

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0063579 (43) 공개일자 2014년05월27일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C07D 513/04</i> (2006.01) <i>C07D 495/04</i> (2006.01) <i>H01L 51/30</i> (2006.01)		(71) 출원인 메르크 파텐트 게엠베하 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(21) 출원번호 10-2014-7002266		(72) 발명자 왕 창성 영국 디에이치6 5이비 더럼 바우번 에드워드 애비뉴 3
(22) 출원일자(국제) 2012년05월30일 심사청구일자 없음		블로윈 니콜라스 영국 에스오16 7데이 사우샘프턴 윈체스터 로드 409 플랫 1 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2014년01월27일		(74) 대리인 특허법인코리아나
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/002290		
(87) 국제공개번호 WO 2013/000532 국제공개일자 2013년01월03일		
(30) 우선권주장 11005251.1 2011년06월28일 유럽특허청(EPO)(EP)		
전체 청구항 수 : 총 29 항		
(54) 발명의 명칭 유기 반도체로서의 인다세노 유도체		

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 디알킬리덴-s-인다세노디히테로아렌 기를 함유하는 신규한 유기 반도체 화합물, 이의 제조 방법 및 여기에서 사용된 추출물 또는 중간체, 이를 함유하는 중합체, 배합물, 혼합물 및 제형, 유기 전자(OE) 소자, 특히 유기 광발전(OPV) 소자에서 반도체로서의 상기 화합물, 중합체, 배합물, 혼합물 및 제형의 용도, 및 이러한 화합물, 중합체, 배합물, 혼합물 또는 제형을 포함하는 OE 및 OPV 소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

드라바리 만수르

영국 에스오30 3엔이 사우샘프턴 웨스트 엔드 왓치
메드 47

티어니 스티븐

영국 에스오16 4비에스 사우샘프턴 칼리슬 로드 컴
프턴 하우스 8

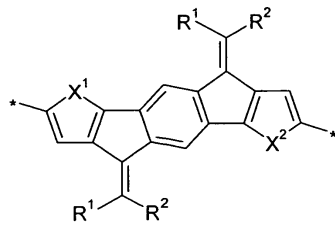
넨슨 라라

영국 에스오16 3엘에스 사우샘프턴 바셋 우드 로드
1 화이트 랫지 플랫 4

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I 의 2가 단위를 하나 이상 포함하는 화합물:



I

[식 중:

X^1 및 X^2 는 서로 독립적으로 O, S, Se, Te 또는 CH=CH 이고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로, 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, 탄소수 1 내지 30 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 (여기서, 하나 이상의 비인접 C 원자는 임의로는 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CY¹=CY²- 또는 -C≡C- 에 의해 대체되고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 임의로는 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 대체됨) 을 나타내거나, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 각 경우에 동일 또는 상이하게, 4 내지 20 개의 고리 원자를 갖는 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 (이는 임의로는 치환됨) 를 나타내거나, R^1 및 R^2 는 함께 탄소수 1 내지 20 의 치환족 기 (이는 임의로는 플루오르화 또는 알킬화됨) 를 형성하고,

Y^1 및 Y^2 은 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN 이고,

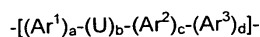
R^0 및 R^{00} 은 서로 독립적으로, H 또는 임의 치환된 C₁₋₄₀ 카르빌 또는 히드록카르빌임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 제 1 항에 정의된 바와 같은 화학식 I 의 단위 하나 이상을 포함하는 중합체인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 하기 화학식 II 의 단위 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 화합물:



II

[식 중,

U 는 제 1 항에 정의된 바와 같은 화학식 I 의 단위이고,

Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 은 각 경우에 동일 또는 상이하게 및 서로 독립적으로, U 와 상이하고, 바람직하게는 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖고, 임의로는 바람직하게는 하나 이상의 기 R^S 에 의해 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴이고,

R^S 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, F, Br, Cl, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(O)NR⁰R⁰⁰, -C(O)X⁰, -C(O)R⁰, -NH₂, -NR⁰R⁰⁰, -SH, -SR⁰, -SO₃H, -SO₂R⁰, -OH, -NO₂, -CF₃, -SF₅, 탄소수 1 내지 40 의 임의 치환 실릴, 카르빌 또는 히드록카르빌 (이는 임의 치환되고, 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 포함함), 또는 P-Sp- 이고,

R^0 및 R^{00} 은 서로 독립적으로, H 또는 임의 치환된 C₁₋₄₀ 카르빌 또는 히드록카르빌이고,

P 는 중합성 또는 가교성 기이고,

Sp 는 스페이서 기 또는 단일 결합이고,

X⁰ 는 할로젠, 바람직하게는 F, Cl 또는 Br 이고,

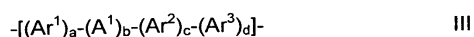
a, b, c 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 0, 1 또는 2 이고,

d 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 0 또는 1 내지 10 의 정수이고,

여기서, 중합체는 b 가 1 이상인 화학식 II 의 반복 단위 하나 이상을 포함함].

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 추가적으로 화학식 III 으로부터 선택된 반복 단위 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 화합물:



[식 중,

Ar¹, Ar², Ar³, a, b, c 및 d 는 제 3 항에서 정의된 바와 같고, A¹ 은 U 및 Ar¹⁻³ 와 상이하고 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖고, 임의로는 제 3 항에 정의된 바와 같은 기 R^S 하나 이상에 의해 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, 전자 공여체 특성을 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기로부터 선택되고, 여기서 중합체는 b 가 1 이상인 화학식 III 의 반복 단위 하나 이상을 포함함].

청구항 5

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 IV 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



[식 중,

A 는 제 1 항에 정의된 바와 같은 화학식 I 의 단위이고,

B 는 A 와 상이하고 임의 치환되는 하나 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기를 포함하는 단위이고, 바람직하게는 제 4 항에 정의된 바와 같은 화학식 III 으로부터 선택되고,

x 는 0 초과 및 1 이하이고,

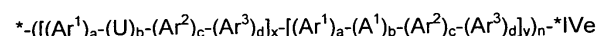
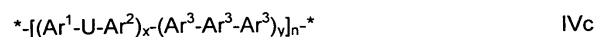
y 는 0 이상 및 1 미만이고,

x+y 는 1 이고,

n 은 1 초과 및 정수임].

청구항 6

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

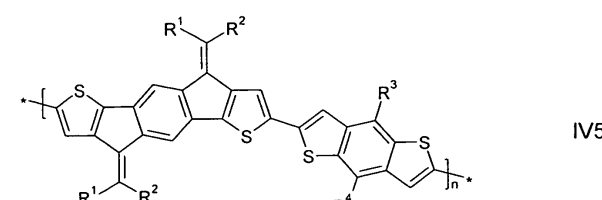
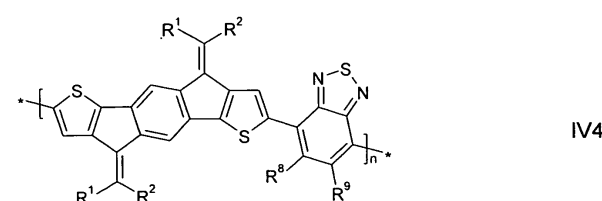
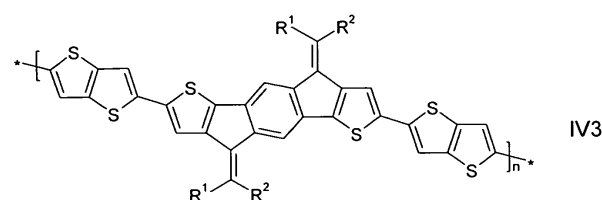
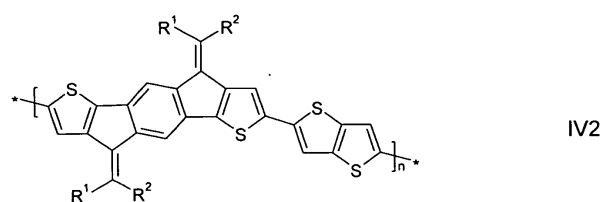
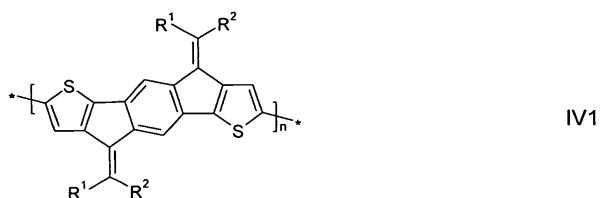


[식 중, U, Ar¹, Ar², Ar³, a, b, c 및 d 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 제 5 항에서 주어진 의미 중 하나를

갖고, A^1 은 각 경우에 동일 또는 상이하게 제 4 항에서 주어진 의미 중 하나를 갖고, x , y 및 n 은 제 5 항에서 정의된 바와 같고, 여기서 이러한 중합체는 교대 또는 무작위 공중합체일 수 있고, 화학식 IVd 및 IVe 에서 하나 이상의 반복 단위 $[(Ar^1)_a-(U)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]$ 및 하나 이상의 반복 단위 $[(Ar^1)_a-(A^1)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]$ 의 b 는 1 이상임].

청구항 7

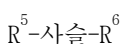
제 2 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



[식 중, R^1 및 R^2 는 제 1 항에 주어진 의미를 갖고, n 은 제 5 항에 정의된 바와 같고, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 제 1 항에서 R^1 에 대해 주어진 의미 중 하나를 가짐].

청구항 8

제 2 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 V로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



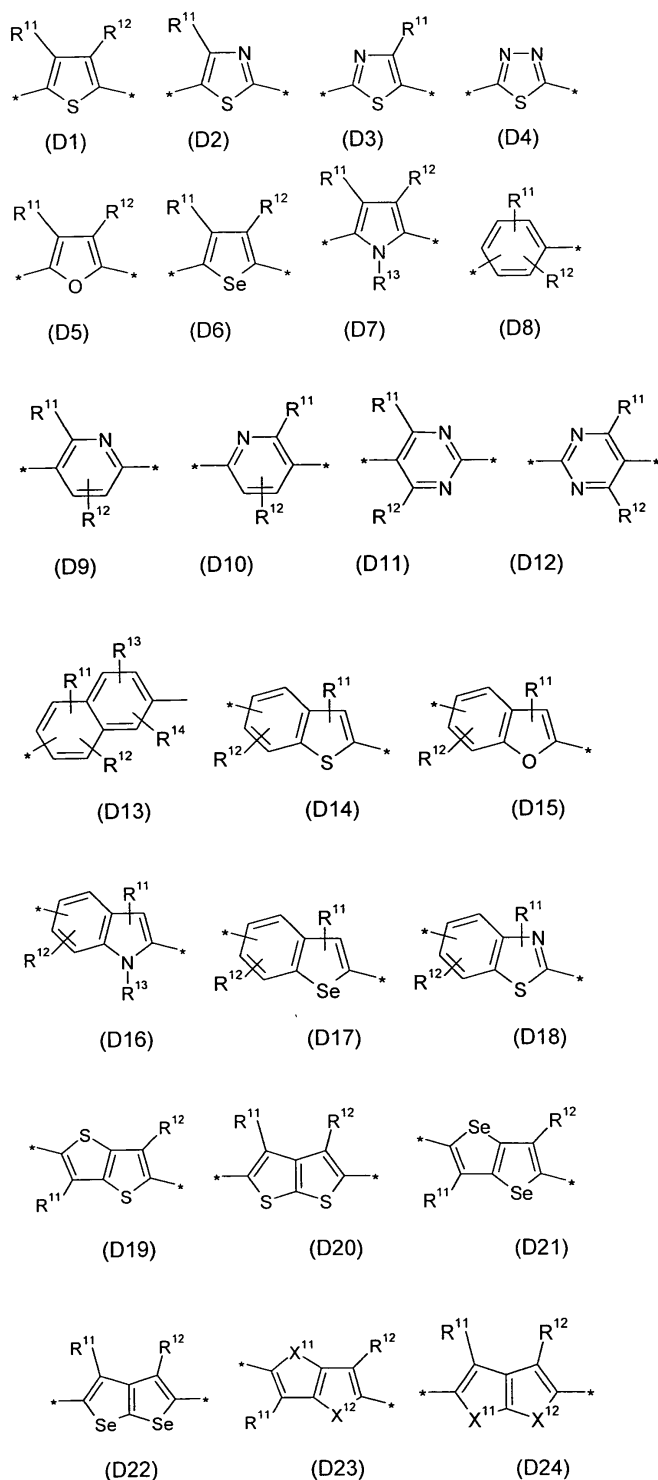
V

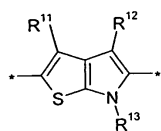
[식 중, "사슬" 은 제 7 항, 제 8 항 또는 제 9 항에서 정의된 바와 같은 화학식 IV, IVa-IVe 및 IV1-IV5로부터 선택되는 중합체 사슬이고, 또는 R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 H, F, Br, Cl, I, $-CH_2Cl$, $-CHO$, $-CR^a=CR^b_2$,

$-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, $-\text{SiR}^a\text{X}'\text{X}''$, $-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{X}'$, $-\text{SnR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, $-\text{BR}^a\text{R}^b$, $-\text{B}(\text{OR}^a)(\text{OR}^c)$, $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^a$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}^a_3$, $-\text{ZnX}'$, $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$, 말단 캡핑기 (endcap group), 또는 P-Sp- (식 중, P 및 Sp 는 제 5 항에서 정의된 바와 같고, X' 및 X'' 는 할로젠을 나타내고, R^a , R^b 및 R^c 는 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 알킬을 나타내고, R^a , R^b 및 R^c 중 두 개는 또한 이들이 부착되는 헤테로원자와 함께 지방족 고리를 형성할 수 있고, Z^4 는 각각 임의로 치환되는 알킬 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택됨) 를 나타냄].

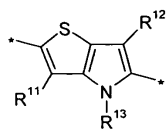
청구항 9

제 2 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 중 하나 이상이 하기 화학식으로 이루어지는 군 으로부터 선택되는 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내는 화합물:

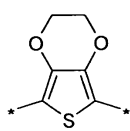




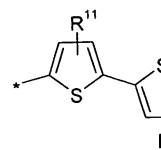
(D25)



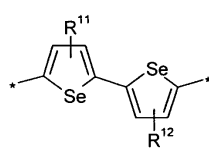
(D26)



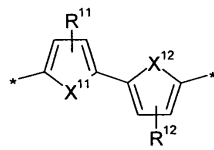
(D27)



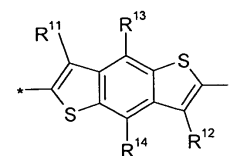
(D28)



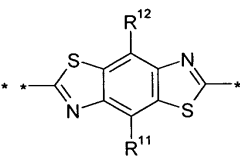
(D29)



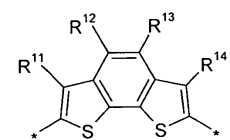
(D30)



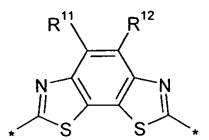
(D31)



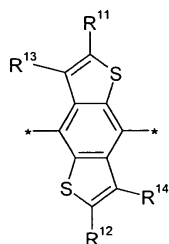
(D32)



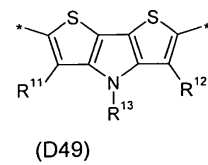
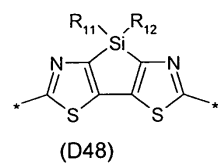
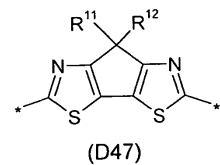
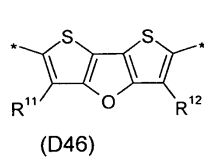
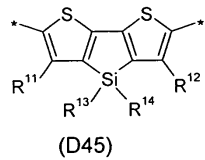
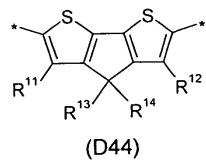
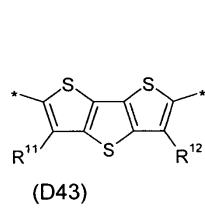
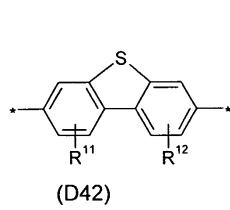
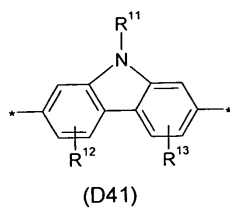
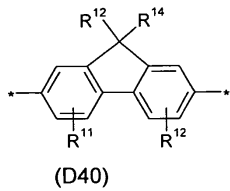
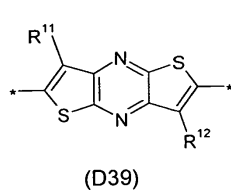
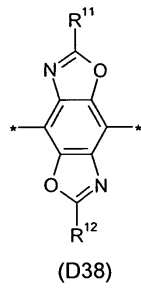
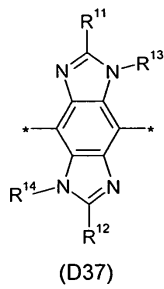
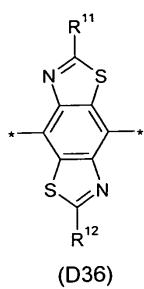
(D33)

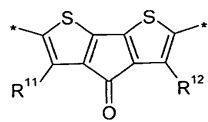


(D34)

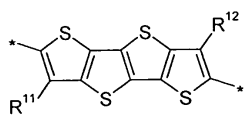


(D35)

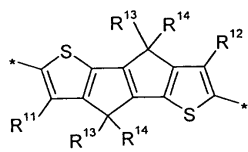




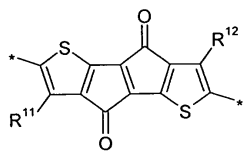
(D50)



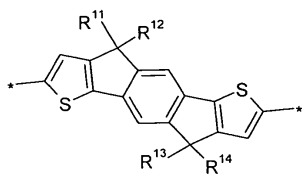
(D51)



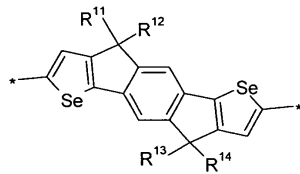
(D52)



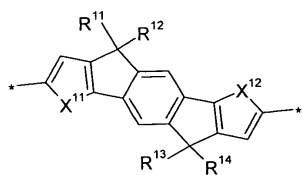
(D53)



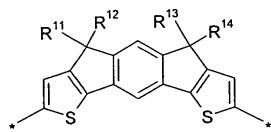
(D54)



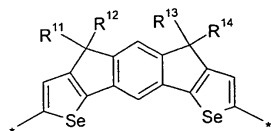
(D55)



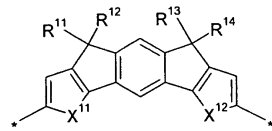
(D56)



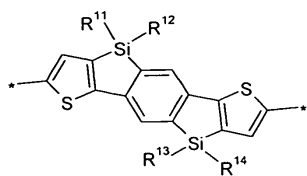
(D57)



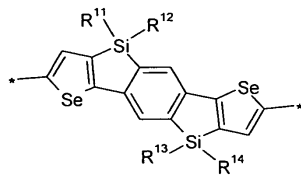
(D58)



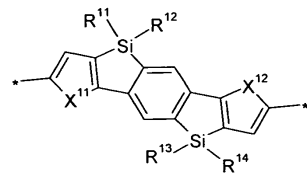
(D59)



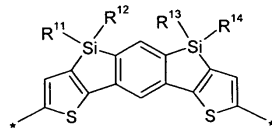
(D60)



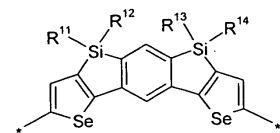
(D61)



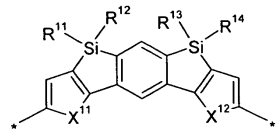
(D62)



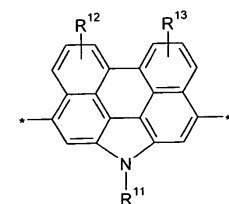
(D63)



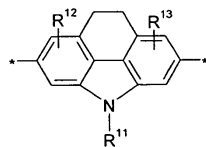
(D64)



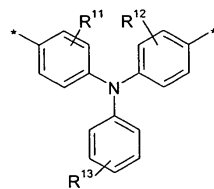
(D65)



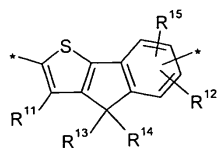
(D66)



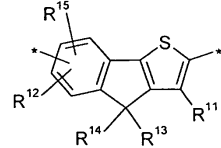
(D67)



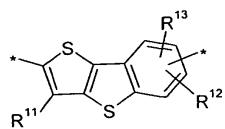
(D68)



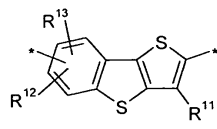
(D69)



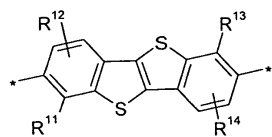
(D70)



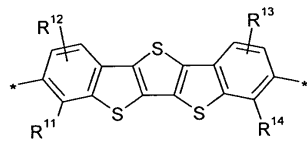
(D71)



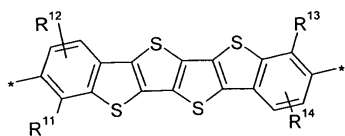
(D72)



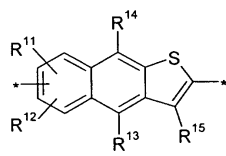
(D73)



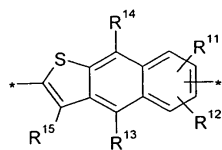
(D74)



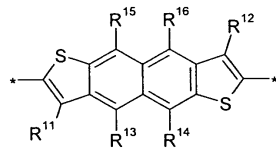
(D75)



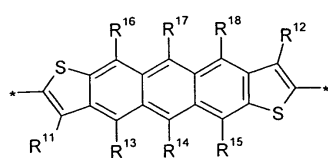
(D76)



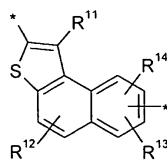
(D77)



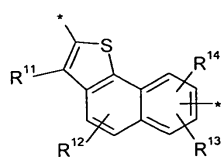
(D78)



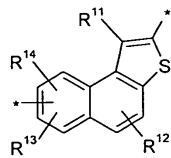
(D79)



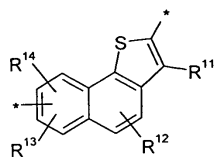
(D80)



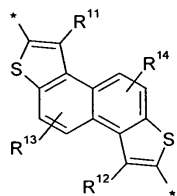
(D81)



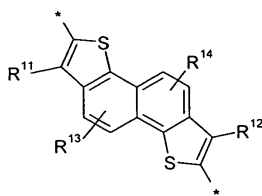
(D82)



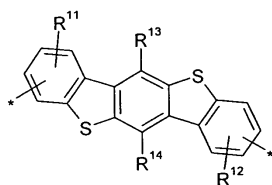
(D83)



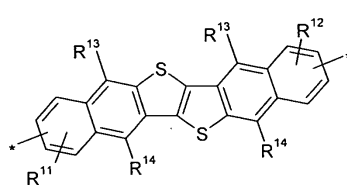
(D84)



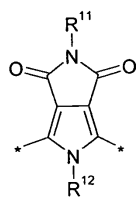
(D85)



(D86)



(D87)

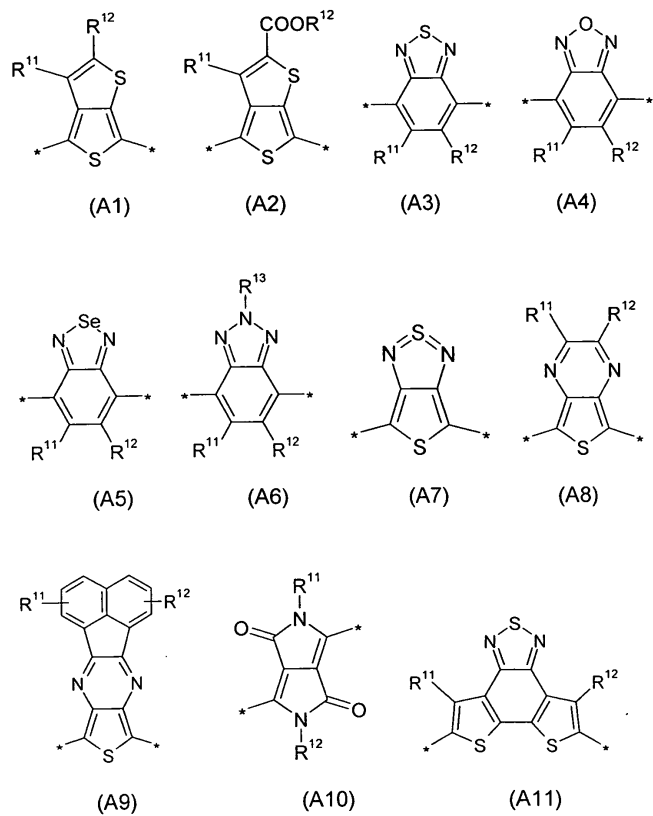


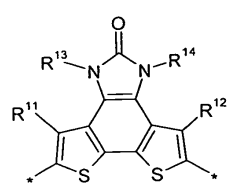
(D88)

[식 중, X^{11} 및 X^{12} 중 하나는 S 이고, 다른 하나는 Se 이고, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} 및 R^{18} 은 서로 독립적으로 H 를 나타내거나 제 1 항에 정의된 바와 같은 R^1 의 의미 중 하나를 가짐].

