



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0126334
(43) 공개일자 2010년12월01일

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006.01) C08G 75/00 (2006.01)
C08L 81/00 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7019208

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년02월13일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년08월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/034157

(87) 국제공개번호 WO 2009/103030
국제공개일자 2009년08월20일

(30) 우선권주장

61/029,255 2008년02월15일 미국(US)

(71) 출원인

플렉스트로닉스, 인크

미국 15238 펜실베니아주 피츠버그 월리엄 피트
웨이 2180

(72) 발명자

세이나, 엘레나, 이.

미국 15044 펜실베이니아주 피츠버그 포코노 스트
리트 1117

(74) 대리인

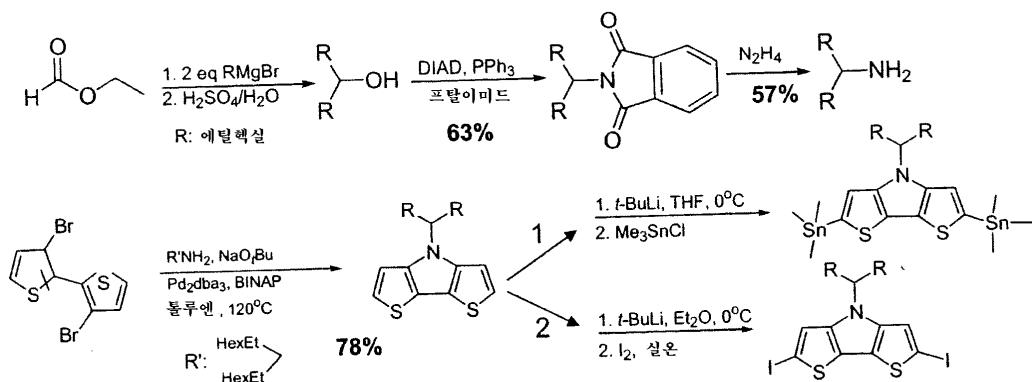
양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 76 항

(54) 디티에노피를 단위를 포함하는 교호 공중합체를 포함하는 신규한 조성물 및 방법

(57) 요 약

본 발명은 예를 들면 유기 광기전력 활성 층에서의 사용을 비롯한 저 밴드 캡 물질에 사용하기 위한 DTP 단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 밴드 캡 및 기타의 성질은 단량체 구조체의 선택 및 단량체 성분의 비를 비롯한 공중합 방법에 의하여 조절될 수 있다. 또한, 교호 공중합체의 제조를 위하여 적합화된 이량체는 하나 이상의 비-DTP 부분 또는 상이한 DTP 부분을 포함하는 하나의 제2의 단량체 부분에 공유 결합된 하나 이상의 DTP 부분 화합물을 포함하는 하나의 제1의 단량체 부분을 더 포함한다. 조성물은 공중합되어 교호 공중합체를 형성할 수 있으며, 교호 공중합체는 추가로 가공되어 인쇄 유기 전자 장치에 사용된 중합체 필름을 형성할 수 있다. 일련의 신규한 교호 디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤(DTP)계 공여체 반복 단위 공중합체는 분자화학 구조를 통하여 조작이 용이하며 유기 전자장치(예, OPV, OLED, OFET)에 사용하기에 유리할 수 있는 주위 조건하에서 장기간 안정도를 잠재적으로 갖게 될 수 있는 전자적 및/또는 기계적 성질을 조절하는 물질의 제조를 가능케 하도록 설계된다.

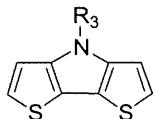
대 표 도 - 도1

특허청구의 범위

청구항 1

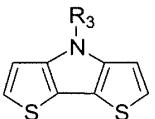
하나 이상의 1차 디티에노[3,2-b:2',3'-d]페롤(DTP) 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 공중합체를 포함하는 조성물.

청구항 2



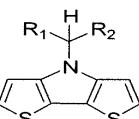
제1항에 있어서, DTP 반복 단위가 (여기서 R₃은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 임의로 치환된 알케닐 또는 임의로 치환된 알키닐임)로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 3



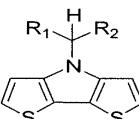
제1항에 있어서, DTP 반복 단위가 (여기서 R₃은 열로 제거될 수 있는 보호기임)로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 4



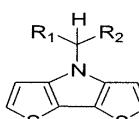
제1항에 있어서, DTP 반복 단위가 (여기서 R₁ 및 R₂는 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴 또는 헤�테로아릴, 임의로 치환된 알케닐 또는 임의로 치환된 알키닐임)로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 5



제1항에 있어서, DTP 반복 단위가 (여기서 R₁ 및 R₂는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 각각 임의로 치환된 알킬 기임)로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 6



제1항에 있어서, DTP 반복 단위가 (여기서 R₁ 및 R₂는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 각각 임의로 치환된 분지된 알킬 기임)로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, R₁ 및 R₂가 모두 2-에틸헥실 기인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 공중합체가 2개 이상의 상이한 DTP 단위를 포함하는 것인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 공중합체가 하나 이상의 DTP 반복 단위 및 하나 이상의 비-DTP 반복 단위를 포함하는 교호 공중합체인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 공중합체가 반복 이량체 단위를 포함하며, 여기서 각각의 이량체 단위가 DTP 반복 단위 및 비-DTP 반복 단위를 포함하는 것인 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 공중합체가 반복 이량체 단위를 포함하며, 여기서 각각의 이량체 단위가 DTP 반복 단위 및 비-DTP 반복 단위를 포함하며, 비-DTP 단위가 하나 이상의 고리 구조체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 공중합체가 반복 이량체 단위를 포함하며, 여기서 각각의 이량체 단위가 DTP 반복 단위 및 비-DTP 반복 단위를 포함하며, 비-DTP 단위가 하나 이상의 융합된 고리 구조체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 13

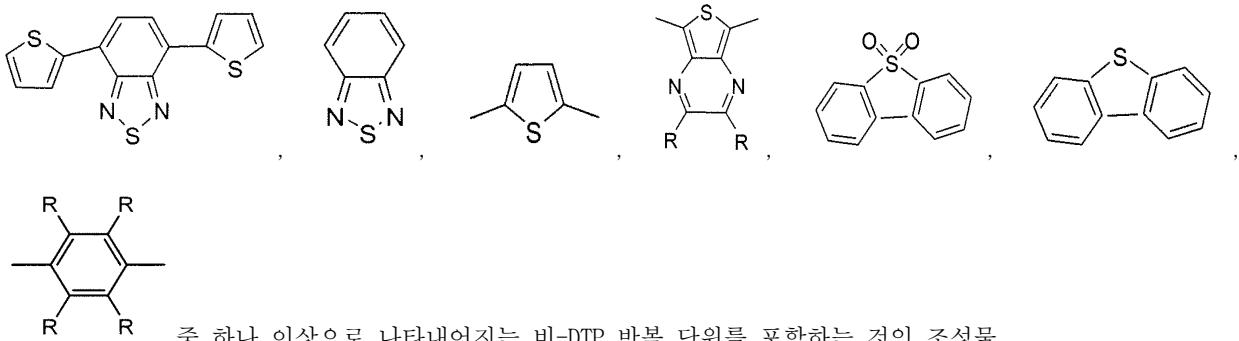
제1항에 있어서, 공중합체가 반복 이량체 단위를 포함하며, 여기서 각각의 이량체 단위가 DTP 반복 단위 및 비-DTP 반복 단위를 포함하며, 비-DTP 단위가 하나 이상의 방향족 고리 구조체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 공중합체가 반복 이량체 단위를 포함하며, 여기서 각각의 이량체 단위가 DTP 반복 단위 및 비-DTP 반복 단위를 포함하며, 비-DTP 단위가 하나 이상의 티오펜 고리 구조체를 포함하는 것인 조성물.

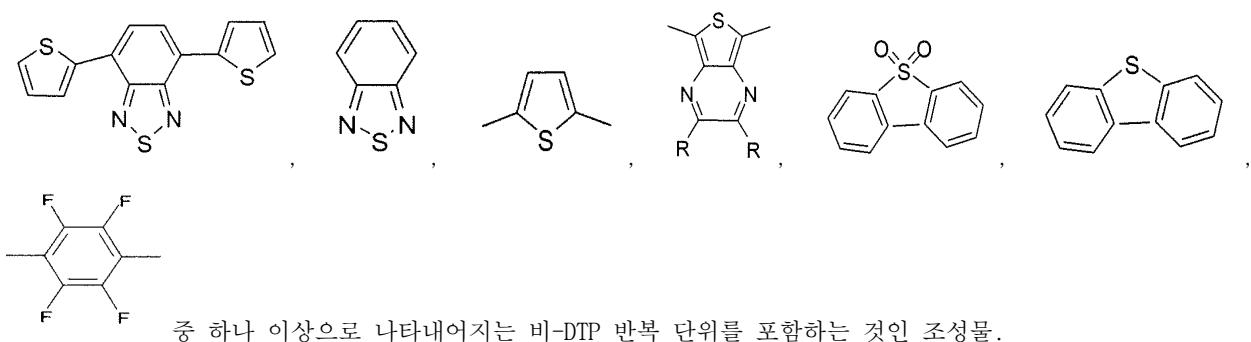
청구항 15

제1항에 있어서, 공중합체가 반복 이량체 단위를 포함하며, 여기서 각각의 이량체 단위가 DTP 반복 단위 및



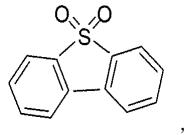
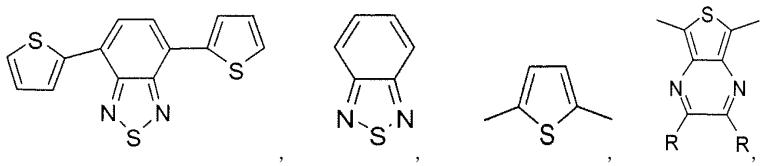
청구항 16

제15항에 있어서, 공중합체가 반복 이량체 단위를 포함하며, 여기서 각각의 이량체 단위가 DTP 반복 단위 및



청구항 17

제15항에 있어서, 비-DTP 반복 단위가

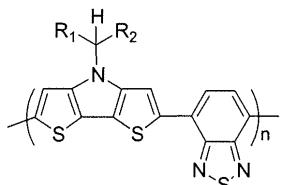


중 하나 이상으로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, 공중합체가 전자 공여체로서 작용하는 하나 이상의 DTP 반복 단위 및 전자 수용체로서 작용하는 하나 이상의 비-DTP 반복 단위를 포함하는 교호 공중합체인 조성물.

청구항 19

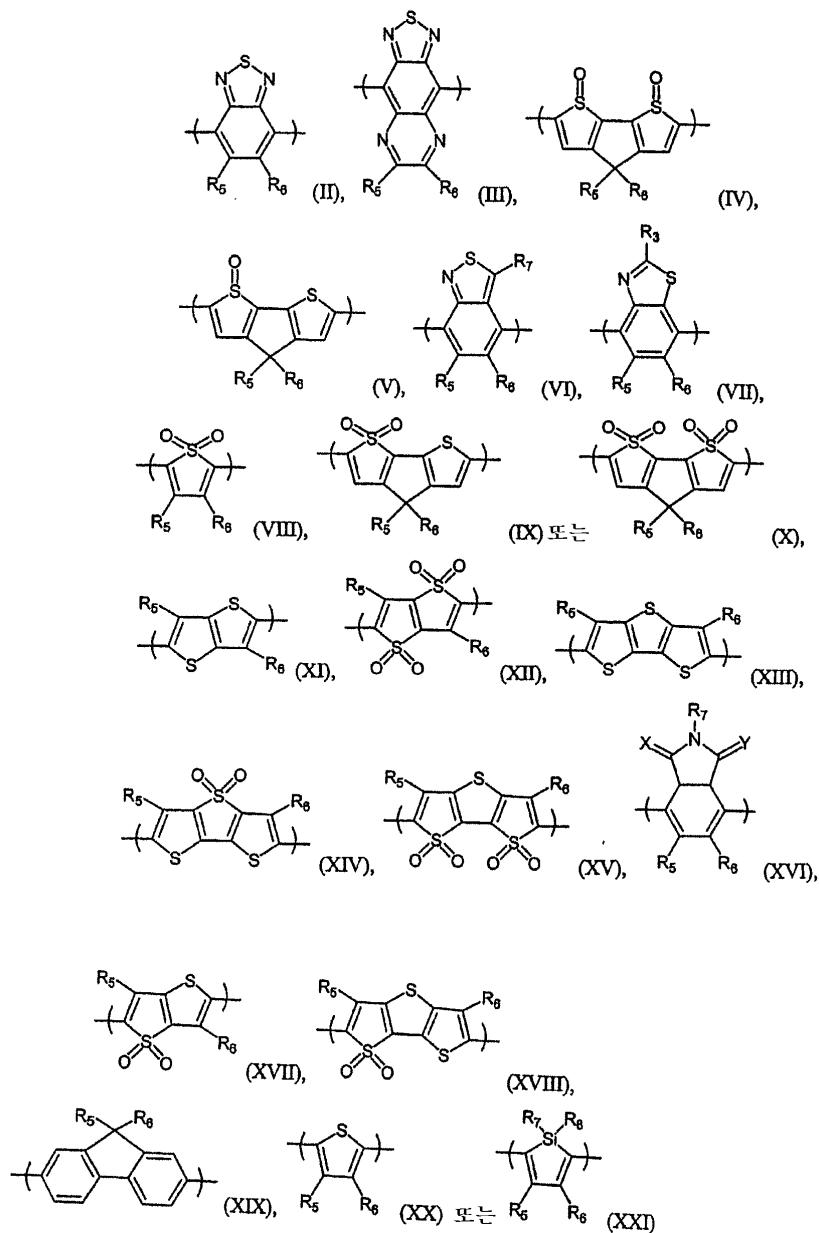


제1항에 있어서, 공중합체가

로 나타내어지는 교호 공중합체인 조성물.

