



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0103530
(43) 공개일자 2013년09월23일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C07F 7/08</i> (2006.01) <i>H01B 1/12</i> (2006.01)
 <i>H01L 29/786</i> (2006.01) <i>H01L 51/05</i> (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7009092
 (22) 출원일자(국제) 2011년08월12일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년04월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/004076
 (87) 국제공개번호 WO 2012/031659
 국제공개일자 2012년03월15일
 (30) 우선권주장
 10009454.9 2010년09월10일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세
 250
 (72) 발명자
 왕 창성
 영국 디에이치6 5이비 더럼 바우번 에드워드 애비
 뉴 3
 티어니 스티븐
 영국 에스오16 4비에스 사우샘프턴 칼리슬 로드
 컴프턴 하우스 8
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **안트라 [2, 3-B : 7, 6-B'] 디티오펜 유도체 및 유기 반도체로서 이의 용도**

(57) 요약

본 발명은 신규한 안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜 유도체, 이의 제조 방법, 유기 전자(OE) 소자에서 반도체로서의 이의 용도, 및 이들 유도체를 포함하는 OE 소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

드라바리 만수르

영국 이엑스23 9에이지 노스 콘월 뷰드 스트레턴
세인트 앤드류스 로드 18

미첼 윌리엄

영국 에스오53 3피이 찬들러스 포드 도닝턴 드라이
브 55

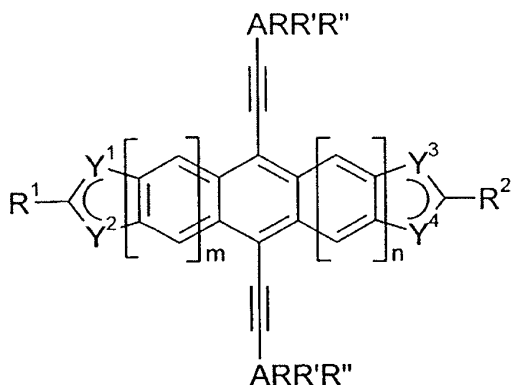
블로윈 니콜라스

영국 에스오16 7디이 사우샘프턴 윈체스터 로드
409 플랫 1

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I 의 화합물:



[식 중,

개별 기가 하기 의미를 갖는다:

Y^1 및 Y^2 중 하나는 $-CH=$ 또는 $=CH-$ 이고 다른 하나는 $-X-$ 이고,

Y^3 및 Y^4 중 하나는 $-CH=$ 또는 $=CH-$ 이고 다른 하나는 $-X-$ 이고,

X 는 $-O-$, $-S-$, $-Se-$ 또는 $-NR^x-$ 이고,

A 는 C 또는 Si 이고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 H , F , Cl , Br , I , 탄소수 1 내지 20 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 (이는 하나 이상의 기 L 에 의해 치환되거나 비치되고, 이때 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 각 경우 서로 독립적으로, 0 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 $-O-$, $-S-$, $-NR^0$, $-SiR^{0,0}$, $-CY^0=CY^{0,0}$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 임의 대체됨), 4 내지 20 개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 (이는 하나 이상의 기 L 에 의해 치환되거나 비치환됨) 을 나타내고,

R , R' , R'' 는 동일하거나 상이하게, H , 탄소수 1 내지 20 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기, 탄소수 2 내지 20 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알케닐 기, 탄소수 2 내지 20 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬카르보닐 기, 고리원자수 4 내지 20 의 아릴 또는 헤테로아릴 기, 고리원자수 4 내지 20 의 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬 기, 고리원자수 4 내지 20 의 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기, 또는 고리원자수 4 내지 20 의 아릴알킬옥시 또는 헤테로아릴알킬옥시 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기 (이때 상기 언급된 기 모두는 하나 이상의 기 L 로 임의 치환됨) 이고,

L 은 $P-Sp-$, F , Cl , Br , I , $-OH$, $-CN$, $-NO_2$, $-NCO$, $-NCS$, $-OCN$, $-SCN$, $-C(=O)NR^0R^{0,0}$, $-C(=O)X^0$, $-C(=O)R^0$, $-NR^0R^{0,0}$, $C(=O)OH$, 고리원자수 4 내지 20 의 임의 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬로부터 선택되고 (이때 하나 이상의 비인접 CH_2 기는, 각 경우 서로 독립적으로, 0 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 $-O-$, $-S-$, $-NR^0$, $-SiR^{0,0}$, $-CY^0=CY^{0,0}$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 임의 대체되고, 이는 하나 이상의 F 또는 Cl 원자 또는 OH 기로 치환되거나 비치환됨),

P 는 중합성 기이고,

Sp 는 스페이서 기 또는 단일 결합이고,

X^0 은 할로젠이고,

R^x 는 R^1 에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고,

R^0 및 R^{00} 는 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 알킬을 나타내고,

Y^0 및 Y^{00} 은 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN 를 나타내고,

m 은 1 또는 2 이고,

n 은 1 또는 2 이고,

이때, 하나 이상의 ARR'R" 기에서, 치환기 R, R' 및 R" 중 둘 이상은 동일하지 않음].

청구항 2

제 1 항에 있어서, X 가 S 인 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, $n = m = 1$ 인 화합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 이성질체 혼합물인 화합물로서, 이때 제 1 이성질체에서 $Y^1 = Y^3$ 이고 $Y^2 = Y^4$ 이고, 제 2 이성질체에서 $Y^1 = Y^4$ 이고 $Y^2 = Y^3$ 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, R, R' 및 R" 가 각각 독립적으로, 임의 치환되는 탄소수 1 내지 10 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 (이는, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 시클로프로필, 2,3-디메틸시클로프로필, 2,2,3,3-테트라메틸시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 메톡시 또는 에톡시임), 임의 치환되고 탄소수 2 내지 12 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알케닐, 알키닐 또는 알킬카르보닐 (이는, 예를 들면 알릴, 이소프로페닐, 2-부트-1-에닐, 시스-2-부트-2-에닐, 3-부트-1-에닐, 프로피닐 또는 아세틸임), 임의 치환되는 고리원자수 5 내지 10 의 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 (이는, 예를 들면 페닐, p-톨릴, 벤질, 2-푸라닐, 2-티에닐, 2-셀레노페닐, N-메틸피롤-2-일 또는 페녹시임)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 및 R^2 가 H, F, Cl, Br, I, -CN, 및 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시, 티오알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시, 알킬카르보닐아미도, 알킬아미도카르보닐 또는 알콕시카르보닐옥시 (이는 하나 이상의 F 또는 Cl 원자 또는 OH 기로 치환되거나 비치환되거나 과불화됨)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

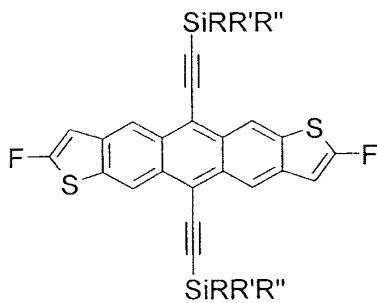
청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 및 R^2 가 푸란, 티오펜, 셀레노펜, N-피롤, 피리미딘, 티아졸, 티아디아졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 셀레나졸, 상기 언급된 고리 중 하나 이상을 함유하고 하나 이상의 벤젠 고리를 임의 함유하는 바이-, 트리- 또는 테트라시클릭 기 (이때 개별 고리는 단일 결합에 의해 연결되거나, 서로 융합됨), 티에노[3,2-b]티오펜, 디티에노[3,2-b:2',3'-d]티오펜, 셀레노페노[3,2-b]셀레노펜-2,5-디일, 셀레노페노[2,3-b]셀레노펜-2,5-디일, 셀레노페노[3,2-b]티오펜-2,5-디일, 셀레노페노[2,3-b]티오펜-2,5-디일, 벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일, 2,2-디티오펜, 2,2-디셀레노펜, 디티에노[3,2-b:2',3'-d]실롤-5,5-디일, 4H-시클로펜타 [2,1-b:3,4-b']디티오펜-2,6-디일, 벤조[b]티오펜, 벤

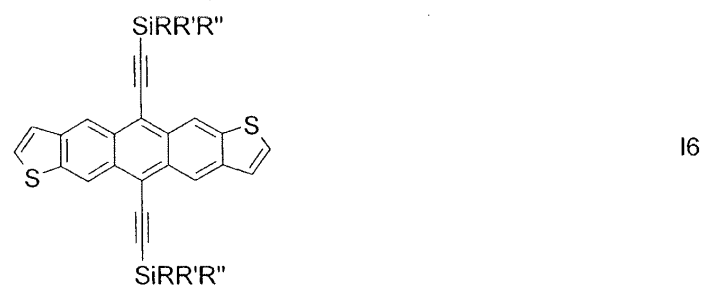
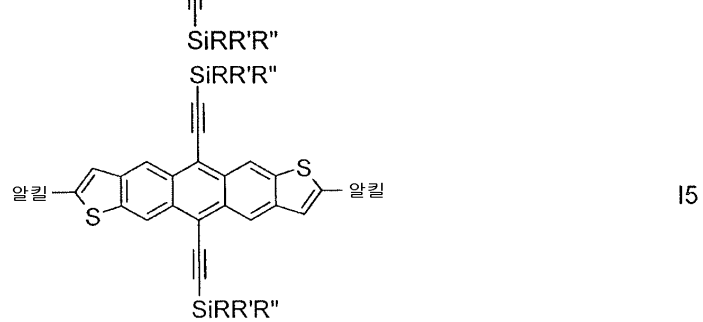
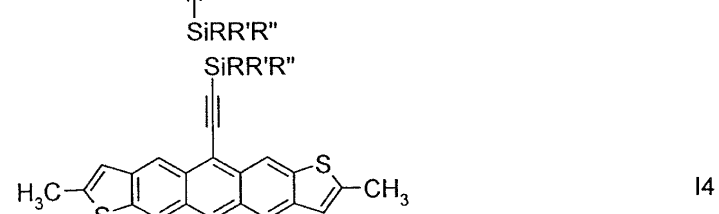
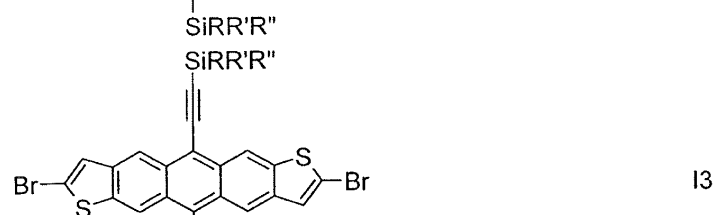
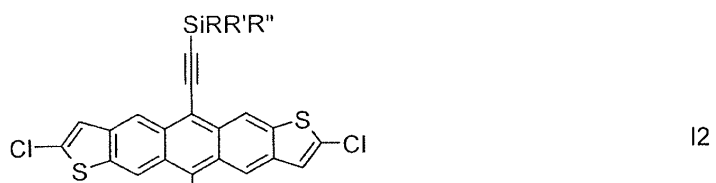
조[b]셀레노펜, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 벤조셀레나졸 (이때 상기 언급된 기 모두는 제 1 항에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 기 L 로 치환되거나 비치됨) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

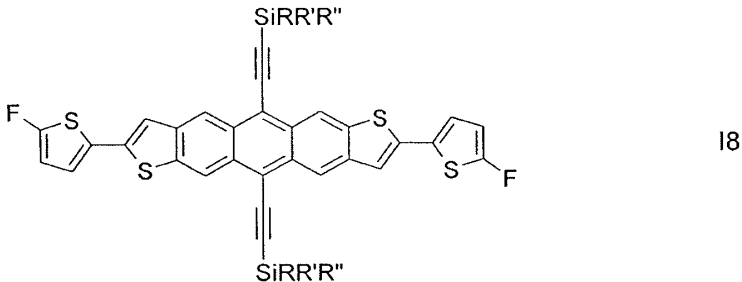
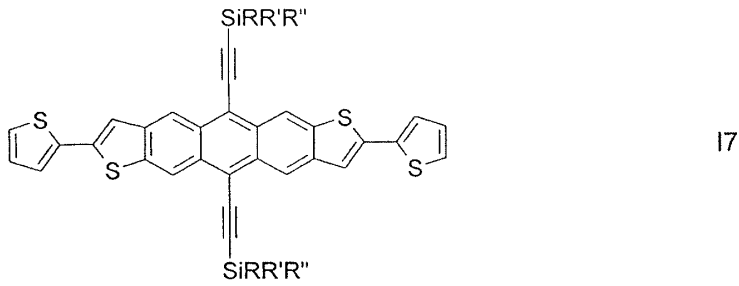
청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



I1





[식 중,

R, R' 및 R" 는 제 1 항에 정의된 바와 같고,

"알킬" 은 탄소수 2, 3 또는 4 의 알킬을 나타냄].

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 제형.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물, 1,000 Hz 에서 3.3 이하의 유전율 ϵ 을 갖는 하나 이상의 유기 결합제 또는 이의 전구체, 및 임의로는 하나 이상의 용매를 포함하는 유기 반도체성 제형.

청구항 11

광학, 전기 광학, 전자, 전계발광 또는 광 발광 성분 또는 소자에서, 전하 수송, 반도체성, 전기적 도성, 광 전도성 또는 발광 물질로서, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 화합물 및 제형의 용도.

청구항 12

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물 또는 제형을 포함하는 전하 수송, 반도체성, 전기적 도성, 광 전도성 또는 발광 물질 또는 성분.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물, 제형, 물질 또는 성분을 포함하는 광학, 전기광학, 전자, 전계발광 또는 광 발광 성분 또는 소자.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 유기 전계효과 트랜지스터 (OFET), 박막 트랜지스터 (TFT), 집적 회로 (IC), 논리 회로, 캐패시터, 전파 식별 (RFID) 태그, 소자 또는 성분, 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 플랫 패널 디스플레이, 디스플레이의 백라이트, 유기 광전압 소자 (OPV), 태양 전지, 레이저 다이오드, 광전도체, 광검출기, 전자사진 소자, 전자사진 기록 소자, 유기 메모리 소자, 센서 소자, 중합체 발광 다이오드 (PLED) 에서 전하 주입 층, 전하 수송 층 또는 간층, 유기 플라즈몬-방출 다이오드 (OPED), 쇼트키 (Schottky) 다이오드, 평탄화 층, 대전방지 필름, 중합체 전해질 막 (PEM), 전도성 기관, 전도성 패턴, 배터리에서 전극 물질, 정렬 층, 바이오센서, 바이오칩, 보안 마킹, 보안 소자, 및 DNA 서열을 검출하고 구별하기 위한 성분 또는 소자로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 성분 또는 소자.

청구항 15

하기 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법:

- a) 화학식 SiCl_2R_2 의 디클로로실란을 $\text{R}'\text{MgBr}$ 의 용액으로 처리하여 (이때 R 및 R' 는 화학식 I 에서 정의된 바와 같으며, 예를 들어 R 은 제 1 알킬 기이고 R' 는 알케닐 기 또는 제 1 알킬 기와는 상이한 제 2 알킬 기임), 화학식 $\text{SiClR}_2\text{R}'$ 의 클로로실란을 수득하는 단계,
- b) 단계 a) 로부터의 클로로실란 $\text{SiClR}_2\text{R}'$ 을 $\text{Li-C}\equiv\text{C-SiR}_3^0$ 과 반응시켜 (이때 R^0 은 알킬, 예를 들어 메틸임), 화학식 $\text{R}_3^0\text{Si-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 의 상응하는 보호된 실란을 수득하는 단계,
- c) 예를 들어 탄산 칼륨과의 처리에 의해, 보호된 실란 $\text{R}_3^0\text{Si-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 을 탈보호시켜, 화학식 $\text{H-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 의 보호되지 않은 실란을 수득하는 단계,
- b2) 단계 b) 및 c) 에 대한 대안적인 단계로서, 단계 a) 로부터의 클로로실란 $\text{SiClR}_2\text{R}'$ 을 에틸리튬 또는 리튬 아세틸리드로 처리하여, 보호되지 않은 실란 $\text{H-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 을 직접 수득하는 단계,
- d) 단계 c) 또는 b2) 로부터의 실란 $\text{H-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 를, 예를 들어 n-부틸리튬과 리튬치환반응하여, 화학식 $\text{Li-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 의 리튬 실릴아세틸리드를 제공하는 단계,
- e) 단계 d) 로부터의 리튬 실릴아세틸리드 $\text{Li-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 를 디티에노안트라퀴논 (이는 화학식 I 에서 정의되는 바와 같은 R^1 및/또는 R^2 에 의해 2- 및/또는 8-위치에서 임의 치환됨) 과 반응시켜, 상응하는 디올을 수득하는 단계,
- f) 산성 조건 하에서, 단계 e) 로부터의 디올을 환원 시약, 예를 들어 SnCl_2 과 반응시켜, 안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜 (이는 5- 및 11-위치에서 $-\text{C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 기에 의해 치환되고 2- 및/또는 8-위치에서 R^1 및/또는 R^2 에 의해 임의 치환됨) 을 수득하는 단계.

청구항 16

하기 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법:

- a) 2,3-티오펜디카르복살데히드 디아세탈을 알킬리튬, LDA 또는 또다른 리튬치환반응 시약과 반응시키고, 이어서 생성되는 화합물을 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 탄소 테트라브로마이드, 1,2-디브로모테트라클로로에탄, 1,2-디브로모에탄, 1-요오도페플루오로헥산, 요오드클로라이드, 요오드 원소를 포함하나 이에 한정되지 않는 할로젠화제와 반응시켜, 5-할로젠화된 2,3-티오펜디카르복살데히드 디아세탈을 수득하는 단계,
- b) 산성 조건 하에서 단계 a) 로부터의 5-할로젠화된 2,3-티오펜디카르복살데히드 디아세탈을 탈보호시켜 상응하는 디알데히드를 수득하고, 이어서 이를 시클릭 1,4-디케톤, 예컨대 1,4-시클로헥사디온, 1,4-디히드록시-나프탈렌 또는 이의 고차 유사체로 응축시켜, 디할로젠화된 아세노디티오펜의 퀴논을 수득하는 단계,
- c) 단계 b) 로부터의 디할로젠화된 아세노디티오펜의 퀴논을 화학식 $\text{Li-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 의 리튬 실릴아세틸리드로 처리하고 (이는 예를 들어 상기 기술된 바와 같은 공정에 의해 수득될 수 있고, 이때 R 및 R' 는 화학식 I 에서 정의된 바와 같고, 예를 들어 R 은 제 1 알킬 기이고, R' 는 알케닐 기 또는 제 1 알킬 기와 상이한 제 2 알킬 기임), 이어서, 예를 들어 희석된 HCl 로 가수분해하여, 디할로젠화된 디올 중간체를 수득하는 단계,
- d) 촉매로서 니켈 또는 팔라듐 착물의 존재 하에서, 단계 c) 로부터의 디할로젠화된 디올 중간체를 상응하는 헤테로아릴 보론산, 보론산 에스테르, 스테난, 아연 할라이드 또는 마그네슘 할라이드와 교차결합반응시켜, 헤테로아릴 연장된 디올을 수득하는 단계,
- e) 산성 조건 하에서, 단계 d) 로부터 헤테로아릴 연장된 디올을 환원제, 예를 들어 SnCl_2 과 반응시켜, 2,8-디헤테로아릴-안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜 (이는 5 및 11-위치에서 $-\text{C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 기에 의해 치환됨) 을 수득하는 단계, 또는

b2) 단계 b)-e) 에 대해 대안적인 단계로서, 촉매로서 니켈 또는 팔라듐 착물의 존재 하에서, 교차결합반응에서 단계 a) 에 의해 수득되는 5-할로겐화된 2,3-티오펜디카르복스-알데히드 디아세탈을 상응하는 헤테로아릴 보론 산, 보론산 에스테르, 스테난, 아연 할라이드 또는 마그네슘 할라이드와 반응시키고, 생성되는 생성물을 탈보호시키고, 단계 b) 에서 기술된 바와 같은 시클릭 1,4-디케톤으로 응축시키고, 생성되는 생성물을 화학식 $\text{Li-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 의 리튬 실릴아세틸리드로 처리하고, 이어서 단계 c) 에서 기술되는 바와 같이 가수분해하고, 이를 단계 e) 에서 기술되는 바와 같은 환원제와 반응시킴으로써 생성되는 2,8-디헤테로아릴 연장된 디올을 방향족화하여, 2,8-디헤테로아릴-안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜 (이는 5 및 11-위치에서 $\text{-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 기에 의해 치환됨) 을 수득하는 단계.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 신규 안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜 유도체, 이의 제조 방법, 유기 전자 (OE) 소자에서 반도체로서의 이의 용도, 및 이들 유도체를 포함하는 OE 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 반도체 (OSC) 는, 디스플레이 기술에 사용되는 박막 전계-효과 트랜지스터 (TFT) 의 제작 공정에 혁신을 일으킬 것으로 예상되고 있다. 통상적인 Si 기재 전계-효과 트랜지스터 (FET) 에 비해, 유기 TFT 는, 용액 코팅 방법, 예컨대 스핀-코팅, 드롭 캐스팅, 딥-코팅에 의해 훨씬 더 효율적으로 제작될 수 있으며, 잉크젯 인쇄에 의해 더 효율적으로 제작될 수 있다. OSC 의 용액 가공은 하기를 충족시키는 분자 물질을 요구한다: 1) 비독성 용매에서 충분히 가용성이고; 2) 용액 상태에서 안정적이고; 3) 용매가 증발될 때 결정화하기 용이하고; 가장 중요하게는, 4) 낮은 오프 전류를 갖는 높은 전하 운반 이동도를 제공해야 함. 여기서, 트리알킬실릴에티닐 치환된 헤테로아센, 특히 안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜 (ADTs) (예를 들어 WO2008/107089 A1, US2008/0128680 A1 및 US 7,385,221 B1 에 기재된 바와 같음) 이 전도유망한 부류의 OSC 물질인 것으로 밝혀졌다. 특히, 불소화 유도체가 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 초과와 공극 이동도를 갖는 것으로 밝혀졌다 (참조, M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C.-C. Kuo 및 T. N. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127* (14), 4986; S. Subramanian, S. K. Park, S. R. Parkin, V. Podzorov, T. N. Jackson, 및 J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*(9), 2706-2707).

