



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월02일

(11) 등록번호 10-2046675

(24) 등록일자 2019년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/02 (2006.01) C08G 61/10 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)

C09D 165/00 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7026488

(22) 출원일자(국제) 2013년02월25일

심사청구일자 2017년12월19일

(85) 번역문제출일자 2014년09월22일

(65) 공개번호 10-2014-0135781

(43) 공개일자 2014년11월26일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2013/050458

(87) 국제공개번호 WO 2013/124683

국제공개일자 2013년08월29일

(30) 우선권주장

1203159.7 2012년02월23일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080096781 A*

W02010149258 A1*

Toshihiro Okamoto 외 6인. Synthesis and Characterization of Pentacene- and Anthradithiophene-Fluorene Conjugated Copolymers Synthesized by Suzuki Reactions. Macromolecules. vol.41, p.6977-6980 (2008.09.)*

W02010149261 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

스마트캡 리미티드

영국, 그레이터 맨체스터 엠9 8지큐, 맨체스터, 블레이클리, 들로네스 로드, 헥사곤 타워, 8층

(72) 발명자

그리피스, 러셀 존

영국, 랭커셔 비엘4 7디제이, 볼튼, 판워스, 실링 포트 로드 31

(74) 대리인

특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 44 항

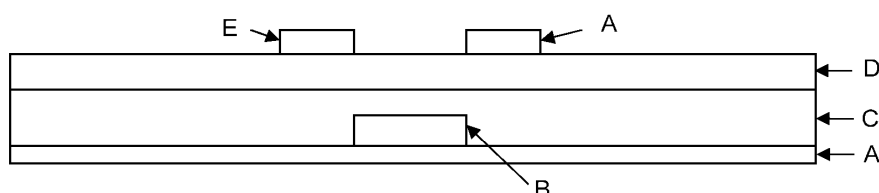
심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 유기 반도체 조성물

(57) 요약

본 발명은 유기 코폴리머 및 이러한 물질을 포함하는 유기 반도체 조성물에 관한 것이고, 그러한 유기 반도체 조성물을 포함하는 층 및 장치를 포함한다. 본 발명은 또한 그러한 유기 반도체 조성물과 층의 제조방법 및 그 사용에 관한 것이다. 본 발명은 인쇄 전자 분야에서의 응용 분야를 가지며, 디스플레이용 유기전계효과 트랜지스터(OFET) 백플레인(backplanes), 집적 회로, 유기발광다이오드(OLEDs), 광검출기, 유기광기전력(OPV) 전지, 센서, 메모리소자 및 논리 회로에 있어서의 구성에 사용되는 반도체 물질로서 특히 유용하다.

대표도 - 도1

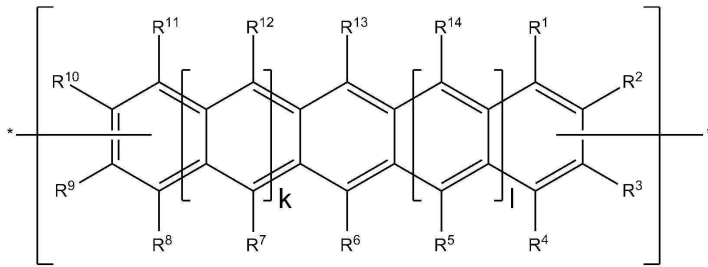


명세서

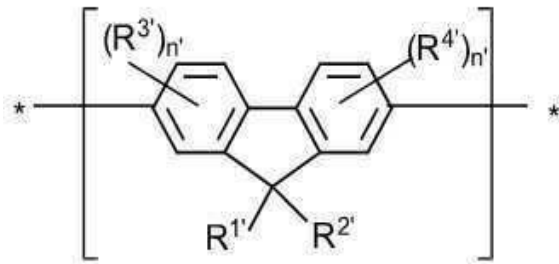
청구범위

청구항 1

하기 화학식(A)를 갖는 적어도 하나의 폴리아센 모노머 단위 및 하기 화학식(B)를 갖는 적어도 하나의 모노머 단위의 혼합물을 포함하는 다환 방향족 탄화수소 코폴리머(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Copolymer, PAHC):



화학식(A)



화학식(B)

상기 식에서,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 은, 동일하거나 상이하고, 각각, 독립적으로, 수소; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_1 - C_{40} 알킬기; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_2 - C_{40} 알케닐기; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_2 - C_{40} 알키닐기; 선택적으로 치환된 C_3 - C_{40} 시클로알킬기; 선택적으로 치환된 C_6 - C_{40} 아릴기; 선택적으로 치환된 C_1 - C_{40} 헤테로시클릭기; 선택적으로 치환된 C_1 - C_{40} 헤테로아릴기; 선택적으로 치환된 C_1 - C_{40} 알콕시기; 선택적으로 치환된 C_6 - C_{40} 아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C_7 - C_{40} 알킬아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C_2 - C_{40} 알콕시카르보닐기; 선택적으로 치환된 C_7 - C_{40} 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 ($-CN$); 카바모일기 ($-C(=O)NR^{15,16}$); 카르보닐기 ($-C(=O)-R^{17}$); 카르복실기($-CO_2R^{18}$); 시아네이트기 ($-OCN$); 이소시아노기 ($-NC$); 이소시아네이트기 ($-NCO$); 티오시아네이트기($-SCN$) 또는 티오이소시아네이트기 ($-NCS$); 선택적으로 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF_3 기; 할로기(Cl, Br, F 또는 I); $-SR^{19}$; $-SO_3H$; $-SO_2R^{20}$; $-SF_5$; 선택적으로 치환된 실릴기; $-SiH_2R^{22}$ 기로 치환된 C_2 - C_{10} 알킬닐기, $-SiHR^{22,23}$ 기로 치환된 C_2 - C_{10} 알킬닐기, 또는 $-Si(R^{22})_x(R^{23})_y(R^{24})_z$ 기로 치환된 C_2 - C_{10} 알킬닐 모이어티;을 나타내고,

각 R^{22} 기는, 독립적으로, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_2 - C_{10} 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C_3 - C_{20} 시클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C_2 - C_{10}

알케닐기 및 치환된 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 시클로알킬알킬렌기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

각 R²³기는, 독립적으로, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₂-C₁₀ 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C₂-C₁₀ 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C₃-C₂₀ 시클로알킬기 및 치환된 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 시클로알킬알킬렌기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R²⁴은, 독립적으로, 수소, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₂-C₁₀ 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C₃-C₂₀ 시클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 시클로알킬알킬렌기, 치환된 또는 비치환된 C₅-C₂₀ 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴알킬렌기, 아세틸기, 치환된 또는 비치환된 고리 내에 O, N, S 및 Se 중 적어도 하나를 포함하는 C₃-C₂₀ 헤테로시클릭 고리;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

x = 1 또는 2; y = 1 또는 2; z = 0 또는 1; 및 (x+y+z)=3; 이고,

R¹⁵, R¹⁶, R¹⁸, R¹⁹ 및 R²⁰은, 각각, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 C₁-C₄₀ 카빌(carbyl) 또는 하나 이상의 헤테로 원자를 선택적으로 포함하는 히드로카빌기;를 나타내고,

R¹⁷은 할로젠 원자, H 또는 선택적으로 치환된 C₁-C₄₀ 카빌 또는 하나 이상의 헤테로 원자를 선택적으로 포함하는 C₁-C₄₀ 히드로카빌기;를 나타내고,

k 및 l는, 독립적으로, 1 또는 2; 이고,

n' = 1내지 3 이고

R¹, R², R³, R⁴, R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹ 중 적어도 두 개는, —*로 표시된, 상기 화학식 (A) 또는 (B)를 갖는 또 다른 모노머 단위로의 결합이고, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} 및 R^{4'}은 동일하거나 상이하고, 각각, 독립적으로, 수소; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₁-C₄₀ 알킬기; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₂-C₄₀ 알케닐기; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₂-C₄₀ 알키닐기; 선택적으로 치환된 C₃-C₄₀ 시클로알킬기; 선택적으로 치환된 C₆-C₄₀ 아릴기; 선택적으로 치환된 C₁-C₄₀ 헤테로시클릭기; 선택적으로 치환된 C₁-C₄₀ 헤테로아릴기; 선택적으로 치환된 C₁-C₄₀ 알콕시기; 선택적으로 치환된 C₆-C₄₀ 아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C₇-C₄₀ 알킬아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C₂-C₄₀ 알콕시카르보닐기; 선택적으로 치환된 C₇-C₄₀ 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 (-CN); 카바모일기 (-C(=O)NR¹⁵R¹⁶); 카르보닐기 (-C(=O)-R¹⁷); 카르복실기(-CO₂R¹⁸); 시아네이트기 (-OCN); 이소시아노기 (-NC); 이소시아네이트기 (-NCO); 티오시아네이트기(-SCN) 또는 티오이소시아네이트기 (-NCS); 선택적으로 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF₃기; 할로기(Cl, Br, F 또는 I); -SR¹⁹; -SO₃H; -SO₂R²⁰; -SF₅; 선택적으로 치환된 실릴기;를 나타내고,

상기 코폴리머들은 랜덤 코폴리머이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코폴리머 내의 전체 모노머 단위 (A) 및 (B) 총합을 기준으로, 적어도 20 내지 40 wt%의 모노머 (A) 및 적어도 60 내지 80 wt%의 모노머 (B)를 포함하는 PAHC.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

$R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 중 적어도 하나는 극성(polar) 또는 극성화기(polarisung)인 PAHC.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 극성 또는 극성화기는, 독립적으로, 니트로기; 니트릴기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 치환된 C_{1-40} 알킬기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_{1-40} 알콕시기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_{1-40} 카르복실산기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_{2-40} 카르복실산 에스테르; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 설폰산; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 설폰산 에스테르; 시아네이트기; 이소시아네이트기; 티오시아네이트기; 티오이소시아네이트기; 및 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 아미노기; 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 PAHC.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 코폴리머는 350 내지 100,000의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 PAHC.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 코폴리머는 1000Hz에서 1.5이상의 유전율을 갖는 반도체 코폴리머인 PAHC.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 코폴리머는 1000Hz에서 3.4 내지 8.0의 유전율을 갖는 반도체 코폴리머인 PAHC.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 기 중 적어도 하나는 (트리- C_{1-20} 히드로카빌실릴) C_{1-4} 알킬닐-기인 PAHC.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (트리-C₁₋₂₀히드로카빌실릴)C₁₋₄알킬닐-기는 (트리히드로카빌실릴)에틸닐-기인 PAHC.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴ 기 중 둘은 (트리-C₁₋₂₀히드로카빌실릴)C₁₋₄알킬닐-기인 PAHC.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 (트리-C₁₋₂₀히드로카빌실릴)C₁₋₄알킬닐-기는 (트리히드로카빌실릴)에틸닐-기인 PAHC.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 R⁵, R⁷, R¹² 및 R¹⁴는 수소인 PAHC.

청구항 13

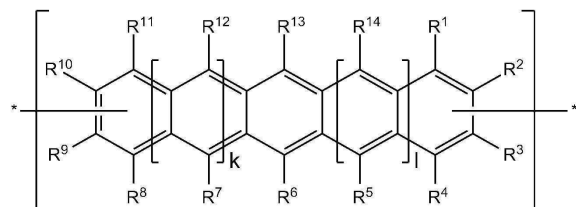
제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 -Si(R²²)_x(R²³)_y(R²⁴)_z는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 디메틸에틸실릴, 디에틸메틸실릴, 디메틸프로필실릴, 디메틸이소프로필실릴, 디프로필메틸실릴, 디이소프로필메틸실릴, 디프로필에틸실릴, 디이소프로필에틸실릴, 디에틸이소프로필실릴, 트리아이소프로필실릴, 트리메톡시실릴, 트리에톡시실릴, 트리페닐실릴, 디페닐이소프로필실릴, 디이소프로필페닐실릴, 디페닐에틸실릴, 디에틸페닐실릴, 디페닐메틸실릴, 트리페녹시실릴, 디메틸메톡시실릴, 디메틸페녹시실릴 및 메틸메톡시페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 PAHC.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

하기 화학식(A1) 또는 (A2)를 갖는 PAHC:



화학식 (A1)

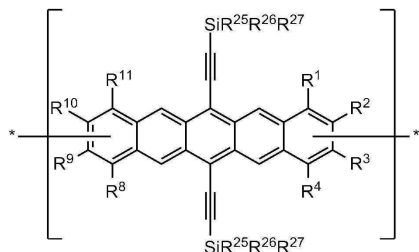
상기 식에서, R⁵, R⁷, R¹² 및 R¹⁴는 수소이고,

k 및 l은 모두 1이고,

R⁶ 및 R¹³은 -C≡C-SiR²²R²³R²⁴이고, 여기서, R²², R²³ 및 R²⁴는 에틸, n-프로필, 이소프로필, 1-프로페닐 또는

2-프로페닐에서 선택되고;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^8 , R^9 , R^{10} 및 R^{11} 은 독립적으로 수소, 메틸, 에틸 및 메톡시로 이루어진 군으로부터 선택되고;



화학식 (A2)

상기 식에서, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은, 독립적으로 C_1-C_6 알킬 및 C_2-C_6 알케닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, 단, R^2/R^3 및 R^9/R^{10} 의 각 쌍의 적어도 하나는, $—^*$ 로 표시된, 상기 화학식 (A), (A1) 또는 (B)를 갖는 또 다른 모노머 단위로의 결합이다.

청구항 15

제14항에 있어서,

R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은, 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 1-프로페닐 및 2-프로페닐로 이루어진 군으로부터 선택된 PAHC.

청구항 16

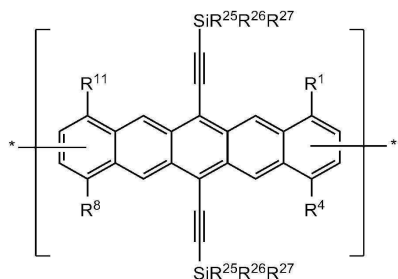
제15항에 있어서,

R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은, 독립적으로 에틸, n-프로필 및 이소프로필로 이루어진 군으로부터 선택된 PAHC.

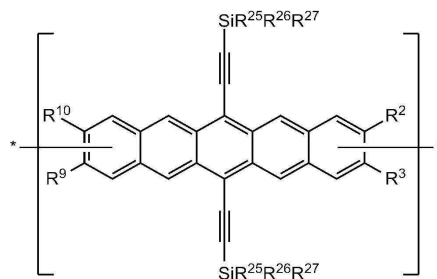
청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리아센 모노머 단위는 하기 화학식 (A3) 및 (A4)를 갖는 PAHC:



화학식 (A3)



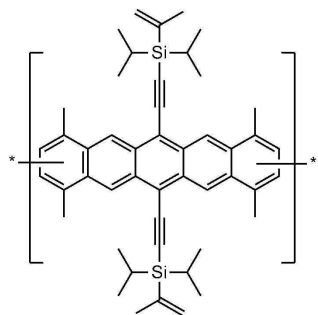
화학식 (A4)

상기 식에서, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은, 독립적으로 메틸, 에틸 및 이소프로필로 이루어진 군으로부터 선택된다.

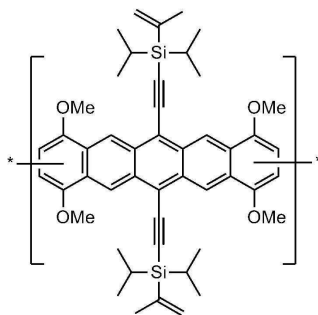
청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서,

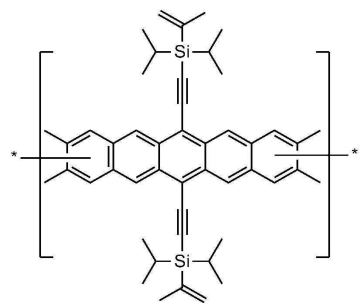
상기 폴리아센 모노머 단위는 하기 (A5) 내지 (A8) 단위로부터 선택된 PAHC.



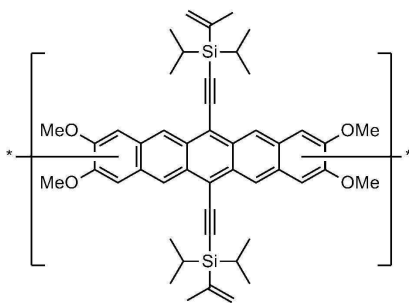
(A5)



(A6)



(A7)



(A8)

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 기 중 적어도 하나는 극성 또는 극성화기이고, n은 상기 모노머 단위 (B)의 개수를 나타낼 때, $n = 1$ 내지 20인 PAHC.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 하나 이상의 극성 또는 극성화기(들)는, 독립적으로 니트로기; 니트릴기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 치환된 C_1 - C_{40} 알킬기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_1 - C_{40} 알콕시기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_1 - C_{40} 카르복실산기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_2 - C_{40} 카르복실산 에스테르; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 설폰산; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 설폰산 에스테르; 시아네이트기; 이소시아네이트기; 티오시아네이트기; 티오이소시아네이트기; 및 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 아미노기; 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 PAHC.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 기 중 1 또는 2개는 메톡시, 시아노메틸, CN 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, n은 상기 모노머 단위 (B)의 개수를 나타낼 때, $n = 1$ 내지 10인 PAHC.

청구항 22

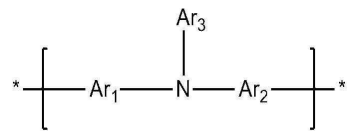
제20항에 있어서,

상기 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 기 중 1 또는 2개는 메톡시, 시아노메틸, CN 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, n은 상기 모노머 단위 (B)의 개수를 나타낼 때, $n = 1$ 내지 10인 PAHC.

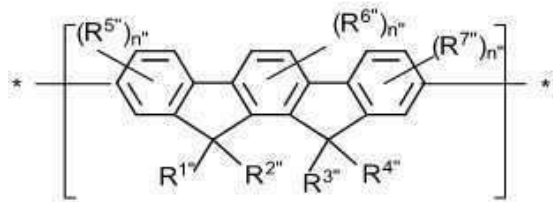
청구항 23

제1항 또는 제2항에 있어서,

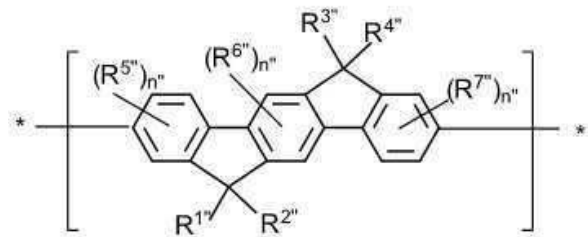
하나 이상의 모노머 (C), (D), (D') 및/또는 (E)를 추가로 포함하는 PAHC:



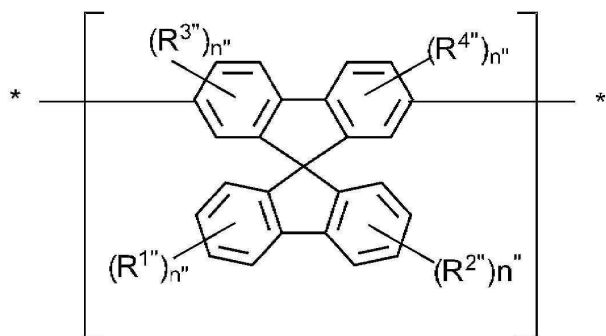
(C)



(D)



(D')



(E)

상기 식에서,

$R^{1''}$, $R^{2''}$, $R^{3''}$, $R^{4''}$, $R^{5''}$, $R^{6''}$ 및 $R^{7''}$ 은, 동일하거나 상이하고, 각각, 상기 정의된 바와 같이 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 와 동일한 기로부터 선택되고;

Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 은, 동일하거나 상이하고, 각각, 독립적으로, 선택적으로 치환된 C_{6-40} 방향족 기(단핵 또는 다핵);를 나타내고,

상기 $n'' = 1$ 내지 3;이고,

상기 코폴리머 내의 전체 모노머 단위의 총 중량 기준으로, 모노머 (A)는 적어도 20 wt.% 의 함량으로 존재하고; 모노머 (B)는 적어도 60 wt.% 의 함량으로 존재하고 그 나머지는 모노머 (C), (D), (D') 및/또는 (E)로 이루어진다.