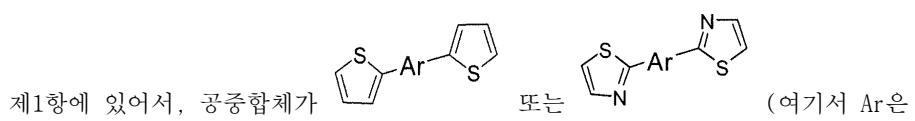
청구항 20

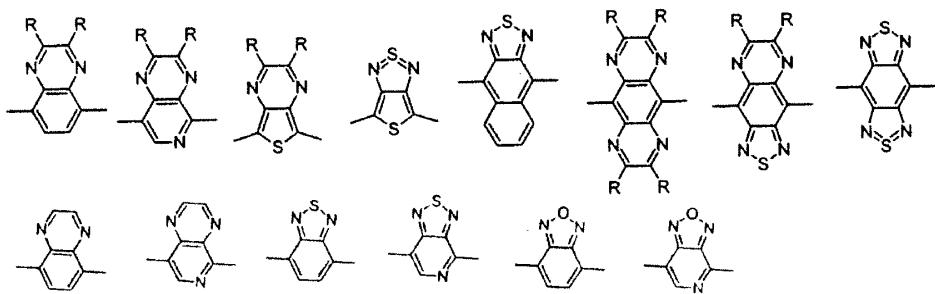
제1항에 있어서, 공중합체가



중 하나 이상으로 나타내어지는 하나 이상의 비-DTP 반복 단위를 포함하는 것인 조성물.

청구항 21





로 나타내어짐) 중 적어도

하나로 나타내어지는 하나 이상의 비-DTP 반복 단위를 포함하는 것인 조성물.

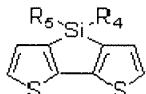
청구항 22

제1항에 있어서, 공중합체가 규소 부분을 더 포함하는 것인 조성물.

청구항 23

제1항에 있어서, 공중합체가 실룰 부분을 더 포함하는 것인 조성물.

청구항 24



제1항에 있어서, 공중합체가 (여기서 R₄ 및 R₅는 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 임의로 치환된 알케닐 또는 임의로 치환된 알ки닐임)로 나타내어지는 부분을 더 포함하는 것인 조성물.

청구항 25

제24항에 있어서, R₄ 또는 R₅ 중 적어도 하나가 분지된 알킬인 조성물.

<청구항 26>

제25항에 있어서, R₄ 및 R₅가 분지된 알킬인 조성물.

청구항 26

제1항의 조성물을 포함하는 전자 장치.

청구항 27

제26항에 있어서, 광기전력 전지인 전자 장치.

청구항 28

제26항에 있어서, 장치가 광기전력 전지이고, 광기전력 전지의 활성 층이 제1항의 조성물을 포함하는 것인 전자 장치.

청구항 29

제26항에 있어서, 전계 효과 트랜지스터인 전자 장치.

청구항 30

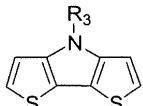
제1항에 있어서, 공중합체가 공기 중에서 내산화성을 갖는 것인 조성물.

청구항 31

(i) 하나 이상의 p-형 물질, (ii) 하나 이상의 n-형 물질을 포함하는 혼합물을 포함하며, 여기서 하나 이상의 p-형 물질이 하나 이상의 1차 디티에노[3,2-b:2',3'-d]페롤(DTP) 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 공중합체를

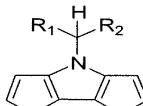
포함하는 것인 조성물.

청구항 32



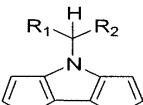
제31항에 있어서, DTP 반복 단위가 (여기서 R₃은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 임의로 치환된 알케닐 또는 임의로 치환된 알키닐임)로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 33



제31항에 있어서, DTP 반복 단위가 (여기서 R₁ 및 R₂는 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴 또는 헤�테로아릴, 임의로 치환된 알케닐 또는 임의로 치환된 알키닐임)로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 34



제31항에 있어서, DTP 반복 단위가 (여기서 R₁ 및 R₂는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 각각 임의로 치환된 분지된 알킬 기임)로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 35

제34항에 있어서, R₁ 및 R₂가 모두 2-에틸헥실 기인 조성물.

청구항 36

제31항에 있어서, 공중합체가 2개 이상의 상이한 DTP 단위를 포함하는 것인 조성물.

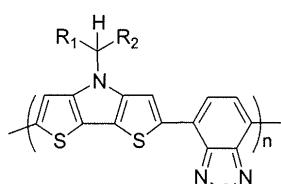
청구항 37

제31항에 있어서, 공중합체가 반복 이량체 단위를 포함하며, 여기서 각각의 이량체 단위가 DTP 반복 단위 및 비-DTP 반복 단위를 포함하는 것인 조성물.

청구항 38

제31항에 있어서, 공중합체가 전자 공여체로서 작용하는 하나 이상의 DTP 반복 단위 및 전자 수용체로서 작용하는 하나 이상의 비-DTP 반복 단위를 포함하는 교호 공중합체인 조성물.

청구항 39

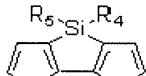


제31항에 있어서, 공중합체가 로 나타내어지는 교호 공중합체인 조성물.

청구항 40

제31항에 있어서, R₁ 및 R₂가 모두 2-에틸헥실 기인 조성물.

청구항 41



제31항에 있어서, 공중합체가 (여기서 R₄ 및 R₅는 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 임의로 치환된 알케닐 또는 임의로 치환된 알ки닐임)로 나타내어지는 부분을 더 포함하는 것인 조성물.

청구항 42

제41항에 있어서, R₄ 또는 R₅ 중 적어도 하나가 분지된 알킬인 조성물.

청구항 43

제42항에 있어서, R₄ 및 R₅가 분지된 알킬인 조성물.

청구항 44

제31항에 있어서, 하나 이상의 p-형 물질이 코폴리{N-[1(2'-에틸헥실)-3-에틸헵타닐]디티에노[3,2-b;2',3'-d]페롤-2,6-디일-αlт-4,7-디(2-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸-5',5"-디일}을 포함하는 것인 조성물.

청구항 45

제31항에 있어서, 하나 이상의 n-형 물질이 하나 이상의 [6,6] 풀러렌 결합 부위를 포함하는 하나 이상의 풀러렌 유도체를 포함하며, 여기서 [6,6] 결합 부위의 탄소 원자 둘다는 기 R에 공유 결합된 것인 조성물.

청구항 46

제45항에 있어서, 기 R이 임의로 치환된 인덴을 포함하는 것인 조성물.

청구항 47

제45항에 있어서, 하나 이상의 n-형 물질이 C₆₀-인덴 부가물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 48

제45항에 있어서, 하나 이상의 n-형 물질이 PCBM을 포함하는 것인 조성물.

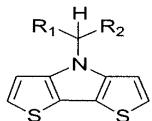
청구항 49

제31항에 있어서, 하나 이상의 공중합체가 공기 중에서 내산화성을 갖는 것인 조성물.

청구항 50

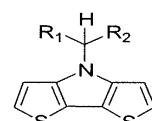
하나 이상의 1차 디티에노[3,2-b:2',3'-d]페롤(DTP) 반복 단위 및 하나 이상의 비-DTP 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 이량체를 포함하는 조성물.

청구항 51



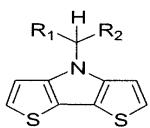
제50항에 있어서, DTP 반복 단위가 로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 52



제50항에 있어서, DTP 반복 단위가 (여기서 R₁ 및 R₂는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 각각 알킬 기임)로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 53



제50항에 있어서, DTP 반복 단위가 (여기서 R₁ 및 R₂는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 각각 분지된 알킬 기임)로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 54

제50항에 있어서, 비-DTP 반복 단위가 하나 이상의 고리 구조체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 55

제50항에 있어서, 비-DTP 반복 단위가 하나 이상의 융합된 고리 구조체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 56

제50항에 있어서, 비-DTP 반복 단위가 하나 이상의 방향족 고리 구조체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 57

제50항에 있어서, 비-DTP 반복 단위가 하나 이상의 치환된 방향족 고리 구조체를 포함하는 것인 조성물.

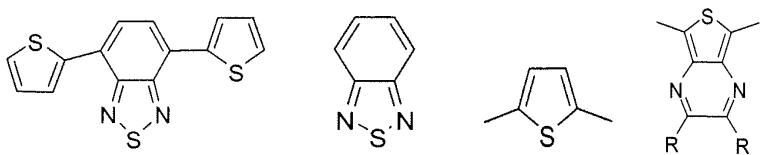
청구항 58

제50항에 있어서, 비-DTP 반복 단위가 하나 이상의 티오펜 고리 구조체를 포함하는 것인 조성물.

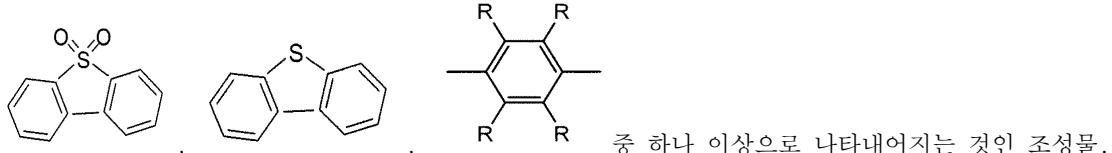
청구항 59

제50항에 있어서, 비-DTP 반복 단위가 하나 이상의 치환된 티오펜 고리 구조체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 60

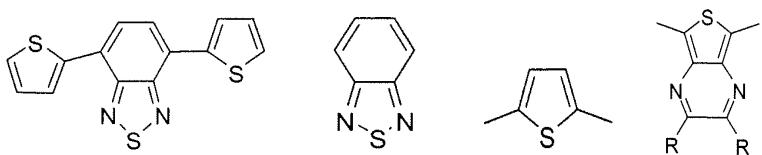


제50항에 있어서, 비-DTP 반복 단위가

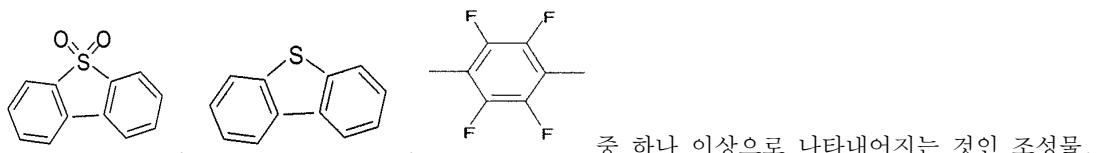


중 하나 이상으로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 61

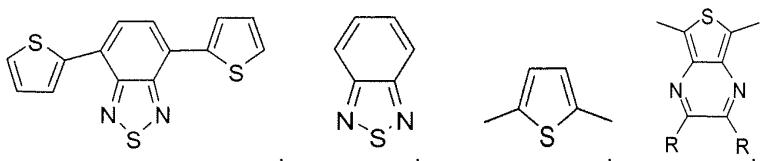


제60항에 있어서, 비-DTP 반복 단위가

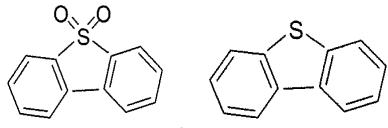


중 하나 이상으로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 62



제60항에 있어서, 비-DTP 반복 단위가



중 하나 이상으로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 63

제50항에 있어서, 이량체가 전자 공여체로서 작용하는 하나 이상의 DTP 반복 단위 및 전자 수용체로서 작용하는 하나 이상의 비-DTP 반복 단위를 포함하는 것인 조성물.

청구항 64

제50항에 따른 조성물의 중합에 의하여 제조되는 조성물.

청구항 65

제64항에 있어서, 공기 중에서 내산화성을 갖는 조성물.

청구항 66

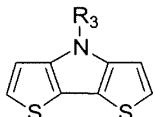
디티에노[3,2-b:2',3'-d]페롤(DTP) 반복 단위 및 비-DTP 반복 단위를 공유 결합시키는 것을 포함하는, 하나 이상의 1차 DTP 반복 단위 및 하나 이상의 비-DTP 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 이량체를 포함하는 조성물의 제조 방법.

청구항 67

2 개의 상이한 디티에노[3,2-b:2',3'-d]페롤(DTP) 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 이량체를 포함하는 조성물.

청구항 68

하나 이상의 공중합체를 포함하며, 공중합체가 하나 이상의 1차 디티에노[3,2-b:2',3'-d]페롤(DTP) 반복 단위를 포함하며, 공중합체가 공중합체 주쇄중에서 하나 이상의 비-DTP 단위 또는 하나 이상의 상이한 DTP 단위를 더



포함하며, DTP 반복 단위가 (여기서 R3은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 알케닐 또는 임의로 치환된 알키닐임)로 나타내어지는 것인 조성물.

청구항 69

하나 이상의 1차 디티에노[3,2-b:2',3'-d]페롤(DTP) 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 공중합체를 포함하는 조성물을 포함하는 전자 장치.

청구항 70

제69항에 있어서, 광기전력 전지인 전자 장치.

청구항 71

(i) 하나 이상의 p-형 물질, (ii) 하나 이상의 n-형 물질을 포함하는 혼합물을 포함하며, 여기서 하나 이상의 p-형 물질이 코폴리{N-[1(2'-에틸헥실)-3-에틸헵타닐]디티에노[3,2-b:2',3'-d]페롤-2,6-디일-alt-4,7-디(2-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸-5',5"-디일}을 포함하며, 하나 이상의 n-형 물질이 하나 이상의 [6,6] 풀러렌 결합 부위를 포함하는 하나 이상의 풀러렌 유도체를 포함하며, [6,6] 결합 부위의 탄소 원자 둘다는 기 R에 공유 결

합되는 것인 조성물.

청구항 72

제71항에 있어서, 기 R이 임의로 치환된 인덴을 포함하는 것인 조성물.

