



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월10일  
(11) 등록번호 10-1780083  
(24) 등록일자 2017년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 61/12 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)  
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7016964  
(22) 출원일자(국제) 2010년11월29일  
심사청구일자 2015년11월27일  
(85) 번역문제출일자 2012년06월29일  
(65) 공개번호 10-2012-0116427  
(43) 공개일자 2012년10월22일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/068365  
(87) 국제공개번호 WO 2011/067192  
국제공개일자 2011년06월09일  
(30) 우선권주장  
61/265,778 2009년12월02일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020080054553 A  
US20080142792 A1  
CN101200471 A

(73) 특허권자  
바스프 에스이  
독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트  
라쎄 38  
막스-플랑크-게젤샤프트 추어 쾰러더롱 데어 비셴  
샤프텐 에.파우.  
독일 뮌헨 데-80539 호프가르텐슈트라쎄 8  
(72) 발명자  
카스틀러 마르셀  
독일 68159 만하임 카 1, 16  
코엘러 실케 안니카  
스위스 체하-4056 바젤 메체르스트라쎄 13  
(뒤편에 계속)  
(74) 대리인  
김진희

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 서진화

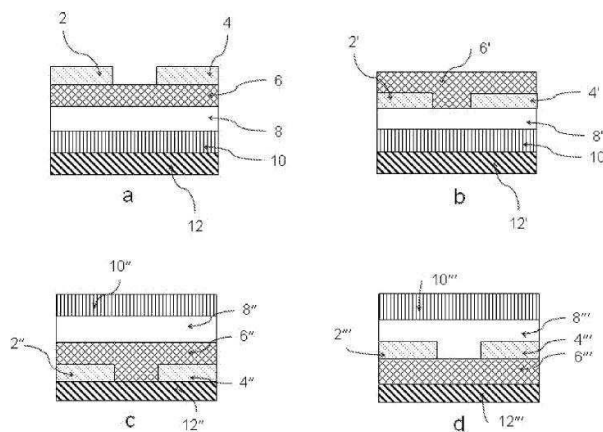
(54) 발명의 명칭 디티에노벤조-티에노 [3,2-B] 티오펜 공중합체 및 고성능 용액 공정 가능한 반도체 중합체로  
서 이의 용도

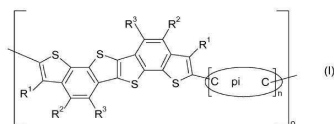
(57) 요약

화학식 (I)의 디티에노벤조-티에노[3,2-b]티오펜-공중합체:

(뒤편에 계속)

대표도





상기 식에서: pi는 1-4개의 R<sup>a</sup> 기로 임의로 치환된 단환식 또는 다환식 부분(moiety)이고, 여기서 R<sup>a</sup>는 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 a) 할로젠, b) -CN, c) -NO<sub>2</sub>, d) 옥소, e) -OH, f) =C(R<sup>b</sup>)<sub>2</sub>, g) C<sub>1-20</sub> 알킬 기, h) C<sub>2-20</sub> 알케닐 기, i) C<sub>2-20</sub> 알키닐 기, j) C<sub>1-20</sub> 알콕시 기, k) C<sub>1-20</sub> 알킬티오 기, l) C<sub>1-20</sub> 할로알킬 기, m) -Y-C<sub>3-10</sub> 시클로알킬 기, n) -Y-C<sub>6-14</sub> 아릴 기, o) -Y-3-12원(membered) 시클로헥테로알킬 기, 또는 p) -Y-5-14원 헤테로아릴 기이고, 여기서 C<sub>1-20</sub> 알킬 기, C<sub>2-20</sub> 알케닐 기, C<sub>2-20</sub> 알키닐 기, C<sub>3-10</sub> 시클로알킬 기, C<sub>6-14</sub> 아릴 또는 할로아릴 기, 3-12원 시클로헥테로알킬 기, 및 5-14원 헤테로아릴 기 각각은 1-4개의 R<sup>b</sup> 기로 임의로 치환되며; Y는 각각의 경우에 독립적으로 2가의 C<sub>1-6</sub> 알킬 기, 2가의 C<sub>1-6</sub> 할로알킬 기, 또는 공유결합이고; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>은 각각의 경우에 독립적으로 H, 할로젠, CN, C<sub>1-30</sub> 알킬 기, C<sub>2-30</sub> 알케닐 기, C<sub>1-30</sub> 할로알킬 기, C<sub>2-30</sub> 알키닐 기, C<sub>1-30</sub> 알콕시 기, C(O)-C<sub>1-20</sub> 알킬 기, C(O)-OC<sub>1-20</sub> 알킬 기, Y-C<sub>3-10</sub> 시클로알킬 기, -Y-3-12원 시클로헥테로알킬 기이고, 각각은 할로젠, -CN, C<sub>1-6</sub> 알킬 기, C<sub>1-6</sub> 알콕시 기, 및 C<sub>1-6</sub> 할로알킬 기, -L-Ar<sup>1</sup>, -L-Ar<sup>1</sup>-Ar<sup>1</sup>, -L-Ar<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>, 또는 -L-Ar<sup>1</sup>-Ar<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>로부터 선택된 1-5개의 치환기로 임의로 치환되며; Y는 각각의 경우에 독립적으로 2가의 C<sub>1-6</sub> 알킬 기, 2가의 C<sub>1-6</sub> 할로알킬 기, 또는 공유결합이고; n은 0, 1, 2이고; o는 1 - 1000 이다.

(72) 발명자

무엘렌 클라우스

독일 50939 쾰른 가이스베르그스트라쎄 139

리거 랄프

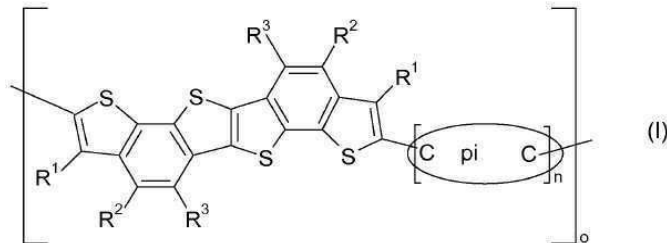
독일 64298 다름슈타트 하벨스트라쎄 22

# 명세서

## 청구범위

### 청구항 1

하기 화학식 (I)의 디티에노벤조-티에노[3,2-b]티오펜-공중합체:



상기 식에서:

pi는 1-4개의  $R^a$  기로 임의로 치환된 단환식 또는 다환식 부분(moiety)이고, 여기서

$R^a$ 는 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 a) 할로젠, b) -CN, c) -NO<sub>2</sub>, d) 옥소, e) -OH, f) =C(R<sup>b</sup>)<sub>2</sub>, g) C<sub>1-20</sub> 알킬 기, h) C<sub>2-20</sub> 알케닐 기, i) C<sub>2-20</sub> 알키닐 기, j) C<sub>1-20</sub> 알콕시 기, k) C<sub>1-20</sub> 알킬티오 기, l) C<sub>1-20</sub> 할로알킬 기, m) -Y-C<sub>3-10</sub> 시클로알킬 기, n) -Y-C<sub>6-14</sub> 아릴 기, o) -Y-3-12원(membered) 시클로헥테로알킬 기, 또는 p) -Y-5-14원 헤테로아릴 기이고, 여기서 C<sub>1-20</sub> 알킬 기, C<sub>2-20</sub> 알케닐 기, C<sub>2-20</sub> 알키닐 기, C<sub>3-10</sub> 시클로알킬 기, C<sub>6-14</sub> 아릴 또는 할로아릴 기, 3-12원 시클로헥테로알킬 기, 및 5-14원 헤테로아릴 기 각각은 1-4개의  $R^b$  기로 임의로 치환되며;

$R^b$ 는 각각의 경우에 독립적으로 a) 할로젠, b) -CN, c) -NO<sub>2</sub>, d) 옥소, e) -OH, f) -NH<sub>2</sub>, g) -NH(C<sub>1-20</sub> 알킬), h) -N(C<sub>1-20</sub> 알킬)<sub>2</sub>, i) -N(C<sub>1-20</sub> 알킬)-C<sub>6-14</sub> 아릴, j) -N(C<sub>6-14</sub> 아릴)<sub>2</sub>, k) -S(O)<sub>m</sub>H, l) -S(O)<sub>m</sub>-C<sub>1-20</sub> 알킬, m) -S(O)<sub>2</sub>OH, n) -S(O)<sub>m</sub>-OC<sub>1-20</sub> 알킬, o) -S(O)<sub>m</sub>-OC<sub>6-14</sub> 아릴, p) -CHO, q) -C(O)-C<sub>1-20</sub> 알킬, r) -C(O)-C<sub>6-14</sub> 아릴, s) -C(O)OH, t) -C(O)-OC<sub>1-20</sub> 알킬, u) -C(O)-OC<sub>6-14</sub> 아릴, v) -C(O)NH<sub>2</sub>, w) -C(O)NH-C<sub>1-20</sub> 알킬, x) -C(O)N(C<sub>1-20</sub> 알킬)<sub>2</sub>, y) -C(O)NH-C<sub>6-14</sub> 아릴, z) -C(O)N(C<sub>1-20</sub> 알킬)-C<sub>6-14</sub> 아릴, aa) -C(O)N(C<sub>6-14</sub> 아릴)<sub>2</sub>, ab) -C(S)NH<sub>2</sub>, ac) -C(S)NH-C<sub>1-20</sub> 알킬, ad) -C(S)N(C<sub>1-20</sub> 알킬)<sub>2</sub>, ae) -C(S)N(C<sub>6-14</sub> 아릴)<sub>2</sub>, af) -C(S)N(C<sub>1-20</sub> 알킬)-C<sub>6-14</sub> 아릴, ag) -C(S)NH-C<sub>6-14</sub> 아릴, ah) -S(O)<sub>m</sub>NH<sub>2</sub>, ai) -S(O)<sub>m</sub>NH(C<sub>1-20</sub> 알킬), aj) -S(O)<sub>m</sub>N(C<sub>1-20</sub> 알킬)<sub>2</sub>, ak) -S(O)<sub>m</sub>NH(C<sub>6-14</sub> 아릴), al) -S(O)<sub>m</sub>N(C<sub>1-20</sub> 알킬)-C<sub>6-14</sub> 아릴, am) -S(O)<sub>m</sub>N(C<sub>6-14</sub> 아릴)<sub>2</sub>, an) SiH<sub>3</sub>, ao) SiH(C<sub>1-20</sub> 알킬)<sub>2</sub>, ap) SiH<sub>2</sub>(C<sub>1-20</sub> 알킬), ar) -Si(C<sub>1-20</sub> 알킬)<sub>3</sub>, as) C<sub>1-20</sub> 알킬 기, at) C<sub>2-20</sub> 알케닐 기, au) C<sub>2-20</sub> 알키닐 기, av) C<sub>1-20</sub> 알콕시 기, aw) C<sub>1-20</sub> 알킬티오 기, ax) C<sub>1-20</sub> 할로알킬 기, ay) C<sub>3-10</sub> 시클로알킬 기, az) C<sub>6-14</sub> 아릴 또는 할로아릴 기, ba) 3-12원 시클로헥테로알킬 기, 또는 bb) 5-14원 헤테로아릴 기이고;