[0003] 그러나, 하기를 포함하는, 이들 물질에 대한 몇몇 주요 단점이 존재하며: 1) 낮은 온도 상 전이/용융 점, 및 2) 낮은 가용성과 결합된 높은 전하 이동도 (이는 인쇄에 이용될 수 있는 용매를 한정함); 3) OLED 구동 적용을 위한 미래형 OTFT 백플레인 (이는 높은 소스 및 드레인 전류를 요구함); 현재 이용가능한 물질의 이동도 및 가공성은 추가의 개선을 요한다.

[0004] 따라서, 양호한 전자 특성, 특히 높은 전하 운반 이동성, 양호한 가공성 및 높은 열적 및 환경적 안정성, 특히 유기 용매에서의 높은 가용성을 나타내는 OSC 물질에 대한 필요성이 여전히 존재한다.

[0005] 본 발명의 목적은 상기 기재된 바와 같은 선행기술 물질의 단점을 갖지 않고, 특히 양호한 가공성, 유기 용매에서의 양호한 가용성, 높은 용융점 및 높은 전하 운반 이동성을 보여주는 유기 반도체성 물질로서 사용하기 위한 신규 화합물을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 숙련자가 사용할 수 있는 유기 반도체성 물질의 그룹을 확장하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 숙련자에게 하기 상세한 설명으로부터 즉시 명확한 것이다.

[0006] 이러한 목적은 본 발명에서 청구되는 바와 같은 화합물 (이는 각각의 Si 원자 상에서 상이한 치환기를 갖는 2 개의 실릴에티닐 가용성 기를 포함하는 ADT 또는 이의 유도체 기재임) 을 제공함으로써 달성될 수 있다. 가장 중요하게는, 가용성 실릴에티닐 기의 Si 원자 상에서 치환기의 극성 및 크기를 미세-조정함으로써, 동일한 수의 가용성 탄소 원자를 포함하는 대칭적 유사체와 비교시, 물질의 가용성 및 용융점을 둘 다 증가시킬 수 있다.

[0007] 반도체로서 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 OFET 소자가 양호한 이동성 및/또는 온/오프 비 값을 나타내고, 용액 침적 제조 방법 및 인쇄 기술을 사용하여 용이하게 제조할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0008] 그러한 화합물은 최근까지 문헌에 보고되지 않았다.

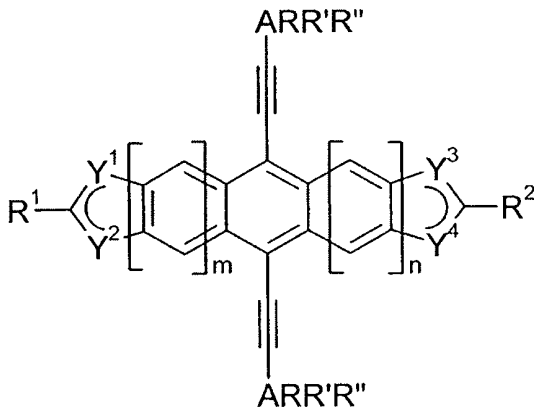
[0009] WO 2009/155106 A1 는 비대칭적으로 치환된 실릴에티닐 기를 갖는 펜타센 유도체를 개시하고 있다. 그러나, 펜타센-기재 물질은 ADT-기재 OSC 물질에 비해, 2 가지의 주요한 단점을 갖는다. 우선, 펜타센 용액은 현저한 광-불안정성을 나타낸다는 점이다. 이들은 UV/주위광의 부재 하에서 비활성 기체 분위기 하에서 제한된 시간 규모 동안만 생존한다. 두번째로, 이들 물질은 일반적으로 비교 ADT 유사체보다 낮은 용융점을 갖는다는 점이다.

[0010] 이와는 대조적으로, 본 발명의 물질은 대칭적으로 치환된 실릴에티닐 기를 갖는 유사 화합물에 비해 증가된 광안정성, 개선된 유기 용매 가용성, 및 높은 용융점을 가지며, 이로써 하기 명세서 및 실시예에 나타난 바와 같이 개선된 열 안정성을 갖는 물질을 수득하게 된다.

발명의 내용

[0011] 발명의 개요

[0012] 본 발명은 화학식 I 의 화합물에 관한 것이다:



[0013]

[0014] [식 중, 개별 기는 하기 의미를 갖는다:

[0015] Y^1 및 Y^2 중 하나는 $-CH=$ 또는 $=CH-$ 이고 다른 하나는 $-X-$ 이고,

[0016] Y^3 및 Y^4 중 하나는 $-CH=$ 또는 $=CH-$ 이고 다른 하나는 $-X-$ 이고,

[0017] X 는 $-O-$, $-S-$, $-Se-$ 또는 $-NR^x-$ 이고,

[0018] A 는 C 또는 Si 이고,

[0019] R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 H , F , Cl , Br , I , 탄소수 1 내지 20 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 (이는 하나 이상의 기 L 에 의해 치환되거나 비치환되고, 이때 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 각각 서로 독립적으로, 0 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 $-O-$, $-S-$, $-NR^0$, $-SiR^0R^0$, $-C(=O)R^0$ 또는 $-C(=O)R^0$ 에 의해 임의의 대체됨) 을 나타내거나, 고리원자수 4 내지 20 의 아릴 또는 헤테로아릴 (이는 하나 이상의 L 기에 의해 치환되거나 비치환됨) 을 나타내고,

[0020] R , R' , R'' 는 동일하거나 상이하게, H , 탄소수 1 내지 20 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기, 탄소수 2 내지 20 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알케닐 기, 탄소수 2 내지 20 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬카르보닐 기, 고리원자수 4 내지 20 의 아릴 또는 헤테로아릴 기, 고리원자수 4 내지 20 의 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬 기, 고리원자수 4 내지 20 의 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기, 또는 고리원자수 4 내지 20 의 아릴알킬옥시 또는 헤테로아릴알킬옥시 기 (상기 언급된 기 모두는 하나 이상의 기 L 로 임의의 치환됨) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 기이고,

[0021] L 은 $P-Sp-$, F , Cl , Br , I , $-OH$, $-CN$, $-NO_2$, $-NCO$, $-NCS$, $-OCN$, $-SCN$, $-C(=O)NR^0R^0$, $-C(=O)X^0$, $-C(=O)R^0$, $-NR^0R^0$, $C(=O)OH$, 고리원자수 4 내지 20 의 임의의 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 12 의 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 (이때 하나 이상의 비인접 CH_2 기는, 각 경우

서로 독립적으로, O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CY⁰=CY⁰⁰- 또는 -C≡C- 에 의해 임의 대체되고, 이는 하나 이상의 F 또는 Cl 원자 또는 OH 기로 치환되거나 비 치환됨)로부터 선택되며,

- [0022] P 는 중합성 기이고,
- [0023] Sp 는 스페이서 기 또는 단일 결합이고,
- [0024] X⁰ 은 할로젠이고,
- [0025] R^x 는 R¹ 에 대해 주어진 의미 중 하나를 갖고,
- [0026] R⁰ 및 R⁰⁰ 은 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 20 의 알킬을 나타내고,
- [0027] Y⁰ 및 Y⁰⁰ 은 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN 이고,
- [0028] m 은 1 또는 2 이고,
- [0029] n 은 1 또는 2 이고,
- [0030] 이때 하나 이상의 기 ARR'R" 에서, 둘 이상의 치환기 R, R' 및 R" 는 동일하지 않음].
- [0031] 또한, 본 발명은 하나 이상의 화학식 I 의 화합물 및 하나 이상의 용매, 바람직하게는 유기 용매로부터 선택되는 용매를 포함하는 제형에 관한 것이다.
- [0032] 또한, 본 발명은 하나 이상의 화학식 I 의 화합물, 하나 이상의 유기 결합제, 또는 이의 전구체, 바람직하게는 3.3 이하의 1,000 Hz 에서의 유전율 ε 를 갖는 것, 및 임의로는 하나 이상의 용매를 포함하는 유기 반도체성 제형에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명은, 광학, 전기광학, 전자, 전계발광 또는 광 발광 성분 또는 소자에서 전하 수송, 반도체성, 전기적 도성, 광 전도성 또는 발광 물질로서의 본 발명에 따른 화합물 및 제형의 용도에 관한 것이다.
- [0034] 또한, 본 발명은 광학, 전기광학, 전자, 전계발광 또는 광 발광 성분 또는 소자에서 전하 수송, 반도체성, 전기적 도성, 광 전도성 또는 발광 물질로서 본 발명에 따른 화합물 및 제형의 용도에 관한 것이다.
- [0035] 본 발명은 본 발명에 따른 하나 이상의 화합물 또는 제형을 포함하는 전하 수송, 반도체성, 전기적 도성, 광 전도성 또는 발광 물질 또는 성분에 관한 것이다.
- [0036] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 하나 이상의 화합물, 제형, 성분 또는 물질을 포함하는 광학, 전기광학 또는 전자 성분 또는 소자에 관한 것이다.
- [0037] 광학, 전기광학, 전자 전계발광 및 광 발광 성분 또는 소자는 하기를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다: 유기 전계효과 트랜지스터 (OFET), 박막 트랜지스터 (TFT), 집적 회로 (IC), 논리 회로, 캐패시터, 전파 식별 (RFID) 태그, 소자 또는 성분, 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 플랫 패널 디스플레이, 디스플레이의 백라이트, 유기 광전압 소자 (OPV), 태양 전지, 레이저 다이오드, 광전도체, 광검출기, 전자 사진 소자, 전자사진 기록 소자, 유기 메모리 소자, 센서 소자, 전하 주입 층, 전하 수송 층 또는 간층 in 중합체 발광 다이오드 (PLED), 유기 플라즈몬-방출 다이오드 (OPED), 쇼트키 (Schottky) 다이오드, 평탄화 층, 대전 방지 필름, 중합체 전해질 막 (PEM), 전도성 기판, 전도성 패턴, 배터리에서 전극 물질, 정렬 층, 바이오센서, 바이오칩, 보안 마킹, 보안 소자, 및 DNA 서열을 검출하고 식별하기 위한 성분 또는 소자.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본 발명의 화합물은 전자 소자에서 유리한 특성, 예컨대 높은 전하 운반 이동성, 높은 용융점, 유기 용매에서의 높은 가용성, 소자 제작 공정에 대한 양호한 가공성, 높은 산화 및 광 안정성 및 긴 수명을 나타내며 합성이 용이하다. 또한, 이들은 하기 기술되는 유리한 특성을 나타낸다.
- [0039] 본 발명에 따른 화합물의 하나의 이점은 하기이다: 종래 기술의 화합물에 비해, 유기 용매에서 이들의 가용성이 전하 운반 이동성을 희생시키지 않으면서 증가될 수 있다는 것이다. 일반적으로, ADT 또는 펜타센과 같은 폴리아센-기재 OSC 의 가용성을 개선시키기 위해 (이는 가용성 치환된 실릴에틸닐 기를 운반함), 실릴 기 상의

치환기에서 탄소 원자의 수가 증가될 필요가 있다. 그러나, 실릴 기의 크기에서의 이러한 증가는 방향족 아센 코어의 길이 및 가용성 실릴 기의 직경 사이의 비의 불균형을 야기한다. 종래 기술에서, 결정화 상태에서 이러한 부류의 물질의 π -스택킹 순서, 및 이에 따른 전하 이동도는 이러한 비에 민감한 것으로 밝혀졌다 (참조, J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2001**, 4, 15; J. E. Anthony, *Chem. Rev.*, **2006**, 106 (12), 5028). 2-D 스택킹에 대한 최적화된 길이/직경 비는 대략 2 이다. 그러나, 종래 기술로부터 경험적으로 이러한 원칙은 대칭적인 트리알킬실릴 기에만 적용된다. 보다 정확하게는, 이러한 비는 방향족 코어의 길이 및 가용성 기의 두께에 대한 것이다. 예를 들어, 본 발명에서 상이한 크기의 알킬 기를 사용함으로써, 가용성 실릴 기의 두께가, 높은 전하 운반 이동성에 중요한 물질의 2-D 스택킹을 희생시키지 않으면서 미세하게 조정될 수 있는 것으로 이제 밝혀졌다. 이는 본 발명의 실시예 중 몇몇의 X-선 결정 구조에서 입증될 수 있다. 실릴 기의 탈대칭화 및 이에 따라 생성되는 분자는 물질의 가용성을 복돋는 것으로 나타난다.

[0040] 종래의 화합물에 비해, 본 발명에 따른 화합물의 하나의 이점은, 예를 들어 실릴에티닐 기 상에서 가용성 치환기로서, C-C 이중 결합 또는 방향족 고리를 갖는 치환기, 또는 감소된 크기를 갖는 2 개의 알킬 치환기 및 증가된 크기를 갖는 하나의 알킬 치환기를 도입함으로써 이의 용융점이 증가될 수 있다는 것이다. 첫번째 경우, 예를 들어 알케닐 기는 분자의 덴서 팩킹에서 생성되는 π -스택에서 평면간 거리를 감소시키는 것으로 예상되는 반면, 두번째 경우에서는, 가용성 실릴기의 두께가 감소될 것으로 예상된다. 응축된 팩킹은 높은 격자 에너지를 야기하고, 따라서 용융점을 증가시킨다.

[0041] 본 발명의 예는, 2 개의 짧은 알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸 또는 시클로프로필 및 하나의 긴 알킬 기로 비대칭적으로 치환된 실릴기, 또는 실릴 기 상에서의 알케닐 또는 방향족 치환기가, 예를 들어 대칭적 트리알킬실릴 치환된 ADT 화합물에 비해, 증가된 용융점 및 증가된 ADT 화합물의 가용성을 야기하면서, 상기 언급된 이점을 나타냄을 입증한다. 예를 들어, 5,11-디(tert-부틸디메틸-실릴에티닐)-2,8-디플루오로-ADT 는 대칭적으로 치환된 5,11-디(트리에틸실릴에티닐)-2,8-디플루오로-ADT 에 비해 더욱 높은 용융점 (300°C 초과) 을 갖고 더욱 높은 가용성을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0042] 바람직하게는 화학식 I 의 화합물에서, X 는 각 경우 기 Y^{1-4} 에서 동일한 의미를 갖는다.

[0043] 추가로 바람직한 것은, X 가 S 또는 Se 이고, 매우 바람직하게는 S 인 화학식 I 의 화합물이다.

[0044] 추가로 바람직한 것은, n 및 m 이 동일한 의미를 갖는 화학식 I 의 화합물이다.

[0045] 추가로 바람직한 것은, n = m = 1 인 화학식 I 의 화합물이다.

[0046] 본 발명의 헤테로아센은 이성질체 혼합물로서 통상 제조된다. 따라서, 화학식 I 은 이성질체 쌍을 포함하며, 이때 제 1 이성질체에서, $Y^1 = Y^3$ 이고 $Y^2 = Y^4$ 이고, 제 2 이성질체에서, $Y^1 = Y^4$ 이고 $Y^2 = Y^3$ 이다.

[0047] 본 발명의 화합물은 이들 이성질체 및 순수 이성질체의 혼합물 둘 모두를 포함한다.

[0048] 매우 바람직한 것은, 2 개의 기 ARR'R" 가 동일한 의미를 갖는 화학식 I 의 화합물이다.

[0049] 화학식 I 의 화합물에서, 하나 이상의 기 ARR'R" 에서, 바람직하게는 둘 모두의 기 ARR'R" 에서, 둘 이상의 치환기 R, R' 및 R" 은 동일하지 않다. 이는, 하나 이상의 기 ARR'R" 에서, 바람직하게는 둘 모두의 기 ARR'R" 에서, 하나 이상의 치환기 R, R' 및 R" 는 다른 치환기 R, R' 및 R" 의 의미와는 상이한 의미를 가짐을 의미하는 것이다.

[0050] 매우 바람직한 것은, R, R' 및 R" 모두가 서로 상이한 의미를 갖는 화학식 I 의 화합물이다. 추가로 바람직한 것은, R, R' 및 R" 중 2 개가 동일한 의미를 갖고 R, R' 및 R" 중 하나가 R, R' 및 R" 중 다른 2 개와는 상이한 의미를 갖는 것이다.

[0051] 추가로 바람직한 화학식 I 의 화합물은, R, R' 및 R" 중 하나 이상이 알케닐 기 또는 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내거나 이를 함유하는 화학식 I 의 화합물의 화합물이다.

[0052] 바람직하게는, 화학식 I 의 화합물에서의 R', R" 및 R" 는 서로 독립적으로 1 내지 10 개의 C 원자를 갖는 임의로 치환된 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 (이는 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 시클로프로필, 2,3-디메틸시클로프로필, 2,2,3,3-테트라메틸시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 메톡시 또는 에톡시임), 2 내지 12 개의 C 원자를 갖는 임의로 치환된 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알케닐, 알키닐 또는 알킬카르보닐 (이는 예를 들어 알릴, 이소프로페닐, 2-부트-1-에닐, 시스-2-부트-2-에닐,

3-부트-1-에닐, 프로피닐 또는 아세틸임), 5 내지 10 개의 고리 원자를 갖는 임의로 치환된 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬 또는 헤테로아릴알킬 (이는 예를 들어 페닐, p-톨릴, 벤질, 2-푸라닐, 2-티에닐, 2-셀레노페닐, N-메틸피롤-2-일 또는 페녹시임)로부터 선택된다.

[0053] 바람직하게는, 화학식 I 에서 R^1 및 R^2 는 동일한 기이다.

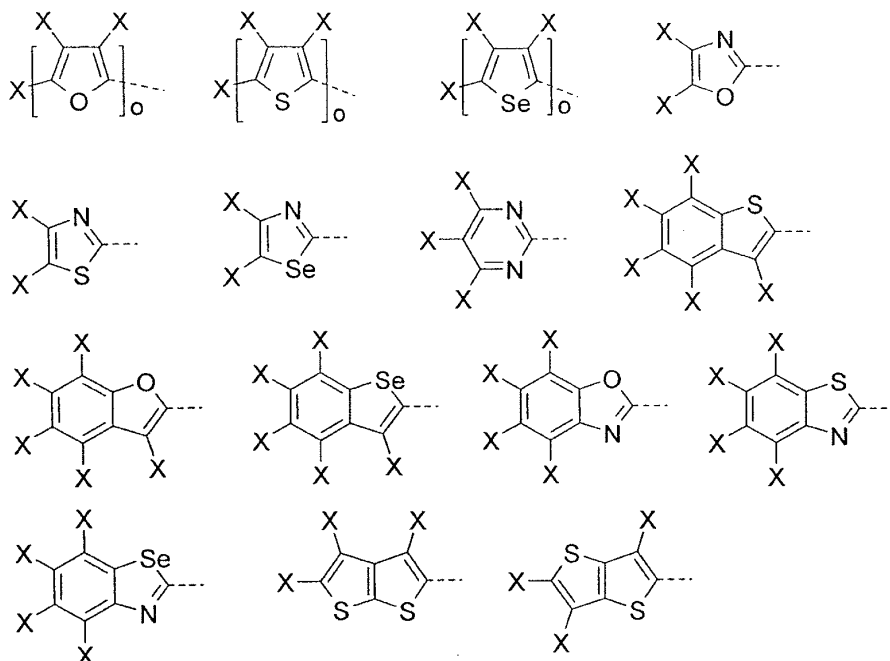
[0054] 본 발명의 바람직한 구현예에서, R^1 및 R^2 는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: H, F, Cl, Br, I, -CN, 및 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시, 티오알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시, 알킬카르보닐아미도, 알킬아미도카르보닐 또는 알콕시카르보닐옥시 (1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖고 하나 이상의 F 또는 Cl 원자 또는 OH 기로 치환되거나 비치환되거나 과불화됨).

[0055] 또다른 바람직한 구현예에서, 화학식 I 에서의 R^1 및/또는 R^2 는 4 내지 25 개의 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족기 (이는 모노- 또는 폴리시클릭이고, 즉, 이는 또한 단일 결합을 통해 각각에 결합되는 2 개 이상의 각각의 고리를 함유하거나, 2 개 이상의 융합된 고리를 함유할 수 있고, 각각의 고리는 상기에서 정의한 바와 같이 비치환되거나 하나 이상의 기 L 로 치환됨) 를 나타낸다.

[0056] 바람직한 구현예에 따르면, 매우 바람직하게는 R^1 및/또는 R^2 는 하나 이상의 상술한 고리 및 임의로 하나 이상의 벤젠 고리를 함유하는 푸란, 티오펜, 셀레노펜, N-피롤, 피리미딘, 티아졸, 티아디아졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 셀레나졸, 및 바이-, 트리- 또는 테트라시클릭기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이에서 각각의 고리는 단일 결합에 의해 연결되거나 서로 융합되고, 상술한 모든 기는 상기에서 정의한 바와 같이 비치환되거나 하나 이상의 기 L 로 치환된다.

[0057] 바람직하게는, 상기 언급된 상기 언급된 바이-, 트리- 또는 테트라시클릭 아릴 또는 헤테로아릴 기는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: 티에노[3,2-b]티오펜, 디티에노[3,2-b:2',3'-d]티오펜, 셀레노페노[3,2-b]셀레노펜-2,5-디일, 셀레노페노[2,3-b]셀레노펜-2,5-디일, 셀레노페노[3,2-b]티오펜-2,5-디일, 셀레노페노[2,3-b]티오펜-2,5-디일, 벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일, 2,2-디티오펜, 2,2-디셀레노펜, 디티에노[3,2-b:2',3'-d]실롤-5,5-디일, 4H-시클로펜타[2,1-b:3,4-b']디티오펜-2,6-디일, 벤조[b]티오펜, 벤조[b]셀레노펜, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 벤조셀레나졸 (상술한 모든 기는 상기에서 정의한 바와 같이 비치환되거나 하나 이상의 기 L 로 치환됨).

