(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C08F 228/06

(11) 공개번호 특2003-0010508
(43) 공개일자 2003년02월05일

(21) 출원번호 10-2002-0043488
(22) 출원일자 2002년07월24일

(30) 우선권주장 01117649.2 2001년07월25일 EP(EP)

(71) 출원인 메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자 히니마틴
영국에스오146티큐사우쓰앰톤시더로드59
파란드루이스
영국디티119이디도르셋브랜드포드포럼스페티스버리갤럽컷티지스3
길스마크
영국에스오152엘이사우쓰앰톤아쳐스로드24-26락슬레이코트플랫17
톰슨마르쿠스
영국에스피61알알햄프셔포딩브릿지리버사이드플레이스6
티어니스티븐
영국에스오157큐더블유사우쓰앰톤벨러모어로드35
쉬쿠노브맥심
영국에스오166에스엑스사우쓰앰톤씨가쓰레인48아이비롯지9
스파로웨데이비드
영국비에이치65이제이도르셋보네마우쓰사우쓰보네캐슬메인애브뉴21에이
맥쿨로치이아인
영국에스오206피이햄프셔킹스썸보네브룩베일머쓰레인

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 모노-, 올리고- 및 폴리-4-플루오로티오펜 및 전하 이동물질로서의 이들의 용도

요약

본 발명은 화학식 1의 동일하거나 상이한 반복 단위를 하나 이상 함유하는 신규 단량체, 올리고머 및 중합체에 관한 것이다:

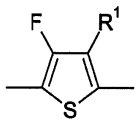
[화학식 1]

$-[(Y)_a-(D)_b-(Z)_c]-$

[식 중,

D는 화학식 2의 3-치환-4-플루오로티오펜 기이고:

[화학식 2]



식 중, Y, Z, R^1, a, b 및 c는 하기 제 1 항에 제시된 의미를 갖는다]. 또한, 본 발명은 반도체 또는 전하 이동 물질 및 이들의 상이한 적용물로서의 이러한 화합물의 용도에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 신규 모노-, 올리고- 및 폴리-4-플루오로티오펜, 이들의 산화적으로 또는 환원적으로 도핑된 형태를 포함하는 중합가능한 액정 물질 및 이방성 중합체 막 (film)에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 전자효과트랜지스터, 전기발광, 광기전 및 센서 장치를 포함하는 광학적, 전기광학적 또는 전자적 장치에서의 반도체 또는 전하 이동 물질로서의 이들의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 신규 모노-, 올리고- 및 폴리-4-플루오로티오펜을 함유하는 전자효과트랜지스터 및 반도전성 성분에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 보안 표시 또는 장치, 및 전하 주입층, 평탄화층, 정전기방지막, 또는 전도성 기판 또는 패턴에 관한 것이다.

배경 및 선행기술

유기 물질은 최근 유기물 기재 박막트랜지스터 및 유기 전자효과트랜지스터 (OFET)에서의 활성층으로서의 가능성을 나타낸다 [참고문헌 1 참고]. 이같은 장치는 평면 패널 디스플레이에서의 스마트 카드, 보안 표지 및 교환 소자에 잠재적 적용성이 있다. 유기 물질은 이들이 빠르고, 면적이 큰 제조 경로를 가능하게 하기 때문에, 이들을 용액으로부터 증착시킬 수 있다면, 이들의 규소 유사체보다 실질적인 비용 이익이 있다고 고려된다.

장치의 성능은 반도전성 물질의 전하 운반성 및 전류 온/오프 비에 주로 기초하고 있어서, 이상적인 반도체는 고전하 운반성 ($> 1 \times 10^{-3}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$)과 조합된, 오프 상태에서 전도성이 낮아야 한다. 게다가, 산화가 장치 성능을 감소시키기 때문에, 반도전성 물질은 상대적으로 산화에 안정하다는 것, 즉, 이온화전위가 높다는 것이 중요하다.

OFET에서의 효과적인 p-형 반도체로 나타내어지는 공지된 화합물은 펜타센이다 [참고문헌 2 참고]. 진공 증착에 의해 박막으로서 증착된 경우, 10^6을 초과하는 매우 높은 전류 온/오프 비와 함께 1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$을 초과하는 운반성을 나타내었다. 그러나, 진공 증착은 면적이 큰 막의 제조에 부적합한 비싼 가공 기술이다.

위치규칙성 폴리(3-헥실티오펜)은 전하 운반성이 1 ×10^{-5} 내지 4.5 ×10^{-2} ㎠V^{-1} s^{-1} 이지만, 전류 온/오프 비 (10-10^3)가 다소 낮다고 보고되어 진다 [참고문헌 3 참고]. 일반적으로, 폴리(3-알킬티오펜)은 용해성이 양호하고, 용액 가공되어 큰 면적의 막을 제조할 수 있다. 그러나, 폴리(3-알킬티오펜)은 상대적으로 이온화전위가 낮고, 공기 중에서 도핑되기 쉽다 [참고문헌 4 참고].

불화 폴리(알킬티오펜)은 L. Robitaille 및 M. Leclerc에 의해 연구되었다 [참고문헌 5 참고]. 그러나, 폴리[3-(트리데카플루오로노닐)티오펜]은 큰 규모의 용액 가공에 부적합한 용매인 옥타플루오로톨루엔에 용해성인 것이 발견되었다. 그러나, 이것의 알킬 유사체와 비교하여, 위치규칙성을 저하시키는 열등한 전자적 성질을 나타낸다. 게다가, 큰 플루오로알킬기는 분자의 공액 파이-전자 성분으로부터 발생한 거시적 전하 운반성을 희석시킨다. 이 큰 기는 또한 가까이 채워진 층상 형태를 잠재적으로 붕괴시키고, 다시 운반성을 저하시킨다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 합성이 용이하고, 전하 운반성이 높고, 가공성이 양호하며 산화 안정성이 개선된 반도체 또는 전하 이동 물질로서의 용도를 위한 신규 물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 추가의 목적은 본 발명에 따른, 이들의 산화적으로 또는 환원적으로 도핑된 형태를 포함하는 단량체, 올리고머 및 중합체의 유리한 용도에 관한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 하기 기술로부터 당업자에게 즉시 명백해진다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 치환 불소기가 공액 파이-전자 분자 시스템으로부터 전자밀도를 끌어 당겨서, 이온화전위를 증가시키고 화합물이 전자를 덜 잃게하는, 위치규칙성 3-치환-4-플루오로티오펜 기재의 신규 올리고머 및 중합체를 제공함으로써 이러한 목적을 달성할 수 있다는 것을 발견하였다.

본 발명에 따른 화합물은 전하 운반성이 높을 뿐만 아니라 폴리-3-알킬티오펜과 비교하여 산화 안정성이 증가되었다.

본 발명의 추가의 측면은 하나 이상의 3-치환-4-플루오로티오펜 단위를 함유하고, 임의로 4-플루오로티오펜 단위와 함께 확장 공액 시스템을 형성하는 추가의 공액 부분을 함유하는 중심핵으로 구성된 반응성 중간생성물에 관한 것이고, 상기 핵은, 임의로 스페이서기를 통하여, 하나 또는 두 개의 중합가능한 기에 연결되어 있다. 반응성 중간생성물은 액정상을 유도하거나 강화시킬 수 있거나, 그 자체로 액정성이다. 이들을 이들의 중간상에서 배열시키거나 정렬시킬 수 있고, 중합가능한 기는 원위치에서 중합시키거나 가교결합시켜 긴범위질서도가 높은 응집 중합체막, 또는 단영역을 형성하여, 안정성이 높고 전하 운반성이 높은 개선된 반도체 물질을 수득한다.

본 발명의 추가의 측면은 액정 중합체, 특히 본 발명에 따른 반응성 중간생성물으로부터 수득된 후, 예를 들어 반도체 장치에서의 용도를 위한 박막으로서 용액으로부터 추가로 가공되는 액정 측쇄 중합체에 관한 것이다.

본 발명의 추가의 측면은 본 발명에 따른 단량체, 올리고머 및 중합체, 물질 또는 중합체막에 관한 것이고, 이것은 산화적으로 또는 환원적으로 도핑되어 전도성 이온성 종을 형성한다. 본 발명의 또다른 측면은 본 발명에 따른 단량체, 올리고머 또는 중합체, 물질 또는 중합체막을 포함하는, 전자적 적용물 또는 평평한 패널 디스플레이용 전하 주입층, 평탄화층, 정전기방지막 또는 전도성 기판 또는 패턴에 관한 것이다.

용어의 정의

'액정성 또는 중간성 물질' 또는 '액정성 또는 중간성 화합물'이라는 용어는 하나 이상의 막대 모양, 래드 (lath) 모양 또는 디스크 모양의 중간성 기, 즉, 액정상 양상을 유도할 수 있는 기를 함유하는 물질 또는 화합물을 의미한다. 중간성 기를 함유하는 화합물 또는 물질은 그 자체로 액정상을 나타낼 필요는 없다. 이들이 다른 화합물과의 혼합물에서만, 또는 중간성 화합물 또는 물질, 또는 이들의 혼합물이 중합될 경우에 액정상 양상을 나타내는 것이 또한 가능하다.

