



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월25일  
(11) 등록번호 10-1942441  
(24) 등록일자 2019년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/00 (2006.01) C07D 495/04 (2006.01)  
H01L 51/05 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 51/0071 (2013.01)  
C07D 495/04 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-7033864(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2012년03월09일  
심사청구일자 2017년12월08일  
(85) 번역문제출일자 2017년11월22일  
(65) 공개번호 10-2017-0132356  
(43) 공개일자 2017년12월01일  
(62) 원출원 특허 10-2015-7031224  
원출원일자(국제) 2012년03월09일  
심사청구일자 2016년11월29일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/056184  
(87) 국제공개번호 WO 2012/121393  
국제공개일자 2012년09월13일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2011-053642 2011년03월10일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2009057360 A\*  
JP2010087405 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
고쿠리츠다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸  
일본국 토쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1  
다아이씨 가부시끼가이샤  
일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3초메  
35-58  
(72) 발명자  
한나 준이치  
일본국 152-8550 토쿄 메구로쿠 오오카야마  
2-12-1 고쿠리츠다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸  
내  
고보리 타케오  
일본국 152-8550 토쿄 메구로쿠 오오카야마  
2-12-1 고쿠리츠다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸  
내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
석혜선, 김용인

전체 청구항 수 : 총 9 항

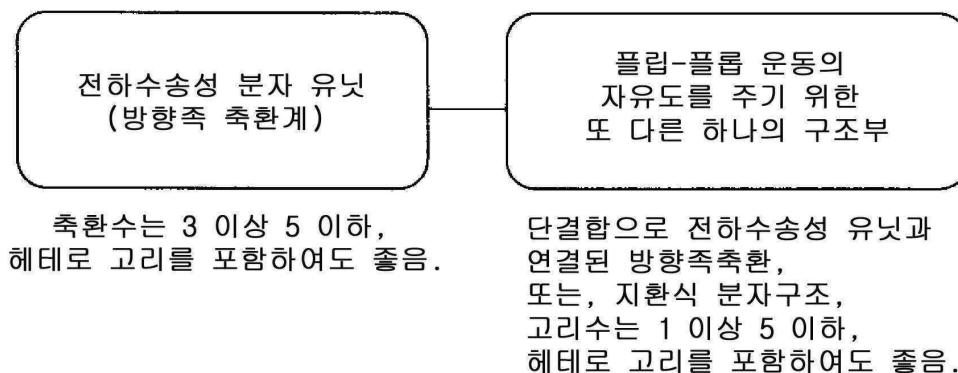
심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 유기반도체 재료

(57) 요약

본 발명은 액정성뿐만 아니라 높은 전자성 이동도도 나타내는 유기반도체 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 방향족 축환계의 구조를 가지는 전하수송성 분자 유닛 A와; 이 유닛과 단결합으로 연결된 고리형상 구조 유닛 B를 적어도 가지며, 또한, 상기 유닛 A와, 유닛 B의 적어도 한쪽에, 유닛 C의 측쇄를 가지는 유기반도체 재료이며, 이 유기반도체 재료는 N상, SmA상 및 SmC상 이외의 액정상을 나타내는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01L 51/0052* (2013.01)

*H01L 51/0068* (2013.01)

*H01L 51/0072* (2013.01)

*H01L 51/0073* (2013.01)

*H01L 51/0074* (2013.01)

*H01L 51/0076* (2013.01)

*H01L 51/05* (2013.01)

(72) 발명자

**우스이 타카유키**

일본국 152-8550 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1  
고쿠리츠다이가쿠호진 도쿄고교 다이가꾸 내

**다카야시킴 유키코**

일본국 152-8550 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1  
고쿠리츠다이가쿠호진 도쿄고교 다이가꾸 내

**이이노 히로아키**

일본국 152-8550 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1  
고쿠리츠다이가쿠호진 도쿄고교 다이가꾸 내

**오노 아키라**

일본국 152-8550 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1  
고쿠리츠다이가쿠호진 도쿄고교 다이가꾸 내



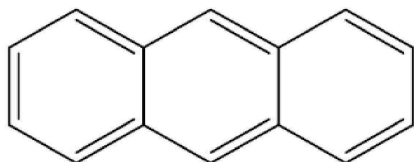
## 명세서

### 청구범위

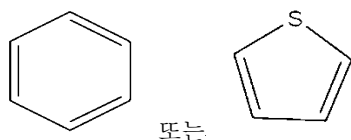
#### 청구항 1

방향족 축환계의 구조를 가지는 전하수송성 분자 유닛 A와; 이 유닛과 단결합으로 연결된 방향족 고리형상 구조 유닛 B를 가지고, 또한, 상기 유닛 B에 측쇄로서 유닛 C를 가지는 유기반도체 재료로서;

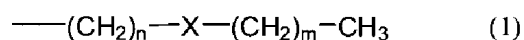
상기 전하수송성 분자 유닛 A가 하기 식으로 나타나는 기이며,



상기 고리형상 구조 유닛 B가 하기 식으로 나타나는 기이고,



상기 유닛 C가, 탄소수 2~20의 탄화수소, 또는 일반식 (1)로 나타나는 기이며,



(식 중, X는 S, O 또는 NH를 나타내고, m은 0~17의 정수, n은 2이상의 정수임)

상기 유닛 A에 결합하는 기는 상기 유닛 B만이고, 상기 유닛 B에 결합하는 기는 상기 유닛 A와 상기 유닛 C만이며, 상기 유닛 C에 결합하는 기는 상기 유닛 B만이고,

이 재료가 SmB, SmBcryst, SmI, SmF, SmG, SmE, SmJ, SmK, 및 SmH로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 액정상을 나타내는 것을 특징으로 하는 유기반도체 재료.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기반도체 재료를 결정상으로부터 온도상승시켰을 때, 상기 SmB, SmBcryst, SmI, SmF, SmG, SmE, SmJ, SmK, 및 SmH로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 액정상이, 결정상에 인접하여 나타나는 유기반도체 재료.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 유기반도체 재료가, 온도하강 과정에 있어서, SmB, SmBcryst, SmI, SmF, SmG, SmE, SmJ, SmK, 및 SmH로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 액정상의 출현에 앞서, N상, SmA상 및 SmC상 중에서 선택된 어느 하나의 상이 출현하는 유기반도체 재료.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

전자이동도, 정공이동도 또는 전계 효과 트랜지스터 특성으로부터 구해진 어느 하나의 이동도가 0.1cm<sup>2</sup>/Vs 이상인 유기반도체 재료.

## 청구항 5

제 1 항에 있어서,

액정상의 출현 온도영역이, 온도하강 과정과 온도상승 과정에서 비대칭이 되는 유기반도체 재료.

## 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 유기반도체 재료와 전기적으로 접촉하여 사용되어야 할 전극물질과, 그 유기반도체 재료와의 일함수의 차이가 1eV 이하인 유기반도체 재료.

## 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 전극물질이, 은, 알루미늄, 금, 칼슘, 크롬, 구리, 마그네슘, 몰리브덴, 백금, 인듐주석 산화물, 또는 산화아연으로부터 선택되는 어느 하나인 유기반도체 재료.

## 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 유기반도체 재료를 이용하여 이루어지는 유기반도체 디바이스.

## 청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 유기반도체 재료를 유기반도체층으로서 이용하는 유기 트랜지스터.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 다양한 디바이스(예를 들어, 유기전자 디바이스)에 적합하게 사용 가능한 유기반도체 재료에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 액정성을 가지는 유기반도체 재료에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 정공이나 전자에 의한 전자적인 전하의 수송이 가능한 유기물질은 유기반도체로서 이용할 수 있고, 복사기 감광체나 광센서, 유기EL소자, 유기 트랜지스터, 유기태양전지, 유기 메모리 소자 등의 유기전자 소자의 재료로서 이용할 수 있다.

[0003] 이러한 재료의 이용형태는, 아모퍼스 박막 또는 다결정박막이 일반적이다. 한편, 최근에 종래에는 이온 전도성으로 생각되어 온 액정물질의 액정상에 있어서 아모퍼스 유기반도체를 훨씬 상회하는 높은 이동도를 나타내는 전자성 전도가 발견되어, 액정상을 유기반도체로서 사용 가능하다는 것이 명확하게 되었다.

[0004] 액정물질은 자기조직적으로 배향된 분자응집상(액정상)을 형성하는 높은 이동도( $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs} \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )를 나타내는 새로운 형태의 유기반도체로서 위치가 정해진다. 또한, 액정물질은 도메인 경계면이나 디스클리네이션(disclination) 등의 액정에 특유의 배향 결함은 전기적으로 활성인 준위를 형성하기 어렵다는 특징을 가지는 등, 종래의 아모퍼스 유기반도체 재료나 결정성 유기반도체 재료에는 보이지 않는 뛰어난 특성을 가지는 것이 명확하게 되어 있다. 실제로 액정상을 유기반도체로서 광센서, 전자사진 감광체, 유기EL소자, 유기 트랜지스터, 유기태양전지 등의 전자소자의 시작(試作)이 이루어지고 있다.

[0005] 액정물질은 액정상에 있어서 일반적으로 비액정물질에서는 곤란한 분자배향의 제어가 쉽게 가능하다는 큰 특징을 가진다. 예를 들어, 막대형상 액정물질에서는 액정 셀 등과 같이 2개의 기재 사이에 액정물질을 주입한 경우, 액정상 온도에서는 일반적으로 액정분자는 분자장축을 기재 표면에 대하여 누운 상태로 쉽게 배향하고, 또한 액정물질을 기재에 도포한 경우에는 분자장축을 기재 표면에 대하여 선 상태로 쉽게 배향하는 경향을 가진다. 이것을 이용하면, 액정상 온도로 배향하고 있는 액정의 박막을 온도를 낮추고 결정상으로 상전이함으로써, 액정상뿐만 아니라 결정상에 있어서도 분자배향을 제어한 박막(결정박막)을 쉽게 제작할 수 있다. 이것은 일반

적인 비액정성 유기물에서는 실현이 곤란하다.

- [0006] 이와 같은 특징을 살려서 액정물질의 액정박막(액정상 상태의 박막)을 결정박막을 형성할 때의 전구체로서 이용함으로써, 결정성이나 평탄성에 뛰어난 결정박막을 제작할 수 있다는 것이 명확하게 되어 있다.
- [0007] 이에 따르면, 액정상 온도에서 액정막의 형성을 행하고, 그것을 결정화 온도로 냉각하면, 균일하고 표면의 평탄성에 뛰어난 막이 얻어진다고 하는 것이다. 이와 같이, 액정물질은 액정박막뿐만 아니라 결정박막으로서도 유기반도체 재료로서 전자소자로 응용할 수 있다는 점에서, 유기반도체로서 자유도가 높은 재료라고 할 수 있다(예를 들어, 비특허문헌 1: Advanced Materials, 전자판, 25 FEB 2011, DOI:10.1002/adma.201004474).
- [0008] 하지만, 액정물질을 유기반도체로서 이용하는 경우에는, 높은 전자 이동도를 나타내는 액정물질을 얻는 것이 필수이다. 이러한 점에서 유기반도체로서 높은 전하이동도를 나타내는 물질을 얻으려고 하여도 어떠한 물질을 합성하면 좋은지가 문제가 된다.
- [0009] 종래부터 이때까지 액정물질로는 다양한 재료가 합성되어 있기는 하지만, 그 대상을 광학적 이방성을 이용한 표시소자를 위한 표시재료에 이용하기 위한 네마틱 액정에 거의 한정되어 있었으므로, 액정물질을 유기반도체로서 이용하는 경우에 적합한 액정물질의 분자 설계의 지침, 즉 어떠한 사상에 근거하여 액정물질을 합성하면 좋은지는, 지금까지 명확하지 않았다.
- [0010] 따라서, 종래에는 높은 전하이동도를 나타내는 신규 액정물질을 합성하고자 하는 경우, 기본적으로 방향족환을 포함하는 코어 구조와 탄화수소쇄를 조합하여, 목표로 하는 화학 구조를 선택하고 합성하여 그 액정상을 조사하는, 시행착오에 의하여 행하는 것 이외에 방법이 없었다. 또한, 높은 이동도를 나타내는 유기반도체로서 어울리는 구조를 설계하는 점에 있어서도, 지금까지 유용한 지침이 주어져 있지 않아, 재료의 개발에 있어서 큰 문제가 있었다.
- [0011] **선행기술문헌**
- [0012] (비특허문헌)
- [0013] 비특허문헌 1: Advanced Materials, 전자판, 25 FEB 2011, DOI:10.1002/adma.201004474

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은, 상기한 종래기술의 결점을 해소하고, 액정성뿐만 아니라, 높은 전자 이동도도 나타내는 유기반도체 재료를 제공하는 데에 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자는 예의 연구의 결과, 특정한 전하수송성 분자 유닛 A와, 그 유닛과 단결합으로 연결된 고리형상 구조 유닛 B를 적어도 가지는 재료가, 상기 유기반도체 재료로서 매우 적합하다는 것을 발견하였다.
- [0016] 본 발명의 유기반도체 재료는 상기 지식에 근거하는 것으로, 보다 상세하게는, 방향족 축환계의 구조를 가지는 전하수송성 분자 유닛 A와, 그 유닛과 단결합으로 연결된 고리형상 구조 유닛 B를 적어도 가지며, 또한 상기 유닛 A와, 유닛 B의 적어도 한쪽에 측쇄로서 유닛 C를 가지는 유기반도체 재료로서,
- [0017] 그 재료가, N상, SmA상 및 SmC상 이외의 상을 나타내는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0018] 본 발명자의 지식에 따르면, 본 발명의 유기반도체 재료가 적합한 특성을 나타내는 이유는 다음과 같이 추정할 수 있다.
- [0019] 일반적으로, 액정물질에는 고분자 액정과 저분자 액정이 있는데, 고분자 액정의 경우는 액정상에 있어서는 일반적으로 점성이 높기 때문에 이온 전도는 일어나기 어려운 경향을 가진다. 한편, 저분자 액정의 경우는 이온화한 불순물이 존재하는 경우, 네마틱상(N상)이나 스멕틱A상(SmA상, 이하 마찬가지로 기재함)이나 SmC상 등의 액체성이 강한 저차(低次)의 액정상에서는, 이온 전도가 유기되는 경향이 있다. 여기에서 말하는 '이온화한 불순물'이란, 이온성의 불순물이 해리하여 생성한 이온이나 전하의 트랩이 될 수 있는 전기적으로 활성인 불순물(즉, HOMO 준위, LUMO 준위, 또는 그 양쪽 준위가 액정물질의 HOMO, LUMO 준위 사이에 준위를 가지는 불순물)이 광이온화나 전하의 포획에 의하여 생성된 이온화한 것을 말한다(예를 들어, M. Funahashi and J. Hanna, Impurity effect on charge carrier transport in smectic liquid crystals, Chem. Phys. Lett., 397, 319-323(2004),

H. Ahn, A. Ohno, and J. Hanna, Detection of Trace Amount of Impurity in Smectic Liquid Crystals, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 6A, 2005, pp. 3764-37687.을 참조).

[0020] 이 때문에, 유기반도체로서 저분자 액정물질을 액정박막으로서 이용하는 경우에는 상술한 분자배치의 질서성을 부여하지 않은 네마틱상, 분자응집층을 형성하는 스멕틱 액정물질에 있어서는, 분자층 내에 분자배치의 질서성을 부여하지 않은 SmA상이나 SmC상에서는 유동성이 높으므로, 이온 전도가 유기되기 쉬워, 유기반도체로서 이용할 때에 큰 문제가 된다. 이에 대하여, 분자층 내에 분자배치의 질서성을 가지는 'N상, SmA상 및 SmC상 이외의 액정상', 즉 고차(高次)의 스멕틱상(SmB, SmB<sub>cryst</sub>, SmI, SmF, SmE, SmJ, SmG, SmK, SmH 등)은, 이 점에서 이온 전도를 유기하기 어렵다는(유기반도체로서 이용할 때에 적합) 특징을 가지고 있다. 또한, 일반적으로 저차의 액정상에 비하여, 배향질서가 높기 때문에 높은 이동도를 나타낸다(H. Ahn, A. Ohno, and J. Hanna, "Impurity effects on charge carrier transport in various mesophases of smectic liquid crystal", J. Appl. Phys., 102, 093718(2007)을 참조).

[0021] 또한, 지금까지의 다양한 액정물질의 액정상에서의 전하수송 특성의 연구로부터, 동일한 코어 구조를 가지는 액정물질에 있어서는 스멕틱상 내의 분자배치의 질서성이 높은 고차의 액정상만큼 높은 이동도를 나타내는 것이 명확하게 되어 있고, 이온 전도의 제어뿐만 아니라, 높은 이동도를 실현하는 관점에서도 고차의 스멕틱상을 나타내는 액정물질이 유기반도체로서 유용하다.

[0022] 한편, 액정물질을 유기반도체로서 결정박막의 형태로 이용하는 경우, 결정상의 바로 위의 온도 영역에 있어서, 액체성이 강한 저차의 액정상(N상, SmA상이나 SmC상)이 출현하는 액정물질에서는, 그 액정상이 출현하는 온도 이상으로 소자가 가열된 경우, 유동성 때문에 소자가 열에 의하여 파괴되는 큰 문제점이 있다. 이에 대하여, 결정상의 바로 위의 온도 영역에 있어서, 분자층 내에 분자배치의 질서성을 가지는 고차의 스멕틱상을 발현하는 액정물질에서는, 액정온도로 소자가 가열된 경우라도, 유동성이 낮기 때문에 소자는 파괴되기 어려우므로, 액정물질의 결정박막을 유기반도체로서 전자소자에 응용할 때에도 고차의 액정상을 나타내는 액정물질이 필요하게 된다(단, 이 경우에 한정한다면, 액정상이 아니어도 준안정의 결정상을 나타내는 물질이어도 좋다). 바꿔말하면, 액정물질이 액체성이 강한 저차의 액정상(N상, SmA상이나 SmC상) 이외의 액정상을 나타내는 액정물질이나 준안정상을 나타내는 물질이라면 본 발명에 있어서 적합하게 사용할 수 있다.

[0023] 일반적으로, 복수의 액정상이나 중간상을 나타내는 물질에서는, 온도의 저하에 따라서 액정상의 분자배향이 질서화하므로, 온도가 높은 영역에 있어서 액정물질이 액체성이 강한 저차의 액정상(N상, SmA상이나 SmC상)이 나타나고, 가장 배향 질서가 높은 고차의 액정상이나 준안정의 결정상은, 결정상 온도에 인접한 온도 영역에서 발현하는 것이 잘 알려져 있다. 액정상 박막을 유기반도체 재료로서 이용하는 경우, 상술한 액체성이 강한 저차의 액정상 이외의 상이라면, 원리적으로 유기반도체로서 이용 가능하므로, 결정상에 인접한 온도영역에 출현하는 응집상이 액체성이 강한 저차의 액정상(N상, SmA상이나 SmC상)이 아니면 된다는 것이 된다. 액체성이 강한 저차의 액정상(N상, SmA상이나 SmC상)과 더불어 그 외의 고차의 액정상이 출현하는 액정물질에서는, 저차의 액정상에서는 액체성이 강하므로 분자배향의 제어가 고차의 액정상에 비하여 쉽기 때문에, 저차의 액정상으로 분자를 배향해 두고, 고차의 액정상으로 전이시킴으로써, 분자배향의 흔들림이나 배향결함이 적은 액정박막을 얻을 수 있으므로, 액정박막이나 결정박막의 고품질화를 기대할 수 있다.

### 발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 액정성뿐만 아니라 높은 전자이동도도 나타내는 유기반도체 재료가 제공된다.

### 도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에 관한 기본적인 개념의 일례를 나타내는 블록도이다.

도 2는 결정화에 따라 나타나는 검은 선 형상의 조직 내지는 조직(즉, 결정에 생긴 균열이나 틈)을 나타내는 편광현미경 사진의 일레이다(스케일은 가로변이 약 1mm).

도 3은 네마틱상에서의 전형적인 쉘리렌(schlieren) 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 일레이다.

도 4는 SmA, SmC상에 보이는 전형적인 팬-유사(Fan-like) 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 일레이다(스케일은 가로변이 약 250μm).

도 5는 화학식 9의 화합물에 대한 TOF 파형의 일례를 나타내는 그래프이다.

도 6은 화학식 9의 화합물에 대한 TOF 파형의 일례를 나타내는 그래프이다.

도 7은 화학식 10의 화합물에 대한 TOF 파형의 일례를 나타내는 그래프이다.

도 8은 화학식 20의 화합물에 대한 TOF 파형의 일례를 나타내는 그래프이다.

도 9는 화학식 28의 화합물에 대한 TOF 파형의 일례를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 있어서 형성된 TFT 디바이스의 일례를 나타내는 모식단면도이다. 도면 중에, (a)소스 전극, (b)드레인 전극, (c)유기반도체층, (d)게이트 절연막, (e)게이트 전극을 나타낸다.

도 11은 화학식 5의 화합물을 이용하여 제작한 트랜지스터의 전형적인 전도특성의 일례를 나타내는 그래프이다.

도 12는 화학식 6의 화합물을 이용하여 제작한 트랜지스터의 전형적인 전도특성의 일례를 나타내는 그래프이다.

도 13은 화학식 9의 화합물을 이용하여 제작한 트랜지스터의 전형적인 전도특성의 일례를 나타내는 그래프이다.

도 14는 화학식 20의 화합물을 이용하여 제작한 트랜지스터의 전형적인 전도특성의 일례를 나타내는 그래프이다.

도 15는 화학식 23의 화합물을 이용하여 제작한 트랜지스터의 전형적인 전도특성의 일례를 나타내는 그래프이다.

도 16은 화학식 31의 화합물을 이용하여 제작한 트랜지스터의 전형적인 전도특성의 일례를 나타내는 그래프이다.

도 17은 화학식 5의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도 영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 18은 화학식 6의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 19는 화학식 7의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 20은 화학식 8의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 21은 화학식 9의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 22는 화학식 10의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 23은 화학식 11의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 24는 화학식 12의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 25는 화학식 13의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 26은 화학식 15의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 27은 화학식 19의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 28은 화학식 20의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 29는 화학식 21의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.





도 53은 화학식 62의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 54는 화학식 63의 화합물에 대한 (a)실온에서의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예, 및 (b)결정상에 인접하는 높은 온도영역의 상의 편광현미경 텍스처를 나타내는 편광현미경 사진의 예이다.

도 55는 실시예에서 제작한 FET를 소정의 온도(가로축에 기재)로 5분, 열스트레스를 부여한 후, 실온까지 되돌리고, FET특성을 측정하여, 이동도(세로축)를 구한 결과를 플롯한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 필요에 따라서 도면을 참조하면서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 기재에 있어서 양비를 나타내는 '부' 및 '%'는 특별히 거절되지 않는 이상 질량기준으로 한다.

[0027] (유기반도체 재료)

[0028] 본 발명의 유기반도체 재료는, 방향족 축환계의 구조를 가지는 전하수송성 분자 유닛 A와, 이 유닛과 단결합으로 연결된 고리형상 구조 유닛 B를 적어도 가지고, 또한 상기 유닛 A와, 유닛 B의 적어도 한쪽에 지방족계의 측쇄를 가지는 유기반도체 재료이다. 본 발명의 유기반도체 재료는 N상, SmA상 및 SmC상 이외의 액정상을 나타내는 것이 특징이다.

[0029] (소정의 액정상)

[0030] 본 발명에 있어서 상기한 'N상, SmA상 및 SmC상 이외의 액정상'은, SmB, SmBcryst, SmI, SmF, SmE, SmJ, SmG, SmK 및 SmH로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 액정상인 것이 바람직하다. 이 이유는, 본 발명에 관한 액정물질을 액정상으로 유기반도체로서 이용하는 경우, 이미 서술한 바와 같이, 이들의 액정상은 유동성이 적으므로 이온 전도를 유기하기 어렵고, 또한 분자배향 질서가 높기 때문에 액정상에 있어서 높은 이동도를 기대할 수 있기 때문이다. 그리고, 본 발명에 관한 액정물질을 결정상으로 유기반도체로서 이용하는 경우에는, 이들 액정상은 N상, SmA상 및 SmC상에 비하여 유동성이 적기 때문에, 온도의 상승에 따라 액정상으로 전이한 경우에도 소자의 파괴가 일어나기 어렵기 때문이다. 액정상의 발현이 온도 하강 과정에 있어서만 보이는 경우에는, 일단 결정화하면 결정온도 영역이 확대되므로, 결정상으로 응용하는 경우에 적합하다. 본 발명에서는 온도 하강 과정에 있어서 'N상, SmA상 및 SmC상 이외의 상'이, SmBcryst, SmE, SmF, SmI, SmJ, SmG, SmK 또는 SmH인 것을 특징으로 한다.

[0031] 더욱이, 이 'SmA상 및 SmC상 이외의 액정상' 중, 보다 고차의 Sm상인 SmE, SmG가 상기 유기반도체 재료를 결정상으로부터 온도 상승시켰을 때에 액정상에 인접한 온도 영역에서 나타나는 액정상으로서 특히 바람직하다. 또한, 액체성이 강한 저차의 액정상(N상, SmA상이나 SmC상)과 더불어 그 이외의 고차의 액정상이 출현하는 액정물질에서는, 저차의 액정상에서는 액체성이 강하므로 분자배향의 제어가 고차의 액정상에 비하여 쉬우므로, 저차의 액정상으로 분자를 미리 배향시켜 두고, 고차의 액정상으로 전이시킴으로써, 분자 배향의 흔들림이나 배향 결함이 적은 액정박막을 얻을 수 있으므로, 액정박막이나 결정박막의 고품질화를 실현할 수 있다.

[0032] 액정물질을 유기반도체로서 이용하는 경우, 그것을 이용한 디바이스에 요구되는 동작온도는 통상 -20℃~80℃이므로, 본 발명에서는 'N상, SmA상 및 SmC상 이외의 상'이 출현하는 온도영역이 -20℃ 이상인 것이 요구된다. 또한, 본 발명에 관한 액정물질을 결정상에 있어서 유기반도체로서 이용하는 경우, 액정상태의 박막(액정박막)을 결정박막의 제작의 전구체로서 이용하는 것이 그 고품질화에 유효하다. 이 때문에, 프로세스의 간편함이나 기재의 선택의 용이성을 고려하면, 액정물질의 액정상이 출현하는 온도는 200℃ 이하가 바람직하다.

[0033] (적합한 전하수송성 분자 유닛 A)

[0034] 유기반도체에 있어서는 전하수송에 관여하는 전자부위는 방향족 등으로 이루어지는 공액  $\pi$  전자계 유닛으로, 일반적으로는 공액  $\pi$  전자계의 크기가 클수록 전하수송에는 유리하지만,  $\pi$  전자계의 크기가 크면, 유기용매에 대한 용해도가 저하되고, 또한 고용점이 되므로, 합성 시 또는 유기반도체로서 이용시의 프로세스가 어려워지는 문제가 있다. 이 때문에, 전하수송성 분자 유닛의 축환수는 3 이상 5 이하인 것이 바람직하다. 전하수송성 분자 유닛 A는 헥테로 고리를 포함하여도 좋다. 이 축환을 구성하는 각각의 고리의 탄소수는 합성의 편의성으로부터 5~6개(즉, 5원환~6원환)인 것이 바람직하다.

[0035] 전하수송성 분자 유닛 A를 구성하는 헥테로 고리도, 5원환~6원환인 것이 바람직하다. 헥테로 고리의 수는, 특별히 제한되지 않지만, 이하와 같은 수인 것이 바람직하다.

[0036]	<유닛 A의 고리수>	<헤테로 고리의 수>
[0037]	3개	1개
[0038]	4개	1~2개
[0039]	5개	1~3개(특히 1~2개)

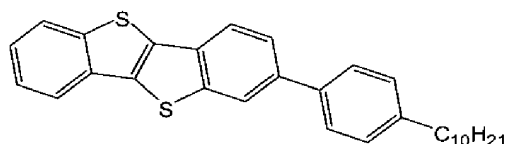
[0040] 고차의 액정상의 발현을 목표로 하는 관점으로부터 유닛 A를 구성하는 화합물을 선택하는 경우, 그 용점을 기준으로 할 수 있다. 용점은 그 화합물의 응집 에너지의 기준을 주기 때문이다. 용점이 높은 화합물은 응집시의 분자간의 상호작용이 강한 것을 의미하고, 결정화하기 쉬운 것에도 대응하며, 고차의 액정상의 발현을 유기하는 데에 적합하다. 따라서, 유닛 A를 구성하는 화합물(유닛 B 및 유닛 C의 결합이 없다고 한 경우에 구성되는 화합물)의 용점은, 120℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 150℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 180℃ 이상, 특히 바람직하게는 200℃ 이상이다. 용점이 120℃ 이하이면 저차의 액정상의 발현이 일어나기 쉬워 바람직하지 않다.

[0041] 상기 유닛 A를 구성하는 화합물에 대하여, 다음에 실례로 구체적으로 설명한다.

[0042] 대상으로 하는 화합물이 (화합물 22)인 경우, 여기에서 문제로 하는 유닛 A를 구성하는 화합물은, 유닛 B와의 단결합을 배제하고, 그 단결합하고 있던 이하의 유닛 A의 위치에 수소원자가 치환된 하기 화합물이 된다.

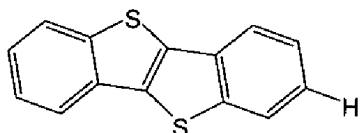
[0043] (화합물 22)

[0044] [화학식 1]



[0045]

[0046] [화학식 2]



[0047]

[0048] 즉, 본 예에서는 유닛 A를 구성하는 화합물은 벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜이고, 이 벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜의 용점이 유닛 A를 구성하는 화합물의 용점이 된다.

[0049] 본 예의 경우에는 단결합이 유닛 A와 유닛 B 사이에서 존재하고 있었는데, 유닛 C와의 사이에서 단결합이 형성되어 있는 경우에도 마찬가지로 유닛 A를 구성하는 화합물의 용점을 규정하는 것이 가능하다.

[0050] 또한, 유닛 A의 반복수는 1이어도 좋고, 2이어도 좋다.

