



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0029863

(43) 공개일자 2016년03월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 471/06 (2006.01) C09B 5/62 (2006.01)  
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C07D 471/06 (2013.01)  
C09B 5/62 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7005082(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2009년02월05일  
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2010-7018813  
원출원일자(국제) 2009년02월05일  
심사청구일자 2014년02월04일
- (85) 번역문제출일자 2016년02월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/051313
- (87) 국제공개번호 WO 2009/098252  
국제공개일자 2009년08월13일
- (30) 우선권주장  
61/026,311 2008년02월05일 미국(US)

- (71) 출원인  
바스프 에스이  
독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:  
67056)  
폴리에라 코퍼레이션  
미국 60077 일리노이주 스코키 스위트 140 라몬  
에비뉴 8045
- (72) 발명자  
캐슬러 마르셀  
스위스 씨에이치-4056 바젤 세인트 요한스-보르슈  
타트 78  
바이디아나단 수브라마니안  
싱가폴 싱가포르 668671 넘버09-02 잘란 레마자 2엘  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
김진희, 김태홍

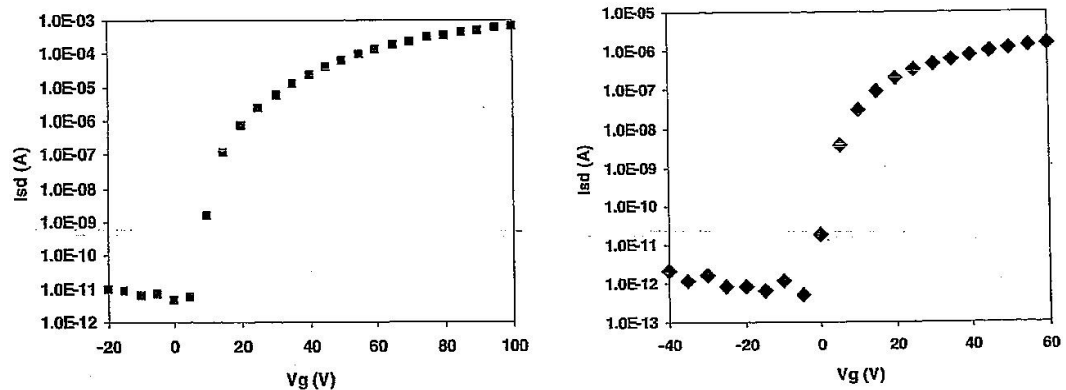
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 페릴렌 반도체 및 이의 제조 방법 및 용도

(57) 요약

본 교시는 반도체 화합물, 이러한 화합물로부터 제조된 재료, 이러한 화합물 및 반도체 재료의 제조 방법 뿐 아니라, 상기 화합물 및 반도체 재료를 혼입한 다양한 조성물, 복합체 및 소자를 제공한다. 상세하게는, 본 교시의 화합물은 관련 대표 화합물에 비해 공통 용매 중에서의 더 높은 용해도 및 더 높은 전자 수송 효율을 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01L 51/0053** (2013.01)

**H01L 51/0541** (2013.01)

**H01L 51/0545** (2013.01)

**Y02E 10/549** (2013.01)

**Y02P 70/521** (2015.11)

(72) 발명자

**되츠 플로리안**

싱가폴 싱가포르 098627 넘버04-07 오션 드라이브  
206

**괴홀러 실케**

스위스 씨에이치-4056 바젤 메체슈트라쎄 13

**얀 헤**

미국 일리노이스주 60077 스코키 유닛 211 오크턴  
스트리트 4953

**파체티 안토니오**

미국 일리노이스주 60640 시카고 노스 글렌우드 애  
버뉴 5412

**루 샤오펑**

미국 일리노이스주 60077 스코키 아파트먼트 2에이  
오크턴 스트리트 5234

**첵 안**

미국 일리노이스주 60077 스코키 아파트먼트 503  
로터스 애버뉴 8528

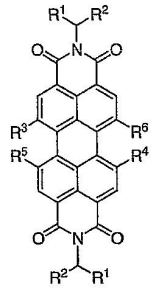
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 I의 화합물:

화학식 I



상기 화학식에서,

$R^1$ 은 각각의 경우에 독립적으로,  $-CH_3$ ,  $-CF_3$  및  $C_2H_5$ 에서 선택되고;

$R^2$ 는 각각의 경우에 독립적으로, 각각 할로젠,  $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-C(O)H$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-CONH_2$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-CO(C_{1-10}$  알킬),  $-C(O)OC_{1-10}$  알킬,  $-CONH(C_{1-10}$  알킬),  $-CON(C_{1-10}$  알킬) $_2$ ,  $-S-C_{1-10}$  알킬,  $-O-(CH_2CH_2O)_n(C_{1-10}$  알킬),  $-NH(C_{1-10}$  알킬),  $-N(C_{1-10}$  알킬) $_2$ ,  $C_{1-10}$  알킬기,  $C_{2-10}$  알케닐기,  $C_{2-10}$  알키닐기,  $C_{1-10}$  할로알킬기,  $C_{1-10}$  알콕시기,  $C_{6-14}$  아릴기,  $C_{3-14}$  시클로알킬기, 3-14원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 4 개의 기로 치환된 또는 치환되지 않은  $C_{1-30}$  알킬기,  $C_{2-30}$  알케닐기,  $C_{2-30}$  알키닐기,  $C_{1-30}$  할로알킬기 및 3-22원 환식 모이어티(moiety)에서 선택되고;

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 은 독립적으로 H 또는  $-CN$ 이고, 여기서  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$  중 1 이상은  $-CN$ 이며;

상기 n은 1, 2, 3 또는 4이다.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 개시 내용을 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용하는, 2008년 2월 5일 출원된 미국 가출원 제 61/026,311호의 우선권 및 이익을 청구한다.

#### 배경 기술

[0003] 유기계 발광 다이오드(OLED), 광전지(OPV) 및 전계 효과 트랜지스터(OFET)에서의 최근의 발전은 유기 전자 제품 분야에서 다수의 가능성을 열었다. 이 분야에서의 도전 과제 중 하나는 이동도가 높으며 환경에 안정적인 전자 수송(n형) 유기 반도체를 포함하는 박막 소자를 개발하는 것이다. 유기 n형 재료의 성능 및 안정성은 p형 대응물에 상당히 뒤쳐져 있다. 유기 n형 재료의 기술을 진척시키기 위한 일부 도전은 주위 조건(예컨대 공기) 및 용액 가공성에 대한 이의 취약성을 포함한다. 예컨대, 이들 재료가 저렴한 인쇄 공정용 잉크로 제제화될 수 있도록 공통 용매에 가용성인 것이 바람직하다.

[0004] 가장 흔한 공기 안정성 n형 유기 반도체는 과플루오르화 구리 프탈로시아닌( $CuF_{16}Pc$ ), 플루오로아실 올리고티오

펜(예, DFCO-4TCO), N,N'-플루오르화탄소 치환 나프탈렌 디이미드(예, NDI-F, NDI-XF), 시아노 치환 페릴렌 디이미드(예, PDI-FCN<sub>2</sub>) 및 시아노 치환 나프탈렌 디이미드(예, NDI-8CN<sub>2</sub>)를 포함한다. 예컨대 문헌들[Bao et al. (1998), J. Am. Chem. Soc., 120: 207-208; de Oteyza et al. (2005), Appl. Phys. Lett., 87: 183504; Schon et al. (2000), Adv Mater., 12: 1539-1542; Ye et al. (2005), Appl. Phys. Lett., 86: 253505; Yoon et al. (2006), J. Am. Chem. Soc., 128: 12851-12869; Tong et al. (2006), J. Phys. Chem. B., 110: 17406-17413; Yuan et al. (2004), Thin Solid Films, 450: 316-319; Yoon et al. (2005), J. Am. Chem. Soc., 127: 1348-1349; Katz et al. (2000), J. Am. Chem. Soc., 122: 7787-7792; Katz et al. (2000), Nature (London), 404: 478-481; Katz et al. (2001), Chem. Phys. Chem., 3: 167-172; Jung et al. (2006), Appl. Phys. Lett., 88: 183102; Yoo et al. (2006), IEEE Electron Device Lett., 27: 737-739; Jones et al. (2004), Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 43: 6363-6366; and Jones et al. (2007), J. Am. Chem. Soc., 129: 15259-15278] 참조. 킬렌 이미드는 이의 강건한 성질, 가요성 분자 오비탈 에너지 및 우수한 전하 수송 특성으로 인해 특히 매력적이다. 그러나, PDIFCN<sub>2</sub> 및 NDI-F를 비롯한 고이동도 킬렌 화합물은 용해도가 낮다. 한편, 가용성 킬렌 화합물은 보통 전하 수송 특성이 불량하다.