'중합가능한'이라는 용어는 라디칼성 또는 이온성 쇄 중합과 같은 중합 반응, 중첨가 또는 중축합에 참여할 수 있는 화합물 또는 기, 및 예를 들어 축합 또는 첨가에 의해 중합유사체 반응에서 중합체 골격에 그래프트 (graft)될 수 있는 반응성 화합물 또는 반응성 기를 포함한다.

'막'이라는 용어는 지지체 기판 상의 또는 두 기판 사이의 코팅물 또는 층과 마찬가지로 다소의 보고된 기계적 안정성 및 유연성을 나타내는 자기지지성, 즉, 자립성 막을 포함한다.

발명의 요약

본 발명은 하나 이상의 3-치환-4-플루오로티오펜 기를 함유하는 단량체, 올리고머 및 중합체에 관한 것이다.

본 발명은 추가로 예를 들어, 집적회로의 성분으로서, 평평한 패널 디스플레이 적용물 또는 고주파확인 (RFID) 표지용 박막트랜지스터로서의 전자효과트랜지스터 (FET), 또는 예를 들어, 액정 디스플레이의 전기발광 디스플레이 또는 후광 (back light)과 같은 유기 광 발산 다이오드 (OLED) 적용물용, 배터리의 전극 물질, 광도체로서의 광기전 또는 센서 장치용, 및 전자사진기록과 같은 전자사진 적용물용 반도전성 성분에서의, 특히, 광학적, 전기광학적 또는 전자적 장치에서 반도체 또는 전하 이동 물질로서 본 발명에 따른 단량체, 올리고머 및 중합체의 용도에 관한 것이다.

본 발명은 추가로 예를 들어, 집적회로의 성분으로서, 평평한 패널 디스플레이 적용물 또는 고주파 확인 (RFID) 표지의 박막트랜지스터로서, 본 발명에 따른 하나 이상의 단량체, 올리고머 또는 중합체를 함유하는 전자효과트랜지스터에 관한 것이다.

본 발명은 추가로 예를 들어, 액정 디스플레이의 전기발광 디스플레이 또는 후광과 같은 OLED 적용물에서, 배터리의 전극 물질로서, 광도체로서의 광기전 또는 센서 장치에서, 및 전자사진 적용물용, 본 발명의 하나 이상의 단량체, 올리고머 또는 중합체를 포함하는 반도전성 성분에 관한 것이다.

본 발명은 추가로 본 발명에 따른 RFID 또는 ID 표지 또는 FET를 포함하는 장치 또는 보안 표시에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따른 단량체, 올리고머 및 중합체는 화학식 1의 동일하거나 상이한 반복 단위를 하나 이상 함유한다:

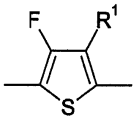
[화학식 1]

$-[(Y)_a-(D)_b-(Z)_c]-$

[식 중,

D는 화학식 2의 3-치환-4-플루오로티오펜 기이고:

[화학식 2]



R^1은 C 원자가 1 내지 20 개인 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬 (비치환되거나, F, Cl, Br, I, -CN 또는 -OH에 의한 단일 또는 다중치환일 수 있고, 또한 하나 이상의 비인접 CH_2 기가 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NH-, $-NR^0-$, $-SiR^0R^{00}-$, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- 또는 -C≡C-에 의해 각각의 경우 서로 독립적으로 대체될 수 있다) 또는, 임의 치환 아릴 또는 헤테로아릴이고,

R^0 및 R^{00}은 서로 독립적으로 C 원자가 1 내지 12 개인 알킬 또는 H이고,

Y 및 Z는 서로 독립적으로 $-CX^1=CX^2-$, -C≡C-, 또는 임의 치환 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고,

X^1 및 X^2는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN이고,

a, b 및 c는 서로 독립적으로 0 또는 1이며, a + b + c > 0이고, 하나 이상의 반복 단위에서 b는 1이다].

본 발명에 따른 모노-, 올리고- 및 폴리-3-치환-4-플루오로티오펜은 담체 이동성이 높은 전하 이동 반도체로서 특히 유용하다. 모노-, 올리고- 및 폴리-3-알킬- 또는 -3-플루오로알킬-4-플루오로-티오펜이 특히 바람직하다. 4-플루오로티오펜 핵으로 알킬 또는 플루오로알킬 측쇄를 도입하면 이들의 용해도가 개선되므로 이들의 용액 가공성이 개선된다.

하나 이상의 3-치환-4-플루오로티오펜 기 및 중합 또는 가교결합 반응이 가능한 하나 이상의 반응기를 함유하는 단량체, 올리고머 및 중합체가 특히 바람직하다.

중간성 또는 액정성인 하나 이상의 3-치환-4-플루오로티오펜 기를 함유하는 단량체, 올리고머 및 중합체가 또한 바람직하다.

2 개 이상의 반복 단위를 함유하고, 이 중 하나 이상이 본 발명에 따른 반복 단위인 올리고머 및 중합체가 또한 바람직하다.

화학식 1-1의 단량체, 올리고머 및 중합체가 특히 바람직하다:

[화학식 1-1]

$$R^4-[(Y)_a-(D)_b-(Z)_c]_n-R^5$$

[식 중, Y, Z, D, a, b 및 c는 화학식 1에서 정의된 바와 같고,

n은 1 내지 5000의 정수이고,

R^4 및 R^5는 서로 독립적으로 H, 할로겐, $Sn(R^0)_3$ 또는 C 원자가 1 내지 20 개인 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬 (이것은 비치환되거나, F, Cl, Br, I, -CN 또는 -OH에 의한 단일 또는 다중치환일 수 있고, 또한 하나 이상의 비인접 CH_2 기가 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NH-, $-NR^0-$, $-SiR^0R^{00}-$, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- 또는 -C≡C-에 의해 각각의 경우 서로 독립적으로 대체될 수 있다) 또는, 임의 치환 아릴 또는 헤테로아릴이거나, P-Sp-X를 나타내고,

P는 중합가능한 기 또는 반응기이고,

Sp는 스페이서기 또는 단일결합이고,

X는 -O-, -S-. $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, $-CO-NR^0-$, $-NR^0-CO-$, $-SCH_2-$, $-CH_2S-$, -CH=CH-COO-, -OOC-CH=CH- 또는 단일결합이고,

R^0 및 R^{00} 은 상기 정의된 바와 같고,

반복 단위 [$(Y)_a$-$(D)_b$-$(Z)_c$]는 동일하거나 상이할 수 있다].

본 발명의 올리고머 및 중합체에서, 다중 발생의 경우, 반복 단위 $(Y)_a$-$(D)_b$-$(Z)_c$는 화학식 1에서 독립적으로 선택될 수 있어서, 올리고머 또는 중합체는 동일하거나 상이한 반복 단위 $(Y)_a$-$(D)_b$-$(Z)_c$를 함유할 수 있다. 따라서 올리고머 또는 중합체에는 하기 예와 같은 단독중합체 및 공중합체가 포함된다:

- 예를 들어, 단량체 순서가 -Y-D-Z-Z-D-Y-D-와 같은 통계적으로 랜덤한 공중합체,

- 예를 들어, 단량체 순서가 -Y-D-Z-Y-D-Z-와 같은 교대 공중합체, 및

- 예를 들어, 단량체 순서가 -Y-Y-D-D-D-Z-Z-Z-Z-와 같은 블록 공중합체,

[식 중, 기 Y 및 Z는 3-치환-4-플루오로티오펜 단위 D와 함께 공액 시스템을 형성한다].

단독중합체가 특히 바람직하다.

하나 이상의 반복 단위 $(Y)_a$-$(D)_b$-$(Z)_c$(식 중, a = c = 0 및 b = 1)를 함유하는 단량체, 올리고머 및 중합체가 또한 바람직하고, 매우 바람직하게는 이같은 반복 단위로만 구성된다.

하나 이상의 반복 단위 $(Y)_a$-$(D)_b$-$(Z)_c$(식 중, b = c = 1 및 a = 0)를 함유하는 단량체, 올리고머 및 중합체가 또한 바람직하고, 매우 바람직하게는 이같은 반복 단위로만 구성된다.

하나 이상의 반복 단위 $(Y)_a$-$(D)_b$-$(Z)_c$(식 중, a = b = c = 1)를 함유하는 단량체, 올리고머 및 중합체가 또한 바람직하고, 매우 바람직하게는 이같은 반복 단위로만 구성된다.

하기 단량체, 올리고머 및 중합체가 또한 바람직하다:

- n은 1을 초과하는 정수임,

- n은 2 내지 5000, 특히 30 내지 1000의 정수임,

- n은 2 내지 5의 정수임,

- n은 1 내지 15의 정수이고 R^4 및 R^5 중 하나 또는 모두는 P-Sp-X를 나타냄,

- n은 2 내지 5000의 정수이고 R^4 및 R^5는 R^1의 의미 중 하나임,

- 분자량이 30000 내지 300000임,

- R^1은 하나 이상의 불소 원자로 임의 치환된 C_1-C_{20}-알킬, C_1-C_{20}-알케닐, C_1-C_{20}-알키닐, C_1-C_{20}-알콕시, C_1-C_{20}-티오에테르, C_1-C_{20}-실릴, C_1-C_{20}-에스테르, C_1-C_{20}-아미노, C_1-C_{20}-플루오로알킬, 및 임의 치환 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택됨,

- R^4 및 R^5는 H, 할로겐, 하나 이상의 불소 원자로 임의 치환된 C_1-C_{20}-알킬, C_1-C_{20}-알케닐, C_1-C_{20}-알키닐, C_1-C_{20}-알콕시, C_1-C_{20}-티오에테르, C_1-C_{20}-실릴, C_1-C_{20}-에스테르, C_1-C_{20}-아미노, C_1-C_{20}-플루오로알킬, 및 임의 치환 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고, 특히 H, 할로겐, C_1-C_{20}-알킬 및 C_1-C_{20}-알콕시로부터 선택됨,

- Y 및 Z는 임의 치환 아릴렌 또는 헤테로아릴렌임,

- Y 및 Z는 $-CX^1=CX^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 임,

- 하나 이상의 단량체 단위 $(Y)_a-(D)_b-(Z)_c$에서 a, b 및 c는 1이고, Y 및 Z 중 하나는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고, 다른 하나는 $-CX^1=CX^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 임,

- n = b = 1이고 a = c = 0이면, R^4 및 R^5 중 하나 이상은 H와 상이함.