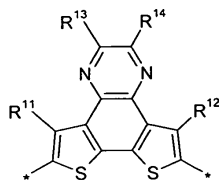
청구항 10

제 2 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 단위 Ar^3 및 A^1 중 하나 이상이 하기 화학식으로 이루어지는 군 으로부터 선택되는 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내는 화합물:

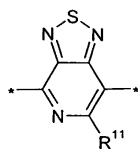




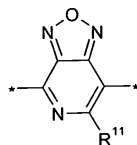
(A12)



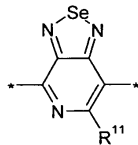
(A13)



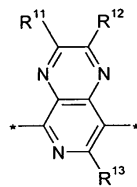
(A14)



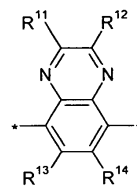
(A15)



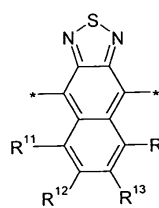
(A16)



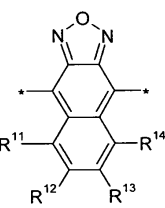
(A17)



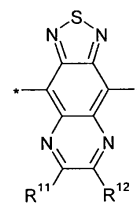
(A18)



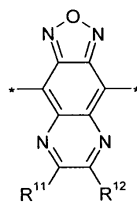
(A19)



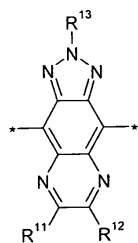
(A20)



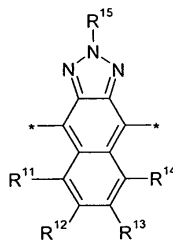
(A21)



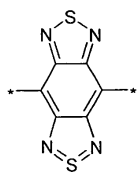
(A22)



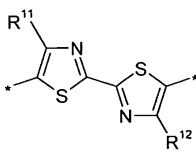
(A23)



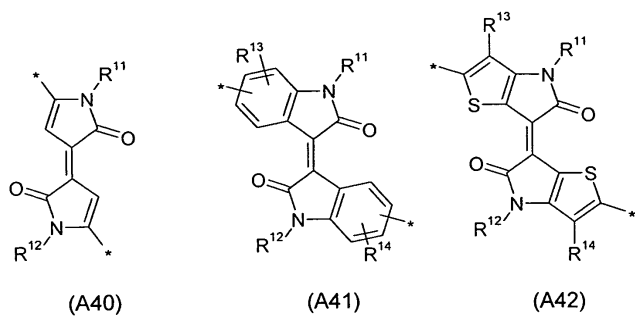
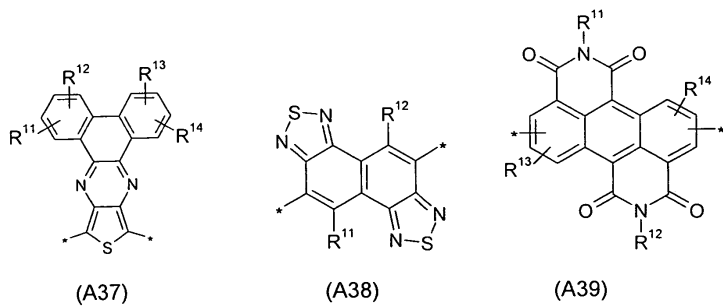
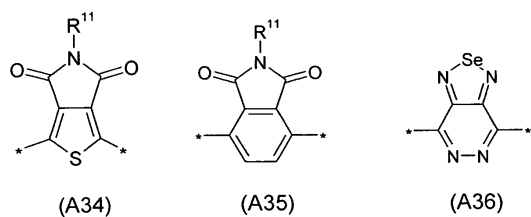
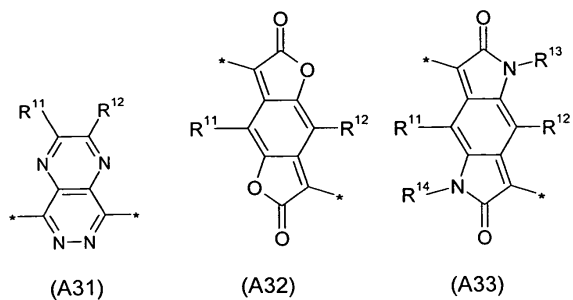
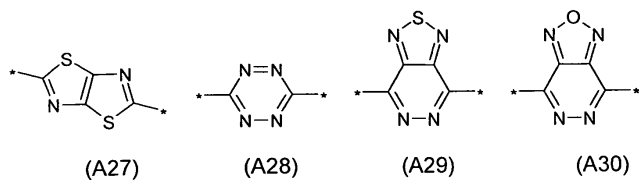
(A24)



(A25)



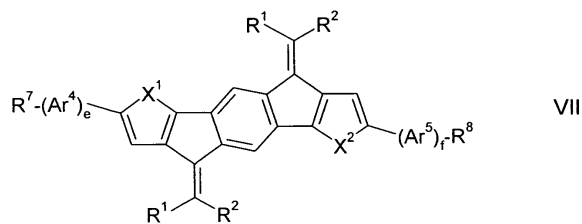
(A26)



[식 중, X^{11} 및 X^{12} 중 하나는 S 이고, 다른 하나는 Se 이고, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 서로 독립적으로 H 를 나타내거나 제 1 항에 정의된 바와 같은 R^1 의 의미 중 하나를 가짐].

청구항 11

제 1 항에 있어서, 하기 화학식 VII로부터 선택되는 화합물:



[식 중, R^1 , R^2 , X^1 및 X^2 는 제 1 항에서 정의된 바와 같고,

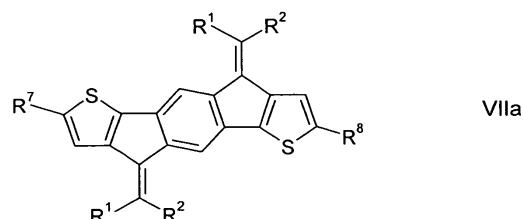
Ar^4 , Ar^5 는 서로 독립적으로 및 각 경우에 동일 또는 상이하게, 제 3 항에서 주어진 Ar^1 또는 Ar^3 의 의미 중 하나를 갖고,

R^7 , R^8 은 서로 독립적으로, H, F, Br, Cl, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(O)NR⁰⁰⁰, -C(O)X⁰, -C(O)R⁰, -C(O)OR⁰, -O-C(O)R⁰, -NH₂, -NR⁰⁰⁰, -SH, -SR⁰, -SO₃H, -SO₂R⁰, -OH, -NO₂, -CF₃, -SF₅, P-Sp-, 또는 임의 치환 실릴, 임의로 치환되고 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 40 의 카르빌 또는 히드로카르빌을 나타내고, 여기서 하나 이상의 C 원자는 임의로 헤테로원자로 대체되고, R^0 , R^{00} 및 X^0 은 제 3 항에 정의된 바와 같고,

e 및 f 는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3 을 나타냄].

청구항 12

제 11 항에 있어서, 하기 화학식 VIIa로부터 선택되는 화합물:



[식 중, R^1 , R^2 , R^7 및 R^8 은 제 11 항에 정의된 바와 같음].

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 및 R^2 가 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 (이는 비치환되거나 하나 이상의 F 원자에 의해 치환됨) 을 나타내거나, R^1 및 R^2 가 서로 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴 (이들 각각은 임의로 플루오르화, 알킬화 또는 알콕시화되고, 4 내지 30 개의 고리 원자를 가짐) 을 나타내거나, R^1 및 R^2 중 하나가 H 를 나타내고 다른 하나가 상기 언급된 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴기로부터 선택되거나, R^1 및 R^2 가 함께 탄소수 1 내지 20 의 시클릭 알킬기 (이는 비치환되거나 하나 이상의 F 원자 또는 하나 이상의 C₁-C₁₀ 알킬기에 의해 치환됨) 를 형성하는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 화합물 하나 이상 및 반도체, 전하 수송, 정공/전자 수송, 정공/전자 차단, 전기적 전도성, 광전도성 또는 발광 특성을 갖는 화합물 또는 중합체 하나 이상을 포함하는 혼합물 또는 배합물.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 화합물 하나 이상 및 n-형 유기 반도체 화합물 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합물 또는 배합물.

청구항 16

제 15 항에 있어서, n-형 유기 반도체 화합물이 풀러렌 또는 치환 풀러렌인 것을 특징으로 하는 혼합물 또는 배합물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 혼합물 또는 배합물 하나 이상, 및 바람직하게는 유기 용매로부터 선택되는 용매 하나 이상을 포함하는 제형.

청구항 18

광학, 전자광학, 전자, 전계발광 또는 발광 소자에서, 또는 상기 소자의 부품에서, 또는 상기 소자 또는 부품을 포함하는 조립물에서, 전하 수송, 반도체성, 전기적 전도성, 광전도성 또는 발광 물질로서의 제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 혼합물, 배합물 또는 제형의 용도.

청구항 19

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 혼합물, 배합물 또는 제형을 포함하는 전하 수송, 반도체성, 전기적 전도성, 광전도성 또는 발광 물질.

청구항 20

전하 수송, 반도체성, 전기적 전도성, 광전도성 또는 발광 물질을 포함하거나, 제 1 항 내지 제 17 항 또는 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 혼합물, 배합물 또는 제형을 포함하는, 광학, 전자광학, 전자, 전계발광 또는 발광 소자, 또는 이의 부품, 또는 이를 포함하는 조립물.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 광발전 소자 (OPV), 유기 태양 전지, 레이저 다이오드, 유기 플라즈몬-방사 다이오드 (OPED), 쇼트키 다이오드, 유기 광전도체 (OPC) 및 유기 광검출기 (OPD)로부터 선택되는 광학, 전자광학, 전자, 전계발광 또는 발광 소자.

청구항 22

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서, OFET, 벌크 이질접합 (BHJ) OPV 소자 또는 역 BHJ OPV 소자인 소자.

청구항 23

제 20 항에 있어서, 전하 주입층, 전하 수송층, 간층, 평탄화층, 대전방지 필름, 중합체 전해질 막 (PEM), 전도성 기관 및 전도성 패턴으로부터 선택되는 부품.

청구항 24

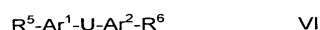
제 20 항에 있어서, 집적 회로 (IC), 무선 주파수 식별 (RFID) 태그 또는 보안 마킹 또는 이를 함유하는 보안 장치, 평판 디스플레이 또는 이의 백라이트, 전자사진 장치, 전자사진 기록 장치, 유기 기억 소자, 센서 소자, 바이오센서 및 바이오칩으로부터 선택되는 조립물.

청구항 25

배터리, 또는 DNA 서열 검출 및 식별을 위한 부품 또는 소자에서, 전극 물질로서 제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 혼합물, 배합물 또는 제형의 용도.

청구항 26

하기 화학식 VI 의 단량체:



[식 중, U, Ar^1 , Ar^2 은 제 3 항 또는 제 10 항에 정의된 바와 같고, R^5 및 R^6 은 제 8 항에 정의된 바와 같고, R^5 및 R^6 중 하나 이상은 H 와 상이함].

청구항 27

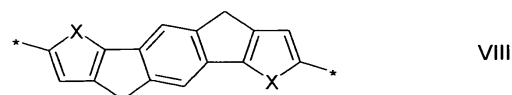
아릴-아릴 커플링 반응에서, R^5 및 R^6 이 할로젠, 스타닐 및 보로네이트 기로부터 선택되는 제 26 항에 따른 단량체 하나 이상을 서로 및/또는 하기 화학식으로부터 선택되는 단량체 하나 이상과 커플링하는 것에 의한, 제 2 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법:



[식 중, Ar^3 은 제 3 항, 제 9 항 또는 제 10 항에 정의된 바와 같고, A^1 은 제 4 항 또는 제 10 항에 정의된 바와 같고, R^5 및 R^6 은 제 8 항에 정의된 바와 같은 할로젠, 스타닐 및 보로네이트 기로부터 선택됨].

청구항 28

알칼리성 조건 하에 크뇌베나 축합 (Knoevenagel condensation) 에서, 하기 화학식 VIII 의 인다세노디아렌



[식 중, X 는 S, O, Se, Te 또는 CH=CH 임]

과 하기 화학식 IX 의 알데히드 또는 케톤



[식 중, R^1 및 R^2 는 제 1 항 또는 제 13 항에서 정의된 바와 같음]

을 반응시키는 단계를 포함하는, 제 11 항, 제 12 항, 제 13 항 또는 제 26 항 중 어느 한 항에 따른 화합물 또는 단량체의 제조 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서, i) N-할로숙신이미드 또는 원소 할로젠에 의한 할로겐화 또는 ii) 알킬리튬 및 리튬 아미드에 의한 리튬산화 이후 할로겐화제, 알킬 보레이트, 트리알킬스타닐 클로라이드 또는 아연 클로라이드와의 반응에 의하여, 제 28 항에 따른 방법의 생성물의 2- 및 7-위치에 할로젠, 트리알킬스타닐 또는 보로네이트 기를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

명세서

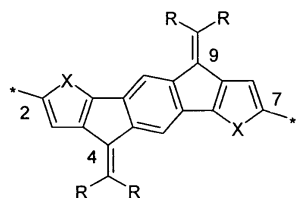
기술분야

[0001]

본 발명은 하나 이상의 디알킬리덴-s-인다세노디히테로아렌 기를 함유하는 신규 유기 반도체 화합물, 이의 제조 방법 및 여기서 사용된 추출물 (educt) 또는 중간체, 이를 함유하는 중합체, 배합물, 혼합물 및 제형, 유기 전자 (OE) 소자, 특히 유기 광발전 (OPV) 소자에서 반도체로서의 상기 화합물, 중합체, 배합물, 혼합물 및 제형의 용도, 및 이러한 화합물, 중합체, 배합물, 혼합물 또는 제형을 포함하는 OE 및 OPV 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 유기 반도체성 (OSC) 물질은 최근 이의 급속한 개발 및 유기 전자장치의 수익성 있는 시판 가능성으로 인해 가장 증가하는 관심을 받고 있다.
- [0003] 한 특정한 중요 영역은 유기 광발전 (OPV) 이다. 공액 중합체는 소자가 용액-가공 기술 예컨대 스핀 캐스팅, 침지 코팅 또는 잉크젯 인쇄에 의해 생산되는 것을 허용하므로 OPV 에서의 용도가 밝혀졌다. 용액 가공은 무기 박막 소자를 제조하는데 사용된 증발 기술에 비해 더 싸고 더 큰 규모로 수행될 수 있다. 현재, 중합체 기반 광발전 소자는 8% 초과 효율성을 달성하고 있다.
- [0004] 이상적인 용액-가공성 OSC 분자를 수득하기 위해서는 두 가지 기본적인 특징, 첫 번째로 강성 π -공액 코어 또는 주쇄, 두 번째로 OSC 주쇄에서 방향족 코어의 적합한 관능성이 필수적이다. 전자는 π - π 중첩을 확장하고, 최고준위 점유 및 최저준위 비점유 분자 오비탈 (HOMO 및 LUMO) 의 1차적 에너지 수준을 정의하고, 전하 주입 및 수송을 모두 가능하게 하고, 광학 흡수를 용이하게 한다. 후자는 또한 에너지 수준을 미세 조정하고, 용해성 및 이에 따른 물질의 가공성 및 고체 상태에서의 분자 주쇄의 π - π 상호 작용을 가능하게 한다.
- [0005] 높은 평면도는 OSC 주쇄의 에너지적 무질서를 감소시키고, 이에 따라 전하 담체 이동도를 향상시킨다. 선행 기술에서, 높은 전하 담체 이동도를 갖는 중합체성 OSC 의 대부분은 일반적으로 융합 고리 방향족 시스템으로 구성되고, 이의 고체 상태에서 반결정질이다. 상기 중합체는 예를 들어 인다세노디티오펜-벤조티아디아졸 공중합체이고, 이에 관하여 $1 \text{ cm}^2/\text{V}$ 의 정공 이동도가 달성됨이 Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., **2010**, 132(33), 11437 에 의해 보고되었다.
- [0006] 그럼에도 불구하고, 가용성 기의 구조 (예를 들어, 알킬 사슬의 길이, 구조적 규칙성, 공간 배향 등) 는 용해도 및 이에 따른 OSC 의 가공성, 중합체 주쇄의 평면도, 사슬간 π - π 상호작용 및 HOMO-LUMO 준위/밴드갭에 대해 직접적 영향을 갖는다. 많은 적용물, 예를 들어 OPV 소자의 경우, 가용성 관능기를 미세-조정하는 것에 의한 공액 주쇄의 전자적 특성의 최적화는 효율성에 대한 극적인 효과를 산출할 수 있다.
- [0007] 인다세노디티오펜과 같은 시클로펜타디아렌 단위에 가용성 기를 도입하는 통상적 방법 (Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., **2010**, 132(33), 11437) 은 융합 고리 구조에 함유된 시클로펜타디엔의 sp^3 탄소 원자를 알킬화시키기 위한 것이다. 이러한 탄소의 4면체 배열로 인하여, 치환기는 [Hughes et al., Org. Biomol. Chem., **2003**, 1, 3069] 에 의한 X-선 단결정 분석에 의해 나타나는 바와 같이 공액 주쇄의 방향족 평면에 대해 통상적인 평면 내의 방향을 취해야 한다. 이러한 면 밖의 알킬 사슬은 π - π 주쇄의 평면간 분리를 증가시켜, 분자간 π - π 상호 작용의 정도를 감소시킨다. 그러나, 합성적 관점으로부터, 다중 알킬화 예를 들어 인다세노디티오펜의 테트라알킬화는 생성물 및 불완전 알킬화 불순물의 매우 유사한 극성으로 인해 예상된 생성물 정제의 어려움을 야기한다.
- [0008] 따라서, 특히 대량 제조에 적합한 방법에 의해 합성하기 쉽고, 양호한 구조적 구성 및 필름-형성 특성을 나타내고, 양호한 전자적 특성, 특히 높은 전하 담체 이동도, 양호한 가공성, 특히 유기 용매 중에서의 높은 용해도, 및 높은 공기 중 안정성을 나타내는 유기 반도체성 (OSC) 물질이 여전히 요구되고 있다. 특히 OPV 전지에서의 사용을 위해서는, 낮은 밴드갭을 갖는 OSC 물질이 필요하고, 이는 광활성 층에 의해 수확되는 광을 개선하는 것을 가능하게 하고, 선행 기술로부터의 중합체에 비해 더 높은 전지 효율성을 야기할 수 있다.
- [0009] 상기 기재된 바와 같은 선행기술 물질의 단점을 갖지 않고, 특히 대량 생산에 적합한 방법에 의해 합성되기 쉽고, 특히 양호한 가공성, 높은 안정성, 양호한 유기 용매 중 용해도, 높은 전하 담체 이동도 및 낮은 밴드갭을 나타내는 유기 반도체성 물질로서 사용하기 위한 화합물을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 본 발명의 또 다른 목적은 당업자가 이용가능한 OSC 물질의 풀을 확장시키는 것이었다. 본 발명의 기타 목적은 당업자에게 아래 상세한 설명으로부터 바로 당업자에게 명백할 것이다.
- [0010] 본 발명의 발명자들은 상기 목적 중 하나 이상이 하기 구조를 갖는 4,9-디알킬리덴-s-인다세노디테로아렌-2,7-디일 반복 단위 하나 이상을 함유하는 소분자, 올리고머 및 공액 중합체를 포함하는, 화합물을 제공함으로써 달성될 수 있음을 밝혀냈다:



[0011]

[0012]

[식 중, R 은 예를 들어 알킬 또는 플루오로알킬 기이고, X 는 예를 들어 S 또는 Se 임].

[0013]

본 발명에 청구된 바와 같은 디알킬리덴-s-인다세노디히테로아렌은, 고리계에 연결된 탄소 원자가 sp^3 -혼성 대신 sp^2 -혼성인, 알킬리덴 기 R 을 사용하여 가용화된다. sp^2 -탄소는 가용성 알킬 사슬이 코어/중합체 주쇄에 관하여 공동 평면 상의 구조를 적합화시키고, 이에 따라 고체 상태에서의 공동면 응집 (cofacial aggregation) 을 용이하게 하는 것을 허용한다. 알킬의 이러한 유형의 공동면 배향은 본 발명의 실시예에 개시된 중합체의 결정 구조에 의해 증명된다.

[0014]

디알킬리덴-s-인다세노디히테로아렌 단위를 포함하는 화합물은 광발전 적용물을 위한, 구체적으로 벌크 이질접합 (BHJ: Bulk heterojunction) 광발전 소자에서의 매력적인 후보물이다. 공중합체, 즉 공여체-수용체 중합체에서의 전자-공여 디알킬리덴-s-인다세노디히테로아렌 단위 및 전자-수용 단위의 혼입에 의해, 밴드갭의 감소가 달성될 수 있고, 이는 벌크 이질접합 (BHJ) 광발전 소자에서의 개선된 광 수확 특성을 가능하게 한다. 또한, 알킬리덴 기에서 치환기를 변화시킴으로써 화합물의 용해도 및 전자 특성이 보다 최적화될 수 있다.

[0015]

선행 기술에서는, 현재까지 인다세노디아렌 단위를 가용화시키기 위해 알킬리덴 및 아릴리덴 기를 사용하는 것이 제안되지 않았다. [Usta et al., J. Am. Chem. Soc., **2008**, 130(7), 8580]; [Tian et al., J. Mater. Chem., **2010**, 20(37), 7998] 및 CN 101798310 A 는 단량체성 디시아노 치환 유도체를 개시하고 있고, WO 2011/025454 A1 은 인다세노디티오펜 또는 인다세노플루오렌의 중합체성 디알콕시카르보닐 치환 유도체를 개시하고 있다.

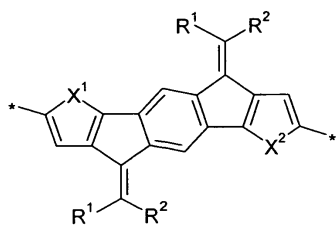
[0016]

그러나, 본 발명의 화합물과 선행 기술에 개시된 화합물 사이에는 상당한 차이가 있다. 첫 번째로, 본 발명의 화합물의 알킬리덴 기는 가용성 기로서 기능하고 상응하는 치환 인다세노디아렌은 π -전자 공여 단위를 유지하는 반면, 선행 기술의 화합물에서 전자-끄는 시아노 또는 알콕시카르보닐 치환기는 π -전자 수용 단위로서 행동하는 인다세노디아렌을 수득한다. 두 번째로, 본 발명은 알칼리성 조건 하에 표적 기관에 알킬리덴 기를 혼입시키기 위해 알데히드 및 케톤을 사용하는 합성 방법을 제공하는 반면, 선행 기술은 산성 조건 하에 말로노니트릴 또는 말로산 에스테르와 반응되는 인다세노디아렌의 퀴노이드 형태를 사용하는 방법 (이는 일반적으로 구조적 변형의 제한된 선택과 함께 불량한 수율을 산출함) 을 개시하고 있다.

발명의 내용

[0017]

본 발명은 하기 화학식 I 의 2가 단위를 하나 이상 포함하는 화합물에 관한 것이다:



[0018]

[0019]

[식 중:

[0020]

X^1 및 X^2 는 서로 독립적으로 O, S, Se, Te 또는 CH=CH 이고,

[0021]

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로, 각 경우에 동일 또는 상이하게, H, 탄소수 1 내지 30 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 (여기서, 하나 이상의 비인접 C 원자는 임의로는 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CY¹=CY²- 또는 -C≡C- 에 의해 대체되고, 여기서 하나 이상의 H 원자는 임의로는 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 대체됨) 을 나타내거나, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 각 경우에 동일 또는 상

이하게, 4 내지 20 개의 고리 원자를 갖는 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 (이는 임의로는 치환됨) 를 나타내거나, R^1 및 R^2 는 함께 탄소수 1 내지 20 의 치환족 기 (이는 임의로는 플루오르화 또는 알킬화됨) 를 형성하고,

- [0022] Y^1 및 Y^2 은 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN 이고,
- [0023] R^0 및 R^{00} 은 서로 독립적으로, H 또는 임의 치환된 C_{1-40} 카르빌 또는 히드로카르빌이고, 바람직하게는 H 또는 탄소수 1 내지 12 의 알킬을 나타냄].
- [0024] 본 발명은 또한 화학식 I 의 단위를 포함하는 화합물 하나 이상 및 바람직하게는 유기 용매로부터 선택되는 용매 하나 이상을 포함하는 제형에 관한 것이다.
- [0025] 본 발명은 또한 화학식 I 의 단위를 포함하는 하나 이상의 화합물, 바람직하게는 1,000 Hz 및 20 °C 에서의 유전율이 3.3 이하인 하나 이상의 유기 결합체 또는 이의 전구체, 및 임의로 하나 이상의 용매를 포함하는 유기 반도체성 제형에 관한 것이다.
- [0026] 본 발명은 또한 반도체성 중합체에서 전자 공여체 단위로서 화학식 I 의 단위의 용도에 관한 것이다.
- [0027] 본 발명은 또한 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 공액 중합체에 관한 것이고, 여기서 상기 반복 단위는 화학식 I 의 단위 및/또는 임의 치환되는 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되는 하나 이상의 기를 함유하고, 중합체의 하나 이상의 반복 단위는 하나 이상의 화학식 I 의 단위를 함유한다.
- [0028] 본 발명은 또한 화학식 I 의 단위를 함유하고 상기 및 하기에 기재된 바와 같이 공액 중합체를 형성하기 위해 반응될 수 있는 하나 이상의 반응기를 추가로 함유하는 단량체에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명은 또한 전자 공여 단위로서 화학식 I 의 단위 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 전자 수용체 특성을 갖는 단위 하나 이상을 추가로 포함하는 반도체성 중합체에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명은 또한 전자 공여체 또는 p-형 반도체로서 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명은 또한 반도체 물질, 제형, 배합물, 소자 또는 소자의 부품에서 전자 공여체 성분으로서 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명은 또한 전자 공여체 성분으로서 본 발명에 따른 화합물을 포함하고, 바람직하게는 전자 수용체 특성을 갖는 화합물 또는 중합체 하나 이상을 추가로 포함하는 반도체 물질, 제형, 배합물, 소자 또는 소자의 부품에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 화합물 하나 이상 및 바람직하게는 반도체성, 전하 수송, 정공 또는 전자 수송, 정공 또는 전자 차단, 전기적 전도성, 광전도성 또는 발광 특성 중 하나 이상을 갖는 화합물로부터 선택되는 추가 화합물 하나 이상을 포함하는 혼합물 또는 배합물에 관한 것이다.
- [0034] 본 발명은 또한 본 발명의 화합물 하나 이상 및 바람직하게는 폴리렌 또는 치환 폴리렌으로부터 선택되는 n-형 유기 반도체 화합물 하나 이상을 포함하는, 상기 및 하기에 기재된 혼합물 또는 배합물에 관한 것이다.
- [0035] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 화합물, 제형, 혼합물 또는 배합물 하나 이상 및 임의로 바람직하게는 유기 용매로부터 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는 제형에 관한 것이다.
- [0036] 본 발명은 또한 광학, 전자광학, 전자, 전계발광 또는 발광 소자에서 또는 상기 소자의 부품, 또는 상기 소자 또는 부품을 포함하는 조립물에서의 전하 수송, 반도체성, 전기적 전도성, 광전도성 또는 발광 물질로서의 본 발명의 화합물, 제형, 혼합물 및 배합물의 용도에 관한 것이다.
- [0037] 본 발명은 또한 본 발명의 화합물, 제형, 혼합물 또는 배합물 하나 이상을 포함하는, 전하 수송, 반도체성, 전기적 전도성, 광전도성 또는 발광 물질 또는 성분에 관한 것이다.
- [0038] 본 발명은 또한 본 발명의 화합물, 제형, 혼합물, 배합물 또는 성분 하나 이상을 포함하는, 광학, 전자광학, 전자, 전계발광 또는 발광 부품 또는 소자, 또는 이의 부품 또는 이를 포함하는 조립물에 관한 것이다.
- [0039] 광학, 전자광학, 전자, 전계발광 및 발광 소자는 제한 없이, 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 광발전 소자 (OPV), 유기 태양 전지, 레이저 다이오드, 쇼트키 다이오드 (Schottky diode), 광전도체 및 광검출기를 포함한다.

