



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월02일
(11) 등록번호 10-1217963
(24) 등록일자 2012년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO8L 39/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7010374
(22) 출원일자(국제) 2004년11월25일
심사청구일자 2009년11월25일
(85) 번역문제출일자 2006년05월26일
(65) 공개번호 10-2006-0110309
(43) 공개일자 2006년10월24일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2004/004973
(87) 국제공개번호 WO 2005/055248
국제공개일자 2005년06월16일
(30) 우선권주장
0327654.0 2003년11월28일 영국(GB)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030055318 A*
Proceedings of SPIE, 2003년, Vol. 5217, pp. 124-132.
Journal of the American Chemical Society, 2001년, Vol. 123, pp. 9482-9483.
WO2003030278 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
브라운 베버레이 엔
영국 맨체스터 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤 하우스 피.오.박스42
베레스 야노스
영국 맨체스터 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤 하우스 피.오.박스42
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인, 장성구

전체 청구항 수 : 총 33 항

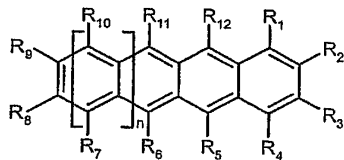
심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **유기 반도체 층의 개선 및 이와 관련된 개선**

(57) 요약

본 발명은 1,000Hz에서 3.3 이하의 유전율(ϵ)을 갖는 유기 결합체, 및 하기 화학식 A의 폴리아센 화합물을 포함하는 유기 반도체 층 배합물에 관한 것이다. 또한, 상기 유기 반도체 층 배합물을 포함하는 전자 디바이스, 특히 유기 전계 효과 트랜지스터에 관한 것이다:

화학식 A



상기 식에서,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂ 각각은 동일하거나 상이할 수 있으며, 독립적으로 수소; 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기; 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 알콕시 기; 선택적으로 치환된 C₆₋₄₀ 아릴옥시 기; 선택적으로 치환된 C₇₋₄₀ 알킬아릴옥시 기; 선택적으로 치환된 C₂₋₄₀ 알콕시카보닐 기; 선택적으로 치환된 C₇₋₄₀ 아릴옥시카보닐 기; 사이아노 기(-CN); 카바모일 기(-C(=O)NH₂); 할로폼일 기(-C(=O)-X, 여기서 X는 할로젠 원자를 나타낸다); 폼일 기(-C(=O)-H); 아이소사이아노 기; 아이소사이아네이트 기; 티오사이아네이트 기 또는 티오아이소사이아네이트 기; 선택적으로 치환된 아미노 기; 하이드록시 기; 나이트로 기; CF₃ 기; 할로 기(Cl, Br, F); 또는 선택적으로 치환된 실릴 기를 나타내고;

R₂ 및 R₃ 및/또는 R₈ 및 R₉ 쌍 각각은 독립적으로 가교결합되어 C₄₋₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며, 상기 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 화학식 -N(R_a)- (여기서, R_a는 수소 원자 또는 선택적으로

치환된 탄화수소 기이다)로 표시되는 기가 개제될 수 있거나, 또는 선택적으로 치환될 수 있고;

폴리아센 골격의 탄소 원자 중 하나 이상은 N, P, As, O, S, Se 및 Te 중에서 선택된 헤테로원자에 의해 선택적으로 치환될 수 있고;

독립적으로, 폴리아센의 인접한 고리 위치에 위치한 치환기 R_1 내지 R_{12} 중 임의의 두 개 이상은 함께, 선택적으로, 폴리아센에 융합된, O, S 또는 $-N(R_a)$ (여기서, R_a 는 상기 정의한 바와 같다)가 선택적으로 개제된 추가의 C_{4-40} 포화 또는 불포화 고리 또는 방향족 고리 시스템을 구성할 수 있고;

n은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

(72) 발명자

어네미안 레미 매노우크

영국 맨체스터 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤 하우스 피.오.박스42

윌리엄스 리차드 토마스

영국 맨체스터 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤 하우스 피.오.박스42

오기어 시몬 도미닉

영국 맨체스터 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤 하우스 피.오.박스42

리밍 스티븐 윌리엄

영국 맨체스터 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤 하우스 피.오.박스42

(30) 우선권주장

0407852.3 2004년04월07일 영국(GB)

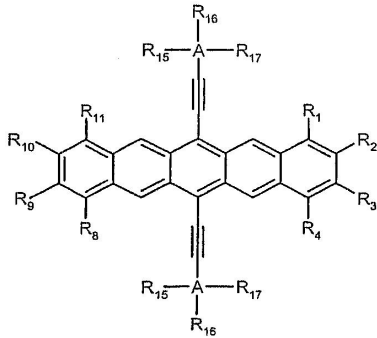
0414347.5 2004년06월26일 영국(GB)

특허청구의 범위

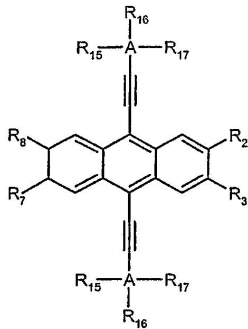
청구항 1

1,000Hz에서 3.3 이하의 유전율(ϵ)을 갖고 절연성 결합제, 반도체 결합제 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 유기 결합제, 및 하기 화학식 8 또는 화학식 9의 폴리아센 화합물을 포함하는 유기 반도체 층 배합물:

화학식 8



화학식 9



상기 식에서,

A는 규소를 나타내고, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 수소 원자 또는 C₁₋₁₀ 알킬이고;

화학식 8의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 수소, C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기, 또는 할로 기(Cl, Br, F)를 나타내고;

상기 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기는 C₁₋₄₀ 알킬 기, C₂₋₄₀ 알켄일 기, C₂₋₄₀ 알킨일 기, C₃₋₄₀ 알릴 기, C₄₋₄₀ 알킬다이엔일 기, C₄₋₄₀ 폴리엔일 기, C₆₋₁₈ 아릴 기, C₆₋₄₀ 알킬아릴 기, C₆₋₄₀ 아릴알킬 기, C₄₋₄₀ 사이클로알킬 기 또는 C₄₋₄₀ 사이클로알켄일 기로부터 선택되고;

상기 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기는 비치환되거나, 실릴, 설포, 설폰일, 폼일, 아미노, 이미노, 나이트릴로, 머캅토, 사이아노, 나이트로, 할로, C₁₋₄ 알킬, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₄ 알콕시 및 하이드록시 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환되고;

화학식 9의 R₂ 및 R₃와, R₇ 및 R₈은 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 C₄₋₁₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성하고, 상기 C₄₋₁₀ 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 화학식 -N(R_a)-(여기서, R_a는 수소 원자 또는 탄화수소 기이다)로 표시되는 기가 개재될 수 있거나, 또는 실릴, 설포, 설폰일, 폼일, 아미노, 이미노, 나이트릴로, 머캅토, 사이아노, 나이트로, 할로, C₁₋₄ 알킬, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₄ 알콕시 및 하이드록시 중에서 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 치환될 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

화학식 8의 폴리아센 화합물의 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기가 C₁₋₂₀ 알킬 기, C₂₋₂₀ 알켄일 기, C₂₋₂₀ 알킨일 기, C₃₋₂₀ 알릴 기, C₄₋₂₀ 알킬다이엔일 기, C₆₋₁₂ 아릴 기 또는 C₄₋₂₀ 폴리엔일 기인, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 3

제2항에 있어서,

화학식 8의 폴리아센 화합물의 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기가 C₁₋₁₀ 알킬 기, C₂₋₁₀ 알켄일 기, C₂₋₁₀ 알킨일 기, C₃₋₁₀ 알릴 기, C₄₋₁₀ 알킬다이엔일 기, C₆₋₁₂ 아릴 기 또는 C₄₋₁₀ 폴리엔일 기인, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇이 C₁₋₄ 알킬로부터 선택되는, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

화학식 8의 R₂, R₃, R₉ 및 R₁₀ 중 하나 이상이 메틸인, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

화학식 8의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁ 중 하나 이상이 플루오르인, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 7

제1항에 있어서,

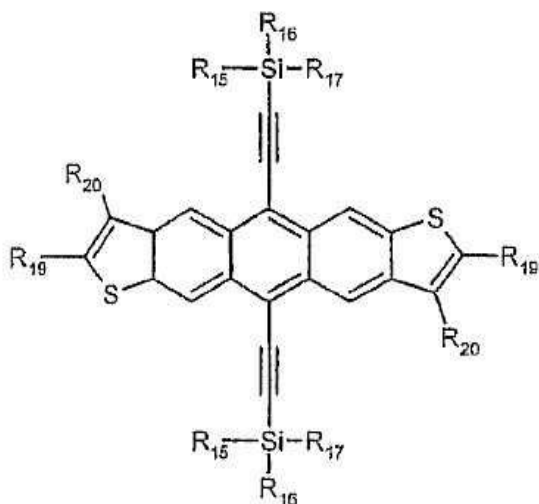
화학식 8의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁ 각각이 수소 원자인, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 8

제1항에 있어서,

화학식 9의 화합물이 하기 화학식 9a 및 이들의 이성체로부터 선택되는, 유기 반도체 층 배합물:

[화학식 9a]



상기 식에서,

R_{15} , R_{16} 및 R_{17} 은 제1항에서 정의된 바와 같고;

R_{19} 및 R_{20} 은 수소, 또는 포화 또는 불포화된 C_{1-4} 알킬 기로부터 선택되거나, R_{19} 및 R_{20} 은 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 C_{4-40} 포화 또는 불포화 고리를 형성하고, 상기 C_{4-40} 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 화학식 $-N(R_a)$ (여기서, R_a 는 수소 원자 또는 탄화수소 기이다)로 표시되는 기가 개재될 수 있다.

청구항 9

제1항에 있어서,

유기 결합제가 1,000Hz에서 3.0 미만의 유전율을 갖는, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 10

제9항에 있어서,

유기 결합제가 1,000Hz에서 1.7 초과의 유전율을 갖는, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 11

제9항에 있어서,

유기 결합제가 1,000Hz에서 2.0 내지 2.9의 유전율을 갖는, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 12

제1항에 있어서,

유기 결합제가 절연성 결합제인, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 절연성 결합제가 폴리스타이렌, 폴리(α -메틸스타이렌), 폴리(α -비닐나프탈렌), 폴리(비닐톨루엔), 폴리 에틸렌, cis-폴리부타디엔, 폴리프로필렌, 폴리아이소프렌, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리(4-메틸스타이렌), 폴리(클로로트라이플루오로에틸렌), 폴리(2-메틸-1,3-부타디엔), 폴리(p-자일렌), 폴리(α - α '- α '- α ' 테트라플루오로-p-자일렌), 폴리[1,1-(2-메틸 프로판)비스(4-페닐)카보네이트], 폴리(사이클로헥실 메타크릴레이트), 폴리(클로로스타이렌), 폴리(2,6-다이메틸-1,4-페닐렌 에터), 폴리아이소부틸렌, 폴리(비닐 사이클로헥세인), 폴리(비닐신나메이트), 폴리(4-비닐바이페닐), 폴리(에틸렌/테트라플루오로에틸렌), 폴리(에틸렌/클로로트라이플루오로에틸렌), 플루오르화된 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리스타이렌-코- α -메틸스타이렌, 에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합체, 폴리(스타이렌/10%부타디엔), 폴리(스타이렌/15%부타디엔) 또는 폴리(스타이렌/2,4-다이메틸 스타이렌)으로부터 선택되는, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 14

제1항에 있어서,

유기 결합제가 반도체 결합제인, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 15

제14항에 있어서,

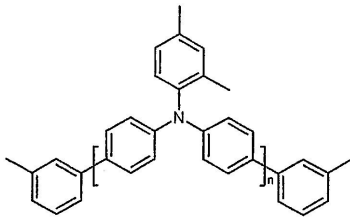
반도체 결합제가 1500 이상의 수 평균 분자량(M_n)을 갖는, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 16

제14항에 있어서,

반도체 결합제가 폴리(9-비닐카바졸) 또는 하기 화학식 18로부터 선택되는, 유기 반도체 층 배합물:

[화학식 18]



상기 식에서,

n은 10.7이다.

청구항 17

제1항에 있어서,

배합물이 용매를 추가로 포함하는, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 18

제17항에 있어서,

용매가 CH₂Cl₂, CHCl₃, 모노클로로벤젠, o-다이클로로벤젠, 테트라하이드로퓨란, 아니솔, 모르폴린, 톨루엔, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 1,4-다이옥세인, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1,2-다이클로로에테인, 1,1,1-트라이클로로에테인, 1,1,2,2-테트라클로로에테인, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 다이메틸폼아마이드, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설폭사이드, 테트라린, 데카린 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 유기 용매인, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 19

제17항에 있어서,

용매가 치환 및 비치환된 자일렌 유도체, 다이-C₁₋₂-알킬 폼아마이드, 치환 및 비치환된 아니솔, 페놀-에터 유도체, 치환된 헤테로사이클, 치환된 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피롤리돈, 치환 및 비치환된 N,N-다이-C₁₋₂-알킬아닐린 및 플루오르화 또는 염소화된 방향족으로부터 선택되는, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 20

제1항에 있어서,

폴리아센 화합물과 결합제의 중량 비가 20:1 내지 1:20인 유기 반도체 층 배합물.

청구항 21

제1항에 있어서,

폴리아센 화합물과 결합제의 중량 비가 10:1 내지 1:10인 유기 반도체 층 배합물.

청구항 22

제1항에 있어서,

폴리아센 화합물과 결합제의 중량 비가 5:1 내지 1:5인 유기 반도체 층 배합물.

청구항 23

제1항에 있어서,

0.1 내지 10중량%의 고체 함량을 포함하는, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 24

제1항에 있어서,

폴리아센 화합물이 6,13-비스(트라이아이소프로필실릴에틸일)펜타센인, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 25

제1항에 있어서

폴리아센 화합물이 2,3,9,10-테트라메틸-6,13-비스(트라이아이소프로필실릴에틸일)펜타센인, 유기 반도체 층 배합물.

청구항 26

(i) 용매의 존재 또는 부재 하에서 폴리아센 화합물, 및 유기 결합제 수지 또는 이들의 전구체를 포함하는 혼합물의 액체 층을 기판 상에 침착시키는 단계; 및 (ii) 상기 액체 층으로부터 유기 반도체 층인 고체 층을 형성하는 단계를 포함하는, 제1항에 따른 유기 반도체 층 배합물의 제조 방법.

청구항 27

제26항에 있어서,

고체 층이, 용매의 증발 또는 결합제 수지 전구체의 반응에 의해 동일계에서 결합제 수지를 형성시켜 제조되는, 유기 반도체 층 배합물의 제조방법.

청구항 28

제26항에 있어서,

기판이 하부 디바이스 층, 전극, 또는 규소 웨이퍼 또는 중합체 기판인 별도 기판을 포함하는, 유기 반도체 층 배합물의 제조방법.

청구항 29

제26항의 제조방법에 따라 형성된 유기 반도체 층.

청구항 30

제1항에 따른 유기 반도체 층 배합물을 포함하는 전자 디바이스.

청구항 31

제30항에 있어서,

전계 효과 트랜지스터(FET), 유기 발광 다이오드(OLED), 광검출기, 화학 검출기, 광전지(PV), 커패시터 센서, 논리 회로, 디스플레이 또는 메모리 디바이스를 포함하는, 전자 디바이스.

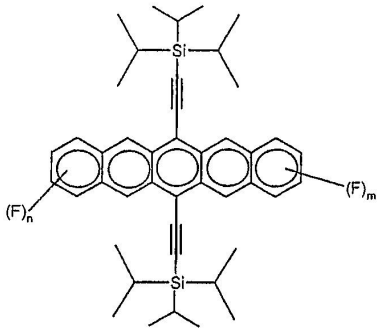
청구항 32

소스 전극, 드레인 전극, 및 소스 전극과 드레인 전극을 연결하고, 제1항에 따른 유기 반도체 층을 포함하는 유기 반도체 채널을 포함하는 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET).

청구항 33

하기 화학식 III의 화합물:

화학식 III



상기 식에서,

n 및 m은 각각 독립적으로 1 또는 3이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 반도체 층 배합물, 이를 포함하는 층, 상기 배합물 및 층의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전자 디바이스(유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)를 포함)에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 몇 년 동안에, 보다 다양하고 보다 값싼 전자 디바이스를 제조하기 위해 유기 반도체 물질이 개발되어 왔다. 상기 물질은, 몇 개만 언급하자면 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 발광 다이오드(OLED), 광검출기, 광전지(PV), 센서, 메모리 소자 및 논리 회로를 비롯하여 광범위한 디바이스 또는 장치에 적용되고 있다. 유기 반도체 물질은, 예컨대 1 마이크로미터 미만 두께의 박층 형태로 전자 디바이스에 전형적으로 존재한다.

[0003] 펜타센은 유기 반도체 물질로서의 가능성을 보여주었다. 펜타센은 우수한 전하 이동도를 야기시키는 분자 배향을 제공하기 위해 고 결정질 구조를 필요로 하는 것으로 기술되어 왔다. 따라서, 종래 기술에서 박막 펜타센은 펜타센이 통상적인 용매에서 다소 불용성이라는 부분적인 사실 때문에 기상 침착되어 왔다. 그러나, 기상 침착은 값이 비싸고 복잡한 장치를 필요로 한다. 후자의 문제점과 관련하여, 하나의 시도로 전구체 펜타센을 함유하는 용액을 적용한 후, 예컨대 열에 의해 전구체 화합물을 펜타센으로 화학적으로 전환시켜 왔다. 그러나, 후자의 방법 역시 복잡하며, 우수한 전하 이동도를 위해 필요한 배열된 구조를 획득하도록 제어하기 어렵다.

[0004] 가용성 펜타센 화합물이 유기 반도체 화합물로서 종래 기술에서 최근들어 기술되고 있다(예컨대, 미국 특허 제 2003/0116755 A 호(다카하시(Takahashi)) 및 제 6,690,029 호(안토니(Anthony))). FET에서의 펜타센의 용도는 가용성 펜타센 용액이 기판 상에 침착되고, 용매가 증발되어 박막 펜타센을 형성하는 것으로 국제 특허 제 WO 03/016599 호(아사히(Asahi))에 제시되어 있다. 그러나, 가용성 펜타센은 특히 FET에 사용되는 경우 허용될 수 있는 전하 이동도를 위해 박막에서의 고 결정질 구조를 여전히 필요로 하는 것으로 미국 특허 제 6,690,029 호 및 국제 특허 제 WO 03/016599 호에 기재되어 있고, 이는 펜타센이 제어된 방식으로 여전히 침착되어야 하는 것을 의미한다. 따라서, 종래 기술은 임의 방식으로 펜타센을 희석하지 않도록 주의해야 하며, 그렇지 않으면 펜타센의 결정질 구조가 붕괴되어 전하 이동도가 감소되는 것이 예상될 것이다.

[0005] 신규한 전자 디바이스의 하나의 목적은 전하 이동도를 개선시키는 것이다. 또다른 목적은 유기 반도체 층의 안정성 및 일체성을 개선시키는 것이다. 디바이스에서의 유기 반도체 층의 안정성 및 일체성을 개선시키기 위한 가능한 방법은 유기 결합체에 유기 반도체 성분을 포함시키는 것이다. 그러나, 유기 반도체 성분이 결합체와 조합될 때마다, 유기 반도체 성분은 결합체에 의해 효과적으로 "희석"되어 전하 이동도가 감소되는 것으로 예상된다. 그 중에서도 특히, 결합체와 혼합하여 유기 반도체를 희석하는 것은 반도체 층의 분자 배열을 붕괴시킨다. 예를 들어, OFET의 채널 내에서 유기 반도체 성분을 희석하는 것은 게이트 절연체의 바로 근처에서 분자들

간의 오비탈 겹침의 임의 붕괴로 이동도가 감소되는 것으로 예상되기 때문에 특히 문제가 되고 있다. 이때, 전자 또는 정공은 이들의 통로를 벌크한 유기 반도체로 연장하도록 강요되며, 이는 바람직하지 않다. 특정 유기 반도체 물질이 결합제에서의 사용 효과에 대해 다른 물질보다 더 민감한 것으로 예상된다. 펜타센은 유용한 전하 이동도를 위해 고도 배열된 구조를 필요로 하는 것으로 교시되었기 때문에, 결합제와 함께 펜타센을 포함시키는 것이 바람직하다고 종래에는 생각하지 않았다. 국제 특허 제 WO 03/030278 호(필립스(Philips))에서는, 결합제를 사용하기 위해 시도하였으나, 심지어 5% 미만의 결합제 양에서도, 결합제의 양을 증가시키면서(전구체) 펜타센을 혼합시키는 경우 FET 이동도가 점차적으로 감소되는 것을 보여주고 있다.

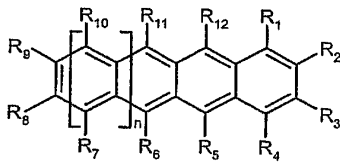
[0006] FET에서 유기 반도체와 함께 사용하기 위한, 특정 저 극성 결합제 수지가 국제 특허 제 WO 02/45184 호(아베시아(Avecia))에 기재되어 있다. 그러나, 반도체를 결합제 중에 희석시킬 경우, 여전히 전하 이동도가 감소되는 것으로 예상된다.