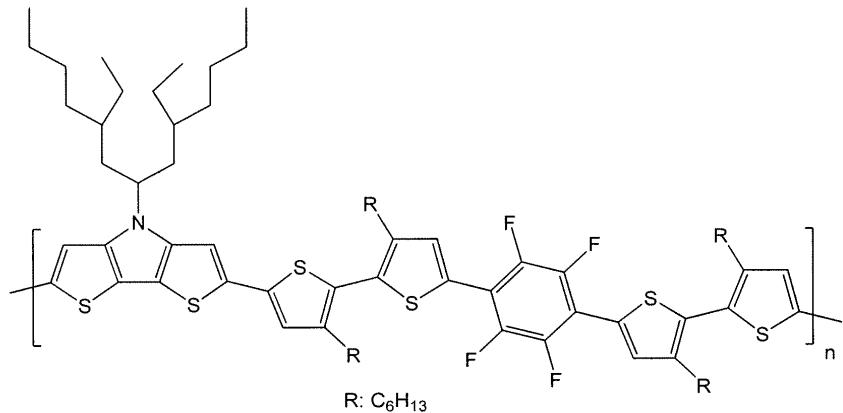
청구항 73

제71항에 있어서, 하나 이상의 n-형 물질이 C₆₀-인덴 부가물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 74

제71항에 있어서, 하나 이상의 n-형 물질이 PCBM을 포함하는 것인 조성물.

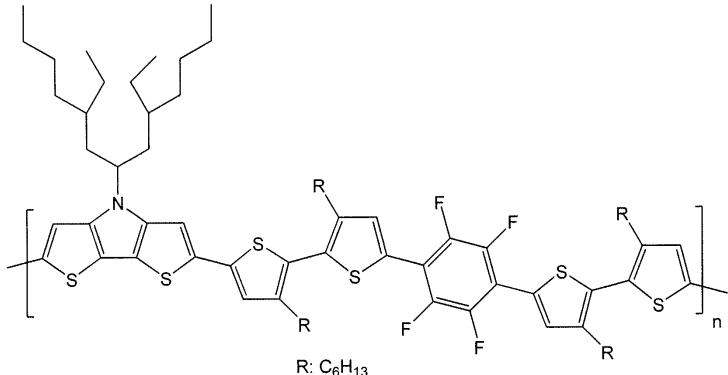
청구항 75



로 나타내어지는 공중합체.

청구항 76

(i) 하나 이상의 p-형 물질, (ii) 하나 이상의 n-형 물질을 포함하는 혼합물을 포함하며, 여기서 하나 이상의 p-형 물질은



로 나타내어지는 하나 이상의 공중합체를

포함하는 것인 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원의 교차 참조

[0002] 본 출원은 본 명세서에서 전체적으로 참고로 인용하는 2008년 2월 15일자로 출원된 미국 특허 가출원 제 61/029,255호를 우선권 주장한다.

배경 기술

[0003] 공액 유기 중합체 또는 고유 전도성 중합체는 예를 들면 유기 발광 다이오드(OLED), 전계 효과 트랜지스터(FET), 광기전력 장치(OPV) 및 인쇄 전자장치와 같은 각종 적용예에서 경제적으로 중요한 유형의 전도성 소재가 되었다. 중합체의 광학적 및 전자적 성질을 조절할 수 있는 능력에서의 잇점으로 인하여 상업적 관심이 부분적으로 발생하였다. 특히, 공액 중합체의 중요한 양상은 중합체의 밴드 갭을 조정하는 능력이며, 상업적으로 유용한 성질을 갖는 더 낮은 밴드 갭을 비롯한 특수하게 설계된 전자적 및 광학적 성질을 갖는 신규한 중합체 구조의 개발에서의 특수한 수요가 존재한다. 예를 들면 문헌[Bundgaard et al., "Low Band Gap Polymers for Organic Photovoltaics," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007), 954-985]을 참조한다.

발명의 내용

[0004] 본 명세서에 개시된 실시태양은 특히 조성물, 화합물, 장치, 제조 방법 및 사용 방법을 포함한다.

[0005] 예를 들면, 하나의 실시태양은 하나 이상의 1차 디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤(DTP) 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 공중합체를 포함하는 조성물을 제공한다.

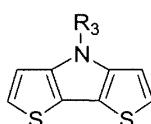
[0006] 또다른 실시태양은 (i) 하나 이상의 p-형 물질, (ii) 하나 이상의 n-형 물질을 포함하는 혼합물을 포함하며, 여기서 하나 이상의 p-형 물질은 하나 이상의 1차 디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤(DTP) 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 공중합체를 포함하는 것인 하나 이상의 조성물을 제공한다.

[0007] 또다른 실시태양은 하나 이상의 1차 디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤(DTP) 반복 단위 및 하나 이상의 비-DTP 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 이량체를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0008] 또다른 실시태양은 디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤(DTP) 반복 단위 및 비-DTP 반복 단위를 공유 결합시키는 것을 포함하는, 하나 이상의 1차 DTP 반복 단위 및 하나 이상의 비-DTP 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 이량체를 포함하는 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 또다른 실시태양은 2 가지의 상이한 디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤(DTP) 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 이량체를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0010] 또다른 실시태양은 하나 이상의 공중합체를 포함하며, 공중합체는 하나 이상의 1차 디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤(DTP) 반복 단위를 포함하며, 공중합체는 공중합체 주쇄중에서 하나 이상의 비-DTP 단위 또는 하나 이상의 상



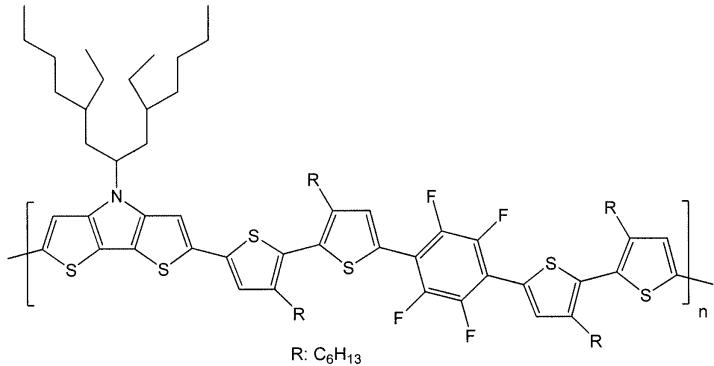
이한 DTP 단위를 더 포함하며, DTP 반복 단위는 로 나타내어지며, 여기서 R₃은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 알케닐 또는 임의로 치환된 알키닐인 조성물을 제공한다.

[0011] 또다른 실시태양은 하나 이상의 1차 디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤(DTP) 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 공중합체를 포함하는 조성물을 포함하는 전자 장치를 제공한다.

[0012] 또다른 실시태양은 (i) 하나 이상의 p-형 물질, (ii) 하나 이상의 n-형 물질을 포함하는 혼합물을 포함하며, 여기서 하나 이상의 p-형 물질은 코폴리{N-[1(2'-에틸헥실)-3-에틸헵타닐]디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤-2,6-디일-alt-4,7-디(2-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸-5',5"-디일}을 포함하며, 하나 이상의 n-형 물질은 하나 이상의 [6,6] 폴리렌 결합 부위를 포함하는 하나 이상의 폴리렌 유도체를 포함하며, [6,6] 결합 부위의 탄소 원자 둘다는 기 R에 공유 결합되는 조성물을 제공한다.

[0013]

또다른 실시태양은 하기 화학식으로 나타내어지는 공중합체를 제공한다:



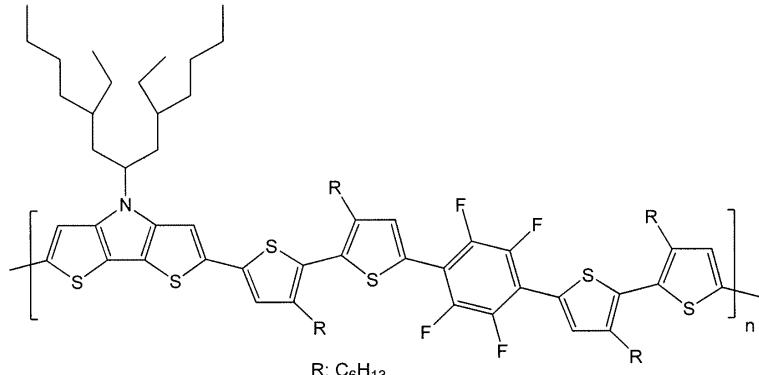
[0014]

[0015]

본 실시태양에서, R기는 또한 알킬 기, 예를 들면 C₁-C₂₅ 알킬 기일 수 있다. R기는 중합체의 용해도를 촉진하는 기일 수 있다.

[0016]

또다른 실시태양은 (i) 하나 이상의 p-형 물질, (ii) 하나 이상의 n-형 물질의 혼합물을 포함하는 조성물을 제공하며, 하나 이상의 p-형 물질은 하기 화학식으로 나타내어지는 하나 이상의 공중합체를 포함한다:



[0017]

[0018]

하나의 실시태양에서, 일련의 신규한 교호 디티에노[3,2-b:2',3'-d]페롤(DTP)계 공여체 반복 단위 공중합체는 분자 화학적 구조체를 통하여 용이하게 조절될 수 있으며 그리고, 적어도 일부 실시태양에서는 내산화성을 비롯한 주위 조건하에서 장시간 안정성을 가질 수 있는 전자적 및/또는 기계적 성질을 조절한 물질의 제조가 가능하도록 설계된다.

[0019]

적어도 일부 실시태양에 대한 하나 이상의 잇점의 예로는 공중합체 미세구조의 미세한 조절, 공중합체의 전자적 성질의 조정 능력, 감소된 밴드 캡, 개선된 이동성, 안정한 산화 상태, 일반적인 환경 안정성, 우수한 용해도, 우수한 가공성 및/또는 장시간 내산화성이 될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020]

도 1은 단량체의 합성을 도시한다.

도 2는 중합을 도시한다.

도 3은 T-X-T 부분에서의 X 기의 예를 도시하며, 여기서 T는 티오펜이다.

도 4는 반복 단위의 비-DTP 형의 예를 도시한다.

서론

본 명세서에 인용된 모든 문현은 그 전체를 참고로 인용한다.

2008년 2월 15일자로 출원된 우선권주장 미국 특허 가출원 제61/029,255호(Sheina)를 본 명세서에서 도면, 청구의 범위 및 실시예를 포함한 그 전체를 참고로 인용한다.

공중합체 및 공중합체 구조는 일반적으로 당업계에 공지되어 있다. 예를 들면 문헌[Billmeyer, *Textbook of*

Polymer Science, 3rd Ed, 1984(e.g., Chapter 5)]; [*Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, (Kroschwitz, Ed.), 1990 "Copolymerization" and "Alternating Copolymers"]을 참조한다. 예로서, 공중합체로는 블록 공중합체, 분절 공중합체, 그래프트, 교호 공중합체, 랜덤 공중합체 등을 들 수 있다.

공액 중합체는 또한 일반적으로 당업계에 공지되어 있다. 본 명세서에 개시된 PDTP가 그 일례이다. 기타의 예로는 폴리티오펜(위치규칙성 폴리티오펜 포함), 폴리페롤, 폴리(페닐렌 비닐렌), 폴리아닐린 등을 들 수 있다.

미국 특허 제6,166,172호에는 예를 들면 중합 반응으로부터 위치규칙성 폴리(3-치환된 티오펜)을 형성하는 GRIM 방법이 기재되어 있다. 이 방법은 예를 들면 2개 이상의 이탈기를 갖는 가용성 티오펜을 유기마그네슘 제제와 배합하여 위치화학적 이성체 중간체를 형성하고, 여기에 유효량의 예를 들면 Ni(II) 캐체를 첨가하여 중합 반응을 개시하여 진행된다.

유기 전자 장치는 당업계에 공지되어 있다.

2004년 9월 24일자로 출원된 미국 특허 가출원 번호 제60/612,640호(Williams, et al.)("전계발광 장치용 혼태로원자 위치규칙성 폴리(3-치환된 티오펜)") 및 2005년 9월 26일자로 출원된 미국 특허 출원 번호 제11/234,374호를 본 명세서에서 중합체의 설명, 도면 및 청구의 범위를 포함한 그 전체를 참고로 인용한다.

2004년 9월 24일자로 출원된 미국 특허 가출원 번호 제60/612,641호(Williams, et al.)("광기전력 전지용 혼태로원자 위치규칙성 폴리(3-치환된 티오펜)") 및 2005년 9월 26일자로 출원된 미국 특허 출원 번호 제11/234,373호를 본 명세서에서 중합체의 설명, 도면 및 청구의 범위를 포함하여 그 전체를 참고로 인용한다.

2005년 2월 10일자로 출원된 미국 특허 가출원 번호 제60/651,211호(Williams, et al.)("정공 주입층 조성물") 및 2006년 2월 9일자로 출원된 미국 특허 출원 번호 제11/350,271호를 본 명세서에서 중합체의 설명, 도면 및 청구의 범위를 포함하여 그 전체를 참고로 인용한다.

2005년 3월 16일자로 출원된 우선권주장 미국 특허 가출원 번호 제60/661,934호(Williams, et al.) 및 2006년 3월 16일자로 출원된 미국 특허 출원 번호 제11/376,550호를 본 명세서에서 중합체의 설명, 도면 및 청구의 범위를 포함하여 그 전체를 참고로 인용한다.

2006년 6월 13일자로 출원된 미국 특허 가출원 번호 제60/812,916호("풀러렌 및 이의 유도체를 포함하는 유기 광기전력 장치"), 2007년 5월 2일자로 출원된 미국 특허 출원 번호 제11/743,587호 및 2008년 2월 29일자로 출원된 미국 특허 출원 번호 제12/040,776호를 본 명세서에서 중합체, 인덴 유도체를 포함하는 n-성분의 설명, 도면 및 청구의 범위를 포함하여 그 전체를 참고로 인용한다.

2007년 5월 2일자로 출원된 미국 특허 가출원 번호 제60/915,632호("인쇄 전자 장치용 활성 층 전도 중합체 기술에서의 용매 블렌드") 및 2008년 4월 30일자로 출원된 미국 특허 출원 번호 제12/113,058호를 본 명세서에서 중합체, 용매 블렌드의 설명, 도면 및 청구의 범위를 포함하여 그 전체를 참고로 인용한다.

방법에 대한 추가의 설명은 예를 들면 문헌[McCullough et al., *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 904-912] 및 블록 공중합체의 형성을 포함하는 미국 특허 제6,602,974호(McCullough, et al.)에서 찾아볼 수 있다.

