



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월15일
 (11) 등록번호 10-1809580
 (24) 등록일자 2017년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 61/00 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)
 C08J 3/24 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C08G 61/00 (2013.01)
 C08G 61/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0077522
 (22) 출원일자 2016년06월21일
 심사청구일자 2016년08월18일

(65) 공개번호 10-2017-0005757
 (43) 공개일자 2017년01월16일

(30) 우선권주장
 62/188,943 2015년07월06일 미국(US)
 15/056,352 2016년02월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
 US05965679 A*
 KR1020030034659 A
 EP2990430 A1
 W000/31183 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455

(72) 발명자
딩, 핑
 미합중국 01752 매사추세츠주 말버러우 포레스트 스트리트 455
추앙, 핑-웨이
 미합중국 95051 캘리포니아주 산타 클라라 사라토가 에비뉴 #1108 141
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 **폴리아릴렌 물질**

(57) 요약

용해도 증강 모이어티를 갖는 방향족 디알킨 모노머로부터 형성된 폴리아릴렌 올리고머는 특정의 유기 용매 중에서 향상된 용해도를 나타내고 전자장치 적용례에서의 유전체 물질 층을 형성하는 데 유용하다.

(52) CPC특허분류

C08J 3/24 (2013.01)

C08L 65/00 (2013.01)

C08L 2203/20 (2013.01)

(72) 발명자

길모어, 크리스토퍼 디.

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러우 포레스트 스트리트 455

키아리, 세실리아 더블유.

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러우 포레스트 스트리트 455

김, 영석

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러우 포레스트 스트리트 455

장, 치옌

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러우 포레스트 스트리트 455

라치포드, 아론 에이.

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러우 포레스트 스트리트 455

야마다, 신타로

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러우 포레스트 스트리트 455

카메론, 제임스

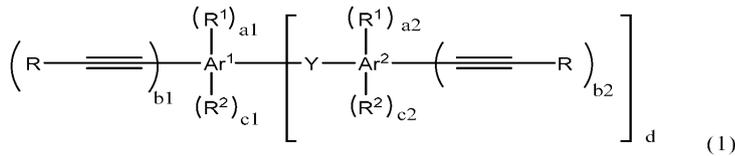
미합중국 01752 매사추세츠주 말버러우 포레스트 스트리트 455

명세서

청구범위

청구항 1

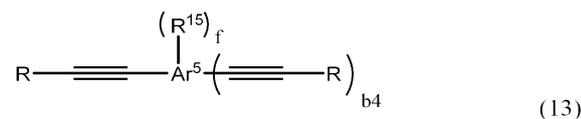
하나 이상의 하기 화학식 (1)의 제1 모노머; 및 2개의 사이클로펜타디엔은 모이어티(moiety)를 포함하는 하나 이상의 제2 모노머;를 중합된 단위로서 포함하고, 전체 제1 모노머 대 전체 제2 모노머의 몰비가 1:1.2 내지 1.95:1이며, 다만, 단일의 알킨 모이어티 및 극성 모이어티를 가지는 모노머는 포함하지 않는, 폴리아릴렌 중합체:



상기 식에서, 각 Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 C₆₋₃₀ 아릴 모이어티이고; 각 R은 독립적으로 H, C₆₋₃₀ 아릴, 및 치환된 C₆₋₃₀ 아릴로부터 선택되고; 각 R¹은 독립적으로 -OH, C₁₋₆ 하이드록시알킬, -C(=O)OR³, -C(=O)N(R⁴)₂, -O-C(=O)R⁵, -NR⁴C(=O)R⁶, -N(R⁴)₃⁺ An⁻, -NO₂, -S(=O)₂-OR⁷, -O-S(=O)₂-R⁸, -NR⁴-S(=O)₂-R⁶, 및 S(=O)₂-N(R⁴)₂로부터 선택되고; 각 R²는 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 할로알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, CN, N(R⁴)₂, 및 할로로부터 선택되고; R³는 H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₁₋₁₀ 아미노알킬, C₆₋₃₀ 아릴, 또는 M이고; 각 R⁴는 독립적으로 H, C₆₋₃₀ 아릴 또는 C₁₋₁₀ 알킬이고; 각 R⁵는 독립적으로 H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₆₋₃₀ 아릴, -O(C₁₋₁₀ 알킬), -O(C₆₋₁₀ 아릴) 및 -N(R⁴)₂로부터 선택되고; R⁶은 H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₆₋₃₀ 아릴, -O(C₁₋₁₀ 알킬), 또는 -NH(C₁₋₁₀ 알킬)이고; R⁷은 H, C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₃₀ 아릴, 또는 M이고; R⁸은 C₆₋₃₀ 아릴, C₁₋₁₀ 알킬, 또는 할로 C₁₋₁₀ 알킬이고; M은 알칼리 금속 이온, 알칼리토 금속 이온, 또는 암모늄 이온이고; An⁻는 할라이드 및 C₁₋₂₀ 카복실레이트로부터 선택된 음이온이고; Y는 화학 결합이거나, 또는 -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -C(=O)-, -(C(R⁹)₂)_z-, C₆₋₃₀ 아릴, 및 -C(R⁹)₂_{z1}-(C₆₋₃₀ 아릴)-(C(R⁹)₂)_{z2}-로부터 선택된 2가 연결 기이고; 각 R⁹는 독립적으로 H, 하이드록시, 할로젠, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 할로알킬, 및 C₆₋₃₀ 아릴로부터 선택되고; a1 = 0 내지 3이고; a2 = 0 내지 3이고; b1 = 1 내지 4이고; b2 = 0 내지 2이고; c1 = 0 내지 2이고; c2 = 0 내지 2이고; a1 + a2 = 1 내지 6이고; b1 + b2 = 2 내지 6이고; c1 + c2 = 1 내지 6이고; d = 0 내지 2이고; z = 1 내지 10이고; z1 = 0 내지 10이고; z2 = 0 내지 10이고; z1 + z2 = 1 내지 10이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 하기 화학식 (13)의 제3 모노머를 중합된 단위로서 추가로 포함하는, 폴리아릴렌 중합체:



상기 식에서, Ar⁵는 C₆₋₃₀ 방향족 모이어티이고; 각 R은 독립적으로 H, C₆₋₃₀ 아릴, 또는 치환된 C₆₋₃₀ 아릴이고; 각 R¹⁵는 독립적으로 C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 할로알킬, C₁₋₄ 알콕시, 임의로 치환된 C₇₋₁₄ 아르알킬, 및 임의로 치환된 C₆₋₁₀ 아릴로부터 선택되고; b4 = 1 또는 2이고; f = 0 내지 4이다.

청구항 3

제2항에 있어서, R¹⁵가 페닐이고; f가 0이 아닌, 폴리아릴렌 중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, R¹이 -OH, -C(=O)OR³, -C(=O)N(R⁴)₂, -O-C(=O)R⁵, -S(=O)₂-OR⁷, 및 S(=O)₂-N(R⁴)₂로부터 선택되는, 폴리아릴렌 중합체.

청구항 5

제4항에 있어서, R³이 H, C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 하이드록시알킬, 또는 M이고; R⁴가 H, 또는 C₁₋₆ 알킬이고; R⁵가 H, C₁₋₆ 알킬, -O(C₁₋₆ 알킬), 또는 -NH(C₁₋₆ 알킬)이며; R⁷이 H 또는 C₁₋₆ 알킬인, 폴리아릴렌 중합체.

청구항 6

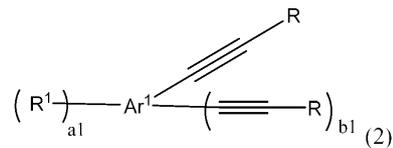
제4항에 있어서, R¹이 -OH 및 -C(=O)OR³로부터 선택되고; a1이 0이 아닌, 폴리아릴렌 중합체.

청구항 7

제1항에 있어서, R이 H 또는 페닐인, 폴리아릴렌 중합체.

청구항 8

제1항에 있어서, 하나 이상의 제1 모노머가 하기 화학식 (2)를 갖는, 폴리아릴렌 중합체:



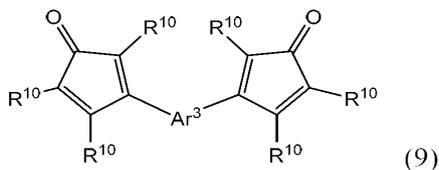
상기 식에서, Ar¹은 C₆₋₃₀ 아릴 모이어티이고; 각 R은 독립적으로 H, C₆₋₃₀ 아릴, 또는 치환된 C₆₋₃₀ 아릴이고; 각 R¹은 독립적으로 -OH, C₁₋₆ 하이드록시알킬, -C(=O)OR³, -C(=O)N(R⁴)₂, -O-C(=O)R⁵, -NR⁴C(=O)R⁶, -N(R⁴)₃⁺ An⁻, -NO₂, -S(=O)₂-OR⁷, -O-S(=O)₂-R⁸, -NR⁴-S(=O)₂-R⁶, 또는 S(=O)₂-N(R⁴)₂이고; a1은 1 또는 2이고; b1은 1 또는 2이다.

청구항 9

제1항에 있어서, Ar¹ 및 Ar²이 독립적으로 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 펜안트릴, 피레닐, 코로네닐, 테트라세닐, 펜타세닐, 트리페닐레닐, 및 페릴레닐로부터 선택되는, 폴리아릴렌 중합체.

청구항 10

제1항에 있어서, 하나 이상의 제2 모노머가 하나 이상의 하기 화학식 (9)의 모노머로부터 선택되는, 폴리아릴렌 중합체:



상기 식에서, 각 R¹⁰은 독립적으로 H, 페닐, 및 치환된 페닐로부터 선택되고; Ar³은 방향족 모이어티이다.

청구항 11

하나 이상의 제1항의 폴리아릴렌 중합체; 및 하나 이상의 유기 용매;를 포함하는, 조성물.

청구항 12

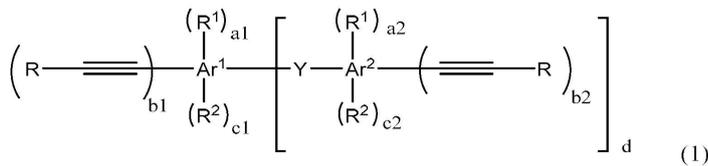
제11항에 있어서, 하나 이상의 유기 용매가 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 락테이트, n-부틸 아세테이트, 아니솔, N-메틸 피롤리돈, 감마-부티로락톤, 에톡시벤젠, 벤질 프로피오네이트, 벤질 벤조에이트, 프로필렌 카보네이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 조성물.

청구항 13

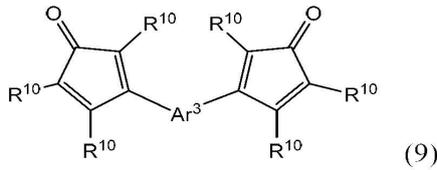
기판 표면에 제1항의 조성물의 층을 배치하는 단계; 유기 용매를 제거하는 단계; 및 폴리아릴렌 중합체를 경화시켜 유전체 물질 층을 형성하는 단계;를 포함하는, 유전체 물질 층의 형성 방법.

청구항 14

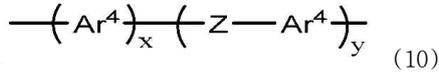
하나 이상의 하기 화학식 (1)의 제1 모노머; 및 하나 이상의 하기 화학식 (9)의 제2 모노머;를 중합된 단위로서 포함하고, 전체 제1 모노머 대 전체 제2 모노머의 몰비가 1:1.2 내지 1.95:1이며, 다만, 단일의 알킨 모이어티 및 극성 모이어티를 가지는 모노머는 포함하지 않는, 폴리아릴렌 중합체:



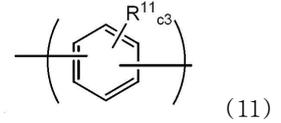
상기 식 (1)에서, 각 Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 펜안트릴, 피레닐, 코로네닐, 테트라세닐, 펜타세닐, 테트라페닐, 벤조테트라세닐, 트리페닐레닐, 또는 페릴레닐이고; 각 R은 독립적으로 H, C₆₋₃₀ 아릴, 또는 치환된 C₆₋₃₀ 아릴이고; 각 R¹은 독립적으로 -OH, C₁₋₆ 하이드록시알킬, -C(=O)OR³, -C(=O)N(R⁴)₂, -O-C(=O)R⁵, -NR⁴C(=O)R⁶, -N(R⁴)₃⁺ An⁻, -NO₂, -S(=O)₂-OR⁷, -O-S(=O)₂-R⁸, -NR⁴-S(=O)₂-R⁶, 또는 S(=O)₂-N(R⁴)₂이고; 각 R²는 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 할로알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, CN, N(R⁴)₂, 또는 할로젠이고; R³는 H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₁₋₁₀ 아미노알킬, C₆₋₃₀ 아릴, 또는 M이고; 각 R⁴는 독립적으로 H, C₆₋₃₀ 아릴 또는 C₁₋₁₀ 알킬이고; 각 R⁵는 독립적으로 H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₆₋₃₀ 아릴, -O(C₁₋₁₀ 알킬), -O(C₆₋₁₀ 아릴), 또는 -N(R⁴)₂이고; R⁶은 H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₆₋₃₀ 아릴, -O(C₁₋₁₀ 알킬), 또는 -NH(C₁₋₁₀ 알킬)이고; R⁷은 H, C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₃₀ 아릴, 또는 M이고; R⁸은 C₆₋₃₀ 아릴, C₁₋₁₀ 알킬, 또는 C₁₋₁₀ 할로알킬이고; M은 알칼리 금속 이온, 알칼리토 금속 이온, 또는 암모늄 이온이고; An⁻는 할라이드 및 C₁₋₂₀ 카복실레이트로부터 선택된 음이온이고; Y는 화학 결합이거나, 또는 -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -C(=O)-, -(C(R⁹))_z-, C₆₋₃₀ 아릴, 및 -C(R⁹)₂z₁-(C₆₋₃₀ 아릴)-(C(R⁹)₂)z₂-로부터 선택된 2가 연결 기이고; 각 R⁹는 독립적으로 H, 하이드록시, 할로젠, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 할로알킬, 또는 C₆₋₃₀ 아릴이고; a₁ = 0 내지 3이고; a₂ = 0 내지 3이고; b₁ = 1 내지 4이고; b₂ = 0 내지 2이고; c₁ = 0 내지 2이고; c₂ = 0 내지 2이고; a₁ + a₂ = 1 내지 6이고; b₁ + b₂ = 2 내지 6이고; c₁ + c₂ = 1 내지 6이고; d = 0 내지 2이고; z = 1 내지 10이고; z₁ = 0 내지 10이고; z₂ = 0 내지 10이고; z₁ + z₂ = 1 내지 10이고;



상기 식 (9)에서, 각 R¹⁰은 독립적으로 H, 페닐, 또는 치환된 페닐이고; Ar³은 하기 화학식 (10)으로 나타내는 구조를 갖는 방향족 모이어티이고;



상기 식 (10)에서, x는 1, 2 또는 3이고; y는 0, 1 또는 2이고; 각 Ar⁴는 독립적으로



또는 (12)이고;

여기서, 각 R¹¹은 독립적으로 할로젠, C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 할로알킬, C₁₋₆ 알콕시, C₁₋₆ 할로알콕시, 페닐, 또는 페녹시이고; c₃은 0 내지 4의 정수이고; d₃ 및 e 각각은 0 내지 3의 정수이고; 각 Z는 독립적으로 O, S, NR¹², PR¹², P(=O)R¹², C(=O), CR¹³R¹⁴, 또는 SiR¹³R¹⁴이고; R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 독립적으로 H, C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 할로알킬, 또는 페닐이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 2015년 7월 6일자로 출원된 미국 가출원 번호 제62/188,943호를 우선권으로 주장한다.