[0040] 상기 소자의 부품은 제한 없이, 전하 주입층, 전하 수송층, 간층, 평탄화 층, 대전방지 필름, 중합체 전해질 막 (PEM), 전도성 기관 및 전도성 패터를 포함한다.

[0041] 상기 소자 또는 부품을 포함하는 조립물은 제한 없이, 집적 회로 (IC), 무선 주파수 식별 (RFID) 태그 또는 보안 마킹 (security marking) 또는 이를 함유하는 보안 장치, 평판 디스플레이 또는 이의 백라이트, 전자사진 장치, 전자사진 기록 장치, 유기 기억 소자, 센서 소자, 바이오센서 및 바이오칩을 포함한다.

[0042] 또한 본 발명의 화합물, 제형, 혼합물 또는 배합물은 DNA 서열을 검출 및 식별하기 위한 부품 또는 소자에서 및 배터리에서 전극 물질로서 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명의 화합물, 단량체 및 중합체는 합성되기 쉽고 유리한 특성을 나타낸다. 본 발명의 공액 중합체는 소자 생산 공정을 위한 양호한 가공성, 유기 용매 중에서의 높은 용해도를 나타내고, 특히 용액 가공 방법을 사용하는 대규모 제조에 적합하다. 동시에, 본 발명의 단량체 및 전자 수용 단량체로부터 만들어진 공중합체는, 낮은 밴드갭, 높은 전하 담체 이동도, BHJ 태양 전지에서 높은 외부 양자 효율, 예를 들어 풀러렌과 함께 p/n-형 배합물로 사용되는 경우에 양호한 형태학, 높은 산화적 안정성, 및 전자 소자에서의 긴 수명을 나타내며, 유기 전자 OE 소자, 특히 높은 전력 변환 효율을 갖는 OPV 소자를 위한 유망한 물질이다.

[0044] 화학식 I 의 단위는, 특히 p-형 반도체 화합물, 중합체 또는 공중합체, 특히 공여체 및 수용체 단위를 모두 함유하는 공중합체에서, 및 벌크 이질접합 광발전 소자에서의 적용에 유용한 p-형 및 n-형 반도체의 배합물의 제조를 위한, (전자) 공여체 단위로서 특히 적합하다.

[0045] 또한, 화합물은 하기 유리한 특성을 나타낸다:

[0046] i) s-인다세노디푸란, s-인다세노셀레노펜, s-인다세노텔루로펜 및 인데노플루오렌을 포함하는 인다세노디아렌은, 양호하게 높은 수율로 다양한 카르보닐 화합물과의 크뇌베나 축합 (Knoevenagel condensation) 을 통한 본 발명의 방법에 의하여 가용화될 수 있음. 이러한 방법은 수율 및 정제의 용이성 모두에 있어서 선행 기술에 개시된 바와 같은 이러한 화합물의 통상적 테트라알킬화 (Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., **2010**, 132(33), 11437 참조) 에 비해 더 우수함.

[0047] ii) 디알킬리덴 인다세노디아렌은 예를 들어 N-할로숙신이미드, 원소 할로젠을 사용한 할로겐화를 통해 또는 알킬리튬 및 리튬 아미드를 사용한 리튬화 이후 할로겐화제, 알킬 보레이트, 트리알킬스타닐 클로라이드 또는 아연 클로라이드와의 반응을 통해 특정 위치에서 쉽게 관능화될 수 있음. 이러한 관능화 인다세노디아렌은, 전이 금속 촉매와 커플링 방법 예컨대 야마모토 커플링 (Yamamoto coupling), 스즈키 커플링 (Suzuki coupling) 또는 스틸 커플링 (Stille coupling) 을 통해 넓은 범위의 신규 반도체 분자 물질 및 신규 단독중합체 및 공중합체를 제조하는데 사용될 수 있음.

[0048] iii) 디알킬리덴 인다세노디아렌-기재 분자 및 중합체는 테트라알킬 동족체에 비해 더 높은 평탄화도를 가질 것으로 예상된다. 후자의 경우, 두 개의 sp^3 탄소 원자에 있는 가용화 알킬기는 사면체 구조를 취하고, π -분자 평면에 관여하지 않아야 함. 이러한 사면체 구조는 틀림없이 공액 분자 주쇄의 π - π 상호 작용을 저해할 것이고, OSC 의 에너지적 장애를 증가시킬 것이다. 그러나 본 발명에서의 인다세노디아렌은, 고리계에 연결된 탄소 원자가 대신에 sp^2 탄소이고 더 평면인 디알킬리덴 기를 사용하여 가용화됨. 이러한 맥락에서, 빌딩 블록/단량체로서 디알킬리덴 인다세노디아렌을 사용한 물질은 상응하는 테트라알킬 동족체에 비해 더 높은 전하 담체 이동도를 나타낼 것으로 예상된다.

[0049] iv) 공지된 테트라알킬-s-인다세노디티오펜과 유사하게, 디알킬리덴 인다세노디아렌은 또한 π -공여체 단위임. π -전자 수용 단량체에 의해 중합되는 경우, 낮은 밴드갭 공액 중합체가 합성됨. 유사하게, 이러한 π -공여체 단위가 π -수용체 또는 π -전자 수용체로 1-/2-캡핑되거나 π -전자 수용체가 이러한 π -전자 공여 인다세노디아렌 단위로 1-/2-캡핑되는 경우, 낮은 밴드갭 분자 물질이 합성됨. 중합체성 및 분자 낮은 밴드갭 물질 모두는 유기 광발전 태양 전지에서 사용하기 위한 잠재성 있는 공여체 후보임.

[0050] v) π -전자 수용 단위의 LUMO 준위를 미세 조정함으로써, 디알킬리덴 인다세노디아렌 및 적합한 수용체 단위를 사용하여 합성된 공여체-수용체 물질은 전계-효과 트랜지스터에서 2극성 전하 수송 거동을 나타낼 수 있음.

[0051] 화학식 I 의 단위, 이의 관능성 유도체, 화합물, 단독중합체 및 공중합체의 합성은 본원에서 추가로 설명될 바

와 같이, 당업자에 공지되고 문헌에 기재된 방법을 기초로 하여 달성될 수 있다.

- [0052] 상기 및 하기에서, 용어 "중합체" 는 일반적으로 높은 상대적 분자 질량의 분자로서, 그 구조가 실제로 또는 개념적으로 낮은 상대적 분자 질량의 분자로부터 유래된 단위의 다중 반복을 본질적으로 포함하는 것을 의미한다 (Pure Appl. Chem., **1996**, 68, 2291). 용어 "올리고머" 는 일반적으로 중간의 상대적 분자 질량의 분자로서, 그 구조가 실제로 또는 개념적으로 낮은 상대적 분자 질량의 분자로부터 유래된 소량의 복수 단위를 본질적으로 포함하는 것을 의미한다 (Pure Appl. Chem., **1996**, 68, 2291). 본 발명에 따른 바람직한 의미에 있어서, 중합체는 1 개 초과, 즉 2 개 이상의 반복 단위, 바람직하게는 5 개 이상의 반복 단위를 갖는 화합물을 의미하고, 올리고머는 1 개 초과 및 10 개 미만, 바람직하게는 5 개 미만의 반복 단위를 갖는 화합물을 의미한다.
- [0053] 상기 및 하기에서, 단위 또는 중합체를 나타내는 화학식, 예컨대 화학식 I 및 이의 하위화학식에서, 별표 ("*") 는 인접한 단위 또는 기에 대한 연결을 나타내고, 중합체의 경우 중합체 사슬의 말단 기 또는 인접한 반복 단위에 대한 연결을 나타낸다.
- [0054] 용어 "반복 단위" 및 "단량체성 단위" 는 구조적 반복 단위 (CRU) 를 의미하며, 이는 통상의 거대분자, 통상의 올리고머 분자, 통상의 블록 또는 통상의 사슬을 구성하는 가장 작은 구조적 반복 단위이다 (Pure Appl. Chem., **1996**, 68, 2291).
- [0055] 용어 "소분자" 는 전형적으로 중합체를 형성하기 위해 반응될 수 있고 단량체성 형태로 사용되도록 고안된 반응기를 함유하지 않는 단량체성 화합물을 의미한다. 이와 대조적으로, 용어 "단량체" 는 달리 나타내지 않는 한, 중합체를 형성하기 위해 반응될 수 있는 하나 이상의 반응성 관능기를 갖는 단량체성 화합물을 의미한다.
- [0056] 용어 "공여체"/"공여" 및 "수용체"/"수용" 은 달리 나타내지 않는 한, 각각 전자 공여체 또는 전자 수용체를 의미한다. "전자 공여체" 는 또다른 화합물 또는 화합물의 원자의 또다른 기에 전자를 공여하는 화학적 부분을 의미한다. "전자 수용체" 는 또다른 화합물 또는 화합물의 원자의 또다른 기로부터 수송되는 전자를 수용하는 화학적 부분을 의미한다 (또한 미국 환경 보호국 (U.S. Environmental Protection Agency), 2009, 기술 용어 사전, <http://www.epa.gov/oust/cat/TUMGLOSS.HTM> 참조).
- [0057] 용어 "이탈기" 는 특정한 반응에 참여하는 분자의 잔여 부분 또는 주요 부분으로 간주되는 것에 있어서 원자로부터 분리되는 (하전 또는 비하전된) 원자 또는 기를 의미한다 (또한 Pure Appl. Chem., **1994**, 66, 1134 참조).
- [0058] 용어 "공액" 은 sp^2 -혼성화된 (또는 임의로 또한 sp -혼성화된) C 원자를 주로 함유하는 화합물을 의미하며, 이는 또한 헤테로원자에 의해 대체될 수 있다. 가장 간단한 경우에, 이는 예를 들어 교대 C-C 단일 및 이중 (또는 삼중) 결합을 갖는 화합물이기도 하지만, 또한 1,4-페닐렌과 같은 단위를 갖는 화합물도 포함한다. 이러한 맥락에서, "주로" 는 공액을 막을 수 있는, 자연적으로 (자발적으로) 발생하는 결점을 갖는 화합물이 여전히 공액 화합물로 간주되는 것을 의미한다.
- [0059] 달리 언급되지 않는 한, 분자량은 용리액 용매 예컨대 테트라히드로푸란, 트리클로로메탄 (TCM, 클로로포름), 클로로벤젠 또는 1,2,4-트리클로로벤젠에서 폴리스티렌 표준물에 대하여 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정되는 수 평균 분자량 M_n 또는 중량 평균 분자량 M_w 로서 제공된다. 달리 나타내지 않는 한, 1,2,4-트리클로로벤젠이 용매로서 사용된다. 또한 반복 단위의 총 수, n 으로 나타내어 지는 중합도는, $n = M_n/M_0$ (이때, M_n 은 수 평균 분자량이고, M_0 는 단일 반복 단위의 분자량임) 로 주어지는 수 평균 중합도를 의미한다 (J. M. G. Cowie, Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials, Blackie, Glasgow, 1991 참조).
- [0060] 상기 및 하기에 사용된 바와 같은 용어 "카르빌기" 는 임의의 비-탄소 원자가 없거나 (예를 들어 $-C\equiv C-$) 또는 임의적으로는 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge 등의 하나 이상의 비-탄소 원자와 조합되는 (예를 들어 카르보닐 등) 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 임의의 1 가 또는 다가 유기 라디칼 잔기를 나타낸다. 용어 "히드록카르빌기" 는 하나 이상의 H 원자를 추가로 포함하고, 임의적으로는 예를 들어 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge 와 같은 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 카르빌기를 나타낸다.
- [0061] 용어 "헤테로 원자" 는 H- 또는 C-원자가 아닌 유기 화합물의 원자를 의미하고, 바람직하게는 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge 를 의미한다.
- [0062] 3 개 이상의 C 원자의 사슬을 포함하는 카르빌 또는 히드록카르빌 기는 직쇄, 분지형 및/또는 스피로 및/또는 융합 고리를 포함하는 시클릭일 수 있다.

- [0063] 바람직한 카르빌 및 히드로카르빌 기는 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 및 알콕시카르보닐옥시 (이들 각각은 임의 치환되고, 1 내지 40, 바람직하게는 1 내지 25, 매우 바람직하게는 1 내지 18 개의 C 원자를 가짐), 또한 탄소수 6 내지 40, 바람직하게는 6 내지 25 의 임의 치환 아릴 또는 아릴옥시, 또한 알킬아릴옥시, 아릴카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 아릴카르보닐옥시 및 아릴옥시카르보닐옥시 (이들 각각은 임의 치환되고, 6 내지 40, 바람직하게는 7 내지 40 개의 C 원자를 가짐) 를 포함하고, 여기서 모든 이러한 기는 임의로 바람직하게는 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 및 Ge 로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 함유한다.
- [0064] 카르빌 또는 히드로카르빌 기는 포화 또는 불포화 비시클릭 기, 또는 포화 또는 불포화 시클릭 기일 수 있다. 불포화 비시클릭 또는 시클릭 기, 특히 아릴, 알케닐 및 알키닐 기 (특히 에티닐) 기가 바람직하다. C_1-C_{40} 카르빌 또는 히드로카르빌 기는 비시클릭이고, 상기 기는 직쇄 또는 분지형일 수 있다. C_1-C_{40} 카르빌 또는 히드로카르빌 기는 예를 들어 하기를 포함한다: C_1-C_{40} 알킬기, C_1-C_{40} 플루오로알킬기, C_1-C_{40} 알콕시 또는 옥사알킬기, C_2-C_{40} 알케닐기, C_2-C_{40} 알키닐기, C_3-C_{40} 알릴기, C_4-C_{40} 알킬디에닐 기, C_4-C_{40} 폴리에닐 기, C_2-C_{40} 케톤 기, C_2-C_{40} 에스테르 기, C_6-C_{18} 아릴기, C_6-C_{40} 알킬아릴기, C_6-C_{40} 아릴알킬기, C_4-C_{40} 시클로알킬기, C_4-C_{40} 시클로알케닐기, 등. 상기 기 중 바람직한 것은 각각 C_1-C_{20} 알킬기, C_1-C_{20} 플루오로알킬기, C_2-C_{20} 알케닐기, C_2-C_{20} 알키닐기, C_3-C_{20} 알릴기, C_4-C_{20} 알킬디에닐 기, C_2-C_{20} 케톤 기, C_2-C_{20} 에스테르 기, C_6-C_{12} 아릴기, 및 C_4-C_{20} 폴리에닐 기이다. 또한 탄소 원자를 갖는 기 및 헤테로 원자를 갖는 기의 조합, 예를 들어 실릴 기, 바람직하게는 트리알킬실릴 기로 치환되는 알키닐 기, 바람직하게는 에티닐이 포함된다.
- [0065] 아릴 및 헤테로아릴은 바람직하게는 축합 고리를 또한 포함할 수 있고 하나 이상의 기 L 로 임의 치환되는 4 내지 30 개의 고리 C 원자를 갖는 모노-, 비- 또는 트리시클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기를 나타내는데,
- [0066] 여기서 상기 L 은 할로젠, $-CN$, $-NC$, $-NCO$, $-NCS$, $-OCN$, $-SCN$, $-C(=O)NR^0R^{00}$, $-C(=O)X^0$, $-C(=O)R^0$, $-NH_2$, $-NR^0R^{00}$, $-SH$, $-SR^0$, $-SO_3H$, $-SO_2R^0$, $-OH$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SF_5$, $P-Sp-$, 임의 치환 실릴, 또는 탄소수 1 내지 40 의 카르빌 또는 히드로카르빌 (이는 임의 치환되고 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 포함함) 로부터 선택되고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20 의 알킬, 알콕시, 티아알킬, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐 또는 알콕시카르보닐옥시 (이는 임의로 플루오르화됨) 이고, R^0 , R^{00} , X^0 , P 및 Sp 는 상기 및 하기 주어진 의미를 갖는다.
- [0067] 매우 바람직한 치환기 L 은 할로젠, 가장 바람직하게는 F, 또는 탄소수 1 내지 20 의 알킬, 알콕시, 옥사알킬, 티오알킬, 플루오로알킬 및 플루오로알콕시 또는 탄소수 2 내지 12 의 알케닐, 알키닐로부터 선택된다.
- [0068] 특히 바람직한 아릴 및 헤테로아릴기는 페닐 (여기서 또한 하나 이상의 CH 기는 N 으로 대체될 수 있음), 나프탈렌, 티오펜, 셀레노펜, 티에노티오펜, 디티에노티오펜, 플루오렌 및 옥사졸 (이들 모두는 비치환, 상기 정의된 L 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음) 이다. 매우 바람직한 고리는 피롤, 바람직하게는 N-피롤, 푸란, 피리딘, 바람직하게는 2- 또는 3-피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 트리아졸, 테트라졸, 피라졸, 이미다졸, 이소티아졸, 티아졸, 티아디아졸, 이속사졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 티오펜 바람직하게는 2-티오펜, 셀레노펜, 바람직하게는 2-셀레노펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 인돌, 이소인돌, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조디티오펜, 퀴놀, 2-메틸퀴놀, 이소퀴놀, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 벤조트리아졸, 벤지미다졸, 벤조티아졸, 벤즈이소티아졸, 벤즈이속사졸, 벤즈사디아졸, 벤즈사졸, 벤조티아디아졸 (이들 모두는 비치환, 상기 정의된 바와 같은 L 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음) 로부터 선택된다. 헤테로아릴기의 추가 예는 하기 화학식으로부터 선택된 것이다.
- [0069] 알킬 또는 알콕시 라디칼 (즉 말단 CH_2 기가 $-O-$ 로 대체됨) 은 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8 개의 탄소 원자를 갖고, 이에 따라 바람직하게는 예를 들어 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥속시, 헵톡시 또는 옥톡시, 또한 메틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 노녹시, 데코시, 운데코시, 도데코시, 트리데코시 또는 테트라데코시이다.
- [0070] 하나 이상의 CH_2 기가 $-CH=CH-$ 로 대체되는 알케닐기는 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 2 내지 10 개의 C 원자를 갖고, 이에 따라 바람직하게는 비닐, 프로프-1-, 또는 프로프-2-에닐, 부트-

1-, 2- 또는 부트-3-에닐, 펜트-1-, 2-, 3- 또는 펜트-4-에닐, 헥스-1-, 2-, 3-, 4- 또는 헥스-5-에닐, 헵트-1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 헵트-6-에닐, 옥트-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 옥트-7-에닐, 논-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 논-8-에닐, 데-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 데-9-세닐이다.

[0071] 특히 바람직한 알케닐 기는 C_2-C_7 -1E-알케닐, C_4-C_7 -3E-알케닐, C_5-C_7 -4-알케닐, C_6-C_7 -5-알케닐 및 C_7 -6-알케닐, 특히 C_2-C_7 -1E-알케닐, C_4-C_7 -3E-알케닐 및 C_5-C_7 -4-알케닐이다. 특히 바람직한 알케닐기의 예는 비닐, 1E-프로페닐, 1E-부테닐, 1E-펜테닐, 1E-헥세닐, 1E-헵테닐, 3-부테닐, 3E-펜테닐, 3E-헥세닐, 3E-헵테닐, 4-펜테닐, 4Z-헥세닐, 4E-헥세닐, 4Z-헵테닐, 5-헥세닐, 6-헵테닐 등이다. 5 개 이하의 C 원자를 갖는 기가 일반적으로 바람직하다.

[0072] 옥사알킬기 (즉, 하나 이상의 CH_2 가 -O- 로 대체됨) 는 바람직하게는 예를 들어 직쇄 2-옥사프로필 (=메톡시메틸), 2- (=에톡시메틸) 또는 3-옥사부틸 (=2-메톡시에틸), 2-, 3-, 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4-, 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5-, 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사노닐 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-옥사데실이다. 옥사알킬 (즉, 하나의 CH_2 기는 -O- 로 대체됨) 은 바람직하게는 예를 들어 직쇄 2-옥사프로필 (=메톡시메틸), 2- (=에톡시메틸) 또는 3-옥사부틸 (=2-메톡시에틸), 2-, 3-, 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4-, 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5-, 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사노닐 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-옥사데실이다.

[0073] 하나의 CH_2 기가 -O- 및 -C(O) 로 대체되는 알킬기의 경우, 이러한 라디칼은 바람직하게는 이웃한다. 이에 따라 이러한 라디칼은 함께 카르보닐옥시 기 -C(O)-O- 또는 옥시카르보닐 기 -O-C(O)- 를 형성한다. 바람직하게는 이러한 기는 직쇄이고, 2 내지 6 개의 C 원자를 갖는다. 이는 이에 따라 바람직하게는 아세틸옥시, 프로피오닐옥시, 부티릴옥시, 펜타노일옥시, 헥사노일옥시, 아세틸옥시메틸, 프로피오닐옥시메틸, 부티릴옥시메틸, 펜타노일옥시메틸, 2-아세틸옥시에틸, 2-프로피오닐옥시에틸, 2-부티릴옥시에틸, 3-아세틸옥시프로필, 3-프로피오닐옥시프로필, 4-아세틸옥시부틸, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, 부톡시카르보닐, 펜톡시카르보닐, 메톡시카르보닐메틸, 에톡시카르보닐메틸, 프로폭시카르보닐메틸, 부톡시카르보닐메틸, 2-(메톡시카르보닐)에틸, 2-(에톡시카르보닐)에틸, 2-(프로폭시카르보닐)에틸, 3-(메톡시카르보닐)프로필, 3-(에톡시카르보닐)프로필, 4-(메톡시카르보닐)-부틸이다.

[0074] 두 개 이상의 CH_2 기가 -O- 및/또는 -C(O)O- 로 대체되는 알킬기는 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 3 내지 12 개의 C 원자를 갖는다. 이에 따라 이는 바람직하게는 비스-카르복시-메틸, 2,2-비스-카르복시-에틸, 3,3-비스-카르복시-프로필, 4,4-비스-카르복시-부틸, 5,5-비스-카르복시-펜틸, 6,6-비스-카르복시-헥실, 7,7-비스-카르복시-헵틸, 8,8-비스-카르복시-옥틸, 9,9-비스-카르복시-노닐, 10,10-비스-카르복시-데실, 비스-(메톡시카르보닐)-메틸, 2,2-비스-(메톡시카르보닐)-에틸, 3,3-비스-(메톡시카르보닐)-프로필, 4,4-비스-(메톡시카르보닐)-부틸, 5,5-비스-(메톡시카르보닐)-펜틸, 6,6-비스-(메톡시카르보닐)-헥실, 7,7-비스-(메톡시카르보닐)-헵틸, 8,8-비스-(메톡시카르보닐)-옥틸, 비스-(에톡시카르보닐)-메틸, 2,2-비스-(에톡시카르보닐)-에틸, 3,3-비스-(에톡시카르보닐)-프로필, 4,4-비스-(에톡시카르보닐)-부틸, 5,5-비스-(에톡시카르보닐)-헥실이다.

[0075] 티오알킬기 (즉, 하나의 CH_2 기가 -S- 로 대체됨) 는 바람직하게는 직쇄 티오메틸 (-SCH₃), 1-티오에틸 (-SCH₂CH₃), 1-티오프로필 (= -SCH₂CH₂CH₃), 1- (티오부틸), 1-(티오펜틸), 1-(티오헥실), 1-(티오헵틸), 1-(티오옥틸), 1-(티오노닐), 1-(티오데실), 1-(티오운데실) 또는 1-(티오도데실) 이고, 여기서 바람직하게는 sp^2 혼성 비닐 탄소 원자에 인접한 CH_2 기가 대체된다.

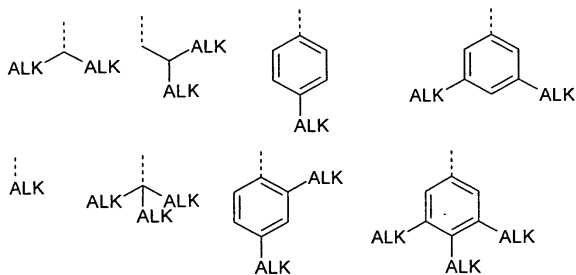
[0076] 플루오로알킬기는 바람직하게는 퍼플루오로알킬 C_iF_{2i+1} (여기서, i 는 1 내지 15 의 정수임), 특히 CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉, C₅F₁₁, C₆F₁₃, C₇F₁₅ 또는 C₈F₁₇, 매우 바람직하게는 C₆F₁₃, 또는 일부 플루오르화 알킬, 특히 1,1-디플루오로알킬 (이들 모두는 직쇄 또는 분지형임) 이다.

[0077] 상기 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐, 옥사알킬, 티오알킬, 카르보닐 및 카르보닐옥시 기는 아킬랄 또는 키랄 기이다. 특히 바람직한 키랄 기는 예를 들어 2-부틸 (=1-메틸프로필), 2-메틸부틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, 특히 2-메틸부틸, 2-메틸부톡시, 2-메틸펜톡시, 3-메틸펜톡시, 2-에틸-헥속시, 1-메틸헥속시, 2-옥틸옥시, 2-옥사-3-메틸부틸, 3-옥사-4-메틸-펜틸, 4-메틸헥실, 2-헥실, 2-옥틸, 2-노닐, 2-데실,

2-도데실, 6-메톡시옥톡시, 6-메틸옥톡시, 6-메틸옥타노닐옥시, 5-메틸헵틸옥시카르보닐, 2-메틸부틸옥시, 3-메틸발레로일옥시, 4-메틸헥사노일옥시, 2-클로로프로피오닐옥시, 2-클로로-3-메틸부틸옥시, 2-클로로-4-메틸-발레릴옥시, 2-클로로-3-메틸발레릴옥시, 2-메틸-3-옥사헵틸, 2-메틸-3-옥사헥실, 1-메톡시프로필-2-옥시, 1-에톡시프로필-2-옥시, 1-프로폭시프로필-2-옥시, 1-부톡시프로필-2-옥시, 2-플루오로옥틸옥시, 2-플루오로데실옥시, 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸옥시, 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸, 2-플루오로메틸옥틸옥시이다. 매우 바람직한 것은 2-헥실, 2-옥틸, 2-옥틸옥시, 1,1,1-트리플루오로-2-헥실, 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸 및 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸옥시이다.

