



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월16일

(11) 등록번호 10-1529358

(24) 등록일자 2015년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/12 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)

C08G 75/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7019216

(22) 출원일자(국제) 2009년02월05일

심사청구일자 2014년02월04일

(85) 번역문제출일자 2010년08월30일

(65) 공개번호 10-2010-0115786

(43) 공개일자 2010년10월28일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/051314

(87) 국제공개번호 WO 2009/098253

국제공개일자 2009년08월13일

(30) 우선권주장

61/026,311 2008년02월05일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

ZHAN ET AL: "A high-mobility electron-transport polymer with broad absorption and its use in field-effect transistors and all -polymer solar cells" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,, vol. 129

JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,, vol. 129, no. 49, pages pages

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)

폴리에라 코퍼레이션

미국 60077 일리노이주 스코키 스위트 140 라몬 애비뉴 8045

(72) 발명자

파체티 안토니오

미국 일리노이스주 60640 시카고 노스 글렌우드 애비뉴 5412

첸 지후아

미국 일리노이스주 60077 스코키 유닛 208 매디슨 스트리트 5105

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 22 항

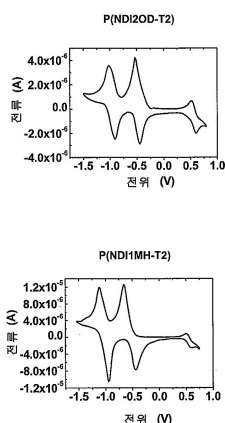
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 나프탈렌-이미드 반도체 중합체

(57) 요약

나프탈렌-이미드 공중합체로부터 제조된 새로운 반도체 재료가 개시된다. 이러한 중합체는 바람직한 전자 특성을 나타낼 수 있으며, 주위 조건에서 용액 가공성 및/또는 양호한 안정성을 비롯한 가공 이점을 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

안 해

미국 일리노이스주 60077 스코키 유닛 211 오크턴
스트리트 4953

첸 안

미국 일리노이스주 60077 스코키 아파트먼트 503
로터스 애버뉴 8528

퀸 조르단

미국 일리노이스주 60077 스코키 유닛 503 오크턴
스트리트 4953

캐슬러 마르셀

스위스 씨에이치-4056 바젤 세인트 요한스-보르슈
타트 78

되츠 플로리안

싱가폴 싱가포르 098627 넘버04-07 오션 드라이브
206

외홀러 실케

스위스 씨에이치-4056 바젤 메체슈트라쎄 13

(30) 우선권주장

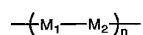
61/026,322	2008년02월05일	미국(US)
61/050,010	2008년05월02일	미국(US)
61/088,215	2008년08월12일	미국(US)
61/088,236	2008년08월12일	미국(US)
61/088,246	2008년08월12일	미국(US)
61/112,478	2008년11월07일	미국(US)

명세서

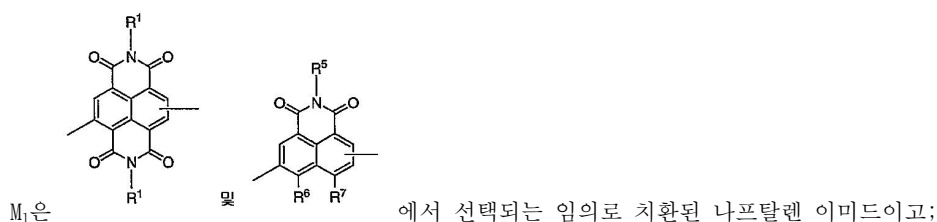
청구범위

청구항 1

하기 화학식의 중합체:



상기 화학식에서,



상기에서, R^1 은 각각의 경우에 독립적으로 H, C_{1-40} 알킬기, C_{2-40} 알케닐기, C_{1-40} 할로알킬기 및 1 내지 4 개의 환식 모이어티(moiety)에서 선택되며,

여기서, C_{1-40} 알킬기, C_{2-40} 알케닐기 및 C_{1-40} 할로알킬기 각각은 할로젠, $-\text{CN}$, NO_2 , OH , $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{C}_{1-20}$ 알킬), $-\text{N}(\text{C}_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{1-20}$ 알킬, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{1-20}$ 알킬, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{1-20}$ 알킬, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-\text{OC}_{1-20}$ 알킬, $-\text{SiH}_3$, $-\text{SiH}(\text{C}_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-\text{SiH}_2(\text{C}_{1-20}$ 알킬) 및 $-\text{Si}(\text{C}_{1-20}$ 알킬) $_3$ 에서 독립적으로 선택되는 1 내지 10 개의 치환기로 임의로 치환될 수 있으며;

C_{1-40} 알킬기, C_{2-40} 알케닐기 및 C_{1-40} 할로알킬기 각각은 임의의 링커를 통해 이미드 질소 원자에 공유 결합될 수 있으며;

1 내지 4 개의 환식 모이어티 각각은 동일 또는 상이할 수 있고, 임의의 링커를 통해 서로에 또는 이미드 질소에 공유 결합될 수 있으며, 할로젠, 옥소, $-\text{CN}$, NO_2 , OH , $=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{C}_{1-20}$ 알킬), $-\text{N}(\text{C}_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{1-20}$ 알킬, $-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_{1-20}$ 알킬, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{1-20}$ 알킬, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-\text{SiH}_3$, $-\text{SiH}(\text{C}_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-\text{SiH}_2(\text{C}_{1-20}$ 알킬), $-\text{Si}(\text{C}_{1-20}$ 알킬) $_3$, $-\text{O}-\text{C}_{1-20}$ 알킬, $-\text{O}-\text{C}_{1-20}$ 알케닐, $-\text{O}-\text{C}_{1-20}$ 할로알킬, C_{1-20} 알킬기, C_{1-20} 알케닐기 및 C_{1-20} 할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 5 개의 치환기로 임의로 치환될 수 있고;

R^5 는 R^1 에 대해 정의된 바와 같고;

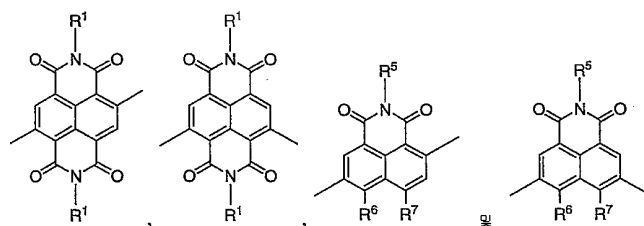
R^6 및 R^7 은 독립적으로 H, 전자 끄는 기 및 1 내지 5 개의 전자 끄는 기로 임의로 치환된 C_{1-40} 알킬기에서 선택되며;

M_2 는 1 이상의 단환식 모이어티를 포함하는 반복 단위이고;

n 은 2 내지 5,000의 정수이다.

청구항 2

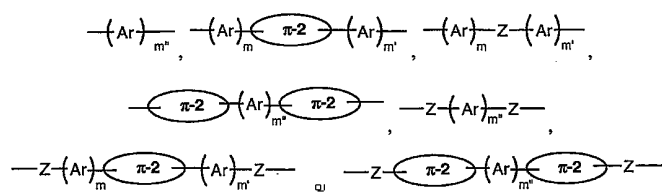
제1항에 있어서, M_1 은 하기에서 선택되는 것인 중합체:



상기 화학식들에서, R^1 , R^5 , R^6 및 R^7 은 제1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 3

제1항에 있어서, M_2 는 하기에서 선택되는 것인 중합체:



상기 화학식들에서,

$\pi-2$ 는 1 내지 6 개의 R^e 기로 임의로 치환된 다환식 모이어티이고;

Ar은 각각의 경우에 독립적으로 5 또는 6 원 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, 여기서 이들 기 각각은 1 내지 6 개의 R^e 기로 임의로 치환되며;

상기 R^e 는 각각의 경우에 독립적으로 a) 할로젠, b) -CN, c) -NO₂, d) 옥소, e) -OH, f) =C(R^f)₂, g) C₁₋₄₀ 알킬기, h) C₂₋₄₀ 알케닐기, i) C₂₋₄₀ 알키닐기, j) C₁₋₄₀ 알콕시기, k) C₁₋₄₀ 알킬티오기, l) C₁₋₄₀ 할로알킬기, m) -Y-C₃₋₁₀ 시클로알킬기, n) -Y-C₆₋₁₄ 아릴기, o) -Y-C₆₋₁₄ 할로아릴기, p) -Y-3-12원 시클로헤테로알킬기 또는 q) -Y-5-14원 헤테로아릴기이고, 여기서, C₁₋₄₀ 알킬기, C₂₋₄₀ 알케닐기, C₂₋₄₀ 알키닐기, C₃₋₁₀ 시클로알킬기, C₆₋₁₄ 아릴기, C₆₋₁₄ 할로아릴기, 3-12원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1 내지 4 개의 R^f 기로 임의로 치환되며;

상기에서, R^f 는 각각의 경우에 독립적으로 a) 할로젠, b) -CN, c) -NO₂, d) 옥소, e) -OH, f) -NH₂, g) -NH(C₁₋₂₀ 알킬), h) -N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, i) -N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, j) -N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, k) -S(O)_wH, l) -S(O)_w-C₁₋₂₀ 알킬, m) -S(O)₂OH, n) -S(O)_w-OC₁₋₂₀ 알킬, o) -S(O)_w-OC₆₋₁₄ 아릴, p) -CHO, q) -C(O)-C₁₋₂₀ 알킬, r) -C(O)-C₆₋₁₄ 아릴, s) -C(O)OH, t) -C(O)-OC₁₋₂₀ 알킬, u) -C(O)-OC₆₋₁₄ 아릴, v) -C(O)NH₂, w) -C(O)NH-C₁₋₂₀ 알킬, x) -C(O)N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, y) -C(O)NH-C₆₋₁₄ 아릴, z) -C(O)N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, aa) -C(O)N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, ab) -C(S)NH₂, ac) -C(S)NH-C₁₋₂₀ 알킬, ad) -C(S)N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ae) -C(S)N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, af) -C(S)N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, ag) -C(S)NH-C₆₋₁₄ 아릴, ah) -S(O)_wNH₂, ai) -S(O)_wNH(C₁₋₂₀ 알킬), aj) -S(O)_wN(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ak) -S(O)_wNH(C₆₋₁₄ 아릴), al) -S(O)_wN(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, am) -S(O)_wN(C₆₋₁₄ 아릴)₂, an) -SiH₃, ao) -SiH(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ap) -SiH₂(C₁₋₂₀ 알킬), aq) -Si(C₁₋₂₀ 알킬)₃, ar) C₁₋₂₀ 알킬기, as) C₂₋₂₀ 알케닐기, at) C₂₋₂₀ 알키닐기, au) C₁₋₂₀ 알콕시기, av) C₁₋₂₀ 알킬티오기, aw) C₁₋₂₀ 할로알킬기, ax) C₃₋₁₀ 시클로알킬기, ay) C₆₋₁₄ 아릴기, az)

C₆₋₁₄ 할로아릴기, ba) 3-12원 시클로헥테로알킬기 또는 bb) 5-14원 헤테로아릴기이며;

Y는 각각의 경우에 독립적으로 2가의 C₁₋₆ 알킬기, 2가의 C₁₋₆ 할로알킬기 및 공유 결합에서 선택되고;

w는 0, 1 또는 2이고;

Z는 공액 선형 링커이며;

m, m' 및 m"는 독립적으로 1, 2, 3 또는 4이다.

청구항 4

제1항에 있어서, R¹ 및 R⁵는 H, C₁₋₄₀ 알킬기, C₂₋₄₀ 알케닐기, C₂₋₄₀ 알키닐기, C₁₋₄₀ 할로알킬기, -L-R^a-, -L-Ar¹-, -L-Ar¹-Ar¹-, -L-Ar¹-R^a-, -L-Ar¹-Ar¹-R^a-, -L-Cy¹-, -L-Cy¹-Cy¹-, -L-Cy¹-R^a 및 -L-Cy¹-Cy¹-R^a에서 선택되고;

상기에서, L은 각각의 경우에 독립적으로 -Y-O-Y-, -Y-[S(O)_w]-Y-, -Y-C(O)-Y-, -Y-[NR^cC(O)]-Y-, -Y-[C(O)NR^c]-, -Y-NR^c-, -Y-[SiR^c₂]-Y-, 2가의 C₁₋₂₀ 알킬기, 2가의 C₁₋₂₀ 알케닐기, 2가의 C₁₋₂₀ 할로알킬기 및 공유 결합에서 선택되며;

Ar¹은 각각의 경우에 독립적으로, 각각 할로젠, -CN, 옥소, =C(CN)₂, C₁₋₆ 알킬기, C₁₋₆ 알콕시기 및 C₁₋₆ 할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 5 개의 치환기로 임의로 치환된 1가 또는 2가의 C₆₋₁₄ 아릴기 또는 5-14원 헤테로아릴기이며;

Cy¹은 각각의 경우에 독립적으로, 각각 할로젠, -CN, 옥소, =C(CN)₂, C₁₋₆ 알킬기, C₁₋₆ 알콕시기 및 C₁₋₆ 할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 5 개의 치환기로 임의로 치환된 1가 또는 2가의 C₃₋₁₄ 시클로알킬기 또는 3-14원 시클로헥테로알킬기이고;

R^a는 각각의 경우에 독립적으로 C₁₋₄₀ 알킬기, C₂₋₄₀ 알케닐기, C₂₋₄₀ 알키닐기, C₁₋₄₀ 할로알킬기, C₁₋₄₀ 알콕시기, -L'-R^b-, -L'-Ar²-, -L'-Ar²-Ar²-, -L'-Ar²-R^b-, -L'-Ar²-Ar²-R^b-, -L'-Cy²-, -L'-Cy²-Cy²-, -L'-Cy²-R^b 및 -L'-Cy²-Cy²-R^b에서 선택되며;

상기에서, L'는 각각의 경우에 독립적으로 -Y-O-Y-, -Y-[S(O)_w]-Y-, -Y-C(O)-Y-, -Y-[NR^cC(O)]-Y-, -Y-[C(O)NR^c]-, -Y-NR^c-, -Y-[SiR^c₂]-Y-, 2가의 C₁₋₂₀ 알킬기, 2가의 C₁₋₂₀ 알케닐기, 2가의 C₁₋₂₀ 할로알킬기 및 공유 결합에서 선택되며;

Ar²는 각각의 경우에 독립적으로, 각각 할로젠, -CN, 옥소, =C(CN)₂, C₁₋₆ 알킬기, C₁₋₆ 알콕시기 및 C₁₋₆ 할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 5 개의 치환기로 임의로 치환된 1가 또는 2가의 C₆₋₁₄ 아릴기 또는 5-14원 헤테로아릴기이고;

Cy²는 각각의 경우에 독립적으로, 각각 할로젠, -CN, 옥소, =C(CN)₂, C₁₋₆ 알킬기, C₁₋₆ 알콕시기 및 C₁₋₆ 할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 5 개의 치환기로 임의로 치환된 1가 또는 2가의 C₃₋₁₄ 시클로알킬기 또는 3-14원 시클로헥테로알킬기이고;

R^b는 각각의 경우에 독립적으로 C₁₋₄₀ 알킬기, C₂₋₄₀ 알케닐기, C₂₋₄₀ 알키닐기, C₁₋₄₀ 할로알킬기 및 C₁₋₄₀ 알콕시기에서 선택되고;

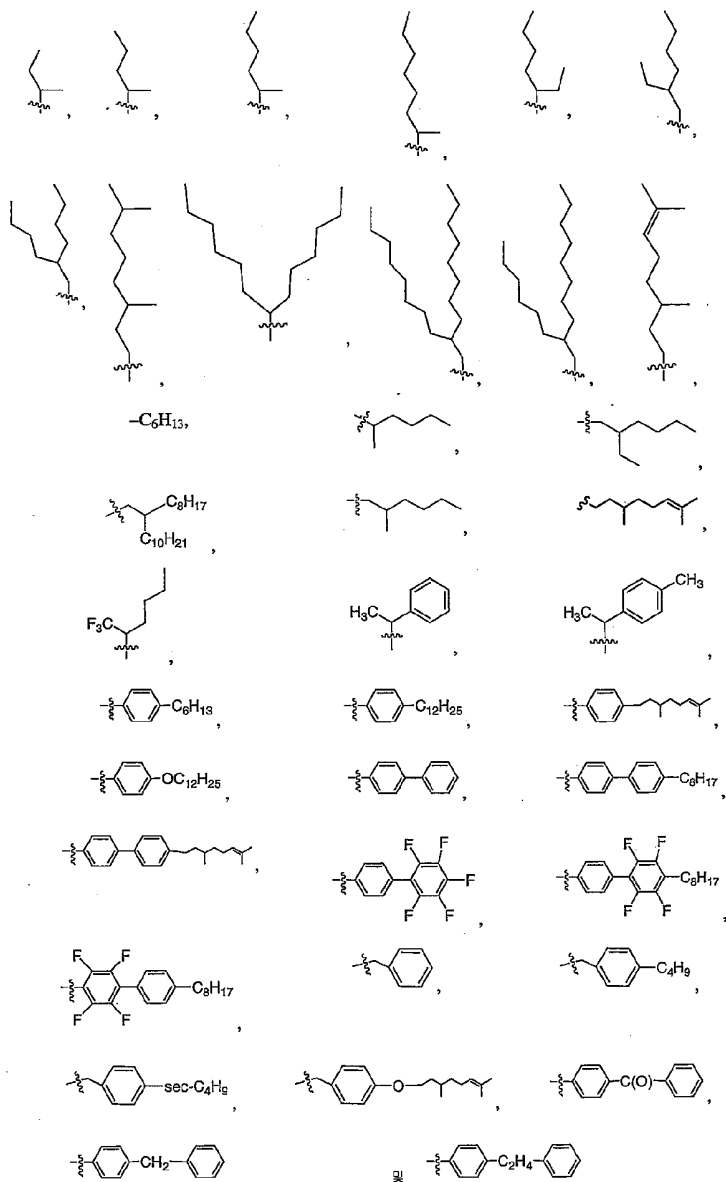
상기 R^c는 각각의 경우에 독립적으로 H, C₁₋₆ 알킬기 및 -Y-C₆₋₁₄ 아릴기에서 선택되며;

Y는 각각의 경우에 독립적으로 2가의 C₁₋₆ 알킬기, 2가의 C₁₋₆ 할로알킬기 및 공유 결합에서 선택되고;

w 는 0, 1 또는 2인 것인 중합체.

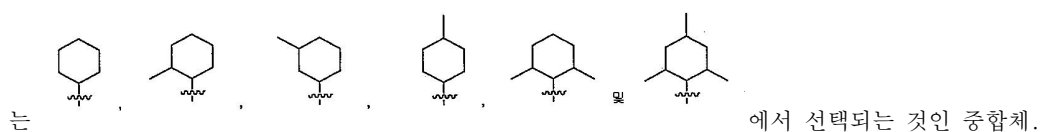
청구항 5

제1항에 있어서, R^1 및 R^5 는 하기에서 선택되는 것인 중합체:



청구항 6

제1항에 있어서, R¹ 및 R⁵는 분지쇄형 C₃₋₄₀ 알킬기 또는 분지쇄형 C₃₋₄₀ 알케닐기에서 선택되거나, 또는 R¹ 및 R⁵

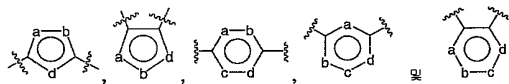


청구항 7

제1항에 있어서, R^6 및 R^7 은 독립적으로 H, 할로젠, -CN 및 C_{1-10} 할로알킬기에서 선택되는 것인 중합체.

청구항 8

제3항에 있어서, Ar은 각각의 경우에 독립적으로 하기에서 선택되는 것인 중합체:



상기 화학식들에서,

a, b, c 및 d는 독립적으로 -S-, -O-, -CH=, =CH-, $-CR^3=$, $=CR^3-$, -C(O)-, -C(C(CN)₂)-, -N=, =N-, -NH- 및 $-NR^3-$ 에서 선택되고;

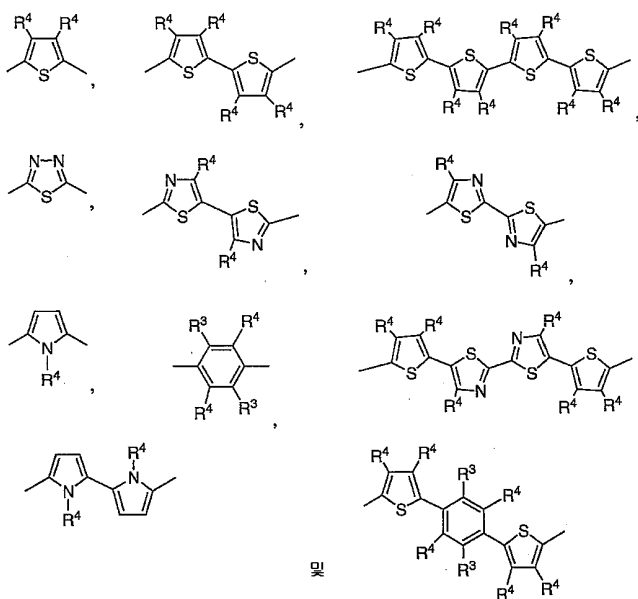
상기 R^3 은 각각의 경우에 독립적으로 a) 할로젠, b) -CN, c) -NO₂, d) -N(R^c)₂, e) -OR^c, f) -C(O)R^c, g) -C(O)OR^c, h) -C(O)N(R^c)₂, i) C_{1-40} 알킬기, j) C_{2-40} 알케닐기, k) C_{2-40} 알키닐기, l) C_{1-40} 알콕시기, m) C_{1-40} 알킬티오기, n) C_{1-40} 할로알킬기, o) -Y- C_{3-14} 시클로알킬기, p) -Y- C_{6-14} 아릴기, q) -Y-3-14원 시클로헤테로알킬기 및 r) -Y-5-14원 헤테로아릴기에서 선택되고, 여기서, C_{1-40} 알킬기, C_{2-40} 알케닐기, C_{2-40} 알키닐기, C_{3-14} 시클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1 내지 5 개의 R^c 기로 임의로 치환되며;

상기 R^c는 각각의 경우에 독립적으로 H, C_{1-6} 알킬기 및 -Y- C_{6-14} 아릴기에서 선택되고;

R^c 및 Y는 제3항에서 정의된 바와 같다.

청구항 9

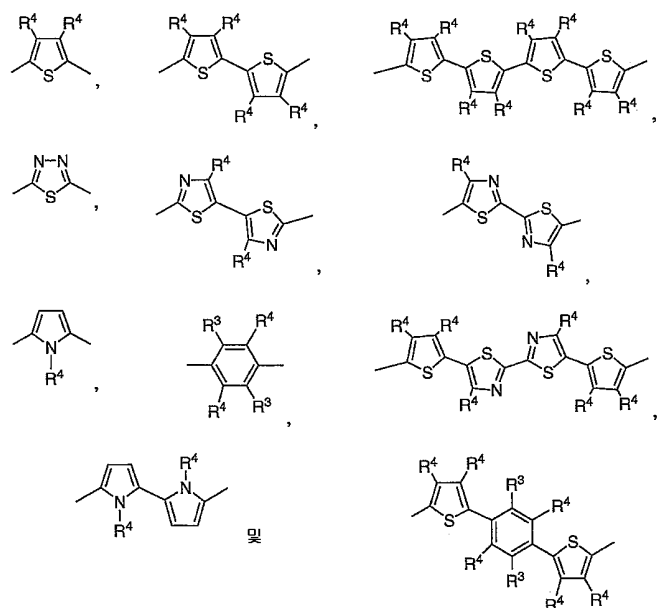
제8항에 있어서, (Ar)_m, (Ar)_{m'} 및 (Ar)_{m''}는 하기에서 선택되는 것인 중합체:



상기 화학식들에서, R⁴는 각각의 경우에 독립적으로 H 또는 R³이고, R³은 제8항에서 정의된 바와 같다.

청구항 10

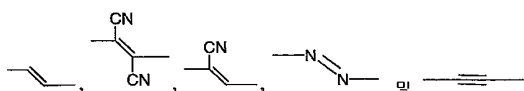
제8항에 있어서, M_2 는 하기에서 선택되는 것인 중합체:



상기 화학식들에서, R^3 은 제8항에서 정의된 바와 같고, R^4 는 제9항에서 정의된 바와 같다.

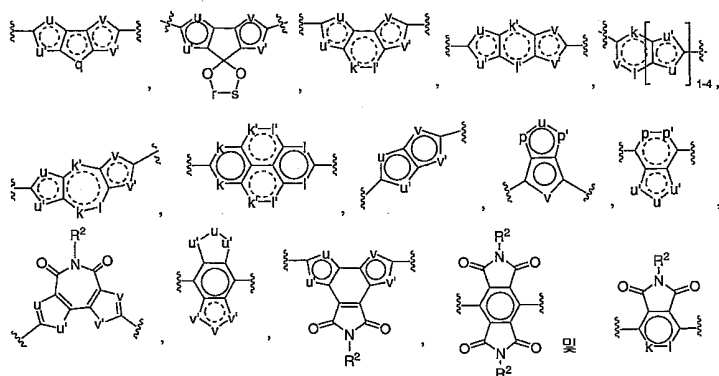
청구항 11

제3항에 있어서, Z는 하기에서 선택되는 것인 중합체:



청구항 12

제3항에 있어서, $\pi-2$ 는 하기에서 선택되는 임의로 치환된 C_{8-24} 아릴기 또는 8-24원 헤테로아릴기인 것인 중합체:



상기 화학식들에서,

k , k' , l 및 l' 는 독립적으로 $-CR^2=$, $=CR^2-$, $-C(O)-$ 및 $-C(C(CN)_2)-$ 에서 선택될 수 있고;

p , p' , q 및 q' 는 독립적으로 $-CR^2=$, $=CR^2-$, $-C(O)-$, $-C(C(CN)_2)-$, $-O-$, $-S-$, $-N=$, $=N-$, $-N(R^2)-$, $-SiR^2=$,

$=\text{SiR}^2-$ 및 $-\text{SiR}^2\text{R}^2-$ 에서 선택될 수 있으며;

r 및 s 는 독립적으로 $-\text{CR}^2\text{R}^2-$ 또는 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$ 일 수 있고;

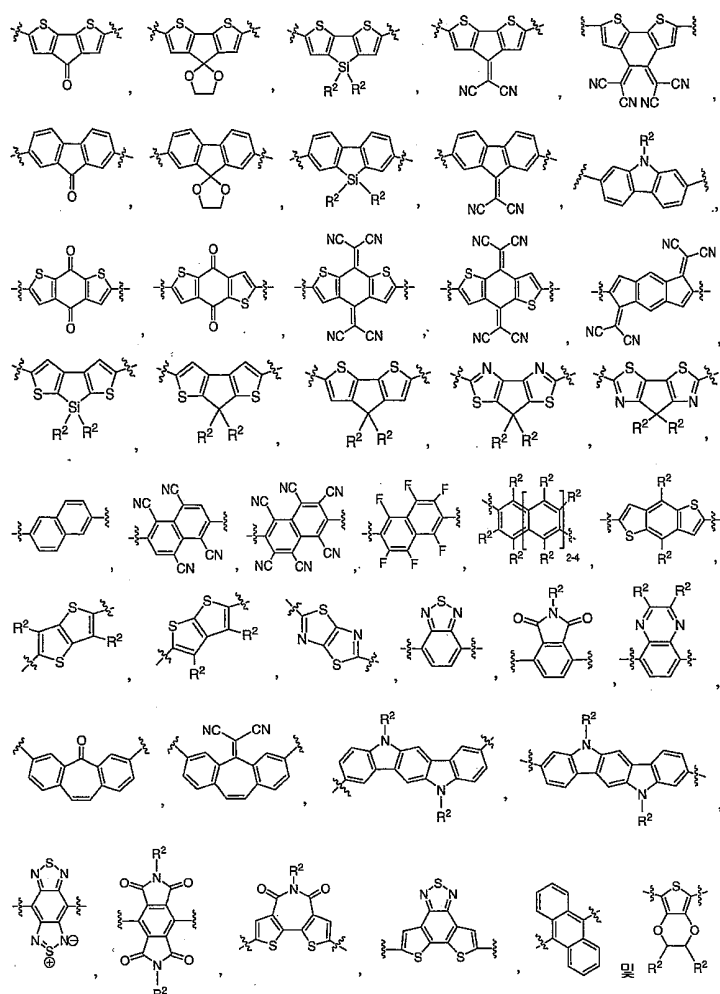
u , u' , v 및 v' 는 독립적으로 $-\text{CR}^2$, $=\text{CR}^2$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{S}(\text{O})_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{N}=$, $=\text{N}-$, $-\text{SiR}^2$, $=\text{SiR}^2$, $-\text{SiR}^2\text{R}^2$, $-\text{CR}^2\text{R}^2-\text{CR}^2\text{R}^2-$ 및 $-\text{CR}^2=\text{CR}^2-$ 에서 선택될 수 있으며;

상기 R^2 는 각각의 경우에 독립적으로 H 또는 R^e 일 수 있고;

상기 R^e 는 제3항에서 정의된 바와 같다.

청구항 13

제3항에 있어서, $\pi-2$ 는 하기에서 선택되는 것인 중합체:



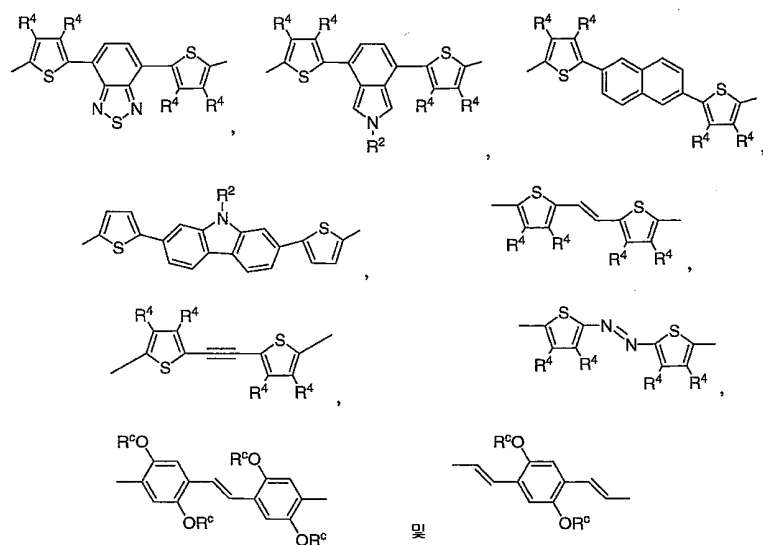
상기 화학식들에서, R^2 는 C_{1-20} 알킬기, C_{1-20} 알콕시기 및 C_{1-20} 할로알킬기에서 선택된다.

청구항 14

제1항에 있어서, M_2 는 1 내지 2 개의 R^3 기로 임의로 치환된 1 이상의 5원 헤테로아릴기를 포함하며, 상기 R^3 은 각각의 경우에 독립적으로 할로젠, $-\text{CN}$, C_{1-20} 알킬기, C_{1-20} 알콕시기 및 C_{1-20} 할로알킬기에서 선택되는 것인 중합체.

청구항 15

제1항에 있어서, M_2 는 하기에서 선택되는 것인 중합체:



상기 화학식들에서,

R²는 C₁₋₂₀ 알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기 및 C₁₋₂₀ 할로알킬기에서 선택되고;

R^c는 C₁₋₆ 알킬기이며;

R³은 각각의 경우에 독립적으로 할로젠, -CN, C₁₋₂₀ 알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기 및 C₁₋₂₀ 할로알킬기에서 선택되고;

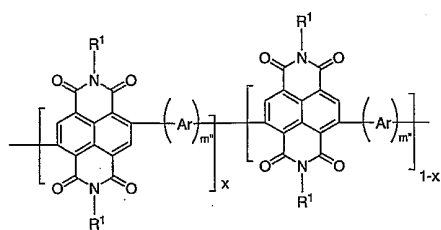
R⁴는 각각의 경우에 독립적으로 H, 할로젠, -CN, C₁₋₂₀ 알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기 및 C₁₋₂₀ 할로알킬기에서 선택된다.

청구항 16

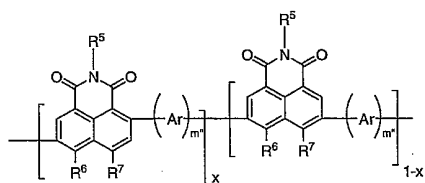
제1항에 있어서, n 은 4 내지 1,000의 정수인 것인 중합체.

청구항 17

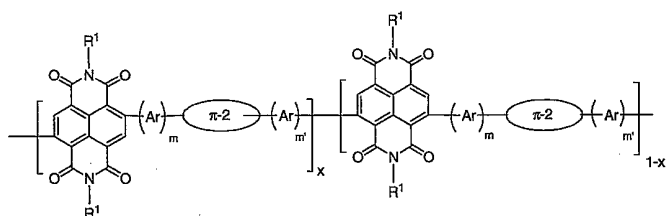
제3항에 있어서, 하기 화학식에서 선택되는 것인 중합체:



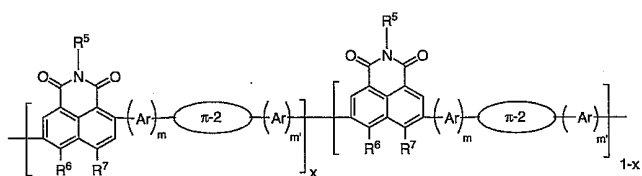
I'



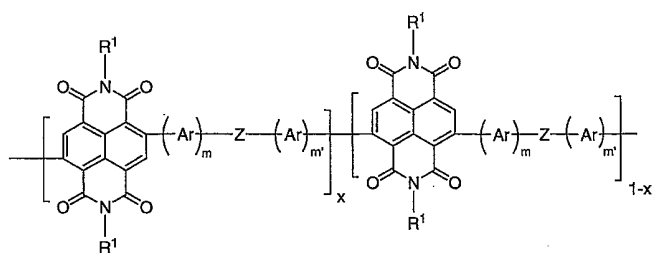
II'



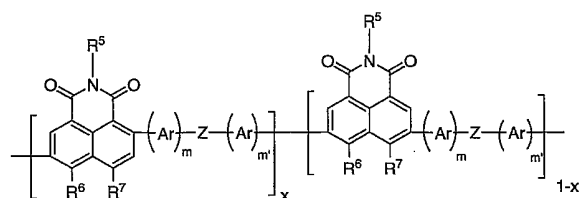
III'



IV'



V'



및

VI'

상기 화학식들에서, x는 실수이고, $0.5 < x \leq 1$ 이며, R^1 , R^5 , R^6 , R^7 , $\pi-2$, Ar, Z, m, m' 및 m''는 제3항에서 정의된 바와 같다.

