



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월11일

(11) 등록번호 10-1568436

(24) 등록일자 2015년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/12 (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)

H01L 31/04 (2014.01) *H01L 51/05* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7011415

(22) 출원일자(국제) 2008년10월16일

심사청구일자 2013년10월15일

(85) 번역문제출일자 2010년05월25일

(65) 공개번호 10-2010-0101575

(43) 공개일자 2010년09월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/063919

(87) 국제공개번호 WO 2009/053291

국제공개일자 2009년04월30일

(30) 우선권주장

07119283.5 2007년10월25일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

EP1078970 A

WO2005049695 A1

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)

(72) 발명자

플로레 장-샤를르

프랑스 에프-68100 뮐우즈 뤼 티에 10

베렌스 올리히

독일 79589 빈첸 임 운터보르트 38아

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 유기 반도체로서 케토피롤

(57) 요약

하기 화학식 (Ia)(식 중, X는 CR이고, R은 H 또는 제1항에서 정의된 바와 같은 치환기임)의 부분 또는 하기 화학식 (Ib) 또는 (Ic)(모든 다른 기호는 제1항에서 정의된 바와 같음)의 또다른 케토피롤 부분을 1 이상 포함하는 단량체 또는 중합체 화합물은 유기 용매 중에서의 양호한 용해도 및 우수한 막형성 특성을 보인다. 또한, 본 발명에 따른 중합체를 반도체 소자 또는 유기 광기전(PV) 소자(태양 전지)에 사용할 경우 고효율의 에너지 전환, 우수한 전계 효과 이동도, 양호한 온/오프 전류비 및/또는 우수한 안정성이 관찰될 수 있다.

(72) 발명자

비네발트 프랑크

프랑스 에프-68220 헤겐하임 뒤 드 아겐탈 63

키르너 한스 위르크

스위스 체하-4056 바젤 란트스크론슈트라쎄 47

튀르비에 마띠유 제 에르

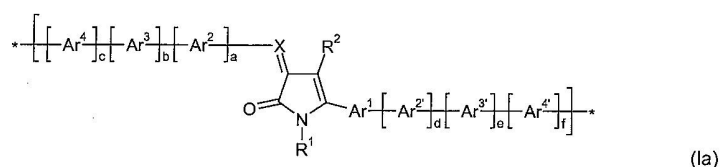
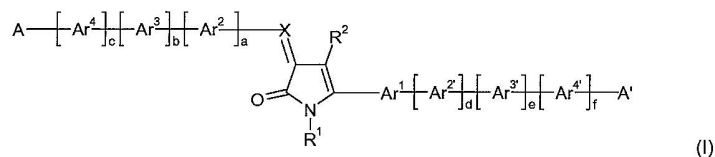
프랑스 에프-68170 릭생 뒤 뒤 뺨띠 랑도 15

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I)의 화합물 또는 하기 화학식 (Ia)의 반복 단위를 포함하는 상응하는 소중합체 또는 중합체, 또는 이러한 화합물, 소중합체 또는 중합체의 호변체를 포함하는 층을 갖는 반도체 소자:

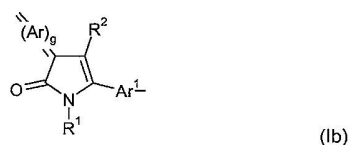


상기 식 중, a, b, c, d, e 및 f는 0~3의 범위이고;

A, A', R¹, R²는 각각 독립적으로 수소; E; C₁-C₂₅알킬, C₂-C₂₅알케닐, C₂-C₂₄알키닐(이들 각각은 치환되지 않거나, E로 치환되거나, 존재할 경우 임의의 C,C-단일 결합에서 D가 개재되거나, E로 치환되고 존재할 경우 임의의 C,C-단일 결합에서 D가 개재됨); E로 치환될 수 있는 시클로알킬기; 또는 비치환된 페닐 또는 E로 치환된 페닐로 1회 또는 2회 축합될 수 있는 시클로알킬기; 시클로알케닐기; 케톤 또는 알데히드 기; 에스테르기; 카르바모일기; 실릴기; 실록사닐기; Ar¹⁰ 또는 -CR^{5,6}-(C₆H_{2g})-Ar¹⁰(여기서, g는 0, 1, 2, 3 또는 4임)으로부터 선택되거나; 또는

R² 및 Ar¹은, 이들이 결합하고 있는 비닐 부분과 함께, 치환되지 않거나 G로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기와 같은 고리를 형성하며;

X는 CR, 여기서, R은 R¹에 대하여 정의된 바와 같으며, 또는 하기 화학식 (Ib)의 또다른 케토피롤 부분이고:



상기 식 중, 지수 g는 0 또는 1이고, Ar은 존재할 경우 2개의 화학적 이중 결합에 의하여 분자의 나머지에 연결

되는 4가 잔기로서, =C₆H₄=와 같은 퀴논형 C₆-C₁₀ 고리계 및 화학식 $\begin{array}{c} G' \\ | \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ G \quad G' \end{array}$ 의 잔기로부터 선택되고;

R²에 연결되지 않은 경우의 Ar¹, 및 Ar², Ar^{2'}, Ar³, Ar^{3'}, Ar⁴, Ar^{4'} 및 Ar⁵는 서로 독립적으로 5~15개의 탄소 원자의 2가 탄소환 부분, 2~15개의 탄소 및 O, N, S, Si로부터 선택된 1~8개의 헤테로원자의 2가 복소환 부분(상기 부분들 각각은 공액된 또는 교차공액된 이중 결합, 삼중 결합, 또는 이중 결합과 삼중 결합 둘 다를 가짐) 또는 에틸렌 또는 에티닐 부분(이들 부분 각각은 비치환되거나 또는 E로 치환됨)으로부터 선택되며;

R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 수소, 불소, 시아노, 또는 불소, 염소 또는 브롬으로 치환될 수 있는 C₁-C₄알킬, 또

는 C₁-C₄알킬로 1~3회 치환될 수 있는 페닐을 나타내고,

Ar¹⁰은 치환되지 않거나 또는 G로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내며;

D는 -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO₂-; -OP(O)(OR'²⁹)O-; -OP(O)(R'²⁹)O-; -O-; -NR'²⁵-; -CR'²³=CR'²⁴-; 또는 -C≡C-이고;

E는 -OR'²⁹; -SR'²⁹; -SOR'²⁹; -SO₂R'²⁹; -NR'^{25, 26}; -COR'²⁸; -COOR'²⁷; -CONR'^{25, 26}; -CN; 니트로; -OP(O)(OR'²⁹)₂; -OP(O)(R'²⁹)₂; -Si(R'²⁹)₃; 또는 할로겐이며;

G 및 G'은 독립적으로 E; D가 개재될 수 있는 C₁-C₁₈알킬; 또는 E로 치환되거나, 2개 이상의 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재되거나, E로 치환되고 D가 개재된 C₁-C₁₈알콕시이며, 여기서

R'²³, R'²⁴, R'²⁵ 및 R'²⁶은 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₂-C₁₈알킬이고;

R'²⁷ 및 R'²⁸은 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₂-C₁₈알킬이며;

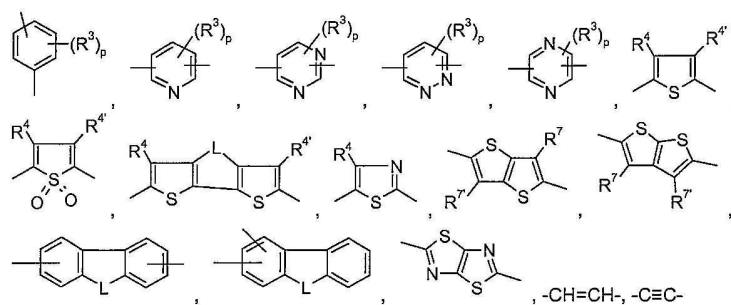
R'²⁹은 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₂-C₁₈알킬이고;

R'²⁹은 R'²⁹에 대하여 정의된 바와 같으나 R'²⁹은 H가 아니다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R²에 연결되지 않은 경우의 Ar¹, 및 Ar², Ar^{2'}, Ar³, Ar^{3'}, Ar⁴, Ar^{4'} 및 Ar⁵가 서로 독립적으로



로부터 선택되고, 여기서, L은 CR⁷R'⁷, C=O, C=NR⁷, O, S, NR⁷, SiR¹⁷R'¹⁷로부터 선택되며;

R³이 하나의 기 내에서 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 잔기 E; 치환되지 않거나, E로 치환되거나, 2개 이상의 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재되거나, E로 치환되고 D가 개재된 C₁-C₂₅알킬; 치환되지 않거나 G로 치환된 C₆-C₂₄아릴; 치환되지 않거나 G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴; 치환되지 않거나, E로 치환되거나, 2개 이상의 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재되거나, E로 치환되고 D가 개재된 C₁-C₁₈알콕시; C₇-C₂₅아랄킬(여기서, 아랄킬의 아르(=아릴)은 치환되지 않거나 G로 치환됨), 또는 -CO-R²⁸로부터 선택되거나, 또는 서로 인접하는 2개 이상의 R³기가 고리를 형성하며;

R^4 , $R^{4'}$, R^7 및 $R^{7'}$ 이 서로 독립적으로 수소, 잔기 E; 치환되지 않거나, E로 치환되거나, 2개 이상의 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재되거나, E로 치환되고 D가 개재된 C_1-C_{25} 알킬; 치환되지 않거나 G로 치환된 C_6-C_{24} 아릴; 치환되지 않거나 G로 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴; 치환되지 않거나, E로 치환되거나, 2개 이상의 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재되거나, E로 치환되고 D가 개재된 C_1-C_{18} 알콕시; C_7-C_{25} 아랄킬(여기서, 아랄킬의 아르(=아릴)은 치환되지 않거나 G로 치환됨), 또는 $-CO-R^{28}$ 을 의미하거나, 또는 R^4 및 $R^{4'}$ 이 고리를 형성하고;

R^{17} 및 $R^{17'}$ 이 R^{29} 와 같이 정의되는 것인 반도체 소자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 각각의 아릴은 페닐 및 티오펜으로부터 선택되는 것인 반도체 소자.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

A 및 A'이 독립적으로 수소; C_1-C_{25} 알킬 또는 C_2-C_{25} 알케닐(이들 각각은 치환되지 않거나 E로 치환되거나, 존재할 경우 C,C-단일 결합에서 D가 개재되거나, E로 치환되고 존재할 경우 C,C-단일 결합에서 D가 개재됨); Ar^{10} 또는 $-CR^{5,6}-(CH_2)_g-Ar^{10}$ 으로부터 선택되고;

Ar^{10} 이 페닐 및 티오펜으로부터 선택되며;

D가 $-S-$; $-O-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$ 이고;

E가 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25,26}$; $-CN$; 또는 할로겐이며;

G 및 G'이 독립적으로 E; D가 개재될 수 있는 C_1-C_{18} 알킬; 또는 E로 치환되거나, 2개 이상의 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재되거나, E로 치환되고 D가 개재된 C_1-C_{18} 알콕시이고, 여기서

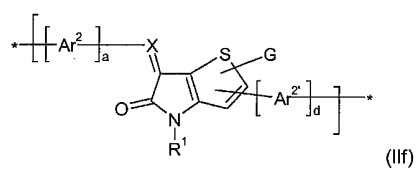
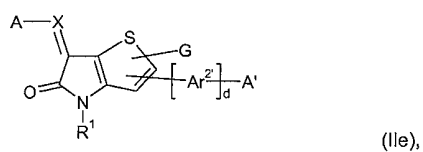
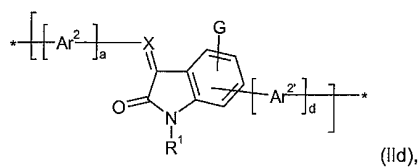
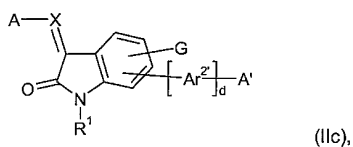
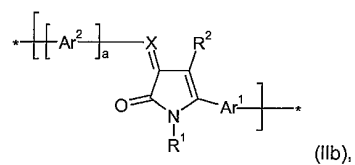
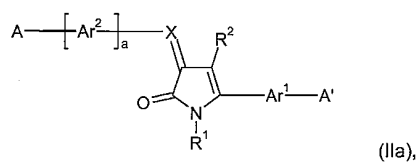
R^{23} , R^{24} , R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 H; 페닐; 티오펜; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 페닐 또는 티오펜; C_1-C_{18} 알킬이며;

R^{29} 는 H; 페닐; 티오펜; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 페닐 또는 티오펜; C_1-C_{18} 알킬이고;

$R^{29'}$ 는 R^{29} 에 대하여 정의된 바와 같으나 $R^{29'}$ 는 H가 아닌 것인 반도체 소자.

청구항 5

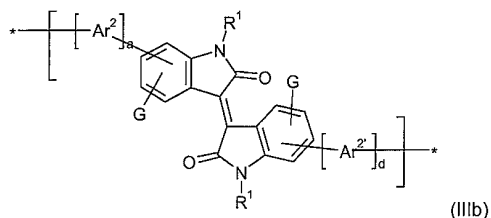
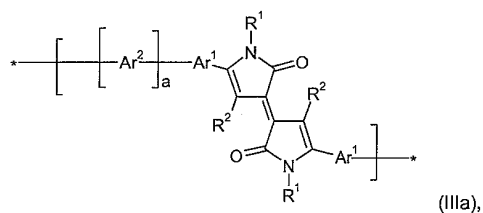
제1항에 있어서, 화학식 (I) 또는 (Ia)의 화합물은 하기 화학식 (IIa), (IIb), (IIc), (IId), (IIe) 또는 (IIf)에 따른 것인 반도체 소자:



상기 식에서, 기호는 제1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (I) 또는 (Ia)의 화합물은 하기 화학식 (IIIa) 또는 (IIIb)에 따른 것인 반도체 소자:




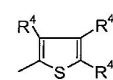
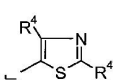
상기 식에서, 기호는 제1항 또는 제2항에서 정의된 바와 같다.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

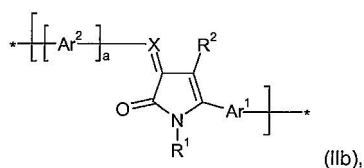
화학식 (Ia), (IIb), (IId) 또는 (IIIb)의 소중합체 또는 중합체의 반전도성 화합물, 또는 이 화합물들의 조합을 함유하는 반도체 소자로서, 단독소중합체 또는 단독중합체 사슬의 말단기로서 A 부분을 포함하고, 그 말단기 A, A'은 독립적으로 수소; C₁-C₂₅알킬 또는 C₂-C₂₅알케닐(이들 각각은 치환되지 않거나, E로 치환되거나, 존재할 경우 C,C-단일 결합에 D가 개재되거나, E로 치환되고 존재할 경우 C,C-단일 결합에서 D가 개재됨); Ar¹⁰ 또는 -CR⁵R⁶-(CH₂)_g-Ar¹⁰으로부터 선택되고;

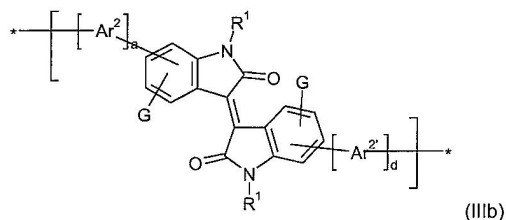
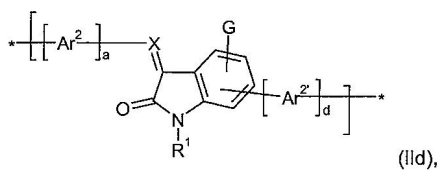
여기서 R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 수소, 플루오로, 또는 플루오로로 치환될 수 있는 C₁-C₄알킬을 의미하며,

Ar¹⁰은 화학식 , , 또는 의 기를 의미하고, 여기서, p는 0, 1, 2 또는 3을 나타내며;

R³은 하나의 기 내에서 동일하거나 상이할 수 있고 C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시(이들 각각은 E로 치환될 수 있음)로부터 선택되거나 또는 -CO-R²⁸이거나; 또는 서로 인접하는 2개 이상의 R³기는 환축합(annulate)된 5원 또는 6원 탄소환식 고리를 형성하며;

R⁴, R^{4'} 및 R^{4''}은 독립적으로 수소; 치환되지 않거나, E로 치환되거나, 2개 이상의 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재되거나, E로 치환되고 D가 개재된 C₁-C₂₅알킬; 치환되지 않거나, E로 치환되거나, 2개 이상의 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재되거나, E로 치환되고 D가 개재된 C₁-C₁₈알콕시; 페닐이 치환되지 않거나 G로 치환된 C₇-C₁₅페닐알킬, 또는 -CO-R²⁸을 의미하는 것인 반도체 소자;

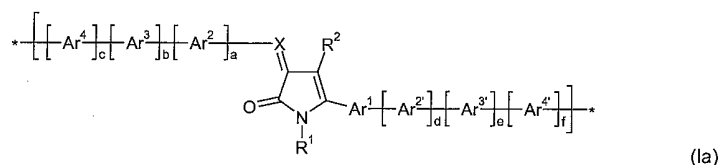




상기 식에서, 기호는 제1항 또는 제2항에서 정의된 바와 같다.

청구항 8

하기 화학식의 반복 단위를 4개 이상 포함하는 소중합체 또는 중합체:



상기 식에서, 기호는 제1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 따른 화학식 (I) 또는 (Ia)의 화합물, 또는 화학식 (I)의 화합물과 화학식 (Ia)의 화합물의 유기 용매 중 용액 또는 분산액, 또는 상기 용액과 분산액 둘 다를 적당한 기관에 도포하는 단계 및 용매를 제거하는 단계를 포함하는, 유기 반도체 소자의 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 따른 화학식 (I) 또는 (Ia)의 화합물, 또는 화학식 (I)의 화합물과 화학식 (Ia)의 화합물을 전하 운반체, 반전도성, 전기 전도성, 광전도성, 발광성 재료, 표면 개질 재료, 배터리, 정렬층 또는 OFET, IC, TFT, 디스플레이, RFITD 태그, 전자발광 또는 광발광 소자에서의 전극 재료, 디스플레이의 조명, 광기전 소자 또는 센서 소자, 전하 주입층, 쇼트키 다이오드, 메모리 소자(예컨대, FeFET), 평탄화 층, 대전방지제, 전도성 기관 또는 패턴, 광전도체 또는 전자 사진 용도(리코딩)로서 사용하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 화학식 I의 케토피롤을 함유하는 신규한 반도체, 및 상기 신규한 반도체를 포함하는 다이오드, 광다이오드 및 특히 유기 전계 효과 트랜지스터 및/또는 광전지와 같은 해당 소자, 또는 다이오드 및/또는 광다이오드 및/또는 유기 전계 효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지를 포함하는 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 신규한 반도체는 유기 용매 중에서의 우수한 용해도 및 우수한 막형성 특성을 가진다. 또한, 본 발명에 따른 화합물을 반도체 소자 또는 유기 광기전(PV) 소자(태양 전지)에 사용할 경우 고효율의 에너지 전환, 우수한 전계 효과 이동도, 양호한 온/오프 전류비 및/또는 우수한 안정성이 관찰될 수 있다.

배경 기술

[0002]

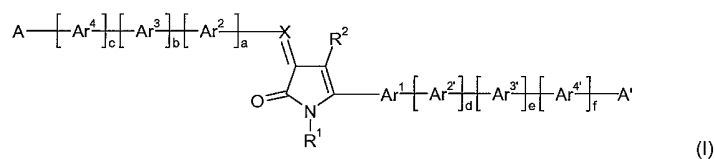
다수의 공개공보(예컨대, WO 05/049695호, WO 08/000664호)는, 특정 디케토피롤로피롤(DPP)을 베이스로 하는 중

합체, 및 PLED, 유기 집적 회로(O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 태양 전지(O-SC) 또는 유기 레이저 다이오드를 포함하는 전자 제품에서의 이것의 용도를 개시한다.

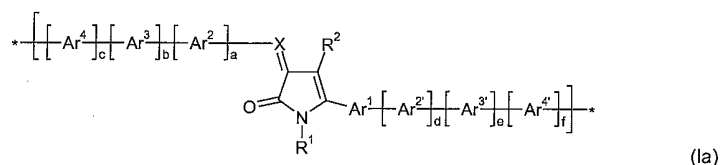
발명의 내용

[0003] 본 발명의 목적은 예컨대 반도체 소자, 광다이오드, 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET) 또는 유기 광기전(PV) 소자(태양 전지)에서 사용될 때 고효율의 에너지 전환, 우수한 전계 효과 이동도, 양호한 온/오프 전류비 및/또는 특히 산화에 대하여 우수한 안정성과 같은 우수한 성능을 보이는 신규한 유기 반도체 재료를 제공하는 것이다.