본 발명의 추가의 바람직한 구현예는 중간성 또는 액정성, 특히 하나 이상의 중합가능한 기를 함유하는 단량체, 올리고머 및 중합체에 관한 것이다. 이 유형의 매우 바람직한 물질은 화학식 1-1 (식 중, n은 1 내지 15의 정수이고 R^4 및/또는 R^5는 P-Sp-X를 나타낸다)의 단량체 및 올리고머이다.

이러한 물질은 이들이 공지된 기술에 의해 이들의 액정상에서 고도로 정렬된 균일한 방향으로 정렬될 수 있어서, 특히 높은 전하 운반성을 이끌어내는 더 높은 질서도를 나타내기 때문에, 반도체 또는 전하 이동 물질로서 특히 유용하다. 고도로 정렬된 액정 상태는 기 P를 통하여 원위치 중합 또는 가교결합에 의해 고정되어, 전하 운반성이 높고 열적, 기계적 및 화학적 안정성이 높은 중합체 막을 수득할 수 있다.

본 발명에 따른 중합가능한 단량체, 올리고머 및 중합체를 종래 기술로부터 공지된 다른 중합가능한 중간성 또는 액정 단량체와 공중합시켜 액정상 양상을 유도하거나 강화시키는 것 또한 가능하다.

따라서, 본 발명의 또다른 측면은 하나 이상의 중합가능한 기, 및 임의로 하나 이상의 추가의 중합가능한 화합물을 함유하는, 본 발명에 따른 하나 이상의 단량체, 올리고머 또는 중합체를 함유하는 중합가능한 액정 물질에 관한 것이고, 하나 이상의 중합가능한 모노-, 올리고- 및 폴리-4-플루오로티오펜 및/또는 추가의 중합가능한 화합물은 중간성 또는 액정성이다.

네마틱 및/또는 스멕틱상인 액정 물질이 특히 바람직하다. FET 적용물에는 스멕틱 물질이 특히 바람직하다. OLED 적용물에는 네마틱 또는 스멕틱 물질이 특히 바람직하다.

본 발명의 또다른 측면은 액정상에서 가시적으로 균일한 방향으로 정렬되고 중합 또는 가교결합되어 배향상태로 고정된, 상기 정의된 바와 같은 중합가능한 액정 물질로부터 수득가능한, 전하 이동성이 있는 이방성 중합체 막에 관한 것이다.

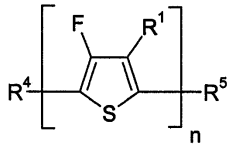
본 발명의 또다른 측면은 상기 정의된 바와 같이 중합 또는 중합유사체 반응에 의해 중합가능한 액정 물질로부터 수득한 액정 측쇄 중합체 (SCLCP)에 관한 것이다. 화학식 1-1 (식 중, R^4 및 R^5 중 하나 또는 모두는 중합가능한 기 또는 반응기이다)의 하나 이상의 단량체, 또는 화학식 1-1의 이같은 단량체를 하나 이상 함유하는 중합가능한 혼합물로부터 수득한 SCLCP가 특히 바람직하다.

본 발명의 또다른 측면은 하나 이상의 부가적인 중간성 또는 비중간성 공단량체와 함께 공중합 또는 중합유사체 반응에 의해, 화학식 1-1 (식 중, R^4 및 R^5 중 하나 또는 모두는 중합가능한 기이다)의 하나 이상의 단량체, 또는 상기 정의된 바와 같은 중합가능한 액정 혼합물로부터 수득한 SCLCP에 관한 것이다.

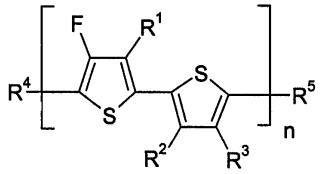
반도전성 성분이 지방족 스페이서 기에 의해 유연한 골격으로부터 분리되어 펜던트 기로서 위치하는 측쇄 액정 중합체 또는 공중합체 (SCLCP)는 고도로 정렬된 층상 형태를 수득할 수 있게 한다. 이 구조는 가까이 채워진 공액 방향족 중간생성물 (매우 가까운 (전형적으로 < 4 Å) 파이-파이 스택 (stack)이 발생할 수 있음)로 구성된다. 이 스택은 분자간 전하 이동이 더욱 용이하게 발생하여 높은 전하 운반성을 이끌어낸다. SCLCP는 이들이 가공전에 쉽게 합성된 후, 예를 들어, 유기 용매 내의 용액으로부터 가공되기 때문에 특정 적용물에 유리하다. SCLCP가 용액 내에서 사용되면, 적당한 표면에 코팅되고 큰 면적을 초래할 수 있는 이들의 중간상 온도에서 고도로 배열된 영역에 코팅될 경우, 동시에 배열될 수 있다.

하기식의 단량체, 올리고머 및 중합체가 특히 바람직하다:

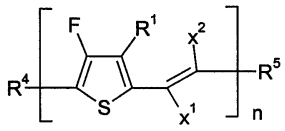
[화학식 1a]



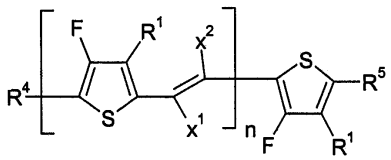
[화학식 1b]



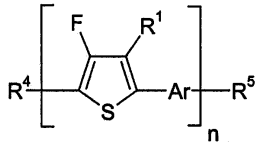
[화학식 1c]



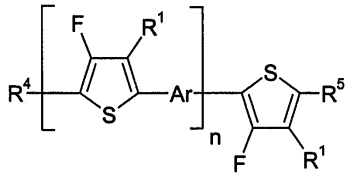
[화학식 1d]



[화학식 1e]



[화학식 1f]



[식 중,

R^1, X^1 및 X^2는 화학식 1및 2에서 제시된 의미를 갖고,

R^4, R^5 및 n은 화학식 1-1에서 제시된 의미를 갖고,

R^2, R^3는 서로 독립적으로 화학식 2에서 제시된 R^1의 의미 중 하나를 갖고/갖거나 H, F, Cl 및/또는 CN이고,

Ar은 축합고리를 또한 포함할 수 있고 임의로 F, Cl 및/또는 화학식 2에서 정의된 바와 같은 기 R^1로 단일 또는 다중치환된, C 원자가 25 개 이하인 2가 모노-, 비- 또는 트리시클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기이다].

이러한 바람직한 화학식에서, R^2 내지 R^5는 매우 바람직하게는 H, F, 또는 C 원자가 1 - 16 개인 임의 불화 알킬이고, Ar은 매우 바람직하게는 1,4-페닐렌, 알콕시페닐렌, 알킬플루오렌, 티오펜-2,5-디일, 티에노티오펜-2,5-디일 또는 디티에노티오펜-2,6-디일이다.

이러한 바람직한 화학식에서 $-CX^1=CX^2-$는 바람직하게는 -CH=CH-, -CH=CF-, -CF=CH-, -CF=CF-, -CH=C(CN)- 또는 -C(CN)=CH-이다.

아릴 및 헤테로아릴은 바람직하게는 축합고리를 또한 포함할 수 있고, 하나 이상의 기 R^1으로 임의 치환된, C 원자가 25 개 이하인 모노-, 비- 또는 트리시클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기를 나타낸다.

특히 바람직한 아릴 및 헤테로아릴 기는 부가적으로 하나 이상의 CH 기가 N, 나프탈렌, 티오펜, 티에노티오펜, 디티에노티오펜, 플루오렌 및 옥사졸에 의해 대체될 수 있는 페닐이고, 이들 중 모두는 비치환되거나, L로 단일 또는 다중치환될 수 있고, L은 할로겐 또는 C 원자가 1 내지 12 개인 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐 또는 알콕시카르보닐 기이고, 하나 이상의 H 원자는 F 또는 Cl에 의해 대체될 수 있다.

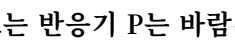
상기 및 하기에 나타낸 화학식에서 R^1 내지 R^5 중 하나가 알킬 또는 알콕시 라디칼이면, 즉, CH_2 기 말단이 -O-에 의해 대체되면, 이것은 직쇄 및 분지쇄일 수 있다. 바람직하게는 직쇄이고, 탄소 원자가 2 내지 8 개이며, 따라서 바람직하게는 예를 들어, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥실옥시, 펩톡시, 또는 옥톡시, 또한 메틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 노녹시, 데콕시, 운데콕시, 도데콕시, 트리데콕시 또는 테트라데콕시이다.