[0051] (적합한 고리형상 구조의 유닛 B)

[0052] 본 발명에 있어서 유닛 B는 플립플롭 운동의 자유도를 주기 위한 '또 다른 하나의 구조'부이다. 유닛 B는 단결합으로 전하수송성 유닛 A와 연결된 방향족 축환, 또는 지환식 분자구조인 것이 바람직하다. 고리수는 1 이상 5 이하(더욱이는 3 이하, 특히 1~2)인 것이 바람직하다.

[0053] 유닛 B의 고리수는 특별히 제한되지 않지만, 유닛 A를 구성하는 고리의 수를 'NA'라고 하고, 유닛 B를 구성하는 고리의 수를 'NB'라고 한 경우, NA≥NB인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 다음과 같은 수인 것이 바람직하다.

[0054]	<유닛 A의 고리 수>	<유닛 B의 고리 수>
[0055]	3개	1~3개, 더욱이는 1~2개(특히, 1개)



[0056] 4개 1~4개, 더욱이는 1~3개(특히, 1~2개)

[0057] 5개 1~5개, 더욱이는 1~4개(특히, 1~3개)

[0058] 유닛 B는 헤테로 고리를 포함하고 있어도 좋다. 이 헤테로 고리는 5원환~6원환인 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 유닛 B는 하기에 구체예를 든 것과 같은 방향족 화합물, 방향족 축환 화합물, 또는 시클로알칸, 시클로알켄, 헤테로 원자를 포함하는 지환식 포화화합물 등이 바람직하다. 시클로알켄인 경우에는, 시클로헥센보다 평면성이 더 높다고 생각되는 시클로펜텐 쪽이 바람직하다.

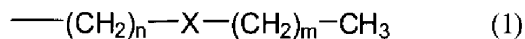
[0060] (단결합)

[0061] 본 발명에 있어서 상기 유닛 A와 유닛 B는 직접 단결합으로 연결할 필요가 있다.

[0062] (유닛 C)

[0063] 유닛 C는, 예를 들어 상기 유닛 A 및/또는 유닛 B에 연결할 수 있다. 결정박막으로서 이용하는 경우의 결정온도 영역을 확대하는 점에서는, 상기 유닛 A 또는 유닛 B의 '어느 한쪽'에 연결하고 있는 것이 바람직하다. 바람직한 유닛 C로는 탄화수소 혹은 헤테로 원자를 가지는 포화화합물 등의 직선형상 구조를 가지는 화합물이 바람직하고, 특히 바람직하게는 탄소수 2~20의 탄화수소, 또는 일반식 (1)

[0064] [화학식 3]



[0065]

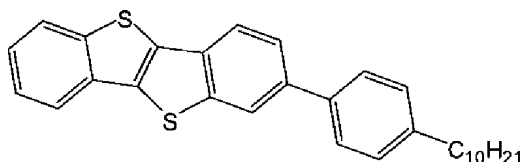
[0066] (식 중, X는, S, O, NH를 나타내고, m은 0~17의 정수, n은 2 이상의 정수이다.)

[0067] 로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0068] 상기 유닛 A와, 유닛 B의 적어도 한쪽에, 측쇄로서 존재하는 유닛 C는, 그 유닛이 결합하고 있는 고리형상 구조 D에 있어서, 그 고리형상 구조 D가 다른 고리형상 구조와 연결 내지 축합하고 있는 위치에 대하여 막대형상 분자형상의 유기반도체 재료를 부여하는 위치에 있는 것이 바람직하다. 그러한 결합위치의 예는, 후술하는 (표 1 내지 표 8 및 표 15)에 예시하는 구조에 나타내는 바와 같다.

[0069] 상기 유닛 C의 결합위치에 대하여, 본 발명의 유기반도체 재료에 이용되는 구체적인 화합물로 설명하면, 예를 들어, 하기 구조식의 경우에는 유닛 A가 벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜, 유닛 B가 페닐기, 유닛 C가 C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>인데, 유닛 C가 결합하고 있는 고리형상 화합물 D가 벤젠이고, 벤젠의 파라 자리로 유닛 A; 벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜과, 유닛 C; C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>이 결합하고 있는 관계에 있다는 것을 나타낸다.

[0070] [화학식 4]



[0071]

[0072] 다른 유닛을 가지는 본 발명의 화합물에 대해서도 마찬가지로 결합위치를 나타낼 수 있다.

[0073] 2개의 고리형상 화합물을 단결합으로 연결한 경우, 2개의 화합물의 축둘레의 회전운동은, 가까이 치환기나 입체적으로 큰 구조가 있으면 그 상호작용으로 저해되고, 분자의 응집시의 형태(conformation)에 흔들림을 주며, 또한 분자간의 전하이동속도에 영향을 주는 재구축 에너지를 크게 하는 결과가 된다. 이 때문에, 이와 같은 분자구조를 가지는 액정물질은 고자의 액정상이 발현하였다고 하더라도 전하수송특성이 저하되는 경우가 많다.

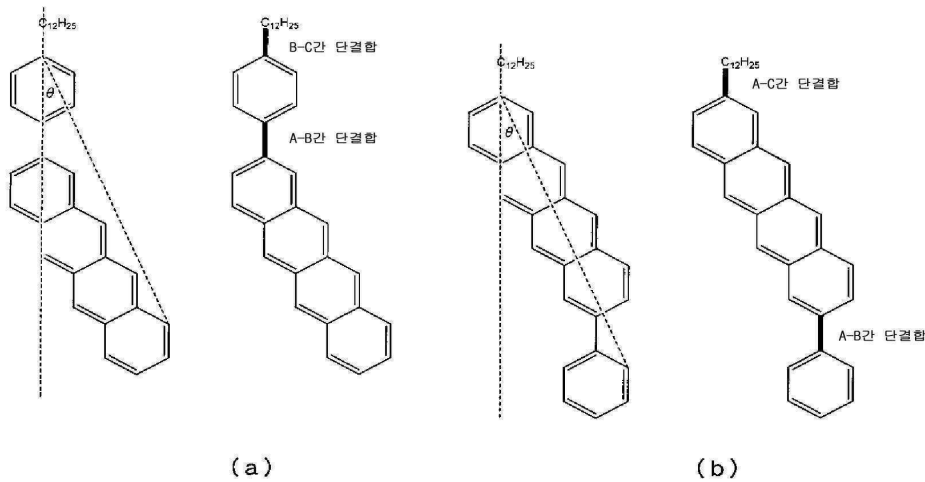
[0074] 상기에서 유닛 A의 반복수는 1이어도 좋고, 2이어도 좋다고 서술하였는데, 화합물 58과 같이 화합물의 전체구조를 반복한 것이어도 좋으며, 그 경우의 반복수는 1이어도 좋고, 2이어도 좋다.

- [0075] (분자설계의 요점)
- [0076] 본 발명에 있어서는, 높은 이동도를 가지는 액정물질을 실현하기 위해서는, 다음의 점을 고려하여 분자설계를 행하는 것이 바람직하다.
- [0077] (1) 본 발명에 있어서는, 분자배향한 액정상이나 결정상에 있어서, 전하의 이동속도를 지배하는 인자로서, 코어 부라고 불리는 전하의 수공에 관여하는  $\pi$ -전자계 분자 유닛의 Transfer적분값이 큰 것이 중요시된다. 이 값을 실제로 양자화학적 수법에 의하여 계산하기 위해서는, 목적으로 하는 분자응집 상태에서의 인접하는 분자간의 구체적인 분자배치를 결정하고, 계산을 하는 것이 필요하게 되는데, 상대적으로 말하면, 서로의 상대적인 분자 위치에 대한 흔들림에 대하여 용장성(冗長性)이 있는 확장된  $\pi$ -전자계를 가지는 분자구조가 유리하게 된다.
- [0078] 즉, 스메틱 액정물질의 경우, 전하수송의 사이트가 되는  $\pi$ -전자 공액계로 이루어지는 전하수송성 분자 유닛에는 막대형상이며 어느 정도 큰 사이즈의  $\pi$ -전자공액계를 선택한다. 이 경우, 액정분자의 구조로 종종 채용되는 작은 방향고리, 예를 들어 벤젠이나 티오펜 등을 복수, 단결합으로 연결하고, 큰  $\pi$ -전자공액계를 구성한 분자 유닛을 이용하는 것이 아니라, 축환구조에 의한 큰  $\pi$ -전자공액계를 가지는 분자 유닛을 이용한다. 축환의 고리 수는 3 이상이 바람직한데, 고리 수가 너무 많으면 용매에 대한 용해도가 저하되므로 5 이하가 현실적이다.
- [0079] 즉, 본 발명에 있어서는, 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 티오펜, 티아졸,  $\alpha$ -이이미다졸, 퓨란을 방향고리 구조로 하고, 이들이 축환하여 막대형상의 3환 구조, 4환 구조, 5환 구조를 취한 것이 방향족  $\pi$ -전자공액계 축환 구조로서 바람직하다.
- [0080] (2) 본 발명에 있어서는, 높은 이동도를 실현하기 위해서는, 고차의 액정상을 발현시키는 것이 필요하게 된다. 일반적으로, 스메틱 액정상에서는, 분자층 내의 분자배치에 질서성을 주지 않는 SmA상이나 SmC상으로부터, 고차의 액정상이 됨에 따라서, 액정분자의 분자 운동은 점차 동결되어 가고, 가장 질서성이 높은 SmE상이나 SmG상 등에서는 최종적으로 분자의 플립플롭 운동(플래핑 운동으로 표현되는 경우도 있음)이 남는 것으로 생각된다.
- [0081] 이러한 점을 고려하여 액정분자를 구성하는 주된 코어 구조에, 상술한 방향족  $\pi$ -전자공액계 축환 구조에 단결합을 통하여, 적어도 또 다른 하나의 강직한 구조를 연결시킨 구조를 이용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 연결하는 또 다른 하나의 강직한 구조 유닛은, 상술한 방향족  $\pi$ -전자공액계 축환 구조와 같은 수 이하의 고리 수를 가지는 구조가 선택되며, 1 또는 2이어도 좋다. 또한, 그러한 구조에는 반드시 헤테로 고리를 포함하는 넓은 의미에서의 방향족뿐만 아니라, 시클로hex산이나 시클로헵탄, 또는 이중결합을 포함하는 시클로hex산이나 시클로헵탄 등의 지환식의 고리형상 구조이어도 좋다.
- [0082] (3) 본 발명에 있어서는, 스메틱 액정성을 발현시키기 위해서는, 상술과 같이 코어부라고 불리는 강직한 분자 유닛에 막대형상의 분자형상의 이방성과 액체성을 부여하기 위한 플렉서블한 탄화수소 유닛을 연결하고, 기본적으로 직선형상으로 배치한 구조를 주는 것이 막대형상 액정물질의 기본 디자인이다.
- [0083] 본 발명에서는 코어부란, 상술한 방향족  $\pi$ -전자공액계 축환 구조에 단결합을 통하여, 적어도 또 다른 하나의 강직한 구조를 연결시킨 구조가 거기에 해당한다. 코어부에서의 유닛 C의 연결위치는, 분자 전체적으로 막대형상의 이방성을 주는 것이 중요하게 된다. 그러한 경우, 코어부에 연결하는 유닛 C의 위치는 유닛 A와 유닛 B를 연결한 단결합에서 보아, 각각의 유닛의 먼 위치라면 유닛 A 또는 유닛 B의 어느 것, 또는 그 양쪽에 연결하여도 좋다. 유닛 C를 연결하였을 때의 분자형상에 관하여 분자 전체의 구조가 큰 굴곡을 가지는 경우에는, 일반적으로 스메틱상이 유기되기 어려워지는 것에 주의가 필요하다.
- [0084] 이러한 기준으로 본 분자설계에 있어서는, 유닛 C와 코어부의 단결합을 축으로 하여, 코어부의 분자를 회전시킨 경우의 흔들림 폭으로 부여할 수 있다. 보다 상세하게는, 유닛 C가 결합하고 있는 탄소원자와, 분자를 회전시킨 경우의 유닛 C에 직접 결합하고 있지 않은 유닛 A 또는 유닛 B의 코어부의 가장 바깥쪽에 있는 탄소 또는 헤테로 원소를 연결한 직선과, 축과 이루는 각도를  $\theta$ 로 하고, 흔들림 폭을 기술하면, 이 흔들림 폭( $\theta$ )은 액정상의 발현과, 이동도를 높게 하는 것이 가능하므로 90도 이하, 보다 바람직하게는 60도 이하, 더욱 바람직하게는 30도 이하가 되는 구조가 바람직하다.
- [0085] 더욱이, 다른 기준으로서 유닛 A와 유닛 B를 연결하는 단결합과, 유닛 C와 유닛 A, 또는 유닛 C와 유닛 B를 연결하는 단결합이 일직선 상에 늘어서거나, 또는 평행하거나 또는 2개의 단결합이 이루는 각도가 90° 이상인 것, 보다 바람직하게는 120° 이상인 것이 바람직하다.
- [0086] (스킴 1)의 'a'에는  $\theta$ 가 30° 이하이고, 2개의 단결합 일직선 상에 늘어서는 예를, (스킴 1)의 'b'에는  $\theta$ 가 30° 이하이고, 2개의 단결합이 평행인 예를, (스킴 2)의 'a'에는  $\theta$ 가 30° 이상 60° 이하이고, 2개의 단결합이 이

루는 각도가  $120^\circ$  인 예를, (스킴 2)의 'b'에는  $\theta$ 가  $30^\circ$  이상  $60^\circ$  이하이고, 2개의 단결합이 이루는 각도가  $120^\circ$  이상인 예를, (스킴 3)의 'a'에는  $\theta$ 가  $30^\circ$  이하이고, 2개의 단결합이 이루는 각도가 평행인 예를, (스킴 3)의 'b'에는  $\theta$ 가  $30^\circ$  이하이고, 2개의 단결합이 일직선 상에 놓여서는 예를 각각 나타낸다.

[0087] (스킴 1)

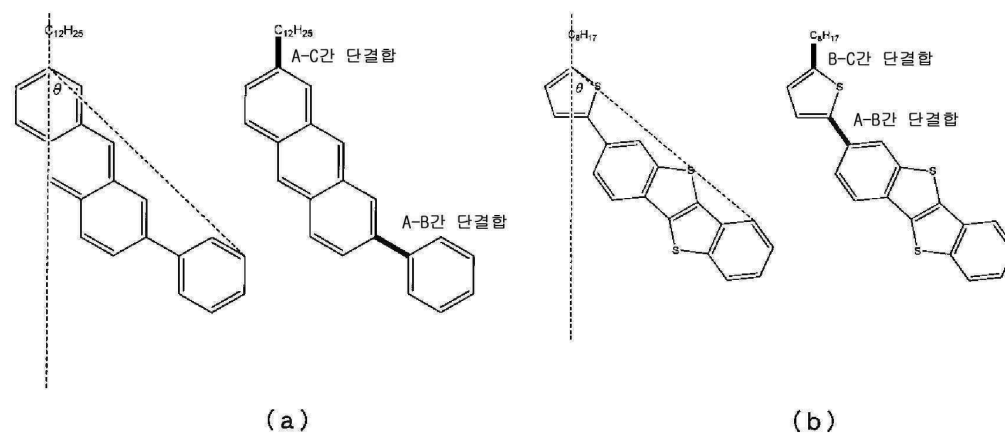
[0088] [화학식 5]



[0089]

[0090] (스킴 2)

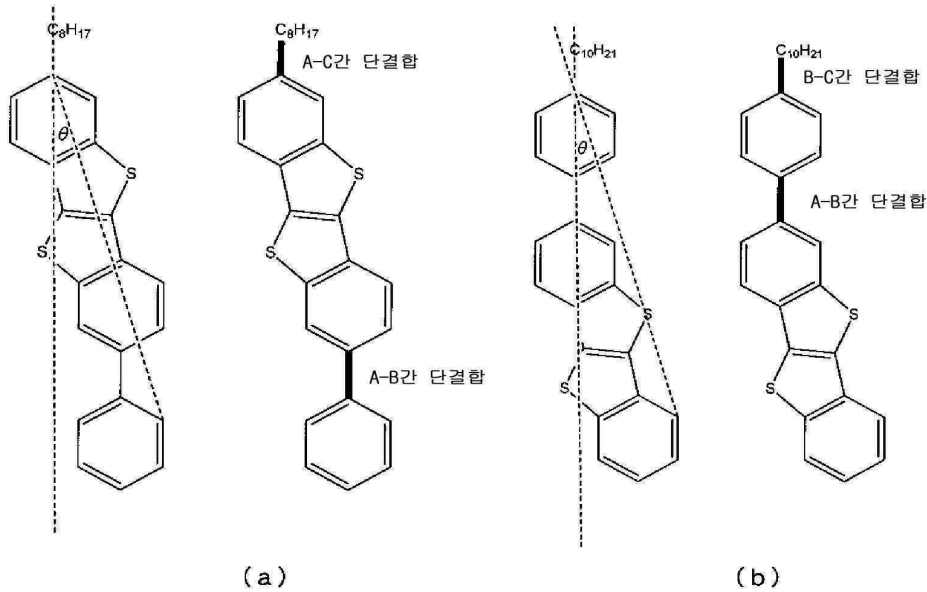
[0091] [화학식 6]



[0092]

[0093] (스킴 3)

[0094] [화학식 7]



[0095]

[0096] 액정상을 발현시키는 경우, 또한 유닛 C의 구조에 이중결합이나 삼중결합, 또는 산소, 유황, 질소 등의 헤테로 원소를 포함한 것을 이용하는 것도 가능하다. 하지만, 이동도라고 하는 관점에서는 코어부에 산소, 유황, 질소 등을 통하지 않고 직접 유닛 C를 연결하는 편이 바람직하다.

[0097]

(스크리닝법)

[0098]

본 발명에 있어서 상기 분자설계를 만족하는 화합물 중에서 고차의 스메틱 액정상을 발현하고, 유기반도체로서 유용한 물질을 필요에 따라서 스크리닝할 수 있다. 이러한 스크리닝에 있어서 기본적으로는 액정상으로 유기반도체로서 이용하는 경우에는 고차의 스메틱상을 발현하는 것, 결정상으로 유기반도체로서 이용하는 경우에는 액정상 온도보다 높은 온도에서 냉각하였을 때, 결정상에 인접하여 저차의 액정상을 발현하지 않는 것을 선택하는 것이 바람직하다. 이러한 선택방법은 후술하는 '스크리닝법'에 따라서 관정함으로써 유기반도체 재료로서 유용한 물질을 선택할 수 있다.

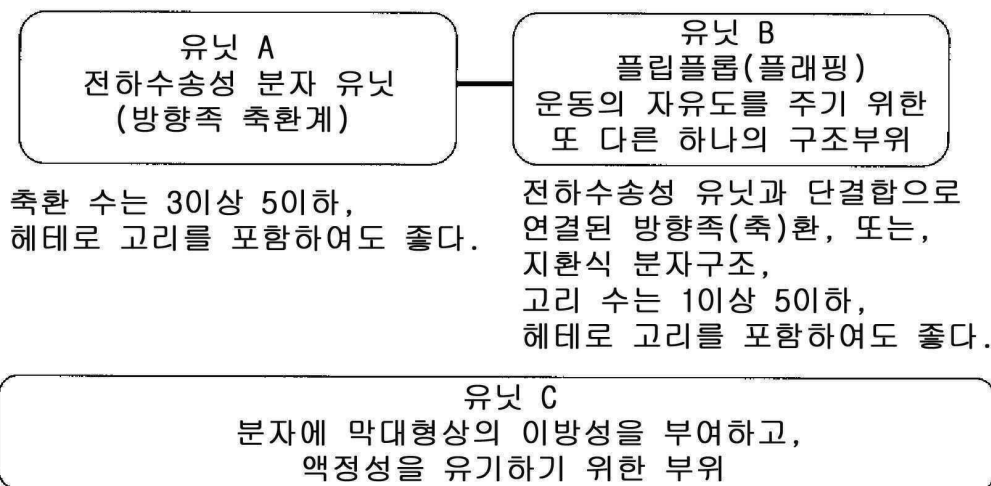
[0099]

도 1은 본 발명에 관한 기본적인 개념을 나타내는 것이다. 도 1에 나타낸 구조는, 액정분자에 있어서는 코어부라고 불리는 것으로, 이 코어부의 한쪽 또는 양쪽에 유닛 C(바람직하게는 탄소수 3 이상의 유닛)를 코어부의 분자장축방향으로 연결시킨 것이 본 발명에서의 분자의 기본 디자인이 된다. 하기 (스킴 4)에, 상기 도 1의 개념의 보다 상세한 개념을 나타낸다.

[0100]

(스킴 4)

[0101] [화학식 8]



[0102]

[0103] (전하수송성 분자 유닛)

[0104] 액정분자에서의 코어부에 대응하는 전하수송성 분자 유닛으로서, 고리 수 3이상의 방향족  $\pi$ -전자축환계의 분자 유닛을 이용함으로써, 분자위치의 흔들림에 대한 transfer 적분의 용장성을 확보할 수 있고, 마찬가지로 벤젠이나 티오펜 등을 복수, 단결합으로 연결한  $\pi$ -전자공액계의 분자 유닛이 아니라, 축환구조를 가지는 분자 유닛을 채용함으로써, 분자배좌(配座)가 고정되므로, transfer 적분의 증대를 기대할 수 있으며, 이동도의 향상에 도움이 이 된다.

[0105] 한편, 큰 축환구조를 전하수송성 분자 유닛을 코어부로서 채용하여도, 디알킬펜타센이나 디알킬벤조티에노벤조 티오펜 등의 예와 같이, 코어부에 직접 탄화수소쇄를 연결시킨 물질에서는, 액정상의 안정화가 도모되지 않고, 일반적으로 액정상을 발현하지 않거나, 액정상을 발현하였더라도 SmA상 등의 저차의 액정상밖에 발현하지 않는다(문헌 Liquid Crystal, Vol. 34, No.9(2007) 1001-1007, Liquid Crystal, Vol. 30, No. 5(2003) 603-610). 이 때문에, 단순히 전하수송성 분자 유닛에 큰 축환구조를 이용하여도, 액정상으로 높은 이동도를 실현할 수는 없다. 도면에 나타낸 바와 같이, 전하수송성 분자 유닛에 분자의 플립-플롭 운동의 자유도를 부여하기 위한 또 다른 하나의 구조 유닛을 연결한 분자구조를 코어부에 채용함으로써, 비로소 고차의 액정상의 발현과 액정상에서의 높은 이동도의 실현이 기대된다.

[0106] 이와 같은 전하수송성 분자 유닛에 또 다른 하나의 강직한 구조 유닛을 연결한 구조(코어부)에 탄화수소쇄를 연결하고, 분자에 막대형상의 분자형상의 이방성과 액체성을 부여함으로써, 높은 확률로 액정상의 발현을 유기할 수 있다. 탄화수소쇄를 연결하는 경우, 2개의 탄화수소쇄를 연결하는 것이 일반적인데, 탄화수소쇄가 1개인 경우에도 액정상은 종종 발현할 수 있다. 이 경우, 액정상의 출현 온도영역은, 일반적으로 온도하강 과정과 온도 상승 과정에서 비대칭이 되는 경우가 많다. 이것은 온도하강 과정에서는 일반적으로 액정상 온도영역이 저온까지 확대되고, 반대로 온도상승 과정에서는 결정상을 고온영역까지 확대하는 것에 도움이 된다. 이러한 특성은 액정물질의 다결정 박막을 유기반도체로서 이용할 때, 액정박막(액정상 상태의 박막)을 그 전구체로서 다결정 박막을 제작할 때에 보다 낮은 온도에서 액정박막을 제작할 수 있다는 것을 의미하여, 프로세스가 보다 쉬워지는 이점이 있다. 또한, 온도상승 과정에서의 결정상 온도가 고온영역까지 확대되는 것은, 제작된 다결정박막의 열적안정성이 향상되는 것을 의미하여, 재료로서 양호하다. 한편, 탄화수소쇄를 2개 부여하면, 일반적으로 발현된 액정상을 안정화하므로, 액정상을 이용한 디바이스 등으로의 응용에는 적합하다.

[0107] 이상 서술한 기본적인 분자설계에 근거하여 물질을 합성한 경우, 그 물질의 본 발명에 관한 유용성은, 기본적으로는 액정상으로 유기반도체로서 이용하는 경우에는 고차의 스메틱상을 발현하는 것, 결정상으로 유기반도체로서 이용하는 경우에는 결정상 온도보다 높은 온도에서 냉각하였을 때에 결정박막에 균열이나 틈을 형성하기 어려우며, 또한 결정상에 인접하여 저차의 액정상을 발현하지 않는 것을 선택함으로써 발현된다. 바꿔 말하면, 액정상에서 유기반도체로서 이용하는 경우에는 결정상에 인접하는 온도영역에 있어서 네마틱상이나 SmA상이나 SmC



상 이외의 액정상을 발현하는 것, 또한 결정상에서 유기반도체로서 이용하는 경우에는 결정상보다 높은 온도영역에서 냉각하여 결정상으로 전이시킬 때, 균열이나 틈이 형성되기 어려운 것이 판정기준이 된다.

- [0108] (스크리닝법)
- [0109] 이것은, 다음에 서술하는 스크리닝법(판정법)에 의하여 쉽게 판정할 수 있다. 이러한 스크리닝법에 이용하는 각 측정법의 상세에 관해서는 필요에 따라서 하기의 문헌을 참조할 수 있다.
- [0110] 문헌 A: 편광현미경의 사용법: 실험화학강좌 제4권 1권, 마루젠, P429~435
- [0111] 문헌 B: 액정재료의 평가: 실험화학강좌 제5권 27권 P295~300, 마루젠
- [0112] : 액정과학실험입문 일본액정학회편, 시그마 출판
- [0113] (S1) 단리한 피험물질을 칼럼크로마토그래피와 재결정에 의하여 정제한 후, 실리카겔의 박층 크로마토그래피에 의하여 이 피험물질이 단일 스폿을 나타내는 (즉, 혼합물이 아닌) 것을 확인한다.
- [0114] (S2) 등방상으로 가열한 샘플을 모세관 현상을 이용하여 슬라이드 글라스를 스페이서를 통하여 접착한 15 $\mu$ m 두께의 셀에 주입한다. 일단 셀을 등방상 온도까지 가열하고, 편광현미경으로 그 텍스처를 관찰하여, 등방상보다 낮은 온도영역에서 암시야가 되지 않는 것을 확인한다. 이것은, 분자장축이 기판에 대하여 수평배향하고 있는 것을 나타내는 것으로, 이후의 텍스처 관찰에 필요한 요건이 된다.
- [0115] (S3) 적당한 온도하강 속도, 예를 들어 5 $^{\circ}$ C/분 정도의 속도로 셀을 냉각하면서, 현미경에 의한 텍스처를 관찰한다. 그때, 냉각속도가 너무 빠르면, 형성된 조직이 적어져서 상세한 관찰이 어려워지므로, 다시 등방상까지 온도를 올리고 냉각속도를 조정하여 조직이 쉽게 관찰되기 쉬운 조직의 크기가 50 $\mu$ m 이상이 되는 조건을 설정한다.
- [0116] (S4) 상기 (S3)항에서 설정한 조건으로 등방상에서 실온(20 $^{\circ}$ C)까지 냉각하면서 텍스처를 관찰한다. 이 동안에 셀 중에서 시료가 결정화하면 격자의 수축에 따라 균열이나 틈이 발생하여, 관찰되는 텍스처에 검은 선 또는 어느 크기를 가지는 영역이 나타난다. 샘플을 주입할 때에 공기가 들어가면 마찬가지로 검은 영역(일반적으로는 둥근 영역)이 국소적으로 생기는데, 결정화에 의하여 발생한 검은 선이나 영역은 조직 내나 경계에 분포하여 나타나므로 쉽게 구별할 수 있다. 이러한 것은 편광자 및 검광자를 회전시켜도 소실이나 색의 변화가 보이지 않으므로, 텍스처에 보이는 이 이외의 조직과는 쉽게 식별할 수 있다. (도 2 참조) 이 텍스처가 나타나는 온도를 결정화 온도로 하고, 그 온도보다 높은 온도영역에서 나타나는 텍스처가 네마틱상, SmA상, SmC상이 아닌 것을 확인한다. 샘플이 네마틱상을 나타내는 경우에는, 실패 현상으로 표현되는 특징적인 솔리덴 텍스처(도 3을 참조: 전형적인 솔리덴 텍스처)가 관찰되고, SmA상이나 SmC상을 나타내는 경우에는 팬-유사 텍스처라고 불리는 부채형으로 그 영역 안은 균일한 조직을 가지는 특징적인 텍스처(도 4를 참조: 전형적인 팬-유사 텍스처)가 관찰되므로, 그 특징적인 텍스처로부터 쉽게 판정할 수 있다.
- [0117] 특수한 경우로 SmA상에서 SmB상, SmC상에서 SmF상, SmI상으로 전이하는 물질에서는, 상전이 온도에서 순간적으로 시야의 변화가 보이는데, 상전이한 텍스처에는 거의 변화가 보이지 않는 경우가 있어, 형성된 SmB상이나 SmF상, SmI상의 텍스처를 SmA상, SmC상으로 오인할 경우가 있으므로 주의가 필요하다. 그러한 경우에는 상전이 온도에서 보이는 순간적인 시야의 변화에 주의하는 것이 중요하다. 이러한 확인이 필요한 경우는, DSC에 의하여 중간상의 수를 확인한 후, 각각의 온도영역에서 X선 회절을 측정하고, 각 상에 특유의 높은 각도 영역( $\theta$ -2 $\theta$ 의 판정에 있어서 15~30 $^{\circ}$ )에 있어서 피크의 유무를 확인하면 SmA상, SmC상(모두 피크 없음)과 SmB상, SmF상, SmI상(모두 피크 있음)을 쉽게 판정할 수 있다.
- [0118] (S5) 실온(20 $^{\circ}$ C)에서 편광현미경에 의한 텍스처 관찰에 의하여 검은 조직이 보이지 않는 것은, 유기반도체 재료로서 이용 가능하므로, 이 물질이 실온에서 고차의 액정상, 또는 결정상(준안정의 결정상을 포함)의 어느 것에 상관없이, 본 발명의 범주로서 취급하는 것으로 한다.
- [0119] 본 발명에 관한 유기반도체 재료를 디바이스에 응용하는 관점에서 보면, 코어부의 HOMO, LUMO의 에너지 준위도 중요하게 된다. 일반적으로, 유기반도체의 HOMO 레벨은 탈수된 디클로로메탄 등의 유기용매에 피검물질을, 예를 들어 1mmol/L에서 10mmol/L의 농도가 되도록 용해하고, 테트라부틸암모늄염 등의 지지 전해질을 0.2mol/L 정도 부가하여, 이 용액에 Pt 등의 작용전극과 Pt 등의 대향전극, 및 Ag/AgCl 등의 참조전극을 삽입한 후, 퍼텐쇼스탯(potentiostat)에서 50mV/sec 정도의 속도로 스위프하고, CV곡선을 그려서, 피크의 전위 및 기준이 되는, 예를 들어 페로센 등의 이미 알고 있는 물질과의 전위의 차이로부터 HOMO레벨, LUMO레벨을 어렵잡을 수 있다. HOMO레벨, LUMO레벨이 이용한 유기용매의 전위창보다 벗어나 있는 경우, 자외가시 흡수 스펙트럼의 흡수단으로

부터 HOMO-LUMO레벨을 계산하고, 측정할 수 있었던 레벨로부터 제함으로써 HOMO레벨이나 LUMO레벨을 어림잡을 수 있다. 이러한 방법은, J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bassler, M. Porch, and J. Daub, Adv. Mater., 7, 551(1995)를 참조할 수 있다.