추가의 설명은 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용하는 문헌["The Chemistry of Conducting Polythiophenes," Richard D. McCullough, *Adv. Mater.* 1998, 10, No. 2, 93-116] 및 여기에 인용된 문헌 및 [Lowe, et al., *Adv. Mater.* 1999, 11, 250]에서 찾아볼 수 있다. 문헌[*Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Ed., 1998, Chapter 9, McCullough, et al., "Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophene) and its Derivatives," pages 225-258]도 또한 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용한다.

중합체의 제조의 경우, 그리나드 복분해 반응이 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들면 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용하는 문헌[L. Boymond et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, No. 12, pages 1701-1703]에 기재되어 있다. 단량체 상의 측쇄기 R이 유기마그네슘 제제와 반응성을 갖는 경우, 보호기를 R 기와 커플링시켜 R 기가 합성에 참여하는 것을 방지할 수 있다. 반응성 R 기와 함께 보호기를 사용하는 것은 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들면 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용하는 문헌[Greene and Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis," John Wiley and Sons, New York (1981)]에 기재되어 있다. 당업자라면 특정의 목적하는

반응 조건하에서 원치 않는 반응성을 가질 수 있는 특정의 작용기를 도입하기 위하여 보호기 및 탈보호 합성 전략을 사용할 수 있다. 예를 들면 문헌[March's *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th Ed, 2007]을 참조한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] "임의로 치환된" 기는 추가의 작용기에 의하여 치환된 또는 비치환될 수 있는 작용기를 지칭한다. 기가 추가의 기로 치환되지 않을 경우, 이는 기 명칭으로서 예를 들면 알킬 또는 아릴로 지칭할 수 있다. 기가 추가의 작용기로 치환된 경우, 일반적으로 각각 치환된 알킬 또는 치환된 아릴로서 지칭될 수 있다.
- [0022] "아릴"은 예를 들면 축합 고리가 방향족일 수 있거나 또는 방향족이 아닐 수 있는 단일 고리(예, 페닐) 또는 다중 축합 고리(예, 나프틸 또는 안트릴)를 갖는 6 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄소환식 기를 지칭하지만, 단 결합 지점은 방향족 탄소 원자에서 이루어져야 한다. 바람직한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸 등을 들 수 있다.
- [0023] "알킬"은 예를 들면 1 내지 20 개의 탄소 원자 또는 1 내지 15 개의 탄소 원자 또는 1 내지 10 개 또는 1 내지 5 개 또는 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 및 분지된 알킬 기를 지칭한다. 이러한 용어의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, n-펜틸, 에틸헥실, 도데실, 이소펜틸 등과 같은 기를 들 수 있다.
- [0024] "치환된 알킬"은 예를 들면 알콕시, 치환된 알콕시, 아실, 아실아미노, 아실옥시, 아미노, 치환된 아미노, 아미노아실, 아릴, 치환된 아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 시아노, 할로겐, 히드록실, 니트로, 카르복실, 카르복실 에스테르, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭 및 치환된 헤테로시클릭으로 구성된 군으로부터 선택된 치환체 1 내지 3 개, 바람직하게는 1 내지 2 개를 갖는 알킬 기를 지칭한다.
- [0025] "알콕시"는 예를 들면 기 "알킬-O-"를 지칭하며, 이의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로필옥시, 이소프로필옥시, n-부틸옥시, t-부틸옥시, n-펜틸옥시, 1-에틸헥스-1-일옥시, 도데실옥시, 이소펜틸옥시 등을 들 수 있다. 알콕시의 또다른 예로는 알콕시알콕시 또는 알콕시알콕시알콕시 등을 들 수 있다.
- [0026] "치환된 알콕시"는 예를 들면 기 "치환된 알킬-O-를 지칭한다".
- [0027] "알케닐"은 예를 들면 바람직하게는 2 내지 6 개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖고, 1 개 이상, 바람직하게는 1 내지 2 개의 알케닐 불포화 부위를 갖는 알케닐 기를 지칭한다. 이러한 기의 예로는 비닐, 알릴, 부트-3-엔-1-일 등을 들 수 있다.
- [0028] "치환된 알케닐"은 예를 들면 알콕시, 치환된 알콕시, 아실, 아실아미노, 아실옥시, 아미노, 치환된 아미노, 아미노아실, 아릴, 치환된 아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 시아노, 할로겐, 히드록실, 니트로, 카르복실, 카르복실 에스테르, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭 및 치환된 헤테로시클릭으로 구성된 군으로부터 선택된 치환체 1 내지 3 개, 바람직하게는 1 내지 2 개를 갖는 알케닐 기를 지칭하나, 단 임의의 히드록실 치환은 비닐(불포화) 탄소 원자에 부착되지 않아야만 한다.
- [0029] "아릴옥시"는 예를 들면 기 아릴-O-를 지칭하며, 이의 예로는 페녹시, 나프록시 등을 들 수 있다.
- [0030] "알키닐"은 예를 들면 바람직하게는 2 내지 6 개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 2 내지 3 개의 탄소 원자를 갖고 1 개 이상, 바람직하게는 1 내지 2 개의 알키닐 불포화 부위를 갖는 알키닐 기를 지칭한다.
- [0031] "치환된 알키닐"은 예를 들면 알콕시, 치환된 알콕시, 아실, 아실아미노, 아실옥시, 아미노, 치환된 아미노, 아미노아실, 아릴, 치환된 아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 시아노, 할로겐, 히드록실, 니트로, 카르복실, 카르복실 에스테르, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로시클릭 및 치환된 헤테로시클릭으로 구성된 군으로부터 선택된 치환체 1 내지 3 개의 치환체, 바람직하게는 1 내지 2 개를 갖는 알키닐 기를 지칭한다.
- [0032] "공액 중합체"는 예를 들면 주쇄내에서 적어도 일부의 공액 불포화를 포함하는 중합체를 지칭한다.
- [0033] "하나의 폴리티오펜" 또는 "폴리티오펜"은 예를 들면 폴리티오펜, 이의 유도체 및 이의 공중합체 및 삼원공중합체를 비롯한 주쇄내에서 티오펜을 포함하는 중합체를 지칭한다.
- [0034] "위치규칙성 폴리티오펜"은 예를 들면 80% 이상, 또는 90% 이상, 또는 95% 이상, 또는 98% 이상 또는 99% 이상

을 비롯한 높은 정도의 위치규칙성을 갖는 폴리티오펜을 지칭한다.

[0035] 상기 정의된 모든 치환된 기에서, 그 자체로의 추가의 치환체를 갖는 치환체를 정의하여 도달된 중합체(예, 그 자체가 치환된 아릴 기 등으로 치환된 치환체로서 치환된 아릴 기를 갖는 치환된 아릴)는 본 발명에 포함시키지 않는 것으로 이해하여야 한다. 이와 같은 경우에서, 상기 치환체의 최대 수는 3이다. 환언하면, 상기 정의 각각은 예를 들면 치환된 아릴 기가 -치환된 아릴-(치환된 아릴)-치환된 아릴로 한정하는 제한에 의하여 구속된다.

[0036] 유사하게, 상기 정의가 허용 불가능한 치환 패턴(예, 에틸렌형 또는 아세틸렌형 불포화에 대하여 알파 위치의 5개의 플루오로 기 또는 히드록실 기로 치환된 메틸)을 포함시키지 않는 것으로 이해하여야 한다. 이와 같은 허용 불가능한 치환 패턴은 당업자에게 공지되어 있다.

[0037] 본 명세서에서 사용한 기타의 용어는 반대의 의미로 명확하게 하지 않는 이상 하기와 같이 정의한다.

DTP를 포함한 공중합체

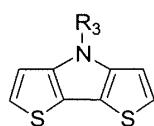
[0039] 공중합체는 당업계에 공지되어 있다. 공중합체는 광기전력 전지에 사용될 수 있다. 예를 들면 2008년 5월 29일자로 공개된 미국 특허 출원 공개 공보 제2008/0121281호를 참조한다.

[0040] 그리고, DTP 구조체는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들면, 반복 단위에서 DTP 구조체를 포함하는 단독중합체는 공지되어 있다. 단독중합체의 경우 문헌 [(a) Berlin, A.; Pagani, G.; Zotti, G.; Schiavon, G. *Makromol. Chem.* 1992, 193, 399; (b) Pagani, G. A. *Heterocycles* 1994, 37, 2069; (c) Kenning, D. D.; Ogawa, K.; Rothstein, S. D.; Rasmussen, S. C. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2002, 86, 59; (d) Ogawa, K.; Rasmussen S. C. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 2921; (e) Ogawa et al., *Macromolecules*, 2006, 39, 1771-1778]을 참조하며, 이들 DTP 구조체는 본 명세서에서 기재된 바와 같은 공중합체에 사용될 수 있다. 공중합체 미세구조는 밴드 캡 및 기타의 전자 및 광학 성질을 미세-조정하도록 가공할 수 있다. 예를 들면, 표적 밴드 캡 또는 밴드 캡 범위를 선택한 후, 공중합체를 가공하여 표적에 부합되도록 할 수 있다. 예를 들면, 약 1.8 eV의 밴드 캡을 표적화할 수 있다. 또한, 단량체 단위 구조체는 변경될 수 있다. 또한, 각종 단량체의 비는 변경될 수 있다.

[0041] 일례에서, 폴리(N-치환된 디티에노[3,2-b:2',3'-d]피롤)(PDTP)은 감소된 밴드 캡 에너지 및 매우 안정한 산화된 상태의 면에서 위치규칙성 폴리(3-알킬티오펜)보다 잇점을 갖는 가용성 공액 중합체일 수 있으며; 예를 들면 문헌 [Ogawa et al., *Macromolecules*, 2006, 39, page 1771]; [Koeckelberghs et al., *Macromolecules*, 2005, 38, page 4545]을 참조한다. 또한, 용액 중에서 PDTP는 이미 크게 공액을 형성하며, 강성의 로드로서 나타나며, 그리하여 용액으로부터 필름으로 전이될 경우, 위치규칙성 폴리(3-알킬티오펜)의 커다란 적색-이동에 비하여 매우 작은 적색-이동만이 관찰되며; 예를 들면 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용하는 문헌 [Koeckelberghs et al., *Macromolecules*, 2007, 40, page 4173]을 참조한다. 문헌은 단량체 및 중합체의 합성에 대하여 기재하였다.

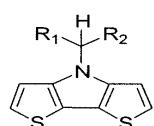
[0042] DTP 구조체의 예는 하기 화학식 I, 보다 구체적으로는 하기 화학식 II로 나타낼 수 있다:

<화학식 I>



[0044]

<화학식 II>



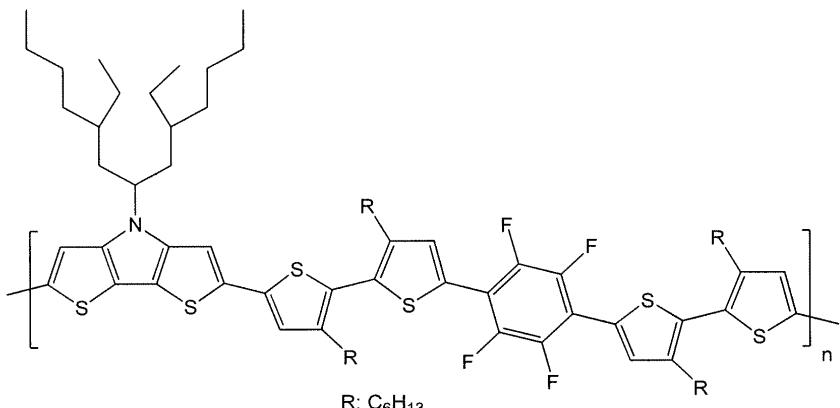
[0045]

[0047] 상기 화학식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 예를 들면 DTP 단위의 합성에 적합하며 차후의 중합 및 공중합 단계에 적합한 임의의 기일 수 있다. 보호기는 적절한 경우 사용할 수 있다. 예를 들면, R₁, R₂ 및 R₃은 중합체에서 용해도를 제공 또는 향상시키도록 적합화될 수 있다. 또는 이들은 향상된 내산화성을 제공할 수 있다.