청구항 24

제3항에 따른 PAHC 및 폴리아센 저분자를 포함하고, 상기 PAHC는 1000Hz에서 3.4 내지 8.0의 유전율을 갖는 유기 반도체 조성물.

청구항 25

제3항에 따른 PAHC 및 폴리아센 저분자를 포함하고, 상기 PAHC는 1000Hz에서 3.4 내지 4.5의 유전율을 갖는 유기 반도체 조성물.

청구항 26

제3항에 따른 다환 방향족 탄화수소 코폴리머(PAHC)를 포함하고, 1000Hz에서 3 내지 6.5의 유전율을 갖는 유기 반도체 조성물.

청구항 27

제26항에 있어서,

유기 바인더를 포함하고, 상기 유기 바인더는 1000Hz에서 3.4 내지 8의 유전율을 갖는 유기 반도체 조성물.

청구항 28

제27항에 있어서,

유기 바인더를 포함하고, 상기 유기 바인더는 1000Hz에서 4 내지 6.5의 유전율을 갖는 유기 반도체 조성물.

청구항 29

제24항에 있어서,

적어도 $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 전하 이동도 값을 갖는 유기 반도체 조성물.

청구항 30

제29항에 있어서,

2 내지 $5.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 전하 이동도 값을 갖는 유기 반도체 조성물.

청구항 31

제1항 또는 제2항에 따른 PAHC를 포함하는 유기 반도체 층.

청구항 32

제24항에 따른 유기 반도체 조성물을 포함하는 유기 반도체 층.

청구항 33

제1항 또는 제2항에 따른 PAHC를 포함하는 전자 기기.

청구항 34

제24항에 따른 유기 반도체 조성물을 포함하는 전자 기기.

청구항 35

제31항에 따른 유기 반도체 층을 포함하는 전자 기기.

청구항 36

제33항에 있어서,

유기 전계 효과 트랜지스터(organic field effect transistors, OFETs), 유기 발광 다이오드(organic light emitting diodes, OLEDs), 광검출기, 유기 광기전력(organic photovoltaic, OPV) 전지, 센서, 레이저, 메모리 소자 및 논리회로로부터 선택된 전자 기기.

청구항 37

제34항에 있어서,

유기 전계 효과 트랜지스터(organic field effect transistors, OFETS), 유기 발광 다이오드(organic light emitting diodes, OLEDs), 광검출기, 유기 광기전력(organic photovoltaic, OPV) 전지, 센서, 레이저, 메모리 소자 및 논리회로로부터 선택된 전자 기기.

청구항 38

제35항에 있어서,

유기 전계 효과 트랜지스터(organic field effect transistors, OFETS), 유기 발광 다이오드(organic light emitting diodes, OLEDs), 광검출기, 유기 광기전력(organic photovoltaic, OPV) 전지, 센서, 레이저, 메모리 소자 및 논리회로로부터 선택된 전자 기기.

청구항 39

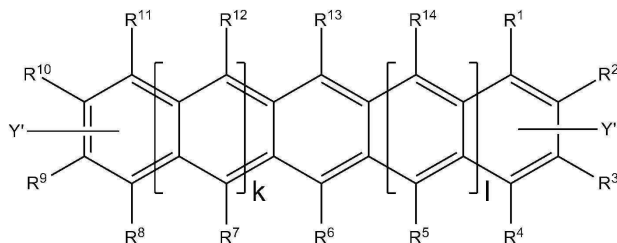
제1항 또는 제2항에 따른 PAHC를 포함하는 잉크.

청구항 40

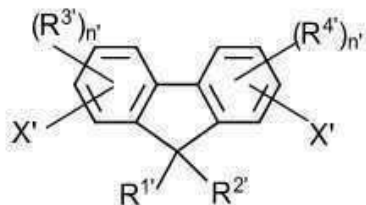
제24항에 따른 유기 반도체 조성물을 포함하는 잉크.

청구항 41

하기 구조 (A')로부터 선택된 적어도 하나의 폴리아센 모노머 및 하기 구조 (B')로부터 선택된 적어도 하나의 모노머를 함유하는 조성물을 공중합하는 단계를 포함하는 다환 방향족 탄화수소 코폴리머(PAHC)의 제조 방법:



구조 (A')



구조 (B')

상기 식에서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ 및 R^{14} 은, 동일하거나 상이하고, 각각, 독립적으로, 수소; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_1-C_{40} 알킬기; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_2-C_{40} 알케닐기; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_2-C_{40} 알킬닐기; 선택적으로 치환된 C_3-C_{40} 시클로알킬기; 선택적으로 치환된 C_6-C_{40} 아릴기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 헤테로시클릭기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 헤테로아릴기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 알콕시기; 선택적으로 치환된 C_6-C_{40} 아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C_7-C_{40}

알킬아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C₂-C₄₀ 알콕시카르보닐기; 선택적으로 치환된 C₇-C₄₀ 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 (-CN); 카바모일기 (-C(=O)NR¹⁵R¹⁶); 카르보닐기 (-C(=O)-R¹⁷); 카르복실기(-CO₂R¹⁸); 시아네이트기 (-OCN); 이소시아노기 (-NC); 이소시아네이트기 (-NCO); 티오시아네이트기(-SCN) 또는 티오이소시아네이트기 (-NCS); 선택적으로 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF₃기; 할로기(Cl, Br, F 또는 I); -SR¹⁹; -SO₃H; -SO₂R²⁰; -SF₅; 선택적으로 치환된 실릴기; -SiH₂R²² 기로 치환된 C₂-C₁₀ 알킬닐기, -SiHR²²R²³ 기로 치환된 C₂-C₁₀ 알킬닐기, 또는 -Si(R²²)_x(R²³)_y(R²⁴)_z 기로 치환된 C₂-C₁₀ 알킬닐 모이어티;을 나타내고,

각 R²²기는, 독립적으로, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₂-C₁₀ 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C₃-C₂₀ 시클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C₂-C₁₀ 알케닐기 및 치환된 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 시클로알킬알킬렌기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

각 R²³기는, 독립적으로, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₂-C₁₀ 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C₂-C₁₀ 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C₃-C₂₀ 시클로알킬기 및 치환된 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 시클로알킬알킬렌기;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R²⁴은, 독립적으로, 수소, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₂-C₁₀ 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C₃-C₂₀ 시클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 시클로알킬알킬렌기, 치환된 C₅-C₂₀ 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴알킬렌기, 아세틸기, 치환된 또는 비치환된 고리 내에 O, N, S 및 Se 중 적어도 하나를 포함하는 C₃-C₂₀ 헤테로시클릭 고리;로 이루어진 군으로부터 선택되고,

x = 1 또는 2; y = 1 또는 2; z = 0 또는 1; 및 (x+y+z)=3; 이고,

R¹⁵, R¹⁶, R¹⁸, R¹⁹ 및 R²⁰은, 각각, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 C₁-C₄₀ 카빌(carbyl) 또는 하나 이상의 헤테로 원자를 선택적으로 포함하는 히드로카빌기;를 나타내고,

R¹⁷은 할로젠 원자, H 또는 선택적으로 치환된 C₁-C₄₀ 카빌 또는 하나 이상의 헤테로 원자를 선택적으로 포함하는 C₁-C₄₀ 히드로카빌기;를 나타내고,

k 및 l는, 독립적으로, 1 또는 2; 이고,

n' = 1 내지 3이고;

R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} 및 R^{4'}은 동일하거나 상이하고, 각각, 독립적으로, 수소; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₁-C₄₀ 알킬기; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₂-C₄₀ 알케닐기; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C₂-C₄₀ 알킬닐기; 선택적으로 치환된 C₃-C₄₀ 시클로알킬기; 선택적으로 치환된 C₆-C₄₀ 아릴기; 선택적으로 치환된 C₁-C₄₀ 헤테로시클릭기; 선택적으로 치환된 C₁-C₄₀ 헤테로아릴기; 선택적으로 치환된 C₁-C₄₀ 알콕시기; 선택적으로 치환된 C₆-C₄₀ 아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C₇-C₄₀ 알킬아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C₂-C₄₀ 알콕시카르보닐기; 선택적으로 치환된 C₇-C₄₀ 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 (-CN); 카바모일기 (-C(=O)NR¹⁵R¹⁶); 카르보닐기 (-C(=O)-R¹⁷); 카르복실기(-CO₂R¹⁸); 시아네이트기 (-OCN); 이소시아노기 (-NC); 이소시아네이트기 (-NCO); 티오시아네이트기(-SCN) 또는 티오이소시아네이트기 (-NCS); 선택적으로 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF₃기; 할로기(Cl, Br, F 또는 I); -SR¹⁹; -SO₃H; -SO₂R²⁰; -SF₅; 선택적으로 치환된 실릴기;을 나타내고,

X'는 할로젠 원자 또는 시클릭 보레이트기;이고,

Y'는 할로젠 원자이고,

상기 코폴리머들은 랜덤 코폴리머이다.

청구항 42

제41항에 있어서,

$R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 중 적어도 하나는 극성 또는 극성화기이고,

n은 상기 구조 (B')의 모노머 단위의 개수를 나타낼 때, $n = 1$ 내지 20인

다환 방향족 탄화수소 코폴리머(PAHC)의 제조 방법.

청구항 43

제42항에 있어서,

상기 극성 또는 극성화기는, 독립적으로, 니트로기; 니트릴기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 치환된 C_{1-40} 알킬기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_{1-40} 알콕시기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_{1-40} 카르복실산기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_{2-40} 카르복실산 에스테르; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 설포산; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 설포산 에스테르; 시아네이트기; 이소시아네이트기; 티오시아네이트기; 티오이소시아네이트기; 및 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 아미노기; 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된

다환 방향족 탄화수소 코폴리머(PAHC)의 제조 방법.

청구항 44

제41항, 제42항 또는 제43항의 공정에 따라 얻을 수 있는 다환 방향족 탄화수소 코폴리머(PAHC).

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 유기 코폴리머 및 이러한 물질을 포함하는 유기 반도체 조성물에 관한 것이고, 그러한 유기 반도체 조성물을 포함하는 층 및 장치를 포함한다. 본 발명은 또한 그러한 유기 반도체 조성물과 층의 제조방법 및 그 사용에 관한 것이다. 본 발명은 인쇄 전자 분야에서의 응용 분야를 가지며, 디스플레이용 유기전계효과 트랜지스터(OFET) 백플레인(backplanes), 집적 회로, 유기발광다이오드(OLEDs), 광검출기, 유기광기전력(OPV) 전지, 센서, 메모리소자 및 논리 회로에 있어서의 구성에 사용되는 반도체 물질로서 특히 유용하다.

배경 기술

[0002]

최근, 통상적인 실리콘계 반도체의 대안으로서 유기 반도체 물질에 대한 관심이 증가해 왔다. 유기 반도체 물질은 실리콘계 물질보다 예를 들어, 증가된 가요성, 기계적 강성, 매우 다양한 가요성 기판과의 우수한 호환성 및 경량성뿐만 아니라, 저렴한 비용, 제작 편의성, 낮은 온도에서 용액 가공성과 같은 여러 장점을 가진다. 따라서 이들은 더욱 편리한 고성능 전자 장치의 생산 가능성을 제공한다.

[0003] 특히 폴리아센 화합물과 그 유사체가 당해 기술 분야에서 유망하다. 예를 들어, WO2005/055248은 1000Hz에서 유전율(ϵ)이 3.3 이하인 유기 바인더 및 폴리아센 화합물을 포함하는 유기 반도체 층 구성을 개시한다. 그러나 WO2005/055248에 기재된 OFETs의 제조 방법은 사실상 제한적이고, 상대적으로 긴 채널 길이(전형적으로 > 50 마이크로미터)를 갖는 탑 게이트(top gate) OFETs의 제조에만 유용하다. 본 발명에 의해 극복되는 WO2005/055248의 추가적인 단점은 바람직하지 않은 염소화된 용매를 종종 사용한다는 것이다. 용매로서 1, 2-디클로로벤젠이 혼입되어 이동도 $\geq 1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 를 갖는 고성능 반도체 조성물이 WO 2005/055248에 개시된다(페이지 54, 표5 및 실시예 14, 21 및 25). 더욱이, 이러한 용매는 인쇄 공정에서 산업적으로 허용될 수 있는 것이 아니며 환경에 손상을 가하고 있다. 따라서 이러한 반도체 조성물의 제조를 위해 보다 친화적인(benign) 용매를 사용하는 것이 바람직할 것이다. 또한, 비교적 높은 유전율을 가진 어떤 폴리머는 OFET 장치의 이동도 값의 매우 중대한 감소를 초래하기 때문에, 3.3 이하의 유전율의 폴리머 바인더만이 사용될 수 있다고 일반적으로 고려된다.

[0004] 이러한 이동도 값의 감소는 WO 2007/078993에서 또한 나타나 있는바, 1000Hz에서 3.3 이상의 유전상수를 갖는 절연 폴리머와 결합한 2,3,9,10-치환된 펜타센 화합물의 사용이 개시되어 있다. 이 화합물들은 산업적으로 유용하기에는 너무 낮은 10^{-2} 내지 $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 이동도 값을 나타내는 것으로 보고되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 용매 가용성, 높은 이동도, 높은 가요성 다환 방향족 탄화수소 코폴리머, 특히 폴리아센 코폴리머 및 가변성 유전율 값 및 높은 이동도 값을 나타내는 폴리아센 유사 코폴리머를 제공함으로써 상기 문제점들을 극복하는 유기 반도체 조성물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 코폴리머와 조성물은 증착 시, 저분자 화합물로만 이루어진 층과는 달리, 가요성이고 취성을 가지지 않는(non-brittle) 층을 제공하는 가용성 물질을 생산할 것으로 예상된다. 본 발명의 코폴리머는 $\sim 10^{-6}$ to $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 차수의 이동도를 갖는 폴리트리아릴아민 유형의 반도체 바인더와 같이, 인쇄 가능한 전자 기기 분야에서 사용되는 전형적인 반도체 바인더보다 상당히 높은 유동도를 가진다. 본 발명의 상기 코폴리머들은 디스플레이용 OTFT 어레이(arrays); 대면적 인쇄 센서 및 인쇄 로직(printed logic)과 같은 감을 수 있고(rollable) 가요성 전자 기기의 제작에 있어서 산업적으로 유용할 것이다. 특히, 본 발명의 상기 반도체 폴리머는 전기영동 디스플레이, 고해상도의 LCD 및 AMOLED 디스플레이용 백플레인 드라이버로서 사용될 수 있는 짧은 채널 길이(≤ 30 마이크로미터, 심지어는 ≤ 5 내지 10마이크로미터)를 갖는 유기 박막 트랜지스터(OTFTs)용 구성에 있어 유용할 것이다.

[0007] 또한 상기 코폴리머는 전형적으로 인쇄에 사용되는 것들과 같이, 친화적인, 비염소화 용매에 용해성이 있다.

[0008] 또한 본 발명은 높은 가요성의, 취성이 없는 반도체 필름을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명은 용매 가용성, 높은 이동도, 높은 가요성 다환 방향족 탄화수소 코폴리머, 특히 폴리아센 코폴리머 및 가변성 유전율 값 및 높은 이동도 값을 나타내는 폴리아센 유사 코폴리머를 제공함으로써 상기 문제점들을 극복하는 유기 반도체 조성물을 제공하고자 한다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 탑 콘택트/바텀 게이트(top contact/bottom gate) 유기 박막 트랜지스터(OTFT)의 대표도이다.

도 2는 바텀 콘택트/바텀 게이트 OTFT의 대표도이다.

도 3은 탑 콘택트/탑 게이트 OTFT의 대표도이다.

도 4는 바텀 콘택트/탑 게이트 OTFT의 대표도이다.

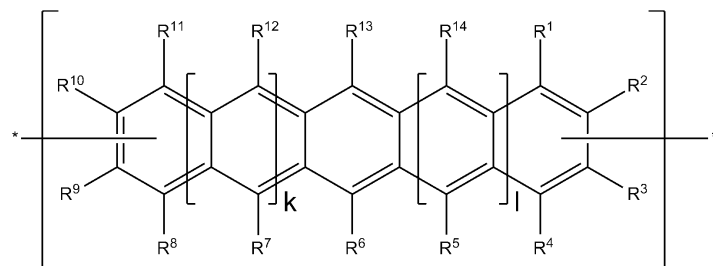
도 5 : 조성(1)으로 설명된 바와 같은 1,4,8,11-테트라메틸 비스-트리에틸실릴에티닐(triethysilylethynyl) 펜타센 및 PAHC(1)를 사용한, TG 10 마이크론 채널 길이 및 500 마이크론 채널 폭의 OTFT에 대한 전달 특성. 드레인 전압은 -2V이다.

도 6: 조성(1)으로 설명된바 와 같은 1,4,8,11-테트라메틸 비스-트리에틸실릴에티닐(triethysilylethynyl) 펜타센 및 PAHC(1)를 사용한, TG 30 마이크론 채널 길이 및 500 마이크론 채널 폭의 OTFT에 대한 전달 특성. 드레인 전압은 -2V이다.

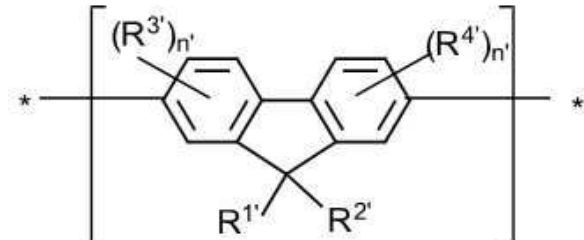
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 다환 방향족 탄화수소 코폴리머(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Copolymers)

[0012] 본 발명에 따른 다환 방향족 탄화수소 코폴리머(하기 PAHCs)는 화학식(A)를 갖는 적어도 하나의 폴리아센 모노머 단위 및 화학식(B)를 갖는 적어도 하나의 플루오렌 모노머 단위의 혼합물을 포함한다.



[0013] 화학식(A)



[0015] 화학식(B)

[0016] 상기 식에서,

[0017] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ 및 R^{14} 은, 동일하거나 상이하고, 각각, 독립적으로, 수소; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_1-C_{40} 알킬기; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_2-C_{40} 알케닐기; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_2-C_{40} 알키닐기; 선택적으로 치환된 C_3-C_{40} 시클로알킬기; 선택적으로 치환된 C_6-C_{40} 아릴기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 헤테로시클릭기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 헤테로아릴기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 알콕시기; 선택적으로 치환된 C_6-C_{40} 아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C_7-C_{40} 알킬아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C_2-C_{40} 알콕시카르보닐기; 선택적으로 치환된 C_7-C_{40} 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 ($-CN$); 카바모일기 ($-C(=O)NR^{15}R^{16}$); 카르보닐기 ($-C(=O)-R^{17}$); 카르복실기 ($-CO_2R^{18}$) 시아네이트기 ($-OCN$); 이소시아노기 ($-NC$); 이소시아네이트기 ($-NCO$); 티오시아네이트기($-SCN$) 또는 티오이소시아네이트기 ($-NCS$); 선택적으로 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF_3 기; 할로기(Cl, Br, F, I); $-SR^{19}$; $-SO_3H$; $-SO_2R^{20}$; $-SF_5$; 선택적으로 치환된 실릴기; $-SiH_2R^{22}$ 기로 치환된 C_2-C_{10} 알킬닐기, $-SiHR^{22}R^{23}$ 기로 치환된 C_2-C_{10} 알

키랄기, 또는 $-\text{Si}(\text{R}^{22})_x(\text{R}^{23})_y(\text{R}^{24})_z$ 기로 치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알킬닐 ; 을 나타내고,

[0019] 각 R^{22} 기는, 독립적으로, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬기, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 시클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알케닐기 및 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 시클로알킬알킬렌기; 로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0020] 각 R^{23} 기는, 독립적으로, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬기, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 시클로알킬기 및 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 시클로알킬알킬렌기; 로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0021] R^{24} 은, 독립적으로, 수소, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 시클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 시클로알킬알킬렌기, 치환된 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 아릴기, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 아릴알킬렌기, 아세틸기, 치환된 또는 비치환된 고리 내에 O, N, S 및 Se 중 적어도 하나를 포함하는 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 헤테로시클릭 고리; 로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0022] $x = 1$ 또는 2; $y = 1$ 또는 2; $z = 0$ 또는 1; 및 $(x+y+z)=3$; 이고,

[0023] R^{15} , R^{16} , R^{18} , R^{19} 및 R^{20} 은, 각각, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 카빌(carbyl) 또는 하나 이상의 헤테로 원자를 선택적으로 포함하는 히드로카빌기; 를 나타내고,

[0024] R^{17} 은 할로젠 원자, H 또는 선택적으로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 카빌 또는 하나 이상의 헤테로 원자를 선택적으로 포함하는 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 히드로카빌기; 를 나타내고,

[0025] k 및 l 는, 독립적으로, 0, 1 또는 2; 이고,

[0026] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^8 , R^9 , R^{10} 및 R^{11} 중 적어도 두 개는, —* 로 표시된, 상기 화학식 (A) 또는 (B)를 갖는 또 다른 모노머 단위로의 결합이고, $\text{R}^{1'}$, $\text{R}^{2'}$, $\text{R}^{3'}$ 및 $\text{R}^{4'}$ 은 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 은, 각각, 동일하거나 상이하고, 이와 동일한 기로부터 선택되고, 바람직하게는, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 기중 적어도 하나는 극성(polar) 또는 극성화(polarising)기이고, 상기 모노머기 (B)를 위해, —* 는 상기 화학식 (A) 또는 (B)를 갖는 또 다른 모노머 단위로의 결합을 나타내고; n' = 1 내지 3이다.