청구항 18

1 이상의 제1항의 중합체를 포함하는, 전자 소자, 광학 소자 및 광전자 소자로 구성된 군에서 선택되는 제조 물품.

청구항 19

제18항에 있어서, 박막 반도체인 것인 제조 물품.

청구항 20

제18항에 있어서, 제19항의 박막 반도체를 포함하는 전계 효과 트랜지스터 소자인 것인 제조 물품.

청구항 21

제18항에 있어서, 제19항의 박막 반도체를 포함하는 광전지 소자인 것인 제조 물품.

청구항 22

제18항에 있어서, 제19항의 박막 반도체를 포함하는 유기 발광 소자인 것인 제조 물품.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2008년 2월 5일 출원된 미국 가출원 제61/026,322호; 2008년 2월 5일 출원된 동 제61/026,311호; 2008년 5월 2일 출원된 동 제61/050,010호; 2008년 8월 12일 출원된 동 제61/088,236호; 2008년 8월 12일 출원된 동 제61/088,246호; 2008년 8월 12일 출원된 동 제61/088,215호; 및 2008년 11월 7일 출원된 동 제61/112,478호의 우선권 주장 및 이익을 청구하며, 이들 각각의 개시 내용은 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용한다.

배경 기술

[0003] 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 발광 트랜지스터(OLET), 유기 발광 다이오드(OLED), 인쇄 가능 회로, 유기 광전지(OPV) 소자, 전기 화학 커패시터 및 센서와 같은 신세대 광전자 소자가 능동 부품으로서 유기 반도체에 설치된다. OLED/OPV 작동에 필요한 효율적인 여기자 형성/분할, 또는 트랜지스터/회로 작동에 필요한 높은 전하 운반자 이동도(μ)와 같은 높은 소자 효율을 가능하게 하기 위해, p형 및 n형 유기 반도체 재료 모두가 유용하다. 또한, 이들 유기 반도체를 기반으로 하는 소자는 주위 조건에서 만족스러운 안정성을 나타내야 하고, 비용 효과적인 방식으로 가공 가능해야 한다.

[0004] 몇몇 p 및 n 채널 분자 반도체가 허용 가능한 소자 성능 및 안정성을 달성하였다. 예컨대, 특정 아센(acene), 올리고티오펜(p 채널) 및 페릴렌(n 채널)을 기반으로 하는 OTFT는 주위 조건에서 0.5 cm²/Vs를 초과하는 운반자 이동도(μ)를 나타낼 수 있다. 그러나, 분자 반도체는 통상적으로 중합체 반도체보다 가공이 덜 용이하고, 종종 용액 점도 요건으로 인해 인쇄 방법론을 거쳐 가공할 수 없다.

[0005] 따라서, 당업계는 새로운 중합체 반도체, 특히 주위 조건에서 양호한 안정성, 가공 특성 및/또는 전하 수송 특성을 갖는 중합체 반도체를 요망한다.

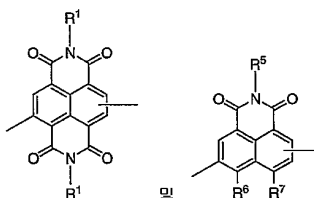
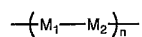
발명의 내용

해결하려는 과제

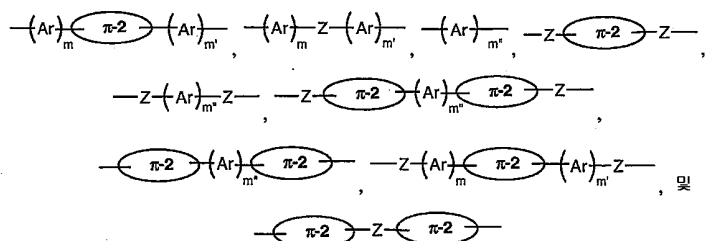
[0006] **개요**

[0007] 상기와 같은 견지에서, 본 교시는 상기에 개략 설명한 것들을 비롯한 종래 기술의 다양한 결함 및 단점을 해결할 수 있는 나프탈렌계 반도체 중합체를 제공한다. 또한, 이들 중합체의 관련 소자 및 관련 제조 방법 및 용도가 제공된다. 본 발명의 중합체는 주위 조건에서의 우수한 전하 수송 특성, 화학적 안정성, 저온 가공성, 공통 용매 중에서의 큰 용해도 및 가공 용통성(예컨대 인쇄성)과 같은 특성을 나타낼 수 있다. 그 결과, 반도체 층으로서 1 이상의 본 발명의 중합체를 혼입한 박막 트랜지스터와 같은 전계 효과 소자는 주위 조건에서 우수한 성

일반적으로, 본 교시는 하기 화학식으로 표시될 수 있는 중합체를 제공한다:



상기 화학식에서, M_1 은 R^1 및 R^6 R^7 에서 선택되는 임의로 치환된 나프탈렌 이미드이고;



M_2 는 에서 선택되는 화학식을 가지며;

n 은 2 이상의 정수이고;

$R^1, R^5, R^6, R^7, \pi-2, Ar, Z, m, m'$ 및 m'' 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

본 교시는 또한 이러한 중합체 및 반도체 재료의 제조 방법 뿐 아니라, 본 명세서에 개시된 중합체 및 반도체 재료를 혼입한 다양한 조성물, 복합체 및 소자를 제공한다.

상기 뿐 아니라 본 교시의 다른 특징 및 이점은 하기 도면, 명세서, 실시예 및 청구 범위로부터 더욱 완전히 이해할 수 있을 것이다.

하기에 설명하는 도면은 단지 예시적인 목적임을 이해해야 한다. 도면은 반드시 실제 치수 그대로가 아니며, 일반적으로 본 교시의 원리를 설명할 때엔 강조하였다. 도면은 어떠한 방식으로든 본 교시의 범위를 제한하려 하지 않는다.

도 1은 본 발명의 중합체의 2개의 구체예, 즉, P(NDI2OD-T2)(위) 및 P(NDI1MH-T2)(아래)에 대한 순환 전압 전류 그림을 도시하는데, 중합체는 내부 기준물로서 페로센을 사용하고 $v = 80 \text{ mVs}^{-1}$ 의 주사 속도에서 TFH-TBAPF6 전해질 용액 중 상대 전극으로서 은을 사용하여 0.4 mm 직경 Pt 작업 전극에 증착되었다(SCE에 대해 0.54 V).

도 2는 본 발명의 중합체의 2개의 구체예, 즉, P(NDI2EH-T2)(위) 및 P(NDI2EH-T1)(아래)에 대한 순환 전압 전류 그림을 도시하는데, 중합체는 내부 기준물로서 페로센을 사용하고 $v = 80 \text{ mVs}^{-1}$ 의 주사 속도에서 TFH-TBAPF6 전해질 용액 중 상대 전극으로서 은을 사용하여 0.4 mm 직경 Pt 작업 전극에 증착되었다(SCE에 대해 0.54 V).

도 3은 본 발명의 중합체의 2개의 구체예, 즉, P(NDI2OD-TZ2)(위) 및 P(NDI2OD-T4)(아래)에 대한 순환 전압 전류 그림을 도시하는데, 중합체는 내부 기준물로서 페로센을 사용하고 $v = 80 \text{ mVs}^{-1}$ 의 주사 속도에서 TFH-TBAPF6 전해질 용액 중 상대 전극으로서 은을 사용하여 0.4 mm 직경 Pt 작업 전극에 증착되었다(SCE에 대해 0.54 V).

도 4는 용액(CHCl_3) 중 본 발명의 중합체의 2개의 구체예, 즉, P(NDI2OD-T2)(위) 및 P(NDI1MH-T2)(아래)의 UV-

가시광선 스펙트럼을 도시한다.

도 5는 용액(CHCl_3) 중 본 발명의 중합체의 2개의 구체예, 즉, P(NDI2EH-T2)(위) 및 P(NDI2EH-T1)(아래)의 UV-가시광선 스펙트럼을 도시한다.

도 6은 용액(CHCl_3) 중 본 발명의 중합체의 2개의 구체예, 즉, P(NDI2OD-TZ2)(위) 및 P(NDI2OD-T4)(아래)의 UV-가시광선 스펙트럼을 도시한다.

도 7은 박막 트랜지스터: 하부 게이트 상부 접촉부(bottom-gate top-contact)(좌상단), 하부 게이트 하부 접촉부(bottom-gate bottom-contact)(우상단), 상부 게이트 하부 접촉부(top-gate bottom-contact)(좌하단) 및 상부 게이트 상부 접촉부(top-gate top-contact)(우하단)의 4개의 상이한 구성을 도시하며, 이들 각각은 본 교시의 중합체의 혼입에 사용할 수 있다.

도 8은 박막 반도체로서의 스핀 코팅된 P(NDI2OD-T2), 그리고 게이트 유전체(표 2 엔트리 1 및 2)로서 SiO_2 (왼쪽) 및 ActivInk™ D1100(오른쪽)을 각각 삽입한 4개의 하부 게이트 상부 접촉부(BGTC) TFT에 대한 대표적인 이동(transfer) 특성을 도시한다. 점선 및 실선은 동일한 조성의 2개의 상이한 소자를 나타내고, 소자 성능의 재현성을 증명한다.

도 9는 Si-SiO₂ 기판 상에 본 교시의 중합체[예, P(NDI2OD-T2)]를 스핀 코팅하고 1 시간 동안 지정된 온도에서 어닐링 처리하여 얻은 막의 대표적인 2θ XRD 스캔을 도시한다.

도 10은 주위 조건 하에서의 스핀 코팅에 의한 본 교시의 중합체[즉, P(NDI2OD-T2)] 및 (두께 d의) ActivInk™ D2200 층을 삽입한 대표적인 TFT 소자의 성능 및 안정성을 도시한다. 상세하게는, 도 10a는 유리 상에서의 대표적인 TGBC 소자에 대한 V_{GS} 의 함수로서의 통상적인 전류-전압 출력 플롯을 나타낸다(표 2 엔트리 3). 도 10b는 도 10a에서 낮은 V_{SD} 영역의 확대도를 도시한다. 도 10c는 제작 직후 그리고 제작 9 및 16 주 후에 측정된 유리 상에서의 대표적인 TGBC 소자에 대한 전류 대 V_{GS} 의 통상적인 TFT 이동 플롯을 도시한다(표 2 엔트리 3). 도 10d는 PET 상에서의 대표적인 TGBC 소자에 대한 전류 대 V_{GS} 의 통상적인 TFT 이동 플롯을 도시한다(표 2 엔트리 4). 도 10e는 ~120 nm 두께의 유전체 층을 갖는, PET 상에서의 대표적인 TGBC 소자에 대한 전류 대 V_{GS} 의 통상적인 TFT 이동 플롯을 도시한다. 도 10f는 유리 상에서의 TGBC TFT 어레이에 대한 대표적인 트랜지스터 성능 변수 대 시간 플롯을 도시한다. 도 10g는 PET 상에서의 TGBC TFT 어레이에 대한 대표적인 전자 이동도 대 상대 습도 플롯을 도시한다(표 2 엔트리 4).

도 11은 PET/Au 기판 상에서 다양한 용액 가공 기술을 이용하여 제작된 중합체 막/소자의 TGBC TFT 성능을 도시한다. 도 11a는 상이한 두께의 유전체 및 반도체 층을 갖는 다양한 그라비아 인쇄 TGBC TFT의 전류 대 운반자 밀도(N_{ind})의 대표적인 TFT 이동 플롯을 도시한다(표 2 엔트리 5-9 및 11). 도 11b는 대표적인 스핀 코팅(사각형) 및 그라비아 인쇄(별표) TGBC 소자에 대한 전류 대 V_{GS} 의 대표적인 TFT 이동 플롯을 도시한다(표 2 엔트리 4 및 8). 도 11c는 대표적인 완전 그라비아 인쇄 TGBC 소자에 대한 전류 대 V_{GS} 의 대표적인 TFT 이동 플롯을 도시한다(표 2 엔트리 12 및 13).

도 12는 제작 6 주 후 측정된 대표적인 전(全) 그라비아 인쇄(양쪽 다 반도체 및 유전체 층이 그라비아 인쇄됨) TGBC TFT에 대한 정방향 및 역방향 스캔에 대한 대표적인 이동 특성을 도시한다(표 2 엔트리 12 및 13). 점선은 게이트 누설 전류를 나타낸다. 이 소자는 새로 시험한 소자(~0.45 cm^2/Vs)와 비교하여 ~0.46 cm^2/Vs 의 이동도를 나타냈다.

도 13a는 본 교시의 중합체[예, P(NDI2OD-T2)]의 그라비아 인쇄에 의해 제조된 인버터의 정적 전환(static switching) 특성을 도시한다. 도 13b는 해당 소자의 통상적인 이득(gain) 플롯을 도시한다. 도 13c는 본 교시의 중합체[예, P(NDI2OD-T2)]를 사용하여 스핀 코팅에 의해 제조된 인버터의 정적 전환 특성을 도시한다. 도 13d는 본 교시의 중합체[예, P(NDI2OD-T2)]를 사용하여 스핀 코팅에 의해 제조된 인버터의 대표적인 이득을 도시한다.

도 14는 본 교시의 중합체[즉, P(NDI2OD-TZ2)]로부터 제조된 스핀 코팅된 반도체 층을 삽입한 TGBC TFT의 대표적인 이동 및 출력 플롯을 도시한다.

도 15는 본 교시의 중합체[즉, P(NDI2OD-T1)]로부터 제조된 스핀 코팅된 반도체 층을 삽입한 TGBC TFT의 대표적인 이동 및 출력 플롯을 도시한다.

도 16은 본 교시의 중합체[즉, P(NDI2OD-TVT), n형]로부터 제조된 스핀 코팅된 반도체 층을 삽입한 TGBC TFT의 대표적인 이동 및 출력 플롯을 도시한다.

도 17은 도너 및/또는 억셉터 재료로서 1 이상의 본 교시의 중합체를 혼입할 수 있는 벌크 이질 접합 유기 광전지 소자(태양 전지로도 공지됨)의 대표적인 구조를 도시한다.

도 18은 전자 수송 및/또는 방출 및/또는 정공 수송 재료로서 1 이상의 본 교시의 중합체를 혼입할 수 있는 유기 발광 소자의 대표적인 구조를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

상세한 설명

본 교시는 1 이상의 나프탈렌계 반도체 중합체를 포함하는 유기 반도체 재료, 및 관련 조성물, 복합체 및/또는 소자를 제공한다. 본 교시의 중합체는 전계 효과 소자에서의 높은 운반자 이동도 및/또는 양호한 전류 조정 특성, 광전지 소자에서의 흡광/전하 분리 및/또는 발광 소자에서의 전하 수송/재조합/발광과 같은 반도체 거동을 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체는 주위 조건에서 용액 가공성 및/또는 양호한 안정성(예컨대 공기 안정성)과 같은 특정 가공 이점을 가질 수 있다. 본 교시의 중합체는 p형 또는 n형 반도체 재료의 제조에 사용할 수 있는데, 상기 재료는 전계 효과 트랜지스터, 단극 회로, 상보형 회로, 광전지 소자 및 발광 소자를 비롯한 다양한 유기 전자 물품, 구조체 및 소자의 제작에 사용할 수 있다.

따라서, 본 교시의 일측면은 반도체 활성을 갖는 중합체 및 이 중합체로부터 제조된 반도체 재료를 제공한다. 더욱 상세하게는, 중합체는 방향족 이미드를 포함하는 제1 반복 단위(단량체 A, M_1) 및 1 이상의 환식 모이어티를 포함하는 제2 반복 단위(단량체 B, M_2)를 포함하는 A-B 공중합체일 수 있다. 다양한 구체예에서, 단량체 A 및 단량체 B는 모두 방향족 또는 공액 정도가 높은(highly conjugated) 환식(탄소환식 또는 복소환식) 모이어티를 포함할 수 있으며, 여기서 이러한 환식 모이어티는 1 이상의 전자 끄는 기 또는 전자 주는 기로 임의로 치환되거나 작용화될 수 있다. 단량체 A 및 B의 짝짓기, 단량체 A의 이미드 위치 작용화 및 단량체 상의 임의의 추가의 작용화는 하기 고려 사항 중 1 이상에 의해 영향을 받을 수 있다: 1) 공기 및 안정한 전하 수송 조작에서의 반도체 가공에 대한 전자 끄는 능력; 2) 단량체 A 및 B의 전자 구조에 따라 달라지는 주요 운반자 유형의 조정; 3) 가능한 경우 위치 규칙적 중합체를 제공하는 중합의 위치 화학; 4) 중합체 사슬의 코어 평면성 및 선형성; 5) π 공액 코어의 추가의 작용화능; 6) 용액 가공에 대한 중합체의 용해도 증가 가능성; 7) 강한 π - π 상호 작용/분자간 전자 커플링의 달성; 및 8) 전자가 부족한(억셉터) A-B 또는 B-A 반복 단위 및 전자가 풍부한(도너) A-B 또는 B-A 반복 단위의 전자 도너-억셉터 커플링을 통한 띠 간격 조정. 결과로 나온 중합체 및 관련 방법을 이용하여 관련 소자(예컨대 유기 전계 효과 트랜지스터, 발광 트랜지스터, 태양 전지 등)의 성능을 향상시킬 수 있다.

더욱 상세하게는, 본 발명의 중합체의 단량체 A는 일반적으로 임의로 치환된(코어 치환된 및/또는 이미드 치환된) 나프탈렌 디이미드 또는 모노이미드를 포함하는 반면, 단량체 B는 일반적으로 1 이상의 임의로 치환된 방향족(또는 π -공액) 단환식 모이어티를 포함한다. 특정 구체예에서, 단량체 B는 1 이상의 단환식 모이어티 외에 1 이상의 링커 및/또는 1 이상의 다환식 모이어티를 포함할 수 있다. 다양한 구체예에서, 단량체 B는 대체로 공액 정도가 높은 시스템을 포함할 수 있다. 본 교시는 또한 단량체 A의 단독 중합체에 관한 것이다.

본원 전체에서, 조성물이 특정 성분을 갖거나, 포함하거나 또는 포함시킨다고 기재된 경우, 또는 공정이 특정 공정 단계를 갖거나, 포함하거나 또는 포함시킨다고 기재된 경우, 이는 본 교시의 조성물이 또한 기재된 성분으로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되고, 본 교시의 공정이 또한 기재된 공정 단계로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는 것으로 고려된다.

본원에서, 요소 또는 성분이 기재된 요소 또는 성분 에 포함되고 및/또는 이의 리스트에서 선택된다고 되어 있는 경우, 그 요소 또는 성분은 기재된 요소 또는 성분 중 임의의 하나일 수 있고, 기재된 요소 또는 성분 중 2 이상으로 구성된 군에서 선택될 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 본 명세서에서 명백하던 암시적이던 간에, 본 교시의 사상 및 범위에서 벗어나지 않는 한, 본 명세서에 기재된 조성물, 장치 또는 방법의 요소 및/또는 특징을 다양한 방식으로 조합할 수 있음을 이해해야 한다.

용어 "포함하다", "포함한다", "포함하는", "갖는다", "갖고 있다" 또는 "갖고 있는"의 사용은 일반적으로 달리 명시하지 않은 한 제한이 없으며 한정되지 않는 것으로 이해해야 한다.

[0024] 본 명세서에서 단수의 사용은 달리 명시하지 않는 한 복수를 포함한다(그 역도 성립). 게다가, 용어 "약"이 정량적인 수치 앞에 사용될 경우, 본 교시는 달리 명시하지 않는 한, 특정의 정량적인 수치 자체도 포함한다. 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "약"은 달리 지시 또는 암시되지 않는 한, 공칭값의 $\pm 10\%$ 편차를 지칭한다.

[0025] 단계의 순서 또는 특정 행위를 수행하기 위한 순서는 본 교시가 실시 가능하다면 중요하지 않음을 이해해야 한다. 또한, 2 이상의 단계 또는 행위를 동시에 수행할 수 있다.

[0026] 본 명세서에서 사용된 바의 "중합체" 또는 "중합체 화합물"은 공유 화학 결합에 의해 연결된 1 이상의 반복 단위를 복수 포함하는 분자(예컨대 거대 분자)를 지칭한다. 중합체는 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



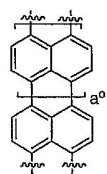
[0027] 상기 화학식에서, M은 반복 단위 또는 단량체이고, n은 중합체 내 M의 수이다. 예컨대 n이 3일 경우, 상기 나타낸 중합체는 하기인 것으로 이해하면 된다:

[0029] M-M-M.

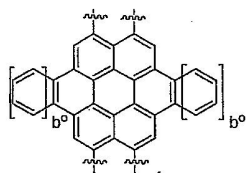
[0030] 중합체 또는 중합체 화합물은 단 한 가지 유형의 반복 단위 뿐 아니라 2 이상의 유형의 상이한 반복 단위를 가질 수 있다. 앞의 경우, 중합체를 단독 중합체로 지칭할 수 있다. 뒤의 경우, 특히 중합체가 화학적으로 상당히 상이한 반복 단위를 포함하는 경우, 용어 "공중합체" 또는 "공중합체 화합물"을 대신에 사용할 수 있다. 중합체 또는 중합체 화합물은 직쇄형 또는 분지쇄형일 수 있다. 분지쇄형 중합체는 덴드론 중합체(dendronized polymer), 하이퍼브랜치 중합체, 브러시 중합체(brush polymer)[바틀 브러시(bottle-brush)라고도 지칭됨] 등을 포함할 수 있다. 달리 명시하지 않는 한, 공중합체 내 반복 단위의 조립은 수미식(head-to-tail), 수수식(head-to-head) 또는 미미식(tail-to-tail)일 수 있다. 또한, 달리 명시하지 않는 한, 공중합체는 랜덤 공중합체, 교대 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다.

[0031] 본 명세서에서 사용된 바의 "환식 모이어티"는 1 이상(예컨대 1 내지 6 개)의 탄소환식 또는 복소환식 고리를 포함할 수 있다. 환식 모이어티는 각각 예컨대 3 내지 24 개의 고리를 포함하는 시클로알킬기, 헥테로시클로알킬기, 아릴기 또는 헥테로아릴기일 수 있으며(즉, 포화 결합만을 포함할 수 있거나 또는 방향성과 관계 없이 1 이상의 불포화 결합을 포함할 수 있음), 본 명세서에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다. 환식 모이어티가 "단환식 모이어티"인 구체예에서, "단환식 모이어티"는 3-14원 방향족 또는 비방향족, 탄소환식 또는 복소환식 고리를 포함할 수 있다. 단환식 모이어티는 예컨대 각각 본 명세서에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있는 페닐기 또는 5-6원 헥테로아릴기를 포함할 수 있다. 환식 모이어티가 "다환식 모이어티"인 구체예에서, "다환식 모이어티"는 서로 융합되거나(즉, 공통 결합을 공유함) 및/또는 스피로 원자 또는 1 이상의 가교 원자를 통해 서로 연결된 2 이상의 고리를 포함할 수 있다. 다환식 모이어티는 각각 본 명세서에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있는 8-24원 방향족 또는 비방향족, 탄소환식 또는 복소환식 고리, 예컨대 C₈₋₂₄ 아릴기 또는 8-24원 헥테로아릴기를 포함할 수 있다.

[0032] 본 명세서에서 사용된 바의 "융합 고리" 또는 "융합 고리 모이어티"는 고리 중 1 이상이 방향족이고 이러한 방향족 고리(탄소환식 또는 복소환식)가 방향족 또는 비방향족이고 탄소환식 또는 복소환식일 수 있는 1 이상의 다른 고리와의 공통 결합을 갖는 2 이상의 고리를 갖는 다환식 고리계를 지칭한다. 이러한 다환식 고리계는 π 공액 정도가 높을 수 있으며, 하기 화학식을 갖는 릴렌(또는 1 이상의 헥테로 원자를 포함하는 이의 동족체)과 같은 다환식 방향족 탄화수소:

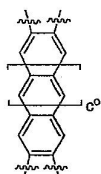


[0033] (상기 화학식에서, a[°]는 0 내지 3 범위의 정수일 수 있음); 하기 화학식의 코로넨(coronene)(또는 1 이상의 헥테로 원자를 포함하는 이의 동족체):



[0035]

[0036] (상기 화학식에서, b° 는 0 내지 3 범위의 정수일 수 있음); 및 하기 화학식의 선형 아센(또는 1 이상의 헤테로 원자를 포함하는 이의 동족체)를 포함할 수 있다:



[0037]

[0038] (상기 화학식에서, c° 는 0 내지 4 범위의 정수일 수 있음). 융합 고리 모이어티는 본 명세서에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다.

[0039] 본 명세서에서 사용된 바의 "할로" 또는 "할로젠"은 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도를 지칭한다.

[0040] 본 명세서에서 사용된 바의 "옥소"는 이중 결합된 산소(즉, =O)를 지칭한다.

[0041] 본 명세서에서 사용된 바의 "알킬"은 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 탄화수소 기를 지칭한다. 알킬기의 예는 메틸(Me), 에틸(Et), 프로필(예, n-프로필 및 이소프로필), 부틸(예, n-부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸), 펜틸기(예, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸), 헥실기 등을 포함한다. 다양한 구체예에서, 알킬기는 1 내지 40 개의 탄소 원자(즉, C_{1-40} 알킬기), 예컨대 1 내지 20 개의 탄소 원자(즉, C_{1-20} 알킬기)를 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 알킬기는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가질 수 있으며, 이를 "저급 알킬기"라고 지칭할 수 있다. 저급 알킬기의 예는 메틸, 에틸, 프로필(예컨대 n-프로필 및 이소-프로필) 및 부틸 기(예컨대 n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸)를 포함한다. 일부 구체예에서, 알킬기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다. 알킬기는 일반적으로 다른 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기로 치환되지 않는다.

[0042] 본 명세서에서 사용된 바의 "할로알킬"은 1 이상의 할로젠 치환기를 갖는 알킬기를 지칭한다. 다양한 구체예에서, 할로알킬기는 1 내지 40 개의 탄소 원자(즉, C_{1-40} 할로알킬기), 예컨대 1 내지 20 개의 탄소 원자(즉, C_{1-20} 할로알킬기)를 가질 수 있다. 할로알킬기의 예는 CF_3 , C_2F_5 , CHF_2 , CH_2F , CCl_3 , $CHCl_2$, CH_2Cl , C_2Cl_5 등을 포함한다. 퍼할로알킬기, 즉, 모든 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 알킬기(예컨대 CF_3 및 C_2F_5)는 "할로알킬"의 정의에 포함된다. 예컨대 C_{1-40} 할로알킬기는 화학식 $-C_zH_{2z+1-t}X_t^0$ 를 가질 수 있으며, 식 중 X_t^0 은 각각의 경우에 F, Cl, Br 또는 I이고, z는 1 내지 40 범위의 정수이며, t는 1 내지 81 범위의 정수이고, 단 t는 $2z+1$ 이하이다. 퍼할로알킬기가 아닌 할로알킬기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0043] 본 명세서에서 사용된 바의 "알콕시"는 -O-알킬기를 지칭한다. 알콕시기의 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시(예컨대 n-프로폭시 및 이소프로폭시), t-부톡시, 펜톡실, 헥소실 기 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. -O-알킬기 내 알킬기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0044] 본 명세서에서 사용된 바의 "알킬티오"는 -S-알킬기[일부 경우 -S(O)_w-알킬로 표시될 수 있으며, 여기서 w는 0 임]를 지칭한다. 알킬티오기의 예는 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오(예컨대 n-프로필티오 및 이소프로필티오), t-부틸티오, 펜틸티오, 헥실티오 기 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. -S-알킬기 내 알킬기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

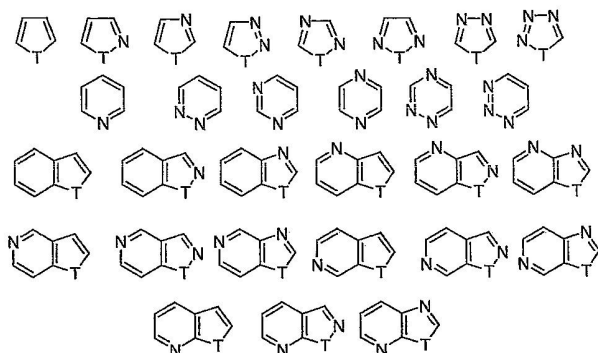
[0045] 본 명세서에서 사용된 바의 "아릴알킬"은 -알킬-아릴기를 지칭하며, 아릴알킬기는 알킬기를 통해 정의된 화합 구조에 공유 결합된다. 아릴알킬기는 $-Y-C_{6-14}$ 아릴기의 정의 내에 있으며, 여기서 Y는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 아릴알킬기의 예는 벤질기($-CH_2-C_6H_5$)이다. 아릴알킬기는 임의로 치환될 수 있다. 즉, 아릴기 및/또는 알킬기는 본 명세서에 개시된 바와 같이 치환될 수 있다.