[0005] 따라서, 고처리량의 킬대릴 제조에 의해 제조할 수 있는 저렴하고 대면적의 유기 전자 제품에서의 적용 가능성이 제공된다면, 당업계는 신규한 유기 n형 반도체 화합물, 특히 공기 안정성, 높은 전하 수송 효율 및 공통 용매 중에서의 양호한 용해도와 같은 바람직한 특성을 갖는 신규한 유기 n형 반도체 화합물을 요구한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 개요

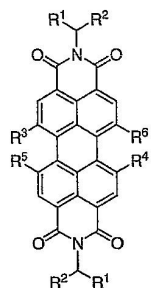
[0007] 상기 견지에서, 본 교시는 유기 반도체 및 관련 재료로서 사용 가능한 화합물, 상기 개략 설명한 것들을 포함하여 현 기술 수준의 다양한 결점 및 단점을 해결할 수 있는 조성물, 복합체 및/또는 소자를 제공한다.

[0008] 더욱 상세하게는, 본 교시는 반도체 활성을 갖는 1-알킬 치환 알킬 질소 작용화 페릴렌 디이미드 화합물 및 유도체를 제공한다. 이들 화합물로부터 제조된 재료는 예상 밖의 특성 및 결과를 나타냈다. 예컨대, 관련 대표 화합물과 비교시, 본 교시의 화합물은 전계 효과 소자(예, 박막 트랜지스터)에서 더 높은 운반자 이동도 및/또는 더 양호한 전류 조정 특성을 가질 수 있음이 발견되었다. 게다가, 본 교시의 화합물은 관련 대표 화합물에 비해 용액 가공성을 허용하는 더 양호한 용해도 및/또는 주위 조건에서의 양호한 안정성, 예컨대 공기 안정성과 같은 특정 가공 이점을 가질 수 있음이 발견되었다. 또한, 상기 화합물은 다양한 반도체를 기본으로 하는 소자에서 사용하기 위해 다른 성분과 함께 포함시킬 수 있다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 다양한 구체예에서, 본 교시의 화합물은 하기 화학식 I을 가질 수 있다:

[0010] 화학식 I



[0011]

[0012] 상기 화학식에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0013] 본 교시는 또한 이러한 화합물 및 반도체 재료의 제조 방법 뿐 아니라, 본 명세서에 개시된 화합물 및 반도체 재료를 혼입한 다양한 조성물, 복합체 및 소자를 제공한다.

[0014] 상기 뿐 아니라 본 교시의 다른 특징 및 이점은 하기 도면, 설명 및 청구 범위로부터 더욱 완전히 이해될 것이

다.

### 도면의 간단한 설명

[0015]

하기 설명하는 도면은 단지 예시를 위한 것으로서, 반드시 일정한 비율로 그린 것은 아님을 이해해야 한다. 도면은 어떤 방식으로든 본 발명의 범위를 한정하려는 것이 아니다.

도 1은 본 교시의 화합물로 제작된 박막 트랜지스터 소자의 특정 구체예의 대표 이동 플롯(transfer plot)을 도시하는데, 여기서 박막 트랜지스터 소자는 반도체 층으로서 PDI1MP-CN<sub>2</sub>의 진공 증착 막(좌측) 및 용액 증착 막(우측)을 포함한다.

도 2는 본 교시의 화합물로 제작된 박막 트랜지스터 소자의 특정 구체예의 대표 이동 플롯을 도시하는데, 여기서 박막 트랜지스터 소자는 반도체 층으로서 PDI1MB-CN<sub>2</sub>의 진공 증착 막(좌측) 및 용액 증착 막(우측)을 포함한다.

도 3은 본 교시의 화합물로 제작된 박막 트랜지스터 소자의 특정 구체예의 대표 이동 플롯을 도시하는데, 여기서 박막 트랜지스터 소자는 반도체 층으로서 PDI1MP<sub>r</sub>-CN<sub>2</sub>의 진공 증착 막(좌측) 및 용액 증착 막(우측)을 포함한다.

도 4는 본 교시의 화합물로 제작된 박막 트랜지스터 소자의 특정 구체예의 대표 이동 플롯을 도시하는데, 여기서 박막 트랜지스터 소자는 반도체 층으로서 PDI1EB-CN<sub>2</sub>의 용액 증착 막(좌측) 및 PDI1EPr-CN<sub>2</sub>의 용액 증착 막(우측)을 포함한다.

도 5는 본 교시의 화합물로 제작된 박막 트랜지스터 소자의 특정 구체예의 대표 이동 플롯(위) 및 출력 플롯(아래)을 도시하는데, 여기서 박막 트랜지스터 소자는 110℃에서 성장시킨 PDI1EB-CN<sub>2</sub>의 증기 증착 막(좌측) 및 실온에서 성장시킨 PDI1EB-CN<sub>2</sub>의 증기 증착 막(우측)을 포함한다.

도 6은 전계 효과 트랜지스터의 상이한 구성을 도시한다.

도 7은 도너 및/또는 억셉터 재료로서 1 이상의 본 교시의 화합물을 혼입할 수 있는 벌크 이질 접합 유기 광전지 소자(태양 전지로도 공지됨)의 대표 구조를 도시한다.

도 8은 전자 수송 및/또는 방출 및/또는 정공 수송 재료로서 1 이상의 본 교시의 화합물을 혼입할 수 있는 유기 발광 소자의 대표 구조를 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

#### 상세한 설명

[0017]

명세서 전체에서, 구성물이 특정 성분을 갖거나, 포함하거나 또는 포함시킨다고 기재된 경우, 또는 공정이 특정 공정 단계를 갖거나, 포함하거나 또는 포함시킨다고 기재된 경우, 이는 본 교시의 구성물이 또한 기재된 성분으로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되고, 본 교시의 공정이 또한 기재된 공정 단계로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는 것으로 고려된다.

[0018]

본원에서, 요소 또는 성분이 기재된 요소 또는 성분 에 포함되고 및/또는 이의 리스트에서 선택된다고 되어 있는 경우, 그 요소 또는 성분은 기재된 요소 또는 성분 중 임의의 하나일 수 있고, 기재된 요소 또는 성분 중 2 이상으로 구성된 군에서 선택될 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 본 명세서에서 명백하던 암시적이던 간에, 본 교시의 사상 및 범위에서 벗어나지 않는 한, 본 명세서에 기재된 조성물, 장치 또는 방법의 요소 및/또는 특징을 다양한 방식으로 조합할 수 있음을 이해해야 한다.

[0019]

용어 "포함하다", "포함한다", "포함하는", "갖는다", "갖고 있다" 또는 "갖고 있는"의 사용은 일반적으로 달리 명시하지 않은 한 제한이 없으며 한정되지 않는 것으로 이해해야 한다.

[0020]

본 명세서에서 단수의 사용은 달리 명시하지 않는 한 복수를 포함한다(그 역도 성립). 게다가, 용어 "약"이 정량적인 수치 앞에 사용될 경우, 본 교시는 달리 명시하지 않는 한, 특정의 정량적인 수치 자체도 포함한다. 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "약"은 공칭값의 ±10% 편차를 지칭한다.

[0021]

단계의 순서 또는 특정 행위를 수행하기 위한 순서는 본 교시가 실시 가능하다면 중요하지 않음을 이해해야 한

다. 또한, 2 이상의 단계 또는 행위를 동시에 수행할 수 있다.

