

(72) 발명자

빈크 마르티뉘스 마리아

네덜란드 앤엘-5037 애체 틸뷔르흐 플라탄스트라트
8

키르너 한스 위르크

스위스 체하-4133 프랫텔른 바르텐베르크슈트라쎄
35

뒤겔리 마티아스

스위스 체하-4053 바젤 팔켄슈타이너슈트라쎄 5

티케 배른트

독일 50321 브륄 페터스베르크슈트라쎄 12

주 위

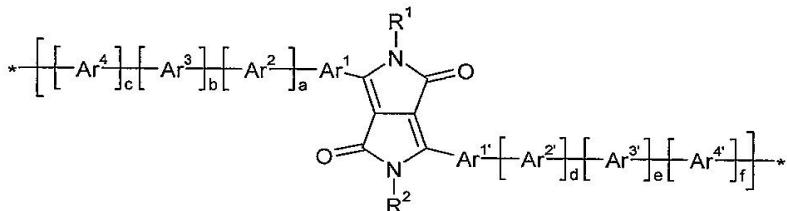
독일 50937 쾰른 니콜라우스슈트라쎄 56-58

특허청구의 범위

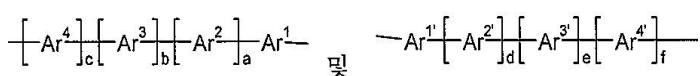
청구항 1

화학식 I의 반복 단위(들)를 포함하는 중합체.

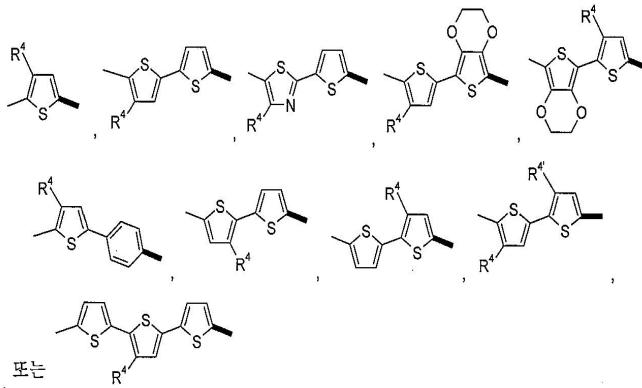
화학식 I



위의 화학식 I에서,



는 동일하거나 상이할 수 있고, 화학식



또는 그룹이고,

여기서 $-$ 는 디케토피롤로피롤 골격에 대한 결합이고,

R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, E로 치환되거나 치환되지 않을 수 있고 D가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{25}$ 알킬 그룹, 알케닐 그룹, 알키닐 그룹; $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬로 1 내지 3회 치환될 수 있는 알릴 그룹; $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 티오알콕시 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 사이클로알킬 그룹, 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬, 할로겐, 니트로 또는 시아노로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐로 1회 또는 2회 축합될 수 있는 사이클로알킬 그룹; 사이클로알케닐 그룹, 케톤 또는 알데히드 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹, 실릴 그룹, 실록사닐 그룹, Ar^{10} 또는 $-\text{CR}^{5,6}\text{-(CH}_2\text{)}_g\text{-Ar}^{10}$ 으로부터 선택되고, 여기서, R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 수소, 불소, 시아노, 또는 불소, 염소 또는 브롬으로 치환될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬, 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, Ar^{10} 은 G로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴이고, g는 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

R^4 및 $\text{R}^{4'}$ 는 서로 독립적으로 E로 치환되거나 치환되지 않을 수 있고 D가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{25}$ 알킬, G로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{24}$ 아릴, G로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{20}$ 헤테로아릴, E로 치환되거나 치환되지 않을 수 있고 D가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알콕시, 아르알킬의 아르(=아릴)가 G로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{25}$ 아르알킬, 또는 $-\text{CO-R}^{28}$ 이고;

D는 $-\text{CO-}$; $-\text{COO-}$; $-\text{S-}$; $-\text{SO-}$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{O-}$; $-\text{NR}^{25}-$; $-\text{CR}^{23}=\text{CR}^{24}-$; 또는 $-\text{C}\equiv\text{C-}\text{o}$ 이고;

E는 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25}R^{26}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25}R^{26}$; $-CN$; 또는 할로겐이고;

G는 E이거나, D가 삽입될 수 있는 C_1-C_{18} 알킬, 또는 E로 치환되거나 D가 삽입되거나 삽입되지 않은 C_1-C_{18} 알콕시이고,

여기서 R^{23} , R^{24} , R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18} 알킬이고;

R^{27} 및 R^{28} 은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18} 알킬이고,

R^{29} 는 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18} 알킬이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R^1 및 R^2 가 서로 독립적으로 수소, 하나 이상의 산소원자가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C_1-C_{25} 알킬, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시 또는 C_1-C_8 알킬과 C_1-C_8 알콕시 둘 다로 1 내지 3회 치환될 수 있는 C_5-C_{12} -사이클로알킬; 또는 C_1-C_4 알킬, 할로겐, 니트로 또는 시아노로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐로 1회 또는 2회 축합될 수 있는 C_5-C_{12} 사이클로알킬, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시 또는 C_1-C_8 알킬과 C_1-C_8 알콕시 둘 다로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸; 또는 $-CR^5R^6-(CH_2)_g-Ar^{10}$ 이고, 여기서, R^5 및 R^6 은 수소이고, Ar^{10} 은 C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시 또는 C_1-C_8 알킬과 C_1-C_8 알콕시 둘 다로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸이고; g는 0 또는 1인 중합체.

청구항 3

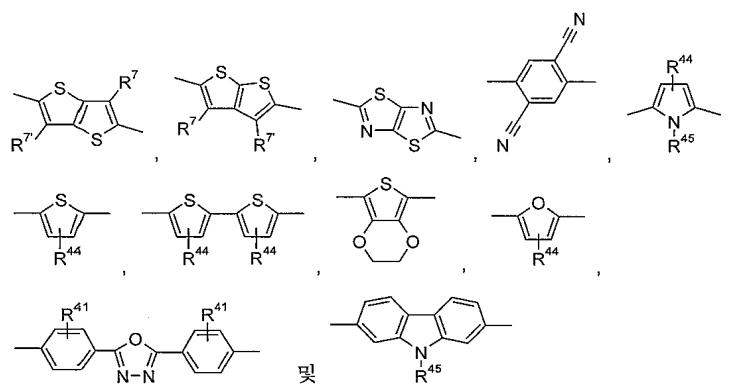
제1항에 있어서, 중합체가 화학식 $*-\left[A-\frac{1}{v}\right]_v-$ 및 $*-\left[COM^1\right]_w-$; $*-\left[A-\frac{1}{v}\right]_v-\left[COM^2\right]_w-$ 및 $*-\left[A-COM^1-\frac{1}{w}\right]_w-$; 또는 $\left[A-COM^2\right]_w-$ 의 반복 단위를 포함하는 공중합체이고,

여기서, A가 화학식 I의 반복단위이고,

v는 0.995 내지 0.005이고,

w는 0.005 내지 0.995이고,

$-COM^1-$ 이 화학식

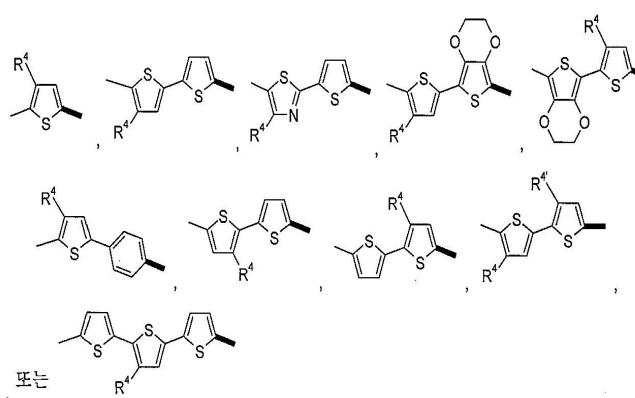


의 반복 단위로부터 선택되고, 여기서, R⁷ 및 R^{7'}는 서로 독립적으로 수소, E로 치환되거나 치환되지 않을 수 있고 D가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C₁-C₂₅알킬, G로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 C₆-C₂₄아릴, G로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 C₂-C₂₀헵테로아릴, E로 치환되거나 치환되지 않을 수 있고 D가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C₁-C₁₈알콕시, 아르알킬의 아르(=아릴)가 G로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 C₇-C₂₅아르알킬 또는 -CO-R²⁸이고, 여기서 R²⁸, E, D 및 G는 제1항에서 정의한 바와 같고; R⁴⁴ 및 R⁴¹은 수소, C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시이고, R⁴⁵는 H, C₁-C₁₈알킬, 또는 E로 치환되거나 D가 삽입되거나 삽입되지 않은 C₁-C₁₈알킬이고, D 및 E는 제1항에서 정의한 바와 같고,

$-\text{COM}^2-\text{o}$ 화학식 또는 의 그룹이고, 여기서, R¹¹⁶ 및 R¹¹⁷은 서로 독립적으로 H, O가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C₁-C₁₈알킬, 또는 O가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C₁-C₁₈알콕시이고, R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 서로 독립적으로 H, 또는 O가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C₁-C₁₈알킬이거나, R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 함께 화학식 =CR¹⁰⁰R¹⁰¹의 그룹을 형성하고, 여기서, R¹⁰⁰ 및 R¹⁰¹은 서로 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₈알킬이거나, R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 함께 C₁-C₁₈알킬로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 5원 또는 6원 환을 형성하는, 중합체.

청구항 4

$\left[\text{Ar}^4 \right]_c \left[\text{Ar}^3 \right]_b \left[\text{Ar}^2 \right]_a \text{Ar}^1 -$ 및 $- \text{Ar}^1 \left[\text{Ar}^2 \right]_d \left[\text{Ar}^3 \right]_e \left[\text{Ar}^4 \right]_f -$ 가 동일하거나 상이할 수 있고, 화학식



의 그룹이고,

여기서, $-$ 는 디케토피롤로피롤 골격에 대한 결합이고,

R^4 는 E로 치환되거나 치환되지 않을 수 있고 D가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C_6-C_{25} 알킬, G로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 C_6-C_{14} 아릴, E로 치환되거나 치환되지 않을 수 있고 D가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C_1-C_{25} 알콕시 또는 아르가 G로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 C_7-C_{15} 아르알킬이고;

D는 $-CO-$, $-COO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-O-$ 또는 $-NR^{25}-$ 이고, 여기서 R^{25} 는 C_1-C_{12} 알킬이고;

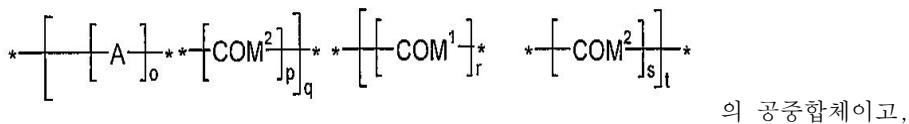
E는 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25}R^{25}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25}R^{25}$; 또는 $-CN$ 이고, 여기서 R^{25} , R^{27} , R^{28} 및 R^{29} 는 서로 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬이고;

G는 E에 대해 정의한 바와 같거나, C_1-C_{18} 알킬이고;

$R^{4'}$ 는 R^4 에 대해 정의한 바와 같은, 중합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 중합체가 화학식 VIIc



여기서, A, COM^1 및 COM^2 는 제3항에서 정의한 바와 같고,

o가 1이고,

p가 0 또는 1이고,

q가 0.005 내지 1이고,

r이 0 또는 1이고,

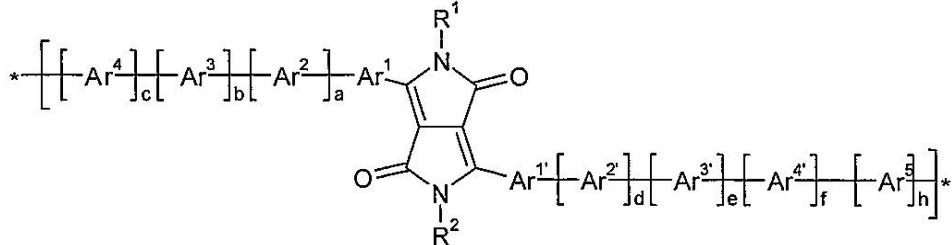
s가 0 또는 1이고,

t가 0.995 내지 0인, 중합체.

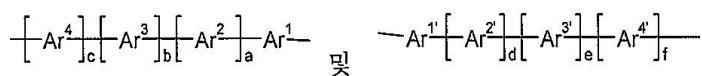
청구항 6

제1항에 있어서, 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 중합체.

화학식 II

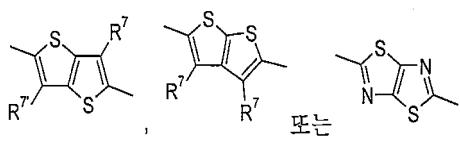


위의 화학식 II에서,



및 $-Ar^1 \left[Ar^2 \right]_d \left[Ar^3 \right]_e \left[Ar^4 \right]_f$

는 제1항에서 정의한 바와 같고, h는 1이고,

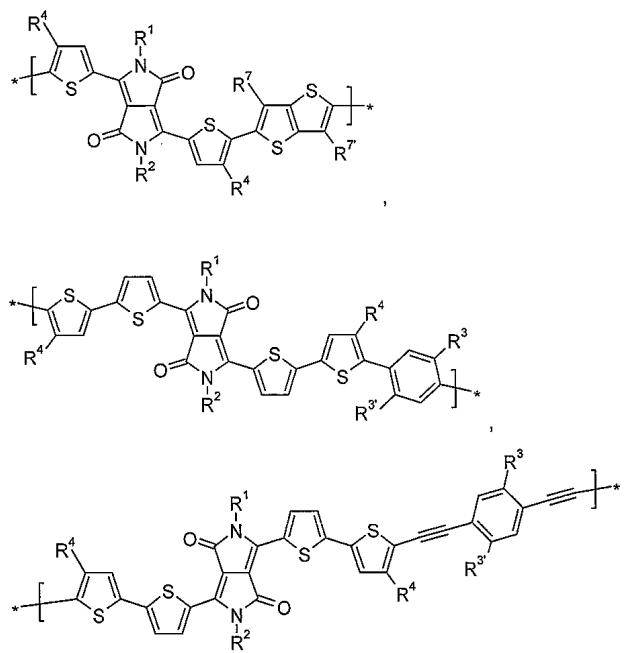
Ar⁵는 화학식

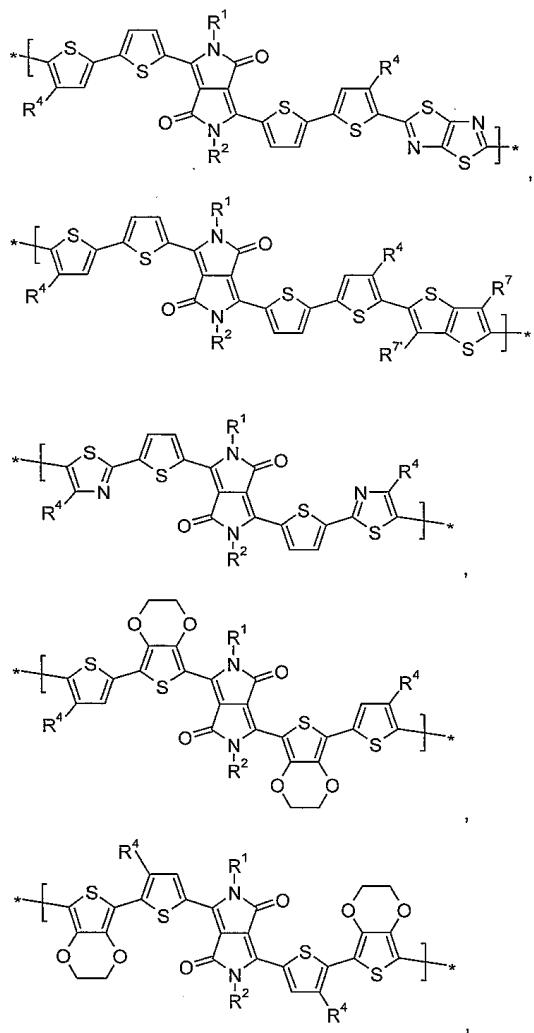
의 그룹이고, 여기서, R⁷ 및 R^{7'}는 서로 독립적으로 수소, E로 치환되거나 치환되지 않을 수 있고 D가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C₁-C₂₅알킬, G로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 C₆-C₂₄아릴, G로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 C₂-C₂₀헥테로아릴, E로 치환되거나 치환되지 않을 수 있고 D가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C₁-C₁₈알콕시, 아르알킬의 아르(=아릴)가 G로 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 C₇-C₂₅아르알킬 또는 -CO-R²⁸이고, 여기서 R²⁸, E, D 및 G는 제1항에서 정의한 바와 같다.

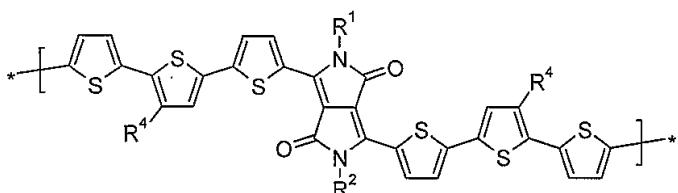
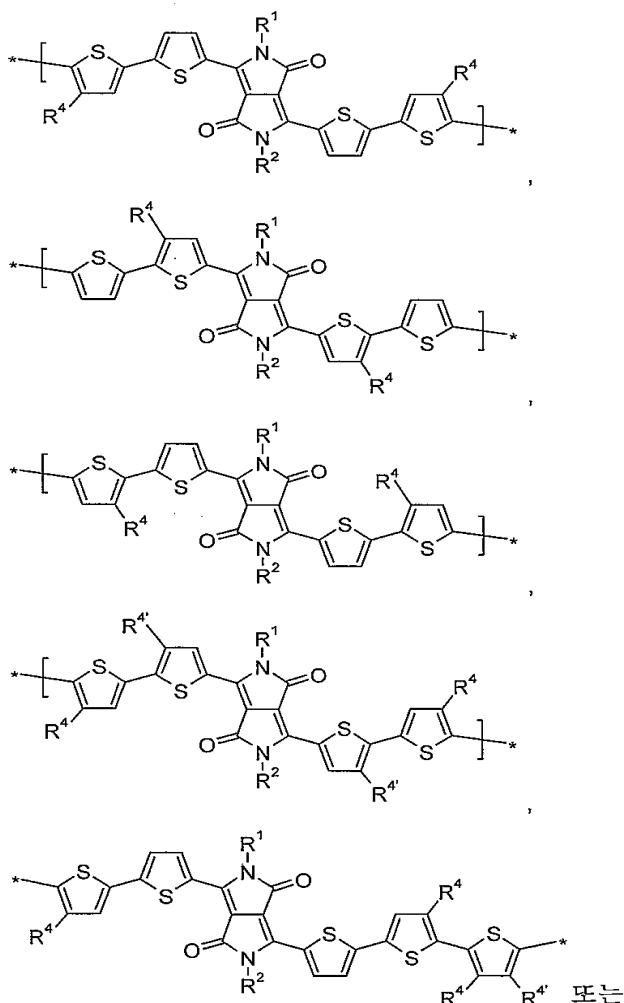
청구항 7

제1항에 있어서,

화학식







의 반복 단위를 포함하고, 여기서, R¹ 및 R²는 서

로 독립적으로 C₁-C₂₅알킬이고,

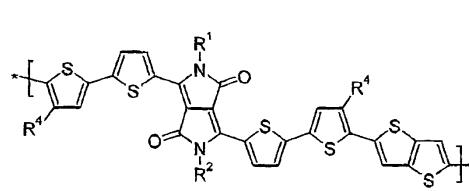
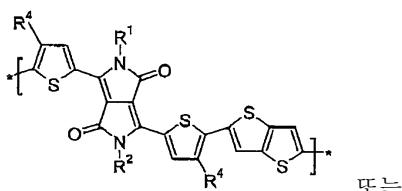
R³ 및 R^{3'}는 서로 독립적으로, 하나 이상의 산소원자가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C₆-C₂₅알킬이고,

R⁴ 및 R^{4'}는 서로 독립적으로, 하나 이상의 산소원자가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C₆-C₂₅알킬이고,

R⁷ 및 R^{7'}는 서로 독립적으로, 하나 이상의 산소원자가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C₆-C₂₅알킬인 중합체.

청구항 8

제7항에 있어서, 화학식



의 반복 단위를 포함하고, 여기

서 R^1 , R^2 , R^4 및 $R^{4'}$ 은 제7항에서 정의한 바와 같은 중합체.

청구항 9

제1항에 따르는 화학식 I의 중합체를 포함하는 반도체 장치.

청구항 10

제9항에 있어서, (a) 캐소드(전극), (b) 제1항에 따른 화학식 I의 중합체를 포함하는 광활성 층, (c) 애노드(전극) 및 (d) 기판 순서로 포함하는, 태양 전지인 반도체 장치.

청구항 11

제9항에 있어서, 기판 상에 배치된 다수의 전기 전도성 게이트 전극; 상기 전기 전도성 게이트 전극 상에 배치된 게이트 절연체 층; 세트 각각이 상기한 게이트 전극 각각과 일직선상으로 정렬되도록 상기 절연체 층 상에 배치된 다수 세트의 전기 전도성 소스 전극 및 드레인 전극; 실질적으로 상기 게이트 전극과 중복되는 상기 절연체 층 상의 소스 전극과 드레인 전극 사이의 채널에 배치된 유기 반도체 층을 포함하고, 여기서 상기 유기 반도체 층이 제1항에 따른 화학식 I의 중합체 또는 제1항에 따른 화학식 I의 중합체를 함유하는 혼합물을 포함하는, 박막 필름 트랜지스터 장치인 반도체 장치.

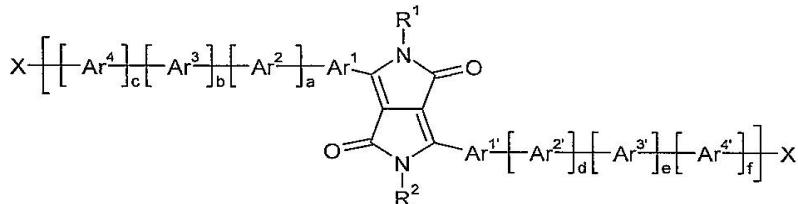
청구항 12

유기 용매 속의 제1항에 따른 화학식 I의 중합체의 용액 또는 분산액을 적합한 기판에 도포하고, 용매를 제거함을 포함하는, 유기 반도체 장치의 제조방법.

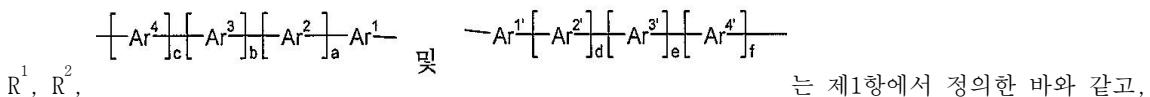
청구항 13

화학식 X의 단량체.

