



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월28일  
(11) 등록번호 10-1847232  
(24) 등록일자 2018년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 75/06 (2006.01) C08G 61/00 (2006.01)  
H01L 51/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7012960  
(22) 출원일자(국제) 2011년10월22일  
심사청구일자 2016년10월21일  
(85) 번역문제출일자 2013년05월21일  
(65) 공개번호 10-2013-0136475  
(43) 공개일자 2013년12월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/057410  
(87) 국제공개번호 WO 2012/054910  
국제공개일자 2012년04월26일  
(30) 우선권주장  
61/405,870 2010년10월22일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
W02010083161 A1\*  
W02010026972 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
라이너지 테크 인코포레이션  
대만 30075 신추 신추 사이언스 파크 파크 애비뉴  
2 넘버 60 2층  
(72) 발명자  
주 쟁구오  
미국 매사추세츠주 01824 첼름스포트 미한 드라이브 8  
판 후아룡  
미국 일리노이주 60077 스코키 유닛 에프 캐롤 스트리트 4855  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

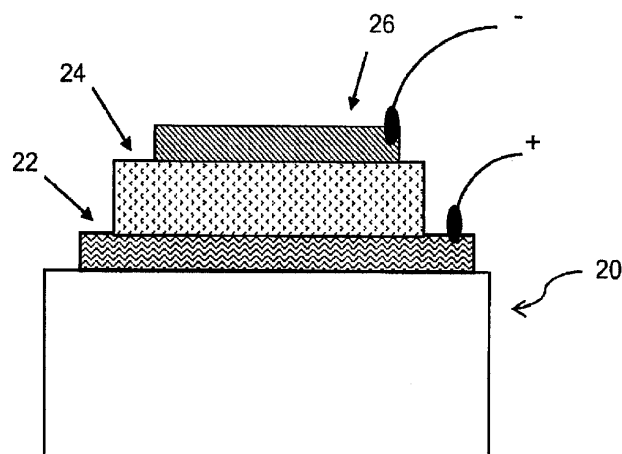
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 공액 중합체 및 광전자 장치에서의 이의 용도

(57) 요약

특정 중합체성 화합물; 및 유기 및 하이브리드 광학, 광전자 및/또는 전자 장치, 예를 들어 광전지, 발광 다이오드, 발광 트랜지스터, 및 전계 효과 트랜지스터에서 유기 반도체로서의 이의 용도가 개시된다. 개시된 화합물은, 광전지 또는 트랜지스터에 사용될 경우, 예를 들어 에너지 전환 효율, 충전율, 개방 회로 전압, 전계 효과 이동성, 온/오프 전류 비율, 및/또는 공기 안정성에 의해 측정되는 바와 같은 개선된 장치 성능을 제공할 수 있다. 개시된 화합물은 보편적인 용매에서 양호한 용해도를 가져서, 용액 공정을 통해 장치 제작을 가능하게 할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**드리스 마틴**

미국 일리노이주 60025 글렌뷰 아버 레인 622

**우스타 하칸**

미국 일리노이주 60202 에반스톤 아파트 에이-1 힌  
만 애비뉴 531

**루 샤오펑**

미국 일리노이주 60077 스코키 2에이 오크톤 스트  
리트 5234

**파체티 안토니오**

미국 일리노이주 60640 시카고 엔 글렌우드 애비뉴  
5412

---

## 명세서

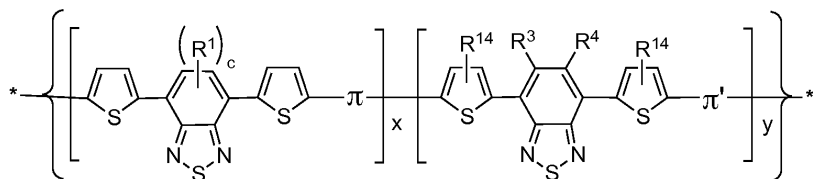
### 청구범위

#### 청구항 1

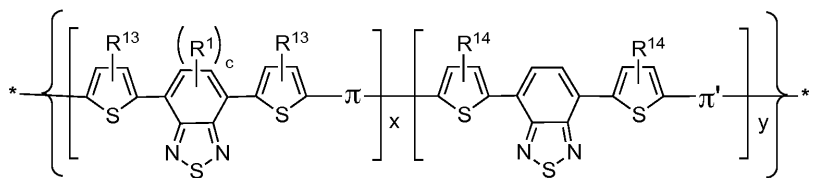
중합체 반도체 성분을 포함하는 전자, 광학 또는 광전자 소자로서,

상기 중합체 반도체 성분은 하기 화학식 VIIa, 화학식 VIIb 또는 화학식 VIIc를 가지는 중합체를 포함하고:

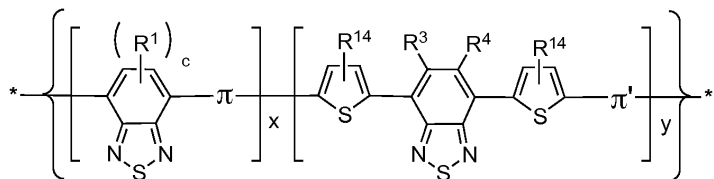
[화학식 VIIa]



[화학식 VIIb]



[화학식 VIIc]



[식중,

$\pi$  및  $\pi'$ 는 동일하거나 상이한, 임의 치환되는 11원 내지 24원 폴리사이클릭 아릴 또는 헤테로아릴 기이며;

$R^1$ 은 F, Cl,  $-C(O)R^5$ ,  $-CF_2R^5$  및 CN으로부터 선택되고;

$R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 H, F, Cl,  $-C(O)R^5$ , CN,  $R^5$ ,  $OR^5$  및  $SR^5$ 로부터 선택되며, 여기서, 상기  $R^5$ 는 각각의 경우에 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택되며;

$R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 동일하며,  $R^{15}$ ,  $OR^{15}$ , 및  $SR^{15}$ 로부터 선택되고, 이때  $R^{15}$ 는  $C_{1-20}$  알킬기이고;

c는 1 또는 2이고;

x 및 y는 몰 분율을 나타내는 실수로서,  $0.05 \leq x \leq 0.95$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.95$ 이고, x 및 y의 합은 1이다],

상기 중합체는 3,000 내지 300,000의 분자량을 갖고, 임의로, 상기 중합체 중 x 몰 분율을 차지하는 반복 단위 및 상기 중합체 중 y 몰 분율을 차지하는 반복 단위는 랜덤 방식으로 반복되는 것을 특징으로 하는, 전자, 광학 또는 광전자 소자.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 VIIa 및 VIIc에서,  $R^3$  및  $R^4$  중 하나 이상이 F 또는 Cl인, 소자.

### 청구항 3

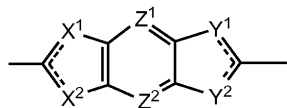
제1항에 있어서,

상기 화학식 VIIa 및 VIIc에서,  $R^3$  및  $R^4$ 가 H인, 소자.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

$\pi$  및  $\pi'$ 가 하기 화학식을 가지는 임의 치환된 폴리사이클릭 헤테로아릴기인, 소자:



식중,

$X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 S, O,  $NR^7$ , CH=CH 및  $CR^8$ 로부터 선택되되, 다만,  $X^1$  및  $X^2$  중 하나는 S, O, CH=CH 및  $NR^7$ 로부터 선택되며,  $X^1$  및  $X^2$  중 다른 하나는  $CR^8$ 이고;

$Y^1$  및  $Y^2$ 는 독립적으로 S, O,  $NR^7$ , CH=CH 및  $CR^8$ 로부터 선택되되, 다만,  $Y^1$  및  $Y^2$  중 하나는 S, O, CH=CH 및  $NR^7$ 로부터 선택되며,  $Y^1$  및  $Y^2$  중 다른 하나는  $CR^8$ 이고;

$Z^1$  및  $Z^2$ 는 독립적으로  $CR^9$ ,  $SiR^{10}R^{11}$ ,  $NR^{12}$  및 공유 결합으로부터 선택되되, 다만  $Z^1$  및  $Z^2$  중 하나 이상은  $CR^9$ ,  $SiR^{10}R^{11}$  또는  $NR^{12}$ 이며;

$R^7$ 은 각각의 경우에 독립적으로 H 및  $C_{1-20}$  알킬기로부터 선택되고;

$R^8$  및  $R^9$ 는 독립적으로 H,  $R^{12}$ ,  $OR^{12}$ ,  $SR^{12}$  또는  $-Het-R^{12}$ 이고, 여기서, 상기  $-Het-$ 는 2가의 5원 내지 8원 아릴 또는 헤테로아릴 기이며;

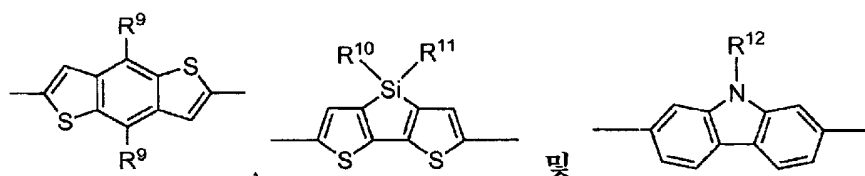
$R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{1-20}$  알케닐기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택되고;

$R^{12}$ 는 각각의 경우 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{1-20}$  알케닐기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택된다.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

$\pi$  및  $\pi'$ 가 독립적으로 하기로부터 선택되는, 소자:



식중,

$R^9$ 는  $C_{6-20}$  알킬기,  $-O-C_{6-20}$  알킬기,  $-O-C_{6-20}$  알케닐기,  $-O-C_{6-20}$  할로알킬기,  $-S-C_{6-20}$  알킬기,  $-S-C_{6-20}$  알케닐기,  $-S-C_{6-20}$  할로알킬기,  $-티에닐-C_{6-20}$  알킬기,  $-티에닐-C_{6-20}$  알케닐기 및  $-티에닐-C_{6-20}$  할로알킬기로부터 선택되고;

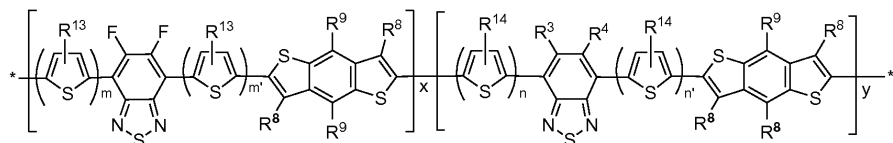
$R^{10}$ ,  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 각각 독립적으로  $C_{6-20}$  알킬기,  $C_{6-20}$  알케닐기 및  $C_{6-20}$  할로알킬기로부터 선택된다.

## 청구항 6

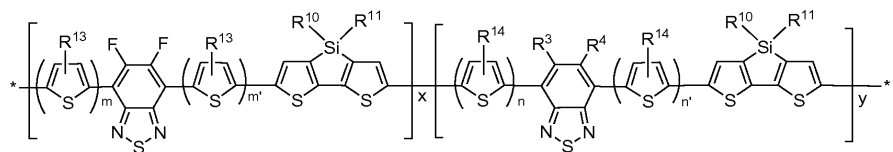
제1항에 있어서,

상기 중합체가 하기 화학식 VIIIa, 화학식 VIIIb 또는 화학식 VIIIc에 의해 표시되는, 소자:

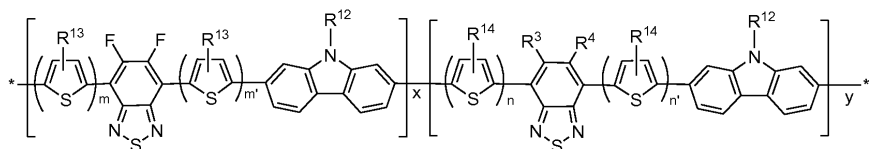
[화학식 VIIIa]



[화학식 VIIIb]



[화학식 VIIIc]



식중,

$R^3$  및  $R^4$ 는 H이고;

$R^8$  및  $R^9$ 는 독립적으로 H,  $R^{15}$ ,  $OR^{15}$ ,  $SR^{15}$  또는  $-Het-R^{15}$ 이며, 여기서, 상기  $-Het-$ 는 2가의 5원 내지 8원 아릴 또는 헤테로아릴 기이되, 다만,  $R^8$  및  $R^9$  중 하나 이상은 H가 아니고;

$R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{1-20}$  알케닐기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택되며;

$R^{12}$ 는 각각의 경우 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{1-20}$  알케닐기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택되고;

$R^{13}$  및  $R^{14}$ 는  $R^{15}$ ,  $OR^{15}$  및  $SR^{15}$ 로부터 선택되며, 이때  $R^{15}$ 는  $C_{1-20}$  알킬기이고;

m, m', n, 및 n'는 1이고, x 및 y는 상기 제1항에 정의된 바와 같다.

## 청구항 7

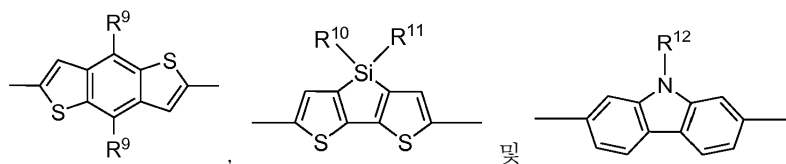
제1항에 있어서,

상기 중합체가 화학식 VIIa로 표시되는 것이고, 이때

$R^1$ 은 F 또는 Cl이고;

$R^3$  및  $R^4$  중 하나 이상은 F 또는 Cl이고;

$\pi$  및  $\pi'$ 는 독립적으로 하기로부터 선택되는, 소자:



[식중,

$R^9$ 는  $C_{6-20}$  알킬기,  $-O-C_{6-20}$  알킬기,  $-O-C_{6-20}$  알케닐기,  $-O-C_{6-20}$  할로알킬기,  $-S-C_{6-20}$  알킬기,  $-S-C_{6-20}$  알케닐기,  $-S-C_{6-20}$  할로알킬기, -티에닐- $C_{6-20}$  알킬기, -티에닐- $C_{6-20}$  알케닐기 및 -티에닐- $C_{6-20}$  할로알킬기로부터 선택되고;

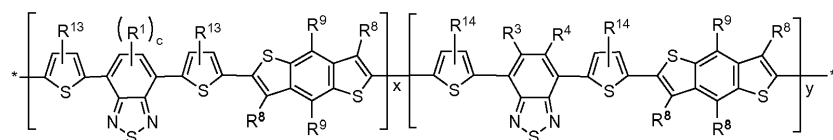
$R^{10}$ ,  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 각각 독립적으로  $C_{6-20}$  알킬기,  $C_{6-20}$  알케닐기 및  $C_{6-20}$  할로알킬기로부터 선택된다].

## 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 중합체가 하기 화학식 IX에 의해 표시되는 것인, 소자:

[화학식 IX]



식중,

$R^3$  및  $R^4$ 는 H이고;

$R^8$  및  $R^9$ 는 독립적으로 H,  $R^{15}$ ,  $OR^{15}$ ,  $SR^{15}$  또는  $-Het-R^{15}$ 로서, 여기서, 상기  $-Het-$ 는 2가의 5원 내지 8원 아릴 또는 헤테로아릴 기이되; 다만,  $R^8$  및  $R^9$  중 하나 이상은 H가 아니고;

$R^{13}$  및  $R^{14}$ 는  $R^{15}$ ,  $OR^{15}$  및  $SR^{15}$ 로부터 선택되며, 이때  $R^{15}$ 는  $C_{1-20}$  알킬기이고;  $R1$ ,  $c$ ,  $x$  및  $y$ 는 상기 제1항에 정의된 바와 같다.

## 청구항 9

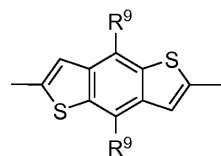
제1항에 있어서,

상기 중합체가 화학식 VIIa로 표시되는 것이고, 이때

$R^1$ 은 F 또는 Cl이고;

$R^3$  및  $R^4$  중 하나 이상은 F 또는 Cl이고;

$\pi$  및  $\pi'$ 는 독립적으로



(식중,  $R^9$ 는  $C_{6-20}$  알킬기,  $-O-C_{6-20}$  알킬기,  $-O-C_{6-20}$  알케닐기,  $-O-C_{6-20}$  할로알킬기,  $-S-C_{6-20}$  알킬기,  $-S-C_{6-20}$  알케닐기,  $-S-C_{6-20}$  할로알킬기, -티에닐- $C_{6-20}$  알킬기, -티에닐- $C_{6-20}$  알케닐기 및 -티에닐- $C_{6-20}$  할로알킬기로부터 선택된다)인, 소자.

청구항 10

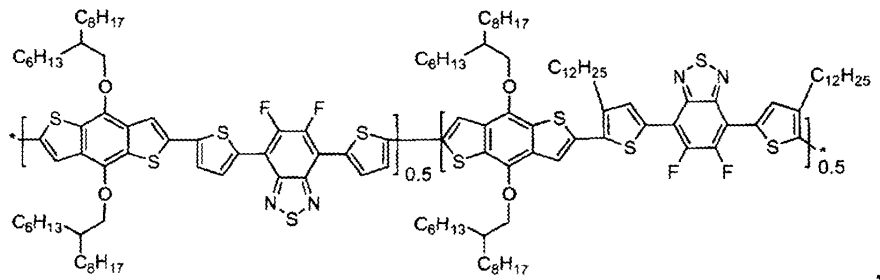
제1항에 있어서,

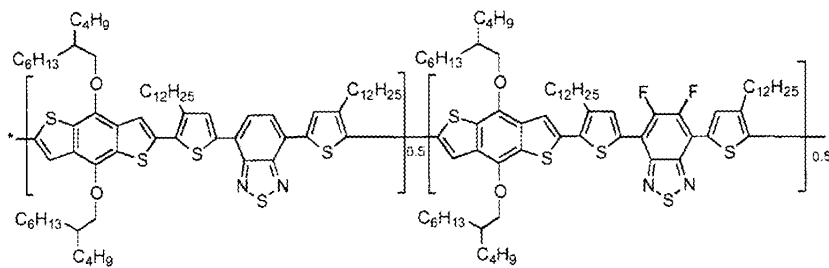
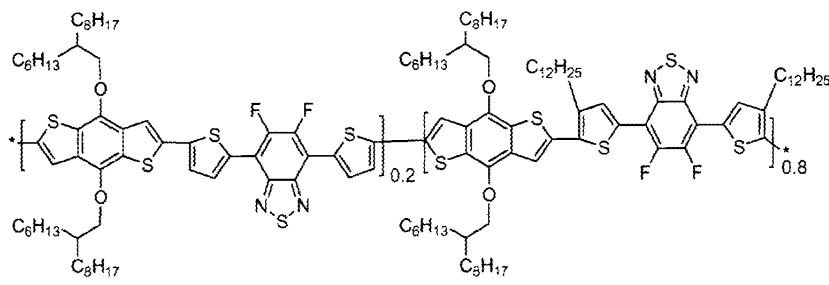
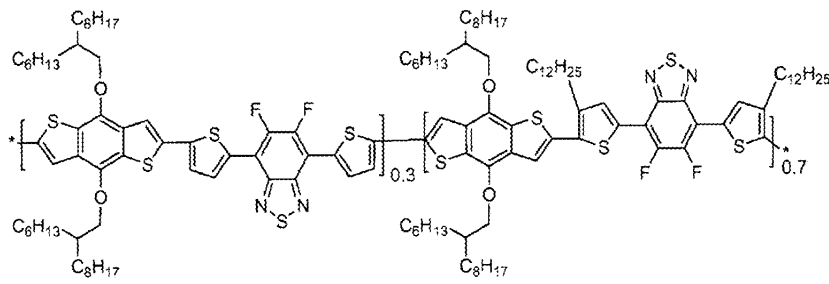
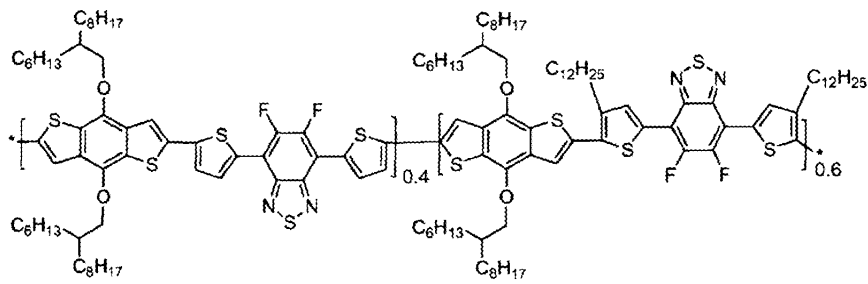
상기 몰 분율  $x$  및 상기 몰 분율  $y$ 가 0.3 내지 0.7인, 소자.

청구항 11

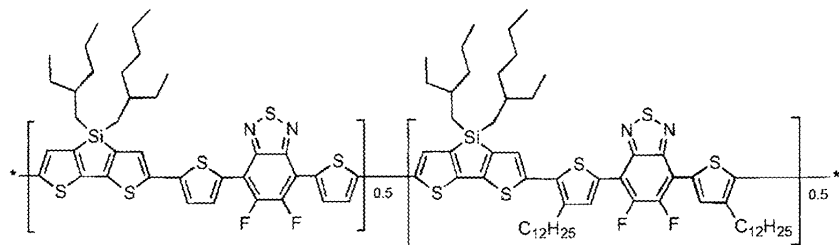
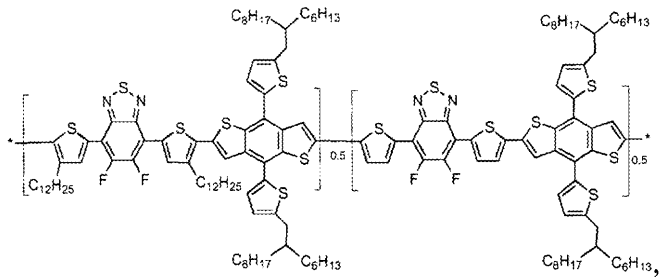
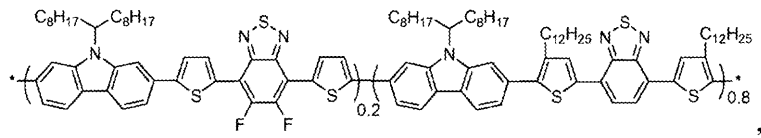
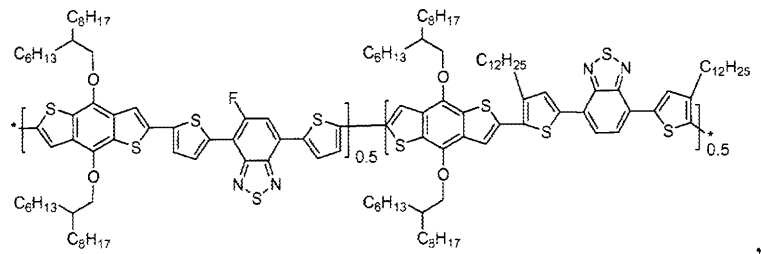
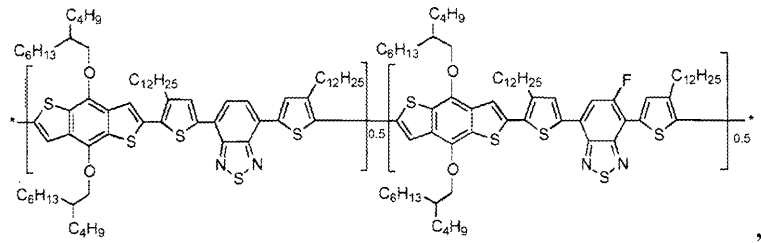
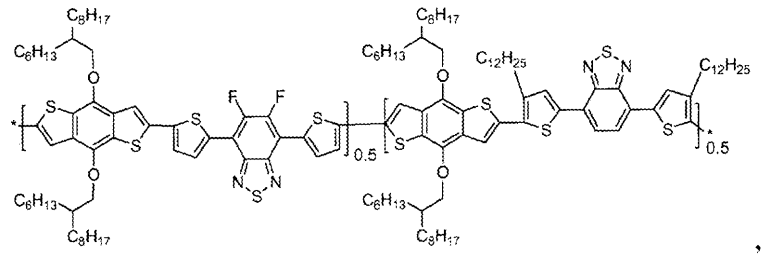
제1항에 있어서,

상기 중합체가 하기로부터 선택되는, 소자:







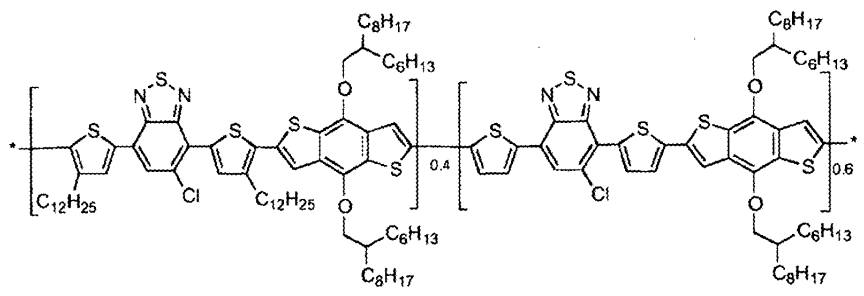
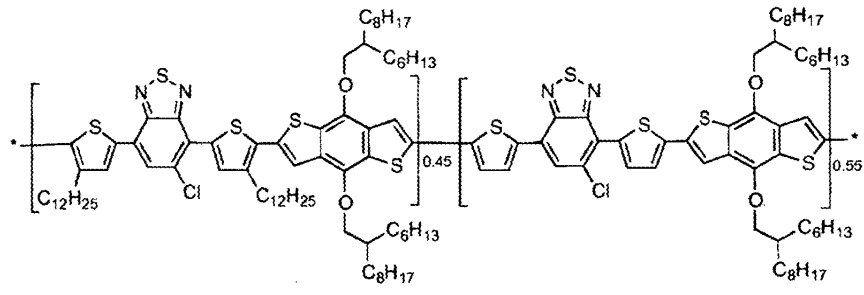
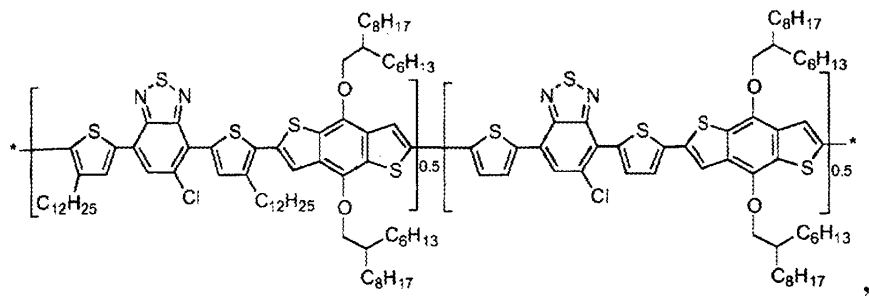


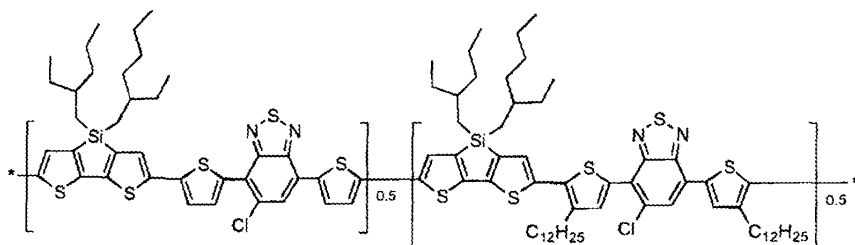
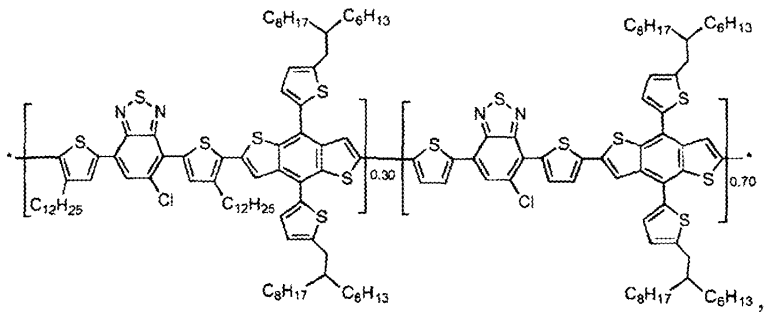
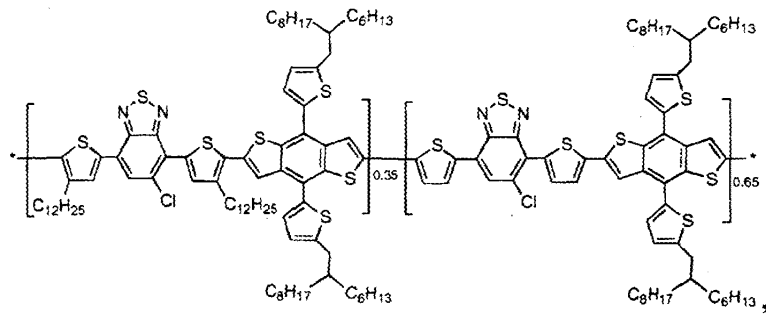
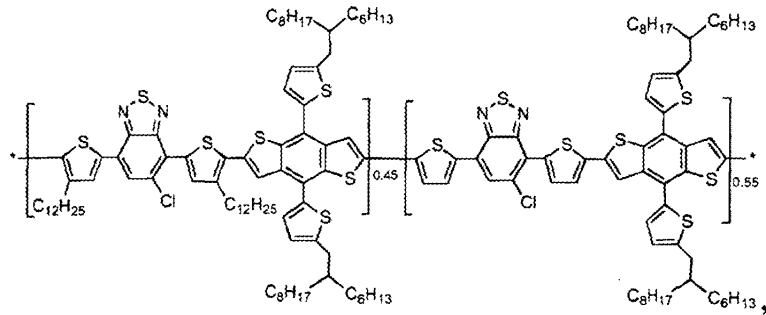
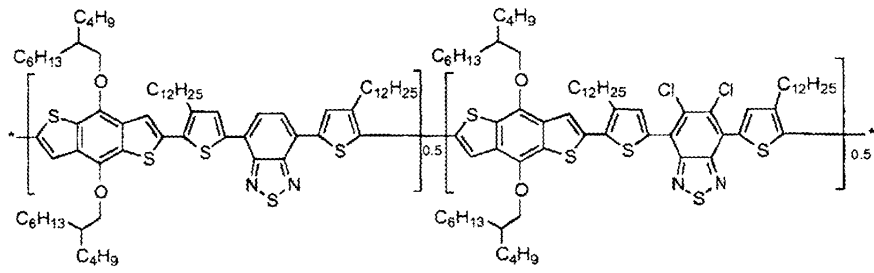
및

## 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 중합체가 하기로부터 선택되는, 소자:





### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 소자가, 애노드(22), 캐소드(26), 임의의 애노드 중간층 하나 이상, 임의의 캐소드 중간층 하나 이상 및 상기 애노드(22)와 캐소드(26) 사이의 상기 중합체 반도체 성분(24)을 포함하는 유기 광전지 소자로서

구성되고,

임의로, 상기 유기 광전지 소자가 벌크 헤테로접합 광전지 소자이고,

임의로, 상기 중합체 반도체 성분(24)이 광활성이고, 상기 화학식 VIIa, 화학식 VIIb, 또는 화학식 VIIc의 중합체가 배합 재료 중에 존재하고, 상기 화학식 VIIa, 화학식 VIIb, 또는 화학식 VIIc의 중합체가 전자 공여체 화합물로서 기능하고, 상기 배합 재료가 전자 수용체 화합물을 추가로 포함하는, 소자.