- [0022] 본 명세서에서 사용된 바의 "할로" 또는 "할로겐"은 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도를 지칭한다.
- [0023] 본 명세서에서 사용된 바의 "알콕시"는 -O-알킬기를 지칭한다. 알콕시기의 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시(예, n-프로폭시 및 이소프로폭시), t-부톡시 기 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. -O-알킬기 내 알킬기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.
- [0024] 본 명세서에서 사용된 바의 "알킬티오"는 -S-알킬기를 지칭한다. 알킬티오기의 예는 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오(예, n-프로필티오 및 이소프로필티오), t-부틸티오 기 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. -S-알킬기 내 알킬기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.
- [0025] 본 명세서에서 사용된 바의 "옥소"는 이중 결합된 산소(즉, =O)를 지칭한다.
- [0026] 본 명세서에서 사용된 바의 "알킬"은 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 탄화수소 기를 지칭한다. 알킬기의 예는 메틸(Me), 에틸(Et), 프로필(예, n-프로필 및 이소프로필), 부틸(예, n-부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸), 펜틸기(예, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸) 등을 포함한다. 알킬기는 1 내지 30 개의 탄소 원자, 예컨대 1 내지 20 개의 탄소 원자를 포함할 수 있다(즉, C<sub>1-20</sub> 알킬기). 저급 알킬기는 통상적으로 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 저급 알킬기의 예는 메틸, 에틸, 프로필(예, n-프로필 및 이소프로필) 및 부틸 기(예, n-부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸)를 포함한다. 일부 구체예에서, 알킬기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.
- [0027] 본 명세서에서 사용된 바의 "할로알킬"은 1 이상의 할로겐 치환기를 갖는 알킬기를 지칭한다. 할로알킬기는 1 내지 30 개의 탄소 원자, 예컨대 1 내지 10 개의 탄소 원자를 가질 수 있다(즉, C<sub>1-10</sub> 할로알킬기). 할로알킬기의 예는 CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, CCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, C<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> 등을 포함한다. 퍼할로알킬기, 즉, 모든 수소 원자가 할로겐 원자로 치환된 알킬기(예, CF<sub>3</sub> 및 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)는 "할로알킬"의 정의에 포함된다. 예컨대, C<sub>1-20</sub> 할로알킬기는 화학식 -C<sub>a</sub>H<sub>2a+1-b</sub>X<sub>b</sub>(식 중, X는 각각의 경우에 F, Cl, Br 또는 I이고, a는 1 내지 20 범위의 정수이며, b는 1 내지 41 범위의 정수이며, 단, b는 2a+1을 초과하지 않음)를 가질 수 있다.
- [0028] 본 명세서에서 사용된 바의 "알케닐"은 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬기를 지칭한다. 다양한 구체예에서, 알케닐기는 2 내지 30 개의 탄소 원자, 예컨대 2 내지 10 개의 탄소 원자를 가질 수 있다(즉, C<sub>2-10</sub> 알케닐기). 알케닐기의 예는 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜틸, 헥세닐, 부타디에닐, 펜타디에닐, 헥사디에닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합은 (2-부텐에서와 같이) 내부에 또는 (1-부텐에서와 같이) 말단에 존재할 수 있다. 일부 구체예에서, 알케닐기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.
- [0029] 본 명세서에서 사용된 바의 "알킬닐"은 1 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬기를 지칭한다. 알킬닐기의 예는 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐 등을 포함한다. 1 이상의 탄소-탄소 삼중 결합은 (2-부틴에서와 같이) 내부에 또는 (1-부틴에서와 같이) 말단에 존재할 수 있다. 다양한 구체예에서, 알킬닐기는 2 내지 30 개의 탄소 원자, 예컨대, 2 내지 10 개의 탄소 원자를 가질 수 있다(즉, C<sub>2-10</sub> 알킬닐기). 일부 구체예에서, 알킬닐기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.
- [0030] 본 명세서에서 사용된 바의 "환식 모이어티"는 1 이상의(예컨대 1 내지 6 개)의 탄소환식 또는 복소환식 고리를 포함할 수 있다. 환식 모이어티는 각각 예컨대 3 내지 22 개의 고리 원자를 포함하는 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기일 수 있으며(즉, 포화 결합만을 포함할 수 있거나, 또는 방향성과 관계 없이 1 이상의 불포화 결합을 포함할 수 있음), 본 명세서에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다. 환식 모이어티가 "단환식 모이어티"인 구체예에서, "단환식 모이어티"는 3-14원 방향족 또는 비방향족의 탄소환식 또는 복소환식 고리를 포함할 수 있다. 단환식 모이어티는 예컨대 각각 본 명세서에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있는 페닐기 또는 5 또는 6 원 헤테로아릴기를 포함할 수 있다. 환식 모이어티가 "다환식 모이어티"인 구체예에서, "다환식 모이어티"는 서로 융합되거나(즉, 공통 결합을 공유함) 또는 스피로 원자 또는 1 이상의 가교 원자를 통해 서로 연결된 2 이상의 고리를 포함할 수 있다. 다환식 모이어티는 각각이 본 명세서에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있는 8-22원 방향족 또는 비방향족의 탄소환식 또는 복소환식 고리, 예컨대 C<sub>8-22</sub> 아릴기 또는 8-22원 헤테로아릴기를 포함할 수 있다.
- [0031] 본 명세서에서 사용된 바의 "시클로알킬"은 고리화 알킬, 알케닐 및 알킬닐 기를 비롯한 비방향족 탄소환 기를



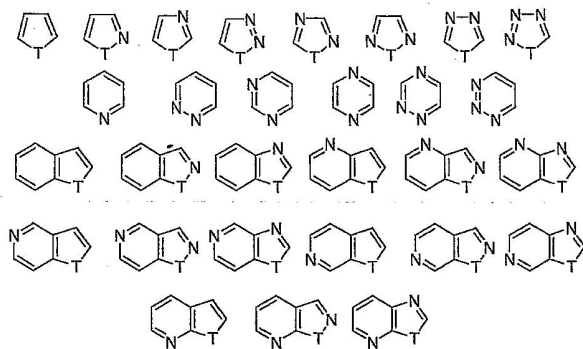
지칭한다. 다양한 구체예에서, 시클로알킬기는 3 내지 22 개의 탄소 원자, 예컨대 3 내지 14 개의 탄소 원자를 가질 수 있다(즉, C<sub>3-14</sub> 시클로알킬기). 시클로알킬기는 단환식(예, 시클로헥실) 또는 다환식(예, 융합, 가교 및/또는 스피로 고리계를 포함함)일 수 있는데, 여기서 탄소 원자는 고리계의 내부 또는 외부에 위치한다. 시클로알킬기의 임의의 적절한 고리 위치가 정의된 화학 구조에 공유 결합될 수 있다. 시클로알킬기의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로헥센, 시클로헥사디엔, 시클로헵타트리에닐, 노르보르닐, 노르피닐, 노르코아틸, 아다만틸, 아다만틸 및 스피로[4.5]데카닐 기 뿐 아니라, 이의 동족체, 이성체 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 일부 구체예에서, 시클로알킬기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0032] 본 명세서에서 사용된 바의 "헤테로 원자"는 탄소 또는 수소 이외의 임의의 원소의 원자를 지칭하며, 예컨대 질소, 산소, 규소, 황, 인 및 셀레늄을 포함한다.