[0027] 바람직하게는, $k = 1 = 0$ 또는 1이다.

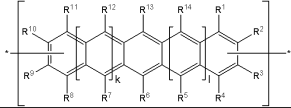
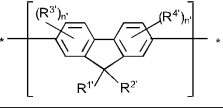
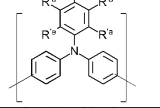
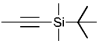
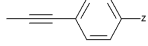
[0028] 바람직하게는, $k = 1$ 및 $l = 1$ 이다.

[0029] 바람직하게는, $x = 2$ 및 $y = 1$ 이다.

[0030] 바람직하게는 $z = 0$ 일 때, R^{22} 및 R^{23} 은 (i) 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬기(들) 및 (ii) 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 알케닐기(들)의 조합을 함께 포함한다.

[0031] 바람직하게는, R^{22} , R^{23} 및 R^{24} 중 어느 하나는 할로젠 원자로 선택적으로 치환될 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 특히 바람직한 PAHCs를 다음 표에 나타내었다.

바람직한 PAHCs		
모노머 A	모노머 B	모노머 C
		
케이스 1 $R^6 = R^{13} =$ 트리메틸실릴 에틸닐; $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$, 및 $R^{14} = H$; 및 R^3 및 R^9 은 모노머 (A) 또는(B)의 또 다른 단위로의 결합이다.	$R^{1'} = R^{2'} = C_1$ 내지 C_{14} 알킬기, 바람직하게는 n- 옥틸기 $R^{3'}, R^{4'} = H$ 또는 C_1 내지 C_4 알킬기; 또는 C_1 내지 C_4 알콕시기; 또는 시아노기; 또는 이소프로필 시아노기.	$R^a, R^b, R^c, R^d, R^e = H$
케이스 2 $R^6 = R^{13} =$ 트리아소프로필실릴에틸닐(trisopropylsilylethynyl)		
케이스 3 $R^6 = R^{13} =$ 		
케이스 4 $R^6 = R^{13} =$ 트리아소프로필실릴에틸닐; 및 $R^1, R^4, R^8, R^{11} = C_1$ 내지 C_4 알킬(예. 메틸)		
케이스 5 $R^6 = R^{13} =$ 트리아소프로필실릴에틸닐; 및 $R^1, R^4, R^8, R^{11} = C_1$ 내지 C_4 알콕시 (예. 메톡시)		
케이스 6 $R^6 = R^{13} =$ 트리메틸실릴에틸닐		
케이스 7 $R^6 = R^{13} =$  $Z = C_1-C_5$ 알킬/분지형 알킬(예. 메틸 또는 이소프로필)		

[0033]

케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	R^a 및 $R^c = C_1$ 내지 C_4 알킬
케이스 3	옥틸기	
케이스 4	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	
케이스 5	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 6	C_4 알콕시기; 또는	
케이스 7	시아노기; 또는	
	이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^c, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^a = C_1$ 내지 C_6 알콕시 (i) $R^a =$ 메톡시 (ii) $R^a =$ 에톡시
케이스 3	옥틸기	
케이스 4	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	
케이스 5	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 6	C_4 알콕시기; 또는	
케이스 7	시아노기; 또는	
	이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^a, R^b, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^c = C_1$ 내지 C_6 알콕시 (i) $R^c =$ 메톡시 (ii) $R^c =$ 에톡시
케이스 3	옥틸기	
케이스 4	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	
케이스 5	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 6	C_4 알콕시기; 또는	
케이스 7	시아노기; 또는	
	이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^a, R^b, R^c, R^d = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^e = C_1$ 내지 C_6 알콕시 (i) $R^e =$ 메톡시 (ii) $R^e =$ 에톡시
케이스 3	옥틸기	
케이스 4	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	
케이스 5	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 6	C_4 알콕시기; 또는	
케이스 7	시아노기; 또는	
	이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^a = R^c = C_1$ 내지 C_6 알콕시 (i) $R^a = R^c =$ 메톡시 (ii) $R^a = R^c =$ 에톡시
케이스 3	옥틸기	
케이스 4	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	
케이스 5	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 6	C_4 알콕시기; 또는	
케이스 7	시아노기; 또는	
	이소프로필 시아노기.	

[0034]

케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^d = H$
케이스 1	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^a, R^c, R^e = C_1$ 내지
케이스 2	옥틸기	C_6 알콕시
케이스 3		
케이스 4	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	(i) $R^b, R^c, R^e =$ 메톡시
케이스 5	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	(ii) $R^a, R^c, R^e =$
케이스 6	C_4 알콕시; 또는	에톡시
케이스 7	시아노기; 또는	
케이스 7	이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^d = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^a, R^c, R^e = C_1$ 내지
케이스 3	옥틸기	C_6 알콕시
케이스 4		
케이스 5	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	(i) $R^b, R^c, R^d =$
케이스 6	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	메톡시
케이스 7	C_4 알콕시; 또는	(ii) $R^b, R^c, R^d =$
케이스 7	시아노기; 또는	에톡시
케이스 7	이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^c, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	
케이스 3	옥틸기	$R^a =$ 시아노 (CN)
케이스 4		
케이스 5	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	
케이스 6	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 7	C_4 알콕시; 또는	
케이스 7	시아노기; 또는	
케이스 7	이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^c, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	
케이스 3	옥틸기	$R^a =$
케이스 4		이소프로필시아노기
케이스 5	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	모노머 C:
케이스 6	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 7	C_4 알콕시; 또는	
케이스 7	시아노기; 또는	
케이스 7	이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^a, R^b, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	
케이스 3	옥틸기	$R^c =$
케이스 4		이소프로필시아노기
케이스 5	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	모노머 C:
케이스 6	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 7	C_4 알콕시; 또는	
케이스 7	시아노기; 또는	
케이스 7	이소프로필 시아노기.	

[0035]

[0036]

상기 표에 명시된 상기 유기 반도체 화합물은, 대면적 인쇄의 용도로 바람직한 친화적인, 비염소화 용매와 더욱 양립할 수 있는, 극성을 갖는 (상기 바인더의) 높은 전하 전송 이동도의 유리한 특성과 결합됨에 따라, 특히 바람직하다. 또한, 이러한 화합물들은 OCS층으로 또는 대안적으로 OCS층의 성분으로서 증착되면 더욱 극성으로, 이들은 사이토프(Cytop)와 같은 유기 게이트 절연체(OGI)에 사용되는 소수성 용매에 의해 재용해되는 것에 내성을 가질 것으로 예상된다. 또한 상기 극성 바인더는 탑게이트 및 바텀게이트 OTFTs 모두, 특히 바텀게이트 OTFTs에 유용할 것으로 기대된다.

[0037]

본 발명에 따른 상기 코폴리머는 바람직하게는 400 내지 100,000의, 보다 바람직하게는 1600 내지 20000의, 보다 바람직하게는 500 내지 10000 갖고, 그러나 보다 바람직하게는 450 내지 5000, 보다 더 바람직하게는 850 내지 5000의 수평균분자량(Mn)을 갖는다.

[0038]

본 발명에 따른 상기 코폴리머는 바람직하게는 상기 화학식(A)를 갖는 1 내지 100000 모노머 단위, 상기 화학식(B)를 갖는 1 내지 100000 플루오렌 모노머 단위를 갖는다. 보다 바람직하게는, 상기 코폴리머는 상기 화학식(A)를 갖는 1 내지 1000 모노머 단위, 상기 화학식(B)를 갖는 1 내지 1000 플루오렌 모노머 단위를 갖는다. 보다 바람직하게는, 상기 코폴리머는 상기 화학식(A)를 갖는 1 내지 100 모노머 단위, 상기 화학식(B)를 갖는 1 내지 100 플루오렌 모노머 단위를 갖는다. 그러나 보다 더 바람직하게는 상기 코폴리머는 상기 화학식(A)를 갖는 1 내지 10 모노머 단위, 상기 화학식(B)를 갖는 1 내지 10 플루오렌 모노머 단위를 갖는다.

[0039]

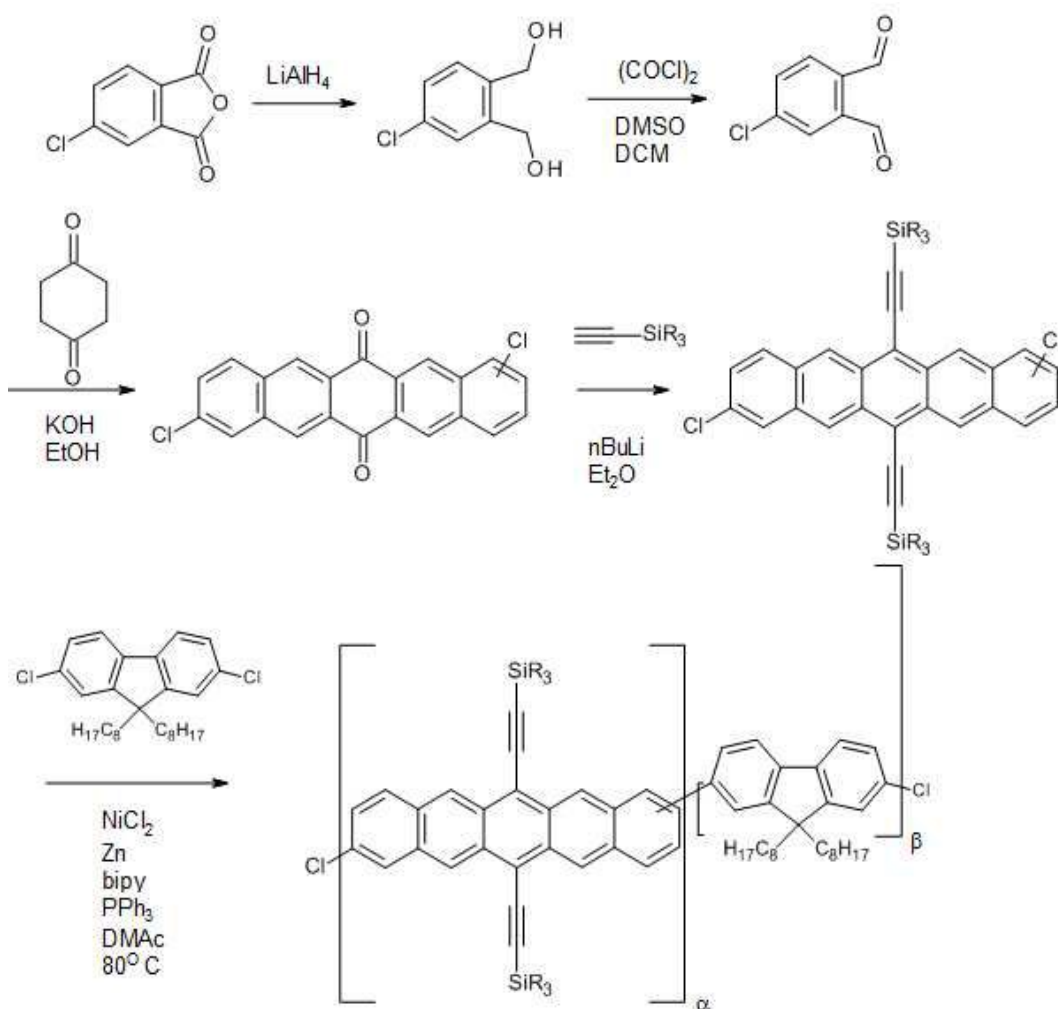
바람직하게는, 본 발명에 따른 상기 유기 반도체 조성물은 1000Hz에서 3.4이하의 유전율을 갖는 유기 바인더를 10중량%이하, 더 바람직하게는 5 중량% 이하, 더 바람직하게는 1중량%이하, 보다 바람직하게는, 실질적으로 포

함하지 않는다.

[0040] 본 발명의 바람직한 PAHCs와 조성물은 (상기 코폴리머 또는 조성물내의 전체 모노머 단위 (A) 및 (B) 총합의) 상기 화학식 (A)를 갖는 폴리아센 모노머 단위를 적어도 20 wt.%, 보다 바람직하게는 20-40 wt.%으로, 상기 화학식 (B)를 갖는 모노머 단위를 적어도 20 wt.%, 보다 바람직하게는 20-80 wt.%, 보다 바람직하게는 적어도 50 wt.%, 보다 더 바람직하게는 60-80 wt.%으로 포함한다.

[0041] 본 발명에 따른 바람직한 PAHCs와 조성물은(상기 코폴리머 또는 조성물 내의 전체 모노머 단위 (A) 및 (B) 총합의) 적어도 40 wt.%의 상기 화학식(A)를 갖는 폴리아센 모노머 단위 및 적어도 40 wt.%, 바람직하게는 60 wt.%의 상기 화학식(B)를 갖는 모노머 단위를 포함한다. 바람직한 PAHCs는 주성분으로서 모노머 단위(B)를 포함한다.

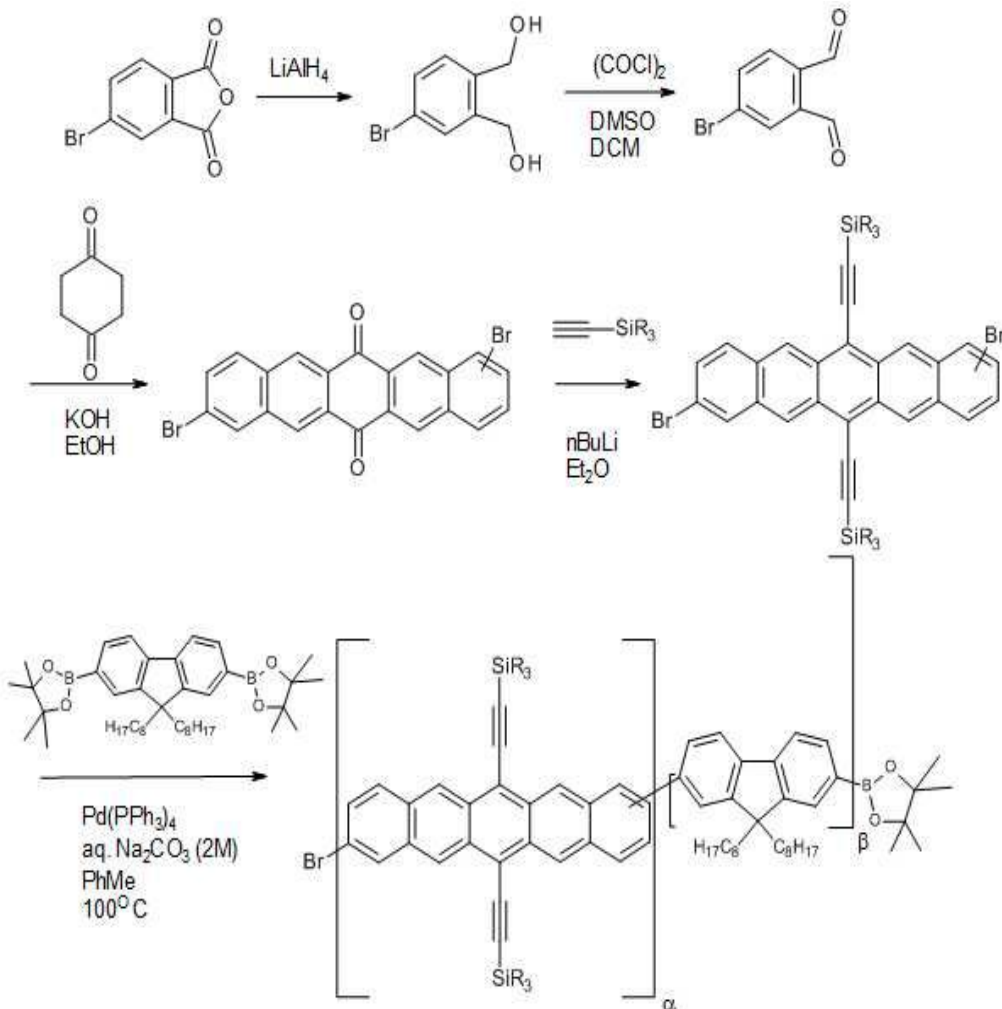
[0042] 상기 폴리아센 코폴리머는 하기의 일반 합성 체계에 따라 제조될 수 있다. 단순화를 위해, 펜타센으로 치환된 비스(트리알킬)실릴렌은 플루오렌 모노머와 결합되어 나타난다. (당업자는 상기 표시된 구조에 어떻게 적용할 수 있는지 이해할 수 있어, 추가적 치환은 표시되지 않는다). 상기 커플링 반응은 바람직하게는 야마모토 (Yamamoto) 타입 커플링이다(니켈 클로라이드, 아연, 2,2'-바이피리딘, 트리페닐포스핀 및 디메틸 아세트아미드를 이용하여). 그러나, 이 경우 상기 결과 반도체 폴리머로부터 상기 보로닉 에스테르를 제거하는 것이 선호됨에도 불구하고 스즈키(Suzuki) 커플링도 가능하다.



[0043]

[0044] PAHC로의 일반적 합성 경로

[0045] 상기 식에서, α 및 β 는 바람직하게는 1-100000의 정수이다; R은 하기에 정의된 바와 같이, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 와 같은 뜻을 가진다. 상기 합성 경로에서 R^1 및 R^2 은 n-옥틸기에 의해 나타내지나 하기에 정의된 R^1 및 R^2 와 같이 정의된 기 중 어떠한 것도 될 수 있다. 상기 할로겐 말단기는 우선적으로 치환 또는 수소화반응(hydrogenation) 모두에 의해 반응한다.



[0046]

[0047] PAHC로의 대안적인 합성 경로

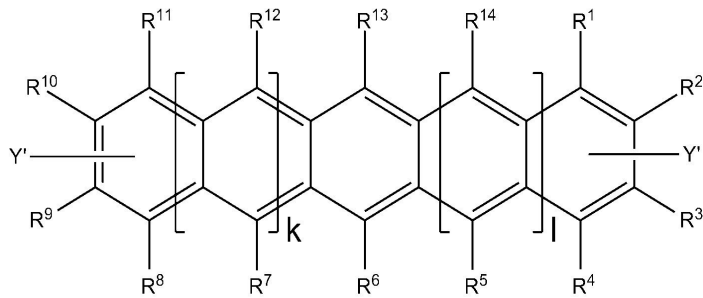
[0048] 상기 식에서, α 및 β 는 바람직하게는 1-100000의 정수이다; R은 하기에 정의된 바와 같이, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 와 같은 뜻을 가진다. 상기 합성 경로에서 R^1 및 R^2 은 n-옥틸기에 의해 나타내지나 하기에 정의된 R^1 및 R^2 와 같이 정의된 기중 어떠한 것도 될 수 있다. 상기 할로겐 말단기는 우선적으로 치환 또는 수소화반응(hydrogenation) 모두에 의해 반응한다.

