



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월10일
 (11) 등록번호 10-1805203
 (24) 등록일자 2017년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) *C07D 233/28* (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2014.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7031222
 (22) 출원일자(국제) 2010년05월21일
 심사청구일자 2015년05월21일
 (85) 번역문제출일자 2011년12월27일
 (65) 공개번호 10-2012-0030113
 (43) 공개일자 2012년03월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/057038
 (87) 국제공개번호 WO 2010/136401
 국제공개일자 2010년12월02일

(30) 우선권주장
 09161243.2 2009년05월27일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 09170185.4 2009년09월14일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌
 S. Xiao et al. Conjugated Polymers of Fused
 Bithiophenes with Enhanced π -Electron
 Delocalization for Photovoltaic Applications.
 MACROMOLECULES. ACS Publications. 2008, 41,
 pp.5688-569.*
 (뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 폴리시클릭 디티오펜

(73) 특허권자
바스프 에스이
 독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 갈-보쉬-슈트
 라쎄 38

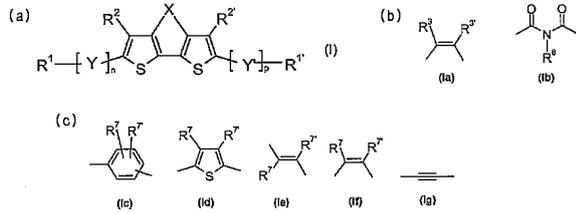
(72) 발명자
키르너 한스 외르크
 스위스 체하-4056 바젤 란트스크론슈트라세 47
체보타레마 나탈리아
 프랑스 에프-68220 하캥탈 르 바 뒤 뒤 계랭 33
에비셰르 올리비에르 프레데릭
 스위스 체하-3186 되딩겐 하슬리베그 21

(74) 대리인
김진희, 김태홍

심사관 : 최중환

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 신규한 화합물에 관한 것이며, 그리고 상응하는 올리고머 및 (코)폴리머에 관한 것이다. 본 발명에 따른 화합물은 반도체로서 유용하고, 유기 용매 중의 매우 우수한 용해도 및 매우 우수한 박막 형성 특성을 갖는다. 게다가, 본 발명에 따른 폴리머가 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 광전력 디바이스(태양 전지) 및 광다이오드에서 사용될 때, 고 에너지 전환 효율, 매우 우수한 전계 효과 이동도, 우수한 온/오프 전류 비율 및/또는 매우 우수한 안정성이 관찰될 수 있다.



식 중에서,

R^1 및 $R^{1'}$ 는 독립적으로 서로 H 또는 치환기, 할로겐 또는 $SiR^6R^4R^5$ 이고;

R^2 및 $R^{2'}$ 는 동일하거나 상이할 수 있으며, C_1 - C_{25} 알킬, C_3 - C_{12} 시클로알킬, C_2 - C_{25} 알케닐, C_2 - C_{25} 알키닐, C_4 - C_{25} 아릴, C_5 - C_{25} 알킬아릴 또는 C_5 - C_{25} 아르알킬로부터 선택되며, 이들 각각은 비치환되거나 치환되고, 제1항에 정의된 바와 같은 조건 하에 R^2 및 $R^{2'}$ 는 또한 할로겐 또는 수소일 수 있으며;

(뒷면에 계속)

X는 화학식 Ia 또는 화학식 Ib으로부터 선택된 2가 연결 기이고;

Y 및 Y'는 독립적으로 화학식 Ic, Id, Ie, If, 및 Ig로부터 선택되며;

n 및 p는 독립적으로 0 내지 6 범위에 있고;

추가 기호는 제1항에 정의된 바와 같다.

(56) 선행기술조사문헌

US20110006287 A1

WO2003052841 A1

EP2006291 A

WO2005003126 A1

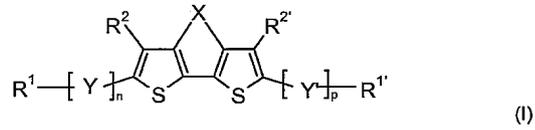
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

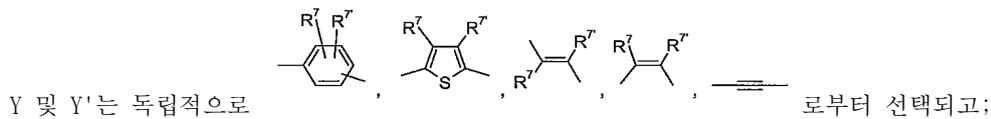
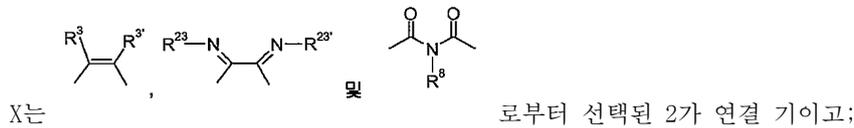
하기 화학식 I의 화합물:



상기 식 중에서,

R^1 및 $R^{1'}$ 은 서로 독립적으로 H 또는 치환기, 할로젠 또는 SiR^4R^5 이고;

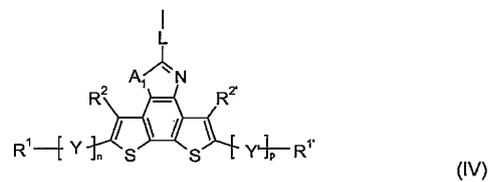
R^2 및 $R^{2'}$ 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 할로젠, 수소, C_1 - C_{25} 알킬, C_3 - C_{12} 시클로알킬, C_2 - C_{25} 알케닐, C_2 - C_{25} 알키닐, C_4 - C_{25} 아릴, C_5 - C_{25} 알킬아릴 또는 C_5 - C_{25} 아르알킬로부터 선택되고, 이들 각각은 비치환되거나 치환되며;



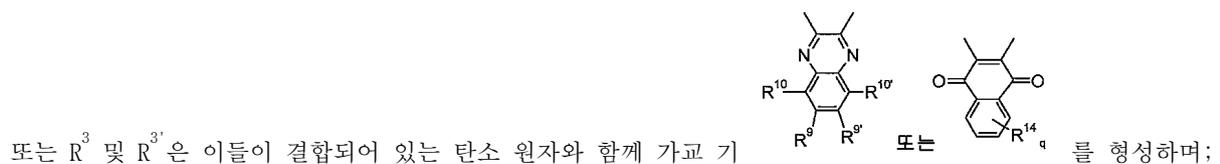
n 및 p는 독립적으로 0 내지 6 범위이며;

R^3 및 $R^{3'}$ 은 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 5원 비치환 또는 치환된 탄화수소 고리, 또는 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고, 이들 잔기에 의해 형성된 구조는 O-CH=CH; O-CH=N; NR-CH=N; NR-O-NR; NR-S-NR; N-NR-N; N-S-N; N-O-N; NR-N=N; S-N=N; O=N=N으로부터 선택되고, 여기서 각각의 기 CH는 비치환 또는 치환될 수 있고,

여기서 임의의 치환기는, 존재하는 경우, 하기 정의된 바와 같거나, 또는 헤테로시클릭 고리 상의 하나의 치환기는 하기 화학식 IV으로 표시되는 기이고,



상기 식 중에서, L은 2가 유기 연결 기를 의미하고; A_1 은 2가 부분 O, S, 또는 NR이고;



R^4 , R^5 , R^6 은 독립적으로 C_1 - C_{25} 알킬, C_3 - C_{12} 시클로알킬, C_4 - C_{25} 아릴, 또는 C_5 - C_{25} 아르알킬로부터 선택되고; 인접하는 잔기 R^4 및 R^5 는 치환될 수 있거나, 개재될 수 있거나, 치환되고 개재될 수 있는 4 내지 25개 탄소 원자의 2

가 탄화수소 잔기를 형성하도록 추가로 연결될 수 있으며;

R^7 및 $R^{7'}$ 는 독립적으로 H 또는 치환기이고; 또는 비시날(vicinal) R^7 및 $R^{7'}$ 는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고;

R^8 은 치환된 C_4 - C_{10} 아릴, C_1 - C_{19} 헤테로아릴, 또는 상기 정의된 바와 같은 2가 유기 연결 기 L에 의해 결합된 상기 아릴 및 헤테로아릴이며;

인접하는 잔기 R^9 및 $R^{9'}$, R^9 및 R^{10} , 및 $R^{9'}$ 및 $R^{10'}$ 중 하나 이상의 쌍(pair)은 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고; 나머지 R^9 , $R^{9'}$, R^{10} 및 $R^{10'}$ 은 수소이고;

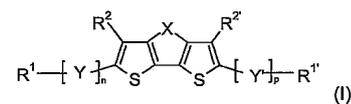
R^{23} 및 $R^{23'}$ 은 각각 알킬, OH 또는 알콕시이며;

q는 0, 1, 2, 3 또는 4이고, R^{14} 는 존재하는 경우, 치환기이고;

임의의 치환기는, 존재하는 경우, 할로젠, OR, C_1 - C_{25} 알킬, C_2 - C_{25} 알케닐, C_1 - C_{25} 알킬티오, C_1 - C_{25} 아실, C_4 - C_{10} 아릴, C_1 - C_9 헤테로아릴, C_3 - C_{12} 시클로알킬, C_2 - C_{11} 헤테로시클로알킬, C_1 - C_{25} 아실옥시로부터 선택되거나; 또는 잔기 COR, CH=NR, CH=N-OH, CH=N-OR, COOR, CONHR, CONRR', CONH-NHR, CONH-NRR', SO_2R , SO_3R , SO_2NHR , SO_2NRR' , $SO_2NH-NHR$, $SO_2NH-NRR'$, S(O)R, S(O)OR, S(O)NHR, S(O)NRR', S(O)NH-NHR, S(O)NH-NRR', SiRR'R'', PORR', PO(OR)R', PO(OR)₂, PO(NHR)₂, PO(NRR')₂, CN, NO₂, NHR, NRR', NH-NHR, NH-NRR', CONROH로부터 선택되고; 포화 탄소 또는 황에 결합하는 경우, 또한 옥소일 수 있으며; 여기서 R, R' 및 R''는 독립적으로 C_1 - C_{25} 알킬, C_1 - C_{25} 할로알킬, C_5 - C_{10} 아릴, C_3 - C_{12} 시클로알킬로부터 선택되며; R은 또한 수소일 수 있고; 각 치환기, 또는 R, R' 및 R''는 C_4 - C_{10} 아릴 또는 C_1 - C_9 헤테로아릴이고, 이들 자체는 C_1 - C_4 알킬, C_2 - C_4 알케닐, C_1 - C_4 알콕시, CHO, C_1 - C_4 알킬-카르보닐, C_2 - C_4 알케닐-카르보닐옥시, 알릴옥시, 또는 할로젠에 의해 치환 또는 비치환되고, 임의의 인접하는 치환기들은 탄소-탄소 단일 결합 또는 이중 결합에 의해 함께 연결될 수 있다.

청구항 2

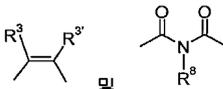
제1항에 있어서, 하기 화학식 I의 화합물:

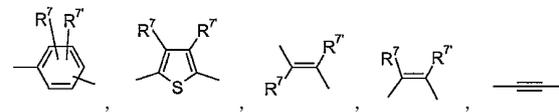


상기 식 중에서,

R^1 및 $R^{1'}$ 는 서로 독립적으로 H, 할로젠 또는 SiR⁶R⁴R⁵이고;

R^2 및 $R^{2'}$ 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 할로젠, 수소, C_1 - C_{25} 알킬, C_2 - C_{25} 알케닐, C_2 - C_{25} 알키닐, C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_4 - C_{25} 아릴, C_5 - C_{25} 알킬아릴 또는 C_5 - C_{25} 아르알킬로부터 선택되고, 이들 각각은 비치환 또는 치환되며;

X는 로부터 선택되고, 여기서 R^3 및 $R^{3'}$ 은 함께 정의된 바와 같은 시클릭 구조를 형성하며;

Y 및 Y'는 독립적으로 로부터 선택되고;

n 및 p는 독립적으로 0 내지 6 범위이며;

R⁴, R⁵, R⁶은 독립적으로 C₁-C₁₂알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, 페닐, 또는 C₇-C₁₂페닐알킬로부터 선택되고;

R⁷ 및 R^{7'}은 독립적으로 H 또는 치환기이며; 또는 비시날 R⁷ 및 R^{7'}는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고;

R⁸은 치환된 C₄-C₁₀아릴, 또는 C₁-C₁₉헤테로아릴이며;

인접하는 잔기 R⁹ 및 R^{9'}, R⁹ 및 R¹⁰, 및 R^{9'} 및 R^{10'} 중 하나 이상의 쌍은 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고, 나머지 R⁹, R^{9'}, R¹⁰ 및 R^{10'}은 수소이고;

임의의 치환기는, 존재하는 경우, 할로젠, OR, C₁-C₂₅알킬, C₂-C₂₅알케닐, C₁-C₂₅알킬티오, C₁-C₂₅아실, C₄-C₁₀아릴, C₁-C₉헤테로아릴, C₃-C₁₂시클로알킬, C₂-C₁₁헤테로시클로알킬, C₁-C₂₅아실옥시, C₅-C₁₀아릴옥시, C₅-C₁₂시클로알킬옥시로부터, 또는 잔기 COR, CH=NR, CH=N-OH, CH=N-OR, COOR, CONHR, CONRR', CONH-NHR, CONH-NRR', SO₂R, SO₃R, SO₂NHR, SO₂NRR', SO₂NH-NHR, SO₂NH-NRR', S(O)R, S(O)OR, S(O)NHR, S(O)NRR', S(O)NH-NHR, S(O)NH-NRR', SiRR'R'', PORR', PO(OR)R', PO(OR)₂, PO(NHR)₂, PO(NRR')₂, CN, NO₂, NHR, NRR', NH-NHR, NH-NRR', CONROH로부터 선택되며; 비방향족 탄소 또는 황에 결합하는 경우, 또한 옥소일 수 있고; 여기서 R, R' 및 R''는 독립적으로 C₁-C₁₈알킬, 페닐, 시클로펜틸, 시클로헥실로부터 선택되고; R은 또한 수소일 수 있으며; 각 치환기, 또는 R, R' 및 R''는 C₄-C₁₀아릴, 페닐, 또는 C₁-C₉헤테로아릴이고, 이들 자체는 C₁-C₄알킬, C₂-C₄알케닐, C₁-C₄알콕시, CHO, C₁-C₄알킬-카르보닐, C₂-C₄알케닐-카르보닐옥시, 알릴옥시, 또는 할로젠에 의해 치환 또는 비치환되고, 임의의 인접하는 치환기들은 탄소-탄소 단일 결합 또는 이중 결합에 의해 함께 연결될 수 있다.

청구항 3

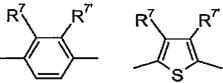
제1항 또는 제2항에 있어서,

R¹ 및 R^{1'}는 서로 독립적으로 H, 할로젠 또는 SiR⁶R⁴R⁵이고;

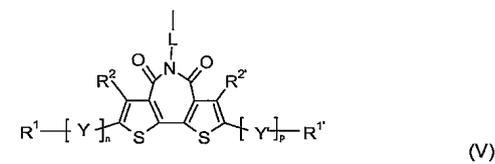
R² 및 R^{2'}는 동일하거나 상이할 수 있으며, H, C₁-C₁₈알킬 또는 C₅-C₂₅티에닐알킬 또는 페닐알킬로부터 선택되며;

R⁴, R⁵, R⁶은 독립적으로 C₁-C₁₈알킬로부터 선택되고;

n 및 p는 0 또는 1이며;

Y 및 Y'는 로부터 선택되고;

R⁸은 치환된 페닐이거나, 또는 티에닐 및 디티에닐로부터 선택된 치환된 헤테로아릴이거나, 또는 하기 화학식 V로 표시되는 기이고,



상기 식 중, R¹, R^{1'}, R², R^{2'}, Y, Y', p 및 n은 상기 정의된 바와 같고, L은 제1항에 정의된 바와 같으며;

인접하는 잔기 R⁹ 및 R^{9'}, R⁹ 및 R¹⁰, 및 R^{9'} 및 R^{10'} 중 하나 이상의 쌍은, 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고, 이들 잔기에 의해 형성된 구조는 O-CH=CH; O-CH=N; NR-CH=N; NR-O-NR; NR-S-NR; N-NR-N; N-S-N; N-O-

N; NR=N; S=N; O=N으로부터 선택되고, 여기서 각각의 기 CH는 비치환 또는 치환될 수 있는 것인 화합물.

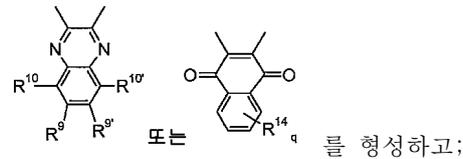
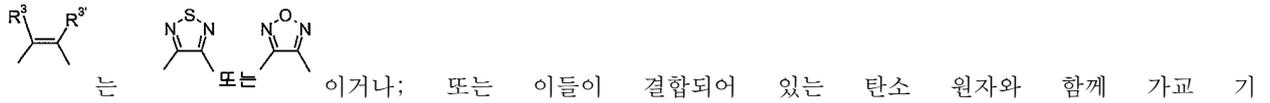
청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

R¹ 및 R^{1'}는 서로 독립적으로 H, 할로젠 또는 SiR⁶R⁴R⁵이고;

R² 및 R^{2'}는 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₈알킬이며;

R³ 및 R^{3'}은 함께 O-CH=N, NR-CH=N으로부터 선택된 폐환 구조를 형성하거나(여기서 CH 부분은 치환됨); 또는



R⁴, R⁵, R⁶은 독립적으로 C₁-C₈알킬로부터 선택되며;

n, p는 0이고;

R⁸은 치환된 페닐이며;

R¹⁰ 및 R^{10'}은 수소이고, 인접하는 잔기 R⁹ 및 R^{9'}는 함께 질소 원자가 치환되어 있는 부분 N-CO-N를 형성하고;

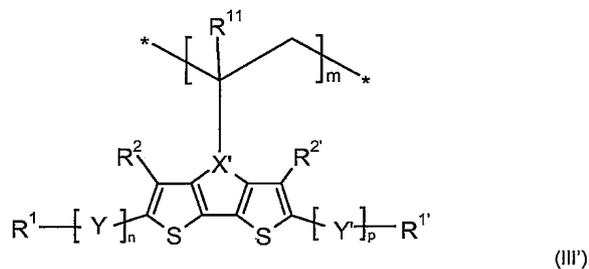
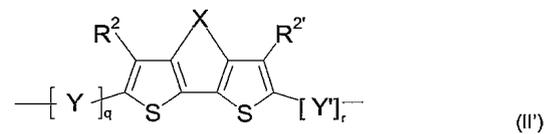
또는 R⁹ 및 R¹⁰, 및 R^{9'} 및 R^{10'}은 각각 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 비치환 또는 치환된 티에닐 고리를 형성하고;

q는 0, 1, 2, 3 또는 4이며, R¹⁴은, 존재하는 경우, 치환기이고;

임의의 치환기는, 존재하는 경우, 할로젠, C₁-C₂₅알킬, SiRR'R'', 비닐, 알릴, 페닐로부터 선택되고; 비방향족 탄소 또는 황에 결합하는 경우, 또한 옥소일 수 있으며; 여기서 R, R', R''는 독립적으로 C₁-C₈알킬, 페닐로부터 선택되고; R은 또한 수소일 수 있으며; 각각의 페닐은 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, CHO, 비닐, 알릴, 알릴옥시, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시, 또는 할로젠에 의해 치환 또는 비치환되는 것인 화합물.

청구항 5

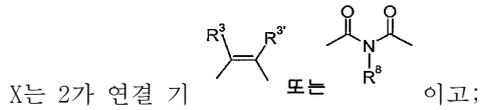
하기 화학식 II' 또는 화학식 III'의 2개 이상의 구조 단위를 포함하는 화합물:



상기 식 중에서,

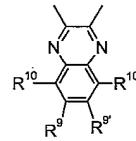
$R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, Y, Y', p$ 및 n 는 제1항에 정의된 바와 같고;

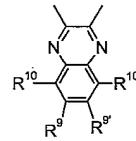
m 은 화합물에서 화학식 III의 구조 단위의 수를 나타내며;



q 및 r 은 서로 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

R^3 및 $R^{3'}$ 는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 5원 비치환 또는 치환된 탄화수소 고리, 또는 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고, 여기서 임의의 치환기는 제1항에 정의된 바와 같고;

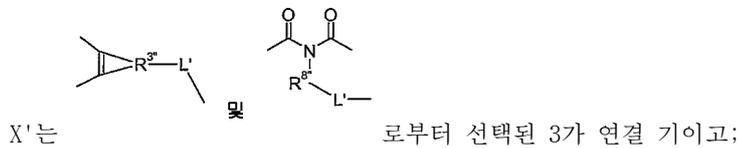


또는 R^3 및 $R^{3'}$ 는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 가교 기  를 형성하며;

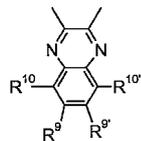
R^8 은 치환된 C_{4-10} 아릴, C_1-C_{19} 헤테로아릴이며; 여기서 임의의 치환기는 제1항에 정의된 바와 같고;

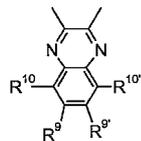
$R^9, R^{9'}, R^{10}$ 및 $R^{10'}$ 는 독립적으로 수소 또는 치환기이고;

또는 인접하는 잔기 R^9 및 $R^{9'}$, R^9 및 R^{10} , 및 $R^{9'}$ 및 $R^{10'}$ 중 하나의 쌍은 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, S, O로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환 헤테로시클릭 고리를 형성하고; 여기서 임의의 치환기는 제1항에 정의된 바와 같고;



$R^{3''}$ 은 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자 및 임의로 탄소를 포함하고, 그것이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 제1항에 정의된 치환기를 보유할 수 있는 5원 헤테로시클릭 고리를 형성하는 3개의 원자를 의미하며,



또는 X' 는 가교 기  이고,

$R^9, R^{9'}, R^{10}$ 및 $R^{10'}$ 은 독립적으로 수소 또는 치환기이고;

또는 인접하는 잔기 R^9 및 $R^{9'}$, R^9 및 R^{10} , 및 $R^{9'}$ 및 $R^{10'}$ 중 하나의 쌍은, 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하며, 여기서 임의의 치환기는 제1항에 정의된 바와 같고; $R^9, R^{9'}, R^{10}$ 및 $R^{10'}$ 중 하나는 L' 에 대한 화학적 결합이거나, 또는 L' 가 결합인 경우, L' 과 함께 하나의 화학적 단일 결합을 형성하고;

$R^{8''}$ 은 C_6-C_{12} 아릴렌, C_1-C_{19} 헤테로아릴렌이고, 이들 각각은 제1항에 정의된 치환기를 보유할 수 있으며;

L' 은 결합 또는 2가 유기 연결 기를 의미하며;

R^{11} 은 H 또는 메틸이다.

청구항 6

제5항에 있어서,

L'은 화학식 $(X_3-D)_{x11} \cdot X_2$ 의 기를 의미하며;

상기 식 중,

x11은 0 또는 1이고; X_3, X_2 는 독립적으로 0, C₁-C₄알킬렌-0, S, C₁-C₄알킬렌-S, COO, C₁-C₄알킬렌-COO 또는 C₁-C₄알킬렌-OCO, C₁-C₄알킬렌, 또는 직접 결합이며; D는 C₁-C₂₄알킬렌, 0 또는 COO 또는 S에 의해 개재된 C₃-C₂₄알킬렌, C₂-C₂₄알케닐렌, C₂-C₂₄알키닐렌, 또는 C₆-C₁₀아릴렌이고;

L'는 R^{8'}에 결합되는 경우, 직접 결합인 것인 화합물.

청구항 7

제5항에 있어서,

R^{8''}은 페닐렌 또는 티에닐렌이고, 이들 각각은 추가의 치환기를 보유할 수 있으며;

R⁹, R^{9'}, R¹⁰ 및 R^{10'}는 독립적으로 수소이고, R⁹, R^{9'}, R¹⁰ 및 R^{10'} 중 하나는 L'에 대한 화학적 결합이고, L'가 결합인 경우, L'와 함께 하나의 화학적 단일 결합을 형성하며;

L'은 결합, 또는 C₆-C₁₂아릴렌, C₁-C₁₉헤테로아릴렌, C₁-C₈알킬렌, C₃-C₁₂시클로알킬렌으로부터 선택된 2가 유기 연결 기를 의미하는 것인 화합물.

