



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월14일
(11) 등록번호 10-1746873
(24) 등록일자 2017년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/00 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7030985
(22) 출원일자(국제) 2010년05월18일
심사청구일자 2015년05월15일
(85) 번역문제출일자 2011년12월26일
(65) 공개번호 10-2012-0018808
(43) 공개일자 2012년03월05일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/056778
(87) 국제공개번호 WO 2010/136353
국제공개일자 2010년12월02일
(30) 우선권주장
09161243.2 2009년05월27일
유럽특허청(EPO)(EP)
09168352.4 2009년08월21일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090024832 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
(72) 발명자
뒤겔리, 마티아스
스위스 체하-4441 튀르넨 레브가제 11베
애비셔, 올리비에르, 프레데릭
스위스 체하-3186 뒤당겐 하슬리베그 21
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

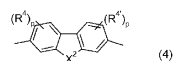
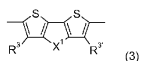
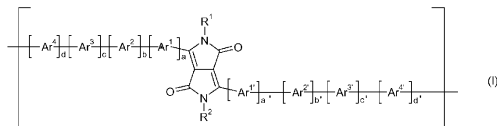
전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 유기 반도체 장치에 사용하기 위한 디케토피롤로피를 중합체

(57) 요약

본 발명은 화학식 A의 하나 이상의 (반복) 단위(들)을 포함하는 중합체, 화학식 1 및 2의 (반복) 단위(들)을 포함하는 중합체, 및 유기 장치, 특히 유기 광전압 장치 (태양 전지) 및 포토다이오드에서 또는 다이오드 및/또는 유기 전계 효과 트랜지스터를 함유하는 장치에서 유기 반도체로서의 그의 용도에 관한 것이며, 여기서 A는 화학식 I의 반복 단위이고, -COM¹-은 화학식 3 또는 4의 반복 단위이다. 본 발명에 따른 중합체는 유기 용매 중에서의 탁월한 용해도 및 탁월한 필름-형성 특성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 중합체를 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 광전압 장치 (태양 전지) 및 포토다이오드에 사용하는 경우, 높은 에너지 전환 효율, 탁월한 전계-효과 이동성, 우수한 온/오프 전류비 및/또는 탁월한 안정성이 나타날 수 있다.



(72) 발명자

하요즈, 파스칼

스위스 체하-4114 호프스테텐 에팅게르스트라쎄 55

폰로도나 투론, 마르타

스페인 에-17300 블라네스 라셀바 3

투르비에, 마티유, 제., 에르.

프랑스 에프-68170 릭스하임 뒤 드 퍼티 랑도 15

플로레스, 장-샤를

프랑스 에프-68100 뮐루즈 뒤 티에르 10

키르너, 한스, 쥐르그

스위스 체하-4056 바젤 란트스크론스트라쎄 47

무러, 페터

스위스 체하-4104 오베르빌 호헤스트라쎄 166

체보타레바, 나탈리아

프랑스 에프-68220 하겐타 르 바 뒤 드 게렝 33

세퍼, 토마스

스위스 체하-4410 리스탈 바이드베그 15 데

(56) 선행기술조사문헌

JP2005513788 A

JP2007516315 A

KR1020060132597 A

KR1020090024832 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

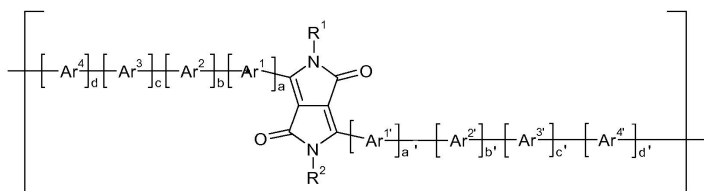
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 $*[-A]*$, $*[-COM^1]*$ 및 임의로 $*[-COM^2]*$ 의 (반복) 단위(들)를 포함하며, 여기서 A는 하기 화학식 I의 반복 단위인 중합체.

<화학식 I>



상기 식에서, a는 1, 2 또는 3이고, a'는 0, 1, 2 또는 3이고; b는 0, 1, 2 또는 3이고; b'는 0, 1, 2 또는 3이고; c는 0, 1, 2 또는 3이고; c'는 0, 1, 2 또는 3이고; d는 0, 1, 2 또는 3이고; d'는 0, 1, 2 또는 3이고; 단 a'가 0인 경우에 b'는 0이 아니고;

R¹ 및 R²는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, C₁-C₁₀₀알킬 기, -COOR¹⁰³, 1개 이상의 할로젠 원자, 히드록실 기, 니트로 기, -CN 또는 C₆-C₁₈아릴 기에 의해 치환되고/거나 -O-, -COO-, -OCO- 또는 -S-가 개재된 C₁-C₁₀₀알킬 기; C₁-C₈알킬 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 C₇-C₁₀₀ 아릴알킬 기, 카르바모일 기, C₅-C₁₂시클로알킬; C₁-C₈알킬, C₁-C₈티오알콕시 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴 기, 또는 펜타플루오로페닐로부터 선택되고,

R¹⁰³은 C₁-C₅₀알킬이고;

Ar¹ 및 Ar¹'는 서로 독립적으로 이고,

Ar², Ar²', Ar³, Ar³', Ar⁴ 및 Ar⁴'는 Ar¹의 의미를 갖거나, 또는 서로 독립적으로

이고, 여기서

X³ 및 X⁴ 중 하나는 N이고, 다른 하나는 CR⁹⁹이고,

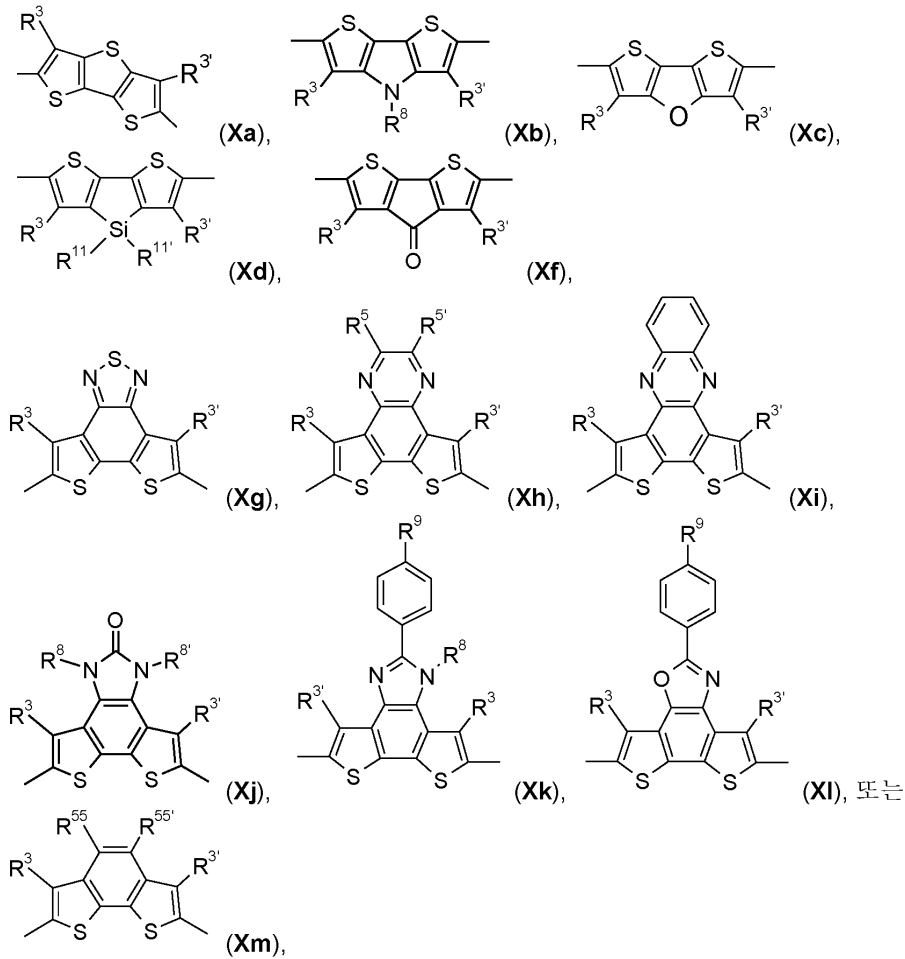
R⁹⁹, R¹⁰⁴ 및 R^{104'}는 서로 독립적으로 수소, F, 또는 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬 기, C₇-C₂₅아릴알킬 또는 C₁-C₂₅알콕시 기이고,

R¹⁰⁵ 및 R^{105'}는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₇-C₂₅아릴알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시이고,

R¹⁰⁷은 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-

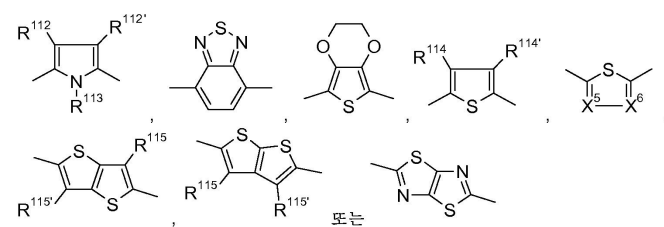
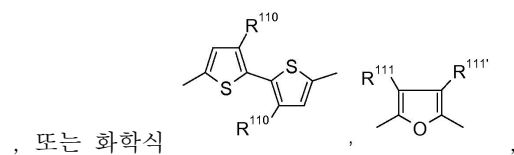
C₁₈알킬이고,

-COM¹-은 화학식



의 반복 단위이고,

-COM²-는 제1 반복 단위 -COM¹-과 상이한 제2 반복 단위 -COM¹-, 제1 반복 단위 -A-와 상이한 제2 반복 단위 -A-



고, 다른 하나는 CR¹¹⁴이고,

R¹¹⁰은 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬 기, C₇-C₂₅아릴알킬 또는 C₁-C₂₅알콕시 기이고,

R¹¹¹, R^{111'}, R¹¹² 및 R^{112'}는 서로 독립적으로 수소, F, 또는 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있

의 반복 단위이고, 여기서, X⁵ 및 X⁶ 중 하나는 N이

는 C₁-C₂₅알킬 기, C₇-C₂₅아릴알킬 또는 C₁-C₂₅알콕시 기이고,

R¹¹³은 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고;

R¹¹⁴, R^{114'}, R¹¹⁵ 및 R^{115'}는 서로 독립적으로 H, 또는 1개 이상의 산소 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬기이고;

R³ 및 R^{3'}는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₇-C₂₅아릴알킬 또는 C₁-C₂₅알콕시이고;

R⁵ 및 R^{5'}는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₁-C₈알킬 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1 내지 3회 임의로 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴; C₇-C₂₅아릴알킬, CN 또는 C₁-C₂₅알콕시이거나; 또는

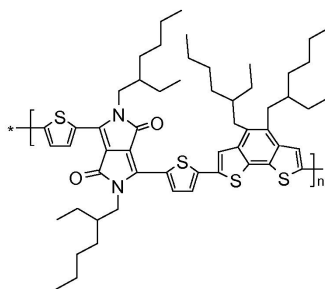
R⁵ 및 R^{5'}는 함께 고리를 형성하고,

R⁵⁵ 및 R^{55'}는 서로 독립적으로 H, F, C₁-C₁₈알킬, O가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시, O가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, C₁-C₁₈페플루오로알킬, C₁-C₈알킬 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1 내지 3회 임의로 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴, C₁-C₈알킬 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1 내지 3회 임의로 치환될 수 있는 C₂-C₂₀헥테로아릴이고;

R⁸ 및 R^{8'}는 서로 독립적으로 수소, C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; 또는 C₇-C₂₅아릴알킬이고,

R⁹는 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬, C₁-C₂₅페플루오로알킬, C₁-C₂₅알콕시 또는 CN이고,

R¹¹ 및 R^{11'}는 서로 독립적으로 C₁-C₃₅알킬 기, C₇-C₂₅아릴알킬, 또는 C₁-C₈알킬 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1 내지 3회

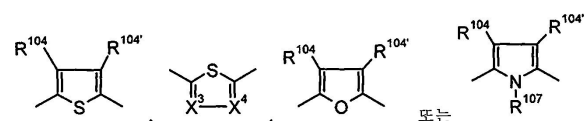


임의로 치환될 수 있는 페닐 기이고, 단 중합체 2.1)는 제외된다.

(M_n = 22.7 K; 다분산도 =

청구항 2

제1항에 있어서, Ar¹ 및 Ar^{1'}가 화학식



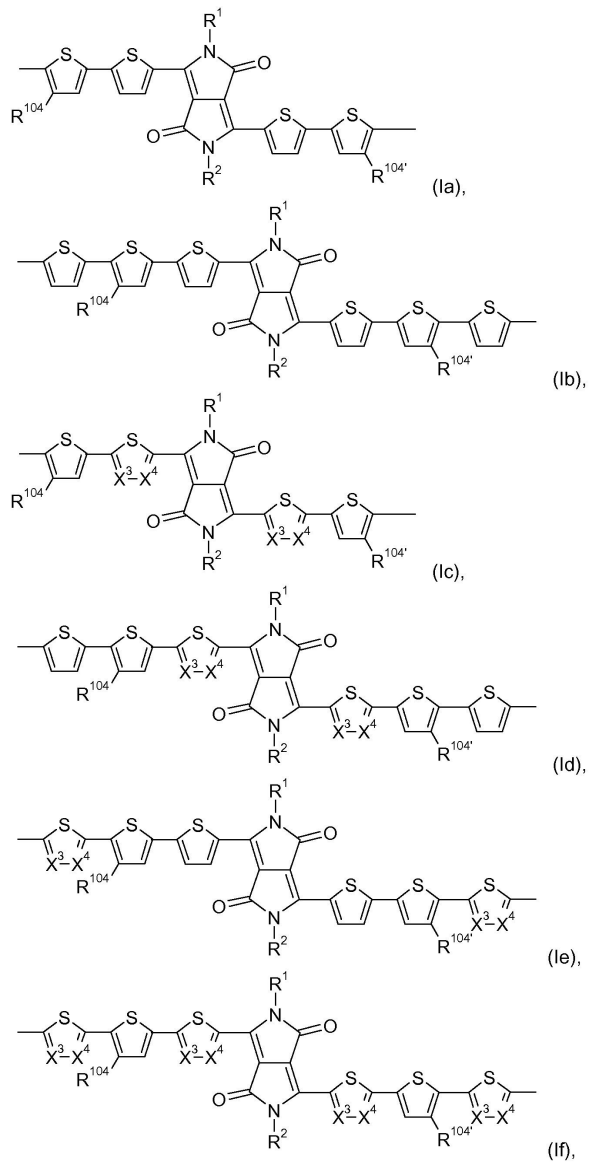
의 기이고, 여기서 R¹⁰⁴, R^{104'}, R¹⁰⁷, X³ 및 X⁴는 제1항에 정의된 바와 같은 것인 중합체.

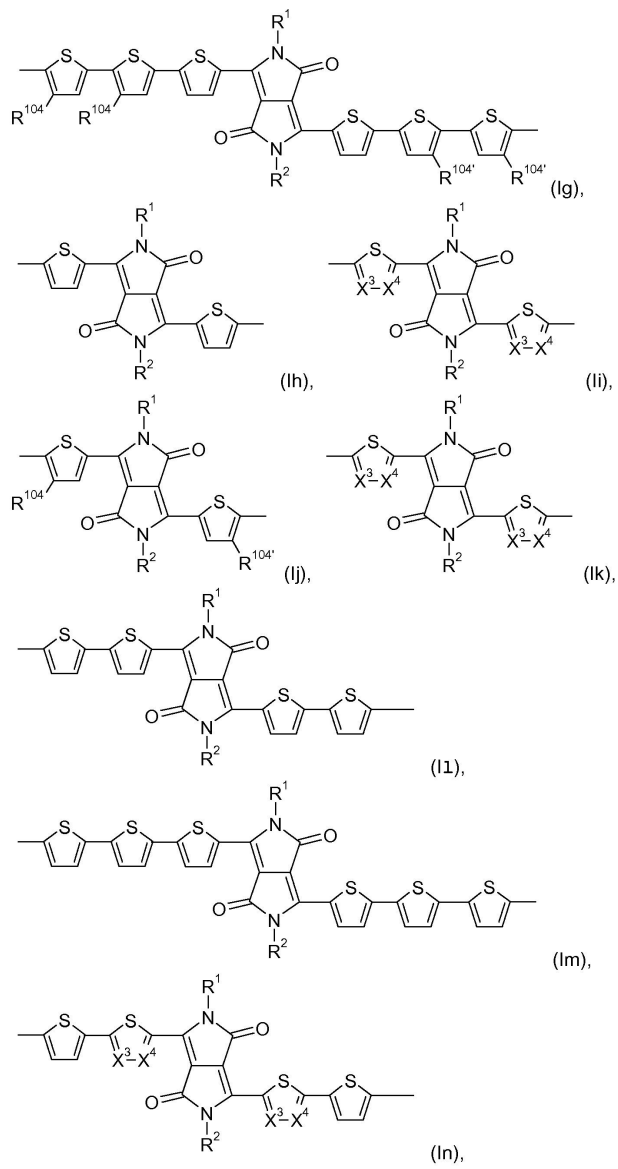
청구항 3

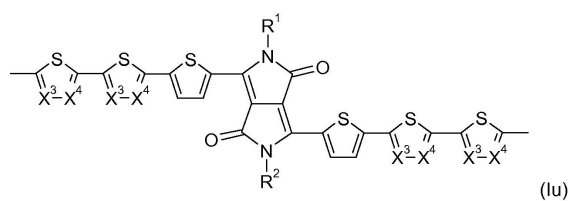
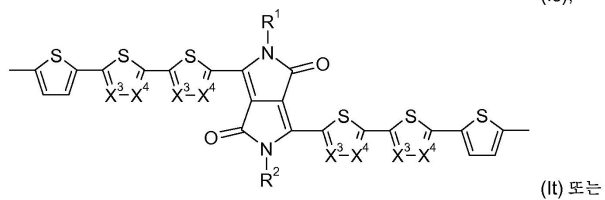
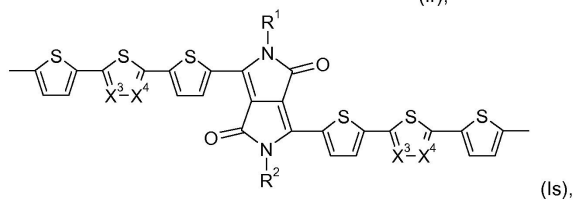
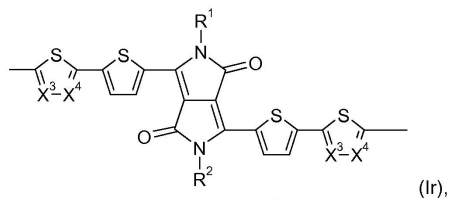
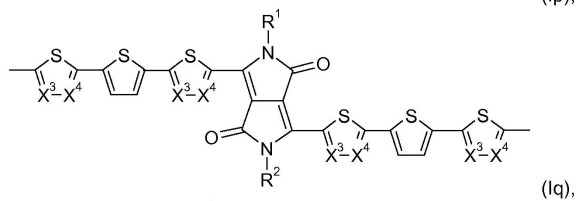
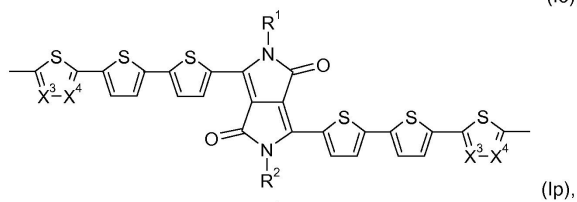
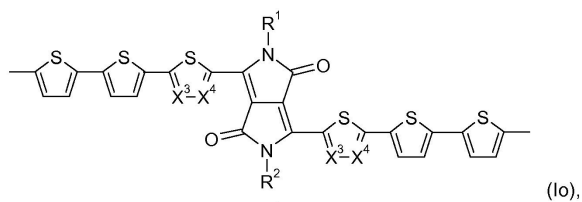
제1항에 있어서, $-\text{COM}^1-$ 이 화학식 Xd, Xf, Xg, Xh 또는 Xk의 반복 단위인 중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, A가 하기 화학식의 기인 중합체.





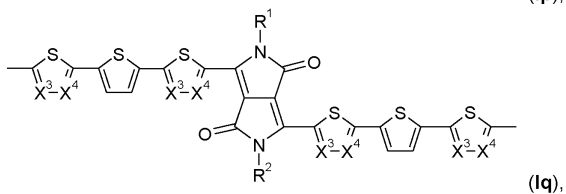
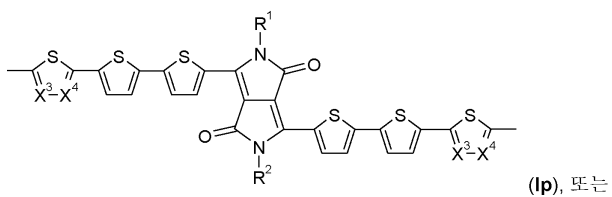
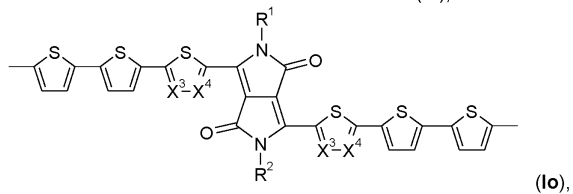
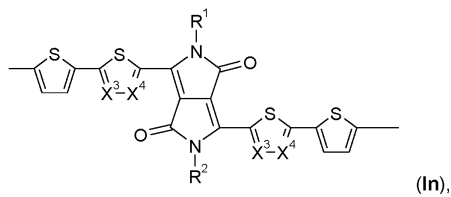
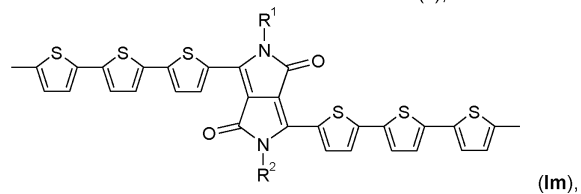
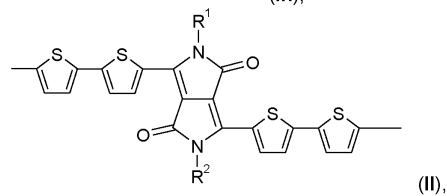
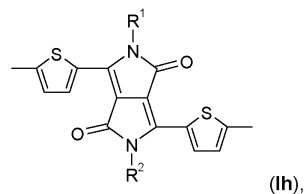
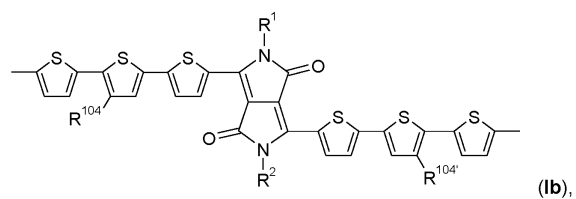


상기 식에서, X^3 , X^4 , R^1 및 R^2 는 제1항에 정의된 바와 같고,

R^{104} 및 $R^{104'}$ 는 서로 독립적으로 수소, 또는 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C_1 - C_{25} 알킬기, C_7 - C_{25} 아릴알킬 또는 C_1 - C_{25} 알콕시 기이다.

청구항 5

제4항에 있어서, A가 하기 화학식의 기인 중합체.



상기 식에서, X³, X⁴, R¹ 및 R²는 제1항에 정의된 바와 같고,

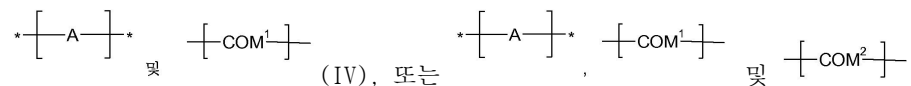
R¹⁰⁴ 및 R^{104'}는 서로 독립적으로 수소, 또는 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬기, C₇-C₂₅아릴알킬 또는 C₁-C₂₅알콕시 기이다.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 및 R^2 가 서로 독립적으로 C_1-C_{100} 알킬, C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 C_8-C_{12} 시클로알킬, C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 또는 $-CR^{101}R^{102}-(CH_2)_u-A^3$ 을 나타내고, 여기서 R^{101} 및 R^{102} 가 수소 또는 C_1-C_4 알킬을 나타내고, A^3 이 C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸을 나타내고, u 가 0, 1, 2 또는 3을 나타내는 것인 중합체.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식의 공중합체인 중합체.



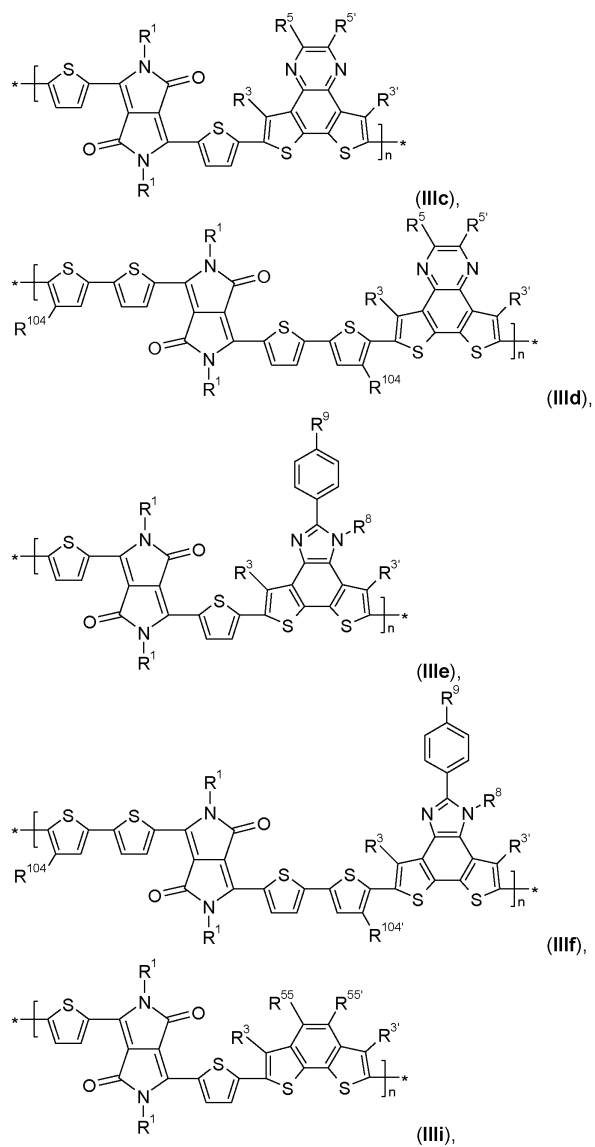
상기 식에서, A는 제2항에 정의된 바와 같은 화학식 Ia 내지 Iu의 기이고,

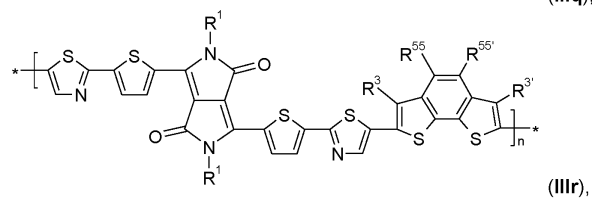
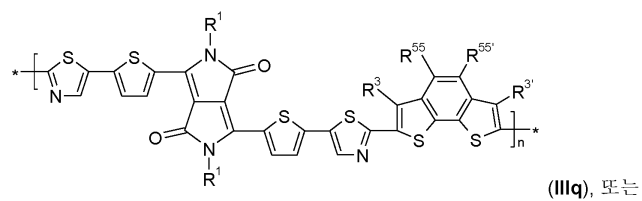
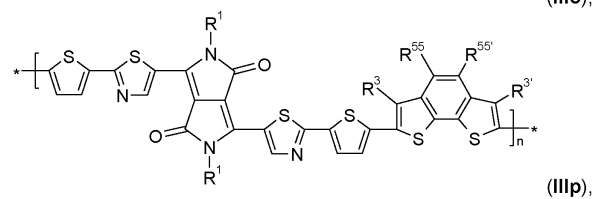
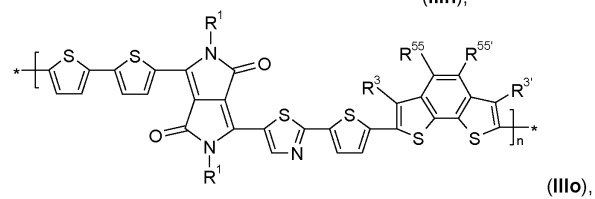
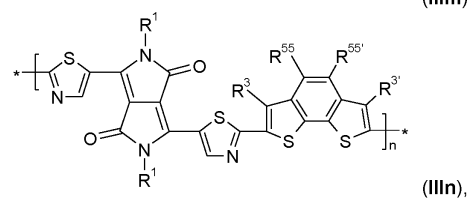
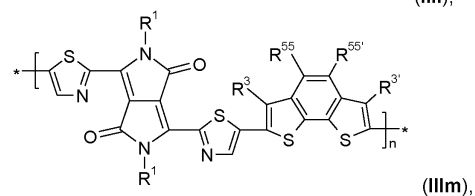
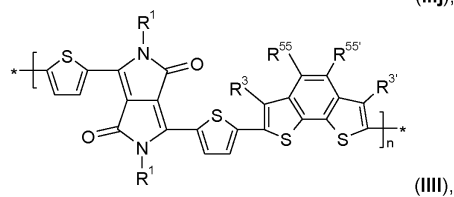
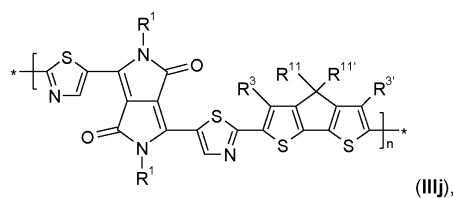
COM^1 은 제1항에 정의된 바와 같은 화학식 Xa 내지 Xd 및 Xf 내지 Xm의 기이고,

COM^2 -는 제1 반복 단위 $-\text{COM}^1$ -과 상이한 제2 반복 단위 $-\text{COM}^1$ -이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 하기 화학식의 중합체.





상기 식에서,

n은 4 내지 1000이고,

R¹은 C₁-C₃₅알킬 기이고,

R³ 및 R^{3'}는 H 또는 C₁-C₂₅알킬 기이고,

R^5 및 $R^{5'}$ 는 C_1 - C_{25} 알킬 기 또는 C_1 - C_{25} 알콕시 기이고,

R^{55} 및 $R^{55'}$ 는 H이고,

R^{11} 및 $R^{11'}$ 는 C_1 - C_{35} 알킬 기이고,

R^8 은 C_1 - C_{25} 알킬 기이고,

R^9 는 C_1 - C_{25} 알킬 기 또는 C_1 - C_{25} 알콕시 기이고,

R^{104} 는 H 또는 C_1 - C_{25} 알킬 기이고,

$R^{104'}$ 는 H 또는 C_1 - C_{25} 알킬 기이다.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 중합체를 포함하는 유기 반도체 물질, 층 또는 구성요소.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 중합체, 및/또는 상기 중합체를 포함하는 유기 반도체 물질, 층 또는 구성요소를 포함하는 반도체 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 유기 광전압 장치, 포토다이오드 또는 유기 전계 효과 트랜지스터인 반도체 장치.

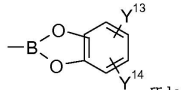

청구항 12

기판에 유기 용매 중 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 중합체의 용액 및/또는 분산액을 적용하고 용매를 제거하는 것을 포함하는, 유기 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 13

화학식 $X^{10}-A-X^{10}$ 의 디할로게니드를 화학식 $X^{11}[-COM^1]-X^{11}$ 에 상응하는 디보론산 또는 디보로네이트의 등몰량과 반응시키는 것, 또는

화학식 $X^{10}[-COM^1]-X^{10}$ 의 디할로게니드를 화학식 $X^{11}-A-X^{11}$ 에 상응하는 디보론산 또는 디보로네이트의 등몰량과, 용매 중에서 촉매의 존재 하에 반응시키는 것 (여기서, X^{10} 은 할로젠이고, X^{11} 은 독립적으로 각 경우에

$-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$,  또는  이고, 여기서 Y^1 은 독립적으로 각 경우에 C_1 - C_{10} 알킬 기이고, Y^2 는 독립적으로 각 경우에 C_2 - C_{10} 알킬렌 기이고, Y^{13} 및 Y^{14} 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_{10} 알킬 기임); 또는

화학식 $X^{10}-A-X^{10}$ 의 디할로게니드를 화학식 $X^{11'}[-COM^1]-X^{11'}$ 에 상응하는 유기 주석 화합물의 등몰량과 반응시키는 것, 또는

화학식 $X^{10}[-COM^1]-X^{10}$ 의 디할로게니드를 화학식 $X^{11'}-A-X^{11'}$ 에 상응하는 유기 주석 화합물의 등몰량과 반응시키는 것 (여기서, $X^{11'}$ 는 독립적으로 각 경우에 $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ 이고, 여기서 R^{207} , R^{208} 및 R^{209} 는 동일하거나 상이하고 H 또는 C_1 - C_6 알킬이거나, 또는 R^{207} , R^{208} 및 R^{209} 기 중 2개는 고리를 형성하고, 이들 기는 임의로 분지화됨)

을 포함하는, 화학식 $\ast\text{---}[\text{A}]\text{---}\ast$ 및 $\ast\text{---}[\text{COM}^1]\text{---}\ast$ (II') (여기서, A 및 $\text{---COM}^1\text{---}$ 은 제1항에 정의된 바와 같음)의 중합체의 제조 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

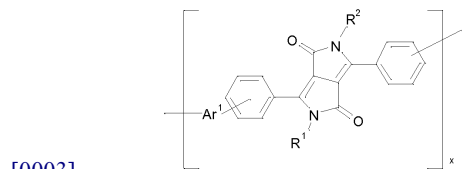
발명의 설명

기술 분야

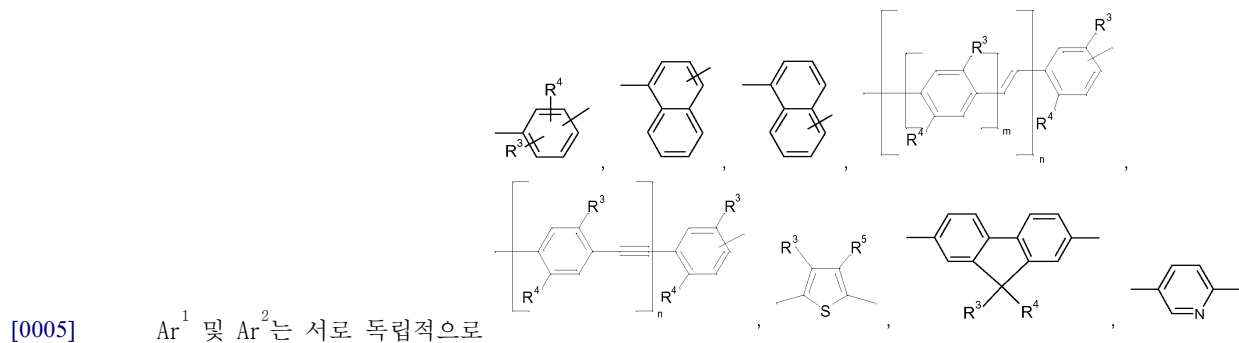
[0001] 본 발명은, 화학식 $\ast\text{---}[\text{A}]\text{---}\ast$ 및 $\ast\text{---}[\text{COM}^1]\text{---}\ast$ 의 하나 이상의 (반복) 단위(들)을 포함하는 중합체, 및 유기 장치, 특히 유기 광전압 장치 (태양 전지) 및 포토다이오드에서 또는 다이오드 및/또는 유기 전계 효과 트랜지스터를 함유하는 장치에서 유기 반도체로서의 그의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중합체는 유기 용매 중에서의 탁월한 용해도 및 탁월한 필름-형성 특성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 중합체를 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 광전압 장치 (태양 전지) 및 포토다이오드에 사용하는 경우, 높은 에너지 전환 효율, 탁월한 전계-효과 이동성, 우수한 온/오프 전류비 및/또는 탁월한 안정성이 나타날 수 있다.

배경 기술

[0002] US-B-6451459 (EP1078970; 문헌 [B. Tieke et al., Synth. Met. 130 (2002) 115-119; Macromol. Rapid Commun. 21 (4) (2000) 182-189] 참조)에는 하기 단위를 포함하는 디케토피롤로피롤 기재의 중합체 및 공중합체, 및 EL 장치에서의 그의 용도가 기재되어 있다:



[0004] 상기 식에서, x는 0.005 내지 1, 바람직하게는 0.01 내지 1의 범위로부터 선택되고, y는 0.995 내지 0, 바람직하게는 0.99 내지 0의 범위로부터 선택되고, 여기서 $x + y = 1$ 이고,

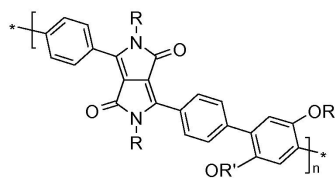


[0006] m, n은 1 내지 10의 수이고,

[0007] R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 H, $C_1\text{--}C_{18}$ 알킬, $\text{---C(=O)O--}C_1\text{--}C_{18}$ 알킬, 퍼플루오로- $C_1\text{--}C_{12}$ 알킬, 비치환된 $C_6\text{--}C_{12}$ 아릴 또는 1 내지 3회 $C_1\text{--}C_{12}$ 알킬, $C_1\text{--}C_{12}$ 알콕시 또는 할로젠 치환된 $C_6\text{--}C_{12}$ 아릴, $C_1\text{--}C_{12}$ 알킬- $C_6\text{--}C_{12}$ 아릴, 또는 $C_6\text{--}C_{12}$ 아릴- $C_1\text{--}C_{12}$ 알킬을 나타내고,

[0008] R^3 및 R^4 는 바람직하게는 수소, $C_1\text{--}C_{12}$ 알킬, $C_1\text{--}C_{12}$ 알콕시, 비치환된 $C_6\text{--}C_{12}$ 아릴 또는 1 내지 3회 $C_1\text{--}C_{12}$ 알킬, $C_1\text{--}C_{12}$

알콕시 또는 할로젠 치환된 C₆-C₁₂아릴, 또는 퍼플루오로-C₁-C₁₂알킬을 나타내고, R⁵는 바람직하게는 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 비치환된 C₆-C₁₂아릴 또는 1 내지 3회 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시 또는 할로젠 치환된 C₆-C₁₂아릴, 또

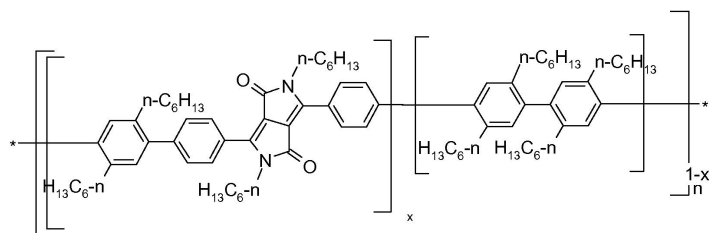


는 퍼플루오로-C₁-C₁₂알킬을 나타낸다. 중합체

는 문헌 [Tieke et al., Synth.