[0033] 본 명세서에서 사용된 바의 "시클로헤테로알킬"은 O, S, Se, N, P 및 Si(예, O, S 및 N)에서 선택되는 1 이상의 고리 헤테로 원자를 포함하고 1 이상의 이중 또는 삼중 결합을 임의로 포함하는 비방향족 시클로알킬기를 지칭한다. 시클로헤테로알킬기는 3 내지 22 개의 고리 원자, 예컨대 3 내지 14 개의 고리 원자를 가질 수 있다(즉, 3-14원 시클로헤테로알킬기). 시클로헤테로알킬 고리 내 1 이상의 N, P, S 또는 Se 원자(예, N 또는 S)는 산화될 수 있다(예, 모르폴린 N-옥시드, 티오모르폴린 S-옥시드, 티오모르폴린 S,S-디옥시드). 일부 구체예에서, 시클로헤테로알킬기의 질소 또는 인 원자는 치환기, 예컨대 수소 원자, 알킬기, 또는 본 명세서에 기재된 바의 다른 치환기를 보유할 수 있다. 시클로헤테로알킬기는 또한 1 이상의 옥소기, 예컨대 옥소피페리딘, 옥소옥사졸리딘, 디옥소-(1H,3H)-피리미딘, 옥소-2(1H)-피리딘 등을 포함할 수 있다. 시클로헤테로알킬기의 예는 그 중에서도 모르폴리닐, 티오모르폴리닐, 피라닐, 이미다졸리디닐, 이미다졸리닐, 옥사졸리디닐, 피라졸리디닐, 피라졸리닐, 피롤리디닐, 피롤리닐, 테트라히드로푸라닐, 테트라히드로티오펜, 피페리디닐, 피페라지닐 등을 포함한다. 일부 구체예에서, 시클로헤테로알킬기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0034] 본 명세서에서 사용된 바의 "아릴"은 2 이상의 방향족 탄화수소 고리가 함께 융합되거나(즉, 결합을 공유함) 또는 1 이상의 방향족 단환식 탄화수소 고리가 1 이상의 시클로알킬 및/또는 시클로헤테로알킬 고리에 융합된 방향족 단환식 탄화수소 고리계 또는 다환식 고리계를 지칭한다. 아릴기는 이의 고리계에 다수의 융합 고리를 포함할 수 있는 6 내지 22 개의 고리 원자, 예컨대 6 내지 14 개의 고리 원자를 가질 수 있다(즉, C<sub>6-14</sub> 아릴기). 일부 구체예에서, 다환식 아릴기는 8 내지 22 개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 아릴기의 임의의 적절한 고리 위치가 정의된 화학 구조에 공유 결합될 수 있다. 방향족 탄소환 고리(들)만을 갖는 아릴기의 예는 페닐, 1-나프틸(이환식), 2-나프틸(이환식), 안트라세닐(삼환식), 페난트라세닐(삼환식) 등의 기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 1 이상의 방향족 탄소환식 고리가 1 이상의 시클로알킬 및/또는 시클로헤테로알킬 고리에 융합된 다환식 고리계의 예는 그 중에서도 시클로펜탄의 벤조 유도체(즉, 5,6-이환식 시클로알킬/방향족 고리계인 인다닐기), 시클로헥산의 벤조 유도체(즉, 6,6-이환식 시클로알킬/방향족 고리계인 테트라히드로나프틸기), 이미다졸린의 벤조 유도체(즉, 5,6-이환식 시클로헤테로알킬/방향족 고리계인 벤즈이미다졸리닐기) 및 피란의 벤조 유도체(즉, 6,6-이환식 시클로헤테로알킬/방향족 고리계인 크로메닐기)를 포함한다. 아릴기의 다른 예는 벤조디옥사닐, 벤조디옥솔닐, 크로마닐, 인돌리닐 기 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 일부 구체예에서, 아릴기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다. 일부 구체예에서, 아릴기는 1 이상의 할로젠 치환기를 가질 수 있으며, "할로아릴"기로 지칭될 수 있다. 퍼할로아릴기, 즉 모든 수소 원자가 할로젠 원자로 치환된 아릴기(예, -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)가 "할로아릴"의 정의에 포함된다. 특정 구체예에서, 아릴기는 다른 아릴기로 치환되며, 비아릴기로 지칭될 수 있다. 비아릴기내 아릴기 각각은 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0035] 본 명세서에서 사용된 바의 "헤테로아릴"은 O, N, S, Si 및 Se에서 선택되는 1 이상의 1 이상의 고리 헤테로 원자를 포함하는 방향족 단환식 고리계, 또는 고리계에 존재하는 고리 중 1 이상이 방향족이고 1 이상의 고리 헤테로 원자를 포함하는 방향족 다환식 고리계를 지칭한다. 다환식 헤테로아릴기는 함께 융합된 2 이상의 헤테로아릴 고리, 및 1 이상의 방향족 탄소환 고리, 비방향족 탄소환 고리 및/또는 비방향족 시클로헤테로알킬 고리에 융합된 단환식 헤테로아릴 고리를 포함한다. 헤테로아릴기는 총괄적으로 5 내지 22 개의 고리 원자를 가질 수 있고(예, 5-14원 헤테로아릴기), 1 내지 5 개의 고리 헤테로 원자를 포함할 수 있다. 헤테로아릴기는 안정한 구조를 생성하는 임의의 헤테로 원자 또는 탄소 원자에서 정의된 화학 구조에 부착될 수 있다. 일반적으로, 헤테로아릴 고리는 O-O, S-S 또는 S-O 결합을 포함하지 않는다. 그러나, 헤테로아릴기 내 1 이상의 N 또는 S 원자는 산화될 수 있다(예, 피리딘 N-옥시드, 티오펜 S-옥시드, 티오펜 S,S-디옥시드). 헤테로아릴기의 예는 예컨대 하기 도시된 5 또는 6 원 단환식 및 5 내지 6 원 이환식 고리계를 포함한다:



[0036]

[0037]

상기 화학식들에서, T는 O, S, NH, N-알킬, N-아릴, N-(아릴알킬)(예, N-벤질), SiH<sub>2</sub>, SiH-(알킬), Si(알킬)<sub>2</sub>, SiH-(아릴알킬), Si-(아릴알킬)<sub>2</sub> 또는 Si(알킬)(아릴알킬)이다. 헤테로아릴기의 예는 피롤일, 푸릴, 티에닐, 피리디닐, 피리다지닐, 피라지닐, 트리아졸일, 테트라졸일, 피라졸일, 이미다졸일, 이소티아졸일, 티아졸일, 티아디아졸일, 이속사졸일, 옥사졸일, 옥사디아졸일, 인돌일, 이소인돌일, 벤조푸릴, 벤조티에닐, 퀴놀일, 2-메틸퀴놀일, 이소퀴놀일, 퀴녹살일, 퀴나졸일, 벤조트리아졸일, 벤즈이미다졸일, 벤조티아졸일, 벤즈이소티아졸일, 벤즈이속사졸일, 벤즈옥사디아졸일, 벤즈옥사졸일, 신놀리닐, 1H-인다졸일, 2H-인다졸일, 인돌리지닐, 이소벤조푸릴, 나프티리디닐, 프탈라지닐, 프테리디닐, 푸리닐, 옥사졸로피리디닐, 티아졸로피리디닐, 이미다조피리디닐, 푸로피리디닐, 티에노피리디닐, 피리도피리미디닐, 피리도피라지닐, 피리도피리다지닐, 티에노티아졸일, 티엔옥사졸일, 티에노이미다졸일 등을 포함한다. 헤테로아릴기의 추가의 예는 4,5,6,7-테트라히드로인돌일, 테트라히드로퀴놀일, 벤조티에노피리디, 벤조푸로피리디 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 일부 구체예에서, 헤테로아릴기는 본 명세서에 기재된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0038]

본 교시의 화합물은 2개의 다른 모이어티와 공유 결합을 형성할 수 있는 연결 기로서 본 명세서에서 정의된 "2가 기"를 포함할 수 있다. 예컨대, 본 교시의 화합물은 예컨대 메틸렌기와 같은 2가 C<sub>1-20</sub> 알킬기를 포함할 수 있다.

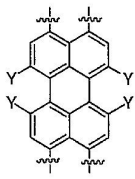
[0039]

본 명세서의 다양한 위치에서, 화합물의 치환기는 군 또는 범위로 개시된다. 설명이 이러한 군 및 범위의 멤버의 각각의 그리고 모든 개별적인 하위 조합을 포함함을 특정 의도한다. 예컨대 용어 "C<sub>1-6</sub> 알킬"은 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> 및 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 알킬을 개별적으로 개시함을 특정 의도한다. 다른 예로서, 0 내지 40 범위의 정수는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 및 40을 개별적으로 개시함을 특정 의도하고, 1 내지 20 범위의 정수는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 및 20을 개별적으로 개시함을 특정 의도한다. 추가의 예는 표현 "1 내지 5 개의 치환기로 임의로 치환된"이 0, 1, 2, 3, 4, 5, 0-5, 0-4, 0-3, 0-2, 0-1, 1-5, 1-4, 1-3, 1-2, 2-5, 2-4, 2-3, 3-5, 3-4 및 4-5 개의 치환기를 포함할 수 있는 화학적 기를 개별적으로 개시함을 특정 의도하는 것을 포함한다.

[0040]

본 명세서에 기재된 화합물은 비대칭 원자(키랄 중심으로도 지칭됨)를 포함할 수 있으며, 화합물 중 일부는 이에 따라 광학 이성체(거울상 이성체) 및 부분 입체 이성체(기하 이성체)를 생성시킬 수 있는 2 이상의 비대칭 원자 또는 중심을 포함할 수 있다. 본 교시는 이의 각각의 분할된 거울상 이성체적으로 또는 부분 입체 이성체적으로 순수한 이성체[예컨대 (+) 또는 (-) 입체 이성체]를 비롯한 이러한 광학 이성체 및 부분 입체 이성체 및 이의 라세미 혼합물 뿐 아니라, 거울상 이성체 및 부분 입체 이성체의 다른 혼합물을 포함한다. 일부 구체예에서, 광학 이성체는 예컨대 키랄 분리, 부분 입체 이성체 염 또는 에스테르 형성, 속도론적 분할, 효소 재분할 및 비대칭 합성을 비롯한 당업자에게 공지된 표준 절차에 의해 거울상 이성체가 풍부한 형태 또는 순수한 형태로 얻을 수 있다. 본 교시는 또한 알케닐 모이어티(예, 알켄 및 이민)를 포함하는 화합물의 시스 및 트랜스 이성체를 포함한다. 본 교시는 당업자에게 공지된 표준 분리 절차, 예컨대 컬럼 크로마토그래피, 박층 크로마토그래피, 모의 이동상 크로마토그래피 및 고성능 액상 크로마토그래피를 이용하여 얻을 수 있는 순수한 형태의 모든 가능한 위치 이성체 및 이의 혼합물을 포함한다. 예컨대, 본 교시의 페틸렌 화합물은 순수한 형태의 임의의 페틸렌 유도체 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있으며, 여기서 페틸렌 유도체는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8 개의 치환기로 치환될 수 있다. 특정하게는, 페틸렌 유도체는 하기 모이어티를 갖는 화합물을 포함할 수 있다:

