	<b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2014-0135748 <b>(43) 공개일자</b> 2014년11월26일
<b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b> <i>C08G 61/12</i> (2006.01) <i>C08G 75/06</i> (2006.01) <i>C08L 65/00</i> (2006.01) <i>H01B 1/12</i> (2006.01) <i>H01L 51/00</i> (2006.01) <i>H01L 51/42</i> (2006.01)		<b>(71) 출원인</b> <b>메르크 파텐트 게엠베하</b> 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
<b>(21) 출원번호</b> 10-2014-7025708		<b>(72) 발명자</b> <b>월러 데이비드 피</b> 미국 02420 매사추세츠주 렉싱턴 쿨리지 애비뉴 31
<b>(22) 출원일자(국제)</b> 2013년02월06일 심사청구일자 <b>없음</b>		<b>천 갑수</b> 미국 01545 매사추세츠주 슈루즈베리 카디널 서클 6
<b>(85) 번역문제출일자</b> 2014년09월15일		<b>(74) 대리인</b> <b>특허법인코리아나</b>
<b>(86) 국제출원번호</b> PCT/EP2013/000356		
<b>(87) 국제공개번호</b> WO 2013/120590 국제공개일자 2013년08월22일		
<b>(30) 우선권주장</b> 61/598,984 2012년02월15일 미국(US)		

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **공액 중합체**

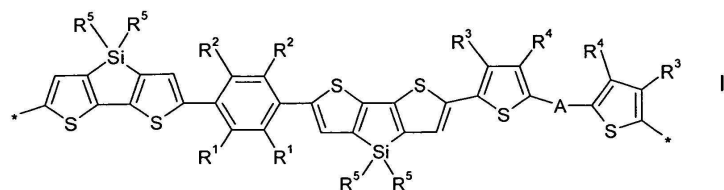
### (57) 요약

본 발명은 할로젠화 벤젠 고리, 실롤로비티오펜 부분 및 벤조융합 헤테로방향족 부분을 포함하는 반복 단위를 갖는 신규한 공액 중합체, 그의 제조 방법 및 여기에 사용되는 유도체(educt) 또는 중간체, 이를 함유하는 중합체 배합물, 혼합물 및 제형물, 유기 전자(OE) 소자, 특히 유기 광전지(OPV) 소자 및 유기 광검출기(OPD)에서 유기 반도체로서의 상기 중합체, 중합체 배합물, 혼합물 및 제형물의 용도, 및 이들 중합체, 중합체 배합물, 혼합물 또는 제형물을 포함하는 OE, OPV 및 OPD 소자에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

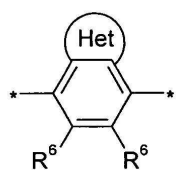
### 청구항 1

하나 이상의 하기 식 I 의 단위를 포함하는 중합체:

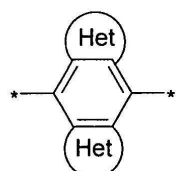


[식 중,

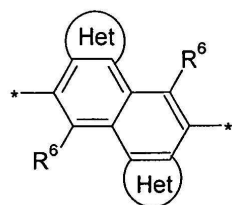
A 는 하기 식에서 선택되는 1-6 개 헤테로원자를 포함하는 임의 치환된, 벤조융합 헤테로아릴 부분을 나타내고;



B1



B2



B3

Het 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 이의 고리에 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 임의 치환된 모노시클릭 부분을 나타내고,

$R^1$  및  $R^2$  는 서로 독립적으로, H 또는 할로젠, 바람직하게는 H 또는 F 를 나타내고,

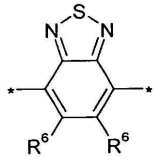
$R^3$  내지  $R^6$  은 서로 독립적으로, 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, 할로젠, 탄소수 1 내지 30 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬을 나타내거나 (이때 하나 이상의 비인접  $CH_2$  기는 O 및/또는 S 원자가 서로 직접적으로 연결되지 않는 방식으로  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(S)-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-O-C(O)-$ ,  $-NR^0-$ ,  $-SiR^{0,00}-$ ,  $-CF_2-$ ,  $-CHR^0=CR^{00}-$ ,  $-CY^1=CY^2-$  또는  $-C\equiv C-$  에 의해 임의로 대체되고, 이때 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 임의로 대체됨), 또는 바람직하게는 할로젠에 의해, 또는 상술한 알킬 또는 시클릭 알킬기 중 하나 이상에 의해 임의 치환되는 4 내지 20 개의 고리 원자를 갖는 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시를 나타내고,

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

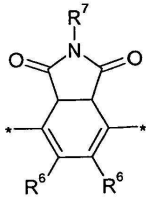
$R^0$  및  $R^{00}$  은 서로 독립적으로 H 또는 임의 치환된  $C_{1-40}$  카르빌 또는 히드록카르빌이고, 바람직하게는 H 또는 탄소수 1 내지 12 의 알킬을 나타냄].

### 청구항 2

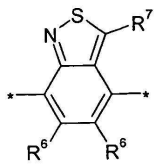
제 1 항에 있어서, 식 I 의 단위가 하기 하위식에서 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체:



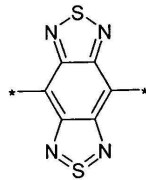
B1a



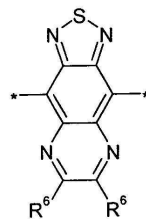
B1b



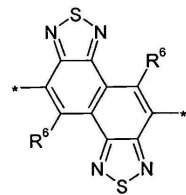
B1c



B2a



B2b



B3a

[식 중,

$R^6$  은 제 1 항에서 정의된 바와 같고,

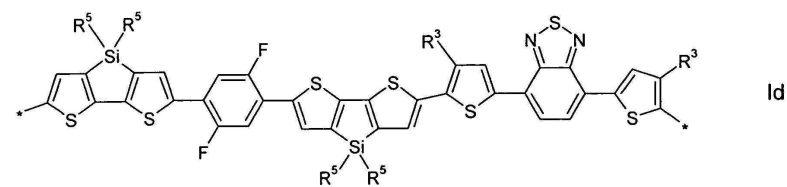
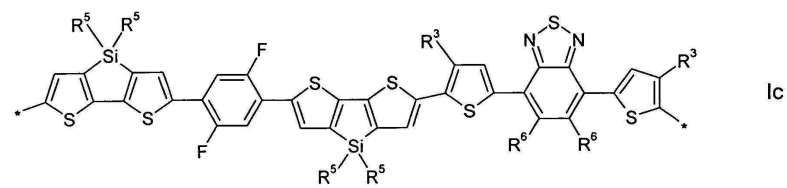
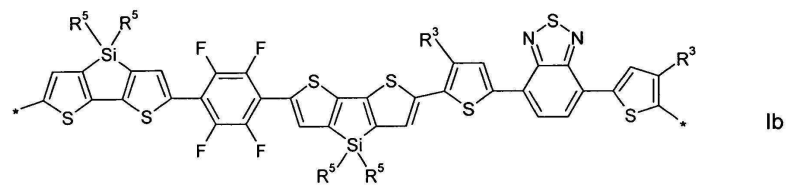
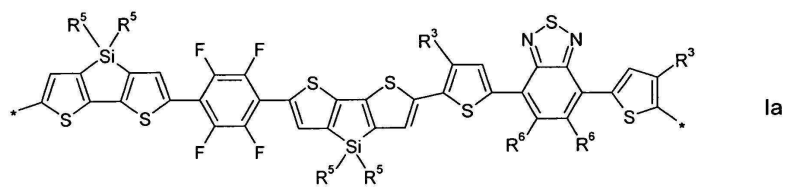
$R^7$  은  $R^6$  의 의미 중 하나를 가짐].

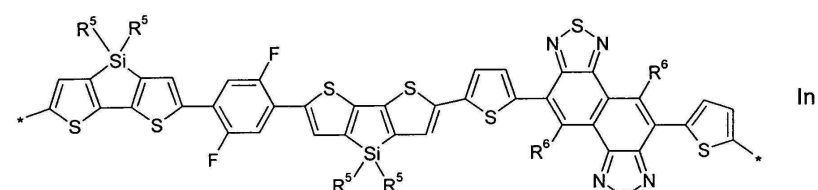
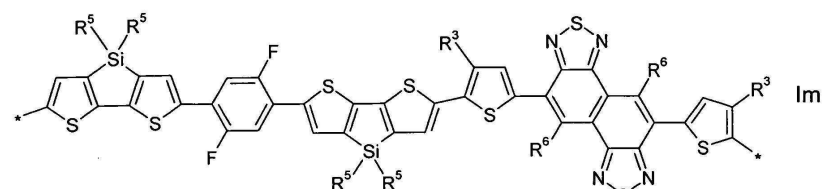
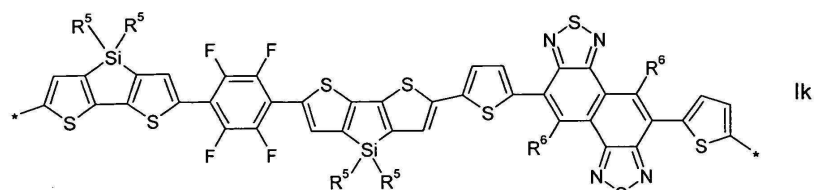
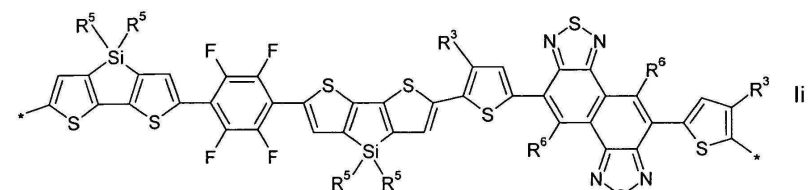
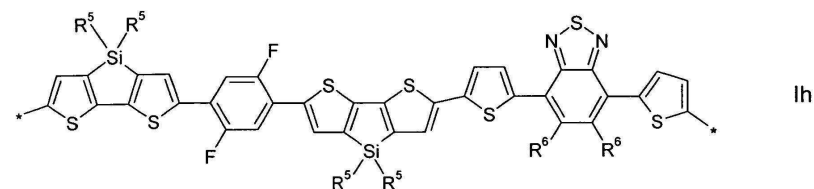
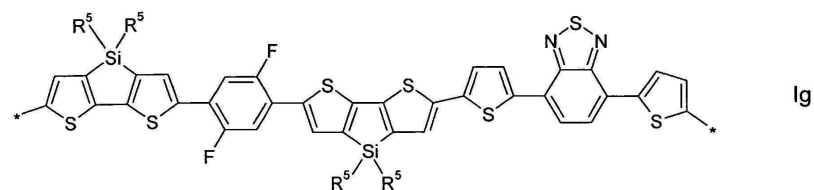
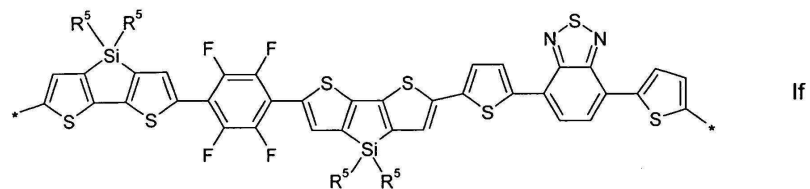
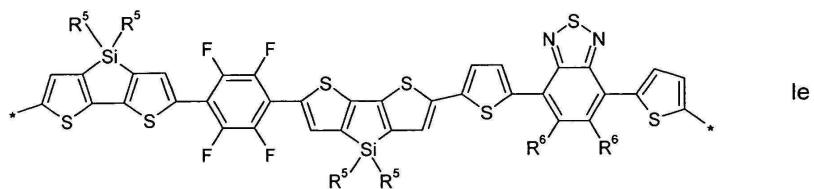
### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 식 I 의 단위가 하위식 B1a, B2b 및 B3a 에서 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 식 I 의 단위가 하기 식에서 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체:



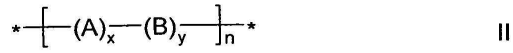


[식 중,

$R^3$ ,  $R^5$  및  $R^6$  은 제 1 항에서 정의된 바와 같음].

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 식 II 에서 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체:



[식 중,

A 는 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 식 I 또는 이의 하위식 Ia ~ In 의 단위이고,

B 는 A 와 상이하며 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 식 I 또는 이의 하위식 Ia ~ In 에서 선택되거나 임의 치환된 아릴 및 헤테로아릴기에서 선택되는 단위이고,

x 는  $> 0$  및  $\leq 1$  이고,

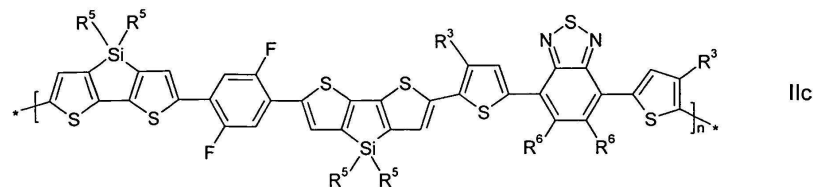
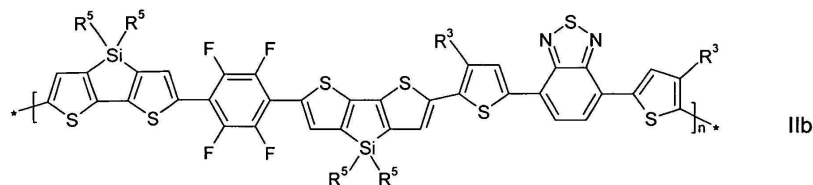
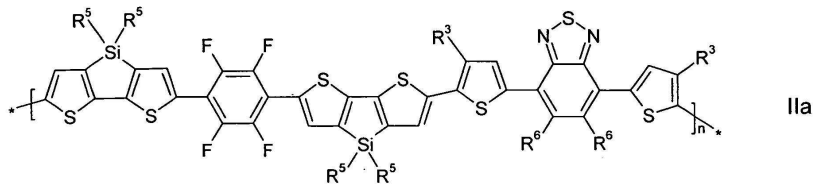
y 는  $\geq 0$  및  $< 1$  이고,

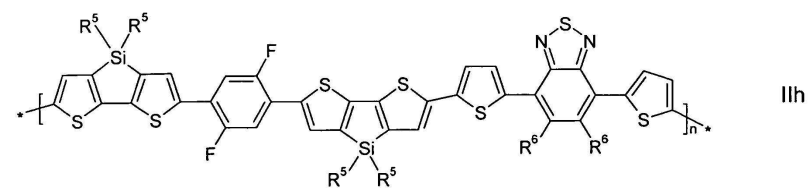
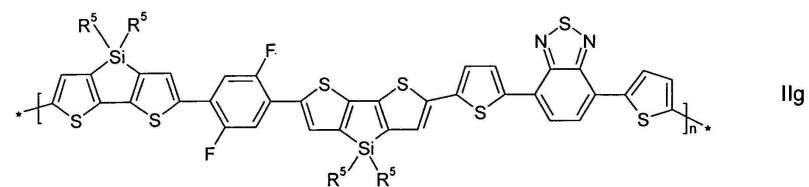
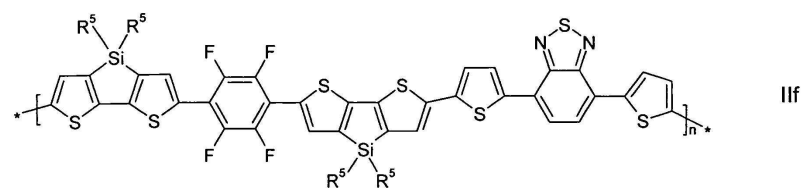
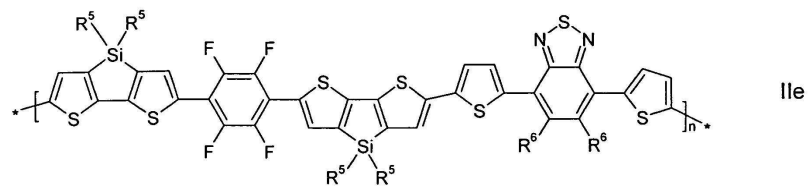
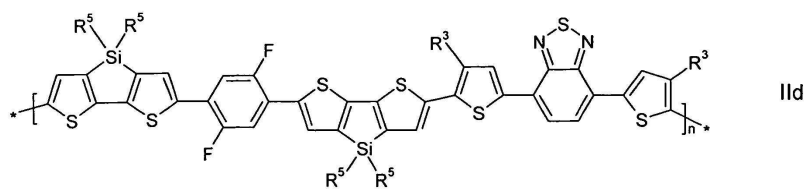
x + y 는 1 이고,

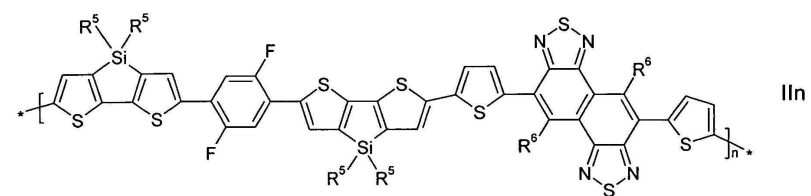
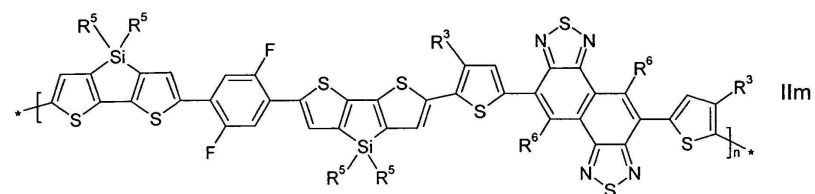
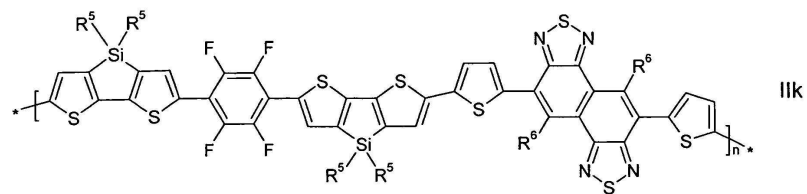
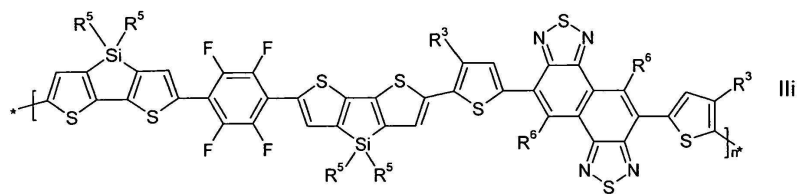
n 은  $> 1$  의 정수임].