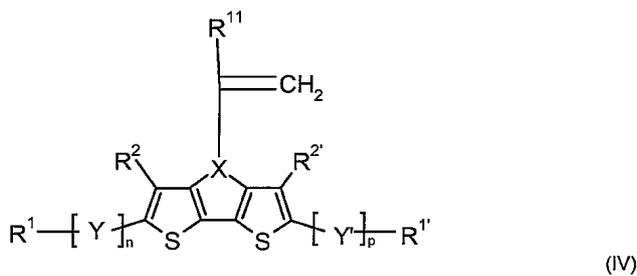
청구항 8

제5항 또는 제6항에 있어서,

L'은 C₁-C₄알킬렌, 페닐렌으로부터 선택된 2가 유기 연결 기 및 화학적 결합을 의미하는 것인 화합물.

청구항 9

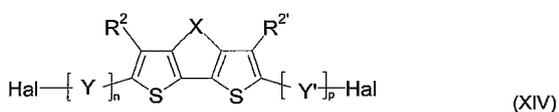
하기 화학식 IV의 화합물의 단독중합에 의해 또는 화학식 IV의 화합물과 추가 단량체와의 공중합에 의해 얻을 수 있는 폴리머:



상기 식 중에서, 모든 기호는 제5항에 정의된 바와 같다.

청구항 10

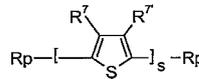
하기 화학식 XIV의 화합물의 단독중합에 의해, 또는 화학식 XIV의 화합물과 추가 단량체와의 공중합에 의해 얻어질 수 있는 폴리머로서, 화학식 XIV의 화합물과 디케토피롤로피롤 부분을 포함한 추가 단량체의 공중합에 의해 얻어질 수 있는 폴리머는 제외되는 것인 폴리머:



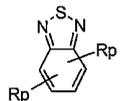
상기 식 중에서,

Hal은 할로젠을 의미하고, 모든 다른 기호는 제1항에 정의된 바와 같다.

청구항 11



제10항에 있어서, 추가 단량체는 화학식 $R_p-[\text{thiophene ring with } R^7 \text{ and } R_p]_s-R_p$ 의 디할로겐화 또는 디보론화된 모노티오펜 또는 올리고티오펜으로부터 선택된 디할로겐화 또는 디보론화의 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₉헤테로아릴, 또는 화학식



의 벤조티아디아졸(상기 식 중에서, R_p는 보론산 또는 이의 에스테르의 잔기를 의미하거나, 또는 Hal를 의미하고, Hal는 할로젠을 의미하고, s는 1 내지 6 범위이며, 모든 다른 기호 및 치환기는 존재하는 경우 제1항에 정의된 바와 같음)인 것인 화학식 XIV의 화합물과 추가 단량체와의 공중합에 의해 얻어질 수 있는 폴리머.

청구항 12

제1항, 제2항 및 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 또는 제9항 또는 제10항에 따른 폴리머를 포함하는 반도체 디바이스.

청구항 13

제12항에 있어서, 다이오드, 광다이오드, 유기 광기전력(PV) 디바이스(태양 전지), 유기 전계 효과 트랜지스터, 또는 다이오드, 광다이오드, 유기 전계 효과 트랜지스터 및 태양 전지 중 하나 이상을 포함하는 것인 반도체 디바이스.

청구항 14

제12항에 있어서, 제1항 또는 제2항에 따른 화학식 I의 화합물, 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 또는 제9항 또는 제10항에 따른 폴리머를, 연질 또는 경질 고체 기판 상에 5 내지 1000 nm 범위의 두께를 갖는 층으로서 함유하는 반도체 디바이스.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 따른 화학식 I의 화합물, 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 또는 제9항 또는 제10항에 따른 폴리머를 포함하는 유기 반도체 층.

청구항 16

유기 반도체 디바이스의 제조 방법으로서,
 유기 용매 중의 제1항 또는 제2항에 따른 화학식 I의 화합물, 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 또는 제9항 또는 제10항에 따른 폴리머의 용액 또는 분산액 또는 둘 다를 기판에 도포하는 단계, 및
 용매를 제거하는 단계
 를 포함하는 제조 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 따른 화학식 I의 화합물, 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 또는 제9항 또는 제10항에 따른 폴리머를, 전하 수송 물질, 반전도성 물질, 전기 전도성 물질, 광전도성 물질, 발광 물질, 표면 개질 물질, 배터리에서의 전극 물질, 배열 층으로서 사용하거나, 또는 유기 전계 효과 트랜지스터, 집적 회로, 박막 트랜지스터, 디스플레이, RFID 태그, 전자발광 또는 광발광 디바이스, 디스플레이의 백라이트, 광기전력 또는 센서 디바이스, 전하 주입 층, 광다이오드, 쇼키트 다이오드, 메모리 디바이스, 평탄화 층, 정전기 방지 제품, 전도성 기판 또는 패턴, 광전도체, 또는 전자광그래픽 적용 또는 기록 재료에 사용하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

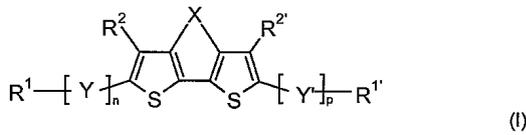
[0001] 본 발명은 신규한 가교형(bridged) 2,2'-디티오펜 유도체, 이의 올리고머 및 코폴리머, 및 유기 디바이스내 유기 반도체로서의 그들의 용도에 관한 것일 뿐만 아니라 상기 가교형 디티오펜 유도체를 포함하는 반도체 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 해당 기술 분야에서는 반도체 디바이스에 유용한 유기 반도체로서 디티오펜계 화합물이 사용되고 있다.

발명의 내용

[0003] 본 발명의 신규한 화합물은 일반적으로 하기 화학식 I에 따른다:

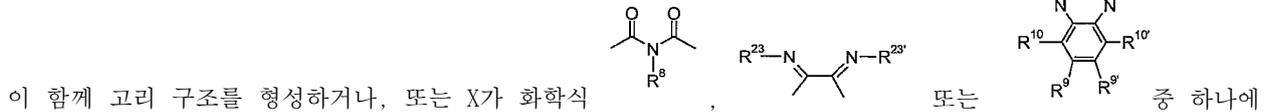


[0004]

[0005] 상기 식 중에서,

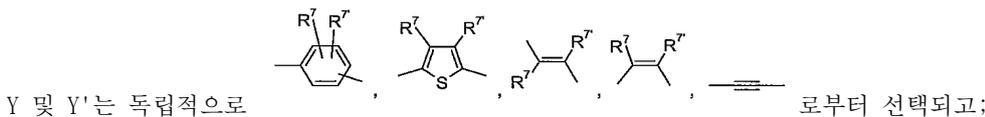
[0006] R^1 및 R^1 '은 서로 독립적으로 H 또는 치환기, 할로겐 또는 $SiR^6R^4R^5$ 이고;

[0007] R^2 및 R^2 '는 동일하거나 상이할 수 있으며, C_1 - C_{25} 알킬, C_3 - C_{12} 시클로알킬, C_2 - C_{25} 알케닐, C_2 - C_{25} 알키닐, C_4 - C_{25} 아릴, C_5 - C_{25} 알킬아릴 또는 C_5 - C_{25} 아르알킬로부터 선택되고, 이들 각각은 비치환되거나 치환되며, X의 정의내 R^3 및 R^3 '



따른 가교 기인 경우, R^2 및/또는 R^2 '는 또한 할로겐 또는 수소일 수 있으며;

[0008]



[0009]

n 및 p는 독립적으로 0 내지 6 범위이다.

[0010]

R^4 , R^5 , R^6 은 독립적으로 C_1 - C_{25} 알킬, C_3 - C_{12} 시클로알킬, C_4 - C_{25} 아릴, 또는 C_5 - C_{25} 아르알킬으로부터 선택되고; 인접하는 잔기 R^4 및 R^5 는 치환될 수 있고/있거나 개재될 수 있는 4 내지 25개 탄소 원자의 2가 탄화수소 잔기를 형성하도록 추가로 연결될 수 있으며;

[0011]

R^7 및 R^7 '는 독립적으로 H 또는 치환기이거나; 또는 비시날(vicinal) R^7 및 R^7 '는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성한다.

[0012]

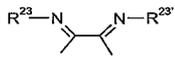
본 발명 화합물의 한 변형에서, X는 2가 연결 기  이고, 여기서 R^3 및 R^3 '은 독립적으로 수소 또는 치환기이거나, 또는 아미노이거나, 또는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 5원 또는 6원 비치환 또는 치환된 탄화수소 고리 또는 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고, 여기서 임의의 치환기는 존재하는 경우 하기 정의된 바와 같다.



[0013] 또다른 실시양태는 연결 기 X를 포함하고, 여기서 R³ 및 R^{3'}은 가교 기 R⁹ 및 R^{9'}, 또는 R⁹ 및 R¹⁰ 및/또는 R^{9'} 및 R^{10'}는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성한다.



[0014] 추가 실시양태는 화학식 (여기서 R⁸은 치환된 C₄-C₁₀아릴, C₁-C₁₉헤테로아릴임), 또는 화학식

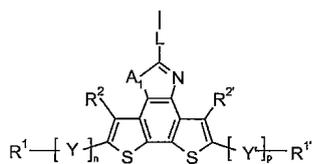


(여기서 R²³ 및 R^{23'}는 각각 치환기, 특히 알킬, OH 또는 알콕시임)에 따른 연결 기 X를 포함한다. 아릴 또는 헤테로아릴로서 R⁸은 하기 추가 정의되어 있는 바와 같은 2가 유기 연결 기 L를 통해 임의로 결합될 수 있다.

[0015] 임의의 치환기는, 본 발명의 올리고머, 폴리머 또는 코폴리머를 비롯한 화합물 내에 존재하는 경우, 일반적으로 할로젠, OR, C₁-C₂₅알킬, C₂-C₂₅알케닐, C₁-C₂₅알킬티오, C₁-C₂₅아실, C₄-C₁₀아릴, C₁-C₉헤테로아릴, C₃-C₁₂시클로알킬, C₂-C₁₁헤테로시클로알킬, C₁-C₂₅아실옥시로부터 선택되거나; 또는 잔기 COR, CH=NR, CH=N-OH, CH=N-OR, COOR, CONHR, CONRR', CONH-NHR, CONH-NRR', SO₂R, SO₃R, SO₂NHR, SO₂NRR', SO₂NH-NHR, SO₂NH-NRR', S(O)R, S(O)OR, S(O)NHR, S(O)NRR', S(O)NH-NHR, S(O)NH-NRR', SiRR'R'', PORR', PO(OR)R', PO(OR)₂, PO(NHR)₂, PO(NRR')₂, CN, NO₂, NHR, NRR', NH-NHR, NH-NRR', CONROH로부터 선택되고; 비방향족 탄소 또는 황에 결합하는 경우, 또한 옥소일 수 있으며; 여기서 R, R' 및 R''는 독립적으로 C₁-C₂₅알킬, C₁-C₂₅할로알킬, C₅-C₁₀아릴, C₃-C₁₂시클로알킬로부터, 바람직하게는 C₁-C₆알킬, 페닐, 시클로펜틸, 시클로헥실로부터 선택되며; R은 또한 수소일 수 있고; 각 치환기, 또는 R, R' 및 R''는 C₄-C₁₀아릴 또는 C₁-C₉헤테로아릴이고, 그 자체는 C₁-C₄알킬, C₂-C₄알케닐, C₁-C₄알콕시, CHO, C₁-C₄알킬-카르보닐, C₂-C₄알케닐-카르보닐옥시, 알릴옥시, 할로젠에 의해 비치환 또는 치환된다. 특히 바람직한 치환기는 할로젠, C₁-C₂₅알킬, SiRR'R'', 비닐, 알릴, 페닐로부터 선택되고; 비방향족 탄소 또는 황에 결합하는 경우, 또한 옥소일 수 있으며; R, R', R''는 독립적으로 C₁-C₈알킬, 페닐로부터 독립적으로 선택되고, R는 또한 수소일 수 있으며; 여기서 각각의 페닐은 C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, CHO, 비닐, 알릴, 알릴옥시, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시, 할로젠에 의해 비치환 또는 치환된다. 인접하는 치환기는 탄소-탄소 단일 결합 또는 이중 결합에 의해 함께 연결되어 어닐링된(annelated) 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 고리 시스템을 형성할 수 있다.

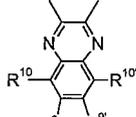
[0016] 본 발명의 화합물은 또한 함께 연결되어 다이머를 형성할 수 있고, 그래서 그 화합물에서

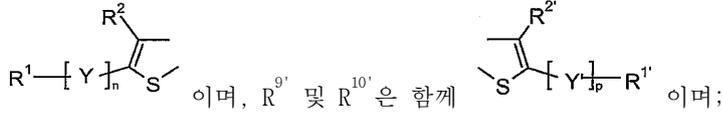
[0017] R³ 및 R^{3'}은 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 헤테로시클릭 고리를 형성하며, 여기서 하나의 치환기는 하기 화학식 IV의 부분이고,



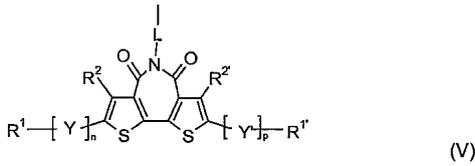
[0018] 식 중 L은 2가 유기 연결 기, 예컨대 알킬렌(예를 들면, C₂-C₁₂), 페닐렌, 시클로알킬렌을 의미하고; A₁은 2가 부분 O, S, NR이며;

[0019]

[0020] 또는 R³ 및 R^{3'}은 함께 가교 기  를 형성하고; 인접하는 잔기 R⁹ 및 R¹⁰, 및 R^{9'} 및 R^{10'}은 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 5원 비치환 또는 치환된 티오펜 고리를 형성하고, 즉 R⁹ 및 R¹⁰은 함께

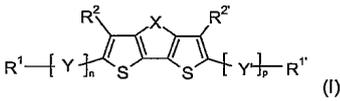


[0021] 또는 R⁸은 하기 화학식 V의 부분이고,



[0022] 식 중 모든 다른 기호는 상기 보다 상세히 정의된 바와 같다.
 [0023]

[0024] 보다 구체적으로, 본 발명은 하기 화학식 I의 화합물에 관한 것이다:

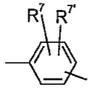
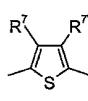


[0025] 상기 식 중에서,
 [0026]

[0027] R¹ 및 R^{1'}는 서로 독립적으로 H, 할로겐 또는 SiR⁶R⁴R⁵이고;

[0028] R² 및 R^{2'}는 동일하거나 상이할 수 있으며, 할로겐, 수소, C₁-C₂₅알킬, C₂-C₂₅알케닐, C₂-C₂₅알키닐, C₅-C₁₂시클로알킬, C₄-C₂₅아릴, C₅-C₂₅알킬아릴 또는 C₅-C₂₅아르알킬로부터 선택되고, 이들 각각은 비치환 또는 치환되며;

[0029] X는  로부터 선택되고, 여기서 R³ 및 R^{3'}은 함께 정의된 바와 같은 시클릭 구조 및  를 형성하며;

[0030] Y 및 Y'는 독립적으로 , , , ,  로부터 선택되고;

[0031] n 및 p는 독립적으로 0 내지 6 범위, 바람직하게는 0 내지 3 범위이며;

[0032] R⁴, R⁵, R⁶은 독립적으로 C₁-C₁₂알킬, C₅-C₁₂시클로알킬, 페닐, 또는 C₇-C₁₂페닐알킬로부터 선택되고;

[0033] R⁷ 및 R^{7'}은 독립적으로 H 또는 치환기이며; 또는 비시날 R⁷ 및 R^{7'}은 이들이 결합되는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고;

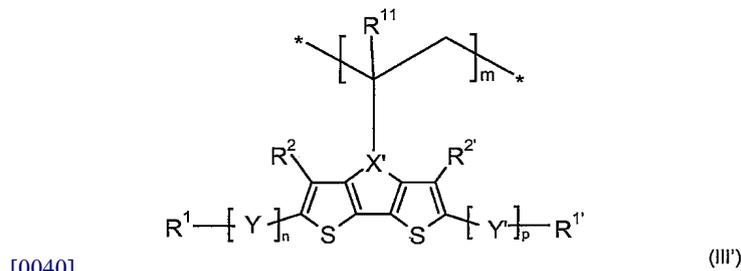
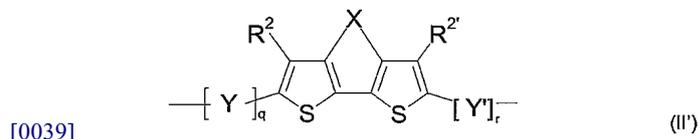
[0034] R⁸은 치환된 C₄-C₁₀아릴, C₁-C₁₉헤테로아릴이며;

[0035] R⁹, R^{9'}, R¹⁰ 및 R^{10'}은 독립적으로 수소 또는 치환기이고; 또는 인접하는 잔기 R⁹ 및 R^{9'}, 또는 R⁹ 및 R¹⁰ 및/또는 R^{9'} 및 R^{10'}은 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고;

[0036] 임의의 치환기는, 존재하는 경우, 할로젠, OR, C₁-C₂₅알킬, C₂-C₂₅알케닐, C₁-C₂₅알킬티오, C₁-C₂₅아실, C₄-C₁₀아릴, C₁-C₉헤테로아릴, C₃-C₁₂시클로알킬, C₂-C₁₁헤테로시클로알킬, C₁-C₂₅아실옥시, C₅-C₁₀아릴옥시, C₅-C₁₂시클로알킬옥시로부터, 또는 잔기 COR, CH=NR, CH=N-OH, CH=N-OR, COOR, CONHR, CONRR', CONH-NHR, CONH-NRR', SO₂R, SO₃R, SO₂NHR, SO₂NRR', SO₂NH-NHR, SO₂NH-NRR', S(O)R, S(O)OR, S(O)NHR, S(O)NRR', S(O)NH-NHR, S(O)NH-NRR', SiRR'R'', PORR', PO(OR)R', PO(OR)₂, PO(NHR)₂, PO(NRR')₂, CN, NO₂, NHR, NRR', NH-NHR, NH-NRR', CONROH로부터 선택되며; 비방향족 탄소 또는 황에 결합하는 경우, 또한 옥소일 수 있고; 여기서 R, R' 및 R''는 독립적으로 C₁-C₁₈알킬, 페닐, 시클로펜틸, 시클로헥실로부터 선택되고; R은 또한 수소일 수 있으며; 각 치환기, 또는 R, R' 및 R''는 C₄-C₁₀아릴, 페닐, C₁-C₉헤테로아릴이고, 그 자체는 C₁-C₄알킬, C₂-C₄알케닐, C₁-C₄알콕시, CHO, C₁-C₄알킬-카르보닐, C₂-C₄알케닐-카르보닐옥시, 알릴옥시, 할로젠에 의해 비치환 또는 치환되고, 한편 임의의 인접 치환기들은 함께 탄소-탄소 단일 결합 또는 이중 결합에 의해 함께 연결될 수 있다.

[0037] 본 발명의 화학식 I의 화합물은 해당 기술 분야에 공지된 방법, 예컨대 중합가능한 에틸렌계 불포화 기를 함유하는 화학식 I의 화합물의 스킵 중합 또는 공중합, 또는 라디칼 (공)중합을 수행하여 올리고머 또는 폴리머로 용이하게 전환될 수 있다.

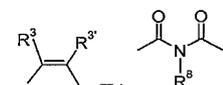
[0038] 따라서, 본 발명은 또한 하기 화학식 II' 또는 화학식 III'의 2 이상의 구조 단위를 포함하는 올리고머, 폴리머 및 코폴리머를 포함한다:

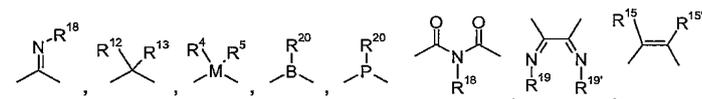


[0041] 상기 식 중에서,

[0042] R¹, R^{1'}, R², R^{2'}, Y, Y', p 및 n는 상기 정의된 바와 같고;

[0043] m은 올리고머 또는 (코)폴리머에서 화학식 III의 구조 단위의 수, 바람직하게는 2 내지 약 50000 범위를 나타내며;

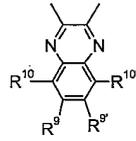
[0044] X는 2가 연결 기  이고;

[0045] X'는 사슬로 통합되는 부분과 함께  로부터 유도되는 3가 연결 기이며;

[0046] M은 Si 또는 Ge이고;

[0047] R³ 및 R^{3'}, R¹⁵ 및 R^{15'}는 독립적으로 수소 또는 치환기이거나, 또는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 5원 또는 6원 비치환 또는 치환된 탄화수소 고리, 또는 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고, 여기서 임의의 치환기는, 존재하는 경우, 하기 정의된

바와 같고;



[0048] 또는 R³ 및 R^{3'}, 또는 R¹⁵ 및 R^{15'}는 함께 가교 기 를 형성하며;

[0049] R⁴, R⁵는 독립적으로 C₁-C₂₅알킬, C₃-C₁₂시클로알킬, C₄-C₂₅아릴, 또는 C₅-C₂₅아르알킬로부터 선택되고, 이들은 치환 및/또는 개재될 수 있는 4 내지 25개의 탄소 원자의 2가 탄화수소 잔기를 형성하도록 추가 연결될 수 있고;

[0050] R⁸은 치환된 C₄-₁₀아릴, C₁-C₁₉헤테로아릴이며;

[0051] R⁹, R^{9'}, R¹⁰ 및 R^{10'}는 독립적으로 수소 또는 치환기이고;

[0052] 또는 인접하는 잔기 R⁹ 및 R^{9'}, 또는 R⁹ 및 R¹⁰ 및/또는 R⁹ 및 R^{10'}는, 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, S, O로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환 헤테로시클릭 고리를 형성하고;

[0053] R¹¹은 H 또는 메틸이며;

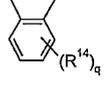
[0054] R¹² 및 R¹³ 중 하나는 수소이고, 나머지 하나 또는 R¹² 및 R¹³ 둘 다는 치환기이고; 또는 R¹² 및 R¹³ 둘은 치환 및/또는 개재될 수 있는 2 내지 25개의 탄소 원자의 2가 탄화수소 잔기를 형성하도록 연결되며;

[0055] q는 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

[0056] R¹⁴는 치환기이거나, 또는 2 또는 3개 인접하는 잔기 R¹⁴는 치환 및/또는 개재될 수 있는 4 내지 25개의 탄소 원자의 2가 또는 3가 탄화수소 잔기를 형성하도록 연결될 수 있으며;

[0057] R¹⁶ 및 R^{16'}은 독립적으로 수소 또는 치환기이고;

[0058] R¹⁸은 치환기이거나, 또는 치환된 C₄-C₁₀아릴, C₁-C₁₉헤테로아릴이며;

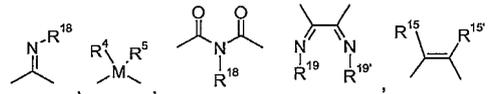
[0059] R¹⁹ 및 R^{19'}는 함께 , 로부터 선택된 가교 기를 형성하고;

[0060] R²⁰은 C₁-C₂₅알킬, C₃-C₁₂시클로알킬, C₄-C₂₅아릴, C₅-C₂₅알킬아릴 또는 C₅-C₂₅아르알킬이고, 이들 각각은 비치환 또는 치환되며;

[0061] X'는 치환기를 포함하는 R⁴, R⁵, R⁹, R^{9'}, R¹⁰, R^{10'}, R¹², R¹³, R¹⁴, R^{14'}, R¹⁸, R¹⁹, R^{19'}, R²⁰ 중 하나를 함유하고, 그것은 중합가능한 에틸렌계 이중 결합을 함유하며;

[0062] 임의의 추가 치환기는, 존재하는 경우, 화학식 I에 따라 정의된다. (올리고머 또는 폴리머) 사슬로 통합된 부분은 부분 >C(R¹¹)-CH₂-, 상기 화학식 III'의 부분이다. 결과적으로, 중합가능한 에틸렌계 이중 결합을 포함하는 치환기는 보통 화학식 PG: $-C(R^{11})=CH_2$ (PG)의 기를 함유하거나, 또는 상기 기와 동일하고; 화학식

III'의 올리고머 또는 (코)폴리머로 전환시, PG는 화학식 PG':  (PG': 상기 주 사슬에 대한 결합을 별도로 표시된 것)의 올리고머/폴리머 주 사슬의 부분이 되도록 반응한다. 본 발명의 바람직한 올리고머, 폴리머 및 코폴리머는 상기 화학식 II' 또는 III'의 구조 단위를 특성화하는 것으로서 화학식 I의 바람직한 화합물(예를 들면, 추가의 하기 화학식 II 또는 III를 참조할 수 있음)의 특색을 공유한 것들이다.



[0063] 화학식 III'의 일부 바람직한 화합물은 사슬로 통합된 부분과 함께로부터 유도되는 가교 기 X'를 함유하고, 여기서 M은 Si이고, 다른 기호는 정의된 바와 같다.