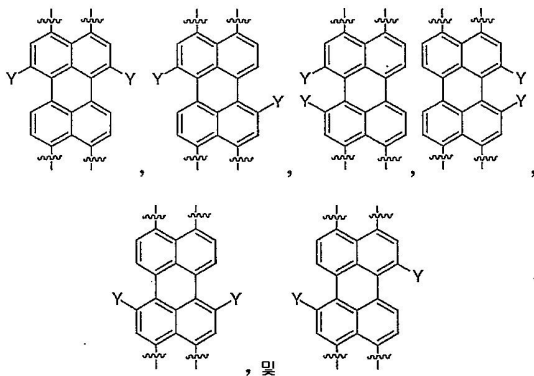




[0041]

[0042]

상기 화학식에서, Y는 각각의 경우에 H, 전자 끄는 기 또는 이탈기일 수 있으며; 여기서 전자 끄는 기 및 이탈기는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 다양한 구체예에서, Y기 중 2개는 H일 수 있고, 나머지 2개의 Y기는 독립적으로 전자 끄는 기 또는 이탈기일 수 있다. 따라서, Y기 중 2개가 H이고 나머지 2개가 독립적으로 전자 끄는 기 또는 이탈기인 구체예에서, 본 교시의 화합물은 하기 화학식을 갖는 위치 이성체를 가질 수 있다:



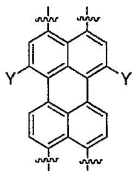
[0043]

[0044]

특정 구체예에서, 본 교시의 화합물은 하기 화학식 i 또는 ii를 갖는 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있는데, 하기 화학식에서 Y는 독립적으로 전자 끄는 기 또는 이탈기, 예컨대, 할로젠, 예컨대 Br 또는 CN 기일 수 있다:

[0045]

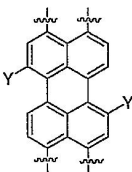
화학식 i



[0046]

[0047]

화학식 ii



[0048]

[0049]

특별한 구체예에서, Y는 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 또는 R<sup>6</sup>일 수 있으며, 여기서 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 또한, 하나의 위치 이성체에 대한 서술은 달리 명시하지 않는 한 임의의 다른 위치 이성체 및 임의의 위치 이성체 혼합물을 포함함이 특정 고려된다. 따라서, 화학식 i의 화합물의 사용은 화학식 ii의 화합물을 포함하고(그 역도 성립), 화학식 i 및 ii의 화합물의 혼합물도 포함한다.

[0050]

치환기의 모든 공통 부류를 반영하는 대부분의 통상적인 치환기의 전자 주기 또는 전자 끌기 특성이 측정, 정량 및 공개되어 있다. 전자 주기 및 전자 끌기 특성의 가장 통상적인 정량은 해멧(Hammett)  $\sigma$  값을 기준으로 한다. 수소는 해멧  $\sigma$  값이 0인 반면, 다른 치환기는 이의 전자 끌기 또는 전자 주기 특성에 직접 비례하여 양 또는 음으로 증가하는 해멧  $\sigma$  값을 갖는다. 음의 해멧  $\sigma$  값을 갖는 치환기가 전자를 주는 것으로 고려되고, 양의 해멧  $\sigma$  값을 갖는 치환기가 전자를 끄는 것으로 고려된다. 대다수의 통상적으로 경험하는 치환기에 대한 해멧

α 값을 열거하고 본 명세서에서 참고로 인용하는 문헌(Lange's Handbook of Chemistry, 12th ed., McGraw Hill, 1979, Table 3-12, pp. 3-134 to 3-138) 참조. 용어 "전자 받는 기"는 본 명세서에서 "전자 억셉터" 및 "전자 끄는 기"와 동의어로 사용될 수 있음을 이해해야 한다. 특히, "전자 끄는 기"("EWG") 또는 "전자 수용기" 또는 "전자 억셉터"는 분자 내 동일한 위치를 차지할 경우 수소 원자가 할 수 있는 것보다 더욱 자신에게 전자를 끌어들이는 작용기를 지칭한다. 전자 끄는 기의 예는 할로젠 또는 할라이드(예, F, Cl, Br, I), -NO<sub>2</sub>, -CN, -NC, -OH, -OR<sup>0</sup>, -SH, -SR<sup>0</sup>, -S(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, -NH<sub>2</sub>, -NHR<sup>0</sup>, -NR<sup>0</sup><sub>2</sub>, -N(R<sup>0</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>R<sup>0</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>0</sup>, -SO<sub>2</sub>NHR<sup>0</sup>, -SO<sub>2</sub>N(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>, -COOH, -COR<sup>0</sup>, -COOR<sup>0</sup>, -CONHR<sup>0</sup>, -CON(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>, C<sub>1-10</sub> 할로알킬기, C<sub>6-14</sub> 아릴기 및 5-14원 헤테로아릴기를 포함하지만, 이에 한정되지 않으며, 여기서 R<sup>0</sup>은 각각의 경우에 C<sub>1-10</sub> 알킬기, C<sub>2-10</sub> 알케닐기, C<sub>2-10</sub> 알키닐기, C<sub>1-10</sub> 할로알킬기, C<sub>1-10</sub> 알콕시기, C<sub>6-14</sub> 아릴기, C<sub>3-14</sub> 시클로알킬기, 3-14원 시클로헤테로알킬기 또는 5-14원 헤테로아릴기이다.

[0051] 본 명세서에서 사용된 바의 "이탈기"("LG")는 예컨대 치환 또는 제거 반응의 결과 안정한 화학종으로서 대체될 수 있는 하전 또는 비하전 원자(또는 원자의 군)를 지칭한다. 이탈기의 예는 할라이드(예, Cl, Br, I), 아지드(N<sub>3</sub>), 티오시아네이트(SCN), 니트로(NO<sub>2</sub>), 시아네이트(CN), 물(H<sub>2</sub>O), 암모니아(NH<sub>3</sub>) 및 설포네이트기(예, OSO<sub>2</sub>-R, 여기서 R은 각각 C<sub>1-10</sub> 알킬기 및 전자 끄는 기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 4 개의 기로 임의로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬기 또는 C<sub>6-14</sub> 아릴기일 수 있음), 예컨대 토실레이트(톨루엔설포네이트, OTs), 메실레이트(메탄설포네이트, OMs), 브로실레이트(p-브로모벤젠설포네이트, OBs), 노실레이트(4-니트로벤젠설포네이트, ON) 및 트리플레이트(트리플루오로메탄설포네이트, OTf)를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0052] 본 명세서에서 사용된 바의 "p형 반도체 재료" 또는 "p형 반도체"는 주요 전류 운반자로서 정공을 갖는 반도체 재료를 지칭한다. 일부 구체예에서, p형 반도체 재료가 기판에 증착될 경우, 이는 약 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/Vs를 초과하는 정공 이동도를 제공할 수 있다. 전계 효과 소자의 경우, p형 반도체는 또한 약 10을 초과하는 전류 온/오프 비를 나타낼 수 있다.

[0053] 본 명세서에서 사용된 바의 "n형 반도체 재료" 또는 "n형 반도체"는 주요 전류 운반자로서 전자를 갖는 반도체 재료를 지칭한다. 일부 구체예에서, n형 반도체 재료가 기판에 증착될 경우, 이는 약 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/Vs를 초과하는 정공 이동도를 제공할 수 있다. 전계 효과 소자의 경우, n형 반도체는 또한 약 10을 초과하는 전류 온/오프 비를 나타낼 수 있다.

[0054] 본 명세서에서 사용된 바의 "전계 이동도"는 전하 운반자, 예컨대 p형 반도체 재료의 경우에는 정공(또는 양 전하의 단위), 그리고 n형 반도체 재료의 경우에는 전자가 전계의 영향 하에서 재료를 통해 이동하는 속도의 척도를 지칭한다.

[0055] 본 명세서에서 사용된 바의 화합물은, 화합물이 장기간에 걸쳐 주위 조건, 예컨대 공기, 주위 온도 및 습도에 노출될 때 화합물의 운반자 이동도 또는 환원 전위가 이의 초기 측정치로 유지될 경우 "주위에 안정하다" 또는 "주위 조건에서 안정하다"고 고려될 수 있다. 예컨대, 화합물은 3 일, 5 일 또는 10 일의 기간에 걸쳐 주위 조건, 즉, 공기, 습도 및 온도에 노출된 후 이의 운반자 이동도 또는 환원 전위가 이의 초기 값에서 20% 초과하여 또는 10% 초과하여 변화하지 않을 경우 주위에 안정하다고 할 수 있다.