Met. 130 (2002) 115-119]에 명시적으로 개시되어 있다.

중합체



는 문헌 [Macromol. Rapid Commun. 21 (4)

(2000) 182-189]에 명시적으로 개시되어 있다.

[0009]

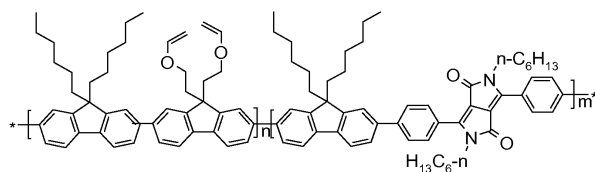
문헌 [M. Smet et al., Tetrahedron Lett. 42 (2001) 6527-6530]은 브롬화 1,4-디옥소-3,6-디페닐피롤로[3,4-c]피롤 (DPP) 유도체 및 1,4-디브로모-2,5-디-n-헥실벤젠을 단량체로 사용하는 스즈키 커플링의 단계적 순서에 의한 로드(rod)-유사 디케토피롤로피롤 올리고머의 제조를 기재한다.

[0010]

문헌 [Y. Zhu et al., Macromolecules 40 (2007) 6981-6989]는 스즈키 중축합 반응에서 제조된 5종의 신규한 가용성 공액 중합체를 기재한다. 중합체는 1,4-디케토-2,5-디헥실-3,6-비스(4-브로모페닐)피롤로[3,4-c]피롤 (1a), 1,4-디케토-2,5-디-(2-에틸헥실)-3,6-비스(4-브로모페닐)피롤로[3,4-c]피롤 (1b), 또는 1,4-디케토-2,5-디헥실-3,6-비스(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐)피롤로[3,4-c]피롤 (1c) 및 3,6-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9-에틸헥실카르바졸 (2), 4,4'-디브로모트리페닐아민 (3), 4,4'-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)트리페닐아민 (4), 2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9,9-디헥실플루오렌 (5), 9,10-안트라센비스피나콜레이토보론 에스테르 (6) 및 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸 (7)로부터 제조된다. 중합체는 선명한 적색을 나타낸다. 중합체 용액은 552 내지 600 nm에서 최대 광전자방출을 나타내는 매우 형광성인 용액이다.

[0011]

문헌 [A. Kuehne et al., Tetrahedron Letters 49 (2008) 4722-4724]는 스즈키 커플링에 의한 하기 중합체의



합성을 개시한다:

. 비닐 에테르 관능기는 표준 비닐 에

테르 및 글리시딜 에테르 포토레지스트 물질로의 발광 중합체의 활성 혼입을 가능하게 한다.

[0012]

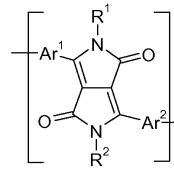
문헌 [K. Zhang et al., Makromolecules 41 (2008) 7287- 7295]는 주쇄에 2,3,5,6-테트라아릴화 피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온 유닛을 함유하는 중합체 P-1-P-3의 합성 및 특성을 기재한다. P-1은 2,5-비스(4-t-부틸페닐)-3,6-비스(4'-브로모페닐)피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온 (DPP1) 및 9,9-디-n-헥실플루오렌-2,7'-비스피나콜레이토보론에스테르 3으로부터, P-2는 2,5-비스(4'-브로모-페닐)-3,6-비스(4-t-부틸페닐)-피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온 (DPP2) 및 3으로부터, P-3은 DPP1, 3 및 2,5-비스(n-헥실옥시벤젠)-1,4-비스피나콜레이토보론에스테르 4로부터 Pd-촉매반응된 스즈키 커플링을 통해 제조된다. 중합체의 분자량은 약 8000-10,000 Da이다.

[0013]

W005/049695에는, 디케토피롤로피롤 (DPP) 기재의 중합체, 및 PLED, 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 태양 전지 (O-SC) 또는 유기 레이저 다이오드에서의 그의 용도가 개시되어 있지만, 특정 DPP 기재의 화학식 I의 중합체는 개시되어 있지 않다.

[0014]

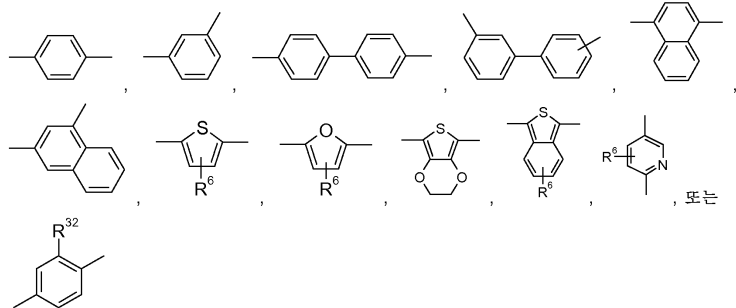
W005/049695의 바람직한 중합체는 화학식



의 반복 단위 및 반복단위 $\left[\text{Ar}^3 \right]$ 를 포함하며, 여기

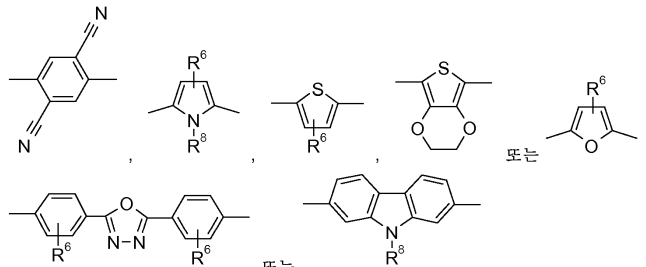
[0015]

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 1개 이상의 산소 원자가 개재될 수 있는 C_1 - C_{25} 알킬 기, 특히 C_4 - C_{12} 알킬 기이고, Ar^1



및 Ar^2 는 서로 독립적으로 화학식

의 기이고,



$-\text{Ar}^3-$ 은 화학식

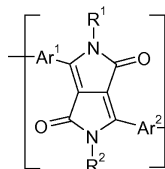
의 기이고, 여기서

[0016]

R^6 은 수소, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시이고, R^{32} 는 메틸, Cl 또는 OMe이고, R^8 은 H, C_1 - C_{18} 알킬, 또는 E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, 특히 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬이다.

[0017]

또 다른 바람직한 실시양태에서, W005/049695는 화학식



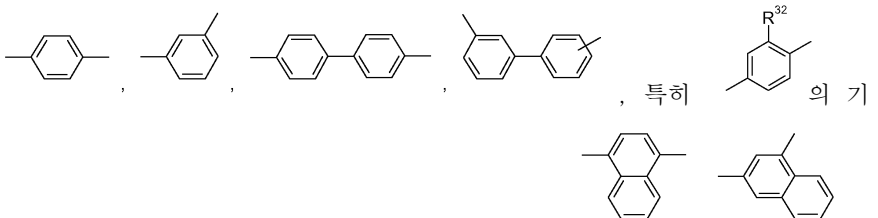
(I)의 반복 단위 및 반복 단위 $\left[\text{Ar}^3 \right]$

를 포함하는 중합체에 관한 것이며, 여기서

[0018]

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 1개 이상의 산소 원자가 개재될 수 있는 C_1 - C_{25} 알킬 기, 특히 C_4 - C_{12} 알킬 기이고, Ar^1

및 Ar^2 는 서로 독립적으로 화학식



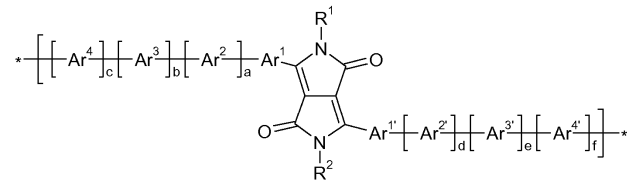
이고, 여기서 R^{32} 는 메틸, Cl, 또는 OMe,

이므로, 여기서 R^{32} 는 메틸, Cl, 또는 OMe, R^6 은 수소, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시이고, R^9 및 R^{10} 은 서로 독립적으로 H, O가 임의로 개재될 수 있는 C_1 -

C₁₈알킬, 또는 0가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₁₈알콕시이고, R⁹ 및 R¹⁰은 함께 화학식 =CR¹⁰⁰R¹⁰¹의 기를 형성하고, 여기서 R¹⁰⁰ 및 R¹⁰¹은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬이거나, 또는 R⁹ 및 R¹⁰은 함께 C₁-C₁₈알킬에 의해 임의로 치환될 수 있는 5 또는 6원 고리를 형성한다.

[0019] W008/000664에는 하기 화학식 I의 (반복) 단위(들)을 포함하는 중합체가 기재되어 있다:

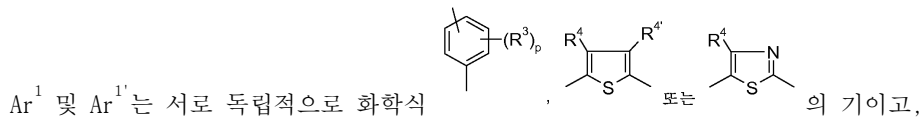
[0020] <화학식 I>



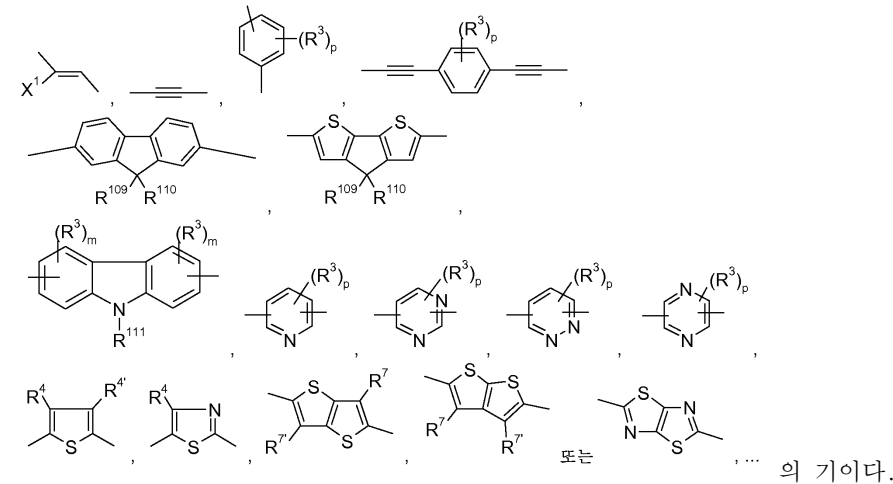
[0021]

[0022] 상기 식에서,

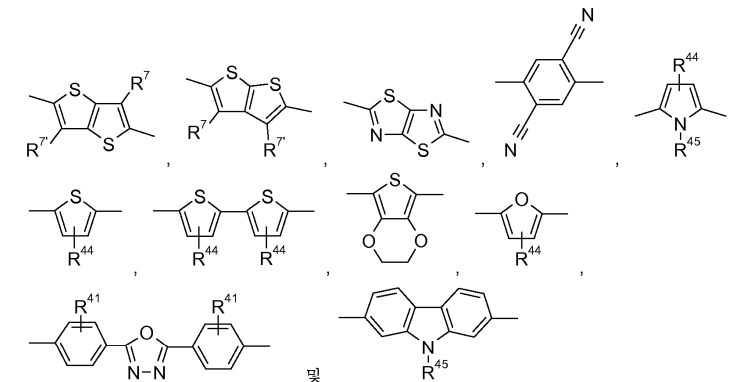
[0023] a, b, c, d, e 및 f는 0 내지 200, 특히 0, 1, 2 또는 3이고;



[0025] Ar², Ar^{2'}, Ar³, Ar^{3'}, Ar⁴ 및 Ar^{4'}는 서로 독립적으로 화학식



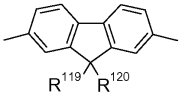
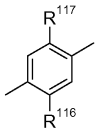
[0026] 바람직한 실시양태에서, W008/000664는 화학식 $* \left[\text{A} \right]_v * * \left[\text{COM}^1 \right]_w *$ (VIIa) 또는 $* \left[\text{A} \right]_v * * \left[\text{COM}^2 \right]_w *$ (VIIb)의 중합체에 관한 것이며, 여기서 A는 상기 정의된 바와 같고, -COM¹-은 화학식



의 반복 단위로부터 선택되고, 여기서 R⁷ 및 R^{7'}는 ...이고,

[0027] R^{44} 및 R^{41} 은 수소, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시이고,

[0028] R^{45} 는 H, C_1 - C_{18} 알킬, 또는 E에 의해 치환되고/거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, 특히 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬이고, 여기서 D 및 E는 상기 정의된 바와 같고,

[0029] $-COM^2-$ 는 화학식  또는  의 기이고, 여기서

[0030] R^{116} 및 R^{117} 은 서로 독립적으로 H, O가 임의로 개재될 수 있는 C_1 - C_{18} 알킬, 또는 O가 임의로 개재될 수 있는 C_1 - C_{18} 알콕시이고,

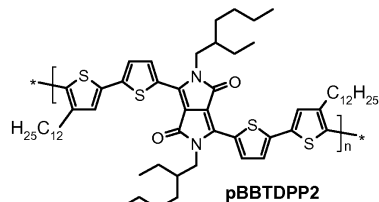
[0031] R^{119} 및 R^{120} 은 서로 독립적으로 H, O가 임의로 개재될 수 있는 C_1 - C_{18} 알킬이거나, 또는

[0032] R^{119} 및 R^{120} 은 함께 화학식 $=CR^{100}R^{101}$ 의 기를 형성하고, 여기서

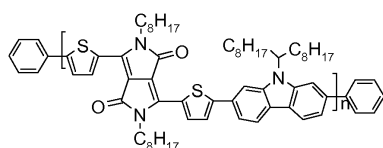
[0033] R^{100} 및 R^{101} 은 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬이거나, 또는

[0034] R^{119} 및 R^{120} 은 함께 C_1 - C_{18} 알킬에 의해 임의로 치환될 수 있는 5 또는 6원 고리를 형성한다.

[0035] 문헌 [Martijn M. Wienk et al., Advanced Materials 20 (2008) 2556-2560]은 좁은-밴드갭(narrow-bandgap) 디케토-피롤로-피롤 중합체 태양 전지에 관한 것이다. 광전압 장치는 적절한 pBBTDPP2 : 60 nm의 폴리(3,4-에틸렌디옥시테오펜)으로 덮인 패틴화된 인듐-옥시드-코팅된 유리 기판 상의 폴리렌 필름 : 폴리(스티렌술포네이트)(PEDOT : PSS)를 코팅함으로써 제조된다. 불화리튬 (1 nm) 및 알루미늄 (100 nm)는 금속 전극으로서 사용된



다. 는 또한 문헌 [J. Chen et al., Accounts of Chemical Research xx (2009) 1-10 (doi: 10.21/ar900061z; publication date: 2.07.2009)]에서 언급된다.

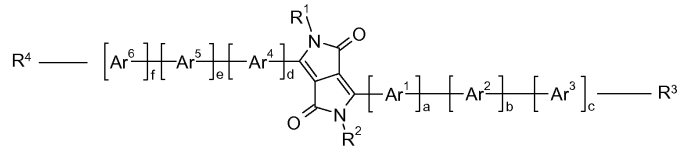


[0036]

[0037] 문헌 [Mario Leclerc et al., Macromolecules, 42 (2009) 2891-2894 (online publication date: 26.03.2009; DOI: 10.1021/ma8027003)]는 폴리(2,7-카르바졸) 유도체 (PCBTDP), 즉 폴리[N-(9'-헵타데카닐-2,7-카르바졸-알트-3,6-비스(티오펜-5-일)-2,5-디옥틸-2,5-디히드로피롤로[3,4-]피롤-1,4-디온)]을 개시하고 있다. 공액 중합체는 우수한 열 및 공기 안정성과 함께 높은 정공 이동성, 최적화된 HOMO-LUMO 에너지 수준을 나타낸다.

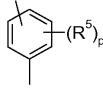

[0038] 문헌 [E. Zhou et al., Macromolecules 43 (2010) 821-826 (Online publication date: 28.12.2009; DOI: 10.1021/ma902398q)]는 근적외선 반응을 나타내는 매우 효과적인 광전압 중합체, 폴리{N-[1-(2-에틸헥실)-3-에틸헵타닐]-디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤-3,6-디티엔-2-일-2,5-디부틸피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온-5',5"-디일} {PDTP-DTDP(Bu)}의 합성을 개시한다. 중합체는 고분자량, 우수한 용해도 및 500-1100 nm의 범위에서의 광범위한 흡수 스펙트럼을 갖는다. PDTP-DTDP(Bu)의 전계 효과 트랜지스터 하전 이동성은 $0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 에 달한다. 벌크 이종접합 유형 중합체 태양 전지는 PDTPDTDP(Bu)를 기체로 하고, PC70BM은 300 nm 내지 1.1 μm 범위의 광범위한 광전류 반응 파장 범위를 갖는다.

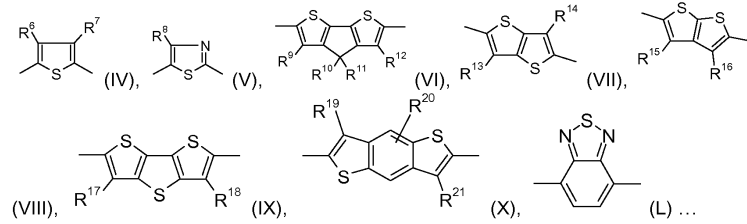
[0039] W009/047104는 하기 화학식의 소분자 DPP 화합물에 관한 것이다:



[0040]

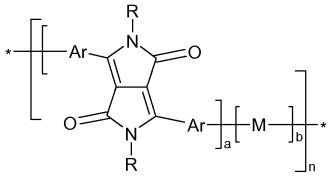
[0041]

상기 식에서, Ar^1 및 Ar^4 는 서로 독립적으로 화학식  또는  의 2가 기이고, Ar^2 , Ar^3 , Ar^5 및 Ar^6 은 서로 독립적으로 하기 화학식 IV 내지 X 및 L 중 하나의 2가 기이다:

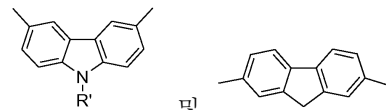


[0042]

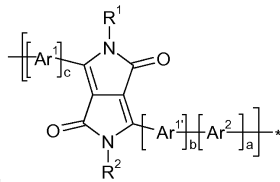
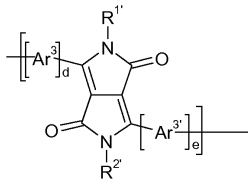


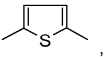
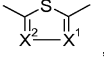
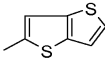
[0043]

EP2034537A2는 화학식  의 중합체를 개시하며, 각각의 R은 독립적으로 수소, 임의로 치환된 탄화수소 및 헤테로-함유 군으로부터 선택되고; 각각의 Ar은 독립적으로 임의로 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고; 각각 M은 임의의 공액 잔기이고; a는 1 이상의 수를 나타내고; b는 0 내지 20의 수

를 나타내고; 및 n은 1 이상의 수를 나타낸다. 특히 M은

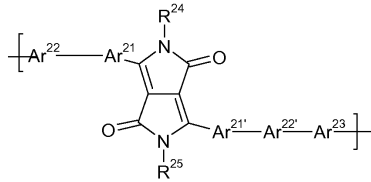


[0044]

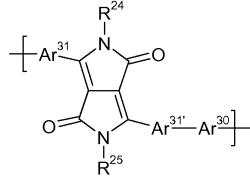
PCT/EP2009/063767은 화학식  또는  의 하나 이상의 (반복) 단위(들)를 포함하는 중합체, 및 유기 장치에서 유기 반도체로서의 그의 용도를 개시하며, 여기서 Ar^1 , $Ar^{1'}$, Ar^3 및 $Ar^{3'}$ 은 서로 독립적으로 화학식  또는  의 기이고, Ar^2 는 화학식 , , 또는  의 기이고, X^1 및 X^2 중 하나는 N이고, 다른 하나는 CH이다.

[0045]

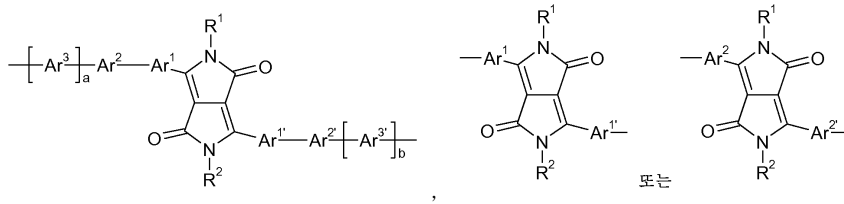
PCT/EP2009/063769는 화학식 $\left[A-D \right]$ 의 하나 이상의 (반복) 단위(들), 및 화학식 $\left[B-D \right]$, $\left[A-E \right]$ 및 $\left[B-E \right]$ 의 반복 단위로부터 선택된 하나 이상의 (반복) 단위(들)를 포함하는 중합체,



[0046] 화학식 의 하나 이상의 (반복) 단위(들)를 포함하는 중합체, 또는



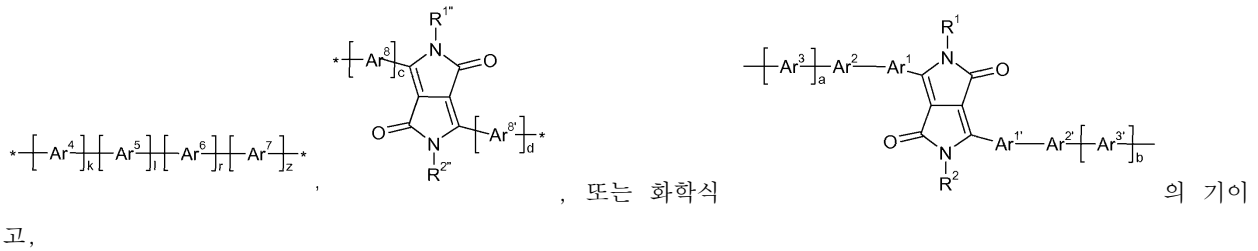
[0047] 화학식 의 하나 이상의 (반복) 단위(들)를 포함하는 중합체에 관한 것이며, 여기서



[0048] A는 화학식 , 또는 의 기이고,

[0049] Ar²¹, Ar^{21'}, Ar³¹, Ar^{31'}, Ar¹ 및 Ar^{1'}은 서로 독립적으로 화학식 또는 의 기이고, Ar² 및 Ar^{2'}는

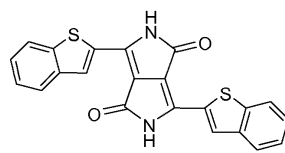
서로 독립적으로 화학식 또는 의 기이고, B, D 및 E는 서로 독립적으로 화학식



고,

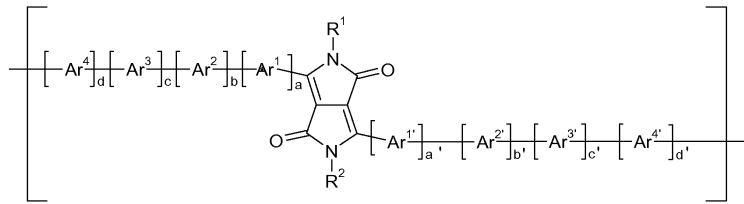
[0050] Ar⁸ 및 Ar^{8'}은 서로 독립적으로 화학식 또는 의 기이다.

[0051] JP2007266285는 반도체 물질로서 화학식 (1)에 의해 표시된 화합물을 포함하는 전계 효과 트랜지스터에 관한 것이며, 여기서 X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 산소 원자, 황 원자 또는 셀레늄 원자를 나타내고, R₁; R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환가능한 지방족 탄화수소 기 또는 치환가능한 방향족 기를 나타



낸다. 하기 DPP 화합물이 명시적으로 개시된다:

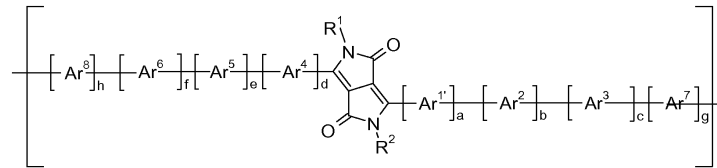
[0052] PCT/EP2010/053655는 하기 화학식 I의 하나 이상의 (반복) 단위(들)를 포함하는 중합체에 관한 것이다:



[0053]

[0054] 상기 식에서, Ar^1 및 $Ar^{1'}$ 은 서로 독립적으로, 임의로 1개 이상의 기에 의해 치환될 수 있는 1개 이상의 티오펜 고리를 함유하는 환상 (방향족) 헤테로시클릭 고리계이다.

[0055] PCT/EP2010/054152는 하기 화학식의 반복 단위를 포함한다:

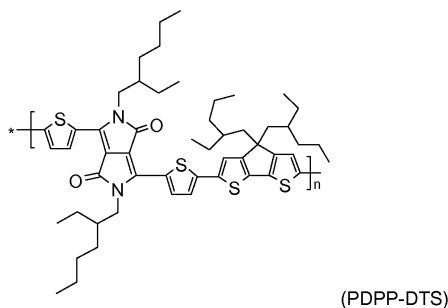


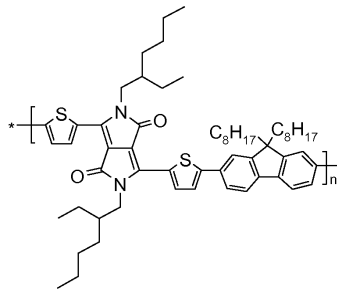
[0056]

[0057] 상기 식에서, $Ar^{1'}$ 은 1개 이상의 기에 의해 임의로 치환될 수 있는 1개 이상의 티아졸 고리를 함유하는 환상 (방향족) 헤테로시클릭 고리계이다.

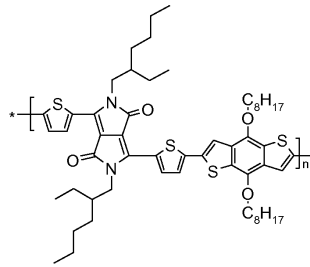
[0058] 문헌 [E. Zhou et al., Chem. Mater. 21 (2009) 4055-4061 (Online publication date: 05.08.2009; DOI:10.1021/cm901487f)]는 3 종류의 디케토피롤로피롤-기재 공여자-수용자 (D-A) 유형 공중합체, 폴리{9,9-디(2-에틸헥실)플루오렌-2,7-디일-알트-3,6-디티엔-2-일-2,5-디(2-에틸헥실)-피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온-50,500-디일} (PF-DTDP), 폴리{N-(1-데실운데실)카르바졸-2,7-디일-알트-3,6-디티엔-2-일-2,5-디(2-에틸헥실)-피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온-5',5"-디일} (PC-DTDP) 및 폴리{N-[1-(2-에틸헥실)-3-에틸헥타닐]-디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤-3,6-디티엔-2-일-2,5-디(2-에틸헥실)-피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온-5',5"-디일} (PDTP-DTDP)을 개시한다. 공여자 부분을 바꿈으로써, DTDP-함유 공중합체의 흡수 범위를 조정할 수 있다. PF-DTDP 및 PC-DTDP는 500-700 nm의 범위에서 흡수 밴드를 나타내는 반면, PDTP-DTDP는 용액에서 500-1000 nm의 범위에서 광범위한 흡수를 나타낸다. 이러한 공중합체 및 [6,6]-페닐 C₆₁ 부티르산 메틸 에스테르 (PCBM)를 기재로 하는 중합체 태양 전지 (PSC)의 전력 변환 효율 (PCE)은 AM 1.5 (100 mW/cm²)의 조명 하에 각각 0.88% (PF-DTDP), 2.26% (PC-DTDP) 및 1.12% (PDTP-DTDP)였다.

[0059] 문헌 [L. Huo et al., Macromolecules 2009, 42, 6564-6571 (Online publication date: 06.08.2009; DOI: 10.1021/ma9012972)]는 3,6-디티오펜-2-일-2,5-디히드로피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온 (DPP) 유닛 및 DPP 유닛과 공중합된 다양한 전자-풍부 빌딩 블록의 가용성 발색단을 기재로 하는 일련의 낮은-밴드갭 중합체를 개시한다. 4종의 신규한 DPP-기재 중합체,



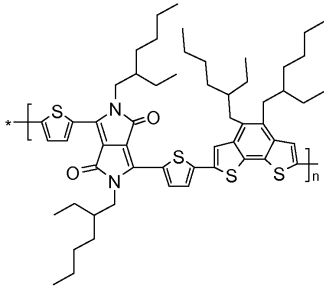


(PDPP-F),



(PDPPBDT)

및

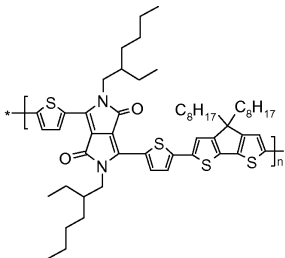


(PDPP-BDP)

가 합성된다. 그의 광전압 특성을 연구하기 위해, PDPP-DTS, PDPP-F, PDPP-BDT 및 PDPP-BDP를 기재료 하는 중합체 태양 전지 (PSC) 장치는 AM 1.5G, 100 mW/cm²의 조명 하에 ITO/PEDOT:PSS/ 중합체:PC70BM(1:2,w/w)/Ca/Al의 구조로 제작된다.

[0060]

문헌 [N. Allard et al., Macromolecules 2010, 43, 2328-2333 (Online publication date: 28.01.2010; DOI: 10.1021/ma9025866)]는 폴리[2,7-(9,9-디-n-옥틸게르마-플루오렌)-알트-3,6-비스(티오펜-5-일)-2,5-디옥틸피롤로[3,4-]피롤-1,4-디온] 및 폴리[2,7-(9,9-디-n-부틸게르마-플루오렌)-알트-3,6-비스(티오펜-5-일)-2,5-디옥틸피롤로[3,4-]피롤-1,4-디온]의 합성을 개시하며, 이는 1.0x10⁶의 I_{sc}/I_{오프} 비로 0.04 cm² (V 3 s)⁻¹ 이하의 정공 이동성을 나타낸다. 문헌 [G. Chen et al., Polymer Chemistry 48 (2010) 1669-1675 [DOI: 10.1002/pola.23931]]는 스즈키 커플링에 의한 시클로펜타디티오펜 (CT) 및 디케토-피롤로-피롤 (DPP) 유닛을 교호로 함유하는 좁은-밴드갭 공액 중합체 (PCTDPP)의 합성을 개시한다.



[0061]

[0062]

이 PCTDPP는 1.31 eV의 낮은 밴드 갭 및 350 내지 1000 nm의 광범위 흡수 밴드를 나타낸다. 1:3의 블렌드 비로 PCTDPP 및 C70이 혼합된 벌크 이종접합 중합체 태양 전지는 10.87 mA/cm²의 높은 단락-회로 전류 및 2.27%의 전력 변환 효율을 나타낸다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

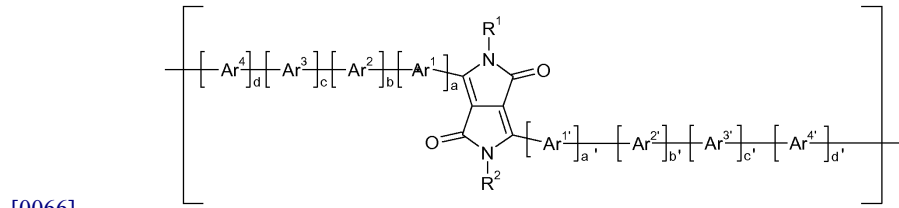
[0063]

본 발명의 목적은, 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 광전압 장치 (태양 전지) 및 포토다이오드에 사용되는 경우, 높은 에너지 전환 효율, 탁월한 전계-효과 이동성, 우수한 온/오프 전류비 및/또는 탁월한 안정성을 나타내는 중합체를 제공하는 것이다.

[0064]

상기 목적은 화학식 $\text{*}[\text{A}]^{\text{*}}$, $\text{*}[\text{COM}^1]^{\text{*}}$ 및 임의로 $\text{*}[\text{COM}^2]^{\text{*}}$ 의 (반복) 단위(들)를 포함하는 중합체에 의해 해결되며, 여기서 A는 하기 화학식 I의 반복 단위이다.