[0004] 상기 목적은 하기 화학식 (I)의 케토피롤 화합물 또는 하기 화학식 (Ia)의 반복 단위를 포함하는 상응하는 소중합체 또는 중합체[이하에서 화학식 (Ia)의 중합체(들) 또는 화학식 (Ia)의 화합물(들)로도 언급됨] 또는 이러한 화합물, 소중합체 또는 중합체의 호변체를 사용함으로써 달성된다:



[0005]



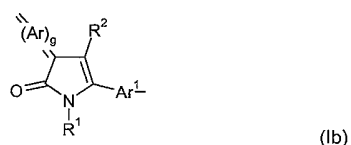
[0006]

[0007] 상기 식 중, a, b, c, d, e 및 f는 0~3의 범위이고;

[0008] A, A', R¹, R²는 각각 독립적으로 수소; E; C₁-C₂₅알킬, C₂-C₂₅알케닐, C₂-C₂₄알키닐(이들 각각은 임의로 E로 치환되거나 및/또는 존재할 경우 임의의 C,C-단일 결합에 D가 개재될 수 있음); E, 특히 C₁-C₈알킬, C₁-C₈티오알콕시 또는 C₁-C₈알콕시로 1~3회 치환될 수 있는 시클로알킬기; 또는 비치환된 페닐 또는 E로 치환된 페닐, 특히 C₁-C₄-알킬, 할로젠, 니트로 또는 시아노로 1~3회 치환된 페닐로 1회 또는 2회 축합될 수 있는 시클로알킬기; 시클로알케닐기; 케톤 또는 알데히드 기; 에스테르기; 카르바모일기; 실릴기; 실록사닐기; Ar¹⁰ 또는 -CR⁵R⁶-(C₆H_{2g})-Ar¹⁰(여기서, g는 0, 1, 2, 3 또는 4임)에서 선택되거나; 또는

[0009] R² 및 Ar¹은, 이들이 결합하고 있는 비닐 부분과 함께, 임의로 G로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴과 같은 고리를 형성하며;

[0010] X는 CR, 여기서 R은 R¹에 대하여 정의된 바와 같으며, 또는 하기 화학식(Ib)의 또다른 케토피롤 부분이고:



[0011]

[0012] 상기 식 중, 지수 g는 0 또는 1이고, Ar은 존재할 경우 2개의 화학적 이중 결합에 의하여 분자의 나머지에 연결

되는 4가 잔기로서, =C₆H₄=와 같은 퀴논형 C₆-C₁₀ 고리계 및 화학식 $\begin{array}{c} G' \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ G \end{array}$ 의 잔기로부터 선택되고;

[0013] R²에 연결되지 않은 경우의 Ar¹, 및 Ar², Ar^{2'}, Ar³, Ar^{3'}, Ar⁴, Ar^{4'} 및 Ar⁵는 서로 독립적으로 5~15개의 탄소 원자의 2가 탄소환 부분, 2~15개의 탄소 및 O, N, S, Si에서 선택된 1~8개의 헤테로원자의 2가 복소환 부분(상

기 부분들 각각은 공액된 또는 교차공액된 이중 결합 및/또는 삼중 결합을 가짐) 또는 에틸렌 또는 에티닐 부분 (이들 부분 각각은 비치환되거나 또는 E로 치환됨)에서 선택되며;

[0014] R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 각각 수소, 불소, 시아노 또는 불소, 염소 또는 브롬으로 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬, 또는 C_1-C_4 알킬로 1~3회 치환될 수 있는 페닐을 나타내고,

[0015] Ar^{10} 은 G, 특히 C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 티오알콕시 및/또는 C_1-C_8 알콕시로 1~3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸로 임의로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내며;

[0016] D는 $-CO-$; $-COO-$; $-S-$; $-SO-$; $-SO_2-$; $-OP(O)(OR^{29})O-$; $-OP(O)(R'^{29})O-$; $-O-$; $-NR^{25}-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$; 또는 $-C\equiv C-$ 이고;

[0017] E는 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-SOR^{29}$; $-SO_2R^{29}$; $-NR^{25}R^{26}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25}R^{26}$; $-CN$; 니트로; $-OP(O)(OR^{29})_2$; $-OP(O)(R'^{29})_2$; $-Si(R'^{29})_3$; 또는 할로젠이며;

[0018] G 및 G'은 독립적으로 E; D가 개재될 수 있는 C_1-C_{18} 알킬; 또는 E로 치환되고 및/또는 2개의 탄소 원자 또는 특히 더 많은 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재되는 C_1-C_{18} 알콕시인데, 여기서

[0019] R^{23} , R^{24} , R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재되는 C_2-C_{18} 알킬이고;

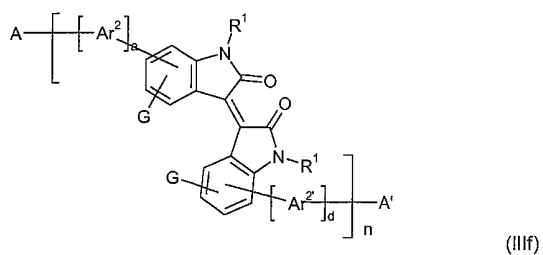
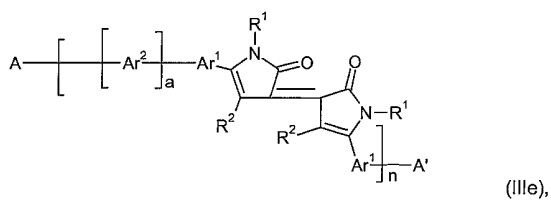
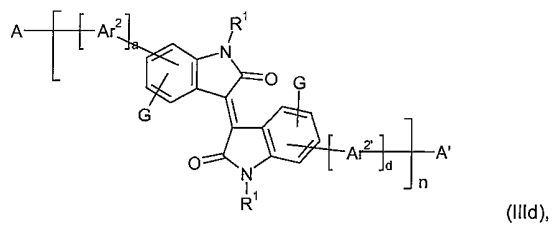
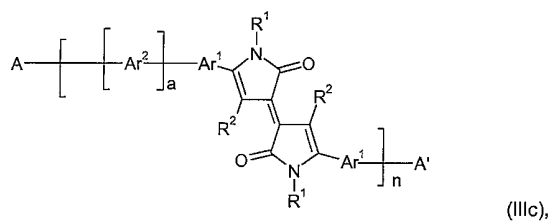
[0020] R^{27} 및 R^{28} 은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환되는 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재되는 C_2-C_{18} 알킬이며,

[0021] R^{29} 은 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환되는 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재되는 C_2-C_{18} 알킬이고;

[0022] R'^{29} 은 R^{29} 에 대하여 정의된 바와 같으나 R'^{29} 은 H가 아니다.

[0023] 본 발명의 중합체는 본 발명 (Ia)의 구조를 통계적 또는 비통계적 방식으로 포함할 수 있다. 중합체의 말단기는 이의 제조, 예컨대 스즈키 중합에 의하여 정의된 바와 같이 필요에 따라 당업계에 통상적으로 공지된 방법에 따라 변경될 수 있다. 마찬가지로, 그래프팅 반응이 실시될 수 있다.

[0024] X는 분자의 나머지와 함께 대부분의 경우 비대칭 잔기를 형성하므로, 이것은 트랜스형 또는 시스형으로 결합될 수 있어 하기 화학식 IIIc 및 IIId(트랜스) 또는 IIIe 및 IIIf(시스)에서와 같은 상응하는 이성질체를 포함한다:



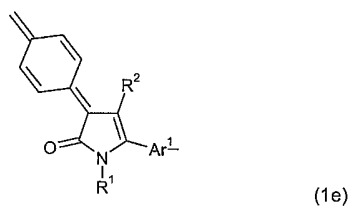
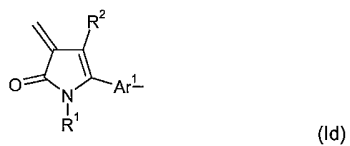
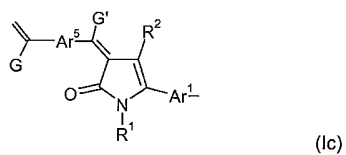
[0025]

[0026]

상기 식 중, n은 예컨대 1~10000 범위이고, 다른 기호는 다른 부분에서 정의된 바와 같다.

[0027]

상기 화학식 (Ib)의 가교기의 예는 하기 화학식의 것들을 포함한다:



[0028]

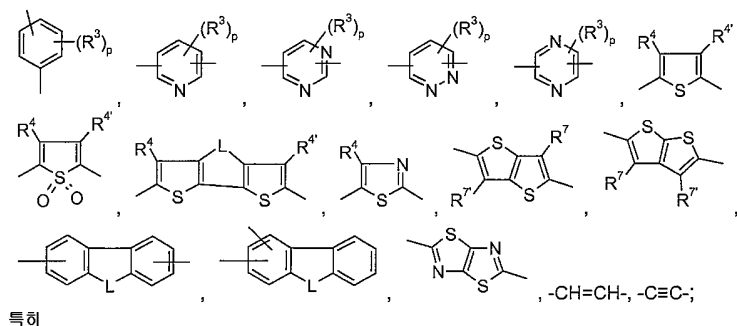
[0029]

화학식 (Ie)와 유사한 퀴논형 C₆-C₁₀계와 같은 Ar의 추가의 예는 상응하는 나프토크놀린-유도된 잔기 및 치환된

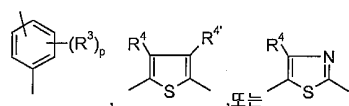
변형기를 포함하며, 여기서 치환기는 예컨대 R^2 에 대하여 상기 열거한 것들에서 선택한다.

[0030] 더 구체적으로, 본 발명의 반도체 소자는

[0031] Ar^1 (R^2 에 연결되지 않은 경우) 및 Ar^2 , $Ar^{2'}$, Ar^3 , $Ar^{3'}$, Ar^4 , $Ar^{4'}$ 및 Ar^5 가 서로 독립적으로



[0032]



[0033] , 또는 로부터 선택되고, 여기서, L은 CR^7R^{17} , $C=O$, $C=NR^7$, O , S , NR^7 , $SiR^{17}R^{17}$ 로부터 선택되며;

[0034] R^3 이 하나의 기에서 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 잔기 E, 임의로 E로 치환될 수 있고 및/또는 2개의 탄소 원자 또는 특히 더 많은 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재될 수 있는 C_1 - C_{25} 알킬, 임의로 G로 치환될 수 있는 C_6 - C_{24} 아릴, 임의로 G로 치환될 수 있는 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, 임의로 E로 치환될 수 있고 및/또는 2개의 탄소 원자 또는 특히 더 많은 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재될 수 있는 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아랄킬(여기서, 아랄킬의 아르(=아릴)은 임의로 G로 치환될 수 있음) 또는 $-CO-R^{28}$ 에서 선택되거나, 또는 서로 인접하는 2 이상의 R^3 기가 고리를 형성하며;

[0035] R^4 , $R^{4'}$, R^7 및 $R^{7'}$ 이 서로 독립적으로 수소, 잔기 E, 임의로 E로 치환될 수 있고 및/또는 2개의 탄소 원자 또는 특히 더 많은 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재될 수 있는 C_1 - C_{25} 알킬, 임의로 G로 치환될 수 있는 C_6 - C_{24} 아릴, 임의로 G로 치환될 수 있는 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, 임의로 E로 치환될 수 있고 및/또는 2개의 탄소 원자 또는 특히 더 많은 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재될 수 있는 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아랄킬(여기서, 아랄킬의 아르(=아릴)은 임의로 G로 치환될 수 있음) 또는 $-CO-R^{28}$ 을 의미하거나, 또는 R^4 및 $R^{4'}$ 이 고리를 형성하고,

[0036] R^{17} 및 $R^{17'}$ 이 R^{29} , 특히 R^{29} 와 같이 정의되는,

[0037] 각 아릴 및 헤테로아릴이 페닐 및 티오펜에서 선택되는 것과 같은 화학식 (I) 및/또는 (Ia)의 화합물을 포함할 수 있다.

[0038] 바람직한 반도체 소자는

[0039] A 및 A'이 독립적으로 수소; C_1 - C_{25} 알킬 또는 C_2 - C_{25} 알케닐(이들 각각은 임의로 E로 치환되거나 및/또는 존재할 경우 C,C-단일 결합에서 D가 개재될 수 있음); Ar^{10} 또는 $-CR^{5,6}R-(CH_2)_g-Ar^{10}$ 으로부터 선택되고;

[0040] Ar^{10} 이 페닐 및 티오펜으로부터 선택되며;

[0041] D가 $-S-$; $-O-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$ 이고;

[0042] E가 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25}R^{26}$; $-CN$; 또는 할로젠이며;

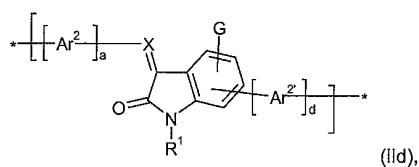
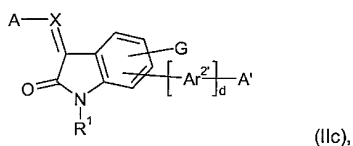
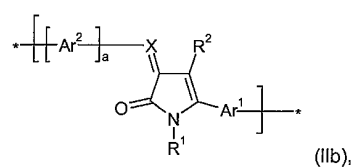
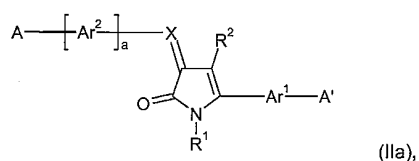
[0043] G 및 G'이 독립적으로 E; D가 개재될 수 있는 C₁-C₁₈알킬; 또는 E로 치환되고 및/또는 2개의 탄소 원자 또는 특히 더 많은 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재되는 C₁-C₁₈알콕시이고, 여기서

[0044] R²³, R²⁴, R²⁵ 및 R²⁶이 서로 독립적으로 H; 페닐; 티오펜일; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환되는 페닐 또는 티오펜일; C₁-C₁₈알킬이며;

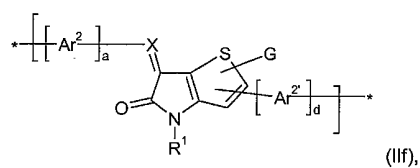
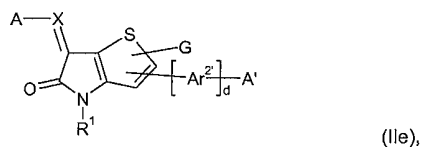
[0045] R²⁹가 H; 페닐; 티오펜일; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환되는 페닐 또는 티오펜일; C₁-C₁₈알킬이고;

[0046] R'²⁹는 R²⁹에 대하여 정의된 바와 같으나 R'²⁹는 H가 아닌 화합물을 함유한다.

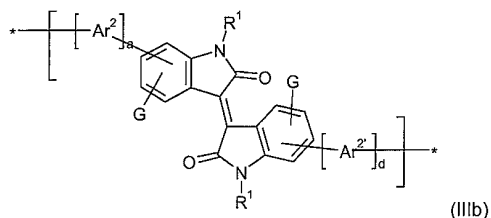
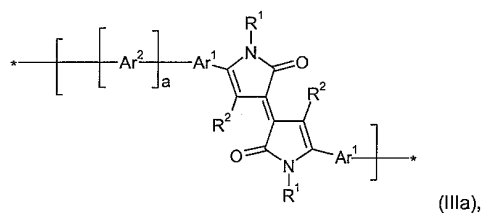
[0047] 화학식(I) 또는 (Ia)의 이러한 화합물의 예는 하기 화학식(IIa), (IIb), (IIc) 또는 (IId)에 따른 것들 또는 하기 화학식(IIe) 또는 (IIIf)에 따른 것들 또는 특히 하기 화학식(IIIa) 또는 (IIIb)에 따른 것들이다:



[0048]



[0049]



[0050]

[0051]

상기 식 중, 기호는 상기 정의된 바와 같다.

[0052]

A, A' 부분은 통상적으로 화학식 (Ia)에서 단독중합체 또는 단독중합체의 말단기를 형성하며; 이들 기 A, A'은 바람직하게는 수소; C₁-C₂₅알킬 또는 C₂-C₂₅알케닐(이들 각각은 임의로 E로 치환되거나 및/또는 존재할 경우 임의의 C,C-단일 결합에 D가 개재될 수 있음); Ar¹⁰ 또는 -CR⁵R⁶-(CH₂)_g-Ar¹⁰으로부터 선택되고;

[0053]

여기서 R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 수소, 플루오로 또는 플루오로로 치환될 수 있는 C₁-C₄알킬을 의미하며,

[0054]

Ar¹⁰은 화학식 (여기서, p는 0, 1, 2 또는 3을 나타냄)의 기를 의미하고;

[0055]

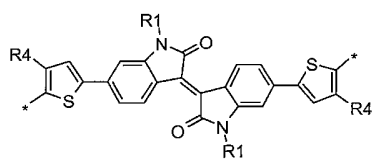
R³은 하나의 기 내에서 동일하거나 상이할 수 있고 C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시(이들 각각은 E로 치환될 수 있음)에서 선택되거나 또는 -CO-R²⁸이거나; 또는 서로 인접하는 2 이상의 R³ 기는 환축합(annulate)된 5원 또는 6원 탄소환식 고리를 형성하며;

[0056]

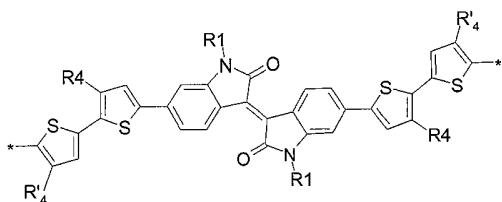
R⁴, R^{4'} 및 R^{4''}은 독립적으로 수소, 임의로 E로 치환될 수 있고 및/또는 2개의 탄소 원자 또는 특히 더 많은 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬, 임의로 E로 치환될 수 있고 및/또는 2개의 탄소 원자 또는 특히 더 많은 탄소 원자를 함유할 경우 D가 개재될 수 있는 C₁-C₁₈알콕시, 페닐이 임의로 G로 치환될 수 있는 C₇-C₁₅페닐알킬 또는 -CO-R²⁸을 의미한다.

[0057]

본 발명의 중요한 소중합체 및 중합체의 예는 화학식(Ia)의 부분이 하기 화학식 IVa-IVi에 따른 것들이다:

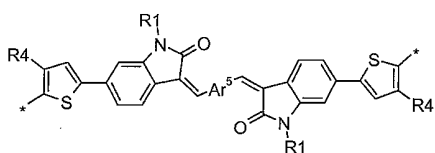


(IVa)

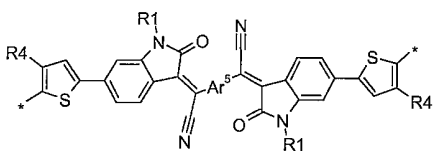


(IVb)

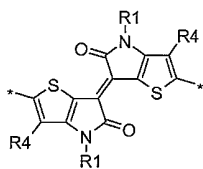
[0058]



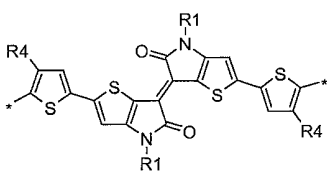
(IVc)



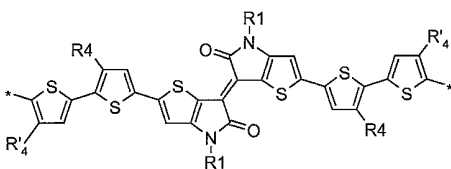
(IVd)



(IVe)

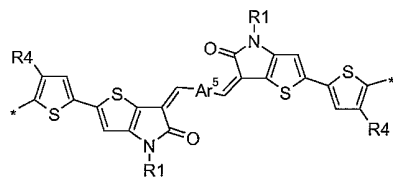


(IVf)

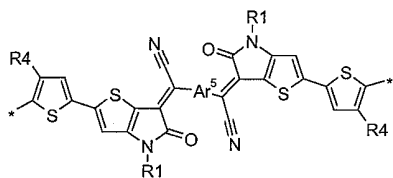


(IVg)

[0059]



(IVh)



(IVi)

[0060]

[0061]

상기 식에서, 기호는 상기 정의된 바와 같으며, 특히 R1 및 R4 각각은 수소 및 C₁-C₂₂알킬에서 선택되고, Ar⁵는



페닐렌이거나 또는 인데, 이들은 각각 임의로 C₁-C₂₂알킬 또는 CN과 같은 G에 의하여 치환될 수 있다.

[0062]

본 발명의 중합체는 전하 운반체, 반전도성, 전기 전도성, 광전도성, 발광성 재료, 표면 개질 재료, 배터리, 정렬층 또는 OFET, IC, TFT, 디스플레이, RFITD 태그, 전자발광 또는 광발광 소자에서의 전극 재료, 디스플레이의 조명, 광기전 소자 또는 센서 소자, 전하 주입층, 쇼트키 다이오드, 메모리 소자(예컨대, FeFET), 평탄화 층, 대전방지제, 전도성 기관 또는 패턴, 광전도체 또는 전자 사진 제품(리코딩)으로서 사용될 수 있다.

[0063]

본 발명의 중합체는 예컨대 화학식 IVa 및 IVd의 반복 단위와 같은 하나 또는 그 이상의(상이한) 화학식 Ia의 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0064]

화학식 I의 화합물 및 화학식 Ia의 반복 단위는 비대칭 구조를 가질 수 있으나, 바람직하게는 대칭 구조를 가지며, 여기서 a = d; b = e; c = f; Ar¹ = Ar^{1'}; Ar² = Ar^{2'}; Ar³ = Ar^{3'}; Ar⁴ = Ar^{4'}이다.