- [0046] 본 명세서에서 사용된 바의 "알케닐"은 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬기를 지칭한다. 알킬기의 예는 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 부타디에닐, 펜타디에닐, 헥사디에닐 기 등을 포함한다. 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합은 (예컨대 2-부텐에서와 같이) 내부에 존재할 수 있거나, (1-부텐에서와 같이) 말단에 존재할 수 있다. 다양한 구체예에서, 알케닐기는 2 내지 40 개의 탄소 원자(즉, C_{2-40} 알케닐기), 예컨대 2 내지 20 개의 탄소 원자(즉, C_{2-20} 알케닐기)를 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 알케닐기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다. 알케닐기는 일반적으로 다른 알케닐기, 알킬기 또는 알키닐기로 치환되지 않는다.
- [0047] 본 명세서에서 사용된 바의 "알키닐"은 1 이상의 삼중 탄소-탄소 결합을 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬기를 지칭한다. 알키닐기의 예는 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 등을 포함한다. 1 이상의 삼중 탄소-탄소 결합은 (2-부텐에서와 같이) 내부에 존재할 수 있거나 또는 (1-부텐에서와 같이) 말단에 존재할 수 있다. 다양한 구체예에서, 알키닐기는 2 내지 40 개의 탄소 원자(즉, C_{2-40} 알키닐기), 예컨대 2 내지 20 개의 탄소 원자(즉, C_{2-20} 알키닐기)를 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 알키닐기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다. 알키닐기는 일반적으로 다른 알키닐기, 알킬기 또는 알케닐기로 치환되지 않는다.
- [0048] 본 명세서에서 사용된 바의 "시클로알킬"은 고리화 알킬, 알케닐 및 알키닐 기를 비롯한 비방향족 탄소환식 기를 지칭한다. 다양한 구체예에서, 시클로알킬기는 3 내지 24 개의 탄소 원자, 예컨대 3 내지 20 개의 탄소 원자(예컨대 C_{3-14} 시클로알킬기)를 가질 수 있다. 시클로알킬기는 단환식(예컨대 시클로헥실) 또는 다환식(예컨대 융합, 가교 및/또는 스피로 고리계를 포함함)일 수 있으며, 여기서 탄소 원자는 고리계의 내부 또는 외부에 존재할 수 있다. 시클로알킬기의 임의의 적절한 고리 위치가 정의된 화학 구조에 공유 결합될 수 있다. 시클로알킬기의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로펜틸, 시클로헥세닐, 시클로헥사디에닐, 시클로헵타트리에닐, 노르보르닐, 노르피닐, 노르크아릴, 아다만틸 및 스피로[4.5]데카닐 뿐 아니라 이의 동족체, 이성체 등을 포함한다. 일부 구체예에서, 시클로알킬기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.
- [0049] 본 명세서에서 사용된 바의 "헤테로 원자"는 탄소 또는 수소 이외의 임의의 원소의 원자를 지칭하며, 예컨대 질소, 산소, 규소, 황, 인 및 셀레늄을 포함한다.
- [0050] 본 명세서에서 사용된 바의 "시클로헤테로알킬"은 O, S, Se, N, P 및 Si(예컨대 O, S 및 N)에서 선택되는 1 이상의 고리 헤테로 원자를 포함하고 1 이상의 이중 또는 삼중 결합을 임의로 포함하는 비방향족 시클로알킬기를 지칭한다. 시클로헤테로알킬기는 3 내지 24 개의 고리 원자, 예컨대 3 내지 20 개의 고리 원자(예컨대 3-14원 시클로헤테로알킬기)를 가질 수 있다. 시클로헤테로알킬 고리 내 1 이상의 N, P, S 또는 Se 원자(예컨대 N 또는 S)는 산화될 수 있다(예컨대 모르폴린 N-옥사이드, 티오모르폴린 S-옥사이드, 티오모르폴린 S,S-디옥사이드). 일부 구체예에서, 시클로헤테로알킬기의 질소 또는 인 원자는 치환기, 예컨대 수소 원자, 알킬기, 또는 본 명세서에 기재된 바의 다른 치환기를 보유할 수 있다. 시클로헤테로알킬기는 또한 1 이상의 옥소가, 예컨대 옥소피페리딜, 옥소옥사졸리딜, 디옥소-(1H,3H)-피리미딜, 옥소-2(1H)-피리딜 등을 포함할 수 있다. 시클로헤테로알킬기의 예는 특히 모르폴리닐, 티오모르폴리닐, 피라닐, 이미다졸리디닐, 이미다졸리닐, 옥사졸리디닐, 피라졸리디닐, 피라졸리닐, 피롤리디닐, 피롤리닐, 테트라히드로푸라닐, 테트라히드로티오펜, 피페리디닐, 피페라지닐 등을 포함한다. 일부 구체예에서, 시클로헤테로알킬기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.
- [0051] 본 명세서에서 사용된 바의 "아릴"은 2 이상의 방향족 탄화수소 고리가 함께 융합되거나(즉, 공통으로 결합을 가짐) 또는 1 이상의 방향족 단환식 탄화수소 고리가 1 이상의 시클로알킬 및/또는 시클로헤테로알킬 고리에 융합된 방향족 단환식 탄화수소 고리계 또는 다환식 고리계를 지칭한다. 아릴기는 이의 고리계에 6 내지 24 개의 탄소 원자를 가질 수 있으며(예컨대 C_{6-20} 아릴기), 이 고리계는 다수의 융합 고리를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 다환식 아릴기는 8 내지 24 개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 아릴기의 임의의 적절한 고리 위치가 정의된 화학 구조에 공유 결합될 수 있다. 방향족 탄소환식 고리(들)만을 갖는 아릴기의 예는 페닐, 1-나프틸(이환식), 2-나프틸(이환식), 안트라세닐(삼환식), 페난트레닐(삼환식), 펜타세닐(오환식) 기 등을 포함한다. 1 이상의 방향족 탄소환식 고리가 1 이상의 시클로알킬 및/또는 시클로헤테로알킬 고리에 융합된 다환식 고리계의 예는 특히 시클로펜탄의 벤조 유도체(즉, 5,6-이환식 시클로알킬/방향족 고리계인 인다닐기), 시클로헥산의 벤조 유도체(즉, 6,6-이환식 시클로알킬/방향족 고리계인 테트라히드로나프틸기), 이미다졸린의 벤조 유도체(즉, 5,6-이환식 시클로헤테로알킬/방향족 고리계인 벤즈이미다졸리닐기) 및 피란의 벤조 유도체(즉, 6,6-이환식 시클로헤테로알킬/방향족 고리계인 크로메닐기)를 포함한다. 아릴기의 다른 예는 벤조디옥사닐, 벤조디옥솔일, 크

로마닐, 인돌리닐 기 등을 포함한다. 일부 구체예에서, 아릴기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다. 일부 구체예에서, 아릴기는 1 이상의 할로젠 치환기를 가질 수 있으며, 이를 "할로아릴"기로 지칭할 수 있다. 퍼할로아릴기, 즉 모든 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 아릴기(예컨대 $-C_6F_5$)는 "할로아릴"의 정의에 포함된다. 특정 구체예에서, 아릴기는 다른 아릴기로 치환되며, 이는 비아릴기로 지칭될 수 있다. 비아릴기 내 아릴기 각각은 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0052]

본 명세서에서 사용된 바의 "헤테로아릴"은 산소(O), 질소(N), 황(S), 규소(Si) 및 셀레늄(Se)에서 선택되는 1 이상의 고리 헤테로 원자를 포함하는 방향족 단환식 고리계, 또는 고리계에 존재하는 고리 중 1 이상이 방향족 이고 1 이상의 고리 헤테로 원자를 포함하는 다환식 고리계를 지칭한다. 다환식 헤테로아릴기는 함께 융합된 2 이상의 헤테로아릴 고리를 갖는 것들 뿐 아니라, 1 이상의 방향족 탄소환식 고리, 비방향족 탄소환식 고리 및/또는 비방향족 시클로헤테로알킬 고리에 융합된 1 이상의 단환식 헤테로아릴 고리를 갖는 것들을 포함한다. 헤테로아릴기는 대체로 예컨대 5 내지 24 개의 고리 원자를 가질 수 있으며 1 내지 5 개의 고리 헤테로 원자를 포함할 수 있다(즉, 5-20원 헤테로아릴기). 헤테로아릴기는 안정한 구조를 형성하는 임의의 헤테로 원자 또는 탄소 원자에서 정의된 화학 구조에 부착될 수 있다. 일반적으로, 헤테로아릴 고리는 O-O, S-S 또는 S-O 결합을 포함하지 않는다. 그러나, 헤테로아릴기 내 1 이상의 N 또는 S 원자는 산화될 수 있다(예컨대 피리딘 N-옥사이드, 티오펜 S-옥사이드, 티오펜 S,S-디옥사이드). 헤테로아릴기의 예는 예컨대 하기 도식된 5-6원 단환식 및 5 내지 6 개의 이환식 고리계를 포함한다:



[0053]

[0054]

상기 화학식들에서, T는 O, S, NH, N-알킬, N-아릴, N-(아릴알킬)(예컨대 N-벤질), SiH_2 , SiH (알킬), Si (알킬)₂, SiH (아릴알킬), Si (아릴알킬)₂ 또는 Si (알킬)(아릴알킬)이다. 이러한 헤테로아릴 고리의 예는 피롤일, 푸릴, 티에닐, 피리딜, 피리미딜, 피리다지닐, 피라지닐, 트리아졸일, 테트라졸일, 피라졸일, 이미다졸일, 이소티아졸일, 티아졸일, 티아디아졸일, 이속사졸일, 옥사졸일, 옥사디아졸일, 인돌일, 이소인돌일, 벤조푸릴, 벤조티에닐, 퀴놀일, 2-메틸퀴놀일, 이소퀴놀일, 퀴녹살일, 퀴나졸일, 벤조트리아졸일, 벤즈이미다졸일, 벤조티아졸일, 벤즈이소티아졸일, 벤즈이속사졸일, 벤즈옥사디아졸일, 벤즈옥사졸일, 신놀리닐, 1H-인다졸일, 2H-인다졸일, 인돌리지닐, 이소벤조푸릴, 나프티리디닐, 프탈라지닐, 프테리디닐, 푸리닐, 옥사졸로피리디닐, 티아졸로피리디닐, 이미다조피리디닐, 푸로피리디닐, 티에노피리디닐, 피리도피리미디닐, 피리도피라지닐, 피리도피리다지닐, 티에노티아졸일, 티엔옥사졸일, 티에노이미다졸일 기 등을 포함한다. 헤테로아릴기의 추가의 예는 4,5,6,7-테트라히드로인돌일, 테트라히드로퀴놀리닐, 벤조티에노피리디닐, 벤조푸로피리디닐 기 등을 포함한다. 일부 구체예에서, 헤테로아릴기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0055]

본 교시의 중합체는 2개의 다른 모이어티와 공유 결합을 형성할 수 있는 연결 기로서 본 명세서에서 정의된 "2가 기"를 포함할 수 있다. 예컨대 본 교시의 중합체는 2가의 C_{1-20} 알킬기(예컨대 메틸렌기), 2가의 C_{2-20} 알케닐기(예컨대 비닐릴기), 2가의 C_{2-20} 알킬닐기(예컨대 에틸닐릴기), 2가의 C_{6-14} 아릴기(예컨대 페닐릴기); 2가의 3-14원 시클로헤테로알킬기(예컨대 피롤리딜) 및/또는 2가의 5-14원 헤테로아릴기(예컨대 티에닐릴기)를 포함할 수 있다. 일반적으로, 화학적 기(예컨대 $-Ar-$)는 기 전후의 2개의 결합을 포함시켜 2가가 되는 것으로 이해한다.

[0056]

모든 공통 부류의 치환기를 반영하는 수백 개의 가장 통상적인 치환기의 전자 주기 또는 전자 끌기 특성이 측정, 정량 및 공개되어 있다. 전자 주기 및 전자 끌기 특성의 가장 통상적인 정량은 해멧(Hammett) σ 값에 의한다. 수소는 해멧 σ 값이 0인 반면, 다른 치환기는 해멧 σ 값이 전자 끌기 또는 전자 주기 특성에 직접 비례하여 양 또는 음으로 증가한다. 음의 해멧 σ 값을 갖는 치환기를 전자 도너로 고려하고, 양의 σ 값을 갖는 것

들을 전자 끌개로 고려한다. 대다수의 통상적으로 존재하는 치환기의 σ 값을 기재하고 본 명세서에서 참고로 인용하는 문헌(Lange's Handbook of Chemistry, 12th ed., McGraw Hill, 1979, Table 3-12, pp. 3-134 to 3-138) 참조.

[0057]

용어 "전자 받는 기"는 본 명세서에서 "전자 억셉터" 및 "전자 끄는 기"와 동의어로 사용될 수 있음을 이해해야 한다. 특히, "전자 끄는 기"("EWG") 또는 "전자 받는 기" 또는 "전자 억셉터"는 분자 내에서 동일한 위치를 차지했을 때 수소 원자보다 그 자신에게 전자를 더 많이 끌어당기는 작용기를 지칭한다. 전자 끄는 기의 예는 할로젠 또는 할로(예컨대 F, Cl, Br, I), $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NC}$, $-\text{S}(\text{R})_2^+$, $-\text{N}(\text{R})_3^+$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{R}^0$, $-\text{SO}_3\text{R}^0$, $-\text{SO}_2\text{NHR}^0$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COR}^0$, $-\text{COOR}^0$, $-\text{CONHR}^0$, $-\text{CON}(\text{R})_2$, C_{1-40} 할로알킬기, C_{6-14} 아릴기 및 5-14원 전자 부족 헤테로아릴기를 포함하나 이에 한정되지 않으며; 여기서 R^0 은 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{1-20} 할로알킬기, C_{1-20} 알콕시기, C_{6-14} 아릴기, C_{3-14} 시클로알킬기, 3-14원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기이고, 이들 각각은 본 명세서에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다. 예컨대 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{1-20} 할로알킬기, C_{1-20} 알콕시기, C_{6-14} 아릴기, C_{3-14} 시클로알킬기, 3-14원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1 내지 5 개의, F, Cl, Br, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NC}$, $-\text{S}(\text{R})_2^+$, $-\text{N}(\text{R})_3^+$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{R}^0$, $-\text{SO}_3\text{R}^0$, $-\text{SO}_2\text{NHR}^0$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COR}^0$, $-\text{COOR}^0$, $-\text{CONHR}^0$ 및 $-\text{CON}(\text{R})_2$ 와 같은 작은 전자 끄는 기로 임의로 치환될 수 있다.

[0058]

용어 "전자 주는 기"는 본 명세서에서 "전자 도너"와 동의어로 사용될 수 있음을 이해해야 한다. 특히 "전자 주는 기" 또는 "전자 도너"는 분자 내 동일한 위치를 차지했을 때 수소 원자보다 이웃 원자에 전자를 더 많이 주는 작용기를 지칭한다. 전자 주기 기의 예는 $-\text{OH}$, $-\text{OR}^0$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^0$, $-\text{N}(\text{R})_2$ 및 5-14원의 전자 풍부 헤테로아릴기를 포함하며, 여기서 R^0 은 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{6-14} 아릴기 또는 C_{3-14} 시클로알킬기이다.

[0059]

다양한 비치환 헤테로아릴기가 전자 풍부(또는 π -과잉) 또는 전자 부족(또는 π -불충분)으로서 기재될 수 있다. 이러한 분류는 벤젠 내 탄소 원자와 비교한 각각의 고리 원자 상의 평균 전자 밀도를 기준으로 한 것이다. 전자가 풍부한 계의 예는 1개의 헤테로 원자를 갖는 5원 헤테로아릴기, 예컨대 푸란, 피롤 및 티오펜; 및 이의 벤조 융합 상대물, 예컨대 벤조푸란, 벤조피롤 및 벤조티오펜을 포함한다. 전자가 부족한 계의 예는 1 이상의 헤테로 원자를 갖는 6원 헤테로아릴기, 예컨대 피리딘, 피라진, 피리다진 및 피리미딘; 뿐 아니라 이의 벤조 융합된 상대물, 예컨대 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 신놀린, 프탈라진, 나프티리딘, 퀴나졸린, 페난트리딘, 아크리딘 및 푸린을 포함한다. 혼합 헤테로방향족 고리는 고리 내 1 이상의 헤테로 원자(들)의 유형, 수 및 위치에 따라 어떤 부류에 속할 수 있다. 문헌[Katritzky, A.R and Lagowski, J.M., Heterocyclic Chemistry (John Wiley & Sons, New York, 1960)] 참조.

[0060]

본 명세서의 다양한 위치에서, 단량체 A 및 B의 치환기를 군 또는 범위로 개시하였다. 설명이 이러한 군 및 범위의 요소의 각각의 그리고 모든 개별적인 하위 조합을 포함하는 것을 특정 의도한다. 예컨대 용어 " C_{1-6} 알킬"은 C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , $\text{C}_1\text{-C}_6$, $\text{C}_1\text{-C}_5$, $\text{C}_1\text{-C}_4$, $\text{C}_1\text{-C}_3$, $\text{C}_1\text{-C}_2$, $\text{C}_2\text{-C}_6$, $\text{C}_2\text{-C}_5$, $\text{C}_2\text{-C}_4$, $\text{C}_2\text{-C}_3$, $\text{C}_3\text{-C}_6$, $\text{C}_3\text{-C}_5$, $\text{C}_3\text{-C}_4$, $\text{C}_4\text{-C}_6$, $\text{C}_4\text{-C}_5$ 및 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 알킬을 개별적으로 개시하기를 특정 의도한다. 다른 예로서, 0 내지 40 범위의 정수는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 및 40을 개별적으로 개시하기를 특정 의도하고, 1 내지 20 범위의 정수는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 및 20을 개별적으로 개시하기를 특정 의도한다. 추가의 예는 표현 "1 내지 5 개의 치환기로 임의로 치환된"이 0, 1, 2, 3, 4, 5, 0-5, 0-4, 0-3, 0-2, 0-1, 1-5, 1-4, 1-3, 1-2, 2-5, 2-4, 2-3, 3-5, 3-4 및 4-5 개의 치환기를 포함할 수 있는 화학적 기를 개별적으로 개시하기를 특정 의도하는 것을 포함한다.

[0061]

본 명세서에 기재된 중합체는 비대칭 원자(키랄 중심이라고도 지칭함)를 포함할 수 있으며, 화합물 중 일부는 2 이상의 비대칭 원자 또는 중심을 포함할 수 있어서, 이에 따라 광학 이성체(거울상 이성체) 및 부분 입체 이성체(기하 이성체)를 생성시킬 수 있다. 본 교시는 이의 각각의 분할된 거울상 이성체적으로 또는 부분 입체 이성체적으로 순수한 이성체[예컨대 (+) 또는 (-) 입체 이성체] 및 이의 이의 라세미 혼합물 뿐 아니라, 거울상 이

성체 및 부분 입체 이성체의 다른 혼합물을 비롯한 이러한 광학 이성체 및 부분 입체 이성체를 포함한다. 일부 구체예에서, 광학 이성체는 예컨대 키랄 분리, 부분 입체 이성체 염 형성, 속도론적 분할 및 비대칭 합성을 포함하는 당업자에게 공지된 표준 절차에 의해 거울상 이성체가 풍부하거나 순수한 형태로 얻을 수 있다. 본 교시는 또한 알케닐 모이어티를 포함하는 중합체의 시스- 및 트랜스-이성체(예컨대 알켄, 아조 및 이민)을 포함한다. 본 교시의 중합체는 이의 순수한 형태의 모든 가능한 위치 이성체 및 이의 혼합물을 포함함도 이해해야 한다. 일부 구체예에서, 본 발명의 중합체의 제조는 예컨대 컬럼 크로마토그래피, 박층 크로마토그래피, 모의 이동상 크로마토그래피 및 고성능 액체 크로마토그래피 중 1 이상을 이용하여 당업자에게 공지된 표준 분리 기술을 이용하여 이러한 이성체를 분리하는 것을 포함할 수 있다. 그러나, 위치 이성체의 혼합물을 본 명세서에 기재되고 및/또는 당업자에게 공지된 바와 같이 본 교시의 각각의 개별적인 위치 이성체의 사용과 유사하게 사용할 수 있다.

[0062] 하나의 위치 이성체에 대한 서술은 달리 명시하지 않는 한 임의의 다른 위치 이성체 및 임의의 위치 이성체 혼합물을 포함함이 특정 고려된다.

[0063] 본 명세서에서 사용된 바의 "이탈기"("LG")는 예컨대 치환 또는 제거 반응의 결과 안정한 화학종으로 대체될 수 있는 하전 또는 비하전 원자(또는 원자의 군)를 지칭한다. 이탈기의 예는 할로젠(예컨대 Cl, Br, I), 아지드(N_3), 티오시아네이트(SCN), 니트로(NO_2), 시아네이트(CN), 물(H_2O), 암모니아(NH_3) 및 설포네이트 기(예컨대 OSO_2-R , 여기서 R은 각각 C_{1-10} 알킬기 및 전자 끄는 기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 4 개의 기로 임의로 치환된 C_{1-10} 알킬기 또는 C_{6-14} 아릴기일 수 있음), 예컨대 토실레이트(톨루엔설포네이트, OTs), 메실레이트(메탄설포네이트, OMs), 브로실레이트(p-브로모벤젠설포네이트, OBs), 노실레이트(4-니트로벤젠설포네이트, ONs) 및 트리플레이트(트리플루오로메탄설포네이트, OTf)를 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0064] 본 명세서에서 사용된 바의 "p형 반도체 재료" 또는 "p형 반도체"는 주요 전류 운반자로서 정공을 갖는 반도체 재료를 지칭한다. 일부 구체예에서, p형 반도체 재료가 기판에 증착될 경우, 이는 약 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 초과하는 정공 이동도를 제공할 수 있다. 전계 효과 소자의 경우, p형 반도체는 또한 약 10을 초과하는 전류 온오프 비를 나타낼 수 있다.

[0065] 본 명세서에서 사용된 바의 "n형 반도체 재료" 또는 "n형 반도체"는 주요 전류 운반자로서 전자를 갖는 반도체 재료를 지칭한다. 일부 구체예에서, n형 반도체가 기판에 증착될 경우, 이는 약 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 초과하는 전자 이동도를 제공할 수 있다. 전계 효과 소자의 경우, n형 반도체는 또한 약 10을 초과하는 전류 온오프 비를 나타낼 수 있다.

[0066] 본 명세서에서 사용된 바의 "전계 효과 이동도"는 운반자를 하전하는 속도의 척도를 지칭하며, 예컨대 p형 반도체 재료의 경우 정공(또는 양전하의 단위), 그리고 n형 반도체 재료의 경우 전자가 전계의 영향 하에서 재료를 통해 이동한다.

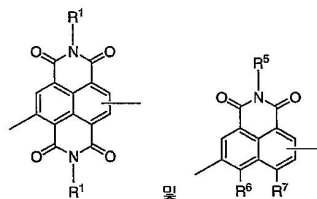
[0067] 화합물이 주위 조건, 예컨대 공기, 주위 온도 및 습도에 장기간 노출될 때 화합물의 운반자 이동도 또는 환원 전위가 대략 이의 초기 측정치로 유지될 때 본 명세서에서 사용된 바의 화합물은 "주위에 안정하거나" 또는 "주위 조건에서 안정한" 것으로 고려된다. 예컨대 화합물은 이의 운반자 이동도 또는 환원 전위가 공기, 습도 및 온도를 비롯한 주위 조건에 3 일, 5 일 또는 10 일의 기간에 걸쳐 노출된 후 이의 초기 값에서 20%를 초과하거나 10%를 초과하여 변경되지 않을 경우 주위에 안정하다고 기재할 수 있다.

[0068] 본 명세서에서 사용된 바의 "용액 가공 가능"은 스핀 코팅, 인쇄(예컨대 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 패드 인쇄, 오프셋 인쇄, 그라비아 인쇄, 플렉소 인쇄, 석판 인쇄, 대량 인쇄 등), 분무 코팅, 전자 분무 코팅, 드롭 캐스팅(drop-casting), 딥 코팅 및 블레이드 코팅을 비롯한 다양한 용액상 공정에 사용될 수 있는 화합물(예컨대 중합체), 재료 또는 조성물을 지칭한다.

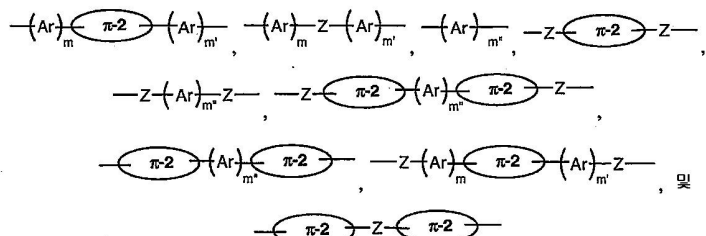
[0069] 명세서 전체에서, 구조는 화학명과 함께 제공되거나 제공되지 않을 수 있다. 명명법에 대해 의문이 생길 경우, 구조를 우선한다.

[0070] 다양한 구체예에서, 본 교시의 중합체는 하기 화학식을 가질 수 있다:





[0072] 상기 화학식에서, M_1 은 에서 선택되는 임의로 치환된 나프탈렌 이미드이고;

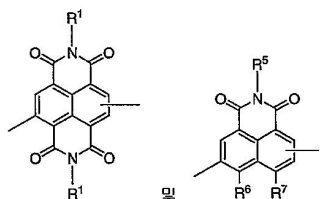


[0073] M_2 는 에서 선택되는 화학식을 가지며;

[0074] n 은 2 내지 5,000의 정수이고;

[0075] R^1 , R^5 , R^6 , R^7 , $\pi-2$, Ar, Z, m , m' 및 m'' 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0076] 더욱 상세하게는, 화학식에서 M_1 은 하기에서 선택된다:



[0077]

[0078] 상기 화학식들에서, R^1 은 각각의 경우에 독립적으로 H, C_{1-40} 알킬기, C_{2-40} 알케닐기, C_{1-40} 할로알킬기 및 1 내지 4 개의 환식 모이어티에서 선택되며,

[0079] 여기서, C_{1-40} 알킬기, C_{2-40} 알케닐기 및 C_{1-40} 할로알킬기 각각은 할로젠, -CN, NO_2 , OH, $-NH_2$, $-NH(C_{1-20}$ 알킬), $-N(C_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-S(O)_2OH$, -CHO, $-C(O)-C_{1-20}$ 알킬, $-C(O)OH$, $-C(O)-OC_{1-20}$ 알킬, $-C(O)NH_2$, $-C(O)NH-C_{1-20}$ 알킬, $-C(O)N(C_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-OC_{1-20}$ 알킬, $-SiH_3$, $-SiH(C_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-SiH_2(C_{1-20}$ 알킬) 및 $-Si(C_{1-20}$ 알킬) $_3$ 에서 독립적으로 선택되는 1 내지 10 개의 치환기로 임의로 치환될 수 있으며;

[0080] C_{1-40} 알킬기, C_{2-40} 알케닐기 및 C_{1-40} 할로알킬기 각각은 임의의 링커를 통해 이미드 질소 원자에 공유 결합될 수 있으며;

[0081] 1 내지 4 개의 환식 모이어티 각각은 동일 또는 상이할 수 있고, 임의의 링커를 통해 서로에 또는 이미드 질소에 공유 결합될 수 있으며, 할로젠, 옥소, -CN, NO_2 , OH, $=C(CN)_2$, $-NH_2$, $-NH(C_{1-20}$ 알킬), $-N(C_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-S(O)_2OH$, -CHO, $-C(O)OH$, $-C(O)-C_{1-20}$ 알킬, $-C(O)-OC_{1-20}$ 알킬, $-C(O)NH_2$, $-C(O)NH-C_{1-20}$ 알킬, $-C(O)N(C_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-SiH_3$, $-SiH(C_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-SiH_2(C_{1-20}$ 알킬), $-Si(C_{1-20}$ 알킬) $_3$, $-O-C_{1-20}$ 알킬, $-O-C_{1-20}$ 알케닐, $-O-C_{1-20}$ 할로알킬, C_{1-20} 알킬기, C_{1-20} 알케닐기 및 C_{1-20} 할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 5 개의 치환기로 임의로 치환될 수 있고;

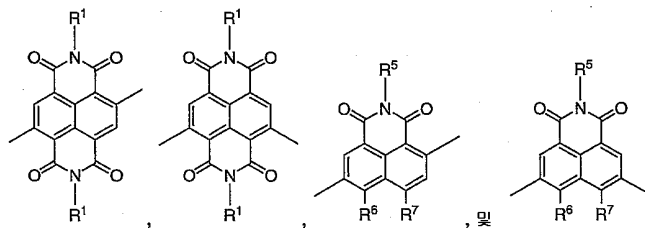
[0082] R^5 는 R^1 에 대해 정의된 바와 같고;

[0083] R^6 및 R^7 은 독립적으로 H, 전자 π 는 기 및 1 내지 5 개의 전자 π 는 기로 임의로 치환된 C_{1-40} 알킬기에서 선택된다.

- [0084] 일부 구체예에서, R^1 및 R^5 각각은 독립적으로 H, C_{1-40} 알킬기, C_{2-40} 알케닐기, C_{2-40} 알키닐기, C_{1-40} 할로알킬기, $-L-R^a$, $-L-Ar^1$, $-L-Ar^1-Ar^1$, $-L-Ar^1-R^a$, $-L-Ar^1-Ar^1-R^a$, $-L-Cy^1$, $-L-Cy^1-Cy^1$, $-L-Cy^1-R^a$ 및 $-L-Cy^1-Cy^1-R^a$ 에서 선택될 수 있고;
- [0085] 상기에서, L은 각각의 경우에 독립적으로 $-Y-O-Y-$, $-Y-[S(O)_w]-Y-$, $-Y-C(O)-Y-$, $-Y-[NR^cC(O)]-Y-$, $-Y-[C(O)NR^c]-$, $-Y-NR^c-$, $-Y-[SiR^c_2]-Y-$, 2가의 C_{1-20} 알킬기, 2가의 C_{1-20} 알케닐기, 2가의 C_{1-20} 할로알킬기 및 공유 결합에서 선택되며;
- [0086] Ar^1 은 각각의 경우에 독립적으로, 각각 할로젠, $-CN$, 옥소, $=C(CN)_2$, C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 알콕시기 및 C_{1-6} 할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 5 개의 치환기로 임의로 치환된 1가 또는 2가의 C_{6-14} 아릴기 또는 5-14원 헤테로아릴기이며;
- [0087] Cy^1 은 각각의 경우에 독립적으로, 각각 할로젠, $-CN$, 옥소, $=C(CN)_2$, C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 알콕시기 및 C_{1-6} 할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 5 개의 치환기로 임의로 치환된 1가 또는 2가의 C_{3-14} 시클로알킬기 또는 3-14원 시클로헤테로알킬기이고;
- [0088] R^a 는 각각의 경우에 독립적으로 C_{1-40} 알킬기, C_{2-40} 알케닐기, C_{2-40} 알키닐기, C_{1-40} 할로알킬기, C_{1-40} 알콕시기, $-L'-R^b$, $-L'-Ar^2$, $-L'-Ar^2-Ar^2$, $-L'-Ar^2-R^b$, $-L'-Ar^2-Ar^2-R^b$, $-L'-Cy^2$, $-L'-Cy^2-Cy^2$, $-L'-Cy^2-R^b$ 및 $-L'-Cy^2-Cy^2-R^b$ 에서 선택되며;
- [0089] 상기에서, L' 는 각각의 경우에 독립적으로 $-Y-O-Y-$, $-Y-[S(O)_w]-Y-$, $-Y-C(O)-Y-$, $-Y-[NR^cC(O)]-Y-$, $-Y-[C(O)NR^c]-$, $-Y-NR^c-$, $-Y-[SiR^c_2]-Y-$, 2가의 C_{1-20} 알킬기, 2가의 C_{1-20} 알케닐기, 2가의 C_{1-20} 할로알킬기 및 공유 결합에서 선택되며;
- [0090] Ar^2 는 각각의 경우에 독립적으로, 각각 할로젠, $-CN$, 옥소, $=C(CN)_2$, C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 알콕시기 및 C_{1-6} 할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 5 개의 치환기로 임의로 치환된 1가 또는 2가의 C_{6-14} 아릴기 또는 5-14원 헤테로아릴기이고;
- [0091] Cy^2 는 각각의 경우에 독립적으로, 각각 할로젠, $-CN$, 옥소, $=C(CN)_2$, C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 알콕시기 및 C_{1-6} 할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 5 개의 치환기로 임의로 치환된 1가 또는 2가의 C_{3-14} 시클로알킬기 또는 3-14원 시클로헤테로알킬기이고;
- [0092] R^b 는 각각의 경우에 독립적으로 C_{1-40} 알킬기, C_{2-40} 알케닐기, C_{2-40} 알키닐기, C_{1-40} 할로알킬기 및 C_{1-40} 알콕시기에서 선택되고;
- [0093] 상기 R^c 는 각각의 경우에 독립적으로 H, C_{1-6} 알킬기 및 $-Y-C_{6-14}$ 아릴기에서 선택되며;
- [0094] Y는 각각의 경우에 독립적으로 2가의 C_{1-6} 알킬기, 2가의 C_{1-6} 할로알킬기 및 공유 결합에서 선택되고;
- [0095] w는 0, 1 또는 2이다.

[0096]

다양한 구체예에서, M_1 은 하기에서 선택될 수 있다:



[0097]

[0098]

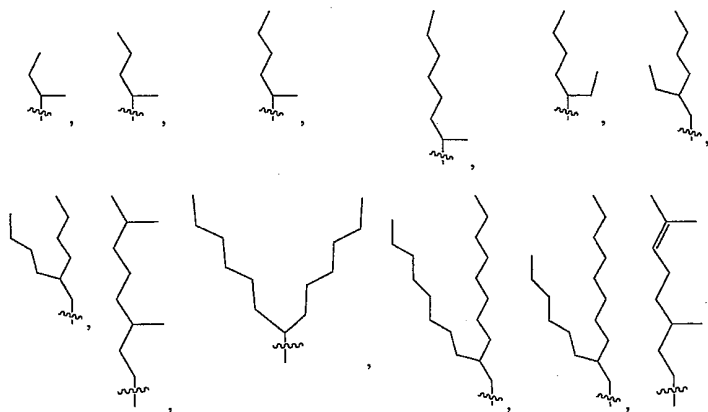
상기 화학식들에서, 나프탈렌 코어는 할로젠, $-CN$, NO_2 , OH , $-NH_2$, $-NH(C_{1-20}$ 알킬), $-N(C_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-S(O)_2OH$, $-CHO$, $-C(O)OH$, $-C(O)-C_{1-20}$ 알킬, $-C(O)-OC_{1-20}$ 알킬, $-C(O)NH_2$, $-C(O)NH-C_{1-20}$ 알킬, $-C(O)N(C_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-SiH_3$, $-SiH(C_{1-20}$ 알킬) $_2$, $-SiH_2(C_{1-20}$ 알킬), $-Si(C_{1-20}$ 알킬) $_3$, $-O-C_{1-20}$ 알킬, $-O-C_{1-20}$ 알케닐, $-O-C_{1-20}$ 할로알킬, C_{1-20} 알킬기, C_{1-20} 알케닐기 및 C_{1-20} 할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 2 개의 치환기로 임의로 치환될 수 있고;

[0099]

R^1 , R^5 , R^6 및 R^7 은 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0100]

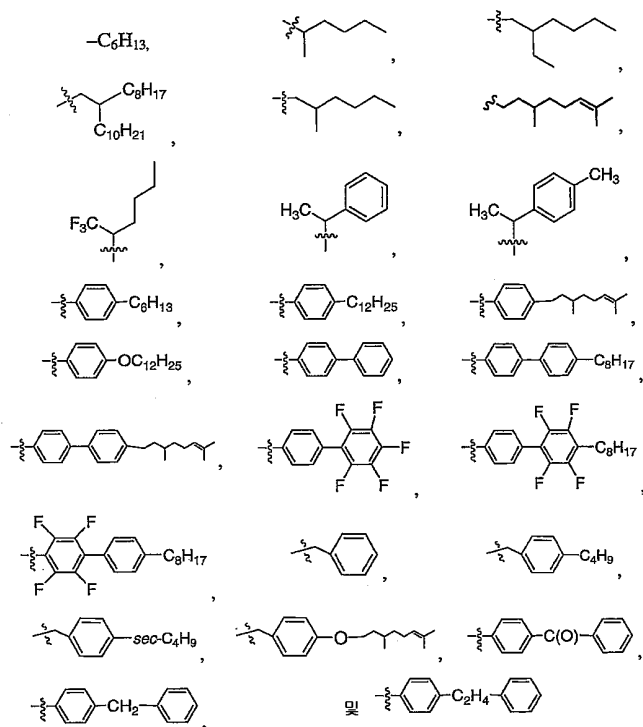
일부 구체예에서, 한쪽 또는 양쪽 이미드 질소 원자 상의 알킬 사슬(및 할로알킬기, 아릴알킬기, 헤테로아릴알킬기 등과 같은 유사 기)의 치환은 유기 용매 중 중합체의 용해도를 개선시킬 수 있다. 따라서, 특정 구체예에서, R^1 은 직쇄형 또는 분지쇄형 C_{3-40} 알킬기일 수 있고, 이의 예는 n-헥실기, 1-메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 1-메틸펜틸기, 1-메틸헥실기, 1-에틸프로필기, 1-에틸부틸기, 1,3-디메틸부틸기 및 2-옥틸도데실기를 포함한다. 특정 구체예에서, R^1 은 직쇄형 또는 분지쇄형 C_{3-40} 알케닐기일 수 있다. 특별한 구체예에서, R^1 은 분지쇄형 C_{3-20} 알킬기 또는 분지쇄형 C_{3-20} 알케닐기일 수 있다. 예컨대, R^1 은 각각의 경우에 독립적으로 하기에서 선택될 수 있다:



[0101]

[0102]

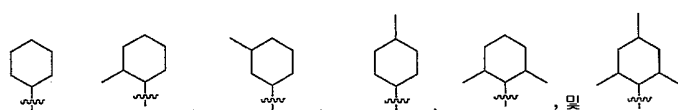
특정 구체예에서, R^1 은 각각의 경우에 직쇄형 또는 분지쇄형 C_{6-40} 알킬 또는 알케닐 기, 직쇄형 또는 분지쇄형 C_{6-40} 알킬 또는 알케닐 기로 임의로 치환된 아릴알킬기, 직쇄형 또는 분지쇄형 C_{6-40} 알킬 또는 알케닐 기로 치환된 아릴기(예, 페닐기), 또는 직쇄형 또는 분지쇄형 C_{6-40} 알킬 또는 알케닐 기로 임의로 치환된 비아릴기(예, 비페닐기)일 수 있으며, 여기서 이들 기 각각은 1 내지 5 개의 할로 기(예, F)로 치환될 수 있다. 일부 구체예에서, R^1 은 2개의 아릴기가 링커(L')를 통해 공유 결합된 비아릴기일 수 있다. 예컨대, 링커는 2가의 C_{1-6} 알킬기 또는 카르보닐기일 수 있다. 특별한 구체예에서, R^1 은 각각의 경우에 독립적으로 하기에서 선택될 수 있다:



[0103]

[0104]

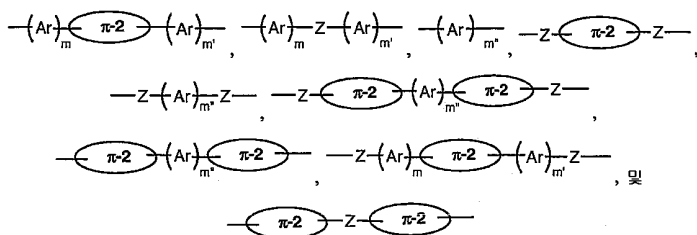
일부 구체예에서, R^1 은 임의로 치환된 C_{6-14} 시클로알킬기일 수 있다. 예컨대, R^1 은 각각의 경우에 독립적으로 하기에서 선택될 수 있다:



[0105]

[0106]

다양한 구체예에서, 본 교시의 중합체는 하기에서 선택되는 화학식을 갖는 공단량체 M_2 를 포함할 수 있다:



[0107]

[0108]

상기 화학식들에서,

[0109]

$\pi-2$ 는 임의로 치환된 다환식 모이어티이고;

[0110]

Ar 은 각각의 경우에 독립적으로 임의로 치환된 단환식 아릴 또는 헤테로아릴 기이며;

[0111]

Z 는 공액 선형 링커이고;

[0112]

m , m' 및 m'' 는 독립적으로 0, 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이다.