[0007] 본 발명의 목적 중 하나는 상기 기재한 유기 반도체 층에 관한 단점을 줄이거나 극복하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명의 제 1 양태에 따르면, 1,000Hz에서 3.3 이하의 유전율(ϵ)을 갖는 유기 결합제, 및 하기 화학식 A의 폴리아센 화합물을 포함하는 유기 반도체 층 배합물이 제공된다:

화학식 A



[0009]

상기 식에서,

[0011] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂ 각각은 동일하거나 상이할 수 있으며, 독립적으로 수소; 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기; 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 알콕시 기; 선택적으로 치환된 C₆₋₄₀ 아릴옥시 기; 선택적으로 치환된 C₇₋₄₀ 알킬아릴옥시 기; 선택적으로 치환된 C₂₋₄₀ 알콕시카보닐 기; 선택적으로 치환된 C₇₋₄₀ 아릴옥시카보닐 기; 사이아노 기(-N); 카바모일 기(-C(=O)NH₂); 할로폼일 기(-C(=O)-X, 여기서 X는 할로겐 원자를 나타낸다); 폼일 기(-C(=O)-H); 아이소사이아노 기; 아이소사이아네이트 기; 티오사이아네이트 기 또는 티오아이소사이아네이트 기; 선택적으로 치환된 아미노 기; 하이드록시 기; 나이트로 기; CF₃ 기; 할로 기(Cl, Br, F); 또는 선택적으로 치환된 실릴 기를 나타내고;

[0012] R₂ 및 R₃ 및/또는 R₈ 및 R₉ 쌍 각각은 독립적으로 가교결합되어 C₄₋₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며, 상기 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 화학식 -N(R_a)-(여기서, R_a는 수소 원자 또는 선택적으로 치환된 탄화수소 기이다)로 표시되는 기가 개재될 수 있거나, 또는 선택적으로 치환될 수 있고;

[0013] 폴리아센 골격의 탄소 원자 중 하나 이상은 N, P, As, O, S, Se 및 Te 중에서 선택된 헤테로원자에 의해 선택적으로 치환될 수 있고;

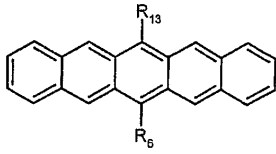
[0014] 독립적으로, 폴리아센의 인접한 고리 위치에 위치한 치환기 R₁ 내지 R₁₂ 중 임의의 두 개 이상은 함께, 선택적으로, 폴리아센에 융합된, O, S 또는 -N(R_a)(여기서, R_a는 상기 정의한 바와 같다)가 선택적으로 개재된 추가의 C₄₋₄₀ 포화 또는 불포화 고리 또는 방향족 고리 시스템을 구성할 수 있고;

[0015] n은 0, 1, 2, 3 또는 4이고, 바람직하게는 n은 0, 1 또는 2이고, 가장 바람직하게는 n이 0 또는 2이다(즉, 폴리아센 화합물이 펜타센 화합물(n=2) 또는 '유사(pseudo) 펜타센'(n=0) 화합물이다).

[0016] 보다 바람직하게는, 펜타센 화합물은 하기 화학물 그룹 1 내지 9 중 임의의 그룹 및 이들의 이성체로부터 선택된 화합물이다:

[0017] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 그룹 1

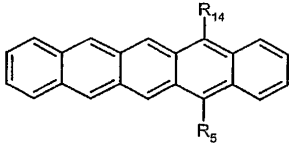
화학식 1



[0018]

[0019] 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 그룹 2

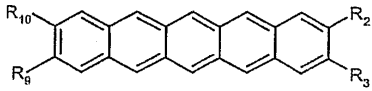
화학식 2



[0020]

[0021] 하기 화학식 3로 표시되는 화합물 그룹 3

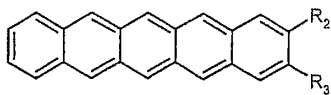
화학식 3



[0022]

[0023] 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 그룹 4

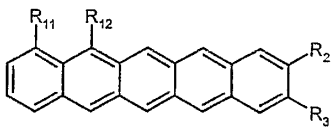
화학식 4



[0024]

[0025] 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 그룹 5

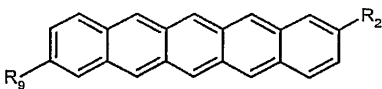
화학식 5



[0026]

[0027] 하기 화학식 6로 표시되는 화합물 그룹 6

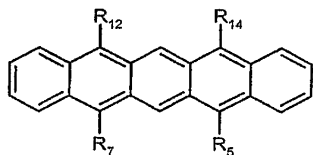
화학식 6



[0028]

[0029] 하기 화학식 7로 표시되는 화합물 그룹 7

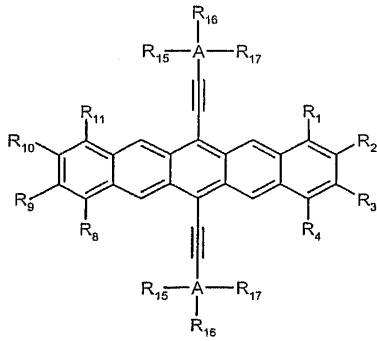
화학식 7



[0030]

[0031] 하기 화학식 8로 표시되는 화합물 그룹 8

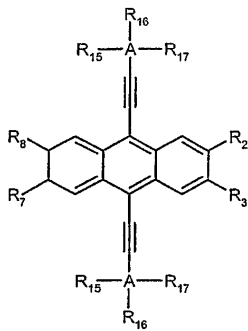
화학식 8



[0032]

[0033] 하기 화학식 9로 표시되는 화합물 그룹 9

화학식 9



[0034]

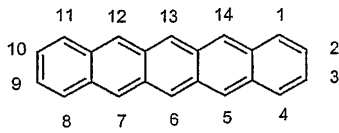
[0035] 상기 식에서,

[0036] 화합물 그룹 1의 R₆ 및 R₁₃, 화합물 그룹 2의 R₅ 및 R₁₄, 화합물 그룹 3의 R₂, R₃, R₉ 및 R₁₀, 화합물 그룹 4의 R₂ 및 R₃, 화합물 그룹 5의 R₂, R₃, R₁₁ 및 R₁₂, 화합물 그룹 6의 R₂ 및 R₉, 화합물 그룹 7의 R₅, R₇, R₁₂ 및 R₁₄, 화합물 그룹 8의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₅, R₁₆, R₁₇ 및 R₁₈, 및 화합물 그룹 9의 R₂, R₃, R₇, R₈, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 수소; 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기; 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 알콕시 기; 선택적으로 치환된 C₆₋₄₀ 아릴옥시 기; 선택적으로 치환된 C₇₋₄₀ 알킬아릴옥시 기; 선택적으로 치환된 C₂₋₄₀ 알콕시카보닐 기; 선택적으로 치환된 C₇₋₄₀ 아릴옥시카보닐 기; 사이아노 기(-CN); 카바모일 기(-C(=O)NH₂); 할로폼일 기(-C(=O)-X, 여기서 X는 할로젠 원자를 나타낸다); 폼일 기(-C(=O)-H); 아이소시아아노 기; 아이소시아아네이트 기; 티오시아아네이트 기 또는 티오아이소시아아네이트 기; 선택적으로 치환된 아미노 기; 하이드록시 기; 나이트로 기; CF₃ 기; 할로 기(Cl, Br, F); 또는 선택적으로 치환된 실릴 기를 나타내고;

[0037] R₁ 및 R₂, R₂ 및 R₃, R₃ 및 R₄, R₈ 및 R₉, R₉ 및 R₁₀, R₁₀ 및 R₁₁, R₁₅ 및 R₁₆, 및 R₁₆ 및 R₁₇ 쌍 각각은 독립적으로 서로 가교결합되어 C₄₋₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며, 상기 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 화학식 -N(R_a)-(여기서, R_a는 수소 원자 또는 탄화수소 기이다)로 표시되는 기가 개재될 수 있거나, 또는 선택적으로 치환될 수 있고;

[0038] A는 규소 또는 저마늄을 나타낸다.

[0039] 화합물 그룹 1 내지 9에서의 치환기 "R"(즉, R₁, R₂ 등)은 통상적인 명명법에 따른 펜타센의 위치에서의 치환기를 나타낸다:



[0040]

[0041]

본 발명에 따르면, 놀랍고도 유리하게도, 특정 가용성 폴리아센 화합물, 특히 화합물 그룹 1 내지 9로부터의 펜타센 화합물(이후, 종종 "폴리아센"으로서 지칭됨)과 유기 결합제 수지(이후, 때때로 "결합제"라 약칭됨)를 조합하면 폴리아센의 전하 이동도가 거의 감소되지 않거나 전혀 감소되지 않으며, 심지어 일부 경우에는 증가하는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 가용성 폴리아센은 결합제 수지(예컨대, 폴리(α -메틸스타이렌)) 중에 용해되고 침착되어(예컨대, 스핀 코팅에 의해 수행됨), 예컨대 0.5 내지 $1.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 의 높은 전하 이동도를 제공하는 유기 반도체 층을 형성할 수 있다. 이러한 높은 이동도를 얻기 위해서는 폴리아센 화합물이 강한 분자 배열을 필요로 하는 것으로 예상된다고 종래 기술이 교시하고 있음을 고려하면, 상기와 같은 결과는 특히 예기치 못한 것이다. FET에서의 결합제 중의 희석은 이동도를 적어도 한 자리수 감소시키는 것으로 예상될 것이다. 또한, 놀랍게도 1:1의 결합제:폴리아센 비율에서도 이동도는 단독으로 사용된 순수한 폴리아센 화합물의 이동도에 필적하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명에 의해 얻어지는 결과는 놀랍게도 a) 분자 배열의 붕괴 가능성에도 불구하고 이동도를 유지시키고, b) 분자간 거리의 예상되는 증가에도 불구하고 이동도를 유지시킨다. 동시에, 이렇게 형성된 반도체 층은 우수한 필름 형성 특성을 나타내며 특히 안정하다.

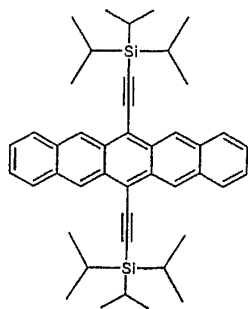
[0042]

본 발명의 바람직한 실시양태에서는, 상기 화합물 그룹 1 내지 9, 보다 바람직하게는 그룹 1 및 8로부터 선택된 화합물, 결합제, 및 선택적으로 용매를 포함하는, 유기 전계 효과 트랜지스터에서 사용하기 위한 유기 반도체 층 배합물이 제공된다.

[0043]

본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서는, 하기 화학식 I의 화합물, 결합제, 및 용매를 포함하고, 상기 결합제가 폴리(α -메틸스타이렌), 토포스(Topas, 상표명) 8007, 폴리(4-메틸스타이렌), 폴리스타이렌 및 폴리스타이렌-코- α -메틸스타이렌 중에서 선택되고, 가장 바람직하게는 폴리(α -메틸 스타이렌)이고; 상기 용매가 톨루엔, 에틸사이클로헥세인, 아니솔 및 p-자일렌 중에서 선택되고, 가장 바람직하게는 톨루엔인 유기 전계 효과 트랜지스터에서 사용하기 위한 유기 반도체 층 배합물이 제공된다:

화학식 I

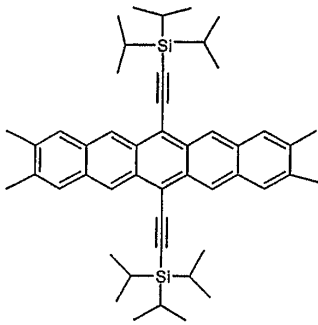


[0044]

[0045]

더욱 특히 바람직한 본 발명의 실시양태에서는, 하기 화학식 II의 화합물, 결합제, 및 용매를 포함하고, 상기 결합제가 폴리(α -메틸스타이렌), 폴리비닐신나메이트 및 폴리(4-비닐바이페닐) 중에서 선택되고, 가장 바람직하게는 폴리(α -메틸스타이렌)이고; 상기 용매가 1,2-다이클로로벤젠인 유기 전계 효과 트랜지스터에서 사용하기 위한 유기 반도체 층 배합물이 제공된다:

화학식 II

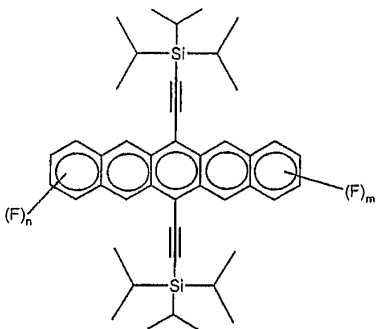


[0046]

[0047]

보다 특히 바람직한 본 발명의 실시양태에서는, 상기 화학식 III의 화합물, 결합제, 및 용매를 포함하고, 상기 결합제가 폴리(α -메틸스타이렌)이고; 상기 용매가 톨루엔인 유기 전계 효과 트랜지스터에서 사용하기 위한 유기 반도체 층 배합물이 제공된다:

화학식 III



[0048]

[0049]

상기 식에서,

[0050]

n 및 m 은 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고, 보다 바람직하게는 0, 1 또는 2이다.

[0051]

일단 폴리아센과 결합제를 조합시킴으로써 높은 이동도의 유기 반도체 층 배합물을 제조하면, 생성된 배합물은 몇몇 다른 장점들을 유도한다. 예를 들어, 폴리아센은 가용성이기 때문에, 이들은 액체 형태로, 예컨대 용액으로부터 침착될 수 있다. 부가적으로 결합제를 사용함으로써, 배합물이 매우 균일한 방식으로 넓은 면적으로 코팅될 수 있음을 발견하였다. 결합제를 사용하지 않고는 폴리아센을 넓은 면적으로 스핀 코팅할 수 없는데, 이는 균일한 필름이 생성되지 않기 때문이다. 종래 기술에서, 순수한 폴리아센 층의 스핀 및 드랍-캐스팅(drop-casting)은 일부 경우에서 비교적 높은 이동도를 야기시키지만, 전자 디바이스에 대한 특정한 필요조건인 기판 전체에 걸쳐 일정한 이동도를 지닌 넓은 면적의 필름을 제공하기가 어렵다. 또한, 결합제가 배합물에 사용되는 경우, 배합물의 성질, 예컨대 점도, 고체 함량 및 표면 장력을 조절하여 프린팅 공정으로 조정할 수 있다. 임의의 특정 이론에 의해 얽매이지 않고, 배합물 중에 결합제를 사용함으로써 결정립 사이의 부피를 채워(그렇지 않으면 빈 공간임), 유기 반도체 층을 공기 및 습기에 대해 덜 민감하게 만드는 것으로 또한 예상된다. 예를 들어, 본 발명의 제 1 양태에 따라 형성된 층은 OFET 디바이스에 있어서 공기 중에서 매우 우수한 안정성을 나타낸다.

[0052]

또한, 본 발명은 유기 반도체 층 배합물을 포함하는 유기 반도체 층을 제공한다.

[0053]

또한, 본 발명은 (i) 상기 기술한 폴리아센 화합물, 및 유기 결합제 수지 또는 이들의 전구체, 및 선택적으로 용매를 포함하는 혼합물의 액체 층을 기판 상에 침착시키는 단계; 및 (ii) 상기 액체 층으로부터 유기 반도체 층인 고체 층을 형성하는 단계를 포함하는 유기 반도체 층의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은 하기에 보다 상세하게 기재되어 있다.

[0054]

부가적으로, 본 발명은 상기 유기 반도체 층을 포함하는 전자 디바이스를 제공한다. 전자 디바이스는 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 발광 다이오드(OLED), 광검출기, 센서, 논리 회로, 메모리 소자, 커패시터 또는 광전지(PV)를 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, OFET 층의 드레인(drain)과 소스(source) 사이의 활성 반도체 채널은 본 발명의 층을 포함할 수 있다. 또다른 예로서, OLED 디바이스 층의 전

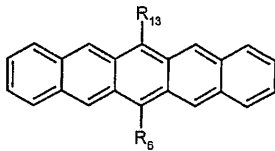
하(정공 또는 전자) 주입 또는 수송 층은 본 발명의 층을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 배합물 및 이로부터 형성된 층은 특히 본 발명에 기재된 바람직한 실시양태와 관련하여 특히 OFET에서 유용성을 가진다. 특정 폴리아센 화합물은 미국 특허 제 US2003/0116755 A 호 및 제 6,690,029 호에 기재되어 있고, 여기에 개시된 폴리아센의 합성 방법은 본원에 기재된 폴리아센 화합물을 제조하기 위해 본 발명에서 사용될 수 있다. 폴리아센 제조 방법이 미국 특허 제 3,557,233 호(어메리칸 시아나미드(American Cyanamid))에 또한 기재되어 있다. 다르게는, 본 발명에 따른 폴리아센 화합물을 합성하기 위해 사용될 수 있는 당해 분야의 숙련자의 기술 및 지식에 의한 방법은 문헌[Organic Letters 2004, Volume 6, number 10, pages 1609-1612]에 개시되어 있다.

[0055] 이하, 화합물 그룹 1 내지 9를 보다 상세하게 기재한다.

[0056] 화합물 그룹 1

[0057] 화합물 그룹 1은 하기 화학식 1로 표시된다:

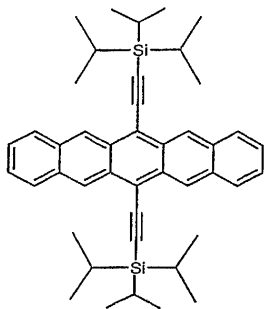
[0058] 화학식 1



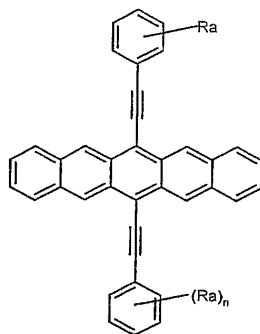
[0059]

[0060] 화합물 그룹 1의 펜타센 유도체에서, R₆ 및 R₁₃은 각각 독립적으로 동일하거나 상이하하며, 각각 독립적으로 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기를 포함한다. 보다 바람직하게는, 기 R₆ 및 R₁₃은 선택적으로 치환되며 선택적으로 불포화된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기, 예컨대 선택적으로 치환된 알켄일, 알킨일, 아릴 등의 기를 포함한다(선택적으로 치환된 알킨일이 바람직한 기이며, 특히 선택적으로 치환된 에틸일이 바람직하다). 바람직하게는, R₆ 및 R₁₃ 치환기는 펜타센 고리 구조와 π-공액된다. 그러나, 기 R₆ 및 R₁₃이 서로 동일한 치환기를 포함하는 것이 가장 바람직하다. 화합물 그룹 1의 펜타센 유도체에서, 펜타센 상의 6 및 13 위치 이외의 다른 고리 위치 중 어느 것도 치환되지 않는 것, 즉 수소에 의해 채워지는 것이 바람직하다.

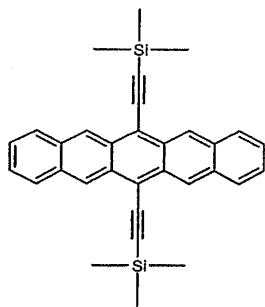
[0061] 화합물 그룹 1의 보기가 하기 제시되어 있다:



그룹 1, 보기 1



그룹 1, 보기 2



그룹 1, 보기 3

[0062]

[0063] 상기 식에서,

[0064] R_a는 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀-카빌 또는 하이드로카빌 기를 포함하고, 보다 바람직하게는 선택적으로 치환된 C₁₋

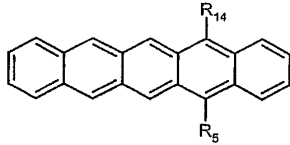
$_{10}$ -알킬 기이고,

[0065] n은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고, 가장 바람직하게는 1, 2 또는 3이다.

[0066] 화합물 그룹 2

[0067] 화합물 그룹 2는 하기 화학식 2로 표시된다:

[0068] 화학식 2



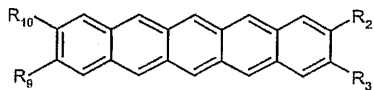
[0069]

[0070] 화합물 그룹 2의 펜타센 유도체에서, R₅ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기를 포함한다. 보다 바람직하게는, 기 R₅ 및 R₁₄는 선택적으로 치환되며 불포화된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기, 예컨대 선택적으로 치환된 알켄일, 알킨일, 아릴, 아르알킬 기를 포함한다(선택적으로 치환된 알킨일이 바람직한 기이며, 특히 선택적으로 치환된 에틸일이 바람직하다). 바람직하게는, R₅ 및 R₁₄ 치환기는 펜타센 고리 구조와 π-공액된다. 그러나, R₅ 및 R₁₄가 서로 동일한 치환기를 포함하는 것이 가장 바람직하다. 화합물 그룹 2의 펜타센 유도체에서, 펜타센 유도체 상의 5 및 14 위치 이외의 다른 고리 위치 중 하나 이상은 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않는다(즉, 수소에 의해 채워진다).

[0071] 화합물 그룹 3

[0072] 화합물 그룹 3은 하기 화학식 3으로 표시된다:

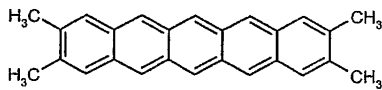
[0073] 화학식 3



[0074]

[0075] 화합물 그룹 3의 펜타센 유도체에서, R₂, R₃, R₉ 및 R₁₀는 각각 독립적으로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기를 포함한다. 보다 바람직하게는, 기 R₂, R₃, R₉ 및 R₁₀은 선택적으로 치환된 C₁₋₁₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기(특히, 알킬), 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 펜틸 등을 포함한다. 펜타센 상의 2, 3, 9 및 10 위치 이외의 다른 고리 위치 중 하나 이상은 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않는다(즉, 수소에 의해 채워진다). 그러나, 바람직하게는 R₂ 및 R₃은 서로 동일한 치환기이며, R₉ 및 R₁₀은 바람직하게는 서로 동일한 치환기이다. 가장 바람직하게는, R₂, R₃, R₉ 및 R₁₀은 서로 동일하다.