[0002] 본 발명은 일반적으로 폴리아릴렌 물질 분야, 더 상세하게는 전자장치 적용례에 사용하기 위한 폴리아릴렌 올리고머에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 중합체 유전체는 다양한 전자 디바이스, 예컨대 집적회로, 다중칩 모듈, 적층된 회로 보드, 디스플레이 등에서 절연 층으로서 사용될 수 있다. 전자장치 제조 산업은 특정의 적용례에 따라 유전체 물질에 대한 상이한 요건, 예컨대 유전 상수, 열 팽창 계수, 모듈러스 등을 갖는다.

[0004] 다양한 무기 물질, 예컨대 실리카, 실리콘 니트라이드 및 알루미늄이 전자 디바이스의 유전체 물질로서 사용되어왔다. 이들 무기 물질은 일반적으로 증착 기술에 의해 박층으로 침착되며, 예컨대 물을 쉽게 흡수하지 않는 유리한 특성을 가지고 있다. 중합체 유전체 물질은 종종 특정의 적용례에서 무기 유전체 물질보다 이점을 제공하는 특성, 예컨대 이를테면 스핀-코팅 기술에 의한 적용의 편의성, 갭-충전 능력, 낮은 유전 상수 및 파손 없이 특정의 응력을 견딜 수 있는 능력을 가지고 있다, 즉, 중합체 유전체 물질은 무기 유전체 물질보다 덜 취성일 수 있다. 그러나, 중합체 유전체는 종종 제작시 공정 통합에 문제를 제공한다. 예를 들면, 특정의 적용례 예컨대 집적회로에서의 유전체로서 실리콘 디옥사이드를 대체하기 위해, 중합체 유전체는 공정의 금속화 및 어닐링 단계시 처리 온도를 견딜 수 있어야 한다. 일반적으로, 중합체 유전체 물질은 차후의 제작 단계의 처리 온도보다 더 큰 유리전이 온도를 가져야 한다. 또한, 중합체 유전체는 유전 상수를 증가시키고 금속 전도체의 잠재적인 부식을 유발할 수 있는 물을 흡수해서는 안 된다.

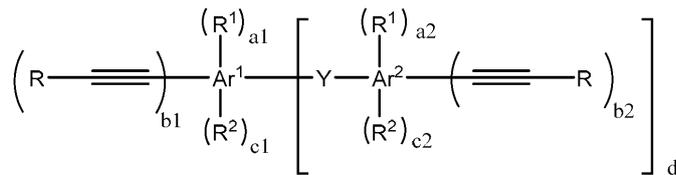
[0005] 폴리아릴렌 중합체는 유전체 물질로서 공지되어 있으며 많은 바람직한 특성을 갖는다. 예를 들면, 국제 특허 출원 제 WO 97/10193 호는 특정의 에틸닐-치환된 방향족 화합물 및 비스사이클로펜타디엔은 모노머로부터 제조된 특정의 폴리아릴렌 올리고머를 개시하고 있다. 이들 에틸닐-치환된 방향족 화합물 중의 방향족 고리는 특정의

치환체 예컨대 CF₃-, CF₃O-, ArO-, ArS- 또는 (Ar)₂P(=O)- (여기서 Ar은 특정의 방향족 고리를 나타냄)로 치환될 수 있다. 폴리아릴렌 올리고머는 비교적 높은 비점(전형적으로 ≥ 150℃)을 갖는 용매 중에서 비교적 고온에서 제조된다. 그러나, 그러한 반응 용매는 전자장치 산업에서의 캐스팅 용매로서는 좋지 못한 선택이며, 폴리아릴렌 올리고머는 반응 용매로부터 침전되고 이들 중합체의 캐스팅 필름에 적합한 훨씬 더 낮은 비점을 갖는 다른 유기 용매에 용해되어야 한다. 그러한 폴리아릴렌 올리고머는 종래 전자장치 산업에서 사용된 유기 용매 중에서의 제한된 용해도가 문제이며, 이것이 이들 중합체의 용도를 제한한다. 2014년 8월 29일자로 출원된 미국 특허 출원 제 14/472,429 호(길모어(Gilmore) 등)는, 2개의 사이클로펜타디엔은 모이어티(moiety)를 포함하는 제1 모

노머, 제2 모노머로서의 에틸닐-치환된 방향족 화합물, 및 제3 모노머로서의 화학식 $R^2 \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} R^3$ (여기서 R²는 H, 임의로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬, 임의로 치환된 C₇₋₁₂ 아르알킬, 임의로 치환된 C₆₋₁₀ 아릴 또는 R³이고, R³은 극성 모이어티임)의 모노에틸닐-치환된 화합물을 반응시킴으로써 제조되는 향상된 용해도를 갖는 극성 모이어티-종결된 폴리아릴렌 올리고머를 개시하고 있다. 이들 극성 모이어티-종결된 폴리아릴렌 올리고머는 종래의 폴리아릴렌 올리고머에 비해 특정의 유기 용매 중에서 향상된 용해도를 갖지만, 몇몇 용매 중에서의 용해도 향상은 이들 폴리아릴렌 올리고머가 전자장치 산업의 특정 적용례에 사용되도록 하기에는 충분하지 않다. 여전히 전자장치 산업에서는 유기 용매, 특히 중합체 필름을 캐스팅하는 데 사용되는 유기 용매 중에서의 향상된 용해도를 갖는 폴리아릴렌 중합체가 당해 산업에서 필요하다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 하나 이상의 하기 화학식 (1)의 제1 모노머 및 2개의 사이클로펜타디엔은 모이어티를 포함하는 하나 이상의 제2 모노머를 중합된 단위로서 포함하는 폴리아릴렌 중합체를 제공한다:



[0007] 상기 식에서,
 [0008] 각각의 Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 C₆₋₃₀ 아릴 모이어티이고; 각각의 R은 H, C₆₋₃₀ 아릴 및 치환된 C₆₋₃₀ 아릴로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R¹은 -OH, C₁₋₆ 하이드록시알킬, -C(=O)OR³, -C(=O)N(R⁴)₂, -O-C(=O)R⁵, -NR⁴C(=O)R⁶, -N(R⁴)₃⁺ An⁻, -NO₂, -S(=O)₂-OR⁷, -O-S(=O)₂-R⁸, -NR⁴-S(=O)₂-R⁶ 및 S(=O)₂-N(R⁴)₂로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R²는 C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 할로알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, CN, N(R⁴)₂ 및 할로로부터 독립적으로 선택되고; R³ = H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₁₋₁₀ 아미노알킬, C₆₋₃₀ 아릴 또는 M이고; 각각의 R⁴는 독립적으로 H, C₆₋₃₀ 아릴 또는 C₁₋₁₀ 알킬이고; 각각의 R⁵는 H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₆₋₃₀ 아릴, -O(C₁₋₁₀ 알킬), -O(C₆₋₁₀ 아릴) 및 -N(R⁴)₂로부터 독립적으로 선택되고; R⁶ = H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₆₋₃₀ 아릴, -O(C₁₋₁₀ 알킬) 또는 -NH(C₁₋₁₀ 알킬)이고; R⁷ = H, C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₃₀ 아릴 또는 M이고; R⁸ = C₆₋₃₀ 아릴, C₁₋₁₀ 알킬 및 할로 C₁₋₁₀ 알킬이고; M = 알칼리 금속 이온, 알칼리토 금속 이온 또는 암모늄 이온이고; An⁻는 할라이드 및 C₁₋₂₀ 카복실레이트로부터 선택된 음이온이고; Y는 화학 결합 또는 -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -C(=O)-, -(C(R⁹)₂)_z-, C₆₋₃₀ 아릴 및 -C(R⁹)₂)_{z1}-(C₆₋₃₀ 아릴)-(C(R⁹)₂)_{z2}-로부터 선택된 2가 연결 기이고; 각각의 R⁹는 H, 하이드록시, 할로, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 할로알킬 및 C₆₋₃₀ 아릴로부터 독립적으로 선택되고; a1 = 0 내지 3이고; a2 = 0 내지 3이고; b1 = 1 내지 4이고; b2 = 0 내지 2이고; c1 = 0 내지 2이고; c2 = 0 내지 2이고; a1 + a2 = 1 내지 6이고; b1 + b2 = 2 내지 6이고; c1 + c2 = 1 내지 6이고; d = 0 내지 2이고; z = 1 내지 10이

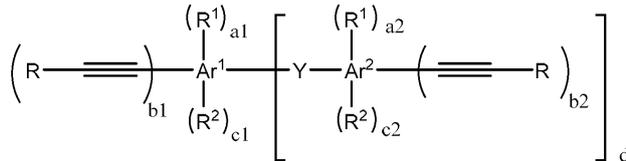
고; $z_1 = 0$ 내지 10이고; $z_2 = 0$ 내지 10이며; 그리고 $z_1 + z_2 = 1$ 내지 10이다.

[0010] 또한, 본 발명은 상술된 하나 이상의 폴리아릴렌 중합체 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0011] 게다가, 본 발명은 기판 표면에 상술된 조성물의 층을 침착시키는 단계; 유기 용매를 제거하는 단계; 및 울리고머를 경화시켜 유전체 물질 층을 형성하는 단계를 포함하는 유전체 물질 층의 형성 방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 추가로 기판의 표면에 배치된 유전체 층을 포함하는 구조물을 제공하며, 여기서 유전체 층은 상술된 폴리아릴렌 중합체로부터 형성된다.

[0013] 또한, 본 발명은 하기 화학식 (1)의 모노머를 제공한다:



[0014]

[0015] 상기 식에서,

[0016] 각각의 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 C_{6-30} 아릴 모이어티이고; 각각의 R은 H, C_{6-30} 아릴 및 치환된 C_{6-30} 아릴로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R^1 은 $-\text{OH}$, C_{1-6} 하이드록시알킬, $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^4)_2$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}^5$, $-\text{NR}^4\text{C}(=\text{O})\text{R}^6$, $-\text{N}(\text{R}^4)_3^+$ An^- , $-\text{NO}_2$, $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OR}^7$, $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^8$, $-\text{NR}^4-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^6$ 및 $\text{S}(=\text{O})_2-\text{N}(\text{R}^4)_2$ 로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R^2 는 C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 할로알킬, C_{1-10} 하이드록시알킬, C_{1-10} 알콕시, CN, $\text{N}(\text{R}^4)_2$ 및 할로로부터 독립적으로 선택되고; $\text{R}^3 = \text{H}$, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 하이드록시알킬, C_{1-10} 아미노알킬, C_{6-30} 아릴 또는 M이고; 각각의 R^4 는 독립적으로 H, C_{6-30} 아릴 또는 C_{1-10} 알킬이고; 각각의 R^5 는 H, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 하이드록시알킬, C_{6-30} 아릴, $-\text{O}(\text{C}_{1-10}$ 알킬), $-\text{O}(\text{C}_{6-10}$ 아릴) 및 $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ 로부터 독립적으로 선택되고; $\text{R}^6 = \text{H}$, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 하이드록시알킬, C_{6-30} 아릴, $-\text{O}(\text{C}_{1-10}$ 알킬) 또는 $-\text{NH}(\text{C}_{1-10}$ 알킬)이고; $\text{R}^7 = \text{H}$, C_{1-10} 알킬, C_{6-30} 아릴 또는 M이고; $\text{R}^8 = \text{C}_{6-30}$ 아릴, C_{1-10} 알킬 및 할로 C_{1-10} 알킬이고; M은 알칼리 금속 이온, 알칼리토 금속 이온 또는 암모늄 이온이고; An^- 는 할라이드 및 C_{1-20} 카복실레이트로부터 선택된 음이온이고; Y는 화학 결합 또는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(=\text{O})-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-(\text{C}(\text{R}^9)_2)_z-$, C_{6-30} 아릴 및 $-(\text{C}(\text{R}^9)_2)_{z_1}-(\text{C}_{6-30}$ 아릴)- $(\text{C}(\text{R}^9)_2)_{z_2}-$ 로부터 선택된 2가 연결 기이고; 각각의 R^9 는 H, 하이드록시, 할로, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 할로알킬 및 C_{6-30} 아릴로부터 독립적으로 선택되고; $a_1 = 0$ 내지 3이고; $a_2 = 0$ 내지 3이고; $b_1 = 1$ 내지 4이고; $b_2 = 0$ 내지 2이고; $c_1 = 0$ 내지 2이고; $c_2 = 0$ 내지 2이고; $a_1 + a_2 = 1$ 내지 6이고; $b_1 + b_2 = 2$ 내지 6이고; $c_1 + c_2 = 1$ 내지 6이고; $d = 0$ 내지 2이고; $z = 1$ 내지 10이고; $z_1 = 0$ 내지 10이고; $z_2 = 0$ 내지 10이며; 그리고 $z_1 + z_2 = 1$ 내지 10이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

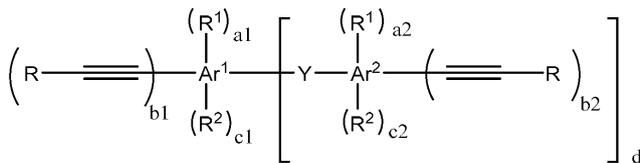
[0017] 본원에 사용된 다음과 같은 약어들은 문맥상 명백히 달리 나타내지 않는 한, 하기 의미를 갖는다: °C = 섭씨 온도; g = 그램; mg = 밀리그램; L = 리터; mL = 밀리리터; Å = 앙스트롬; nm = 나노미터; μm = 마이크로미터 = 마이크로미터; mm = 밀리미터; sec. = 초; min. = 분; hr. = 시간; DI = 탈이온화된; 및 Da = 달톤. 다르게 명시되지 않는 한, 모든 양은 중량 퍼센트("중량%")에 의하고, 모든 비는 몰비이다. 모든 수치 범위는 최대 100%로 한정되는 것이 명백한 경우를 제외하고는 포괄적이며 임의의 순서로 조합가능하다. 단수 형태는 단수 및 복수를 나타낸다. "알킬"은 달리 명시되지 않는 한 선형, 분지형 및 환형 알킬을 가리킨다. "알킬"은 알칸 라디칼을 나타내며, 알칸 모노라디칼, 디라디칼(알킬렌) 및 고급-라디칼을 나타낸다. "할로"는 플루오로, 클로로, 브로모 및 아이오도를 나타낸다. 특정한 요소가 또 다른 요소 "상에 배치된"이라고 할 때, 이는 다른 요소 상에 직접적으로 존재하거나 또는 중간 요소가 그들 사이에 존재할 수 있다. 그에 반해서, 특정의 요소가 또 다른 요소 "상

에 직접적으로 배치된"이라고 할 때, 중간 요소는 존재하지 않는다.