Y는 각각의 경우에 독립적으로 2가의 C<sub>1-6</sub> 알킬렌 기, 2가의 C<sub>1-6</sub> 할로알킬렌 기, 또는 단일 결합이고;

m은 각각의 경우에 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 각각의 경우에 독립적으로 H, 할로젠, CN, C<sub>1-30</sub> 알킬 기, C<sub>2-30</sub> 알케닐 기, C<sub>1-30</sub> 할로알킬 기, C<sub>2-30</sub> 알키닐 기, C<sub>1-30</sub> 알콕시 기, C(O)-C<sub>1-20</sub> 알킬 기, C(O)-OC<sub>1-20</sub> 알킬 기, -Y-C<sub>3-10</sub> 시클로알킬 기 및 -Y-3-12원 시클로헥테로알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 각각은 할로젠, -CN, C<sub>1-6</sub> 알킬 기, C<sub>1-6</sub> 알콕시 기, 및 C<sub>1-6</sub> 할로알킬 기, -L-Ar<sup>1</sup>, -L-Ar<sup>1</sup>-Ar<sup>1</sup>, -L-Ar<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>, 또는 -L-Ar<sup>1</sup>-Ar<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>로부터 선택된 1-5개의 치환기로 임의로 치환되

며;

여기서:

L은 각각의 경우에 독립적으로 -O-, -Y-O-Y-, -S-, -S(O)-, -Y-S-Y-, -C(O)-, -NR<sup>c</sup>C(O)-, -NR<sup>c</sup>-, -SiR<sup>c</sup><sub>2</sub>-, -Y-[SiR<sup>c</sup><sub>2</sub>]-Y-, 2가의 C<sub>2-30</sub> 알킬렌 기, 2가의 C<sub>2-30</sub> 알케닐렌 기, 2가의 C<sub>1-30</sub> 할로알킬렌 기, 또는 단일 결합이고;

여기서:

R<sup>c</sup>는 각각의 경우에 H, C<sub>1-20</sub> 알킬 기, 또는 -Y-C<sub>6-14</sub> 아릴 기이며;

Ar<sup>1</sup>은 각각의 경우에 독립적으로 1가인 경우, C<sub>6-14</sub> 아릴 기 또는 5-14원 헤테로아릴 기이고, 2가인 경우, C<sub>6-14</sub> 아릴렌 기 또는 5-14원 헤테로아릴렌 기이고, 각각은 할로젠, -CN, C<sub>1-6</sub> 알킬 기, C<sub>1-6</sub> 알콕시 기, 및 C<sub>1-6</sub> 할로알킬 기로부터 선택된 1-5개의 치환기로 임의로 치환되며;

R<sup>4</sup>는 각각의 경우에 독립적으로 C<sub>1-20</sub> 알킬 기, C<sub>2-20</sub> 알케닐 기, C<sub>1-20</sub> 할로알킬 기, C<sub>1-20</sub> 알콕시 기, -L'-Ar<sup>2</sup>, -L'-Ar<sup>2</sup>-Ar<sup>2</sup>, -L'-Ar<sup>2</sup>-R<sup>5</sup>, 또는 -L'-Ar<sup>2</sup>-Ar<sup>2</sup>-R<sup>5</sup> 이고;

여기서:

L'은 각각의 경우에 독립적으로 -O-, -Y-O-Y-, -S-, -S(O)-, -Y-S-Y-, -C(O)-, -NR<sup>c</sup>C(O)-, -NR<sup>c</sup>-, -SiR<sup>c</sup><sub>2</sub>-, -Y-[SiR<sup>c</sup><sub>2</sub>]-Y-, 2가의 C<sub>1-20</sub> 알킬렌 기, 2가의 C<sub>2-20</sub> 알케닐렌 기, 2가의 C<sub>1-20</sub> 할로알킬렌 기, 또는 단일 결합이고;

Ar<sup>2</sup>는 각각의 경우에 독립적으로 1가인 경우, C<sub>6-14</sub> 아릴 기 또는 5-14원 헤테로아릴 기이고, 2가인 경우, C<sub>6-14</sub> 아릴렌 기 또는 5-14원 헤테로아릴렌 기이고, 각각은 할로젠, -CN, C<sub>1-6</sub> 알킬 기, C<sub>1-6</sub> 알콕시 기, 및 C<sub>1-6</sub> 할로알킬 기로부터 선택된 1-5개의 치환기로 임의로 치환되며;

R<sup>5</sup>는 각각의 경우에 C<sub>1-20</sub> 알킬 기, C<sub>2-20</sub> 알케닐 기, C<sub>1-20</sub> 할로알킬 기, 또는 C<sub>1-20</sub> 알콕시 기이고;

Y는 각각의 경우에 독립적으로 2가의 C<sub>1-6</sub> 알킬렌 기, 2가의 C<sub>1-6</sub> 할로알킬렌 기 또는 단일 결합이고;

n은 1 또는 2이고;

o는 1 - 1000 이다.

## 청구항 2

액체 매질에 용해되거나 분산된 제1항의 하나 이상의 공중합체를 포함하는 조성물.

## 청구항 3

제1항의 하나 이상의 공중합체를 포함하는 박막 반도체.

## 청구항 4

기관, 및 기관상에 침착된 제3항의 박막 반도체를 포함하는 복합물(composite).

## 청구항 5

제4항에 따른 복합물의 제조 방법으로서, 제1항에 따른 공중합체를 액체 매질에 용해시키거나 분산시켜 용액을 형성하는 단계, 용액을 기관상에 침착시키는 단계, 및 용매를 제거하여 기관상에 박막 반도체를 형성하는 단계를 포함하는 제조 방법.

## 청구항 6

제5항에 있어서, 용액을 스핀 코팅, 드롭 캐스팅, 딥 코팅, 또는 프린팅에 의해 침착시키는 것인 제조 방법.

## 청구항 7

제3항의 박막 반도체 또는 제4항의 복합물을 포함하는 전계 효과 트랜지스터 디바이스.

## 청구항 8

제3항의 박막 반도체 또는 제4항의 복합물을 포함하는 광기전(photovoltaic) 디바이스.

## 청구항 9

제3항의 박막 반도체 또는 제4항의 복합물을 포함하는 유기 발광 다이오드 디바이스.

## 청구항 10

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 디티에노벤조-티에노[3,2-b]티오펜-공중합체 및 고성능 용액 공정 가능한 반도체 중합체로서 이의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 20세기의 제2의 절반 동안 (미세)전자소자의 개발을 위한 강력한 빌딩 블록은 무기 전극, 절연체, 및 반도체에 기초한 전계 효과 트랜지스터(FET)이다. 이러한 물질은 신뢰성이 높고, 효율이 높은 것으로 입증되었으며, 성능이 익히 알려진 무어의 법칙에 따라 주기적으로 증가하고 있다. 종래의 실리콘 기술과 경쟁하기 보다는, 분자 재료 및 중합체 재료에 기초한 유기 FET(OFET)는 저성능 메모리 구성요소뿐만 아니라 집적된 광전자 디바이스, 예컨대 활성 매트릭스 유기 발광 다이오드 디스플레이, RFID 태그, 스마트-ID 태그, 및 센서에서의 화소 구동 및 스위칭 요소에서 대규모 적용을 찾을 수 있다.

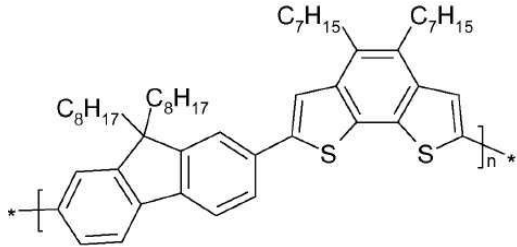
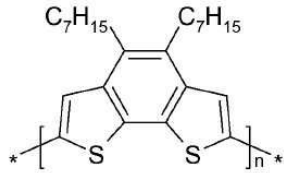
[0003] 몇몇 도체 또는 반도체 유기 중합체의 개발 결과, 유기 박막 트랜지스터(OTFT)에서 활성층, 즉 반도체로서의 이들의 적용에 대한 관심이 증가하고 있다.

[0004] OTFT에서 유기 반도체의 사용은 지금까지 사용된 무기 반도체에 비해 몇가지 이점을 가진다. 유기 반도체는 섬유(fiber)에서 막(film)에 이르는 임의의 형태로 가공될 수 있고, 높은 기계적 유연성을 나타낼 수 있으며, 저비용으로 제조될 수 있고 낮은 중량을 가질 수 있다. 그러나, 의미있는 이점은 예를 들어 프린팅 기법에 의해 대기압 및 온도에서 중합체 기판상에 용액으로부터 층을 침착시켜 전(entire) 반도체 소자를 제조하는 가능성이며, 그 결과 값싸게 제조가능한 FET가 얻어진다.

[0005] 전자 디바이스의 성능은 본질적으로 반도체 재료 내의 전하 캐리어의 이동성 및 온-상태 전류와 오프-상태 전류 간의 비 (온/오프 비)에 따라 달라진다. 이상적인 반도체는 스위치-오프 상태에서 최소 전도성을 가지고 스위치-온 상태에서 최대 전하 캐리어 이동성을 가진다 ( $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  이상의 이동도,  $10^2$  이상의 온/오프 비). 또한, 반도체 재료는 이의 산화 분해가 구성요소의 성능을 감소시키기 때문에 산화에 비교적 안정해야 하며, 즉, 충분히 높은 이온화 전위를 가져야 한다.

[0006] 유럽특허공개 제1 510 535 A1호는  $3 \cdot 10^{-3}$  또는  $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 이동도 및 약  $10^6$ 의 온/오프 비를 가진 폴리티에노(2,3-b)티오펜을 기재하고 있다. 국제특허공개 제2006/094645 A1호는 하나 이상의 셀레노펜-2,5-디일 및 하나 이상의 티오펜-2,5-디일 기를 가진 중합체에 관해 기술하고 있는 반면, 국제특허공개 제2006/131185호는 폴리티에노(3,4-d)티아졸을 개시하고 있으며, 미국특허공개 제2005/0082525 A1호는 벤조(1,2-b,4,5-b')디티오펜을 개시하고 있다.

[0007] 국제특허공개 제2007/105386호는 하기 반복 단위를 가지고  $10^5 \text{ g/mol}$  이하의 중량 평균 분자량을 가진 치환된 벤조[2,1 -b;3,4-b']디티오펜의 단독중합체 및 공중합체를 개시하고 있다. 보고된 두 물질은  $10^{-5}$  내지  $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  범위의 전하 캐리어 이동도를 보여준다:



또한 단지 중량 평균 분자량이 4100 g/mol 인, 비스티오펜 을 가진 공중합체가 보고되었다. 이 물질은 전계 효과 트랜지스터에서 매우 불량한 성능을 보여주었다(이동도:  $1.6 \times 10^{-5}$ , 온/오프 비: 100).