#### 청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 소자가, 기재(20), 애노드(22), 캐소드(26) 및 상기 애노드(22)와 캐소드(26) 사이의 상기 중합체 반도체 성분(24)을 포함하는 유기 발광 다이오드로서 구성되는, 소자.

#### 청구항 15

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 소자가, 소스 전극, 드레인 전극, 게이트 전극 및 유전층을 추가로 포함하는 유기 트랜지스터로서 구성되고, 이때 상기 유전층은, 일 표면에서 중합체 반도체 성분(24)과 접촉하며 상기 게이트 전극과는 또 다른 표면에서 접촉하고,

임의로, 상기 유기 트랜지스터가 유기 전계 효과 트랜지스터 및 유기 발광 트랜지스터로부터 선택되는 것인, 소자.

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

삭제

#### 청구항 20

삭제

#### 청구항 21

삭제

#### 청구항 22

삭제

#### 청구항 23

삭제

#### 청구항 24

삭제

#### 청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 공액 중합체 및 광전자 장치에서의 이의 용도에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 신세대 광전자 장치, 예를 들어 유기 광전지(organic photovoltaic; OPV) 및 유기 발광 트랜지스터(organic light-emitting transistor; OLET)는 이들의 활성 성분으로서 유기 반도체를 사용하여 제작된다. 상업적으로 적절하도록, 이들 유기 반도체-기재 장치는 비용 효과적인 방식으로 가공될 수 있어야 한다.

[0003] 벌크 헤테로접합(bulk heterojunction; BHJ) 태양 전지는 흔히 가장 유망한 OPV 구조물로 고려되는데, 이는 이들이 롤-투-롤(roll-to-roll) 및 대규모 생산을 사용하여 제작될 수 있기 때문이다. BHJ 태양 전지는 애노드와

캐소드 사이에 배치된 광활성 층을 포함하고, 이때 광활성 층은 "공여체" 물질 및 "수용체" 물질을 포함하는 블렌드 필름으로 구성된다. 최첨단 BHJ 태양 전지는 수용체 물질로서 풀러렌계 화합물을 사용한다. 통상적인 풀러렌은 가용화 측쇄(solubilizing side chain)로 작용기화된 C60 또는 C70 "버키 볼(bucky ball)" 화합물, 예를 들어 [6,6]-페닐-C<sub>61</sub>-부티르산 메틸 에스테르(C60-PCBM) 또는 [6,6]-페닐-C<sub>71</sub>-부티르산 메틸 에스테르(C70-PCBM)를 포함한다. BHJ 태양 전지에 사용되는 가장 일반적인 공여체 물질은 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT)이다. 그러나, P3HT는 대기 안정성(air stability)이 떨어진다고 널리 공지되어 있다.

[0004] 따라서, 당업계는 OPV 소자용 신규 물질을 원하고 있다.

### 발명의 내용

[0005] 전술된 내용의 견지에서, 본 교시내용은 유기 반도체 물질로서 사용될 수 있는 특정 중합체성 화합물을 제공한다. 또한, 이들 화합물의 제조 및 사용을 위한 연관된 장치 및 관련된 방법이 제공된다. 본 발명의 화합물은, 예를 들어 주위 조건에서의 화학적 안정성 및 탁월한 전하 수송 특징, 최적화된 광학 흡수, 낮은 온도 가공성, 보편적 용매에서의 큰 가용성, 및 가공 다양성(processing versatility)(예를 들어, 다양한 용액 공정을 통한)과 같은 특성을 나타낼 수 있다. 결과로서, 하나 이상의 본 화합물을 광활성 층으로서 혼입한 광전자 장치, 예를 들어 태양 전지는 주위 조건에서 높은 성능을 나타낼 수 있고, 예를 들어 낮은 밴드-갭, 높은 충전율, 높은 개방 회로 전압, 및 높은 에너지 변환 효율 중 하나 이상, 바람직하게는 이들 모든 기준을 나타낼 수 있다. 유사하게, 기타 다른 유기 반도체-기재 장치, 예를 들어 OLET는 본원에 기재된 유기 반도체 물질을 사용하여 효율적으로 제작될 수 있다.

[0006] 본 교시내용은 또한 이와 같은 화합물 및 반도체 물질을 제조하는 방법, 뿐만 아니라 본원에 개시된 화합물 및 반도체 물질을 혼입한 다양한 조성물, 복합물(composite), 및 장치를 제공한다.

[0007] 전술된 특징 및 이점뿐만 아니라 본 교시내용의 다른 특징 및 이점은 하기 도면, 설명, 실시예, 및 특허청구범위로부터 보다 상세히 이해될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0008] 아래에 기재된 도면은 단지 예시 목적을 위한 것으로 이해되어야 한다. 도면은 반드시 일정한 축척에 따른 것은 아니며, 일반적으로 본 교시내용의 원리를 예시하는 것에 주안점을 둔다. 도면은 본 교시내용의 범주를 어떠한 방식으로든 제한하려는 것이 아니다.

도 1은 본 교시내용의 하나 이상의 화합물을 광활성 층으로서(공여체 및/또는 수용체 물질로서) 혼입할 수 있는 대표적인 벌크 헤테로접합(BHJ) 유기 광전자 소자(또한 태양 전지로서 공지됨) 구조물을 예시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 교시내용은 하나 이상의 전자 끄는(electron-withdrawing) 기로 치환되는, 전자 부족(electron-poor) 폴리사이클릭 헤테로아릴기를 포함하는 하나 이상의 반복 단위를 바탕으로 하는 중합체성 화합물을 제공한다.

[0010] 본 교시내용의 화합물은 반도체 거동, 예를 들어 광전자 소자에서의 최적화된 광 흡수/전하 분리; 발광 장치에서의 전하 수송/재조합/발광; 및/또는 전계 효과 장치에서의 높은 캐리어 이동성 및/또는 우수한 전류 변조 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 본 화합물은 주위 조건에서의 특정 가공 이점, 예를 들어 용액 가공성 및/또는 양호한 안정성(예를 들어, 공기 안정성)을 가질 수 있다. 본 교시내용의 화합물은 p형(공여체 또는 정공 수송), n형(수용체 또는 전자 수송), 또는 양극성(ambipolar) 반도체 물질을 제조하는데 사용될 수 있고, 결국 다양한 유기 또는 하이브리드 광전자 제품, 구조물 및 장치, 예를 들어 유기 광전자 소자 및 유기 발광 트랜지스터를 제작하는데 사용될 수 있다.

[0011] 본원 전체를 통해, 조성물이 특정 성분들을 갖거나, 포함하거나, 내포하는 것으로 기재된 경우, 또는 공정이 특정 공정 단계를 갖거나, 포함하거나, 내포하는 것으로 기재된 경우, 본 교시내용의 조성물은 또한 언급된 성분들로 본질적으로 구성되거나, 또는 이로 구성되고, 본 교시내용의 공정은 언급된 공정 단계로 본질적으로 구성되거나, 또는 이로 구성되는 것으로 고려된다.

[0012] 본원에서, 요소 또는 성분이 언급된 요소들 또는 성분들의 목록에 포함되고/포함되거나 이로로부터 선택된다고 일컬어지는 경우, 그 요소 또는 성분은 언급된 요소들 또는 성분들 중 임의의 하나일 수 있거나, 또는 그 요소 또는 성분은 둘 이상의 언급된 요소들 또는 성분들로 구성된 군에서 선택될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

추가로, 본원에 기재된 조성물, 장치, 또는 방법의 요소 및/또는 특징부는, 본원에서 명료한지 암시적인지와 무관하게, 본 교시내용의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고 다양한 방식으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

- [0013] "포함하다", "포함한다", "포함하는", "갖다", "가진다" 또는 "갖는"이라는 용어의 사용은 달리 구체적으로 언급되지 않는 한 일반적으로 제약을 두지 않으며 비한정적인 것으로 이해되어야 한다.
- [0014] 본원에서 단수 형태의 사용은 달리 구체적으로 언급되지 않는 한 복수를 포함한다(이의 역도 마찬가지임). 또한, "약"이라는 용어가 정량적인 값 앞에 사용되는 경우, 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 본 교시내용은 또한 구체적인 정량적 값 그 자체를 포함한다. 본원에 사용될 경우, "약"이라는 용어는 달리 지시되거나 암시되지 않는 한 공칭 값으로부터  $\pm 10\%$  편차를 말한다.
- [0015] 단계의 순서 또는 특정 작용을 수행하기 위한 순서는 본 교시내용이 작동가능하게 유지되는 한 중요하지 않은 것으로 이해되어야 한다. 더욱이, 둘 이상의 단계 또는 작용은 동시에 수행될 수 있다.
- [0016] 본원에 사용된 "p형 반도체 물질" 또는 "공여체" 물질은 다량의 전류 또는 전하 캐리어로서 정공(hole)을 가지는 반도체 물질, 예를 들어 유기 반도체 물질을 말한다. 몇몇 구체예에서, p형 반도체 물질이 기재 상에 증착될 때, 정공의 이동성은 약  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 초과할 수 있다. 전계 효과 장치의 경우, p형 반도체는 전류 온/오프 비율이 또한 약 10 초과일 수 있다.
- [0017] 본원에 사용된 "n형 반도체 물질" 또는 "수용체" 물질은 다량의 전류 또는 전하 캐리어로서 전자를 가지는 반도체 물질, 예를 들어 유기 반도체 물질을 말한다. 몇몇 구체예에서, n형 반도체 물질이 기재 상에 증착될 때, 전자의 이동성은 약  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 초과할 수 있다. 전계 효과 장치의 경우, n형 반도체는 전류 온/오프 비율이 또한 약 10 초과일 수 있다.
- [0018] 본원에 사용된 "이동성"은 전하 캐리어, 예를 들어 p형 반도체 물질의 경우 정공(또는 양전하 단위) 및 n형 반도체 물질의 경우 전자(또는 음전하 단위)가 전계의 영향 하에서 재료를 통과하여 이동할 때의 속도의 척도를 말한다. 소자의 구조에 의존적인 이러한 매개 변수는 전계 효과 장치 또는 공간 전하 제한 전류 측정법을 이용하여 측정될 수 있다.
- [0019] 본원에 사용되는 화합물은 반도체 물질로서 화합물을 혼입한 트랜지스터가 주위 조건, 예를 들어 공기, 주위 온도, 및 습도에 일정 기간에 걸쳐 화합물이 노출될 때 대략 자체의 초기 측정 값에서 유지되는 캐리어의 이동성을 나타내는 경우, "주위 안정성" 또는 "주위 조건에서 안정성"인 것으로 고려될 수 있다. 예를 들어, 화합물을 혼입한 트랜지스터가 주위 조건, 예를 들어 공기, 습도 및 온도에 3일, 5일 또는 10일의 기간에 걸쳐 노출된 후 자체의 초기 값으로부터 20% 넘게 또는 10% 넘게 변하지 않는 캐리어 이동성을 나타낸다면, 그 화합물은 주위 안정성으로 기재될 수 있다.
- [0020] 본원에 사용된 충전율(FF)은 이론상(실제로 얻을 수 없는) 전력( $J_{sc} * V_{oc}$ )에 대한 실제 최대 수득가능한 전력( $P_m$  또는  $V_{mp} * J_{mp}$ )의 비율(백분율로 표시)이다. 따라서, FF는 하기 식으로 결정될 수 있으며,
- [0021] 
$$FF = (V_{mp} * J_{mp}) / (J_{sc} * V_{oc})$$
- [0022] 식중,  $J_{mp}$  및  $V_{mp}$ 는 각각 최대 전력점( $P_m$ )에서의 전류 밀도 및 전압을 나타내고, 이 전력점은  $J * V$ 가 그의 가장 큰 값일 때까지 회로 중의 저항을 변형시킴으로써 수득되고;  $J_{sc}$  및  $V_{oc}$ 는 각각 단락 전류 및 개로 전압을 나타낸다. 충전율은 태양 전지의 성능을 평가하는 핵심 매개변수이다. 상업용 태양 전지는 전형적으로 약 0.60% 이상의 충전율을 갖는다.
- [0023] 본원에 사용된 바와 같이, 개로 전압( $V_{oc}$ )은 연결된 외부적 부하가 없는 경우 장치의 애노드와 캐소드 사이의 전위차이다.
- [0024] 본원에 사용된 바와 같이, 태양 전지의 에너지 전환 효율(PCE)은 흡수된 광으로부터 전기 에너지로 전환된 전력의 백분율이다. 태양 전지의 PCE는 표준 시험 조건(STC) 하의 입력 광 방사 조도( $E$ ,  $\text{W}/\text{m}^2$ ) 및 태양 전지의 표면적( $A_c$ ,  $\text{m}^2$ )으로 최대 전력점( $P_m$ )을 나눔으로써 계산될 수 있다. STC는 통상적으로 기단(air mass) 1.5(AM 1.5) 스펙트럼에 의한  $1000\text{W}/\text{m}^2$ 의 방사 조도 및  $25^\circ\text{C}$ 의 온도를 지칭한다.
- [0025] 본원에 사용된 바와 같이, 성분(예를 들어, 박막 층)은 이것이 광전류의 생성을 위한 여기자를 생산하기 위해



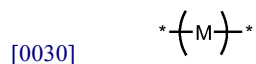
광자를 흡수할 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함한다면 "광활성"으로 고려될 수 있다.

[0026] 본원에 사용된 바와 같이, "용액 가공성"은 다양한 용액상 공정, 예를 들어 스핀 코팅, 인쇄(예를 들어, 잉크젯 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄 등), 분사 코팅, 전기분사 코팅, 드롭 캐스팅(drop casting), 침지 코팅, 및 블레이드 코팅(blade coating)에서 사용될 수 있는 화합물(예를 들어, 중합체, 물질, 또는 조성물을 말한다).

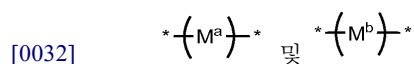
[0027] 본원에 사용된 바와 같이, "반 결정질 중합체"는 용융된 상태에서 냉각되거나 용액으로부터 증착될 때, 동력학적으로 유리한 조건(예를 들어, 느린 냉각 또는 낮은 용매 증발 속도 등) 하에 놓였을 때, 적어도 부분적으로 결정화되는 고유의 성향을 가지는 중합체를 말한다. 결정화 또는 이의 부족은 몇 가지 분석 방법, 예를 들어 시차 주사 열량 분석법(DSC) 및/또는 X-선 회절법(XRD)을 이용하여 용이하게 확인될 수 있다.

[0028] 본원에 사용된 바와 같이, "어닐링(annealing)"은 100초 초과 기간 동안 주위 조건 또는 감압/증압 하에서 반 결정질 중합체 필름에 대한 증착 후 열 처리를 말하며, "어닐링 온도"는 이러한 어닐링이 진행될 때 60초 이상의 기간 동안 중합체 필름이 노출되는 최대 온도를 말한다. 어떠한 구체적인 이론에 의해 제한되고자 하지 않으며, 어닐링은 가능할 경우 중합체 필름의 결정성을 증가시킴으로써 전계 효과 이동성을 증가시킬 수 있다고 생각된다. 결정성의 증가는 몇 가지 방법, 예를 들어 증착되어 어닐링된 필름의 시차 주사 열량 분석법(DSC) 또는 X-선 회절법(XRD)의 측정 결과들을 비교함으로써 모니터링될 수 있다.

[0029] 본원에 사용된 바와 같이, "중합체 화합물"(또는 "중합체")은 공유 화학 결합들에 의해 연결된 하나 이상의 반복 단위를 다수개 포함하는 분자를 말한다. 중합체 화합물은 다음과 같은 일반식에 의해 표시될 수 있으며,



[0031] 식중, M은 반복 단위 또는 단량체이다. 중합체 화합물은 오로지 한가지 유형의 반복 단위와 2가지 이상의 유형의 상이한 반복 단위들을 가질 수 있다. 중합체 화합물이 오로지 한가지 유형만의 반복 단위를 가지는 경우는 동종 중합체라고 칭하여질 수 있다. 대신에, 중합체 화합물이 2가지 이상의 유형의 상이한 반복 단위들을 가지는 경우, 용어 "공중합체" 또는 "공중합체 화합물"이 사용될 수 있다. 예를 들어, 공중합체 화합물은 다음과 같은 반복 단위들을 포함할 수 있으며,



[0033] 식중,  $\text{M}^a$  및  $\text{M}^b$ 는 2개의 상이한 반복 단위들을 나타낸다. 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 공중합체 내 반복 단위들의 조합체는 헤드-대-테일(head-to-tail), 헤드-대-헤드 또는 테일-대-테일일 수 있다. 뿐만 아니라, 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 공중합체는 랜덤 공중합체, 교호 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다. 예를 들어, 일반식  $\ast \left( \text{M}^a_x - \text{M}^b_y \right) \ast$ 은, 공중합체 중  $\text{M}^a$ 를 x몰분율 가지고,  $\text{M}^b$ 를 y몰분율 가지는,  $\text{M}^a$  및  $\text{M}^b$ 의 공중합체를 나타낼 때 사용될 수 있는데, 여기서 공단량체  $\text{M}^a$  및  $\text{M}^b$ 가 반복되는 방식은 교호, 랜덤, 위치 랜덤(regiorandom), 위치 규칙적(regioregular) 또는 블록 방식일 수 있다. 중합체 화합물의 조성 이외에도, 중합체 화합물은 또한 자체의 중합도(n)와 몰 질량(예를 들어, 측정 기술(들)에 따라서, 수 평균 분자량( $\text{M}_n$ ) 및/또는 중량 평균 분자량( $\text{M}_w$ ))에 의해 추가로 특징지어질 수 있다.

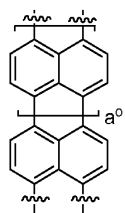
[0034] 본원에 사용된 "할로" 또는 "할로젠"은 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오드를 말한다.

[0035] 본원에 사용된 "옥소"는 이중 결합된 산소(즉, =O)를 말한다.

[0036] 본원에 사용된 "알킬"은 직쇄 또는 분지형 포화 탄화수소기를 말한다. 알킬기의 예로서는 메틸(Me), 에틸(Et), 프로필(예를 들어, *n*-프로필 및 *iso*-프로필), 부틸(예를 들어, *n*-부틸, *iso*-부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸), 펜틸(예를 들어, *n*-펜틸, *iso*-펜틸, *neo*-펜틸), 헥실 기 등을 포함한다. 다양한 구체예에서, 알킬기는 1개 내지 40개의 탄소 원자를 가질 수 있는데(즉,  $\text{C}_{1-40}$  알킬기), 예를 들어 1개 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다(즉,  $\text{C}_{1-20}$  알킬기). 몇몇 구체예에서, 알킬기는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가질 수 있으며, 이는 "저급 알킬기"라 칭하여질 수 있다. 저급 알킬기의 예로서는 메틸, 에틸, 프로필(예를 들어, *n*-프로필 및 *iso*-프로필), 그리고 부틸 기(예를 들어, *n*-부틸, *iso*-부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸)를 포함한다. 몇몇 구체예에서, 알킬기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다. 알킬기는 일반적으로 다른 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기로 치환되지 않는다.

- [0037] 본원에 사용된 바와 같이, "할로알킬"은 하나 이상의 할로젠 치환기를 가지는 알킬기를 말한다. 다양한 구체예에서, 할로알킬기는 1개 내지 40개의 탄소 원자를 가질 수 있으며(즉,  $C_{1-40}$  할로알킬기), 예를 들어 1개 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다(즉,  $C_{1-20}$  할로알킬기). 할로알킬기의 예로서는  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CCl_3$ ,  $CHCl_2$ ,  $CH_2Cl$  및  $C_2Cl_5$  등을 포함한다. 퍼할로알킬기, 즉 모든 수소 원자들이 할로젠 원자로 대체된 알킬기(예를 들어,  $CF_3$  및  $C_2F_5$ )가 "할로알킬"의 정의에 포함된다. 예를 들어,  $C_{1-40}$  할로알킬기는 화학식  $-C_sH_{2s+1-t}X_t^0$ 을 가질 수 있는데, 여기서  $X^0$ 는 각각의 경우 F, Cl, Br 또는 I이고, s는 1 내지 40 범위의 정수이며, t는 1 내지 81 범위의 정수이되, 다만, t는  $2s+1$  이하이다. 퍼할로알킬기가 아닌 할로알킬기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.
- [0038] 본원에 사용된 바와 같이, "알콕시"는 -O-알킬기를 말한다. 알콕시기의 예로서는 메톡시, 에톡시, 프로폭시(예를 들어, n-프로폭시 및 이소프로폭시), t-부톡시, 펜톡실, 헥소실 기 등을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. -O-알킬기 중 알킬기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.
- [0039] 본원에 사용된 바와 같이, "알킬티오"는 -S-알킬기를 말한다. 알킬티오기의 예로서는 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오(예를 들어, n-프로필티오 및 이소프로필티오), t-부틸티오, 펜틸티오, 헥실티오 기 등을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. -S-알킬기 중 알킬기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.
- [0040] 본원에 기술된 바와 같이, "알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 직쇄 또는 분지형 알킬기를 말한다. 알케닐기의 예로서는 에틸렌, 프로페닐, 부텐, 펜텐, 헥세닐, 부타디에닐, 펜타디에닐, 헥사디에닐 기 등을 포함한다. 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합은 내부에 존재할 수 있거나(예를 들어, 2-부텐), 아니면 말단에 존재할 수 있다(예를 들어, 1-부텐). 다양한 구체예에서, 알케닐기는 2개 내지 40개의 탄소 원자들을 가질 수 있는데(즉,  $C_{2-40}$  알케닐기), 예를 들어 2개 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다(즉,  $C_{2-20}$  알케닐기). 몇몇 구체예에서, 알케닐기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다. 알케닐기는 일반적으로 다른 알케닐기, 알킬기 또는 알킬닐기로 치환되지 않는다.
- [0041] 본원에 사용된 바와 같이, "알킬닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 가지는 직쇄 또는 분지형 알킬기를 말한다. 알킬닐기의 예로서는 에틸닐, 프로피닐, 부틸닐, 펜틸닐, 헥시닐 등을 포함한다. 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합은 내부에 존재할 수 있거나(예를 들어, 2-부틴), 아니면 말단에 존재할 수 있다(예를 들어, 1-부틴). 다양한 구체예에서, 알킬닐기는 2개 내지 40개의 탄소 원자들을 가질 수 있는데(즉,  $C_{2-40}$  알킬닐기), 예를 들어 2개 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다(즉,  $C_{2-20}$  알킬닐기). 몇몇 구체예에서, 알킬닐기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다. 알킬닐기는 일반적으로 다른 알킬닐기, 알킬기 또는 알케닐기로 치환되지 않는다.
- [0042] 본원에 사용될 경우, "사이클릭 잔기(moiety)"는 하나 이상의(예를 들어, 1개 내지 6개의) 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 고리를 포함할 수 있다. 사이클릭 잔기는 예를 들어 각각 3개 내지 24개의 고리 원자를 포함하는 사이클로알킬 기, 헤테로사이클로알킬 기, 아릴 기, 또는 헤테로아릴 기일 수 있고(즉, 단지 포화된 결합만을 포함할 수 있거나, 또는 방향족성과 무관하게 하나 이상의 불포화된 결합을 포함할 수 있고), 본원에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다. 사이클릭 잔기가 "모노사이클릭 잔기"인 구체예에서, "모노사이클릭 잔기"는 3원 내지 14원 방향족 또는 비방향족, 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 고리를 포함할 수 있다. 모노사이클릭 잔기로서는, 예를 들어 페닐 기 또는 5원 또는 6원 헤테로아릴 기를 포함할 수 있고, 이들은 각각 본원에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다. 사이클릭 잔기가 "폴리사이클릭 잔기"인 구체예에서, "폴리사이클릭 잔기"는 서로 융합되고/융합되거나(즉, 공통적인 결합을 공유함) 스피로 원자 또는 하나 이상의 가교화된 원자를 통해 서로 연결된 둘 이상의 고리를 포함할 수 있다. 폴리사이클릭 잔기로서는 8원 내지 24원 방향족 또는 비방향족, 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 고리, 예를 들어  $C_{8-24}$  아릴 기 또는 8원 내지 24원 헤테로아릴 기를 포함할 수 있고, 이들은 각각 본원에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다.
- [0043] 본원에 사용된 바와 같이, "융합된 고리" 또는 "융합된 고리부"는 2개 이상의 고리를 가지는 폴리사이클릭 고리 시스템을 말하는데, 여기서, 상기 고리들 중 하나 이상은 방향족이며, 이와 같은 방향족 고리(카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭)는 방향족 또는 비방향족, 그리고 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭일 수 있는 하나 이상의 기타 다른 고리와 결합을 공유한다. 이러한 폴리사이클릭 고리 시스템은 고도로  $\pi$ -접합될 수 있으며, 폴리사이클릭 방향족 탄화수소, 예를 들어 다음과 같은 화학식을 가지는 킬렌(또는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는

이의 유사체):



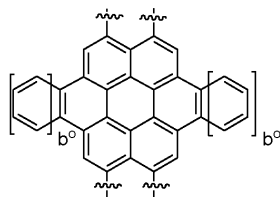
[0044]

(식중,  $a^\circ$ 는 0 내지 3 범위의 정수일 수 있음);

[0045]

다음과 같은 화학식을 가지는 코로넨(또는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 이의 유사체):

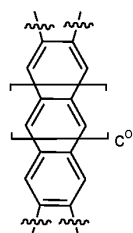
[0046]



[0047]

(식중,  $b^\circ$ 는 0 내지 3 범위의 정수일 수 있음); 및 다음과 같은 화학식을 가지는 선형 아센(또는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 이의 유사체):

[0048]



[0049]

(식중,  $c^\circ$ 는 0 내지 4 범위의 정수일 수 있음)

[0050]

을 포함할 수 있다. 융합된 고리부는 본원에 기술된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다.

[0051]

본원에 사용된 바와 같이, "사이클로알킬"은 환화된 알킬, 알케닐, 및 알키닐 기를 포함하는 비방향족 카보사이클릭기를 말한다. 다양한 구체예에서, 사이클로알킬기는 3개 내지 24개의 탄소 원자, 예를 들어 3개 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다(예를 들어,  $C_{3-14}$  사이클로알킬기). 사이클로알킬기는 모노사이클릭(예를 들어, 사이클로헥실) 또는 폴리사이클릭(예를 들어, 융합, 가교화, 및/또는 스피로 고리 시스템을 포함함)일 수 있고, 이때 탄소 원자는 고리 시스템의 내부 또는 외부에 위치된다. 사이클로알킬 기의 임의의 적합한 고리 위치는 규정된 화학 구조물에 공유 결합될 수 있다. 사이클로알킬기의 예로서는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로헵텐틸, 사이클로헥세닐, 사이클로헥사디에닐, 사이클로헵타트리에닐, 노르보닐, 노르피닐, 노르카릴, 아다만틸, 및 스피로[4.5]데카닐 기, 뿐만 아니라 이들의 동족체, 이성체 등을 포함한다. 몇몇 구체예에서, 사이클로알킬 기는 본원에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0053]

본원에 사용된 바와 같이, "헤테로원자"는 탄소 또는 수소 이외의 임의의 기타 다른 원소의 원자를 말하고, 예를 들어, 질소, 산소, 규소, 황, 인 및 셀레늄을 포함한다.