[0018] 본 발명은 폴리아릴렌 중합체에 관한 것이다. "아릴"은 방향족 카보사이클 및 방향족 헤테로사이클을 가리킨다. 용어 "아릴"은 방향족 라디칼을 가리키고, 모노라디칼, 디라디칼(아릴렌) 및 고급-라디칼을 포함한다. 바람직하게는, 아릴 모이어티는 방향족 카보사이클이다. "치환된 아릴"은 이의 하나 이상의 수소가 할로겐, C₁₋₆ 알킬, 할로 C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알콕시, 할로 C₁₋₆ 알콕시, 페닐 및 페녹시로부터, 바람직하게는 할로겐, C₁₋₆ 알킬, 할로 C₁₋₄ 알킬, C₁₋₆ 알콕시, 할로 C₁₋₄ 알콕시 및 페닐로부터, 더 바람직하게는 할로겐, C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알콕시, 페닐 및 페녹시로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 대체된 임의의 아릴 모이어티를 의미한다. 바람직하게는, 치환된 아릴은 1 내지 3개의 치환체, 더 바람직하게는 1 또는 2개의 치환체를 갖는다. 본원에 사용된 용어 "중합체"는 올리고머를 포함한다. 용어 "올리고머"는 이량체, 삼량체, 사량체 및 추가로 경화될 수 있는 다른 중합체 물질을 나타낸다. "경화"란 용어는 본 올리고머의 전반적인 분자량을 증가시키거나, 본 올리고머로부터 용해도 증강 기를 제거하거나, 또는 전반적인 분자량을 증가시키고 용해도 증강 기를 제거하는 임의의 공정 예컨대 중합 또는 축합을 의미한다. "경화성"은 특정 조건 하에서 경화될 수 있는 임의의 물질을 나타낸다.

[0019] 본 발명의 중합체는 제1 모노머로서 2개 이상의 에틸닐 모이어티 및 하나 이상의 용해도 증강 기를 갖는 하나 이상의 방향족 화합물과 제2 모노머로서 2개의 사이클로펜타디엔 모이어티를 갖는 하나 이상의 화합물의 중합된 단위를 포함한다. 바람직하게는, 제1 모노머는 2개의 에틸닐 모이어티 및 하나 이상의 용해도 증강 모이어티를 갖는다. 제1 모노머는 바람직하게는 1 내지 3개의 용해도 증강 모이어티, 더 바람직하게는 1 또는 2개의 용해도 증강 모이어티를 갖는다. 임의로, 본 발명의 중합체는 하나 이상의 제3 모노머를 중합된 단위로서 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 제3 모노머는 2개 이상의 에틸닐 모이어티를 갖고 용해도 증강 모이어티가 없는 방향족 화합물이다. 또 하나의 옵션에서, 본 중합체는 하나 이상의 말단 캡핑 모노머를 중합된 단위로서 포함할 수 있다. 본 발명의 바람직한 중합체는 올리고머이다.

[0020] 본 중합체의 하나 이상의 제1 모노머는 하기 화학식 (1)을 갖는다:



[0021]

상기 식에서,

[0022]

[0023] 각각의 Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 C₆₋₃₀ 아릴 모이어티이고; 각각의 R은 H, C₆₋₃₀ 아릴 및 치환된 C₆₋₃₀ 아릴로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R¹은 -OH, C₁₋₆ 하이드록시알킬, -C(=O)OR³, -C(=O)N(R⁴)₂, -O-C(=O)R⁵, -NR⁴C(=O)R⁶, -N(R⁴)₃⁺ An⁻, -NO₂; -S(=O)₂-OR⁷, -O-S(=O)₂-R⁸, -NR⁴-S(=O)₂-R⁶ 및 S(=O)₂-N(R⁴)₂로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R²는 C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 할로알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, CN, N(R⁴)₂ 및 할로로부터 독립적으로 선택되고; R³ = H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₁₋₁₀ 아미노알킬, C₆₋₃₀ 아릴 또는 M이고; 각각의 R⁴는 독립적으로 H, C₆₋₃₀ 아릴 또는 C₁₋₁₀ 알킬이고; 각각의 R⁵는 H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₆₋₃₀ 아릴, -O(C₁₋₁₀ 알킬), -O(C₆₋₁₀ 아릴) 및 -N(R⁴)₂로부터 독립적으로 선택되고; R⁶ = H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₆₋₃₀ 아릴, -O(C₁₋₁₀ 알킬) 또는 -NH(C₁₋₁₀ 알킬)이고; R⁷ = H, C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₃₀ 아릴 또는 M이고; R⁸ = C₆₋₃₀ 아릴, C₁₋₁₀ 알킬 및 할로 C₁₋₁₀ 알킬이고; M = 알칼리 금속 이온, 알칼리토 금속 이온 또는 암모늄 이온이고; An⁻는 할라이드 및 C₁₋₂₀ 카복실레이트로부터 선택된 음이온이고; Y는 화학 결합 또는 -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -C(=O)-, -(C(R⁹)₂)_z-, C₆₋₃₀ 아릴 및 -C(R⁹)₂z₁-(C₆₋₃₀ 아릴)-(C(R⁹)₂)z₂-로부터 선택된 2가 연결 기이고; 각각의 R⁹는 H, 하이드록시, 할로, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 할로알킬 및 C₆₋₃₀ 아릴로부터 독립적으로 선택되고; a1 = 0 내지 3 이고; a2 = 0 내지 3 이고; b1 = 1 내지 4 이고; b2 = 0 내지 2 이고; c1 = 0 내지 2 이고; c2 = 0 내지 2 이고; a1

+ a2 = 1 내지 6이고; b1 + b2 = 2 내지 6이고; c1 + c2 = 1 내지 6이고; d = 0 내지 2이고; z = 1 내지 10이고; z1 = 0 내지 10이고; z2 = 0 내지 10이며; 그리고 z1 + z2 = 1 내지 10이다. 각각의 R은 바람직하게는 H 및 C₆₋₂₀ 아릴, 더 바람직하게는 H 및 C₆₋₁₀ 아릴, 더욱더 바람직하게는 H 및 페닐로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, 각각의 R¹은 -OH, C₁₋₄ 하이드록시알킬, -C(=O)OR³, -C(=O)N(R⁴)₂, -O-C(=O)R⁵, -S(=O)₂-OR⁶ 및 S(=O)₂-N(R⁴)₂, 더 바람직하게는 -OH, C₁₋₄ 하이드록시알킬, -C(=O)OR³ 및 -C(=O)N(R⁴)₂, 더욱더 바람직하게는 -OH 및 -C(=O)OR³로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, 각각의 R²는 C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 할로알킬, C₁₋₁₀ 하이드록시알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, N(R⁴)₂ 및 할로, 더 바람직하게는 C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 할로알킬 및 할로로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, R³은 H, C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 하이드록시알킬, C₁₋₆ 아미노알킬, C₆₋₃₀ 아릴 또는 M, 더 바람직하게는 H, C₁₋₄ 알킬, C₁₋₆ 하이드록시알킬 또는 M, 더욱더 바람직하게는 H 또는 M이다. R⁴는 바람직하게는 H, C₆₋₃₀ 아릴 또는 C₁₋₆ 알킬, 더 바람직하게는 H 또는 C₁₋₄ 알킬이다. 바람직하게는, R⁵는 C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 하이드록시알킬, C₆₋₃₀ 아릴, -O(C₁₋₁₀ 알킬) 또는 -N(R⁴)₂, 및 더 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 하이드록시알킬, C₆₋₂₀ 아릴, -O(C₁₋₆ 알킬) 또는 -N(R⁴)₂이다. R⁶은 바람직하게는 H, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₆ 하이드록시알킬, C₆₋₂₀ 아릴, -O(C₁₋₁₀ 알킬) 또는 -N(R⁴)₂, 더 바람직하게는 H, C₁₋₆ 알킬, -O(C₁₋₆ 알킬) 또는 -N(R⁴)₂이다. R⁷은 바람직하게는 H, C₁₋₆ 알킬, C₆₋₂₀ 아릴 또는 M, 더 바람직하게는 H, C₁₋₄ 알킬 또는 M, 더욱더 바람직하게는 H 또는 M이다. 바람직하게는, Y는 화학 결합 또는 -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -C(=O)-, -(C(R⁹))₂- 및 C₆₋₃₀ 아릴로부터 선택된 2가 연결 기, 더 바람직하게는 화학 결합, -O-, -S-, -S(=O)₂-, -C(=O)- 및 -(C(R⁹))₂-로부터 선택된다. 바람직하게는, R⁸은 C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₁₀ 알킬 및 C₁₋₁₀ 플루오로알킬, 더 바람직하게는 페닐, 톨릴, 메틸 및 트리플루오로메틸로부터 선택된다. R⁹는 바람직하게는 H, 할로, C₁₋₁₀ 알킬, 할로 C₁₋₁₀ 알킬 및 C₆₋₃₀ 아릴, 더 바람직하게는 플루오로, C₁₋₆ 알킬, 플루오로 C₁₋₆ 알킬 및 C₆₋₂₀ 아릴로부터 선택된다. 임의의 적합한 암모늄 이온 예컨대 화학식 [NA₄]⁺이 M에 대해 사용될 수 있으며, 여기서 각각의 A는 H, C₁₋₆ 알킬, C₇₋₁₀ 아르알킬 및 C₆₋₈ 아릴로부터 독립적으로 선택된다. 예시적인 암모늄 이온은, 비제한적으로, 암모늄, 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라벤질암모늄 및 테트라페닐암모늄을 포함한다. M에 바람직한 알칼리 금속 이온은 리튬 이온, 나트륨 이온 또는 칼륨 이온이다. M에 바람직한 알칼리토 이온은 마그네슘 이온 또는 칼슘 이온이다. M은 바람직하게는 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온 및 암모늄 이온, 더 바람직하게는 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 및 암모늄 이온, 더욱더 바람직하게는 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 및 화학식 [NA₄]⁺(여기서 각각의 A는 H, C₁₋₆ 알킬, C₇₋₁₀ 아르알킬 및 C₆₋₈ 아릴로부터 독립적으로 선택됨)의 암모늄 이온으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, M은 알칼리 금속 이온 및 암모늄 이온으로부터 선택된다. An⁻는 바람직하게는 할라이드 및 C₁₋₁₀ 카복실레이트, 더 바람직하게는 할라이드 및 C₁₋₆ 카복실레이트로부터 선택된다. 바람직하게는, a1 = 1 내지 3, 더 바람직하게는 1 내지 2, 가장 바람직하게는 a1 = 1이다. 바람직하게는, a2 = 0 내지 2이다. 바람직하게는, a1 + a2 = 1 내지 4, 더 바람직하게는 1 내지 3, 더욱더 바람직하게는 1 내지 2이다. 바람직하게는, b1 = 1 내지 2, 더 바람직하게는 2이다. 바람직하게는, b2 = 0 또는 1이다. 바람직하게는, b1 + b2 = 2 내지 4, 더 바람직하게는 2 또는 3, 더욱더 바람직하게는 2이다. 바람직하게는 c1 = 0 또는 1, 더 바람직하게는 0이다. c2는 바람직하게는 0 또는 1, 더 바람직하게는 0이다. c1 + c2는 바람직하게는 0 내지 3, 더 바람직하게는 0 내지 2, 더욱더 바람직하게는 0이다. 바람직하게는, d = 0 또는 1, 더 바람직하게는 0이다. 바람직하게는, z = 1 내지 6, 더 바람직하게는 1 내지 3, 더욱더 바람직하게는 z = 1이다. z1 및 z2는 각각 바람직하게는 0 내지 5이다. 바람직하게는 z1 + z2 = 1 내지 6, 더 바람직하게는 2 내지 6이다.

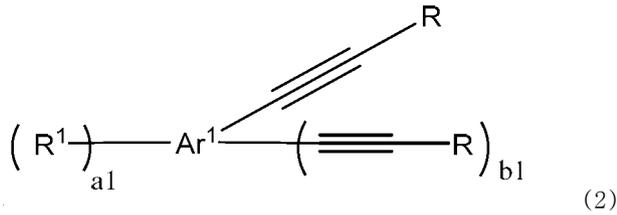
[0024]

Ar¹ 및 Ar²에 적합한 아릴 모이어티는, 비제한적으로, 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 펜안트릴, 피레닐, 코로네닐, 테트라세닐, 펜타세닐, 테트라페닐, 벤조테트라세닐, 트리페닐에닐 및 페릴레닐을 포함한다. 바람직하게는, 화

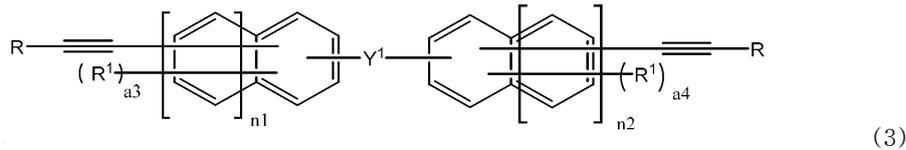
학식 (1)에서 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 C_{6-20} 아릴 모이어티이다. Ar^1 및 Ar^2 에 바람직한 아릴 모이어티는 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 펜안트릴, 피레닐, 테트라세닐, 펜타세닐, 테트라페닐, 트리페닐에닐 및 페릴레닐이다.