- [0048] 바람직한 실시태양에서, 기 R₁, R₂ 및/또는 R₃은 예를 들면 비롯한 분지된 알킬 기를 포함할 수 있다. 기는 임의로 치환될 수 있다. 치환 및 비치환 모두의 분지된 알킬기는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들면 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용하는 2008년 12월 25일자로 공개된 미국 특허 출원 공개 공보 제 2008/0315751호(Sheina et al.)를 참조한다.
- [0049] 이들 기 R₁, R₂ 및 R₃은 예를 들면 임의로 치환된 탄화수소 부분일 수 있다. 일부의 경우에서, 하나 이상의 종원자, 예컨대 산소를 R₁, R₂ 및 R₃기에 투입할 수 있는 한데, 이는 다수의 경우에서 곤란할 수도 있으며, 다수의 경우에서 필요 없을 수도 있는 하다. 이의 예로는 헥실, 옥틸, 데실, 옥타데실, t-부틸, 2-에틸헥실 및 p-헥실페닐을 들 수 있다. 상기 예는 혼합 아릴 및 알킬 치환체를 포함할 수 있다. 상기 예는 C₆-C₂₄ 부분을 포함할 수 있다.
- [0050] 보다 구체적으로, R₃은 예를 들면 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐 등이 될 수 있다. R₃은 피를 고리에 탄소 원자를 통하여 결합될 수 있다. R₃은 하나 이상의 키랄 중심을 포함할 수 있다.
- [0051] R₃은 R₁ 및 R₂ 기를 비롯한 화학식 II에 제시된 바와 같이 추가로 나타낼 수 있다.
- [0052] 치환체 R₁ 및 R₂는 독립적으로 예를 들면 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 중합체에 더 우수한 가용성 및 가공성을 부여할 수 있다.
- [0053] 보다 구체적으로, R₁ 및 R₂는 예를 들면 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐 등이 될 수 있다. 특정의 경우에서, R₁ 또는 R₂는 수소일 수 있다.
- [0054] R₁ 및 R₂는 예를 들면 독립적으로 헥실, 옥틸, 데실, 옥타데실, t-부틸, 2-에틸헥실 및 p-헥실페닐을 비롯한 선형 또는 분지된 알킬 기를 포함한 알킬 기일 수 있다. R₁ 및 R₂에 대한 탄소 범위는 예를 들면 C₅-C₁₈ 또는 C₆-C₁₅일 수 있다. 기 R₁ 또는 R₂는 필요할 경우 키랄 중심을 가질 수 있다.
- [0055] R₁, R₂ 및 R₃의 기타의 예로는 C₁-C₂₀ 알킬, C₁-C₂₀ 알콕시, 아릴, 헤테로아릴, C₃-C₂₀ 시클로알킬 및 C₃-C₂₀ 헤테로시클로알킬을 들 수 있다.
- [0056]
- 또 다른 실시태양에서, DTP 반복 단위는 R₃을 열에 의하여 제거될 수 있는 보호기이다. R₃의 예로는 t-BOC, t-부틸옥시카르보닐을 들 수 있다. 이는 예를 들면 HIL/OLED 또는 전도성/전극/코팅 적용예에서 특히 유용할 수 있다. 보호기는 필름 주조시 제거될 수 있거나 또는, 필요할 경우 용액 중에서 제거될 수 있으며, 이를 공중합체/중합체의 유형이 불용성 및 전도성일 수 있도록 한다(도편트 문자/중합체와 반응할 경우).
- [0057] 공중합체는 하나 이상의 DTP 단위를 포함할 수 있거나 또는 서로 상이한 다수의 DTP 단위, 예를 들면 2개 이상의 상이한 DTP 단위를 포함할 수 있다.
- [0058] 공중합체는 또한 하기에서 추가로 설명한 바와 같이 비-DTP 단위를 포함할 수 있다.
- [0059] 하나의 실시태양에서, 공중합체는 DTP 단위만을 포함한다.
- [0060] 또 다른 실시태양에서, 공중합체는 하나 이상의 DTP 단위 및 하나 이상의 비-DTP 단위를 포함한다.
- [0061] 하나의 실시태양에서, 하나 이상의 DTP 단량체를 포함하는 2 개의 상이한 단량체를 공중합시킨다.
- [0062] 공중합체에 대한 종합도는 그리 중요하지는 않으나, 예를 들면 2 내지 500,000 또는 5 내지 100,000 또는 10 내지 10,000이 될 수 있다.
- [0063] 하나의 실시태양에서, 이량체는 공여체로서 작용하는 하나의 단위 및 공여체에 대한 수용체로서 작용하는 제2의 단위를 포함할 수 있다. 예를 들면, DTP 부분은 전자 공여체일 수 있다. 비-DTP 부분은 전자 수용체일 수 있

다.

[0064] 하나의 실시태양은 R이 예를 들면 알킬, 예컨대 n-헥실을 비롯한 더 커다란 구조체와 적합성을 갖는 임의의 기일 수 있는 하기와 같은 중합체를 제공하며,

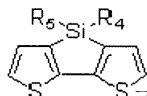


[0065]

[0066] 질소에 결합된 기는 예를 들면 하나 이상의 또는 2개 이상의 분지된 알킬 기, 예를 들면 에틸헥실을 포함할 수 있다.

[0067]

공중합체에서, 하나보다 많은 공여체 부분이 존재할 수 있다. 예를 들면, 제1의 공여체 부분은 DTP일 수 있으며, 제2의 공여체 부분은 비-DTP 공여체일 수 있다. 비-DTP 공여체의 예는 본 명세서에서 구조 및 반응식을 포함한 그 전체를 참고로 인용하는 문헌[Usta et al., J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 9034-9035]에서 찾을 수



있다. 특히, 규소-함유 부분 TS6T1을 비롯한 실룰을 사용할 수 있다. 단위는

[0068]

상기 화학식에서, R₄ 및 R₅는 DTP 단위에 대한 상기 R₁, R₂ 및 R₃에 대하여 기재된 바와 같을 수 있다. 예를 들면, R₄ 및 R₅는 알킬, 예컨대 헥실(또는 분지된 알킬)이 될 수 있다.

[0069]

DTP를 포함하는 이량체 및 교호 공중합체

[0070]

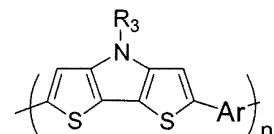
또다른 실시태양에서, 이량체는 우선 2 개의 상이한 단량체의 단위로 형성된 후, 교호 공중합체는 이량체의 중합으로부터 형성된다. 예를 들면, A-B로서 나타낼 수 있는 이량체는 중합되어 -[A-B]_n-으로 나타낼 수 있는 교호 공중합체를 형성할 수 있으며, A는 DTP 반복 단위를 나타내며, B는 비-DTP 반복 단위를 나타내거나 또는 여기서 A는 제1의 DTP 단위를 나타내며, B는 제2의 상이한 DTP 단위, 예컨대 -[DTP₁-DTP₂]_n-을 나타낸다. B 단위는 그 자체가 이량체 또는 삼량체 또는 사량체 등이 될 수 있다.

[0071]

이량체는 또한 하기 화학식 III으로 나타낼 수 있다:

[0072]

<화학식 III>



[0073]

[0074] (상기 화학식에서, 화학식 III에서의 Ar은 방향족 단위를 포함하는 부분을 비롯한 하기에 추가로 기재된 바와 같은 비-DTP 부분이 될 수 있음).

[0075]

중합도 n은 구체적으로 제한되지는 않았으나, 예를 들면 2 내지 500,000 또는 5 내지 100,000 또는 10 내지 10,000 또는 10 내지 1,000 또는 10 내지 100이 될 수 있다. 다수의 경우에서, 중합체 분자량은 용해도를 허용하기에 적절하다.

[0076]

비-DTP 부분

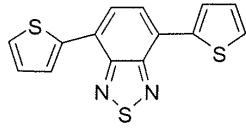
[0077]

비-DTP 부분은 예를 들면 하나 이상의 방향족 고리, 헤테로시클릭 고리, 헤테로아릴 고리, 헤�테로시클릭 고리,

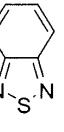
융합된 고리, 티오펜 고리, 치환된 방향족 고리 및/또는 치환된 티오펜 고리를 비롯한 하나 이상의 고리 구조체를 포함할 수 있으며, 여기서 구조체는 공중합체 쇄에 결합 부위를 포함한다. 비-DTP 부분은 공액 결합을 포함할 수 있으며, 수용체 부분으로서 작용할 수 있다.

[0078]

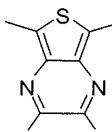
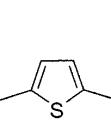
이의 예로는 하기와 같으며, 공중합체 쇄로의 연결 결합은 단량체 3 및 단량체 4에 대하여만 나타내어진다:



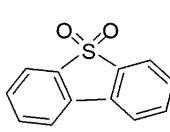
단량체 1



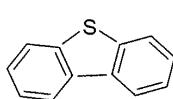
단량체 2



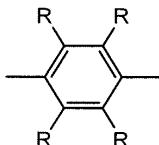
단량체 4



단량체 5



단량체 6



단량체 7

[0079]

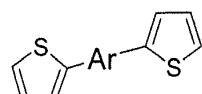
단량체 4에서, R기는 독립적으로 R₁, R₂ 및 R₃에 대하여 상기 기재한 바와 동일한 구조체일 수 있다. 단량체 7에서, R기는 할로겐 중 하나, 예컨대 불소일 수 있다. 모든 R기는 불소일 수 있다. 단량체 1-6은 원하는 바와 같이 추가로 치환될 수 있다. 단량체 5에서, R은 예를 들면 R₁, R₂ 및/또는 R₃에 대하여 기재된 바와 같은 기일 수 있다.

[0080]

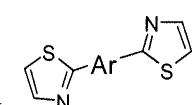
기타의 비-DTP 부분은 예를 들면 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용하는 WO2007/011739(구조 XI, XII, XIII, XIV, XV 또는 XVI를 참조함)에 기재되어 있다. 또한, 도 4에서의 구조를 참조한다. R₅, R₆, R₇ 및 R₈을 비롯한 도 4에 제시된 각종 R기는 독립적으로 R₁, R₂ 및 R₃에 대하여 상기 기재된 바와 같을 수 있다.

[0082]

비-DTP 부분에 대한 또 다른 예는 T-X-T로 나타내며, 여기서 T는 혼테로시클릭 기, 예를 들면 X기에 공유 결합된 티오펜 부분을 나타내며, X는 예를 들면 하나 이상의 방향족 기 또는 혼테로시클릭 기 또는 이환식 기를 비롯한 각종 기일 수 있다. X의 예는 도 3에 예시되어 있다. 또한, 예를 들면 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용하는 문헌[Blouin et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 732-742]을 참조한다. 하기의 표시에서, T 단위는 치환된 티오펜을 비롯한 티오펜이며, X 단위는 혼테로시클릭 또는 방향족 부분이다. 치환된 티오펜은 가용화 치환체, 예를 들면 알킬을 가질 수 있다. Ar은 도 3에 도시된 바와 같은 부분일 수 있으며, 여기서 도 3에 도시된 각종 R기는 독립적으로 R₁, R₂ 및 R₃에 대하여 상기 기재된 바와 같을 수 있다:



[0083]



기타의 예는 로서 나타낼 수 있다.

[0084]

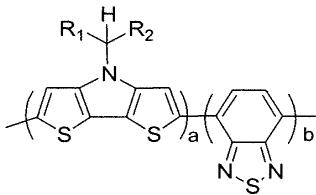
다시, Ar은 도 3에 도시된 바와 같은 부분이 될 수 있다. Ar은 또한 예를 들면 할로겐화 방향족일 수 있다.

[0085]

단량체 2를 사용한 대표적인 구조체인 랜덤 및 교호 공중합체를 비롯한 티아디아졸은 하기 화학식 IV로 나타내어진다:

[0087]

<화학식 IV>

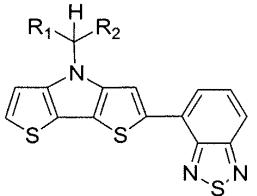


[0088]

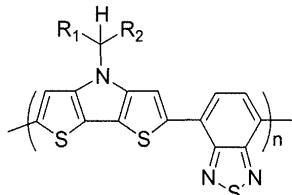
(상기 화학식 IV에서, "a"는 DTP 구조체에 대한 반복 단위의 수를 나타내며, "b"는 비-DTP 구조체에 대한 반복 단위의 수를 나타내며, "a" 및 "b"의 비는 당업자에 의하여 변경될 수 있음).

[0089]

본 발명의 하나의 실시태양에서, 하나의 n-형 단량체 부분 및 하나의 p-형 단량체 부분은 커플링되어



로 나타낼 수 있는 이량체를 형성할 수 있으며, 이량체는 공중합되어



로 나타낼 수 있는 교호 공중합체를 형성할 수 있으며, 여기서 n은 교호 공중합체 쇄에서의 반복 단위의 수이다.

[0090]

단량체 합성

[0091]

유기 합성 및 중합체 화학을 사용하여 단량체 및 중합체를 생성할 수 있다. 예를 들면 문헌[March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure, 6th Ed, 2007]을 참조한다. 또한, 단량체 및 공중합체를 생성하기 위한 합성 전략은 예를 들면 문헌[Bundgaard et al., "Low Band Gap Polymers for Organic Photovoltaics," Solar Energy Materials and Solar Cells, 91 (2007), 954-985] 및 여기에 인용된 문헌에 기재되어 있다.

[0092]

특히, 공지의 유기 합성 방법을 사용하여 DTP 단량체 및 비-DTP 단량체 모두를 비롯한 단량체를 생성할 수 있으며; 예를 들면 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용하는 문헌[Koeckelberghs et al., Macromolecules, 2007, 40, page 4173]을 참조한다. 하나의 실시태양에서, 예를 들면 p-형 단량체 부분은 도 1에 도시된 반응식에 의하여 형성될 수 있다. 부분은 하나의 N-함유 화합물을 하나의 티오펜 유도체와 합하여 형성될 수 있다.

[0093]

단량체는 예를 들면 할로겐 기 또는 주석 기를 비롯한 도 1에 도시된 바와 같은 중합에 대하여 작용기를 연결시키고, 친핵성 및 친전자성 부위를 생성하여 적합화될 수 있다.

[0094]

또다른 실시태양에서, 불소화 폐닐렌 단위 및 이의 디브로모 유도체를 갖는 올리고티오펜의 합성은 문헌[Crouch, D. J. et al., Chem. Mater. 2005, 17, 6567-6578]에 기재되어 있다. 또한, 예를 들면 4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]페롤(DTP) 및, 불소화 폐닐렌 단위가 혼입된 올리고티오펜의 해당 공중합체는 본 명세서에서 인용된 문헌 및 하기의 절차를 사용하여 Stille 커플링 방법에 의하여 생성될 수 있다.

[0095]

공중합체 및 단량체에 대한 실시태양을 비롯한 DTP 및 수용체 부분 DTBT를 포함하는 기타의 실시태양은 문헌[Zhou et al., Macromolecules, 2008, 41, 8302-8305]에 기재되어 있다.

[0096]

유기 합성에 의하여 공중합체를 생성하는 예는 공지되어 있다. 예를 들면 문헌[Blouin et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 732-742]을 참조한다.

[0097]

공중합 반응

[0098]

당업계에 공지되어 있는 바와 같은 티오펜-대-티오펜 결합을 비롯한 방향족 대 방향족 탄소-탄소 결합을 형성하

는 것을 비롯한 공지의 중합 및 공중합 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면 2개 이상의 단량체 또는 3개 이상의 단량체를 비롯한 다수의 단량체를 공중합시킬 수 있다. 대안으로, 하나의 단량체 부분은 또 다른 단량체 부분과 합하여 이량체를 형성할 수 있으며, 그후 중합되어 교호 공중합체를 형성할 수 있다.

[0100] 예를 들면 전기화학적 또는 산화 화학적 중합 또는 금속 촉진된 교차-커플링 중합, 예를 들면 Stille 커플링 [(a) Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 508. (b) Farina, V. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9585. (b) Bao, Z. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 12426] 및 야마모토형 중합[Yamamoto, T. et al., *Macromolecules*, 1992, 25, 1214]을 비롯한 중합 반응은 당업계에 공지되어 있다.