화학식 X



위의 화학식 X에서,



X는 ZnX^{12} , $-\text{SnR}^{207}\text{R}^{208}\text{R}^{209}$ 이고, 여기서 R^{207} , R^{208} 및 R^{209} 는 동일하거나 상이하고, H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이고, 여기서, 2개의 라디칼은 공통 환을 형성할 수 있고, 이들 라디칼은 분지되거나 분지되지 않고, X^{12} 는 할로겐 원자이고;

또는 X는 $-\text{OS(O)}_2\text{CF}_3$, $-\text{OS(O)}_2\text{-아릴}$, $-\text{OS(O)}_2\text{CH}_3$, $-\text{B(OH)}_2$, $-\text{B(OY}^1\text{)}_2$, $-\text{BF}_4\text{Na}$ 또는 $-\text{BF}_4\text{K}$ 이고, 여기서 Y^1 은 각각 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬 그룹이고, Y^2 는 각각 독립적으로 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알킬렌 그룹이다.

청구항 14

전지, 정렬 층 또는 유기 전계효과 트랜지스터(OFET), 집적회로(IC), 박막 트랜지스터(TFT), 디스플레이, RFITD 택, 전계 발광 장치 또는 광발광 장치, 디스플레이 역광, 광전지 장치 또는 센서 장치, 전하 주입 층, 쇼트키 다이오드(Schottky diode), 기억 장치, 평탄화 층, 대전 방지물, 전도성 기판 또는 패턴, 광전도체 또는 전자사

진 용품에서 전하 수송 재료, 반도체성 재료, 전기전도성 재료 또는 광전도성 재료, 발광 재료, 표면 개질 재료, 전극 재료로서 사용되는, 제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 따른 화학식 I의 중합체를 포함하는 조성물.

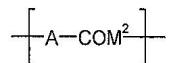
청구항 15

화학식 $\text{Br}-\text{A}-\text{Br}$ 에 상응하는 디브로마이드(여기서, A는 제3항에서 정의한 바와 같다)를, Pd 및 트리페닐 포스핀의 촉매 작용하에, 화학식 $\text{X}^{11}[\text{COM}^1]\text{X}^{11}$ 또는 $\text{X}^{11}[\text{COM}^2]\text{X}^{11}$ 에 상응하는 디보론산 또는 디보로네이트(여기서, COM^1 및 COM^2 는 제3항에서 정의한 바와 같고, X^{11} 은 각각 독립적으로 $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{B}(\text{OY}^1)_2$ 또는 $-\text{B}(\text{OY}^2)_2$ 이고, 여기서, Y^1 은 각각 독립적으로 C_1-C_{10} 알킬 그룹이고, Y^2 는 각각 독립적으로 C_2-C_{10} 알킬렌 그룹이다}의 등몰량과 반응시킴을 포함하는, 화학식 VIId 또는 화학식 VIIe의 중합체의 제조방법.

[화학식 VIId]



[화학식 VIIe]



상기 화학식 VIId 및 VIIe에서,

A, COM^1 및 COM^2 는 제3항에서 정의한 바와 같다.

청구항 16

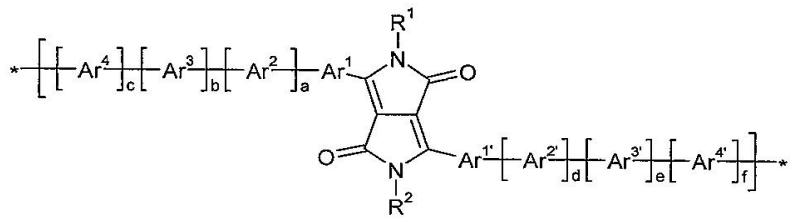
화학식 1의 단량체.

화학식 1

X-A-X

상기 화학식 1에서,

A는 화학식



의 그룹이고,

X는 할로겐이고,

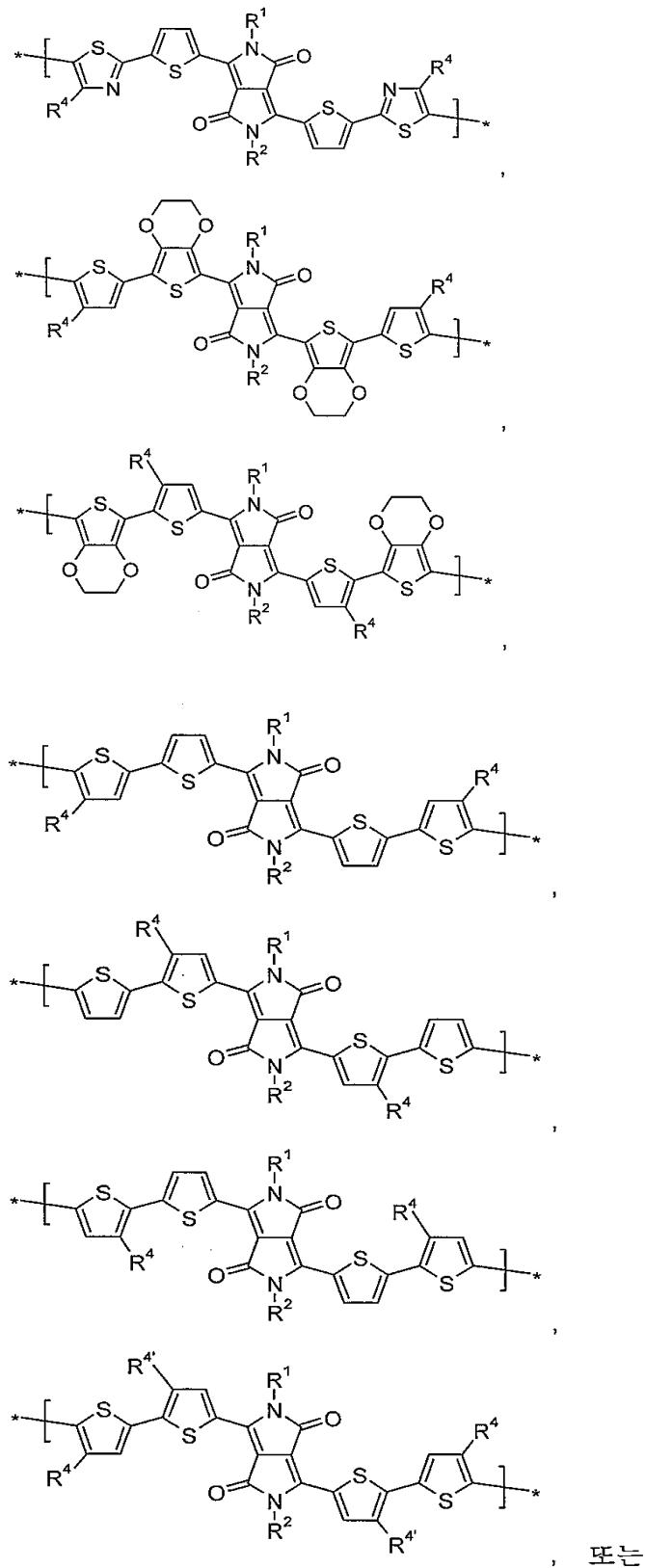
$\left[\text{Ar}^4 \right]_{\text{c}} \left[\text{Ar}^3 \right]_{\text{b}} \left[\text{Ar}^2 \right]_{\text{a}} \text{Ar}^1$ 및 $-\text{Ar}^1 \left[\text{Ar}^2 \right]_{\text{d}} \left[\text{Ar}^3 \right]_{\text{e}} \left[\text{Ar}^4 \right]_{\text{f}}$

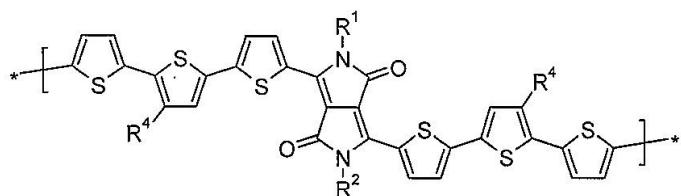
R^1 , R^2 ,

는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 17

제16항에 있어서, A가 화학식





의 그룹이고,

여기서 R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 C₁-C₂₅알킬이고,

R⁴는 하나 이상의 산소원자가 삽입되거나 삽입되지 않을 수 있는 C₆-C₂₅알킬인 단량체.

명세서

[0001]

본 발명은 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체, 및 유기 장치, 특히 다이오드, 유기 전계효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지, 또는 다이오드 및/또는 유기 전계효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지를 함유하는 장치에서 유기 반도체로서의 이의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따르는 중합체는 유기 용매에 대한 용해도가 우수하고, 필름 형성 특성이 탁월하다. 또한, 본 발명에 따르는 중합체가 반도체 장치 또는 유기 광전지(PV) 장치(태양 전지)에 사용될 경우에, 높은 에너지 변환 효율, 우수한 전계효과 이동성, 우수한 온/오프 전류 비 및/또는 우수한 안정성이 관찰될 수 있다.

[0002]

문헌[참조: M. Smet et al., Tetrahedron Lett. 42 (2001) 6527-6530]에는 단량체로서 브롬화 1,4-디옥소-3,6-디페닐피롤로[3,4-c]피롤(DPP) 유도체 및 1,4-디브로모-2,5-디-n-헥실벤젠을 사용하는 스즈키(Suzuki) 커플링의 단계적 순서에 의해 로드형(rod-like) 디케토피롤로피롤 올리고머를 제조하는 방법이 기재되어 있다.

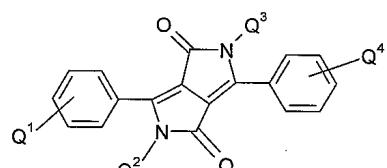
[0003]

문헌[참조: M. Horn et al., Eur. Polymer J. 38 (2002) 2197-2205]에는 주쇄에 2,5-디하이드로피롤로[3,4-c]피롤 단위를 갖는 써모메소제닉(thermomesogenic) 폴리실록산의 합성 및 특성이 기재되어 있다.

[0004]

EP-A 제787,730호에는 화학식 Ia의 DPP의 중합으로 수득한 폴리아크릴레이트 및 폴리우레탄이 기재되어 있다.

화학식 Ia



[0005]

위의 화학식 Ia에서,

[0006]

Q₁ 및 Q₄는 서로 독립적으로 중합성 반응성 그룹이고,

[0007]

Q₂ 및 Q₃은 서로 독립적으로 수소, C₁₂-C₂₄ 알킬, O 또는 S가 1회 이상 삽입된 C₆-C₂₄ 알킬, 또는 화학식

---CO---Q_5 의 그룹(여기서, Q₅는 C₄-C₁₈ 알킬 또는 C₅-C₁₀ 사이클로알킬이다)이다.

[0008]

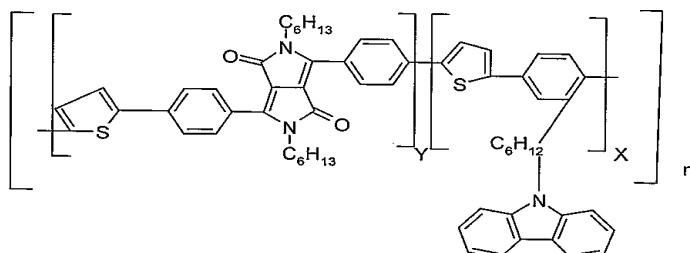
화학식 Ia의 화합물은 광전도성 및 전기전도성 중합체의 제조에 사용될 수 있다고 언급되어 있지만, 상응하는 실시예가 제시되어 있지 않다. 추가로, DPP계 중합체를 포함하는 EL 장치를 어떻게 제조하는지 그리고 DPP 중합체에 대한 적합한 DPP 단량체를 어떻게 선택하는지에 대한 교시가 전혀 제시되어 있지 않다.

[0009]

문헌[참조: Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) 106-112]에는 이작용성 단량체성 DPP-유도체를 디이소시아네이트 또는 디올 또는 이산(diacid)과 공중합시켜 수득가능한 형광 DPP-중합체(여기서, 작용성 그룹은 DPP-분자의 N-원자에 결합된다)가 기재되어 있다.

[0011]

문헌[참조: J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 12426-12435]은 작용성 중합체의 합성을 위한 팔라듐 촉매된 스틸(Stille) 커플링 반응의 탐구에 관한 것이다. 반응식 7에 다음 중합체의 합성이 제시되어 있다:



[0012]

중합체 13: $y = 0.05$, $x = 0.95$.

[0014]

중합체 14: $y = 0$, $x = 1$

[0015]

기재된 중합체가 EL 장치에 사용될 수 있는지에 대해서는 전혀 교시되어 있지 않다.

[0016]

문헌[참조: J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 11735-11743]에는 광굴절성을 나타내는, 즉 광전도성 및 2차 비선형 광학 활성을 나타내는 DPP-중합체가 기재되어 있다. 당해 장치에서, 광전도성 특성은 당해 장치를 레이저 범으로 조사시킨 다음, 이러한 조사로부터 발생된 전류를 측정함으로써 측정되고, 전기발광에 대해서는 전혀 측정하지 않았다.

[0017]

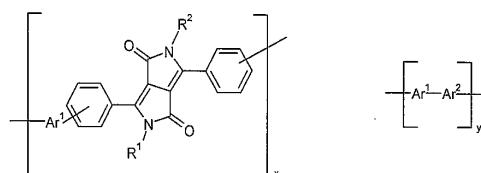
추가로, 다른 DPP-중합체를 어떻게 선택하는지에 대해 전혀 교시되어 있지 않다.

[0018]

문헌[참조: Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2489-2491]에는 추가의 연구, 즉 문헌[참조: J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 11735-11743]에 기재된 중합체를 사용한, 2개-빔 커플링 실험이 광굴절성 연구를 위하여 수행되어 있다. 2개-빔 커플링 실험으로부터 영-자기장하(zero-field)의 비대칭성 에너지 교환, 즉 문헌[참조: J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 11735-11743]에 기재된 중합체의 광굴절성이 입증된다.

[0019]

미국 특허공보 제6,451,459호[참조: B. Tieke et al., Synth. Met. 130 (2002) 115-119; Macromol. Rapid Commun. 21 (4) (2000) 182-189]에는 다음 단위를 포함하는 디케토피롤로피롤계 중합체 및 공중합체 및 EL 장치에서의 이들의 용도가 기술되어 있다:



[0020]

위의 식에서,

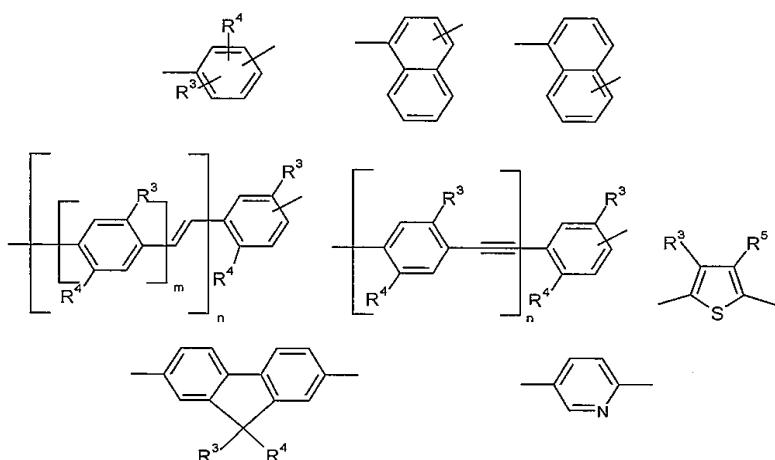
[0022]

x 는 0.005 내지 1, 바람직하게는 0.01 내지 1 범위에서 선택되고,

[0023]

y 는 0.995 내지 0, 바람직하게는 0.99 내지 0이고, $x + y$ 는 1이고,

[0024] Ar¹ 및 Ar²는 서로 독립적으로



[0025]

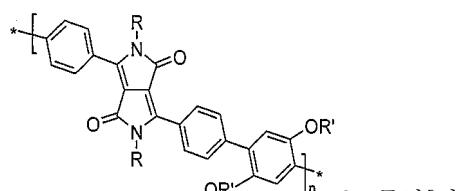
[0026] 이고,

[0027] m 및 n은 1 내지 10의 수이고,

[0028] R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, -C(O)O-C₁-C₁₈알킬, 퍼플루오로-C₁-C₁₂알킬, 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시 또는 할로겐으로 1 내지 3회 치환된 C₆-C₁₂아릴, C₁-C₁₂알킬-C₆-C₁₂아릴 또는 C₆-C₁₂아릴-C₁-C₁₂알킬이고,

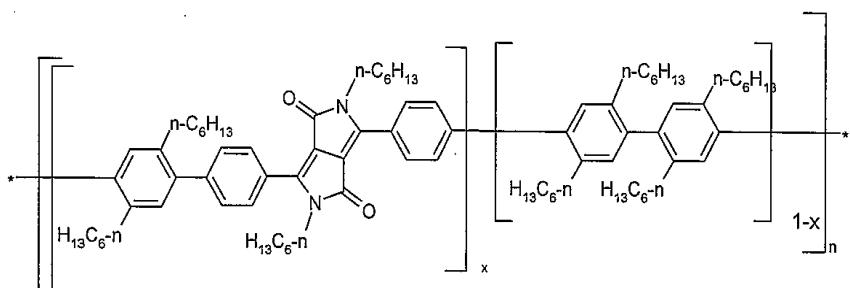
[0029] R³ 및 R⁴는 바람직하게는 수소, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시 또는 할로겐으로 1 내지 3회 치환된 C₆-C₁₂아릴 또는 퍼플루오로-C₁-C₁₂알킬이고,

[0030] R⁵는 바람직하게는 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 치환되지 않거나 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시 또는 할로겐으로 1 내지



3회 치환된 C₆-C₁₂아릴 또는 퍼플루오로-C₁-C₁₂알킬이다. 다음 중합체

조: Tieke et al., Synth. Met. 130 (2002) 115-119]에 명백하게 기술된다. 다음 중합체

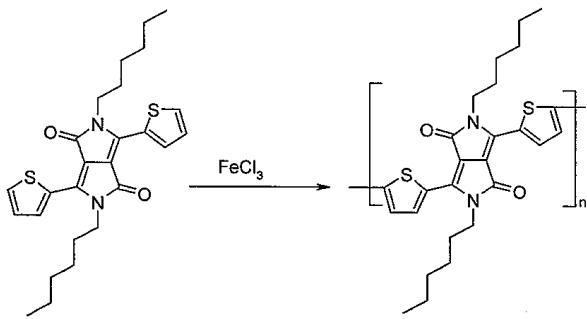


는 문헌[참조: Macromol. Rapid

Commun. 21 (4) (2000) 182-189]에 명백하게 기술된다.

[0031]

국제 공개공보 제WO 05/049695호에는 디케토피롤로피롤(DPP)계 중합체 및 PLED, 유기 접착회로(O-IC), 유기 전계효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 태양 전지(O-SC), 또는 유기 레이저 다이오드에서의 이들의 용도가 기술되지만, 화학식 I의 특정 DPP계 중합체는 기술되지 않는다. 실시예 12에서, 다음 중합체의 제조방법이 기술된다:

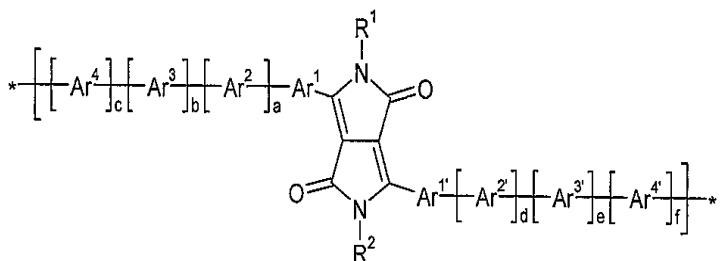


[0032]

[0033] 본 발명의 목적은, 예를 들어, 반도체 장치, 광다이오드 또는 유기 광전지(PV) 장치(태양 전지)에 사용될 경우, 우수한 성능, 예를 들어, 높은 에너지 변환 효율, 우수한 전계효과 이동성, 우수한 온/오프 전류 비 및/또는 우수한 안정성을 나타내는 신규한 중합체를 제공하는 것이다.

[0034] 상기한 목적은 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체로 달성된다.