[0025] 바람직한 제1 모노머는 하기 화학식 (2) 및 (3)의 것들이다:

[0026]



[0027]



[0028] 상기 식에서,

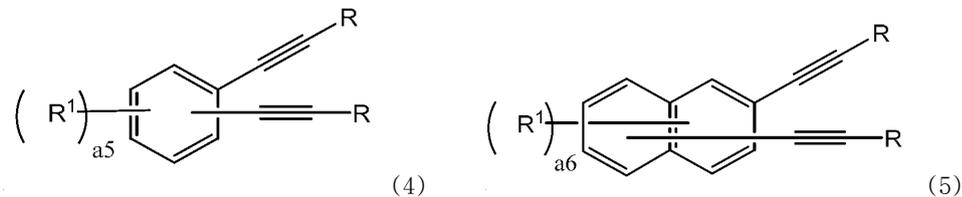
[0029]

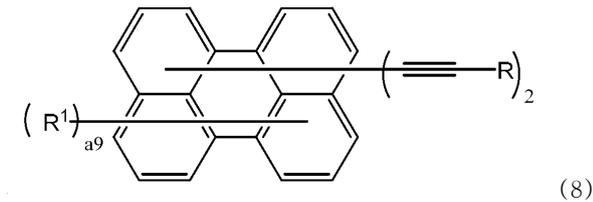
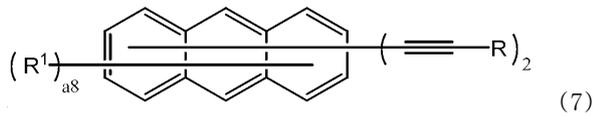
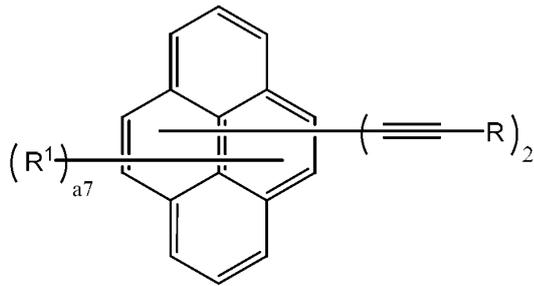
Ar^1 , R , R^1 , $a1$ 및 $b1$ 은 상기에서 정의된 바와 같고; $a3$ 은 1 또는 2이고; $a4$ 는 0 내지 2이고; 각각의 $n1$ 및 $n2$ 는 독립적으로 0 내지 4이고; Y^1 은 화학 결합, 0, S, $S(=O)_2$, $C(=O)$, $C(CH_3)_2$, CF_2 및 $C(CF_3)_2$ 이다. 당해 분야의 숙련가에게는 화학식 (3)에서 대괄호("[]")가 페닐 고리에 융합된 방향족 고리의 개수를 나타내는 것임을 알 수 있을 것이다. 따라서, $n1$ (또는 $n2$) = 0인 경우, 방향족 모이어티는 페닐이고; $n1$ (또는 $n2$) = 1인 경우, 방향족 모이어티는 나프틸이고; $n1$ (또는 $n2$) = 2인 경우, 방향족 모이어티는 안트라세닐 또는 펜안트릴일 수 있고; $n1$ (또는 $n2$) = 3인 경우, 방향족 모이어티는 테트라세닐, 테트라페닐, 트리페닐에닐 또는 피레닐일 수 있으며; 그리고 $n1$ (또는 $n2$) = 4인 경우, 방향족 모이어티는 페릴레닐 또는 벤조테트라세닐일 수 있다. 화학식 (2)에서, $a1$ 은 바람직하게는 1 내지 2, 더 바람직하게는 $a1 = 1$ 이다. 바람직하게는, 화학식 (2)에서 $b1$ 은 1 또는 2, 더 바람직하게는 1이다. R 은 바람직하게는 H 또는 페닐이다. 각각의 화학식 (2) 및 (3)에서 R^1 은 바람직하게는 $-OH$, C_{1-6} 하이드록시알킬, $-C(=O)OR^3$, $-C(=O)N(R^4)_2$, $-O-C(=O)R^5$, $-S(=O)_2-OR^6$ 및 $S(=O)_2-N(R^4)_2$, 더 바람직하게는 $-OH$, C_{1-4} 하이드록시알킬, $-C(=O)OR^3$ 및 $-C(=O)N(R^4)_2$, 및 더욱더 바람직하게는 $-OH$ 및 $-C(=O)OR^3$ 로부터 선택된다. 화학식 (2)에서 Ar^1 은 바람직하게는 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피레닐 및 페릴레닐이다. 화학식 (3)에서, 바람직하게는, $n1$ 및 $n2$ 는 독립적으로 0, 1, 3 및 4, 더 바람직하게는 0, 1 및 3, 더욱더 바람직하게는 1 및 3으로부터 선택된다. 추가로 바람직하게는, $n1 = n2$ 이다. 화학식 (3)에서, Y^1 은 바람직하게는 화학 결합, 0, $S(=O)_2$, $C(=O)$, $C(CH_3)_2$, CF_2 및 $C(CF_3)_2$, 더 바람직하게는 화학 결합이다.

[0030]

특히 바람직한 화학식 (2)의 모노머는 하기 화학식 (4) 내지 (8)의 모노머이다:

[0031]





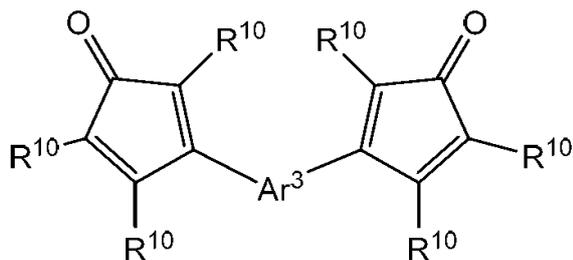
상기 식에서,

R 및 R¹은 상술한 바와 같고; a5 = 1 또는 2이며; 그리고 각각의 a6, a7, a8 및 a9는 독립적으로 1 내지 4이다. 바람직하게는, a5 = 1이다. 바람직하게는, a6은 1 내지 3, 더 바람직하게는 1 또는 2, 더욱더 바람직하게는 1이다. 바람직하게는, 각각의 a7 내지 a9는 독립적으로 1 내지 3, 더 바람직하게는 1 내지 2이다.

화학식 (1)의 모노머에서, 임의의 2개의 알킬닐 모이어티는 서로 오르토, 메타 또는 파라 관계, 바람직하게는 서로 메타 또는 파라 관계를 가질 수 있다. 바람직하게는, 화학식 (1)의 모노머에서 알킬닐 모이어티는 서로 오르토 관계를 갖지 않는다. 적합한 화학식 (1)의 모노머는 일반적으로 상업적으로 이용가능하거나 또는 당해 분야에서 공지된 방법에 의해 쉽게 제조될 수 있다.

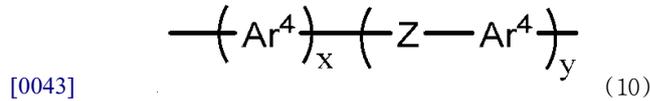
본 폴리아릴렌 중합체는 하나의 화학식 (1)의 모노머 또는 2개 이상의 화학식 (1)의 모노머의 혼합물로 구성될 수 있다. 화학식 (2)의 모노머가 바람직한 제1 모노머이다. 바람직하게는, 본 중합체는 하나 이상의 화학식 (2)의 모노머의 중합된 단위로 구성된다. 다른 바람직한 구현예에서, 본 중합체는 하나 이상의 화학식 (3)의 모노머의 중합된 단위로 구성되거나, 또는 또 다른 대안적인 구현예에서는, 하나 이상의 화학식 (2)의 모노머와 하나 이상의 화학식 (3)의 모노머의 중합된 단위로 구성된다. 하나 이상의 화학식 (1)의 모노머를 중합된 단위로 포함하는 중합체의 혼합물이 적합하게 사용될 수 있다.

2개의 사이클로펜타디엔 모이어티를 함유하는 임의의 모노머는 적합하게는 제2 모노머로서 사용되어 본 중합체를 제조할 수 있다. 대안적으로, 각각 2개의 사이클로펜타디엔 모이어티를 갖는 2개 이상의 상이한 모노머들의 혼합물이 제2 모노머로서 사용될 수 있다. 2개의 사이클로펜타디엔 모이어티를 함유하는 그러한 모노머는 예컨대 미국 특허 제 5,965,679 호; 제 6,288,188 호; 및 제 6,646,081 호; 및 국제 특허 공보 제 WO 97/10193 호 및 제 WO 2004/073824 호에 기재된 것들과 같이 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 바람직하게는, 제2 모노머는 하기 화학식 (9)에 나타낸 구조를 갖는다:



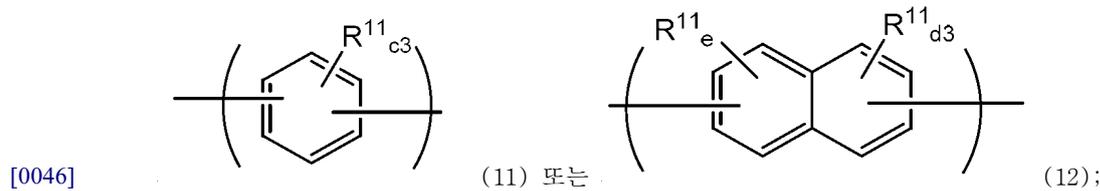
상기 식에서,

[0042] 각각의 R¹⁰은 H, C₁₋₆ 알킬 또는 임의로 치환된 아릴로부터 독립적으로 선택되며; 그리고 Ar³은 방향족 모이어티이다. 바람직하게는, 각각의 R¹⁰은 C₃₋₆ 알킬, 페닐 및 치환된 페닐로부터 독립적으로 선택되고, 더 바람직하게는 각각의 R¹⁰은 페닐이다. 다양한 방향족 모이어티가 예컨대 미국 특허 제 5,965,679 호에 개시된 것들과 같이 Ar³으로서 사용하기에 적합하다. Ar³에 유용한 예시적인 방향족 모이어티는 하기 화학식 (10)에 나타낸 구조를 갖는 것들을 포함한다:



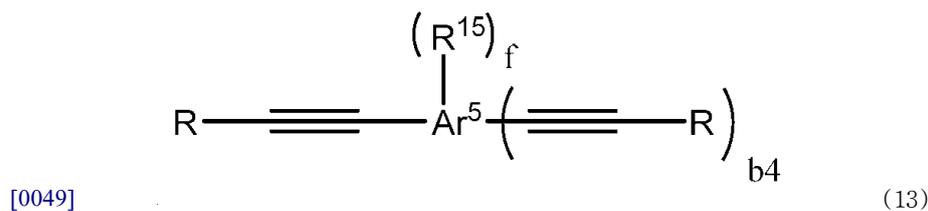
[0043] 상기 식에서,

[0044] x는 1, 2 또는 3으로부터 선택된 정수이고; y는 0, 1 또는 2로부터 선택된 정수이고; 각각의 Ar⁴는 하기 화학식 (11) 또는 (12)로부터 독립적으로 선택되고



[0045] 각각의 R¹¹은 할로젠, C₁₋₆ 알킬, 할로 C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알콕시, 할로 C₁₋₆ 알콕시, 페닐 및 페녹시로부터 독립적으로 선택되고; c3은 0 내지 4의 정수이고; 각각의 d3 및 e는 0 내지 3의 정수이고; 각각의 Z는 O, S, NR¹², PR¹², P(=O)R¹², C(=O), CR^{13,14} 및 SiR^{13,14}로부터 독립적으로 선택되고; R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 H, C₁₋₄ 알킬, 할로 C₁₋₄ 알킬 및 페닐로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, x는 1 또는 2, 더 바람직하게는 1이다. 바람직하게는, y는 0 또는 1, 더 바람직하게는 1이다. 바람직하게는, 각각의 R¹¹은 할로젠, C₁₋₄ 알킬, 할로 C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 알콕시, 할로 C₁₋₄ 알콕시 및 페닐로부터 독립적으로 선택되고, 더 바람직하게는 플루오로, C₁₋₄ 알킬, 플루오로 C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 알콕시, 플루오로 C₁₋₄ 알콕시 및 페닐로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, c3은 0 내지 3, 더 바람직하게는 0 내지 2, 더욱더 바람직하게는 0 또는 1이다. 바람직하게는, 각각의 d3 및 e는 독립적으로 0 내지 2, 더 바람직하게는 0 또는 1이다. 화학식 (12)에서, 바람직하게는, d3 + e = 0 내지 4, 더 바람직하게는 0 내지 2이다. 각각의 Z는 바람직하게는 0, S, NR¹², C(=O), CR^{13,14} 및 SiR^{13,14}로부터 독립적으로 선택되고, 더 바람직하게는 0, S, C(=O) 및 CR^{13,14}로부터 독립적으로 선택되고, 더욱더 바람직하게는 0, C(=O) 및 CR^{13,14}로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, 각각의 R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 H, C₁₋₄ 알킬, 플루오로 C₁₋₄ 알킬 및 페닐로부터 독립적으로 선택되고; 더 바람직하게는 H, C₁₋₄ 알킬, 플루오로 C₁₋₂ 알킬 및 페닐로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, 각각의 Ar⁴는 화학식 (11)을 갖는다.