[0054]

본원에 사용된 바와 같이, "사이클로헤테로알킬"은 O, S, Se, N, P, 및 Si(예를 들어, O, S, 및 N)로부터 선택된 하나 이상의 고리 헤테로원자를 포함하고, 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합을 임의로 포함하는 비방향족 사이클로알킬기를 말한다. 사이클로헤테로알킬 기는 3개 내지 24개의 고리 원자, 예를 들어 3개 내지 20개의 고리 원자를 가질 수 있다(예를 들어, 3원 내지 14원 사이클로헤테로알킬기). 사이클로헤테로알킬 고리에서 하나 이상의 N, P, S, 또는 Se 원자(예를 들어, N 또는 S)는 산화될 수 있다(예를 들어, 모르폴린 N-옥사이드, 티오모르폴린 S-옥사이드, 티오모르폴린 S,S-디옥사이드). 몇몇 구체예에서, 사이클로헤테로알킬기에서 질소 또는 인 원자는 본원에 기재된 바와 같이 치환기, 예를 들어, 수소 원자, 알킬기, 또는 기타 다른 치환기를 가질 수 있다. 사이클로헤테로알킬 기는 또한 하나 이상의 옥소 기, 예를 들어 옥소피페리딜, 옥소옥사졸리딜, 디옥소-

(1H,3H)-피리미딜, 옥소-2(1H)-피리딜 등을 포함할 수 있다. 사이클로헥테로알킬 기의 예로서는 특히 모르폴리닐, 티오모르폴리닐, 피라닐, 이미다졸리디닐, 이미다졸리닐, 옥사졸리디닐, 피라졸리디닐, 피라졸리닐, 피롤리디닐, 피롤리닐, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로티오펜, 피페리디닐, 피페라지닐 등을 포함한다. 몇몇 구체예에서, 사이클로헥테로알킬 기는 본원에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0055]

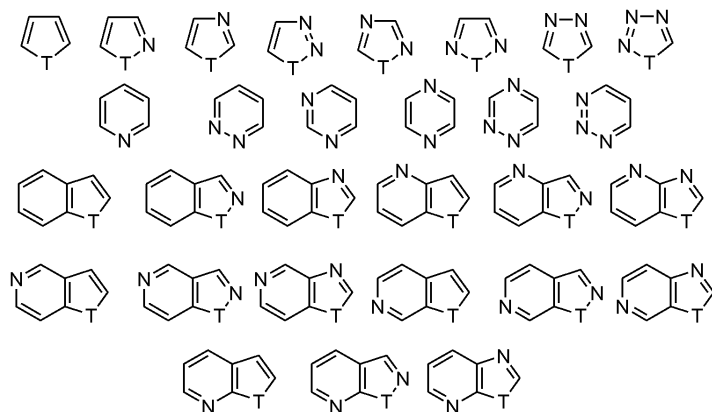
본원에 사용된 바와 같이, "아릴"은 방향족 모노사이클릭 탄화수소 고리 시스템 또는 폴리사이클릭 고리 시스템을 말하고, 이때 둘 이상의 방향족 탄화수소 고리는 함께 융합되거나(즉, 공통으로 하나의 결합을 가짐), 하나 이상의 방향족 모노사이클릭 탄화수소 고리는 하나 이상의 사이클로알킬 및/또는 사이클로헥테로알킬 고리로 융합된다. 아릴기는 6개 내지 24개의 탄소 원자를 그의 고리 시스템에 가질 수 있고(예를 들어, C<sub>6-20</sub> 아릴기), 이는 다수의 융합된 고리를 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 폴리사이클릭 아릴기는 8개 내지 24개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 아릴 기의 임의의 적합한 고리 위치는 규정된 화학 구조물에 공유 결합될 수 있다. 단지 방향족 카보사이클릭 고리(들)만을 갖는 아릴기의 예로서는 페닐, 1-나프틸(바이사이클릭), 2-나프틸(바이사이클릭), 안트라세닐(트리사이클릭), 페난트레닐(트리사이클릭), 펜타세닐(펜타사이클릭) 등을 포함한다. 하나 이상의 방향족 카보사이클릭 고리가 하나 이상의 사이클로알킬 및/또는 사이클로헥테로알킬 고리와 융합된 폴리사이클릭 고리 시스템의 예로서는 특히 사이클로펜탄의 벤조 유도체(즉, 5,6-바이사이클릭 사이클로알킬/방향족 고리 시스템인 인다닐 기), 사이클로헥산(즉, 6,6-바이사이클릭 사이클로알킬/방향족 고리 시스템인 테트라하이드로나프틸 기), 이미다졸린(즉, 5,6-바이사이클릭 사이클로헥테로알킬/방향족 고리 시스템인 벤즈이미다졸리닐 기), 및 피란(즉, 6,6-바이사이클릭 사이클로헥테로알킬/방향족 고리 시스템인 크로메닐 기)을 포함한다. 아릴기의 기타 다른 예로서는 벤조디옥사닐, 벤조디옥솔릴, 크로마닐, 인돌리닐 기 등을 포함한다. 몇몇 구체예에서, 아릴기는 본원에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다. 몇몇 구체예에서, 아릴기는 하나 이상의 할로겐 치환기를 가질 수 있고, 이는 "할로아릴"기로 지칭될 수 있다. 퍼할로아릴기, 즉 모든 수소 원자가 할로겐 원자로 대체된 아릴 기(예를 들어, -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)는, "할로아릴"의 정의 내에 포함된다. 임의의 구체예에서, 아릴기는 다른 아릴기로 치환되고, 이는 바이아릴 기로서 지칭될 수 있다. 바이아릴 기에서 아릴 기는 각각 본원에 개시된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0056]

본원에 사용된 바와 같이, "아릴알킬"은 -알킬-아릴기를 말하는 것으로서, 여기서 상기 아릴알킬기는 알킬기를 통하여 규정된 화학 구조물에 공유 결합되어 있다. 아릴알킬기는 -Y-C<sub>6-14</sub> 아릴기(식중, Y는 본원에 정의된 바와 같음)의 정의에 포함된다. 아릴알킬기의 예로서는 벤질기(-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)가 있다. 아릴알킬기는 임의로 치환될 수 있는데, 다시 말해서 아릴기 및/또는 알킬기는 본원에 개시된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0057]

본원에 사용된 바와 같이, "헥테로아릴"은 산소(O), 질소(N), 황(S), 규소(Si), 및 셀레늄(Se)으로부터 선택된 하나 이상의 고리 헥테로원자를 포함하는 방향족 모노사이클릭 고리 시스템, 또는 고리 시스템에 존재하는 고리들 중 하나 이상의 고리가 방향족이고 하나 이상의 고리 헥테로원자를 포함하는 폴리사이클릭 고리 시스템을 지칭한다. 폴리사이클릭 헥테로아릴 기는 함께 융합된 둘 이상의 헥테로아릴 고리를 갖는 기, 뿐만 아니라 하나 이상의 방향족 카보사이클릭 고리, 비방향족 카보사이클릭 고리, 및/또는 비방향족 사이클로헥테로알킬 고리에 융합된 하나 이상의 모노사이클릭 헥테로아릴 고리를 갖는 기를 포함한다. 헥테로아릴 기는, 전체로서, 예를 들어, 5개 내지 24개의 고리 원자를 갖고 1개 내지 5개의 고리 헥테로원자를 포함할 수 있다(즉, 5원 내지 20원 헥테로아릴 기). 헥테로아릴기는 안정한 구조물을 생성하는 임의의 헥테로원자 또는 탄소 원자에서 규정된 화학 구조물에 결합될 수 있다. 일반적으로, 헥테로아릴 고리는 O-O, S-S, 또는 S-O 결합을 포함하지 않는다. 그러나, 헥테로아릴기에서 하나 이상의 N 또는 S 원자는 산화될 수 있다(예를 들어, 피리딘 N-옥사이드, 티오펜 S-옥사이드, 티오펜 S,S-디옥사이드). 헥테로아릴 기의 예로는, 예를 들어, 하기 제시된 5원 또는 6원 모노사이클릭 고리 시스템 및 5원 또는 6원 바이사이클릭 고리 시스템이 포함되며,



[0058]

[0059]

상기 식에서, T는 O, S, NH, N-알킬, N-아릴, N-(아릴알킬)(예를 들어, N-벤질), SiH<sub>2</sub>, SiH(알킬), Si(알킬)<sub>2</sub>, SiH(아릴알킬), Si(아릴알킬)<sub>2</sub>, 또는 Si(알킬)(아릴알킬)이다. 이러한 헤테로아릴 고리의 예로서는 피롤릴, 푸릴, 티에닐, 피리딜, 피리미딜, 피리다지닐, 피라지닐, 티아졸릴, 테트라졸릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 이소티아졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 인돌릴, 이소인돌릴, 벤조푸릴, 벤조티에닐, 퀴놀릴, 2-메틸퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 퀴녹살릴, 퀴나졸릴, 벤조트리아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이소티아졸릴, 벤즈이속사졸릴, 벤족사디아졸릴, 벤족사졸릴, 시놀리닐, 1H-인다졸릴, 2H-인다졸릴, 인돌리지닐, 이소벤조푸릴, 나프트리디닐, 프탈라지닐, 프테리디닐, 푸리닐, 옥사졸로피리디닐, 티아졸로피리디닐, 이미다조피리디닐, 푸로피리디닐, 티에노피리디닐, 피리도피리미디닐, 피리도피라지닐, 피리도피리다지닐, 티에노티아졸릴, 티에녹사졸릴, 티에노이미다졸릴 기 등이 포함된다. 헤테로아릴 기의 추가의 예로는 4,5,6,7-테트라하이드로인돌릴, 테트라하이드로퀴놀리닐, 벤조티에노피리디닐, 벤조푸로피리디닐 기 등이 포함된다. 몇몇 구체예에서, 헤테로아릴 기는 본원에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0060]

본 교시내용의 화합물은 2개의 다른 잔기와 함께 공유 결합을 형성할 수 있는 연결 기로서 본원에 정의된 "2가 기"를 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 교시내용의 화합물은 2가 C<sub>1-20</sub> 알킬기(예를 들어, 메틸렌기), 2가 C<sub>2-20</sub> 알케닐기(예를 들어, 비닐릴기), 2가 C<sub>2-20</sub> 알키닐기(예를 들어, 에틸닐릴기), 2가 C<sub>6-14</sub> 아릴기(예를 들어, 페닐릴기); 2가 3원 내지 14원 사이클로헤테로알킬기(예를 들어, 피롤리디릴), 및/또는 2가 5원 내지 14원 헤테로아릴기(예를 들어, 티에닐릴기)를 포함할 수 있다. 일반적으로, 화학기(예를 들어, -Ar-)는 이러한 기의 전 후의 2개의 결합을 포함함으로써 2가기로 이해된다.

[0061]

치환기의 모든 보편적 부류를 반영하는 수 백개의 가장 보편적인 치환기의 전자 공여 또는 전자 끄는 특성이 결정되고, 정량화되고, 공개되었다. 전자 공여 및 전자 끄는 특성에 대한 가장 보편적인 정량화는 하메트(Hammett)  $\sigma$  값으로 표시된다. 수소는 0의 하메트  $\sigma$  값을 갖는 반면, 다른 치환기는 그들의 전자 공여 및 전자 끄는 특성에 직접 관련되어 양성으로 또는 음성으로 증가하는 하메트  $\sigma$  값을 갖는다. 음성 하메트  $\sigma$  값을 갖는 치환기는 전자 공여성인 것으로 고려되는 반면, 양성 하메트  $\sigma$  값을 갖는 치환기는 전자 끄는 성질을 가지는 것으로 고려된다. 보편적으로 대하는 다수의 치환기에 대한 하메트  $\sigma$  값을 열거하고 본원에 참조로 포함되어 있는 문헌[Lange's Handbook of Chemistry, 12th ed., McGraw Hill, 1979, Table 3-12, pp. 3-134 내지 3-138]을 참조한다.

[0062]

용어 "전자 수용 기"는 "전자 수용체" 및 "전자 끄는 기"와 동의어로 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 특히, "전자 끄는 기"("EWG") 또는 "전자 수용 기" 또는 "전자 수용체"는 분자 내에서 동일한 위치를 점유할 경우 수소 원자에 비해 더욱 전자를 그 자체로 끌어당기는 작용기를 지칭한다. 전자 끄는 기의 예로서는, 제한되지 않지만, 할로젠 또는 할로(예를 들어, F, Cl, Br, I), -NO<sub>2</sub>, -CN, -NC, -S(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, -N(R<sup>0</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>R<sup>0</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>0</sup>, -SO<sub>2</sub>NHR<sup>0</sup>, -SO<sub>2</sub>N(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>, -COOH, -COR<sup>0</sup>, -COOR<sup>0</sup>, -CONHR<sup>0</sup>, -CON(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>, C<sub>1-40</sub> 할로알킬 기, C<sub>6-14</sub> 아릴 기, 및 5원 내지 14원 전자 미량함유 헤테로아릴 기가 포함되고; 이때 R<sup>0</sup>은 C<sub>1-20</sub> 알킬 기, C<sub>2-20</sub> 알케닐 기, C<sub>2-20</sub> 알키닐 기, C<sub>1-20</sub> 할로알킬 기, C<sub>1-20</sub> 알콕시 기, C<sub>6-14</sub> 아릴 기, C<sub>3-14</sub> 사이클로알킬 기, 3원 내지 14원 사이클로헤테로알킬 기, 및 5원 내지 14원 헤테로아릴 기이고, 이들은 각각 본원에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다. 예를 들어, C<sub>1-20</sub> 알킬 기, C<sub>1-20</sub> 알케닐 기, C<sub>2-20</sub> 알키닐 기, C<sub>1-20</sub> 할로알킬 기, C<sub>1-20</sub> 알콕시 기, C<sub>6-14</sub> 아릴 기, C<sub>3-14</sub> 사



이클로알킬 기, 3원 내지 14원 사이클로헤테로알킬 기 및 5원 내지 14원 헤테로아릴 기는 각각 1개 내지 5개의 작은 전자 끄는 기, 예를 들어 F, Cl, Br,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NC}$ ,  $-\text{S}(\text{R}^0)_2^+$ ,  $-\text{N}(\text{R}^0)_3^+$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^0$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}^0$ ,  $-\text{SO}_2\text{NHR}^0$ ,  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^0)_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COR}^0$ ,  $-\text{COOR}^0$ ,  $-\text{CONHR}^0$ , 및  $-\text{CON}(\text{R}^0)_2$ 로 임의로 치환될 수 있다.

[0063] "전자 공여기"라는 용어는 본원에서 "전자 공여체"와 동의어로 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 특히, "전자 공여기" 또는 "전자 공여체"는 분자 내에서 동일한 위치를 점유할 경우 수소 원자에 비해 더욱 전자를 이온한 원자에 공여하는 작용기를 지칭한다. 전자 공여 기의 예로는  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}^0$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}^0$ ,  $-\text{N}(\text{R}^0)_2$ , 및 5원 내지 14원의 전자 다량 함유 헤테로아릴 기가 포함되고, 이때  $\text{R}^0$ 은  $\text{C}_{1-20}$  알킬 기,  $\text{C}_{2-20}$  알케닐 기,  $\text{C}_{2-20}$  알킬닐 기,  $\text{C}_{6-14}$  아릴 기,  $\text{C}_{3-14}$  사이클로알킬 기이다.

[0064] 다양한 치환되지 않은 헤테로아릴 기는 전자 다량 함유(또는  $\pi$ -과잉) 또는 전자 부족(또는  $\pi$ -결핍)로 기재될 수 있다. 이러한 분류는 벤젠중 탄소 원자의 전자 밀도에 비교된 고리 원자 각각의 평균 전자 밀도를 기준으로 한다. 전자 다량 함유 시스템의 예로서는 하나의 헤테로원자를 갖는 5원 헤테로아릴 기, 예를 들어 푸란, 피롤, 및 티오펜; 및 이들의 벤조융합된 대응물, 예를 들어 벤조푸란, 벤조피롤, 및 벤조티오펜이 포함된다. 전자 부족 시스템의 예로서는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 6원 헤테로아릴 기, 예를 들어 피리딘, 피라진, 피리다진, 및 피리미딘; 뿐만 아니라 이들의 벤조융합된 대응물, 예를 들어 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 시놀린, 프탈라진, 나프티리딘, 퀴나졸린, 페난트리딘, 아크리딘, 및 퓨린이 포함된다. 혼합된 헤테로방향족 고리는 고리 중의 하나 이상의 헤테로원자(들)의 유형, 수, 및 위치에 따른 부류에 속할 수 있다. 문헌[Katritzky, A.R 및 Lagowski, J.M., *Heterocyclic Chemistry*(John Wiley & Sons, New York, 1960)]을 참조한다.

[0065] 본 명세서 중 다양한 위치에서, 치환기는 군 또는 범위로 개시된다. 구체적으로, 기재사항은 이러한 군 및 범위의 구성원들의 각각 및 모든 개개의 하위 조합을 포함하려는 것이다. 예를 들어, " $\text{C}_{1-6}$  알킬"이라는 용어는 구체적으로  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_3$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_5$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_4$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_3$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_6$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_5$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_4$ ,  $\text{C}_4\text{-C}_6$ ,  $\text{C}_4\text{-C}_5$ , 및  $\text{C}_5\text{-C}_6$  알킬을 개별적으로 개시하려는 것이다. 다른 예로서, 0 내지 40 범위의 정수는 구체적으로 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 및 40을 개별적으로 개시하려는 것이고, 1 내지 20 범위의 정수는 구체적으로 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 및 20을 개별적으로 개시하려는 것이다. 추가의 예로는, "1개 내지 5개의 치환기로 임의로 치환된"은 구체적으로 0개, 1개, 2개, 3개, 4개, 5개, 0개 내지 5개, 0개 내지 4개, 0개 내지 3개, 0개 내지 2개, 0개 내지 1개, 1개 내지 5개, 1개 내지 4개, 1개 내지 3개, 1개 내지 2개, 2개 내지 5개, 2개 내지 4개, 2개 내지 3개, 3개 내지 5개, 3개 내지 4개, 및 4개 내지 5개의 치환기를 포함할 수 있는 화학기를 개별적으로 개시하려는 것이다.

[0066] 본원에 기재된 화합물은 비대칭 원자(또한 키랄 중심으로 지칭됨)를 포함할 수 있고, 몇몇 화합물은 둘 이상의 비대칭 원자 또는 중심을 포함할 수 있으며, 따라서 이는 광학 이성체(거울상이성체) 및 기하 이성체(부분입체 이성체)를 일으킬 수 있다. 본 교시내용은 이러한 광학 이성체 및 기하 이성체, 예를 들어 이들의 개개의 분해된 거울상이성체적으로 또는 부분입체이성체적으로 순수한 이성체(예를 들어, (+) 또는 (-) 입체이성체) 및 이들의 라세미 혼합물, 뿐만 아니라 거울상이성체 및 부분입체이성체의 다른 혼합물을 포함한다. 몇몇 구체예에서, 광학 이성체는 당분야의 숙련가에게 공지된 표준 절차, 예를 들어, 키랄성 분리, 부분입체이성체성 염 형성, 동력학적 분해, 및 비대칭성 합성에 의해 거울상이성체적으로 풍부하거나 순수한 형태로 수득될 수 있다. 본 교시내용은 또한 알케닐부를 포함하는 화합물(예를 들어, 알켄, 아조 및 이민)의 시스-이성체 및 트랜스-이성체를 포함한다. 이는 또한 본 교시내용의 화합물이 모든 가능한 위치이성체를 이의 순수한 형태 및 혼합물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 몇몇 구체예에서, 본 화합물의 제조는 당분야의 숙련가에게 공지된 표준 분리 절차를 사용하여, 예를 들어, 하나 이상의 칼럼 크로마토그래피, 박층 크로마토그래피, 모의 이동층 크로마토그래피, 및 고성능 액체 크로마토그래피를 사용하여 상기 이성체를 분리함을 포함할 수 있다. 그러나, 위치 이성체의 혼합물은 본원에 기재되고/기재되거나 숙련가에 의해 공지된 바와 같이 본 교시내용의 개별적인 위치 이성체 각각의 사용과 유사하게 사용될 수 있다.

[0067] 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 하나의 위치이성체에 대한 서술은 임의의 다른 위치이성체 및 임의의 위치 이성체 혼합물을 포함하는 것으로 구체적으로 고려된다.

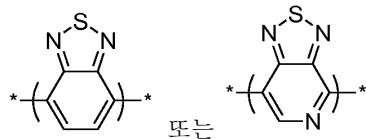
[0068] 본원에 사용될 경우, "이탈 기"("LG")는, 예를 들어 치환 또는 제거 반응의 결과로서 안정적인 종으로 대체될

수 있는 하전되거나 하전되지 않은 원자(또는 원자의 기)를 지칭한다. 이тал 기의 예로는, 제한되지 않지만, 할로젠(예를 들어, Cl, Br, I), 아지드( $N_3$ ), 티오시아네이트(SCN), 니트로( $NO_2$ ), 시아네이트(CN), 물( $H_2O$ ), 암모니아( $NH_3$ ), 및 설포네이트 기(예를 들어,  $OSO_2-R$ , 이때 R은  $C_{1-10}$  알킬 기 및 전자 끄는 기로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 4개의 기로 각각 임의로 치환된 또는 비치환된  $C_{1-10}$  알킬 기 또는  $C_{6-14}$  아릴 기일 수 있음), 예를 들어 토실레이트(톨루엔설포네이트, OT), 메실레이트(메탄설포네이트, OM), 브로실레이트(p-브로모벤젠설포네이트, OB), 노실레이트(4-니트로벤젠설포네이트, ON), 및 트리플레이트(트리플루오로메탄설포네이트, OTf)가 포함된다.

[0069] 명세서 전반에 걸쳐, 구조물에는 화학적 명칭이 제공되거나 제공되지 않을 수 있다. 명명법에 대해 어떠한 의문이 제기되는 경우, 구조가 우선적이다.

[0070] 본 교시내용은 유기 반도체 물질로서 사용될 수 있는 중합체성 화합물에 관한 것이다. 본 화합물은 다양한 보편적 용매에서 양호한 용해도를 갖고 공기중에서 양호한 안정성을 가질 수 있다. 광학 또는 광전자 장치, 예를 들어 제한되지 않지만, 광전지 또는 태양 전지, 발광 다이오드, 및 발광 트랜지스터에 혼입될 경우, 본 화합물은 다양한 바람직한 성능 특성을 부여할 수 있다. 예를 들어 본 발명의 화합물이 태양 전지(예를 들어, 벌크 헤테로접합 소자)의 광 활성층에 사용될 때, 상기 태양 전지는 에너지 변환 효율이 매우 클 수 있다(예를 들어 약 3.0% 이상).

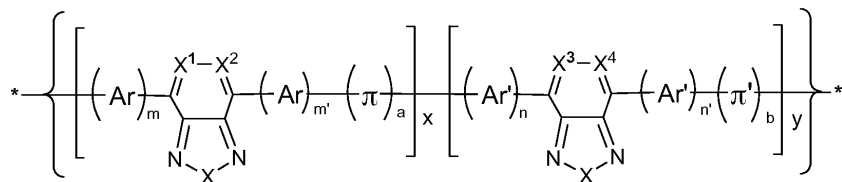
[0071] 본 교시내용은, 하나 이상의 전자 끄는 기로 치환되어 강력한 수용체부를 제공하는, 전자 부족 폴리사이클릭 헤테로아릴기를 포함하는 하나 이상의 반복 단위를 가지는 것을 바탕으로 하는 중합체 화합물을 제공한다. 예를 들어 전자 부족 폴리사이클릭 헤테로아릴기는 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 바이사이클릭 헤테로아릴기일 수 있다. 몇몇 구체예에서, 전자 부족 폴리사이클릭 헤테로아릴기는 질소 원자를 하나 이상 포함하는 벤조 융합된 바이사이클릭 헤테로아릴기일 수 있다. 다른 구체예에서, 전자 부족 폴리사이클릭 헤테로아릴기는 질소 원자를 2개 이상 포함하는 피리도 융합된 바이사이클릭 헤테로아릴기일 수 있다. 전자 끄는기의 예로서는 F, Cl, CN, 아실기 및 할로알킬기를 포함한다. 이를 예시하기 위한, 본 발명의 중합체에 관한 다양한 구체예는, 벤조[c][1,2,5]티아디아졸 (2,1,3-벤조티아디아졸) 또는 티아디아졸로[3,4-c]피리딘 즉,



[0072] 또는

[0073] 를 포함하는 하나 이상의 반복 단위를 바탕으로 할 수 있으며, 여기서 상기 전자 부족 폴리사이클릭 헤테로아릴기는 전자 끄는 기, 예를 들어 F, Cl, CN, 아실기, 할로알킬기 또는 이것들의 조합에 의해 단치환 또는 이치환될 수 있다.

[0074] 그러므로, 다양한 구체예에서, 본 발명의 중합체 화합물은 일반적으로 다음과 같은 화학식에 의해 표시될 수 있으며,



[0075]

[0076] 식중,

[0077] Ar 및 Ar'는 동일하거나 상이한, 임의 치환되는 5원 내지 8원 헤테로아릴기이고;

[0078]  $\pi$  및  $\pi'$ 는 동일하거나 상이한, 임의 치환되는 11원 내지 24원 폴리사이클릭 아릴 또는 헤테로아릴 기이며;

[0079]  $X^1$ 은  $CR^1$ 이고;

[0080]  $X^2$ 은 N 또는  $CR^2$ 이며;

[0081]  $X^3$ 은 N 또는  $CR^3$ 이고;

[0082]  $X^4$ 는 N 또는  $CR^4$ 이며;

[0083]  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 H, F, Cl,  $-C(O)R^5$ , CN,  $R^5$ ,  $OR^5$  및  $SR^5$ 로부터 선택되고, 여기서, 상기  $R^5$ 는 각각의 경우 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택되며, 다만,  $R^1$  및  $R^2$  중 하나 이상은 F, Cl,  $C(O)R^5$ ,  $CF_2R^5$  및 CN으로부터 선택되며;

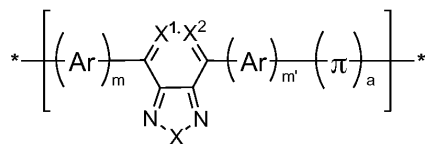
[0084] X는 O, S 또는  $NR^6$ 이고, 여기서, 상기  $R^6$ 은 H 및  $C_{1-20}$  알킬기로부터 선택되고;

[0085] a 및 b는 0 또는 1이며;

[0086] m, m', n 및 n'는 0, 1 또는 2이고;

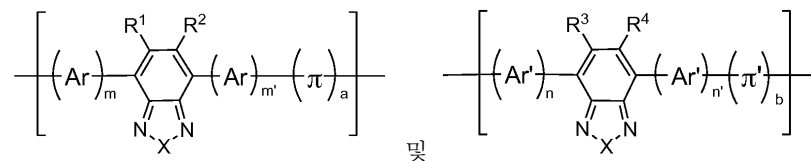
[0087] x 및 y는 몰 분율을 표시하는 실수로서, 여기서,  $0.05 \leq x \leq 0.95$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.95$ 이고, x 및 y의 합은 약 1이다.

[0088] 본 발명의 중합체 화합물의 분자량은 일반적으로 약 3,000 내지 약 300,000일 수 있다. 몇몇 구체예에서, 본 발명의 화합물은 다음의 화학식에 의해 표시될 수 있으며,



[0089]

[0090] 식중, Ar이 Ar'와 동일하면,  $\pi$ 는  $\pi'$ 와 동일하고;  $X^1$ 은  $X^3$ 과 동일하며;  $X^2$ 는  $X^4$ 와 동일하고; m은 n과 동일하고; m'는 n'와 동일하며; a는 b와 동일하다. 다른 구체예에서, 제1 단위와 제2 단위

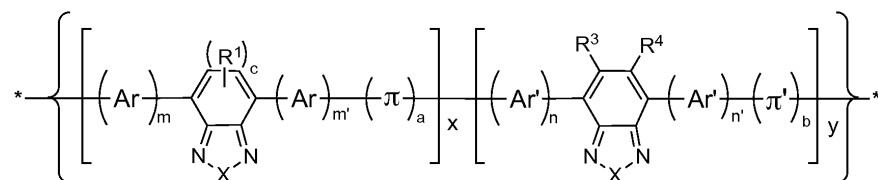


[0091]

[0092] 는 한 가지 이상의 측면에서 서로 상이하다. 예를 들어 사이클릭부의 유형, 사이클릭부의 수 및/또는 사이클릭부들 중 하나 이상의 치환 방식은 상이할 수 있다. 상이한 제1 단위 및 제2 단위를 포함하는 본 발명의 화합물에 관한 구체예는 랜덤하거나 교호 방식으로 반복되는 단위 2개를 가질 수 있다. 본 발명의 중합체에 관한 대부분의 구체예에서, 제1 단위 및 제2 단위는 독립적으로 Ar/Ar' 및  $\pi/\pi'$  중 하나 이상을 포함할 수 있는데, 다시 말해서, m, m' 및 a 중 하나 이상은 1이고, n, n' 및 b 중 하나 이상은 1이다. 임의의 구체예에서, 제1 단위와 제2 단위 중 하나 이상은 임의로 치환되는 폴리사이클릭 아릴 또는 헤테로아릴 기( $\pi/\pi'$ )를 포함한다.

[0093] 몇몇 구체예에서, 본 발명의 화합물은 하기 화학식 I에 의해 표시될 수 있으며,

[0094] [화학식 I]



[0095]

[0096] 식중,

[0097] Ar 및 Ar'는 동일하거나 상이한, 임의 치환되는 5원 내지 8원 헤테로아릴기이고;

[0098]  $\pi$  및  $\pi'$ 는 동일하거나 상이한, 임의 치환되는 11원 내지 24원 폴리사이클릭 아릴 또는 헤테로아릴 기이며;

[0099]  $R^1$ 은 F, Cl,  $-C(O)R^5$ ,  $-CF_2R^5$  및 CN으로부터 선택되고;



[0100]  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 H, F, Cl,  $-C(O)R^5$ , CN,  $R^5$ ,  $OR^5$  및  $SR^5$ 로부터 선택되는데, 여기서, 상기  $R^5$ 는 각각의 경우에 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택되며;

[0101] X는 O, S 또는  $NR^6$ 로서, 여기서, 상기  $R^6$ 은 H 및  $C_{1-20}$  알킬기로부터 선택되고;

[0102] a 및 b는 독립적으로 0 또는 1이며;

[0103] c는 1 또는 2이고;

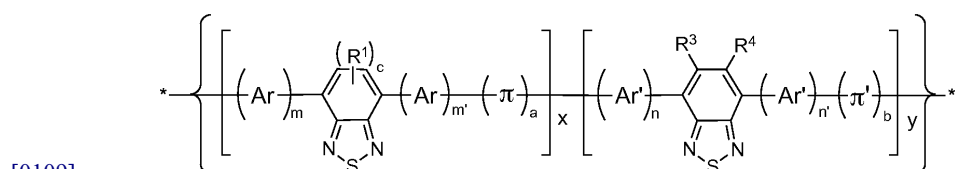
[0104] m 및 m'는 0, 1 또는 2이며;

[0105] n 및 n'는 0, 1 또는 2이되, 다만, 상기 m 및 m'는 1이고/이거나, n 및 n'는 1이고/이거나, a 및 b중 하나 이상은 1이고;

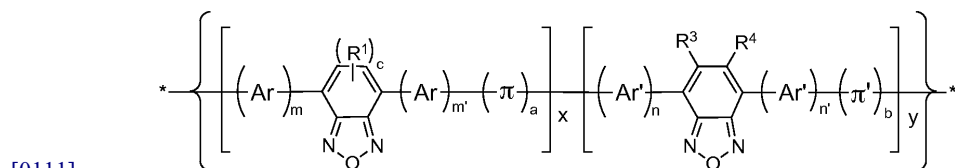
[0106] x 및 y는 몰 분율을 나타내는 실수로서,  $0.05 \leq x \leq 0.95$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.95$ 이고, x 및 y의 합은 약 1이다.

[0107] 임의의 구체예에서, X는 S 또는 O일 수 있다. 그러므로, 이러한 구체예들은 하기 화학식 II 또는 화학식 III에 의해 표시될 수 있으며,

[0108] [화학식 II]



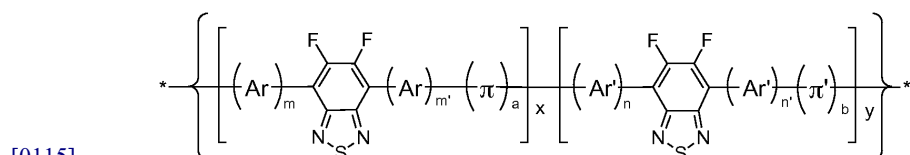
[0110] [화학식 III]



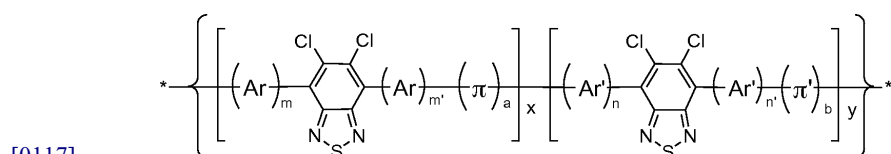
[0112] 식중, Ar, Ar',  $\pi$ ,  $\pi'$ ,  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , m, m', n, n', a, b, c, x 및 y는 본원에 정의된 바와 같다.

[0113] 임의의 구체예에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 동일할 수 있으며,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 F, Cl, CN,  $-C(O)-C_{1-10}$  알킬기,  $-CF_2-C_{1-10}$  알킬기, 그리고  $-CF_2-C_{1-10}$  할로알킬기로부터 선택되는 전자 끌는 기일 수 있다. 예를 들어 본 발명의 화합물에 관한 임의의 구체예는 하기 화학식 IVa, 화학식 IVb 또는 화학식 IVc에 의해 표시될 수 있으며,

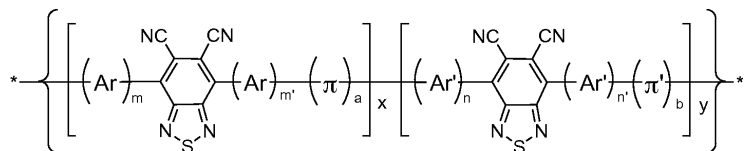
[0114] [화학식 IVa]



[0116] [화학식 IVb]



[0118] [화학식 IVc]

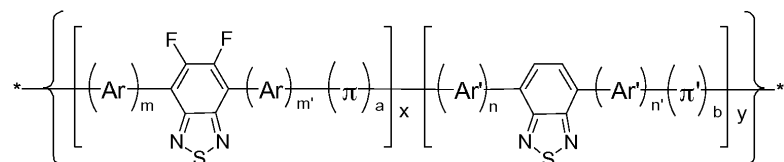


[0119]

[0120] 식중, Ar, Ar',  $\pi$ ,  $\pi'$ , m, m', n, n', a, b, x 및 y는 본원에 정의된 바와 같다.