[0058] 바람직한 구현예에 따르면, 가장 바람직하게는 R^1 및/또는 R^2 는 하기 부분으로 이루어진 군으로부터 선택된다:

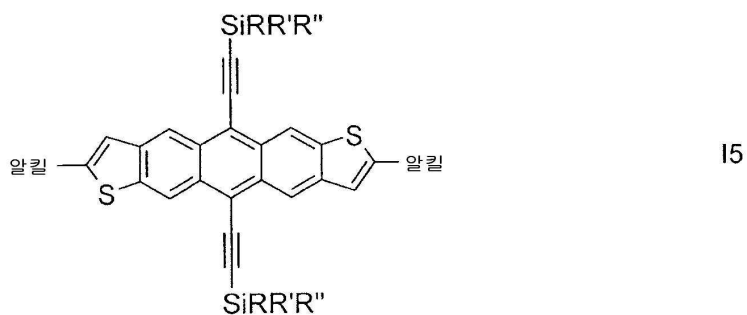
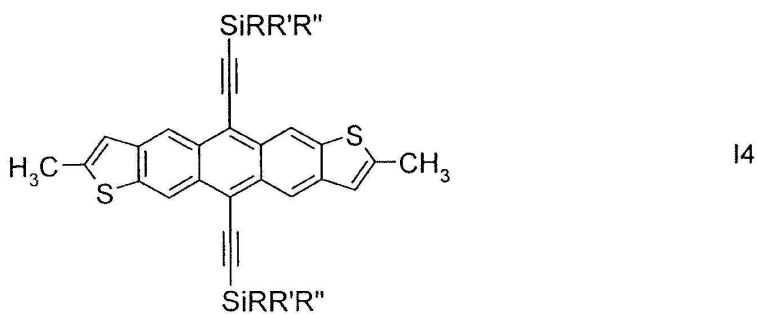
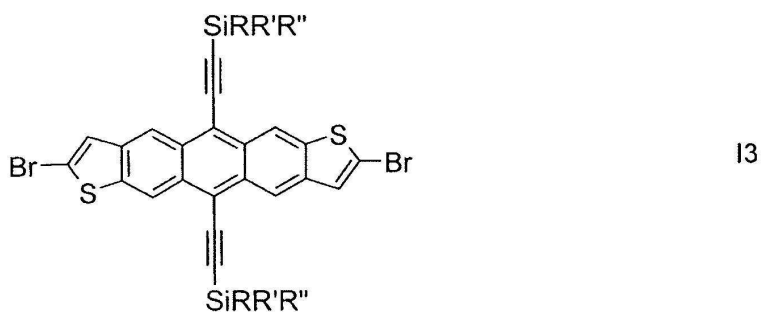
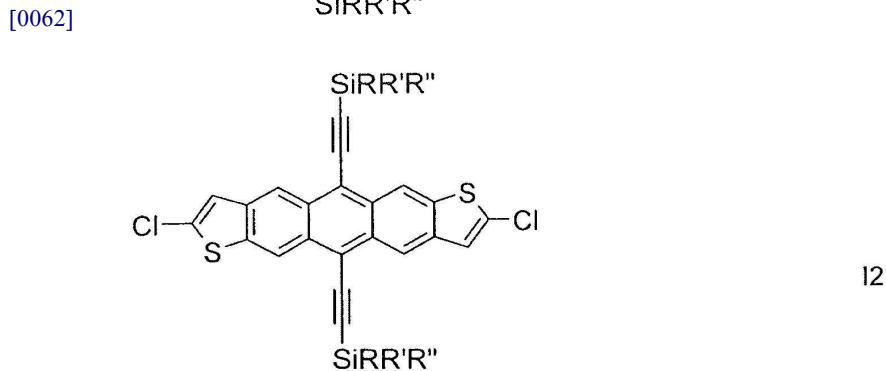
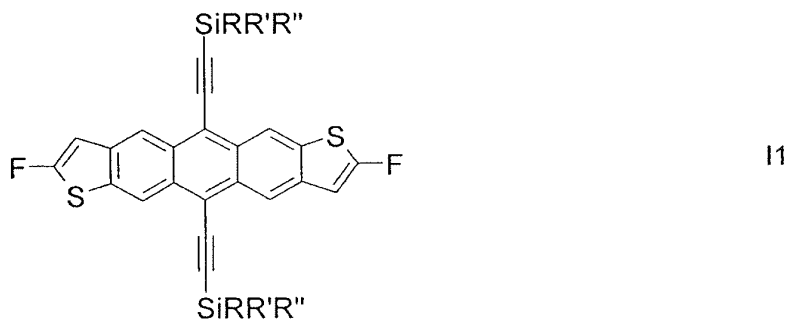


[0059]

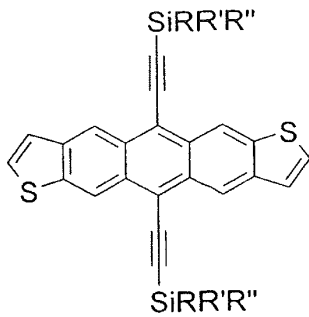
[0060] [식 중, X 는 상기 제시된 L 의 의미 중 하나를 가지고, 바람직하게는 H, F, Cl, Br, I, CN, COOH, COOR⁰,

$\text{CONR}^0\text{R}^{00}$, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알킬 또는 퍼플루오로알킬이고, o 는 1, 2, 3 또는 4 이고, R^0 및 R^{00} 은 상기 정의된 바와 같고, 점선은 화학식 I 의 인접한 고리에의 연결을 나타냄].

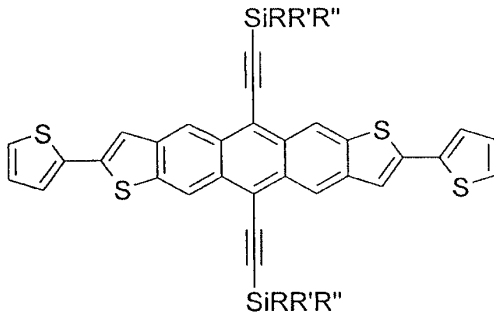
[0061] 매우 바람직한 화학식 I 의 화합물은 하기 식의 것이다:



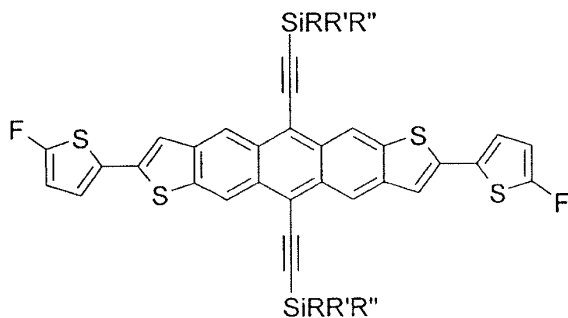
[0063]



16



17



18

[0064]

[0065] [식 중, R, R' 및 R" 는 화학식 I 에서 정의된 바와 같고, "알킬" 은 탄소수 2, 3 또는 4 의 알킬임].

[0066] 상기 및 하기에, 알킬기 또는 알콕시기, 즉 말단 CH₂ 기가 -O- 로 대체된 알킬은 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. 바람직하게는 이는 직쇄형이고, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8 개의 탄소 원자를 가지고, 따라서 바람직하게는 예를 들어 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥소시, 헵톡시, 또는 옥토시, 또한 메틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 노녹시, 데코시, 운데코시, 도데코시, 트리데코시 또는 테트라데코시이다.

[0067] 알케닐기, 즉, 하나 이상의 CH₂ 기가 -CH=CH- 로 대체되는 알킬은 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄형이고, 2 내지 10 개의 C 원자를 가지고, 따라서 바람직하게는 비닐, 프로프-1-, 또는 프로프-2-에닐, 부트-1-, 2- 또는 부트-3-에닐, 펜트-1-, 2-, 3- 또는 펜트-4-에닐, 헥스-1-, 2-, 3-, 4- 또는 헥스-5-에닐, 헵트-1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 헵트-6-에닐, 옥트-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 옥트-7-에닐, 논-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 논-8-에닐, 데크-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 데크-9-에닐이다.

[0068] 특히 바람직한 알케닐기는 C₂-C₇-1E-알케닐, C₄-C₇-3E-알케닐, C₅-C₇-4-알케닐, C₆-C₇-5-알케닐 및 C₇-6-알케닐, 특히 C₂-C₇-1E-알케닐, C₄-C₇-3E-알케닐 및 C₅-C₇-4-알케닐이다. 특히 바람직한 알케닐기의 예는 비닐, 1E-프로페닐, 1E-부테닐, 1E-펜테닐, 1E-헥세닐, 1E-헵테닐, 3E-부테닐, 3E-펜테닐, 3E-헥세닐, 3E-헵테닐, 4E-펜테닐, 4Z-헥세닐, 4E-헥세닐, 4Z-헵테닐, 5-헥세닐, 6-헵테닐 등이다. 5 개 이하의 C 원자를 갖는 기가 일반적으로 바람직하다.

[0069] 옥사알킬기, 즉, 비말단 CH₂ 기가 -O- 로 대체되는 알킬은 바람직하게는, 예를 들어, 직쇄형 2-옥사프로필 (=메톡시메틸), 2- (=에톡시메틸) 또는 3-옥사부틸 (=2-메톡시에틸), 2-, 3-, 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4-, 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5-, 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-

또는 8-옥사노닐 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-옥사데실이다.

[0070] 하나의 CH_2 기가 -O- 로 대체되고 다른 CH_2 기가 -CO- 로 대체된 알킬기에 있어서, 이러한 라디칼은 바람직하게는 이웃한다. 따라서, 상기 라디칼은 함께 카르보닐옥시기 -CO-O- 또는 옥시카르보닐기 -O-CO- 를 형성한다. 바람직하게는 이러한 기는 직쇄형이고 2 내지 6 개의 C 원자를 갖는다. 따라서 이는 바람직하게는 아세틸옥시, 프로피오닐옥시, 부틸옥시, 펜타노일옥시, 헥사노일옥시, 아세틸옥시메틸, 프로피오닐옥시메틸, 부틸옥시메틸, 펜타노일옥시메틸, 2-아세틸옥시에틸, 2-프로피오닐옥시에틸, 2-부틸옥시에틸, 3-아세틸옥시프로필, 3-프로피오닐옥시프로필, 4-아세틸옥시부틸, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, 부톡시카르보닐, 펜톡시카르보닐, 메톡시카르보닐메틸, 에톡시카르보닐메틸, 프로폭시카르보닐메틸, 부톡시카르보닐메틸, 2-(메톡시카르보닐)에틸, 2-(에톡시카르보닐)에틸, 2-(프로폭시카르보닐)에틸, 3-(메톡시카르보닐)프로필, 3-(에톡시카르보닐)프로필, 4-(메톡시카르보닐)-부틸이다.

[0071] 2 개 이상의 CH_2 기가 -O- 및/또는 -COO- 로 대체되는 알킬기는 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는, 직쇄형이고 3 내지 12 개의 C 원자를 가진다. 따라서, 이는 바람직하게는 비스-카르복시-메틸, 2,2-비스-카르복시-에틸, 3,3-비스-카르복시-프로필, 4,4-비스-카르복시-부틸, 5,5-비스-카르복시-펜틸, 6,6-비스-카르복시-헥실, 7,7-비스-카르복시-헵틸, 8,8-비스-카르복시-옥틸, 9,9-비스-카르복시-노닐, 10,10-비스-카르복시-데실, 비스-(메톡시카르보닐)-메틸, 2,2-비스-(메톡시카르보닐)-에틸, 3,3-비스-(메톡시카르보닐)-프로필, 4,4-비스-(메톡시카르보닐)-부틸, 5,5-비스-(메톡시카르보닐)-펜틸, 6,6-비스-(메톡시카르보닐)-헥실, 7,7-비스-(메톡시카르보닐)-헵틸, 8,8-비스-(메톡시카르보닐)-옥틸, 비스-(에톡시카르보닐)-메틸, 2,2-비스-(에톡시카르보닐)-에틸, 3,3-비스-(에톡시카르보닐)-프로필, 4,4-비스-(에톡시카르보닐)-부틸, 5,5-비스-(에톡시카르보닐)-헥실이다.

[0072] 티오알킬기 (즉 하나의 CH_2 기가 -S- 로 대체됨) 는 바람직하게는 직쇄형 티오메틸 (- SCH_3), 1-티오에틸 (- SCH_2CH_3), 1-티오프로필 (= - $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1-(티오부틸), 1-(티오펜틸), 1-(티오헥실), 1-(티오헵틸), 1-(티오옥틸), 1-(티오노닐), 1-(티오데실), 1-(티오운데실) 또는 1-(티오도데실) 이고, 바람직하게는 sp^2 혼성화된 비닐 탄소 원자에 인접한 CH_2 기가 대체된다.

[0073] R^1 , R^2 , R' , R'' 및 R''' 는 아킬랄 또는 키랄기일 수 있다. 특히 바람직한 키랄기는 예를 들어, 2-부틸 (=1-메틸프로필), 2-메틸부틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, 특히 2-메틸부틸, 2-메틸부톡시, 2-메틸펜톡시, 3-메틸펜톡시, 2-에틸-헥소시, 1-메틸헥소시, 2-옥틸옥시, 2-옥사-3-메틸부틸, 3-옥사-4-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 2-헥실, 2-옥틸, 2-노닐, 2-데실, 2-도데실, 6-메톡시옥트옥시, 6-메틸옥트옥시, 6-메틸옥타노일옥시, 5-메틸헵틸옥시카르보닐, 2-메틸부틸옥시, 3-메틸발레로일옥시, 4-메틸헥사노일옥시, 2-클로로프로피오닐옥시, 2-클로로-3-메틸부틸옥시, 2-클로로-4-메틸-발레틸옥시, 2-클로로-3-메틸발레틸옥시, 2-메틸-3-옥사펜틸, 2-메틸-3-옥사헥실, 1-메톡시프로필-2-옥시, 1-에톡시프로필-2-옥시, 1-프로폭시프로필-2-옥시, 1-부톡시프로필-2-옥시, 2-플루오로옥틸옥시, 2-플루오로데실옥시, 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸옥시, 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸, 2-플루오로메틸옥틸옥시이다. 2-헥실, 2-옥틸, 2-옥틸옥시, 1,1,1-트리플루오로-2-헥실, 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸 및 1,1,1-트리플루오로-2-옥틸옥시가 매우 바람직하다.

[0074] 바람직한 아킬랄 분지형기는 이소프로필, 이소부틸 (=메틸프로필), 이소펜틸 (=3-메틸부틸), 3차 부틸, 이소프로폭시, 2-메틸프로폭시 및 3-메틸부톡시이다.

[0075] $-\text{CY}^0=\text{CY}^{00}-$ 는 바람직하게는 -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -CH=C(CN)- 이다.

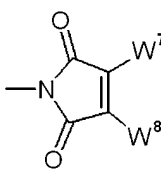
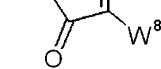
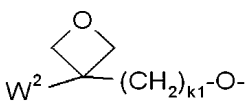
[0076] 할로젠은 F, Cl, Br 또는 I, 바람직하게는 F, Cl 또는 Br 이다.

[0077] L 은 바람직하게는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다: P-Sp-, F, Cl, Br, I, -OH, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR⁰R⁰⁰, -C(=O)X⁰, -C(=O)R⁰, -NR⁰R⁰⁰, C(=O)OH, 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시, 옥사알킬 또는 티오알킬 (1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖고, 하나 이상의 F 또는 Cl 원자 또는 OH 기로 치환되거나 비환되거나, 또는 과불화됨), 및 직쇄형, 분지형 또는 시클릭 알케닐, 알킬닐, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시 (2 내지 20, 바람직하게는 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖고, 하나 이상의 F 또는 Cl 원자 또는 OH 기로 치환되거나 비치환되거나 과불화됨).

[0078] 화학식 I 의 화합물은 또한 중합성 또는 반응성기로 치환될 수 있고, 이는 중합체 형성 과정 동안 임의로 보호

된다. 이러한 유형의 특히 바람직한 화합물은 P-Sp (P 는 중합성 또는 반응성기이고, Sp 는 스페이서 기 또는 단일 결합임) 를 나타내는 하나 이상의 치환기 L 을 함유하는 화학식 I 의 것이다. 이러한 화합물은 특히 반도체 또는 전하 수송 물질로서 유용하고, 이는 이들이 반도체 성분을 위한 박막으로 중합체를 형성하는 과정이나 그 이후에 예를 들어 중합에 의해 기 P 를 통해 가교되어, 높은 전하 운반 이동성 및 높은 열적, 기계적 및 화학적 안정성을 갖는 가교 중합체를 산출할 수 있기 때문이다.

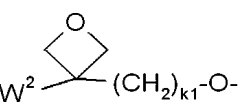
[0079]

바람직하게는 중합성 또는 반응성기 P 는 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{CO}-$, $\text{W}^2\text{HC}-\text{CH}-$, , , , $\text{CH}_2=\text{CW}^2-(\text{O})_{k1}-$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{OCO}-$, $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{OCO}-$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-$, $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-$, $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CO}-$, $\text{HO}-\text{CW}^2\text{W}^3-$, $\text{HS}-\text{CW}^2\text{W}^3-$, $\text{HW}^2\text{N}-$, $\text{HO}-\text{CW}^2\text{W}^3-\text{NH}-$, $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{CO}-\text{NH}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{COO})_{k1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k2}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CO})_{k1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k2}-$, $\text{Phe}-\text{CH}=\text{CH}-$, $\text{HOOC}-$, $\text{OCN}-$, 및 $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si}-$ 로부터 선택되고, 식 중 W^1 은 H, F, Cl, CN, CF_3 , 페닐 또는 1 내지 5 개의 C-원자를 갖는 알킬, 특히 H, Cl 또는 CH_3 이고, W^2 및 W^3 는 서로 독립적으로 H 또는 1 내지 5 개의 C-원자를 갖는 알킬, 특히 H, 메틸, 에틸 또는 n-프로필이고, W^4 , W^5 및 W^6 은 서로 독립적으로 Cl, 1 내지 5 개의 C-원자를 갖는 옥사알킬 또는 옥사카르보닐알킬이고, W^7 및 W^8 은 서로 독립적으로 H, Cl 또는 1 내지 5 개의 C-원자를 갖는 알킬이고, Phe 는 상기 정의된 바와 같이 하나 이상의 기 L 로 임의로 치환되는 1,4-페닐렌이고, k_1 및 k_2 는 서로 독립적으로 0 또는 1 이다.

[0080]

대안적으로 P 는 본 발명에 따른 공정에 대해 기재된 조건 하에 비-반응성인 상기 기의 보호된 유도체이다. 적합한 보호기는 당업자에게 잘 알려져 있고, 문헌, 예를 들어 Green, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley 및 Sons, New York (1981) 에 기재되어 있고, 예를 들어, 아세탈 또는 케탈이다.

[0081]

특히 바람직한 기 P 는 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{OCO}-$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}-\text{O}-$, $\text{W}^2\text{HC}-\text{CH}-$ 및 , 또는 이들의 보호된 유도체이다.