[0101] 중합의 또 다른 예로는 일반적으로 당업계에 공지되어 있는 그리나드 복분해(GRIM) 방법이 있다. 이러한 방법에 대한 보다 상세한 설명을 위하여, 예를 들면 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용하는 문헌[Lowe, R. S. et al., *Adv. Mater.*, 1999, 11, page 250]; [Iovu, M. C. et al., *Macromolecules*, 2005, 38, 8649]; [Yokoyama et al., *Macromolecules*, 2004, 37, page 1169]을 참조한다.

[0102] 도 2는 Stille 커플링의 사용을 비롯한 중합 및 공중합 실시태양의 추가의 예를 도시한다. 이와 같은 공중합 방법의 보다 상세한 설명을 위하여, 예를 들면 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용하는 문헌[Liu, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, page 13167]을 참조한다.

성질

[0104] 하나의 중요한 성질은 공기 중에서의 내산화성이다. 예를 들면, 공기 중에서의 내산화성은 분광학적으로 측정될 수 있으며, 내산화성은 예를 들면 24 시간 이상, 또는 48 시간 이상, 또는 1 주 이상, 또는 1 개월 이상으로 연장될 수 있다. 정상의 산소 함유량이 공기 중에 존재하는 주위 공기를 사용할 수 있다. 주위의 실온을 사용할 수 있다. 필요할 경우, 보다 예민한 테스트 조건, 예를 들면 고온 또는 높은 산소 함유량을 사용할 수 있다.

[0105] 또한, 예를 들면 우수한 가공성 및/또는 낮은 밴드 갭과 조합된 우수한 공기 중 내산화성뿐 아니라, 잇점 및 성능에 관하여 본 명세서에서 명시된 기타의 성질과 같은 성질의 조합이 중요할 수 있다.

적용예

[0107] 본 명세서에 기재된 중합체 및 공중합체는 일반적으로 OLED, OPV 활성 층으로서 포함하는 OPV, 트랜지스터, OFET, 배터리 및 인쇄 전자장치뿐 아니라 센서를 비롯한 유기 전자장치에 사용될 수 있다.

[0108] 인쇄 전자장치는 일반적으로 당업계에 공지되어 있다. 예를 들면 문헌[*Printed Organic and Molecular Electronics*, Ed. D. Gamota et al., 2004]를 참조한다. 예를 들면, 제1항 및 제2장에는 유기 반도체가 기재되어 있으며, 제3장에는 인쇄 회로를 위한 플랫폼의 제조가 기재되어 있으며, 제4장에는 트랜지스터 및 회로의 전기 양상이 기재되어 있으며, 제5장에는 적용예가 기재되어 있으며, 제6장에는 문자 전자장치가 기재되어 있다. 또한, 문헌[Pope et al., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 1999]을 참조한다.

[0109] 광기전력 전지는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들면 문헌[Sun and Sariciftci, *Organic Photovoltaics, Mechanisms, Materials and Devices*, 2005]을 참조한다. 또한, 예를 들면 2008년 12월 25일자로 공개된 미국 특허 출원 공보 제2008/0315751호(Sheina et al.)를 참조한다. 광기전력 전지는 하나 이상의 p-형 물질 및 하나 이상의 n-형 물질을 포함하는 조성물을 포함하는 활성 층을 포함할 수 있다. 이는 우수한 성능을 위하여 p- 및 n-형 물질용 밴드 갭, HOMO 및 LUMO를 가공할 수 있다. 활성 층의 형태학은 우수한 성능을 제공하도록 적합화될 수 있다. 예를 들면 나노단위의 형태학을 생성할 수 있다. 이의 예로는 벌크 이종접합 구조가 있다.

[0110] OPV 활성 층에서, 본 명세서에 기재된 p-형 물질이 될 수 있는 중합체는 n-형 물질 또는 수용체 부분, 예를 들면 폴리렌 및 폴리렌 유도체와 조합될 수 있다. 폴리렌 유도체의 예로는 PCBM을 들 수 있다. 폴리렌은 또한 부분, 예컨대 인덴 또는 치환된 인덴과 유도체화될 수 있다. 하나의 폴리렌 코어는 예를 들면 1, 2 또는 3 개의 인덴 기와 유도체화될 수 있다. 당업계에 공지된 기타 유형의 n-형 물질을 사용할 수 있다. 필요할 경우, 면적이 더 큰 광기전력을 제조할 수 있다. 예를 들면 문헌[Bundgaard et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91, 1019-1025]을 참조한다.

[0111] 한 문헌에서는 용해도 및 분자량과 같은 성질이 개선된 공단량체로서 치환된 티오펜을 사용하는 것이 기재되어 있다. 문헌[Liu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 13167-13176]을 참조한다. 내산화성의 측정은 중요한 실시태양이 될 수 있다. 예를 들면, 산화에 대한 불안정성을 측정하는 한 방법은 UV-가시 흡수 분광 분석법

을 사용하여 이루어지며, 여기서 연속적인 산화는 새로운 흡수 피이크의 생성 및, 스펙트럼의 장파장쪽/단파장쪽 또는 흡광증가/흡광감소(예, 적색/청색 또는 업/다운 각각으로도 지칭되는 좌/우) 이동을 생성할 수 있다. 예를 들면 문헌[Ogawa et al., *Macromolecules*, 2006, 39, 1771-1778]을 참조한다. 개선된 내산화성을 제공하는 실시태양이 다수의 경우에서 바람직하다.

[0112] [실시예 및 작업예]

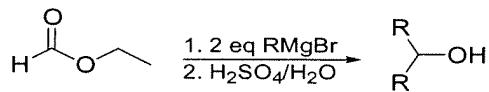
[0113] 추가의 실시태양은 하기의 비제한적인 실시예 및 작동예에서 제공된다.

[0114] 하기의 합성예는 예시를 위한 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것이 아니다. 명시되어 있지 않다면, 모든 반응은 예비정제된 질소 또는 아르곤하에서 오븐 건조된 유기 용기를 사용하여 실시하였다. 얼음/물, 드라이 아이스/아세톤은 0°C 및 -78°C 배쓰에 각각 사용하였다. 시판중인 화학물질은 알드리치 케미칼 컴파니, 인코포레이티드로부터 구입하였으며, 추가로 정제하지 않고 사용하였다. 사용전, 테트라히드로푸란(THF) 및 디이소프로필아민을 건조시키고, 나트륨 벤조페논 케틸 및 수소화칼슘으로부터 각각 증류시켰다. 그리나드/유기리튬 제제의 적정은 문헌[Love, B. E. et al., *J. Org. Chem.* 1999, 64, 3755]에 기재된 하기 절차에 의하여 실시하였다.

[0115] 4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]페롤의 합성은 문헌[Koeckelberghs, G. et al., *Macromolecules*, 2007, 40, 4173]으로부터 변형시켰다. 4,7-디브로모벤조[1,2,5]티아디아졸의 합성은 문헌[Hou, Q. et al., *Mater. Chem.* 2002, 10, 2887]에 기재되어 있다.

[0116] 실시예 1

[0117] 5,9-디에틸-트리데칸-7-올의 합성



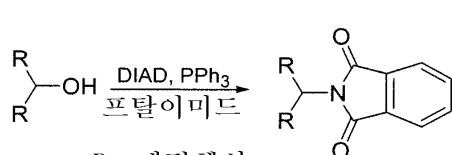
R: 에틸헥실

[0118] [0119] 응축기, 첨가 칼때기, 교반 바아 및 질소 배출관이 장착된 건조 2 ℥ 3목 둥근 바닥 플라스크에 디에틸 에테르(Et_2O) 중의 브롬화에틸헥실마그네슘의 1 M 용액(600 mL, 0.30 mol)을 채웠다. 무수 Et_2O 중의 에틸 포르메이트(22 g, 0.30 mol)의 6 M 용액을 반응 플라스크에 첨가 칼때기를 통하여 온화한 환류를 유지하는 속도로 적가하였다. 첨가를 완료한 후, 교반을 또다른 15 분 동안 지속한 후, 신속한 환류가 발생하는 속도로 물(42 mL)을 첨가하였다. 그후, H_2O (162 mL) 중의 진한 황산(18 mL)의 90:10 vv% 혼합물을 첨가하였다. 고체를 여과하고, Et_2O 로 철저히 행구었다. 유기 층을 NaHCO_3 및 염수의 포화 용액으로 3회 세정하였다. 합한 유기 층을 무수 황산마그네슘(MgSO_4)상에서 건조시켰다. 용액을 여과한 후, 용매를 회전 증발로 제거하고, 미정제 생성물을 용출제로서 헥산을 사용하는 실리카 젤상의 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하였다. 순도를 NMR 및 GC/MS 분석으로 체크하였다. 화합물을 무색 오일로서 분리하고, 수율은 70 내지 80%이었다.

분광 테이타 : ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_H 3.75 (m, 1H), 1.5-1.2 (m, 23H), 0.9-0.8 (m, 12H), 2.51 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 7.12 (m, 5H). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_C 67.8, 42.4, 35.5, 35.3, 33.3, 32.6, 32.2, 28.8, 28.6, 26.5, 25.6, 23.1, 23.0, 14.1, 13.9, 10.8, 10.4.

[0120] 실시예 2

[0121] 2-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]이소인돌-1,3-디온의 합성



R: 에틸헥실

[0122] 교반 바아 및 질소 배출관이 장착된 건조 500 mL 3목 둥근 바닥 플라스크에 트리페닐포스핀(57.4 g, 0.219 mol), 프탈이미드(32.2 g, 0.219 mol), 5,9-디에틸-트리데칸-7-올(56.1 g, 0.219 mol)을 채우고, N_2 로 풀려쉬

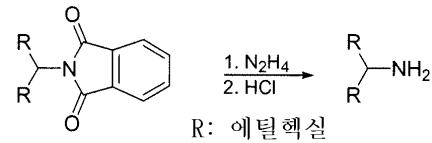
처리하였다. 무수 디에틸 에테르(250 mL)를 반응 플라스크에 카눌라를 통하여 첨가하였다. 무수 디에틸 에테르중의 디이소프로필 아조디카르복실레이트(DIAD)(44.3 g, 0.219 mol)의 2.5 M 용액을 적가하였다. 12 시간 동안 상온에서 교반한 후, 침전물을 여과하고, 디에틸 에테르로 철저히 세정하였다. 용매를 회전 증발로 제거한 후, 미정제 생성물을 5:5 헥산/염화메틸렌을 용출제로서 사용하는 실리카 겔상의 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하였다. 순도를 NMR 및 GC/MS 분석으로 체크하였다. 화합물을 무색 오일로서 분리하고, 수율은 60 내지 70%이다.

분광 테이타 : ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_H 7.8 (m, 2H), 7.7 (m, 2H), 4.4 (m, 1H), 2.1 (m, 2H), 1.6-1 (m, 20H), 0.9-0.8 (m, 12H). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_C 168.8, 133.7, 131.9, 122.9, 48.0, 36.6, 36.5, 36.1, 35.9, 32.8, 32.2, 28.7, 28.3, 26.0, 25.3, 23.0, 22.9, 14.1, 13.9, 10.8, 10.2.

[0125]

실시예 3

[0127]

3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸아민의 합성

[0128]

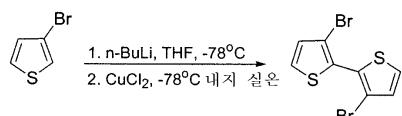
응축기, 교반 바아 및 질소 배출관이 장착된 건조 250 mL 3목 둥근 바닥 플라스크에 2-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]이소인돌-1,3-디온(11.8 g, 0.31 mmol), 무수 메탄올(100 mL)을 주사기로 채우고, N_2 로 플러쉬 처리하였다. 과량의 히드라진 일수화물 용액(65%)(7 mL)을 반응 플라스크에 적가하였다. 반응 혼합물을 환류 가열하고, 출발 물질을 아민으로 전환시키는 것을 GC 분석으로 모니터하였다. 전환이 2 시간후 완료되지 않으면, 또다른 히드라진 일수화물 부분을 적가하였다. 전환이 완료된 후, 과량의 HCl 용액(5 M)을 첨가하고, 반응 혼합물을 추가의 15 분 동안 환류시켰다. 과량의 NaOH 용액(2 M)을 첨가하고, 미정제 생성물을 디에틸 에테르로 3회 추출하였다. 합한 유기 층을 무수 황산마그네슘(MgSO_4)상에서 건조시켰다. 용액을 여과한 후, 용매를 회전 증발로 제거하고, 미정제 생성물을 진공 증류로 정제하였다. 화합물을 무색 오일로서 분리하고, 수율은 50 내지 60%이다. 순도를 NMR 및 GC/MS 분석으로 체크하였다.

분광 테이타 : ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_H 2.8 (m, 1H), 1.4-1.2 (m, 24H), 0.9-0.8 (m, 12H). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_C 46.3, 43.2, 43.1, 35.6, 35.4, 33.3, 32.5, 28.8, 28.4, 26.6, 25.5, 23.2, 23.1, 23.0, 14.0, 10.8, 10.3.

