(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월29일
(11) 등록번호 10-1680910
(24) 등록일자 2016년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 471/06 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7025969
(22) 출원일자(국제) 2009년05월29일
심사청구일자 2014년05월28일
(85) 번역문제출일자 2010년11월19일
(65) 공개번호 10-2011-0028578
(43) 공개일자 2011년03월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/056624
(87) 국제공개번호 WO 2009/144302
국제공개일자 2009년12월03일
(30) 우선권주장
61/057,547 2008년05월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2007014902 A1
WO2006111511 A1
EP1736476 A

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루드빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)
폴리에라 코퍼레이션
미국 60077 일리노이주 스코키 스위트 140 라몬 애비뉴 8045
(72) 발명자
파체티, 안토니오
미국 일리노이주 60640 시카고 글렌우드 애비뉴. 5412 엔
첸, 즈화
미국 일리노이주 60077 스코키 닐스 센터 로드 아파트 2이 8254
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 윤소라

(54) 발명의 명칭 **반도체 재료 및 이의 제조 방법 및 사용**

(57) 요 약

이량체성 페릴렌 화합물로 제조되는 신규한 반도체 재료를 개시한다. 이러한 화합물은 높은 n-형 캐리어 이동성 및/또는 우수한 전류 조정 특성을 나타낼 수 있다. 또한 본 발명의 화합물의 교시는 주변 온도에서의 우수한 안정성 및/또는 용액-가공성과 같은 특정 공정 잇점을 가질 수 있다.

(72) 발명자

도에츠, 플로리안

싱가포르 싱가포르 098627 #04-07 오션 드라이브 206

카스틀레르, 마르셀

스위스 바젤 씨에이치-4056 세인트 요한-보르슈타트 78

막스 토빈 제이.

미국 일리노이주 60201 에반스톤 센트럴 파크 애비뉴. 2300

얀 히

미국 일리노이주 60077 스코키 유닛 211 오크톤 스트릿. 4953

첸 얀

미국 일리노이주 60077 스코키 로투스 애비뉴. 아파트 503 8528

명 세 서

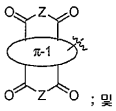
청구범위

청구항 1

화학식 I의 화합물:

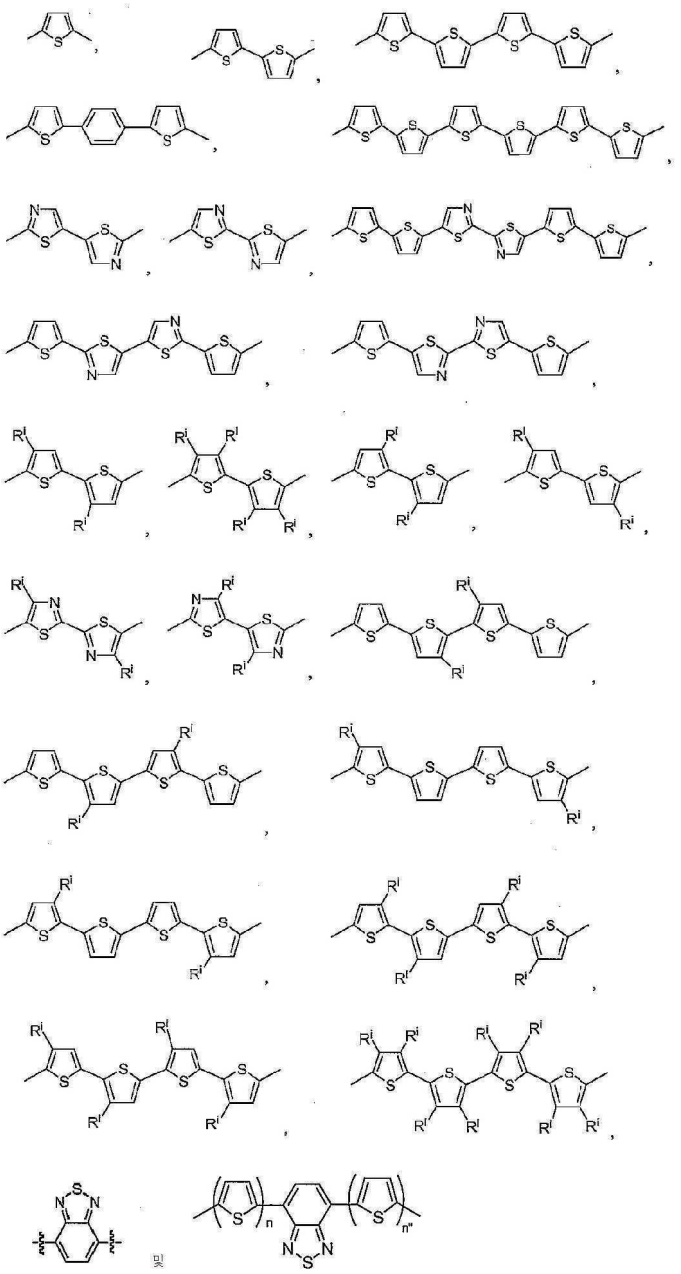
식 중,

Q 및 Q'는 독립적으로 하기와 같으며:



; 및

L은 하기에서 선택되며;



여기서,

π-1은 1-7 R^a기로 치환된 또는 비치환된 페릴렌 모이어티이며;

각각의 경우에서, Z는 a) O, b) S, c) NR^b, d) C(O) 및 e) CR^cR^d에서 선택되며;

각각의 경우에서, R^a는 a) 할로겐, b) -CN, c) $-NO_2$, d) $-OR^f$, e) $-SR^f$, f) $-NR^gR^h$, g) $-N(O)R^gR^h$, h) $-S(O)_mR^g$, i) $-S(O)_mOR^g$, j) $-S(O)_mNR^gR^h$, k) $-C(O)R^g$, l) $-C(O)OR^f$, m) $-C(O)NR^gR^h$, n) $-C(S)NR^gR^h$, o) $-SiH_3$, p) $-SiH(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, q) $-SiH_2(C_{1-20}$ 알킬), r) $-Si(C_{1-20}$ 알킬$)_3$, s) C_{1-20} 알킬기, t) C_{2-20} 알케닐기, u) C_{2-20} 알키닐기, v) C_{1-20} 할로알킬기, w) $-Y-C_{3-14}$ 사이클로알킬기, x) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, y) -Y-3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 z) -Y-5-14원 헤테로아릴기이며, 여기서, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1-4 R^i기로 치환 또는 비치환되며;

각각의 경우에서, R^b는 a) H, b) $-(CH_2CH_2O)_qH$, c) $-(CH_2CH_2O)_q-CH_3$, d) $-C(O)OR^f$, e) $-C(O)R^g$, f) $-C(O)NR^gR^h$, g) $-C(S)OR^f$, h) $-C(S)R^g$, i) $-C(S)NR^gR^h$, j) $-S(O)_mR^g$, k) $-S(O)_mOR^g$, l) C_{1-20} 알킬기, m) C_{2-20} 알케닐기, n) C_{2-20} 알키닐기, o) C_{1-20} 알콕시기, p) $-Y-C_{3-14}$ 사이클로알킬기, q) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, r) -Y-3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 s) -Y-5-14원 헤테로아릴기이며, 여기서, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{1-20} 알콕시기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1-4 R^i기로 치환 또는 비치환되며;

각각의 경우에서, R^c 및 R^d는 독립적으로 a) H, b) 할로겐, c) $-(CH_2CH_2O)_qH$, d) $-(CH_2CH_2O)_q-CH_3$, e) C_{1-20} 알콕시기, f) C_{1-20} 알킬기, g) C_{2-20} 알케닐기, h) C_{2-20} 알키닐기, i) $-Y-C_{3-14}$ 사이클로알킬기, j) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, k) -Y-3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 l) -Y-5-14원 헤테로아릴기이며, 여기서, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1-4 R^i기로 치환 또는 비치환되며;

각각의 경우에서, R^f는 a) H, b) $-C(O)R^g$, c) $-C(O)NR^gR^h$, d) $-C(S)R^g$, e) $-C(S)NR^gR^h$, f) C_{1-20} 알킬기, g) C_{2-20} 알케닐기, h) C_{2-20} 알키닐기, i) C_{3-14} 사이클로알킬기, j) C_{6-14} 아릴기, k) 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 l) 5-14원 헤테로아릴기이며, 여기서, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1-4 R^i기로 치환 또는 비치환되며;

각각의 경우에서, R^g 및 R^h는 독립적으로 a) H, b) -OH, c) -SH, d) $-S(O)_2OH$, e) -C(O)OH, f) $-C(O)NH_2$, g) $-C(S)NH_2$, h) $-OC_{1-10}$ 알킬, i) $-C(O)-C_{1-20}$ 알킬, j) $-C(O)-OC_{1-20}$ 알킬, k) $-C(S)N(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, l) $-C(S)NH-C_{1-20}$ 알킬, m) $-C(O)NH-C_{1-20}$ 알킬, n) $-C(O)N(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, o) $-S(O)_m-C_{1-20}$ 알킬, p) $-S(O)_m-OC_{1-20}$ 알킬, q) C_{1-20} 알킬기, r) C_{2-20} 알케닐기, s) C_{2-20} 알키닐기, t) C_{1-20} 알콕시기, u) C_{3-14} 사이클로알킬기, v) C_{6-14} 아릴기, w) 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 x) 5-14원 헤테로아릴기이며, 여기서, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1-4 R^i기로 치환 또는 비치환되며;

각각의 경우에서, R^i는 a) 할로겐, b) -CN, c) $-NO_2$, d) 옥소, e) -OH, f) $-NH_2$, g) $-NH(C_{1-20}$ 알킬), h) $-N(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, i) $-N(C_{1-20}$ 알킬$)-C_{6-14}$ 아릴, j) $-N(C_{6-14}$ 아릴$)_2$, k) $-S(O)_mH$, l) $-S(O)_m-C_{1-20}$ 알킬, m) $-S(O)_2OH$, n) $-S(O)_m-OC_{1-20}$ 알킬, o) $-S(O)_m-OC_{6-14}$ 아릴, p) -CHO, q) $-C(O)-C_{1-20}$ 알킬, r) $-C(O)-C_{6-14}$ 아릴, s) -C(O)OH, t) $-C(O)-OC_{1-20}$ 알킬, u) $-C(O)-OC_{6-14}$ 아릴, v) $-C(O)NH_2$, w) $-C(O)NH-C_{1-20}$ 알킬, x) $-C(O)N(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, y) $-C(O)NH-C_{6-14}$ 아릴, z) $-C(O)N(C_{1-20}$ 알킬$)-C_{6-14}$ 아릴, aa) $-C(O)N(C_{6-14}$ 아릴$)_2$, ab) $-C(S)NH_2$, ac) $-C(S)NH-C_{1-20}$ 알킬, ad) $-C(S)N(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, ae) $-C(S)N(C_{6-14}$ 아릴$)_2$, af) $-C(S)N(C_{1-20}$ 알킬$)-C_{6-14}$ 아릴, ag) $-C(S)NH-C_{6-14}$ 아릴, ah) $-S(O)_mNH_2$, ai) $-S(O)_mNH(C_{1-20}$ 알킬), aj) $-S(O)_mN(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, ak) $-S(O)_mNH(C_{6-14}$ 아릴), al) $-S(O)_mN(C_{1-20}$ 알킬$)-C_{6-14}$ 아릴, am) $-S(O)_mN(C_{6-14}$ 아릴$)_2$, an) $-SiH_3$, ao) $-SiH(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, ap) $-SiH_2(C_{1-20}$ 알킬), ar) $-Si(C_{1-20}$ 알킬$)_3$, as) C_{1-20} 알킬기, at) C_{2-20} 알케닐기, au) C_{2-20} 알키닐기, av) C_{1-20} 알콕시기, aw) C_{1-20} 알킬티오기, ax) C_{1-20} 할로알킬기, ay) C_{3-14} 사이클로알킬기, az) C_{6-14} 아릴기, ba) 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 bb) 5-14원 헤테로아릴기이며;

각각의 경우에서, Y는 a) 2가 C_{1-20} 알킬기, b) 2가 C_{1-20} 할로알킬기, 또는 c) 공유결합이며;

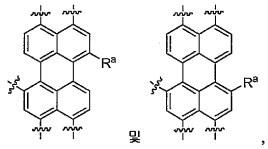
각각의 경우에서, m은 0, 1, 또는 2 이며;

각각의 경우에서, q는 1 내지 20의 정수이며;

n 및 n'' 각각은 1 또는 2임.

청구항 2

제1항에 있어서, 각각의 경우에서, π-1은 하기에서 선택되며, 각각의 Z는 O 또는 NR^b인 것인 화합물:



및 ,

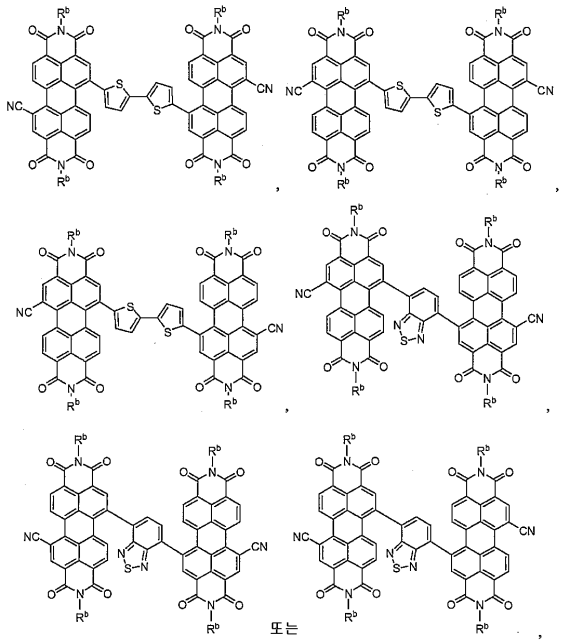
여기서, R^a 및 R^b는 제1항에서 정의된 바와 같음.

청구항 3

제1항에 있어서, R^b는 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, -Y-C_{3-14} 사이클로알킬기, -Y-C_{6-14} 아릴기, -Y-3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 -Y-5-14원 헤테로아릴기에서 선택되며, 여기서, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 5-14원 헤테로아릴기 중 각각은 1-4 R^i기로 치환 또는 비치환되며, 여기서 Y 및 R^i는 제1항에서 정의된 바와 같은 것인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 하기 식을 갖는 화합물:



,

여기서, 각각의 경우에서, R^b는 선형 또는 분지 C_{4-20} 알킬기임.

청구항 5

액체 매질 중에 용해되거나 분산된 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 화합물 1 이상을 포함하는 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 화합물 1 이상을 포함하는 박막 반도체를 포함하는 전자, 광학 또는 광전자 소자.

청구항 7

제6항에 있어서, 소자는 유기 전계 효과 트랜지스터 소자, 유기 광전지 소자 또는 유기발광 다이오드인 것인 소자.

청구항 8

박막 반도체를 포함하는 전자, 광학 또는 광전자 소자의 제조 방법으로서, 상기 방법은 기판상에 제5항의 조성물을 침착하는 단계를 포함하며, 상기 조성물을 침착하는 단계는 프린팅, 스핀 코팅, 드롭 캐스팅(drop-casting), 존 캐스팅(zone casting), 딥 코팅(dip coating), 블레이드 코팅(blade coating) 및 분사(sparying) 중 하나 이상을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2008년 5월 30일자로 출원된 미국 가출원 번호 61/057,547의 우선권 및 이익을 향유하며 이의 공개 내용은 전부 본원에 참고로 포함된다.

배 경 기 술

[0003] 유기 박막 트랜지스터(TFT), 유기 발광 다이오드(OLED), 인쇄가능한 회로, 유기 광전자 소자, 캐퍼시터 및 센서와 같은 새로운 세대의 광전자 소자는 이들의 활성 성분으로서 유기 반도체에 의존하여 만들어진다. 이들 소자들은 디스플레이 백플레인, 라디오 주파수 동정 태그, 인쇄 센서 및 광전지와 같은 소정의 장치와 병용가능한 성능을 달성하는 것이 필요하다. 무기 재료계 전자장치와 유사하게, 유기 반도체계 소자는 p-형 및 n-형 반도체 재료 모두가 주변 조건에서 높은 전하 캐리어 이동성과 안정성을 나타내는 경우, 높은 속도로 효과적으로 작동할 수 있으며 경제적인 방식으로 수행될 수 있다.

[0004] 가장 유망한 유기 반도체는 전기 접촉으로부터 전하 주입에 적합하며 효과적인 전하 운송이 병행가능한 전자 구

조를 갖는 π-컨쥬게이트 소분자 및 중합체를 포함한다. 오늘날까지 개발되고 최적화된 유기 반도체 대부분은 이들의 개선된 환경 안정성에 기인한 p-형 반도체 재료이다. 대조적으로, n-형 반도체는 적은 수의 분자와 중합체에 의해 제한적이며, 이들 대부분은 주변 조건에서 불활성이다. 페릴렌(perylene), 안트라센, 나프탈렌 등을 비롯한 일부 코퍼-시아네이트화 릴렌(core-cyanated relene)이 주변 조건에서 활성일 수 있으며 가공 다재다능함을 나타낼 수 있다는 것이 보고되었다. 예를 들어, 문헌[Tang, C.W.(1986), Appl. Phys. Lett., 48:183;Law,K.Y.(1993),Chem.Rev.,93:449;and Forrest, R.F.(1997), Chem.Rev.,97:1793] 참고.

