤、連鎖移動剤、同時反応モノマー、界面活性化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散剤、疎水剤(hydrophobing agent)、接着剤、流動改善剤、消泡剤、脱気剤、希釈剤、反応性希釈剤、補助剤、着色剤、染料または顔料を含むことができる。

【0084】

式Iで表される化合物はまた、重合性メソゲン性化合物と共重合して、液晶相挙動を誘発するか、または、式Iで表されるメソゲン性材料の場合には、これを増強することができる。モノマーとして適する重合性メソゲン性化合物は、従来技術において知られており、例えばW093/22397; EP 0,261,712; DE 195,04,224; W095/22586およびW097/00600に開示されている。 40

【0085】

SCLCPは、本発明の重合性化合物または混合物から、上記方法により、または、例えば、ラジカル性、陰イオン性または陽イオン性連鎖重合、重付加または重縮合を含む、当業者に知られている従来の重合手法により、製造することができる。重合は、例えば、被覆および予備整列を必要とせずに、溶液中での重合として、またはインサイチュでの重合として実施することができる。また、SCLCPを、本発明の化合物を好適な反応性基ま 50

たはこれらの混合物で、重合類似反応において予め合成された等方性または異方性ポリマー主鎖にグラフトすることにより形成することが可能である。

【0086】

例えば、末端水酸基を有する化合物を、側方カルボン酸またはエステル基を有するポリマー主鎖に結合させることができ、末端イソシアネート基を有する化合物を、遊離の水酸基を有する主鎖に加えることができ、末端ビニルまたはビニルオキシ基を有する化合物を、例えば、Si-H基を有するポリシロキサン主鎖に加えることができる。また、SCLC Pを、従来のメソゲン性または非メソゲン性モノマーと共に、本発明の化合物から共重合または重合類似反応により形成することが可能である。好適なモノマーは、当業者に知られている。原則的に、所望のポリマー形成反応を受けることができる反応性または重合性基、例えば上記定義の重合性または反応性基Pを担持する、業界において知られているすべての従来のモノマーを用いることが可能である。

10

【0087】

典型的なメソゲン性モノマーは、例えば、W093/22397；EP 0,261,712；DE 195,04,224；W095/22586およびW097/00600に述べられているものである。典型的な非メソゲン性モノマーは、例えば、1～20個のC原子を有するアルキル基を有するアルキルモノまたはジアクリレートあるいはアルキルモノまたはジメタクリレート、例えばメチルアクリレートまたはメチルメタクリレート、トリメチルプロパントリメタクリレートまたはペンタエリスリトールテトラアクリレートである。

【0088】

式Iで表される化合物並びにそれから得られる重合性混合物およびポリマーは、光学的、電子的および半導体材料として、特に、例えば、集積回路の部品、IDタグまたはTF T用途としての電界効果トランジスタ(FET)における電荷移動材料として有用である。代替的に、これらは、エレクトロルミネセントディスプレイ用途における有機発光ダイオード(OLED)において、または例えば液晶ディスプレイのバックライト、光起電またはセンサー材料として、並びに他の半導体用途の、電池における電極材料として、光導電体としておよび電子写真式記録などの電子写真式用途のために用いることができる。式Iで表される化合物を含むFETまたはこれらを含む混合物もしくはポリマーは、例えば、衣類における、食料品がいつ賞味期限切れとなるかを登録するための食料品容器における、消費者製品、家庭用品または、商店において売買することができるすべての物品におけるIDタグとして適し、従って各々の物品に個別に値段をつける必要がなく、例えば多くの物品をレジの読取装置に通すことができ、ショッピングカート中の物品のすべてを同時に登録し、人員および時間を削減することができる。

20

30

【0089】

特に、本発明のオリゴマーおよびポリマーは、これらの化合物の溶液を用いた製造方法を可能にする、有利な溶解特性を示す。従って、層および被膜を含むフィルムを、低費用生産手法、例えばスピンコーティングにより生じさせることができる。好適な溶媒または溶媒混合物は、アルカンおよび/または芳香族化合物、特にこれらのフッ素化誘導体を含む。

【0090】

本発明の材料は、光学的、電子的および半導体材料として、特に電界効果トランジスタ(FET)における電荷移動材料として、光起電またはセンサー材料として、電子写真式記録に、および他の半導体用途に有用である。有機半導電性材料を、ゲート誘電体とドレインおよびソース電極との間にフィルムとして配置した、このようなFETは、一般的に、例えばUS5,892,244、W000/79617、US5,998,804から、並びに背景および従来技術の章において引用された、および以下に列挙する参考文献から知られる。本発明の化合物の溶解特性を用いた低費用生産および従って大きい表面の加工性のような利点により、これらのFET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である。

40

【0091】

50

セキュリティ用途において、電界効果トランジスタおよび半導電性材料を有する他のデバイス、例えばトランジスタまたはダイオードを、有価証券、例えば貨幣、クレジットカードまたはＩＤカード、国のＩＤドキュメント、免許証または金銭的価値を有するすべての製品、例えば切手、チケット、株券、小切手等を証明し、偽造を防止するためのＩＤタグまたはセキュリティマーキングに用いることができる。

【００９２】

代替的に、本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーを、有機発光デバイスまたはダイオード（ＯＬＥＤ）、例えばディスプレイ用途において、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、一般的に、１つまたは２つ以上の電子移動および／または正孔移動層の間にはさまれる。電圧を印加することにより、電荷担体としての電子および正孔は、発光層の方向に移動し、ここで、これらの組み替えにより、励起および従って発光層中に含まれるルモフォア(lumophor)単位のルミネセンスが得られる。

10

【００９３】

本発明の化合物、材料およびフィルムを、これらの電気的および／または光学的特性に対応して、１つまたは２つ以上の電荷移動層および／または発光層において用いることができる。さらに、発光層内でのこれらの使用は、本発明の化合物、材料およびフィルムが、これら自体エレクトロルミネセント特性を示すか、あるいはエレクトロルミネセント基または化合物を含む場合に、特に有利である。ＯＬＥＤに用いるための好適なモノマー、オリゴマーおよびポリマー化合物または材料の選択、特徴づけおよび加工は、一般的に、当業者により知られている。例えばMeerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128およびここに引用されている文献参照。

20

【００９４】

他の使用において、本発明の化合物、材料またはフィルム、特にフォトルミネセント特性を示すものは、例えばEP 0 889 350 A1に、またはC. Weder et al., Science, 279, 1998, 835-837により記載されているディスプレイデバイスの光源の材料として用いることができる。

【００９５】

さらに、本発明の化合物は、液晶組成物に付加される高複屈折化合物として有用であり、複屈折率を増大させる。この目的に関しては、これらは、それら自体中間相を有する必要はないが、溶解し、該組成物の液晶特性が低下しないように慣用の液晶と類似の形を有する必要がある。

30

【００９６】

前のおよび以下の例において、他に示さなければ、すべての温度は、補正されずに摂氏度で述べ、すべての部および百分率は、重量によるものである。

【００９７】

次の略語は、該化合物の液晶相挙動を例示するために用いられる：K = 液晶；N = ネマティック；S = スメクティック；Ch = コレステリック；I = 等方性。該記号間の数字は、相転移温度を示すものである。さらに、mpは融点であり、nは、20 および589 nmで測定した光学的異方性であり、は、20 および1 kHzでの誘電異方性である。

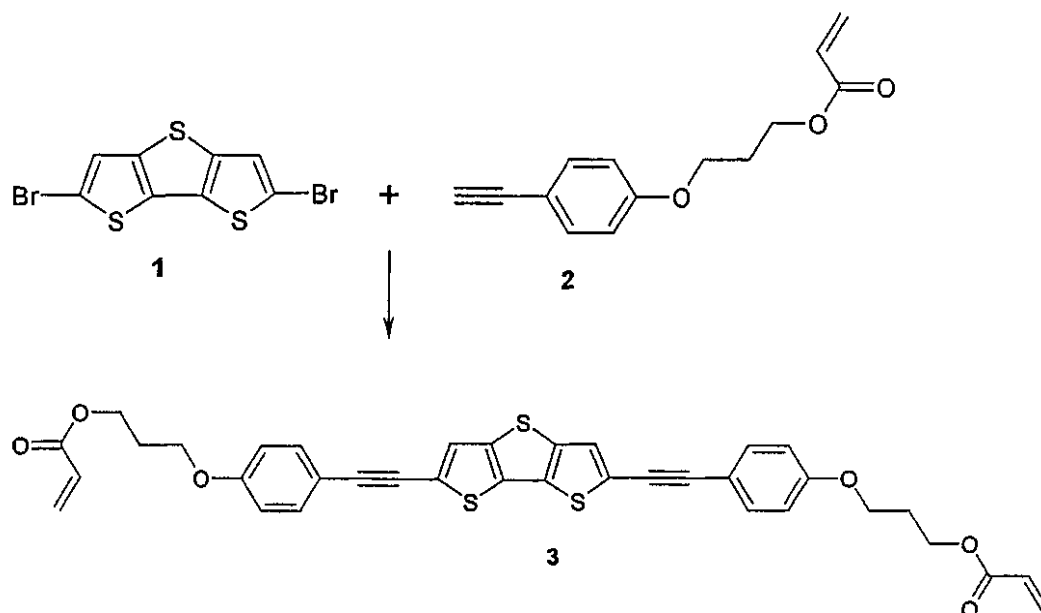
40

【００９８】

例 1

化合物(3)を以下に記載した通りに調製した。

【化 9】



10

【 0 0 9 9 】

THF中のアセチレン化合物(2)(1.34g、5.82mmol)を、THF(30ml)に溶解した2,2'-ジプロモジチエノチオフェン(1)(0.68g、1.94mmol)、トリエチルアミン(20ml)、Pd(PPh₃)₂Cl₂(触媒)およびヨウ化銅(I)(触媒)の溶液に、40℃において窒素雰囲気下で2時間かけて滴加した。16時間後、該溶液を、室温まで放冷した。該溶液を、ジクロロメタン中に注ぎ、そして、水で洗浄した。DCM層を除去し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして、蒸発乾固して、残留黒色固形物を残した。DCM：石油(1：1)を用いてフラッシュ(flash)カラムクロマトグラフィーにより精製した。適当なフラクションの蒸発により、黄色の固形物(0.5g)を単離した。