[0049] 상기 커플링 반응의 완료시, 할로겐 및 보로닉 에스테르 말단기는 바람직하게는 예를 들어, 각각 수소 및/또는 가수분해인 다른 그룹에 의해 치환된다.

[0050] 본 발명에 따른 상기 코폴리머를 형성하기 위한 상기 중합 공정에 따라, 상기 코폴리머는 가교 결합(cross-linked)될 수 있다. 가교 결합은 임의의 공지된 기술에 의해 달성될 수 있다. 예로는 열 및/또는 습도의 적용, 에틸렌 옥사이드 처리, UV조사, 감마선 멸균, 전자 빔 조사 및 오토클레이빙을 포함한다.

[0051] 따라서, 본 발명의 다른 측면에 따라, 구조 A'로부터 선택된 적어도 하나의 폴리아센 모노머 단위와 구조 B'로부터 선택된 적어도 하나의 모노머 단위를 포함하는 조성물을 공중합하는 단계를 포함하는 다환 방향족 탄화수소 코폴리머(PAHC)의 제조 방법을 제공한다:

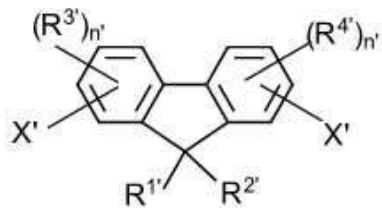
[0052]



[0053]

[0054]

구조 A'



[0055]

[0056]

구조 B'

[0057]

상기 식에서, 각각의 R 및 R'기, k 및 l는 상기 PAHC 정의에 관하여 설명한 것과 동일한 일반적이고 바람직한 의미를 갖는다; 바람직하게는 R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'} 중 적어도 하나는 극성 또는 더욱 극성화기이다.

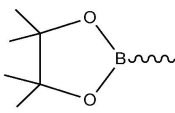
[0058]

X' 는 할로젠 원자 또는 시클릭 보레이트기이고; Y' 는 할로젠 원자이다.

[0059]

대안적으로 Y'는 시클릭 보레이트기이고 이 경우 X'는 할로젠 원자이다.

[0060]

바람직하게는, 상기 시클릭 보레이트기는  이다.

[0061]

바람직하게는, 상기 공정은 용매에 의해 수행되고, 바람직하게는 유기용매, 바람직하게는 방향족 유기용매이다.

[0062]

본 발명의 조성물은 예를 들어, 회석용 모노머인 경화성 모노머를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 물질의 예로는, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 모노머 화합물과 같은 라디칼 경화성 모노머 화합물을 포함한다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머의 예는 이소보닐 아크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트 이소데실아크릴레이트, 이소데실메타크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 이소옥틸메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 알콕시레이티드 라우릴 아크릴레이트, 에톡시레이티드 노닐 페놀 아크릴레이트, 에톡시레이티드 노닐 페놀 메타크릴레이트, 에톡시레이티드 히드록시에틸 메타크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 테트라히드로퍼푸릴 메타크릴레이트뿐만 아니라 혼합물 및 이들의 조합을 포함한다.

[0063]

또한, 다기능 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머 및 올리고머는 반응성 회석제 및 상기 경화된 조성물의 가교결합 밀도를 증가시킬 수 있는 물질로서 상기 조성물에 포함될 수 있다. 다기능 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머 및 올리고머의 적합한 예는 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라메타크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1,12-도데칸올 디아크릴레이트, 1,12-도데칸올 디메타크릴레이트, 트리스(2-히드록시 에틸) 이소시아누레이드 트리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀A 디아크릴레이트, 에톡시레이티드 비스페놀A 디메타크릴레이트, 알콕시레이티드 헥산디올 디아크릴레이트, 알콕시레이티드 사이클로헥산 디메탄올 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에

틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리스(2-히드록시 에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트로 수정된 아민(PO 83 F® LR 8869® 및/또는LR 8889®로서 가능하다.(BASF사로부터 모두 가능)), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 글리세롤 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 에톡시레이티드 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트 (SR 494®로서 Sartomer Co. Inc.로부터 가능)뿐만 아니라 혼합물 및 이들의 조합을 포함한다. 반응성 희석제를 본 발명의 상기 조성물에 첨가시, 상기 반응성 희석제는 임의의 바람직한 또는 효과적인 함량으로 첨가되고, 상기 캐리어의 약 75중량% 이하인, 희석제의 양이 이러한 범위를 벗어날 수 있지만 일 구현예에서 상기 캐리어의 적어도 약 1중량%, 상기 캐리어의 적어도 약 35중량%, 상기 캐리어의 약 98중량% 이하이다.

[0064] 본 발명에 따른 코폴리머는 1000Hz에서 1.5이상, 바람직하게는 2이상, 바람직하게는 3 이상의 유전율을 가질 수 있다. 특히 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리머들은 1000Hz에서 1.5 내지 8의, 보다 바람직하게는 3.4 내지 8의 유전율을 갖는 반도체 코폴리머이다. 바람직한 구현예에서, 상기 폴리아센 코폴리머는 1000Hz에서 3.4 내지 7의, 보다 바람직하게는 3.4 내지 6.5, 그러나 보다 바람직하게는 3.4 내지 4.5의, 보다 더 바람직하게는 3.4 내지 4.0의 유전율을 갖는다. 본 발명에 따른 코폴리머들은 바람직하게는 반도체 코폴리머이고 1000Hz에서 3.4이상, 예를 들어 3.8이상, 4.0 이상, 4.2이상 및 이와 같은 유전율을 가질 수 있다.

[0065] 바람직하게는, 본 발명에 따른 상기 유기 반도체 조성물은 1000Hz에서 3.4이하의 유전율을 갖는 코폴리머를 10 중량%이하, 보다 바람직하게는 5중량%이하, 보다 바람직하게는 1중량% 이하, 보다 바람직하게는 실질적으로 포함하지 않는다. 바람직한 구현예에서, 상기 유전율은 WO 2004/102690에 개시된 방법 또는 본원 명세서에 개시된 방법을 사용함으로써, 바람직하게는 본원 명세서에 개시된 방법을 사용함으로써 결정된다.

[0066] 바람직하게는, 본 발명에 따른 상기 코폴리머는 1000Hz에서 3.4 내지 8의 유전율을 갖는 반도체 코폴리머이다. 바람직한 구현예에서, 상기 코폴리머는 1000Hz에서 3.4 내지 7의, 보다 바람직하게는 3.4 내지 6.5, 보다 더 바람직하게는 3.4 내지 4.5의 유전율을 갖는다. 상기 코폴리머들의 유전율은 당업자에게 알려진 임의의 표준 방법에 의해 측정될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 상기 유전율은 WO 2004/102690에 개시된 방법 또는 본원 명세서에 개시된 방법을 사용함으로써, 바람직하게는 본원 명세서에 개시된 방법을 사용함으로써 결정된다.

[0067] 화학식(A)의 모노머 단위

[0068] 상기 (A)로서 정의된 상기 폴리아센 모노머 단위의 일부 바람직한 특성은 다음과 같다.

[0069] 바람직한 구현예에서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ 및 R^{14} 기 중 적어도 하나(및 보다 바람직하게는 2)는 트리-C₁₋₂₀ 히드로카빌실릴 C₁₋₄ 알킬닐기이다.

[0070] 바람직하게는, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ 및 R^{14} 기 중 적어도 하나(및 보다 바람직하게는 2)는 트리히드로카빌실릴 에틸닐기이다.

[0071] 바람직한 구현예에서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ 및 R^{14} 기들 중 적어도 하나(및 보다 바람직하게는 2)는 (트리히드로카빌실릴)에틸닐-기, $-C\equiv C-SiR^{22}R^{23}R^{24}$ 이고, R^{22}, R^{23} 및 R^{24} 은, 독립적으로, C₁-C₆ 알킬 또는 C₂-C₆ 알케닐을 나타낸다. 보다 바람직한 구현예에서, R^{22}, R^{23} 및 R^{24} 는, 독립적으로, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 1-프로페닐 및 2-프로페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0072] 바람직한 구현예에서, R^6 및 R^{13} 은 트리알킬실릴 에틸닐기, $-C\equiv C-SiR^{22}R^{23}R^{24}$ 이고, R^{22}, R^{23} 및 R^{24} 은, 독립적으로, C₁-C₆ 알킬 또는 C₂-C₆ 알케닐을 나타낸다. 보다 바람직한 구현예에서, R^{22}, R^{23} 및 R^{24} 는, 독립적으로, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 1-프로페닐 및 2-프로페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0073] 그러나 다른 바람직한 구현예에서, 단 $k = 1 = 1$ 일 때; $R^1, R^2, R^3, R^4, R^8, R^9, R^{10}$ 및 R^{11} 은, 독립적으로, H, C₁-C₆ 알킬 또는 C₁-C₆ 알콕시를 나타낸다. 보다 바람직하게는, R^1, R^4, R^8 및 R^{11} 는 동일하고 H, C₁-C₆ 알킬 또

는 C₁-C₆ 알콕시를 나타낸다. 보다 더 바람직한 구현예에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹ 은, 동일하거나 상이하고, 수소, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 메톡시, 에톡시, 프로필옥시 및 부틸옥시로 이루어진 군으로부터 선택된다.

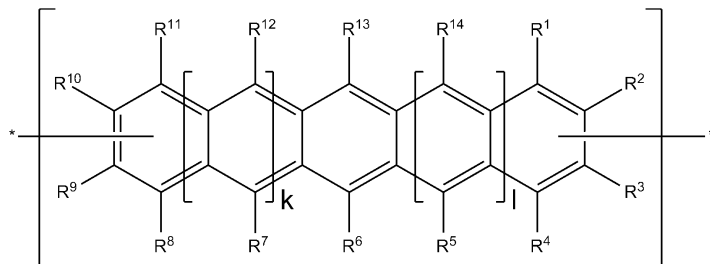
[0074] 바람직하게는, R⁵, R⁷, R¹² 및 R¹⁴은 수소이다.

[0075] 바람직하게는, R²², R²³ 및 R²⁴는 수소, 예를 들어 할로젠 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C₁-C₁₀ 알킬기(바람직하게는 C₁-C₄-알킬 및 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0076] R²² 및 R²³ 은 바람직하게는, 독립적으로, 선택적으로 치환된 C₁-10 알킬기 및 선택적으로 치환된 C₂-10 알케닐, 보다 선택적으로 C₁-C₆ 알킬 또는 C₂-C₆ 알케닐 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이 경우 바람직한 알킬기는 이소프로필기이다.

[0077] 상기 실릴기 -Si(R²²)_x(R²³)_y(R²⁴)_z 의 예는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 디메틸에틸실릴, 디에틸메틸실릴, 디메틸프로필실릴, 디메틸이소프로필실릴, 디프로필메틸실릴, 디이소프로필메틸실릴, 디프로필에틸실릴, 디이소프로필에틸실릴, 디에틸이소프로필실릴, 트리아이소프로필실릴, 트리메톡시실릴, 트리에톡시실릴, 트리페닐실릴, 디페닐이소프로필실릴, 디이소프로필페닐실릴, 디페닐에틸실릴, 디에틸페닐실릴, 디페닐메틸실릴, 트리페녹시실릴, 디메틸메톡시실릴, 디메틸페녹시실릴, 메틸메톡시페닐 등을 포함하며 이에 한정되지 않는다. 상기 목록의 각 예를 들어, 상기 알킬, 아릴 또는 알콕시기는 선택적으로 치환될 수 있다.

[0078] 본 발명의 첫번째 측면의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 PAHCs는 화학식(A1)을 갖는 적어도 하나의 모노머 단위를 포함한다.



[0079]

[0080] 화학식(A1)

[0081] R⁵, R⁷, R¹² 및 R¹⁴ 는 각각 수소이고;

[0082] R⁶ 및 R¹³ 은 트리알킬실릴 에틸닐기, -C≡C-SiR²²R²³R²⁴ 이고, R²², R²³ 및 R²⁴ 은, 독립적으로, C₁-C₄ 알킬 또는 C₂-C₄ 알케닐을 나타내고;

[0083] R¹, R², R³, R⁴, R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹ 은, 독립적으로, 수소; 분지형 또는 비분지형, 비치환된 C₁-C₄알킬기; C₁-C₆ 알콕시기 및 C₆-C₁₂ 아릴옥시기;로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0084] R²/R³ 및 R⁹/R¹⁰의 각 쌍 중 적어도 하나가 —*로 표시된 결합이라면, 화학식 (A), (A1) 또는 (B)를 갖는 또 다른 모노머 단위로의 결합이고, 상기 k 및 l은, 독립적으로, 0 또는 1, 바람직하게는 k 및 l는 모두 1이다.

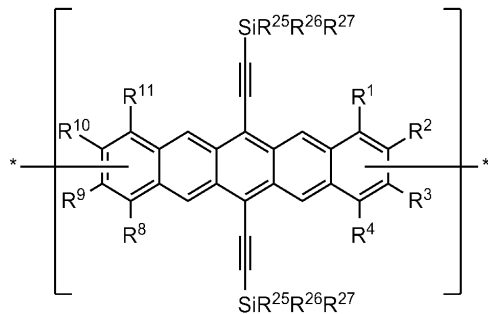
[0085] 화학식(A1)의 모노머 단위에서, 상기 k 및 l는 모두 1; R⁶ 및 R¹³ 은 (트리알킬실릴) 에틸닐기들, -C≡C-SiR²²R²³R²⁴ 이고, R²², R²³ 및 R²⁴ 은 바람직하게는, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 1-프로페닐 또는 2-프로페닐로부터 선택되고; R¹, R², R³, R⁴, R⁸, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹ 은, 독립적으로, 수소, 메틸, 에틸 및 메톡시로 이루어진 군 으로부터 선택되고, R²/R³ 및 R⁹/R¹⁰의 각 쌍 중 적어도 하나가 —*로 표시된 결합이면, 화학식 (A), (A1)

또는 (B)를 갖는 또 다른 모노머 단위로의 결합이다.

[0086] 보다 바람직한 구현예에서, 상기 PAHC 코폴리머에서 폴리아센 모이어티는 치환된 펜타센이고, 각 R^{22} 기는, 독립적으로, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_1-C_8 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C_2-C_{12} 시클로알킬기 및 치환된 또는 비치환된 C_6-C_{12} 시클로알킬알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고; 각 R^{23} 기는, 독립적으로, 치환된 또는 비치환된 C_2-C_8 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C_2-C_{12} 시클로알킬기 및 치환된 또는 비치환된 C_6-C_{12} 시클로알킬알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^{24} 는, 독립적으로, 수소, 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_2-C_8 알킬닐기, 치환된 또는 비치환된 C_2-C_{12} 시클로알킬기, 치환된 또는 비치환된 C_6-C_{12} 시클로알킬알킬렌기, 치환된 C_5-C_{12} 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C_6-C_{14} 아릴알킬렌기, 아세틸기, 치환된 또는 비치환된 고리 내에 O, N, S 및 Se 중 적어도 하나를 포함하는 C_5-C_{12} 헤테로시클릭 고리로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0087] 본 발명에 따른 바람직한 PAHCs와 조성물은 (상기 코폴리머 또는 조성물 내의 전체 모노머 단위 (A), (A1) 및 (B) 총합의) 적어도 20 wt.%의 상기 화학식 (A1)를 갖는 폴리아센 모노머 단위 및 적어도 20 wt.%, 바람직하게는 20-80 wt.%의 상기 화학식 (B)를 갖는 모노머 단위를 포함한다.

[0088] 본 발명에 따른 특히 바람직한 폴리아센 모노머 단위는 화학식(A2)의 것들이다.



[0089]

[0090] 화학식 (A2)

[0091] 상기 식에서, R^1 , R^4 , R^8 및 R^{11} 는, 독립적으로, H, C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0092] 바람직하게는 R^1 , R^4 , R^8 및 R^{11} 은, 동일하거나 상이하고, 독립적으로, 수소, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 메톡시, 에톡시, 프로필옥시 및 부틸옥시, 보다 바람직하게는 수소, 메틸, 에틸, 프로필 및 메톡시로 이루어진 군으로부터 선택된다.

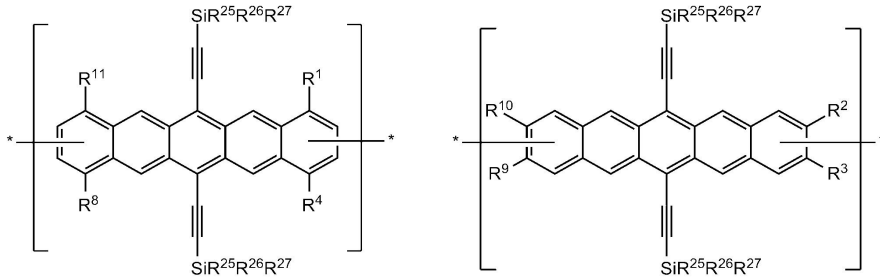
[0093] 화학식(A2)의 모노머 단위에서, R^2 , R^3 , R^9 및 R^{10} 은, 독립적으로, H, C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^2/R^3 및 R^9/R^{10} 의 각 쌍 중 적어도 하나가 $———^*$ 로 표시된 결합이면, 화학식 (A), (A1), (A2) 또는 (B)를 갖는 또 다른 모노머 단위로의 결합이다. 바람직한 구현예에서, R^2 , R^3 , R^9 및 R^{10} 은 동일하거나 상이하고, 독립적으로, 수소, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 메톡시, 에톡시, 프로필옥시 및 부틸옥시, 보다 바람직하게는 수소, 메틸, 에틸, 프로필 및 메톡시로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^2/R^3 및 R^9/R^{10} 의 각 쌍 중 적어도 하나가 $———^*$ 로 표시된 결합이면, 화학식 (A), (A1), (A2) 또는 (B)를 갖는 또 다른 모노머 단위로의 결합이다.

[0094] 화학식(A2)의 모노머 단위에서, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은, 독립적으로, C_1-C_6 알킬 및 C_2-C_6 알케닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은, 독립적으로, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 1-프로페닐 및 2-프로페닐 보다 바람직하게는 에틸, n-프로필 및 이소프로필로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0095] 본 발명의 바람직한 PAHCs 와 조성물은 (상기 코폴리머 또는 조성물 내의 전체 모노머 단위 총합의) 적어도 20 wt.%의 상기 화학식(A2)를 갖는 폴리아센 모노머 및 적어도 20 wt.%, 바람직하게는 20-80 wt.%의 상기 화학식 (B)를 갖는 모노머 단위를 포함한다.

[0096] 그러나 다른 바람직한 구현예에서, 본 발명의 상기 폴리아센 모노머 단위는 화학식 (A3) 및 (A4)의 것들이다.

[0097]



[0098] 화학식(A3)

화학식(A4)

[0099] 상기 식에서, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 는, 독립적으로, 메틸, 에틸 및 이소프로필로 이루어진 군으로부터 선택된다.

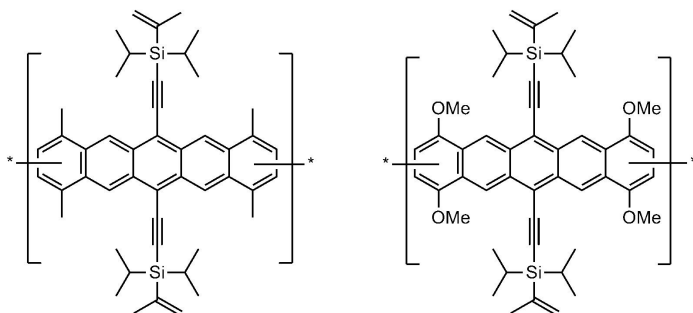
[0100] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^8 , R^9 , R^{10} 및 R^{11} 은, 독립적으로, C_1 - C_6 알킬, C_1 - C_6 알콕시 및 C_6 - C_{20} 아릴옥시로 이루어진 군 으로부터 선택된다. 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^8 , R^9 , R^{10} 및 R^{11} 은, 독립적으로, 메틸, 에틸, 프로필, n- 부틸, 이소부틸, t-부틸, 메톡시, 에톡시, 프로필옥시 및 부틸옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되고, —* 는 화학식 (A), (A1), (A2), (A3), (A4) 또는 (B)를 갖는 다른 모노머 단위와의 결합을 나타낸다.