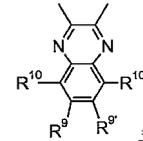
[0064] 화학식 III'의 화합물의 특히 바람직한 세트는 중합가능한 에틸렌계 이중 결합을 포함하는 하나의 치환기를 지닌, X에 대하여 정의된 바와 같은 가교 기 X'를 함유한다.

[0065] 올리고머 또는 폴리머의 말단 기는 주로 선택된 중합 방법에 따라 좌우된다; 그 말단 기는 보통 상기 R¹ 및 R^{1'}에 대하여 정의된 바와 같거나, 또는 수소 또는 알킬이거나, 또는 화학식 III'의 경우 중합체 사슬의 말단을 형성하는 PG' 아닌 단위 PG를 함유하는 불포화 변형일 수 있다. 상기 화학식 II' 또는 III'의 구조 단위 이외에도, 본 발명의 올리고머 또는 폴리머는 추가 단량체 단위, 특히 전자전도성 또는 반전도성 폴리머의 제조에 유용한 것들을 함유할 수 있다. 적합한 단량체로부터 출발하는 중합은 WO 08/000664에 설명된 반응과 유사하게 수행할 수 있다. 적합한 공단량체 단위의 부류, 예컨대 디티오펜 및 분지 단위의 부류 뿐만 아니라 공중합 방법은 WO 08/000664(pp. 5-26 참조)에서 역시 마찬가지로 기술되어 있다.



[0066] 본 발명의 특정한 올리고머 또는 (코)폴리머 화합물은 X'가로부터 선택된 3가 연결기인 것들이고;

[0067] R³은 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자 및 임의로 탄소를 포함하고, 그것이 결합되어 있는 탄소 원



자와 함께 추가의 치환기를 보유할 수 있는 5원 헤테로시클릭 고리, 또는 가교 기의 원자를 의미하고;

[0068] R⁸은 C₆-C₁₂아릴렌, C₁-C₁₉헤테로아릴렌이고, 이들 각각은 추가 치환기를 보유할 수 있으며;

[0069] R⁹, R^{9'}, R¹⁰ 및 R^{10'}은 독립적으로 수소 또는 치환기이고;

[0070] 인접하는 잔기 R⁹ 및 R^{9'}, 또는 R⁹ 및 R¹⁰ 및/또는 R^{9'} 및 R^{10'}은, 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하며; R⁹, R^{9'}, R¹⁰ 및 R^{10'} 중 하나는 L'에 대한 화학적 결합이거나, 또는 L'가 결합인 경우, L'과 함께 하나의 화학적 단일 결합을 형성하고;

[0071] L'은 결합 또는 2가 유기 연결 기, 전형적으로 화학식 (X₃-D)_{x11}-X₂의 것을 의미하며;

[0072] 상기 식 중에서

[0073] x11은 0 또는 1이고; X₃, X₂는 독립적으로 O, C₁-C₄알킬렌-O, S, C₁-C₄알킬렌-S, NR₂₂, C₁-C₄알킬렌-NR₂₂, COO, C₁-C₄알킬렌-COO 또는 C₁-C₄알킬렌-OCO, CONR₂₂, C₁-C₄알킬렌-CONR₂₂ 또는 C₁-C₄알킬렌-NR₂₂CO, NR₂₂CONR₂₂, C₁-C₄알킬렌-NR₂₂CONR₂₂, C₁-C₄알킬렌, 또는 직접 결합이며;

[0074] D는 C₁-C₂₄알킬렌, O 또는 COO 또는 S에 의해 개재된 C₃-C₂₄알킬렌, C₂-C₂₄알케닐렌, C₂-C₂₄알키닐렌, C₆-C₁₀아릴렌이고;

[0075] L'는 iC₆-C₁₂아릴렌, 예컨대 페닐렌, C₁-C₁₉헤테로아릴렌, C₁-C₈알킬렌, C₃-C₁₂시클로알킬렌로부터 특히 선택되고, R⁸에 결합되는 경우, 직접 결합이다.

[0076] 본 발명에 따른 바람직한 올리고머 또는 (코)폴리머에서,

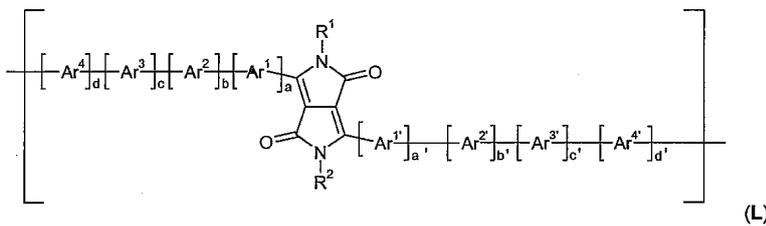
[0077] R⁸은 페닐렌 또는 티에닐렌이고, 이들 각각은 추가의 치환기를 보유할 수 있으며;

[0078] R⁹, R^{9'}, R¹⁰ 및 R^{10'}는 독립적으로 수소이고;

[0079] R⁹, R^{9'}, R¹⁰ 및 R^{10'} 중 하나는 L'에 대한 화학적 결합이고, L'가 결합인 경우, L'와 함께 하나의 화학적 단일 결합을 형성하며;

[0080] L'은 결합 또는 C₆-C₁₂아릴렌, C₁-C₁₉헤테로아릴렌, C₁-C₈알킬렌, C₃-C₁₂시클로알킬렌으로부터, 특히 C₁-C₄알킬렌, 페닐렌으로부터 선택된 2가 유기 연결 기 및 화학적 결합을 의미한다.

[0081] 공단량체가 본 발명의 화합물의 제조에서(예를 들면, 올리고머 또는 코폴리머의 제조에서) 사용되는 경우, 그 공단량체는 디케토피롤로피롤이 아닌 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 화합물은 하기 화학식의 (반복) 단위(들)를 함유하지 않는 것이 바람직하다:



[0082]

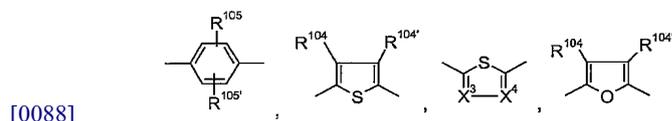
[0083] 상기 식 중에서,

[0084] 화학식 L에서 a는 1, 2, 또는 3이고, 화학식 L에서 a'는 0, 1, 2, 또는 3이며; 화학식 L에서 b는 0, 1, 2, 또는 3이고; 화학식 L에서 b'는 0, 1, 2, 또는 3이며; 화학식 L에서 c는 0, 1, 2, 또는 3이고; 화학식 L에서 c'는 0, 1, 2, 또는 3이며; 화학식 L에서 d는 0, 1, 2, 또는 3이고; 화학식 L에서 d'는 0, 1, 2, 또는 3이며;

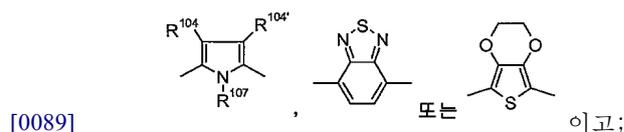
[0085] 화학식 L에서 R¹ 및 R²는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, C₁-C₁₀₀알킬 기, -COOR¹⁰³ 기, 하나 이상의 할로젠 원자, 히드록실기, 니트로기, -CN, 또는 C₆-C₁₈아릴 기에 의해 치환되고/되거나 -O-, -COO-, -OCO-, 또는 -S-에 의해 개재되는 C₁-C₁₀₀알킬 기; C₁-C₈알킬 및/또는 C₁-C₈알콕시에 의해 1회 내지 3회 치환될 수 있는, C₇-C₁₀₀아릴알킬 기, 카르바모일 기, C₅-C₁₂시클로알킬 기, C₁-C₈알킬, C₁-C₈티오알콕시, 및/또는 C₁-C₈알콕시에 의해 1회 내지 3회에 의해 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴 기, 특히 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 또는 펜타플루오로페닐로부터 선택되고;

[0086] 화학식 L에서 R¹⁰³은 C₁-C₅₀알킬, 특히 C₄-C₂₅알킬이며;

[0087] 화학식 L에서 Ar¹ 및 Ar^{1'}는 서로 독립적으로

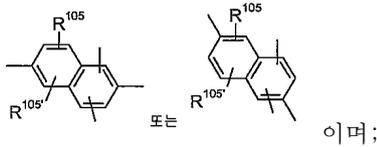


[0088]



[0089]

[0090] 화학식 L에서 Ar², Ar^{2'}, Ar³, Ar^{3'}, Ar⁴ 및 Ar^{4'}는 화학식 L에서 Ar¹의 의미를 갖거나, 또는 서로 독립적으로



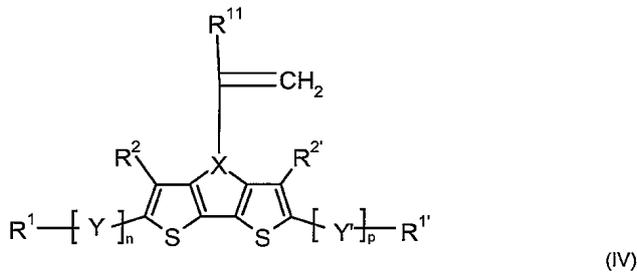
[0091] 화학식 L에서 X³ 및 화학식 L에서 X⁴ 중 하나는 N이고, 나머지 하나는 CR⁹⁹ 이고;

[0092] 화학식 L에서 R⁹⁹, R¹⁰⁴ 및 R^{104'}는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 특히 F, 또는 하나 이상의 산소 또는 황 원자에 의해 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬 기, 특히 C₄-C₂₅알킬, C₇-C₂₅아릴알킬, 또는 C₁-C₂₅알콕시 기이며;

[0093] 화학식 L에서 R¹⁰⁵ 및 R^{105'}는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 하나 이상의 산소 또는 황 원자에 의해 임의로 치환될 수 있는 C₁-C₂₅알킬, C₇-C₂₅아릴알킬, 또는 C₁-C₈알콕시이고;

[0094] 화학식 L에서 R¹⁰⁷은 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬, 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환되는 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬이다.

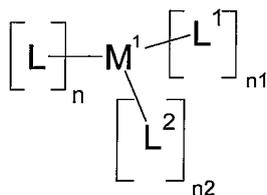
[0095] 본 발명은 하기 화학식 IV의 화합물의 단독중합에 의해 또는 하기 화학식 IV의 화합물과 적당한 추가 단량체의 공중합에 의해 얻을 수 있는 폴리머를 포함한다:



[0096] 상기 식 중에서, 모든 기호는 청구항 5-7에 정의된 바와 같다.

[0098] 적당한 공단량체로는, 예를 들면 WO 09/092671에 기술된 것들, 특히 (인광성/전자발광성) 발광 부분(단량체 A₁, 상기 WO 09/092671의 화학식 I, II, I' 및 I'', 예를 들면, 페이지 14, 라인 15-29; 페이지 15, 라인 6-16; 구체적으로 페이지 17, 라인 22 내지 페이지 23, 라인 1; 페이지 48 라인 17 내지 페이지 51; 실시예 1.10, 1.11, 1.12, 1.16, 1.18, 1.19, 1.20 참조), 호스트 작용기(단량체 A₂, 구체적으로 상기 WO 09/092671의 페이지 23, 라인 3 내지 페이지 33, 라인 19, 및 실시예 2.2, 2.4, 2.5, 2.7, 2.9, 2.10, 2.11, 2.12 참조), 전자 수송 작용기(단량체 A₃, 상기 WO 09/092671, 페이지 33, 라인 21 내지 페이지 37, 라인 2; 실시예 3.2, 3.4, 3.5, 3.7, 3.8, 3.9 참조), 정공 수송 작용기(단량체 A₄, WO 09/092671, 페이지 37, 라인 4 내지 페이지 45, 라인 2; 실시예 4.2, 4.3, 4.4, 4.6 참조), 및/또는 추가의 구조 단위(단량체 A₅로서 기술된 것과 같은 것, 상기 WO 09/092671, 페이지 45, 라인 4 내지 페이지 46, 라인 1, 구체적으로 실시예 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5)와 같은 작용기를 보유하는 것들이 있다. 상기 WO 09/092671의 페이지들은 본원에 참고 인용되어 있다.

[0099] 따라서 유용한 공단량체의 예는 하기 화합물들을 포함한다:



[0100]

[0101] 1) 화학식 (2)의 화합물:

[0102] 화학식(2)에서,

[0103] $n = 1, 2$ 또는 3이고;

[0104] $n1 = 0, 1$ 또는 2이며;

[0105] $n2 = 0, 1$ 또는 2이고;

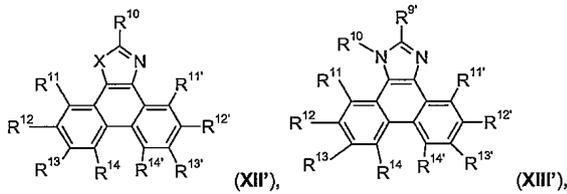
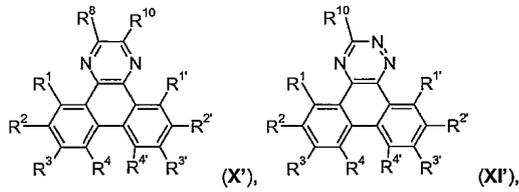
[0106] M^1 은 원자량 > 40의 금속 원자, 특히 Ir, Pd, Pt, Rh, Re이며;

[0107] L 및 L^1 은 각각 한자리 리간드 또는 두자리 리간드이고;

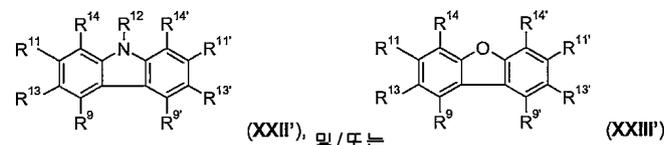
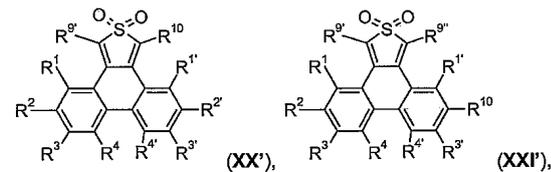
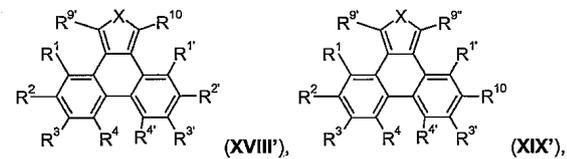
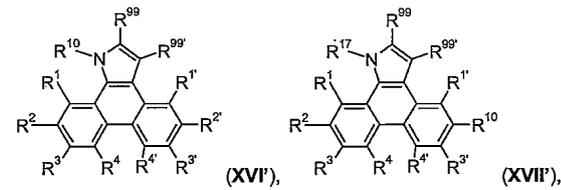
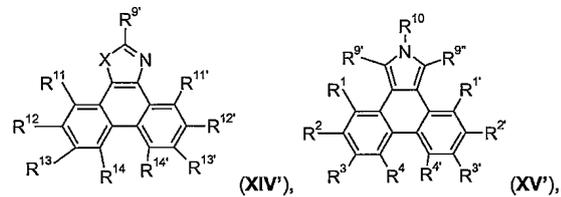
[0108] L^2 는 한자리 리간드이며;

[0109] L, L^1 및 L^2 중 하나 이상은 중합가능한 지방족 또는 방향족 단량체 부분을 함유한다.

[0110] 2) WO 07/090773에 기술된 바와 같은 호스트 작용기를 제공하는 화합물, 특히 하기 화학식의 것들로부터 선택된 화합물:



[0111]



[0112]

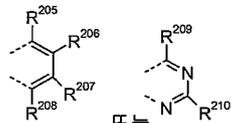
[0113] 여기서, R^1 및 $R^{1'}$ 은 독립적으로 서로 수소, 할로젠, C_1-C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알콕시, CN, 또는 $-CO-R^{28}$ 이고;

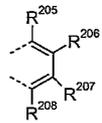
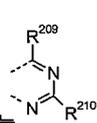
[0114] R^2 , R^3 , R^4 , $R^{2'}$, $R^{3'}$ 및 $R^{4'}$ 는 서로 독립적으로 H, 할로젠, C_1-C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_6-C_{24} 아릴, G에 의해 치환되는 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, G에 의해 치환되는 C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알콕시, C_7-C_{25} 아르알킬, CN, 또는 $-CO-R^{28}$ 이며;

[0115] R^8 은 H, C_1-C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_6-C_{24} 아릴, G에 의해 치환되는 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, G에 의해 치환되는 C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알콕시, C_7-C_{25} 아르알킬, CN, 또는 $-CO-R^{28}$ 이고;

[0116] R^9 , $R^{9'}$, $R^{9''}$, R^{99} 및 $R^{99'}$ 는 H, C_1-C_{18} 알킬, R^{10} , E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_6-C_{24} 아릴, G에 의해 치환되는 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, G에 의해 치환되는 C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알콕시, C_7-C_{25} 아르알킬, SiRR'R'', GeRR'R'', POAr₂, PAR₂, 또는 $-CO-R^{28}$ 이고;

[0117] R^{10} 은 기 $-(Sp)_{x10}-[PG']<$ 이며, 여기서 Sp는 스페이서 단위이고, PG'는 중합성 기로부터 선택된 기이고, 바람직한 예는 상기 기술되어 있는 바와 같으며, x10은 0, 또는 1이고;



[0118] 또는 R^8 및 R^{10} 은 함께 기  , 또는  를 형성하며, 여기서 치환기 R^{205} , R^{206} , R^{207} 및 R^{208} 중 하나, 및 치환기 R^{209} 및 R^{210} 중 하나는 기 R^{10} 이고, 나머지 치환기는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 알콕시, 또는 E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알콕시이고;

[0119] R^{11} 및 $R^{11'}$ 은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 특히 불소, C_1-C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_2-C_{18} 알케닐, R^{10} , C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알콕시, D, CN, 또는 $-CO-R^{28}$, SiRR'R'', GeRR'R'', POAr₂, PAR₂이며;

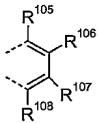
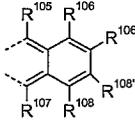
[0120] R^{12} , R^{13} , R^{14} , $R^{12'}$, $R^{13'}$ 및 $R^{14'}$ 는 서로 독립적으로 H, 할로젠, 특히 불소, C_1-C_{18} 알킬, R^{10} , E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_6-C_{24} 아릴, G에 의해 치환되는 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, G에 의해 치환되는 C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알콕시, C_7-C_{25} 아르알킬, CN 또는 $-CO-R^{28}$ 이고;

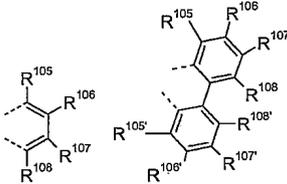
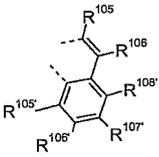
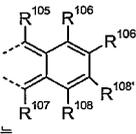
[0121] R^{13} , R^{14} , $R^{13'}$ 및 $R^{14'}$ 는 또한 SiRR'R'', GeRR'R'', POAr₂, PAR₂일 수 있으며;

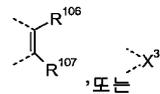
[0122] X는 O, S, 또는 NR¹⁷이고, R^{17} 은 C_1-C_{18} 알킬, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18}

퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄아릴, G에 의해 치환되는 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G에 의해 치환되는 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₇-C₂₅아르알킬, 또는 -CO-R²⁸ 이고;

[0123] 또는 2개의 치환기 R¹, R², R³ 및 R⁴; R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} 및 R^{4'}; R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴; R^{9'}, R^{11'}, R^{12'}, R^{13'}, R^{14'}

및 R^{15'}는 서로 인접하고 함께 기  또는  를 형성하거나, 또는 2개의 치환기 R⁹⁹ 및 R^{99'}는

서로 인접하고 함께 기 , , 또는  를 형성하거나, 또는 2개의 치

환기 R⁴ 및 R^{4'}, 및/또는 R¹⁴ 및 R^{14'}는 서로 인접하고 함께 기  , 또는  를 형성하고, 여기서 X³은 O, S, C(R¹¹⁹)(R¹²⁰) 또는 NR¹⁷이며, R¹⁷은 상기 정의된 바와 같고, R¹⁰⁵, R¹⁰⁶, R¹⁰⁷, R¹⁰⁸, R^{105'}, R^{106'}, R^{107'}, 및 R^{108'}은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알콕시이고,

[0124] R¹¹⁹ 및 R¹²⁰는 함께 화학식 =CR¹²¹R¹²²의 기를 형성하며, 여기서 R¹²¹ 및 R¹²²는, 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G에 의해 치환되는 C₆-C₂₄아릴, 또는 C₂-C₂₀헤테로아릴, 또는 G에 의해 치환되는 C₂-C₂₀헤테로아릴이고,

[0125] 또는 R¹¹⁹ 및 R¹²⁰는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G에 의해 치환되는 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G에 의해 치환되는 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알콕시, 또는 C₇-C₂₅아르알킬이며,

[0126] 또는 R¹¹⁹ 및 R¹²⁰는 함께 5원 또는 6원 고리를 형성하고, C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G에 의해 치환되는 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G에 의해 치환되는 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아르알킬, 또는 -C(=O)-R¹²⁷에 의해 임의로 치환될 수 있으며,

[0127] R¹²⁷은 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬, 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환되는 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬이고,

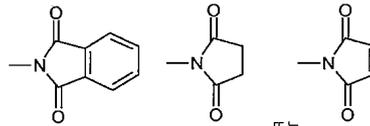
[0128] D는 -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO₂-; -O-; -NR²⁵-; -SiR³⁰R³¹-; -POR³²-; -CR²³=CR²⁴-; 또는 -OC-이며;

[0129] E는 -OR²⁹; -SR²⁹; -NR^{25,26}; -COR²⁸; -COOR²⁷; -CONR^{25,26}R²⁶; -CN; 또는 할로젠이고;

[0130] G는 E, C₁-C₁₈알킬, D에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, 또는 E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알콕시이고,

[0131] R²³, R²⁴, R²⁵ 및 R²⁶은 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬, 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환되는 C₆-C₁₈아릴;

C₁-C₁₈알콕시; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬이며;



[0132] 또는 R²⁵ 및 R²⁶은 함께 5원 또는 6원 고리, 특히 , 또는 를 형성하고;

[0133] R²⁷ 및 R²⁸은 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬, 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환되는 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 치환되는 C₁-C₁₈알킬이며,

[0134] R²⁹는 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬, 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환되는 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 치환되는 C₁-C₁₈알킬이고,

[0135] R³⁰ 및 R³¹은 서로 독립적으로 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₁₈아릴, 또는 C₁-C₁₈에 의해 치환되는 C₆-C₁₈아릴이며,

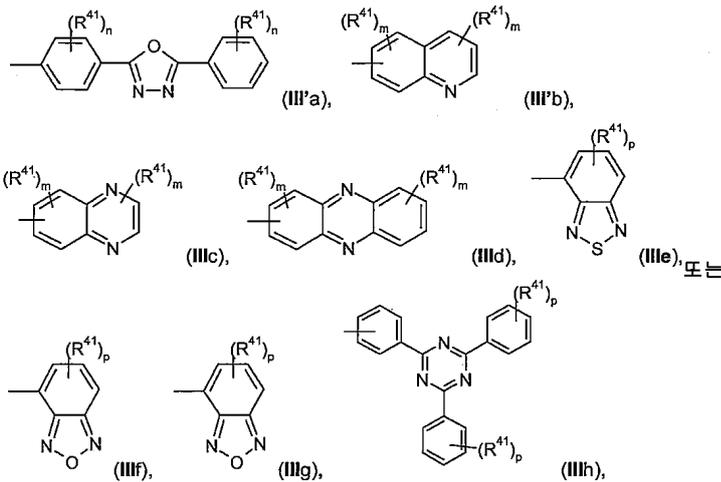
[0136] R³²는 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₁₈아릴, 또는 C₁-C₁₈에 의해 치환되는 C₆-C₁₈아릴이고,

[0137] R, R' 및 R''는 독립적으로 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂할로알킬, C₅-C₁₀아릴, C₃-C₁₂시클로알킬로부터, 바람직하게는 C₁-C₆알킬, 페닐, 시클로펜틸, 시클로헥실로부터 선택되고;

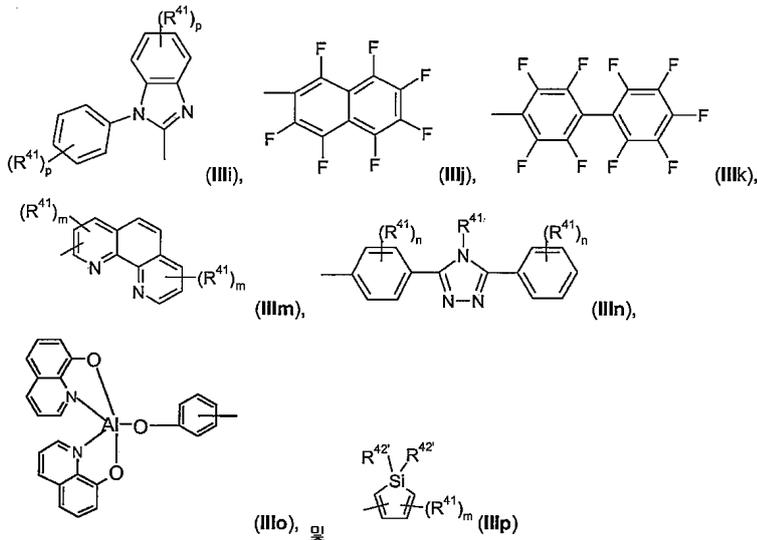
[0138] Ar는 독립적으로 C₅-C₁₀아릴, 특히 페닐로부터 선택되며;

[0139] x1은 0, 또는 1이고, 단 화학식 XIV' 및 XXII' 및 XXIII'의 부분의 경우, 치환기 R¹¹, R¹³, R¹⁴, R^{9'}, R^{13'} 및 R^{14'} 중 하나 이상, 또는 존재하는 경우, 치환기 R⁹, R¹² 및 R^{12'} 중 하나 이상은 중합성 지방족 또는 방향족 단량체 부분이다.