### 청구항 6

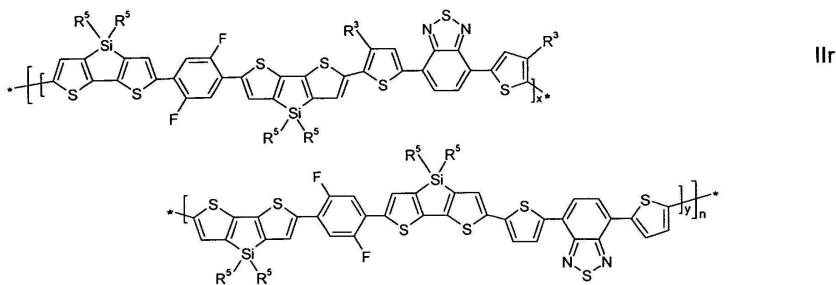
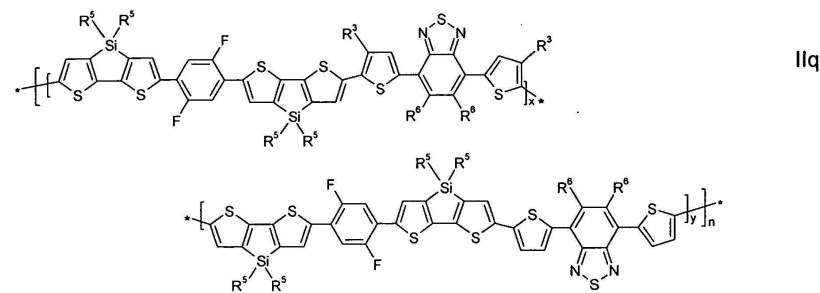
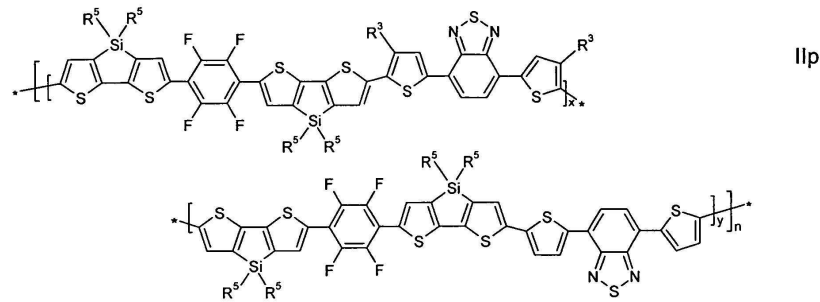
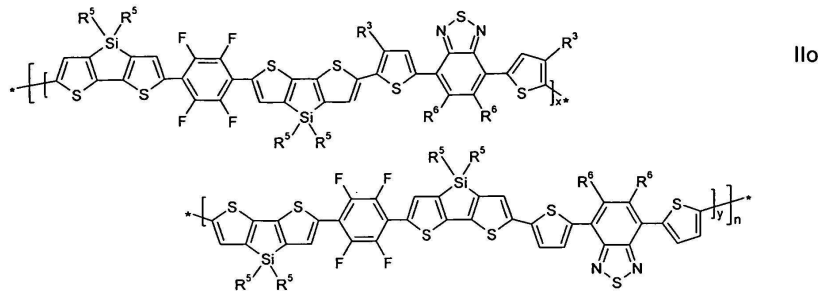
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 하위식에서 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체:











[식 중,

$R^3$ ,  $R^5$  및  $R^6$  은 제 1 항에서 정의된 바와 같고,

$n$  은 제 5 항에서 정의된 바와 같고,

$0 < x < 1$  및  $0 < y < 1$  이고, 바람직하게는  $0.05 < x < 0.95$  및  $0.05 < y < 0.95$  임].

## 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 식 III 에서 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체:



[식 중,

"사슬" 은 제 5 항 또는 제 6 항에서 정의된 바와 같은 식 II 또는 IIa ~ IIr 의 중합체 사슬을 나타내고,

$R^8$  및  $R^9$  는 서로 독립적으로 제 1 항에서 정의된 바와 같은  $R^6$  의 의미 중 하나를 갖거나, 서로 독립적으로, H, F, Br, Cl, I,  $-CH_2Cl$ ,  $-CHO$ ,  $-CR^a=CR^b_2$ ,  $-SiR^aR^bR^c$ ,  $-SiR^aX^aX^b$ ,  $-SiR^aR^bX^a$ ,  $-SnR^aR^bR^c$ ,  $-BR^aR^b$ ,  $-B(OR^a)(OR^b)$ ,  $-B(OH)_2$ ,  $-O-SO_2-R^a$ ,  $-C\equiv CH$ ,  $-C\equiv C-SiR^a_3$ ,  $-ZnX^a$  또는 엔드캡 (endcap) 기를 나타내고,

$X^a$  및  $X^b$  는 할로젠을 나타내고,

$R^a$ ,  $R^b$  및  $R^c$  는 서로 독립적으로 제 1 항에서 주어진  $R^0$  의 의미 중 하나를 갖고,

$R^a$ ,  $R^b$  및  $R^c$  중 2 개는 또한 이들이 부착되는 헤테로원자와 함께 고리를 형성할 수 있음].

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체, 및 반도체성, 전하 수송성, 정공/전자 수송성, 정공/전자 차단성, 전기 전도성, 광전도성 또는 발광 특성을 갖는 하나 이상의 화합물 또는 중합체를 포함하는 혼합물 또는 중합체 배합물.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체 및 하나 이상의 n-형 유기 반도체 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합물 또는 중합체 배합물.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서, n-형 유기 반도체 화합물이 풀러렌 또는 치환된 풀러렌인 것을 특징으로 하는 혼합물 또는 중합체 배합물.

#### 청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체, 혼합물 또는 중합체 배합물, 및 바람직하게는 유기 용매에서 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는 제형물.

#### 청구항 12

광학, 전자광학, 전자, 전계발광 또는 광발광 소자에서, 또는 이러한 소자의 부품에서, 또는 이러한 소자 또는 부품을 포함하는 어셈블리에서, 전하 수송성, 반도체성, 전기 전도성, 광전도성 또는 발광성 재료로서의, 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 중합체, 혼합물, 중합체 배합물 또는 제형물의 용도.

#### 청구항 13

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 중합체, 제형물, 혼합물 또는 중합체 배합물을 포함하는 전하 수송성, 반도체성, 전기 전도성, 광전도성 또는 발광성 재료.

#### 청구항 14

전하 수송성, 반도체성, 전기 전도성, 광전도성 또는 발광성 재료를 포함하거나 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 중합체, 혼합물, 중합체 배합물 또는 제형물을 포함하는, 광학, 전자광학, 전자, 전계발광 또는 광발광 소자, 또는 이의 부품, 또는 이를 포함하는 어셈블리.

#### 청구항 15

제 14 항에 있어서, 소자가 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 박막 트랜지스터 (TFT), 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 광전지 소자 (OPV), 유기 광검출기 (OPD), 유기 태양 전지, 레이저 다이오드, 쇼트키 다이오드 및 광전도체에서 선택되고, 부품이 전하 주입층, 전하 수송층, 중간층, 평탄화층, 대전방지 필름, 중합체 전해질 막 (PEM), 전도성 기관, 전도성 패턴에서 선택되고, 어셈블리가 집적 회로 (IC), 무선 주파수 식별 (RFID) 태그 또는 이를 포함하는 보안 마킹 또는 보안 소자, 평판 디스플레이 또는 이의 백라이트, 전자사진 소자, 전자사진 기록 소자, 유기 메모리 소자, 센서 소자, 바이오센서 및 바이오칩에서 선택되

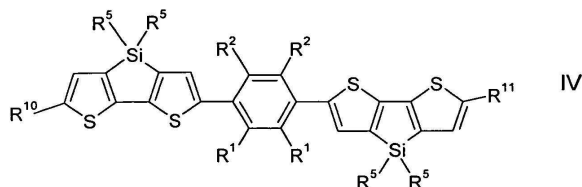
는, 소자, 이의 부품 또는 이를 포함하는 어셈블리.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서, OFET, 벌크 헤테로접합 (BHJ) OPV 소자 또는 반전 BHJ OPV 소자인 소자.

#### 청구항 17

하기 식 IV 의 단량체:



[식 중,

$R^1$ ,  $R^2$  및  $R^5$  는 서로 독립적으로 제 1 항에서 주어진 의미 중 하나를 갖고,

$R^{10}$  및  $R^{11}$  은 바람직하게는 서로 독립적으로, H, Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-노나플레이트,  $-\text{SiMe}_2\text{F}$ ,  $-\text{SiMeF}_2$ ,  $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$ ,  $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ ,  $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^3)_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{Z}^1)_3$ ,  $-\text{ZnX}^0$  및  $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$  으  
로 이루어지는 군에서 선택되고,

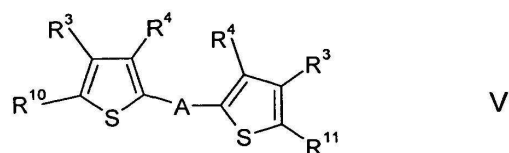
이때  $X^0$  은 할로젠, 바람직하게는 Cl, Br 또는 I 이고,

$Z^{1-4}$  는 각각 임의 치환되는 알킬 및 아릴로 이루어지는 군에서 선택되고,

2 개의  $Z^2$  기는 또한 함께 시클릭기를 형성할 수 있음].

#### 청구항 18

아릴-아릴 커플링 반응에서, 제 17 항에 따른 하나 이상의 단량체 (이때  $R^{10}$  및  $R^{11}$  은 H, Cl, Br, I,  $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$  및  $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$  에서 선택됨) 를 하나 이상의 하기 식 V 의 단량체와 커플링시켜, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 중합체를 제조하는 방법:



[식 중,

$R^3$ ,  $R^4$  및 A 는 서로 독립적으로, 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에서 주어진 의미 중 하나를 갖고,

$R^{10}$  및  $R^{11}$  은 제 17 항에서 주어진 의미 중 하나를 가짐].

## 명세서

## 기술분야

[0001]

본 발명은 할로젠화 벤젠 고리, 실롤로비티오펜 부분 및 벤조융합 헤테로방향족 부분을 포함하는 반복 단위를 갖는 신규한 공액 중합체, 그의 제조 방법 및 여기에 사용되는 유리체 (educt) 또는 중간체, 이를 함유하는 중합체 배합물, 혼합물 및 제형물, 유기 전자 (OE) 소자, 특히 유기 광전지 (OPV) 소자 및 유기 광검출기 (OPD) 에서 유기 반도체로서의 상기 중합체, 중합체 배합물, 혼합물 및 제형물의 용도, 및 이들 중합체, 중합체 배합

물, 혼합물 또는 제형물을 포함하는 OE, OPV 및 OPD 소자에 관한 것이다.

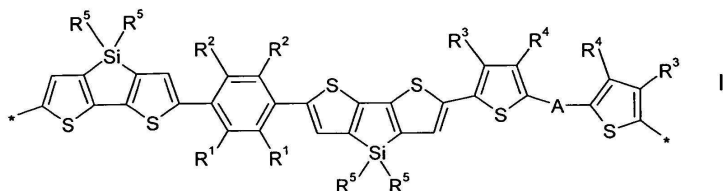
## 배경 기술

- [0002] 대부분은 최근의 급속한 발달 및 유기 전자제품의 상업적 수익성으로 인해, 유기 반도체성 (OSC) 재료에 대한 관심이 증가하고 있다.
- [0003] 한 가지 특정한 중요 분야는 유기 광전지 (OPV) 이다. 공액 중합체는 스핀 캐스팅, 딥 코팅 또는 잉크젯 프린팅과 같은 솔루션 공정 기법에 의해서 소자를 제조할 수 있게 됨에 따라, OPV 에서의 용도가 확인되었다. 솔루션 공정은 무기 박막 소자를 제조하는데 사용되는 증발 기법에 비해서, 저렴하고 대규모로 실행될 수 있다. 현재, 중합체계 광전지 소자는 8% 초과 효율을 달성하고 있다.
- [0004] 이상적인 용액-가공성 OSC 분자를 수득하기 위해서는, 첫째, 백본 (backbone) 을 형성하기 위한 강성  $\pi$ -공액 중심 단위, 및 둘째, OSC 백본 내 방향족 중심 단위에 부착되는 적절한 작용기라는 두 가지 기본적인 특성이 필수적이다. 전자는  $\pi$ - $\pi$  오버랩을 연장하고, 최고 준위 점유 분자 궤도 및 최저 준위 비점유 분자 궤도 (HOMO 및 LUMO) 의 1차 에너지 수준을 정의하고, 전하 주입 및 수송 모두를 가능하게 하며, 광 흡수를 촉진한다. 후자는 추가적으로 에너지 수준을 미세 조정하고 재료의 용해성 및 그에 따른 가공성 뿐 아니라 분자 백본의  $\pi$ - $\pi$  상호작용이 고체 상태에서 가능하게 한다.
- [0005] 고수준의 분자 평면성이 OSC 백본의 에너지 장애를 감소시키고, 그에 따라 전하 캐리어 이동성을 증진시킨다. 선형 융합 방향족 고리는 OSC 분자의 확대된  $\pi$ - $\pi$  공액으로 최대 평면성을 달성하는데 효율적인 방법이다. 그리하여, 고 전하 캐리어 이동성을 갖는 공지된 중합체성 OSC 의 대부분은 일반적으로 융합된 고리 방향족 시스템으로 구성되고 그의 고체 상태에서 반결정성이다. 반면에, 이러한 융합 방향족 고리계는 종종 합성하기 어렵고, 또한 유기 용매에서 열악한 용해성을 자주 보이므로, OE 소자에서 사용되는 박막으로서의 그의 가공을 더욱 어렵게 만든다. 또한, 종래 기술에서 개시된 OSC 재료는 그의 전자적 특성과 관련해서 추가적으로 개선할 여지가 여전히 있다.
- [0006] 그러므로, 특히 대량 생산에 적합한 방법에 의한 합성이 용이하고, 양호한 구조적 조직 및 막 형성성을 나타내며, 양호한 전자적 특성, 특히 높은 전하 캐리어 이동도, 양호한 가공성, 특히 유기 용매에서의 높은 용해성, 및 공기 중에서의 높은 안정성을 발휘하는 유기 반도체성 (OSC) 중합체가 여전히 요구되고 있다. 특히 OPV 전지에서 사용하기 위해서는, 광활성층에 의해 집광성을 향상시킬 수 있으며, 종래 기술로부터의 중합체에 비해서 높은 전지 효율을 제공할 수 있는, 낮은 밴드 갭을 갖는 OSC 재료가 요구된다.
- [0007] 본 발명의 목적은 특히 대량 생산에 적합한 방법에 의한 합성이 용이하고, 특히 양호한 가공성, 특히 후층으로의 코팅을 위한 양호한 가공성, 높은 안정성, 유기 용매에서의 양호한 용해성, 높은 전하 캐리어 이동도, 및 낮은 밴드 갭을 나타내는, 유기 반도체성 재료로서 사용하기 위한 화합물을 제공하는 것이었다. 본 발명의 다른 목적은 전문가가 이용 가능한 OSC 재료의 풀 (pool) 을 확대하는 것이었다. 본 발명의 다른 목적은 하기의 상세한 설명으로부터 전문가에게 즉시 분명해진다.
- [0008] 상술된 목적 중 하나 이상이 이하 개시되고 청구되는 공액 중합체를 제공함으로써 달성될 수 있음을 발견하였다. 이들 중합체는 실롤로비티오펜 부분에 측면 위치한 하나 이상의 할로젠 원자, 및 티오펜 고리에 측면 위치한 벤조융합 헥세로방향족 부분에 의해 치환된 벤젠 고리를 포함하는 반복 단위를 포함한다. 이들 신규한 중합체는 두꺼운 코팅 (두께 > 150 nm) 과 함께 높은 충전율을 유지하는 양호한 소자 성능, 및 열 및 광 안정성을 포함하는 우수한 환경적 안정성을 나타낸다.
- [0009] WO 2012/030942 A1 은 실롤로비티오펜 부분에 측면 위치한 플루오르화 벤젠 고리를 포함하는 반복 단위를 포함하는 중합체를 개시하고 있으나, 이하에서 청구하는 바와 같은 중합체는 개시하고 있지 않다.

## 발명의 내용

### [0010] 발명의 개요

- [0011] 본 발명은 하나 이상의 하기 식 I 의 2 가 단위를 포함하는 공액 중합체에 관한 것이다:



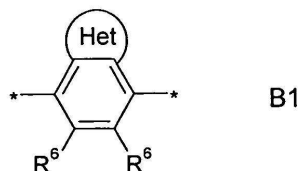
[0012]

[0013]

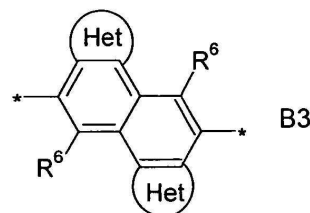
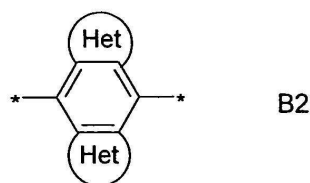
[식 중,

[0014]

A 는 하기 식에서 선택되는, 1-6 개 헤테로원자를 포함하는 임의 치환된, 벤조융합 헤테로아릴 부분을 나타내고;



[0015]



[0016]

[0017]

Het 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 이의 고리에 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 임의 치환된 모노시클릭 부분을 나타내고,

[0018]

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 서로 독립적으로, H 또는 할로젠, 바람직하게는 H 또는 F 를 나타내고,

[0019]

R<sup>3</sup> 내지 R<sup>6</sup> 은 서로 독립적으로, 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, 할로젠, 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 기가 0 및/또는 S 원자가 서로 직접적으로 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -C(O)-, -C(S)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -NR<sup>0</sup>-, -SiR<sup>0</sup>-, -CF<sub>2</sub>-, -CHR<sup>0</sup>=CR<sup>00</sup>-, -CY<sup>1</sup>=CY<sup>2</sup>- 또는 -C≡C- 에 의해 임의로 대체되고, 하나 이상의 H 원자가 F, Cl, Br, I 또는 CN 에 의해 임의로 대체되는, 탄소수 1 내지 30 의 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬을 나타내거나, 또는 바람직하게는 할로젠에 의해 또는 상술한 알킬 또는 시클릭 알킬기 중 하나 이상에 의해 임의 치환되는 4 내지 20 개 고리 원자를 갖는 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시를 나타내고,

[0020]

Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup> 는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN 이고,

[0021]

R<sup>0</sup> 및 R<sup>00</sup> 는 서로 독립적으로 H 또는 임의 치환된 C<sub>1-40</sub> 카르빌 또는 히드로카르빌이고, 바람직하게는 H 또는 탄소수 1 내지 12 의 알킬을 나타냄].

[0022]

본 발명은 또한 식 I 의 단위를 포함하는 하나 이상의 중합체 및 하나 이상의 용매, 바람직하게는 유기 용매로부터 선택되는 용매를 포함하는 제형물에 관한 것이다.