[0005] 접촉 및 비접촉 프린팅 기술은 모두는 전자 소자의 제작에 사용될 수 있으나, 프린팅가능한 회로 중 유기 반도체 재료의 광범위한 적용은 적절한 제제의 사용불가능성에 의해 제한된다. 예를 들어, 만족스러운 프린팅 결과는 이들 재료들이 적절한 점도로 인쇄 매질에 제제화될 때에만 수득될 수 있다. 일부 구체예에서, 결합제의 포함은 이들이 반도체 재료 중의 캐리어 이동성에 부정적인 영향을 주기때문에, 적합한 선택사항이 아니다.

[0006] 따라서, 당해 분야는 새로운 n-형 유기 반도체 재료, 특히 접촉 및 비접촉 프린팅을 포함하나 이에 제한되지 않은 다양한 용액 가공 기술에 사용될 수 있는 적절한 광범위 점도 범위의 용액에 제제화될 수 있는 재료를 필요로 한다.

발명의 내용

[0007] 발명의 개요

[0008] 이러한 관점에서, 본 발명은 전술한 것을 비롯한 종래 기술의 여러 단점 및 한계를 해결할 수 있는 유기 반도체 재료 및 관련 소자를 제공한다.

[0009] 보다 상세하게, 본 발명은 이량체성 페릴렌 화합물을 비롯한 이량체성 릴렌 화합물계 유기 반도체 재료를 제공한다. 본 발명의 화합물은 다양한 용액상 공정에 적합한 광범위한 점도 범위와 유용한 전자 특성을 제공할 수 있다.

[0010] 일 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 I을 갖는 화합물을 제공한다:

[0011] Q-L-Q'

[0012] 식 중, Q 및 Q'는 독립적으로 임의 치환된 릴렌 모이어티(rylene moiety)이며, L은 본원에 기술된 바와 같은 링커이다.

[0013] 본 발명은 또한 이러한 화합물과 반도체 재료를 제조하는 방법 뿐만 아니라 본원에 기술된 화합물과 반도체 재료를 포함하는 여러 조성물, 물품, 구조체 및 소자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 전술한 특성 및 기타 특성과 장점들은 하기 도식, 도면, 표, 상세한 설명 및 청구항으로부터 충분히 이해될 것이다.

[0015] 도면의 간단한 설명

[0016] 하기 기술되는 도면은 단지 예시적인 목적으로만 이해될 것이다. 도면은 비율이 필수적이지 않으며 어떠한 방식으로도 본 발명의 범주를 제한하려는 의도가 아니다.

[0017] 도 1은 본 발명의 화합물을 제조하는 일반적인 합성 도식을 보여준다.

[0018] 도 2는 본 발명의 특정 화합물, 예, PDIBrCN을 제조하는 예시 방법을 보여준다.

[0019] 도 3은 본 발명의 특정 화합물, 예, BPDI-BT를 제조하는 예시 방법을 보여준다.

[0020] 도 4는 본 발명의 구체예, 예를 들어, BPDI-BTZ를 제조하는 예시 방법을 보여준다.

[0021] 도 5는 유기 전계 효과 트랜지스터의 상이한 구조를 예시한다.

[0022] 도 6은 주변 조건하에서 본 발명에 따른 특정 바닥-게이트 상부-접촉(bottom-gate top-contact) 유기 전계 효과 트랜지스터로 수득되는 예시적인 전력(output) 플롯을 보여준다.

[0023] 발명의 상세한 설명

[0024] 본 발명은 화합물과 조성물을 비롯한 유기 반도체 재료를 제공한다. 본원에 개시된 유기 반도체 재료는 유용한 전기 특성을 나타낼 수 있으며, 예를 들어, 용액 가공가능성, 예, 스핀-코팅가능한 인쇄가능성일 수 있다. 게다가, 이들 재료는 n-형 반도체 재료로서 고려될 수 있으며, 전계 효과 트랜지스터, 단극 회로, 상보성 회로, 광

전지 소자 및 발광 소자를 비롯한 다양한 유기 전자 제품, 구조체 및 소자를 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0025] 구체적으로, 본 발명은 이량체성 페릴렌 화합물을 비롯한 이량체성 릴렌 화합물을 제공한다. 이들 화합물은 일반적으로 하나 이상의 일반 용액에 약간의 용해도를 가질 수 있으며 주변 조건에서 안정할 수 있다. 본 발명은 또한 이러한 화합물을 포함할 수 있는 조성물, 제품, 구조체 및 소자를 비롯한 이들 화합물을 이용하고 제조하는 방법을 제공한다.

[0026] 본 명세서 전반에 걸쳐, 조성물이 특정 성분을 갖거나, 포함하거나 함유하는 것으로 기술되는 경우, 또는 방법이 특정 공정 단계를 가지거나, 포함하거나 함유하는 것으로 기술되는 경우, 본 발명의 조성물은 인용되는 성분으로 필수적으로 구성되거나 구성되며, 본 발명의 방법은 인용된 공정 단계로 구성되거나, 필수적으로 구성된다.

[0027] 본원에서, 원소 또는 성분이 포함되고/되거나 인용된 원소 또는 성분의 목록으로부터 선택되는 경우, 원소 또는 성분은 인용된 원소 또는 성분 중 임의의 하나일 수 있으며, 인용된 원소 또는 성분 중 2 이상으로 구성되는 군에서 선택될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 더 나아가, 본원에 기술된 조성물, 장치 또는 방법의 원소 및/또는 특성은 본원에 명시되거나 암시되어 있든지 간에, 본 발명의 범주 및 사상을 벗어나지 않는 다양한 방식으로 조합될 수 있는 것으로 이해될 것이다.

[0028] 용어 "포함한다", "포함하는", "포함하며", "가지다", "가지는" 또는 "갖는"의 사용은 특히 다른 언급이 없는 한, 개방적이며 비제한적으로 이해될 것이다.

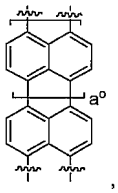
[0029] 본원에서 단수의 사용은 특히 다른 언급이 없는 한, 복수를 포함한다(이의 역도 성립한다). 또한, 정량적인 수치 앞에서 용어 "약"이 사용되는 경우, 본 발명은 또한 달리 특정한 언급이 없는 한, 특정 정량 수치 자체를 포함한다. 본원에 사용되는, 용어 "약"은 명시된 수치로부터 ±10% 편차를 나타낸다.

[0030] 단계의 순서 또는 특정 작용을 수행하는 순서는 본 발명이 작동가능하게 유지되는 한, 중요하지 않은 것으로 이해될 것이다. 또한, 2 이상의 단계 또는 작동은 연속적으로 수행될 수 있다.

[0031] 본원에서 사용되는 "용액-공정가공성"은 스핀-코팅, 프린팅(예, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 패드 프린팅, 오프셋 프린팅, 그라비어 프린팅, 플렉소그래피 프린팅, 리소그래피 프린팅 등), 스프레이 코팅, 전자스프레이 코팅, 드롭 캐스팅, 딥 코팅 및 블레이드 코팅을 비롯한 다양한 용액-상 공정에 사용될 수 있는 화합물(예, 이량체성 페릴렌 화합물), 재료 또는 조성물을 말한다.

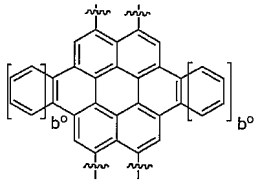
[0032] 본원에 사용되는 "사이클릭 모이어티"는 1 이상의(예, 1-6) 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 고리를 포함할 수 있다. 사이클릭 모이어티가 폴리사이클릭 모이어티인 경우의 구체예에서, 폴리사이클릭 시스템은 서로 융합된 1 이상의 고리(즉, 공통된 결합을 공유) 및/또는 스피로 원자를 통해 서로 연결된 1 이상의 고리를 포함할 수 있다. 사이클릭 모이어티는 사이클로알킬기, 사이클로헤테로알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기일 수 있으며, 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다. 본원에서 사용되는 "비스폴리사이클릭(bispolycyclic)" 또는 "비스폴리사이클릭 화합물"은 공유 결합 또는 2가 기에 의해 연결된 2개의 폴리사이클릭 모이어티를 포함하는 분자를 의미한다. 비스폴리사이클릭 화합물의 폴리사이클릭 모이어티는 동일하거나 상이할 수 있으며 폴리사이클릭 모이어티 각각은 본원에 기술된 바와 같이 임의 치환될 수 있다.

[0033] 본원에 사용되는 "융합 고리" 또는 "융합된 고리 모이어티"는 고리 중 하나 이상이 방향족이고 이러한 방향족 고리(카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭)가 방향족 또는 비방향족, 및 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭일 수 있는 적어도 하나의 다른 고리와 공통으로 결합을 갖는 경우, 적어도 2개의 고리를 갖는 폴리사이클릭 고리 모이어티를 말한다. 이들 폴리사이클릭 고리 시스템은 고 π-컨쥬게이트일 수 있으며, 하기 화학식을 갖는 릴렌(rylene)과 같은 폴리사이클릭 방향족 탄화수소를 포함할 수 있다:

[0034] 

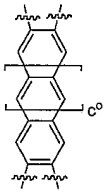
,

[0035] 식 중, a° 는 0-3 범위의 정수일 수 있으며, 코로넨(coronene)은 하기 화학식을 갖는다:



[0036] ,

[0037] 식 중, b° 는 0-3 범위의 정수일 수 있으며; 선형 아센(acene)은 하기 화학식을 갖는다:



[0038] ,

[0039] 식 중, c° 는 0-4 범위의 정수일 수 있다. 융합 고리 모이어티는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0040] 본원에 사용되는 "할로" 또는 "할로겐"은 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 의미한다.

[0041] 본원에 사용되는 "옥소"는 이중 결합된 산소(즉, =O)를 의미한다.

[0042] 본원에 사용되는 "알킬"은 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소기를 의미한다. 알킬기의 예는 메틸(Me), 에틸(Et), 프로필(예, n-프로필 및 이소-프로필), 부틸(예, n-부틸, iso-부틸, sec-부틸, tert-부틸), 펜틸기(예, n-펜틸, iso-펜틸, 네오펜틸), 헥실기 등을 포함한다. 여러 구체예에서, 알킬기는 1 내지 40개의 탄소 원자(즉, C_{1-40} 알킬기), 예를 들어, 1-20개의 탄소 원자(즉, C_{1-20} 알킬기)를 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 알킬기는 1-6개의 탄소 원자를 가질 수 있으며, "저급 알킬기"로 언급될 수 있다. 저급 알킬기의 예는 메틸, 에틸, 프로필(예, n-프로필 및 iso-프로필), 부틸기(예, n-부틸, iso-부틸, sec-부틸, tert-부틸)를 포함한다. 일부 구체예에서, 알킬기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다. 알킬기는 일반적으로 다른 알킬기, 알케닐기, 또는 알키닐 기로 치환되지 않는다.

[0043] 본원에 사용되는 "할로알킬"은 1 이상의 할로겐 치환기를 갖는 알킬기를 의미한다. 여러 구체예에서, 할로알킬기는 1 내지 40개의 탄소 원자(즉, C_{1-40} 할로알킬기), 예를 들어, 1 내지 20개의 탄소 원자(즉, C_{1-20} 할로알킬기)를 가질 수 있다. 할로알킬기의 예는 CF_3, C_2F_5, CHF_2, CH_2F, CCl_3, $CHCl_2$, CH_2Cl, C_2Cl_5 등을 포함한다. 퍼할로알킬기(perhaloalkyl group), 즉, 모든 수소 원자가 할로겐 원자로 치환되는 알킬기(예, CF_3 및 C_2F_5)의 경우는 "할로알킬"의 정의내에 포함된다. 예를 들어, C_{1-40} 할로알킬기는 화학식 $-C_zH_{2z+1-t}X^{\circ}_t$를 가질 수 있다 (여기서, 각각의 경우에서 X° 는 F, Cl, Br 또는 I이며, z는 1 내지 40 범위의 정수이며, $_t$는 1 내지 81 범위의 정수이고, 단, $_t$는 2z+1 이하이다). 퍼할로알킬기가 아닌 할로알킬은 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0044] 본원에 사용되는 "알콕시"는 -O-알킬기를 의미한다. 알콕시기의 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시(예, n-프로폭시 및 이소프로폭시), t-부톡시, 펜톡시, 헥톡시기 등을 포함하나 이에 제한되지 않는다. -O-알킬기 중 알킬기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0045] 본원에 사용되는 "알킬티오"는 -S-알킬기(일부 경우에서, $-S(O)_w$-알킬로 표현될 수 있으며, 여기서 w는 0임)를 의미한다. 알킬티오기의 예는 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오(예, n-프로필티오 및 이소프로필티오), t-부틸티오, 펜틸티오, 헥실티오기 등을 포함하나 이에 제한되지 않는다. -S-알킬기 중 알킬기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0046] 본원에 사용되는 "아릴알킬"은 -알킬-아릴기를 의미하며, 아릴알킬기는 알킬기를 통해 정의된 화학 구조에 공유적으로 결합된다. 아릴알킬기는 $-Y-C_{6-14}$ 아릴기의 정의내이며, 여기서, Y는 상기 정의된 바와 같다. 아릴알킬기의 예는 벤질기 ($-CH_2-C_6H_5$)이다. 아릴알킬기는 임의치환될 수 있으며, 즉, 아릴기 및/또는 알킬기는 본원에 기

술된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0047] 본원에 사용되는 "알케닐"은 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기를 말한다. 알케닐기의 예는 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 부타디에닐, 펜타디에닐, 헥사디에닐 기 등을 포함한다. 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합은 내부(예컨대, 2-부텐 중) 또는 말단(예컨대, 1-부텐 중)일 수 있다. 다양한 구체예에서, 알케닐기는 2 내지 40개의 탄소 원자(즉, C_{2-40} 알케닐기), 예를 들어, 2 내지 20개의 탄소 원자(즉, C_{2-20} 알케닐기)를 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 알케닐 기는 본원에서 기술된 바와 같이 치환될 수 있다. 알케닐기는 일반적으로 다른 알케닐기, 알킬기, 또는 알키닐 기로 치환되지 않는다.

[0048] 본원에서 사용되는 "알키닐"는 1 이상의 삼중 탄소-탄소 결합을 갖는 직쇄 또는 분지 알킬기를 말한다. 알키닐기의 예는 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 등을 포함한다. 1 이상의 삼중 탄소-탄소 결합은 내부(예컨대, 2-부틴 중) 또는 말단(예컨대, 1-부틴 중)일 수 있다. 다양한 구체예에서, 알키닐기는 2 내지 40개의 탄소 원자(즉, C_{2-40} 알키닐 기), 예를 들어, 2 내지 20개의 탄소 원자(즉, C_{2-20} 알키닐 기)를 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 알키닐기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다. 알키닐기는 일반적으로 다른 알키닐기, 알킬기 또는 알케닐기로 치환되지 않는다.

[0049] 본원에 사용되는 "사이클로알킬"은 환형 알킬, 알케닐 및 알키닐기를 포함하는 비방향족 카보사이클릭기를 말한다. 다양한 구체예에서, 사이클로알킬기는 3 내지 24개의 탄소 원자, 예를 들어, 3 내지 20개의 탄소 원자(예를 들어, C_{3-14} 사이클로알킬기)를 가질 수 있다. 사이클로알킬기는 모노사이클릭(예, 사이클로헥실) 또는 폴리사이클릭(예, 융합, 가교 및/또는 스피로 고리계를 포함하는 폴리사이클릭)일 수 있으며, 여기서 탄소 원자는 고리계의 내부 또는 외부에 위치한다. 사이클로알킬기의 임의의 적절한 고리 위치는 소정의 화학 구조에 공유적으로 결합될 수 있다. 사이클로알킬기의 예는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로펜테닐, 사이클로헥세닐, 사이클로헵사디에닐, 사이클로헵타트리에닐, 노르보르닐, 노르피닐, 노르카릴, 아다만틸, 및 스피로[4.5]데카닐기 뿐만 아니라 이들의 유사체, 이성질체 등을 포함한다. 일부 구체예에서, 사이클로알킬기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.