[0076] 화합물 그룹 3의 보기가 하기 제시되어 있다:

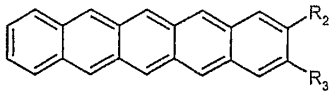


[0077] 그룹 3, 보기

[0078] 화합물 그룹 4

[0079] 화합물 그룹 4는 하기 화학식 4로 표시된다:

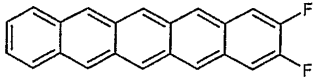
[0080] 화학식 4



[0081]

[0082] 화합물 그룹 4의 펜타센 유도체에서, R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 동일하거나 상이하지만, R_2 및 R_3 은 바람직하게는 서로 동일한 치환기이다. 바람직하게는, 기 R_2 및 R_3 은 선택적으로 치환된 C_{1-40} 카빌 또는 하이드로카빌 기 또는 할로를 포함한다. 화합물 그룹 4의 펜타센 유도체에서, 펜타센 상의 2 및 3 위치 이외의 다른 고리 위치 중 하나 이상은 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않는다(즉, 수소에 의해 채워진다).

[0083] 화합물 그룹 4의 보기가 하기 제시되어 있다:

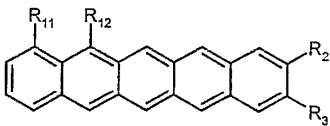


[0084] 그룹 4, 보기

[0085] 화합물 그룹 5

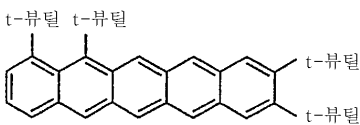
[0086] 화합물 그룹 5는 하기 화학식 5로 표시된다:

[0087] 화학식 5



[0088]

[0089] 화합물 그룹 5의 펜타센 유도체에서, R_2 , R_3 , R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 동일하거나 상이하다. 그러나, R_2 및 R_3 은 바람직하게는 서로 동일한 치환기이고, R_{11} 및 R_{12} 는 바람직하게는 서로 동일한 치환기이다. 바람직하게는, R_2 , R_3 , R_{11} 및 R_{12} 는 모두 서로 동일한 치환기이다. 바람직하게는, 기 R_2 , R_3 , R_{11} 및 R_{12} 는 선택적으로 치환된 C_{1-40} 카빌 또는 하이드로카빌 기를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 기 R_2 , R_3 , R_{11} 및 R_{12} 는 선택적으로 치환된 C_{1-10} 카빌 또는 하이드로카빌 기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 등을 포함한다. 화합물 그룹 5의 펜타센 유도체에서, 펜타센 유도체 상의 2, 3, 11 및 12 위치 이외의 다른 고리 위치 중 하나 이상은 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않는다(즉, 수소에 의해 채워진다). 화합물 그룹 5의 보기가 하기 제시되어 있다:

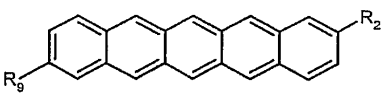


[0090] 그룹 5, 보기

[0091] 화합물 그룹 6

[0092] 화합물 그룹 6은 하기 화학식 6으로 표시된다:

[0093] 화학식 6

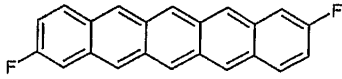


[0094]

[0095] 화합물 그룹 6의 펜타센 유도체에서, R_2 및 R_9 는 각각 독립적으로 동일하거나 상이하다. 그러나, R_2 및 R_9 은 바람직하게는 서로 동일한 치환기이다. 바람직하게는, R_2 및 R_9 은 선택적으로 치환된 C_{1-40} 카빌 또는 하이드로카빌 기를 포함한다. 화합물 그룹 6의 펜타센 유도체에서, 펜타센 상의 2 및 9 위치 이외의 다른 고리 위치 중

하나 이상은 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않는다(즉, 수소에 의해 채워진다).

[0096] 화합물 그룹 6의 보기가 하기 제시되어 있다:

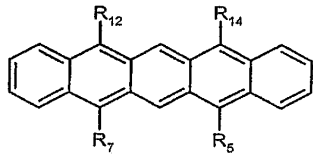


[0097] 그룹 6, 보기

[0098] 화합물 그룹 7

[0099] 화합물 그룹 7은 하기 화학식 7로 표시된다:

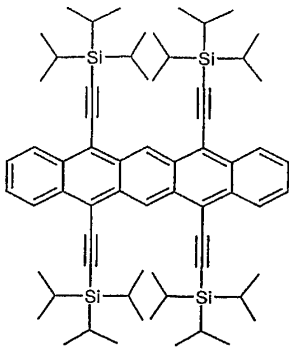
[0100] 화학식 7



[0101]

[0102] 화합물 그룹 7의 펜타센 유도체에서, R₅, R₇, R₁₂ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 동일하거나 상이하다. 그러나, R₅ 및 R₁₄는 서로 동일한 치환기이고, R₇ 및 R₁₂는 서로 동일한 치환기인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, R₅, R₇, R₁₂ 및 R₁₄는 모두 서로 동일한 치환기이다. 바람직하게는, 기 R₅, R₇, R₁₂ 및 R₁₄는 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기를 포함한다. 화합물 그룹 7의 펜타센 유도체에서, 펜타센 상의 5, 14, 7 및 12 위치 이외의 다른 고리 위치 중 하나 이상은 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않는다(즉, 수소에 의해 채워진다).

[0103] 화합물 그룹 7의 보기가 하기 제시되어 있다:

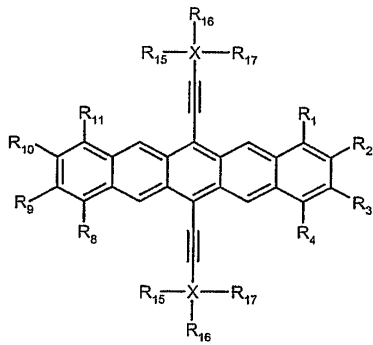


[0104] 그룹 7, 보기

[0105] 화합물 그룹 8

[0106] 화합물 그룹 8은 하기 화학식 8'로 표시된다:

화학식 8'



[0107]

[0108]

화합물 그룹 8의 펜타센 유도체에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 독립적으로 동일하거나 상이하다. R₁, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은 각각 독립적으로 H, 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기, 예컨대 선택적으로 치환된 알켄일, 알키아릴, 아릴 등의 기, 또는 할로 기, 예컨대 F, Cl, Br을 포함한다. 보다 바람직하게는, R₁, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₇은 선택적으로 치환된 C₁₋₁₀-알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 펜틸 등, 가장 바람직하게는 메틸; 할로겐, 예컨대 F, Cl, Br, 가장 바람직하게는 F를 포함하거나, 또는 R₂ 및 R₃ 및 R₉ 및 R₁₀은 이들이 부착된 탄소 원자와 함께, 하나 이상의 산소 또는 황 원자 또는 화학식 -N(R_a)(여기서, R_a는 수소 원자 또는 탄화수소 기이다)로 표시되는 기가 개재된 C₄₋₄₀ 포화 또는 불포화 고리, 보다 바람직하게는 선택적으로 치환된 C₄₋₁₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성한다. 화학식 8'의 펜타센 유도체에서, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는 R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 동일하고, 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기, 예컨대 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C₁₋₄₀ 알킬 기(바람직하게는 C₁₋₄ 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 아이소프로필이다); 예컨대 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C₆₋₄₀ 아릴 기(바람직하게는 페닐이다); 예컨대 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C₆₋₄₀ 아릴알킬 기; 예컨대 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C₁₋₄₀ 알콕시 기; 또는 예컨대 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C₆₋₄₀ 아릴알킬옥시 기를 포함하거나, 또는 R₁₅ 및 R₁₆ 또는 R₁₆ 및 R₁₇은 예컨대 이들이 부착된 원자와 함께, 하나 이상의 산소 또는 황 원자 또는 화학식 -N(R_a)(여기서, R_a는 수소 원자 또는 탄화수소 기 및/또는 이들의 이성체이다)로 표시되는 기가 개재된 C₄₋₄₀ 포화 또는 불포화 고리, 보다 바람직하게는 선택적으로 치환된 C₄₋₁₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성한다. 바람직하게는, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 선택적으로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬(보다 바람직하게는 C₁₋₄이고, 보다 더 바람직하게는 C₁₋₃ 알킬, 예컨대 아이소프로필이다) 및 선택적으로 치환된 C₆₋₁₀ 아릴(바람직하게는 페닐이다) 중에서 각각 독립적으로 선택된다.

[0109]

화학식 8'의 펜타센 유도체에서, X는 바람직하게는 규소 또는 저마늄이고, 가장 바람직하게는 규소이다.

[0110]

하나의 바람직한 실시양태에서, X가 규소 형성 실릴 기인 경우, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 바람직하게는 서로 동일한 기, 예컨대 선택적으로 치환된 동일한 알킬 기, 트리아이소프로필실릴이다. 바람직하게는, 상기 실시양태에서, 기 R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 선택적으로 치환된 동일한 C₁₋₁₀(보다 바람직하게는 C₁₋₄이고, 보다 더 바람직하게는 C₁₋₃)알킬 기이다. 이러한 경우 바람직한 알킬 기는 아이소프로필이다.

[0111]

상기 기재한 화학식 -Si(R₁₅)(R₁₆)(R₁₇)의 실릴 기는 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기 등에 대한 바람직한 선택적인 치환기이다.

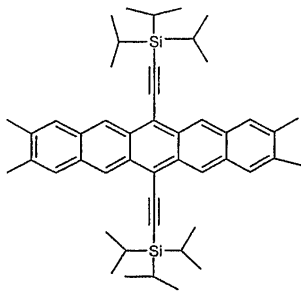
[0112]

부가적으로, 상기 추가의 바람직한 실시양태를 연장하여, R₂, R₃, R₉ 및 R₁₀이 C₁₋₁₀-알킬인 경우, R₂, R₃, R₉ 및 R₁₀ 중 하나 이상이 바람직하게는 메틸이거나, R₁, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁ 중 하나 이상이 F인 것이 바람직하다. 화합물 그룹 8의 추가의 바람직한 실시양태에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은 각각 H이다. R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 C₁₋₁₀-알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₅-알킬, 예컨대 메틸, 에틸 또는 프로필이다.

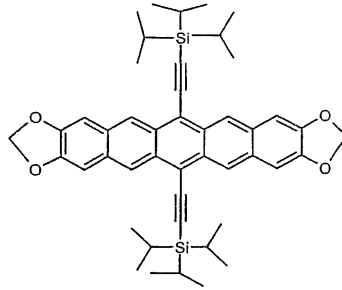
[0113] 그룹 8의 부가적인 실시양태에서, 폴리아센의 인접한 고리 위치에 위치한 임의의 두 개 이상의 치환기는 이들이 부착된 인접한 고리 위치와 함께, 폴리아센 화합물에 융합된 추가의 방향족 또는 헤테로사이클릭 고리 시스템을 선택적으로 구성할 수 있다. 이러한 유형의 그룹 8 펜타센 화합물의 예는 하기 그룹 8의 보기 6으로 나타내었으며, 여기서 인접한 치환기 R₁ 및 R₂, R₃ 및 R₄, R₈ 및 R₉, 및 R₁₀ 및 R₁₁ 쌍 각각은 펜타센에 융합된 벤젠 고리를 구성한다.

[0114] 화합물 그룹 8의 펜타센 유도체에서, 펜타센 유도체 상의 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10, 11 및 13 위치 이외의 다른 고리 위치 중 하나 이상은 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않는다(즉, 수소에 의해 채워진다).

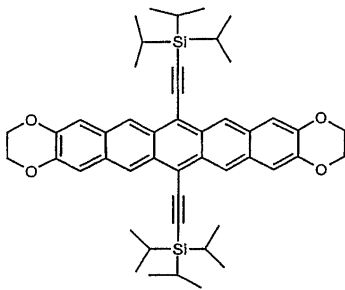
[0115] 화합물 그룹 8 화합물의 보기가 하기 제시되어 있으며, 이때 R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇, 및 n 및 m은 상기 정의된 바와 같다:



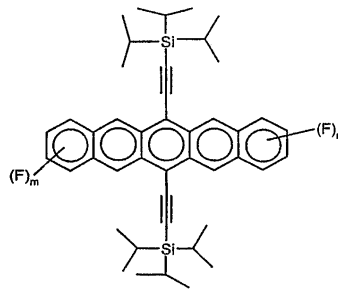
그룹 8, 보기 1



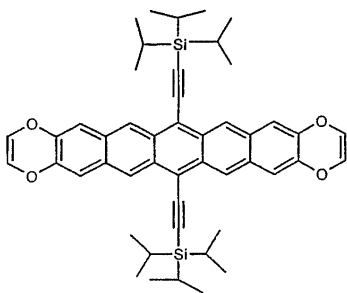
그룹 8, 보기 2



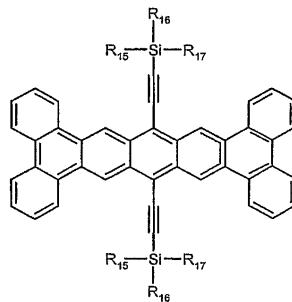
그룹 8, 보기 3



그룹 8, 보기 4



그룹 8, 보기 5



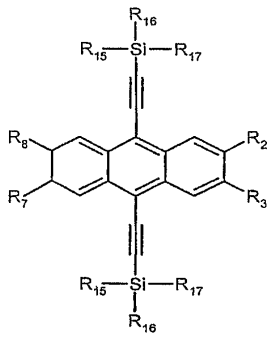
그룹 8, 보기 6

[0116]

[0117] 화합물 그룹 9

[0118] 화합물 그룹 9는 하기 화학식 9'로 표시된다:

화학식 9'

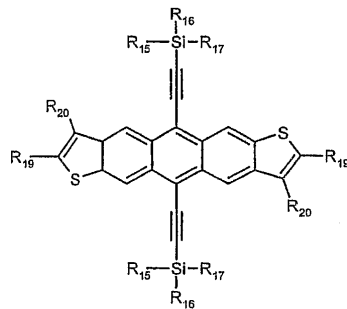


[0119]

[0120]

화합물 그룹 9의 펜타센 유도체에서, R₂, R₃, R₇, R₈, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 독립적으로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H 또는 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기를 포함한다. R₂ 및 R₃은 동일하거나 상이할 수 있지만, 바람직하게는 서로 동일한 치환기이다. 또한, R₇ 및 R₈은 동일하거나 상이할 수 있지만, 바람직하게는 서로 동일한 치환기이다. 바람직하게는, R₂, R₃, R₇ 및 R₈은 서로 동일한 치환기이다. 가장 바람직하게는, R₂ 및 R₃ 및 R₇ 및 R₈은 이들이 부착된 탄소 원자와 함께, 하나 이상의 산소 또는 황 원자 또는 화학식 -N(R_a)(여기서, R_a는 수소 원자 또는 탄화수소 기이다)로 표시되는 기가 개재된 C₄₋₄₀ 포화 또는 불포화 고리, 보다 바람직하게는 C₄₋₁₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성하여, 유사-펜타센 화합물을 형성한다. 화합물 그룹 9의 바람직한 유사 펜타센 유도체는 하기 나타낸 그룹 9a 및 9b의 화학식 9a 및 9b, 및 이들의 이성체이되, 이때 폴리아센 골격의 탄소 원자 중 하나 이상은 N, P, As, O, S, Se 및 Te 중에서 선택된 헤테로원자, 바람직하게는 N 또는 S에 의해 치환될 수 있다:

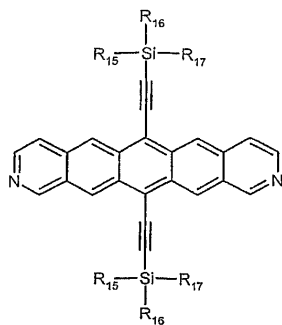
화학식 9a



그룹 9a

[0121]

화학식 9b



그룹 9b

[0122]

[0123]

화학식 9a에 의해 예시된 화합물 그룹 9의 유사-펜타센 유도체에서, R₁₉ 및 R₂₀은 바람직하게는 동일한 치환기이

며, 선택적으로 치환된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기를 포함한다. 보다 바람직하게는, R₁₉ 및 R₂₀은 각각 독립적으로 선택적으로 치환되며 선택적으로 불포화된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기, 예컨대 선택적으로 치환된 알킬, 알켄일, 알킨일, 아릴 또는 아르알킬 기를 포함하거나, 또는 R₁₉ 및 R₂₀은 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 또는 적합한 인접 원자 상의 치환기와 독립적으로 조합하여, 하나 이상의 산소 또는 황 원자 또는 화학식 -N(R_a)(여기서, R_a는 수소 원자 또는 탄화수소 기이다)로 표시되는 기가 선택적으로 개재된 선택적으로 치환된 C₄₋₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성한다. 보다 바람직하게는, 고리(R₁₉ 및 R₂₀과 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 형성됨)는 하나 이상의 산소 원자가 개재된다. 그러나, R₁₉ 및 R₂₀은 동일한 치환기이며, 수소, 또는 포화 또는 불포화된 C₁₋₄-알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필 또는 뷰틸을 포함하는 것이 가장 바람직하며, 가장 바람직하게는 R₁₉ 및 R₂₀은 각각 독립적으로 메틸 기 또는 수소 원자이다.

[0124] 화합물 그룹 9a 및 9b의 유사 펜타센 유도체에서, R₁₅, R₁₆, R₁₇은 동일하거나 상이할 수 있으며, 가장 바람직하게는 R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 동일하고, 상기 화학식 8'의 화합물과 관련되어 기재된 바와 같다.

[0125] 화합물 그룹 9의 유사 펜타센 유도체에서, 화합물 상의 고리 위치 중 하나 이상은 치환되어, 예컨대 부가적으로 선택적으로 치환된 고리를 형성할 수 있으나, 다른 고리 위치는 바람직하게 치환되지 않는다(즉, 수소에 의해 채워진다).

[0126] 본 발명의 폴리아센(특히, 화합물 그룹 1 내지 9)에서, C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기는 포화 또는 불포화 비사이클릭 기, 또는 포화 또는 불포화 사이클릭 기일 수 있다. 불포화 비사이클릭 또는 사이클릭 기, 특히 알켄일 및 알킨일 기(특히, 에틸일)가 바람직하다. C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기가 비사이클릭인 경우, 기는 선형 또는 분지형일 수 있다. C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기는, 예컨대 C₁₋₄₀ 알킬 기, C₂₋₄₀ 알켄일 기, C₂₋₄₀ 알킨일 기, C₃₋₄₀ 알릴 기, C₄₋₄₀ 알킬다이엔일 기, C₄₋₄₀ 폴리엔일 기, C₆₋₁₈ 아릴 기, C₆₋₄₀ 알킬아릴 기, C₆₋₄₀ 아릴알킬 기, C₄₋₄₀ 사이클로알킬 기, C₄₋₄₀ 사이클로알켄일 기 등을 포함한다. 전술한 기 중에서 각각 C₁₋₂₀ 알킬 기, C₂₋₂₀ 알켄일 기, C₂₋₂₀ 알킨일 기, C₃₋₂₀ 알릴 기, C₄₋₂₀ 알킬다이엔일 기, C₆₋₁₂ 아릴 기 및 C₄₋₂₀ 폴리엔일 기가 바람직하며; 각각 C₁₋₁₀ 알킬 기, C₂₋₁₀ 알켄일 기, C₂₋₁₀ 알킨일 기(특히, 에틸일), C₃₋₁₀ 알릴 기, C₄₋₁₀ 알킬다이엔일 기, C₆₋₁₂ 아릴 기 및 C₄₋₁₀ 폴리엔일 기가 보다 바람직하고; C₂₋₁₀ 알킨일이 가장 바람직하다.

[0127] 알킬 기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, n-뷰틸, t-뷰틸, 도데칸일, 트라이플루오로메틸, 퍼플루오로-n-뷰틸, 2,2,2-트라이플루오로에틸, 벤질, 2-페녹시에틸 등이 있지만, 이에 제한되지 않는다. 알킨일 기의 예는 에틸일 및 프로핀일이다. 아릴 기의 예는 페닐, 2-톨릴, 3-톨릴, 4-톨릴, 나프틸, 바이페닐, 4-페녹시페닐, 4-플루오로페닐, 3-카보메톡시페닐, 4-카보메톡시페닐 등이 있지만, 이에 제한되지 않는다. 알콕시 기의 예는 메톡시, 에톡시, 2-메톡시에톡시, t-뷰톡시 등이 있지만, 이에 제한되지 않는다. 아릴옥시 기의 예는 페녹시, 나프톡시, 페닐페녹시, 4-메틸페녹시 등이 있지만, 이에 제한되지 않는다. 아미노 기의 예는 다이메틸아미노, 메틸아미노, 메틸페닐아미노, 페닐아미노 등이 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0128] 본 발명의 폴리아센에서, R₁ 등에 대한 상기 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기 상의 선택적인 치환기는, 바람직하게는 실릴, 설포, 설폰일, 폼일, 아미노, 이미노, 나이트릴로, 머캅토, 사이아노, 나이트로, 할로, C₁₋₄ 알킬, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₄ 알콕시, 하이드록시 및/또는 이들의 모든 화학적으로 가능한 조합 중에서 선택된다. 상기 선택적인 치환기 중에서 실릴 및 C₆₋₁₂ 아릴이 보다 바람직하고, 실릴이 가장 바람직하다.