[0082]

기 P 의 중합은 통상의 숙련자에게 알려져 있고, 문헌, 예를 들어, D. J. Broer; G. Challa; G. N. Mol, *Macromol. Chem.*, **1991**, 192, 59 에 기재된 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0083]

용어 "스페이서 기" 는 선행기술에 공지되어 있고, 적합한 스페이서 기 Sp 는 통상의 숙련자에게 잘 알려져 있다 (예를 들어 *Pure Appl. Chem.*, 73(5), 888 (2001) 참조). 스페이서 기 Sp 는 바람직하게는 P-Sp- 가 P-Sp'-X'- 인 화학식 Sp'-X' 이다:

[0084]

[식 중,

[0085]

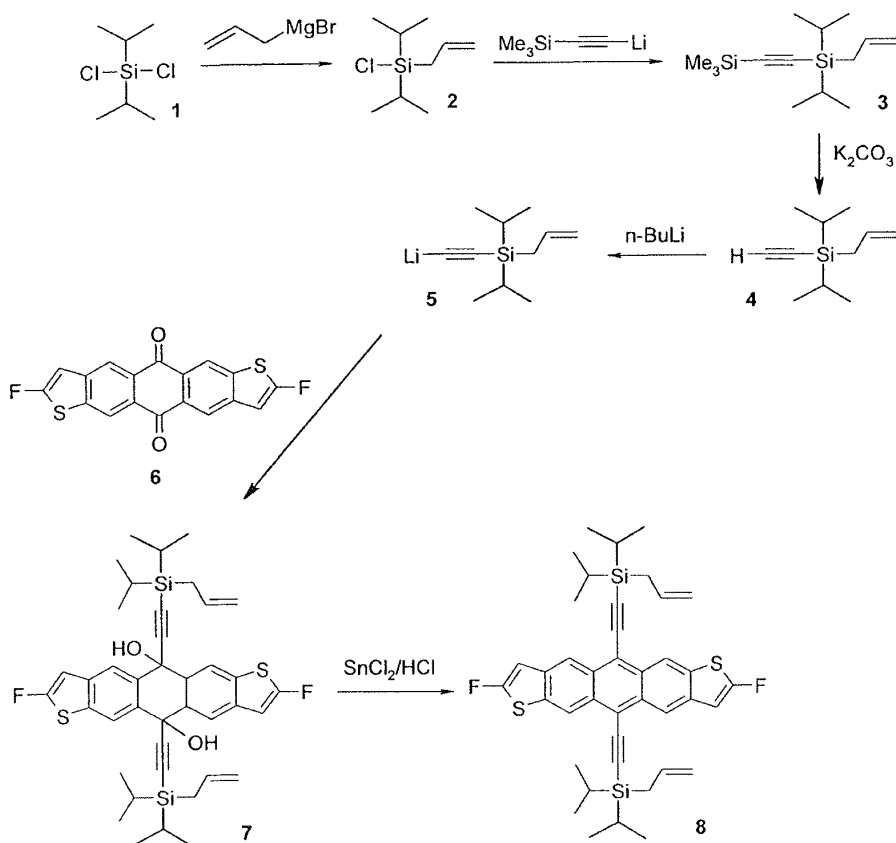
Sp' 는 30 개 이하의 C 원자를 갖는 알킬렌 (이는 비치환되거나 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 일치환 또는 다치환되고, 각 경우 서로 독립적으로 하나 이상의 비-인접 CH_2 기가 0 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^0-$, $-\text{SiR}^0\text{R}^{00}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OCO}-\text{O}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 로 대체될 수 있음) 이고,

[0086]

X' 는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{O}-\text{COO}-$, $-\text{CO}-\text{NR}^0-$, $-\text{NR}^0-\text{CO}-$, $-\text{NR}^0-\text{CO}-\text{NR}^{00}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{SCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{S}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{S}-$, $-\text{SCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CR}^0-$, $-\text{CY}^0=\text{CY}^{00}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 단일 결합이고,

- [0087] R^0 및 R^{00} 는 서로 독립적으로 H 또는 1 내지 12 개의 C 원자를 갖는 알킬이고,
- [0088] Y^0 및 Y^{00} 는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN 임].
- [0089] X' 는 바람직하게는 $-O-$, $-S-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-SCH_2-$, $-CH_2S-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2S-$, $-SCF_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CH_2CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$, $-N=N-$, $-CH=CR^0-$, $-CY^0=CY^{00}-$, $-C\equiv C-$ 또는 단일 결합, 특히 $-O-$, $-S-$, $-C\equiv C-$, $-CY^0=CY^{00}-$ 또는 단일 결합이다. 또다른 바람직한 구현예에서, X' 는 $-C\equiv C-$ 또는 $-CY^0=CY^{00}-$ 또는 단일 결합과 같은 공액계를 형성할 수 있는 기이다.
- [0090] 전형적인 기 Sp' 는, 예를 들어, $-(CH_2)_p-$, $-(CH_2CH_2O)_q-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ 또는 $-(SiR^0R^{00}-O)_p-$ 이고, p 는 2 내지 12 의 정수이고, q 는 1 내지 3 의 정수이고, R^0 는 R^{00} 는 상기에 나타난 의 미를 가진다.
- [0091] 바람직한 기 Sp' 는 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌, 도데실렌, 옥타데실렌, 에틸렌옥시에틸렌, 메틸렌옥시부틸렌, 에틸렌-티오에틸렌, 에틸렌-N-메틸-이 미노에틸렌, 1-메틸알킬렌, 에테닐렌, 프로페닐렌 및 부테닐렌이다.
- [0092] 화학식 I 의 화합물은 당업자에게 공지되고, 문헌에 기재된 방법에 따라 또는 이와 유사하게 합성될 수 있다. 다른 제조 방법은 실시예로부터 선택될 수 있다. 특히 바람직하고 적합한 합성 방법이 또한 하기에 기재 되어 있다.
- [0093] 적합하고 바람직한 본 발명의 화합물의 합성 방법이 화학식 I 의 안트라디티오펜에 대한 하기 반응식에서 예시 적으로 및 도식적으로 기술된다 (이때 $A-RR'R''$ 는 예를 들어, 알릴디이소프로필실릴, 시클로헥실디메틸실릴 및 tert-부틸디메틸실릴 기이고, R^1 및 R^2 는 예를 들어, F 임). 상이한 실릴 또는 게르마닐 기 및 상이한 치환 기 R^1 및 R^2 를 갖는 다른 유도체가 유사한 방식으로 합성될 수 있다.
- [0094] 비대칭적 ADiPS-F-ADT (5,11-디-(알릴-디이소프로필실릴에티닐)-2,8-디플루오로-안트라[2,3-b:7,6-b'-디티오펜) 의 합성을 반응식 1 에 나타낸다. 디클로로디이소프로필실란 **1** 을 알릴마그네슘 브로마이드 용액으로 처리 하여 알릴디이소프로필클로로실란 **2** 를 수득하고, 이어서, 이를 리튬 (트리메틸실릴)아세틸리드과 반응시켜, TMS-보호된 에티닐 알릴디이소프로필실란 **3** 을 수득한다. 화합물 **3** 을 염기, 예를 들어 탄산 칼륨으로 탈보 호하여 에티닐 알릴디이소프로필실란 **4** 를 수득한다. 표준 절차를 이용하여, 이러한 에티닐 실란을 n-부틸 리튬으로 리튬화하여 리튬 알릴디이소프로필실릴아세틸리드 **5** 를 제공하고, 이를 디플루오로-디티에노안트라퀴논 **6** 과 반응시켜 디올 **7** 을 수득한다. 디올을 직접 방향족화하여, 산성 조건 하에서 $SnCl_2$ 을 갖는 디플루오로-안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜 **8** 을 수득한다.

[0095] 반응식 1

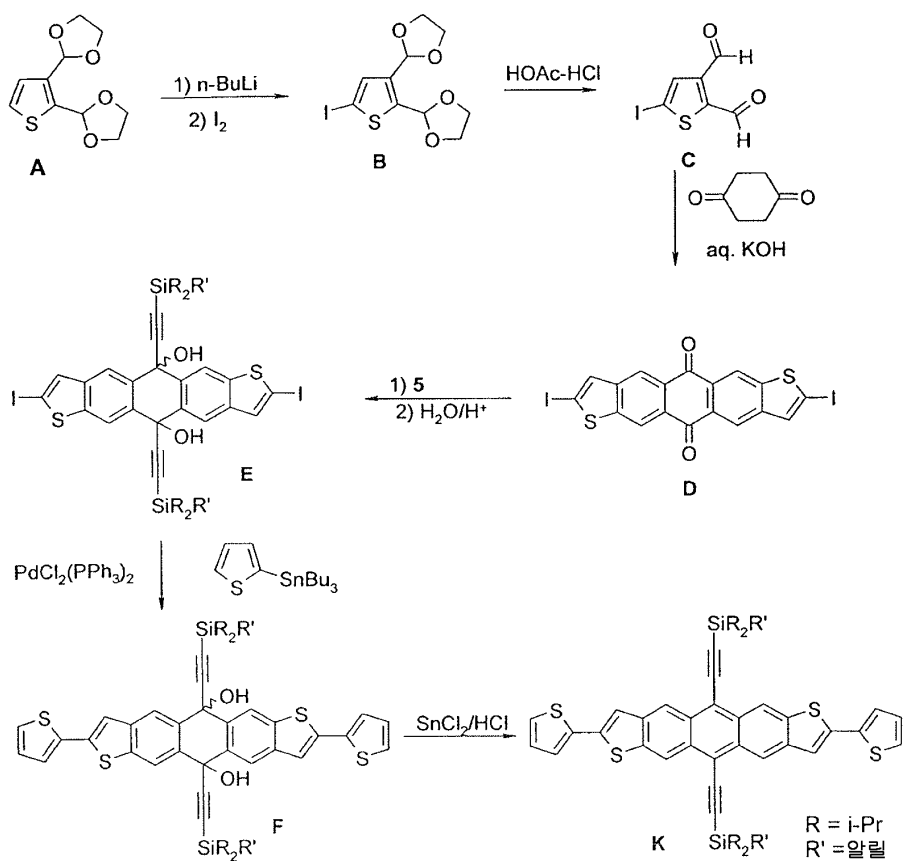


[0096]

[0097] 화합물 (이때 A-RR'R" 은 예를 들어, 알릴디이소프로필실릴 기임) 에 대한 화학식 I 의 화합물 (이때 R¹ 및 R² 는 아릴 또는 헤테로아릴 기임) 의 합성을 반응식 2 및 3 에 예시적으로 및 도식적으로 나타낸다. 상이한 실릴 또는 게르마닐 기 또는 상이한 아릴 또는 헤테로아릴 치환기 R¹ 및 R² 를 갖는 다른 유도체도 유사한 방식으로 합성될 수 있다.

[0098] 시판되는 디아세탈 A 를 n-BuLi 및 요오드 원소로 처리함으로써 요오드화하여, 요오도디아세탈 B 를 양호한 수율로 수득하였다. 디아세탈을 상응하는 디알데히드 C 로 탈보호시키고, 이를 1,4-시클로헥산디온으로 응축시켜 디요오도안트라디티오펜 퀴논 D 를 수득하였다. 퀴논을 반응식 1 로부터의 리튬 알릴디이소프로필실릴 아세틸리드 5 와 반응시켜 디히드록시 유도체 E 를 형성하였다. 화합물 E 와 상응하는 티에닐 빌딩 블록과의 스틸 또는 스즈키 커플링으로 F 를 수득하고, 이는 디티에닐 안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜으로 방향족화한다.

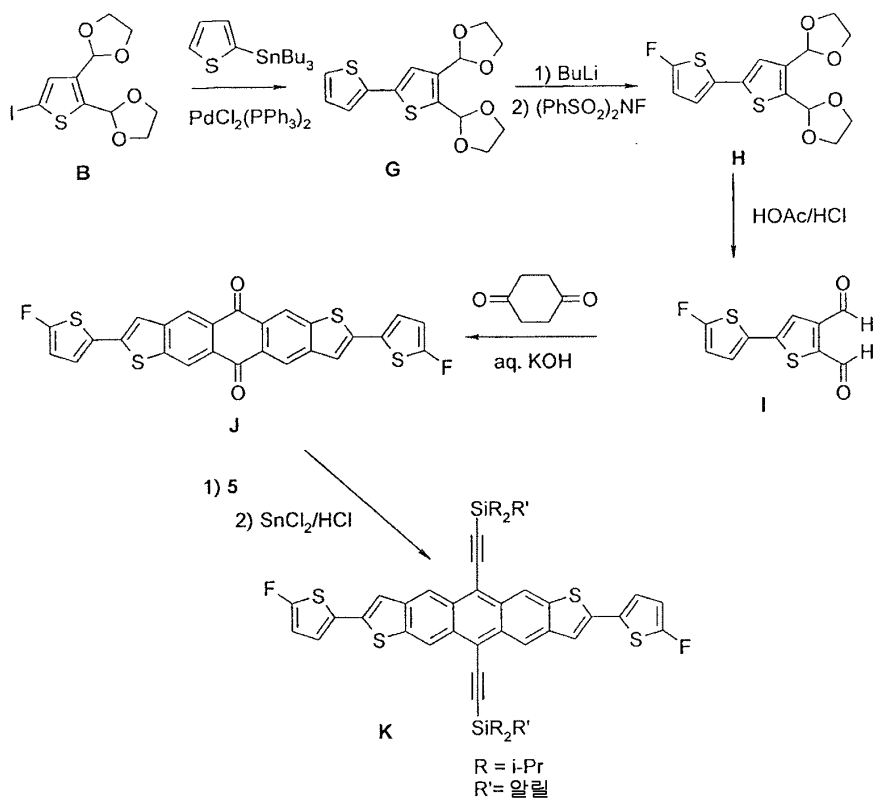
[0099] 반응식 2



[0100]

[0101] 불소화된 디티에닐 안트라[2,3-*b*:7,6-*b'*]디티오펜을 하기 반응식 3 에서 나타낸 바와 유사한 방법으로 합성할 수 있다.

[0102] 반응식 3



[0103]

- [0104] 상기 및 하기 기술된 바와 같은 화학식 I 의 화합물을 제조하는 신규한 방법은 본 발명의 또다른 양태이다. 매우 바람직한 것은 하기 단계를 포함하는 화학식 I 의 화합물을 제조하는 일반적인 방법이다:
- [0105] a) 식 SiCl_2R_2 (1) 의 디클로로실란을 $\text{R}'\text{MgBr}$ 의 용액으로 처리하여 (이때 R 및 R' 은 화학식 I 에서 정의된 바와 같으며, 예를 들어 R 은 제 1 알킬 기이고 R' 는 알케닐 기 또는 제 1 알킬 기와는 상이한 제 2 알킬 기임), 식 $\text{SiClR}_2\text{R}'$ (2) 의 클로로실란을 수득하는 단계,
- [0106] b) 단계 a) 로부터의 클로로실란 $\text{SiClR}_2\text{R}'$ (2) 를 $\text{Li-C}\equiv\text{C-SiR}_3^0$ 과 반응시켜 (이때 R^0 은 알킬, 예를 들어 메틸임), 식 $\text{R}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ (3) 의 상응하는 보호된 실란을 수득하는 단계,
- [0107] c) 보호된 실란 $\text{R}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ (3) 을 예를 들어 탄산 칼륨에 의해 탈보호시켜, 식 $\text{H-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ (4) 의 보호되지 않은 실란을 수득하는 단계,
- [0108] b2) 단계 b) 및 c) 에 대안적인 단계로서, 단계 a) 로부터의 클로로실란 $\text{SiClR}_2\text{R}'$ (2) 을 에틸리튬 또는 리튬 아세틸리드로 처리하여, 보호되지 않은 실란 $\text{H-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ (4) 를 직접 수득하는 단계.
- [0109] d) 예를 들어 n-부틸리튬과 단계 c) 또는 b2) 로부터의 실란 $\text{H-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ (4) 를 리튬화하여, 식 $\text{Li-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ (5) 의 리튬 실릴아세틸리드를 제공하는 단계,
- [0110] e) 단계 d) 로부터의 리튬 실릴아세틸리드 $\text{Li-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ (5) 를 디티에노안트라퀴논 (6) 과 반응시켜 (이는 화학식 I 에서 정의된 바와 같이 R^1 및/또는 R^2 에 의해 2- 및/또는 8-위치에서 임의 치환됨), 상응하는 디올 (7) 을 수득하는 단계,
- [0111] f) 산성 조건 하에서 단계 e) 로부터의 디올 (7) 을 환원 시약, 예를 들어 SnCl_2 과 반응시켜, 안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜 (8) (이는 5- 및 11-위치에서 $-\text{C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 기에 의해 치환되고, 2- 및/또는 8-위치에서 R^1 및/또는 R^2 에 의해 임의 치환됨) 을 수득하는 단계.
- [0112] 추가로 바람직한 것은, 하기를 포함하는 화학식 I 의 화합물을 제조하기 위한 일반적인 방법이다:
- [0113] a) 2,3-티오펜디카르복살데히드 디아세탈 (A) 을 알킬리튬, LDA 또는 또다른 리튬치환반응 시약과 반응시키고, 이어서, 생성되는 화합물을, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 탄소 테트라브로마이드, 1,2-디브로모테트라클로로에탄, 1,2-디브로모에탄, 1-요오도페플루오로헥산, 요오드클로라이드, 요오드 원소를 포함하나, 이에 한정되지 않는 할로젠화제와 반응시켜, 5-할로젠화된 2,3-티오펜디카르복살데히드 디아세탈 (B) 를 수득하는 단계,
- [0114] b) 5-할로젠화된 2,3-티오펜디카르복살데히드 디아세탈 (B) 를 상응하는 디알데히드 (C) 로 산성 조건 하에 탈보호시키고, 이를 이후 1,4-시클로헥사디온, 1,4-디히드록시-나프탈렌 또는 이의 고차 유사체와 같은 시클릭 1,4-디케톤과 축합시켜 디할로젠화된 아세노디티오펜의 퀴논 (D) 를 산출하는 단계,
- [0115] c) 단계 b) 로부터의 디할로젠화된 아세노디티오펜의 퀴논 (D) 를 식 $\text{Li-C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ (5) (이는 상기 기술된 바와 같은 방법에 의해 수득될 수 있으며, 이때 R 및 R' 은 화학식 I 에서 정의된 바와 같고, 예를 들어 R 은 제 1 알킬 기이고, R' 는 제 1 알킬 기와는 상이한 제 2 알킬 기 또는 알케닐 기임) 의 실릴에틸리튬으로 처리하고, 이후 예를 들어 HCl 로 희석시키는 가수 분해에 의해, 디할로젠화된 디올 중간체 (E) 를 산출하는 단계,
- [0116] d) 촉매로서 니켈 또는 팔라듐 착물의 존재 하에서, 단계 c) 로부터의 디할로젠화된 디올 중간체 (E) 를 상응하는 헤테로아릴 보론산, 보론산 에스테르, 스테난, 아연 할라이드 또는 마그네슘 할라이드와 교차결합반응시켜, 헤테로아릴 연장된 디올 (F) 을 수득하는 단계,
- [0117] e) 산성 조건 하에서, 단계 d) 로부터의 헤테로아릴 연장된 디올 (F) 을 환원제, 예를 들어 SnCl_2 와 반응시켜, 2,8-디헤테로아릴-안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜 (K) (이는 5 및 11-위치에서 $-\text{C}\equiv\text{C-SiR}_2\text{R}'$ 기에 의해 치환됨) 을 수득하는 단계, 또는
- [0118] b2) 단계 b)-e) 에 대안적인 단계로서, 촉매로서 니켈 또는 팔라듐 착물의 존재 하에서, 단계 a) 에서 수득된 5-할로젠화된 2,3-티오펜디카르복스-알데히드 디아세탈 (B) 을 교차결합 반응으로 상응하는 헤테로아릴 보론산,

보론산 에스테르, 스테난, 아연 할라이드 또는 마그네슘 할라이드와 반응시키고, 생성되는 생성물을 탈보호시키고, 단계 b) 에 기술된 바와 같은 시클릭 1,4-디케톤으로 응축시키고, 생성되는 생성물을 식 $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_2\text{R}'$ (5) 의 리튬 실릴아세틸리드로 처리하고, 이어서 단계 c) 에서 기술된 바와 같은 가수분해로 처리하고, 이를 단계 e) 에 기술된 바와 같은 환원제와 반응시켜 생성되는 2,8-디히테로아릴 연장된 디올을 방향족화하여, 2,8-디히테로아릴-안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜 (K) (이는 5 및 11-위치에서 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_2\text{R}'$ 에 의해 치환됨) 을 수득하는 단계.

[0119] 또한, 본 발명은 하나 이상의 화학식 I 의 화합물 및 하나 이상의 용매, 바람직하게는 유기 용매로부터 선택되는 것을 포함하는 제형에 관한 것이다.

[0120] 바람직한 용매는 지방족 탄화수소, 염소화된 탄화수소, 방향족 탄화수소, 케톤, 에테르 및 이들의 혼합물이다. 사용될 수 있는 부가적인 용매는 1,2,4-트리메틸벤젠, 1,2,3,4-테트라메틸 벤젠, 펜틸벤젠, 메시틸렌, 쿠멘, 시멘, 시클로헥실벤젠, 디에틸벤젠, 테트라린, 데칼린, 2,6-루티딘, 2-플루오로-m-자일렌, 3-플루오로-o-자일렌, 2-클로로벤조트리플루오라이드, 디메틸포름아미드, 2-클로로-6-플루오로톨루엔, 2-플루오로아니솔, 아니솔, 2,3-디메틸피라진, 4-플루오로아니솔, 3-플루오로아니솔, 3-트리플루오로-메틸아니솔, 2-메틸아니솔, 펜테롤, 4-메틸아니솔, 3-메틸아니솔, 4-플루오로-3-메틸아니솔, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로베라트롤, 2,6-디메틸아니솔, 3-플루오로벤조니트릴, 2,5-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 벤조니트릴, 3,5-디메틸아니솔, N,N-디메틸아닐린, 에틸 벤조에이트, 1-플루오로-3,5-디메톡시벤젠, 1-메틸나프탈렌, N-메틸피롤리딘, 3-플루오로벤조트리플루오라이드, 벤조트리플루오라이드, 벤조트리플루오라이드, 디오산, 트리플루오로메톡시벤젠, 4-플루오로벤조트리플루오라이드, 3-플루오로피리딘, 톨루엔, 2-플루오로톨루엔, 2-플루오로벤조트리플루오라이드, 3-플루오로톨루엔, 4-이소프로필비페닐, 페닐 에테르, 피리딘, 4-플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 1-클로로-2,4-디플루오로벤젠, 2-플루오로피리딘, 3-클로로플루오로벤젠, 3-클로로플루오로벤젠, 1-클로로-2,5-디플루오로벤젠, 4-클로로플루오로벤젠, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 2-클로로플루오로벤젠, p-자일렌, m-자일렌, o-자일렌 또는 o-, m-, 및 p-이성질체의 혼합물을 포함한다. 비교적 낮은 극성을 갖는 용매가 일반적으로 바람직하다. 잉크젯 프린팅을 위해 높은 비등 온도를 갖는 용매 및 용매 혼합물이 바람직하다. 스핀 코팅을 위해 자일렌 및 톨루엔과 같은 알킬화된 벤젠이 바람직하다.

[0121] 본 발명은 또한 화학식 I 의 하나 이상의 화합물, 바람직하게는 1,000 Hz 에서 3.3 이하의 유전율 ϵ 을 갖는 하나 이상의 유기 결합제, 또는 이의 전구체, 및 임의로 하나 이상의 용매를 포함하는 유기 반도체성 제형에 관한 것이다.

[0122] 화학식 I 의 특정 가용성 화합물, 특히 상기 및 하기에 기재된 바와 같은 바람직한 화학식의 화합물을 유기 결합제 수지 (이하 또한 "결합제" 로서 지칭됨) 와의 조합은 화학식 I 의 화합물의 전하 이동성에서 거의 감소가 없으며, 몇몇의 경우 심지어 증가된다. 예를 들어, 화학식 I 의 화합물은 결합제 수지 (예를 들어 폴리(α -메틸스티렌)) 에서 용해되고, (예를 들어 스핀 코팅에 의해) 침적되어 높은 전하 이동성을 생성하는 유기 반도체층을 형성할 수 있다. 또한, 이에 의해 형성된 반도체층은 우수한 필름 형성 특징을 나타내고, 특히 안정하다.

[0123] 높은 이동성의 유기 반도체층 제형이 화학식 I 의 화합물과 결합제를 조합하여 수득되는 경우, 수득된 제형은 다수의 장점이 초래된다. 예를 들어, 화학식 I 의 화합물이 가용성이기 때문에 이는 예를 들어 용액으로부터 액체 형태로 침적될 수 있다. 결합제의 부가적인 사용으로 제형은 매우 균일한 방식으로 대면적에 코팅될 수 있다. 또한, 결합제가 제형에서 사용되는 경우, 인쇄 공정을 조절하기 위한 제형의 특성, 예를 들어 점도, 고형분, 표면 장력을 제어하는 것이 가능하다. 임의의 특정 이론에 구속되지 않지만, 제형에서의 결합제의 사용으로 비워진 결정질 과립들 사이의 공간을 채우게 되어 유기 반도체층은 공기 및 습기에 덜 민감하게 되는 것으로 예측된다. 예를 들어, 본 발명의 공정에 따라 형성된 층은 공기 중 OFET 소자에서 매우 양호한 안정성을 나타낸다.