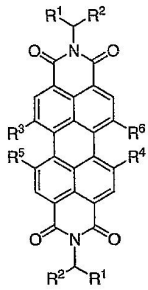
[0056] 본 명세서에서 사용된 바의 "용액 가공 가능"은 스핀 코팅, 인쇄(예, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 패드 인쇄, 그라비아 인쇄, 플렉소 인쇄, 오프셋 인쇄, 미세 접착 인쇄 및 석판 인쇄), 분무, 전자 분무 코팅, 드롭 캐스팅(drop-casting), 존 캐스팅(zone casting), 딥 코팅 및 블레이드 코팅을 비롯한 다양한 용액상 공정에서 사용될 수 있는 화합물, 재료 또는 조성물을 지칭한다.

[0057] 본원의 다양한 위치에서, 온도는 범위로 개시된다. 이는 설명이 이러한 범위 내의 더 좁은 온도 범위 뿐 아니라, 이러한 온도 범위를 포함하는 최대 및 최소 온도도 포함함을 특정 의도한다.

[0058] 명세서 전체에서, 구조를 화학적 명칭과 함께 제공할 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다. 명명법에 의문이 있을 경우, 구조가 우선시된다.

[0059] 일측면에서, 본 교시는 하기 화학식 I의 화합물을 갖는 화합물을 제공한다:

[0060] 화학식 I



[0061]

[0062] 상기 화학식에서,

[0063]  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각의 경우에 독립적으로 H,  $C_{1-30}$  알킬기,  $C_{2-30}$  알케닐기,  $C_{2-30}$  알키닐기,  $C_{1-30}$  할로알킬기 및 3-22원 환식 모이어티에서 선택되며, 여기서  $C_{1-30}$  알킬기,  $C_{2-30}$  알케닐기,  $C_{2-30}$  알키닐기,  $C_{1-30}$  할로알킬기 및 3-22원 환식 모이어티는 각각 할로젠, -CN, -NO<sub>2</sub>, -C(O)H, -C(O)OH, -CONH<sub>2</sub>, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CO( $C_{1-10}$  알킬), -C(O)OC<sub>1-10</sub> 알킬, -CONH( $C_{1-10}$  알킬), -CON( $C_{1-10}$  알킬)<sub>2</sub>, -S- $C_{1-10}$  알킬, -O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>( $C_{1-10}$  알킬), -NH( $C_{1-10}$  알킬), -N( $C_{1-10}$  알킬)<sub>2</sub>,  $C_{1-10}$  알킬기,  $C_{2-10}$  알케닐기,  $C_{2-10}$  알키닐기,  $C_{1-10}$  할로알킬기,  $C_{1-10}$  알콕시기,  $C_{6-14}$  아릴기,  $C_{3-14}$  시클로알킬기, 3-14원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 4 개의 기로 임의로 치환되며;

[0064]  $R^1$  중 1 이상 및  $R^2$  중 1 이상(둘 다 공통 탄소 원자에 부착됨)은 독립적으로, 각각 본 명세서에서 정의된 바와 같이 임의로 치환된  $C_{1-30}$  알킬기,  $C_{2-30}$  알케닐기,  $C_{2-30}$  알키닐기,  $C_{1-30}$  할로알킬기 및 3-22원 환식 모이어티에서 선택되며;

[0065]  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 은 독립적으로 H 또는 전자  $\Pi$ 는 기이고,;

[0066] 상기 n은 1, 2, 3 또는 4이다.

[0067] 일부 구체예에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각의 경우에 독립적으로, 각각 할로젠, -CN, -NO<sub>2</sub>, -C(O)H, -C(O)OH, -CONH<sub>2</sub>, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CO( $C_{1-10}$  알킬), -C(O)OC<sub>1-10</sub> 알킬, -CONH( $C_{1-10}$  알킬), -CON( $C_{1-10}$  알킬)<sub>2</sub>, -S- $C_{1-10}$  알킬, -O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>( $C_{1-10}$  알킬), -NH( $C_{1-10}$  알킬), -N( $C_{1-10}$  알킬)<sub>2</sub>,  $C_{1-10}$  알킬기,  $C_{2-10}$  알케닐기,  $C_{2-10}$  알키닐기,  $C_{1-10}$  할로알킬기,  $C_{1-10}$  알콕시기,  $C_{6-14}$  아릴기,  $C_{3-14}$  시클로알킬기, 3-14원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 4 개의 기로 임의로 치환된  $C_{1-30}$  알킬기,  $C_{2-30}$  알케닐기,  $C_{2-30}$  알키닐기,  $C_{1-30}$  할로알킬기 및 3-22원 환식 모이어티에서 선택될 수 있으며, 상기 n은 본 명세서에 기재된 바와 같다. 3-22원 환식 모이어티는 각각 본 명세서에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있는  $C_{6-22}$  아릴기, 5-22원 헤테로아릴기,  $C_{3-22}$  시클로알킬기 및 3-22원 시클로헤테로알킬기에서 선택될 수 있다.

[0068] 특정 구체예에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각의 경우에 독립적으로, 각각 할로젠, -CN, -NO<sub>2</sub>, -C(O)H, -C(O)OH, -CONH<sub>2</sub>, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CO( $C_{1-10}$  알킬), -C(O)OC<sub>1-10</sub> 알킬, -CONH( $C_{1-10}$  알킬), -CON( $C_{1-10}$  알킬)<sub>2</sub>, -S- $C_{1-10}$  알킬, -O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>( $C_{1-10}$  알킬), -NH( $C_{1-10}$  알킬), -N( $C_{1-10}$  알킬)<sub>2</sub>,  $C_{1-10}$  알킬기,  $C_{2-10}$  알케닐기,  $C_{2-10}$  알키닐기,  $C_{1-10}$  할로알킬기,  $C_{1-10}$  알콕시기,  $C_{6-14}$  아릴기,  $C_{3-14}$  시클로알킬기, 3-14원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 4 개의 기로 임의로 치환된  $C_{1-12}$  알킬기,  $C_{1-12}$  할로알킬기 및 3-14원 단환식 모이어티에서 선택될 수 있으며, 상기 n은 1, 2 또는 3이다. 특별한 구체예에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각의 경우에 독립적으로, 할로젠,  $C_{1-6}$  알킬기 및  $C_{1-6}$  할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 4 개의 기로 임의로 치환된  $C_{1-12}$  알킬기,  $C_{1-12}$  할로알킬기 및 페닐기에서 선택될 수 있다. 예컨대,  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각의 경우에 1 내지 4 개의 할로

기 또는  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-C_4H_9$ ,  $-C_5H_{11}$ ,  $-C_6H_{13}$  및  $C_{1-6}$  알킬기로 임의로 치환된 페닐기에서 선택될 수 있다.

[0069]

다양한 구체예에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 비대칭일 수 있다(즉,  $R^1$  및  $R^2$  양쪽이 부착된 탄소 원자가 키랄 중심일 수 있음). 예컨대,  $R^1$  및  $R^2$ 는 길이, 화학 기의 유형 또는 치환 패턴에 있어 상이할 수 있다. 일부 구체예에서,  $R^1$ 은 각각의 경우에 할로젠,  $C_{1-6}$  알킬기 및  $C_{1-6}$  할로알킬기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 4 개의 기로 임의로 치환된  $C_{1-12}$  알킬기,  $C_{1-12}$  할로알킬기 및 페닐기에서 선택될 수 있고;  $R^2$ 는 각각의 경우에  $R^1$ 과 상이할 수 있으며,  $C_{1-6}$  알킬기 또는  $C_{1-6}$  할로알킬기일 수 있다. 예컨대,  $R^1$ 은 각각의 경우에 1 내지 4 개의 할로 기 또는  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-C_4H_9$ ,  $-C_5H_{11}$ ,  $-C_6H_{13}$  및  $C_{1-6}$  알킬기로 임의로 치환된 페닐기에서 선택될 수 있고;  $R^2$ 는 각각의 경우에  $R^1$ 과 상이할 수 있으며,  $-CH_3$ ,  $-CF_3$  및  $-C_2H_5$ 에서 선택될 수 있다.