【 0 1 0 0 】

¹Hおよび¹³C NMRは、予想通りのシグナルを示した。

直交偏光子を用いる光学顕微鏡により、以下の転移および相が観測された。

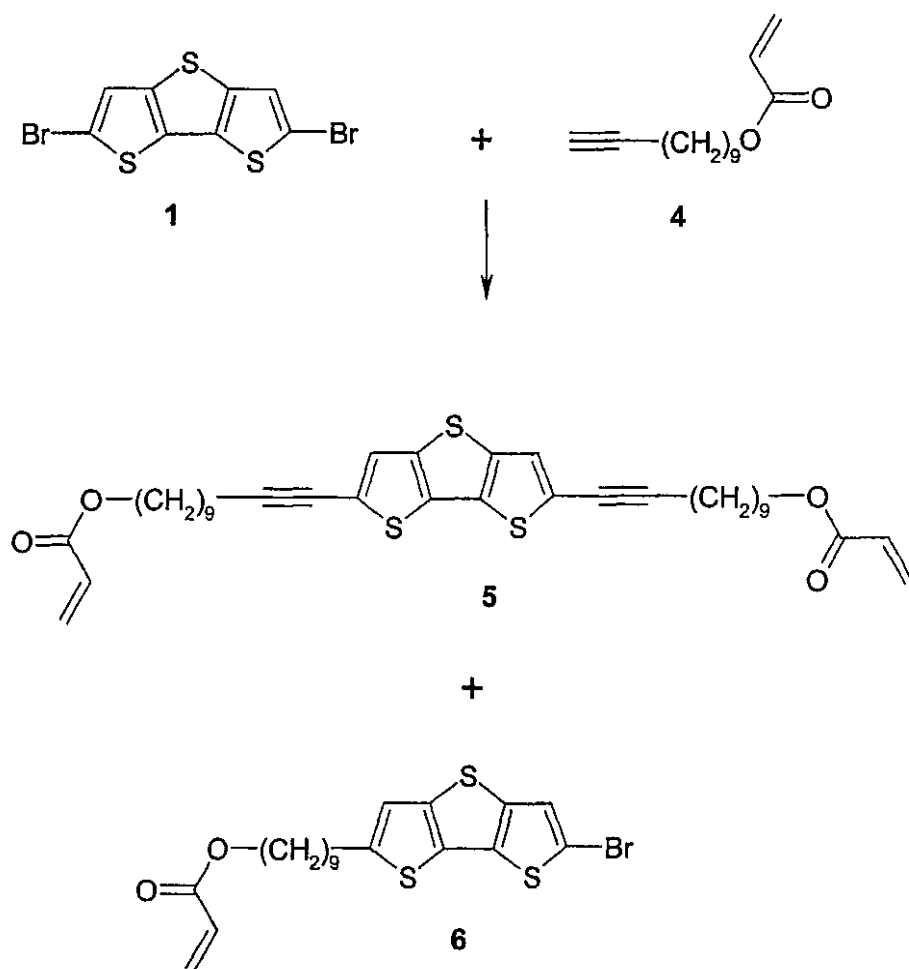
K - 1 2 0 - S c - 1 4 5 - N - 1 6 7 - I

【 0 1 0 1 】

例 2

化合物（５）および（６）を以下に記載した通りに調製した。

【化 1 0】



10

20

30

40

50

【0102】

THF中のアセチレン化合物(4)(6.58g、29.6mmol)を、THF(30ml)に溶解した2,2'-ジブロモジエノチオフェン(1)(10.2g、29.0mmol)、トリエチルアミン(20ml)、Pd(PPh₃)₂Cl₂(触媒)およびヨウ化銅(I)(触媒)の溶液に、40℃において窒素雰囲気下で2時間かけて滴加した。16時間後、該溶液を、室温まで放冷した。該溶液を、ジクロロメタン中に注ぎ、そして、水で洗浄した。DCM層を除去し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして、蒸発乾固して、残留黒色固形物を残した。分離および精製を、DCM：石油(1：1)を用いてフラッシュカラムクロマトグラフィーにより達成した。2種の化合物を、淡黄色の固形物として単離した。

【0103】

化合物(5)：

¹Hおよび¹³C NMRは、予想通りのシグナルを示した。

直交偏光子を用いる光学顕微鏡により、以下の転移および相が観測された。

K-55-I

【0104】

化合物(6)：

¹Hおよび¹³C NMRは、予想通りのシグナルを示した。

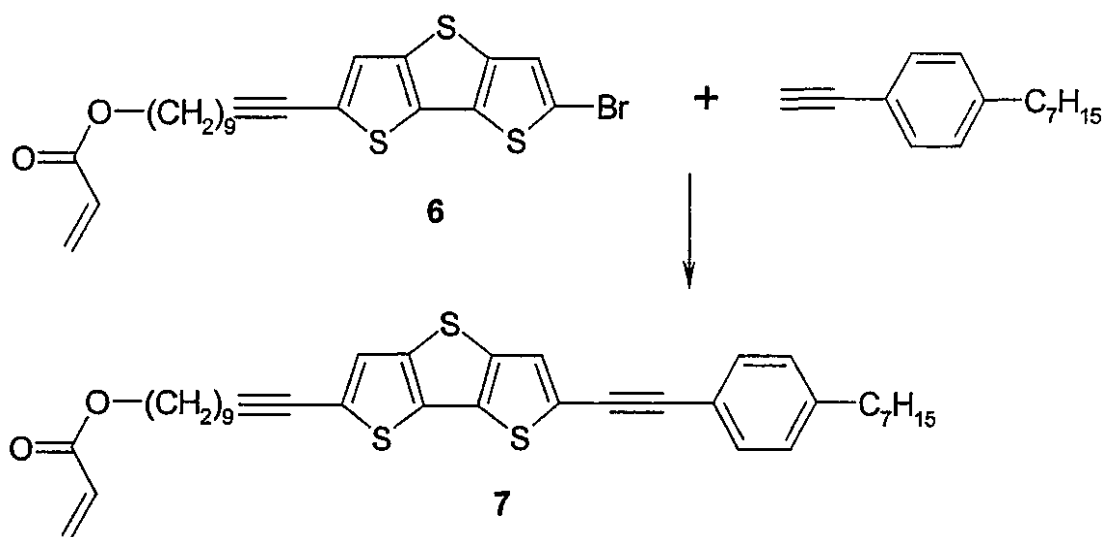
この化合物を、以下の反応の中間体として用いた。

【0105】

例3

化合物(7)を以下に記載した通りに調製した。

【化11】



10

【0106】

THF中の4-ヘプチルフェニルアセチレン(1.1g、5.47mmol)を、THF(30ml)に溶解したDTT化合物(6)(2.71g、5.47mmol)、トリエチルアミン(20ml)、Pd(PPh₃)₂Cl₂(触媒)およびヨウ化銅(I)(触媒)の溶液を、40℃において窒素雰囲気下で2時間かけて滴加した。16時間後、該溶液を、室温まで放冷した。該溶液を、ジクロロメタン中に注ぎ、水で洗浄した。DCM層を除去し、硫酸ナトリウムで乾燥し、蒸発乾固して、残留黒色固形物を残した。精製を、DCM:石油(1:1)を用いてフラッシュカラムクロマトグラフィーによって達成した。適当なフラクションの蒸発により、黄色の固形物(0.5g)を単離した。

20

¹Hおよび¹³C NMRは、予想通りのシグナルを示した。

【0107】

直交偏光子を用いる光学顕微鏡により、以下の転移および相が観測された。

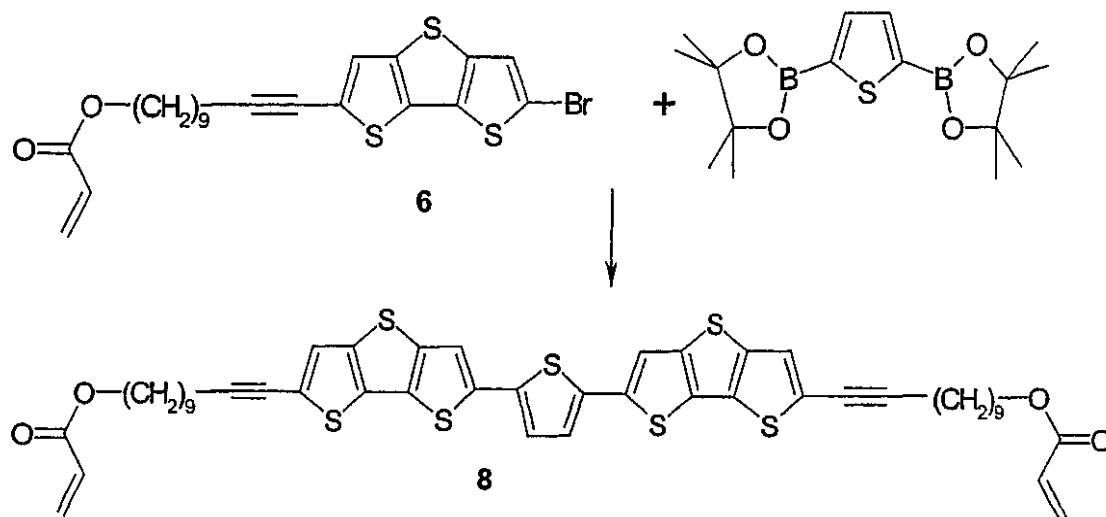
K-64-I

【0108】

例4

化合物(8)を以下に記載した通りに調製した。

【化12】



40

【0109】

THF中のチオフェンビスボロネートピナコールエステル(0.57g、1.7mmol)を、トルエン(30ml)に溶解したDTT化合物(6)(1.68g、3.4mmol)

50

1)、エタノール(30 ml)、Pd(PPh₃)₂Cl₂(触媒)および水(20 ml)に溶解した炭酸ナトリウム(0.72 g、6.8 mmol)の溶液に、窒素雰囲気下で、16時間にわたって還流において滴加した。該溶液を、室温まで放冷した。該溶液を、ジクロロメタン中に注ぎ、そして、水で洗浄した。DCM層を除去し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして、蒸発乾固して、残留黒色固形物を残した。DCM:石油(1:1)を用いてフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製した。適当なフラクションの蒸発により、オレンジ色の固形物(0.34 g)を単離した。