[0101] 일부 바람직한 구현예에서, R^1 , R^4 , R^8 및 R^{11} 은 동일하고 메틸 또는 메톡시기일 때, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 동일하고 에틸 또는 이소프로필기이다. 바람직한 구현예에서, R^1 , R^4 , R^8 및 R^{11} 은 메틸기일 때, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 에틸 기이다. 그러나 다른 바람직한 구현예에서, R^1 , R^4 , R^8 및 R^{11} 은 메틸기일 때, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 이소프로필기 이다. 더 바람직한 구현예에서, R^1 , R^4 , R^8 및 R^{11} 은 메톡시기일 때, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 에틸기이다. 그러나 다 른 바람직한 구현예에서, R^1 , R^4 , R^8 및 R^{11} 은 메톡시기일 때, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 이소프로필기이다.

[0102] 어떤 바람직한 구현예에서, R^2 , R^3 , R^9 및 R^{10} 은 동일하고 메틸 또는 메톡시기일 때, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 동일하고 에틸 또는 이소프로필기이다. 바람직한 구현예에서, R^2 , R^3 , R^9 및 R^{10} 은 메틸기일 때, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 에틸 기이다. 그러나 다른 바람직한 구현예에서, R^2 , R^3 , R^9 및 R^{10} 은 메틸기일 때, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 이소프로필기 이다. 더 바람직한 구현예에서, R^2 , R^3 , R^9 및 R^{10} 은 메톡시기일 때, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 에틸기이다. 그러나 다 른 바람직한 구현예에서, R^2 , R^3 , R^9 및 R^{10} 은 메톡시기일 때, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 이소프로필기이다.

[0103] 본 발명의 보다 더 바람직한 구현예에서, 상기 폴리아센 모노머 단위는 하기의 (A5) 내지 (A8)단위으로부터 선 택된다:

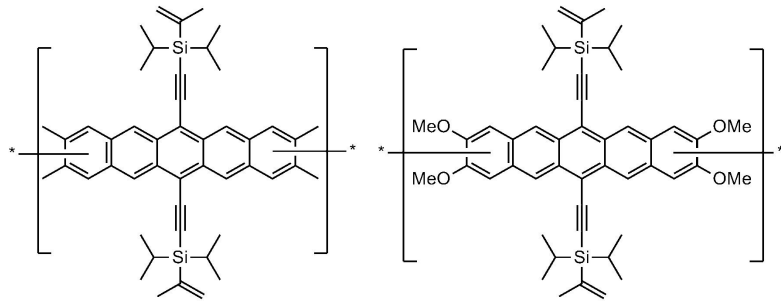
[0104]



[0105]

(A5)

(A6)



[0106]

[0107]

(A7)

(A8)

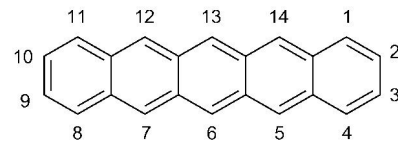
[0108]

본 발명의 바람직한 PAHCs 와 조성물은 (상기 코폴리머 또는 조성물 내의 전체 모노머 단위(A) 및 (B) 총합의) 적어도 20 wt.% 의 상기 화학식(A3), (A4), (A5), (A6), (A7) 또는 (A8)를 갖는 폴리아센 모노머 단위 및 적어도 20 wt.%, 바람직하게는 20-80 wt.%의 상기 화학식(B)를 갖는 모노머 단위를 포함한다.

[0109]

상기 "R" 치환기(그것은 R1, R2등이다)는 통상적인 명명법에 따라 펜타센의 위치에 치환기를 나타낸다.

[0110]



[0111]

본 발명에 따른 폴리아센 모노머는 당업자에게 공통된 일반적 지식 중 임의의 공지된 방법으로 합성할 수 있다. 바람직한 구현예에서, US 2003/0116755A, US3,557,233, US6,690,029 W02007/078993, WO 2008/128618 및 유기학문((Organic Letters), 2004, 6판, 넘버 10, 페이지 1609-1612)에 개시된 방법은 본 발명에서 사용되는 폴리아센 화합물의 합성을 위해 이용될 수 있다. 본 발명의 PAHCs의 높은 유전율 유사물은 W02012/160383 및 W02012/164282에 따라 제조될 수 있다.

[0112]

모노머 단위(B)

[0113]

상기 (B)로서 정의된 상기 플루오렌 모노머 단위의 일부 바람직한 특성은 다음과 같다.

[0114]

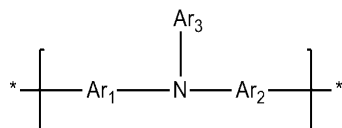
모노머 단위(B)에서, R^1 , $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 은, 각각, 동일하거나 상이하고, 각각 바람직하게는, 수소; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_2-C_{10} 알케닐기; 분지형 또는 비분지형, 치환된 또는 비치환된 C_2-C_{10} 알키닐기; 선택적으로 치환된 C_3-C_{10} 시클로알킬기; 선택적으로 치환된 C_6-C_{10} 아릴기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{10} 헤테로시클릭기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{10} 헤테로아릴기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{10} 알콕시기; 선택적으로 치환된 C_6-C_{10} 아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C_7-C_{10} 알킬아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C_2-C_{10} 알콕시카르보닐기; 선택적으로 치환된 C_7-C_{20} 아릴옥시카르보닐기; 시아노기 ($-CN$); 카바모일기 ($-C(=O)NR^{15}R^{16}$); 카르보닐기 ($-C(=O)-R^{17}$); 카르복실기($-CO_2R^{18}$) 시아네이트기 ($-OCN$); 이소시아노기 ($-NC$); 이소시아네이트기 ($-NCO$); 티오시아네이트기($-SCN$) 또는 티오이소시아네이트기 ($-NCS$); 선택적으로 치환된 아미노기; 히드록시기; 니트로기; CF_3 기; 할로기(Cl, Br, F, I); $-SR^{19}$; $-SO_3H$; $-SO_2R^{20}$; $-SF_5$; 선택적으로 치환된 실릴기; SiH_2R^{22} 기로 치환된 C_2-C_{10} 알킬닐기, $SiHR^{22}R^{23}$ 기로 치환된 C_2-C_{10} 알키닐기, 또는 $-Si(R^{22})_x(R^{23})_y(R^{24})_z$ 기로 치환된 C_2-C_{10} 알킬닐 ;로부터 선택되고, 각 x, y 및 z, R^{15} , R^{16} , R^{18} , R^{19} 및 R^{20} , R^{22} , R^{23} 및 R^{24} 은 상기 정의된 바와 같다.

[0115]

모노머 단위(B)에서, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 은, 각각, 동일하거나 상이하고, 각각 바람직하게는, H, 메틸, 메톡시, 시아노, 시아노메틸, 바람직하게는 H이다.

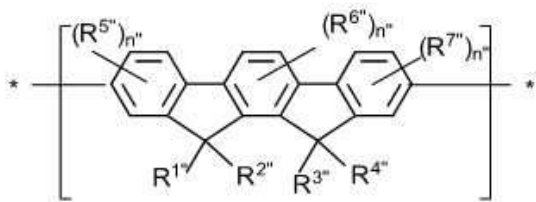
- [0116] 바람직하게는, 모노머 단위 (B)에서, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ 및 $R^{4'}$ 중 적어도 하나는 극성 또는 더욱 극성화기이고, $n=1$ 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 더 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이고, 상기 식에서 n 은 모노머 단위의 개수를 나타낸다. 바람직하게는 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 중 적어도 하나, 보다 바람직하게는 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 중 적어도 두 개는 극성기 또는 극성화기이다.
- [0117] 바람직한 구현예에서, 상기 하나 이상의 극성 또는 극성화기(들)는, 독립적으로, 니트로기; 니트릴기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 치환된 C_{1-40} 알킬기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_{1-40} 알콕시기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_{1-40} 카르복실산기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_{2-40} 카르복실산 에스테르; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 설폰산; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 설폰산 에스테르; 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기, 티오이소시아네이트기; 및 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 아미노기; 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0118] 보다 바람직한 구현예에서, 상기 하나 이상의 극성 또는 극성화기(들)는, 독립적으로, 니트로기; 니트릴기; 니트릴기, 시아네이트기, 또는 이소시아네이트기로 치환된 C_{1-10} 알킬기; C_{1-20} 알콕시기, C_{1-20} 카르복실산기, C_{2-20} 카르복실산 에스테르; 설폰산 에스테르; 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기, 티오이소시아네이트기 및 아미노기; 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0119] 보다 바람직하게는 상기 극성 또는 극성화기는 C_{1-4} 시아노알킬기, C_{1-10} 알콕시기, 니트릴기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0120] 보다 바람직하게는 상기 극성 또는 극성화기(들)는 시아노메틸, 시아노에틸, 시아노프로필, 시아노부틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 니트릴, NH_2 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 기 중 적어도 하나는, 동일하거나 상이하고, 극성 또는 더욱 극성화기이다.
- [0121] 그러나 보다 바람직하게는, 극성 또는 극성화기(들)는 이소프로필 시아노, 시클로헥실시아노, 메톡시, 에톡시, 니트릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 기 중 적어도 하나는, 동일하거나 상이하고, 극성 또는 더욱 극성화기이다.
- [0122] 보다 바람직하게는, 극성 또는 극성화기(들)는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ 및 $R^{4'}$ 중 적어도 하나는, 동일하거나 상이하고, 1 또는 2개의 극성 또는 더욱 극성화기이다.
- [0123] 보다 바람직하게는, 극성 또는 극성화기(들)는 메톡시 및 에톡시로 이루어진 군으로부터 선택되고, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 중 적어도 하나는 1 또는 2개의 같은 극성 또는 더욱 극성화기이다.
- [0124] 바람직하게는, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 은, 독립적으로, C_{1-2} 알콕시, C_{1-3} 시아노알킬, CN 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, $n = 1$ 내지 10이다.
- [0125] 바람직하게는, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 은, 독립적으로, C_{1-4} 알콕시, C_{3-20} 시클로알킬시아노, C_{1-4} 시아노알킬, CN 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, $n = 1$ 내지 10이다.
- [0126] 바람직하게는, $R^{3'}$ 은, 독립적으로, 1 C_{1-4} 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되고, $n = 1$ 내지 10이다.
- [0127] 바람직하게는, $R^{3'}$ 및 $R^{4'}$ 은, 독립적으로, 메톡시, 에톡시, 시아노메틸, 시아노에틸, CN 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, $n = 1$ 내지 10이다.

- [0128] 바람직하게는, $R^{4'}$ 은, 독립적으로, 1 C₁₋₄ 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되고, n = 1 내지 10이다.
- [0129] 바람직하게는, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 은, 독립적으로, 메톡시, 에톡시, 이소프로필시아노, 시아노메틸, 시아노에틸, CN 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, n = 1 내지 10이다.
- [0130] 바람직하게는, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 은, 독립적으로, 메톡시, 에톡시, 시아노메틸, CN 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, n = 1 내지 10이다.
- [0131] 바람직하게는, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 은, 독립적으로, 메톡시, 에톡시, 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, n = 1 내지 10이다.
- [0132] 본 발명의 상기 코폴리머들은 다른 모노머 단위의 랜덤 또는 블록 코폴리머일 수 있다. 이러한 경우에, 적어도 하나의 모노머 단위(A)가 적어도 하나의 모노머 단위(B)에 결합되면, 화학식(A) 또는 (B)로 정의된 어떤 모노머 단위는 서로 상이하거나 동일한 모노머 단위 (A) 또는 (B)와 결합될 수 있다.
- [0133] 호모폴리머에 대한 유전율의 조정을 허락하기 위해 상기 다환 방향족 탄화수소 코폴리머내의 상기 모노머의 비율은 변경될 수 있다. 또한, 상기 코폴리머 내의 상기 바인더의 평균 유전율이 바람직하게는 3.4 내지 8.0이면, 바람직하게는 상기 (A) 또는 (B)의 모노머 단위는 (A) 또는 (B)의 정의에 부합하지 않는 모노머 단위와 혼합될 수 있다. 이와 관련하여, 다른 적합한 모노머 단위는 같은 아릴아민 모노머, 각각 (D/D')와 같은 시스 및 트랜스-인덴노플루오렌 모노머 및 (E)와 같은 스피로비플루오렌(spirobifluorene) 모노머를 포함할 수 있다: $R^{1''}$, $R^{2''}$, $R^{3''}$, $R^{4''}$, $R^{5''}$, $R^{6''}$ 및 $R^{7''}$ 은, 각각, 동일하거나 상이하고, 이미 상기 정의된 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 와 동일한 기로부터 선택된다.
- [0134] Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 은, 동일하거나 상이하고, 각각, 독립적으로, 선택적으로 치환된 C₆₋₄₀ 방향족 기(단핵 또는 다핵)를 나타내고, Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 중 적어도 하나는 적어도 하나의 극성 또는 더욱 극성화기로 치환되고, n=1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다. 바람직하게는, Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 중 적어도 하나는 1, 2, 3, 또는 4로, 보다 바람직하게는 1, 2, 또는 3으로, 보다 바람직하게는 1 또는 2, 바람직하게는 1 개의 극성 또는 더욱 극성화기로 치환되고;
- [0135] $n'' = 1$ 내지 3이다.



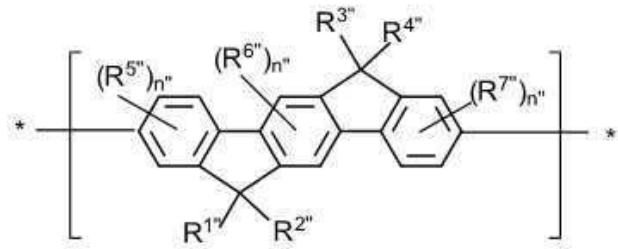
[0136]

[0137] (C)



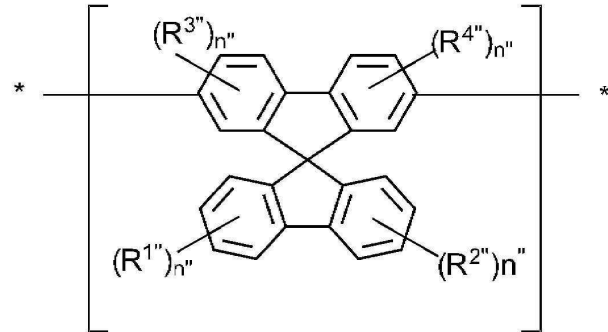
[0138]

[0139] (D)



[0140]

[0141] (D')



[0142]

[0143] (E)

[0144] 본 발명의 보다 바람직한 구현예에서, 상기 모노머 단위 (B)/(B')는 메톡시 또는 시아노인 적어도 하나의 치환기를 포함하고,

[0145] 본 발명에 따른 상기 PAHC가 하나 이상의 모노머 (C), (D), (D') 및/또는 (E)를 포함하는 때, 상기 PAHC는 코폴리머 내에서 전체 모노머 단위의 총 중량wt.%기준으로, 적어도 20 wt.%양의 모노머 (A); 적어도 60 wt.%양의 모노머 (B) 및 (C), (D), (D') 및/또는 (E)로 이루어진 그 나머지로 이루어진다.

[0146] 유기 반도체 조성물

[0147] 본 발명의 첫번째 측면에 따른 유기 반도체 조성물은 코폴리머 조성물을 포함하고, 상기 조성물은 1000Hz에서 1.5 이상, 바람직하게는 3.4 이상, 그러나 보다 바람직하게는 1.5 내지 6.5, 보다 더 바람직하게는 3 내지 6.5, 보다 바람직하게는 3.0 내지 5.0 및 여전히 보다 바람직하게는 3.4 내지 4.5의 유전율을 가진다.

[0148] 본 발명에 따른 상기 유기 반도체 조성물은 본원 명세서에 개시된 다환 방향족 탄화수소 코폴리머를 포함할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 유기 반도체 조성물은 본원 명세서에 개시된 바와 같이 코폴리머를 포함할 수 있고, 우리 출원서 WO 2012/164282에 설명된 바와 같이 다결정질 폴리아센 저분자 반도체를 추가로 포함할 수 있고, 상기 PAHC는 1000Hz에서 3.4 내지 8, 바람직하게는 3.4 내지 6.5, 보다 바람직하게는 4 내지 6.5, 그러나 보다 바람직하게는 3.4 내지 4.5의 유전율을 가진다. 바람직한 구현예에서, '건조 상태' 조성물이 폴리아센 저분자 10 내지 50% 및 PAHC 10 내지 90% 를 포함하는 경우, 본원 명세서에 정의된 코폴리머는 폴리아센 저분자와 조합에 사용될 수 있다.

[0149] 본 발명에 따른 상기 유기 반도체 조성물은 본원 명세서에 개시된 바와 같이 다환 방향족 탄화수소 코폴리머를 포함할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 유기 반도체 조성물은 본원 명세서에 개시된 바와 같이 코폴리머를 포함할 수 있고, 유기 바인더를 추가로 포함할 수 있고, 상기 유기 바인더는 1000Hz에서 3.4 내지 8, 바람직하게는 3.4 내지 6.5, 보다 바람직하게는 4 내지 6.5, 그러나 보다 바람직하게는 3.4 내지 4.5의 유전율을 가진다.

[0150] 특히 바람직한 구현예에서, 본원 명세서에 정의된 코폴리머는 유기 바인더와 조합에 사용될 수 있고, 상기 유기

바인더는 1000Hz에서 3.4 내지 8.0, 바람직하게는 3.6 내지 6.5, 보다 바람직하게는 3.4 내지 4.5의 유전율을 가진다.

[0151] 그러나 다른 바람직한 구현예에서, 본 발명의 코폴리머는 1000Hz에서 3.4 내지 8.0, 바람직하게는 3.4 내지 4.5의 유전율을 가진다.

[0152] 상기 조성물에 존재하는 용매와 상기 코폴리머의 농도는 바람직한 용액 코팅법에 따라 달라질 것이고, 예를 들어 잉크 젯 인쇄 조성물은 낮은 점도, 낮은 고형물 로딩(loading) 조성물을 요구하고 반면, 스크린 인쇄 과정은 높은 점도, 높은 고형물 로딩 조성물을 요구한다. 이어지는 상기 코폴리머 조성물의 증착에서, 상기 용매는 상기 조성물의 총 중량 기준으로, 바람직하게는 바인더 1-99.9중량% 및 0.1 내지 상기 코폴리머 99중량%(인쇄된 또는 건조 상태의)을 갖는 반도체 층; 바람직하게는 상기 저분자 폴리아센 25 내지 75중량% 및 상기 코폴리머 25 내지 75중량% 를 포함하는 상기 반도체층을 얻기 위해 증발된다.

[0153] 증착 이전의 상기 조성물에서, 상기 조성물의 총 중량 기준으로, 하나 이상의 상기 설명된 코폴리머는 적어도 0.1 wt%, 바람직하게는 0.5 wt% 의 농도에서 바람직하게 존재한다. 조성물 내의 코폴리머의 농도의 상한은 종종 이러한 전자 기기의 제작에서와 같이 기관에 적용되는 동안 상기 조성물의 온도에서 특정 용매의 코폴리머의 용해도 한계 근처이다. 본 발명의 전형적인 조성물은 상기 조성물의 총 중량 기준으로, 약 0.1 wt%, 바람직하게는 0.5 wt% 내지 약 20.0 wt% 범위의 농도에서 상기 코폴리머 중 하나를 포함하고, 보다 전형적으로는 약 0.5 wt% 내지 약 10.0 wt%, 보다 전형적으로는 0.5 내지 5.0, 보다 전형적으로는 1 내지 3 wt% 범위이다.