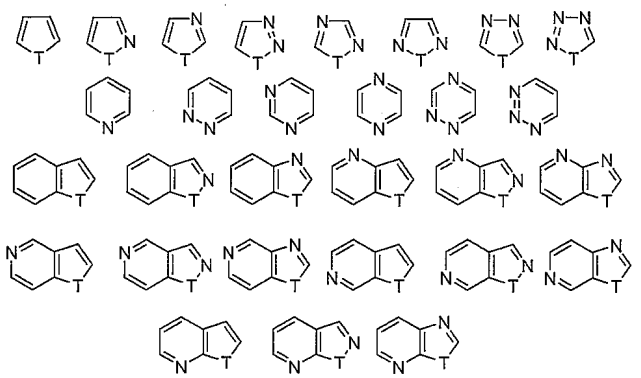
[0050] 본원에 사용되는 "헤테로원자"는 탄소나 수소 외의 임의의 다른 원소의 원자를 말하며, 예를 들어, 질소, 산소, 규소, 황, 인 및 셀레늄을 포함한다.

[0051] 본원에 사용되는 "사이클로헤테로알킬"은 O, S, Se, N, P 및 Si에서 선택되는 적어도 하나의 고리 헤테로원자(예, O, S 및 N)를 포함하는 비-방향족 사이클로 알킬기를 말하며, 임의적으로 1 이상의 이중 결합 또는 삼중 결합을 포함한다. 사이클로헤테로알킬기는 3 내지 24개의 고리 원자, 예를 들어, 3 내지 20개의 고리 원자(예, 3-14원 사이클로헤테로알킬기)를 가질 수 있다. 사이클로헤테로알킬 고리 중 1 이상의 N, P, S 또는 Se 원자(예, N 또는 S)는 산화될 수 있다(예를 들어, 모르폴린 N-산화물, 티오모르폴린 S-산화물, 티오모르폴린 S,S-이산화물). 일부 구체예에서, 사이클로헤테로알킬기의 질소 또는 인 원자는 치환기, 예를 들어, 수소 원자, 알킬기 또는 본원에 기술된 다른 치환기를 함유할 수 있다. 사이클로헤테로알킬기는 또한 1 이상의 옥소기, 예컨대, 옥소피페리딜, 옥소옥사졸리딜, 디옥소-(1H,3H)-피리미딜, 옥소-2(1H)-피리딜 등을 포함할 수 있다. 사이클로헤테로알킬기의 예는 다른 것 중에 모르폴리닐, 티오모르폴리닐, 피라닐, 이미다졸리디닐, 이미다졸리닐, 옥사졸리디닐, 피라졸리디닐, 피라졸리닐, 피롤리디닐, 피롤리닐, 테트라히드로푸라닐, 테트라히드로티오페닐, 피페리디닐, 피페라지닐 등을 포함한다. 일부 구체예에서, 사이클로헤테로알킬기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0052] 본원에 사용되는 "아릴"은 2 이상의 방향족 탄화수소 고리가 서로 융합되거나(즉, 공통되는 결합을 갖음) 또는 적어도 1개의 방향족 모노사이클릭 탄화수소 고리가 1 이상의 사이클로알킬 및/또는 사이클로헤테로알킬 고리에 융합되는, 방향족 모노사이클릭 탄화수소 고리계 또는 폴리사이클릭 고리계를 말한다. 알릴기는 이의 고리계 중에 6 내지 24개의 탄소 원자를 가질 수 있으며(예를 들어, C_{6-20} 아릴기), 이는 다중 융합고리를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 폴리사이클릭 아릴기는 8 내지 24 개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 아릴기 중 임의의 적절한 고리 위치는 소정의 화학 구조에 공유적으로 결합될 수 있다. 방향족 카보사이클릭 고리(들)만을 갖는 아릴기의 예는 페닐, 1-나프틸(바이사이클릭), 2-나프틸(바이사이클릭), 안트라세닐(트리사이클릭), 페난트레닐(트리사이클릭), 펜타세닐(펜타사이클릭) 등의 기를 포함한다. 적어도 하나의 방향족 카보사이클릭 고리가 하나 이상의 사이클로알킬 및/또는 사이클로헤테로알킬 고리에 융합되는, 폴리사이클릭 고리계의 예는 다른 것 중 사이클로펜탄의 벤조 유도체(즉, 인다닐 기, 5,6-바이사이클릭 사이클로알킬/방향족 고리계임), 사이클로헥산(즉, 테트라하이드로나프틸기, 6,6-바이사이클릭 사이클로알킬/방향족 고리계임), 이미다졸린(즉, 벤즈이미다놀리닐

기, 5,6-바이사이클릭 사이클로헤테로알킬/방향족 고리계임), 및 피란(즉, 크로메닐기, 6,6-바이사이클릭 사이클로헤테로알킬/방향족 고리계임)을 포함한다. 아릴기의 다른 예는 벤조디옥사닐, 벤조디옥솔릴, 크로마닐, 인돌리닐 기 등을 포함한다. 일부 구체예에서, 아릴기는 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다. 일부 구체예에서, 아릴기는 1 이상의 할로겐 치환기를 가질 수 있으며, "할로아릴"기로서 언급될 수도 있다. 퍼할로아릴기, 즉, 모든 수소 원자가 할로겐 원자로 치환된 아릴기(예, $-C_6F_5$)는 "할로아릴"의 정의 내에 포함된다. 특정 구체예에서, 아릴기는 다른 아릴기로 치환되며, 바이아릴기로서 언급될 수도 있다. 바이아릴기 중 아릴기 각각은 본원에 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0053] 본원에 사용되는 "헤테로아릴"은 산소(O), 질소(N), 황(S), 규소(Si) 및 셀레늄(Se)에서 선택되는 적어도 1 개의 고리 헤테로원자를 포함하는 방향족 모노사이클릭 고리계 또는 고리계 중 존재하는 적어도 1개의 고리가 방향족이며 적어도 1개의 고리 헤테로원자를 포함하는 폴리사이클릭 고리계를 말한다. 폴리사이클릭 헤테로아릴기는 서로 융합된 2 이상의 헤테로아릴고리를 갖는 기 뿐만 아니라 1 이상의 방향족 카보사이클릭 고리, 비방향족 카보사이클릭 고리 및/또는 비방향족 사이클로헤테로알킬기에 융합된 적어도 1개의 모노사이클릭 헤테로아릴고리를 갖는 기를 포함한다. 전체적으로 헤테로아릴기는 예를 들어, 5 내지 24개의 고리 원자를 가질 수 있으며 1-5개의 고리 헤테로원자(즉, 5-20원 헤테로아릴기)를 포함할 수 있다. 헤테로아릴기는 임의의 헤테로원자 또는 탄소 원자에서 소정의 화학 구조에 부착되어 안정한 구조를 유도할 수 있다. 일반적으로 헤테로아릴 고리는 O-O, S-S, 또는 S-O 결합을 함유하지 않는다. 그러나, 헤테로아릴기 중 1 이상의 N 또는 S 원자는 산화될 수 있다(예를 들어, 피리딘 N-산화물, 티오펜 S-산화물, 티오펜 S,S-이산화물). 헤테로아릴기의 예는 예를 들어, 하기 도시되는 5- 또는 6원 모노사이클릭 및 5-6 바이사이클릭 고리계를 포함한다:



[0054]

[0055] 식 중, T는 O, S, NH, N-알킬, N-아릴, N-(아릴알킬) (예, N-벤질), SiH_2, SiH(알킬), $Si(알킬)_2$, SiH(아릴알킬), $Si(아릴알킬)_2$, 또는 Si(알킬)(아릴알킬)이다. 이러한 헤테로아릴기의 예는 피롤릴, 푸릴, 티에닐, 피리딜, 피리미딜, 피리다지닐, 피라지닐, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 이소티아졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 인돌릴, 이소인돌릴, 벤조푸릴, 벤조티에닐, 퀴놀릴, 2-메틸퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 퀴녹사릴, 퀴나졸릴, 벤조트리아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이소티아졸릴, 벤즈이속사졸릴, 벤즈옥사디아놀릴, 벤즈옥사졸릴, 신놀리닐, 1H-인다졸릴, 2H-인다졸릴, 인돌리지닐, 이소벤조푸릴, 나프틸리디닐, 프탈라지닐, 프테리디닐, 푸리닐, 옥사졸로피리디닐, 티아졸로피리디닐, 이미다조피리디닐, 푸로피리디닐, 티에노피리디닐, 피리도피리미디닐, 피리도피라지닐, 피리도피리다니질, 티에노티아졸릴, 티에노옥사졸릴, 티에노이미다졸릴 기 등을 포함한다. 헤테로아릴기의 추가 예는 4,5,6,7-테트라히드로인돌릴, 테트라히드록퀴놀리닐, 벤조티에노피리디닐, 벤조푸로피리디닐 기 등을 포함한다. 일부 구체예에서, 헤테로아릴기는 본원이 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0056] 본 발명의 화합물은 2개의 다른 모이어티와 공유결합을 형성할 수 있는 연결기로서 본원에서 정의되는 "2가기"를 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 화합물은 2가 C_{1-20} 알킬기, 예컨대, 예를 들어, 메틸렌기; 2가 C_{2-20} 알케닐 기, 예컨대, 예를 들어, 비닐렌 기; 2가 C_{2-20} 알키닐기, 예컨대, 예를 들어, 에틸렌기; 2가 C_{6-14} 아릴기, 예컨대, 예를 들어, 페닐렌기; 2가 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 예컨대, 예를 들어, 피롤리딜렌; 또는 2가 5-14원 헤테로아릴기, 예컨대, 예를 들어, 티오페닐렌기를 포함할 수 있다.

[0057] 치환기의 모든 공통 계열을 반영하는, 주요 공통 치환기 중 수백개의 전자 공여(electron donating) 또는 전자 끌기(electron withdrawing) 특성이 측정, 정량화되고 공개되어왔다. 전자 공여 및 전자 끌기 특성의 가장 주요한 정량화는 Hammett σ값으로 표시된다. 수소는 Hammett σ값이 0인 반면, 다른 치환기는 전자 공여 또는 전자

끌기 특성에 직접적으로 관여하는 데 양성적이거나 음성적으로 증가시키는 Hammett σ값을 갖는다. 음(negative)의 Hammett σ값을 갖는 치환기는 전자 공여로 간주되나, 양(positive)의 Hammett σ값을 갖는 치환기는 전자 끌기로 간주된다. 문헌[Lange's Handbook of Chemistry, 12th ed., McGraw Hill, 1979, Table 3-12, pp.3-134 to 3-138]에는 일반적으로 도입되는 다수의 치환기의 Hammett σ값을 나열하고 있으며, 본원에 참고로 포함된다.

[0058] 용어 "전자 수용기(electron-accepting group)"는 본원에서 "전자 수용체" 및 "전자 끄는 기(electron-withdrawing group)"와 유사어로 사용될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 특히, "전자 끄는 기"("EWG") 또는 "전자 수용기" 또는 "전자수용체"는 분자내 동일한 위치를 차지하는 경우, 수소 원자보다 이 자체에 전자를 끌어당기는 작용기를 말한다. 전자 끄는 기의 예는 할로겐 또는 할로(예, F, Cl, Br, I), $-NO_2$, -CN, -NC, $-S(R^0)_2^+$, $-N(R^0)_3^+$, $-SO_3H$, $-SO_2R^0$, $-SO_3R^0$, $-SO_2NHR^0$, $-SO_2N(R^0)_2$, -COOH, $-COR^0$, $-COOR^0$, $-CONHR^0$, $-CON(R^0)_2$, C_{1-40} 할로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 및 5-14원 전자 부족 헤테로아릴기를 포함하나 이에 제한되지 않으며; 여기서, R^0은 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{1-20}할로알킬기, C_{1-20} 알콕시기, C_{6-14} 아릴기, C_{3-14} 사이클로알킬기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 5-14원 헤테로아릴기이며, 이들 각각은 본원에 기술된 바와 같이 임의치환될 수 있다. 예를 들어, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐 기, C_{2-20} 알키닐 기, C_{1-20} 할로알킬기, C_{1-20} 알콕시기, C_{6-14} 아릴기, C_{3-14} 사이클로알킬 기, 3-14원 사이클로헤테로알킬 기, 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 F, Cl, Br, $-NO_2$, -CN, -NC, $-S(R^0)_3^+$, $-N(R^0)_3^+$, $-SO_3H$, $-SO_2R^0$, $-SO_2NHR^0$, $-SO_2N(R^0)_2$, -COOH, $-COR^0$, $-COOR^0$, $-CONHR^0$ 및 $-CON(R^0)_2$와 같은 1-5 개의 작은 전자 끄는 기로 임의 치환될 수 있다.

[0059] 용어 "전자 공여기"는 본원에서 "전자공여체"와 동일한 의미로 사용될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 특히, "전자 공여기" 또는 "전자 공여체"는 분자내 동일한 위치에 차지하는 경우, 수소 원자보다 이웃한 원자에 전자를 주는 작용기를 말한다. 전자 공여기의 예는 OH, $-OR^0$, $-NH_2$, $-NHR^0$, $-N(R^0)_2$, 및 5-14원 전자 풍부 헤테로아릴기를 포함하며, 여기서 R^0은 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{6-14} 아릴기, 또는 C_{3-14} 사이클로알킬기이다.

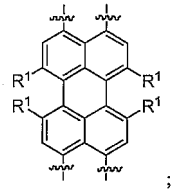
[0060] 다양한 비치환 헤테로아릴기는 전자 풍부(또는 π-초과) 또는 전자 부족(또는 π-결핍)으로 기술될 수 있다. 이러한 분류는 벤젠 중 탄소 원자의 전자 밀도와 비교시 각각의 고리 원자의 평균 전자 밀도를 기준으로 한다. 전자 풍부 시스템의 예는 푸란, 피롤, 및 티오펜과 같은 한 헤테로원자를 갖는 5-원 헤테로아릴기; 및 벤조푸란, 벤조피롤, 및 벤보티오펜과 같은 벤조융합 대응체들을 포함한다. 전자 부족 시스템의 예는 피리딘, 피라진, 피리다진 및 피리디민과 같은 1 이상의 헤테로원자를 갖는 6-원 헤테로아릴기; 뿐만 아니라 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 신놀린, 프탈라진, 나프티리딘, 퀴나졸린, 페난트리딘, 아크리딘 및 푸린과 같은 이의 벤조융합 대응체들을 포함한다. 혼합 헤테로방향족 고리는 고리내의 1 이상의 헤테로원자(들)의 종류, 수, 및 위치에 따라 다른 분류에 속할 수 있다. 문헌[Katritzky, A.R and Lagowski, J.M., Heterocyclic Chemistry (John Wiley & Sons, New York, 1960)] 참조.

[0061] 본원의 여러 부분에서, 치환기는 그룹으로 또는 범위로 기술된다. 상세하게는, 발명의 상세한 설명이 이러한 그룹과 범위 수의 각각 및 모든 개별적인 하위조합을 포함하는 것으로 이해된다. 예를 들어, 용어 "C_{1-6} 알킬"은 구체적으로는 C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_1-C_6, C_1-C_5, C_1-C_4, C_1-C_3, C_1-C_2, C_2-C_6, $_2$-C_5, C_2-C_4, C_2-C_3, C_3-C_6, C_3-C_5, C_3-C_4, C_4-C_6, C4-C_5, 및 C_5-C_6 알킬을 개별적으로 나타내는 것으로 의도된다. 다른 예에서, 0 내지 40 범위의 정수는 상세하게는 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 개시하는 것으로 의도되며, 1 내지 20 범위의 정수는 상세하게는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 및 20을 개별적으로 개시하는 것으로 의도된다. 추가적인 예는 용어 "1-5개의 치환기로 임의 치환된"은 상세하게 0, 1, 2, 3, 4, 5, 0-5, 0-4, 0-3, 0-2, 0-1, 1-5, 1-4, 1-3, 1-2, 2-5, 2-4, 2-3, 3-5, 3-4, 및 4-5개의 치환기를 포함할 수 있는 화학 구조를 개별적으로 개시하는 것으로 의도된다.

[0062] 본원에 기술된 화합물은 비대칭성 원자(또는 키랄 센터로도 언급됨)을 포함할 수 있으며 화합물 중 일부는 2 이상의 비대칭성 원자 또는 센터를 포함할 수 있으며, 따라서 이들은 광학 이성질체(에난티오머) 및 디아스테레오

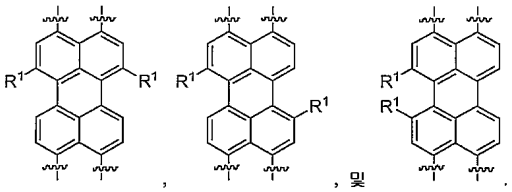
머(기하 이성질체)를 유도할 수 있다. 본 발명은 이들 각각의 분할 에난티오머성 순수 이성질체 또는 디아스테레오머성 순수 이성질체(예, (+) 또는 (-) 입체이성질체) 및 이의 라세믹 혼합물을 비롯한 이러한 광학 이성질체 및 디아스테레오머 뿐만 아니라 에난티오머와 디아스테레오머의 다른 혼합물을 포함한다. 일부 구체예에서, 광학 이성질체는 당업자에게 공지된 표준 절차에 의한 에난티오머성 풍부 또는 순수한 형태로 수득될 수 있으며, 이것은 예를 들어, 키랄 분리, 디아스테레오머성 염 형성, 동적 분할 및 비대칭 합성을 포함한다. 또한 본 발명은 알케닐 모이어티를 함유하는 화합물(예, 알켄 및 이민)의 시스- 및 트랜스 이성질체를 포함한다. 또한 본 발명의 화합물은 순수한 형태 및 이의 혼합물의 모든 가능한 레지오이성질체(regioisomer)를 포함하는 것으로 이해될 것이다. 일부 구체예에서, 본 발명의 화합물의 제조는 당업자에게 공기된 표준 분리 절차, 예를 들어, 컬럼 크로마토그래피, 박막 크로마토그래피, 유사 이동층 크로마토그래피, 및 고성능 액체 크로마토그래피를 이용하여 이러한 이성질체를 분리하는 것을 포함할 수 있다. 그러나, 레지오이성질체의 혼합물은 당업자에게 공지되고/되거나 본원에 기술된 바와 같이 본 발명 각각의 개별적인 레지오이성질체의 사용에 유사하게 사용될 수 있다.