[0023]

본 발명은 또한 반도체성 중합체에서 전자 공여체 단위로서의 식 I 의 단위의 용도에 관한 것이다.

- [0024] 본 발명은 추가로 하나 이상의 식 I 의 반복 단위 및/또는 임의 치환되는 아릴 및 헤테로아릴기로부터 선택되는 하나 이상의 기를 포함하고, 이때 중합체 내 하나 이상의 반복 단위는 식 I 의 단위인 공액 중합체에 관한 것이다.
- [0025] 본 발명은 또한 식 I 의 단위를 함유하며, 상기 및 하기 기재된 바와 같은 공액 중합체가 형성되도록 반응할 수 있는 하나 이상의 반응성 기를 추가로 함유하는 단량체에 관한 것이다.
- [0026] 본 발명은 또한 전자 공여체 단위로서 하나 이상의 식 I 의 단위를 포함하며, 바람직하게는 전자 수용체 특성을 갖는 하나 이상의 단위를 추가로 포함하는 반도체성 중합체에 관한 것이다.
- [0027] 본 발명은 추가로 전자 공여체 또는 p-형 반도체로서 본 발명에 따른 중합체의 용도에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명은 추가로 반도체성 재료, 제형물, 중합체 배합물, 소자 또는 소자의 부품에서 전자 공여체 성분으로서의 본 발명에 따른 중합체의 용도에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명은 또한 전자 공여체 성분으로서 본 발명에 따른 중합체를 포함하며, 바람직하게는 전자 수용체 특성을 갖는 하나 이상의 화합물 또는 중합체를 추가로 포함하는 반도체성 재료, 제형물, 중합체 배합물, 소자 또는 소자의 부품에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체, 및 바람직하게는 반도체성, 전하 수송성, 정공 또는 전자 수송성, 정공 또는 전자 차단성, 전기 전도성, 광전도성 또는 발광 특성 중 하나 이상을 갖는 화합물에서 선택되는 하나 이상의 추가의 화합물을 포함하는 혼합물 또는 중합체 배합물에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체 및 바람직하게는 폴리렌 또는 치환된 폴리렌에서 선택되는 하나 이상의 n-형 유기 반도체 화합물을 포함하는 상기 및 하기에서 기재된 바와 같은 혼합물 또는 중합체 배합물에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체, 제형물, 혼합물 또는 중합체 배합물 및 임의로 바람직하게는 유기 용매에서 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는 제형물에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명은 또한 전하 수송성, 반도체성, 전기 전도성, 광전도성 또는 발광성 재료로서의, 또는 광학, 전자광학, 전자, 전자발광 또는 광발광 소자에서의, 또는 이러한 소자의 부품에서의 또는 이러한 소자 또는 부품을 포함하는 어셈블리에서의, 본 발명의 중합체, 제형물, 혼합물 또는 중합체 배합물의 용도에 관한 것이다.
- [0034] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 중합체, 제형물, 혼합물 또는 중합체 배합물을 포함하는 전하 수송성, 반도체성, 전기 전도성, 광전도성 또는 발광성 재료에 관한 것이다.
- [0035] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 중합체, 제형물, 혼합물 또는 중합체 배합물을 포함하거나, 또는 본 발명에 따른 전하 수송성, 반도체성, 전기 전도성, 광전도성 또는 발광성 재료를 포함하는 광학, 전자광학, 전자, 전자발광 또는 광발광 소자, 또는 이의 부품, 또는 이를 포함하는 어셈블리에 관한 것이다.
- [0036] 상기 광학, 전자광학, 전자, 전자발광 및 광발광 소자는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 광전지 소자 (OPV), 유기 광검출기 (OPD), 유기 태양 전지, 레이저 다이오드, 쇼트키 다이오드, 광전도체 및 광검출기를 제한없이 포함한다.
- [0037] 상기 소자의 부품은 전하 주입층, 전하 수송층, 중간층, 평탄화층, 대전방지 필름, 중합체 전해질 막 (PEM), 전도성 기판 및 전도성 패터를 제한없이 포함한다.
- [0038] 이러한 소자 또는 부품을 포함하는 어셈블리는 집적 회로 (IC), 무선 주파수 식별 (RFID) 태그 또는 이들을 포함하는 보안 마킹 또는 보안 소자, 평판 디스플레이 또는 이의 백라이트, 전자사진 소자, 전자사진 기록 소자, 유기 메모리 소자, 센서 소자, 바이오센서 및 바이오칩을 제한없이 포함한다.
- [0039] 또한, 본 발명의 화합물, 중합체, 제형물, 혼합물 또는 중합체 배합물은 배터리에서, 및 DNA 서열의 검출 및 식별용 부품 또는 소자에서 전극 재료로서 사용될 수 있다.
- [0040] 발명의 상세한 설명
- [0041] 본 발명의 중합체는 합성이 용이하고, 유리한 특성을 발휘한다. 이들은 소자 제조 공정에 대한 양호한 가공성, 유기 용매에서의 높은 용해성을 나타내며, 솔루션 공정 방법을 이용한 대규모 생산에 특히 적합하다. 동시에, 본 발명의 단량체에서 유래된 공중합체 및 전자 공여체 단량체는 낮은 밴드 갭, 높은 전하 캐리어 이동

도, BHJ 태양 전지에서 높은 외부 양자 효율, 예를 들어 풀러렌과의 p/n-형 배합물에 사용하는 경우의 양호한 형태, 높은 산화 안정성, 및 전자 소자에서의 긴 수명을 나타내며, 유기 전자 OE 소자, 특히 높은 전력 변환 효율을 갖는 OPV 소자에 유망한 재료이다.

- [0042] 식 I 의 단위는 특히 n-형 및 p-형 반도체성 화합물, 중합체 또는 공중합체, 특히 공여체 및 수용체 단위 모두를 함유하는 공중합체에서 (전자) 공여체 단위로서, 그리고 BHJ 광전지 소자에서 사용하는데 적합한 p-형 및 n-형 반도체의 배합물의 제조에 특히 적합하다.
- [0043] 본 발명의 중합체는 특히, 두꺼운 코팅 (두께 > 150 nm) 과 함께 높은 충전율을 유지하는 양호한 소자 성능, 및 열 및 광 안정성을 포함하는 우수한 환경적 안정성을 나타낸다.
- [0044] 식 I 의 단위, 이의 작용성 유도체, 화합물, 단일중합체 및 공중합체의 합성은 본원에서 추가로 설명되는 바와 같이, 당업자에게 공지되어 있으며 문헌에 기재되어 있는 방법에 기초해서 달성할 수 있다.
- [0045] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "중합체" 는 높은 상대 분자 질량의 분자를 의미하는 것으로 이해될 것이며, 이의 구조는 본질적으로, 낮은 상대 분자 질량의 분자로부터 실제로 또는 개념적으로 유도되는 단위의 많은 반복을 포함한다 (*Pure Appl. Chem.*, **1996**, 68, 2291). 용어 "올리고머" 는 중간 상대 분자 질량의 분자를 의미하는 것으로 이해될 것이며, 이의 구조는 본질적으로, 낮은 상대 분자 질량의 분자로부터 실제로 또는 개념적으로 유도되는 단위의 적은 복수를 포함한다 (*Pure Appl. Chem.*, **1996**, 68, 2291). 본 발명에 따른 바람직한 의미에 있어서, 중합체는 > 1, 즉, 2 이상의 반복 단위, 바람직하게는  $\geq 5$  의 반복 단위를 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이며, 올리고머는 > 1 및 < 10, 바람직하게는 < 5 의 반복 단위를 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0046] 추가로, 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "중합체" 는 하나 이상의 구별되는 유형의 반복 단위 (분자의 최소 구성 단위) 의 백본 (또한, "주사슬" 로도 지칭됨) 을 포함하는 분자를 의미하는 것으로 이해될 것이며, 이는 통상 공지된 용어 "올리고머", "공중합체", "단일중합체" 등을 포함한다. 추가로, 용어 중합체는 중합체 그 자체에 더해, 개시제, 촉매 및 이러한 중합체 합성의 기타 수행 요소로부터의 잔기를 포함하는 것으로 이해되는데, 이때 상기 잔기는 그에 공유적으로 혼입되어 있는 것이 아니다. 추가적으로, 상기 잔기 및 기타 요소는 후속 중합 정제 공정 동안 통상 제거되면서, 용매 또는 분산 매질간 또는 용기간 이동시 중합체와 함께 일반적으로 잔존하도록 중합체와 전형적으로 혼입되거나 공동으로 뒤섞인다.
- [0047] 본원에서 사용된 바와 같이, 중합체 또는 반복 단위를 나타내는 식에서, 예를 들어 식 I 의 단위 또는 이를 포함하는 중합체, 또는 그의 하위식에서, 별표 ("\*") 는 중합체 백본 내의 인접한 단위 또는 말단기에 대한 화학적 결합을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 고리에서, 예를 들어 벤젠 또는 티오펜 고리에서, 별표 (\*) 는 인접 고리에 융합된 C 원자를 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0048] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "반복 단위", "반복되는 단위" 및 "단량체 단위" 는 상호교환가능하게 사용되며 최소 구성 단위인 구성 반복 단위 (CRU) 를 의미하는 것으로 이해될 것이고, 이의 반복은 규칙적인 거대 분자, 규칙적인 올리고머 분자, 규칙적인 블록 또는 규칙적인 사슬을 구성한다 (*Pure Appl. Chem.*, **1996**, 68, 2291). 본원에서 추가로 사용된 바와 같이, 용어 "단위" 는 반복 단위 단독일 수 있는 구조 단위이거나 또는 다른 단위와 함께 구성 반복 단위를 형성할 수 있는 구조 단위를 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0049] 본원에서 사용된 바와 같이, "말단기" 는 중합체 백본을 종료시키는 기를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 표현 "백본의 말단 위치에서" 란, 한 측쇄에서 상기 말단기와 연결되고 다른 측쇄에는 또 다른 반복 단위와 연결되어 있는 2가 단위 또는 반복 단위를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 이러한 말단기는 중합 반응에 참여하지 않은 중합체 백본을 형성하는 단량체와 부착되어 있는 엔드캡 (endcap) 기 또는 반응성 기, 예를 들어 하기 정의되는 바와 같은 R<sup>5</sup> 또는 R<sup>6</sup> 의 의미를 갖는 기를 포함한다.
- [0050] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "엔드캡 기" 는 중합체 백본의 말단기에 부착되거나 또는 대체하는 기를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 엔드캡 기는 엔드캡핑 프로세스에 의해 중합체에 도입될 수 있다. 엔드캡핑은 예를 들면 중합체 백본의 말단기를 단일작용성 화합물 ("엔드캡퍼 (endcapper)"), 예컨대 알킬- 또는 아릴할라이드, 알킬- 또는 아릴스탄난 또는 알킬- 또는 아릴보로네이트와 반응시킴으로써 실행될 수 있다. 엔드캡퍼는 예를 들어 중합 반응 후 첨가될 수 있다. 대안적으로, 엔드캡퍼는 제자리에서 중합 반응 이전 또는 동안에 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 엔드캡퍼의 제자리 첨가는 또한 중합 반응을 종료시키고 그에 따라 형성 중합체의 분자량을 제어하는데 사용될 수 있다. 전형적인 엔드캡 기는 예를 들어 H, 페닐 및 저급



알킬이다.

- [0051] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "소분자" 는 전형적으로 반응되어 중합체를 형성할 수 있는 반응성 기를 포함하지 않고 단량체 형태에서 사용되도록 지정되는 단량체성 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 이와 반대로, 용어 "단량체" 는 달리 언급되지 않는 한, 반응되어 중합체를 형성할 수 있는 하나 이상의 반응성 작용기를 보유하는 단량체성 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0052] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "공여체" 또는 "공여자" 및 "수용체" 또는 "수용자" 는 달리 언급하지 않는 한, 각각 전자 공여체 또는 전자 수용체를 의미하는 것으로 이해될 것이다. "전자 공여체" 는 또 다른 화합물 또는 화합물의 또 다른 원자군에 전자를 공여하는 화학적 실체를 의미하는 것으로 이해될 것이다. "전자 수용체" 는 또 다른 화합물 또는 화합물의 또 다른 원자군으로부터 이동하는 전자를 수용하는 화학적 실체를 의미하는 것으로 이해될 것이다. (또한, U.S. Environmental Protection Agency, 2009, Glossary of technical terms, <http://www.epa.gov/oust/cat/TUMGLOSS.HTM> 참조).
- [0053] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "n-형" 또는 "n-형 반도체" 는 전도 전자 밀도가 이동성 정공 밀도 초과인 외인성 반도체를 의미하는 것으로 이해될 것이고, 용어 "p-형" 또는 "p-형 반도체" 는 이동성 정공 밀도가 전도 전자 밀도를 초과하는 외인성 반도체를 의미하는 것으로 이해될 것이다 (또한, J. Thewlis, *Concise Dictionary of Physics*, Pergamon Press, Oxford, 1973 참조).
- [0054] 본원에서 사용된 바와 같이, "이탈기" 는 특정한 반응에 참여하는 분자의 잔여 또는 주요 부분인 것으로 생각되는 원자로부터 분리되는 원자 또는 기 (하전 또는 비하전될 수 있음) 를 의미하는 것으로 이해될 것이다 (또한, *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66, 1134 참조).
- [0055] 용어 "공액" 은 헤테로원자에 의해 또한 대체될 수 있는,  $sp^2$ -혼성 (또는 임의로 또한  $sp$ -혼성) 의 C 원자를 주로 함유하는 화합물 (예를 들어 중합체) 을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 가장 간단한 경우에 있어서, 이것은 예를 들어 교차 C-C 단일 및 이중 (또는 삼중) 결합을 갖는 화합물이지만, 또한 1,4-페닐렌과 같은 방향족 단위를 갖는 화합물을 포함한다. 이와 관련하여, 용어 "주로" 는 공액화의 방해를 초래할 수 있는 자연적으로 (자발적으로) 발생하는 결합을 갖는 화합물이 여전히 공액 화합물로서 간주되는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0056] 본원에서 사용된 바와 같이, 달리 언급하지 않는 한, 분자량은 테트라히드로푸란, 트리클로로메탄 (TCM, 클로로포름), 클로로벤젠 또는 1,2,4-트리클로로벤젠과 같은 용리 용매 중에서 폴리스티렌 표준물질에 대비하여 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해서 측정되는 수 평균 분자량  $M_n$  또는 중량 평균 분자량  $M_w$  로서 주어진다. 달리 언급하지 않는 한, 상기 용매로서는 1,2,4-트리클로로벤젠이 사용된다. 반복 단위의 총수로도 언급되는 중합도  $n$  은  $n = M_n/M_0$  (식 중,  $M_n$  은 수 평균 분자량이고,  $M_0$  는 단일 반복 단위의 분자량이다) 로서 주어지는 수 평균 중합도를 의미하는 것으로 이해될 것이다. J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie, Glasgow, 1991 참조.
- [0057] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "카르빌기" 는 임의의 비-탄소 원자를 갖지 않는 (예를 들어  $-C\equiv C-$  와 같음), 또는 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge 와 같은 하나 이상의 비-탄소 원자와 임의로 조합되는 (예를 들어 카르보닐 등) 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 임의의 1 가 또는 다가 유기 라디칼 부분을 나타내는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 용어 "히드로카르빌기" 는 하나 이상의 H 원자를 추가로 함유하며, 예를 들어 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge 와 같은 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 카르빌기를 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0058] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "헤테로원자" 는 H- 또는 C-원자가 아닌 유기 화합물 중의 원자를 의미하는 것으로 이해될 것이며, 바람직하게는 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge 를 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0059] 3 개 이상의 C 원자의 사슬을 포함하는 카르빌 또는 히드로카르빌기는 스피로 및/또는 융합 고리를 포함한, 직쇄, 분지형 및/또는 시클릭일 수 있다.
- [0060] 바람직한 카르빌 및 히드로카르빌기는 각각 임의로 치환되며, 1 내지 40, 바람직하게는 1 내지 25, 매우 바람직하게는 1 내지 18 개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 및 알콕시카르보닐옥시, 또한 임의로 치환된, 6 내지 40, 바람직하게는 6 내지 25 개의 C 원자를 갖는 아릴 또는 아릴옥시, 또한 각각 임의로 치환되며, 6 내지 40, 바람직하게는 7 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알킬아릴옥시, 아릴카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 아릴카르보닐옥시 및 아릴옥시카르보닐옥시를 포함하고, 이들 모든 기는 바람직하



게는 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 및 Ge 에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유한다.

[0061]

카르빌 또는 히드로카르빌기는 포화 또는 불포화 비(非)시클릭기, 또는 포화 또는 불포화 시클릭기일 수 있다. 불포화 비시클릭 또는 시클릭기, 특히 아릴, 알케닐 및 알킬닐기 (특히 에틸닐) 가 바람직하다.  $C_1-C_{40}$

카르빌 또는 히드로카르빌기가 비시클릭인 경우, 이 기는 직쇄 또는 분지형일 수 있다.  $C_1-C_{40}$  카르빌 또는 히드로카르빌기는, 예를 들어  $C_1-C_{40}$  알킬기,  $C_1-C_{40}$  플루오로알킬기,  $C_1-C_{40}$  알콕시 또는 옥사알킬기,  $C_2-C_{40}$  알케닐기,  $C_2-C_{40}$  알킬닐기,  $C_3-C_{40}$  알릴기,  $C_4-C_{40}$  알킬디에닐기,  $C_4-C_{40}$  폴리에닐기,  $C_2-C_{40}$  케톤기,  $C_2-C_{40}$  에스테르기,  $C_6-C_{18}$  아릴기,  $C_6-C_{40}$  알킬아릴기,  $C_6-C_{40}$  아릴알킬기,  $C_4-C_{40}$  시클로알킬기,  $C_4-C_{40}$  시클로알케닐기 등을 포함한다. 상기 기들 중에서도 바람직한 것은 각각  $C_1-C_{20}$  알킬기,  $C_1-C_{20}$  플루오로알킬기,  $C_2-C_{20}$  알케닐기,  $C_2-C_{20}$  알킬닐기,  $C_3-C_{20}$  알릴기,  $C_4-C_{20}$  알킬디에닐기,  $C_2-C_{20}$  케톤기,  $C_2-C_{20}$  에스테르기,  $C_6-C_{12}$  아릴기, 및  $C_4-C_{20}$  폴리에닐기이다. 또한, 탄소 원자를 갖는 기와 헤테로원자를 갖는 기의 조합, 예를 들어 실릴기, 바람직하게는 트리알킬실릴기로 치환되는 알킬닐기, 바람직하게는 에틸닐이 포함된다.