[0129] 본 명세서에서 실릴 기는 선택적으로 치환될 수 있으며, 화학식 -Si(R₁₅)(R₁₆)(R₁₇)으로 표시될 수 있는데, 이때 R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇ 각각은 동일하거나 상이할 수 있으며, 독립적으로 수소, 예컨대 할로젠 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C₁₋₄₀-알킬 기(바람직하게는 C₁₋₄-알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 아이소프로필이다); 예컨대 할로젠 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C₆₋₄₀-아릴 기(바람직하게는 페닐이다); 예컨대 할로젠 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C₆₋₄₀-아르알킬 기; 예컨대 할로젠 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C₁₋₄₀-알콕시 기; 또는 예컨대 할로젠 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C₆₋₄₀-아릴알킬옥시 기를 나타낸다. 바람

직하게는, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 선택적으로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬(보다 바람직하게는 C₁₋₄이고, 보다 더 바람직하게는 C₁₋₃ 알킬, 예컨대 아이소프로필이다) 및 선택적으로 치환된 C₆₋₁₀ 아릴(바람직하게는 페닐이다) 중에서 각각 독립적으로 선택된다.

[0130] 실릴 기의 바람직한 하나의 실시양태에서, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 바람직하게는 서로 동일한 기, 예컨대 선택적으로 치환된 동일한 알킬 기, 트리아이소프로필실릴이다. 바람직하게는, 상기 바람직한 실시양태에서, 기 R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 선택적으로 치환된 동일한 C₁₋₁₀(보다 바람직하게는 C₁₄이고, 보다 더 바람직하게는 C₁₋₃)알킬 기이다. 이러한 경우 바람직한 알킬 기는 아이소프로필이다.

[0131] 상기 기재한 화학식 -Si(R₁₅)(R₁₆)(R₁₇)의 실릴 기는 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌 기 등에 대한 바람직한 선택적인 치환기이다.

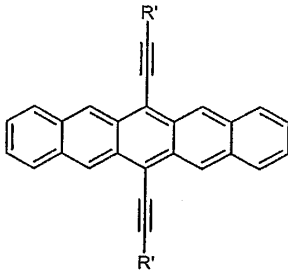
[0132] 실릴 기 -Si(R₁₅)(R₁₆)(R₁₇)의 예는 트라이메틸실릴, 트라이에틸실릴, 트라이프로필실릴, 다이메틸에틸실릴, 다이에틸메틸실릴, 다이메틸프로필실릴, 다이메틸아이소프로필실릴, 다이프로필메틸실릴, 다이아이소프로필메틸실릴, 다이프로필에틸실릴, 다이아이소프로필에틸실릴, 다이에틸아이소프로필실릴, 트리아이소프로필실릴, 트라이메톡시실릴, 트라이에톡시실릴, 트라이페닐실릴, 다이페닐아이소프로필실릴, 다이아이소프로필페닐실릴, 다이페닐에틸실릴, 다이에틸페닐실릴, 다이페닐메틸실릴, 트라이페녹시실릴, 다이메틸메톡시실릴, 다이메틸페녹시실릴, 메틸메톡시페닐 등이 있지만, 이에 제한되지 않는다. 상기 전술한 목록 중 각각의 예에 대해, 알킬, 아릴 또는 알콕시 기는 선택적으로 치환될 수 있다.

[0133] 본 발명에 따른 가장 바람직한 펜타센 화합물은 화합물 그룹 1, 2, 8 및 9의 화합물이며, 화합물 그룹 1 및 8의 화합물이 보다 특히 바람직하다. 그룹 1 및 2의 화합물의 예는 6,13-비스(트라이메틸실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(트라이에틸실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(트라이프로필실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이메틸에틸실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이에틸메틸실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이메틸프로필실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이메틸아이소프로필실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이프로필메틸실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이아이소프로필메틸실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이프로필에틸실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이아이소프로필에틸실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이에틸아이소프로필실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(트라이메톡시실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(트라이에톡시실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(트라이페닐실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이페닐아이소프로필실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이아이소프로필페닐실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이페닐에틸실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이에틸페닐실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이페닐메틸실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(트라이페녹시실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이메틸메톡시실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이메틸페녹시실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(메틸메톡시페닐에틸일)펜타센, 6,13-비스(사이클로펜타메틸렌실릴)펜타센, 6,13-비스(사이클로테트라메틸렌실릴)펜타센, 5,14-비스(트라이메틸실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(트라이에틸실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(트라이프로필실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이메틸에틸실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이에틸메틸실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이메틸프로필실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이메틸아이소프로필실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이프로필메틸실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이아이소프로필메틸실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이프로필에틸실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이아이소프로필에틸실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이에틸아이소프로필실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(트라이메톡시실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(트라이에톡시실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(트라이페닐실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이페닐아이소프로필실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이페닐에틸실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이에틸페닐실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이페닐메틸실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(트라이페녹시실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이메틸메톡시실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이메틸페녹시실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(메틸메톡시페닐에틸일)펜타센을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0134] 그룹 8 및 9의 화합물의 예는 2,3,9,10-테트라메틸-6,13-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)펜타센, 5,11-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)안트라[2,3-b:6,7-b']다이티오펜, 5,11-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)안트라[2,3-b:7,6-b']다이티오펜, 1,8-다이플루오로-6,13-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)펜타센, 1,11-다이플루오로-6,13-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)펜타센 및 2,3,9,10-테트라플루오로-6,13-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)펜타센을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

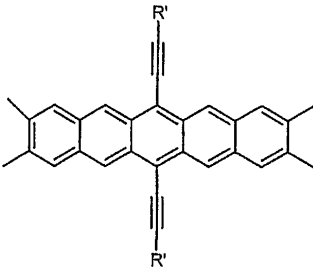
[0135] 화합물 그룹 1 및 8 중에서 하기 화학식 1A, 8A 또는 8B, 특히 화학식 1A가 바람직하다:

화학식 1A



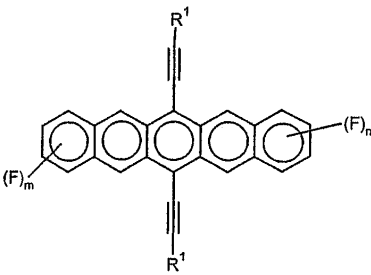
[0136]

화학식 8A



[0137]

화학식 8B



[0138]

[0139]

상기 식에서,

[0140]

각각의 R'는 C₂₋₄₀ 알킬 기, C₂₋₄₀ 알콕시 기, C₂₋₄₀ 알켄일 기, C₂₋₄₀ 알킨일 기, C₆₋₁₈ 아릴 기 또는 헤테로아릴 기, C₆₋₄₀ 아릴옥시 기, C₇₋₄₀ 알킬아릴옥시 기, C₂₋₄₀ 알콕시카보닐 기, C₇₋₄₀ 아릴옥시카보닐 기, 또는 실릴 기(이들 각각은 선택적으로 치환될 수 있다), 또는 사이아노 기(-CN), 카바모일 기(-C(=O)NH₂), 할로폼일 기(-C(=O)-X, 여기서 X는 할로젠 원자를 나타낸다), 폼일 기(-C(=O)-H), 아이소사이아노 기, 아이소사이아네이트 기, 티오사이아네이트 기 또는 티오아이소사이아네이트 기, 선택적으로 치환된 아미노 기, 이미노 기, 하이드록시 기, 할로, 설포 기, 설펜일 기, 머캡토 기, 및 나이트로 기 중에서 독립적으로 선택되고;

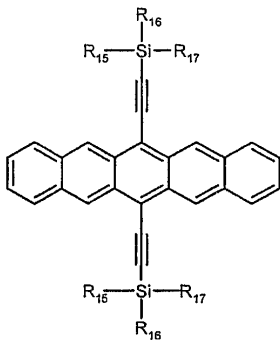
[0141]

화학식 8B의 m 및 n은 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고, 보다 바람직하게는 0, 1 또는 2이다.

[0142]

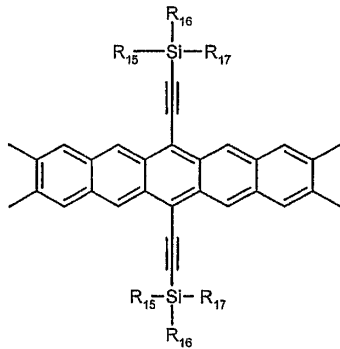
바람직하게는, 화학식 1A, 8A 및 8B에서 각각의 R'은 C₆₋₁₈ 아릴 및 실릴 중에서 독립적으로 선택되고, 이들은 모두 선택적으로 치환될 수 있다. 바람직하게는, 화학식 1A, 8A 및 8B에서 하나 이상의 R' 및 가장 바람직하게는 R' 모두 실릴(여기서, 실릴 기는 바람직하게는 상기 정의한 바와 같다), 즉 화학식 -Si(R₁₅)(R₁₆)(R₁₇)의 실릴 기이다. 따라서, 이러한 후자의 매우 바람직한 화합물은 하기 화학식 1A', 8A' 및 8B'을 가진다:

화학식 1A'



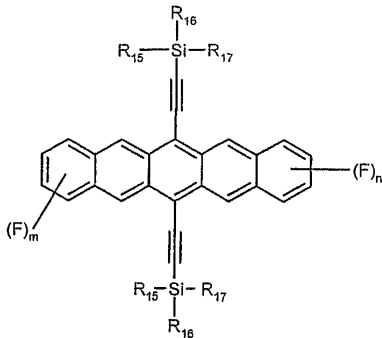
[0143]

화학식 8A'



[0144]

화학식 8B'



[0145]

[0146]

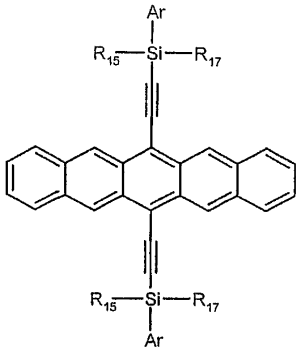
바람직한 실시양태의 하나의 유형에서, 화학식 1A', 8A' 및 8B'의 R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 바람직하게는 서로 동일하다. 예컨대 동일한 알킬기, 6,13-비스-(트리아이소프로필실릴에틴일)펜타센이다. 이러한 특히 바람직한 실시양태에서, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 바람직하게는 선택적으로 치환될 수 있는 동일한 C₁₋₁₀(바람직하게는 C₁₋₄이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₃이다) 알킬 기이다. 선택적으로 치환된 아이소프로필은 상기 실시양태에 대한 바람직한 알킬 기이다.

[0147]

일부 경우, 디바이스를 보다 용이하게 제조하기 위해 통상적인 유기 용매에서의 폴리아센의 용해도를 조절하는 것이 바람직할 수 있다. 이는, 예컨대 용액 코팅, 즉 폴리아센 층 상의 유전체가 폴리아센을 용해시키는 경향을 가질 수 있는 FET의 제조시 장점을 가질 수 있다. 또한, 일단 디바이스가 형성되면, 덜 가용성인 폴리아센은 유기 층을 가로질러 "흘러나오는" 경향이 덜 할 수 있다. 상기 화학식 1B의 펜타센 유도체의 용해도를 조절하는 방법의 한 가지 실시양태에서, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇ 중 하나 이상은 선택적으로 치환된 아릴(바람직하게는 페닐)기를 함유한다. 그러나, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇ 중 하나 이상은 선택적으로 치환된 C₆₋₁₈ 아릴(바람직하게는 페닐)기, 선택적으로 치환된 C₆₋₁₈ 아릴옥시(바람직하게는 페녹시)기, 선택적으로 치환된 C₆₋₂₀ 아릴알킬(예컨대 벤질)기 또는 선택적으로 치환된 C₆₋₂₀ 아릴알킬옥시(예컨대 벤질옥시)기일 수 있다. 상기 경우, 존재한다면 R₁₅, R₁₆ 및

R₁₇ 중 잔여 기는 바람직하게는 선택적으로 치환될 수 있는 C₁₋₁₀(보다 바람직하게는 C₁₋₄) 알킬 기이다. 상기 실시양태의 예는 하기 화학식 1C에 제시되어 있고, 여기서 Ar은 아릴-함유 기, 예컨대 선택적으로 치환된 C₆₋₁₈ 아릴 기, 선택적으로 치환된 C₆₋₁₈ 아릴옥시 기, 선택적으로 치환된 C₆₋₂₀ 아릴알킬 기 또는 선택적으로 치환된 C₆₋₂₀ 아릴알킬옥시 기를 나타낸다:

화학식 1C



[0148]

[0149]

[0150]

[0151]

[0152]

[0153]

[0154]

[0155]

[0156]

[0157]

[0158]

화학식 1C에서, R₁₅ 및 R₁₇은 바람직하게는 서로 동일한 기, 예컨대 아이소프로필 기이다.

화학식 1C의 화합물의 예는 6,13-비스(트라이페닐실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이페닐아이소프로필실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이아이소프로필페닐실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이페닐에틸실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이에틸페닐실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이페닐메틸실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(트라이페녹시실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(다이에틸페녹시실릴에틸일)펜타센, 6,13-비스(메틸메톡시페닐에틸일)펜타센, 5,14-비스(트라이페닐실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이페닐아이소프로필실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이아이소프로필페닐실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이페닐에틸실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이에틸페닐실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이페닐메틸실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(트라이페녹시실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(다이에틸페녹시실릴에틸일)펜타센, 5,14-비스(메틸메톡시페닐에틸일)펜타센을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

그룹 1 및 8의 바람직한 화합물의 추가적인 예는 각각의 기의 일반적인 설명 하에 상기 기재된 바와 같다.

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 반도체 폴리아센은 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 초과, 바람직하게는 $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 초과, 보다 바람직하게는 $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 초과, 보다 더 바람직하게는 $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 초과, 가장 바람직하게는 $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 초과와 전계 효과 이동도(μ)를 가진다.

중합체인 결합체는 유기 결합체, 중합체성 결합체 또는 단지 결합체로서 본원에서 지칭할 수 있는 절연성 결합체 또는 반도체 결합체, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 바람직한 결합체는 낮은 유전율을 갖는 물질, 즉 1,000Hz에서 3.3 이하의 유전율(ϵ)을 갖는 물질이다. 바람직하게는 유기 결합체는 1,000Hz에서 3.0 미만의 유전율, 보다 바람직하게는 2.9 이하의 유전율을 가진다. 바람직하게는 유기 결합체는 1,000Hz에서 1.7 초과와 유전율을 가진다. 결합체의 유전율이 2.0 내지 2.9 범위에 속하는 것이 특히 바람직하다. 임의의 특정 이론에 얽매이지 않으면서, 1,000Hz에서 3.3 초과와 유전율을 지닌 결합체의 사용으로 전자 디바이스, 예컨대 OFET에서의 OSC 층 이동도를 감소시킬 수 있다. 또한, 높은 유전율의 결합체는 바람직하지 않은 디바이스의 전류 이력현상을 증가시킬 수 있다.

적합한 유기 결합체의 예는 폴리스타이렌이다. 추가의 예가 하기 제시되어 있다.

바람직한 실시양태의 하나의 유형에서, 유기 결합체는 95% 이상, 보다 바람직하게는 98% 이상, 특히 모든 원자가 수소, 불소 및 탄소 원자로 이루어져 있는 것이다.

일반적으로 결합체는 공액 결합, 특히 공액 이중 결합 및/또는 방향족 고리를 함유하는 것이 바람직하다.

결합체는 바람직하게는 필름, 보다 바람직하게는 가요성 필름을 형성시킬 수 있어야 한다. 스타이렌 및 알파-메틸 스타이렌의 중합체, 예컨대 스타이렌, 알파-메틸스타이렌 및 뷰타다이엔을 포함하는 공중합체가 적합하게

사용될 수 있다.

[0159] 본 발명에서 사용하는 낮은 유전율의 결합체는 영구 쌍극자가 거의 없고, 그렇지 않으면 분자 부위의 에너지에서 랜덤한 변동을 야기시킬 수 있다. 유전율(유전 상수)은 ASTM D150 시험 방법에 의해 측정될 수 있다.

[0160] 또한, 본 발명에서는 낮은 극성 및 수소 결합 기여도를 지닌 용해도 파라미터를 갖는 결합체를 사용하는 것이 바람직하는데, 이는 이러한 유형의 물질이 낮은 영구 쌍극자를 가지기 때문이다. 본 발명에 따라 사용하기 위한 결합체의 용해도 파라미터에 대한 바람직한 범위는 하기 표 1에 제시되어 있다:

표 1

	하센(Hansen) 파라미터		
	δ_d MPa ^{1/2}	δ_p MPa ^{1/2}	δ_h MPa ^{1/2}
바람직한 범위	14.5+	0-10	0-14
보다 바람직한 범위	16+	0-9	0-12
가장 바람직한 범위	17+	0-8	0-10

[0161]

[0162] 상기 기재한 세 가지 치수의 용해도 파라미터는 분산(δ_d), 극성(δ_p) 및 수소 결합(δ_h) 요소들을 포함한다(문헌[C.M. Hansen, Ind. Eng. and Chem., Prod. Res. and Devl., 9, No3, p282., 1970]). 상기 파라미터는 실험적으로 결정할 수 있거나, 또는 문헌[Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters ed. A.F.M. Barton, CRC Press, 1991]에 기재된 공지된 몰 기(molar group) 기여도로부터 계산될 수 있다. 또한, 다수의 공지된 중합체의 용해도 파라미터가 상기 문헌에 기재되어 있다.

[0163] 결합체의 유전율은 진동수에 거의 의존하지 않는 것이 바람직하다. 이는 전형적으로 비극성 물질이다. 중합체 및/또는 공중합체는 이들 치환기의 유전율에 따라 결합체로서 선택될 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 낮은 극성의 결합체 목록(이들 예로 제한되지 않음)이 하기 표 2에 제시되어 있다:

표 2

결합제	전형적인 낮은 진동수 유전율 ϵ
폴리스타이렌	2.5
폴리(α -메틸스타이렌)	2.6
폴리(α -비닐나프탈렌)	2.6
폴리(비닐톨루엔)	2.6
폴리에틸렌	2.2-2.3
시스-폴리뷰타다이엔	2.0
폴리프로필렌	2.2
폴리아이소프렌	2.3
폴리(4-메틸-1-펜텐)	2.1
폴리(4-메틸스타이렌)	2.7
폴리(코로트라이플루오로에틸렌)	2.3-2.8
폴리(2-메틸-1,3-뷰타다이엔)	2.4
폴리(p-자일렌)	2.6
폴리(α - α '- α '-테트라플루오로-p-자일렌)	2.4
폴리[1,1-(2-메틸 프로페인)비스(4-페닐)카보네이트]	2.3
폴리(사이클로헥실 메타크릴레이트)	2.5
폴리(클로로스타이렌)	2.6
폴리(2,6-다이메틸-1,4-페닐렌 에터)	2.6
폴리아이소뷰틸렌	2.2
폴리(비닐 사이클로헥세인)	2.2
폴리(비닐시나메이트)	2.9
폴리(4-비닐바이페닐)	2.7

[0164]

[0165]

결합제로서 적합한 다른 중합체는 폴리(1,3-뷰타다이엔) 또는 폴리페닐렌을 포함한다. 또한, 상기 중합체의 반복 단위를 함유하는 공중합체가 결합제로서 적합하다. 공중합체는 폴리아센과의 상용성의 개선 가능성, 최종 층의 조성물의 형태 및/또는 유리 전이 온도의 변형 가능성을 제공한다. 상기 표의 특정 물질이 층을 제조하는데 통상적으로 사용되는 용매 중에 불용성이라는 점을 이해할 수 있을 것이다. 이러한 경우, 유사체가 공중합체로서 사용될 수 있다. 공중합체의 일부 예는 하기 표 3에 제시되어 있다(이들 예로 제한되지 않음). 랜덤 또는 블록 공중합체 모두 사용될 수 있다. 또한, 전체 조성물이 낮은 극성 상태로 남아 있는 한 일부 보다 극성인 단량체 성분을 첨가할 수 있다:

표 3

결합제	전형적인 낮은 진동수 유전율 ϵ
폴리(에틸렌/테트라플루오로에틸렌)	2.6
폴리(에틸렌/클로로트라이플루오로에틸렌)	2.3
플루오르화된 에틸렌/프로필렌 공중합체	2-2.5
폴리스타이렌- α -메틸스타이렌	2.5-2.6
에틸렌/에틸 아크릴레이트 공중합체	2.8
폴리(스타이렌/10% 뷰타다이엔)	2.6
폴리(스타이렌/15% 뷰타다이엔)	2.6
폴리(스타이렌/2,4-다이메틸스타이렌)	2.5
토파스(상표명)(모든 등급)	2.2-2.3

[0166]

[0167]

다른 공중합체는 분지 또는 비-분지형 폴리스타이렌-블록-폴리뷰타다이엔, 폴리스타이렌-블록(폴리에틸렌-랜-뷰틸렌)-블록-폴리스타이렌, 폴리스타이렌-블록-폴리뷰타다이엔-블록-폴리스타이렌, 폴리스타이렌-(에틸렌-프로필

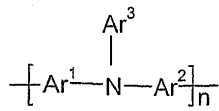
렌)-다이블록-공중합체(예, 크라톤(KRATON, 등록상표)-G1701E, 셸(Shell)), 폴리(프로필렌-코-에틸렌) 및 폴리(스타이렌-코-메틸메타크릴레이트)를 포함할 수 있다.

[0168] 본 발명에 따른 유기 반도체 층 배합물에 사용하기 위한 바람직한 절연성 결합제는 폴리(α -메틸스타이렌), 폴리비닐신나메이트, 폴리(4-비닐바이페닐), 폴리(4-메틸스타이렌) 및 토파스(상표명) 8007이다. 그러나, 가장 바람직한 절연성 결합제는 폴리(α -메틸스타이렌), 폴리비닐신나메이트 및 폴리(4-비닐바이페닐)이다.