화학식 I

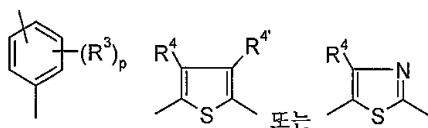


[0035]

[0036] 위의 화학식 I에서,

[0037] a, b, c, d, e 및 f는 0 내지 200, 특히 0, 1, 2 또는 3이고;

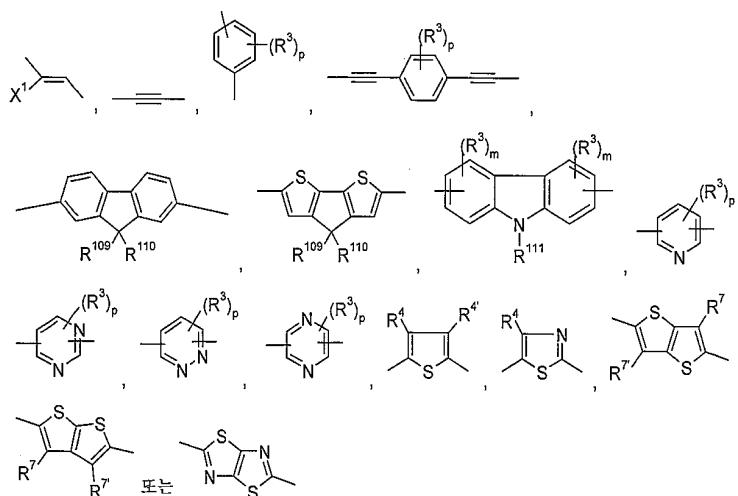
[0038] Ar¹ 및 Ar^{1'}는 서로 독립적으로 화학식



[0039]

[0040] 의 그룹이 고,

[0041] Ar^2 , $\text{Ar}^{2'}$, Ar^3 , $\text{Ar}^{3'}$, Ar^4 및 $\text{Ar}^{4'}$ 는 서로 독립적으로 화학식



[0042]

의 그룹이 고,

[0043]

p는 가능하면 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

[0044]

R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{25}$ 알킬 그룹, 알케닐 그룹, 알키닐 그룹(이는 E로 임의로 치환되고/되거나 D가 삽입될 수 있다), $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬로 1 내지 3회 치환될 수 있는 알릴 그룹; $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 티오알콕시 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 사이클로알킬 그룹, 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬, 할로젠, 니트로 또는 시아노로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐로 1회 또는 2회 축합될 수 있는 사이클로알킬 그룹; 사이클로알케닐 그룹, 케톤 또는 알데히드 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹, 실릴 그룹, 실록사닐 그룹, Ar^{10} 또는 $-\text{CR}^5\text{R}^6-(\text{CH}_2)_g\text{-Ar}^{10}$ (여기서, R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 수소, 불소, 시아노, 또는 불소, 염소 또는 브롬으로 치환될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬, 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, Ar^{10} 은 G로 임의로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴, 특히 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알킬, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 티오알콕시 및/또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸이고, g는 0, 1, 2, 3 또는 4이다)이고,

[0045]

R^3 은 한 그룹 내에서 동일하거나 상이할 수 있고, E로 임의로 치환되고/되거나 D가 삽입될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{25}$ 알킬, G로 임의로 치환될 수 있는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{24}$ 아릴, G로 임의로 치환될 수 있는 $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{20}$ 헤테로아릴, E로 임의로 치환되고/되거나 D가 삽입될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알콕시, $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{25}$ 아르알킬(여기서, 아르알킬의 아르(=아릴)는 G로 임의로 치환될 수 있다) 또는 $-\text{CO-R}^{28}$ 이거나, 서로 이웃한 둘 이상의 그룹 R^3 은 환을 형성하고;

[0046]

R^4 , $\text{R}^{4'}$, R^7 및 $\text{R}^{7'}$ 는 서로 독립적으로 수소, E로 임의로 치환되고/되거나 D가 삽입될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{25}$ 알킬, G로 임의로 치환될 수 있는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{24}$ 아릴, G로 임의로 치환될 수 있는 $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{20}$ 헤테로아릴, E로 임의로 치환되고/되거나 D가 삽입될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알콕시, $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{25}$ 아르알킬(여기서, 아르알킬의 아르(=아릴)는 G로 임의로 치환될 수 있다) 또는 $-\text{CO-R}^{28}$ 이거나, R^4 및 $\text{R}^{4'}$ 는 환을 형성하고;

[0047]

D는 $-\text{CO-}$; $-\text{COO-}$; $-\text{S-}$; $-\text{SO-}$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{O-}$; $-\text{NR}^{25}-$; $-\text{CR}^{23}=\text{CR}^{24}-$; 또는 $-\text{C}\equiv\text{C-}$ 이고;

[0048]

E는 $-\text{OR}^{29}$; $-\text{SR}^{29}$; $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$; $-\text{COR}^{28}$; $-\text{COOR}^{27}$; $-\text{CONR}^{25}\text{R}^{26}$; $-\text{CN}$; 또는 할로겐이고;

[0049]

G는 E이거나, D가 삽입될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알킬, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알콕시이고,

[0050]

R^{23} , R^{24} , R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 H; $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알콕시로 치환된 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알

킬; 또는 -O-가 삽입된 C₁-C₁₈알킬이고; R²⁷ 및 R²⁸은 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 삽입된 C₁-C₁₈알킬이고, R²⁹는 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 삽입된 C₁-C₁₈알킬이고;

[0052] R¹⁰⁹ 및 R¹¹⁰은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헵테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헵테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C₁-C₁₈알콕시, 또는 C₇-C₂₅아르알킬이거나,

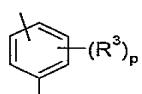
[0053] R¹⁰⁹와 R¹¹⁰은 함께 화학식 =CR¹⁰⁰R¹⁰¹의 그룹(여기서, R¹⁰⁰ 및 R¹⁰¹은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헵테로아릴, 또는 G로 치환된 C₂-C₂₀헵테로아릴이다)을 형성하거나,

[0054] R¹⁰⁹와 R¹¹⁰은 함께, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헵테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헵테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아르알킬 또는 -C(=O)-R¹⁸로 임의로 치환될 수 있는 5원 또는 6원 환을 형성하고,

[0055] R¹¹¹은 H, C₁-C₂₅알킬 그룹, C₄-C₁₈사이클로알킬 그룹, C₁-C₂₅알콕시 그룹(여기서, 서로 이웃하지 않는 하나 이상의 탄소원자는 -O-, -S- 또는 -C(=O)-O-로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다), C₆-C₂₄아릴 그룹 또는 C₆-C₂₄아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 비방향족 그룹 R¹¹¹로 치환될 수 있다)이고;

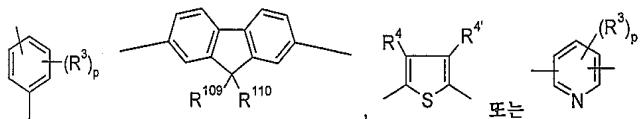
[0056] m은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2 또는 3, 특히 0, 1 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이고;

[0057] X¹은 수소원자 또는 시아노 그룹이고,



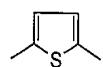
[0058] 단, Ar¹ 및 Ar^{1'}가 화학식

의 그룹이고, a 및 d 둘 다가 1이면, Ar² 및 Ar^{2'}는 화학식

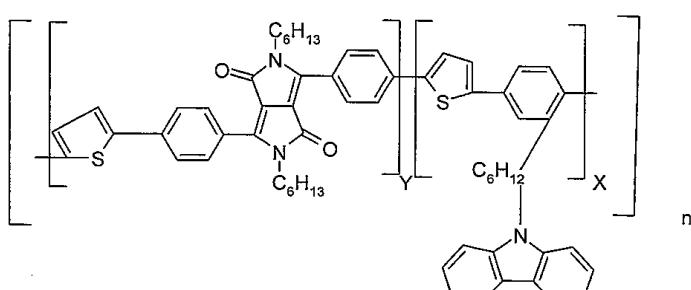


의 그룹과 상이하고;

[0059] Ar¹ 및 Ar^{1'}가 화학식



의 그룹이면, a 및 d는 0이 아니고;



[0060] 화학식

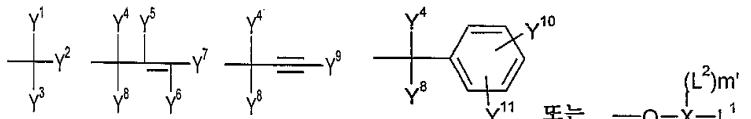
의 중합체(여기서, y는 0.05 이고, x는

0.95 이다)는 제외된다.

[0061] R¹ 및/또는 R²가 수소인 중합체는 중합후 제거될 수 있는 보호 그룹을 사용하여 수득할 수 있다(참조: 예를

들어, EP-A 제0 648 770호, EP-A 제0 648 817호, EP-A 제0 742 255호, EP-A 제0 761 772호, 국제 공개공보 제WO 98/32802호, 제WO 98/45757호, 제WO 98/58027호, 제WO 99/01511호, 제WO 00/17275호, 제WO 00/39221호, 제WO 00/63297호 및 EP-A 제1 086 984호). 안료 전구체의 이의 안료 형태로의 전환은 공지된 조건하에 절단시켜, 예를 들어, 임의로 추가의 촉매, 예를 들어, 국제 공개공보 제WO 00/36210호에 기재된 촉매의 존재하에 열적으로 수행된다.

[0062] 상기한 보호 그룹의 예는 화학식 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---O---L}$ 의 그룹이고, 여기서, L은 용해도를 부여하기에 적합한 임의의 바람직한 그룹이다.

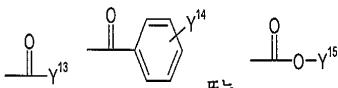


[0063] L은 바람직하게는 화학식 ---Q---X---L' 의 그룹이고, 여기서

[0064] Y^1 , Y^2 및 Y^3 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이고,

[0065] Y^4 및 Y^8 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 산소, 황 또는 $\text{N}(\text{Y}^{12})_2$ 가 삽입된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬-, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시-, 할로-, 시아노- 또는 니트로-치환된 페닐 또는 비페닐이고,

[0066] Y^5 , Y^6 및 Y^7 은 서로 독립적으로 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이고,



[0067] Y^9 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 또는 화학식

[0068] Y^{10} 및 Y^{11} 은 각각 서로 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시, 할로젠, 시아노, 니트로, $\text{N}(\text{Y}^{12})_2$, 또는 치환되지 않거나 할로-, 시아노-, 니트로-, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬- 또는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시 치환된 페닐이고,

[0069] Y^{12} 및 Y^{13} 은 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이고,

[0070] Y^{14} 는 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이고,

[0071] Y^{15} 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 또는 치환되지 않거나 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬-치환된 페닐이고,

[0072] Q는 치환되지 않거나 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬티오 또는 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 디알킬아미노로 일치환 또는 다치환된 $\text{p},\text{q-C}_2\text{-C}_6$ 알킬렌(여기서, p 및 q는 상이한 위치 번호이다)이고,

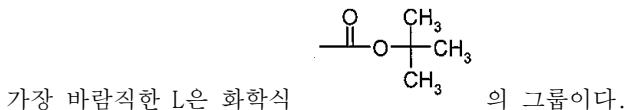
[0073] X는 질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 혼테로원자이고,

[0074] m은 X가 산소 또는 황일 경우, 0이고, X가 질소일 경우, 1이고,

[0075] L^1 및 L^2 는 서로 독립적으로, 치환되지 않거나 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시-, $-\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬티오-, $-\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 디알킬아미노-, $-\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 알릴옥시-, $-\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴티오-, $-\text{C}_7\text{-C}_{24}$ 알킬아릴아미노- 또는 $-\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ 디아릴아미노로 일치한 또는 다치환된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 또는 $[-(\text{p}',\text{q}'\text{-C}_2\text{-C}_6\text{알킬렌})\text{-Z}-]_{\text{n}'}\text{-C}_1\text{-C}_6\text{알킬}$ (여기서, n'은 1 내지 1000의 수이고, p' 및 q'는 상이한 위치 번호이고, Z는 각각 서로 독립적으로 혼테로원자인 산소, 황 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬-치환된 질소이고, $[-\text{C}_2\text{-C}_6\text{알킬렌-Z-}]$ 반복 단위에서 $\text{C}_2\text{-C}_6\text{알킬렌}$ 은 동일하거나 상이할 수 있다)이고,

[0076] L_1 및 L_2 는 포화되거나 1 내지 10회 불포화될 수 있고, 삽입되지 않거나 임의의 위치에서 $-(\text{C}=\text{O})-$ 및 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 로

이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 10개의 그룹이 삽입될 수 있고, 추가의 치환체를 포함하지 않거나 할로겐, 시아노 및 니트로로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 10개의 추가의 치환체를 포함할 수 있다.



[0077] 본 발명의 종합체는 전자, 정렬 층 또는 OFETs, ICs, TFTs, 디스플레이, RFID 택(tag), 전계 발광 장치 또는 광발광 장치, 디스플레이 역광, 광전지 장치 또는 센서 장치, 전하 주입 층, 쇼트키 다이오드(Schottky diodes), 기억 장치(예: FeFET), 평탄화 층, 대전 방지물, 전도성 기판 또는 패턴, 광전도체 또는 전자사진 용품(기록)에서 전하-수송, 반도체성, 전기전도성, 광전도성, 발광 재료, 표면-개질 재료, 전극 재료로서 사용될 수 있다.

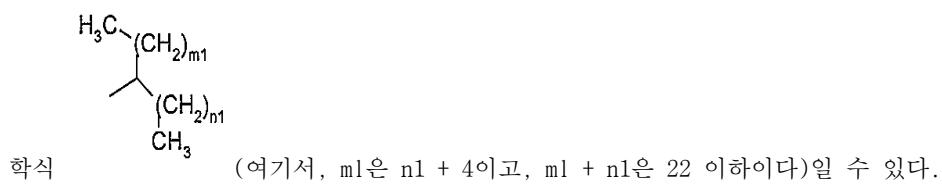
[0078] 본 발명의 종합체는 하나 또는 그 이상(상이한)의 화학식 I의 반복 단위, 예를 들어, 화학식 Ia 및 Id의 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0079] 화학식 I의 반복 단위는 비대칭 구조를 가질 수 있지만, 바람직하게는 대칭 구조: $a = d; b = e; c = f; \text{Ar}^1 = \text{Ar}^{1'}; \text{Ar}^2 = \text{Ar}^{2'}; \text{Ar}^3 = \text{Ar}^{3'}; \text{Ar}^4 = \text{Ar}^{4'}$ 를 갖는다.

[0080] R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 수소, 하나 이상의 산소원자가 임의로 삽입될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬 그룹, C_1-C_{25} 페플루오로알킬 그룹, C_1-C_4 알킬로 1 내지 3회 치환될 수 있는 알릴 그룹; C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 티오알콕시 또는 C_1-C_8 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 사이클로알킬 그룹, 또는 C_1-C_4 알킬, 할로겐, 니트로 또는 시아노로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1회 또는 2회 축합될 수 있는 사이클로알킬 그룹, 알케닐 그룹, 사이클로알케닐 그룹, 알키닐 그룹, 할로알킬 그룹, 할로알케닐 그룹, 할로알키닐 그룹, 케톤 또는 알데히드 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹, 케톤 그룹, 실릴 그룹, 실록사닐 그룹, Ar^{10} 및 $-\text{CR}^5\text{R}^6-(\text{CH}_2)_g-$ Ar^{10} (여기서, R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 수소, 불소, 시아노, 또는 불소, 염소 또는 브롬으로 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬, 또는 C_1-C_4 알킬로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이다)로부터 선택되고,

[0081] R^1 및 R^2 는 더욱 바람직하게는 하나 이상의 산소원자가 임의로 삽입될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬, C_5-C_{12} -사이클로알킬, 특히 C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 사이클로헥실, 또는 C_5-C_{12} 사이클로알킬, 특히 C_1-C_4 알킬, 할로겐, 니트로 또는 시아노로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐로 1회 또는 2회 축합될 수 있는 사이클로헥실, C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 및 $-\text{CR}^5\text{R}^6-(\text{CH}_2)_g-\text{Ar}^{10}$ (여기서, R^3 및 R^4 는 수소이고, Ar^{10} 은 C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸이고, g 는 0 또는 1이다)으로부터 선택된다. -0-가 1회 이상 삽입된 알킬 그룹은 -0-가 1회 이상, 예를 들어, -0-가 1, 2 또는 3회 삽입되어, 예를 들어, $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{Y1}-\text{CH}_3$ (여기서, $Y1$ 은 1 내지 10이다), $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 및 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 와 같은 구조 단위를 생성할 수 있는 직쇄 또는 측쇄 C_2-C_{25} 알킬 라디칼인 것으로 이해된다.

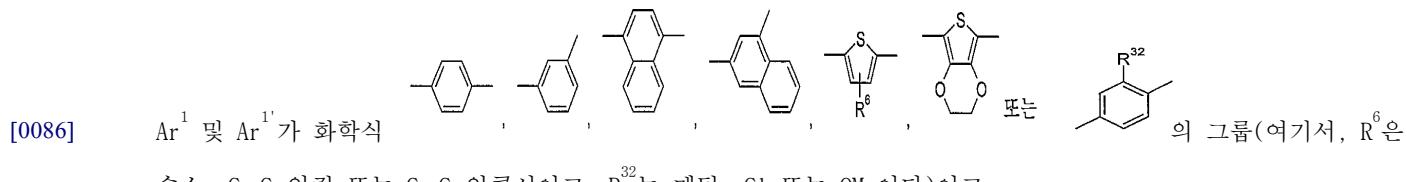
[0082] 가장 바람직한 R^1 및 R^2 는 C_1-C_{25} 알킬 그룹, 특히 C_4-C_{25} 알킬 그룹, 예를 들어, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2,-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 2-헥실데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헨에이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실이고, 여기서 유리한 그룹은 화



[0083] 키랄 측쇄, 예를 들어, R^1 및 R^2 는 중합체의 모폴로지에 영향을 미칠 수 있는 호모키랄성 또는 라세미성일 수 있다.

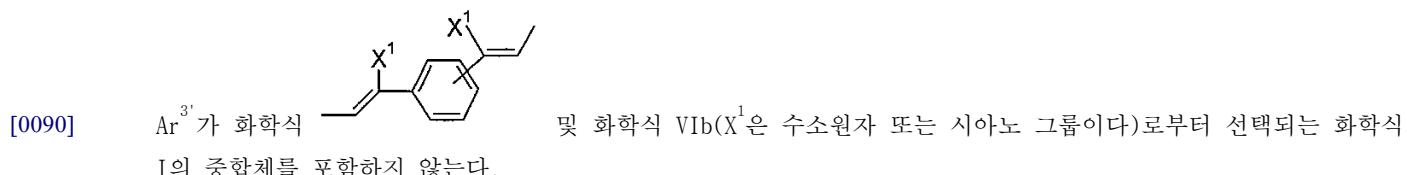
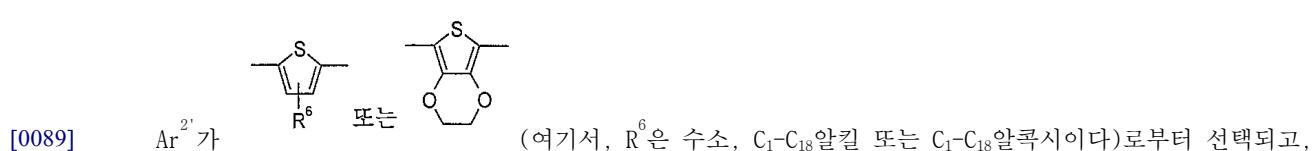
[0084] 본 발명은

[0085] R^1 및 R^2 가 서로 독립적으로 C_1-C_{25} 알킬 그룹, 특히 하나 이상의 산소원자가 삽입될 수 있는 C_4-C_{12} 알킬 그룹이고,

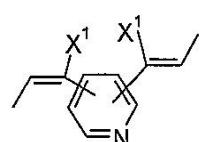


[0087] a, b, c 및 f가 0이고;

[0088] d 및 e가 1이고;



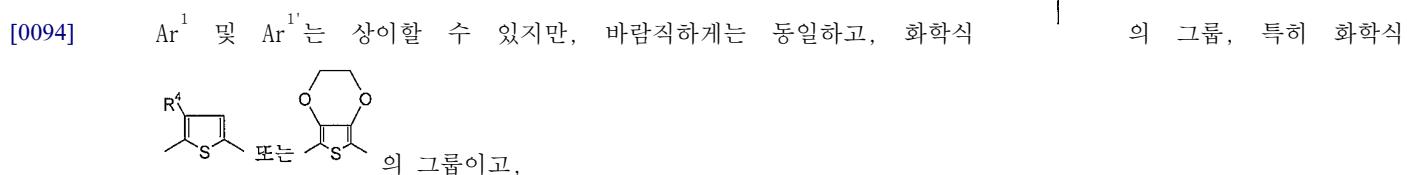
화학식 VIIb

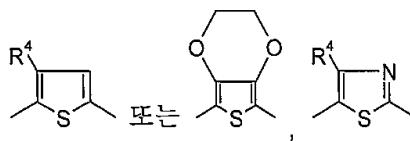


[0091]

[0092] 위의 화학식 VIIb에서,

[0093] X^1 은 수소원자 또는 시아노 그룹이다.



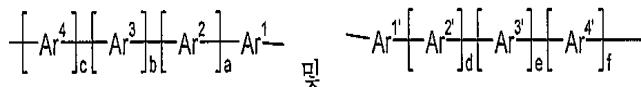


[0095] Ar^2 , $\text{Ar}^{2'}$, Ar^3 , $\text{Ar}^{3'}$, Ar^4 및 $\text{Ar}^{4'}$ 는 서로 독립적으로 화학식 또는 의 그룹이고, 여기서, p는 0, 1 또는 2이고, R은 한 그룹 내에서 동일하거나 상이할 수 있고, E로 임의로 치환되고/되거나 D가 삽입될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{25}$ 알킬, 및 E로 임의로 치환되고/되거나 D가 삽입될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알콕시로부터 선택되고; R^4 는 E로 임의로 치환되고/되거나 D가 삽입될 수 있는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{25}$ 알킬, G로 임의로 치환될 수 있는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{14}$ 아릴, 예를 들어, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴, E로 임의로 치환되고/되거나 D가 삽입될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{25}$ 알콕시, 및 $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{15}$ 아르알킬(여기서, 아르는 임의로 G로 치환될 수 있다)로부터 선택되고,

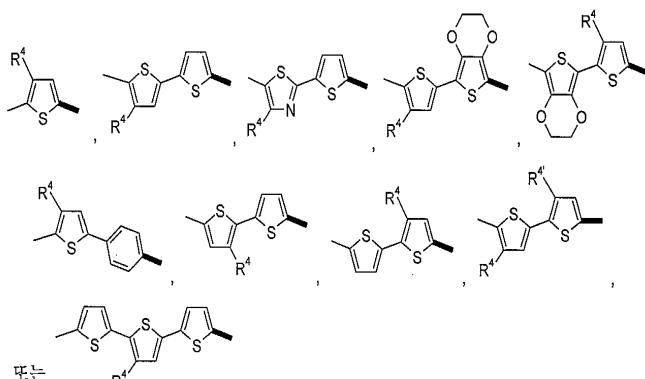
[0096] D는 $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-0-$ 또는 $-\text{NR}^{25}$ (여기서, R^{25} 는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸 또는 2급 부틸이다)이고;

[0097] E는 $-\text{OR}^{29}$; $-\text{SR}^{29}$; $-\text{NR}^{25}\text{R}^{25}$; $-\text{COR}^{28}$; $-\text{COOR}^{27}$; $-\text{CONR}^{25}\text{R}^{25}$; 또는 $-\text{CN}$ (여기서, R^{25} , R^{27} , R^{28} 및 R^{29} 는 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실, 또는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{14}$ 아릴, 예를 들어, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴이다)이고,

[0098] G는 E의 바람직한 경우와 동일하거나, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알킬, 특히 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ 알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실이다.

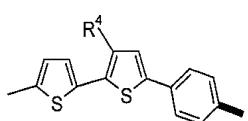


[0099] 단위 학식는 상이할 수 있지만, 바람직하게는 동일하고, 화학식



[0100] 또는 의 그룹(여기서, —는 디케토피롤로피롤 골격에 대한 결합이고, R^4 는 위에서 정의한 바와 같고, $\text{R}^{4'}$ 는 R^4 에 대해 정의한 바와 같다)이다.

[0101] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에서, 단위 $-\text{[Ar}^4\text{][Ar}^3\text{][Ar}^2\text{]}_a\text{Ar}^1\text{]}\text{c}$ 및 $-\text{Ar}^1\text{[Ar}^2\text{]}_d\text{[Ar}^3\text{]}_e\text{[Ar}^4\text{]}_f$ 는 상이할 수 있

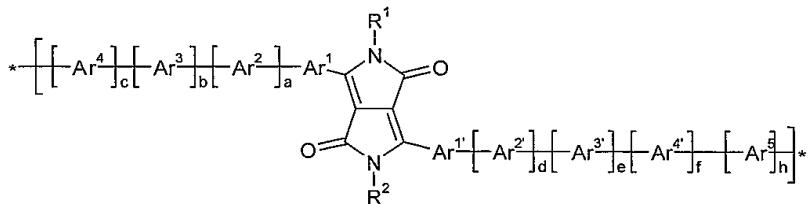


지만, 바람직하게는 동일하고, 화학식 의 그룹(여기서, R^4 는 하나 이상의 산소원자가 임의로 삽입될 수 있는 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{25}$ 알킬이다)이다.