[0046] 본 중합체를 형성하기 위해 사용될 수 있는 하나 이상의 임의의 제3 모노머는 하기 화학식 (13)의 것들이다:



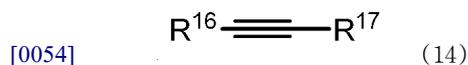
[0047] 상기 식에서,

[0048] 각각의 R은 화학식 (1)의 모노머에 대해 상기에서 정의된 바와 같고; Ar⁵는 C₆₋₃₀ 방향족 모이어티이고; 각각의

R¹⁵는 C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 할로알킬, C₁₋₄ 알콕시, 임의로 치환된 C₇₋₁₄ 아르알킬 및 임의로 치환된 C₆₋₁₀ 아릴로부터 독립적으로 선택되고; b₄ = 1 또는 2이며; 그리고 f = 0 내지 4이다. "치환된 아르알킬"은 이의 하나 이상의 수소가 할로젠, C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 할로알킬, C₁₋₆ 알콕시, C₁₋₆ 할로알콕시, 페닐 및 페녹시로부터, 바람직하게는 할로젠, C₁₋₆ 알킬, C₁₋₄ 할로알킬, C₁₋₆ 알콕시, C₁₋₄ 할로알콕시 및 페닐로부터, 더 바람직하게는 할로젠, C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알콕시, 페닐 및 페녹시로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환체로 대체된 아르알킬 모이어터를 나타낸다. 불소가 바람직한 할로젠이다. 화학식 (13)에서, 바람직하게는, 각각의 R은 독립적으로 H 또는 C₆₋₁₀ 아릴, 더 바람직하게는 H 또는 페닐이다. 바람직하게는, 각각의 R¹⁵는 C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 플루오로알킬, C₁₋₄ 알콕시, 벤질, 펜에틸, 페닐, 나프틸, 치환된 페닐 및 치환된 나프틸, 더 바람직하게는 C₁₋₂ 알킬, C₁₋₄ 플루오로알킬, C₁₋₂ 알콕시, 페닐 및 치환된 페닐, 더욱더 바람직하게는 C₁₋₂ 알킬, C₁₋₄ 플루오로알킬, C₁₋₂ 알콕시 및 페닐로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, b₄ = 2이다. 바람직하게는, f = 0 내지 3, 더 바람직하게는 0 내지 2, 더욱더 바람직하게는 f = 0이다. Ar₅는 임의의 적합한 C₆₋₃₀ 방향족 모이어터, 예컨대, 비제한적으로, 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 펜안트릴, 테트라세닐, 피레닐, 페릴레닐, 코로네닐, 펜타세닐, 트리페닐에닐, 테트라페닐, 벤조테트라세닐, 바이페닐, 바이나프틸, 디페닐 에테르, 및 디나프틸 에테르일 수 있다. 바람직하게는, 임의적인 화학식 (13)의 모노머는 말단 수소 또는 말단 페닐 모이어터를 갖는 2개 또는 3개의 알킬 모이어터를 포함한다. 화학식 (13)의 모노머에서 임의의 2개의 알킬 모이어터는 서로 오르토, 메타 또는 파라 관계, 바람직하게는 서로 메타 또는 파라 관계를 가질 수 있다. 바람직하게는, 알킬 모이어터는 서로 오르토 관계를 갖지 않는다. 본 중합체를 제조하기 위해 단일의 임의적인 화학식 (13)의 모노머를 사용하거나, 또는 서로 상이한 2개 이상의 임의적인 화학식 (13)의 모노머를 사용될 수도 있다. 단일의 임의적인 화학식 (13)의 모노머가 사용되는 경우, 바람직하게는, b₄ = 2이다. 하나의 바람직한 구현예에서, 본 중합체는 또한 중합된 단위로서 화학식 (13)의 모노머, 더 바람직하게는 화학식 (13)의 모노머(여기서 b₄ = 2임)를 포함한다. 다른 바람직한 구현예에서, 본 중합체는 또한 중합된 단위로서 하나의 화학식 (13)의 모노머(여기서 b₄ = 1임) 및 또 하나의 화학식 (13)의 모노머(여기서 b₄ = 2임)를 포함한다.

[0052] 화학식 (13)의 제3 모노머로서 유용한 화합물은 일반적으로 상업적으로 이용가능하거나, 또는 당해 분야에서 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 바람직한 임의의 화학식 (13)의 모노머는 다음과 같다: 1,3-디에틸닐벤젠; 1,4-디에틸닐벤젠; 4,4'-디에틸닐-1,1'-바이페닐; 3,5-디에틸닐-1,1'-바이페닐; 1,3,5-트리에틸닐벤젠; 1,3-디에틸닐-5-(페닐에틸닐)벤젠; 1,3-비스(페닐에틸닐)벤젠; 1,4-비스(페닐에틸닐)벤젠; 1,3,5-트리스(페닐에틸닐)벤젠; 4,4'-비스(페닐에틸닐)-1,1'-바이페닐; 4,4'-디에틸닐-디페닐에테르; 및 이들의 혼합물. 더 바람직하게는, 화학식 (7)의 모노머는 1,3-디에틸닐벤젠; 1,4-디에틸닐벤젠; 1,3,5-트리에틸닐벤젠; 4,4'-디에틸닐-1,1'-바이페닐; 1,3-비스(페닐에틸닐)-벤젠; 1,4-비스(페닐에틸닐)벤젠; 4,4'-비스(페닐에틸닐)-1,1'-바이페닐; 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 더욱더 바람직하게는, 제2 모노머는 1,3-디에틸닐벤젠; 1,4-디에틸닐벤젠; 4,4'-디에틸닐-1,1'-바이페닐; 1,3,5-트리에틸닐벤젠; 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0053] 임의로, 하나 이상의 말단 캡핑 모노머가 본 폴리아릴렌 중합체를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 그와 같은 말단 캡핑 모노머는 단일의 알킬 모이어터 및 용해도 개선 극성 기를 가지며 본 중합체의 하나의 말단, 바람직하게는 2개의 말단, 더 바람직하게는 모든 말단을 캡핑시키는 작용을 한다. 적합한 모노머는 미국 특허 출원 제 14/472,429 호(길모어(Gilmore) 등)에 개시되어 있다. 당해 분야의 숙련가에게는 이들 임의적인 말단 캡핑 모노머들이 말단 아릴 모이어터(R = C₆₋₂₀ 아릴)를 갖는 알킬 모이어터에 비해 중합체 내 말단 수소(R = H)를 갖는 알킬 모이어터와 우선적으로 반응하도록 반응 조건을 선택할 수 있음을 알 수 있을 것이다. 바람직하게는, 이들 임의의 말단 캡핑 모노머에 존재하는 극성 모이어터는 본 폴리아릴렌 중합체를 경화시키는 데 사용되는 조건 하에서 절단가능하다. 적합한 임의적인 말단 캡핑 모노머는 하기 화학식 (14)의 것들이다:



[0055] 상기 식에서,

[0056] R¹⁶은 H, 임의로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬, 임의로 치환된 C₇₋₁₂ 아르알킬, 임의로 치환된 C₆₋₁₀ 아릴 또는 R¹⁷이고; R¹⁷은 극성 모이어터이다. 적합한 극성 모이어터는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖고 -C(=O)-R¹⁸, -C(=O)OR¹⁸, -OH,

-NO₂ 및 -NR¹⁸R¹⁹(여기서 R¹⁸ 및 R¹⁹는 H, C₁₋₁₀ 알킬, C₇₋₁₆ 아르알킬 및 C₆₋₁₀ 아릴로부터 독립적으로 선택됨)로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 갖는 임의의 하이드로카르빌 모이어티이다. 바람직하게는, 극성 모이어티는 -C(=O)-R¹⁸, -C(=O)OR¹⁸, -OH 및 -NR¹⁸R¹⁹로부터, 더 바람직하게는 -C(=O)-R¹⁸, -C(=O)OR¹⁸ 및 -OH로부터 선택된다. 그와 같은 -C(=O)-, -OH 및 -NR¹⁸R¹⁹ 작용기는 카복실산, 무수물, 아마이드, 케톤, 에스테르 등에서와 같이 하나의 작용기 부분일 수 있다. 바람직하게는, 극성 모이어티는 카복실, C₂₋₁₂ 지방족 카복실레이트, 하이드록시 C₁₋₁₀ 알킬, 하이드록시 C₆₋₁₀ 아릴, C₇₋₂₀ 아릴 카복실산, C₈₋₂₀ 아릴 카복실산 무수물, C₇₋₂₀ 아릴 카복실레이트, C₇₋₂₀ 아릴 아마이드, C₈₋₂₀ 아릴 이미드, 아미노 C₁₋₁₀ 알킬 및 C₆₋₂₀ 아릴 아민으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 극성 모이어티는 카복실, C₂₋₁₂ 지방족 카복실레이트, 하이드록시 C₁₋₁₀ 알킬, 하이드록시 C₆₋₁₀ 아릴, C₇₋₁₆ 아릴 카복실산 및 C₈₋₁₆ 아릴 카복실산 무수물로부터 선택된다. 예시적인 말단 캡핑 모노머는 다음과 같다: 프로피올산; 아세틸렌 디카복실산; 페닐 프로피올산; 에틸렌 벤조산; 에틸렌 프탈산; 프로파르길 알코올; 프로파르길 아민; 2-부틴-1,4-디올; 2-메틸-3-부틴-2-올; 3-부틴-1-올; 3-부틴-2-올; 2-부틴-1-올; 2-부티노익산; 에틸렌 페놀; 자일리틸 프로피올레이트; 에틸렌 프탈산 무수물; 에틸렌 프탈이미드; 에틸렌 벤즈아미드; 2-부틴-1,4-디올 디아세테이트; 3-부틴-2-올; 1-에틸렌-1-사이클로헥산올; 1-에틸렌사이클로헥실아민; 1-에틸렌사이클로펜타놀; 에틸렌아닐린; N-(에틸렌페닐)아세트아미드; 2-카바모일-5-에틸렌벤조산; 에틸렌-니트로벤젠; 프로피올아미드; N-하이드록실-프로피올아미드; 2-아미노부트-3-이노익산; 및 이들의 혼합물. 바람직한 말단 캡핑 모노머는 다음과 같다: 프로피올산; 아세틸렌 디카복실산; 페닐 프로피올산; 에틸렌 벤조산; 에틸렌 프탈산; 프로파르길 알코올; 2-부틴-1,4-디올; 2-메틸-3-부틴-2-올; 3-부틴-1-올; 3-부틴-2-올; 2-부틴-1-올; 2-부티노익산; 에틸렌 페놀; 자일리틸 프로피올레이트; 에틸렌 프탈산 무수물; 2-부틴-1,4-디올 디아세테이트; 및 이들의 혼합물. 그와 같은 말단 캡핑 모노머는 일반적으로 상업적으로 이용가능하거나 또는 당해 분야에서 공지된 방법으로 제조될 수 있다.

[0057]

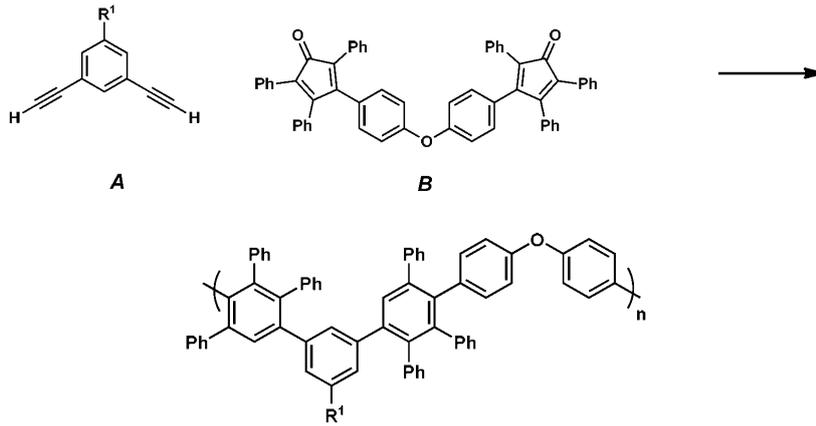
본 발명의 중합체는 적합한 유기 용매 중에서 하나 이상의 화학식 (1)의 제1 모노머, 2개 이상의 사이클로펜타디엔 모이어티를 갖는 하나 이상의 제2 모노머 및 임의로 하나 이상의 추가의 모노머, 예컨대 상술된 임의적인 화학식 (13) 및/또는 (14)의 모노머를 반응시킴으로써 제조된다. 총 제1 모노머(즉, 알킨-함유 모노머) 대 총 제2 모노머(즉, 2개의 사이클로펜타디엔 모이어티를 함유하는 모노머)의 몰비는 1:1.2 내지 1.95:1, 바람직하게는 1:1.15 내지 1.75:1, 더 바람직하게는 1:1.1 내지 1.2:1이다. 임의적인 제3 모노머가 사용되는 경우, 총 제1 모노머 대 총 제3 모노머의 몰비는 0.1:1 내지 1:0.1, 바람직하게는 0.25:1 내지 1:0.25, 더 바람직하게는 0.3:1 내지 1:0.3, 더욱더 바람직하게는 0.5:1 내지 1:0.5, 더욱더 바람직하게는 0.4:0.6 내지 0.75:0.25이다. 임의적인 말단 캡핑 모노머가 사용되는 경우, 전형적으로, 제2 모노머 1 몰을 기준으로, 0.05 내지 0.25 몰, 바람직하게는 0.075 내지 0.2 몰, 더 바람직하게는 0.09 내지 0.125 몰의 총량으로 사용된다. 본 올리고머를 제조하기에 유용한 적합한 유기 용매는 C₂₋₆ 알칸카복실산의 벤질 에스테르, C₂₋₆ 알칸디카복실산의 디벤질 에스테르, C₂₋₆ 알칸카복실산의 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르, C₂₋₆ 알칸디카복실산의 디테트라하이드로푸르푸릴 에스테르, C₂₋₆ 알칸카복실산의 펜에틸 에스테르, C₂₋₆ 알칸디카복실산의 디펜에틸 에스테르, 방향족 에테르, 카보네이트 및 락톤이다. 바람직한 방향족 에테르는 디페닐 에테르, 디벤질 에테르, C₁₋₆ 알콕시-치환된 벤젠 및 벤질 C₁₋₆ 알킬 에테르, 더 바람직하게는 C₁₋₄ 알콕시-치환된 벤젠 및 벤질 C₁₋₄ 알킬 에테르이다. 바람직한 유기 용매는 C₂₋₄ 알칸카복실산의 벤질 에스테르, C₂₋₄ 알칸디카복실산의 디벤질 에스테르, C₂₋₄ 알칸카복실산의 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르, C₂₋₄ 알칸디카복실산의 디테트라하이드로푸르푸릴 에스테르, C₂₋₄ 알칸카복실산의 펜에틸 에스테르, C₂₋₄ 알칸디카복실산의 디펜에틸 에스테르, C₁₋₆ 알콕시-치환된 벤젠 및 벤질 C₁₋₆ 알킬 에테르, 더 바람직하게는 C₂₋₆ 알칸카복실산의 벤질 에스테르, C₂₋₆ 알칸카복실산의 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르, C₂₋₆ 알칸카복실산의 펜에틸 에스테르, C₁₋₄ 알콕시-치환된 벤젠, 벤질 C₁₋₄ 알킬 에테르, 디벤질 에테르, 카보네이트 및 락톤, 및 더욱더 바람직하게는 C₂₋₆ 알칸카복실산의 벤질 에스테르, C₂₋₆ 알칸카복실산의 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르, C₁₋₄ 알콕시-치환된 벤젠, 벤질 C₁₋₄ 알킬 에테르, 카보네이트 및 락톤이다. 예시적인 유기 용매는, 비제한적으로, 벤질 아세테이트, 벤질 프로피오네이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아세테이트, 테트라하이드로푸르푸릴 프로피오네이트, 테트라하이드로푸르푸릴 부티레이트, 아니솔, 메틸아니솔, 디메틸아니솔, 디메톡시벤젠, 에틸아니솔, 에톡시벤젠, 벤질 메틸 에테르, 벤질 에틸 에테르 및 프로필렌 카보네이트, 바람직

하계는 벤질 아세테이트, 벤질 프로피오네이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아세테이트, 테트라하이드로푸르푸릴 프로피오네이트, 테트라하이드로푸르푸릴 부티레이트, 아니솔, 메틸아니솔, 디메틸아니솔, 디메톡시벤젠, 에틸 아니솔, 에톡시벤젠, 프로필렌 카보네이트 및 감마-부티로락톤을 포함한다.