【0110】

¹Hおよび¹³C NMRは、予想通りのシグナルを示した。

直交偏光子を用いる光学顕微鏡により、以下の転移および相が観測された：

10

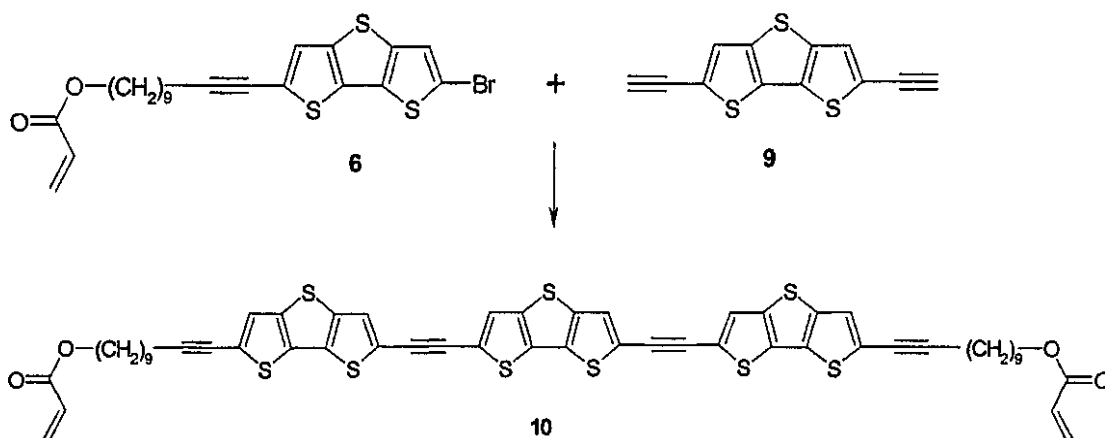
K - 66 - S_B - 71 - S_A - 200 - 重合

【0111】

例 5

化合物(10)を以下に記載した通りに調製した。

【化13】



20

【0112】

THF中のDTT-ビスアセチレン化合物(9)(0.9 g、3.69 mmol)を、THF(30 ml)に溶解したDTT化合物(6)(3.65 g、7.38 mmol)、トリエチルアミン(20 ml)、Pd(PPh₃)₂Cl₂(触媒)およびヨウ化銅(I)(触媒)の溶液に、40℃において窒素雰囲気下で2時間かけて滴加した。16時間後、該溶液を、室温まで放冷した。該溶液を、ジクロロメタン中に注ぎ、そして、水で洗浄した。DCM層を除去し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして、蒸発乾固して、残留黒色固形物を残した。精製を、DCM:石油(4:1)を用いてフラッシュカラムクロマトグラフィーによって達成した。適当なフラクションの蒸発により、赤色の固形物(0.32 g)を単離した。

30

【0113】

¹Hおよび¹³C NMRは、予想通りのシグナルを示した。

40

直交偏光子を用いる光学顕微鏡により、以下の転移および相が観測された：

K - 112 - S - 212 - 分解

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
23 January 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/006468 A2(51) International Patent Classification: C07D 495/14,
H01L 51/30, C08J 5/18, C09K 19/34, 19/38 // (C07D
495/14, 333:00, 333:00, 333:00)MCCULLOCH, Iain [GB/GB]; Brookvale Moss Lane,
Kings Somborne, Hampshire SO20 6PE (GB). HEENEY,
Martin [GB/GB]; 59 Cedar Road, Southampton SO14
6TQ (GB).

(21) International Application Number: PCT/EP02/06442

(22) International Filing Date: 12 June 2002 (12.06.2002)

(74) Common Representative: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 01115740.1 9 July 2001 (09.07.2001) ITP

(71) Applicant (for all designated States except US): MERCK
PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250,
64293 Darmstadt (DE).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GR, GU, HK,
HM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NI, SN, TD, TG).Published:
without international search report and to be republished
upon receipt of that reportFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): TIERNEY, Steven
[GB/GB]; 35 Bellemoor Road, Southampton SO15 7QW
(GB). GOULDING, Mark [GB/GB]; 50 Seymour Road,
Ringwood, Hampshire BH24 1SH (GB). FARRAND,
Louise [GB/GB]; 3 Gallop Cottages, Speisbury, Bland-
ford Forum, Dorset DT11 9ED (GB). GILES, Mark
[GB/GB]; 11at 17 Locksley Court, 24-26 Archers Road,
Southampton SO15 2LJ (GB). THOMPSON, Marcus
[GB/GB]; 6, Riverside Place, Fordingbridge, Hampshire
SP6 1RR (GB). SHKUNOV, Maxim [RU/GB]; 9 Ivy
Lodge, 48 Seagarth Lane, Southampton SO16 6SX (GB).
SPARROWE, David [GB/GB]; 21a Castlemain Ave-
nue, Somborne, Bournemouth, Dorset BH6 5UJ (GB).

WO 03/006468 A2

(54) Title: POLYMERISABLE CHARGE TRANSPORT COMPOUNDS

(57) Abstract: The invention relates to polymerisable charge transport compounds, their use as semiconductors or charge transport materials, in optical, electrooptical or electronic devices like for example organic field effect transistors (OFET) for thin film transistor liquid crystal displays and integrated circuit devices such as RFID tags, electroluminescent devices in flat panel displays, and in photovoltaic and sensor devices, and to a field effect transistor, light emitting device or ID tag comprising the polymerisable charge transport compounds.

Polymerisable Charge Transport CompoundsField of Invention

- 5 The invention relates to polymerisable charge transport compounds and to their use as semiconductors or charge transport materials, in optical, electrooptical or electronic devices like for example organic field effect transistors (FET or OFET) for thin film transistor liquid crystal displays and integrated circuit devices such as RFID tags, 10 electroluminescent devices in flat panel displays, and in photovoltaic and sensor devices. The invention further relates to a field effect transistor, light emitting device or ID tag comprising the polymerisable charge transport compounds.

15 Background and Prior Art

- Organic materials have recently shown promise as the active layer in organic based thin film transistors and organic field effect transistors (FET, OFET) [see H. E. Katz et al., *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 5, 20 359]. Such devices have potential applications in smart cards, security tags and the switching element in flat panel displays. Organic materials are envisaged to have substantial cost advantages over their silicon analogues if they can be deposited from solution, as this enables a fast, large-area fabrication route.

- 25 The performance of the device is principally based upon the charge carrier mobility of the semiconducting material and the current on/off ratio, so the ideal semiconductor should have a low conductivity in the off state, combined with a high charge carrier mobility ($> 1 \times 10^{-3}$ 30 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). In addition, it is important that the semiconducting material is relatively stable to oxidation i.e. it has a high ionisation potential, as oxidation leads to reduced device performance.

- 35 A known compound which has been shown to be an effective p-type semiconductor for OFETs is pentacene [see S.F. Nelson et al., *Appl. Phys. Lett.* 1998, **72**, 1854] which has a planar, highly delocalised pi

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 2 -

5 electron system, essential for good semiconducting properties such as charge carrier mobility. When deposited as a thin film by vacuum deposition, it was shown to have carrier mobilities in excess of $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ with very high current on/off ratios greater than 10^6 . However, vacuum deposition is an expensive processing technique that is unsuitable for the fabrication of large-area films.

10 One requirement for large scale, low cost manufacture is that fabrication steps be carried out by solution processing. This allows the possibility for roll-to-roll processing, where large areas can be coated and printed at high speed. Key requirements for this technique is that the material has sufficient solubility in a process appropriate solvent to ensure that the solution wets and coats the surface, and that the film formed is coherent. In addition, for a
15 multilayer structure, it is essential that the solvent used in deposition of a layer does not effect the layer on which it is in contact with. As each layer is applied via solution, then a solvent with an incompatible solubility parameter to the previous layer is required. This solvent parameter latitude can be significantly widened if the previous layer
20 can undergo a chemical process such as crosslinking, which effectively eliminates solubility an any subsequent processing solvent.

25 It has also been shown that [see Sirringhaus Appl. Phys. Lett., 77(3) (2000) 406-408] molecular self organisation into well ordered macro domains, as can be achieved in the liquid crystalline phase, also improves charge carrier mobility. Utilisation of a liquid crystal phase to both order and align molecules in a preferred orientation and direction is therefore advantageous in optimisation of semiconducting
30 properties. In order to align and order during processing timescales and temperatures, small molecules are preferred, although polymers offer stability advantages.

35 It was an aim of the present invention to provide new organic materials for use as semiconductors or charge transport materials, which satisfy all criteria discussed in that they are easy to synthesize,

- have high charge mobility through molecular orbital delocalisation through an oxidatively stable pi conjugated system, can be oriented and aligned during processing to form a closely packed, stable morphology, and is amenable to a multilaminar solution process.
- 5 The materials should be therefore be easily processible to form thin and large-area films for use in semiconductor devices. Other aims of the invention are immediately evident to the skilled in the art from the following description.
- 10 The inventors have found that these aims can be achieved by providing polymerisable compounds having two or more polymerisable groups that are attached optionally via spacer groups, to a core imparting charge transport properties to the compound. These compounds are more effective than conventional organic
- 15 materials (conjugated oligomers and polymers) as charge transport materials due to the following features. Firstly, the highly ordered nature of the mesogenic compounds in the mesophase (for example in the smectic phase) will result in a denser, more closely packed structure than an amorphous polymer, facilitating intermolecular
- 20 charge-hopping mechanisms and so increasing charge carrier mobilities. Furthermore, the polymerisable end-groups can be crosslinked to freeze the ordering of the mesophase in the structure, and densify the structure even further. Compared to standard mesogenic materials, crosslinked materials obtained from the
- 25 polymerisable compounds of the present invention have improved thermal and solvent resistance, and are thus impervious to further solution processing steps that are necessary for the fabrication of an electronic device.
- 30 A further aspect of the invention relates to liquid crystal polymers, in particular liquid crystal side chain polymers obtained from the reactive mesogens according to the present invention, which are then further processed e.g. from solution as thin layers for use in semiconductor devices.
- 35

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 4 -

JP2000-347432-A and JP11-209761 describe liquid crystal charge transport materials having a polymerisable group that can be polymerised to form polymer films. However, they do not disclose compounds with more than one polymerisable group.

5

Grell et al., *J. Korean Phys. Soc.* 2000, **36**(6), 331 suggest a reactive mesogen comprising a conjugated distyrylbenzene core with two reactive acrylate end groups as a model compound for molecular electronics. However, there is no disclosure if the shown compound has suitable charge transport properties, or how it can be processed to form a device.

10

Definition of Terms

15

The terms 'liquid crystalline or mesogenic material' or 'liquid crystalline or mesogenic compound' means materials or compounds comprising one or more mesogenic groups, for example rod-shaped, lath-shaped or disk-shaped groups, i.e. groups with the ability to induce liquid crystal phase behaviour. The compounds or materials comprising mesogenic groups do not necessarily have to exhibit a liquid crystal phase themselves. It is also possible that they show liquid crystal phase behaviour only in mixtures with other compounds, or when the mesogenic compounds or materials, or the mixtures thereof, are polymerised.

20

25

The term 'polymerisable' includes compounds or groups that are capable of participating in a polymerisation reaction, like radicalic or ionic polymerisation from unsaturated functionality, polyaddition or polycondensation, and reactive compounds or reactive groups that are capable of being grafted for example by condensation or addition to a polymer backbone in a polymeranalogous reaction.