[0102] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에서, 중합체는 화학식 II의 반복 단위를 포함하거나, 중합체는 화학식 III의

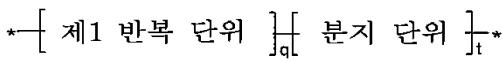
구조를 갖는다.

화학식 II



[0103]

화학식 III



[0104]

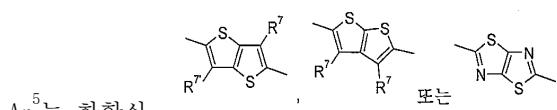
[0105] 위의 화학식 II 및 III에서,

[0106]

a, b, c, d, e, f, R¹, R², Ar¹, Ar^{1'}, Ar², Ar^{2'}, Ar³, Ar^{3'}, Ar⁴ 및 Ar^{4'}는 위에서 정의한 바와 같고,

[0107]

h는 1이고,



[0108]

Ar⁵는 화학식

[0109]

의 그룹(여기서, R⁷ 및 R^{7'}는 위에서 정의한 바와 같다)이고;

[0110]

제1 "반복 단위"는 화학식 I의 반복 단위이고,

[0111]

"분지 단위"는 2개 이상의 연결 부위를 갖는 단위이고,

[0112]

q 및 t는 정수이고, 여기서 q/t는 화학식 I의 반복 단위 대 "분지 단위"의 비이다.

[0113]

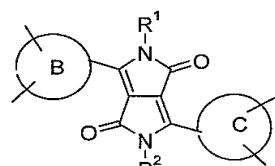
화학식 II의 반복 단위는 유리하게는 대칭 구조: a = d; b = e; c = f; Ar¹ = Ar^{1'}; Ar² = Ar^{2'}; Ar³ = Ar^{3'}; Ar⁴ = Ar^{4'}를 갖는다.

[0114]

"분지 단위"는 2개 이상의 연결 부위를 갖는 단위이다. 분지 단위의 예는, 예를 들어, 문헌[참조: Dendrimers and Other Dendritic Polymers, D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet (Eds), John Wiley & Sons, Ltd. 2002; Star and Hyperbranched Polymers, M. K. Mishra 및 S. Kobayashi (Eds), Marcel Dekker 2000]에 기술되어 있다.

[0115]

특히 적합한 "분지" 단위의 예가 이하 제시된다.

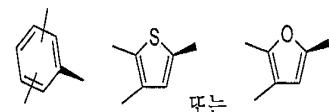


[0116]

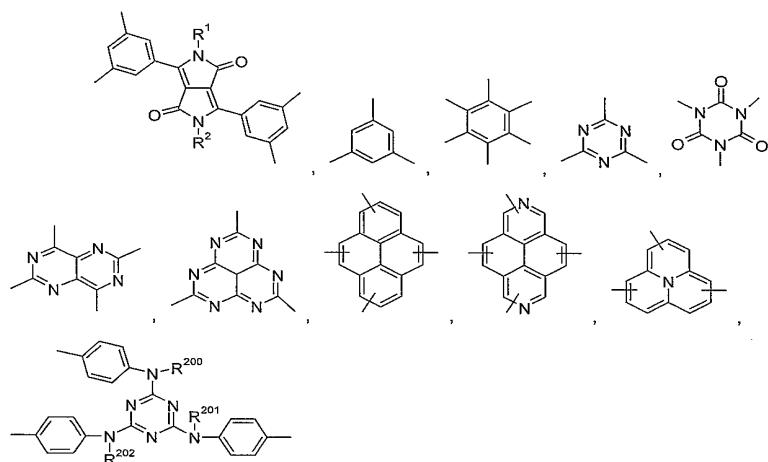
[0117] 위의 식에서,

[0118]

B 및 C는 서로 독립적으로 임의로 축합된 방향족 또는 헤테로방향족 환, 예를 들어,

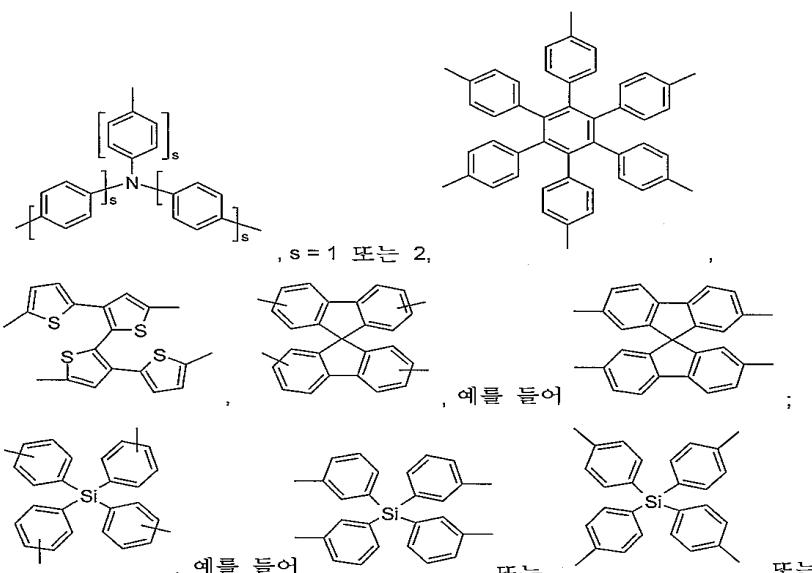


(여기서, 는 DPP 골격에 대한 결합이다), 특히

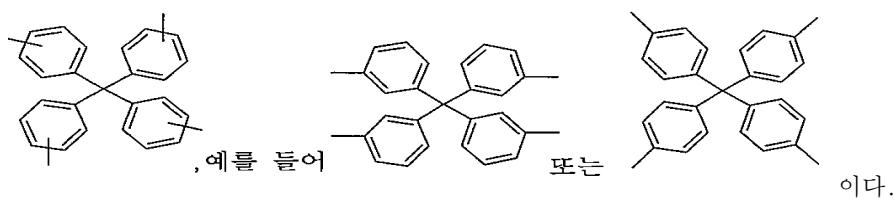


[0119]

[0120] (여기서, R²⁰⁰, R²⁰¹ 및 R²⁰²는 서로 독립적으로 H 또는 C₁-C₂₅알킬이다),

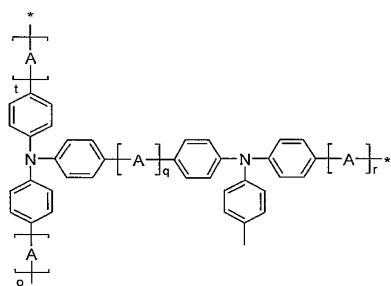


[0121]



[0122]

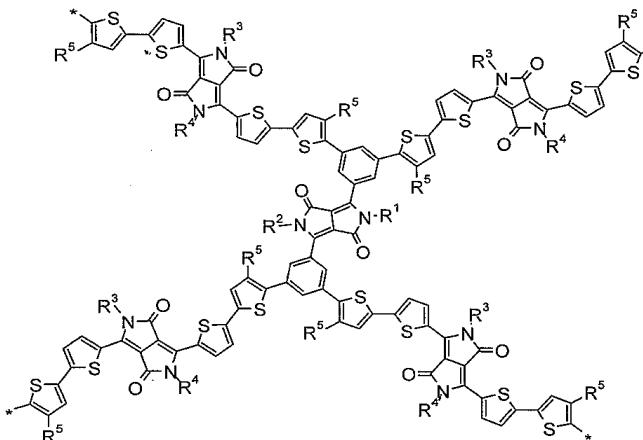
[0123] 다작용성 단위("분지 단위")의 사용으로 2개의 다작용성 단위에 대해 이하 예시되는 바와 같이(단지 예시적 목적으로), 분지된 중합체성 물질을 유도한다:



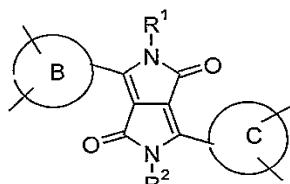
[0124]

[0125]

(A는 화학식 I의 반복 단위이고, o, q, r 및 t는 0 내지 500이다) 또는



[0126]

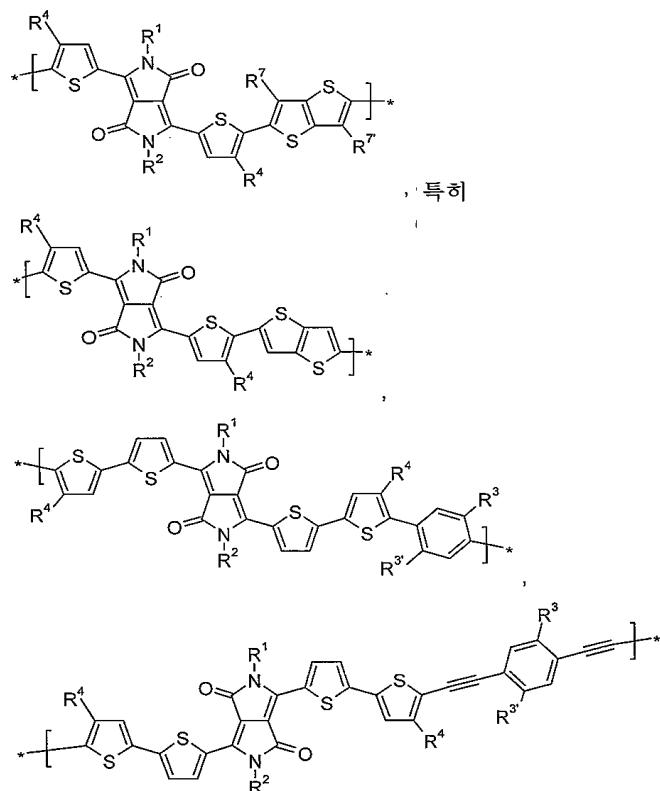


[0127]

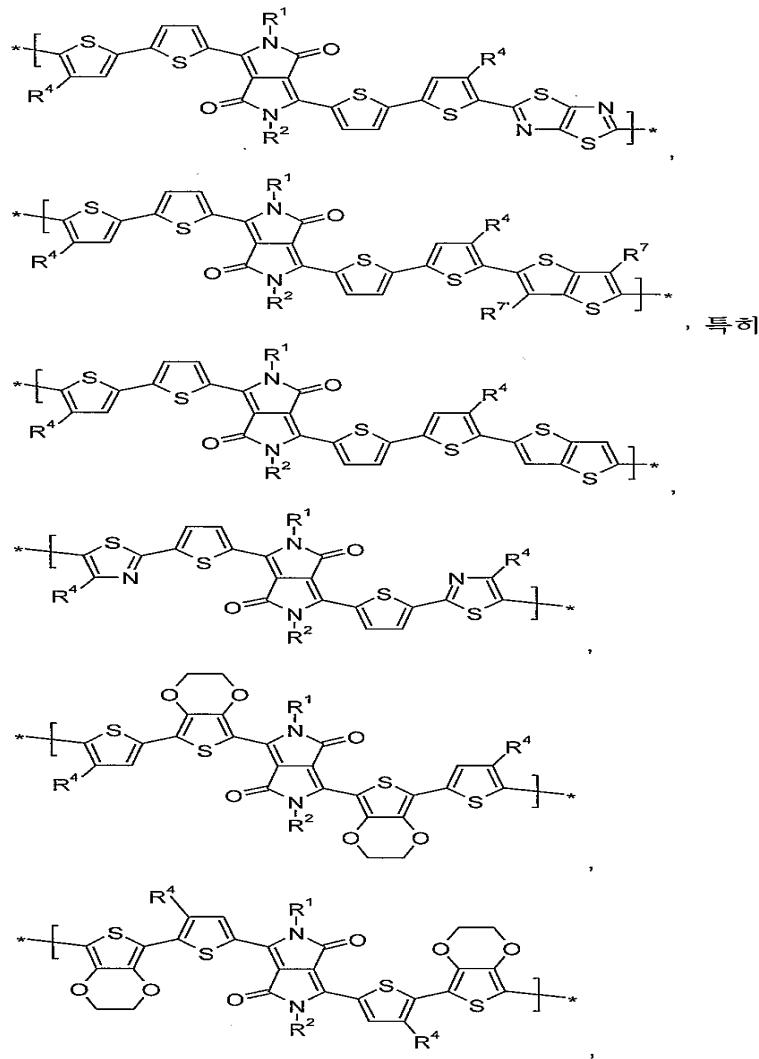
화학식 B의 "분자 단위" 및 이로부터 유도된 중합체는 신규하고, 본 발명의 추가의 국면을 형성한다.

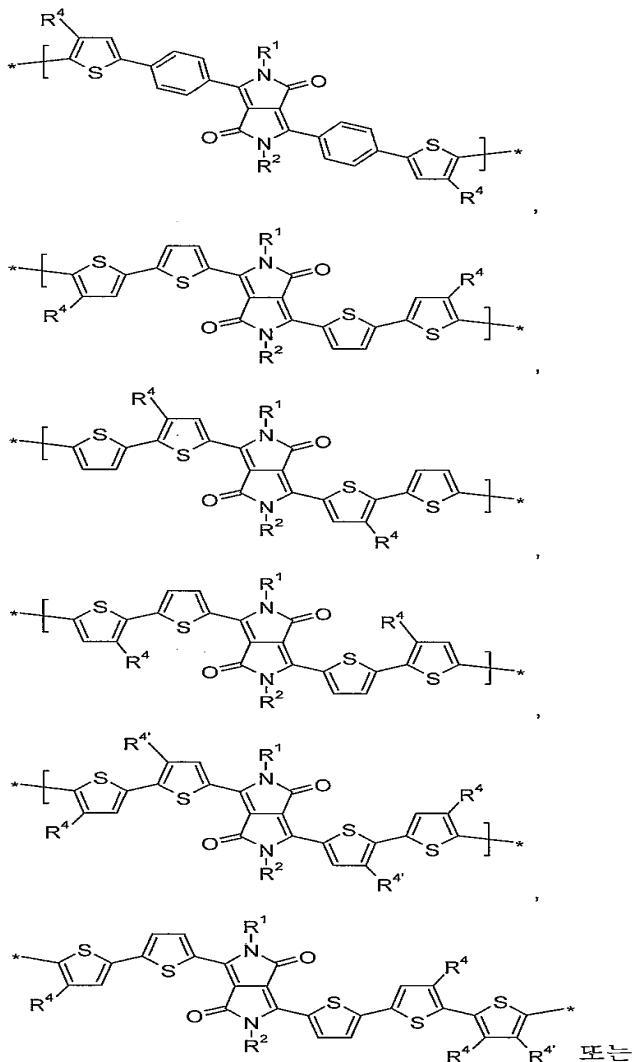
[0128]

본 발명의 또 다른 바람직한 양태에서, 중합체는 화학식

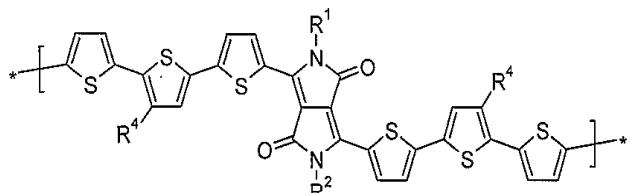


[0129]



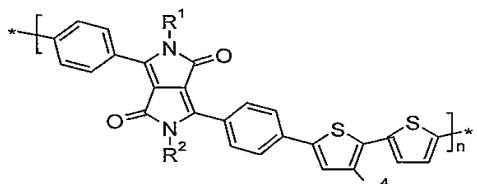


[0131]



[0132]

의 반복 단위(여기서, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 C_1-C_{25} 알킬이고, R^3 및 $R^{3'}$ 는 서로 독립적으로, 하나 이상의 산소원자가 임의로 삽입될 수 있는 C_6-C_{25} 알킬이고, R^4 및 $R^{4'}$ 는 서로 독립적으로, 하나 이상의 산소원자가 임의로 삽입될 수 있는 C_6-C_{25} 알킬이고, R^7 및 $R^{7'}$ 는 서로 독립적으로, 하나 이상의 산소원자가 임의로 삽입될 수 있는 C_6-C_{25} 알킬이다)를 포함한다.

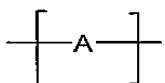


[0133] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에서, 중합체는 화학식

(여기서, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 H 또는 C_1-C_{25} 알킬이고, R^4 는 하나 이상의 산소원자가 임의로 삽입될 수 있는 C_6-C_{25} 알킬이다)이다.

- [0134] 하나의 양태에서, 본 발명에 따르는 중합체는 화학식 I의 반복 단위의 하나 이상의 유형으로만 이루어져 있다. 바람직한 양태에서, 본 발명에 따르는 중합체는 정확하게는 화학식 I의 반복 단위 한 유형(단독중합체)으로 이루어진다.
- [0135] 본 발명에 따라, 용어 "중합체"는 중합체 및 올리고머를 포함하는데, 여기서, 중합체는 상대 문자 질량이 큰 문자로, 이의 구조는 상대 문자 질량이 작은 문자로부터 사실상 또는 개념적으로 유도된 단위의 반복을 본질적으로 포함하고, 올리고머는 중간 문자 질량의 문자로, 이의 구조는 상대 문자 질량이 작은 문자로부터 사실상 또는 개념적으로 유도된 소수의 복수 단위를 본질적으로 포함한다. 문자는 하나 또는 몇 개의 단위를 제거하여도 현저히 변화되지 않는 특성을 갖는 경우, 상대 문자 질량이 큰 것으로 간주된다. 문자는 하나 또는 몇 개의 단위의 제거로 현저히 변화되는 특성을 갖는 경우, 중간 문자 질량을 갖는 것으로 간주된다.
- [0136] 본 발명에 따르면, 단독중합체는 1종의 (사실적, 함축적 또는 가정적) 단량체로부터 유도된 중합체이다. 다수의 중합체는 보완적 단량체의 상호 반응에 의해 제조된다. 이러한 단량체는 반응하여 "함축적 단량체"를 제공하도록 용이하게 가시화될 수 있으며, 이의 단독중합은 실제 생성물을 제공하고, 이는 단독중합체로 간주될 수 있다. 일부 중합체는 생성되는 중합체를 구성하는 마크로분자의 구조가 가정적 단량체를 단독중합시켜 형성되는 것으로 생각될 수 있도록 다른 중합체를 화학적으로 개질시켜 수득한다.
- [0137] 따라서, 공중합체는 1종 이상의 단량체로부터 유도된 중합체, 예를 들어, 이원공중합체, 삼원공중합체, 사원공중합체 등이다.
- [0138] 본 발명의 올리고머의 중량 평균 문자량은 2,000달톤 미만이다. 본 발명의 중합체의 중량 평균 문자량은 바람직하게는 2,000달톤 이상, 특히 2,000 내지 2,000,000달톤, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000달톤, 가장 바람직하게는 10,000 내지 750,000달톤이다. 문자량은 폴리스티렌 표준물을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피법에 따라 측정한다.
- [0139] 바람직한 양태에서, 본 발명의 중합체는 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 단독중합체이고, 이는 화학식 VII일 수 있다.

화학식 VII



[0140]

위의 화학식 VII에서,

[0142]

A는 화학식 I의 반복 단위이다.

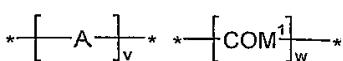
[0143]

상기한 국면에서, 중합체는 바람직하게는 화학식 Ia 내지 II의 반복 단위 중의 하나를 포함하고, 여기서 화학식 Ie, Id, Ih 및 II의 반복 단위가 특히 바람직하다.

[0144]

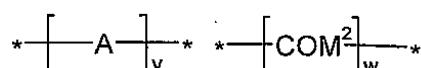
화학식 I의 반복 단위 및 COM¹ 또는 COM²(v는 0.995 내지 0.005이고, w는 0.005 내지 0.995이다)를 포함하는 화학식 VII의 공중합체는 또한 커플링 반응, 예를 들어, 니켈 커플링 반응으로 수득할 수 있다:

화학식 VIIa



[0145]

화학식 VIIb

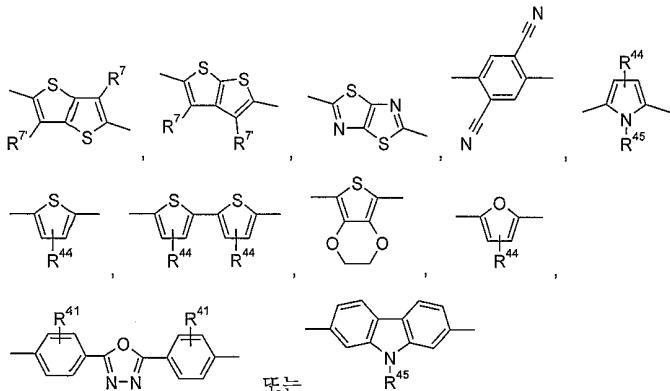


[0146]

위의 화학식 VIIa 및 VIIb에서,

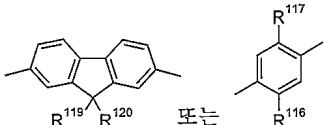
[0148] A는 위에서 정의한 바와 같고,

[0149] -COM¹-은 화학식



[0150]

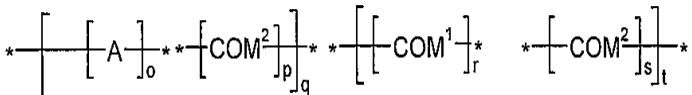
[0151] 의 반복 단위[여기서, R^7 및 $R^{7'}$ 는 위에서 정의한 바와 같고, R^{44} 및 R^{41} 은 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시이고, R^{45} 는 H, C_1-C_{18} 알킬 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18} 알킬, 특히 -0-가 삽입된 C_1-C_{18} 알킬(여기서, D 및 E는 위에서 정의한 바와 같다)이다]이고,



[0152] -COM'-는 화학식 $\text{R}^{\text{110}}\text{R}^{\text{111}}$ 또는 R^{110} 의 그룹[여기서, R^{110} 및 R^{111} 은 서로 독립적으로 H, O가 임의로 삽입될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알킬 또는 O가 임의로 삽입될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알록시이고, R^{110} 와 R^{111} 은 서로 독립적으로 H, 또는 O가 임의로 삽입될 수 있는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알킬이거나, R^{110} 와 R^{111} 은 함께, 화학식 $=\text{CR}^{\text{100}}\text{R}^{\text{101}}$ 의 그룹(여기서, R^{100} 및 R^{101} 은 서로 독립적으로 H 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알킬이다)을 형성하거나, R^{110} 와 R^{111} 은 함께 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알킬로 임의로 치환될 수 있는 5원 또는 6원 환을 형성한다]이다.

[0153] 상기한 양태에서, 중합체는 화학식 VIIc의 중합체이다.