[0130]

실시예 4

[0132]

3,3'-디브로모-[2,2']비티오페닐의 합성

[0133]

건조 100 mL 3목 플라스크에 N_2 로 플러쉬 처리하고, 디이소프로필아민(16.4 mL, 0.117 mol) 및 THF(195 mL, 0.6 M)를 탈산소화 주사기를 통하여 채웠다. 반응 플라스크를 0°C로 냉각시키고, 헥산 중의 n-부틸리튬의 2.5 M 용액(40.4 mL, 0.101 mol)을 탈산소화 주사기를 통하여 적가하였다. 0°C에서 30 분 동안 교반한 후, 용액을 -76 °C(아세톤/드라이 아이스 배쓰)로 냉각시키고, 교반을 5 분 동안 지속시켰다. 이미 -76°C로 냉각시킨 반응 혼합물에 온도가 -50°C를 초과하지 않도록 무수 THF 중의 3-브로모티오펜(16.3 g, 0.10 mol)의 0.2 M 용액을 카눌라를 통하여 적가하였다. 반응 혼합물을 10 분 동안 -76°C에서 교반한 후, 교반을 30 분 동안 0°C에서 지속시키고, 반응 혼합물을 다시 -76°C로 냉각시켰다. 무수 CuCl_2 (26.9 g, 0.20 mol)를 반응 플라스크에 한번에 첨가하고, 교반을 1 시간 동안 -76°C에서 지속시켰다. 냉각 배쓰를 제거하고, 반응 혼합물을 상온으로 가온되도록

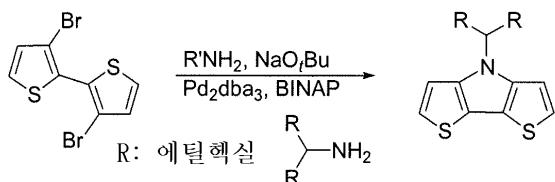
하였다. GC-MS 샘플을 반응 플라스크로부터 1 시간 이내에 채취하여 3-브로모티오펜이 3,3'-디브로모-2,2'-비티오펜으로 전환되는 것을 모니터하였다. 전환이 완료되면, 용매를 회전 증발로 제거하였다. HCl(10%)의 수용액을 플라스크에 첨가하여 구리 염을 용해시켰다. 수성 층을 분리하고, 클로로포름으로 추출하였다. 합한 유기 쌓을 수집하고, 무수 황산마그네슘(MgSO₄)상에서 건조시켰다. 생성물을 여과한 후, 용매를 회전 증발로 제거하였다. 미정제 생성물을 에탄올로부터 재결정화 및/또는 승화로 정제하여 백색 결정질 고체를 얻었다. 얻은 수율은 60 내지 70%이다. 순도를 NMR 및 GC/MS 분석으로 체크하였다.

분광 테이타 : ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.4 (d, 2H), 7.1 (d, 2H). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_C 130.8, 128.9, 127.5, 112.7.

[0135]

실시예 5

[0137]

4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]파롤의 합성

[0138]

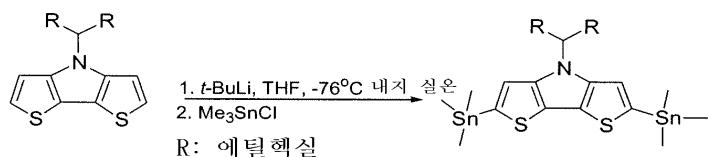
응축기, 교반 바아 및 질소 배출관이 장착된 건조 100 mL 3목 플라스크에 난트륨 t-부톡시드(NaOtBu)(3.22 g, 33.6 mmol), 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프탈(BINAP)(0.872 g, 1.40 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(Pd₂ dba₃)(0.320 g, 0.350 mmol) 및 3,3'-디브로모[2,2']비티오페닐(4.54 g, 14.0 mmol)를 글로브 박스내에서 채웠다. 플라스크를 글로브 박스로부터 꺼내고, 용매를 질소로 적어도 15 내지 30 분 동안 세정하여 미리 탈산소화시킨 무수 틀루엔(35 mL)으로 채웠다. 용매를 탈산소화 주사기를 통하여 투입한 후, 3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸아민(3.58 g, 14.0 mmol)을 주사기로 첨가하였다. 약 12 시간 정도 소요되는 반응이 완료될 때까지 용액 혼합물을 125°C에서 불활성 대기하에서 교반하고, GC/MS 분석으로 모니터하였다. 전환이 완료되지 않으면, 제2의 부분의 BINAP, NaOtBu 및 Pd₂dba₃를 반응 플라스크에 첨가하고, 반응이 추가의 12 시간 동안 진행되도록 하였다. 반응이 완료되면, 상온으로 냉각시키고, 물로 종결시켰다. 층을 분리하고, 수성 층을 디에틸 에테르로 3회 추출하고, 유기 층을 수집하고, MgSO₄상에서 건조시켰다. 생성물을 여과한 후, 용매를 회전 증발로 제거하였다. 미정제 생성물을 용출제로서 헥сан을 사용하는 실리카 겔상에서의 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 순도를 NMR 및 GC/MS 분석으로 체크하였다. 화합물을 황색 오일로서 분리하고, 수율은 70 내지 80%이다.

분광 테이타 : ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.1 (d, 2H), 7.0 (br, 2H), 4.5 (m, 1H), 2.0 (m, 2H), 1.6 (m, 2H), 1.4-0.6 (m, 30H).

[0140]

실시예 6

[0142]

4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-2,6-비스-트리메틸스탠나닐-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]파롤의 합성

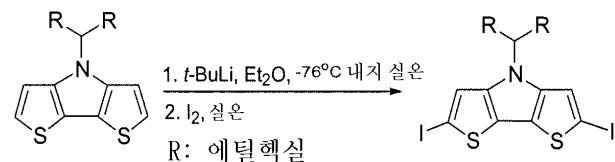
[0143]

교반 바아 및 질소 배출관이 장착된 건조 100 mL 3목 플라스크에 4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]파롤(0.887 g, 2.10 mmol)을 채우고, 질소로 세정하였다. 무수 디에틸 에테르(105 mL)를 플라스크에 카눌라를 통하여 첨가하였다. 반응 플라스크를 -76°C(아세톤/드라이 아이스 배쓰)로 냉각시키고, 웬탄 중의 t-부틸리튬의 1.7 M 용액(2.6 mL, 4.41 mmol)을 탈산소화 주사기를 통하여 적가하였다. -76°C에서 30 분

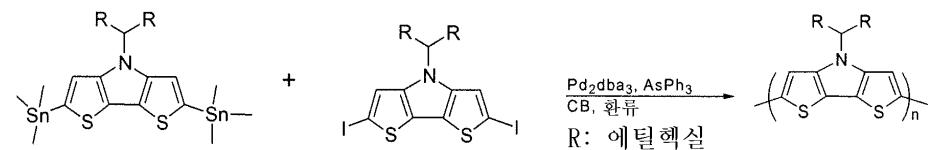
동안 교반한 후, 얼음 배쓰를 제거하고, 교반을 또 다른 1 시간 동안 상온에서 지속하였다. 반응 혼합물을 다시 -76°C로 냉각시키고, 무수 디에틸 에테르중의 Me_3SnCl (0.963 g, 4.83 mmol)의 용액(0.3 M)을 주사기를 통하여 적가하였다. 얼음 배쓰를 제거하고, 교반을 2 시간 더 상온에서 지속하였다. 반응 혼합물을 진공하에서 농축시키고, 미정제 화합물을 헥산에 용해시키고, 침전물을 여과하였다. 용매를 회전 증발로 제거하였다. 순도는 NMR 및 GC/MS 분석으로 체크하였으며, 미정제 생성물은 추가로 정제하지 않고 사용하였다. 화합물을 점성 오일로서 분리하고, 수율은 90 내지 95%이다.

분광 테이타 : ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_H 7.07 (d, 1H), 6.9 (br, 1H), 4.45 (m, 1H), 2.06 (m, 2H), 1.6 (m, 2H), 1.4-0.6 (m, 30H), 0.38 (br m, 18H).

[0145]

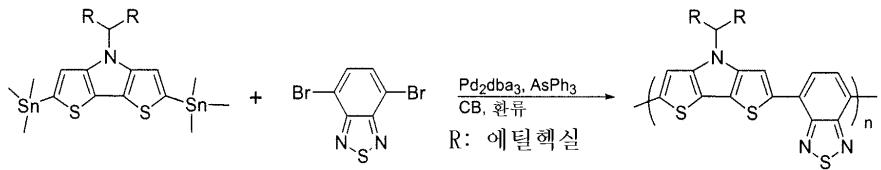
실시예 74-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-2,6-디요오도-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]피롤의 합성

교반 바아 및 질소 배출관이 장착된 건조 100 mL 3목 플라스크에 4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]피롤(0.887 g, 2.10 mmol)를 채우고, 질소로 세정하였다. 무수 디에틸 에테르(105 mL)를 플라스크에 카눌라를 통하여 첨가하였다. 반응 플라스크를 -76°C(아세톤/드라이 아이스 배쓰)로 냉각시키고, 펜탄 중의 t-부틸리튬의 1.7 M 용액(2.6 mL, 4.41 mmol)을 탈산소화 주사기를 통하여 적가하였다. -76°C에서 30 분 동안 교반한 후, 얼음 배쓰를 제거하고, 교반을 또 다른 1 시간 동안 상온에서 지속시켰다. 반응 혼합물을 다시 -76°C로 냉각시키고, 무수 디에틸 에테르(11 mL) 중의 I_2 (1.35 g, 5.31 mmol)의 0.5 M 용액을 주사기를 통하여 적가하였다. 얼음 배쓰를 제거하고, 2 시간 더 상온에서 교반을 지속하였다. 반응 혼합물을 분별 깔때기로 옮기고, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액, NaHCO_3 용액 및 염수의 순서로 세정하였다. 유기 층을 MgSO_4 상에서 건조시켰다. 생성물을 여과한 후, 용매를 회전 증발로 제거하였다. 미정제 생성물을 9:1 헥산:염화메틸렌을 용출제로서 사용하는 실리카 겔상에서의 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 화합물을 황색 오일로서 분리하고, 수율은 70 내지 80%이다. 순도를 NMR 및 GC/MS 분석으로 체크하였다.

실시예 8Stille형 중합에 의한 폴리{4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]피롤}의 합성을 위한 일반적인 절차

응축기, 교반 바아 및 질소 배출관이 장착된 건조 100 mL 3목 플라스크에 4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-2,6-비스-트리메틸스텐나닐-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]피롤(1.00 mmol), 4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-2,6-디요오도-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]피롤(1.00 mmol), Pd_2dba_3 (22.9 mg, 2.5 mol%) 및 AsPh_3 (61.2 mg, 0.200 mmol)를 글로브 박스내에서 채웠다. 플라스크를 글로브 박스로부터 제거하고, 용매를 질소로 적어도 30 분 동안 세정하여 미리 탈산소화시킨 무수 클로로벤젠(35 mL)을 채웠다. 반응 혼합물을 72 시간 동안 온화하게 환류시켰다. 냉각후, 중합체를 메탄올 중에 침전시키고, 여과하고, 메탄올, 아세톤, 헥산 및 클로로포름을 연속적으로 사용하는 속슬레 추출로 정제하였다. 헥산 및 클로로포름 분획을 농축시키고, 메탄올 중에서 다시 침전시키고, 여과로 분리하고, 겔 투파 크로마토그래피(GPC) 및 NMR로 분석하였다.

실시예 9코폴리{2-벤조[1,2,5]티아디아졸-4-일-4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]피롤}의 합성을 위한 일반적인 절차

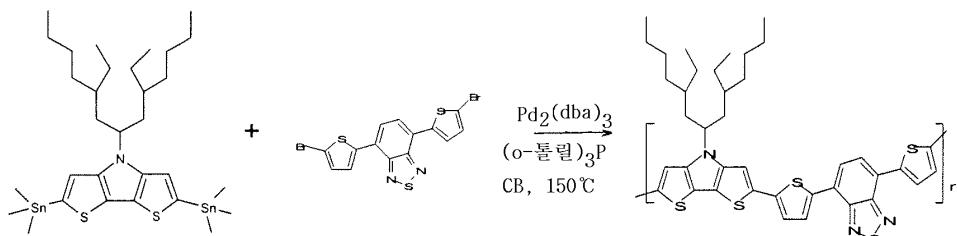


[0156]

[0157] 응축기, 교반 바아 및 질소 배출관이 장착된 건조 100 ml 3목 플라스크에 4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-2,6-비스-트리메틸스텐나닐-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]페롤(1.00 mmol), 4,7-디브로모벤조[1,2,5]티아디아졸(1.00 mmol), Pd_2dba_3 (22.9 mg, 2.5 mol%) 및 AsPh_3 (61.2 mg, 0.200 mmol)를 글로브 박스내에서 채웠다. 플라스크를 글로브 박스로부터 제거하고, 용매를 질소로 적어도 30 분 동안 세정하여 미리 탈산소화시킨 무수 클로로벤젠(35 ml)을 채웠다. 반응 혼합물을 72 시간 동안 온화하게 환류시켰다. 냉각후, 중합체를 메탄을 중에 침전시키고, 여과하고, 메탄올, 아세톤, 헥산 및 클로로포름을 연속적으로 사용하는 속슬레 추출로 정제하였다. 헥산 및 클로로포름 분획을 농축시키고, 메탄올 중에서 다시 침전시키고, 여과로 분리하고, 젤 투과 크로마토그래피(GPC) 및 NMR로 분석하였다.

[0158] 실시예 10

[0159] 코폴리{N-[1(2'-에틸헥실)-3-에틸헵타닐]디티에노[3,2-b;2',3'-d]페롤-2,6-디일-alt-4,7-디(2-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸-5',5"-디일}의 합성을 위한 일반적인 절차



[0160]

[0161] 응축기, 교반 바아 및 질소 배출관이 장착된 건조 100 ml 3목 플라스크에 4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-2,6-비스-트리메틸스텐나닐-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]페롤(1.20 mmol), 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸(1.20 mmol), Pd_2dba_3 (22.2 mg, 2.0 mol%) 및 (*o*-톨릴)₃P(59.0 mg, 16 mol%)을 글로브 박스내에서 채웠다. 플라스크를 글로브 박스로부터 꺼내고, 용매를 질소로 적어도 30 분 동안 세정하여 미리 탈산소화시킨 무수 클로로벤젠(40 ml)으로 채웠다. 반응 혼합물을 15 시간 동안 온화하게 환류시켰다. 냉각후, 중합체를 메탄올에 침전시키고, 여과하고, 메탄올, 아세톤, 헥산 및 클로로포름을 연속적으로 사용하는 속슬레 추출로 세정하였다. 헥산 및 클로로포름 분획을 농축시키고, 메탄올 중에서 다시 침전시키고, 여과로 분리하고, 젤 투과 크로마토그래피(GPC) 및 NMR로 분석하였다. GPC: $M_n=2,190$, PDI: 1.5.

분광 데이터 : ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ_H 8.2-6.6 (m, 8H), 4.5 (br, 1H), 2.1-0.5 (m, 34H).

[0162]

PDTPTDBT-I 및 PDTPTDBT-II로 지칭하였다.