[0169] 상기 전술한 바와 같은 유기 결합제는 그 자체로 반도체일 수 있다(반도체 결합제로서 본원에 지칭될 것이다). 또한 바람직하게는, 반도체 결합제는 본원에 기재한 바와 같이 낮은 유전율의 결합제이다. 본 발명에 사용하기 위한 반도체 결합제는, 바람직하게는 1500 내지 2000 이상, 보다 바람직하게는 3000 이상, 훨씬 더 바람직하게는 4000 이상, 가장 바람직하게는 5000 이상의 수 평균 분자량(M_n)을 가진다. 반도체 결합제는, 바람직하게는 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이상, 보다 바람직하게는 $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이상의 전하 캐리어 이동도(μ)를 가진다.

[0170] 반도체 결합제의 바람직한 종류는 하기 화학식 10의 반복 단위를 가진다:

화학식 10



[0171]

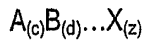
상기 식에서,

[0172]

[0173] Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 이들 각각은, 상이한 반복 단위 내에 존재한다면 독립적으로, 선택적으로 치환된 방향족 기(단핵성 또는 다핵성)를 나타내고, 반도체 결합제에서 n 은 6이상, 바람직하게는 10 이상, 보다 바람직하게는 15 이상, 가장 바람직하게는 20 이상의 정수이다. Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 과 관련하여, 단핵성 방향족 기는 오직 하나의 방향족 고리, 예컨대 페닐 또는 페닐렌을 가진다. 다핵성 방향족 기는 융합될 수 있는 두 개 이상의 방향족 고리(예컨대, 나프틸 또는 나프틸렌), 개별적으로 공유 결합될 수 있는 두 개 이상의 방향족 고리(예컨대, 바이페닐) 및/또는 융합되고 개별적으로 결합된 방향족 고리의 조합을 가진다. 바람직하게는, 각각의 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 실질적으로 전체 기에 대해 실질적으로 공액된 방향족 기이다.

[0174] 반도체 결합제의 바람직한 종류는 실질적으로 공액된 반복 단위를 함유하는 것들이다. 반도체 중합체는 하기 화학식 11의 동중합체 또는 공중합체(블록 공중합체 포함)일 수 있다:

화학식 11



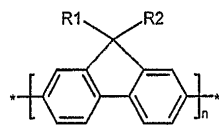
[0175]

상기 식에서,

[0176]

[0177] A, B, ..., Z는 각각 단량체 단위를 나타내고, (c), (d), ..., (z)는 각각 중합체 내의 각 단량체 단위의 몰 분율을 나타낸다, 즉 각각의 (c), (d), ..., (z)는 0 내지 1의 값이며, (c)+(d)+...+(z)의 합은 1이다. 단량체 단위 A, B, ..., Z의 예는 상기 화학식 10의 단위 및 하기 제시된 화학식 12 내지 17의 단위를 포함한다:

화학식 12



[0178]

[상기 식에서,

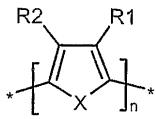
[0179]

[0180] R1 및 R2는 독립적으로, H; 선택적으로 치환된 알킬; 알콕시; 티오알킬; 아실; 선택적으로 치환된 아릴; 플루오르 원자; 사이아노 기; 나이트로 기; 화학식 $-\text{N}(\text{R}_a)(\text{R}_b)$ (여기서, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 H, 선택적으로 치환된 알킬, 아릴, 선택적으로 치환된 아릴, 알콕시 또는 폴리알콕시 기를 나타낼 수 있다)의 선택적으로 치환된

2급 또는 3급 알킬아민 또는 아릴아민; 또는 다른 치환기일 수 있으며;

[0181] *는 수소를 포함하는 임의 종결 또는 말단 캡핑 기이다(알킬 및 아릴 기는 선택적으로 플루오르화될 수 있다)]

화학식 13

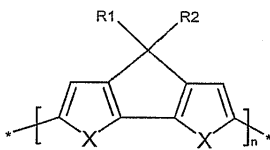


[0182] [상기 식에서,

[0184] X는 Se, Te, O, S 또는 -N(R_c)일 수 있으며, 보다 바람직하게 X는 O, S 또는 -N(R_c)-이되, 여기서 R_c는 H, 선택적으로 치환된 알킬 또는 선택적으로 치환된 아릴을 나타내고;

[0185] R1 및 R2는 화학식 12와 관련하여 전술한 바와 같다]

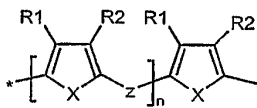
화학식 14



[0186] [상기 식에서,

[0188] R1, R2 및 X는 각각 화학식 12 및 13과 관련하여 전술한 바와 같다]

화학식 15

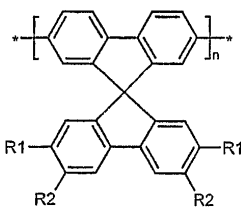


[0189] [상기 식에서,

[0191] R1, R2 및 X는 각각 화학식 12 및 13과 관련하여 전술한 바와 같고;

[0192] Z는 -C(T₁)=C(T₂)-, -C≡C-, -N(R')-, -N=N-, (R')=N-, -N=C(R')-를 나타내며, 여기서 T₁ 및 T₂는 독립적으로 -H, Cl, F, -C≡N 또는 저급 알킬을 나타내고, R'은 -H, 알킬, 치환된 알킬, 아릴 또는 치환된 아릴을 나타낸다]

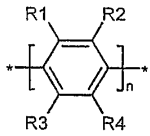
화학식 16



[0193] [상기 식에서,

[0195] R1 및 R2는 화학식 12와 관련하여 전술한 바와 같다]

화학식 17



- [0196]
- [0197] [상기 식에서,
- [0198] R1 내지 R4는 화학식 12의 R1 및 R2에 대해 기재한 것과 동일한 기의 목록 중에서 독립적으로 선택될 수 있다]
- [0199] 본원에 기재한 중합체의 화학식, 예컨대 화학식 10 내지 17의 경우, 중합체는 임의 종결 기, 즉 수소를 포함한 임의 말단-캡핑 또는 이탈 기에 의해 종결될 수 있다.
- [0200] 블록 공중합체의 경우, 각각의 단량체 A, B, ..., Z는 화학식 12 내지 17의 단위 개수, 예컨대 2 내지 50개를 포함하는 공역된 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 바람직하게는, 반도체 결합체는 아릴아민, 플루오렌, 티오펜, 스피로 바이플루오렌 및/또는 선택적으로 치환된 아릴(예컨대, 페닐렌) 기, 보다 바람직하게는 아릴아민, 보다 더 바람직하게는 트리아릴아민 기를 포함한다. 전술한 기는, 예컨대 비닐렌과 같은 추가의 공역 기에 의해 결합될 수 있다. 또한, 반도체 결합체는 전술한 아릴아민, 플루오렌, 티오펜 및/또는 선택적으로 치환된 아릴 기 중 하나 이상을 함유하는 중합체(동중중합체 또는 블록 공중합체를 포함한 공중합체 중 하나)를 포함하는 것이 바람직하다. 바람직한 반도체 결합체는 아릴아민(바람직하게는 트리아릴아민) 및/또는 플루오렌 단위를 함유하는 동중중합체 또는 공중합체(블록 공중합체 포함)를 포함한다. 또다른 바람직한 반도체 결합체는 플루오렌 및/또는 티오펜 단위를 함유하는 동중중합체 또는 공중합체(블록 공중합체를 포함)를 포함한다.
- [0201] 또한, 반도체 결합체는 카바졸, 스틸벤 반복 단위를 함유할 수 있다. 예를 들면, 폴리비닐카바졸 또는 폴리스틸벤 중합체, 공중합체가 사용될 수 있다. 반도체 결합체는 선택적으로 폴리아센 단편(예컨대, 상기 화학식 A에서 기재한 반복 단위)을 함유하여 가용성 폴리아센 분자와의 상용성을 개선시킬 수 있다.
- [0202] 본 발명에 따른 유기 반도체 층 배합물에 사용하기 위한 가장 바람직한 반도체 결합체는 폴리(9-비닐카바졸) 및 PTAA1이다.
- [0203] p-채널 FET에서 반도체 층을 적용하기 위해, 반도체 결합체는 폴리아센 반도체 보다 더 높은 이온화 전위를 가져야 하며, 그렇지 않으면 결합체는 정공 트랩(trap)을 형성할 수 있다. n-채널 물질에서, 반도체 결합체는 전자 트랩핑을 방지하기 위해 n-형 반도체 보다 더 낮은 전자 친화도를 가져야 한다.
- [0204] 본 발명에 따른 배합물은 (i) 먼저 폴리아센 화합물과 유기 결합체 모두를 혼합하는 단계(바람직하게는, 상기 혼합이 용매 또는 용매 혼합물 중에서 두 개의 성분을 함께 혼합시킴을 포함한다. 상기 용매는 단일 용매 또는 폴리아센 화합물일 수 있다. 유기 결합체를 각각 별도의 용매 중에 용해시킨 후 생성된 두 개의 용액을 혼합함으로써 화합물을 혼합할 수 있다); (ii) 폴리아센 화합물 및 유기 결합체를 함유하는 용매를 기판에 적용시키는 단계; 및 (iii) 선택적으로 용매를 증발시켜 본 발명의 층을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0205] 선택적으로 용매의 존재 하에 결합체의 전구체, 예컨대 액체 단량체, 올리고머 또는 가교결합성 중합체 중에 폴리아센을 혼합하거나 용해시키고, 혼합물 또는 용액을, 예컨대 침지, 분무, 페인팅 또는 프린팅함으로써 기판 상에 침착시켜 액체 층을 형성한 후, 예컨대 방사선, 열 또는 전자 빔에 노출시킴으로써 액체 단량체, 올리고머 또는 가교결합성 중합체를 경화시켜 고체 층을 제조하여 결합체를 동일계에서 형성시킬 수 있다.
- [0206] 예비형성된 결합체가 사용된다면, 이는 폴리아센과 함께 적합한 용매 중에 용해될 수 있고, 예컨대 용액을 침지, 분무, 페인팅 또는 프린팅함으로써 기판 상에 침착시켜 액체 층을 형성한 후 용매를 제거하여 고체 층을 남긴다. 결합체 및 폴리아센 모두를 용해시킬 수 있고, 용액 블렌드로부터 증발시 응집 결합이 없는 층을 제공할 수 있는 용매를 선택한다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 결합체 및 폴리아센에 대한 적합한 용매는 혼합물이 사용되는 농도에서 ASTM 방법 D 3132에 기재된 바와 같이 물질에 대한 등고선도를 만들어서 결정할 수 있다. ASTM 방법에 기재된 바와 같이 상기 물질을 다양한 용매에 첨가할 수 있다.
- [0207] 또한, 본 발명에 따라 배합물은 하나 이상의 폴리아센 화합물 및/또는 하나 이상의 결합체를 포함할 수 있고, 배합물 제조 방법을 상기 배합물에 적용할 수 있다는 점을 이해할 수 있을 것이다.
- [0208] 고려될 수 있는 유기 용매의 예는 CH₂Cl₂, CHCl₃, 모노클로로벤젠, o-다이클로로벤젠, 테트라하이드로퓨란, 아니

솔, 모르폴린, 톨루엔, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 1,4-다이옥세인, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1,2-다이클로로에테인, 1,1,1-트라이클로로에테인, 1,1,2,2-테트라클로로에테인, 에틸 아세테이트, n-뷰틸 아세테이트, 다이메틸폼아마이드, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설폭사이드, 테트라린, 데카린 및/또는 이들의 혼합물이다. 적절한 혼합 및 숙성 후에, 용액은 다음 종류 중 하나로서 평가된다: 완전한 용액, 경계선 용액 또는 불용성. 등고선은 가용성 및 불용성을 구분하는 용해도 파라미터-수소 결합 한계의 윤곽을 그린다. 가용성 영역에 속하는 '완전한' 용매는 문헌["Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr and Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, No 496, 296(1966)"]에 공개된 바와 같은 문헌 값으로부터 선택될 수 있다. 또한, 용매 블렌드가 사용될 수 있고, 이는 문헌["Solvents, W.H.Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986"]에 따라 확인될 수 있다. 상기 과정은 비록 블렌드 중에 하나 이상의 참 용매를 가지는 것이 바람직할 지라도, 결합제 및 폴리아센 둘 다 용해되는 '비' 용매의 블렌드를 야기시킬 수 있다.

[0209] 절연 및 반도체 결합제 및 이들의 혼합물 모두와 함께 사용하기 위한 본 발명에 따른 유기 반도체 층 배합물 중에 사용하기에 바람직한 용매는 자일렌, 톨루엔, 테트라린 및 o-다이클로로벤젠이다.

[0210] 본 발명에 따른 배합물 또는 층에서의 결합제 대 폴리아센의 비율은 전형적으로 20:1 내지 1:20(중량비), 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 보다 바람직하게는 5:1 내지 1:5, 보다 더 바람직하게는 3:1 내지 1:3, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 1:2, 특히 1:1이다. 놀랍고도 유리하게도, 결합제 중에 폴리아센을 희석하는 것은 종래 기술에서 예상한 것과는 반대로, 전하 이동도에 악영향을 거의 또는 전혀 주지 않는 것으로 밝혀졌다.

[0211] 본 발명에 따라서, 또한 유기 반도체 층 배합물에서의 고체 함량 수준도는 OFET와 같은 전자 디바이스에 대한 개선된 이동도 값을 달성하는데 있어서의 인자인 것을 추가로 발견하였다. 배합물의 고체 함량은 하기 수학적 A로서 흔히 표현된다:

수학적 A

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

[0212]

상기 식에서,

[0213]

a는 폴리아센의 질량이고,

[0214]

b는 결합제의 질량이고,

[0215]

c는 용매의 질량이다.

[0216]

배합물의 고체 함량은 바람직하게는 0.1 내지 10중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5중량%이다.

[0217]

놀랍고도 유리하게도, 결합제 중에 폴리아센을 희석하는 것은 종래 기술에서 예상한 것과 반대로, 전하 이동도에 악영향을 거의 또는 전혀 주지 않는 것으로 밝혀졌다.

[0218]

현대의 마이크로전자공학에서 작은 구조물을 생성시켜 비용(더 많은 디바이스/단위 면적) 및 전력 소비량을 감소시키는 것이 바람직하다. 본 발명의 층의 패터닝은 포토리소그래피 또는 전자 빔 리소그래피에 의해 수행될 수 있다.

[0219]

전계 효과 트랜지스터와 같은 유기 전자 디바이스의 액체 코팅이 진공 침착 기법보다 더 바람직하다. 본 발명의 폴리아센 및 결합제 혼합물은 수 많은 액체 코팅 기법의 사용을 허용한다. 유기 반도체 층은, 예컨대 침지 코팅, 스핀 코팅, 잉크 젯 프린팅, 레터-프레스 프린팅, 스크린 프린팅, 닥터 블레이드 코팅(doctor blade coating); 롤러 프린팅, 리버스-롤러 프린팅; 오프셋 리소그래피 프린팅(offset lithography printing), 플렉소그래픽 프린팅(flexographic printing), 웹 프린팅, 분무 코팅, 브러쉬 코팅 또는 패드 프린팅(이에 제한되지 않음)에 의해 최종 디바이스 구조로 혼입될 수 있다. 본 발명은 유기 반도체 층을 최종 디바이스 구조로 스핀 코팅하여 사용하기에 특히 적합하다.

[0220]

선택된 폴리아센 및 본 발명의 결합제 조성물은 잉크 젯 프린팅 또는 마이크로디스펜싱(microdispensing)에 의해 예비제조된 디바이스 구조로 적용될 수 있다. 바람직하게는, 아프리온(Aprion), 히타치-코키(Hitachi-Koki), 잉크 젯 테크놀로지(Ink Jet Technology), 온 타겟 테크놀로지(On Target Technology), 피코젯(Picojet), 스펙트라(Spectra), 트라이덴트(Trident), 자라(Xaar)에 의해 공급된 것과 같지만 이에 제한되지 않는 산업용 압전 프린트 헤드와 유기 반도체 층을 기관에 적용하기 위해 사용될 수 있다. 부가적으로, 브라더

[0221]

(Brother), 엡손(Epson), 코니카(Konica), 세이코 인스트러먼트 토시바 TEC(Seiko instruments Toshiba TEC)에 의해 제조된 것과 같은 반-산업용 헤드, 또는 마이크로드롭(Microdrop) 및 마이크로캡(Microfab)에 의해 제조된 것과 같은 단일 노즐 마이크로디스펜서가 사용될 수 있다.

- [0222] 잉크 젯 프린팅 또는 마이크로디스펜싱으로 적용하기 위해, 폴리아센 및 결합제 조성물은 적합한 용매 중에 먼저 용해되어야 한다. 용매는 상기 언급한 필요요건을 만족해야하고, 선택된 프린트 헤드에 어떠한 악영향도 주면 안된다. 부가적으로, 용매는 프린트 헤드 내부에서의 용액 건조로 인해 야기되는 작동성 문제를 방지하기 위해, 100℃ 초과, 바람직하게는 140℃ 초과 및 보다 바람직하게는 150℃ 초과,의 끓는점을 가져야 한다. 적합한 용매는 치환 및 비치환된 자일렌 유도체, 다이-C₁₋₂-알킬 폼아마이드, 치환 및 비치환된 아니솔 및 다른 페놀-에터 유도체, 치환된 헥테로사이클, 예컨대 치환된 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피롤리딘온, 치환 및 비치환된 N,N-다이-C₁₋₂-알킬아닐린 및 다른 플루오르화 또는 염소화된 방향족을 포함한다.
- [0223] 잉크 젯 프린팅에 의해 결합제/폴리아센 배합물을 침착시키기 위한 바람직한 용매는, 하나 이상의 치환기 중에서 탄소 원자의 총 수가 3 이상인 하나 이상의 치환기에 의해 치환된 벤젠 고리를 갖는 벤젠 유도체를 포함한다. 예를 들어, 벤젠 유도체는 프로필 기 또는 세 개의 메틸 기(어느 경우에도 총 탄소 원자 수가 3 이상이다)로 치환될 수 있다. 상기 용매는 결합제 및 폴리아센과 함께 용매를 포함하는 잉크 젯 유체를 형성시킬 수 있도록 하여, 분무 동안 잉크 젯의 막힘 및 성분들의 분리를 감소시키거나 방지한다. 상기 용매는 도데실 벤젠; 1-메틸-4-t-부틸벤젠; 터피네올(Terpineol); 리모넨(Limonene); 아이소듀렌(Isodurene); 터피놀렌(Terpinolene); 시멘(Cymene); 디에틸벤젠 중에서 선택된 것을 포함한다. 상기 용매는 용매 혼합물, 즉 두 개 이상의 용매의 조합일 수 있되, 이때 각각의 용매는 바람직하게는 100℃ 초과, 보다 바람직하게는 140℃ 초과,의 끓는점을 가진다. 또한, 상기 용매는 침착된 층 내의 필름 형성을 강화시키고 층 내의 결합을 감소시킨다.
- [0224] 잉크 젯 유체(용매, 결합제 및 폴리아센의 혼합물)는 20℃에서 바람직하게는 1 내지 100mPa?s, 보다 바람직하게는 1 내지 50mPa?s 및 가장 바람직하게는 1 내지 30mPa?s의 점도를 가진다.
- [0225] 또한, 본 발명에서의 결합제의 용도는 코팅 용액의 점도가 특정 프린트 헤드의 필요요건을 만족시키도록 조정하는 것이다.
- [0226] 본 발명의 반도체 층은 비록 요구되는 경우 더 두꺼울 수 있지만, 전형적으로 1 마이크로론(=1μm) 이하의 두께이다. 층의 정확한 두께는, 예컨대 층이 사용되는 전자 디바이스의 필요요건에 따라 좌우될 것이다. OFET 또는 OLED에서 사용하기 위한, 층 두께는 전형적으로 500nm 이하일 수 있다.
- [0227] 본 발명의 반도체 층에서, 상이한 상기 화학식 1 내지 9의 폴리아센 화합물 두 개 이상을 사용할 수 있다. 부가적으로 또는 다르게는, 반도체 층에서, 본 발명의 유기 결합제 두 개 이상을 사용할 수 있다.
- [0228] 전술한 바와 같이, 본 발명은 (i) 폴리아센 화합물, 유기 결합제 수지 또는 이들의 전구체, 및 선택적으로 용매를 포함하는 혼합물의 액체 층을 기판 상에 침착시키는 단계; 및 (ii) 상기 액체 층으로부터 유기 반도체 층인 고체 층을 형성하는 단계를 포함하는 유기 반도체 층의 제조 방법을 추가로 제공한다.
- [0229] 상기 방법에서, 고체 층은 용매의 증발 및/또는 결합제 수지 전구체(존재하는 경우)의 반응에 의해 동일계에서 결합제 수지를 형성시켜 제조될 수 있다. 기판은 임의 하부 디바이스 층, 전극 또는 별도 기판, 예컨대 규소 웨이퍼 또는 중합체 기판을 포함할 수 있다.
- [0230] 본 발명의 하나의 특정 실시양태에서, 결합제는 배향될 수 있다, 예컨대 액정 상을 형성할 수 있다. 이러한 경우, 결합제는, 예를 들어 폴리아센 골격이 전하 수송 방향에 따라 우선적으로 배향되도록 폴리아센의 배향을 보조할 수 있다. 결합제를 배향하는데 적합한 방법은 국제 특허 제 WO 03/007397 호(플라스틱 로직(Plastic Logic))에 기재된 바와 같은 중합체성 유기 반도체의 배향에 사용된 방법을 포함한다.
- [0231] 또한, 본 발명은 전자 디바이스에서의 반도체 배합물 또는 층의 용도를 제공한다. 배합물은 다양한 디바이스 및 장치에서 높은 이동도의 반도체 물질로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 배합물은 반도체 층 또는 필름 형태로 사용될 수 있다. 따라서 또다른 양태에서, 본 발명은 본 발명에 따른 배합물을 포함하는, 전자 디바이스에서 사용하기 위한 반도체 층을 제공한다. 층 또는 필름은 약 30 마이크로론 미만일 수 있다. 다양한 전자 디바이스 용도에서, 두께는 약 1 마이크로론 미만의 두께일 수 있다. 예를 들어, 층은 임의 전술한 용액 코팅 또는 프린팅 기법에 의해 전자 디바이스의 부품 상으로 침착될 수 있다.
- [0232] 예컨대, 반도체 채널로서 전계 효과 트랜지스터(FET), 예컨대 정공 또는 전자 주입 또는 수송 층 또는 전계발광

층으로서 유기 발광 다이오드(OLED), 광검출기, 화학 검출기, 광전지(PV), 커패시터 센서, 논리 회로, 디스플레이, 메모리 디바이스 등에서, 예컨대 층 또는 필름으로서, 배합물이 사용될 수 있다. 또한, 전자사진(EP) 장치에서 상기 배합물을 사용할 수 있다. 배합물은 전술한 디바이스 또는 장치에서 층 또는 필름을 형성하기 위해 바람직하게는 용액 코팅되어 제조 비용 및 융통성 면에서 장점을 제공한다. 본 발명의 배합물의 개선된 전하 캐리어 이동도로 상기 디바이스 또는 장치를 보다 빠르게 및/또는 보다 효율적으로 작동시킬 수 있다. 본 발명의 배합물 및 층은 반도체 채널로서 유기 전계 효과 트랜지스터 OFET에서 사용하기에 특히 적합하다. 따라서, 본 발명은 소스 전극, 드레인 전극, 및 소스와 드레인 전극을 연결하고, 본 발명에 따른 유기 반도체 층을 포함하는 유기 반도체 채널을 포함하는 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)를 또한 제공한다. OFET의 다른 특징은 당해 분야의 숙련자에게 널리 알려져 있다.