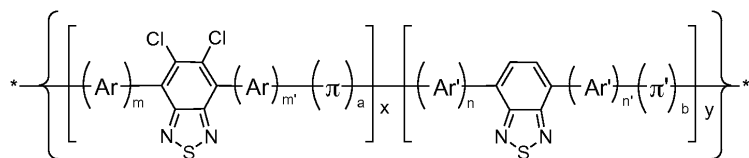
[0121] 몇몇 구체예에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일할 수 있고, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 동일할 수 있으나, R<sup>1</sup>/R<sup>2</sup>는 R<sup>3</sup>/R<sup>4</sup>와 상이하다. 예를 들어 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 F, Cl, CN, -C(O)-C<sub>1-10</sub> 알킬기, -CF<sub>2</sub>-C<sub>1-10</sub> 알킬기, 그리고 -CF<sub>2</sub>-C<sub>1-10</sub> 할로알킬기로부터 선택되는 전자 끄는 기일 수 있는 반면에; R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 H일 수 있다. 대안적으로, R<sup>1</sup>/R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>/R<sup>4</sup>는 상이한 전자 끄는 기일 수 있다. 그러므로, 예를 들어 본 발명의 화합물에 관한 임의의 구체예는 하기 화학식 IVd, 화학식 IVe 또는 화학식 IVf에 의해 표시될 수 있으며,

[0122] [화학식 IVd]



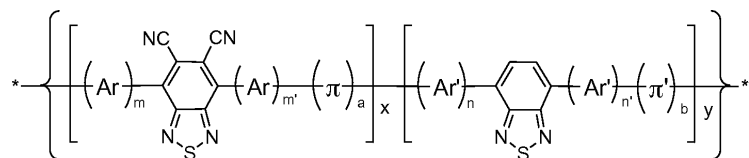
[0123]

[0124] [화학식 IVe]



[0125]

[0126] [화학식 IVf]

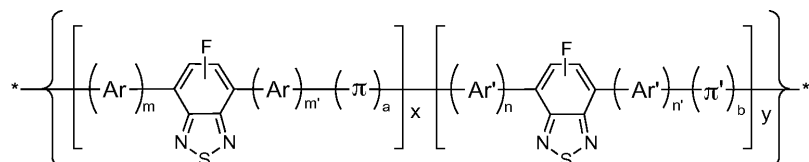


[0127]

[0128] 식중, Ar, Ar',  $\pi$ ,  $\pi'$ , m, m', n, n', a, b, x 및 y는 본원에 정의된 바와 같다.

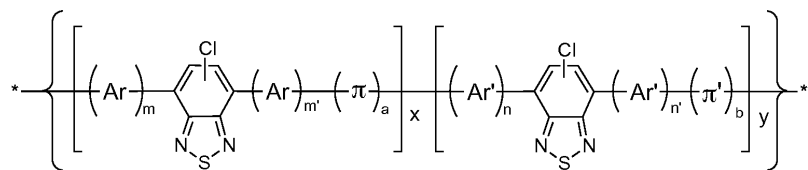
[0129] 몇몇 구체예에서, 전자 부족 바이사이클릭 헤테로아릴기는 단치환될 수 있다. 예를 들어 본 발명의 화합물에 관한 임의의 구체예는 하기 화학식 Va, 화학식 Vb, 화학식 Vc, 화학식 Vd, 화학식 Ve 또는 화학식 Vf에 의해 표시될 수 있으며,

[0130] [화학식 Va]



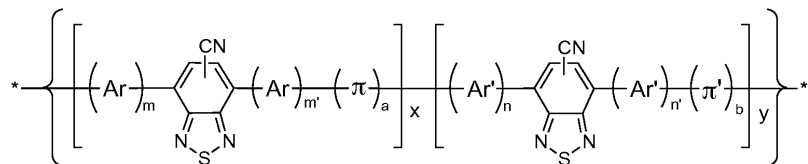
[0131]

[0132] [화학식 Vb]



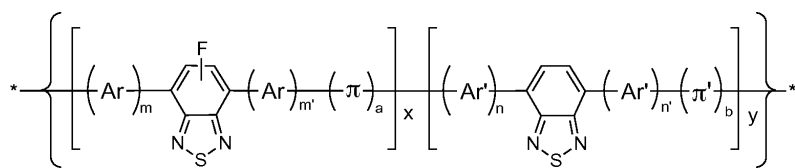
[0133]

[0134] [화학식 Vc]



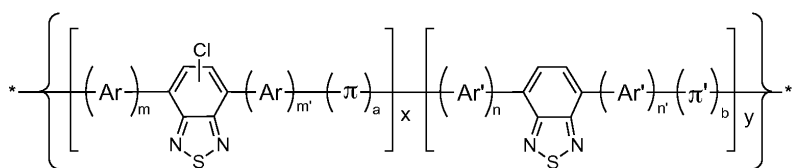
[0135]

[0136] [화학식 Vd]



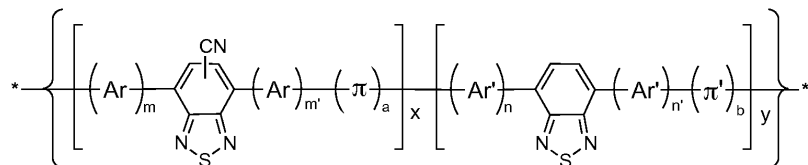
[0137]

[0138] [화학식 Ve]



[0139]

[0140] [화학식 Vf]

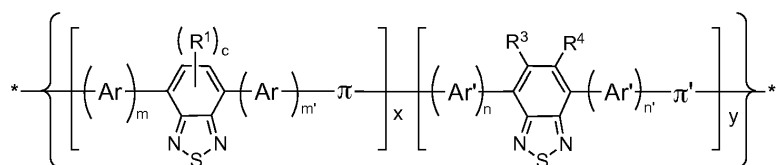


[0141]

[0142] 식중, Ar, Ar',  $\pi$ ,  $\pi'$ , m, m', n, n', a, b, x 및 y는 본원에 정의된 바와 같다.

[0143] 몇몇 구체예에서, 제1 단위와 제2 단위는 둘다 폴리아이클릭기를 포함할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 화합물에 관한 임의의 구체예는 하기 화학식 VI에 의해 표시될 수 있으며,

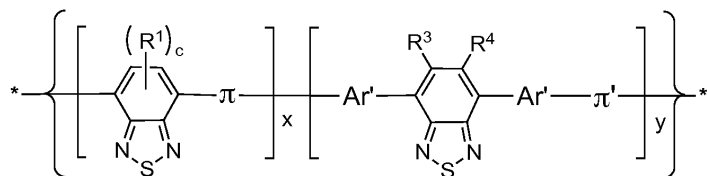
[0144] [화학식 VI]



[0145]

[0146] 식중, Ar, Ar',  $\pi$ ,  $\pi'$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ , c, m, m', n, n', x 및 y는 본원에 정의된 바와 같되, 다만, 제1 단위와 제2 단위는 한 가지 이상의 측면에서 상이하다. 예를 들어 Ar은 제1 단위에는 존재하지 않으며, 이 경우, 화합물은 하기 화학식 VIa에 의해 표시될 수 있으며,

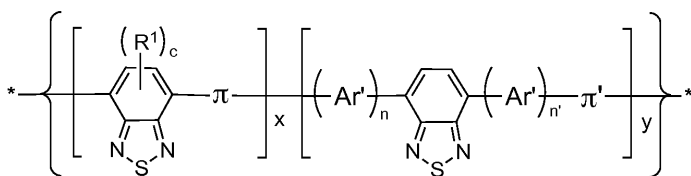
[0147] [화학식 VIa]



[0148]

[0149] 식중, Ar',  $\pi$ ,  $\pi'$ ,  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , c, x 및 y는 본원에 정의된 바와 같다. 임의의 구체예에서, 2,1,3-벤조티아디아졸 단위의 치환은 상이할 수 있다. 예를 들어 본원에 교시된 임의의 화합물은 하기 화학식 VIb에 의해 표시될 수 있으며,

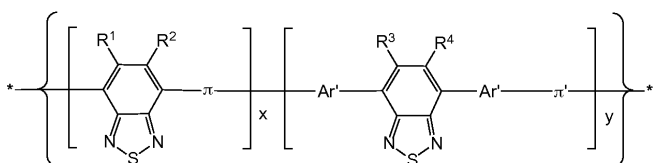
[0150] [화학식 VIb]



[0151]

[0152] 식중, Ar',  $\pi$ ,  $\pi'$ ,  $R^1$ , c, n, n', x 및 y는 본원에 정의된 바와 같다. 화학식 VI, 화학식 VIa 및 화학식 VIb 중 임의의 하나에 의해 표시되는 구체예에서,  $\pi$  및  $\pi'$ 는 동일하거나 상이하며,  $R^1$ 은 F 또는 Cl일 수 있다. 그러므로, 임의의 구체예는 하기 화학식 VIc에 의해 표시될 수 있으며,

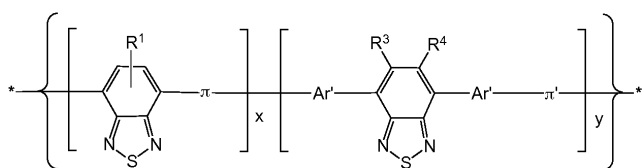
[0153] [화학식 VIc]



[0154]

[0155] 식중,  $R^1$  및  $R^2$ 는 F 및 Cl로부터 선택되며, Ar',  $\pi$ ,  $\pi'$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , x 및 y는 본원에 정의된 바와 같다. 몇몇 구체예에서, 제1 단위 및 제2 단위는 오로지 폴리사이클릭부( $\pi$  및  $\pi'$ )에 의해서만이 차이가 날 수 있다. 예를 들어 이와 같은 구체예에 관한 임의의 화합물은 하기 화학식 VIId에 의해 표시될 수 있으며,

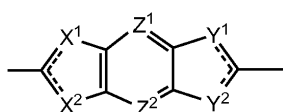
[0156] [화학식 VIId]



[0157]

[0158] 식중,  $R^1$ 은 F 및 Cl로부터 선택될 수 있고;  $\pi$  및  $\pi'$ 는 상이하게 임의 치환된 11원 내지 24원 폴리사이클릭 헤테로아릴기이며; Ar',  $R^3$ ,  $R^4$ , x 및 y는 본원에 정의된 바와 같다.

[0159] 다양한 구체예에서,  $\pi$  및  $\pi'$ 는 이하 화학식을 가지는, 임의 치환된 11원 내지 24원 폴리사이클릭 헤테로아릴기이며,



[0160]

[0161] 식중,

[0162]  $X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 S, O,  $NR^7$ , CH=CH 및  $CR^8$ 로부터 선택되며, 다만,  $X^1$  및  $X^2$  중 하나는 S, O, CH=CH 및  $NR^7$

로부터 선택되며,  $X^1$  및  $X^2$  중 다른 하나는  $CR^8$ 이고;

[0163]  $Y^1$  및  $Y^2$ 는 독립적으로 S, O,  $NR^7$ , CH=CH 및  $CR^8$ 로부터 선택되며, 다만,  $Y^1$  및  $Y^2$  중 하나는 S, O, CH=CH 및  $NR^7$ 로부터 선택되며,  $Y^1$  및  $Y^2$  중 다른 하나는  $CR^8$ 이고;

[0164]  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 독립적으로  $CR^9$ ,  $SiR^{10}R^{11}$ ,  $NR^{12}$  및 공유 결합으로부터 선택되며, 다만  $Z^1$  및  $Z^2$  중 하나 이상은  $CR^9$ ,  $SiR^{10}R^{11}$  또는  $NR^{12}$ 이며;

[0165]  $R^7$ 은 각각의 경우에 독립적으로 H 및  $C_{1-20}$  알킬기로부터 선택되고;

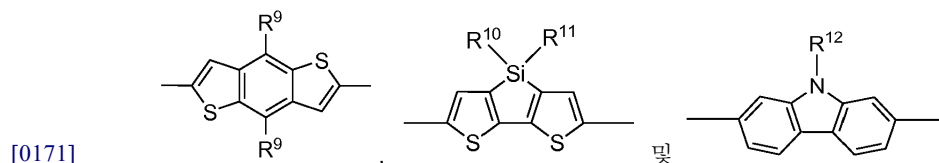
[0166]  $R^8$  및  $R^9$ 는 독립적으로 H,  $R^{12}$ ,  $OR^{12}$ ,  $SR^{12}$  또는 -Het- $R^{12}$ 로서, 여기서, 상기 -Het-는 2가의 5원 내지 8원 아릴 또는 헤테로아릴 기이며;

[0167]  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{1-20}$  알케닐기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택되고;

[0168]  $R^{12}$ 는 각각의 경우 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{1-20}$  알케닐기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택된다.

[0169] 임의의 구체예에서,  $\pi$  및  $\pi'$ 는 독립적으로 벤조디티오펜기, 실릴렌-비티오펜기, 카바졸릴기 및 디벤조실릴기(이 기들은 각각 본원에 개시된 바와 같이 임의 치환될 수 있음)로부터 선택되는 폴리사이클릭 헤테로아릴 기일 수 있다. 예를 들어 벤조디티오펜기, 실릴렌-비티오펜기, 카바졸릴기 및 디벤조실릴기는 1개, 2개, 3개 또는 4개의 가용화 기들에 의해 치환될 수 있다. 각각의 가용화 기는 6개 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 선형 또는 분지형 지방족기(예를 들어, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기 또는 알킬티오키)일 수 있다. 특정 구체예에서, 각각의 가용화기는 분지형  $C_{6-20}$  알킬기 또는 분지형  $C_{6-20}$  알콕시기일 수 있다.

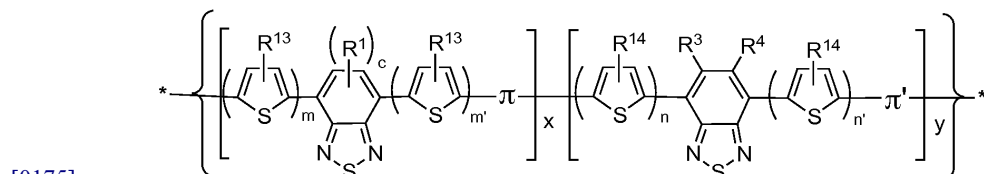
[0170] 그러므로, 임의의 구체예에서,  $\pi$  및  $\pi'$ 는 독립적으로 다음과 같은 것들로부터 선택될 수 있으며,



[0172] 식중,  $R^9$ 는  $C_{6-20}$  알킬기,  $-O-C_{6-20}$  알킬기,  $-O-C_{6-20}$  알케닐기,  $-O-C_{6-20}$  할로알킬기,  $-S-C_{6-20}$  알킬기,  $-S-C_{6-20}$  알케닐기,  $-S-C_{6-20}$  할로알킬기, -티에닐- $C_{6-20}$  알킬기, -티에닐- $C_{6-20}$  알케닐기 및 -티에닐- $C_{6-20}$  할로알킬기로부터 선택될 수 있고;  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 각각 독립적으로  $C_{6-20}$  알킬기,  $C_{6-20}$  알케닐기 및  $C_{6-20}$  할로알킬기로부터 선택될 수 있다.

[0173] 다양한 구체예에서, Ar 및 Ar'는 동일하거나 상이한, 임의 치환되는 페닐 또는 티에닐 기일 수 있다. 예를 들어 본원에 교시된 바에 의한 임의의 화합물은 하기 화학식 VII에 의해 표시될 수 있으며,

[0174] [화학식 VII]



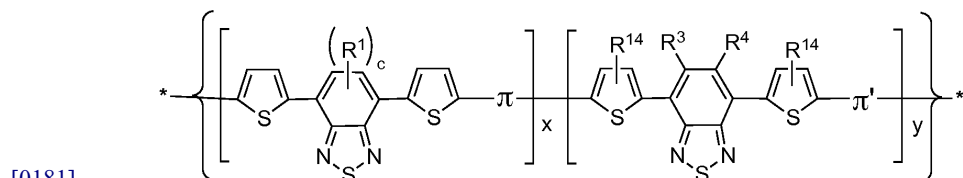
[0176] 식중,

[0177]  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 독립적으로 H,  $R^{15}$ ,  $OR^{15}$  및  $SR^{15}$ 로부터 선택되는데, 여기서, 상기  $R^{15}$ 는 각각의 경우에 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{1-20}$  알케닐기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택되고;

[0178]  $\pi$ ,  $\pi'$ ,  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $m'$ ,  $n$ ,  $n'$ ,  $x$  및  $y$ 는 본원에 정의된 바와 같다.

[0179] 화학식 VII에 의해 표시되는 구체예에서,  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 상이할 수 있다. 특히  $R^{13}$  및  $R^{14}$  중 하나가 H일 때,  $R^{13}$  및  $R^{14}$  중 다른 하나는  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{1-20}$  알콕시기 및  $C_{1-20}$  알킬티오기로부터 선택될 수 있다. 그러므로, 이와 같은 구체예에 따른 임의의 화합물은 하기 화학식 VIIa에 의해 표시될 수 있으며,

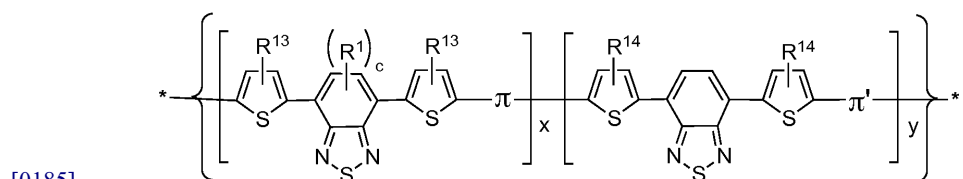
[0180] [화학식 VIIa]



[0182] 식중,  $R^{14}$ 는  $R^{15}$ ,  $OR^{15}$  및  $SR^{15}$ 로부터 선택될 수 있는데, 여기서, 상기  $R^{15}$ 는  $C_{1-20}$  알킬기이고; 상기  $\pi$ ,  $\pi'$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $x$  및  $y$ 는 본원에 정의된 바와 같다. 몇몇 구체예에서,  $R^1$ 은 F 및 Cl로부터 선택될 수 있다. 임의의 구체예에서,  $R^3$  및  $R^4$ 는  $R^1$ 과 동일할 수 있다. 대안적인 구체예에서,  $R^3$  및  $R^4$ 는 H일 수 있다.

[0183] 몇몇 구체예에서, Ar 및 Ar'는 둘다 동일하게 치환된 티에닐기일 수 있으며, 제1 단위 및 제2 단위는  $R^1$  및  $R^3$  및  $R^4$  간 차이를 바탕으로 보았을 때 서로 상이할 수 있다. 그러므로, 본원에 교시된 임의의 화합물은 하기 화학식 VIIb에 의해 표시될 수 있으며,

[0184] [화학식 VIIb]



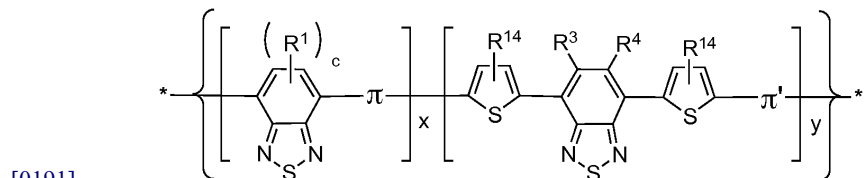
[0186] 식중,

[0187]  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 동일할 수 있으며,  $R^{15}$ ,  $OR^{15}$  및  $SR^{15}$ 로부터 선택될 수 있는데, 여기서, 상기  $R^{15}$ 는  $C_{1-20}$  알킬기이고;

[0188]  $\pi$ ,  $\pi'$ ,  $R^1$ ,  $c$ ,  $x$  및  $y$ 는 본원에 정의된 바와 같다.

[0189] 몇몇 구체예에서, 제1 단위 및 제2 단위 중 하나만이 임의 치환된 티에닐기를 포함한다. 예를 들어 임의의 화합물은 하기 화학식 VIIc에 의해 표시될 수 있으며,

[0190] [화학식 VIIc]

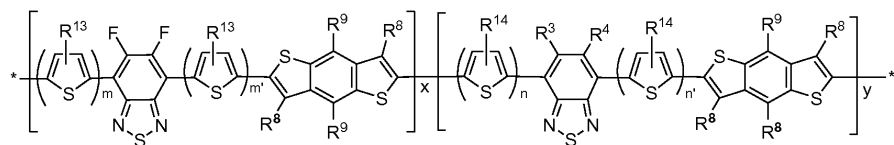


[0192] 식중,  $R^{14}$ 는  $R^{15}$ ,  $OR^{15}$  및  $SR^{15}$ 로부터 선택될 수 있는데, 여기서, 상기  $R^{15}$ 는  $C_{1-20}$  알킬기이고;  $\pi$ ,  $\pi'$ ,  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $c$ ,  $x$  및  $y$ 는 본원에 정의된 바와 같다. 몇몇 구체예에서,  $R^3$  및  $R^4$ 는  $R^1$ 과 동일할 수 있다. 다른 구체예에서,  $R^3$  및  $R^4$ 는 H일 수 있다.

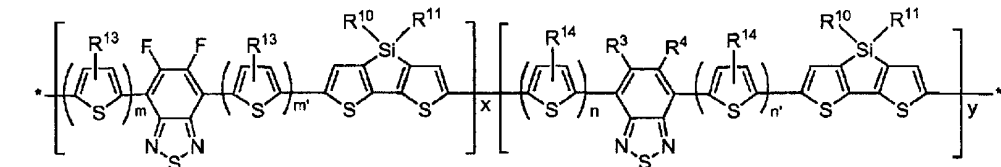
[0193] 몇몇 구체예에서,  $\pi$  및  $\pi'$ 는 하나 이상의 가용화기에 의해 치환되는, 본원에 개시된 바와 같은 폴리사이클릭 부일 수 있다. 이를 예시하기 위한, 본원에 교시된 바에 의한 임의의 화합물은 하기 화학식 VIIIa, 화학식

VIIIb 또는 화학식 VIIIc에 의해 표시될 수 있으며,

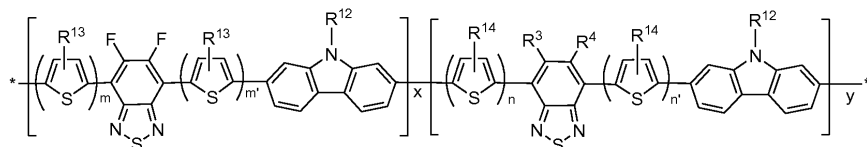
[화학식 VIIIa]



[화학식 VIIIb]



[화학식 VIIIc]



식중,

$R^8$  및  $R^9$ 는 독립적으로 H,  $R^{15}$ ,  $OR^{15}$ ,  $SR^{15}$  또는  $-Het-R^{15}$  인데, 여기서, 상기  $-Het-$ 는 2가의 5원 내지 8원 아릴 또는 헤테로아릴 기이되, 다만,  $R^8$  및  $R^9$  중 하나 이상은 H가 아니고;

$R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{1-20}$  알케닐기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택되며;

$R^{12}$ 는 각각의 경우 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{1-20}$  알케닐기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택되고;

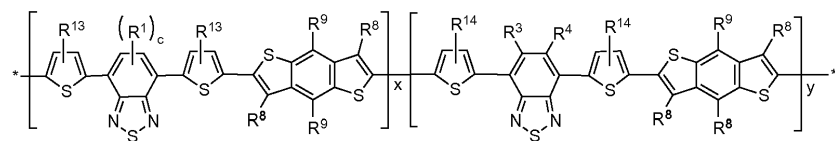
$R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 독립적으로 H,  $R^{15}$ ,  $OR^{15}$  및  $SR^{15}$ 로부터 선택되며;

$R^{15}$ 는 각각의 경우 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬기,  $C_{1-20}$  알케닐기 및  $C_{1-20}$  할로알킬기로부터 선택되고;

$R^3$ ,  $R^4$ , m, m', n, n', x 및 y는 본원에 정의된 바와 같다.

예를 들어 화학식 VIIIa에 있어서,  $R^8$  및  $R^9$  중 하나는 분지형  $C_{6-20}$  알콕시기일 수 있으며,  $R^8$  및  $R^9$  중 다른 하나는 H일 수 있다. 화학식 VIIIb에 있어서,  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 독립적으로 분지형  $C_{6-20}$  알킬기일 수 있고, 화학식 VIIIc에 있어서,  $R^{12}$ 는 분지형  $C_{6-20}$  알킬기일 수 있다. 제1 단위 및 제2 단위는 다음과 같은 측면들 중 하나에 있어서 상이할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 임의 치환된 티에닐기는 오로지 제1 단위에만 존재할 수 있지만, 제2 단위에는 존재할 수 없다(즉, m 및 m'는 0이고, n 및 n'는 1임). 몇몇 구체예에서, 상기 단위들은 둘다 하기 화학식 IX에 의해 표시되는, 임의 치환된 티에닐기를 포함할 수 있으며,

[화학식 IX]

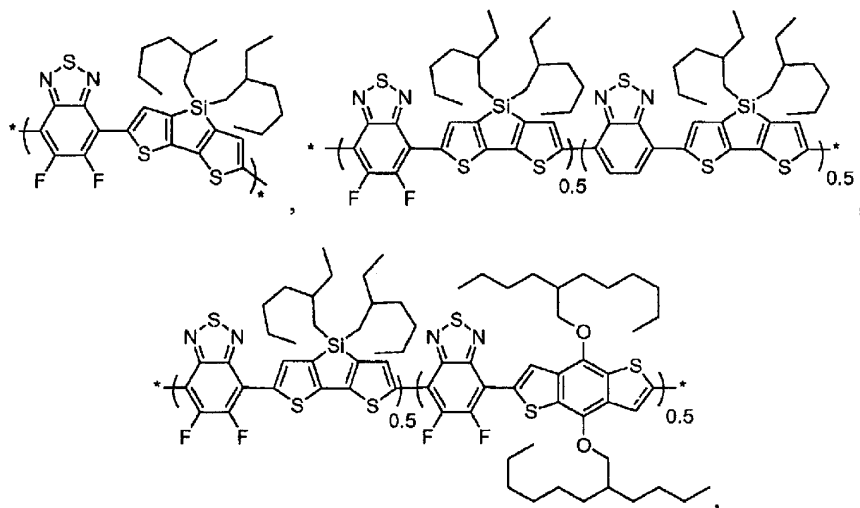


식중,  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ , c, x 및 y는 본원에 정의된 바와 같다. 이와 같은 구체예에서, Ar 및 Ar'는

둘다 동일하게 치환된 티에닐기이지만(즉,  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 동일),  $R^3$  및  $R^4$ 는 H일 수 있다. 몇몇 구체예에서,  $R^3$  및  $R^4$ 는  $R^1$ 과 동일할 수 있다(예를 들어, F 또는 Cl). 이와 같은 구체예에서, Ar 및 Ar'는 상이하게 치환된 티에닐기이다(예를 들어,  $R^{14}$ 는  $C_{6-20}$  알킬기일 수 있으며,  $R^{13}$ 은 H일 수 있다).

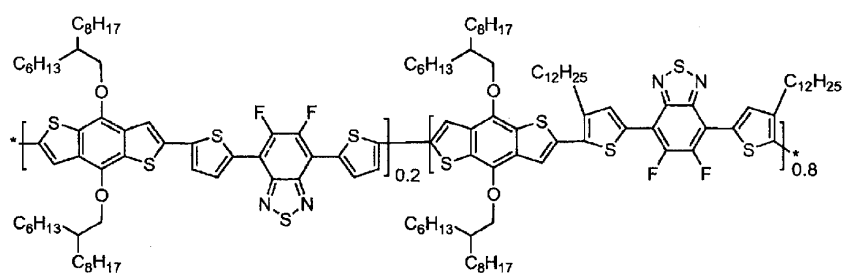
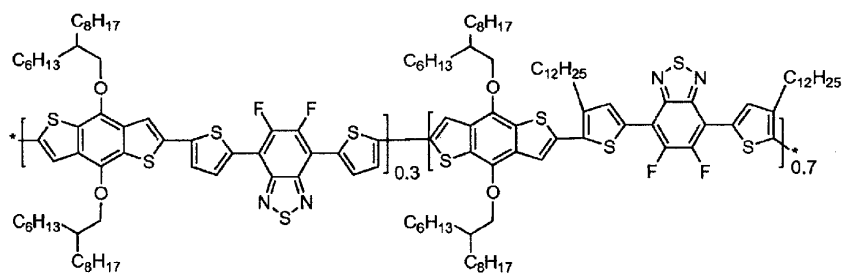
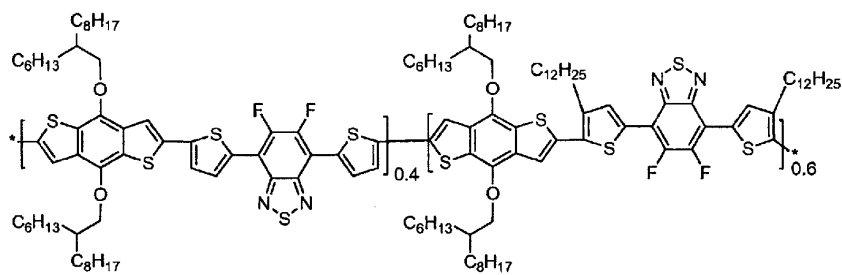
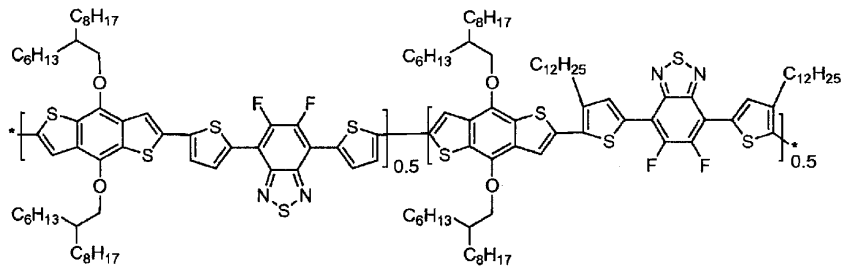
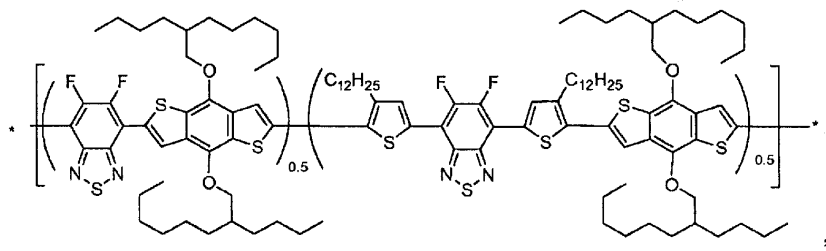
[0211] 본원에 제공된 화학식들 중 임의의 것에 있어서, 제1 단위와 제2 단위는 상이할 수 있으며, 상기 2개의 단위는 랜덤 방식으로 반복될 수 있다. 2개의 단위의 몰 분율은 약 0.05 내지 약 0.95일 수 있는데, 예를 들어 약 0.1 내지 약 0.9, 약 0.2 내지 약 0.8, 약 0.3 내지 약 0.7 또는 약 0.4 내지 약 0.6일 수 있다. 임의의 구체예에서, 본 발명의 중합체는 제1 단위를 제2 단위의 몰 분율과 동일한 몰 분율로 포함할 수 있다(즉,  $x = y = 0.5$ ).