[0062]

본원에서 사용되는 바와 같은 용어 "아릴" 및 "헤테로아릴" 은, 바람직하게는 축합 고리를 또한 포함할 수 있으며 하나 이상의 기 L 로 임의 치환되는, 4 내지 30 개의 고리 C 원자를 갖는 모노-, 바이- 또는 트리시클릭 방향족 또는 헤테로방향족기를 의미하고,

[0063]

이때, 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 치환된 실릴, 또는 임의 치환되며 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 포함하는, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 카르빌 또는 히드로카르빌에서 선택되고, 바람직하게는 임의로 플루오르화되는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시, 티아알킬, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐 또는 알콕시카르보닐옥시이며,  $R^0$ ,  $R^{00}$ ,  $X^0$ , P 및 Sp 는 상기 및 하기에서 제시하는 의미를 갖는다.

[0064]

매우 바람직한 치환기 L 은 할로젠, 가장 바람직하게는 F, 또는 1 내지 12 개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시, 옥사알킬, 티오알킬, 플루오로알킬 및 플루오로알콕시, 또는 2 내지 12 개의 C 원자를 갖는 알케닐, 알킬닐에서 선택된다.

[0065]

특히 바람직한 아릴 및 헤테로아릴기는, 또한 하나 이상의 CH 기가 N 으로 대체될 수 있는 페닐, 나프탈렌, 티오펜, 셀레노펜, 티에노티오펜, 디티에노티오펜, 플루오렌 및 옥사졸이며, 이들 모두는 비치환되거나, 상기 정의한 L 로 일- 또는 다치환될 수 있다. 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, 티에노[2,3-b]티오펜, 푸로[3,2-b]푸란, 푸로[2,3-b]푸란, 셀레노[3,2-b]셀레노펜, 셀레노[2,3-b]셀레노펜, 티에노[3,2-b]셀레노펜, 티에노[3,2-b]푸란, 인돌, 이소인돌, 벤조[b]푸란, 벤조[b]티오펜, 벤조[1,2-b;4,5-b']디티오펜, 벤조[2,1-b;3,4-b']디티오펜, 퀴놀, 2-메틸퀴놀, 이소퀴놀, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 벤즈티아졸, 벤즈이소티아졸, 벤즈이속사졸, 벤즈사디아졸, 벤즈사졸, 벤조티아디아졸에서 선택되며, 이들 모두는 비치환되거나, 상기 정의한 L 로 일- 또는 다치환될 수 있다. 아릴 및 헤테로아릴기의 추가 예는 하기에 나타난 군에서 선택되는 것들이다.

[0066]

알킬 또는 알콕시 라디칼 (즉, 말단  $CH_2$  기가  $-O-$  로 대체된) 은 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8 개의 탄소 원자를 가지며, 따라서 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.

[0067]

하나 이상의  $CH_2$  기가  $-CH=CH-$  로 대체된 알케닐기는 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 2 내지 10 개의 C 원자를 가지며, 따라서 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, 테크-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 테크-9-에닐이다.

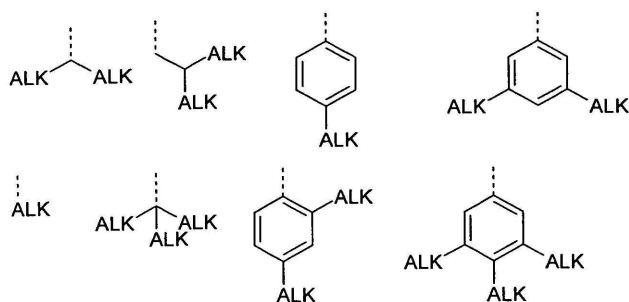
- [0068] 특히 바람직한 알케닐기는  $C_2-C_7-1E$ -알케닐,  $C_4-C_7-3E$ -알케닐,  $C_5-C_7-4$ -알케닐,  $C_6-C_7-5$ -알케닐 및  $C_7-6$ -알케닐, 특히  $C_2-C_7-1E$ -알케닐,  $C_4-C_7-3E$ -알케닐 및  $C_5-C_7-4$ -알케닐이다. 특히 바람직한 알케닐기의 예는 비닐,  $1E$ -프로페닐,  $1E$ -부테닐,  $1E$ -펜테닐,  $1E$ -헥세닐,  $1E$ -헵테닐,  $3$ -부테닐,  $3E$ -펜테닐,  $3E$ -헥세닐,  $3E$ -헵테닐,  $4$ -펜테닐,  $4Z$ -헥세닐,  $4E$ -헥세닐,  $4Z$ -헵테닐,  $5$ -헥세닐,  $6$ -헵테닐 등이다. 일반적으로 5 개 이하의 C 원자를 갖는 기가 바람직하다.
- [0069] 옥사알킬기, 즉, 하나의  $CH_2$  기가  $-O-$  로 대체된 옥사알킬기는 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  $CH_2$  기가  $-O-$  로 대체된 옥사알킬은 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.
- [0070] 하나의  $CH_2$  기가  $-O-$  로 대체되고, 하나의  $CH_2$  기가  $-C(O)-$  로 대체된 알킬기에 있어서, 이들 라디칼은 바람직하게는 이웃한다. 따라서, 이들 라디칼은 함께 카르보닐옥시기  $-C(O)-O-$  또는 옥시카르보닐기  $-O-C(O)-$  를 형성한다. 바람직하게는, 이 기는 직쇄이며, 2 내지 6 개의 C 원자를 갖는다. 따라서, 이는 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.
- [0071] 2 개 이상의  $CH_2$  기가  $-O-$  및/또는  $-C(O)O-$  로 대체된 알킬기는 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 3 내지 12 개의 C 원자를 갖는다. 따라서, 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.
- [0072] 티오알킬기, 즉, 하나의  $CH_2$  기가  $-S-$  로 대체된 티오알킬기는 바람직하게는, 바람직하게는  $sp^2$  혼성 비닐 탄소 원자에 인접한  $CH_2$  기가 대체된 직쇄 티오메틸 ( $-SCH_3$ ), 1-티오에틸 ( $-SCH_2CH_3$ ), 1-티오프로필 (=  $-SCH_2CH_2CH_3$ ), 1-(티오부틸), 1-(티오펜틸), 1-(티오헥실), 1-(티오헵틸), 1-(티오옥틸), 1-(티오노닐), 1-(티오데실), 1-(티오운데실) 또는 1-(티오도데실)이다.
- [0073] 플루오로알킬기는 바람직하게는 퍼플루오로알킬  $C_iF_{2i+1}$  (식 중,  $i$  는 1 내지 15 의 정수임), 특히  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_3F_7$ ,  $C_4F_9$ ,  $C_5F_{11}$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_7F_{15}$  또는  $C_8F_{17}$ , 매우 바람직하게는  $C_6F_{13}$ , 또는 모두 직쇄 또는 분지체인 부분 플루오르화 알킬, 특히 1,1-디플루오로알킬이다.
- [0074] 알킬, 알콕시, 알케닐, 옥사알킬, 티오알킬, 카르보닐 및 카르보닐옥시기는 아키랄 (achiral) 또는 키랄 기일 수 있다. 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-에틸헥속시, 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-메트-옥시옥톡시, 6-메틸옥톡시, 6-메틸옥타노일옥시, 5-메틸헵틸옥시-카르보닐, 2-메틸부티릴옥시, 3-메틸발레로일옥시, 4-메틸헥사노일옥시, 2-클로로프로피오닐옥시, 2-클로로-3-메틸부티릴옥시, 2-클로로-4-메틸-발레릴옥시, 2-클로로-3-메틸발레릴옥시, 2-메틸-3-옥사펜틸, 2-메틸-3-옥사-헥실, 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.

[0075] 바람직한 아킬 분지형 기는 이소프로필, 이소부틸 (= 메틸프로필), 이소펜틸 (= 3-메틸부틸), tert.부틸, 이소프로폭시, 2-메틸프로폭시 및 3-메틸부톡시이다.

[0076] 바람직한 구현예에서,  $R^{3,4}$  는 서로 독립적으로, 1 내지 30 개의 탄소 원자를 가지며, 이때 하나 이상의 H 원자가 F 에 의해 임의로 대체되는 1 차, 2 차 또는 3 차 알킬 또는 알콕시, 또는 4 내지 30 개의 고리 원자를 갖고 임의로는 알킬화 또는 알콕실화된 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴옥시로부터 선택된다. 이러한 유형의 매우 바람직한 기는 하기 식으로 이루어진 군으로부터 선택된다:




[0077]

[0078] [식 중, "ALK" 는 임의로는 플루오르화되는, 바람직하게는 선형의, 1 내지 20 개, 바람직하게는 1 내지 12 개의 C-원자, 3 차 기의 경우, 매우 바람직하게는 1 내지 9 개의 C 원자를 갖는 알킬 또는 알콕시를 나타내고, 파선은 이들 기가 부착되는 고리에 대한 연결을 나타냄]. 이들 기 중에서 특히 바람직한 것은 모든 ALK 하위기가 동일한 것이다.

[0079]  $-CY^{11}=CY^{12}-$  는 바람직하게는  $-CH=CH-$ ,  $-CF=CF-$  또는  $-CH=C(CN)-$  이다.

[0080] 본원에서 사용되는 바와 같이, "할로젠" 은 F, Cl, Br 또는 I, 바람직하게 F, Cl 또는 Br 을 나타낸다.

[0081] 본원에서 사용되는 바와 같이,  $-CO-$ ,  $-C(=O)-$  및  $-C(O)-$  는 카르보닐기, 즉 구조  를 갖는 기를 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0082] 식 I 의 단위에서, 바람직하게는  $R^1$  및  $R^2$  중 2 개 이상은 F 를 나타낸다.

[0083] 더 바람직하게는 식 I 에서의  $R^1$  은 F 를 나타내고  $R^2$  는 H 를 나타낸다.

[0084] 더 바람직하게는 식 I 에서의  $R^1$  및  $R^2$  는 F 를 나타낸다.

[0085] 식 I 의 단위에서, 바람직하게는  $R^3$  및  $R^4$  중 1 개는 H 를 나타내고, 다른 것은 H 와 상이하며 바람직하게는 1 내지 30 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬을 나타낸다.

[0086] 더 바람직하게는 식 I 에서의  $R^4$  는 H 를 나타내고,  $R^3$  은 H 와 상이하며 바람직하게는 1 내지 30 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬, 알콕시 또는 티오알킬을 나타낸다.

[0087] 더 바람직하게는 식 I 에서의  $R^3$  및  $R^4$  는 H 를 나타낸다.

[0088] 식 I 및 II 의 하위식의 단위에서,  $R^5$  는 바람직하게는, 하나 이상의 F 원자에 의해 치환되거나 비치환되는, 1 내지 30 개의 C 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알킬을 나타낸다.

[0089] M 기에 대한 바람직한 식에서,  $R^6$  은 바람직하게는 H, F 또는 1 내지 30 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬, 알콕시, 티오알킬, 아미노 알킬, 카르보닐알킬, 옥사카르보닐알킬 또는 카르보닐옥사알킬 (이는 하나 이

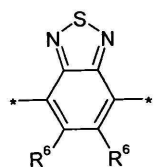
상의 F 원자에 의해 치환되거나 비치환됨) 을 나타낸다. 더 바람직하게는  $R^6$  I 은 아릴 및 헤테로아릴로 이루어지는 군에서 선택되고, 이들 각각은 임의로는 플루오르화, 알킬화 또는 알콕실화되며 4 내지 30 개 고리 원자를 갖는다.

[0090]

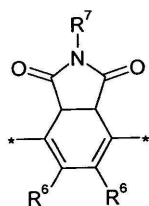
$R^6$  이 치환된 아릴 또는 헤테로아릴을 나타내는 경우, 이는 바람직하게는 하나 이상의 L 기에 의해 치환되고, 이때 L 은 P-Sp-, F, Cl, Br, I, -OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>, -C(=O)X<sup>0</sup>, -C(=O)R<sup>0</sup>, -NR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>, C(=O)OH, 4 내지 20 개 고리 원자를 갖는 임의 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 1 내지 20 개, 바람직하게는 1 내지 12 개의 C 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬에서 선택되고, 이때 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 각각의 경우 서로 독립적으로, O 및/또는 S 원자가 서로 직접적으로 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NR<sup>0</sup>-, -SiR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>-, -C(=O)-, -C(=O)O-, -CY<sup>1</sup>=CY<sup>2</sup>- 또는 -C≡C- 에 의해 임의로 대체되고, 이는 하나 이상의 F 또는 Cl 원자 또는 OH 기에 의해 치환되거나 비치환되고, X<sup>0</sup> 은 할로젠, 바람직하게는 F, Cl 또는 Br 이고, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, R<sup>0</sup> 및 R<sup>00</sup> 은 상기 및 하기에서 주어진 의미를 갖는다.

[0091]

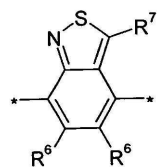
식 I 에서의 A 는 바람직하게는 하기 하위식에서 선택된다:



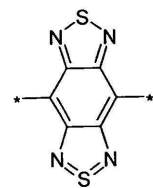
B1a



B1b

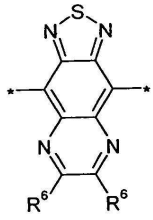


B1c

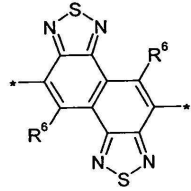


B2a

[0092]



B2b



B3a

[0093]

[0094]

[식 중,

[0095]

$R^6$  은 식 I 에서 주어진 의미 중 하나 또는 상기 주어진 바람직한 의미 중 하나를 갖고,

[0096]

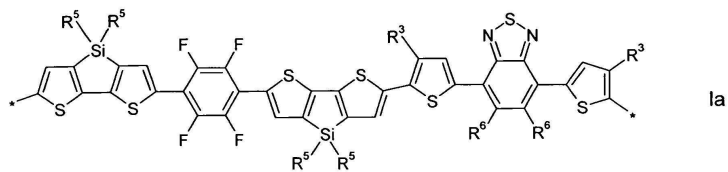
$R^7$  은  $R^6$  의 의미 중 하나를 가짐].

[0097]

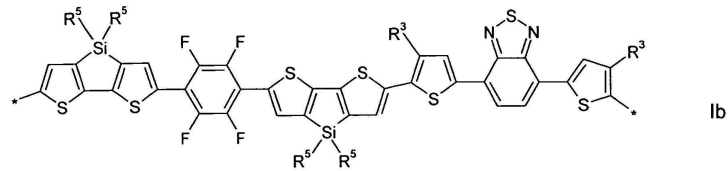
매우 바람직하게는 식 I 에서의 A 는 하위식 B1a, B2b 및 B3a 에서 선택된다.

[0098]

식 I 의 바람직한 단위는 하기 식에서 선택된다:

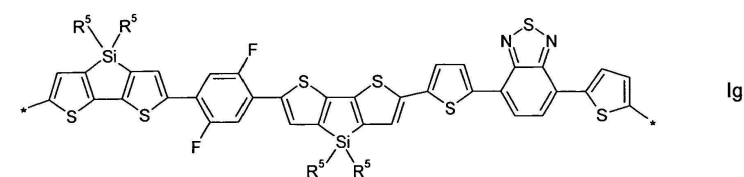
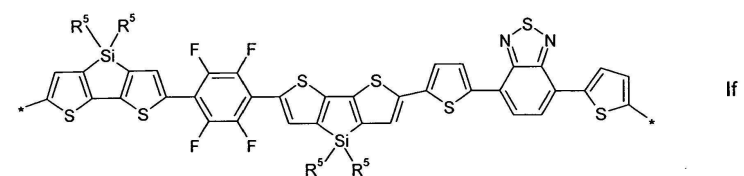
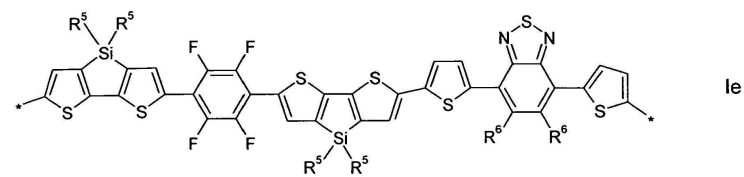
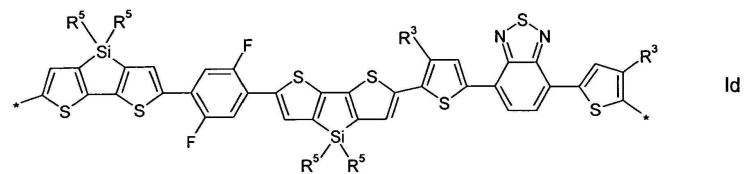
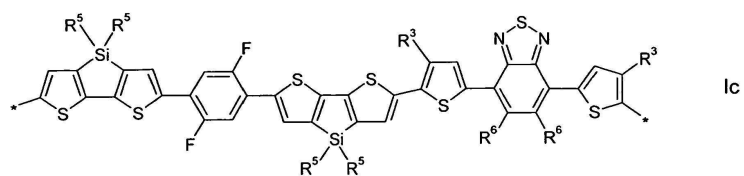


Ia

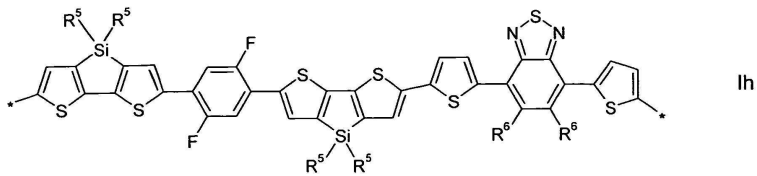


Ib

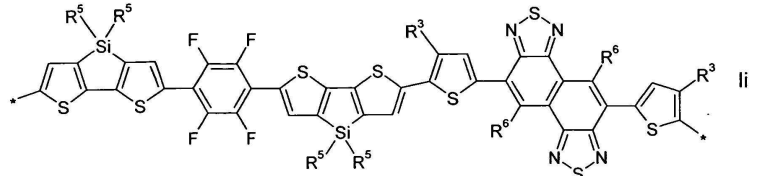
[0099]



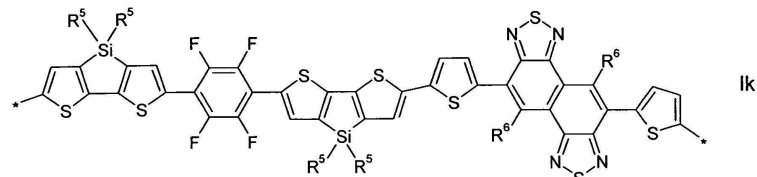
[0100]



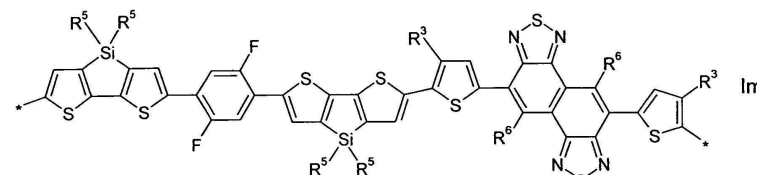
Ih



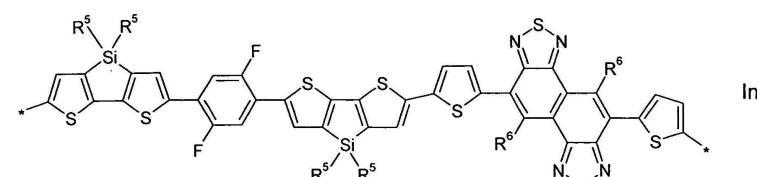
Ii



Ik



Im



In

[0101]

[0102]

[식 중,

[0103]

$R^3$ ,  $R^5$  및  $R^6$  은 서로 독립적으로, 식 I 에서 주어진 의미 중 하나 또는 상기 주어진 바람직한 의미 중 하나를 가짐].