화학식 VIIc



[0154]

위의 화학식 VIIc에서,

[0156]

A, COM¹ 및 COM²는 위에서 정의된 바와 같고,

[0157]

o 는 1이고

[0158]

p 는 0 또는 1이고,

[0159]

r 은 0 또는 1이고,

[0161]

s는 0 또는 1이고, 이때 d가 0이면, e는 1이 아니고

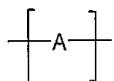
[0162]

하학시 VII의 다도준학체는 예를 들어 니케 커플류

화학식 VII의 단독종합체는, 예를 들어, 니켈 커플링 반응, 특히 야마모토 반응(Yamamoto reaction)으로 수동으로

다:

[0164] 화학식 VII



[0165]

위의 화학식 VII에서,

[0167]

A는 화학식 I의 반복 단위이다.

[0168]

디할로-작용성 반응물만을 포함하는 중합 공정은 니켈 커플링 반응을 사용하여 수행할 수 있다. 하나의 이러한 커플링 반응은 문헌[참조: Colon et al., J. Pol. Sci., Part A, Polymer Chemistry Edition 28 (1990) 367] 및 문헌[참조: Colon et al., J. Org. Chem. 51 (1986) 2627]에 기재되어 있다. 당해 반응은 통상적으로 극성 비양성자성 용매(예: 디메틸아세트아미드) 중에서 촉매량의 니켈 염, 상당량의 트리페닐포스핀 및 다량의 아연 분진을 사용하여 수행한다. 유기-가용성 요오드화물을 촉진제로서 사용하는 당해 공정의 변형법은 문헌[참조: Ioyda et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 63 (1990) 80]에 기재되어 있다.

[0169]

디할로방향족 화합물의 혼합물을 불활성 용매 중에서 과량의 니켈 (1,5-사이클로옥타디엔) 착체로 처리하는 또 다른 니켈 커플링 반응은 문헌[참조: Yamamoto, Progress in Polymer Science 17 (1992) 1153]에 기재되어 있다. 모든 니켈 커플링 반응은 2개 이상의 방향족 디하라이드의 반응성 혼합물에 적용하는 경우, 본질적으로 랜덤 공중합체를 생성한다. 이러한 중합 반응은 소량의 물을 중합 반응 혼합물에 가하여 종결시킬 수 있는데, 이는 말단 할로겐 그룹을 수소 그룹으로 대체시킨다. 또 다른 방법으로, 일작용성 아릴 할라이드를 이러한 반응에서 연쇄 종결제로서 사용할 수 있는데, 이는 말단 아릴 그룹을 형성시킨다.

[0170]

니켈-커플링 중합으로 본질적으로 단독중합체 또는 DPP 그룹 함유 단위 및 다른 공단량체로부터 유도된 단위를 포함하는 랜덤 공중합체를 생성한다.

[0171]

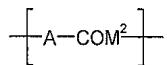
화학식 VIIId 또는 VIIe의 단독중합체는, 예를 들어, 스즈키 반응으로 수득할 수 있다:

화학식 VIIId



[0172]

화학식 VIIe



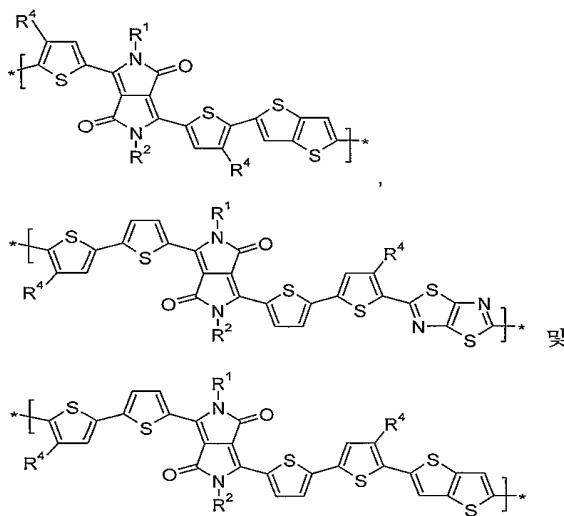
[0173]

위의 화학식 VIIId 및 VIIe에서,

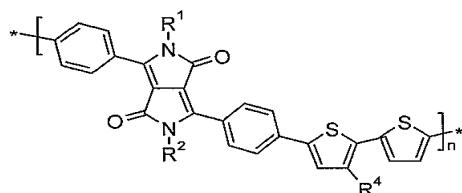
[0174]

A, COM¹ 및 COM²는 위에서 정의한 바와 같다.

[0176] 바람직한 화학식 VIId 또는 VIIe의 단독중합체의 예는 다음과 같다:



[0177]



[0178]

화학식 VIId의 단독중합체의 또 하나의 예는 화학식

의 중합체(여기서, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 H 또는 C_1-C_{25} 알킬이고, R^4 는 임의로 하나 이상의 산소원자가 삽입될 수 있는 C_6-C_{25} 알킬이다)이다.

[0179]

통상적으로 "스즈키 반응"으로 칭명되는, 방향족 보레이트와 할로게나이드, 특히 브로마이드와의 축합 반응은 문헌[참조: N. Miyaura and A. Suzuki, Chemical Reviews, Vol. 95, pp. 457-2483 (1995)]에 보고된 바와 같은 다양한 유기 작용성 그룹의 존재를 허용한다. 바람직한 촉매는 2-디사이클로헥실포스피노-2',6'-디-알콕시비페닐/팔라듐(II) 아세테이트이다. 특히 바람직한 촉매는 2-디사이클로헥실포스피노-2',6'-디-메톡시비페닐(sPhos)/팔라듐(II) 아세테이트이다. 당해 반응은 고분자량 중합체와 공중합체를 제조하는 데 적용될 수 있다.

[0180]

화학식 VIId 또는 VIIe에 상응하는 중합체를 제조하기 위해, 디할로게나이드, 예를 들어, 디브로마이드 또는 디클로라이드, 특히 화학식 $\text{Br}-\text{A}-\text{Br}$ 에 상응하는 디브로마이드를, Pd 및 트리페닐포스핀의 촉매 작용하에, 화학식 $x^{11}[\text{COM}^1]x^{11}$ 또는 $x^{11}[\text{COM}^2]x^{11}$ 에 상응하는 디보론산 또는 디보로네이트{여기서, X^{11}

은 각각 독립적으로 $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{B}(\text{OY}^1)_2$ 또는

[여기서, Y^1 은 각각 독립적으로 C_1-C_{10} 알킬 그룹이고, Y^2 는 각각 독립적으로 C_2-C_{10} 알킬렌 그룹, 예를 들면, $-\text{CY}^3\text{Y}^4-\text{CY}^5\text{Y}^6-$ 또는 $-\text{CY}^7\text{Y}^8-\text{CY}^9\text{Y}^{10}-\text{CY}^{11}\text{Y}^{12}-$ (여기서, Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Y^{11} 및 Y^{12} 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬 그룹, 특히 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ 또는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ 이다}이다}의 등물량과 반응시킨다. 당해 반응은 통상적으로 톨루엔 등의 방향족 탄화수소 용매 중에서 약 70 내지 180°C에서 수행한다. 디메틸포름아미드 및 테트라하이드로푸란 등의 기타 용매는 또한 단독으로, 또는 방향족 탄화수소와의 혼합물로 사용될 수 있다. 수성 상, 바람직하게는 탄산나트륨 또는 중탄산나트륨이 HBr 스캐빈저로서 사용된다. 반응물의 반응성에 따라, 중합 반응은 2 내지 100시간이 소요될 수 있다. 유기 염기, 예를 들면, 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 및 상 전이 촉매, 예를 들면, TBAB가 붕소의 활성을 촉진시킬 수 있다{예를 들면, 문헌[참조: Leadbeater & Marco; Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 42 (2003) 1407] 및 당해 문헌에 인용된 문헌 참조}. 반응 조건의 기타 변형은 문헌[참조: T. I. Wallen and B.

M. Novak, J. Org. Chem. 59 (1994) 5034-5037; 및 M. Remmers, M. Schulze, and G. Wegner, Macromol. Rapid Commun. 17 (1996) 239-252]에 제시되어 있다.

[0181] 필요한 경우, 일작용성 아릴 할라이드 또는 아릴 보로네이트는 이러한 반응에서 연쇄 종결제로서 사용될 수 있고, 이는 말단 아릴 그룹을 형성시킨다.

[0182] 스즈키 반응에서 단량체 공급물의 공급 순서 및 조성을 조절함으로써, 생성되는 공중합체 중의 단량체 단위의 순서를 조절할 수 있다.

[0183] 본 발명의 중합체는 또한 스틸 커플링으로 합성될 수 있다(예를 들어, 문헌[참조: Babudri et al., J. Mater. Chem., 2004, 14, 11-34; J. K. Stille, Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508] 참조). 화학식 VIId 또는 VIIe에 상응하는 중합체를 제조하기 위해, 디할로게나이드, 예를 들어, 디브로마이드 또는 디클로라이드,

특히 화학식 $\text{Br}-\text{A}-\text{Br}$ 에 상응하는 디브로마이드를, 팔라듐 함유 촉매의 존재하에 0 내지 200°C 범위의 온도

에서 불활성 용매 중에서 화학식 $\text{x}^{11}[\text{COM}]^1-\text{x}^{11}$ 또는 $\text{x}^{11}[\text{COM}]^2-\text{x}^{11}$ 의 화합물(여기서, x^{11} 은 화학식 $-\text{SnR}^{207}\text{R}^{208}\text{R}^{209}$ 의 그룹이다)과 반응시킨다. 본원에서, 사용되는 모든 단량체의 총계가 매우 균형잡힌 유기주석 작용기 대 할로겐 작용기의 비율을 갖는다는 것이 입증되어야 한다. 또한, 반응 말기에 일작용성 시약으로 말단 캡핑시켜 과량의 반응성 그룹을 제거하는 것이 유리하다는 것을 입증할 수 있다. 당해 공정을 수행하기 위해, 주석 화합물 및 할로겐 화합물을 바람직하게는 하나 이상의 불활성 유기 용매에 도입하고, 0 내지 200°C, 바람직하게는 30 내지 170°C의 온도에서 1 내지 200시간 동안, 바람직하게는 5 내지 150시간 동안 교반시킨다. 조악한 생성물을 당업자에게 공지되고 각각의 중합체에 적합한 방법, 예를 들어, 반복 재침전으로 또는 심지어 투석으로 정제시킬 수 있다.

[0184] 기술된 공정에 적합한 유기 용매는, 예를 들어, 에테르, 예를 들어, 디에틸 에테르, 디메톡시에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 디옥솔란, 디이소프로필 에테르 및 3급-부틸 메틸 에테르, 탄화수소, 예를 들어, 헥산, 이소헥산, 헵탄, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌, 알콜, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 에틸렌 글리콜, 1-부탄올, 2-부탄올 3급-부탄올, 케톤, 예를 들어, 아세톤, 에틸 메틸 케톤 및 이소부틸 메틸 케톤, 아미드, 예를 들어, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈, 니트릴, 예를 들어, 아세토니트릴, 프로피오니트릴 및 부티로니트릴, 및 이의 혼합물이다.

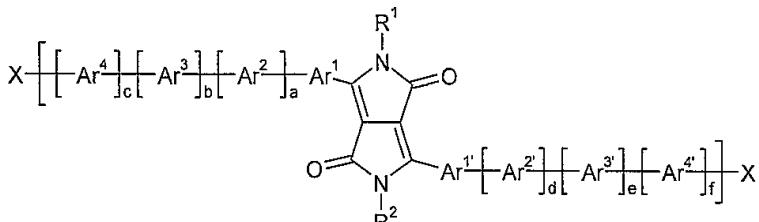
[0185] 팔라듐 및 포스핀 성분은 스즈키 변형법에 대한 기술에서와 유사하게 선택되어야 한다.

[0186] 또는, 본 발명의 중합체는 또한 아연 시약[A-(ZnX¹²)₂, 여기서 X¹²는 할로겐이다] 및 할라이드 또는 트리플레이트 [COM¹-(X¹¹)₂, 여기서 X¹¹은 할로겐 또는 트리플레이트이다]를 사용하는 네기시 반응(Negishi reaction)에 의해 합성할 수 있다. 예를 들어, 문헌[참조: E. Negishi et al., Heterocycles 18 (1982) 117-22]을 참조한다.

[0187] 또한, DPP의 할로겐 유도체는 산화적으로[예: FeCl₃ 사용, 특히 문헌(참조: P. Kovacic et al., Chem. Ber. 87 (1987) 357-379; M. Wenda et al., Macromolecules 25 (1992) 5125) 참조] 또는 전기화학적으로[특히 문헌(참조: N. Saito et al., Polym. Bull. 30 (1993) 285) 참조] 중합시킬 수 있다.

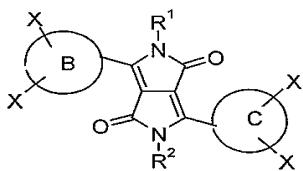
[0188] 화학식 X 및 XI의 단량체는 신규하고, 본 발명의 추가의 국면을 형성한다.

화학식 X



[0189]

화학식 XI



[0190]

위의 화학식 X 및 XI에서,

[0192]

B 및 C는 서로 독립적으로 임의로 축합된 방향족 또는 헤테로방향족 환이고

[0193]

a, b, c, d, e, f, Ar¹, Ar^{1'}, Ar², Ar^{2'}, Ar³, Ar^{3'}, Ar⁴ 및 Ar^{4'}는 제1항에서 정의한 바와 같고,

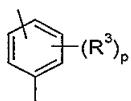
[0194]

X는 ZnX¹², -SnR²⁰⁷R²⁰⁸R²⁰⁹[여기서, R²⁰⁷, R²⁰⁸ 및 R²⁰⁹는 동일하거나 상이하고, H 또는 C₁-C₆알킬(여기서, 2개의 라디칼은 임의로 공통 환을 형성하고, 이들 라디칼은 임의로 분지되거나 분지되지 않는다)이고, X¹²는 할로겐

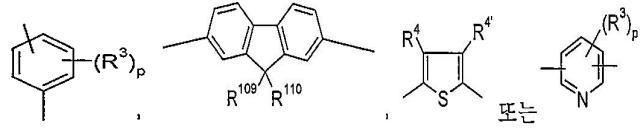
원자, 매우 특히 I 또는 Br이다]; 또는 -OS(O)₂CF₃, -OS(O)₂-아릴, 특히

-B(Y¹)₂,

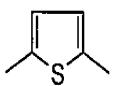
, BF₄Na 또는 -BF₄K[여기서, Y¹은 각각 독립적으로 C₁-C₁₀ 알킬 그룹이고, Y²는 각각 독립적으로 C₂-C₁₀ 알킬렌 그룹, 예를 들면, -CY³Y⁴-CY⁵Y⁶- 또는 -CY⁷Y⁸-CY⁹Y¹⁰-CY¹¹Y¹²-(여기서, Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷, Y⁸, Y⁹, Y¹⁰, Y¹¹ 및 Y¹²는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₀ 알킬 그룹, 특히 -C(CH₃)₂C(CH₃)₂- 또는 -C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂-이다]이고,



[0195]

단, Ar¹ 및 Ar^{1'}가 화학식 의 그룹이면, a 및 d는 0이 아니고, Ar² 및 Ar^{2'}는 화학식

의 그룹과 상이하고,



[0196]

또한, Ar¹ 및 Ar^{1'}가 화학식

의 그룹이면, a 및 d는 0이 아니다.

[0197]

본 발명의 추가의 국면은 본 발명에 따르는 중합체 및 물질의 산화된 형태 및 환원된 형태 둘 다에 관한 것이다. 전자의 손실 또는 획득은 전도성이 높은 매우 비편재된 이온 형태를 형성시킨다. 이는 통상적인 도판트에 노출시 발생할 수 있다. 적합한 도판트 및 도핑 방법은, 예를 들어, EP 제0528662호, 미국 특허 제5,198,153호 또는 국제 공개공보 제W0 96/21659호로부터 당업자에게 공지되어 있다.

[0198]

도핑 방법은 통상적으로 반도체 재료를 산화환원 반응에서 산화제 또는 환원제로 처리하여 재료에 적용된 도판트로부터 유도된 상응하는 카운터이온과 함께 비편재된 이온 중심을 형성시킴을 포함한다. 적합한 도핑 방법은, 예를 들어, 대기압 또는 감압에서 도핑 증기에의 노출, 도판트를 함유하는 용액 중에서의 전기화학적 도핑, 도판트와 열적을 확산되는 반도체 재료와의 접촉 및 도판트의 반도체 재료로의 이온 주입을 포함한다.

[0199]

전자가 캐리어로서 사용될 경우, 적합한 도판트는, 예를 들어, 할로겐(예: I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr 및 IF), 루이스 산(예: PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BC₁₃, SbCl₅, BBr₃ 및 SO₃), 양성자산, 유기 산 또는 아미노산(예:

HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H 및 ClSO₃H), 전이 금속 화합물(예: FeCl₃, FeOC1, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃H)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ 및 LnCl₃(여기서, Ln은 란탄족 원소이다), 음이온(예: Cl⁻, Br⁻, I⁻, I³⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻, 각종 설폰산의 음이온, 예를 들어, 아릴-SO₃⁻)이다.

[0200] 정공(hole)이 캐리어로서 사용될 경우, 도판트의 예는 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), O₂, XeOF₄, (NO₂)⁺(SbF₆⁻), (NO₂)⁺(SbCl₆⁻), (NO₂)⁺(BF₄⁻), AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃ · 6H₂O, FSO₂OOSO₂F, Eu, 아세틸콜린, R₄N⁺(R은 알킬 그룹이다), R₄P⁺(R은 알킬 그룹이다), R₆As⁺(R은 알킬 그룹이다) 및 R₃S⁺(R은 알킬 그룹이다)이다.

[0201] 본 발명의 화합물 및 재료의 전도성 형태는 용품에서의 유기 "금속", 예를 들어, 유기 발광 다이오드 용품에서의 전하 주입 층 및 ITO 편광화 층, 편평한 패널 디스플레이 및 터치 스크린용 필름, 대전방지성 필름, 인쇄 전도성 기판, 전자 용품에서의 패턴 또는 트랙, 예를 들어, 인쇄 회로 기판 및 콘덴서로서 사용될 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0202] 할로겐은 불소, 염소, 브롬 및 요오드이다.

[0203] C₁-C₂₅ 알킬은 가능한 경우, 통상적으로 직쇄 또는 측쇄이다. 이의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, n-헥실, 1-메틸헥실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헨에이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실이 있다. C₁-C₈ 알킬은 통상적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸-프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실이다. C₁-C₄ 알킬은 통상적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸이다.

[0204] C₁-C₂₅ 알콕시 그룹은 직쇄 또는 측쇄 알콕시 그룹, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, n-프로포시, 이소프로포시, n-부톡시, 2급-부톡시, 3급-부톡시, 아밀옥시, 이소아밀옥시 또는 3급 아밀옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 이소옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시, 헥사데실옥시, 헵타데실옥시 및 옥타데실옥시이다. C₁-C₈ 알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로포시, 이소프로포시, n-부톡시, 2급 부톡시, 이소부톡시, 3급-부톡시, n-펜톡시, 2-펜톡시, 3-펜톡시, 2,2-디메틸프로포시, n-헥속시, n-헵톡시, n-옥톡시, 1,1,3,3-테트라메틸부톡시 및 2-에틸헥속시, 바람직하게는, C₁-C₄ 알콕시, 예를 들면, 통상적으로 메톡시, 에톡시, n-프로포시, 이소프로포시, n-부톡시, 2급-부톡시, 이소부톡시, 3급-부톡시이다. 용어 "알킬티오 그룹"은 에테르 결합의 산소원자가 황원자로 대체된 것을 제외하고는, 알콕시 그룹과 동일한 그룹을 의미한다.

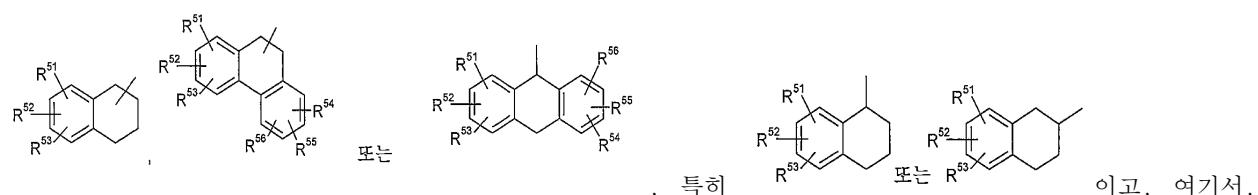
[0205] C₂-C₂₅ 알케닐 그룹은 직쇄 또는 측쇄 알케닐 그룹, 예를 들면, 비닐, 알릴, 메틸릴, 이소프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-펜타-2,4-디에닐, 3-메틸-부트-2-에닐, n-옥트-2-에닐, n-도데크-2-에닐, 이소도데세닐, n-도데크-2-에닐 또는 n-옥타데크-4-에닐이다.

[0206] C₂-C₂₄ 알키닐은 직쇄 또는 측쇄, 바람직하게는 치환되지 않거나 치환될 수 있는 C₂₋₈ 알키닐, 예를 들면, 에티닐, 1-프로핀-3-일, 1-부틴-4-일, 1-펜틴-5-일, 2-메틸-3-부틴-2-일, 1,4-펜타디인-3-일, 1,3-펜타디인-5-일, 1-헥신-6-일, 시스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 트랜스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 1,3-헥사디인-5-일, 1-옥탄-8-일, 1-노닌-9-일, 1-데신-10-일 또는 1-테트라코신-24-일이다.

[0207] 용어 "할로알킬, 할로알케닐 및 할로알키닐"은 위에서 언급한 알킬 그룹, 알케닐 그룹 및 알키닐 그룹을 할로겐으로 부분적으로 또는 전체적으로 치환시켜 수득한 그룹, 예를 들면, 트리플루오로메틸 등이다. "알데히드 그룹, 케톤 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹 및 아미노 그룹"은 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹, 아르알킬 그룹 또는 헤테로사이클릭 그룹(여기서, 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹, 아르알킬 그룹 및 헤테로사이클릭 그룹은 치환되지 않거나 치환될 수 있다)에 의해 치환된 것들을 포함한다. 용어 "실릴 그룹"은

화학식 $-\text{SiR}^{62}\text{R}^{63}\text{R}^{64}$ 의 그룹, 예를 들어, 트리메틸실릴 그룹이고, 여기서, R^{62} , R^{63} 및 R^{64} 는 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬 그룹, 특히 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 그룹, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴 그룹 또는 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 아르알킬 그룹이다.

[0208] 용어 "사이클로알킬 그룹"은 통상적으로 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐, 사이클로데실, 사이클로운데실, 사이클로도데실, 바람직하게는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 사이클로옥틸이고, 이는 치환되지 않거나 치환될 수 있다. 용어 "사이클로알케닐 그룹"은 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 불포화 지방족 탄화수소 그룹, 예를 들면, 사이클로펜테닐, 사이클로펜타디에닐, 사이클로헥세닐 등을 의미하고, 이는 치환되지 않거나 치환될 수 있다. 사이클로알킬 그룹, 특히 사이클로헥실 그룹은 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, 할로겐 및 시아노로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1회 또는 2회 축합될 수 있다. 이러한 축합된 사이클로헥실 그룹의 예는,



R^{51} , R^{52} , R^{53} , R^{54} , R^{55} 및 R^{56} 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -알킬, 할로겐 및 시아노, 특히 수소이다.