[0065]

R¹ 및 R²는 동일하거나 상이할 수 있으며 바람직하게는 수소, 임의로 하나 이상의 산소 원자가 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬기, C₁-C₂₅퍼플루오로알킬기, C₁-C₄알킬로 1~3회 치환될 수 있는 알킬기; C₁-C₈알킬, C₁-C₈티오알콕시 또는 C₁-C₈알콕시로 1~3회 치환될 수 있는 시클로알킬기 또는 C₁-C₄알킬로 1~3회 치환될 수 있는 페닐로 1 또는 2회 축합될 수 있는 시클로알킬기, 할로젠, 니트로 또는 시아노, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알킬닐기, 할로알킬기, 할로알케닐기, 할로알킬닐기, 케톤 또는 알데히드 기, 에스테르기, 카르바모일기, 케톤기, 실릴기, 실록사닐기, Ar¹⁰ 또는 -CR⁵R⁶-(CH₂)_g-Ar¹⁰에서 선택되고, 여기서

[0066]

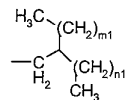
R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 수소, 불소, 시아노, 또는 불소, 염소 또는 브롬으로 치환될 수 있는 C₁-C₄알킬, 또는 C₁-C₄알킬로 1~3회 치환될 수 있는 페닐이며,

[0067]

R¹ 및 R²는 더 바람직하게는 임의로 하나 이상의 산소 원자가 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬, C₅-C₁₂-시클로알킬, 특히 C₁-C₈알킬 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1~3회 치환될 수 있는 시클로헥실 또는 C₅-C₁₂-시클로알킬, 특히 C₁-C₄알킬로 1~3회 치환될 수 있는 페닐로 1 또는 2회 축합될 수 있는 시클로헥실, 할로젠, 니트로 또는 시아노, C₁-C₈알킬 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1~3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 또는 -CR⁵R⁶-(CH₂)_g-Ar¹⁰에서 선택되고, 여기서 R³ 및 R⁴는 수소이고, Ar¹⁰은 C₁-C₈알킬 및/또는 C₁-C₈알콕시로 1~3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸이며, g는 0 또는 1이다. -O-가 1회 이상 개재되는 알킬기는 -O-가 1회 이상, 예컨대 -O-가 1회, 2회 또는 3회 개재될 수 있어 예컨대 -(CH₂)₂OCH₃, -(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₃, -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂-O-CH(CH₃)₂, -[CH₂CH₂O]_{Y1}-CH₃(여기서, Y1 = 1~10), -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃ 및 -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃와 같은 구조 단위를 생성하는 직쇄형 또는 분지형 C₂-C₂₅알킬 라디칼인 것으로 이해된다.

[0068]

가장 바람직한 R^1 및 R^2 는 C_1 - C_{25} 알킬기, 특히 C_4 - C_{25} 알킬기, 예컨대 n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 2-헥실데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헨에이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실인데, 여기서 유리한 기는 화학식



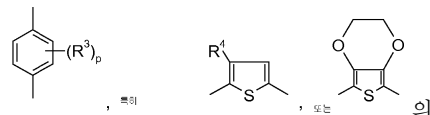
($m1 = n1 + 2$ 이고 $m1 + n1 \leq 22$ 임)으로 표시될 수 있다.

[0069]

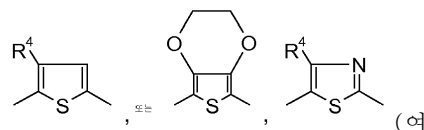
R^1 및 R^2 와 같은 키랄 측쇄는 중합체의 모폴로지에 영향을 줄 수 있는 호모키랄 또는 라세미체일 수 있다.

[0070]

Ar^1 및 $Ar^{1'}$ 은 상이할 수 있으나 바람직하게는 동일하고 화학식



기이며, Ar^2 , $Ar^{2'}$, Ar^3 , $Ar^{3'}$, Ar^4 및 $Ar^{4'}$ 은 서로 독립적으로 화학식



기이고, R^3 은 하나의 기에서 동일하거나 상이할 수 있으며 임의로 E로 치환될 수 있고 및/또는 D가 개재될 수 있는 C_1 - C_{25} 알킬, 또는 임의로 E로 치환될 수 있고 및/또는 D가 개재될 수 있는 C_1 - C_{18} 알콕시에서 선택되고; R^4 는 임의로 E로 치환될 수 있고 및/또는 D가 개재될 수 있는 C_6 - C_{25} 알킬, 임의로 G로 치환될 수 있는 C_6 - C_{14} 아릴, 예컨대 페닐, 나프틸 또는 비페닐, 임의로 E로 치환될 수 있고 및/또는 D가 개재될 수 있는 C_1 - C_{25} 알콕시, 또는 임의로 G로 치환될 수 있는 C_7 - C_{15} 아랄킬이며,

[0071]

D는 $-\text{CO}-$; $-\text{COO}-$; $-\text{S}-$; $-\text{SO}-$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{O}-$; $-\text{NR}^{25}-$ (여기서, R^{25} 는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 또는 sec-부틸과 같은 C_1 - C_{12} 알킬)이고;

[0072]

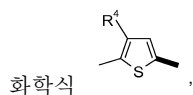
E는 $-\text{OR}^{29}$; $-\text{SR}^{29}$; $-\text{NR}^{25,26}$; $-\text{COR}^{28}$; $-\text{COOR}^{27}$; $-\text{CONR}^{25,26}$ (여기서, R^{25} , R^{27} , R^{28} 및 R^{29} 는 서로 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, 헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실과 같은 C_1 - C_{12} 알킬 또는 페닐, 나프틸 또는 비페닐과 같은 C_6 - C_{14} 아릴임) 또는 CN이며;

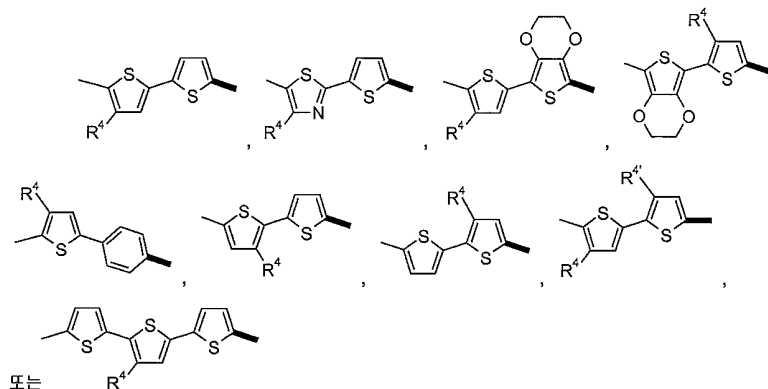
[0073]

G는 바람직하게는 E와 동일하거나, 또는 C_1 - C_{18} 알킬, 특히 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, 헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실과 같은 C_1 - C_{12} 알킬이다.


[0074]

단위 $-\text{Ar}^2-\text{Ar}^3-\text{Ar}^2-\text{Ar}^1-$ 및 $-\text{Ar}^{1'}-\text{Ar}^2-\text{Ar}^3-\text{Ar}^4-$ 는 상이할 수 있으나, 바람직하게는 동일하고



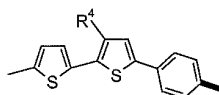


[0075]

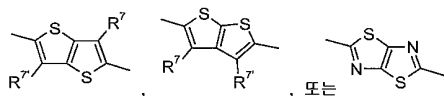
(여기서, 는 케토피콜 골격에 대한 결합을 의미하고 R⁴는 상기 정의된 바와 같으며 R^{4'}은 R⁴의 의미를 가짐)의 기이다.

[0076]

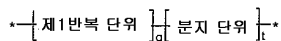
본 발명의 또다른 바람직한 실시양태에서, 단위
$$\text{---}[\text{Ar}^4]_c[\text{Ar}^3]_b[\text{Ar}^2]_a\text{---Ar}^1\text{---}$$
 및
$$\text{---Ar}^1\text{---}[\text{Ar}^2]_d[\text{Ar}^3]_e[\text{Ar}^4]_f\text{---}$$
 는



상이할 수 있으나 바람직하게는 동일하고 화학식 (여기서, R⁴는 임의로 하나 이상의 산소 원자가 개재될 수 있는 C₆-C₂₅알킬임)의 기이거나 또는 Ar⁵는 화학식



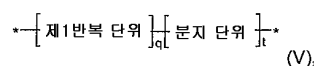
(여기서, R⁷ 및 R^{7'}은 상기 정의된 바와 같음)의 기이거나; 또는 중



합체는 화학식 (III)의 구조를 가지며, 여기서 제1 "반복 단위"는 화학식 (Ia)의 반복 단위이고, "분지 단위"는 2 이상의 결합 부위를 갖는 단위이며, q 및 t는 q/t가 "분지 단위"에 대한 화학식 (Ia)의 반복 단위의 비인 정수이다.

[0077]

본 발명의 또다른 바람직한 실시양태에서, 중합체는 하기 화학식 (V)의 구조를 가진다:



[0078]

[0079]

여기서, 제1 "반복 단위"는 화학식 Ia의 반복 단위이고, "분지 단위"는 2 이상의 결합 부위를 갖는 단위이며, q 및 t는 q/t가 "분지 단위"에 대한 화학식 I의 반복 단위의 비인 정수이다.

[0080]

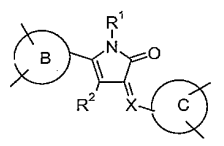
화학식 (Ia)의 반복 단위는 대칭 구조를 갖는 것이 유리하고, a = d; b = e; c = f; Ar¹ = Ar^{1'}; Ar² = Ar^{2'}; Ar³ = Ar^{3'}; Ar⁴ = Ar^{4'}이다.

[0081]

"분지 단위"는 2 이상의 결합 부위를 갖는 단위이다. 분지 단위의 예는 예컨대 문헌[Dendrimers and Other Dendritic Polymers, D. A. Tomalia, J. M. J. Frechet (Eds), John Wiley & Sons, Ltd. 2002; Star and Hyperbranched Polymers, M. K. Mishra and S. Kobayashi (Eds), Marcel Dekker 2000]에 개시된다.

[0082]

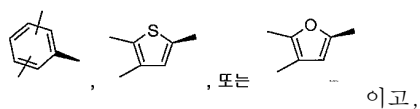
특히 적당한 "분지" 단위의 예는 이하에 도시된다:



[0083]

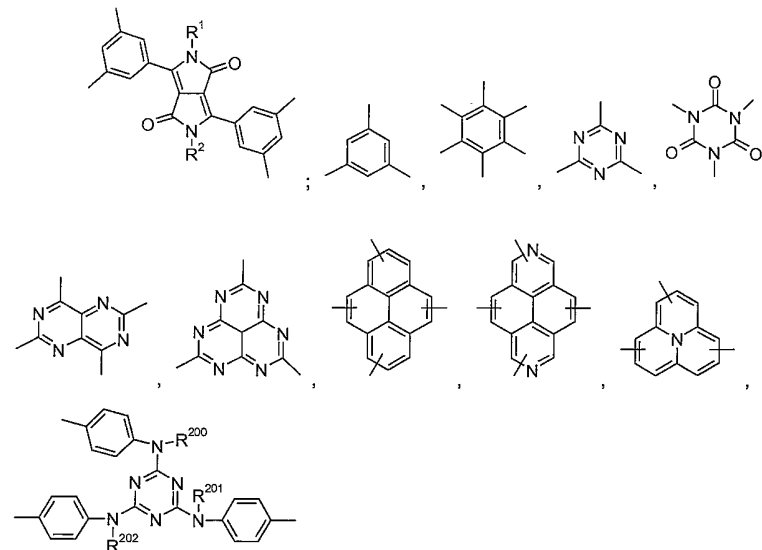
[0084]

상기 식 중, B 및 C는 서로 독립적으로 임의로 축합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리, 예컨대

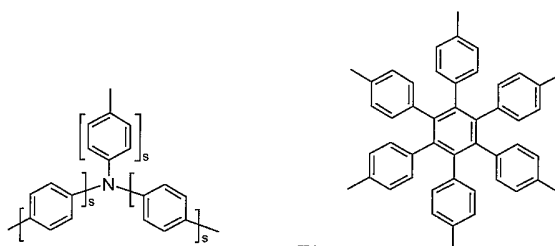


[0085]

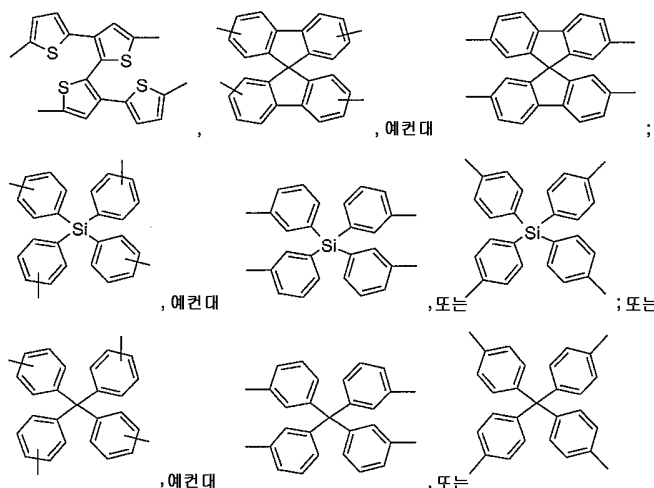
는 화합물/중합체 주쇄에 대한 결합, 특히



이며, 여기서 R^{200} , R^{201} 및 R^{202} 는 서로

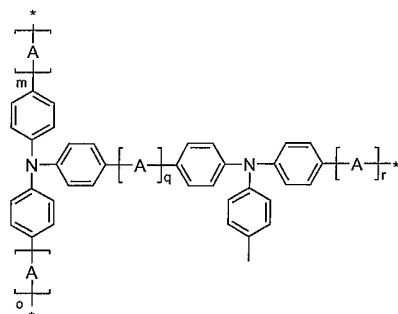


독립적으로 H 또는 C_1-C_{25} 알킬,

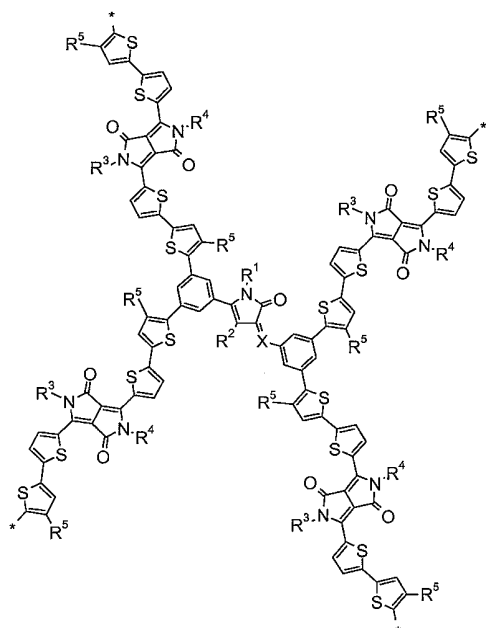


[0086]

이다. 다작용성 단위("분지 단위")를 사용하면 다작용성 단위에 대하여 (예시적 목적으로만) 이하에 예시되는 바와 같은 분지된 중합체 물질이 얻어진다:



- [0087]
- [0088] (A는 화학식 Ia의 반복 단위; o, q, r 및 t는 0~500), 또는



- [0090] "분지 단위"는 화학식 및 이로부터 유도된 중합체는 신규하고 본 발명의 추가의 측면을 형성한다.

- [0091] 일 실시양태에서, 본 발명에 따른 중합체는 하나 이상의 유형의 화학식 Ia의 반복 단위만으로 이루어진다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 중합체는 정확하게 일 유형의 화학식 Ia의 반복 단위로 이루어진다(단독중합체).

- [0092] 본 발명에 따르면 용어 "중합체"는 중합체 및 소중합체를 포함하며, 여기서 중합체는 비교적 고분자량의 분자이고, 이의 구조는 실질적으로 상대적으로 작은 분자량의 분자에서 유래하는 유도 단위, 실제 단위 또는 개념 단위의 반복을 포함하며, 소중합체는 중간 분자량의 분자이고, 이의 구조는 실질적으로 상대적으로 더 작은 분자량의 분자에서 유래하는 유도 단위, 실제 단위 또는 개념 단위를 복수로 포함한다. 분자가 하나 또는 몇 개의 단위의 제거로 유의적으로 변하지 않는 특성을 가질 경우 비교적 고분자량을 갖는 것으로 간주된다. 분자가 하나 또는 몇 개의 단위의 제거로 유의적으로 변하는 특성을 가질 경우 중간 분자량을 갖는 것으로 간주된다.

- [0093] 본 발명 화합물(소중합체 및 특히 중합체 포함)의 제조에 유사하게 적용될 수 있는 Heck, Sonogashira, 복분해 또는 다중 축합과 같은 일반적인 커플링 반응은 예컨대 문헌[Babudri et al, J. Mater. Chem., 2004, 14, 11-34]에 개시된다.

- [0094] 본 발명에 따르면, 단독중합체는 (실제의, 암시된 또는 가정된) 단량체의 하나의 종으로부터 유도된

중합체이다. 다수의 중합체가 상보적 단량체의 상호 반응으로 제조된다. 이들 단량체는 "암시된 단량체"를 제공하는 반응으로서 용이하게 시각화될 수 있다. 이의 단독중합은 단독중합체로서 간주될 수 있는 실제 생성물을 생성시킨다. 일부 중합체는 생성되는 중합체를 구성하는 거대 분자의 구조가 가정적 단량체의 단독중합에 의하여 형성되었다고 생각될 수 있을 정도로 다른 중합체들의 화학적 개질에 의하여 수득된다.

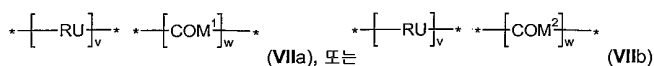
[0095] 따라서, 공중합체는 1 이상의 단량체 중에서 유도되는 중합체, 예컨대 2원 공중합체, 3원 공중합체, 4원 공중합체 등이다.

[0096] 본 발명의 소중합체는 중량 평균 분자량이 3,000 달톤 미만이다. 본 발명의 중합체는 중량 평균 분자량이 바람직하게는 3,000 달톤 이상, 특히 3,000 내지 2,000,000 달톤, 더 바람직하게는 10,000~1,000,000, 가장 바람직하게는 10,000~750,000 달톤이다. 분자량은 폴리스티렌 표준을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 따라 측정한다.



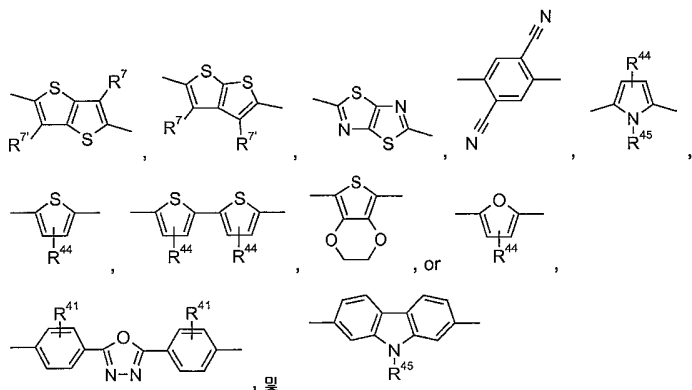
[0097] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 화학식 (VII) (여기서, RU는 화학식 Ia의 반복 단위)로 표시될 수 있는 화학식 Ia의 반복 단위를 포함하는 단독중합체이다. 상기 측면에서, 중합체는 바람직하게는 화학식 IVa 내지 IVi의 반복 단위 중 하나를 포함하며, 화학식 IVa, IVd, IVh 및 IVi의 반복 단위가 특히 바람직하다.

[0098] 화학식 Ia의 반복 단위 및 COM^1 또는 COM^2 ($v = 0.995 \sim 0.005$, $w = 0.005 \sim 0.995$)를 포함하는 화학식 VII의 공중합체는 또한 니켈 커플링 반응과 같은 커플링 반응에 의하여 수득될 수 있다:



[0099]

[0100] 여기서 RU는 상기 정의된 바와 같고 $-\text{COM}^1$ -은 하기 화학식의 반복 단위로부터 선택되며:



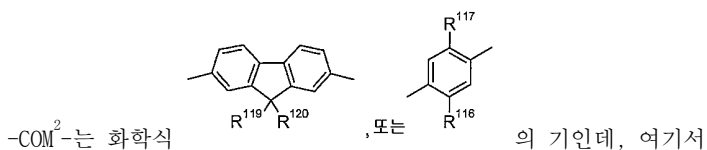
[0101]

[0102] 여기서, R^7 및 $R^{7'}$ 은 상기 정의된 바와 같고,

[0103] R^{44} 및 R^{41} 은 수소, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시이며,

[0104] R^{45} 는 H, C_1 - C_{18} 알킬 또는 E로 치환되고 및/또는 D가 개재되는 C_1 - C_{18} 알킬, 특히 -O-가 개재되는 C_1 - C_{18} 알킬(여기서, D 및 E는 상기 정의된 바와 같음)이고,

[0105]



[0106] 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,

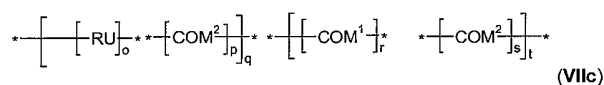
[0107] R^{119} 및 R^{120} 은 서로 독립적으로 H, O가 임의로 개재될 수 있는 C_1 - C_{18} 알킬이거나, 또는

[0108] R^{119} 및 R^{120} 은 함께 화학식 $=CR^{100}R^{101}$ 의 기를 형성하며, 여기서

[0109] R^{100} 및 R^{101} 은 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬이거나, 또는

[0110] R^{119} 및 R^{120} 은 함께 임의로 C_1 - C_{18} 알킬로 치환될 수 있는 5원 또는 6원 고리를 형성한다.

[0111] 상기 실시양태에서, 중합체는 하기 화학식의 중합체이다:



[0112]

[0113] 상기 식 중,

[0114] RU, COM^1 및 COM^2 는 상기 정의된 바와 같고,

[0115] o는 1이며,

[0116] p는 0 또는 1이고,

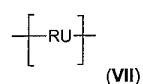
[0117] q는 0.005~1이며,

[0118] r은 0 또는 1이고,

[0119] s는 0 또는 1인데, 여기서 d가 0일 경우 e는 1이 아니며,

[0120] t는 0.995~0인데, 여기서 c 및 f의 합은 1이다.

[0121] 하기 화학식 VII의 단독중합체는 예컨대 니켈 커플링 반응, 특히 야마모토 반응에 의하여 얻어진다:



[0122]

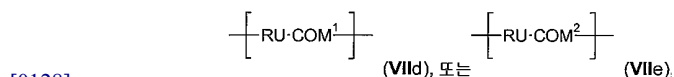
[0123] 상기 식 중, RU는 화학식 Ia의 반복 단위이다.