[0154] 인쇄되거나 건조된 조성물에서, 하나 이상의 상기 설명된 코폴리머는 바람직하게는 상기 조성물의 총 중량 기준으로, 적어도 10wt%, 바람직하게는 10 내지 90wt%, 보다 바람직하게는 20 내지 80wt%, 보다 바람직하게는 30 내지 70wt%, 보다 바람직하게는 40 내지 60wt%의 농도에서 존재한다.

[0155] 바람직한 구현예에서, 하나 이상의 용매는 유기 반도체 조성물에 존재할 수 있다.

[0156] 적합한 용매는 테트라히드로퓨란과 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메시틸렌, 브로모메시틸렌, 아니졸, 브로모아니졸, 브로모벤젠, 테트라린, o-크실렌, 1,4-디옥산, 메틸에틸케톤, 감마-부티롤락톤, 시클로헥산, 모르폴린, N-메틸피롤리돈, 에틸아세테이트, n-부틸아세테이트, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 데칼린 또는 둘 이상의 이들의 혼합물과 같은 방향족 탄화수소를 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0157] 용매 블렌드도 사용될 수 있다. 적합한 용매 블렌드는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 메틸 에틸 케톤, 디클로로메탄, 디클로로벤젠, 퍼퓨릴 알콜, 디메톡시에탄 및 에틸아세테이트, n-헵탄과 같은 높은 끓는 점 알칸 및 이소프로필 알코올과 같은 알코올,과 같은 용매의 조합의 상기 용매의 조성물을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 이러한 조성물(증착 이전)은 상기 조성물의 총 중량 기준으로 50 wt%이상, 바람직하게는 상기 조성물의 총 중량 기준으로 60 내지 95 wt%의 함량으로 적합한 용매를 바람직하게 포함한다.

[0158] 그러나 다른 바람직한 구현예에서, 하나 이상의 추가적 조성물 성분은 상기 유기 반도체 조성물 내에 존재할 수 있다. 적합한 추가적인 조성물 성분은 폴리머 첨가제, 유동성 개질제, 계면활성제, 코폴리머에 대해 매치되는 정공 수송 화합물(hole transfer compound)인 다른 반도체를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 일부 예시적인 구현예에서, 상기 조성물은 폴리스티렌, 폴리(알파-메틸스티렌), 폴리(펜타플루오로스티렌), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(4-시아노메틸 스티렌), 폴리(4-비닐페놀) 또는 U.S. 특허 출원 공보 No. 2004/0222412 A1 또는 U.S. 특허 출원 공보 No. 2007/0146426 A1에 개시된 임의의 다른 적합한 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리머 첨가제를 포함한다. 일부 바람직한 구현예에서, 상기 폴리머 첨가제는 폴리스티렌, 폴리(알파-메틸스티렌), 폴리(펜타플루오로스티렌) 또는 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 포함한다. 일부 예시적인 구현예에서, 상기 조성물은 플루오르화 계면활성제 또는 플루오로계면활성제로부터 선택된 계면활성제를 포함한다. 존재할 때, 각 추가적 조성물 성분은 상기 조성물의 총 중량 기준으로, 0 내지 약 50wt%이상의 함량으로 독립적으로 존재한다. 바람직하게는, 각 추가적 조성물 성분은 상기 조성물의 총 중량 기준으로, 약 0.0001 내지 약 10.0wt% 범위의 함량으로 독립적으로 존재한다. 예를 들어, 폴리머가 상기 조성물 내에 존재할 때, 상기 폴리머 첨가제는 상기 조성물의 총 중량 기준으로, 전형적으로 0 내지 약 5.0wt%이상, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 3.0wt% 함량으로 존재한다. 예를 들어, 계면활성제가 상기 조성물 내에 존재할 때, 상기 계면활성제는 상기 조성물의 총 중량 기준으로, 바람직하게는 0 내지 약 1.0wt%이상, 보다 전형적으로 약 0.001 내지 약 0.5wt% 함량으로 존재한다.

[0159] 본 발명에 따른 상기 유기 반도체 조성물은 바람직하게는 적어도 $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 바람직하게는 0.5 내지 8.0

$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 보다 바람직하게는 0.5 내지 6.0 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 보다 바람직하게는 0.8 내지 5.0 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 보다 바람직하게는 1.0 내지 5.0 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 보다 바람직하게는 1.5 내지 5.0 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 보다 바람직하게는 2.0 내지 5.0 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 의 전하 이동도 값을 갖는다. 상기 반도체 조성물의 전하 이동도 값은 J. Appl. Phys., 1994, Volume 75, 페이지 7954 및 WO 2005/055248, 바람직하게는 WO 2005/055248에 개시된 것들에 의해 당업자에게 공지된 임의의 표준 방법을 사용하여 측정할 수 있다.

[0160] 본 발명에 따른 폴리아센 모노머들은 당업자에게 공통된 일반적 지식 중 임의의 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 상기 유기 반도체 조성물은 WO 2005/055248에 개시된 방법 또는 본원 명세서에 개시된 방법을 사용하여, 바람직하게는 본원 명세서에 개시된 방법을 사용하여 제조될 수 있다.

[0161] 바람직하게는, 본 발명에 따른 유기 반도체 조성물은 1000Hz에서 1.5이상, 보다 바람직하게는 3.4이상, 그러나 보다 바람직하게는 3.4 내지 8의 유전율을 갖는 반도체 조성물이다. 바람직한 구현예에서, 상기 조성물은 1000Hz에서 4.0 내지 7, 보다 바람직하게는 4.0 내지 6.5, 보다 더 바람직하게는 4.0 내지 6, 보다 더 바람직하게는 3.4 내지 4.5의 유전율을 갖는다.

[0162] 유기 반도체 층

[0163] 본 발명에 따른 상기 유기 반도체 조성물은 유기 반도체 층을 형성하기 위해, 다양한 기판상에 증착될 수 있다.

[0164] 본 발명에 따른 상기 유기 반도체 조성물은 하기 단계를 포함하는 방법을 사용하여 제조될 수 있다.

[0165] (i) 반도체 층 조성을 형성하기 위해, 용액과 본 발명에 따른 유기 반도체 조성물을 혼합하는 단계;

[0166] (ii) 기판상에 상기 조성을 증착시키는 단계; 및

[0167] (iii) 유기 반도체 층을 형성하기 위해, 상기 용액을 선택적으로 제거하는 단계.

[0168] 유용한 기판 물질은 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리케톤, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)와 같은 중합성 필름과 실리카, 알루미늄, 실리콘 웨이퍼 및 유리와 같은 무기성 기판을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 주어진 기판의 표면은 표면 특성을 변화시키기 위하여, 예를 들면 실란과 같은 화학적 시약으로 표면에 고유한 화학적 기능성 반응으로 또는 플라즈마에 표면을 노출시킴으로써 처리될 수 있다.

[0169] 상기 유기 반도체 조성물을 상기 기판상에 증착하기 전에, 상기 조성물은 증착 단계를 용이하게 하기 위해 하나 이상의 용매와 조합될 수 있다. 적합한 용매는 상기 코폴리머 모두를 용해할 수 있고 용액 블렌드로부터 증발하에 응집성(coherent), 무결점층을 제공하는 임의의 용매를 포함한다. 상기 코폴리머용 적합한 용매는 이용될 혼합물의 상기 농도에서 ASTM 방법 D 3132에 설명된 상기 물질의 윤곽도(acontour diagram)에 의해 결정된다.

[0170] 적합한 용매는 테트라히드로퓨란과 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메시틸렌, 브로모메시틸렌, 아니졸, 브로모아니졸, 브로모벤젠, 테트라린, o-크실렌, 1,4-디옥산, 메틸에틸케톤, 감마-부티롤락톤, 시클로헥산, 모르폴린, N-메틸피롤리돈, 에틸아세테이트, n-부틸아세테이트, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 데칼린 또는 둘 이상의 이들의 혼합물과 같은 방향족 탄화수소를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 어떠한 염소화된 용매도 사용되지 않는다.

[0171] 본 발명에 따르면, 상기 유기 반도체 층 조성 내의 상기 고형분 함량 수준 또한 OFETs와 같은 전자 기기를 위한 향상된 이동도 값을 달성하는 인자인 것이 추가로 밝혀졌다. 상기 조성의 고형분 함량은 일반적으로 하기와 같이 표현된다:

$$\text{고형분 함량 (\%)} = \frac{a+b}{a+b+c} \times 100$$

[0173] 상기 식에서: a = 폴리아센 저분자 질량, b = PAHC 질량 및 c = 용매 질량.

[0174] 상기 조성의 고형분 함량은 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%이다.

- [0175] 적합한 종래의 증착 방법은 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄 및 오프셋 리소그래피(offset lithography) 뿐만 아니라, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 블레이드 / 슬롯 - 다이 코팅, 플렉소그래픽 인쇄, 그라비아 인쇄, 롤-투-롤 웹 코팅 및 딥 코팅과 같은 인쇄 공정 등을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 하나의 바람직한 구현예에서, 상기 결과적인 조성물은 더 인쇄 가능 조성물, 보다 더 바람직하게는 잉크젯 인쇄용 조성물이다.
- [0176] 상기 조성물이 기판 표면상에 증착되면, 상기 용매는 유기 반도체 층을 형성하기 위해 제거될 수 있다. 임의의 적절한 방법이 용매를 제거하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 용매는 증발 또는 건조에 의해 제거될 수 있다. 전형적으로, 상기 용매의 적어도 약 80 퍼센트는 상기 반도체층을 형성하기 위해 제거된다. 예를 들어, 상기 용매의 적어도 약 85 중량 퍼센트, 적어도 약 90 중량 퍼센트, 적어도 약 92 중량 퍼센트, 적어도 약 95 중량 퍼센트, 적어도 약 97 중량 퍼센트, 적어도 약 98 중량 퍼센트, 적어도 약 99 중량 퍼센트 또는 적어도 약 99.5 중량 퍼센트가 제거된다.
- [0177] 상기 용매는 종종 임의의 적합한 온도에서 증발될 수 있다. 일부 방법에서, 용매 혼합물은 주위 온도에서 증발된다. 다른 방법에서, 상기 용매는 주위 온도보다 높거나 낮은 온도에서 증발된다. 예를 들어, 기판을 지지하는 플래튼(platen)은 주위 온도보다 높거나 낮은 온도로 가열되거나 냉각될 수 있다. 여전히 다른 바람직한 방법에서, 용매의 일부 또는 대부분이 주위 온도에서 증발될 수 있고, 어떤 나머지 용매는 주위 온도보다 높은 온도에서 증발될 수 있다. 주위 온도보다 높은 온도에서 상기 용매가 증발되는 경우의 방법에서, 상기 증발은 질소 대기와 같은 불활성 대기하에서 수행될 수 있다.
- [0178] 대안적으로, 상기 용매는 진공의 사용을 통하는 것과 같이 감소된 압력(예, 대기압보다 낮은 압력에서)의 적용에 의해 제거될 수 있다. 감소된 압력을 적용하는 동안, 상기 용매는 상기 설명된 것들과 같이 임의의 적합한 온도에서 제거될 수 있다.
- [0179] 상기 용매의 제거 속도는 상기 결과적인 반도체 층에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 만약 상기 제거 공정이 너무 빠르면, 결정화동안 반도체 분자의 불량 패킹(packaging)이 발생할 수 있다. 반도체 분자의 불량 패킹은 상기 반도체 층의 전하 이동도에 불리할 수 있다. 상기 용매는 제어되지 않은 방식(즉, 시간 제약이 없음) 또는 증발 속도의 조절을 위해 조절되는 조건에서 자체적으로 완전히 증발될 수 있다. 불량 패킹을 최소화하기 위해, 상기 증착된 층을 덮어 증발 속도를 늦추는 동안 상기 용매는 증발될 수 있다. 이러한 조건은 상대적으로 높은 수준의 결정도를 갖는 반도체 층을 유도할 수 있다.
- [0180] 상기 반도체 층을 형성하기 위해 용매의 바람직한 양을 제거한 후, 상기 반도체 층은 열 또는 용매 증기에 노출됨으로써 즉, 열적 어닐링(annealing) 또는 용매 어닐링에 의해 어닐링될 수 있다.
- [0181] 본 발명에 따른 상기 유기 반도체 층은 바람직하게는 적어도 $0.5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 바람직하게는 0.5 내지 $8.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 보다 바람직하게는 0.5 내지 $6.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 보다 바람직하게는 0.8 내지 $5.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 보다 바람직하게는 1 내지 $5.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 보다 바람직하게는 1.5 내지 $5.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 보다 바람직하게는 2.0 내지 $5.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 의 전하 이동도 값을 갖는다. 상기 반도체 층의 전하 이동도 값은 J. Appl. Phys., 1994, Volume 75, 페이지 7954 및 WO 2005/055248, 바람직하게는 WO 2005/055248에 개시된 기술들에 의해 당업자에게 공지된 임의의 표준 방법을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0182] 바람직하게는, 본 발명의 상기 유기 반도체 조성물(들)은 1000Hz에서 3.4 내지 8의 유전율을 갖는 반도체 층이다. 바람직한 구현예에서, 상기 층(들)은 1000Hz에서 4.0 내지 7의, 보다 바람직하게는 4.0 내지 6.5, 그러나 보다 바람직하게는 4.0 내지 6의, 보다 더 바람직하게는 3.4 내지 4.5의 유전율을 갖는다.
- [0183] **전자 기기**
- [0184] 본 발명은 본 발명에 따른 상기 유기 반도체 조성물을 포함하는 전자 기기를 추가로 제공한다. 상기 조성물은 예를 들어, 반도체 층 또는 필름 형태로 사용될 수 있다. 또한, 본 발명은 바람직하게는 본 발명에 따른 상기 유기 반도체 층을 포함하는 전자 기기를 제공한다.
- [0185] 상기 층 또는 필름의 두께는 0.02 내지 20 마이크로, 0.2 내지 20 마이크로, 바람직하게는 0.05 내지 10 마이크로, 바람직하게는 0.5 내지 10 마이크로, 0.05 내지 5 마이크로, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 5 마이크로, 그러나 보다 바람직하게는 0.5 내지 2 마이크로, 보다 바람직하게는 0.02 내지 1 마이크로일 수 있다.
- [0186] 상기 전자 기기는 유기전계효과 트랜지스터 (organic field effect transistors, OFETs), 유기발광다이오드 (organic light emitting diodes, OLEDs), 광검출기, 유기 광기전력(organic photovoltaic, OPV) 전지, 센서,

레이저, 메모리소자 및 논리회로를 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0187] 본 발명의 예시적인 전자 기기는 기관상에 상기 설명된 유기 반도체 조성물의 용액 증착에 의해 제작될 수 있다.

[0188] 본 발명의 세부사항

[0189] <일반적 용어>

[0190] 절대값 x와 관련된 상기 용어 "약" 은, 예를 들어 $x \pm 10\%$ 를 의미한다.

[0191] 상기 단어 "실질적으로"는 "완전하게"를 제외하지 않고, 예를 들어, Y로 부터 "실질적으로 없는" 조성물은 Y로 부터 완전하게 없을 수도 있다. 필요에 따라, 상기 단어 "실질적으로"는 본 발명의 정의로부터 생략될 수 있다.

[0192] 하기 사용된 고분자 물질의 "분자량"(단량체 또는 단량체 물질을 포함하는)은 특별하게 다른 기재가 없거나, 다른 시험 조건이 나타나있지 않으면 수평균 분자량을 의미한다.

[0193] "폴리머(polymer)"는 하나 이상의 모노머, 매크로머 및/또는 올리고머와 중합 및/또는 가교됨으로써, 두개 이상의 반복 단위를 가짐으로써 형성되는 물질을 의미한다.

[0194] 본원 명세서에 사용되는 용어 "알킬"기는 지시된 바와 같은 탄소 수를 가지는 직쇄형 또는 분지형의 포화 1가 탄화수소 라디칼이다. 제한되지 않은 예로서, 적합한 알킬기들은 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, t-부틸, 이소-부틸 및 도데카닐을 포함한다.

[0195] 하기 사용된, 상기 용어 "알콕시"기는 메톡시, 에톡시, 2-메톡시에톡시, t-부톡시 등을 포함하며 이에 한정되지 않는다.

[0196] 하기 사용된, 용어 "아미노"기는 디메틸아미노, 메틸아미노, 메틸페닐아미노, 페닐아미노 등을 포함하며 이에 한정되지 않는다.

[0197] 상기 용어 "카빌"은 임의의 1가의 또는 다가의 유기 라디칼 모이어티(moiety)를 나타내고, 상기 라디칼 모이어티는 상기 라디칼 부분은 임의의 비-탄소 원자($C \equiv C$)가 아닌 다른 적어도 하나의 탄소원자를 포함하거나, 선택적으로 N, O, S, P, SI, Se, As, Te 또는 Ge (예를 들어 카르보닐 등)과 같은 적어도 하나의 비-탄소원자와 결합된다.

[0198] 상기 용어 "히드로카본"기는 추가적으로 하나 이상의 H 원자를 포함하고 선택적으로 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 카빌기를 나타낸다.

[0199] 카빌 또는 히드로카빌기는 선형, 분지형 및/또는 시클릭일 수 있는 3 또는 그 이상의 탄소원자를 포함하고, 스피로(spiro) 및/또는 축합된 고리를 포함한다.

[0200] 바람직한 카빌 또는 히드로카빌기는 각각은 선택적으로 치환되고 1 내지 40, 1 내지 18 탄소 원자를 갖는 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알킬카르보닐옥시, 알콕시카르보닐옥시, 또한 선택적으로 치환되고 6 내지 40, 바람직하게는 6 내지 18 탄소 원자를 갖는 아릴, 아릴 유도체 또는 아릴옥시, 또한 각각은 선택적으로 치환되고 7 내지 40, 보다 바람직하게는 7 내지 25의 탄소원자를 갖는 알킬아릴옥시, 아릴카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 아릴카르보닐옥시 및 아릴옥시카르보닐옥시를 포함한다.

[0201] 상기 카빌 또는 히드로카빌기는 포화 또는 불포화된 아시클릭기 또는 포화 또는 불포화된 시클릭기일 수 있다. 불포화된 아시클릭 또는 시클릭기들은 바람직하게는, 특히 알케닐 또는 알키닐기이다(특히 에티닐).

[0202] 본 발명의 상기 폴리아센에서, 상기 언급된 R^1-R^{14} 등을 위한 C_1-C_{40} 카빌 또는 히드로카빌기의 선택적 치환기들은 바람직하게는: 실릴, 설포, 설포닐, 포르밀, 아미노, 이미노, 니트릴로, 메캅토, 시아노, 니트로, 할로, C_{1-4} 알킬, C_{6-12} 아릴, C_{1-4} 알콕시, 히드록시 및/또는 이들의 모든 화학적으로 가능한 조합으로부터 선택된다. 상기 중에 더 바람직한 선택적 치환체는 실릴 및 C_{6-12} 아릴이고, 가장 바람직한 것은 실릴이다.

[0203] "치환된 알킬기"는 그에 관한 하나 이상의 치환기를 갖는 알킬기를 나타내고, 상기 하나 이상의 치환기 각각은 탄소 및 수소이외의 하나 이상의 원자(예를 들어, F와 같은 할로겐)를 단독으로 또는 탄소(예를 들어, 시아노

기) 및/또는 수소원자(예를 들어, 히드록시기 또는 카르복실산기)와의 조합으로 포함하는 1가 모이어티를 포함한다.