[0063] 한 레지오이성질체의 도시는 상세하게는, 다른 특별한 언급이 없는 한, 임의의 다른 레지오이성질체 및 임의의 레지오이성질체 혼합물을 포함하는 것으로 언급된다. 예를 들어, 본 발명의 페릴렌계 화합물은 순수한 형태 또는 이의 혼합물의 임의의 페릴렌 유도체를 포함할 수 있으며, 여기서, 페릴렌 유도체는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8개의 치환기로 치환될 수 있다. 상세하게, 페릴렌 유도체는 하기 모이어티를 갖는 화합물을 포함할 수 있다:



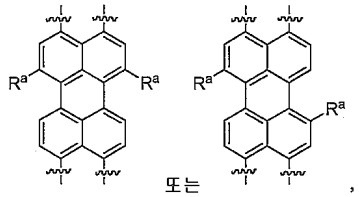
[0064] ;

[0065] 각각의 경우에서, R^1은 H 또는 치환기(예, 전자 끄는 기 또는 이탈기)일 수 있다. 여러 구체예에서, R^1 기 중 2개는 H일 수 있으며, 다른 2개의 R^1기는 독립적으로 전자 끄는 기 또는 이탈기일 수 있다. 따라서, R^1기 중 2개가 H이고, 다른 2개가 각각 독립적으로 전자 끄는 기 또는 이탈기인 구체예에서, 본 발명의 화합물은 하기 화학식을 갖는 레지오이성질체를 가질 수 있다:



[0066] , , 및 .

[0067] 특정 구체예에서, 본 발명의 화합물은 하기 화학식 i 또는 ii를 갖는 화합물 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다:



[0068] i ii

[0069] 여기서, R^a는 본원에 정의된 바와 같이, 예를 들어, 할로겐(예, Br) 또는 CN이다. 또한, 일 레지오이성질체의 도시는 상세하게는, 달리 특별한 언급이 없는 한 임의의 기타 레지오이성질체 및 임의의 레지오이성질체성 혼합물을 포함하는 것으로 이해된다. 따라서, 예를 들어, 화학식 i의 화합물의 사용은 화학식 ii의 화합물(및 이의 역도 포함) 및 화학식 i 및 ii의 화합물의 혼합물을 포함한다.

[0070] 본원에 사용되는 "이탈기"("LG")는 예를 들어, 치환 또는 제거 반응의 결과로서, 안정한 종으로 대체될 수 있는

대전되거나 비대전된 원자(또는 원자의 그룹)을 말한다. 이탈기의 예는 할로겐(예, Cl, Br, I), 아지드(N_3), 티오시아네이트(SCN), 니트로(NO_2), 시아네이트(CN), 물(H_2O), 암모니아(NH_3), 및 설포네이트 기(예, OSO_2-R, 식 중, R은 각각 C_{1-10} 알킬기 및 전자 끄는 기에서 독립적으로 선택되는 1-4개의 기로 임의 치환되는 C_{6-14} 아릴기 또는 C_{1-10} 알킬기일 수 있다) 예컨대, 토실레이트(톨루엔설포네이트, OTs), 메실레이트(메탄설포네이트 OMs), 브로실레이트(p-브로모벤젠설포네이트, OBs), 노실레이트(4-니트로벤젠설포네이트, ONs) 및 트리플레이트(트리플루오로메탄설포네이트, OTf)를 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0071] 본원에 사용되는 "p-형 반도체 재료" 또는 "공여체" 재료는 주 전류 또는 대전 입자(charge carrier)로서 정공을 갖는 반도체 재료를 말한다. 일부 구체예에서, p-형 반도체 재료가 기판상에 증착되는 경우, 약 10^{-5} cm^2/Vs 초과의 정공 이동도(hole mobility)를 제공할 수 있다. 전계 효과 소자의 경우, p-형 반도체는 또한 약 10 초과의 전류 온/오프 비를 나타낼 수 있다.

[0072] 본원에서 "n-형 반도체 재료" 또는 "수용체" 재료는 주 전류 또는 대전 입자로서 전자를 갖는 반도체 재료를 말한다. n-형 반도체 재료가 기판상에 증착되는 일부 구체예에서, 약 10^{-5} cm^2/Vs 초과의 전자 이동도(electron mobility)를 제공할 수 있다. 전계 효과 소자의 경우, n-형 반도체는 약 10 초과의 전류 온/오프 비를 나타낼 수 있다.

[0073] 본원에서 사용되는 "이동도"는 전계 효과의 영향하에서 대전 입자, 예를 들어, p-형 반도체 재료의 경우, 정공(또는 양전하의 단위) 및 n-형 반도체 재료의 경우, 전자(또는 음전하의 단위)가 재료를 통과하는 속도의 측정값을 말한다. 소자 구성에 따라 달라지는 이 파라미터는 전계 소자 또는 공간-대전 제한된 전류 측정을 이용하여 측정될 수 있다.

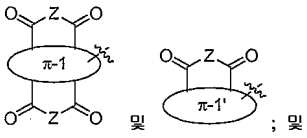
[0074] 본원에 사용되는 화합물은 "주위 안정성" 또는 "주변 조건에서 안정한" 것으로 간주될 수 있으며, 본 화합물의 환원 전위 또는 캐리어 이동도가 화합물이 일정 시간 동안 주변 조건, 예를 들어, 공기, 주변 온도 및 습도에 노출되는 때 초기 측정시기 근처 값으로 유지되는 경우를 말한다. 예를 들어, 화합물의 캐리어 이동도 또는 환원 전위가 3일, 5일 또는 10일 동안에 걸쳐, 공기, 습도 및 온도를 비롯한 주변 조건에 노출된 후 초기값으로부터 20% 초과 또는 10% 초과로 달라지지 않는 경우, 주변 안정성으로 기술될 수 있다.

[0075] 일 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 I을 갖는 비스폴리사이클릭 화합물을 제공한다:

[0076] Q—L—Q'

I

[0077] 식 중, Q 및 Q'는 독립적으로 하기에서 선택된다:

[0078] 

및 ; 및

[0079] L은 링커이며;

[0080] 여기서 π-1 및 π-1'은 독립적으로 1-8 R^a기로 임의 치환된 융합 고리 모이어티이며;

[0081] 각각의 경우에서, Z는 a) O, b) S, c) NR^b, d) C(O) 및 e) CR^cR^d에서 선택되며;

[0082] 각각의 경우에서, R^a는 a) 할로겐, b) -CN, c) $-NO_2$, d) $-OR^f$, e) $-SR^f$, f) $-NR^gR^h$, g) $-N(O)R^gR^h$, h) $-S(O)_mR^g$, i) $-S(O)_mOR^g$, j) $-S(O)_mNR^gR^h$, k) $-C(O)R^g$, l) $-C(O)OR^f$, m) $-C(O)NR^gR^h$, n) $-C(S)NR^gR^h$, o) $-SiH_3$, p) $-SiH(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, q) $-SiH_2(C_{1-20}$ 알킬), r) $-Si(C_{1-20}$ 알킬$)_3$, s) C_{1-20} 알킬기, t) C_{2-20} 알케닐기, u) C_{2-20} 알키닐기, v) C_{1-20} 할로알킬기, w) -Y-C_{3-14} 사이클로알킬기, x) -Y-C_{6-14} 아릴기, y) -Y-3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 z) -Y-5-14원 헤테로아릴기이며, 여기서, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 5-14원 헤테로아릴기 중 각각은 1-4 R^i기로 임의 치환되며;

[0083] 각각의 경우에서, R^b는 a) H, b) $-(CH_2CH_2O)_qH$, c) $-(CH_2H_2O)_q-CH_3$, d) $-C(O)OR^f$, e) $-C(O)R^g$, f) $-C(O)NR^gR^h$, g) $-C(S)OR^f$, h) $-C(S)R^g$, i) $-C(S)NR^gR^h$, j) $-S(O)_mR^g$, k) $-S(O)_mOR^g$, l) C_{1-20} 알킬기, m) C_{2-20} 알케닐기, n) C_{2-20} 알키닐기, o) C_{1-20} 알콕시기, p) $-Y-C_{3-14}$ 사이클로알킬기, q) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, r) -Y-3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 s) -Y-5-14원 헤테로아릴기이며, 여기서, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{1-20} 알콕시기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 중 각각은 1-4 R^i기로 임의 치환되며;

[0084] 각각의 경우에서, R^c 및 R^d는 독립적으로 a) H, b) 할로겐, c) $-(CH_2CH_2O)_qH$, d) $-(CH_2CH_2O)_q-CH_3$, e) C_{1-20} 알콕시기, f) C_{1-20} 알킬기, g) C_{2-20} 알케닐기, h) C_{2-20} 알키닐기, i) $-Y-C_{3-14}$ 사이클로알킬기, j) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, k) -Y-3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 l) -Y-5-14원 헤테로아릴기이며, 여기서, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 5-14원 헤테로아릴기 중 각각은 1-4 R^i기로 임의 치환되며;

[0085] 각각의 경우에서, R^f는 a) H, b) $-C(O)R^g$, c) $-C(O)NR^gR^h$, d) $-C(S)R^g$, e) $-C(S)NR^gR^h$, f) C_{1-20} 알킬기, g) C_{2-20} 알케닐기, h) C_{2-20} 알키닐기, i) C_{3-14} 사이클로알킬기, j) C_{6-14} 아릴기, k) 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 l) 5-14원 헤테로아릴기이며, 여기서, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 5-14원 헤테로아릴기 중 각각은 1-4 R^i기로 임의 치환되며;

[0086] 각각의 경우에서, R^g 및 R^h는 독립적으로 a) H, b) -OH, c) -SH, d) $-S(O)_2OH$, e) $-C(O)OH$, f) $-C(O)NH_2$, g) $-C(S)NH_2$, h) $-OC_{1-10}$ 알킬, i) $-C(O)-C_{1-20}$ 알킬, j) $-C(O)-OC_{1-20}$ 알킬, k) $-C(S)N(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, l) $-C(S)NH-C_{1-20}$ 알킬, m) $-C(O)NH-C_{1-20}$ 알킬, n) $-C(O)N(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, o) $-S(O)_m-C_{1-20}$ 알킬, p) $-S(O)_m-OC_{1-20}$ 알킬, q) C_{1-20} 알킬기, r) C_{2-20} 알케닐기, s) C_{2-20} 알키닐기, t) C_{1-20} 알콕시기, u) C_{3-14} 사이클로알킬기, v) C_{6-14} 아릴기, w) 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 x) 5-14원 헤테로아릴기이며, 여기서, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{3-20} 알키닐기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 5-14원 헤테로아릴기 중 각각은 1-4 R^i기로 임의 치환되며;

[0087] 각각의 경우에서, R^i는 a) 할로겐, b) -CN, c) $-NO_2$, d) 옥소, e) -OH, f) $-NH_2$, g) $-NH(C_{1-20}$ 알킬), h) $-N(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, i) $-N(C_{1-20}$ 알킬$)-C_{6-14}$ 아릴, j) $-N(C_{6-14}$ 아릴$)_2$, k) $-S(O)_mH$, l) $-S(O)_m-C_{1-20}$ 알킬, m) $-S(O)_2OH$, n) $-S(O)_m-OC_{1-20}$ 알킬, o) $-S(O)_m-OC_{6-14}$ 아릴, p) -CHO, q) $-C(O)-C_{1-20}$ 알킬, r) $-C(O)-C_{6-14}$ 아릴, s) $-C(O)OH$, t) $-C(O)-OC_{1-20}$ 알킬, u) $-C(O)-OC_{6-14}$ 아릴, v) $-C(O)NH_2$, w) $-C(O)NH-C_{1-20}$ 알킬, x) $-C(O)N(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, y) $-C(O)NH-C_{6-14}$ 아릴, z) $-C(O)N(C_{1-20}$ 알킬$)-C_{6-14}$ 아릴, aa) $-C(O)N(C_{6-14}$ 아릴$)_2$, ab) $-C(S)NH_2$, ac) $-C(S)NH-C_{1-20}$ 알킬, ad) $-C(S)N(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, ae) $-C(S)N(C_{6-14}$ 아릴$)_2$, af) $-C(S)N(C_{1-20}$ 알킬$)-C_{6-14}$ 아릴, ag) $-C(S)NH-C_{6-14}$ 아릴, ah) $-S(O)_mNH_2$, ai) $-S(O)_mNH(C_{1-20}$ 알킬), aj) $-S(O)_mN(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, ak) $-S(O)_mNH(C_{6-14}$ 아릴), al) $-S(O)_mN(C_{1-20}$ 알킬$)-C_{6-14}$ 아릴, am) $-S(O)_mN(C_{6-14}$ 아릴$)_2$, an) $-SiH_3$, ao) $-SiH(C_{1-20}$ 알킬$)_2$, ap) $-SiH_2(C_{1-20}$ 알킬), ar) $-Si(C_{1-20}$ 알킬$)_3$, as) C_{1-20} 알킬기, at) C_{2-20} 알케닐기, au) C_{2-20} 알키닐기, av) C_{1-20} 알콕시기, aw) C_{1-20} 알킬티오기, ax) C_{1-20} 할로알킬기, ay) C_{3-14} 사이클로알킬기, az) C_{6-14} 아릴기, ba) 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 bb) 5-14원 헤테로아릴기이며;

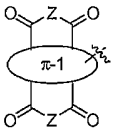
[0088] 각각의 경우에서, Y는 a) 2가 C_{1-20} 알킬기, b) 2가 C_{1-20} 할로알킬기, 또는 c) 공유결합이며;

[0089] 각각의 경우에서, m은 0, 1, 또는 2 이며;

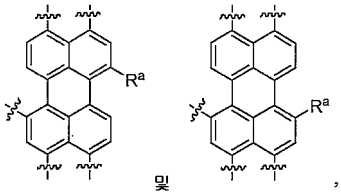
[0090] 각각의 경우에서, q는 1 내지 20의 정수이다.

[0091] 여러 구체예에서, π-1 및 π-1' 각각은 1-8 R^a기로 임의 치환된 페릴렌 모이어티일 수 있으며, 여기서 R^a는 본원에 정의된 바와 같다. 일부 구체예에서, 페릴렌 모이어티 중 1 이상의 CH 또는 CR^a기는 SiH, SiR^a, N 또는 P와 같은 헤테로원자로 치환될 수 있으며, 여기서, R^a는 본원에 정의된 바와 같다. 예를 들어, π-1 및 π-1' 각각은 임의적으로 페릴렌 모이어티일 수 있으며 독립적으로 예를 들어, F, Cl, Br 및 CN을 포함하는 1-8개의 전자 끄는 기로 치환될 수 있다. 다른 구체예에서, π-1 및/또는 π-1'은 페릴렌 모이어티, 나프탈렌 모이어티, 코로넨 모이어티 및 안트라센 모이어티로부터 독립적으로 선택되는 융합 고리 모이어티일 수 있으며, 이들 중 각각은 임의적으로 및 독립적으로 1-8 R^a기로 치환될 수 있으며/있거나 SiH, SiR^a, N 또는 P와 같은 헤테로원자로 독립적으로 임의 치환되는 1 이상의 CH 또는 CR^a를 포함할 수 있으며, 여기서 R^a는 본원에 정의된 바와 같다.

[0092] 특정 구체예에서, Q 및 Q'는 독립적으로 하기일 수 있다:

[0093] 

[0094] 여기서, π-1은 하기와 같다:

[0095] 

및 ,

[0096] 식 중, Z 및 R^a는 본원에 정의된 바와 같다.