[0070]

다양한 구체예에서,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$  중 1 이상은 전자 끄는 기일 수 있다. 일부 구체예에서,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 은 독립적으로 H, 할로젠,  $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-CF_3$ ,  $-OCF_3$ ,  $-CO_2(C_{1-10}$  알킬),  $-CONH(C_{1-10}$  알킬),  $-CON(C_{1-10}$  알킬) $_2$ ,  $-SO_2(C_{1-10}$  알킬),  $-SO_3(C_{1-10}$  알킬),  $-SO_2NH(C_{1-10}$  알킬) 및  $-SO_2N(C_{1-10}$  알킬) $_2$ 에서 선택될 수 있다. 예컨대,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$  각각은 H, 할로젠,  $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-CF_3$  또는  $-OCF_3$ 일 수 있다.

[0071]

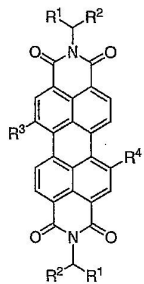
특정 구체예에서,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$  중 1 이상은 Br 또는  $-CN$ 일 수 있다. 예컨대,  $R^3$ 은 H, F, Cl, Br, I 또는  $-CN$ 일 수 있고;  $R^4$ 는 H, F, Cl, Br, I 또는  $-CN$ 일 수 있으며;  $R^5$ 는 H, F, Cl, Br, I 또는  $-CN$ 일 수 있고;  $R^6$ 은 H, F, Cl, Br, I 또는  $-CN$ 일 수 있다. 특별한 구체예에서,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$  각각은 Br 또는  $-CN$ 일 수 있다. 예컨대,  $R^3$  및  $R^4$  각각은 Br 또는  $-CN$ 일 수 있으며;  $R^5$  및  $R^6$  각각은 H일 수 있다. 다른 구체예에서,  $R^3$  및  $R^6$  각각은 Br 또는  $-CN$ 일 수 있고;  $R^4$  및  $R^5$  각각은 H일 수 있다.

[0072]

다양한 구체예에서, 본 교시의 화합물은 하기 화학식 Ia 또는 Ib를 가질 수 있다:

[0073]

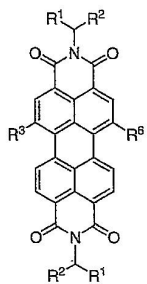
화학식 Ia



[0074]

[0075]

화학식 Ib



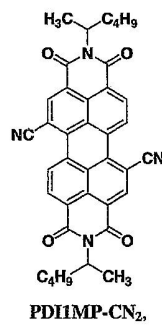
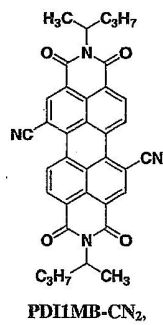
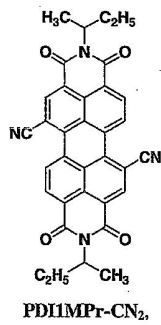
[0076]

[0077]

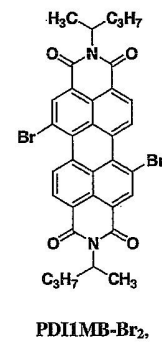
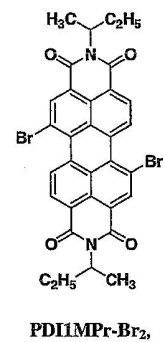
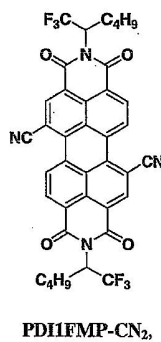
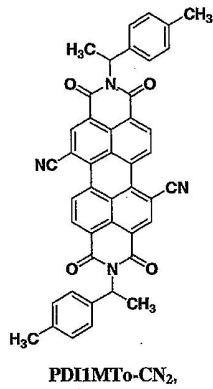
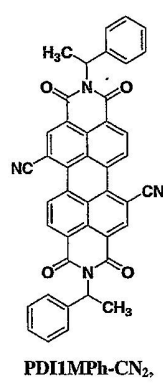
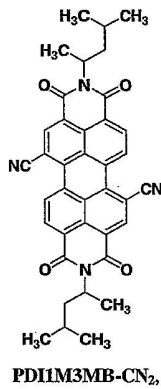
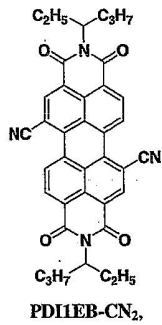
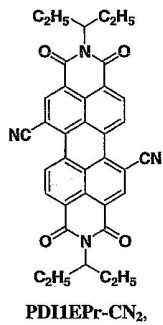
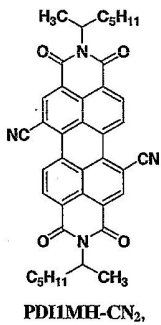
상기 화학식들에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^6$ 은 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0078]

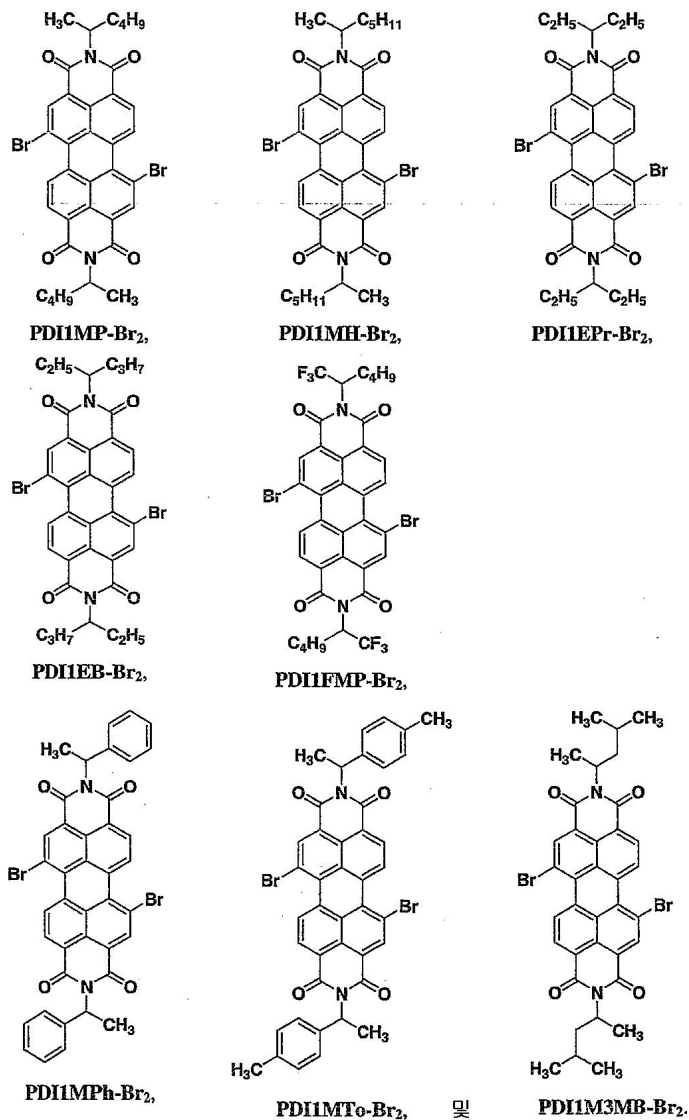
본 교시의 화합물은 하기 화합물을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다:



[0079]

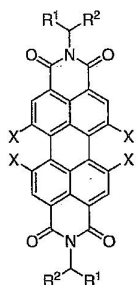


[0080]



다른 측면에서, 본 교시는 본 명세서에 개시된 바의 화합물의 제조 방법을 제공한다. 다양한 구체예에서, 상기 방법은 하기 화학식 II의 화합물을 시안화물과 반응시키는 것을 포함할 수 있다:

화학식 II



상기 화학식에서,

$R^1$  및  $R^2$ 는 각각의 경우에 독립적으로 H,  $C_{1-30}$  알킬기,  $C_{2-30}$  알케닐기,  $C_{2-30}$  알키닐기,  $C_{1-30}$  할로알킬기 및 3-22원 환식 모이어티에서 선택되며, 여기서  $C_{1-30}$  알킬기,  $C_{2-30}$  알케닐기,  $C_{2-30}$  알키닐기,  $C_{1-30}$  할로알킬기 및 3-22



원 환식 모이어티는 각각 할로젠,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CO}(\text{C}_{1-10} \text{ 알킬})$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_{1-10} \text{ 알킬}$ ,  $-\text{CONH}(\text{C}_{1-10} \text{ 알킬})$ ,  $-\text{CON}(\text{C}_{1-10} \text{ 알킬})_2$ ,  $-\text{S}-\text{C}_{1-10} \text{ 알킬}$ ,  $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{C}_{1-10} \text{ 알킬})$ ,  $-\text{NH}(\text{C}_{1-10} \text{ 알킬})$ ,  $-\text{N}(\text{C}_{1-10} \text{ 알킬})_2$ ,  $\text{C}_{1-10} \text{ 알킬기}$ ,  $\text{C}_{2-10} \text{ 알케닐기}$ ,  $\text{C}_{2-10} \text{ 알키닐기}$ ,  $\text{C}_{1-10} \text{ 할로알킬기}$ ,  $\text{C}_{1-10} \text{ 알콕시기}$ ,  $\text{C}_{6-14} \text{ 아릴기}$ ,  $\text{C}_{3-14} \text{ 시클로알킬기}$ , 3-14원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기에서 독립적으로 선택되는 1 내지 4 개의 기로 임의로 치환되며;

[0087] X는 각각의 경우에 H 또는 이탈기이며;

[0088] 상기 n은 1, 2, 3 또는 4이다.