[0078] 바람직한 아킬 분지형 기는 이소프로필, 이소부틸 (=메틸프로필), 이소펜틸 (=3-메틸부틸), tert. 부틸, 이소프로폭시, 2-메틸-프로폭시 및 3-메틸부톡시이다.

[0079] 또다른 본 발명의 바람직한 구현예의 경우, R^{1-4} 는 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 30 의 1차, 2차 또는 3차 알킬 또는 알콕시 (여기서 하나 이상의 H 원자는 임의로 F 로 대체됨), 또는 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴옥시 (이는 임의로 알킬화 또는 알콕시화되고, 4 내지 30 개의 고리 원자를 가짐) 로부터 선택된다. 이러한 유형의 매우 바람직한 기는 하기 화학식으로 이루어지는 군으로부터 선택된다:



[0080]

[0081] [식 중, "ALK" 는 임의로 플루오르화된, 바람직하게는 선형인, 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12, 3차기의 경우에는 매우 바람직하게는 탄소수 1 내지 9 의 알킬 또는 알콕시를 나타내고, 점선은 이러한 기가 부착되는 고리에 대한 연결을 나타냄].

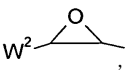
[0082] 이러한 기 중 특히 바람직한 것은 모든 ALK 하위 기가 동일한 것이다.

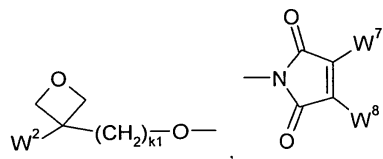
[0083] $-CY^1=CY^2-$ 는 바람직하게는 $-CH=CH-$, $-CF=CF-$ 또는 $-CH=C(CN)-$ 이다.

[0084] 할로젠은 F, Cl, Br 또는 I, 바람직하게는 F, Cl 또는 Br 이다.

[0085] $-CO-$, $-C(=O)-$ 및 $-C(O)-$ 는 카르보닐 기, 즉  를 나타낸다.

[0086] 본 발명에 따른 화합물, 단위 및 중합체는 또한 중합성 또는 가교성 반응기로 치환될 수 있고, 이는 임의로 중합체의 형성 공정 동안 보호된다. 특히 바람직한 이러한 유형의 단위 중합체는 하나 이상의 R^{1-4} 가 기 P-Sp- 를 나타내거나 이를 함유하는 화학식 I 의 단위 하나 이상을 포함하는 것이다. 이러한 단위 및 중합체는, 이들이 반도체 부품용 박막으로 중합체를 가공하는 동안 또는 이후에 기 P 를 통해, 예를 들어 제자리에서의 중합에 의해 가교되어, 높은 전하 담체 이동도 및 높은 열적, 기계적 및 화학적 안정성을 갖는 가교 중합체 필름을 수득할 수 있으므로, 반도체 또는 전하 수송 물질로서 특히 유용하다.

[0087] 바람직하게는, 중합가능 또는 가교가능 기 P 는 $CH_2=CW^1-C(O)-O-$, $CH_2=CW^1-C(O)-$, ,

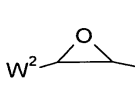


, $CH_2=CW^2-(O)_{k1}-$, $CW^1=CH-C(O)-(O)_{k3}-$, $CW^1=CH-C(O)-NH-$, $CH_2=CW^1-C(O)-NH-$, $CH_3-CH=CH-O-$, $(CH_2=CH)_2CH-OC(O)-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2CH-O-C(O)-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-C(O)-$, $HO-CW^2W^3-$, $HS-CW^2W^3-$, HW^2N- , $HO-CW^2W^3-NH-$, $CH_2=CH-(C(O)-O)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$, $CH_2=CH-(C(O))_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$,

Phe-CH=CH-, HOOC-, OCN-, 및 $W^4W^5W^6Si-$ (식 중, W^1 은 H, F, Cl, CN, CF_3 , 페닐 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬, 구체적으로는 H, Cl 또는 CH_3 이고, W^2 및 W^3 은 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬, 특히 H, 메틸, 에틸 또는 n-프로필이고, W^4 , W^5 및 W^6 은 서로 독립적으로 Cl, 탄소수 1 내지 5 의 옥사알킬 또는 옥사카르보닐알킬이고, W^7 및 W^8 은 서로 독립적으로 H, Cl 또는 탄소수 1 내지 5 의 알킬이고, Phe 는 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 기 L 에 의해 임의 치환되는 1,4-페닐렌이고, k_1 , k_2 및 k_3 는 서로 독립적으로 0 또는 1 이고, k_3 은 바람직하게는 1 이고, k_4 는 1 내지 10 의 정수임)로부터 선택된다.

[0088] 대안적으로, P 는 본 발명에 따른 방법에 대해 기재된 조건 하에 비반응성인 이러한 기의 보호된 유도체이다. 예를 들어 아세탈 또는 케탈과 같은 적합한 보호기는 당업자에 공지되어 있고, 문헌, 예를 들어 [Green, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley and Sons, New York (1981)] 에 기재되어 있다.

[0089] 특히 바람직한 기 P 는 $CH_2=CH-C(O)-O-$, $CH_2=C(CH_3)-C(O)-O-$, $CH_2=CF-C(O)-O-$, $CH_2=CH-O-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-C(O)-$,

$(CH_2=CH)_2CH-O-$, W^2  및 W^2  $(CH_2)_{k1}-O-$, 또는 그의 보호된 유도체이다. 또한 바람직한 기 P 는 비닐옥시, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 플루오로아크릴레이트, 클로르아크릴레이트, 옥세탄 및 에폭시기, 매우 바람직하게는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 기로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0090] 기 P 의 중합은 당업자에게 공지되고 문헌, 예를 들어 [D. J. Broer; G. Challa; G. N. Mol, Macromol. Chem, 1991, 192, 59] 에 기재된 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0091] 용어 "스페이서기" 는 선행 기술에 공지되어 있고, 적합한 스페이서기 Sp 는 당업자에 공지되어 있다 (예를 들어 Pure Appl. Chem. 73(5), 888 (2001) 참조). 스페이서기 Sp 는 바람직하게는 식 $Sp'-X'$ 를 취하여 P-Sp- 가 P-Sp'-X'- 가 되며, 여기서

[0092] Sp' 는 비치환되거나 F, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 일치환 또는 다치환되는 탄소수 30 이하의 알킬렌이고, 또한 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 하나 이상의 비인접 CH_2 기가 각 경우에 서로 독립적으로 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-NR^0-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-OC(O)O-$, $-S-C(O)-$, $-C(O)-S-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 대체될 수 있고,

[0093] X' 는 $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-O-C(O)O-$, $-C(O)-NR^0-$, $-NR^0-C(O)-$, $-NR^0-C(O)-NR^{00}-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-SCH_2-$, $-CH_2S-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2S-$, $-SCF_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CH_2CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$, $-N=N-$, $-CH=CR^0-$, $-CY^1=CY^2-$, $-C\equiv C-$, $-CH=CH-C(O)O-$, $-OC(O)-CH=CH-$ 또는 단일 결합이고,

[0094] R^0 및 R^{00} 는 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 12 의 알킬이고,

[0095] Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN 이다.

[0096] X' 는 바람직하게는 $-O-$, $-S-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-SCH_2-$, $-CH_2S-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2S-$, $-SCF_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CH_2CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$, $-N=N-$, $-CH=CR^0-$, $-CY^1=CY^2-$, $-C\equiv C-$ 또는 단일 결합, 특히 $-O-$, $-S-$, $-C\equiv C-$, $-CY^1=CY^2-$ 또는 단일 결합이다. 또 다른 바람직한 구현예에 있어서, X' 는 $-C\equiv C-$ 또는 $-CY^1=CY^2-$ 등의 공액 시스템 또는 단일 결합을 형성할 수 있는 기이다.

[0097] 전형적인 기 Sp' 는 예를 들어 $-(CH_2)_p-$, $-(CH_2CH_2O)_q-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ 또는 $-(SiR^0R^{00}-O)_p-$ (이때, p 는 2 내지 12 의 정수이고, q 는 1 내지 3 의 정수이고, R^0 및 R^{00} 은 상기 제시된 의미를 가짐) 이다.

[0098] 바람직한 기 Sp' 는 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌, 도데실렌, 옥타데실렌, 에틸렌옥시에틸렌, 메틸렌옥시부틸렌, 에틸렌-티오에틸렌, 에틸렌-N-메틸-이

미노에틸렌, 1-메틸알킬렌, 에테닐렌, 프로페닐렌 및 부테닐렌이다.

[0099] 화학식 R^1 및/또는 R^2 가 치환된 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내는 경우, 이는 바람직하게는 하나 이상의 기 L 로 치환되고, 여기서 L 은 P-Sp-, F, Cl, Br, I, -OH, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR⁰R⁰⁰, -C(=O)X⁰, -C(=O)R⁰, -NR⁰R⁰⁰, C(=O)OH, 고리 원자 수가 4 내지 20 인 임의 치환 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 (여기서, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 임의로는 각 경우에 서로 독립적으로, O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -C(=O)-, -C(=O)O-, -CY¹=CY²- 또는 -C≡C- 에 의해 대체되고, 이는 하나 이상의 F 또는 Cl 원자 또는 OH 기에 의해 치환되거나 비치환됨) 로부터 선택되고, X⁰ 는 할로젠, 바람직하게는 F, Cl 또는 Br 이고, Y¹, Y², R⁰ 및 R⁰⁰ 은 상기 및 하기에 주어진 의미를 갖는다.

[0100] 바람직하게는 R¹ 및 R² 는 탄소수 1 내지 30 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬을 나타내고, 이는 하나 이상의 F 원자에 의해 치환되거나 비치환된다.

[0101] 또한 바람직하게는 R¹ 및 R² 는 알킬리덴 기의 sp²-혼성 C 원자와 함께 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10 의 시클릭 기를 형성하고, 이는 하나 이상의 F 원자 또는 하나 이상의 C₁-C₁₀ 알킬기에 의해 치환되거나 비치환된다.

[0102] 바람직하게는 R¹ 및 R² 는 알킬리덴 기의 sp²-혼성 C 원자에 대해 α-위치에서 디플루오르화 C 원자를 함유하지 않는다.

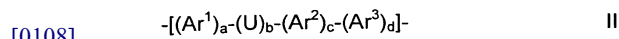
[0103] 또한 바람직하게는 R¹ 및 R² 중 하나는 H 이고, 다른 하나는 H 가 아니고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 30 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 (이는 하나 이상의 F 원자로 치환되거나 비치환됨) 이다.

[0104] 또한 바람직하게는 R¹ 및/또는 R² 는 서로 독립적으로, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 이들 각각은 임의로 플루오르화, 알킬화 또는 알콕시화되고 4 내지 30 개의 고리 원자를 갖는다.

[0105] 본 발명에 따른 화합물은 소분자, 단량체, 올리고머 및 중합체를 포함한다.

[0106] 본 발명에 따른 올리고머 및 중합체는 바람직하게는 상기 및 하기 정의된 바와 같은 화학식 I 의 단위 하나 이상을 포함한다.

[0107] 바람직한 본 발명에 따른 중합체는 하기 화학식 II 의 반복 단위 하나 이상을 포함한다:



[0108] [식 중,

[0109] U 는 화학식 I 의 단위이고,

[0110] Ar¹, Ar², Ar³ 은 각 경우에 동일 또는 상이하게 및 서로 독립적으로, U 와 상이하고, 바람직하게는 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖고, 임의로는 바람직하게는 하나 이상의 기 R^s 에 의해 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴이고,

[0111] R^s 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, F, Br, Cl, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(O)NR⁰R⁰⁰, -C(O)X⁰, -C(O)R⁰, -NH₂, -NR⁰R⁰⁰, -SH, -SR⁰, -SO₃H, -SO₃R⁰, -OH, -NO₂, -CF₃, -SF₅, 탄소수 1 내지 40 의 임의 치환 실릴, 카르빌 또는 히드로카르빌 (이는 임의 치환되고, 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 포함함), 또는 P-Sp- 이고,

[0112] R⁰ 및 R⁰⁰ 은 서로 독립적으로, H 또는 임의 치환된 C₁₋₄₀ 카르빌 또는 히드로카르빌, 및 바람직하게는 H 또는 탄소수 1 내지 12 의 알킬이고,

[0113] P 는 중합성 또는 가교성 기이고,

- [0115] Sp 는 스페이서 기 또는 단일 결합이고,
- [0116] X^0 는 할로젠, 바람직하게는 F, Cl 또는 Br 이고,
- [0117] a, b 및 c 는 각 경우에 서로 동일 또는 상이하게, 0, 1 또는 2 이고,
- [0118] d 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 0 또는 1 내지 10 의 정수이고,
- [0119] 여기서, 중합체는 b 가 1 이상인 화학식 II 의 반복 단위 하나 이상을 포함함].
- [0120] 본 발명에 따른 또한 바람직한 중합체는 화학식 I 또는 II 의 단위 이외에, 임의로 치환되는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 아릴 또는 헤테로아릴기로부터 선택되는 하나 이상의 반복 단위를 포함한다.
- [0121] 이러한 추가 반복 단위는 바람직하게는 하기 화학식 III 으로부터 선택된다:
- [0122]
$$-[(Ar^1)_a-(Ar^1)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]- \quad III$$
- [0123] [식 중,
- [0124] Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , a, b, c 및 d 는 화학식 II 에서 정의된 바와 같고, A^1 은 U 및 Ar^{1-3} 와 상이하고 바람직하게는 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖고, 임의로는 상기 및 하기에 정의된 바와 같은 기 R^S 하나 이상에 의해 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, 바람직하게는 전자 공여체 특성을 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기로부터 선택되고, 여기서 중합체는 b 가 1 이상인 화학식 III 의 반복 단위 하나 이상을 포함함].
- [0125] R^S 는 바람직하게는 R^1 에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖는다.
- [0126] 본 발명에 따른 공액 중합체는 바람직하게는 하기 화학식 IV 으로부터 선택된다:
- [0127]
$$*-[(A)_x - (B)_y]_n * \quad IV$$
- [0128] [식 중,
- [0129] A 는 화학식 I 의 단위이고,
- [0130] B 는 A 와 상이하고 임의 치환되는 하나 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기를 포함하는 단위이고, 바람직하게는 화학식 III 으로부터 선택되고,
- [0131] x 는 0 초과 및 1 이하이고,
- [0132] y 는 0 이상 및 1 미만이고,
- [0133] x+y 는 1 이고,
- [0134] n 은 1 초과 및 정수임].
- [0135] 바람직한 화학식 IV 의 중합체는 하기 화학식으로부터 선택된다:
- [0136]
$$*-[(Ar^1-U-Ar^2)_x - (Ar^3)_y]_n * \quad IVa$$
- $$*-[(Ar^1-U-Ar^2)_x - (Ar^3-Ar^3)_y]_n * \quad IVb$$
- $$*-[(Ar^1-U-Ar^2)_x - (Ar^3-Ar^3-Ar^3)_y]_n * \quad IVc$$
- $$*-[(Ar^1)_a - (U)_b - (Ar^2)_c - (Ar^3)_d]_n * \quad IVd$$
- [0137]
$$*-[(Ar^1)_a - (U)_b - (Ar^2)_c - (Ar^3)_d]_x - [(Ar^1)_a - (Ar^1)_b - (Ar^2)_c - (Ar^3)_d]_y]_n * \quad IVe$$
- [0138] [식 중, U, Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , a, b, c 및 d 는 각 경우에 동일 또는 상이하게, 화학식 II 에 주어진 의미 중 하나를 갖고, A^1 은 각 경우에 동일 또는 상이하게 화학식 III 에 주어진 의미 중 하나를 갖고, x, y 및 n 은 화학식 IV 에 정의된 바와 같고, 여기서 이러한 중합체는 교대 또는 무작위 공중합체일 수 있고, 화학식 IVd 및 IVe

에서 하나 이상의 반복 단위 $[(Ar^1)_a-(U)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]$ 및 하나 이상의 반복 단위 $[(Ar^1)_a-(A^1)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]$ 의 b 는 1 이상임].

[0139] 본 발명에 따른 중합체에서, 반복 단위의 총 수 n 은 바람직하게는 2 내지 10,000 이다. 반복 단위의 총 수 n 은 바람직하게는 5 이상, 매우 바람직하게는 10 이상, 가장 바람직하게는 50 이상, 바람직하게는 500 이하, 매우 바람직하게는 1,000 이하, 가장 바람직하게는 2,000 이하인데, 상기 언급된 n 의 상한 및 하한의 임의의 조합을 포함한다.

[0140] 본 발명의 중합체는 단독중합체 및 공중합체, 예컨대 통계 또는 무작위 공중합체, 교대 공중합체 및 블록 공중합체, 및 이의 조합을 포함한다.

[0141] 특히 바람직한 것은 하기 군으로부터 선택된 중합체이다:

[0142] - 단위 U 또는 (Ar^1-U) 또는 (Ar^1-U-Ar^2) 또는 (Ar^1-U-Ar^3) 또는 $(U-Ar^2-Ar^3)$ 또는 $(Ar^1-U-Ar^2-Ar^3)$ 의 단독중합체 (즉, 모든 반복 단위가 동일함) 로 이루어지는 군 A,

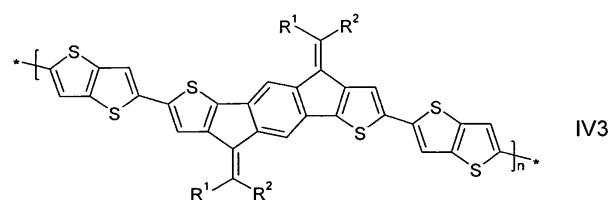
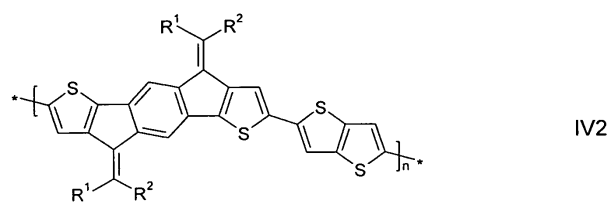
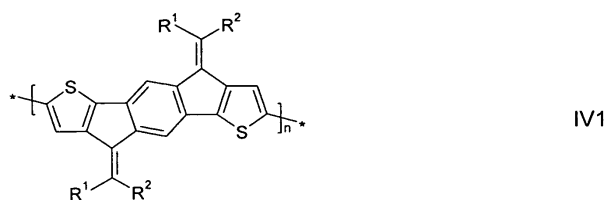
[0143] - 동일 단위 (Ar^1-U-Ar^2) 및 동일 단위 (Ar^3) 에 의해 형성된 무작위 또는 교대 공중합체로 이루어지는 군 B,

[0144] - 동일 단위 (Ar^1-U-Ar^2) 및 동일 단위 (A^1) 에 의해 형성된 무작위 또는 교대 공중합체로 이루어지는 군 C,

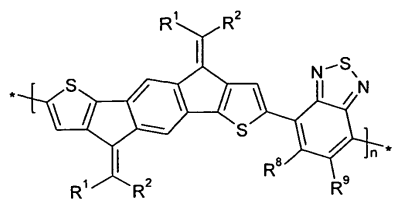
[0145] - 동일 단위 (Ar^1-U-Ar^2) 및 동일 단위 $(Ar^1-A^1-Ar^2)$ 에 의해 형성된 무작위 또는 교대 공중합체로 이루어지는 군 D,

[0146] 여기서, 모든 이러한 기 U, D^1 , Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 상기 및 하기 정의된 바와 같고, 군 A, B 및 C 에서 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 단일 결합과 상이하고, 군 D 에서 Ar^1 및 Ar^2 중 하나는 또한 단일 결합을 나타낼 수 있다.

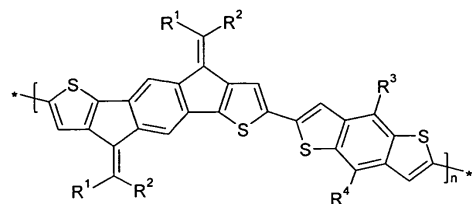
[0147] 또한 바람직한 것은 하기 하위화합식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 공중합체이다:



[0148]



IV4



IV5

[0149]

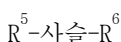
[0150]

[식 중, R^1 및 R^2 및 n 은 서로 독립적으로 및 각 경우에 동일 또는 상이하게, 화학식 I 및 IV 에 주어진 의미 중 하나를 갖고, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 상기 및 하기에 R' 에 대해 주어진 의미 중 하나를 가짐].

[0151]

바람직한 화학식 IV, IVa-IVe 및 IV1-IV5 의 중합체는 하기 화학식 V 로부터 선택된다:

[0152]



V

[0153]

[식 중, "사슬" 은 화학식 IV, IVa-IVe 또는 IV1-IV5 의 중합체 사슬을 나타내고, R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 상기 정의된 바와 같은 R^1 의 의미 중 하나를 갖거나 서로 독립적으로 H, F, Br, Cl, I, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CR}^a=\text{CR}^b_2$, $-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, $-\text{SiR}^a\text{X}'\text{X}''$, $-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{X}'$, $-\text{SnR}^a\text{R}^b\text{R}^c$, $-\text{BR}^a\text{R}^b$, $-\text{B}(\text{OR}^a)(\text{OR}^c)$, $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^a$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}^a_3$, $-\text{ZnX}'$, $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$, 말단 캡핑기 (endcap group), 또는 P-Sp- (식 중, P 및 Sp 는 상기 정의된 바와 같고, X' 및 X'' 는 할로젠을 나타내고, R^a , R^b 및 R^c 는 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 알킬을 나타내고, R^a , R^b 및 R^c 중 두 개는 또한 이들이 부착되는 헤테로원자와 함께 지방족 고리를 형성할 수 있고, Z^4 는 각각 임의로 치환되는 알킬 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택됨) 를 나타냄].

[0154]

바람직한 말단 캡핑기 R^5 및 R^6 은 H, C_{1-20} 알킬, 또는 임의 치환 C_{6-12} 아릴 또는 C_{2-10} 헤테로아릴, 매우 바람직하게는 H 또는 페닐이다.

[0155]

화학식 IV, IVa-IVe, IV1-IV5 및 V 로 나타내어지는 중합체에서, x 는 단위 A 의 몰 분획을 나타내고, y 는 단위 B 의 몰 분획을 나타내고, n 은 단위 A 및 B 의 총 수 또는 중합도를 나타낸다. 이러한 화학식은 A 및 B 의 블록 공중합체, 무작위 또는 통계 공중합체 및 교대 공중합체, 또한 x 가 0 초과이고 y 가 0 인 경우에는 A 의 단독중합체를 포함한다.

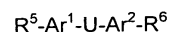
[0156]

본 발명에 따른 단량체는 바람직하게는 상기 및 하기에 정의된 바와 같은 화학식 I 의 단위, 및 화학식 I 의 단위에 부착되고 반응되어 중합체를 형성할 수 있는 하나 이상의 반응성 관능기를 포함한다.

[0157]

바람직하게는 단량체는 하기 화학식 VI 로부터 선택된다:

[0158]



VI

[0159]

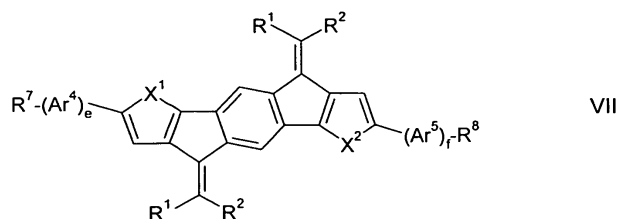
[식 중, U, Ar^1 , Ar^2 , R^5 및 R^6 은 화학식 II 및 V 의 의미, 또는 상기 및 하기 기재된 바람직한 의미 중 하나를 갖고, 바람직하게는 R^5 및 R^6 중 하나 이상은 H 와 상이하고 바람직하게는 반응성 기임].

[0160]

특히 바람직한 것은 화학식 VI 의 단량체이고, 여기서 R^5 및 R^6 은 바람직하게는 서로 독립적으로 Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-메실레이트, O-노나플레이트, $-\text{SiMe}_2\text{F}$, $-\text{SiMeF}_2$, $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$, $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$, $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^3)_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{Z}^4)_3$, $-\text{ZnX}^0$ 및 $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$ 으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 식 중 X^0 은 할로

겐, 바람직하게는 Cl, Br 또는 I 이고, Z^{1-4} 는 각각 임의 치환되는 알킬 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 두 개의 기 Z^2 는 또한 함께 시클릭 기를 형성할 수 있다.

[0161] 본 발명에 따른 소분자 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 VII로부터 선택된다:



[0162]

[0163] [식 중, R^1 , R^2 , X^1 및 X^2 는 화학식 I 에서 정의된 바와 같고,

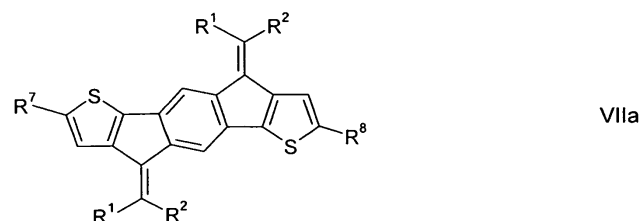
[0164] Ar^4 , Ar^5 는 서로 독립적으로 및 각 경우에 동일 또는 상이하게, 화학식 II 에서 주어진 Ar^1 또는 Ar^3 의 의미 또는 상기 및 하기 주어진 바람직한 의미 중 하나를 갖고,

[0165] R^7 , R^8 은 서로 독립적으로, H, F, Br, Cl, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(O)NR⁰R⁰⁰, -C(O)X⁰, -C(O)R⁰, -C(O)OR⁰, -O-C(O)R⁰, -NH₂, -NR⁰R⁰⁰, -SH, -SR⁰, -SO₃H, -SO₂R⁰, -OH, -NO₂, -CF₃, -SF₅, P-Sp-, 또는 임의 치환 실릴, 임의로 치환되고 임의로 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 40 의 카르빌 또는 히드로카르빌을 나타내고, 여기서 하나 이상의 C 원자는 임의로 헤테로원자로 대체되고, R^0 , R^{00} 및 X^0 은 화학식 II 에 정의된 바와 같고,

[0166] e 및 f 는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3 을 나타냄].