[0124] 디할로-작용성 반응물만을 포함하는 중합 공정은 니켈 커플링 반응을 이용하여 실시될 수 있다. 이러한 커플링 반응 중 하나는 문헌[Colon 등. *J. Pol. Sci.*, Part A, Polymer Chemistry Edition 28 (1990) 367, 및 Colon 등. *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2627]에 개시되었다. 반응은 일반적으로 촉매량의 니켈염, 실질적인 양의 트리페닐포스핀 및 과량의 아연 분말을 사용하여 극성 비양성자성 용매(예컨대, 디메틸아세트아미드) 중에서 실시한다. 이러한 공정의 변형은 문헌[Ioyda 등. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 63 (1990) 80, 여기서는 가속화제로서 유기 가용성 요오다이드를 사용함]에 개시되어 있다.

[0125] 또다른 니켈 커플링 반응은 문헌[Yamamoto, *Progress in Polymer Science* 17 (1992) 1153, 여기서는 디할로방향족 화합물의 혼합물을 불활성 용매 중 과량의 니켈 (1,5-시클로옥타디엔) 착물로 처리함]에 개시되었다. 2 이상의 방향족 디할라이드의 반응 혼합물에 적용될 때 모든 니켈 커플링 반응은 실질적으로 랜덤 공중합체를 생성한다. 이러한 중합 반응은 중합 반응 혼합물에 소량의 물을 첨가함으로써 종결될 수 있으며, 이것은 말단 할로젠기를 수소기로 치환한다. 별법으로, 일작용성 아릴 할라이드를 이러한 반응에서 사슬 종결제로서 사용할 수 있으며, 이것은 말단 아릴기를 형성시킨다.

[0126] 니켈 커플링 중합은 실질적으로 DPP기 함유 단위 및 다른 공단량체로부터 유도된 단위를 포함하는 단독중합체 또는 랜덤 공중합체를 생성한다.

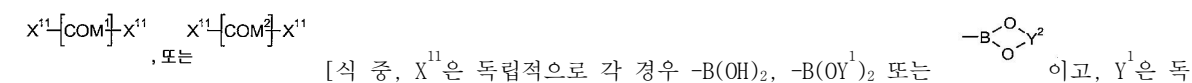
[0127] 하기 화학식 VIId 또는 VIIe의 단독중합체는 예컨대 스즈키 반응에 의하여 얻을 수 있다:



[0129] 상기 식 중, RU, COM¹ 및 COM²는 상기 정의된 바와 같다.

[0130] 보통 "스즈키 반응"이라 일컬어지는 방향족 보로네이트 및 할로젠화물, 특히 브롬화물의 축합 반응은 문헌 [Chemical Reviews, 95권, 457-2483 페이지 (1995)]에서 N. Miyaura 및 A. Suzuki가 보고한 바와 같이 다양한 유기 작용기의 존재를 허용한다. 바람직한 촉매는 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디-알콕시비페닐/팔라듐(II)아세테이트이다. 특히 바람직한 촉매는 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디-메톡시비페닐(sPhos)/팔라듐(II)아세테이트이다. 이 반응은 고분자량 중합체 및 공중합체의 제조에 적용될 수 있다(예컨대, EP-A-1754736호 참조).

[0131] 화학식 VIId 또는 VIIe에 상응하는 중합체를 제조하기 위하여, Pd 및 트리페닐포스핀의 촉매 작용 하에 디브롬화물 또는 디염화물, 특히 화학식 Br-RU-Br에 상응하는 디브롬화물과 같은 디할로젠화물을 화학식



립적으로 각 경우 C₁-C₁₀알킬기이며, Y²는 독립적으로 각 경우 C₂-C₁₀알킬 말단기, 예컨대 -CY³Y⁴-CY⁵Y⁶- 또는 -CY⁷Y⁸-CY⁹Y¹⁰-CY¹¹Y¹²-(여기서, Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷, Y⁸, Y⁹, Y¹⁰, Y¹¹ 및 Y¹²는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₀알킬기, 특히 -C(CH₃)₂C(CH₃)₂- 또는 -C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂-임)에 상응하는 동물량의 디보론산 또는 디보로네이트와 반응시킨다. 반응은 일반적으로 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소 용매 중에서 약 70℃ 내지 180℃에서 실시된다. 디메틸포름아미드 및 테트라히드로푸란과 같은 다른 용매도 단독으로 또는 방향족 탄화수소와의 혼합물로 사용될 수 있다. 수성 염기, 바람직하게는 탄산나트륨 또는 중탄산나트륨을 HBr 스캐빈저로서 사용한다. 반응물의 반응성에 따라, 중합 반응은 2~100 시간 소요될 수 있다. 예컨대 수산화테트라알킬암모늄과 같은 유기 염기 및 예컨대 TBAB와 같은 상 전이 촉매는 붕소의 활성을 촉진할 수 있다(예컨대, Leadbeater & Marco; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 42 (2003) 1407 및 여기에 인용된 문헌 참조). 반응 조건의 다른 변경은 문헌[T. I. Wallow 및 B. M. Novak, J. Org. Chem. 59 (1994) 5034-5037; 및 M. Remmers, M. Schulze 및 G. Wegner, Macromol. Rapid Commun. 17 (1996) 239-252]에 나와 있다.

[0132] 요망된다면, 일작용성 아릴 할로젠화물 또는 아릴 보로네이트를 이러한 반응에서 사슬 종결제로서 사용할 수 있으며, 이것은 말단 아릴기를 형성한다.

[0133] 스즈키 반응에서 단량체 공급의 순서 및 조성을 조절함으로써 생성되는 공중합체 중의 단량체 단위의 시퀀스를 조절할 수 있다.

[0134] 본 발명의 중합체는 또한 Stille 커플링(예컨대, Babudri 등, J. Mater. Chem., 2004, 14, 11-34; J. K. Stille, Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508 참조)으로 합성할 수 있다. 화학식 VIId 또는 VIIe에 상응하는 중합체를 제조하기 위하여, 팔라듐 함유 촉매의 존재 하에 0℃~200℃ 범위의 온도에서 불활성 용매 중에서 디브롬화물 또는 디염화물, 특히 화학식 Br-RU-Br에 상응하는 디브롬화물과 같은 디할로젠화물을 화학식



단량체 전체는 할로젠 작용기에 대한 유기주석계 작용기의 비가 고도로 균형을 이루어야 한다. 또한, 일작용성 반응물로 말단-캡핑함으로써 반응 종료시에 임의의 과량의 반응성 기를 제거하는 것이 유리할 수 있다. 공정을 실시하기 위하여, 주석 화합물 및 할로젠 화합물을 하나 이상의 불활성 유기 용매 중에 도입하고 1~200시간, 바람직하게는 5~150시간 동안 0~200℃, 바람직하게는 30~170℃의 온도에서 교반하는 것이 바람직하다. 미정제 생성물은 각각의 중합체에 적절하고 당업자에게 공지된 방법, 예컨대 반복 재침전 또는 투석으로 정제할 수 있다.

[0135] 개시된 공정을 위한 적당한 유기 용매는 예컨대 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 디메톡시에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디옥솔란, 디이소프로필 에테르 및 tert-부틸 메틸 에테르, 탄화수소, 예컨대 헥산, 이소헥산, 헵탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌, 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 1-프로

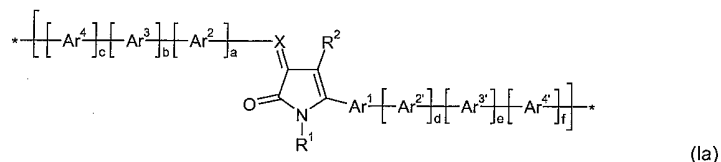
판올, 2-프로판올, 에틸렌 글리콜, 1-부탄올, 2-부탄올 및 tert-부탄올, 케톤, 예컨대 아세톤, 에틸 메틸 케톤 및 이소부틸 메틸 케톤, 아마이드, 예컨대 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈, 니트릴, 예컨대 아세토니트릴, 프로피오니트릴 및 부티로니트릴 및 이들의 혼합물이다.

[0136] 팔라듐 및 포스핀 성분은 스즈키 변형에 대한 기술과 유사하게 선택되어야 한다.

[0137] 이와는 다르게, 본 발명의 중합체는 또한 아연 반응물($\text{RU}-(\text{ZnX}^{12})_2$ (여기서, X^{12} 는 할로겐) 및 할로젠화물 또는 트리플레이트($\text{COM}^1-(\text{X}^{11})_2$ (여기서, X^{11} 은 할로겐 또는 트리플레이트)를 사용하여 네기시 반응에 의하여 합성될 수 있다. 예컨대 문헌[E. Negishi 등, heterocycles 18 (1982) 117-22] 참조.

[0138] 또한, DPP의 할로겐 유도체는 산화적으로 (예컨대 FeCl_3 사용, 특히 P. Kovacic 등, Chem. Ber. 87 (1987) 357 ~379; M. Wenda 등, Macromolecules 25 (1992) 5125 참조) 또는 전기화학적으로 (특히 N. Saito 등, Polym. Bull. 30 (1993) 285 참조) 중합될 수 있다.

[0139] 본 발명의 물질 중 일부는 신규한 화합물이다. 따라서, 본 발명은 하기 화학식의 4 이상의 반복 단위를 포함하는 소중합체 또는 중합체를 포함한다:



[0140]

[0141] 상기 식 중, 기호는 상기 정의된 바와 같다.

[0142] 본 발명의 추가의 측면은 본 발명에 따른 물질 및 중합체의 산화된 형태 및 환원된 형태 모두에 관한 것이다. 전자의 손실 또는 수득으로 고도로 전도성인 고도로 비편재된 이온 형태가 형성된다. 이것은 통상의 도펀트에 노출시 일어날 수 있다. 적당한 도펀트 및 도핑 방법은 예컨대 EP-0528662호, US-5198153호 또는 WO 96/21659 호로부터 당업자에게 공지이다.

[0143] 도핑 방법은 일반적으로 산화환원 반응에서 산화제 또는 환원제로 반도체 재료를 처리하여 재료 중에 비편재된 이온 중심을 형성하는 것을 의미하며, 해당 짝이온은 적용된 도펀트로부터 유도된다. 적당한 도핑 방법은 예컨대 대기압 또는 감압에서 도핑 증기에의 노출, 도펀트를 함유하는 용액에서의 전기화학적 도핑, 열확산성 반도체 재료와 도펀트의 접촉 및 반도체 재료로 도펀트의 이온 주입을 포함한다.

[0144] 운반체로서 전자를 사용하는 경우, 적당한 도펀트는 예컨대 할로겐(예컨대, I_2 , Cl_2 , Br_2 , ICl , ICl_3 , IBr 및 IF), 루이스산(예컨대, PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , BF_3 , BCl_3 , SbCl_5 , BBr_3 및 SO_3), 양성자산, 유기산 또는 아마노산(예컨대, HF , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , FSO_3H 및 ClSO_3H), 전이 금속 화합물(예컨대, FeCl_3 , FeOCl , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Fe}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$, TiCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 , NbF_5 , NbCl_5 , TaCl_5 , MoF_5 , MoCl_5 , WF_5 , WCl_6 , UF_6 및 LnCl_3 (여기서, Ln은 란타노이드임), 음이온(예컨대, Cl^- , Br^- , I^- , I^{3-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , FeCl_4^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 각종 설포산의 음이온, 예컨대 아릴- SO_3^-)이다. 정공이 운반체로서 사용되는 경우, 도펀트의 예는 양이온(예컨대, H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ 및 Cs^+), 알칼리 금속(예컨대, Li, Na, K, Rb 및 Cs), 알칼리 토금속(예컨대, Ca, Sr 및 Ba), O_2 , XeOF_4 , $(\text{NO}_2^+)(\text{SbF}_6^-)$, $(\text{NO}_2^+)(\text{SbCl}_6^-)$, $(\text{NO}_2^+)(\text{BF}_4^-)$, AgClO_4 , H_2IrrCl_6 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$, Eu, 아세틸콜린, R_4N^+ (R은 알킬기임), R_4P^+ (R은 알킬기임), R_6As^+ (R은 알킬기임) 및 R_3S^+ (R은 알킬기임)이다.

[0145] 본 발명의 물질 및 화합물의 전도 형태는, 예컨대 비제한적으로 유기 발광 다이오드 제품에서 전하 주입층 및 ITO 평탄화층, 평면 패널 디스플레이 및 터치 스크린용 필름, 대전방지 필름, 인쇄된 전도성 기관, 인쇄 회로 기관 및 콘덴서와 같은 전자 제품에서 패턴 또는 트랙과 같은 용도에서 유기 "금속"으로서 사용될 수 있다.

[0146] 할로겐은 불소, 염소, 브롬 및 요오드이다.

[0147] C_1 - C_{25} 알킬은 가능할 경우 일반적으로 선형 또는 분지형이다. 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, 헨에이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실이다. C_1 - C_8 알킬은 일반적으로 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 일반적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸이다.

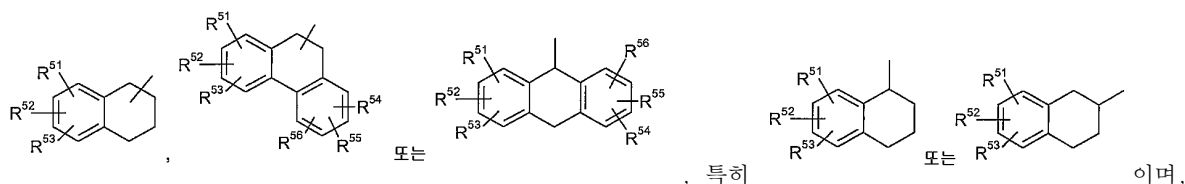
[0148] C_1 - C_{25} 알콕시기는 직쇄형 또는 분지형 알콕시기, 예컨대 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, 아밀옥시, 이소아밀옥시 또는 tert-아밀옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 이소옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시, 헥사데실옥시, 헵타데실옥시 및 옥타데실옥시이다. C_1 - C_8 알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, n-펜톡시, 2-펜톡시, 3-펜톡시, 2,2-디메틸프로폭시, n-헥속시, n-헵톡시, n-옥톡시, 1,1,3,3-테트라메틸부톡시 및 2-에틸헥속시, 바람직하게는 C_1 - C_4 알콕시, 예컨대 일반적으로 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시이다. 용어 "알킬티오기"는 알콕시기와 동일한 기를 의미하나 에테르 결합의 산소 원자는 황원자로 치환된다.

[0149] C_2 - C_{25} 알케닐기는 직쇄형 또는 분지형 알케닐기, 예컨대 비닐, 알릴, 메트알릴, 이소프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-펜타-2,4-디에닐, 3-메틸-부트-2-에닐, n-옥트-2-에닐, n-도덱-2-에닐, 이소도데세닐, n-도덱-2-에닐 또는 n-옥타덱-4-에닐이고, 예컨대 C_1 - C_4 알킬로 1~3회 임의로 치환된 알릴기이다.

[0150] C_{2-24} 알킬닐은 직쇄형 또는 분지형이고 바람직하게는 비치환 또는 치환될 수 있는 C_{2-8} 알킬닐, 예컨대 에티닐, 1-프로핀-3-일, 1-부틴-4-일, 1-펜틴-5-일, 2-메틸-3-부틴-2-일, 1,4-펜타디인-3-일, 1,3-펜타디인-5-일, 1-헥신-6-일, 시스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 트랜스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 1,3-헥사디인-5-일, 1-옥틴-8-일, 1-노닌-9-일, 1-데신-10-일 또는 1-테트라코산-24-일이다.

[0151] 용어 "할로알킬, 할로알케닐 및 할로알킬닐"은 트리플루오로메틸 등과 같은 할로젠으로 상기 언급된 알킬기, 알케닐기 및 알킬닐기를 부분적으로 또는 전체적으로 치환함으로써 얻어지는 기를 의미한다. "알데히드기, 케톤기, 에스테르기, 카르바모일기 및 아미노기"는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 헤테로시클릭기로 치환된 것들을 포함하며, 여기서 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 및 헤테로시클릭 기는 비치환 또는 치환될 수 있다. 용어 "실릴기"는 트리메틸실릴기와 같은 화학식 $-SiR^{62}R^{63}R^{64}$ (여기서, R^{62} , R^{63} 및 R^{64} 는 서로 독립적으로 C_1 - C_8 알킬기, 특히 C_1 - C_4 알킬기, C_6 - C_{24} 아릴기 또는 C_7 - C_{12} 아랄킬기)의 기를 의미한다.

[0152] 용어 "시클로알킬기"는 일반적으로 비치환 또는 치환될 수 있는 C_5 - C_{12} 시클로알킬, 예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실, 시클로도데실, 바람직하게는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 또는 시클로옥틸이다. 용어 "시클로알케닐기"는 비치환 또는 치환될 수 있는 시클로펜테닐, 시클로펜타디에닐, 시클로헥세닐 등과 같은 하나 이상의 이중 결합을 갖는 불포화 치환족 탄화수소기를 의미한다. 시클로알킬기, 특히 시클로헥실기는 C_1 - C_4 -알킬, 할로젠 및 시아노로 1~3회 치환될 수 있는 페닐로 1회 또는 1회 축합될 수 있다. 이러한 축합된 시클로헥실기의 예는



R^{51} , R^{52} , R^{53} , R^{54} , R^{55} 및 R^{56} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_8 -알킬, C_1 - C_8 -알콕시, 할로젠 및 시아노, 특히 수소이다.

[0153] 용어 "아릴기"는 일반적으로 비치환 또는 치환될 수 있는 C_6 - C_{24} 아릴, 예컨대 페닐, 인테닐, 아줄레닐, 나프틸,

비페닐, as-인다세닐, s-인다세닐, 아세나프틸레닐, 플루오레닐, 페난트릴, 플루오르안테닐, 트리페닐레닐, 크리세닐, 나프타센, 피세닐, 페틸레닐, 펜타페닐, 헥사세닐, 피레닐 또는 안트라세닐, 바람직하게는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 4-비페닐, 9-페난트릴, 2- 또는 9-플루오레닐, 3- 또는 4-비페닐이다. C₆-C₁₂아릴의 예는 비치환 또는 치환될 수 있는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 3- 또는 4-비페닐, 2- 또는 9-플루오레닐 또는 9-페난트릴이다.

[0154] 용어 "아랄킬기"는 일반적으로 C₇-C₂₄아랄킬, 예컨대 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 C₇-C₁₈아랄킬, 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 바람직한 C₇-C₁₂아랄킬, 예컨대 벤질, 2-벤질-2-프로필, β-페닐-에틸, α, α-디메틸벤질, ω-페닐-부틸 또는 ω, ω-디메틸-ω-페닐-부틸이며, 여기서 지방족 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기 모두 비치환 또는 치환될 수 있다.

[0155] 용어 "아릴 에테르기"는 일반적으로 C₆₋₂₄아릴옥시기, 즉 O-C₆₋₂₄아릴, 예컨대 페녹시기 또는 4-메톡시페닐이다. 용어 "아릴 티오에테르기"는 일반적으로 C₆₋₂₄아릴티오기, 즉 S-C₆₋₂₄아릴, 예컨대 페닐티오 또는 4-메톡시페닐티오이다. 용어 "카르바모일기"는 일반적으로 비치환 또는 치환될 수 있는 C₁₋₁₈카르바모일 라디칼, 바람직하게는 C₁₋₈카르바모일 라디칼, 예컨대 카르바모일, 메틸카르바모일, 에틸카르바모일, n-부틸카르바모일, tert-부틸카르바모일, 디메틸카르바모일옥시, 모르폴리노카르바모일 또는 피롤리디노카르바모일이다.

[0156] 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 알킬아릴아미노기, 아릴아미노기 및 디아릴기에서 용어 "아릴" 및 "알킬"은 일반적으로 각각 C₁-C₂₅알킬 및 C₆-C₂₄아릴이다.

[0157] 알킬아릴은 알킬-치환된 아릴 라디칼, 특히 C₇-C₁₂알킬아릴을 의미한다. 예는 3-메틸- 또는 4-메틸페닐과 같은 톨릴 또는 3,4-디메틸페닐 또는 3,5-디메틸페닐과 같은 크실릴이다.

[0158] 헤테로아릴은 일반적으로 C₂-C₂₆헤테로아릴, 즉 5~7개의 고리 원자를 갖는 고리 또는 축합된 고리계(여기서, 질소, 산소 또는 황은 가능한 헤테로원자임), 일반적으로 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, 푸리닐, 퀴놀리지닐, 키놀릴, 이소키놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 키녹살리닐, 키나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, 카르볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤조사졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 피리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐 또는 페녹사지닐(이들은 비치환 또는 치환될 수 있음)과 같이 6 이상의 공액 π-전자를 갖는 3~30개의 원자를 포함한 불포화 헤테로사이클릭 기이다.

[0159] 상기 언급된 기의 바람직한 치환기는 C₁-C₈알킬, 히드록실기, 머캅토기, C₁-C₈알콕시, C₁-C₈알킬티오, 할로젠, 할로-C₁-C₈알킬, 시아노기, 알데히드기, 케톤기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기 또는 실릴기이다.