[0097] 여러 구체예에서, Q 및 Q'는 무수물(즉, Z는 O임) 또는 이미드(즉, Z는 NR^b임)일 수 있다. Q 및 Q'가 이미드인 구체예에서, R^b는 H 또는 치환기일 수 있으며, 여기서 치환기는 전체적으로 화합물에 개선된 소정의 특성을 부여할 수 있다. 예를 들어, 1 이상의 전자 끌기 또는 전자 공여 모이어티를 포함하는 특정 치환기는 화합물의 전자적 특성을 조정할 수 있으며, 1 이상의 지방족 사슬을 포함하는 치환기는 화합물의 유기 용매에의 용해도를 개선시킬 수 있다. 따라서, 여러 구체예에서, R^b는 H, $-(CH_2CH_2O)_qH$, $-(CH_2CH_2O)_q-CH_3$, $-C(O)R^g$, $-C(O)NR^gR^h$, $-S(O)_mR^g$, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐 기, C_{1-20} 알콕시기, -Y-C_{3-14}원 사이클로알킬기, -Y-C_{6-14} 아릴기, -Y-3-14원 사이클로헤테로알킬기, 또는 -Y-5-14원 사이클로헤테로아릴기에서 선택되며, 여기서, C_{1-20} 사이클로알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{1-20} 알콕시기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 중 각각은 1-4 R^i 기로 임의 치환될 수 있으며, 여기서 m, q, R^g, R^h, R^i 및 Y는 본원에 정의된 바와 같다. 일부 구체예에서, 각각의 경우, R^b는 H, $-(CH_2CH_2O)_qH$, $-(CH_2CH_2O)_q-CH_3$, $-C(O)R^g$, $-C(O)NR^gR^h$, 또는 $-S(O)_mR^g$일 수 있으며, m, q, R^g 및 R^b는 본원에 정의된 바와 같다. 일부 구체예에서, 각각의 경우에서 R^b는 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, -Y-C_{3-14} 사이클로알킬기, -Y-C_{6-14} 아릴기, -Y-3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 -Y-5-14원 헤테로아릴기에서 선택될 수 있으며, 여기서, C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 사이클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 사이클로헤테로알킬기, 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1-4 R^i기로 임의치환될 수 있으며, 여기서 Y 및 R^i는 본원에 정의된 바와 같다. 특정 구체예에서, 각각의 경우, R^b는 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, 및 C_{2-20} 알키닐 기에서 선택될 수 있으며, 여기서 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기 및 C_{2-20} 알키닐기 각각은 1-4 R^i기로 임의 치환될 수 있으며, 여기서 R^i는 본원에 정의된 바와 같다. 예를

들어, 각각의 경우, R^b는 1-4 R^i로 임의 치환된 C_{1-20} 알킬기일 수 있으며, 여기서 R^i는 본원에 정의된 바와 같다.

특히 구체예에서, 각각의 경우 R^b는 메틸기, 에틸기, 선형 또는 분지 프로필기, 선형 또는 분지 부틸기, 선형 또는 분지 펜틸 기, 선형 또는 분지 헥실기, 선형 또는 분지 헵틸기, 또는 선형 또는 분지 옥틸기일 수 있다. 예를 들어, 각각의 경우 R^b는 (메틸펜틸 등을 비롯한) 헥실기, 헵틸기, 또는 (에틸헥실 등을 비롯한) 옥틸기일 수 있다.

[0098] 여러 구체예에서, L은 1-6개의 임의 치환된 C_{6-22} 아릴 또는 5-22원 헤테로아릴기를 포함하는 링커이며, 여기서 각각의 기는 동일하거나 상이할 수 있다. 다양한 구체예에서, L은 a) $-(Ar^1)_n-$, b) $-(Ar^2)_{n'}-$, c) $-(Ar^1)_n-(Ar^2)_{n'}-(Ar^1)_{n''}-$, 및 d) $-(Ar^2)_{n'}-(Ar^1)_n-(Ar^2)_{n''}-$에서 선택되며, 여기서,

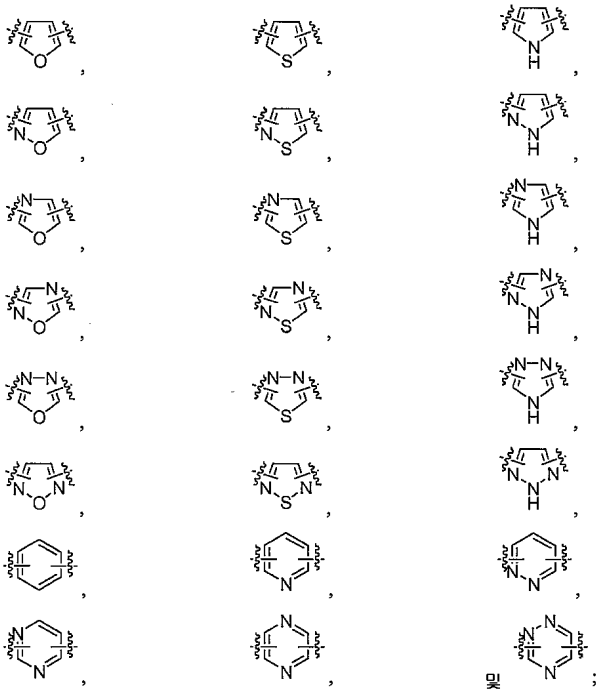
[0099] 각각의 경우에서, Ar^1은 독립적으로 5원 또는 6원 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 각각은 1-4 R^i기로 임의 치환되며;

[0100] 각각의 경우에서, Ar^2는 독립적으로 폴리사이클릭 8-22원 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 각각은 1-12 R^i기로 임의 치환되며;

[0101] n, n' 및 n''는 독립적으로 1, 2, 3, 4, 5, 6이며;

[0102] R^i는 본원에 정의된 바와 같다.

[0103] 일부 구체예에서, 각각의 경우, Ar^1은 하기에서 독립적으로 선택될 수 있으며:

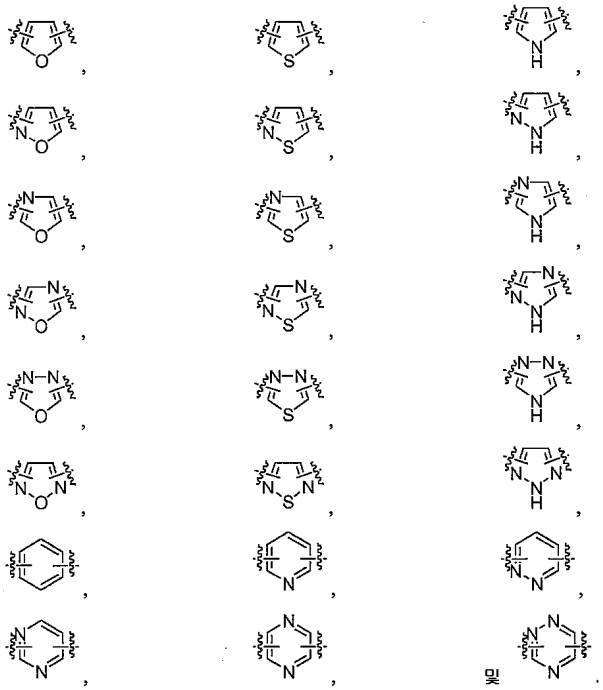


[0104] 및 ;

[0105] 이들 각각은 1-4 R^i기로 임의 치환될 수 있으며, R^i는 본원에 정의된 바와 같다. 예를 들어, 각각의 경우 Ar^1은 페닐기, 티에닐기, 푸릴기, 피롤릴기, 이소티아졸릴기, 티아졸릴기, 1,2,4-티아디아졸릴기, 1,3,4-티아디아졸릴기, 및 1,2,5-티아졸릴기에서 독립적으로 선택될 수 있으며, 이들 기 중 각각은 할로겐, -CN, 옥소기, C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 알콕시기, C_{1-6} 할로알킬기, NH_2, $NH(C_{1-6}$ 알킬) 및 $N(C_{1-6}$ 알킬)$_2$에서 독립적으로 선택되는 1-4개의 치환기로 임의치환될 수 있다. 특정 구체예에서, 각각의 경우, Ar^1은 독립적으로 티에닐기, 이소티아졸릴기, 티아졸릴기, 1,2,4-티아디아졸릴기, 1,3,4-티아디아졸릴기, 1,2,5-티아디아졸릴기, 페닐기, 및 피롤릴기에서 선택될 수 있으며, 이들 기 중 각각은 할로겐, -CN, 옥소기, C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 알콕시기, C_{1-6} 할로알킬기, NH_2, $NH(C_{1-6}$

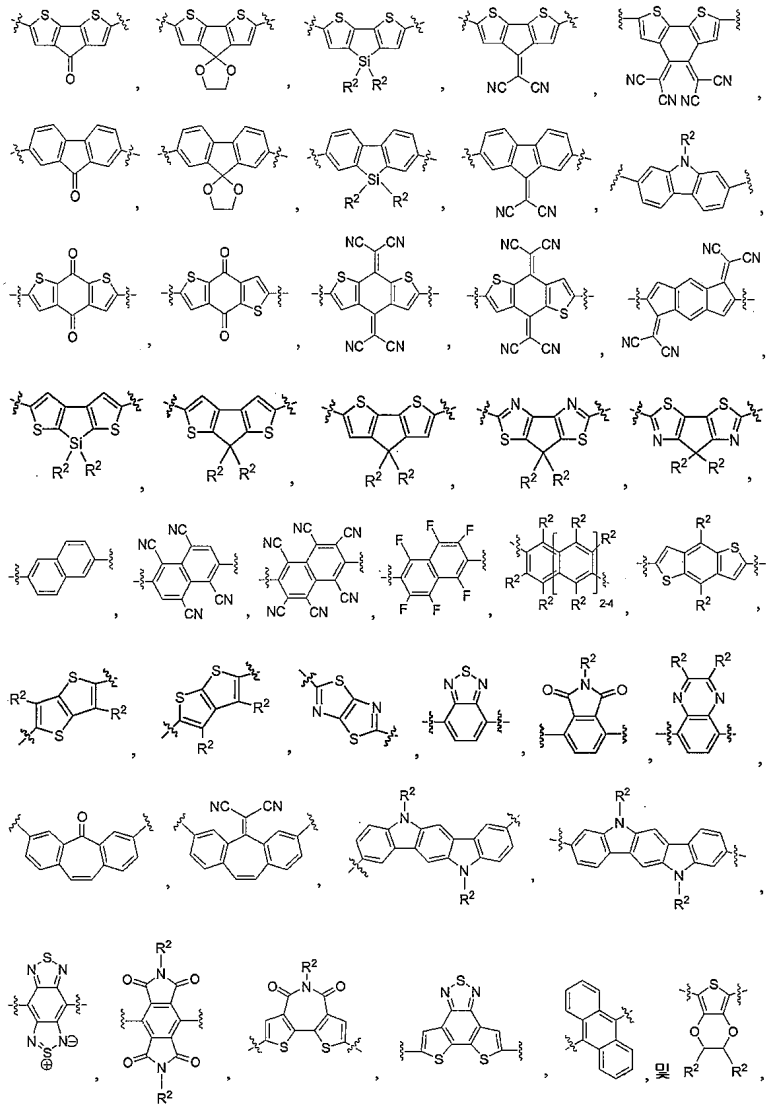
알킬) 및 $N(C_{1-6}$ 알킬$)_2$에서 선택되는 1-2개의 치환기로 임의 치환될 수 있다. 일부 구체예에서, 1 이상의 Ar^1기는 비치환될 수 있다. 일부 구체예에서, $-(Ar^1)_n-$, 및 $-(Ar^1)_{n'}-$는 1 이상의 티에닐기, 이소티아졸릴기, 티아졸릴기, 1,2,4-티아디아졸릴기, 1,3,4-티아디아졸릴기 및/또는 1,2,5-티아디아졸릴기에를 포함할 수 있으며, 이들 기 중 각각은 1-2개의 C_{1-6} 알킬기로 임의 치환될 수 있다.

[0106] 일부 구체예에서, 각각의 경우, Ar^2는 독립적으로 하기에서 선택되는 모이어티와 융합되는 1 이상의 티아놀릴기, 티에닐 기 또는 페닐기를 포함하는 임의 치환된 폴리사이클릭 8-22원 아릴 또는 헤테로아릴기로부터 선택될 수 있다:



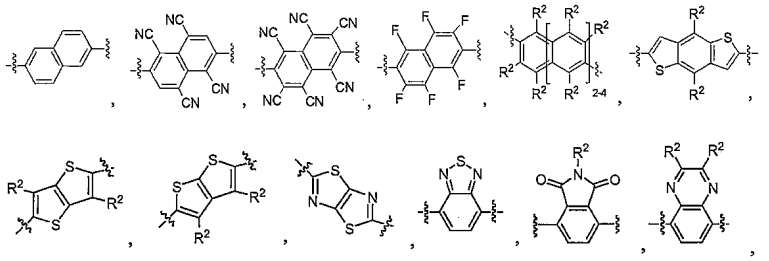
[0107]

[0108] 예를 들어, Ar^2는 하기에서 선택될 수 있다:



[0109]

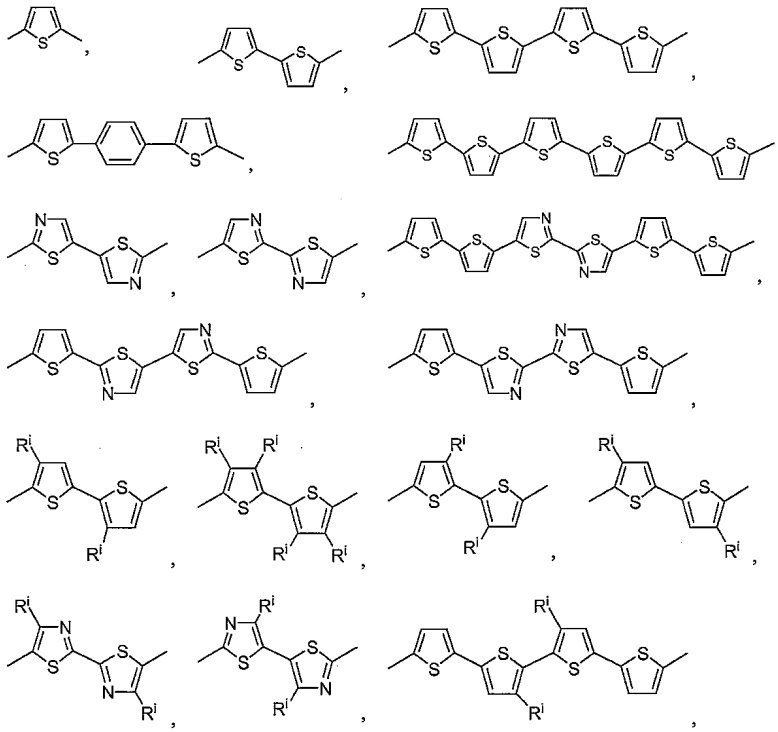
[0110] 각각의 경우에서, R^2은 독립적으로 H 또는 R^i이며, 여기서 R^i은 본원에 정의된 바와 같다. 특정 구체예에서, L은 하기에서 선택될 수 있다:



[0111]

[0112] 여기서 R^2은 본원에 정의된 바와 같다.

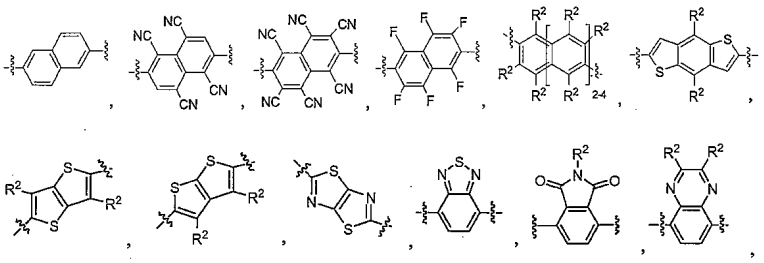
[0113] 특정 구체예에서, L은 -(Ar^1)n-일 수 있으며 하기에서 선택될 수 있다:



[0114]

[0115] 여기서 R^{i}은 본원에 정의된 바와 같다.

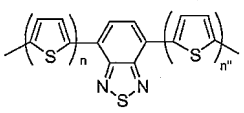
[0116] 특정 구체예에서, L은 -(Ar^2)-일 수 있으며, 여기서, Ar^{2}은 본원에 정의된 바와 같다. 예를 들어, L은 하기에서 선택될 수 있다:



[0117]

[0118] 여기서, R^{2}은 본원에 정의된 바와 같다.

[0119] 특정 구체예에서, L은 $-(Ar^1)_n-(Ar^2)-(Ar^1)_{n''}-$일 수 있으며, 여기서, Ar^1, Ar^2, n, 및 n''는 본원에 정의된 바와 같다. 예를 들어, L은 하기일 수 있다:

[0120]  ,

[0121] 여기서, n 및 n'' 중 각각은 1 또는 2이다.