[0104]

바람직한 중합체는 하기 식 II 에서 선택된다:



[0105]

[0106]

[식 중,

[0107]

A 는 식 I 또는 이의 바람직한 하위식 Ia ~ In 의 단위이고,

[0108]

B 는 A 와 상이하며 식 I 또는 이의 바람직한 하위식 Ia ~ In 에서 선택되거나 임의 치환된 아릴 및 헤테로아릴 기에서 선택되는 단위이고,

[0109]

x 는 > 0 및 ≤ 1 이고,

[0110]

y 는 ≥ 0 및 < 1 이고,

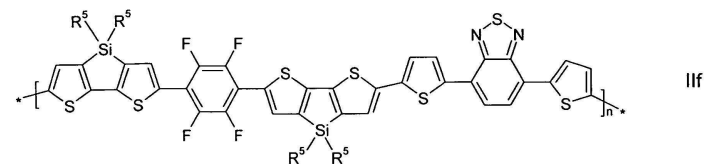
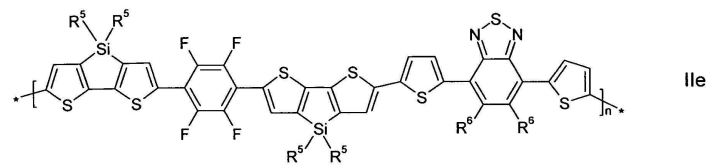
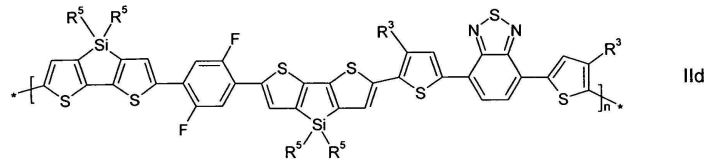
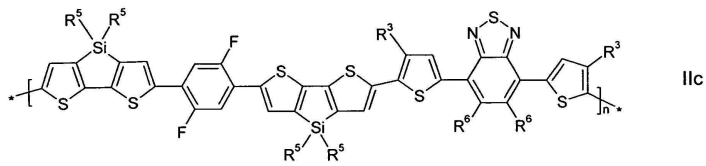
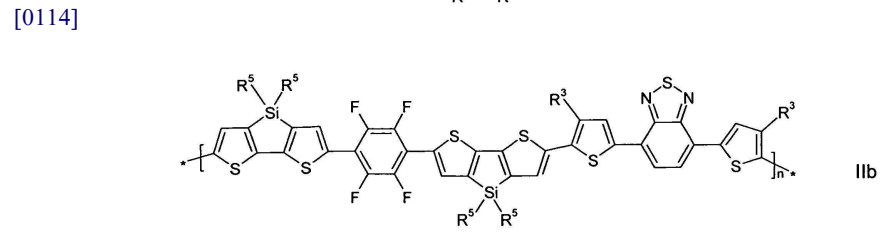
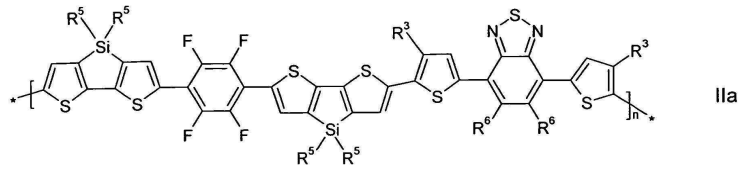
[0111]

x + y 는 1 이고,

[0112]

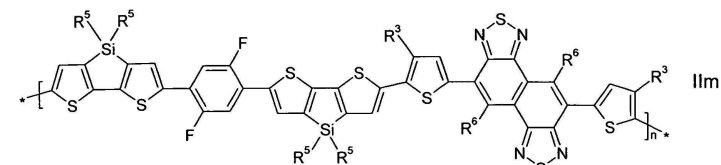
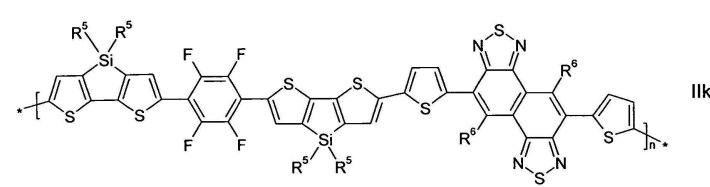
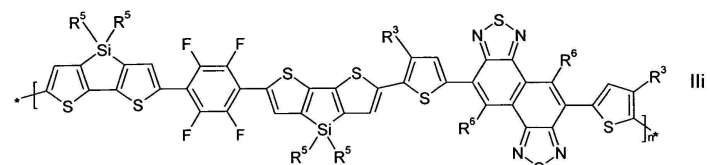
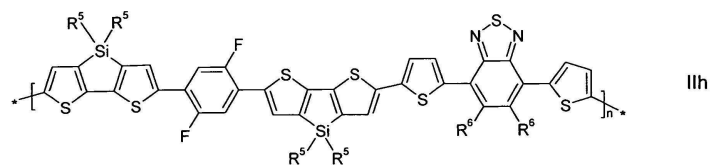
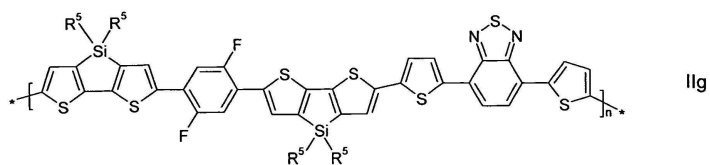
n 는 > 1 의 정수임].

[0113] 식 II 의 바람직한 중합체는 하기 하위식에서 선택된다:

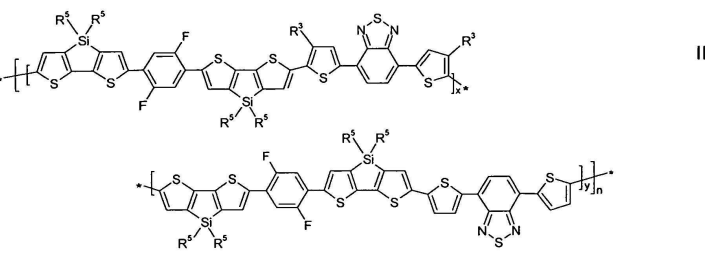
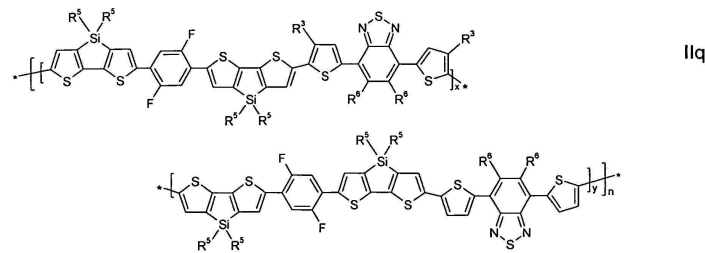
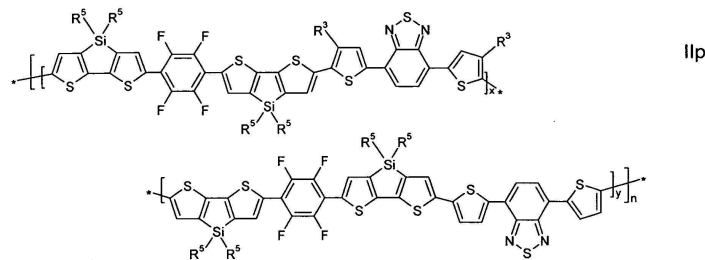
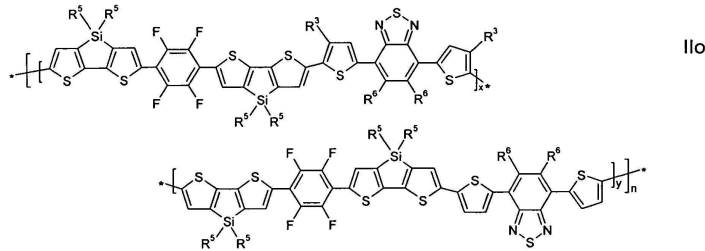
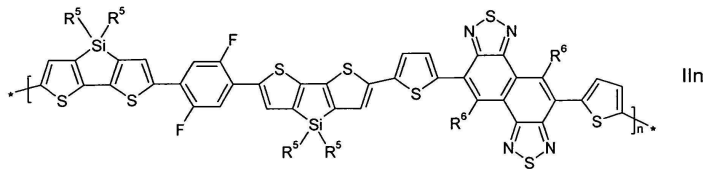


[0115]





[0116]



[0117]

[0118]

[0119]

[식 중,

[0120]

$R^3$ ,  $R^5$  및  $R^6$  은 서로 독립적으로, 식 I 에서 주어진 의미 중 하나 또는 상기 주어진 바람직한 의미 중 하나를 갖고,

[0121]

$0 < x < 1$  및  $0 < y < 1$  이고, 바람직하게는  $0.05 < x < 0.95$  및  $0.05 < y < 0.95$  임].

[0122]

더 바람직한 중합체는 하기 식 III 에서 선택된다:

[0123]



[0124]

[식 중,

[0125]

"사슬" 은 식 II 또는 IIa ~ IIr 의 중합체 사슬을 나타내고,

[0126]

$R^8$  및  $R^9$  는 서로 독립적으로, 상기 정의된 바와 같은  $R^6$  의 의미 중 하나를 갖거나, 서로 독립적으로, H, F,

Br, Cl, I,  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CR}^a=\text{CR}^b_2$ ,  $-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ ,  $-\text{SiR}^a\text{X}^b\text{X}^c$ ,  $-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{X}^c$ ,  $-\text{SnR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ ,  $-\text{BR}^a\text{R}^b$ ,  $-\text{B}(\text{OR}^a)(\text{OR}^b)$ ,  $-\text{B}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^a$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}^a_3$ ,  $-\text{ZnX}^a$  또는 엔드캡 기를 나타내고,

[0127]  $\text{X}^a$  및  $\text{X}^b$  는 할로젠을 나타내고,

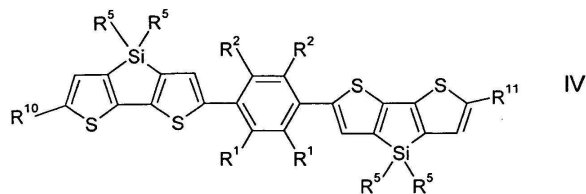
[0128]  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$  및  $\text{R}^c$  는 서로 독립적으로 식 I1 에서 주어진  $\text{R}^0$  의 의미 중 하나를 갖고,

[0129]  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$  및  $\text{R}^c$  중 2 개는 또한 이들이 부착되는 헤테로원자와 함께 고리를 형성할 수 있음].

[0130] 바람직한 엔드캡 기  $\text{R}^8$  및  $\text{R}^9$  는 H,  $\text{C}_{1-20}$  알킬, 또는 임의 치환된  $\text{C}_{6-12}$  아릴 또는  $\text{C}_{2-10}$  헤테로아릴이고, 매우 바람직하게는 H 또는 페닐이다.

[0131] 식 II 및 IIo ~ IIr 로 나타낸 중합체에서, x 는 단위 A 의 몰 분율을 나타내고, y 는 단위 B 의 몰 분율을 나타내고, n 은 단위 A 및 B 의 중합도 또는 총수를 나타낸다. 이들 식은 A 및 B 의 블록 공중합체, 랜덤 또는 통계 공중합체 및 교대 공중합체 뿐 아니라 x 가 > 0 이고 y 가 0 인 경우 A 의 단일중합체를 포함한다.

[0132] 본 발명의 또 다른 측면은 하기 식 IV 의 단량체에 관한 것이다:



[0133]

[0134] [식 중,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^5$  는 서로 독립적으로 식 I 에서 제시된 의미 중 하나 또는 상기에서 제시된 바람직한 의미 중 하나를 갖고,  $\text{R}^{10}$  및  $\text{R}^{11}$  은 바람직하게는 서로 독립적으로 H, Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-메실레이트, O-노나플레이트,  $-\text{SiMe}_2\text{F}$ ,  $-\text{SiMeF}_2$ ,  $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$ ,  $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ ,  $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^3)_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{Z}^1)_3$ ,  $-\text{ZnX}^a$  및  $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$  로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때  $\text{X}^a$  는 할로젠, 바람직하게는 Cl, Br 또는 I 이고,  $\text{Z}^{1-4}$  는 각각 임의 치환되는, 알킬 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 알킬이고, 2 개의 기  $\text{Z}^2$  는 또한 함께 시클릭기를 형성할 수 있음].

[0135] 더 바람직한 것은 바람직한 구현예의 하기 목록에서 선택되는 식 I-IV 및 그의 하위식의 반복 단위, 단량체 및 중합체이다:

[0136] - n 이 5 이상, 바람직하게는 10 이상, 매우 바람직하게는 50 이상, 및 2,000 이하, 바람직하게는 500 이하임,

[0137] -  $\text{M}_w$  가 5,000 이상, 바람직하게는 8,000 이상, 매우 바람직하게는 10,000 이상, 바람직하게는 300,000 이하, 매우 바람직하게는 100,000 이하임,

[0138] -  $\text{R}^0$  및  $\text{R}^{00}$  이 H 또는  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -알킬에서 선택됨,

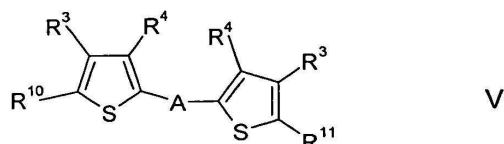
[0139] -  $\text{R}^8$  및  $\text{R}^9$  가 H, 할로젠,  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ ,  $-\text{SnR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ ,  $-\text{BR}^a\text{R}^b$ ,  $-\text{B}(\text{OR}^a)(\text{OR}^b)$ ,  $-\text{B}(\text{OH})_2$ ,  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -알킬,  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -알콕시,  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -알케닐,  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -플루오로알킬 및 임의 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 바람직하게 페닐에서 선택됨,

[0140] -  $\text{R}^{10}$  및  $\text{R}^{11}$  이 바람직하게는 서로 독립적으로 H, Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-메실레이트, O-노나플레이트,  $-\text{SiMe}_2\text{F}$ ,  $-\text{SiMeF}_2$ ,  $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Z}^1$ ,  $-\text{B}(\text{OZ}^2)_2$ ,  $-\text{CZ}^3=\text{C}(\text{Z}^4)_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{Z}^1)_3$ ,  $-\text{ZnX}^a$  및  $-\text{Sn}(\text{Z}^4)_3$  으로 이루어지는 군에서 선택됨, 이때  $\text{X}^a$  는 할로젠이고,  $\text{Z}^{1-4}$  는 각각 임의 치환되는, 알킬 및 아릴로

이루어지는 군에서 선택되고, 2 개의 기  $Z^2$  는 또한 시클릭 기를 형성할 수 있음.

[0141] 본 발명의 화합물은 당업자에게 공지되어 있으며 문헌에 기재되어 있는 방법에 따라 또는 이와 유사하게 합성될 수 있다. 기타의 제조 방법은 실시예로부터 유추할 수 있다. 예를 들어, 중합체는 야마모토 (Yamamoto) 커플링, 스즈키 (Suzuki) 커플링, 스틸 (Stille) 커플링, 소노가시라 (Sonogashira) 커플링, 헤크 (Heck) 커플링, 부흐발트 (Buchwald) 커플링 또는 C-H 활성화 커플링과 같은 아릴-아릴 커플링 반응에 의해서 적합하게 제조될 수 있다. 스즈키 커플링, 스틸 커플링 및 야마모토 커플링이 특히 바람직하다. 중합하여 중합체의 반복 단위를 형성하는 단량체는 당업자에게 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0142] 바람직하게는 상기 중합체는, 예를 들어 아릴-아릴 커플링 반응에서 하기 식 V 의 단량체와 커플링되는 식 IV 의 단량체로부터 제조된다:



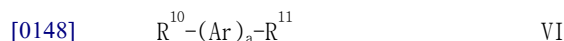
[0143]

[0144] [식 중,

[0145]  $R^3$ ,  $R^4$  및 A 는 서로 독립적으로, 식 I 에서 주어진 의미 중 하나 또는 상기 주어진 바람직한 의미 중 하나를 갖고,

[0146]  $R^{10}$  및  $R^{11}$  은 식 IV 의 의미 중 하나 또는 상기 주어진 바람직한 의미 중 하나를 가짐.

[0147] 본 발명의 또 다른 측면은 중합 반응에서, 바람직하게는 아릴-아릴 커플링 반응에서, 하나 이상의 식 IV 의 동일하거나 상이한 단량체 단위를 하나 이상의 식 V 의 동일하거나 상이한 단위 및/또는 하나 이상의 아릴 공단량체와 커플링시켜 중합체를 제조하는 방법이다. 이러한 방법에 대한 적합하고 바람직한 아릴 공단량체는 하기 식 VI 에서 선택된다:



[0149] [식 중,

[0150] Ar 은 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 아릴 또는 헤테로아릴기이고,

[0151] a 는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 이고,

[0152]  $R^{10}$  및  $R^{11}$  은 식 IV 의 의미 중 하나 또는 상기 주어진 바람직한 의미 중 하나를 가짐.

[0153] 매우 바람직한 것은, 아릴-아릴 커플링 반응에서 하나 이상의 식 IV 의 단량체를 하나 이상의 식 V 의 단량체, 및 임의로는 하나 이상의 식 VI 의 단량체와 커플링시켜 중합체를 제조하는 방법이며, 이때 바람직하게는  $R^{10}$  및  $R^{11}$  은 H, Cl, Br, I,  $-B(OZ^2)_2$  및  $-Sn(Z^4)_3$  에서 선택된다.