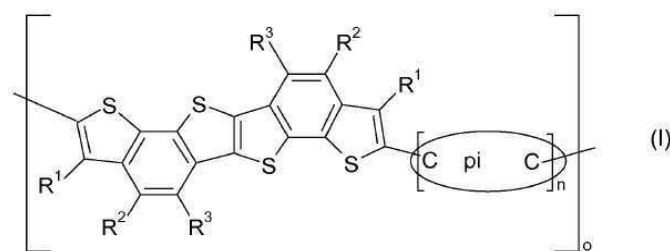
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

본 발명의 목적은 합성이 쉽고, 높은 이동도 및 우수한 안정성을 가지며, 쉽게 처리될 수 있는, 유기 반도체 재료로서 사용하기 위한 신규의 화합물을 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

상기 목적은 A-B 공중합체에 의해 달성되며, 여기서 단량체 A는 임의로 치환된 디티에노벤조-티에노[3,2-b]티오펜이고 단량체 B는 하나 이상의 전자 끌는 기, 전자 공여 기 또는 가용화 기로 임의로 작용화된  $\pi$ -공액 부분(conjugated moiety)이고, 상기 공중합체는 화학식 (I)을 가진다:



상기 식에서:

$\pi$ 는 1-4개의  $R^a$  기로 임의로 치환된 단환식 또는 다환식 부분(moiety)이고, 여기서

$R^a$ 는 각각의 경우에 독립적으로 수소 또는 a) 할로젠, b) -CN, c) -NO<sub>2</sub>, d) 옥소, e) -OH, f) =C(R<sup>b</sup>)<sub>2</sub>, g) C<sub>1-20</sub> 알킬 기, h) C<sub>2-20</sub> 알케닐 기, i) C<sub>2-20</sub> 알키닐 기, j) C<sub>1-20</sub> 알콕시 기, k) C<sub>1-20</sub> 알킬티오 기, l) C<sub>1-20</sub> 할로알킬 기, m) -Y-C<sub>3-10</sub> 시클로알킬 기, n) -Y-C<sub>6-14</sub> 아릴 기, o) -Y-3-12원(membered) 시클로헥테로알킬 기, 또는 p) -Y-5-14원 헤테로아릴 기이고, 여기서 C<sub>1-20</sub> 알킬 기, C<sub>2-20</sub> 알케닐 기, C<sub>2-20</sub> 알키닐 기, C<sub>3-10</sub> 시클로알킬 기, C<sub>6-14</sub> 아릴 또는 할로아릴 기, 3-12원 시클로헥테로알킬 기, 및 5-14원 헤테로아릴 기 각각은 1-4개의 R<sup>b</sup> 기

로 임의로 치환되며;

[0016]  $R^b$ 는 각각의 경우에 독립적으로 a) 할로젠, b)  $-CN$ , c)  $-NO_2$ , d) 옥소, e)  $-OH$ , f)  $-NH_2$ , g)  $-NH(C_{1-20}$  알킬), h)  $-N(C_{1-20}$  알킬)<sub>2</sub>, i)  $-N(C_{1-20}$  알킬)- $C_{6-14}$  아릴, j)  $-N(C_{6-14}$  아릴)<sub>2</sub>, k)  $-S(O)_mH$ , l)  $-S(O)_mC_{1-20}$  알킬, m)  $-S(O)_2OH$ , n)  $-S(O)_mOC_{1-20}$  알킬, o)  $-S(O)_mOC_{6-14}$  아릴, p)  $-CHO$ , q)  $-C(O)-C_{1-20}$  알킬, r)  $-C(O)-C_{6-14}$  아릴, s)  $-C(O)OH$ , t)  $-C(O)-OC_{1-20}$  알킬, u)  $-C(O)-OC_{6-14}$  아릴, v)  $-C(O)NH_2$ , w)  $-C(O)NH-C_{1-20}$  알킬, x)  $-C(O)N(C_{1-20}$  알킬)<sub>2</sub>, y)  $-C(O)NH-C_{6-14}$  아릴, z)  $-C(O)N(C_{1-20}$  알킬)- $C_{6-14}$  아릴, aa)  $-C(O)N(C_{6-14}$  아릴)<sub>2</sub>, ab)  $-C(S)NH_2$ , ac)  $-C(S)NH-C_{1-20}$  알킬, ad)  $-C(S)N(C_{1-20}$  알킬)<sub>2</sub>, ae)  $-C(S)N(C_{6-14}$  아릴)<sub>2</sub>, af)  $-C(S)N(C_{1-20}$  알킬)- $C_{6-14}$  아릴, ag)  $-C(S)NH-C_{6-14}$  아릴, ah)  $-S(O)_mNH_2$ , ai)  $-S(O)_mNH(C_{1-20}$  알킬), aj)  $-S(O)_mN(C_{1-20}$  알킬)<sub>2</sub>, ak)  $-S(O)_mNH(C_{6-14}$  아릴), al)  $-S(O)_mN(C_{1-20}$  알킬)- $C_{6-14}$  아릴, am)  $-S(O)_mN(C_{6-14}$  아릴)<sub>2</sub>, an)  $SiH_3$ , ao)  $SiH(C_{1-20}$  알킬)<sub>2</sub>, ap)  $SiH_2(C_{1-20}$  알킬), ar)  $-Si(C_{1-20}$  알킬)<sub>3</sub>, as)  $C_{1-20}$  알킬 기, at)  $C_{2-20}$  알케닐 기, au)  $C_{2-20}$  알키닐 기, av)  $C_{1-20}$  알콕시 기, aw)  $C_{1-20}$  알킬티오 기, ax)  $C_{1-20}$  할로알킬 기, ay)  $C_{3-10}$  시클로알킬 기, az)  $C_{6-14}$  아릴 또는 할로아릴 기, ba) 3-12원 시클로헥테로알킬 기, 또는 bb) 5-14원 헤테로아릴 기이고;

[0017] Y는 각각의 경우에 독립적으로 2가의  $C_{1-6}$  알킬 기, 2가의  $C_{1-6}$  할로알킬 기, 또는 공유결합이고;

[0018] m은 각각의 경우에 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

[0019]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 는 각각의 경우에 독립적으로 H, 할로젠, CN,  $C_{1-30}$  알킬 기,  $C_{2-30}$  알케닐 기,  $C_{1-30}$  할로알킬 기,  $C_{2-30}$  알키닐 기,  $C_{1-30}$  알콕시 기,  $C(O)-C_{1-20}$  알킬 기,  $C(O)-OC_{1-20}$  알케닐 기,  $Y-C_{3-10}$  시클로알킬 기,  $-Y-3-12$ 원 시클로헥테로알킬 기이고, 각각은 할로젠,  $-CN$ ,  $C_{1-6}$  알킬 기,  $C_{1-6}$  알콕시 기, 및  $C_{1-6}$  할로알킬 기,  $-L-Ar^1$ ,  $-L-Ar^1-Ar^1$ ,  $-L-Ar^1-R^4$ , 또는  $-L-Ar^1-Ar^1-R^4$ 로부터 선택된 1-5개의 치환기로 임의로 치환되며;

[0020] 여기서:

[0021] L은 각각의 경우에 독립적으로  $-O-$ ,  $-Y-O-Y-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-Y-S-Y-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-NR^cC(O)-$ ,  $-NR^c-$ ,  $-SiR^c_2-$ ,  $-Y-[SiR^c_2]-Y-$ , 2가의  $C_{2-30}$  알킬 기, 2가의  $C_{1-30}$  알케닐 기, 2가의  $C_{1-30}$  할로알킬 기, 또는 공유 결합이고, 여기서  $R^c$ 는 각각의 경우에 H,  $C_{1-20}$  알킬 기, 또는  $-Y-C_{6-14}$  아릴 기이며;

[0022]  $Ar^1$ 은 각각의 경우에 독립적으로  $C_{6-14}$  아릴 기 또는 5-14원 헤테로아릴 기이고, 각각은 할로젠,  $-CN$ ,  $C_{1-6}$  알킬 기,  $C_{1-6}$  알콕시 기, 및  $C_{1-6}$  할로알킬 기로부터 선택된 1-5개의 치환기로 임의로 치환되며;

[0023]  $R^4$ 는 각각의 경우에 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬 기,  $C_{2-20}$  알케닐 기,  $C_{1-20}$  할로알킬 기,  $C_{1-20}$  알콕시 기,  $-L'-Ar^2$ ,  $-L'-Ar^2-Ar^2$ ,  $-L'-Ar^2-R^5$ , 또는  $-L'-Ar^2-Ar^2-R^5$  이고;

[0024] 여기서:

[0025]  $L'$ 은 각각의 경우에 독립적으로  $-O-$ ,  $-Y-O-Y-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-Y-S-Y-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-NR^cC(O)-$ ,  $-NR^c-$ ,  $-SiR^c_2-$ ,  $-Y-[SiR^c_2]-Y-$ , 2가의  $C_{1-20}$  알킬 기, 2가의  $C_{1-20}$  알케닐 기, 2가의  $C_{1-20}$  할로알킬 기, 또는 공유결합이고;

[0026]  $Ar^2$ 는 각각의 경우에 독립적으로  $C_{6-14}$  아릴 기 또는 5-14원 헤테로아릴 기이고, 각각은 할로젠,  $-CN$ ,  $C_{1-6}$  알킬 기,  $C_{1-6}$  알콕시 기, 및  $C_{1-6}$  할로알킬 기로부터 선택된 1-5개의 치환기로 임의로 치환되며;

[0027]  $R^5$ 는 각각의 경우에  $C_{1-20}$  알킬 기,  $C_{2-20}$  알케닐 기,  $C_{1-20}$  할로알킬 기, 또는  $C_{1-20}$  알콕시 기이고;

[0028] Y는 각각의 경우에 독립적으로 2가의 C<sub>1-6</sub> 알킬 기, 2가의 C<sub>1-6</sub> 할로알킬 기, 또는 공유결합이고;

[0029] n은 0, 1, 2이고;

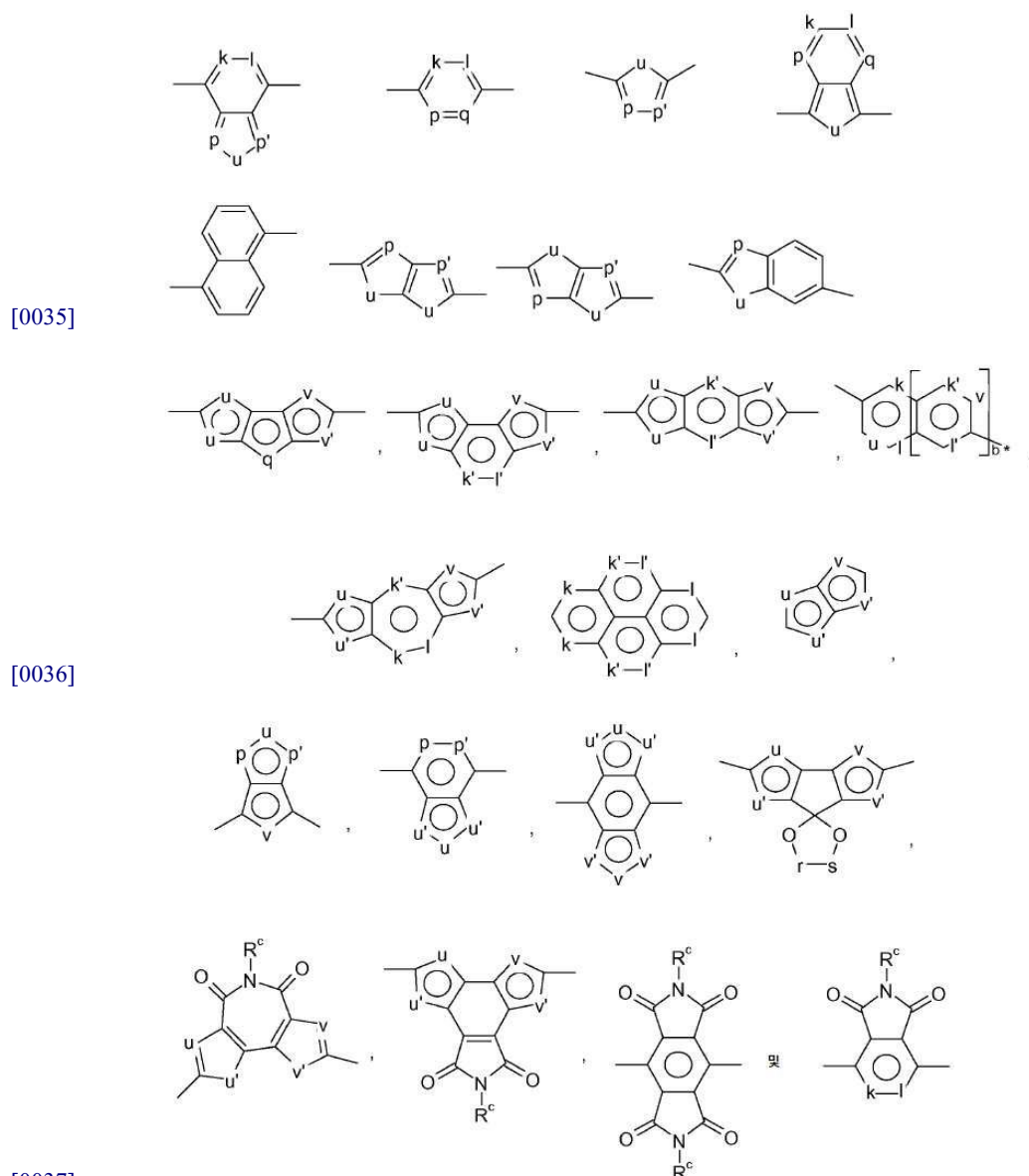
[0030] o는 1 - 1000 이다.