[0113]

일부 구체예에서, $\pi-2$ 는 다환식 C_{8-24} 아릴기 또는 다환식 8-24원 헤테로아릴기일 수 있는데, 여기서 이들 각각은 1 내지 6 개의 R^c 기로 임의로 치환될 수 있고,

[0114]

상기 R^c 는 각각의 경우에 독립적으로 a) 할로젠, b) $-CN$, c) $-NO_2$, d) 옥소, e) $-OH$, f) $=C(R^f)_2$, g) C_{1-40} 알킬기, h) C_{2-40} 알케닐기, i) C_{2-40} 알키닐기, j) C_{1-40} 알콕시기, k) C_{1-40} 알킬티오기, l) C_{1-40} 할로알킬기, m) $-Y-$

C₃₋₁₀ 시클로알킬기, n) -Y-C₆₋₁₄ 아릴기, o) -Y-C₆₋₁₄ 할로아릴기, p) -Y-3-12원 시클로헥테로알킬기 또는 q) -Y-5-14원 헥테로아릴기이고, 여기서, C₁₋₄₀ 알킬기, C₂₋₄₀ 알케닐기, C₂₋₄₀ 알키닐기, C₃₋₁₀ 시클로알킬기, C₆₋₁₄ 아릴기, C₆₋₁₄ 할로아릴기, 3-12원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헥테로아릴기 각각은 1 내지 4 개의 R^f 기로 임의로 치환되며;

[0115] 상기에서, R^f는 각각의 경우에 독립적으로 a) 할로젠, b) -CN, c) -NO₂, d) 옥소, e) -OH, f) -NH₂, g) -NH(C₁₋₂₀ 알킬), h) -N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, i) -N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, j) -N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, k) -S(O)_wH, l) -S(O)_w-C₁₋₂₀ 알킬, m) -S(O)₂OH, n) -S(O)_w-OC₁₋₂₀ 알킬, o) -S(O)_w-OC₆₋₁₄ 아릴, p) -CHO, q) -C(O)-C₁₋₂₀ 알킬, r) -C(O)-C₆₋₁₄ 아릴, s) -C(O)OH, t) -C(O)-OC₁₋₂₀ 알킬, u) -C(O)-OC₆₋₁₄ 아릴, v) -C(O)NH₂, w) -C(O)NH-C₁₋₂₀ 알킬, x) -C(O)N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, y) -C(O)NH-C₆₋₁₄ 아릴, z) -C(O)N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, aa) -C(O)N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, ab) -C(S)NH₂, ac) -C(S)NH-C₁₋₂₀ 알킬, ad) -C(S)N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ae) -C(S)N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, af) -C(S)N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, ag) -C(S)NH-C₆₋₁₄ 아릴, ah) -S(O)_wNH₂, ai) -S(O)_wNH(C₁₋₂₀ 알킬), aj) -S(O)_wN(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ak) -S(O)_wNH(C₆₋₁₄ 아릴), al) -S(O)_wN(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, am) -S(O)_wN(C₆₋₁₄ 아릴)₂, an) -SiH₃, ao) -SiH(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ap) -SiH₂(C₁₋₂₀ 알킬), aq) -Si(C₁₋₂₀ 알킬)₃, ar) C₁₋₂₀ 알킬기, as) C₂₋₂₀ 알케닐기, at) C₂₋₂₀ 알키닐기, au) C₁₋₂₀ 알콕시기, av) C₁₋₂₀ 알킬티오기, aw) C₁₋₂₀ 할로알킬기, ax) C₃₋₁₀ 시클로알킬기, ay) C₆₋₁₄ 아릴기, az) C₆₋₁₄ 할로아릴기, ba) 3-12원 시클로헥테로알킬기 또는 bb) 5-14원 헥테로아릴기이며;

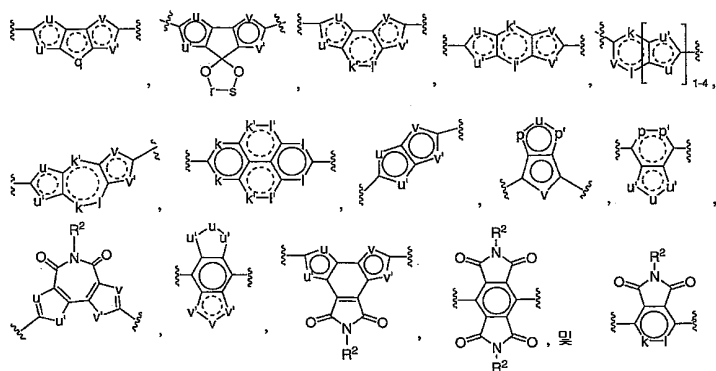
[0116] w는 0, 1 또는 2이다.

[0117] 예컨대, π-2는 본 명세서에 개시된 바와 같이 임의로 치환될 수 있는 평면형의 공액 정도가 높은 환식 코어를 가질 수 있다. 다양한 구체예에서, π-2는 약 -3.0 V를 초과하는(즉, 이보다 더 양의 값인) 환원 전위(SCE 전극에 대한 것, 예컨대 TFH 용액 중에서 측정함)를 가질 수 있다. 특정 구체예에서, π-2는 약 -2.2 V 이상의 환원 전위를 가질 수 있다. 특별한 구체예에서, π-2는 약 -1.2 V 이상의 환원 전위를 가질 수 있다. 적절한 환식 코어의 예는 나프탈렌, 안트라센, 테트라센, 펜타센, 페릴렌, 피렌, 코로넨, 플루오렌, 인다센, 인데노플루오렌 및 테트라페닐렌 뿐 아니라, 1 이상의 탄소 원자가 O, S, Si, Se, N 또는 P와 같은 헥테로 원자로 치환될 수 있는 이의 동족체를 포함한다. 특정 구체예에서, π-2는 1 이상의 전자 ⅈ는 기를 포함할 수 있다.

[0118] 특정 구체예에서, π-2는 각각의 고리가 1 내지 6 개의 R^e 기(이는 본 명세서에서 정의된 바와 같음)로 임의로 치환된 5, 6 또는 7 원 고리일 수 있는 2 이상의(예컨대 2 내지 4 개의) 융합 고리를 포함할 수 있다. 예컨대, 본 명세서에 기재된 다양한 구체예에서, R^e 기는 할로젠, -CN, 옥소, =C(R^f)₂, C₁₋₂₀ 알콕시기, C₁₋₂₀ 알킬티오기 또는 C₁₋₂₀ 할로알킬기와 같은 전자 ⅈ는 기일 수 있다. 특정 구체예에서, R^e는 할로젠(예, F, Cl, Br 또는 I), -CN, C₁₋₆ 알콕시기, -OCF₃ 또는 -CF₃일 수 있다. 특별한 구체예에서, R^e는 =O, -CN, =C(CN)₂, F, Cl, Br 또는 I 일 수 있다.

[0119] 일부 구체예에서, π-2는 스피로 원자(예, 스피로 탄소 원자)를 통해 제2 단환식 고리 또는 다환계에 공유 결합된 단환식 고리(예, 1,3-디옥솔란기 또는 임의의 치환기 및/또는 고리 헥테로 원자를 포함하는 이의 유도체)를 포함할 수 있다.

[0120] 일부 구체예에서, π -2는 하기에서 선택될 수 있다:



[0121]

[0122] 상기 화학식들에서,

[0123] k, k', l 및 l'는 독립적으로 $-\text{CR}^2=$, $=\text{CR}^2-$, $-\text{C}(\text{O})-$ 및 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$ 에서 선택될 수 있고;

[0124] p, p', q 및 q'는 독립적으로 $-\text{CR}^2=$, $=\text{CR}^2-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}=$, $=\text{N}-$, $-\text{N}(\text{R}^2)-$, $-\text{SiR}^2=$, $=\text{SiR}^2-$ 및 $-\text{SiR}^2\text{R}^2-$ 에서 선택될 수 있으며;

[0125] r 및 s는 독립적으로 $-\text{CR}^2\text{R}^2-$ 또는 $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$ 일 수 있고;

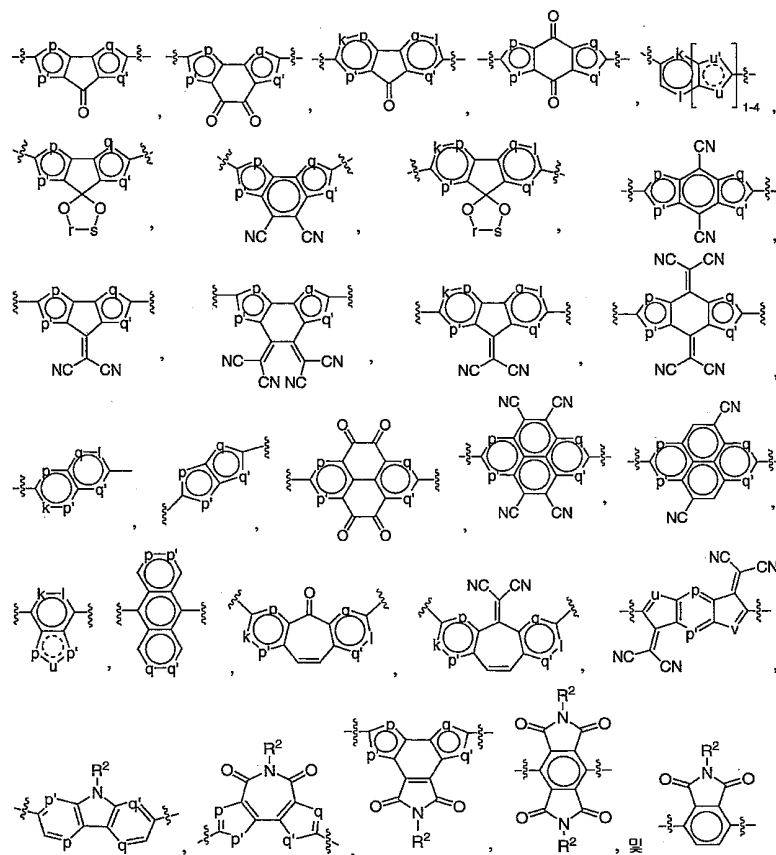
[0126] u, u', v 및 v'는 독립적으로 $-\text{CR}^2=$, $=\text{CR}^2-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{S}(\text{O})_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{N}=$, $=\text{N}-$, $-\text{SiR}^2=$, $=\text{SiR}^2-$, $-\text{SiR}^2\text{R}^2-$, $-\text{CR}^2\text{R}^2-\text{CR}^2\text{R}^2-$ 및 $-\text{CR}^2=\text{CR}^2-$ 에서 선택될 수 있으며;

[0127] 상기 R²는 각각의 경우에 독립적으로 H 또는 R^e일 수 있고;

[0128] 상기 R^e는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0129]

특정 구체예에서, π -2는 하기에서 선택될 수 있다:



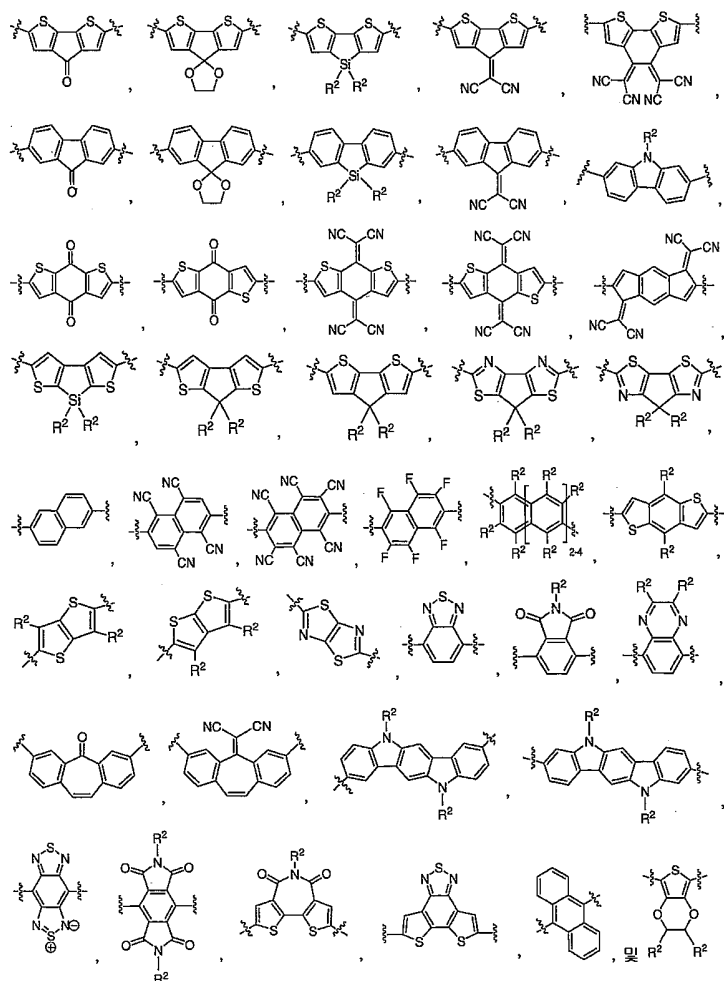
[0130]

[0131]

상기 화학식들에서, k , l , p , p' , q , q' , r , s 및 R^2 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 일부 구체예에서, k 및 l 은 독립적으로 $-\text{CR}^2=$, $=\text{CR}^2$ -및 $-\text{C}(\text{O})-$ 에서 선택될 수 있고; p , p' , q 및 q' 는 독립적으로 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}^2)-$, $-\text{N}=$, $=\text{N}-$, $-\text{CR}^2=$ 및 $=\text{CR}^2-$ 에서 선택될 수 있으며; u 및 v 는 독립적으로 $-\text{CR}^2=$, $=\text{CR}^2-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{N}=$, $=\text{N}-$, $-\text{CR}^2\text{R}^2-\text{CR}^2\text{R}^2-$ 및 $-\text{CR}^2=\text{CR}^2-$ 에서 선택될 수 있고; 여기서 R^2 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 예컨대, R^2 는 각각의 경우에 독립적으로 H , 할로젠, $-\text{CN}$, $-\text{OR}^c$, $-\text{N}(\text{R}^c)_2$, C_{1-20} 알킬기 및 C_{1-20} 할로알킬기에서 선택될 수 있고, 여기서 R^c 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. r 및 s 각각은 CH_2 일 수 있다.

[0132]

특정 구체예에서, π -2는 1 이상의 티에닐, 티아졸일 또는 페닐 기를 포함하는 다환식 모이어티일 수 있는데, 이들 기 각각은 본 명세서에서 개시된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다. 예컨대, π -2는 하기에서 선택될 수 있다:



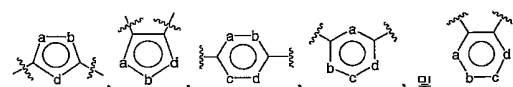
[0133]

[0134]

상기 화학식들에서, R^2 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 예컨대, R^2 는 H, C_{1-20} 알킬기, C_{1-20} 알콕시기 및 C_{1-20} 할로알킬기에서 선택될 수 있다.

[0135]

일부 구체예에서, Ar은 각각의 경우에 독립적으로 하기에서 선택되는 임의로 치환된 단환식 모이어티일 수 있다:



[0136]

[0137]

상기 화학식들에서,

[0138]

a, b, c 및 d는 독립적으로 $-S-$, $-O-$, $-CH=$, $=CH-$, $-CR^3=$, $=CR^3-$, $-C(O)-$, $-C(C(CN)_2)-$, $-N=$, $=N-$, $-NH-$ 및 $-NR^3-$ 에서 선택되고;

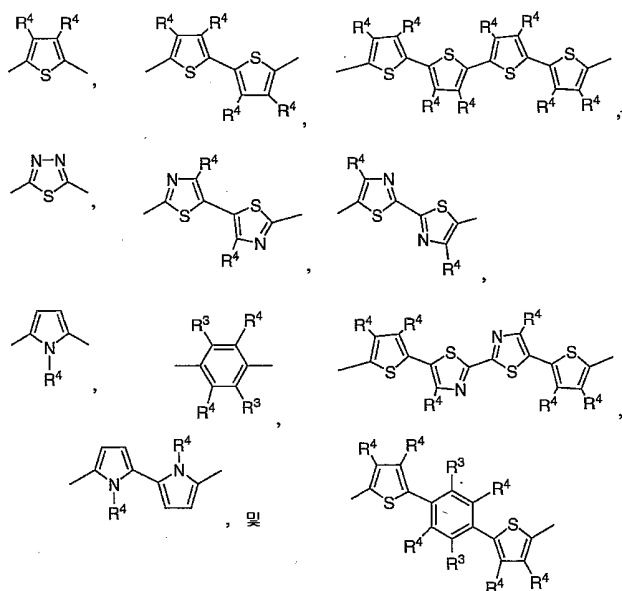
[0139]

상기 R^3 는 각각의 경우에 독립적으로 a) 할로젠, b) $-CN$, c) $-NO_2$, d) $-N(R^c)_2$, e) $-OR^c$, f) $-C(O)R^c$, g) $-C(O)OR^c$, h) $-C(O)N(R^c)_2$, i) C_{1-40} 알킬기, j) C_{2-40} 알케닐기, k) C_{2-40} 알키닐기, l) C_{1-40} 알콕시기, m) C_{1-40} 알킬티오기, n) C_{1-40} 할로알킬기, o) $-Y-C_{3-14}$ 시클로알킬기, p) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, q) $-Y-3-14$ 원 시클로헤테로알킬기 및 r) $-Y-5-14$ 원 헤테로아릴기에서 선택되고, 여기서, C_{1-40} 알킬기, C_{2-40} 알케닐기, C_{2-40} 알키닐기, C_{3-14} 시클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1 내지 5 개의 R^c 기로 임의로 치환되며;

[0140] 상기 Y, R^c 및 R^e는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

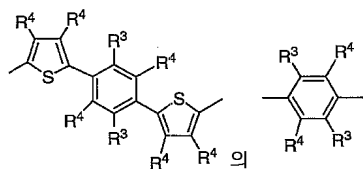
[0141] 중합체 주쇄에 위치하는지 또는 중합체의 말단기 중 하나를 구성하는지에 따라, Ar은 2가 또는 1가일 수 있다. 특정 구체예에서, 각각의 Ar은 독립적으로 5 또는 6 원 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. 예컨대, 각각의 Ar은 페닐기, 티에닐기, 푸릴기, 피롤일기, 이소티아졸일기, 티아졸일기, 1,2,4-티아디아졸일기, 1,3,4-티아디아졸일기 및 1,2,5-티아디아졸일기에서 선택될 수 있으며, 여기서 각각의 기는 2가 또는 1가일 수 있고, 임의로 할로젠, -CN, 옥소기, C₁₋₆ 알킬기, C₁₋₆ 알콕시기, C₁₋₆ 할로알킬기, NH₂, NH(C₁₋₆ 알킬) 및 N(C₁₋₆ 알킬)₂에서 독립적으로 선택되는 1 내지 4 개의 치환기로 치환될 수 있다. 특별한 구체예에서, 각각의 Ar은 티에닐기, 이소티아졸일기, 티아졸일기, 1,2,4-티아디아졸일기, 1,3,4-티아디아졸일기, 1,2,5-티아디아졸일기, 페닐기 및 피롤일기에서 선택될 수 있으며, 여기서 각각의 기는 임의로 할로젠, -CN, 옥소기, C₁₋₆ 알킬기, C₁₋₆ 알콕시기, C₁₋₆ 할로알킬기, NH₂, NH(C₁₋₆ 알킬) 및 N(C₁₋₆ 알킬)₂에서 독립적으로 선택되는 1 내지 2 개의 치환기로 치환될 수 있다. 일부 구체예에서, Ar은 비치환될 수 있다. 일부 구체예에서, Ar은 티에닐기, 이소티아졸일기, 티아졸일기, 1,2,4-티아디아졸일기, 1,3,4-티아디아졸일기 및 1,2,5-티아디아졸일기일 수 있으며, 여기서 각각은 1 내지 2 개의 C₁₋₆ 알킬기로 임의로 치환된다.

[0142] 예로서, (Ar)_m, (Ar)_{m'} 및 (Ar)_{m''}는 하기에서 선택될 수 있다:

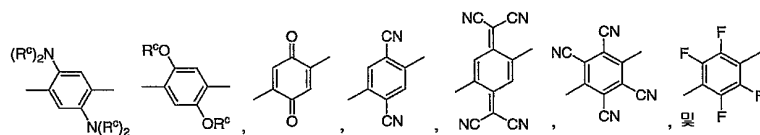


[0143]

[0144] 상기 화학식들에서, R⁴는 각각의 경우에 독립적으로 H 또는 R³이고, R³은 본 명세서에서 정의된 바와 같다.



[0145] 특별한 구체예에서, 의 는 하기에서 선택될 수 있다:

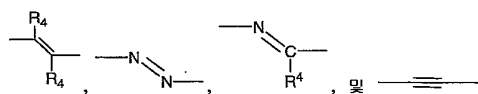


[0146]

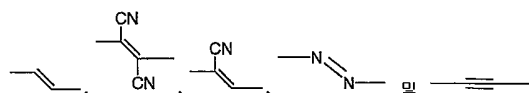
[0147] 상기 화학식들에서, R^c는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0148] 다양한 구체예에서, 링커 Z는 그 자체로 공액될 수 있거나(예컨대 2 이상의 이중 또는 삼중 결합을 포함함) 또는 이의 이웃하는 성분과 공액계를 형성시킬 수 있다. 예컨대, Z가 선형 링커인 구체예에서, Z는 2가의 에테닐

기(즉, 1개의 이중 결합을 가짐), 2가의 에틸닐기(즉, 1개의 삼중 결합을 가짐), 2 이상의 공액 이중 또는 삼중 결합을 포함하는 C₄₋₄₀ 알케닐 또는 알키닐 기, 또는 Si, N, P 등과 같은 헤테로 원자를 포함할 수 있는 일부 다른 비환식 공액계일 수 있다. 예컨대, Z는 하기에서 선택될 수 있다:



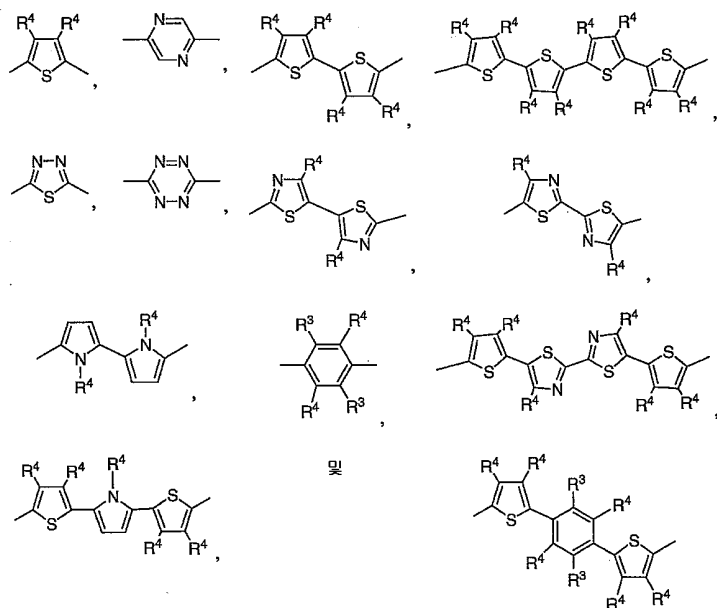
상기 화학식들에서, R⁴는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 특정 구체예에서, Z는 하기에서 선택될 수 있다:



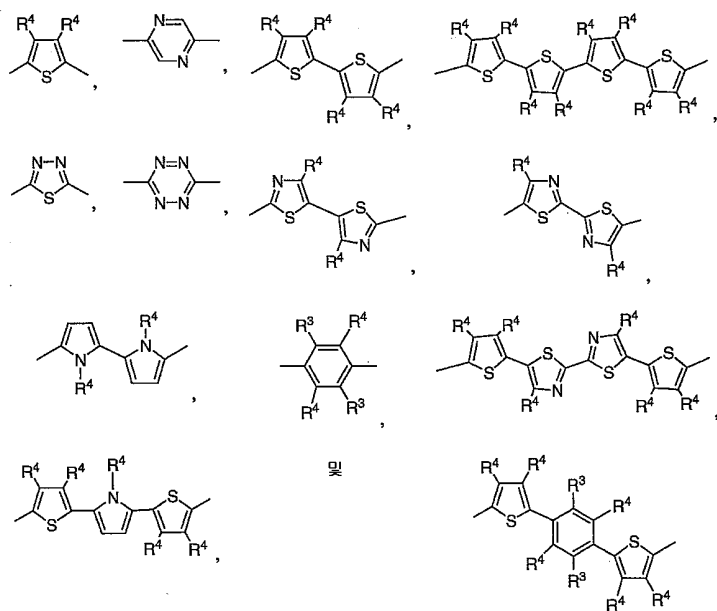
일부 구체예에서, M₂는 1 이상의 임의로 치환된 단환식 아릴 또는 헤테로아릴 기를 포함할 수 있다. 예컨대, M₂는 하기 화학식을 가질 수 있다:



상기 화학식에서, m'는 1, 2, 4 또는 6에서 선택되고; Ar은 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 예컨대, M₂는 하기에서 선택될 수 있다:



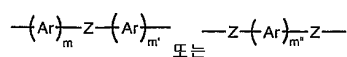
상기 화학식들에서, R³ 및 R⁴는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 특별한 구체예에서, M₂는 하기에서 선택될 수 있다:



[0157]

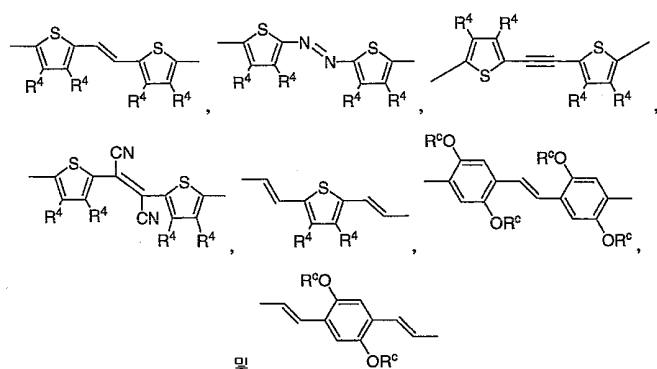
[0158] 상기 화학식들에서, R³은 독립적으로 할로젠, -CN, C₁₋₂₀ 알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기 및 C₁₋₂₀ 할로알킬기에서 선택될 수 있고; R⁴는 독립적으로 H, 할로젠, -CN, C₁₋₂₀ 알킬기, C₁₋₂₀ 알콕시기 및 C₁₋₂₀ 할로알킬기에서 선택될 수 있으며; R^c는 각각의 경우에 독립적으로 H 또는 C₁₋₆ 알킬기일 수 있다.

[0159] 일부 구체예에서, M₂는 1 이상의 임의로 치환된 단환식 아릴 또는 헤테로아릴 기 외에 링커를 포함할 수 있다. 예컨대, M₂는 하기 화학식을 가질 수 있다:



[0160]

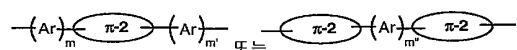
[0161] 상기 화학식들에서, m 및 m'는 1, 2, 4 또는 6에서 선택되고; m"는 1, 2, 3 또는 4에서 선택되며; Ar 및 Z는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 특정 구체예에서, M₂는 하기에서 선택될 수 있다:



[0162]

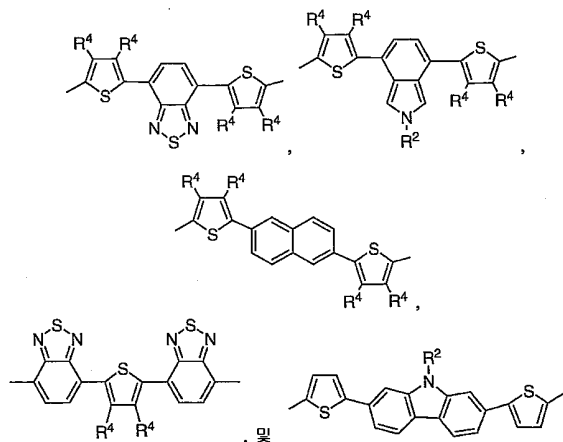
[0163] 상기 화학식들에서, R⁴ 및 R^c는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0164] 일부 구체예에서, M₂는 1 이상의 임의로 치환된 단환식 아릴 또는 헤테로아릴 기 외에 1 이상의 임의로 치환된 다환식 모이어티를 포함할 수 있다. 예컨대, M₂는 하기 화학식을 가질 수 있다:



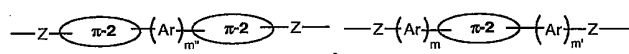
[0165]

[0166] 상기 화학식들에서, m 및 m' 은 1, 2, 4 또는 6에서 선택되고; Ar 및 $\pi-2$ 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 특정 구체예에서, M_2 는 하기에서 선택될 수 있다:

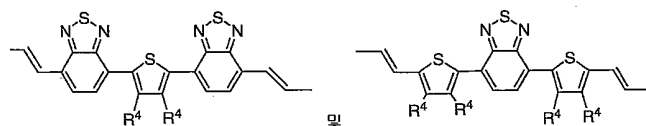


[0167] 상기 화학식들에서, R^2 및 R^4 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0168] 일부 구체예에서, M_2 는 1 이상의 임의로 치환된 단환식 아릴 또는 헤테로아릴 기 외에 1 이상의 링커 및/또는 임의로 치환된 다환식 모이어티를 포함할 수 있다. 예컨대, M_2 는 하기에서 선택되는 화학식을 가질 수 있다:

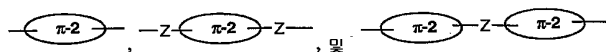


[0170] 상기 화학식들에서, m , m' 및 m'' 는 독립적으로 1, 2, 3 또는 4이고; Ar, $\pi-2$ 및 Z는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 특정 구체예에서, M_2 는 하기에서 선택될 수 있다:



[0172] 상기 화학식들에서, R^4 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0173] 다른 구체예에서, M_2 는 하기에서 선택되는 화학식을 가질 수 있다:

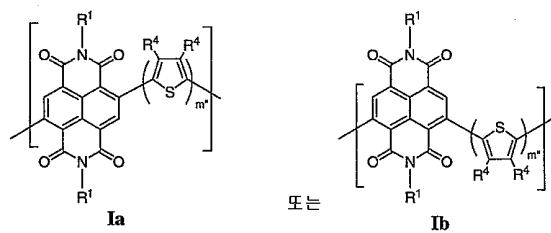


[0175] 상기 화학식들에서, $\pi-2$ 및 Z는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0176] 본 교시는 일반적으로 M_1 및 M_2 의 공중합체에 관한 것이지만, M_1 의 단독 중합체도 본 교시의 범위에 들어간다.