[0212] 본원에 교시된 바에 의한 예시적 중합체로서는 다음과 같은 것들을 포함한다.

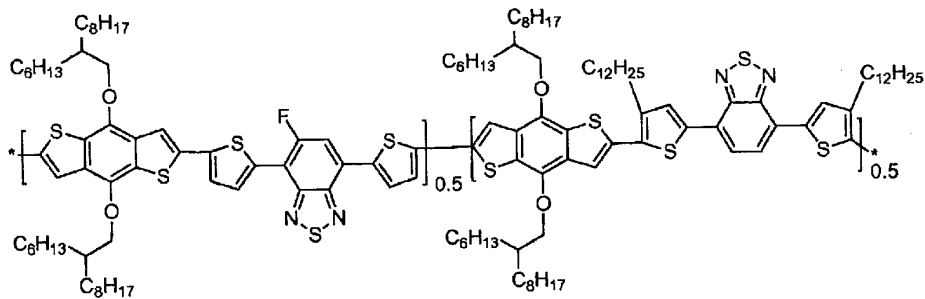
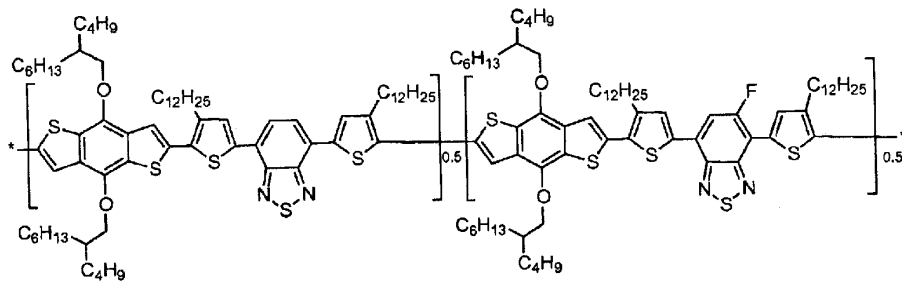
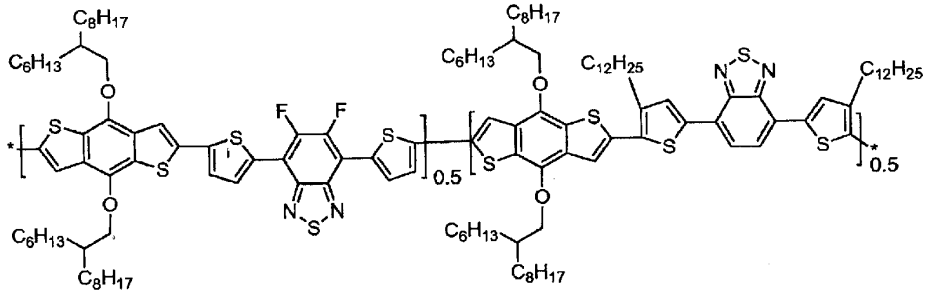
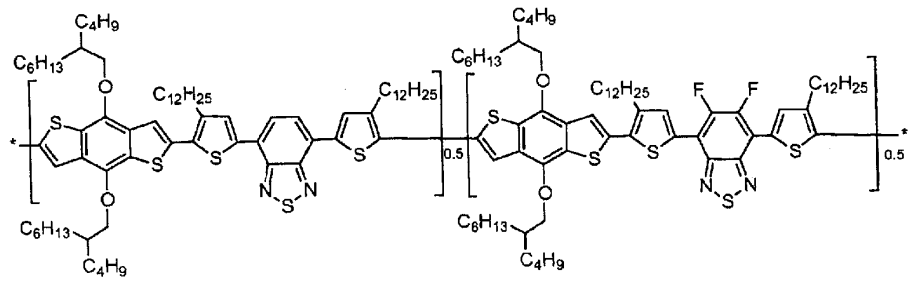


[0213]





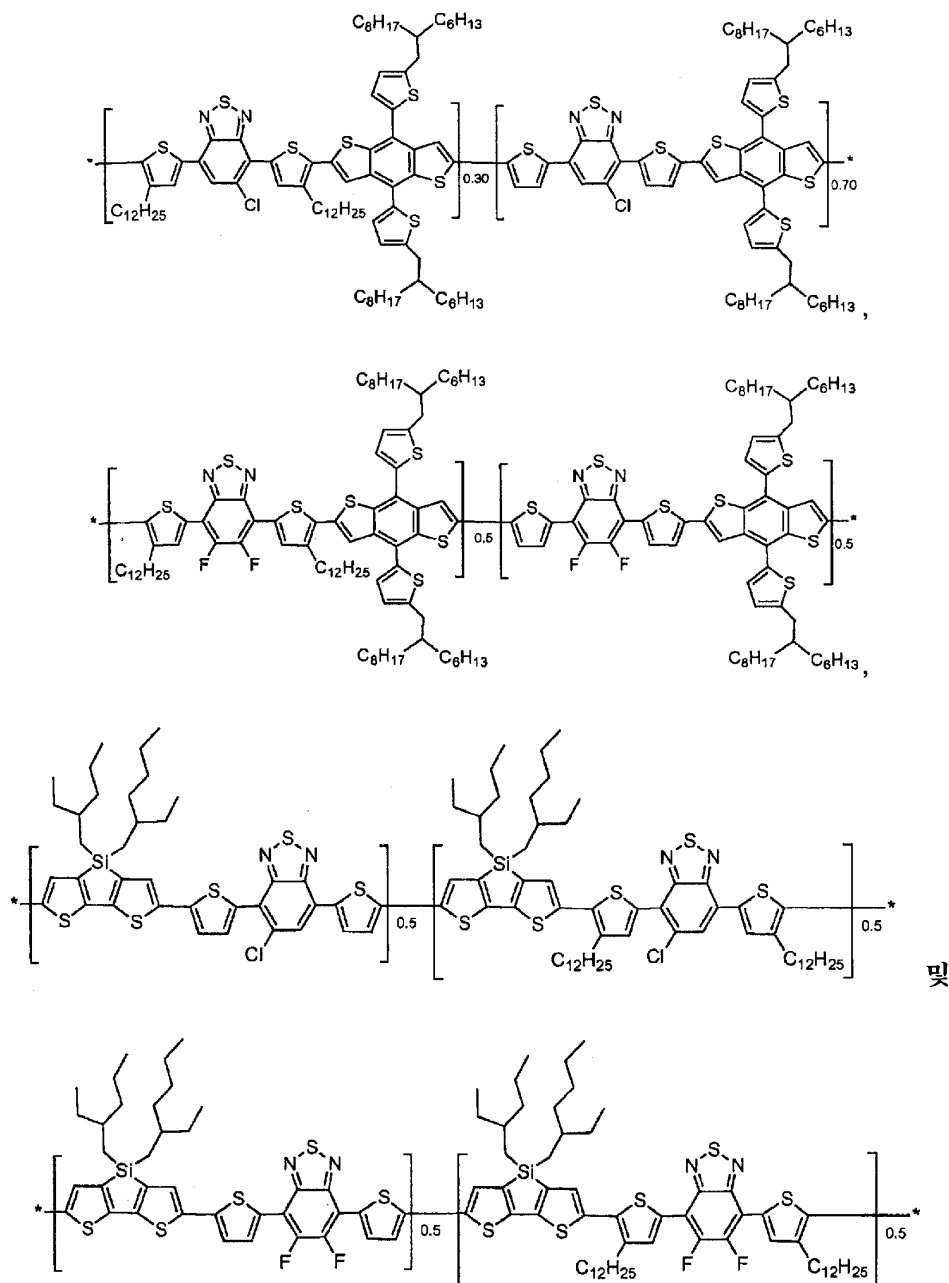
[0214]



[0215]







[0217]

[0218]

본 교시내용의 화합물 및 본 화합물을 유도하는 단량체는 실시예에 기재된 절차와 유사한 절차에 따라 제조될 수 있다. 특별히, 스틸레(Stille) 커플링 또는 스즈키(Suzuki) 커플링 반응은,  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼, 원소 분석, 및/또는 GPC 측정값으로부터 확인될 경우, 높은 분자량을 갖는 본 교시내용에 따른 공중합체성 화합물을 높은 수율( $\geq 75\%$ ) 및 순도로 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0219]

대안적으로, 본 화합물은 상업적으로 입수가 가능한 출발 물질, 문헌에 공지된 화합물로부터, 또는 다른 쉽게 제조되는 중간체를 경유하여, 당분야의 숙련가에게 공지된 표준 합성 방법 및 절차를 사용하여 제조될 수 있다. 유기 분자의 제조 및 작용기 변형 및 조작을 위한 표준 합성 방법 및 절차는 관련 과학 문헌으로부터 또는 그 분야의 표준(standard) 텍스트북으로부터 쉽게 수득될 수 있다. 통상적인 또는 바람직한 공정 조건(즉, 반응 온도, 시간, 반응물의 몰 비율, 용매, 압력 등)이 제공된 경우, 달리 지시되지 않는 한 다른 공정 조건 또한 사용될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 최적 반응 조건은 사용되는 특정 반응물 또는 용매에 따라 달라질 수 있지만, 이러한 조건은 일상적인 최적화 절차에 의해 당분야의 숙련가에 의해 결정될 수 있다. 유기 합성 분야의 숙련가라면 제시된 합성 단계의 성질 및 순서가 본원에 기재된 화합물의 형성을 최적화할 목적을 위해 달라질 수 있다.

[0220]

본원에 기재된 공정은 당분야에 공지된 임의의 적합한 방법에 따라 모니터링될 수 있다. 예를 들어, 생성물 형

성은 분광분석 수단, 예를 들어 핵자기 공명 분광법(NMR, 예를 들어,  $^1\text{H}$  또는  $^{13}\text{C}$ ), 적외선 분광법(IR), 흡광/발광 분광법(예를 들어, UV-가시광선), 질량 분광분석(MS)에 의해, 또는 크로마토그래피, 예를 들어 고압 액체 크로마토그래피(HPLC), 기체 크로마토그래피(GC), 겔-투과 크로마토그래피(GPC), 또는 박층 크로마토그래피(TLC)에 의해 모니터링될 수 있다.

[0221] 본원에 기재된 반응 또는 공정은 유기 합성 분야의 숙련가에 의해 쉽게 선택될 수 있는 적합한 용매중에서 실행될 수 있다. 적합한 용매는 통상적으로 반응이 수행되는 온도, 즉 용매의 어는점 내지 용매의 비점 사이의 범위일 수 있는 온도에서 반응물, 중간체 및/또는 생성물과 실질적으로 비반응성이다. 제공된 반응은 하나의 용매 또는 하나 보다 많은 용매의 혼합물에서 수행될 수 있다. 특정 반응 단계에 따라서, 특정 반응 단계에 적합한 용매가 선택될 수 있다.

[0222] 본원에 개시된 특정 구체예는 주위 조건에서 안정적이고("주위 안정성") 보편적 용매중에서 가용성일 수 있다. 본원에 사용될 경우, 어떤 화합물을 반도체 물질로서 혼입한 트랜지스터가 그 화합물이 주위 조건, 예를 들어, 공기, 주위 온도, 및 습도에 일정 기간에 걸쳐 노출될 때 대략 그의 초기 측정값으로 유지되는 캐리어 이동성을 나타낼 경우, 그 화합물은 전기적으로 "주위 안정성" 또는 "주위 조건에서 안정성"인 것으로 고려될 수 있다. 예를 들어, 본 교시내용에 따른 화합물은, 그 화합물을 혼입한 트랜지스터가 주위 조건, 예를 들어 공기, 습도 및 온도에 3일, 5일 또는 10일 동안 노출된 후 그의 초기 값으로부터 20% 이상 또는 10% 이상 달라지지 않는 캐리어 이동성을 나타낸다면, 그 화합물은 주위 안정성으로 기재될 수 있다. 또한, 상응하는 필름의 광 흡수가 주위 조건, 예를 들어 공기, 습도 및 온도에 3일, 5일 또는 10일 동안 노출된 후 그의 초기 값으로부터 20% 이상 달라지지 않는다면(바람직하게는 10% 이상 달라지지 않는다면), 그 화합물은 주위 안정성으로 고려될 수 있다.

[0223] 본원에 사용될 경우, 화합물은 0.1 mg 이상의 화합물이 1 mL의 용매에 용해될 수 있는 경우 용매에 가용성인 것으로 고려될 수 있다. 보편적인 유기 용매의 예로는 석유 에테르; 아세토니트릴; 방향족 탄화수소, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 및 메시틸렌; 케톤, 예를 들어 아세톤, 및 메틸 에틸 케톤; 에테르, 예를 들어 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 비스(2-메톡시에틸) 에테르, 디에틸 에테르, 디-이소프로필 에테르, 및 t-부틸 메틸 에테르; 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 부탄올, 및 이소프로필 알코올; 지방족 탄화수소, 예를 들어 헥산; 에스테르, 예를 들어 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 포메이트, 에틸 포메이트, 이소프로필 아세테이트, 및 부틸 아세테이트; 아마이드, 예를 들어 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드; 설폭사이드, 예를 들어 디메틸설폭사이드; 할로젠화된 지방족 및 방향족 탄화수소, 예를 들어 디클로로메탄, 클로로포름, 에틸렌 클로라이드, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 및 트리클로로벤젠; 및 사이클릭 용매(cyclic solvent), 예를 들어 사이클로헥산, 사이클로헥사논, 및 2-메틸피롤리돈이 포함된다.

[0224] 본 화합물은 용액 가공 기법 뿐만 아니라 다른 더 고가의 공정, 예를 들어 증착을 사용하여 다양한 제품으로 제작될 수 있다. 다양한 용액 가공 기법은 유기 전자공학과 함께 사용되었다. 보편적인 용액 가공 기법으로는, 예를 들어, 스핀 코팅, 드롭 캐스팅, 대역 캐스팅(zone casting), 침지 코팅, 블레이드 코팅, 또는 분사가 포함된다. 용액 가공 기법의 또 다른 예는 인쇄이다. 본원에 사용될 경우, "인쇄"는 비접촉 공정, 예를 들어 잉크젯 인쇄, 미소분산 등, 및 접촉 공정, 예를 들어 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소그래프 인쇄, 리소그래프 인쇄, 패드 인쇄, 미소접촉 인쇄 등을 포함한다.

[0225] 본 교시내용의 화합물은 반도체 물질을 제조하기 위해 단독으로 또는 다른 화합물과 조합되어 사용될 수 있고(예를 들어, 조성물 및 복합물), 이는 결국 다양한 제품, 구조물, 및 장치를 제작하기 위해 사용될 수 있다. 몇몇 구체예에서, 본 교시내용의 하나 이상의 화합물을 혼입한 반도체 물질은 p형 반도체 활성, 양극성 활성, 흡광, 및/또는 발광을 나타낼 수 있다.

[0226] 따라서, 본 교시내용은 추가로 반도체 물질을 제조하는 방법을 제공한다. 이 방법은 액체 매질, 예를 들어 용매 또는 용매들의 혼합물에 용해되거나 분산된 하나 이상의 본원에 개시된 화합물을 포함하는 조성물(예를 들어, 용액 또는 분산액)을 제조하는 단계, 기판 상에 조성물을 침착시켜 반도체 물질 전구체를 제공하는 단계, 및 반도체 전구체를 가공(예를 들어, 가열)하여 본원에 개시된 화합물을 포함하는 반도체 물질(예를 들어, 광활성층)을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 다양한 구체예에서, 액체 매질은 유기 용매, 무기 용매, 예를 들어 물, 또는 이의 조합일 수 있다. 몇몇 구체예에서, 조성물은 독립적으로 점도 조절제, 세정제, 분산제, 결합제, 화합제, 경화제, 개시제, 보습제, 소포제, 습윤제, pH 변형제, 살생물제, 및 살균제로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제 및/또는 중합체(예를 들어, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리-알파-메틸스티렌, 폴리이소부텐, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트 등)는 분산제, 결합제, 화합제, 및/또는 소포제로서 포함될 수 있다. 몇몇 구체예에서, 침착 단계는 인쇄, 예를 들어 잉크젯 인쇄 및 다양한 접촉 인

쇄 기법(예를 들어, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 패드 인쇄, 리소그래프 인쇄, 플렉소그래프 인쇄, 및 미소접촉 인쇄 등)에 의해 수행될 수 있다. 다른 구체예에서, 침착 단계는 스핀 코팅, 드롭 캐스팅, 대역 캐스팅, 침지 코팅, 블레이드 코팅, 또는 분사에 의해 수행될 수 있다.

[0227] 본원에 개시된 화합물을 사용하는 광학 장치, 광전자 장치, 및 전자 장치, 예를 들어 박막 반도체, 광전지 소자, 광검출기, 유기 발광 장치, 예를 들어 유기 발광 트랜지스터(OLET)를 비롯한 다양한 제품은, 이를 제조하는 방법과 마찬가지로 본 교시내용의 범주내에 속한다. 본 화합물은 이들 장치의 제작 및/또는 사용시 가공 및 조작 이점을 제공할 수 있다.

[0228] 예를 들어, 제품, 예를 들어 본원에 기재된 다양한 장치는, 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 광활성 성분을 포함하는 광학 또는 광전자 장치일 수 있고, 이때 광활성 성분은 본 교시내용의 화합물을 포함한다.

[0229] 다양한 구체예에서, 광학 또는 광전자 장치는 태양 전지, 특히, 벌크 헤테로접합 태양 전지로서 형성될 수 있다. 본 교시내용의 화합물은 광범위한 광학 흡수 및/또는 조정된 산화환원 특성 및 벌크 캐리어 이동성을 나타낼 수 있어서, 이들이 상기 적용분야에 바람직하도록 만든다. 다양한 구체예에서, 본 교시내용에 따른 벌크 헤테로접합 태양 전지는 본 교시내용의 화합물을 공여체 물질로서 및 수용체 물질을 광활성 층으로서 포함하는 블렌드 물질(예를 들어, 블렌딩된 필름)을 혼입할 수 있다. 가장 최첨단 장치에서 블렌딩된 필름의 두께는 약 100nm 이하로 제한되지만(양호한 장치 성능을 수득하기 위해), 발명자들은 광범위한 두께 범위의 본원에 기재된 공중합체로부터 제조된 필름, 구체적으로 약 100nm 이하의 두께를 갖는 박막, 뿐만 아니라 약 200nm 초과 두께를 갖는 필름에 의해서 필적할만한 성능을 관찰하였다.

[0230] 통상적인 수용체 물질은 풀러렌-기재 화합물을 포함한다. 본 교시내용에서 유용한 풀러렌은 넓은 범위의 크기를 가질 수 있다(분자 당 탄소 원자의 수). 본원에서 "풀러렌"이라는 용어는 순수 탄소의 다양한 케이지-유사 분자, 예를 들어 버크미니스터풀러렌(Buckminsterfullerence)(C<sub>60</sub>) "버키볼(bucky ball)" 및 관련된 "구형(spherical)" 풀러렌 뿐만 아니라, 탄소 나노튜브(nanotube)를 포함한다. 풀러렌은, 예를 들어, C<sub>20</sub> 내지 C<sub>1000</sub>의 당분야에 공지된 화합물로부터 선택될 수 있다. 특정 구체예에서, 풀러렌은 C<sub>60</sub> 내지 C<sub>96</sub>으로부터 선택될 수 있다. 특정 구체예에서, 풀러렌은 C<sub>60</sub> 또는 C<sub>70</sub>, 예를 들어 C<sub>60</sub>-[6,6]-페닐-C<sub>61</sub>-부티르산 메틸 에스테르(C<sub>60</sub>-PCBM) 또는 C<sub>70</sub>-PCBM일 수 있다. 몇몇 구체예에서, 화학적으로 변형된 풀러렌이 사용될 수 있지만, 단 변형된 풀러렌은 수용체-유형 및 전자 이동성 특징을 보유해야 한다. 다른 수용체 물질이 풀러렌 대신 사용될 수 있지만, 단 이들은 필요한 수용체 유형 및 전자 이동성 특징을 가져야 한다. 예를 들어, 수용체 물질은 다양한 유기 소분자, 중합체, 탄소 나노튜브, 또는 무기 입자(양자점, 양자 로드(quantum rod), 양자 트리포드(quantum tripod), TiO<sub>2</sub>, ZnO 등)일 수 있다.

[0231] 본 교시내용에 따른 광활성 성분은 하나 이상의 본 화합물 및 수용체 화합물, 예를 들어 풀러렌(예를 들어, PCBM)의 혼합물을 포함하는 용액 또는 분산액으로부터 침착된 블렌딩된 막으로서 제조될 수 있다. 수용체 화합물에 대한 본 중합체의 비율은 중량 기준으로 약 10:1 내지 약 1:10일 수 있고; 예를 들어, 약 5:1 내지 약 1:5, 약 3:1 내지 약 1:3, 또는 약 2:1 내지 약 1:2이다. 광활성 층은 또한 중합체성 결합체를 포함할 수 있고, 이는 약 5 내지 약 95중량%로 존재할 수 있다. 중합체성 결합체는, 예를 들어, 폴리스티렌(PS), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)로부터 선택된 반결정질 중합체일 수 있다.

[0232] 도 1은 본 교시내용의 하나 이상의 화합물을 공여체 및/또는 수용체 물질로서 혼입할 수 있는 벌크 헤테로접합 유기 태양 전지의 대표적 구조를 예시한다. 도시된 바와 같이, 대표적인 태양 전지는 일반적으로 기판(20), 애노드(22), 캐소드(26), 및 본 교시내용의 하나 이상의 화합물을 전자 공여체(p-채널) 및/또는 전자 수용체(n-채널) 물질로서 혼입할 수 있는 애노드와 캐소드 사이의 광활성 층(24)을 포함한다. 몇몇 구체예에서, 임의적인 평활 층이 애노드와 광활성 층 사이에 존재할 수 있다.

[0233] 기판은, 예를 들어, 유리 또는 가요성 기판(예를 들어, 플라스틱)일 수 있다. 전극은 금속 또는 투명한 전도 산화물, 예를 들어 인듐 주석 산화물(ITO), 갈륨 인듐 주석 산화물(GITO), 및 아연 인듐 주석 산화물(ZITO)로 구성될 수 있다. 예를 들어, 캐소드는 알루미늄 또는 칼슘으로 구성될 수 있지만, 애노드는 ITO로 구성될 수 있다.

[0234] 다양한 구체예에서, 임의적인 평활 층은 애노드와 광활성 층 사이에 존재할 수 있다. 예를 들어, 평활 층은 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT), 또는 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜:폴리스티렌-셀포네이트(PEDOT:PSS)의 필



를 포함할 수 있다.

- [0235] 특정 구체예에서, 본 개시내용에 따른 태양 전지는 인듐 주석 산화물(ITO)로 제조된 전극 층(애노드)이 위에 적용된 투명한 유리 기판을 포함할 수 있다. 이러한 전극 층은 비교적 거친 표면을 가질 수 있고, 중합체, 통상적으로 도핑을 통해 전기 전도성이 되는 PEDOT:PSS로 제조된 평활 층은 전극 층의 상부에 적용되어 그의 표면 형태를 향상시킬 수 있다. 기타 다른 유사한 중간층들은, 소자의 기계적, 화학적 및/또는 전자적 특성을 개선하기 위해, 임의로는 애노드와 광활성층 사이에 존재할 수 있다. 광활성 층은 일반적으로 상기 기재된 바와 같은 2가지 성분으로 제조될 수 있고, 예를 들어, 약 100 nm 내지 수  $\mu\text{m}$ 의 층 두께를 가질 수 있다. 대향 전극이 적용되기 이전에(캐소드), 유전성 전이 층이 광활성 층 상에 적용될 수 있다. 이러한 전이 층은 알칼리 할로게나이드, 예를 들어, LiF로 제조될 수 있고, 진공하에 증착될 수 있다. 또한, 애노드와 유사하게, 기타 다른 유사한 중간층들은, 소자의 기계적, 화학적 및/또는 전자적 특성을 개선하기 위해, 임의로는 광활성층과 캐소드 사이에 존재할 수 있다.
- [0236] 본 교시내용의 또 다른 양태는 본 교시내용의 하나 이상의 반도체 물질을 혼입하는 유기 발광 트랜지스터 또는 유기 발광 다이오드(OLED)의 제작 방법에 관한 것이다. 예를 들어, OLED에서, 본 교시내용의 하나 이상의 화합물은 전자-수송 및/또는 방출 및/또는 정공-수송 물질로서 사용될 수 있다. OLED는 일반적으로 기질, 투명한 애노드(예를 들어, ITO), 캐소드(예를 들어, 금속), 및 본 교시내용의 하나 이상의 화합물을 정공-수송(p-채널) 및/또는 방출 및/또는 전자-수송(n-채널) 물질로서 혼입할 수 있는 하나 이상의 유기 층을 포함한다. 본 화합물이 정공 수송, 전자 수송, 및 방출 특성들 중 단지 1개 또는 2개의 특성을 갖는 구체예에서, 본 화합물은 남은 필요한 특성 또는 특성들을 갖는 하나 이상의 추가의 유기 화합물로 블렌딩될 수 있다.
- [0237] 다른 구체예에서, 제품은 제1 전극, 제2 전극, 및 제1 전극 및 제2 전극과 접촉된 반도체 성분을 포함하는 전자 또는 광전자 장치(예를 들어, 유기 발광 트랜지스터)일 수 있고, 이때 반도체 성분은 본 교시내용의 화합물을 포함한다. 이들 장치는 본 교시내용의 반도체 성분(또는 반도체 물질) 및 기판 성분 및/또는 유전체 성분을 갖는 복합물을 포함할 수 있다. 기판 성분은 도핑된 규소, 인듐 주석 산화물(ITO), ITO-코팅된 유리, ITO-코팅된 폴리이미드 또는 다른 플라스틱, 알루미늄 또는 다른 금속 단독 또는 중합체나 다른 기판상에 코팅된 금속, 도핑된 폴리티오펜 등으로부터 선택될 수 있다. 유전체 성분은 무기 유전체 물질, 예를 들어 다양한 산화물(예를 들어,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ), 유기 유전체 물질, 예를 들어 다양한 중합체성 물질(예를 들어, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리할로에틸렌, 폴리아크릴레이트), 및 자가-조립된 초격자(superlattice)/자가-조립된 나노유전체(SAS/SAND) 물질(예를 들어, 전체 개시내용이 본원에 참고로 인용된 문헌[Yoon, M-H. et al., *PNAS*, 102(13): 4678-4682(2005)]에 기재된 바와 같음), 뿐만 아니라 하이브리드 유기/무기 유전체 물질(예를 들어, 전체 개시내용이 본원에 참고로 인용된 미국 특허 출원 일련번호 제11/642,504호에 기재됨)로부터 제조될 수 있다. 몇몇 구체예에서, 유전체 성분은 미국 특허 출원 일련 번호 제11/315,076호, 제60/816,952호, 및 제60/861,308호(이의 전체 개시내용은 본원에 참고로 인용됨)에 기재된 가교결합된 중합체 블렌드를 포함할 수 있다. 복합물은 또한 하나 이상의 전기 접촉부를 포함할 수 있다. 소오스(source), 드레인(drain), 및 게이트 전극에 적합한 물질로는 금속(예를 들어, Au, Al, Ni, Cu), 투명한 전도성 산화물(예를 들어, ITO, IZO, ZITO, GZO, GIO, GITO), 및 전도성 중합체(예를 들어, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리(스티렌설포네이트)(PEDOT:PSS), 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤(PPy))이 포함된다. 본원에 기재된 하나 이상의 복합물은 상기 기재된 바와 같은 다양한 유기 전자, 광학, 및 광전자 장치, 예를 들어 유기 광전지(OPV) 및 유기 발광 트랜지스터(OLET) 내에 구현될 수 있다.
- [0238] 하기 실시예는 본 교시내용을 추가로 예시하고 이의 이해를 가능하게 하기 위해 제공되고, 본 발명을 어떠한 방식으로도 제한하려는 것이 아니다.
- [0239] 모든 시약은 상업적 공급업체로부터 구입되었고 별도의 지시가 없는 한 추가의 정제없이 사용되었다. 구체적으로, 유전체 및 반도체 제형을 위해 사용되는 디옥산, 디클로로벤젠(DCB), 클로로포름( $\text{CHCl}_3$ ), 및 다른 염소처리된 탄화수소(CHC)는 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)로부터 구입되었고, 사용 전에 증류하였다. 무수 테트라하이드로퓨란(THF)을 Na/벤조페논으로부터 증류하였다. 종래의 쉘렌크(Schlenk) 기법을 사용하였고, 별도의 지시가 없는 한 반응을  $\text{N}_2$  하에 수행하였다. 4,7-비스(4-도데실-2-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸[Yue et al., *Macromolecules*, 42: 6510-6518 (2009)] 및 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸[Moule et al., *Chem. Mater.*, 20: 4045-4050 (2008)]은 문헌에 개시된 방법에 따라서 제조되었다.
- [0240] 몇몇 경우에 특성 평가 데이터를  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, 및/또는 원소 분석에 의해 제공하였다. NMR 스펙트럼은 이노

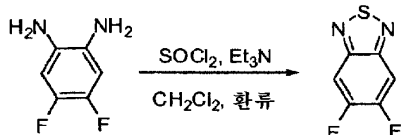


바(Inova) 500 NMR 분광광도계( $^1\text{H}$ , 500 MHz) 상에서 기록하였다. 원소 분석을 미드웨스트 마이크로랩, 엘엘씨(Midwest Microlab, LLC)에 의해 수행하였다. 중합체 분자량을 THF중에서 실온하에 폴리스티렌 표준물에 대하여 워터스(Waters) GPC 시스템(워터스 펌프 510) 상에서 결정하였다.