[0031] 일 실시양태에서, n = 0. 추가 실시양태에서, n = 1.

[0032] 바람직하게는, o = 5 - 1000, 더욱 바람직하게는 o = 5 - 100.

[0033] 일반적으로, pi는 평면의 고도 공액된 환형 코어이고, 여기서 고리 원자는 교대식 단일 및 이중 결합과 공유결합된다. 이러한 코어의 고도 공액 및 평면 성질은  $\pi$ -전자 비편재화(delocalization)를 촉진하고 (이에 안정성을 증가시키고 LUMO 에너지를 낮춤) 우수한 분자간  $\pi$ -적층(stacking)을 제공할 수 있다. 적합한 환형 코어의 예로는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 테트라센, 펜타센, 페릴렌, 피렌, 코로넨, 플루오렌, 인다센, 인데노플루오렌, 및 테트라페닐렌, 뿐만 아니라 이들의 유사체가 있으며, 여기서 하나 이상의 탄소 원자는 헤테로원자, 예컨대 O, S, Si, Se, N 또는 P로 치환된다.

[0034] 바람직하게는, pi는 하기로 부터 선택된 임의로 치환된 단환식(monocyclic), 복소환식(heterocyclic) 또는 다환식(polycyclic) 부분이다:



[0037]

[0038] 상기 식에서:

[0039] k, k', l, l', p, p', q, u, u', v 및 v'는 독립적으로 -S-, -O-, -CH=, =CH-, -CR<sup>6</sup>=, =CR<sup>6</sup>-, -C(O)-,



$-C(C(CN)_2)-$ ,  $-N=$ ,  $=N-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR^3-$ ,  $-SiR^c=$ ,  $=SiR^c-$  및  $-SiR^7R^c-$ 로부터 선택되고;

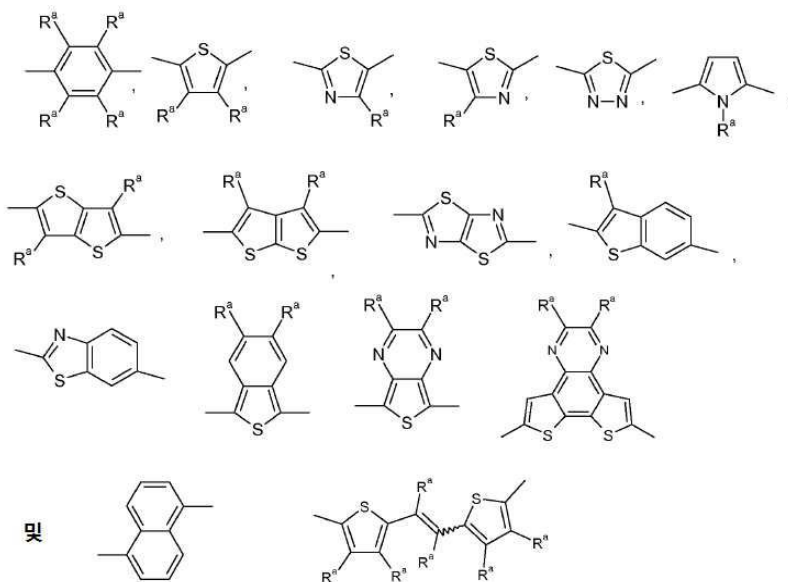
[0040]  $R^6$ 는 각각의 경우에 독립적으로 a) 할로젠, b)  $-CN$ , c)  $-NO_2$ , d)  $N(R^c)_2$ , e)  $-OR^c$ , f)  $-C(O)R^c$ , g)  $-C(O)OR^c$ , h)  $-C(O)N(R^c)_2$ , i)  $C_{1-40}$  알킬 기, j)  $C_{2-40}$  알케닐 기, k)  $C_{2-40}$  알키닐 기, l)  $C_{1-40}$  알콕시 기, m)  $C_{1-40}$  알킬티오 기, n)  $C_{1-40}$  할로알킬 기, o)  $-Y-C_{3-14}$  시클로알킬 기, p)  $-Y-C_{6-14}$  아릴 기, q)  $-Y-3-14$ 원 시클로헥테로알킬 기, 및 r)  $-Y-5-14$ 원 헤테로아릴 기로부터 선택되고, 여기서  $C_{1-40}$  알킬 기,  $C_{2-40}$  알케닐 기,  $C_{2-40}$  알키닐 기,  $C_{3-14}$  시클로알킬 기,  $C_{6-14}$  아릴 기, 및 3-14원 시클로헥테로알킬 기 각각 및 Y 및  $R^c$ 는 본원에서 정의된 바와 같고;

[0041]  $R^c$ 는 본원에서 정의된 바와 같고;

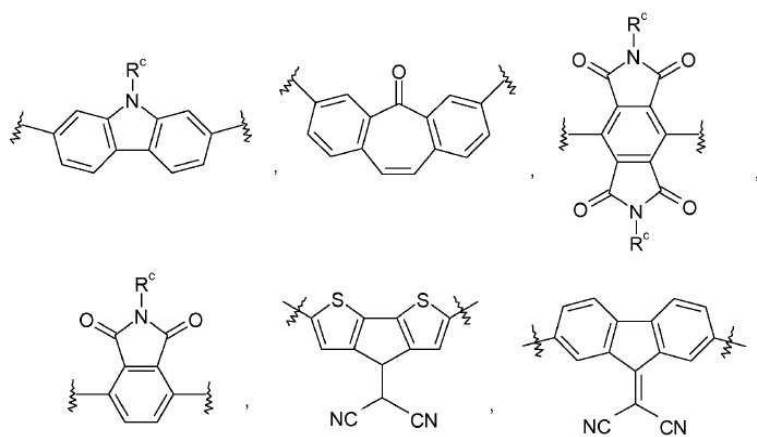
[0042] r 및 s는 독립적으로  $-CR^cR^c-$  또는  $-C(C(CN)_2)-$ 일 수 있고;

[0043] b는 1, 2, 3 또는 4 이다.

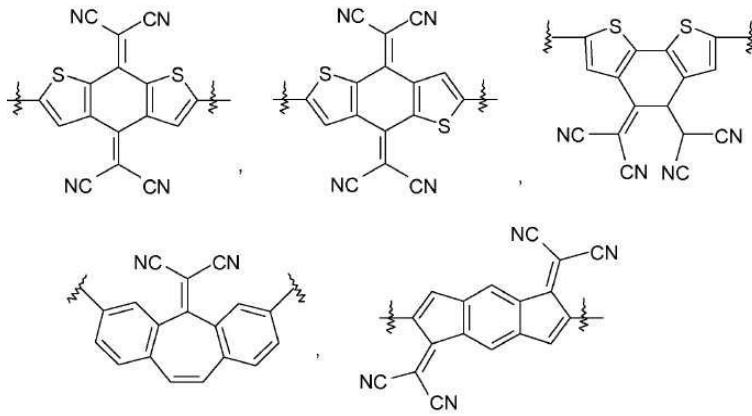
[0044] 특정 실시양태에서, pi는 하나 이상의 티에닐, 티아졸릴, 또는 페닐 기를 포함하는 단환식, 이환식 또는 복소환식 부분이고, 여기서 이들 기 각각은 본원에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다. 예를 들어, pi는 하기로 부터 선택될 수 있다:



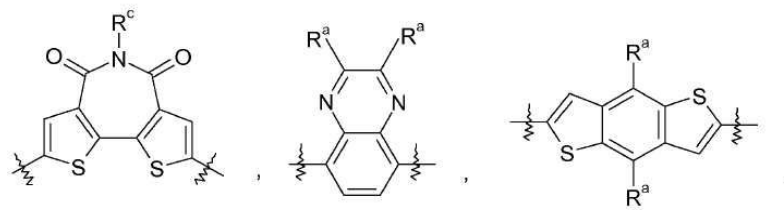
[0045]



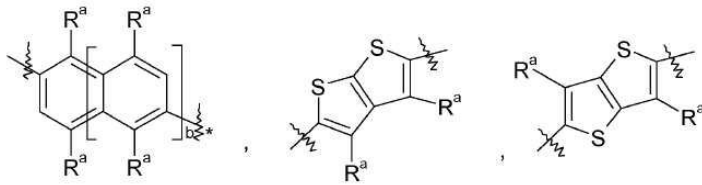
[0046]



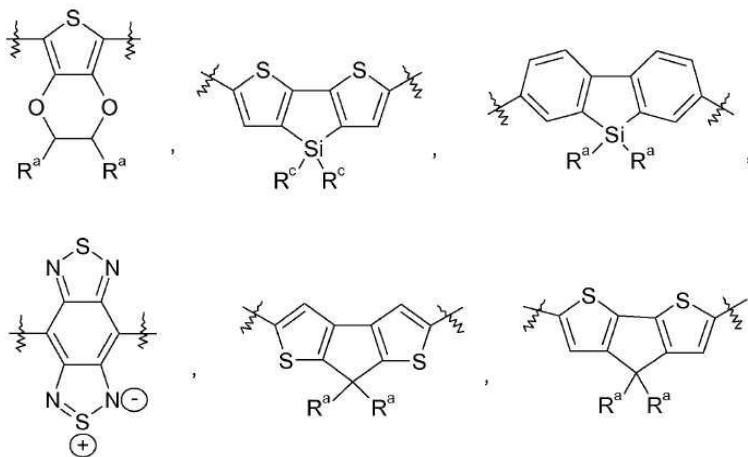
[0047]



[0048]



[0049]



[0050]

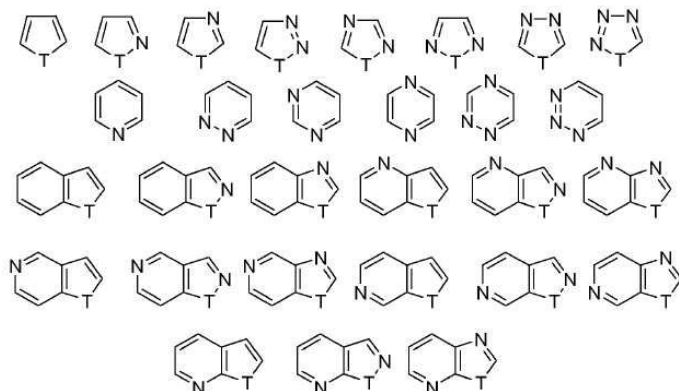
[0051] 상기 식에서,  $R^a$  및  $R^c$  는 각각의 경우에 본원에서 정의된 바와 같다.