[0160] 상기 개시된 바와 같이, 상기 언급된 기는 E로 치환되거나 및/또는 필요에 따라 D가 개재될 수 있다. 물론 단일 결합에 의하여 서로 연결된 2 이상의 탄소 원자를 갖는 기의 경우에만 개재가 가능하며; C₆-C₁₈아릴은 개재되지 않고; 개재된 아릴알킬 또는 알킬아릴은 알킬 부분에 단위 D를 포함한다. 하나 이상의 E로 치환된 및/또는 하나 이상의 단위 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬은 예컨대, (CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x(여기서, R^x는 H 또는 C₁-C₁₀알킬 또는 C₂-C₁₀알카노일(예컨대 CO-CH(C₂H₅)C₄H₉), CH₂-CH(OR^{y'})-CH₂-O-R^y(여기서, R^y는 C₁-C₁₈알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, 페닐, C₇-C₁₅페닐알킬이고, R^{y'}는 R^y와 동일한 정의를 갖거나 또는 H임));

[0161] C₁-C₈알킬렌-COO-R^z, 예컨대 CH₂COOR^z, CH(CH₃)COOR^z, C(CH₃)₂COOR^z(여기서, R^z는 H, C₁-C₁₈알킬, (CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x(여기서, R^x는 상기 지시된 정의를 포함함));

- [0162] $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CO-CH=CH}_2$; $\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-O-CO-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 이다.
- [0163] 본 발명의 중합체는 반도체 소자에서 반도체 층으로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 화학식 Ia의 중합체 또는 화학식 I의 단량체를 포함하는 반도체 소자에 관한 것이다. 반도체 소자는 특히 다이오드, 유기 전계 효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지, 또는 다이오드 및/또는 유기 전계 효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지를 포함하는 소자이다. 다양한 유형의 반도체 소자가 존재한다. 하나 이상의 반도체 재료가 존재하는 것이 모두에 공통이다. 반도체 소자는 예컨대 문헌[S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2판, John Wiley and Sons, New York (1981)]에 개시되었다. 이러한 소자는 정류기, 트랜지스터(p-n-p, n-p-n 및 박막 트랜지스터를 비롯한 다수의 유형이 존재함), 발광 반도체 소자(예컨대, 디스플레이 제품에서 유기 발광 다이오드 또는 예컨대 액정 디스플레이에서 조명), 광전도체, 전류 제한기, 태양 전지, 서미스터, p-n 접합, 전계 효과 다이오드, 쇼트키 다이오드 등을 포함한다. 각 반도체 소자에서, 반도체 재료는 하나 이상의 금속 및/또는 절연체와 통합되어 소자를 형성한다. 반도체 소자는 예컨대 문헌[Peter Van Zant, *Microchip Fabrication*, 4판, McGraw-Hill, New York (2000)]에 개시된 바와 같은 공지된 방법으로 제조 또는 제작될 수 있다. 특히, 유기 전자 부품은 문헌[D.R. Gamota 등, *Printed Organic and Molecular Electronics*, Kluwer Academic Publ., Boston, 2004]에 개시된 바와 같이 제조될 수 있다.
- [0164] 특히 유용한 유형의 트랜지스터 소자, 박막 트랜지스터(TFT)는 일반적으로 게이트 전극, 게이트 전극 상의 게이트 유전체, 게이트 유전체에 인접한 소스 전극과 드레인 전극, 및 게이트 유전체에 인접하고 소스 전극과 드레인 전극에 인접한 반도체층을 포함한다(예컨대, S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2판, John Wiley and Sons, 492 페이지, New York (1981) 참조). 이들 부품은 다양한 구성으로 조립될 수 있다. 더 구체적으로, 유기 박막 트랜지스터(OTFT)는 유기 반도체 층을 구비한다.
- [0165] 일반적으로, 기관은 제작, 테스트 및/또는 사용 동안 OTFT를 지지한다. 임의로, 기관은 OTFT를 위한 전기 기능을 제공할 수 있다. 유용한 기관 재료는 유기 및 무기 재료를 포함한다. 예컨대, 기관은 규소, 무기 유리, 세라믹 호일, 중합체 물질(예컨대, 아크릴, 폴리에스테르, 에폭시, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리케톤, 폴리(옥시-1,4-페닐렌옥시-1,4-페닐렌카르보닐-1,4-페닐렌)(때때로 폴리(에테르 에테르 케톤) 또는 PEEK라 함), 폴리노르보넨, 폴리페닐렌옥시드, 폴리(에틸렌 나프탈렌디카르복실레이트)(PEN), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET), 폴리(페닐렌 설파이드)(PPS)), 충전된 중합체 물질(예컨대, 보강 플라스틱(FRP)) 및 코팅된 금속 호일의 각종 적절한 형태를 포함하는 규소 재료를 포함할 수 있다.
- [0166] 게이트 전극은 임의의 유용한 전도성 재료일 수 있다. 예컨대, 게이트 전극은 도핑된 규소, 또는 알루미늄, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 탄탈 및 티탄과 같은 금속을 포함할 수 있다. 인듐 주석 산화물과 같은 전도성 산화물, 또는 카본 블랙/흑연을 포함하는 전도성 잉크/페이스트 또는 임의로 중합체 결합제를 함유하는 콜로이드성 은 분산액을 또한 사용할 수 있다. 예컨대 폴리아닐린 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(스티렌 설포네이트)(PEDOT:PSS)와 같은 전도성 중합체도 사용될 수 있다. 또한, 합금, 복합물, 및 이들 물질의 다층이 유용할 수 있다. 일부 OTFT에서는, 동일한 물질이 게이트 전극 기능을 제공하면서 또한 기관의 지지체 기능도 제공할 수 있다. 예컨대, 도핑된 규소가 게이트 전극 및 OTFT 지지체로서 기능할 수 있다.
- [0167] 게이트 유전체는 일반적으로 게이트 전극 상에 제공된다. 이러한 게이트 유전체는 OTFT 소자의 나머지에서 게이트 전극을 전기적으로 절연시킨다. 게이트 유전체를 위한 유용한 재료는 예컨대 무기 전기 절연 재료를 포함할 수 있다.
- [0168] 게이트 유전체(절연체)는 산화물, 질화물과 같은 물질이거나 또는 강유전체 절연체류(예컨대, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)/트리플루오로에틸렌 또는 폴리(m-크실렌 아디프아미드)와 같은 유기 물질)에서 선택된 물질이거나, 또는 예컨대 문헌[J. Veres 등, *Chem. Mat.* 2004, 16, 4543 또는 A. Facchetti et al. *Adv. Mat.* 2005, 17, 1705]에 개시된 바와 같이 유기 중합체 절연체(예컨대, 폴리(메타크릴레이트), 폴리(아크릴레이트), 폴리이미드, 벤조시클로부텐(BCB), 파릴렌, 폴리비닐알콜, 폴리비닐페놀(PVP), 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트)일 수 있다. 게이트 유전체에 유용한 재료의 구체적인 예에는 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BaMgF_4 , $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (BZT)를 포함하나 이에 한정되지 않는 스트론티에이트, 탄탈레이트, 티타네이트, 지르코네이트, 산화알루미늄, 산화규소, 산화탄탈, 산화티탄, 질화규소, 티탄산바륨, 티탄산바륨스트론튬, 티탄산바륨지르코네이트, 셀렌화아연 및 황화아연이 포함된다. 또한 합금, 하이브리드 재료(예컨대, 폴리실록산 또는 나노입자로 충전된 중합체) 복합체 및 이들 재료의 다층이 게이트 유전체에 사용될 수 있다. 유전체 층의 두께는 예컨대 0.1~100 나노파라드(nF) 범위의 커패시턴스를 제공하는 약 10 내지 1000 nm이고, 더 특별한 두께는 약 100

내지 500 nm이다.

- [0169] 소스 전극 및 드레인 전극은 게이트 유전체에 의하여 게이트 전극으로부터 분리되며, 한편 유기 반도체 층은 소스 전극 및 드레인 전극 위 또는 아래에 있을 수 있다. 소스 전극 및 드레인 전극은 반도체 층에 대하여 저저항을 접촉을 유리하게 제공하는 임의의 유용한 전도체 재료일 수 있다. 유용한 재료는 게이트 전극에 대하여 상기 개시한 대부분의 재료, 예컨대, 알루미늄, 바륨, 칼슘, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 티탄, 폴리아닐린, PEDOT:PSS, 다른 전도성 중합체, 이의 합금, 이의 조합, 이의 도핑된 형태 및 이의 다층을 포함한다. 업계에 공지된 바와 같이, 이들 재료의 일부는 n-형 반도체 재료와 함께 사용하기에 적절하고 다른 것들은 p-형 반도체 재료와 함께 사용하기에 적절하다.
- [0170] 박막 전극(즉, 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극)은 물리적 증기 증착(예컨대, 열증착 또는 스퍼터링) 또는 (잉크젯) 인쇄법과 같은 임의의 유용한 수단에 의하여 제공될 수 있다. 이들 전극의 패터닝은 섀도우 마스크, 가법 포토리소그래피, 감법 포토리소그래피, 인쇄, 마이크로 콘택트 인쇄 및 패턴 코팅과 같은 공지된 방법에 의하여 수행될 수 있다.
- [0171] 본 발명은 또한
- [0172] 기판 상에 증착된 복수의 전기 전도성 게이트 전극;
- [0173] 상기 전기 전도성 게이트 전극 상에 증착된 게이트 절연체 층;
- [0174] 상기 절연체 층 상에 배치된 전기 전도성 소스 전극 및 드레인 전극의 복수의 세트(상기 각 세트는 상기 각 게이트 전극과 함께 정렬됨);
- [0175] 상기 게이트 전극과 실질적으로 오버랩되는 상기 절연체 층 상의 소스 전극과 드레인 전극 사이의 채널에 배치된 유기 반도체 층(상기 유기 반도체 층은 화학식 Ia의 중합체 또는 화학식 I의 단량체임)
- [0176] 을 포함하는 박막 트랜지스터 소자를 제공한다.
- [0177] 본 발명은 또한
- [0178] 기판 상에 증착된 복수의 전기 전도성 게이트 전극을 증착시키는 단계;
- [0179] 상기 전기 전도성 게이트 전극 상에 게이트 절연체 층을 증착시키는 단계;
- [0180] 상기 층 상에 배치된 전기 전도성 소스 전극 및 드레인 전극의 복수의 세트를 증착시키는 단계(상기 각 세트는 상기 각 게이트 전극과 함께 정렬됨);
- [0181] 화학식 I 또는 Ia의 화합물의 층이 상기 게이트 전극과 실질적으로 오버랩되도록 상기 절연체 층 상에 화학식 I 또는 Ia의 화합물의 층을 증착시킴으로써 박막 트랜지스터 소자를 제조하는 단계
- [0182] 를 포함하는 박막 트랜지스터 소자(바텀-게이트 구성)의 제조 방법을 제공한다.
- [0183] 톱-게이트 구성을 갖는 TFT 소자는 이들 절차와 유사하게 및 이러한 소자 아키텍처에 대하여 공지된 방법으로 제조된다.
- [0184] 임의의 적당한 기판은 본 발명 화합물의 박막을 제조하는 데 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 박막의 제조에 사용되는 기판은 금속, 실리콘, 플라스틱, 페이퍼, 코팅 페이퍼 직물, 유리 또는 코팅 유리이다.
- [0185] 별법으로, TFT는 예컨대 열성장 산화물층으로 커버된 고도로 도핑된 규소 기판 상에 화합물을 용액 증착시키고 이어서 소스 전극과 드레인 전극을 진공 증착 및 패터닝함으로써 제조된다.
- [0186] 또다른 접근법에서, TFT는 열성장 산화물로 커버된 고도로 도핑된 규소 기판 상에 소스 전극과 드레인 전극을 증착시키고 이어서 화합물을 용액 증착시켜 박막을 형성함으로써 제조된다.
- [0187] 게이트 전극은 또한 기판 상의 패턴화된 금속 게이트 전극 또는 전도성 중합체와 같은 전도성 재료(이것은 이후 패턴화된 게이트 전극 상에 용액 코팅 또는 진공 증착에 의하여 도포되는 절연체로 코팅됨)일 수 있다.
- [0188] 불활성이고 적어도 일부의 물질을 용해시킬 수 있으며 종래의 건조 수단(예컨대, 열, 감압, 공기 흐름 등의 적용)에 의하여 기판으로부터 제거될 수 있는 한, 임의의 적당한 용매를 본 출원의 화합물을 용해 및/또는 분산시키는 데 사용할 수 있다. 본 발명의 반도체 처리를 위한 적당한 유기 용매는 방향족 또는 지방족 탄화수소, 염소화 또는 불소화 또는 할로겐화 탄화수소, 에스테르, 에테르, 아미드, 예컨대 클로로포름, 테트라클로로에탄,

테트라히드로푸란, 톨루엔, 테트라린, 아니솔, 크실렌, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 디메틸 포름아미드, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 이들의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 이어서 용액 및/또는 분산액을 스핀-코팅, 딥-코팅, 스크린 인쇄, 마이크로 콘택트 인쇄, 닥터 블레이딩 또는 기타 기판 업계에 공지된 용액 도포 기술에 의하여 기판에 도포하여 반도체 재료의 박막을 얻는다.

- [0189] 용어 "분산액"은 용매에 완전히 용해되지 않는 본 발명의 반도체 재료를 포함하는 임의의 조성물을 포괄한다. 분산액은 적어도 화학식 I 또는 Ia의 화합물 및 용매를 포함하는 조성을 선택하고(여기서, 중합체는 실온에서는 용매 중 용해도가 낮으나 상승된 온도에서는 용매 중 용해도가 더 높아지고, 상기 상승된 온도가 교반 없이 제1 저온으로 낮아질 경우 조성물은 겔화됨);
- [0190] - 중합체의 적어도 일부를 상승된 온도에서 용매에 용해시키며; 조성물의 온도를 상승된 온도로부터 제1 저온으로 낮추고; 조성물을 교반하여 임의의 겔화를 방해하며(여기서, 교반은 조성물의 상승된 온도를 제1 낮은 온도로 낮추기 전에, 낮춤과 동시에 또는 낮춘 후에 언제든지 개시됨); 상승된 온도보다 낮은 제2 저온에 있는 조성물의 층을 증착시키고; 상기 층을 적어도 부분적으로 건조시켜 제조될 수 있다.
- [0191] 분산액은 또한 (a) 용매, 결합제 수지 및 임의로 분산제를 포함하는 연속 상, 및 (b) 본 발명의 유기 반도체 재료를 포함하는 분산 상으로 구성될 수 있다. 용매 중 반도체 재료의 용해도는 예컨대 0%로부터 약 20%까지의 용해도, 특히 0%로부터 약 5%까지의 용해도로 달라질 수 있다.
- [0192] 바람직하게는, 유기 반도체 층의 두께는 약 5 내지 약 1000 nm 범위이며, 특히 상기 두께는 약 10 내지 약 100 nm 범위이다.
- [0193] 본 발명의 재료는 또한 WO 07/04804호, WO 05/24907호, US-2006-208251호에 개시된 바와 같이 버티컬 유기 FET (VOFET) 소자 아키텍처의 제조에 사용될 수 있다. 종종 고전류를 제공하는 VOFET는 OLED-뒤판에 특히 유용하다.
- [0194] 본 발명의 중합체는 반도체 소자의 유기 반도체 층으로서 단독으로 또는 조합해서 사용될 수 있다. 상기 층은 예컨대, 증기 증착(비교적 저분자량 재료의 경우) 및 인쇄 기술과 같은 임의의 유용한 수단에 의하여 제공될 수 있다. 본 발명 화합물은 유기 용매 중에 충분히 가용성일 수 있고(예컨대, 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 인쇄, 그라비아 인쇄, 플렉소 인쇄, 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 마이크로 콘택트(웨이브) 인쇄, 드롭 또는 존 캐스팅 또는 기타 공지된 기술에 의하여) 용액 증착 및 패터닝될 수 있다.
- [0195] 본 발명 화합물은 복수의 OTFT를 포함하는 집적 회로 및 각종 전자 물품에 사용될 수 있다. 적당한 물품은 예컨대, 무선 주파수 식별(RFID) 태그, (예컨대, 개인용 컴퓨터, 휴대폰 또는 휴대용 디바이스에서 사용하기 위한) 플렉서블 디스플레이의 뒤판, 스마트 카드, 메모리 소자, 센서(예컨대, 광센서, 이미지 센서, 바이오센서, 화학센서, 기계 센서 또는 온도 센서) 또는 보안 소자 등을 포함한다.
- [0196] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 광기전(PV) 소자(태양 전지)를 제공한다.
- [0197] PV 소자는
- [0198] (a) 캐소드(전극),
- [0199] (b) 임의로 알칼리 할로겐화물, 특히 불화 리튬과 같은 전이층,
- [0200] (c) 광활성 층,
- [0201] (d) 임의로 평탄화 층,
- [0202] (e) 애노드(전극),
- [0203] (f) 기판
- [0204] 을 이 순서로 포함한다.
- [0205] 광활성 층은 본 발명의 화합물/중합체를 포함한다. 바람직하게는, 광활성 층은 전자 공여체로서 본 발명의 공여 화합물/중합체 및 전자 수용체로서 풀레렌, 특히 작용화된 풀레렌 PCBM으로 제조된다.
- [0206] 본 발명에 유용한 풀레렌은 광범위한 크기(분자당 탄소 원자의 수)를 가질 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 풀레렌은 복민스터풀레렌(C₆₀) 및 관련 "구형" 풀레렌과 탄소 나노튜브를 비롯한 순수한 탄소의 각종 포접형 분자를 포함한다. 풀레렌은 예컨대 C₂₀-C₁₀₀₀ 범위의 업계에 공지된 것들로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 풀레

렌 C_{60} 내지 C_{96} 범위에서 선택된다. 가장 바람직하게는, 폴레렌은 [60]PCBM, 또는 [70]PCBM과 같은 C_{60} 또는 C_{70} 이다. 수용체 유형 및 전자 이동도 특성을 보유한다면 화학적으로 개질된 폴레렌도 사용할 수 있다. 수용체 재료는 또한 화학식 I의 또다른 중합체 또는 수용체 유형 및 전자 이동도 특성을 보유하는 임의의 반도체 중합체, 유기 소분자, 카본 나노튜브, 무기 입자(퀀텀 도트, 퀀텀 로드, 퀀텀 트리포드, TiO_2 , ZnO 등)로 구성된 군에서 선택된 재료일 수 있다.

[0207] 전극은 바람직하게는 금속 또는 "금속 대체물"을 포함한다. 여기서, 용어 "금속"은 원소적으로 순수한 금속(예컨대, Mg) 및 또한 2 이상의 원소적으로 순수한 금속을 포함하는 물질인 금속 합금(예컨대, Mg 및 Ag, Mg:Ag로 표시됨)을 함유하는 양 재료를 포함하는 것으로 사용된다. 여기서, 용어 "금속 대체물"은 통상적인 정의 내의 금속은 아니나 어떤 적절한 용도에서 요망되는 금속 유사 특성을 갖는 재료를 의미한다. 전극 및 전하 운반층에 대하여 통상적으로 사용되는 금속 대체물은 도핑된 와이드 밴드갭 반도체, 예컨대, 인듐 주석 산화물(ITO), 갈륨 인듐 주석 산화물(GITO) 및 아연 인듐 주석 산화물(ZITO)과 같은 투명한 전도성 산화물을 포함한다. 또다른 적당한 금속 대체물은 투명한 전도성 중합체 폴리아닐린(PANI) 및 이의 화학적 관련체 또는 PEDOT:PSS이다. 금속 대체물은 또한 광범위의 비금속 재료에서 선택될 수 있는데, 여기서 용어 "비금속"은 화학적으로 비결합된 형태의 금속을 포함하지 않는 광범위한 재료를 포괄하는 것으로 의도된다. 고도로 투명하고 비금속이며 저저항인 캐소드 또는 고도로 효율적이고 저저항인 금속/비금속 화합물 캐소드는 예컨대 US-B-6,420,031호 및 US-B-5,703,436호에 개시된다.

[0208] 기판은 예컨대 플라스틱(가요성 기판) 또는 유리 기판일 수 있다.

[0209] 본 발명의 또다른 바람직한 실시양태에서, 평탄화 층은 애노드 및 광활성 층 사이에 배치된다. 이러한 평탄화 층에 바람직한 재료는 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT) 또는 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜:폴리스티렌-설폰에이트(PEDOT:PSS)의 필름을 포함한다.

[0210] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 광전지는 예컨대 US-6933436호에 개시된 바와 같이 인듐/주석 산화물(ITO)로 제조된 전극 층이 도포되는 투명한 유리 캐리어를 포함한다. 이러한 전극 층은 일반적으로 비교적 거친 표면 구조를 가지므로, 도핑을 통하여 전기 전도성이 된 중합체, 일반적으로 PEDOT로 제조된 평탄화 층으로 커버된다. 광활성 층은 두 성분으로 제조되고, 도포 방법에 따라 예컨대 100 nm 내지 수 μm 의 층 두께를 가지며, 평탄화 층 상에 도포된다. 광활성 층은 전자 공여체로서 본 발명의 공액 중합체 및 전자 수용체로서 폴레렌, 특히 작용기화된 폴레렌 PCBM으로 제조된다. 이들 두 성분은 용매와 혼합되고 예컨대 스핀-코팅법, 캐스팅법, 랭뮤어-브로짓("LB")법, 잉크젯 인쇄법 및 점적법에 의하여 평탄화 층에 용액으로서 도포된다. 이러한 광활성 층으로 더 큰 표면을 코팅하기 위하여 스핀코팅법 또는 인쇄법이 또한 사용될 수 있다. 일반적인 톨루엔 대신, 클로로벤젠과 같은 분산제가 용매로서 바람직하게 사용된다. 이들 방법 중에서, 조작 용이성 및 비용의 관점에서 진공 증착법, 스핀-코팅법, 잉크젯 인쇄법 및 캐스팅법이 특히 바람직하다.

[0211] 스핀-코팅법, 캐스팅법 및 잉크젯 인쇄법을 사용하여 층을 형성하는 경우, 코팅은 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 테트라히드로푸란, 메틸테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤, 아세토니트릴, 아니솔, 디클로로메탄, 디메틸설폭사이드, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 및 이들의 혼합물과 같은 적절한 용기 용매에 0.01~90 중량%의 농도로 조성물을 용해 또는 분산시킴으로써 제조된 용액 및/또는 분산액을 사용하여 실시될 수 있다.