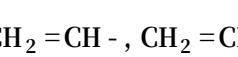
특히 바람직한 R^1의 의미는 화학식 $-C_qH_{2q+1}$ (식 중, q는 4 내지 12의 정수)의 선형 알킬 쇄이다.

옥사알킬 (즉, 한 CH_2 기가 -O-에 의해 대체됨)은 바람직하게는 예를 들어, 직쇄 2-옥사프로필 (=메톡시메틸), 2-(=에톡시메틸) 또는 3-옥사부틸 (=2-메톡시에틸), 2-, 3-, 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4-, 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5-, 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사노닐 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-옥사데실이다.

플루오로알킬은 바람직하게는 C_iF_{2i+1} (식 중, i는 1 내지 15의 정수), 특히 CF_3, C_2F_5, C_3F_7, C_4F_9, C_5F_{11}, C_6F_{13}, C_7F_{15} 또는 C_8F_{17} 이고, 매우 바람직하게는 C_6F_{13} 이다.

할로겐은 바람직하게는 F 또는 Cl이다.

중합가능한 기 또는 반응기 P는 바람직하게는 $CH_2=CW^1-COO-$,  ,  , $CH_2=CW^2-(O)_{k1}-$, $CH_3-CH=CH-O-$, $HO-CW^2W^3-$, $HS-CW^2W^3-$, HW^2N-, $HO-CW^2W^3-NH-$, $CH_2=CW^1-CO-NH-$, $CH_2=CH-(COO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$, Phe-CH=CH-, HOOC-, OCN- 및 $W^4W^5W^6Si-$ 로부터 선택되고, W^1은 H, Cl, CN, 페닐 또는 C 원자가 1 내지 5 개인 알킬, 특히 H, Cl 또는 CH_3 이며, W^2 및 W^3는 서로 독립적으로 C 원자가 1 내지 5 개인 알킬 또는 H, 특히 메틸, 에틸 또는 n-프로필이고, W^4, W^5 및 W^6은 서로 독립적으로 Cl, C 원자가 1 내지 5 개인 옥사알킬 또는 옥사카르보닐알킬이고, Phe는 1,4-페닐렌이고 k_1 및 k_2는 서로 독립적으로 0 또는 1 이다.

특히 바람직한 기 P는 $CH_2=CH-COO-$, $CH_2=C(CH_3)-COO-$, $CH_2=CH-$, $CH_2=CH-O-$ 및  이다.

아크릴레이트 및 옥세탄 기가 매우 바람직하다. 옥세탄은 중합 (가교결합)시 수축을 덜 발생시키고, 이는 막 내의 장력 발생을 덜 초래하여, 더 높은 배열 보존 및 더 적은 결점을 이끌어 낸다. 옥세탄 가교결합은 또한 다른 자유라디칼 개시제가 산소에 불활성인 양이온성 개시제를 요구한다.

스페이서 기 Sp로서, 이 목적에 있어서 당업자에게 공지된 모든 기를 사용할 수 있다. 스페이서 기 Sp는 바람직하게는 C 원자가 1 내지 20 개, 특히 C 원자가 1 내지 12 개인 선형 또는 분지형 알킬렌 기이고, 여기서, 추가로, 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 -O-, -S-, -NH-, $-N(CH_3)-$, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(할로겐)-, $-C(할로겐)_2-$, -CH(CN)-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 에 의해 대체되거나 실록산기일 수 있다.

전형적인 스페이서 기는 예를 들어, $-(CH_2)_p-$, $-(CH_2CH_2O)_r-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ 또는 $-(SiR^0R^{00}-O)_p-$ 이고, p는 2 내지 12의 정수이고, r은 1 내지 3의 정수이고 R^0 및 R^{00}은 화학식 1에서 제시된 의미를 갖는다.

바람직한 스페이서 기로는 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌, 도데실렌, 옥타데실렌, 에틸렌옥시에틸렌, 메틸렌옥시부틸렌, 에틸렌-티오에틸렌, 에틸렌-N-메틸-이미노에틸렌, 1-메틸알킬렌, 에테닐렌, 프로페닐렌 및 부테닐렌이 있다.

1 또는 2 개의 기 P-Sp-X (식 중, Sp 및/또는 X는 단일결합)를 갖는 화합물이 또한 바람직하다.

2 개의 기 P-Sp-X를 갖는 화합물의 경우, 2 개의 중합가능한 기 P 각각, 2 개의 스페이서 기 Sp, 및 2 개의 연결기 X는 동일하거나 상이할 수 있다.

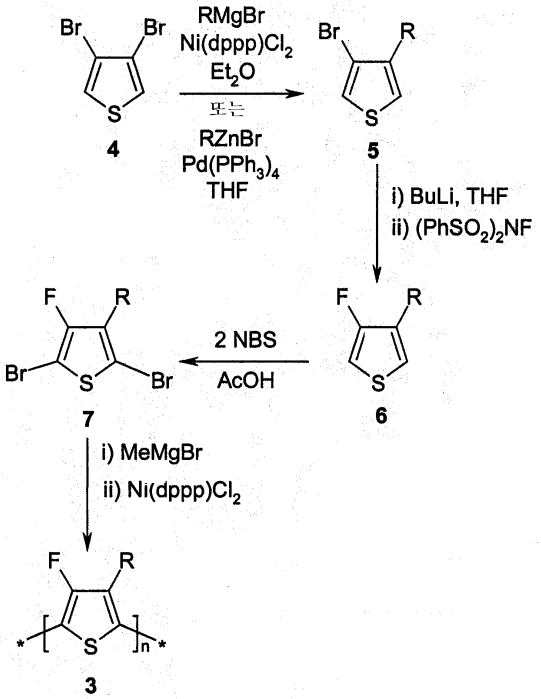
중합 또는 공중합에 의해 본 발명의 화합물 또는 혼합물로부터 수득한 SCLCP는 화학식 1-1의 중합가능한 기 P에 의해 형성된 골격을 갖는다.

본 발명의 단량체, 올리고머 및 중합체는 공지된 방법에 따라 또는 유사하게 합성할 수 있다. 몇몇 바람직한 방법을 하기에 기술한다.

위치규칙성 수미식 (head-to-tail) 폴리(3-알킬-4-플루오로티오펜) (3):

상용가능한 3,4-디브로모티오펜 (4)으로부터 출발하는, 폴리(3-알킬-4-플루오로티오펜) (3)에 이르는 경로를 하기에 약술한다.

반응식 1:

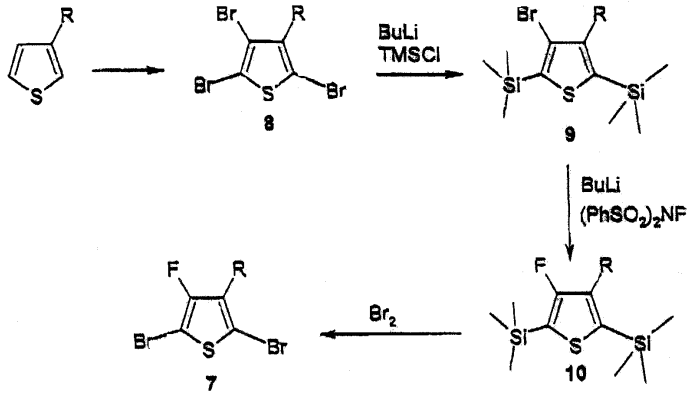


3,4-디브로모티오펜 (4)을 알킬 그리나드 (Grignard)와 $Ni(dppp)Cl_2$ 또는 알킬 아연 브로마이드와 $Pd(PPh_3)_4$ 모두를 사용하여 가교커플링 반응에 의해 브로모티오펜 (5)으로 알킬화시킨다 [참고문헌 6 참고]. 이것은 모노- 및 디-알킬화 물질의 혼합물일 수 있다. 분리 후, 브로모티오펜 (5)을 n-부틸리튬으로 리튬화시킨 후, AccuFluor (Aldrich 제조)로서 상용가능한 N-플루오로-벤젠술폰이미드와의 반응에 의해 플루오로티오펜 (6)으로 전환시킨다 [참고문헌 7 참고]. 2 당량의 N-브로모숙신이미드를 사용하여 플루오로티오펜 (6)을 탈브롬화시켜 디브로모플루오로티오펜 (7)을 수득한다. 폴리(3-알킬-4-플루오로티오펜) (3)은 McCullough에 의해 기술된 경로에 의해 (7)로부터 합성된다 [참고문헌 8, 9 참고]. 1 당량의 알킬 또는 비닐 그리나드 반응으로 처리하면 그리나드 복분해를 야기시켜 아릴 그리나드 시약을 형성한다. 촉매량의 $Ni(dppp)Cl_2$를 첨가하면 위치규칙성 수미식 폴리(3-알킬-4-플루오로티오펜) (3)을 수득한다.

상용가능한 2,5-디브로모-3-알킬티오펜으로부터 출발하여 위치규칙성 폴리(3-알킬-4-플루오로티오펜)에 이르는 대안적인 경로를 반응식 2에 약술한다.

상용가능한 3-알킬티오펜으로부터 출발하여 위치규칙성 폴리(3-알킬-4-플루오로티오펜)에 이르는 대안적인 경로를 반응식 2에 약술한다.