[0167] 바람직하게는 R^7 및 R^8 은 H, F 또는 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 또는 분지형 알킬 또는 플루오로알킬을 나타낸다.

[0168] 특히 바람직한 것은 하기 화학식 VIIa 의 화합물이다:

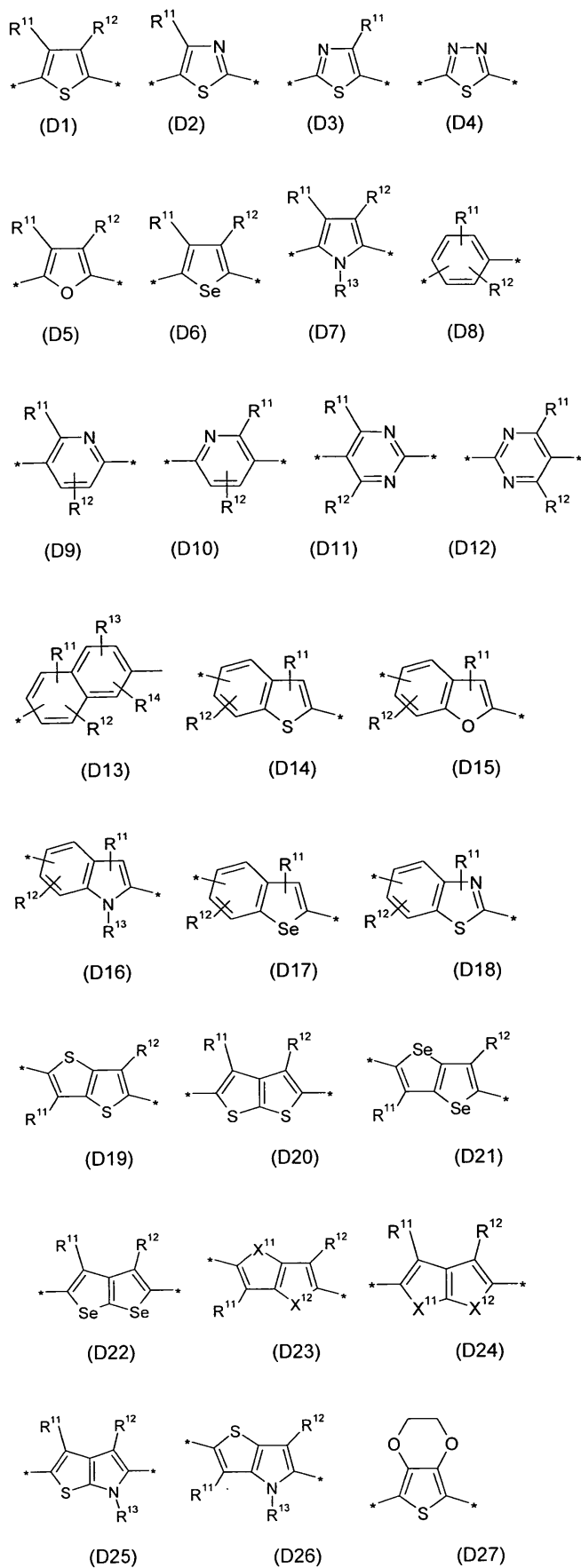


[0169]

[0170] [식 중, R^1 , R^2 , R^7 및 R^8 은 상기 및 하기에 정의된 바와 같음].

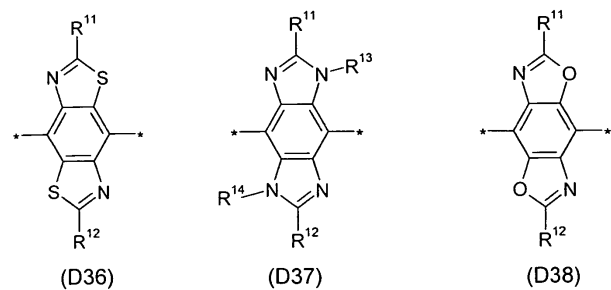
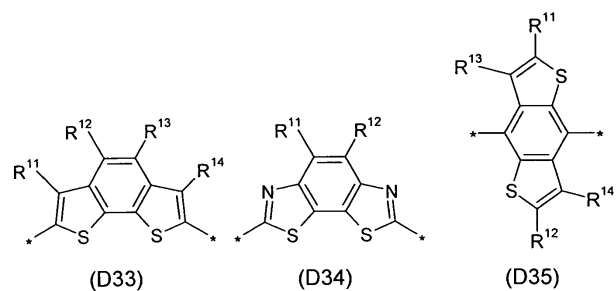
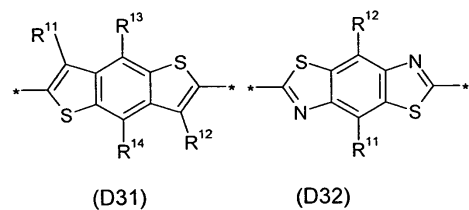
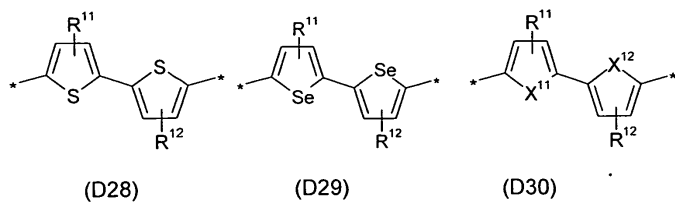
[0171] 매우 바람직한 것은 R^7 및 R^8 이 H 또는 F 인 화학식 VIIa 의 화합물이다.

[0172] 특히 바람직한 것은 화학식 I, II, III, IV, IVa-IVe, IV1-IV5, V, VI, VII 및 VIIa 및 이의 하위화학식의 반복 단위, 단량체, 중합체 및 소분자이고, 여기서 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 중 하나 이상은 하기 화학식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 바람직하게는 전자 공여체 특성을 갖는 아릴 또는 헤테로아릴을 나타낸다:

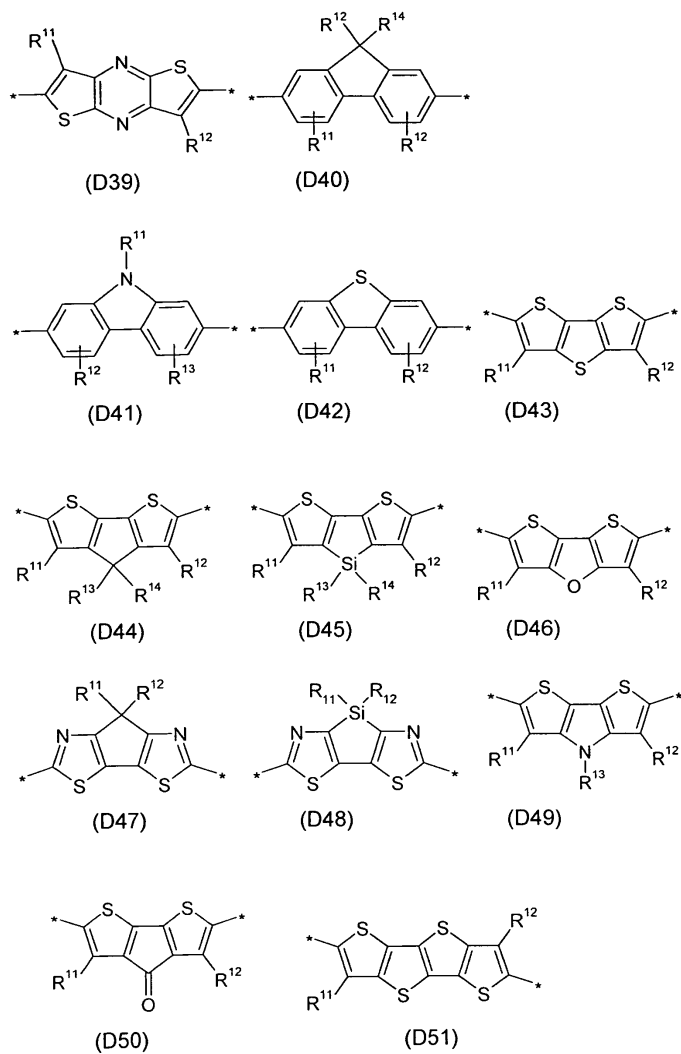


[0173]

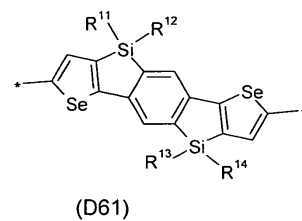
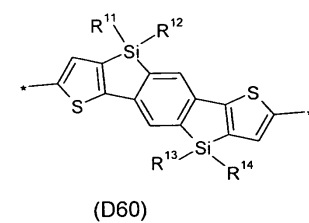
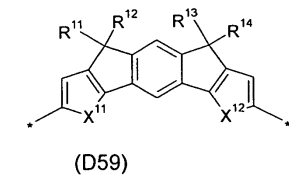
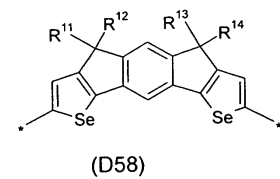
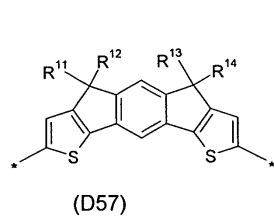
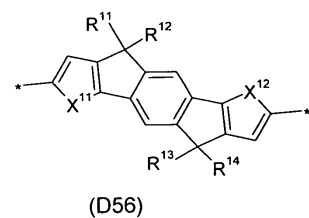
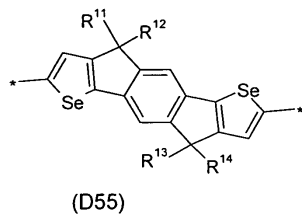
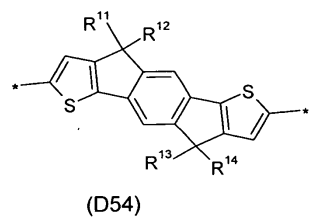
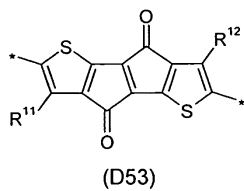
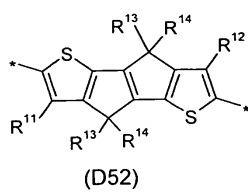
[0174]



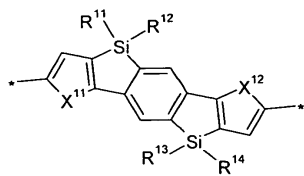
[0175]



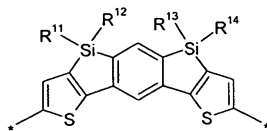
[0176]



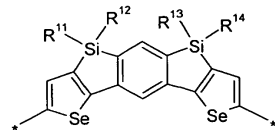
[0177]



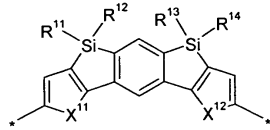
(D62)



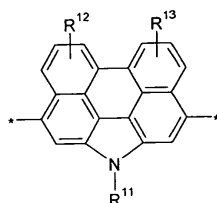
(D63)



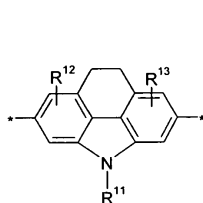
(D64)



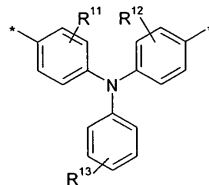
(D65)



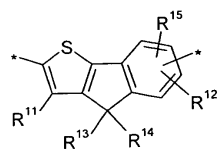
(D66)



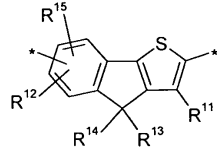
(D67)



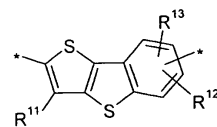
(D68)



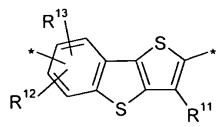
(D69)



(D70)

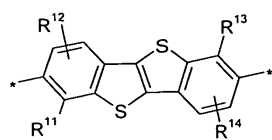


(D71)

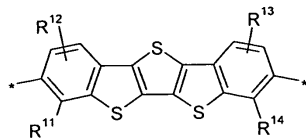


(D72)

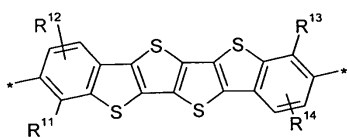
[0178]



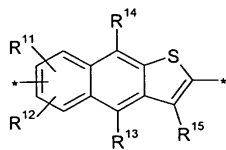
(D73)



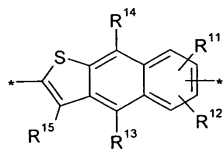
(D74)



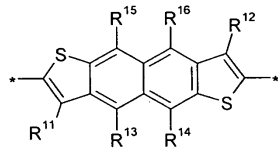
(D75)



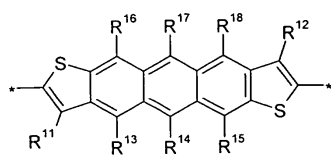
(D76)



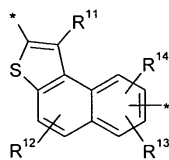
(D77)



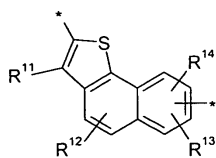
(D78)



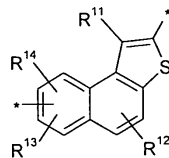
(D79)



(D80)

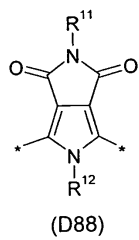
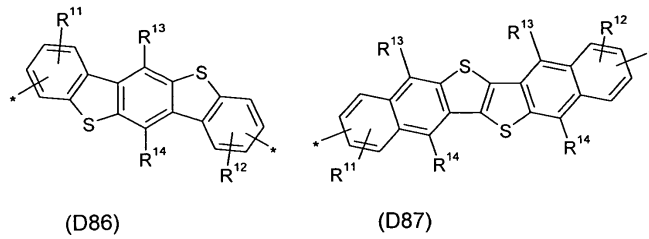
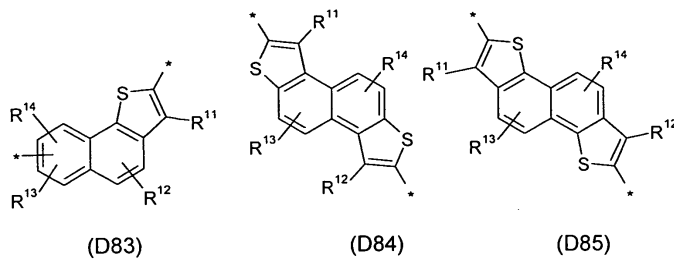


(D81)



(D82)

[0179]



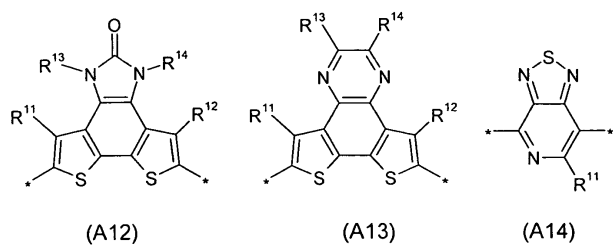
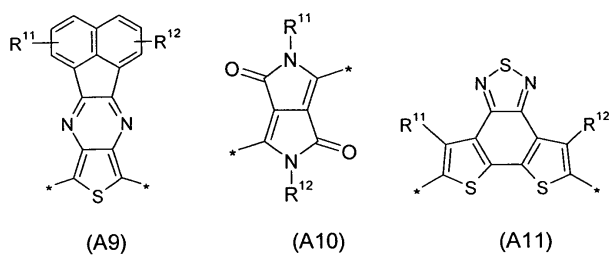
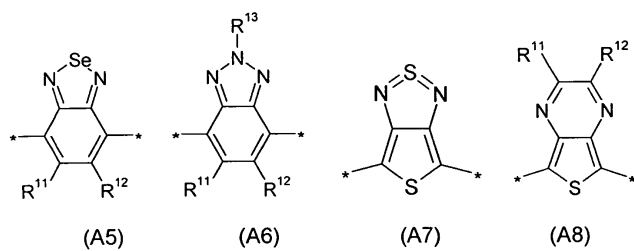
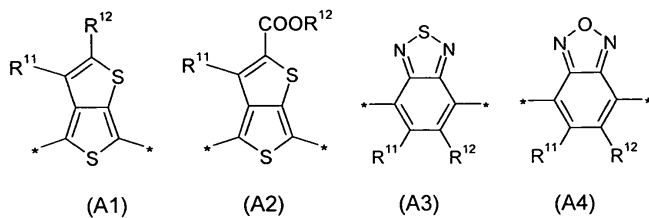
[0180]

[0181]

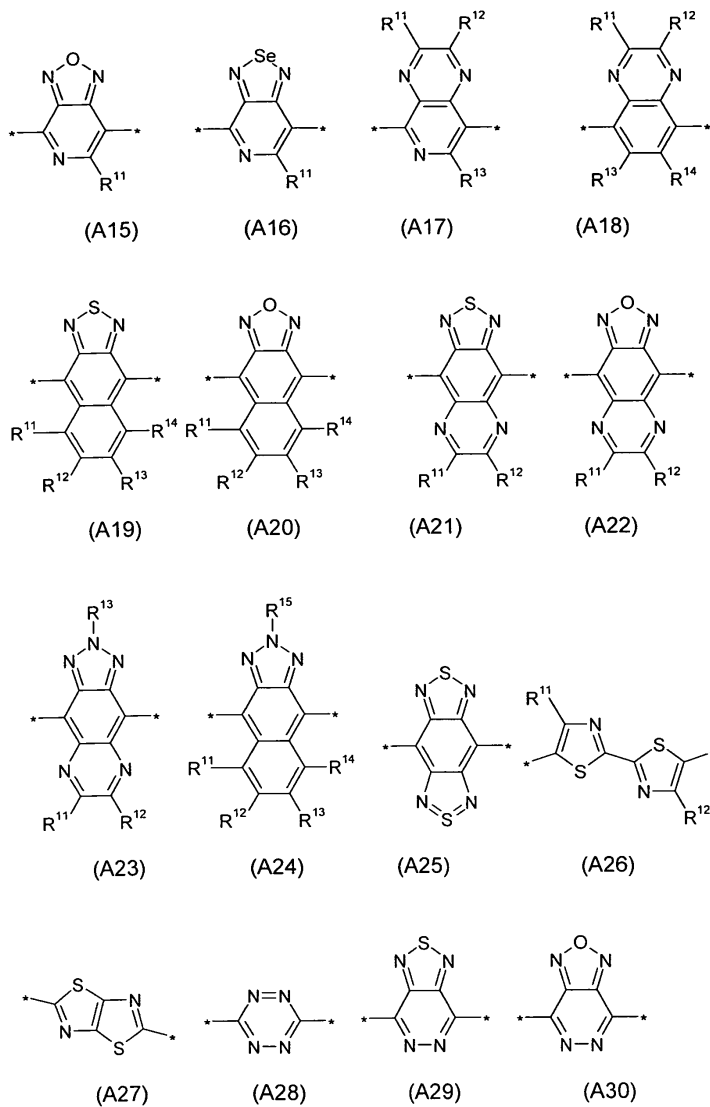
[식 중, X^{11} 및 X^{12} 중 하나는 S 이고, 다른 하나는 Se 이고, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} 및 R^{18} 은 서로 독립적으로 H 를 나타내거나 상기 및 하기에 정의된 바와 같은 R 의 의미 중 하나를 가짐].

[0182]

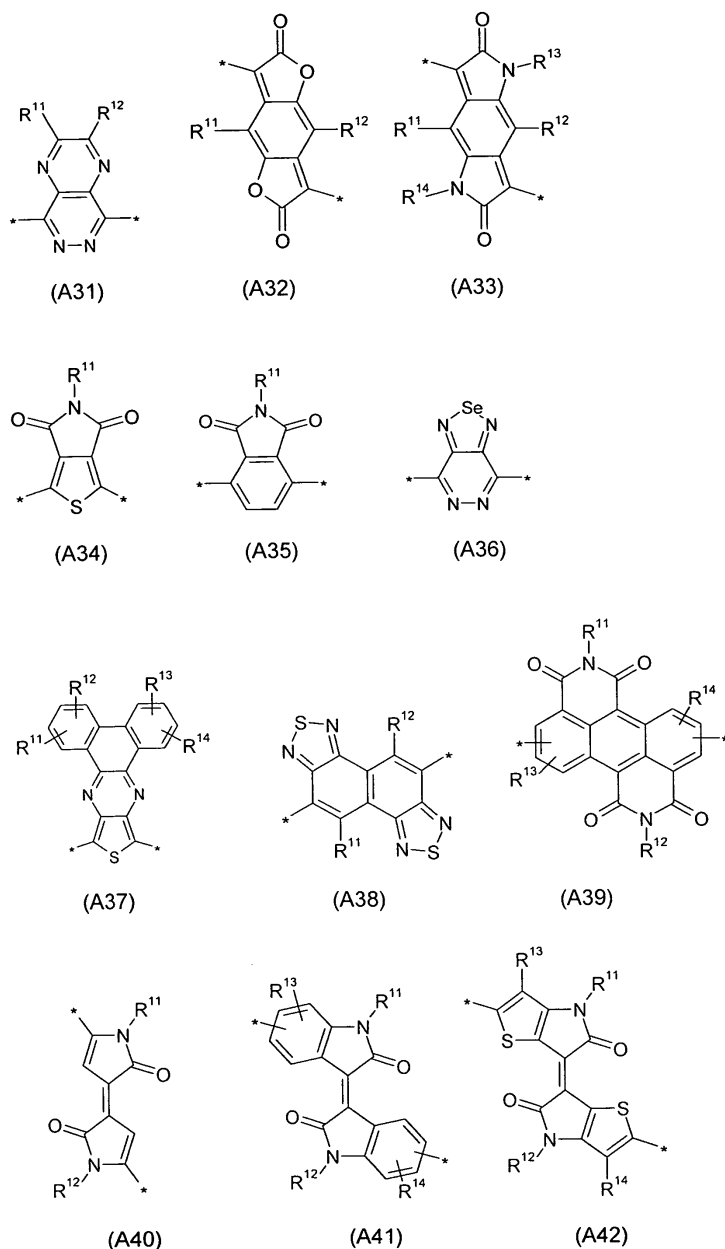
특히 바람직한 것은 화학식 I, II, III, IV, IVa-IVe, IV1-IV5, V, VI, VII 및 VIIa 및 이의 하위화학식의 반복 단위, 단량체, 중합체 및 소분자이고, 여기서 Ar^3 및 A^1 중 하나 이상은 하기 화학식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 바람직하게는 전자 수용체 특성을 갖는 아릴 또는 헤테로아릴을 나타낸다:



[0183]



[0184]



[0185]

[0186] [식 중, X^{11} 및 X^{12} 중 하나는 S 이고 다른 하나는 Se 이고, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 서로 독립적으로 H 를 나타내거나 상기 및 하기에 정의된 바와 같은 R 의 의미 중 하나를 가짐].