[0124] 본 발명은 또한 유기 반도체성층 제형을 포함하는 유기 반도체성층을 제공한다.

[0125] 본 발명은 또한 하기 단계를 포함하는 유기 반도체성층의 제조 방법을 제공한다:

[0126] (i) 기판 상에 상기 및 하기에 기재된 바와 같은 화학식 I 의 하나 이상의 화합물, 하나 이상의 유기 결합제 또는 이의 전구체, 및 임의로 하나 이상의 용매를 포함하는 제형의 액체층을 침적시키는 단계,

[0127] (ii) 액체층으로부터 유기 반도체성층인 고체층을 형성하는 단계,

- [0128] (iii) 임의로 기관으로부터 층을 제거하는 단계.
- [0129] 방법은 하기에서 보다 상세하게 기재된다.
- [0130] 본 발명은 부가적으로 상기 유기 반도체성층을 포함하는 전자 소자를 제공한다. 전자 소자는 이에 제한되지 않으나 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 발광 다이오드 (OLED), 광검출기, 센서, 논리 회로, 메모리 구성요소, 캐패시터 또는 광 (PV) 전지를 포함할 수 있다. 예를 들어, OFET 에서의 드레인 및 소스 사이의 활성 반도체성 채널은 본 발명의 층을 포함할 수 있다. 다른 예로서, OLED 소자에서의 전하 (정공 또는 전자) 주입 또는 수송층은 본 발명의 층을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 제형 및 이로부터 형성된 층은 특히 본원에 기재된 바람직한 구현예와 관련하여 OFET 에서 특유한 유용성을 가진다.
- [0131] 화학식 I 의 반도체성 화합물은 바람직하게는 $0.001 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 초과, 매우 바람직하게는 $0.01 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 초과, 특히 $0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 초과, 가장 바람직하게는 $0.5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 초과의 전하 운반 이동도, μ 을 가진다.
- [0132] 통상적으로 중합체이고, 절연성 결합제 또는 반도체성 결합제, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있는 결합제는 본원에서 유기 결합제, 중합체성 결합제 또는 간단하게는 결합제로 지칭될 수 있다.
- [0133] 본 발명에 따른 바람직한 결합제는 낮은 유전율의 물질, 즉 1,000 Hz 에서 3.3 이하의 유전율 ϵ 을 갖는 것이다. 유기 결합제는 바람직하게는 1,000 Hz 에서 3.0 이하, 바람직하게는 2.9 이하의 유전율 ϵ 을 가진다. 바람직하게는 유기 결합제는 1,000 Hz 에서 1.7 이상의 유전율 ϵ 을 가진다. 결합제의 유전율이 2.0 내지 2.9 범위인 것이 특히 바람직하다. 임의의 특정 이론에 구속되지 않지만, 1,000 Hz 에서 3.3 초과와 유전율 ϵ 가지는 결합제의 사용은 전자 소자, 예를 들어 OFET 에서의 OSC 층 이동성에서의 감소를 초래할 수 있다. 부가적으로, 높은 유전율 결합제는 또한 바람직하지 않은 소자의 증가된 전류 이력을 초래할 수 있다.
- [0134] 적합한 유기 결합제의 예는 폴리스티렌이다. 적합한 결합제의 또다른 예는 예를 들어 US 2007/0102696 A1 에 개시되어 있다. 특히 적합하고 바람직한 결합제는 하기에 기재되어 있다.
- [0135] 하나의 유형의 바람직한 구현예에 있어서, 유기 결합제는 95 % 이상, 보다 바람직하게는 98 % 이상, 특히 모든 원자가 수소, 불소 및 탄소 원자로 이루어진 것이다.
- [0136] 일반적으로 결합제는 공액 결합, 특히 공액 이중 결합 및/또는 방향족 고리를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0137] 결합제는 바람직하게는 필름, 보다 바람직하게는 가요성 필름을 형성할 수 있어야 한다. 스티렌 및 α -메틸 스티렌의 중합체, 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌 및 부타디엔을 포함하는 공중합체가 적합하게 사용될 수 있다.
- [0138] 본 발명에서의 낮은 유전율의 결합제의 사용은 분자 사이트 에너지에서의 불규칙 변동을 초래할 수 있는 소수의 영구 이중 극자를 가진다. 유전율 ϵ (유전 상수) 는 ASTM D150 시험 방법에 의해 측정될 수 있다.
- [0139] 또한 본 발명에서는 이러한 유형의 물질은 낮은 영구 이중 극자를 가지기 때문에 낮은 극성 및 수소 결합 기여도와 함께 가용성 변수를 가지는 결합제가 사용되는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라 사용되는 결합제의 가용성 변수 ('한센 변수') 의 바람직한 범위는 하기 표 1 에 주어진다.

[0140] 표 1

	한센 변수		
	$\delta_d \text{ MPa}^{1/2}$	$\delta_p \text{ MPa}^{1/2}$	$\delta_h \text{ MPa}^{1/2}$
바람직한 범위	14.5+	0-10	0-14
보다 바람직한 범위	16+	0-9	0-12
가장 바람직한 범위	17+	0-8	0-10

[0141]

- [0142] 상기에 열거된 3차원 가용성 변수는 하기를 포함한다: 분산성 (δ_d), 극성 (δ_p) 및 수소 결합 (δ_h) 요소 (C.M. Hansen, Ind. Eng. and Chem., Prod. Res. and Devl., 9, No3, p282., 1970). 이러한 변수는 경험적으로 측정되거나 Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters ed. A.F.M. Barton, CRC Press, 1991 에 기재된 바와 같이 공지된 몰기 기여도 (molar group contributions) 로부터 계산될 수 있다. 다수의 공지된 중합체의 가용성 변수가 또한 본 공개물에 열거되어 있다.

[0143] 결합체의 유전율이 주파수에 대한 의존성을 거의 가지지 않는 것이 바람직하다. 이는 전형적으로 비-극성 물질이다. 중합체 및/또는 공중합체는 이의 치환기의 유전율에 의해 결합체로서 선택될 수 있다. 적합하고 바람직한 낮은 극성 결합체의 리스트가 표 2에 제시되어 있다 (이러한 예에 제한되지 않음):

[0144] 표 2

결합체	전형적인 저주파 유전율 (ϵ)
폴리스티렌	2.5
폴리(α -메틸스티렌)	2.6
폴리(α -비닐나프탈렌)	2.6
폴리(비닐톨루엔)	2.6
폴리에틸렌	2.2-2.3
시스-폴리부타디엔	2.0
폴리프로필렌	2.2
폴리이소프렌	2.3
폴리(4-메틸-1-펜텐)	2.1
폴리(4-메틸스티렌)	2.7
폴리(클로로트리플루오로에틸렌)	2.3-2.8
폴리(2-메틸-1,3-부타디엔)	2.4
폴리(p-자일릴렌)	2.6
폴리(α - α' - α' 테트라플루오로-p-자일릴렌)	2.4
폴리[1,1-(2-메틸 프로판)비스(4-페닐)카르보네이트]	2.3
폴리(시클로헥실 메타크릴레이트)	2.5
폴리(클로로스티렌)	2.6
폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르)	2.6
폴리이소부틸렌	2.2
폴리(비닐 시클로헥산)	2.2
폴리(비닐신나메이트)	2.9
폴리(4-비닐바이페닐)	2.7

[0145]

[0146] 또다른 바람직한 결합체는 폴리(1,3-부타디엔) 및 폴리페닐렌이다.

[0147] 결합체가 폴리- α -메틸 스티렌, 폴리스티렌 및 폴리트리아릴아민 또는 이의 임의의 공중합체로부터 선택되고, 용매가 자일렌(들), 톨루엔, 테트라린 및 시클로헥산으로부터 선택되는 제형이 특히 바람직하다.

[0148] 상기 중합체의 반복 단위를 함유하는 공중합체가 또한 결합체로서 적합하다. 공중합체는 화학식 I의 화합물과의 상용성을 개선시키고, 최종 층 조성물의 형태 및/또는 유리 전이 온도를 변경할 수 있는 가능성을 제공한다. 상기 표에서 특정 물질이 층의 제조를 위해 일반적으로 사용되는 용매에서 불용성이라는 것은 이해될 수 있다. 이러한 경우, 유사체가 공중합체로서 사용될 수 있다. 공중합체의 일부 예가 표 3에 제시되어 있다 (이러한 예에 제한되지 않음). 랜덤 또는 블록 공중합체 모두 사용될 수 있다. 또한 전체 조성물이 낮은 극성을 유지하는 한, 보다 극성인 단량체 성분을 추가하는 것이 가능하다.

[0149] 표 3

결합제	통상적인 저주파수 유전율 (ϵ)
폴리(에틸렌/테트라플루오로에틸렌)	2.6
폴리(에틸렌/클로로트리플루오로에틸렌)	2.3
불소화 에틸렌/프로필렌 공중합체	2-2.5
폴리스티렌-코- α -메틸스티렌	2.5-2.6
에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합체	2.8
폴리(스티렌/10%부타디엔)	2.6
폴리(스티렌/15%부타디엔)	2.6
폴리(스티렌/2,4 디메틸스티렌)	2.5
Topas TM (모든 등급)	2.2-2.3

[0150]

[0151] 다른 공중합체는 하기를 포함할 수 있다: 분지형 또는 비-분지형 폴리스티렌-블록-폴리부타디엔, 폴리스티렌-블록(폴리에틸렌-렌-부틸렌)-블록-폴리스티렌, 폴리스티렌-블록-폴리부타디엔-블록-폴리스티렌, 폴리스티렌-(에틸렌-프로필렌)-디블록-공중합체 (예를 들어, KRATON[®]-G1701E, Shell), 폴리(프로필렌-코-메틸메타크릴레이트).

[0152] 본 발명에 따른 유기 반도체층 제형에서 사용하기 위한 바람직한 절연성 결합제는 폴리(α -메틸스티렌), 폴리비닐신나메이트, 폴리(4-비닐비페닐), 폴리(4-메틸스티렌), 및 TopasTM8007 (선형 올레핀, 시클로-올레핀 (노르보넨) 공중합체, Ticona 사제, Germany) 이다. 가장 바람직한 절연성 결합제는 폴리(α -메틸스티렌), 폴리비닐신나메이트 및 폴리(4-비닐비페닐) 이다.

[0153] 결합제는 또한 매우 바람직하게는 3.3 이하의 충분히 낮은 유전율을 갖는 가교성 결합제, 예를 들어 아크릴레이트, 에폭시, 비닐에테르, 티올렌 등으로부터 선택될 수 있다. 결합제는 또한 메소제닉 또는 액정질일 수 있다.

[0154] 상기 언급된 바와 같이, 유기 결합제는 그 자체가 반도체일 수 있고, 이 경우 본원에서 반도체성 결합제로서 언급되는 것이 바람직할 것이다. 반도체성 결합제는 본원에서 정의한 바와 같이 낮은 유전율의 결합제이다. 본 발명에서 사용하기 위한 반도체성 결합제는 바람직하게는 1500-2000 이상, 보다 바람직하게는 3000 이상, 더욱더 바람직하게는 4000 이상, 가장 바람직하게는 5000 이상의 수평균 분자량 (M_n) 을 가진다. 반도체성 결합제는 바람직하게는 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이상, 보다 바람직하게는 $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이상의 전하 운반 이동도, μ 를 가진다.

[0155] 바람직한 부류의 반도체성 결합제는 US 6,630,566 에 개시된 바와 같은 중합체, 바람직하게는 화학식 1 의 반복 단위를 갖는 올리고머 또는 중합체이다:



[0156]

[0157] 식 중,

[0158] 동일하거나 상이할 수 있는 Ar¹¹, Ar²² 및 Ar³³ 는 독립적으로 상이한 반복 단위에서 단핵 또는 다핵인 임의로 치환된 방향족기를 나타내고,

[0159] m 은 1 이상, 바람직하게는 6 이상, 바람직하게는 10 이상, 보다 바람직하게는 15 이상, 가장 바람직하게는 20 이상인 정수이다.

[0160] Ar¹¹, Ar²² 및 Ar³³ 의 문맥에서, 단핵의 방향족기는 하나만의 방향족 고리, 예를 들어 페닐 또는 페닐렌을 가진다. 다핵의 방향족기는 융합될 수 있는 (예를 들어 나프틸 또는 나트릴렌), 각각 공유 결합되는 (예를 들어 비페닐) 2 개 이상의 방향족 고리 및/또는 융합되고 각각 연결된 방향족 고리의 조합을 가질 수 있다. 바람직하게는 각각의 Ar¹¹, Ar²² 및 Ar³³ 는 실질적으로 전체 기에 걸쳐 실질적으로 공액된 방향족기이다.

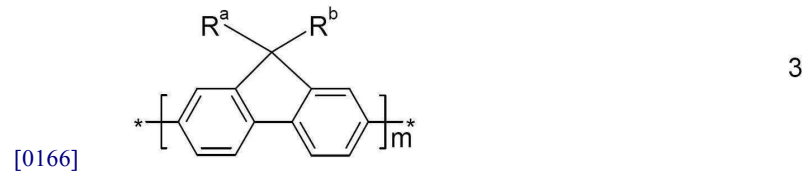
[0161] 또다른 바람직한 부류의 반도체성 결합체는 실질적으로 공액된 반복 단위를 함유하는 것이다. 반도체성 결합체 중합체는 화학식 2 의 단일중합체 또는 공중합체 (블록-공중합체 포함) 일 수 있다:



[0163] 식 중,

[0164] A, B, ..., Z 각각은 단량체 단위를 나타내고, (c), (d), ... (z) 각각은 중합체에서의 각각의 단량체 단위의 몰 분율을 나타내고, 즉, 각각의 (c), (d), ... (z) 는 0 내지 1 의 값이고, 총 (c) + (d) + ... + (z) 는 1 이다.

[0165] 적합하고 바람직한 단량체 단위 A, B, ... Z 의 예는 상기 화학식 1 및 하기에 주어진 화학식 3 내지 8 의 단위를 포함한다 (m 은 화학식 1 에서 정의된 바와 같음):



[0167] 식 중,

[0168] R^a 및 R^b 는 서로 독립적으로 H, F, CN, NO₂, -N(R^c)(R^d) 또는 임의로 치환된 알킬, 알콕시, 티오알킬, 아실, 아릴로부터 선택되고,

[0169] R^c 및 R^d 는 서로 독립적으로 H, 임의로 치환된 알킬, 아릴, 알콕시 또는 폴리알콕시 또는 다른 치환기로부터 선택되고,

[0170] 별표 (*) 는 H 를 포함하는 임의의 말단 또는 단부 캡핑기이고, 알킬 및 아릴기는 임의로 불소화된다:

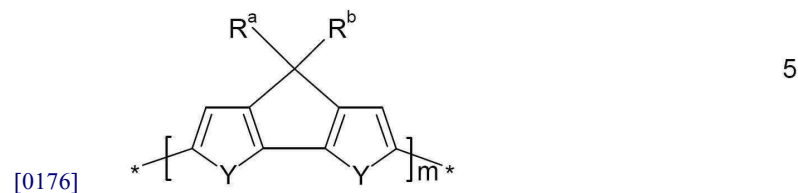


[0172] 식 중,

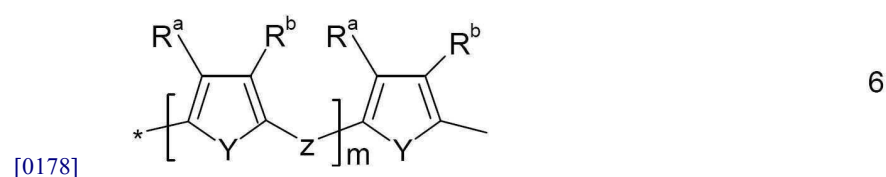
[0173] Y 는 Se, Te, O, S 또는 -N(R^e), 바람직하게는 O, S 또는 -N(R^e)- 이고,

[0174] R^e 는 H, 임의로 치환된 알킬 또는 아릴이고,

[0175] R^a 및 R^b 는 화학식 3 에서 정의한 바와 같고;



[0177] 식 중, R^a, R^b 및 Y 는 화학식 3 및 4 에서 정의한 바와 같고;

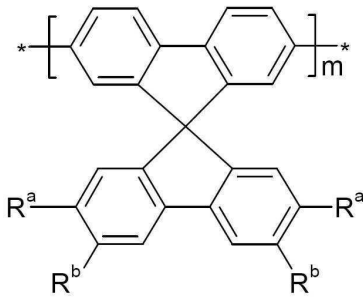


[0179] 식 중, R^a, R^b 및 Y 는 화학식 3 및 4 에서 정의한 바와 같고,

[0180] Z 는 $-C(T^1)=C(T^2)-$, $-C\equiv C-$, $-N(R^f)-$, $-N=N-$, $(R^f)=N-$, $-N=C(R^f)-$ 이고,

[0181] T^1 및 T^2 는 서로 독립적으로 H, Cl, F, $-CN$ 또는 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 저급 알킬을 나타내고,

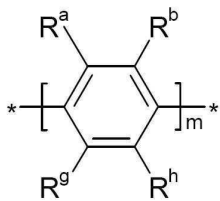
[0182] R^f 는 H 또는 임의로 치환된 알킬 또는 아릴이고;



7

[0183]

[0184] 식 중, R^a 및 R^b 는 화학식 3 에서 정의한 바와 같고;



8

[0185]

[0186] 식 중, R^a , R^b , R^g 및 R^h 는 각각 서로 독립적으로 화학식 3 에서의 R^a 및 R^b 의 의미 중 하나를 가진다.

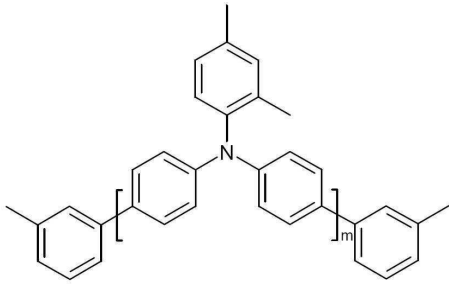
[0187] 본원에 기재된 중합체성 화학식, 예컨대 화학식 1 내지 8 의 경우에 있어서, 상기 중합체는 임의의 단부-캡핑 또는 이탈기 (H 를 포함함) 인 임의의 말단기에 의해 말단화될 수 있다.

[0188] 블록-공중합체의 경우에 있어서, 각각의 단량체 A, B, ... Z 는 다수의 예를 들어 2 내지 50 개의 화학식 3-8 의 단위를 포함하는 공액 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 반도체성 결합체는 바람직하게는 하기를 포함한다: 아릴아민, 플루오렌, 티오펜, 스피로 비플루오렌 및/또는 임의로 치환된 아릴 (예를 들어 페닐렌) 기, 보다 바람직하게는 아릴아민, 가장 바람직하게는 트리아릴아민기. 상술한 기는 또다른 공액기, 예를 들어 비닐렌에 의해 연결될 수 있다.

[0189] 부가적으로, 반도체성 결합체는 하나 이상의 상술한 아릴아민, 플루오렌, 티오펜 및/또는 임의로 치환된 아릴기를 함유하는 중합체 (단일-중합체 또는 블록-공중합체를 포함하는 공중합체) 를 포함한다. 바람직한 반도체성 결합체는 아릴아민 (바람직하게는 트리아릴아민) 및/또는 플루오렌 단위를 함유하는 단일-중합체 또는 공중합체 (블록-공중합체 포함) 를 포함한다. 다른 바람직한 반도체성 결합체는 플루오렌 및/또는 티오펜 단위를 함유하는 단일-중합체 또는 공중합체 (블록-공중합체 포함) 를 포함한다.

[0190] 반도체성 결합체는 또한 카르바졸 또는 스티벤 반복 단위를 함유할 수 있다. 예를 들어, 폴리비닐카르바졸, 폴리스티벤 또는 이의 공중합체가 사용될 수 있다. 반도체성 결합체는 화학식의 가용성 화합물과의 상용성을 개선하기 위해 DBBDT 세그먼트 (예를 들어 상기 화학식 1 에 대해 기재된 바와 같은 반복 단위) 를 함유할 수 있다.

[0191] 본 발명에 따른 유기 반도체 제형에서의 사용을 위한 매우 바람직한 반도체성 결합체는 폴리(9-비닐카르바졸) 및 PTAA1, 하기 화학식의 폴리(트리아릴아민)이다:



[0192]

[0193] [식 중 m 은 화학식 1 에 정의된 바와 같음].

[0194] p-채널 FET 에서의 반도체성층의 적용을 위해, 반도체성 결합제가 화학식 I 의 반도체성 화합물보다 더 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하고, 그렇지 않으면 결합제가 정공 트랩을 형성할 수 있는 것이 바람직하다. n-채널 물질에 있어서, 반도체성 결합제는 전자 포획을 회피하기 위해 n-유형 반도체보다 더 낮은 전자 친화도를 가져야 한다.

[0195] 본 발명에 따른 제형은 하기를 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다:

[0196] (i) 우선 화학식 I 의 화합물 및 유기 결합제 또는 이의 전구체를 혼합하는 단계. 바람직하게는 혼합은 용매 또는 용매 혼합물에서 함께 2 개의 성분의 혼합을 포함함,

[0197] (ii) 화학식 I 의 화합물 및 유기 결합제를 함유하는 용매(들)를 기판에 적용하고; 용매(들)를 임의로 증발시켜 본 발명에 따른 유기 반도체성층을 형성하는 단계,

[0198] (iii) 기판으로부터의 고체층 또는 고체층으로부터의 기판을 임의로 제거하는 단계.

[0199] 단계 (I) 에서 용매는 단일 용매일 수 있고, 또는 화학식 I 의 화합물 및 유기 결합제가 별개의 용매에 용해되고, 이후 화합물을 혼합하기 위해 2 개의 수득된 용액을 혼합할 수 있다.