- [0052] 일 바람직한 실시양태에서,
- [0053]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬 기 및  $C_{1-20}$  알콕시 기로부터 선택되고,
- [0054] 여기서  $C_{1-20}$  알킬 기 또는  $C_{1-20}$  알콕시 기 각각은  $C_{1-20}$  알킬 기 및  $C_{1-20}$  알콕시 기로부터 독립적으로 선택된 1-4개의 기로 임의로 치환될 수 있다.
- [0055] 특히 바람직한 실시양태에서,
- [0056]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬 기로부터 선택되고,  $C_{1-20}$  알킬 기 각각은  $C_{1-20}$  알킬 기로부터 독립적으로 선택된 1-4개의 기로 임의로 치환될 수 있다.
- [0057] 특히 바람직한 치환기  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 1-4개의  $C_1-C_6$  알킬 기로 임의로 치환된  $C_{6-20}$  알킬 기이다.
- [0058] 수 평균 분자량  $M_n$ 은 바람직하게는 1000 내지 200 000 g/mol, 보다 바람직하게는 10000 내지 100 000 g/mol 범위이다.
- [0059] "알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가진 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬 기를 지칭한다. 예로는 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 부타디에닐, 펜타디에닐 및 헥사디에닐 기가 있다. 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합은 내부(예: 2-부텐) 또는 말단(예: 1-부텐)일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 알케닐 기는 2 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 알케닐 기는 본원에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다. 알케닐 기는 일반적으로 또다른 알케닐 기, 알킬 기 또는 알키닐 기로 치환되지 않는다.
- [0060] "알키닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 가진 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬 기를 지칭한다. 예로는 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐이 있다. 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합은 내부(예: 2-부틴) 또는 말단(예: 1-부틴)일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 알키닐 기는 2 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 알키닐 기는 본원에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다. 알키닐 기는 일반적으로 또다른 알키닐 기, 알킬 기 또는 알케닐 기로 치환되지 않는다.
- [0061] "시클로알킬"은 고리형 알킬, 알케닐, 및 알키닐 기를 포함하는 비-방향족 탄소환(carbocyclic) 기를 지칭한다. 바람직한 시클로알킬 기는 3 내지 10개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 시클로알킬 기는 단환식(예, 시클로헥실) 또는 다환식(예, 융합, 브리지, 및/또는 스피로 고리 시스템 포함)일 수 있으며, 여기서 탄소 원자는 고리 시스템의 내부 또는 외부에 위치한다. 시클로알킬 기의 임의의 적합한 고리 위치는 정해진 화학 구조에 공유적으로 연결될 수 있다. 시클로알킬 기의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 시클로헥사디에닐, 시클로헵타트리에닐, 노르보르닐, 노르피닐, 노르카릴, 아다만틸, 및 스피로[4.5]데카닐 기, 뿐만 아니라 이들의 동족체, 이성체 등을 포함한다. 시클로알킬 기는 본원에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.
- [0062] "헤테로원자"는 탄소 또는 수소 이외의 임의의 원소의 원자를 지칭하며 예를 들어 질소, 산소, 규소, 황, 인, 및 셀레늄을 포함한다.
- [0063] "시클로헤테로알킬"은 O, S, Se, N, P, 및 Si (예, O, S, 및 N)로부터 선택된 하나 이상의 고리 헤테로원자를 함유하는 비-방향족 시클로알킬 기를 지칭하며, 임의적으로 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합을 함유한다. 시클로헤테로알킬 기는 3 내지 12개의 고리 원자를 가질 수 있다. 시클로헤테로알킬 고리에서 하나 이상의 N, P, S, 또는 Se 원자(예, N 또는 S)는 산화될 수 있다(예, 모르폴린 N-옥시드, 티오모르폴린 S-옥시드, 티오모르폴린, S,S-디옥시드). 시클로헤테로알킬 기의 질소 또는 인 원자는 치환기, 특히 알킬 기를 가질 수 있다. 시클로헤테로알킬 기는 또한 하나 이상의 옥소 기, 예컨대 옥소피페리딜, 옥소옥사졸리딜, 디옥소-(1H,3H)-피리미딜, 옥소-2(1H)-피리딜 등을 함유할 수 있다. 이들 중, 바람직한 시클로헤테로알킬 기는 모르폴리닐, 티오모르폴리닐, 피라닐, 이미다졸리디닐, 이미다졸리닐, 옥사졸리디닐, 피라졸리디닐, 피롤리디닐, 피롤리닐, 테트라히드로푸라닐, 테트라히드로티오펜, 피페리디닐, 피페라지닐을 포함한다. 시클로헤테로알킬 기는 치환되거나 비치환될 수 있다.
- [0064] "아릴"은 방향족 단환식 탄화수소 고리 시스템, 또는 2 이상의 방향족 탄화수소 고리가 함께 융합되거나 (즉, 공통 결합을 가짐) 하나 이상의 방향족 단환식 탄화수소 고리가 하나 이상의 시클로알킬 및/또는 시클로헤테로알킬 고리에 융합된 다환식 고리 시스템을 지칭한다. 아릴 기는 이의 고리 시스템(복수 융합 고리 포함)에 6

내지 14개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 오직 방향족 탄소환 고리(들)을 가진 바람직한 아릴 기는 페닐, 1-나프틸(이환식), 2-나프틸(이환식), 아트라세닐(삼환식), 페난트레닐(삼환식)를 포함한다. 이들 중, 하나 이상의 방향족 탄소환 고리가 하나 이상의 시클로알킬 및/또는 시클로헥테로알킬 고리에 융합된 바람직한 다환식 고리 시스템은 시클로펜탄의 벤조 유도체 (즉, 5,6-이환식 시클로알킬/방향족 고리 시스템인 인다닐 기), 시클로헥산 (즉, 6,6-이환식 시클로알킬/방향족 고리 시스템인 테트라히드로나프틸 기), 이미다졸린 (즉, 5,6-이환식 시클로헥테로알킬/방향족 고리 시스템인 벤지미다졸리닐 기), 및 피란(즉, 6,6-이환식 시클로헥테로알킬/방향족 고리 시스템인 크로메틸 기)를 포함한다. 추가의 바람직한 아릴 기는 벤조디옥사닐, 벤조디옥솔릴, 크로마닐, 인돌리닐 기 등을 포함한다. 일부 실시양태에서, 아릴 기는 본원에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다. 일부 실시양태에서, 아릴 기는 하나 이상의 할로젠 치환기를 가질 수 있고, "할로아릴" 기로 지칭될 수 있다. 퍼할로아릴 기, 즉, 모든 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 아릴 기 (예,  $-C_6F_5$ )가 "할로아릴"의 정의에 포함된다. 특정 실시양태에서, 아릴 기는 또다른 아릴 기로 치환되고 비아릴(biaryl) 기로 지칭될 수 있다. 비아릴 기에서 각각의 아릴 기는 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0065]

"헤테로아릴"은 하나 이상의 고리 헤테로원자를 함유하는 방향족 단환식 또는 다환식 고리 시스템을 지칭한다. 헤테로원자는 바람직하게는 산소(O), 질소(N), 황(S), 규소(Si), 및 셀레늄(Se)으로부터 선택된다. 다환식 헤테로아릴 기는 서로 융합된 2 이상의 헤테로아릴 고리, 및 하나 이상의 방향족 탄소환식 고리, 비-방향족 탄소환식 고리, 및/또는 비-방향족 시클로헥테로알킬 고리에 융합된 단환식 헤테로아릴 고리를 포함한다. 헤테로아릴 기는 5 내지 14개의 고리 원자를 가질 수 있고 1-5개의 고리 헤테로원자를 함유할 수 있다. 헤테로아릴 기의 특정 예로는 하기에 도시된 5원 또는 6원 단환식 및 5-6원 이환식 고리 시스템이 있다:



[0066]

[0067]

여기서 T는 O, S, NH, N-알킬, N-아릴, N-(아릴알킬) (예, N-벤질),  $SiH_2$ ,  $SiH$ -(알킬),  $Si$ -(알킬)<sub>2</sub>,  $SiH$ -(아릴알킬),  $Si$ -(아릴알킬)<sub>2</sub>, 또는  $Si$ -(알킬)(아릴알킬)이다. 이러한 헤테로아릴 고리의 예는 피롤릴, 푸릴, 티에닐, 피리딜, 피리미딜, 피리다지닐, 피라지닐, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 이소티아졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 인돌릴, 이소인돌릴, 벤조푸릴, 벤조티에닐, 퀴놀릴, 2-메틸퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 퀴녹살릴, 퀴나졸릴, 벤조트리아졸릴, 벤지미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤지소티아졸릴, 벤지속사졸릴, 벤족사디아졸릴, 벤족사졸릴, 신놀리닐, 1H-인다졸릴, 2H-인다졸릴, 인돌리지닐, 이소벤조푸릴, 나프티리디닐, 프탈라지닐, 프레리디닐, 푸리닐, 옥사졸로피리디닐, 티아졸로피리디닐, 이미다조피리디닐, 프로피리디닐, 티에노피리디닐, 피리도피리미디닐, 피리도피라지닐, 피리도피리다지닐, 티에노티아졸릴, 티에녹사졸릴, 티에노이미다졸릴 기 등을 포함한다. 헤테로아릴 기의 추가 예는 4,5,6,7-테트라히드로인돌릴, 테트라히드로퀴놀리닐, 벤조티에노피리디닐, 벤조프로피리디닐 기 등을 포함한다. 일부 실시양태에서, 헤테로아릴 기는 본원에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

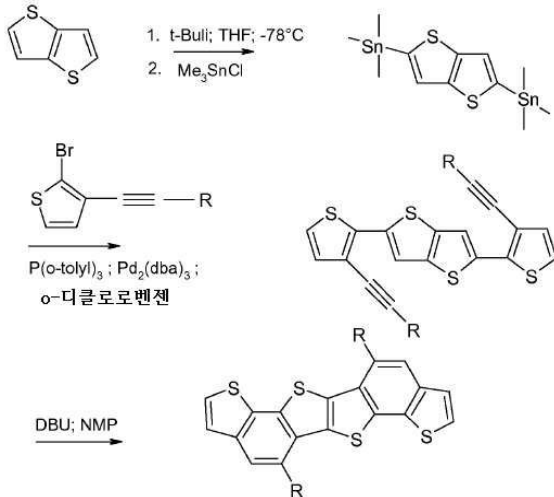
[0068]

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ 은 특히 바람직한 직쇄형 또는 분지쇄형  $C_6$ - $C_{20}$  알킬, 예를 들면 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-펜타데실, n-헥사데실, n-헵타데실, n-옥타데실, n-노나데실, n-이소실, 1-메틸헵틸, 1-메틸헥실, 2-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 및 2,7-디메틸옥틸이다. 2,6-디메틸옥틸, 1-에틸헥실, 1-메틸헥실, 2-에틸헵틸, 2-메틸헥실, n-데실, n-도데실, n-테트라데실, 및 2-에틸헥실이 특히 바람직하고, n-도데실이 가장 바람직하다.