[0154] 바람직한 중합 방법은, 예를 들어 WO 00/53656 에 기재된 바와 같은 스즈키 중합, 예를 들어 [T. Yamamoto et al., *Progress in Polymer Science*, **1993**, 17, 1153-1205] 또는 WO 2004/022626 A1 에 기재된 바와 같은 야마모토 중합, 예를 들어 [Z. Bao et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 12426-12435] 에 기재된 바와 같은 스틸 커플링 및 예를 들어 [M. Leclerc et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 2068-2071] 에 기재된 바와 같은 C-H 활성화 중합과 같은 C-C-커플링 또는 C-N-커플링을 유도하는 것들이다. 예를 들어, 야마모토 중합에 의해 선형 중합체를 합성하는 경우, 바람직하게는 두 개의 반응성 할라이드기  $R^{10}$  및  $R^{11}$  을 갖는 상기 기재된 바와 같은 단량체가 사용된다. 스즈키 중합에 의해 선형 중합체를 합성하는 경우, 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 단량체가 사용되고, 여기서 하나 이상의 반응성 기  $R^{10}$  또는  $R^{11}$  은 보론산 또는 보론산 유도체기이다. 스틸 중합에 의해 선형 중합체를 합성하는 경우, 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 단량체가 사용되고, 여기서 하나 이상의 반응성 기  $R^{10}$  또는  $R^{11}$  은 알킬스탄난 기이다. C-H 활성화 중합에 의해 선형 중합체를

합성하는 경우, 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 단량체가 사용되고, 여기서 하나 이상의 반응성 기  $R^{10}$  또는  $R^{11}$  은 활성화된 수소 결합이다.

[0155] 스즈키, 스틸 및 C-H 활성화 중합은 단일중합체 뿐 아니라 통계, 교대 및 블록 랜덤 공중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 식 I 의 단위의 단일중합체는 예를 들어 식 IV 의 단량체 및 식 V 의 단량체로부터 제조될 수 있고, 여기서 단량체 중 하나에서의 반응성 기  $R^{10}$  및  $R^{11}$  는 할로젠, 예를 들어 Br 이고, 다른 단량체에서의 반응성 기  $R^{10}$  및  $R^{11}$  은 보론산기, 보론산 유도체기, C-H 활성화 결합 또는 알킬스탄난이다. 통계, 교대 및 블록 공중합체의 합성은, 예를 들어 WO 03/048225 A2 또는 WO 2005/014688 A2 에 상세하게 기재되어 있다.

[0156] 스즈키, 스틸 및 C-H 활성화 중합은 Pd(0) 착물 또는 Pd(II) 염을 이용한다. 바람직한 Pd(0) 착물은 하나 이상의 포스핀 리간드, 예컨대  $Pd(Ph_3P)_4$  를 포함하는 것들이다. 또 다른 바람직한 포스핀 리간드는 트리스(오르토-톨릴)포스핀, 즉  $Pd(o-Tol_3P)_4$  이다. 바람직한 Pd(II) 염은 팔라듐 아세테이트, 즉  $Pd(OAc)_2$  또는 트랜스-디( $\mu$ -아세테이트)-비스[o-(디-오-톨릴포스포노)벤질]디팔라듐(II) 를 포함한다. 대안적으로 Pd(0) 착물은 Pd(0) 디벤질리덴아세톤 착물, 예를 들어 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 또는 Pd(II) 염 예를 들어 팔라듐 아세테이트를 포스핀 리간드, 예를 들어 트리페닐포스핀, 트리스(오르토-톨릴)포스핀, 트리스(o-메톡시페닐)포스핀 또는 트리(tert-부틸)포스핀과 혼합하여 제조될 수 있다. 스즈키 중합은 염기, 예를 들어 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화리튬, 인산칼륨, 탄산세슘 또는 유기 염기, 예컨대 테트라에틸암모늄 탄산염 또는 테트라에틸암모늄 수산화물의 존재 하에서 수행된다. 야마모토 중합은 Ni(0) 착물, 예를 들어 비스(1,5-시클로옥타디에닐) 니켈(0) 을 이용한다.

[0157] 상기 기재된 바와 같은 할로젠의 대안으로서, 식  $-O-SO_2Z^1$  의 이탈기 (식 중,  $Z^1$  은 상기 기재된 바와 같음) 가 사용될 수 있다. 상기와 같은 이탈기의 특징예는 토실레이트, 메실레이트 및 트리플레이트이다.

[0158] 본 발명의 중합체의 특히 적합하고 바람직한 합성 방법을 실시예에서 설명한다.

[0159] 상기 및 하기에서 기재하는 바와 같은 단량체 및 중합체의 신규한 제조 방법은 본 발명의 또 다른 측면이다.

[0160] 본 발명에 따른 화합물 및 중합체는 또한, OLED 소자에서 중간층 또는 전하 차단층으로서 사용하기 위해, 예를 들어 단량체성 화합물과 함께 또는 전하-수송성, 반도체성, 전기 전도성, 광전도성 및/또는 발광 반도체성 특성을 갖는 다른 중합체와 함께, 또는 예를 들어 정공 차단 또는 전자 차단 특성을 갖는 중합체와 함께, 혼합물로 또는 중합체 배합물로 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체 및 상기 언급한 특성 중 하나 이상을 갖는 하나 이상의 추가 중합체를 포함하는 중합체 배합물에 관한 것이다. 이들 배합물은 선행 기술에서 설명되어 있고 당업자에게 공지되어 있는 종래의 방법에 의해 제조될 수 있다. 통상 중합체는 서로 혼합되거나 적합한 용매 및 조합된 용액 중에 용해된다.

[0161] 본 발명의 또 다른 측면은 하나 이상의 소분자, 중합체, 혼합물 또는 중합체 배합물 (상기 및 하기에서 기재한 바와 같은) 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 제형물에 관한 것이다.

[0162] 바람직한 용매는 지방족 탄화수소, 염소화 탄화수소, 방향족 탄화수소, 케톤, 에테르 및 이의 혼합물이다. 사용할 수 있는 추가적인 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-클로로벤조트리플루오라이드, N,N-디메틸포름아미드, 2-클로로-6-플루오로톨루엔, 2-플루오로아니솔, 아니솔, 2,3-디메틸피라진, 4-플루오로아니솔, 3-플루오로아니솔, 3-트리플루오로메틸아니솔, 2-메틸아니솔, 페네틸, 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-디메틸-아니솔, N,N-디메틸아닐린, 에틸 벤조에이트, 1-플루오로-3,5-디메톡시-벤젠, 1-메틸나프탈렌, N-메틸피롤리딘, 3-플루오로벤조-트리플루오라이드, 벤조트리플루오라이드, 디옥산, 트리플루오로메톡시-벤젠, 4-플루오로벤조트리플루오라이드, 3-플루오로피리딘, 톨루엔, 2-플루오로-톨루엔, 2-플루오로벤조트리플루오라이드, 3-플루오로톨루엔, 4-이소프로필마이페닐, 페닐 에테르, 피리딘, 4-플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 1-클로로-2,4-디플루오로벤젠, 2-플루오로피리딘, 3-클로로플루오로-벤젠, 1-클로로-2,5-디플루오로벤젠, 4-클로로플루오로벤젠, 클로로-벤젠, o-디클로로벤젠, 2-클로로플루오로벤젠, p-자일렌, m-자일렌, o-자일렌, 또는 o-, m- 및 p-이성질체의 혼합물을 포함한다. 상대적으로 낮은 극성을 갖는 용매가 일반적으로 바람직하다. 잉크젯 프린팅에 대해서는, 높은 끓는 온도를 갖는 용매 및 용매 혼합물이 바람직하다. 스핀 코팅에 대해서는, 알킬화 벤젠 예

컨대 자일렌 및 톨루엔이 바람직하다.

- [0163] 특히 바람직한 용매의 예는 비제한적으로, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 클로로벤젠, 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, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 테트라린, 데칼린, 인단, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 메시틸렌 및/또는 이의 혼합물을 포함한다.
- [0164] 용액 중 화합물 또는 중합체의 농도는 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%이다. 임의로는, 예를 들어 WO 2005/055248 A1 에서 기재된 바와 같이, 유동학적 특성을 조정하기 위해 용액은 또한 하나 이상의 결합제를 포함한다.
- [0165] 적당한 혼합 및 에이징 후, 용액은 하기 카테고리 중 하나로서 평가된다: 완전 용액, 경계선 용액 또는 불용성. 등고선이 가용성 및 불용성을 구분하는 용해도 매개변수-수소 결합 한계를 나타내기 위해 그려진다. 가용성 영역 내에 포함되는 '완전' 용매는, 예컨대 "Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr and Lowe, J.W. Jr., *Journal of Paint Technology*, 1966, 38 (496), 296" 에 출판된 문헌 값으로부터 선택될 수 있다. 또한 용매 배합물이 사용될 수 있고, 이는 "Solvents, W.H.Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986" 에 기재된 바와 같이 확인될 수 있다. 상기와 같은 절차는, 배합물 중 하나 이상의 순수 용매(true solvent)를 갖는 것이 바람직함에도 불구하고, 본 발명의 중합체 모두를 용해시킬 '비(非)' 용매의 배합물을 유도할 수 있다.
- [0166] 본 발명에 따른 화합물 및 중합체는 또한 상기 및 하기에 기재된 바와 같은 소자 내의 패턴화된 OSC 층에서 사용될 수 있다. 현대의 마이크로전자공학에서의 적용을 위해, 비용 (더 많은 소자/단위 영역) 및 전력 소비를 감소시키기 위해 작은 구조 또는 패턴을 생성하는 것이 일반적으로 바람직하다. 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 박막의 패턴화는, 예를 들어 포토리소그래피, 전자빔 리소그래피 또는 레이저 패턴화에 의해 실행될 수 있다.
- [0167] 전자 또는 전자광학 소자에서 박막으로서 사용하기 위해, 본 발명의 화합물, 중합체, 중합체 배합물 또는 제형물은 임의의 적합한 방법에 의해 증착될 수 있다. 소자의 액체 코팅이 진공 증착 기술보다 더 바람직하다. 용액 증착법이 특히 바람직하다. 본 발명의 제형물은 다수의 액체 코팅 기술의 사용을 가능하게 한다. 바람직한 증착 기술은 비제한적으로, 딥 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 노즐 프린팅, 레터-프레스 프린팅, 스크린 프린팅, 그라비아 (gravure) 프린팅, 닥터 블레이드 코팅, 롤러 프린팅, 역-롤러 프린팅, 오프셋 (offset) 리소그래피 프린팅, 건식 오프셋 리소그래피 프린팅, 플렉소그래픽 (flexographic) 프린팅, 웹 프린팅, 스프레이 코팅, 커튼 코팅, 브러쉬 코팅, 슬롯 다이 코팅 또는 패드 프린팅을 포함한다.
- [0168] 고해상도 층 및 소자를 제조할 필요가 있는 경우, 잉크젯 프린팅이 특히 바람직하다. 본 발명의 선택된 제형물은 잉크젯 프린팅 또는 마이크로디스펜싱 (microdispensing) 에 의해 소자 기판을 예비제작하는데 적용될 수 있다. 바람직하게는, Aprion, Hitachi-Koki, InkJet Technology, On Target Technology, Picojet, Spectra, Trident, Xaar 에 의해 공급되는 것들을 비제한적으로 포함하는 것들과 같은 산업용 압전 프린트 헤드 가 기판에 유기 반도체 층을 적용하는데 사용될 수 있다. 추가적으로, Brother, Epson, Konica, Seiko Instruments Toshiba TEC 에 의해 제조되는 것들과 같은 준-산업용 헤드 또는 Microdrop 및 Microfab 에 의해 생산되는 것들과 같은 단일 노즐 마이크로디스펜서가 사용될 수 있다.
- [0169] 잉크젯 프린팅 또는 마이크로디스펜싱에 의해 적용하기 위해서, 상기 화합물 또는 중합체는 우선 적합한 용매에 용해되어야 한다. 용매는 상기 언급한 요건을 충족시켜야 하고, 선택된 프린트 헤드에 어떠한 악영향도 미치지 않아야 한다. 추가적으로, 프린트 헤드 내부에서의 용액 건조에 의해 초래되는 작동성 문제를 방지하기 위해, 용매는 >100°C, 바람직하게는 >140°C, 보다 바람직하게는 >150°C 의 비등점을 가져야 한다. 상기 언급한 용매 외에, 적합한 용매는 치환 및 비치환된 자일렌 유도체, 디-C<sub>1-2</sub>-알킬 포름아미드, 치환 및 비치환된 아니솔 및 기타 페놀-에테르 유도체, 치환된 헥테로사이클, 예컨대 치환된 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피롤리딘, 치환 및 비치환된 N,N-디-C<sub>1-2</sub>-알킬아닐린 및 기타 플루오르화 또는 염소화된 방향족을 포함한다.
- [0170] 잉크젯 프린팅에 의해 본 발명에 따른 화합물 또는 중합체를 증착시키기 위한 바람직한 용매는 하나 이상의 치환기에 의해 치환된 벤젠 고리를 갖는 벤젠 유도체를 포함하고, 여기서 하나 이상의 치환기 중 탄소 원자의 총 수는 3 이상이다. 예를 들어, 총 3 개 이상의 탄소 원자가 존재하는 경우, 상기 벤젠 유도체는 프로필기 또는 3 개의 메틸기로 치환될 수 있다. 이러한 용매는 형성될 잉크젯 유체가 화합물 또는 중합체와 함께 용매



를 포함할 수 있도록 하고, 이는 젯의 막힘 및 분사 동안의 성분 분리를 감소 또는 방지한다. 상기 용매(들)는 하기 목록의 예에서 선택되는 것들을 포함할 수 있다: 도데실벤젠, 1-메틸-4-tert-부틸벤젠, 테르피네올, 리모넨, 이소두렌, 테르피넨, 시멘, 디에틸벤젠. 상기 용매는 둘 이상의 용매의 조합인 용매 혼합물일 수 있고, 각각의 용매는 바람직하게는  $>100^{\circ}\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $>140^{\circ}\text{C}$  의 비등점을 갖는다. 이러한 용매(들)는 또한 증착된 층에서의 필름 형성을 증강시키고, 층에서의 결함을 감소시킨다.

[0171] 상기 잉크젯 유체 (이는 용매, 결합제 및 반도체성 화합물의 혼합물임)는  $20^{\circ}\text{C}$  에서, 바람직하게는 1-100 mPa $\cdot$ s, 보다 바람직하게는 1-50 mPa $\cdot$ s, 가장 바람직하게는 1-30 mPa $\cdot$ s 의 점도를 갖는다.

[0172] 본 발명에 따른 중합체 배합물 및 제형물은 추가적으로, 예를 들어 표면-활성 화합물, 윤활제, 습윤제, 분산제, 소수성화제, 접착제, 유동 향상제, 소포제, 탈기제, 반응성 또는 비반응성일 수 있는 희석제, 보조제, 착색제, 염료 또는 안료, 증감제, 안정화제, 나노입자 또는 억제제로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분 또는 첨가제를 포함할 수 있다.

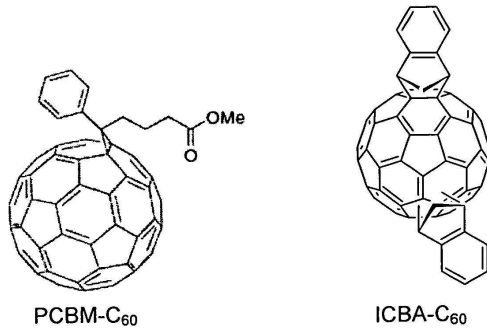
[0173] 본 발명에 따른 화합물 및 중합체는 광학, 전자광학, 전자, 전계발광 또는 광발광 부품 또는 소자에서의 전자 수송, 반도체성, 전기 전도성, 광전도성 또는 발광 재료로서 유용하다. 이들 소자에서, 본 발명의 중합체는 통상 얇은 층 또는 필름으로서 적용된다.

[0174] 따라서, 본 발명은 또한 전자 소자에서의 반도체성 화합물, 중합체, 중합체 배합물, 제형물 또는 층의 용도를 제공한다. 상기 제형물은 다양한 소자 및 장치에서의 고 이동성 반도체성 재료로서 사용될 수 있다. 상기 제형물은, 예를 들어 반도체성 층 또는 필름의 형태로 사용될 수 있다. 따라서 또 다른 측면에서, 본 발명은 전자 소자에서 사용을 위한 반도체성 층을 제공하고, 상기 층은 본 발명에 따른 화합물, 중합체, 중합체 배합물 또는 제형물을 포함한다. 상기 층 또는 필름은 약 30 마이크론 미만일 수 있다. 다양한 전자 소자 적용에 대해서, 상기 두께는 약 1 마이크론 두께 미만일 수 있다. 상기 층은, 예를 들어 상기 언급된 용액 코팅 또는 프린팅 기술 중 임의의 것에 의해, 전자 소자의 일부에 증착될 수 있다.

[0175] 본 발명은 추가적으로 본 발명에 따른 화합물, 중합체, 중합체 배합물, 제형물 또는 유기 반도체성 층을 포함하는 전자 소자를 제공한다. 특히 바람직한 소자는 OFET, TFT, IC, 논리 회로, 커패시터, RFID 태그, OLED, OLET, OPED, OPV, OPD, 태양 전지, 레이저 다이오드, 광전도체, 광검출기, 전자사진 소자, 전자사진 기록 소자, 유기 메모리 소자, 센서 소자, 전하 주입층, 쇼트키 다이오드, 평탄화층, 대전방지 필름, 전도성 기판 및 전도성 패턴이다.

[0176] 특히 바람직한 전자 소자는 OFET, OLED, OPV 및 OPD 소자, 특히 벌크 헤테로접합 (BHJ) OPV 소자이다. OFET 에서, 예를 들어 드레인 및 소스 사이의 활성 반도체 채널은 본 발명의 층을 포함할 수 있다. 또 다른 예로서, OLED 소자에서, 전하 (정공 또는 전자) 주입 또는 수송층은 본 발명의 층을 포함할 수 있다.

[0177] OPV 또는 OPD 소자에서의 사용을 위해, 본 발명에 따른 중합체는 바람직하게는 p-형 (전자 공여체) 반도체 및 n-형 (전자 수용체) 반도체를 포함하거나 함유하는, 보다 바람직하게는 본질적으로 이로 이루어지는, 매우 바람직하게는 오로지 이로만 이루어지는 제형물에서 사용된다. 상기 p-형 반도체는 본 발명에 따른 중합체로 구성된다. 상기 n-형 반도체는 무기 물질, 예컨대 산화아연 ( $\text{ZnO}_x$ ), 아연 주석 산화물 (ZTO), 산화티탄 ( $\text{TiO}_x$ ), 산화몰리브덴 ( $\text{MoO}_x$ ), 산화니켈 ( $\text{NiO}_x$ ) 또는 카드뮴 셀레나이드 ( $\text{CdSe}$ ), 또는 유기 물질, 예컨대 그래핀 또는 풀러렌 또는 치환된 풀러렌, 예를 들어, 예로 WO 2008/018931 에 개시된 바와 같은 인텐-C<sub>60</sub>-풀러렌 비스 부가물 예컨대 ICBA, 또는 예를 들어 [G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Science 1995, Vol. 270, p. 1789 ff] 에 개시된 바와 같고 하기 나타낸 구조를 갖는, "PCBM-C<sub>60</sub>" 또는 "C<sub>60</sub>PCBM" 으로서 공지되는 (6,6)-페닐-부티르산 메틸 에스테르 유도체화 메타노 C<sub>60</sub> 풀러렌, 또는 예를 들어 C<sub>61</sub> 풀러렌기, C<sub>70</sub> 풀러렌기 또는 C<sub>71</sub> 풀러렌기를 갖는 구조적 유사 화합물, 또는 유기 중합체 (예를 들어 Coakley, K. M. and McGehee, M. D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533 참조) 일 수 있다.