- [0204] "알케닐기"는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 탄화수소인 알켄의 라디칼인, 1가기를 나타낸다. 상기 알케닐은 선형, 분지형, 시클릭 또는 이들의 조합일 수 있고 전형적으로 2 내지 30 탄소 원자를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 알케닐은 2 내지 20, 2 내지 14, 2 내지 10, 4 내지 10, 4 내지 8, 2 내지 8, 2 내지 6 또는 2 내지 4의 탄소 원자를 포함한다. 예시적인 알케닐 기들은 에테닐, 프로페닐 및 부테닐을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0205] "치환된 알케닐기"는 (i) 하나 이상의 C-C 이중 결합과 (ii)하나 이상의 그에 관한 치환기들을 갖는 알케닐기를 나타내고, 상기 하나 이상의 치환기 각각은 탄소 및 수소이외의 하나 이상의 원자(예를 들어, F와 같은 할로젠)를 단독으로 또는 탄소(예를 들어, 시아노기) 및/또는 수소원자(예를 들어, 히드록시기 또는 카르복실산기)와의 조합으로 포함하는 1가 모이어티를 포함한다.
- [0206] "알킬닐기"는 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 가지는 탄화수소인 알킨의 라디칼인, 1가기를 나타낸다. 상기 알킬닐은 선형, 분지형, 시클릭 또는 이들의 조합일 수 있고 전형적으로 2 내지 30 탄소 원자를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 알킬닐은 2 내지 20, 2 내지 14, 2 내지 10, 4 내지 10, 4 내지 8, 2 내지 8, 2 내지 6 또는 2 내지 4의 탄소 원자를 포함한다. 예시적인 알킬닐 기들은 에티닐, 프로피닐 및 부티닐을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0207] "치환된 알킬닐기"는 (i) 하나 이상의 C-C 삼중 결합과 (ii)하나 이상의 그에 관한 치환기들을 갖는 알킬닐기를 나타내고, 상기 하나 이상의 치환기 각각은 탄소 및 수소이외의 하나 이상의 원자(예를 들어, F와 같은 할로젠)를 단독으로 또는 탄소(예를 들어, 시아노기) 및/또는 수소원자(예를 들어, 히드록시기 또는 카르복실산기 또는 실릴기)와의 조합으로 포함하는 1가 모이어티를 포함한다.
- [0208] "시클로알킬기"는 고리구조 내에 3개 이상의 탄소 원자로 이루어진 고리 구조의 라디칼인 1가기를 나타낸다. (즉, 고리 구조의 단 하나의 탄소 원자 및 고리 구조의 탄소원자들 중 하나는 라디칼이다.)
- [0209] "치환된 시클로알킬기"는 하나 이상의 그에 관한 치환기를 갖는 시클로알킬기를 나타내고, 하나 이상의 치환기들은 각각 하나 이상의 원자를 포함하는 1가 모이어티를 포함한다. (예를 들어, F와 같은 할로젠, 알킬기, 시아노기, 히드록시기 또는 카르복실산기)
- [0210] "시클로알킬알킬렌기"는 고리구조 내에 3개 이상의 원자로 이루어진 고리 구조인 1가기를 나타내고, (즉, 고리 내에 탄소 원자만) 상기 고리 구조는 아시클릭알킬기(전형적으로, 1 내지 3 탄소 원자, 보다 전형적으로 1 탄소 원자)에 부착되고, 상기 아시클릭알킬기의 탄소 원자 중 하나는 라디칼이다. "치환된 시클로알킬알킬렌기"는 하나 이상의 그에 관한 치환기를 갖는 시클로알킬알킬렌기를 나타내고, 하나 이상의 치환기들은 각각 하나 이상의 원자를 포함하는 1가 모이어티를 포함한다. (예를 들어, F와 같은 할로젠, 알킬기, 시아노기, 히드록시기 또는 카르복실산기)
- [0211] "아릴기"는 방향족 탄소고리 화합물의 라디칼인 1가기를 나타낸다. 상기 아릴은 하나의 방향족 고리를 가질 수 있고, 방향족 고리와 연결되거나 축합된 5 탄소 고리구조까지 포함할 수 있다. 상기 다른 고리 구조는 방향족, 비방향족 또는 이들의 조합일 수 있다. 바람직한 아릴기의 예시로, 페닐, 2-톨릴, 3-톨릴, 4-톨릴, 비페닐, 4-페녹시페닐, 4-플루오로페닐, 3-카르보메톡시페닐, 4-카르보메톡시페닐, 터페닐, 안트릴, 나프틸, 아세나프틸, 안트라퀴노닐, 펜안트릴, 안트라세닐, 피레닐, 페릴레닐 및 플루오레닐을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0212] "치환된 아릴기"는 고리 구조상에 하나 이상의 치환기를 갖는 아릴기를 나타내고, 하나 이상의 치환기들은 각각 하나 이상의 원자를 포함하는 1가 모이어티를 포함한다. (예를 들어, F와 같은 할로젠, 알킬기, 시아노기, 히드록시기 또는 카르복실산기)
- [0213] "아릴알킬렌기"는 고리구조(즉, 탄소원자만으로 구성된 고리구조)내 6 내지 10 탄소원자로 이루어진 방향족 고리구조인 1가의 기를 나타내고, 상기 방향족 고리 구조는 하나 이상의 탄소원자(전형적으로 1 내지 3 탄소 원자, 보다 전형적으로 1 탄소원자)를 가지는 아시클릭 알킬기에 부착되고, 상기 아시클릭 알킬기의 탄소 중 하나는 라디칼이다.
- [0214] "치환된 아릴알킬렌기"는 하나 이상의 치환기를 가지는 아릴알킬렌기를 나타내고, 하나 이상의 치환기의 각각은 하나 또는 그 이상의 원자(예를 들어 F와 같은 할로젠, 알킬기, 시아노기, 히드록시기 또는 카르복실산기)를 포함하는 1가 모이어티를 포함한다.

- [0215] "아세틸기"는 화학식 $-C(O)CH_3$ 을 가지는 1가의 라디칼을 의미한다.
- [0216] "헤테로시클릭 고리"는 고리구조 내에 O, N, S 및 Se 중 적어도 하나를 포함하는 포화된, 부분적으로 포화된 또는 불포화된 고리구조를 의미한다.
- [0217] "치환된 헤테로시클릭 고리"는 고리 구조의 하나 이상의 멤버(member)와 결합된 하나 이상의 치환기를 가지는 헤테로시클릭 고리를 나타내고, 하나 이상의 치환기의 각각은 하나 또는 그 이상의 원자(예를 들어 F와 같은 할로젠, 알킬기, 시아노기, 히드록시기 또는 카르복실산기)를 포함하는 1가 모이어티를 포함한다.
- [0218] "카르보시클릭 고리" 고리구조 내에 탄소만을 포함하는 포화된, 부분적으로 포화된 또는 불포화된 고리구조를 의미한다.
- [0219] "치환된 카르보시클릭 고리"는 고리 구조의 하나 이상의 멤버(member)와 결합된 하나 이상의 치환기를 가지는 카르보시클릭 고리를 나타내고, 하나 이상의 치환기의 각각은 하나 또는 그 이상의 원자(예를 들어 F와 같은 할로젠, 알킬기, 시아노기, 히드록시기 또는 카르복실산기)를 포함하는 1가 모이어티를 포함한다.
- [0220] "에테르기"는 $-R_a-O-R_b$ 라디칼을 나타내고, 상기 R_a 은 분지형 또는 비분지형 알킬렌, 아릴렌, 알킬아릴렌 또는 아릴알킬렌 탄화수소이고, R_b 은 분지형 또는 비분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 탄화수소이다.
- [0221] "치환된 에테르기"는 하나 이상의 치환기를 가지는 에테르기를 나타내고, 상기 하나 이상의 치환기 각각은 탄소 및 수소이외의 하나 이상의 원자(예를 들어, F와 같은 할로젠)를 단독으로 또는 탄소(예를 들어, 시아노기) 및/또는 수소원자(예를 들어, 히드록시기 또는 카르복실산기 또는 실릴기)와의 조합으로 포함하는 1가 모이어티를 포함한다.
- [0222] 다시 정의한다면, "치환기" 또는 "선택적 치환기"는 바람직하게는 할로(I, Br, Cl, F), CN, NO₂, NH₂, -COOH 및 OH를 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0223] 본 발명의 실시예

- [0224] 본 발명의 하기 실시예들은 단지 예시적일뿐 본 발명의 범위를 제한하는 것이 아니다.

[0225] 폴리머 바인더의 커패시턴스(Capacitance)의 측정

- [0226] 상기 폴리머 바인더는 그것의 점도를 낮추기 위해 테트라린으로 희석화되었고, 회전속도 범위 1000-2000 rpm로 스핀 코팅한 때, ~1 마이크론의 필름 두께를 얻는 것을 가능하게 하였다. 상기 폴리머 바인더 용액은 ITO코팅되고 세척된 1 x 1 인치 유리 기판상에 10초 동안 500rpm으로, 뒤이어 30초 동안 1500rpm로 스핀 코팅되었다.
- [0227] ITO 코팅된 기판을 세척하기 위하여 상기 용액은 DECon 90의 3% 용액내에 담귀졌고, 초음파 세척기(수분온도>65℃)내에 놓여졌고, 정제수로 세척하였고, 정제수에 담귀졌고, 초음파 세척기(수분온도>65℃)내에 놓여졌고, 정제수로 추가적인 시간만큼 세척하였고, 이소프로필 알콜 내에 담귀진 후에 초음파 세척기(수분온도>65℃)내에 놓여진 후에 스핀건조되었다.
- [0228] 상기 폴리머 바인더의 증착 후에 상기 기판은 5분 동안 120℃에서 열판 상에서 어닐링되었다.
- [0229] 상기 기판은 커패시턴스 섀도우 마스크(capacitance shadow mask)로 덮어졌고, 탑 전극(top electrodes)은 열적 증착 방법을 사용하여 금 증발에 의해 증착되었다. 상기 폴리머 바인더 층의 정확한 두께를 결정하기 위하여, 상기 두께는 세계의 다른 위치에서 Dektak 3030 프로파일로미터(profilometer)(Veeco, Plainview NY로부터 사용가능한)를 사용하여 측정되었고, 평균을 구하였다; 이 값들은 이후에 상기 폴리머 바인더의 유전상수를 계산하는데 사용되었다.
- [0230] 커패시턴스 측정은 임피던스 분석기 Agilent 43961 A 및 프로브 스테이션을 사용하여 수행되었다. 상기 ITO 백 전극(back electrode) 및 상기 외부의 프로브 전극 사이에 전기적인 접촉을 향상시키기 위하여, 전도성 은 페이스트(silver paste)를 적용하였다. 측정된 상기 샘플은 외부의 환경으로부터 영향이 최소화되는 것을 보장하기 위해서 금속 플레이트 상에 금속박스에 놓여졌다.
- [0231] 각각의 측정값 세트가 얻어지기 전에, 상기 분석기 및 시험 고정물의 내부 커패시턴스를 설명하기 위한 보상 루

틴(compensation routine)이 수행되어, 43961A 임피던스 테스트 키트를 사용하여 분석기를 캘리브레이션 하였다. 상기 측정 캘리브레이션 측정은 개방 회로 및 단락(shorted circuit)으로 수행되고; 상기 유전상수는 다음의 식을 사용함으로써 계산된다.

[0232]
$$C = \epsilon \times \epsilon_0 \times (A/d).$$

[0233] 상기 C는 캐패시턴스(Farads)이고, A는 면적(m²)이고, d는 코팅두께(m)이고, ϵ 는 유전상수(유전율)이고, ϵ_0 는 자유공간의 유전율이고, 8.8854 x 10⁻¹²F/m으로써 측정된다.

[0234] 참고 샘플로써, 두께가 1μm인 폴리스티렌 샘플(Mw~350,000)을 테스트하였다. 상기 측정되고 계산된 폴리스티렌 참고의 유전상수는 보고값($\epsilon \sim 2.5$)과 일치하는 10,000 Hz에서 $\epsilon = 2.55$ 였고, J. R. Wunsch, 폴리스티렌-합성, 생산 및 적용, Rapra Review Reports, 2000, Volume 10, No. 4, 페이지 32에 나타난다.

[0235] **OTFT 제작방법**

[0236] 기관(유리 또는 PEN과 같은 폴리머 기관)은 웨도우 마스크를 통한 열적 증발 공정 또는 포토리소그래피(Cr 또는 Ti중 어느 하나의 점착층은 Au증착 이전에 기관상에 증착된다) 중 어느 하나에 의해 Au 소스 드레인 전극을 패터닝한다. 상기 Au 전극은 그 후에 선택적으로 O₂ 플라즈마 세척 과정을 사용함으로써 세척될 수 있다. 바인더 내 유기 반도체 용액은 그 후에 스핀 코팅(상기 샘플은 상기 용액에 잠기고, 상기 기관은 5초 동안 500 rpm로, 그 후 1분 동안 1500 rpm로 회전된다.)함으로써 적용된다. 상기 코팅된 기관은 그 후에 가열 단계(hot stage)상에 증기로 건조된다. 상기 유전 물질은, 예를 들어 FC-43에 용해된 3 wt% PTFE-AF 1600(Sigma-Aldrich cat # 469610)은 그 후에 스핀 코팅(샘플은 잠긴 후에, 5초 동안 500 rpm로, 그 후 30초 동안 1500rpm로 회전되었다)함으로써 기관에 적용된다. 상기 기관은 가열 단계(1분 동안, 100℃)상에 증기로 건조된다. 게이트 전극(Au)은 그 후 웨도우 마스크를 통한 증발에 의해 채널 영역을 지나 정의된다.

[0237] 상기 바인더에 대한 상기 OTFT의 이동도는 Keithley SCS 4200 반도체 분석기에 연결된 메뉴얼 프로브 스테이션상에 배치됨으로써 특징된다. 상기 소스 드레인 전압(V_{DS})은 -2V(선형) 또는 -40V(포화)로 정하여지고, 상기 게이트 전압(V_G)은 +20V 내지 -60V로 스캔된다. 드레인 전류는 측정되고, 이동도는 상기 트랜스컨덕턴스로부터 계산된다.

[0238] 상기 조성에 대한 상기 OTFT의 이동도는 Keithley SCS 4200 반도체 분석기에 연결된 반-자동 프로브 스테이션상에 배치됨으로써 특징된다. 상기 소스 드레인 전압은 -2V으로 정하여지고, 상기 게이트 전압은 +20V 내지 -40V로 스캔된다. 드레인 전류는 측정되고, 이동도는 상기 트랜스컨덕턴스로부터 계산된다.

[0239] 선형 영역(linear regime)에서, |V_G| > |V_{DS}|일때, 상기 소스-드레인 전류는 V_G가 1차로 변화한다. 따라서, 상기 전계 효과 이동도(field effect mobility (μ))는 식 1로 주어진 I_{DS} vs. V_G의 상기 구배(S)로부터 계산될 수 있다. (상기 C_i는 단위 면적당 캐패시턴스이고, W는 상기 채널 폭, L은 상기 채널 길이이다):

[0240] <식 1>

$$S = \frac{\mu W C_i V_{DS}}{L}$$

[0241]

[0242] 포화 영역(saturation regime)에서, 상기 이동도는 I_{DS}^{1/2} vs. V_G의 상기 기울기를 찾고 상기 이동도를 구함으로써 결정된다..

[0243] <식 2>

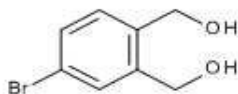
$$I_{DS} \approx \frac{W C_i \mu (V_{GS} - V_T)^2}{2L}$$

[0244]

[0245] 하기 실시예들은 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐 이에 제한되지 않는다. 본원 명세서에 설명된 상기 방법,

구조 및 특성은 또한 본 발명에서 청구되지만 실시예에서 명시적으로 설명하지 않은 물질에도 적용될 수 있다.

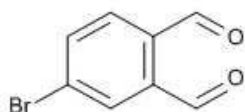
[0246] **화합물 (1): 4-브로모벤젠-1,2-디메탄올의 제조**



[0247]

[0248] THF (Sigma-Aldrich 401757, 300mL)내의 리튬 알루미늄 무수물 용액(Sigma-Aldrich 593702, THF내 2M 용액, 100mL, 200mmol)은 얼음-물 베스(bath)에서 냉각되었다. THF (200mL) 내의 4-브로모프탈릭 무수물(Fluorochem 009065, 45.40g, 200mmol)은 4시간 넘게 드롭방식으로 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 그 후 6시간 동안 교반 되도록 하였다. 상기 얼음-물 베스는 그 후 제거되고 상기 혼합물은 밤새 실온으로 가온되도록 하였다. 상기 혼합물은 그 후 얼음-물 베스로 냉각되었다. 물(7.6mL)가 드롭방식으로 첨가되었다. 15% NaOH(7.6mL)가 드롭방식으로 첨가되었다. 또 다량의 물(22.8mL)를 첨가하였다. 상기 얼음-물 베스는 제거되고 상기 반응 혼합물은 1시간 동안 교반되도록 하였다. 상기 혼합물은 그 후 여과되고 필터 케이크(filter cake)는 THF(3x200mL)로 세척되었다. 상기 여과액은 결합되고, MgSO₄로 건조되고, 여과되고 농축되어 응고된 옅은 노랑 오일(31.48g)을 얻었다. 미정제 생성물은 디클로로메탄으로부터 결정화함으로써 정제되어 무색 고형물(23.50g, 108mmol, 54%)로서 상기 생성물(1)을 얻었다. ¹H NMR (600MHz, DMSO-d₆) 10.52 (1H, s), 10.46 (1H, s), 8.11-8.10 (1H, m), 7.92-7.84 (2H, m).

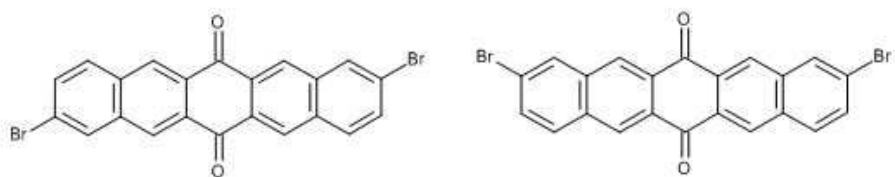
[0249] **화합물 (2): 4-브로모-1,2-벤젠디카르복스알데히드의 제조**



[0250]

[0251] 디클로로메탄(200mL) 내의 옥살릴 클로라이드(Sigma-Aldrich 08801, 24.0g, 176mmol)는 -78 °C에서 교반된다. 디메틸설폭사이드(29.92g, 384mmol) 및 디클로로메탄(50mL)의 혼합물은 60분 넘게 드롭방식으로 첨가되었다. 디클로로메탄(10mL) 및 디메틸설폭사이드(10mL) 내의 4-브로모벤젠-1,2-디메탄올(1)(17.36g, 80.0mmol)은 30분 넘게 드롭방식으로 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분 동안 교반되었다. 트리에틸아민은(Sigma-Aldrich T0886, 200mL, 1438mmol) 80분 넘게 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 그 후 밤새 교반되며 실온으로 가온되도록 하였다. 이 후 물(400mL)이 첨가되었다. 상기 유기층은 분리되고 상기 수성층은 디클로로메탄(2x200mL)으로 추출되었다. 상기 유기층은 결합되고, MgSO₄로 건조되고, 여과되고 진공에서 농축되어 옅은 오렌지 고형물(19.12g)을 얻었다. 상기 물질은 건조 칼럼 크로마토그래피(dry column chromatography) (기울기 용리: 헵탄: 10% 에틸 아세테이트: 헵탄)에 의해 정제되어, 옅은 브라운 고형 생성물(2) (14.98g, 70.3mmol, 88%)를 얻었다. ¹H NMR (600MHz, CDCl₃) 10.52 (1H, s), 10.46 (1H, s), 8.11-8.10 (1H, m), 7.92-7.84 (2H, m).