[0200] 결합제는 임의로 용매의 존재 하에 결합제의 전구체, 예를 들어 액체 단량체, 올리고머 또는 가교성 중합체에서 화학식 I 의 화합물을 혼합하거나 용해시켜 형성될 수 있고, 상기 혼합물 또는 용액을 예를 들어 침지, 분무, 페인팅 또는 인쇄하여 기판 상에 침적시켜 액체층을 형성하고, 이후 예를 들어 방사선, 열 또는 전자빔에 노출 시킴으로써 액체 단량체, 올리고머 또는 가교성 중합체를 경화시킴으로써 고체층을 생성한다. 예비형성된 결합제가 사용되는 경우, 이는 적합한 용매에서 화학식 I 의 화합물과 함께 용해될 수 있고, 용액은 기판 상에 이를 예를 들어 침지, 분무, 페인팅 또는 인쇄하여 액체층을 형성하고, 이후 용매를 제거하여 고체층을 수득한다. 결합제 및 화학식 I 의 화합물 모두를 용해시키고, 용매 배합물을 증발시켜 부착된 무결점 층을 얻을 수 있는 용매를 선택하는 것은 이해될 수 있는 것이다.

[0201] 결합제 또는 화학식 I 의 화합물에 대해 적합한 용매는 혼합물이 이용될 농도에서 ASTM 방법 D 3132 에 기재된 바와 같이 물질에 대한 등고선도를 준비함으로써 측정될 수 있다. 물질은 ASTM 방법에 기재된 바와 같이 매우 다양한 용매에 첨가된다.

[0202] 본 발명에 따라 제형은 또한 화학식 I 의 2 개 이상의 화합물 및/또는 2 개 이상의 결합제 또는 결합제 전구체를 포함하고, 제형의 제조 방법은 이러한 제형에 적용될 수 있음은 이해될 수 있는 것이다.

[0203] 적합하고 바람직한 유기 용매의 예는 이에 제한되지 않지만 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 모노클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 테트라히드로푸란, 아니솔, 모르폴린, 톨루엔, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 1,4-디옥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 에틸아세테이트, n-부틸 아세테이트, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폭사이드, 테트라린, 데칼린, 인단 및/또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0204] 적절한 혼합 및 에이징 후, 용액을 하기 분류 중 하나로써 평가하였다: 완전 용액, 경계 용액 또는 불용성. 등고선이 가용성 및 불용성을 구분하는 가용성 변수-수소 결합 제한을 나타내기 위해 도시된다. 가용성 영역 내에 포함되는 '완전' 용매는 "Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr and Lowe, J.W. Jr., *J. Paint Tech.*, 38(496), 296 (1966)" 에 공개된 바와 같은 문헌 값으로부터 선택될 수 있다. 또한 용매 배합물이 사용될 수 있고, "Solvents, W.H.Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986" 에 기재된 바와 같이 확인될 수 있다. 이러한 과정은 배합물 중에 하나 이상의 순수 용매를 갖는 것이 바람직함에도

불구하고 결합제 및 화학식 I 의 화합물도 용해시킬 수 있는 "비" 용매의 배합물을 야기할 수 있다.

[0205] 절연성 또는 반도체성 결합제 및 이의 혼합물과 함께 본 발명에 따른 제형에 사용하기 위한 특히 바람직한 용매는 자일렌(들), 톨루엔, 테트라린 및 o-디클로로벤젠이다.

[0206] 본 발명에 따른 제형 또는 층에서의 결합제 대 화학식 I 의 화합물의 비율은 통상적으로 20:1 대 1:20 중량비, 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 보다 바람직하게는 5:1 내지 1:5, 보다 특히 바람직하게는 3:1 내지 1:3, 추가로 바람직하게는 2:1 내지 1:2, 특히 1:1 이다. 놀랍게도, 유리하게는 결합제에서의 화학식 I 의 화합물의 희석액은 선행기술로부터 예상한 것과 대조적으로 전하 이동성에 대해 악영향을 거의 가지지 않는 것으로 밝혀졌다.

[0207] 본 발명에 따라 유기 반도체성층 제형에서의 고형분의 수준은 또한 OFET 와 같은 전자 소자에 대한 개선된 이동성 수치를 달성하기 위한 요소이다. 제형의 고형분은 일반적으로 하기와 같이 표현된다:

$$\text{고형분 (\%)} = \frac{a+b}{a+b+c} \times 100$$

[0208]

[0209] [식 중, a = 화학식 I 의 화합물의 질량, b = 결합제의 질량 및 c = 용매의 질량임].

[0210] 제형의 고형분은 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 중량% 이다.

[0211] 놀랍게도, 유리하게는 결합제에서의 화학식 I 의 화합물의 희석액은 선행기술로부터 예상한 것과 대조적으로 전하 이동성에 대해 영향을 거의 가지지 않는 것으로 밝혀졌다.

[0212] 본 발명에 따른 화합물은 또한 예를 들어 전하-수송, 반도체성, 전기 전도성, 광전도성 및/또는 발광 반도체성 특성을 갖는 다른 화합물과 함께 혼합물 또는 배합물에서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 다른 양태는 화학식 I 의 하나 이상의 화합물 및 상기 언급한 특성 중 하나 이상을 갖는 또다른 하나 이상의 화합물을 포함하는 혼합물 또는 배합물에 관한 것이다. 이러한 혼합물은 선행기술에 기재되어 있고, 당업자에게 공지된 종래의 방법에 의해 제조될 수 있다. 통상적으로 화합물은 서로 혼합되거나 적합한 용매 및 조합된 용액에 용해된다.

[0213] 본 발명에 따른 제형은 부가적으로 예를 들어 표면-활성 화합물, 윤활제, 습윤제, 분산제, 소수성화제, 접착제, 유동 향상제, 소포제, 탈기제, 반응성 또는 비반응성일 수 있는 희석제, 보조제, 착색제, 안료 또는 염료, 증감제, 안정화제, 나노입자 또는 억제제와 같은 하나 이상의 또다른 성분을 포함할 수 있다.

[0214] 비용 (더 많은 소자/유닛 영역) 및 전력 소모를 감소시키기 위해 현대의 마이크로전자공학에서 작은 구조를 생성하는 것이 일반적으로 바람직하다. 본 발명의 층의 패터닝은 예를 들어 포토리소그래피 또는 전자빔 리소그래피에 의해 수행될 수 있다.

[0215] 전계 효과 트랜지스터와 같은 유기 전자 소자의 액체 코팅은 진공 침적 기술보다 더욱 바람직하다. 본 발명의 제형은 다수의 용액 코팅 기술의 사용을 가능하게 한다. 유기 반도체층은 예를 들어 이에 제한되지 않지만 딥 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 활판 인쇄, 스크린 프린팅, 닥터 블레이드 코팅, 롤러 프린팅, 리버스-롤러 프린팅, 오프셋 리소그래피 프린팅, 플렉소그래픽 프린팅, 웹 프린팅, 스프레이 코팅, 브러시 코팅 또는 패드 프린팅에 의해 최종 소자 구조로 혼합될 수 있다. 본 발명은 특히 최종 소자 구조로 유기 반도체층을 스핀 코팅하는데 사용하기에 적합하다.

[0216] 본 발명의 선택된 제형은 잉크젯 프린팅 또는 마이크로디스펜싱에 의해 예비제작된 소자 기판에 적용될 수 있다. 바람직하게는 이에 제한되는 것은 아니지만 Aprion, Hitachi-Koki, InkJet Technology, On Target Technology, Picojet, Spectra, Trident, Xaar 에 의해 공급되는 산업적인 압전 프린트 헤드 기판에 유기 반도체 층을 적용하는데 사용될 수 있다. 부가적으로, Brother, Epson, Konica, Seiko Instruments Toshiba TEC 에 의해 생산되는 것과 같은 준-산업적인 헤드 또는 Microdrop 및 Microfab 에 의해 제조되는 것과 같은 단일 노즐 마이크로디스펜서가 사용될 수 있다.

[0217] 잉크젯 프린팅 또는 마이크로디스펜싱에 의해 적용하기 위해서, 화학식 I 의 화합물 및 결합제의 혼합물은 우선 적합한 용매에 용해되어야 한다. 용매는 상기에서 언급한 요건을 충족시켜야 하고 선택된 프린트 헤드에 대해 임의의 악영향을 갖지 않아야 한다.

[0218] 부가적으로, 프린트 헤드 내부에서 용액의 건조에 의해 야기되는 작동 문제를 방지하기 위하여 용매는 100 °C

초과, 바람직하게는 140 °C 초과, 더욱 바람직하게는 150 °C 초과의 비등점을 가져야 한다. 적합한 용매는 치환 및 비-치환된 자일렌 유도체, 디-C₁₋₂-알킬 포름아미드, 치환 및 비-치환된 아니솔 및 다른 페놀-에테르 유도체, 치환된 헤테로사이클 예컨대 치환된 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피롤리딘, 치환 및 비-치환된 N,N-디-C₁₋₂-알킬아닐린 및 다른 불소화된 또는 염소화된 방향족을 포함한다.

- [0219] 잉크젯 프린팅에 의해 본 발명에 따른 제형을 침적시키기 위한 바람직한 용매는 하나 이상의 치환기에 치환된 벤젠 고리를 갖는 벤젠 유도체를 포함하고, 하나 이상의 치환기 중에서 탄소 원자의 총 수는 3 이상이다. 예를 들어, 총 3 개 이상의 탄소 원자가 존재하는 경우 벤젠 유도체는 프로필기 또는 3 개의 메틸기로 치환될 수 있다. 이러한 용매는 잉크젯 유체가 결합제 및 화학식 I 의 화합물과 함께 용매를 포함하여 형성될 수 있도록 함으로써 젯의 막힘 및 분사 동안의 성분의 분리를 감소 또는 방지한다. 용매(들)은 하기 열거된 예로부터 선택되는 것일 수 있다: 도데실벤젠, 1-메틸-4-tert-부틸벤젠, 테르피네올 리모넨, 이소두렌, 테르피놀렌, 시멘, 디에틸벤젠. 용매는 2 개 이상의 용매의 조합인 용매 혼합물일 수 있고, 각각의 용매는 바람직하게는 100 °C 초과, 더욱 바람직하게는 140 °C 초과의 비등점을 갖는다. 이러한 용매(들)은 또한 증착된 층에서의 필름 형성을 향상시키고 층 내에서의 결합을 감소시킨다.
- [0220] 잉크젯 유체 (용매, 결합제 및 반도체성 화합물의 혼합물임) 는 바람직하게는 20 °C 에서 1 내지 100 mPa.s, 보다 바람직하게는 1 내지 50 mPa.s, 가장 바람직하게는 1 내지 30 mPa.s 의 점도를 가진다.
- [0221] 본 발명에서의 결합제의 사용은 특정 프린트 헤드의 요건을 충족시키도록 코팅 용액의 점도를 조절할 수 있게 한다.
- [0222] 본 발명의 반도체성층은 통상적으로 1 마이크로 (=1 μm) 이하 두께이나 필요한 경우 더 두꺼울 수 있다. 층의 정확한 두께는 예를 들어 층이 사용되는 전자 소자의 요구에 좌우될 것이다. OFET 또는 OLED 에서의 사용을 위해, 층 두께는 통상적으로 500 nm 이하일 수 있다.
- [0223] 본 발명의 반도체성층에 있어서, 화학식 I 의 2 개 이상의 상이한 화합물이 사용될 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 반도체성층에서 본 발명의 2 개 이상의 유기 결합제가 사용될 수 있다.
- [0224] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명은 (i) 기관 상에 화학식 I 의 하나 이상의 화합물, 하나 이상의 유기 결합제 또는 이의 전구체, 및 임의의 하나 이상의 용매를 포함하는 제형의 액체층을 침적시키는 단계, 및 (ii) 유기 반도체성층인 고체층을 액체층으로부터 형성하는 단계를 포함하는 유기 반도체성층의 제조 방법을 추가로 제공한다.
- [0225] 공정에 있어서, 고체층은 용매의 증발 및/또는 결합제 수지 전구체 (존재하는 경우) 의 반응에 의해 형성되어 현장에서 결합제 수지를 형성할 수 있다. 기관은 임의의 기저 소자층, 전극 또는 예를 들어 실리콘 웨이퍼 또는 중합체 기관과 같은 별개의 기관을 포함할 수 있다.
- [0226] 본 발명의 특정 구현예에 있어서, 결합제는 예를 들어 액정질상을 형성할 수 있도록 정렬될 수 있다. 이러한 경우, 결합제는 예를 들어 이의 방향족 코어가 전하 수송의 방향에 따라 우선적으로 정렬되도록 화학식 I 의 화합물의 정렬을 도울 수 있다. 결합제를 정렬하기 위한 적합한 공정은 중합체성 유기 반도체를 정렬하기 위해 사용되는 이 공정을 포함하고, 이는 선행기술, 예를 들어 US 2004/0248338 A1 에 기재되어 있다.
- [0227] 본 발명에 다른 제형은 부가적으로 예를 들어 표면-활성 화합물, 윤활제, 습윤제, 분산제, 소수성화제, 접착제, 유동 향상제, 소포제, 탈기제, 희석제, 반응성 또는 비반응성 희석제, 보조제, 착색제, 안료 또는 염료, 특히 가교성 결합제가 사용되는 경우, 촉매, 증감제, 안정화제, 억제제, 사슬-이동제 또는 보조-반응 단량체와 같은 하나 이상의 또다른 성분을 포함할 수 있다.
- [0228] 본 발명은 또한 전자 소자에서의 반도체성 화합물, 제형 또는 층의 용도를 제공한다. 제형은 다양한 소자 및 장치에서의 높은 이동성 반도체성 물질로서 사용될 수 있다. 제형은 예를 들어 반도체성 층 또는 필름의 형태로 사용될 수 있다. 따라서, 또다른 양상에서, 본 발명은 전자 소자에서 사용하기 위한 반도체성층을 제공하고, 상기 층은 본 발명에 따른 제형을 포함한다. 층 또는 필름은 약 30 마이크로 미만일 수 있다. 다양한 전자 소자 응용을 위해, 두께는 약 1 마이크로 미만의 두께일 수 있다. 층은, 예를 들어 상술한 용액 코팅 또는 프린팅 기술 중 임의의 것에 의해, 전자 소자의 일부에 침적될 수 있다.
- [0229] 발명에 따른 화합물 또는 제형은 광학, 전자광학, 전자, 전계발광 또는 광발광 성분 또는 소자에서 전하 수송, 반도체성, 전기 전도성, 광전도성 또는 발광 물질로서 유용하다. 특히 바람직한 소자는 OFET, TFT, IC, 논리 회로, 캐퍼시터, RFID 태그, OLED, OLET, OPED, OPV, 태양 전지, 레이저 다이오드, 광전도체, 광검출기, 전

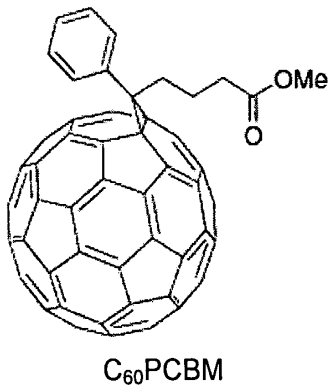
자사진 소자, 전자사진 기록 소자, 유기 메모리 소자, 센서 소자, 전하 주입층, 쇼트키 다이오드, 평탄화층, 대전방지 필름, 전도성 기관 및 전도성 패턴이다. 이러한 소자에 있어서, 본 발명의 화합물은 통상적으로 박막 또는 필름으로서 적용된다.

[0230] 예를 들어, 전계 효과 트랜지스터 (FET) (예를 들어 반도체 채널로서), 유기 발광 다이오드 (OLED) (정공 또는 전자 주입 또는 수송층 또는 전계발광층으로서), 광검출기, 화학 검출기, 광 (PV) 전지, 캐패시터 센서, 논리 회로, 디스플레이, 메모리 소자 등에서 층 또는 필름으로서 사용될 수 있다. 화합물 및 제형은 전자 사진 (EP) 장치에서 사용될 수 있다.

[0231] 화합물 또는 제형은 바람직하게는 용액 코팅되어 상술한 소자 또는 장치에서 층 또는 필름을 형성하여 비용 및 제조의 다양성에 있어서 장점을 제공한다. 본 발명의 화합물 또는 제형의 개선된 전하 운반 이동성은 이러한 소자 또는 장치를 더 빠르고/거나 더욱 효율적으로 작동할 수 있게 한다.

[0232] 특히 바람직한 전자 소자는 OFET, OLED 및 OPV 소자, 특히 벌크 헤테로접합 (BHJ) OPV 소자이다. OFET 에서, 예를 들어, 드레인 및 소스 사이의 능동 반도체 채널은 본 발명의 층을 포함할 수 있다. 또다른 예로서, OLED 소자에서, 전하 (정공 또는 전자) 주입 또는 수송층은 본 발명의 층을 포함할 수 있다.

[0233] OPV 소자에서의 사용을 위해, 본 발명에 따른 중합체는 바람직하게는 p-유형 (전자 공여체) 반도체 및 n-유형 (전자 수용체) 반도체를 포함하거나 함유하는, 더욱 바람직하게는 이것으로 본질적으로 이루어지는, 매우 바람직하게는 배타적으로 이것으로만 이루어지는 제형에서 사용된다. p-유형 반도체는 본 발명에 따른 화합물에 의해 구성된다. n-유형 반도체는 무기 물질, 예컨대 산화아연 또는 카드뮴 셀레나이드, 또는 유기 물질, 예컨대 풀레렌 유도체, 예를 들어 문헌 G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789 에 기재되고, 또한 하기 제시된 구조를 갖는, "PCBM" 또는 "C₆₀PCBM" 으로서 알려진 (6,6)-페닐-부티르산 메틸 에스테르 유도된 메타노 C₆₀ 풀레렌, 또는 예를 들어 C₇₀ 풀레렌 기 (C₇₀PCBM) 를 갖는 구조적 유사 화합물, 또는 중합체 (예를 들어 Coakley, K. M. and McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4533 참조) 일 수 있다.



[0234]

[0235] 상기 유형의 바람직한 물질은 C₆₀ 또는 C₇₀ 풀레렌 또는 개질 풀레렌, 예컨대 PCBM 와 본 발명에 따른 아센 화합물과의 배합물 또는 혼합물이다. 바람직하게는 아센:풀레렌 비는 2:1 내지 1:2 중량비, 더욱 바람직하게는 1.2:1 내지 1:1.2 중량비, 가장 바람직하게는 1:1 중량비이다. 배합물된 혼합물의 경우, 배합물 형태학 및 이에 따라 OPV 소자 성능을 최적화하기 위해 임의의 어닐링 단계가 필요할 수 있다.

[0236] OPV 소자는 예를 들어 문헌에서 공지된 임의의 유형일 수 있다 [예를 들어, Waldauf *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 233517 참조].

[0237] 본 발명에 따른 바람직한 제 1 OPV 소자는 하기를 포함한다:

[0238] - 낮은 일함수 전극 (예를 들어 금속, 예컨대 알루미늄), 및 높은 일함수 전극 (예를 들어 ITO), 이 중 하나는 투명함,

[0239] - 전극 사이에 위치한, 바람직하게는 OSC 물질로부터 선택되는 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질을 포함하는 층 (또한 "능동 층" 으로서 언급됨); 능동 층은 예를 들어 p-유형 및 n-유형 반도체의 이중층 또는 2 개의 구분되는 층 또는 배합물 또는 혼합물로서 존재하여, 벌크 헤테로접합 (BHJ) 을 형성할 수 있음 (예를 들어,

Coakley, K. M. and McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533 참조),

- [0240] - 정공에 대해 옴 접촉을 제공하도록 높은 일함수 전극의 일함수를 변형하기 위해, 능동 층과 높은 일함수 전극 사이에 위치한, 예를 들어 PEDOT:PSS (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜): 폴리(스티렌술포네이트))의 배합물을 포함하는 임의의 전도성 중합체 층,
- [0241] - 전자에 대해 옴 접촉을 제공하도록 능동 층을 마주하는 낮은 일함수 전극의 면 상의 임의의 코팅 (예를 들어, LiF).
- [0242] 본 발명에 따른 바람직한 제 2 OPV 소자는 반전 OPV 소자이고, 하기를 포함한다:
- [0243] - 낮은 일함수 전극 (예를 들어 금속, 예컨대 금), 및 높은 일함수 전극 (예를 들어 ITO), 이 중 하나는 투명함,
- [0244] - 전극 사이에 위치한, 바람직하게는 OSC 물질로부터 선택되는 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질을 포함하는 층 (또한 "능동 층"으로서 언급됨); 능동 층은 예를 들어 p-유형 및 n-유형 반도체의 이중층 또는 2 개의 구분되는 층 또는 배합물 또는 혼합물로서 존재하여, BHJ 를 형성할 수 있음,
- [0245] - 전자에 대해 옴 접촉을 제공하도록 능동 층과 낮은 일함수 전극 사이에 위치한, 예를 들어 PEDOT:PSS의 배합물을 포함하는 임의의 전도성 중합체 층,
- [0246] - 정공에 대해 옴 접촉을 제공하도록 능동 층을 마주하는 높은 일함수 전극의 면 상의 임의의 코팅 (예를 들어, TiO_x).
- [0247] 본 발명의 OPV 소자에서, p-유형 및 n-유형 반도체 물질은 바람직하게는 상기 기재된 p-유형 화합물/폴레렌 시스템과 같은 물질로부터 선택된다. 이중층이 배합물인 경우, 임의의 어닐링 단계가 소자 성능을 최적화하기 위해 필요할 수 있다.
- [0248] 본 발명에 따른 화합물, 제형 및 층은 또한 반도체성 채널로서 OFET 에서 사용하기에 적합하다. 따라서, 본 발명은 또한 게이트 전극, 절연 (또는 게이트 절연체) 층, 소스 전극, 드레인 전극 및 소스 및 드레인 전극을 연결하는 유기 반도체성 채널을 포함하는 OFET 를 제공하며, 유기 반도체성 채널은 본 발명에 따른 화합물, 제형 또는 유기 반도체성층을 포함한다. OFET 의 다른 특징은 당업자에게 잘 알려져 있다.
- [0249] OSC 물질이 게이트 유전체와 드레인 및 소스 전극 사이의 박층 필름으로서 배열된 OFET 가 일반적으로 알려져 있고, 예를 들어 US 5,892,244, US 5,998,804, US 6,723,394 및 배경기술에서 언급된 참조에 기재되어 있다. 본 발명에 따른 화합물의 가용성 및 이에 따른 넓은 표면의 가공성을 이용하는 저 비용 생산과 같은 장점으로 인해, 상기 FET 의 바람직한 적용은 예컨대 통합 회로망, TFT 디스플레이 및 보안 적용이다.
- [0250] 절연층에 의해 소스 및 드레인 전극이 게이트 전극으로부터 분리되고, 게이트 전극 및 반도체 층 모두가 절연층과 접촉하고, 소스 전극 및 드레인 전극 모두가 반도체성 층에 접촉한다면 OFET 소자 내의 게이트, 소스 및 드레인 전극 및 절연성 및 반도체성 층은 임의의 순서에 따라 배열될 수 있다.
- [0251] 본 발명에 따른 OFET 소자는 바람직하게는 하기를 포함한다:
- [0252] - 소스 전극,
- [0253] - 드레인 전극,
- [0254] - 게이트 전극,
- [0255] - 반도체성 층,
- [0256] - 하나 이상의 게이트 절연체 층,
- [0257] - 임의로 기판.
- [0258] 반도체 층은 바람직하게는 상기 및 하기 기재된 바와 같은 화합물 또는 제형을 포함한다.
- [0259] OFET 소자는 탑 게이트 소자 또는 하부 게이트 소자일 수 있다. OFET 소자의 적합한 구조 및 제조 방법은 당업자에게 잘 알려져 있고, 문헌, 예를 들어 US 2007/0102696 A1 에 기재되어 있다.
- [0260] 게이트 절연체 층은 바람직하게는, 예를 들어, 시판되는 Cytop 809M® 또는 Cytop 107M® (Asahi Glass 사제)과 같은 플루오로중합체를 포함한다. 바람직하게는 게이트 절연체 층은 예를 들어 스핀-코팅, 닥터 블레이

드, 와이어 바 코팅, 스프레이 또는 딥 코팅 또는 다른 공지된 방법에 의해 절연체 물질 및 하나 이상의 플루오로 원자를 갖는 하나 이상의 용매 (플루오로용매), 바람직하게는 퍼플루오로용매를 포함하는 제형으로부터 침적된다. 적합한 퍼플루오로용매는, 예를 들어, FC75® (Acros 사제, 카탈로그 번호 12380) 이다. 다른 적합한 플루오로중합체 및 플루오로용매는, 예를 들어 퍼플루오로중합체 Teflon AF®1600 또는 2400 (DuPont 사제) 또는 Fluoropel® (Cytonix 사제) 또는 퍼플루오로용매 FC 43® (Acros 사제, No. 12377) 와 같이 선행 기술에 알려져 있다. 예를 들어 US 2007/0102696 A1 또는 US 7,095,044 에 기재된 바와 같은 1.0 내지 5.0, 매우 바람직하게는 1.8 내지 4.0 의 낮은 유전율 (또는 유전 상수) 를 갖는 유기 유전체 물질 ("낮은 k 물질") 이 특히 바람직하다.