[0178]

[0179]

바람직하게는 본 발명에 따른 중합체는 n-형 반도체 예컨대 풀러렌 또는 치환된 풀러렌, 예를 들어 PCBM-C<sub>60</sub>, PCBM-C<sub>70</sub>, 비스-PCBM-C<sub>60</sub>, 비스-PCBM-C<sub>70</sub>, ICMA-c<sub>60</sub> (1',4'-디히드로-나프토[2',3':1,2][5,6]풀러렌-C<sub>60</sub>), ICBA, oQDM-C<sub>60</sub> (1',4'-디히드로-나프토[2',3':1,9][5,6]풀러렌-C<sub>60</sub>-1h), 비스-oQDM-C<sub>60</sub>, 그래핀, 또는 금속 산화물, 예를 들어 ZnO<sub>x</sub>, TiO<sub>x</sub>, ZTO, MoO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>, 또는 양자점, 예를 들어 CdSe 또는 CdS 와 배합되어, OPV 또는 OPD 소자에서 활성층을 형성한다. 상기 소자는 바람직하게는, 활성층의 한 면에서 투명 또는 반투명 기판 상에 제 1의 투명 또는 반투명 전극을, 활성층의 다른 면에서 제 2의 금속성 또는 반투명 전극을 추가로 포함한다.

[0180]

추가로 바람직하게는 OPV 또는 OPD 소자는 활성층과 제 1 또는 제 2 전극 사이에 정공 수송층 및/또는 전자 차단층으로서 (이는 금속 산화물과 같은 물질, 예를 들어 ZTO, MoO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>, 공액 중합체 전해질, 예를 들어 PEDOT:PSS, 공액 중합체, 예를 들어 폴리트리아릴아민 (PTAA), 유기 화합물, 예를 들어 N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)(1,1'-바이페닐)-4,4'-디아민 (NPB), N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민 (TPD) 을 포함함), 또는 대안적으로는 정공 차단층 및/또는 전자 수송층으로서 (이는 금속 산화물과 같은 물질, 예를 들어 ZnO<sub>x</sub>, TiO<sub>x</sub>, 염, 예를 들어 LiF, NaF, CsF, 공액 중합체 전해질, 예를 들어 폴리[3-(6-트리메틸암모늄헥실)티오펜], 폴리(9,9-비스(2-에틸헥실)-플루오렌)-b-폴리[3-(6-트리메틸암모늄헥실)티오펜], 또는 폴리[(9,9-비스(3'-(N,N-디메틸아미노)프로필)-2,7-플루오렌)-알트(alt)-2,7-(9,9-디옥틸플루오렌)] 또는 유기 화합물, 예를 들어 트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(III) (Alq<sub>3</sub>), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린을 포함함) 작용하는 하나 이상의 추가적 완충층을 포함한다.

[0181]

본 발명에 따른 중합체와 풀러렌 또는 개질된 풀러렌과의 배합물 또는 혼합물에서, 중합체:풀러렌 비는 바람직하게는 5:1 내지 1:5 중량비, 보다 바람직하게는 1:1 내지 1:3 중량비, 가장 바람직하게는 1:1 내지 1:2 중량비이다. 중합체성 결합제가 또한 5 내지 95 중량% 로 포함될 수 있다. 결합제의 예는 폴리스티렌 (PS), 폴리프로필렌 (PP) 및 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 를 포함한다.

[0182]

BHJ OPV 소자에서의 박막을 생성시키기 위해서, 본 발명의 화합물, 중합체, 중합체 배합물 또는 제형물은 임의의 적합한 방법에 의해 증착될 수 있다. 소자의 액체 코팅이 진공 증착 기술보다 더 바람직하다. 용액 증착법이 특히 바람직하다. 본 발명의 제형물은 다수의 액체 코팅 기술의 사용을 가능하게 한다. 바람직한 증착 기술은 비제한적으로, 딥 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 노즐 프린팅, 레터-프레스 프린팅, 스크린 프린팅, 그라비아 프린팅, 닥터 블레이드 코팅, 롤러 프린팅, 역-롤러 프린팅, 오프셋 리소그래피 프린팅, 건식 오프셋 리소그래피 프린팅, 플렉소그래픽 프린팅, 웹 프린팅, 스프레이 코팅, 커튼 코팅, 브러쉬 코팅, 슬롯 다이 코팅 또는 패드 프린팅을 포함한다. OPV 소자 및 모듈 영역의 제작에 대해서는, 연성 (flexible) 기판과 양립가능한 프린팅 방법이 바람직하며, 그 예는 슬롯 다이 코팅, 스프레이 코팅 등이다.

[0183]

본 발명에 따른 중합체와 C<sub>60</sub> 또는 C<sub>70</sub> 풀러렌 또는 개질된 풀러렌 예컨대 PCBM 과의 배합물 또는 혼합물을 함유하는 적합한 용액 또는 제형물이 제조되어야 한다. 제형물의 제조에 있어서, 두 성분, p-형 및 n-형 모두의 전체 용해를 확실히 하기 위해 적합한 용매를 선택해야 하며 선택된 프린팅 방법에 의해 도입된 경계선 조건 (예를 들어 유동학적 특성) 을 고려해야 한다.

[0184]

유기 용매가 일반적으로 이러한 목적을 위해 사용된다. 통상적인 용매는 방향족 용매, 할로겐화 용매 또는 염소화 용매 (염소화 방향족 용매 포함) 일 수 있다. 예는 비제한적으로, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄, 사염화탄소, 톨루엔, 시클로헥산, 에틸아세테이트, 테트라히드로푸란, 아니솔, 모르폴린, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 1,4-디옥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1,2-디클로로에



탄, 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.

- [0185] 상기 OPV 소자는, 예를 들어 문헌에서 공지된 임의의 유형일 수 있다 (예를 들어, [Waldauf *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 233517] 참조).
- [0186] 본 발명에 따른 첫 번째로 바람직한 OPV 소자는 하기의 층을 (하부에서 상부의 순서로) 포함한다:
- [0187] - 임의로는 기판,
- [0188] - 애노드 (anode)로서 제공되는, 바람직하게는 예를 들어 ITO와 같은 금속 산화물을 포함하는 높은 일함수 전극,
- [0189] - 바람직하게는 예를 들어 PEDOT:PSS (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜): 폴리(스티렌-술포네이트), 또는 TBD (N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'바이페닐-4,4'-디아민) 또는 NBD (N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸페닐)-1,1'바이페닐-4,4'-디아민)의 유기 중합체 또는 중합체 배합물을 포함하는 임의의 전도성 중합체 층 또는 정공 수송층,
- [0190] - BHJ를 형성하는, 예를 들어 p-형/n-형 이중층으로서 또는 별개의 p-형 및 n-형 층으로서, 또는 p-형 및 n-형 반도체의 배합물로서 존재할 수 있는 p-형 및 n-형 유기 반도체를 포함하는 "활성층"으로서 또한 지칭되는 층,
- [0191] - 임의로는 전자 수송 특성을 갖는, 예를 들어 LiF를 포함하는 층,
- [0192] - 캐소드 (cathode)로서 제공되는, 바람직하게는 예를 들어 알루미늄과 같은 금속을 포함하는 낮은 일함수 전극,
- [0193] 이때, 상기 전극 중 하나 이상, 바람직하게는 애노드는 가시광선에 대해 투명하고,
- [0194] 상기 p-형 반도체는 본 발명에 따른 중합체임.
- [0195] 본 발명에 따른 두 번째로 바람직한 OPV 소자는 반전 OPV 소자이고, 이는 하기 층을 (하부에서 상부의 순서로) 포함한다:
- [0196] - 임의로는 기판,
- [0197] - 캐소드로서 제공되는, 예를 들어 ITO를 포함하는 높은 일함수 금속 또는 금속 산화물 전극,
- [0198] - 바람직하게는  $\text{TiO}_x$  또는  $\text{Zn}_x$ 와 같은 금속 산화물을 포함하는 정공 차단 특성을 갖는 층,
- [0199] - BHJ를 형성하는, 예를 들어 p-형/n-형 이중층으로서 또는 별개의 p-형 및 n-형 층으로서, 또는 p-형 및 n-형 반도체의 배합물로서 존재할 수 있는, 상기 전극 사이에 위치한 p-형 및 n-형 유기 반도체를 포함하는 활성층,
- [0200] - 바람직하게는 예를 들어 PEDOT:PSS 또는 TBD 또는 NBD의 유기 중합체 또는 중합체 배합물을 포함하는 임의의 전도성 중합체 층 또는 정공 수송층,
- [0201] - 애노드로서 제공되는, 예를 들어 은과 같은 높은 일함수 금속을 포함하는 전극,
- [0202] 이때, 상기 전극 중 하나 이상, 바람직하게는 캐소드는 가시광선에 대해 투명하고,
- [0203] 상기 p-형 반도체는 본 발명에 따른 중합체임.
- [0204] 본 발명의 OPV 소자에서, p-형 및 n-형 반도체 재료는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 중합체/폴러렌 시스템과 같은 재료로부터 선택된다.
- [0205] 활성층이 기판 상에 증착되는 경우, 이는 나노크기 수준으로 상 분리되는 BHJ를 형성한다. 나노크기 상 분리에 대한 토의에 대해서는 [Dennler *et al.*, *Proceedings of the IEEE*, **2005**, *93* (8), 1429] 또는 [Hoppe *et al.*, *Adv. Func. Mater.*, **2004**, *14*(10), 1005]를 참조한다. 배합물 형태를 최적화하고 결과적으로 OPV 소자 성능을 최적화하기 위해 임의의 어닐링 단계가 필요할 수 있다.
- [0206] 소자 성능을 최적화하는 또 다른 방법은, 상 분리가 올바른 방식으로 촉진되도록 높은 비등점 첨가제를 포함할

수 있는 OPV(BHJ) 소자의 제작을 위해 제형물을 제조하는 것이다. 1,8-옥탄디티올, 1,8-디요오도옥탄, 니트로벤젠, 클로로나프탈렌 및 기타 첨가제를 사용하여 높은 효율의 태양 전지를 획득하였다. 그 예가 [J. Peet, *et al*, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 497] 또는 [Frechet *et al*. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 7595-7597]에 개시되어 있다.

- [0207] 본 발명의 화합물, 중합체, 제형물 및 층은 또한 반도체성 채널로서 OFET 에서의 사용을 위해 적합하다. 따라서, 본 발명은 또한 게이트 전극, 절연 (또는 게이트 절연체) 층, 소스 전극, 드레인 전극 및 소스 및 드레인 전극을 연결하는 유기 반도체성 채널을 포함하는 OFET 를 제공하며, 여기서 상기 유기 반도체성 채널은 본 발명에 따른 화합물, 중합체, 중합체 배합물, 제형물 또는 유기 반도체성 층을 포함한다. OFET 의 다른 특징은 당업자에게 널리 공지되어 있다.
- [0208] OSC 재료가 게이트 유전체와 드레인 및 소스 전극 사이의 박막으로서 배열된 OFET 가 일반적으로 공지되어 있고, 예를 들어 US 5,892,244, US 5,998,804, US 6,723,394 및 배경기술에서 인용된 참고문헌에 기재되어 있다. 본 발명에 따른 화합물의 용해도 특성 및 이에 따른 큰 표면 가공성을 사용하는 저비용 생산과 같은 장점으로 인해, 이들 FET 의 바람직한 적용은 예컨대 집적 회로망, TFT 디스플레이 및 보안 적용이다.
- [0209] OFET 소자에서 게이트, 소스 및 드레인 전극 및 절연 및 반도체성 층은 임의의 순서로 배열될 수 있으나, 단 소스 및 드레인 전극은 절연층에 의해 게이트 전극으로부터 분리되어 있고, 게이트 전극 및 반도체 층은 모두 절연층에 접촉되어 있고, 소스 전극 및 드레인 전극은 모두 반도체성 층에 접촉되어 있다.
- [0210] 본 발명에 따른 OFET 소자는 바람직하게는 하기를 포함한다:
- [0211] - 소스 전극,
- [0212] - 드레인 전극,
- [0213] - 게이트 전극,
- [0214] - 반도체성 층,
- [0215] - 하나 이상의 게이트 절연체 층,
- [0216] - 임의로는 기판,
- [0217] 이때, 상기 반도체 층은 바람직하게는 상기 및 하기에서 기재된 바와 같은 화합물, 중합체, 중합체 배합물 또는 제형물을 포함한다.
- [0218] 상기 OFET 소자는 상부 게이트 소자 또는 하부 게이트 소자일 수 있다. OFET 소자의 적합한 구조 및 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 문헌, 예를 들어 US 2007/0102696 A1 에 기재되어 있다.
- [0219] 상기 게이트 절연체 층은 바람직하게는, 예를 들어 시판되는 Cytop 809M® 또는 Cytop 107M® (Asahi Glass 사제) 과 같은 플루오로중합체를 포함한다. 바람직하게는, 상기 게이트 절연체 층은, 예를 들어 스핀-코팅, 닥터 블레이딩, 와이어 바 코팅, 스프레이 또는 딥 코팅 또는 기타 공지된 방법에 의해, 절연체 재료 및 하나 이상의 플루오로 원자를 갖는 하나 이상의 용매 (플루오로용매), 바람직하게는 퍼플루오로용매를 포함하는 제형물로부터 증착된다. 적합한 퍼플루오로용매는, 예를 들어 FC75® (Acros 사제, 카탈로그 번호 12380) 이다. 다른 적합한 플루오로중합체 및 플루오로용매는, 예를 들어 퍼플루오로중합체 Teflon AF®1600 또는 2400 (DuPont 사제) 또는 Fluoropel® (Cytonix 사제) 또는 퍼플루오로용매 FC 43® (Acros 사제, No. 12377) 와 같이 선행 기술에 공지되어 있다. 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) 를 갖는 유기 유전체 재료 ("낮은  $k$  재료") 가 특히 바람직하다.
- [0220] 보안 적용에 있어서, 본 발명에 따른 반도체성 재료를 갖는 OFET 및 기타 소자, 예컨대 트랜지스터 또는 다이오드는 은행권과 같은 유가 증권, 신용카드 또는 ID 카드, 국가의 ID 문서, 라이선스 또는 스탬프, 티켓, 주식, 수표 등과 같은 통화 가치를 갖는 임의의 물품의 인증 및 위조 방지를 위한 RFID 태그 또는 보안 마킹을 위해 사용될 수 있다.
- [0221] 대안적으로는, 본 발명에 따른 재료는 OLED 에서, 예컨대 평판 디스플레이 적용에서 활성 디스플레이 재료로서, 또는 예컨대 액정 디스플레이와 같은 평판 디스플레이의 백라이트로서 사용될 수 있다. 통상적인 OLED 는 다중층 구조를 사용하여 실현된다. 방출층은 일반적으로 하나 이상의 전자-수송 및/또는 정공-수송층 사이

에 끼워져 있다. 전압을 적용함으로써, 전하 캐리어로서의 전자 및 정공은 방출층을 향하여 이동하고, 이때 이의 재조합은 여기 및 이에 따라 방출층에 함유된 발광단 (lumophor) 단위의 발광을 유도한다. 본 발명의 화합물, 재료 및 필름은 이의 전기 및/또는 광학 특성에 따른, 하나 이상의 전하 수송층 및/또는 방출층에서 이용될 수 있다. 나아가, 상기 방출층 내에서의 이의 사용은 본 발명에 따른 화합물, 재료 및 필름 그 자체가 전계발광 특성을 나타내거나 전계발광 기 또는 화합물을 포함하는 경우에 특히 유리하다. OLED 에서 사용을 위한 적합한 단량체성, 올리고머성 및 중합체성 화합물 또는 재료의 선택, 분석 뿐 아니라 이의 가공 방법은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 [Muller *et al.*, *Synth. Metals*, **2000**, *111-112*, 31-34, Alcalá, *J. Appl. Phys.*, **2000**, *88*, 7124-7128] 및 상기 문헌에 인용된 문헌을 참조한다.

[0222] 또 다른 용도에 있어서, 본 발명에 따른 재료, 특히 광발광 특성을 나타내는 재료는 EP 0 889 350 A1 또는 [C. Weder *et al.*, *Science*, **1998**, *279*, 835-837] 에 기재된 바와 같이, 예컨대 디스플레이 소자에서, 광원 재료로서 이용될 수 있다.

[0223] 본 발명의 추가 측면은 본 발명에 따른 화합물의 산화 및 환원 형태 둘 모두에 관한 것이다. 전자의 손실 또는 수득은 전도성이 높은, 고도로 비편재화된 이온 형태의 형성을 초래한다. 이는 통상적인 도펀트에 노출시 발생할 수 있다. 적합한 도펀트 및 도핑 방법은 예를 들어 EP 0 528 662, US 5,198,153 또는 WO 96/21659 로부터, 당업자에게 공지되어 있다.

[0224] 상기 도핑 공정은 통상적으로 산화환원 반응에서 반도체 재료를 산화 또는 환원제로 처리하여 상기 재료에서 비편재화된 이온 중심을 형성하여, 이에 상응하는 반대이온이 적용 도펀트로부터 유래되는 것을 의미한다. 적합한 도핑 방법은, 예를 들어 대기압에서 또는 감압에서 도핑 증기에의 노출, 도펀트를 함유하는 용액 중에서의 전기화학적 도핑, 도펀트와 열적으로 확산될 반도체 재료와의 접촉, 및 도펀트의 반도체 재료 내로의 이온-이식을 포함한다.