30

The term 'film' includes self-supporting, i.e. free-standing, films that show more or less pronounced mechanical stability and flexibility, as well as coatings or layers on a supporting substrate or between two substrates.

35

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 5 -

Summary of the Invention

5 One object of the invention are polymerisable charge transport compounds comprising a group containing a delocalised pi-electron unit that imparts charge transport capability to the compounds, and further comprising two or more polymerisable groups that are optionally linked to the group containing the delocalised pi-electron unit via flexible spacer groups.

10 Especially preferred are polymerisable charge transport compounds of formula I

15 $(P-Sp)_a-T$ I

wherein

P is a polymerisable or reactive group,

20 Sp is a spacer group or a single bond,

a is an integer ≥ 2 , and

25 T is a group containing a delocalised pi-electron unit that imparts charge transport capability to the compound of formula I.

Another object of the invention is a compound of formula I wherein T is in addition a mesogenic group or comprises a mesogenic group.

30 Another object of the invention is a polymerisable liquid crystal material comprising one or more compounds of formula I and optionally comprising one or more further polymerisable compounds, wherein at least one of the compounds of formula I and the further polymerisable compounds is mesogenic or liquid crystalline.

35

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 6 -

- Another object of the present invention is an anisotropic polymer film with charge transport properties obtainable from a polymerisable liquid crystal mixture as defined above that is aligned in its liquid crystal phase into macroscopically uniform orientation and polymerised or crosslinked to fix the oriented state.
- Another object of the invention is a liquid crystal side chain polymer (SCLCP) obtained from a polymerisable liquid crystal material as defined above by polymerisation or polymeranalogous reaction. Particularly preferred are SCLCPs obtained from one or more compounds according to formula I or from a polymerisable mixture comprising one or more compounds of formula I.
- Another object of the invention is an SCLCP obtained from one or more compounds of formula I or from a polymerisable liquid crystal mixture as defined above, by copolymerisation or polymeranalogous reaction together with one or more additional mesogenic or non-mesogenic comonomers.
- Another object of the invention is the use of compounds of formula I and mixtures or polymer films obtained thereof as semiconductors or charge transport materials, in particular in optical, electrooptical or electronic devices, like for example in field effect transistors (FET) as components of integrated circuitry, as thin film transistors in flat panel display applications or for Radio Frequency Identification (RFID) tags, or in semiconducting components for organic light emitting diode (OLED) applications such as electroluminescent displays or backlights of e.g. liquid crystal displays, for photovoltaic or sensor devices, as electrode materials in batteries, as photoconductors and for electrophotographic applications like electrophotographic recording.
- Another object of the invention is a field effect transistor, for example as a component of integrated circuitry, as a thin film transistor in flat panel display applications, or in a Radio Frequency Identification

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 7 -

(RFID) tag, comprising one or more compounds of formula I or a mixture or polymer film obtained thereof.

5 Another object of the invention is a semiconducting component, for example in OLED applications like electroluminescent displays or backlights of e.g. liquid crystal displays, in photovoltaic or sensor devices, as electrode materials in batteries, as photoconductors and for electrophotographic applications, comprising one or more compounds of formula I or a mixture or polymer film obtained thereof.

10 Another object of the invention is a security marking or device comprising an RFID or ID tag or a FET according to the invention.

Detailed Description of the Invention

15 The compounds of formula I provide several advantages over prior art materials

- 20 - by adding substituent chains and other groups they can be made more soluble, thus being suitable for spin coating or solution coating techniques, rather than vacuum deposition, to prepare thin films for use e.g. in electronic devices such as transistors,
- 25 - they can be made mesogenic or liquid crystalline, thus exhibiting a higher degree of order that leads to particularly high charge carrier mobility, in particular when being aligned in their meosphase into macroscopically uniform orientation
- their macroscopic ordered, oriented and aligned microstructures can be frozen in by in situ polymerisation leading to long range monodomain morphology,
- 30 - due to the presence of two or more polymerisable groups they can be crosslinked to form coherent polymer films with high thermal, mechanical and chemical stability,
- 35 - they combine the properties of a semiconducting material with those of a mesogenic material to give novel materials with a rigid, planar conjugated core and a flexible chain to increase solubility

and to decrease the melting point, which show high charge carrier mobility when being aligned in their mesophase.

- 5 The compounds of formula I are useful as charge transport semiconductors. They have high carrier mobilities and good current on/off ratios. In particular, the introduction of alkyl or fluoroalkyl side chains to the group T improves the solubility and therefore the solution processibility of the compounds of formula I. Furthermore, the presence of fluoroalkyl side chains also renders these
- 10 compounds effective as *n*-type semiconductors. The electron-withdrawing nature of the fluoroalkyl substituents will also lower the HOMO further and result in a more stable material, which is less susceptible to oxidation.
- 15 Particularly preferred are mesogenic or liquid crystalline compounds of formula I, wherein T is a mesogenic group. These compounds are particularly useful as semiconductors or charge transport materials, as they can be processed while in the highly ordered mesophase morphology, and readily aligned by conventional techniques in a preferred direction. Both smectic and nematic mesophase ordering
- 20 allows close packing of molecular pi-electron systems, which maximises intermolecular charge transfer which occurs through a hopping mechanism between adjacent molecules. This ordered, and oriented microstructure can be permanently „frozen-in“ by
- 25 polymerising the mesogens, which can also create a structure with long range order, or „monodomain“. Formation of a monodomain also maximises charge transfer by eliminating charge trap sites at grain boundaries, while the polymerisation also improves the mechanical properties of the film. Further, by crosslinking the
- 30 mesogens, a highly stable structure results, which has an additional advantage of being impervious to subsequent processing solvents during device fabrication, thus allowing a wider range of solvents to be used in deposition of the next layer of the device by solution techniques. In addition, it is often observed that this crosslinking
- 35 further densifies the film, leading to smaller intermolecular distances and improved charge transport.

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 9 -

Side chain liquid crystal polymers or copolymers (SCLCPs), in which the semiconducting component is located as a pendant group, separated from a flexible backbone by an aliphatic spacer group, offer the possibility to obtain a highly ordered lamellar like morphology. This structure consists of closely packed conjugated aromatic mesogens, in which very close (typically $< 4 \text{ \AA}$) pi-pi stacking can occur. This stacking allows intermolecular charge transport to occur more easily, leading to high charge carrier mobilities. SCLCPs are advantageous for specific applications as they can be readily synthesized before processing and then e.g. be processed from solution in an organic solvent. If SCLCPs are used in solutions, they can orient spontaneously when coated onto an appropriate surface and when at their mesophase temperature, which can result in large area, highly ordered domains.

It is also possible to copolymerise compounds of formula I via group P with other polymerisable mesogenic or liquid crystal monomers that are known from prior art, in order to induce or enhance liquid crystal phase behaviour.

Particularly preferred are liquid crystal compounds of formula I, or liquid crystal mixtures comprising one or more compounds of formula I, that exhibit a nematic and/or smectic liquid crystal phase. For FET applications smectic materials are especially preferred. For OLED applications nematic or smectic materials are especially preferred.

Especially preferred are compounds having 2, 3, 4, 5 or 6, very preferably 2 or 3 polymerisable groups P. Further preferred are compounds comprising more than 2 polymerisable groups.

Especially preferred compounds of formula I are those wherein a is 2, 3, 4, 5 or 6, further those wherein $a > 2$, preferably 3, 4, 5 or 6.

T in formula I is preferably a rod-shaped, lath-shaped or disk-shaped mesogenic group. Compounds having a disk-shaped group exhibit

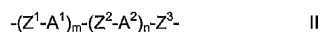
WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 10 -

discotic liquid crystal phases wherein the molecules are stacked to form columnar structures, with a high charge carrier mobility in the direction parallel to the columns.

- 5 In a preferred embodiment of the present invention T is a group selected of formula II



- 10 wherein

- A¹ is, in case of multiple occurrence independently of each other, an aromatic or heteroaromatic group, or a partially saturated alicyclic or heterocyclic group that is capable of forming a conjugated pi-electron system, having up to 25 C atoms and being unsubstituted or mono- or polysubstituted with R¹,
- A² has one of the meanings of A¹ or is, in case of multiple occurrence independently of each other, a saturated alicyclic or heterocyclic group with up to 25 C atoms which is unsubstituted, mono- or polysubstituted with R,
- Z¹ to Z³ are independently of each other -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -CO-NR⁰-, -NR⁰-CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CH=CR⁰-, -CX¹=CX²-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- or a single bond,
- X¹ and X² are independently of each other H, F, Cl or CN,
- R is H, halogen, CN, NO₂, straight chain, branched or cyclic alkyl with 1 to 20 C-atoms, which may be unsubstituted, mono- or poly-substituted by F, Cl, Br, I or CN, it being also possible for one or more non-adjacent

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 11 -

5 CH₂ groups to be replaced, in each case independently from one another, by -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- or -C≡C- in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another, an aromatic or heteroaromatic group, or denotes P-Sp,

10 R⁰ and R⁰⁰ are independently of each other H or alkyl with 1 to 12 C-atoms,

m is 1, 2 or 3, and

n is 0, 1, 2 or 3.

15 R is preferably optionally fluorinated alkyl or alkoxy with 1 to 15 C atoms. Further preferred are compounds wherein one or more groups R denote P-Sp.

20 Particularly preferred groups T are those wherein Z¹, A¹, Z², A² and Z³ together form a conjugated pi-electron system. Therein, A¹ and A² are preferably arylene or heteroarylene and Z¹, Z² and Z³ are preferably a single bond or an unsaturated group like for example -C=C- or -CX¹=CX²-.

25 Further preferred groups T are those of the following formulae

	-Z ¹ -A ¹ -Z ³ -	II1
	-Z ¹ -A ¹ -Z ² -A ² -Z ³ -	II2
30	-Z ¹ -A ¹ -Z ¹ -A ¹ -Z ³ -	II3
	-Z ¹ -A ¹ -Z ¹ -A ¹ -Z ² -A ² -Z ³ -	II4
	-Z ¹ -A ¹ -Z ¹ -A ¹ -Z ¹ -A ¹ -Z ² -A ² -Z ³ -	II5
	-Z ¹ -A ¹ -Z ¹ -A ¹ -Z ² -A ² -Z ² -A ² -Z ³ -	II6
	-Z ¹ -A ¹ -Z ² -A ¹ -Z ² -T ¹ -Z ³ -T ¹ -Z ³ -	II7
35	-Z ¹ -A ¹ -Z ¹ -A ¹ -Z ¹ -A ¹ -Z ¹ -A ¹ -Z ² -A ² -Z ³ -	II8
	-Z ¹ -A ¹ -Z ¹ -A ¹ -Z ¹ -A ¹ -Z ² -A ² -Z ² -A ² -Z ³ -	II9

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 12 -

wherein Z^1 , Z^2 , Z^3 , A^1 and A^2 and T^1 have in each case independently one of the meanings of formula II.