[0120] 일반적으로 유기반도체 재료의 HOMO, LUMO레벨은 각각 양극, 음극과 전기적인 접촉의 기준을 주고, 전극재료의 일함수와의 차이에 의하여 결정되는 에너지 장벽의 크기에 의하여 전하주입이 제한되게 되므로, 주의가 필요하다. 금속의 일함수는, 종종 전극으로서 이용되는 물질의 예를 들면, 은(Ag) 4.0eV, 알루미늄(Al) 4.28eV, 금(Au) 5.1eV, 칼슘(Ca) 2.87eV, 크롬(Cr) 4.5eV, 구리(Cu) 4.65eV, 마그네슘(Mg) 3.66eV, 몰리브덴(Mo) 4.6eV, 백금(Pt) 5.65eV, 인듐주석 산화물(ITO) 4.35~4.75eV, 산화아연(ZnO) 4.68eV인데, 상술한 관점에서 유기반도체 재료와 전극재료와의 일함수의 차이는 1eV 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8eV 이하, 더욱 바람직하게는 0.6eV 이하이다. 금속의 일함수는 필요에 따라서 하기의 문헌을 참조할 수 있다.

[0121] 문헌 D: 화학편람 기초편 개정 제5판 II-608-610 14.1b 일함수(마루젠 출판 주식회사)(2004)

[0122] 코어부의 공액  $\pi$ -전자계의 크기에 의하여 HOMO, LUMO 에너지 준위는 영향을 받으므로, 공액계의 크기는 재료를 선택할 때에 참고가 된다. 또한, HOMO, LUMO 에너지 준위를 바꾸는 방법으로서 코어부에 헤테로 원소를 도입하는 것이 유효하다.

[0123] (적합한 전하수송성 분자 유닛 A의 예시)

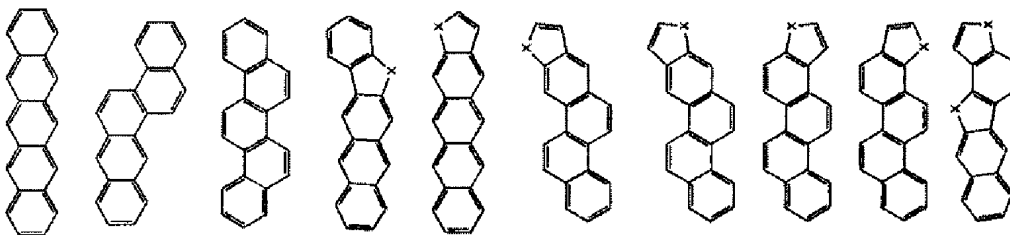
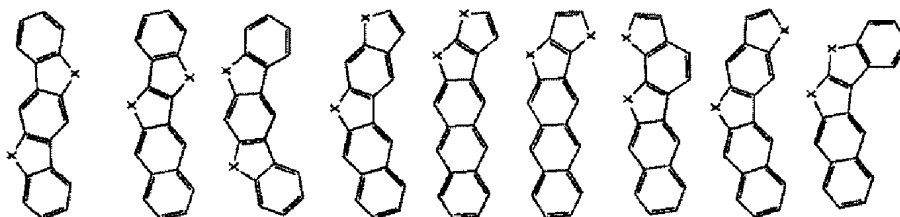
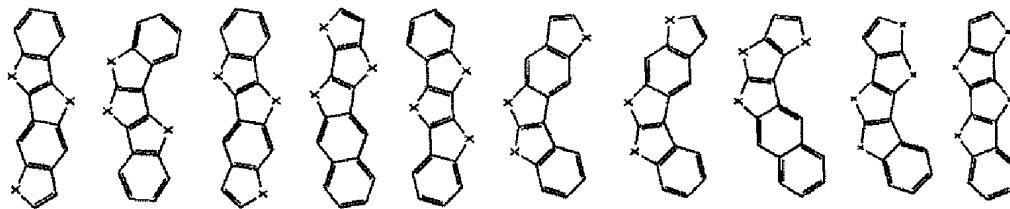
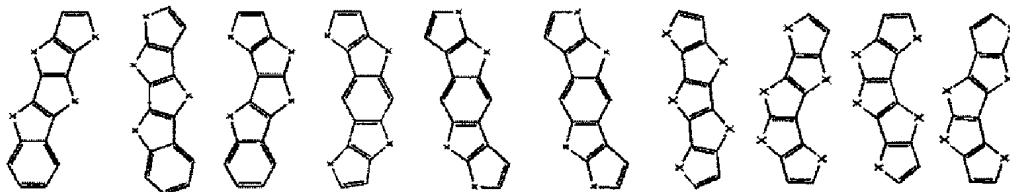
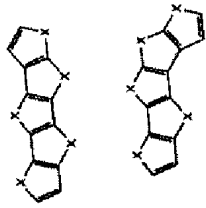
[0124] 본 발명에 있어서 적합하게 사용 가능한 '전하수송성 분자 유닛 A'를 예시하면, 다음과 같다. X는 S, O, NH를 나타낸다.

[0125] [화학식 9]



[0126]

[0127] [화학식 10]



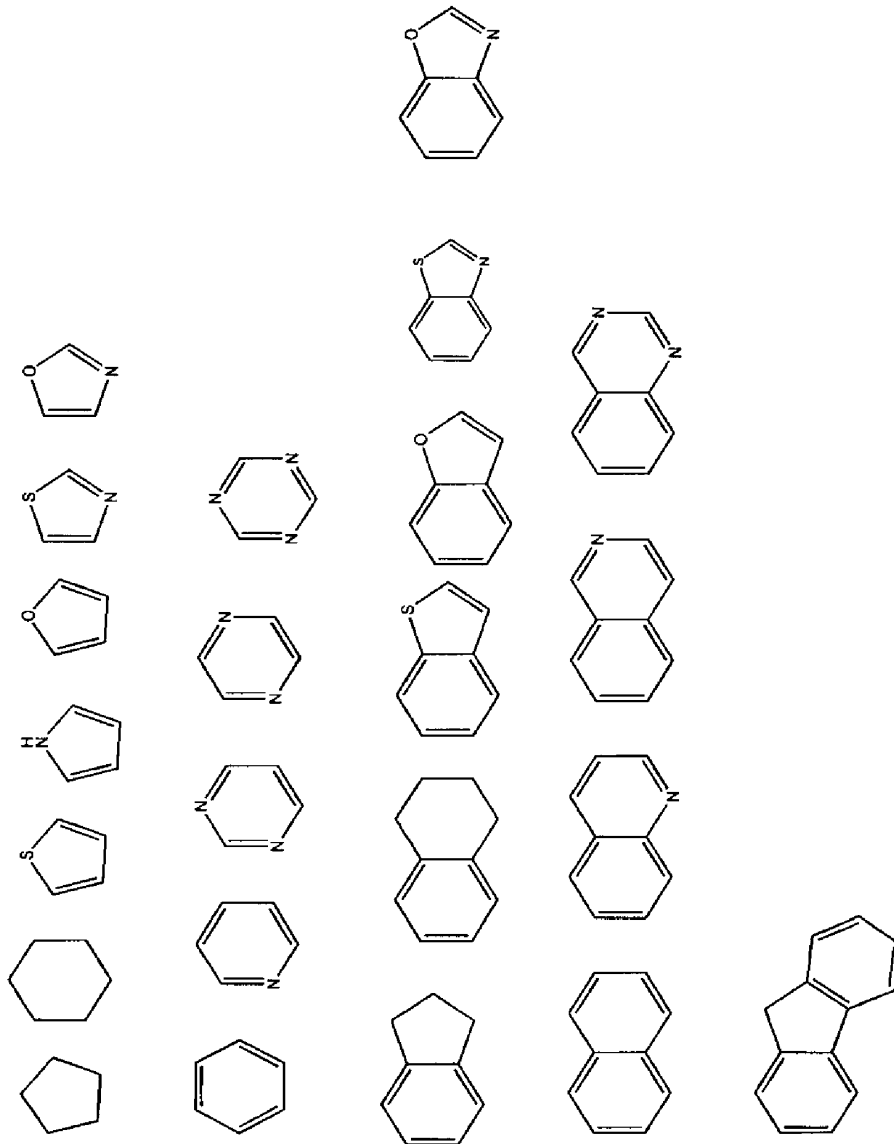
[0128]

[0129] (적합한 고리형상 구조 유닛 B의 예시)

[0130] 본 발명에 있어서 적합하게 사용 가능한 '고리형상 구조 유닛 B'를 예시하면, 다음과 같다. 유닛 B는 유닛 A와 동일하여도 좋다.



[0131] [화학식 11]



[0132]

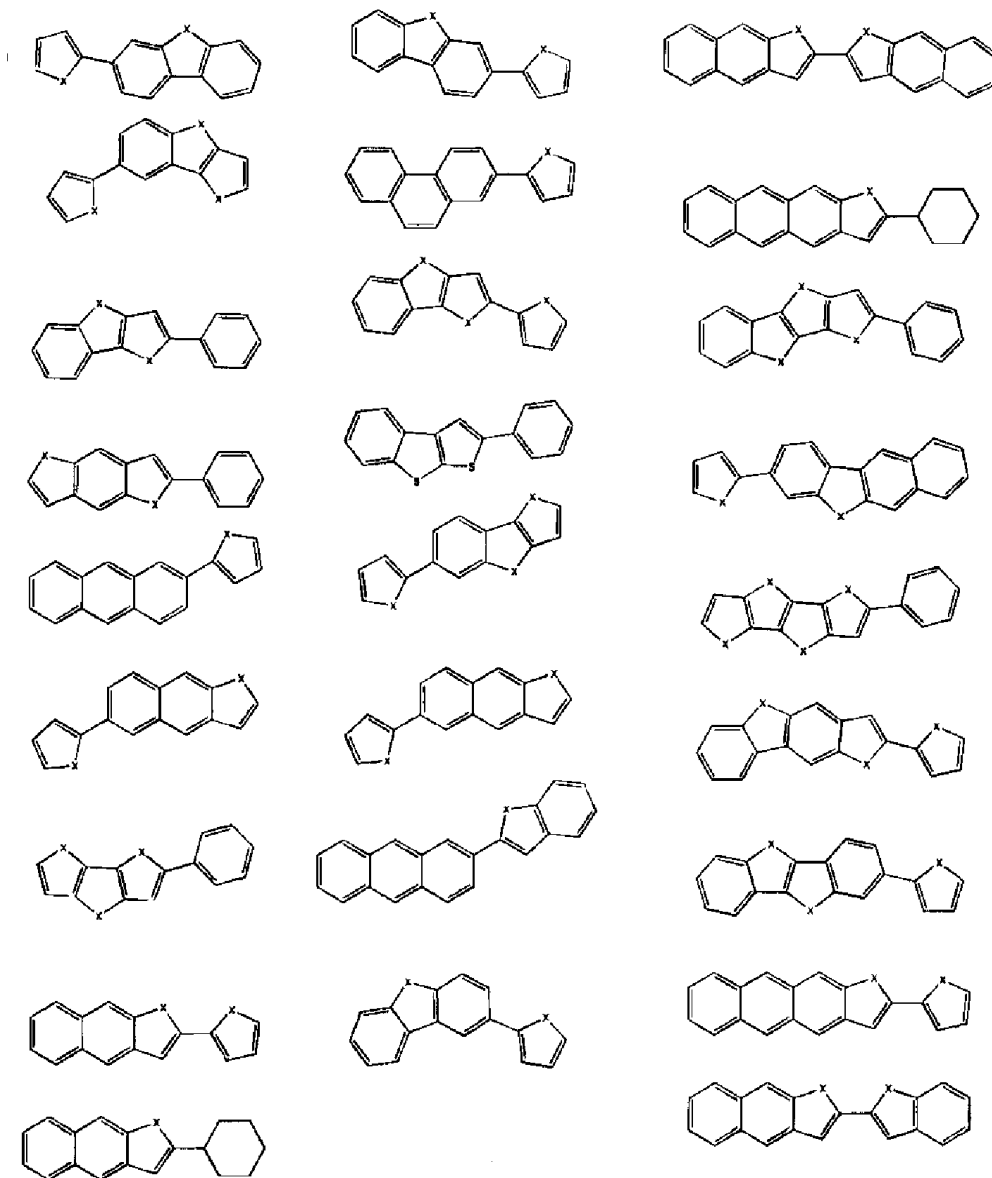
[0133] (적합한 단결합의 예시)

[0134] 본 발명에 있어서 적합하게 사용 가능한 상기 유닛 A 및 B를 연결하기 위한 '단결합'은, 유닛 A와 유닛 B의 고리형상 구조를 구성하는 탄소 중 분자장축 방향에 있는 탄소끼리를 분자 전체가 막대형상이 되도록 선택한다. 즉, 본 발명에 있어서는 유닛 A를 구성하는 탄소와, 유닛 B를 구성하는 탄소가 직접 '단결합'(single bond)으로 연결되어 있다.

[0135] (적합한 유닛 A 및 유닛 B의 조합의 예시)

[0136] 본 발명에 있어서 적합하게 사용 가능한 '유닛 A 및 유닛 B의 조합'(상기에 따라서 연결한 것)을 예시하면, 다음과 같다.

[0137] [화학식 12]



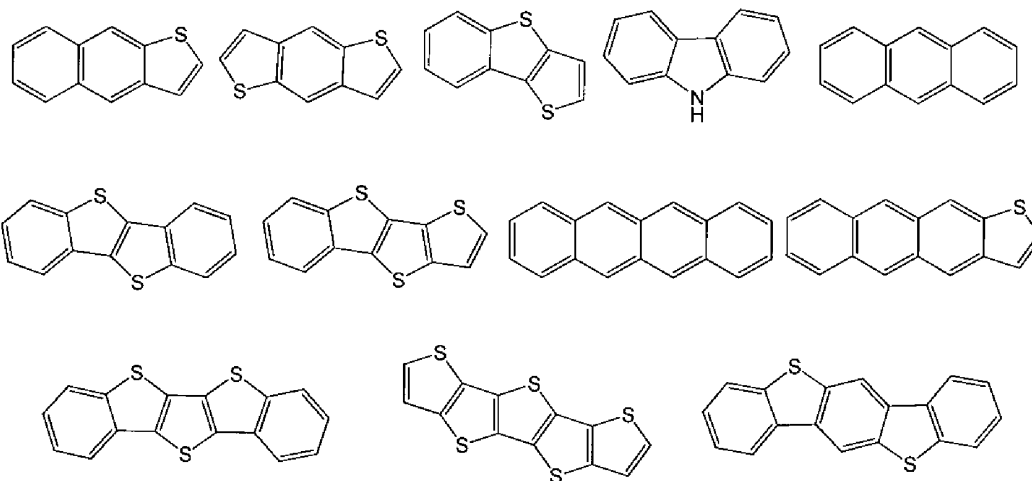
[0138]

[0139] (적합한 유닛 C)

[0140] 유닛 C는 직쇄형상이어도 분지형상이어도 사용 가능한데, 직쇄형상인 편이 보다 바람직하다. 이 유닛 C의 탄소수는 2개 이상인 것이 바람직하다. 이 탄소수는 3~20개인 것이 더욱 바람직하다. 탄소수의 증가는 일반적으로 액정상 온도를 저하시키는 것이 되므로, 특히 액정상으로 유기반도체로서 이용하는 경우에는 적합하다. 하지만, 한편으로, 탄소수가 너무 길면 유기용매에 대한 용해도를 저하시키게 되므로, 프로세스 적성을 손상시키는 경우가 있다. 탄소수를 이용하는 경우, 유닛 C 중에 산소, 유황, 질소를 포함하는 구조를 이용하면, 용해도의 개선에는 유효하다. 이때, 직접 산소, 유황, 질소 원자가 유닛 A 또는 유닛 B를 연결하지 않는 구조가 이동도의 점에서는 바람직하고, 화학적 안정성의 점에서는 유닛 A 또는 유닛 B와의 연결은 2이상의 탄소를 통한 후, 산소, 유황, 질소가 연결되는 구조가 바람직하다. 상기 예시 중에서 본 발명의 과제를 해결하는데에 특히 적합한 유닛 A, 유닛 B, 유닛 C의 구체예로서 다음을 들 수 있다.

[0141] <유닛 A>

[0142] [화학식 13]



[0143]

[0144]

상기에서 예로 든 유닛 A의 화합물에는, 유닛 A에 치환이 가능한 공지 관용의 치환기를 가지고 있어도 좋다. 이러한 치환기는, 본 발명의 과제를 해결하는데에 지장이 없다면 한정되지 않는데, 바람직한 치환기로는 하기를 들 수 있다.

[0145]

알킬기, 할로젠 원자, 산소원자, 질소원자, 유황원자 등의 헤테로 원자를 가지는 지방족 화합물, 알케닐기, 알키닐기, 치환기로서의 티오펜, 티에노티오펜, 벤조티오펜, 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 플루오렌, 피리딘, 이미다졸, 벤조티아졸, 퓨란 등의 방향족 화합물

[0146]

<유닛 B>

[0147]

티오펜, 티에노티오펜, 벤조티오펜, 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 플루오렌, 피리딘, 이미다졸, 벤조티아졸, 퓨란, 시클로펜텐, 시클로헥센, 테트라히드로퓨란, 테트라히드로피란, 테트라히드로티오펜, 피롤리딘, 피페리딘

[0148]

상기에서 예로 들은 유닛 B의 화합물에는, 공지 관용의 치환기를 가지고 있어도 좋다.

[0149]

이러한 치환기는, 본 발명의 과제를 해결하는 데에 지장이 없다면 한정되지 않는데, 바람직한 치환기로는 하기를 들 수 있다.

[0150]

알킬기, 할로젠 원자, 산소원자, 질소원자, 유황원자 등의 헤테로 원자를 가지는 지방족 화합물, 알케닐기, 알키닐기, 치환기로서의 티오펜, 티에노티오펜, 벤조티오펜, 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 플루오렌, 피리딘, 이미다졸, 벤조티아졸, 퓨란 등의 방향족 화합물

[0151]

그 중에서도 시클로펜텐, 시클로헥센, 테트라히드로퓨란, 테트라히드로피란, 테트라히드로티오펜, 피롤리딘, 피페리딘 등에 있어서는, 화합물의 결정구조로의 평면성 부여에 의한 이동도의 향상이 기대되어 특히 바람직하다.

[0152]

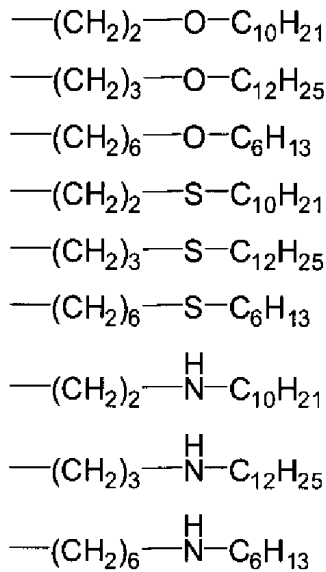
<유닛 C>

[0153]

탄소수 2~20의 직쇄 알킬기,

[0154]

[화학식 14]



[0155]

[0156]

(반도체로서의 이동도의 확인)

[0157]

후술하는 실시예 41에서의 실험(Time-of-flight법에 의한 과도 광전류의 측정)에 의하여, 본 발명의 유기반도체 재료가 반도체로서의 동작에 적합한 이동도를 가지고 있는 것이 확인 가능하다. 이와 같은 방법에 의한 이동도의 확인의 상세에 관해서는, 예를 들어 문헌 Appl. Phys. Lett., 71 No.5 602-604(1997)를 참조할 수 있다.

[0158]

유기반도체를 디바이스에 응용할 때의 유용성은 그 물질이 나타내는 이동도가 하나의 기준이 된다. 이것은, 이동도에 의하여 디바이스의 특성이 제한되기 때문이다. 종래, 아모퍼스 유기반도체에 있어서는 이동도는 높은 것 이어도  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  정도이고, 일반적으로  $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 값이다. 따라서, 액정상이 나타내는  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 을 넘는 높은 이동도, 특히 고차의 스멕틱상이 나타내는  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 넘는 이동도는 아모퍼스 유기반도체 재료로는 실현이 어려워, 액정재료의 우위성이 자명하다.

[0159]

액정성 물질은 비액정 물질과 마찬가지로 결정상을 나타내므로, 액정물질을 유기반도체로서 이용할 때, 액정상 뿐만 아니라, 결정상에 있어서 유기반도체로서 이용할 수 있다는 것은 말할 필요도 없다. 일반적으로, 결정상에서의 이동도는 액정상에서의 이동도에 비하여, 약 반자리수에서 1자리수 정도 높은 경우가 많고, 특히 고이동도를 필요로 하는 트랜지스터 응용이나 전하나 엑시톤이 큰 확산장이 요청되는 태양전지 등으로의 응용에는 결정상의 이용이 유효하다.

[0160]

(반도체 디바이스 동작의 확인)

[0161]

후술하는 실시예 41에서의 실험(Time-of-flight법에 의한 과도 광전류의 측정)은, 광조사에 의한 광전하의 발생과 전하수송을 관측하는 것을 의미하고 있고, 이러한 측정계는 유기반도체 재료를 이용한 광센서를 실현하고 있는 것에 대응한다. 따라서, 이러한 측정에 의하여, 본 발명의 유기반도체 재료가 반도체 디바이스 동작에 사용 가능한 것을 확인할 수 있다. 이러한 방법에 의한 반도체 디바이스 동작 확인의 상세에 관해서는, 예를 들어 문헌 Appl. Phys. Lett., 74 No.18 2584-2586(1999)을 참조할 수 있다.

[0162]

또한, 실시예 45에 나타내는 바와 같이, FET를 제작하고, 그 특성을 평가함으로써 본 발명의 유기반도체 재료가 유기 트랜지스터로서 사용 가능하다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 방법에 의한 반도체 디바이스 동작 확인의 상세에 관해서는, 예를 들어 문헌 S. F. Nelsona, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson, Temperature-independent transport in high-mobility pentacene transistors, Appl. Phys. Lett., 72, No.15 1854-1856(1998)을 참조할 수 있다.

[0163]

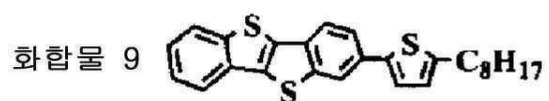
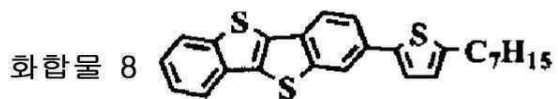
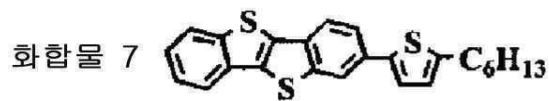
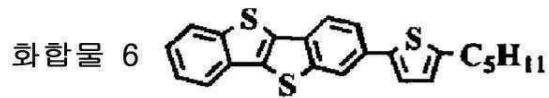
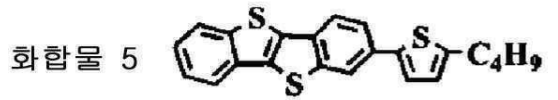
(적합한 구조)

[0164]

본 발명에 의한 분자설계에 따라서, 본 발명에 있어서는 기본적으로 3환 이상 5환 이내의 방향고리가 막대형상(즉, 대략 직선형상)으로 연결된 축환계에, 단결합을 통하여, 적어도 또 다른 하나의 고리형상 구조를 축환계의 분자장축 방향으로 연결시킨 구조의 어느 한쪽에, 탄소수 3 이상의 탄화수소쇄 유닛을 분자장축 방향으로 연결시킨 구조인 것이 바람직하다.

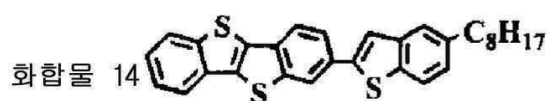
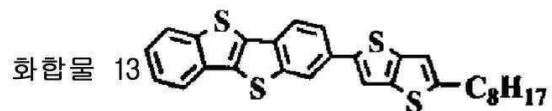
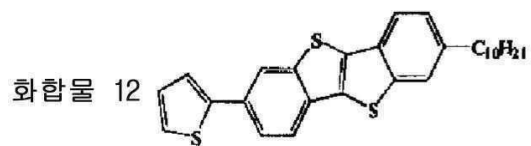
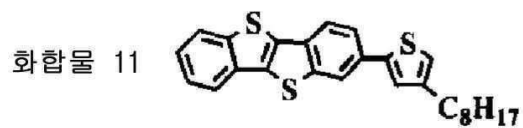
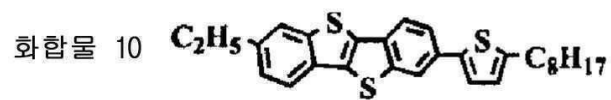
[0165] 상술한 바와 같이, 본 발명에 의한 분자설계의 기본은, 3환 이상 5환 이내의 방향족의 막대형상으로 연결한 축환계에 단결합을 통하여, 적어도 또 다른 하나의 고리형상 구조를 축환계의 분자장축 방향으로 연결시킨 구조의 어느 한쪽에, 탄소수 3이상의 탄화수소쇄 유닛을 분자장축 방향으로 연결시킨 구조이다. 이것을 하기의 물질(도면 참조)을 예로 하여 실시예에 의하여 예시한다.