[0187] 매우 바람직한 것은 하기 바람직한 구현예의 목록으로부터 선택되는 화학식 I, IA, II, III, IV, IVa-IVe, IV1-IV5, V, VI, VII, VIIa 및 이의 하위화학식의 화합물, 반복 단위, 단량체 및 중합체이다:

[0188]

- $y \geq 0$ 및 ≤ 1 ,

[0189]

- $b = d = 1$ 및 $a = c = 0$ (바람직하게는 모든 반복 단위에서),

[0190]

- $a = b = c = d = 1$ (바람직하게는 모든 반복 단위에서),

[0191]

- $a = b = d = 1$ 및 $c = 0$ (바람직하게는 모든 반복 단위에서),

[0192]

- $a = b = c = 1$ 및 $d = 0$ (바람직하게는 모든 반복 단위에서),

[0193]

- $a = c = 2$, $b = 1$ 및 $d = 0$ (바람직하게는 모든 반복 단위에서),

[0194]

- $a = c = 2$ 및 $b = d = 1$ (바람직하게는 모든 반복 단위에서),

[0195]

- n 은 5 이상, 바람직하게는 10 이상, 매우 바람직하게는 50 이상, 및 2,000 이하, 바람직하게는 500 이하임,

- [0196] - M_w 는 5,000 이상, 바람직하게는 8,000 이상, 매우 바람직하게는 10,000 이상, 바람직하게는 300,000 이하, 매우 바람직하게는 100,000 이하임,
- [0197] - X^1 및 X^2 는 S 임,
- [0198] - X^1 및 X^2 는 Se 임,
- [0199] - X^1 및 X^2 는 O 임,
- [0200] - X^1 및 X^2 는 Te 임,
- [0201] - X^1 및 X^2 는 CH=CH 임,
- [0202] - R^1 및 R^2 중 하나는 H 이고 다른 하나는 H 와 상이함,
- [0203] - R^1 및 R^2 는 H 와 상이함,
- [0204] - R^1 및/또는 R^2 는 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 30 의 1차 알킬, 탄소수 3 내지 30 의 2차 알킬, 탄소수 4 내지 30 의 3차 알킬로부터 선택되고, 여기서 모든 이러한 기의 하나 이상의 H 원자는 임의로 F 로 대체됨,
- [0205] - R^1 및 R^2 는 알킬리덴 C 원자와 함께 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10 의 시클릭 기를 형성하고, 이는 비치환되거나 하나 이상의 F 원자 또는 하나 이상의 C_1 - C_{10} 알킬기에 의해 치환됨,
- [0206] - R^1 및/또는 R^2 는 서로 독립적으로 아릴 및 헤테로아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 이들 각각은 임의로 플루오르화, 알킬화 또는 알콕시화되고, 4 내지 30 개의 고리 원자를 가짐,
- [0207] - R^1 및/또는 R^2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 30 의 1차 알콕시 또는 술팜닐알킬, 탄소수 3 내지 30 의 2차 알콕시 또는 술팜닐알킬, 및 탄소수 4 내지 30 의 3차 알콕시 또는 술팜닐알킬로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 모든 이러한 기의 하나 이상의 H 원자는 임의로 F 로 대체됨,
- [0208] - R^1 및/또는 R^2 는 서로 독립적으로 아릴옥시, 헤테로아릴옥시로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 이들 각각은 임의로 알킬화 또는 알콕시화되고, 4 내지 30 개의 고리 원자를 갖고,
- [0209] - R^1 및/또는 R^2 는 서로 독립적으로 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐 및 알킬카르보닐옥시로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 이들 모두는 직쇄 또는 분지형이고, 임의로 플루오르화되고, 1 내지 30 개의 탄소 원자를 가짐,
- [0210] - R^3 및/또는 R^4 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 30 의 1차 알킬, 탄소수 3 내지 30 의 2차 알킬, 탄소수 4 내지 30 의 3차 알킬로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 모든 이러한 기의 하나 이상의 H 원자는 임의로 F 로 대체됨,
- [0211] - R^3 및/또는 R^4 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 30 의 1차 알콕시 또는 술팜닐알킬, 탄소수 3 내지 30 의 2차 알콕시 또는 술팜닐알킬, 및 탄소수 4 내지 30 의 3차 알콕시 또는 술팜닐알킬로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 모든 이러한 기의 하나 이상의 H 원자는 임의로 F 로 대체됨,
- [0212] - R^3 및/또는 R^4 는 서로 독립적으로 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐 및 알킬카르보닐옥시로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 이들 모두는 직쇄 또는 분지형이고, 임의로 플루오르화되고, 1 내지 30 개의 탄소 원자를 가짐,
- [0213] - R^0 및 R^{00} 은 H 또는 C_1 - C_{10} -알킬로부터 선택되고,
- [0214] - R^5 및 R^6 은 H, 할로젠, $-CH_2Cl$, $-CHO$, $-CH=CH_2$, $-SiR^1R^2R^3$, $-SnR^1R^2R^3$, $-BR^1R^2$, $-B(OR^1)(OR^2)$, $-B(OH)_2$, P-Sp, C_1 - C_{20} -알킬, C_1 - C_{20} -알콕시, C_2 - C_{20} -알케닐, C_1 - C_{20} -플루오로알킬 및 임의 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고,

- [0215] - R^5 및 R^6 은 바람직하게는 서로 독립적으로 Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-메실레이트, O-노나플레이트, $-\text{SiMe}_2\text{F}$, $-\text{SiMeF}_2$, $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$, $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$, $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^4)_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 및 $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서 Z^{1-4} 는 각각 임의로 치환되는 알킬 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 두 개의 기 Z^2 는 또한 매우 바람직하게는 Br 로부터 시클릭 기를 형성함,
- [0216] - R^7 및 R^8 은 H 를 나타냄,
- [0217] - R^7 및/또는 R^8 은 F 를 나타냄,
- [0218] - e 및 f 는 0 임.
- [0219] 본 발명의 중합체는 당업자에게 공지되고 문헌에 기재되어 있는 방법에 따라 또는 이와 유사하게 합성될 수 있다. 기타 합성 방법은 실시예로부터 취해질 수 있다. 예를 들어, 중합체는 아릴-아릴 커플링 반응, 예컨대 야마모토 커플링, 스즈키 커플링, 스틸 커플링, 소노가시라 커플링 (Sonogashira coupling), 헵 커플링 (Heck coupling) 또는 부흐발트 커플링 (Buchwald coupling) 에 의해 적절하게 제조될 수 있다. 스즈키 커플링 및 야마모토 커플링이 특히 바람직하다.
- [0220] 소분자, 및 중합되어 중합체의 반복 단위를 형성하는 단량체는 당업자에 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0221] 바람직하게는 중합체는 화학식 VI 의 단량체 또는 상기 및 하기에 기재된 바와 같은 이의 바람직한 구현예로부터 제조된다.
- [0222] 본 발명의 또다른 양상은 중합 반응에서, 바람직하게는 아릴-아릴 커플링 반응에서 하나 이상의 동일 또는 상이한 화학식 I 의 단량체성 단위 또는 화학식 VI 의 단량체를 서로 및/또는 하나 이상의 공단량체와 커플링하여 중합체를 제조하는 방법이다.
- [0223] 적합하고 바람직한 공단량체는 하기 화학식으로부터 선택된다:
- $R^5\text{-Ar}^3\text{-R}^6$

C1
- $R^5\text{-A}^1\text{-R}^6$

C2
- [0224]
- [0225] [식 중, Ar^3 은 화학식 II 의 의미 중 하나 또는 상기 및 하기에 주어진 바람직한 의미 중 하나를 갖고, A^1 은 화학식 III 의 의미 중 하나 또는 상기 및 하기에 주어진 바람직한 의미 중 하나를 갖고, R^5 및 R^6 은 H 와 상이한 화학식 V 의 의미 중 하나를 갖고, 바람직하게는 예를 들어 화학식 V 에 정의된 바와 같은 할로젠, 스타닐 및 보레이트 기와 같은 반응성 관능기를 나타냄].
- [0226] 바람직한 중합 방법은 C-C-커플링 또는 C-N-커플링, 예컨대 스즈키 중합 (예를 들어 WO 00/53656 에 기재됨), 야마모토 중합 (예를 들어 T. Yamamoto et al., Prog. Polym. Sci., **1993**, 17, 1153-1205 또는 WO 2004/022626 A1 에 기재됨), 및 스틸 커플링을 야기하는 방법이다. 예를 들어, 야마모토 중합에 의해 선형 중합체를 합성하는 경우, 두 반응성 할라이드 기 R^5 및 R^6 를 갖는 상기 기재된 단량체가 바람직하게는 사용된다. 스즈키 중합에 의해 선형 중합체를 합성하는 경우, 바람직하게는 하나 이상의 반응성 기 R^5 또는 R^6 이 보론산 또는 보론산 유도체 기인 상기 기재된 단량체가 사용된다.
- [0227] 스즈키 중합은 단독중합체 및 통계, 교대 및 블록 무작위 공중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 통계 또는 블록 공중합체는 예를 들어 반응성 기 R^5 및 R^6 중 하나가 할로젠이고 다른 반응성 기가 보론산 또는 보론산 유도체 기인 상기 화학식 V 의 단량체로부터 제조될 수 있다. 통계, 교대 및 블록 공중합체의 합성은 예를 들어 WO 03/048225 A2 또는 WO 2005/014688 A2 에 자세하게 기재되어 있다.
- [0228] 스즈키 중합은 Pd(0) 착물 또는 Pd(II) 염을 사용한다. 바람직한 Pd(0) 착물은 하나 이상의 포스핀 리간드를 갖는 것 예컨대 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 이다. 또다른 바람직한 포스핀 리간드는 트리스(오르토-톨릴)포스핀, 즉 $\text{Pd}(\text{o-Tol})_4$ 이다. 바람직한 Pd(II) 염은 팔라듐 아세테이트, 즉 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 을 포함한다. 스즈키 중합은 염기, 예를 들어 나트륨 카르보네이트, 칼륨 포스페이트 또는 유기 염기 예컨대 테트라에틸암모늄 카르보네이트의 존재 하에 수행된다. 야마모토 중합은 Ni(0) 착물, 예를 들어 비스(1,5-시클로옥타디엔) 니켈(0) 을 사용한

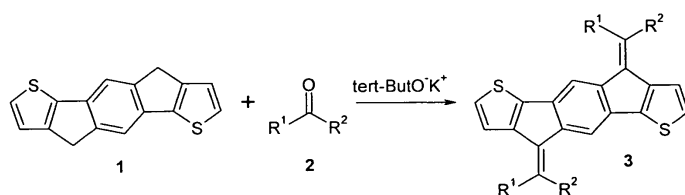
다.

[0229] 상기 기재된 할로젠에 대한 대안으로서, Z^1 이 상기 기재된 바와 같은 화학식 $-O-SO_2Z^1$ 의 이탈기가 사용될 수 있다. 상기 이탈기의 특정 예는 토실레이트, 메실레이트 및 트리플레이트이다.

[0230] 특히 적합한 및 바람직한 화학식 I, II, III, IV, V 및 VI 의 반복 단위, 단량체 및 중합체의 합성 방법이 이하 나타낸 합성 도식에 설명되어 있는데, 여기서 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 n 은 화학식 I, II, IV 및 IV5 에 정의되어 있고, R 은 알킬기이다.

[0231] 바람직한 4,9-디알킬리덴-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜의 합성은 아래 도식 1 에 예시적으로 나타나 있다. WO2010/020329 A1 에 개시된 바와 같은 문헌 및 Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., **2010**, 132(33),11437 에 따라 합성된 s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 **1** 은 무수 테트라히드로푸란에 현탁되어 있다. 알데시드 또는 케톤이 첨가된 후 칼륨 tert-부톡사이드 용액이 첨가된다. 혼합물은 카르보닐 화합물의 구조에 따른 온도에서 교반되어, 상응하는 4,9-디알킬리덴-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜을 수득한다.

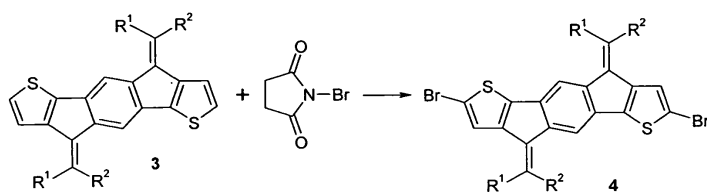
[0232] 도식 1



[0233]

[0234] 도식 2 에 예시적으로 나타낸 바와 같이 디클로로메탄 중에 표적 분자와 N-브로모숙신이미드를 반응시켜, 4,9-디알킬리덴-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜의 브로마화가 달성될 수 있다.

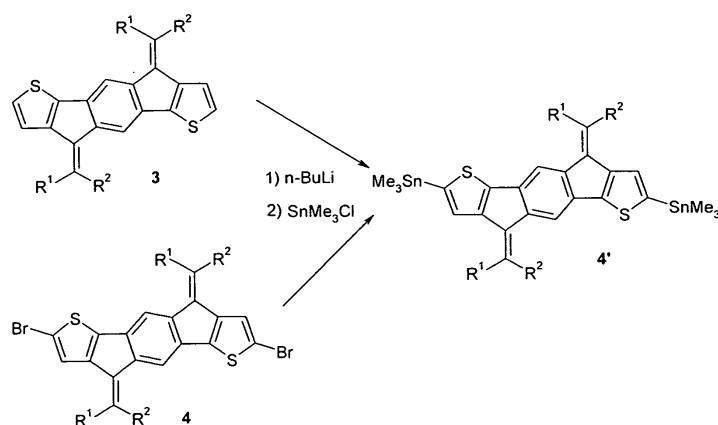
[0235] 도식 2



[0236]

[0237] 상응하는 2,7-비스(트리메틸스타닐)-4,9-디알킬리덴-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 유도체 **4'** 은, 도식 3 에 예시적으로 나타낸 바와 같이, **3** 또는 **4** 를 n-부틸리튬으로 리튬산화시킨 후 리튬산화된 종을 염화트리메틸 주석으로 처리하여 합성될 수 있다.

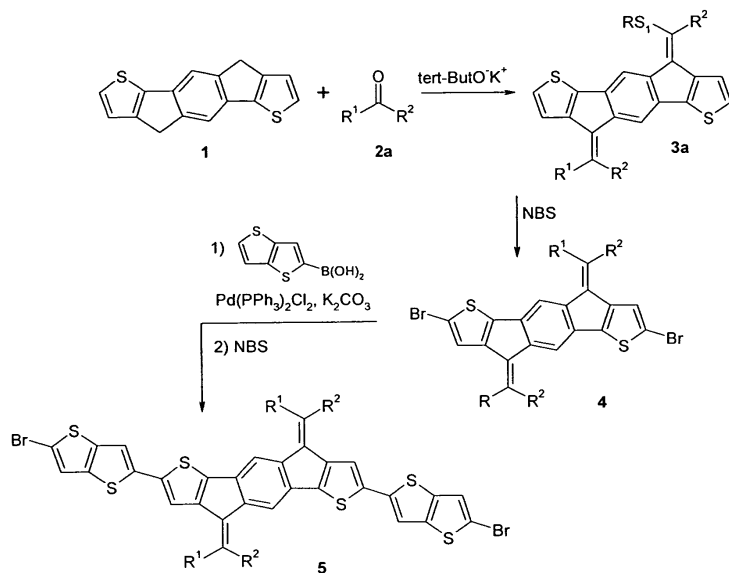
[0238] 도식 3



[0239]

[0240] 화학식 I 의 단위 및 두 개의 전형적 공여체 단위를 포함하는 단량체 **5**, 예컨대 티에노[3,2-b]티오펜의 바람직한 합성이 도식 4 에 예시적으로 설명되어 있다.

[0241] 도식 4

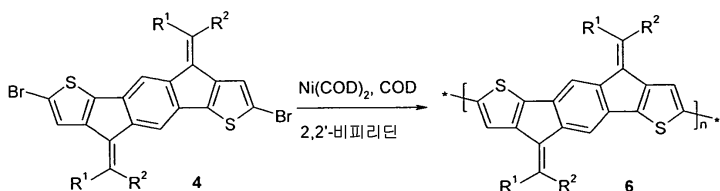


[0242]

[0243] 화학식 I 의 단위 및 예를 들어 2 개의 티오펜 단위 또는 하나의 벤조디티오펜 단위를 포함하는 상응하는 단량체는 도식 4 와 유사하게 제조될 수 있다.

[0244] 단량체 4 의 단독중합은 도식 5 에 설명되어 있다.

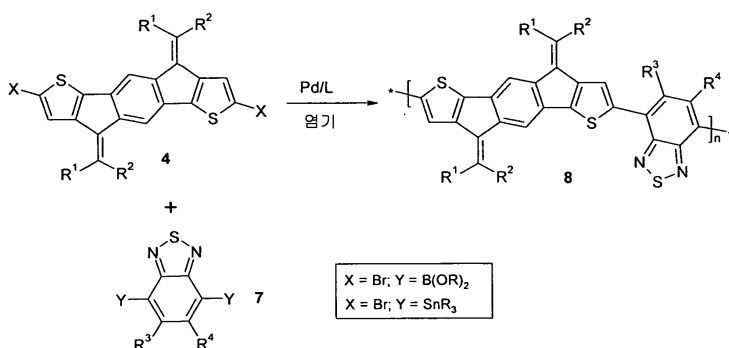
[0245] 도식 5



[0246]

[0247] 단량체 4 또는 4' 와 전형적 수용체 단위 Ar^3 또는 A^1 , 예컨대 4,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일)-벤조[1,2,5]티아디아졸의 공중합은 도식 6 에 예시적으로 설명되어 있다.

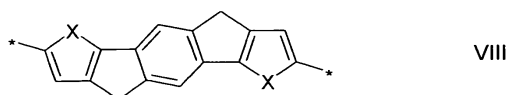
[0248] 도식 6



[0249]

[0250] 상기 및 하기에 기재된 단량체 및 중합체의 신규 제조 방법은 본 발명의 또다른 양상이다.

[0251] 본 발명의 또다른 양상은 알칼리성 조건 하에 크뇌베나 축합에서 하기 화학식 VIII 의 인다세노디아렌



[0252]

[0253] [식 중, X 는 S, O, Se, Te 또는 CH=CH 임]

[0254] 과 하기 화학식 IX 의 알데히드 또는 케톤



[0255]

[0256] [식 중, R^1 및 R^2 는 화학식 I 에 주어진 의미 또는 상기 및 하기에 주어진 바람직한 의미 중 하나를 가짐]

[0257] 을 반응시켜, 디알킬리덴-s-인다세노디히테로아렌을 산출하는 단계를 포함하고,

[0258] 임의로 또한 i) N-할로숙신이미드 또는 원소 할로겐에 의한 할로겐화 또는 ii) 알킬리튬 및 리튬 아마이드에 의한 리튬산화 이후 할로겐화제, 알킬 보레이트, 트리알킬스타닐 클로라이드 또는 아연 클로라이드와의 반응에 의하여 이전 단계의 생성물의 2- 및 7-위치에 관능성 할로겐, 트리알킬스타닐 또는 보로네이트 기를 첨가하는 단계를 포함하는, 상기 및 하기에 기재된 화학식 VI 또는 VII 의 화합물의 제조 방법이다.

[0259] 용어 "알칼리성 조건" 은 제한 없이, 금속 알콕사이드, 금속 히드록사이드, 시클릭 또는 비시클릭 아민 또는 질소 함유 헤테로아렌, 금속 아마이드 또는 암모늄 및 알킬암모늄 히드록사이드의 존재 하에서의 반응을 포함한다.

[0260] 화학식 IX 에서, 매우 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 탄소수 1 내지 20 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 (이는 하나 이상의 F 원자로 치환되거나 비치환됨) 을 나타내거나, R^1 및 R^2 는 아릴 또는 헤테로아릴 (이들 각각은 임의로 플루오르화, 알킬화 또는 알콕시화되고, 4 내지 30 개의 고리 원자를 가짐) 을 나타내거나, R^1 및 R^2 중 하나는 H 를 나타내고 다른 하나는 상기 언급된 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴기로부터 선택되거나, R^1 및 R^2 는 카르보닐 기와 함께 탄소수 1 내지 20 의 시클릭 기 (이는 비치환되거나 하나 이상의 F 원자 또는 하나 이상의 C_{1-10} 알킬기로 치환됨) 를 형성한다.

[0261] 본 발명에 따른 화합물 및 중합체는 또한 예를 들어 단량체성 화합물과 또는 전하-수송, 반도체, 전기적 전도성, 광전도성 및/또는 발광 반도체 특성을 갖는 다른 중합체와, 또는 예를 들어 OLED 소자에서 간층 또는 전하 차단층으로서 사용하기 위한 정공 차단 또는 전자 차단 특성을 갖는 중합체와 함께 혼합물 또는 중합체 배합물로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 또다른 양상은 본 발명에 따른 중합체 하나 이상 및 상기 언급된 특성 중 하나 이상을 갖는 추가 중합체 하나 이상을 포함하는 중합체 배합물에 관한 것이다. 이러한 배합물은 선행 기술에 기재되고 당업자에 공지되어 있는 통상적 방법에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로, 중합체는 서로 혼합되거나, 적합한 용매 및 조합된 용액에 용해된다.

[0262] 본 발명의 또다른 양상은 상기 및 하기에 기재된 바와 같은 하나 이상의 소분자, 중합체, 혼합물 또는 중합체 배합물 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 제형에 관한 것이다.

[0263] 바람직한 용매는 지방족 탄화수소, 염소화 탄화수소, 방향족 탄화수소, 케톤, 에테르 및 이의 혼합물이다. 사용될 수 있는 추가적 용매는 1,2,4-트리메틸벤젠, 1,2,3,4-테트라메틸 벤젠, 펜틸벤젠, 메시틸렌, 큐멘, 시멘, 시클로헥실벤젠, 디에틸벤젠, 테트라린, 데칼린, 2,6-루티딘, 2-플루오로-m-자일렌, 3-플루오로-o-자일렌, 2-클로로벤조트리플루오리드, 디메틸포름아미드, 2-클로로-6플루오로톨루엔, 2-플루오로아니솔, 아니솔, 2,3-디메틸피라진, 4-플루오로아니솔, 3-플루오로아니솔, 3-트리플루오로-메틸아니솔, 2-메틸아니솔, 페넨톨, 4-메틸아니솔, 3-메틸아니솔, 4-플루오로-3-메틸아니솔, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로베라트릴, 2,6-디메틸아니솔, 3-플루오로벤조니트릴, 2,5-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 벤조니트릴, 3,5-디메틸아니솔, N,N-디메틸아닐린, 에틸 벤조에이트, 1-플루오로-3,5-디메톡시-벤젠, 1-메틸나프탈렌, N-메틸피롤리딘, 3-플루오로벤조-트리플루오리드, 벤조트리플루오리드, 벤조트리플루오리드, 디오산, 트리플루오로메톡시-벤젠, 4-플루오로벤조트리플루오리드, 3-플루오로피리딘, 톨루엔, 2-플루오로-톨루엔, 2-플루오로벤조트리플루오리드, 3-플루오로톨루엔, 4-이소프로필비페닐, 페닐 에테르, 피리딘, 4-플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 1-클로로-2,4-디플루오로벤젠, 2-플루오로피리딘, 3-클로로플루오로벤젠, 3-클로로플루오로-벤젠, 1-클로로-2,5-디플루오로벤젠, 4-클로로플루오로벤젠, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 2-클로로플루오로벤젠, p-자일렌, m-자일렌, o-자일렌 또는 o-, m-, 및 p-이성질체의 혼합물을 포함한다. 비교적 낮은 극성을 갖는 용매가 일반적으로 바람직하다. 높은 비등 온도를 갖는 잉크젯 인쇄 용매 및 용매 혼합물이 바람직하다. 스핀 코팅을 위하여 알킬화 벤젠 예컨대 자일렌 및 톨루엔이 바람직하다.

[0264] 특히 바람직한 용매의 예는 제한 없이, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 모노클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 테트라히드로푸란, 아니솔, 모르폴린, 톨루엔, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 1,4-디옥산, 아세톤, 메틸에틸케톤,

1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, 테트라린, 데칼린, 인단, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 메시틸렌 및/또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0265] 용액 중의 중합체의 농도는 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 5 중량% 이다. 임의적으로는, 용액은 또한 예를 들어 WO 2005/055248 A1 에 기재된 바와 같은 유변학적 특성을 조정하는 하나 이상의 결합제를 포함한다.

[0266] 적절한 혼합 및 에이징 후에, 용액을 하기 카테고리 중 하나로 평가한다: 완전한 용액, 경계 용액 (borderline solution) 또는 불용성. 등고선은 용해도 매개변수-수소 결합 한계 분배 용해도 및 불용해도를 요약하기 위해 그려진다. 용해도 영역에 있는 '완전한' 용매는 "Crowley, J. D., Teague, G. S. Jr and Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 1966, 38, (496), 296" 에 공개된 바와 같은 문헌 값으로부터 선택될 수 있다. 용매 배합물이 또한 사용될 수 있고, "Solvents, W.H.Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986" 에 기재된 바와 같이 식별될 수 있다. 이러한 절차는 본 발명의 중합체 모두를 용해시킬 '비' 용매의 배합물을 산출할 수 있으나, 배합물 중에 하나 이상의 참 용매를 갖는 것이 바람직하다.

[0267] 본 발명에 따른 화합물 및 중합체는 또한 상기 및 하기에 기재된 바와 같은 소자 중의 패턴화된 OSC 층에 사용될 수 있다. 현대 마이크로 전자공학에 적용하기 위해, 일반적으로 작은 구조 또는 패턴을 생성하여 비용을 감소시키고 (더 많은 소자/단위 영역) 및 전력 소비를 절감하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 박층을 패턴화하는 것은 예를 들어 포토리소그래피 (photolithography), 전자빔 리소그래피 또는 레이저 패턴화에 의해 수행될 수 있다.

[0268] 전자 또는 전기광학 소자에서 박층으로서 사용하기 위해, 본 발명의 화합물, 중합체, 중합체 배합물 또는 제형은 임의의 적합한 방법으로 침착될 수 있다. 소자의 액체 코팅은 진공 침착 기술보다 더 바람직하다. 용액 침착법이 특히 바람직하다. 본 발명의 제형은 수많은 액체 코팅 기법의 사용을 가능하게 한다. 바람직한 침착 기법으로는 침지 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 인쇄, 노즐 인쇄, 활판 인쇄 (letter-press printing), 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 닥터 블레이드 코팅 (doctor blade coating), 롤러 인쇄, 역-롤러 인쇄, 오프셋 리소그래피 인쇄 (offset lithography printing), 건조 오프셋 리소그래피 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄 (flexographic printing), 웹 인쇄, 분무 코팅, 침지 인쇄, 커튼 코팅, 브러쉬 코팅, 슬롯 염료 코팅 (slot dye coating) 또는 패드 인쇄를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

[0269] 고해상도 층 및 소자가 제조되는 것이 필요한 경우 잉크젯 인쇄가 특히 바람직하다. 본 발명의 선택된 제형은 잉크젯 인쇄 또는 마이크로디스펜싱에 의해 미리 제작된 소자 기판에 적용될 수 있다. 바람직하게는, Aprion, Hitachi-Koki, InkJet Technology, On Target Technology, Picojet, Spectra, Trident, Xaar 에 의해 공급되나 이에 제한되지는 않는 공업 압전 인쇄 헤드 (piezoelectric print head) 가 유기 반도체 층을 기판에 적용하는데 사용될 수 있다. 추가로, Brother, Epson, Konica, Seiko Instruments Toshiba TEC 에 의해 제조된 것과 같은 반-공업 헤드 또는 Microdrop 및 Microfab 에 의해 제조된 것과 같은 단일 노즐 마이크로디스펜서가 사용될 수 있다.

[0270] 잉크젯 인쇄 또는 마이크로디스펜싱에 의해 적용되기 위해서, 화합물 또는 중합체는 우선 적합한 용매 중에 용해되어야 한다. 용매는 상기 언급된 요구사항을 만족해야 하고, 선택된 인쇄 헤드에 어떠한 악영향도 끼치지 않아야 한다. 추가로, 용매는 100 °C 초과, 바람직하게는 140 °C 초과, 더 바람직하게는 150 °C 초과의 비등점을 가져서, 인쇄 헤드 내부에서 건조되는 용액에 의해 야기되는 작동성 문제를 방지해야 한다. 상기 언급된 용매와 별개로, 적합한 용매로는 치환 및 비치환된 자일렌 유도체, 디-C₁₋₂-알킬 포름아미드, 치환 및 비치환된 아니솔 및 기타 페놀-에테르 유도체, 치환된 헤테로사이클 예컨대 치환된 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피롤리딘, 치환 및 비치환된 N,N-디-C₁₋₂-알킬아닐린 및 기타 불소화 또는 염소화 방향족을 포함한다.

[0271] 본 발명에 따른 화합물 또는 중합체를 잉크젯 인쇄에 의해 침착시키기 위한 바람직한 용매는 하나 이상의 치환기 중에 탄소 원자의 총수가 3 개 이상인 하나 이상의 치환기에 의해 치환된 벤젠 고리를 갖는 벤젠 유도체를 포함한다. 예를 들어, 벤젠 유도체는 총 3 개 이상의 탄소 원자가 있는 어떠한 경우에도 프로필기 또는 3 개의 메틸기로 치환될 수 있다. 이러한 용매는 잉크젯 유체가 화합물 또는 중합체를 갖는 용매를 포함하여 형성될 수 있도록 하며, 이는 분무 시 분출구의 클로깅 (clogging) 및 구성성분의 분리를 감소시키거나 방지한다. 용매(들) 는 예로서 하기 목록으로부터 선택된 것들을 포함할 수 있다: 도데실벤젠, 1-메틸-4-tert-부틸벤젠, 테르피네올 리모넨, 이소두렌, 테르피넨, 시멘, 디에틸벤젠. 용매는 용매 혼합물, 즉 2 개 이상

의 용매의 조합일 수 있고, 각각의 용매는 비등점이 바람직하게는 100 °C 초과, 더 바람직하게는 140 °C 초과이다. 상기 용매(들)는 또한 침착된 층에서의 필름 형성을 향상시키고, 층에서의 결점을 감소시킨다.