[0140] 3) 중합성 지방족 또는 방향족 단량체 부분에 직접 결합하거나 또는 2가 스페이서, 예컨대 C₁-C₁₂알킬렌 또는 페닐렌에 걸쳐 결합하고 전자 주입 또는 전자 수송 특성을 증가시키는 기 HEI¹¹를 함유하는 전자 주입 또는 전자 수송 작용기를 제공하는 단량체. 바람직한 기 HEI¹¹로는 하기의 것들이 있다:



[0141]



[0142]

[0143] 상기 식 중에서,

[0144] R^{41} 는 H 또는 R^{41} 이고,

[0145] R^{41} 은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있으며, Cl, F, CN, $N(R^{45})_2$, C_1-C_{25} 알킬 기, C_4-C_{18} 시클로알킬 기, C_1-C_{25} 알콕시 기이고, 여기서 서로 인접하지 않는 하나 이상의 탄소 원자는 $-NR^{45}-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-O-$, 또는 $-O-C(=O)-O-$ 에 의해 치환될 수 있고/치환될 수 있거나, 하나 이상의 수소 원자는 F, C_6-C_{24} 아릴 기, 또는 C_6-C_{24} 아릴 옥시 기에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 탄소 원자는 O, S 또는 N에 의해 치환될 수 있고/치환될 수 있거나, 하나 이상의 비방향족 기 R^{41} 에 의해 치환될 수 있으며, 또는 2개 이상의 기 R^{41} 는 고리 시스템을 형성하고;

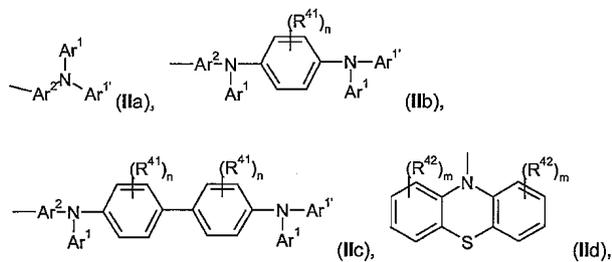
[0146] R^{45} 는 하기 정의된 바와 같으며(항목 4), 주로 H 또는 C_1-C_8 알킬을 포함하며;

[0147] m은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2, 또는 3, 특히 0, 1, 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이며;

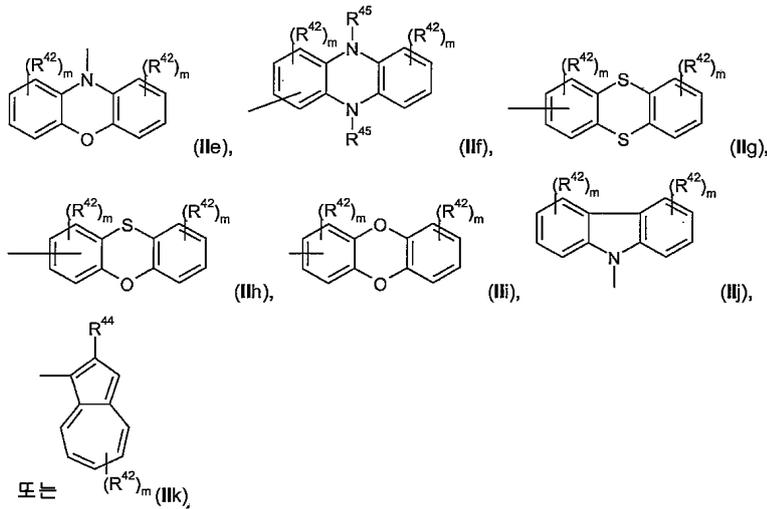
[0148] n은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2, 또는 3, 특히 0, 1, 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이며;

[0149] p는 0, 1, 또는 2, 특히 0 또는 1이다.

[0150] 4) 중합성 지방족 또는 방향족 단량체 부분에 직접 결합하거나 2가 스페이서, 예컨대 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 페닐렌에 걸쳐 결합하고, 정공 수송 특성을 증가시키는 기 HEI^1 을 함유하는 정공 수송 작용기를 제공하는 단량체. 바람직한 기 HEI^1 로는 하기의 것들이 있다:



[0151]



[0152]

[0153]

상기 식 중에서, R^{41} 은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, Cl, F, CN, $N(R^{45})_2$, R^{10} , C_1-C_{25} 알킬 기, a C_4-C_{18} 시클로알킬 기, C_1-C_{25} 알콕시 기이며, 여기서 서로 인접하지 않는 하나 이상의 탄소 원자는 $-NR^{45}-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-O-$, 또는 $-O-C(=O)-O-$ 에 의해 치환될 수 있고/치환될 수 있거나, 하나 이상의 수소 원자는 F, C_6-C_{24} 아릴 기, 또는 C_6-C_{24} 아릴옥시 기에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 탄소 원자는 O, S, 또는 N에 의해 치환될 수 있고/치환될 수 있거나, 하나 이상의 비방향족 기 R^{41} 에 의해 치환될 수 있고, 또는 2개 이상의 R^{41} 은 고리 시스템을 형성하고;

[0154]

R^{42} 는 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, CN, C_1-C_{25} 알킬 기, C_4-C_{18} 시클로알킬 기, C_1-C_{45} 알콕시 기이며, 여기서 서로 인접하지 않는 하나 이상의 탄소 원소는 $-NR^{45}-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-O-$, 또는 $-O-C(=O)-O-$ 에 의해 치환될 수 있고/치환될 수 있거나, 하나 이상의 수소 원자는 F, C_6-C_{24} 아릴 기, 또는 C_6-C_{24} 아릴옥시 기에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 하나 이상의 탄소 원자는 O, S, 또는 N에 의해 치환될 수 있고/또는 하나 이상의 비방향족 기 R^{41} 에 의해 치환될 수 있고, 또는 2개의 이상 기 R^{41} 은 고리 시스템을 형성하며;

[0155]

R^{44} 는 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자, C_1-C_{25} 알킬 기, C_4-C_{18} 시클로알킬 기, C_1-C_{25} 알콕시 기이며, 여기서 서로 인접하지 않는 하나 이상의 탄소 원자는 $-NR^{45}-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-O-$, 또는 $-O-C(=O)-O-$ 에 의해 치환될 수 있고/치환될 수 있거나, 하나 이상의 수소 원자는 F, C_6-C_{24} 아릴 기, 또는 C_6-C_{24} 아릴옥시 기에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 탄소 원자는 O, S, 또는 N에 의해 치환될 수 있고/치환될 수 있거나, 하나 이상의 비방향족 기 R^{41} 또는 CN에 의해 치환될 수 있고, 또는 서로 인접하는 2개 이상의 기 R^{44} 은 고리 시스템을 형성하고;

[0156]

R^{45} 는 H, C_1-C_{25} 알킬 기, C_4-C_{18} 시클로알킬 기, C_1-C_{25} 알콕시 기이며, 서로 인접하지 않는 하나 이상의 탄소 원자는 $-NR^{45}-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-O-$, 또는 $-O-C(=O)-O-$ 에 의해 치환될 수 있고/치환될 수 있거나, 하나 이상의 수소 원자는 F, C_6-C_{24} 아릴 기, 또는 C_6-C_{24} 아릴옥시 기에 의해 치환될 수 있고, 여기서 하나 이상의 탄소 원자는 O, S, 또는 N에 의해 치환될 수 있고/치환될 수 있거나, 하나 이상의 비방향족 기 R^{41} 에 의해 치환될 수 있으며;

[0157]

m은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2, 또는 3, 특히 0, 1, 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이며;

[0158]

n은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2, 또는 3, 특히 0, 1, 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이며;

[0159]

Ar^1 및 $Ar^{1'}$ 은 서로 독립적으로 하나 이상의 비방향족 기 R^{41} , 또는 NO^2 에 의해 치환될 수 있는, C_6-C_{24} 아릴 기, 비방향족 기 R^{41} 에 의해 치환될 수 있는 C_2-C_{30} 헤테로아릴 기, 특히 페닐, 나프틸, 안트릴, 바이페닐릴, 2-플루

[0165] 또는 R¹¹⁹ 및 R¹²⁰는 함께 5원 또는 6원 고리를 형성하며, 이것은 C₁-C₁₈알킬, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G에 의해 치환되는 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G에 의해 치환되는 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E에 의해 치환되고/치환되거나 D에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아르알킬, 또는 -C(=O)-R¹²⁷에 의해 임의로 치환될 수 있고,

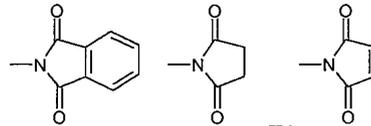
[0166] R¹²⁶ 및 R¹²⁷는 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환되는 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬이며,

[0167] D는 -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -NR⁶⁵-, -SiR⁷⁰R⁷¹-, -POR⁷²-, -CR⁶³=CR⁶⁴-, 또는 -OC-이고,

[0168] E는 -OR⁶⁹, -SR⁶⁹, -NR⁶⁵R⁶⁶, -COR⁶⁸, -COOR⁶⁷, -CONR⁶⁵R⁶⁶, -CN, 또는 할로겐이며,

[0169] G는 E, 또는 C₁-C₁₈알킬이고,

[0170] R⁶³, R⁶⁴, R⁶⁵ 및 R⁶⁶는 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환되는 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬이며,



[0171] 또는 R⁶⁵ 및 R⁶⁶은 함께 5원 또는 6원 고리, 특히 , , 또는 를 형성하고,

[0172] R⁶⁷ 및 R⁶⁸은 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬, 또는 C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환되는 C₁-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬이며,

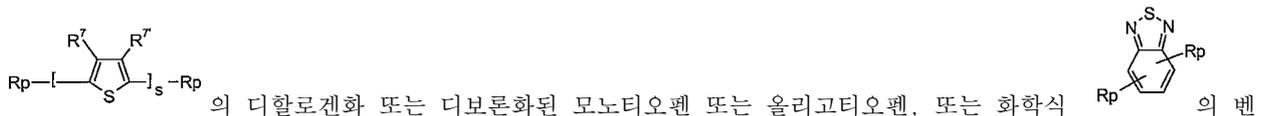
[0173] R⁶⁹는 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시에 의해 치환되는 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 개재되는 C₁-C₁₈알킬이고,

[0174] R⁷⁰ 및 R⁷¹은 서로 독립적으로 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₁₈아릴, 또는 C₁-C₁₈알킬에 의해 치환되는 C₆-C₁₈아릴이며,

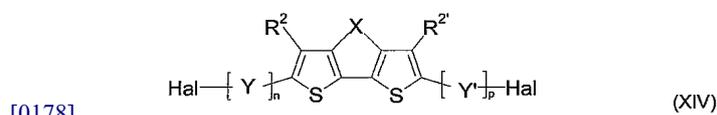
[0175] R⁷²는 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₁₈아릴, 또는 C₁-C₈알킬에 의해 C₆-C₁₈아릴이다.

[0176] 중합가능한 지방족 또는 방향족 부분은 전형적으로 화학식 PG를 갖거나, 또는 페닐렌-PG를 갖고, 여기서 PG는 상기 화학식 PG에 의해 보다 상세히 정의된 바와 같다.

[0177] 본 발명의 추가 실시양태는 하기 화학식 XIV의 화합물의 단독중합에 의해, 또는 화학식 XIV의 화합물과 적합한 추가 단량체, 예컨대 디할로겐화 또는 디보론화의 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₉헤테로아릴, 특히 화학식



조티아디아졸로부터 선택된 것(상기 식 중에서, R_p는 보론산 또는 이의 에스테르의 잔기를 의미하거나, 또는 Hal를 의미하고, Hal은 할로겐, 특히 Br를 의미하고, s는 1 내지 6 범위이며, 모든 다른 기호 및 치환기는 존재하는 경우 상기 화학식 I에 대하여 정의된 바와 같음)의 공중합에 의해 얻어질 수 있는 폴리머이다:



[0178]

[0179] 상기 식 중에서,
 [0180] Hal은 할로젠, 특히 Br를 의미하고, 모든 다른 기호는 청구항 1 내지 4에 정의된 바와 같다.

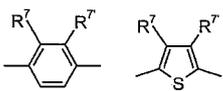
[0181] 바람직한 화합물은,

[0182] R^1 및 $R^{1'}$ 이 서로 독립적으로 H, 할로젠 또는 $SiR^6R^4R^5$ 이고;

[0183] R^2 및 $R^{2'}$ 가 동일하거나 상이할 수 있으며, H, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_5-C_{25} 티에닐알킬 또는 페닐알킬이며;

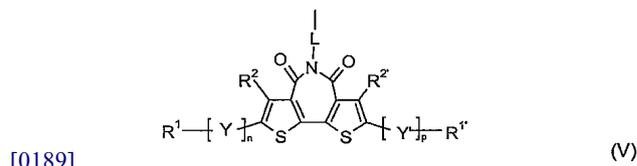
[0184] R^4 , R^5 , R^6 이 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬이고;

[0185] n 및 p가 바람직하게는 0 또는 1이고;

[0186] Y, Y'가  로부터 선택되며;

[0187] R^8 이 치환된 페닐이거나, 또는 티에닐 및 디티에닐로부터 선택된 치환된 헤테로아릴이거나; 또는 하기 화학식 (V)의 부분

[0188] 인 것인 화합물이다:



[0190] 상기 식 중에서, R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, Y, Y', p 및 n는 상기 정의된 바와 같고, L은 정의된 바와 같다.

[0191] 임의의 인접하는 잔기들이 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하는 경우, 이러한 잔기에 의해 형성된 구조는 종종

[0192] S-CH=CH; NR-CH=CH; O-CH=CH; S-CH=N; O-CH=N; NR-CH=N; NR-O-NR; NR-S-NR; N-NR-N; N-S-N; N-O-N; NR-N=N; S-N=N; O=N=N으로부터 선택되고; 여기서

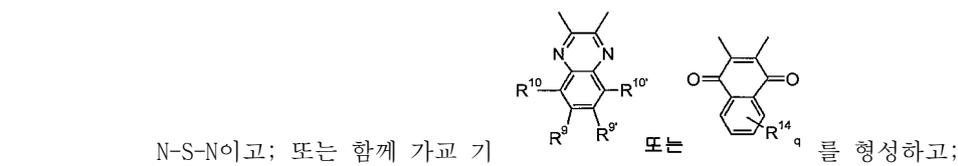
[0193] 각각의 기 CH는 비치환 또는 치환될 수 있으며;

[0194] 특히

[0195] R^1 및 $R^{1'}$ 은 서로 독립적으로 H, 할로젠 또는 $SiR^6R^4R^5$ 이고;

[0196] R^2 및 $R^{2'}$ 는 독립적으로 H 또는 C_1-C_{18} 알킬이며;

[0197] R^3 및 $R^{3'}$ 는 S-CH=N, O-CH=N, NR-CH=N로부터 선택된 폐환 구조식을 형성하고, 여기서 CH 부분은 치환되며; 또는



[0198] R^4 , R^5 및 R^6 은 독립적으로 C_1-C_8 알킬로부터 선택되며;

[0199] n, p는 0이고;

[0200] R^8 은 치환된 페닐이며;

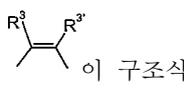
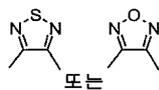
[0201] R^9 , $R^{9'}$, R^{10} 및 $R^{10'}$ 은 독립적으로 수소이고, 인접하는 잔기 R^9 및 $R^{9'}$ 중 하나 이상은 함께 질소 원자가 치환되는 부분 N-CO-N를 형성하며;

[0202] 또는 인접하는 잔기 R^9 및 $R^{9'}$ 는 함께 질소 원자가 치환되는 부분 N-CO-N을 형성하고;

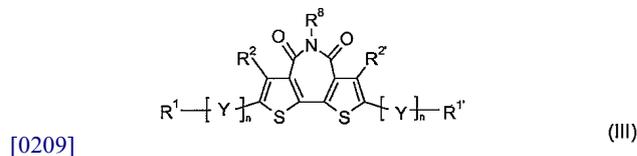
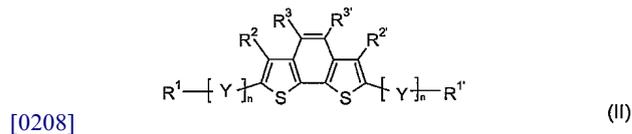
[0203] 또는 R^9 및 R^{10} , 및 $R^{9'}$ 및 $R^{10'}$ 은 각각 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 비치환 또는 치환된 티에닐 고리를 형성하며;

[0204] q는 0, 1, 2, 3 또는 4, 특히 0이고, R^{14} 는 존재하는 경우 치환기이며;

[0205] 임의의 치환기는 존재하는 경우 할로젠, C_1 - C_{25} 알킬, SiRR'R", 비닐, 알릴, 페닐이고; 비방향족 탄소 또는 황에 결합하는 경우, 또한 옥소일 수 있으며; R, R', R"는 독립적으로 C_1 - C_8 알킬, 페닐로부터 선택되고, R은 또한 수소일 수 있으며; 각각 페닐은 C_1 - C_4 알킬, C_1 - C_4 알콕시, CHO, 비닐, 알릴, 알릴옥시, 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시, 할로젠에 의해 비치환 또는 치환된다.

[0206] R^3 및 $R^{3'}$ 가 둘 다 sp^2 -혼성화 탄소에 결합하기 때문에, 예를 들면 부분  이 구조식  을 형성하는 경우, 게다가 호변이성질체 형태가 가능하다.

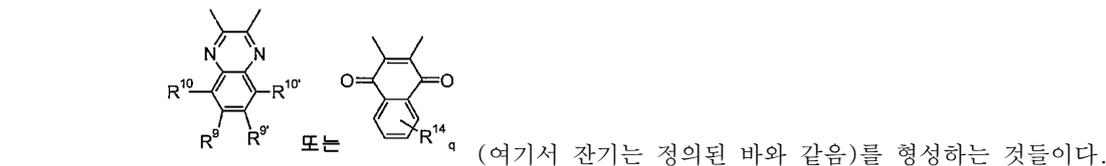
[0207] 화학식 I의 특정 중요한 일부 화합물은 하기 화학식 II 또는 III에 따른다:



[0210] 상기 식 중에서, 모든 기호는 상기 화학식 I에 대하여 정의된 바와 같다. 이들 화합물 중 보다 바람직한 것은 n이 0 또는 1이고 특히 Y가 존재하는 경우 2가 방향족 부분인 화합물이다.

[0211] 산업적 특정 중요한 것은 "대칭적인 화합물", 즉 $R^1 = R^{1'}$ 이고, Y 및 지수 n가 둘 다 동일하며, $R^2 = R^{2'}$, $R^3 = R^{3'}$ 등인 것들이다.

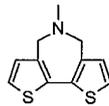
[0212] 산업적 특정 중요한 추가 단량체, 올리고머 또는 폴리머는 R^2 , $R^{2'}$, 또는 존재하는 경우, R^3 , $R^{3'}$ 중 하나 이상이 3개 이상, 특히 4개 이상의 탄소 원자를 함유하는 경우 또는 R^3 , $R^{3'}$ 이 함께 환형 구조식, 예컨대 S-CH=N, O-CH=N, NR-CH=N(여기서 CH 부분은 치환됨)을 형성하거나; 또는 N-S-N이거나; 또는 함께 가교 기

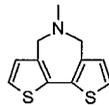


[0213] 아실은 설펜산 또는 특히 유기 카르복실산의 잔기를 의미하고, 이것은 그 산 OH의 추출에 의해 정식으로 형성되며; 그 예로는 포르밀, 아세틸, 프로피오닐, 벤조일이 있다. 일반적으로, C_1 - C_{18} 아실은 라디칼 X'- R_{11} 을 의미하고, 여기서 X'는 CO 또는 SO_2 이며, R_{11} 은 1가 지방족 또는 방향족 유기 잔기, 보통 분자량 300 이하의 것들로부터 선택되고; 예를 들면 R_{11} 은 C_1 - C_{18} 알킬, C_2 - C_{18} 알케닐, C_1 - C_{10} 알킬 또는 할로젠 또는 C_1 - C_8 알콕시에 의해 비치환 또는 치환될 수 있는 C_5 - C_{10} 아릴, C_1 - C_8 알킬 또는 할로젠 또는 C_1 - C_8 알콕시에 의해 방향족 부분 내에서 비치환

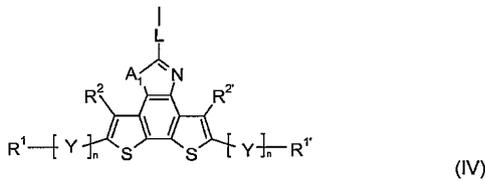
또는 치환될 수 있는 C₆-C₁₅아릴알킬, C₄-C₁₂시클로알킬로부터 선택되고, X'가 CO인 경우, R₁₁은 또한 H일 수 있다. 아실은 유기 산 -CO-R₁₁의 지방족 또는 방향족 잔기, 보통 1 내지 30개의 탄소 원자의 것이 바람직하고, 여기서 R₁₁은 아릴, 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로알킬을 포함하며, 이들 각각은 그 중에서도 알킬 잔기에 대하여 다른 곳에서 기술되어 있는 바와 같이 치환 또는 비치환될 수 있고/있거나 개재될 수 있고, 또는 R'은 H일 수 있다(즉, COR'은 포르밀이다). 결과적으로 바람직한 것은 아릴, 알킬 등에 대하여 기술된 바와 같고; 보다 바람직한 아실 잔기는 치환 또는 비치환된 벤조일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₇알카노일 또는 알케노일, 예컨대 아세틸 또는 프로피오닐 또는 부타노일 또는 펜타노일 또는 헥사노일, 치환 또는 비치환된 C₅-C₁₂시클로알킬카르보닐, 예컨대 시클로헥실카르보닐이다.

[0214] 아릴(예를 들면, C₄-C₂₅아릴 또는 C₁-C₁₄-아릴 내의 것)이 사용되는 경우, 이는 이중 결합의 최고 가능한 수를 지닌 모노시클릭 또는 폴리시클릭 고리 시스템, 예컨대 바람직하게는 페닐, 나프틸, 안트라키닐, 안트라세닐 또는 플루오레닐을 포함하는 것이 바람직하다. 용어 아릴은 주로 C₁-C₁₈방향족 부분을 포함하고, 이것은 O, N 및 S로부터 주로 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 고리 구조의 부분으로서 함유하는 헤테로시클릭 고리(또한 헤테로아릴이라고도 칭함)일 수 있으며; 탄화수소 아릴 예는 주로 페닐, 나프틸, 안트라키닐, 안트라세닐, 플루오레닐, 특히 페닐을 비롯한 C₆-C₁₈이다. 헤테로아릴, 예컨대 C₁-C₃헤테로아릴 또는 C₄-C₁₉헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로원자, 특히 그 중에서도 N, O, S로부터 선택된 것을 함유하고 방향족 고리를 형성하는 아실 기를 의미하고; 예로서 피리딜, 피리미딜, 피리다질, 피라질, 티에닐, 벤조티에닐, 디티에닐, 피릴, 푸릴, 벤조푸릴, 인딜, 카르바졸릴, 벤조트리아졸릴, 키놀릴, 이소키놀릴, 트리아지닐, 테트라히드로나프틸, 피라졸릴,

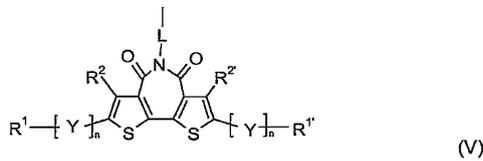


디아졸릴, 트리아졸릴, 이미다졸릴, 또는 화학식 의 잔기를 포함한다.