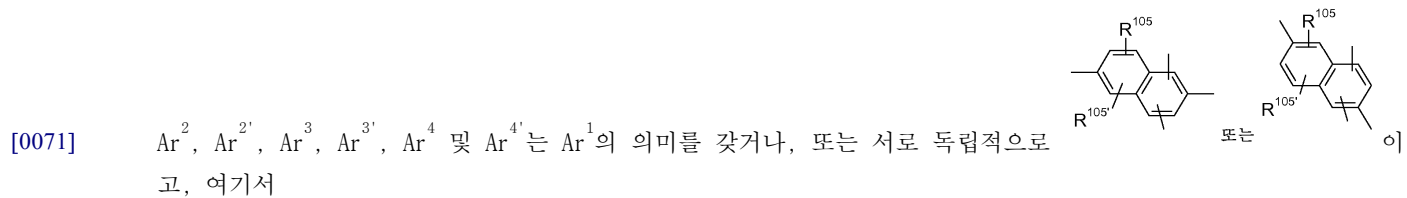
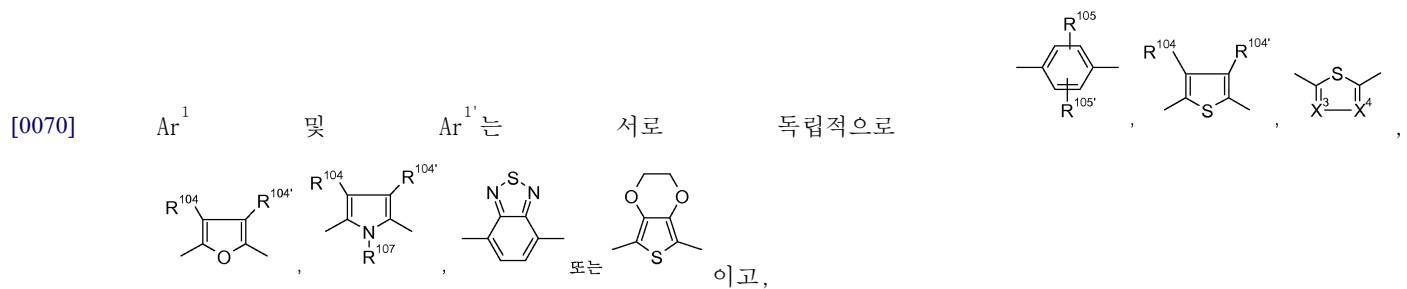
[0065] <화학식 I>



[0067] 상기 식에서, a는 1, 2 또는 3이고, a'는 0, 1, 2 또는 3이고; b는 0, 1, 2 또는 3이고; b'는 0, 1, 2 또는 3이고; c는 0, 1, 2 또는 3이고; c'는 0, 1, 2 또는 3이고; d는 0, 1, 2 또는 3이고; d'는 0, 1, 2 또는 3이고; 단 a'가 0인 경우에 b'는 0이 아니고;

[0068] R¹ 및 R²는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, C₁-C₁₀₀알킬 기, -COOR¹⁰³, 1개 이상의 할로젠 원자, 히드록실 기, 니트로 기, -CN 또는 C₆-C₁₈아릴 기에 의해 치환되고/거나 -O-, -COO-, -OCO- 또는 -S-가 개재된 C₁-C₁₀₀알킬 기; C₁-C₈알킬 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 C₇-C₁₀₀ 아릴알킬 기, 카르바모일 기, C₅-C₁₂시클로알킬; C₁-C₈알킬, C₁-C₈티오알콕시 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴 기, 특히 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 또는 펜타플루오로페닐로부터 선택되고,

[0069] R¹⁰³은 C₁-C₅₀알킬, 특히 C₄-C₂₅알킬이고;

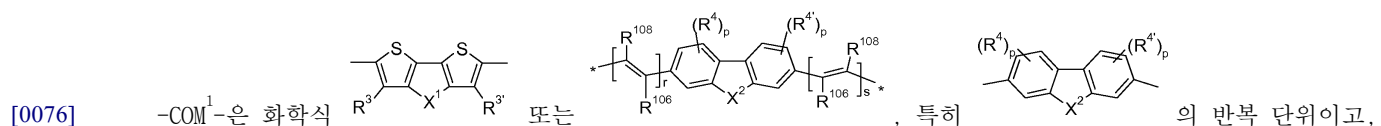


[0072] X³ 및 X⁴ 중 하나는 N이고, 다른 하나는 CR⁹⁹이고,

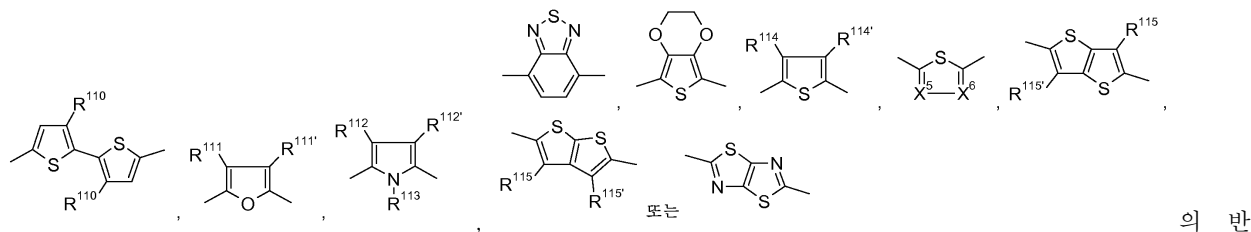
[0073] R⁹⁹, R¹⁰⁴ 및 R^{104'}는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 특히 F, 또는 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬 기, 특히 C₄-C₂₅알킬, C₇-C₂₅아릴알킬 또는 C₁-C₂₅알콕시 기이고,

[0074] R¹⁰⁵ 및 R^{105'}는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₇-C₂₅아릴알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시이고,

[0075] R¹⁰⁷은 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고;



[0077] $-\text{COM}^2$ -는 제1 반복 단위 $-\text{COM}^1$ -과 상이한 제2 반복 단위 $-\text{COM}^1$ -, 제1 반복 단위 $-\text{A}$ -와 상이한 제2 반복 단위 $-\text{A}$ - 또는 화학식



복 단위이고, 여기서 X^5 및 X^6 중 하나는 N이고, 다른 하나는 CR^{114} 이고,

[0078] R¹¹⁰은 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬 기, 특히 C₄-C₂₅알킬, C₇-C₂₅아릴알킬 또는 C₁-C₂₅알콕시 기이고,

[0079] R^{111} , $R^{111'}$, R^{112} 및 $R^{112'}$ 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 특히 F, 또는 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C_1 - C_{25} 알킬 기, 특히 C_4 - C_{25} 알킬, C_7 - C_{25} 아릴알킬 또는 C_1 - C_{25} 알콕시 기이고,

[0080] R¹¹³은 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고;

[0081] R^{114} , $R^{114'}$, R^{115} 및 $R^{115'}$ 는 서로 독립적으로 H, 또는 1개 이상의 산소 원자가 임의로 개재될 수 있는 C_1 - C_{25} 알킬기, 특히 C_6 - C_{25} 알킬이고;

[0082] p 는 0, 1, 2 또는 3이고; r 은 0 또는 1이고, s 는 0 또는 1이고,

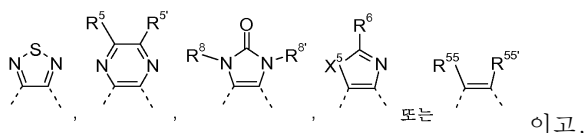
[0083] R¹⁰⁶ 및 R¹⁰⁸ 중 하나는 수소이고, 다른 하나는 수소, CN, C₁-C₈알킬 또는 -COOR¹⁰⁹ 이고,

[0084] R¹⁰⁹는 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개제될 수 있는 C₁-C₂₅알킬, C₇-C₂₅아릴알킬, 또는 C₁-C₈알킬 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1 내지 3회 임의로 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴이고;

[0085] R³ 및 R^{3'}는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₇-C₂₅아릴알킬 또는 C₁-C₂₅알콕시이고;

[0086] R^4 및 $R^{4'}$ 는 서로 독립적으로 할로젠, 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬; C_7-C_{25} 아릴알킬 또는 C_1-C_{25} 알콕시이거나; 또는 서로 이웃하는 2개의 기 R^4 및 $R^{4'}$ 는 고리를 형성하고,

[0087] X^1 및 X^2 는 서로 독립적으로 $-O-$, $-S-$, $-NR^8-$, $-Si(R^{11})(R^{11'})-$, $-C(R^7)(R^{7'})-$, $-C(=O)-$,



[0088] X^5 는 -O- 또는 -NR⁸-이고;

[0089] R⁵ 및 R^{5'}는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₁-C₈알킬 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1 내지 3회 임의로 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴; C₇-C₂₅아릴알킬, CN 또는 C₁-C₂₅알콕시이거나; 또는

[0090] R^5 및 $R^{5'}$ 는 함께 고리를 형성하고,

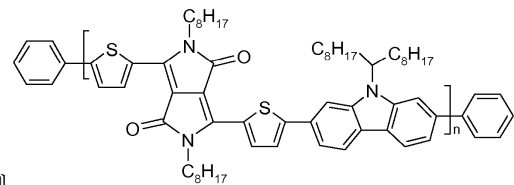
[0091] R^{55} 및 $R^{55'}$ 는 서로 독립적으로 H, F, C_1-C_{18} 알킬, O가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 알콕시, O가 개재된 C_1-C_{18} 알콕시, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 1 내지 3회 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴, C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 1 내지 3회 임의로 치환될 수 있는 C_2-C_{20} 헤테로아릴이고;

[0092] R^6 은 H, 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 1 내지 3회 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴; C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 1 내지 3회 임의로 치환될 수 있는 C_2-C_{20} 헤테로아릴; 또는 CN이고,

[0093] R^7 및 $R^{7'}$ 는 서로 독립적으로 수소, 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C_1-C_{35} 알킬; 또는 C_7-C_{25} 아릴알킬이고,

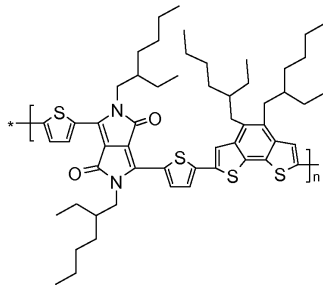
[0094] R^8 및 $R^{8'}$ 는 서로 독립적으로 수소, C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6-C_{18} 아릴; 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬, 특히 C_4-C_{25} 알킬; 또는 C_7-C_{25} 아릴알킬이고,

[0095] R^{11} 및 $R^{11'}$ 는 서로 독립적으로 C_1-C_{35} 알킬 기, C_7-C_{25} 아릴알킬, 또는 C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 1 내지 3회

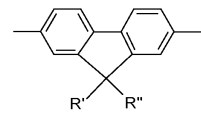
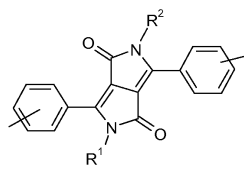


임의로 치환될 수 있는 페닐 기이고, 단 중합체

및



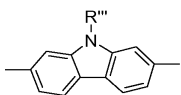
는 제외되고,



[0096] 또한 단, A가 화학식

의 기인 경우에, B는 화학식

또는



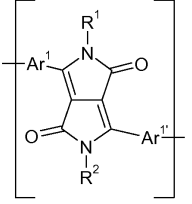
의 기가 아니고, 여기서 R' 및 R'' 는 수소, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, 비치환된 C_6-C_{12} 아릴 또는 1 내지 3회 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시 또는 할로젠 치환된 C_6-C_{12} 아릴, 또는 퍼플루오로- C_1-C_{12} 알킬이고, R''' 는 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬을 나타낸다.

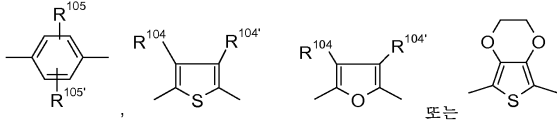
[0097] 유리하게는, 본 발명의 중합체, 또는 본 발명의 중합체를 포함하는 유기 반도체 물질, 층 또는 구성요소는 유기 광전압 장치 (태양 전지) 및 포토다이오드에서, 또는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)에서 이용될 수 있다.

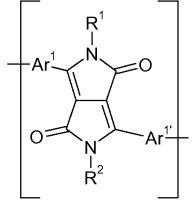
[0098] 본 발명의 중합체는 공중합체이다. 공중합체는 1종 초과와 단량체로부터 유래된 중합체, 예를 들어 이원공중합체, 삼원공중합체, 사원공중합체 등이다.

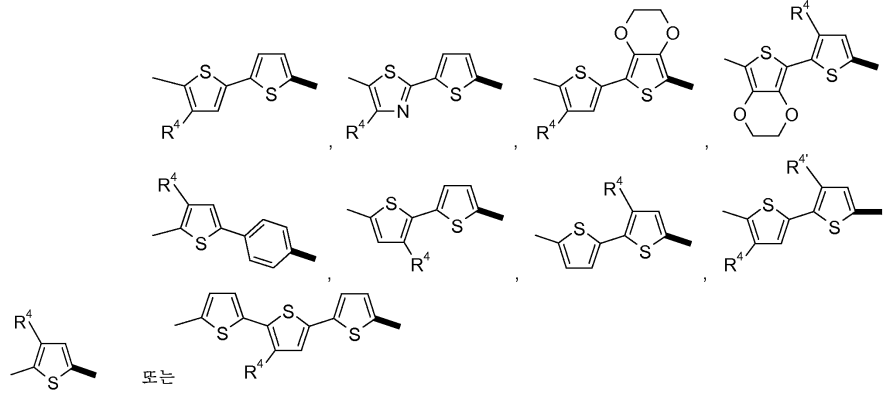

[0099] 용어 중합체는 중합체뿐만 아니라 올리고머를 포함한다. 본 발명의 올리고머는 < 4,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는다. 본 발명의 중합체는 바람직하게는 4,000 달톤 이상, 특히 4,000 내지 2,000,000 달톤, 보다 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000, 가장 바람직하게는 10,000 내지 100,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는다.

분자량은 폴리스티렌 표준물을 사용한 고온 겔 투과 크로마토그래피 (HT-GPC)에 따라 측정된다. 본 발명의 중합체는 바람직하게는 1.01 내지 10, 보다 바람직하게는 1.1 내지 3.0, 가장 바람직하게는 1.5 내지 2.5의 다분산도를 갖는다.

[0100] $-COM^1-$ 이 화학식 XIc 또는 XIId의 기인 경우에, A는 바람직하게는 화학식  의 반복 단위 이외의

것이고, 여기서 Ar^1 및 $Ar^{1'}$ 는  이고, R^1 및 R^2 는 상기 정의된 바와 같다.

[0101] $-COM^1-$ 이 화학식 XIc 또는 XIId의 기인 경우에, A는 바람직하게는 화학식  의 반복 단위 이외의

것이고, 여기서 Ar^1 및 $Ar^{1'}$ 는  이고, 여기서  는 디케토피롤로피롤 골격에 대한 결합을 나타내고, R^1 및 R^2 는 상기 정의된 바와 같다.

[0102] R^1 및 R^2 는 수소일 수 있지만, 바람직하게는 수소 이외의 것이다.

[0103] R^1 및 R^2 는 상이할 수 있으나, 바람직하게는 동일한 것이다. 바람직하게는, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 C_1 - C_{100} 알킬, C_1 - C_8 알킬 및/또는 C_1 - C_8 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_1 - C_8 알킬 및/또는 C_1 - C_8 알콕시로 1 내지 3회 또는 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 또는 $-CR^{101}R^{102}-(CH_2)_u-A^3$ 을 의미하고, 여기서 R^{101} 및 R^{102} 는 수소 또는 C_1 - C_4 알킬을 의미하고, A^3 은 C_1 - C_8 알킬 및/또는 C_1 - C_8 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 1- 또는 2-나프틸을 의미하고, u는 0, 1, 2 또는 3을 의미한다. R^1 및 R^2 는 바람직하게는 C_1 - C_{36} 알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec.-부틸, 이소부틸, tert.-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, n-헥실, 1-메틸헥실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 운데실, 특히 n-도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 2-에틸-헥실, 2-부틸-헥실, 2-부틸-옥틸, 2-헥실데실, 2-데실-테트라데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실 또는 테트라코실이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, R^1 및 R^2 는 2-헥실데실 또는 2-데실-테트라데실 기

이다.

[0104]

유리하게는, 기 $R^{1'}$ 및 $R^{2'}$ 는 화학식 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{m1} \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{H}-(\text{CH}_2)_{n1} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 로 나타낼 수 있고, 여기서 $m1 = n1 + 2$ 이고 $m1 + n1 \leq 24$ 이다. 키랄 측쇄, 예컨대 $R^{1'}$ 및 $R^{2'}$ 는 호모키랄 또는 라세미일 수 있으며, 이는 중합체의 형태학에 영향을 미칠 수 있다.

[0105]

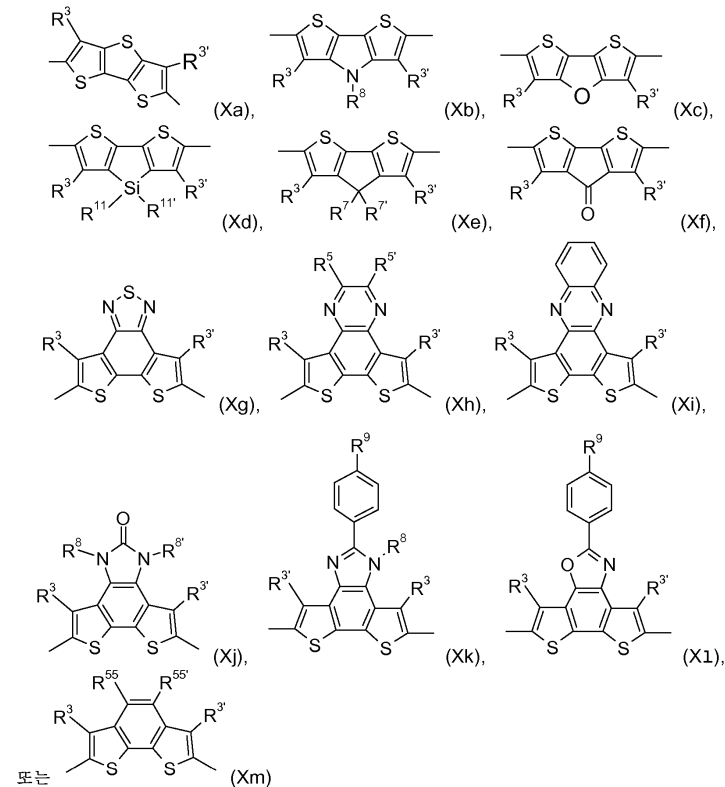
화학식 $\begin{array}{c} \text{S} \\ / \quad \backslash \\ \text{X}^2-\text{X}^1 \end{array}$ 에 의해 나타낸 바와 같이, 기 $\begin{array}{c} \text{R}^{100} \\ | \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{S} \end{array}$ 는 두 가지 방식 $\begin{array}{c} \text{R}^{100} \\ | \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{S} \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^{100} \\ | \\ \text{S} \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \end{array}$ 으로 중합체쇄에 배열될 수 있다. 표기법 $\begin{array}{c} \text{R}^{100} \\ | \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{S} \end{array}$ 는 두 가능성 모두를 포함하여야 한다. 동일한 것이 다른 기에 적용되며, 이는 단량체 및/또는 중합체에 상이한 방식으로 배열될 수 있다.

[0106]

Ar^1 및 $\text{Ar}^{1'}$ 는 바람직하게는 화학식 $\begin{array}{c} \text{R}^{104} \quad \text{R}^{104'} \\ | \quad | \\ \text{S} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{S} \\ / \quad \backslash \\ \text{X}^3-\text{X}^4 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{R}^{104} \quad \text{R}^{104'} \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} \text{R}^{104} \quad \text{R}^{104'} \\ | \quad | \\ \text{N}^{107} \end{array}$ 의 기이다.

[0107]

$-\text{COM}^1-$ 이 화학식 $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{R}^3 \quad \text{X}^{1'} \quad \text{R}^{3'} \end{array}$ 의 기로부터 유도되는 경우에, 이는 바람직하게는 하기 화학식의 반복단위이고,

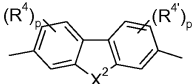


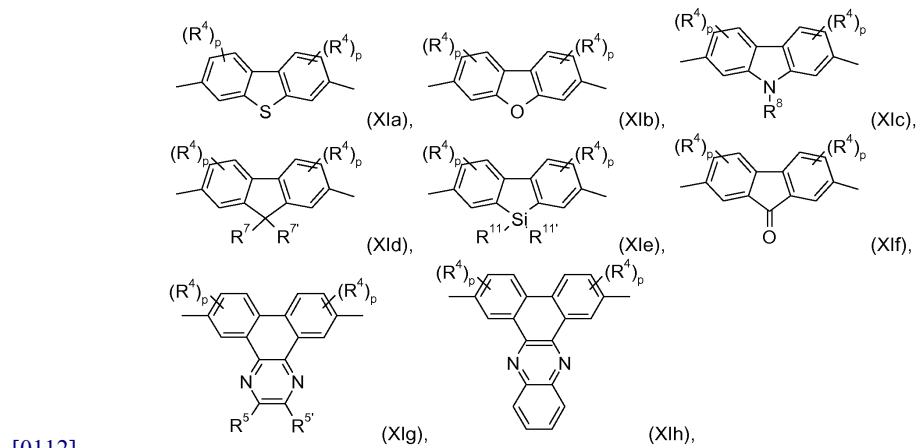
[0108]

[0109]

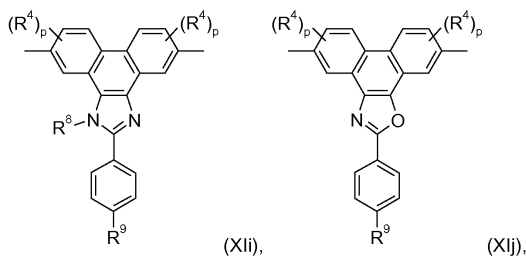
여기서, R^3 , $R^{3'}$, R^5 , $R^{5'}$, R^{55} , $R^{55'}$, R^7 , $R^{7'}$, R^8 , $R^{8'}$, R^{11} 및 $R^{11'}$ 는 상기 정의된 바와 같고, R^9 는 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 퍼플루오로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알콕시 또는 CN이다. 화학식 Xe 내지 Xl의 기가 바람직하고, 화학식 Xd, Xe, Xf, Xg, Xh 및 Xk의 기가 보다 바람직하고, 화학식 Xd, Xe, Xh 및 Xk의 기가 가장 바람직하다.

[0110] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, $-\text{COM}^1-$ 은 화학식 Xm 의 기이고, 여기서 R^3 및 $\text{R}^{3'}$ 는 수소이고, R^{55} 및 $\text{R}^{55'}$ 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시, 또는 0가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시이고; R^3 및 $\text{R}^{3'}$ 는 수소 이외의 것이고, R^{55} 및 $\text{R}^{55'}$ 는 상기 정의된 바와 같다.

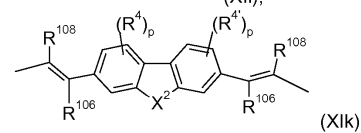
[0111] $-\text{COM}^1-$ 이 화학식 의 기로부터 유도되는 경우에, 이는 바람직하게는 하기 화학식의 반복 단위이다.



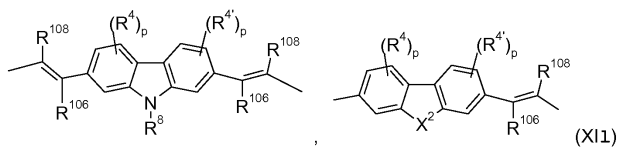
[0112]



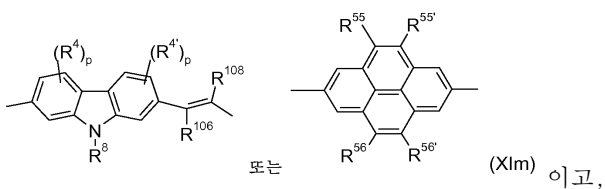
[0113]



특히



특히



[0114]

여기서 R^{56} 및 $\text{R}^{56'}$ 는 서로 독립적으로 R^{55} 의 의미를 갖고,

[0115]

p , X^2 , R^4 , R^5 , $\text{R}^{5'}$, R^7 , $\text{R}^{7'}$, R^8 , R^{106} , R^{108} , R^{11} 및 $\text{R}^{11'}$ 는 상기 정의된 바와 같고,

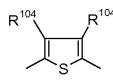

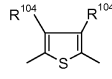

[0116]

R^9 는 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 퍼플루오로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알콕시 또는 CN이다.

[0117]

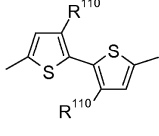
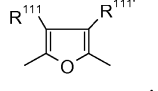
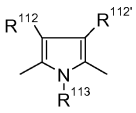
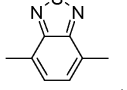
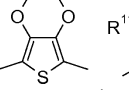
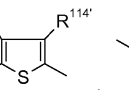
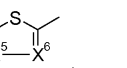
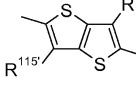
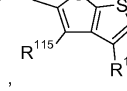
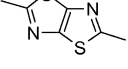
화학식 Xlk 및 Xll 의 기는 덜 바람직하다.

[0118] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, COM^1 은 화학식 XIc의 기이고, 여기서 R^8 은 C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6 - C_{18} 아릴; 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 선형 C_1 - C_{25} 알킬, 특히 선형 C_4 - C_{25} 알킬; 또는 C_7 - C_{25} 아릴알킬이고, R^4 및 p 는 상기 정의된 바와 같거나; 또는 R^8 및 R^4 는 상기 정의된 바와 같고, p 는 1, 2 또는 3, 특히 1이다.

[0119] COM^1 이 화학식 XIc 또는 XIId의 기인 경우에, Ar^1 및 $Ar^{1'}$ 는  또는  이고, b 및 b' 는 0 이외의 것 이고, Ar^1 및 $Ar^{1'}$ 는 바람직하게는  또는  이다.

[0120] COM^1 이 화학식 Xe 또는 XIId의 기인 경우에, R^7 및 $R^{7'}$ 는 바람직하게는 C_1 - C_{25} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, sec -부틸, 이소부틸, $tert$ -부틸, n -펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, n -헥실, 1-메틸헥실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, n -헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n -옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실, n -노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리 데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실이다.

[0121] 화학식 XIa, XIb, XIe, XIg, XIh, XIi, XIj 및 XIIm의 기가 바람직하고, 화학식 XIg 및 XIi의 기가 가장 바람직하다.

[0122] $-COM^2-$ 는  ,  , 바람직하게는 화학식  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 또는  의 반복 단위이고, 여기서 X^5 및 X^6 중 하나는 N이고 다른 하나는 CR^{114} 이고,

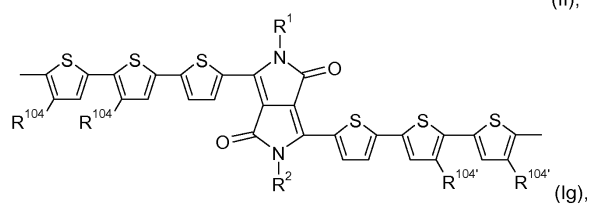
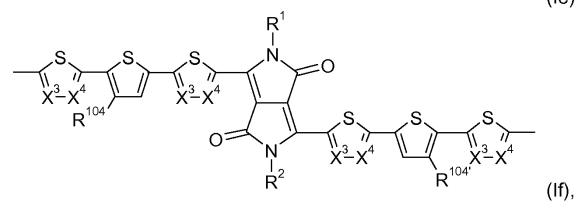
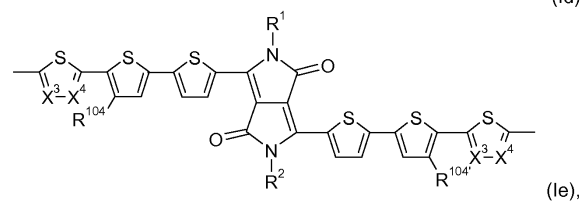
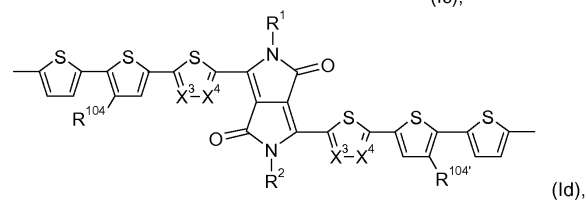
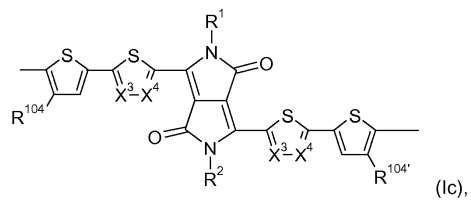
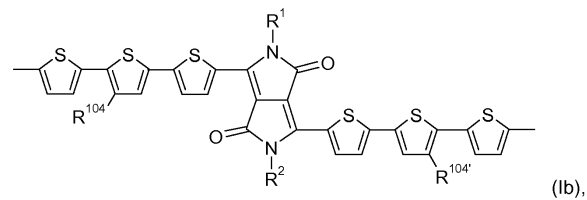
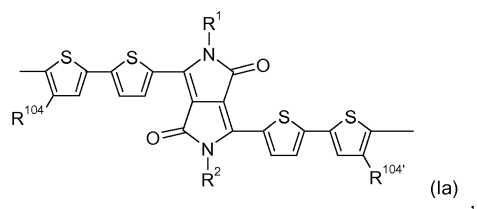
[0123] R^{110} 은 C_1 - C_{25} 알킬 기, 특히 C_4 - C_{25} 알킬이고,

[0124] R^{111} , $R^{111'}$, R^{112} 및 $R^{112'}$ 는 서로 독립적으로 수소, 또는 C_1 - C_{25} 알킬 기, 특히 C_4 - C_{25} 알킬이고,

[0125] R^{113} 은 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시에 의해 치환된 C_6 - C_{18} 아릴; 또는 C_1 - C_{18} 알킬이고;

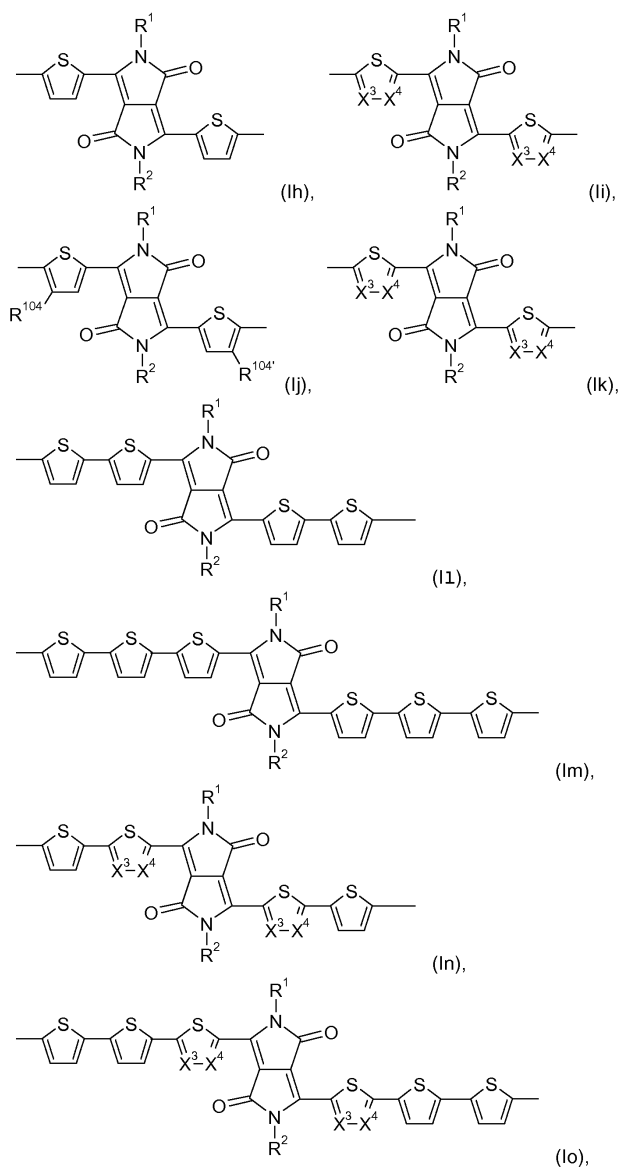
[0126] R^{114} , $R^{114'}$, R^{115} 및 $R^{115'}$ 는 서로 독립적으로 H, 또는 C_1 - C_{25} 알킬 기, 특히 C_6 - C_{25} 알킬이다.

[0127] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, A는 하기 화학식의 기이다.

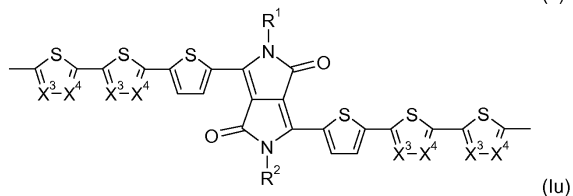
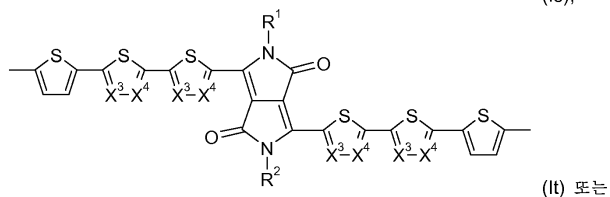
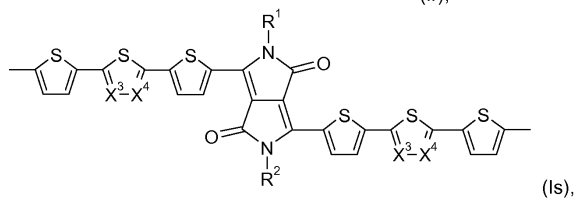
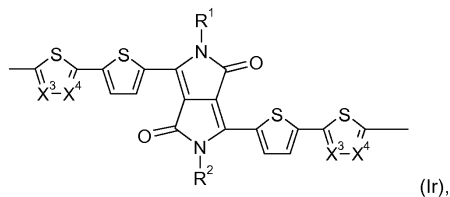
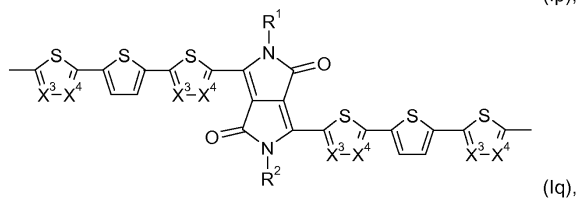
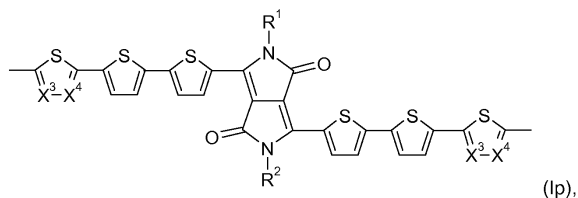


[0128]

[0129]



[0130]



[0131]

[0132] 상기 식에서, X^3 , X^4 , R^1 및 R^2 는 상기 정의된 바와 같고,

[0133] R^{104} 및 $R^{104'}$ 는 서로 독립적으로 수소, 또는 1개 이상의 산소 또는 황 원자가 임의로 개재될 수 있는 C_1 - C_{25} 알킬기, 특히 C_4 - C_{25} 알킬, C_7 - C_{25} 아릴알킬 또는 C_1 - C_{25} 알콕시 기이다.

[0134] A는 바람직하게는 화학식 Ia, Ih 또는 Il의 기이며, 여기서 R^1 및 R^2 는 상이할 수 있지만, 바람직하게는 동일하고, C_1 - C_{35} 알킬 기이고, R^{104} 및 $R^{104'}$ 는 H 또는 C_1 - C_{25} 알킬 기이다.

[0135] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 중합체는 화학식 $\left[\text{A} \right]_n^*$ 및 $\left[\text{COM}^1 \right]_{(IV)}^*$, 특히 $\left[\text{A}-\text{COM}^1 \right]_n^*$ (IVa)의 공중합체이며,

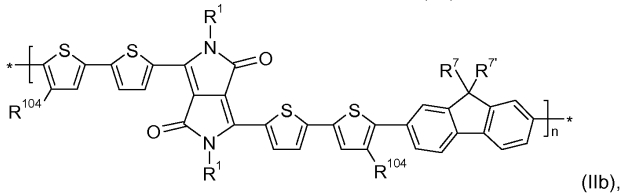
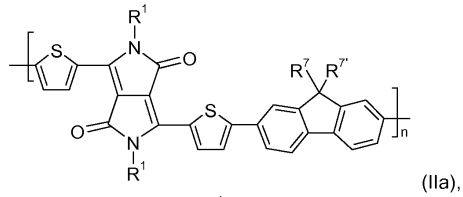
[0136] 여기서 n은 4 내지 1000, 특히 4 내지 200, 매우 특히 5 내지 100이고,

[0137] A는 상기 정의된 바와 같은 화학식 Ia 내지 Iu의 기이고,

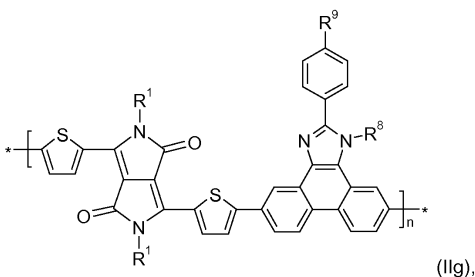
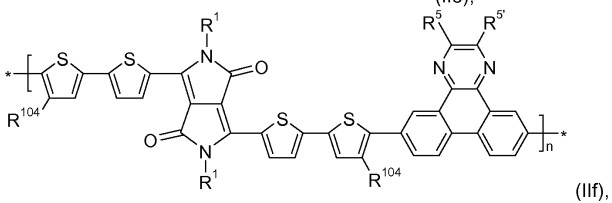
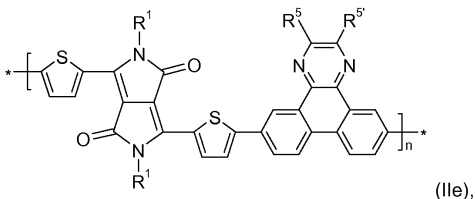
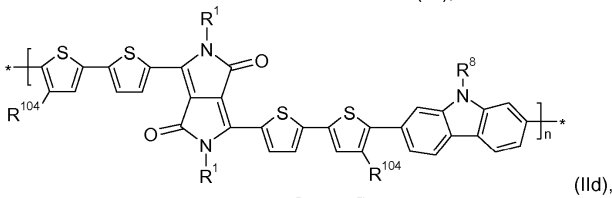
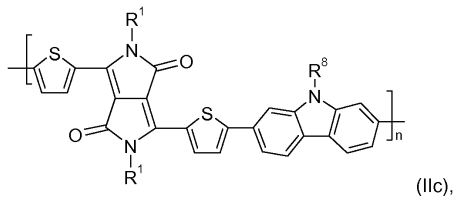
[0138] COM^1 은 제2항에 정의된 바와 같은 화학식 Xa 내지 Xm의 기 또는 상기 정의된 바와 같은 화학식 XIa 내지 XI_m의 기이다.

[0139] A, COM¹ 및 COM²는 서로 상이하다. 중합체가 화학식 $\text{---}[\text{A}-\text{COM}^1]_x\text{---}$ 및 $\text{---}[\text{A}-\text{COM}^2]_y\text{---}$ 의 반복 단위를 포함하는 경우, 이들은 바람직하게는 화학식 $\text{---}[\text{A}-\text{COM}^1]_x\text{---}[\text{A}-\text{COM}^2]_y\text{---}$ 의 (랜덤) 공중합체이다. 중합체가 화학식 $\text{---}[\text{A}-\text{COM}^1]_x\text{---}[\text{COM}^2-\text{COM}^1]_y\text{---}$ 의 반복 단위를 포함하는 경우에, 이들은 바람직하게는 화학식 $\text{---}[\text{A}-\text{COM}^1]_x\text{---}[\text{COM}^1-\text{COM}^2]_y\text{---}$ (랜덤) 공중합체이다. $x = 0.995$ 내지 0.005 , $y = 0.005$ 내지 0.995 , 특히 $x = 0.2$ 내지 0.8 , $y = 0.8$ 내지 0.2 이고, 여기서 $x + y = 1$ 이다.