- [0233] 본원에서 사용된 몇몇 정의 및 설명이 하기에 제시되어 있다.
- [0234] 본원의 화학식에서 기 또는 수치를 나타내기 위해 기술된 라벨(예컨대, R₁, R₂ 등) 또는 지수(예컨대, n)의 목록이 존재하고, 이들이 "각각의 경우 독립적으로"라고 기술되는 경우, 이는 서로 독립적으로, 각각의 반복 단위 내에서 독립적으로, 각각의 화학식 내에서 독립적으로, 및/또는 적절하게 치환된 각각의 기 상에서 독립적으로 나열된 임의의 상기 기들을 나타내는 각각의 라벨 및/또는 지수를 가리킨다. 따라서, 이러한 각각의 경우에서, 다수의 상이한 기들은 단일 라벨(예컨대, R₅)에 의해 나타낼 수 있다.
- [0235] 본원에서 사용한 용어 "치환기", "치환된", "선택적인 치환기" 및/또는 "선택적으로 치환된"은 (다른 치환기의 목록이 수반되지 않는다면) 실릴, 셀포, 셀폰일, 폼일, 아미노, 이미노, 나이트릴로, 머캅토, 사이아노, 나이트로, 할로, C₁₋₄ 알킬, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₄ 알콕시, 하이드록시 및/또는 이들의 조합으로 이루어진 그룹 중 하나 이상 (또는 이러한 기에 의한 치환)을 의미한다. 이러한 선택적인 기는 동일 기 및/또는 다수(바람직하게는 2개)의 전술한 기 내에서 모든 화학적으로 가능한 조합을 포함할 수 있다(예컨대, 아미노 및 셀폰일이 직접적으로 서로 부착되는 경우, 셀파모일 라디칼을 나타낸다). 바람직한 선택적인 치환기는 C₁₋₄ 알킬; 메톡시 및/또는 에톡시 (이들 중 어떠한 것은 하나 이상의 할로에 의해 선택적으로 치환됨); 아미노(하나 이상의 메틸 및/또는 에틸에 의해 선택적으로 치환됨); 및/또는 할로를 포함한다.
- [0236] 본원에서 사용한 용어 "카빌 기"는 임의의 비탄소 원자를 지니지 않거나(예컨대, -C≡C-), 또는 하나 이상의 다른 비탄소 원자와 선택적으로 결합된(예컨대, 알콕시, 카보닐 등) 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 임의의 1가 또는 다가 유기 라디칼 잔기를 나타낸다.
- [0237] 용어 "탄화수소 기", "하이드로카빌" 등은 본원에서 호환적으로 사용될 수 있다. 탄화수소 기는 선택적으로 치환될 수 있다. 또한, 탄화수소 기는 다음의 헥테로 원자 함유 잔기 중 하나 이상을 함유할 수 있다: 옥시, 티오, 셀폰일, 셀폰일, 아미노, 이미노, 나이트릴로 및/또는 이의 조합.
- [0238] 본원에서 사용한 용어 "알킬", "아릴" 등은 적절한 경우, 상이한 원자가 정도(예컨대, 다가 중)를 나타내는 용어(예, 알킬렌, 아릴렌 등)에 의해 용이하게 대체될 수 있다.
- [0239] 본원에서 사용한 용어 "할로"는 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도를 의미한다.
- [0240] 달리 명백하게 그 개념을 지시하지 않는 한, 세 개 이상의 탄소 원자의 쇄를 포함하는 본원의 기는 전체적으로 또는 부분적으로 쇄가 선형, 분지형 및/또는 고리(스피로 및/또는 융합된 고리 포함)를 형성할 수 있는 기를 의미한다.
- [0241] 달리 명백하게 그 개념을 지시하지 않는 한, 본원에서 사용한 용어의 복수 형태는 단일 형태를 포함하는 것으로 추론할 수 있으며, 그 반대도 가능하다.
- [0242] 본 명세서의 발명의 상세한 설명 및 청구범위 전반에 걸쳐, 용어 "포함하다" 및 "함유하다" 및 상기 용어의 변형(예컨대, "포함하는" 및 "포함하다")은 "~을 포함하지만, 이에 제한되지 않는"을 의미하고, 다른 성분을 배제하고자 의도하지 않는다(배제하지 않는다).
- [0243] 본 발명의 범주 내에 여전히 속하면서 본 발명의 전술한 실시양태를 변형시킬 수 있는 것으로 이해될 것이다. 본 명세서에 개시된 각각의 특징은, 달리 언급되지 않는 한, 동일물, 등가물 또는 유사한 목적으로 작용하는 또 다른 특징들에 의해 대체될 수 있다. 따라서, 달리 언급되지 않는 한, 개시된 각각의 특징은 오직 일반적인 일련의 등가물 또는 유사한 특징의 하나의 예시일 뿐이다.
- [0244] 본 명세서에 개시된 모든 특징은 상기 특징 및/또는 단계 중 적어도 일부가 서로 배타적인 경우의 조합을 제외

하고 임의 조합물로 조합될 수 있다. 특히, 본 발명의 바람직한 특징은 본 발명의 모든 양태에 적용될 수 있고, 임의 조합물로 사용될 수 있다. 또한, 필수적이지 않은 조합으로 기재된 특징은 별도로(조합되지 않고) 사용될 수 있다.

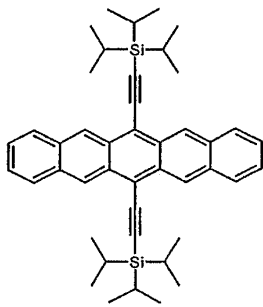
[0245] 상기 기재된 다수의 특징, 특히 다수의 바람직한 실시양태는 그들 자신의 권리 내에서 창의적이며, 본 발명의 실시양태의 일부로 그치지 않음을 이해할 수 있을 것이다. 현재 청구된 임의의 발명 이외에 또는 그 대신에 상기 특징들을 독립적으로 보호받고자 할 수도 있다.

[0246] 본 발명은 하기 실시예와 관련하여 보다 상세하게 기재될 것이며, 이는 본 발명의 범위를 제한하지 않고 단지 예시하고자 한다.

실시예

[0247] 유기 반도체 물질의 합성

[0248] 실시예 1: 6,13-비스(트라이아이소프로필실릴에틸렌)펜타센(화합물 1)의 합성

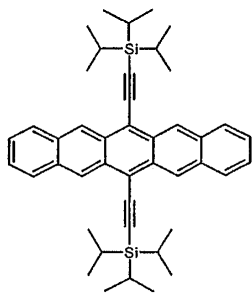


화합물 1

[0249]

[0250] 기계적 교반기, 질소 주입구 및 배출구, 응축기 및 밀봉-부재(suba-seal)를 장착한 불꽃-건조된 플라스크에 아이소프로필마그네슘 클로라이드(THF 중 2M(6,13-펜타센퀴논을 기본으로 10몰 당량))를 첨가하였다. 상기 용액을 냉 트랩으로서 작용하는 냉수 욕을 사용하여 냉각시키고 트라이아이소프로필실릴 아세틸렌 첨가 동안 임의 발열을 흡수하였다. 트라이아이소프로필실릴 아세틸렌(6,13-펜타센퀴논을 기본으로 10.1몰 당량)을 30분에 걸쳐 반응 플라스크에 적가한 후 THF(TIPS 아세틸렌 10mmol 당 10ml)를 첨가하였다. 냉수 욕을 제거하고, 용액을 20분 동안 60°C에서 가열하였다. 그 후, 플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 6,13-펜타센퀴논(1몰 당량)을 그리냐드(Grignard) 시약에 첨가하고, HPLC에 따라 반응이 완성된 것으로 생각될 때까지(3시간 이하) 생성된 흐릿한 현탁액을 60°C에서 가열하였다. 플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 염화주석(II)으로 포화된 10% HCl 수용액을, 용액이 첨가됨에 따라 더 이상 발열되지 않을 때까지 조심스럽게 갈색/적색 반응 용액으로 첨가하였다. (염화주석(II) 용액이 첨가됨에 따라, 반응 용액이 갈색/적색에서 짙은 청색으로 변하는 것을 주목하였다) 생성된 용액을 실온으로 냉각시키기 전에 30분 동안 60°C에서 가열하였다. 이러한 조질 혼합물을 물/DCM 혼합물로부터 단리시키고, 여과하고 진공하에 농축시키기 전에 마그네슘 설페이트(MgSO₄)로 유기 상을 건조하여 청색/흑색 고체를 수득하였다. 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 헥세인 중 5% DCM)에 의해 정제한 후 아세톤으로부터 재결정하여 암청색 판으로서 표제 화합물을 수득하였다.

[0251] 실시예 2: 6,13-비스(트라이아이소프로필실릴)에틸닐 펜타센(화합물 1)의 합성의 다른 경로



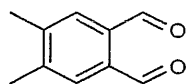
화합물 1

[0252]

[0253] 불꽃-건조된 플라스크에 (트라이아이소프로필실릴)아세틸렌(6몰 당량(2.18ml, 9.72mmol)) 및 테트라하이드로퓨란(THF)(15ml)을 첨가하고, 용액을 -78°C로 냉각시켰다. 그 후, 헥세인(5.5몰 당량(3.56ml, 8.91mmol)) 중의 2.5M n-부틸리튬을 20분에 걸쳐 적가하였다. 생성된 용액을 추가로 45분 동안 -78°C에서 교반하였다. 6,13-펜타센퀴논(1몰 당량(0.50g, 1.62mmol))을 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하면서 실온으로 가온시켰다. 그 후, SnCl₂(5ml)로 포화된 10% HCl 수용액을 실온에서 첨가하고, 30분 동안 50°C에서 반응 혼합물을 교반하였다. 냉각되자마자, 2M 수성 Na₂CO₃(5ml)를 첨가하고, 생성된 조질 용액을 셀라이트(celite)를 통해 여과한 후 진공하에 농축시켰다. 크로마토그래피(플래쉬 실리카, 헥세인:DCM, 95:5)에 의해 정제한 후 아세톤으로 세척하여 암청색 분말(0.73g, 70%)로서 표제 화합물을 제조하였고, 이는 HPLC에 의한 순도가 99%를 초과하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ 9.30(4H, s, H-Ar), 7.95(4H, m, H-Ar), 7.41(4H, m, H-Ar) 및 1.42ppm(42H, m, H-지방족); ¹³C NMR(CDCl₃) δ 132.48, 130.83, 128.89, 126.52, 126.23, 118.56, 107.38, 104.90, 19.22 및 11.89ppm.

[0254] 실시예 3: 2,3,9,10-테트라메틸-6,13-비스(트라이아이소프로필실릴에틸닐)펜타센(화합물 4)의 합성

[0255] 3a. 4,5-다이메틸프탈알데히드(화합물 2)의 합성

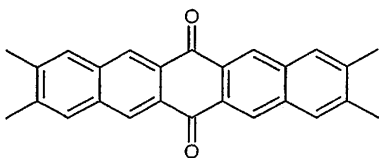


화합물 2

[0256]

[0257] -78°C로 냉각된 다이클로로메테인(DCM)(26.5ml, 53.0mmol, 2.2몰 당량) 중의 옥살릴 클로라이드 2M의 용액에 DCM(10ml) 중의 다이메틸설폭사이드(DMSO) 용액(7.5ml, 105.8mmol, 4.4몰 당량)을 적가하였다. 상기 용액을 5분 동안 -78°C에서 교반하고, DCM-DMSO(2ml 내지 4ml) 혼합물 중에 용해된 4,5-다이메틸벤젠-1,2-다이메탄올(4.0g, 24.1mmol, 1.0몰 당량)을 적가하였다. 상기 용액을 1시간 동안 -78°C에서 교반하고, 트라이에틸아민(20ml)을 -78°C에서 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 -78°C에서 10분 동안 교반하고 실온으로 천천히 가온시켰다. 빙-냉수(100ml)를 반응 혼합물에 첨가하고, 수성 층을 DCM(100ml씩 3회)으로 추출하였다. 유기 분획을 모으고, 마그네슘 설페이트로 건조하고, 여과하고 진공하에 농축시켜 갈색 오일을 수득하였다. 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용리액: 헥세인-에틸 아세테이트 8:2)에 의해 정제하여 백색 침정(3.2g, 82%)으로서 표제 화합물을 수득하였다. ¹H NMR(300.13MHz, CDCl₃) δ(ppm) 2.42(s, 6H) 7.73(s, 2H) 10.50(s, 2H).

[0258] 3b. 2,3,9,10-테트라메틸-6,13-펜타센퀴논(화합물 3)의 합성



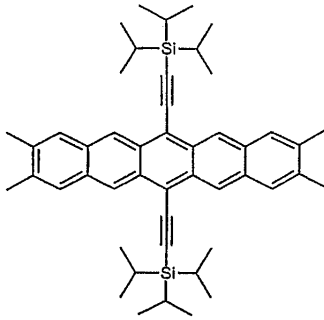
화합물 3

[0259]

[0260] 에탄올(150ml) 중의 4,5-다이메틸프탈알데히드(화합물 2)(1.59g, 9.8mmol, 2몰 당량) 및 1,4-사이클로헥세인다이온(0.54g, 4.8mmol, 1몰 당량) 용액에 5% NaOH(3ml) 수용액을 실온에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서

30분 동안 교반한 후 60℃로 가온시켰다. 60℃에서 1시간 후에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 생성된 침전물을 여과하고, 물(25ml), 에탄올(50ml) 및 디에틸 에터(50ml)로 세척하여 황색 분말(1.63g, 93%)로서 표제 화합물을 수득하였다. IR(선택된 밴드) 1672(퀴논), 1579, 1452, 1396, 1221, 738cm⁻¹.

[0261] 3c. 2,3,9,10-테트라메틸-6,13-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)펜타센(화합물 4)의 합성



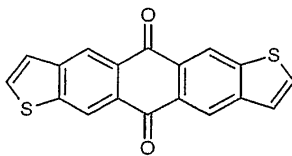
화합물 4

[0262]

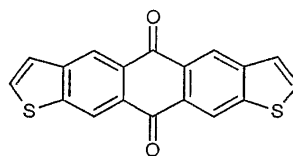
[0263] -78℃로 냉각된 테트라하이드로퓨란(THF)(100ml) 중의 트리아이소프로필실릴아세틸렌(3.7ml, 16.4mmol, 6몰 당량) 용액에 헥세인(6ml, 15mmol, 5.5몰 당량) 중의 n-부틸리튬 2.5M 용액을 적가하였다. 상기 용액을 45분 동안 -78℃에서 교반하고, 2,3,9,10-테트라메틸-6,13-펜타센퀴논(화합물 3)(1g, 2.7mmol, 1몰 당량)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 가온시키고 실온에서 밤새 교반하였다. SnCl₂(10ml)로 포화된 10% HCl 수용액을 실온에서 첨가하고, 반응 혼합물을 45분 동안 50℃에서 교반하였다. 냉각되자마자, 2M 수용액 Na₂CO₃(10ml)을 첨가하고, 생성된 용액을 셀라이트를 사용하여 5분 동안 교반하였다. 셀라이트를 통해 용액을 여과하고, 진공하에 농축하여 암청색 고체를 수득하였다. 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용리액, 헥세인:DCM 6:4)에 의해 정제한 후 아세톤으로 세척하여 암청색 분말(0.8g, 42%)로서 표제 화합물을 수득하였다. HPLC에 의한 순도 99% 초과. ¹H NMR(300.13MHz, CDCl₃) δ (ppm) 1.36-1.39(m, 42H) 7.67(s, 4H) 9.12(s, 4H); ¹³C NMR(125.77MHz, CDCl₃) δ (ppm) 11.72, 19.04, 20.56, 105.11, 106.23, 117.68, 124.49, 127.09, 130.42, 131.84, 136.37.

[0264] 실시예 4: 5,11-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)안트라[2,3-b:6,7-b']다이티오펜(화합물 7) 및 5,11-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)안트라[2,3-b:7,6-b']다이티오펜(화합물 8)의 합성

[0265] 4a. 안트라[2,3-b:6,7-b']다이티오펜-5,11-다이온(화합물 5) 및 안트라[2,3-b:7,6-b']다이티오펜-5,11-다이온(화합물 6)의 합성



화합물 5

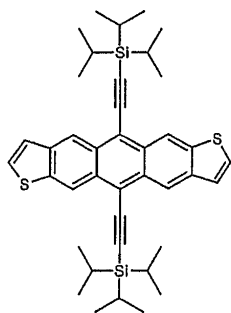


화합물 6

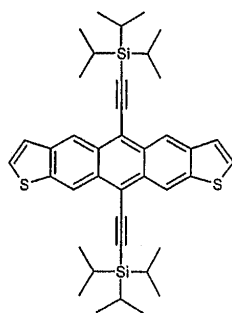
[0266]

[0267] 에탄올(100ml) 중의 티오펜-2,3-다이카브알데히드(1.00g, 7.1mmol, 2몰 당량) 및 1,4-사이클로헥세인다이온 (0.40g, 3.6mmol, 1몰 당량)의 용액에 5% NaOH(3ml) 수용액을 실온에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 후, 60℃로 가온시켰다. 60℃에서 1시간 후에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 생성된 침전물을 여과하고, 물(20ml), 에탄올(40ml) 및 디에틸 에터(40ml)로 세척하여 황색 분말(1.02g, 89%)로서 표제 화합물을 수득하였다. IR(선택된 밴드) 1667(퀴논), 1573, 1318, 1283cm⁻¹.

[0268] 4b. 5,11-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)안트라[2,3-b:6,7-b']다이티오펜(화합물 7) 및 5,11-비스(트리아이소프로필실릴에틸일)안트라[2,3-b:7,6-b']다이티오펜(화합물 8)의 합성



화합물 7



화합물 8

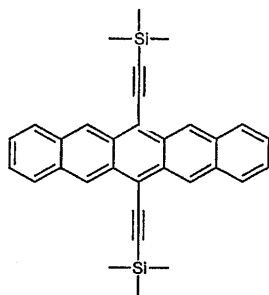
[0269]

[0270]

-78℃로 냉각된 테트라하이드로퓨란(THF)(50ml) 중의 트라이아이소프로필실릴아세틸렌(2.1ml, 9.4mmol, 6몰 당량) 용액에 헥세인(3.4ml, 8.5mmol, 5.5몰 당량) 중의 n-부틸리튬 2.5M 용액을 적가하였다. 상기 용액을 45분 동안 -78℃에서 교반하고, 안트라다이티오펜-5,11-다이온(화합물 5 및 6)(0.5g, 1.6mmol, 1몰 당량)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 가운시키고 실온에서 밤새 교반하였다. SnCl₂(5ml)로 포화된 10% HCl 수용액을 실온에서 첨가하고, 반응 혼합물을 45분 동안 50℃에서 교반하였다. 냉각되자마자, 2M 수용액 Na₂CO₃(5ml)을 첨가하고, 생성된 용액을 셀라이트를 사용하여 5분 동안 교반하였다. 셀라이트를 통해 용액을 여과하고, 진공하에 농축하여 암적색 고체를 수득하였다. 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용리액, 헥세인:DCM 8:2)에 의해 정제한 후 아세톤으로 세척하여 암적색 분말(0.45g, 44%)로서 표제 화합물을 수득하였다. HPLC에 의한 순도 99%를 초과(신(Syn) 및 안티(anti) 이성체 공-용리). ¹H NMR(500.13MHz, CDCl₃) δ (ppm) 1.37-1.39(s, 42H) 7.42(d, J=5.50Hz, 2H) 7.54(dd, J₁=5.50, J₂=2.00Hz, 2H) 9.15(s, 2H) 9.19(s, 2H); ¹³C NMR(125.77MHz, CDCl₃) δ (ppm) 11.26, 11.65, 18.74, 18.96, 104.13, 104.20, 105.61, 105.89, 106.16, 117.62, 118.92, 120.02, 120.06, 121.31, 121.37, 123.75, 129.76, 129.78, 129.85, 129.88, 129.96, 130.06, 139.46, 139.61, 139.96, 140.06.