반응식 2:



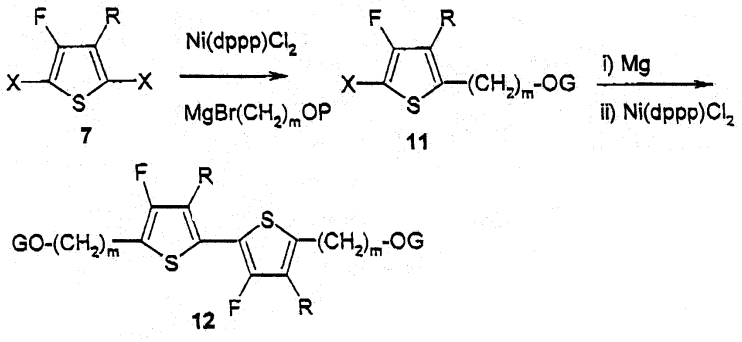
3-알킬티오펜을 디클로로메탄 내의 3 당량의 브롬으로 환류시켜 쉽게 삼브롬화시켜 2,4,5-트리브로모알킬티오펜 (8)을 수득할 수 있다. 2, 5 위치를 부틸 리튬으로 선택적으로 리튬화시키고, 트리메틸실릴클로라이드로 가두어9를 수득할 수 있다. 리튬 할로겐 교환 후, N-플루오로벤젠술폰이미드 (AccuFluor (F))와 반응시켜 고리 (10) 상에 불소를 도입한다. 트리메틸실릴기는 브롬으로 쉽게 대체되어 주요 중간생성물7을 수득할 수 있다.

중합체 (3)에 이르는 다른 커플링 경로로는 Stille 커플링 [참고문헌 10 참고], Rieke 커플링 [참고문헌 11 참고], 및 Suzuki 커플링 [참고문헌 12 참고]이 있다.

3-치환-4-플루오로티오펜 단량체성 또는 올리고머성 기 및 1 또는 2 개의 중합가능한 기 P-Sp-X를 포함하는 반응성 중간생성물을 예를 들어, 하기의 합성 경로에 따라 또는 유사하게 제조할 수 있다.

반응식 3에 따라, 2,5-디브로모-3-알킬-4-플루오로티오펜 (7)을 니켈 촉매의 존재 하에서 알킬 그리나드 시약으로 가교-커플링시켜 모노-알킬 알콜 (11)을 수득한다. 니켈 촉매의 존재 하에서 모노-알킬 알콜의 그리나드 시약을 단독커플링시키면 비스-알콜 (12)이 수득된다. 일상적인 방법으로 비스-알콜 (12)를 비스-아크릴레이트 또는 비스-옥세탄으로 전환시킨다.

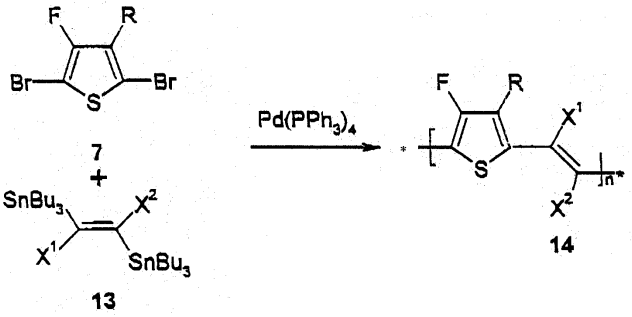
반응식 3:



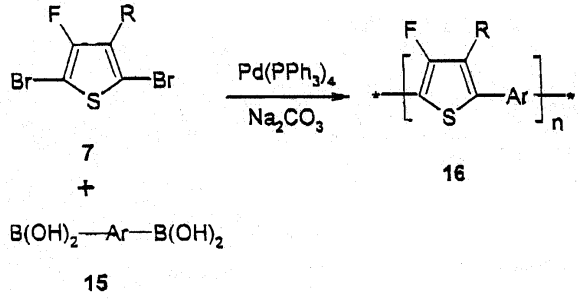
[식 중, m은 예를 들어, 1 내지 20의 정수이고 G는 보호기이다].

공액기 $CX1^1=CX2^2$ 또는 Ar을 함유하는 3-알킬-4-플루오로티오펜 중합체

2,5-디브로모-3-알킬-4-플루오로티오펜 (7)를 비스-유기주석 시약 (13)으로 Stille 커플링시키면, $CX^1=CX^2$ 기를 함유하는 중합체 (14)가 수득된다 [참고문헌 13 참고].



2,5-디브로모-3-알킬-4-플루오로티오펜 (7)을 비스-붕산 (15)으로 Suzuki 커플링시키면 아릴기를 함유하는 중합체 (16)가 수득된다.



본 발명의 추가의 측면은 본 발명에 따른 화합물 및 물질의 산화 및 환원 형태 모두에 관한 것이다. 전자의 손실 또는 이득 모두 고전도성인 고도로 비국소화된 이온성 형태의 형성을 야기시킨다. 이것은 통상적인 도판트 (dopant)에 노출될 때 발생할 수 있다. 적합한 도판트 및 도핑 방법은 예를 들어, EP 0 528 662, US 5,198,153 또는 WO 96/21659로부터 당업자에게 공지되어 있다.

도핑 방법은 전형적으로 환원 반응에서 반도체 물질을 산화 또는 환원제로 처리하여 적용한 도판트로부터 유도된 상응하는 반대이온과 함께 물질 내에 비국소 이온성 중심을 형성한다. 적합한 도핑 방법은 예를 들어, 대기압 또는 감압 하에서 도핑 증기에의 노출, 도판트를 반도체 물질과 접촉시켜 열적 확산시키는, 도판트를 함유하는 용액 내에서의 전기화학적 도핑, 및 반도체 물질 내로의 도판트의 이온-주입을 포함한다.

전자를 담체로서 사용할 경우, 적합한 도판트로는 예를 들어, 할로겐 (예를 들어, I_2, Cl_2, Br_2, ICl, ICl_3, IBr 및 IF), 루이스산 (예를 들어, PF_5, AsF_5, SbF_5, BF_3, BCl_3, $SbCl_5$, BBr_3 및 SO_3), 양성자산, 유기산, 또는 아미노산 (예를 들어, HF, HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, FSO_3H 및 $ClSO_3H$), 전이 금속 화합물 (예를 들어, $FeCl_3$, 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 및 $LnCl_3$ (식 중, Ln은 란탄족임), 음이온 (예를 들어, Cl^-, Br^-, I^-, I_3^-, HSO_4^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, $FeCl_4^-$, $Fe(CN)_6^{3-}$, 및 아릴-SO_3^- 와 같은 다양한 술폰산 음이온)이 있다. 공 (hole)을 담체로 사용할 경우, 도판트의 예로는 양이온 (예를 들어, H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ 및 Cs^+), 알칼리금속 (예를 들어, Li, Na, K, Rb, 및 Cs), 알칼리토금속 (예를 들어, Ca, Sr, 및 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, 아세틸콜린, R_4N^+ (R은 알킬기), R_4P^+ (R은 알킬기), R_6As^+ (R은 알킬기), 및 R_3S^+ (R은 알킬기)가 있다.

본 발명의 화합물 및 물질의 전도 형태는 적용물에서 유기 " 금속" 으로서 사용할 수 있지만, 예를 들어, 유기 광발산 다이오드 적용물에서 전하 주입층 및 ITO 평탄화층, 평평한 패널 디스플레이 및 터치 스크린용 막, 전도성 기판이 인쇄된 정전기방지막, 인쇄회로기판 및 콘덴서와 같은 전자적 적용물에서의 패턴 또는 트랙에 한정되지는 않는다.

하나 이상의 기 P-Sp-X를 함유하는 본 발명에 따른 단량체, 올리고머 및 중합체는 중합가능한 기 P를 통해 중합 또는 다른 중합가능한 화합물과 공중합시킬 수 있다. 이것은 바람직하게는 원위치에서 물질의 코팅층의 중합에 의해, 바람직하게는 본 발명의 반도체 물질을 함유하는 전자적 또는 광학적 장치의 제조 동안 수행된다. 액정 물질의 경우, 이들은 바람직하게는 중합 이전에 이들의 액정 상태에서 유사 방향으로 정렬되고, 여기서 공액 파이-전자 시스템은 전하 이동 방향에 직각이다. 이것은 분자간 거리를 최소화시킴으로써, 이어서, 분자 사이에 전하를 이동시키는데 요구되는 에너지를 최소화시킨다. 이어서, 분자를 중합 또는 가교결합시켜 균일한 방향의 액정 상태로 고정시킨다. 물질의 액정상 또는 중간상에서 정렬 및 경화를 수행한다. 이 기술은 당업계에 공지되어 있고, 일반적으로, 예를 들어, [D.J. Broer 등, Angew. Makromol. Chem. 183, (1990), 45-66]에 기술되어 있다.

예를 들어, 코팅 동안 또는 후에 물질을 전단함으로써, 코팅된 물질에 자기장 또는 전기장을 적용시킴으로써, 또는 액정 물질에 표면 활성 화합물을 첨가함으로써 물질을 코팅시키는 기판을 처리하여, 액정 물질의 정렬을 수득할 수 있다. 정렬 기술의 열거는 예를 들어, [I. Sage " Thermotropic Liquid Crystals" , edited by G. W. Gray, John Wiley & Sons, 1987, 75-77 쪽], 및 [T. Uchida 및 H. Seki " Liquid Crystals-Applications and Uses Vol. 3" , edited by B. Bahadur, World Scientific Publishing, Singapore 1992, 1-63 쪽]에 제시되어 있다. 정렬 물질 및 기술의 열거는 [J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1 (1981), 1-77 쪽]에 제시되어 있다.