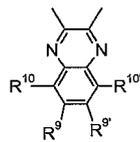
[0215] 바람직한 것은 C₄-C₁₈아릴, 예를 들면 페닐, 나프틸, 피리딜, 테트라히드로나프틸, 푸릴, 티오펜, 피릴, 키놀릴, 이소키놀릴, 안트라키닐, 안트라세닐, 퀘안트릴, 피레닐, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조티에닐로부터 선택된 것, 특히 C₆-C₁₀아릴이고; 가장 바람직한 것은 페닐, 나프틸, 푸릴, 티에닐이다. 본 발명의 화학식 I에서 일부 특정 헤테로아릴 기는 그 화합물을 다이머로서 분류하는 (보통 치환된) 디티오펜 부분을 포함하고; 그 예로는 하기 화학식 IV 및 V의 부분이 있으며,

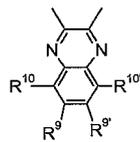


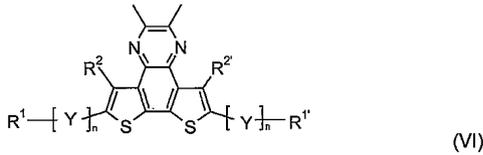
[0216]



[0217]



[0218] 또는, R³ 및 R^{3'}이 함께 가교 기 를 형성하고, 여기서 R⁹ 및 R¹⁰, 및 R^{9'} 및 R^{10'}가 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 각각 치환된 티에닐 고리를 생성하여 하기 화학식 VI의 부분을 형성하는 경우가 있다:



[0219]

[0220]

상기 화학식 IV-VI에서, 모든 기호는 화학식 I에 대하여 정의된 바와 같고; L은 2가 유기 연결 기, 예컨대 알킬렌(예를 들면, C₂-C₁₂), 페닐렌, 시클로알킬렌을 의미하며; A₁은 2가 부분 O, S, NR이다.

[0221]

할로젠은 I, Br, Cl, F, 바람직하게는 Cl, Br, 특히 Br를 나타낸다.

[0222]

알킬은 임의의 비환식 포화 1가 히드رو카르빌 기를 의미하고; 알케닐은 그러한 기를 나타내지만, 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합(예컨대, 알릴 내의 것)을 함유하는 것을 나타내고; 유사하게는 알키닐은 그러한 기를 나타내지만, 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합(예컨대, 프로파르길 내의 것)을 함유하는 것을 나타낸다. 알케닐 또는 알키닐 기가 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 경우, 이러한 결합은 보통 축적되지 않지만, 교대 순서로, 예컨대 $-\text{[CH=CH]}_n$ 또는 $-\text{[CH=C(CH}_3\text{)]}_n$ 로 배열될 수 있으며, 여기서 n은 예를 들면 2-50 범위일 수 있다. 달리 정의되어 있지 않는 경우, 바람직한 알킬은 1-2개의 탄소 원자를 함유하고; 바람직한 알케닐 및 알키닐은 각각 2-22개의 탄소 원자, 특히 3-22개의 탄소 원자를 함유한다.

[0223]

개재되어 있는 것으로 나타내는 경우, 1개 이상, 특히 2개 이상의 탄소 원자의 임의 알킬 부분, 또는 다른 부분의 일부인 그러한 알킬 또는 알킬렌 부분은 헤테로작용기, 예컨대 O, S, COO, OCN¹⁰, OCOO, OCONR¹⁰, NR¹⁰CNR¹⁰, 또는 NR¹⁰에 의해 개재될 수 있고, 여기서 R¹⁰은 H, C₁-C₁₂알킬, C₃-C₁₂시클로알킬, 페닐이다. 그 부분은 그러한 스페이서 기 중 하나 이상에 의해 개재될 수 있으며, 각각의 경우 하나의 그 기는 일반적으로 알킬 또는 알킬렌 부분의 하나의 탄소-탄소 결합 또는 그 부분이 결합되는 탄소-탄소 결합 내로 삽입된다. 헤테로-헤테로 결합, 예를 들면 O-O, S-S, NH-NH 등은 보통 일어나지 않고; 개재된 알킬이 추가적으로 치환되는 경우, 치환기는 일반적으로 헤테로원자에 대하여 α로 존재하지 않는다. 유형 -O-, -NR¹⁰-, -S- 중 2개 이상의 개재 기가 하나의 라디칼 중에 존재하는 경우, 그 기는 종종 동일하다. 개재된 시클로알킬에 대한 예로는 디옥사닐, 모르폴리닐, 피페리디닐, 피페라지닐이 있다.

[0224]

용어 알킬은, 어디든 사용되는 경우, 주로 특히 비개재되고, 적당한 경우, 치환된 C₁-C₂₂알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실을 포함한다. 알콕시는 알킬-O-이고; 알킬티오는 알킬-S-이다.

[0225]

할로알킬은 할로젠에 의해 치환된 알킬을 나타내고; 이는 퍼할로젠화 알킬, 예컨대 퍼플루오로알킬, 특히 C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬을 포함하며, 분지형 또는 비분지형 라디칼, 예를 들면 -CF₃, -CF₂CF₃, -CF₂CF₂CF₃, -CF(CF₃)₂, -(CF₂)₃CF₃, 및 -C(CF₃)₃ 등이 있다.

[0226]

아르알킬은, 주어진 정의 내에서, 보통 치환될 수 있는, C₇-C₂₄아르알킬 라디칼, 바람직하게는 C₇-C₁₅아르알킬 라디칼, 예를 들면 벤질, 2-벤질-2-프로필, β-펜에틸, α-메틸벤질, α, α-디메틸벤질, ω-페닐-부틸, ω-페닐-옥틸, ω-페닐-도데실 등; 또는 페닐 고리 상에 1개 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기에 의해 치환된 페닐-C₁-C₄알킬, 예를 들면 2-메틸벤질, 3-메틸벤질, 4-메틸벤질, 2,4-디메틸벤질, 2,6-디메틸벤질, 4-tert-부틸벤질 또는 3-메틸-5-(1',1',3',3'-테트라메틸-부틸)-벤질 등으로부터 선택된다.

[0227]

용어 알케닐, 어디든 사용되는 경우, 알케닐은 주로 비개재되고 필요한 경우 치환된 C₂-C₂₂알킬, 예컨대 비닐, 알릴 등을 포함한다.

[0228]

알키닐, 예컨대 C₂-C₂₄알키닐은 비치환 또는 치환될 수 있는 바람직한 직쇄형 또는 분지쇄형 C₁-C₈알키닐, 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-옥

틴-8-일, 1-노닌-9-일, 1-데신-10-일, 또는 1-테트라코신-24-일 등이다.

[0229] 지방족 시클릭 부분은 시클로알킬, 지방족 헤테로시클릭 부분 뿐만 아니라 이들의 불포화 변형, 예컨대 시클로알케닐을 포함한다. 시클로알킬, 예컨대 C₃-C₁₈시클로알킬은 바람직하게는 C₃-C₁₂시클로알킬 또는 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기에 의해 치환된 상기 시클로알킬이고, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 메틸시클로펜틸, 디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실, 디메틸시클로헥실, 트리메틸시클로헥실, tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로도데실, 1-아다만틸, 또는 2-아다만틸을 포함한다. 시클로헥실, 1-아다만틸 및 시클로펜틸이 가장 바람직하다. C₃-C₁₂시클로알킬은 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실, 시클로도데실을 포함하고; 이들 잔기 중 바람직한 것은 C₃-C₆시클로알킬 뿐만 아니라 시클로도데실, 특히 시클로헥실이다. 존재하는 추가 고리 구조식은 보통 5 내지 7개의 고리 구성원, 이들 중에서 특히 1개 이상, 특히 1-3개 헤테로부분, 보통 O, S, NR¹⁰(R¹⁰은 개재 NR¹⁰ 기에 대하여 상기 정의된 바와 같음)로부터 선택된 것을 함유하는 헤테로시클릭 지방족 고리(헤테로시클로알킬)이고, 예로서는 S, O 또는 NR¹⁰에 의해 개재되는 C₄-C₁₈시클로알킬, 예컨대 피페리딘, 테트라히드로푸라닐, 피페라지닐 및 모르폴린을 포함하며; C₂-C₄헤테로시클로알킬에 대한 예는 옥시라닐, 옥세타닐, 피페라지닐, 모르폴리닐을 포함한다. 불포화 변형은 2개의 인접 고리 구성원 상의 수소 원자의 추출에 의해 동시에 그 구성원들 간의 이중 결합의 형성과 더불어 그러한 구조식으로부터 유도될 수 있고; 그러한 부분에 대한 예로는 시클로헥세닐이 있다.

[0230] 알콕시, 예컨대 C₁-C₂₄알콕시는 직쇄형 또는 분지쇄형 라디칼, 예를 들면 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.

[0231] C₆-C₁₈시클로알콕시는 예를 들면 시클로펜틸옥시, 시클로헥실옥시, 시클로헵틸옥시 또는 시클로옥틸옥시, 또는 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 상기 시클로알킬, 예를 들면 메틸시클로펜틸옥시, 디메틸시클로펜틸옥시, 메틸시클로헥실옥시, 디메틸시클로헥실옥시, 트리메틸시클로헥실옥시 또는 tert-부틸시클로헥실옥시이다.

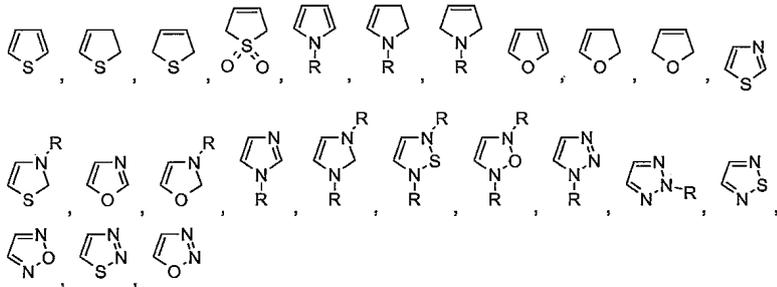
[0232] C₆-C₂₄아릴옥시는 전형적으로 페녹시 또는 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기에 의해 치환된 페녹시, 예컨대 o-, m- 또는 p-메틸페녹시, 2,3-디메틸페녹시, 2,4-디메틸페녹시, 2,5-디메틸페녹시, 2,6-디메틸페녹시, 3,4-디메틸페녹시, 3,5-디메틸페녹시, 2-메틸-6-에틸페녹시, 4-tert-부틸페녹시, 2-에틸페녹시 또는 2,6-디에틸페녹시 등이다.

[0233] C₆-C₂₄아르알콕시는 전형적으로 페닐-C₁-C₉알콕시, 예컨대, 벤질옥시, α-메틸벤질옥시, α, α-디메틸벤질옥시 또는 2-페닐에톡시 등이다.

[0234] C₁-C₂₄알킬티오 라디칼은 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬티오 라디칼, 예컨대 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 이소프로필티오, n-부틸티오, 이소부틸티오, 펜틸티오, 이소펜틸티오, 헥실티오, 헵틸티오, 옥틸티오, 데실티오, 테트라데실티오, 헥사데실티오 또는 옥타데실티오티오 등이다.

[0235] 실릴, 예컨대 SiRR'R"는, 상기 정의된 바와 같이, 비치환 또는 치환된 히드로카르빌 또는 히드로카르빌옥시(여기서 치환기는 치환된 실릴을 제외한 것이 바람직함)로부터 선택된 2개 또는 바람직하게는 3개의 부분에 의해 치환된 Si, 또는 비치환 또는 치환된 헤테로아릴에 의해 치환된 Si인 것이 바람직하다. Si가 단지 2개의 치환기를 보유하는 경우, 그 실릴기는 유형 -SiH(R²)을 가지며, 여기서 R²은 히드로카르빌 또는 히드로카르빌옥시인 것이 바람직하다. 바람직한 히드로카르빌(옥시)는 C₁-C₂₀알킬(옥시), 아릴(옥시), 예컨대 페닐(옥시), C₁-C₉알킬페닐(옥시)이고, 여기서 "(옥시)"는 존재할 수 있거나 존재하지 않을 수 있는 임의의 링커 "-O-"를 의미한다. 보다 바람직한 것은 3개의 C₁-C₂₀-알킬 또는 -알콕시 치환기의 것이고, 즉 치환된 실릴은 C₁-C₂₀-알킬 또는 -알콕시, 특히 3개의 C₁-C₈-알킬 치환기, 예컨대 메틸, 에틸, 이소프로필, t-부틸 또는 이소부틸인 R¹²를 지닌 Si(R¹²)₃이다.

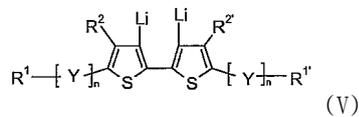
[0236] 폐환에 의해, 예를 들면 2개 이상의 인접 잔기를 연결하여 가교를 형성함으로써 정식으로 형성된 시클릭 구조식은 종종 총 5 내지 12개의 고리 원자를 포함한다. 그 예로는 탄화수소 고리, 예컨대 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 펜안트라센, 시클로지방족 고리, 예컨대 C₅-C₁₂시클로알킬, 상기 보다 상세히 설명된 바와 같은 헤테로아릴, 또는 헤테로시클릭 고리, 예컨대 모르폴린, 피페리딘, 피페라진, 테트라히드로푸란이 있다. 인접 기, 예컨대 R³ 및 R^{3'}, 비시날 R⁷ 및 R^{7'}, 인접 잔기 R⁹ 및 R^{9'}, 또는 R⁹ 및 R¹⁰ 및/또는 R⁹ 및 R^{10'}은, 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 N, O, S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 5원 비치환 또는 치환된 5원 비치환 또는 치환된 헤테로시클릭 고리를 형성하고, 그 결과로 생성된 구조식은 종종 하기 화학식으로부터 유래된다.



[0237]

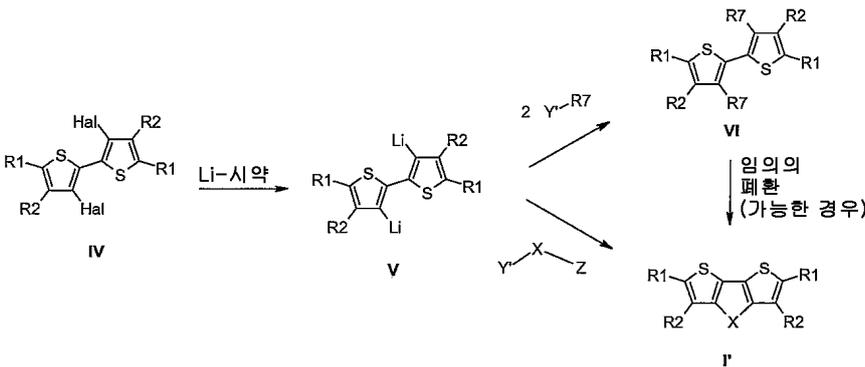
[0238] 이들은 지시된 바와 같이 R에 의해 또는 가능한 그외에서 다른 치환기에 의해 비치환 또는 치환되고, 여기서 비시날 sp² 혼성화된 탄소 원자는 잔류 구조식에 결합되어 있다. 이들 중에서도 특히 불포화 고리, 즉 가능한 최대 이중 결합 수를 함유하는 것이 바람직하다.

[0239] 본 발명 화합물의 제조를 위한 다이머 티오펜 추출물의 제조에서 주요 단계는 중간체 3,3'-디티오-2,2'-디티오펜의 반응에 관한 것이다:



[0240]

[0241] 상기 식 중에서, 잔기는 상기 보다 상세히 정의되어 있다: 특히 바람직한 것은 n = 0인 하나의 것이다. 그 중간체는, 하기 반응식에 따라, 보통 동일계에서 형성되고, 추가로 반응되어 원하는 3,3'-이중 치환된 디티오펜을 형성하게 된다.



[0242]

[0243] Hal은 할로젠, 특히 Br를 의미하고, 추가의 잔기는 상기 정의된 바와 같으며, 여기서 동일하게 명명된 잔기, 예컨대 R¹은 동일하거나 상이할 수 있다(계류 중인 출원 번호 PCT/EP2009/052646 참조). R¹은 보통 수소, 바람직하게는 할로젠(예컨대, Br) 또는 실릴(예를 들면, 상기 정의된 바와 같은 SiR⁴R⁵R⁶입)과는 상이하다. Y' 및 Z는 티에닐-리튬과 공유 결합을 형성할 수 있는 부분으로부터 선택되는 것이 유리하고, 적합한 시약 Y'-R 및 Y'-X-Z에 적합한 예는 DMF, CO₂, 에스테르, 아마이드, 아실클로라이드, 카르바모일클로라이드, 클로로실란, 보로네이트 등이다. 그 리튬화 시약은 Li-알킬, 예컨대 부틸리튬이다. 그 반응은 보통 해당 기술 분야에 공지된 리튬 반응과 유사하게, 예를 들면 산소 배제 하에(예를 들면, N₂, Ar를 사용함), 저온(예를 들면, -100°C 내지 0°C)에서,

적합한 용매, 예컨대 에테르(디에틸에테르, THF, 디옥산 등) 또는 탄화수소(예를 들면, C₅-C₈ 알칸)를 사용하여 수행한다.

- [0244] 화학식 I의 화합물로의 추가 전환에 대한 반응성 가교 기 X는 예를 들면 -CO-CO-로서(예를 들면, 1,4-디메틸피페라진-2,3-디온과의 폐환 반응을 통해 얻어질 수 있는 것; 본 발명의 실시예 18 및 21 참조) 또는 -CO-NR-CO-로서(예를 들면, CO₂/아세트산 무수물을 사용하는 폐환 반응, 이어서 아미노화를 통해 얻어질 수 있는 것; 본 발명의 실시예 10 참조) 존재한다
- [0245] 본 발명에 따른 화합물은 반도체로서 유용하고, 유기 용매 중에서의 매우 우수한 용해도 및 매우 우수한 필름 형성 특성을 갖는다. 게다가, 고 에너지 전환 효율, 매우 우수한 전계 효과 이동도, 우수한 온/오프 전류 비율 및/또는 매우 우수한 안정성은, 본 발명에 따른 폴리머가 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 광기전력 디바이스(태양 전지) 및 광다이오드에서 사용될 때, 관찰될 수 있다. 따라서, 추가로 본 발명은 경질 또는 연질 고체 기판 상에 5 내지 1000 nm 범위의 두께를 갖는 층으로서 청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 하나의 항에 따른 화합물을 포함하는, 특히 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물, 및/또는 올리고머 또는 폴리머를 함유하는 반도체 디바이스, 특히 다이오드, 광다이오드, 유기 광기전력(PV) 디바이스(태양 전지), 유기 전계 효과 트랜지스터, 또는 다이오드 및/또는 광다이오드 및/또는 유기 전계 효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지를 포함하는 디바이스에 관한 것일 뿐만 아니라 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물, 및/또는 올리고머 또는 폴리머를 포함하는 유기 반도체 재료, 층 또는 성분에 관한 것이다.
- [0246] 추가로 본 발명은 유기 반도체 디바이스를 제조하는 공정을 포함하고, 이 공정은 유기 용매 중의 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물, 및/또는 올리고머 또는 폴리머의 용액 및/또는 분산액을 적당한 기판에 도포하는 단계 및 그 용매를 제거하는 단계를 포함한다.
- [0247] 따라서, 본 발명은 배터리, 배열 층에서 또는 유기 전계 효과 트랜지스터, 집적 회로, 박막 트랜지스터, 디스플레이, RFID 태그, 전자발광 또는 광발광 디바이스, 디스플레이의 백라이트, 광기전력 또는 센서 디바이스, 전하 주입 층, 광다이오드, 쇼키트 다이오드, 메모리 디바이스(예를 들면, FeFET), 평탄화 층, 정전기 방지 제품, 전도성 기판 또는 패턴, 광전도체, 또는 전자광그래픽 적용 또는 기록 재료에서 전하 수송 물질, 반도체성 물질, 전기 전도성 물질, 광전도성 물질, 발광 물질, 표면 개질 물질, 전극 물질로서 상기 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물, 및/또는 올리고머 또는 폴리머의 용도를 포함한다.
- [0248] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 본 발명의 화합물은 반도체 디바이스에서 반도체 층으로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 본 발명의 중합체, 또는 유기 반도체 물질, 층 또는 성분을 포함하는 반도체 디바이스에 관한 것이다. 그 반도체 디바이스는 특히 유기 광기전력(PV) 디바이스(태양 전지), 광다이오드 또는 유기 전계 트랜지스터이다.
- [0249] 다수 유형의 반도체 디바이스가 존재한다. 모든 당업자에게는 하나 이상의 반도체 물질의 재료의 존재가 일반적이다. 반도체 디바이스는, 예를 들면 문헌[S. M. Sze in Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York (1981)]에 기술되어 있다. 그러한 디바이스는 정류기, 트랜지스터(이들 중에는 p-n-p, n-p-n, 및 박막 트랜지스터를 비롯한 수 많은 유형이 존재함), 발광 반도체 디바이스(예를 들면, 디스플레이 용도에서의 유기 발광 다이오드 또는 예를 들면 액정 디스플레이에서의 백라이트), 광전도체, 전류 에미터, 태양 전지, 써미스터(thermistor), p-n 접합부, 전계 효과 다이오드, 쇼트키 다이오드 등을 포함한다. 각각의 반도체 디바이스에서, 반도체 물질은 하나 이상의 금속, 금속 산화물, 예컨대 주석인듐 산화물(ITO) 및/또는 절연체와 배합되어 그 디바이스를 형성한다. 반도체 디바이스는 공지된 방법, 예컨대 문헌[Peter Van Zant in Microchip Fabrication, Fourth Edition, McGraw-Hill, New York (2000)]에 기술된 것 등에 의해 제조 또는 제작될 수 있다. 특히, 유기 전자 부품은 문헌[D. R. Gamota et al. in Printed Organic and Molecular Electronics, Kluwer Academic Publ., Boston, 2004]에 의해 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.
- [0250] 트랜지스터 디바이스의 매우 유용한 유형, 박막 트랜지스터(TFT)는 일반적으로 게이트 전극, 게이트 전극 상의 게이트 유전체, 소스 전극 및 게이트 유전체에 인접한 드레인 전극, 및 게이트 유전체에 인접하고 소스 및 드레인 전극에 인접한 반도체 층을 포함한다[예를 들면, 문헌(S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition, John Wiley and Sons, page 492, New York (1981))을 참조할 수 있다}. 이러한 부품은 다양한 배열로 조립될 수 있다. 보다 구체적으로, OFET는 유기 반도체 층을 갖는다.
- [0251] 전형적으로, 기판은 제조, 시험 및/또는 사용 중에 OFET를 지지한다. 임의로, 그 기판은 OFET에 전기적 작용을 제공할 수 있다. 유용한 기판 물질은 유기 및 무기 물질을 포함한다. 예를 들면, 기판은 다양한 적당한 형태의

규소를 포함한 규소 물질, 무기 유리, 세라믹 호일, 폴리머 물질(예를 들면, 아크릴, 폴리에스테르, 에폭사이드, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리케톤, 폴리(옥시-1,4-페닐렌옥시-1,4-페닐렌카르보닐-1,4-페닐렌)(경우에 따라서는 폴리(에테르 에테르 케톤 또는 PEEK라고도 칭함), 폴리노르보르넨, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리(에틸렌 나프탈렌카르복실레이트)(PEN), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET), 폴리(페닐렌 설파이드)(PPS), 충전된 폴리머 물질(예를 들면, 섬유 강화된 플라스틱(FRP)) 및 코팅된 금속 호일을 포함한다.

[0252] 게이트 전극은 임의의 유용한 전도성 물질일 수 있다. 예를 들면, 게이트 전극은 도핑된 규소, 또는 금속, 예컨대 알루미늄, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 탄탈 및 티탄을 포함할 수 있다. 전도성 산화물, 예컨대 주석 인듐 산화물, 또는 카본 블랙/흑연 또는 콜로이드성 현탁액으로 구성되고 임의로 폴리머 결합체를 함유하는 전도성 잉크/페이스트가 또한 사용될 수 있다. 또한 전도성 폴리머, 예를 들면 폴리아닐린 또는 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)/폴리(스티렌 설포네이트)(PEDOT: PSS)도 사용될 수 있다. 게다가, 이들 물질의 합금, 조합 및 다층이 유용할 수 있다. 일부 OFET에서, 동일 물질은 게이트 전극 작용을 제공할 수 있고 또한 기판의 지지체 작용을 제공할 수도 있다. 예를 들면, 도핑된 규소는 게이트 전극으로서 작용할 수 있고 OFET를 지지할 수 있다.

[0253] 게이트 유전체는 일반적으로 게이트 전극 상에 제공된다. 이 게이트 유전체는 전기적으로 OFET 다바이스의 잔부로부터 게이트 전극을 전기적으로 절연시킨다. 게이트 유전체에 대한 유용한 물질은 예를 들면 전기 절연 무기 물질을 포함할 수 있다.