[0271]

실시예 5: 6,13-비스(트라이메틸실릴)에틸일 펜타센(화합물 9)의 합성



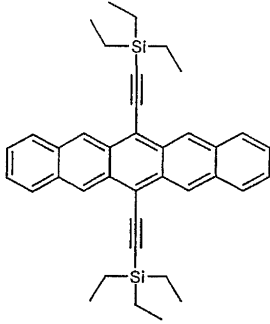
화합물 9

[0272]

[0273]

불꽃-건조된 플라스크에 (트라이메틸실릴)아세틸렌(6몰 당량(13.7ml, 97.3mmol)) 및 테트라하이드로퓨란(THF)(110ml)을 첨가하고, 용액을 -78℃로 냉각시켰다. 그 후, 헥세인(5.5몰 당량(36.0ml, 89.2mmol)) 중의 2.5M n-부틸리튬을 20분에 걸쳐 적가하였다. 생성된 용액을 추가로 45분 동안 -78℃에서 교반하였다. 그 후, 6,13-펜타센퀴논(1몰 당량(5.0g, 16.2mmol))을 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하면서 실온으로 가운시켰다. SnCl₂(50ml)로 포화된 10% HCl 수용액을 실온에서 첨가하고, 30분 동안 50℃에서 반응 혼합물을 교반하였다. 냉각되자마자, 2M 수용액 Na₂CO₃(50ml)를 첨가하고, 생성된 조질 용액을 셀라이트를 통해 여과한 후 진공 하에 농축시켰다. 크로마토그래피(플래쉬 실리카, 헥세인:DCM, 80:20)에 의해 정제한 후 아세톤으로 세척하여 암적색 분말(3.8g, 50%)로서 표제 화합물을 제조하였고, 이는 HPLC에 의한 순도가 99%를 초과하였다. ¹H NMR(CDCl₃) δ 9.21(4H, s, H-Ar), 8.05(4H, m, H-Ar), 7.42(4H, m, H-Ar) 및 0.53ppm(18H, s, H-지방족).

[0274] 실시예 6: 6,13-비스(트라이에틸실릴)에틸일 펜타센(화합물 10)의 합성



화합물 10

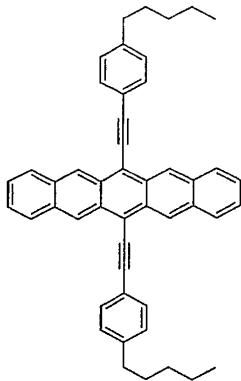
[0275]

[0276]

불꽃-건조된 플라스크에 아이소프로필마그네슘 클로라이드(THF 중 2M 용액; 10몰 당량(13.7ml, 27.4mmol)) 및 테트라하이드로퓨란(THF)(60ml)을 첨가하였다. 그 후, 트라이에틸실릴아세틸렌(10몰 당량, 5.6ml, 31.3mmol)을 적가하였다. 그 후, 혼합물을 20분 동안 가열하여 환류시켰다. 생성된 용액을 실온으로 냉각시키고, 6,13-펜타센퀴논(1몰 당량(1.0g, 3.24mmol))을 첨가하였다. 그 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키기 전에 1 시간 동안 가열하여 환류시켰다. SnCl₂(50ml)로 포화된 10% HCl 수용액을 실온에서 첨가하고, 30분 동안 50°C에서 반응 혼합물을 교반하였다. 냉각되자마자, 포화된 탄산 수소 칼륨 용액(KHCO₃)(25ml)을 첨가하고, 생성된 조절 용액을 셀라이트를 통해 여과한 후 진공 하에 농축시켰다. 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(용리액 20% CH₂Cl₂:헥세인)에 의해 정제한 후 아세톤으로 세척하여 암청색 분말(1.1g, 61%)로서 HPLC에 의한 순도가 99% 초과인 표제 화합물을 수득하였다. ¹H NMR(300MHz, CDCl₃) δ 9.25(4H, s, H-Ar), 8.00(4H, m, H-Ar), 7.40(4H, m, H-Ar) 1.30(18H, t, J=6.0Hz, SiCH₂CH₃) 0.98ppm(12H, q, J=6.0Hz, SiCH₂CH₃).

[0277]

실시예 7: 6,13-비스(4'-펜틸페닐)에틸일 펜타센(화합물 11)



화합물 11

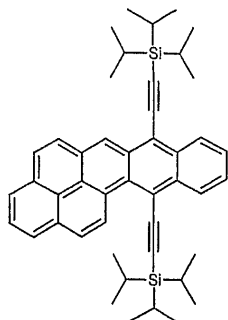
[0278]

[0279]

불꽃-건조된 플라스크에 아이소프로필마그네슘 클로라이드(THF 중 2M 용액; 10몰 당량(32.4ml, 64.8mmol)) 및 테트라하이드로퓨란(THF)(60ml)을 첨가하였다. 그 후, 1-에틸일-4-펜틸벤젠(10몰 당량, 12.4ml, 63.7mmol)을 적가하였다. 그 후, 혼합물을 20분 동안 가열하여 환류시켰다. 생성된 용액을 실온으로 냉각시키고, 펜타센퀴논(1몰 당량(2.0g, 6.5mmol))을 첨가하였다. 그 후, 반응 혼합물을 30분 동안 가열하여 환류시켰다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. SnCl₂(20ml)로 포화된 10% HCl 수용액을 실온에서 첨가하고, 30분 동안 50°C에서 반응 혼합물을 교반하였다. 냉각되자마자, 포화된 Na₂CO₃ 용액(50ml)을 천천히 첨가하였다. 상기 물질을 1L 들이 분별 깔때기로 옮긴 후, 물(100ml) 및 CH₂Cl₂(50ml)를 첨가하였다. 유기 및 수성 상을 분리하고, CH₂Cl₂(3 × 50ml)로 수성 상을 추출하였다. 그 후, 모아진 유기 상을 물(100ml)로 세척하고, 왓먼 넘버 1(Whatman No. 1) 여과지를 통해 여과하고 농축시켜 청색 고체를 수득하였다. 상기 물질을 아세톤(50ml)과 함께 교반하고 여과하여 청색 고체(3.0g, 75%)를 수득하였다. 상기 물질 1g을 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(플래쉬 실리카, 용리액 40% CH₂Cl₂:헥세인)에 의해 정제하여 HPLC에 의한 순도가 99% 초과인 청색 고체(0.8g, 80% 회수율)로서 생성

물을 수득하였다. $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ 9.20(4H, s, H-Ar), 7.90(4H, m, H-Ar), 7.35(4H, m, H-Ar) 2.73(4H, t, $J=6.0\text{Hz}$, -C CCH_2 -) 1.72(4H, m, C CCH_2CH_2 -), 1.40(8H, m, C $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), 0.95ppm(12H, t, $J=3.0\text{Hz}$, CH_2CH_3).

[0280] 실시예 8: 나프토[2,1,8-*qra*]나프타센-7,12-(트리아이소프로필실릴)에틸임(화합물 12)의 합성



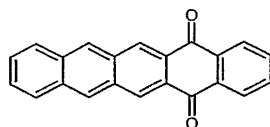
화합물 12

[0281]

[0282] 불꽃-건조된 플라스크에 (트리아이소프로필실릴)아세틸렌(6몰 당량(2.03ml, 9.03mmol)) 및 테트라하이드로퓨란(THF)(50ml)을 첨가하고, 상기 용액을 -78°C 로 냉각시켰다. 헥세인(5.5몰 당량(5.16ml, 8.25mmol)) 중의 2.5M *n*-부틸리튬을 20분에 걸쳐 적가하였다. 생성된 용액을 추가로 45분 동안 -78°C 에서 교반하였다. 그 후, 나프토[2,1,8-*qra*]나프타센-7,12-다이온(1몰 당량(0.50g, 1.50mmol))을 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하면서 실온으로 가온시켰다. SnCl_2 (10ml)로 포화된 10% HCl 수용액을 실온에서 첨가하고, 30분 동안 50°C 에서 반응 혼합물을 교반하였다. 냉각되자마자, 2M 수성 Na_2CO_3 (5ml)를 첨가하고, 생성된 조질 용액을 셀라이트를 통해 여과한 후 진공 하에 농축시켰다. 크로마토그래피(플래쉬 실리카, 헥세인:DCM, 95:5)에 의해 정제한 후 아세톤으로 세척하여 적색 분말(0.23g, 23%)로서 표제 화합물을 제조하였고, 이는 HPLC에 의한 순도가 99%를 초과하였다. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 11.09(1H, d, H-Ar), 9.30(1H, s, H-Ar), 9.08(1H, m, H-Ar), 8.80(1H, m, H-Ar), 8.20(2H, m, H-Ar), 7.95(2H, m, H-Ar), 7.82(2H, m, H-Ar), 7.71(2H, m, H-Ar) 및 1.47-1.25ppm(42H, m, H-지방족).

[0283] 실시예 9: 5,14-(트리아이소프로필실릴)아세틸렌 펜타센(화합물 14)의 합성

[0284] 9a. 5,14-펜타센퀴논(화합물 13)의 합성

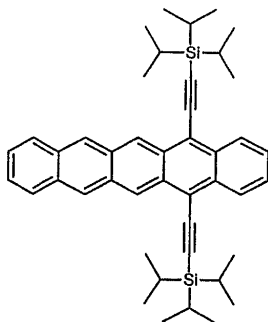


화합물 13

[0285]

[0286] 불꽃-건조된 플라스크에 2,3-나프탈렌다이카복스알데히드(1몰 당량(0.29g, 1.57mmol)) 및 1,4-다이하이드록시나프탈렌(1몰 당량(0.25g, 1.57mmol))을 첨가하고, 상기 시약을 무수 피리딘(5ml)을 첨가하기 전에 15분 동안 질소로 세정하였다. 생성된 용액을 24시간 동안 교반하면서 120°C 에서 교반하였다. 냉각되자마자, 고형 생성물을 여과 제거하고, 메탄올(10ml), 10% 구리 설페이트 용액(10ml), 물(10ml) 및 아세톤(10ml)으로 연이어 세척한 후 진공 오븐에서 건조시켰다. 생성물은 오렌지/갈색 고체(0.14g, 29%)였고, 이는 HPLC에 의한 순도가 90%를 초과하였다. $^1\text{H NMR}$ (D8-THF) δ 9.09(2H, s, H-Ar), 8.87(2H, s, H-Ar), 8.38(2H, m, H-Ar), 8.15(2H, m, H-Ar), 7.87(2H, m, H-Ar) 및 7.61ppm(2H, m, H-Ar).

[0287] 9b. 5,14-(트라이아이소프로필실릴)아세틸렌 펜타센(화합물 14)의 합성



화합물 14

[0288]

[0289]

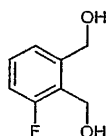
불꽃-건조된 플라스크에 (트라이아이소프로필실릴)아세틸렌(6몰 당량(1.31ml, 5.84mmol)) 및 테트라하이드로퓨란(THF)(10ml)을 첨가하고, 상기 용액을 -78℃로 냉각시켰다. 헥세인(5.5몰 당량(3.34ml, 5.35mmol)) 중의 2.5M n-부틸리튬을 20분에 걸쳐 적가하였다. 생성된 용액을 추가로 45분 동안 -78℃에서 교반하였다. 그 후, 5,14-펜타센퀴논(화합물(13))(1몰 당량(0.30g, 0.97mmol))을 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하면서 실온으로 가온시켰다. SnCl₂(5ml)로 포화된 10% HCl 수용액을 실온에서 첨가하고, 30분 동안 50℃에서 반응 혼합물을 교반하였다. 냉각되자마자, 2M 수성 Na₂CO₃(5ml)를 첨가하고, 생성된 조질 용액을 셀라이트를 통해 여과한 후 진공 하에 농축시켰다. 크로마토그래피(플래쉬 실리카, 헥세인:DCM, 90:10)에 의해 정제한 후 아세톤으로 세척하여 암청색 분말(0.22g, 35%)로서 표제 화합물을 제조하였고, 이는 HPLC에 의한 순도가 99%를 초과하는 것으로 밝혀졌다. ¹H NMR(CDC₃) δ 9.58(2H, s, H-Ar), 8.68(2H, s, H-Ar), 8.55(2H, m, H-Ar), 8.00(2H, m, H-Ar), 7.50(2H, m, H-Ar), 7.39(2H, m, H-Ar) 및 1.45-1.25ppm(42H, m, H-지방족).

[0290]

실시예 10: 1,8-다이플루오로-6,13-비스(트라이아이소프로필실릴에틸일)펜타센(화합물 19) 및 1,11-다이플루오로-6,13-비스(트라이아이소프로필실릴에틸일)펜타센(화합물 20)의 합성

[0291]

10a. 3-플루오로벤젠-1,2-다이메탄올(화합물 15)의 합성



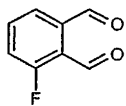
화합물 15

[0292]

[0293]

-78℃로 냉각된 LiAlH₄(테트라하이드로퓨란 중 1M)(54ml, 54.0mmol, 2.0몰 당량)의 용액에 THF(25ml) 중의 3-플루오로프탈산(5.0g, 27.2mmol, 1몰 당량) 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 가온시킨 후 2시간 동안 70℃에서 교반하였다. 0℃로 냉각된, 생성된 상기 용액에, 2M 수산화나트륨 용액(25ml)을 첨가한 후 냉수(25ml) 및 THF(50ml)를 첨가하였다. 그 후, 반응 혼합물을 THF(3×50ml)로 추가로 추출하였다. 유기 분획을 모으고, 염수로 세척하고, 마그네슘 설페이트로 건조하고, 여과하여 진공하에 농축시켜 밝은 황색 고체를 수득하였다. 아세톤/헥세인으로부터 재결정으로 정제하여 백색 침정(3.3g, 79%)으로서 표제 화합물을 수득하였다. ¹H NMR(300.13MHz, DMSO) δ (ppm) 4.53(dd, J₁=5.50, J₂=2.00Hz, 2H) 4.67(d, J=5.50Hz, 2H) 4.98(t, J=5.50Hz, 1H) 5.22(t, J=5.50Hz, 1H) 7.00-7.10(m, 1H) 7.25-7.35(m, 2H). ¹⁹F NMR(282.38MHz, DMSO) δ (ppm) -119.92(s). ¹³C NMR(75.48MHz, CDC₃) δ (ppm) 52.63, 60.07, 113.26, 122.81, 128.69, 144.02, 158.64, 161.87.

[0294] 10b. 3-플루오로프탈알데히드(화합물 16)의 합성



화합물 16

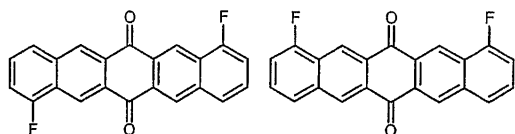
[0295]

[0296]

-78℃로 냉각된 다이클로로메테인(DCM)(11ml, 22mmol, 2.2몰 당량) 중의 옥살릴 클로라이드 2M 용액에 DCM(10ml) 중의 다이메틸설폭사이드(DMSO) 용액(3.10ml, 44mmol, 4.4몰 당량)을 적가하였다. 그 후, 상기 용액을 5분 동안 -78℃에서 교반하고, DCM-DMSO(1 내지 2ml) 혼합물 중에 용해된 3-플루오로벤젠-1,2-다이메탄올(화합물 17)(1.55g, 10mmol, 1.0몰 당량)을 적가하였다. 그 후, 상기 용액을 -78℃에서 1시간 동안 교반하고, -78℃에서 트리에틸아민(25ml)을 천천히 첨가하였다. 그 후, 반응 혼합물을 -78℃에서 10분 동안 교반하고, 실온으로 천천히 가온시켰다. 빙-냉수(50ml)를 반응 혼합물에 첨가하고, 수성 층을 DCM(50ml씩 3회)으로 추출하였다. 유기 분획을 모으고, 마그네슘 설페이트로 건조하고, 여과하고 진공하에 농축시켜 갈색 오일을 수득하였다. 증류로 정제하여 표제 화합물을 밝은 황색 고체(1.10g, 73%)로서 수득하였다. ¹H NMR(300.13MHz, CDCl₃) δ(ppm) 7.36-7.50(m, 1H) 7.69-7.79(m, 2H) 10.51(s, 1H) 10.57(s, 1H). ¹⁹F NMR(282.38MHz, CDCl₃) δ(ppm) -118.90(s).

[0297]

10c. 1,8-다이플루오로-6,13-펜타센퀴논(화합물 17) 및 1,11-다이플루오로-6,13-펜타센퀴논(화합물 18)의 합성



화합물 17

화합물 18

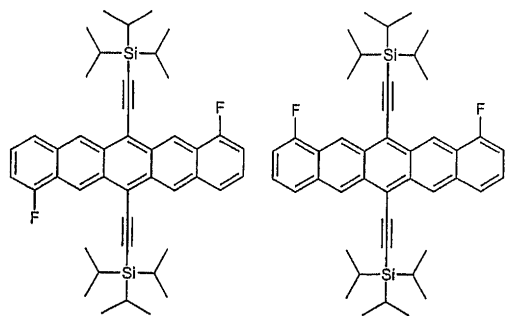
[0298]

[0299]

에탄올(45ml) 중의 3-플루오로프탈알데히드(화합물 18)(0.42g, 2.8mmol, 2몰 당량) 및 1,4-사이클로헥세인다이온(0.15g, 1.4mmol, 1몰 당량)의 용액에 5% NaOH(0.6ml) 수용액을 실온에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 후 60℃로 가온시켰다. 60℃에서 1시간 후에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 생성된 침전물을 여과하고, 물(15ml), 에탄올(30ml) 및 다이에틸 에터(30ml)로 세척하여 황색 분말(0.40g, 87%)로서 표제 화합물을 얻었다(이는 수득된 그대로 사용된다). ¹H NMR(300.13MHz, CDCl₃, 트라이플루오로아세트산) δ(ppm) 7.35-7.47(m, 1H) 7.72(td, J₁=8.03, J₂=5.32Hz, 1H) 7.97(d, J=8.22Hz, 1H) 8.99-9.04(m, 1H) 9.23-9.27(m, 1H). ¹⁹F NMR(282.38MHz, CDCl₃, 트라이플루오로아세트산) δ(ppm) -118.60(s). IR(선택된 밴드) 1681(퀴논), 1627, 1443, 1287, 791, 747cm⁻¹.

[0300]

10d. 1,8-다이플루오로-6,13-비스(트라이아이소프로필실릴에틸일)펜타센(화합물 19) 및 1,11-다이플루오로-6,13-비스(트라이아이소프로필실릴에틸일)펜타센(화합물 20)의 합성



화합물 19

화합물 20

[0301]

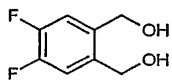
[0302]

-78℃로 냉각된 THF(30ml) 중의 트라이아이소프로필실릴아세틸렌(1.2ml, 5.3mmol, 6몰 당량) 용액에 헥세인(1.9ml, 4.8mmol, 5.5몰 당량) 중의 n-부틸리튬 2.5M 용액을 적가하였다. 그 후, 상기 용액을 45분 동안 -78

℃에서 교반하고, 다이플루오로-6,13-펜타센퀴논(화합물 17 및 18)(0.3g, 0.9mmol, 1몰 당량)을 첨가하였다. 그 후, 반응 혼합물을 가온시키고 실온에서 밤새 교반하였다. SnCl₂(3ml)로 포화된 10% HCl 수용액을 실온에서 첨가하고, 45분 동안 50℃에서 반응 혼합물을 교반하였다. 냉각되자마자, 2M Na₂CO₃(3ml) 수용액을 첨가하였다. 생성된 용액을 셀라이트를 통해 여과한 후 진공 하에 농축시켜 암적색 고체를 수득하였다. 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용리액, 헥세인:DCM, 9:1)에 의해 정제한 후 아세톤으로 세척하여 HPLC(신 및 안티 이성체 공-용리)에 의한 순도가 99% 초과인 암적색 분말(0.38g, 65%)로서 표제 화합물을 수득하였다. ¹H NMR(500.13MHz, CDCl₃) δ (ppm) 1.35-1.39(m, 42H) 7.03-7.09(m, 2H) 7.25-7.37(m, 2H) 7.77(d, J=8.77Hz, 2H) 9.33(s, 2H) 9.60(s, 2H); ¹³C NMR(75.48MHz, CDCl₃) δ (ppm) 11.64, 18.88, 18.93, 104.10, 104.24, 107.71, 107.75, 108.02, 108.24, 120.27, 124.62, 125.27, 125.37, 126.35, 126.47, 130.43, 130.88, 157.27, 160.67.

[0303] 실시예 11: 2,3,9,10-테트라플루오로-6,13-비스(트라이아이소프로필실릴에틸)펜타센(화합물 24)의 합성

[0304] 11a. 4,5-다이플루오로벤젠-1,2-다이메탄올(화합물 21)의 합성

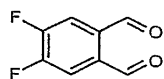


화합물 21

[0305]

[0306] -78℃로 냉각된 LiAlH₄(테트라하이드로퓨란 중 1M)(11ml, 11.0mmol, 2.0몰 당량)의 용액에 THF(5ml) 중의 4,5-다이플루오로프탈산 무수물(1.0g, 5.4mmol, 1몰 당량) 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 가온시킨 후 2시간 동안 70℃에서 교반하였다. 0℃로 냉각된, 생성된 상기 용액에, 2M 수산화나트륨 용액(5ml)을 첨가한 후 냉수(5ml) 및 THF(10ml)를 첨가하였다. 그 후, 반응 혼합물을 THF(20ml씩 3회)로 추가로 추출하였다. 유기 분획을 모으고, 염수로 세척하고, 마그네슘 설페이트로 건조하고, 여과하여 진공하에 농축시켜 밝은 황색 고체를 수득하였다. 아세톤/헥세인으로부터 재결정으로 정제하여 밝은 황색 침정(0.8g, 85%)으로서 표제 화합물을 수득하였다. ¹H NMR(300.13MHz, DMSO) δ (ppm) 4.47(d, J=5.30, 4H) 5.26(t, J=5.30Hz, 2H) 7.36(t, J=10.10Hz, 2H). ¹⁹F NMR(282.38MHz, DMSO) δ (ppm) -142.27(s).