[0058] 본 발명의 올리고머는, 용기에서, 각각 상술된 바와 같은 하나 이상의 제1 모노머, 하나 이상의 제2 모노머, 임의로 하나 이상의 제3 모노머, 임의로 하나 이상의 말단 캡핑 모노머 및 유기 용매를 임의의 순서로 조합하고, 혼합물을 가열함으로써 제조될 수 있다. 제2 모노머는 용기에서 유기 용매와 조합하고, 그 다음 이 혼합물에 제1 모노머 및 임의의 임의적인 추가의 모노머를 가할 수 있다. 일 구현예에서, 제2 모노머 및 유기 용매 혼합물을 원하는 반응 온도로 가열한 후, 제1 모노머를 가한다. 제1 모노머는 일정 기간, 예컨대 0.25 시간 내지 46 시간, 바람직하게는 1 시간 내지 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 발열 형성을 억제할 수 있지만, 바람직하게는 한 번에 첨가될 수도 있다. 제2 모노머 및 유기 용매 혼합물을 원하는 반응 온도로 가열한 후, 제1 모노머 및 임의의 임의적인 모노머를 첨가한다. 대안적으로, 제2 모노머, 제1 모노머, 임의적인 제3 모노머, 임의적인 말단 캡핑 모노머 및 용매를 용기에 첨가하고, 그 다음 원하는 반응 온도로 가열하고, 소정 기간 동안 이 온도에서 유지하여 원하는 올리고머를 제공할 수 있다. 반응 혼합물을 적합한 온도, 예컨대 85°C 내지 205°C로 가열한다. 바람직하게는, 혼합물을 90°C 내지 160°C, 더 바람직하게는 95°C 내지 130°C, 더욱더 바람직하게는 100°C 내지 130°C의 온도로 가열한다. 제1 및 제2 모노머는 디스-알더(Diels-Alder) 유형의 반응에 의해 폴리아릴렌 중합체를 제조하기 위해 통상 사용되는 온도에서 반응할 수 있다. 이론에 의해 구속되기를 바라지 않지만, 용해도 증강 모이어티의 존재가 모노머를 활성화시킴으로써, 디스-알더 반응이 저온에서 용이해지는 것으로 생각된다. 이 반응은 산소-함유 대기 하에서 수행될 수 있지만, 불활성 분위기가 바람직하다. 반응 후, 수득한 중합체는 반응 혼합물로부터 단리되거나, 적절한 용매로 희석되거나, 또는 표면 코팅을 위한 것에서와 같이 사용될 수 있다. 말단 수소를 갖는 2개의 알킬닐 모이어티 및 말단 페닐 기를 갖는 1개의 알킬닐 모이어티를 갖는 제1 모노머를 본 중합체의 제조에 사용하는 경우, 상기 모노머 반응 혼합물을 90°C 내지 130°C에서 가열하면, 실질적으로 말단 수소를 갖는 알킬닐 모이어티만이 제1 모노머와 반응하여, 말단 캡으로서 1 또는 2개의 제3 모노머를 갖는 선형 올리고머를 형성하게 된다, 즉, 말단 페닐 기를 갖는 알킬닐 모이어티는 실질적으로 미반응된 상태로 남는다(상기 반응된 기들의 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만).

[0059] 본 폴리아릴렌 중합체는 임의의 적합한 분자량 범위, 예컨대 (폴리스티렌 표준시료에 대해 겔 투과 크로마토그래피로 결정시) 500 Da 내지 250000 Da, 바람직하게는 1000 Da 내지 100000 Da, 더 바람직하게는 2000 Da 내지 50000 Da의 중량 평균 분자량(M_w)을 가질 수 있다. 유기 용매의 선택은 수득한 올리고머의 M_w 를 조절하는 데 사용될 수 있다. 예를 들면, 유기 용매로서 C_{2-6} 알칸카복실산의 벤질 에스테르를 사용하여 동일한 반응을 수행한 경우에 비교적 낮은 M_w 를 갖는 올리고머에 비해 방향족 에테르 용매, 예컨대 C_{1-6} 알콕시-치환된 벤젠을 사용한 경우에 상대적으로 높은 M_w 올리고머가 수득될 수 있다. 본 올리고머의 분자량은 또한 제1 모노머 및/또는 임의적인 모노머의 양을 조절함으로써 방향족 에테르 용매에서도 제어될 수 있다. 예를 들면, 35000 이하의 M_w 를 갖는 올리고머를 수득하기 위해, 1.05 몰 초과인 제1 모노머가 제2 모노머 각각의 1 몰에 대해 사용되어야 한다, 즉, 총 알킨 모노머(즉, 총 제2 모노머 및 임의의 제3 모노머) 대 총 제1 모노머의 몰비는 1:1.05 이상, 예컨대 1:1.075 내지 1:1.95이어야 한다. 임의의 말단 캡핑 모노머가 단일 알킬닐 모이어티를 갖기 때문에, 이를 사용하여 중합체 사슬의 성장을 제어할 수 있다. 반응물 중의 임의의 말단 캡핑 모노머의 총량을 증가시키면 일반적으로 비교적 낮은 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는 중합체가 제공되는 반면, 임의의 말단 캡핑 모노머의 총량을 감소시키면 상대적으로 높은 M_w 를 갖는 올리고머가 제공될 것이다.

[0060] 이론에 의해 구속되기를 바라지 않지만, 본 폴리아릴렌 중합체는 가열시 제2 모노머의 사이클로펜타디엔 모이어티와 제1 모노머의 알킬닐 모이어티 및 임의의 임의적인 제3 모노머의 알킬닐 모이어티 및 임의의 임의적인 말단 캡핑 모노머의 알킬닐 모이어티의 디스-알더 반응을 통해 형성되는 것으로 생각된다. 그와 같은 디스-알더 반응 동안, 카보닐-가교된 종이 형성된다. 당해 분야의 숙련가라면 그와 같은 카보닐-가교된 종이 올리고머에 존재할 수 있음을 알 수 있을 것이다. 추가 가열시, 카보닐 가교 종은 본질적으로 방향족 고리계로 완전히 전환될 것이다. 사용된 모노머들의 몰비로 인해, 본 중합체는 하기 반응식(여기서 A는 제1 모노머이고 B는 제2 모노머임)에 나타낸 바와 같이 중합체 골격 내에 하나 이상의 용해도 증강 모이어티로 치환되는 아릴렌 고리를 함유한다. 이론에 의해 구속되기를 바라지 않지만, 본 올리고머 내에는 미반응된 사이클로펜타디엔 모이어티가 전혀 남아있지 않은 것으로 여겨진다.



[0061]

[0062]

유기 반응 용매 중의 본 중합체는 직접적으로 필름으로서 캐스팅되거나 코팅으로서 적용되거나 또는 비-용매 내로 부어져서 올리고머 또는 중합체를 침전시킬 수 있다. 물, 메탄올, 에탄올 및 다른 유사한 극성 액체 예컨대 글라이콜 에테르가 올리고머를 침전시키는 데 사용될 수 있는 전형적인 비-용매이다. 고체 올리고머는 상술된 적합한 유기 용매로부터 용해 및 가공되거나, 또는 전자장치 산업에서 전형적으로 사용되는 유기 용매, 예컨대 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PGME), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 메틸 3-메톡시프로피오네이트(MMP), 에틸 락테이트, n-부틸 아세테이트, 아니솔, N-메틸 피롤리돈, 감마-부티로락톤(GBL), 에톡시벤젠, 벤질 프로피오네이트, 벤질 벤조에이트, 프로필렌 카보네이트 및 이들의 혼합물로부터 용해 및 가공될 수 있다. 유기 용매의 혼합물, 예컨대 아니솔, 에톡시벤젠, PGME, PGMEA, GBL, MMP, n-부틸 아세테이트, 벤질 프로피오네이트 및 벤질 벤조에이트 중 하나 이상을 하나 이상의 추가의 유기 용매와 함께 포함하는 혼합물, 더 바람직하게는 아니솔, 에톡시벤젠, PGME, PGMEA, GBL, MMP, n-부틸 아세테이트, 벤질 프로피오네이트 및 벤질 벤조에이트 중 2개 이상을 포함하는 혼합물이 특히 바람직하다. 용매의 혼합물이 사용되는 경우, 용매의 비율은 일반적으로 중요하지 않으며 99:1 w/w 내지 1:99 w/w에서 변할 수 있다. 본 중합체의 골격 내의 용해도 증강 모이어티는 그와 같은 용해도 증강 모이어티를 갖지 않는 폴리아릴렌 중합체에 비해 향상된 용해도를 제공한다. 당해 분야의 숙련가라면 유기 반응 용매 중의 중합체의 농도는, 필요에 따라, 유기 용매의 일부를 제거하거나, 또는 유기 용매를 더 첨가함으로써 조정될 수 있음을 알 수 있을 것이다.

[0063]

사용시, 본 중합체 및 유기 용매를 포함하는 조성물은 임의의 적합한 기판 표면에 임의의 적합한 방법에 의해 코팅될 수 있다. 조성물 코팅에 적합한 방법은, 다른 방법 중에서도, 스핀-코팅, 커튼 코팅, 스프레이 코팅, 롤러 코팅, 딥 코팅, 슬롯 다이 코팅 및 기상 증착을 포함하나, 이들에 국한되지 않는다. 전자장치 제조 산업에서, 스핀-코팅 및 슬롯-다이 코팅이 기존의 장비 및 공정의 이점을 이용하기에 바람직한 방법이다. 스핀-코팅에서, 조성물의 고형물 함량, 회전 속도와 함께, 조정되어 적용 표면상의 원하는 조성물의 두께를 달성할 수 있다. 전형적으로, 본 조성물은 400 rpm 내지 4000 rpm의 회전 속도로 스핀-코팅된다. 웨이퍼 또는 기판상에 분배되는 조성물의 양은 조성물 중의 총 고형물 함량, 수득한 코팅 층의 원하는 두께 및 기타 당해 분야의 숙련가에게 공지된 인자에 따라 달라진다.

[0064]

본 올리고머 조성물은 특정의 기술, 예컨대 스핀-코팅을 사용하여 코팅 또는 필름을 침착시키는 데 사용되며, 수득한 코팅은 특정의 결함을 가질 수 있다. 이론에 의해 구속되기를 바라지 않지만, 그와 같은 결함은 증발 냉각으로 인한 필름 표면에서의 수분 응축 때문이며, 그와 같은 수분이 올리고머를 용액에서 내보내어 상기 표면에 올리고머의 비-균일한 코팅을 초래하는 것으로 생각된다. 그와 같은 결함을 해결하기 위해, 수산화성이고 조성물에 사용된 유기 용매와 혼화성인 제2 용매가 임의로 본 올리고머 조성물에 첨가될 수 있다. 그와 같은 제2 용매가 기판상에 올리고머 코팅의 침착시 물 방울의 형성을 방지하는 것으로 생각된다. 그와 같은 제2 용매는 조성물의 총 중량을 기준으로 임의의 적합한 양, 예컨대 0 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 30 중량%의 양으로 본 조성물에 첨가될 수 있다. 에틸 락테이트 및 감마-부티로락톤은 그와 같은 제2 용매의 예이다. 임의로, 하나 이상의 제2 첨가제, 예컨대 비이온성, 양이온성, 음이온성 또는 양쪽성일 수 있는 계면활성제가 본 조성물에 첨가될 수 있다. 각각의 그와 같은 제2 첨가제는 0 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 2 중량%의 양으로 조성물에 첨가될 수 있다.

[0065]

일반적으로, 본 조성물은 각각 상술된 바와 같은 본 발명의 폴리아릴렌 올리고머, 유기 용매 및 임의적인 제2 용매를 포함하며, 여기서 상기 올리고머는 1% 내지 35% 고형물, 바람직하게는 5% 내지 15% 고형물의 양으로 존재한다. 그와 같은 조성물은 기판상에 올리고머 코팅을 침착시키는 데 사용될 수 있으며, 여기서 상기 올리고머

코팅 층은 50 nm 내지 500 nm, 바람직하게는 100 nm 내지 250 nm, 더 바람직하게는 100 nm 내지 100 mm의 두께를 갖지만, 그와 같은 코팅물은 특정의 적용례에 따라 상기 범위들보다 더 두껍거나 더 얇을 수 있다.