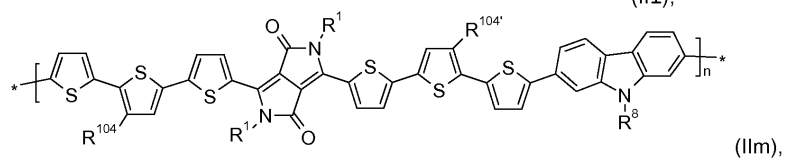
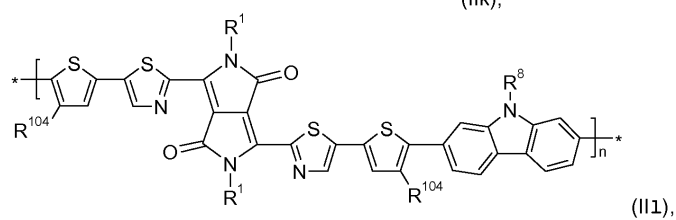
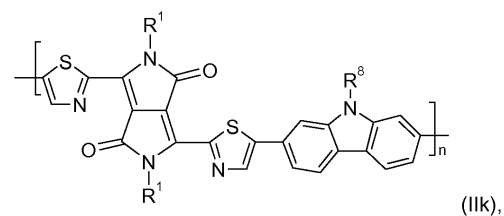
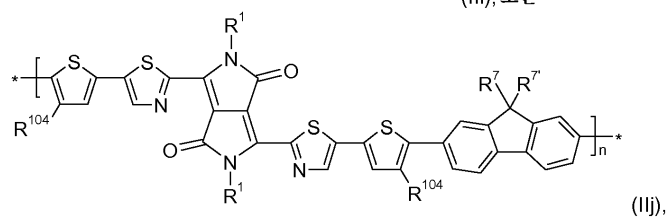
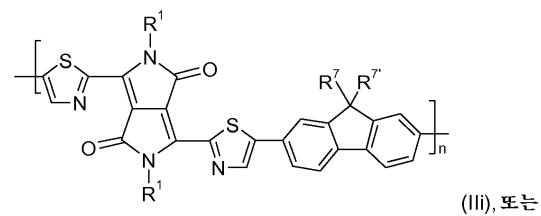
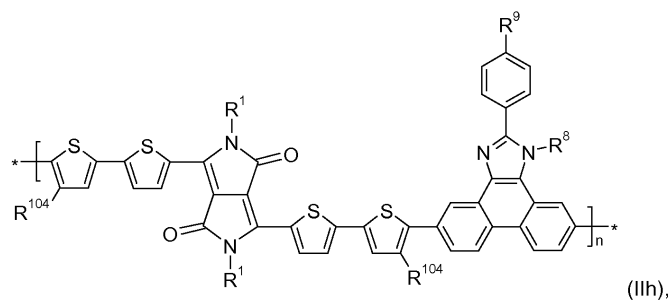
[0140] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 중합체는 하기 화학식의 공중합체이다.



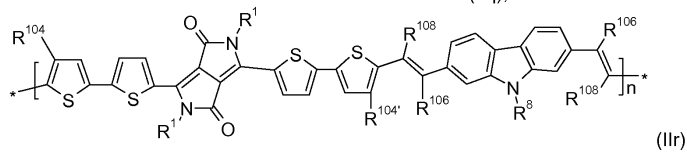
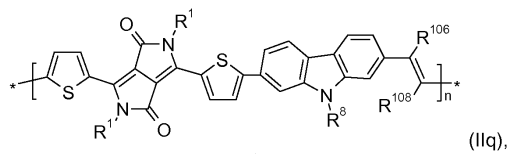
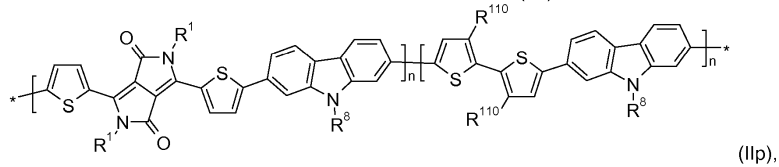
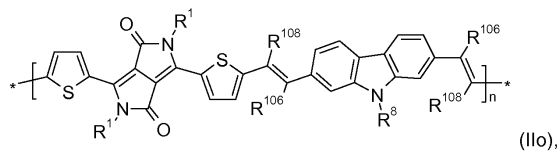
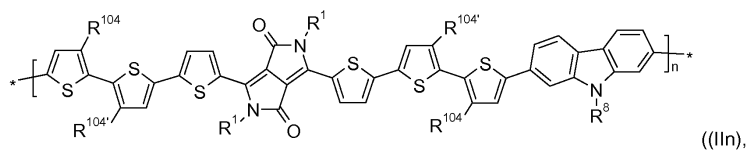
[0141]



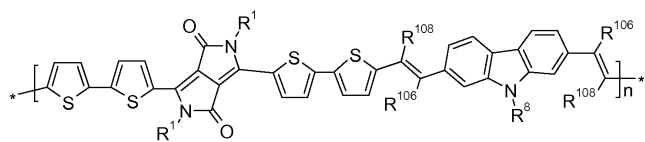
[0142]



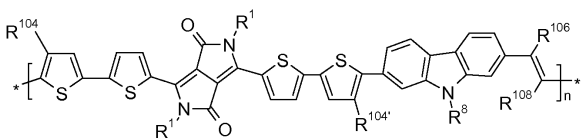
[0143]



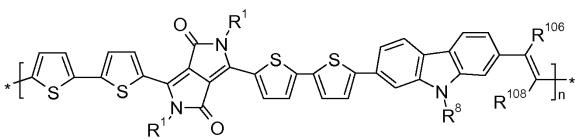
[0144] , 특히



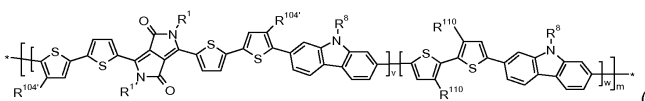
[0145] , 특히

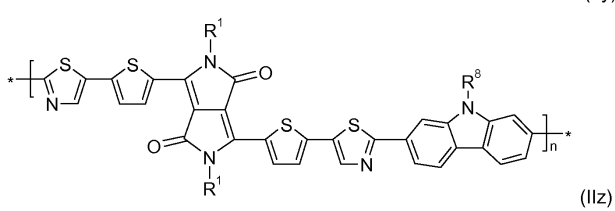
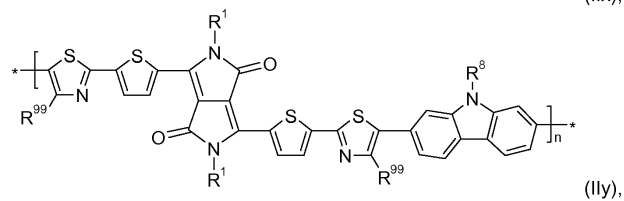
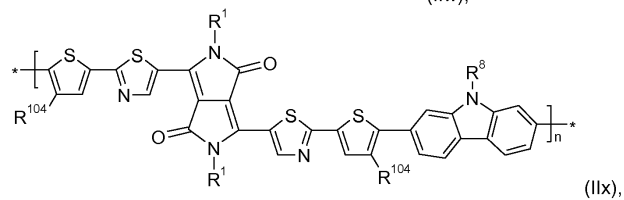
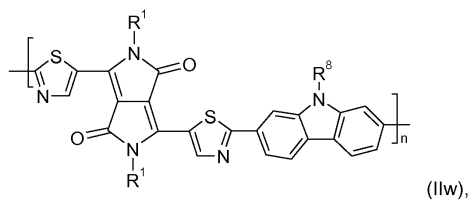
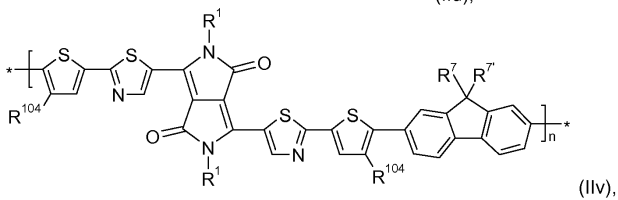
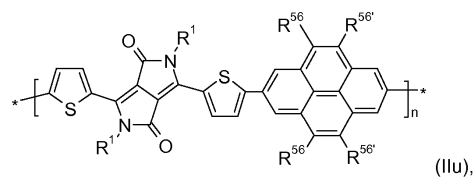
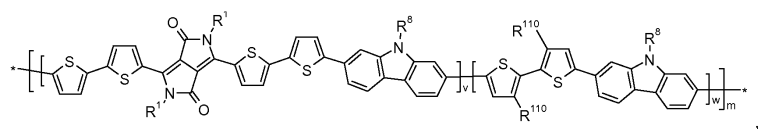


[0146]



[0147] , 특히

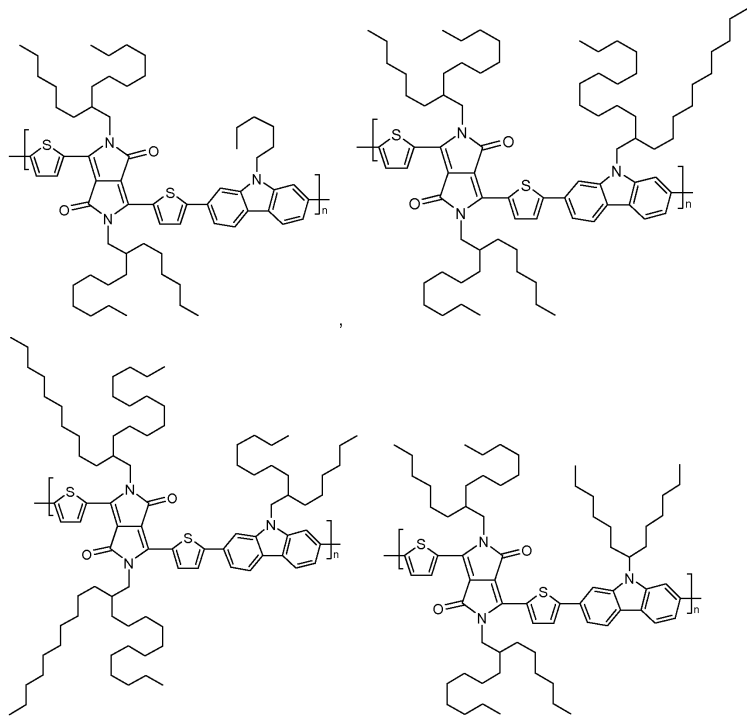




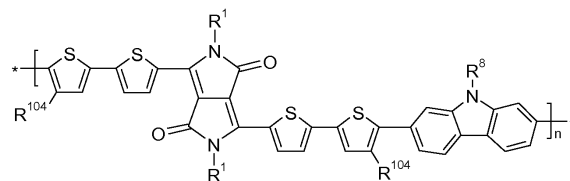
[0148]

[0149]

화학식 IIa의 중합체의 예는 다음에 나타낸 바와 같다:



[0150]

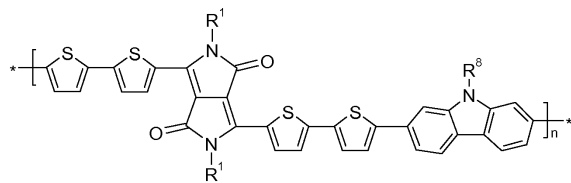


(IId'; $R^{104} \neq H$)

또는

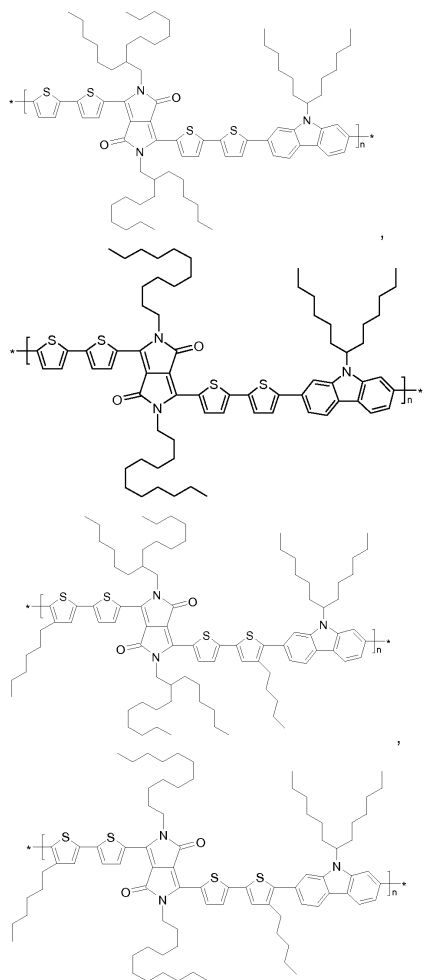
[0151]

화학식 IId의 중합체는 화학식

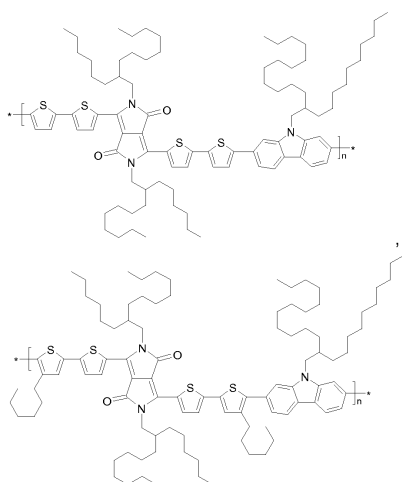


(IId'')의 중합체이다. 화학식 IId의 중합체의 예는 다음에

나타낸 바와 같다:



[0152]



[0153]

[0154]

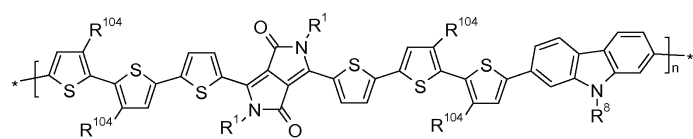
화학식

IIn의

중합체는

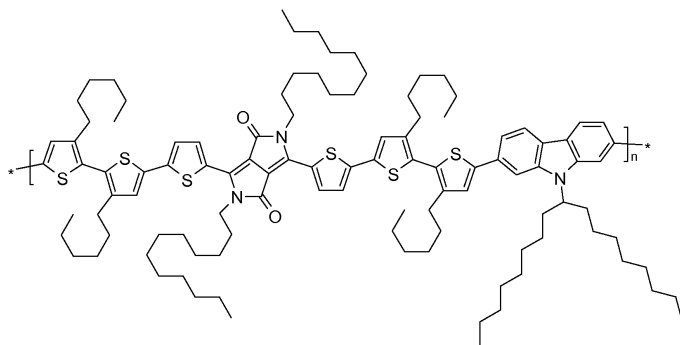
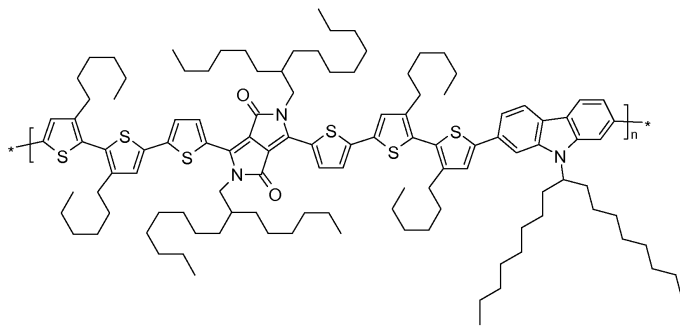
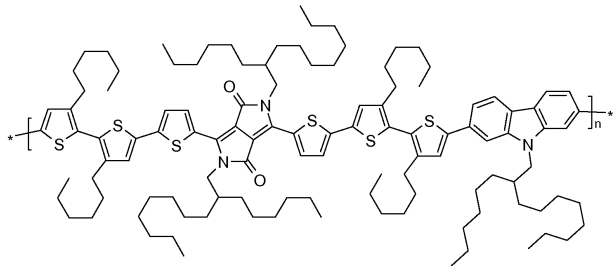
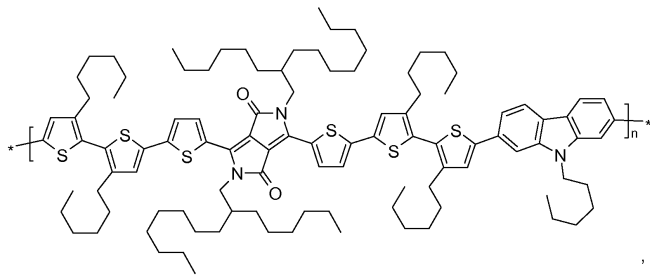
바람직하게는

화학식



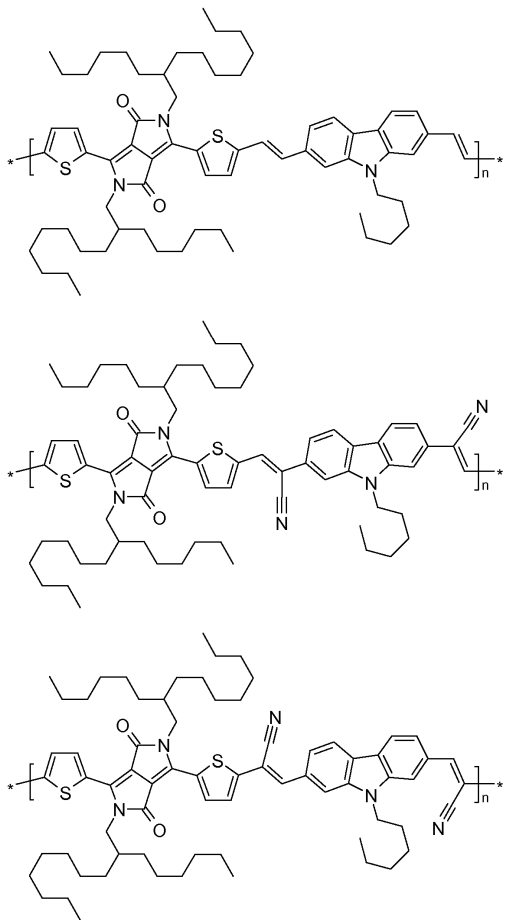
($\text{IIn}'; \text{R}^{104} \neq \text{H}$) 의 중합체이다. 화학식 IIn' 의 중합

체의 예는 다음에 나타낸 바와 같다:

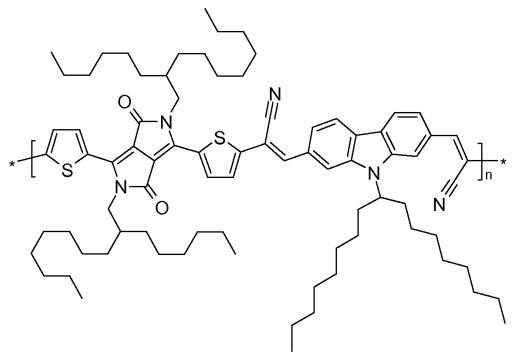
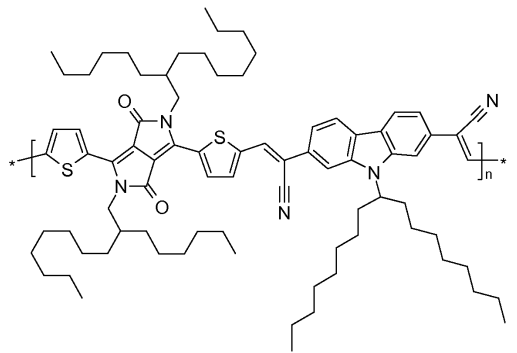
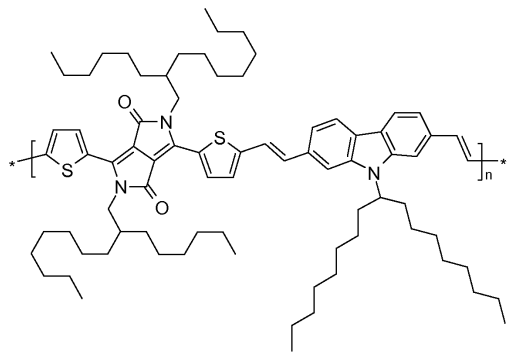


[0155]

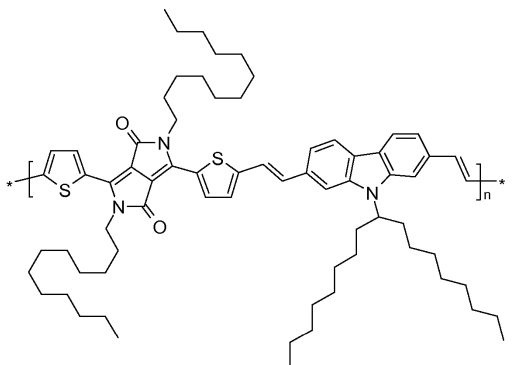
[0156] 화학식 IIo의 중합체의 예는 다음에 나타낸 바와 같다:



[0157]



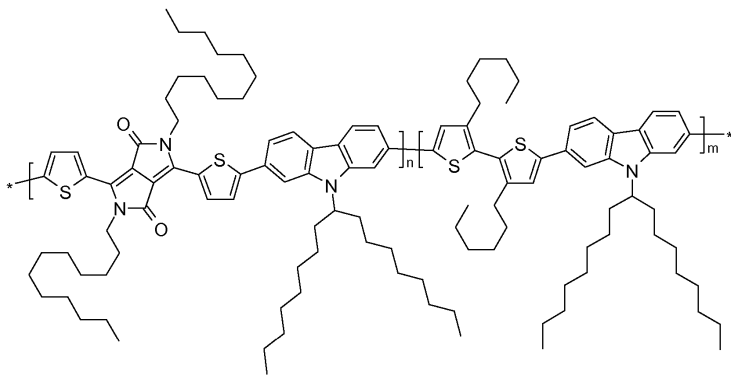
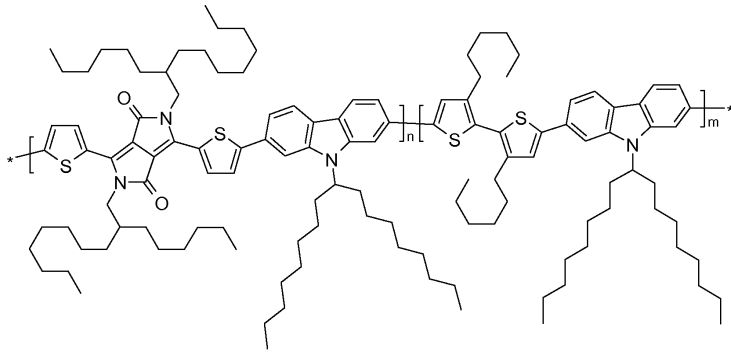
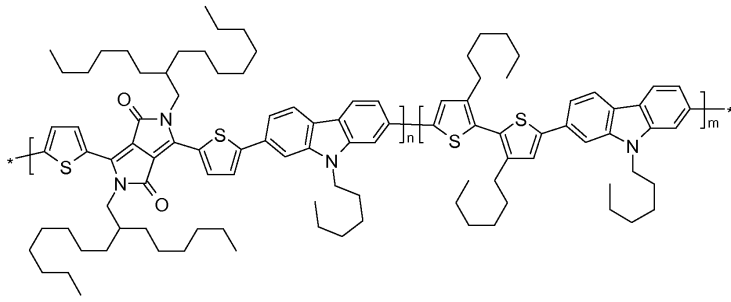
[0158]



[0159]

[0160]

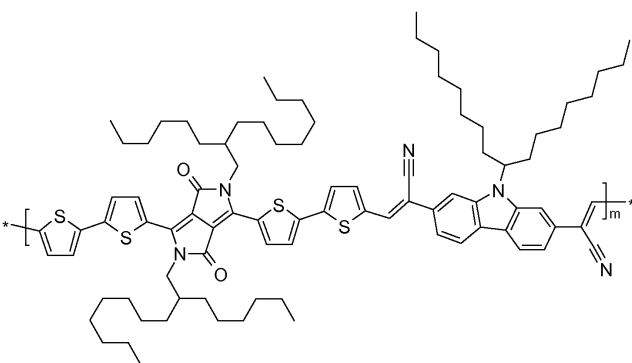
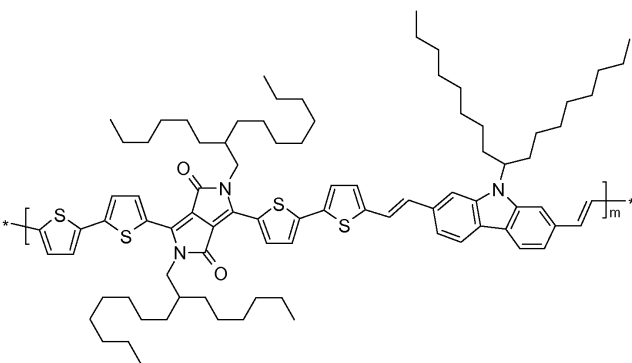
화학식 IIp의 중합체의 예는 다음에 나타낸 바와 같다:



[0161]

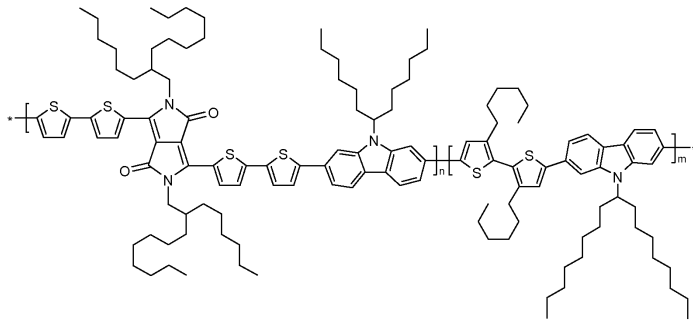
[0162]

화학식 IIr의 중합체의 예는 다음에 나타낸 바와 같다:

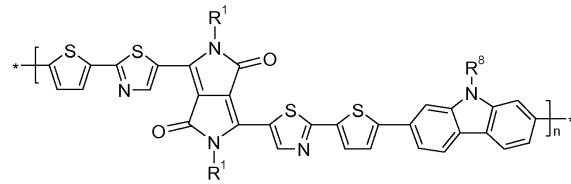


[0163]

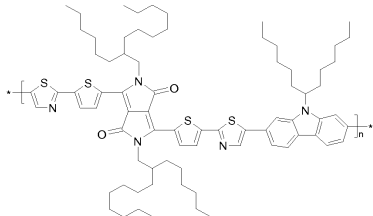
[0164] 화학식 II_t의 중합체의 예는 다음에 나타낸 바와 같다:



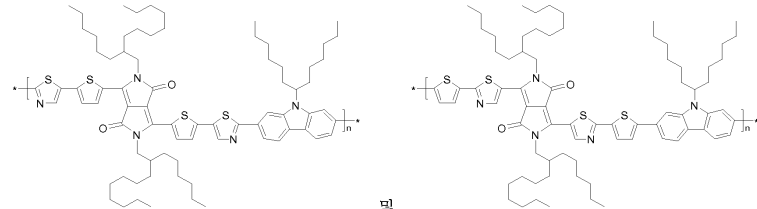
[0165]



[0166] 화학식 II_w의 중합체는 바람직하게는 화학식 의 중합체이다.
화학식 II_w의 중합체의 예는 다음에 나타낸 바와 같다:



[0167]

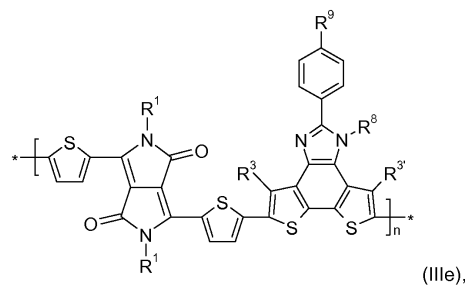
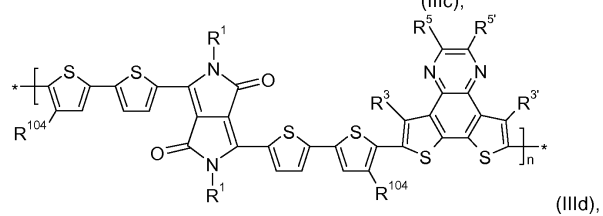
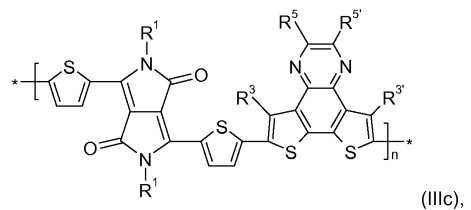
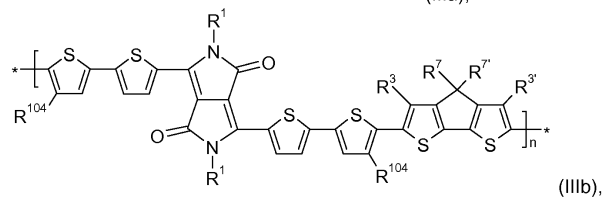
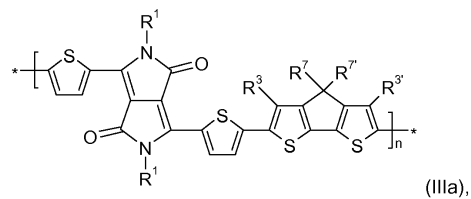


[0168]

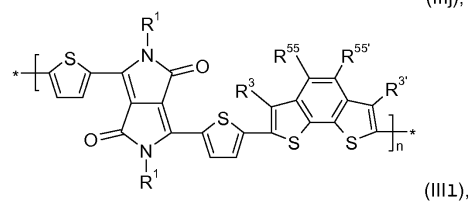
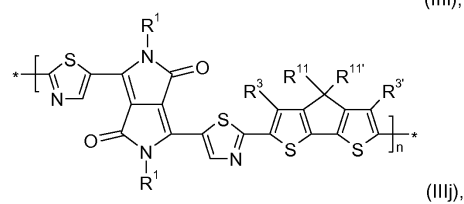
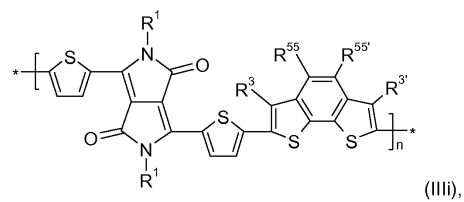
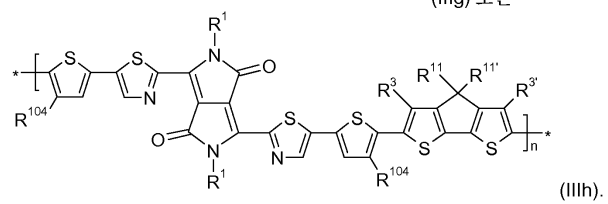
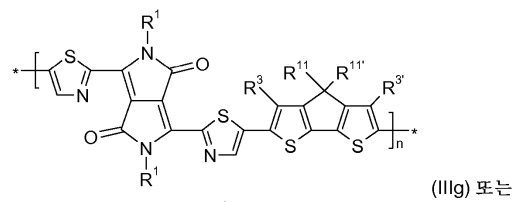
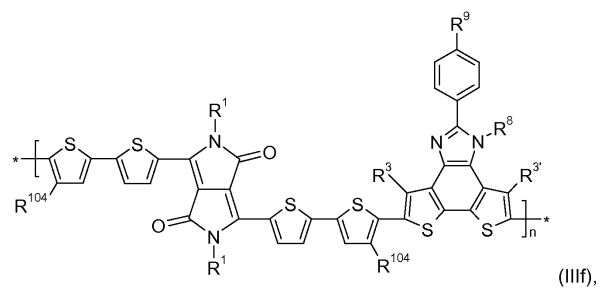
[0169] 화학식 II_p 및 II_t의 중합체는 예를 들어, 디할로게니드, 예컨대 디브로마이드 또는 디클로라이드 또는 디요오다이드, 특히 화학식 $\text{Br}-\text{A}-\text{Br}$ 및 $\text{Br}-\text{COM}^2-\text{Br}$ 에 상응하는 디브로마이드를 화학식 $\text{X}^1-\text{COM}^1-\text{X}^1$ 에 상응하는 디보론산 또는 디보로네이트의 등몰량과 반응시킴으로써 제조된다.

[0170] 화학식 II_o, II_q, II_r 및 II_s의 중합체는 W02005016882, W02005031891 및 유럽 특허 출원 번호 09176497.7 (PCT/EP2010/...)에 기재된 방법과 유사하게 제조될 수 있다.

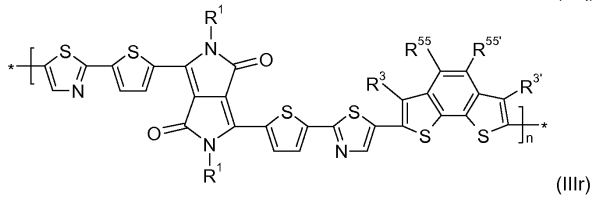
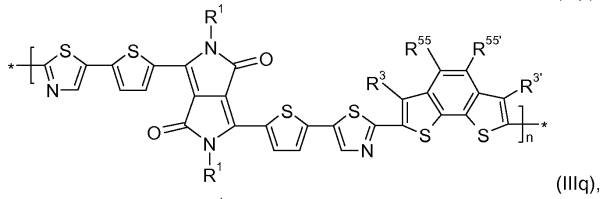
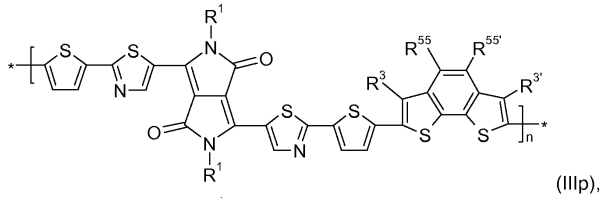
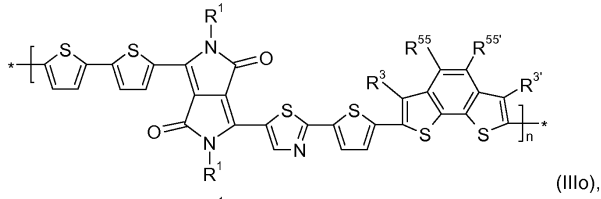
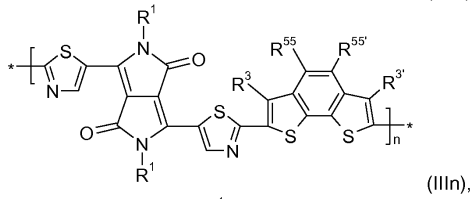
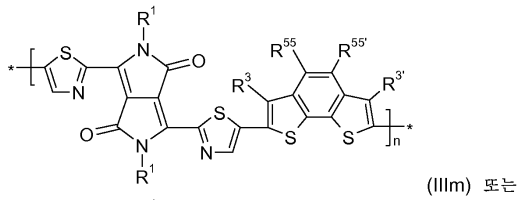
[0171] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 중합체는 하기 화학식의 공중합체이다:



[0172]



[0173]



- [0174]
- [0175] 상기 식에서, v는 0.995 내지 0.005이고, w는 0.005 내지 0.995이고,
- [0176] n은 4 내지 1000, 특히 4 내지 200, 매우 특히 5 내지 100이고,
- [0177] m은 4 내지 1000, 특히 4 내지 200, 매우 특히 5 내지 100이고,
- [0178] R¹은 C₁-C₃₅알킬 기, 특히 C₈-C₃₅알킬 기이고,
- [0179] R³ 및 R^{3'}는 H 또는 C₁-C₂₅알킬 기이고,
- [0180] R⁵ 및 R^{5'}는 C₁-C₂₅알킬 기 또는 C₁-C₂₅알콕시 기이고,
- [0181] R⁵⁵ 및 R^{55'}는 H이고,
- [0182] R⁵⁶ 및 R^{56'}는 H, C₁-C₂₅알킬 기 또는 C₁-C₂₅알콕시 기이고,
- [0183] R⁷, R^{7'}, R¹¹ 및 R^{11'}는 C₁-C₃₅알킬 기이고,
- [0184] R⁸은 C₁-C₂₅알킬 기이고,

[0185] R^9 는 C_1 - C_{25} 알킬 기 또는 C_1 - C_{25} 알콕시 기이고,

[0186] R^{104} 는 H 또는 C_1 - C_{25} 알킬 기이고,

[0187] R^{104} 는 H 또는 C_1 - C_{25} 알킬 기이고,

[0188] $R^{104'}$ 는 H 또는 C_1 - C_{25} 알킬 기이고,

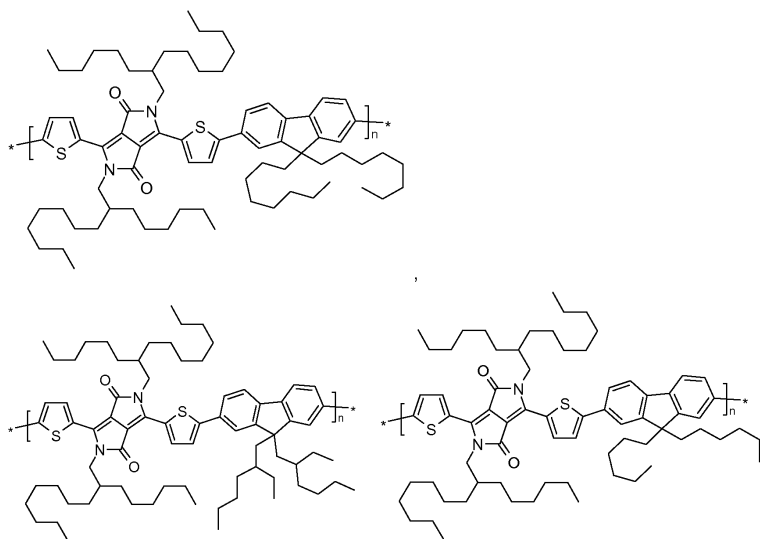
[0189] R^{110} 은 C_1 - C_{25} 알킬 기이고,

[0190] R^{108} 및 R^{106} 은 H이거나; 또는 R^{108} 은 CN이고 R^{106} 은 H이거나; 또는 R^{106} 은 CN이고 R^{108} 은 H이다.