[0212] 반대 전극의 도포 전에, 예컨대 0.6 nm의 층 두께를 갖는 전기적으로 절연되어야 하는 얇은 전이층을 광활성 층(4)에 도포한다. 이러한 예시적 실시양태에서, 이러한 전이층은 0.2 nm/분의 속도로 $2 \cdot 10^{-6}$ torr의 진공에서 증기 증착된 알칼리 할로겐화물, 즉 불화리튬으로 제조된다.

[0213] ITO를 정공 수집 전극으로서 사용하는 경우, 전기 절연 전이층에 증기 증착된 알루미늄을 전자 수집 전극으로서 사용한다. 전이층의 전기 절연 특성은 특히 전이 영역에서 광활성 층으로부터 전이층으로 전하 운반체의 크로싱이 효과적인 것을 방해하는 영향을 명백히 방지한다.

[0214] 본 발명에 대한 추가의 실시양태에서, 하나 이상의 층은 다음 층을 증착시키기 전에 플라즈마로 처리할 수 있다. 다음 층의 증착 전에 PEDOT:PSS 층을 온건한 플라즈마 처리하는 것이 특히 유리하다.

[0215] 광기전(PV) 소자는 또한 다층 헤테로접합 소자로 이루어질 수 있다. 이러한 구조는 예컨대 문헌[Adv. Mater. 18, 2872-2875 (2006)]에 개시되며, 여기서 소자는

[0216] (a) 캐소드(전극),

- [0217] (b) 임의로 알칼리 할로겐화물, 특히 불화리튬과 같은 전이층,
- [0218] (c) 임의로 (바소쿠프로인(BCP), 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 비스-벤즈이미다졸(PTCBI), ...과 같은) 엑시톤 차단층,
- [0219] (d) 광활성 수용체 층,
- [0220] (e) 임의로 광활성 공여체/수용체 혼합층,
- [0221] (f) 광활성 공여체층,
- [0222] (g) 임의로 (N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(MeOTPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(4'-N,N-비스(나프트-1-일)-아미노)-비페닐-4-일)-벤지딘, (Di-NPB), ...과 같은) 정공 운반층,
- [0223] (h) 임의로 평탄화 층,
- [0224] (i) 애노드(전극)
- [0225] 를 이 순서로 포함한다.
- [0226] 1 이상의 광활성 층은 본 발명의 화합물/중합체를 포함한다. 바람직하게는, 광활성 공여체 층은 본 발명의 공액 화합물/중합체로 제조되고, 광활성 수용체 층은 풀레렌, 특히 C60 또는 PCBM으로 제조된다.
- [0227] 광기전(PV) 소자는 또한 태양광 스펙트럼을 더 많이 흡수하기 위하여 서로의 위에서 프로세싱되는 다중 접합 태양 전지로 이루어질 수 있다. 이러한 구조는 예컨대 문헌[App. Phys. Let. 90, 143512 (2007), Adv. Funct. Mater. 16, 1897-1903 (2006) W02004/112161 및 Adv. Funct. Mater. 18, 169-181 (2008)]에 개시된다.
- [0228] 소위 "탠덤 태양 전지"는
- [0229] (a) 캐소드(전극,
- [0230] (b) 임의로 알칼리 할로겐화물, 특히 불화리튬과 같은 전이층,
- [0231] (c) 광활성 층,
- [0232] (d) 임의로 평탄화 층,
- [0233] (e) (Au, Al, ZnO, TiO₂ 등과 같은) 중간 전극,
- [0234] (f) 임의로 에너지 준위를 맞추기 위한 엑스트라 전극,
- [0235] (g) 임의로 알칼리 할로겐화물, 특히 불화리튬과 같은 전이층,
- [0236] (h) 광활성 층,
- [0237] (i) 임의로 평탄화 층,
- [0238] (j) 애노드(전극),
- [0239] (k) 기판
- [0240] 을 이 순서로 포함한다.
- [0241] 다중 접합 태양 전지 소자는 또한 다중 헤테로접합 소자로 이루어질 수 있으며, 상기 소자는
- [0242] (a) 캐소드(전극,
- [0243] (b) 임의로 알칼리 할로겐화물, 특히 불화리튬과 같은 전이층,
- [0244] (c) 임의로 (바소쿠프로인(BCP), 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 비스-벤즈이미다졸(PTCBI), ...과 같은) 엑시톤 차단층
- [0245] (d) 광활성 수용체 층,
- [0246] (e) 임의로 광활성 공여체/수용체 혼합층,
- [0247] (f) 광활성 공여체 층,

- [0248] (g) 임의로 (N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(MeOTPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(4'-(N,N-비스(나프트-1-일)-아미노)-비페닐-4-일)-벤지딘, (Di-NPB), ...과 같은) 정공 운반층
- [0249] (h) 임의로 평탄화 층,
- [0250] (i) (Au, Al, ZnO, TiO₂ 등과 같은) 중간 전극,
- [0251] (j) 임의로 에너지 준위를 맞추기 위한 엑스트라 전극,
- [0252] (k) 임의로 알칼리 할로겐화물, 특히 불화리튬과 같은 전이층,
- [0253] (l) 임의로 (바소쿠프로인(BCP), 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 비스-벤즈이미다졸(PTCBI), ...과 같은) 엑시톤 차단층,
- [0254] (m) 광활성 수용체 층,
- [0255] (n) 임의로 광활성 공여체/수용체 혼합층,
- [0256] (o) 광활성 공여체 층,
- [0257] (p) 임의로 (N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(MeOTPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(4'-(N,N-비스(나프트-1-일)-아미노)-비페닐-4-일)-벤지딘, (Di-NPB), ...과 같은) 정공 운반층
- [0258] (q) 임의로 평탄화 층,
- [0259] (r) 애노드(전극)
- [0260] 를 이 순서로 포함한다.
- [0261] PV 소자는 또한 예컨대 US20070079867호 및 US 20060013549호에 개시된 바와 같이 섬유에 대하여 프로세싱될 수 있다.
- [0262] 우수한 자기 조직화 특성으로 인하여, 본 발명 화합물, 재료 또는 필름은 또한 예컨대 US2003/0021913호에 개시된 바와 같이 LCD 또는 OLED 소자에서 배열층에 또는 배열층으로서 단독으로 또는 다른 재료와 함께 사용될 수 있다.
- [0263] 이하의 실시예는 예시적 목적으로만 포함되며 청구범위의 범위를 제한하지 않는다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량에 의한다.
- [0264] 중량 평균 분자량(Mw) 및 다분산도(Mw/Mn = PD)는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정된다[장치: 굴절 지수(RI), 소각 광산란(LALS), 직각 광산란(RALS) 및 점도차(DP) 측정으로부터의 응답을 나타내는, Viscotek사(미국 텍사스주 휴스턴 소재)의 **GPC_{max} + TDA 302**. 크로마토그래피 조건: 칼럼: Polymer Laboratories(영국 처치 스트레튼 소재)로부터 입수되고 약 1×10^3 내지 약 2.5×10^6 Da의 분자량 범위를 커버하는 PLgel mixed C (300 x 7.5 mm, 5 μ m 입자); 이동 상: 5 g/l의 트리플루오로아세트산나트륨을 함유하는 테트라히드로푸란; 이동 상 유량: 0.5 또는 0.7 ml/분; 용질 농도: 약 1~2 mg/ml; 주입 부피: 100 μ l; 검출: RI, LALS, RALS, DP. 분자량 보정 절차: **상대 보정**은 1'930'000 Da 내지 5'050 Da, 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 Da의 분자량 범위를 망라하는 Polymer Laboratories(영국 처치 스트레튼 소재)로부터 입수되는 10 세트의 폴리스티렌 보정 표준을 사용하여 실시된다. **절대 보정**은 LALS, RALS 및 DP의 응답을 기초로 실시된다. 다수의 조사에서 경험된 바와 같이, 이러한 조합은 분자량 데이터의 최적의 산출을 제공한다. 통상적으로 PS 96'000이 분자량 보정 표준으로서 사용되나, 일반적으로 측정하고자 하는 분자량 범위에 있는 모든 다른 PS 표준이 이러한 목적으로 선택될 수 있다.
- [0265] 이하의 실시예에 주어진 모든 중합체 구조는 개시된 중합 절차를 통하여 수득되는 중합체 생성물을 이상적으로 나타낸 것이다. 2 이상의 성분이 서로 공중합되는 경우 중합체 순서는 중합 조건에 따라 교호적 또는 임의적일 수 있다. 달리 명시하지 않는 한, 모든 퍼센트는 중량에 의하며, "밤새"는 14~16 시간의 기간을 의미하고 실온은 20~25℃ 범위의 온도를 의미한다. 실시예, 명세서 및/또는 청구범위에서 약어는 다음과 같다:
- [0266] CSEM 스위스 전자공학 및 마이크로테크놀로지 SA 센터
- [0267] ITO 주석 산화물로 도핑된 인듐

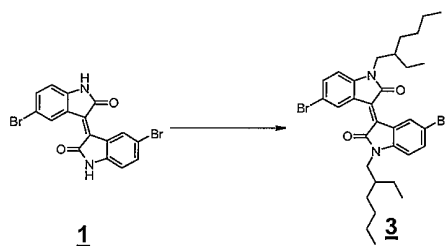
[0268]	Ph	페닐
[0269]	t-	3급 부틸을 나타내는 t-Bu과 같은 3급 (알킬)기
[0270]	Bu	부틸
[0271]	LC	액체 크로마토그래피
[0272]	MS	질량 분석
[0273]	CIE	국제 조명/색도 위원회
[0274]	NMR	달리 언급하지 않는 한 ^1H 의 핵 자기 공명
[0275]	DMF	디메틸 포름아미드
[0276]	DMSO	디메틸 설펝사이드
[0277]	OFET	유기 전계 효과 트랜지스터

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

제조 실시예

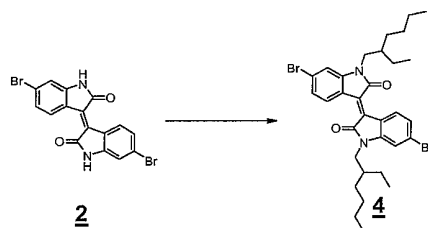
a) 5-브로모옥스인돌 및 5-브로모이사틴 또는 6-브로모옥스인돌 및 6-브로모이사틴으로부터 하나의 고수율 단계에서 5,5'-브로모비인돌릴리텐-2,2'-디온 **1** 및 6,6'-브로모비인돌릴리텐-2,2'-디온 **2**를 문헌에 따라 합성한다 (Papageorgiou, C.; Borer, X. Helv. Chim. Acta 1988, 71, 1079).

b)



3 g(7.1 mmol, 1 당량)의 **1**, 3.4 g(17.9 mmol, 2.5 당량)의 1-브로모-2-에틸헥산 및 6 g(43 mmol, 6 당량)의 K_2CO_3 를 100°C 에서 밤새 질소 하에 DMF(100 mL) 중에서 교반한다. 이어서 혼합물을 물에 붓고 고체를 여과하고 물 및 에탄올로 수회 세정한다. 고체를 최소량의 클로로포름에 용해시키고 에탄올에 침전시켜 3.05 g의 순수한 **3**를 적보라색 분말로써 얻는다. 수율 67%; $\text{RMN } ^1\text{H}$ (CDCl_3 , δ ppm): 0.89 (m, 12H), 1.2-1.5 (m, 16H), 1.82 (m, 2H), 3.68 (m, 4H), 6.63 (d, 2H), 7.47 (dd, 2H), 9.37 (d, 2H).

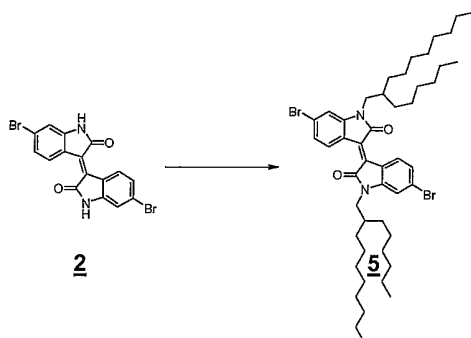
c)



7 g(16.6 mmol, 1 당량)의 **2**, 8 g(41.7mmol, 2.5 당량)의 1-브로모-2-에틸헥산 및 13.9 g(100 mmol, 6 당량)의 K_2CO_3 를 100°C 에서 밤새 질소 하에 DMF(200 mL) 중에서 교반한다. 이어서 혼합물을 물에 붓고 고체를 여과하고 물 및 에탄올로 수회 세정한다. 고체를 최소량의 클로로포름에 용해시키고 에탄올에 침전시켜 8.45 g의 순수한 **4**를 적보라색 분말로써 얻는다. 수율 79%; $\text{RMN } ^1\text{H}$ (CDCl_3 , δ ppm): 0.89 (m, 12H), 1.2-1.5 (m, 16H), 1.90

(m, 2H), 3.610 (m, 4H), 6.91 (d, 2H, J = 1.76 Hz), 7.16 (dd, 2H, J = 8.50, 1.76 Hz), 9.07 (d, 2H, J = 8.50 Hz).

d)

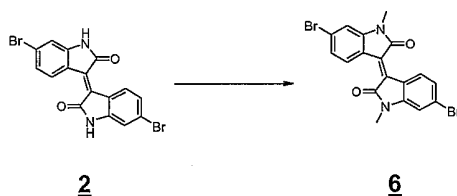


[0284]

[0285]

8 g(19 mmol, 1 당량)의 **2**, 12.8 g(42 mmol, 2.25 당량)의 1-브로모-2-헥실데칸 및 16 g (115 mmol, 6 당량)의 K_2CO_3 를 100℃에서 밤새 질소 하에 DMF(150 mL) 중에서 교반한다. 이어서 혼합물을 물에 붓고 오일을 디캔팅하고 물 및 에탄올로 수회 세정한다. 오일을 최소량의 클로로포름에 용해시키고 에탄올에 부어 12.1 g의 순수한 **5**를 적보라색 오일로서 얻으며 이것은 서서히 고화된다. 수율 73%; RMN 1H (CDCl₃, δ ppm): 0.89 (m, 12H), 1.2-1.5 (m, 48H), 1.90 (m, 2H), 3.610 (m, 4H), 6.91 (d, 2H, J = 1.76 Hz), 7.16 (dd, 2H, J = 1.76 Hz), 9.07 (d, 2H, J = 1.76 Hz).

e)

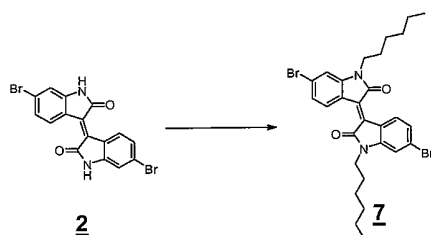


[0286]

[0287]

10 g(24 mmol, 1 당량)의 **2**, 8.5 g(60 mmol, 2.5 당량)의 요오도메탄 및 20 g(145 mmol, 6 당량)의 K_2CO_3 를 100℃에서 밤새 질소 하에 DMF(150 mL) 중에서 교반한다. 이어서 혼합물을 물에 붓고 고체를 여과하고 물 및 에탄올로 수회 세정하고 그대로 다음 단계에 직접 사용한다. 수율 94%;

f)



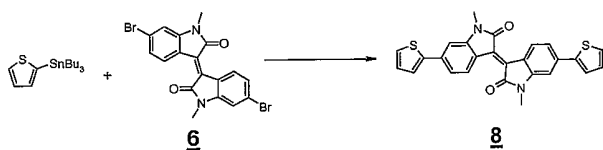
[0288]

[0289]

8 g(19 mmol, 1 당량)의 **2**, 7.8 g(47.6 mmol, 2.5 당량)의 1-브로모헥산 및 15.8 g(110 mmol, 6 당량)의 K_2CO_3 를 100℃에서 밤새 질소 하에 DMF(100 mL) 중에서 교반한다. 이어서 혼합물을 물에 붓고 고체를 여과하고 물 및 에탄올로 수회 세정한다. 고체를 최소량의 클로로포름에 용해시키고 에탄올에 침전시켜 10.30 g의 순수한 **7**를 적색 분말로서 얻는다. 수율 92%; RMN 1H (CDCl₃, δ ppm): 0.89 (m, 6H), 1.2-1.5 (m, 12H), 1.63 (m, 4H), 3.70 (m, 4H), 6.93 (d, 2H, J = 1.84 Hz), 7.18 (dd, 2H, J = 8.50, 1.84 Hz), 9.20 (d, 2H, J = 8.50 Hz).

[0290] **소중합체**

g)



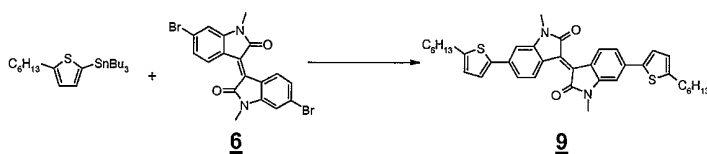
[0291]

[0292] 질소 하에, 50 mL의 톨루엔을 사용하여, 1 g(2.23 mmol, 1 당량)의 **6**, 2 g의 2-트리부틸스타닐티오펜(5.6 mmol, 2.5 당량) 및 260 mg의 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (225 μmol , 0.1 당량)를 120°C에서 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 짙은 고체를 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 770 mg의 순수한 **8**을 흑색 고체로서 얻는다.

[0293] 수율 73%;

[0294] ^1H (CDCl₃, δ ppm): 3.28 (s, 6H), 6.93 (d, 2H, J = 1.76 Hz), 7.06 (dd, 2H, J = 5.28, 3.81 Hz), 7.27 (dd, 2H, J = 8.50, 1.76 Hz), 7.29 (dd, 2H, J = 5.28, 0.52 Hz), 7.38 (dd, 2H, J = 3.81, 0.52 Hz), 9.14 (d, 2H, J = 8.50 Hz).

h)



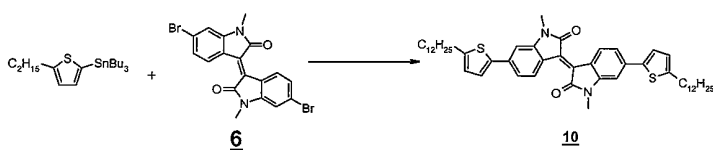
[0295]

[0296] 질소 하에, 50 mL의 톨루엔을 사용하여, 1.1 g(2.4 mmol, 1 당량)의 **6**, 2.7 g의 2-트리부틸스타닐-5-헥실티오펜(6 mmol, 2.5 당량) 및 280 mg의 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (240 μmol , 0.1 당량)를 120°C에서 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 짙은 고체를 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 1.1 g의 순수한 **9**를 흑색 고체로서 얻는다.

[0297] 수율 74%;

[0298] ^1H (CDCl₃, δ ppm): 0.89 (t, 6H), 1.2-1.4 (m, 12H), 1.65 (m, 4H), 2.77 (t, 4H), 3.28 (s, 6H), 6.72 (d, 2H, J = 3.66 Hz), 6.93 (d, 2H, J = 1.83 Hz), 7.17-7.22 (m, 4H), 9.10 (d, 2H, J = 8.42 Hz).

i)



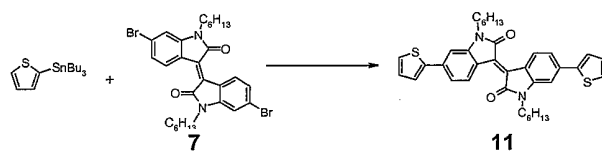
[0299]

[0300] 질소 하에, 50 mL의 톨루엔을 사용하여, 2.3 g(5.2 mmol, 1 당량)의 **6**, 6.8 g의 2-트리부틸스타닐-5-도데실티오펜(13 mmol, 2.5 당량) 및 600 mg의 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (520 μmol , 0.1 당량)를 120°C에서 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 짙은 고체를 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 3.0 g의 순수한 **10**을 흑색 고체로서 얻는다.

[0301] 수율 73%;

[0302] ^1H (CDCl₃, δ ppm): 0.89 (t, 6H), 1.2-1.4 (m, 36H), 1.65 (m, 4H), 2.76 (t, 4H), 3.24 (s, 6H), 6.72 (d, 2H, J = 3.52 Hz), 6.93 (d, 2H, J = 1.87 Hz), 7.17-7.22 (m, 4H), 9.10 (d, 2H, J = 8.50 Hz).

k)



[0303]

[0304]

질소 하에, 70 mL의 톨루엔을 사용하여, 2.95 g (5 mmol, 1 당량)의 **7**, 4.6 g의 2-트리부틸스타닐티오펜(12 mmol, 2.5 당량) 및 580 mg의 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (500 μmol , 0.1 당량)를 120°C에서 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 짙은 고체를 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 2.3 g의 순수한 **11**을 흑색 고체로서 얻는다.

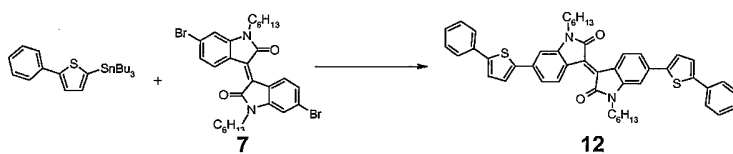
[0305]

수율 77%;

[0306]

RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm): 0.89(t, 6H), 1.2-1.4 (m, 12H), 1.69 (m, 4H), 3.76 (t, 4H), 6.93 (d, 2H, $J = 1.83$ Hz), 7.06 (dd, 2H, $J = 5.49, 3.66$ Hz), 7.24 (dd, 2H, $J = 8.42, 1.83$ Hz), 7.29 (dd, 2H, $J = 5.49, 0.56$ Hz), 7.37 (dd, 2H, $J = 3.66, 0.56$ Hz), 9.14 (d, 2H, $J = 8.42$ Hz).

l)



[0307]

[0308]

질소 하에, 100 mL의 톨루엔을 사용하여, 2.95 g (5 mmol, 1 당량)의 **7**, 5.6 g의 트리부틸-(5-페닐-티오펜-2-일)-스타난(12 mmol, 2.5 당량) 및 580 mg의 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (580 μmol , 0.1 당량)를 120°C에서 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 짙은 고체를 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 2.6 g의 순수한 **12**를 흑색 고체로서 얻는다.