중합은 열 또는 화학선 복사에의 노출에 의해 발생한다. 화학선 복사는 UV 광, IR 광 또는 가시광과 같은 광에 의한 조사, X-선 또는 감마선에 의한 조사 또는 이온 또는 전자와 같은 고에너지 입자에 의한 조사를 의미한다. 바람직하게는 중합은 비흡수 파장에서의 UV 조사에 의해 수행된다. 화학선 복사용 광원으로서 예를 들어, 단일 UV 램프 또는 UV 램프 세트를 사용할 수 있다. 높은 램프 전력을 사용하면, 경화시간을 감소시킬 수 있다. 화학선 복사용 또다른 가능한 광원은 예를 들어, UV 레이저, IR 레이저 또는 가시레이저와 같은 레이저이다.

중합은 바람직하게는 화학선 복사의 파장에서 흡수하는 개시제의 존재 하에서 수행된다. 예를 들어, UV 광에 의한 중합의 경우, UV 조사 하에서 분해하는 광개시제를 사용하여 중합 반응을 출발시키는 자유라디칼 또는 이온을 제조할 수 있다. 중합가능한 물질을 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트기로 경화시키는 경우, 바람직하게는 라디칼 광개시제를 사용하고, 중합가능한 물질을 비닐, 에폭시드 및 옥세탄기로 경화시키는 경우, 바람직하게는 양이온성 광개시제를 사용한다. 가열시 분해되어 중합을 출발시키는 자유 라디칼 또는 이온을 제조하는 중합 개시제를 사용하는 것 또한 가능하다. 라디칼 중합용 개시제로서 예를 들어, 시판되는 Irgacure 651, Irgacure 184, Darocure 1173 또는 Darocure 4205

(모두 Ciba Geigy AG 제조)를 사용할 수 있는 반면, 양이온성 광중합의 경우, 시판되는 UVI 6974 (Union Carbide)를 사용할 수 있다.

중합가능한 물질은 부가적으로 예를 들어, 촉매, 감광제, 안정제, 억제제, 쇄전달제, 공반응단량체, 표면활성 화합물, 윤활제, 습윤제, 분산제, 소수성제, 접착제, 유동 개선제, 소포제, 탈기기, 희석제, 반응성 희석제, 보조제, 착색제, 염료 또는 안료와 같은 하나 이상의 다른 적합한 성분을 함유할 수 있다.

하나 이상의 기 P-Sp-X를 함유하는 단량체, 올리고머 및 중합체를 또한 중합가능한 중간성 화합물과 공중합시켜, 액정상 양상을 유도하거나, 화학식 1의 중간성 물질의 경우에 액정상 양상을 강화시킬 수 있다. 공단량체로서 적합한 중합가능한 중간성 화합물은 종래기술에 공지되어 있고, 예를 들어, WO 93/22397; EP 0,261,712; DE 195,04,224; WO 95/22586 및 WO 97/00600에 기재되어 있다.

SCLCP는 상기 기술한 방법에 의해 또는 당업자에게 공지된, 예를 들어, 라디칼성, 이온성 또는 양이온성 쇄 중합, 중첨가 또는 중축합을 포함하는 통상적인 중합 기술에 의해 본 발명에 따른 중합가능한 화합물 또는 혼합물로부터 제조할 수 있다. 중합은 예를 들어, 코팅 및 선행 정렬의 필요없이, 용액 내에서의 중합으로서, 또는 원위치에서의 중합으로서 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 화합물을 적합한 반응성 기, 또는 이의 혼합물과 그래프트시킴으로써 SCLCP를 형성하여, 중합유사체 반응에서 등방성 또는 이방성 중합체 골격을 예비합성시키는 것 또한 가능하다. 예를 들어, 말단 히드록시기를 갖는 화합물을 측면 카르복실산 또는 에스테르기를 갖는 중합체 골격에 부착시킬 수 있고, 말단 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 자유 히드록시기를 갖는 골격에 첨가할 수 있고, 말단 비닐 또는 비닐옥시기를 갖는 화합물을 예를 들어, Si-H 기를 갖는 폴리실록산 골격에 첨가할 수 있다. 본 발명의 화합물을 통상적인 중간성 또는 비중간성 공단량체와 함께 공중합 또는 중합유사체 반응시켜 SCLCP를 형성하는 것 또한 가능하다. 적합한 공단량체는 당업자에게 공지되어 있다. 주로, 예를 들어, 상기 정의된 바와 같이 중합가능한 또는 반응성 기 P와 같은, 원하는 중합체 형성 반응을 수행할 수 있는 반응성 또는 중합가능한 기를 운반하는, 당업계에 공지된 모든 통상적인 공단량체를 사용하는 것이 가능하다. 전형적인 중간성 공단량체는 예를 들어, WO 93/22397; EP 0,261,712; DE 195,04,224; WO 95/22586 및 WO 97/00600에 언급된 것들이다. 전형적인 비중간성 공단량체는 예를 들어, 메틸 아크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트, 트리메틸프로판 트리메타크릴레이트 또는 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트와 같이, 알킬기의 C 원자가 1 내지 20 개인 알킬 모노- 또는 디아크릴레이트 또는 알킬 모노- 또는 디메타크릴레이트이다.

특히 본 발명에 따른 올리고머 및 중합체는 이러한 화합물의 용액을 사용하는 제조 방법을 허용하는 유리한 용해성을 나타낸다. 층 및 코팅을 포함하는 이같은 막은 저비용 제조기술, 예를 들어, 스핀 코팅에 의해 생성할 수 있다. 적합한 용매 또는 용매 혼합물은 알칸 및/또는 방향족 화합물, 특히 이들의 불화 유도체를 포함한다. 바람직한 용매는 프로필렌 글리콜 모노에틸아세테이트, 메톡시 프로판올, 에틸 락테이트, 시클로헥사논 및 시클로프로파논 및 이러한 용매의 하나 이상을 함유하는 혼합물을 포함한다.

본 발명의 모노-, 올리고- 및 폴리-3-치환-4-플루오로티오펜은 광학적, 전자적 및 반도체 물질로서, 특히 광기전 또는 센서 물질로서, 전자사진 적용물용, 및 다른 반도체 적용물용 전자효과트랜지스터 (FET)에서의 전하 이동 물질로서 유용하다. 유기 반도전성 물질이 막으로서 게이트-유전체 및 드레인 및 원 전극 사이에 배열된 이같은 FET는 일반적으로, 예를 들어, US 5,892,244, WO 00/79617, US 5,998,804에 공지되어 있다 (또한, 참고문헌 1, 14 및 15 참고). 본 발명에 따른 이러한 물질의 용해성은 용액 가공을 허용하므로, 릴 (reel) 대 릴 코팅과 같은 기술에 의한 저비용 고부피 제조가 가능하다. 따라서, 이러한 FET의 바람직한 적용물은 집적회로, TFT 디스플레이 및 보안 적용물과 같은 것이다. 보안 적용물에서, 전자효과트랜지스터 및 트랜지스터 또는 다이오드와 같이 반도전성 물질을 갖는 다른 장치를 ID 표지 또는 보안 표시를 위해 사용하여 은행권, 신용카드 또는 ID 카드, 국가 ID 서류, 면허, 또는 우표, 티켓, 주식, 수표 등과 같은 자산 가치가 있는 임의물을 증명하고 위조를 방지할 수 있다.

대안적으로, 본 발명에 따른 단량체, 올리고머 및 중합체를 유기 광발산 장치 또는 다이오드 (OLED), 예를 들어, 디스플레이 적용물에서, 또는 예를 들어, 액정 디스플레이의 후광으로서 사용할 수 있다. 통상적인 OLED는 다층 구조를 사용한다고 인식되어 있다. 방출층은 일반적으로 하나 이상의 전자 이동 및/또는 공 이동층 사이에 끼어있다. 전압을 적용함으로써 전하 담체로서의 전자 및 공이 방출층 쪽으로 움직이고, 여기서 이들이 재조합하여 들뜸 및 그로 인하여 방출층에 함유된 발광 단위의 발광을 이끌어낸다. 본 발명의 화합물, 물질 및 막을 이들의 전기적 및/또는 광학적 성질에 상응하여, 하나 이상의 전하 이동층 및/또는 방출층에 적용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 화합물, 물질 및 막이 스스로 전기발광성을 나타내거나 전기발광기 또는 화합물을 함유한다면, 이들의 방출층 내의 용도는 특히 유리하다. OLED에서의 사용을 위한 적합한 단량체성, 올리고머성 및 중합체성 화합물 또는 물질의 선택, 특성 뿐만 아니라 가공은 당업자에 의해 일반적으로 공지되어 있다 (예를 들어, [Meerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34], [Alcala, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128] 및 본원에 인용된 문헌 참고).

또다른 용도에 따라, 본 발명의 화합물, 물질 또는 막, 특히 광발광성을 나타내는 것들을 예를 들어, EP 0 889 350 A1 또는 [C. Weder 등, Science, 279, 1998, 835-837]에 기술된 것과 같은 디스플레이 장치의 광원 물질로서 적용할 수 있다.