[0254] 게이트 유전체(절연체)는 산화물, 질화물과 같은 물질일 수 있거나, 또는 그것은 강자성 절연체(예를 들면, 폴리(비닐리덴 플루오라이드/트리플루오로에틸렌) 또는 폴리(m-크실렌 아디파미드)와 같은 유기 물질)의 부류로부터 선택된 물질일 수 있거나, 또는 그것은 예를 들어 문헌[J. Veres et al. Chem. Mat. 2004, 16, 4543; 또는 A. Facchetti et al. Adv. Mat. 2005, 17, 1705]에 기술된 바와 같이 유기 폴리머 절연체(예를 들면, 폴리(메트크릴레이트), 폴리(아크릴레이트), 폴리이미드, 벤조시클로부텐(BCB), 파릴렌, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤론(PVP), 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트)일 수 있다. 게이트 유전체에 유용한 물질의 특징 예는 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (BZT)(이들에 국한되는 것은 아님)을 비롯하여, 스트론티에이트, 탄탈레이트, 티타네이트, 지르코네이트, 알루미늄 산화물, 규소 산화물, 탄탈 산화물, 티탄 산화물, 규소 질화물, 바륨 티타네이트, 바륨 스트론튬 티타네이트, 바륨 지르코네이트 티타네이트, 아연 셀렌화물, 및 아연 황화물을 포함한다. 게다가, 합금, 하이브리드 물질(예를 들면, 폴리실록산 또는 나노입자-충전된 폴리머) 배합물, 및 이들 물질의 다층이 또한 게이트 유전체에 사용될 수 있다. 그 유전체 층의 두께는, 예를 들면 약 10 내지 1000 nm, 보다 구체적으로 약 100 내지 500 nm이고, 이는 0.1-100 나노패러드(nF) 범위의 커패시턴스를 제공한다.

[0255] 소스 전극 및 드레인 전극은 게이트 유전체에 의해 게이트 전극으로부터 분리되고, 반면에 유기 반도체 층은 소스 전극 및 드레인 전극 위에 또는 아래에 존재할 수 있다. 그 소스 전극 및 드레인 전극은 반도체 층에 저 옴 저항 접촉을 유리하게 제공하는 임의의 유용한 전도성 물질일 수 있다. 유용한 물질은 게이트 전극에 대하여 상기 기술된 대부분 물질, 예를 들면 알루미늄, 바륨, 칼슘, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 티탄, 폴리아닐린, PEDOT:PSS, 다른 전도성 단량체 또는 폴리머, 이들의 합금, 이들의 배합물 및 이들의 다층을 포함한다. 해당 기술 분야에 공지되어 있는 바와 같이, 이들 물질의 일부는 n-유형 반도체 물질과 함께 사용하기에 적합하고, 나머지는 p-형 반도체 물질과 함께 사용하기에 적합하다.

[0256] 박막 전극(즉, 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극)은 임의의 유용한 수단, 예컨대 물리적 증착(예를 들면, 열적 증발 또는 스퍼터링) 또는 (잉크젯) 인쇄 방법에 의해 제공될 수 있다. 이들 전극의 패터닝은 공지된 방법, 예컨대 새도우 마스크, 어디티브(additive) 포토리소그래피, 서브트랙티브(subtractive) 포토리소그래피, 프린팅, 마이크로콘택트 프린팅, 및 패터닝 코팅에 의해 달성될 수 있다.

[0257] 추가로, 본 발명은

[0258] 기판 상에 배치된 복수의 전기적 전도성 게이트 전극,

[0259] 상기 전기적 전도성 게이트 전극 상에 배치된 게이트 절연체 층,

[0260] 상기 절연체 층 상에 배치된 전기적 전도성 소스 및 드레인 전극의 복수 세트로서, 상기 세트 각자가 상기 게이트 전극 각각과 배열 상태로 존재하는 것인 복수의 세트,

[0261] 상기 게이트 전극을 실질적으로 오버래핑하는 상기 절연체 층 상에 소스 전극과 드레인 전극 간의 채널에 배치된 유기 반도체 층

- [0262] 을 포함하는 유기 전계 효과 트랜지스터 디바이스를 제공하고, 여기서 상기 유기 반도체 층은 본 발명의 화합물 또는 유기 반도체 물질 또는 성분을 포함한다.
- [0263] 추가로, 본 발명은
- [0264] 기판 상에 복수의 전기적 전도성 게이트 전극을 증착시키는 단계,
- [0265] 상기 전기적 전도성 게이트 전극 상에 게이트 절연체 층을 증착시키는 단계,
- [0266] 상기 층 상에 전기적 전도성 소스 및 드레인 전극의 복수 세트를, 상기 세트 각자가 상기 게이트 전극 각자와 배열 상태로 존재하도록, 증착시키는 단계,
- [0267] 상기 절연체 층 상에 본 발명의 화합물의 층을, 상기 본 발명 화합물 또는 본 발명 화합물을 포함하는 혼합물의 층이 상기 게이트 전극을 실질적으로 오버래핑하도록, 증착시킴으로써 박막 트랜지스터 디바이스를 생성하는 단계
- [0268] 를 포함하는, 박막 트랜지스터 디바이스를 제조하는 공정을 제공한다.
- [0269] 대안적으로, OFET는 예를 들면 열적 성장된 산화물 층으로 피복된 고도로 도핑된 규소 기판 상에 소분자 또는 폴리머를 용액 증착시키고 이어서 진공 증착을 수행하며, 소스 및 드레인 전극의 패터화를 수행함으로써 제조할 수 있다.
- [0270] 또다른 접근법에서, OFET는 열적 성장된 산화물로 피복된 고도로 도핑된 규소 기판 상에 소스 및 드레인 전극을 증착시키고 이어서 해당 화합물의 용액 증착을 수행하여 박막을 형성시킴으로써 제조된다.
- [0271] 게이트 전극은 또한 기판 또는 전도성 물질, 예컨대 전도성 폴리머 상의 패터화된 금속 게이트 전극일 수 있고, 이것은 이어서 그 패터화된 게이트 전극 상에 용액 코팅에 의해 또는 진공 증착에 의해 절연체로 코팅될 수 있다.
- [0272] 임의의 적합한 용매는 본 출원의 화합물을 용해 및/또는 분산시키는데 사용될 수 있으며, 단 그 용매는 불활성이고 통상적인 건조 수단(예를 들면, 가열, 감압, 기류 등의 적용)에 의해 기판으로부터 일부 또는 전부 제거될 수 있어야 한다. 본 발명의 반도체를 처리하기에 적합한 유기 용매는 방향족 또는 지방족 탄화수소, 할로젠화, 예컨대 염소화 또는 불소화 탄화수소, 에스테르, 에테르 아미드, 예컨대 클로로포름, 테트라클로로에탄, 테트라히드로푸란, 톨루엔, 테트라린, 데칼린, 아니솔, 크실렌, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 디메틸 포름아미드, 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 바람직한 용매는 크실렌, 톨루엔, 테트라린, 데칼린, 염소화된 것들, 예컨대 클로로포름, 클로로벤젠, 오르토-디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 및 이들의 혼합물이다. 이어서, 그 용액 및/또는 분산액은 스핀 코팅, 딥 코팅, 스크린 프린팅, 마이크로컨택트 프린팅, 닥터 블레이딩 또는 해당 기술 분야에 공지된 다른 용액 도포 기법과 같은 방법에 의해 기판 상에 도포되어 반도체성 물질의 박막을 형성하게 된다.
- [0273] 용어 "분산액"은 용매 중에 충분히 용해되지 않는, 본 발명의 반도체 물질을 포함하는 임의의 조성물을 포함한다. 이 분산액은
- [0274] 본 발명의 화합물 또는 본 발명의 화합물을 함유하는 혼합물, 또는 용매를 적어도 포함하는 조성물을 선택하는 단계로서, 화합물은 실온에서 용매 중의 보다 낮은 용해도를 나타내지만, 고온에서 용매 중의 보다 큰 용해도를 나타내고, 조성물은 고온이 교반 없이 제1 저온으로 저하될 때 겔을 형성하는 것인 단계,
- [0275] 고온에서 그 화합물의 적어도 일부를 용매 중에 용해시키는 단계,
- [0276] 조성물의 온도를 고온에서 제1 저온으로 저하시키는 단계,
- [0277] 조성물을 교반하여 임의의 겔화를 방지하는 단계로서, 교반은 조성물의 고온을 제1 저온으로 저하시키기 이전에, 동시에 또는 이후에 아무 때나 개시하는 것인 단계,
- [0278] 조성물의 층을 증착시키는 단계로서, 조성물은 고온보다 낮은 제2 저온에 존재하는 것인 단계, 및
- [0279] 층을 적어도 부분적으로 건조시키는 단계
- [0280] 에 의해 도포된다.
- [0281] 분산액은 또한 (a) 용매, 결합제 수지, 및 임의의 분산화제를 포함하는 연속 상, 및 (b) 본 발명의 화합물 또는

본 발명의 화합물을 포함하는 혼합물을 포함하는 분산상으로 구성될 수 있다. 용매 중의 본 발명의 화합물의 용해도는 예를 들면 0% 내지 약 20% 용해도, 특히 0% 내지 약 5% 용해도로 다양할 수 있다.

- [0282] 바람직하게는, 유기 반도체 층의 두께는 약 5 내지 약 1000 nm의 범위 내에 있고, 특히 그 두께는 약 10 내지 약 100 nm의 범위 내에 있다.
- [0283] 본 발명의 화합물은 반도체 디바이스의 유기 반도체 층으로서 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다. 그 층은 임의의 유용한 수단, 예를 들면 증착(비교적 저분자량을 지닌 물질의 경우) 및 프린팅 기법과 같은 임의의 유용한 수단에 의해 제공될 수 있다. 본 발명의 화합물은 유기 용매 중에 충분히 가용성일 수 있고, 용액 증착 및 패터닝될 수 있다(예를 들면, 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 플렉소 프린팅, 오프셋 프린팅, 스크린 프린팅, 마이크로컨택트(웨이브)-프린팅, 드롭 또는 존 캐스팅 또는 다른 기타 기법을 들 수 있다).
- [0284] 본 발명의 화합물은 복수의 OTFT를 포함하는 집적 회로에서 뿐만 아니라 다양한 전극 물품에서 사용될 수 있다. 그러한 물품은 예를 들면 라디오 주파수 확인(RFID) 태그, 연결 디스플레이를 위한 후면(backplane)(예를 들면, 퍼스날 컴퓨터, 휴대폰, 또는 휴대용 장치에서 사용하기 위한 것), 스마트 카드, 메모리 디바이스, 센서(예를 들면, 광-, 이미지-, 바이오-, 화학적-, 기계적- 또는 온도-센서), 특히 광다이오드, 또는 보안 장치 등을 포함한다. 양극성(ambi-polarity)에 기인하여, 그 물질은 또한 유기 발광 트랜지스터(OLET)에 사용될 수 있다. 발광 다이오드(OLED 또는 OLET)에 특히 적합한 것은 하나 이상의 발광성(특히 인광성) 공단량체(예를 들면, 상기 보다 상세히 설명되어 있는 화학식 (1) 또는 (2)의 것)를 포함하는 본 발명의 코폴리머이다.
- [0285] 본 발명의 추가 양태는 본 발명의 하나 이상의 화합물을 포함하는 유기 반도체 물질, 층 또는 성분이다. 추가 양태는 유기 광기전력(PV) 디바이스(태양 전지), 광다이오드, 또는 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)에서 본 발명의 폴리머 또는 물질의 용도에 관한 것이다. 추가 양태는 본 발명의 폴리머 및 물질을 포함하는 유기 광기전력(PV) 디바이스(태양 전지), 광다이오드, 또는 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)이다.
- [0286] 본 발명의 화합물은 전형적으로 유기 층 또는 막의 형태로, 바람직하게는 두께가 30 마이크로미터 미만인 것인 유기 반도체로서 사용되고 있다. 전형적으로, 본 발명의 반전도성 층은 최대 1 마이크로미터(=1 μm) 두께를 갖고, 한편 그 층은 필요하다면 더 두꺼울 수 있다. 다양한 전극 디바이스 용도의 경우, 그 두께는 또한 약 1 마이크로미터 이하이다. 예를 들면, OFET에 사용하는 경우, 그 층 두께는 전형적으로 100 nm 이하일 수 있다. 층의 정확한 두께는 예를 들면 층이 사용되는 전자 디바이스의 요건에 따라 좌우된다.
- [0287] 예를 들면, OFET에서 드레인과 소스 간의 활성 반도체 채널은 본 발명의 층을 함유할 수 있다.
- [0288] 본 발명에 따른 OFET 디바이스는 바람직하게는
 - [0289] - 소스 전극,
 - [0290] - 드레인 전극,
 - [0291] - 게이트 전극,
 - [0292] - 반전도성 층,
 - [0293] - 하나 이상의 게이트 절연체 층, 및
 - [0294] - 임의로 기판
- [0295] 을 포함하고, 상기 반전도성 층은 본 발명의 하나 이상의 화합물을 포함한다.
- [0296] OFET 디바이스에서 게이트, 소스 및 드레인 전극 및 절연 및 반전도성 층은 임의의 순서로 배열될 수 있으며, 단 소스 및 드레인 전극은 절연 층에 의해 게이트 전극으로부터 분리되고, 게이트 전극 및 반도체 층은 둘 다 절연층과 접촉하고, 소스 전극 및 드레인 전극은 둘 다 반전도성 층과 접촉한다.
- [0297] 바람직하게는, OFET는 제1 면 및 제2 면을 갖는 절연체, 절연체의 제1 면 상에 위치한 게이트 전극, 절연체의 제2 면에 위치한 본 발명의 화합물을 포함하는 층, 및 복합 층 상에 위치한 드레인 전극 및 소스 전극을 포함한다.
- [0298] OFET 디바이스는 튜프 게이트 디바이스 또는 바텀 게이트 디바이스일 수 있다.
- [0299] OFET 디바이스의 적합한 구조물 및 제조 방법은 해당 기술 분야의 당업자에게 공지되어 있으며, 문헌, 예를 들

면 W003/052841에 기술되어 있다.

- [0300] 게이트 절연체 층은 예를 들면 플루오로폴리머, 예컨대 상업적으로 이용가능 한 Cytop 809M®, 또는 Cytop 107M®(from Asahi Glass) 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 게이트 절연체 층은 절연체 물질 및 하나 이상의 불소 원자를 지닌 하나 이상의 용매(플루오로 용매), 바람직하게는 퍼플루오로 용매를 포함하는 제형으로부터, 예를 들면 스핀 코팅, 닥터 블레이딩, 와이어 바 코팅, 분무 또는 딥 코팅, 다른 공지된 방법에 의해 증착된다. 적당한 퍼플루오로용매는 예를 들면 FC75®(Acros로부터 구입 가능함, 카탈로그 번호 12380)이다. 다른 적합한 플루오로폴리머 및 플루오로용매는 종래 기술에 공지되어 있으며, 예를 들면 퍼플루오로폴리머 Teflon AF® 1600 또는 2400(DuPont 제품), 또는 Fluoropel®(Cytonix로부터 구입 가능함) 또는 퍼플루오로용매 FC 43®(Acros, No. 12377)와 같은 것들이다.
- [0301] 본 발명의 화합물을 포함하는 반전도성 층은 적어도 또다른 물질을 추가로 포함할 수 있다. 그 다른 물질은 본 발명의 다른 화합물, 반전도성 폴리머, 폴리머 결합제, 본 발명의 화합물과는 상이한 유기 소분자, 탄소 나노튜브, 플러렌 유도체, 무기 입자(양자 도트, 양자 로드, 양자 트리포드, TiO₂, ZnO 등), 전도성 입자(Au, Ag 등) 및 게이트 유전체(PET, PS 등)에 대하여 기술된 것과 같은 절연체 물질일 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 상기 설명된 바와 같이, 반전도성 층은 또한 본 발명의 하나 이상의 화합물과 폴리머 결합제와의 혼합물로 구성된다. 폴리머 결합제에 대한 본 발명의 화합물의 비율은 5 내지 95%로 다양할 수 있다. 그 폴리머 결합제는 반결정질 폴리머, 예컨대 폴리스티렌(PS), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)이다. 이러한 기법을 이용하면, 전기 성능의 열화를 피할 수 있다(WO 2008/001123A1 참조).
- [0302] 본 발명의 화합물은 유기 광기전력(PV) 디바이스(태양 전지)에서 유리하게 사용된다. 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 PV 디바이스를 제공한다. 이러한 구성의 디바이스는 또한 정류 특성을 가질 수 있으므로, 또한 광다이오드라고 칭할 수 있다. 광반응성 디바이스는 광으로부터 전기를 발생시키는 태양 전지로서 그리고 광을 측정 및 검출하는 광검출기로서 그 용도를 갖는다.
- [0303] 그 PV 디바이스는 하기의 순서로
- [0304] (a) 캐소드(전극),
- [0305] (b) 임의로, 트랜지스터, 예컨대 알칼리 할로젠화물, 특히 플루오르화리튬,
- [0306] (c) 광활성 층,
- [0307] (d) 임의로 평활층,
- [0308] (e) 애노드(전극),
- [0309] (f) 기판
- [0309] 을 포함한다.
- [0310] 광활성 층은 본 발명의 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 그 광활성 층은 전자 도너 및 억셉터 물질로서 본 발명의 컨쥬게이트화 화합물 및 전자 수용체로서 플러렌, 특히 작용화된 플러렌 PCBM과 같은 것으로 구성된다. 헤테로접합 태양 전지의 경우, 활성 층은 본 발명의 화합물과 플러렌, 예컨대 [60]PCBM (= 6,6-페닐-C₆₁부티르산 메틸 에스테르), 또는 [70]PCBM,의 혼합물을 중량 1:1 내지 1:3의 비율로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0311] 후술하는 실시예는 단지 예시적인 것일 뿐 특허청구범위의 영역을 제한하기 위한 것이 아니다. 달리 특정하여 언급되어 있지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 한다.
- [0312] 중량 평균 분자량(Mw) 및 다분산도(Mw/Mn = PD)는 고온 겔 투과 크로마토그래피(HT-GPC)으로 측정한다 [Apparatus: GPC PL 220 from Polymer laboratories (Church Stretton, UK; now Varian) yielding the responses from refractive index (RI), Chromatographic conditions: Column: 3 "PLgel Olexis" column from Polymer Laboratories (Church Stretton, UK); with an average particle size of 13 μm (dimensions 300 x 8 mm I. D.) Mobile phase: 1 ,2,4-trichlorobenzene purified by vacuum distillation and stabilised by butylhydroxytoluene (BHT, 200 mg/l), Chromatographic temperature: 150°C; Mobile phase flow: 1 ml/min; Solute concentration: about 1 mg/ml; Injection volume: 200 μl; Detection: RI, Procedure of molecular weight calibration: Relative calibration is done by use of a set of 10 polystyrene calibration standards obtained from Polymer Laboratories(Church Stretton, UK) spanning the molecular weight range

from 1, 930,000 Da - 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 Da]. 고차 보정(polynomic calibration)을 이용하여 분자량을 보정하였다.

[0313] 하기 실시예에서 주어진 모든 폴리머 구조식은 설명된 중합 절차를 통해 얻어지는 폴리머 생성물의 이상적인 대표예이다. 2 이상의 성분이 서로 공중합된다면, 폴리머의 서열은 중합 조건에 따라 교번적이거나 불규칙할 수 있다.

[0314] 후술하는 실시예는 단지 예시 목적으로 포함되는 것이고 특허청구범위의 영역을 한정하는 것으로 해석되지 않는다. 달리 특별하게 언급되어 있지 않는 한, 실온은 18-23°C 범위의 온도를 의미하고, 유사하게 주위 조건은 또한 대기압을 의미한다. 약어는 다음과 같이 사용한다.

[0315] NBS: N-브로모숙신아미드

[0316] LDA: 리튬 디이소프로필아미드

[0317] THF: 테트라히드로푸란

[0318] TBME: tert-부틸 메틸에테르

[0319] AIBN: 2,2'-아조비스이소부티로니트릴

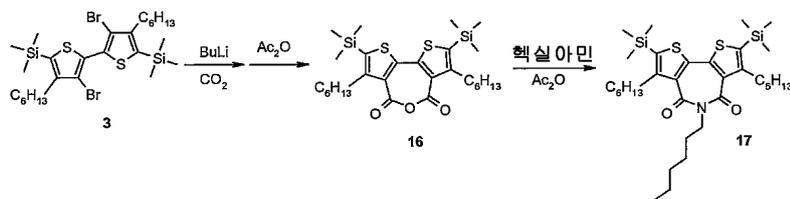
[0320] Mw: 분자량(중량 평균)

[0321] PDI: 다분산도

[0322] 실시예 1 : 스킴 중합에 대한 일반적 절차

[0323] 출발 물질은 적당한 α, ω -디(브로모아릴)단량체 (1)를 포함하였다. 3목 플라스크에서, (미리 아르곤으로 탈기된) 물 2.1 ml 중에 용해된 인산칼륨(K_3PO_4) 0.71 g을 테트라히드로푸란 10 ml 중의 화합물 1 1.0 g, 적당한 α, ω -디보론산 비스(1,3-프로판디올)에스테르의 형태인 제2 단량체 동등량, 트리-tert-부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트($(t-Bu)_3P^+HBF_4^-$) 16.0 mg 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)($Pd_2(dba)_3$) 26.0 mg의 탈기된 용액에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 50°C로 대략 13 시간 동안 가열하였다. 이어서, 브로모티오펜 18 mg 및 20 분 후에 티오펜-보론산 피나콜 에스테르를 첨가하여 중합 반응을 중지하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 메탄올 중에 침전시켰다. 잔류물은 펜탄을 사용하여 속슬랫 추출로 정제하고, 이어서 중합체를 시클로헥산으로 추출하고 건조시켰다.

[0324] 실시예 10: 빌딩 블록 17의 합성

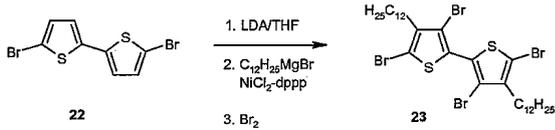


[0325]

[0326] a) 화합물 3(하기 실시예 11a와 유사하게 얻어진 것) 10 g을 하기 실시예 11c에서 설명된 바와 같이 리튬화하고, 이어서 -78°C로 냉각하였다. 고체 이산화탄소 5 g을 일부 첨가하고, 이 용액을 실온으로 가온하였다. 그 용액을 다시 0°C로 냉각하고, 희석된 HCl로 켄칭한 후, TBME로 2회 추출하였다. 합한 유기상을 염수로 세척하고, 황산나트륨으로 건조시키고, 증발 건조시켰다. 아세트산 무수물 50 ml를 잔류물에 첨가하고, 이 현탁액을 2 시간 동안 환류시켰다. 냉각시킨 후, 그 슬러리를 헥산으로 수회 추출하고, 합한 헥산 상을 증발 건조시키고, 진공 오븐에서 추가 건조시켜서 적백색 고체로서 7.4 g의 화합물 16을 얻었다.

[0327] b) 상기로부터 얻은 생성물을 THF 중에 용해시키고, 0°C에서 히드록실아민 2.2 eq.으로 처리하고, 1시간 동안 실온에서 교반하였다. 표준 후처리(TBME, 희석된 HCl, 염수) 후, 잔류물을 아세트산 중에 현탁시키고, 아세트산 무수물 및 아세트산나트륨 각각 10 eq.으로 처리하고, 16 시간 동안 환류시켰다. 이어서, 대부분의 용매를 증발시키고, 잔류물을 수성 중탄산나트륨 중에 현탁시키고, TBME로 추출하였다. 합한 유기층을 염수로 세척하고, 건조시키며, 증발시켜서 황색 고체로서 7.6 g의 화합물 17을 얻었다.

[0328] 실시예 11: 빌딩 블록 26의 합성



[0329]

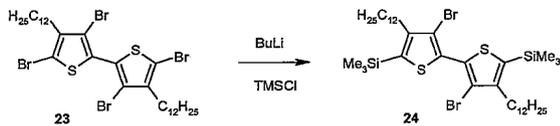
[0330]

a) 무수 테트라히드로푸란(THF) 200 ml 중의 화합물 **22**의 40 g의 용액을 신속하게 -70℃에서 질소 대기 하에 리튬 디이소프로필아미드의 용액(LDA, 헥산 중의 부틸리튬주석 27 M 용액 100 ml 및 무수 THF 200 ml 중의 디이소프로필아민 28.8 g으로부터 제조된 것)에 첨가하였다. 이 혼합물의 색상이 오렌지색-갈색으로 된 후, 그 혼합물을 -20℃로 가온하고, 이어서 물 100 ml를 첨가하였다. 유기 상을 분리하고, 염수로 세척한 후, 건조시키고, 증발시켰다. 잔류물을 메탄올로부터 재결정화하여 회백색 분말(수율: 91.2%)로서 4,4'-디브로모-2,2'-디티오펜 36.5 g을 얻었다.