[0261] 보안 적용에 있어서, 트랜지스터 또는 다이오드와 같은 본 발명에 따른 반도체성 물질을 갖는 OFET 및 다른 소자가 은행지폐와 같은 유가증권, 신용카드 또는 ID 카드, 국가의 ID 문서, 라이선스 또는 스탬프, 티켓, 주식, 수표 등과 같은 통화 가치를 갖는 임의의 물품을 증명하고 위조를 방지하기 위한 RFID 태그 또는 보안 마킹을 위해 사용될 수 있다.

[0262] 대안적으로, 본 발명에 따른 물질은 OLED 에서, 예를 들어 평판 디스플레이 적용에서의 능동 디스플레이 물질로서, 또는 예를 들어, 액정 디스플레이와 같은 평판 디스플레이의 백라이트로서 사용될 수 있다. 통상의 OLED 는 다층 구조를 사용하여 실현된다. 방출층은 일반적으로 하나 이상의 전자-수송층 및/또는 정공-수송층 사이에 샌드위치된다. 전기 전압을 적용함으로써 전하 운반체로서 전자 및 정공이 이들의 재조합이 여기 및 그러므로 방출층에 함유된 발광단 (lumophor) 단위의 발광을 야기하는, 방출층을 향해 움직인다. 본 발명의 화합물, 물질 및 필름은 이들의 전기 및/또는 광학 특성에 상응하는, 전자 수송층 및/또는 방출층 중 하나 이상에서 사용될 수 있다. 게다가, 방출층 내의 이들의 사용은 본 발명에 따른 화합물, 물질 및 필름이 그 자체가 전계발광 특성을 보이거나 전계발광 기 또는 화합물을 포함하는 경우 특히 유리하다. OLED 에서 사용하기 위한 적합한 단량체, 올리고머성 및 중합체성 화합물 또는 물질의 선택, 특성화 뿐만 아니라 가공은 일반적으로 당업계에 잘 알려져 있고, 예를 들어, Muller, Synth. Metals, **2000**, 111-112, 31, Alcalá, J. Appl. Phys., **2000**, 88, 7124 및 그곳에 언급된 문헌을 참조한다.

[0263] 또다른 용도에 따르면, 본 발명에 따른 물질, 특히 광발광 특성을 나타내는 물질은 예를 들어, EP 0 889 350 A1 또는 Weder et al., et al., Science, **1998**, 279, 835-837 에 기재된 것과 같은 디스플레이 소자의 광원 물질로서 사용될 수 있다.

[0264] 본 발명의 추가의 양상은 본 발명에 따른 화합물의 산화 및 환원 형태 모두에 관한 것이다. 전자의 손실 또는 습득은 고 전도성의, 고도로 탈위치화된 이온 형태의 형성을 야기한다. 이것은 통상의 도펀트에 노출 시 발생할 수 있다. 적합한 도펀트 및 도핑 방법은 당업자에게, 예를 들어, EP 0 528 662, US 5,198,153 또는 WO 96/21659 에 공지되어 있다.

[0265] 도핑 공정은 전형적으로 반도체 물질을 산화환원 반응에서 산화제 또는 환원제로 처리하여 물질 내에 탈위치화된 이온 중심을 형성하는 것을 포함하며, 상응하는 반대이온은 적용된 도펀트로부터 유도된다. 적합한 도핑 방법은 예를 들어 대기압 또는 감압에서 도핑 증기에의 노출, 도펀트를 함유하는 용액 중의 전기화학 도핑, 도펀트와 열적으로 확산되어야 하는 반도체 물질과의 접촉, 및 도펀트의 반도체 물질 내로의 이온-이식을 포함한다.

[0266] 전자가 운반체로서 사용되는 경우, 적합한 도펀트는 예를 들어 할로젠 (예를 들어, I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr 및 IF), 루이스 산 (예를 들어, PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃ 및 SO₃), 양성자 산, 유기 산, 또는 아미노산 (예를 들어, HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H 및 ClSO₃H), 전이 금속 화합물 (예를 들어, FeCl₃, FeOCl, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ 및 LnCl₃ (식 중 Ln 은 란타넘족원소임), 음이온 (예를 들어, Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻, 및 다양한 술폰산의 음이온, 예컨대 아릴-SO₃⁻) 이다. 정공이 운반체로서 사용되는 경우, 도펀트의 예는 양이온 (예를 들어, H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺), 알칼리 금속 (예를 들어, Li, Na, K, Rb, 및 Cs), 알칼리 토금속 (예를 들어, Ca, Sr, 및 Ba), O₂, XeOF₄, (NO₂⁺) (SbF₆⁻), (NO₂⁺) (SbCl₆⁻), (NO₂⁺) (BF₄⁻), AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃ · 6H₂O, FSO₂OO₃O₂F, Eu, 아세틸콜린, R₄N⁺ (R 은 알킬기임), R₄P⁺ (R 은

알킬기임), R_6As^+ (R 은 알킬기임), 및 R_3S^+ (R 은 알킬기임) 이다.

[0267] 본 발명의 전도성 형태의 화합물은 OLED 적용에서의 전하 주입층 및 ITO 평탄화층, 평판 디스플레이 및 터치 스크린용 필름, 대전방지 필름, 인쇄 회로 기판 및 콘덴서와 같은 전자 적용에서의 인쇄된 전도성 기판, 패턴 또는 트랙을 비제한적으로 포함하는 적용에서의 유기 "금속" 으로서 사용될 수 있다.

[0268] 또한 본 발명에 따른 화합물 및 제형은, 예를 들어 Koller *et al.*, *Nat. Photonics*, **2008**, *2*, 684 에 기재된 바와 같은 유기 플라스몬-발광 다이오드 (OPED) 에 사용하기에 적합할 수 있다.

[0269] 또다른 용도에 따라, 본 발명에 따른 물질은 예를 들어 US 2003/0021913 에 기재된 바와 같이 LCD 또는 OLED 소자에서의 배향막으로서 단독으로 또는 다른 물질과 함께 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 전하 수송 화합물의 사용은 배향층의 전기 전도도를 증가시킬 수 있다. LCD 에 사용되는 경우, 이의 증가된 전기 전도도는 스위치 가능한 LCD 전지에서 불리한 잔류 dc 효과를 감소시켜 잔상을 억제할 수 있고, 또는 예를 들어 강유전성 LCD 전지에서 강유전성 LC 의 자발적인 편극화 전하의 스위칭에 의해 생성되는 잔류 전하를 감소시킨다. 배향층 상에 제공된 발광 물질을 포함하는 OLED 소자에 사용되는 경우, 상기 증가된 전기 전도도는 발광 물질의 전계발광을 향상시킬 수 있다. 메소제닉 (mesogenic) 또는 액정질 특성을 갖는 본 발명에 따른 화합물 또는 물질은 상기 기재된 바와 같은 편향된 이방성 필름을 형성할 수 있고, 이는 상기 이방성 필름에 제공되는 액정 매질에서의 배향을 유도 또는 향상시키기 위한 배향층으로서 특히 유용하다. 본 발명에 따른 물질은 또한 US 2003/0021913 에 기재된 바와 같이 광배향층에서 또는 이로서 사용되기 위해 광이성질체 화합물 및/또는 발색단과 조합될 수 있다.

[0270] 또다른 용도에 따라, 본 발명에 따른 물질, 특히 이의 수용성 유도체 (예를 들어 극성 또는 이온성 측면기를 가짐) 또는 이온 도핑된 형태는 화학 센서로서 또는 DNA 서열을 검출 및 식별하기 위한 물질로서 사용될 수 있다. 이러한 용도는 예를 들어 L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl and D. G. Whitten, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1999**, *96*, 12287; D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan and A. J. Heeger, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2002**, *99*, 49; N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze and J. R. Lakowicz, *Langmuir*, **2002**, *18*, 7785; D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537 에 기재되어 있다.

[0271] 문맥상 다르게 명확하게 표시되지 않는다면, 본원에서 사용되는 바와 같이 복수형의 용어는 본원에서 단수형을 포함하는 것으로 해석되어야 하며 그 반대도 마찬가지다.

[0272] 본 명세서의 상세한 설명 및 특허청구범위를 통해, 단어 "포함하다" 및 "함유하다" 및 상기 단어의 변형, 예를 들어 "포함함" 및 "포함하다" 는 "제한하지 않고 포함함" 을 의미하고 다른 성분을 (배제하지 않는다) 배제하는 것으로 의도되지 않는다.

[0273] 본 발명의 범위에 포함되는 한 본 발명의 상기 구현예에 대한 변화가 이루어질 수 있다는 것으로 이해될 것이다. 명세서에서 개시된 각각의 특징은 다르게 언급되지 않는다면, 동일한, 등가의 또는 유사한 목적에 맞는 대안적인 특징으로 대체될 수 있다. 따라서, 다르게 언급되지 않는다면 기재된 각각의 특징은 일반적인 일련의 등가의 또는 유사한 특징의 유일한 하나의 예이다.

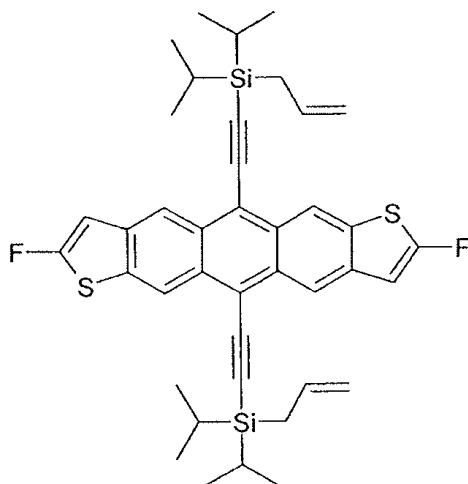
[0274] 본 명세서에 기재된 모든 특징은 이러한 특징 및/또는 단계의 적어도 일부가 상호 배타적인 조합을 제외하고 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 특히, 본 발명의 바람직한 특징은 본 발명의 모든 양상에 적용가능하고, 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 마찬가지로, 비-필수적 조합에서 기재된 특징은 별개로 (조합하지 않고) 사용될 수 있다.

[0275] 특히 바람직한 구현예의 상기 기재된 많은 특징은 본 발명의 구현예의 일부로서가 아닌 그 자체가 진보성이 있음이 명백할 것이다. 현재 청구된 임의의 발명에 부가적으로 또는 대안적으로 이들 특징에 대한 독립적인 보호가 추구될 수 있다.

[0276] 이제 단지 예시적이고 본 발명의 범주를 제한하는 것이 아닌 하기 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0277] 실시예 1

[0278] 2,8-디플루오로-5,11-비스(알릴다이소프로필실릴에틸닐)안트라디티오펜 (8) (ADiPS-F-ADT)



[0279]

[0280] 알릴다이소프로필(트리메틸실릴에틸닐)실란 (3)

[0281] 무수 THF (50 cm³) 중 디클로로다이소프로필실란 (9.55 g, 97%, 50 mmol) 용액을 -78 °C 로 냉각시켰다. 알릴마그네슘 브로마이드 용액 (1.0 mol/L, 60 cm³) 을 1 시간에 걸쳐 적가하여 탁한 백색 현탁액을 수득하였다. 현탁액을 -78 °C 에서 2 시간 동안 교반하였다. 냉각 욕을 제거하고 현탁액을 추가의 1.5 시간 동안 냉각 없이 교반하였다. 리튬 트리메틸실릴아세틸리드 용액 (THF 중 1.0M, 트리메틸실릴아세틸렌을 n-BuLi 와 반응시켜 제조됨) 을 23 °C 에서 신속하게 첨가하였다. 첨가 후 기존 현탁액이 투명한 용액이 되었다. 반응 혼합물을 1 시간 동안 50 °C 에서 교반하고, 이어서 15 시간 동안 23 °C 에서 교반하였다. 반응 혼합물을 진공 하 농축하고 1N HCl 및 얼음 혼합물을 첨가하였다. 유기 상을 디에틸 에테르 (2 x 50 cm³) 로 채취하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 진공 하 농축시켜 엷은 황색 액체를 수득하였다. 미정제 생성물을 87-89 °C 에서 4 mBar 의 감압 하에서 ca. 15 cm 의 Vigreux 컬럼을 사용하여 분별 증류에 의해 정제하여 무색 액체 (9.37 g, 59%, 84% 순도를 기초로 하여 계산됨) 로서 생성물을 수득하였다. GCMS 는, 액체의 순도가 분자 질량 252 g/mol 의 화합물 3 을 84% 로 함유함을 나타냈다. 이러한 액체를 추가의 정제 없이 다음 단계 탈보호를 위해 직접 사용하였다.

[0282] 에틸닐알릴다이소프로필실란 (4)

[0283] 디클로로메탄 (20 cm³) 및 메탄올 (20 cm³) 중 알릴다이소프로필(트리메틸실릴에틸닐)실란 (3) (6.04 g, 20.09 mmol, 84% 순도를 기초로 함) 에, 분말화된 탄산 칼륨 (5.8 g, 41.97 mmol) 을 수동으로 첨가하였다. 실리카 패드를 통해 여과하기 전에 반응 혼합물을 1 시간 동안 23 °C 에서 교반하였다. 여과액을 진공 하에 농축하여 엷은 황색 액체를 수득하였다. 감압 하 분별 증류에 의해 미정제 생성물을 정제하여 무색 액체 (3.47 g, 84%) 로서 생성물을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 1.06 (m, 14H),

1.69 (dt, J₁ = 8.0 Hz, J₂ = 1.2 Hz, 2H), 2.39 (s, 1H), 4.87-5.00 (m, 2H),

5.79-5.94 (m, 1H). MS (m/z): 180 (M⁺).

[0284]

[0285] 2,8-디플루오로-5,11-비스(알릴다이소프로필실릴에틸닐)안트라디티오펜 (8) (ADiPS-F-ADT)

[0286] 디옥산 (30 cm³) 중 에틸닐알릴다이소프로필실란 (4) (3.00 g, 16.64 mmol) 용액에, hexan (6.66 cm³, 16.65 mmol) 중 2.5M n-BuLi 를 10 분에 걸쳐 0 °C 에서 적가하였다. 냉각 욕을 제거하고 반응물을 30 분 동안 23 °C 에서 교반하여 무색의 맑은 용액을 수득하였다. 2,8-디플루오로안트라디티오펜-5,11-디온 (6) (1.95 g, 5.47 mmol) 을 리튬 아세틸리드 용액에 한번에 첨가하고 반응 혼합물을 16 시간 동안 23 °C 에서 교반하고, 이어서 23 °C 로 냉각하기 전에 추가의 1 시간 동안 60 °C 에서 교반하였다. 빙냉 5% HCl (14 cm³) 의 혼합물을 첨가하였다. 유기 층을 분리하고, 물로 세척하면서 수성 층을 디에틸 에테르 (20 cm³) 로 추출하였다. 결합된 유기 추출물을 진공 하에 농축시켰다. 미정제 생성물을 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고 (용리액: 디클로로메탄: 석유 에테르 40-60; 1:1) 이어서 석유 에테르 80-100 로부터 재결정화하여 회백색 니들로서 생성물 (7) 을 수득하였다 (2.11 g, 55%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) =

1.03 (s, 14H), 1.68 (dt, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 2H), 3.15 (t, 이성질체에 의
해 야기됨, 1H), 4.80-4.93 (m, 2H), 5.72-5.87 (m, 1H), 6.77 (d, $J = 2.2$ Hz,
1H), 8.39 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 8.45 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H).

[0287]

[0288]

생성물 (7) (2.11g, 2.94 mmol) 을 THF (20 cm^3) 에 용해시키고 2.5N HCl (8 cm^3) 중 주석 클로라이드 용액을 교
반 하에 첨가하였다. 23 $^\circ\text{C}$ 에서 반응 혼합물을 30 분 동안 강하게 교반하였다. 메탄올 (50 cm^3) 을 첨가
하고 고체를 여과에 의해 수집하였다. 고체를 부타논-이소프로판올 (1:2) 로부터 재결정화하여 적색 결정으
로서 생성물 (8) 을 수득하였다 (1.94 g, 97%). M.p.: = 202.9 $^\circ\text{C}$ (DSC).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300

MHz): δ (ppm) = 1.29 (s, 14H), 1.95 (dt, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 2H),
5.01-5.18 (m, 2H), 6.02-6.16 (m, 1H), 6.80 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 8.87 (s,
1H), 8.96 (s, 1H).

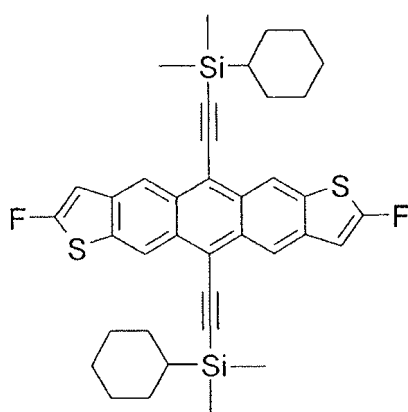
[0289]

[0290]

실시예 2

[0291]

2,8-디플루오로-5,11-비스(시클로헥실디메틸실릴에틸닐)안트라디티오펜 (cHDMS-F-ADT)



[0292]

[0293]

에티닐시클로헥실디메틸실란

[0294]

20 $^\circ\text{C}$ 에서 에티닐마그네슘 브로마이드 (THF 중 0.5M, 67 cm^3) 의 교반된 황색 용액에, 시클로헥실디메틸클로로
실란 (3.95 g) 을 적가하였다. 용액을 20 $^\circ\text{C}$ 에서 45 분 동안 교반하고 추가의 15 분 동안 50 $^\circ\text{C}$ 에서 교반
하였다. 반응 혼합물의 용매를 진공 하 증발시켜 농후 황색 슬러리를 수득하였다. 3% HCl-얼음 혼합물
(50 cm^3) 을 한번에 첨가하고 혼합물을 5 분 동안 교반하였다. 유기 부분을 디에틸 에테르 (2 x 20 cm^3) 로
채취하고 황산 마그네슘 상에서 건조시켰다. 에테르 용액을 농축하고 황색 오일 잔사를 130-135 $^\circ\text{C}$ (25
mBar) 에서 진공 증류하여 생성물을 무색 액체 (2.99 g, 80%) 로서 수득하였다. GCMS: 166 [M^+].

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.12 (s, 6H), 0.67 (m, 1H), 1.21 (m,
5H), 1.75 (m, 5H), 2.36 (s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ (ppm) = -3.9,
25.3, 26.8, 27.0, 27.8, 88.8, 93.6.