- 5 A^1 is preferably 1,4-phenylene in which, in addition, one or more CH groups may be replaced by N one or two non-adjacent CH_2 groups may be replaced by O and/or S, thiophene-2,5-diyl, thienothienophene-2,5-diyl, dithienothienophene-2,6-diyl, or, naphthalene-2,6-diyl, it being possible for all of these groups to be
- 10 unsubstituted, mono- or polysubstituted by L, with L being halogen, CN, SCN, NO_2 , SF_5 or an alkyl, alkoxy, alkylcarbonyl or alkoxy carbonyl group with 1 to 12 C atoms, wherein one or more H atoms may be substituted with F or Cl.
- 15 A^2 preferably has one of the preferred meanings of A^1 given above.
- A^1 and A^2 are particularly preferably 1,4-phenylene that is substituted with 1, 2 or 3 groups L as defined above, or thiophene-2,5-diyl, thienothienophene-2,5-diyl or dithienothienophene-2,6-diyl all of which
- 20 are optionally substituted with one or more groups L as defined above.
- Z^{1-3} are preferably selected from -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 -, - $CH=N$ -, - $N=CH$ -, - $N=N$ -, - $CH=CR^0$ -, - $CX^1=CX^2$ -, - $C=C$ - and a single bond, in particular from - $CH=N$ -, - $N=CH$ -, - $N=N$ -, - $CH=CR^0$ -, - $CX^1=CX^2$ -, - $C=C$ - and a single bond.
- 25
- In another preferred embodiment of the present invention, T is a
- 30 disk-shaped group, selected for example from the group comprising phthalocyanines or their heterocyclic analogues, triphenylenes, phenanthrenes, perylenes, perylene imides, porphyrins, decacyclenes or tricyclochinazolines, all of which may be substituted or unsubstituted by organic groups. All these groups and their
- 35 synthesis are known from the literature and are described for

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 13 -

example in WO 95/17018, WO 95/04306, EP 0 527 376 or US 5,736,068 or the references cited therein.

5 In the foregoing and the following, aromatic and heteroaromatic groups are preferably mono-, bi- or tricyclic groups with up to 25 C atoms that may also comprise condensed rings and are optionally substituted with one or more groups R. Very preferred aromatic and heteroaromatic groups are those having one of the preferred meanings of A¹ as given above and below.

10 -CX¹=CX²- is preferably -CH=CH-, -CH=CF-, -CF=CH-, -CF=CF-, -CH=C(CN)- or -C(CN)=CH-.

15 R in formula I is preferably H, F, Cl or straight chain, branched or cyclic alkyl with 1 to 20 C-atoms, which may be unsubstituted, mono- or poly-substituted by F, Cl, Br, I or CN, it being also possible for one or more non-adjacent CH₂ groups to be replaced, in each case independently from one another, by -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- or -C≡C-
20 in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another, or an aromatic or heteroaromatic group.

Very preferably R is selected from C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-fluoroalkyl, C₁-C₂₀-alkenyl, C₁-C₂₀-alkynyl, C₁-C₂₀-alkoxy, C₁-C₂₀-thioether, C₁-C₂₀-silyl, C₁-C₂₀-ester and C₁-C₂₀-amino.

If R is an alkyl or alkoxy radical, i.e. where the terminal CH₂ group is replaced by -O-, this may be straight-chain or branched. It is preferably straight-chain, has 2, 3, 4, 5, 6, 7 or 8 carbon atoms and accordingly is preferably ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, ethoxy, propoxy, butoxy, pentoxy, hexoxy, heptoxy, or octoxy, furthermore methyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, nonoxy, decoxy, undecoxy, dodecoxy, tridecoxy or tetradecoxy, for example.

35

Oxaalkyl, i.e. where one CH₂ group is replaced by -O-, is preferably straight-chain 2-oxapropyl (=methoxymethyl), 2- (=ethoxymethyl) or 3-oxabutyl (=2-methoxyethyl), 2-, 3-, or 4-oxapentyl, 2-, 3-, 4-, or 5-oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5-, or 6-oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- or 7-oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- or 8-oxanonyl or 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- or 9-oxadecyl, for example.

Halogen is preferably F or Cl.

10 The polymerisable or reactive group P is preferably selected from

15 $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-COO-}$, $\text{W}^2\text{HC}-\text{CH}-$, $\text{W}^2-\text{CH}(\text{CH}_2)_k\text{-O-}$, $\text{CH}_2=\text{CW}^2\text{-(O)}_{k1}\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-O-}$, $\text{HO-CW}^2\text{W}^3\text{-}$, $\text{HS-CW}^2\text{W}^3\text{-}$, $\text{HW}^2\text{N-}$, $\text{HO-CW}^2\text{W}^3\text{-NH-}$, $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-CO-NH-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-(COO)}_{k1}\text{-Phe-(O)}_{k2}\text{-}$, Phe-CH=CH- , HOOC- , OCN- and $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si-}$, with W¹ being H, Cl, CN, phenyl or alkyl with 1 to 5 C-atoms, in particular H, Cl or CH₃, W² and W³ being independently of each other H or alkyl with 1 to 5 C-atoms, in particular methyl, ethyl or n-propyl, W⁴, W⁵ and W⁶ being independently of each other Cl, oxaalkyl or oxacarbonylalkyl with 1 to 5 C-atoms, Phe being 1,4-phenylene and k₁ and k₂ being independently of each other 0 or 1.

25 Especially preferred groups P are $\text{CH}_2=\text{CH-COO-}$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-COO-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-O-}$ and $\text{W}^2-\text{CH}(\text{CH}_2)_k\text{-O-}$.

30 Very preferred are acrylate and oxetane groups. Oxetanes produce less shrinkage upon polymerisation (cross-linking), which results in less stress development within films, leading to higher retention of ordering and fewer defects. Oxetane cross-linking also requires cationic initiator, which unlike free radical initiator is inert to oxygen.

35 As for the spacer group Sp all groups can be used that are known for this purpose to those skilled in the art. The spacer group Sp is preferably of formula S-X, wherein

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 15 -

S is alkylene with up to 20 C atoms which may be unsubstituted, mono- or poly-substituted by F, Cl, Br, I or CN, it being also possible for one or more non-adjacent CH₂ groups to be replaced, in each case independently from one another, by -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -SCO-, -CO-S-, -CH=CH- or -C≡C- in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another,

X is -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -CO-NR⁰-, -NR⁰-CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CH=CR⁰-, -CX¹=CX²-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- or a single bond, and

R⁰ and R⁰⁰ have one of the meanings given above.

X is preferably -O-, -S-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CH=CR⁰-, -CX¹=CX²-, -C≡C- or a single bond, in particular -O-, -S-, -C≡C-, -CX¹=CX²- or a single bond, very preferably a group that is capable to form a conjugated system, like for example -C≡C- or -CX¹=CX²-, or a single bond.

In case the group P-S-X is linked to a group Z¹ or Z³, one of X and Z¹ or Z³ is preferably a single bond.

Typical spacer groups S are for example -(CH₂)_p-, -(SiR⁰R⁰⁰-O)_p-, -(CH₂CH₂O)_i-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- or -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, with p being an integer from 2 to 12, r being an integer from 1 to 3 and R⁰ and R⁰⁰ having the meanings given above.

Preferred spacer groups S are ethylene, propylene, butylene, pentylene, hexylene, heptylene, octylene, nonylene, decylene, undecylene, dodecylene, octadecylene, ethyleneoxyethylene, methyleneoxybutylene, ethylene-thioethylene, ethylene-N-methyl-

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 16 -

iminoethylene, 1-methylalkylene, ethenylene, propenylene and butenylene for example.

- 5 In case of compounds of formula I with more than one group P-Sp, the spacer groups Sp and/or the polymerisable groups P can be identical or different.

- Further preferred are compounds with one or more groups P-Sp wherein Sp is a single bond.

- 10 SCLCPs obtained from the inventive compounds or mixtures by polymerisation or copolymerisation have a backbone that is formed by the polymerisable group P in formula I.

- 15 Another preferred embodiment of the present invention relates to compounds having a branched polymerisable group carrying two or more reactive moieties. These compounds are preferably selected of formula I'

- 20 $(P')_b-T$ I'

wherein $b \geq 1$, T has the meaning of formula I and P' is a branched polymerisable group carrying two or more reactive moieties.

- 25 b is preferably 1, 2, 3 or 4, in particular 1 or 2.

T is preferably selected of formula II'

- 30 $-(Z^1-A^1)_m-(Z^2-A^2)_n-Z^3-R'$ II'

wherein Z^{1-3} , A^1 , A^2 , m and n have the meanings of formula II or the preferred meanings given above, R' has one of the meanings of formula II or the preferred meanings given above or denotes P-Sp or P'.

- 35 P' is preferably straight-chain or branched alkyl with 1 to 25 C atoms which may be unsubstituted, mono- or polysubstituted by halogen or

5 CN, it being also possible for one or more non-adjacent CH₂ groups to be replaced, in each case independently from one another, by -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- or -C≡C- in such a manner that oxygen atoms are not linked directly to one another, and which is substituted with at least two identical or different polymerisable groups P as defined above.

10 Especially preferably P' is a group selected from -Sp-OCO-CR⁰(CH₂-OCO-CW=CH₂)₂ and -Sp-OCO-C(CH₂-OCO-CW=CH₂)₃, with Sp, W and R⁰ having the meanings given above, and R⁰ preferably being H or methyl.

15 In case one of the groups P, P', Sp, X, A¹⁻², Z¹⁻³, R, R', R⁰, R⁰⁰ and T appears more than once in a formula as shown above and below, the multiple groups may be identical or different, unless explicitly stated otherwise.

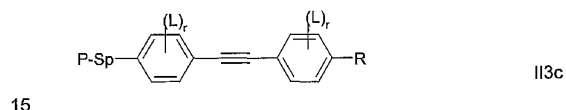
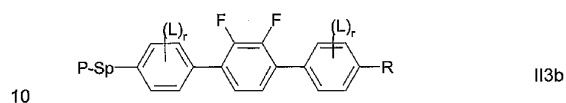
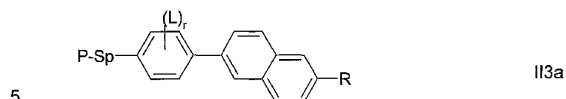
20 The compounds of formula I can be synthesized according to or in analogy to methods that are known to the skilled in the art and described in the literature.