[0177] 상기 기재한 다양한 중합체에 대해, n 은 2 내지 5,000 범위의 정수일 수 있다. 예컨대 n 은 2 내지 1,000, 2 내지 500, 2 내지 400, 2 내지 300, 또는 2 내지 200일 수 있다. 특정 구체예에서, n 은 2 내지 100일 수 있다. 일부 구체예에서, n 은 3 내지 1,000의 정수일 수 있다. 특정 구체예에서, n 은 4 내지 1,000, 5 내지 1,000, 6 내지 1,000, 7 내지 1,000, 8 내지 1,000, 9 내지 1,000, 또는 10 내지 1,000일 수 있다. 예컨대 n 은 8 내지 500, 8 내지 400, 8 내지 300, 또는 8 내지 200일 수 있다. 특정 구체예에서, n 은 8 내지 100일 수 있다.

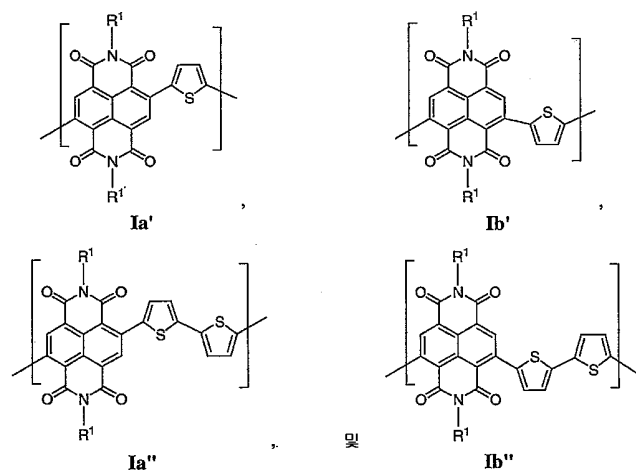
[0179] 따라서, 특정 구체예에서, 본 교시의 중합체는 하기 화학식 Ia, Ib 또는 양쪽의 반복 단위를 포함할 수 있다:



[0180]

[0181] 상기 화학식들에서, R^1 , R^4 및 m'' 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

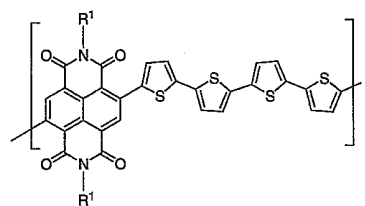
[0182] 예컨대, 특정 구체예에서, 본 교시의 중합체는 하기 화학식 Ia', Ib', Ia'' 및 Ib'' 중 1 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다:



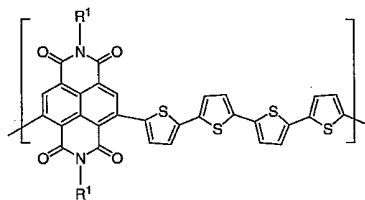
[0183]

[0184] 상기 화학식들에서, R^1 은 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

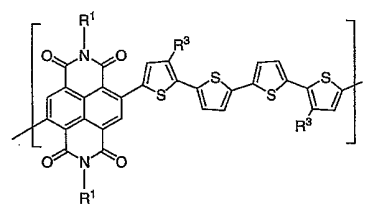
[0185] 본 교시의 중합체의 특정 구체예는 하기 화학식 Ia'', Ib'', Ia''' 및 Ib''' 중 1 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다:



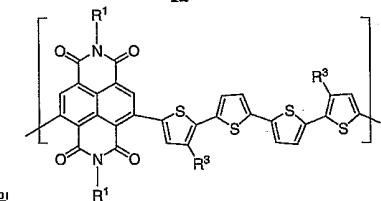
Ia'''



Ib'''



Ia''''



Ib''''

및

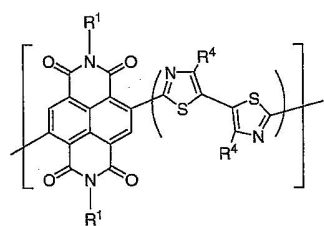
[0186]

[0187]

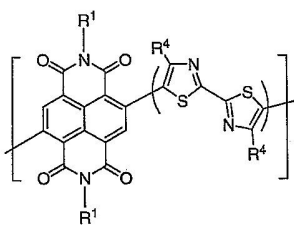
상기 화학식들에서, R^1 및 R^3 은 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 예컨대, R^3 은 각각의 경우에 할로젠, -CN, C_{1-40} 알킬기, C_{1-40} 알콕시기 및 C_{1-40} 할로알킬기에서 독립적으로 선택될 수 있다.

[0188]

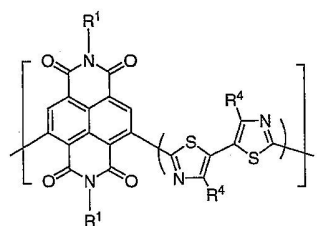
일부 구체예에서, 본 교시의 중합체는 하기 화학식 Ic, Id, Ie 및 If 중 1 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다:



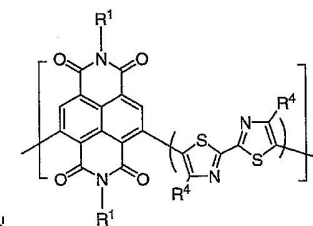
Ic



Id



Ie



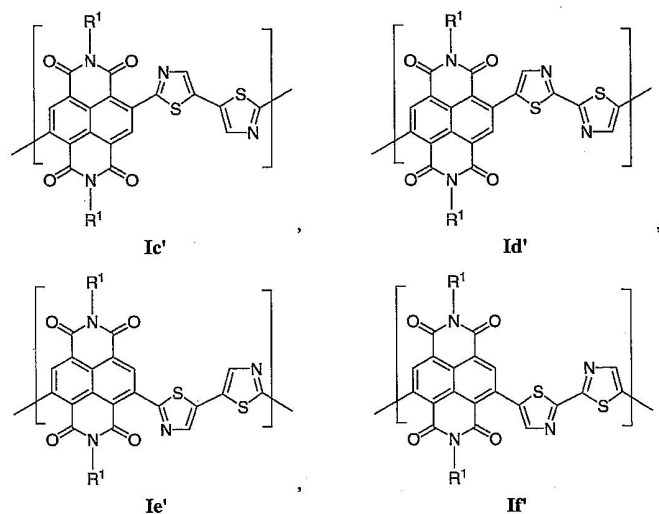
If

[0189]

[0190]

상기 화학식들에서, R^1 및 R^4 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

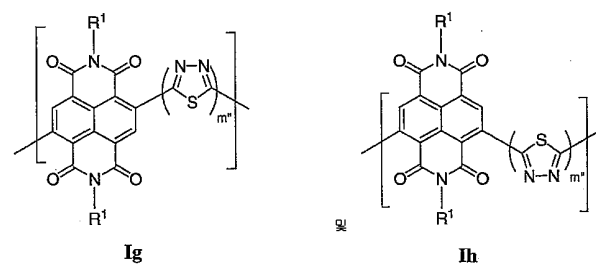
[0191] 예컨대, 특정 구체예에서, 본 교시의 중합체는 하기 화학식 Ic', Id', Ie' 및 If' 중 1 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다:



[0192]

[0193] 상기 화학식들에서, R¹은 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

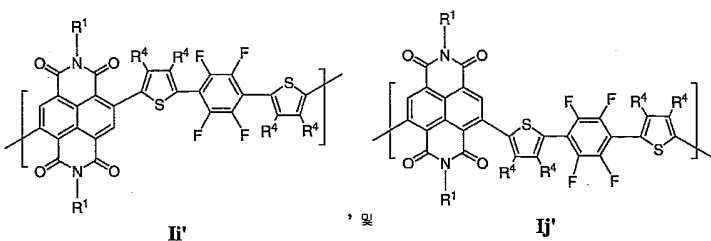
[0194] 특정 구체예에서, 본 교시의 중합체는 하기 화학식 Ig, Ih 또는 양쪽의 반복 단위를 포함할 수 있다:



[0195]

[0196] 상기 화학식들에서, R¹ 및 m'는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

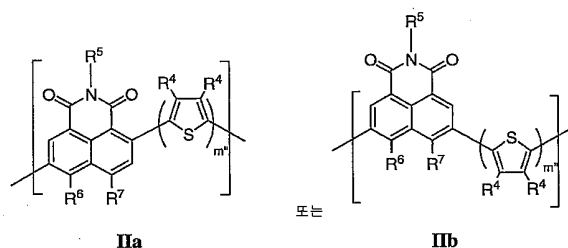
[0197] 특정 구체예에서, 본 교시의 중합체는 하기 화학식 Ii', Ij' 또는 양쪽의 반복 단위를 포함할 수 있다:



[0198]

[0199] 상기 화학식들에서, R¹은 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

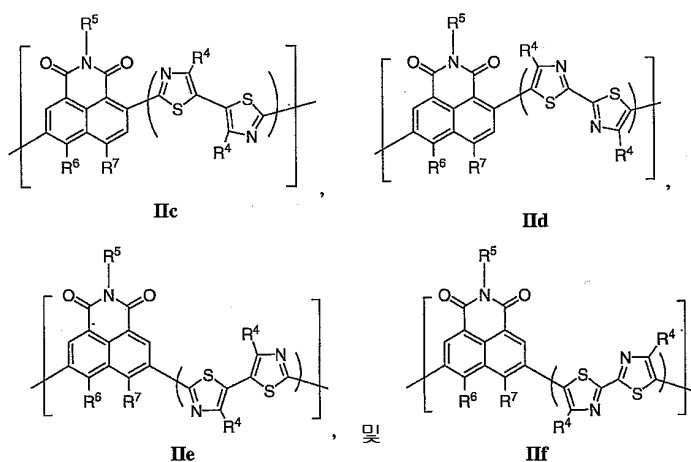
[0200] 특정 구체예에서, 본 교시의 중합체는 하기 화학식 IIa, IIb 또는 양쪽의 반복 단위를 포함할 수 있다:



[0201]

[0202] 상기 화학식들에서, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 m 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 일부 구체예에서, R^6 및 R^7 은 독립적으로 H, 할로겐, -CN 및 C_{1-10} 할로알킬기에서 선택될 수 있다. 예컨대, R^6 및 R^7 은 독립적으로 H, 할로겐(예, F, Cl 및 Br) 또는 -CN일 수 있다.

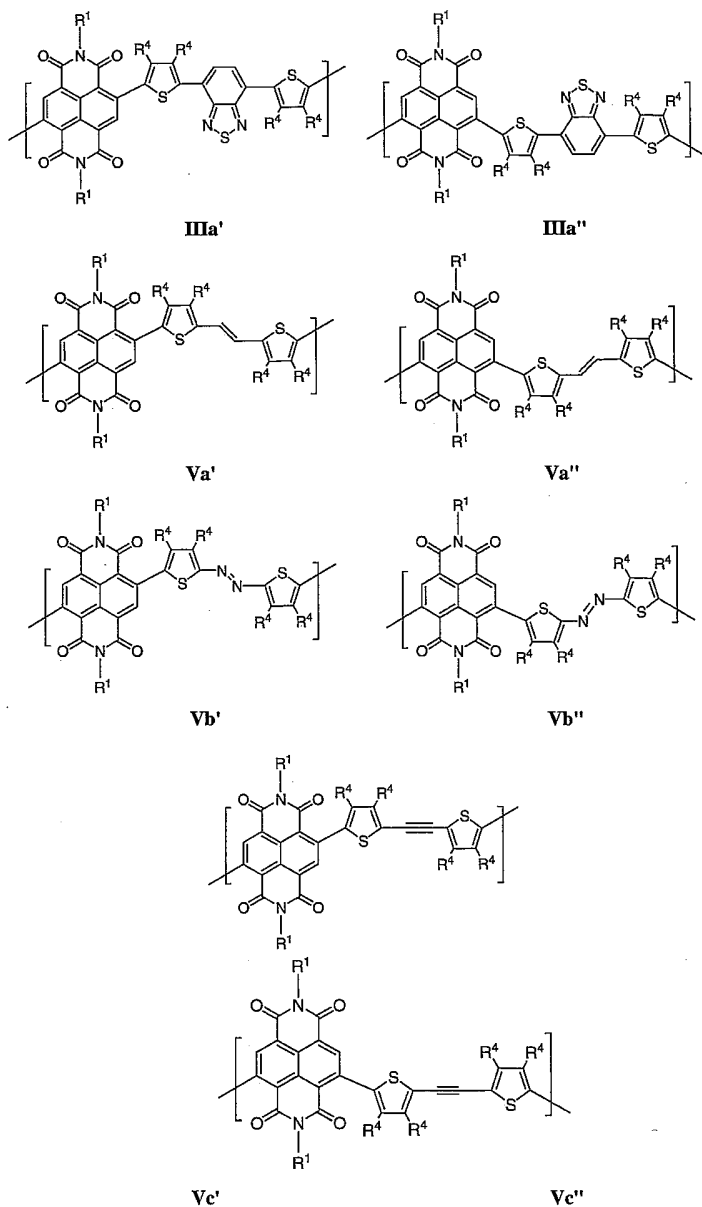
[0203] 특정 구체예에서, 본 교시의 중합체는 하기 화학식 IIc, IId, IIe 및 IIf 중 1 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다:



[0204]

[0205] 상기 화학식들에서, R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

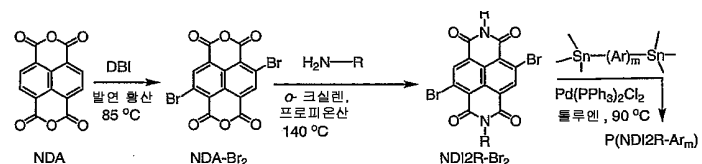
[0206] 본 교시에 따른 중합체의 추가 예는 하기 화학식 IIIa', IIIa'', Va', Va'', Vb', Vb'', Vc' 및 Vc'' 중 1 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다:



상기 화학식들에서, R^1 및 R^4 는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

본 발명의 중합체의 특정 구체예는 하기 반응식 1에 개략 설명한 절차에 따라 제조할 수 있다:

반응식 1

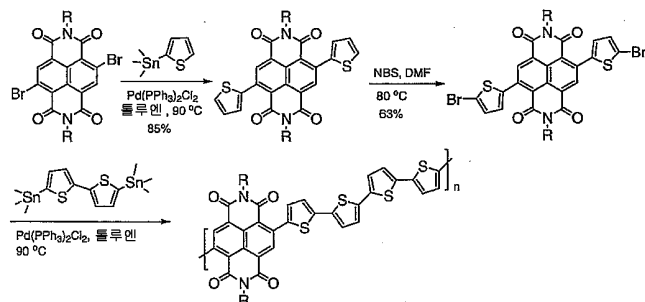


반응식 1을 참조하면, 본 발명의 중합체의 특정 구체예는 금속 촉매화 스틸(Stille) 중합을 거쳐 합성할 수 있다. 특히, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 이무수물(NDA)을 디브로모이소시아누르산(DBI)과 반응시켜 디브로모나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복시이미드)(NDI-Br₂)를 얻을 수 있다. NDI-Br₂를 적당한 아민(R-NH₂)과 반응시켜 예컨대 N,N'-디알킬나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복시이미드)(NDI2R-Br₂)를 얻음으로써 이미드 작용화를 실시할 수 있다. 디클로로-비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)(Pd(PPh₃)₂Cl₂)과 같은 금속 촉매의 존재 하에 NDI2R-

Br2와 적절한 유기 화합물의 중합으로 소정 중합체가 생성된다.

[0213] 하기 반응식 2는 본 발명의 중합체의 특정 구체예를 제조하기 위한 대안적인 합성을 도시한다:

[0214] 반응식 2



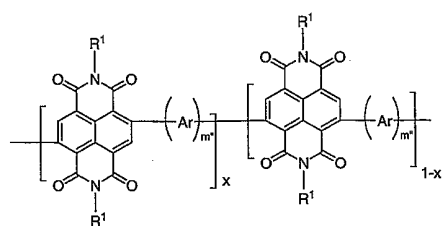
[0215]

[0216] 본 교시의 다른 중합체는 반응식 1 및 2에 기재된 것과 유사한 절차에 따라 제조할 수 있다. 대안적으로, 본 발명의 중합체는 문헌에 공지된 상업적으로 구입 가능한 출발 물질, 화합물로부터, 또는 당업자에게 공지된 표준 합성 방법 및 절차를 이용하여 다른 용이하게 제조된 중간체를 거쳐 제조할 수 있다. 유기 분자의 제조 및 작용기 변형 및 조작에 대한 표준 합성 방법 및 절차는 관련 과학 문헌 또는 당업계 표준 서적으로부터 용이하게 얻을 수 있다. 통상적이거나 바람직한 공정 조건(즉, 반응 온도, 시간, 반응물의 몰 비, 용매, 압력 등)이 제공된 경우, 달리 기재하지 않는 한, 다른 공정 조건도 이용할 수 있음을 이해할 것이다. 최적 반응 조건은 사용되는 특정 반응물 또는 용매에 따라 변경될 수 있지만, 이러한 조건은 일상적인 최적 절차에 의해 당업자가 결정할 수 있다. 유기 합성 분야의 당업자는 본 명세서에 기재된 중합체의 형성을 최적화하기 위해 제시된 합성 단계의 성질 및 순서를 변경할 수 있음을 인지할 것이다.

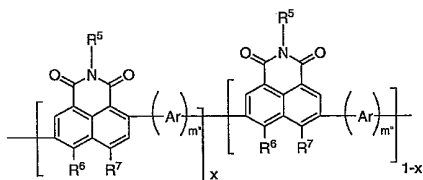
[0217] 본 명세서에 기재된 공정은 당업계에 공지된 임의의 적절한 방법에 따라 모니터링할 수 있다. 예컨대 핵 자기 공명 분광법(NMR, 예컨대 ^1H 또는 ^{13}C), 자외선 분광법(IR), 분광 광도법(예컨대 UV-가시광선), 질량 분광법(MS)과 같은 분광 수단에 의해, 또는 고압 액체 크로마토그래피(HPLC), 가스 크로마토그래피(GC), 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 또는 박층 크로마토그래피(TLC)와 같은 크로마토그래피에 의해 모니터링할 수 있다.

[0218] 본 명세서에 기재된 반응 또는 공정은 유기 합성의 당업자가 용이하게 선택할 수 있는 적절한 용매 중에서 수행할 수 있다. 적절한 용매는 통상적으로 반응이 수행되는 온도, 즉 용매의 어는 온도 내지 용매의 비등 온도 범위일 수 있는 온도에서 반응물, 중간체 및/또는 생성물과 실질적으로 반응성이 없다. 제공된 반응은 한 가지 용매 또는 1 이상의 용매의 혼합물 중에서 수행할 수 있다. 특정 반응 단계에 따라, 특정 반응 단계에 적절한 용매를 선택할 수 있다.

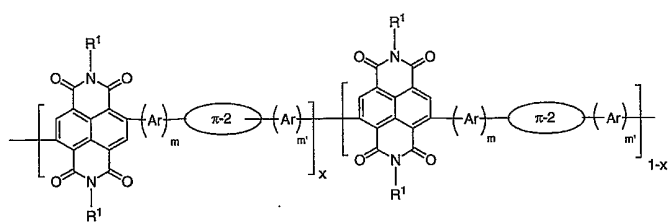
[0219] 임의의 특정 이론에 의해 구속시키려는 것은 아니지만, 위치 규칙적 중합체 주쇄를 갖는 본 교시의 중합체로 분자량이 더 높고 π -공액 정도가 더 큰 구조를 생성시킬 수 있고, 결과적으로 더 양호한 전하 수송 효율을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 중합체의 제조에서, 본 교시는 특정 평균 분자량 분획을 단리하는 단계, 및/또는 농축 또는 순수 2,6-부분 입체 이성체로서 NDIR-Br₂(및 상당하는 디브로모나프탈렌 디카르복스이미드)를 농축 및/또는 단리하는 단계를 포함할 수 있다. 이성체 혼합물로부터의 2,6-디브로모나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복스이미드)의 단리는 용이하고 효율적으로 실시할 수 있기 때문에, 본 발명의 중합체는 하기 화학식 I', II', III', IV', V', VI', VII', VIII', IX', X', XI', XII', XIII', XIV', XV' 또는 XVI'을 갖는 것들을 포함한다:



I'

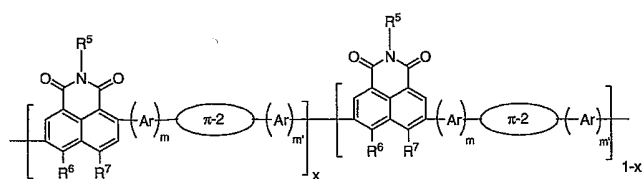


II'

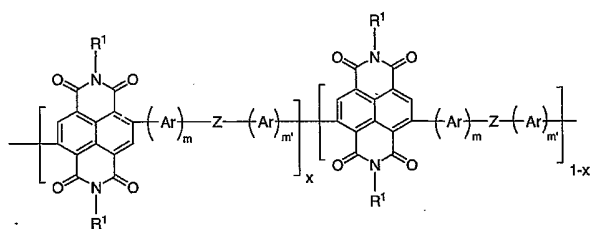


III'

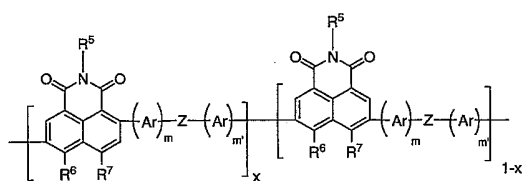
[0220]



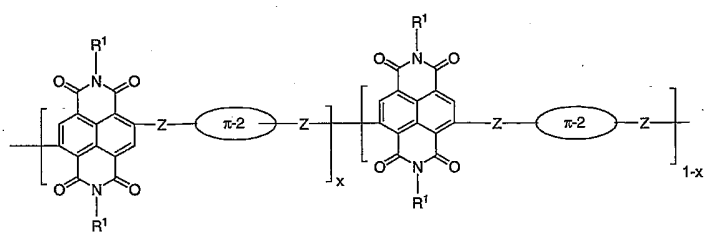
IV'



V'

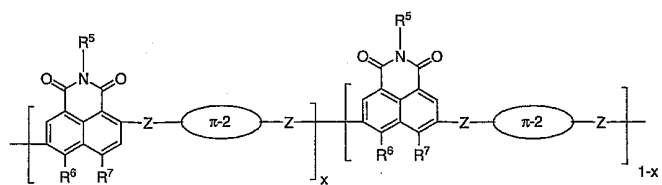


VI'

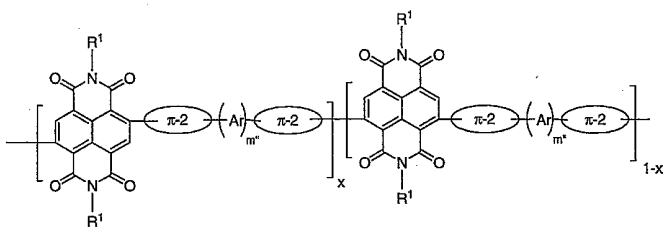


VII'

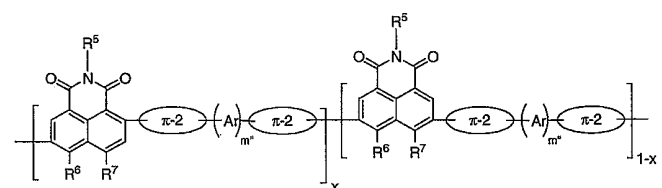
[0221]



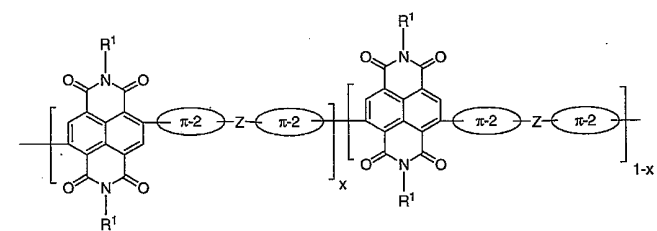
VIII'



IX'

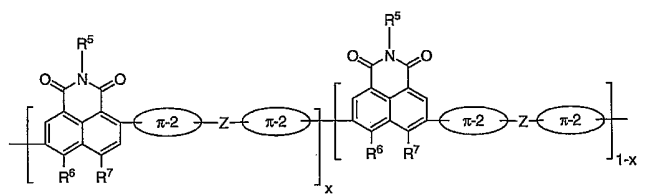


X'

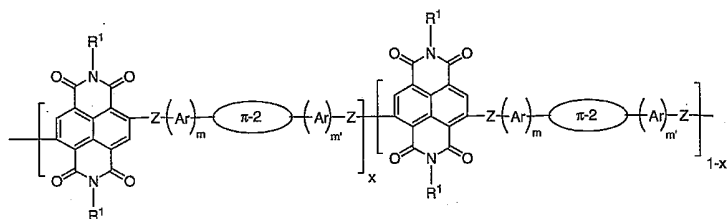


XI'

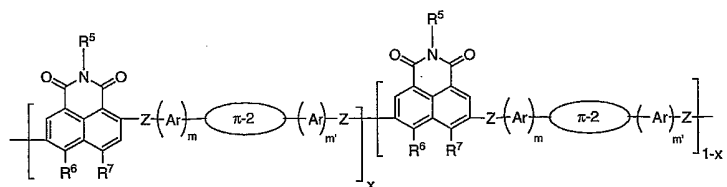
[0222]



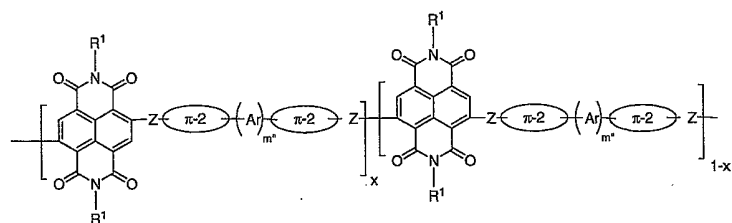
XII'



XIII'

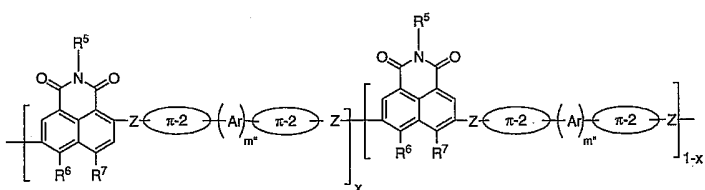


XIV'



XV'

[0223]



XVI'

[0224]

[0225]

상기 화학식들에서, x 는 실수이고, $0.5 < x \leq 1$ 이며, R^1 , R^5 , R^6 , R^7 , $\pi-2$, Ar, Z, m, m' 및 m"는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 다양한 구체예에서, x 는 약 0.6 이상이, 예컨대 약 0.75 초과, 약 0.80 초과, 약 0.85 초과, 약 0.90 초과 또는 약 0.95 초과이다.

[0226]

본 명세서에 개시된 특정 구체예는 주위 조건에서 안정하고("주위 안정성") 공통 용매에 가용성일 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바의 중합체는, 중합체가 주위 조건, 예컨대 공기, 주위 온도 및 습도에 장기간에 걸쳐 노출될 때 중합체의 운반자 이동도 또는 환원 전위가 대략 이의 초기 측정치로 유지될 경우, 중합체는 전기적으로 "주위에 안정하다" 또는 "주위 조건에서 안정하다"고 고려될 수 있다. 예컨대 본 교시에 따른 중합체는 이의 운반자 이동도 또는 산화 환원 전위가 공기, 습도 및 온도를 비롯한 주위 조건에 3 일, 5 일 또는 10 일의 기간에 걸쳐 노출된 후 이의 초기 값에서 20% 초과 또는 10% 초과하여 변경되지 않을 경우, 주위에 안정하다고 할 수 있다. 또한, 중합체는 상당하는 막의 흡광도가 공기, 습도 및 온도를 비롯한 주위 조건에 3 일, 5 일 또는 10 일의 기간에 걸쳐 노출된 후 이의 초기 값에서 20% 초과하여 변경되지 않을 경우(바람직하게는 10% 초과하여

변경되지 않을 경우) 주위에 안정하다고 고려할 수 있다.

[0227] 임의의 특정 이론에 구속시키길 바라는 것은 아니지만, n-채널 수송이 요망되는 경우, 본 발명의 중합체의 π -공액 정도가 높은 위치 규칙적 중합체 주쇄와 함께 강한 전자 부족 M_2 반복 단위로 공중합된 M_1 에 의해 가능해진 강한 전자 부족 전자 구조가, 강한 전자 끌기 작용을 이용한 추가의 π -코어 작용화(즉, 나프탈렌 모이어티의 코어 치환)이 필요 없이 본 발명의 중합체를 주위에 안정한 n-채널 반도체 재료로 만들 수 있다. 큰 흡광도(여기 계수)가 요망되는 경우, 본 발명의 중합체에 π -공액 정도가 높은 중합체 주쇄를 제공하고 전자 주기 M_2 단량체로 공중합된 M_1 단위를 갖게 하여 밀기-당기기 구조를 가능하게 할 수 있다. 예컨대 발광 트랜지스터 용도에서 양극성 중합체가 요망되는 경우, 본 발명의 중합체는 M_1 및 전자 중성 또는 전자 주기(전자 풍부) M_2 단위의 공중합체를 포함하는 π -공액 정도가 높은 중합체 주쇄를 가질 수 있다.

[0228] 본 발명의 중합체를 주성분으로 하는 OTFT는 주위 조건에서 장기간 조작성 및 계속적인 고성능을 가질 수 있다. 예컨대 본 발명의 중합체의 특정 구체예를 주성분으로 하는 OTFT는 고습 환경에서 만족스러운 소자 성능을 유지할 수 있다. 본 발명의 중합체의 특정 구체예는 또한 광범위한 어닐링 온도에 걸쳐 우수한 열 안정성을 나타낼 수 있다. 광전지 소자는 장기간에 걸쳐 만족스러운 전력 전환 계수를 유지할 수 있다.

[0229] 본 명세서에서 사용된 바의 화합물은 0.1 mg 이상의 화합물을 1 mL의 용매에 용해시킬 수 있을 때에 용매에 가용성이 있는 것으로 고려할 수 있다. 공통 유기 용매의 예는 석유 에테르; 아세토니트릴; 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 메틸렌; 케톤, 예컨대 아세톤 및 메틸 에틸 케톤; 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란, 디옥산, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르 및 t-부틸 메틸 에테르; 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 부탄올 및 이소프로필 알콜; 지방족 탄화수소, 예컨대 헥산; 에스테르, 예컨대 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 이소프로필 아세테이트 및 부틸 아세테이트; 아마이드, 예컨대 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드; 설폭시드, 예컨대 디메틸설폭시드; 할로겐화 지방족 및 방향족 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄, 클로로포름, 염화에틸렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 및 트리클로로벤젠; 및 환식 용매, 예컨대 시클로펜타논, 시클로헥사논 및 2-메틸피롤리돈을 포함한다. 하기 실시예에서 증명된 바와 같이, 본 발명의 중합체는 크실렌, 디클로로벤젠(DCB) 및 다른 염소화 탄화수소(CHC)와 같은 통상적인 유기 용매 중에서 60 g/l 정도로 높은 실온 용해도를 가질 수 있다.

[0230] 공통 용매 중에서 높은 용해도를 가지므로, 본 발명의 중합체는 증착과 같은 다른 더욱 비용이 많이 드는 공정 외에 용액 가공 기술을 이용하여 다양한 제조 물품으로 제작할 수 있다. 다양한 용액 가공 기술이 유기 전자 제품에 이용되어 왔다. 통상적인 용액 가공 기술은 예컨대 스핀 코팅, 드롭 캐스팅, 존 캐스팅(zone casting), 딥 코팅, 블레이드 코팅 또는 분무를 포함한다. 용액 가공 기술의 다른 예는 인쇄이다. 본 명세서에서 사용된 바의 "인쇄"는 잉크젯 인쇄, 미세 분배 등과 같은 비접촉 공정, 및 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 석판 인쇄, 패드 인쇄, 미세 접촉 인쇄 등과 같은 접촉 공정을 포함한다. 예컨대, 대부분의 인쇄 전자 기술은 주로 잉크젯 인쇄에 초점을 맞추어 왔는데, 이는 이 기술이 특징부 위치 및 다층 겹침(multilayer registration)에 비해 더 큰 제어를 제공하기 때문이다. 잉크젯 인쇄는 (접촉 인쇄 기술에 비해) 예비 성형 마스터를 필요로 하지 않을 뿐 아니라, 잉크 토출을 디지털 제어하여 드롭 온 디맨드형(drop-on-demand) 인쇄를 제공한다는 이점을 제공한다. 그러나, 접촉 인쇄 기술은 매우 속도가 빠른 롤투롤 공정에 잘 맞는다는 장점이 있다. 상이한 인쇄 기술은 실질적으로 플렉소 인쇄에 사용되는 매우 점성이 큰 제제로부터 점성이 덜한 그라비아 인쇄 잉크와 잉크젯 인쇄에 적절한 훨씬 더 희석된 용액에 이르는 상이한 잉크 유동 특성을 요구함을 주지하라. 이와 같이, 중합체가 스핀 코팅된 소자에서 잘 작용하여 이에 따라 용액 가공 가능하다고 하여 반드시 인쇄 가능하다고 항상 추측하여 예상할 수 있는 것은 아니다.