[0166] [표 1]



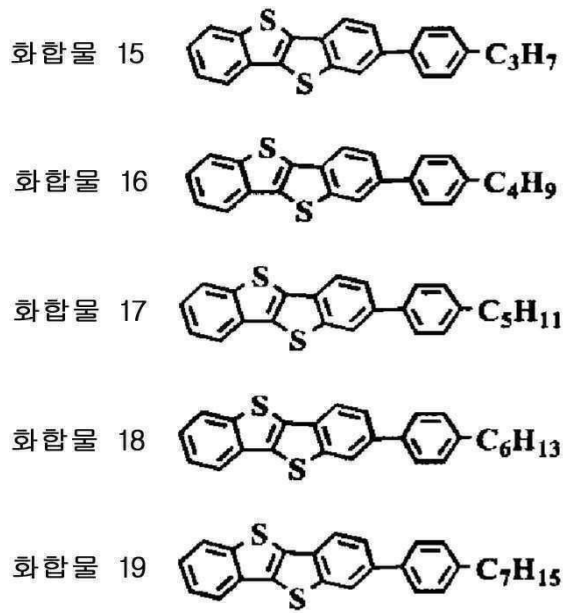
[0167]

[0168] [표 2]



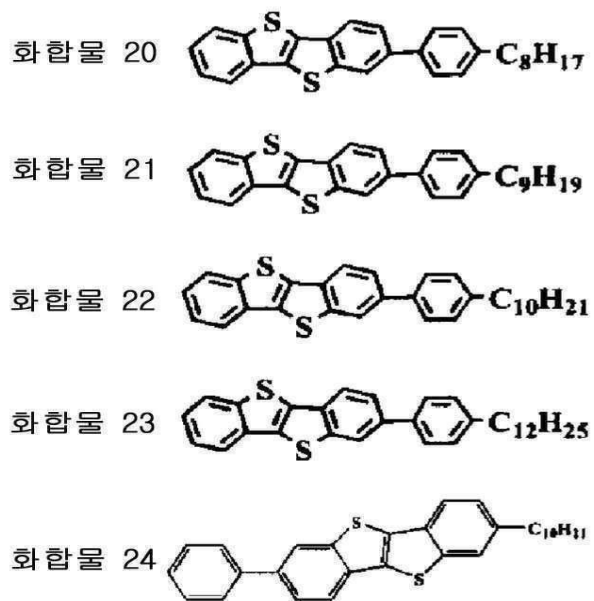
[0169]

[0170] [표 3]



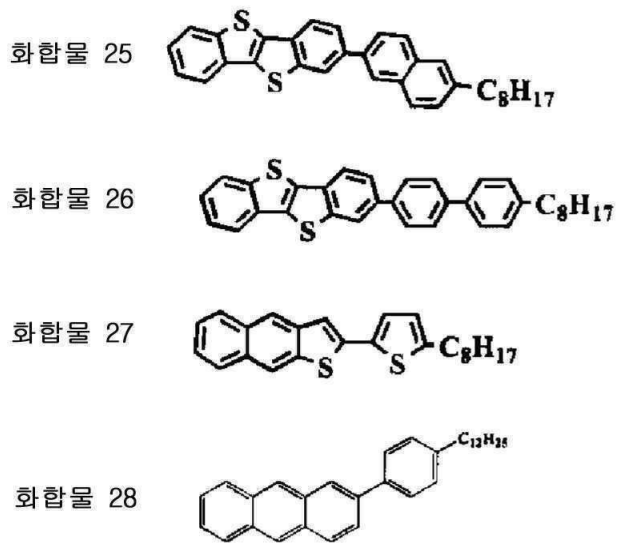
[0171]

[0172] [표 4]



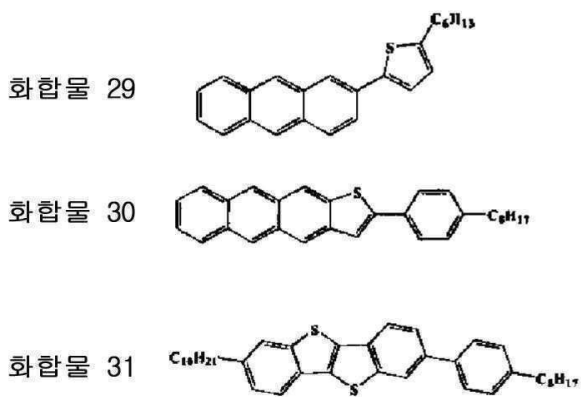
[0173]

[0174] [표 5]



[0175]

[0176] [표 6]

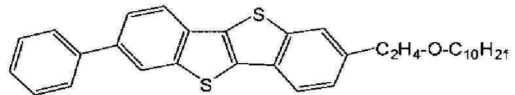


[0177]

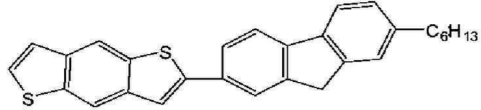
[0178] 더욱이, 본 발명에 이용되는 화합물 그룹은, 상기 유닛 A~C를 적절히 조합하여 분자설계를 행할 수 있고, 구체적인 화합물로서는 하기를 들 수 있는데, 처음부터 본 발명에서 대상으로 하는 화합물 그룹은 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0179] [표 7]

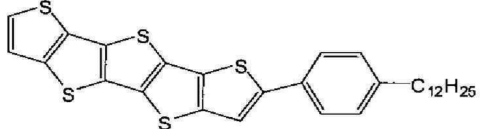
화합물 32



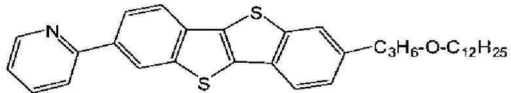
화합물 33



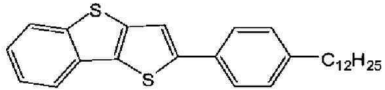
화합물 34



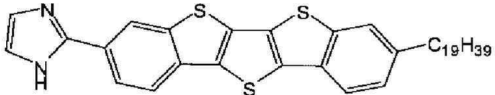
화합물 35



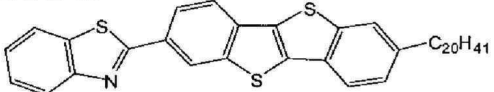
화합물 36



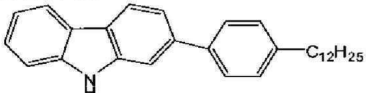
화합물 37



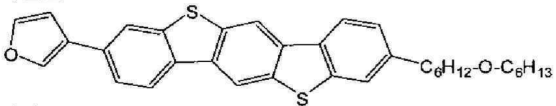
화합물 38



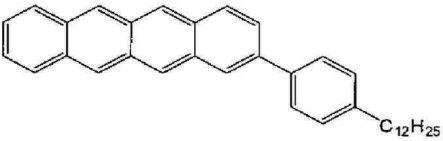
화합물 39



화합물 40



화합물 41

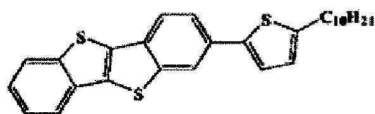


[0180]

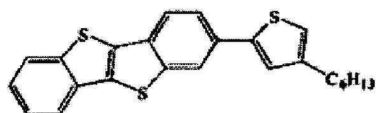


[0181] [표 8]

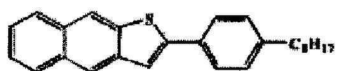
화합물 42



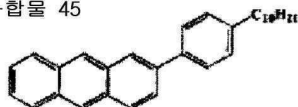
화합물 43



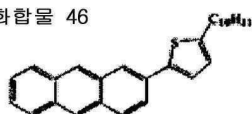
화합물 44



화합물 45



화합물 46



화합물 47



화합물 48



[0182]

[0183] 이러한 화합물 그룹은, 다음에 예로 드는 참고문헌, 및 하기 실시예에 기재된 합성예를 참조하여 합성할 수 있다.

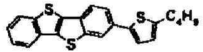
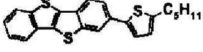
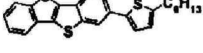
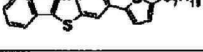
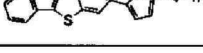
[0184] 예를 들어, 화합물 32를 합성하기 위해서는, 실시예 20에서의 도데칸산 클로라이드 대신에, 2-브로모 초산과 테칸올의 반응생성물을 염화 티오닐로 처리하여 얻어지는 화합물을 이용하여 실시예 20과 마찬가지로 하여 조정할 수 있다.

[0185] 화합물 33을 합성하기 위해서는, 우선 유닛 A가 되는 벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜을 브롬화, B(OH)<sub>2</sub>화한 후, 2-브로모-7-헥실플루오렌과 커플링 반응을 행함으로써 조정하는 것이 가능하다.

[0186] 화합물 34를 합성하기 위해서는, 우선 유닛 A가 되는 펜타티에노아센을 *Jornal of American Chem. Soc.*, 127, 13281-13286, 2005에 기재된 방법으로 합성한 후에, 유닛 A를 모노브롬화한 후, 실시예 24에 기재된 유닛 B 및 C에 상당하는 기와 반응을 행함으로써 조정하는 것이 가능하다.

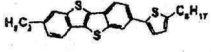
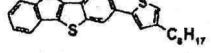
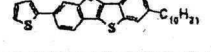
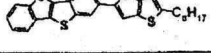
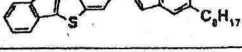
- [0187] 화합물 35를 합성하기 위해서는, 실시예 20에서의 도데칸산 클로라이드 대신에, 3-브로모프로피온산과 도데칸올의 반응생성물을 염화 티오닐로 처리하여 얻어지는 화합물을 이용하고, 더욱이 페닐보론산 대신에, 브로모피리딘과 비스피나콜레이트디보란의 반응생성물을 이용하여, 실시예 20과 마찬가지로 해서 커플링 반응을 행함으로써 조정하는 것이 가능하다.
- [0188] 화합물 36을 합성하기 위해서는, 우선 유닛 A가 되는 벤조[b]티에노[2,3-d]티오펜을 모노브롬화한 후, 실시예 24에 기재된 유닛 B 및 C에 상당하는 기와 반응을 행함으로써 조정하는 것이 가능하다.
- [0189] 화합물 37을 합성하기 위해서는, 우선 유닛 A가 되는 디벤조[d,d']티에노[3,2-b:4,5-b]디티오펜을 Advanced Mater., 19, 3008-3011, 2007에 기재된 방법으로 합성한 후에, 유닛 A를 브롬화한 후, 실시예 20에서의 도데칸산 클로라이드 대신에, 나노테칸산을 염화티오닐로 처리하여 얻어지는 화합물을 이용하고, 더욱이 페닐보론산 대신에, 브로모피리딘과 비스피나콜레이트디보란의 반응생성물을 이용하여, 실시예 20과 마찬가지로 하여 커플링 반응을 행함으로써 조정하는 것이 가능하다.
- [0190] 화합물 38을 합성하기 위해서는, 실시예 20에서의 도데칸산 클로라이드 대신에, 에이코산산을 염화티오닐로 처리하여 얻어지는 화합물을 이용하고, 더욱이 페닐보론산 대신에, 브로모벤조티아졸과 비스피나콜레이트디보란의 반응생성물을 이용하여, 실시예 20과 마찬가지로 하여 커플링 반응을 행함으로써 조정하는 것이 가능하다.
- [0191] 화합물 39를 합성하기 위해서는, 우선 유닛 A가 되는 카바졸을 Tetrahedron, 67, 8248-8254, 2011에 기재된 방법으로 합성한 후에, 유닛 A를 모노브롬화한 후, 실시예 24에 기재된 유닛 B 및 C에 상당하는 기와 반응을 행함으로써 조정하는 것이 가능하다.
- [0192] 화합물 40을 합성하기 위해서는, 우선 유닛 A가 되는 디벤조[d,d']벤조[1,2-b:4,5-b]디티오펜을 Org. Lett., 9, 4499-4502, 2007에 기재된 방법으로 합성한 후에, 유닛 A를 브롬화한 후, 실시예 20에서의 도데칸산 클로라이드 대신에, 6-브로모헥산산과 헥산올의 반응생성물을 염화티오닐로 처리하여 얻어지는 화합물을 이용하고, 더욱이 페닐보론산 대신에, 3-브로모퓨란과 비스피나콜레이트디보란의 반응생성물을 이용하여, 실시예 20과 마찬가지로 하여 커플링 반응을 행함으로써 조정하는 것이 가능하다.
- [0193] 화합물 41을 합성하기 위해서는, 우선 유닛 A가 되는 테트라센을 모노브롬화한 후, 실시예 24에 기재된 유닛 B 및 C에 상당하는 기와 반응을 행함으로써 조정하는 것이 가능하다.
- [0194] 마찬가지로의 수법을 이용하여, 화합물 42 ~ 화합물 48에 대해서도 합성할 수 있다. 또한, 상기 화합물 32 ~ 화합물 48의 화합물에 있어서도 상기 스크리닝법으로 나타낸 문헌에 기재된 방법에 의하여, 본 발명의 과제를 해결하는 화합물 그룹인 것을 확인할 수 있다.
- [0195] 이하의 실시예에서 이용한 재료를 다음의 표에 정리한다. 표 중에서 각 기호의 의미는, 다음과 같다.
- [0196] (a) 화학구조식
- [0197] (b) 상전이 거동(냉각과정)
- [0198] I: 등방상,
- [0199] N: 네마틱상,
- [0200] SmA: 스메틱 A상,
- [0201] SmC: 스메틱 C상,
- [0202] SmE: 스메틱 E상,
- [0203] SmG: 스메틱 G상,
- [0204] SmX: 고차의 스메틱상 또는 준안정의 결정,
- [0205] K: 결정상

[0206] [표 9]

화합물	(a)	(b)
화합물 5		I-(201°C)-SmA-(195°C)-SmE
화합물 6		I-(202°C)-SmA-(188°C)-SmE-(107°C)-K
화합물 7		I-(200°C)-SmA-(185°C)-SmE-(100°C)-K
화합물 8		I-(201°C)-SmA-(183°C)-SmE-(93°C)-K
화합물 9		I-(198°C)-SmA-(180°C)-SmE-(102°C)-K

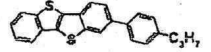
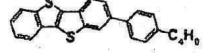
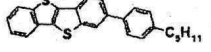

[0207]

[0208] [표 10]

화합물	(a)	(b)
화합물 10		I-(202°C)-SmA-(188°C)-SmE-(108°C)-K
화합물 11		I-(169°C)-SmX-(115°C)-K
화합물 12		I-(235°C)-SmA-(219°C)-SmE-(71°C)-K
화합물 13		I-(237°C)-SmX-(184°C)-K
화합물 14		I-(202°C)-SmX-(191°C)-K

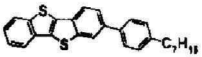
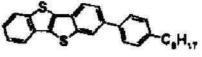
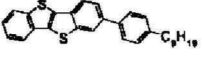
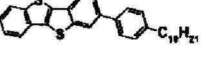
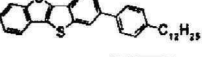
[0209]

[0210] [표 11]

화합물	(a)	(b)
화합물 15		I-(243°C)-N-(223°C)-SmA-(207°C)-SmX-(194°C)-K
화합물 16		I-(231°C)-N-(223°C)-SmA-(200°C)-SmE-(172°C)-K
화합물 17		I-(238°C)-N-(227°C)-SmA-(191°C)-SmE-(165°C)-K
화합물 18		I-(224°C)-SmA-(186°C)-SmE-(166°C)-K

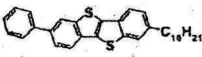
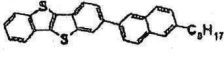
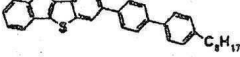
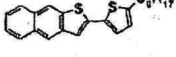
[0211]

[0212] [표 12]

화합물	(a)	(b)
화합물 19		I-(230°C)-SmA-(188°C)-SmE-(148°C)-K
화합물 20		I-(223°C)-SmA-(182°C)-SmE-(149°C)-K
화합물 21		I-(221°C)-SmA-(179°C)-SmE-(147°C)-K
화합물 22		I-(219°C)-SmA-(178°C)-SmE-(142°C)-K
화합물 23		I-(213°C)-SmA-(174°C)-SmE-(136°C)-K

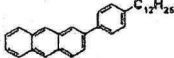
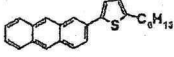
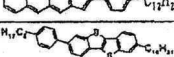

[0213]

[0214] [표 13]

화합물	(a)	(b)
화합물 24		I-(223°C)-SmA-(210°C)-SmE-(90°C)-K
화합물 25		I-(194°C)-SmA-(162°C)-SmE-(141°C)-K (온도상승 과정)
화합물 26		I-(260°C)-SmX-(175°C)-K
화합물 27		I-(147°C)-SmX-(134°C)-K

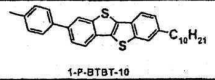
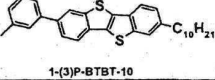
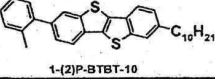
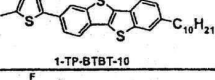
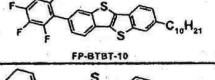
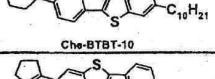
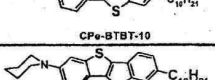
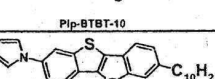
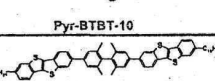
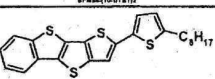
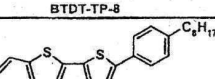
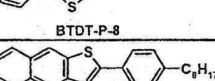
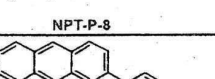
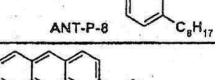
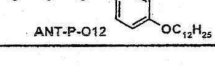
[0215]

[0216] [표 14]

화합물	(a)	(b)
화합물 28		I-(205°C)-SmX-(58°C)-K
화합물 29		I-(155°C)-SmX-(114°C)-K
화합물 30		I-(305°C)-SmX-(229°C)-K
화합물 31		I-(249°C)-SmC-(172°C)-SmG-(100°C)-K

[0217]

[0218] [표 15]

화합물	(a)	(b)
화합물 49	 1-P-BTBT-10	I - (264°C) -SmA- (210°C) -SmE
화합물 50	 1-(3)P-BTBT-10	I - (176°C) -SmA- (152°C) -SmE
화합물 51	 1-(2)P-BTBT-10	I - (91°C) -SmX
화합물 52	 1-TP-BTBT-10	I - (254°C) -SmA- (211°C) -SmE- (81°C) -K
화합물 53	 FP-BTBT-10	I - (213°C) -SmA- (173°C) -SmE
화합물 54	 Che-BTBT-10	I - (172°C) -SmA- (163°C) -SmE- (57°C) -K
화합물 55	 CPe-BTBT-10	I - (211°C) -SmA- (185°C) -SmE- (120°C) -K
화합물 56	 Pip-BTBT-10	I - (126°C) -SmX- (51°C) -K
화합물 57	 Pyr-BTBT-10	I - (272°C) -SmA- (243°C) -SmE- (200°C) -K
화합물 58	 BPTBT-10	I - (311°C) -N- (265°C) -SmX- (214°C) -K
화합물 59	 BTDTP-8	I - (215°C) -SmA- (158°C) -SmE- (98°C) -K
화합물 60	 BTDTP-8	I - (272°C) -SmA- (215°C) -SmE
화합물 61	 NPT-P-8	I - (274°C) -SmX
화합물 62	 ANT-P-8	I - (164°C) -SmX- (128°C) -K
화합물 63	 ANT-P-O12	I - (174°C) -SmX <sub>1</sub> - (138°C) -SmX <sub>2</sub> - (112°C) -K

[0219]

[0220] 실시예

[0221] (실시예 1)

[0222] 원료의 [1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜-2-아민은 B.Kosata, V. Kozmik and J. Svoboda, Collect. Czech. Chem. Commun. Vol. 67, 645(2002).에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0223] [1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜-2-아민(3.76g, 0.014mol)을 염산(110ml), 물(220ml)의 용액에 첨가하였다. 이 용액을 5°C로 냉각한 후, 아질산 나트륨(1.1g, 0.016mol)을 물(66ml)에 녹인 용액을 떨어뜨렸다. 이 반응액을 5°C에서 3.5시간 교반한 후, 요오드화 칼륨(2.65g, 0.016mol)을 물(66ml)에 녹인 용액을 떨어뜨렸다. 떨어뜨린 후, 물세정한 후에 디클로로메탄으로 추출하였다. 용액을 농축한 후에 얻어진 잔류물은 칼럼크로마토그래피로 정제하고, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜 3.38g(수율: 66%)을 얻었다.

[0224] NMR(300MHz, in CDCl<sub>3</sub>): 8.26(d, J=1.2Hz, 1H), 7.92(dd, J=0.9Hz, J=5.7Hz, 1H)



- [0225] 7.88(dd, J=1.2Hz, J=6.3Hz, 1H), 7.74(dd, J=1.2Hz, J=6.3Hz, 1H), 7.62(d, J=6.0Hz, 1H),
- [0226] 7.51-7.41(m, 2H).
- [0227] 이렇게 하여 합성한 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜을 원료로 하여, 대응하는 붕소 화합물을 이용하여, 스즈키 커플링 반응에 의하여 목적으로 하는 화합물을 합성하였다. 일반적인 방법을 화합물 9를 예로 이용하여 설명한다.
- [0228] 아르곤 분위기 하, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(120mg, 0.32mmol), 2-(5-옥틸티에닐-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥산보란(130mg, 0.39mmol), 탄산세슘(130g, 0.40mmol)을 1,2-디메톡시에탄/물(10m/1ml)에 녹이고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(23mg, 0.02mmol)을 첨가하여, 95℃에서 19시간 가열 교반하였다. 반응액을 농축한 후, 클로로포름으로 추출하였다. 유기층은 물세정하고, 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압으로 농축한 후, 잔류물을 칼럼크로마토그래피로 정제하여, 화합물 9로 나타내는 화합물을 70mg(수율: 50%) 얻었다.
- [0229]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.08(d, J=1.2Hz, 1H), 7.95(dd, J=1.2Hz, J=8.1Hz, 1H),
- [0230] 7.88(m, 1H), 7.84(d, J=8.1Hz, 1H), 7.67(dd, J=1.2Hz, J=8.4Hz, 1H), 7.46(ddd, J=1.2Hz,
- [0231] J=7.2Hz, J=8.4Hz, 1H). 7.40(ddd, J=1.2Hz, J=7.2Hz, J=8.4Hz, 1H), 7.22(d, J=3.6Hz, 1H),
- [0232] 6.79(d, J=3.6Hz, 1H), 2.84(t, J=7.5Hz, 2H), 1.75-1.70(m, 2H), 1.41-1.29(m, 10H),
- [0233] 0.89(t, J=6.6Hz, 3H).
- [0234] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 21에 나타낸다.
- [0235] (실시예 2)
- [0236] 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(150mg, 0.41mmol)과 2-(5-부틸티에닐-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(120mg, 0.45mol)으로부터 화합물 5의 화합물 60mg(수율: 39%)을 얻었다.
- [0237]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.07(d, J=1.2Hz, 1H), 7.93(dd, J=1.2Hz, J=8.1Hz, 1H),
- [0238] 7.88(m, 1H), 7.85(d, J=8.1Hz, 1H), 7.67(dd, J=1.2Hz, J=8.4Hz, 1H),
- [0239] 7.46(ddd, J=1.2Hz, J=7.2Hz, J=8.4Hz, 1H). 7.40(ddd, J=1.2Hz, J=7.2Hz, J=8.4Hz, 1H),
- [0240] 7.22(d, J=3.6Hz, 1H), 6.78(d, J=3.6Hz, 1H), 2.86(t, J=7.5Hz, 2H), 1.77-1.67(m, 2H),
- [0241] 1.50-1.41(m, 2H), 0.99(t, J=7.1Hz, 3H).
- [0242] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 17에 나타낸다.
- [0243] (실시예 3)
- [0244] 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(130mg, 0.35mmol)과 2-(5-펜틸티에닐-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(110mg, 0.39mol)으로부터 화합물 6의 화합물 90mg(수율: 65%)을 얻었다.
- [0245]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.08(d, J=1.2Hz, 1H), 7.93(dd, J=1.2Hz, J=8.1Hz, 1H),
- [0246] 7.89(m, 1H), 7.85(d, J=8.1Hz, 1H), 7.67(dd, J=1.2Hz, J=8.4Hz, 1H),
- [0247] 7.46(ddd, J=1.2Hz, J=7.2Hz, J=8.4Hz, 1H). 7.40(ddd, J=1.2Hz, J=7.2Hz, J=8.4Hz, 1H),
- [0248] 7.22(d, J=3.6Hz, 1H), 6.78(d, J=3.6Hz, 1H), 2.85(t, J=7.5Hz, 2H), 1.76-1.71(m, 2H),
- [0249] 1.42-1.37(m, 4H), 0.91(t, J=7.0Hz, 3H).
- [0250] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 18에 나타낸다.

- [0251] (실시예 4)
- [0252] 실시예 1과 마찬가지로 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(80mg, 0.22mmol)과 2-(5-헥실티에닐-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(71mg, 0.24mol)으로부터 화합물 7의 화합물 45mg (수율: 51%)을 얻었다.
- [0253]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.08(d,  $J=1.2\text{Hz}$ , 1H), 7.92(dd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=8.1\text{Hz}$ , 1H),
- [0254] 7.88(d,  $J=8.1\text{Hz}$ , 1H), 7.84(d,  $J=8.1\text{Hz}$ , 1H), 7.66(dd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H),
- [0255] 7.46(ddd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=7.2\text{Hz}$ ,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H). 7.41(ddd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=7.8\text{Hz}$ ,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H),
- [0256] 7.24(d,  $J=3.6\text{Hz}$ , 1H), 6.79(d,  $J=3.6\text{Hz}$ , 1H), 2.84(t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 2H), 1.75-1.70(m, 2H),
- [0257] 1.44-1.30(m, 6H), 0.91(t,  $J=6.0\text{Hz}$ , 3H).
- [0258] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 19에 나타낸다.
- [0259] (실시예 5)
- [0260] 실시예 1과 마찬가지로 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(130mg, 0.35mmol)과 2-(5-부틸티에닐-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(120mg, 0.39mol)으로부터 화합물 8의 화합물 56mg (수율: 38%)을 얻었다.
- [0261]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.08(d,  $J=1.2\text{Hz}$ , 1H), 7.93(dd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=8.1\text{Hz}$ , 1H),
- [0262] 7.89(m, 1H), 7.85(d,  $J=8.1\text{Hz}$ , 1H), 7.65(dd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H), 7.46(ddd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,
- [0263]  $J=7.2\text{Hz}$ ,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H). 7.41(ddd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=7.2\text{Hz}$ ,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H), 7.22(d,  $J=3.6\text{Hz}$ , 1H),
- [0264] 6.78(d,  $J=3.6\text{Hz}$ , 1H), 2.85(t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 2H), 1.75-1.68(m, 2H), 1.46-1.31(m, 8H),
- [0265] 0.89(t,  $J=7.0\text{Hz}$ , 3H).
- [0266] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 20에 나타낸다.
- [0267] (실시예 6)
- [0268] 화합물 10은 다음의 방법에 의하여 합성하였다.
- [0269] 원료의 2-에틸[1]벤조티에노[3,2-b]벤조티오펜은 B. Kosata, V. Kozmil and J.Svoboda, Collect. Czech. Chem. Commun. Vol. 67, 645(2002).에 기재된 방법으로 합성하였다.
- [0270] 2-에틸[1]벤조티에노[3,2-b]벤조티오펜(550mg, 2.0mmol)을 디클로로메탄(40ml)에 녹이고  $-45^\circ\text{C}$ 로 냉각한 후, 발연질산(250mg, 4.0mmol)의 디클로로메탄(5ml) 용액을 떨어뜨렸다. 반응액은  $-45^\circ\text{C} \sim -30^\circ\text{C}$ 에서 40분 교반한 후, 실온으로 되돌아갔다. 디클로로메탄으로 추출한 후, 물세정하고, 황산마그네슘으로 건조하였다. 용매를 유거(留去)하여 황색고체물질(630mg)을 얻었다.
- [0271] 이러한 황색고체물질(630mg)을 톨루엔(60ml)에 현탁하고, 이어서 철분(1.94g, 34.8mmol)을 첨가하여,  $125^\circ\text{C}$ 로 가열하고 교반하였다. 이러한 반응액에 염화암모늄(100mg, 1.8mmol)을 물(1.6ml)에 녹인 용액을 떨어뜨렸다. 떨어뜨린 후, 1시간 가열 교반하였다. 톨루엔층을 분액하고, 황산마그네슘으로 건조하였다. 용매를 감압하에서 유거하고, 잔류물을 칼럼크로마토그래피로 정제하여, 2-아미노-7-에틸[1]벤조티에노[3,2-b]벤조티오펜 470mg(수율: 84%)을 얻었다.
- [0272]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.70(d,  $J=0.6\text{Hz}$ , 1H), 7.69(d,  $J=0.6\text{Hz}$ , 1H), 7.63(d,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H), 7.27(m, 1H), 7.17(d,  $J=2.0\text{Hz}$ , 1H), 6.82(dd,  $J=2.0\text{Hz}$ ,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H), 3.85(bs, 2H),
- [0273] 2.79(q,  $J=7.5\text{Hz}$ , 2H), 1.32(t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 3H).
- [0274] 2-아미노-7-에틸[1]벤조티에노[3,2-b]벤조티오펜(470mg, 1.67mmol)에 농염산(11ml), 물(22ml)을 첨가하고  $5^\circ\text{C}$ 로 냉각하였다. 이 용액에 아질산 나트륨(130mg, 0.19mmol)을 물(7ml)에 녹인 용액을 떨어뜨렸다. 이 용액을  $5^\circ\text{C}$ 에서 1시간 교반한 후, 요오드화칼륨(300mg, 1.83mmol)의 물(7ml)의 용액을 떨어뜨렸다. 반응액은 실온으로

되돌아가서 4시간 교반하였다. 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하고, 물세정한 후, 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압하에서 용매를 유거하고, 잔류물을 칼럼크로마토그래피로 정제하여, 2-아이오도-7-에틸[1]벤조티에노[3,2-b]벤조티오펜 400mg(수율: 61%)을 얻었다.

[0275]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.23(d,  $J=1.4\text{Hz}$ , 1H), 7.78(d,  $J=8.2\text{Hz}$ , 1H),

[0276] 7.72(dd,  $J=1.4\text{H}$ ,  $J=8.2\text{Hz}$ , 1H), 7.73(d,  $J=1.4\text{Hz}$ , 1H), 7.62(d,  $J=8.2\text{Hz}$ , 1H),

[0277] 7.26(dd,  $J=1.8\text{Hz}$ ,  $J=8.2\text{Hz}$ , 1H), 2.82(q,  $J=7.0\text{Hz}$ , 2H), 0.97(t,  $J=7.0\text{Hz}$ , 3H).

[0278] 아르곤 분위기 하에서 2-아이오도-7-에틸[1]벤조티에노[3,2-b]벤조티오펜(200mg, 0.50mmol), 2-(5-옥틸티에닐-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(160mg, 0.51mol), 탄산세슘(170mg, 0.51mmol)을 1,2-디메톡시에탄/물(20m/2ml)에 녹이고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(29mg, 0.025mmol)을 첨가하여, 95°C에서 20시간 가열 교반하였다. 반응액을 농축한 후, 클로로포름으로 추출하였다. 유기층은 물세정하고, 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압으로 용매를 유거한 후, 잔류물을 칼럼크로마토그래피로 정제하고, 화합물 10으로 나타나는 화합물 70mg(수율: 30%)을 얻었다.

[0279]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.05(d,  $J=1.2\text{Hz}$ , 1H), 7.79(d,  $J=8.1\text{Hz}$ , 1H),

[0280] 7.76(d,  $J=8.1\text{Hz}$ , 1H), 7.72(d,  $J=0.6\text{Hz}$ , 1H), 7.63(dd,  $J=1.8\text{Hz}$ ,  $J=8.1\text{Hz}$ , 1H), 7.23(dd,  $J=1.8\text{Hz}$ ,  $J=8.1\text{Hz}$ , 1H), 7.20(d,  $J=3.6\text{Hz}$ , 1H), 6.77(d,  $J=3.6\text{Hz}$ , 1H), 2.85(q,  $J=4.8\text{Hz}$ , 2H), 2.79(q,  $J=7.5\text{Hz}$ , 2H), 1.77-1.66(m, 2H), 1.50-1.20(m, 10H), 0.91(t,  $J=4.8\text{Hz}$ , 3H), 0.89(t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 3H).

[0281] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 22에 나타낸다.

[0282] (실시예 7)

[0283] 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(1.69g, 4.6mmol)의 피리딘 용액에 브롬화구리(5.74g, 40mmol)를 첨가하고, 21시간 가열 환류하였다. 반응액에 물(250ml)을 첨가하고, 이어서 20% 황산을 첨가하여 pH7.0으로 조정하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 물세정하고, 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압으로 농축한 후, 잔류물을 칼럼크로마토그래피로 정제하고, 2-브로모[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜 1.45g(수율: 98%)을 얻었다.

[0284]  $\text{NMR}$ (300MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ): 8.03(d,  $J=1.5\text{Hz}$ , 1H), 7.937.85(m, 2H), 7.20(d,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H),

[0285] 7.54(dd,  $J=1.8\text{Hz}$ ,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H), 7.49-7.38(m, 2H).