[0272] 잉크젯 유체 (즉 용매, 결합제 및 반도체 화합물의 혼합물)는 20 °C 에서 바람직하게는 1-100 mPa · s, 더 바람직하게는 1-50 mPa · s, 가장 바람직하게는 1-30 mPa · s 의 점도를 갖는다.

[0273] 본 발명에 따른 중합체 또는 배합물 및 제형은 예를 들어 표면-활성 화합물, 윤활제, 습윤제, 분산제, 소수성 작용제, 접착제, 유동성 개선제, 소포제, 탈기제, 반응성이거나 비반응성일 수 있는 희석제, 보조제, 착색제, 염료 또는 안료, 감광제, 안정제, 나노입자 또는 억제제로부터 선택되는 하나 이상의 추가 구성성분을 추가로 포함할 수 있다.

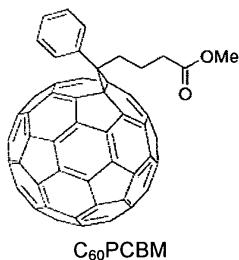
[0274] 본 발명을 위한 화합물 및 중합체는 광학, 전자광학, 전자, 전계발광 또는 발광 부품 또는 소자에서 전하 수송, 반도체, 전기적 전도성, 광전도성 또는 발광 물질로서 유용하다. 이러한 소자에서, 본 발명의 중합체는 전형적으로는 층 또는 필름으로 적용된다.

[0275] 따라서, 본 발명은 또한 전자 소자에서 반도체 화합물, 중합체, 중합체 배합물, 제형 또는 층의 용도를 제공한다. 제형은 다양한 소자 및 장치에서 높은 이동성 반도체 물질로서 사용될 수 있다. 제형은 예를 들어 반도체 층 또는 필름의 형태로 사용될 수 있다. 따라서, 또다른 양상에서, 본 발명은 전자 소자에서 사용하기 위한 반도체 층을 제공하는데, 상기 층은 본 발명에 따른 화합물, 중합체, 중합체 배합물 또는 제형을 포함한다. 층 또는 필름은 약 30 마이크로미터 미만일 수 있다. 다양한 전자 소자 적용물의 경우, 두께는 약 1 마이크로미터 미만의 두께일 수 있다. 층은 예를 들어 상기 언급된 용액 코팅 또는 인쇄 기술 중 임의의 것에 의해, 전자 소자의 일부에 침착될 수 있다.

[0276] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 화합물, 중합체, 중합체 배합물, 제형 또는 유기 반도체 층을 포함하는 전자 소자를 제공한다. 특히 바람직한 소자는 OFET, TFT, IC, 논리 회로, 축전지, RFID 태그, OLED, OLET, OPED, OPV, 태양 전지, 레이저 다이오드, 광전도체, 광검출기, 전자사진 장치, 전자사진 기록 장치, 유기 기억 소자, 센서 소자, 전하 주입 층, 쇼트키 다이오드, 평탄화 층, 대전방지 필름, 전도성 기관 및 전도성 패딩이다.

[0277] 특히 바람직한 전자 소자는 OFET, OLED 및 OPV 소자, 특히 벌크 이질접합 (BHJ) OPV 소자이다. OFET 의 경우, 예를 들어 드레인 및 소스 사이의 활성 반도체 채널은 본 발명의 층을 포함할 수 있다. 또다른 예로서, OLED 소자의 경우, 전하 (정공 또는 전자) 주입 또는 수송 층은 본 발명의 층을 포함할 수 있다.

[0278] OPV 소자에서의 사용을 위하여, 본 발명에 따른 화합물 또는 중합체는 광-활성 층으로서 사용된다. 이는 p-형 (전자 공여체) 반도체 및 n-형 (전자 수용체) 반도체를 포함 또는 함유하고, 더 바람직하게는 본질적으로 이로 이루어지는, 매우 바람직하게는 배타적으로 이로 이루어지는 제형에서의 사용을 의미한다. p-형 반도체는 본 발명에 따른 화합물, 바람직하게는 중합체로 구성된다. n-형 반도체는 무기 물질 예컨대 아연 산화물 또는 카드뮴 셀레니드, 또는 유기 물질 예컨대 풀러렌 유도체, 예를 들어 (6,6)-페닐-부티르산 메틸 에스테르 유도체화 메타노 C₆₀ 풀러렌 (또한 "PCBM" 또는 "C₆₀PCBM" 로 공지됨) (예를 들어 G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Science, **1995**, 270, 1789 에 개시되어 있고, 아래 나타낸 구조를 가짐), 또는 예를 들어 C₇₀ 풀러렌 기를 갖는 구조적 유사 화합물 (C₇₀PCBM), 또는 중합체 (예를 들어, Coakley, K. M. 및 McGehee, M. D. Chem. Mater., **2004**, 16, 4533 참조) 일 수 있다.



[0279]

[0280] C₆₀ 또는 C₇₀ 풀러렌 또는 개질된 풀러렌 예컨대 C₆₀PCBM 또는 C₇₀PCBM 을 갖는 본 발명에 따른 중합체의 배합물 또는 혼합물은 OPV 소자용 제형에서 사용되는 바람직한 물질 조합이다. 바람직하게는 비율 중합체:풀러렌은 중량에 의해 5:1 내지 1:5, 더 바람직하게는 1:1 내지 1:3, 가장 바람직하게는 1:1 내지 1:2 이다. 중합체 성 결합제는 또한 5 내지 95 중량% 에 포함될 수 있다. 결합제의 예는 폴리스티렌 (PS), 폴리프로필렌 (PP)

및 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 를 포함한다.

- [0281] BHJ OPV 소자에서 박층을 제조하기 위해, 본 발명의 화합물, 중합체, 중합체 배합물 또는 제형은 임의의 적합한 방법에 의해 침착될 수 있다. 소자의 액체 코팅은 진공 침착 기술보다 더 바람직하다. 용액 침착 방법이 특히 바람직하다. 본 발명의 제형은 다수의 액체 코팅 기술의 사용을 가능하게 한다. 바람직한 침착 기술은 제한 없이, 침지 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 인쇄, 노즐 인쇄, 활판 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 롤러 인쇄, 역-롤러 인쇄, 오프셋 리소그래피 인쇄, 건조 오프셋 리소그래피 인쇄, 플렉소 그래픽 인쇄, 웹 인쇄, 분무 코팅, 침지 코팅, 커튼 코팅, 브러시 코팅, 슬롯 염료 코팅 또는 패드 인쇄를 포함한다. OPV 소자 및 모듈 제작의 경우, 가요성 기관과 상용성인 영역 인쇄 방법, 예를 들어 슬롯 염료 코팅, 분무 코팅 등이 바람직하다.
- [0282] 본 발명에 따른 중합체와 C₆₀ 또는 C₇₀ 풀러렌 또는 개질된 풀러렌 예컨대 PCBM 의 배합물 또는 혼합물을 함유하는 적합한 용액 또는 제형이 제조되어야 한다. 제형의 제조에서, 적합한 용매는 모든 성분, p-형 및 n-형의 완전한 용해를 보장하고 선택된 인쇄 방법에 의해 도입되는 경계 조건 (예를 들어 유변학적 특성) 을 고려하여 선택되어야 한다.
- [0283] 유기 용매는 일반적으로 이러한 목적으로 사용된다. 전형적 용매는 방향족 용매, 할로겐화 용매 또는 염소화 용매, 또한 염소화 방향족 용매일 수 있다. 예는 제한 없이, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄, 사염화탄소, 톨루엔, 시클로헥사논, 에틸아세테이트, 테트라히드로푸란, 아니솔, 모르폴린, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 1,4-디옥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 테트라린, 데칼린, 인단, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 메시틸렌 및 이의 조합을 포함한다.
- [0284] OPV 소자는 예를 들어 문헌으로부터 공지된 임의의 유형일 수 있다 (예를 들어 Waldauf et al., Appl. Phys. Lett., **2006**, 89, 233517 참조).
- [0285] 첫 번째로 바람직한 본 발명에 따른 OPV 소자는 하기 층을 (아래에서부터 위로의 순서로) 포함한다:
- [0286] - 임의로 기관,
- [0287] - 애노드로서 역할하는, 바람직하게는 금속 산화물 예컨대 ITO 를 포함하는 높은 일 함수 전극,
- [0288] - 바람직하게는 예를 들어 PEDOT:PSS (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜): 폴리(스티렌-술포네이트), 또는 TBD (N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'비페닐-4,4'-디아민) 또는 NBD (N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸페닐)-1,1'비페닐-4,4'-디아민) 의 유기 중합체 또는 중합체 배합물을 포함하는 임의의 전도성 중합체 층 또는 정공 수송 층,
- [0289] - p-형 및 n-형 유기 반도체를 포함하는 "활성층" 으로서 또한 나타내어지는 층, 이는 예를 들어 p-형/n-형 2층 또는 별개의 p-형 및 n-형 층으로서, 또는 BHJ 를 형성하는 p-형 및 n-형 반도체의 배합물로서 존재할 수 있음,
- [0290] - 임의로 예를 들어 LiF 를 포함하는 전자 수송 특성을 갖는 층,
- [0291] - 캐소드로서 역할하는, 바람직하게는 금속 예를 들어 알루미늄을 포함하는 낮은 일 함수 전극,
- [0292] - 여기서, 전극 중 하나 이상, 바람직하게는 애노드는 가시광에 대해 투명함, 및
- [0293] - 여기서, p-형 반도체는 본 발명에 따른 중합체임.
- [0294] 두 번째로 바람직한 본 발명에 따른 OPV 소자는 역 OPV 소자이고, 하기 층을 (아래로부터 위로의 순서로) 포함한다:
- [0295] - 임의로 기관,
- [0296] - 캐소드로서 역할하는, 예를 들어 ITO 를 포함하는 높은 일 함수 금속 또는 금속 산화물 전극,
- [0297] - 바람직하게는 금속 산화물 예컨대 TiO_x 또는 Zn_x 를 포함하는 정공 차단 특성을 갖는 층,
- [0298] - 전극 사이에 위치한 p-형 및 n-형 유기 반도체를 포함하는 활성층, 이는 예를 들어 p-형/n-형 2층 또는 별개의 p-형 및 n-형 층, 또는 BHJ 를 형성하는 p-형 및 n-형 반도체의 배합물로서 존재할 수 있음,

- [0299] - 바람직하게는 예를 들어 PEDOT:PSS 또는 TBD 또는 NBD 의 유기 중합체 또는 중합체 배합물을 포함하는 임의의 전도성 중합체 층 또는 정공 수송 층,
- [0300] - 애노드로서 역할하는, 예를 들어 은과 같은 높은 일 함수 금속을 포함하는 전극,
- [0301] 여기서, 전극 중 하나 이상, 바람직하게는 캐소드는 가시광선에 대해 투명함, 및
- [0302] 여기서, p-형 반도체는 본 발명에 따른 중합체임.
- [0303] 본 발명의 OPV 소자에서, p-형 및 n-형 반도체 물질은 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 물질, 예컨대 중합체/폴리렌 시스템으로부터 선택됨.
- [0304] 활성 층이 기관에 침착되는 경우, 이는 나노스케일 수준으로 층이 분리되는 BHJ 를 형성한다. 나노스케일 층 분리에 대한 논의에 관하여, Dennler et al, Proceedings of the IEEE, **2005**, 93 (8), 1429 또는 Hoppe et al, Adv. Func. Mater, **2004**, 14(10), 1005 를 참조한다. 임의의 어닐링 단계가 이후 배합 형태학 및 이에 따른 OPV 소자 성능을 최적화하는데 필요할 수 있다.
- [0305] 소자 성능을 최적화하는 또다른 방법은 올바른 방식으로 상 분리를 촉진시키기 위해 높은 비점의 첨가제를 포함할 수 있는 OPV(BHJ) 소자의 제작을 위한 제형을 제조하는 것이다. 1,8-옥탄디티올, 1,8-디요오도옥탄, 니트로벤젠, 클로로나프탈렌, 및 기타 첨가제가 고효율 태양 전지를 얻는데 사용된다. 예는 J. Peet, et al, Nat. Mater., **2007**, 6, 497 또는 Frechet et al. J. Am. Chem. Soc., **2010**, 132, 7595-7597 에 개시되어 있다.
- [0306] 본 발명의 화합물, 중합체, 제형 및 층은 또한 반도체 채널로서 OFET 에서 사용하기에 적합하다. 따라서, 본 발명은 또한 게이트 전극, 절연 (또는 게이트 절연) 층, 소스 전극, 드레인 전극 및 소스 및 드레인 전극을 연결하는 유기 반도체 채널을 포함하는 OFET 를 제공하고, 여기서 유기 반도체 채널은 본 발명에 따른 화합물, 중합체, 중합체 배합물, 제형 또는 유기 반도체 층을 포함한다. OFET 의 다른 특징은 당업자에 익히 공지되어 있다.
- [0307] OSC 물질이 게이트 유전체 및 드레인 및 소스 전극 사이에 박막으로서 배열되는 OFET 는 일반적으로 공지되어 있고, 예를 들어 US 5,892,244, US 5,998,804, US 6,723,394 및 배경기술 부분에 언급된 참조 문헌에 기재되어 있다. 본 발명에 따른 화합물의 가용성 특성 및 이에 따른 넓은 표면의 가공성을 이용한 저비용과 같은 이점으로 인하여, 이러한 FET 의 바람직한 적용물은 예컨대 집적 회로, TFT 디스플레이 및 보안 적용물이다.
- [0308] OFET 소자에서의 게이트, 소스 및 드레인 전극, 및 절연 및 반도체 층은 임의의 순서로 배열될 수 있으나, 단 소스 및 드레인 전극은 절연층에 의해 게이트 전극으로부터 분리되고, 게이트 전극 및 반도체 층 모두는 절연층에 접촉되고, 소스 전극 및 드레인 전극 둘 모두는 반도체 층과 접촉된다.
- [0309] 본 발명에 따른 OFET 소자는 바람직하게는 하기를 포함한다:
- [0310] - 소스 전극,
- [0311] - 드레인 전극,
- [0312] - 게이트 전극,
- [0313] - 반도체 층,
- [0314] - 하나 이상의 절연층,
- [0315] - 임의적으로는 기관,
- [0316] 여기서 반도체 층은 상기 및 하기에 기재된 바와 같은 화합물, 중합체, 중합체 배합물 또는 제형을 포함함.
- [0317] OFET 소자는 상부 게이트 소자 또는 하부 게이트 소자일 수 있다. 적합한 구조 및 OFET 소자의 제조 방법은 당업자에 공지되어 있고, 문헌, 예를 들어 US 2007/0102696 A1 에 기재되어 있다.
- [0318] 게이트 절연층은 바람직하게는 플루오로중합체, 예를 들어 시판 Cytop 809M® 또는 Cytop 107M® (Asahi Glass 사제) 를 포함한다. 바람직하게는 게이트 절연 층은 예를 들어 스핀 코팅, 닥터 블레이딩, 와이어 바 코팅, 분무 또는 침지 코팅 또는 기타 공지된 방법에 의해, 하나 이상의 플루오로 원자를 갖는 용매 (플루오로용매), 바람직하게는 퍼플루오로용매 하나 이상 및 절연 물질을 포함하는 제형으로부터 침착된다. 적합한 퍼플루오로용매는 예를 들어 FC75® (Acros, catalogue number 12380 시판) 이다. 기타 적합한 플루오로중합체 및

플루오로용매, 예를 들어 퍼플루오로중합체 Teflon AF® 1600 또는 2400 (Dupont 사제) 또는 Fluoropel® (Cytonix 사제) 또는 퍼플루오로용매 FC43® (Acros, No. 12377) 는 선행 기술에 공지되어 있다. 특히 바람직한 것은 예를 들어 US 2007/0102696 A1 또는 US 7,095,044 에 개시된 바와 같은, 1.0 내지 5.0, 매우 바람직하게는 1.8 내지 4.0 의 낮은 유전율 (또는 유전 상수) 을 갖는 유기 유전체 ("낮은 k 물질") 이다.

[0319] 보안 제품에서, OFET 및 트랜지스터 또는 다이오드와 같은 본 발명에 따른 반도체 물질을 갖는 기타 소자는 RFID 태그 또는 보안 마킹에 사용되어, 지폐, 신용카드 또는 ID 카드, 주민등록증 (national ID document), 면허증 또는 우표, 티켓, 주식, 수표와 같은 화폐 가치를 갖는 임의의 제품의 진위를 증명하고 위조를 막을 수 있다.

[0320] 대안적으로, 본 발명에 따른 물질은 OLED 에서, 예를 들어 평판 디스플레이 적용물에서 활성 디스플레이 물질로서, 또는 액정 디스플레이와 같은 평판 디스플레이의 백라이트로서 사용될 수 있다. 통상의 OLED 는 다중층 구조를 사용하여 실현된다. 방사층은 일반적으로 하나 이상의 전자-수송 및/또는 정공-수송층 사이에 삽입된다. 전압을 적용함으로써 전자 및 전하 담체로서의 정공은 그 재조합이 여기를 유도하여 방사층에 함유된 발광단 단위의 발광을 유도하는 방사층으로 이동한다. 본 발명의 화합물, 물질 및 필름은 그 전기 및/또는 광학 특성에 상응하여, 하나 이상의 전하 수송층에 및/또는 방사층에 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 화합물, 물질 및 필름이 전계발광 특성 그 자체를 나타내거나 또는 전계발광 기 또는 화합물을 포함하는 경우, 방사층 내에서의 그 사용이 특히 유리하다. 그 선택, 특성 뿐만 아니라 OLED 에서의 그 사용에 적합한 단량체, 올리고머 및 중합체성 화합물 또는 물질의 가공은 일반적으로 당업자에 의해 공지되어 있고, 예컨대 [Mueller et al, Synth. Metals, **2000**, 111-112, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 88, **2000**, 7124-7128] 및 여기서 인용된 문헌을 참조한다.

[0321] 또 다른 용도에 있어서, 본 발명에 따른 물질, 특히 광발광 특성을 나타내는 물질은 광원의, 예컨대 EP 0 889 350 A1 또는 [C. Weder et al., Science, **1998**, 279, 835-837] 에 기재된 바와 같은 디스플레이 소자에서의 물질로 사용될 수 있다.

[0322] 본 발명의 또 다른 양상은 본 발명에 따른 화합물의 산화 및 환원된 형태 둘 모두에 관한 것이다. 전자를 잃거나 또는 얻는 것은 매우 비편재화된 이온 형태의 형성을 산출하고, 이는 높은 전도성을 갖는다. 이는 통상의 도펀트에 대한 노출시에 발생할 수 있다. 적합한 도펀트 및 도핑법은 예를 들어 EP 0 528 662, US 5,198,153 또는 WO 96/21659로부터 당업자에 공지되어 있다.

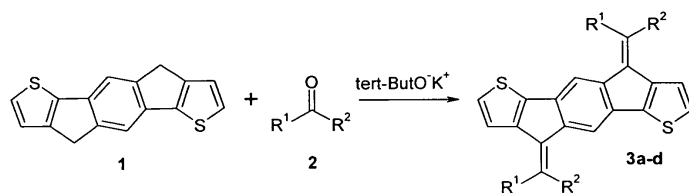
[0323] 도핑법은 전형적으로 산화환원 반응에서 산화제 또는 환원제를 이용하여 반도체 물질을 처리하여, 적용된 도펀트 유래의 상응하는 반대 이온과 함께 물질 내에 비편재화된 이온 중심을 형성하는 것을 포함한다. 적합한 도핑법으로는 예를 들어 대기압에서 또는 감압하에서 도핑 증기에 대한 노출, 도펀트를 포함하는 용액 중에서의 전기화학적 도핑, 도펀트를 열 확산된 반도체 물질과 접촉시키는 것 및 도펀트를 반도체 물질에 이온-주입하는 것을 포함한다.

[0324] 전자가 담체로서 사용되는 경우, 적합한 도펀트는 예를 들어 할로젠 (예컨대 I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr 및 IF), 루이스산 (예컨대 PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃ 및 SO₃), 프로톤산, 유기산 또는 아미노산 (예컨대 HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H 및 ClSO₃H), 전이 금속 화합물 (예컨대 FeCl₃, FeOCl, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ 및 LnCl₃ (이때 Ln 은 란타노이드임)), 음이온 (예컨대 Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻ 및 예컨대 아릴-SO₃⁻ 등의 다양한 술폰산의 음이온) 이다. 정공이 담체로 사용되는 경우, 도펀트의 예는 양이온 (예컨대 H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺), 알칼리 금속 (예컨대 Li, Na, K, Rb 및 Cs), 알칼리-토금속 (예컨대 Ca, Sr 및 Ba), O₂, XeOF₄, (NO₂⁺)(SbF₆⁻), (NO₂⁺)(SbCl₆⁻), (NO₂⁺)(BF₄⁻), AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃ · 6H₂O, FSO₂OOSO₂F, Eu, 아세틸콜린, R₄N⁺ (R 은 알킬기임), R₄P⁺ (R 은 알킬기임), R₆As⁺ (R 은 알킬기임) 및 R₃S⁺ (R 은 알킬기임) 이다.

[0325] 본 발명의 화합물의 전도성 형태는 OLED 적용물에서의 전하 주입층 및 ITO 평탄화 층, 평판 디스플레이용 필름 및 터치 스크린, 대전방지 필름, 인쇄 전도성 기관, 인쇄 회로 기관 및 콘덴서 등의 전기 적용물에서의 패턴 또는 트랙트 (tract) 를 포함하나 이에 제한되지는 않는 적용물에서의 유기 "금속" 으로서 사용될 수 있다.

- [0326] 본 발명에 따른 화합물 및 제형은 [Koller et al., Nat. Photonics, **2008**, 2, 684] 에 기재된 바와 같이 유기 플라스몬-방사 다이오드 (OPED) 에서 사용하기에 또한 적합할 수 있다.
- [0327] 또다른 용도에 있어서, 본 발명에 따른 물질은 단독으로 또는 다른 물질과 함께 또는 예를 들어 US 2003/0021913 에 기재된 바와 같은 LCD 또는 OLED 소자에서의 배향막으로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 전하 수송 화합물의 사용은 배향막의 전기 전도성을 증가시킬 수 있다. LCD 에 사용될 경우, 이러한 전기 전도성의 증가는 전환가능 LCD 전지에서 역 잔류 dc 효과를 감소시킬 수 있고, 이미지 고착을 억제하거나 또는 예를 들어 강유전성 LCD 에 있어서는 강유전성 LC 의 자발적인 분극 전하의 전환에 의해 생성되는 잔류 전하를 감소시킬 수 있다. 배향층 상에 제공되는 발광 물질을 포함하는 OLED 소자에 사용되는 경우, 이러한 전기 전도성의 증가는 발광 물질의 전계발광을 향상시킬 수 있다. 본 발명에 따른 메소제닉 (mesogenic) 또는 액정 특성을 갖는 화합물 또는 물질은 상기 기재된 바와 같은 배향된 이방성 필름을 형성할 수 있으며, 이는 상기 이방성 필름상에 제공되는 액정 매질에서의 배향을 유도하거나 또는 향상시키기 위한 배향막으로서 특히 유용하다. 본 발명에 따른 물질은 또한 US 2003/0021913 에 기재된 바와 같은 광배향막에 또는 광배향막으로서 사용하기 위한 광이성화가능 화합물 및/또는 발색단과 조합될 수 있다.
- [0328] 또 다른 용도에 따르면, 본 발명에 따른 물질, 특히 그 수용성 유도체 (예를 들어 극성 또는 이온성 측기를 가짐) 또는 이온 도핑된 형태는 DNA 서열을 검출 및 식별하기 위한 화학 센서 또는 물질로 사용될 수 있다. 이러한 용도는 예를 들어 [L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl and D. G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **1999**, 96, 12287]; [D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan and A. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **2002**, 99, 49]; [N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze and J. R. Lakowicz, Langmuir **2002**, 18, 7785]; [D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev. **2000**, 100, 2537] 에 기재되어 있다.
- [0329] 본문이 달리 분명하게 지시하지 않는 한, 본원에서 사용된 바와 같은 본원의 용어의 복수 형태는 단수 형태를 포함하는 것으로 간주되고, 그 역으로도 간주된다.
- [0330] 본 명세서의 상세한 설명 및 청구항을 통틀어서, 용어 "포함하다 (comprise)" 및 "함유하다 (contain)" 및 변형된 용어, 예를 들어 "포함하는 (comprising)" 및 "포함하다 (comprises)" 는 "~ 에 제한되지는 않지만 포함하는" 을 의미하고, 기타 구성성분을 제외하는 것으로 의도되지 않는다 (제외하지 않음).
- [0331] 본 발명의 상기 언급된 구현예의 변형은 여전히 본 발명의 범주에 있는 한 이루어질 수 있는 것으로 간주된다. 본 명세서에 개시된 각 특성은, 달리 언급되지 않는 한, 동일한, 등가의 또는 유사한 목적을 제공하는 대체 특성에 의해 대체될 수 있다. 따라서, 달리 언급되지 않는 한, 개시된 각 특성은 포괄적인 일련의 등가의 또는 유사한 특성 중의 단지 하나의 예일 뿐이다.
- [0332] 본 명세서에 개시된 특성 모두는 적어도 이러한 특성 및/또는 단계의 일부가 서로 배타적인 조합을 제외하고는, 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 특히, 본 발명의 바람직한 특성은 본 발명의 모든 양태에 적용가능하고, 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 마찬가지로, 필수적이지 않는 조합으로 기재된 특성이 개별적으로 (조합하지 않고) 사용될 수 있다.
- [0333] 상기 기재된 특징, 특히 바람직한 구현예 중 많은 것들은 그 자체만으로 진보성이 있고, 단지 본 발명의 구현예의 일부로서가 아닌 것으로 여겨진다.
- [0334] 독립적인 보호는 본원에 청구된 임의의 발명에 추가로 또는 이에 대한 대안으로 이러한 특징을 구할 수 있다.
- [0335] 본 발명은 현재 하기 실시예를 참조로 하여 더 상세히 기재될 것이며, 이 실시예는 단지 설명적일 뿐이지 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0336] 소분자 및 단량체의 합성
- [0337] 실시예 S1

[0338] 도식 1 과 유사하게, 하기 소분자를 제조하였다:



[0339]

	R ¹	R ²	수율 (%)
3a	H	2-에틸헥실	76
3b	H	2-헥실데실	97
3c	프로필	프로필	42
3d	-(CH ₂) ₅ -		60

[0340]

[0341] 4,9-디(2-헥실데실리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (**3b**)

[0342]

무수 테트라히드로푸란 (100 cm³) 중 s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (5.46 g; 20.00 mmol) 의 현탁액에 2-헥실데칸알 (10.58 g; 44.00 mmol) 을 첨가하였다. 혼합물을 20 분 동안 질소를 버블링하여 탈기시켰다. 칼륨 tert-부톡시드 용액 (tert-부탄올 중 1.0 M, 25 cm³; 25.00 mmol) 을 15 분에 걸쳐 적가하여, 황갈색 용액을 수득하였다. 용액을 17 시간 동안 22 °C 에서 교반한 후, 아세트산 (10 cm³) 을 첨가하였다. 용액을 거의 건조될 때까지 진공 증발에 의해 농축시켜, 황갈색 오일성 잔여물을 수득하였다. 메탄올 (100 cm³) 을 잔여물에 첨가하고, 혼합물을 암황색 침전물이 수득될 때까지 약 30 분 동안 정치시켰다. 고체를 흡입 여과하고, 메탄올로 세척하여, 암황색 고체를 수득하였다. 고체를 석유 에테르 (40-60 °C) 에 의해 용리되는 실리카 상의 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 생성물을 밝은 황색 고체로서 수득하였다 (13.78g, 97%).