[0295]

[0296]

2,8-디플루오로-5,11-비스(시클로헥실디메틸실릴에틸닐)안트라디티오펜 (cHDMS-F-ADT)

[0297]

무수 디옥산 (30 cm^3) 중 에티닐시클로헥실디메틸실란 (2.90 g, 98%, 17.17 mmol) 의 용액에, 0 $^\circ\text{C}$ 에서 헥산
(6.9 cm^3 , 17.25 mmol) 중 2.5M n-BuLi 을 10 분에 걸쳐 적가하였다. 냉각 욕을 제거하고 헤팅액을 추가의
30 분 동안 20 $^\circ\text{C}$ 에서 교반하였다. 2,8-디플루오로안트라디티오펜-5,11-디온 (6) (2.04 g, 5.72 mmol) 을
한번에 고체로서 첨가하고 혼합물을 2 시간 동안 20 $^\circ\text{C}$ 에서 교반하였다. 용액을 오일욕에서 가열시키고 추
가의 2 시간 동안 60 $^\circ\text{C}$ 에서 교반하고 이어서 빙욕으로 0 $^\circ\text{C}$ 로 냉각시켰다. 빙냉 1% HCl (ca. 50 cm^3) 을
신속히 첨가하였다. 혼합물을 5 분 동안 교반하였다. 유기 층을 분리하고 물로 세척하였다. 수성
층을 디에틸 에테르로 1회 추출하였다 (20 cm^3). 결합된 유기 용액을 진공 증발에 의해 용매 건조시켰다.

이어서, 오일성 잔사를 실리카 겔 상에서 플래시 컬럼처리 (2:1 DCM/석유 에테르 40-60) 하여 디올 중간체 (2.0 g) 를 수득하였다.

¹H-NMR

(CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 0.11 (m, 6H), 0.69 (m, 1H), 1.17 (m, 5H), 1.68 (m, 5H), 3.33 (t, 이성질체에 의해 야기됨, 1H), 6.78 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.42 (s, 1H).

[0298]

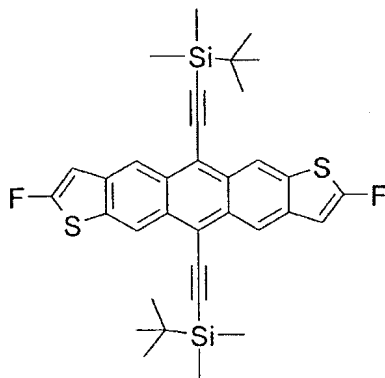
[0299] 디올 중간체를 THF (20 cm³) 에 용해시키고 2.5N HCl (8 cm) 중 염화주석(II) (2.20 g) 용액을 교반 하에 적가 하였다. 혼합물을 20 °C 에서 30 분 동안 강하게 교반하였다. 메탄올 (50 cm³) 을 첨가하고 현탁액을 흡인 여과하여 적색 결정을 수득하였다 (2.00g). 결정을 클로로포름 (50 cm³)-MEK (20 cm³) 으로부터 재결정화하여 cHDMS-F-ADT 를 수득하였다 (1.64 g, 2 단계에 대해 44%). M.p.: 197.6 °C (DSC).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 0.39 (s, 6H), 0.96 (m, 1H), 1.37 (m, 5H), 1.90 (m, 3H), 1.98 (m, 2H), 6.81 (s, 1H), 8.83 (s, 1H), 8.92 (s, 1H).

[0300]

[0301] 실시예 3

[0302] 2,8-디플루오로-5,11-비스(tert-부틸디메틸실릴에티닐)안트라디티오펜 (tBDMS-F-ADT)



[0303]

[0304] 무수 디옥산 (25 cm³) 중 (tert-부틸디메틸실릴)아세틸렌 (2.10 g, 15 mmol) 용액에, 0 °C 에서 헥산 (6.0 cm³, 15.0 mmol) 중 2.5M n-BuLi 을 5 분에 걸쳐 적가하였다. 냉각 욕을 제거하고 현탁액을 추가의 30 분 동안 20 °C 에서 교반하였다. 2,8-디플루오로안트라디티오펜-5,11-디온 (6) (1.78 g, 5.0 mmol) 을 한번에 첨가하고 혼합물을 20°C 에서 3 시간 동안 교반하였다. 현탁액을 오일욕에서 가열시키고 추가의 1 시간 동안 100°C 에서 교반하고, 이어서 20 °C 로 냉각시켰다. 빙냉 2% HCl (25 cm³) 을 신속히 첨가하고 혼합물을 ca. 5 분 동안 교반하였다. 유기 층을 분리하고 물로 세척하였다. 수성 층을 디에틸 에테르로 1회 (20 cm³) 추출하였다. 결합된 유기 용액을 진공 증발에 의해 용매 건조시켰다. 오일성 잔사를 실리카 상에서 플래시 컬럼처리하고 1:2 DCM/석유 에테르 40-60 로 우선 용리하여 디올 중간체의 첫번째 이성질체를 수득하고, 석유 에테르 80-100 로부터 재결정화하여 오레니색 결정을 수득하였다 (1.95 g). 용리액을 DCM 으로 변경하여 적색이 감도는 농후 오일로서 컬럼으로부터 제 2 이성질체를 세척 제거하였다.

[0305] 제 1 디올 이성질체의 결정을 THF (20 cm³) 에 용해시키고 2.5N HCl (6 cm³) 중 SnCl₂ (1.90 g) 용액을 첨가하고 진한 적색 용액을 20°C 에서 10 분 동안 교반하여 적색 현탁액을 수득하였다. 메탄올 (ca. 50 cm³) 을 첨가하고 현탁액을 흡인 여과하여 장미-적색 결정형 고체를 수득하였다 (1.82 g). 제 2 이성질체 미정제 고체를 제 1 이성질체와 동일한 방식으로 처리하여 적색 결정의 또다른 배치를 수득하였다 (0.59 g). NMR 스펙트럼은, 둘 모두의 고체가 질적으로 동등함을 나타냈다. 고체를 결합하고 시클로헥산으로 용리된 실리카 상에서 플래시 크로마토그래피하여 정제하고 이어서 부타논-이소프로판올 혼합물로부터 재결정화하여 적색 결정으로서 순수한 tBDMS-F-ADT 를 수득하였다 (2.21g, 80%). M.p.: 303 °C (DSC).

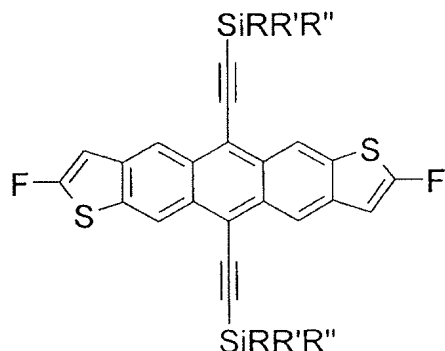
¹H-NMR (CDCl₃,

300 MHz): δ (ppm) = 0.41 (s, 6H), 1.17 (s, 9H), 6.81 (s, 1H), 8.83 (s, 1H), 8.90 (s, 1H).

[0306]

[0307] 추가 실시예 (4-14) 를 또한 유사하게 합성하고 표 4 에 요약하였다.

[0308] 표 4. 2,8-디플루오로-5,11-비스(실릴에티닐)안트라디티오펜의 예



[0309]

실시예	R	R'	R''	개시 m.p. (°C)
1	이소프로필	이소프로필	알릴	198
2	메틸	메틸	시클로헥실	183
3	메틸	메틸	<i>t</i> -부틸	303
4	알릴	에틸	에틸	176
5	에틸	에틸	2-부틸	166
6	이소프로필	이소프로필	페닐	175
7	메틸	페닐	비닐	226
8	메틸	메틸	벤질	205
9	에틸	이소프로필	이소프로필	220
10	에틸	에틸	이소프로필	193
11	페닐	페닐	비닐	247
12	에틸	에틸	시클로펜틸	177
13	에틸	에틸	시클로헥실	125
14	에틸	에틸	<i>t</i> -부틸	234

[0310]

[0311] 실시예 4

[0312] 2,8-디플루오로-5,11-비스(알릴디에틸실릴에티닐)안트라디티오펜

[0313] 순수한 생성물을 시클로헥산으로 용리된 실리카 상에서 플래시 크로마토그래피로 정제 후 적색 결정으로서 수득하였다. 수율은 24% 였다. Mp: 176 °C (개시, DSC).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 0.93 (dq, J = 8.0 Hz, 4H), 1.24 (t, J = 8.1 Hz, 6H), 1.94 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 5.02-5.16 (m, 2H), 5.98-6.12 (m, 1H), 6.82 (d, J = 2.5 Hz, 1H); 8.84 (s, 1H), 8.93 (s, 1H).

[0314]

[0315] 실시예 5

[0316] 2,8-디플루오로-5,11-비스(2-부틸 디에틸실릴에티닐)안트라디티오펜

[0317] 시클로헥산으로 용래된 실리카 상에서 플래시 크로마토그래피로 정제 후 적색-오렌지색 결정으로서 순수 생성물을 수득하였다. 수율은 62% 였다. Mp: 166 °C (개시, DSC).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.92 (m, 4H), 1.12 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 1.25 (t, J = 8.5 Hz, 9H), 1.39-1.52 (m, 1H), 1.81-1.95 (m, 1H), 6.81 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.86 (s, 1H), 8.94 (s, 1H).

[0318]

실시예 6

[0319]

2,8-디플루오로-5,11-비스(다이소프로필페닐실릴에틸닐)안트라디티오펜

[0320]

따뜻한 시클로헥산으로 용리된 실리카 상에서 플래시 크로마토그래피로 정제한 후 적색 결정으로서 순수한 생성물을 수득하였다. 수율은 68% 였다. 시클로헥산으로부터 성장시킨 적색 프리즘으로부터 X-Ray 결정 구조를 수득하였다. Mp: 175 °C (개시, DSC).

[0321]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300

MHz): δ (ppm) = 1.22 (d, J = 7.3 Hz, 6H), 1.33 (d, J = 7.3 Hz, 6H), 1.49-1.59 (m, 2H), 6.80 (s, 1H), 7.48 (m, 3H), 7.85 (m, 2H), 8.96 (s, 1H), 9.03 (s, 1H).

[0322]

실시예 7

[0323]

2,8-디플루오로-5,11-비스(메틸페닐비닐실릴에틸닐)안트라디티오펜

[0324]

클로로포름 2-부타논 혼합물로부터 재결정화 후 적색 결정으로서 순수 생성물을 수득하였다. 수율은 21% 였다. Mp: 226 °C (개시, DSC).

[0325]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.79 (s, 3H), 6.17 (dm, J = 19.9 Hz, 1H), 6.31 (dm, J = 14.5 Hz, 1H), 6.51 (dd, J_1 = 19.8 Hz, J_2 = 14.5 Hz, 1H), 6.76 (s, 1H), 7.50 (m, 3H), 7.87 (m, 2H), 8.79 (m, 1H), 8.88 (m, 1H).

[0326]

실시예 8

[0327]

2,8-디플루오로-5,11-비스(벤질디메틸실릴에틸닐)안트라디티오펜

[0328]

3:1 시클로헥산-클로로포름 혼합물로 용리된 실리카 상에서 플래시-크로마토그래피에 의해 정제한 후 어두운-적색 결정으로서 순수 생성물을 수득하고, 이어서 2-부타논으로부터 재결정화하였다. 수율은 34% 였다. Mp: 205 °C (개시, DSC).

[0329]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) =

0.46 (t, 6H), 2.46 (s, 2H), 6.80 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 7.19-7.36 (m, 5H), 8.67 (s, 1H), 8.73 (s, 1H).

[0330]

실시예 9

[0331]

2,8-디플루오로-5,11-비스(에틸다이소프로필실릴에틸닐)안트라디티오펜

[0332]

시클로헥산으로 용래된 실리카 상에서 플래시-크로마토그래피에 의해 정제 후 오렌지-적색 결정으로서 순수 생성물을 47% 수율로 수득하고, 이어서 시클로헥산-에탄올 혼합물로부터 재결정화하였다. Mp: 220 °C (개시, DSC).

[0333]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.92 (q, J = 7.9

Hz, 2H), 1.28 (m, 17H), 6.80 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.88 (s, 1H), 8.95 (s, 1H).

[0334]

실시예 10

[0335]

2,8-디플루오로-5,11-비스(디에틸이소프로필실릴에틸닐)안트라디티오펜

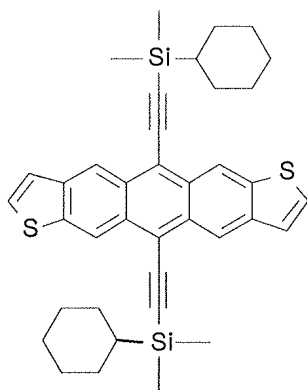
[0336]

석유 에테르 (40-60°C)-디클로로메탄 10:1 혼합물로 용리된 실리카 상에서 플래시-크로마토그래피에 의해 정제 후 65% 수율로 적색 결정으로서 순수 생성물을 수득하고, 이어서 2-부타논-에탄올로부터 재결정화하였다. Mp: 193 °C (개시, DSC).

[0337]

- [0338] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.81-0.90 (m, 4H), 1.19 (t, J = 7.8 Hz, 13H), 6.76 (d, J = 2.54 Hz, 1H), 8.82 (s, 1H), 8.89 (s, 1H).
- [0339] 실시예 11
- [0340] 2,8-디플루오로-5,11-비스(디페닐비닐실릴에티닐)안트라디티오펜
- [0341] 클로로포름 및 2-부타논 혼합물로부터 재결정화 후 19% 수율로 적색 결정으로서 순수 생성물을 수득하였다. Mp: 247 °C (DSC).
- [0342] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 6.21 (dm, J = 19.9 Hz, 1H), 6.43 (dm, J = 14.5 Hz, 1H), 6.70 (dd, J_1 = 19.9 Hz, J_2 = 14.4 Hz, 1H), 6.72 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.52 (m, 6H), 7.88 (m, 4H), 8.82 (s, 1H), 8.90 (s, 1H).
- [0343] 실시예 12
- [0344] 2,8-디플루오로-5,11-비스(시클로헥틸디에틸실릴에티닐)안트라디티오펜
- [0345] 실리카 (시클로헥산 용리액) 상에서 플래시-크로마토그래피에 의해 정제 후 34% 수율로 적색 플레이트로서 순수 생성물을 수득하고 시클로헥산으로부터 재결정화하였다. Mp: 177 °C (개시, DSC).
- [0346] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.91 (m, 4H), 1.23 (t, J = 7.8 Hz, 6H), 1.30 (m, 1H), 1.70 (m, 6H), 2.00 (m, 2H), 6.80 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.85 (s, 1H), 8.93 (s, 1H).
- [0347] 실시예 13
- [0348] 2,8-디플루오로-5,11-비스(시클로헥실디에틸실릴에티닐)안트라디티오펜
- [0349] 실리카 (10:1 밝은 석유 에테르-DCM 용리액) 상에서 플래시-크로마토그래피에 의해 67% 수율로 적색 플레이트로서 순수 생성물을 수득하고 2-부타논으로부터 재결정화하였다. Mp: 125 °C (개시, DSC).
- [0350] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.81-0.95 (m, 4H), 1.06 (m, 1H), 1.23 (t, J = 7.8 Hz, 6H), 1.34 (m, 3H), 1.46 (m, 2H), 1.84 (m, 3H), 1.99 (d, J = 13 Hz, 2H), 6.80 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.87 (s, 1H), 8.95 (s, 1H).
- [0351] 실시예 14
- [0352] 2,8-디플루오로-5,11-비스(*tert*-부틸디에틸실릴에티닐)안트라디티오펜
- [0353] 실리카 (시클로헥산 용리액) 상에서 플래시-크로마토그래피에 의한 정제 후 76% 수율로 적색 니들로서 순수 생성물을 수득하고 2-부타논-에탄올로부터 재결정화하였다. Mp: 234 °C (개시, DSC).
- [0354] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.92 (m, 4H), 1.19 (s, 9H), 1.29 (t, J = 7.9 Hz, 6H), 6.80 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.89 (s, 1H), 8.95 (s, 1H).
- [0355] 실시예 15

[0356] 5,11-비스(시클로헥실디메틸실릴에티닐)안트라디티오펜 (cHDMS-H-ADT)



[0357]

[0358] 디옥산 (10 cm³) 중 에티닐시클로헥실디메틸실란 (0.732 g, 4.401 mmol) 의 용액에, 0 °C 에서 질소 대기 하에서 *n*-BuLi (1.75 cm³, 헥산 중 2.5M, 4.375 mmol) 을 30 분에 걸쳐 적가하였다. 용액을 60 분 동안 실온에서 교반하였다. 안트라디티오펜-5,11-디온 (0.470 g, 1.467 mmol) 을 고체로서 한번에 첨가하고 혼합물을 50 °C 에서 1 시간 동안 가열시켰다. 생성되는 반응 혼합물을 20 °C 에서 18 시간 동안 교반하였다. 물 중 SnCl₂ (1.113 g) (6 cm³) 및 35% HCl (0.5 cm³) 용액을 반응 혼합물에 일부씩 첨가하고, 이를 암실에서 추가의 40 분 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 메탄올 (100 cm³) 에 붓고 침전물을 여과 제거하였다. 여과액을 진공 하 농축하고 실리카 겔 (용리액: 1:1 디에틸 에테르:석유 에테르 40-60) 상에서 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 생성되는 잔사를 메탄올로 분쇄하고 침전물을 여과 제거하고, 메탄올로 세척하고, 진공 하에 건조시켜 어두운 적색 고체를 수득하였다. MEK 로부터 2회 재결정화하여 생성물을 어두운 적색 니들로서 수득하였다 (0.430 g, 47%). M.p.: 208 °C (DSC).

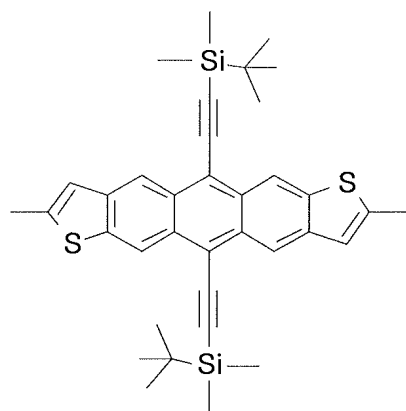
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):

δ (ppm) = 0.41 (s, 12H, 4CH₃) 0.92-1.03 (m, 2H, CH₂), 1.30-1.50 (bm, 10H, CH₂), 1.75-1.90 (bm, 6H, CH₂), 2.00-2.10 (bd, 4H, CH₂), 7.45-7.47 (d, J = 5.75 Hz 2H, ArH), 7.55-7.57 (dd, J = 5.70 Hz, 2H, ArH), 9.10 (s, 2H, ArH), 9.16 (s, 2H, ArH).

[0359]

[0360] 실시예 16

[0361] 2,8-디메틸-5,11-비스(tert-부틸디메틸실릴에티닐)안트라디티오펜 (tBDMS-Me-ADT)



[0362]

[0363] 0 °C 에서 디옥산 (30 cm³) 중 (tert-부틸디메틸실릴)아세틸렌 (1.812 g, 12.915 mmol) 의 용액에, *n*-BuLi (5.15 cm³, 헥산 중 2.5M, 12.875 mmol) 을 30 분에 걸쳐 적가하였다. 용액을 실온에서 60 분 동안 교반하였다. 2,8-디메틸안트라디티오펜-5,11-디온 (1.500 g, 4.305 mmol) 을 고체로서 한번에 첨가하고 혼합물을 1 시간 동안 50 °C 에서 가열시켰다. 생성되는 반응 혼합물을 20 °C 에서 17 시간 동안 교반하였다. 물 (18 cm³) 중 SnCl₂ (3.265 g) 및 35% HCl (1.5 cm³) 의 용액을 반응 혼합물에 일부씩 첨가하고, 이를 암실에서 추가의 40 분 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 메탄올 (250 cm³) 에 붓고 침전물을 여과 제거하였다. 여

과액을 진공 하 농축시키고 실리카 겔 (용리액: 시클로헥산) 상에서 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다.

생성되는 잔사를 메탄올로 분쇄하고 침전물을 여과 제거하고, 메탄올로 세척하고, 진공 하에 건조시켜 보라색 고체를 수득하였다. MEK 로부터 재결정화하여 보라색 니들로서 생성물을 수득하였다 (1.900 g, 74%).

M.p.: 240 °C (DSC).

¹H-NMR

(CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 0.41 (s, 12H, CH₃) 1.18 (s, 18H, CH₃), 2.64 (s, 6H, CH₃), 7.08 (s, 2H, ArH), 8.86 (s, 2H, ArH), 8.97 (s, 2H, ArH).

실시예 17: 트랜지스터 제작 및 측정

탐-게이트 박막 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET) 를 전기석판학적으로 규정된 Au 소스-드레인 전극을 이용하여 유리 기판 상에서 제작하였다. 화합물 실시예의 용액 (0.5-2.0 중량%) 을 드롭-캐스트 온탑 또는 스핀-코팅하였다. 다음으로, 플루오로중합체 유전체 물질 (D139) 을 꼭대기에 스핀-코팅하였다. 최종적으로 사진석판적으로 규정된 Au 게이트 전극을 침착시켰다. 트랜지스터 소자의 전기적 특징화를 컴퓨터 통제 얼라이언트 4155C 반도체 파라미터 분석기를 사용하여 주변 대기에서 수행하였다. 포화 체제에서 전자 수송체 이동도 (μ_{sat}) 를 화합물에 대해 계산하고 결과를 표 5 에 요약하였다. 전계-효과 이동도를 하기 방정식 (1) 을 사용하여 포화 체제 ($V_d > (V_g - V_0)$) 에서 계산하였다:

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

[식 중,

W 는 채널 폭이고,

L 은 채널 길이이고,

C_i 는 절연 층의 전기용량이고,

V_g 는 게이트 전압이고,

V₀ 는 턴-온 전압이고 (턴-온 전압 (V₀) 은 소스-드레인 전류의 개시로서 측정됨),

μ_{sat} 은 포화 체제에서 전하 수송체 이동도임].

[0375] 표 5. 탑-게이트 OFET 에서 실시예 화합물에 대한 이동도 (μ_{sat})

실시예	이동도 (μ_{sat}) / cm^2/Vs
1	0.5
2	0.6
3	4×10^{-3}
4	1.0
5	0.5
7	0.9
8	0.7
9	0.6
10	0.33
11	0.15
12	3×10^{-5}
14	0.5
15	0.4
16	0.06

[0376]