25 A further preferred embodiment of the present invention relates to compounds of formula I, wherein T is selected of formula II or the preferred subformulae II1-II9 shown above, wherein at least one of A¹ and A² is a naphthalene-2,6-diyl group, a difluoroterphenylene group or a diphenylacetylene group that is optionally substituted by L. Some of these compounds are known from US 5,723,066, for example those disclosed in example 1 and 2 therein, and from GB 2,351,734 A. The novel compounds of this preferred embodiment
30 that are not disclosed in the above documents are another aspect of the invention. Further aspects of the invention are mixtures and polymers prepared from the known and the novel compounds of this preferred embodiment, and the use of these known and novel compounds, mixtures and polymers for organic semiconductor
35 applications as described above and below. Especially preferred compounds of this type are those of the following subformulae:

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 18 -



wherein P and Sp have the meanings given in formula I, L is as defined above, r is 0, 1, 2, 3 or 4, and R has the meaning given in formula II and is preferably P-Sp.

20 A further aspect of the invention relates to both the oxidised and reduced form of the compounds and materials according to this invention. Either loss or gain of electrons results in formation of a highly delocalised ionic form, which is of high conductivity. This can occur on exposure to common dopants. Suitable dopants and
25 methods of doping are known to those skilled in the art, e.g. from EP 0 528 662, US 5,198,153 or WO 96/21859.

The doping process typically implies treatment of the semiconductor material with an oxidating or reducing agent in a redox reaction to
30 form delocalised ionic centres in the material, with the corresponding counterions derived from the applied dopants. Suitable doping methods comprise for example exposure to a doping vapor in the atmospheric pressure or at a reduced pressure, electrochemical doping in a solution containing a dopant, bringing a dopant into
35 contact with the semiconductor material to be thermally diffused, and ion-implantation of the dopant into the semiconductor material.

When electrons are used as carriers, suitable dopants are for example halogens (e.g. I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr and IF), Lewis acids (e.g. PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃ and SO₃), protonic acids, organic acids, or amino acids (e.g. HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H and ClSO₃H), transition metal compounds (e.g. FeCl₃, FeOCl, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ and LnCl₃ (wherein Ln is a lanthanoid), anions (e.g. Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻, and anions of various sulfonic acids, such as aryl-SO₃⁻). When holes are used as carriers, examples of dopants are cations (e.g. H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺), alkali metals (e.g., Li, Na, K, Rb, and Cs), alkaline-earth metals (e.g., Ca, Sr, and Br), O₂, XeOF₄, (NO₂⁺) (SbF₆⁻), (NO₂⁺) (SbCl₆⁻), (NO₂⁺) (BF₄⁻), AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃ · 6H₂O, FSO₂OOSO₂F, Eu, acetylcholine, R₄N⁺ (R is an alkyl group), R₄P⁺ (R is an alkyl group), R₅As⁺ (R is an alkyl group), and R₃S⁺ (R is an alkyl group).

The conducting form of the compounds and materials of the present invention can be used as an organic "metal" in applications, for example, but not limited to, charge injection layers and ITO planarising layers in organic light emitting diode applications, films for flat panel displays and touch screens, antistatic films, printed conductive substrates, patterns of tracts in electronic applications such as printed circuit boards and condensers.

The compounds of formula I can be polymerised, or copolymerised with other polymerisable compounds, via the polymerisable group P. This is preferably done by in-situ polymerisation of a coated layer of the material, preferably during fabrication of the electronic or optical device comprising the compound of formula I. In case of liquid crystal materials, these are preferably aligned in their liquid crystal state into homeotropic orientation prior to polymerisation, where the conjugated pi-electron systems are orthogonal to the direction of charge transport. This ensures that the intermolecular distances are minimised and hence then energy required to transport charge

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 20 -

between molecules is minimised. The molecules are then polymerised or crosslinked to fix the uniform orientation of the liquid crystal state. Alignment and curing are carried out in the liquid crystal phase or mesophase of the material. This technique is known in the art and is generally described for example in D.J. Broer, et al., Angew. Makromol. Chem. 183, (1990), 45-66

Alignment of the liquid crystal material can be achieved for example by treatment of the substrate onto which the material is coated, by shearing the material during or after coating, by application of a magnetic or electric field to the coated material, or by the addition of surface-active compounds to the liquid crystal material. Reviews of alignment techniques are given for example by I. Sage in "Thermotropic Liquid Crystals", edited by G. W. Gray, John Wiley & Sons, 1987, pages 75-77, and by T. Uchida and H. Seki in "Liquid Crystals - Applications and Uses Vol. 3", edited by B. Bahadur, World Scientific Publishing, Singapore 1992, pages 1-63. A review of alignment materials and techniques is given by J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1 (1981), pages 1-77.

Polymerisation takes place by exposure to heat or actinic radiation. Actinic radiation means irradiation with light, like UV light, IR light or visible light, irradiation with X-rays or gamma rays or irradiation with high energy particles, such as ions or electrons. Preferably polymerisation is carried out by UV irradiation at a non-absorbing wavelength. As a source for actinic radiation for example a single UV lamp or a set of UV lamps can be used. When using a high lamp power the curing time can be reduced. Another possible source for actinic radiation is a laser, like e.g. a UV laser, an IR laser or a visible laser.

Polymerisation is preferably carried out in the presence of an initiator absorbing at the wavelength of the actinic radiation. For example, when polymerising by means of UV light, a photoinitiator can be used that decomposes under UV irradiation to produce free radicals or ions that start the polymerisation reaction. When curing

polymerisable materials with acrylate or methacrylate groups, preferably a radical photoinitiator is used, when curing polymerisable materials with vinyl, epoxide and oxetane groups, preferably a cationic photoinitiator is used. It is also possible to use a
5 polymerisation initiator that decomposes when heated to produce free radicals or ions that start the polymerisation. As a photoinitiator for radical polymerisation for example the commercially available Irgacure 651, Irgacure 184, Darocure 1173 or Darocure 4205 (all from Ciba Geigy AG) can be used, whereas in case of cationic
10 photopolymerisation the commercially available UVI 6974 (Union Carbide) can be used.

The polymerisable material can additionally comprise one or more other suitable components such as, for example, catalysts, sensitizers,
15 stabilizers, inhibitors, chain-transfer agents, co-reacting monomers, surface-active compounds, lubricating agents, wetting agents, dispersing agents, hydrophobing agents, adhesive agents, flow improvers, defoaming agents, deaerators, diluents, reactive diluents, auxiliaries, colourants, dyes or pigments.

20 The compounds of formula I can also be copolymerised with polymerisable mesogenic compounds to induce, or, in case of mesogenic materials of formula I, enhance liquid crystal phase behaviour. Polymerisable mesogenic compounds that are suitable as
25 comonomers are known in prior art and disclosed for example in WO 93/22397; EP 0,261,712; DE 195,04,224; WO 95/22586 and WO 97/00600.

SCLCPs can be prepared from the polymerisable compounds or
30 mixtures according to the invention by the methods described above, or by conventional polymerisation techniques which are known to those skilled in the art, including for example radicalic, anionic or cationic chain polymerisation, polyaddition or polycondensation. Polymerisation can be carried out for example as polymerisation in
35 solution, without the need of coating and prior alignment, or polymerisation in situ. It is also possible to form SCLCPs by grafting

compounds according to the invention with a suitable reactive group, or mixtures thereof, to presynthesized isotropic or anisotropic polymer backbones in a polymeranalogous reaction. For example, compounds with a terminal hydroxy group can be attached to
5 polymer backbones with lateral carboxylic acid or ester groups, compounds with terminal isocyanate groups can be added to backbones with free hydroxy groups, compounds with terminal vinyl or vinyloxy groups can be added e.g. to polysiloxane backbones with Si-H groups. It is also possible to form SCLCPs by copolymerisation or polymeranalogous reaction from the inventive compounds
10 together with conventional mesogenic or non mesogenic comonomers. Suitable comonomers are known to those skilled in the art. In principle it is possible to use all conventional comonomers known in the art that carry a reactive or polymerisable group capable of undergoing the desired polymer-forming reaction, like for example
15 a polymerisable or reactive group P as defined above. Typical mesogenic comonomers are for example those mentioned in WO 93/22397; EP 0,261,712; DE 195,04,224; WO 95/22586 and WO 97/00600. Typical non mesogenic comonomers are for example alkyl
20 mono- or diacrylates or alkyl mono- or dimethacrylates with alkyl groups of 1 to 20 C atoms, like methyl acrylate or methyl methacrylate, trimethylpropane trimethacrylate or pentaerythritol tetraacrylate.

25 The compounds of formula I and the polymerisable mixtures and polymers obtained thereof are useful as optical, electronic and semiconductor materials, in particular as charge transport materials in field effect transistors (FETs) e.g. as components of integrated circuitry, ID tags or TFT applications. Alternatively, they may be used
30 in organic light emitting diodes (OLEDs) in electroluminescent display applications or as backlight of e.g. liquid crystal displays, as photovoltaics or sensor materials, and for other semiconductor applications, as electrode materials in batteries, as photoconductors and for electrophotographic applications like electrophotographic
35 recording.

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 23 -

5 FETs comprising compounds of formula I or mixtures or polymers comprising them are suitable for example as ID tags in clothing, on food containers to register when food is out of date, on consumer products, household objects or any item which can be bought in a shop so that each item does not have to be priced individually, but for example many items can be passed through a reader at a till and all of the items in a shopping trolley can be registered at the same time, saving manpower and time.

10 Especially the oligomers and polymers according to the invention show advantageous solubility properties which allow production processes using solutions of these compounds. Thus films, including layers and coatings, may be generated by low cost production techniques e.g. spin coating. Suitable solvents or solvent mixtures
15 comprise alkanes and/ or aromatics, especially their fluorinated derivatives.

The materials of the present invention are useful as optical, electronic and semiconductor materials, in particular as charge
20 transport materials in field effect transistors (FETs), as photovoltaics or sensor materials, for electrophotographic recording, and for other semiconductor applications. Such FETs, where an organic semiconductive material is arranged as a film between a gate-dielectric and a drain and a source electrode, are generally known
25 e.g. from US 5,892,244, WO 00/79617, US 5,998,804, and from the references cited in the background and prior art chapter and listed below. Due to the advantages, like low cost production using the solubility properties of the compounds according to the invention and thus the processibility of large surfaces, preferred applications of
30 these FETs are such as integrated circuitry, TFT-displays and security applications.