[0286] 아르곤 분위기 하에서 2-브로모[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(200mg, 0.62mmol), 2-(4-옥틸티에닐-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(260mg, 0.82mol), 탄산세슘(300mg, 0.92mmol)을 디메틸포름아미드(1ml)에 녹이고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(26mg, 0.02mmol)을 첨가하여, 95°C에서 19시간 가열 교반하였다. 반응액을 농축한 후, 클로로포름으로 추출하였다. 유기층은 물세정하고, 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압으로 농축한 후, 잔류물을 칼럼크로마토그래피로 정제하고, 화합물 11의 화합물 185mg(수율: 69%)을 얻었다.

[0287]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.12(d,  $J=1.5\text{Hz}$ , 1H), 7.92(d,  $J=7.5\text{Hz}$ , 1H),

[0288] 7.90(d,  $J=7.5\text{Hz}$ , 1H), 7.85(d,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H), 7.70(dd,  $J=1.5\text{Hz}$ ,  $J=8.1\text{Hz}$ , 1H), 7.46(ddd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=7.2\text{Hz}$ ,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H), 7.39(ddd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=7.2\text{Hz}$ ,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H), 7.22(s, 1H), 6.92(s, 1H), 2.64(t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 2H), 1.75-1.62(m, 2H), 1.42-1.20(m, 10H), 0.89(t,  $J=6.6\text{Hz}$ , 3H).

[0289] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 23에 나타낸다.

[0290] (실시예 8)

[0291] 화합물 12는 화합물 24의 합성 스킴에 근거하여, 하기(실시예 20)에 기재된 화합물 24-5와 티에닐스탄난의 커플링 반응에 의하여, 하기에 의하여 합성하였다.

[0292] 화합물 24-5(113mg, 0.223mmol), 트리부틸-2-티에닐스탄난(tributyl-2-thienylstannane, 도쿄화성공업, 103mg, 0.27mmol)의 톨루엔 용액(2.5mL)에 10분간 아르곤 가스를 버블링한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐



(13mg, 0.011mmol)을 첨가하고, 95℃에서 18시간 반응하였다. 더욱이 트리부틸-2-티에닐스탄난(42mg)과 테트라 키스(트리페닐포스핀)팔라듐(8mg)을 첨가하고, 8시간 반응한 후, 클로로포름으로 희석하여, 물, 포화 불화칼륨 수용액, 물로 순서대로 세정하고, 하층을 무수황산나트륨층으로 여과하여 농축 건조하였다. 이러한 고체를 클로로포름-석유벤젠으로부터 결정화하여, 화합물 12의 화합물 60mg(수율: 58%)을 얻었다.

[0293]  $^1\text{H-NMR}$ (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.12(d, 1H,  $J > 1\text{Hz}$ , H-6), 7.84(d, 1H,  $J$  8.3Hz, H-9), 7.78(d, 1H,  $J$  8.3Hz, H-4), 7.72(br. s, 1H, H-1), 7.70(dd, 1H,  $J$  1.8, 8.3Hz, H-8), 7.40(dd, 1H,  $J$  ~1, 3.7Hz, H-5' ('denote thiophene)), 7.32(dd, 1H,  $J$  ~1, 5Hz, H-3'), 7.29(dd, 1H,  $J$  ~1, ~8Hz, H-3), 7.12(dd, 1H,  $J$  3.7, 5Hz, H-4'), 2.76(t, 2H,  $J$  ~7Hz,  $\text{ArCH}_2$ ), 1.70(quint. 2H,  $J$  ~7Hz,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2$ )

[0294] ~1.2 ~1.4(m, 14H,  $\text{CH}_2 \times 7$ ), 0.88(t, 3H,  $J$  ~7Hz,  $\text{CH}_3$ )

[0295] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 24에 나타낸다.

[0296] (실시에 9)

[0297] 화합물 13은 다음의 방법에 의하여 합성하였다.

[0298] 아르곤 분위기 하에서 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(190mg, 0.52mmol), 비스(피나콜레이트) 디보란(150mg, 0.59mmol), 초산칼륨(76mg, 0.77mmol), [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐디클로라이드 · 디클로로메탄 부가체( $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ , 7mg(0.008mmol)을 디메틸술폭시드(3ml)의 용액으로 하고, 90℃으로 19시간 가열 교반하였다. 반응액에 물을 첨가하고, 불용물을 여과한 후, 여과액을 클로로포름으로 추출하였다. 물세정하고, 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압으로 농축한 후에 잔류물을 칼럼크로마토그래피로 정제하여, 2-([1]벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란 140mg(수율: 74%)을 얻었다.

[0299]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.40(s, 1H), 7.93-7.88(m, 4H),

[0300] 7.44(ddd,  $J=0.9\text{Hz}$ ,  $J=5.4\text{Hz}$ ,  $J=8.0\text{Hz}$ , 1H), 7.40(ddd,  $J=0.9\text{Hz}$ ,  $J=5.4\text{Hz}$ ,  $J=8.0\text{Hz}$ , 1H),

[0301] 1.39(s, 12H).

[0302] 아르곤 분위기 하, 2-([1]벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(150mg, 0.59mmol), 2-브로모-5'-옥틸티에노[3,2-b]티오펜(130mg, 0.39mmol), 탄산세슘(130g, 0.40mmol)을 1,2-디메톡시에탄/물(10m/1ml)에 녹이고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(23mg, 0.02mmol)을 첨가하여, 95℃에서 19시간 가열 교반하였다. 반응액을 농축한 후, 클로로포름으로 추출하였다. 유기층은 물세정하고, 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압으로 농축한 후, 잔류물을 칼럼크로마토그래피로 정제하여, 화합물 13으로 나타나는 화합물 70mg(수율: 50%)을 얻었다.

[0303]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.13(d,  $J=1.5\text{Hz}$ , 1H), 7.93(dd,  $J=1.5\text{Hz}$ ,  $J=7.5\text{Hz}$ , 1H),

[0304] 7.89(m, 2H), 7.87(d,  $J=7.5\text{Hz}$ , 1H), 7.71(ddm  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=8.4\text{Hz}$ , 1H), 7.52(s, 1H), 7.47(ddd,  $J=1.5\text{Hz}$ ,  $J=7.5\text{Hz}$ ,  $J=6\text{Hz}$ , 1H), 7.41(ddd,  $J=1.5\text{Hz}$ ,  $J=7.5\text{Hz}$ ,  $J=6\text{Hz}$ , 1H), 6.97(s, 1H), 2.90(t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 2H), 1.72-1.67(m, 2H), 1.42-1.20(m, 10H), 0.93(t,  $J=6.0\text{Hz}$ , 3H).

[0305] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 25에 나타낸다.

[0306] (실시에 10)

[0307] 화합물 14는 다음의 방법에 의하여 합성하였다.

[0308] 아르곤 분위기 하, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(160mg, 0.44mmol), 5-옥틸벤조티오펜 110mg, 0.44mmol], 탄산세슘((140mg, 0.44mmol), 트리페닐포스핀(12mg, 0.04mmol), 요오드화구리(84mg, 0.44mmol), 초산 팔라듐(5mg, 0.02mmol)을 디메틸포름아미드(5ml)에 녹이고, 150℃에서 48시간 가열 교반하였다. 반응액 중의 불용물을 여과한 후, 여과액에 물을 첨가하여 클로로포름으로 추출하고, 물세정한 후, 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압으로 농축한 후, 잔류물을 칼럼크로마토그래피로 정제하여, 화합물 14의 화합물 15mg(수율: 75%)을 얻었다.

[0309]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.11(d,  $J=1.5\text{Hz}$ , 1H), 7.96(d,  $J=8.1\text{Hz}$ , 1H),

- [0310] 7.95-7.89(m, 2H), 7.72-7.69(m, 1H), 7.69(s, 1H), 7.48(d, J=6.0Hz, 1H), 7.51-7.39(m, 4H),
- [0311] 2.73(t, J=7.8Hz, 2H), 1.77-1.60(m, 2H), 1.42-1.20(m, 10H), 0.88(t, J=6.6Hz, 3H).
- [0312] (실시예 11)
- [0313] 화합물 15는 실시예 1과 같은 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(110mg, 0.30mmol)과 2-(4-프로필페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(88mg, 0.36mol)으로부터 화합물 15의 화합물 45mg(수율: 42%)을 얻었다.
- [0314]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.11(d, J=0.9Hz, 1H), 7.94(dd, J=0.9Hz, J=6.3Hz, 2H),
- [0315] 7.89(d, J=5.7Hz, 1H), 7.69(dd, J=0.9Hz, J=6.3Hz, 1H), 7.61(d, J=6.0Hz, 2H),
- [0316] 7.49-7.39(m, 2H), 7.30(d, J=6.0Hz, 2H), 2.66(t, J=5.4Hz, 2H), 1.75-1.66(m, 2H)
- [0317] 0.99(t, J=5.4Hz, 3H).
- [0318] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 26에 나타낸다.
- [0319] (실시예 12)
- [0320] 화합물 16은 실시예 1과 같은 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(110mg, 0.30mmol)과 2-(4-부틸페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(64mg, 0.36mol)으로부터 화합물 16의 화합물 40mg(수율: 36%)을 얻었다.
- [0321]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.11(d, J=0.9Hz, 1H), 7.94(dd, J=0.9Hz, J=6.0Hz, 2H),
- [0322] 7.89(d, J=6.0Hz, 1H), 7.69(dd, J=0.9Hz, J=6.3Hz, 1H), 7.60(d, J=6.3Hz, 2H).
- [0323] 7.48-7.38(m, 2H), 7.30(d, J=6.3Hz, 2H), 2.68(t, J=6.0Hz, 2H), 1.68-1.64(m, 2H),
- [0324] 1.44-1.38(m, 2H), 0.96(t, J=5.4Hz, 3H).
- [0325] (실시예 13)
- [0326] 화합물 17은 실시예 1과 같은 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(110mg, 0.30mmol)과 2-(4-펜틸페닐)-4,4-5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(100mg, 0.36mol)으로부터 화합물 17의 화합물 90mg(수율: 78%)을 얻었다.
- [0327]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.11(d, J=0.9Hz, 1H), 7.93(dd, J=0.9Hz, J=6.0Hz, 2H),
- [0328] 7.89(d, J=6.0Hz, 1H), 7.69(dd, J=0.9Hz, J=6.3Hz, 1H), 7.60(d, J=6.3Hz, 2H).
- [0329] 7.47-7.41(m, 2H), 7.30(d, J=6.3Hz, 2H), 2.67(t, J=6.0Hz, 2H), 1.70-1.60(m, 2H),
- [0330] 1.37-1.32(m, 4H), 0.92(t, J=5.0Hz, 3H).
- [0331] (실시예 14)
- [0332] 화합물 18은 실시예 1과 같은 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(110mg, 0.30mmol)과 2-(4-헥실페닐)-4,4-5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(100mg, 0.36mol)으로부터 화 18의 화합물 50mg(수율: 42%)을 얻었다.
- [0333]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.11(d, J=1.2Hz, 1H), 7.93(dd, J=1.2Hz, J=6.0Hz, 2H),
- [0334] 7.89(d, J=6.0Hz, 1H), 7.69(dd, J=1.2Hz, J=6.3Hz, 1H), 7.61(d, J=6.3Hz, 2H),
- [0335] 7.49-7.39(m, 2H), 7.30(d, J=6.3Hz, 2H), 2.67(t, J=6.0Hz, 2H), 1.69-1.60(m, 2H),
- [0336] 1.35-1.29(m, 6H), 0.90(t, J=5.0Hz, 3H).
- [0337] (실시예 15)

- [0338] 화합물 19는 실시예 1과 같은 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(110mg, 0.30mmol)과 2-(4-헵틸페닐)-4,4-5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(110mg, 0.36mol)으로부터 화합물 19의 화합물 40mg(수율: 32%)을 얻었다.
- [0339]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.11(d,  $J=0.9\text{Hz}$ , 1H), 7.92(dd,  $J=0.9\text{Hz}$ ,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H),
- [0340] 7.89(d,  $J=5.4\text{Hz}$ , 1H), 7.69(dd,  $J=0.9\text{Hz}$ ,  $J=6.0\text{Hz}$ , 1H), 7.60(d,  $J=6.3\text{Hz}$ , 2H),
- [0341] 7.49-7.39(m, 2H), 7.30(d,  $J=6.3\text{Hz}$ , 2H), 2.67(t,  $J=5.7\text{Hz}$ , 2H), 1.70-1.68(m, 2H),
- [0342] 1.35-1.25(m, 8H), 0.89(t,  $J=5.0\text{Hz}$ , 3H).
- [0343] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 27에 나타낸다.
- [0344] (실시예 16)
- [0345] 화합물 20은 실시예 1과 같은 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(110mg, 0.30mmol)과 2-(4-옥틸페닐)-4,4-5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(84mg, 0.36mol)으로부터 화합물 20의 화합물 100mg(수율: 78%)을 얻었다.
- [0346]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.11(d,  $J=1.2\text{Hz}$ , 1H), 7.93(dd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H),
- [0347] 7.89(d,  $J=6.0\text{Hz}$ , 1H), 7.69(dd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=6.3\text{Hz}$ , 1H), 7.60(d,  $J=6.3\text{Hz}$ , 2H),
- [0348] 7.47-7.39(m, 2H), 7.30(d,  $J=6.3\text{Hz}$ , 2H), 2.67(t,  $J=6.3\text{Hz}$ , 2H), 1.69-1.65(m, 2H),
- [0349] 1.35-1.29(m, 10H), 0.90(t,  $J=5.1\text{Hz}$ , 3H).
- [0350] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 28에 나타낸다.
- [0351] (실시예 17)
- [0352] 화합물 21은 실시예 1과 같은 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(160mg, 0.43mmol)과 2-(4-노닐페닐)-4,4-5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(170mg, 0.52mol)으로부터 화합물 21의 화합물 120mg(수율: 66%)을 얻었다.
- [0353]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.11(d,  $J=0.6\text{Hz}$ , 1H), 7.92(dd,  $J=0.6\text{Hz}$ ,  $J=6.3\text{Hz}$ , 2H),
- [0354] 7.90(d,  $J=5.4\text{Hz}$ , 1H), 7.69(dd,  $J=0.9\text{Hz}$ ,  $J=6.0\text{Hz}$ , 1H), 7.60(d,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H),
- [0355] 7.49-7.39(m, 2H), 7.29(d,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H), 2.67(t,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H), 1.71-1.63(m, 2H),
- [0356] 1.35-1.28(m, 12H), 0.87(t,  $J=5.4\text{Hz}$ , 3H).
- [0357] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 29에 나타낸다.
- [0358] (실시예 18)
- [0359] 화합물 22은 실시예 1과 같은 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(160mg, 0.43mmol)과 2-(4-데카닐페닐)-4,4-5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(180mg, 0.52mol)으로부터 화합물 22의 화합물 130mg(수율: 66%)을 얻었다.
- [0360]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.11(d,  $J=0.9\text{Hz}$ , 1H), 7.92(d,  $J=6.3\text{Hz}$ , 2H),
- [0361] 7.89(d,  $J=6.0\text{Hz}$ , 1H), 7.69(dd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=6.3\text{Hz}$ , 1H), 7.61(d,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H),
- [0362] 7.47-7.41(m, 2H), 7.29(d,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H), 2.67(t,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H), 1.69-1.65(m, 2H),
- [0363] 1.35-1.27(m, 14H), 0.86(t,  $J=4.8\text{Hz}$ , 3H).
- [0364] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 30에 나타낸다.
- [0365] (실시예 19)

[0366] 화합물 23은 실시예 1과 같은 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(160mg, 0.43mmol)과 2-(4-도데카닐페닐)-4,4-5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(250mg, 0.52mol)으로부터 화합물 23의 화합물 120mg(수율: 58%)을 얻었다.

[0367]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.11(d,  $J=0.9\text{Hz}$ , 1H), 7.93(dd,  $J=0.9\text{Hz}$ ,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H),

[0368] 7.89(d,  $J=6.0\text{Hz}$ , 1H), 7.69(dd,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $J=6.3\text{Hz}$ , 1H), 7.60(d,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H).

[0369] 7.49-7.39(m, 2H), 7.29(d,  $J=6.3\text{Hz}$ , 2H), 2.66(t,  $J=6.0\text{Hz}$ , 2H), 1.70-1.63(m, 2H),

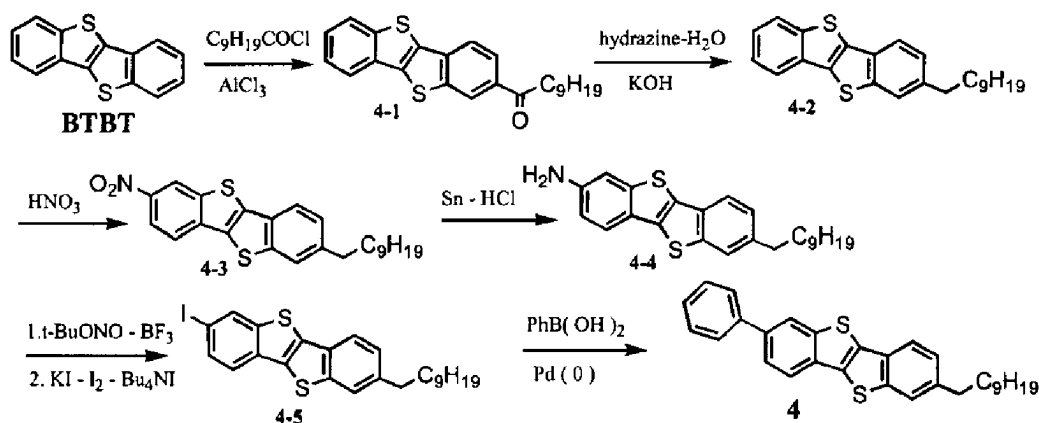
[0370] 1.35-1.27(m, 18H), 0.88(t,  $J=4.8\text{Hz}$ , 3H).

[0371] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 31에 나타낸다.

[0372] (실시예 20)

[0373] 화 24는 이하에 기술하는 방법에 의하여, [1]벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(BTBT라고 줄임)으로부터, 이하의 (화학식 15)로 나타내는 스킴에 의하여 합성하였다. 한편, 하기 스킴 중의 화합물 번호 (4-1)~(4-5)는, 각각 (24-1)~(24-5)의 의미이고, 화합물 번호 (4)는 (24)의 의미이다.

[0374] [화학식 15]



[0375]

[0376] 화합물 24-2(2-decylBTBT)는 문헌(Liquid Crystals 2004, 31, 1367-1380 및 Collect. Czech. Chem. Commun. 2002, 67, 645-664)을 따라서 BTBT로부터 2공정(Friedel-Crafts 아실화, Wolff-Kishner 환원)으로 합성하였다.

[0377] 화합물 24-3(2-decyl-7-nitroBTBT)의 합성

[0378] 화합물 24-2(2.48g, 6.52mmol)의 디클로로메탄(160mL) 용액을  $-50^\circ\text{C}$ 로 냉각하고(고체를 석출한다), 발연질산의 1.2M 디클로로메탄 용액(12mL)을 30분 떨어뜨렸다.  $-50^\circ\text{C}$ 에서 다시 2시간 교반한 후, 포화 탄산수소나트륨 수용액( $\sim 13\text{mL}$ )을 첨가하여 반응을 정지하였다. 분액하여 하층을 취하고, 10% 식염수로 세정, 무수 황산마그네슘으로 건조하여 농축 건조(乾固)하여 조제(粗製)고체(2.75g)를 얻었다. 이 고체를 2-부타논( $\sim 40\text{mL}$ )으로부터 재결정화하고, 화합물 24-3의 황색결정, 1.86g(수율: 67%)을 얻었다.

[0379]  $^1\text{H-NMR}$ (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.83(d, 1H,  $J$  2.2Hz, H-6), 8.31(dd, 1H,  $J$  8.8, 2.2Hz, H-8), 7.92(d, 1H,  $J$  8.8Hz, H-9), 7.84(d, 1H,  $J$  8.2Hz, H-4), 7.75(d, 1H,  $J$  1.4Hz, H-1), 7.33(dd, 1H,  $J$  8.2, 1.4Hz, H-3), 2.78(t, 2H,  $J$   $\sim 7.5\text{Hz}$ , ArCH<sub>2</sub>), 1.71(quint. 2H,  $J$   $\sim 7.5\text{Hz}$ , ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $\sim 1.2 \sim 1.4$ (m, 14H, CH<sub>2</sub> x7), 0.88(t, 3H,  $J$   $\sim 7\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>)

[0380] 화합물 24-4(7-decylBTBT-2-amine)의 합성

[0381] 화합물 24-3(1.28g, 30mmol), 주석(0.92g)을 초산(15mL)에 현탁하고, 약  $70^\circ\text{C}$ 로 가열, 교반 하에서 농염산(2.7mL)을 천천히 떨어뜨렸다. 더욱이  $100^\circ\text{C}$ 에서 1시간 반응한 후,  $10^\circ\text{C}$  이하로 냉각하고 고체를 남겼다. 이 고체를 클로로포름( $\sim 100\text{mL}$ )으로 취하고, 농암모늄수, 포화식염수로 순서대로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 농축 건조하여 조제고체(1.1g)를 얻었다. 이 고체를 실리카겔컬럼(클로로포름-시클로헥산 1:1, 1%트리에틸아민을 첨가)으로 분리 정제하고, 석유 벤진으로부터 결정화하여, 옅은 회색의 화합물 24-4의 화합물 0.86g(수율: 72%)을 얻었다.

- [0382] H-nmr(270MHz, CDC13):  $\delta$  7.68(d, 1H, J 8.2Hz, H-9), 7.67(broadened s, 1H, H-6),
- [0383] 7.62(d, 1H, J 8.4Hz, H-4), 7.23(dd, 1H, J 1.5, 8.2Hz, H-8), 7.16(d, 1H, J ~2Hz, H-1), 6.81(dd, 1H, J ~2, 8.4Hz, H-3), 3.84(slightly broadened s, ~2H, NH<sub>2</sub>), 2.73(t, 2H, J ~7.5Hz, ArCH<sub>2</sub>), 1.68(quint. 2H, J ~7.5Hz, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), ~1.2 ~1.4(m, 14H, CH<sub>2</sub> x7), 0.87(t, 3H, J ~7Hz, CH<sub>3</sub>)
- [0384] 화합물 24-5(2-decyl-7-iodoBTBT)의 합성
- [0385] 화합물 24-4(396mg, 1mmol)의 디클로로메탄(15mL) 용액에 -15℃의 냉각 하에서 BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O(216mg), 아질산 t-부틸(126mg)을 떨어뜨렸다. 약 1시간으로 반응온도를 5℃까지 상승시킨 후, 요오드(400mg), 요오드화 칼륨(330mg), 요오드화 테트라부틸암모늄(25mg)의 디클로로메탄-THF 혼합액(1:2, 3mL)의 용액을 첨가하였다. 더욱이, 가열 환류 하에서 8시간 반응한 후, 클로로포름으로 희석하고, 10% 티오황산나트륨, 5M 수산화나트륨, 10% 식염수로 순서대로 세정하여, 무수 황산나트륨으로 건조하고, 농축 건조하였다. 얻어진 짙은 갈색의 조제고체(500mg)을 실리카겔 컬럼(클로로포름-시클로헥산, 1:1)으로 정제하고, 클로로포름-메탄올로부터 결정화하였다. 더욱이, 리그로인으로 부터 재결정화하여, 화합물 24-5의 화합물 228mg(수율: 45%)을 얻었다.
- [0386] H-nmr(500MHz, CDC13):  $\delta$  8.23(d, 1H, J 1.4Hz, H-6), 7.77(d, 1H, J 8.2Hz, H-4), 7.72(dd, 1H, J 1.4, 8.2Hz, H-8), 7.71(d, 1H, J 1.4Hz, H-1), 7.59(d, 1H, J 8.2Hz, H-9), 7.29(dd, 1H, J 1.4, 8.2Hz, H-3), 2.76(t, 2H, J 7.8Hz, ArCH<sub>2</sub>), 1.69(quint., 2H, J 7.5Hz, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), ~1.2 ~1.4(m, 14H, CH<sub>2</sub> x7), 0.88(t, 3H, J ~7Hz, CH<sub>3</sub>)
- [0387] 화합물 24(2-decyl-7-phenylBTBT)의 합성
- [0388] 화합물 24-5(228mg, 0.45mmol)의 디옥산(8mL) 용액에 2M 인산삼칼륨(0.45mL), 페닐보론산(도쿄화학공업, 110mg, 0.9mmol)을 첨가하고, 20분간 아르곤 가스를 버블링한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(도쿄화학공업, 30mg, 0.025mmol), 트리시클로헥실포스핀(와코순약공업, 13mg, 0.045mmol)을 첨가하여, 95℃에서 22시간 가열 교반하였다. 반응액을 클로로포름으로 희석하고, 10% 식염수로 세정하여, 하층을 농축 건조하고 조제고체(293mg)를 얻었다. 이 고체를 톨루엔으로부터 재결정화하여, 화합물 24의 화합물 130mg(수율: 63%)을 얻었다.
- [0389] H-nmr(500MHz, CDC13):  $\delta$  8.12(d, 1H, J 1.8Hz, H-6), 7.92(d, 1H, J 8.2Hz, H-9), 7.79(d, 1H, J 7.8Hz, H-4), 7.73(br. s, 1H, H-1), 7.69(d x2, 3H, H-8, 2', 6'('denote Ph)), 7.49(t, 2H, J ~8Hz, H-3', 5'), 7.38(tt, 1H, J>1, ~8Hz, H-4'), 7.29(dd, 1H, J>1, 7.8Hz, H-3), 2.77(t, 2H, J ~7Hz, ArCH<sub>2</sub>), 1.70(quint. 2H, J ~7Hz, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), ~1.2 ~1.4(m, 14H, CH<sub>2</sub> x7), 0.88(t, 3H, J ~7Hz, CH<sub>3</sub>)
- [0390] 본 명세서에 기재된 관정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 32에 나타낸다.
- [0391] (실시예 21)
- [0392] 화합물 25는 실시예 1과 같은 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(130mg, 0.35mmol)과 2-(2-옥틸-6-나프틸)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(140mg, 0.39mol)으로부터 화합물 25의 화합물 13mg(수율: 8%)을 얻었다.
- [0393] <sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDC1<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 8.26(s, 1H), 8.09(m, 1H), 8.00-7.79(m, 6H),
- [0394] 7.68(dd, J=1.2Hz, J=8.4Hz, 1H), 7.49-7.35(m, 4H), 2.80(t, J=7.5Hz, 2H), 1.76-1.71(m, 2H),
- [0395] 1.39-1.28(m, 10H), 0.88(t, J=6.9Hz, 3H).
- [0396] (실시예 22)
- [0397] 화합물 26은 실시예 1과 같은 방법에 의하여, 2-아이오도[1] [벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(150mg, 0.41mmol)과 2-(4-옥틸비페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(190mg, .49mol)으로부터 화합물 26의 화합물 25mg(수율: 12%)을 얻었다.
- [0398] <sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDC1<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 8.19(s, 1H), 7.95(dd, J=1.2Hz, J=8.1Hz, 1H),
- [0399] 7.99-7.90(m, 3H), 7.80-7.69(m, 6H), 7.60(d, J=7.8Hz, 2H), 7.50-7.33(m, 2H),
- [0400] 2.67(t, J=7.5Hz, 2H), 1.90-1.85(m, 2H), 1.41-1.30(m, 10H), 0.88(t, J=6.6Hz, 3H).

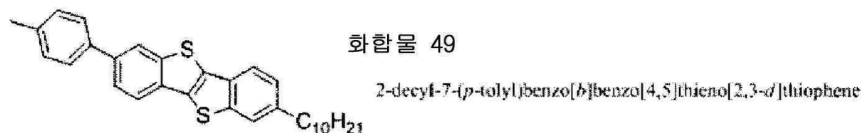
- [0401] (실시예 23)
- [0402] 화합물 27은 다음의 방법에 의하여 합성하였다.
- [0403] 나프토[2,3-b]티오펜(0.50g, 2.7mmol)을 THF(20ml)에 녹이고 0℃로 냉각하였다. n-부틸리튬(1.6M 헥산 용액, 1.7ml(2.8mmol)을 떨어뜨리고, 0℃에서 1시간 교반하였다. 트리부틸 주석 클로리드(0.91g, 2.8mmol)의 THF(2ml) 용액을 떨어뜨렸다. 반응액을 실온으로 되돌리고 3시간 교반하였다. 반응액에 디에틸에테르(65ml)를 첨가하고, 잠시 교반한 후, 불용물을 여과하였다. 여과액을 감압으로 농축하고, 갈색의 오일형상물을 얻었다. 오일형상물을 톨루엔(30ml)에 녹이고, 2-브로모-5-옥틸티오펜(0.55g, 2.0mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(97mg, 0.08mmol)을 첨가하여, 아르곤 분위기 하에서 95℃에서 17시간 가열 교반하였다. 반응액을 여과하고 황색의 석출물을 얻었다. 톨루엔으로 세정한 후, 건조하였다. 헥산으로부터 재결정을 행하고, 화합물 27의 화합물을 0.39g(수율: 52%)을 얻었다.
- [0404]  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.23(s, 1H) 8.17(s, 1H), 7.94-7.85(m, 2H),
- [0405] 7.47-7.39(m, 2H), 7.38(s, 1H), 7.16(d, J=3.6Hz, 1H), 6.75(d, J=3.6Hz, 1H),
- [0406] 2.83(t, J=7.8Hz, 2H), 1.76-1.62(m, 2H), 1.45-1.24(m, 10H), 0.91(t, J=6.6Hz, 3H).
- [0407] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 33에 나타낸다.
- [0408] (실시예 24)
- [0409] 화합물 28은 다음의 방법에 의하여 합성하였다.
- [0410] 2-브로모안트라센(0.5138g, 0.002몰), 4-도데실벤젠보론산 0.5976g(0.002몰)의 무수 THF 40ml 용액에, 불화세슘(0.607g, 0.004몰), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(34.7mg, 1.5mol%)을 첨가하고, 48시간 환류한 후, 실온까지 냉각하여 여과하였다. 메탄올로 잘 세정하여, 거친 결정 0.480g을 얻었다. 더욱이 실리카겔 칼럼크로마토그래피(용리액 시클로헥산), n-헥산으로부터 재결정을 행하지 않는 화합물 28의 얻은 황색결정 0.390g(수율: 46%)을 얻었다.
- [0411]  $^1\text{H-nmr}$ (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.46(s, 1H), 8.43(s, 1H), 8.16(s, 1H), 8.07(d, 1H), 8.0(m, 2H)
- [0412] 7.76(dd, 1H), 7.70(d, 2H), 7.46(m, 2H), 7.32(d, 2H), 2.68(t, 2H), 1.68(t, 2H), 1.54(s, 2H), 1.38~1.24(m, 18H), 0.88(t, 3H)
- [0413] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 34에 나타낸다.
- [0414] (실시예 25)
- [0415] 화합물 29는 다음의 방법에 의하여 합성하였다.
- [0416] 화합물 29(2-(5-헥실-2-티에닐)안트라센)의 합성
- [0417] 2-브로모안트라센 0.5138g(0.002몰), 트리부틸-(5-헥실-2-티에닐)-스탄난(0.670g, 0.002몰)의 톨루엔 용액에, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(67.0mg)을 첨가하고, 24시간 환류한 후에 실온까지 냉각하여, 물(50ml)에 부어 디클로로메탄으로 수회 추출하고, 6M HCl, 물로 세정하여 황산마그네슘으로 건조하고 용매를 감압에 의하여 제거하였다. 실리카겔 칼럼크로마토그래피(용리액 시클로헥산) 후에 n-헥산으로부터 재결정을 행하지 않은 화합물 29의 얻은 황색결정 0.310g(수율: 50%)을 얻었다.
- [0418] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 35에 나타낸다.
- [0419] (실시예 26)
- [0420] 화합물 30은 안트라[2,3-b]티오펜-5,10 디온을 합성하고, 이어서 그것을 환원하여 안트라[2,3-b]티오펜을 얻은 후, 2-트리부틸스타닐-안트라[2,3-b]티오펜으로 변환하고, 그것을 4-도데실-브로모벤젠과 커플링하여 합성하였다.
- [0421] 티오펜-2,3-디카르보알데히드(2.8g, 0.020몰), 1,4-디히드록시나프탈렌(3.2g, 0.020몰)과 건조 피리딘(20ml)을 아르곤 중에서 6시간 환류하고, 그 후에 실온까지 냉각하여 약 50ml의 물을 첨가하였다. 석출한 고체를 여과하여 물, 에탄올, 아세톤으로 잘 세정하였다. 차갈색의 고체 3.28g(수율: 62%)을 얻었다.