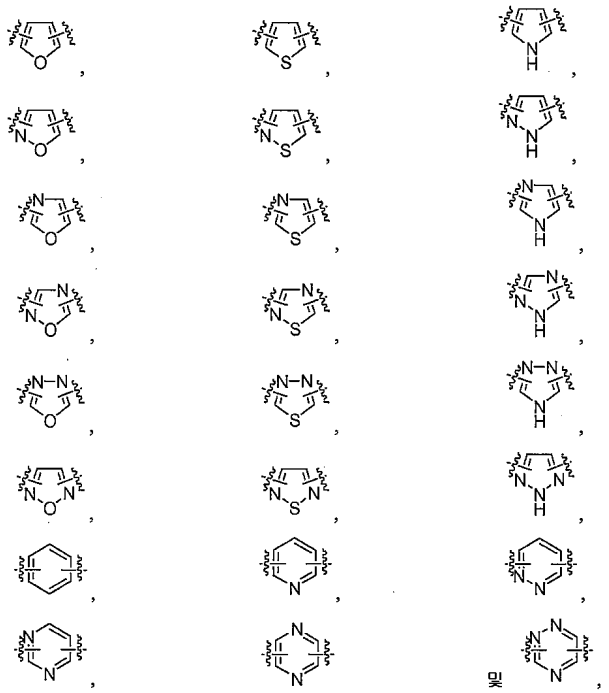
[0122] 일부 구체예에서, L은 A-B-A' 또는 B-A-B'으로 표시되는 링커일 수 있으며, 여기서 A 및 A'는 독립적으로 a) 2가 C_{1-20} 알킬기, b) 2가 C_{2-20} 알케닐기, c) 2가 C_{2-20} 알키닐기, d) 2가 C_{1-20} 할로알킬기, e) 2가 C_{1-20} 알콕시기 및 f) 공융결합에서 선택되며, 여기서, a)-e) 중 각각은 1-4 R^i기로 임의 치환되며;

[0123] B 및 B'는 독립적으로 a) -O-, b) -S-, c) $-NR^e-$, d) -C(O)-, e) -C(O)O-, f) -OC(O)-, g) $-C(O)NR^e-$, h) $-NR^eC(O)-$, i) 2가 C_{3-14} 사이클로알킬기, j) 2가 C_{6-14} 아릴기, k) 2가 3-14원 사이클로헤테로알킬기, l) 2가 5-14 헤테로아릴기, 및 m) 공유결합에서 선택되며, 여기서 i)-l) 중 각각은 1-4 R^i기로 임의 치환되며;

[0124] R^e는 a) H, b) C_{1-6} 알킬기, c) C_{6-14} 아릴기, 또는 d) $-C_{1-6}$ 알킬-C_{6-14} 아릴기이며, 여기서 C_{1-6} 알킬기 및 C_{6-14} 아릴기 각각은 1-4 R^i기로 임의치환되며;

[0125] R^i는 본원에 정의된 바와 같다.

[0126] 특정 구체예에서, B 및 B'는 독립적으로 -O-, -S-, $-NR^e-$, -C(O)-, -C(O)O-, -OC(O)-, $-C(O)NR^e-$, $-NR^eC(O)-$ 및 공유결합에서 선택될 수 있으며, 식 중, R^e는 본원에 정의된 바와 같다. 여러 구체예에서, B 및 B'는 독립적으로 2가 C_{3-14} 사이클로알킬기, 2가 C_{6-14} 아릴기, 2가 3-14원 사이클로헤테로알킬기 및 2가 5-14 헤테로아릴기에서 선택될 수 있으며, 여기서 2가 C_{3-14} 사이클로알킬기, 2가 C_{6-14} 아릴기, 2가 3-14원 사이클로헤테로알킬기 및 2가 5-14 헤테로아릴기 각각은 1-4 R^i기로 임의 치환될 수 있으며, R^i는 본원에 정의된 바와 같다. 일부 구체예에서, B 및 B'는 독립적으로 2가 C_{6-14} 아릴기, 2가 5-14 헤테로아릴기, 및 공유결합에서 선택될 수 있으며, 여기서 2가 C_{6-14} 아릴기, 및 2가 5-14 헤테로아릴기 중 각각은 1-4 R^i 기로 임의 치환될 수 있으며, R^i는 본원에 정의된 바와 같다. 예를 들어, B 및 B'가 독립적으로 2가 C_{6-14} 아릴기 및 2가 5-14 헤테로아릴기에서 선택되는 구체예에서, 2가 C_{6-14} 아릴기 및 2가 5-14 헤테로아릴기는 하기에서 선택될 수 있다:

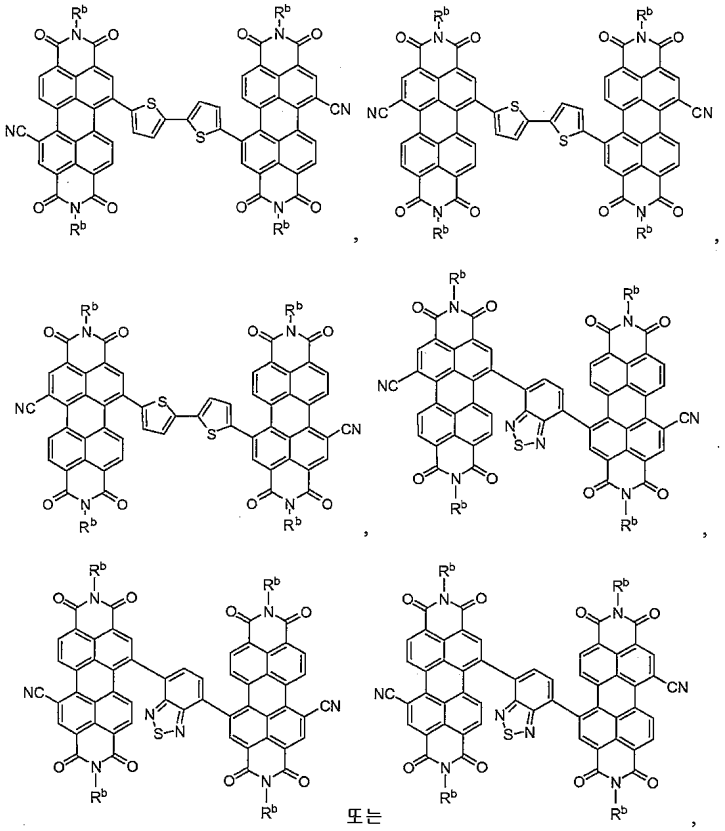


[0127]

[0128] 여기서, 이들 기 각각은 페닐기 또는 5- 또는 6원 헤테로아릴기를 비롯한 5-14원 헤테로아릴기 또는 C_{6-14} 아릴기와 임의 융합될 수 있다. 특정 구체예에서, B 및 B'는 독립적으로 티에닐기, 푸라닐기, 피롤릴기, 페닐기, 피리딜기, 이소티아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티에닐기, 벤조이소티아졸릴기, 벤조티아디아졸릴기 및 인돌릴기에서 선택될 수 있으며, 이들 각각은 1-4 R^i기로 임의 치환될 수 있으며, R^i는 본원에 정의된 바와 같다.

[0129] 일부 구체예에서, 본 발명의 화합물은 대칭성일 수 있다. 일부 구체예에서, 본 발명의 화합물은 비대칭성일 수 있다. 임의의 특정 이론에 구속됨 없이, 특정 화합물의 대칭성은 이러한 화합물의 결정화를 촉진시킬 수 있는 것으로 여겨지고 있다. 따라서, 이러한 화합물의 대칭성의 조절은 생성되는 반도체 재료의 전기적 특정을 미세조정하는데 사용될 수 있다. 따라서, 특정 구체예에서, 본 발명의 화합물은 결정성이다. 특정 구체예에서, 본 발명은 미세조정가능한 전기 특성을 갖는 반도체 재료를 제공할 수 있다. 예를 들어, 이러한 반도체 재료의 전기적 특성은 연속식으로 또는 단계식으로 변화될 수 있다.

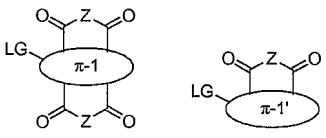
[0130] 특정 구체예에서, 본 발명의 화합물은 하기 화학식을 가질 수 있다:



[0131] 또는

[0132] 여기서, R^b는 본원에 정의된 바와 같다. 예를 들어, R^b는 선형(직쇄) 또는 분지 C_{4-20} 알킬기, 예컨대, n-옥틸기, 에틸헥실(예, 2-에틸헥실)기, 또는 메틸펜틸(예, 1-메틸펜틸)기일 수 있다.

[0133] 다른 양태에서, 본 발명은 화학식 I의 화합물을 제조하는 방법을 제공한다. 여러 구체예에서, 본 발명은 화학식 II 또는 화학식 II의 화합물 또는 둘 모두를 커플링 반응하는 것을 포함할 수 있다:



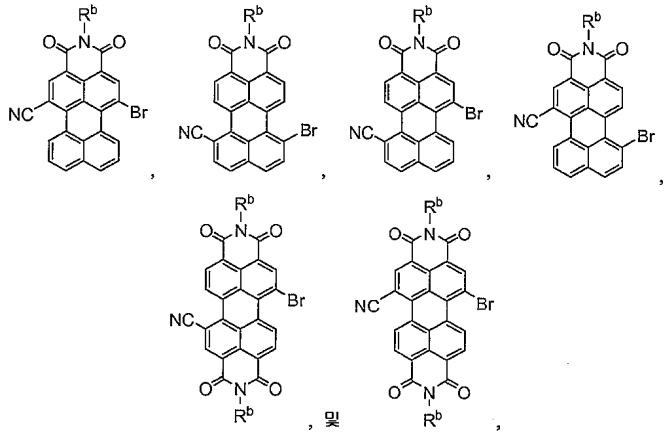
[0134]

[0135] II III

[0136] 식 중, LG는 이탈기이며;

[0137] π-1, π-1' 및 Z는 본원에 정의된 바와 같다.

[0138] 일부 구체예에서, 각각의 경우 LG는 할로겐 또는 아지드일 수 있다. 특정 구체예에서, 각각의 경우, LG는 Cl, Br 또는 I를 비롯한 할로겐일 수 있다. 특정 구체예에서, 각각의 경우, LG는 Br일 수 있다. 따라서, 예를 들어, 화학식 II 또는 화학식 III의 화합물은 독립적으로 하기에서 선택될 수 있다:

[0139] 

[0140] 식 중, R^b은 본원에 정의된 바와 같다.

[0141] 본 발명의 화합물은 도 1에 기술된 방법에 따라 제조될 수 있으며, 예를 들어, 도 2에 기술된 것과 유사한 방법에 따라 제조되는 화합물로부터 또는 문헌에 공지된, 상업적으로 입수가능한 출발 재료, 화합물로부터 도 3 및 4에 기술된 반응을 이용하거나 또는 당업자에게 공지된 표준 합성 방법 및 절차를 사용하여, 용이하게 제조되는 중간 생성물을 경유하여 제조될 수 있다. 유기 분자 제조 및 작용기 변환을 위한 표준 합성 방법 및 절차 및 처리는 관련 과학 서적 또는 당해 기술분야의 표준 지침서를 통해 용이하게 입수가능하다. 달리 언급된 바가 없다면, 통상적이거나 바람직한 공정 조건(즉, 반응 온도, 시간, 반응물의 몰 비, 용매, 기압 등)이 주어졌을 때, 다른 공정 조건들 또한 사용될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 최적 반응 조건은 사용되는 특정 반응물 또는 용매를 다양화할 수 있으나, 이러한 조건은 통상의 최적 절차에 의해 당업자가 결정할 수 있다. 유기 합성 분야의 당업자는 기술된 합성 단계의 순서 및 특성이 본원에 기술된 화합물의 합성을 최적화하기 위한 목적에서 다양화될 수 있음을 인식할 것이다.

[0142] 본원에 기술된 공정은 당업계에 공지된 임의의 적절한 방법에 따라 모니터링될 수 있다. 예를 들어, 생성물 형성은 분광기법 방식, 예컨대, 핵자기 공명 분광법(NMR, 예, ^{1}H 또는 ^{13}C), 적외선 분광법(IR), 분광광도법(예, UV-가시광), 질량 분석법(MS) 또는 크로마토그래피, 예컨대, 고압 액체 크로마토그래피(HPLC), 기체 크로마토그래피(GC), 겔-투과 크로마토그래피(GPC) 또는 박막 크로마토그래피(TLC)로 모니터링할 수 있다.

[0143] 본원에 기술된 반응 또는 공정은 유기 합성 분야의 당업자가 용이 선택할 수 있는 적절한 용매 중에 수행될 수 있다. 적절한 용매는 일반적으로 반응이 수행되는 온도, 즉, 용매의 어는점 내지 용매의 끓는점 범위일 수 있는 온도에서 반응물, 중간체 및/또는 생성물과 실질적으로 비반응성이다. 해당 반응은 한 용매 또는 한 용매 초과의 혼합물에서 수행될 수 있다. 특정 반응 단계에 따라, 특정 반응 단계에 적합한 용매가 선택될 수 있다.

[0144] 화학식 I의 화합물은 도 1에 도시된 일반 도식에 따라 일반적으로 제조될 수 있다. 도시된 바와 같이, 이탈기 X를 포함하는 폴리사이클릭 화합물, 즉, Q-X 및/또는 Q'-X는 링커 L이 전구체와 커플링 반응되어, 즉, Y-L-Y(여기서, Y는 이탈기) 본 발명의 화합물을 제공할 수 있다. 본원에서 사용되는 "커플링" 또는 "커플링 반응"은 2 이상의 분자가 반응하여 새로운 한 분자를 형성하는 화학 반응을 말한다. 일부 구체예에서, 커플링 반응은 촉매의 부재하에서 수행될 수 있다. 일부 구체예에서, 커플링 반응은 1 이상의 촉매에 의해 촉진될 수 있다. 커플링 반응의 예는 Castro-Stephens 커플링, Kumada 커플링, Heck 커플링, Sonogashira 커플링, Negishi 커플링, Stille 커플링, Suzuki 커플링, Hiyama 커플링, Buchard 커플링, Fukuyama 커플링 등을 포함할 수 있다. 상기 명칭의 반응 화학은 문헌 [Metal- Catalyzed Cross-Coupling Reactions (F. Diederich et al. eds., Wiley-VCH, Weinheim, 1998)]에 기술되어 있으며, 이의 전체 내용은 모든 목적을 위해 본원에 참고로 포함된다.

[0145] 본 발명의 화합물은 반도체 재료(예, 조성물 및 합성물)를 제조하는데 사용될 수 있으며, 이는 즉, 제품, 구조체 및 소자의 여러 제품을 제작하는데 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 본 발명의 1 이상의 화합물을 포함하는 반도체 재료는 n-형 반도체 활성을 나타낼 수 있다.

[0146] 본원에 기술된 특정 구체예는 일반 용매에 용해될 수 있으며 주변 조건에서 안정("주변 안정성")할 수 있으며, 본 발명은 박막 반도체, 전계 효과 소자, 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 광전지, 광검출기, 캐퍼시터 및 센서와 같은 전기 소자의 사용 및/또는 제조에 공정 및 처리 장점을 제공할 수 있다. 본원에 사용되는 바와 같이, 화합물은 화합물이 0.1 mg 이상이 용매 1 mL에 용해될 수 있을 때, 용해가능한 것으로 간주될 수 있다. 일반 유

기 용매의 예는 석유 에테르; 아세토니트릴; 방향족 탄화수소, 예컨대, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 및 메시틸렌(mesitylene); 케톤, 예컨대, 아세톤, 및 메틸 에틸 케톤; 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란, 디옥산, 비스(2-메톡시에틸) 에테르, 디에틸 에테르, 디-이소프로필 에테르 및 t-부틸 메틸 에테르; 알콜, 예컨대, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 및 이소프로필 알콜; 지방족 탄화수소, 예컨대 헥산; 에스테르, 예컨대 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 이소프로필 아세테이트, 및 부틸 아세테이트; 아미드 예컨대, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드; 술폭시드, 예컨대, 디메틸술폭시드; 할로겐화 지방족 및 방향족 탄화수소 예컨대, 디클로로메탄, 클로로포름, 에틸렌 클로라이드, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 및 트리클로로벤젠; 및 사이클릭 용매, 예컨대, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, 및 2-메티피롤리돈을 포함한다.

[0147] 여러 용액 공정 기술을 비롯한 여러 증착 기술은 유기 전자기기에 사용되고 있다. 예를 들어, 상당수의 프린트 전자 기술은 주로 이 기술이 다층 레지스트레이션(multilayer registration) 및 피처 포지션(feature position)에 대하여 상당한 컨트롤이 제공되기 때문에, 잉크젯 프린팅에 집중되고 있다. 잉크젯 프린팅은 비접촉 공정으로, (접촉 프린팅 기법과 비교시) 이전에 형성된 마스터에 필요하지 않은 잇점을 제공할 뿐만 아니라 잉크 토출의 디지탈 조절을 제공함으로써 드롭-온-디맨드 프린팅(drop-on-demand printing)을 제공한다. 마이크로-디스펜싱(micro-dispensing)은 프린팅의 또 다른 비접촉 방법이다. 그러나, 접촉 프린팅 기술은 매우 빠른 롤-투-롤 공정(roll-to-roll processing)에 매우 적합한 잇점을 갖는다. 예시적인 접촉 프린팅 기술은 스크린 프린팅, 그라비어 프린팅, 오프셋 프린팅, 플렉소그래피 프린팅, 리소그래피 프린팅, 패드 프린팅 및 마이크로컨택 프린팅을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 본원에 사용되는 "프린팅"은 잉크젯 프린팅, 마이크로디스펜싱 등과 같은 비접촉 공정 및 스크린 프린팅, 그라비어 프린팅, 오프셋 프린팅, 플렉소그래피 프린팅, 리소그래피 프린팅, 패드 프린팅, 마이크로컨택 프린팅 등과 같은 접촉 공정을 포함한다. 다른 용액 공정 기술은 예를 들어, 스핀 코팅, 드롭 캐스팅, 존 캐스팅, 딥 코팅, 블레이드 코팅 또는 스프레이를 포함한다.