In security applications, field effect transistors and other devices with semiconductive materials, like transistors or diodes, may be used for
35 ID tags or security markings to authenticate and prevent counterfeiting of documents of value like banknotes, credit cards or

ID cards, national ID documents, licenses or any product with money value, like stamps, tickets, shares, cheques etc..

5 Alternatively, the mono-, oligo- and polymers according to the invention may be used in organic light emitting devices or diodes (OLEDs), e.g. in display applications or as backlight of e.g. liquid crystal displays. Common OLEDs are realized using multilayer structures. An emission layer is generally sandwiched between one or more electron-transport and/ or hole-transport layers. By applying an electric voltage electrons and holes as charge carriers move
10 towards the emission layer where their recombination leads to the excitation and hence luminescence of the lumophor units contained in the emission layer. The inventive compounds, materials and films may be employed in one or more of the charge transport layers and/ or in the emission layer, corresponding to their electrical and/ or optical properties. Furthermore their use within the emission layer is especially advantageous, if the compounds, materials and films according to the invention show electroluminescent properties themselves or comprise electroluminescent groups or compounds.
15 The selection, characterization as well as the processing of suitable monomeric, oligomeric and polymeric compounds or materials for the use in OLEDs is generally known by a person skilled in the art, see e. g. Meerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcala, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128 and the literature cited therein.
20

25 According to another use, the inventive compounds, materials or films, especially those which show photoluminescent properties, may be employed as materials of light sources, e.g. of display devices such as described in EP 0 889 350 A1 or by C. Weder et al.,
30 Science, 279, 1998, 835-837.

Furthermore, the compounds of the present invention are useful as high birefringence compounds added to liquid crystalline compositions in order to increase birefringence. For this purpose,
35 they do not need to have a mesophase themselves, but a similar

shape to conventional liquid crystals in order to dissolve and not to detract from the liquid crystal properties of the composition.

5 In the foregoing and in the following examples, unless otherwise indicated, all temperatures are set forth uncorrected in degrees Celsius and all parts and percentages are by weight.

The following abbreviations are used to illustrate the liquid crystalline phase behaviour of the compounds: K = crystalline; N = nematic; S = smectic; Ch = cholesteric; I = isotropic. The numbers between the symbols indicate the phase transition temperatures in ° C.
10 Furthermore, mp. is the melting point, Δn is the optical anisotropy measured at 20 °C and 589 nm, $\Delta\epsilon$ is the dielectric anisotropy at 20 °C and 1 kHz.

15

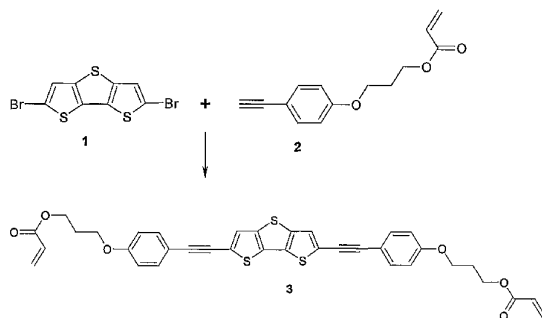
Example 1

Compound (3) was prepared as described below

20

25

30



35

Acetylene compound (2) (1.34 g, 5.82 mmol) in THF was added dropwise to a solution of 2,2'-dibromodithienothiophene (1) (0.68 g, 1.94 mmol), triethylamine (20 ml), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (catalytic) and

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 26 -

5 copper (I) iodide (catalytic) in THF (30 ml) under an atmosphere of nitrogen over a period of 2 hours at 40°C. After 16h, the solution was allowed to cool to room temperature. The solution was poured in to dichloromethane and washed with water. The DCM layer was removed, dried over sodium sulphate and evaporated to dryness to leave a residual black solid. Purification was achieved by flash column chromatography using DCM:petrol (1:1). On evaporation of the appropriate fractions a yellow solid (0.5 g) was isolated.

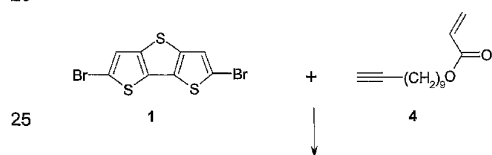
10 ¹H and ¹³C NMRs showed expected signals.

The following transitions and phases were observed by optical microscopy using crossed polarisers:

15 K-120-Sc-145-N-167-I

Example 2

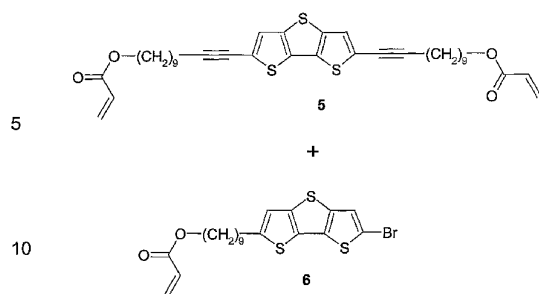
20 Compounds (5) and (6) were prepared as described below.



WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 27 -



15 Acetylene compound (4) (6.58 g, 29.6 mmol) in THF was added dropwise to a solution of 2,2'-dibromodithienothiophene (1) (10.2 g, 29.0 mmol), triethylamine (20 ml), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (catalytic) and copper (1) iodide (catalytic) in THF (30 ml) under an atmosphere of nitrogen over a period of 2 hours at 40°C. After 16h, the solution

20 was allowed to cool to room temperature. The solution was poured in to dichloromethane and washed with water. The DCM layer was removed, dried over sodium sulphate and evaporated to dryness to leave a residual black solid. Separation and purification was achieved by flash column chromatography using DCM:petrol (1:1). Two compounds were isolated as pale yellow solids.

25

Compound (5):

¹H and ¹³C NMRs showed expected signals.

30 The following transitions and phases were observed by optical microscopy using crossed polarisers: K-55-I

Compound (6):

¹H and ¹³C NMRs showed expected signals.

35 This compound was used as an intermediate in the following reactions.

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 28 -

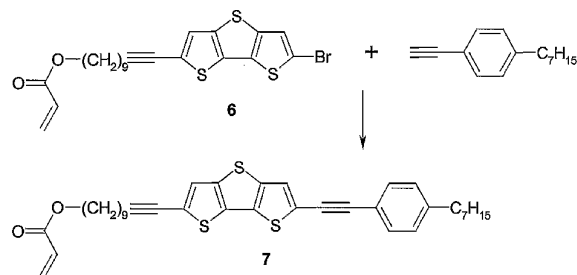
Example 3

Compound (7) was prepared as described below

5

10

15



20

25

30

4-Heptylphenylacetylene (1.1 g, 5.47 mmol) in THF was added dropwise to a solution of DTT compound (6) (2.71 g, 5.47 mmol), triethylamine (20 ml), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (catalytic) and copper (I) iodide (catalytic) in THF (30 ml) under an atmosphere of nitrogen over a period of 2 hours at 40°C. After 16h, the solution was allowed to cool to room temperature. The solution was poured in to dichloromethane and washed with water. The DCM layer was removed, dried over sodium sulphate and evaporated to dryness to leave a residual black solid. Purification was achieved by flash column chromatography using DCM:petrol (1:1). On evaporation of the appropriate fractions a yellow solid (0.5 g) was isolated.

^1H and ^{13}C NMRs showed expected signals.

The following transitions and phases were observed by optical microscopy using crossed polarisers:

35

K-64-I

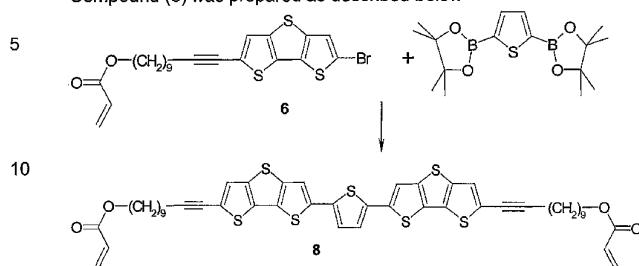
WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 29 -

Example 4

Compound (8) was prepared as described below



Thiophene bisboronate pinacol ester (0.57 g, 1.7 mmol) in THF was added dropwise to a solution of DTT compound (6) (1.68 g, 3.4 mmol) in toluene (30 ml), ethanol (30 ml), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (catalytic) and sodium carbonate (0.72 g, 6.8 mmol) in water (20 ml) under an atmosphere of nitrogen over a 16 hours at reflux. The solution was allowed to cool to room temperature. The solution was poured in to dichloromethane and washed with water. The DCM layer was removed, dried over sodium sulphate and evaporated to dryness to leave a residual black solid. Purification was achieved by flash column chromatography using DCM:petrol (1:1). On evaporation of the appropriate fractions an orange solid (0.34 g) was isolated.

¹H and ¹³C NMRs showed expected signals.

The following transitions and phases were observed by optical microscopy using crossed polarisers:

K-66-S_B-71-S_A-200-polymerises

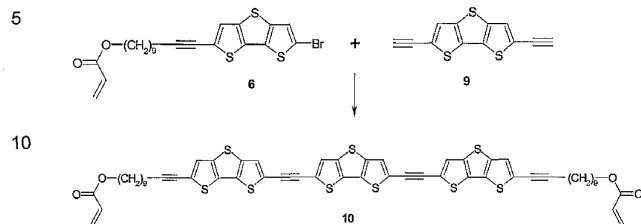
WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 30 -

Example 5

Compound (10) was prepared as described below



15

DTT-bis acetylene compound (9) (0.9 g, 3.69 mmol) in THF was added dropwise to a solution of DTT compound (6) (3.65 g, 7.38 mmol), triethylamine (20 ml), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (catalytic) and copper (1) iodide (catalytic) in THF (30 ml) under an atmosphere of nitrogen over a period of 2 hours at 40°C. After 16h, the solution was allowed to cool to room temperature. The solution was poured in to dichloromethane and washed with water. The DCM layer was removed, dried over sodium sulphate and evaporated to dryness to leave a residual black solid. Purification was achieved by flash column chromatography using DCM:petrol (4:1). On evaporation of the appropriate fractions a red solid (0.32 g) was isolated.

20

25

¹H and ¹³C NMRs showed expected signals.