연은 중합체를

표 1

p-형 중합체	M_w	PDI	λ_{\max} nm (CHCl_3)	λ_{\max} nm (필름)	E_g^{UV} eV	합성 방법
PDTPTDBT-I	2,710	1.3	618	647	1.5	Stille
PDTPTDBT-II	3,160	1.4	616	646	1.6	Stille

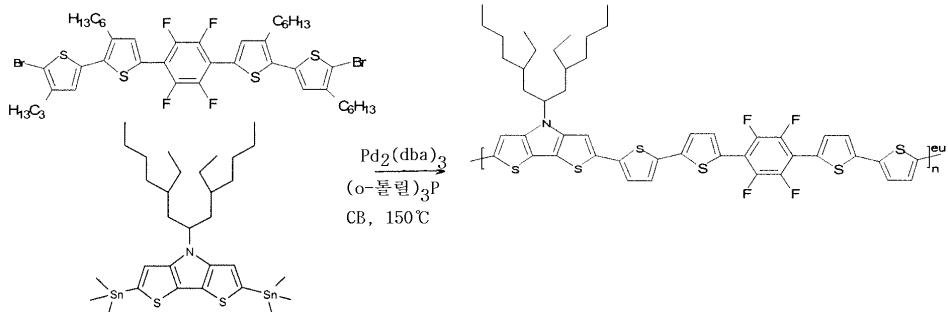
[0163]

[0164] 표 1의 중합체의 샘플을 내산화성에 대하여 공기의 존재하에서 UV-가시 흡광 분광학을 사용하여 클로로포름중의 중합체 용액으로서, 공기 중에서 클로로벤젠으로부터 스핀 주조한 고상 필름으로서 또한 공기 중에서 110°C에서

30 분 동안 어닐링 처리한 고상 필름으로서 테스트하였다. 모든 스펙트럼은 중합체 산화를 나타내는 저-에너지 흡광의 생성이 결여되어 있다.

[0165] 실시예 11

4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]페롤(DTP) 및 혼입된 불소화 페닐렌 단위를 갖는 올리고티오펜의 공중합체의 합성을 위한 일반적인 절차



[0167]

응축기, 교반 바아 및 질소 배출관이 장착된 건조 100 ml 3목 플라스크에 4-[3-에틸-1-(2-에틸헥실)헵틸]-2,6-비스-트리메틸스탠나닐-4H-디티에노[3,2-b;2',3'-d]페롤(1.20 mmol), 2-브로모-5-[5-[4-[5-(5-브로모-4-메틸-2-티에닐)-4-메틸-2-티에닐]-2,3,5,6-테트라플루오로페닐]-3-메틸-2-티에닐]-3-메틸티오펜(1.20 mmol), Pd_2db_3 (22.2 mg, 2.0 mol%) 및 $(o\text{-тол릴})_3P$ (59.0 mg, 16 mol%)를 글로브 박스내에서 채웠다. 플라스크를 글로브 박스로부터 제거하고, 용매를 질소로 적어도 30 분 동안 세정하여 미리 탈산소화시킨 무수 클로로벤젠(40 ml)으로 채웠다. 반응 혼합물을 15 내지 24 시간 동안 온화하게 환류시켰다. 냉각후, 중합체를 메탄을 중에 침전시키고, 여과하고, 메탄을, 아세톤, 헥산 및 클로로포름을 연속적으로 사용하는 속슬레 추출로 정제하였다. 클로로포름 분획을 농축시키고, 메탄을 중에서 다시 침전시키고, 여과로 분리하고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 및 NMR로 분석하였다.

[0169] 테스트:

[0170] <표 1>

p-형 중합체	Mw	PDI	λ_{max} nm (CHCl ₃)	λ_{max} nm (필름)	Eg ^{UV} eV	합성 방법
PDTPDTBT-I	2,710	1.3	618	647	1.5	Stille
PDTPDTBT-II	3,160	1.4	616	646	1.6	Stille

[0171]

표 1의 중합체 샘플(모두 실시예 10에서 얻음)을 UV-가시 흡광 분광학을 사용하여 주위 조건에 대한 환경적 산화 안정성에 대하여 클로로포름중의 중합체 용액으로서, 공기 중에서 클로로벤젠으로부터 스핀 주조한 고상 필름으로서 또한 공기 중에서 110°C에서 30 분 동안 어닐링 처리한 고상 필름으로서 테스트하였다. 스펙트럼은 중합체 산화를 나타내는 저-에너지 흡광의 생성이 결여되어 있다.

[0173] 실시예 12

[0174] 중합체로부터 유기 광기전력 전지의 제조

[0175]

(i) 미국 캘리포니아주 애너하임에 소재하는 씬 필름 디바이시스로부터 구입한 유리 기판상의 패턴이 형성된 산화인듐주석(ITO, 애노드, 60Ω/스퀘어), (ii) HC 스타크로부터 구입한 PEDOT/PSS(AI 4083)를 포함하는 HIL의 박층(두께 30 nm); (iii) 메타노폴리렌스 [6,6]-페닐 C₆₁-부티르산 메틸 에스테르(PCBM)(미국 매사추세츠주 웨스트우드에 소재하는 나노-C로부터 구입함) 또는 C₆₀-인덴 비스-부가물(미국 특허 출원 번호 제12/340,587호의 절차에 의하여 생성함)인 n-형과 혼합된 PDTPDTBT-I 또는 PDTPDTBT-II(실시예 10에 기재된 Stille 방법으로 생성된 바와 같음)의 100 내지 200 nm 층; 및 (iv) Ca/AI 2중층 캐쏘드를 포함하는 광기전력 장치를 생성하였다.

[0176]

패턴이 형성된 ITO 유리 기판을 세제, 고온수 및 유기 용매(아세톤 및 알콜)로 초음파 배쓰내에서 세정하고, 장치 층 증착 직전에 오존 플라즈마로 처리하였다. 그후에, HIL 용액(Baytron AI 4083)을 패턴이 형성된 ITO 유

리 기판상에 스판-코팅시켜 30 nm 두께를 얻었다. 필름을 150°C에서 30 분 동안 질소 대기중에서 건조시켰다. 활성층을 클로로벤젠 중의 1:1 또는 1.5:1 중량비의 중합체:n-형 블렌드로 배합하였다. 배합물을 0.024% 부피 고체로 만든 후, HIL 필름의 상부에 스판 처리하여 HIL에 대한 손상이 없었다(AFM에 의하여 입증된 바와 같음).

[0177] 그후, 필름을 175°C에서 30 분 동안 글로브 박스내에서 어닐링시켰다. 그 다음, 5 nm Ca 층을 활성 층에 새도 우 마스크를 통하여 열 증발시킨 후, 150 nm Al 층을 증착시켰다. 그후, 장치를 유리 커버 슬립(블랭킷)을 통하여 캡슐화하였다. 캡슐화는 EPO-TEK OG112-4 UV 경화성 접착제로 밀봉시켰다. 캡슐화된 장치를 UV 조사(80 mW/cm²)하에 4 분 동안 경화시키고, 하기와 같이 테스트하였다.

[0178] 백색 광 노출(Air Mass 1.5 Global Filter)하에서의 장치의 광기전력 특징은 100 mW/cm²(AM1.5G)의 출력 강도를 사용하는 Xe 램프에 기초한 Keithley 2400 소스 미터 및 Oriel 300W Solar Simulator가 장착된 시스템을 사용하여 측정하였다. NREL-증명된 Si-KG5 규소 광다이오드를 사용하여 광 강도를 설정하였다.

[0179] p-형으로서 폴리(3-헥실티오펜) 및 n-형 물질로서 PCBM(미국 매사추세츠주 웨스트우드에 소재하는 나노-C로부터 구입함)을 사용하여 생성한 제어 장치 및 각각의 OPV 장치의 단량 전류 강도 J_{sc}, 개회로 광기전력 V_{oc} 및 전력 변환 효율 η를 측정하였다. 위치규칙성 폴리(3-헥실티오펜)은 2,5-디브로모-3-헥실티오펜으로부터의 GRIM 루트를 통하여 생성하였다. 문헌[Lowe, R. S. et al., *Adv. Mater.* 1999, 11, 250] 및 [Iovu, M. C. et al., *Macromolecules*, 2005, 38, 8649]을 참조한다. 표 2에서의 효율은 각각의 장치에서 4 개의 픽셀로부터 얻은 측정치의 평균이다. "최상의 η" 컬럼은 각각의 장치에서 4 개의 픽셀 측정치 중에서 나타난 최상의 효율을 나타낸다.

[0180] 하기 표 2의 데이터는 PDT-PDTBT-I 및 PCBM을 사용하여 생성된 OPV 전지에 비하여 PDT-PDTBT-I 및 인텐-비스-C₆₀을 사용하여 생성된 OPV 전지에 대한 V_{oc}가 크게 개선되었다는 것을 알 수 있다.

표 2

p-형 중합체	Mw(PDI) ¹	n-형 성분	p/n 비	용매 ²	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η(%)	최상의 η (%)	V _{oc} (V)
P3HT	100,000 (2)	인텐 비스-C ₆₀	1:01	DCB	9.10	0.62	4.74	4.92	0.85
PDT-PDTBT-I	2,710 (1.3)	PCBM	1.5:1	CB	2.06	0.28	0.30	0.32	0.52
PDT-PDTBT-I	2,710 (1.3)	PCBM	1.5:1	CB	1.83	0.28	0.24	0.25	0.47
PDT-PDTBT-II	3,160 (1.4)	PCBM	1.5:1	CB	1.56	0.27	0.22	0.23	0.52
PDT-PDTBT-II	3,160 (1.4)	PCBM	1.5:1	CB	1.54	0.26	0.22	0.23	0.54
PDT-PDTBT-I	2,710 (1.3)	인텐 비스-C ₆₀	1:01	CB	1.54	0.26	0.28	0.32	0.71
PDT-PDTBT-I	2,710 (1.3)	인텐 비스-C ₆₀	1:01	CB	1.43	0.26	0.29	0.30	0.78
PDT-PDTBT-II	3,160 (1.4)	인텐 비스-C ₆₀	1:01	CB	1.45	0.26	0.21	0.27	0.57

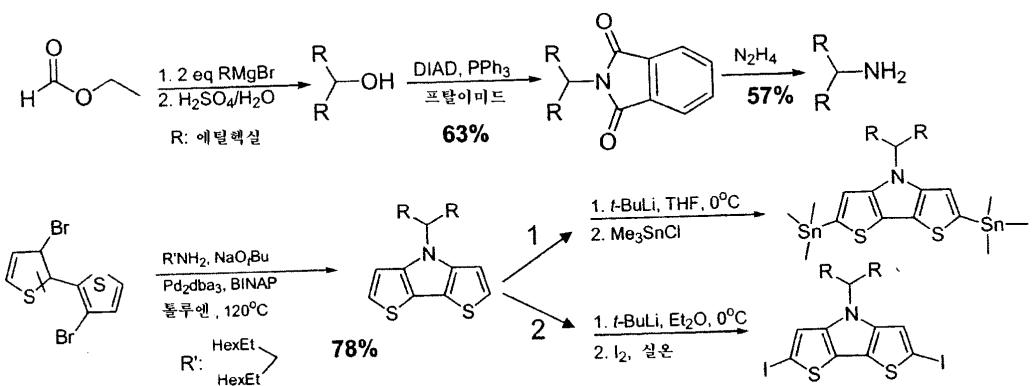
¹ 수평균 분자량 및 다분산 지수(M_n 및 PDI 각각)는 내부 표준물질로서 사용한 톨루엔과 함께 폴리스티렌 표준물질에 대하여 용출제로서 클로로포름(유속 1.0 mL/분, 35°C, λ = 254 nm)을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하였다. 중량 평균 분자량 M_w은 이들로부터 유도하였음

² 용매: 디클로로벤젠(DCB); 클로로벤젠(CB)

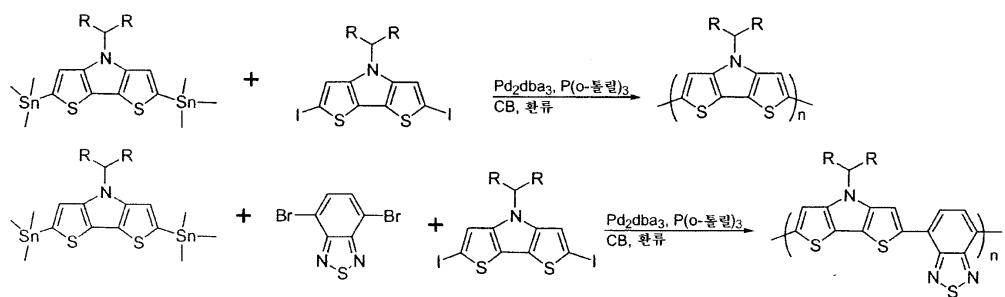
[0181]

도면

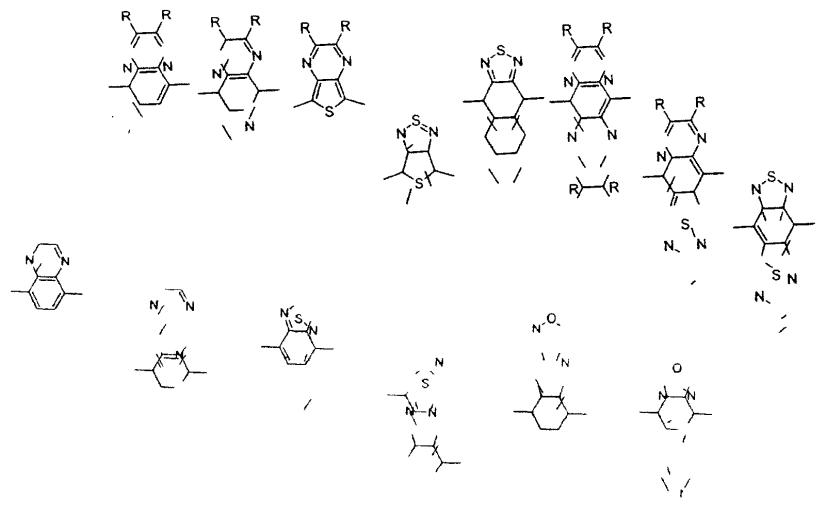
도면1



도면2



도면3



도면4