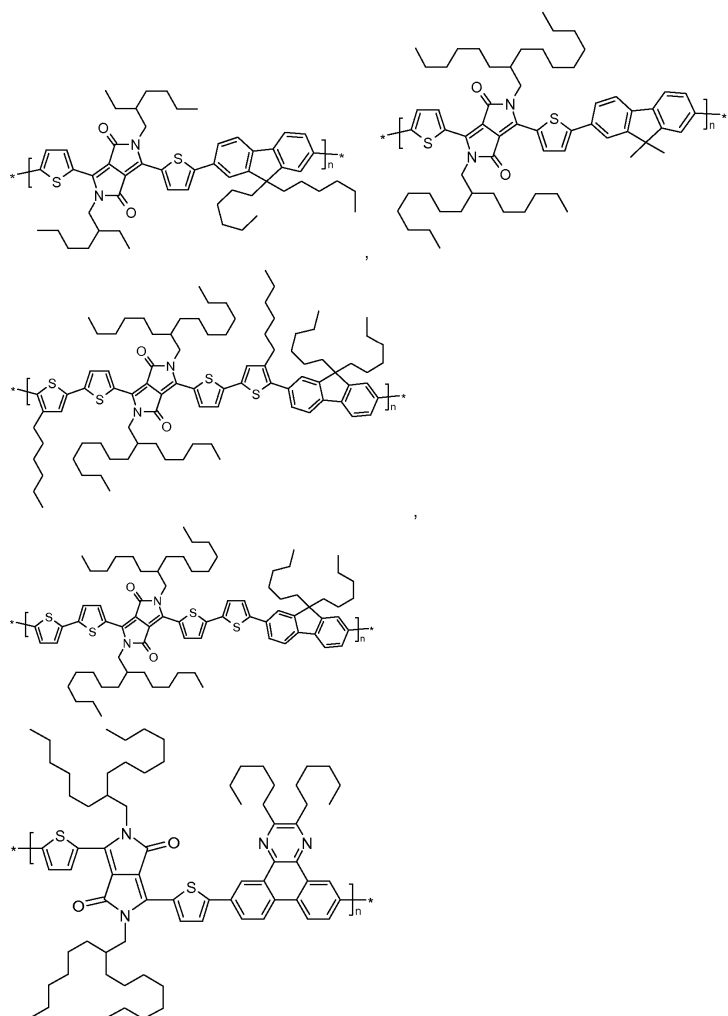
[0191] 중합체가 화학식 IIb 또는 IIId의 공중합체인 경우에, R^{104} 는 바람직하게는 H이다.

[0192] 화학식 IIe 내지 III, 및 IIIa, IIIc, IIIe 및 IIIg의 중합체가 바람직하고, 화학식 IIe, IIg, IIIi, IIIa, IIIc, IIIe 및 IIIg의 기가 가장 바람직하다.

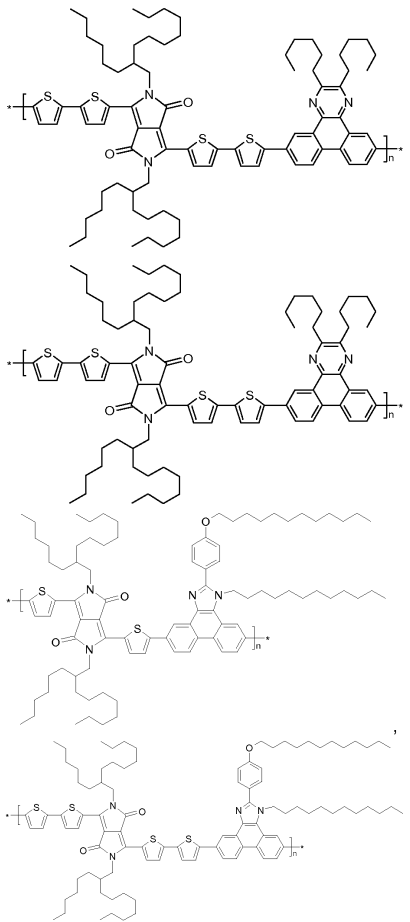
[0193] 바람직한 중합체의 예는 다음에 나타낸 바와 같다:



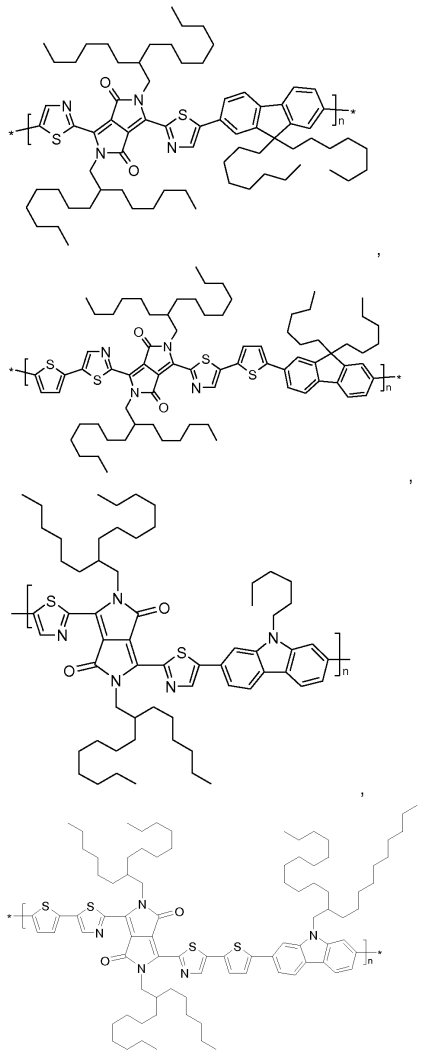
[0194]



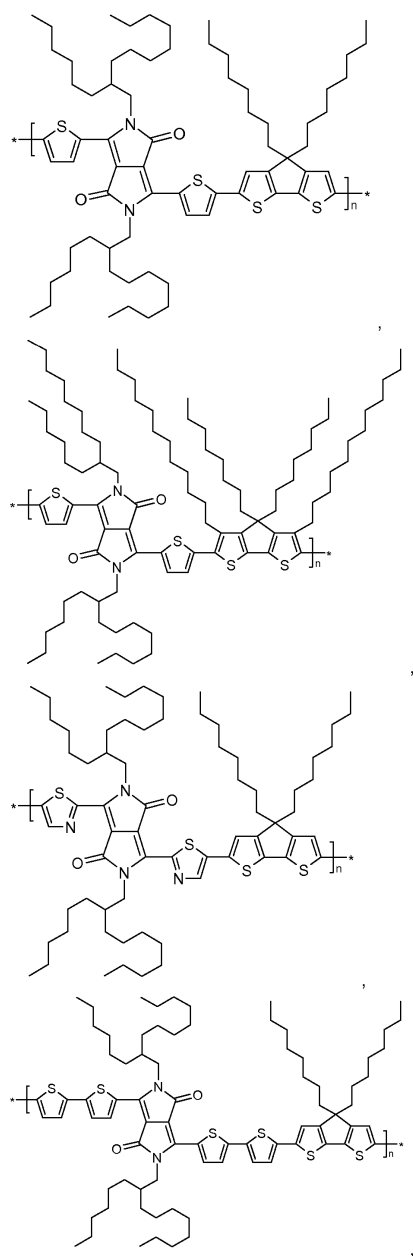
[0195]



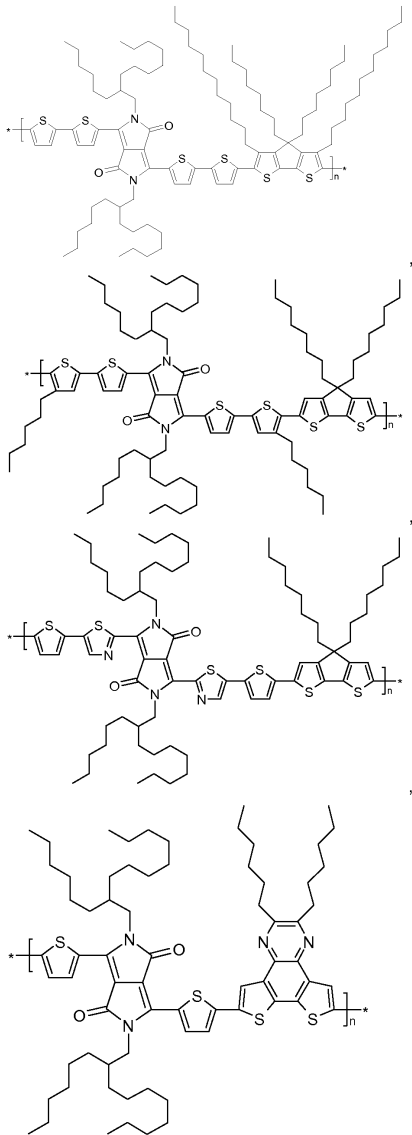
[0196]



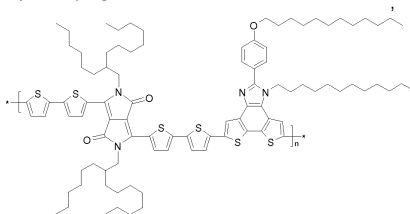
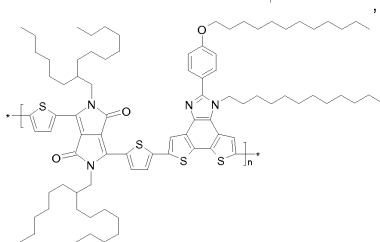
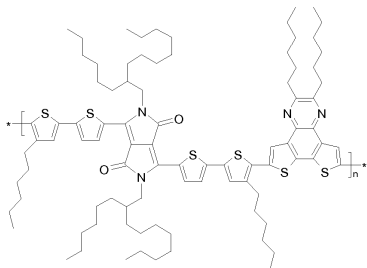
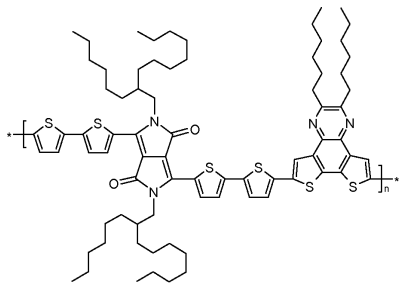
[0197]



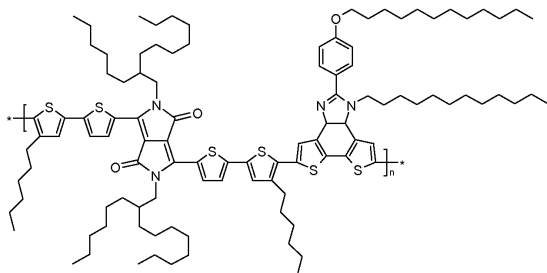
[0198]



[0199]



[0200]



[0201]

[0202]

C_1 - C_{25} 알킬 (C_1 - C_{18} 알킬)은 전형적으로 선형 또는 분지형 (가능한 경우)이다. 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec.-부틸, 이소부틸, tert.-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, n-헥실, 1-메틸헥실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실이다. C_1 - C_8 알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec.-부틸, 이소부틸, tert.-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸-프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실이다. C_1 - C_4 알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec.-부틸, 이소부틸, tert.-부틸이다.

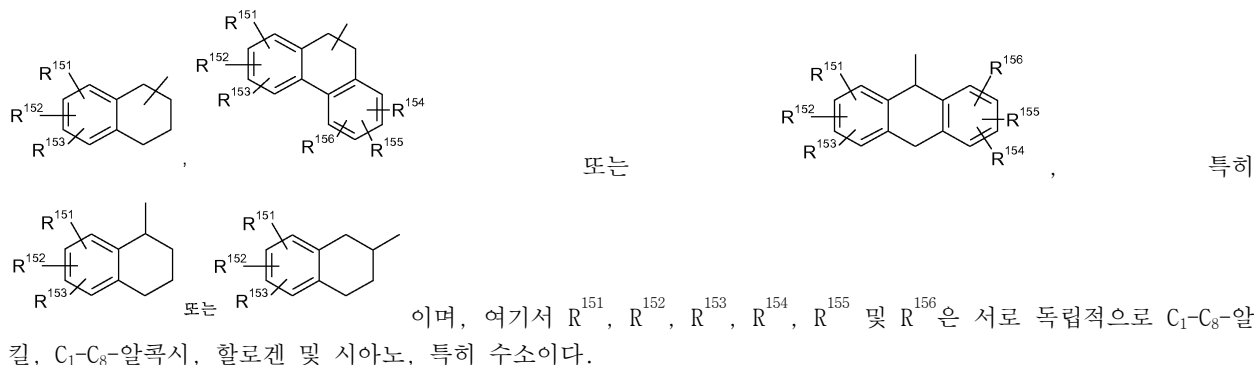
[0203]

C_1 - C_{25} 알콕시 기 (C_1 - C_{18} 알콕시 기)는 직쇄 또는 분지쇄 알콕시 기, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, 아밀옥시, 이소아밀옥시 또는 tert-아밀옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 이소옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시,

헥사데실옥시, 헵타데실옥시 및 옥타데실옥시이다. C_1 - C_8 알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec.-부톡시, 이소부톡시, tert.-부톡시, n-펜톡시, 2-펜톡시, 3-펜톡시, 2,2-디메틸프로폭시, n-헥소키, n-헵톡시, n-옥톡시, 1,1,3,3-테트라메틸부톡시 및 2-에틸헥소키, 바람직하게는 C_1 - C_4 알콕시, 예컨대 전형적으로 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec.-부톡시, 이소부톡시, tert.-부톡시이다. 용어 "알킬티오 기"는 에테르 연결의 산소 원자가 황 원자로 대체된 것을 제외하고는 알콕시 기와 동일한 기를 의미한다.

[0204]

C_5 - C_{12} 시클로알킬은 전형적으로 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실, 시클로도데실, 바람직하게는 비치환 또는 치환될 수 있는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 또는 시클로옥틸이다. 시클로알킬 기, 특히 시클로헥실 기는 C_1 - C_4 -알킬, 할로젠 및 시아노로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1 또는 2회 축합될 수 있다. 이러한 축합된 시클로헥실 기의 예는



[0205]

C_6 - C_{24} 아릴은 전형적으로 페닐, 인데닐, 아줄레닐, 나프틸, 비페닐, as-인다세닐, s-인다세닐, 아세나프틸레닐, 플루오레닐, 페난트릴, 플루오란테닐, 트리페닐레닐, 크리세닐, 나프타센, 피세닐, 페릴레닐, 펜타페닐, 헥사세닐, 피레닐 또는 안트라세닐, 바람직하게는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 4-비페닐, 9-페난트릴, 2- 또는 9-플루오레닐, 3- 또는 4-비페닐이고, 이들은 비치환되거나 치환될 수 있다. C_6 - C_{12} 아릴의 예는 비치환되거나 치환될 수 있는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 3- 또는 4-비페닐, 2- 또는 9-플루오레닐 또는 9-페난트릴이다.

[0206]

C_7 - C_{25} 아르알킬은 전형적으로 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸, ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸, ω -페닐-도데실, ω -페닐-옥타데실, ω -페닐-에이코실 또는 ω -페닐-도코실, 바람직하게는 C_7 - C_{18} 아르알킬, 예컨대 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸, ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸, ω -페닐-도데실 또는 ω -페닐-옥타데실, 특히 바람직하게는 C_7 - C_{12} 아르알킬, 예컨대 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸, 또는 ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸이고, 여기서 지방족 탄화수소 기 및 방향족 탄화수소 기 둘 다는 비치환되거나 치환될 수 있다. 바람직한 예는 벤질, 2-페닐에틸, 3-페닐프로필, 나프틸에틸, 나프틸메틸 및 쿠밀이다.

[0207]

용어 "카르바모일 기"는 전형적으로는 C_{1-18} 카르바모일 라디칼, 바람직하게는 C_{1-8} 카르바모일 라디칼 (이는 비치환 또는 치환될 수 있음), 예컨대, 예를 들어, 카르바모일, 메틸카르바모일, 에틸카르바모일, n-부틸카르바모일, tert-부틸카르바모일, 디메틸카르바모일옥시, 모르폴리노카르바모일 또는 피롤리디노카르바모일이다.

[0208]

헤테로아릴은 전형적으로 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, 즉 5개 내지 7개의 고리 원자를 갖는 고리 또는 축합 고리계이고, 여기서 질소, 산소 또는 황이 가능한 헤테로원자이고, 전형적으로 6개 이상의 공액 π -전자를 갖는 5개 내지 30개의 원자를 갖는 불포화 헤테로시클릭 기, 예컨대 티에닐, 벤조[b]티에닐, 디벤조[b,d]티에닐, 티안트레닐, 푸릴, 푸르푸릴, 2H-피라닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 페녹시티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피리딜, 비피리딜, 트리아지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 퓨리닐, 퀴놀리지닐, 키놀릴, 이소키놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 키녹살리닐, 키나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, 카르볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤족사졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 피리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라지닐 또는 페녹사지닐이고, 이는 비치환되거나 치환될 수 있다.

[0209]

상기에 언급된 기의 가능한 치환기는 C_1 - C_8 알킬, 히드록실 기, 메르캅토 기, C_1 - C_8 알콕시, C_1 - C_8 알킬티오,

할로젠, 할로-C₁-C₈알킬, 시아노 기, 카르바모일 기, 니트로 기 또는 실릴 기, 특히 C₁-C₈알킬, C₁-C₈알콕시, C₁-C₈알킬티오, 할로젠, 할로-C₁-C₈알킬 또는 시아노 기이다.

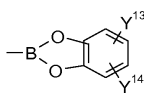
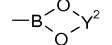
[0210] 1개 이상의 O가 개재된 C₁-C₁₈알킬은, 예를 들어 (CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x (여기서, R^x는 H 또는 C₁-C₁₀알킬임), CH₂-CH(OR^{y'})-CH₂-O-R^y (여기서, R^y는 C₁-C₁₈알킬이고, R^{y'}는 R^y와 동일한 정의를 포함하거나 H임)이다.

[0211] 치환기, 예컨대, 예를 들어 R¹ 또는 R¹⁰⁴가 하나의 기에서 1회 초과로 나타나는 경우, 이는 각 경우에 상이할 수 있다.

[0212] 화학식 IV의 공중합체는, 예를 들어 스즈키 반응에 의해 수득될 수 있다. 방향족 보로네이트와 할로게니드, 특히 브로마이드의 축합 반응 (일반적으로 "스즈키 반응"으로서 언급됨)은, 문헌 [N. Miyaura and A. Suzuki in Chemical Reviews, Vol. 95, pp. 457-2483 (1995)]에서 보고된 바와 같이 다양한 유기 관능기의 존재를 견뎌낸다. 바람직한 축합체는 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디-알콕시비페닐/팔라듐(II)아세테이트, 트리-알킬-포스포늄 염/팔라듐(0) 유도체 및 트리-알킬포스핀/팔라듐(0) 유도체이다. 특히 바람직한 축합체는 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디-메톡시비페닐 (sPhos)/팔라듐(II)아세테이트, 및 트리-tert-부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트 ((t-Bu)₃P*HBF₄)/트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd₂(dba)₃) 및 트리-tert-부틸포스핀 (t-Bu)₃P/트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd₂(dba)₃)이다. 이 반응은 고분자량 중합체 및 공중합체를 제조하는데 적용될 수 있다.

[0213] 화학식 II에 상응하는 중합체를 제조하기 위해, 화학식 X¹⁰-A-X¹⁰의 디할로게니드를 화학식 X¹¹-[COM¹]-X¹¹에 상응하는 디보론산 또는 디보로네이트의 등몰량과 반응시키거나, 또는

[0214] 화학식 X¹⁰-[COM¹]-X¹⁰의 디할로게니드를 화학식 X¹¹-A-X¹¹에 상응하는 디보론산 또는 디보로네이트의 등몰량과, 용매 중에서 축합의 존재 하에 반응시킨다 (여기서, X¹⁰은 할로젠, 특히 Br이고, X¹¹은 독립적으로 각 경우

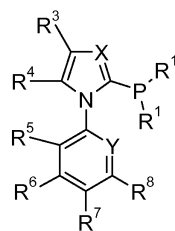
에  또는  이고, 여기서 Y¹은 독립적으로 각 경우에 C₁-C₁₀알킬 기이고, Y²는 독립적으로 각 경우에 C₂-C₁₀알킬렌 기, 예컨대 -CY³Y⁴-CY⁵Y⁶-, 또는 -CY⁷Y⁸-CY⁹Y¹⁰-CY¹¹Y¹²-이고, 여기서 Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷, Y⁸, Y⁹, Y¹⁰, Y¹¹ 및 Y¹²는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₀알킬 기, 특히 -C(CH₃)₂C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂- 또는 -CH₂C(CH₃)₂CH₂-이고, Y¹³ 및 Y¹⁴는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₀알킬 기임). 반응은 전형적으로 방향족 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔, 크실렌 중에서 약 0℃ 내지 180℃에서 수행된다. 또한, 다른 용매, 예컨대 디메틸포름아미드, 디옥산, 디메톡시에탄 및 테트라히드로푸란을 단독으로, 또는 방향족 탄화수소와의 혼합물로 사용할 수 있다. 수성 염기, 바람직하게는 탄산나트륨 또는 중탄산나트륨, 인산칼륨, 탄산칼륨 또는 중탄산칼륨을 보론산, 보로네이트에 대한 활성화제로서 또한 HBr 스케빈저로서 사용한다. 중합 반응에는 0.2 내지 100시간이 걸릴 수 있다. 유기 염기, 예컨대, 예를 들어 테트라알킬암모늄 히드록시드, 및 상이동 촉매, 예컨대, 예를 들어 TBAB가 붕소의 활성을 촉진시킬 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Leadbeater & Marco; Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 42 (2003) 1407] 및 그에 인용된 참고문헌 참조). 반응 조건에 대한 다른 변형은 문헌 [T. I. Wallow and B. M. Novak in J. Org. Chem. 59 (1994) 5034-5037; and M. Remmers, M. Schulze, and G. Wegner in Macromol. Rapid Commun. 17 (1996) 239-252]에 의해 제공된다. 분자량의 조절은 과량의 디브로마이드, 디보론산 또는 디보로네이트, 또는 사슬 종결제의 사용에 의해 가능하다.

[0215] 유럽 특허 출원 번호 09176497.7 [PCT/EP2010/...]에 기재된 방법에 따라,

[0216] a) 팔라듐 촉매 및 유기 포스핀 또는 포스포늄 화합물을 포함하는 촉매/리간드 시스템,

[0217] b) 염기,

[0218] c) 용매 또는 용매의 혼합물

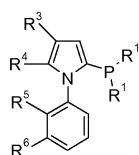


[0219] 의 존재 하에 중합을 수행하며, 여기서 유기 포스핀은 화학식 (VI)의 삼치환 포스핀 또는 그의 포스포늄 염인 것을 특징으로 하고, 여기서 X는 Y와 독립적으로 질소 원자 또는 C-R² 기를 나타내고, Y는 X와 독립적으로 질소 원자 또는 C-R⁹ 기를 나타내고, R¹은 각각의 2개의 R¹ 기에 대해 서로 독립적으로 기 C₁-C₂₄-알킬, C₃-C₂₀-시클로알킬 (특히 모노시클릭 및 또한 비- 및 트리-시클릭 시클로알킬 라디칼을 포함함), C₅-C₁₄-아릴 (특히 페닐, 나프틸, 플루오레닐 라디칼을 포함함), N, O, S의 군으로부터 선택된 헤테로 원자의 수가 1 내지 2 일 수 있는 C₂-C₁₃-헤테로아릴로부터 선택된 라디칼을 나타내고, 여기서 2개의 라디칼 R¹은 또한 서로 연결될 수 있고,

[0220] 여기서 상기 언급된 라디칼 R¹은 그들 자신 각각이 수소, C₁-C₂₀-알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₃-C₈-시클로알킬, C₂-C₉-헤테로-알킬, C₅-C₁₀-아릴, N, O, S의 군으로부터의 헤테로 원자의 수가 1 내지 4일 수 있는 C₂-C₉-헤테로아릴, C₁-C₂₀-알콕시, C₁-C₁₀-할로알킬, 히드록시, NH-(C₁-C₂₀-알킬), NH-(C₅-C₁₀-아릴), N(C₁-C₂₀-알킬)₂, N(C₁-C₂₀-알킬)(C₅-C₁₀-아릴), N(C₅-C₁₀-아릴)₂, N(C₁-C₂₀-알킬/C₅-C₁₀-아릴)₃⁺, NH-CO-C₁-C₂₀-알킬, NH-CO-C₅-C₁₀-아릴 형태의 아미노, COOH 및 COOQ 형태의 카르복실레이트 (여기서, Q는 1가 양이온 또는 C₁-C₈-알킬을 나타냄), C₁-C₆-아실옥시, 술포네이트, SO₃H 및 SO₃Q' 형태의 술포네이트 (여기서, Q'은 1가 양이온, C₁-C₂₀-알킬 또는 C₅-C₁₀-아릴을 나타냄), 트리-C₁-C₆-알킬실릴 군으로부터 선택된 치환기에 의해 서로 독립적으로 일치환 또는 다치환되고, 언급된 치환기 중 둘은 또한 서로 가교될 수 있고, R²-R⁹는 수소, 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 방향족 또는 헤테로방향족 아릴, O-알킬, NH-알킬, N-(알킬)₂, O-(아릴), NH-(아릴), N-(알킬)(아릴), O-CO-알킬, O-CO-아릴, F, Si(알킬)₃, CF₃, CN, CO₂H, COH, SO₃H, CONH₂, CONH(알킬), CON(알킬)₂, SO₂(알킬), SO(알킬), SO(아릴), SO₂(아릴), SO₃(알킬), SO₃(아릴), S-알킬, S-아릴, NH-CO(알킬), CO₂(알킬), CONH₂, CO(알킬), NHCOH, NHCO₂(알킬), CO(아릴), CO₂(아릴) 라디칼을 나타내고, 여기서 2개 이상의 인접한 라디칼은 또한 서로 독립적으로 축합 고리계가 존재하도록 서로 연결될 수 있고, R² 내지 R⁹ 알킬은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖고 각각의 경우에 선형 또는 분지형일 수 있는 탄화수소 라디칼을 나타내고, 알케닐은 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖고 각각의 경우에 선형 또는 분지형일 수 있는 단일- 또는 다중-불포화 탄화수소 라디칼을 나타내고, 시클로알킬은 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소를 나타내고, 아릴은 5- 내지 14-원 방향족 라디칼을 나타내고, 여기서 아릴 라디칼의 1 내지 4개의 탄소 원자는 또한 5- 내지 14-원 헤테로방향족 라디칼이 존재하도록 질소, 산소 및 황의 군으로부터의 헤테로 원자에 의해 대체될 수 있고, 여기서 라디칼 R² 내지 R⁹는 R¹에 대해 정의된 바와 같은 추가적 치환기를 가질 수 있다.

[0221] 유기 포스핀 및 그의 합성은 W02004101581에 기재된다.



[0222] 바람직한 유기 포스핀은 하기 화학식의 삼치환 포스핀으로부터 선택된다.



[0223]

화합물	R ¹	R ⁵	R ⁶	R ³	R ⁴
A-1		H	H	H	H
A-2	시클로헥실	H	H	H	H
A-3	페닐	H	H	H	H
A-4	아다만틸	H	H	H	H
A-5	시클로헥실	-OCH ₃	H	H	H
A-6	시클로헥실	¹⁾	¹⁾	H	H
A-7		¹⁾	¹⁾	H	H
A-8	페닐	¹⁾	¹⁾	H	H
A-9	아다만틸	¹⁾	¹⁾	H	H
A-10	시클로헥실	H	H	²⁾	²⁾
A-11		H	H	²⁾	²⁾
A-12	페닐	H	H	²⁾	²⁾
A-13	아다만틸	H	H	²⁾	²⁾

[0224]

[0225] ¹⁾ R⁵ 및 R⁶은 함께 고리  를 형성한다. ²⁾ R³ 및 R⁴는 함께 고리  를 형성한다.

[0226]

바람직한 촉매의 예는 하기 화합물을 포함한다:

[0227]

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트, 팔라듐(0) 디벤질리덴-아세톤 착체, 팔라듐(II) 프로피오네이트,

[0228]

Pd₂(dba)₃: [트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐(0)],

[0229]

Pd(dba)₂: [비스(디벤질리덴아세톤) 팔라듐(0)],

[0230]

Pd(PR₃)₂ (여기서, PR₃은 화학식 VI의 삼치환 포스핀임),

[0231]

Pd(OAc)₂: [팔라듐(II) 아세테이트], 팔라듐(II) 클로라이드, 팔라듐(II) 브로마이드, 리튬 테트라클로로팔라테이트(II),

[0232]

PdCl₂(PR₃)₂ (여기서, PR₃은 화학식 VI의 삼치환 포스핀임); 팔라듐(0) 디알릴 에테르 착체, 팔라듐(II) 니트레이트,

[0233]

PdCl₂(PhCN)₂: [디클로로비스(벤조니트릴) 팔라듐(II)],

[0234]

PdCl₂(CH₃CN): [디클로로비스(아세토니트릴) 팔라듐(II)]. 및

[0235]

PdCl₂(COD): [디클로로(1,5-시클로옥타디엔) 팔라듐(II)].

[0236]

PdCl₂, Pd₂(dba)₃, Pd(dba)₂, Pd(OAc)₂ 또는 Pd(PR₃)₂가 특히 바람직하다. Pd₂(dba)₃ 및 Pd(OAc)₂가 가장 바람직하다.

[0237]

팔라듐 촉매는 반응 혼합물 중 촉매량으로 존재한다. 용어 "촉매량"은 사용되는 (헤테로)방향족 화합물(들)의 당량을 기준으로 하여 명확하게 (헤테로)방향족 화합물(들)의 1 당량 미만인 양, 바람직하게는 0.001 내지 5 mol-%, 가장 바람직하게는 0.001 내지 1 mol-%를 지칭한다.

[0238]

반응 혼합물 중 포스핀 또는 포스포늄 염의 양은 사용되는 (헤테로)방향족 화합물(들)의 당량을 기준으로 하여 바람직하게는 0.001 내지 10 mol-%, 가장 바람직하게는 0.01 내지 5 mol-%이다. Pd:포스핀의 바람직한 비는 1:4이다.

[0239]

염기는 모든 수성 및 비수성 염기로부터 선택될 수 있고, 무기 또는 유기일 수 있다. 관능성 붕소 기 당 1.5 당량 이상의 상기 염기가 반응 혼합물 중에 존재하는 것이 바람직하다. 적합한 염기는 예를 들어 알칼리 및 알칼리 토금속 히드록시드, 카르복실레이트, 카르보네이트, 플루오라이드 및 포스페이트, 예컨대 나트륨 및 칼륨 히드록시드, 아세테이트, 카르보네이트, 플루오라이드 및 포스페이트 또는 또한 금속 알콕라이드이다. 염기의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 염기는 바람직하게는 리튬 염, 예컨대, 예를 들어 리튬 알콕시드 (예컨대, 예를 들어 리튬 메톡시드 및 리튬 에톡시드), 리튬 히드록시드, 카르복실레이트, 카르보네이트, 플루오라

이드 및/또는 포스페이이트이다.

[0240] 본 발명의 가장 바람직한 염기는 수성 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (LiOH 의 1수화물) 및 (수분-비함유) LiOH 이다.

[0241] 반응은 전형적으로 약 0°C 내지 180°C , 바람직하게는 20 내지 160°C , 보다 바람직하게는 40 내지 140°C 및 가장 바람직하게는 40 내지 120°C 에서 수행된다. 중합 반응은 0.1, 특히 0.2 내지 100 시간이 걸릴 수 있다.

[0242] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 용매는 THF이고, 염기는 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 이고, 반응은 THF (약 65°C)의 환류 온도에서 수행된다.

[0243] 용매는 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 아니솔, THF, 2-메틸테트라히드로푸란, 디옥산, 클로로벤젠, 플루오로벤젠, 또는 하나 이상의 용매를 포함하는 용매 혼합물, 예를 들어 THF/톨루엔 및 임의로 물으로부터 선택된다. THF 또는 THF/물이 가장 바람직하다.

[0244] 유리하게는, 중합은

[0245] a) 팔라듐(II) 아세테이트 또는 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, (트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)) 및 유기 포스핀 A-1 내지 A-13,

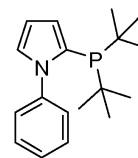
[0246] b) LiOH 또는 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$; 및

[0247] c) THF, 및 임의로 물

[0248] 의 존재 하에 수행된다. LiOH 의 1수화물이 사용되는 경우에, 물을 첨가할 필요가 없다.

[0249] 가장 바람직한 중합은

[0250] a) 팔라듐(II) 아세테이트 또는 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)) 및



[0251] b) $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$; 및

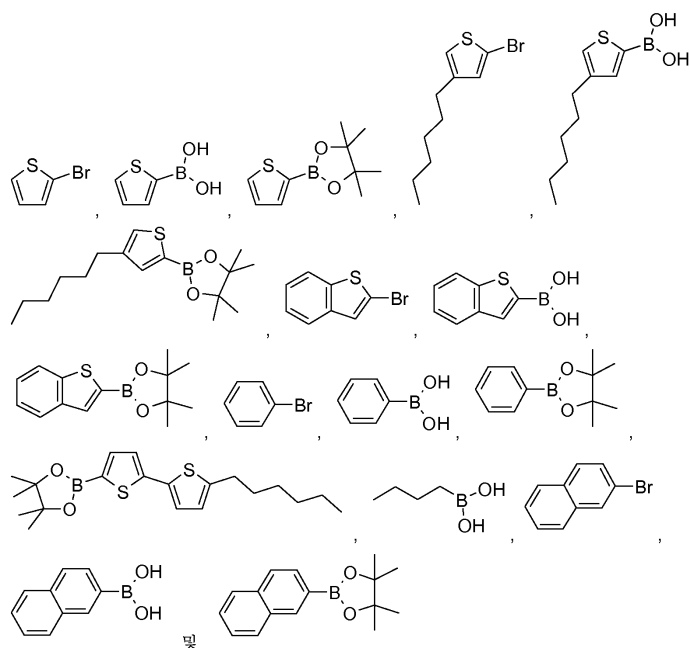
[0252] c) THF

[0253] 의 존재 하에 수행된다. 팔라듐 촉매는 사용된 (헤테로)방향족 화합물(들)의 당량을 기준으로 하여 바람직하게는 약 0.5 mol-%의 양으로 존재한다. 반응 혼합물 중 포스핀 또는 포스포늄 염의 양은 사용된 (헤테로)방향족 화합물(들)의 당량을 기준으로 하여 바람직하게는 약 2 mol-%이다. Pd:포스핀의 바람직한 비율은 약 1:4이다.

[0254] 바람직하게는 중합 반응은 산소의 부재 하에 불활성 상태 하에 수행된다. 질소, 보다 바람직하게는 아르곤이 불활성 기체로서 사용된다.

[0255] 유럽 특허 출원 번호 09176497.7에 기재된 방법은 대규모 응용에 적합하고, 용이하게 접근가능하고, 출발 물질을 높은 수율, 높은 순도 및 높은 선택성으로 각각의 중합체로 전환시킨다. 방법은 10,000 이상, 보다 바람직하게는 20,000 이상, 가장 바람직하게는 30,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 중합체를 제공한다. 본 발명의 가장 바람직한 중합체는 30,000 내지 80,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는다. 분자량은 폴리스티렌 표준물을 사용하여 고온 겔 투과 크로마토그래피 (HT-GPC)에 따라 결정된다. 중합체는 바람직하게는 1.01 내지 10, 보다 바람직하게는 1.1 내지 3.0, 가장 바람직하게는 1.5 내지 2.5의 다분산도를 갖는다.

[0256] 원하는 경우에, 일관능성 할라이드, 보로네이트, 예컨대, 예를 들어, 일관능성 아릴 할라이드 또는 아릴 보로네이트가 이러한 반응에서 사슬-종결제로서 사용될 수 있으며, 이는 말단 아릴 기:



를 형성할 것이다.

[0257] 스즈끼 반응에서 단량체 공급물의 순서 및 조성을 조절함으로써 생성된 공중합체 중의 단량체 단위의 배열을 조절할 수 있다.

[0258] 본 발명의 중합체는 또한 스틸(Stille) 커플링에 의해 합성할 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Babudri et al., J. Mater. Chem., 2004, 14, 11-34; J. K. Stille, Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508] 참조). 화학식 II에 상응하는 중합체를 제조하기 위해, 화학식 $X^{10}-A-X^{10}$ 의 디할로게니드를 화학식 $X^{11}-[COM^1]-X^{11}$ 에 상응하는 유기 주석 화합물의 등몰량과 반응시키거나, 또는 팔라듐-함유 촉매의 존재 하에 0℃ 내지 200℃ 범위의 온도에서 불활성 용매 중에서 화학식 $X^{10}-[COM^1]-X^{10}$ 의 디할로게니드를 화학식 $X^{11}-A-X^{11}$ 에 상응하는 유기 주석 화합물의 등몰량과 반응시키며, 여기서 X^{11} 는 각 경우에 독립적으로 $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ 이고, 여기서 R^{207} , R^{208} 및 R^{209} 는 동일하거나 상이하고 H 또는 C_1-C_6 알킬이거나, 또는 기 R^{207} , R^{208} 및 R^{209} 중 2개는 고리를 형성하고, 이들은 임의로 분지화된다. 여기서는 사용된 모든 단량체의 전체가 매우 균형잡힌 비율의 유기주석 관능기 대 할로젠 관능기를 갖도록 보장되어야 한다. 또한, 반응 종결시 일관능성 시약으로의 말단-캡핑에 의해 임의의 과량의 반응성 기를 제거하는 것이 유리한 것으로 나타날 수 있다. 공정을 수행하기 위해, 바람직하게는 주석 화합물 및 할로젠 화합물을 1종 이상의 불활성 유기 용매 중에 도입하고, 0 내지 200℃, 바람직하게는 30 내지 170℃의 온도에서 1시간 내지 200시간 동안, 바람직하게는 5시간 내지 150시간 동안 교반한다. 조 생성물은 당업자에게 공지된, 각각의 중합체에 대해 적절한 방법, 예를 들어 반복된 재-침전에 의해 또는 심지어 투석에 의해 정제될 수 있다.

[0259] 기재된 방법에 적합한 유기 용매는, 예를 들어, 에테르, 예를 들어 디에틸 에테르, 디메톡시에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디옥솔란, 디이소프로필 에테르 및 tert-부틸 메틸 에테르, 탄화수소, 예를 들어 헥산, 이소헥산, 헵탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌, 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 에틸렌 글리콜, 1-부탄올, 2-부탄올 및 tert-부탄올, 케톤, 예를 들어 아세톤, 에틸 메틸 케톤 및 이소부틸 메틸 케톤, 아마이드, 예를 들어 디메틸포름아미드 (DMF), 디메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈, 니트릴, 예를 들어 아세토니트릴, 프로피오니트릴 및 부티로니트릴, 및 이들의 혼합물이다.