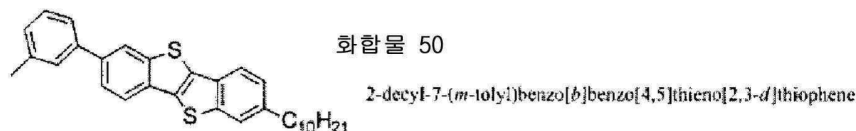
- [0422] Hnmr: (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.82(s, 1H), 8.73(s, 1H), 8.34~8.31(m, 2H), 7.79~7.77(dd, 2H), 7.76~7.74(d, 1H), 7.56~7.55(d, 1H)
- [0423] 안트라[2,3-b]티오펜-5,10 디온(2.64g, 0.010몰)을 0℃로 냉각한 리튬알루미늄하이드라이드( $\text{LiAlH}_4$ , 1.52g, 0.040몰)를 첨가한 건조 THF(100ml) 중에 첨가하고, 0℃에서 약 1시간 교반하였다. 더욱이 0.76g의  $\text{LiAlH}_4$ 를 첨가하여 실온에서 2시간 교반하였다. 0℃로 냉각하면서 6M-염산 100ml를 조금씩 첨가하였다. 실온으로 하여 약 30분 행하였다. 석출한 고체를 여과하고, 물, 에탄올, 초산에틸, 헥산으로 세정하였다. (어림 수확량 1.67g, 71%) 더욱이 실리카겔 칼럼크로마토그래피(용리액 톨루엔)를 행하여 황색의 결정 1.20g(수율: 49%)을 얻었다.
- [0424] Hnmr: (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.59(s, 1H), 8.53(s, 1H), 8.51(s, 1H), 8.49(s, 1H), 8.0~7.99(dd, 2H), 7.48~7.46(d, 1H), 7.43~7.40(dd, 2H), 7.40~7.39(d, 1H)
- [0425] 안트라[2,3-b]티오펜(0.702g, 0.003몰)을 건조 THF(10ml)에 녹이고, -78℃로 냉각하며, n-BuLi(1.6M/hexane 용액) 1.88ml를 첨가하여 약 1시간 교반하고, 트리부틸스타닐클로라이드(9.977g, 0.003몰)를 첨가하여 실온으로 올리고 2시간 교반하였다. 디클로로메탄을 첨가하고, 포화염화암모늄 수용액으로 세정하며, 물로 더 세정하여 포화식염수로 세정하고 황산나트륨으로 건조하였다. 감압 하에서 용매를 제거하고, 다음의 반응으로 진행하였다.
- [0426] 2-트리부틸스타닐-안트라[2,3-b]티오펜(0.003몰), 4-도데실-브로모벤젠(1.07g, 0.003몰)의 건조 THF 용액에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(2mol%)을 첨가형 24시간 환류하였다. 실온으로 냉각하고 물 50ml에 부어 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기상을 6M 염산, 물로 세정하여 황산마그네슘으로 건조하고, 감압에 의하여 용매를 제거하였다. 실리카겔 칼럼크로마토그래피(용리액; 시클로헥산 → 시클로헥산/톨루엔 2/1)로 정제하였다.
- [0427] 황색의 결정 0.15g(수율: 10.5%)을 얻었다.
- [0428] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 36에 나타낸다.
- [0429] (실시예 27) ~ (실시예 30)
- [0430] 본 실시예에서는, 하기 화합물 49~52의 화합물을 상기 실시예와 같은 조건 하에서 2-데실-7-아이오도 BTBT와, 대응하는 보론산(각각 p-메틸페닐보론산, m-메틸페닐보론산, o-메틸페닐보론산, 5-메틸-2-티오펜보론산, 모두 와코순약공업 제품)과의 스즈키 커플링 반응으로 합성하였다.
- [0431] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 38 내지 41에 나타낸다.



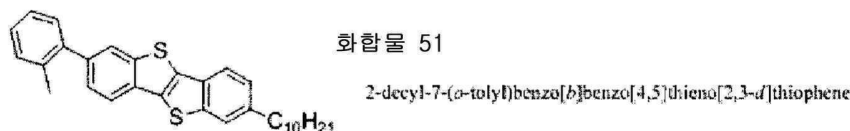
[0432] [화학식 16]



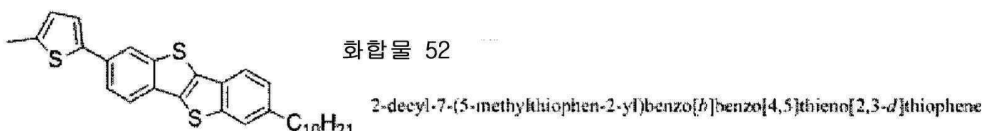
<sup>1</sup>H-nmr ( 500 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : δ 8.10 ( d, 1H, J > 1 Hz ), 7.90 ( d, 1H, J 8.2 Hz ), 7.79 ( d, 1H, J 8.2 Hz ), 7.73 ( br. s, 1H ), 7.67 ( dd, 1H, J 1.4, 8.2 Hz ), 7.59 ( d, 2H, J 7.8 Hz ), 7.29 ( m, 3H, 2H d and 1H dd overlapped ), 2.77 ( t, 2H, J 7.8 Hz ), 2.42 ( s, 3H, Me of *p*-tol ), 1.70 ( quint, 2H, J ~8 Hz ), ~1.2 ~ 1.4 ( m, 14H ), 0.88 ( t, 3H, J ~7 Hz )



<sup>1</sup>H-nmr ( 500 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : δ 8.11 ( d, 1H, J > 1 Hz ), 7.90 ( d, 1H, J 8.2 Hz ), 7.79 ( d, 1H, J 8.2 Hz ), 7.73 ( br. s, 1H ), 7.68 ( dd, 1H, J 1.4, 8.2 Hz ), 7.51 ( br. s, 1H ), 7.49 ( br. d, 1H, J ~8 Hz ), 7.37 ( t, 1H, J ~8 Hz ), 7.29 ( dd, 1H, J 1.4, 8.2 Hz ), 7.20 ( br. d, 1H, J ~8 Hz ), 2.77 ( t, 2H, J 8 Hz ), 2.46 ( s, 3H, Me of *m*-tol ), 1.70 ( quint, 2H, J ~8 Hz ), ~1.2 ~ 1.4 ( m, 14H ), 0.88 ( t, 3H, J ~7 Hz )



<sup>1</sup>H-nmr ( 500 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : δ 7.89 ( d, 1H, J 7.8 Hz ), 7.85 ( br. s, 1H ), 7.80 ( d, 1H, J 7.8 Hz ), 7.73 ( br. s, 1H ), 7.42 ( dd, 1H, J 1.4, 8.2 Hz ), 7.26 ~ 7.33 ( m, 5H ), 2.77 ( t, 2H, J 8 Hz ), 2.34 ( s, 3H, Me of *o*-tol ), 1.70 ( quint, 2H, J ~8 Hz ), ~1.2 ~ 1.4 ( m, 14H ), 0.88 ( t, 3H, J ~7 Hz )



<sup>1</sup>H-nmr ( 500 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : δ 8.05 ( d, 1H, J ~1 Hz ), 7.81 ( d, 1H, J 8.2 Hz ), 7.77 ( d, 1H, J 7.8 Hz ), 7.71 ( br. s, 1H ), 7.64 ( dd, 1H, J > 1, 8.2 Hz ), 7.28 ( dd, 1H, J > 1, 8.2 Hz ), 7.19 ( d, 1H, J 3.7 Hz ), 6.77 ( narrow m, 1H ), 2.76 ( t, 2H, J 8 Hz ), 2.54 ( d, 3H, J < 1 Hz ), 1.67 ( quint, 2H, J ~8 Hz ), ~1.2 ~ 1.4 ( m, 14H ), 0.88 ( t, 3H, J ~7 Hz )

[0433]

[0434] (실시예 31)

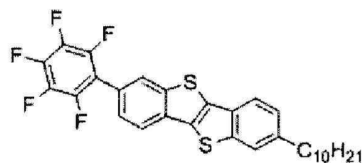
[0435] 화합물 53: 2-데실-7-퍼플로페닐 BTBT(FP-BTBT-10)의 합성

[0436] (퍼플로페닐기는 통상의 스즈키 반응의 조건에서는 도입의 어려운 것이 알려져 있어, 문헌에 기재되어 있는 방법(Organic Letters 7, 4915, 2005 )을 따라서 합성하였다.)

[0437] 2-데실-7-아이오도 BTBT(152mg, 0.3mmol)의 DMF(4mL)와 DME(2mL)의 용액에 펜타플루오로페닐보론산(Aldrich, 80mg), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 14mg), 트리-*t*-부틸포스핀(0.012mL), Ag<sub>2</sub>O(83mg), CsF(91mg)를 첨가하고, 10분간 아르곤 가스를 버블링한 후, 100℃에서 20시간 반응하였다. 고체를 여과 제거하고, 클로로포름으로 세정하여 농축하였다. 잔류물을 메탄올-물로부터 고체를 발생하게 하고, 여과하였다(100mg). 이 고체를 클로로포름 용액으로부터 실리카겔에 흡착하여 이것을 실리카겔 컬럼하여, 시클로헥산으로 용출하여 정제하였다. 용리액을 농축 건조하고(46mg) 클로로포름-이소옥탄으로부터 재결정하여, 화합물 53 32mg(수율: 20%)을 얻었다.

[0438] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 42에 나타낸다.

[0439] [화학식 17]



화합물 53

2-decyl-7-(perfluorophenyl)benzo[h]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophene

<sup>1</sup>H-nmr ( 500 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : δ 7.973 ( br. s, 1H, overlapped with 7.968 d ), 7.968 ( d, 1H, J ~8 Hz ), 7.82 ( d, 1H, J 8.2 Hz ), 7.74 ( d, 1H, J ~1 Hz ), 7.49 (dq, 1H, J ~1, ~8, small long range H - F coupling ), 7.31 ( dd, 1H, J 1.4, 8.2 Hz ), 2.77 ( t, 2H, J 8 Hz ), 1.71 ( quint, 2H, J ~8 Hz ), 1.2 ~ 1.4 ( m, 14H ), 0.88 ( t, 3H, J ~7 Hz )

[0440]

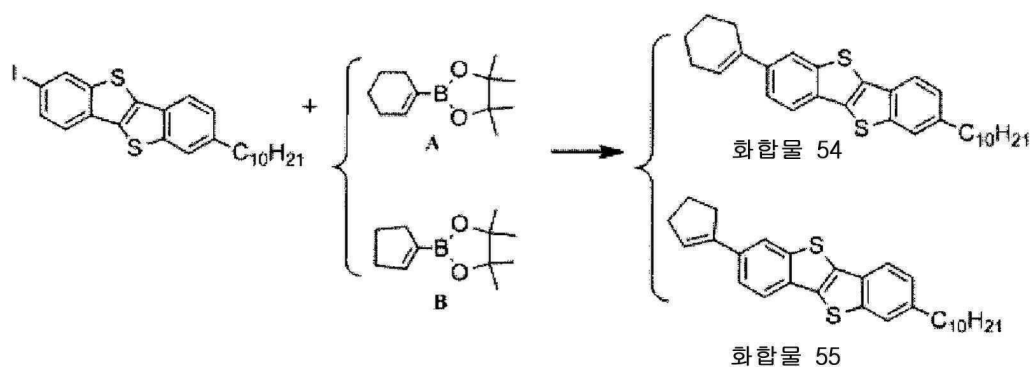
[0441] (실시예 32)

[0442] 화합물 54: 2-시클로헥센-1-일-7-데실BTBT(Che-BTBT-10)

[0443] 화합물 55: 2-시클로펜텐-1-일-7-데실BTBT(CPe-BTBT-10)

[0444] 하기에 나타내는 바와 같이 화합물 54는 시클로헥센보론산 피나콜에스테르(A, Aldrich), 화합물 55는 시클로펜텐보론산 피나콜에스테르(B, J. Org. Shem. 74, 7715, 2009를 따라서 합성)과 2-decyl-7-iodoBTBT의 스즈키 반응으로 동일한 조건 하에서 합성하였다.

[0445] [화학식 18]



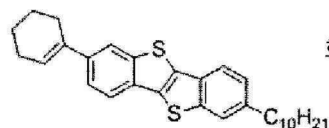
[0446]

[0447] 화합물 55의 합성예

[0448] 2-decyl-7-iodoBTBT(135mg, 0.267mmol), 시약 B(103mg, 0.53mmol)의 디옥산(6mL) 용액에 2M 인산삼칼륨(0.27mL)을 첨가하고 20분간 아르곤 가스를 버블링한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(15mg), 트리시클로헥실포스핀(7mg)을 첨가하여, 100℃에서 24시간 반응하였다. 반응액을 냉각하여 생성한 고체를 여과하였다. 이 고체(100mg)를 클로로포름 용액으로부터 실리카겔에 흡착시켜, 실리카겔 칼럼크로마토그래피하여 시클로헥산-클로로포름(20:1)으로 용출하고, 농축하여 생성한 고체를 여과하였다. 이 고체(56mg)를 리그로인으로부터 재결정화하여, 화합물 55 54mg(수율: 45%)을 얻었다.

[0449] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 43 내지 44에 나타낸다.

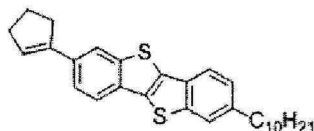
[0450] [화학식 19]



화합물 54

2-(cyclohex-1-en-1-yl)-7-decylbenzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophene

<sup>1</sup>H-nmr ( 500 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : δ 7.88 ( d, 1H, J 1.4 Hz ), 7.77 ( d, 1H, J 8.2 Hz ), 7.76 ( d, 1H, J 8.2 Hz ), 7.49 ( dd, 1H, J 1.8, 8.2 Hz ), 7.26 ( dd, 1H, J 1.4, 8.2 Hz ), 6.25 ( m, 1H ), 2.75 ( t, 2H, J 7.5 Hz ), 2.50 ( m, 2H ), 2.26 ( m, 2H ), 1.83 ( m, 2H ), 1.66 ~ 1.72 ( m, 4H ), ~1.2 ~ 1.4 ( m, 14H, CH<sub>2</sub> x7 ), 0.88 ( t, 3H, J 7 Hz )



화합물 55

2-(cyclopent-1-en-1-yl)-7-decylbenzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophene

<sup>1</sup>H-nmr ( 300 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : δ 7.89 ( br. s, 1H ), 7.76 ( dd, 1H, J ~1, ~8 Hz ), 7.70 ( br.s, 1H, ), 7.59 ( dd, 1H, J 1.4, 8.5 Hz ), 7.27 ( dd, 1H, J ~1, ~8 Hz, overlapped with CHCl<sub>3</sub> ), 6.30 ( m, 1H ), 2.73 ~ 2.83 ( m, 4H ), 2.59 ( m, 2H ), 2.07 ( quint, 2H, J ~7 Hz ), 1.69 ( quint, 2H, J ~8 Hz ), ~1.2 ~ 1.4 ( m, 14H ), 0.88 ( t, 3H, J ~7 Hz )

[0451]

[0452] (실시예 33)

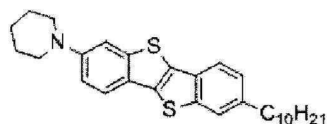
[0453] 화합물 56: 1-(7-데실BTBT-2-)피페리딘(Pip-BTBT-10)

[0454] (Buchwald-Hartwig반응의 조건에 준하여 합성)

[0455] 2-decyl-7-iodoBTBT(51mg, 0.1mmol), 피페리딘(10mg)의 톨루엔 용액(2mL)에 NaOtBu(13mg), Pd2(dba)<sub>3</sub>(~4mg), racBINAP(~4mg)을 첨가하고, 95℃에서 40시간 반응하였다. 클로로포름으로 통상법의 후처리 후에 조제고체(46mg)를 실리카겔 칼럼(시클로헥산-클로로포름, 2:1) 이어서 알루미늄 칼럼(시클로헥산-클로로포름, 4:1)으로 정제하고, IPA-리그로인으로부터 재결정화하여, 화합물 56 9.2mg(수율: 20%)을 얻었다.

[0456] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 45에 나타낸다.

[0457] [화학식 20]



화합물 56

1-(7-decylbenzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophen-2-yl)piperidine

<sup>1</sup>H-nmr ( 300 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : δ 7.69 ( d, 1H, J ~8 Hz ), 7.68 ( d, 1H, J ~8 Hz, overlapped with 7.67 br. s ), 7.62 ( br. s, 1H ), 7.37 ( d, 1H, J 1.8 Hz ), 7.23 ( dd, 1H, J >1, ~8 Hz, overlapped with CHCl<sub>3</sub> ), 7.11 ( dd, 1H, J 1.8, ~8 Hz ), 3.24 ( t, 4H, J >5 Hz, alpha-H of piperidine ), 2.73 ( t, 2H, J 8 Hz ), 1.77 ( quint, 2H, J ~8 Hz ), ~1.5 ~ 1.8 ( m, 6H, piperidine ), ~1.2 ~ 1.4 ( m, 14H ), 0.88 ( t, 3H, J ~7 Hz )

[0458]

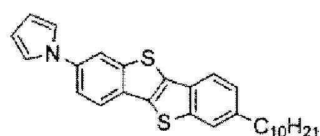
[0459] (실시예 34)

[0460] 화합물 57: 1-(7-데실BTBT-2-)1H피롤(Pyr-BTBT-10)

[0461] 7-데실-BTBT-2-아민(40mg, 0.1mmol)의 톨루엔 용액(1mL)에 초산(0.5mL), 2,5-디메톡시테트라하이드로퓨란(40mg, 0.3mmol)을 첨가하고, 95℃에서 4시간 가열하였다. 클로로포름으로 통상법의 후처리를 하여 얻어진 조제고체(42mg)를 실리카겔 칼럼(시클로헥산)으로 정제하여 리그로인으로부터 재결정화하고, 화합물 57 15mg(수율: 34%)을 얻었다.

[0462] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 46에 나타낸다.

[0463] [화학식 21]



화합물 57

1-(7-decylbenzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophen-2-yl)-1H-pyrrole

<sup>1</sup>H-nmr ( 500 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) : δ 7.90 ( d, 1H, J >1 Hz ), 7.88 ( d, 1H, J 8.2 Hz ), 7.72 ( br. s, 1H ), 7.51 ( dd, 1H, J >1, 8.2 Hz ), 7.29 ( dd, 1H, J ~1, ~8 Hz ), 7.17 ( m, 2H, alpha-H of pyrrole ), 6.40 ( m, 2H, beta-H of pyrrole ), 2.77 ( t, 2H, J 8 Hz ), 1.70 ( quint. , 2H, J ~8 Hz ), ~1.2 ~ 1.4 ( m, 14H ), 0.88 ( t, 3H, J ~7 Hz )  
0.88 ( t, 3H, J ~7 Hz )

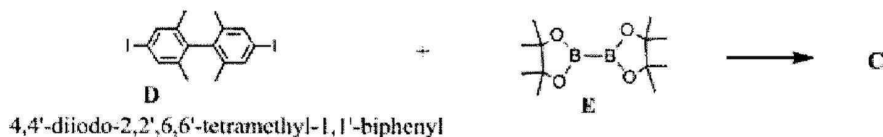
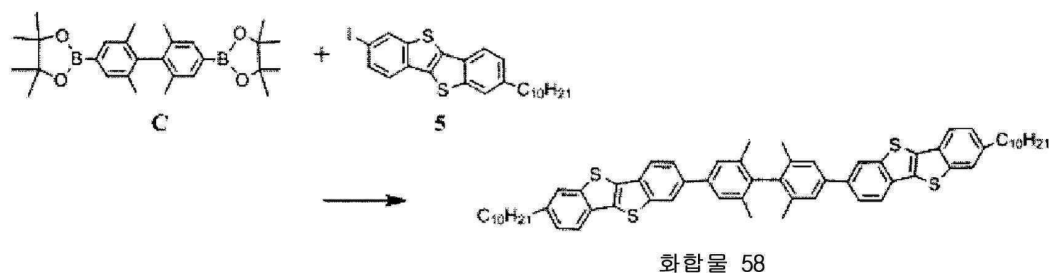
[0464]

[0465] (실시예 35)

[0466] 화합물 58: 7,7'-(테트라메틸비페닐)-비스(2-데실BTBT)(Me<sub>4</sub>BP(10-BTBT)<sub>2</sub>)

[0467] 하기 스킴에 따라서 합성하였다. 디보론산 피나콜에스테르(C, 신규 화합물)는 D(J. Amer. Chem. Soc. 131, 13074, 2009)로부터 미야우라-이시야마의 방법에 따라서 합성하였다.

[0468] [화학식 22]



[0469]

[0470] i: C의 합성

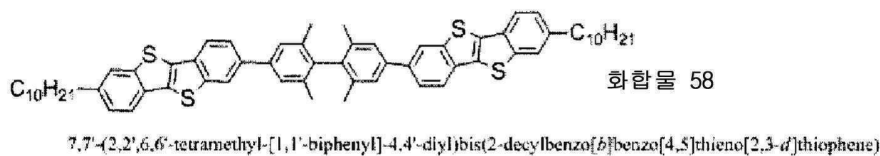
[0471] 화합물 D(231mg, 0.5mmol)와 화합물 E(비스(피나콜라토)디보론, 209mg, 0.63mmol)의 DMSO(8mL) 용액에 PdCl<sub>2</sub>(dppf)-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(43mg), 초산칼륨(300mg)을 첨가하고, 아르곤 가스를 10분간 버블링한 후, 90℃에서 21시간 반응하였다. 디이소프로필에테르로 추출하고(10mLx3) 10% 식염수로 세정하며, 황산마그네슘으로 건조하여 농축 건고하였다. 실리카겔 칼럼(시클로헥산-초산에틸, 19:1)으로 정제하여, 화합물 C, 206mg(수율: 89%)을 얻었다.

[0472] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 47에 나타낸다.

[0473] ii: 화합물 58의 합성

[0474] 화합물 C(69mg, 0.15mmol), 2-decyl-7-iodoBTBT(190mg, 0.375mmol)의 디옥산(7mL) 용액에 2M 인산삼칼륨(0.3mL)을 첨가하고 10분간 아르곤 가스를 버블링한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(14mg), 트리시클로헥실포스핀(7mg)을 첨가하여, 95℃에서 45시간 반응하였다. 클로로포름으로 통상법에 의하여 후처리하고, 얻어진 조제고체(200mg)를 클로로포름 용액으로부터 실리카겔에 흡착시켜, 실리카겔 칼럼하여(시클로헥산--시클로헥산-클로로포름, 5:1) 정제하였다. 이어서 클로로포름-리그로인으로 재결정화하여, 화합물 58 36mg(수율: 25%)을 얻었다.

[0475] [화합식 23]

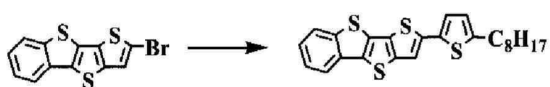


$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.21 (d, 2H, J = 1.8 Hz), 7.94 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.80 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.78 (dd, 2H, J = 1.8, 8.2 Hz), 7.74 (br. s, 2H), 7.50 (s, 4H), 7.30 (dd, 2H, J = 1, 8.2 Hz), 2.77 (t, 4H, J = 8 Hz), 2.06 (s, 12H, 4 x Me), 1.71 (quint, 4H, J = 8 Hz), 1.2 ~ 1.4 (m, 28H), 0.88 (t, 6H, J = 7 Hz).

[0476]

[0477] (실시예 36)

[0478] [화합식 24]



화합물 59

[0479]

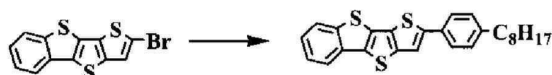
[0480] 아르곤 분위기 하, 2-브로모벤조[d,d']티에노[3,2-b;4,5-b']디티오펜(120mg, 0.36mmol), 2-(5-옥틸티오펜-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(130mg, 0.41mmol), 탄산세슘(180mg, 0.54mmol)을 DMF(5ml)에 녹이고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(8mg, 0.07mmol)을 첨가하여, 95°C에서 20시간 가열 교반하였다. 반응액을 초산 에틸로 추출하고, 물세정한 후에 황산마그네슘으로 건조하였다. 초산에틸층을 농축하고, 잔류물을 칼럼크로마토그래피로 정제하여, 화합물 59 20mg(수율: 13%)을 얻었다.

[0481]  $^1\text{H-NMR}$ (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.86(d, J=7.5Hz, 1H), 7.80(d, J=8.5Hz, 1H), 7.43(t, J=8.0Hz, 1H), 7.35(t, J=8.0Hz, 1H), 7.34(s, 1H), 7.05(d, J=4.0Hz, 1H), 6.72(d, J=4.0Hz, 1H), 2.85(d, J=8.0Hz, 2H), 1.72(m, 2H), 1.28(m, 10H), 0.89(t, J=7.0Hz, 3H).

[0482] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 49에 나타낸다.

[0483] (실시예 37)

[0484] [화합식 25]



화합물 60

[0485]

[0486] 실시예 36과 같은 방법에 의하여, 2-브로모벤조[d,d']티에노[3,2-b;4,5-b']디티오펜(73mg, 0.22mmol)과 4-옥틸페닐보란산(61mg, 0.26mmol)으로부터 화합물 60, 57mg(수율: 60%)을 얻었다.

[0487]  $^1\text{H-NMR}$ (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.87(d, J=7.5Hz, 1H), 7.82(d, J=7.5Hz, 1H), 7.57(d, J=8.5Hz, 2H), 7.53(s, 1H), 7.44(t, J=7.5Hz, 1H), 7.35(t, J=7.3Hz, 1H), 7.24(d, J=8.5Hz, 2H), 2.63(t, J=7.5Hz, 2H), 1.64(m, 2H), 1.30(m, 10H), 0.89(t, J=7.0Hz, 3H).

[0488] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 50에 나타낸다.

[0489] (실시예 38)

[0490] [화합식 26]



화합물 61

[0491]

[0492] 아르곤 분위기 하에서 2-(나프토[2,3-b]티에닐-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란(130mg, 0.41mmol),



탄산세슘(200mg, 0.63mmol)을 DMF(5ml)에 녹이고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(6mg, 0.05mmol)을 첨가하여, 95℃에서 19시간 가열 교반하였다. 반응액을 디클로로메탄으로 추출하고, 세정한 후에 황상마그네슘으로 건조하였다. 디클로로메탄층을 농축하고, 잔류물을 칼럼크로마토그래피로 정제하여, 화합물 61로 나타나는 화합물 50mg(수율: 32%)을 얻었다.

[0493]  $^1\text{H-NMR}$ (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.30(s, 1H), 8.24(s, 1H), 7.95(t,  $J=4.5\text{Hz}$ , 1H), 7.89(t,  $J=4.5\text{Hz}$ , 1H), 7.68(d,  $J=8.5\text{Hz}$ , 2H), 7.61(s, 1H), 7.45(m, 1H), 7.28(d,  $J=8.5\text{Hz}$ , 2H), 2.65(d,  $J=7.0\text{Hz}$ , 2H), 1.64(m, 2H), 1.26(m, 10H), 0.89(t,  $J=7.0\text{Hz}$ , 3H).

[0494] 본 명세서에 기재된 판정법을 이용하여, 이 물질의 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 51에 나타낸다.