[0343]

¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.85 (m, 6H), 1.22 (m, 10H), 1.46 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 3.03 (m, 1H), 6.36 (d, 9Hz, 1H), 7.23 (d, 6Hz, 1H), 7.34 (d, 6Hz, 1H), 7.85 (s, 1H).

[0344] 4,9-디(2-에틸헥실리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (**3a**)

[0345]

3b 의 합성과 유사하게, 인다세노디티오펜 (9.55 g; 35.00), THF 무수 (200 cm³) 및 2-에틸헥산알 (14.12 ml; 87.50 mmol), 및 칼륨 tert-부톡시드 용액 (25 cm³) 로부터 화합물 **3a** 를 합성하였다. 미정제 생성물을 암황색 고체로서 수득하였고, 이를 시클로헥산을 사용하여 세척된 실리카 플러그를 통해 흡입 여과한 후, 시클로헥산-에탄올로부터 재결정화하여, 순수한 생성물을 황색 결정으로서 수득하였다 (12.90 g, 76%).

[0346]

¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.86 (t, 7.5Hz, 3H), 0.94 (t, 7.5Hz, 3H), 1.33 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 2.97 (m, 1H), 6.37 (d, 9Hz, 1H), 7.25 (d, 6Hz, 1H), 7.36 (d, 6Hz, 1H), 7.66 (s, 1H).

[0347] 4,9-디시클로헥실리덴-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (**3d**)

[0348]

3a 및 **3b** 의 합성과 유사하게, 인다세노디티오펜 (1.50 g; 5.50 mmol), THF 무수물 (30 cm³), 및 시클로헥산 (2.2 cm³; 21.03 mmol), 및 칼륨 tert-부톡시드 용액 (12 cm³; 12.00 mmol) 로부터 **3d** 를 합성하였다. 반응 혼합물을 1 시간 동안 22 °C 에서 교반한 후, 추가로 2 시간 동안 60 °C 에서 교반하였다. 미정제 생성물을 클로로벤젠으로부터의 결정화에 의해 정제하여, 오렌지-황색 니들 (needle) 을 수득하였다 (1.40 g, 60%).

[0349]

¹HNMR (o-디클로로벤젠-d₄, 300 MHz): δ = 1.62 (m, 2H), 1.73 (m, 4H), 2.83 (t, 6Hz, 2H), 3.00 (t, 6Hz, 2H), 7.05 (d, 6Hz, 1H), 7.21 (d, 6Hz, 1H), 7.87 (s, 1H).

[0350] 4,9-디(4-헵틸리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (3c)

[0351] 3a 및 3b 의 합성과 유사하게, 인다세노디티오펜 (1.37 g; 5.0 mmol), THF 무수물 (40 cm³), 및 4-헵타논 (2.14 cm³; 15.00 mmol), 및 칼륨 tert-부톡시드 용액 (10 cm³; 10.00 mmol) 으로부터 화합물 3c 를 합성하였다. 반응 혼합물을 4 시간 동안 60 °C 에서 교반하였다. 미정제 생성물을 암황색 결정으로서 수득하고, 이를 시클로헥산을 사용해 세척된 실리카 플러그를 통한 흡입 여과에 의해 정제한 후, 시클로헥산-에탄올로부터 재결정화하여, 순수한 생성물을 암황색 니들로서 수득하였다 (0.96 g, 42%).

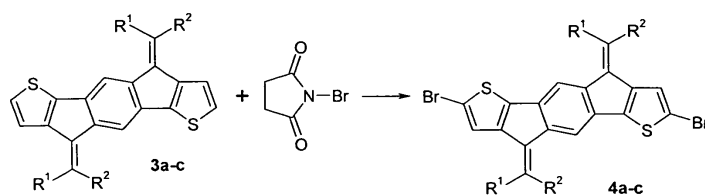
¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.10 (t, 7.5Hz, 3H), 1.18 (t, 7.5Hz, 3H), 1.74 (m, 4H), 2.68 (m, 2H), 2.78 (m, 2H), 7.23 (s, 2H), 7.68 (s, 1H).
¹³CNMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.6, 22.0, 22.1, 37.6, 39.7, 115.2, 123.3, 125.7, 129.5, 134.3, 138.3, 142.9, 143.0, 149.6.

[0352]

[0353] 실시예 M1

[0354] 도식 2 에 기재된 바와 같이, 실시예 S1 의 화합물을 하기와 같이 브롬화하여, 상응하는 단량체를 수득하였다:

[0355]



	R1	R2	수율 (%)
4a	H	2-에틸헥실	77
4b	H	2-헥실데실	72
4c	프로필	프로필	93

[0356]

[0357] 2,7-디브로모-4,9-디(2-에틸헥실리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (4a)

[0358] 0 °C 에서 무수 디클로로메탄 (300 cm³) 중 3a (13.80 g; 28.35 mmol) 의 용액에 NBS (15.00 g; 84.28 mmol) 를 한 분획씩 첨가하였다. 혼합물을 30 분 동안 냉각하면서 교반하여, 황색 현탁액을 수득하였다. 냉각 배쓰를 제거하고, 현탁액을 추가로 1 시간 동안 22 °C 에서 교반하였다. 현탁액을 약 50 cm³ 의 용매가 남은 때까지 가열 없이 진공 증발시켰다. 메탄올 (200 cm³) 을 첨가하고, 침전된 밝은 황색 고체를 흡입 여과하고, 메탄올로 세척한 후, 공기 건조시켰다. 고체를 클로로포름-에탄올로부터 재결정화하여, 오렌지-황색 결정을 수득하였다 (14.02 g, 77%).

¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.86 (t, 7.5Hz, 3H), 0.93 (t, 7.5Hz, 3H), 1.30 (m, 4H), 1.48 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 2.85 (m, 1H), 6.36 (d, 8Hz, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.56 (s, 1H).

[0359]

[0360] 2,7-디브로모-4,9-디(2-헥실데실리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (4b)

[0361] 4a 의 합성과 유사하게, 건조 디클로로메탄 (200 cm³) 중 NBS (2.40 g, 13.48 mmol) 를 사용하여 화합물 3b (4.27, 6.00 mmol) 를 브롬화하였다. 밝은 황색 고체인 미정제 생성물을 2-부타논-이소프로판올 혼합물에서 한 번 에틸아세테이트에서 한 번 재결정화하여, 순수한 생성물을 황색 결정으로서 수득하였다 (3.90 g, 72%).

¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.85 (t, 6Hz, 6H), 1.22 (m, 20H), 1.45 (m, 2H), 1.61 (m, 2H), 2.92 (m, 1H), 6.36 (d, 9H), 7.34 (m, 1H), 7.55 (s, 1H).

[0362]

[0363] 2,7-디브로모-4,9-디(4-헵틸리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (4c)

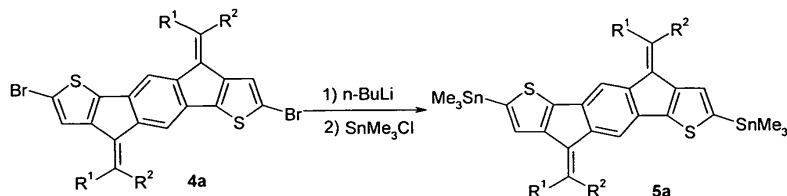
[0364] 4a-b 의 합성과 유사하게, 건조 디클로로메탄 (30 cm³) 중 NBS (1.07 g, 6.00 mmol) 을 사용하여 화합물 3c

(0.94g, 2.05 mmol) 를 브롬화하였다. 밝은 황색 결정인 미정제 생성물을 2-부타논-이소프로판올에서 한 번 및 에틸 아세테이트에서 한 번 재결정화하여, 순수한 생성물을 황색 결정으로서 수득하였다 (1.18 g, 93%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.09 (t, 7.5Hz, 3H), 1.15 (t, 7.5Hz, 3H), 1.69 (m, 4H), 2.61 (t, 7.5Hz, 2H), 2.73 (t, 7.5Hz, 2H), 7.20 (s, 1H), 7.53 (s, 1H).

실시예 M2

단량체 **4d** 를 도식 3 에 기재된 바와 같이 제조하였다:



	R ¹	R ²	수율 (%)
4d	H	2-에틸헥실	73

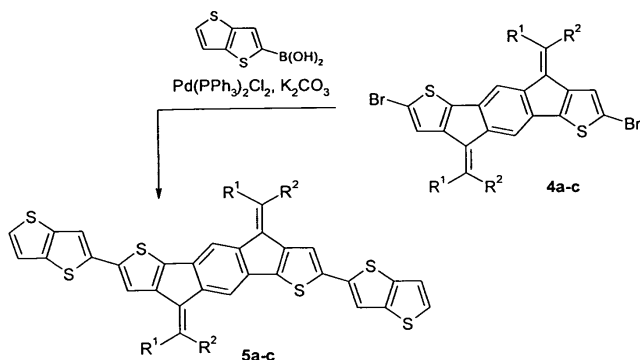
2,7-비스(트리메틸스타닐)-4,9-디(2-에틸헥실리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (**4d**)

무수 THF (250 cm³) 중 2,7-디브로모-4,9-디(2-에틸헥실리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (**4a**) (9.77 g; 15.00 mmol) 의 황색 현탁액에 -78 °C 에서 15 분에 걸쳐 n-BuLi (15.2 cm³; 38.00 mmol) 을 첨가하였다. 생성된 혈적색 용액을 1 시간 동안 저온에서 교반하고, 추가로 1 시간 동안 -5 °C (얼음-아세톤 배쓰) 에서 교반하여, 점성있는 적색 현탁액을 수득하였다. 현탁액을 또다시 -78 °C 로 냉각시키고, 실린지를 통해 빠르게 염화트리메틸주석 (THF 중 1.0 M, 40 cm³; 40.00 mmol) 을 첨가하고, 혼합물을 15 시간 동안 22 °C 에서 교반하여, 암황색 용액을 수득하였다. 용액을 NH₄Cl 용액 (100 cm³) 을 사용하여 켄칭하였다. 유기 층을 분리하고, 수성 층을 디에틸 에테르로 한 번 (50 cm³) 추출하였다. 합쳐진 암황색 에테르 용액을 진공 증발시켜, 황색 오일을 수득하였다. 메탄올 (200 cm³) 을 일정하게 진탕시키면서 잔여물에 천천히 첨가하고, 황색 침전물을 흡입 여과에 의해 수집하고, 메탄올로 세척한 후, 여과기에서 공기-건조시켜, 황색 분말 고체를 수득하였다. 고체를 순서대로 2-부타논-에탄올, 2-부타논-아세토니트릴 및 에틸 아세테이트로부터 3 회 재결정화하여, 황색 결정을 수득하였다 (9.50 g, 73%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0.43 (s, 9H), 0.87 (m, 3H), 0.96 (t, 7.5Hz, 3H), 1.33 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 1.69 (m, 2H), 6.33 (d, 12Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.62 (s, 1H). $^{13}\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = -8.1, 12.1, 14.1, 23.0, 28.7, 29.8, 35.4, 41.9, 110.7, 130.0, 132.6, 132.8, 133.8, 139.3, 141.2, 144.6, 151.1.

실시예 S2

[0374] 화합물 5a-c 를 도식 4 에 기재된 바와 유사하게 제조하였다:



[0375]

[0376] 5a: $R^1 = 2\text{-에틸헥실}$, $R^2 = H$

[0377] 5c: $R^1, R^2 = \text{프로필}$

[0378] 4,9-디(2-에틸헥실리덴)-2,7-디(티에노[3,2-b]티오펜-2-일)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜

[0379] THF (40 cm³) 중 2,7-디브로모-4,9-디(2-에틸헥실리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (4a) (0.90 g, 1.40 mmol), 티에노[3,2-b]티오펜-5-보론산 (0.77 g, 4.19 mmol) 및 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (42 mg) 의 혼합물을 20 분 동안 질소를 버블링함으로써 탈기시킨 후, 칼륨 카르보네이트 용액 (2.0 M, 4.0 cm³; 8.0 mmol) 을 첨가하였다. 암황색의 맑은 용액을 24 시간 동안 70 °C (외부) 에서 교반하였다. 어두운 오렌지색 용액을 진공 증발하여 건조시키고, 메탄올 (50 ml) 을 잔여물에 첨가하였다. 적색 침전물을 흡입 여과에 의해 수집하고, 공기 건조시켰다. 5:1 v/v 시클로헥산-클로로포름 혼합물로 세척된 실리카 상의 플래시-컬럼에 의해 고체를 정제하여, 미정제 생성물을 진홍색 분말 고체로서 수득하였다. 고체를 클로로포름-에탄올로부터 결정화하여, 생성물을 적색 결정 0.35 g (32%) 으로서 수득하였다. M.p.: 320 °C (DSC).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 0.89$ (t, 7.5 Hz, 3H), 0.98 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.36 (m, 4H), 1.53 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 2.97 (m, 1H), 6.41 (d, 9 Hz, 1H), 7.22 (d, 4 Hz, 1H), 7.35 (d, 4Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.60 (s, 1H).

[0380]

[0381] 화합물의 구조를 또한 X-선 단결정 회절에 의해 증명하였다.

[0382] 실시예 M3

[0383] 4,9-디(4-헵틸리덴)-2,7-디(티에노[3,2-b]티오펜-2-일)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜

[0384] 실시예 M3 의 합성과 유사하게, 2,7-디브로모-4,9-디(4-헵틸리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (4c) (1.17 g, 1.90 mmol), 티에노[3,2-b]티오펜-5-보론산 (1.05 g, 5.69 mmol) 및 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (55 mg), 칼륨 카르보네이트 용액 (2.0 M, 6 cm³, 12 mmol) 을 100 °C 에서 18 시간 동안 톨루엔 (40 cm³) 중에서 반응시켜, 미정제 생성물을 장밋빛 적색 고체로서 수득하였다. 고체를 클로로벤젠으로부터 결정화하여, 순수한 생성물을 적갈색 니들로서 수득하였다 (1.25 g, 89%).

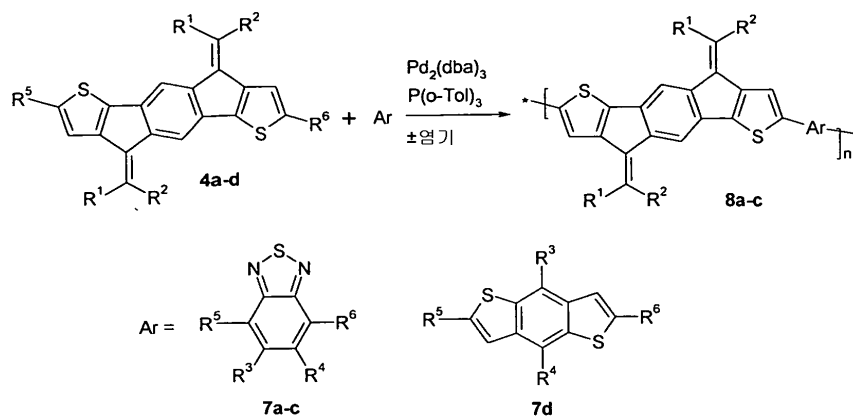
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 1.14$ (t, 7.5 Hz, 3H), 1.19 (t, 7.5 Hz, 3H), 1.77 (m, 4H), 2.72 (t, 7.5 Hz, 2H), 2.81 (t, 7.5 Hz, 2H), 7.20 (d, 4 Hz, 1H), 7.33 (d, 4 Hz, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.64 (s, 1H).

[0385]

[0386] 화합물의 구조를 또한 X-선 단결정 분석에 의해 확인하였다.

[0387] 중합체 합성

[0388] 하기 중합체를 도식 6 과 유사하게 제조하였다:



[0389]

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
4b	H	2-헥실데실	-	-	Br	Br
4d	H	2-에틸헥실	-	-	SnMe ₃	SnMe ₃
7a	-	-	도데실옥시	도데실옥시	Br	Br
7b	-	-	옥틸옥시	옥틸옥시	Br	Br
7c	-	-	H	H	B(OR) ₃	B(OR) ₃
7d	-	-	도데실	도데실	SnMe ₃	SnMe ₃
8a	H	2-에틸헥실	도데실옥시	도데실옥시	-	-
8b	H	2-에틸헥실	옥틸옥시	옥틸옥시	-	-
8c	H	2-헥실데실	H	H	-	-
8d	H	2-헥실데실	도데실	도데실	-	-

[0390]

[0391] B(OR)₃ = 4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤라닐

[0392] 실시예 P1

[0393] 폴리[2,7-(4,9-디(2-에틸헥실리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜)-alt-4,7-(5,6-비스(도데실옥시)벤조[c][1,2,5]티아디아졸)] (**8a**) (EHIDT-BT-OC12)

[0394] 무수 톨루엔 (30 cm³) 중 4,7-디브로모-5,6-디도데콕시-2,1,3-벤조티아디아졸 (**7a**) (0.663 g; 1.000 mmol), 2,7-비스(트리메틸스타닐)-4,9-디(2-에틸헥실리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (**4d**) (0.812 g; 1.000 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드, 무수물 (7.5 cm³) 의 혼합물을 20 분 동안 N₂ 를 버블링하여 탈기시켰다. Pd₂(dba)₃ (6.5 mg, 1%) 및 트리(o-톨릴)포스핀 (6.9 mg, 2%) 를 첨가하고, 반응 혼합물 (황갈색 현탁액) 을 100 °C (외부) 로 가열하고, 5 시간 동안 교반하였다. 암청색 점성 용액을 교반 메탄올 (400 cm³) 에 부었다. 침전물을 흡입 여과하고, 여과기 상에서 중합체를 각각 메탄올 및 아세톤으로 한 번 세척한 후, 공기 건조시켜, 암청색 고체를 수득하였다. 이 고체를 순서대로 아세톤 및 석유 에테르 (40-60 °C) 를 사용하여 속슬레 추출 (Soxhlet extract) 에 의해 정제하였다. 잔여물을 이후 클로로포름 중에 용해시키고, 메탄올에 침전시켰다. 고체를 흡입 여과에 의해 수집하고, 24 시간 동안 60 °C 에서 진공 하에 건조시켜, 중합체를 암청색 고체로서 수득하였다 (0.85g, 86%). GPC (클로로벤젠, 50 °C): Mn = 19,800 g/mol, Mw = 44,800 g/mol, Pd = 2.27.

[0395] 실시예 P2

[0396] 폴리[2,7-(4,9-디(2-에틸헥실리덴)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜)-alt-4,7-(5,6-디(옥틸옥시)벤조[c][1,2,5]티아디아졸)] (**8b**) (EHIDT-BT-OC8)

[0397] EHIDT-BT-OC12 (**8a**) 의 합성과 유사하게, 중합체 EHIDT-BT-OC8 (**8b**) 를 N,N-무수 디메틸포름아미드 (7.50 cm³)

및 무수 톨루엔 (30 cm³) 의 용매 혼합물 중에서, 4,7-디브로모-5,6-디옥틸옥시-2,1,3-벤조티아디아졸 (7b) (0.550 g, 1.000 mmol), 2,7-비스(트리메틸스타닐)-4,9-디(2-에틸헥실리텐)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (4d) (0.812 g; 1.000 mmol), Pd₂(dba)₃ (6.5 mg, 1 mol%) 및 트리(o-톨릴)포스핀 (6.9 mg, 2 mol%) 로부터 합성하였다. 압착색 중합체의 수율은 (0.73 g, 83%) 이었다. GPC (클로로벤젠, 50℃): Mn = 13,300 g/mol, Mw = 28,200 g/mol, Pd = 2.12.

[0398] 실시예 P3

[0399] 폴리[2,7-(4,9-디(2-헥실데실리텐)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜)-alt-4,7벤조[c][1,2,5]티아디아졸] (8c) (HDIDT-BT)

[0400] 슈렌크 튜브 (Schlenk tube) 를 2,7-디브로모-4,9-디(2-헥실데실리텐)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (4b) (1.303 g, 1.500 mmol), 4,7-비스-(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일)-2,1,3벤조티아디아졸 (7c) (0.582 g; 1.500 mmol), Pd₂(dba)₃ (27.5 mg; 2.00 mol%), 트리(o-톨릴)포스핀 (36.5 mg; 8.00 mol%), Aliquat 336 (0.1 g) 및 무수 톨루엔 (50 cm³) 으로 충전하였다. 혼합물을 30 분 동안 질소를 버블링하여 탈기시켰다. 그 동안, 나트륨 카르보네이트 용액 (1.0M, 10 cm³, 10 mmol) 을 또한 탈기시키고, 슈렌크 튜브에 첨가하였다. 튜브를 밀봉하고, 반응 혼합물을 24 시간 동안 120 °C (외부) 에서 교반하였다. 압착색 혼합물을 강하게 교반되는 메탄올 (400 cm³) 에 부었다. 흡입 여과에 의해 침전물을 수집하고, 메탄올 및 물로 세척하여, 자청색 중합체 고체를 수득하였다. 고체를 순서대로 메탄올, 아세톤, 석유 에테르 (40-60 °C) 및 시클로헥산을 사용한 속슬레 추출에 의해 정제하였다. 잔여물을 이후 클로로포름에 용해시키고, 메탄올에 침전시켰다. 고체를 흡입 여과에 의해 수집하고, 24 시간 동안 60 °C 에서 진공 하에 건조시켜, 중합체를 갈색-청색 고체로서 수득하였다 (0.89 g, 70%). GPC (클로로벤젠, 50 °C): Mn = 14,300 g/mol, Mw = 43,300 g/mol, Pd = 3.0.

[0401] 실시예 P4

[0402] 폴리[2,7-(4,9-디(2-헥실데실리텐)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜)-alt-2,6-(4,8-디도데실-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜)] (8d) (HDIDT-BDT-C12)

[0403] 실시예 P1 및 P2 의 합성과 유사하게, N,N-무수 디메틸포름아미드 (7.50 cm³) 및 무수 톨루엔 (30 cm³) 의 용매 혼합물 중에서 2,7-디브로모-4,9-디(2-헥실데실리텐)-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜 (4b) (0.869 g, 1.000 mmol), 4,8-디도데실-2,6-비스(트리메틸스타닐) 벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜 (7d) (0.853 g, 1.000 mmol), Pd₂(dba)₃ (6.5 mg, 1 mol%) 및 트리(o-톨릴)포스핀 (6.9 mg, 2 mol%) 로부터 중합체 HDIDT-BDT-C12 (8d) 를 합성하였다. 미정제 중합체를 아세톤 및 석유 에테르 (40-60 °C) 및 마지막으로 시클로헥산을 사용하여 속슬레 추출에 의해 정제하였다. 시클로헥산 용액을 진공 하에 농축하고, 잔여물을 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올로부터 침전시켰다. 흡입 여과 및 24 시간 동안 50 °C 의 진공 오븐에서의 건조는 적자색 중합체 고체 1.11 g (90%) 를 산출하였다. GPC (트리클로로벤젠, 140 °C): Mn = 14,800 g/mol, Mw = 45,500 g/mol, Pd = 3.1.

[0404] 실시예 D1

[0405] 트랜지스터 제작 및 측정

[0406] 탑-게이트 박막 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET) 를 광리소그래피적으로 정의된 Au 소스-드레인 전극을 갖는 유리 기판 상에서 제작하였다. o-디클로로벤젠 중 중합체 1 중량% 용액을 상부에 스핀-코팅한 후, 스핀-코팅된 플루오로중합체 유전체 (D139) 를 스핀-코팅하였다. 마지막으로, 포토리소그래피적으로 정의된 Au 게이트 전극을 침착시켰다. 트랜지스터 소자의 전기적 특징 분석은 컴퓨터 통제된 Agilent 4155C 반도체 매개변수 분석기를 이용하여 주변 공기 분위기에서 수행하였다. 중합체 실시예 8a-d 에 관한 포화 영역 (μ_{sat}) 에서의 전하 담체 이동도를 계산하고, 표 1 에 나타냈다. 전계-효과 이동도는 등식 (1) 을 이용한 포화 영역 (V_d > (V_g-V₀)) 에서 계산하였다:

$$\left(\frac{dI_d}{dV_g} \right)_{V_d} = \frac{WC_L}{L} \mu^{sat} (V_g - V_0) \quad (1)$$

[0407]

[0408] 여기서, W 는 채널 폭, L 은 채널 길이, C_i 는 절연층의 용량, V_g 는 게이트 전압, V_0 는 턴온 (turn-on) 전압이고, μ_{sat} 는 포화 영역에서의 전하 담체 이동도이다. 턴온 전압 (V_0) 은 소스-드레인 전류의 개시로서 측정된다.

[0409] [표 1] 트랜지스터 특징 분석

[0410]

중합체 예	포화 이동도 (μ_{sat})
8a	$5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
8b	$7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
8c	$3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
8d	$2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$