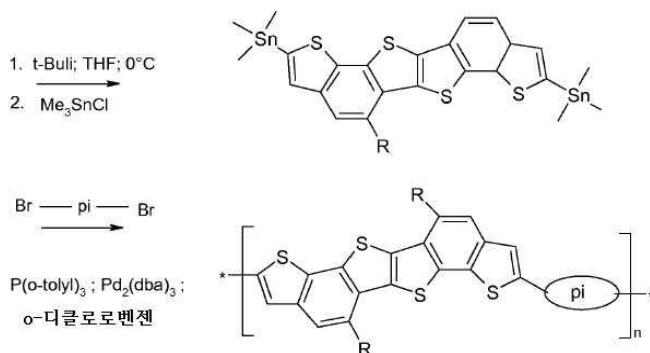
[0069]

본 발명의 공중합체는 하기 반응식 1에 따라 제조될 수 있다:

[0070] [반응식 1]



[0071]



[0072]

[0073] 반응식 1을 참조하여, 본 발명의 공중합체의 특정 실시양태는 트리-o-톨릴포스핀 및  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (dba = 디벤질리덴 아세톤)의 존재하에 금속 촉매된 스틸(Stille) 중합에 의해 합성될 수 있다.

[0074] 1,3-비스(트리메틸스테인)-티에노[3,2-b]티오펜은 무수 THF에서 t-부틸 리튬을 티에노[3,2-b]티오펜에 첨가하여 제조될 수 있으며, 이때 침전물이 형성된다. 이러한 현탁액에, 트리메틸주석 클로라이드를 고체로서 첨가된다. 1,3-비스(3-알킬-2-일)-티에노[3,2-b]티오펜은 트리-o-톨릴포스핀 및  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 의 존재하에 무수 o-디클로로벤젠에서 1,3-비스(트리메틸스테인)-티에노[3,2-b]티오펜을 2-브로모-3-헥사데시닐티오펜과 반응시켜 제조된다. 4,8-비스(알킬)-디티에노벤조-티에노[3,2-b]티오펜은 NMP에서 DBU를 1,3-비스(3-알킬-2-일)-티에노[3,2-b]티오펜에 첨가시켜 얻어질 수 있다. 비스(알킬)-디티에노벤조-티에노[3,2-b]티오펜은, 무수 THF에서 t-부틸 리튬과 반응한 후 트리메틸주석 클로라이드의 첨가에 의해 상응하는 비스(트리메틸스테인) 화합물로 전환된다. 트리-o-톨릴포스핀 및  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 의 존재하에 유기주석 화합물과 적절한 디브로마이드의 중합은 원하는 공중합체를 생성한다.

[0075] 본 발명은 본 발명에 따른 중합체의 산화된 형태와 환원된 형태 둘 다를 포함한다. 전자의 결핍 또는 과량은 높은 전도성을 가진 비편재된 이온을 형성한다. 이는 통상의 도펀트를 이용한 도핑에 의해 수행될 수 있다. 도펀트 및 도핑 공정은 일반적인 상식이며 예를 들어 유럽특허공개 제0 528 662호, 미국특허 제5198153호 또는 국제특허공개 제96/21659호에 공지되어 있다. 적당한 도핑 공정은 예를 들어 도핑 가스를 이용한 도핑, 도펀트를 포함하는 용액에서 전기화학적 도핑, 반도체 재료로의 도펀트의 열적 확산 및 이온 주입(ion implantation)을 포함한다.

[0076] 전하 캐리어로서 전자를 사용하는 경우, 할로젠(예,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{ICl}_3$ ,  $\text{IBr}$  및  $\text{IF}$ ), 루이스산(예,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BBr}_3$  및  $\text{SO}_3$ ), 무기산(예,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{FSO}_3\text{H}$  및  $\text{ClSO}_3\text{H}$ ), 유기산 또는 아미노산, 전이 금속 화합물(예,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeOCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ ,  $\text{NbF}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{MoF}_5$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WF}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{UF}_6$  및  $\text{LnCl}_3$  (여기서 Ln은 란타노이드임)), 음이온(예,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,



$I^-$ ,  $I_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ , 및 다양한 술폰산의 음이온, 예컨대 아릴- $SO_3^-$ 를 사용하는 것이 바람직하다. 전하 캐리어로서 정공을 사용하는 경우, 도펀트로서 예를 들어 양이온(예,  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  및  $Cs^+$ ), 알칼리 금속(예,  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$ , 및  $Cs$ ), 알칼리 토금속(예,  $Ca$ ,  $Sr$  및  $Ba$ ),  $O_2$ ,  $XeOF_4$ ,  $(NO_2^+)(SbF_6^-)$ ,  $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$ ,  $(NO_2^+)(BF_4^-)$ ,  $AgClO_4$ ,  $H_2IrCl_6$ ,  $La(NO_3)_3$ ,  $FSO_2OOSO_2F$ ,  $Eu$ , 아세틸콜린,  $R_4N^+$ ,  $R_4P^+$ ,  $R_6As^+$  및  $R_3S^+$ (여기서 R은 알킬기임)이 있다.

[0077] 본 발명에 따른 공중합체의 전도성 형태는 유기 전도체, 예를 들어 유기 발광 다이오드(OLED), 평면 스크린 및 터치 스크린에서 전하 주입층 및 ITO 평탄화층, 정전기 방지막, 인쇄 회로 및 커패시터로서 사용될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

[0078] 본 발명에 따른 공중합체는 특히 전계 효과 트랜지스터(FET)에서 전하 수송 재료로서, 예를 들어 집적 회로(IC), ID 태그 또는 TFT의 구성요소로서, 광학, 전자 및 반도체 재료를 제조하는 데 사용될 수 있다. 대안으로, 본 발명에 따른 공중합체는 전계발광 디스플레이의 유기 발광 다이오드(OLED)에서 또는 백라이트로서, 예컨대 액정 디스플레이(LCD)의 백라이트로서, 광기전(photovoltaic) 적용에서 또는 센서를 위해, 전자사진방식(electrophotographic) 기록 및 기타 반도체 적용을 위해 사용될 수 있다.

[0079] 본 발명에 따른 공중합체는 우수한 용해성을 가지기 때문에, 용액 또는 분산액의 형태로 기판에 적용될 수 있다. 따라서 값싼 공정, 예를 들어 스핀 코팅 또는 프린팅을 사용하여 층을 적용할 수 있다.

[0080] 적합한 용매 또는 용매 혼합물은 예를 들면 알칸, 방향족류, 에스테르, 케톤 및 특히 이들의 할로겐화 유도체를 포함한다.

[0081] 반도체 재료를 포함하는 FET 및 다른 구성요소, 예컨대 다이오드는 유리하게는 진정성(authenticity)을 보여주면서, 가치있는 아이템 예컨대 지폐, 신용카드, 식별 문서 예컨대 ID 카드 또는 운전면허증 또는 재산상의 이익을 가진 기타 문서 예컨대 고무 스탬프, 우표 또는 티켓 등의 위조를 방지하기 위해 ID 태그 또는 보안 라벨에 사용될 수 있다.

[0082] 대안으로, 본 발명에 따른 중합체는 유기 발광 다이오드(OLED), 예를 들어 디스플레이에서의 OLED 또는 액정 디스플레이(LCD)용 백라이트로서 사용될 수 있다. 전형적으로, OLED는 다층 구조를 가진다. 발광층은 일반적으로 하나 이상의 전자 수송층 및/또는 정공 수송층 사이에 개재된다. 전압이 인가되면, 전자 또는 정공이 발광층의 방향으로 이동하며, 발광층에서 이들이 재조합되어 발광 화합물의 여기 및 후속적인 발광이 일어난다. 상기 중합체, 재료 및 층은, 이들의 전기적 성질 및 광학적 성질에 따라, 수송층 및/또는 발광층 중 하나 이상에서 용도를 발견할 수 있다. 상기 화합물, 재료 또는 층이 전계발광성이거나 전계발광 기 또는 화합물을 가진다면, 이들은 발광층에 특히 적합하다.

[0083] OLED에서의 사용에 적합한 중합체의 가공(처리)과 같이, 이러한 선택은 일반 상식에 해당하고 예를 들어 문헌 [참조: Synthetic Materials, 111-112 (2000), 31-34 또는 J. Appl. Phys., 88 (2000) 7124-7128]에 기재되어 있다.

[0084] 다양한 침착 기법(다양한 용액 공정 기법으로부터 침착 포함)은 유기 반도체와 함께 사용되어져 왔다. 예를 들어, 다수의 인쇄 전자 기술들은 잉크젯 프린팅에 초점이 맞춰져 왔는데, 그 이유는 이러한 기법이 특징부(feature) 위치 및 다층 등록(registration)에 대한 제어가 보다 용이하기 때문이다. 잉크젯 프린팅은 비접촉식 공정으로서, (접촉식 프린팅 기법과 비교해) 예비성형 마스터(master)를 요구하지 않고 또한 잉크 배출의 디지털 제어가 가능하여 주문형 액적방식(drop-on-demand)의 프린팅을 제공한다. 마이크로 분산(Micro dispensing)이 또다른 비접촉식 프린팅 방법이다. 그러나, 접촉식 프린팅 기법은 매우 빠른 롤투롤(roll-to-roll) 공정에 잘 적합된 이점을 가진다. 예시적인 접촉식 프린팅 기법은 스크린 프린팅, 그라비아 프린팅, 오프셋 프린팅, 후렉소(flexographic) 프린팅, 석판(lithographic) 프린팅, 패드 프린팅, 및 미세접촉(microcontact) 프린팅을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 본원에서 사용된 "프린팅"은 비접촉식 공정 예컨대 잉크젯 프린팅, 마이크로-분산 등, 및 접촉식 공정 예컨대 스크린 프린팅, 그라비아 프린팅, 오프셋 프린팅, 후렉소 프린팅, 석판 프린팅, 패드 프린팅, 및 미세접촉 프린팅 등을 포함한다. 다른 용액 공정 기법은 예를 들면 스핀 코팅, 드롭-캐스팅, 존(zone) 캐스팅, 딥 코팅, 블레이드 코팅, 또는 분무를 포함한다.

[0085] 본원에 기재된 화합물을 사용하는, 전자 디바이스, 광학 디바이스, 및 광전자 디바이스 예컨대 전계 효과 트랜

지스터(예, 박막 트랜지스터), 광기전 디바이스, 유기 발광 다이오드(OLED), 상보성 금속 산화물 반도체(CMOS), 상보성 인버터, D 플립-플롭, 정류기, 및 링 발진기(ring oscillator)를 포함한 다양한 제조 물품은 이들의 제조 방법과 마찬가지로 본 교시의 범위에 속한다.