#### [0241] 실시예 1 - 단량체의 합성

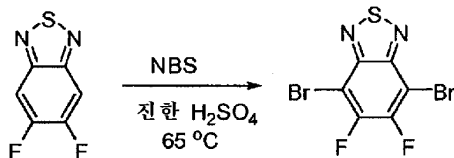
[0242] 실시예 1A: 4,7-디브로모-5,6-디플루오로벤조[1,2,5]티아디아졸의 제조

[0243] 단계 1: 5,6-디플루오로벤조[1,2,5]티아디아졸



[0245] 실온에서 디클로로메탄(80ml) 중 4,5-디플루오로벤젠-1,2-디아민(2.0g, 0.014mmol) 및 트리에틸아민(7.8ml, 0.056mmol) 용액에  $\text{SOCl}_2$ (4.04ml, 0.055mmol)을 적가하였다. 생성된 반응 혼합물을 환류하에 밤새도록 가열하였다. 이후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 나서, 여기에 물을 조심스럽게 첨가하여 상기 혼합물을 급랭시켰다. 생성된 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하고 나서,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 에서 건조한 다음, 회전 증발기 상에서 농축한 결과, 미정제 화합물이 백색 고체로서 생성되었다. 미정제 생성물을 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 헥산)에 의해 정제한 결과, 5,6-디플루오로벤조[1,2,5]티아디아졸이 백색 결정질의 고체로서 생성되었다(1.4g, 수율 = 58%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  500MHz):  $\delta$ : 7.76 (t, 2H,  $J$  = 8.5 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  154.94, 154.78, 152.86, 152.70, 150.89, 150.85, 150.81, 106.26, 106.21, 106.14, 106.09. ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2\text{N}_2$ )에 대한 분석 산정치: C, 41.86; H, 1.17; N, 16.27. 실측치: C, 41.41; H, 1.22; N, 15.87. m.p: 64-65°C.

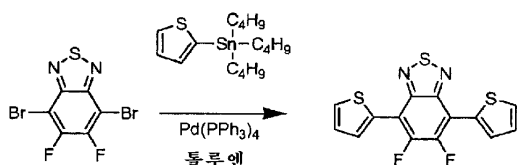
[0246] 단계 2: 4,7-디브로모-5,6-디플루오로벤조[1,2,5]티아디아졸



[0248] 실온에서 진한  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (30ml) 중 5,6-디플루오로벤조[1,2,5]티아디아졸(500mg, 2.9mmol) 용액에 NBS(2.07g, 11.62mmol)를 일부씩 첨가하였다. 생성된 용액을 2시간 동안 55°C로 가열하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 나서, 이를 얼음 물 혼합물에 첨가하고 여과한 결과, 미정제 생성물로서 백색 고체가 생성되었다. 상기 미정제 생성물을 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 클로로포름)에 의해 정제한 결과, 4,7-디브로모-5,6-디플루오로벤조[1,2,5]티아디아졸이 백색 고체로서 생성되었다(0.35g, 수율 = 36%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  500MHz): 피크 미검출.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  152.95, 152.78, 150.87, 150.69, 148.88, 148.86, 99.49, 99.43, 99.37, 99.30, 99.20, ( $\text{C}_6\text{Br}_2\text{F}_2\text{N}_2$ )에 대한 분석 산정치: C, 21.84; H, 0.00; N, 8.49; Br, 48.43. 실측치: C, 22.01; H, 0.20; N, 8.26; Br, 48.69. m.p: 148-149°C.

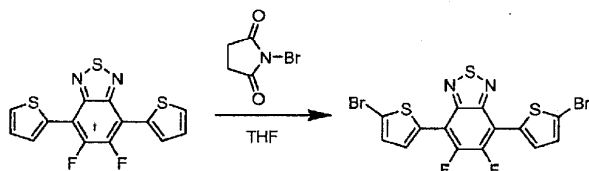
[0249] 실시예 1B: 4,7-비스-(5-브로모-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로벤조[1,2,5]티아디아졸의 제조

[0250] 단계 1: 5,6-디플루오로-4,7-디-티오펜-2-일-벤조[1,2,5]티아디아졸



[0252] 4,7-디브로모-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(0.29g, 1mmol), 트리부틸-티오펜-2-일-스탄난(0.86g, 2.3mmol) 및  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (20mg)를 50ml들이 슐랭크 플라스크(Schlenk flask)에 넣어 혼합하였다. 이 시스템에 진공을 걸어준 다음, 아르곤으로 역충전(backfilling)하고 나서(3 사이클), 여기에 무수 톨루엔 20ml를 첨가하였다. 이 혼합물을 105℃에서 4일 동안 가열하였다. 반응물을 냉각한 후, 용매를 회전 증발법으로 제거하였다. 생성물을 대상으로 실리카 겔 컬럼(용리액 = 톨루엔/헥산(v/v, 1/2))으로 추가 정제한 다음, 헥산/이소-프로판올 혼합물로부터 재결정화하였다. 이 재결정화된 물질을 진공 하에서 건조한 결과, 최종 생성물(0.276g, 수율 = 93.0%)이 적색의 바늘형 결정으로서 생성되었다.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  8.33 (d × d, 2H,  $J = 4.0 \text{ Hz} \times 1.0 \text{ Hz}$ ),  $\delta$  7.66 (d × d, 2H,  $J = 5.5 \text{ Hz} \times 1.0 \text{ Hz}$ ),  $\delta$  7.30 (d × d, 2H,  $J = 5.5 \text{ Hz} \times 4.0 \text{ Hz}$ ).

[0253] 단계 2: 4,7-비스-(5-브로모-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸

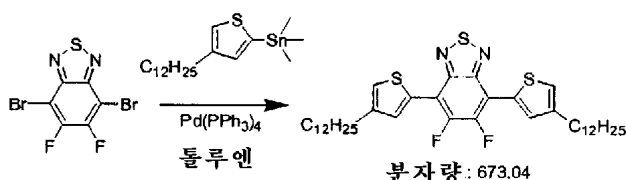


[0254]

[0255] 100ml들이 슐랭크 플라스크에 5,6-디플루오로-4,7-디-티오펜-2-일-벤조[1,2,5]티아디아졸(0.276g, 0.820mmol)을 첨가하였다. 이 시스템에 5분 동안 아르곤을 플러싱(flushing)한 다음, 무수 THF 25ml를 첨가하였다. 빛이 존재하지 않는 조건 하에서 NBS(0.292g, 1.641mmol)를 일부씩 첨가하고, 이때 생성된 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하였다. 여기에 디클로로메탄(100ml)을 첨가한 다음, 유기층을 염수로 3회 세정하고 나서, 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 건조하였다. 용매를 제거한 다음 톨루엔/이소-프로판올 혼합물로부터 재결정화한 결과, 생성물(0.15g, 수율 = 36.5%)이 생성되었다.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  8.06 (d, 2H,  $J = 4.0 \text{ Hz}$ ),  $\delta$  7.25 (d, 2H,  $J = 4.0 \text{ Hz}$ ).

[0256] 실시예 1C: 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸의 제조

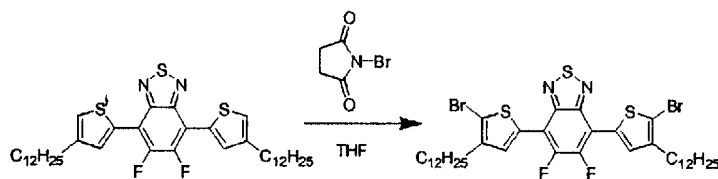
[0257] 단계 1: 4,7-비스-(4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸



[0258]

[0259] 4,7-디브로모-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(0.33g, 1mmol), (4-도데실-티오펜-2-일)-트리메틸-스탄난(1.04g, 2.5mmol) 및  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (20mg)를 50ml들이 슐랭크 플라스크 내에서 혼합하였다. 이 시스템에 진공을 걸어준 다음, 아르곤으로 역충전시키고 나서(3 사이클), 여기에 무수 톨루엔 20ml를 첨가하였다. 이 혼합물을 105℃에서 3일 동안 가열하였다. 반응물을 냉각한 후, 회전 증발법으로 용매를 제거하였다. 실리카 겔 컬럼[용리액 = 톨루엔/헥산(v/v, 1/4)] 및 헥산/이소-프로판올 혼합물로부터의 재결정화로 생성물을 추가 정제하였다. 이 생성물을 진공 하에서 건조한 결과, 최종 생성물(0.60g, 수율 = 89.5%)이 적색 바늘형 결정으로서 생성되었다.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  8.15 (d, 2H,  $J = 1.0 \text{ Hz}$ ),  $\delta$  7.23 (d, 2H,  $J = 1.0 \text{ Hz}$ ),  $\delta$  2.74 (t, 4H,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ ),  $\delta$  1.73 (m, 4H),  $\delta$  1.29 (m, 18H),  $\delta$  0.90 (t, 6H, 7.0 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  150.8, 148.9, 143.7, 132.3, 131.2, 124.0, 111.7, 31.97, 30.60, 30.52, 29.74, 29.72, 29.70, 29.67, 29.53, 29.42, 29.39, 22.75, 14.19.

[0260] 단계 2: 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸

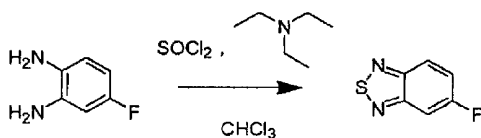


[0261]

[0262] 100ml들이 술랭크 플라스크에 5,6-디플루오로-4,7-디-티오펜-2-일-벤조[1,2,5]티아디아졸(0.361g, 0.536mmol)을 첨가하였다. 이 시스템을 5분 동안 아르곤으로 플러싱한 다음, 여기에 무수 THF 30ml를 첨가하였다. 빛이 존재하지 않는 조건 하에서 NBS(0.196g, 1.18mmol)를 일부씩 첨가한 다음, 이때 생성된 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하였다. 디클로로메탄(100ml)을 첨가하고 나서, 유기층을 염수로 3회 세정한 다음, 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조하였다. 생성물(0.15g, 수율 = 36.5%)을 실리카 겔 컬럼(용리액 = 헥산)으로 추가 정제한 후, 용매를 제거하고 톨루엔/이소-프로판올 혼합물로부터 재결정을 실시한 결과, 최종 생성물(0.30g, 수율 = 67.4%)이 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 7.99 (s, 2H), δ 2.69 (t, 4H, J = 7.5 Hz), δ 1.69 (m, 4H), δ 1.28 (m, 18H), δ 0.90 (t, 6H, 7.0 Hz).

[0263] 실시예 1D: 4,7-디브로모-5-플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸의 제조

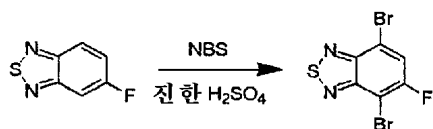
[0264] 단계 1: 5-플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸



[0265]

[0266] 4-플루오로-벤젠-1,2-디아민(2.5g, 19.8mmol)을 50ml들이 술랭크 플라스크에 첨가하였다. 이 시스템을 아르곤으로 플러싱한 다음, 여기에 클로로포름 200ml를 첨가하고 나서, 트리에틸아민(11.05ml, 79.3mmol)을 첨가하였다. 이를 실온에서 10분 동안 교반한 결과 투명한 용액이 생성된 것이 관찰되었다. 여기에 염화 티오닐(5.18g, 43.6mmol)을 적가하였다. 이 혼합물을 5시간 동안 환류 하에 가열한 후, 다시 이를 실온으로 냉각하였다. 유기층을 염수(100ml)로 세정한 다음, 무수 MgSO<sub>4</sub>로 추가 건조하였다. 용매를 제거한 후, 생성물을 실리카 겔 컬럼(용리액 = 헥산/디클로로메탄(v/v, 1/2))으로 정제하였다. 이를 진공 하에서 건조하여 용매를 제거한 결과 무색의 오일(1.35g, 수율 = 44.3%)이 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 7.93 (d × d, 1H, J = 9.0 Hz × 5.0 Hz), δ 7.56 (d × d, 1H, J = 9 Hz × 2.5 Hz), δ 7.38 (m, 1H).

[0267] 단계 2: 4,7-디브로모-5-플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸

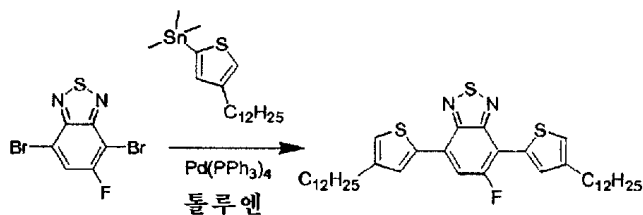


[0268]

[0269] 5-플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(1.35g, 8.75mmol)을 50ml들이 술랭크 플라스크에 첨가하였다. 이 시스템을 아르곤으로 플러싱하고 나서, 여기에 진한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60ml를 첨가한 결과, 투명한 용액이 생성되는 것이 관찰되었다. 빛이 존재하지 않는 조건 하에 NBS(6.23g, 35.0mmol)를 일부씩 첨가하였다. 이 혼합물을 2시간 동안 65℃로 가열하였다. 이 혼합물을 파쇄된 얼음에 부어 반응을 종결시켰다. 아세트산 에틸로 생성물을 추출한 다음, 이를 포화 NaHSO<sub>3</sub>로 세정하고 나서, 실리카 겔 컬럼(용리액 = 헥산/디클로로메탄(v/v, 2/3))으로 정제하였다. 헥산/이소-프로판올 혼합물로부터 재결정화한 결과, 최종 생성물로서 백색 바늘형 결정이 0.82g 생성되었다(수율 = 29.7%). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 161.16, 159.13, 152.80, 150.34, 123.80, 114.07, 98.33.

[0270] 실시예 1E: 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5-플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸의 제조

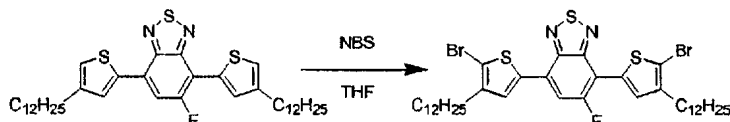
[0271] 단계 1: 4,7-비스-(4-도데실-티오펜-2-일)-5-플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸



[0272]

[0273] 4,7-디브로모-5-플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(0.82g, 2.63mmol), (4-도데실-티오펜-2-일)-트리메틸-스탄난(2.72g, 6.57mmol) 및 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(50mg)를 100ml들이 술랭크 플라스크 내에서 혼합하였다. 이 시스템에 진공을 걸어주고 나서, 아르곤으로 역충전한 후(3 사이클), 여기에 무수 톨루엔 50ml를 첨가하였다. 이 혼합물을 105℃에서 3일 동안 가열하였다. 반응물을 냉각한 후, 회전 증발법으로 용매를 제거하였다. 실리카 겔 컬럼(용리액 = 디클로로메탄/헥산(v/v, 1/4))으로 생성물을 추가 정제하였다. 진공 하에서 건조하여 용매를 제거한 결과, 최종 생성물(0.81g, 수율 = 47.0%)이 적색 분말로서 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 8.03 (d, 1H, J = 1.0 Hz), δ 7.92 (d, 1H, J = 1.0 Hz), δ 7.67 (d, 1H, J = 15.0 Hz), δ 7.08 (d, 1H, J = 1.0 Hz), δ 7.02 (d, 1H, J = 1.0 Hz), δ 2.63 (m, 4H), δ 1.63 (m, 4H), δ 1.26 (m, 18H), δ 0.81 (t, 6H, 7.0 Hz).

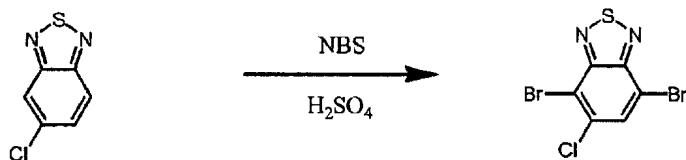
[0274] 단계 2: 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5-플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸



[0275]

[0276] 100ml들이 술랭크 플라스크에 4,7-비스-(4-도데실-티오펜-2-일)-5-플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(0.81g, 0.536mmol)을 첨가하였다. 이 시스템을 아르곤으로 플러싱한 후(5분), 여기에 무수 THF 40ml를 첨가하였다. 빛이 존재하지 않는 조건 하에서 NBS(0.451g, 2.53mmol)를 일부씩 첨가한 후, 이때 생성된 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하였다. 용매를 제거한 후, 실리카 겔 컬럼(용리액 = 헥산)으로 생성물을 추가 정제하였다. 용매를 제거하고, 디클로로메탄/에탄올 혼합물로부터 재결정화한 결과, 최종 생성물(0.87g, 수율 = 87.0%)이 적색 바늘로서 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 7.99 (s, 1H), δ 7.79 (s, 1H), δ 7.69 (d, 1H, J = 12.5 Hz), δ 2.67 (m, 4H), δ 1.69 (m, 4H), δ 1.28 (m, 18H), δ 0.90 (m, 6H).

[0277] 실시예 1F: 4,7-디브로모-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸의 제조

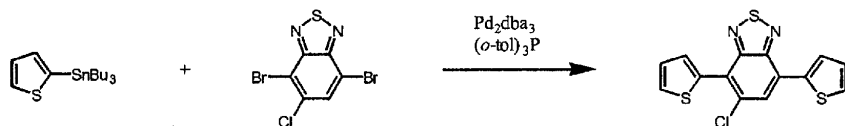


[0278]

[0279] 5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(0.50g, 2.93mmol)을 진한 황산(15ml) 중에 용해하였다. 여기에 N-브로모숙신이미드(1.56g, 8.79mmol)를 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 실온에서 18시간 동안 교반하고 나서, 1시간 동안 50℃로 가열하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 나서, 얼음물(100ml)에 부었다. 이 혼합물을 클로로포름으로 추출한 결과, 유기층이 분리되었는데, 이를 MgSO<sub>4</sub>로 건조하였다. 용매를 제거하고 나서, 잔류물을 크로마토그래피(클로로포름)로 정제한 결과, 4,7-디브로모-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(658mg, 68%)이 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ : 7.95 (s, 1H).

[0280] 실시예 1G: 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸의 제조

[0281] 단계 1: 4,7-비스(2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸

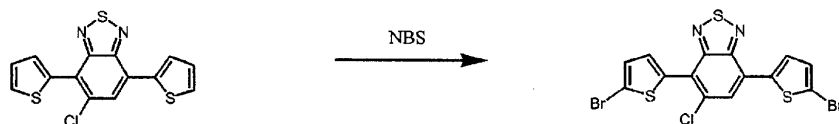


[0282]

[0283] 4,7-디브로모-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(300mg, 0.193mmol), 2-(트리부틸스타니)티오펜(852mg, 2.28mmol), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>(10.5mg, 0.0114mmol) 및 P(o-tol)<sub>3</sub>(27.8mg, 0.0913mmol)을 술텁크 플라스크에 넣었다. 이 플라스크를 탈기시킨 다음, 아르곤으로 역충전하였다(3회). 여기에 무수 톨루엔(30ml)을 첨가한 다음, 반응물을 18시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 나서, 용매를 제거하였다. 잔류물을 크로마토그래피(1/5, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/헥산)로 정제한 결과, 4,7-비스(2-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸(107mg, 35%)이 생성되었다.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 8.14 (dd, J = 3.7, 1.1 Hz, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.77 (dd, J = 3.7, 1.1 Hz, 1H), 7.61 (dd, J = 5.1, 1.2 Hz, 1H), 7.52 (dd, J = 5.1, 1.1 Hz, 1H), 7.25 (m, 2H).

[0284] 단계 2: 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸

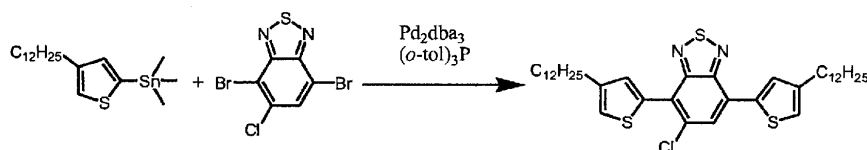


[0285]

[0286] 4,7-비스(2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(104mg, 0.311mmol)을 클로로포름(50ml) 중에 용해하였다. 여기에 아세트산(20ml) 및 N-브로모숙신이미드(110.6mg, 0.621mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하였다. 용매를 제거한 다음, 잔류물을 물로 세정하고 나서, 건조하였다. 미정제 생성물을 클로로포름 중에 용해하고 나서, 이를 짧은 실리카 겔 컬럼에 통과시켰다. 용매를 제거하고 나서, 잔류물을 클로로포름/에탄올로부터 결정화한 결과, 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(110mg, 72%)이 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 7.88 (s, 1H), 7.82 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.20 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 4.0 Hz, 1H).

[0287] 실시예 1H: 4,7-비스(5-브로모-4-도데실-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸의 제조

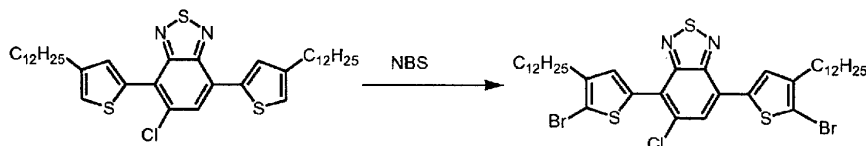
[0288] 단계 1: 4,7-비스(4-도데실-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸



[0289]

[0290] 4,7-디브로모-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(300mg, 0.193mmol), 2-(트리메틸스타닐)-4-도데실-티오펜(1.14g, 2.74mmol), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>(12.5mg, 0.0137mmol) 및 P(o-tol)<sub>3</sub>(33.37mg, 0.110mmol)를 술텁크 플라스크내에 넣었다. 이 플라스크를 탈기시킨 후, 아르곤으로 3회 역충전하였다. 여기에 무수 톨루엔(30ml)을 첨가한 다음, 반응물을 18시간 동안 130℃로 가열하였다. 이 반응물을 실온으로 냉각하고 나서 용매를 제거하였다. 잔류물을 크로마토그래피(1/10, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/헥산)로 정제한 결과, 4,7-비스(4-도데실-2-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸(107mg, 17%)이 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 7.98 (d, J = 1.2 Hz, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.60 (d, J = 1.3 Hz, 1H), 7.18 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 2.70 (q, J = 7.9, 4H), 1.70 (m, 4H), 1.34 (m, 36H), 0.88 (t, J = 7.9, 6H).

[0291] 단계 2: 4,7-비스(5-브로모-4-도데실-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸

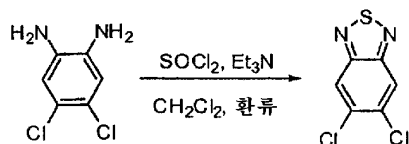


[0292]

[0293] 4,7-비스(4-도데실-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(105.5mg, 0.157mmol)을 클로로포름(50ml) 중에 용해하였다. 여기에 아세트산(50ml)과 N-브로모숙신이미드(55.9mg, 0.314mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하였다. 여기에 물(100ml)을 첨가하고 나서, 이 혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 유기층이 분리되었는데, 이를 10% NaOH 수용액으로 세정한 다음, 물로 다시 세정하고 나서 MgSO<sub>4</sub>로 건조하였다. 진공 하에서 용매를 제거한 다음, 잔류물을 크로마토그래피(용리액 = 디클로로메탄/헥산 1:20)로 정제한 결과, 4,7-비스(5-브로모-4-도데실-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(102mg, 78%)이 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 7.85 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 2.65 (q, J = 7.9, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.34 (m, 36H), 0.87 (t, J = 7.9, 6H).

[0294] 실시예 11: 4,7-디브로모-5,6-디클로로벤조[1,2,5]티아디아졸의 제조

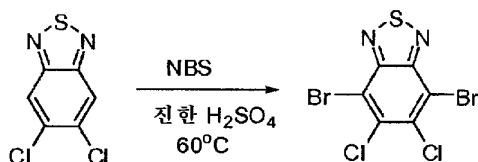
[0295] 단계 1: 5,6-디클로로벤조[1,2,5]티아디아졸



[0296]

[0297] 실온에서 디클로로메탄(120ml) 중 4,5-디클로로벤젠-1,2-디아민(3.0g, 0.017mol) 및 트리에틸아민(9.45ml, 0.068mol) 용액에 SOCl<sub>2</sub>(4.92ml, 0.068mol)를 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 20시간 동안 환류 하에 가열하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 물로 조심스럽게 급랭시켰다. 생성된 혼합물을 디클로로메탄으로 추출한 후, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시키고 나서, 회전 증발기 상에서 농축한 결과, 미정제 화합물로서 진한 색의 고체가 생성되었다. 미정제 화합물을 대상으로 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, CHCl<sub>3</sub>)로 정제한 결과, 회백색의 결정질 고체로서 5,6-디클로로벤조[1,2,5]티아디아졸(2.35g, 수율 = 68%)이 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ: 8.19 (t, 2H, J = 8.5 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 153.07, 135.28, 121.51. (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S)에 대한 분석 산정치: C, 35.14; H, 0.98; N, 13.66. 실측치: C, 35.08; H, 1.01; N, 13.56. m.p: 108-110°C.

[0298] 단계 2: 4,7-디브로모-5,6-디클로로벤조[1,2,5]티아디아졸



[0299]

[0300] 실온에서 진한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(60ml) 중 5,6-디클로로벤조[1,2,5]티아디아졸(1.0g, 4.88mmol) 용액에 NBS(3.47g, 19.5mmol)를 일부씩 첨가하였다. 생성된 용액을 7시간 동안 60°C로 가열하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 다음, 얼음 물 혼합물에 첨가하고 나서, 여과한 결과, 미정제 생성물로서 백색 고체가 생성되었다. 미정제 생성물을 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 클로로포름)로 정제한 결과, 백색 고체인 4,7-디브로모-5,6-클로로벤조[1,2,5]티아디아졸(0.95g, 수율 = 54%)이 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz): 피크 미검출.

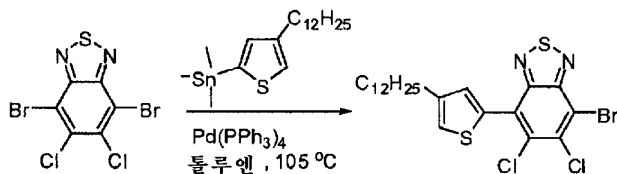
<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 151.29, 136.39, 114.94. (C<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S)에 대한 분석 산정치: C, 19.86; H, 0.00;



N, 7.72. 실측치: C, 20.33; H, 0.20; N, 7.67. m.p: 190-191°C.

[0301] 실시예 1J: 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디클로로-벤조[1,2,5]티아디아졸의 제조

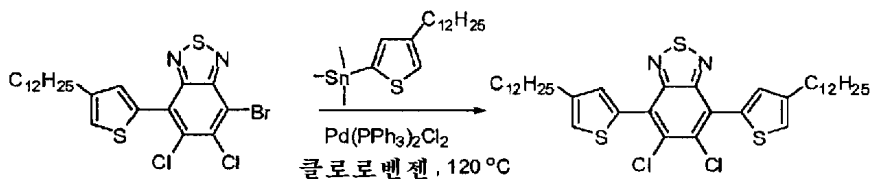
[0302] 단계 1: 4-(4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디클로로-7-브로모-벤조[1,2,5]티아디아졸



[0303]

[0304] 4,7-디브로모-5,6-디클로로-벤조[1,2,5]티아디아졸(0.86g, 2.37mmol), (4-도데실-티오펜-2-일)-트리메틸-스탄난(2.26g, 5.45mmol) 및 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(54.8mg)를 100ml들이 술랭크 플라스크에 넣었다. 이 시스템을 대상으로 진공-질소 사이클을 3회 수행하고 나서, 무수 톨루엔 40ml를 첨가하였다. 이 혼합물을 2일 동안 105°C로 가열하였다. 2일 경과후, (4-도데실-티오펜-2-일)-트리메틸-스탄난을 1.2g 더 넣었으며, 또한 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>도 50mg 더 넣은 다음, 반응 혼합물을 105°C에서 2일 더 교반하였다. 반응물을 냉각하고 나서, 용매를 회전 증발법으로 제거하였다. 생성물을 실리카 겔 컬럼(용리액 = 클로로포름/헥산(v/v, 1/1))으로 정제하였다. 진공 하에서 건조한 결과, 황색 고체인 최종 생성물(530mg, 수율 = 42%)이 생성되었다. 추가의 어떠한 정제 및 특성 규명 단계를 수행하지 않고 화합물을 다음 단계에 직접 사용하였다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 7.47 (d, 1H, J = 1.0 Hz), 7.22 (d, 1H, J = 1.0 Hz), 2.71 (t, 2H, J = 8.0 Hz), 1.70 (m, 2H), 1.26 (m, 18H), 0.89 (t, 3H, 7.0 Hz).

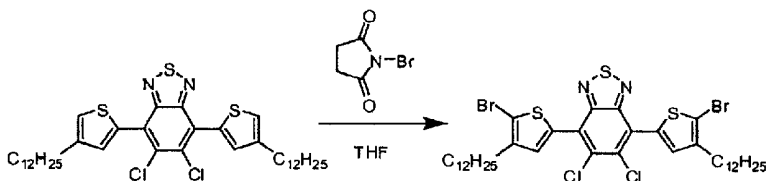
[0305] 단계 2: 4,7-비스-(4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디클로로-벤조[1,2,5]티아디아졸



[0306]

[0307] 4-(4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디클로로-7-브로모-벤조[1,2,5]티아디아졸(0.530g, 0.99mmol), (4-도데실-티오펜-2-일)-트리메틸-스탄난(0.577g, 1.39mmol) 및 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(34.8mg)를 100ml들이 술랭크 플라스크에 넣었다. 이 시스템을 대상으로 진공-질소 사이클을 3회 수행하고 나서, 무수 클로로벤젠 40ml를 첨가하였다. 이 혼합물을 17시간 동안 120°C에서 가열하였다. 반응물을 냉각한 다음, 용매를 회전 증발법으로 제거하였다. 생성물을 실리카 겔 컬럼(용리액 = 클로로포름/헥산(v/v, 1/1))으로 정제하였다. 진공 하에서 건조한 결과, 오렌지색 고체인 최종 생성물(650mg, 수율 = 92.8%)이 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 7.49 (d, 2H, J = 1.0 Hz), 7.22 (d, 2H, J = 1.0 Hz), 2.72 (t, 4H, J = 8.0 Hz), 1.71 (m, 4H), 1.27 (m, 36H), 0.89 (t, 6H, 7.0 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 152.71, 143.12, 134.32, 134.23, 132.64, 126.42, 123.09, 31.97, 30.53, 30.46, 29.74, 29.72, 29.70, 29.67, 29.54, 29.42, 22.75, 14.19. (C<sub>38</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)에 대한 분석 산정치: C, 64.65; H, 7.71; N, 3.97. 실측치: C, 64.72; H, 7.65; N, 3.98. m.p: 79-80°C.

[0308] 단계 3: 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디클로로-벤조[1,2,5]티아디아졸



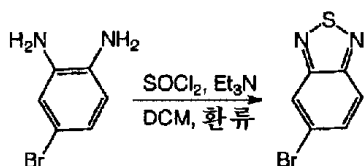
[0309]

[0310] 질소 대기 하에 무수 THF(20ml) 중 4,7-비스-(4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디클로로-벤조[1,2,5]티아디아졸(200

mg, 0.283mmol) 용액에 NBS(111mg, 0.623mmol)를 1부 첨가하고, 이때 생성된 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하였다. 그 다음, 디클로로메탄 100ml를 첨가하고, 유기층을 염수로 3회 세정한 후, 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조하여, 회전 증발기에서 농축한 결과, 미정제 생성물이 적색의 오일로서 생성되었다. 미정제 생성물을 실리카 겔 컬럼(용리액 = 디클로로메탄/헥산(v/v, 1/100))으로 정제한 결과, 오렌지색 고체인 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디클로로-벤조[1,2,5]티아디아졸(70mg, 수율 = 28.6%)이 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 7.47 (s, 2H), 2.67 (t, 4H, J = 7.5 Hz), 1.67 (m, 4H), 1.27 (m, 36H), 0.89 (t, 6H, 7.0 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 152.26, 141.99, 134.10, 134.02, 132.75, 125.50, 113.17, 31.97, 31.64, 29.73, 29.70, 29.64, 29.61, 29.47, 29.41, 29.28, 29.10, 22.71, 14.18. m.p.: 60-61°C.