[0066] 바람직하게는, 기관 표면에 코팅한 후, 상기 중합체 조성물을 가열(소프트 소성(soft baked))하여 존재하는 임의의 유기 용매를 제거한다. 전형적인 소성 온도는 90℃ 내지 140℃이지만, 다른 적합한 온도가 사용될 수도 있다. 잔류 용매를 제거하기 위한 그와 같은 소성은 전형적으로 대략 30초 내지 2분 동안 수행되지만, 더 길거나 짧은 시간이 적절하게 사용될 수 있다. 용매 제거 후, 기관 표면상에는 상기 중합체의 층, 필름 또는 코팅이 수득된다. 바람직하게는, 이후에 상기 중합체를 예컨대 300℃ 이상, 바람직하게는 350℃ 이상, 더 바람직하게는 400℃ 이상의 온도로 가열함으로써 경화된다. 그와 같은 경화 단계는 2분 내지 180분, 바람직하게는 10분 내지 120분, 더 바람직하게는 15분 내지 60분 걸릴 수 있지만, 다른 적합한 시간이 사용될 수도 있다. 일 구현예에서는, 벨트 로(belt furnace)가 사용되어 기관상에 중합체 층을 경화시킬 수 있다. 경화시, 본 중합체는 추가로 중합되는 것으로 여겨진다. 그와 같은 경화 단계는 산소-함유 분위기 또는 불활성 분위기, 바람직하게는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다. 특정의 용해도 증강 모이어티, 예컨대 -C(=O)OH는 열적 경화 단계시 폴리아릴렌 골격으로부터 쉽게 절단될 수 있다. 하나의 바람직한 구현예에서, 용해도 증강 모이어티는 상기 경화 단계 중에 상기 중합체로부터 실질적으로 절단된다, 즉, 90% 이상의 용해도 증강 모이어티, 더 바람직하게는 95% 이상의 그와 같은 모이어티가 절단된다.

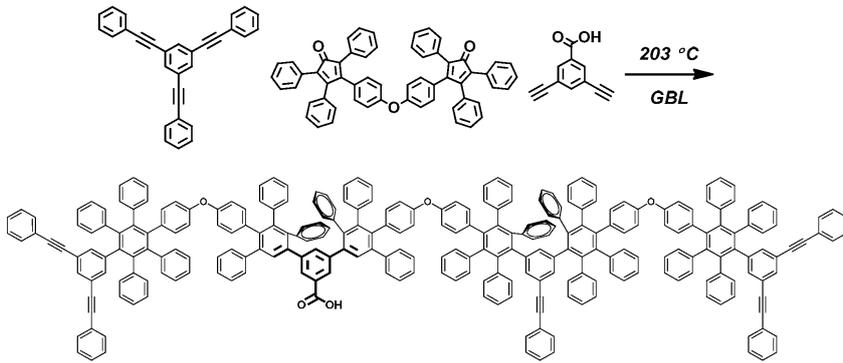
[0067] 특정의 경화된 폴리아릴렌 필름은 기관 표면에 대해 부착력이 우수하지 않아 예컨대 미국 특허 제 5,668,210 호에 기재된 바와 같은 부착 프로모터의 사용을 필요로 하는 것으로 공지되어 있다. 그와 같은 부착 프로모터를 전형적으로 기관 표면에 적용한 후, 폴리아릴렌 올리고머 층을 침착시키고, 차후에 경화시켜 가교결합된 폴리아릴렌 필름을 형성한다. 부착 프로모터를 사용할 필요가 있는 경우, 폴리아릴렌 필름에 적합한 임의의 부착 프로모터, 예컨대 실란, 바람직하게는 유기실란 예컨대 트리메톡시비닐실란, 트리에톡시비닐실란, 헥사메틸디실라잔 $[(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3]$, 또는 아미노실란 커플러 예컨대 감마-아미노프로필트리에톡시실란, 또는 킬레이트 예컨대 알루미늄 모노에틸아세토아세테이트디-이소프로필레이트 $[(i-C_3H_7O)_2Al(OCOC_2H_5CHCOCH_3)]$ 가 사용될 수 있다. 일부 경우에서, 부착 프로모터를 0.01 중량% 내지 5 중량% 용액으로 적용하고, 과잉의 용액을 제거하고, 그 다음 폴리아릴렌 올리고머를 적용한다. 다른 경우에서, 예를 들면, 알루미늄 모노에틸아세토아세테이트디-이소프로필레이트의 킬레이트는, 기관상에 상기 킬레이트의 톨루엔 용액을 분배하고, 이어서 350℃에서 30분 동안 공기 중에서 상기 코팅된 기관을 소성하여 기관상에 매우 얇은(예컨대 5 nm) 살화알루미늄의 부착 촉진 층을 형성함으로써 기관 상으로 혼입될 수 있다. 산화알루미늄을 침착시키기 위한 다른 수단도 마찬가지로 적합하다. 대안적으로, 상기 모노머의 중량을 기준으로 예를 들면 0.05 중량% 내지 5 중량%의 부착 프로모터를 상기 모노머와 블렌딩한 후 중합시킬 수 있으며, 이는 추가적인 층의 형성 필요성을 제거한다. 특히 적합한 부착 프로모터는 다우 일렉트로닉 머티리얼스(Dow Electronic Materials)(메사추세츠주 말보로)로부터 이용가능한 AP 3000, AP 8000 및 AP 9000S 명칭 하에서 시판되는 것들을 포함한다.

[0068] 중합체 골격 상의 용해도 증강 모이어티의 존재는 종래의 폴리아릴렌 중합체에 비해 폴리아릴렌 중합체의 용해도를 크게 향상시킨다. 본 발명의 중합체는 전자 디바이스 기관, 예컨대 집적회로, 회로 패키징 적용, 다중 칩 모듈, 회로 보드 또는 디스플레이 등의 전자장치 기관상에 전자장치 기관상에 비교적 낮은 유전 상수 경화된 폴리아릴렌 물질을 형성하는 데 특히 유용하다. 본 발명에 따라 제조된 경화된 폴리아릴렌 유전체 물질은 그 자체로 사용되거나 또는 유기 또는 무기일 수 있는 하나 이상의 추가의 유전체 물질과 조합되어, 원하는 절연 층을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명의 중합체는, 비-제한적으로, FR-4, 실리카, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시니트라이드, 실리콘 카바이드, 실리콘-게르마늄, 갈륨-아르세나이드, 인듐-포스파이드, 알루미늄 니트라이드, 알루미늄 등을 비롯한 다양한 전자장치 기관상에 코팅을 침착시키는 데 사용될 수 있다.

[0069] 실시예 1: 중합체 1의 제조. 교반 봉을 가진 멀티-넥(multineck) 환저 플라스크에, 디페닐렌 옥사이드 비스(트리페닐사이클로펜타디엔) (DPO-CPD, 15.00 g, 19.16 mmol), 3,5-디에티닐벤조산(DEBzOH, 1.793 g, 10.54 mmol) 및 1,3,5-트리스(페닐에티닐)벤젠(TRIS, 3.988 g, 10.54 mmol)을 분말 깔때기를 통해 가하고, 이어서 GBL(48 g)을 반응 용매로서 가했다. 반응물을 실온에서 부드럽게 교반하였다. 이어서, 플라스크에 가열 맨틀에 대한 자가-조절 온도조절장치 제어기에 부착된 내부 열전쌍 프로브 및 환류 응축기를 장착했다. 다음으로, 짙은 적갈색의 플라스크 내용물을 203℃의 내부 온도로 가온하고 이 온도에서 60시간 동안 유지한 후, 가열 요소를 제거하여 25℃로 냉각시켰다. 수득한 적갈색 용액을 항용매로서 70℃로 가열된 300 mL의 물을 사용하여 GBL로부터 침전시켰다. 진공 오븐에서 3일 동안 침전물을 여과 및 건조하여 중합체 1을 회백색 분말로서 수득했다. 중합체 1을 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 분석하여 6761 Da의 수평균 분자량(M_n), 41719 Da의 중량-평균 분자량

(M_w) 및 6.171의 다분산도를 제공했다. 이 반응을 하기 반응식 1에 나타내었다.

[0070] 반응식 1



[0071]

[0072] 실시예 2: 중합체 2 내지 11의 제조. 3,5-디에틸닐벤조산을 하기 표 1에 나타난 모노머로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 반복했다.

표 1

[0073]

중합체 번호	모노머
2	3,5-비스(페닐에틸닐)벤조산
3	메틸 3,5-비스(페닐에틸닐)벤조에이트
4	메틸 3,5-디에틸닐벤조에이트
5	에틸 3,5-디에틸닐벤조에이트
6	3,5-비스(페닐에틸닐)벤젠설포산
7	N-메틸-3,5-비스(페닐에틸닐)벤즈아미드
8	3,5-디에틸닐벤젠설포산
9	3,5-디에틸닐페닐 아세테이트
10	N-메틸-3,5-디에틸닐벤즈아미드
11	N-에틸-3,5-디에틸닐벤즈아미드

[0074]

실시예 3: 중합체 12 내지 15의 제조. 1,3,5-트리스(페닐에틸닐)벤젠을 하기 표 2에 나타난 모노머로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 반복했다.

표 2

[0075]

중합체 번호	모노머
12	1,3-디에틸닐벤젠
13	1,4-디에틸닐벤젠
14	1,3-디에틸닐벤젠 + 1,3,5-트리스(페닐에틸닐)벤젠 (2:3 몰비)
15	1,3-디에틸닐벤젠 + 1,3,5-트리스(페닐에틸닐)벤젠 (1:3 몰비)

[0076]

실시예 4: 중합체 16 내지 22의 제조. 하기 표 3에 나타난 몰비의 모노머를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 반복했다.

표 3

[0077]

중합체 번호	모노머
16	DPO-CPD : 3,5-디에틸닐벤조산 (1:1.1)
17	DPO-CPD : 3,5-디에틸닐벤조산 : TRIS : 1,3-디에틸닐벤젠 (1:0.5:0.35:0.25)
18	DPO-CPD : 3,5-비스(페닐에틸닐)벤조산 (1:1.15)
19	DPO-CPD : 메틸 3,5-비스(페닐에틸닐)벤조에이트 (1:1.05)

20	DPO-CPD : N-메틸-3,5-디에티닐벤즈아미드 : 1,3-디에티닐벤젠 (1:0.4:0:65)
21	DPO-CPD : 3,5-디에티닐벤즈아미드 : 트리스 (1:0.55:0.6)
22	DPO-CPD : 3,5-디에티닐벤젠설포산 : 1,4-디에티닐벤젠 (1:0.6:0.5)

[0078] 실시예 5. 중합체 23을 다음과 같이 제조했다. 교반 봉을 가진 3구 환저 플라스크에 DPO-CPD(25 g, 31.9 mmol), DEBzOH(1.09 g, 6.4 mmol) 및 GBL(88g)를 가했다. 반응 혼합물을 실온에서 부드럽게 교반했다. 다음으로, 플라스크에 가열 맨틀에 대한 자가-조정 온도조절장치 제어기에 부착된 내부 열전쌍 프로브 및 환류 응축기를 장착했다. 다음으로, 짙은 적갈색의 플라스크 내용물을 160℃의 내부 온도로 가온하고, 이 온도에서 4시간 동안 유지한 후, 가열 요소를 제거하여 약 100℃로 냉각시켰다. 다음으로, TRIS(9.66g, 25.5 mmol)를 반응물에 서서히 가했다. 수득한 적갈색 용액을 203℃로 가열하고, 이 온도에서 47시간 동안 교반했다. 반응 생성물(중합체 23)의 GPC 분석은 8434 Da의 M_n , 26395 Da의 M_w 및 3.13의 다분산도를 나타냈다.

[0079] 실시예 6. DPO-CPD:TRIS:DEBzOH의 사용 물비가 1:0.9:0.2이고 반응 시간이 160℃에서 4시간이고 203℃에서 40시간인 것을 제외하고는 실시예 5의 절차를 반복하여, 5486 Da의 M_n 을 갖는 중합체 24를 제공하였다.

[0080] 실시예 7: 용해도. 중합체 23의 일부(5 g의 30% 고형물)를 투명한 20 mL 바이알에 옮겼다. 에톡시벤젠(5 g)을 바이알에 가해 15% 희석된 중합체 23 용액을 제조했다. 이 중합체 용액을 진탕 혼합하여 실온에서 균일하게 분산시켰다. 이 중합체 23 용액의 일부(약 1 g)를 비어있는 투명한 20 mL 바이알에 옮겼다. 바이알을 밸런스 위에 놓고, PGME/PGMEA 용매 혼합물에 기반한 옛지 비드 제거제 용매 조성물을 피펫을 사용하여 바이알에 적하하되, 침전물이 바이알 벽에서 보이거나 또는 용액이 탁해질 때까지 적하했다. 이 시점에서, 첨가된 용매 혼합물의 양(중량)을 기록하고, 용매 혼합물 대 중합체 용액의 비율을 결정했다. 10 g의 용매 혼합물을 가한 후에 침전이 일어나지 않는 경우, 그 중합체 용액은 이러한 용매 충격 시험을 통과한 것으로 간주했다. 중합체 23 용액은 이 시험을 통과했고, 이러한 시험을 비교 중합체 1 내지 3을 사용하여 반복했다. 비교 중합체 1은 대략 1:1 몰비의 DPO-CPD와 TRIS로부터 형성되고 약 8800 Da의 M_n 을 갖는 상업적으로 이용가능한 폴리아릴렌 중합체(다우 일렉트로닉 머티리얼스(Dow Electronic Materials))이었다. 비교 중합체 2는 대략 1:1의 DPO-CPD와 TRIS로부터 형성되고 대략 5500 Da의 M_n 을 갖는 폴리아릴렌 중합체이었다. 비교 중합체 3은 동시 계류중인 미국 특허 출원 제 14/472,429 호(길모어 등)의 실시예 1의 일반적인 절차에 따라 DPO-CPD, 1,3-디에티닐벤젠 및 프로피올산으로부터 제조하였으며 대략 8400 Da의 M_n 을 가졌다. 이들 결과는 하기 표 4에 보고하였다.

[0081] 실시예 8: 임계적 막 두께. 중합체 23뿐만 아니라 비교 중합체 1 내지 3의 용액은 슬롯 다이 코터를 사용하여 각 폴리아릴렌 중합체의 필름을 캐스팅하는 데 사용하였다. 이들 결과를 하기 표 4에 보고하였으며, 여기서 이러한 임계적 필름 두께 시험을 통과한 필름은 +++의 점수를 받았으며, 이는 1 μm의 두께를 갖는 필름에 크랙이 전혀 없음을 의미한다. 하기 표 4의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 중합체(중합체 23)만이 용해도 시험을 통과했고 크랙 없이 목적 필름 두께를 충족하거나 초과하는 필름을 형성했다.