[0086] 이에 본 교시는 반도체 재료를 제조하는 방법을 추가로 제공한다. 본 방법은 액체 매질 예컨대 용매 또는 용매의 혼합물에 용해되거나 분산된 본원에 기재된 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물을 제조하는 단계, 기판상에 상기 조성물을 침착시켜 반도체 재료 전구체를 제공하는 단계, 및 반도체 전구체를 가공(예, 가열)하여 본원에 기재된 화합물을 포함하는 반도체 재료(예, 박막 반도체)를 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 액체 매질은 유기 용매, 무기 용매 예컨대 물, 또는 이의 조합이다. 일부 실시양태에서, 조성물은 세제, 분산제, 결합제, 상용화제, 경화제, 개시제, 보습제(humectant), 소포제, 습윤제(wetting agent), pH 조절제, 살생제, 및 정균제로부터 독립적으로 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제 및/또는 다른 중합체(예, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리-알파-메틸스티렌, 폴리이소부텐, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트 등은 분산제, 결합제, 상용화제, 및/또는 소포제로서 포함될 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 침착 단계는 잉크젯 프린팅 및 다양한 접촉식 프린팅 기법(예, 스크린-프린팅, 그라비아 프린팅, 오프셋 프린팅, 패드 프린팅, 석판 프린팅, 후렉소 프린팅, 및 미세접촉 프린팅)을 포함하는 프린팅에 의해 수행될 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기 침착 단계는 스핀 코팅, 드롭-캐스팅, 존-캐스팅, 딥 코팅, 블레이드 코팅, 또는 분무에 의해 수행될 수 있다.

[0087] 본 교시는, 본 교시의 반도체 재료를 가진 복합물(composite) 및 기판 요소 및/또는 유전(dielectric) 요소를 포함하는 제조 물품 예컨대 본원에 기재된 다양한 디바이스를 추가로 제공한다. 기판 요소는 도핑된 실리콘, 산화인듐주석(ITO), ITO-코팅된 유리, ITO-코팅된 폴리이미드 또는 다른 가소성 물질(plastic), 알루미늄 또는 다른 금속 단독 또는 중합체 또는 다른 기판상에 코팅된 이들, 도핑된 폴리티오펜 등으로부터 선택될 수 있다. 유전 요소는 무기 유전 재료 예컨대 다양한 산화물(예,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ), 유기 유전 재료 예컨대 다양한 중합체 물질(예, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리할로에틸렌, 폴리아크릴레이트), 및 자기조립(self-assembled) 초격자/자기조립 나노유전성(SAS/SAND) 재료(예, 문헌[참조: Yoon, M-H. et al., PNAS, 102 (13): 4678-4682 (2005)]에 기재, 이의 전 기재내용은 본원에서 참고적으로 인용됨), 및 하이브리드 유기/무기 재료(예, 미국특허출원 제11/642,504호에 기재, 이의 전 개시내용은 본원에서 참고적으로 인용됨)로부터 제조될 수 있다. 일부 실시양태에서, 유전 요소는 미국특허출원 제11/315,076호, 제60/816,952호, 및 제60/861,308호에 기재된 가교된 중합체 블렌드를 포함할 수 있으며, 이의 전 개시내용은 본원에서 참고적으로 인용된다. 복합물은 또한 하나 이상의 전기적 접촉(contact)을 포함할 수 있다. 소스, 드레인 및 게이트 전극을 위한 적합한 재료는 금속(예, Au, Al, Ni, Cu), 투명 전도성 산화물(예, ITO, IZO, ZITO, GZO, GIO, GITO), 및 전도성 중합체(예, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리(스티렌술포네이트)(PEDOT:PSS), 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤(PPy)을 포함한다. 본원에 기재된 복합물 중 하나 이상은 다양한 유기 전자, 광학, 및 광전자 디바이스 예컨대 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 구체적으로, 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 뿐만 아니라 센서, 커패시터, 단극형(unipolar) 회로, 상보 회로(예, 인버터 회로) 등에서 구현될 수 있다.

[0088] 본 교시의 재료가 유용한 다른 제조 물품은 광기전 전지 또는 태양 전지이다. 본 교시의 구성요소는 넓은 광학 흡수 및/또는 크게 양으로(positively) 시프트된 환원 전위를 나타낼 수 있으며, 이에 이러한 구성요소들이 그러한 적용에 적합하도록 해준다. 따라서, 본원에 기재된 물질은 이웃한 n-형 반도체 재료를 포함하여 p-n 정션(junction)을 형성하는 광기전 디자인에서 p-형 반도체로서 사용될 수 있다. 상기 화합물은 박막 반도체 형태일 수 있으며, 이는 기판상에 침착되어 복합물을 형성한다. 이러한 디바이스에서 본 교시의 소분자(small molecule)의 활용(exploitation)은 당업자의 상식 범위내이다.

[0089] 따라서, 본 교시의 또다른 측면은 본 교시의 반도체 재료가 도입된 유기 전계 효과 트랜지스터의 제조 방법에만 관한 것이다. 본 교시의 반도체 재료는 상부-게이트 상부-접촉 커패시터 구조, 상부-게이트 하부-접촉 커패시터 구조, 하부-게이트 상부-접촉 커패시터 구조 및 하부-게이트 하부-접촉 커패시터 구조를 포함하는 다양한 유형의 유기 전계 효과 트랜지스터의 제조에 사용될 수 있다. 도 1은 4가지 일반 유형의 OFET 구조: 상부-접촉 하부-게이트 구조 (a), 하부-접촉 하부-게이트 구조 (b), 하부-접촉 상부-게이트 구조 (c), 및 상부-접촉 상부-게이트 구조 (d)를 도시하고 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, OFET는 유전층(예, 도 1a, 1b, 1c, 및 1d 각각에서 8, 8', 8", 및 8'''로 도시됨), 반도체층(예, 도 1a, 1b, 1c, 및 1d 각각에서 6, 6', 6", 및 6'''로 도시됨), 게이트 콘택(예, 도 1a, 1b, 1c, 및 1d 각각에서 10, 10', 10", 및 10'''로 도시됨), 기판(예, 도 1a, 1b, 1c, 및 1d 각각에서 12, 12', 12", 및 12'''로 도시됨), 및 소스 및 드레인 콘택(예, 도 1a, 1b, 1c, 및 1d 각각에서 2, 2', 2", 2'', 4, 4', 4", 및 4'''로 도시됨)를 포함할 수 있다.

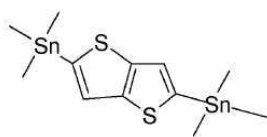
[0090] 특정 실시양태에서, OTFT 디바이스는 상부-컨택 기하구조에서 유전 재료로서  $\text{SiO}_2$ 를 사용하여 도핑된 실리콘 기판상에서 본 발명의 화합물을 사용하여 제조될 수 있다. 특정 실시양태에서는, 본 교시의 1종 이상의 재료가 도입된 활성 반도체층이 실온에서 또는 고온에서 침착될 수 있다. 다른 실시양태에서, 본 교시의 1종 이상의 화합물이 도입된 활성 반도체층은 본원에 기재된 스핀-코팅 또는 프린팅에 의해 적용될 수 있다. 상부-컨택 디바이스의 경우, 웨도우 마스크를 사용하여 금속성 컨택을 막 상에 패터닝할 수 있다.

[0091] 모든 정량적인 데이터 (백분율, ppm, 등)는 달리 언급이 없다면 혼합물의 총 중량을 기준으로 한 중량에 기초한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0092] 실시예

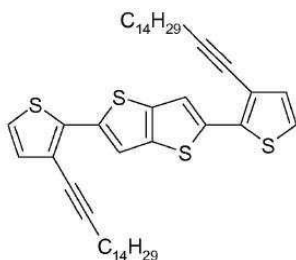
[0093] 실시예 1: 1,3-비스(트리메틸스태닐)-티에노[3,2-b]티오펜의 제조



[0094]

[0095] 1 g (7.1 mmol)의 티에노[3,2-b]티오펜을 아르곤하에 40 ml의 무수 THF에 용해시키고  $-78^\circ\text{C}$ 로 냉각한다. 11 ml (17.6 mmol)의 펜탄 중 1.6 M tert-부틸리튬 용액을 서서히 첨가한다. 혼합물을  $-78^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 교반한 다음, 4 g (20 mmol)의 트리메틸주석 클로라이드를 고체 형태로 첨가한다. 용액을 실온으로 데운 다음 1시간 동안 교반한다. 용액을 100 ml의 디에틸에테르로 희석하고, 탄산수소나트륨 수용액으로 추출한 다음, 건조하고 증발시킨다. 잔사를  $-20^\circ\text{C}$ 에서 아세토니트릴로 결정화하여 1.9 g (58%)의 무색 결정을 수득한다.  $\text{Mp} = 130^\circ\text{C}$ , MS (FD, 8 kV)  $m/z = 465.4 \text{ g/mol}$  - 계산치:  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{Sn}_2$ 의 경우  $465.9 \text{ g/mol}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT):  $\delta$  7.28 (s, 2H),  $\delta$  0.41 (s, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT):  $\delta$  148.0, 142.0, 16.6,  $-8.0$ ; 원소 분석: 실측치 30.91 %, 4.48 % H, 13.61 % S - 계산치: 30.94 % C, 4.33 % H, 13.77 % S.

[0096] 실시예 2: 1,3-비스(3-헥사데시닐티오펜-2-일)-티에노[3,2-b]티오펜의 제조

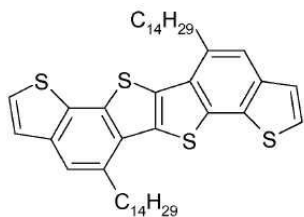


[0097]

[0098] 932 mg (2 mmol)의 1,3-비스(트리메틸스태닐)-티에노[3,2-b]티오펜 및 843 mg (2.2 mmol)의 2-브로모-3-헥사데시닐티오펜을 아르곤하에 20 ml의 무수 o-디클로로벤젠에 용해시킨다. 61 mg (0.2 mmol)의 트리-o-톨릴포스핀 및 47 mg (50  $\mu\text{mol}$ )의  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 를 첨가한다. 용액을 3시간 동안  $120^\circ\text{C}$ 로 가열한다. 용매를 고 진공에서 제거한다. 잔사를, 용출제로서 석유 에테르 - 디클로로메탄 (17:3 v/v)를 사용하여 실리카겔상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제한다.  $0^\circ\text{C}$ 에서 헥산으로부터 결정화 후, 950 mg (64%)의 오렌지-노란색 분말이 얻어진다.  $\text{Mp} = 71^\circ\text{C}$ ; MS (FD, 8 kV)  $m/z = 743.3 \text{ g/mol}$  - 계산치:  $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{S}_4$ 에 대해  $744.4 \text{ g/mol}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT):  $\delta$  7.68 (s, 2H),  $\delta$  7.14 (d,  $J = 5.3 \text{ Hz}$ , 2H),  $\delta$  7.02 (d,  $J = 5.3 \text{ Hz}$ , 2H),  $\delta$  2.54 (t,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 4H),  $\delta$  1.69 (quin,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 4H),  $\delta$  1.6-1.1 (m, 48H),  $\delta$  0.89 (t,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT):  $\delta$  140.0, 138.99, 138.94, 132.3, 123.7, 119.2, 117.5, 97.4, 76.6, 32.6, 30.4-30.2 (복수 피크), 30.0, 29.9, 29.7, 29.1, 23.3, 14.5; 원소 분석: 실측치 74.00 % C, 8.62 % H, 17.30 % S - 계산치: 74.14 % C, 8.66 % H, 17.21 % S.