[0260] 팔라듐 및 포스핀 성분은 스즈끼 변형에 대해 기재된 것과 유사하게 선택되어야 한다.

[0261] 별법으로, 본 발명의 중합체는 또한, 아연 시약 $A-(ZnX^{22})_2$ (여기서, X^{22} 는 할로젠 및 할라이드임) 및 $COM^1-(X^{23})_2$ (여기서, X^{23} 은 할로젠 또는 트리플레이트임)를 사용하거나 또는 $A-(X^{23})_2$ 및 $COM^1-(ZnX^{22})_2$ 를 사용하는 네기시 (Negishi) 반응에 의해 합성할 수 있다. 예를 들어, 문헌 [E. Negishi et al., Heterocycles 18 (1982) 117-22]를 참조한다.

[0262] 별법으로, 본 발명의 중합체는 또한, 유기규소 시약 $A-(SiR^{210}R^{211}R^{212})_2$ (여기서, R^{210} , R^{211} 및 R^{212} 는 동일하거나 상이하고, 할로젠, C_1 - C_6 알킬임) 및 $COM^1-(X^{23})_2$ (여기서, X^{23} 은 할로젠 또는 트리플레이트임)를 사용하거나, 또는 $A-(X^{23})_2$ 및 $COM^1-(SiR^{210}R^{211}R^{212})_2$ 를 사용하는 히야마(Hiyama) 반응에 의해 합성될 수 있다. 예를 들어, 문헌 [T. Hiyama et al., Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1471-1478 and T. Hiyama et al., Synlett (1991) 845-853]를 참조한다.

[0263] 유형 (A)_n의 단독중합체는 디할라이드 $X^{10}-A-X^{10}$ (여기서 X^{10} 은 할로젠, 바람직하게는 브로마이드임)의 야마모토(Yamamoto) 커플링에 의하여 수득될 수 있다. 별법으로, 유형 (A)_n의 단독중합체는 단위 $X^{10}-A-X^{10}$ (여기서 X^{10} 은 수소임)과 예를 들어 산화제로서의 $FeCl_3$ 의 산화적 중합에 의해 수득될 수 있다.

[0264] R^1 및/또는 R^2 가 수소인 중합체는, 중합 후에 제거될 수 있는 보호기를 사용하여 수득할 수 있다 (예를 들어, EP-A-0 648 770, EP-A-0 648 817, EP-A-0 742 255, EP-A-0 761 772, W098/32802, W098/45757, W098/58027, W099/01511, W000/17275, W000/39221, W000/63297 및 EP-A-1 086 984 참조). 안료 전구체의 그의 안료형 형태로의 전환은, 예를 들어 열적으로, 임의로 추가의 촉매, 예를 들어 W000/36210에 기재된 촉매의 존재 하에, 공지된 조건 하에 단편화에 의하여 수행된다.

[0265] 이러한 보호기의 예는, 화학식 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---O-L}$ (여기서, L은 용해성 부여에 적합한 임의의 바람직한 기임)의 기이다.

[0266] L은 바람직하게는 화학식 $\begin{array}{c} Z^1 \\ | \\ \text{---}Z^2 \\ | \\ Z^3 \end{array}$, $\begin{array}{c} Z^4 \quad Z^5 \\ | \quad | \\ \text{---}Z^6 \end{array}$, $\begin{array}{c} Z^4 \\ | \\ \text{---}Z^8 \end{array}$, $\begin{array}{c} Z^4 \\ | \\ \text{---}Z^8 \end{array}$, $\begin{array}{c} Z^4 \\ | \\ \text{---}Z^8 \end{array}$ 또는 $\text{---Q-X'-(L')^m-L}^1$ 의 기이고, 여기서 Z^1 , Z^2 및 Z^3 은 서로 독립적으로 C_1 - C_6 알킬이고,

[0267] Z^4 및 Z^8 은 서로 독립적으로 C_1 - C_6 알킬, 산소, 황 또는 $N(Z^{12})_2$ 가 개재된 C_1 - C_6 알킬, 또는 비치환되거나 또는 C_1 - C_6 알킬-, C_1 - C_6 알콕시-, 할로-, 시아노- 또는 니트로-치환된 페닐 또는 비페닐이고,

[0268] Z^5 , Z^6 및 Z^7 은 서로 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_6 알킬이고,

[0269] Z^9 는 수소, C_1 - C_6 알킬 또는 화학식 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---Z}^{13}$, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---Z}^{14}$ 또는 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---O-Z}^{15}$ 의 기이고,

[0270] Z^{10} 및 Z^{11} 은 각각 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_6 알킬, C_1 - C_6 알콕시, 할로젠, 시아노, 니트로, $N(Z^{12})_2$, 또는 비치환된 또는 할로-, 시아노-, 니트로-, C_1 - C_6 알킬- 또는 C_1 - C_6 알콕시-치환된 페닐이고,

[0271] Z^{12} 및 Z^{13} 은 C_1 - C_6 알킬이고, Z^{14} 는 수소 또는 C_1 - C_6 알킬이고, Z^{15} 는 수소, C_1 - C_6 알킬, 또는 비치환된 또는 C_1 - C_6 알킬-치환된 페닐이고,

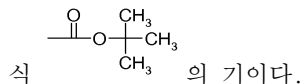
[0272] Q는 비치환되거나 또는 C_1 - C_6 알콕시, C_1 - C_6 알킬티오 또는 C_2 - C_{12} 디알킬아미노에 의해 일치환 또는 다치환된 p,q- C_2 - C_6 알킬렌이고, 여기서 p 및 q는 상이한 위치 번호이고,

[0273] X'는 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로 원자이고, X'가 산소 또는 황인 경우 m'는 숫자 0이고, X'가 질소인 경우 m은 숫자 1이고,

[0274] L^1 및 L^2 는 서로 독립적으로 비치환된 또는 모노- 또는 폴리- C_1 - C_{12} 알콕시-, $-C_1$ - C_{12} 알킬티오-, $-C_2$ - C_{24} 디알킬아미노-, $-C_6$ - C_{12} 아릴옥시-, $-C_6$ - C_{12} 아릴티오-, $-C_7$ - C_{24} 알킬아릴아미노- 또는 $-C_{12}$ - C_{24} 디아릴아미노-치환된 C_1 - C_6 알킬 또는 $[-(p',q'-C_2-C_6\text{알킬렌})-Z]_n-C_1-C_6\text{알킬}$ 이고, n'는 1 내지 1000의 수이고, p' 및 q'는 상이한 위치 번호이고,

각각의 Z는 임의의 다른 것과 독립적으로 헤테로 원자 산소, 황 또는 C₁-C₁₂알킬-치환된 질소이고, 반복 단위 [-C₂-C₆알킬렌-Z-] 내의 C₂-C₆알킬렌은 동일하거나 상이할 수 있고,

- [0275] L¹ 및 L²는 1 내지 10회 불포화되거나 포화될 수 있고, 임의의 위치에서 -(C=O)- 및 -C₆H₄-로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 10개의 기가 개재되거나 비개재될 수 있고, 추가의 치환기를 갖지 않거나, 할로젠, 시아노 및 니트로로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 10개의 추가의 치환기를 가질 수 있다. 가장 바람직한 L은 화학



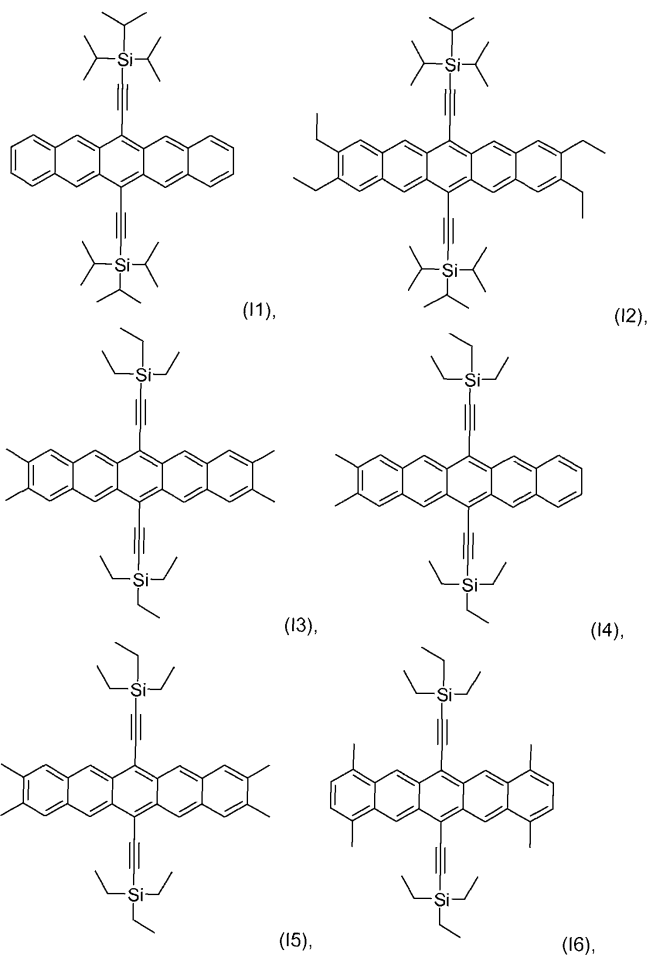
- [0276] 화학식 Br-A-Br의 화합물의 합성은 W008/000664 및 PCT/EP2008/062586에 기재되어 있거나, 또는 그에 기재된 방법과 유사하게 수행할 수 있다. N-아릴 치환된 화학식 Br-A-Br의 화합물의 합성은 US-A-5,354,869 및 W003/022848에 기재된 방법과 유사하게 수행할 수 있다.

- [0277] 본 발명의 중합체를 함유하는 혼합물은, 본 발명의 중합체 (전형적으로 5 중량% 내지 99.9999 중량%, 특히 20 내지 85 중량%) 및 적어도 또 다른 물질을 포함하는 반-전도성 층을 생성한다. 다른 물질은, 상이한 분자량을 갖는 본 발명의 동일한 중합체의 분획, 본 발명의 또 다른 중합체, 반-전도성 중합체, 유기 소분자, 예컨대, 예를 들어 탄소 나노튜브, 풀러렌 유도체, 무기 입자 (양자점, 양자 로드, 양자 트리포드, TiO₂, ZnO 등), 전도성 입자 (Au, Ag 등), 및 게이트 유전체층으로 기재된 것과 같은 절연체 (PET, PS 등)일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

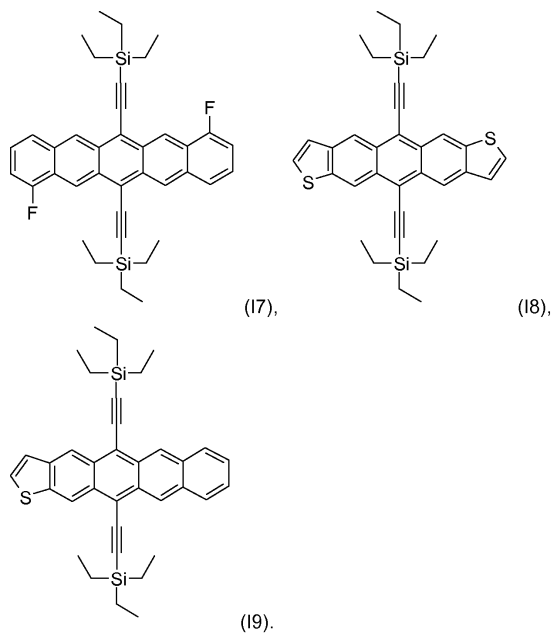
- [0278] 따라서, 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 유기 반도체 물질, 층 또는 구성요소에 관한 것이다.

- [0279] 본 발명의 중합체는, 예를 들어 PCT/EP2010/053655, W009/047104, US6,690,029, W02007082584, 및 W02008107089:

[0280] W02007082584:

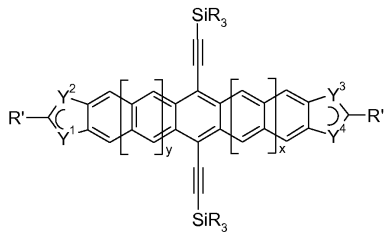


[0281]



[0282]

[0283] W02008107089:



[0284] 에 기재된 소분자와 블렌딩될 수 있으며,

[0285] 상기 식에서, Y^1 및 Y^2 중 하나는 $-CH=$ 또는 $=CH-$ 를 나타내고, 다른 하나는 $-X-$ 를 나타내고,

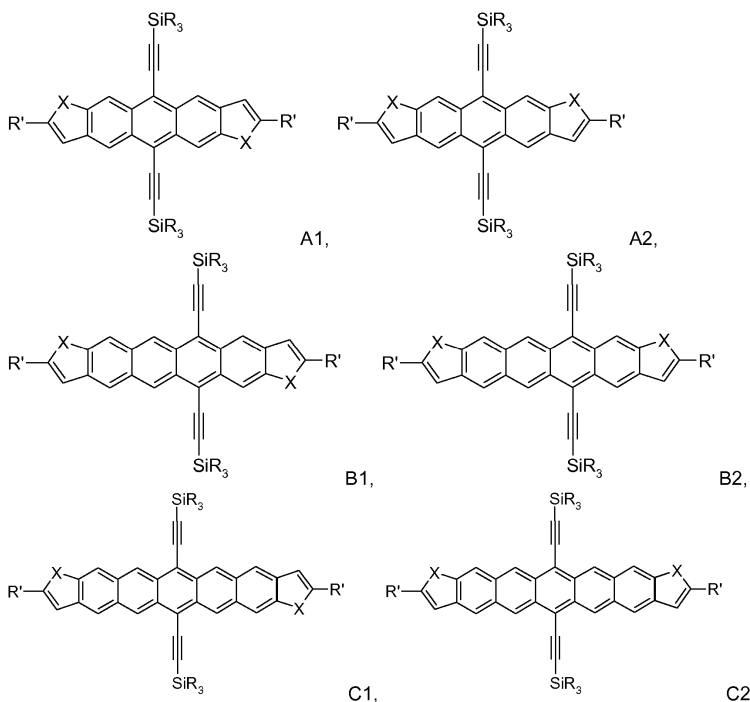
[0286] Y^3 및 Y^4 중 하나는 $-CH=$ 또는 $=CH-$ 를 나타내고, 다른 하나는 $-X-$ 를 나타내고,

[0287] X는 $-O-$, $-S-$, $-Se-$ 또는 $-NR''-$ 이고,

[0288] R은 1 내지 20개의 C-원자를 갖는 시클릭, 직쇄 또는 분지쇄 알킬 또는 알콕시, 또는 2 내지 30개의 C-원자를 갖는 아릴이고, 이들 모두 임의로 불소화 또는 과불소화되고,

[0289] R'는 H, F, Cl, Br, I, CN, 1 내지 20개의 C-원자를 갖고 임의로 불소화 또는 과불소화된 직쇄 또는 분지쇄 알킬 또는 알콕시, 6 내지 30개의 C-원자를 갖는 임의로 불소화 또는 과불소화된 아릴, 또는 CO_2R'' 이고, 여기서 R''는 H, 1 내지 20개의 C-원자를 갖는 임의로 불소화된 알킬, 또는 2 내지 30개의 C-원자를 갖는 임의로 불소화된 아릴이고,

[0290] R''는 H 또는 1 내지 10개의 C-원자를 갖는 시클릭, 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, y는 0 또는 1이고, x는 0 또는 1이다.



[0291]

[0292] 중합체는 하나의 소분자, 또는 2종 이상의 소분자 화합물의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0293] 본 발명에 따른 중합체는 반도체 장치에서 반도체 층으로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한, 본 발명의 중합체, 또는 유기 반도체 물질, 층 또는 구성요소를 포함하는 반도체 장치에 관한 것이다. 반도체 장치는 특히 유기 광전압 (PV) 장치 (태양 전지), 포토다이오드 또는 유기 전계 효과 트랜지스터이다.

[0294] 수많은 유형의 반도체 장치가 존재한다. 모두에 대하여 공통적인 것은 하나 이상의 반도체 물질이 존재한다는 것이다. 반도체 장치는, 예를 들어, 문헌 [S. M. Sze in Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition, John Wiley 및 Sons, New York (1981)]에 기재되어 있다. 이러한 장치에는 정류기, 트랜지스터 (p-n-p, n-p-n을 비롯한 다양한 유형의 트랜지스터, 및 박막 트랜지스터), 발광 반도체 장치 (예를 들어, 디스플레이 응용장치에서의 유기 발광 다이오드, 또는 예를 들어 액정 디스플레이에서의 백라이트), 광전도체, 전류 제한기, 태양

전지, 서미스터, p-n 접합체, 전계-효과 다이오드, 쇼트키(Schottky) 다이오드 등이 포함된다. 각각의 반도체 장치에서, 반도체 물질은 하나 이상의 금속, 금속 산화물, 예컨대 산화인듐주석(ITO) 및/또는 절연체와 조합되어 장치를 형성한다. 반도체 장치는, 예를 들어 문헌 [Peter Van Zant in Microchip Fabrication, Fourth Edition, McGraw-Hill, New York (2000)]에 기재된 것들과 같은 공지된 방법에 의해 제조 또는 생산할 수 있다. 특히, 유기 전자 부품은 문헌 [D.R. Gamota et al. in Printed Organic 및 Molecular Electronics, Kluwer Academic Publ., Boston, 2004]에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다.

[0295] 특히 유용한 유형의 트랜지스터 장치, 박막 트랜지스터 (TFT)는 일반적으로, 게이트 전극, 게이트 전극 상의 게이트 유전체, 게이트 유전체에 인접한 소스 전극 및 드레인 전극, 및 게이트 유전체에 인접하고 소스 전극 및 드레인 전극에 인접한 반도체 층을 포함한다 (예를 들어, 문헌 [S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition, John Wiley 및 Sons, page 492, New York (1981)] 참조). 이러한 구성요소는 다양한 구성으로 조립될 수 있다. 보다 구체적으로는, OFET는 유기 반도체 층을 갖는다.

[0296] 전형적으로는, 기판은 제조, 시험 및/또는 사용 동안 OFET를 나타낸다. 임의로, 기판은 OFET에 대해 전기적 기능을 제공할 수 있다. 유용한 기판 물질에는 유기 및 무기 물질이 포함된다. 예를 들어, 기판은 각종 적절한 형태의 규소를 포함하는 규소 물질, 무기 유리, 세라믹 호일, 중합체 물질 (예를 들어, 아크릴, 폴리에스테르, 에폭시, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리케톤, 폴리(옥시-1,4-페닐렌옥시-1,4-페닐렌카르보닐-1,4-페닐렌) (중중 폴리(에테르 에테르 케톤) 또는 PEEK로서 지칭됨), 폴리오르보르넨, 폴리페닐렌옥시드, 폴리(에틸렌 나프탈렌디카르복실레이트) (PEN), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET), 폴리(페닐렌 술피드) (PPS)), 충전된 중합체 물질 (예컨대, 섬유-강화된 플라스틱 (FRP)) 및 코팅된 금속성 호일을 포함할 수 있다.

[0297] 게이트 전극은 임의의 유용한 전도성 물질일 수 있다. 예를 들어, 게이트 전극은 도핑된 규소, 또는 금속, 예컨대 알루미늄, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 탄탈 및 티타늄을 포함할 수 있다. 전도성 산화물, 예컨대 산화인듐주석, 또는 임의로 중합체 결합체를 함유하는, 카본 블랙/흑연 또는 콜로이드성 은 분산액으로 이루어진 전도성 잉크/페이스트가 또한 사용될 수 있다. 전도성 중합체, 예를 들어 폴리아닐린 또는 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)/폴리(스티렌 술포네이트) (PEDOT:PSS)가 또한 사용될 수 있다. 또한, 이들 물질의 합금, 조합물 및 다층이 유용할 수 있다. 일부 OFET에서는, 동일한 물질이 게이트 전극 기능을 제공할 수 있고, 또한 기판의 지지체 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 도핑된 규소는 게이트 전극으로서 기능하고 OFET를 지지할 수 있다.

[0298] 게이트 유전체는 일반적으로 게이트 전극 상에 제공된다. 이 게이트 유전체는 OFET 장치의 균형으로부터 게이트 전극을 전기적으로 절연시킨다. 게이트 유전체로 유용한 물질은, 예를 들어 무기 전기 절연체를 포함할 수 있다.

[0299] 게이트 유전체 (절연체)는 옥시드, 니트라이드와 같은 물질일 수 있거나, 또는 이는 강유전성 절연체 계열 (예를 들어, 유기 물질, 예컨대 폴리(비닐리덴 플루오라이드)/트리플루오로에틸렌 또는 폴리(m-크실릴렌 아디파미드))로부터 선택된 물질일 수 있거나, 또는 이는 예를 들어 문헌 [J. Veres et al., Chem. Mat. 2004, 16, 4543] 또는 [A. Facchetti et al., Adv. Mat. 2005, 17, 1705]에 기재된 바와 같은 유기 중합체 절연체 (예를 들어, 폴리(메타크릴레이트), 폴리(아크릴레이트), 폴리이미드, 벤조시클로부텐 (BCB), 파릴렌, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐페놀 (PVP), 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트)일 수 있다. 게이트 유전체로 유용한 물질의 구체적 예는 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (BZT)을 포함하나 이에 제한되지 않는, 스트론티에이트, 탄탈레이트, 티타네이트, 지르코네이트, 산화알루미늄, 산화규소, 산화탄탈, 산화티타늄, 질화규소, 티탄산바륨, 티탄산바륨스트론튬, 티탄산지르콘산바륨, 셀렌화아연 및 황화아연이 포함된다. 또한, 이들 물질의 합금, 하이브리드 물질 (예를 들어, 폴리실록산 또는 나노입자-충전 중합체) 조합물 및 다층이 게이트 유전체에 사용될 수 있다. 유전체 층의 두께는, 예를 들어 약 10 내지 1000 nm이고, 보다 특정한 두께는 약 100 내지 500 nm로, 0.1 내지 100 나노패럿 (nF) 범위의 정전용량을 제공한다.

[0300] 소스 전극 및 드레인 전극은 게이트 유전체에 의해 게이트 전극으로부터 분리되고, 유기 반도체 층은 소스 전극 및 드레인 전극의 위 또는 아래에 존재할 수 있다. 소스 전극 및 드레인 전극은 유리하게 반도체 층에 저저항 접촉을 제공하는 임의의 유용한 전도성 물질일 수 있다. 유용한 물질로는, 게이트 전극용으로 상기한 물질, 예를 들어 알루미늄, 바륨, 칼슘, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 티타늄, 폴리아닐린, PEDOT:PSS, 기타 전도성 중합체, 이들의 합금, 이들의 조합물 및 이들의 다층의 대부분이 포함된다. 이들 물질 중의 일부는, 당업계에 공지된 바와 같이, n-형 반도체 물질과 함께 사용하기에 적절하고, 나머지는 p-형 반도체 물질과 함께 사용하기에 적절하다.

- [0301] 박막 전극 (즉, 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극)은 임의의 유용한 수단, 예컨대 물리적 기상 증착 (예컨대, 열증착 또는 스퍼터링) 또는 (잉크 젯) 인쇄 방법에 의해 제공될 수 있다. 이들 전극의 패턴화는 공지된 방법, 예컨대 새도우 마스크(shadow masking), 부가 포토리소그래피, 감쇄 포토리소그래피, 인쇄, 미세접촉 인쇄 및 패턴 코팅에 의해 달성될 수 있다.
- [0302] 본 발명은 또한,
- [0303] 기판 상에 증착된 다수의 전기 전도성 게이트 전극;
- [0304] 상기 전기 전도성 게이트 전극 상에 배치된 게이트 절연체 층;
- [0305] 상기 절연체 층 상에 배치된 다수 세트의 전기 전도성 소스 전극 및 드레인 전극 (각각의 세트는 각각의 상기 게이트 전극과 정렬됨); 및
- [0306] 상기 게이트 전극과 실질적으로 중첩되는 상기 절연체 층 상의 소스 전극과 드레인 전극 사이의 채널에 배치된, 본 발명의 중합체를 포함하는 유기 반도체 층, 또는 유기 반도체 물질, 층 또는 구성요소
- [0307] 를 포함하는 유기 전계 효과 트랜지스터 장치를 제공한다.
- [0308] 본 발명은 또한,
- [0309] 다수의 전기 전도성 게이트 전극을 기판 상에 증착시키는 단계;
- [0310] 상기 전기 전도성 게이트 전극 상에 게이트 절연체 층을 증착시키는 단계;
- [0311] 각각의 세트가 각각의 상기 게이트 전극과 정렬되도록 상기 층 상에 다수 세트의 전기 전도성 소스 전극 및 드레인 전극을 증착시키는 단계; 및
- [0312] 본 발명의 화합물 또는 본 발명의 중합체를 함유하는 혼합물의 층이 상기 게이트 전극과 실질적으로 중첩되도록 상기 절연체 층 상에 본 발명의 중합체의 상기 층을 증착시킴으로써, 박막 트랜지스터 장치를 제조하는 단계
- [0313] 를 포함하는, 박막 트랜지스터 장치의 제조 방법을 제공한다.
- [0314] 별법으로, OFET는, 예를 들어 열 성장 산화물 층으로 덮인 고도로 도핑된 규소 기판에 대한 중합체의 용액 증착 후, 소스 전극 및 드레인 전극의 진공 증착 및 패턴화에 의해 제작된다.
- [0315] 또 다른 접근법에서, OFET는, 열 성장 산화물로 덮인 고도로 도핑된 규소 기판에 대한 소스 전극 및 드레인 전극의 증착 후, 중합체의 용액 증착으로부터의 박막 형성에 의해 제작된다.
- [0316] 게이트 전극은 또한 기판 상의 패턴화 금속 게이트 전극 또는 전도성 물질, 예컨대 전도성 중합체일 수 있고, 이는 이어서 용액 코팅 또는 진공 증착에 의해 패턴화된 게이트 전극 상에 도포되는 절연체로 코팅된다.
- [0317] 임의의 적합한 용매를 사용하여 본 발명의 중합체를 용해시키고/거나 분산시킬 수 있으며, 단 이는 불활성이고, 통상적인 건조 수단 (예를 들어, 열 적용, 감압, 기류 등)으로 기판으로부터 부분적으로 또는 완전히 제거될 수 있다. 본 발명의 반도체를 가공하는 데 적합한 유기 용매에는 방향족 또는 지방족 탄화수소, 할로젠화 (예컨대, 염소화 또는 불소화)된 탄화수소, 에스테르, 에테르 아미드, 예컨대 클로로포름, 테트라클로로에탄, 테트라히드로푸란, 톨루엔, 테트라린, 데칼린, 아니솔, 크실렌, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 디메틸 포름아미드, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA) 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들로 제한되지는 않는다. 바람직한 용매는 크실렌, 톨루엔, 테트라린, 데칼린, 염소화된 것, 예컨대 클로로포름, 클로로벤젠, 오르토-디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 및 이들의 혼합물이다. 이어서 용액 및/또는 분산액을 스핀-코팅, 침지-코팅, 스크린 인쇄, 미세접촉 인쇄, 닥터 블레이딩(doctor blading) 또는 당업계에 공지된 기타 용액 도포 기술과 같은 방법으로 기판 상에 도포하여, 반도체 물질의 박막을 수득하였다.
- [0318] 용어 "분산액"는 용매에 완전히 용해되지 않는 본 발명의 반도체 물질을 포함하는 임의의 조성물을 포함한다. 분산은 적어도 본 발명의 중합체, 또는 본 발명의 중합체를 함유하는 혼합물, 및 용매를 포함하는 조성물을 선택하고 (여기서, 중합체는 실온에서는 용매 중에서 낮은 용해도를 나타내지만 승온에서는 용매 중에서 보다 큰 용해도를 나타내며, 교반 없이 승온이 제1 저온으로 강하될 경우에 조성물은 겔화됨);
- [0319] - 승온에서 중합체의 적어도 일부를 용매에 용해시키고; 조성물의 온도를 승온에서 제1 저온으로 강하시키고; 조성물을 교반하여 임의의 겔화를 파괴하고 (여기서, 교반은 조성물의 승온을 제1 저온으로 강하시키기 전 임의

시간에, 강하와 동시에 또는 강하 후에 개시함); 조성물 층을 증착시키고 (여기서, 조성물은 승온보다 낮은 제2 저온에 있음); 층을 적어도 부분적으로 건조시켜 수행될 수 있다.

[0320] 분산액은 또한 (a) 용매, 결합제 수지, 및 임의로 분산제를 포함하는 연속 상 및 (b) 본 발명의 중합체, 또는 본 발명의 중합체를 함유하는 혼합물을 포함하는 분산 상으로 구성될 수 있다. 용매 중 본 발명의 중합체의 용해도는, 예를 들어 0% 내지 약 20% 용해도, 특히 0% 내지 약 5% 용해도로 다양할 수 있다.

[0321] 바람직하게는, 유기 반도체 층의 두께는 약 5 내지 약 1000 nm 범위이며, 특히 두께는 약 10 내지 약 100 nm 범위이다.

[0322] 본 발명의 중합체는 반도체 장치의 유기 반도체 층으로서 단독으로 또는 조합물로 사용될 수 있다. 층은 임의의 유용한 수단, 예컨대 기상 증착 (비교적 저분자량을 갖는 물질의 경우) 및 인쇄 기술에 의해 제공될 수 있다. 본 발명의 중합체는 유기 용매 중에서 충분히 가용성일 수 있고, (예를 들어, 스핀 코팅, 침지 코팅, 잉크 젯 인쇄, 그라비아 인쇄, 플렉소 인쇄, 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 미세접촉 (웨이브)-인쇄, 드롭 또는 구역 캐스팅(zone casting) 또는 기타 공지된 기술에 의해) 용액 증착 및 패턴화될 수 있다.

[0323] 본 발명의 중합체는 다수의 OTFT를 포함하는 집적 회로 뿐만 아니라, 각종 전자 제품에 사용될 수 있다. 이러한 물품에는, 예를 들어 무선 주파수 식별 (RFID) 태그, 플렉서블 디스플레이용 (예를 들어, 퍼스널 컴퓨터, 휴대폰 또는 휴대용 장치에 사용하기 위한) 백플레인(backplane), 스마트 카드, 메모리 장치, 센서 (예를 들어, 광-, 이미지-, 바이오-, 화학-, 기계적- 또는 온도 센서), 특히 포토다이오드, 또는 보안 장치 등이 포함된다. 그의 양극성으로 인해, 물질은 또한 유기 발광 트랜지스터 (OLET)에 사용될 수 있다.

[0324] 본 발명의 추가의 측면은, 본 발명의 하나 이상의 중합체를 포함하는 유기 반도체 물질, 층 또는 구성요소이다. 추가의 측면은 유기 광전압 (PV) 장치 (태양 전지), 포토다이오드 또는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)에서의 본 발명의 중합체 또는 물질의 용도이다. 추가의 측면은 본 발명의 중합체 또는 물질을 포함하는 유기 광전압 (PV) 장치 (태양 전지), 포토다이오드 또는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)이다.

[0325] 본 발명의 중합체는 전형적으로 얇은 유기 층 또는 필름 (바람직하게는 30 마이크로미터 미만 두께) 형태의 유기 반도체로서 이용된다. 전형적으로, 본 발명의 반도체 층은 1 마이크로미터 (= 1 μm) 두께 이하이지만, 필요한 경우 이는 더 두꺼울 수 있다. 다양한 전자 장치 용도에서, 두께는 또한 약 1 마이크로미터 두께 미만일 수 있다. 예를 들어, OFET에 사용하기 위해, 층 두께는 전형적으로 100 nm 이하일 수 있다. 층의 정확한 두께는, 예를 들어 층이 사용된 전자 장치의 요건에 따라 달라질 것이다.

[0326] 예를 들어, OFET의 드레인 및 소스 사이의 활성 반도체 채널은 본 발명의 층을 포함할 수 있다.

[0327] 본 발명에 따른 OFET 장치는 바람직하게는

[0328] - 소스 전극,

[0329] - 드레인 전극,

[0330] - 게이트 전극,

[0331] - 반도체 층,

[0332] - 하나 이상의 게이트 절연체 층, 및

[0333] - 임의로 기판을 포함하며, 여기서 반도체 층은 본 발명의 하나 이상의 중합체를 포함한다.

[0334] 소스 및 드레인 전극이 절연 층에 의해 게이트 전극으로부터 분리되고, 게이트 전극 및 반도체 층이 둘 다 절연 층에 접촉되고, 소스 전극 및 드레인 전극이 둘 다 반도체 층에 접촉된다면, OFET 장치에서 게이트, 소스 및 드레인 전극 및 절연 및 반도체 층은 임의의 순서로 배열될 수 있다.

[0335] 바람직하게는 OFET는 제1 측면 및 제2 측면을 갖는 절연체, 절연체의 제1 측면 상에 위치한 게이트 전극, 절연체의 제2 측면 상에 위치한, 본 발명의 중합체를 포함하는 층, 및 중합체 층 상에 위치한 드레인 전극 및 소스 전극을 포함한다.

[0336] OFET 장치는 상부 게이트 장치 또는 저부 게이트 장치일 수 있다.

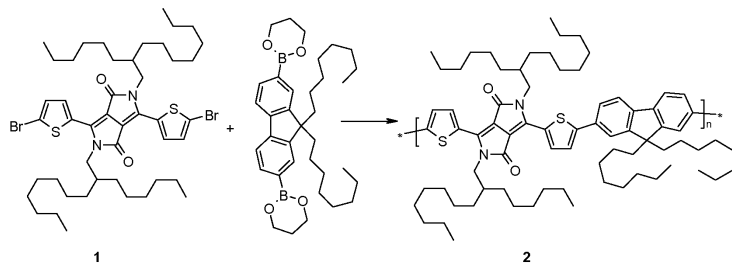
[0337] OFET 장치의 적합한 구조 및 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 문헌, 예를 들어 W003/052841에 기재되어 있다.

- [0338] 게이트 절연체 층은, 예를 들어, 시판되는 사이톱(Cytop) 809M® 또는 사이톱 107M® (아사히 글래스(Asahi Glass))와 같은 불소중합체를 포함할 수 있다. 바람직하게는 게이트 절연체 층은, 예를 들어, 1개 이상의 플루오로 원자를 갖는 하나 이상의 용매 (불소용매), 바람직하게는 과불소용매 및 절연 물질을 포함하는 제제로부터, 스핀 코팅, 닥터 블레이딩, 와이어 바 코팅, 분무 또는 침지 코팅 또는 다른 공지된 방법에 의해 증착된다. 적합한 과불소용매는 예를 들어 FC75® (아크로스(Acros))로부터 시판됨, 카탈로그 번호 12380)이다. 다른 적합한 불소중합체 및 불소용매는 예를 들어 과불소중합체 테플론(Teflon) AF® 1600 또는 2400 (듀폰(DuPont))으로부터) 또는 플루오로펠(Fluoropel)® (사이토닉스(Cytonix))로부터) 또는 과불소용매 FC 43® (아크로스, 12377 번)과 같이, 선행 기술에 공지된다.
- [0339] 본 발명의 중합체를 포함하는 반도체 층은 적어도 또 다른 물질을 추가로 포함할 수 있다. 다른 물질은, 또 다른 본 발명의 중합체, 반-전도성 중합체, 중합체 결합제, 본 발명의 중합체와 상이한 유기 소분자, 탄소 나노튜브, 풀러렌 유도체, 무기 입자 (양자점, 양자 로드, 양자 트리포드, TiO_2 , ZnO 등), 전도성 입자 (Au, Ag 등), 및 게이트 유전체층으로 기재된 것과 같은 절연체 (PET, PS 등)일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 상기에 언급된 바와 같이, 반도체 층은 또한 본 발명의 하나 이상의 중합체 및 중합체 결합제의 혼합물로 구성될 수 있다. 중합체 결합제에 대한 본 발명의 중합체의 비율은 5 내지 95%로 달라질 수 있다. 바람직하게는, 중합체 결합제는 반결정질 중합체, 예컨대 폴리스티렌 (PS), 고-밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 폴리프로필렌 (PP) 및 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)이다. 이러한 기술로, 전기적 성능의 열화를 회피할 수 있다 (WO2008/001123A1 참조).
- [0340] 본 발명의 중합체는 유리하게는 유기 광전압 (PV) 장치 (태양 전지)에 사용된다. 따라서, 본 발명은, 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 PV 장치를 제공한다. 이러한 구성의 장치는 또한 정류 특성을 가질 것이고, 따라서 또한 포토다이오드라고 불릴 수 있다. 광반응성 장치는 광으로부터 전기를 생성하는 태양 전지로서, 또한 광을 측정하거나 검출하는 광검출기로서의 용도를 갖는다.
- [0341] PV 장치는 하기를 하기 제시된 순서로 포함한다:
- [0342] (a) 캐소드 (전극),
- [0343] (b) 임의로 전이 층, 예컨대 알칼리 할로게니드, 특히 불화리튬,
- [0344] (c) 광활성 층,
- [0345] (d) 임의로 평활 층,
- [0346] (e) 애노드 (전극),
- [0347] (f) 기판.
- [0348] 광활성 층은 본 발명의 중합체를 포함한다. 바람직하게는, 광활성 층은 전자 공여자로서의 본 발명의 공액 중합체, 및 전자 수용자로서의 수용자 물질, 예컨대 풀러렌, 특히 관능화 풀러렌 PCBM으로 구성된다. 이중접합 태양 전지에 대해, 활성 층은 바람직하게는 1:1 내지 1:3의 중량비의 본 발명의 중합체와 풀러렌, 예컨대 [60]PCBM (= 6,6-페닐- C_{61} -부티르산 메틸 에스테르) 또는 [70]PCBM의 혼합물을 포함한다.
- [0349] 본 발명에서 유용한 풀러렌은 광범위한 범위의 크기 (분자 당 탄소 원자의 수)를 가질 수 있다. 본원에 사용된 용어 풀러렌은 buckminsterfullerene(Buckminsterfullerene) (C_{60}) 및 관련 "구형" 풀러렌 뿐만 아니라 탄소 나노튜브를 비롯한 순수한 탄소의 각종 케이지형 분자를 포함한다. 풀러렌은, 예를 들어 C_{20} - C_{1000} 범위의 당업계에 공지된 것들로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 풀러렌은 C_{60} 내지 C_{96} 의 범위로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 풀러렌은 C_{60} 또는 C_{70} , 예컨대 [60]PCBM 또는 [70]PCBM이다. 화학적으로 개질된 풀러렌을 사용할 수도 있으며, 단 개질된 풀러렌은 수용자-유형 및 전자 이동 특성을 유지한다. 수용자 물질은 또한, 임의의 반-전도성 중합체, 예컨대 본 발명의 중합체 (단, 상기 중합체는 수용자-유형 및 전자 이동 특성을 유지함), 유기 소분자, 탄소 나노튜브, 무기 입자 (양자점, 양자 로드, 양자 트리포드, TiO_2 , ZnO 등)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질일 수 있다.
- [0350] 광활성 층은 전자 공여자로서의 본 발명의 중합체 및 전자 수용자로서의 풀러렌, 특히 관능화된 풀러렌 PCBM으로 구성된다. 이들 두 성분은 용매와 혼합되고, 예를 들어 스핀-코팅 방법, 드롭 캐스팅 방법, 랭뮤어-블로젯 (Langmuir-Blodgett) ("LB") 방법, 잉크 젯 인쇄 방법 및 적하 방법으로 평활 층 상에 용액으로서 도포된다. 또한, 스퀴지 또는 인쇄 방법을 이용하여 보다 넓은 표면을 상기 광활성 층으로 코팅할 수 있다. 전형적인 톨

루엔 대신에, 분산제, 예컨대 클로로벤젠이 용매로서 바람직하게 사용된다. 이들 방법 중, 진공 증착 방법, 스핀-코팅 방법, 잉크 젯 인쇄 방법 및 캐스팅 방법이 작업 용이성 및 비용의 관점에서 특히 바람직하다.