[0495] (실시에 39)

[0496] 본 명세서에 기재된 적합한 액정물질을 스크리닝하는 편광현미경에 의한 텍스처 관찰을 행한 결과를 도 17 내지 54에 나타낸다. 20℃에서 관측되는 텍스처에는, 균열이나 틈에 의한 검은 선형상, 또는 미세한 영역이 보이는데에 반하여, 결정화하기 전의 온도영역에 나타나는 상에는 검은 선형상이나 영역이 보이지 않아, 그 텍스처는 명확하게 솔리덴 텍스처로 특징지어지는 네마틱상이나 팬-유사 텍스처로 특징지어지는 SmA상이나 SmC상이 아니라, 보다 고차의 상인 것을 확인할 수 있었다. 이러한 물질들은 본 스크리닝의 시점에서 본 발명에 해당하는 물질인 것을 확인할 수 있었다.

[0497] (실시에 40)

[0498] 주사형 시차열분석 장치에 의하여 측정된 화합물 5 내지 화합물 61까지 중 표에 기재된 화합물에 관한 상전이 거동을 상기 표 9 내지 15에 나타낸다.

[0499] I는 등방상, N은 네마틱상, SmA는 스메틱 A상, SmE는 스메틱 E상, SmX는 고차의 스메틱상 또는 준안정의 결정상, K는 결정상을 나타낸다.

[0500] (실시에 41)

[0501] 본 방법에 따라서 설계, 합성된 액정물질이 유기반도체로서 뛰어난 특성을 나타내는 것을 나타내기 위하여, time-of-flight법에 의한 과도 광전류 측정을 행하고, 그 이동도를 어림잡은 예를 표 17, 18에 나타낸다.

[0502] 측정은 다음의 방법에 따라서 행하였다. ITO 투명전극부착 글라스기판 2장을 스페이서를 포함하는 열경화성 수지로 접착한 셀두께 13~17 $\mu\text{m}$ 의 셀(시판품: EHC사 제품)을 각 화합물의 등방상 온도로 가열해 두고, 소량의 샘플을 셀의 개구부에 접촉시켜, 모세관 현상을 이용하여 샘플을 셀에 주입하였다. 히터를 내재한 시료 스테이지에 셀을 고정하고, 전극에 직류전압을 인가하였다. 펄스폭 600ps의 질소 펄스 레이저를 조사하여, 그때에 흐르는 전류를 디지털 오실로스코프로 측정하였다. 그때, 광조사에 의하여 흐르는 광전류의 적분치(전하량)가 셀의 기하학적 전기용량의 10% 이내가 되도록, 광조사 강도를 조정하여 공간 전하에 의한 파형의 변형을 일으키지 않도록 주의하였다.

[0503] 화합물 9의 SmE상에 해당하는 150℃로 측정한 과도 광전류파형에는, 도 5, 도 6에 나타내는 바와 같이, 명확한 전하의 주행을 나타내는 굴곡이 나타나고 있고, 그 굴곡으로부터 전하의 주행시간을 계산하여, 이동도를 산출한 결과, 광조사측 전극을 양으로 인가한 경우, 즉 정공의 수송이 전류를 지배하는 조건에 있어서는, 이동도는 0.2  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , 음으로 인가한 경우, 즉 전자의 주행이 지배하는 조건에서는, 이동도는 마찬가지로 0.2  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 매우 높은 이동도를 나타내었다. 이들 이동도는 전기장에 의존하지 않는 것이 확인되었다. 이 결과에서 명확하듯이, 본 물질은 광전도성을 나타내고, 높은 이동도를 가지므로 유기반도체로서 뛰어난 특성을 나타내는 것은 명확하다. 또한, 본 time-of-flight법에 의한 과도 광전류의 측정은, 펄스 광조사에 대응한 광전류를 관측하고 있다는 것에서 명확하듯이, 광조사에 따르는 고속의 광신호가 얻어지고 있고, 높은 응답속도를 가지는 광센서로서 이용할 수 있다는 것을 실증하고 있다.

[0504] (실시에 42)

[0505] 실시예 41과 마찬가지로, 화합물 10을 이용하여, 13 $\mu\text{m}$  두께의 셀을 이용하여 time-of-flight법에 의하여, 그 SmE상을 나타내는 200℃에서 과도 광전류를 측정한 결과, 도 7에 나타내는 파형이 얻어졌다. 이 파형으로부터 명확하듯이, 정공의 주행시간에 대응한 굴곡이 보이고, 이 주행시간으로부터 정공의 이동도를 계산한 결과, 0.2  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 값이 얻어졌다. 인가전압에서의 산출된 이동도는 전기장에 의존하지 않는 것을 알 수 있었다.



- [0506] (실시예 43)
- [0507] 실시예 41과 마찬가지로, 화합물 20을 이용하여, 마찬가지로  $16\mu\text{m}$  두께의 셀에, 화 20을 주입하여 SmE상에 해당하는  $170^\circ\text{C}$ 에서 time-of-flight법에 의한 과도 광전류를 측정한 결과, 도 8에 나타내는 바와 같이 과형에는 주행시간을 나타내는 굴곡이 보이고, 주행시간을 결정할 수 있었다. 그 값으로부터 이동도를 계산한 결과, 정공의 이동도로서  $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 값이 얻어졌다.
- [0508] (실시예 44)
- [0509] 실시예 41과 마찬가지로, 화합물 28을 이용하여, 도 9에 나타내는 바와 같이, 고차의 스메틱상(Smx상)  $150^\circ\text{C}$ 에서 과도 광전류의 측정을 행하고, 이동도를 계산한 결과, 정공의 이동도로서  $0.3\text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 매우 높은 값이 얻어졌다. 이 정공의 이동도는 종래에 알려진 막대형상 액정물질 중에서는 가장 높은 값이다.
- [0510] (실시예 45)
- [0511] time-of-flight법에 의한 과도 광전류의 측정은 직접 이동도를 산출할 수 있어, 유기반도체로서의 유용성을 확인할 수 있는 유효한 방법인데, 보다 실증적으로 유기반도체 재료로서의 유용성을 디바이스 상에서 실증하기 위하여, 합성한 액정물질을 이용하여 FET를 제작하고, 그 특성을 검토하였다.
- [0512] 유기트랜지스터의 구체적인 제작방법
- [0513] 제작한 유기트랜지스터는, 도 10에 나타내는 구조로 하였다. 구체적으로는, 기판 상에 유기반도체층을 제작하고, 그 후에 메탈마스크를 통한 소스·드레인 전극을 진공증착함으로써 제작하였다. 다음에 그 상세한 것을 기술한다.
- [0514] <기판> 게이트 전극으로서 헤비-도핑한 실리콘 웨이퍼( $\text{P}^+\text{-Si}$ ), 게이트 절연막으로서 열산화된 실리콘( $\text{SiO}_2$  두께  $300\text{nm}$ )을 이용하였다. 이 열산화막 실리콘 웨이퍼를 적절한 크기( $20\times 25\text{mm}$ )로 절단한 후, 이 절단한 실리콘 웨이퍼(이후, '기판'으로 줄임)를 중성세제, 초순수, 이소프로필알콜(IPA), 아세톤, IPA의 순서로 초음파 세정하였다.
- [0515] 다음으로, 액정성 유기반도체 화합물을 유기용매(여기에서는 디에틸벤젠)에 용해시키고, 용액을 조정하였다. 용액의 농도는  $1\text{wt}\%$ 에서  $0.5\text{wt}\%$ 로 하였다. 이 용액 및 용액을 기판에 도포하는 글라스체의 피펫은 미리 핫스테이지 상에서 소정의 온도로 가열해 두고, 상기 기판을 오븐 내에 설치한 스핀코터 상에 설치하고, 오븐 내를 소정의 온도로 승온한 후, 용액을 기판 상에 도포하고, 기판을 회전(약  $3000\text{rpm}$ ,  $30\text{초}$ )하였다. 회전 정지 후, 빠르게 취출하여 실온까지 냉각하였다. 막두께가  $30\sim 50\text{nm}$ 의 액정성 유기반도체막이 얻어졌다.
- [0516] 그리고, 유기반도체층을 도포한 기판에 진공증착법( $2\times 10^{-6}\text{Torr}$ )을 이용하여 금전극( $30$ 에서  $100\text{nm}$ )을 증착함으로써, 소스·드레인 전극을 형성하였다. 소스·드레인 전극은 메탈마스크를 이용하여 패턴을 증착함으로써 채널길이:채널폭= $100\mu\text{m}:1000\mu\text{m}$ ,  $50\mu\text{m}:1000\mu\text{m}$ ,  $20\mu\text{m}:200\mu\text{m}$ 을 형성하였다.
- [0517] 다음으로, 톨루엔을 포함한 스폰지를 이용하여 소스·드레인 전극 및 채널을 형성하는 영역 이외를 닦아냄으로써 소자의 분리를 간편하게 행하였다.
- [0518] 제작한 유기 트랜지스터의 평가는 통상의 대기 분위기 하에서 게이트 전극, 소스 전극, 드레인 전극에  $2\text{전원}$ 의 소스·배저먼트 유닛을 이용하여 소자를 흐르는 전류를 측정하고, 전계 효과 트랜지스터의 전달 특성을 조사하였다. 이동도는 포화영역( $V_{\text{DS}}=-50\text{V}$ )의 전달특성 및 포화특성의 식을 이용하여 산출하였다.
- [0519] 표 16에 표 중에 기재한 화합물을 이용하여 제작한 트랜지스터의 전형적인 전달특성(도 11~16에 나타낸)으로부터 계산한 이동도를 나타내었다.
- [0520] 결정상에 인접하는 온도영역에 고차의 SmE상을 나타내는 화합물 24(P-BTBT-10)를 이용하여 제작한 트랜지스터, 및 결정상에 인접하는 온도영역에 저차의 액정상인 SmA상을 나타내는 디테실벤조티에노벤조티오펜(10-BTBT-10)을 이용하여 제작한 트랜지스터를 소정의 온도로 5분간 열스트레스를 주었을 때의 온도로 플롯한 결과를 도 55에 나타내었다. 결정상에 인접하는 온도영역에 고차의 SmE상을 나타내는 화합물 24로 제작한 트랜지스터는  $150^\circ\text{C}$ 를 넘는 온도로 5분간 가열하여도 높은 이동도를 유지하는데 반하여, 저차의 액정상인 SmA상을 나타내는 화합물에서는  $100^\circ\text{C}$ 를 넘는 온도로 5분간 가열하면 이동도가 크게 저하되었다. 이 결과로부터 소자의 내열성의 개선에 고차의 액정상의 발현이 매우 유효하다는 것을 알 수 있다.

[0521] 또한, 표 17 및 표 18에 표에 기재한 화합물을 이용한 경우의 SmE상: 정공이동도를 나타내었다.

[0522] 이상의 실시예로 얻어진 결과를 다음의 표에 정리한다.

[0523] [표 16]

화합물	(a)	(b)
화합물 5		1. 8cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 6		2. 2cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 7		3. 2cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 8		2. 1cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 9		3. 6cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 11		1. 3cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 12		1. 3cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 20		0. 35cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 23		0. 42cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 24		5. 7cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 27		3. 6×10 <sup>-2</sup> cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 28		0. 11cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 29		0. 08cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 31		1. 3cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 49		0. 18cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 51		1. 1×10 <sup>-2</sup> cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 52		7. 8×10 <sup>-2</sup> cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 54		1. 3×10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 56		2. 0×10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 59		4. 6×10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> /Vs
화합물 61		7. 7×10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup> /Vs

[0524]

[0525] [표 17]

[0526] (a) 화학구조식, (b) 상, 정공 또는 전하이동도( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )

화합물	(a)	(b)
화합물 31		SmE상: 정공이동도 $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$

화합물	(a)	(b)
화합물 31		SmE상: 전이동도 $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$

화합물	(a)	(b)
화합물 10		SmE상: 정공이동도 $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$

[0527]

[0528]

[표 18]

화합물	(a)	(b)
화합물 20		SmE상: 정공이동도 $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$

화합물	(a)	(b)
화합물 28		SmX상: 정공이동도 $0.3\text{cm}^2/\text{Vs}$

[0529]

[0530]

#### 산업상 이용가능성

[0531]

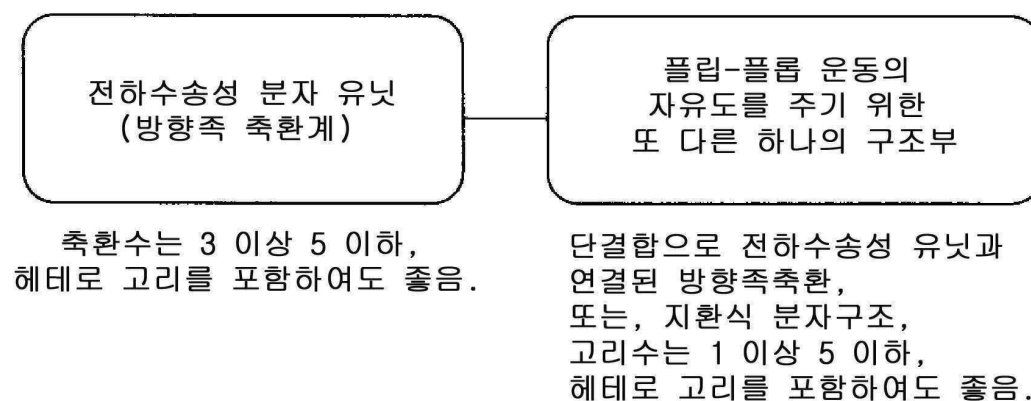
본 발명에 의하여 제조되는 액정물질에 있어서, 발현한 고차의 액정상에서는, 전하수송에 유리한 큰 방향족  $\pi$ -전자축환계를 코어부에 가지므로, 높은 이동을 기대할 수 있어, 균일하고 결함이 적은 고품질의 유기반도체로서 이용할 수 있다.

[0532]

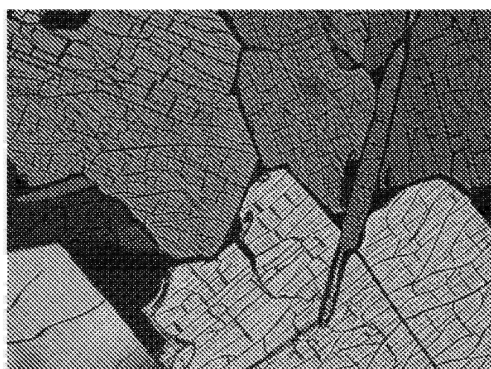
구체적인 응용에는, 광센서, 유기EL소자, 유기FET, 유기태양전지, 유기메모리 소자 등에 이용할 수 있다. 실시예에 기재한 time-of-flight법에 의한 과도 광전류의 측정은, 피측정물질의 광전류를 측정할 결과이고, 이것은 광센서로서 실제로 이용한 사례이다. 또한, 실시예에 기재한 바와 같이, 유기 트랜지스터 재료로서 이용할 수 있는 것도 실증하였다.

## 도면

### 도면1



### 도면2

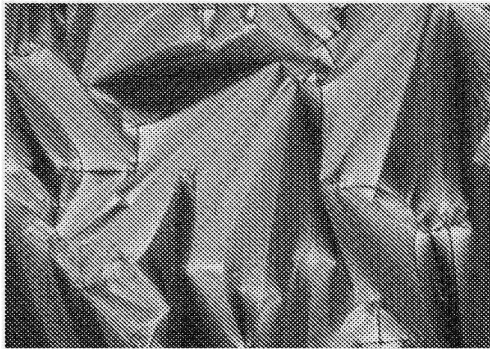


### 도면3

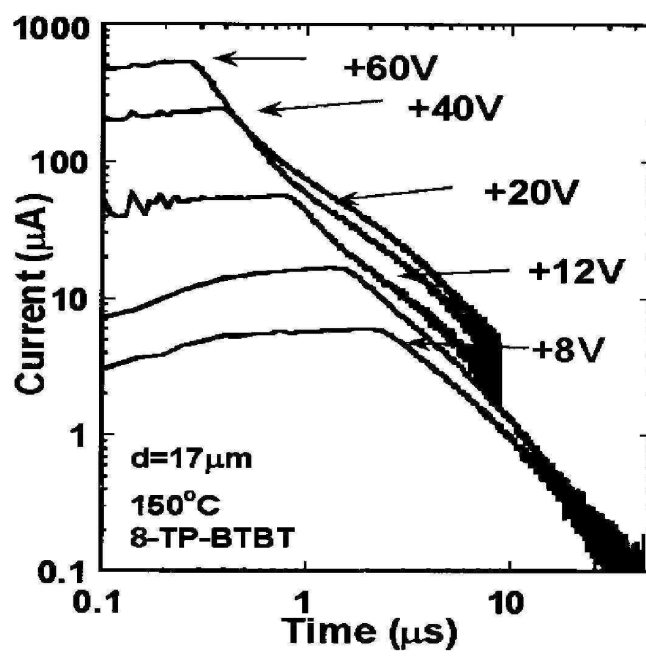




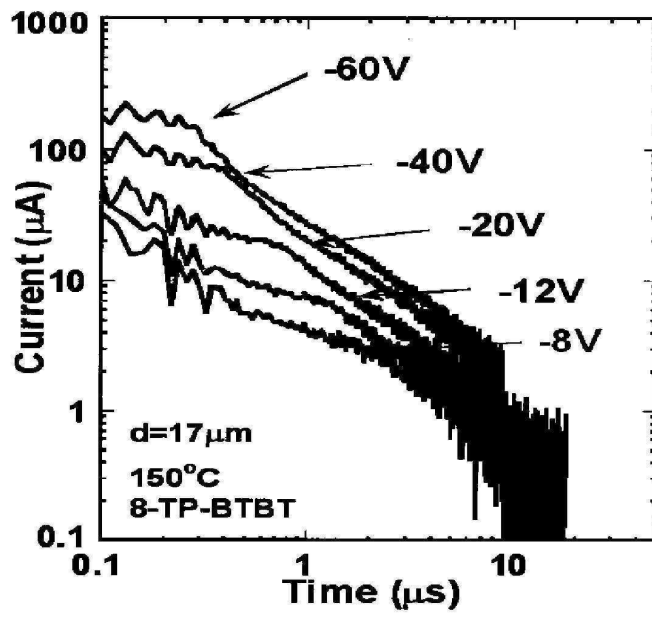
도면4



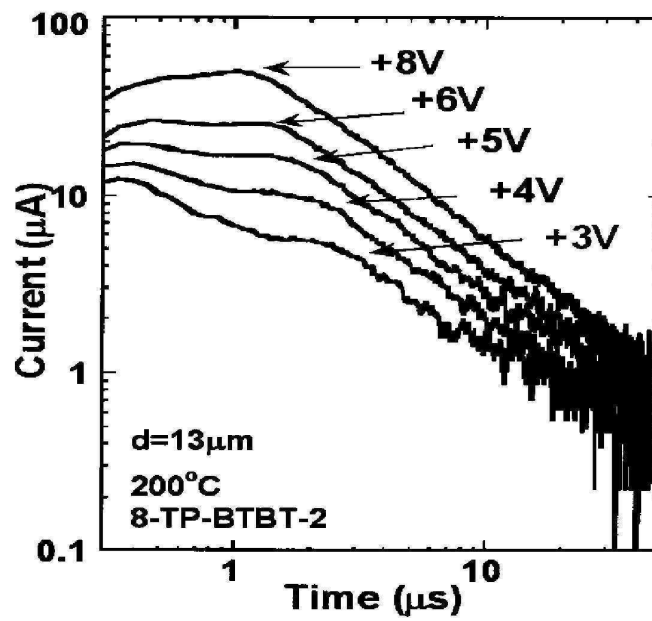
도면5



도면6

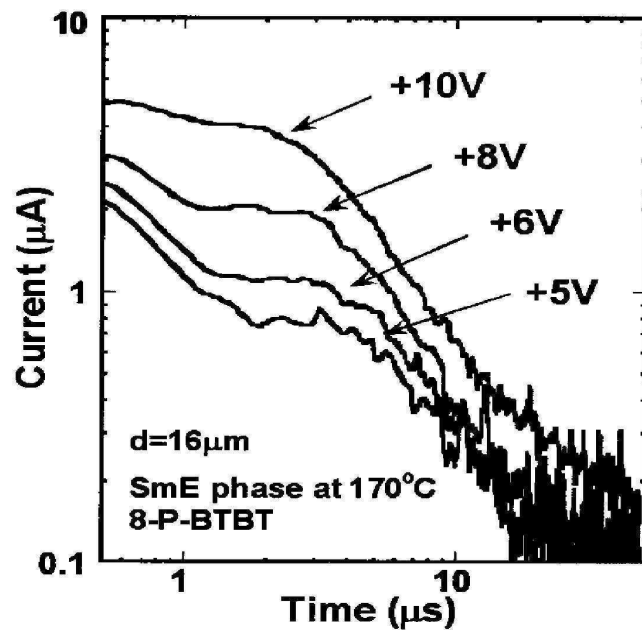


도면7

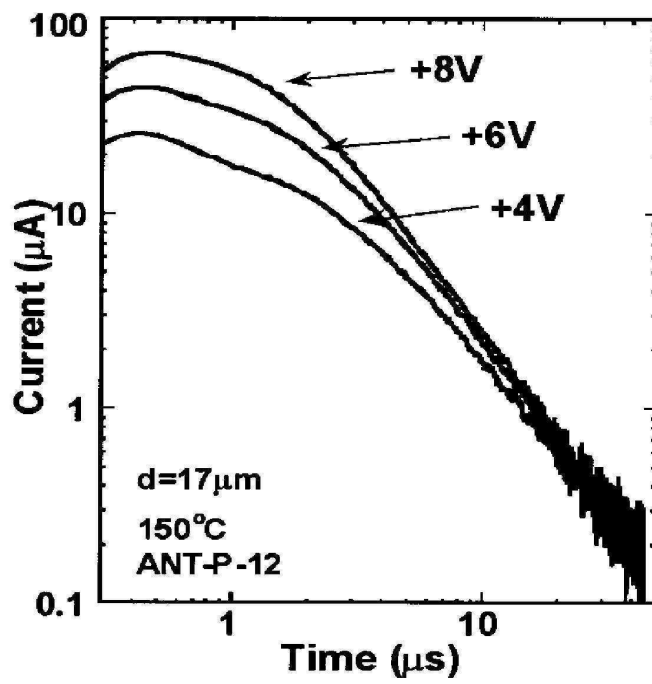




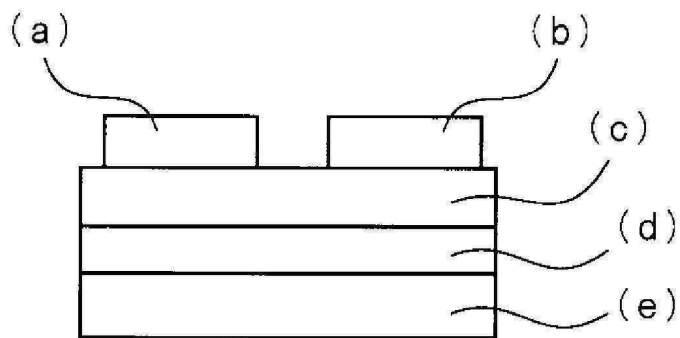
도면8



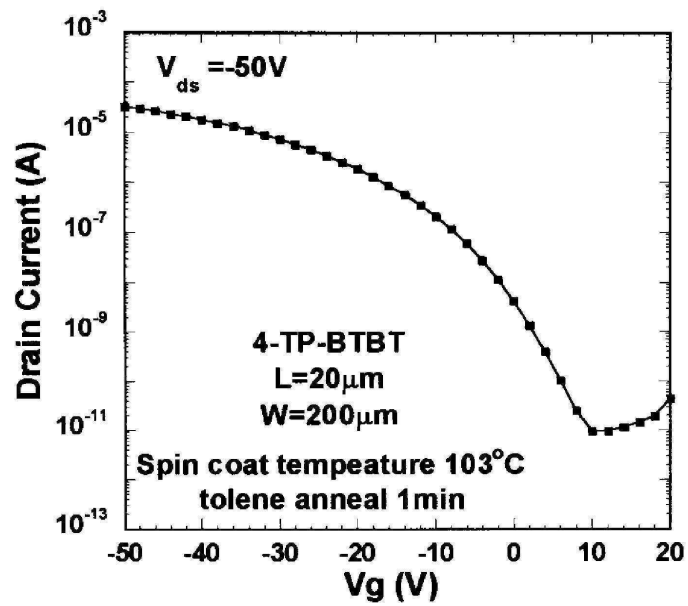
도면9



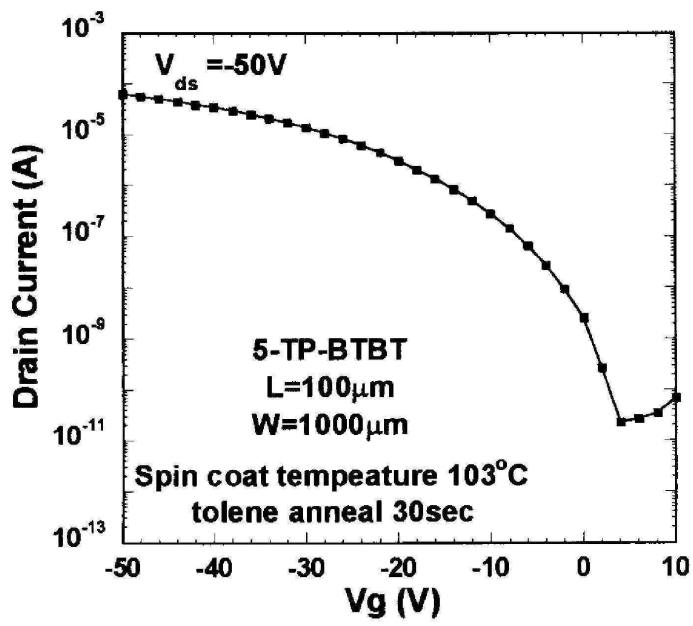
도면10



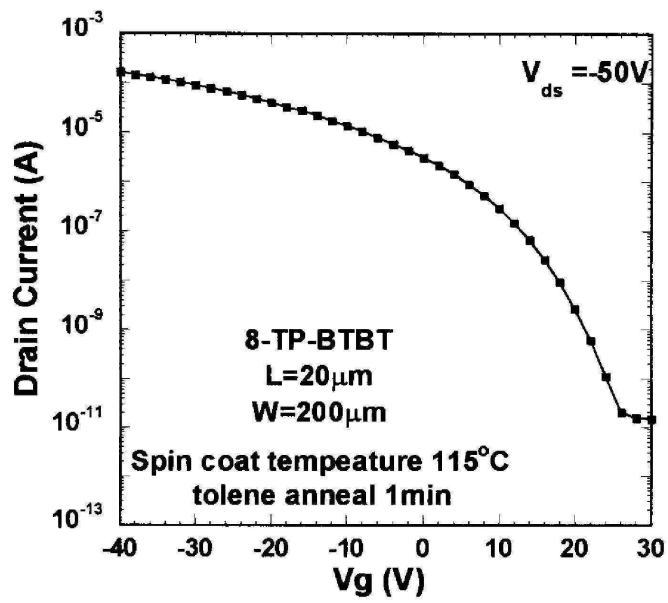
도면11



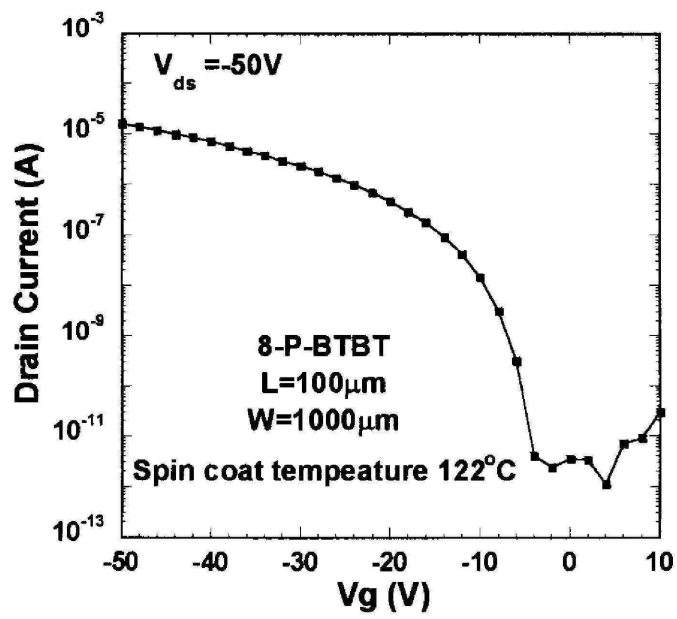
도면12



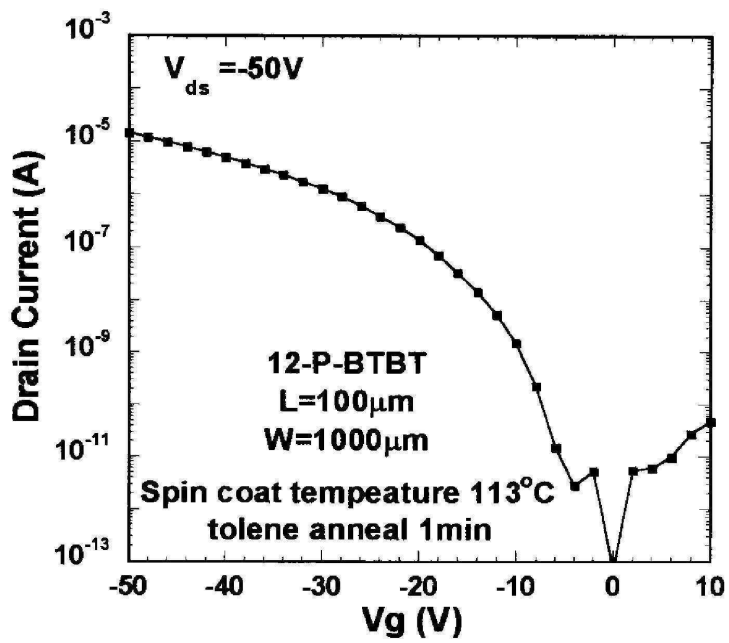
도면13



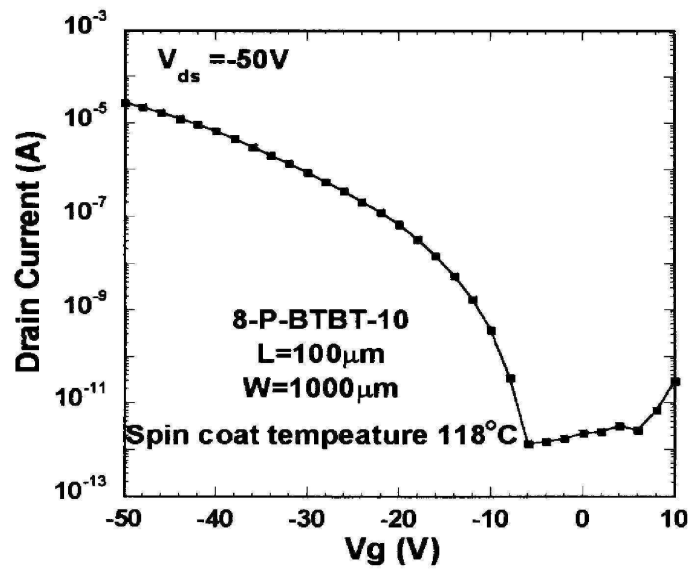
도면14



도면15



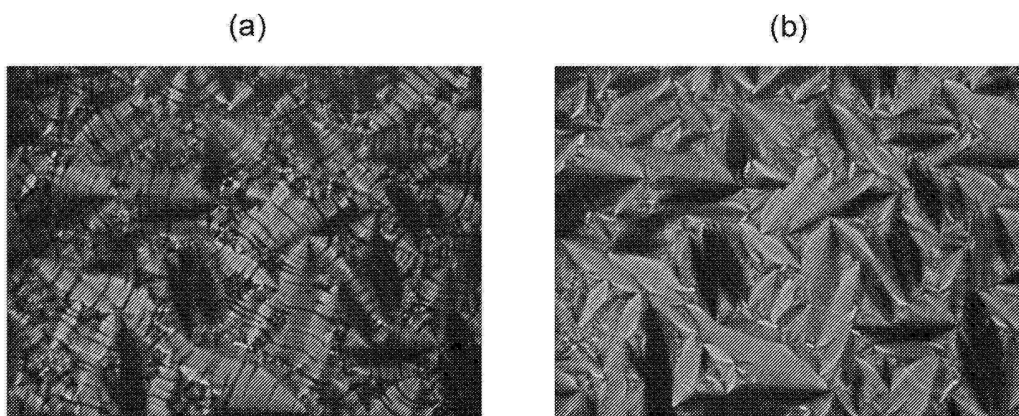
도면16



도면17



도면18



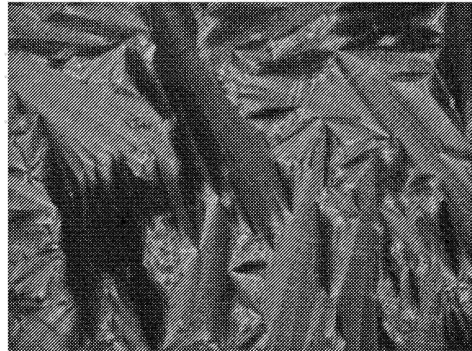


도면19

(a)