[0311] 실시예 1K: 5-시아노-2,1,3-벤조티아디아졸의 제조

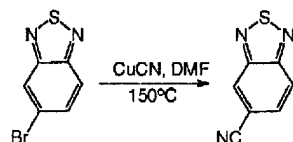
[0312] 단계 1: 5-브로모-2,1,3-벤조티아디아졸



[0313]

[0314] 실온에서 디클로로메탄(160ml) 중 4-브로모벤젠-1,2-디아민(5.236g, 28.0mmol) 및 허니그(Hunig) 염기(19.5ml, 112mmol) 용액에 SOCl<sub>2</sub>(4.08ml, 56mmol)를 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 밤새도록 환류 하에 가열하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 나서, pH가 2가 될 때까지 10% HCl로 급랭시켰다. 생성된 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하고(200ml×4), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조한 후 농축하였다. 미정제 화합물을 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 클로로포름)로 정제한 결과, 갈색 고체인 5-브로모벤조[1,2,5]티아디아졸이 생성되었는데, 이는 다음 단계에 직접 사용되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> 500 MHz): δ: 8.21 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 7.87 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 7.69 (dd, 1H, J = 8.5, 1.5 Hz).

[0315] 단계 2: 5-시아노-2,1,3-벤조티아디아졸



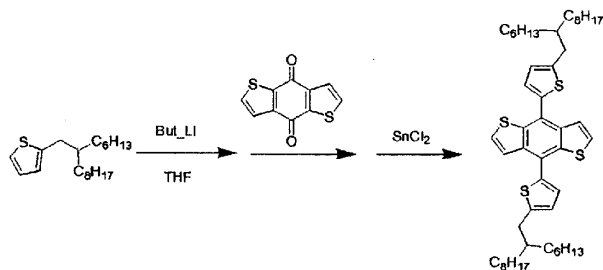
[0316]

[0317] 질소 대기하에서 무수 DMF(160ml) 중에 5-브로모벤조[1,2,5]티아디아졸(단계 1에서 생성)을 용해하였다. 이후, 여기에 CuCN(7.27g, 81mmol)을 첨가한 다음, 혼합물을 밤새도록 150°C로 가열하였다. 이를 냉각한 후, 진한 HCl(7ml) 및 물(40ml) 중 FeCl<sub>3</sub>(19.7g) 용액을 첨가한 다음, 이 혼합물을 70°C에서 30분 동안 교반하였다. DCM으로 추출한 후(200ml×2), 합하여진 유기상들을 HCl(6M, 100ml×3), 물(100ml) 및 염수(100ml)로 추출한 다음, MgSO<sub>4</sub>로 건조하였다. 이를 농축한 결과 갈색 고체가 생성되었는데, 이 고체를 컬럼 크로마토그래피(용리액 = DCM)로 정제하였다. 마지막으로, 백색의 고체가 생성되었다(2.95g, 2단계에서의 수율 = 65%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> 500 MHz): δ: 8.48 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 8.16 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 7.75 (dd, 1H, J = 9.0, 1.5 Hz).

[0318] 실시예 1L: 4,8-비스-[5-(2-헥실-데실)-티오펜-2-일]-2,6-비스-트리메틸스타나닐-1,5-디티아-s-인다센의 제조



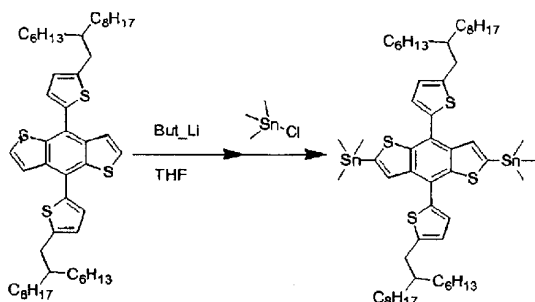
[0319] 단계 1: 4,8-비스-[5-(2-헥실-데실)-티오펜-2-일]-1,5-디티아-s-인다센



[0320]

[0321] 2-(2-헥실-데실)-티오펜(7.12g, 0.013mmol)을 500ml들이 플라스크에 첨가하였다. 이 시스템에 진공을 걸어준 다음, 아르곤으로 3회 역충전한 후, 무수 THF 250ml를 첨가하였다. 이 시스템을 30분 동안 0℃로 냉각하고 나서, 여기에 n-부틸 리튬(헥산 중 2.5M, 0.022mol, 8.8ml)을 적가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 1.5시간 동안 교반한 다음, 아르곤 기류 하에서 여기에 1,5-디티아-s-인다센-4,8-디온(2.2g, 0.01mol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 2시간 동안 60℃로 가열한 다음, 이를 실온으로 냉각하였다. 30% HCl 150ml 중 SnCl<sub>2</sub>(9.5g) 용액을 반응 시스템에 서서히 첨가하였다. 혼합물을 60℃로 3시간 더 가열한 다음, 이 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 헥산(500ml)을 첨가하고, 백색 고체가 생성되는 것이 관찰되지 않을 때까지 혼합물을 포화 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 세정한 다음, MgSO<sub>4</sub>로 건조하였다. 용매를 제거한 후 크로마토그래피(용리액 = 헥산)로 정제한 결과, 최종 생성물(5.0g, 수율 = 62.2%)이 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 7.67 (d, 2H, J = 5.5 Hz), δ 7.48(d, 2H, J = 5.5 Hz), δ 7.32 (d, 2H, J = 3.5 Hz), δ 6.91 (d, 2H, J = 3.5 Hz), δ 2.88 (d, 4H, J = 6.5 Hz), δ 1.76 (s, 2H), δ 1.38~1.32 (m, 48H), δ 0.91 (m, 12H).

[0322] 단계 2: 4,8-비스-[5-(2-헥실-데실)-티오펜-2-일]-2,6-비스-트리메틸스타나닐-1,5-디티아-s-인다센

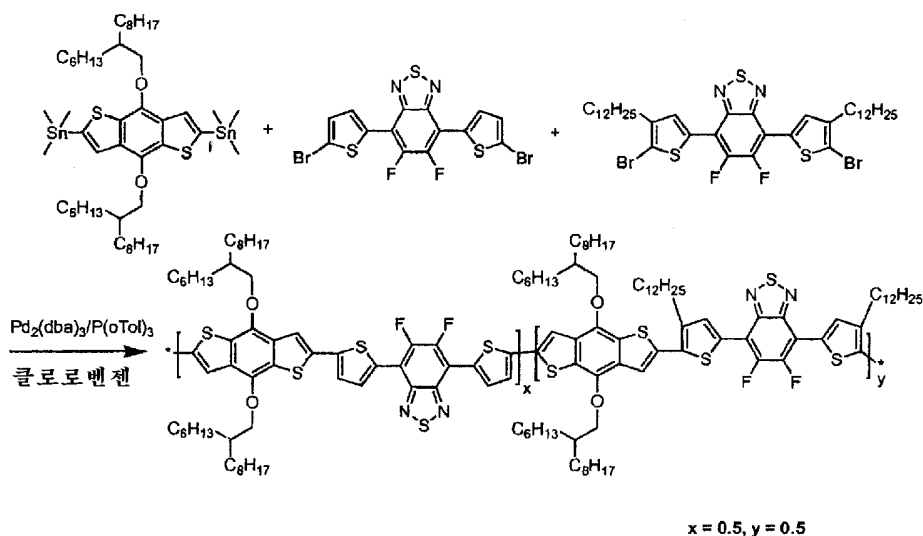


[0323]

[0324] 4,8-비스-[5-(2-헥실-데실)-티오펜-2-일]-1,5-디티아-s-인다센(2.06g, 2.56mmol)을 200ml들이 플라스크에 첨가하였다. 이 시스템에 진공을 걸어준 후, 아르곤으로 3회 역충전하고 나서, 여기에 무수 THF 80ml를 주입하였다. 이 혼합물을 -78℃로 냉각하고 나서, 여기에 n-부틸 리튬(헥산 중 2.5M, 2.3ml, 5.6mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 30분 동안 -78℃에서 교반한 다음, 1시간 이상 동안 실온에서 교반하였다. 이 시스템을 다시 -78℃으로 냉각하고 나서, 염화 트리메틸틴(0.5g, 2.5mmol)을 일부씩 첨가하였다. 실온에서 상기 혼합물을 계속해서 밤새도록 교반하였다. 여기에 헥산(200ml)을 첨가하고, 유기층을 물 150ml로 세정하였다. 수성층을 헥산 100ml로 2회 추출하였다. 합하여진 유기층을 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조하였다. 진공 하에서 밤새도록 건조하여 진공 하에서 용매를 제거한 결과, 최종 생성물로서 황색 액체(2.2g, 수율 = 76.0%)가 생성되었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 7.57 (s, 2H), δ 7.21 (d, 2H, J = 3.0 Hz), δ 6.78 (d, 2H, J = 3.5 Hz), δ 2.76 (d, 4H, J = 6.5 Hz), δ 1.62 (s, 2H), δ 1.26~1.19 (m, 48H), δ 0.76 (m, 12H), δ 0.29 (m, 18H).

[0325] 실시예 2 - 중합체 합성

[0326] 실시예 2A: 중합체 1A의 제조



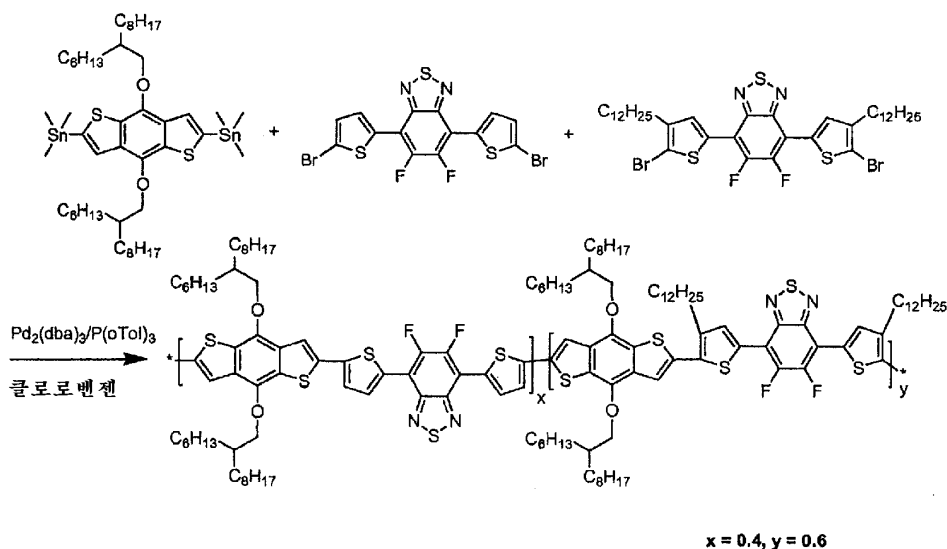
[0327]

[0328]

4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(20.77mg, 0.025mmol), 4,7-비스-(5-브로모-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(12.35mg, 0.025mmol), 4,8-비스-(2-헥실-테실옥시)-2,6-비스-트리메틸스타나닐-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(52.3mg, 0.055mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.83mg, 2.0  $\mu\text{mol}$ ) 및  $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (2.43mg, 8.0  $\mu\text{mol}$ )을 50ml들이 플라스크 내에서 합하였다. 이 시스템을 아르곤으로 퍼지한 후, 여기에 무수 클로로벤젠 10ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 18시간 동안 130℃에서 가열하였다. 이 반응 혼합물의 온도를 실온으로 냉각한 다음, 메탄올로부터 중합체를 침전시켜 얻었는데, 이를 삭슬렛(Soxhlet) 추출(메탄올, 아세트산 에틸 및 디클로로메탄 사용)로 추가 정제하였다. 생성물을 클로로포름으로 추출한 다음, 용매를 제거하고 진공 하에 건조한 후, 중량을 측정한 결과 16.0mg(수율 = 27.5%)이었다.

[0329]

실시예 2B: 중합체 1B의 제조



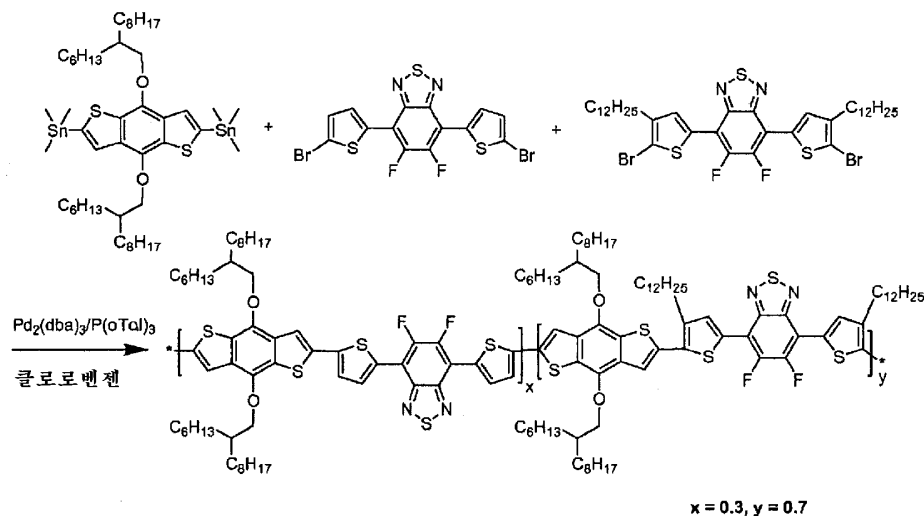
[0330]

[0331]

4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(24.92mg, 0.03mmol), 4,7-비스-(5-브로모-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(9.88mg, 0.02mmol), 4,8-비스-(2-헥실-테실)-2,6-비스-트리메틸스타나닐-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(52.3mg, 0.055mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.83mg, 2.0  $\mu\text{mol}$ ) 및  $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (2.43mg, 8.0  $\mu\text{mol}$ )를 50ml들이 플라스크 내에서 합하였다. 이 시스템을 아르곤으로 퍼지한 후, 여기에 무수 클로로벤젠 10ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 18시간 동안 131℃에서 가열하였다. 이를 실온으로 냉각한 후, 메탄올 150ml로부터 중합체를 침전시킨 다음, 삭슬렛 추출(메탄올, 아세톤, 헥산, 아세트산 에틸 및

디클로로메탄 사용)로 추가 정제하였다. 생성물을 클로로포름으로 추출하고 나서, 용매를 제거하고 진공 하에서 건조한 다음, 중량을 측정한 결과 38.0mg(수율 = 64.0%)이었다.

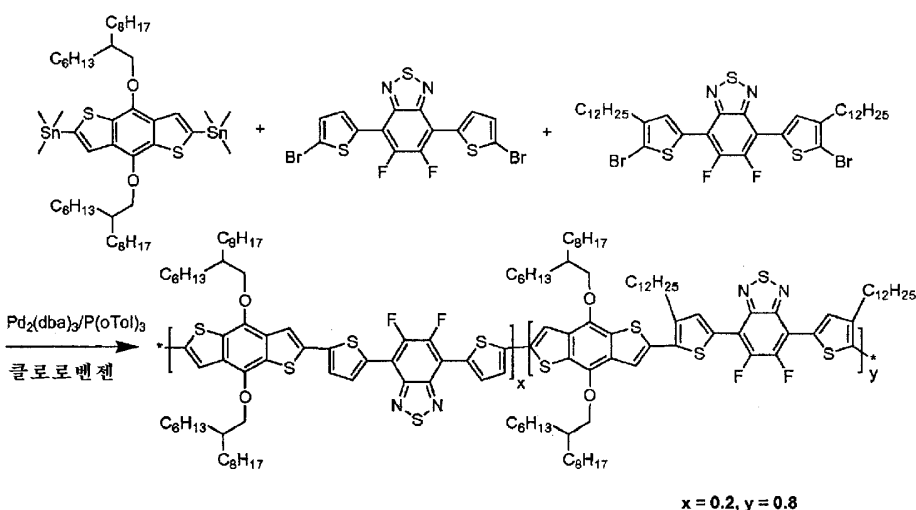
[0332] 실시예 2C: 중합체 1C의 제조



[0333]

[0334] 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(29.08mg, 0.035mmol), 4,7-비스-(5-브로모-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(7.413mg, 0.015mmol), 4,8-비스-(2-헥실-데실옥시)-2,6-비스-트리메틸스타나닐-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(52.3mg, 0.055mmol),  $Pd_2(dba)_3$ (1.83mg, 2.0  $\mu$ mol) 및  $P(o-Tol)_3$ (2.43mg, 8.0  $\mu$ mol)를 50mL들이 플라스크 내에서 합하였다. 이 시스템을 아르곤으로 퍼지한 후, 여기에 무수 클로로벤젠 10mL를 첨가하였다. 반응 혼합물을 18시간 동안 135℃에서 가열하였다. 이를 실온으로 냉각한 후, 메탄올로부터 중합체를 침전시켜 삭슬렛 추출(메탄올, 아세트산 에틸 및 디클로로메탄 사용)로 추가 정제하였다. 생성물을 클로로포름으로 추출하고 나서, 용매를 제거하고 진공 하에서 건조한 다음, 중량을 측정한 결과 48.0mg(수율 = 77.5%)이었다.

[0335] 실시예 2D: 중합체 1D의 제조

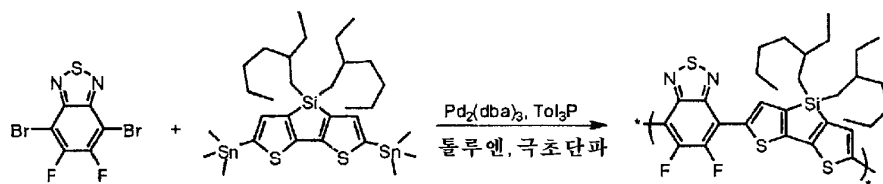


[0336]

[0337] 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(33.23mg, 0.04mmol), 4,7-비스-(5-브로모-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(4.94mg, 0.01mmol), 4,8-비스-(2-헥실-데실옥시)-2,6-비스-트리메틸스타나닐-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(52.3mg, 0.055mmol),  $Pd_2(dba)_3$ (1.83mg, 2.0  $\mu$ mol) 및  $P(o-Tol)_3$ (2.43mg, 8.0  $\mu$ mol)를 50mL들이 플라스크 내에서 합하였다. 이 시스템을 아르곤으로 퍼지한 후, 여기에 무수 클로로벤젠 10mL를 첨가하였다. 반응 혼합물을 18시간 동안 135℃에서 가열하였다. 이를 실온으로 냉각한 후, 메탄올로부터 중합체를 침전시켜 삭슬렛 추출(메탄올, 아세톤, 헥산, 아세트산 에틸 및 디클로

로메탄 사용)로 추가 정제하였다. 생성물을 클로로포름으로 추출하고 나서, 용매를 제거하고 진공 하에서 건조한 다음, 중량을 측정한 결과 36.0mg(수율 = 60%)이었다.

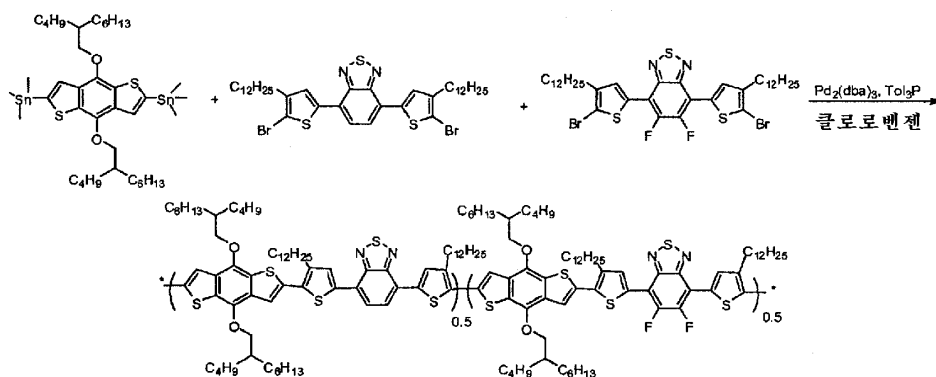
[0338] 실시예 2E: 중합체 2의 제조



[0339]

[0340] 아르곤 대기 하에서 10ml들이 극초단파 튜브에 3,3'-(비스(2-에틸헥실)실릴렌-5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비티오펜(64.4mg, 88.4  $\mu$ mol), 4,7-디브로모-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(29.1mg, 88.2  $\mu$ mol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.0mg, 5mol%) 및 트리(o-톨릴)포스핀(5.4mg, 20mol%)를 무수 톨루엔(2ml) 중에서 혼합하였다. 그 다음, 상기 튜브를 30분 이내에 180℃로 가열하고 나서, CEM 디스커버 극초단파 반응기(CEM Discover Microwave reactor)에 의해 270분 동안 이 온도로 유지시켰다. 이를 냉각한 다음, MeOH(50ml)에 부은 후, 여과하고 나서, 삭슬렛 추출(MeOH, 헥산, 클로로포름 및 클로로벤젠 연속 사용)을 수행하였다. 클로로포름 추출물을 MeOH(50ml)에 부은 후, 고체를 수집한 결과, 적갈색 고체(18mg, 수율 = 35%)가 생성되었으며, 또한, 클로로벤젠 추출물을 MeOH(50ml)에 부은 결과, 적갈색 고체 일부(7mg, 수율 = 14%)가 추가로 생성되었다.

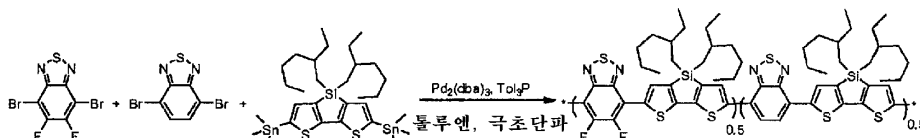
[0341] 실시예 2F: 중합체 3의 제조



[0342]

[0343] 무수 클로로벤젠(10ml) 중 시약 4,8-비스-(2-부틸옥틸옥시)-2,6-비스-트리메틸스타나닐-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(70mg, 0.08mmol), 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(33.87mg, 0.04mmol), 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-벤조[1,2,5]티아디아졸(31.45mg, 0.04mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2.9mg, 0.0032mmol) 및 P(o-톨릴)(3.85mg, 0.0127mmol)을, 질소 대기 하에 밀봉된 플라스크 내에서 16시간 동안 135℃에서 가열하였다. 이를 실온으로 냉각한 다음, 진한 보라색의 점성 반응 혼합물을 메탄올(100 ml)에 부었다. 진공 여과법으로 최종 침전된 중합체를 수집하고 나서, 이를 진공 오븐 내에서 건조한 결과, 흑색 고체로서 중합체(83.3mg, 수율 = 87%)가 생성되었다.

[0344] 실시예 2G: 중합체 4의 제조

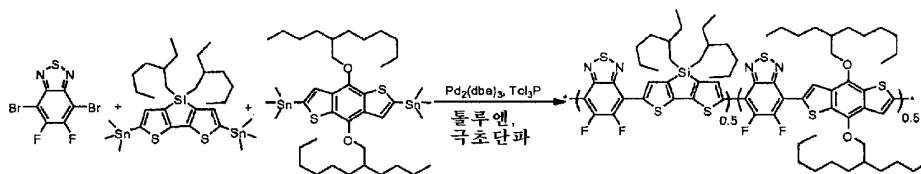


[0345]

[0346] 10ml들이 극초단파 튜브에 3,3'-(비스(2-에틸헥실)실릴렌-5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비티오펜(72.2mg, 99.1  $\mu$ mol), 4,7-디브로모-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(16.3mg, 49.5  $\mu$ mol), 4,7-디브로모-벤조[1,2,5]티아디아졸(14.6mg, 49.5  $\mu$ mol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.0mg, 5mol%) 및 트리(o-톨릴)포스핀(5.4mg, 20mol%)을 넣

고, 이를 아르곤 대기 하에 무수 톨루엔(2ml) 중에서 혼합하였다. 그 다음, CEM 디스커버 극초단파 반응기를 사용하여 상기 튜브를 2분 동안 140℃로 유지시킨 다음, 다시 2분 동안 160℃로 유지시키고 나서, 120분 동안 180℃로 유지시켰다. 이를 냉각한 후, MeOH(30ml)에 부은 다음, 여과하였다. 진공 하에서 건조한 결과, 흑색의 고체(47.3mg, 수율 = 84%)가 수집되었다.

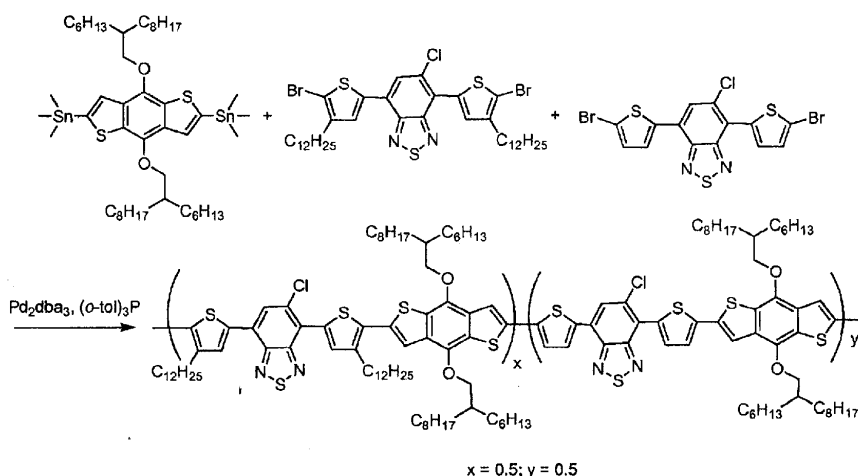
[0347] 실시예 2H: 중합체 5의 제조



[0348]

[0349] 10ml들이 극초단파 튜브에 3,3'-(비스(2-에틸헥실)실릴렌-5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비티오펜(36.8mg, 50.5 μmol), 4,7-디브로모-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(33.3mg, 101 μmol), 4,8-비스(2-부틸옥틸옥시)-2,6-비스(트리메틸스타닐)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(44.7mg, 50.5 μmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(4.6mg, 5mol%) 및 트리(o-톨릴)포스핀(6.1mg, 20mol%)을 넣고, 이를 아르곤 대기 하에 무수 톨루엔(2.5ml) 중에서 혼합하였다. 그 다음, CEM 디스커버 극초단파 반응기를 사용하여 상기 튜브를 2분 동안 140℃로 유지시킨 다음, 다시 2분 동안 160℃로 유지시키고 나서, 120분 동안 180℃로 유지시켰다. 이를 냉각한 후 MeOH(30ml)에 부은 다음, 여과하였다. 진공 하에서 건조한 결과, 적갈색의 고체(62.4mg, 수율 = 94%)가 수집되었다.

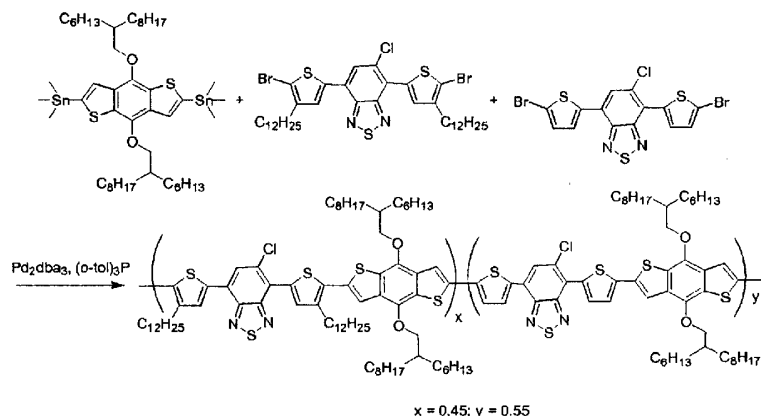
[0350] 실시예 2I: 중합체 6A의 제조



[0351]

[0352] 4,8-비스[(2-헥실데실)옥시]-2,6-비스(1,1,1-트리메틸-스타나닐)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(110mg, 0.110mmol), 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(27.18mg, 0.0552mmol), 4,7-비스(5-브로모-4-도데실-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(43.93mg, 0.053mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(4.04mg, 0.0041mmol) 및 P(o-tol)<sub>3</sub>(10.75mg, 0.0353mmol)을 슈랭크 플라스크에 넣었다. 이 플라스크를 탈기시킨 다음, 아르곤으로 3회 역충전하였다. 여기에 무수 클로로벤젠(10ml)을 주입한 다음, 반응물을 18시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 나서, 플라스크 내용물을 메탄올(100ml)에 부었다. 여과로 침전물을 수집한 다음, 이때 생성된 고체를 메탄올(3시간), 아세트산 에틸(3시간) 및 디클로로메탄(18시간)으로 연속 추출하였다. 마지막으로, 중합체를 클로로포름 중에 추출하였다. 이 클로로포름 용액을 메탄올에 부은 다음, 여과로 침전물을 다시 수집한 후, 진공 하에서 건조한 결과, 중합체(94mg, 수율 = 72%)가 생성되었다.

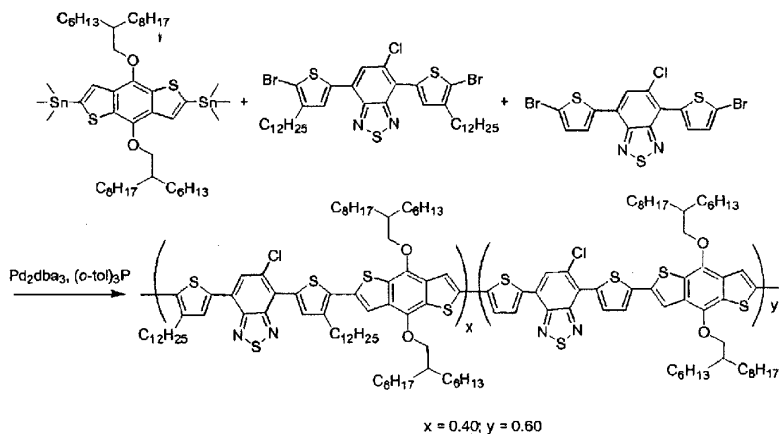
[0353] 실시예 2J: 중합체 6B의 제조



[0354]

[0355] 4,8-비스[(2-헥실데실)옥시]-2,6-비스(1,1,1-트리메틸-스타나닐)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(104.66mg, 0.105mmol), 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(27.10mg, 0.055mmol), 4,7-비스(5-브로모-4-도데실-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(37.32mg, 0.045mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3.66mg, 0.0042mmol) 및  $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (9.76mg, 0.0336mmol)을 술텁크 플라스크에 넣었다. 이 플라스크를 탈기시킨 다음, 아르곤으로 3회 역충전하였다. 여기에 무수 클로로벤젠(20mL)을 주입한 다음, 반응물을 18시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 나서, 플라스크 내용물을 메탄올(100mL)에 부었다. 여과로 침전물을 수집한 다음, 이때 생성된 고체를 메탄올(3시간), 아세트산 에틸(3시간) 및 디클로로메탄(18시간)으로 연속 추출하였다. 마지막으로, 중합체를 클로로포름 중에 추출하였다. 이 클로로포름 용액을 메탄올에 부은 다음, 여과로 침전물을 다시 수집한 후, 진공 하에서 건조한 결과, 중합체(102mg, 수율 = 86.4%)가 생성되었다.