[0209] 용어 "아릴 그룹"은 통상적으로 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴, 예를 들면, 페닐, 인데닐, 아줄레닐, 나프틸, 비페닐, 아스-인다세닐, s-인다세닐, 아세나프틸레닐, 플루오레닐, 페난트릴, 플루오란테닐, 트리펜레닐, 크리세닐, 나프타센, 피세닐, 페릴레닐, 펜타페닐, 헥사세닐, 피페닐 또는 안트라세닐, 바람직하게는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 4-비페닐, 9-페난트릴, 2-플루오레닐, 9-플루오레닐, 3-비페닐 또는 4-비페닐이고, 이는 치환되지 않거나 치환될 수 있다. $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴의 예는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 3-비페닐, 4-비페닐, 2-플루오레닐, 9-플루오레닐 또는 9-페난트릴이고, 이는 치환되지 않거나 치환될 수 있다.

[0210] 용어 "아르알킬 그룹"은 통상적으로 $\text{C}_7\text{-C}_{24}$ 아르알킬, 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸, ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸, ω -페닐-도데실, ω -페닐-옥타데실, ω -페닐-에이코실 또는 ω -페닐-도코실, 바람직하게는 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 아르알킬, 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸, ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸, ω -페닐-도데실 또는 ω -페닐-옥타데실이고, 특히 바람직하게는 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 아르알킬, 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸이고, 여기서, 지방족 탄화수소 그룹 및 방향족 탄화수소 그룹은 둘 다 치환되지 않거나 치환될 수 있다.

[0211] 용어 "아릴 에테르 그룹"은 통상적으로 C_{6-24} 아릴옥시 그룹, 즉 O-C_{6-24} 아릴, 예를 들면, 페녹시 또는 4-메톡시페닐이다. 용어 "아릴 티오에테르 그룹"은 통상적으로 C_{6-24} 아릴티오 그룹, 즉 S-C_{6-24} 아릴, 예를 들면, 페닐티오 또는 4-메톡시페닐티오이다. 용어 "카바모일 그룹"은 통상적으로 C_{1-18} 카바모일 라디칼, 바람직하게는 치환되지 않거나 치환될 수 있는 C_{1-8} 카바모일 라디칼, 예를 들면, 카바모일, 메틸카바모일, 에틸카바모일, n-부틸카바모일, 3급-부틸카바모일, 디메틸카바모일옥시, 모르폴리노카바모일 또는 피롤리디노카바모일이다.

[0212] 알킬아미노 그룹, 디알킬아미노 그룹, 알킬아릴아미노 그룹, 아릴아미노 그룹 및 디아릴 그룹에서 용어 "아릴" 및 "알킬"은 통상적으로 각각 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬 및 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴이다.

[0213] 알킬아릴은 알킬-치환된 아릴 라디칼, 특히 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 알킬아릴을 말한다. 이의 예는 툴릴, 예를 들면, 3-메틸- 또는 4-메틸페닐 또는 크실릴, 예를 들면, 3,4-디메틸페닐 또는 3,5-디메틸페닐이다.

[0214] 헤테로아릴은 통상적으로 $\text{C}_2\text{-C}_{26}$ 헤테로아릴, 즉 5 내지 7개의 환 원자를 갖는 환 또는 축합 환 시스템(여기서, 질소, 산소 또는 황이 가능한 헤테로원자이다)이고, 통상적으로 6개 이상의 공액 π -전자를 갖는, 원자수 5 내지 30의 불포화 헤테로사이클릭 그룹, 예를 들면, 티에닐, 벤조[b]티에닐, 디벤조[b,d]티에닐, 티안트레닐, 푸릴, 푸르푸릴, 2H-페라닐, 벤조페라닐, 이소벤조페라닐, 디벤조페라닐, 페녹시티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 페라졸릴, 페리딜, 비페리딜, 티아지닐, 페리미디닐, 페라지닐, 페리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인

다졸릴, 푸리닐, 퀴놀리지닐, 키놀릴, 이소키놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 키녹살리닐, 키나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카바졸릴, 카볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤즈옥사졸릴, 폐난트리디닐, 아크리디닐, 페리미디닐, 폐난트롤리닐, 폐나지닐, 이소티아졸릴, 폐노티아지닐, 이소옥사졸릴, 푸라자닐 또는 폐녹사지닐이고, 이는 치환되지 않거나 치환될 수 있다.

[0215] 상기한 그룹의 가능한 치환체는 C₁-C₈알킬, 하이드록실 그룹, 머캅토 그룹, C₁-C₈알콕시, C₁-C₈알킬티오, 할로겐, 할로-C₁-C₈알킬, 시아노 그룹, 알데히드 그룹, 케톤 그룹, 카복실 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹, 아미노 그룹, 니트로 그룹 또는 실릴 그룹이다.

[0216] 상기한 바와 같이, 상기한 그룹은 E로 치환될 수 있고/있거나, 경우에 따라, D가 삽입될 수 있다. 물론, 삽입은 단일 결합으로 서로 결합된 2개 이상의 탄소원자를 함유하는 그룹의 경우에만 가능하고; C₆-C₁₈아릴에는 삽입되지 않고, 삽입된 아르알킬 또는 알킬아릴은 일킬 잔기에 단위 D를 함유한다. 하나 이상의 E로 치환되고/되거나 하나 이상의 단위 D가 삽입된 C₁-C₁₈알킬은, 예를 들면, (CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x[여기서, R^x는 H, C₁-C₁₀알킬 또는 C₂-C₁₀알카노일(예: CO-CH(C₂H₅)C₄H₉)이다], CH₂-CH(OR^y)-CH₂-O-R^y[여기서, R^y는 C₁-C₁₈알킬, C₅-C₁₂사이클로알킬, 폐닐 또는 C₇-C₁₅페닐알킬이고, R^y는 R^y와 동일한 정의를 포함하거나 H이다]; C₁-C₈알킬렌-COO-R^z, 예를 들면, CH₂COOR_z, CH(CH₃)COOR^z, C(CH₃)₂COOR^z[여기서, R^z는 H, C₁-C₁₈알킬, (CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x이고, 여기서 R^x는 위에서 정의한 바와 같다]; CH₂CH₂-O-CO-CH=CH₂; CH₂CH(OH)CH₂-O-CO-C(CH₃)=CH₂이다.

[0217] 본 발명의 중합체는 반도체 장치에서 반도체 층으로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 화학식 I의 중합체를 포함하는 반도체 장치에 관한 것이기도 하다. 반도체 장치는 특히 다이오드, 유기 전계효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지, 또는 다이오드 및/또는 유기 전계효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지를 함유하는 장치이다. 수많은 종류의 반도체 장치가 있다. 하나 이상의 반도체 재료의 존재가 모두에게 통상적이다. 반도체 장치는, 예를 들면, 문헌[참조: S. M. Sze in Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York (1981)]에 기재되어 있다. 이러한 장치는 정류기, 트랜지스터(p-n-p, n-p-n 및 박막 트랜지스터를 포함하여 다수 종류가 있다), 발광 반도체 장치(예: 디스플레이 용품에서의 유기 발광 다이오드 또는 예를 들어, 액정 디스플레이에서의 역광), 광전도체, 제한 전류기, 태양 전지, 서미스터(thermister), p-n 접합, 전계효과 다이오드, 쇼트키 다이오드 등을 포함한다. 각 반도체 장치에서, 반도체 재료는 장치를 형성하기 위한 하나 이상의 금속 및/또는 절연체와 결합된다. 반도체 장치는 공지된 방법, 예를 들면, 문헌[참조: Peter Van Zant, Microchip Fabrication, Fourth Edition, McGraw-Hill, New York (2000)]에 기술된 방법으로 제조되거나 제품화될 수 있다. 특히, 유기 전자 성분은 문헌[참조: D. R. Gamota et al., Printed Organic and Molecular Electronics, Kluwer Academic Publ., Boston, 2004]에 기술된 바와 같이 제품화될 수 있다.

[0218] 특히 유용한 형태의 트랜지스터 장치인 박막 트랜지스터(TFT)는 일반적으로 게이트 전극, 게이트 전극 상 게이트 유전체, 게이트 유전체에 인접한 소스 전극(source electrode) 및 드레인 전극(drain electrode), 및 게이트 유전체에 인접하고 소스 전극 및 드레인 전극에 인접한 반도체 층을 포함한다[참조: 예를 들어, 문헌(S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2.sup.nd edition, John Wiley and Sons, page 492, New York (1981))]. 이들 성분은 다양한 배열로 어셈블리될 수 있다. 보다 구체적으로, 유기 박막 트랜지스터(OTFT)는 유기 반도체 층을 갖는다.

[0219] 통상적으로, 기판은 제조, 시험 및/또는 사용 동안 OTFT를 지지한다. 임의로, 기판은 OTFT에 전기적 기능을 제공할 수 있다. 유용한 기판 재료는 유기 및 무기 재료를 포함한다. 예를 들어, 기판은 각종 적합한 형태의 규소를 포함하는 규소 물질, 무기 유리, 세라믹 호일, 중합체성 물질[예: 아크릴, 폴리에스테르, 에폭시, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리케톤, 폴리(옥시-1,4-페닐렌옥시-1,4-페닐렌카보닐-1,4-페닐렌)(종종 폴리(에테르 에테르 케톤) 또는 PEEK로서 칭명됨), 폴리노르보르넨, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리(에틸렌 나프탈렌 디카복실레이트(PEN), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET), 폴리(페닐렌 설파이드)(PPS)], 충전된 중합체성 물질(예: 섬유 강화된 플라스틱(FRP)) 및 피복된 금속성 호일을 포함할 수 있다.

[0220] 게이트 전극은 유용한 전도성 재료일 수 있다. 예를 들어, 게이트 전극은 도핑된 규소, 또는 금속, 예를 들어, 알루미늄, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 탄탈 및 티탄을 포함할 수 있다. 전도성 산화물, 예를 들어, 산화인듐주석, 또는 임의로 중합체 결합체를 함유하는, 카본 블랙/석연 또는 콜로이드성 은 분산액으로 이루어진

전도성 잉크/페이스트가 또한 사용될 수 있다. 전도성 중합체, 예를 들어, 폴리아닐린 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(스티렌 설포네이트)(PEDOT:PSS)가 또한 사용될 수 있다. 또한, 이들 금속의 합금, 배합물 및 다층이 유용할 수 있다. 일부 OTFT에서, 동일한 재료는 게이트 전극 기능을 제공할 수 있고, 또한 기판의 지지체 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 도핑된 규소는 게이트 전극으로서 기능하고 OTFT를 지지할 수 있다.

[0221] 게이트 유전체는 일반적으로 게이트 전극 위에 제공된다. 이 게이트 유전체는 OTFT 장치의 균형으로부터 게이트 전극을 전기적으로 절연시킨다. 게이트 유전체용으로 유용한 재료는, 예를 들어, 무기 전기 절연재를 포함할 수 있다.

[0222] 게이트 유전체(절연체)는 옥사이드, 니트라이드 등의 재료일 수 있거나, 이는 강유전성 절연체 계열(예: 유기 재료, 예를 들어, 폴리(비닐리덴 플루오라이드/트리플루오로에틸렌 또는 폴리(m -크실릴렌 아디파미드))로부터 선택된 재료일 수 있거나, 이는, 예를 들어, 문헌[참조: J. Veres et al. Chem. Mat. 2004, 16, 4543 또는 A. Facchetti et al. Adv. Mat. 2005, 17, 1705]에 기술된 바와 같이 유기 중합체성 절연체(예: 폴리(메타크릴레이트), 폴리(아크릴레이트), 폴리아미드, 벤조사이클로부텐(BCBs), 파릴렌, 폴리비닐알콜, 폴리비닐페놀(PVP), 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리카보네이트)일 수 있다. 게이트 유전체용으로 유용한 재료의 구체적인 예는, 이에 제한되지 않지만, PbZr_xTi_{1-x}O₃(PZT), Bi₄Ti₃O₁₂, BaMgF₄, Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O₃(BZT)를 포함하여, 스트론티에이트, 탄탈레이트, 티타네이트, 지르코네이트, 산화알루미늄, 산화규소, 산화탄탈, 산화티탄, 질화규소, 티탄산바륨, 티탄산바륨스트론튬, 티탄산바륨지르코늄, 셀렌화아연 및 황화아연을 포함한다. 또한, 이를 재료로 이루어진 합금, 하이브리드 물질(예: 폴리실록산, 나노입자 충전된 중합체) 배합물 및 다층이 게이트 유전체용으로 사용될 수 있다. 유전체 층의 두께는, 예를 들어, 약 10 내지 1000nm이고, 보다 구체적인 두께는 약 100 내지 500nm로, 0.1 내지 100nF(nanofarads)의 용량을 제공한다.

[0223] 소스 전극 및 드레인 전극은 게이트 유전체에 의해 게이트 전극으로부터 분리되고, 유기 반도체 층은 소스 전극 및 드레인 전극의 위 또는 아래에 존재할 수 있다. 소스 전극 및 드레인 전극은 유리하게는 반도체 층에 저저항 옴 접촉을 제공하는 유용한 전도성 재료일 수 있다. 유용한 재료는 게이트 전극용으로 상기한 재료 대부분, 예를 들어, 알루미늄, 바륨, 칼슘, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 티탄, 폴리아닐린, PEDOT:PSS, 기타 전도성 중합체, 이의 합금, 이의 배합물 및 이의 다층을 포함한다. 이를 재료 중의 일부는 당해 기술 분야에 공지된 바와 같이, n-형 반도체 재료와 함께 사용하기에 적합하고, 나머지는 p-형 반도체 재료와 함께 사용하기에 적합하다.

[0224] 박막 전극(즉, 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극)은 유용한 방법, 예를 들어, 물리적 기상 증착(예: 열증착 또는 스퍼터링) 또는 (잉크 젯) 인쇄 방법으로 제공될 수 있다. 이들 전극의 패턴화는 공지된 방법, 예를 들어, 세도우 마스킹(shadow masking), 부가 사진식각법, 감쇄 사진식각법, 인쇄, 미세접촉 인쇄 및 패턴 회복으로 달성될 수 있다.

[0225] 본 발명은 추가로 기판 상에 배치된 다수의 전기 전도성 게이트 전극; 상기 전기 전도성 게이트 전극 상에 배치된 게이트 절연체 층; 세트 각각이 상기한 게이트 전극 각각과 일직선상으로 정렬되도록 상기 절연체 층 상에 배치된 다수 세트의 전기 전도성 소스 전극 및 드레인 전극; 실질적으로 상기 게이트 전극과 중복되는 상기 절연체 층 상의 소스 전극과 드레인 전극 사이의 채널에 배치된 유기 반도체 층을 포함하는 박막 트랜지스터 장치를 제공하고, 여기서 상기 유기 반도체 층은 화학식 I의 중합체 또는 화학식 I의 중합체를 함유하는 혼합물을 포함한다.

[0226] 본 발명은 추가로 하기 단계를 포함하는, 박막 트랜지스터 장치의 제조방법을 제공한다:

[0227] 다수의 전기 전도성 게이트 전극을 기판 상에 증착시키는 단계;

[0228] 게이트 절연체 층을 상기 전기 전도성 게이트 전극 상에 증착시키는 단계;

[0229] 세트 각각이 상기한 게이트 전극 각각과 일직선상으로 정렬되도록 상기 층 상에 다수 세트의 전기 전도성 소스 전극 및 드레인 전극을 증착시키는 단계;

[0230] 화학식 I의 화합물 또는 화학식 I의 중합체를 함유하는 혼합물이 실질적으로 상기 게이트 전극을 중첩시키도록 상기 절연체 층 상에 화학식 I의 중합체 층을 증착시키는 단계; 따라서 박막 트랜지스터 장치를 제조하는 단계.

[0231] 화학식 I의 중합체를 함유하는 혼합물은 화학식 I의 중합체(통상적으로, 5 내지 99.999% 중량%, 특히 20 내지 85% 중량%) 및 적어도 다른 재료를 포함하는 반도체성 층을 생성한다. 기타 재료는 상이한 분자량의 화학식 I의 동일 중합체 분획, 화학식 I의 다른 중합체, 반도체성 중합체, 유기 소분자, 탄소 나노튜브, 폴리렌(fullerene)

유도체, 무기 입자[양자도트, 양자 로드, 양자 트리포드(tripod), TiO₂, ZnO 등], 전도성 입자(Au, Ag 등), 게이트 유전체용으로 기술된 것과 같은 절연체(PET, PS 등)일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0232] 헤테로접합 태양 전지에서, 활성 층은 바람직하게는 1:1 내지 1:3의 중량비의 화학식 I의 중합체와 폴리렌의 혼합물, 예를 들어, [60]PCBM(= 6,6-페닐-C61-부티르산 메틸 에스테르) 또는 [70]PCBM을 포함한다.

[0233] 임의의 적합한 기판을 사용하여 본 발명의 중합체의 박막을 제조할 수 있다. 바람직하게는, 상기 박막을 제조하는데 사용되는 기판은 금속, 규소, 플라스틱, 종이, 피복지, 직물, 유리 또는 피복된 유리이다.

[0234] 또는, TFT는, 예를 들어, 열적으로 증대된 산화물 층으로 피복된 고도로 도핑된 규소 기판 상에 중합체의 용액 증착에 이어, 소스 전극 및 드레인 전극의 진공 증착 및 패턴화에 의해 제조된다.

[0235] 또하나의 접근법으로, TFT는 소스 전극 및 드레인 전극을 열적으로 증대된 산화물로 피복된 고도로 도핑된 규소 기판 상에 증착시킨 다음, 중합체의 용액 증착으로 박막을 형성시킴으로써 제조된다.

[0236] 게이트 전극은 또한 기판 상의 패턴화 금속 게이트 전극 또는 전도성 재료, 예를 들어, 전도성 중합체일 수 있고, 이는 이어서 용액 피복 또는 진공 증착에 의해 패턴화된 게이트 전극 상에 도포되는 절연체로 피복된다.

[0237] 임의의 적합한 용매를 사용하여 본 발명의 중합체를 용해시키고/시키거나 분산시킬 수 있고, 단 이는 불활성이 고, 통상적인 건조 수단(예: 열 적용, 감압, 기류 등)으로 기판으로부터 부분적으로 또는 완전히 제거될 수 있다. 본 발명의 반도체를 처리하는데 적합한 유기 용매는, 이에 제한되지 않지만, 방향족 또는 지방족 탄화수소, 할로겐화, 예를 들어, 염소화 또는 불소화 탄화수소, 에스테르, 에테르 아미드, 예를 들어, 클로로포름, 테트라클로로에탄, 테트라하이드로푸란, 톨루엔, 테트랄린, 아니솔, 크실렌, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 디메틸 포름아미드, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 이의 혼합물을 포함한다. 이어서, 용액 및/또는 분산액은 스판-피복, 침지-피복, 스크린 인쇄, 미세접촉 인쇄, 닉터 블레이딩(doctor blading) 또는 당해 기술 분야에 공지된 기타 용액 도포 기법과 같은 방법으로 기판 상에 도포하여 반도체 재료의 박막을 수득한다.

[0238] 용어 "분산액"은 용매에 완전히 용해되지 않는 본 발명의 반도체 재료를 포함하는 모든 조성물을 포함한다. 분산은 적어도 화학식 I의 중합체, 또는 화학식 I의 중합체를 함유하는 혼합물 및 용매를 포함하는 조성물을 선택하는 단계[여기서, 중합체는 실온에서는 용매에 대해 낮은 용해도를 나타내지만, 승온에서는 용매에 대해 보다 큰 용해도를 나타내고, 조성물은, 승온이 진탕시키지 않고 제1 저온으로 강하될 경우에, 겔화된다];

[0239] - 승온에서 적어도 중합체의 일부를 용매에 용해시키는 단계;

[0240] 상기 조성물의 온도를 승온에서 제1 저온으로 강하시키는 단계;

[0241] 상기 조성물을 진탕시켜 임의의 겔화를 파괴하는 단계[여기서, 진탕은 조성물의 승온에서 제1 저온으로의 강하 전 임의 시간에, 강하와 동시에 또는 강하 후에 시작한다];

[0242] 상기 조성물 층을 증착시키는 단계[여기서, 조성물은 승온보다 낮은 제2 저온에 존재한다] 및

[0243] 층을 적어도 부분적으로 건조시키는 단계에 의해 수행될 수 있다.

[0244] 분산액은 또한 (a) 용매, 결합제 수지 및 임의로 분산제를 포함하는 연속 상 및 (b) 본 발명의 화학식 I의 중합체, 또는 화학식 I의 중합체를 함유하는 혼합물을 포함하는 분산 상으로 구성될 수 있다.

[0245] 용매에 대한 화학식 I의 중합체의 용해도는, 예를 들어, 0 내지 약 20% 용해도, 특히 0 내지 약 5% 용해도로 가변적일 수 있다.

[0246] 바람직하게는, 유기 반도체 층의 두께는 약 5 내지 약 1000nm, 특히 약 10 내지 약 100nm 범위내이다.

[0247] 본 발명의 중합체는 단독으로 또는 배합되어 반도체 장치의 유기 반도체 층으로서 사용될 수 있다. 층은 임의의 유용한 방법, 예를 들어, 기상 증착(비교적 저분자량 물질의 경우) 및 인쇄 기법에 의해 제공될 수 있다. 본 발명의 화합물은 유기 용매에 충분히 가용성일 수 있고, [예를 들어, 스판 피복, 침지 피복, 잉크젯 잉크, 그라비어 인쇄, 플렉소 인쇄, 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 마이크로접촉(웨이브)-인쇄, 드롭 및 구역 캐스팅(zone casting) 또는 기타 공지된 기법에 의해] 용액 증착 및 패턴화될 수 있다.

[0248] 본 발명의 중합체는 다수의 OTFT를 포함하는 집적회로 뿐만 아니라, 각종 전자 제품에 사용될 수 있다. 이러한 제품은, 예를 들어, 무선 주파수 식별(RFID) 태그, 가요성 디스플레이용(예를 들어, 퍼서널 컴퓨터, 셀 폰 또는

핸드헬드 장치에 사용하기 위한) 백플레인(backplane), 스마트 카드, 기억 장치, 센서(예: 광-, 이미지-, 바이오-, 케모-, 기계적- 또는 온도 센서), 특히 광다이오드, 또는 안전 장치 등을 포함한다. 이의 양극성으로 인해, 재료는 유기 발광 트랜지스터(OLET)에 사용될 수도 있다.

[0249] 본 발명은 본 발명에 따르는 중합체를 포함하는 유기 광전지(PV) 장치(태양 전지)를 제공한다.