30

The following transitions and phases were observed by optical microscopy using crossed polarisers:

K-112-S-212-decomposed

35

Patent Claims

1. A polymerisable charge transport compound comprising a group containing a delocalised pi-electron unit that imparts charge transport capability to the compound, and further comprising two or more polymerisable groups that are optionally linked to the group containing the delocalised pi-electron unit via flexible spacer groups.
2. A compound according to claim 1, wherein the group containing a delocalised pi-electron unit is a mesogenic group.
3. A compound according to claim 1 or 2, selected of formula I
- $$(P-Sp)_a-T \quad I$$
- wherein
- P is a polymerisable or reactive group,
- Sp is a spacer group or a single bond,
- a is an integer ≥ 2 , and
- T is an optionally mesogenic group containing a delocalised pi-electron unit that imparts charge transport capability to the compound of formula I.
4. A compound according to claim 3, wherein T is of formula II
- $$-(Z^1-A^1)_m-(Z^2-A^2)_n-Z^3- \quad II$$
- wherein
- A¹ is, in case of multiple occurrence independently of each other, an aromatic or heteroaromatic group, or

WO 03/006468

PCT/EP02/06442

- 32 -

- a partially saturated alicyclic or heterocyclic group that is capable of forming a conjugated pi-electron system, having up to 25C atoms and being unsubstituted or mono- or polysubstituted with R¹,
- 5 A² has one of the meanings of A¹ or is, in case of multiple occurrence independently of each other, a saturated alicyclic or heterocyclic group with up to 25 C atoms which is unsubstituted, mono- or polysubstituted with R,
- 10 Z¹ to Z³ are independently of each other -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -CO-NR⁰-, -NR⁰-CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CH=CR⁰-, -CX¹=CX²-, -C=C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- or a single bond,
- 15 X¹ and X² are independently of each other H, F, Cl or CN,
- 20 R is H, halogen, CN, NO₂, straight chain, branched or cyclic alkyl with 1 to 20 C-atoms, which may be unsubstituted, mono- or poly-substituted by F, Cl, Br, I or CN, it being also possible for one or more non-adjacent CH₂ groups to be replaced, in each case independently from one another, by -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- or -C≡C- in such a manner that O and/or S atoms are not linked directly to one another, an aromatic or heteroaromatic group, or denotes P-Sp,
- 25 R⁰ and R⁰⁰ are independently of each other H or alkyl with 1 to 12 C-atoms,
- 30
- 35

WO 03/006468


PCT/EP02/06442


- 33 -

m is 1, 2 or 3, and

n is 0, 1, 2 or 3.

- 5 5. A compound according to at least one of claims 1 to 4, wherein P

is selected from the groups $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-COO-}$, W^2HC  -CH- ,

- 10 W^2  $(\text{CH}_2)_k\text{-O-}$, $\text{CH}_2=\text{CW}^2\text{-(O)}_{k_1}\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-O-}$, $\text{HO-CW}^2\text{W}^3\text{-}$, $\text{HS-CW}^2\text{W}^3\text{-}$, $\text{HW}^2\text{N-}$, $\text{HO-CW}^2\text{W}^3\text{-NH-}$, $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-CO-NH-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-(COO)}_{k_1}\text{-Phe-(O)}_{k_2}\text{-}$, Phe-CH=CH- , HOOC- , OCN- and $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si-}$, with W^1 being H, Cl, CN, phenyl or alkyl with 1 to 5 C-atoms, in particular H, Cl or CH_3 , W^2 and W^3 being independently of each other H or alkyl with 1 to 5 C-atoms, in particular methyl, ethyl or n-propyl, W^4 , W^5 and W^6 being independently of each other Cl, oxaalkyl or oxacarbonylalkyl with 1 to 5 C-atoms, Phe being 1,4-phenylene and k_1 and k_2 being independently of each other 0 or 1.

- 20 6. A compound according to at least one of claims 1 to 5 that is mesogenic or liquid crystalline.
- 25 7. Polymerisable liquid crystal material comprising one or more compounds of claims 1 to 6 and optionally comprising one or more further polymerisable compounds, wherein at least one of the compounds of claims 1 to 6 and the further polymerisable compounds is mesogenic or liquid crystalline.
- 30 8. Anisotropic polymer film with charge transport properties obtainable from a polymerisable liquid crystal mixture according to claim 7 that is aligned in its liquid crystal phase into macroscopically uniform orientation and polymerised or crosslinked to fix the oriented state.

35

- 5 9. Side chain liquid crystal polymer obtained by polymerisation of one or more compounds or a polymerisable material according to claims 1 to 7 or by grafting one or more compounds or a polymerisable material according to claims 1 to 7 to a polymer backbone in a polymeranalogous reaction, optionally with one or more additional mesogenic or non-mesogenic comonomers.
- 10 10. Use of compounds, mixtures and polymers of claims 1 to 9 as semiconductors or charge transport materials in optical, electrooptical or electronic devices, in field effect transistors as components of integrated circuitry, as thin film transistors in flat panel display applications or for RFID tags, and in semiconducting components for organic light emitting diode (OLED) applications, electroluminescent display devices, backlights, photovoltaic or sensor devices, as electrode materials in batteries, as photoconductors and for electrophotographic applications.
- 15 11. Field effect transistor, OLED, electroluminescent device, RFID tag, backlight, photovoltaic or sensor device, photoconductor and electrophotographic recording device comprising a compound, mixture or polymer of claims 1 to 9.
- 20 12. Security marking or device comprising comprising one or more compounds, mixtures or polymers of claims 1 to 9, or a FET or RFID tag according to claim 11.
- 25 13. Compounds, mixtures or polymers according to at least one of claims 1 to 9, which are oxidatively or reductively doped to form conducting ionic species.
- 30 14. Charge injection layer, planarising layer, antistatic film or conducting substrate or pattern for electronic applications or flat panel displays, comprising compounds, mixtures or polymers according to claim 13.
- 35

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
23 January 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/006468 A3(51) International Patent Classification: C07D 495/14,
H01L 51/30, C08J 5/18, C09K 19/34, 19/38 // (C07D
495/14, 333.00, 333.00, 333.00)MCCULLOCH, Iain [GB/GB]; Brookvale Moss Lane,
Kings Somborne, Hampshire SO20 6PE (GB). HEENEY,
Martin [GB/GB]; 59 Cedar Road, Southampton SO14
6TQ (GB).

(21) International Application Number: PCT/EP02/06442

(22) International Filing Date: 12 June 2002 (12.06.2002)

(74) Common Representative: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 01115740.1 9 July 2001 (09.07.2001) EP

(81) Designated States (national): AL, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) Applicant (for all designated States except US): MERCK
PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250,
64293 Darmstadt (DE).(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM,
KL, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).Published:
with international search report(88) Date of publication of the international search report:
11 December 2003For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/006468 A3

(54) Title: POLYMERISABLE CHARGE TRANSPORT COMPOUNDS

(57) Abstract: The invention relates to polymerisable charge transport compounds, their use as semiconductors or charge transport materials, in optical, electrooptical or electronic devices like for example organic field effect transistors (OFET or OFET) for thin film transistor liquid crystal displays and integrated circuit devices such as RFID tags, electroluminescent devices in flat panel displays, and in photovoltaic and sensor devices, and to a field effect transistor, light emitting device or ID tag comprising the polymerisable charge transport compounds.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/06442
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D495/14 H01L51/30 C08J5/18 C09K19/34 C09K19/38 //(C07D495/14,333:00,333:00,333:00)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07D C08J C09K H01L		
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, 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.
A	WO 99 12989 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LTD.) 18 March 1999 (1999-03-18) the whole document ---	1-14
A	EP 0 563 768 A (BASF AG) 6 October 1993 (1993-10-06) the whole document ---	1-14
A	KIEBOOMS R ET AL: "SYNTHESIS, ELECTRICAL, AND OPTICAL PROPERTIES OF CONJUGATED POLYMERS" HANDBOOK OF ADVANCED ELECTRONIC AND PHOTONIC MATERIALS AND DEVICES, XX, XX, vol. 8, 2001, pages 1-102, XP001029240 the whole document --- -/--	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
5 March 2003		13/03/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/06442
C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KOSSMEHL G ET AL: "Über Polyarylenalkenylene und Polyheteroarylenalkenylene" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, HUTHIG UND WEPF VERLAG, BASEL, CH, vol. 183, no. 11, 1 November 1982 (1982-11-01), pages 2771-2786, XP002085568 ISSN: 0025-116X the whole document ----	1-14
A	HARISTOY D ET AL: "STRUCTURE AND PHOTOCONDUCTIVE BEHAVIOUR OF A SANIDIC LIQUID CRYSTAL" LIQUID CRYSTALS, TAYLOR AND FRANCIS LTD, LONDON, GB, vol. 27, no. 3, March 2000 (2000-03), pages 321-328, XP000932241 ISSN: 0267-8292 the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 02/06442

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W0 9912989	A	18-03-1999	AU 8991698 A EP 1017735 A1 W0 9912989 A1 JP 3313357 B2 JP 2001515933 T US 6403809 B1	29-03-1999 12-07-2000 18-03-1999 12-08-2002 25-09-2001 11-06-2002
EP 563768	A	06-10-1993	DE 4211087 A1 EP 0563768 A1 JP 6194849 A	07-10-1993 06-10-1993 15-07-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ティアニー, スティーブン

イギリス国 サウザンプトン エスオー 1 5 7 キューダブリュ、ベルムーア ロード 3 5

(72)発明者 グールディング, マーク

イギリス国 ハンプシャー ビーエイチ 2 4 1 エスエイチ、リングウッド、セイモア ロード 5 0

(72)発明者 ファランド, ルイズ

イギリス国 ドーセット ディーティー 1 1 9 イーディー、ブランドフォード フォーラム、ス ペーティスベリー、ギャロップ カティジズ 3

(72)発明者 ジャイルズ, マーク

イギリス国 サウザンプトン エスオー 1 5 2 エルイー、アーチャーズ ロード 2 4 - 2 6、 ロックスレー コート フラット 1 7

(72)発明者 トンプソン, マーカス

イギリス国 ハンプシャー エスピー 6 1 アールアール、フォーディングブリッジ、リバーサイ ド プレイス、6

(72)発明者 シュクノフ, マキシム

イギリス国 サウザンプトン エスオー 1 6 6 エスエックス、シーガース レーン 4 8、アイ ビー ロッジ 9

(72)発明者 スパロウ, デービット

イギリス国 ドーセット ビーエイチ 6 5 イージェイ、ボーンマウス、サウスボーン、キャッス ルメイン アヴェニュー 2 1 エー

(72)発明者 マックローチ, イアン

イギリス国 ハンプシャー エスオー 2 0 6 ピーイー、キングス ソムボーン、ブルックベイル マス レーン

(72)発明者 ヒューニー, マーティン

イギリス国 サウザンプトン エスオー 1 4 6 ティーキュー、シーダー ロード 5 9

F ターム(参考) 4C071 AA01 BB02 CC23 DD04 EE13 FF23 GG03 KK11 LL03 LL05

4H027 BA11 BE04 DL03

4J100 AL74P BC83P DA55 DA66 JA39