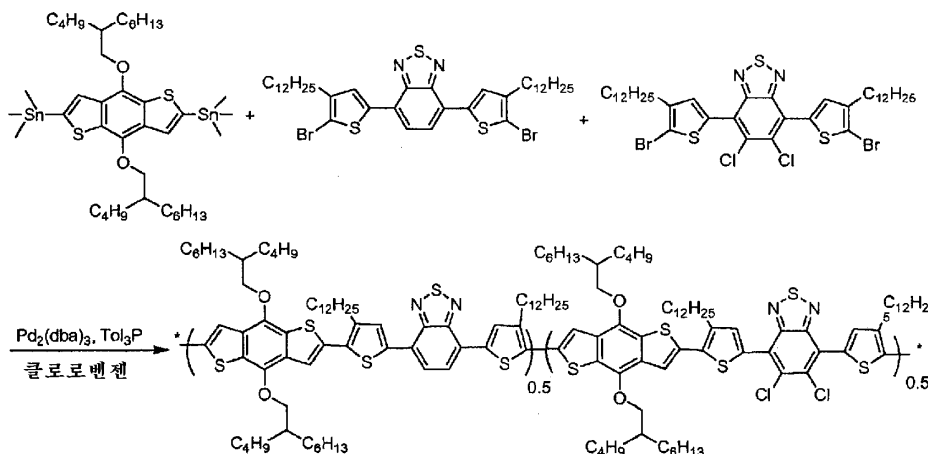
[0356] 실시예 2K: 중합체 6C의 제조



[0357]

[0358] 4,8-비스[(2-헥실데실)옥시]-2,6-비스(1,1,1-트리메틸-스타나닐)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(104.66mg, 0.105mmol), 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(29.56mg, 0.06mmol), 4,7-비스(5-브로모-4-도데실-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(33.17mg, 0.04mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3.66mg, 0.0042mmol) 및  $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (9.76mg, 0.0336mmol)을 술텁크 플라스크에 넣었다. 이 플라스크를 탈기시킨 다음, 아르곤으로 3회 역충전하였다. 여기에 무수 클로로벤젠(20mL)을 주입한 다음, 반응물을 18시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 나서, 플라스크 내용물을 메탄올(100mL)에 부었다. 여과로 침전물을 수집한 다음, 이때 생성된 고체를 메탄올(3시간), 아세트산 에틸(3시간) 및 디클로로메탄(18시간)으로 연속 추출하였다. 마지막으로, 중합체를 클로로벤젠 중에 추출하였다. 이 클로로벤젠 용액을 메탄올에 부은 다음, 여과로 침전물을 다시 수집한 후, 진공 하에서 건조한 결과, 중합체(81.7mg, 수율 = 76.3%)가 생성되었다.

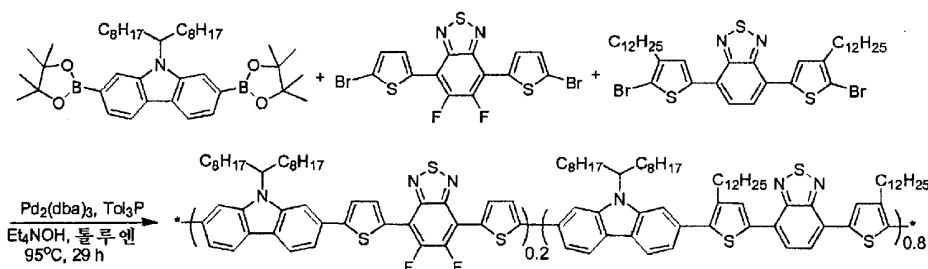
[0359] 실시예 2L: 중합체 7의 제조



[0360]

[0361] 무수 클로로벤젠(10ml) 중 시약 4,8-비스-(2-부틸옥틸옥시)-2,6-비스-트리메틸스타나닐-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(60.0mg, 0.068mmol), 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5,6-디클로로-벤조[1,2,5]티아디아졸(29.3mg, 0.034mmol), 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-벤조[1,2,5]티아디아졸(26.9mg, 0.034mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(2.5mg, 0.0027mmol) 및 P(o-톨릴)<sub>3</sub>(3.3mg, 0.011mmol)을, 질소 대기 하에 밀봉된 플라스크 내에서 16 시간 동안 135℃에서 가열하였다. 이를 실온으로 냉각한 다음, 진한 보라색의 점성 반응 혼합물을 메탄올(100ml)에 부었다. 진공 여과법으로 최종 침전된 중합체를 수집하고 나서, 이를 진공 오븐 내에서 건조한 결과, 흑색 고체로서 중합체(78mg, 수율 = 93.8%)가 생성되었다.

[0362] 실시예 2M: 중합체 8의 제조

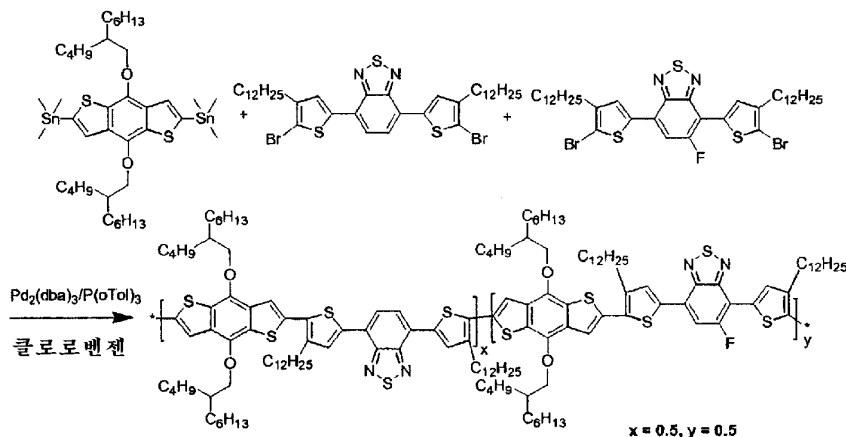


[0363]

[0364] 아르곤 대기 하에, 둥근 바닥 플라스크에 9-(1-옥틸-노닐)-2,7-비스-(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일)-9H-카바졸(65.8mg, 0.1mmol), 4,7-비스-(5-브로모-티오펜-2-일)-5,6-디플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(9.9mg, 0.02mmol), 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-벤조[1,2,5]티아디아졸(63.6mg, 0.08mmol), 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 용액(H<sub>2</sub>O 중 20%)(0.6ml), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(4.6mg, 5mol%) 및 트리(o-톨릴)포스핀(6.1mg, 20mol%)을 무수 톨루엔(4ml) 중에서 혼합하였다. 그 다음, 이 혼합물을 29시간 동안 95℃에서 교반하였다. 이를 냉각한 다음, MeOH(30ml)에 부은 후, 여과하였다. 진공 하에서 건조한 결과, 적갈색 고체(98mg, 정량적 수율)가 수집되었다.



[0365] 실시예 2N: 중합체 9의 제조



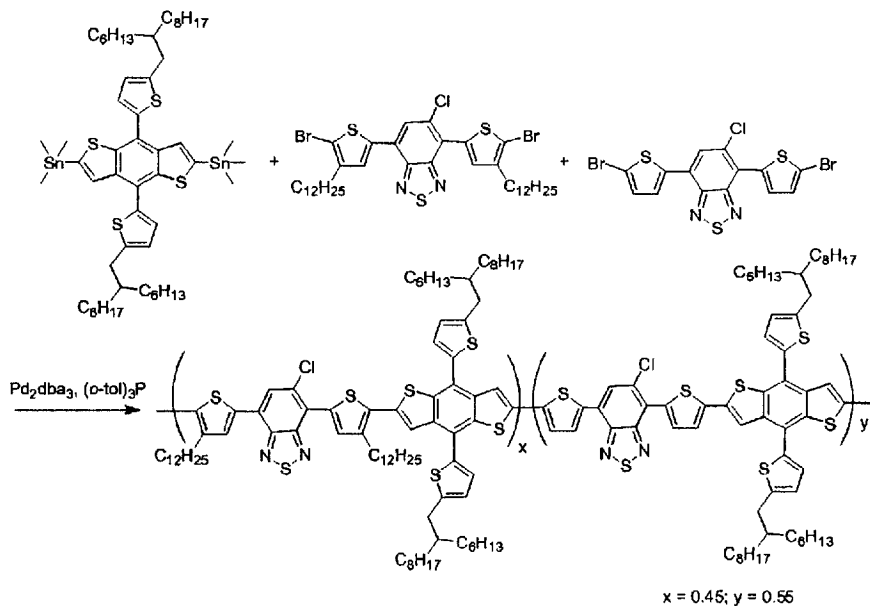
[0366]

[0367]

4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-5-플루오로-벤조[1,2,5]티아디아졸(20.32mg, 0.025mmol), 4,7-비스-(5-브로모-4-도데실-티오펜-2-일)-벤조[1,2,5]티아디아졸(19.87mg, 0.025mmol), 4,8-비스-(2-부틸-옥틸)-2,6-비스-트리메틸스타나닐-벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(44.23mg, 0.050mmol),  $Pd_2(dba)_3$ (1.83mg, 2.0  $\mu$ mol) 및  $P(o-Tol)_3$ (2.43mg, 8.0  $\mu$ mol)을 50ml들이 플라스크 내에서 합하였다. 이 시스템을 아르곤으로 퍼지한 후, 여기에 무수 클로로벤젠 10ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 22시간 동안 132℃에서 가열하였다. 이 반응 혼합물의 온도를 실온으로 냉각한 다음, 메탄올로부터 중합체를 침전시켜 얻었는데, 이를 삭슬렛 추출(메탄올, 아세트산 에틸, 헥산 및 디클로로메탄 사용)로 추가 정제하였다. 생성물을 디클로로메탄으로 추출한 다음, 용매를 제거하고 진공 하에 건조한 후, 중량을 측정한 결과 43mg(수율 = 71.6%)이었다.

[0368]

실시예 20: 중합체 10A의 제조



[0369]

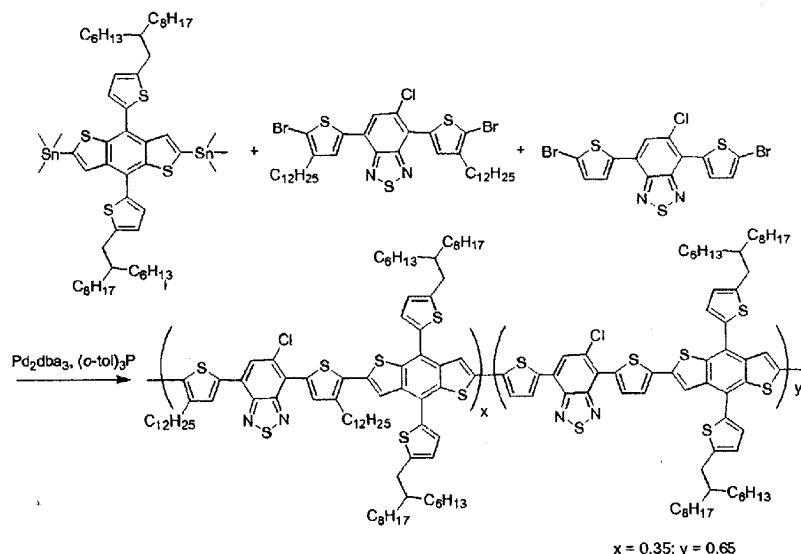
[0370]

4,8-비스[(2-헥실데실)옥시]-2,6-비스(1,1,1-트리메틸-스타나닐)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(104.66mg, 0.105mmol), 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(27.10mg, 0.055mmol), 4,7-비스(5-브로모-4-도데실-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(37.32mg, 0.045mmol),  $Pd_2(dba)_3$ (3.66mg, 0.0042mmol) 및  $P(o-tol)_3$ (9.76mg, 0.0336mmol)을 술텁크 플라스크에 넣었다. 이 플라스크를 탈기시킨 다음, 아르곤으로 3회 역충전하였다. 여기에 무수 클로로벤젠(20ml)을 주입한 다음, 반응물을 18시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 나서, 플라스크 내용물을 메탄올(100ml)에 부었다. 여과로 침전물을 수집한 다음, 이때 생성된 고체를 메탄올(3시간), 아세트산 에틸(3시간) 및 디클로로메탄(18시간)으로 연속 추출하였다. 마지막으로, 중합체를 클로로포름 중에 추출하였다. 이 클로로포름 용액을 메탄올에 부은 다음, 여과로



침전물을 다시 수집한 후, 진공 하에서 건조한 결과, 중합체(102mg, 수율 = 86.4%)가 생성되었다.

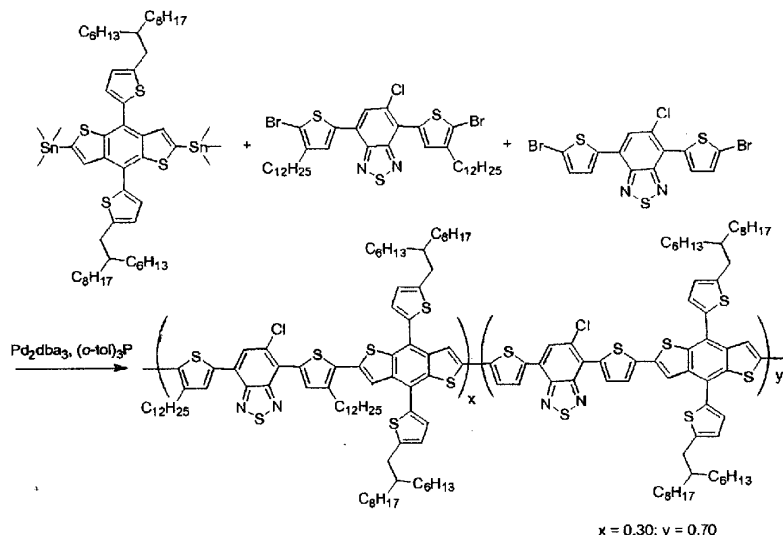
[0371] 실시예 2P: 중합체 10B의 제조



[0372]

[0373] 4,8-비스[(2-헥실데실)옥시]-2,6-비스(1,1,1-트리메틸-스타나닐)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(104.66mg, 0.105mmol), 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(27.10mg, 0.055mmol), 4,7-비스(5-브로모-4-도데실-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(37.32mg, 0.045mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3.66mg, 0.0042mmol) 및  $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (9.76mg, 0.0336mmol)을 숄링크 플라스크에 넣었다. 이 플라스크를 탈기시킨 다음, 아르곤으로 3회 역충진하였다. 여기에 무수 클로로벤젠(20ml)을 주입한 다음, 반응물을 18시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 나서, 플라스크 내용물을 메탄올(100ml)에 부었다. 여과로 침전물을 수집한 다음, 이때 생성된 고체를 메탄올(3시간), 아세트산 에틸(3시간) 및 디클로로메탄(18시간)으로 연속 추출하였다. 마지막으로, 중합체를 클로로포름 중에 추출하였다. 이 클로로포름 용액을 메탄올에 부은 다음, 여과로 침전물을 다시 수집한 후, 진공 하에서 건조한 결과, 중합체(102mg, 수율 = 86.4%)가 생성되었다.

[0374] 실시예 2Q: 중합체 10C의 제조

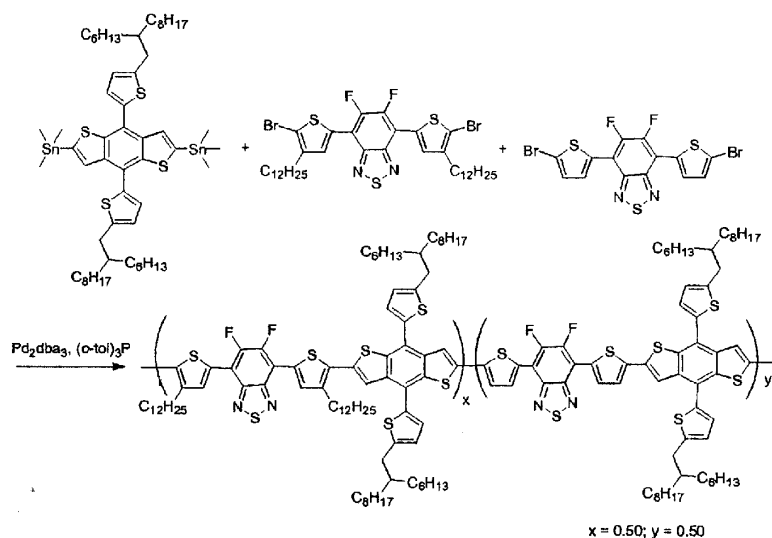


[0375]

[0376] 4,8-비스[(2-헥실데실)옥시]-2,6-비스(1,1,1-트리메틸-스타나닐)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(104.66mg, 0.105mmol), 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(34.49mg, 0.07mmol), 4,7-비스(5-브로모-4-도데실-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(24.88mg, 0.03mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3.66mg, 0.0042mmol) 및  $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (4.86mg, 0.0336mmol)을 숄링크 플라스크에 넣었다. 이 플라스크를 탈기시킨 다음, 아르곤으로 3회

역충전하였다. 여기에 무수 클로로벤젠(20ml)을 주입한 다음, 반응물을 18시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 나서, 플라스크 내용물을 메탄올(100ml)에 부었다. 여과로 침전물을 수집한 다음, 이때 생성된 고체를 메탄올(3시간), 아세트산 에틸(3시간) 및 디클로로메탄(18시간)으로 연속 추출하였다. 마지막으로, 중합체를 클로로포름 중에 추출하였다. 이 클로로포름 용액을 메탄올에 부은 다음, 여과로 침전물을 다시 수집한 후, 진공 하에서 건조한 결과, 중합체(70.0mg, 수율 = 61.3%)가 생성되었다.

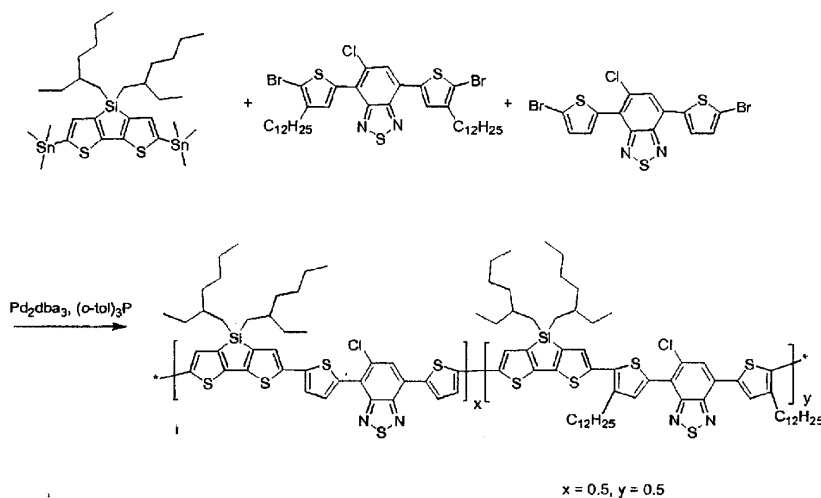
[0377] 실시예 2R: 중합체 11의 제조



[0378]

[0379] 4,8-비스[(2-헥실테실)옥시]-2,6-비스(1,1,1-트리메틸-스타나닐)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜(104.66mg, 0.105mmol), 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-5,6-디플루오로-2,1,3-벤조티아디아졸(24.71mg, 0.050mmol), 4,7-비스(5-브로모-4-도데실-2-티에닐)-5,6-디플루오로-2,1,3-벤조티아디아졸(41.54mg, 0.050mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3.66mg, 0.0042mmol) 및  $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (9.76mg, 0.0336mmol)을 슐랭크 플라스크에 넣었다. 이 플라스크를 탈기시킨 다음, 아르곤으로 3회 역충전하였다. 여기에 무수 클로로벤젠(20ml)을 주입한 다음, 반응물을 18시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 나서, 플라스크 내용물을 메탄올(100ml)에 부었다. 여과로 침전물을 수집한 다음, 이때 생성된 고체를 메탄올(3시간), 아세트산 에틸(3시간) 및 디클로로메탄(18시간)으로 연속 추출하였다. 마지막으로, 중합체를 클로로포름 중에 추출하였다. 이 클로로포름 용액을 메탄올에 부은 다음, 여과로 침전물을 다시 수집한 후, 진공 하에서 건조한 결과, 중합체(52mg, 수율 = 39.5%)가 생성되었다.

[0380] 실시예 2S: 중합체 12의 제조

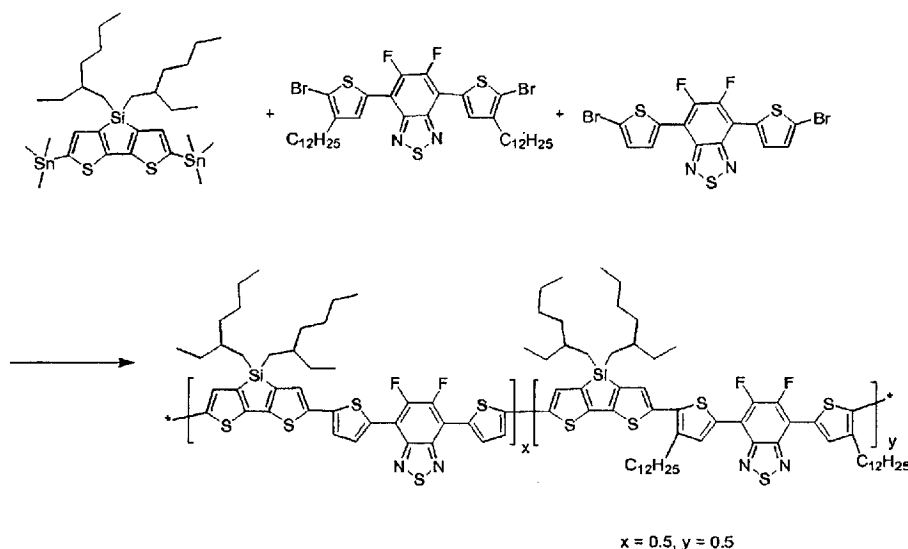


[0381]

[0382] 7,7-비스-(2-에틸-헥실)-2,5-비스-트리메틸스타나닐-7H-3,4-디티아-7-실라-사이클로펜타[a]펜탈렌(83.6mg, 0.112mmol), 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(29.00mg, 0.059mmol), 4,7-비스(5-

브로모-4-도데실-2-티에닐)-5-클로로-2,1,3-벤조티아디아졸(39.93mg, 0.048mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3.92mg) 및  $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (5.20mg)을 슐링크 플라스크에 넣었다. 이 플라스크를 탈기시킨 다음, 아르곤으로 3회 역충전하였다. 여기에 무수 클로로벤젠(20mL)을 주입한 다음, 반응물을 18시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 나서, 플라스크 내용물을 메탄올(100mL)에 부었다. 여과로 침전물을 수집한 다음, 이때 생성된 고체를 메탄올(3시간), 아세트산 에틸(3시간) 및 디클로로메탄(18시간)으로 연속 추출하였다. 마지막으로, 중합체를 클로로포름 중에 추출하였다. 이 클로로포름 용액을 메탄올에 부은 다음, 여과로 침전물을 다시 수집한 후, 진공 하에서 건조한 결과, 중합체(75mg, 수율 = 72.8%)가 생성되었다.

[0383] 실시예 2T: 중합체 13의 제조



[0384]

[0385] 7,7-비스-(2-에틸-헥실)-2,5-비스-트리메틸스타나닐-7H-3,4-디티아-7-실라-사이클로펜타[a]펜탈렌(59.55mg, 0.08mmol), 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-5,6-디플루오로-2,1,3-벤조티아디아졸(19.8mg, 0.04mmol), 4,7-비스(5-브로모-4-도데실-2-티에닐)-5,6-디플루오로-2,1,3-벤조티아디아졸(33.2mg, 0.04mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2.93mg) 및  $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (3.89mg)을 슐링크 플라스크에 넣었다. 이 플라스크를 탈기시킨 다음, 아르곤으로 3회 역충전하였다. 여기에 무수 클로로벤젠(16mL)을 주입한 다음, 반응물을 18시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고 나서, 플라스크 내용물을 메탄올(100mL)에 부었다. 여과로 침전물을 수집한 다음, 이때 생성된 고체를 메탄올(3시간), 아세트산 에틸(3시간) 및 디클로로메탄(18시간)으로 연속 추출하였다. 마지막으로, 중합체를 클로로포름 중에 추출하였다. 이 클로로포름 용액을 메탄올에 부은 다음, 여과로 침전물을 다시 수집한 후, 진공 하에서 건조한 결과, 중합체(38mg, 수율 = 51.6%)가 생성되었다.

[0386] 실시예 3 - 소자 제작 및 특성 규명

[0387] 본원에 교시된 바에 따라서 접합된 중합체가 혼입된 태양광 소자를 제작하여 특성 규명하였다. 장치 제작 전에, 패터닝된 ITO-코팅된 유리 기판을 세정제, 탈이온수, 아세톤 및 이소프로필 알코올중에서 연속적으로 초음파 처리로 세정하고, 15분 동안 UV-오존 처리하였다. 약 40 nm 두께의 PEDOT:PSS 층을 수성 용액(에이치씨 스타크(HC Stark), 베이트론(Baytron) AI 4083)으로부터 ITO 코팅된 유리 기판으로 스핀-코팅하였고, 이후 150℃에서 30분 동안 공기중에서 베이킹하였다. C60-PCBM(나노-C(Nano-C)에서 구입)과 본원에 교시된 바에 의한 중합체 둘다를 포함하는 용액을 다양한 용매 중에서 제조하였다(중합체:폴러렌 비율은 다양하였음). 중합체/PCBM 용액을 PEDOT:PSS층 상부에 스핀 코팅하였다. 다양한 두께의 층들을 대상으로 테스트를 실시하였다. 소자의 제작을 완결하기 위하여 플루오르화 리튬(LiF) 박막(약 0.6nm)과 알루미늄 박막(약 100nm)을 진공(약  $10^{-6}$  Torr) 하에서 연속적으로 열 증착하였다. 소자의 작동 표면적은 0.93cm<sup>2</sup>였다. 이어서 소자를 글로브 상자에서 EPO-TEK OG112-6 UV 경화성 에폭시(에폭시 테크놀로지(Epoxy Technology))를 사용하여 커버 글라스로 캡슐화시켰다.

[0388] 샘플 소자의 광전지 특성 평가를 공기중에서 시험하였다. 전류-전압( $J$ - $V$ ) 곡선을 카이틀리 2400 소오스-측정 유닛을 사용하여 획득하였다. 광전류를 모의된 AM1.5G 방사 조도(100 mW cm<sup>-2</sup>)하에 기단 1.5 구형 필터를 갖는 제논-램프-기재의 태양 시뮬레이터(뉴포트(Newport) 91160A 300W 클래스-A 솔라 시뮬레이터(Solar Simulator), 2

인치 2 인치 균일 비입)를 사용하여 측정하였다. 광 강도는 색 필터를 갖는 NREL 보정된 규소 광다이오드를 사용하여 설정하였다. 외부 양자 효율을 뉴포트의 큐이 세트업(QE setup)을 사용하여 측정하였다. 단색화장치(뉴포트, 코너스톤(Cornerstone) 260)를 통과하는 제논 램프(300 W)로부터의 입사광을 전지의 활성 면적에 집중시켰다. 전류 전치 증폭기(뉴포트, 70710QE) 및 로크-인(lock-in) 증폭기(뉴포트, 70105 이중 채널 메를린(Merlin))를 사용하여 출력 전류를 측정하였다. 보정된 규소 다이오드(뉴포트 70356)를 기준으로 사용하였다.

[0389] 결과를 이하 표 1에 제시하였다.

표 1

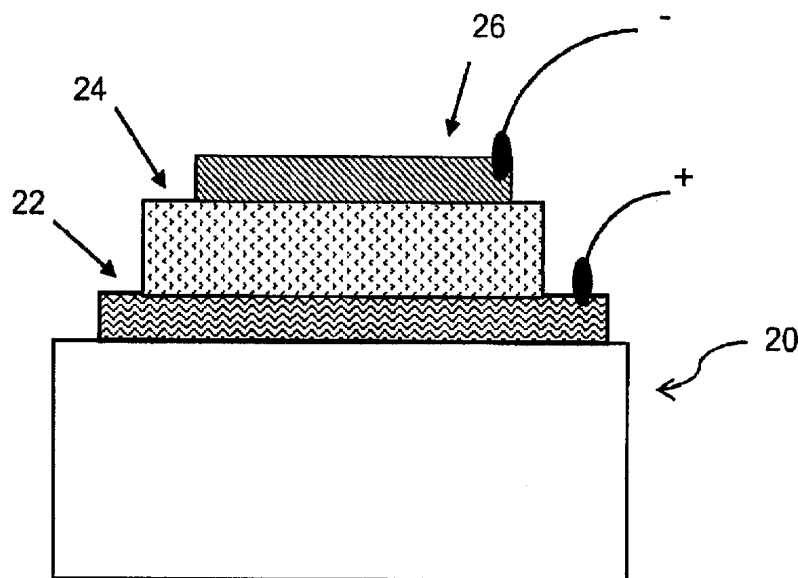
[0390] 대표적인 중합체로 제작된 태양 전지 성능 데이터

재료	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	Eff. [%]
중합체 1B	0.85	10.4	68.2	6.00
중합체 2	0.81	6.1	46.1	2.3
중합체 4	0.68	8	47.7	2.6
중합체 6A	0.82	12.03	66.0	6.51
중합체 12	0.60	3.4	33.0	0.7
중합체 13	0.62	9.1	64.7	3.6

[0391] 본 교시내용은 이의 취지 또는 본질적 특징으로부터 벗어나지 않고 다른 구체적인 형태의 구체예를 포함한다. 따라서 전술된 구체예는 모든 관점에서 본원에 기재된 교시내용을 제한하기 보다는 예시하는 것으로 고려되어야 한다. 이와 같이 본 발명의 범주는 전술된 기재내용에 의해서라기 보다는 첨부된 특허청구범위에 의해 지시되고, 특허청구범위의 의미 및 균등론의 범위내에서 발생하는 모든 변화는 본원에 내포되어야 한다.

## 도면

### 도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항6

【변경전】

$m$ ,  $m'$ ,  $n$ , 및  $n'$ 는 1이다.

【변경후】

$m$ ,  $m'$ ,  $n$ , 및  $n'$ 는 1이고,  $x$  및  $y$ 는 상기 제1항에 정의된 바와 같다.

【식권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

이때 R15는 C1-20 알킬기이다.

【변경후】

이때 R15는 C1-20 알킬기이고; R1,  $c$ ,  $x$  및  $y$ 는 상기 제1항에 정의된 바와 같다.