[0331]

에테르 중의 n-도데실 마그네슘 브로마이드의 용액(디에틸에테르 200 ml 중의 마그네슘 터닝스(turnings) 9 g 및 n-도데실브로마이드 87.0 g로부터 제조된 것)을 4,4'-디브로모-2,2'-디티오펜 40 g의 용액에 첨가하였다. 디에틸에테르 200 ml 중의 1 mol% NiCl₂(dppp)(dppp = Ph₂PCH₂CH₂CH₂PPh₂)을 내부 온도가 20℃를 초과하지 않는 방식으로 첨가하였다. 이어서, 그 혼합물을 실온에서 2 시간 동안 교반하고, 여기에 물 200 ml를 첨가하였다. 유기 상을 분리하고, 회색된 염산 및 염수로 세척하고, 건조시키고 증발시켰다. 이 잔류물을 메탄올 중에 현탁시키고, 4,4'-n-디도데실-2,2'-디티오펜 55.8 g을 베이지색 분말로서 여과에 의해 얻었다(수율:70%). 브롬 12.8 g을 0℃에서 질소 대기 하에 클로로포름 100 ml 및 아세트산 40 ml 중의 4,4'-n-디도데실-2,2'-디티오펜 10.1 g의 용액에 첨가하였다. 이 혼합물을 60℃에서 16 시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 그 혼합물을 아황산나트륨의 포화 용액 50 ml로 처리하였다. 유기 상을 분리하고, 탄산수소나트륨의 포화 수용액 및 염수로 세척하고, 건조시키고, 증발시켰다. 이 잔류물을 메탄올 중에 현탁시키고, 14.5 g의 화합물 **23**을 베이지색 분말로서 여과에 의해 얻었다. ¹H-NMR: δ (ppm) 0.89 (t, 6H), 1.27 (m, 36 H (18 x CH₂)), 1.56 (m, 4H), 2.67 (dd, 4H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 14.51 (CH₃), 23.08 (CH₂), 28.93-32.31 (9 x CH₂), 111.28 (C5), 114.82 (C3), 128.80 (C4), 141.68 (C2).

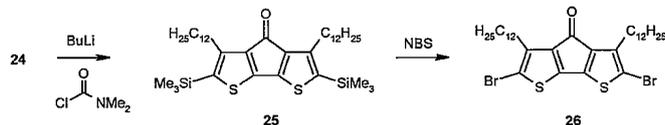
[0332]



[0333]

b) 10.0 g의 화합물 **23**을 질소 대기 하에 무수 THF 150 ml 및 헵탄 70 ml 중에 용해시키고, 이 용액을 -20℃로 냉각하였다. 헵탄 중의 부틸리튬주석 2.7 M 용액 9.5 ml를 첨가한 후, 그 얻어진 용액을 -20℃에서 1시간 동안 교반하고, 여기에 트리메틸실릴 클로라이드(TMSCl) 3 ml를 첨가하고, 결과로 생성된 혼합물을 -20℃에서 15 분 동안 교반한 후, 실온으로 가온하였다. 추가 시간 동안 교반한 후, 물 50 ml를 첨가하였다. 유기 상을 분리하고, 염수로 세척하고, 건조시키며, 증발시켜서 9.9 g의 화합물 **24**를 오렌지-갈색 반고체 잔류물로서 얻었다(수율: 100%).

[0334]

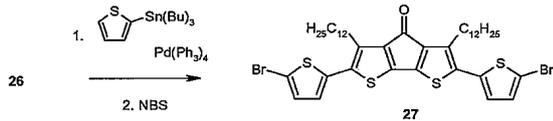


[0335]

c) 중간체 **24**를 질소 대기 하에 무수 THF 500 ml 중에 용해시키고, 이 용액을 -60℃로 냉각하였다. 헵탄 중의 BuLi의 2.7 M을 한번에 첨가하고, 이 혼합물을 -30℃로 가온하고, 이어서 디메틸카르바미드 클로라이드 11.5 ml를 첨가하였다. -20℃에서 15 분 동안 교반한 후, 혼합물을 0℃로 가온하고 여기에 물 100 ml를 첨가하였다. 유기 상을 분리하고, 염수로 세척한 후, 증발시켜서 화합물 **25**를 적색 잔류물로서 얻었다(수율 50%). ¹H-NMR: δ (ppm) 0.35 (s, 18 H), 0.90 (t, 6H), 1.28 (m, 36 H (18 x CH₂)), 1.61 (m, 4H), 2.69 (dd, 4H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00 (TMS), 13.72 (CH₃), 22.23 (CH₂), 28.95-31.52 (9 x CH₂), 136.45, 142.98, 146.82, 152.40, 183.66.

[0336] d) 화합물 **26**에 대한 추가 반응을 위해서, 화합물 **25**를 분리할 필요가 없었다. 상기 c)의 유기 상을 분리하고, 염수로 세척하였다. 여기에 N-브로모숙신아미드(NBS) 37.4 g을 0°C에서 첨가하고, 이 혼합물을 0°C에서 30 분 동안 교반하고, 실온에서 추가 시간 동안 교반하였다. 증발 후, 잔류물을 물로 세척하고, 메탄올 200 ml 중에 현탁시켰다. 이 혼합물을 환류 하에 1 시간 동안 가열하고, 이후 실온으로 냉각하였다. 생성물 **26**을 진한 보라색 플레이크로서 여과에 의해 얻었다(수율 55%). ¹H-NMR: δ (ppm) 0.88 (t, 6H), 1.26 (m, 36 H (18 x CH₂)), 1.59 (m, 4H), 2.57 (dd, 4H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 14.50 (CH₃), 23.09 (CH₂), 29.40-32.31 (9 x CH₂), 111.10 (C-Br), 137.31, 139.78, 147.35, 182.13.

[0337] 실시예 12: 빌딩 블록 27의 합성

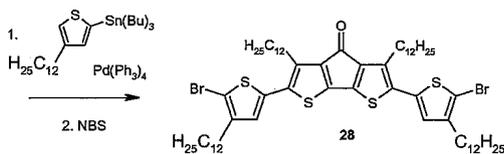


[0338]

[0339] 테트라키스트리페닐포스포피노 팔라듐 0.94 g을 톨루엔 100 ml 중의 화합물 **23** 11.13 g 및 2-(트리부틸주석)-티오펜 15.1 g의 탈기된 용액에 첨가하고, 이 혼합물을 환류 하에 16 시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각하고, 실리카 겔을 통해 여과하였다. 여과물을 증발시키고, 잔류물을 메탄올 100 ml 중에 현탁시키고, 1 시간 동안 교반하고, 3,5-디도데실-2,6-디(티엔-2-일)-시클로펜타[2,1-b;3,4-b']디티오펜-4-온 10.5 g을 진한 청색 고체로서 여과에 의해 얻었다(수율: 95%). ¹H-NMR: δ (ppm) 0.93 (t, 6H), 1.32 (m, 36 H (18 x CH₂)), 1.65 (m, 4H), 2.83 (dd, 4H), 7.06 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 7.32 (dd, 2H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 14.51 (CH₃), 23.08 (CH₂), 28.60-32.31 (9 x CH₂), 126.02, 126.32, 127.68, 134.15, 135.32, 141.04, 146.84, 184.20 (C=O).

[0340] 선행 생성물 11.15 g을 THF 100 ml 중에 용해시키고, 이 용액을 0°C로 냉각하였다. 여기에 NBS 5.7 g을 첨가하고, 결과로 생성된 혼합물을 0°C에서 30 분 동안 교반하고, 실온에서 추가 시간 동안 교반하였다. 용매를 증발시키고, 이 잔류물을 메탄올 중에 현탁시키고, 생성물 **27** 13.7 g을 메탄올 중에 현탁시키고, 화합물 **27** 13.0 g을 진한 청색 고체로서 여과에 의해 얻었다(수율: 95%).

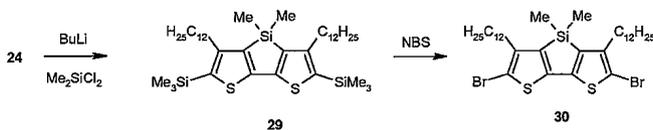
[0341] 실시예 13: 빌딩 블록 28의 합성



[0342]

[0343] 4-도데실-2-(트리부틸주석)티오펜을 사용하여, 상응하는 디알킬화 변형 **28**을 유사한 절차로 얻었다. ¹H-NMR: δ (ppm) 0.85 (2xt, 12H), 1.1-1.4 (m, 40 H), 1.59 (m, 8H), 2.48 (dd, 8H), 7.77 (s, 2H).

[0344] 실시예 14: 빌딩 블록 30의 합성

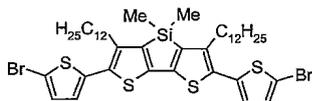


[0345]

[0346] a) 무수 THF 150 ml 중의 화합물 **24**의 용액을 -40°C로 냉각하였다. 헵탄 중의 BuLi의 2.7 M 용액 16 ml를 첨가하고, 결과로 생성된 용액을 -20°C에서 15 분 동안 교반하였다. 여기에 디메틸 디클로로 실란 2.58 g을 첨가하고, 이 혼합물을 0°C에서 30 분 동안 교반하고, 실온에서 추가 시간 동안 교반하고, 이어서 1N 염산 50 ml를 첨가하였다. 유기 상을 분리하고, 염수로 세척하며, 건조시키고, 증발시켜서 화합물 **29**을 무색 액체로서 얻었다(수율: 95%).

[0347] b) 실시예 11d에서 도시된 방법과 유사하게 NBS를 사용하여 브롬화를 수행하여 화합물 **30**을 산출하였다.

[0348] 실시예 15: 빌딩 블록 31의 합성

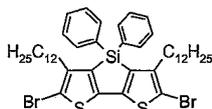


31

[0349]

[0350] 실시예 12에 도시된 동일한 반응 순서를 수행하지만, 출발 물질 30을 사용하여 화합물 31을 산출하였다: ¹H-NMR: δ (ppm) 0.40 (s, 6H), 0.78 (t, 6H), 1.1 - 1.3 (m, 36H), 1.45 (m, 4H), 2.61 (dd, 4H), 6.73 (d, 2H), 6.87 (d, 2H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00, 17.20, 25.77, 31-38 (tot. 20 C), 114.40, 127.95, 133.05, 133.50, 140.71, 147.83, 148.19, 149.58.

[0351] 실시예 16: 빌딩 블록 32의 합성

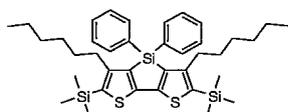


32

[0352]

[0353] 실시예 14에 도시된 동일 반응 순서를 수행하지만, 디메틸 디클로로 실란을 동등량의 디페닐 디클로로 실란로 대체함으로써 화합물 32을 총 수율 90%로 생성하였다. ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.02, 17.30, 25.89, 31-38 (tot. 20 C), 111.186, 144.48, 147.95, 150.01.

[0354] 실시예 17: 빌딩 블록 33의 합성

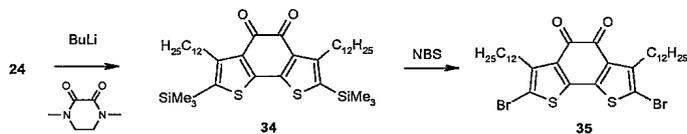


33

[0355]

[0356] 유사한 공정(실시예 14 및 16)으로, 화합물 33을 합성할 수 있었다. ¹H-NMR: δ (ppm) 0.34 (s, 18 H), 0.87 (t, 6H), 1.1-1.4 (m, 16H), 2.41 (dd, 4H), 7.3-7.4 (m, 8H), 7.65 (m, 2H). ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00, 14.72, 23.15, 28.72, 29.31, 29.89, 31.56, 129.84, 135.02, 136.01, 141.08, 141.41, 155.18.

[0357] 실시예 18: 빌딩 블록 35의 합성

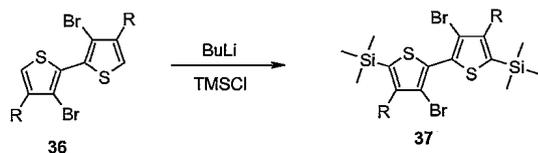


[0358]

[0359] a) 실시예 12에 따라 적색 분말(수율: 40%)로서 화합물 34를 얻었고, 단 예외로 1,4-디메틸피페라진-2,3-디온 3.20 g을 디클로로디메틸실란 대신 사용하였다. ¹H-NMR: δ (ppm) 0.00 (s, 18H), 0.87 (t, 6H), 1.24 (m, 36 H (18 x CH₂)), 1.62 (m, 4H), 2.57 (dd, 4H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00 (TMS), 13.79 (CH₃), 21.97 (CH₂), 28.63-31.72 (10 x CH₂), 136.45, 142.98, 146.82, 152.40, 174.83.

[0360] b) 실시예 11d에서 도시된 방법과 유사하게 NBS를 사용하여 브롬화함으로써 화합물 35를 산출하였다.

[0361] 실시예 19: 빌딩 블록 39의 합성



[0362]

[0363] (R = H)

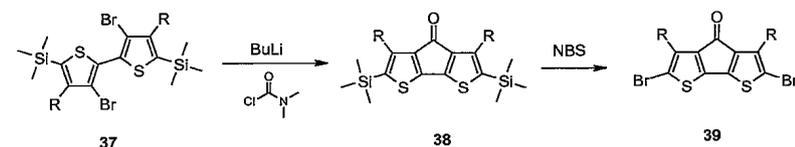
[0364]

a) 새롭게 제조된 LDA 용액(부틸리튬[헵탄 중의 2.7 M] 82 ml, 디-이소프로필 아민 22.6 g 및 무수 THF 300 ml)에, -78℃에서 질소 대기 하에 무수 THF 150 ml 중의 3,3'-디브로모-2,2'-디티오펜 **36** 32.4 g의 용액을 서서히 첨가하였다. 이 용액을 서서히 -20℃로 가온하였고, 15 분 동안 교반한 후, -78℃로 재냉각하였다. 트리메틸실릴클로라이드 27.2 g을 한번에 첨가하고, 이 용액을 0℃로 서서히 가온하였다. 0℃에서 1 시간 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 물 100 ml를 첨가하여 켄칭하였다. 상들을 분리하고, 유기 상을 염수로 2회 세척하고, 황산나트륨으로 건조시켰다. 잔류물을 메탄올 중에 현탁시키고, 형성된 고체를 여과로 회수하고, 진공 하에 건조시켰다. 표제 화합물 **37** 43 g(92%)을 희백색 분말로서 생성하였다. ¹H-NMR: δ (ppm) 0.00 (s, 18 H), 6.81 (s, 2 H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00 (TMS), 113.14 (C3), 134.1 1, 137.15, 143.05.

[0365]

[0366] (R = H)

[0367]

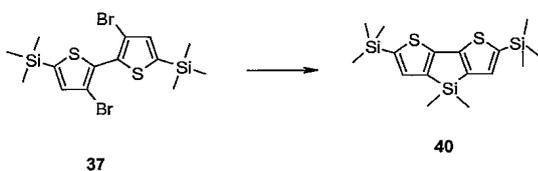


b) 3,3'-디브로모-5,5'-디-트리메틸실릴-2,2'-디티오펜 **37** 46.8 g을 질소 대기 하에 무수 THF 500 ml 중에 용해시키고, -60℃로 냉각시켰다. 부틸 리튬(헵탄 중의 2.7 M) 78 ml을 한번에 첨가하였다. 온도를 대략 -40℃로 상승시켰다. 무수 빙조를 제거하고, 반응 혼합물을 -30℃로 서서히 가온하였다. 이 시점에서, 무수 THF 20 ml 중의 디메틸 카르바모일클로라이드 11.5 ml를 한번에 첨가하였다. 온도를 대략 -20℃로 상승시키고, 반응 혼합물을 그 온도에서 15 분 동안 교반한 후, 0℃로 서서히 가온하였다. 반응 혼합물은 물 100 ml를 첨가하여 켄칭하였다. 상들을 분리하고, 유기 상을 염수로 2회 세척하고, 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 증발시켜서 적색 잔류물 33.1 g을 생성하였고, 이것은 생성물 **38**(대략 90%)을 함유하였다(NMR: 수율 88.5%에 상응함). 정제는 플래시 크로마토그래피 또는 메탄올 중의 현탁에 의해 달성하였다. ¹H-NMR: δ (ppm) 7.05 (s, 2H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 125.41 (C4), 141.08 (C2), 147.42 (C3), 152.21 (C5), 180.51 (C=O).

[0368]

c) 반응 단계 b)으로부터 얻은 유기 상은 브롬화 단계에 직접 사용할 수 있었는데, N-브로로숙신아미드 37.4 g을 유기 상에 0℃에서 한번에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 0℃에서 30 분 동안 교반하고, 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 증발 건조 후, 잔류물을 각각 물 200 ml로 2회 세척하고, 경사 분리한 후, 메탄올 200 ml 중에 1 시간 동안 비등시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 생성물을 여과로 수집하였다. 표제 화합물 **39** 30.1 g(85.2%)를 진한 보라색 플레이크로서 얻었다. ¹H-NMR: δ (ppm) 6.99 (s, 2H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 114.17 (C5), 124.62 (C4), 139.74 (C2), 148.80 (C3), 180.51 (C=O).

[0369] 실시예 20: 빌딩 블록 40의 합성



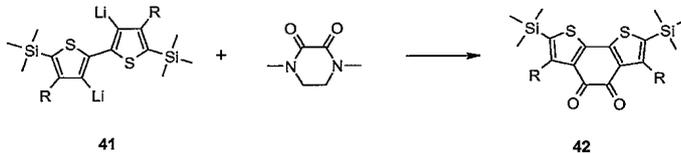
[0370]

[0371]

무수 THF 150 ml 중의 3,3'-디브로모-5,5'-디-트리메틸실릴-2,2'-디티오펜 (37) 9.37 g의 용액을 -40℃로 냉각

시켰다. 부틸 리튬(헵탄 중의 2.7 M) 16 ml를 한번에 첨가하고, 결과로 생성된 용액을 -20℃에서 15 분 동안 교반하였다. 디메틸 디클로로 실란 2.58 g을 한번에 첨가하고, 이 반응 질량을 0℃에서 30 분 동안 교반하고, 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 1N HCl 50 ml를 첨가하여 키텡하였다. 상들을 분리하고, 유기 상을 염수로 2회 세척하고, 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 증발시켜서 표제 화합물 **40** 6.95%(수율 95%)을 무색 액체로서 생성하였고, 이것은 NMR에 측정된 바와 같이 거의 순수하였다. ¹H-NMR: δ (ppm) 0.00 (s, 18H), 0.08 (s, 6H), 6.83 (s, 2 H).

[0372] 실시예 21: 빌딩 42-46의 합성



[0373] (R = H)

[0375] a) 무수 THF 150 ml 중의 3,3'-디브로모-5,5'-디-트리메틸실릴-2,2'-디티오펜(41) 9.37 g의 용액을 -40℃로 냉각시켰다. 부틸 리튬(헵탄 중의 2.7M) 16 ml를 한번에 첨가하고, 결과로 생성된 용액을 -20℃에서 15 분 동안 교반하였다. 1,4-디메틸-피페라진-2,3-디온 3.20 g을 일부 첨가하고, 이 반응 혼합물을 실온으로 가온하고, 그 온도에서 추가 시간 동안 교반하였다. 그 반응 혼합물을 1N HCl 50 ml를 첨가하여 키텡하였다. 상들을 분리하고, 유기 상을 염수로 2회 세척하고, 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 증발시켜서 적색 잔류물을 생성하였고, 이것을 헥산 중에 현탁시켰다. 얻어진 슬러리를 1 시간 동안 교반한 후, 여과하였다. 필터 케이크를 헥산으로 세척하고, 진공 하에 건조시켰다. 표제 화합물 **42** 3.4 g(수율: 46%)을 진한 적색 분말로서 생성하였다. ¹H-NMR: δ (ppm) 0.00 (s, 18H), 7.23 (s, 2H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00, 134.53, 136.08, 142.68, 148.47, 175.31.

[0376] **43** and **44** are shown as derivatives of the thiophene-thienopyridine core. **43** has a phenyl ring at the 2-position, while **44** has a 2,6-diisopropylphenyl ring at the 2-position.

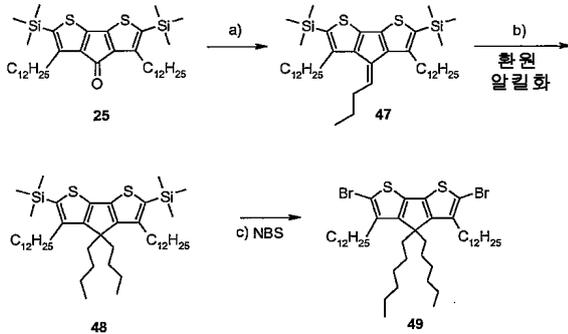
[0377] b) 상기 생성물 **42**를 o-디아미노벤젠과 반응시킴으로써, 화합물 **43**을 얻었다: 이것을 o-디아미노벤젠 대신에 1,2-디아미노-4,5-디(2-에틸헥실옥시)벤젠을 사용하여 화합물 **44**를 산출하였다. 일반적 절차: 화합물 **42** 10 mmol 및 방향족 오르토-디아민 10 mmol을 에탄올 50 ml 중에 용해시키고, 2 시간 동안 환류시켰다. 0℃로 냉각시킨 후, 황색 침전물을 여과하고, 차가운 에탄올로 세척하고, 진공 오븐에서 건조시켜서 상응하는 퀴놀살린 **43** 또는 **44**를 생성하였다. 화합물 **43**의 NMR-스펙트럼: ¹H-NMR: δ (ppm) 0.20 (s, 18H), 7.47 (dd, 2H), 7.94 (dd, 2H), 8.17 (s, 2H); ¹³C-NMR: δ (ppm) 0.00, 129.08, 131.48, 135.64, 139.82, 140.01, 140.45, 141.26.

[0378] **45** and **46** are shown as brominated derivatives of the thiophene-thienopyridine core. **45** has bromine atoms at the 3 and 3' positions, while **46** has bromine atoms at the 3 and 3' positions and a 2,6-diisopropylphenyl ring at the 2-position.

[0379] THF 100 ml 중의 화합물 **43** 또는 **44**의 용액에 N-브로모-숙신이미드 2 당량을 일부 첨가하고, 이 반응 혼합물을 40℃로 가열하고, 그 온도에서 16 시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를 증발시키고, 잔류물을 물로 수회 세척하고, 이어서 에탄올로부터 재결정화하였다. 상응하는 퀴놀살린 **45** 또는 **46**을 60-80% 수율로 얻었다. 화합물 **45**

의 NMR-스펙트럼: ¹H-NMR: δ (ppm) 0.98 (t, 6H), 1.06 (t, 6H), 1.42 (m, 8H), 1.62 (m, 8H), 1.96 (m, 2H), 4.13 (d, 4H), 7.19 (s, 2H), 7.97 (s, 2H). ¹³C-NMR: δ (ppm) 23.15, 24.09, 24.12, 29.18, 30.73, 30.74, 39.34, 71.58, 105.65, 112.51, 126.93, 133.24, 134.48, 135.53, 139.87, 154.10.

[0380] 실시예 22: 빌딩 블록 49의 합성



[0381]

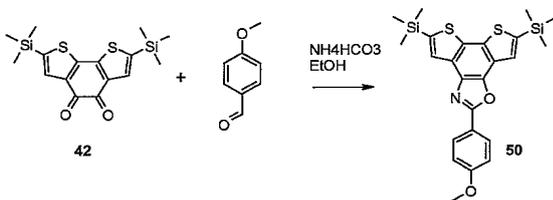
[0382] a) THF 5 ml 중의 화합물 25 0.5 g의 용액에 -20°C에서 부틸 리튬 1.1 eq.로 처리하고, 이어서 0°C로 서서히 가온하였다. 이 반응은 트리플루오로아세트산 무수물 1.1 eq.을 첨가하여 켄칭하고, 실온에서 추가 시간 동안 교반하였다. tert-부틸메틸에테르 10 ml를 첨가하고, 이 반응 혼합물을 중탄산나트륨 및 염수로 세척하였다. 유기상을 분리하고, 황산나트륨으로 건조시키고, 증발 건조시켰다. 잔류물을 DMSO 5 ml 및 트리플루오로아세트산 0.1 ml에 용해시키고, 70°C에서 5 시간 동안 교반하고, 냉각하고, 포화 중탄산나트륨 용액에 부어 넣었다. 수성 슬러리를 tert-메틸에테르로 2회 세척하고, 합한 유기상을 염수로 세척하고, 황산나트륨으로 건조시키고, 증발 건조시켰다. 화합물 47 0.35 g을 회백색 고체로 얻었다.

[0383] b) 톨루엔 중의 상기로부터 얻은 생성물의 용액을 Red-Al(THF 중의 1M) 3 eq.로 처리하고, 80°C에서 2 시간 동안 교반하였다. 이어서, 냉각 후, 반응 혼합물을 희석된 HCl 및 염수로 세척하였다. 유기 상을 황산나트륨으로 건조시키고, 증발 시켰다.