[0225] 전자가 캐리어로서 사용되는 경우, 적합한 도펀트는 예를 들어 할로젠 (예를 들어 I<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, ICl, ICl<sub>3</sub>, IBr 및 IF), 루이스산 (예를 들어 PF<sub>5</sub>, AsF<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub>, BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, BBr<sub>3</sub> 및 SO<sub>3</sub>), 양성자산, 유기산, 또는 아미노산 (예를 들어 HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, FSO<sub>3</sub>H 및 ClSO<sub>3</sub>H), 전이 금속 화합물 (예를 들어 FeCl<sub>3</sub>, FeOCl, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Fe(4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub>, NbF<sub>5</sub>, NbCl<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>, MoF<sub>5</sub>, MoCl<sub>5</sub>, WF<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub>, UF<sub>6</sub> 및 LnCl<sub>3</sub> (여기서 Ln 은 란타넘족원소임)), 음이온 (예를 들어 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, I<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, 및 다양한 술폰산의 음이온, 예컨대 아릴-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 이다. 정공이 캐리어로서 사용되는 경우, 도펀트의 예는 양이온 (예를 들어 H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> 및 Cs<sup>+</sup>), 알칼리 금속 (예를 들어 Li, Na, K, Rb 및 Cs), 알칼리 토금속 (예를 들어 Ca, Sr 및 Ba), O<sub>2</sub>, XeOF<sub>4</sub>, (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>) (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>), (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>) (SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>), (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>) (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), AgClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, FSO<sub>2</sub>OOSO<sub>2</sub>F, Eu, 아세틸콜린, R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (R 은 알킬기임), R<sub>4</sub>P<sup>+</sup> (R 은 알킬기임), R<sub>6</sub>As<sup>+</sup> (R 은 알킬기임) 및 R<sub>3</sub>S<sup>+</sup> (R 은 알킬기임) 이다.

[0226] 본 발명의 화합물의 전도성 형태는, 비제한적으로, OLED 적용에서의 전하 주입층 및 ITO 평탄화 층, 평판 디스플레이 및 터치 스크린용 필름, 대전방지 필름, 인쇄 회로 기판 및 콘덴서와 같은 전자 적용에서의 인쇄된 전도성 기판, 패턴 또는 트랙을 포함하는 적용에서 유기 "금속" 으로서 사용될 수 있다.

[0227] 본 발명에 따른 화합물 및 제형물은 또한, 예를 들어 [Koller *et al.*, *Nat. Photonics*, **2008**, *2*, 684] 에 기재된 바와 같이, 유기 플라즈몬-발광 다이오드 (OPED) 에서의 사용을 위해 적합할 수 있다.

[0228] 또 다른 용도에 있어서, 본 발명에 따른 재료는, 예를 들어 US 2003/0021913 에 기재된 바와 같이, LCD 또는 OLED 소자에서 배향막으로서 또는 배향막에서 단독으로 또는 기타 재료와 함께 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 전하 수송 화합물의 사용은 상기 배향막의 전기 전도성을 증가시킬 수 있다. LCD 에서 사용되는 경우, 이의 증가된 전기 전도성은 전환가능한 LCD 전지에서 불리한 잔류 dc 효과를 감소시키고 잔상을 억제하거나, 예를 들어 강유전성 LCD 에서, 강유전성 LC 의 자발적인 편극 전하의 전환에 의해 생성되는 잔류 전하를 감소시킬 수 있다. 배향막 상에 제공된 발광 재료를 포함하는 OLED 소자에서 사용되는 경우, 이러한 증가된 전기 전도성은 발광 재료의 전계발광을 증강시킬 수 있다. 메소제닉 (mesogenic) 또는 액정 특성을 갖는 본 발명에 따른 화합물 또는 재료는 상기 기재된 바와 같이 배향된 이방성 필름을 형성할 수 있고, 이는 특히 상기 이방성

필름 상에 제공된 액정 매질에서의 배향을 유도 또는 증강시키기 위한 배향막으로서 유용하다. 본 발명에 따른 재료는 또한 US 2003/0021913 A1 에 기재된 바와 같이, 광배향막으로서 또는 광배향막에서 사용을 위해 광 이성질체화 가능 화합물 및/또는 발색단과 조합될 수 있다.

[0229] 또 다른 용도에 있어서, 본 발명에 따른 재료, 특히 이의 수용성 유도체 (예를 들어 극성 또는 이온성 측기를 가짐) 또는 이온으로 도핑된 형태는, 화학 센서 또는 DNA 서열의 검출 및 식별을 위한 재료로서 이용될 수 있다. 상기와 같은 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.

[0230] 문맥에서 분명하게 달리 언급되지 않는 한, 본원에서 사용된 용어의 복수 형태는 단수 형태를 포함하는 것으로 간주되고, 그 반대의 경우도 마찬가지이다.

[0231] 본 명세서의 상세한 설명 및 청구범위에 걸쳐, 용어 "포함하다" 및 "함유하다" 및 상기 용어의 변형, 예를 들어 "포함하는" 및 "포함하다" 는 "포함하지만 이에 제한되지는 않는" 을 의미하고, 다른 요소들을 제외하려는 의도는 아니다 (및 제외하지 않는다).

[0232] 본 발명의 상기 언급된 구현에는 본 발명의 범주에 여전히 속하는 것이면 변형이 이루어질 수 있다고 이해될 것이다. 본 명세서에 개시된 각 특징은, 달리 언급되지 않는 한, 동일한, 등가의 또는 유사한 목적을 제공하는 대안적인 특징에 의해 대체될 수 있다. 따라서, 달리 언급되지 않는 한, 개시된 각 특징은 포괄적인 일련의 등가 또는 유사한 특징 중 단지 하나의 예일 뿐이다.

[0233] 본 명세서에 개시된 특징은 모두 상기와 같은 특징 및/또는 단계의 적어도 일부가 서로 배타적인 조합을 제외하고는, 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 특히, 본 발명의 바람직한 특징은 본 발명의 모든 측면에 적용가능하고, 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 마찬가지로, 필수적이지 않은 조합으로 기재된 특징은 개별적으로 (조합되지 않고) 사용될 수 있다.

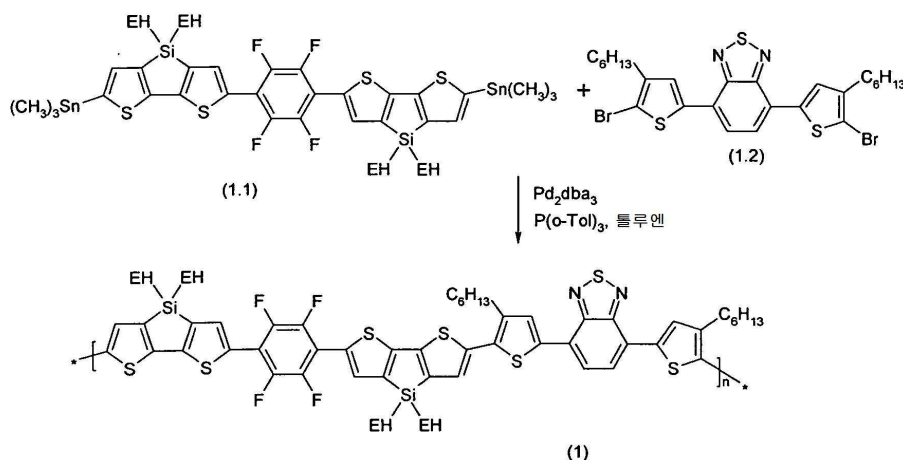
[0234] 상기 및 하기에서, 달리 언급하지 않는 한, 백분율은 중량% 이고 온도는 섭씨 온도이다. 유전상수  $\epsilon$  ("유전율") 는 20℃ 및 1,000 Hz 에서 취한 값을 지칭한다.

[0235] 이제 본 발명을 하기 실시예를 참고로 하여 보다 상세하게 기재할 것이나, 이는 단지 예시적인 것으로, 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0236] 실시예 1

[0237] 중합체 (1) 을 하기와 같이 제조한다 (이때 "EH" 는 2-에틸헥실임).



[0238]

[0239] 단량체 (1.1) 의 합성은 WO 2012/030942 A1 에 기재되어 있다. 단량체 (1.2) 의 합성은 [Q. Hou et al., *Macromolecules* 2004, *37*, 6299-6305] 에 기재되어 있다.

[0240]

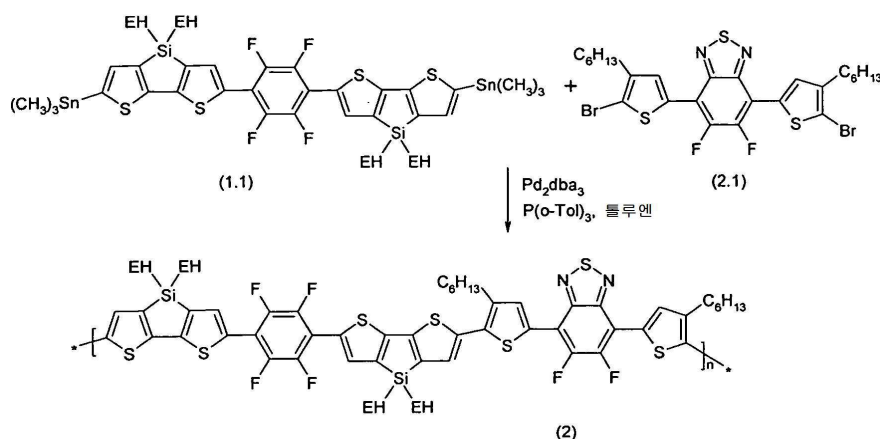
2 구 플라스크 내에 디스탄닐 단량체 (1.1) (1.49 g, 92.0% 순도, 1.08 eq., 1.03 mmol), 4,7-비스-(5-브로모-4-헥실-티오펜-2-일)-벤조[1,2,5]티아디아졸 (1.2) (595 mg, 1.00 eq., 0.950 mmol), 비스(디벤질리텐아세톤)팔라듐(0) (30 mg, 0.055 eq., 0.052 mmol) 및 트리-*o*-톨릴포스핀 (70 mg, 0.24 eq., 0.23 mmol) 의 혼합물을 넣고, 진공배기 (evacuation)-아르곤 사이클로 3 회 처리하였다. 상기 혼합물에 무수 톨루엔 (200 cm<sup>3</sup>) 을 실린지를 통해 첨가하고, 반응 플라스크를 진공배기-아르곤 사이클로 3 회 다시 처리하였다. 반응 혼합물을 이후 110℃ 로 72 시간 동안 가열하였다. 60℃ 로 냉각한 후, 나트륨 디에틸티오키르바메이트 트리히드레이트 수용액 (200 cm<sup>3</sup> 의 물 중 15 mg) 을 반응 혼합물에 첨가하고, 상기 혼합물을 90℃ 에서 18 시간 동안 교반하였다. 생성된 용액을 물로 3 회 세척하고, 침전시키기 위해 유기층을 메탄올 (500 cm<sup>3</sup>) 에 부었다. 침전된 고체를, 아세톤, 헥산, 디클로로메탄, 클로로포름, 클로로벤젠 및 1,2-디클로로벤젠으로 순차적 속실텐 (Soxhlet) 추출 처리하였다. 클로로벤젠 및 1,2-디클로로벤젠 분획물을 메탄올에 붓고, 여과하고 진공 하 건조시켜 흑색 고체를 수득하였다. 클로로벤젠 분획물, 126 mg, 수율: 9.2%. GPC (140℃, 1,2,4-트리클로로벤젠):  $M_n = 23.3 \text{ kg.mol}^{-1}$ ;  $M_w = 35.7 \text{ kg.mol}^{-1}$ ; PDI = 1.53. 1,2-디클로로벤젠 분획물, 930 mg, 수율: 68%. GPC (140℃, 1,2,4-트리클로로벤젠):  $M_n = 47.2 \text{ kg.mol}^{-1}$ ;  $M_w = 75.7 \text{ kg.mol}^{-1}$ ; PDI 1.61.

[0241]

실시예 2

[0242]

하기의 중합체를 실시예 1 에서 기재된 방법과 유사하게 제조한다 (이때 "EH" 는 2-에틸헥실임):



[0243]

[0244]

단량체 (2.1) 유사체의 합성은 WO 2011/060526 A1 에 기재되어 있다.

[0245]

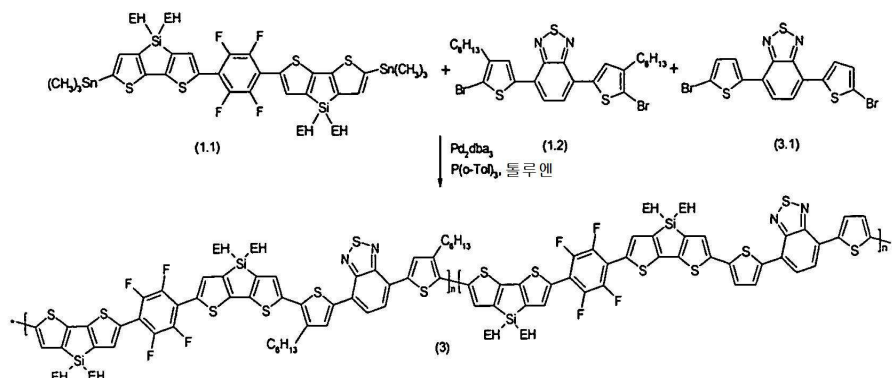
디스탄닐 단량체 (1.1) (148 mg, 1.24 eq, 1.25 mmol), 4,7-비스-(5-브로모-4-헥실-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸 (2.1) (60.0 mg, 1.00 eq., 0.0906 mmol), 비스(디벤질리텐아세톤)팔라듐(0) (3.0 mg, 0.11 eq, 0.0099 mmol) 및 트리-*o*-톨릴포스핀 (6.0 mg, 0.12 eq, 0.010 mmol) 으로, 흑색 고체를 클로로벤젠 가용성 분획물 (47 mg, 수율: 35%) 로서 수득하였다. GPC (140℃, 1,2,4-트리클로로벤젠):  $M_n = 19.6 \text{ kg.mol}^{-1}$ ;  $M_w = 25.4 \text{ kg.mol}^{-1}$ , PDI 1.30.

[0246]

실시예 3



[0247] 하기의 중합체를 실시예 1 에서 기재된 방법과 유사하게 제조한다 (이때 "EH" 는 2-에틸헥실임):



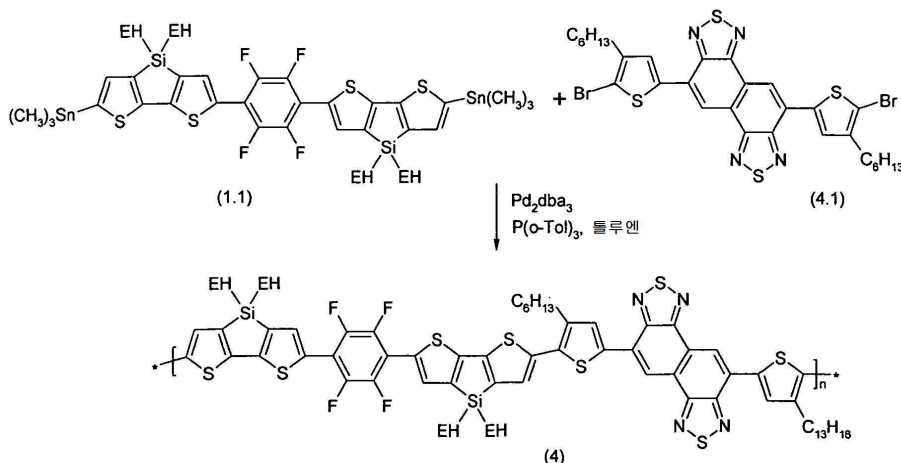
[0248]

[0249] 단량체 (3.1) 의 합성은 US 2004/0229925 A1 에 기재되어 있다.

[0250] 디스탄닐 단량체 (1.1) (305 mg, 2.11 eq, 0.233 mmol), 4,7-비스-(5-브로모-4-헥실-티오펜-2-일)-벤조[1,2,5]티아디아졸 (1.2) (69.3 mg, 1.00 eq., 0.111 mmol), 4,7-비스-(5-브로모-티오펜-2-일)-벤조[1,2,5]티아디아졸 (3.1) (50.8 mg, 1.00 eq., 0.111 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (5.3 mg, 0.053 eq, 0.0058 mmol) 및 트리-*o*-톨릴포스핀 (14.2 mg, 0.421 eq, 0.0467 mmol) 으로, 흑색 고체를 1,2-디클로로벤젠 가용성 분획물로서 수득하였다.

[0251] 실시예 4

[0252] 하기의 중합체를 실시예 1 에서 기재된 방법과 유사하게 제조한다 (이때 "EH" 는 2-에틸헥실임):



[0253]

[0254] 단량체 (4.1) 의 합성은 [Ming Wang, et al., Journal of the American Chemical Society 2011, 133, 9638-9641] 에 기재되어 있다.

[0255] 디스탄닐 단량체 (1.1) (98.7 mg, 1.05 eq., 75.4 μmol), 5,10-비스-(5-브로모-4-헥실-티오펜-2-일)-2,7-디티아-1,3,6,8-테트라아자-디시클로펜타[a,f]나프탈렌 (4.1) (71.6 mg, 1.00 eq., 71.5 μmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (1.7 mg, 0.026 eq., 1.9 μmol) 및 트리-*o*-톨릴포스핀 (4.6 mg, 0.21 eq., 15 μmol) 으로, 흑색 고체를 1,2-디클로로벤젠 가용성 분획물로서 수득하였다.

[0256] 실시예 5

[0257] 광활성 중합체 1 및 4 를 사용하는 광전지의 제작

[0258] 광활성 중합체 1 및 4 를 사용하여, 투명 사전-패턴화 산화인듐주석 (ITO) 하부 전극을 갖는 유리 기판, ITO 전극 상부에 정공 차단층, 정공 차단층 상부에 광활성층, 광활성층 상부에 정공 캐리어, 및 상부 은 전극을 포함 하는 반전 유기 광전지를 제작하였다. 정공 차단층은 가교된 폴리아민을 포함하였고, 정공 캐리어층은 Air

Products and Chemicals, Inc. 에서 시판되는 HIL 계열에서의 티오펜 중합체를 포함하였다. 블레이드-코팅 기법을 사용하여 0.6 중량% 의 농도로 1,2-디클로로벤젠에 용해된 광활성 중합체 및 PCBM 의 배합물 (1:2 중량 비) 로부터 광활성층을 형성시켰다. 광활성 중합체 용액을 코팅하기 전 80℃ 에서 12 시간 이상 동안 교반 하였다. 블레이드-코팅 공정 동안, 블레이드-코팅기를 50℃ 에서 유지하면서 용액을 80℃ 에서 교반 하에 유지시켰다. 블레이드 속도 및 증착된 용액의 부피에 의해 광활성층의 두께를 조정하였다.

소자의 전류 밀도-전압 특징을 [Waldauf et al. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 233517 (2006)] 에 기재된 바와 같이 측정하였다. 결과를 하기 표 1 에서 요약한다.

표 1

광전지	변환 효율 (%)	충전율 (%)	개회로 전압 (V)	단락 전류 (mA/cm <sup>2</sup> )
중합체 1 을 갖는 전지	4.42	52	0.68	12.5
중합체 4 를 갖는 전지	3.79	45	0.69	12.2