[0250] PV 장치는 (a) 캐소드(전극), (b) 임의로 전이 층, 예를 들어, 알칼리 할로게나이드, 특히 불화리튬, (c) 광활성 층, (d) 임의로 평활 층, (e) 애노드(전극) 및 (f) 기판 순서로 포함한다.

[0251] 광활성 층은 본 발명의 중합체를 포함한다. 바람직하게는, 광활성 층은 전자 공여체로서의 본 발명의 공액 중합체 및 전자 수용체로서의 수용체 재료, 예를 들어, 풀러렌, 특히 작용화된 풀러렌 PCBم으로 이루어진다.

[0252] 본 발명에 유용한 풀러렌은 광범위한 범위의 크기(분자당 탄소수)를 가질 수 있다. 본원에서 사용된 용어 풀러렌은 벡민스터풀러렌(Buckminsterfullerene)(C₆₀) 및 관련 "구형" 풀러렌 뿐만 아니라 탄소 나노튜브를 포함하여 순수한 탄소의 각종 우리형 분자를 포함한다. 풀러렌은, 예를 들어, C₂₀-C₁₀₀₀ 범위에서 당해 기술 분야에 공지된 것들로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 풀러렌은 C₆₀ 내지 C₉₆의 범위로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 풀러렌은 C₆₀ 또는 C₇₀, 예를 들어, [60]PCBM 또는 [70]PCBM이다. 화학적으로 개질된 풀러렌을 사용할 수도 있지만, 단 개질된 풀러렌은 수용체-유형 및 전자 이동 특성은 유지한다. 수용체 재료는 또한 화학식 I의 다른 중합체 또는 임의의 반도체성 중합체(단, 중합체는 수용체 유형 및 전자 이동 특성은 유지한다), 유기 소분자, 탄소 나노튜브, 무기 입자(양자점, 양자 로드, 양자 삼각대, TiO₂, ZnO 등)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 재료일 수 있다.

[0253] 전극은 바람직하게는 금속 또는 "금속 치환체"로 구성된다. 본원에서, 용어 "금속"은 기본적으로 순수한 금속, 예를 들어, Mg로 이루어진 재료, 및 또한 2개 이상의 기본적으로 순수한 금속, 예를 들어, Mg 및 Ag로 함께 이루어진 재료로서 Mg:Ag를 나타내는 금속 합금 둘 다를 포함하도록 사용된다. 본원에서, 용어 "금속 치환체"는 통상적 정의내의 금속은 아니지만, 특정의 적합한 용도에서 바람직한 금속형 특성을 갖는 재료를 의미한다. 전극 및 전하 이동 층에 통상적으로 사용되는 금속 치환체는 도핑된 와이드-밴드갭 반도체, 예를 들어, 투명한 전도성 산화물, 예를 들어, 산화인듐주석(ITO), 산화갈륨인듐주석(GITO) 및 산화아연인듐주석(ZITO)을 포함한다. 또 다른 적합한 금속 치환체는 투명한 전도성 중합체 폴리아날린(PANI) 및 이의 화학적 상대물 또는 PEDOT:PSS이다. 금속 치환체는 추가로 광범위한 범위의 비금속성 재료로부터 선택될 수 있고, 여기서, 용어 "비금속성"은 광범위한 범위의 재료를 포함하지만, 단 당해 재료는 이의 화학적으로 결합되지 않은 형태의 금속은 함유하지 않는다. 매우 투명한 비금속성, 저저항성 캐소드 또는 고효율성, 저저항성 금속성/비금속성 화합물 캐소드는, 예를 들어, 미국 특히 공보 제6,420,031호 및 미국 특히 공보 제5,703,436호에 기재되어 있다.

[0254] 기판은, 예를 들어, 플라스틱(가요성 기판) 또는 유리 기판일 수 있다.

[0255] 본 발명의 다른 바람직한 양태에서, 평활 층은 애노드와 광활성 층 사이에 위치된다. 이러한 평활 층으로 바람직한 물질은 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 또는 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜:폴리스티렌-설포네이트(PEDOT:PSS)의 필름을 포함한다.

[0256] 본 발명의 바람직한 양태에서, 광전지는 미국 특히 공보 제6,933,436호에 기술된 바와 같이, 위에 인듐/주석 산화물(ITO)로 제조된 전극 층이 도포되어 있는 투명한 유리 캐리어를 포함한다. 이 전극 층은 일반적으로 비교적 강성 표면 구조를 가져 도핑을 통해 전기적으로 전도성으로 된 중합체, 통상적으로 PEDOT로 제조된 평활 층으로 피복된다. 광활성 층은 층 두께가, 예를 들어, 도포 방법에 따라 100nm 내지 수μm인 2개의 성분으로 이루어지고, 이 평활 층 위에 도포된다. 광활성 층은 전자 공여체로서의 본 발명의 공액 중합체 및 전자 수용체로서의 풀러렌, 특히 작용화된 풀러렌 PCBم으로 제조된다. 이를 두 성분은 용매와 혼합되고, 예를 들어, 스판-피복법, 캐스팅법, 랭무어-블로짓(Langmuir-Blodgett)("LB") 방법, 잉크젯 인쇄 방법 및 적하 방법으로 평활 층 위에 용액으로서 도포된다. 스퀴지 또는 인쇄 방법을 또한 사용하여 큰 표면을 상기한 광활성 층으로 피복시킬 수 있다. 통상적인 톨루엔 대신, 분산제, 애를 들어, 클로로벤젠이 용매로서 바람직하게 사용된다. 이를 방법 중에서, 진공 증착법, 스판-피복법, 잉크젯 인쇄 방법 및 캐스팅법이 작동 용이성 및 비용 면에서 특히 바람직하다.

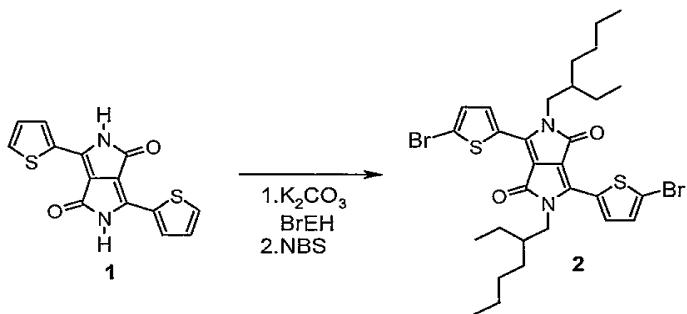
[0257] 스판-피복법, 캐스팅법 및 잉크젯 인쇄 방법을 사용하여 층을 형성하는 경우, 피복은 조성물을 적합한 유기 용매, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 테트라하이드로푸란, 메틸테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤, 아세토니트릴, 아니솔, 디클로로메탄, 디메틸설폐사이드, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 및 이의 혼합

물에 0.01 내지 90중량%의 농도로 용해시키거나 분산시킴으로써 제조되는 용액 및/또는 분산액을 사용하여 수행할 수 있다.

- [0258] 카운터 전극을 도포하기 전에, 전기적으로 절연성이어야 하고 층 두께가, 예를 들어, 0.6nm인 박막 트랜지스터를 광활성 층(4)에 도포한다. 이러한 예시적 양태에서, 이 전이 층은 알칼리 할로제나이드, 즉 불화리튬으로 제조되고, 이는 0.2nm/분의 속도로 $2 \cdot 10^{-6}$ torr의 진공에서 기상 증착된다.
- [0259] ITO가 정공 수집 전극으로 사용될 경우, 전기 절연성 전이 층 위에 기상 증착된 알루미늄은 전자 수집 전극으로서 사용된다. 전이 층의 전기 절연 특성은 전하 캐리어의 교차를 방해하는 영향을 명백하게 억제하여 특히 광활성 층으로부터 전이층으로의 전이 영역에서 효과적이도록 한다.
- [0260] 본 발명의 추가의 양태에서, 하나 이상의 층을 다음 층을 증착시키기 전에 플라즈마로 처리할 수 있다. PEDOT:PSS 층을 다음 층을 증착시키기 전에 완만한 플라즈마 처리하는 것이 특히 유리하다.
- [0261] 광전지(PV) 장치는 또한 태양 스펙트럼을 더욱 흡수하기 위해 서로 상부에서 처리되는 다수의 접합 태양 전지로 이루어질 수 있다. 이러한 구조는, 예를 들어, 문현[참조: App. Phys. Let. 90, 143512 (2007), Adv. Funct. Mater. 16, 1897-1903 (2006)] 및 국제 공개공보 제WO 2004/112161호에 기재되어 있다.
- [0262] 소위 '적층형 태양 전지'는 (a) 캐소드(전극), (b) 임의로 전이 층, 예를 들어, 알칼리 할로제나이드, 특히 불화리튬, (c) 광활성 층, (d) 임의로 평활 층, (e) 중간 전극(예: Au, Al, ZnO, TiO₂ 등), (f) 임의로 에너지 수준을 맞추기 위한 여분 전극, (g) 임의로 전이 층, 예를 들어, 알칼리 할로제나이드, 특히 불화리튬, (h) 광활성 층, (i) 임의로 평활 층, (j) 애노드(전극) 및 (k) 기판 순서로 포함한다.
- [0263] PV 장치는 또한, 예를 들어, 제US 20070079867호 및 제US 20060013549호에 기술된 바와 같은 섬유 상에서 처리될 수도 있다.
- [0264] 이들의 우수한 자기 조직화 특성으로 인해, 본 발명의 화합물, 재료 또는 필름은 또한 단독으로 또는 기타 물질과 함께 제US 2003/0021913호에 기술된 바와 같이, LCD 또는 OLED 장치에서의 정렬층에 또는 정렬층으로서 사용될 수 있다..
- [0265] 다음 실시예는 단지 예시용으로 포함되는 것으로서, 청구의 범위의 범위를 제한하는 것은 아니다. 다르게 기술되지 않는 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량 기준이다.
- [0266] 중량-평균 분자량(M_w) 및 다분산도($M_w/M_n = PD$)는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)[장치]: 반응 형태 굴절률(RI), 낫은 각 광 산란(LALS), 직각 광 산란(RALS) 및 시차 점도(DP) 측정치를 수득하는, 비스코텍(Viscotek(Houston, TX, USA))으로부터의 GPC_{max} + TDA 302; 크로마토그래피 조건: 컬럼: 폴리머 라보라토리즈(Polymer Laboratories; Church Stretton, UK)로부터의, 분자량 범위 약 1×10^3 내지 약 2.5×10^6 Da을 커버하는 PL_{gel} 혼합된 C(300 x 7.5mm, 5μm 입자); 이동상: 5g/1의 나트륨 트리플루오로아세테이트를 함유하는 테트라하이드로 푸란; 이동상 유속: 0.5 또는 0.7ml/분; 용질 농도: 약 1 내지 2mg/ml; 주입 용적: 100μl; 검출: RI, LALS, RALS, DP. 분자량 보정 절차: 상대적 보정은 폴리머 라보라토리즈(Church Stretton, UK)로부터 수득된, 분자량 범위가 1,930,000Da 내지 5,050Da, 즉, PS 1,930,000, PS 1,460,000, PS 1,075,000, PS 560,000, PS 330,000, PS 96,000, PS 52,000, PS 30,300, PS 10,100, PS 5,050Da인 10개의 폴리스티렌 보정 세트를 사용하여 수행한다. 절대 보정은 LALS, RALS 및 DP의 반응을 기준으로 하여 수행한다. 다수의 조사에서 경험한 바와 같이, 이러한 조합은 분자량 데이터를 최적으로 보정한다. 일반적으로, PS 96,000이 분자량 보정 표준으로서 사용되지만, 일반적으로 측정될 분자량 범위 내에 존재하는 모든 기타 PS 표준이 이러한 목적으로 선택될 수 있다.
- [0267] 이하 실시예에 제공된 모든 중합체 구조는 상기한 중합 절차를 통해 수득된 중합체 생성물의 이상적 대표이다. 둘 이상의 성분이 서로 공중합될 경우, 중합체 중의 서열은 중합 조건에 따라 교호 또는 랜덤일 수 있다.
- [0268] 실시예

[0269]

실시예 1

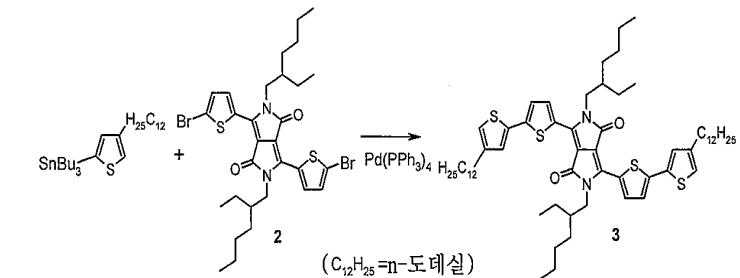


[0270]

[0271]

a) 60ml의 N-메틸-피롤리돈(NMP) 중의 4.5g의 DPP(1), 6.23g의 K_2CO_3 및 8.68g의 1-브로모-2-에틸-헥실의 용액을 140°C로 6시간 동안 가열한다. 혼합물을 물로 세척하고, 디클로로메탄으로 추출시킨다. 이어서, 유기 상을 건조시키고, 실리카 젤 및 Hyflo^R(CAS 91053-39-3; Fluka 56678)의 이중층 상에서 여과시킨 후, 이를 농축시킨다. 잔사를 100ml의 클로로포름에 용해시키고, 0°C로 냉각시킨 다음, 2당량의 N-브로모석신이미드를 1시간 동안 적가한다. 반응을 완료한 후, 혼합물을 물로 세척한다. 유기 상을 추출시키고, 건조시키고 농축시킨다. 이어서, 화합물을 실리카 젤 컬럼 상에서 정제시켜 DPP(2)의 바이올렛색 분말 1.90g을 수득한다.

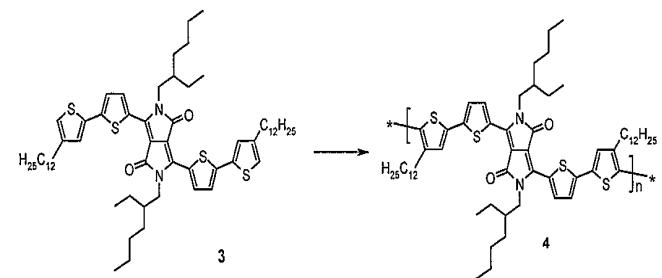
[0272]



[0273]

b) 30ml의 무수 툴루엔 중의 500mg의 디브롬화 DPP(2), 990mg의 주석 유도체 및 85mg의 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 의 용액을 불활성 조건하에 밤새 환류시킨다. 냉각시킨 후, 혼합물을 이중층 실리카 젤/Hyflo^R 상에서 여과시키고, 농축시키고 메탄올로 침전시킨다. 침전물을 여과시키고, 메탄올로 세정하여 DPP(3)의 청색 고체 530mg을 수득한다.

[0274]



[0275]

c) 클로로벤젠 중의 2.55g의 상응하는 단량체(3)의 용액을 아르곤으로 50°C에서 15분 동안 탈기시킨다. 이어서, 1.6g의 FeCl_3 를 니트로메탄에 침가하고, 혼합물을 50°C에서 4시간 동안 탈기시키면서 교반시킨다. 이어서, 용액을 메탄올에 부은 다음, 청색 침전물을 여과시키고, 메탄올로 세척한다. 이어서, 고체를, 정제하기 위한 메탄올 및 헥산 및 추출시키기 위한 클로로포름을 사용하여 속슬레 추출로 정제시켜 2g의 중합체 분획(4)을 수득한다.

[0276]

 $M_w = 13301$

[0277]

Fe 함량 = 75ppm

[0278]

광물리적 성질:

[0279]

유리 기판 상에서 스핀 피복된 필름의 UV 스펙트럼은 뜨거운 클로로벤젠 용액으로부터 제조하고, 상이한 온도에

서 어닐링한다:

[0280]	어닐링 온도	UV/Vis-흡수
	실온	680nm
	100°C에서 20분	720nm, 800nm
	150°C에서 20분	720nm, 800nm

[0281] 800nm에서의 밴드의 증대는 어닐링 동안 강한 응집 거동의 출현을 보여준다.

[0282] 적용 실시예 1a - DPP-중합체계 전계효과 트랜지스터

[0283] a) 실험:

[0284] p-Si 게이트가 장착된 기저-게이트 박막 트랜지스터(TFT) 구조물을 모든 실험에 사용했다. 고품질의 열적 SiO₂ 층은 단위 면적당 용량 $C_i = 32.6nF/cm^2$ 의 게이트 절연체로서 작용한다. 소스 전극 및 드레인 전극을 게이트-옥사이드(기저 접촉 배열) 상에서 직접 사진석판술로 패턴화했다. 각 기판 상에 상이한 길이의 채널을 한정하는 Au 소스/드레인 전극과 함께 16개의 트랜지스터를 제공한다. 유기 반도체를 증착시키기 전에, SiO₂ 표면을 헥사메틸디실라잔(HMDS) 또는 옥타데실트리클로로실란(OTS)으로 유도체화했다. 필름을 실시예 1에서 수득된 중합체를 상이한 용매 중에서 스핀 캐스팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조한다. 트랜지스터 거동은 CSEM, 트랜지스터 프로버 TP-10으로 정교화된 자동화 시험기 상에서 측정한다.

[0285] b) 트랜지스터 성능:

[0286] 박막 트랜지스터는 투명한 p-형 트랜지스터 거동을 보여준다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터 전계효과 이동성 $0.15cm^2/Vs$ 가 측정될 수 있다. 트랜지스터는 약 0 내지 5V의 한계 전압을 나타냈다. 트랜지스터는 10^4 내지 10^7 의 우수한 온/오프 전류 비를 나타냈다.

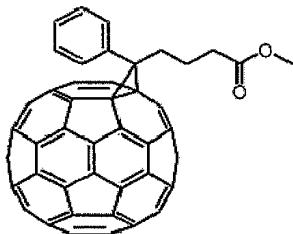
[0287] 샘플의 어닐링은 성능(특히, 이동성)의 역동적인 증가를 유도하고, 이는 고체 상태에서의 중합체의 보다 양호한 응집과 관련될 수 있다. 공기 조건하에 2개월 노출 후, 한 세트의 OFET의 시험은 이동성이 거의 일정하기 때문에 현저한 안정성을 보인다. 일반적으로 가장 크게 제공되는 온/오프 비가 단지 10배까지 감소된다.

[0288] 적용 실시예 1b

[0289] DPP-중합체계 혼합로접합 태양 전지

[0290] a) 실험:

[0291] 태양 전지는 다음 구조를 갖는다: Al 전극/LiF 층/본 발명의 중합체을 포함하는 유기 층/[폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)(PEDOT)/폴리(스티렌솔폰산)(PSS)]/ITO 전극/유리 기판. 태양 전지는 예비패턴화 ITO 상의 PEDOT-PSS 층을 유리 기판 상에서 스핀 피복시켜 제조한다. 이어서, 실시예 1의 중합체(0.5중량%):[60]PCBM(치환된



C₆₀ 폴리렌:

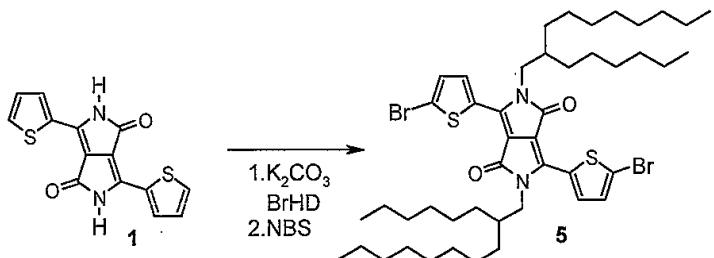
)의 1:4 혼합물을 스핀 피복시킨다(유기 층). LiF 및 Al을 색도우-마스크를 통해 고진공하에 승화시킨다.

[0292] b) 태양 전지 성능:

[0293] 태양 전지는 태양 광 시뮬레이터하에 측정한다. 이어서, 외부 양자 효율(EQE) 그래프를 사용하여, 전류는 AM1.5 조건하에 추산된다.

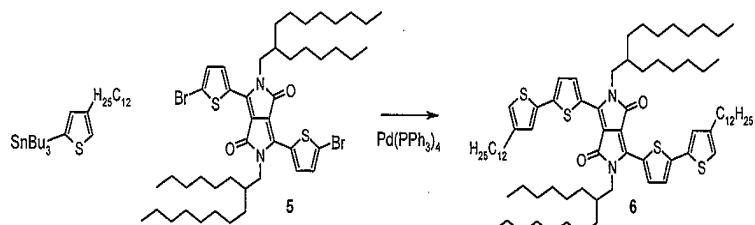
[0294] 이는 어닐링 전에 측정된 추산된 총 효율 1.62%에 대해 $J_{sc} = 4.1\text{mA}/\text{cm}^2$, FF = 0.539 및 $V_{oc} = 0.733\text{V}$ 의 값을 유도한다. 100°C에서 10분 후, 추산된 효율은 2%로 증대된다. 증착 용매, 중합체/[60]PCBM 비 등을 가변시켜 활성 총 형태를 최적화한 후, 장치의 성능을 3.06%($J_{sc} = 9.5\text{mA}/\text{cm}^2$, FF = 0.46 및 $V_{oc} = 0.7\text{V}$)로 증대시킬 수 있다.

[0295] 실시예 2



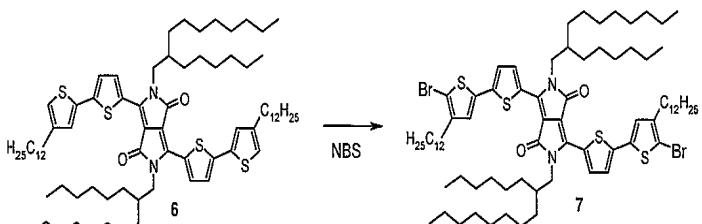
[0296]

[0297] 300ml의 N-메틸-파롤리돈(NMP) 중의 25g의 DPP(1), 46.07g의 K_2CO_3 및 75g의 1-브로모-2-헥실-테실의 용액을 6시간 동안 140°C로 가열한다. 혼합물을 물로 세척하고, 디클로로메탄으로 추출시킨다. 이어서, 유기 상을 건조시키고, 실리카 겔 및 Hyflo^R의 이중 층 상에서 여과시킨 다음, 농축시킨다. 잔사를 100ml의 클로로포름에 용해시키고, 0°C로 냉각시킨 다음, 2당량의 N-브로모모석신이미드를 1시간 동안 적가한다. 반응을 완료시킨 후, 혼합물을 물로 세척한다. 유기 상을 추출하고, 건조시키고 농축시킨다. 이어서, 화합물을 실리카 겔 컬럼 상에서 정제시켜 DPP(5)의 바이올렛색 분말 19g을 수득한다.