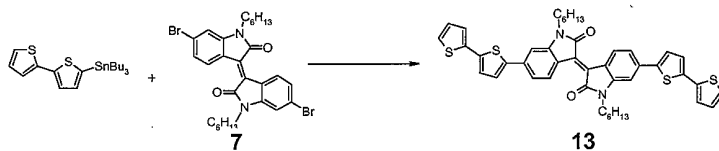
[0309]

수율 69%;

[0310]

RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm): 0.89(t, 6H), 1.2-1.4 (m, 12H), 1.69 (m, 4H), 3.77 (t, 4H), 6.92 (d, 2H, $J = 1.76$ Hz), 7.06 (dd, 2H, $J = 5.49, 3.66$ Hz), 7.20-7.27 (m, 6H), 7.30-7.37 (m, 6H), 7.60 (m, 4H), 9.11 (d, 2H, $J = 8.20$ Hz).

m)



[0311]

[0312]

질소 하에, 100 mL의 톨루엔을 사용하여, 2.95 g (5 mmol, 1 당량)의 **7**, 5.7 g의 [2,2']비티오펜-5-일-트리부틸스타난(12 mmol, 2.5 당량) 및 580 mg의 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (580 μmol , 0.1 당량)를 120°C에서 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 짙은 고체를 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 2.3 g의 순수한 **13**을 흑색 고체로서 얻는다.

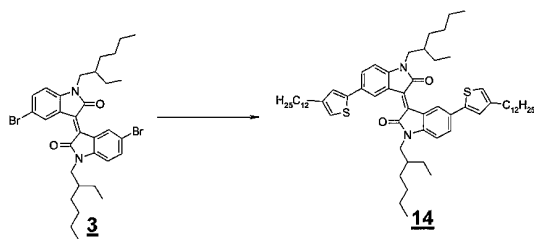
[0313]

수율 62%;

[0314]

RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm): 0.89(t, 6H), 1.2-1.4 (m, 12H), 1.69 (m, 4H), 3.76 (t, 4H), 6.88 (d, 2H, $J = 1.84$ Hz), 6.98 (dd, 2H, $J = 4.98, 3.81$ Hz), 7.11 (d, 2H, $J = 3.81$ Hz), 7.16-7.26 (m, 6H), 7.28 (d,

2H, J = 3.81 Hz), 9.11 (d, 2H, J = 8.50 Hz).

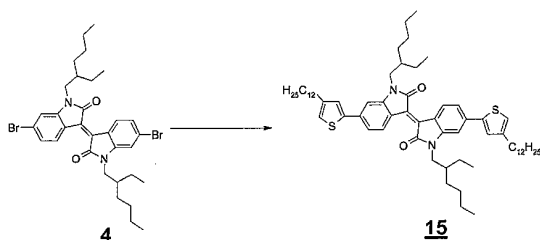


n)

질소 하에, 60 mL의 톨루엔을 사용하여, 3 g(4.65 mmol, 1 당량)의 **3**, 6.3 g의 2-트리부틸스타닐-4-도데실티오펜(11.6 mmol, 2.5 당량) 및 270 mg의 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (230 μmol , 0.05 당량)를 120℃에서 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 짙은 오일을 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 2.9 g의 순수한 **14**를 흑색 고체로서 얻는다.

수율 63%;

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm): 0.89 (m, 18H), 1.2-1.6 (m, 52H), 1.63 (m, 4H), 1.90 (m, 2H), 2.64 (t, 4H), 3.73 (m, 4H), 6.72 (d, 2H, J = 8.20 Hz), 6.72 (d, 2H, J = 1.46 Hz), 7.07 (d, 2H, J = 1.46 Hz), 7.48 (dd, 2H, J = 1.76 Hz), 9.44 (d, 2H, J = 1.76 Hz).



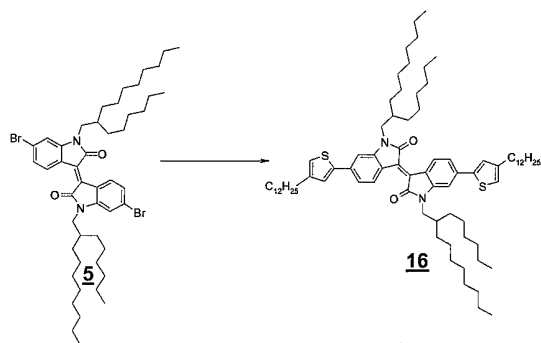
o)

질소 하에, 200 mL의 톨루엔을 사용하여, 7 g(11 mmol, 1 당량)의 **4**, 14.7 g의 2-트리부틸스타닐-4-도데실티오펜(27 mmol, 2.5 당량) 및 1.2 g의 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (1 mmol, 0.1 당량)를 120℃에서 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 짙은 오일을 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 7.3 g의 순수한 **15**를 흑색 고체로서 얻는다.

수율 67%;

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm): 0.85-1.00 (m, 18H), 1.2-1.5 (m, 52 H), 1.67 (m, 4H), 1.88 (m, 2H), 2.63 (t, 4H), 3.76 (m, 4H), 6.84 (d, 2H, J = 1.10 Hz), 6.86 (d, 2H, J = 1.83 Hz), 7.23-7.30 (m, 4H), 9.12 (d, 2H, J = 8.42 Hz).

p)

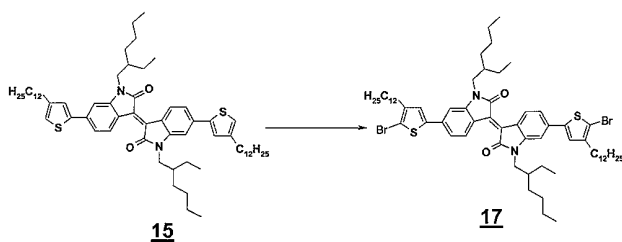


[0324] 질소 하에, 150 mL의 톨루엔을 사용하여, 10.6 g(12.2 mmol, 1 당량)의 **5**, 16.5 g의 2-트리부틸스타닐-4-도테실티오펜(30.5 mmol, 2.5 당량) 및 1.4 g의 Pd(Ph₃)₄(1.2 mmol, 0.1 당량)를 120℃에서 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 짙은 오일을 실리카겔(구배 헵탄/CH₂Cl₂) 상에서 정제하여 13 g의 순수한 **16**을 흑색 고체로서 얻는다.

[0325] 수율 89%;

[0326] RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 0.85-1.00 (m, 18H), 1.2-1.5 (m, 86 H), 1.59 (m, 4H), 1.92 (m, 2H), 2.56 (t, 4H), 3.61 (d, 4H), 6.84 (d, 2H, J = 1.15 Hz), 6.87 (d, 2H, J = 1.87 Hz), 7.20-7.27 (m, 4H), 9.10 (d, 2H, J = 8.54 Hz).

q)



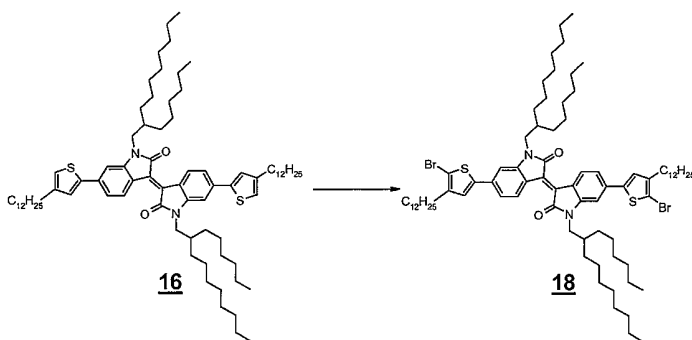
[0327]

[0328] 1.8 g의 NBS(10 mmol, 2. 당량)를 THF (60 mL) 중 5 g의 **15**(5 mmol)의 용액에 첨가한다. 이어서 혼합물을 5시간 동안 교반한다. 수성 워크업 처리 후 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 생성물을 CHCl₃에 용해시키고 MeOH 중에서 침전시켜 해당하는 순수한 **17**을 흑색 고체로서 얻는다.

[0329] 수율 = 97%

[0330] RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 0.85-1.00 (m, 18H), 1.2-1.5 (m, 52 H), 1.59 (m, 4H), 1.92 (m, 2H), 2.58 (t, 4H), 3.70 (m, 4H), 6.86 (d, 2H, J = 1.47 Hz), 7.08 (s, 2H), 7.13 (dd, 2H, J = 8.50, 1.47 Hz), 9.13 (d, 2H, J = 8.50 Hz).

r)



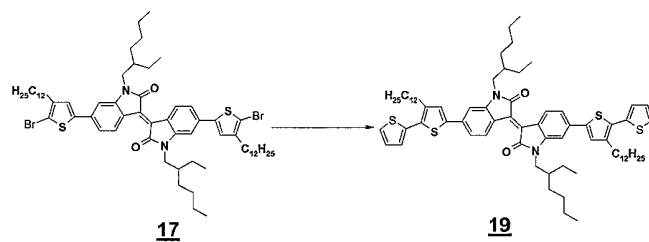
[0331]

[0332] 2.1 g의 NBS(11.9 mmol, 2.05 당량)를 THF (60 mL) 중 7 g의 **16**(5.8 mmol)의 용액에 첨가한다. 이어서 혼합물을 5시간 동안 교반한다. 수성 워크업 처리 후 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 생성물을 CHCl₃에 용해시키고 MeOH 중에서 침전시켜 해당하는 순수한 **18**을 흑색 고체로서 얻는다.

[0333] 수율 = 87%

[0334] RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 0.85-1.00 (m, 18H), 1.2-1.5 (m, 86 H), 1.59 (m, 4H), 1.92 (m, 2H), 2.53 (t, 4H), 3.60 (d, 4H), 6.78 (d, 2H, J = 1.47 Hz), 7.01 (s, 2H), 7.11 (dd, 2H, J = 8.50, 1.47 Hz), 9.07 (d, 2H, J = 8.50 Hz).

s)



[0335]

[0336]

질소 하에, 100 mL의 톨루엔을 사용하여, 5.6 g(4.8 mmol, 1 당량)의 **17**, 4.5 g의 2-트리부틸스타닐티오펜 (12.2 mmol, 2.5 당량) 및 560 mg의 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (480 μmol , 0.1 당량)를 120℃에서 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 짙은 오일을 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 4.6 g의 순수한 **19**를 흑색 고체로서 얻는다.

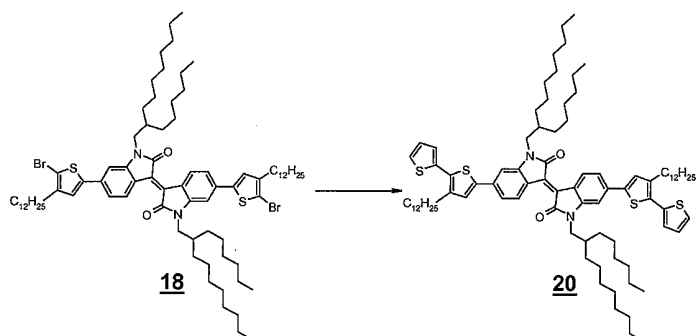
[0337]

수율 84%;

[0338]

RMN^1H (CDCl_3 , δ ppm): 0.85-1.00 (m, 18H), 1.2-1.5 (m, 52 H), 1.67 (m, 4H), 1.86 (m, 2H), 2.78 (t, 4H), 3.72 (m, 4H), 7.03 (d, 2H, $J = 1.83$ Hz), 7.09 (dd, 2H, $J = 5.13, 3.68$ Hz), 7.18 (dd, 2H, $J = 3.68, 1.11$ Hz), 7.28 (dd, 2H, $J = 8.42, 1.83$ Hz), 7.33 (dd, 2H, $J = 5.13, 1.11$ Hz), 9.12 (d, 2H, $J = 8.42$ Hz).

t)



[0339]

[0340]

질소 하에, 60 mL의 톨루엔을 사용하여, 3 g(2.2 mmol, 1 당량)의 **18**, 2 g의 2-트리부틸스타닐-4-도데실티오펜 (5.3 mmol, 2.5 당량) 및 250 mg의 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (210 μmol , 0.1 당량)를 120℃에서 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 짙은 오일을 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 4.6 g의 순수한 **20**를 흑색 고체로서 얻는다.

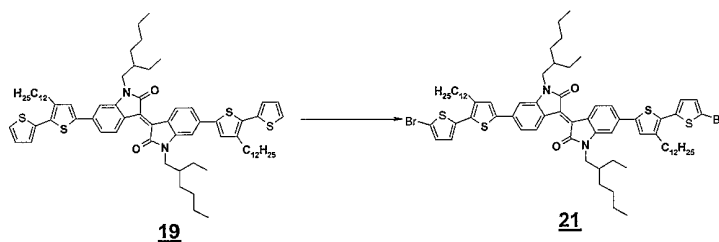
[0341]

수율 93%;

[0342]

RMN^1H (CDCl_3 , δ ppm): 0.85-1.00 (m, 18H), 1.2-1.5 (m, 86 H), 1.65 (m, 4H), 1.83 (m, 2H), 2.77 (t, 4H), 3.71 (d, 4H), 7.04 (d, 2H, $J = 1.42$ Hz), 7.10 (dd, 2H, $J = 5.15, 3.74$ Hz), 7.18 (dd, 2H, $J = 3.74, 1.52$ Hz), 7.24 (dd, 2H, $J = 8.54, 1.42$ Hz), 7.32 (dd, 2H, $J = 5.15, 1.52$ Hz), 9.10 (d, 2H, $J = 8.54$ Hz).

u)



[0343]

[0344]

1.5 g의 NBS(8.7 mmol, 2 당량)를 THF(100 mL) 중 5 g의 **19**(4.3 mmol, 1 당량)의 용액에 첨가한다. 이어서 혼합물을 5시간 동안 교반한다. 수성 워크업 처리 후 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 생성물을 CHCl_3 에 용해시키고 MeOH 중에서 침전시켜 해당하는 순수한 **21**을 흑색 고체로서 얻는다.

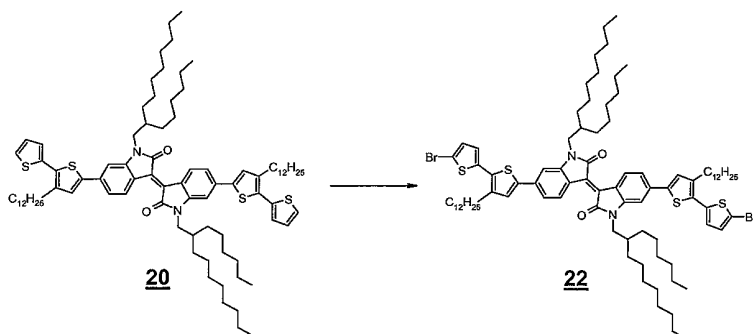
[0345]

수율 = 79%

[0346]

RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm): 0.85-1.00 (m, 18H), 1.2-1.5 (m, 52 H), 1.68 (m, 4H), 1.83 (m, 2H), 2.71 (t, 4H), 3.64 (m, 4H), 6.85 (d, 2H, $J = 1.47$ Hz), 6.90 (d, 2H, $J = 3.87$ Hz), 7.03 (d, 2H, $J = 3.87\text{Hz}$), 7.18 (s, 2H), 7.22 (dd, 2H, $J = 8.49, 1.47$ Hz), 9.09 (d, 2H, $J = 8.49$ Hz).

v)



[0347]

[0348]

260 mg의 NBS(725 μmol , 2 당량)를 THF(50 mL) 중 1 g의 **20**(1.5 mmol, 1 당량)의 용액에 첨가한다. 이어서 혼합물을 5시간 동안 교반한다. 수성 워크업 처리 후 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 생성물을 CHCl_3 에 용해시키고 MeOH 중에서 침전시켜 해당하는 순수한 **22**를 흑색 고체로서 얻는다.

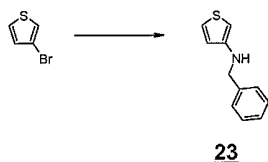
[0349]

수율 = 66%

[0350]

RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm): 0.85-1.00 (m, 18H), 1.2-1.5 (m, 86 H), 1.68 (m, 4H), 1.83 (m, 2H), 2.73 (t, 4H), 3.70 (d, 4H), 6.91 (d, 2H, $J = 4.10$ Hz), 6.94 (d, 2H, $J = 1.76$ Hz), 7.03 (d, 2H, $J = 4.10$ Hz), 7.22 (s, 2H), 7.26 (dd, 2H, $J = 8.43, 1.76$ Hz), 9.16 (d, 2H, $J = 8.43$ Hz).

w)



[0351]

[0352]

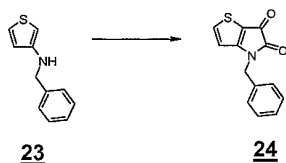
40 g(245 mmol, 1 당량)의 3-브로모티오펜, 39.5 g(370 mmol, 1.5 당량)의 벤질아민, 1.5 g(25 mmol, 0.1 당량)의 구리, 4.6 g(25 mmol, 0.1 당량)의 CuI 및 105 g(490 mmol, 2 당량)의 K_2CO_3 를 80°C에서 48시간 동안 질소 하에 디메틸아미노에탄올(220 mL) 중에서 교반한다. 이어서 혼합물을 여과하고 디메틸아미노에탄올을 진공

하에 제거한다. 생성되는 흑색 오일을 진공 하에 증류하여 **23**을 무색 액체로서 얻는다.

[0353]

수율 43%;

x)



[0354]

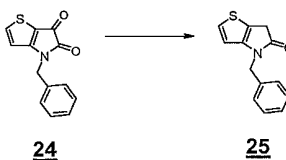
[0355]

40 mL의 CH_2Cl_2 중 10 g(52.8 mmol, 1 당량)의 **23**을 -10°C 에서 60 mL of CH_2Cl_2 중 8.7 g(68.7 mmol, 1.3 당량)의 옥살릴 클로라이드에 적가한다. 30분 후, 40 mL의 CH_2Cl_2 에 용해시킨 18 mL의 트리에틸아민을 적가하고 혼합물을 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 흑색 오일을 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 6.5 g의 순수한 **24**를 적색 고체로서 얻는다.

[0356]

수율 53%;

y)



[0357]

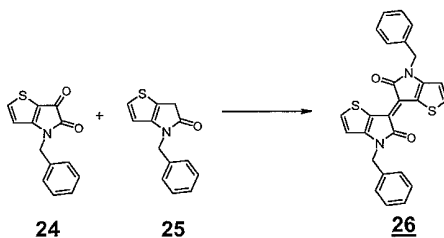
[0358]

3 g(12.3 mmol, 1 당량)의 **24** 및 800 mg(12.3 mmol, 1 당량)의 나트륨 에탄올레이트를 밤새 환류 온도에서 15 mL의 히드라진 및 30 mL의 에탄올과 함께 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 황색 오일을 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 2.1 g의 순수한 **25**를 담황색 고체로서 얻는다.

[0359]

수율 74%;

z)



[0360]

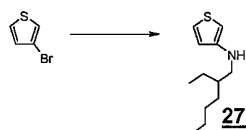
[0361]

2.2 g(12.3 mmol, 1 당량)의 **24** 및 2.1 g(9.2 mmol, 1 당량)의 **25**를 48시간 동안 환류 온도에서 40 mL의 아세트산 중에서 교반한다. 이어서 혼합물을 물에 붓고 고체를 여과하고 물 및 에탄올로 수회 세정한다. 고체를 최소량의 클로로포름에 용해시키고 헵탄 중에서 침전시켜 3.9 g의 순수한 **26**을 짙은 보라색 분말로서 얻는다.

[0362]

수율 93%;

aa)



[0363]

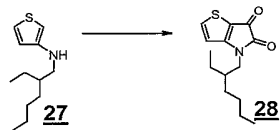
[0364]

16.3 g(100 mmol, 1 당량)의 3-브로모티오펜, 19.4 g(150 mmol, 1.5 당량)의 2-에틸헥실아민, 320 mg(5 mmol, 0.05 당량)의 구리, 950 mg(5 mmol, 0.05 당량)의 CuI 및 12.3 g(200 mmol, 2 당량)의 K_2CO_3 를 80°C 에서 48시간 동안 질소 하에 디메틸아미노에탄올(100 mL) 중에서 교반한다. 이어서 혼합물을 여과하고 디메틸아미노에탄올을

진공 하에 제거한다. 생성되는 흑색 오일을 진공 하에 증류하여 **27**을 무색 액체로서 얻는다.

수율 35%;

ab)



20 mL의 CH_2Cl_2 중 6.1 g(28.9 mmol, 1 당량)의 **27**을 0℃에서 40 mL of CH_2Cl_2 중 4.8 g(37.5 mmol, 1.3 당량)의 옥살릴 클로라이드에 적가한다. 30분 후, 10 mL의 CH_2Cl_2 에 용해시킨 10 mL의 트리에틸아민을 적가하고 혼합물을 밤새 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 흑색 오일을 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 6.5 g의 순수한 **28**을 적색 고체로서 얻는다.