[0231] 따라서, 본 발명의 중합체의 예상하지 않았던 특성 중 하나는 본 명세서의 하기 실시예에서 증명된 바의 가공 다능성(process versatility)을 포함한다. 본 발명의 중합체를 포함하는 제제는 그라비아 인쇄, 플렉소 인쇄 및 잉크젯 인쇄를 비롯한 상이한 유형의 인쇄 기술을 거쳐 인쇄 가능하여, 예컨대 무핀홀 유전체 막의 형성과 이에 따른 모든 인쇄 소자의 제작을 가능하게 하는 평활하고 균일한 막을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

[0232] 본 교시의 중합체를 사용하여 반도체 재료(예컨대 조성물 및 복합체)를 제조할 수 있고, 또한 이를 사용하여 다양한 제조 물품, 구조체 및 소자를 제작할 수 있다. 일부 구체예에서, 1 이상의 본 교시의 중합체를 혼입한 반도체 재료는 n형 반도체 활성화, 양극성 활성화, 흡광 및/또는 발광을 나타낼 수 있다.

[0233] 따라서, 본 교시는 반도체 재료의 제조 방법을 추가로 제공한다. 방법은 용매 또는 용매의 혼합물과 같은 액상 매질에 용해 또는 분산된 본 명세서에 개시된 1 이상의 중합체를 포함하는 조성물을 제조하는 단계, 기판에 조

성물을 증착시켜 반도체 재료 전구체를 얻는 단계, 및 반도체 전구체를 가공(예컨대 가열)하여 본 명세서에 개시된 중합체를 포함하는 반도체 재료(예컨대 박막 반도체)를 얻는 단계를 포함할 수 있다. 다양한 구체예에서, 액상 매질은 유기 용매, 무기 용매, 예컨대 물, 또는 이의 조합일 수 있다. 일부 구체예에서, 조성물은 점도 조정제, 세제, 분산제, 결합제, 상용화제, 경화제, 개시제, 보습제, 소포제, 습윤제, pH 조정제, 살생제 및 정균제에서 독립적으로 선택되는 1 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예컨대 계면 활성제 및/또는 중합체(예컨대 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리-알파-메틸스티렌, 폴리이소부텐, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트 등)를 분산제, 결합제, 상용화제 및/또는 소포제로서 포함시킬 수 있다. 일부 구체예에서, 증착 단계는 잉크젯 인쇄 및 다양한 접촉 인쇄 기술(예컨대 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 패드 인쇄, 석판 인쇄, 플렉소 인쇄 및 미세 접촉 인쇄)을 비롯한 인쇄에 의해 수행할 수 있다. 다른 구체예에서, 증착 단계는 스핀 코팅, 드롭 캐스팅, 존 캐스팅, 딥 코팅, 블레이드 코팅 또는 분무에 의해 수행할 수 있다.

[0234]

본 명세서에 개시된 중합체를 사용하는 전자 소자, 광학 소자 및 광전자 소자, 예컨대 박막 반도체, 전계 효과 트랜지스터(예컨대 박막 트랜지스터), 광전지, 광 검출기, 유기 발광 소자, 예컨대 유기 발광 다이오드(OLED) 및 유기 발광 트랜지스터(OLET), 상보형 산화금속 반도체(CMOS), 상보형 인버터, 다이오드, 커패시터, 센서, D 플립 플롭, 정류기 및 링 발진기를 비롯한 다양한 제조 물품은 이의 제조 방법과 마찬가지로 본 교시의 범위에 들어간다. 본 발명의 중합체는 이들 소자의 제작 및/또는 사용에서 가공 및 조작 이점을 제공할 수 있다.

[0235]

예컨대 본 명세서에 기재한 다양한 소자와 같은 제조 물품은 본 교시의 반도체 재료 및 기판 성분 및/또는 유전체 성분을 갖는 복합체를 포함할 수 있다. 기판 성분은 도핑 실리콘, 산화인듐주석(ITO), ITO 코팅된 유리, ITO 코팅된 폴리이미드 또는 다른 플라스틱, 알루미늄 또는 다른 금속 단독 또는 중합체 또는 다른 기판에 코팅된 다른 금속, 도핑된 폴리티오펜 등에서 선택될 수 있다. 유전체 성분은 무기 유전 재료, 예컨대 다양한 산화물(예컨대 SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2), 유기 유전 재료, 예컨대 다양한 중합체 재료(예컨대 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리할로에틸렌, 폴리아크릴레이트) 및 자가 조립 초격자/자가 조립 나노 유전(SAS/SAND) 재료 {예컨대 문헌[Yoon, M-H. et al., PNAS, 102 (13): 4678-4682 (2005)]에 기재된 것, 이의 전체 개시 내용을 본 명세서에서 참고로 인용함} 뿐 아니라, 혼성 유기/무기 유전 재료(예컨대 미국 특허 출원 제11/642,504호에 개시된 것, 이의 전체 개시 내용을 본 명세서에 참고로 인용함)로부터 제조할 수 있다. 일부 구체예에서, 유전체 성분은 미국 특허 출원 제11/315,076호, 제60/816,952호 및 제60/861,308호(이들 각각의 전체 개시 내용을 본 명세서에서 참고로 인용함)에 개시된 가교 중합체 블렌드를 포함할 수 있다. 복합체는 또한 1 이상의 전기 접촉부를 포함할 수 있다. 적절한 소스, 드레인 및 게이트 전극 재료는 금속(예컨대 Au, Al, Ni, Cu), 투명 전도성 산화물(예컨대 ITO, IZO, ZITO, GZO, GIO, GITO) 및 전도성 중합체[예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리(스티렌설포네이트)(PEDOT:PSS), 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤(PPy)]를 포함한다. 본 명세서에 기재된 복합체 중 1 이상을 다양한 유기 전자 소자, 광학 소자 및 광전자 소자, 예컨대 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 구체적으로는 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET) 뿐 아니라, 센서, 커패시터, 단극 회로, 상보형 회로(예컨대 인버터 회로) 등 내에 포함시킬 수 있다.

[0236]

따라서, 본 교시의 측면은 본 교시의 반도체 재료를 혼입한 유기 전계 효과 트랜지스터의 제작 방법에 관한 것이다. 본 교시의 반도체 재료를 사용하여 상부 게이트 상부 접촉부 커패시터 구조, 상부 게이트 하부 접촉부 커패시터 구조, 하부 게이트 상부 접촉부 커패시터 구조 및 하부 게이트 하부 접촉부 커패시터 구조를 비롯한 다양한 유형의 유기 전계 효과 트랜지스터를 제작할 수 있다.

[0237]

도 7은 4 가지 통상적인 유형의 OFET 구조를 도시하는데: (좌상단) 하부 게이트 상부 접촉부 구조, (우상단) 하부 게이트 하부 접촉부 구조, (좌하단) 상부 게이트 하부 접촉부 구조, 및 (우하단) 상부 게이트 상부 접촉부 구조이다. 도 3에 도시된 바와 같이, OFET는 유전체 층(예컨대 8, 8', 8" 및 8'''로서 도시됨), 반도체 층(예컨대 6, 6', 6" 및 6'''로서 도시됨), 게이트 접촉부(예컨대 10, 10', 10" 및 10'''로서 도시됨), 기판(예컨대 12, 12', 12" 및 12'''로서 도시됨) 및 소스 및 드레인 접촉부(예컨대 2, 2', 2", 2"', 4, 4', 4" 및 4'''로서 도시됨)를 포함할 수 있다.

[0238]

특정 구체예에서, OTFT 소자는 상부 접촉부 기하 구조로 유전체로서 SiO_2 를 사용하여 도핑된 실리콘 기판 상에 본 발명의 중합체를 사용하여 제작할 수 있다. 특별한 구체예에서, 적어도 본 교시의 중합체를 혼입한 활성 반도체 층을 실온 또는 고온에서 증착시킬 수 있다. 다른 구체예에서, 1 이상의 본 교시의 중합체를 혼입한 활성 반도체 층은 본 명세서에 기재된 바와 같이 스핀 코팅 또는 인쇄에 의해 도포할 수 있다. 상부 접촉부 소자에 대해, 웨도우 마스크를 사용하여 막 상부에 금속 접촉부를 패턴화시킬 수 있다.

[0239]

특정 구체예에서, OTFT 소자는 상부 게이트 하부 접촉부 기하 구조로 유전체로서 중합체를 사용하여 플라스틱

호일 상에 본 발명의 중합체를 사용하여 제작할 수 있다. 특별한 구체예에서, 적어도 본 교시의 중합체를 혼입한 활성 반도체 층을 실온 또는 고온에서 증착시킬 수 있다. 다른 구체예에서, 적어도 본 교시의 중합체를 혼입한 활성 반도체 층을 본 명세서에 기재된 바와 같이 스펠 코팅 또는 인쇄에 의해 도포할 수 있다. 게이트 및 소스/드레인 접촉부를 Au, 다른 금속 또는 전도성 중합체로 제조하고 증착 및/또는 인쇄에 의해 증착시킬 수 있다.

[0240] 본 명세서의 하기 실시예에서 증명되는 바와 같이, 본 발명의 중합체로부터 제작된 소자는 예상하지 않았던 소정 특성의 조합을 나타냈다. 상기 설명한 가공 이점 외에도, 본 발명의 중합체를 기반으로 하는 OTFT는 주위 조건 하에서 약 $0.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하의 전자 이동도 및 $I_{\text{on}}:I_{\text{off}} > 10^6$ 을 나타냈다. 발명자들의 지식으로는, 이들 특성, 특히 이들 특성의 조합은 이제까지 n 채널 중합체 반도체 재료에 의해서는 달성된 적이 없다.

[0241] 본 교시의 중합체가 유용한 다른 제조 물품은 광전지 또는 태양 전지이다. 본 교시의 중합체는 넓은 흡광 및/또는 조정된 산화 환원 특성 및 벌크 운반자 이동도를 나타낼 수 있는데, 이것이 이를 이러한 용도에 적합하게 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 중합체를 p-n 접합부를 형성하는 인접 p형 또는 n형 반도체 재료를 각각 포함하는 광전지 설계에서 M_2 단위의 성질에 따라 엑셉터(n형) 반도체 또는 도너(p형) 반도체로서 사용할 수 있다. 중합체는 기관에 증착시켜 복합체를 형성시킬 수 있는 박막 반도체의 형태일 수 있다. 본 교시의 중합체를 이러한 소자에 이용하는 것은 당업자에게 공지되어 있다.

[0242] 따라서, 본 교시의 다른 측면은 1 이상의 본 교시의 반도체 재료를 혼입한 유기 발광 트랜지스터, 유기 발광 다이오드(OLED) 또는 유기 광전지 소자의 제작 방법에 관한 것이다. 도 17은 도너 및/또는 엑셉터 재료로서 1 이상의 본 교시의 중합체를 혼입할 수 있는 벌크 이질 접합 유기 광전지 소자(태양 전지로도 공지됨)의 대표적인 구조를 도시한다. 도시된 바와 같이, 대표적인 태양 전지는 일반적으로 기관(20)(예컨대 유리), 애노드(22)(예컨대 ITO), 캐소드(26)(예컨대 알루미늄 또는 칼슘), 및 전자 도너(p-채널) 및/또는 전자 엑셉터(n-채널) 재료로서 1 이상의 본 교시의 중합체를 혼입할 수 있는 애노드 및 캐소드 사이의 활성 층(24)을 포함한다. 도 18은 전자 수송 및/또는 방출 및/또는 정공 수송 재료로서 1 이상의 본 교시의 중합체를 혼입할 수 있는 OLED의 대표적인 구조를 도시한다. 도시된 바와 같이, OLED는 일반적으로 기관(30)(미도시), 투명 애노드(32)(예컨대 ITO), 캐소드(40)(예컨대 금속), 및 정공 수송 재료(n-채널)[도시된 바의 층(34)] 및/또는 방출 재료[도시된 바의 층(36)] 및/또는 전자 수송(p-채널) 재료[도시된 바의 층(38)]로서 1 이상의 본 교시의 중합체를 혼입할 수 있는 1 이상의 유기 층을 포함한다.

[0243] 하기 실시예는 본 교시를 추가로 예시하고 본 교시에 대한 이해를 촉진하기 위해 제공된 것으로서, 본 발명을 어떤 방식으로든 제한하려는 것이 아니다.

[0244] 모든 시약은 상업적인 공급원으로부터 구입하였고, 달리 기재하지 않는 한 추가의 정제 없이 사용하였다. 구체적으로, 디옥산, 디클로로벤젠(DCB), 클로로포름(CHCl_3) 및 유전체 및 반도체 제제에 사용되는 다른 염소화 탄화수소(CHC)는 시그마 알드리치로부터 구입하였고, 사용 전에 증류시켰다. 무수 테트라히드로푸란(THF)을 Na/벤조페논으로부터 증류시켰다. 통상적인 슐렌크(Schlenk) 기술을 이용하였고, 반응은 달리 기재하지 않는 한 N_2 분위기 하에서 수행하였다. 화합물 5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비티오펜은 문헌[Goto et al., Angew. Chem. Int. Ed., vol. 44: 4322 (2005)]에 기재된 절차에 따라 제조하였다.

[0245] 특성화 데이터는 일부 경우 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 및/또는 원자 분석에 의해 제공하였다. NMR 스펙트럼은 Inova 500 NMR 분광계(^1H , 500 MHz) 상에서 기록하였다. 원자 분석은 미드웨스트 마이크로랩 엘엘씨가 실시하였다. 중합체 분자량은 폴리스티렌 기준물에 대해 실온에서 THF 중에서 Waters GPC system(Waters Pump 510) 상에서 측정하였다.

[0246] 실시예 1: 중합체 합성

[0247] 하기 실시예는 본 교시의 특정한 중합체 및 관련 중간체의 제조를 설명한다.

[0248] 실시예 1A. 폴리{[N,N'-비스(2-에틸헥실)-1,4,5,8-나프탈렌 디이미드-2,6-디일]-알트-5,5'-(2,2'-비티오펜)}[P(NDI2EH-T2)]의 제조

[0249] 2,6-디브로모나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복시 이무수물(NDA-Br_2)의 제조. 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물(2.8 g, 10.3 mmol) 및 발연 황산(20% SO_3 , 100 mL)의 혼합물을 2 시간 동안 55°C 에서 교반하였다. 이

혼합물에 발연 황산(50 ml) 중 디브로모이소시아누르산(3.0 g, 10.5 mmol)의 용액을 40 분에 걸쳐 첨가하였다. 그 다음, 생성된 혼합물을 85℃로 승온시키고, 이 온도에서 43 시간 동안 유지시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 분쇄 얼음(420 g)에 붓고, 물(400 ml)로 희석시킨 후, 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 생성된 침전을 원심 분리에 의해 수집하고, 물 및 메탄올로 세정한 후, 원심 분리에 의해 수집하고, 마지막으로 진공 하에서 건조시켜 녹색이 나는 황색 고체를 얻었다(3.6 g, 8.5 mmol, 수율 82.2%). 원자 분석 (계산치 C, 39.47; H, 0.47; N, 0.00): 측정치 C, 38.20; H, 0.79; N, 0.00.

[0250] **N,N'-비스(2-에틸헥실)-2,6-디브로모나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복시미드)(NDI2EH-Br₂)의 제조.** NDA-Br₂(상기, 1.6 g, 3.9 mmol), 2-에틸헥실아민(1.4 ml, 8.5 mmol), o-크실렌(6 ml) 및 프로피온산(2 ml)의 혼합물을 1 시간 동안 140℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 메탄올(10 ml)을 반응 혼합물에 첨가하고, 여과에 의해 생성된 침전을 수집하고, 메탄올로 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜 미정제 생성물을 적색 고체로서 얻었다(0.81 g). 용리액으로서 클로로포름:헥산(5:1, v/v)의 혼합물을 사용하여 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피하여 생성물로서 연황색 고체를 얻었다(0.61 g, 0.94 mmol, 수율 24.4%).

[0251] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 9.01 (s, 2H), 4.10-4.25 (m, 4H), 19.4-1.97 (m, 2H), 1.20-1.40 (m, 16H), 0.87-1.03 (m, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ 161.4, 161.2, 139.4, 128.6, 127.9, 125.5, 124.3, 45.3, 38.0, 30.8, 28.7, 24.2, 23.3, 14.3, 10.8.

[0252] **공중합체 P(NDI2EH-T2)의 제조.** 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(5 ml) 중 NDI2EH-Br₂(상기, 98 mg, 0.15 mmol), 5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비티오펜(74 mg, 0.15 mmol) 및 Pd(PPh₃)₂Cl₂(3.5 mg, 0.005 mmol)의 혼합물을 4 일 동안 90℃에서 교반하였다. 그 다음, 브로모벤젠(0.3 ml)을 반응물에 첨가하고, 생성된 혼합물을 추가 12 시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 수(2.5 ml) 중 불화칼륨(1.2 g)의 용액을 첨가하였다. 이 혼합물을 2 시간 동안 실온에서 교반하고, 여과에 의해 침전을 수집하였다. 고체를 소량의 클로로포름과 함께 취한 후, 메탄올을 첨가하고, 여과에 의해 고체를 수집하였다. 이 절차를 클로로포름 및 아세톤을 사용하여 반복하여 미정제 생성물로서 진청색 고체를 얻었다. 이 미정제 생성물을 24 시간 동안 아세톤을 사용하여 속슬랫 추출에 의해 정제하였다(80 mg, 수율 80.7%).

[0253] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8.82 (br, 2H), 7.35 (br, 4H), 4.15 (br, 4H), 1.97 (br, 2H), 1.18-1.70 (m, br, 16H). 0.80-1.12 (m, br, 12H). 원자 분석 (계산치 C, 69.91; H, 6.18; N, 4.29): 측정치 C, 69.63; H, 5.66; N, 3.71.

[0254] 실시예 1B. 폴리{[N,N'-비스(2-에틸헥실)-1,4,5,8-나프탈렌 디이미드- 2,6-디일]-알트-2,5-티오펜}[P(NDI2EH-T1)]의 제조

[0255] **공중합체 P(NDI2EH-T1)의 제조.** 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(5 ml) 중 NDI2EH-Br₂(실시예 1A, 84 mg, 0.13 mmol), 2,5-비스(트리메틸스타닐)티오펜(53 mg, 0.13 mmol) 및 Pd(PPh₃)₂Cl₂(3.0 mg, 0.004 mmol)의 혼합물을 4 일 동안 90℃에서 교반하였다. 그 다음, 브로모벤젠(0.3 ml)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 추가 12 시간 동안 90℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 수(2.5 ml) 중 불화칼륨(1.2 g)의 용액을 첨가하였다. 이 혼합물을 2 시간 동안 실온에서 교반하고, 침전을 여과에 의해 수집하였다. 고체를 소량의 클로로포름과 함께 취하고, 메탄올을 첨가한 후, 생성된 고체를 여과에 의해 수집하였다. 이 절차를 클로로포름 및 아세톤을 사용하여 반복하여 미정제 생성물로서 진청색 고체를 얻었다(20.0 mg, 수율 20.7%). 원자 분석 (계산치 C, 71.55; H, 6.71; N, 4.91): 측정치 C, 71.59; H, 6.00; N, 4.56.

[0256] 실시예 1C. 폴리{[N,N'-비스(2-옥틸도데실)-1,4,5,8-나프탈렌 디이미드-2,6-디일]-알트-5,5'-(2,2'-비티오펜)}[P(NDI2OD-T2)]의 제조

[0257] **1-요오도-2-옥틸도데센의 제조.** 요오드(12.25 g, 48.3 mmol)를 0℃에서 80 ml의 디클로로메탄 중 2-옥틸-1-도데칸올(12.42 g, 41.6 mmol), 트리페닐포스핀(13.17 g, 50.2 mmol) 및 이미다졸(3.42 g, 50.2 mmol)의 용액에 첨가하였다. 30 분 동안 교반하고, 반응 혼합물을 4 시간에 걸쳐 실온으로 승온시킨 후, 12 ml의 포화 Na₂SO₃(수정)을 첨가하였다. 유기 물질을 증발에 의해 농축시키고, 혼합물을 500 ml 펜탄 중에 취하고, 200 ml 물로 3 회 세정한 후, 150 ml 염수로 1 회 세정하였다. 그 다음, 혼합물을 3 cm 실리카 겔 막대에 통과시키고,

Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 유기 물질을 증발에 의해 농축시켜 무색 오일을 얻었다(15.78 g, 수율 92.9%).

[0258] ¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz): 5: 2.60 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 2.00 (t, J = 5.0 Hz, 1H), 1.30-1.20 (b, 32H), 0.89 (t, J = 7.5 Hz, 6H); MS (EI): m/z (%) 408.23 (100) [M⁺]. 원자 분석 (계산치 C, 58.81; H, 10.12): 측정치 C, 58.70; H, 9.97.

[0259] **2-옥틸도데실아민의 제조.** 1-요오도-2-옥틸도데센(5.90 g, 14.5 mmol) 및 칼륨 프탈이미드(2.94 g, 15.9 mmol)를 25 ml의 DMF에 용해시키고, 72 시간 동안 25℃에서 격렬히 교반하였다. 반응 혼합물을 200 ml의 펜탄에 붓고, 100 ml의 물로 4 회 세정하였다. 그 다음, 혼합물을 3 cm 실리카 겔 마개에 통과시키고 농축시켜 무색 오일을 얻었다. 그 다음, 오일을 150 ml의 에탄올에 용해시키고, 4 ml의 히드라진 수화물을 첨가하여 혼합물을 얻고, 이를 밤새 환류시켰다. 여과에 의해 생성된 침전을 수집하고, 100 ml의 물에 용해시킨 후, 6 M NaOH(수성)를 첨가하여 용액을 알칼리성으로 만들었다. 생성된 혼합물을 200 ml의 펜탄에 용해시키고, 100 ml의 물로 4 회 세정한 후, 70 ml의 염수로 1 회 세정하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고 농축시켜 무색 오일을 얻었다(3.08 g, 72% 수율).

[0260] ¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz): δ: 2.60 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 2.00 (t, J = 5.0 Hz, 1H), 1.30-1.20 (b, 32H), 0.89 (t, J = 7.5 Hz, 6H); MS (EI): m/z (%) 297.34 (100) [M⁺]. 원자 분석 (계산치 C, 80.73; H, 14.57): 측정치 C, 80.78; H, 14.52.

[0261] **N,N'-비스(2-옥틸도데실)-2,6-디브로모나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복시이미드)(NDI20D-Br₂)의 제조.** NDA-Br₂(실시예 1A, 2.34 g, 5.49 mmol), 2-옥틸도데실아민(4.10 g, 13.78 mmol), o-크실렌(18 ml) 및 프로피온산(6 ml)의 혼합물을 1 시간 동안 140℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 대부분의 용매를 진공 하에서 제거하고, 용리액으로서 클로로포름:헥산(1:1, v/v)의 혼합물을 사용하여 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피에 의해 잔류물을 정제하여 생성물로서 연황색 고체를 얻었다(1.98 g, 2.01 mmol, 수율 36.7%).

[0262] ¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz): δ: 8.95 (s, 2H), 4.12 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 1.97 (m, 2H), 1.20-1.40 (m, 64H), 0.84-0.89 (m, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ: 161.3, 161.1, 139.3, 128.5, 127.8, 125.4, 124.2, 45.6, 36.6, 32.1, 32.0, 31.7, 30.2, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.5, 22.9, 22.8, 14.3. 원자 분석 (계산치 C, 65.84; H, 8.60; N, 2.84): 측정치 C, 65.68; H, 8.60; N, 2.89.

[0263] **공중합체 P(NDI20D-T2)의 제조.** 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(5 ml) 중 NDI-20D-Br₂(95 mg, 0.096 mmol), 5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비티오펜(48 mg, 0.096 mmol) 및 Pd(PPh₃)₂Cl₂(3.5 mg, 0.005 mmol)의 혼합물을 4 일 동안 90℃에서 교반하였다. 그 다음, 브로모벤젠(0.2 ml)을 첨가하고, 반응 혼합물을 추가 12 시간 동안 90℃에서 유지시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 수(2 ml) 중 불화칼륨(1 g)의 용액을 첨가하였다. 이 혼합물을 2 시간 동안 실온에서 교반한 후, 클로로포름(60 ml×2)으로 추출하였다. 유기 층을 합하고, 물(50 ml×2)로 세정한 후, 무수 황산나트륨 상에서 건조시키고, 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 잔류물을 소량의 클로로포름과 함께 취하고, 메탄올 및 아세톤에 차례로 침전시켰다. 얻은 청색 고체 생성물을 48 시간 동안 아세톤을 사용하여 속슬렛 추출에 의해 정제하였다. 나머지 고체 잔류물을 클로로포름(50 ml)에 재용해시키고, 생성된 혼합물을 가열 비등시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 클로로포름 용액을 5 μm 필터를 통해 여과하고, 여액을 메탄올(50 ml)에 천천히 첨가하였다. 여과에 의해 침전을 수집하고, 메탄올로 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜 생성물로서 진청색 고체를 얻었다(88.0 mg, 수율 92.1%).

[0264] ¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz): δ: 8.53-8.84 (m, br, 2H), 7.20-7.48 (br, 4H), 4.13 (s, br, 2H), 2.00 (s, br, 4H), 1.05-1.30 (s, br, 64H), 0.87 (s, br, 12H). GPC: M_n = 47.8K Da, M_w = 264.4K Da, PDI = 5.53. 원자 분석 (계산치 C, 75.26; H, 8.96; N, 2.83, Br, 0.00): 측정치 C, 75.22; H, 9.01; N, 2.77, Br, 0.00. 도 6은 P(NDI20D-T2)의 대표적인 GPC 크로마토그램을 도시한다.

[0265] 실시예 1D. 폴리{[N,N'-비스(1-메틸헥실)-1,4,5,8-나프탈렌 디이미드-2,6-디일]-알트-5,5'-(2,2'-비티오펜)}[P(NDI1MH-T2)]의 제조

- [0266] **N,N'-비스(1-메틸헥실)-2,6-디브로모나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복시이미드) (NDI1MH-Br₂)의 제조.** NDA-Br₂(실시예 1A, 2.42 g, 5.68 mmol), 1-메틸헥실아민(2.5 ml, 16.55 mmol), 프로피온산(12 ml) 및 α -크실렌(36 ml)의 혼합물을 아르곤 분위기 하에서 17 시간 동안 140℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 진공 하에서 제거하고, 잔류물을 용리액으로서 CHCl₃:헥산(1:1, v/v)의 혼합물을 사용하여 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피하여 생성물로서 연황색 고체를 얻었다(0.24 g, 0.39 mmol, 수율 6.9 %).
- [0267] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8.96 (s, 2H), 5.24 (m, 2H), 2.13 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 1.56 (d, J = 7.0 Hz, 6H), 1.10-1.40 (m, 12H), 0.81-0.86 (t, J = 7.0 Hz, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ : 161.3, 161.3, 139.3, 128.3, 127.8, 125.7, 124.5, 51.5, 33.5, 31.8, 26.9, 22.7, 18.3, 14.2.
- [0268] **공중합체 P(NDI1MH-T2)의 제조.** 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(12 ml) 중 NDI1MH-Br₂(상기, 151 mg, 0.24 mmol), 5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비티오펜(120 mg, 0.24 mmol) 및 Pd(PPh₃)₂Cl₂(6.5 mg, 0.009 mmol)의 혼합물을 24 시간 동안 90℃에서 교반하였다. 그 다음, 브로모벤젠(0.2 ml)을 첨가하고, 반응 혼합물을 추가 12 시간 동안 90℃에서 유지시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 메탄올(50 ml)에 천천히 첨가하고, 생성된 혼합물을 10 분 동안 실온에서 교반하였다. 여과에 의해 침전을 수집하고, 물로 세정하였다. 단리된 고체를 클로로포름(30 ml)과 함께 취하고, 5 분 동안 초음파 처리하였다. 수(8 ml) 중 불화칼륨(4 g)의 용액을 첨가하고, 이 혼합물을 1 시간 동안 실온에서 격렬하게 교반하였다. 그 다음, 혼합물을 클로로포름(100 ml)으로 희석시키고, 물(100 ml×2)로 세정하였다. 유기 층을 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 잔류물을 클로로포름(30 ml)과 함께 취한 후, 5 분 동안 초음파 처리하였다. 이 혼합물을 메탄올(150 ml)에 침전시켜 진청색 침전을 얻고, 이를 여과에 의해 수집하고, 메탄올로 세정한 후, 진공 하에서 건조시켰다(143 mg, 수율 94 %). 아세톤을 사용하여 속슬렛 여과한 후 메탄올에 또 침전시켜 추가로 정제하였다.
- [0269] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 8.70-8.82 (br, 2H), 7.05-7.73 (m, br, 3H), 6.64 (br, 1H), 5.15-5.50 (m, br, 2H), 0.71-2.43 (m, br, 28H).
- [0270] 실시예 1E. 폴리{[N,N'-비스(2-옥틸도데실)-1,4,5,8-나프탈렌 디이미드-2,6-디일]-알트-5.5"--(쿼터티오펜)}[P(NDI20D-T4)]의 제조
- [0271] **N,N'-비스(2-옥틸도데실)-2,6-비스(2-티에닐)나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복시이미드)(NDI20D-T1)의 제조.** 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(20 ml) 중 NDI20D-Br₂(실시예 1A, 280.0 mg, 0.28 mmol), 2-트리메틸스타닐티오펜(400.0 mg, 1.62 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂(28.0 mg, 0.04 mmol)의 혼합물을 22 시간 동안 90℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 클로로포름(100 ml)으로 희석시키고, 생성된 혼합물을 물(80 ml×2)로 세정한 후, 무수 황산나트륨(Na₂SO₄) 상에서 건조시키고, 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 잔류물을 용리액으로서 클로로포름:헥산(3:2, v/v)의 혼합물을 사용하여 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피하여 생성물로서 오렌지색 고체를 얻었다(240.0 mg, 0.24 mmol, 85.2%).
- [0272] ¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz): δ : 8.77 (s, 2H), 7.57 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 7.21 (m, 2H), 4.07 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 1.95 (m, 2H), 1.18-4.0 (m, br, 64H), 0.84-0.88 (m, 12H); ¹³C NMR (CDCl₃ 125 MHz): δ : 162.8, 162.6, 141.1, 140.4, 136.8, 128.4, 128.2, 127.7, 127.6, 125.6, 123.6, 45.0, 36.6, 32.1, 31.7, 30.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.6, 22.9, 14.4, 14.3.
- [0273] **N,N'-비스(2-옥틸도데실)-2,6-비스(5-브로모-2-티에닐)나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복시이미드)(NDI20D-BrT1)의 제조.** 아르곤 분위기 하에서, DMF(20 ml) 중 NDI20D-T1(200.0 mg, 0.20 mmol) 및 NBS(125.0 mg, 0.70 mmol)의 혼합물을 25 시간 동안 80℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 물(100 ml)에 붓고, 생성된 혼합물을 클로로포름(100 ml)으로 추출하였다. 유기 층을 분리하고, 물(100 ml×2)로 세정하고, 무수 Na₂SO₄ 상에서 건조시킨 후, 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 잔류물을 용리액으로서 클로로포름:헥산(2:3, v/v, 천천히 1:1까지 변경함)의 혼합물을 사용하여 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피하여 생성물로서 적색 고체를 얻었다(145.0 mg, 0.13 mmol, 62.5%).

[0274] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ : 8.73 (s, 2H), 7.15 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 7.09 (d, J = 4.0, 2H), 4.08 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 1.93-1.98 (m, 2H), 1.20-1.40 (br, m, 64H), 0.83- 0.89 (m, 12H). 원자 분석 (계산치 C, 64.79; H, 7.72; N, 2.44): 측정치 C, 64.50; H, 7.74; N, 2.49.

[0275] **공중합체 P(NDI20D-T4)의 제조.** 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(5 ml) 중 NDI20D-BrT1(92.1 mg, 0.08 mmol), 5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비티오펜(39.4 mg, 0.08 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (2.8 mg, 0.004 mmol)의 혼합물을 4 일 동안 90°C에서 교반하였다. 그 다음, 브로모벤젠(0.3 ml)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 추가 12 시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 수(2 ml) 중 불화칼륨(1 g)의 용액을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하고, 1 시간 동안 실온에서 진탕한 후, 클로로포름(150 ml)으로 희석시켰다. 생성된 혼합물을 물(100 ml \times 3)로 세정하고, Na_2SO_4 상에서 건조시킨 후, 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 잔류물을 클로로포름(30 ml)과 함께 취하고, 메탄올(50 ml)에 침전시켰다. 이 절차를 클로로포름 및 아세톤을 사용하여 반복하여 미정제 생성물로서 암청색 고체를 얻었다. 이 미정제 생성물을 48 시간 동안 아세톤을 사용하여 속슬렛 추출에 의해 정제하였다. 단리된 고체를 클로로포름(50 ml)에 용해시킨 후, 가열 비등시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 클로로포름 용액을 주사기 필터(5 μm)에 통과시키고, 여액을 메탄올(50 ml)에 침전시켰다. 여과에 의해 침전을 수집하고, 메탄올로 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜 암청색 고체를 얻었다(87.0 mg, 94.1%).

[0276] ^1H NMR ($\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, 500 MHz): δ : 8.70-8.81 (m, br, 2H), 7.10-7.40 (m, br, 8H), 4.10 (br, 4H), 1.99 (s, br, 2H), 1.10-1.45 (m, br, 64H), 0.86 (m, br, 12H). GPC: M_n = 67.4K Da, M_w = 170.3K Da, PDI = 2.5. 원자 분석 (계산치 C, 72.87; H, 8.04; N, 2.43): 측정치 C, 72.69; H, 8.06; N, 2.47.