- [0351] 스핀-코팅 방법, 캐스팅 방법 및 잉크 젯 인쇄 방법을 이용하여 층을 형성하는 경우, 코팅은 조성물을 적절한 유기 용매, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 테트라히드로푸란, 메틸테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤, 아세토니트릴, 아니솔, 디클로로메탄, 디메틸술폰사이드, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 및 이들의 혼합물 중에 0.01 내지 90 중량%의 농도로 용해시키거나 분산시킴으로써 제조된 용액 및/또는 분산액을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0352] 광전압 (PV) 장치는 또한 태양 스펙트럼을 더욱 흡수하기 위해 서로의 상부에서 처리되는 다수의 집합 태양 전지로 이루어질 수 있다. 이러한 구조는, 예를 들어 문헌 [App. Phys. Let. 90, 143512 (2007), Adv. Funct. Mater. 16, 1897-1903 (2006)] 및 WO 2004/112161에 기재되어 있다.
- [0353] 소위 '탠덤 태양 전지'는 하기를 하기 제시된 순서로 포함한다:
- [0354] (a) 캐소드 (전극),
- [0355] (b) 임의로 전이 층, 예컨대 알칼리 할로게니드, 특히 불화리튬,
- [0356] (c) 광활성 층,
- [0357] (d) 임의로 평활 층,
- [0358] (e) 중간 전극 (예컨대 Au, Al, ZnO, TiO₂ 등).
- [0359] (f) 임의로 에너지 수준과 일치하기 위한 여분 전극,
- [0360] (g) 임의로 전이 층, 예컨대 알칼리 할로게니드, 특히 불화리튬,
- [0361] (h) 광활성 층,
- [0362] (i) 임의로 평활 층,
- [0363] (j) 애노드 (전극),
- [0364] (k) 기판.
- [0365] PV 장치는 또한, 예를 들어 US20070079867 및 US 20060013549에 기재된 바와 같이 섬유 상에서 처리될 수 있다.
- [0366] 탁월한 자기-조직화 특성으로 인해, 본 발명의 중합체를 포함하는 물질 또는 필름은 또한, 예를 들어 US 2003/0021913에 기재된 바와 같이, LCD 또는 OLED 장치에서의 정렬 층 내에 또는 정렬 층으로서 단독으로 또는 다른 물질과 함께 사용될 수 있다.
- [0367] 하기 실시예는 단지 예시 목적으로 포함된 것이고, 이는 특허청구범위의 범주를 제한하지는 않는다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 중량-평균 분자량 (Mw) 및 다분산도 (Mw/Mn = PD)는 고온 겔 투과 크로마토그래피 (HT-GPC)에 의해 측정된다 [장치: 폴리머 래보라토리즈(Polymer laboratories) (영국 처치 스트레튼; 현재 바리안(Varian))로부터의 GPC PL 220 (굴절률 (RI)로부터의 반응을 얻음), 크로마토그래피 조건: 칼럼: 3개의 "PLgel Olexis" 칼럼 (폴리머 래보라토리즈 (영국 처치 스트레튼)); 평균 입자 크기 13 μ m (치수 300 x 8 mm I.D.) 이동상: 진공 증류에 의해 정제하고 부틸히드록시톨루엔 (BHT, 200 mg/l)에 의해 안정화된 1,2,4-트리클로로벤젠, 크로마토그래피 온도: 150°C; 이동상 유량: 1 ml/분; 용질 농도: 약 1 mg/ml; 주입 부피: 200 μ l; 검출: RI, 분자량 보정의 절차: 1'930'000 Da - 5'050 Da의 분자량 범위에 걸친 폴리머 래보라토리즈 (영국 처치 스트레튼)로부터 입수한 10개의 폴리스티렌 보정 표준물 세트 (즉, PS 1'930'000, PS 1'460'000, PS 1'075'000, PS 560'000, PS 330'000, PS 96'000, PS 52'000, PS 30'300, PS 10'100, PS 5'050 Da)을 사용하여 상대적 보정을 수행함]. 폴리로믹 보정을 이용하여 분자량을 계산한다.
- [0368] 하기 실시예에 제공된 모든 중합체 구조는 기재된 중합 절차에 의하여 수득된 중합체 생성물의 이상화된 표시이다. 2중 초과 성분은 서로 공중합되는 경우, 중합체에서의 배열은 중합 조건에 따라 교호 또는 랜덤일 수 있다.
- [0369] <실시예>

[0370] 실시예 1: 중합체 2의 합성

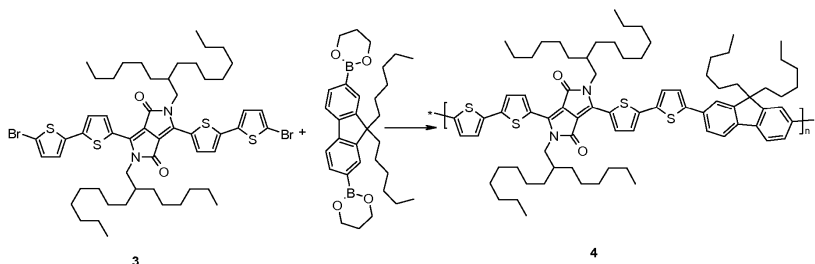


[0371]

[0372] 출발 물질 1을 W02008000664의 실시예 2a에 따라 제조하였다. 3구-플라스크에서, (아르곤으로 미리 탈기시킨) 물 2.1 ml에 용해된 인산칼륨 (K_3PO_4) 0.71 g을 테트라히드로푸란 10 ml 중 화합물 1의 1.00 g, 9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디보론산 비스(1,3-프로판디올)에스테르 0.63 g, 트리-tert-부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트 ((t-Bu) $_3P \cdot HBF_4$) 16.0 mg 및 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐 (0) ($Pd_2(dba)_3$) 26.0 mg의 탈기된 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 13시간 동안 50℃로 가열하였다. 후속적으로, 브로모-티오펜 18 mg 및 20분 후 티오펜-보론산 피나콜 에스테르 23 mg을 첨가하여 중합 반응을 정지시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 메탄올 중에서 침전시켰다. 잔류물을 펜탄을 사용해 속슬렛 추출에 의해 정제하고, 이어서 중합체를 시클로헥산으로 추출하여 암색 분말 0.96 g를 수득하였다. $M_w = 27,500$, 다분산도 = 2.0 (HT-GPC에 의해 측정됨).

[0373] 유기 전계 효과 트랜지스터에서의 중합체 2의 성능을 표 1에 요약하였다.

[0374] 실시예 2: 중합체 4의 합성



[0375]

[0376] 출발 물질 3을 W02009047104의 실시예 40b에 따라 제조하였다. 중합체 2의 합성에 대한 절차에 따라, 9,9-디헥실플루오렌-2,7-디보론산 비스(1,3-프로판디올) 에스테르 및 화합물 3을 반응시켜 중합체 4를 수득하였다. 디에틸에테르를 사용해 속슬렛 추출에 의해 정제하고, 이어서 중합체를 THF로 추출하여 암색 분말로서의 화합물 4를 수득하였다. $M_w = 57600$, 다분산도 = 2.4 (HT-GPC에 의해 측정됨).

[0377] 유기 전계 효과 트랜지스터 적용 실시예: 중합체 4

[0378] p-Si 게이트가 장착된 저부-게이트 박막 트랜지스터 (TFT) 구조 (10 cm)를 모든 실험에서 사용하였다. 300 nm 두께의 고품질 열적 SiO_2 층은 단위 면적 당 정전용량 $C_i = 32.6 \text{ nF/cm}^2$ 의 게이트-절연체로서 기능하였다. 소스 전극 및 드레인 전극을 게이트-옥사이드 상에서 직접 포토리소그래피로 패터닝하였다. 폭 $W = 10 \text{ mm}$ 및 다양한 길이 $L = 4, 8, 15, 30 \text{ m}$ 의 채널을 한정하는 금 소스 드레인 전극을 사용하였다. 유기 반도체를 증착시키기 전에, SiO_2 표면을, 160℃에서 2시간 동안 포화 실란 증기에 노출시킴으로써, 약 1분 동안 800 rpm (분당 회전수)의 스핀 속도에서 헥사디메틸실라잔 (HMDS)을 스핀 코팅함으로써, 또는 기판을 톨루엔 중 옥타데실트리클로로실란 (OTS)의 0.1 M 용액으로 60℃에서 20분 동안 처리함으로써 HMDS로 유도체화하였다. 이소-프로판올로 행군 후, 기판을 건조시켰다.

[0379] 반도체 박막을, 오르토-디클로로벤젠 중 0.5% (w/w) 용액 중 실시예 2에서 수득한 화학식 4의 DPP 유도체를 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건 하에 1000 rpm (분당 회전수)의 스핀 속도에서 약 60초 동안 수행하였다. 장치를 증착 상태로, 또한 100℃ 또는 120℃에서 15분 동안 건조시킨 후에 평가하였다.

[0380] 오르토-디클로로벤젠의 트랜지스터 성능

[0381] 트랜지스터 거동을 자동화된 트랜지스터 프로버 (TP-10)에서 측정하였다.

[0382] 건조 후, 포화 전달 특성의 제곱근에 대한 선형 핏팅으로부터 4.4×10^4 의 온/오프 전류비와 $8.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 임계 전압은 -2.2 V 였다.

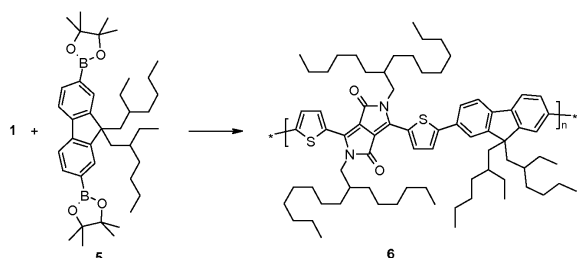
[0383] 유기 벌크 이중접합 태양 전지 적용 실시예: 중합체 4

[0384] 태양 전지는 하기 구조를 갖는다: Al 전극/LiF 층/유기 층 (본 발명의 화합물 포함)/[폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) (PEDOT): 폴리(스티렌술폰산) (PSS)]/ITO 전극/유리 기판. PEDOT:PSS의 층을 유리 기판 상의 사전 패터닝된 ITO 상에 스핀 코팅함으로써 태양 전지를 제조하였다. 이어서, 화학식 4의 화합물 (1 중량%): [60]PCBM 또는 [70]PCBM (치환된 C_{60} 또는 C_{70} 풀러렌)의 1:1 혼합물을 스핀 코팅하였다 (유기 층). LiF 및 Al을 새도 마스크를 통하여 고진공 하에 증착시켰다.

[0385] 태양 전지 성능

[0386] 태양 전지 특성을 AM1.5 조건 하에 측정하였다. 또한, 외부 양자 효율 (EQE) 측정으로부터 전류를 계산하였다. 이로부터 $J_{sc} = 2.5 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.49$ 및 $V_{oc} = 0.75 \text{ V}$ 의 값이 유도되었다 (추정된 전반적 효율 0.9%).

[0387] 실시예 3: 중합체 6의 합성

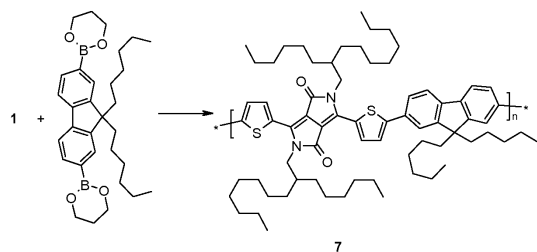


[0388]

[0389] 중합체 2의 합성 절차에 따라, 9,9-디(2'-에틸헥실)플루오렌-2,7-디보론산 비스피나콜 에스테르 (문헌 [Tetrahedron Lett., 2003, 44, 19, 3863-3866]에 따라 9,9-디(2'-에틸헥실)플루오렌-2,7-디보론산으로부터 틀루엔 중 피나콜과의 공비 환류에 의해 제조됨) 및 화합물 1을 반응시켜 중합체 6을 수득하였다. 펜탄을 사용해 속슬렛 추출에 의해 정제하고, 중합체를 시클로헥산으로 추출하여 암색 분말로서의 화합물 6을 수득하였다. $M_w = 71'100$, 다분산도 = 1.9 (HT-GPC에 의해 측정됨).

[0390] 유기 전계 효과 트랜지스터에서의 중합체 6의 성능을 표 1에 요약하였다.

[0391] 실시예 4: 중합체 7의 합성

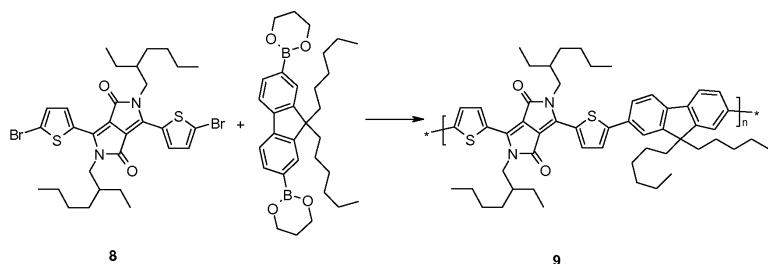


[0392]

[0393] 중합체 2의 합성에 대한 절차에 따라, 9,9-디헥실플루오렌-2,7-디보론산 비스(1,3-프로판디올) 에스테르 및 화합물 1을 반응시켜 중합체 7을 수득하였다. 펜탄을 사용해 속슬렛 추출에 의해 정제하고, 중합체를 시클로로헥산으로 추출하여 화합물 7을 암색 분말로서 수득하였다. $M_w = 27'700$, 다분산도 = 2.1 (HT-GPC에 의해 측정됨).

[0394] 유기 전계 효과 트랜지스터에서의 중합체 7의 성능을 표 1에 요약하였다.

[0395] 실시예 5: 중합체 9의 합성

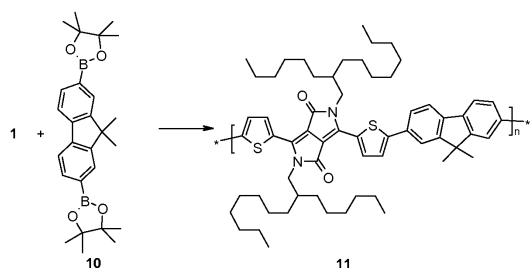


[0396]

[0397] 출발 물질 8을 W02008000664의 실시예 1a에 따라 제조하였다. 중합체 2의 합성에 대한 절차에 따라, 9,9-디헥실플루오렌-2,7-디보론산 비스(1,3-프로판디올) 에스테르 및 화합물 8을 반응시켜 중합체 9를 수득하였다. 디에틸에테르 및 시클로헥산을 사용해 속슬렛 추출에 의해 정제하고, 이어서 중합체를 클로로포름으로 추출하여 암색 분말로서의 화합물 9를 수득하였다. $M_w = 38000$, 다분산도 = 2.4 (HT-GPC에 의해 측정됨).

[0398] 유기 전계 효과 트랜지스터 및 유기 벌크 이종접합 태양 전지에서의 중합체 9의 성능을 각각 표 1 및 표 2에 요약하였다.

[0399] 실시예 6: 중합체 11의 합성

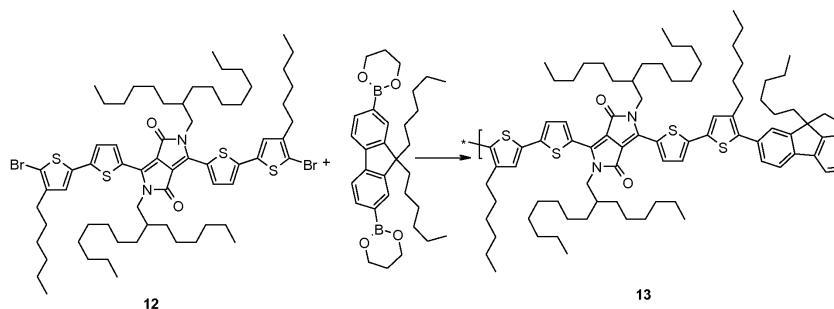


[0400]

[0401] 중합체 2의 합성에 대한 절차에 따라, 9,9-디메틸플루오렌-2,7-디보론산 비스피나콜 에스테르 (화합물 10, 문헌 [J. Mat. Chem., 2004, 14, 17, 2622-2626]에 따라 제조됨) 및 화합물 1을 반응시켜 중합체 11을 수득하였다. 펜탄, 시클로로헥산 및 THF를 사용해 속슬렛 추출에 의해 정제하고, 이어서 중합체를 클로로포름으로 추출하여 암색 분말로서의 화합물 11을 수득하였다. $M_w = 98200$, 다분산도 = 2.4 (HT-GPC에 의해 측정됨).

[0402] 유기 전계 효과 트랜지스터에서의 중합체 11의 성능을 표 1에 요약하였다.

[0403] 실시예 7: 중합체 13의 합성

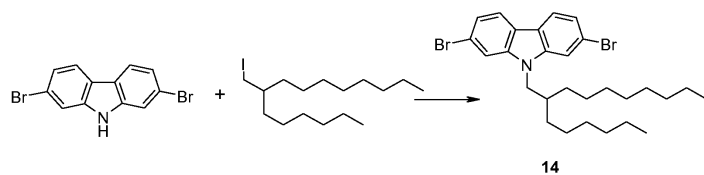


[0404]

[0405] 출발 물질 12를 W02008000664의 실시예 1a에 따라 제조하였다. 중합체 2의 합성에 대한 절차에 따라, 9,9-디헥실플루오렌-2,7-디보론산 비스(1,3-프로판디올) 에스테르 및 화합물 12를 반응시켜 중합체 13을 수득하였다. 메탄올을 사용해 속슬렛 추출에 의해 정제하고, 중합체를 펜탄으로 추출하여 암색 분말로서의 중합체 13을 수득하였다. $M_w = 19800$, 다분산도 = 2.6 (HT-GPC에 의해 측정됨).

[0406] 유기 전계 효과 트랜지스터에서의 중합체 13의 성능을 표 1에 요약하였다.

[0407] 실시예 8: 중합체 16의 합성

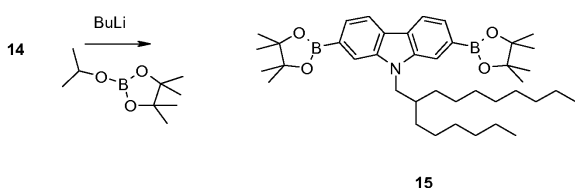


[0408]

[0409] a) 2,7-디브로모카르바졸 7.02 g 및 수소화나트륨 1.04 g을 실온에서 디메틸포름아미드 70 ml에 첨가하고, 이어서 1시간 동안 50℃로 가열하였다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 2-헥실-1-데실 요오다이드 11.41 g을 첨가하였다. 반응 혼합물을 5시간 동안 교반하고, 이어서 물로 희석하고, 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 유기 상을 건조시키고, 증발시키고, 생성물을 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다.

¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 7.91 2H d, 7.52 2H s, 7.35 2H d, 4.06 2H d, 2.10 1H m, 1.31-1.24 24H m, 0.90 3H t, 0.88 3H t;

[0410]

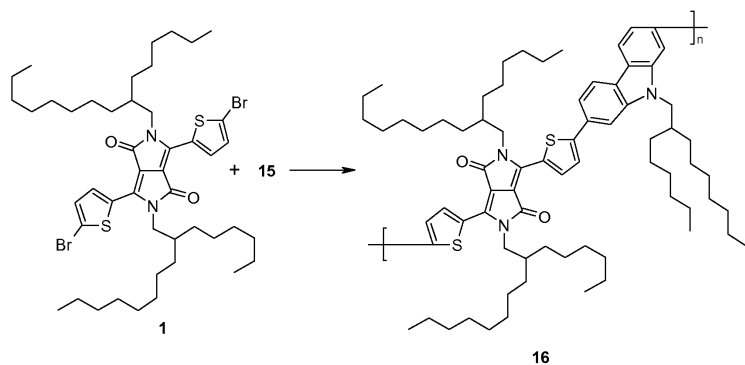


[0411]

[0412] b) 화합물 14의 7.36 g을 250 ml의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 용액을 -78℃로 냉각시켰다. 이어서, 헥산 중 2.7M 부틸리튬 10.17 ml를 첨가하고, 용액을 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 5.5 g을 적가하고, 혼합물을 온도가 실온으로 상승되기 전 추가 1시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 얼음 상에 붓고, 이어서 tert-부틸-메틸에테르로 추출하였다. 유기 상을 건조시키고, 증발시키고, 생성물을 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다.

¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 8.16 2H d, 7.94 2H s, 7.72 2H d, 4.30 2H d, 2.25 1H m, 1.44 24H s, 1.31-1.24 24H m, 0.92 3H t, 0.90 3H t;

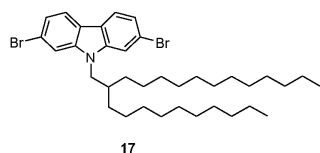
[0413]



[0414]

[0415] 아르곤 하에, 화합물 1의 1.41 g, 화합물 15의 1.00 g, Pd(아세테이트)₂ 26 mg, 2-(디-tert-부틸-포스피노)-1-페닐-피롤 22 mg을 테트라히드로푸란 60 ml와 혼합하고, 40℃로 가온하였다. 이어서, 탈기수 14 ml 중 탄산 칼륨 0.644 g의 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 4시간 동안 환류시키고, 실온으로 냉각시켰다. 청녹색 혼합물을 메탄올로 침전시키고, 여과하였다. 여과물을 클로로포름에 용해시키고, 3시간 동안 1% NaCN 수용액과 환류시켰다. 유기 상을 물로 세척하고, 이어서 건조시키고, 증발시켰다. 중합체를 메탄올로 침전시키고, 침전물을 속슬렛 내에서 헥산 및 이어서 톨루엔으로 분별증류시켰다. 톨루엔 분획은 목적 중합체를 포함하였다. M_w = 86'500, 다분산도 = 2.15 (HT-GPC에 의해 측정됨).

[0416] 실시예 9: 중합체 19의 합성

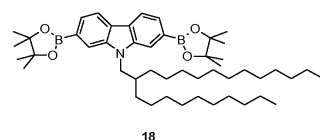


[0417]

[0418] a) 화합물 17은 2,7-디브로모카르바졸 및 2-데실-1-테트라데실요오다이드로부터 출발하여 화합물 14에 따라 합성하였다.

[0419] ¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 7.81 2H d, 7.44 2H s, 7.29 2H d, 3.96 2H d, 2.03 1H m, 1.25-1.20 40H m, 0.88 6H t;

[0419]

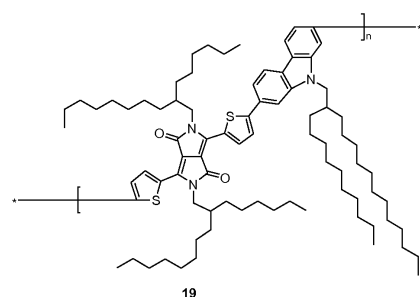


[0420]

[0421] b) 화합물 18은 화합물 17로부터 출발하여 화합물 15에 따라 합성하였다.

[0422] ¹H-NMR 데이터 (ppm, CDCl₃): 8.15 2H d, 7.93 2H s, 7.71 2H d, 4.29 2H d, 2.25 1H m, 1.44 24H s, 1.31-1.20 40H m, 0.92 6H t;

[0422]



[0423]

[0424] 화합물 19는 화합물 18 및 티오펜-디케토피롤로피롤 1로부터 출발하여 화합물 16에 따라 합성하였다. $M_w = 64,500$, 다분산도 = 2.22 (HT-GPC에 의해 측정됨).

[0425] 표 1: 유기 전계 효과 트랜지스터 적용 실시예

[0426] 중합체 4를 중합체 2, 6, 7, 9, 11, 13 및 16으로 대체함으로써 실시예 2에 따라 추가의 유기 전계 효과 트랜지스터를 제조하였다. 표 1을 참조한다.

[0427] 표 1:

실시예	중합체	이동도 [cm^2/Vs]	온/오프 비	임계 전압 (V)
1	2	5.6×10^{-4}	9.9×10^4	-9.3
2	4	8.4×10^{-4}	4.4×10^4	-2.2
3	6	8.2×10^{-4}	4.4×10^6	-3.1
4	7	6.0×10^{-4} (CHCl ₃)	2.4×10^6	-4.3
5	9	1.0×10^{-3}	6.4×10^4	-4.1
6	11	8.0×10^{-3}	2.30×10^4	-4.6
7	13	5.5×10^{-5}	1.2×10^4	-7.9
8	16	1.3×10^{-3}	7.1×10^6	-9.6

[0428]

[0429] 표 2: 벌크 이종접합 태양 전지 적용 실시예

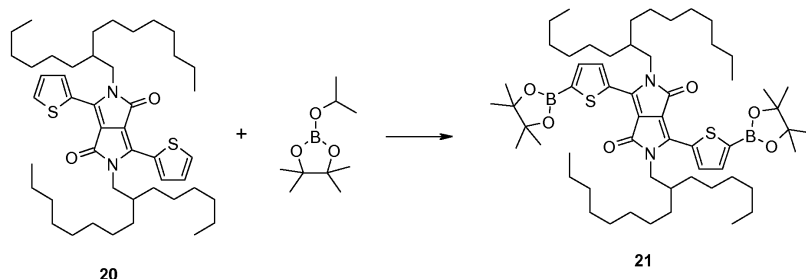
[0430] 중합체 4를 중합체 9로 대체함으로써 실시예 2에 따라 추가의 벌크 이종접합 태양 전지를 제조하였다. 표 2를 참조한다.

[0431] 표 2:

실시에	중합제	전체 효율 [%]	Jsc [mA/cm ²]	충전율 [%]	Voc [V]
2	4	0.9	2.5	0.49	0.75
5	9	0.3	1.7	0.26	0.75

[0432]

[0433] 실시예 10: 빌딩 블록 21의 합성



[0434]

[0435] -25℃에서 질소 하에 THF 30 ml 중 디티에닐-DPP (20) 5.0 g 및 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥소보롤란 3.73 g의 용액에 새롭게 제조된 LDA 용액 (THF 20 ml 중 부틸리튬 2.7 M 5.4 ml 및 디이소프로필아민 2.2 ml로부터)을 15분에 걸쳐 적가하였다. 생성된 반응 혼합물을 0℃에서 1시간 동안 교반하고, 이어서 1M HCl 100 ml 에 의해 켄칭시켰다. 생성물을 TBME 2 x 50 ml 로 추출하고, 합한 유기 층을 염수로 2회 세척하고, 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매의 증발 후, 잔류물을 메틸렌클로라이드 20 ml에 용해시키고, 이어서 강하게 교반되고 있는 아세톤 200 ml에 천천히 첨가하였다. 침전물을 여과에 의해 수집하고, 아세톤으로 수회 세척하고, 진공-오븐에서 40℃에서 건조시켜, 핑크빛-바이올렛 분말 6.3 g을 수득하였다.

[0436] 실시예 11: 빌딩 블록 26의 합성



[0437]

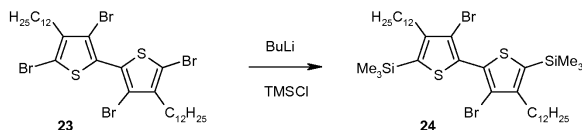
[0438] a) 건조 테트라히드로푸란 (THF) 200 ml 중 화합물 22의 40 g의 용액을 -70℃에서 질소 분위기 하에 리튬 디이소프로필아미드의 용액 (무수 THF 200 ml 중 디이소프로필아민 28.8 g 및 헥산 중 부틸리튬의 2.7 M 용액 100 ml로부터 제조된 LDA)에 신속히 첨가하였다. 혼합물의 색상이 오렌지-갈색이 된 후, 혼합물을 -20℃로 가온하고, 이어서 물 100 ml를 첨가하였다. 유기 상을 분리하고, 염수로 세척하고, 건조시키고, 증발시켰다. 잔류물을 메탄올로부터 재결정화하여 회백색 분말로서의 4,4'-디브로모-2,2'-디티오펜 36.5 g을 수득하였다 (수율: 91.2%).

[0439] 에테르 중 n-도데실 마그네슘 브로마이드의 용액 (디에틸에테르의 200 ml 중 마그네슘 터닝 9 g 및 n-도데실브로마이드 87.0 g으로부터 제조됨)을 4,4'-디브로모-2,2'-디티오펜 40 g의 용액에 서서히 첨가하였다. 디에틸에테르 200 ml 중 1 mol% NiCl₂(dppp) (dppp = Ph₂PCH₂CH₂CH₂PPh₂)를, 내부 온도가 20℃를 초과하지 않도록 하여 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 2시간 동안 실온에 교반하고, 거기에 물 200 ml를 첨가하였다. 유기 상을 분리하고, 묽은 염산 및 염수로 세척하고, 건조시키고, 증발시켰다. 잔류물을 메탄올에 현탁시키고, 여과하여 베이지색 분말로서의 4,4'-n-디도데실-2,2'-디티오펜 55.8 g을 수득하였다 (수율: 70%).

[0440] 브롬 12.8 g을 클로로포름 100 ml 및 아세트산 40 ml 중 4,4'-n-디도데실-2,2'-디티오펜 10.1 g의 용액에 0℃에서 질소 분위기 하에 적가하였다. 혼합물을 16시간 동안 60℃에서 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 아황산나트륨 포화 용액 50 ml로 처리하였다. 유기 상을 분리하고, 탄산수소나트륨 포화 수용액 및 염수로 세척하고, 건조시키고, 증발시켰다. 잔류물을 메탄올에 현탁시키고, 여과에 의해 베이지색 분말로서의 화합물 23의 14.5 g을 수득하였다.

¹H-NMR: δ (ppm) 0.89 (t, 6H), 1.27 (m, 36 H (18xCH₂)), 1.56 (m, 4H), 2.67 (dd, 4H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 14.51 (CH₃), 23.08 (CH₂), 28.93-32.31 (9xCH₂), 111.28 (C5), 114.82 (C3), 128.80 (C4), 141.68 (C2)

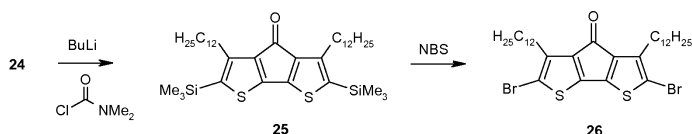
[0441]



[0442]

[0443]

b) 화합물 23의 10 g을 질소 분위기 하에 무수 THF 150 ml 및 헵탄 70 ml에 용해시키고, 용액을 -20℃로 냉각시켰다. 헵탄 중 부틸리튬의 2.7 M 용액 9.5 ml을 첨가한 후에, 수득된 용액을 -20℃에서 1시간 동안 교반하고, 거기에 트리메틸실릴 클로라이드 (TMSCl) 3 ml을 첨가하고, 생성된 혼합물을 15분 동안 -20℃에서 교반하고, 이어서 실온으로 가온되도록 하였다. 추가 1시간 동안 교반한 후, 물 50 ml을 첨가하였다. 유기 상을 분리하고, 염수로 세척하고, 건조시키고, 증발시켜 오렌지-갈색 반고체 잔류물로서의 화합물 24의 9.9 g을 수득하였다 (수율: 100%).



[0444]

[0445]

c) 중간체 24를 질소 분위기 하에 무수 THF 500 ml에 용해시키고 용액을 -60℃로 냉각시켰다. 헵탄 중 BuLi의 2.7 M 용액을 한번에 첨가하고 혼합물을 -30℃로 가온되도록 하고, 이어서 디메틸카르바밀 클로라이드 11.5 ml를 첨가하였다. -20℃에서 15분 동안 교반한 후, 혼합물을 0℃로 가온되도록 하고, 거기에 물 100 ml를 첨가하였다. 유기 상을 분리하고, 염수로 세척하고, 건조시키고 증발시켜 적색 잔류물로서의 화합물 25를 수득하였다 (수율: 58%).

¹H-NMR: δ (ppm) 0.35 (s, 18 H), 0.90 (t, 6H), 1.28 (m, 36 H (18xCH₂)), 1.61 (m, 4H), 2.69 (dd, 4H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00 (TMS), 13.72 (CH₃), 22.23 (CH₂), 28.95-31.52 (9xCH₂), 136.45, 142.98, 146.82, 152.40, 183.66

[0446]

[0447]

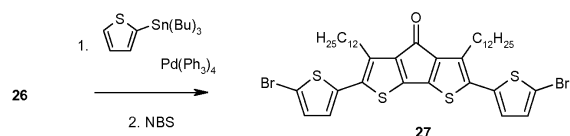
d) 화합물 26으로의 추가적 반응을 위해, 화합물 25를 단리시키는 것은 필요하지 않았다. c)의 유기 상을 분리하고 염수로 세척하였다. 거기에 N-브로모모숙신이미드 (NBS) 37.4 g을 0℃에서 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 0℃에서, 및 추가 1시간 동안 실온에서 교반하였다. 증발 후, 잔류물을 물로 세척하고 메탄올 200 ml에 현탁시켰다. 혼합물을 환류 하에 1시간 동안 가열하고 이후 실온으로 냉각시켰다. 여과하여 암자색 플레이크로서의 생성물 26을 수득하였다 (수율: 55%).

¹H-NMR: δ (ppm) 0.88 (t, 6H), 1.26 (m, 36 H (18xCH₂)), 1.59 (m, 4H), 2.57 (dd, 4H) ¹³C-NMR: δ (ppm) 14.50 (CH₃), 23.09 (CH₂), 29.40-32.31 (9xCH₂), 111.10 (C-Br), 137.31, 139.78, 147.35, 182.13.

[0448]

[0449]

실시예 12: 빌딩 블록 27의 합성



[0450]

[0451]

테트라키스트리페닐포스피노 팔라듐 0.94 g을 톨루엔 100 ml 중 화합물 26의 11.13 g 및 2-(트리부틸주석)-티오펜 15.1 g의 탈기된 용액에 첨가하고, 혼합물을 환류 하에 16시간 동안 가열하고, 실온으로 냉각시키고, 실리카 겔을 통해 여과하였다. 여과물을 증발시키고, 잔류물을 메탄올 100 ml에 현탁시키고, 1시간 동안 교반하고, 여과하여 암청빛 고체로서의 3,5-디도데실-2,6-디(티엔-2-일)-시클로펜타[2,1-b;3,4-b']디티오펜-4-온 10.5 g을 수득하였다 (수율: 95%).

¹H-NMR: δ (ppm) 0.93 (t, 6H), 1.32 (m, 36 H (18xCH₂)), 1.65 (m, 4H), 2.83 (dd, 4H), 7.06 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 7.32 (dd, 2H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 14.51 (CH₃), 23.08 (CH₂), 28.60-32.31 (9xCH₂), 126.02, 126.32, 127.68, 134.15, 135.32, 141.04, 146.84, 184.20 (C=O)

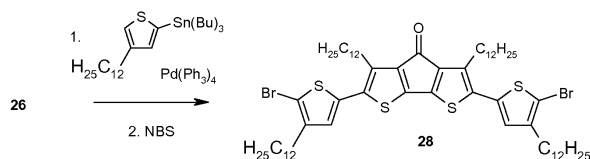
[0452]

[0453]

이전 생성물 11.15 g을 THF 100 ml에 용해시키고 용액을 0℃로 냉각시켰다. 거기에 NBS 5.7 g을 첨가하고, 생성된 혼합물을 30분 동안 0℃에서, 및 추가적 1시간 동안 실온에서 교반하였다. 용매를 증발시키고, 잔류물을

메탄올에 현탁시키고 여과하여 암청빛 고체로서의 화합물 27의 13.0 g을 수득하였다 (수율: 95%).