[0307] 11b. 4,5-다이플루오로프탈알데히드(화합물 22)의 합성

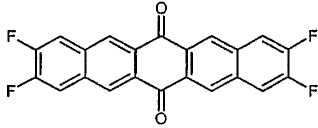


화합물 22

[0308]

[0309] -78℃로 냉각된 다이클로로메테인(DCM)(4.5ml, 8.8mmol, 2.2몰 당량) 중의 옥살릴 클로라이드 2M 용액에 DCM(5ml) 중의 다이메틸설폭사이드(DMSO) 용액(1.25ml, 17.7mmol, 4.4몰 당량)을 적가하였다. 상기 용액을 5분 동안 -78℃에서 교반하고, DCM-DMSO(1 내지 2ml) 혼합물 중에 용해된 4,5-다이플루오로벤젠-1,2-다이메탄올(화합물 21)(0.70g, 4.0mmol, 1.0몰 당량)을 적가하였다. 상기 용액을 -78℃에서 1시간 동안 교반하고, -78℃에서 트라이에틸아민(15ml)을 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 -78℃에서 10분 동안 교반하고, 실온으로 천천히 가온시켰다. 빙-냉수(25ml)를 반응 혼합물에 첨가하고, 수성 층을 DCM(30ml씩 3회)으로 추출하였다. 유기 분획을 모으고, 마그네슘 설페이트로 건조하고, 여과하고 진공하에 농축시켜 황색 오일을 수득하였다. 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용리액, 헥세인:DCM 2:8)에 의해 정제하여 표제 화합물을 밝은 황색 고체(0.58g, 85%)로서 수득하였다. ¹H NMR(300.13MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.83(t, J=9.00Hz, 2H) 10.49(s, 2H). ¹⁹F NMR(282.38MHz, CDCl₃) δ (ppm) -127.10(s).

[0310] 11c. 2,3,9,10-테트라플루오로-6,13-펜타센퀴논(화합물 23)의 합성

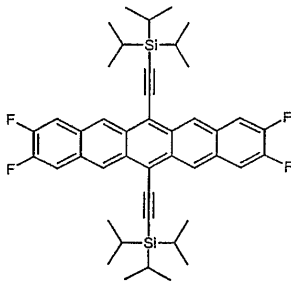


화합물 23

[0311]

[0312] 에탄올(40ml) 중의 4,5-다이플루오로프탈알데히드(화합물 22)(0.48g, 2.8mmol, 2몰 당량) 및 1,4-사이클로헥세인다이온(0.16g, 1.4mmol, 1몰 당량)의 용액에 5% NaOH(0.6ml) 수용액을 실온에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 후 60℃로 가온시켰다. 60℃에서 1시간 후에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 생성된 침전물을 여과하고, 물(15ml), 에탄올(30ml) 및 디에틸 에터(30ml)로 세척하여 황색 분말(0.35g, 64%)로서 표제 화합물을 얻었다(이는 수득된 그대로 사용된다).

[0313] 11d. 2,3,9,10-테트라플루오로-6,13-비스(트리아이소프로필실릴에틸)펜타센(화합물 24)의 합성



화합물 24

[0314]

[0315] -78℃로 냉각된 THF(20ml) 중의 트리아이소프로필실릴아세틸렌(0.7ml, 3.2mmol, 6몰 당량) 용액에 헥세인(1.2ml, 2.9mmol, 5.5몰 당량) 중의 n-부틸리튬 2.5M 용액을 적가하였다. 용액을 45분 동안 -78℃에서 교반하고, 2,3,9,10-테트라플루오로-6,13-펜타센퀴논(화합물 23)(0.2g, 0.5mmol, 1몰 당량)을 첨가하였다. 그 후, 반응 혼합물을 실온으로 밤새 가온시켰다. SnCl₂(2ml)로 포화된 10% HCl 수용액을 실온에서 첨가하고, 45분 동안 50℃에서 반응 혼합물을 교반하였다. 냉각되자마자, 2M Na₂CO₃(2ml) 수용액을 첨가하였다. 생성된 용액을 셀라이트를 통해 여과한 후 진공 하에 농축시켜 암청색 고체를 수득하였다. 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피(용리액, 헥세인:DCM, 9:1)에 의해 정제한 후 아세톤으로 세척하여 암청색 분말(0.13g, 35%)로서 표제 화합물을 수득하였다. ¹H NMR(300.13MHz, CDCl₃) δ(ppm) 1.32-1.44(m, 42H) 7.63(t, J=9.00Hz, 4H) 9.20(t, 4H); ¹⁹F NMR(282.38MHz, CDCl₃) δ(ppm) -134.01(s).

[0316] 실시예 12 내지 15: (중합체성)결합체의 부재 및 존재하에 제조된 OFET에 대한 이동도 측정

[0317] 전계 효과 이동도의 측정

[0318] 문헌[Holland et al, J. Appl. Phys. Vol. 75, p.7954(1994)]에 기재된 기법을 사용하여 하기 유기 반도체 물질의 전계 효과 이동도를 시험하였다.

[0319] 하기 실시예에서, 표준 기법(예컨대, 섀도우 마스크(shadow masking))에 의해 Pt/Pd 소스 및 드레인 전극이 패터닝되어 있는 PEN 기판을 사용하여 시험용 전계 효과 트랜지스터를 제조하였다. 비활성 중합체성 결합체 수지(폴리(알파-메틸스타이렌)(p-αMS))와 블렌드된 화합물 1(실시예 12) 및 화합물 4(실시예 14)를 사용하여 반도체 배합물을 제조하였다. 그 후, 반도체 배합물을 용매 99부(실시예 12 및 13에 대해서는 톨루엔, 실시예 14 및 15에 대해서는 1,2-다이클로로벤젠) 중으로 1부 용해시키고 18초 동안 500rpm에서 기판 상으로 스핀 코팅하였다. 완전한 건조를 이루기 위해, 100℃에서 20분 동안 샘플을 오븐에 넣었다. 비교용으로, 결합체의 부재하에 순수한 유기 반도체 화합물(OSC) 필름을 스핀 코팅에 의해 기판 상으로 코팅시켰다(화합물 1에 대한 비교 실시예 13, 화합물 4에 대한 비교 실시예 15). 그 후, 상기 샘플을 100℃에서 20분 동안 오븐에서 건조시켰다. 절연체 물질(시톱(Cytop) 107M, 아사히 글래스(Asahi Glass)로부터 입수가 가능)를 퍼플루오로용매(FC 75, 아크로스 카탈로그 번호(Acros catalogue number) 12380) 2부에 대해 3부 혼합시킨 후 전형적으로 약 1μm의 두께를 갖도록 반도체 상으로 스핀 코팅시켰다. 샘플을 한번 더 100℃에서 20분 동안 오븐에 넣어 절연체로부터 용매

를 증발시켰다. 웨도우 마스크를 통해 증발시킴으로써, 금 게이트 접촉부를 디바이스 채널 영역 상에 한정시켰다. 절연체 층의 커패시턴스(capacitance)를 측정하기 위해, 비-패턴화된 Pt/Pd 베이스 층, FET 디바이스와 동일한 방식으로 제조된 절연층, 및 공지된 기하구조의 상부 전극으로 이루어진 다수의 디바이스를 제조하였다. 절연체의 양면에 금속이 연결된 소형 멀티미터(multimeter)를 사용하여 커패시턴스를 측정하였다. 트랜지스터를 한정하는 다른 파라미터는 서로 마주보는 드레인 및 소스 전극의 길이(W=30mm) 및 이들 사이의 간격(L=130μm)이다.

[0320] 트랜지스터에 인가된 전압은 소스 전극의 전위에 비례한다. p형 게이트 물질의 경우, 음전위가 게이트에 인가된다면 양전하의 캐리어(정공)가 게이트 유전체의 다른 면 상의 반도체에 축적된다. (n 채널 FET에 있어서, 양전압이 인가된다.) 이를 축적 모드라 지칭한다. 게이트 유전체의 단위 면적 당 커패시턴스 C_i 는 전하에 따라 유도된 양을 결정한다. 음전위 V_{DS} 가 드레인에 인가되는 경우, 축적된 캐리어는 축적된 캐리어의 밀도, 그리고 중요하게는 소스-드레인 채널에서의 이들의 이동도에 주로 좌우되는 소스-드레인 전류 I_{DS} 를 산출한다. 또한, 드레인 및 소스 전극의 배열, 크기 및 간격과 같은 기하학적인 인자가 전류에 영향을 미친다. 전형적으로, 게이트 및 드레인 전압의 범위는 디바이스의 실험 중에 탐지된다. 하기 수학적 1에 의해 소스-드레인 전류는 설명된다:

수학적 1

$$I_{DS} = \frac{\mu WC_i}{L} \left((V_G - V_0) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) + I_{\Omega}$$

[0321]

상기 식에서,

[0322]

V_0 는 오프셋(offset) 전압이고,

[0323]

I_{Ω} 은 게이트 전압과 무관한 옴 전류이고, 이는 물질의 유한한 전도성에 기인하고,

[0324]

다른 파라미터는 상기 기재된 바와 같다.

[0325]

[0326] 전기 측정을 위해, 트랜지스터 샘플을 샘플 지지대에 설치하였다. 켈 수스(Karl Suss) PH100 소형 탐침-헤드를 사용하여 게이트, 드레인 및 소스 전극에 마이크로탐침을 연결하였다. 이를 휴렛-팩커드(Hewlett-Packard) 4155 B 파라미터 분석기에 연결시켰다. 드레인 전압을 -5V로 설정하고, 게이트 전압을 +20V로부터 -60V까지 스캐닝하고 다시 +20V까지 1V씩 스캐닝하였다. 축적시, $|V_G| > |V_{DS}|$ 인 경우, 소스-드레인 전류는 V_G 에 의해 선형으로 변화한다. 따라서, 전계 효과 이동도는 하기 수학적 2에 의해 주어진 I_{DS} 대 V_G 의 기울기(S)로부터 계산될 수 있다:

수학적 2

$$S = \frac{\mu WC_i V_{DS}}{L}$$

[0327]

[0328] 하기 기재한 모든 전계 효과 이동도는 (달리 지시되지 않는 한) 상기와 같은 방식을 사용하여 계산하였다. 전계 효과 이동도가 게이트 전압에 따라 변하는 경우, 그 값은 축적 모드에서 $|V_G| > |V_{DS}|$ 인 방식으로 최고 수준에 도달한 것으로서 취하였다. 하기 표 4에 기재된 값은 몇몇 디바이스(동일한 기판 상에 제조됨)에 대해 선택된 평균치이고, 또한 시험된 디바이스 번호에 대한 샘플 크기를 하기 표 4에 기재하였다. 실시예 12에 대한 전류-전압 및 이동도-전압 특성의 예가 도 1에 도시되어 있다. 순방향 및 역방향 스캔으로 디바이스의 낮은 전류 이력 현상이 설명된다. 하기 결과는 결합체를 시험된 유기 반도체 물질과 함께 사용하는 경우, OFET 디바이스의 우수한 전하 이동도를 보여준다. 결합체를 사용하지 않은 경우, 동일 기판 상에 코팅된 디바이스에 대해 측정된 이동도의 상당한 변화가 발생한다. 이러한 사실은 동일 기판 상에 코팅된 OFET에 대한 이동도 값의 큰 표준 편차(평균치의 %로서)에 반영된다.

표 4

결합제 물질을 사용 및 사용하지 않고 제조된 반도체 배합물의 OFET 성능

실시예 번호	유기 반도체 물질(OSC)	코팅 용액 내에 OSC 및 결합제 고체 함량(중량)	결합제	OSC:결합제 비율(중량:중량)	이동도[cm ² /Vs](+/- 1 표준 편차)	샘플 크기
12	화합물 1 (실시예 1)	1%	p-α MS	50:50	0.433(+/- 0.19)	9
13 (비교)	화합물 1	1%	-	100:0	0.14(+/- 0.14)	6
14	화합물 4 (실시예 3)	1%	p-α MS	50:50	1.1(+/- 0.4)	15
15 (비교)	화합물 4	1%	-	100:0	0.11(+/- 0.14)	7

[0329]

[0330]

표 4의 결과는 (중합체성) 결합제가 OFET 디바이스용 배합물에 사용되는 경우 OFET의 이동도 값 및 균일성이 상당히 개선됨을 보여준다. 균일성의 개선은 결합제를 사용한 실시예(실시예 12 및 14)에 대한 평균치의 비율인 상기 이동도 결과의 작은 표준 편차에 의해 설명된다. 이는 큰 표준 편차(평균치의 비율로서)를 나타내는, 어떠한 결합제도 사용하지 않은 실시예 13 및 15와 대조적이다.

[0331]

실시예 16 내지 26: 광범위한 중합체성 결합제를 사용하여 제조된 OFET에 대한 이동도 측정

[0332]

상이한 중합체성 결합제를 사용하는 것을 제외하고 실시예 12 내지 15에서 기재한 방법을 사용하여 OFET를 제조하였다.

표 5

광범위한 중합체성 결합체를 사용하여 제조된 OFET에 대한 이동도 측정

실시에 번호	유기 반도체 물질(OSC)	폴리아센과 1:1(중량비)로 혼합된 결합체	코팅 용액 내에 OSC 및 결합체 고체 함량(중량)	용매	이동도[cm ² /Vs](+/- 1 표준 편차)	샘플 크기	1kHz에서의 결합체의 유전율 ε
12	화합물 1	p-α MS	1%	톨루엔	0.433(+/- 0.19)	9	2.6 ^a
14	화합물 4	p-α MS	1%	1,2-다이클로로벤젠	1.1(+/- 0.4)	15	2.6 ^a
16	화합물 1	토파스 8007	4%	에틸사이클로헥세인	0.26(+/- 0.090)	7	2.2-2.3 ^b
17	화합물 1	토파스 8007	4%	아니솔	0.26(+/- 0.082)	5	2.2-2.3 ^b
18	화합물 1	PS(1M)	4%	p-자일렌	0.20(+/- 0.085)	8	2.5 ^a
19	화합물 1	p-4-MS	4%	p-자일렌	0.26(+/- 0.11)	5	2.7 ^c
20	화합물 1	PS-코-α MS	4%	p-자일렌	0.21(+/- 0.19)	5	2.5-2.6 ^a
21	화합물 4	폴리(비닐시나메이트)	1%	1,2-다이클로로벤젠	1.4± 0.47	8	2.9 ^c
22 (비교)	화합물 1	PMMA	4%	아세톤	0.0029(+/- 0.0025)	6	3.5 ^d
23 (비교)	화합물 1	PVP	1%	아세톤	FET 이동도가 관찰되지 않음		4.5 ^e
24 (비교)	화합물 1	PVA	1%	아세톤	FET 이동도가 관찰되지 않음		10.4 ^a
25	화합물 4	폴리(4-비닐바이페닐)	1%	1,2-다이클로로벤젠	1.0± 0.66	8	2.7 ^c
26	화합물 19 및 20의 이성체 혼합물	p-α MS	1%	톨루엔	0.16(+/- 0.025)	4	2.6 ^a

토파스(상표명) 8007- 예, 티코나(Ticona)(선형 올레핀 및 사이클로올레핀(노보넨)공중합체), (실시에 16 및 17);
 PS(1M)-폴리스타이렌, M_n=1,000,000 알드리치(Aldrich) 카탈로그 번호 48,080-0, (실시에 18);
 p-4-MS-폴리-4-메틸스타이렌 알드리치 카탈로그 번호 18,227-3, (실시에 19)
 PS-코-α MS-폴리스타이렌-코-알파-메틸 스타이렌 알드리치 카탈로그 번호 45,721-3, (실시에 20);
 폴리(비닐시나메이트) 알드리치 번호: 18,264-8, (실시에 21)
 PMMA-폴리메틸메타크릴레이트 Mn=797, (실시에 22)
 PVP-폴리-4-비닐피롤리돈 알드리치 카탈로그 번호 43,622-4, (비교 실시에 23);
 PVA-폴리비닐알콜 알드리치 카탈로그 번호 36,316-2, (비교 실시에 24);
 폴리(4-비닐바이페닐) 알드리치 카탈로그 번호 18,254-0, (실시에 25);
^a문헌[Polymer Handbook(3rd edition) Wiley and Sons(1989)]
^b제조업자의 데이터
^c두 개의 금속 전극 간의 커패시턴스 및 결합체 필름의 두께를 측정 후 ε =Cd/E₀A(여기서, C는 커패시턴스이고, d는 필름 두께이고, E₀는 자유 공간의 유전율이고, A는 커패시터의 면적이다) 관계를 사용하여 유전상수 ε 을 계산하여 얻음
^d문헌[Ficker et al., J. Appl. Phys. 2003 94(4), 2638]
^e문헌[Stutzman et al, Science 2003, 299, 1881]

[0333]

[0334]

[0335]

[0336]

표 5의 결과는 OFET 디바이스에서 3.3 초과의 유전율 값을 지닌 결합체가 이동도 값이 유의적으로 낮다는 것을 나타낸다. 따라서, 바람직한 중합체성 결합체는 3.3 미만의 유전율 값을 가진다.

실시에 27 내지 28

사용된 중합체성 결합체가 절연성 결합체가 아니라 반도체 물질인 것을 제외하고 상기 실시에 12 내지 15에 기재된 방법을 사용하여 OFET를 제조하였다.

표 6

반도체 결합제를 사용하여 제조된 OFET에 대한 이동도 측정

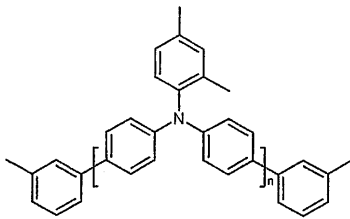
실시예 번호	유기 반도체 물질(OSC)	폴리아센과 1:1(중량비)로 혼합된 결합제	코팅 용액 내에 OSC 및 결합제 고체 함량(중량)	용매	이동도[cm ² /Vs] (+/- 1 표준 편차)	샘플 크기	1kHz에서의 반도체 결합제의 유전율 ε
27	화합물 4	폴리(9-비닐 카바졸)	1%	1,2-다이클로로벤젠	1.44± 0.35	7	2.7*
28	화합물 1	PTAA1	4%	p-자일렌	0.28(+/- 0.09)	7	2.9 ^c

[0337]

[0338]

상기 표 6에서, 폴리(9-비닐카바졸)은 알드리치, 카탈로그 번호: 18,260-5로부터 입수할 수 있으며, (실시예 27); *는 문헌[Schaffert R. M. IBM Journal of Res. And Devel. Vol 15 No1, p79(1971)]을 나타내고; c는 표 5와 동일한 의미를 가지며; PTAA1은 하기 화학식 18의 트리아릴아민 화합물이다:

화학식 18



[0339]

[0340]

상기 식에서,

[0341]

n은 10.7이고, Mn은 3100이다(문헌[Adv. Funct. Mater. 2003, 13, No. 3. p199-204])

[0342]

표 6의 결과는 반도체 결합제를 사용하여 우수한 이동도 값을 나타내는 본 발명에 따른 OFET 디바이스를 얻을 수 있음을 보여준다.

[0343]

실시예 29 내지 31

[0344]

상기 실시예 12 내지 15에서 기재한 방법을 사용하여 OFET를 또한 제조하였다. 그러나, 실시예 29 내지 31에서, OSC 물질 대 결합제의 비율은 변화였다. 또한, 실시예 12는 비교용으로 포함시켰다.

표 7

결합제 대 OSC 물질의 양을 변화시키면서 제조된 OFET에 대한 이동도 측정

실시예 번호	유기 반도체 물질(OSC)	결합제	코팅 용액 내에 OSC 및 결합제 고체 함량(중량)	OSC:결합제 비율(중량:중량)	이동도[cm ² /Vs]	샘플 크기
12	화합물 1	p-α MS	1%	50:50	0.433(+/- 0.19)	9
29	화합물 1	p-α MS	1%	75:25	0.321(+/- 0.11)	7
30	화합물 1	p-α MS	1%	90:10	0.327(+/- 0.11)	6
31	화합물 1	p-α MS	1%	95:5	0.244(+/- 0.077)	8

[0345]

[0346]

상기 결과는 OSC 물질 대 결합제의 비율이 50:50인 경우에서도 OFET 디바이스에 대한 우수한 이동도 값이 획득될 수 있음을 나타낸다.

[0347] 실시예 32 내지 35: 고체 함량을 변화시켜 제조된 OFET의 이동도 측정

[0348] 배합물의 고체 함량이 변하는 것을 제외하고 상기 실시예 12 내지 15에 기재한 방법을 사용하여 OFET를 또한 제조하였다.

표 8

OFET를 제조하는데 사용된 코팅 용액 중의 고체 함량 변화

실시예 번호	유기 반도체 물질(OSC)	폴리아센과 1:1(중량비)으로 혼합된 결합제	코팅 용액 내에 OSC 및 결합제 고체 함량(중량)	이동도[cm ² /Vs] (+/- 1 표준 편차)	샘플 크기
32	화합물 1	p-a MS	0.5%	0.29(+/- 0.23)	9
33	화합물 1	p-a MS	1%	0.40(+/- 0.14)	11
34	화합물 1	p-a MS	2%	0.39(+/- 0.15)	11
35	화합물 1	p-a MS	4%	0.53(+/- 0.07)	11

[0349]

도면

도면1