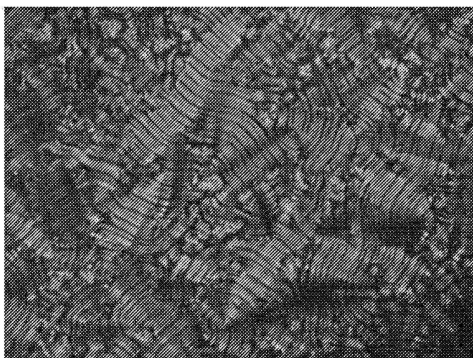


(b)

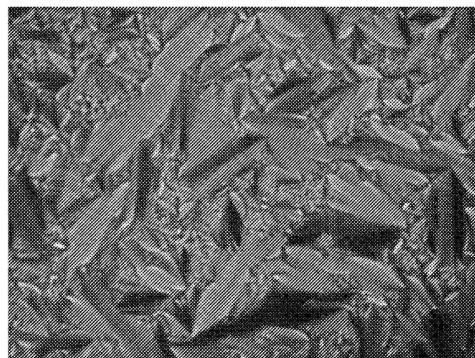


도면20

(a)

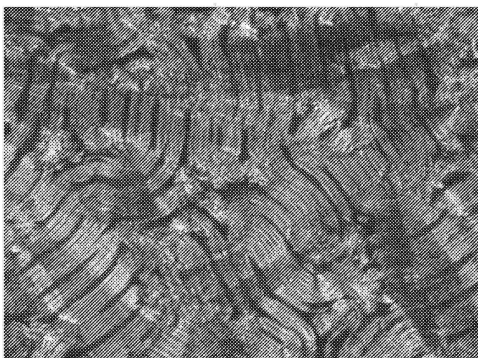


(b)



도면21

(a)



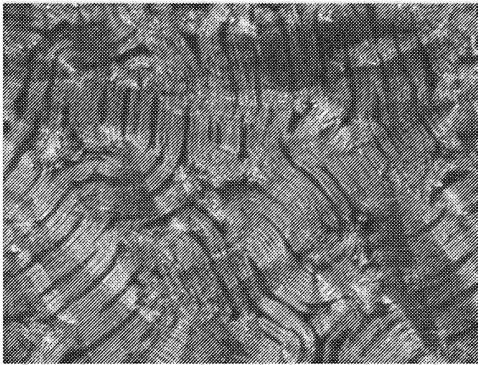
(b)



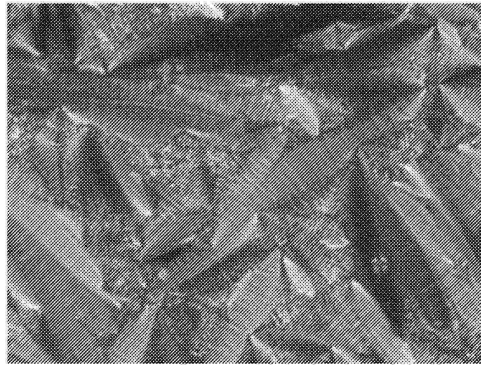


도면22

(a)

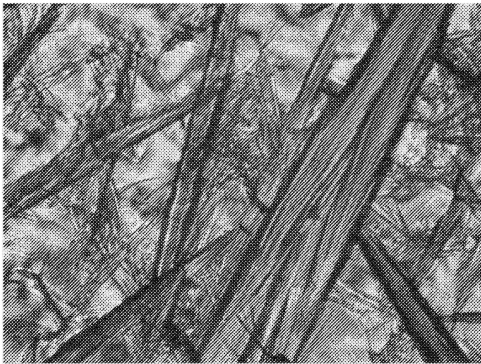


(b)

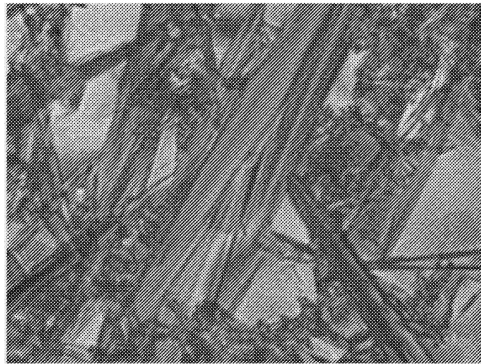


도면23

(a)

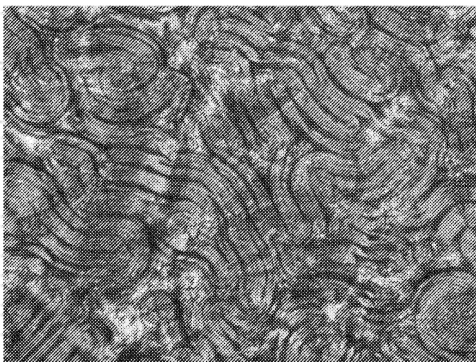


(b)



도면24

(a)



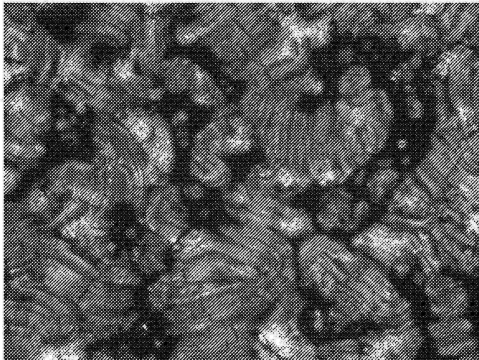
(b)



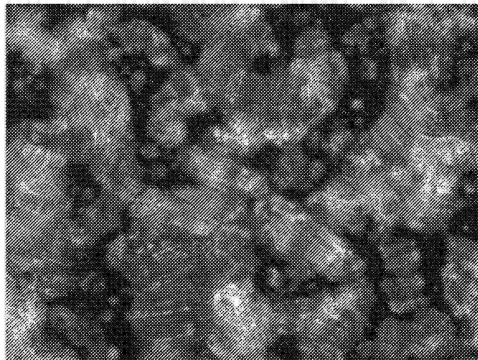


도면25

(a)



(b)

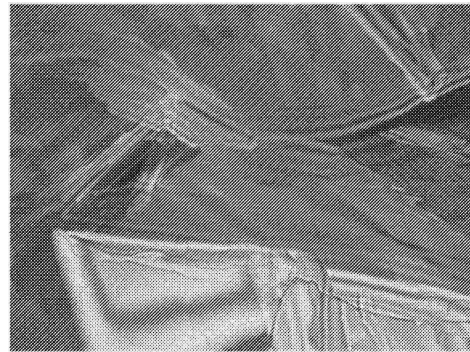


도면26

(a)

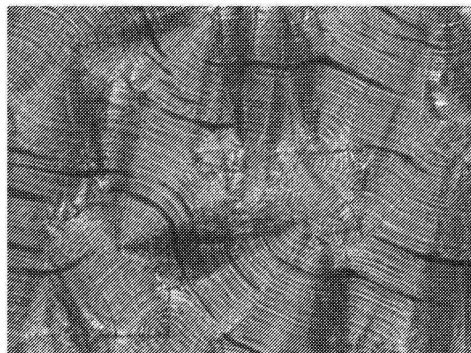


(b)

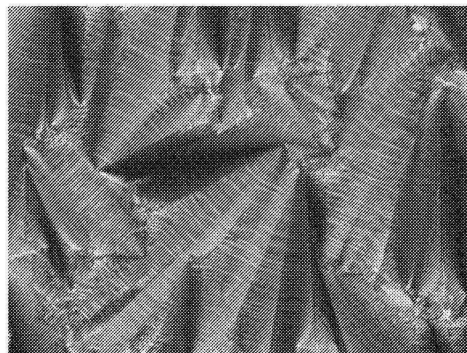


도면27

(a)



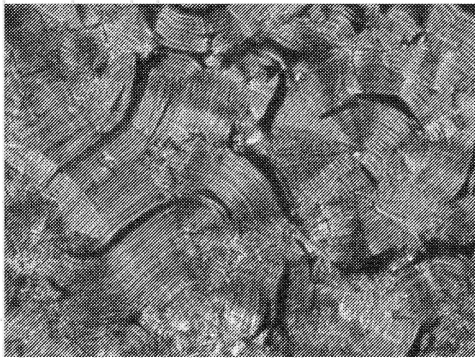
(b)



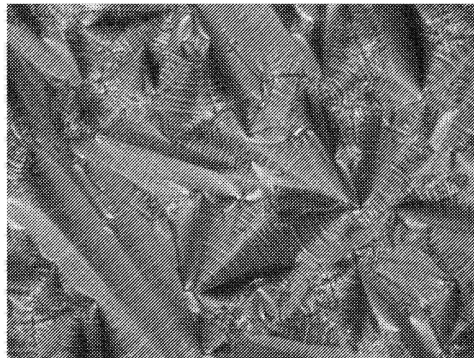


도면28

(a)

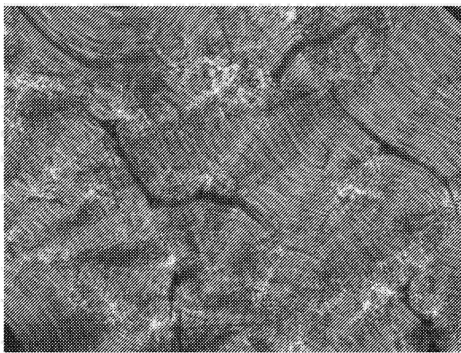


(b)

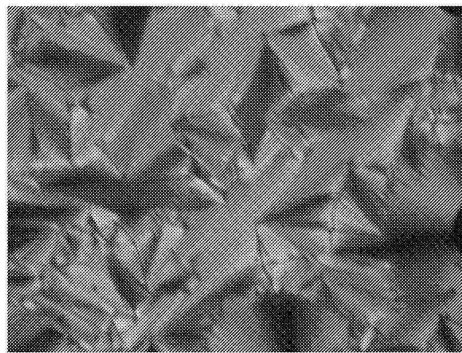


도면29

(a)

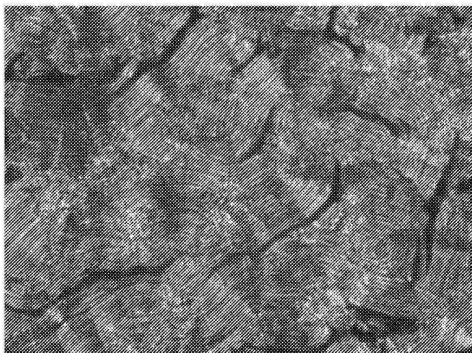


(b)

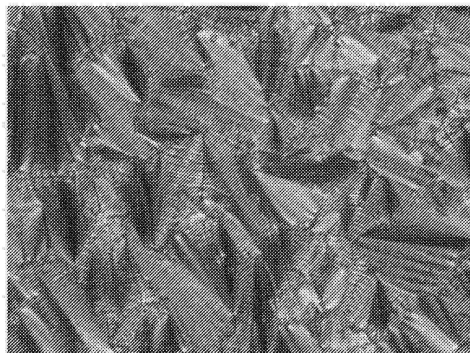


도면30

(a)



(b)



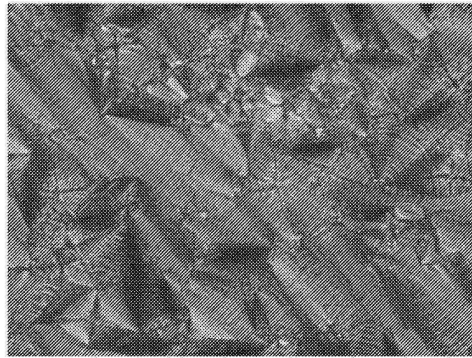


도면31

(a)

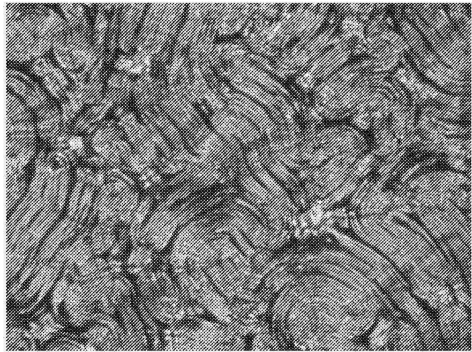


(b)



도면32

(a)

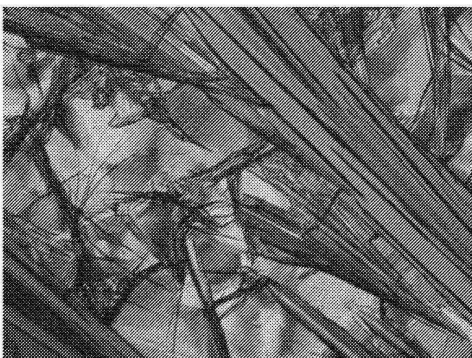


(b)



도면33

(a)



(b)



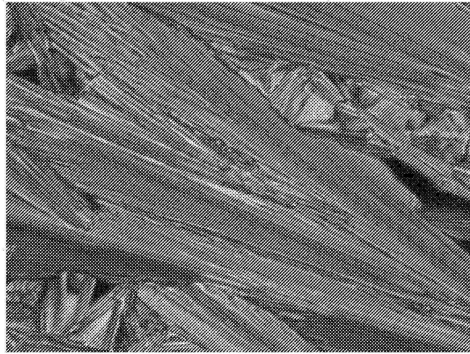


도면34

(a)



(b)

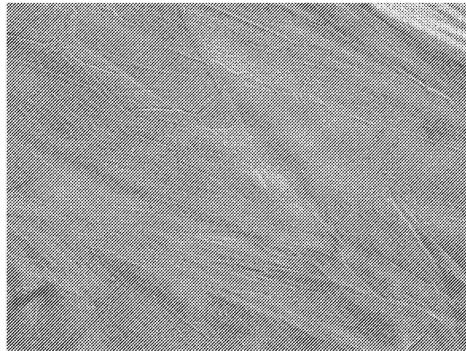


도면35

(a)

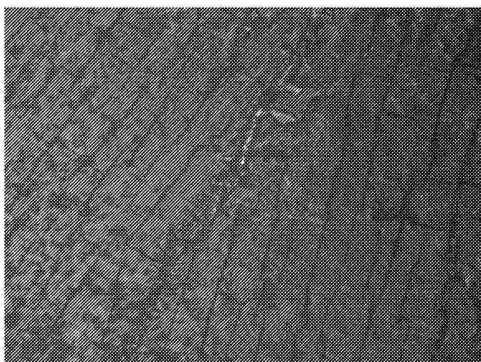


(b)

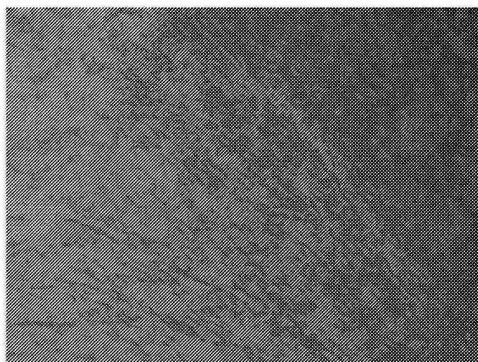


도면36

(a)



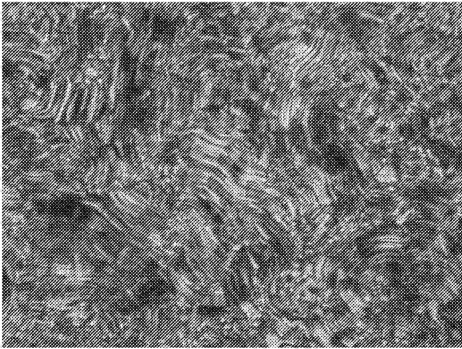
(b)



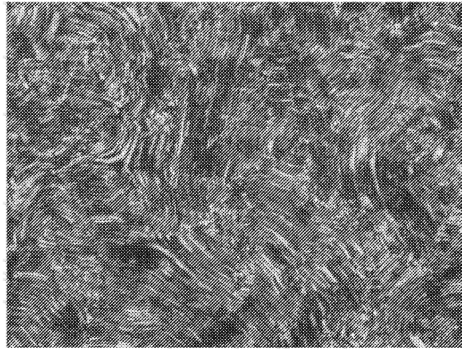


도면37

(a)

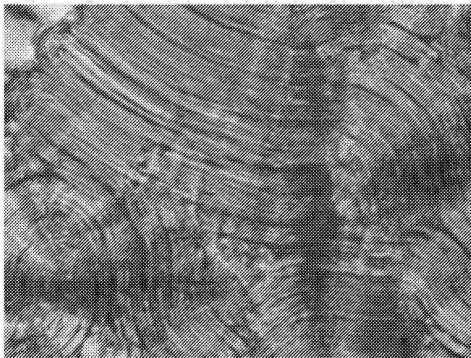


(b)

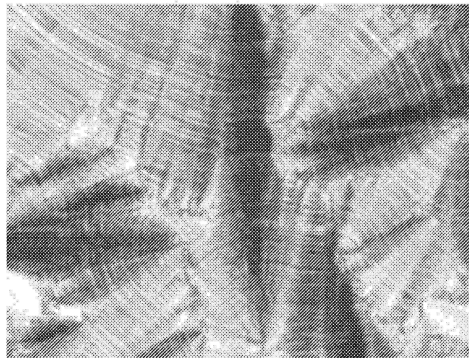


도면38

(a)

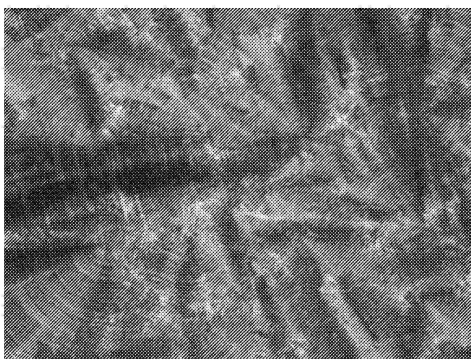


(b)



도면39

(a)



(b)



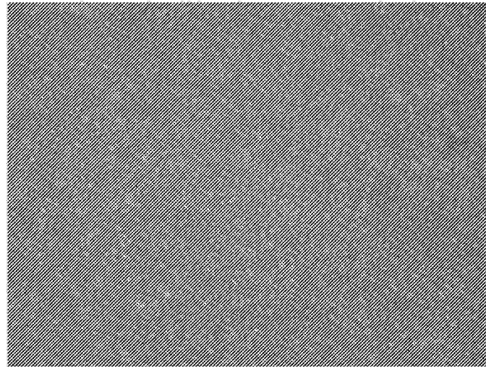


도면40

(a)



(b)



도면41

(a)

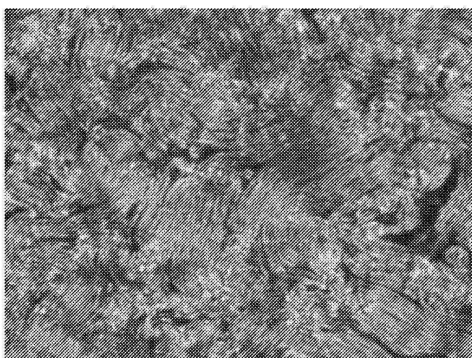


(b)



도면42

(a)



(b)



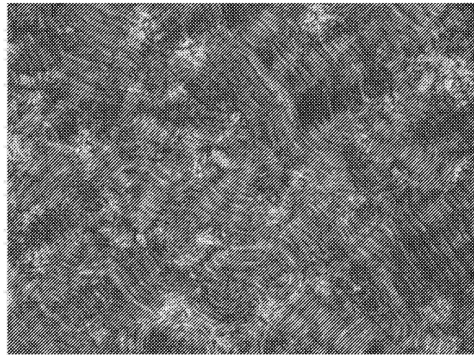


도면43

(a)

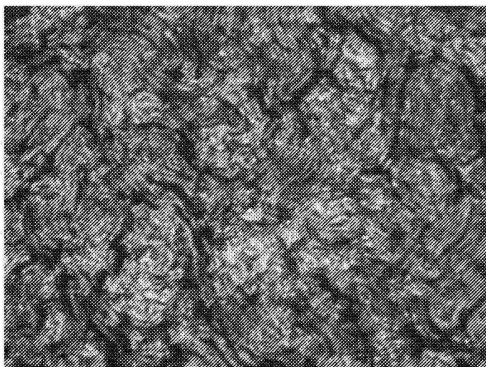


(b)

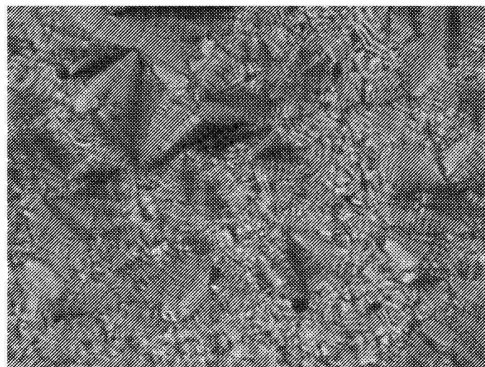


도면44

(a)



(b)



도면45

(a)



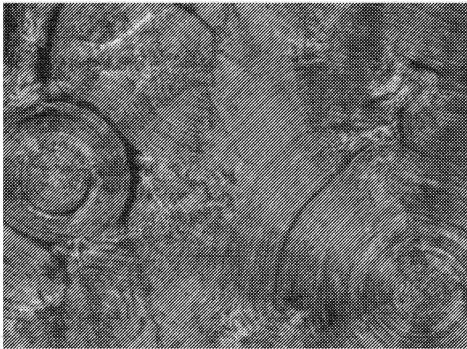
(b)



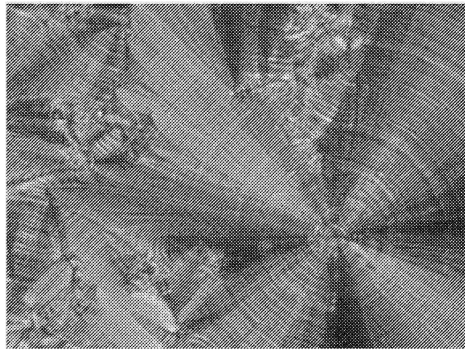


도면46

(a)



(b)

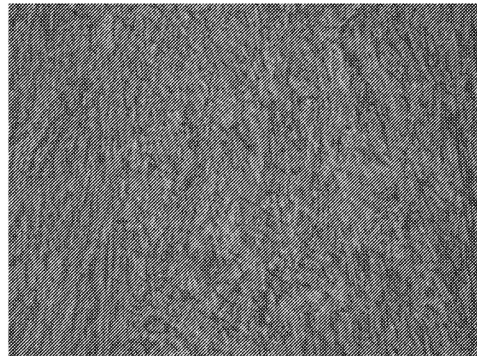


도면47

(a)

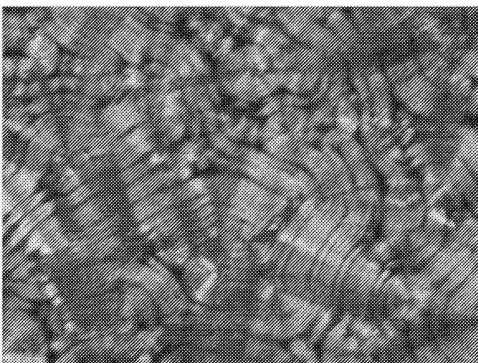


(b)

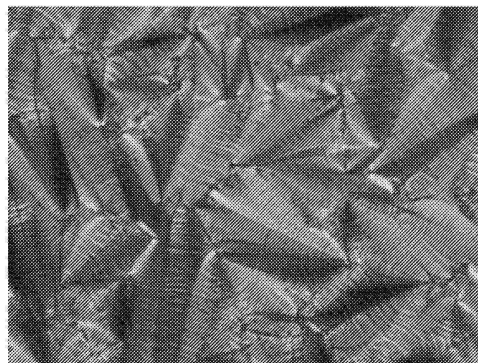


도면49

(a)



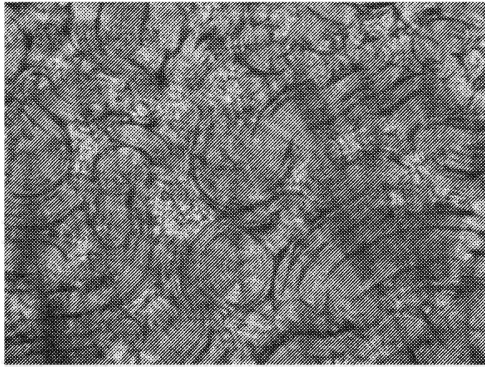
(b)



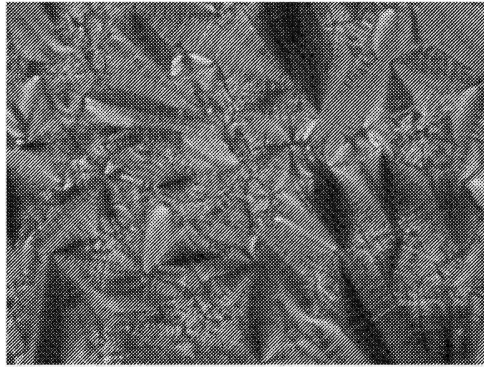


도면50

(a)

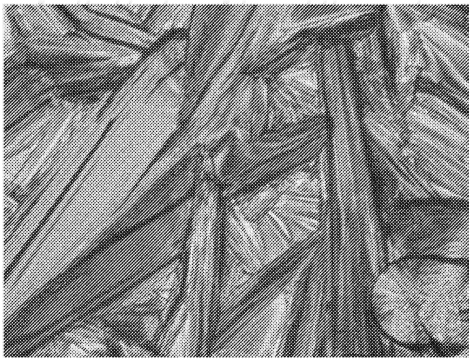


(b)



도면51

(a)



(b)



도면53

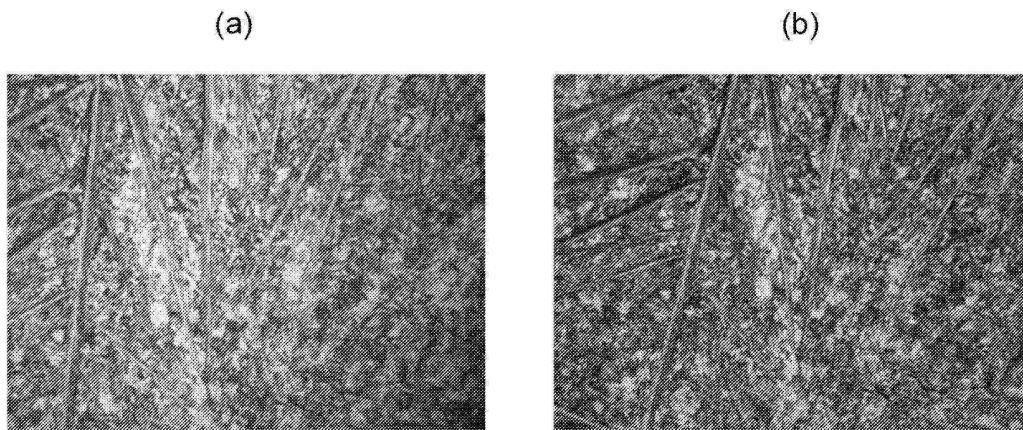
(a)



(b)



도면54



도면55