[0277] 실시예 1F. 폴리{[N,N'-비스(2-옥틸도데실)-1,4,5,8-나프탈렌 디이미드-2,6-디일]-알트-5,5'-(2,2'-비티아줄)}[P(NDI20D-TZ2)]의 제조

[0278] **공중합체 P(NDI20D-TZ2)의 제조.** 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(12 ml) 중 NDI20D-Br₂(실시예 1A, 235 mg, 0.239 mmol), 5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비티아줄(118 mg, 0.239 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (7.0 mg, 0.010 mmol)의 혼합물을 3 일 동안 90°C에서 교반하였다. 그 다음, 브로모벤젠(0.3 ml)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 추가 12 시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 수(4 ml) 중 불화칼륨(2 g)의 용액을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하고, 1 시간 동안 실온에서 진탕한 후, 클로로포름(150 ml)으로 희석시켰다. 생성된 혼합물을 물(100 ml \times 3)로 세정하고, Na_2SO_4 상에서 건조시킨 후, 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 잔류물을 클로로포름(50 ml)과 함께 취하고, 메탄올(100 ml)에 침전시켰다. 이 절차를 클로로포름 및 아세톤을 사용하여 반복하여 미정제 생성물로서 암적색 고체를 얻었다. 이 미정제 생성물을 72 시간 동안 아세톤을 사용하여 속슬렛 추출에 의해 정제하였다. 단리된 고체를 클로로포름(80 ml)에 용해시킨 후, 가열 비등시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 이 클로로포름 용액을 주사기 필터(5 μm)에 통과시키고, 여액을 메탄올(80 ml)에 침전시켰다. 여과에 의해 침전을 수집하고, 메탄올로 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜 암적색 고체를 얻었다(222 mg, 93.7%).

[0279] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ : 7.71 (m, br, 2H), 7.54 (m, br, 2H), 4.20-4.25 (m, br, 4H), 1.69 (m, br, 2H), 1.15-1.50 (m, br, 64H) 0.80-0.95 (m, br, 12H). 원자 분석 (계산치 C, 72.68; H, 8.74; N, 5.65): 측정치 C, 72.07; H, 8.61; N, 5.56.

[0280] 실시예 1G. 폴리{[N,N'-비스(2-옥틸도데실)-1,4,5,8-나프탈렌 디이미드-2,6-디일]-알트-5,5'-(4',7'-디-2-티에닐-2',1',3'-벤조티아디아아줄)}[P(NDI20D-TBT)]의 제조

[0281] **공중합체 P(NDI20D-TBT)의 제조(스즈키 커플링 반응).** 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(4 ml) 및 DMF(2 ml) 중 N,N'-비스(2-옥틸도데실)-2,6-비스(5'-브로모-2'-티에닐)나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복시이미드)(NDI20D-BrT1)(실시예 1E, 85.0 mg, 0.074 mmol), 4,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-2,1,3-벤조티아디아아줄(28.7 mg, 0.074 mmol), 탄산칼륨(81.0 mg, 0.586 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.8 mg, 0.002 mmol)의 혼합물을 3 일 동안 100°C에서 교반하였다 그 다음, 브로모벤젠(0.3 ml)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 추가 12 시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 메탄올(200 ml)에 붓고, 생성된 혼합물을 15 분 동안 실온에서 교반하였다. 여과에 의해 침전을 수집하고, 메탄올로 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜 생성물로서 암색 고체를 얻었다(62.0 mg, 74.6%).

- [0282] 원자 분석 (계산치 C, 72.68; H, 8.07; N, 4.99): 측정치 C, 72.41; H, 7.90; N, 5.00.
- [0283] **공중합체 P(NDI20D-TBT)의 제조(스틸 커플링 반응).** 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(6.5 ml) 중 NDI20D-Br₂(실시예 1A, 84.3 mg, 0.086 mmol), 5,5'-비스(트리메틸스타닐)-4',7'-디-2-티에닐)-2',1',3'-벤조티아디아졸(53.6 mg, 0.086 mmol) 및 Pd(PPh₃)₂Cl₂(2.5 mg, 0.004 mmol)의 혼합물을 3 일 동안 90℃에서 교반하였다. 그 다음, 브로모벤젠(0.3 ml)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 추가 12 시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 수(2 ml)중 불화칼륨(1 g)의 용액을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하고, 1 시간 동안 실온에서 진탕한 후, 클로로포름(150 ml)으로 희석시켰다. 생성된 혼합물을 물(100 ml×3)로 세정하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시킨 후, 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 잔류물을 클로로포름(50 ml)과 함께 취하고, 메탄올(100 ml)에 침전시켰다. 이 절차를 클로로포름 및 아세톤을 사용하여 반복하여 미정제 생성물로서 암색 고체를 얻었다(8.0 mg, 60.3%).
- [0284] 실시예 1H. 폴리{[N,N'-비스(2-옥틸도데실)-1,4,5,8-나프탈렌 디이미드-2,6-디일]-알트-5,5'-(1',4'-디-2-티에닐)-2',3',5',6'-테트라플루오로벤젠}[P(NDI20D-TFBT)]의 제조
- [0285] **공중합체 P(NDI20D-TFBT)의 제조.** 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(6 ml) 중 NDI20D-BrT1(실시예 1E, 94.3 mg, 0.082 mmol), 1,4-비스(트리메틸스타닐)-2,3,5,6-테트라플루오로벤젠(39.0 mg, 0.082 mmol) 및 Pd(PPh₃)₂Cl₂(1.8 mg, 0.003 mmol)의 혼합물을 4 일 동안 90℃에서 교반하였다. 그 다음, 브로모벤젠(0.3 ml)을 첨가하고, 반응 혼합물을 추가 12 시간 동안 90℃에서 유지시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 수(2 ml)중 불화칼륨(1 g)의 용액을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하고, 1 시간 동안 실온에서 진탕한 후, 클로로포름(150 ml)으로 희석시켰다. 생성된 혼합물을 물(100 ml×3)로 세정하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시킨 후, 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 잔류물을 클로로포름(20 ml)과 함께 취하고, 메탄올(50 ml)에 침전시켰다. 여과에 의해 침전을 수집하고, 메탄올로 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜 생성물로서 자주색/청색 고체를 얻었다(134 mg, 수율 94.4%).
- [0286] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ: 8.72-8.75 (m, 2H), 7.14-7.16 (m, 2H), 7.09- 7.11 (m, 2H), 4.08 (m, 4H), 1.96 (s, br, 2H), 1.15-1.45 (m, br, 64H) 0.80-0.92 (m, br, 12H). 원자 분석 (계산치 C, 71.80; H, 7.80; N, 2.48): 측정치 C, 69.73; H, 8.56; N, 1.83.
- [0287] 실시예 1I. 폴리{[N,N'-비스(2-옥틸도데실)-1,4,5,8-나프탈렌 디이미드-2,6-디일]-알트-5,5'-(1,2-비스(2'-티에닐)비닐)}[P(NDI20D-TVT)]의 제조
- [0288] **공중합체 P(NDI20D-TVT)의 제조.** 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(7 ml) 중 NDI20D-Br₂(86.5 mg, 0.088 mmol), 5,5'-비스(트리메틸스타닐)-(1,2-비스(2'-티에닐)비닐)(45.5 mg, 0.088 mmol) 및 Pd(PPh₃)₂Cl₂(3.1 mg, 0.004 mmol)의 혼합물을 3 일 동안 90℃에서 교반하였다. 그 다음, 브로모벤젠(0.3 ml)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 추가 12 시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 수(3 ml)중 불화칼륨(1.5 g)의 용액을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하고, 1 시간 동안 실온에서 진탕한 후, 클로로포름(150 ml)으로 희석시켰다. 생성된 혼합물을 물(80 ml×3)로 세정하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시킨 후, 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 잔류물을 클로로포름(50 ml)과 함께 취하고, 메탄올(100 ml)에 침전시켰다. 여과에 의해 침전을 수집하고, 클로로포름(50 ml)에 재용해시켰다. 이 클로로포름 용액을 아세톤(100 ml)에 재차 침전시켜 미정제 생성물로서 진청색 고체를 얻었다. 이 미정제 생성물을 48 시간 동안 아세톤을 사용하여 속슬렛 추출에 의해 정제하였다. 단리된 고체를 클로로포름(60 ml)에 용해시킨 후, 가열 비등시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 클로로포름 용액을 주사기 필터(5 μm)에 통과시키고, 여액을 메탄올(60 ml)에 침전시켰다. 여과에 의해 침전을 수집하고, 메탄올로 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜 청색 고체를 얻었다(84.0 mg, 94.2%).
- [0289] ¹H NMR (CDCl₂CDCl₂, 500 MHz): δ: 8.79 (br, 2H), 7.33(br, 2H), 7.20 (br, 4H), 4.10 (br, 4H), 2.00 (br, 2H), 1.20-1.60 (br, 64H), 0.80-0.91 (br, 12H). GPC: M_n = 185.6 K Da, M_w = 713.0 K Da, PDI = 3.8. 원자 분석 (계산치 C, 75.69; H, 8.93; N, 2.76): 측정치 C, 75.42; H, 8.79; N, 2.84.
- [0290] 실시예 1K. 폴리{[N,N'-비스(2-옥틸도데실)-1,4,5,8-나프탈렌 디이미드-2,6-디일]-알트-5,5'-[2,6-비스(2'-티에닐)나프탈렌]}[P(NDI20D-TNT)]의 제조
- [0291] **공중합체 P(NDI20D-TNT)의 제조.** 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(4 ml) 중 N,N'-비스(2-옥틸도데실)-2,6-비스(2'-(5'-브로모티에닐))나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복시이미드)(39.1 mg, 0.034 mmol), 2,6-비스(트리메틸

스타닐)나프탈렌(15.4 mg, 0.034 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1.2 mg, 0.002 mmol)의 혼합물을 2 일 동안 90℃에서 교반하였다. 그 다음, 브로모벤젠(0.3 ml)을 첨가하고, 반응 혼합물을 추가 12 시간 동안 90℃에서 유지시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 수(2 ml)중 불화칼륨(1 g)의 용액을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하고, 1 시간 동안 실온에서 진탕한 후, 클로로포름(100 ml)으로 희석시켰다. 생성된 혼합물을 물(80 ml×3)로 세정하고, Na_2SO_4 상에서 건조시킨 후, 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 잔류물을 THF(5 ml)와 함께 취하고, 메탄올(75 ml)에 침전시켰다. 여과에 의해 침전을 수집하고, 메탄올로 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜 청색 고체를 얻었고, 이를 72 시간 동안 메탄올을 사용하여 속슬렛 추출에 의해 추가로 정제하였다. 단리된 고상 잔류물을 THF(2 ml)에 재용해시키고, 생성된 용액을 주사기 필터(5 μm)에 통과시켰다. 여액을 메탄올(70 ml)에 침전시켰다. 여과에 의해 침전을 수집하고, 메탄올로 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜 생성물로서 청색 고체를 얻었다(33.2 mg, 수율 87.5%).

[0292] ^1H NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CDCl}_2$, 500 MHz): δ : 8.80-8.90 (m, br, 2H), 6.83-8.20 (m, br, 10H), 4.11 (s, br, 4H), 2.02 (br, 2H), 1.10-1.50 (br, 64H) 0.76-0.92 (br, 12H). 원자 분석 (계산치 C, 77.51; H, 8.49; N, 2.51): 측정치 C, 76.89; H, 8.65; N, 2.16.

[0293] 실시예 1L. 폴리{[N,N'-비스(2-옥틸도데실)-1,4,5,8-나프탈렌-다이미드-2,6-디일]-알트-5,5'-(1,1'-디메틸-2,2'-비피롤)}[P(NDI2OD-Py2)]의 제조

[0294] N,N'-비스(2-옥틸도데실)-2,6-비스(1-메틸-1H-피롤-2-일)나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카르복스이미드)(NDI2OD-Py)의 제조. 아르곤 분위기 하에서, 무수 톨루엔(35 ml) 중 NDI2OD-Br₂(489.7 mg, 0.50 mmol), 1-메틸-2-트리메틸스타닐피롤(736.1 mg, 1.99 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (35.0 mg, 0.050 mmol)의 혼합물을 48 시간 동안 90℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 물(100 ml)에 붓고, 생성된 혼합물을 클로로포름(100 ml×2)으로 추출하였다. 합한 유기 층을 물(100 ml×2)로 세정하고, 무수 황산나트륨(Na_2SO_4) 상에서 건조시키고, 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 잔류물을 용리액으로서 클로로포름:헥산(3:2, v/v)의 혼합물을 사용하여 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피하여 생성물로서 자주색/청색 고체를 얻었다(450.0 mg, 0.457 mmol, 91.9%).

[0295] ^1H NMR (CDCl_3 500 MHz): δ : 8.77 (s, 2H), 6.91 (m, 2H), 6.38 (m, 4H), 4.08(d, J = 7.0 Hz, 4H), 3.41 (s, 6H), 1.98 (m, 2H), 1.16-1.40 (m, br, 64H), 0.83-0.90 (m, 12H); ^{13}C NMR (CDCl_3 125 MHz): δ : 163.1, 162.6, 137.7, 137.4, 132.3, 127.4, 125.5, 125.0, 123.2, 110.7, 109.1, 45.2, 36.6, 34.6, 32.1, 31.7, 30.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.6, 22.9, 14.3.

[0296] 공중합체 P(NDI2OD-Py2)의 제조. 아르곤 분위기 하에서, 무수 클로로벤젠(3.5 ml) 중 NDI2OD-Py(70.0 mg, 0.071 mmol)의 용액을 클로로벤젠(2.5 ml) 중 FeCl_3 (65 mg, 0.40 mmol)의 현탁액에 적가하였다. 생성된 혼합물을 65℃로 승온시키고, 이 온도에서 48 시간 동안 유지시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 추가의 클로로벤젠(10 ml)을 반응 혼합물에 첨가한 후, 메탄올(100 ml)에 침전시켰다. 이 혼합물을 10 분 동안 초음파 처리하고, 여과하여 검정색 고체를 수집하고, 이를 메탄올로 철저히 세정하고 진공 하에서 건조시켰다(28.2 mg, 40.4%).

[0297] 실시예 2: 중합체의 특성화

[0298] 다수의 용해-침전 절차에 의해 P(NDI2OD-T2)를 정제하고, 원자 분석, GPC 측정(M_w = ~265 k, PD = 5.5) 및 ^1H NMR 분광법에 의해 완전히 특성화하였다. 크실렌, 디클로로벤젠(DCB), CHCl_3 및 다른 염소화 탄화수소(CHC)와 같은 통상적인 유기 용매 중에서의 이 중합체의 실온 용해도는 60 g/l 정도로 높은 것으로 밝혀졌다. P(NDI2OD-T2)의 시차 주사 열량법(DSC)은 ~300℃까지 열 전이를 나타내지 않았다.

[0299] 새로운 중합체의 산화 환원 특성을 조사하기 위해, THF-(NBu)₄PF₆ 용매-전해질 용액, 작업 전극으로서의 Pt, 모조 참조 전극으로서의 은 및 내부 기준물로서의 페로센(SCE에 대해 0.54 V)을 사용하여 P(NDI2OD-T2), P(NDI1MH-T2), P(NDI2EH-T2), P(NDI2EH-T1), P(NDI1MH-T2), P(NDI2OD-TZ2) 및 P(NDI2OD-T4)에 대해 순환 전압 전류 실험을 수행하였다. CHCl_3 용액을 드롭 캐스팅하여 Pt 작업 전극을 중합체 박막으로 코팅하였다. 순환 전압 전류 그림을 도 1 내지 3에 도시하고, 예시적인 산화 환원 전위 데이터를 하기 표 1a 및 1b에 수집하였다.

[0300]

표 1a

중합체	λ_{abs} (nm)	환원 전위 (SCE에 대한 V)			
		E_{red1} (음극)	E_{red1} (양극)	E_{red2} (음극)	E_{red2} (양극)
P(NDI2OD-T2)	702(s), 660 384, 366(s)	-0.54	-0.45	-1.02	-0.91
P(NDI2EH-T2)	699(s), 625 383(s), 365	-0.60	-0.34	-1.06	-0.89
P(NDI2EH-T1)	648(s), 573 383, 338	-0.66	-0.38	-1.10	-0.93
P(NDI1MH-T2)	621, 574 (s) 368	-0.66	-0.45	-1.02	-0.95

[0301]

[0302]

표 1b

중합체	UV-vis λ_{abs} (nm) (지시하지 않으면 용액중)	환원 전위 (SCE에 대한 V)			
		E_{red1} (음극)	E_{red1} (양극)	E_{red2} (음극)	E_{red2} (양극)
P(NDI2OD-T1)	548, 385(s), 327	-0.69	-0.53	-1.08	-0.92
P(NDI2OD-T2)	702(s), 660, 384, 366(s)	-0.54	-0.45	-1.02	-0.91
P(NDI2OD-TZ2)	542, 512(s), 368	-0.45	-0.35	-1.02	-0.85
P(NDI2OD-T4)	710, 420 (막)	-0.63	-0.52	-1.03	-0.94

[0303]

[0304]

모든 중합체에 대해, 2개의 반가역성 환원은 관찰되었지만 산화는 관찰되지 않았는데, 이는 모든 중합체가 본질적으로 n-도핑 가능함을 시사한다. 반파 전위의 분석으로 환원 거동 및 이에 따른 LUMO 에너지의 조절에 있어서 중합체 주쇄의 나프탈렌 이미드 작용화의 중요성이 드러났다. 이들 중합체의 제1 및 제2 환원 전위는 N-알킬 작용화 및 공단량체 유형과는 독립적으로 각각 ~ 0.5 V 및 ~ 1 V에 위치하였다. 이들 값은 반도체 중합체에 대해 기록된 가장 낮은 값이고, 예컨대 강하게 전자가 결핍된 코어 시아네이트화 킬렌의 값에 가깝다. 이들 값은 또한 주위 조건 하에서의 상당하는 트랜지스터의 안정성을 지지한다.

[0305]

도 4 내지 6은 본 발명의 중합체의 다양한 구체예의 박막 중합체 흡광 스펙트럼(유리 상에 스핀 코팅됨, ~ 30 nm 두께)을 도시한다. P(NDI2OD-T2)에 대해, 2개의 주 흡광이 $\lambda_{max} = 697/391$ nm에 위치한다. 상당하는 (광학) 에너지 간격(E_g)을 낮은 스펙트럼 흡광 띠로부터 ~ 1.45 eV로 추정하였다. 형식적인 NDI2DO 단량체 단위($E_g = \sim 3.0$)로부터 상당하는 중합체로 가는 E_g 수축(ΔE_g)은 비교적 큼($\Delta E_g \sim 1.65$ eV)을 주지하라. 낮은 E_g 및 큰 ΔE_g 는 P(NDI2OD-T2)의 연장/위축 규칙적 π -공액 주쇄 및 효율적인 도너(T2)-수용체(NDI) 성질을 확신했다.

[0306]

실시예 3: 소자 제작

[0307]

본 교시의 중합체의 반도체 특성을 2개의 트랜지스터 구조물(하부 게이트 상부 접촉부 및 상부 게이트 하부 접촉부)에서 평가하였다. p-채널 중합체 P3HT를 상표명 Sepiolid™ P 100으로 바스프(독일 만하임 소재)로부터 얻었다. 유전 재료 ActivInk™ D1100 및 ActivInk™ D2200을 폴리에라 코포레이션(미국 일리노이스주 스킵소 소재)로부터 얻었다. 모든 용액을 사용 전에 $0.2 \mu\text{m}$ 크기 주사기 필터를 통해 여과하였다. 하기 보고한 절차는 중합체 P(NDI2OD-T2)를 기반으로 하는 TFT에 대한 것이다. 반도체 용액 농도 및 용매를 변경할 수는 있지만, 다른 중합체에 대해 유사한 절차를 이용할 수 있다. 금속 증발 및 막 건조 단계($\leq 110^\circ\text{C}$)를 제외한 모든 소자 제작 공정을 주위 조건 하에서 수행하였다. 하기 표 2는 구조, 상이한 부품에 대한 재료 및 제조된 다양한 소자의 제작 방법을 요약한 것이다.

[0308]

표 2

엔트리	소자 구조	물질	유전체 ^a (d , nm)	P(NDI2OD-T2) ^b 증착	μf (cm^2/Vs)	I_{on}/I_{off} ^d (log10)	V_{on} (V)	V_T (V)	S_d (V/dec.)
1	BGTC	n ⁺⁺ -Si	SiO ₂ (300)	스핀 코팅	0.06-0.08	7	-20 ~ -15	-5~0	3-4
2	BGTC	n ⁺⁺ -Si	D1100 (700-800)	스핀 코팅	0.01-0.02	6-7	0 ~ +5	+10~+20	2-3
3	TGBC	유리	D2200 (350-450)	스핀 코팅	0.2-0.85	6-7	0 ~ +5	+5~+10	1-2
4	TGBC	PET	D2200 (350-450)	스핀 코팅	0.3-0.5	6-7	0 ~ +5	+5~+10	1-2
5	TGBC	PET	D2200 (1000-1200)	그라비아 (3 패스)	0.1-0.4	6-7	0 ~ +5	+5~+10	2-3
6	TGBC	PET	D2200 (1000-1200)	그라비아 (1 패스)	0.2-0.3	6-7	0 ~ +5	+5~+10	2-3
7	TGBC	PET	D2200 (350-450)	그라비아 (2 패스)	0.1-0.3	6-7	0 ~ +5	+5~+10	1-2
8	TGBC	PET	D2200 (350-450)	그라비아 (1 패스)	0.1-0.3	6-7	0 ~ +5	+5~+10	1-2
9	TGBC	PET	D2200 (1100-1200)	플렉소	0.1-0.3	5-6	+10 ~ +20	+25~+35	8-10
10	TGBC	PET	D2200 (400-900)	플렉소	0.1-0.3	5-7	0 ~ +5	+35 ~ +40	4-6
11	TGBC	PET	D2200 (1100-1200)	잉크젯	~0.1	~5	~ +10	~ +40	~10
12	TGBC	PETg	그라비아 D2200 (700-800)	그라비아 (1 패스)	0.1-0.5	6-8	0 ~ +5	+10 ~ +15	1-2
13	TGBC	PETg	그라비아 D2200 (1100-1200)	그라비아 (1 패스)	0.1-0.65	5-7	+5 ~ +10	+30 ~ +35	4-6

[0309]

[0310]

[0311]

실시예 3A. P(NDI2OD-T2)를 기반으로 하는 하부 게이트 상부 접촉부 트랜지스터

하부 게이트 상부 접촉부(BGTC) 박막 트랜지스터(TFT)를 열 성장 SiO₂(300 nm, 몬트코 실리콘 테크) 층을 포함하는 n⁺⁺-Si 기판 상에서 제작하였다. 이들 기판을 반도체 증착 전에 밤새 옥타데실트리클로로실란(OTS, 톨루엔 중 10 mM 용액, 수중 접촉 각 ~95°)으로 처리하였다. 엔트리 2(상기 표 2)의 하부 게이트 상부 접촉부 소자를 게이트로서 작용하는 n⁺⁺-Si 기판(몬트코 실리콘 테크) 상에서 제작하였다. 이들 기판 상에서 ActivInk™ 1100 디옥산 용액을 스핀 코팅(농도 디옥산 중 ~80-110 mg/ml, 1500-2000 rpm)시켜 ~700-800 nm 두께의 게이트 유전체 층을 얻었다. 그 다음, 이들 막을 UV 광($\lambda = 300$ nm)으로 가교시키고, 진공 오븐(110℃, 10 분)에서 건조시켜 강건하고 완전히 불용성인 유전체 층을 얻었다. 막 유전율(ϵ)은 ~3.3-3.5였다. 모든 BGTC 소자를, 스핀 코팅(농도 DCB-CHC 혼합물 중 ~5-10 mg/ml, 1500-2000 rpm, 1 시간 동안 ~110℃의 진공 오븐에서 건조시킨 막, 막 두께 = 40-80 nm) 및 웨도우 마스크를 사용하는 Au 소스 및 드레인 접촉(30 nm 두께)에 의해 P(NDI2OD-T2) 층 증착을 이용하여 완성하였다. 채널 길이 및 폭은 각각 25 내지 75 μ m 및 0.5 내지 1.5 mm여서 W/L = 20 이었다.

[0312]

실시예 3B. P(NDI2OD-T2)를 기반으로 하는 상부 게이트 하부 접촉부 트랜지스터

[0313]

상부 게이트 하부 접촉부(TGBC) TFT를 유리(PGO 유리) 및 PET(듀폰 또는 다른 공급자) 기판 상에서 제작하였다. 기판 공급원에 따라, 이는 받은 대로 사용하거나, 또는 우선 ~400 nm 두께의 ActivInk™ 1100 막(상기 기재한 대로 경화시킴)의 증착 후 열 증발 Au 소스-드레인 접촉부(30 nm 두께)의 증착에 의해 평탄화시켰다. 이 기판을 스핀 코팅(BGTC 소자에 대한 조건 참조), 그라비아 인쇄(DCB-CHC 혼합물 중 농도 ~1-2% w/w, 아닐록스 힘 = 50-100 N, 인쇄 속도 0.2 m/s, 아닐록스 실린더 402.110 IGT 프린터), 플렉소 인쇄(DCB-CHC 혼합물 중 농도 ~5-9% w/w, 아닐록스 힘 = 100-150 N, 인쇄력 = 30-100 N, 인쇄 속도 0.2 m/s, 아닐록스 실린더 402.110 IGT 프린터) 및 잉크젯 인쇄(DCB-CHC 혼합물 중 농도 ~0.1-0.2% w/w, 액적 크기 = 5 pL, Dimatix 2800 시리즈 프린터)에 의해 증착된 반도체 층으로 코팅하였다. 통상적인 반도체 막 두께는 40 내지 120 nm이다. 그라비아 인쇄

실험에 대해, 상이한 반도체 인쇄 패스(1 내지 3)를 시험하여 다양한 반도체 막 두께(각각 ~80 내지 ~200 nm)를 얻었다. 다음으로, 유전체 층을 스핀 코팅 또는 그라비아 인쇄하여 400 내지 1200 nm 두께의 막을 얻었다. 막 유전율(ϵ)은 ~3.0-3.2였다. 웨도우 마스크를 통해 패터닝된 Au 게이트 접촉부(~30 nm 두께)를 증착시켜 소자 구조물을 완성하였다. 채널 길이 및 폭은 각각 25 내지 75 μm 및 0.5 내지 1.5 mm여서 $W/L = 20$ 이었다.

[0314] 실시예 3C. P(NDI2OD-T2)를 기반으로 하는 인버터의 제작

[0315] 상보형 인버터의 제작을 위해, 스핀 코팅(DCB 중 농도 ~1% w/w, 1500 내지 2000 rpm) 및 그라비아 인쇄(DCB 중 농도 ~1-2% w/w, 1500-2000 rpm)에 의해 P3HT(p-채널) 트랜지스터를 제작하였다. 상기 기재한 바와 같이 하여 n-채널 소자를 제작하였고, 이를 공통 게이트 라인(Au, 30 nm)으로 p-채널 TFT와 연결하였다.

[0316] 실시예 4: 소자 특성화

[0317] Keithley 4200 반도체 특성화 시스템을 이용하여 하부 게이트 소자에 관한 모든 전기/TFT 특성화를 수행하였다. 4200 SCS 시스템은 3개의 소스 측정 유닛(SMU)으로 구성되어 있었고, 이들 모두에는 원격 전치 증폭기가 구비되어 있었다. 시험 시스템의 다른 주요한 부품은 Signatone 프로브 스테이션이었다. 트라이엑스(triax) 케이블 및 프로브를 모든 전극에 사용하여 1 단계의 차폐를 제공하였다. 암(dark)/금속 상자 인클로저(enclosure)를 사용하여 노광을 회피하고 주위 소음을 추가로 감소시켰다. 암 상자는 전치 증폭기로부터 트라이엑스 프로브 선단까지 내내 일관된 트라이엑스 차폐를 유지하기 위한 트라이엑스 케이블 피드스루(feedthrough) 패널을 구비하였다. 광학 x선 회절(WA-XRD) 및 원자력 현미경(AFM)에 의해 반도체 막 형태 및 미세 구조를 조사하였다. Ni-여과된 Cu K α 방사선을 구비한 Rigaku ATXG 박막 회절계를 이용하여 박막 XRD 특성화를 수행하였다. Si 캔틸레버를 구비한 JEOL-SPM5200으로부터 AFM 상을 찍었다. Veeco Dektak 150을 이용한 프로필로메트리(profilometry)에 의해 막 두께를 측정하였다.

[0318] 표준 전계 효과 트랜지스터 식에 의해 트랜지스터 운반자 이동도(μ)를 계산하였다. 종래의 금속-절연체-반도체 FET(MISFET)에서는, 통상적으로 상이한 V_G 에서 I_{DS} 대 V_{DS} 곡선에 직선 및 포화 구간(regime)이 존재한다(여기서 I_{DS} 는 소스-드레인 포화 전류이고, V_{DS} 는 소스와 드레인 사이의 전위이고, V_G 는 게이트 전압임). V_{DS} 가 클 경우, 전류가 포화되고, 이는 하기에 의해 제공된다:

[0319] 수학적식 1

$$[0320] (I_{DS})_{\text{포화}} = (WC_i/2L) \mu (V_G - V_t)^2$$

[0321] 상기 식 중, L 및 W는 각각 소자 채널 길이 및 폭이고, C_i 는 게이트 절연체의 전기 용량이고, V_t 는 임계 전압이다. 이동도(μ)는 상기 수학적식 1을 재정렬하여 포화 구간에서 계산하였다:

[0322] 수학적식 2

$$[0323] \mu_{\text{포화}} = (2I_{DS}L)/[WC_i(V_G - V_t)^2]$$

[0324] 임계 전압(V_t)은 V_G 대 $(I_{DS})^{1/2}$ 의 플롯의 직선 영역의 x 절편으로서 추정할 수 있다.

[0325] 상기 표 2는 전계 효과 전자 이동도(μ_e , 지시하지 않으면 포화 상태), 전류 온오프 비($I_{on}:I_{off}$), 켜짐 전압(V_{on}), 임계 전압(V_t) 및 서브 임계 스윙(subthreshold swing, S)을 비롯한 주위 조건 하에서 측정된 트랜지스터 성능 변수를 요약한 것이다. 통상적인 Si/SiO₂(대조 소자, 도 8) 및 Si/ActivInk™ D1100 기판 상에서의 BGTC TFT의 전자 이동도는 0.02 내지 0.08 cm^2/Vs 로 변경될 수 있고, $I_{on}:I_{off}$ 비는 $\sim 10^6$ - 10^7 (엔트리 1 및 2, 표 2)이었다. 이들 데이터는 제1 n-채널 중합체 반도체로서의 P(NDI2OD-T2)가 통상적인 유기 용매로부터 용이하게 가공 가능하며 주위 조건 하에서 기능함을 증명함을 주지해야 한다. 넓은 온도 범위에 걸쳐 P(NDI2OD-T2) 반도체 층 열 어닐링 처리에 의해 영향을 받는 소자 성능은 무시할 만한 것으로 밝혀진 것이 더욱 중요하다[표 2의 엔트리 1의 소자 어레이에 대해 $\mu_e(T_a) = 0.047$ - $0.049(110^\circ\text{C})$, 0.036 - $0.047(150^\circ\text{C})$, 0.037 - $0.085(210^\circ\text{C})$ cm^2/Vs]. 이 결과는 열 어닐링 처리시의 미세 구조 및 중합체 막 형태의 최소 편차 및 300°C 이하의 열 전이의 P(NDI2OD-T2) DSC 플롯에서의 부재와 일치한다. 상이한 T_a 에서 어닐링 처리한 막의 원자력 현미경 관찰 상은 유사한 섬유 유사

형태를 나타냈다. 또한, 상당하는 광각 x선 회절 스캔은 모든 막 열 어닐링 처리 조건 하에서 무시할 만한 브래그(Bragg) 반사 세기를 드러냈다(도 9). 당업자는 이들 중합체를 삽입한 막의 무정질 성질로 인해 본 교시의 중합체의 높은 전자 이동도를 예상하지 못 했었음을 또한 주지해야 한다.

[0326]

몇 개의 TGBC 소자 구조물을 제작하고 최적화하였다(엔트리 3 내지 13, 표 2). 도 10은 유리/Au 기판(엔트리 3, 표 2) 상에 반도체 및 유전체 층 모두를 스핀 코팅하여 제작된 TGBC TFT에 대한 대표적인 출력(도 10a) 및 이동(도 10c) 전류-전압 플롯을 도시한다. 이들 소자는 매우 높은 성능을 나타냈고, 평균 μ_e 가 $\sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $I_{on}:I_{off}$ 가 $\sim 10^7$ 이며, V_{on} 이 $\sim +3 \text{ V}$, V_{th} 가 $\sim +7 \text{ V}$ 이고, $S < 2 \text{ V/dec}$ 이며 수율이 100%에 이르렀다. 상이한 배위로부터 얻은 몇 개의 소자는 심지어 μ_e 가 $\sim 0.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이고 $I_{on}:I_{off} > 10^6$ 이었다. PET 플라스틱 기판(엔트리 4, 표 2, 도 10d) 상에서의 TGBC TFT에 대해서도 유사한 소자 성능 및 소자 수율이 달성되었다. 발명자의 지식으로, 매우 얇은 스핀 코팅 유전체 층($< 200 \text{ nm}$)을 기반으로 하는 TGBC TFT를 우선 제작하였다(도 10e). 결과로 나온 TFT는 $< 10 \text{ V}$ 에서 작동하였고, $\sim 280 \text{ mV/dec}$ 만큼 낮은 S 를 달성하였다. 비최적화 TFT 구조물에도 불구하고, 이들 소자 모두에서 게이트 누설 전류(I_{sg})는 드레인 전류(I_{sd})보다 적어도 2 내지 3 차수 낮은 정도였고, 이는 유전체 층의 큰 파괴 전계(breakdown field)와 일치하였다($E_{ 파괴 } > 4 \text{ MV/cm}$).