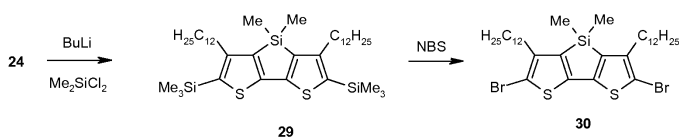
[0454] 실시예 13: 빌딩 블록 28의 합성



[0456] 4-도데실-2-(트리부틸주석)-티오펜을 사용하여, 상응하는 디알킬화 변이체 28을 유사한 절차로 수득하였다.

[0457] ¹H-NMR: δ (ppm) 0.85 (2xt, 12H), 1.1-1.4 (m, 40 H), 1.59 (m, 8H), 2.48 (dd, 8H), 7.77 (s, 2H)

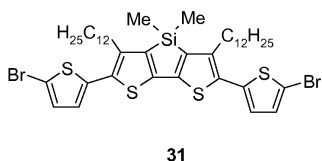
[0458] 실시예 14: 빌딩 블록 30의 합성



[0460] a) 무수 THF 150 ml 중 화합물 24의 용액을 -40℃로 냉각시켰다. 헵탄 중 BuLi의 2.7 M 용액 16 ml를 첨가하고 생성된 용액을 -20℃에서 15분 동안 교반하였다. 거기에 디메틸 디클로로 실란 2.58 g을 첨가하고, 혼합물을 0℃에서 30분 동안, 및 추가 1시간 동안 실온에서 교반하고, 이어서 1N 염산 50 ml를 첨가하였다. 유기 상을 분리하고, 염수로 세척하고, 건조시키고 증발시켜 무색 액체로서의 화합물 29를 수득하였다 (수율: 95%).

[0461] b) NBS를 사용하여 실시예 11d에 나타난 방법과 유사하게 브롬화를 수행하여 화합물 30을 수득하였다.

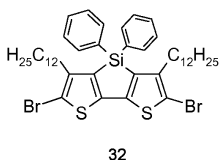
[0462] 실시예 15: 빌딩 블록 31의 합성



[0464] 실시예 12에 나타난 반응 순서와 동일하나, 출발 물질 30을 사용하여 화합물 31을 수득하였다.

[0465] ⁴¹H-NMR: δ (ppm) 0.40 (s, 6H), 0.78 (t, 6H), 1.1 - 1.3 (m, 36H), 1.45 (m, 4H), 2.61 (dd, 4H), 6.73 (d, 2H), 6.87 (d, 2H) ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00, 17.20, 25.77, 31-38 (tot. 20 C), 114.40, 127.95, 133.05, 133.50, 140.71, 147.83, 148.19, 149.58

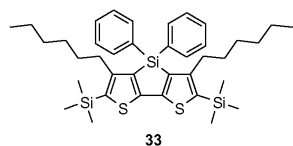
[0466] 실시예 16: 빌딩 블록 32의 합성



[0468] 실시예 14에 나타난 반응 순서와 동일하나, 디메틸 디클로로 실란을 디페닐 디클로로 실란 당량으로 대체하여, 전체 수율 90%로 화합물 32를 수득하였다.

[0469] ¹³C- NMR: δ (ppm) 0.02, 17.30, 25.89, 31-38 (tot. 20 C), 111.186, 144.48, 147.95, 150.01

[0470] 실시예 17: 빌딩 블록 33의 합성

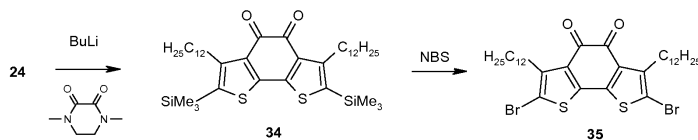


[0472] 유사한 방법 (실시에 14 및 16)으로, 화합물 33을 합성할 수 있었다.

¹H-NMR: δ (ppm) 0.34 (s, 18 H), 0.87 (t, 6H), 1.1-1.4 (m, 16H), 2.41 (dd, 4H), 7.3-7.4 (m, 8H), 7.65 (m, 2H). ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00, 14.72, 23.15, 28.72, 29.31, 29.89, 31.56, 129.84, 135.02, 136.01, 141.08, 141.41, 155.18

[0473]

[0474] 실시예 18: 빌딩 블록 35의 합성



[0475]

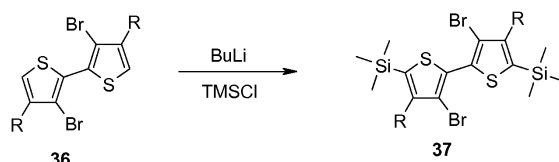
[0476] a) 디클로로디메틸실란 대신 1,4-디메틸피페라진-2,3-디온 3.20 g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 12에 따라, 적색 분말로서의 화합물 34를 수득하였다 (수율: 40%).

¹H-NMR: δ (ppm) 0.00 (s, 18H), 0.87 (t, 6H), 1.24 (m, 36 H (18xCH₂)), 1.62 (m, 4H), 2.57 (dd, 4H). ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00 (TMS), 13.79 (CH₃), 21.97 (CH₂), 28.63-31.72 (10xCH₂), 136.45, 142.98, 146.82, 152.40, 174.83

[0477]

[0478] b) NBS를 사용하여 실시예 11d에 나타난 방법과 유사하게 브롬화를 수행하여 화합물 35를 수득하였다.

[0479] 실시예 19: 빌딩 블록 39의 합성



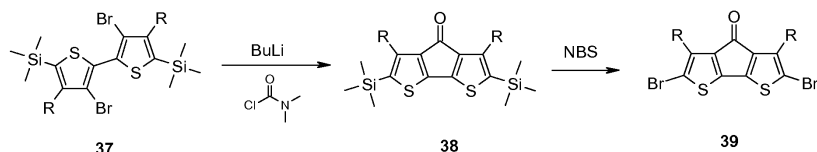
(R = H)

[0480]

[0481] a) 새롭게 제조된 LDA 용액 (부틸리튬 [헵탄 중 2.7 M] 82 ml, 디-이소프로필 아민 22.6 g 및 무수 THF 300 ml)에, -78℃에서 질소 분위기 하에 무수 THF 150 ml 중 3,3'-디브로모-2,2'-디티오펜 36의 32.4 g의 용액을 천천히 첨가하였다. 용액을 -20℃로 천천히 가온하고, 15분 동안 교반하고, 이어서 -78℃로 재-냉각시켰다. 트리메틸 실릴클로라이드 27.2 g을 한번에 첨가하고, 용액을 0℃로 천천히 가온되도록 하였다. 0℃에서 1시간 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 물 100 ml를 첨가함으로써 켄칭시켰다. 상을 분리하고 유기 상을 염수로 2회 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 잔류물을 메탄올에 현탁시키고, 형성된 고체를 여과에 의해 회수하고, 진공 하에 건조시켰다. 회백색 분말로서의 표제 화합물 37의 43 g을 수득하였다 (92 %).

¹H-NMR: δ (ppm) 0.00 (s, 18 H), 6.81 (s, 2 H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00 (TMS), 113.14 (C3), 134.11, 137.15, 143.05

[0482]



(R = H)

[0483]

[0484] b) 3,3'-디브로모-5,5'-디-트리메틸실릴-2,2'-디티오펜 37의 46.8 g을 질소 분위기 하에 무수 THF 500 ml에 용해시키고 -60℃로 냉각시켰다. 부틸 리튬 (헵탄 중 2.7 M) 78 ml를 한번에 첨가하였다. 온도를 대략 -40℃로 상승시켰다. 드라이아이스조를 제거하고 반응 혼합물을 -30℃로 천천히 가온하였다. 이때 무수 THF 20 ml 중 디메틸 카르바모일 클로라이드 11.5 ml를 한번에 첨가하였다. 온도를 대략 -20℃로 상승시키고 반응 혼합물을 그 온도에서 15분 동안 교반하고, 이어서 0℃로 천천히 가온하였다. 반응 혼합물을 물 100 ml를 첨가함으로써 켄칭시켰다. 상을 분리하고 유기 상을 염수로 2회 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 용매를 증발시켜 적색 잔류물 33.1 g을 수득하였으며, 이는 대략 90%의 생성물 38을 함유하였다 (NMR; 88.5% 수율에 해당됨). 플래쉬 크로마토그래피 또는 메탄올 중 현탁액에 의해 정제를 달성할 수 있었다.

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) 7.05 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) 125.41 (C4), 141.08 (C2), 147.42 (C3), 152.21 (C5), 180.51 (C=O)

[0485]

[0486]

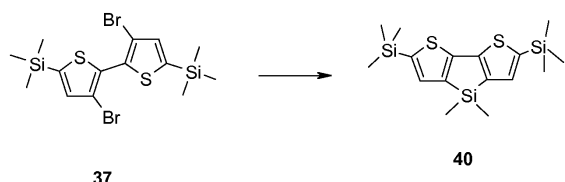
c) N-브로모 숙신이미드 37.4 g을 반응 단계 b)으로부터의 유기 상에 한번에 0℃에서 첨가함으로써 유기 상을 브롬화 단계에 직접 사용할 수 있었다. 반응 혼합물을 0℃에서 30분 동안, 및 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 증발 건조 시킨 후, 잔류물을 각각 200 ml 물로 2회 세척하고, 이를 따라내고, 이어서 1시간 동안 200 ml 메탄올 중에서 비등시켰다. 실온으로 냉각시킨 후 생성물을 여과에 의해 수집하였다. 암색 바이올렛 플레이크로서의 표제 화합물 39의 30.1 g을 수득하였다 (85.2 %).

[0487]

[0488]

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) 6.99 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) 114.17 (C5), 124.62 (C4), 139.74 (C2), 148.80 (C3), 180.51 (C=O)

실시예 20: 빌딩 블록 40의 합성



[0489]

[0490]

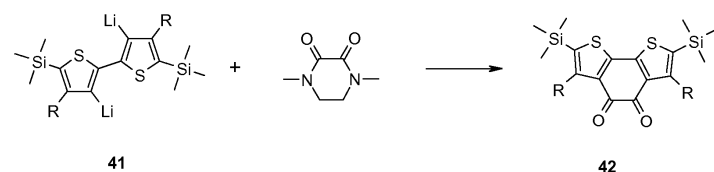
무수 THF 150 ml 중 3,3'-디브로모-5,5'-디-트리메틸실릴-2,2'-디티오펜 (37) 9.37 g의 용액을 -40℃로 냉각시켰다. 부틸 리튬 (헵탄 중 2.7 M) 16 ml를 한번에 첨가하고 생성된 용액을 15분 동안 -20℃에서 교반하였다. 디메틸 디클로로 실란 2.58 g을 한번에 첨가하고 반응 물질을 0℃에서 30분 동안, 및 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 1N HCl 50 ml를 첨가함으로써 킨칭시켰다. 상을 분리하고 유기 상을 염수로 2회 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 용매를 증발시켜 무색 액체로서의 표제 화합물 40의 6.95 g (이론치의 95%)을 수득하였으며, 이는 NMR에 의한 측정에서 거의 순수하였다.

[0491]

[0492]

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) 0.00 (s, 18H), 0.08 (s, 6H), 6.83 (s, 2 H)

실시예 21: 빌딩 블록 45 및 46의 합성



(R = H)

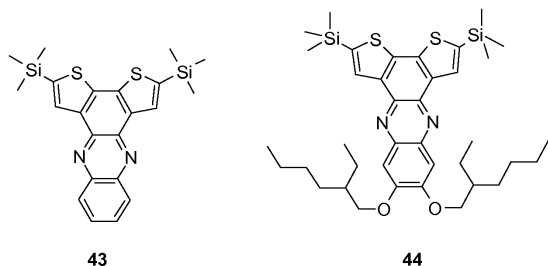
[0493]

[0494]

a) 무수 THF 150 ml 중 3,3'-디브로모-5,5'-디-트리메틸실릴-2,2'-디티오펜 (41) 9.37 g의 용액을 -40℃로 냉각시켰다. 부틸 리튬 (헵탄 중 2.7 M) 16 ml를 한번에 첨가하고 생성된 용액을 15분 동안 -20℃에서 교반하였다. 1,4-디메틸-피페라진-2,3-디온 3.20 g을 한번에 첨가하고 반응 혼합물을 실온으로 가온되도록 하고, 이 온도에서 추가 1시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 1N HCl 50 ml를 첨가함으로써 킨칭시켰다. 상을 분리하고 유기 상을 염수로 2회 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 용매를 증발시켜 적색 잔류물을 수득하였으며, 이를 헥산에 현탁시켰다. 수득한 슬러리를 1시간 동안 교반하고, 이어서 여과하였다. 필터 케이크를 헥산으로 세척하고, 진공 하에 건조시켰다. 암적색 분말로서의 표제 화합물 42의 3.4 g을 수득하였다 (이론치의 46%).

[0495]

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) 0.00 (s, 18H), 7.23 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) 0.00, 134.53, 136.08, 142.68, 148.47, 175.31



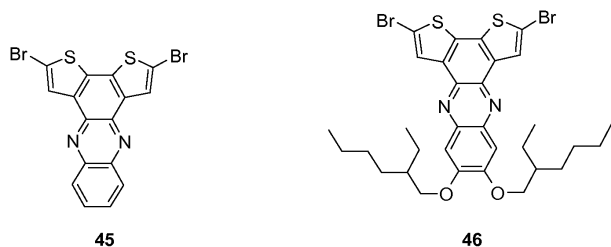
[0496]

[0497]

b) 상기 생성물 42를 o-디아미노벤젠과 반응시킴으로써, 하기 화합물 43을 수득하고; o-디아미노벤젠 대신에 1,2-디아미노-4,5-디(2-에틸헥실옥시)-벤젠을 사용하여 화합물 44를 수득하였다. 일반적 절차: 화합물 42의 10 mmol 및 방향족 오르토-디아민 10 mmol을 에탄올 50 ml에 용해시키고, 2시간 동안 환류시켰다. 0℃로 냉각시킨 후, 황색 침전물을 여과하고, 저온 에탄올로 세척하고, 진공 오븐에서 건조시켜 해당 퀴녹살린 43 또는 44를 수득하였다.

[0498]

43의 NMR-스펙트럼: $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) 0.20 (s, 18H), 7.47 (dd, 2H), 7.94 (dd, 2H), 8.17 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) 0.00, 129.08, 131.48, 135.64, 139.82, 140.01, 140.45, 141.26



[0499]

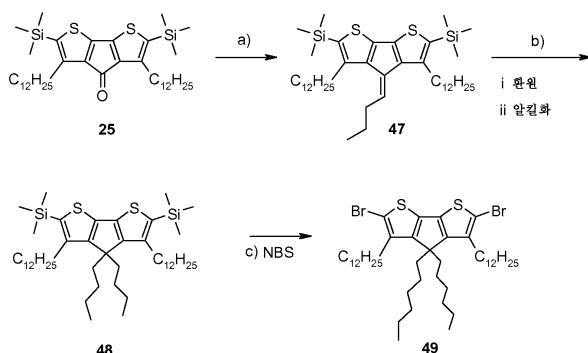
[0500]

THF 100 ml 중 43 또는 44의 용액에, N-브로모-숙신이미드 2 당량을 한번에 첨가하고 반응 혼합물을 40℃로 가열하고, 이 온도에서 16시간 동안 교반하였다. 이어서 용매를 증발시키고, 잔류물을 물로 수회 세척하고, 이어서 에탄올로부터 재결정하였다. 60-80% 수율로 상응하는 퀴녹살린 45 또는 46을 수득하였다.

[0501]

[0502]

실시예 22: 빌딩 블록 49의 합성



[0503]

[0504]

a) THF 5 ml 중 화합물 25의 0.5 g의 용액을 -20℃에서 부틸 리튬 1.1 eq.으로 처리하고 이어서 0℃로 천천히 가온하였다. 반응물을 트리플루오로 아세트산 무수물 1.1 eq.을 첨가함으로써 켄칭시키고, 실온에서 추가 1시간 동안 교반하였다.

[0505]

tert.부틸메틸에테르 10 ml를 첨가하고 반응 혼합물을 중탄산나트륨 및 염수로 세척하였다. 유기 상을 분리하고 황산나트륨 상에서 건조시키고, 증발 건조시켰다. 잔류물을 DMSO 5 ml 및 트리플루오로아세트산 0.1 ml에 용해시키고, 70℃에서 5시간 동안 교반하고, 냉각시키고 포화 중탄산나트륨 용액에 부었다. 수성 슬러리를 tert.부틸-메틸에테르로 2회 추출하고, 합한 유기 상을 염수로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 증발 건조시켰다. 회색빛-백색 고체로서의 화합물 47의 0.35 g을 수득하였다.

[0506] b) 톨루엔 중 상기로부터의 생성물의 용액을 Red-Al (THF 중 1 M) 3 eq.으로 처리하고, 2시간 동안 80℃에서 교반하였다. 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 후속적으로 묽은 HCl 및 염수로 세척하였다. 유기 상을 황산나트륨 상에서 건조시키고, 증발 건조시켰다.

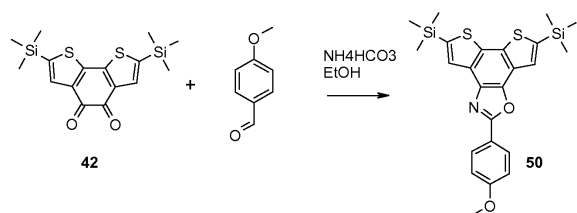
[0507] 상기로부터의 잔류물을 DMSO에 용해시키고, 부틸 브로마이드 1.5 eq., KOH 5 eq. 및 KI 촉매량을 첨가한 후, 실온에서 16시간 동안 교반하였다. 반응 물질을 묽은 HCl에 붓고 수성 슬러리를 헥산으로 2회 추출하였다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 증발 건조시켰다. 잔류물을 플래쉬 크로마토그래피에 의해 추가로 정제하여 백색 고체로서의 화합물 48의 0.29 g을 수득하였다.

[0508] c) 실시예 11d의 최종 단계에 기재된 방법에 따라 브롬화를 수행하여 화합물 49를 수득하였다.

¹H-NMR: δ (ppm) 0.81 (2x t, 12H), 0.9 (m, 4H), 1.1 – 1.3 (m, 46H), 1.48 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 2.63 (dd, 4H)

[0509]

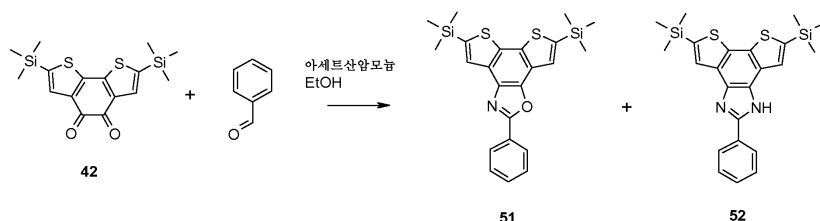
[0510] 실시예 23: 빌딩 블록 50의 합성



[0511]

[0512] 에탄올 (abs) 10 ml 중 화합물 42의 2.00 g (5.5 mmol)에 아니스알데히드 1 ml (8.23 mmol) 및 암모늄히드로카르보네이트 2.17 g (27.42 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 질소 하에 환류에서 가열하고, 25℃로 냉각시키고, 생성물을 여과하고 에탄올로 세척하였다 (수율: 1.66g (63%)).

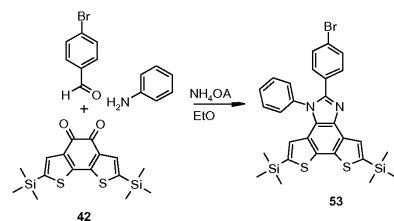
[0513] 실시예 24: 빌딩 블록 51 및 52의 합성



[0514]

[0515] 에탄올 (abs) 6 ml 중 화합물 42의 0.25 g (0.7 mmol)에 벤즈알데히드 0.11 g (1.0 mmol) 및 아세트산암모늄 0.26 g (3.43 mol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 질소 하에 환류에서 가열하고, 25℃로 냉각시키고, 생성물을 여과하고 플래쉬 마스터 (용리액 헵탄 : 에틸 아세테이트 5:1)를 사용하는 칼럼 크로마토그래피로 분리하였다 (화합물 51의 수율: 0.05g (17%); 화합물 52의 수율: 0.24g (83%)).

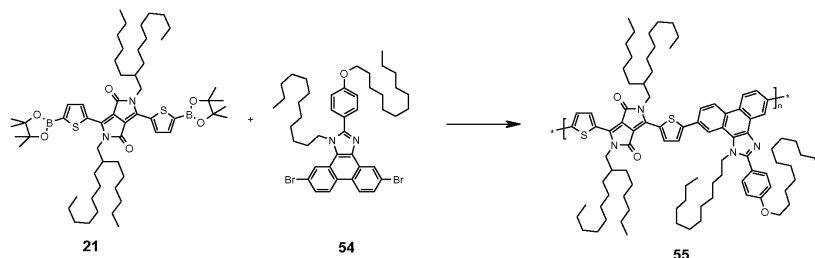
[0516] 실시예 25: 빌딩 블록 53의 합성



[0517]

[0518] 아세트산 80 ml 중 화합물 42의 4.00 g (11.0 mmol)에, 4-브로모벤즈알데히드 2.23 g (12.1 mmol), 아닐린 1.17g (12.6 mmol) 및 아세트산암모늄 3.38 g (43.9 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 45분 동안 질소 하에 130℃에서 교반하고, 25℃로 냉각시키고, 생성물을 여과하고, AcOH / MeOH로 세척하였다. (수율: 4.5 g (67.8%)).

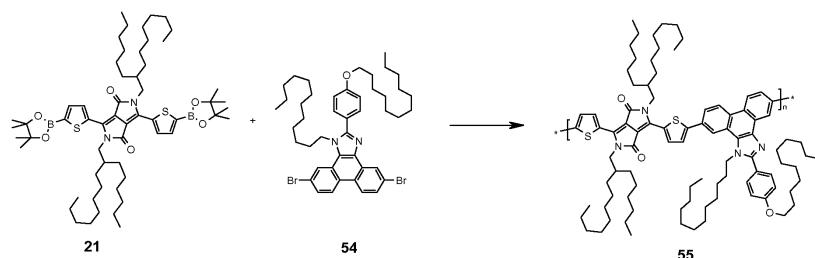
[0519] 실시예 26: 중합체 55의 합성



[0520]

[0521] 화합물 54를 W006/097419의 실시예 9에 따라 합성하였다. 중합체 2의 합성을 위한 방법에 따라, 화합물 21의 0.62 g, 화합물 54의 0.50 g을 반응시켜 중합체 55를 수득하였다. 펜탄 및 시클로헥산을 사용해 속슬렛 추출에 의해 정제를 수행하고, 이어서 중합체를 THF로 추출하여 암색 분말로서의 화합물 55의 0.82g을 수득하였다. 몇몇 중합체를 스즈끼 중합 조건 (실시예 1 참조)를 사용하여 상기 기재된 빌딩 블록을 사용하여 합성할 수 있었다. 따라서, 트리메틸-실릴 보호기를 함유하는 모든 기재된 빌딩 블록, 예컨대 화합물 33, 40, 42, 50, 51, 52 및 53은 실시예 11d의 유사한 조건을 사용하여 상응하는 디브로마이드로 변환될 수 있었다. 이러한 상응하는 디브로마이드 및 이미 기재된 디브로마이드 26, 27, 28, 30, 32, 35, 39, 45, 46 및 49는 DPP-비스보론산 에스테르, 예컨대 화합물 21의 조합에서 단량체로서 사용되어 본 발명에 의해 청구된 중합체를 형성할 수 있었다. 모든 이러한 디브로마이드는 공지된 방법을 사용하여 비스 보론산 에스테르로 전환할 수 있었다. 이러한 상응하는 비스-보론산 에스테르는 이어서 DPP-디브로마이드, 예컨대 1, 3, 8 및 12의 조합에서 단량체로서 사용되어 본 발명에 의해 청구된 중합체를 형성할 수 있었다.

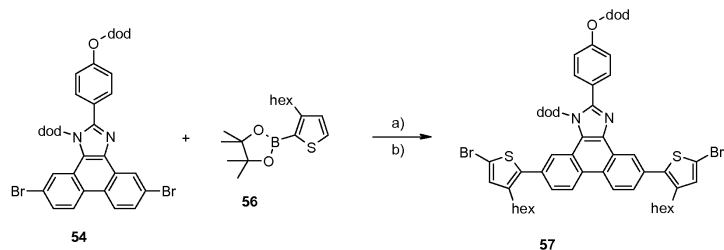
[0522] 실시예 26: 중합체 55의 합성



[0523]

[0524] 화합물 54는 W006/097419의 실시예 9에 따라 합성되었다. 중합체 16의 합성을 위한 방법에 따라, 화합물 21의 0.62 g, 화합물 54의 0.50 g을 반응시켜 중합체 55를 수득하였다. 펜탄 및 시클로헥산을 사용해 속슬렛 추출에 의해 정제하고, 이어서 중합체를 THF로 추출하여 암색 분말로서의 화합물 55의 0.82g을 수득하였다. M_w 130'000, 다분산도 5.5.

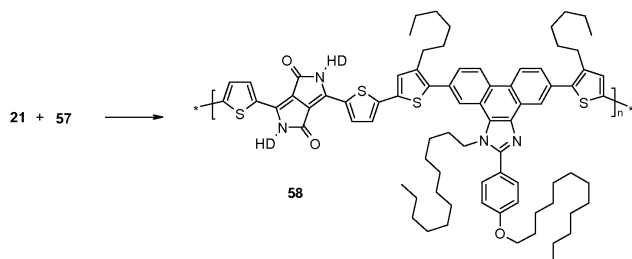
[0525] 실시예 27: 중합체 58의 합성



[0526]

[0527] a) 3구-플라스크에서 (아르곤으로 미리 탈기시킨) 물 15 ml에 용해된 인산칼륨 (K_3PO_4) 3.95 g을 테트라히드로푸란 50 ml 중 화합물 54의 5.00 g, 화합물 56의 5.49 g, 트리-tert-부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트 ($(t-Bu)_3P \cdot HBF_4$) 0.17 mg 및 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐 (0) ($Pd_2(dba)_3$) 86 mg의 탈기된 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 환류로 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 수층을 디클로로에탄으로 3회 추출하고 합한 유기 층을 물로 세척하고, 건조시키고 용매를 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 시클로헥산으로 실리카겔 상에서 여과하였다. 갈색빛 오일 5.6 g을 수득하였다. 이 오일 4 g을 클로로포름 40 ml에 용

해시키고, 얼음 층으로 0℃로 냉각시켰다. N-브로모숙신이미드 1.38 g을 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 실온으로 가온되도록 하였다. 반응 혼합물을 여과하고, 여과물을 감압 하에 농축시켰다. 이어서 필터 케이크를 물/클로로포름 (1:1)으로 용해시켰다. 층을 분리하고, 이어서 수층을 클로로포름으로 1회 추출하고, 합한 유기 층을 감압 하에 농축시켰다. 디클로로메탄 / 헥산(1:2)으로 실리카 겔 여과에 의해 추가로 정제하여 목적 생성물 3.2 g을 수득하였다.



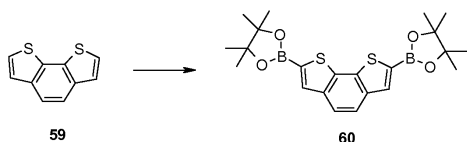
[0528]

[0529]

b) 중합체 16의 합성을 위한 방법에 따라, 화합물 21의 1.0 g 및 화합물 57의 1.14 g을 반응시켜 중합체 58을 수득하였다. 펜탄 및 시클로헥산을 사용해 속슬렛 추출에 의해 정제하였다. 이어서 중합체를 THF로 추출하여 암색 분말로서의 화합물 58의 1.23g을 수득하였다. M_w 64'000, 다분산도 2.5.

[0530]

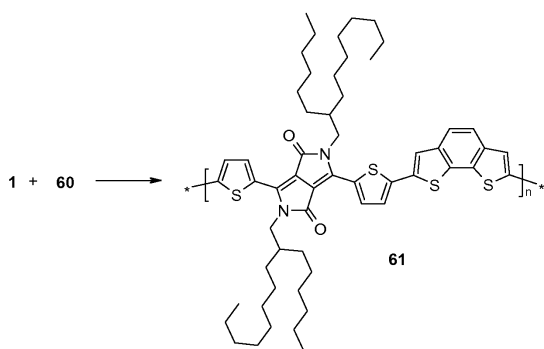
실시예 28: 중합체 61의 합성



[0531]

[0532]

a) 부틸 리튬 (헵탄 중 2.7 M) 8.5 ml를 무수 THF 20 ml 중 화합물 59의 2.00 g의 냉각된 (-20℃) 용액에 첨가하였다. 생성된 용액을 1시간 동안 실온에서 교반하고, -40℃로 냉각시켰다. 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥소보롤란 5.2 g을 한번에 첨가하고, 용액을 0℃로 천천히 가온하고, 30분 동안 교반을 지속하였다. 반응물을 묽은 HCl을 첨가함으로써 키펀싱시키고 생성물을 TBME으로 2회 추출하였다. 합한 유기 추출물을 건조시키고 증발시키고 헥산으로부터의 반복적 결정화에 의해 정제하여 조 화합물 60을 수득하였다. 백색 분말로서의 화합물 60의 2.3 g을 수득하였다.

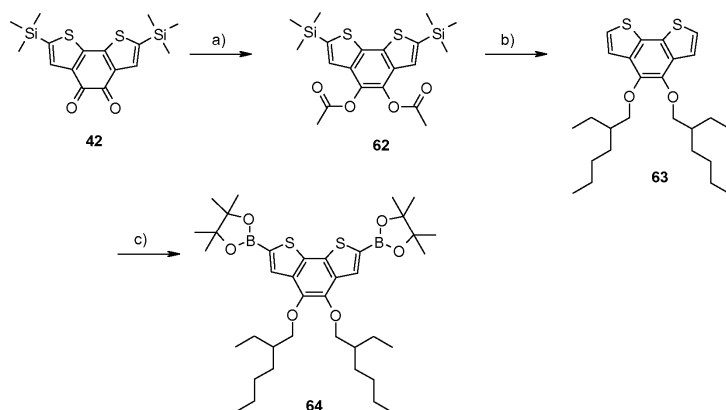


[0533]

[0534]

b) 중합체 16의 합성을 위한 절차에 따라, 화합물 1의 1.0 g 및 화합물 60의 0.49 g을 반응시켜 중합체 61을 수득하였다. 헥산, 시클로헥산, THF 및 클로로포름을 사용해 속슬렛 추출에 의해 정제하여 암색 분말로서의 화합물 61의 1.7 g을 수득하였다 (THF 분획 중 0.8 g 및 클로로포름 분획 중 0.9 g). 클로로포름 분획은 M_w = 11'800, 다분산도 = 1.61 (HT-GPC에 의해 측정)을 갖는 목적 중합체를 함유하였다.

[0535] 실시예 29: 중합체 65의 합성

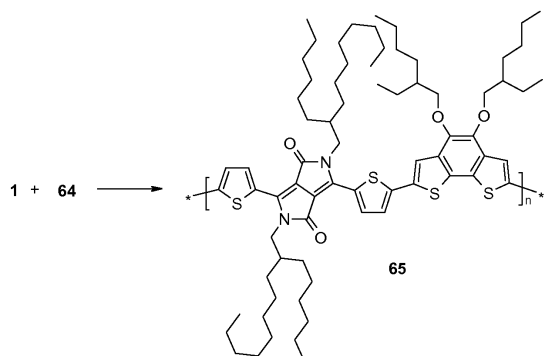


[0536]

[0537] a) 아연 분말 3.71 g, 아세트산 무수물 5.4 ml 및 트리에틸아민 11 ml을 디클로로메탄 50 ml 중 화합물 42의 2.0 g의 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 실온에서 교반하고, 이어서 후속적으로 묽은 HCl, 묽은 중탄산나트륨 및 물로 세척하였다. 용매를 증발시켜 초록빛 오일로서의 화합물 62를 수득하였으며, 이를 추가의 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

[0538] b) 세슘카르보네이트 5.9 g 및 에틸-헥실브로마이드 5.3 ml를 아세트니트릴 중 화합물 62의 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 환류시키고, 이어서 증발 건조시켰다. 잔류물을 TBME에 현탁시키고, 후속적으로 묽은 HCl, 물 및 염수로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 용매를 증발시키고 정제를 수행하여 황색 액체로서의 화합물 63을 수득하였다.

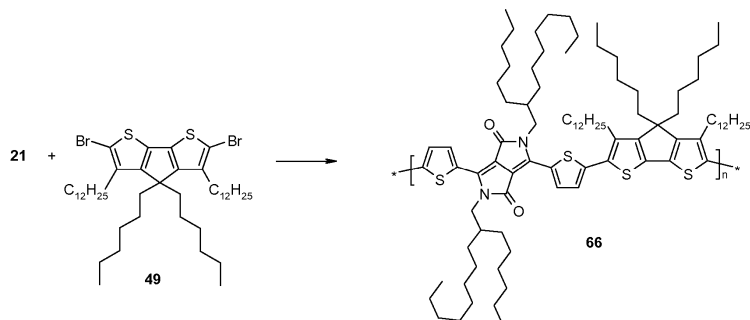
[0539] c) 단량체 60에 대해 기재된 바와 동일한 방식으로 화합물 63을 화합물 64로 전환시켰다.



[0540]

[0541] d) 중합체 16의 합성을 위한 절차에 따라, 화합물 1의 1.0 g 및 화합물 64의 0.74 g을 반응시켜 중합체 65를 수득하였다. 속슬렛 추출에 의해 정제하여, 암색 분말로서의 화합물 65를 수득하였다

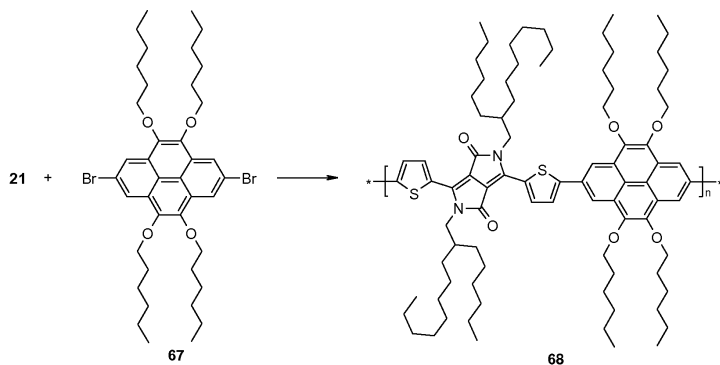
[0542] 실시예 30: 중합체 66의 합성



[0543]

[0544] 중합체 66을 중합체 16의 절차에 따라 제조하였다.

[0545] 실시예 31: 중합체 68의 합성



[0546]

[0547] 화합물 67을 W02010/006852에 따라 제조하였다. 중합체 68을 중합체 16의 절차에 따라 수득하였다. 화합물 21의 400.5 mg 및 화합물 67의 304.3 mg을 반응시켜 중합체 68을 수득하였다. 시클로헥산을 사용하는 속슬렛 추출로 정제하여 암색 분말로서의 화합물 68 (시클로헥산 분획)의 499 mg을 수득하였다. Mw = 76'000, 다분산도 = 2.2 (HT-GPC에 의해 측정).

표 1: 유기 전계 효과 트랜지스터 적용 실시예

중합체 4를 중합체 61 및 68로 대체함으로써 실시예 2에 따라 추가의 유기 전계 효과 트랜지스터를 제조하였다. 표 3을 참조한다.

표 3:

실시예	중합체	이동도 [cm^2/Vs]	온/오프 비	임계 전압 (V)
28	61	1.3×10^{-3}	4.6×10^5	-6.3
31	68	1.0×10^{-3}	3.6×10^4	2.9

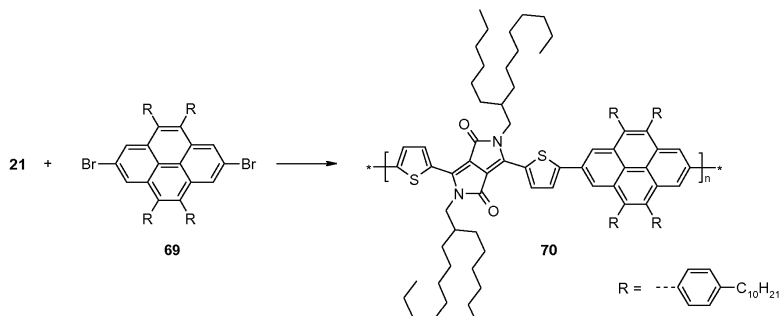
표 4: 벌크 이종접합 태양 전지 적용 실시예

중합체 4를 중합체 61 및 68로 대체함으로써 실시예 2에 따라 추가의 벌크 이종접합 태양 전지를 제조하였다. 표 2를 참조한다.

표 2:

실시예	중합체	전계 효율 [%]	Jsc [mA/cm^2]	충전율 [%]	Voc [V]
28	61	1.7	5.8	42	0.72
31	68	1.1	2.4	56	0.87

[0548] 실시예 32: 중합체 70의 합성



[0549]

[0550] 화합물 69를 W02010/006852에 따라 제조하였다. 중합체 70을 중합체 16의 절차에 따라 수득하였다.