[0384] 상기로부터 얻은 잔류물을 DMSO 중에 용해시키고, 부틸 브로마이드 1.5 eq. 및 KOH 5 eq. 및 KI의 촉매량을 실온에서 16 시간 동안 교반하였다. 반응 질량을 희석된 HCl 중에 부어 넣고, 수성 슬러리를 헥산으로 2회 추출하였다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, 황산나트륨으로 건조시키고, 증발 건조시켰다. 잔류물을 플래시 크로마토그래피로 정제하여 화합물 48 0.29 g을 백색 고체로서 얻었다.

[0385] c) 실시예 11d의 최종 단계에 설명된 방법에 따라 브롬화하여 화합물 49을 산출하였다. ¹H-NMR: δ (ppm) 0.81 (2xt, 12H), 0.9 (m, 4H), 1.1 - 1.3 (m, 46H), 1.48 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 2.63 (dd, 4H).

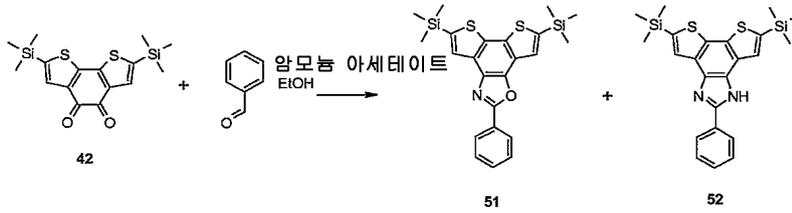
[0386] 실시예 23:



[0387]

[0388] 에탄올(abs) 10 mmol 및 아니스알데히드 1 ml(8.23 mol) 중의 화합물 42 2.00 g에 탄산수소암모늄 2.17 g(27.42 mmol)을 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 환류에서 질소 하에 밤새 가열하고, 25°C로 냉각하고, 생성물을 여과하고, 에탄올로 세척하였다(수율: 1.66 g(63%)).

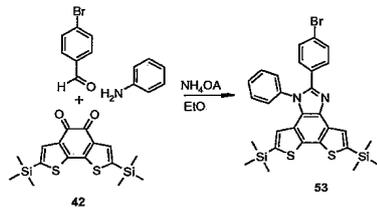
[0389] 실시예 24:



[0390]

[0391] 에탄올(abs) 6 ml 및 벤즈알데히드 0.11 g(1.00 mmol) 중의 화합물 **42**의 0.25 g(0.7 mmol)에 아세트산암모늄 0.26 g(3.43 mol)을 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 환류에서 질소 하에 밤새 가열하고, 25℃로 냉각하고, 생성물을 여과하고, 플래시 마스터(용출제 헵탄: 에틸 아세테이트 5:1)를 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 분리하였다(수율 화합물 **51**: 0.05 g(17%); 수율 화합물 **52**: 0.24 g(83%)).

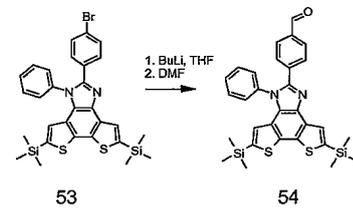
[0392] 실시예 25:



[0393]

[0394] 아세트산 80 ml 중의 화합물 **42** 4.00 g(11.0 mmol)에 4-브로모벤젠알데히드 2.23 g(12.1 mmol), 아닐린 1.17 g(12.6 mmol) 및 아세트산암모늄 3.38 g(43.9 mmol)을 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 130℃에서 질소 하에 45 분 동안 교반하고, 25℃로 냉각하고, 생성물을 여과하고 AcOH/MeOH로 세척하였다(수율: 4.5 g (67.8%)).

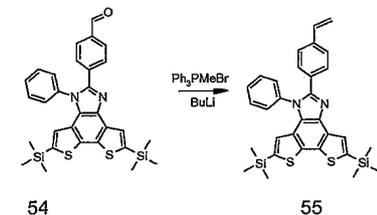
[0395] 실시예 26:



[0396]

[0397] 헥산 중의 1.6 M BuLi 4 ml를, -78℃에서 무수 THF 30 ml 중에 용해된 실시예 25의 생성물 3 g(4.95 mmol)에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 1 시간 동안 교반하고, 무수 DMF 1.9 g(24.8 mmol)을 첨가하고, 실온으로 가운시켰다. 반응을 0.5M HCl로 켄칭하고, 생성물은 헵탄:에틸 아세테이트(4:1)을 용출제로서 사용하여 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다(수율: 1.45 g(53%)).

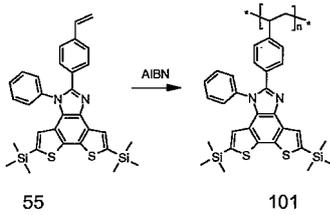
[0398] 실시예 27:



[0399]

[0400] 헥산(2.9 mmol) 중의 1.6M BuLi 1.8 ml를 0℃에서 THF 13 ml 중의 메틸트리페닐포스핀 브로마이드 1 g에 첨가하고, 0℃에서 1 시간 동안 교반하였다. THF 5 ml 중의 실시예 26의 생성물 1.13 g(2 mmol)을 첨가하고, 0℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 가운하고, 물로 켄칭하였다. 생성물을 에틸 아세테이트로 추출하고, 용출제로서 헥산:에틸 아세테이트를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다(수율: 0.81 g(73%)).

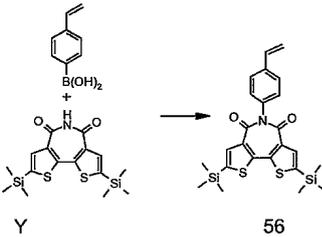
[0401] 실시예 28:



[0402]

[0403] 실시예 27의 생성물 0.44 g 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.025 g을 톨루엔 1.8 ml 중에 용해시키고, 탈기시키고, 80°C에서 24 시간 동안 교반하였다. 폴리머를 메탄올 중에 복수 침전으로 정제하였다(수율: 0.29 g(65%)); Mw = 22 000, PDI = 3.1). HOMO = -5.7 eV, LUMO = -2.4 eV, QY = 14%.

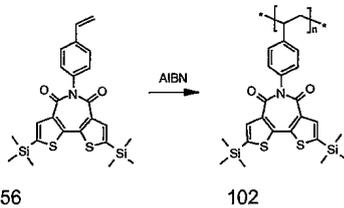
[0404] 실시예 29:



[0405]

[0406] 화합물 Y 0.2 g(0.53 mmol), 스티렌 보론산 0.1 g(0.63 mmol), 구리(II) 아세테이트 0.1 g(0.5 mmol) 및 Molsives 4A 200 g을 40°C에서 CH₂Cl₂:피리딘 중에 3 일 동안 교반하였다. 용매를 증발시키고, 생성물은 헵탄:에틸아세테이트(6:1)를 용출제로서 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다(수율 41 mg(16%)).

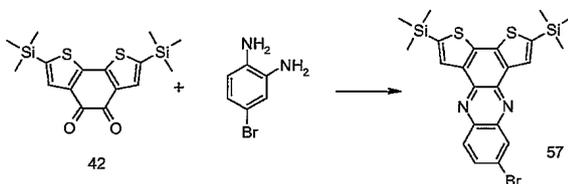
[0407] 실시예 30: 폴리머 102의 합성



[0408]

[0409] 실시예 29의 생성물 40 mg 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 2 mg을 톨루엔 0.18 ml 중에 용해시키고, 탈기시키며, 80°C에서 24 시간 동안 교반하였다. 폴리머를 메탄올 중에 복수 침전으로 정제하였다(수율: 0.29 g (65%); Mw = 27 600, PDI = 2.8); LUMO = -2.7 eV.

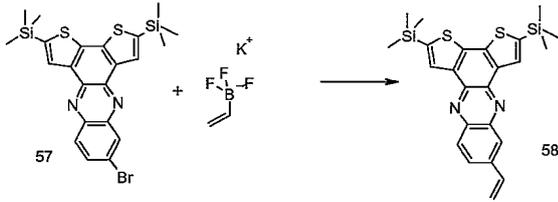
[0410] 실시예 31: 빌딩 블록 57의 합성



[0411]

[0412] 화합물 42(실시예 21) 1.82 g(5 mmol) 및 2-아미노-4-브로모아닐린 0.94 g(5 mmol)을 에탄올 10 ml 중에 밤새 환류시키고, 실온으로 냉각시키고, 생성물을 여과하였다. 생성물 57의 수율은 2.4 g(93%)이었다.

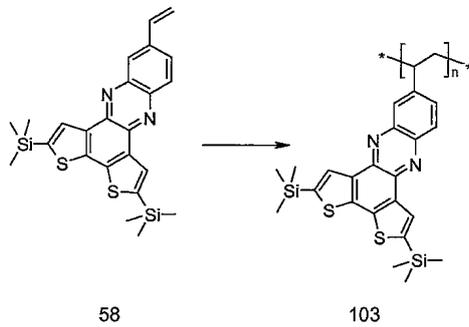
[0413] 실시예 32: 빌딩 블록 58의 합성



[0414]

[0415] 생성물 57 2.4 g(4.65 mmol), 칼륨 비닐트리플루오로보레이트 0.93 g(6.97 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.42 g, 트리-*t*-부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트 6.7 g(23.25 mmol)을 THF 20 ml 중에 혼합하였고, 탈기시키고, 50°C로 가열하였다. 탈기된 인산칼륨의 수용액을 첨가하고, 반응 혼합물을 환류에서 3 시간 동안 교반하였다. 생성물은 헥산:에틸 아세테이트(1:20)를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 생성물 58을 1.3 g(59.1%)으로 산출하였다.

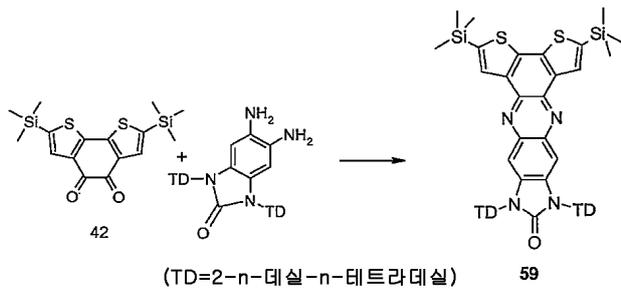
[0416] 실시예 33: 폴리머 103의 합성



[0417]

[0418] 실시예 32의 생성물 48 1 g 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.05 g을 톨루엔 5 ml 중에 용해시키고, 탈기시키고, 80°C에서 24 시간 동안 교반하였다. 폴리머를 메탄올 중에 복수 침전으로 정제하였다(수율: 0.65 g (65%); Mw = 22 000, PDI = 3.1). HOMO = -5.7 eV, LUMO = -3.0 eV.

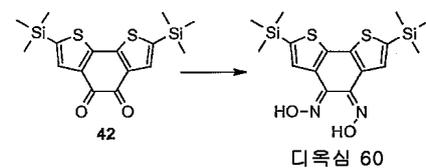
[0419] 실시예 34:



[0420]

[0421] 화합물 42(실시예 21) 10 mmol 및 도식된 치환된 2-아미노-아닐린 10 mmol를 에탄올 50 ml 중에 2 시간 동안 환류시키고, 0°C로 냉각하고, 황색 침전물을 여과하고, 차가운 에탄올로 세척하고, 진공 하에 건조시켜서 생성물 59을 생성하였다.

[0422] 실시예 35:

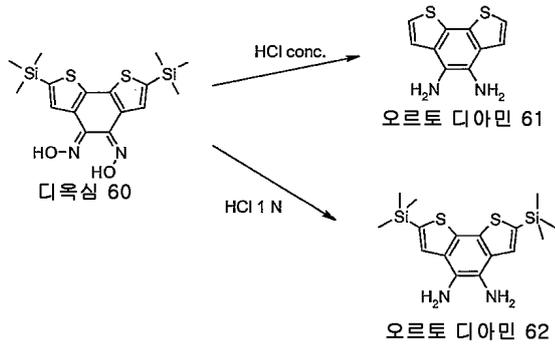


[0423]

[0424] 오르토퀴논 42 10 g 및 히드록실아민 10 g을 피리딘 20 ml 및 에탄올 80 ml 중에 2 시간 동안 환류시켰다. 용매를 증발시키고, 오렌지-적색 잔류물을 물 100 ml 중에 3 시간 동안 현탁시켰다. 생성물을 여과로 단리하고, 물

로 광범위하게 세척하고, 진공 오븐에서 건조시켜서 화합물 60 10.3 g을 적색-오렌지색 고체로서 얻었다.

[0425] 실시예 36:

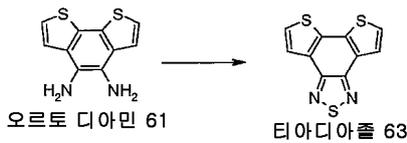


[0426]

[0427] 실시예 35에 얻어진 바와 같은 생성물 60을 에탄올 100 ml 중에 0℃에서 현탁시켰다. 진한 HCl 50 ml 중의 SnCl₂ 25 g의 용액을 일부 첨가하였다(발열). 반응 혼합물을 2-3 시간 동안 환류시키고, 0℃로 냉각하고, 여과시켰다. 필터 케이크를 물 및 에탄올로 세척하고, 포화 수성 NaHCO₃ 50 ml 및 TBME 50 ml 중에 현탁시켰다. 유기 상을 증발시키고, 염수로 세척하였다. 용매를 증발시켜서 화합물 61 5.1 g을 베이지색 분말로서 얻었다.

[0428] [(진한 HCl 대신에) 1N HCl를 사용하는 경우, TMS-기를 절단하지 않았다]

[0429] 실시예 37:

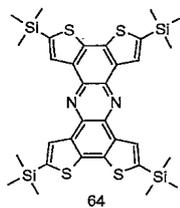


[0430]

[0431] 디아민 61 1g 및 트리에틸아민 1.4 g을 메틸렌 클로라이드 10 ml 중에 0℃에서 용해시켰다. 티오닐 클로라이드 1.6 g을 적가하고, 잔류 혼합물을 1 시간 동안 실온에서 교반하고, 환류에서 5 시간 동안 교반하였다. 반응은 물 10 ml를 첨가하여 켄칭하고, 30 분 동안 교반하였다. 유기 상을 증발시키고, 물로 세척하였다. 용매 증발 후, 잔류물을 크로마토그래피로 정제하여 화합물 63 0.45 g을 황색 분말로서 얻었다.

[0432] 실시예 38:

[0433] 에탄올 10 ml 중의 디아민 62 1 g 및 오르토크논 42 1 g을 4 시간 동안 환류시켰다. 0℃로 냉각시킨 후, 황색 침전물을 여과하고 차가운 에탄올로 세척하고, 진공 오븐에서 건조시켜서 퀴녹살린 64을 70% 수율로 얻었다.



[0434]

[0435] 몇가지 폴리머는 스즈키 중합 조건을 이용하고 상기 설명된 빌딩 블록을 사용하여 합성할 수 있었다(실시예 1 참조).

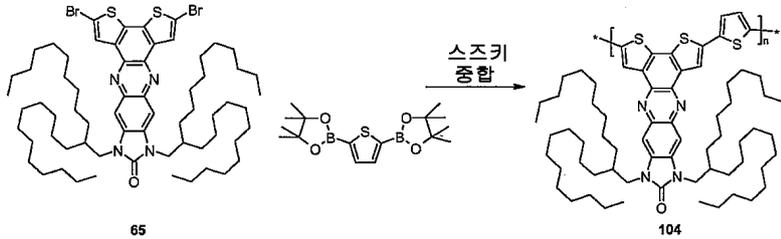
[0436] 그러므로, 트리메틸-실릴 보호기를 함유하는 모든 설명된 빌딩 블록, 예컨대 33, 40, 42, 50, 51, 52 및 53은 실시예 11d의 유사한 조건을 이용하여 상응하는 디브로마이드로 전환될 수 있었다. 이들 상응하는 디브로마이드 및 이미 설명된 디브로마이드 26, 27, 28, 30, 32, 35, 39, 45, 46 및 49는 본 발명에 의해 특허청구된 폴리머를 형성하도록 비스보론산 에스테르와 조합하여 단량체로서 사용할 수 있었다. 모든 이들 디브로마이드 자체는 공지된 방법을 이용하여 비스보론산 에스테르로 전환될 수 있었다. 이어서, 이들 상응하는 비스보론산 에스테르는 본 발명에 의해 특허청구된 폴리머를 형성하도록 상기 정의된 바와 같은 디브로마이드와 조합하여 단량체로서 사용할 수 있었다.

[0437] 그러한 폴리머에 대한 실시예에는 후술하는 실시예 40 및 41의 것들이었다.

[0438] 실시예 39:

[0439] 화합물 59(실시예 34)은 실시예 21의 방법(화합물 45 및 46의 제법)과 유사하게 상응하는 디브모로 화합물 65으로 전환시켰다.

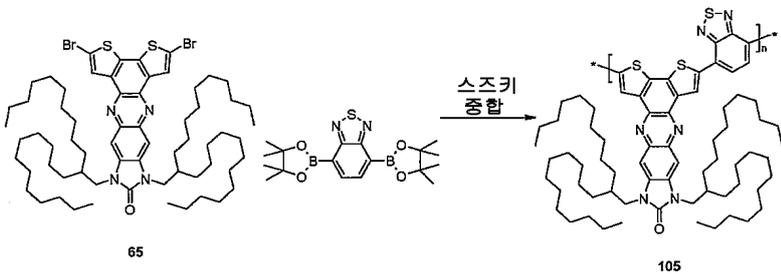
[0440] 실시예 40:



[0441]

[0442] 3목 플라스크에서, (미리 탈기된) 물 5 ml 중에 용해된 인산칼륨(K_3PO_4) 0.54 g을 테트라히드로푸란 25 ml 중의 화합물 65 1.0 g, 2,5-티오펜보론산 비스(피나콜) 에스테르 0.28 g, 트리-tert-부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트($(t-Bu)_3P^+HBF_4^-$) 11.7 mg 및 트리(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)($Pd_2(dba)_3$) 23.3 mg의 탈기된 용액에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 환류 온도에서 2 시간 동안 가열하였다. 이어서, 브로모티오펜 18 mg 및 20 분 후에 티오펜-보론산 피나콜 에스테르 24 mg을 첨가하여 중합 반응을 중지하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 메탄올 중에 침전시켰다. 잔류물은 펜탄 및 시클로헥산을 사용하여 속슬렛 추출로 정제하고, 이어서 폴리머를 THF로 추출하여 암색 분말 0.62 g을 생성하였다. $M_w = 19,800$, 다분산도 = 1.6(HT-GPC에 의해 측정된 것).

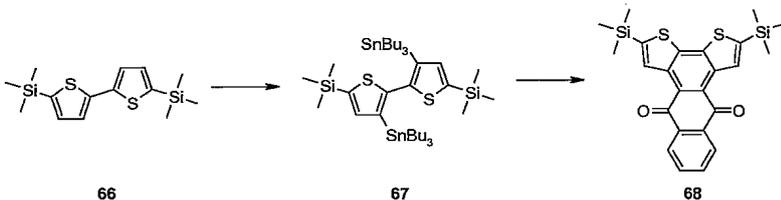
[0443] 실시예 41:



[0444]

[0445] 3목 플라스크에서, (미리 탈기된) 물 5 ml 중에 용해된 인산칼륨(K_3PO_4) 0.54 g을, 테트라히드로푸란 25 ml 중의 화합물 65 1.0 g, 4,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일)-3,4-벤조[1,2,5]티아디아졸 0.32 g, 트리-tert-부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트($(t-Bu)_3P^+HBF_4^-$) 11.7 g 및 트리(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)($Pd_2(dba)_3$) 23.3 mg의 탈기된 용액에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 환류 온도에서 2 시간 동안 가열하였다. 이어서, 브로모티오펜 18 mg 및 20분 후에 티오펜-보론산 피나콜 에스테르 24 mg을 첨가하여 중합 반응을 중지하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 메탄올 중에 침전시켰다. 잔류물은 펜탄을 사용하여 속슬렛 추출로 정제한 후, 폴리머를 시클로헥산으로 추출하여 암색 분말 0.81 g을 생성하였다. $M_w = 18,100$, 다분산도 = 1.6(HT-GPC에 의해 측정된 것).

[0446] 실시예 42:



[0447]

[0448] a) 화합물 66 38.1 g을 THF 300 ml 중에 용해시켰고, 이 혼합물을 $< -30^{\circ}C$ 로 냉각시켰고, 부틸리튬주석(2.7 M)

100 ml를 첨가하였다. 실온에서 1 시간 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 -78℃로 냉각한 후, 트리-n-부틸주석 클로라이드 91.9 g을 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 -78℃에서 2 시간 동안 교반한 후, 실온으로 가열하였다. 이어서, 반응 혼합물을 염산/얼음의 혼합물에 부어 넣었고, 수성 슬러리를 tert-부틸-메틸에테르로 2회 추출하고, 합한 유기 상을 염수로 세척하고, 황산나트륨으로 건조시키며, 증발 건조시켜서 화합물 67을 우수한 수율로 얻었다.

[0449] b) 화합물 67 10 g 및 2,3-디브로모-2,3-디히드로-1,4-나프토퀴논 4.26 g을 톨루엔 100 ml 중에 혼합하고, 이 용액을 탈기하였다. 트리(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.2 g 및 트리페닐아르신 0.14 g을 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 120℃로 밤새 가열하였다. 이어서, 반응 혼합물을 실리카겔로 여과시키고, 핵산 중에 침전시키고, 여과하여 화합물 68을 우수한 수율로 얻었다.

[0450] 실시예 43: 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)

[0451] p-Si 게이트(10 cm)를 지닌 바텀 게이트 박막 트랜지스터(TFT) 구조물을 모든 실험에 사용하였다. 300 nm 두께의 고품질 열적 SiO₂ 층은 단위 면적 당 C_i = 32.6 nF/cm³ 커패시턴스의 게이트-절연체로서 작용하였다. 소스 및 드레인 전극은 게이트 산화물 위에 포토리소그래피로 직접 패터닝하였다. 폭 W = 10 mm이고 다양한 길이 L = 4, 8, 15, 30 μm를 지닌 채널을 한정하는 금 소스 및 드레인 전극을 사용하였다. 유기 반도체의 증착 전에, SiO₂ 표면은 160℃에서 2시간 동안 포화 실란 증기에 노출시킴으로써 또는 회전 속도 800 rpm(rounds per minute)에서 HMDS를 약 1 분 동안 스핀 코팅함으로써 헥사디메틸실라잔(HMDS)로 유도화하거나, 또는 60℃에서 기판을 톨루엔 중의 옥타데실트리클로로실란(OST)의 0.1M 용액으로 20 분 동안 처리함으로써 유도화하였다. 이소프로판올로 헹굼 처리한 후, 기판을 건조시켰다.

[0452] 반도체 박막은 오르토-디클로로벤젠 중의 0.5%(w/w) 용액 중에 하기 표에서 확인된 바와 같은 화합물을 스핀 코팅 또는 드롭 캐스팅으로 제조하였다. 그 스핀 코팅을 주위 조건에서 약 60 초 동안 1000 rpm의 회전 속도로 달성하였다. 그 디바이스는 증착된 대로 평가하고, 120℃에서 15 분 동안 건조시킨 후 평가하였다.

그 트랜지스터 성능은 자동화 트랜지스터 프로버(TP-10) 상에서 측정하였다. 포화 이동 특성의 제공근에 대한 선형 피트(linear fit)로부터, 전계 효과 이동도 및 온/오프 전류 비율을 측정하였다. 특징적인 데이터를 다음의 표에 따랐다.

[0453] [표 1] OFET 특성

샘플 화합물 전압	전계 효과 이동도	온/오프 전류 비율	한계
104	$2.1 \times 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 1.8×10^5	-12V	
105	$1.6 \times 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 5.3×10^5	-8V	

[0454]

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

C2-C24알킬닐렌, C6-C10아틸렌이고;

【변경후】

C2-C24알킬닐렌, 또는 C6-C10아틸렌이고;

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

메타크릴로일옥시, 할로겐에 의해

【변경후】

메타크릴로일옥시, 또는 할로겐에 의해

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

알릴옥시, 할로겐에 의해

【변경후】

알릴옥시, 또는 할로겐에 의해

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

A1은 2가 부분 O, S, NR이고;

【변경후】

A1은 2가 부분 O, S, 또는 NR이고;

【직권보정 5】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

R8은 치환된 C4-C10아릴, C1-C19헤테로아릴이며;

【변경후】

R8은 치환된 C4-C10아릴, 또는 C1-C19헤테로아릴이며;

【직권보정 6】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

알릴옥시, 할로겐에 의해

【변경후】

알릴옥시, 또는 할로겐에 의해

【직권보정 7】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

R, R' 및 R"는 C4-C10아릴, 페닐, C1-C9헤테로아릴이고,

【변경후】

R, R' 및 R"는 C4-C10아릴, 페닐, 또는 C1-C9헤테로아릴이고,