[0148] 전자 소자, 광학 소자 및 광전자(optoelectronic) 소자, 예컨대, 전계 효과 트랜지스터(예, 박막 트랜지스터), 광전지, 유기 발광 다이오드(OLED), 상보성 금속 산화막 반도체(CMOS), 상보성 인버터, D 플립-플롭, 정류기(rectifier) 및 링 오실레이터(ring oscillator)를 비롯한 여러 제조 제품에, 본 발명의 범주내에서 본원에 개시된 화합물의 사용과 이를 제조하는 방법이 사용된다.

[0149] 따라서, 본 발명은 또한 반도체 재료를 제공하는 방법을 제공한다. 본 방법은 본원에 기술된 1 이상의 화합물을 용매 또는 용매 혼합물과 같은 액체 매질에 용해하거나 분산시키고, 기판에 조성물을 증착하여 반도체 재료 전구체를 제공하며, 반도체 전구체를 처리(예, 가열)하여 본원에 기술된 화합물을 포함하는 반도체 재료(예, 박막 반도체)를 제공하는 것을 포함하는 조성물을 제조하는 것을 포함할 수 있다. 여러 구체예에서, 액체 매질은 유기 용매, 물과 같은 무기 용매, 또는 이의 조합일 수 있다. 일부 구체예에서, 조성물은 세제, 분산제, 결합제, 상보제, 경화제, 개시제, 휴멕턴트(humectant), 소포제, 습윤제, pH 조절제, 살충제, 및 정균제에서 독립적으로 선택되는 1 이상의 첨가제를 추가 포함할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제 및/또는 중합체(예, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리-알파-메틸스티렌, 폴리이소부텐, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트 등)은 분산제, 결합제, 상보제, 및/또는 소포제로서 포함될 수 있다. 일부 구체예에서, 증착 단계는 잉크젯 프린팅 및 여러 접촉 프린팅 기법(예, 스크린 프린팅, 그라비어 프린팅, 오프셋 프린팅, 패드 프린팅, 리소그래피 프린팅, 플렉소그래피 프린팅 및 마이크로컨택 프린팅)을 비롯한 프린팅에 의해 수행될 수 있다. 다른 구체예에서, 증착 단계는 스핀 코팅, 드롭-캐스팅, 존 캐스팅, 딥 코팅, 블레이드 코팅 또는 스프레이로 수행될 수 있다.

[0150] 본 발명은 추가적으로 유전체 성분 및/또는 기판 성분 및 본 발명의 반도체 재료를 갖는 합성물을 포함하는 본원에 기술된 여러 소자와 같은 장치의 제품을 제공한다. 기판 성분은 도핑 실리콘, 인듐 산화주석(ITO), ITO-코팅 유리, ITO-코팅 폴리이미드 또는 기타 플라스틱, 알루미늄 또는 중합체 또는 기타 기판상의 코팅되거나 다른 단일 금속, 도핑 폴리티오펜 등에서 선택될 수 있다. 유전성 성분은 무기 유전 재료, 예컨대 여러 산화물(예, SiO_2, Al_2O_3, HfO_2), 유기 유전 재료, 예컨대, 여러 중합성 재료(예, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리할로에틸렌, 폴리아크릴레이트) 및 자가 조립 초격자/자가 조립 나노유전(SAS/SAND) 재료(예, 문헌[Yoon, M-H, et al., PNAS, 102(13):4678-4682(2005)]에 기술되며, 이의 전 내용은 본원에 참고로 포함됨) 뿐만 아니라 하이브리드 유기/무기 유전 재료(예, US 출원 번호 11/642,504호에 기술되며, 이의 전 내용은 참고로 본원에 포함됨)로부터 제조될 수 있다. 일부 구체예에서, 유전 성분은 미국 출원 번호 11/315,076, 60/816,952 및 60/861,308에 가교된 중합체 블렌드를 포함할 수 있으며, 이의 전체 내용은 본원에 참고로 포함된다. 복합물은 1 이상의 전기 접촉을 포함할 수도 있다. 소스, 드레인(drain) 및 게이트 전극에 적합한 재료는 금속(예, Au, Al, Ni, Cu), 투명 전도 산화물(예, ITO, IZO, ZITO, GZO, GIO, GITO) 및 전도성 중합체(예, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리(스티렌설포네이트) (PEDOT:PSS), 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤(PPy))을 포함한다. 본원

에 기술된 복합물 중 1 이상은 여러 유기 전기장치, 광학 소자 및 광전자 소자, 예컨대, 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 상세하게는 유기 전계 트랜지스터(OFET) 뿐만 아니라 센서, 캐퍼시터, 단극 회로, 상보성 회로(예, 인버터 회로) 등 내에 함입될 수 있다.

[0151] 본 발명의 화합물이 유용한 제품의 다른 장치가 광전지 또는 태양 전지이다. 본 발명의 화합물은 이러한 장치에 바람직하게 이들을 만드는, 넓은 광학 흡수 및/또는 매우 포지티브하게 이동되는 환원 전위를 나타낼 수 있다. 따라서, 본원에 기술된 화합물은 광전지 디자인에 n-형 반도체로서 사용될 수 있으며, 이는 p-n 접합을 형성하는 인접 p-형 반도체 재료를 포함한다. 화합물은 박막 트랜지스터의 형태일 수 있으며, 이는 기판 상에 증착되어 복합물을 형성할 수 있다. 이러한 소자 내의 본 발명의 화합물의 개발은 당업자의 지식 내이다.

[0152] 따라서, 본 발명의 또 다른 양태는 본 발명의 반도체 재료를 포함하는 유기 전계 효과 트랜지스터를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 반도체 재료는 상부-게이트 상부-접촉 캐퍼시터 구조체, 상부-게이트 바닥-접촉 캐퍼시터 구조체, 바닥-게이트 상부-접촉 캐퍼시터 구조체 및 바닥-게이트 바닥-접촉 캐퍼시터 구조체를 비롯한 여러 유형의 유기 전계 효과 트랜지스터를 제조하는 데 사용될 수 있다. 도 5는 OFET 구조체의 4가지 일반 유형을 나타낸다: 상부-접촉 바닥-게이트 구조체(a), 바닥-접촉 바닥-게이트 구조체(b), 바닥-접촉 상부-게이트 구조체(c), 및 상부-접촉 상부-게이트 구조체(d). 도 5에 도시된 바와 같이, OFET는 유전층(예, 도 5a, 5b, 5c 및 5d 각각의 8, 8', 8'' 및 8'''에 도시), 반도체 층(예, 도 5a, 5b, 5c 및 5d 각각의 6, 6', 6'' 및 6''' 에 도시), 게이트 접촉(예, 도 5a, 5b, 5c 및 5d 각각의 10, 10', 10'', 및 10'''에 도시), 기판(예, 예, 도 5a, 5b, 5c 및 5d 각각의 12, 12', 12'', 및 12'''에 도시), 및 소스 및 드레인 접촉(예, 도 5a, 5b, 5c, 및 5d의 2, 2', 2'', 2''', 4, 4', 4'', 및 4'''에 각각 도시).

[0153] 특정 구체예에서, OTFT 소자는 상부-접촉 기하학에서 유전체로서 SiO_2를 이용하여 도핑 규소 기판상의 화합물을 제조할 수 있다. 특정 구체예에서, 본 발명의 화합물을 적어도 포함하는 활성 반도체 층은 실온이나 승온에서 증착될 수 있다. 다른 구체예에서, 본 발명의 화합물을 적어도 혼입하는 활성 반도체 층은 본원에 기술된 바와 같은 프린팅 또는 스핀 코팅으로 적용될 수 있다. 상부-접촉 소자의 경우, 금속성 접촉은 쉐도우 마스크(shadow mask)를 이용하여 필름의 상부에 패턴화될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0154] 하기 실시예는 본 발명의 이해를 도모하고 추가적으로 설명하기 위해 제공되며 어떠한 방식으로도 본 발명을 제한하지 않는다.

[0155] 달린 언급되지 않으면, 모든 시약은 상업적 공급처로부터 입수가능하며 추가 정제 없이 사용된다. 무수 테트라히드로푸란(THF)는 Na/벤조페논으로부터 증류된다. 다른 언급이 없다면, 통상의 Schlenk 기법이 사용되며 반응은 N_2 하에서 수행된다. 실시예 1-4는 본 발명의 특정 화합물 및 관련 중간생성물의 제조를 기술한다. 특성 데이타는 일부 경우 ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, 원소 분석 및/또는 전자 이온화/전자 스프레이 이온화(EI/ESI) 질량 분석법으로 제공된다. NMR 스펙트럼은 Varian Unity Plus 500 spectrometer (^{1}H, 500 MHz; ^{13}C, 125 MHz)로 기록하였다. 전자분광 질량 분석법은 Thermo Finnegan model LCQ Advantage mass spectrometer로 수행되었다.

[0156] 실시예 1: 5,5'-비스-[N,N'-비스(1-메틸펜틸)-1-시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)-7-일]-2,2'-비티오펜(BPDI(1MP)-BT)의 제조

[0157] 단계 1. N,N'-비스(1-메틸펜틸)-1-브로모-7-시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI(1MP)BrCN)의 제조

[0158] 디메틸포름아미드(20 mL) 중 N,N'-비스(1-메틸펜틸)-1,7-디브로코페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI1MP-Br_2, 1.01 g, 1.41 mmol) 및 시안화구리(I)(CuCN) (0.13 g, 1.45 mmol)의 혼합물을 2시간 동안 150 ℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 메탄올(40 mL)을 반응 혼합물에 가하고 침전물을 여과 수집하여 메탄올로 세척하였다. 이 미정제 생성물(0.88 g)을 클로로포름:헥산의 혼합물(농도구배 2:1 내지 4:1 (v/v))을 이용하여 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토 그래피로 정제하여 생성물로서 어두운 붉은 고체를 수득하였다(0.26 g, 0.39 mmol, 수율 27.7%).

[0159] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 9.69 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 9.46 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.97 (s, 1H), 8.91(s, 1H), 8.77-8.23 (m, 2H), 5.27-5.30 (m, 2H), 2.23 (s, br, 2H), 1.93 (s, br, 2H), 1.58-1.61 (m, 6H), 1.10-1.20 (m, 8H), 0.88 (s, br, 6H); Elemental Analysis (calc. C, 67.07; H, 4.87; N, 6.34): found C, 67.47; H, 5.09; N, 6.42.

[0160] 단계 2. BPDI(1MP)-BT의 제조

[0161] 질소 하에서, 무수 톨루엔(20 mL) 중 PDI(1MP)BrCN (305 mg, 0.46 mmol), 5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비티오펜 (110 mg, 0.22 mmol), 및 디클로로비스(트리페닐포스핀) 팔라듐(II) ($Pd(PPh_3)_2Cl_2$) (8.1 mg, 0.012 mmol)의 혼합물을 40 시간 동안 90℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 수(3 mL) 중 불화칼륨(1.5 g)의 용액을 가하고, 생성 혼합물을 추가 2 시간 동안 실온에서 교반하였다. 생성 혼합물을 클로로포름으로 추출하고 (100 mL x 2) 유기층을 조합하고 물로 세척하고 무수 황산나트륨 상에서 건조 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔(디클로로메탄:에틸 아세테이트, 농도구배 100:1 내지 100:3, v/v)의 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물로서 어두운 고체(221 mg, 0.17 mmol, 수율 74.4%)를 수득하였다.

[0162] [0090] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 9.44-9.48 (m, 2H), 8.74-8.89 (m, 2H), 8.73-8.80 (m, 4H), 8.45-8.51 (m, 4H), 7.25-7.30 (m, 4H), 5.19-5.40 (m, 4H), 2.05-2.28 (m, 4H), 1.90-1.98 (m, 4H), 1.52-1.64 (m, 12H), 1.20-1.40 (m, 16H), 0.85-0.98 (m, 12H); Elemental Analysis (calc. C, 74.07; 5.15; N, 6.32): found C, 74.12; H, 5.24; N, 6.18.

[0163] 실시예 2: 5,5'-비스-[N,N'-비스옥틸-1-시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)-7-일]-2,2'-비티오펜(BPDI(8)-BT)의 제조

[0164] 단계 1: N,N'-비스옥틸-1-브로모-7-시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI(8)BrCN)의 제조

[0165] 디메틸포름아미드(50 mL) 중 N,N'-비스옥틸-1,7-디브로모-페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI8-Br_2, 2.15 g, 2.78 mmol) 및 CuCN (0.25 g, 2.79 mmol)의 혼합물을 2 시간 동안 150℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 메탄올(50 mL)을 반응 혼합물에 가하고, 침전물을 여과 수집하고 메탄올로 세척하였다. 이 미정제 생성물(1.81 g)을 실리카 겔(클로로포름: 헥산, 2:1 내지 4:1, v/v)의 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물로서 어두운 붉은 고체를 수득하였다(0.44 g, 0.61 mmol, 수율 22.0%).

[0166] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 9.68 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 9.45 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.97 (s, 1H), 8.91(s, 1H), 8.82 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.80 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 4.19-4.23 (m, 4H), 1.74-1.78 (m, 4H), 1.25-1.45 (m, 20H), 0.89 (t, 6H, J = 7.0 Hz); Elemental Analysis (calc. C, 68.52; H, 5.61; N, 5.85): found C, 68.72; H, 5.68; N, 5.81.

[0167] 단계 2. BPDI(8)-BT의 제조

[0168] 질소 하에서, 무수 톨루엔 (25 mL) 중 PDI(8)BrCN (341 mg, 0.47 mmol), 5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비티오펜(116 mg, 0.24 mmol), 및 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (7.1 mg, 0.010 mmol)의 혼합물을 44 시간 동안 90℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 수 (3 mL) 중 불화칼륨(1.5 g)의 용액을 가하고, 생성 혼합물을 실온에서 추가 2시간 동안 교반하였다. 생성 혼합물을 클로로포름으로 추출하고(100 mL x 2) 유기층을 조합하고 물로 세척하고 무수 황산나트륨 상에서 건조하고 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔상의 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄:에틸 아세테이트, 100:1 내지 100:3, v/v)으로 정제하여 생성물로서 어두운 고체를 수득하였다(240 mg, 0.17 mmol, 수율 70.2%).

[0169] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 9.46-9.52 (m, 2H), 8.89-8.90 (m, 2H), 8.75-8.80 (m, 4H), 8.42-8.52 (m, 4H), 7.25-7.30 (m, 4H), 4.13-4.23 (m, 8H), 1.71-1.80 (m, 8H), 1.20-1.48 (m, 40H), 0.85-0.92 (m, 12H); Elemental Analysis (calc. C, 74.97; H, 5.87; N, 5.83): found C, 74.89; H, 6.01; N, 5.54.

[0170] 실시예 3: 5,5'-비스-[N,N'-비스(2-에틸헥실)-1-시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)-7-일]-2,2'-비티오펜(BPDI(2EH)-BT)의 제조

[0171] 단계 1. N,N'-비스(2-에틸헥실)-1-브로모-7-시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI(2EH)BrCN)의 제조

[0172] 디메틸포름아미드 (45 mL) 중 N,N'-비스(2-에틸헥실)-1,7-디브로모-페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI2EH-Br_2, 1.94 g, 2.51 mmol) 및 CuCN (0.23 g, 2.57 mmol)의 혼합물을 2 시간 동안 150℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각한 후 메탄올(50 mL)을 반응 혼합물에 가한 후 침전물을 여과 수집하여 메탄올로 세척하였다. 이 미정제 생성물(1.66 g)을 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피(클로로포름:헥산, 2:1 내지 4:1, v/v)로 정제하여 생성물로서 어두운 붉은 고체를 수득하였다(0.38 g, 0.53 mmol, 수율 21.1%).

[0173] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 9.68 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 9.44 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.97 (s, 1H), 8.90 (s, 1H), 8.81 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.78 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 4.13-4.18 (m, 4H), 1.96 (s, br, 2H), 1.10-1.50 (m, 16H), 0.90-1.00 (m, 12H); Elemental Analysis (calc. C, 68.52; H, 5.61; N, 5.85): found C, 68.60, H, 5.53; N, 5.84.