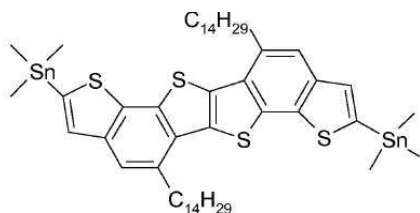
[0099] 실시예 3: 4,8-비스(테트라데실)-디티에노벤조-티에노[3,2-b]티오펴의 제조



[0100]

[0101] 500 mg (0.67 mmol)의 1,3-비스(3-헥사데시닐티오펴-2-일)-티에노[3,2-b]티오펴을 15 ml의 NMP에 용해시킨다. 용액을 탈기한 후, 0.11 ml (0.74 mmol)의 DBU를 첨가한다. 생성된 용액을 밤새 환류시키고, 실온으로 냉각한 다음, 20 ml의 메탄올로 희석하고 여과한다. 노란색 고체를 헥산으로부터 재결정화하여 390 mg (78 %)의 옅은 노란색 미세 니들(needle)을 수득한다. Mp = 118°C; MS (FD, 8 kV) m/z = 743.5 g/mol - 계산치: C<sub>46</sub>H<sub>64</sub>S<sub>4</sub>의 경우 744.4 g/mol; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 60°C): δ 7.65 (s, 2H), δ 7.40 (d, J = 5.2 Hz, 2H), δ 7.38 (d, J = 5.2 Hz, 2H), δ 3.20 (t, J = 7.9 Hz, 4H), δ 1.85 (quin, J = 7.7 Hz, 4H), δ 1.56 (quin, J = 7.6 Hz, 4H), δ 1.39 (quin, J = 7.5 Hz, 4H); δ 1.3-1.1 (m, 36H), δ 0.82 (t, J = 7.0 Hz, 6H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 60°C): δ 138.3, 136.5, 134.2, 132.1, 131.8, 130.0, 125.1, 125.0, 120.8, 34.8, 32.2, 31.3, 29.9 (복수 피크), 29.8, 29.6, 22.9, 14.4; 원소 분석: 실측치 74.12 % C, 8.67 % H, 17.04 % S - 계산치: 74.14 % C, 8.66 % H, 17.21 % S.

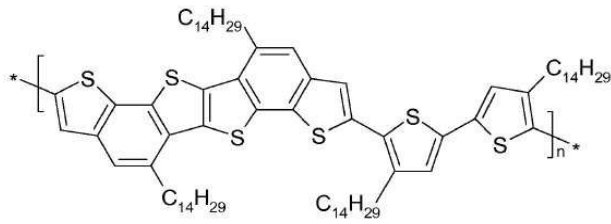
[0102] 실시예 4: 2,8-비스트리메틸스테닐-5,12-비스(테트라데실)-디티에노벤조-티에노[3,2-b]티오펴의 제조



[0103]

[0104] 74.5 mg (0.1 mmol)의 4,8-비스(테트라데실)-디티에노벤조-티에노[3,2-b]티오펴을 아르곤 대기하에 5 ml의 무수 THF에 현탁시킨다. 현탁액을 0°C로 냉각하고, 0.16 ml (0.25 mmol)의 3차 부틸리튬 (펜탄 중 1.6M)을 서서히 첨가하며 이와 동시에 현탁액이 옅은 노란색에서 짙은 갈색으로 변한다. 색깔이 다시 밝아지는 동안 혼합물을 0°C에서 2시간 동안 교반한다. 2 ml THF 중 50 mg (0.25 mmol)의 트리메틸주석 클로라이드를 서서히 첨가하고, 혼합물을 실온으로 데운 다음 상기 온도에서 1시간 동안 교반한다. 20 ml의 메탄올을 첨가하고, 침전물을 여과한 다음 4°C에서 에틸 아세테이트로 2회 재결정화하여 45 mg의 노란색 니들을 수득한다. Mp = 67°C; MS (FD, 8 kV) m/z = 1070.1 g/mol - 계산치: C<sub>52</sub>H<sub>80</sub>S<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>의 경우 1070.3 g/mol; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.67 (s, 2H), δ 7.51 (s, 2H), δ 3.23 (t, J = 7.7 Hz, 4H), δ 1.87 (quin, J = 7.6 Hz, 4H), δ 1.59 (quin, J = 7.4 Hz, 4H), δ 1.4-1.1 (m, 40H), δ 0.87 (t, J = 6.5 Hz, 6H); δ 0.48 (s, 18H), <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 140.2, 139.6, 136.8, 136.2, 134.2, 133.2, 132.1, 129.5, 120.4, 35.3, 32.5, 31.7, 30.3 (복수 피크), 30.2, 29.9, 23.3, 14.5; 원소 분석: 실측치 58.84 % C, 7.66 % H, 11.38 % S - 계산치: 58.33 % C, 7.53 % H, 11.98 % S.

[0105] 실시예 5a: 폴리(2,8-비스-3-테트라데실티오펴-2-일)-5,12-비스(테트라데실)-디티에노벤조-티에노[3,2-b]티오펴의 제조



[0106]

[0107]

32.13 mg (30  $\mu$ mol)의 2,8-비스트리메틸스테닐-5,12-비스(테트라데실)-디티에노벤조-티에노[3,2-b]티오펜 및 21.50 mg (30  $\mu$ mol)의 5,5'-디브로모-4,4'-디도데실-2,2'-디티오펜을 아르곤 하에 2 ml의 무수 1,2-디클로로벤젠에 용해시킨다. 1.2 mg (4  $\mu$ mol)의 트리-*o*-톨릴포스핀 및 0.9 mg (1  $\mu$ mol)의  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 를 첨가한다. 생성된 혼합물을 3일간 140℃로 가열한다. 용액을 1,2-디클로로벤젠으로 희석하고 메탄올에서 침전시킨다. 여과 후 중합체를 메탄올에서 2회 재침전시키고 건조한다. 31 mg의 적색 고체를 수득한다 (80 %). GPC (1,2,4-트리클로로벤젠, 135℃) 분석에 따르면 하기와 같다: 표준 폴리스티렌에 대해  $M_n = 8$  kg/mol 및  $M_w = 16$  kg/mol.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 120℃,  $\delta$  in ppm): 7.6 (br, 2H), 7.5 (br, 2H), 7.2 (br, 2H).

[0108]

실시예 5b: 대안적인 제조 방법

[0109]

107.09 mg (0.1 mmol)의 2,8-비스트리메틸스테닐-5,12-비스(테트라데실)-디티에노벤조-티에노[3,2-b]티오펜 및 71.68 mg (0.1 mmol)의 5,5'-디브로모-4,4'-디도데실-2,2'-디티오펜을 마이크로웨이브 튜브 내 글러브 박스에서 1 ml의 톨루엔에 용해시킨다. 촉매로서 5 mg (5  $\mu$ mol)의  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 를 첨가한 후, 튜브를 봉인하고 마이크로웨이브(330 W)를 조사한다. 온도를 120℃에서 5분간 유지한 다음, 140℃에서 또다른 5분, 및 마지막으로 155℃에서 40분간 유지한다. 부분적으로 침전된 중합체를 1,2-디클로로벤젠에 용해시키고, 메탄올에서 침전시킨 후, 재침전시키고 아세톤으로 12시간 동안 속슬렛(soxhlet) 추출한다. 110 mg의 적색 중합체를 수득한다 (85 %). GPC (1,2,4-트리클로로벤젠, 135℃) 분석에 따르면, 표준 폴리스티렌에 대해  $M_n = 17$  kg/mol 및  $M_w = 43$  kg/mol 이다.

[0110]

실시예 6: FET 디바이스 제조 및 측정

[0111]

트랜지스터의 경우, 200 nm 두께의 열적으로 성장한 이산화규소 층을 가진 고농도 도핑된 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였다. 헥사메틸디실라잔을 120℃에서 기상 밖으로 침착시켰다. 5 mg  $\text{ml}^{-1}$ 의 1,2-디클로로벤젠 용액을 사용하여 스핀 코팅(3000 rpm, 60 s)하여 반도체 중합체 막을 제조하였다 (대략 47.5 nm 두께). 100℃에서 5분간 기판을 어닐링하고 느리게 냉각( $1^\circ\text{C min}^{-1}$ )한 후, 웨도우 마스크를 통해 반도체 박막 상에 금을 증착시켜 ( $3 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $1\text{\AA s}^{-1}$ , ~ 100 nm 두께) 소스 및 드레인 전극을 제조하여 채널 길이가 25-75  $\mu\text{m}$ 이고 폭이 약 0.5 내지 1.5 mm ( $W/L = 20$ )인 디바이스를 얻었다. 모든 제조 및 전기적인 측정은 노란색 광에서 질소 대기하에 케이틀리(Keithley) 4200 반도체 파라미터 분석기를 사용하여 수행되었다.

[0112]

전하 캐리어 (전계 효과) 이동도를 포화(saturation)에서 하기 방정식으로부터 계산하였다:

$$\mu_{\text{sat}} = \frac{2I_{\text{SD}}L}{WC_i(V_{\text{SG}} - V_{\text{th}})^2}$$

[0113]

결과는 하기와 같았다:

[0114]

전계-효과 이동도:

[0115]

$$\mu_{\text{sat}} = 1.29 (\pm 0.28) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad (5\text{개 측정값의 평균})$$

[0116]

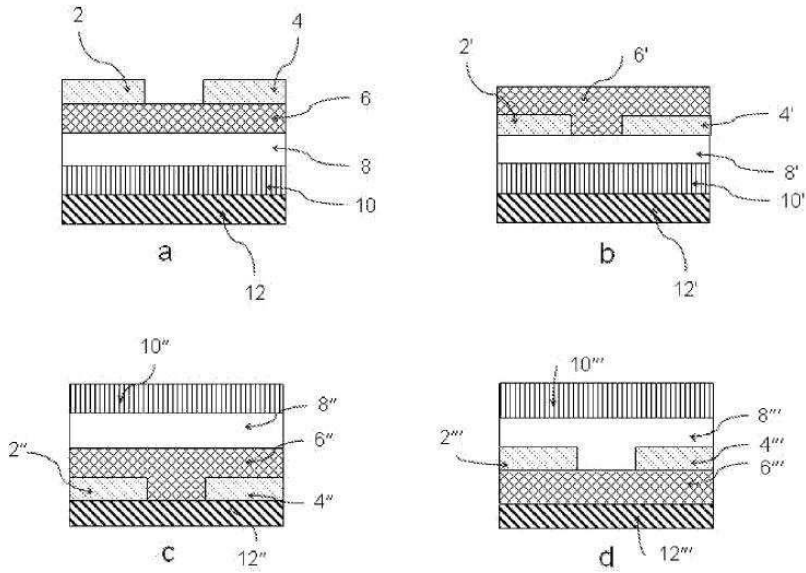
온-오프 비:

[0117]

[0118]  $I_{on}/I_{off} = 3.8 (\pm 0.2) \cdot 10^3$  (5개 측정값의 평균)

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

2가의 C1-20 알케닐렌 기

【변경후】

2가의 C2-20 알케닐렌 기

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

2가의 C1-30 알케닐렌 기

【변경후】

2가의 C2-30 알케닐렌 기