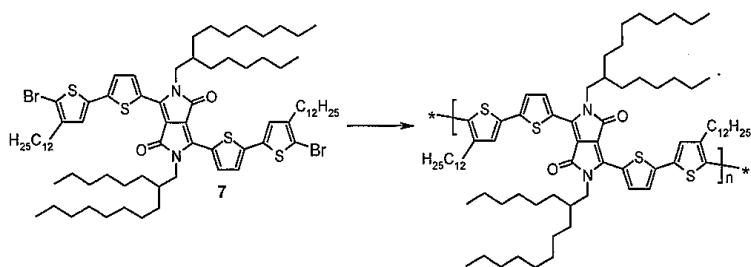
[0298]

[0299] b) 250ml의 무수 툴루엔 중의 18.5g의 디브롬화 DPP(5), 27.47g의 주석 유도체 및 2.36g의 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 의 용액을 불활성 조건하에 밤새 환류시킨다. 냉각시킨 후, 혼합물을 실리카 겔 컬럼($\text{CHCl}_3/\text{헥산 } 3/7$) 상에서 정제시켜 DPP(6)의 청색 고체 20.2g을 수득한다.



[0300]

[0301] c) 10g의 DPP 유도체(6)의 용액을 300ml의 클로로포름에 용해시키고, 0°C로 냉각시킨 다음, 2당량의 N-브로모모석신이미드를 1시간 동안 적가한다. 반응이 완료된 후, 혼합물을 물로 세척한다. 유기 상을 추출시키고, 건조시키고, 농축시키고, 메탄올로 침전시킨다. 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정하여 DPP(7)의 청색 고체 10g을 수득한다.



[0302]

[0303] 슬렌크 튜브에서, 10m1의 톨루엔 중의 240mg의 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 및 140mg의 비페리딘의 용액을 15분 동안 탈기시킨다.

1g의 상응하는 디브롬화 단량체(7)를 이 용액에 첨가한 다음, 혼합물을 80°C 로 가열하고, 밤새 격렬하게 교반시킨다. 용액을 100m1의 1/1/1 메탄올/HCl/아세톤 혼합물에 붓고, 1시간 동안 교반시킨다. 이어서, 침전물을 여과시키고, CHCl_3 에 용해시키고, 60°C 에서 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 사나트륨 염 수용액을 사용하여 추가로 1시간 동안 격렬하게 교반시킨다. 유기 상을 물로 세척하고, 농축시키고, 메탄올 중에서 침전시킨다. 잔사를 메탄올과 헥сан을 사용하여 속슬레 추출로 정제시킨 다음, 중합체를 CHCl_3 로 추출시켜 250mg의 자주색 섬유를 수득한다.

[0304]

$M_w = 77465$

[0305]

Ni 함량 = 65ppm

[0306]

용해도= 톨루엔 중에서 10중량% 초과

[0307]

광물리적 성질:

[0308]

유리 기판 상에서 스핀 피복된 필름의 UV는 뜨거운 클로로벤젠 용액으로부터 제조하고, 상이한 온도에서 어닐링 한다:

[0309]

어닐링 온도	UV/Vis-흡수
실온	680nm
100°C에서 20분	720nm, 800nm

[0310]

800nm에서의 밴드의 증대는 어닐링 동안 강한 응집 거동의 출현을 보여준다.

[0311]

적용 실시예 2a - DPP-중합체계 전계효과 트랜지스터

[0312]

a) 실험:

[0313]

실시예 1에서 수득된 중합체 대신 실시예 2에서 수득된 중합체를 사용하는 것 이외에는, 적용 실시예 1a를 반복 한다.

[0314]

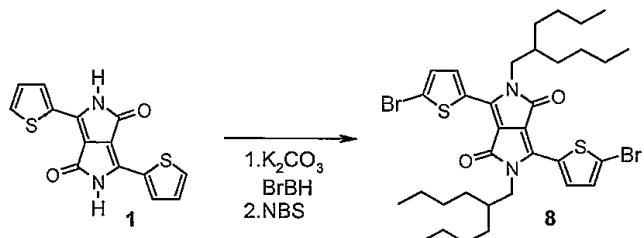
b) 트랜지스터 성능:

[0315]

박막 트랜지스터는 투명한 p-형 트랜지스터 거동을 보여준다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터 전계효과 이동성 $0.013\text{cm}^2/\text{Vs}$ 가 측정될 수 있었다. 트랜지스터는 약 0 내지 4V의 한계 전압을 나타냈다. 트랜지스터는 10^5 내지 10^7 의 우수한 온/오프 전류 비를 나타냈다. 공기 조건하에 7일 노출 후 한 세트의 OFET의 시험은 이동성이 거의 일정하거나 심지어 더 우수하기 때문에 현저한 안정성을 나타내고, 일반적으로 가장 크게 제공되는 온/오프 비가 단지 5배로 감소된다. 이 화합물은 정상 설비 상에서 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이하의 전자 이동성을 나타낸다. 상부 접촉 트랜지스터를 사용하여 이 설비를 최적화한 후, 이 중합체의 양극성은 정공 및 전자에 대한 유사한 이동성 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이하와 함께 훨씬 더 현저하다.

[0316]

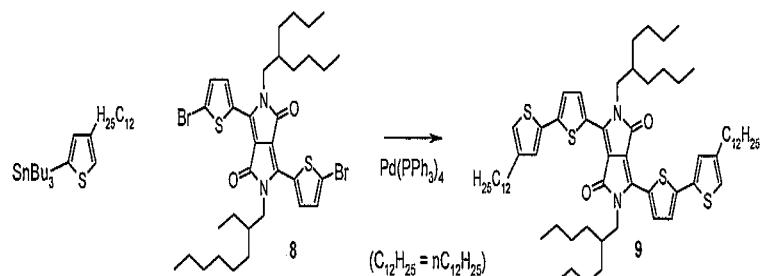
실시예 3



[0317]

[0318]

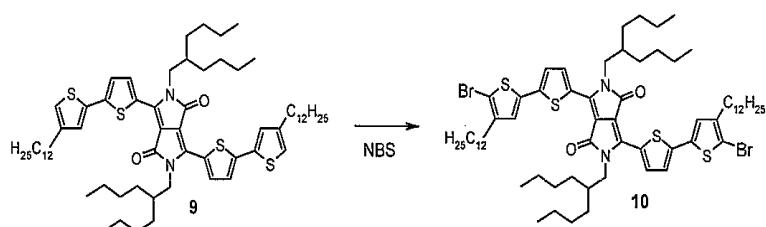
a) 300ml의 N-메틸-파롤리돈(NMP) 중의 25g의 DPP(1), 46.07g의 K_2CO_3 및 55g의 1-브로모-2-부틸-헥실의 용액을 6시간 동안 140°C로 가열한다. 혼합물을 물로 세척하고, 디클로로메탄으로 추출시킨다. 이어서, 유기 상을 건조시키고, 실리카 젤 및 Hyflo^R의 이중 층 상에서 여과시킨 다음, 농축시킨다. 잔사를 100ml의 클로로포름에 용해시키고, 0°C로 냉각시킨 다음, 2당량의 N-브로모모석신이미드를 1시간 동안 적가한다. 반응을 완료시킨 후, 혼합물을 물로 세척한다. 유기 상을 추출하고, 건조시키고 농축시킨다. 이어서, 화합물을 실리카 젤 컬럼 상에서 정제시켜 DPP(8)의 바이올렛색 분말 9.5g을 수득한다.



[0319]

[0320]

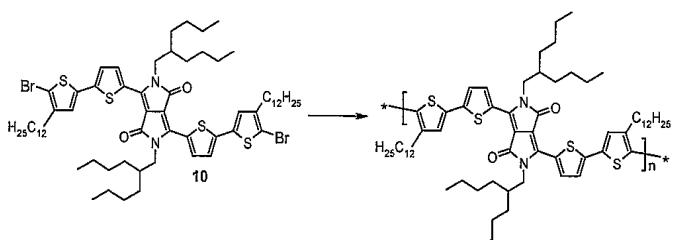
b) 50ml의 무수 툴루엔 중의 2.24g의 디브롬화 DPP(8), 4.11g의 주석 유도체 및 351mg의 $Pd(PPh_3)_4$ 의 용액을 불활성 조건하에 밤새 환류시킨다. 냉각시킨 후, 혼합물을 실리카 젤 컬럼($CHCl_3$ /헥산 3/7) 상에서 정제시켜 DPP(9)의 청색 고체 2.37g을 수득한다.



[0321]

[0322]

c) 1.27g의 DPP 유도체(9)의 용액을 60ml의 클로로포름에 용해시키고, 0°C로 냉각시킨 다음, 2당량의 N-브로모모석신이미드를 1시간 동안 적가한다. 반응이 완료된 후, 혼합물을 물로 세척한다. 유기 상을 추출시키고, 건조시키고, 농축시키고, 메탄올로 침전시킨다. 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정하여 DPP(10)의 청색 고체 1.32g을 수득한다.



[0323]

[0324]

d) 슬렌크 튜브에서, 10ml의 툴루엔 중의 244mg의 $Ni(COD)_2$ 및 142mg의 비페리딘의 용액을 15분 동안 탈기시킨다. 1g의 상응하는 디브롬화 단량체(10)를 이 용액에 첨가한 다음, 혼합물을 80°C로 가열하고, 밤새 격렬하게

교반시킨다. 용액을 100ml의 1/1/1 메탄올/HCl/아세톤 혼합물에 붓고, 1시간 동안 교반시킨다. 이어서, 침전물을 여과시키고, CHCl_3 에 용해시키고, 60°C에서 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 사나트륨 염 수용액을 사용하여 추가로 1시간 동안 격렬하게 교반시킨다. 유기 상을 물로 세척하고, 농축시키고, 메탄올로 침전시킨다. 잔사를 메탄올과 헥산을 사용하여 속슬레 추출로 정제시킨 다음, 중합체를 CHCl_3 로 추출시켜 650mg의 자주색 섬유를 수득한다.

[0325] $M_w = 30000$

[0326] Ni 함량 = 52ppm

[0327] 용해도 = CHCl_3 중에서 0.5중량%

[0328] 광물리적 성질:

[0329] 유리 기판 상에서 스핀 피복된 필름의 UV는 뜨거운 클로로벤젠 용액으로부터 제조하고, 상이한 온도에서 어닐링 한다:

어닐링 온도	UV/VIS-흡수
실온	720nm, 810nm

[0331] 810nm에서의 밴드는 응집 거동 때문이다.

[0332] 적용 실시예 3 - DPP-중합체계 전계효과 트랜지스터

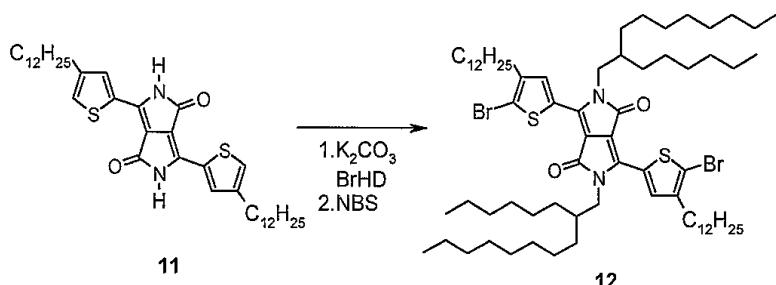
[0333] a) 실험:

[0334] 실시예 1에서 수득된 중합체 대신 실시예 3에서 수득된 중합체를 사용하는 것 이외에는, 적용 실시예 1a를 반복 한다.

[0335] b) 트랜지스터 성능:

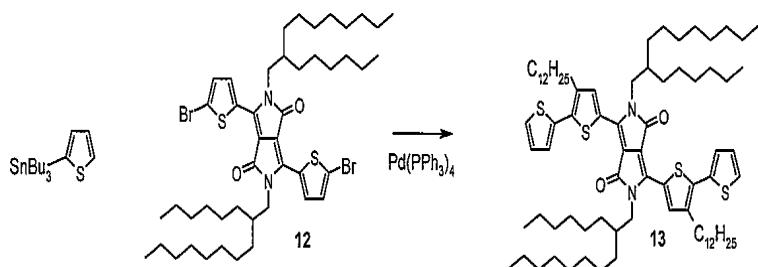
[0336] 박막 트랜지스터는 투명한 p-형 트랜지스터 거동을 보여준다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터 전계효과 이동성 $0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이하가 측정될 수 있었다. 트랜지스터는 약 6V의 한계 전압을 나타냈다. 트랜지스터는 10^4 내지 10^5 의 우수한 온/오프 전류 비를 나타냈다.

[0337] 실시예 4



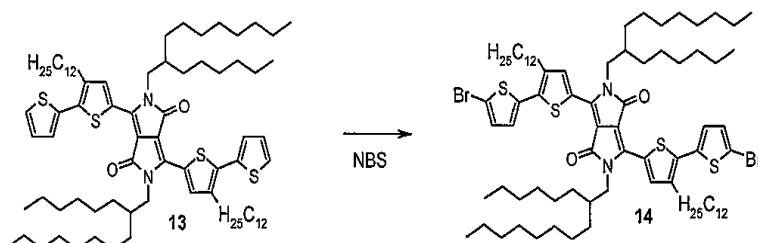
[0338]

[0339] a) 60ml의 N-메틸-피롤리돈(NMP) 중의 3.5g의 DPP(11), 3.04g의 K_2CO_3 및 4.13g의 1-브로모-2-헥실-테실의 용액을 6시간 동안 140°C로 가열한다. 혼합물을 물로 세척하고, 디클로로메탄으로 추출시킨다. 이어서, 유기 상을 건조시키고, 실리카 젤 및 Hyflo^R의 이중 층 상에서 여과시킨 다음, 농축시킨다. 잔사를 100ml의 클로로포름에 용해시키고, 0°C로 냉각시킨 다음, 2당량의 N-브로모석신이미드를 1시간 동안 적가한다. 반응을 완료시킨 후, 혼합물을 물로 세척한다. 유기 상을 추출하고, 건조시키고 농축시킨다. 이어서, 화합물을 실리카 젤 컬럼 상에서 정제시켜 DPP(12)의 바이올렛색 분말 1.7g을 수득한다.



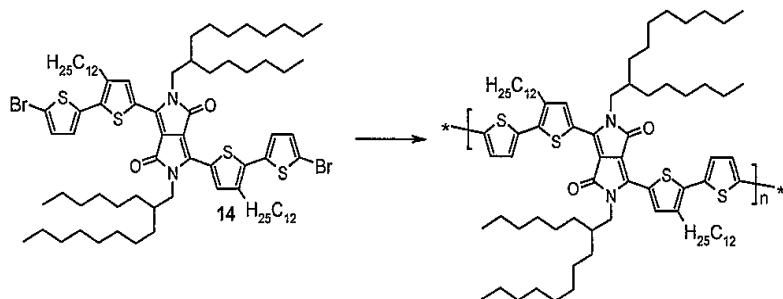
[0340]

b) 60ml의 무수 툴루엔 중의 1.6g의 디브롬화 DPP(12), 0.65g의 주석 유도체 및 150mg의 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 의 용액을 불활성 조건하에 밤새 환류시킨다. 냉각시킨 후, 혼합물을 실리카 겔 컬럼($\text{CHCl}_3/\text{헥산 } 3/7$) 상에서 정제시켜 DPP(13)의 청색 고체 1.27g을 수득한다.



[0342]

c) 1.27g의 DPP 유도체(13)의 용액을 50ml의 클로로포름에 용해시키고, 0°C로 냉각시킨 다음, 2당량의 N-브로모석신이미드를 1시간 동안 적가한다. 반응이 완료된 후, 혼합물을 물로 세척한다. 유기 상을 추출시키고, 건조시키고, 농축시키고, 메탄올로 침전시킨다. 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정하여 DPP(14)의 청색 고체 1.22g을 수득한다.



[0344]

d) 슬렌크 튜브에서, 10ml의 툴루엔 중의 292mg의 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 및 170mg의 비피리딘의 용액을 15분 동안 탈기시킨다. 1.2g의 상응하는 디브롬화 단량체(14)를 이 용액에 첨가한 다음, 혼합물을 65°C로 가열하고, 41시간 동안 격렬하게 교반시킨다. 용액을 100ml의 1/1/1 메탄올/HCl/아세톤 혼합물에 붓고, 1시간 동안 교반시킨다. 이어서, 침전물을 여과시키고, CHCl_3 에 용해시키고, 60°C에서 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 사나트륨 염 수용액을 사용하여 추가로 1시간 동안 격렬하게 교반시킨다. 유기 상을 물로 세척하고, 농축시키고, 메탄올로 침전시킨다. 잔사를 메탄올과 헥산을 사용하여 속슬레 추출로 정제시킨 다음, 중합체를 CHCl_3 로 추출시켜 730mg의 자주색 섬유를 수득한다.

[0346]

$M_w = 30000$

[0347]

Ni 함량 = 14ppm

[0348]

용해도 = CHCl_3 중에서 0.5중량%

[0349]

광물리적 성질:

[0350]

유리 기판 상에서 스핀 피복된 필름의 UV는 뜨거운 클로로벤젠 용액으로부터 제조하고, 상이한 온도에서 어닐링 한다:

[0351]	어닐링 온도 실온	UV/Vis-흡수 720nm, 800nm
--------	--------------	---------------------------

[0352] 800nm에서의 밴드는 응집 거동 때문이다.

[0353] 적용 실시예 4 - DPP-중합체계 전계효과 트랜지스터

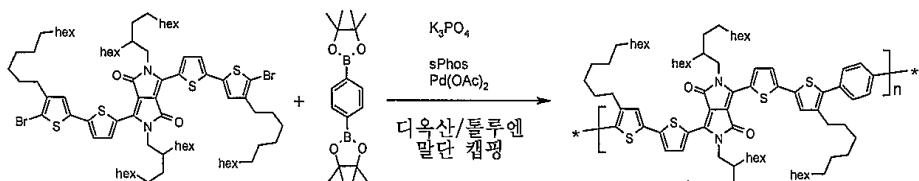
[0354] a) 실험:

[0355] 실시예 1에서 수득된 중합체 대신 실시예 4에서 수득된 중합체를 사용하는 것 이외에는, 적용 실시예 1a를 반복 한다.

[0356] b) 트랜지스터 성능:

[0357] 박막 트랜지스터는 투명한 p-형 트랜지스터 거동을 보여준다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터 전계효과 이동성 $0.013\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이하가 측정될 수 있었다. 트랜지스터는 약 4 내지 8V의 한계 전압을 나타냈다. 트랜지스터는 10^4 내지 10^5 의 우수한 온/오프 전류 비를 나타냈다. 공기 조건하에 2개월 노출시킨 후의 한 세트의 OFET의 시험은 이동성이 훨씬 더 우수하기 때문에($0.028\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이하) 현저한 안정성을 나타내고, 일 반적으로 가장 크게 제공되는 온/오프 비는 또한 5 내지 10배 증가되고, 한계 전압은 0 내지 4V의 범위이다.

[0358] 실시예 5



[0359]

[0360] 3구 플라스크에서, 60mL의 톨루엔 중의 5g의 화합물(7), 1.185g의 1,4-벤젠디보론산 비스(피나콜) 에스테르, 3.773g의 K_3PO_4 , 88.5mg의 sPhos(2-디사이클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시페니비페닐) 및 80.6mg의 팔라듐 아세테이트의 탈기된 용액, 20mL의 디옥산 및 10mL의 물을 90°C로 가열하고, 밤새 격렬하게 교반시킨다. 이어서, 과량의 브로모벤젠을 첨가하고, 동일 온도에서 2시간 후, 과량의 페닐보론산 피나콜 에스테르를 첨가하여 중합체를 말단 캡핑한다. 말단 캡핑을 완료시키기 위해 2시간 후, 물 중의 100mL의 NaCN(1중량%)을 첨가하고, 혼합물을 90°C에서 3시간 동안 교반시킨다. 유기 상을 추출시키고, 메탄올로 침전시킨다. 잔사를 톨루엔에 재용해시키고, NaCN 처리에 재적용하고, 유기 상을 메탄올로 침전시킨다. 잔사를 아세톤 및 Et_2O 를 사용하여 속슬레 추출로 정제시킨 다음, 중합체를 CHCl_3 로 추출시켜 2.5g의 자주색 섬유를 수득한다.

[0361] $M_w = 27000$

[0362] Pd 함량 = 30ppm

[0363] 용해도 = CHCl_3 중에서 1중량%

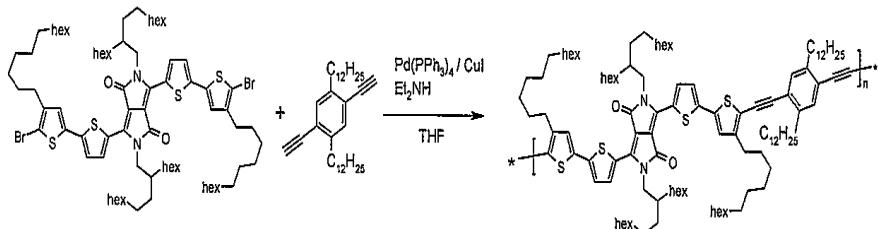
[0364] 광물리적 성질:

[0365] 유리 기판 상에서 스핀 피복된 필름의 UV는 뜨거운 클로로벤젠 용액으로부터 제조하고, 상이한 온도에서 어닐링 한다:

[0366]	어닐링 온도 실온	UV/Vis-흡수 630nm, 680nm
--------	--------------	---------------------------

[0367] 680nm에서의 밴드는 응집 거동 때문이다.

[0368] 실시예 6



[0369]

[0370] 1g의 화합물(7), 82mg의 $Pd(PPh_3)_4$ (10mol%) 및 13.5mg의 요오드화구리(10mol%)를 무수 질소 풀러ング 플라스크에 서 디에틸아민(0.85ml) 및 THF(2ml)에 용해시킨다. 이어서, 플라스크를 진공하에 정치시키고, 질소로 풀러링하고, 이를 3회 반복한다. 이어서, 328mg의 디아세틸렌니크 유도체를 첨가하고, 플라스크를 질소하에 밀봉하고, 85°C로 가열하고 밤새 교반시킨다. 반응 혼합물을 50ml의 $CHCl_3$ 에 용해시키고, 500ml의 MeOH로 연마하고, 여과 시킨다. 이 작용을 1회 반복한다. 이어서, 고체를 MeOH, 아세톤 및 헵탄을 사용하여 속슬랫 추출로 정제시킨 다음, 중합체를 $CHCl_3$ 로 추출시켜 0.5g의 자주색 섬유를 수득한다.

[0371] $M_w = 38000$

[0372] 용해도 = $CHCl_3$ 중에서 0.5중량%

[0373] 광물리적 성질:

[0374] 유리 기판 상에서 스핀 피복된 필름의 UV는 뜨거운 클로로벤젠 용액으로부터 제조하고, 상이한 온도에서 어닐링 한다:

[0375]	어닐링 온도	UV/Vis-흡수
	실온	650nm, 700nm

[0376] 700nm에서의 밴드는 응집 거동 때문이다.