참고문헌:

1. H. E. Katz, Z. Bao 및 S. L. Gilat, Acc. Chem. Res., 2001,34, 5, 359.

2. S. F. Nelson, Y. Y. Lin, D. J. Gundlach 및 T. N. Jackson, Appl. Phys. Lett., 1998,72, 1854

3. Z. Bao, A. Dodabalapur 및 A. J. Lovinger, Appl. Phys. Lett., 1996,69,4108.

4. H. Sirringhaus, N. Tessler, D. S. Thomas, P. J. Brown, R. H. Friend, Adv. Solid State Phys., 1999,39, 101.

5. L. Robitaille 및 M. Leclerc, Macromol. 1994,27,1847-1851.

6. A. Minato 등, Tetrahedron Letters, 1980,21, 845-848.

7. Differding, E. 및 H. Ofner, Synlett, 1991, 187.

8. Loewe, R.S., S.M. Khersonsky, 및 R.D. McCullough, Advanced Materials, 1999,11(3), 250-253.

9. Loewe, R.S. 등, Macromolecules, 2001, 34, 4324-4337.

10. D. Milstein, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc., 1979,101, 4992.

11. T.-A. Chen, R. D. Rieke, J. Am. Chem. Soc., 1992,114, 10087.

12. N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, Synth. Commun., 1981,11, 513.

13. R. S. Loewe 및 R. D. McCullough, Chem. Mater., 2000,12, 3214.

14. H. Fuchigami, A. Tsumura, H. Koezuka, Appl. Phys. Lett., 1993,63, 1372-1374.

15. H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, Science, 1998,280, 1741-1744.

실시예

실시예 1 - 단량체의 제조

2,4,5-트리브로모-3-헥실티오펜 (8):

3-헥실티오펜 (10 g, 60 mmol)을 디클로로메탄 (40 ㎖)에 용해시키고, 디클로로메탄 (10 ㎖) 내의 브롬 (30.5 g, 191 mmol)을 적가하였다. 실온에서 7 시간 동안 교반한 후, 4 시간 동안 환류시켰다. 냉각시키고 포화 탄산칼륨으로 급랭시켰다. 층을 분리하고 수성층을 DCM (2 ×20 ㎖)으로 추가로 추출하였다. 조합된 유기물을 포화 소듐 메타비술파이트, 물 및 염수로 세척하고, 건조 (Na_2SO_4)시키고, 여과하고 감압 하에서 농축시켰다. 생성된 황색 오일을 실리카 플러그 (용출액: 석유 40-60)를 통하여 여과시켜, 무색 오일로서의8(23.3 g,95 %)을 수득하였다. M^+ = 404 (t). ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 예상한 바와 같다.

2,5-(트리메틸실릴)-4-브로모-3-헥실티오펜 (9):

2,4,5-트리브로모-3-헥실티오펜 (8, 22.4 g, 55 mmol)을 무수 THF (250 ㎖)에 용해시키고, -78 ℃ 까지 냉각시켰다. n-BuLi (헥산 중 2.5 M, 120 mmol)을 10 분에 걸쳐 적가하고, 생성된 혼합물을 -78 ℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 이어서 트리메틸실릴클로라이드 (15 g, 138 mmol)을 시린지를 통해 빠르게 첨가하고, 혼합물을 실온까지 가온시키고 하룻밤 동안 교반하였다. 반응을 포화 염화암모늄으로 급랭시켰다. 층을 분리하고 수성층을 디에틸 에테르 (2 ×50 ㎖)로 추가로 추출하였다. 조합된 유기물을 염수로 세척하고, 건조 (Na_2SO_4)시키고, 여과시키고 감압 하에서 농축시켜, 황색 오일을 수득하였다. 벌브 (bulb) 대 벌브 증류 (110 ℃ / 0.2 mbar)시켜 무색 오일로서의 (9) (18.1 g 84 %)를 수득하였다. M^+ = 392 (d). ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 예상한 바와 같다.

2,5-브로모-4-플루오로-3-헥실티오펜 (7):

2,5-(트리메틸실릴)-4-브로모-3-헥실티오펜 (9, 13.0 g, 0.033 mol)을 디에틸 에테르 (100 ㎖) 내의 n-헥실리튬 (헥산 중 33 %, 15.5 ㎖, 0.038 mol) 용액에 -78 ℃에서 적가하였다. 용액을 30 분 동안 -20 ℃ 까지 가온시킨 후, -78 ℃로 냉각시키고, 그 온도에서 추가로 1 시간 동안 교반하였다. N-플루오로벤젠술폰이미드 (15.3 g, 0.048 mol)를 고체로서 첨가하고, 반응을 실온까지 가온시키고, 그 온도에서 16 시간 동안 교반하였다. 반응을 여과시키고, 여액을 5 % HCl로 세척하였다. 수성층을 디에틸 에테르 (2 ×50 ㎖)로 추출하였다. 조합된 유기물을 염수로 세척하고, 건조 (Na_2SO_4)시키고, 여과시키고 감압 하에서 농축시켜 황색 오일을 수득하였다. GCMS는 출발물질 (9) 및 2,5-(트리메틸실릴)-4-플루오로-3-헥실티오펜 (10, M^+ = 330 (s))의 쉽게 분리되지 않는 1:1 혼합물을 나타내었다. 조 혼합물을 클로로포름 (80 ㎖)에 용해시키고, 브롬 (13 g, 0.08 mol)을 적가하였다. 혼합물을 5 시간 동안 환류시키고, 냉각시키고 포화 탄산칼륨으로 급랭시켰다. 층을 분리하고 수성층을 디클로로메탄 (2 ×40 ㎖)으로 추가로 추출하였다. 조합된 유기물을 포화 소듐 메타비술파이트, 물, 염수로 세척하고, 건조 (Na_2SO_4)시키고, 여과시키고 감압 하에서 농축시켰다 (10.2 g). 생성된 황색 오일을 실리카 플러그 (용출액: 석유)를 통하여 여과시켜, 착색된 불순물을 제거하였다. 역상 실리카 상에서의 순간 크로마토그래피 (RP18, 용출액: 아세토니트릴/물 95:5)에 의해 추가로 정제시켜 제 1 분획으로서 (7) 및 제 2 분획으로서 트리브로모-3-헥실티오펜 (8)을 수득하였다. 제 1 분획을 역상 실리카 상에서의 크로마토그래피 (용출액: 아세토니트릴)에 의해 추가로 정제시켜 무색 오일로서의 (7) (1.97 g, 18 %)을 수득하였다. M^+ = 330 (s). ^1H,^{19}F 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 예상한 바와 같다.

실시예 2 - 중합체의 제조

폴리(4-플루오로-3-헥실티오펜) (3):

2,5-브로모-4-플루오로-3-헥실티오펜 (7, 0.9 g, 2.62 mmol)을 무수 THF (20 ㎖)에 용해시키고, 염화메틸마그네슘 (부틸 에테르 중 1 M, 3 ㎖, 3 mmol)을 실온에서 적가하였다. 반응을 가열하여 1 시간 동안 환류시키고, 실온으로 냉각시켰다. THF (4 ㎖) 내의 Ni(디메틸포스피노에탄)Cl_2 (7.3 mg, 0.026 mmol)의 현탁액을 시린지를 통해 첨가하고, 반응을 16 시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응을 가열시켜 추가로 6 시간 동안 환류시키고, 냉각시키고 메탄올에 부었다. 생성된 침전물을 여과시키고, 메탄올 및 이소헥산으로 세척 (Soxhlet 추출을 통해)하였다. 침전물을 최소 부피의 클로로포름에 용해시키고 메탄올 (200 ㎖)로부터 재침전시켰다. 중합체를 여과해내고, 감압 하에 건조시켜 암적색 고체로서의 폴리(4-플루오로-3-헥실티오펜) (3, 103 mg, 21 %)을 수득하였다. ^1H NMR은 예상한 바와 같다; 전형적인 분자량은 약 10,000이고, 다분산성은 약 1.5이다.

발명의 효과

본 발명은 신규 모노-, 올리고- 및 폴리-4-플루오로티오펜, 이들의 산화적으로 또는 환원적으로 도핑된 형태를 포함하는 중합가능한 액정 물질 및 이방성 중합체 막에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 전자효과트랜지스터, 전기발광, 광기전 및 센서 장치를 포함하는 광학적, 전기광학적 또는 전자적 장치에서의 반도체 또는 전하 이동 물질로서의 이들의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 신규 모노-, 올리고- 및 폴리-4-플루오로티오펜을 함유하는 전자효과트랜지스터 및 반도전성 성분에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 보안 표시 또는 장치, 및 전하 주입층, 평탄화층, 정전기방지막, 또는 전도성 기판 또는 전도 패턴에 관한 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 동일하거나 상이한 하기 화학식 1의 반복 단위를 함유하는 단량체, 올리고머 및 중합체:

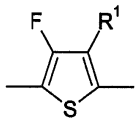
[화학식 1]

$-[(Y)_a-(D)_b-(Z)_c]-$

[식 중,

D는 하기 화학식 2의 3-치환-4-플루오로티오펜 기이고:

[화학식 2]



R^1은 C 원자가 1 내지 20 개인 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬 (이것은 비치환되거나, F, Cl, Br, I, -CN 또는 -OH에 의해 단일 또는 다중치환될 수 있고, 또한 하나 이상의 비인접 CH_2 기가 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NH-, $-NR^0-$, $-SiR^0R^{00}-$, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- 또는 -C≡C-에 의해 각각의 경우 서로 독립적으로 대체될 수 있다) 또는, 임의 치환 아릴 또는 헤테로아릴이고,

R^0 및 R^{00} 은 서로 독립적으로 C 원자가 1 내지 12 개인 알킬 또는 H이고,

Y 및 Z는 서로 독립적으로 -$CX^1=CX^2$-, -C≡C-, 또는 임의 치환 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고,

X^1 및 X^2는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN이고,

a, b 및 c는 서로 독립적으로 0 또는 1이며, a + b + c > 0이고, 하나 이상의 반복 단위 내의 b는 1이다].