[0252] **화합물(3): 2,9-디브로모-6,13-펜타센디온/2,10-디브로모-6,13-펜타센디온의 제조**



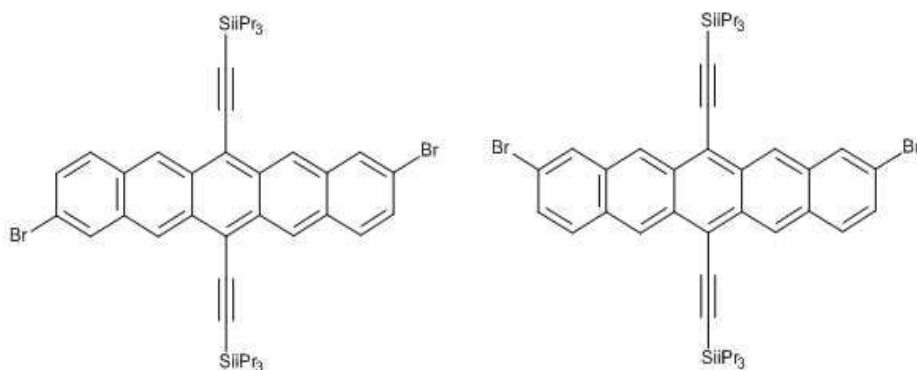
[0253]

[0254] 4-브로모-1,2-벤젠디카르복스알데히드(2) (14.87g, 698mmol, 2eq) 및 1,4-시클로헥산디온(Aldrich 125423,

3.91g, 349mmol, 1eq) 은 2L 둥근 바닥 플라스크에 채워졌다. 변성 알코올(Methylated spirits)(740.P., Fisher 11482874, 1000mL)가 첨가되고 상기 혼합물은 상온에서 교반되었다. 이 후 5% 소듐 히드록사이드 용액 (22.0mL, 275mmol) 이 첨가되었다. 다크 브라운 침전물이 빠르게 형성되었다. 상기 반응 혼합물은 그 후 60 °C 로 가열되고 상기 혼합물은 1시간 동안 60 °C에서 교반되었다. 상기 혼합물은 그 후 ~18 °C에서 냉각되었다. 고형물은 흡입하에 여과에 의해 모아졌다. 그 다음, 필터 케이크는 물(200mL), 변성 알코올 (740.P., 400mL) 및 디에틸에테르(400mL)로 세척되었다. 상기 고형물은 그 후 진공 오븐에서 건조되어 오렌지/ 브라운 고형물로서 생성물(3)을 얻었다(13.56g, 82%). MS (ASAP) m/z 466 (M^+ , 100%).

[0255]

화합물 (4): 2,9-디브로모-6,13-비스(트리이소프로필실릴아세틸렌)펜타센디온-2,10-디브로모-6,13-비스(트리이소프로필실릴아세틸렌)펜타센의 제조



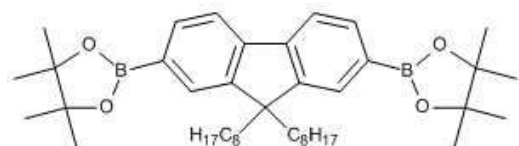
[0256]

[0257]

트리이소프로필실릴 아세틸렌 (Fluorochem S18000, 22.5g, 100mmol, 6.2eq)은 THF(Sigma-Aldrich 401757, 150mL) 내의 이소프로필마그네슘 클로라이드(THF내2M, Aldrich 230111, 50.25mL, 100mmol, 6.2eq) 용액에 상온에서 드롭방식으로 첨가되었다. 그 후 상기 용액은 60 °C로 가열되고 45분 동안 상기 온도에서 교반되었다. 상기 혼합물은 그 후 20 de C로 냉각되었다. 그 후 2,9-디브로모-6,13-펜타센디온/2,10-디브로모-6,13-펜타센디온(3)(7.50g, 16.1mmol, 1eq)이 첨가되고 상기 반응 혼합물은 60 °C로 가열되고 밤새 교반되었다. 그 후 상기 반응 혼합물은 20 °C로 냉각되었다. 10% HCl (165mL) 내의 틴(II) 클로라이드 2수화물(Sigma-Aldrich 208256, 36.30g)용액이 드롭방식으로 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 이 후 50 °C로 가열되고 1시간 동안 교반되었다. 상기 반응 혼합물은 이후 <10 °C로 냉각되고 고형물은 여과에 의해 모아졌다. 필터 케이크는 아세톤(2x100mL)으로 세척되어 회색 고형물(6.58g)을 얻었다. 상기 고형물은 그 후 플래시(flash) 컬럼 크로마토그래피(기울기 용리: 헵탄: 10%-50% DCM: 헵탄)에 의해 정제되어 두 가지 수확물을 얻었다; 첫 번째 수확물은 DCM (50mL)에 용해되고 아세톤 (200mL)을 첨가하여 여과에 의해 생성물(4) (2.15g)를 모았다. 두 번째 수확물은 플래시 컬럼 크로마토그래피와 상기 설명한 바와 같은 침전에 의해 정제되어 파란색 고형물로서 생성물(4)를 얻었다(1.70g; total mass=3.85g, 4.27mmol, 27%). ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) 9.26 (2H, s), 9.25 (2H, s), 9.19 (2H, s), 9.17 (2H, s), 8.13 (4H, s), 7.83 (4H, d, $J = 9.1\text{Hz}$), 7.45 (4H, d, $J = 9.1\text{Hz}$), 1.46-1.35 (84H, m).

[0258]

화합물 (5) : 2,7-비스[(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)]-9,9-디-n-옥틸플루오렌의 제조



[0259]

[0260]

THF (Sigma-Aldrich 401757, 20mL)내의 2,7-디브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌 (TCI D3934, 5.00g, 9.12mmol, 1eq) 은 N_2 하에 -75 °C에서 교반되었다. n-부틸리튬 (헥산 내Acros 10181852, 2.5M 용액, 8.75mL, 21.9mmol,

2.4eq) 이 드롭방식으로 첨가되었다. 상기 반응 혼합물이 1시간 동안 -75 °C에서 교반되도록 하였고, 그 후 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(Sigma-Aldrich 417149, 4.41g, 23.71mmol, 2.6eq)이 첨가되었다. 그 후, 상기 혼합물이 밤새 교반과 함께 상온으로 가온되도록 하였다. 물(30mL) 및 DCM (60mL)이 첨가되고, 유기층이 분리되고 수성층은 DCM (3x30mL)으로 추출되었다. 상기 결합된 유기 추출물은 MgSO_4 로 건조되고, 여과되고, 진공으로 농축되어 무색 고형물(5.62g)을 얻었다. 생성물은 건조 컬럼 크로마토그래피(기울기 용리: 20%-50% DCM: 헵탄)에 의해 정제되어 무색 고형물로서 상기 생성물을 얻었다(4.20g, 6.54mmol, 71%). ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) 7.82-7.70 (6H, m), 2.01-1.97 (4H, m), 1.39 (24H, s), 1.20-1.01 (20H, m), 0.81 (6H, t, $J = 7.1\text{Hz}$), 0.55-0.53 (4H, m).

[0261] 실시예 1, PAHC (1): TIPS 펜타센-9, 9-디-n-옥틸플루오렌 코폴리머의 제조

[0262] 2,9-디브로모-6,13-비스(트리이소프로필실릴아세틸렌)펜타센디온/2,10-디브로모-6,13-비스(트리이소프로필실릴아세틸렌)펜타센(4)(0.15g, 0.19mmol, 0.5eq), 2,7-디브로모-9,9-디-n-옥틸프로필렌 (0.10g, 0.19mmol, 0.5eq), 2,7-비스[(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)]-9,9-디-n-옥틸플루오렌(5)(0.24g, 0.38mmol, 1eq) 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (Acros 12065360, 0.013g, 0.01mmol, 0.03eq), 2M K_2CO_3 (1.1mL, 2.23mmol, 6eq) 및 톨루엔(20mL)내의 Aliquat®336 (5 드롭)의 혼합물은 30분 동안 용액을 통해 질소 스트림을 통과시킴으로써 가스를 제거하였다. 상기 혼합물은 그 후 환류되도록 가열되었다. 3시간 후, HPLC는 올리고머들의 존재를 확인하였다. 상기 반응 혼합물은 50 °C로 냉각되도록 하였다. 상기 반응 혼합물을 교반과 함께 MeOH (60mL) 내로 쏟아 부었다. 30분 후 상기 침전된 고형물은 흡인여과기(Buchner funnel)를 사용하여 흡입하에 여과됨으로써 모아졌고 다크 그린 분말(0.25g)을 얻었다. 상기 고형물은 플래시 컬럼 크로마토그래피(용리: 톨루엔)에 의해 정제되었다. 상기 생성물을 포함하는 부분은 진공에서 농축되어 다크 그린 고형물(0.25g)을 얻었다. 상기 고형물은 톨루엔(10mL)에 용해되었고 메탄올(30mL) 내로 쏟아 부었다. 상기 침전된 고형물은 흡인여과기를 사용하여 흡입하에 여과됨으로써 모아졌다. 상기 얻어진 고형물은 그 후 진공 오븐에서 건조되었고 하기와 같은 특성을 가지는 다크 그린 분말(0.25g) (75% di-n-옥틸플루오렌:25% TIPS 펜타센)로서 생성물이 얻어졌다: GPC $M_n=8184$ Daltons, $N_{av}=18$.

[0263] 상기 TIPS 펜타센-9, 9-디-n-옥틸플루오렌 코폴리머(1)의 유전율은 2.84 이었다.

[0264] (비교하면, High Force Research Ltd로부터 구매한 시판되는 2,4-디메틸폴리트리아릴아민(High Force Research Ltd 사의 상기 2,4-디메틸폴리트리아릴아민 폴리머의 코드는 PE3이다)의 유전율은 측정되었고, 우리의 유전율 테스트에서 상기 바인더PE3은 2.98의 유전율을 가졌다).

[0265] 조성 1

[0266] TIPS 펜타센-9, 9-디-n-옥틸플루오렌 코폴리머, PAHC (1) 및 폴리아센 1, (1,4,8,11-테트라메틸-6,13-비스(트리에틸실릴에틸닐) 펜타센) (70:30 중량비)은 총 고형물 1.7 wt.%에서 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌에 용해되었다. 이것은 상기 설명된 방법에 따른 OTFT에서 유기 반도체 층으로서 코팅되었다. 상기 조성은 패터닝된 Au 소스/드레인 전극 (이소프로필 알코올 내 펜타플루오로벤젠 티올의 10mM 용액으로 처리된 50nm의 두꺼운 Au)상에 스핀코팅되었다. (5초 동안 500rpm, 그 후 60초 동안 1500rpm). 상기 플루오로폴리머 유전체의 사이토프(Cytop (Asahi Chemical Co.))는 최상부에서 스핀코팅되었다(5초 동안 500rpm, 그 후 20초 동안 1500rpm). 마침내 Au 게이트 전극은 섀도우 마스크 증발에 의해 증착되었다.

[0267] 상기 OTFT 내의 이동도는 채널길이 $L=10\mu\text{m}$ 에서 $2.6\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 이었다.(선형이동도)

[0268] 상기 OTFT 내의 이동도는 채널길이 $L=30\mu\text{m}$ 에서 $4.5\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 이었다.(선형이동도)

[0269] 본 발명에 따른 특히 바람직한 PAHCs는 하기 표에 나타난다.

바람직한 PAHCs		
모노머 A	모노머 B	모노머 C
케이스 1 $R^6 = R^{13} =$ 트리메틸실릴 에틸닐; $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$, 및 $R^{14} = H$; 및 R^3 및 R^9 은 모노머 (A) 또는(B)의 또 다른 단위로의 결합이다.	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14} 알킬기, 바람직하게는 n- 옥틸기 $R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지 C_4 알킬기; 또는 C_1 내지 C_4 알콕시기; 또는 시아노기; 또는 이소프로필 시아노기.	$R^a, R^b, R^c, R^d, R^e = H$
케이스 2 $R^6 = R^{13} =$ 트리아소프로필실릴에틸닐(trisopropylsilylethynyl)		
케이스 3 $R^6 = R^{13} =$		
케이스 4 $R^6 = R^{13} =$ 트리아소프로필실릴에틸닐; 및 $R^1, R^4, R^8, R^{11} = C_1$ 내지 C_4 알킬(예. 메틸)		
케이스 5 $R^6 = R^{13} =$ 트리아소프로필실릴에틸닐; 및 $R^1, R^4, R^8, R^{11} = C_1$ 내지 C_4 알콕시 (예. 메톡시)		
케이스 6 $R^6 = R^{13} =$ 트리에틸실릴에틸닐		
케이스 7 $R^6 = R^{13} =$ $Z = C_1-C_5$ 알킬/분지형 알킬(예. 메틸 또는 이소프로필)		

[0270]

케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	R^a 및 $R^c = C_1$ 내지 C_4 알킬
케이스 3	옥틸기	
케이스 4	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	
케이스 5	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 6	C_4 알콕시기; 또는	
케이스 7	시아노기; 또는 이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^c, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^a = C_1$ 내지 C_6 알콕시
케이스 3	옥틸기	
케이스 4		
케이스 5	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	
케이스 6	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 7	C_4 알콕시기; 또는 시아노기; 또는 이소프로필 시아노기.	(i) $R^a =$ 메톡시 (ii) $R^a =$ 에톡시
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^a, R^b, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^c = C_1$ 내지 C_6 알콕시
케이스 3	옥틸기	
케이스 4		
케이스 5	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	
케이스 6	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 7	C_4 알콕시기; 또는 시아노기; 또는 이소프로필 시아노기.	(i) $R^c =$ 메톡시 (ii) $R^c =$ 에톡시
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^a, R^b, R^c, R^d = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^e = C_1$ 내지 C_6 알콕시
케이스 3	옥틸기	
케이스 4		
케이스 5	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	
케이스 6	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 7	C_4 알콕시기; 또는 시아노기; 또는 이소프로필 시아노기.	(i) $R^e =$ 메톡시 (ii) $R^e =$ 에톡시
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^a = R^c = C_1$ 내지 C_6 알콕시
케이스 3	옥틸기	
케이스 4		
케이스 5	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	
케이스 6	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 7	C_4 알콕시기; 또는 시아노기; 또는 이소프로필 시아노기.	(i) $R^a = R^c =$ 메톡시 (ii) $R^a = R^c =$ 에톡시

[0271]

케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^d = H$
케이스 1	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^a, R^c, R^e = C_1$ 내지
케이스 2	옥틸기	C_6 알콕시
케이스 3		
케이스 4	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	(i) $R^b, R^c, R^e =$ 메톡시
케이스 5	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	(ii) $R^a, R^c, R^e =$
케이스 6	C_4 알콕시; 또는	에톡시
케이스 7	시아노기; 또는	
케이스 7	이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^d = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^a, R^c, R^e = C_1$ 내지
케이스 3	옥틸기	C_6 알콕시
케이스 4		
케이스 5	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	(i) $R^b, R^c, R^d =$
케이스 6	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	메톡시
케이스 7	C_4 알콕시; 또는	(ii) $R^b, R^c, R^d =$
케이스 7	시아노기; 또는	에톡시
케이스 7	이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^c, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^a =$ 시아노 (CN)
케이스 3	옥틸기	
케이스 4		
케이스 5	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	
케이스 6	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 7	C_4 알콕시; 또는	
케이스 7	시아노기; 또는	
케이스 7	이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^b, R^c, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^a =$
케이스 3	옥틸기	이소프로필시아노기
케이스 4		
케이스 5	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	모노머 C:
케이스 6	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 7	C_4 알콕시; 또는	
케이스 7	시아노기; 또는	
케이스 7	이소프로필 시아노기.	
케이스 1	$R^1 = R^2 = C_1$ 내지 C_{14}	$R^a, R^b, R^d, R^e = H$
케이스 2	알킬기, 바람직하게는 n-	$R^c =$
케이스 3	옥틸기	이소프로필시아노기
케이스 4		
케이스 5	$R^3, R^4 = H$ 또는 C_1 내지	모노머 C:
케이스 6	C_4 알킬기; 또는 C_1 내지	
케이스 7	C_4 알콕시; 또는	
케이스 7	시아노기; 또는	
케이스 7	이소프로필 시아노기.	

[0272]

[0273]

상기 표에 명시된 상기 유기 반도체 화합물은, 대면적 인쇄의 용도로 바람직한 친화적인, 비염소화 용매와 더욱 양립할 수 있는, 극성을 갖는 (상기 바인더의) 높은 전하 전송 이동도의 유리한 특성과 결합됨에 따라, 특히 바람직하다. 또한, 이러한 화합물들은 OCS층으로 또는 대안적으로 OCS층의 성분으로서 증착되면 더욱 극성으로, 이들은 사이토프(Cytop)와 같은 유기 게이트 절연체(OGI)에 사용되는 소수성 용매에 의해 재용해되는 것에 내성을 가질 것으로 예상된다. 또한 상기 극성 바인더는 탑게이트 및 바텀게이트 OTFTs 모두, 특히 바텀게이트 OTFTs에 유용할 것으로 기대된다.

부호의 설명

[0274]

A: 기판

B, F : 게이트 전극

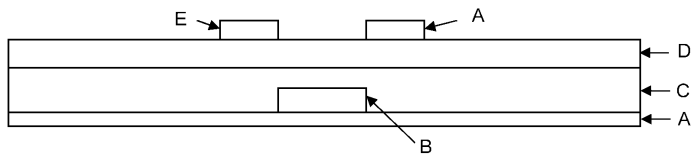
C: 유전체 층

D: 반도체 층

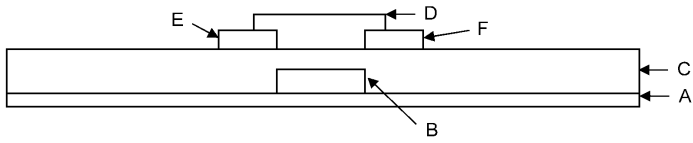
E: 소스 전극

도면

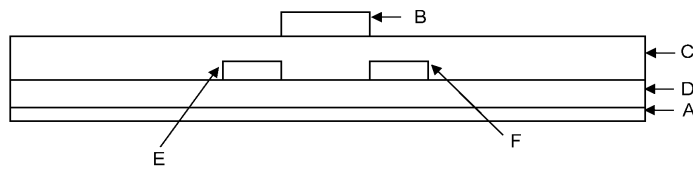
도면1



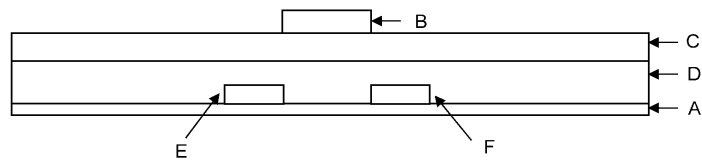
도면2



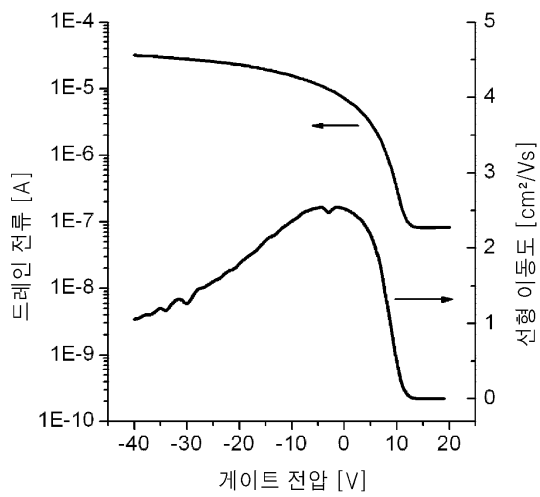
도면3



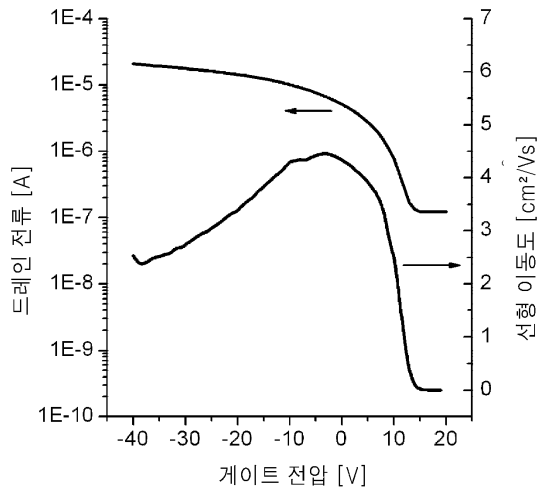
도면4



도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제4항, 제20항, 제43항

【변경전】

； 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기, 티오이소시아네이트기；

【변경후】

； 시아네이트기； 이소시아네이트기； 티오시아네이트기； 티오이소시아네이트기；