수율 64%;

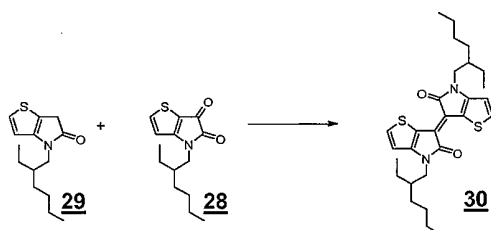
ac)



2 g(7.5 mmol, 1 당량)의 **28** 및 510 mg(7.5 mmol, 1 당량)의 나트륨 에탄올레이트를 밤새 환류 온도에서 7 mL의 히드라진 및 10 mL의 에탄올과 함께 교반한다. 이어서, 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 흑색 오일을 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 2.1 g의 순수한 **29**를 담황색 오일로서 얻는다.

수율 67%;

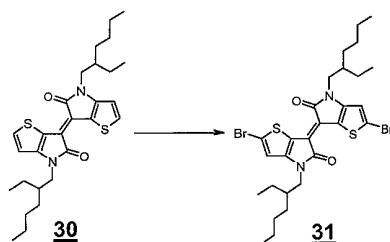
ad)



1 g(3.7 mmol, 1 당량)의 **28** 및 950 mg(3.7 mmol, 1 당량)의 **29**를 48시간 동안 환류 온도에서 20 mL의 아세트산 중에서 교반한다. 이어서 혼합물을 물에 붓고 고체를 여과하고 물 및 에탄올로 수회 세정한다. 고체를 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 1.7 g의 순수한 **30**을 짙은 보라색 분말로서 얻는다.

수율 93%;

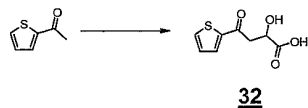
ae)



[0376] 1.05 g의 NBS(6 mmol, 2 당량)를 THF(30 mL) 중 1.5 g의 **27**(3 mmol, 1 당량)의 용액에 첨가한다. 이어서 혼합물을 5시간 동안 교반한다. 수성 워크업 처리 후 용매를 진공 하에 제거하고 생성되는 생성물을 CHCl_3 에 용해시키고 MeOH 중에서 침전시켜 해당하는 순수한 **28**을 짙은 보라색 분말로서 얻는다.

[0377] 수율 = 87%

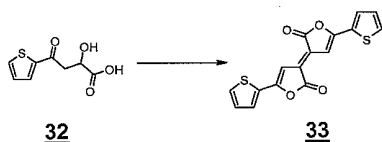
af)



[0378]

[0379] 22.2 g(0.15 mol, 1 당량)의, 수중 글리콜산 50% 용액을, 물의 80%가 제거될 때까지 진공(50 mmHg) 하에 가열한다. 이어서, 37.8 g(0.3 mol, 2 당량)의 2-아세틸티오펜을 첨가하고 혼합물을 진공 하에 2시간 동안 가열한다. 실온으로 냉각되었을 때, 100 mL의 물 및 8.7 g의 Na_2CO_3 를 첨가하고 수성 상을 에테르로 수회 세정한 다음 약 pH 1로 산성화하고 에틸 아세이트로 수회 추출한다. 유기 상을 Na_2SO_4 상에서 건조시키고 증발시켜 19.8 g의 순수한 **32**를 담황색 오일로서 얻는다.

[0380] 수율 = 66%

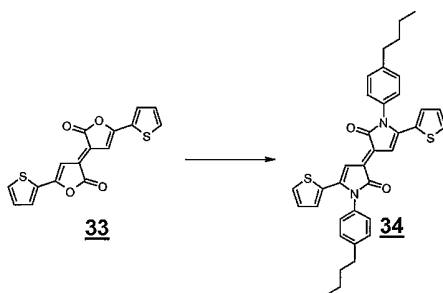


[0381] ag)

[0382] 10 g(50 mmol, 1 당량)의 **32**, 2 g(37 mmol, 0.75 당량)의 NH_4Cl , 1.8 g(19 mmol, 0.38 당량)의 CuCl 을 환류 온도에서 2시간 동안 아세트산 무수물(50 mL) 중에서 교반한다. 이어서, 냉각되었을 때, 혼합물을 여과하고 생성되는 흑자색 분말을 물, 에탄올 및 에테르로 수회 세정하고 아세트산 중에서 재결정화한다.

[0383] 수율 = 67%;

ah)

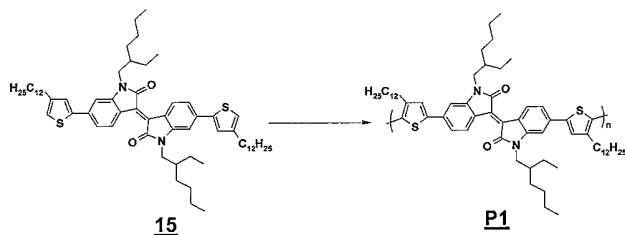


[0384]

[0385] 1 g(2.05 mmol, 1 당량)의 **33** 및 0.92 g(6.2 mmol, 3 당량)의 4-부틸아닐린을 환류 온도에서 2시간 동안 아세트산(50 mL) 중에서 교반한다. 이어서, 냉각되었을 때, 물 및 CH_2Cl_2 를 첨가하고 유기 상을 물로 수회 세정하고, Na_2CO_3 상에서 건조시키고 증발시킨다. 생성되는 갈색 오일을 실리카겔(구배 헵탄/ CH_2Cl_2) 상에서 정제하여 180 mg의 순수한 **34**를 짙은 청색 분말로서 얻는다

중합체

a)



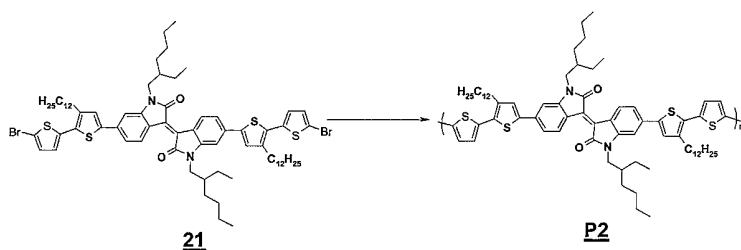
질소 하에, 15 mL의 니트로메탄 중 1.3 g(8.1 mmol, 4 당량)의 FeCl_3 을 60 mL의 무수 클로로벤젠 중 2 g(2 mmol, 1 당량)의 **15**의 용액에 적가한다. 혼합물을 50℃에서 밤새 교반한다. 이어서, 혼합물을 MeOH에 붓고 MeOH, Et₂O 및 CHCl₃를 사용하여 고체를 Soxhlet 장치로 세정한다. 클로로포름 분획을 MeOH 중에서 침전시켜 530 mg의 **P1**을 흑녹색 분말로서 얻는다.

수율 = 81%;

$$M_n = 2.24 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_w = 1.41 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_z = 4.11 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

생성물 중 단량체 단위의 평균수 = 22

a)



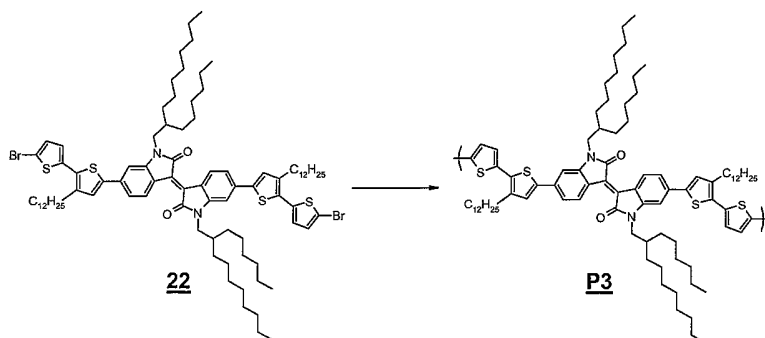
질소 하에, 30 mL의 톨루엔 중 790 mg(2.9 mmol, 1.25 당량)의 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 및 450 mg의 비피리딘(2.9 mmol, 1.25 당량)을 70 mL의 톨루엔 중 3 g(2.3 mmol, 1 당량)의 **21**의 용액에 첨가한다. 혼합물을 80℃에서 밤새 교반한다. 이어서, 용액을 300 mL의 1/1/1 메탄올/아세톤/HCl 4N 혼합물에 붓고 1시간 동안 교반한다. 이어서 침전물을 여과하고, CHCl₃에 용해시키고, 추가로 1시간 동안 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 사나트륨염의 수용액과 60℃에서 격렬히 교반한다. 유기 상을 물로 세정하고, 농축하고, 메탄올 중에서 침전시킨다. 잔류물을 메탄올, 헥산 및 CHCl₃를 사용하여 soxhlet 추출로 정제한다. 클로로포름 분획을 MeOH 중에서 침전시켜 700 mg의 **P2**를 흑녹색 분말로서 얻는다.

수율 = 27%;

$$M_n = 1.07 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_w = 2.11 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_z = 3.97 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

[0396] 생성물 중 단량체 단위의 평균수 = 17

ak)



[0397]

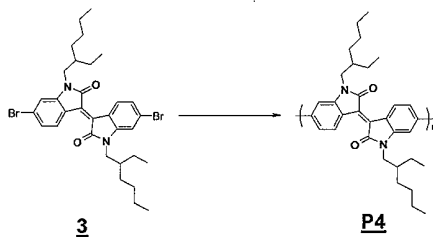
[0398] 질소 하에, 15 mL의 톨루엔 중 260 mg(940 μmol , 1.25 당량)의 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 및 150 mg의 비피리딘(940 μmol , 1.25 당량)을 35 mL의 톨루엔 중 1.15 g(750 μmol , 1 당량)의 **22**의 용액에 첨가한다. 혼합물을 80℃에서 밤새 교반한다. 이어서, 용액을 100 mL의 1/1/1 메탄올/아세톤/HCl 4N 혼합물에 붓고 1시간 동안 교반한다. 이어서 침전물을 여과하고, CHCl_3 에 용해시키고, 추가로 1시간 동안 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 사나트륨염의 수용액과 60℃에서 격렬히 교반한다. 유기 상을 물로 세정하고, 농축하고, 메탄올 중에서 침전시킨다. 잔류물을 메탄올, 헥산 및 CHCl_3 을 사용하여 soxhlet 추출로 정제한다. 클로로포름 분획을 MeOH 중에서 침전시켜 660 mg의 **P3**를 흑청색 분말로서 얻는다.

[0399] 수율 = 66%;

[0400] $M_n = 1.56 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 2.61 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_z = 4.75 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

[0401] 생성물 중 단량체 단위의 평균수 = 19

al)



[0402]

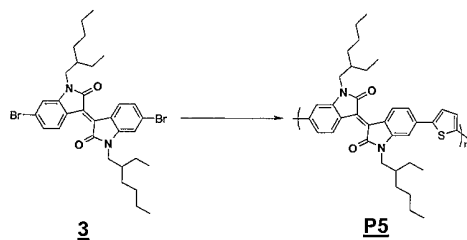
[0403] 질소 하에, 40 mL의 THF 및 8 mL의 물을 사용하여, 2.00 g(2.3 mmol, 1 당량)의 **3**, 0.584 g(2.3 mmol, 1 당량)의 비스피나콜레이트디보란, 53 mg(57 μmol , 0.025 당량)의 Pd_2dba_3 , 33 mg(115 μmol , 0.05 당량)의 tBu_3PBF_4 및 1.9 g(8.7 mmol, 4 당량)의 K_3PO_4 를 80℃에서 밤새 교반한다. 이어서, 용액을 100 mL의 1/1/1 메탄올/아세톤/HCl 4N 혼합물에 붓고 1시간 동안 교반한다. 이어서 침전물을 여과하고, CHCl_3 에 용해시키고, 추가로 1시간 동안 시안화나트륨의 수용액과 60℃에서 격렬히 교반한다. 유기 상을 물로 세정하고, 농축하고, 메탄올 중에서 침전시킨다. 잔류물을 메탄올, 에테르 및 CHCl_3 을 사용하여 soxhlet 추출로 정제한다. 클로로포름 분획을 MeOH 중에서 침전시켜 1.3 g의 **P4**를 흑색 분말로서 얻는다.

[0404] 수율 = 79%;

[0405] $M_n = 4.95 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 2.00 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

[0406] 생성물 중 단량체 단위의 평균수 = 70

am)



[0407]

[0408] 질소 하에, 20 mL의 THF 및 3 mL의 물을 사용하여, 1.00 g(1.15 mmol, 1 당량)의 **3**, 0.386 g(1.15 mmol, 1 당량)의 2,5-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-티오펜, 26 mg(29 μ mol, 0.025 당량)의 Pd_2dba_3 , 17 mg(57 μ mol, 0.05 당량)의 tBu_3PBF_4 및 0.73 g(3.5 mmol, 3 당량)의 K_3PO_4 를 80℃에서 밤새 교반한다. 이어서, 용액을 60 mL의 1/1/1 메탄올/아세톤/HCl 4N 혼합물에 붓고 1시간 동안 교반한다. 이어서 침전물을 여과하고, CHCl_3 에 용해시키고, 추가로 1시간 동안 시안화나트륨의 수용액과 60℃에서 격렬히 교반한다. 유기 상을 물로 세정하고, 농축하고, 메탄올 중에서 침전시킨다. 잔류물을 메탄올, 에테르 및 CHCl_3 을 사용하여 soxhlet 추출로 정제한다. 클로로포름 분획을 MeOH 중에서 침전시켜 640 mg의 **P4**를 흑색 분말로서 얻는다.

[0409]

수율 = 71%;

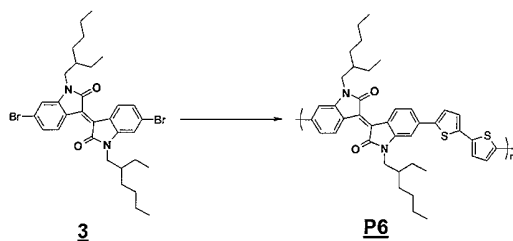
[0410]

$M_n = 2.6 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 5.9 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

[0411]

생성물 중 단량체 단위의 평균수 = 320

an)



[0412]

[0413] 질소 하에, 20 mL의 THF 및 3 mL의 물을 사용하여, 1.00 g(1.15 mmol, 1 당량)의 **3**, 0.491 g(1.15 mmol, 1 당량)의 5,5'-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-2,2'-비티오펜, 26 mg(29 μ mol, 0.025 당량)의 Pd_2dba_3 , 17 mg(57 μ mol, 0.05 당량)의 tBu_3PBF_4 및 0.73 g(3.5 mmol, 3 당량)의 K_3PO_4 를 80℃에서 밤새 교반한다. 이어서, 용액을 60 mL의 1/1/1 메탄올/아세톤/HCl 4N 혼합물에 붓고 1시간 동안 교반한다. 이어서 침전물을 여과하고, CHCl_3 에 용해시키고, 추가로 1시간 동안 시안화나트륨의 수용액과 60℃에서 격렬히 교반한다. 유기 상을 물로 세정하고, 농축하고, 메탄올 중에서 침전시킨다. 잔류물을 메탄올, 에테르 및 CHCl_3 을 사용하여 soxhlet 추출로 정제한다. 클로로포름 분획을 MeOH 중에서 침전시켜 170 mg의 **P6**를 흑색 분말로서 얻는다.

[0414]

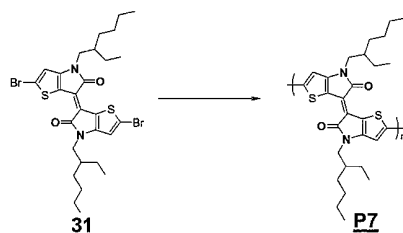
수율 = 17%;

[0415]

$M_n = 7.7 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 5.0 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

[0416] 생성물 중 단량체 단위의 평균수 = 8

ao)



[0417]

[0418] 질소 하에, 25 mL의 THF 및 5 mL의 물을 사용하여, 1.00 g(1.5 mmol, 1 당량)의 **31**, 0.387 g(1.5 mmol, 1 당량)의 비스피나콜레이토디보란, 34 mg(38 μ mol, 0.025 당량)의 Pd_2dba_3 , 21 mg(76 μ mol, 0.05 당량)의 tBu_3PBF_4 및 0.95 g(8.7 mmol, 4 당량)의 K_3PO_4 를 80°C에서 밤새 교반한다. 이어서, 용액을 50 mL의 1/1/1 메탄올/아세톤/ HCl 4N 혼합물에 붓고 1시간 동안 교반한다. 이어서 침전물을 여과하고, CHCl_3 에 용해시키고, 추가로 1시간 동안 시안화나트륨의 수용액과 60°C에서 격렬히 교반한다. 유기 상을 물로 세정하고, 농축하고, 메탄올 중에서 침전시킨다. 잔류물을 메탄올, 에테르 및 CHCl_3 을 사용하여 soxhlet 추출로 정제한다. 클로로포름 분획을 MeOH 중에서 침전시켜 510 mg의 **P7**을 흑색 분말로서 얻는다.

[0419] 수율 = 69%;

[0420] $M_n = 3.2 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w = 2.0 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

[0421] 생성물 중 단량체 단위의 평균수 = 64

[0422] **응용 실시예:** 중합체 **X**, **Y** 및 **Z**를 베이스로 하는 전계 효과 트랜지스터

[0423] a) 실험:

[0424] p-Si 게이트를 갖는 바텀 게이트 박막 트랜지스터(TFT) 구조를 모든 실험에서 사용한다. 고품질의 SiO_2 열층이 단위 면적당 커패시턴스 $C_i = 32.6 \text{ nF/cm}^2$ 의 게이트 절연체 역할을 한다. 게이트 산화물에 대한 직접 포토리소 그래피에 의하여 소스 및 드레인 전극을 패터닝한다(바텀-컨택트 구성). 각 기판에 16개의 트랜지스터가 상이한 길이의 채널을 규정하는 Au 소스/드레인 전극과 함께 존재한다. 유기 반도체의 증착 전에, SiO_2 표면을 헥사메틸디실라잔(HMDS) 또는 옥타데실트리클로로실란(OTS)으로 유도체화한다. 상이한 용매들 중에서 실시예 w), x), y)에서 얻어진 중합체를 스핀 캐스팅 또는 드롭 캐스팅함으로써 필름을 제조한다. 트랜지스터 거동은 CSEM, 트랜지스터 프로버 TP-10으로 교정한 자동화 테스터 상에서 측정한다.

[0425] b) 트랜지스터 성능:

[0426] **P1:**

[0427] 박막 트랜지스터는 p-형 트랜지스터 거동을 보인다. 포화 전달 특성치의 제곱 루트에 대한 선형 피팅으로부터, $9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도가 측정된다. 트랜지스터는 약 -7 V의 역치 전압을 나타낸다. 트랜지스터의 온/오프 전류비는 10^3 이다.

[0428] **P2:**

[0429] 박막 트랜지스터는 p-형 트랜지스터 거동을 보인다. 포화 전달 특성치의 제곱 루트에 대한 선형 피팅으로부터, $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도가 측정된다. 트랜지스터는 -6 V의 역치 전압을 나타낸다. 트랜지스터는 $1.8 \cdot 10^4$ 의 양호한 온/오프 전류비를 보인다.

[0430] 샘플의 어닐링 결과, 성능(특히 이동도)가 급격히 증가되어, 고체 상태에서 중합체의 양호한 집합으로 보정될 수 있다.

[0431] 공기 상태에 2달 노출 후 OFET 세트의 시험은 이동도가 거의 일정하므로 놀라운 안정성을 보인다. 보통 가장 문

제가 되는 온/오프비는 단지 10 백터 감소된다.

[0432]

P3:

[0433]

박막 트랜지스터는 p-형 트랜지스터 거동을 보인다. 포화 전달 특성치의 제곱 루트에 대한 선형 피팅으로부터, $9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도가 측정된다. 트랜지스터는 -5 V의 역치 전압을 나타낸다. 트랜지스터는 $8.5 \cdot 10^4$ 의 양호한 온/오프 전류비를 보인다.

[0434]

샘플의 어닐링 결과, 성능(특히 이동도)가 급격히 증가되어, 고체 상태에서 중합체의 양호한 집합으로 보정될 수 있다.

[0435]

공기 상태에 2달 노출 후 OFET 세트의 시험은 이동도가 거의 일정하므로 놀라운 안정성을 보인다. 보통 가장 문제가 되는 온/오프비는 단지 10 백터 감소된다.

[0436]

P4:

[0437]

박막 트랜지스터는 p-형 트랜지스터 거동을 보인다. 포화 전달 특성치의 제곱 루트에 대한 선형 피팅으로부터, $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도가 측정된다. 트랜지스터는 3 V의 역치 전압을 나타낸다. 트랜지스터는 $1.2 \cdot 10^4$ 의 양호한 온/오프 전류비를 보인다.

[0438]

P5:

[0439]

박막 트랜지스터는 p-형 트랜지스터 거동을 보인다. 포화 전달 특성치의 제곱 루트에 대한 선형 피팅으로부터, $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도가 측정된다. 트랜지스터는 -13 V의 역치 전압을 나타낸다. 트랜지스터는 $8 \cdot 10^3$ 의 온/오프 전류비를 나타낸다.

[0440]

P6:

[0441]

박막 트랜지스터는 p-형 트랜지스터 거동을 보인다. 포화 전달 특성치의 제곱 루트에 대한 선형 피팅으로부터, $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도가 측정된다. 트랜지스터는 -5 V의 역치 전압을 나타낸다. 트랜지스터는 $7 \cdot 10^3$ 의 온/오프 전류비를 나타낸다.

[0442]

P7:

[0443]

박막 트랜지스터는 p-형 트랜지스터 거동을 보인다. 포화 전달 특성치의 제곱 루트에 대한 선형 피팅으로부터, $2.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도가 측정된다. 트랜지스터는 -11 V의 역치 전압을 나타낸다. 트랜지스터는 $6 \cdot 10^5$ 의 온/오프 전류비를 나타낸다.

[0444]

샘플의 어닐링 결과, 성능(특히 이동도)가 급격히 증가되어, 고체 상태에서 중합체의 양호한 집합으로 보정될 수 있다.