표 4

중합체	용해도 시험	임계적 막 두께
중합체 23	통과	+++
비교 중합체 1	실패	+++
비교 중합체 2	통과	+
비교 중합체 3	실패	시험되지 않음

[0083] 실시예 9. DEBzOH 대 TRIS의 물비를 매번 달리한 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 수회 반복했다. 각각의 중합체의 M_n 을 상기에서 기재된 바와 같이 결정했다. 각각의 이들 중합체를 평가하여 실시예 8의 절차에 따라 그 임계적 막 두께를 결정했을 뿐만 아니라 다음과 같은 시험에 따라 그 용해도를 결정했다. 이들 결과는 하기 표 5에 보고하였다.

[0084] 각각의 중합체의 일부(1.2 g)를 투명한 20 mL 바이알에 옮기고 8.8g의 MMP/아니솔/감마-부티로락톤 (61.75/33.25/5) 용매 혼합물을 가해 12%의 희석된 중합체 용액을 제조했다. 각각의 중합체 용액을 진탕 혼합하

여 실온에서 균일하게 분산시켰다. 각각의 중합체 용액의 일부(0.6 g)를 비어있는 투명한 20 mL 바이알에 옮겼다. 바이알을 밸런스 위에 놓고, 다량의 PGME를 갖는 PGME/PGMEA 용매 혼합물에 기반한 통상의 엷지 비드 제거제 용매 조성물을 피펫을 사용하여 바이알에 적하하되, 침전물이 바이알 벽에서 보이거나 또는 용액이 탁해질 때까지 적하했다. 이 시점에서, 첨가된 용매 혼합물의 양(중량)을 기록하고, 용매 혼합물 대 중합체 용액의 비율을 결정했다. 20 g의 용매 혼합물을 가한 후에 침전이 일어나지 않는 경우, 그 중합체 용액은 이러한 용매 충격 시험을 통과한 것으로 간주했다. 하기 표 5에 보고된 결과는 본 폴리아릴렌 중합체가 통상의 엷지 비드 제거제 조성물 중에서 매우 우수한 용해도를 가지며 크랙 없이 1.5 μm 이상의 두께를 갖는 필름을 제공할 수 있음을 명백히 보여주고 있다.

표 5

중합체 번호	DEBzOH: TRIS	M_n	용해도 시험	임계 두께
25	10:90	6400 Da	2.3:1	2.5 μm
26	20:80	5490 Da	9.4:1	1.7 μm
27	20:80	8430 Da	2.8:1	2.5 μm
28	30:70	6200 Da	6.5:1	1.8 μm
29	50:50	6760 Da	200:1	2.2 μm
30	50:50	5800 Da	200:1	2.2 μm
31	60:40	6100 Da	100:1	1.8 μm
32	60:40	6200 Da	200:1	2.4 μm

[0085]

실시예 10: 중합체 24의 제조. DEBzOH 모노머를 메틸 3,5-디에티닐벤조에이트(DEBzOMe)로 대체하고 DEBzOMe:TRIS:DPO-CPD의 물비가 0.34:0.66:1인 것을 제외하고는 실시예 1의 일반적인 절차를 반복했다.

[0087]

실시예 11: 3,5-디에티닐페놀의 제조. 3,5-디브로모페닐 아세테이트를 하기와 같이 제조했다. 전반적인 반응을 하기 반응식 2에 나타냈다. 3,5-디브로모페놀(100.0 g)을 실온에서 162.1 g의 아세트산 무수물에 가해 밝은 황색 용액을 수득했다. 반응물을 70°C에서 6시간 동안 교반했다. 그 다음, 반응 혼합물을 빙수에 서서히 가하고 백색 침전물을 형성하였다. 실온에서 0.5시간 동안 교반한 후, 고체 생성물을 여과에 의해 수집하고 12시간 동안 진공 하에서 건조하여 102.0 g의 3,5-디브로모페닐 아세테이트를 88% 수율의 밝은 황색 고체로서 제공하였다.

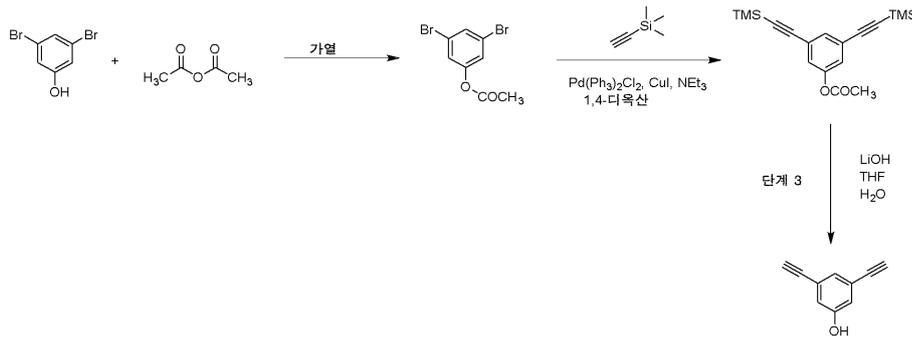
[0088]

3,5-디브로모페닐 아세테이트(50.0 g)를 실온에서 133.0 g의 1,4-디옥산에 가해 황색 용액을 수득했다. 트리에틸아민(51.6 g) 및 제일구리 아이오다이드(3.23 g)를 상기 반응 혼합물에 가했다. 반응 혼합물을 질소로 1시간 동안 퍼징하였다. 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 클로라이드(5.962 g)를 반응 혼합물에 가했다. 그 다음, 41.8 g의 (트리메틸실릴)아세틸렌을 부 깔때기를 통해 반응 혼합물에 서서히 가했다. 첨가를 완료한 후, 반응물을 질소 하에서 24 시간 동안 55°C에서 교반했다. 전환 완료 후, 생성물을 여과하고 용매를 증발시켰다. 잔류물을 헵탄에 용해시키고 실리카 플러그를 통해 여과하였다. 여과한 후, 용매를 제거하여 3,5-비스(트리메틸실릴에티닐)페닐 아세테이트를 91% 수율의 밝은 황색 고형물(51.0 g)로서 수득했다.

[0089]

3,5-비스(트리메틸실릴에티닐)페닐 아세테이트(51.0 g)를 테트라하이드로푸란(THF, 186 g) 및 물(46 g)에 용해시켰다. 혼합물을 실온에서 21.4 g의 리튬 하이드록사이드 1수화물과 조합하여 암흑색의 반응 혼합물을 수득했다. 반응 혼합물을 질소 하에서 55°C에서 6시간 동안 교반했다. 그 다음, 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 희석하고, 그 다음 수성 층의 pH가 4 내지 5일 때까지 염산으로 처리했다. 유기 상을 분리하고 수성 상을 에틸 아세테이트(60 mL x 3)로 추출했다. 유기 상을 염수(1266 mL)로 세정하고 MgSO_4 (10 g)으로 건조했다. 그 다음, 혼합물을 여과하고 진공 하에서 증발시켜 3,5-디에티닐페놀(DEPOH)을 90.0% 수율의 밝은 황색 고형물(19.8 g)로서 수득했다.

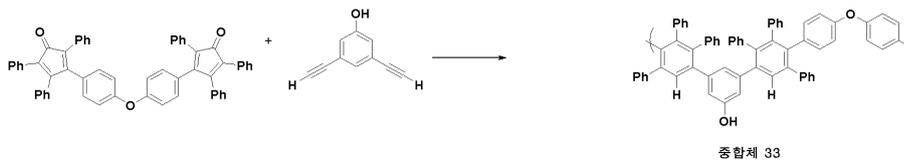
[0090] 반응식 2



[0091]

[0092] 실시예 12: 중합체 33의 제조. 실시예 11로부터 DPO-CPD(9.0 g, 0.0115 mol) 및 3,5-디에틸닐페놀(1.96 g, 0.0138 mol)을 97 g의 GBL에 용해시켰다. 반응물을 120℃에서 1시간 동안 가열하고, 그 다음 130℃에서 1시간 동안 가열하고, 그 다음 150℃에서 1.5시간 동안 가열했다. 혼합물을 실온으로 냉각하고, 그 다음 10 g의 GBL로 희석했다. 반응 혼합물을 온수에 서서히 가했다. 침전된 중합체(중합체 33)를 여과에 의해 수집하고, 그 다음 2일 동안 65 내지 70℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 10.0 g의 갈색 고형물을 97% 수율로 수득했다. GPC: Mw=9292, PDI=2.067.

[0093] 반응식 3



[0094]

[0095] 실시예 13: 중합체 34의 제조. 실시예 11로부터 DPO-CPD(9.0 g, 0.0115 mol) 및 3,5-디에틸닐페놀(1.37 g, 0.0096 mol)을 97 g의 GBL에 용해시켰다. 반응물을 2시간 동안 130℃로 가열하고, 그 다음 80℃로 냉각시켰다. 그 다음, 1,3,5-트리스(페닐에틸닐)벤젠(TRIS, 1.57 g, 0.0041 mol)을 80℃에서 반응 혼합물에 가했다. 그 다음, 반응물을 16시간 동안 190℃로 가열했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 그 다음 GBL(10 g)로 희석했다. 반응 혼합물을 온수에 서서히 가했다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하고, 그 다음 2일 동안 65℃ 내지 70℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 중합체 34를 98% 수율의 갈색 고형물(10.1 g)로서 수득했다. GPC: Mw=7061, PDI=3.714.

[0096] 실시예 14. DEBzOH 제1 모노머 및 TRIS 제3 모노머 대신에 하기 표 6에 나타낸 물비의 모노머를 사용하여, 2개의 사이클로펜타디엔은 모이어티를 갖는 제2 모노머로서 DPO-CPD를 사용하여 실시예 1의 일반적인 절차를 반복했다. 다음과 같은 약어가 표 6에 사용되었다: 1,3-DEB = 1,3-디에틸닐벤젠; 1,4-DEB = 1,4-디에틸닐벤젠; DEPyDOH = 4,9-디에틸닐피렌-1,6-디올; DEAnDOH = 9,10-디에틸닐안트라센-2,6-디올; DEPerDOH = 5,8-디에틸닐페릴렌-1,12-디올; DEPyCO2H = 4,9-디에틸닐피렌-1,6-디카복실산; DEBINOL = 6,6'-디에틸닐-[1,1'-바이나프탈렌]-2,2'-디올; DEBP = 4,4'-디에틸닐-1,1'-바이페닐; 및 BPEBP = 4,4'-비스(페닐에틸닐)-1,1'-바이페닐.

표 6

[0097]

중합체 번호	모노머 (몰비)
35	DPO-CPD : DEBzOH : DEPOH (1:0.5:0.6)
36	DPO-CPD : DEBzOH : DEPOH (1:0.25:0.77)
37	DPO-CPD : DEPOH : 1,4-DEB (1:0.75:0.35)
38	DPO-CPD : 메틸 3,5-비스(페닐에틸닐)벤조에이트 : DEAnDOH (1:0.35:0.7)
39	DPO-CPD : DEPyDOH : 1,3-DEB (1:0.5:0.55)
40	DPO-CPD : DEPyDOH : TRIS (1:0.6:0.55)
41	DPO-CPD : DEPyDOH : 1,4-DEB (1:0.65:0.45)
42	DPO-CPD : DEPerDOH : TRIS (1:0.75:0.26)
43	DPO-CPD : DEPerDOH : 1,3-DEB (1:0.6:0.45)

44	DPO-CPD : DEP _y CO ₂ H : DEPOH : 1,3-DEB (1:0.3:0.45:0.27)
45	DPO-CPD : DEBP: TRIS: (1:0.75:0.26)
46	DPO-CPD : DEBOH: TRIS: (1:0.75:0.26)
47	DPO-CPD : DEBINOL : TRIS (1:0.70:0.36)
48	DPO-CPD : DEBINOL : 1,3-DEB (1:0.77:0.2)
49	DPO-CPD : DEPOH : BPEBP (1:0.65:0.47)
50	DPO-CPD : DEBzOH : DEBP (1:0.6:0.5)

[0098] 실시예 15: 6,6'-디에티닐-[1,1'-바이나프탈렌]-2,2'-디올의 제조. 2,2'-디하이드록시-6,6'-디브로모-1,1'-바이나프탈렌(40 g)을 250 mL 디클로로메탄 중의 55.1 g의 아세트산 무수물 및 42.7 g의 피리딘에 가해 밝은 황색 용액을 수득했다. 반응 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반했다. 생성물을 물(3x250 mL)로 세정하고, 유기 층을 무수 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 유기 용매를 제거하여 원하는 생성물로서의 6,6'-디브로모-2,2'-디아세틸-1,1'-바이나프탈렌을 93% 수율의 밝은 황색 고체 44.0 g을 수득했다.

[0099] 6,6'-디브로모-2,2'-디아세틸-1,1'-바이나프탈렌(9.4 g)을 실온에서 26.1 g의 1,4-디옥산에 가해 황색 용액을 수득했다. 트리에틸아민(5.6 g) 및 제일구리 아이오다이드(0.35 g)를 반응 혼합물에 가했다. 반응 혼합물을 1시간 동안 질소로 퍼징하였다. 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 클로라이드(0.975 g)를 반응 혼합물에 가했다. 그 다음, 트리메틸실릴아세틸렌(5.5 g)을 부가 깔때기에 의해 반응 혼합물에 서서히 가했다. 첨가를 완료한 후, 반응물을 질소 항에서 24시간 동안 55°C에서 교반했다. 전환을 완료한 후, 생성물을 여과하고 용매를 증발시켰다. 잔류물을 헵탄에 용해시키고 실리카 플러그를 통해 여과하였다. 여과한 후, 용매를 제거하여 밝은 황색 고체를 수득하고, 이를 다음 단계에서 사용하였다.

[0100] 이전 단계로부터의 생성물을 36.4 g의 THF 및 8.96 g의 물에 용해시켰다. 혼합물에 실온에서 4.67 g의 리튬 하이드록사이드 1수화물을 가해 암흑색 용액을 수득했다. 반응물을 질소 하에서 24 시간 동안 55°C에서 교반했다. 반응 혼합물을 에틸 아세테이트로 희석하고, 그 다음 수성 층의 pH가 4 내지 5일 때까지 염산으로 처리했다. 유기 상을 분리하고, 수성 상을 에틸 아세테이트(30 mL x 3)로 추출했다. 그 다음, 유기 상을 염수로 세정하고 MgSO₄로 건조시켰다. 그 다음, 혼합물을 여과하고 진공 하에서 증발시켜 6,6'-디에티닐-[1,1'-바이나프탈렌]-2,2'-디올을 83% 수율의 밝은 황색 고체 4.97 g을 수득했다.