[0327]

요약하면, 본 발명의 중합체를 기반으로 하는 TFT는 우수한 전계 효과 특성을 나타냈다. 통상적인 Si-SiO₂ 기판에 증착된 분자 반도체를 기반으로 하는 최고의 n-채널 소자에 가깝고 이제까지 보고된 최고의 단일 결정 n-채널 트랜지스터보다 단지 $\sim 2 \times$ 낮은(TCNQ에 대해 진공 하에서 $\mu_e \sim 1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) 이들 TFT의 전자 이동도가 특히 주목할 만하다. 또한, 이들 소자는 그 자체로 큰 μ_e 를 갖지 않는다는 것도 주목해야 한다. 큰 이동도와 매우 낮은 임계 전압의 조합 및 단계식 켜짐 장치(steepest turn-on set)의 조합이 이들 소자를 다른 현재 이용 가능한 중합체 소자와 구별 짓는다.

[0328]

유기 반도체를 기반으로 하는 전자 제품에는 중요하지만 n-채널 트랜지스터에는 특히 도전적인 이슈는 안정성이다. 본 발명의 중합체를 기반으로 하는 TFT의 안정성을 시험하기 위해, 유리(엔트리 3, 표 2) 상의 TGBC TFT를 주위 조건 하에서 보관하고, 제작 후 수 개월에 걸쳐 소자 성능을 정기적으로 모니터링하였다. 도 10c는 제작 9 및 16 주 후 동일한 소자의 대표적인 I-V 이동 플롯을 도시하는데, 이는 상당한 I_{sd} 차이가 없음을 보여준다. 도 10f는 동일한 기간에 걸친 전체 어레이에 대한 평균 TFT 성능 변수(μ_e , $I_{on}:I_{off}$ 및 V_{on})를 도시하는데, μ_e 및 $I_{on}:I_{off}$ 에는 상당한 통계적 편차가 없고 $\sim +4.5 \text{ V}$ 에서($\sim +2.5 \text{ V}$ 부터) 안정화되는 V_{on} 의 매우 적은 증가가 있음을 보여준다. 또한, 증가된 상대 습도(RH, $\sim 0\% \rightarrow 98\%$) 분위기 하에서 공기 중 소자 안정성을 모니터링하였다. 도 10g는 표 2의 엔트리 4의 PET 상의 소자에 대한 전자 이동도 대 RH를 도시한다. 이 플롯은 $\sim 70\%$ RH까지 소자 특성의 붕괴가 없었음($\mu_e \sim 0.30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)을 보여주는데, 이는 O₂ 및 습도의 존재 하에 주위 조건 하에서 P(NDI2OD-T2) TFT가 적절히 작동함을 증명한다. $\sim 98\%$ RH에서, 전자 이동도는 원래 값으로부터 $\sim 3 \times$ 하강하였다($\mu_e \sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). 이들 소자를 110°C에서 공기 중에서 밤새 소성시키면 원래 성능이 부분적으로 복구되었다($\mu_e \sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).

[0329]

실시예 4: 인쇄 가능 소자의 제작

[0330]

본 발명의 중합체는 높은 용해도, 낮은 반도체 막 경화 온도, 및 강성 및 가요성 기판[표 2의 엔트리 3(유리) 대 4(PET)] 상에서의 유사한 운반자 이동도의 독특한 조합을 나타내기 때문에, TFT 제작을 위해 반도체 막을 가공하기 위한 다양한 인쇄법을 조사하였다.

[0331]

반도체 농도 및 용매 혼합물(DCB-CHC 중 1 내지 2% w/w), 인쇄 속도 및 힘, 및 PET/Au(소스-드레인 접촉부) 기판 상에서의 그라비아 실린더의 패스 회수를 제어하여 P(NDI2OD-T2) 용액의 그라비아 인쇄를 최적화하였다. 인쇄에 의한 성공적인 TFT 제작을 위해, 평활하고 균일한 반도체 막 형태 뿐 아니라 완전한 기판 덮임율을 달성하여 무편향 게이트 유전체 막이 상부에 증착 가능하도록 하는 것이 필요하다. 또한, 게이트 유전체 박층을 인쇄 반도체를 이용한 TFT 제작에 이용할 수 있는지가 중요한 문제이다. 이는 저 전압 TFT 작동과 관련되어 있다.

[0332]

본 발명의 중합체의 그라비아 인쇄 막의 사진 상은 적당한 중합체 막 형태를 제공하기 위한 반도체 잉크 제점도 및 그라비아 실린더 셀 부피의 중요성을 증명한다. PET/Au 기판 상의 최적화된 그라비아 인쇄 P(NDI2OD-T2) 막 대 스핀 코팅 P(NDI2OD-T2) 막의 AFM 상은 양쪽 막이 섬유 유사 형태를 나타내며 중합체 도메인 크기가

Si-SiO₂/OTS 기판 상의 스핀 코팅 막에 대해 이전에 관찰되었던 것보다 $\sim 10\times$ 작음을 보여준다. 또한, 그라비아 인쇄 막은 그라비아 실린더 제작술(topography)로 인해 주기적인 피팅(~ 80 nm 두께 막에 대한 깊이가 겨우 ~ 2 nm)을 나타낸다. 그러나, 양쪽 막은 유사하게 평활하여($20\times 20 \mu\text{m}^2$ 면적에 대한 rms 조도 $\sim 1\text{--}2$ nm), 충실도가 높은 $\sim 1 \mu\text{m}$ 두께 ActivInk™ D2200 유전체 층(표 2의 엔트리 5 및 6, 소자 수율>95%)을 갖는 TGBC TFT를 제작할 수 있었다. 동일한 축적 운반자 밀도에 대한 이동 플롯은 상이한 유전체 층 두께를 갖는 TFT에 필적하였다[도 11a는 매우 얇은 유전체 막(~ 400 nm)도 사용할 수 있음을 증명함(표 2의 엔트리 7 및 8, 소자 수율>85%)]. 이들 TFT 모두는 μ_e 가 $\sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $I_{\text{on}}:I_{\text{off}} > \sim 10^6$ 및 $V_{\text{on}} \sim 0 \sim +5$ V의 주목할 만한 성능을 나타냈다.

[0333]

도 11b는 표준 FET 식을 이용하여 계산된 2개의 대표적인 스핀 코팅 및 그라비아 인쇄 소자에 대한 포화[$\mu_e(\text{sat})$] 및 직선[$\mu_e(\text{lin})$] 영역 이동도의 게이트 전압 의존성을 도시한다. 도 10 및 11a에 도시된 이동 플롯과 조합시, 이들 데이터는 반도체-절연체 및 반도체-접촉부 계면 모두의 높은 품질을 나타냈다. 첫번째로, 가장 큰 값 및 매우 작은 서브 임계 스윙으로의 $\mu_e(\text{sat})$ 의 빠른 증가는 D2200/P(NDI2OD-T2) 계면에서의 얇은 트랩 상태(shallow trap state)의 매우 낮은 밀도를 명백히 시사하였다. S 값에 대해 계산된, 이들 소자에 대한 실온에서의 트랩 전하 밀도(N_t^{max})는 $\sim 0.5\text{--}2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 이었다. 두번째로, 직선 및 포화 이동도는 스핀 코팅 및 인쇄 소자 양쪽에 대해 유사하였다. 임의의 특정 이론에 구속시키려는 것은 아니지만, 일반적으로 직선 영역에서의 채널 전도성이 높으면, 접촉부가 소자 저항의 상당한 분율을 제공하는 소자에 대한 추정 이동도가 더 낮아진다. 이 효과는 스핀 코팅 소자에 대해 존재하지만, $\mu_e(\text{sat})$ 및 $\mu_e(\text{lin})$ 사이의 차이는 시험한 전도성 범위에 걸쳐 최소($\sim 5\%$)였다. 이 결과를 출력 특성의 저 V_{SD} 영역(도 10b)의 유의 이차 곡률의 부족과 짝지으면 접촉부의 고품질이 증명된다. V_{SG} 와의 이동도 편차는 그라비아 인쇄 소자에 대해 더욱 현저하였다. 엇갈림(staggered) TFT 구조물(예컨대 TGBC)에서, 지나치게 두꺼운 반도체 막은 전기 특성에서 더 높은 접촉 저항으로서 나타난다.

[0334]

반도체 층을 플렉소 인쇄(DCB-CHC 중 5 내지 9% w/w, 표 2의 엔트리 9) 및 잉크젯 인쇄(DCB 중 0.1 내지 0.2% w/w, 표 2의 엔트리 10)하여 TGBC TFT를 또한 제작하였다. 플렉소 인쇄 막 형태는 플렉소 인쇄 판 표면의 원형 패턴을 뚜렷이 나타냈다. 플렉소 인쇄 P(NDI2OD-T2) 막은 꽤 균일하고 스핀 코팅/그라비아 인쇄 막보다 단지 약간 덜 평활하여(rms 조도 = $4\text{--}6$ nm, 도 11b), 양호한 소자 수율(>70%)을 제공할 수 있었다. 본 발명자의 비최적화 프린터를 이용하는 잉크젯 인쇄는 더 거칠고 훨씬 덜 균일한 형태와 함께 채널 영역의 단지 부분적인 균일 덮임율(rms 조도 = $8\text{--}9$ nm)을 가져왔다. 플렉소 인쇄 및 잉크젯 인쇄 TFT 모두 일상적으로 $>0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전자 이동도 및 허용 가능한 소자 특성을 제공하였다(도 11a).

[0335]

반도체 및 유전체 층이 그라비아 인쇄된 완전 인쇄(또는 전인쇄) 소자도 제작 및 시험하였다. 대표적인 소자의 이동 플롯을 도 11c에 도시하는데, 이는 $\sim 0.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (평균 $\sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)만큼 높은 μ_e 및 $I_{\text{on}}:I_{\text{off}} > 10^6$ (표 2의 엔트리 12 및 13)을 나타낸다. 모든 그라비아 인쇄 소자는 스핀 코팅 TFT만큼 안정하였고 무시할 만한 게이트 누설($<0.1 \mu\text{A}$) 및 I-V 이력 현상(<5%)을 나타냈으며, 이는 두 그라비아 인쇄 막 사이의 계면 품질이 우수함을 확인시켜 줌(도 12)을 주지해야 한다.

[0336]

폴리(3-헥실티오펜)(P3HT)을 정공 수송 반도체로서 사용하고 Au/ActivInk™ D2200을 접촉부/유전체 재료로서 사용하여 p-채널 TGBC 중합체 트랜지스터를 제작하였다. 이들 TFT는 $\sim 0.01\text{--}0.08 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 정공 이동도, $I_{\text{on}}:I_{\text{off}} = 10^2\text{--}10^3$, 및 $V_{\text{on}} = -20 \sim -5$ V를 나타냈다. P3HT(p-채널) 및 P(NDI2OD-T2)(n-채널) 트랜지스터를 구비하는 상보형 인버터도 하기 두 가지 절차에 따라 제작하였는데, 하나는 p-채널/n-채널 반도체 및 유전체 층 모두를 스핀 코팅하였고 나머지는 모든 층을 그라비아 인쇄하였다. 모든 소자 인버터에 대해, 논리 "1"(10 내지 40 V) 및 논리 "0"(0 V) 사이를 전환하기 위한 반응이 명확히 관찰되었다(도 13a 및 13c). 모든 인버터는 적은 이력 현상을 나타냈다. 그라비아 인쇄(도 13b) 및 스핀 코팅(도 13d) 소자에 대한 전압 이득은 매우 컸고($dV_{\text{OUT}}/dV_{\text{IN(max)}} > \text{각각 } 25 \text{ 및 } 45$), 이는 더욱 복잡한 논리 회로에서 추후 단계를 전환시키는 데에 이들 소자를 이용할 수 있음을 의미한다.

[0337]

실시예 5: 추가 소자의 제작

[0338]

유리 기판 상에서 스핀 코팅(DCB 중, 7 mg/ml)에 의해 P(NDI2OD-TZ2)를 사용하여 TGBC TFT를 제작하였다. 전자 이동도는 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하이고 $I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$ 는 $\sim 2 \times 10^5$ 으로 측정되었다. 예시적인 이동 및 출력 플롯을 도 14에 도시

한다.

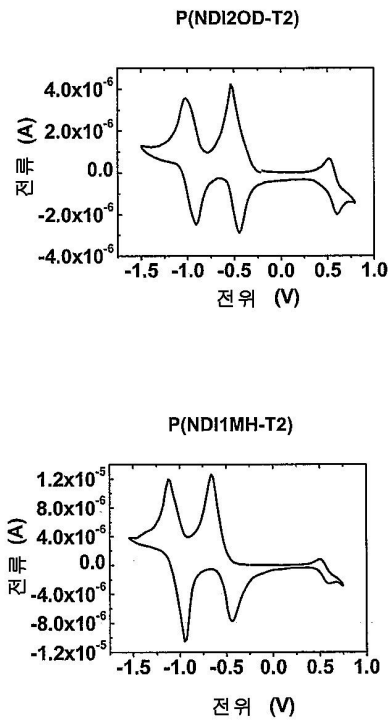
[0339] P(NDI20D-T1)로 제작된 유사한 TGBC TFT의 이동 및 출력 플롯을 도 15에 도시한다. 전자 이동도는 $0.015 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하이고 $I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$ 는 $\sim 2 \times 10^5$ 으로 측정되었다.

[0340] P(NDI20D-TVT)로 유사한 TGBC TFT를 제작하였다. 이동 및 출력 플롯(n형)을 도 16에 도시한다. 전자 이동도는 약 0.295 내지 약 $0.338 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이고 온/오프 비는 약 3×10^3 으로 측정되었다.

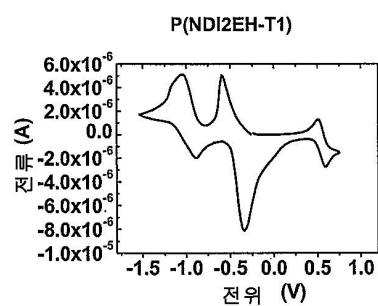
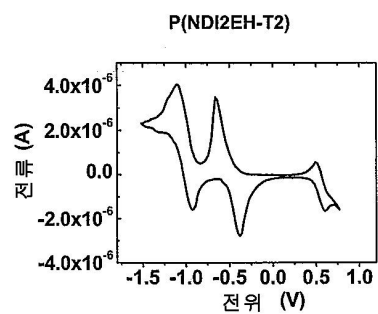
[0341] 본 교시는 이의 사상 또는 필수적인 특징에서 벗어나지 않는 한 다른 특정 형태의 구체예를 포함한다. 따라서, 상기 구체예는 모든 측면에서 본 명세서에 기재된 본 교시를 한정하는 것이기 보다는 예시적인 것으로 고려되어야 한다. 따라서, 본 발명의 범위는 상기 명세서가 아니라 청구 범위에 의해 나타나며, 청구 범위와 등가인 의미 및 범위 안에 드는 변화도 본 발명에 포함시키고자 한다.

도면

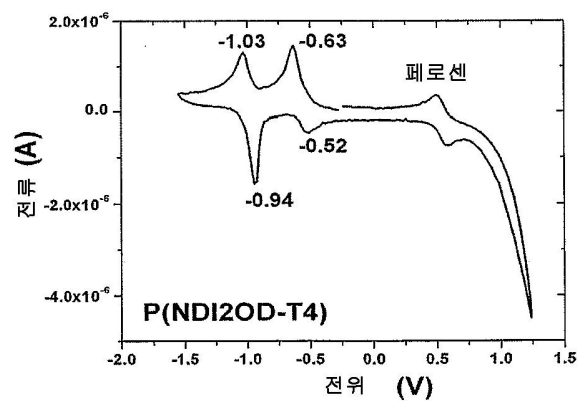
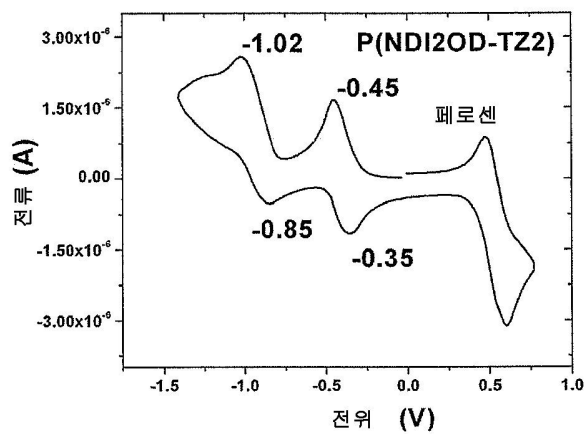
도면1



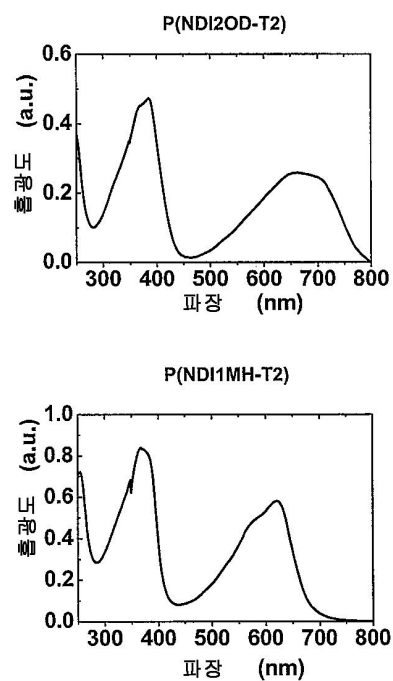
도면2



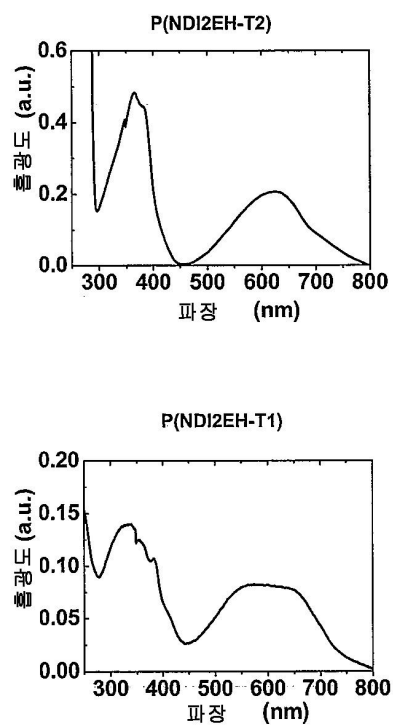
도면3



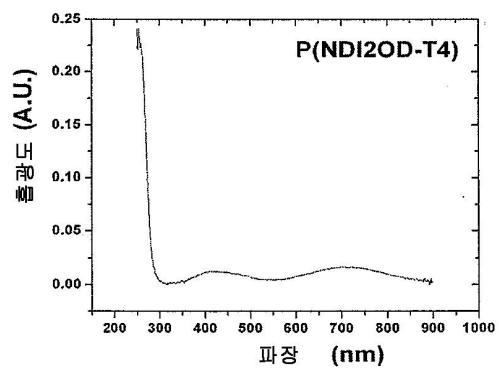
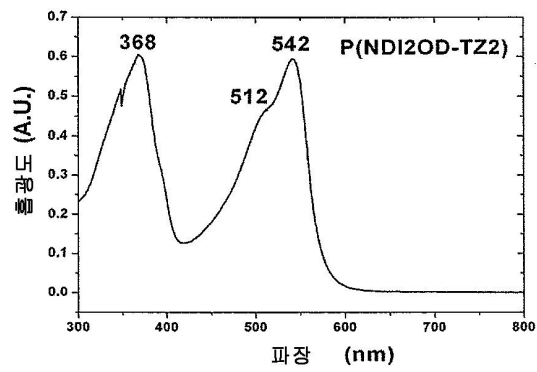
도면4



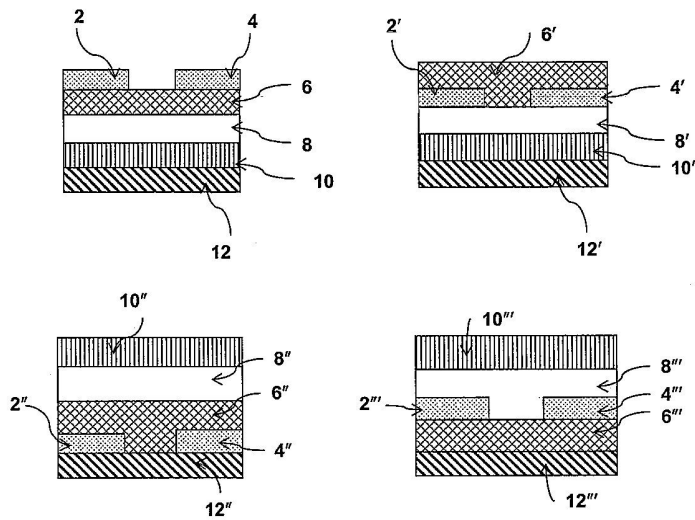
도면5



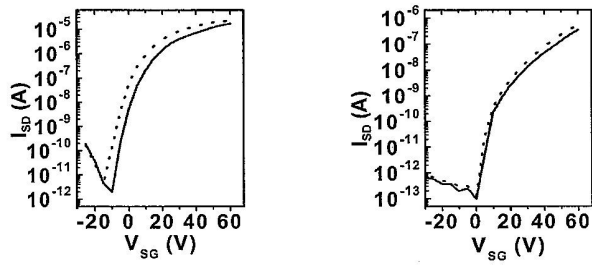
도면6



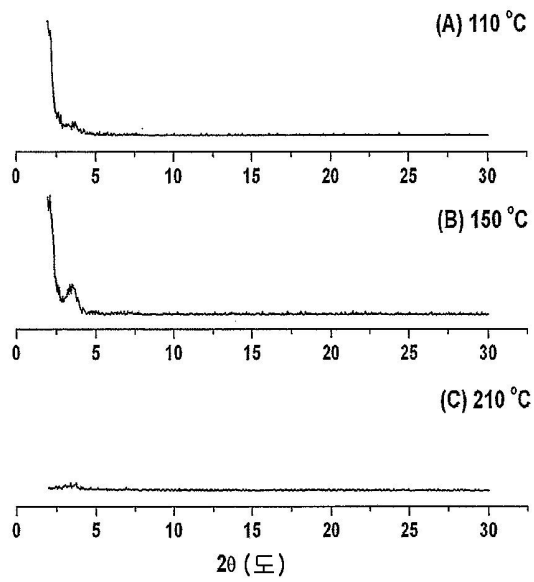
도면7



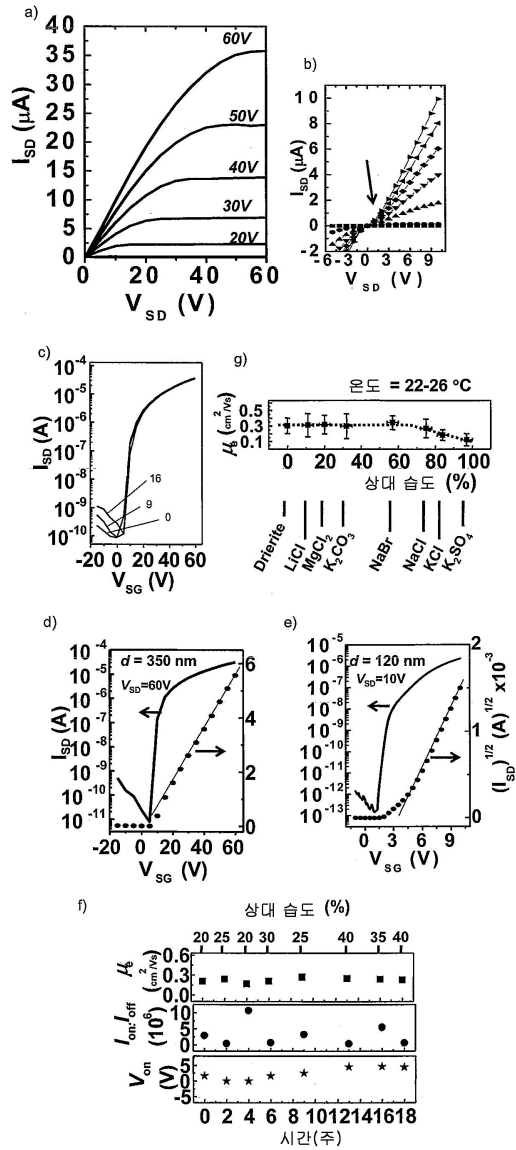
도면8



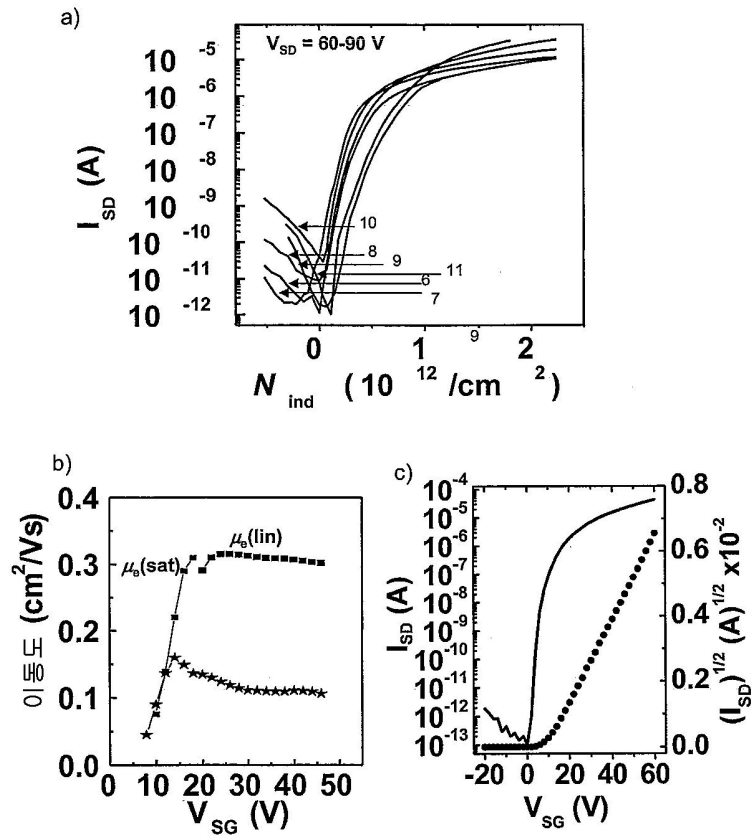
도면9



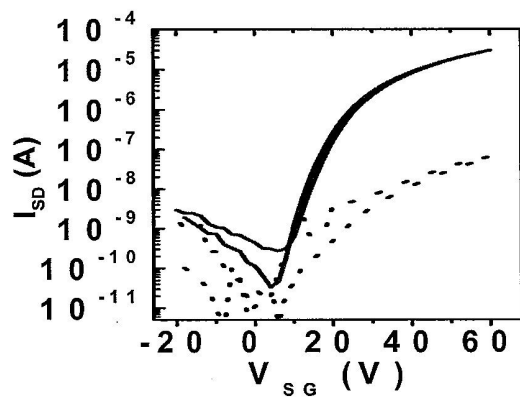
도면10



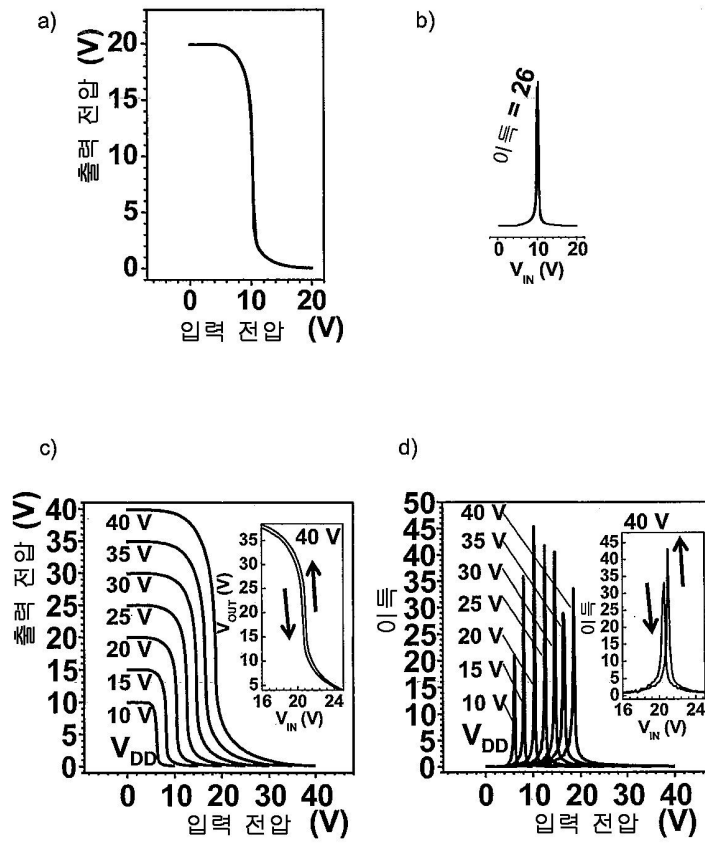
도면11



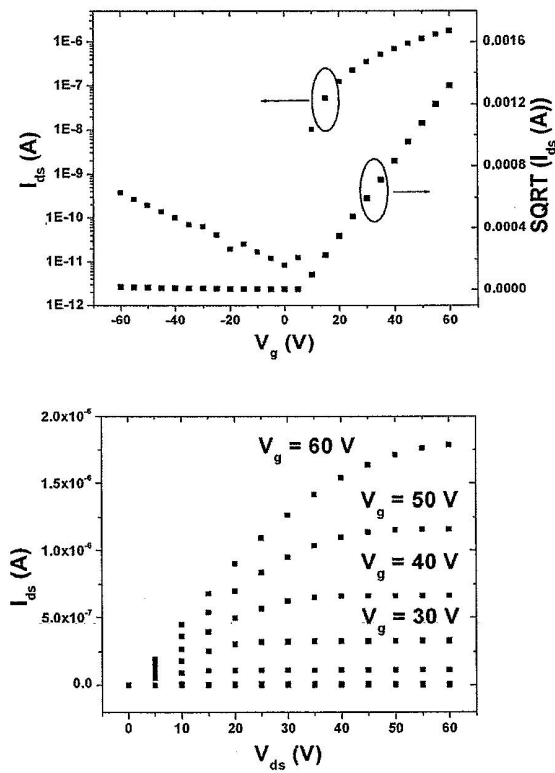
도면12



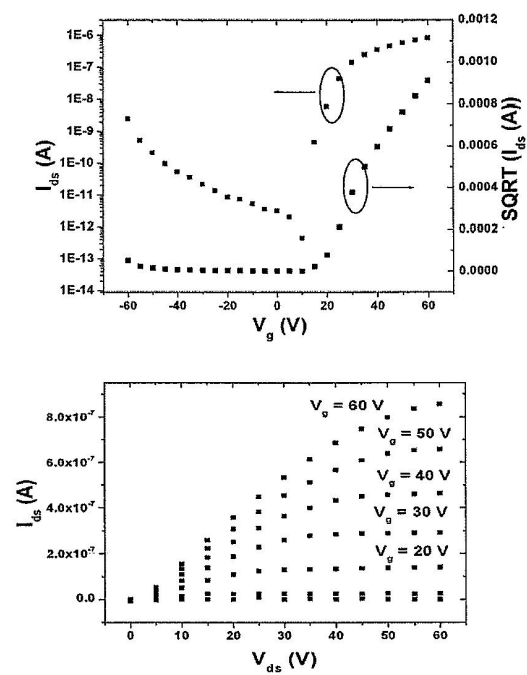
도면13



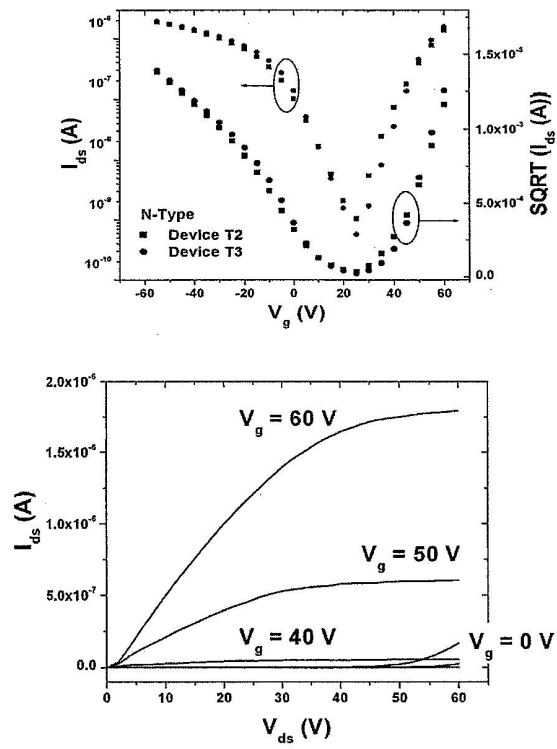
도면14



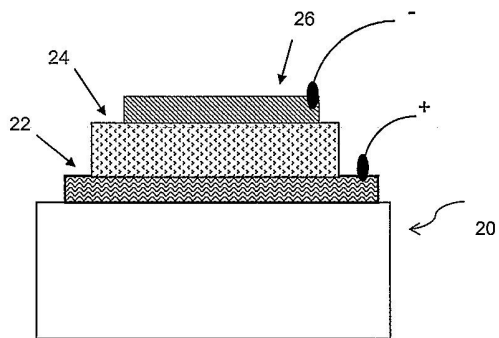
도면15



도면16



도면17



도면18