[0174] 단계 2. BPDI(2EH)-BT의 제조

[0175] 질소 하에서, 무수 톨루엔 (20 mL) 중 PDI(2EH)BrCN (324 mg, 0.45 mmol), 5,5'-비스(트리메틸스타닐)-2,2'-비티오펜(110 mg, 0.23 mmol), 및 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (6.4 mg, 0.009 mmol)의 혼합물을 44시간 동안 90℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각한 후에, 수(3 mL) 중 불화칼륨(1.5 g)의 용액을 가하고, 생성 혼합물을 실온에서 추가 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 클로로포름으로 추출하고(100 mL x 2) 유기층을 조합하여 물로 세척하고 무수 황산나트륨 상에 건조 농축하였다. 잔류물을 실리카 겔상의 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄:에틸 아세테이트, 100:1 내지 100:3, v/v)로 여과하여 생성물로서 어두운 고체를 수득하였다(272 mg, 0.19 mmol, 수율 83.7%).

[0176] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 9.45-9.48 (m, 2H), 8.90 (s, 2H), 8.74-8.81 (m, 4H), 8.46-8.52 (m, 4H), 7.25-7.30 (m, 4H), 4.05-4.19 (m, 8H), 1.94-2.00 (m, 4H), 1.25-1.41 (m, 32H), 0.85-0.98 (m, 24H); Elemental Analysis (calc. C, 74.97; H, 5.87; N, 5.83): found C, 75.34; H, 6.04; N, 5.60.

[0177] 실시예 4: 5,5'-비스-[N,N'-비스(1-메틸펜틸)-1-시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)-7-일]-4,7-벤조티아디아졸(BPDI(1MP)-BTZ)의 제조

[0178] Ar 하에서, 벤조티아디아졸 이브롬산 에스테르(dibronic ester)(38 mg, 0.098 mmol), PDI1MPBrCN (0.13 g, 0.19 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (13 mg, 0.011 mmol), 탄산칼륨 수용액(2 M, 4.5 mL), aliquat 336 (20 mg), 및 무수 톨루엔(6 mL)의 혼합물을 44시간 동안 105℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 반응 혼합물을 $CHCl_3$로 추출하였다(50 mL x 2). 조합 유기층을 물로 세척하고, 무수 Na_2SO_4 상에서 건조하고, 회전식 증발기상에 농축하였다. 생성 잔류물을 유출물로서 CH_2Cl_2(CH_2Cl_2:에틸 아세테이트 = 100:5, v/v)로 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물로서 오렌지/붉은 고체를 수득하였다(4.0 mg, 0.0031 mmol, 수율 3.2 %).

[0179] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 9.78 (d, 2H, J = 8 Hz), 8.89 (s, 2H), 8.71-8.82 (m, 10H), 5.25-5.34 (m, 4H), 2.18-2.28 (m, 4H), 1.90-2.00 (m, 4H), 1.58-1.68 (m, 12H), 1.20-1.40 (m, 16H), 0.86-0.92 (m, 12H).

[0180] 실시예 5: 열 특성

[0181] 특정 비스폴리사이클릭 화합물(예, 이량체성 페릴렌)의 열 특성을 시차 주사 분석기로 시험하였다. 흡열 및 발열반응은 가역적이며 용융 및 재결정 공정을 나타내는 BPDI(1MP)-BT에 용이하게 재현가능하다. 다른 화합물의 경우, 비가역적인 열 특성이 관찰되었다.

[0182] 실시예 6: 용해도

[0183] 모든 모노-브로모 모노-시아노 페릴렌 및 이량체성 페릴렌은 클로로포름, 크실렌, 디클로로벤젠 및 아니솔과 같은 통상적인 유기 용매의 처리공정에 충분히 가용성이다. 표 1은 본 발명의 특정 화합물의 경우 60℃에서 디클로로벤젠 중 용해도 데이타를 보여준다.

[0184] [표 1]

화합물	용해도 (mg/mL)
BPDI(2EH)-BT	5.5
BPDI(1MP)-BT	33.9
BPDI(8)-BT	7.8

[0185]

[0186] 실시예 7: 트랜지스터 소자 제조 및 특성

[0187] 바닥-게이트 상부 접촉 OFET를 반도체 층으로서 본 발명의 화합물을 이용하여 제조하였다. 300nm의 열 성장 산화물을 갖는 프라임급 n-도핑 실리콘 웨이퍼(100)(Process Specialties Inc.)를 소자 기판으로 사용하였다. 이들을 필름 증착 전에 물, 메탄올 및 아세톤으로 헹궜다. Si/SiO_2 표면의 트리메틸실릴 작용화는 질소하의 폐쇄 컨테이너내에서 실온에서 실리콘 웨이퍼를 헥사메틸디실라잔(HMDS)에 밤새 노출시켜 수행하였다. 모노-브로모 모노-시아노 페릴렌의 박막은 증기 증착 및 스핀 코팅으로 제조되었고, 이량체성 페릴렌의 박막은 스핀 코팅만으로 제조되었다. 상이한 용매 및 용매 혼합물은 반도체 필름 증착에 사용될 수 있다. 게이트 영역은 옴 접촉에 의해 Si 기판에 접근시키고 금 소스 및 드레인 접촉은 쉐도우 마스크(shadow mask)를 통한 증기 증착으로 반도체 층상에 제조되었다. 있다.

[0188] 모든 전기 측정은 주변 분위기에서 수행하였다. 다른 유기 FET, 이동성(μ)을 비교하기 위해, 표준 전계 트랜지스터 식으로 계산하였다. 일반적인 금속 절연체-반도체 FET(MISFET)에서, 상이한 V_G에서 I_{DS} vs V_{DS}는 일반적으로 선형 및 포화 방식이다(여기서 I_{DS}는 소스-드레인 포화 전류이며, V_{DS}는 소스와 드레인사이의 전위이며, VG는 게이트 전압이다). 큰 V_{DS}에서, 전류가 포화되며, 하기 식으로 제공된다:

[0189] $$(I_{DS})_{포화} = (WC_i / 2L)\,\mu\,(V_G - V_t)^2 \quad (1)$$

[0190] 여기서, L 및 W는 각각 소자 채널 길이 및 너비이며, C_i는 산화물 절연체의 캐퍼시터(~300 nm SiO_2의 경우 ~10 nF/cm^2)이고, Vt는 역치 전압이다. 이동도(μ)는 재배열식(2)에 의해 포화 방식으로 계산되었다:

[0191] $$\mu_{포화} = (2I_{DS}L)/[WC_i(V_G-V_t)^2] \quad (2)$$

[0192] 역치 전압(V_t)은 V_G 대 $(I_{DS})^{1/2}$ (V_{SD} = -100 V에서) 플롯의 선형 섹션의 X-축 인터셉트로 예측될 수 있다.

[0193] 표 2a 및 2b는 진공 증착(표 2a) 및 약 8 mg/mL 농도에서 클로로포름 용액으로부터 스핀 코팅(2b)을 통해 모노-브로모 모노-시아노 페릴렌으로 제조된 특정 OFET의 소자 특성(전계 이동도 및 전류 온/오프 비)를 보여준다. 모든 반도체는 소자가 주변 조건에서 시험될 때, n-채널(전자) 운송을 나타낸다.

[0194] [표 2a]

화합물	이동도 (cm^2/Vs)	전류 온/오프 비	전류 온/오프 비 (0 V)
PDI(8)BrCN	1.78E-02	1.8E+05	1.6E+05
PDI(2EH)BrCN	3.03E-03	7.6E+03	6.7E+03
PDI(1MP)BrCN	8.78E-04	1.7E+04	1.7E+04

[0195]

[0196] [표 2b]

화합물	이동도 (cm^2/Vs)	전류 온/오프 비	전류 온/오프 비 (0 V)
PDI(8)BrCN	1.10E-04	2.8E+03	2.8E+03
PDI(2EH)BrCN	3.90E-04	1.3E+04	1.3E+04
PDI(1MP)BrCN	5.13E-03	1.1E+04	1.1E+04

[0197]

[0198] 표 3은 약 8mg/mL의 농도에서 클로로포름/디클로로벤젠(98:2, w/w) 용액으로부터 스핀 코팅을 통해 이량체성 페릴렌으로 제조된 특정 OFET의 소자 특성(전계 효과 이동도 및 전류 온/오프 비)를 보여준다. 모든 반도체는 주변 조건에서 소자를 테스트할 때, n-채널 (전자) 운송을 나타낸다. 테스트된 이량체성 페릴렌에 예측하지 못한 광범위 점성을 갖는 용액 범위를 갖는 용액이 주어졌을 때, 이것이 소자 제조 공정을 촉진하는 것으로 관찰되었다.

[0199] [표 3]

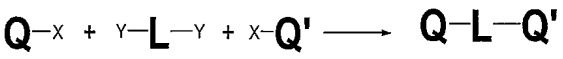
[0200]

화합물	이동도 (cm^2/Vs)	전류 온/오프 비	V_{TH} (V)
BPDI(8)-BT	8.7E-03	2.4E+04	-5
BPDI(2EH)-BT	0.05	2.4E+06	-15
BPDI(1MP)-BT	2.6E-04	3.3E+04	0

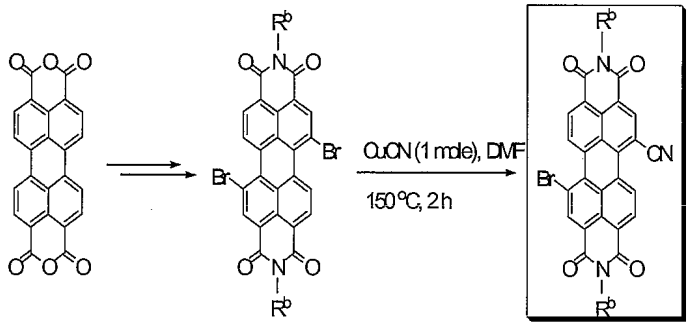
[0201] 본 발명은 본 발명의 범주 또는 이의 필수 특성을 벗어남 없이 다른 특정 형태의 구체예를 포함한다. 따라서, 전술한 구체예는 본원에 기술된 본 발명에 제한되는 것보다 예시적인 모든 예에 간주된다. 따라서, 본 발명의 범주는 전술한 설명 보다 첨부되는 청구항에 의해 나타내어지며, 청구항의 등가 범위 및 의미 내에서 행해지는 모든 변형이 여기에 포함되는 것으로 의도된다.

도면

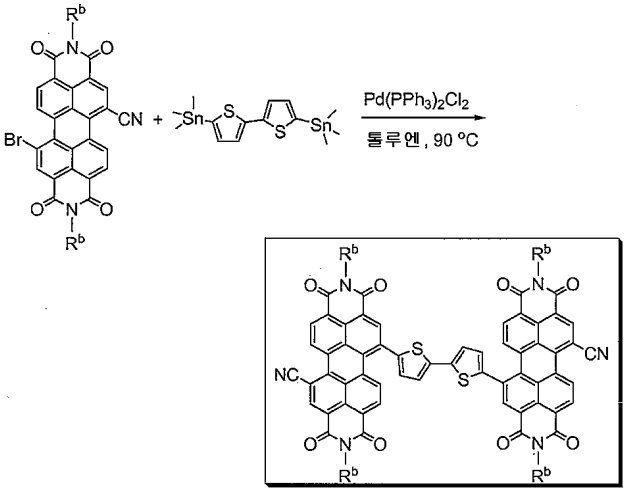
도면1



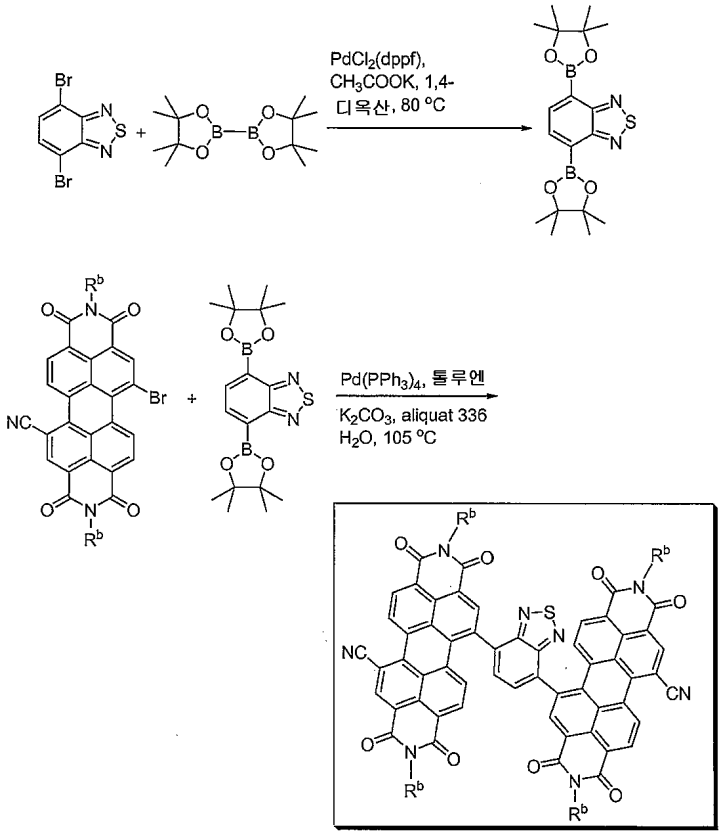
도면2



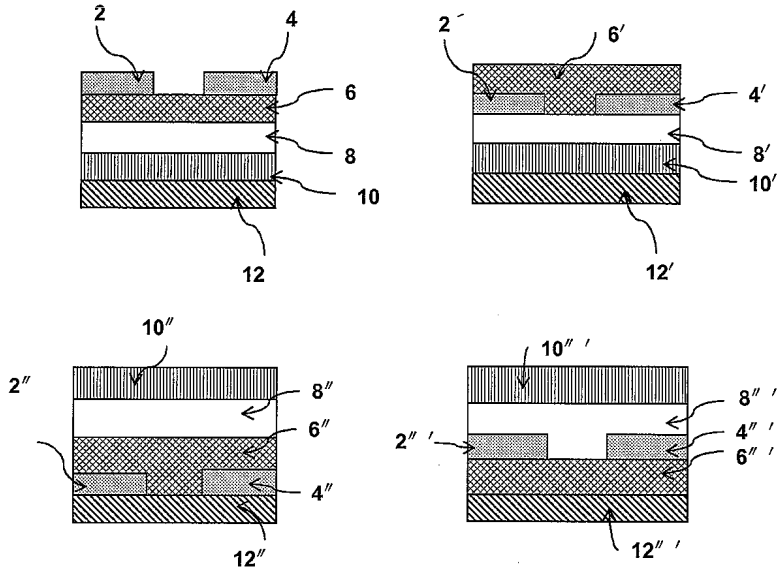
도면3


Pd(PPh3)2Cl2
톨루엔, 90 °C

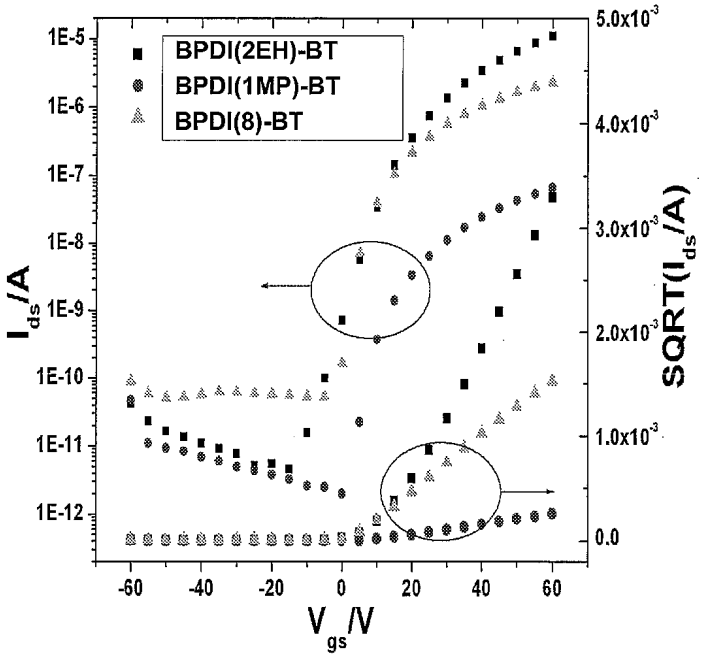
도면4


PdCl2(dppf),
CH3COOK, 1,4-
디옥산, 80 °C
Pd(PPh3)4, 톨루엔
K2CO3, aliquat 336
H2O, 105 °C

도면5


2
4
6
8
10
12
2′
6′
4′
8′
10′
12′
10″
2″
8″
6″
4″
12″
10″′
2″′
8″′
4″′
6″′
12″′

도면6


BPDI(2EH)-BT
BPDI(1MP)-BT
BPDI(8)-BT
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
1E-11
1E-12
I_ds /A
5.0x10^-3
4.0x10^-3
3.0x10^-3
2.0x10^-3
1.0x10^-3
0.0
SQRT(I_ds /A)
-60
-40
-20
0
20
40
60
V_gs /V