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 중합 또는 가교결합 반응이 가능한 하나 이상의 반응기를 추가로 함유하는 단량체, 올리고머 및 중합체.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중간성 또는 액정성인 단량체, 올리고머 및 중합체.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 2 개 이상의 반복 단위를 함유하고, 이들 중 하나 이상이 화학식 1의 반복 단위인 올리고머 및 중합체.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1-1에서 선택된 단량체, 올리고머 및 중합체:

[화학식 1-1]

$R^4-[(Y)_a-(D)_b-(Z)_c]_n-R^5$

[식 중, Y, Z, D, a, b 및 c는 화학식 1에서 정의된 바와 같고,

n은 1 내지 5000의 정수이고,

R^4 및 R^5는 서로 독립적으로 H, 할로겐, $Sn(R^0)_3$ 또는 C 원자가 1 내지 20 개인 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬 (이것은 비치환되거나, F, Cl, Br, I, -CN 또는 -OH에 의해 단일 또는 다중치환될 수 있고, 또한 하나 이상의 비인접 CH_2 기가 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NH-, -NR^0-, -SiR^0R^{00}-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- 또는 -C≡C-에 의해 각각의 경우 서로 독립적으로 대체될 수 있다) 또는, 임의 치환 아릴 또는 헤테로아릴이거나, P-Sp-X를 나타내고,

P는 중합가능기 또는 반응기이고,

Sp는 스페이서기 또는 단일결합이고,

X는 -O-, -S-. -OCH_2-, -CH_2O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -CO-NR^0-, -NR^0-CO-, -OCH_2-, -CH_2O-, -SCH_2-, -CH_2S-, -CH=CH-COO-, -OOC-CH=CH- 또는 단일결합이고,

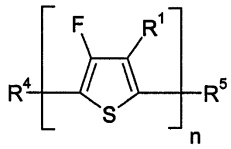
R^0 및 R^{00} 은 제 1 항에서 정의된 바와 같고,

반복 단위 $[(Y)_a-(D)_b-(Z)_c]$는 동일하거나 상이할 수 있다].

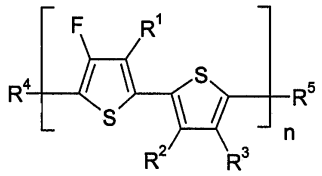
청구항 6.

제 5 항에 있어서, 하기 화학식으로부터 선택된 단량체, 올리고머 및 중합체:

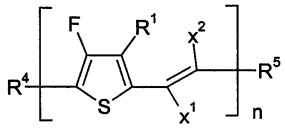
[화학식 1a]



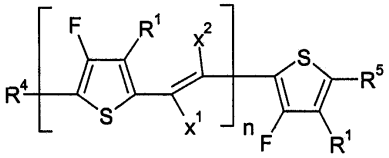
[화학식 1b]



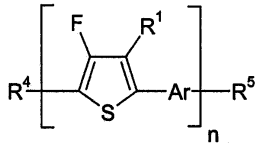
[화학식 1c]



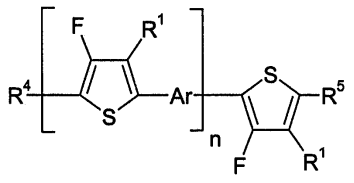
[화학식 1d]



[화학식 1e]



[화학식 1f]



[식 중,

R^1, X^1 및 X^2는 화학식 1 및 2에서 제시된 의미를 갖고,

R^4, R^5 및 n은 화학식 1-1에서 제시된 의미를 갖고,

R^2, R^3는 서로 독립적으로 화학식 2에서 제시된 R^1의 의미 중 하나를 갖고/갖거나 H, F, Cl 및/또는 CN이고,

Ar은 축합고리를 또한 포함할 수 있고 임의로 F, Cl 및/또는 화학식 2에서 정의된 바와 같은 기 R^1로 단일 또는 다중치환된, C 원자가 25 개 이하인 2가 모노-, 비- 또는 트리시클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기이다].

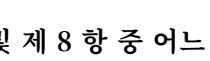
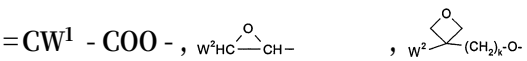
청구항 7.

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, R^4 및 R^5가 화학식 2에 제시된 R^1의 의미 중 하나를 갖는 단량체, 올리고머 및 중합체.

청구항 8.

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, R^4 및 R^5 중 하나 또는 모두가 P-Sp-X (P, Sp 및 X는 화학식 1-1에서 정의된 바와 같다)를 나타내는 단량체, 올리고머 및 중합체.

청구항 9.

제 5 항, 제 6 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, P가 바람직하게는 $CH_2=CW^1-COO-$,  , 
$CH_2=CW^2-(O)_{k1}-$, $CH_3-CH=CH-O-$, $HO-CW^2W^3-$, $HS-CW^2W^3-$, HW^2N-, $HO-CW^2W^3-NH-$, $CH_2=CW^1-CO-NH-$, $CH_2=CH-(COO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$, Phe-CH=CH-, HOOC-, OCN- 및 $W^4W^5W^6Si$-로부터 선택되고, W^1은 H, Cl, CN, 페닐 또는 C 원자가 1 내지 5 개인 알킬, 특히 H, Cl 또는 CH_3이고, W^2 및 W^3는 서로 독립적으로 C 원자가 1 내지 5 개인 알킬 또는 H, 특히 메틸, 에틸 또는 n-프로필이고, W^4, W^5 및 W^6은 서로 독립적으로 Cl, C 원자가 1 내지 5 개인 옥사알킬 또는 옥사카르보닐알킬이고, Phe는 1,4-페닐렌이고, k_1 및 k_2는 서로 독립적으로 0 또는 1인 단량체, 올리고머 및 중합체.

청구항 10.

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, n이 1 내지 15의 정수인 단량체, 올리고머 및 중합체.

청구항 11.

하나 이상의 중합가능한 기, 및 임의로 하나 이상의 추가의 중합가능한 화합물을 함유하는, 제 1 항 내지 10 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 단량체, 올리고머 또는 중합체를 함유하는 중합가능한 액정 물질로서, 상기 하나 이상의 단량체, 올리고머 및 중합체 및/또는 상기 추가의 중합가능한 화합물이 중간성 또는 액정성인 물질.

청구항 12.

제 11 항에 따른 중합가능한 액정 물질로부터 수득가능한, 전하 이동성을 갖는 이방성 중합체 막으로서, 액정상에서 거시적으로 균일한 방향으로 정렬되고 중합 또는 가교결합되어 배향 상태로 고정된 막.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 단량체 또는 올리고머 또는 중합가능한 물질을 중합시켜, 또는 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 단량체 또는 올리고머 또는 중합가능한 물질을 중합유사체 반응에서 중합체 골격에, 임의로 하나 이상의 부가적인 중간성 또는 비중간성 공단량체와 함께 그래프트시켜 수득한 측쇄 액정 중합체.

청구항 14.

광학적, 전기광학적 또는 전자적 장치, 예를 들어, 평평한 패널 디스플레이 적용물에서 또는 고주파확인 (RFID) 표지용 박막트랜지스터로서 집적회로의 성분인 전자효과트랜지스터 (FET), 및 유기 광발산 다이오드 (OLED) 적용물, 전기발광 디스플레이 장치, 후광, 광기전, 센서 또는 전자사진 장치용 반도전성 성분에서와 같이 반도체 또는 전하 이동 물질로서의 제 1 항 내지 제 10 항의 단량체, 올리고머 및 중합체, 제 11 항의 중합가능한 물질 또는 제 12 항 또는 제 13 항의 중합체의 용도.

청구항 15.

하나 이상의 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 단량체, 올리고머 또는 중합체, 제 11 항의 중합가능한 물질, 또는 제 12 항 또는 제 13 항의 중합체를 함유하는 전자효과트랜지스터 (FET), OLED, 전기발광 장치, RFID 표지, 후광, 광기전 또는 센서 장치, 또는 전자사진기록 장치.

청구항 16.

하나 이상의 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 단량체, 올리고머 또는 중합체, 제 11 항의 중합가능한 물질, 제 12 항 또는 제 13 항의 중합체, 또는 제 15 항에 따른 FET 또는 RFID 표지를 함유하는 보안 표시 또는 장치.

청구항 17.

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 단량체, 올리고머 및 중합체, 물질 또는 중합체로서, 산화적으로 또는 환원적으로 도핑되어 전도성 이온성 종을 형성하는 단량체, 올리고머 및 중합체, 물질 또는 중합체.

청구항 18.

제 17 항에 따른 단량체, 올리고머 또는 중합체, 물질 또는 중합체를 함유하는 전하 주입층, 평탄화층, 정전기방지막, 또는 전자적 적용물 또는 평평한 패널 디스플레이용 전도성 기판 또는 패턴.