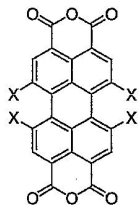
[0089] 다양한 구체예에서, 양쪽 다 공통 탄소 원자에 부착된  $\text{R}^1$  중 1 이상 및  $\text{R}^2$  중 1 이상은 독립적으로, 각각 독립적으로 할로젠,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CO}(\text{C}_{1-10} \text{ 알킬})$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_{1-10} \text{ 알킬}$ ,  $-\text{CONH}(\text{C}_{1-10} \text{ 알킬})$ ,  $-\text{CON}(\text{C}_{1-10} \text{ 알킬})_2$ ,  $-\text{S}-\text{C}_{1-10} \text{ 알킬}$ ,  $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{C}_{1-10} \text{ 알킬})$ ,  $-\text{NH}(\text{C}_{1-10} \text{ 알킬})$ ,  $-\text{N}(\text{C}_{1-10} \text{ 알킬})_2$ ,  $\text{C}_{1-10} \text{ 알킬기}$ ,  $\text{C}_{2-10} \text{ 알케닐기}$ ,  $\text{C}_{2-10} \text{ 알키닐기}$ ,  $\text{C}_{1-10} \text{ 할로알킬기}$ ,  $\text{C}_{1-10} \text{ 알콕시기}$ ,  $\text{C}_{6-14} \text{ 아릴기}$ ,  $\text{C}_{3-14} \text{ 시클로알킬기}$ , 3-14원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기에서 선택되는 1 내지 4 개의 기로 임의로 치환될 수 있는  $\text{C}_{1-30} \text{ 알킬기}$ ,  $\text{C}_{2-30} \text{ 알케닐기}$ ,  $\text{C}_{2-30} \text{ 알키닐기}$ ,  $\text{C}_{1-30} \text{ 할로알킬기}$  및 3-22원 환식 모이어티에서 선택될 수 있다.

[0090] 일부 구체예에서, 시안화물은  $\text{LiCN}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{CuCN}$ ,  $\text{AgCN}$  또는 트리메틸실릴 시안화물( $\text{TMSCN}$ )일 수 있다. 특정 구체예에서, 시안화물은  $\text{CuCN}$  또는  $\text{AgCN}$ 일 수 있다. 특별한 구체예에서, 시안화물은  $\text{CuCN}$ 일 수 있다.

[0091] 일부 구체예에서, 반응은 실온, 예컨대 약 20 내지 약  $30^\circ\text{C}$ 에서 수행할 수 있다. 일부 구체예에서, 반응은 실온과 상이한 온도에서 수행할 수 있다. 예컨대, 온도는 실온보다 낮거나 높을 수 있다. 특정 구체예에서, 반응은 고온, 즉 실온보다 높은 온도에서 수행할 수 있다. 예컨대, 고온은 약 50 내지 약  $300^\circ\text{C}$ 일 수 있다. 특별한 구체예에서, 고온은 약 50 내지 약  $180^\circ\text{C}$ , 예컨대 약 70 내지 약  $150^\circ\text{C}$ (예, 약 70 내지 약  $150^\circ\text{C}$ )일 수 있다.

[0092] 다양한 구체예에서, 화학식 II의 화합물은 비양성자성 용매 중에서 하기 화학식 III의 화합물을 아민과 반응시켜 제조할 수 있다:

[0093] 화학식 III



[0094] 상기 화학식에서, X는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0095]

[0096] 다양한 구체예에서, 아민은 하기 화학식을 가질 수 있다:



[0097]

[0098] 상기 화학식에서,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 본 명세서에서 정의된 바와 같을 수 있다. 일부 구체예에서, 아민은 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민 및 옥틸아민에서 선택될 수 있다. 아민의 예는 sec-부틸아민, 1-메틸부틸아민, 1-메틸펜틸아민, 1-메틸헥실아민, 1-에틸프로필아민, 1-에틸부틸아민 및 1,3-디메틸부틸아민을 포함한다.

[0099] 다양한 구체예에서, 비양성자성 용매는 에테르를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 비양성자성 용매는  $(\text{C}_{1-6} \text{ 알킬})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{C}_{1-6} \text{ 알킬})$ (식 중, m은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6일 수 있음)을 포함할 수 있다. 특별한 구체예에서, 비양성자성 용매는 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 포함하는 용매 또는 용매 혼합물일 수 있다. 예컨대, 비양성자성 용매는 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르일 수 있다.

[0100] 다양한 구체예에서, 반응은 실온에서 수행할 수 있다. 다양한 구체예에서, 반응은 실온과 상이한 온도에서 수행

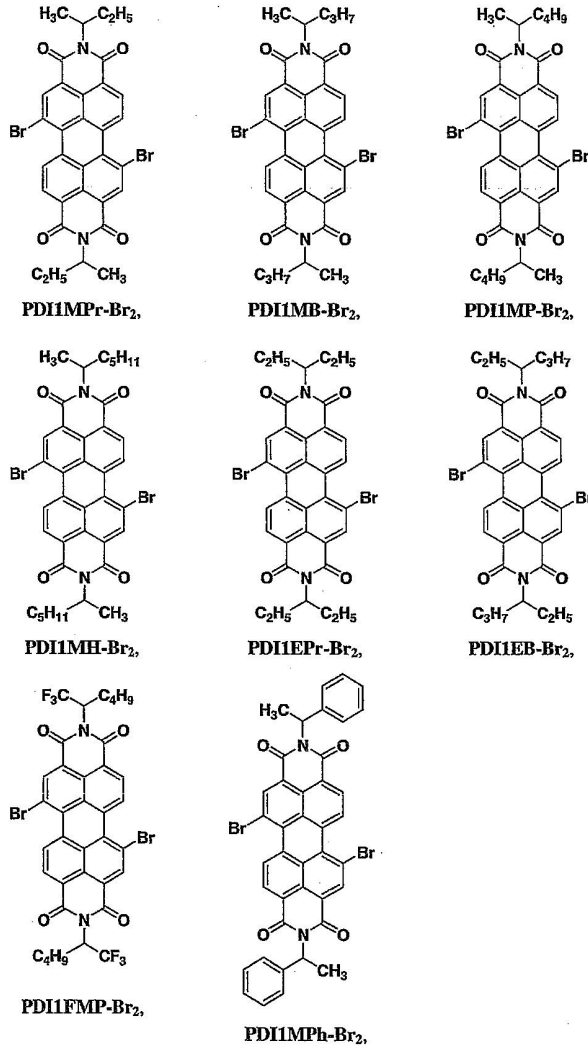
할 수 있다. 예컨대, 온도는 실온보다 낮거나 높을 수 있다. 특정 구체에에서, 반응은 고온, 즉 실온보다 높은 온도에서 수행할 수 있다. 예컨대 고온은 약 50 내지 약 300℃일 수 있다. 특별한 구체에에서, 고온은 약 50 내지 약 200℃, 예컨대 약 70 내지 약 180℃(예, 약 165℃)일 수 있다.

[0101]

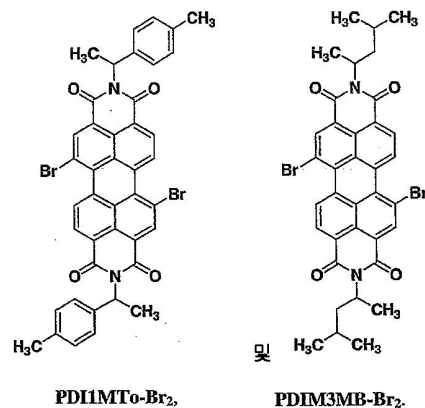
다양한 구체에에서, X는 각각의 경우에 H 또는 할로겐일 수 있다. 예컨대, X는 각각의 경우에 H, F, Cl, Br 또는 I일 수 있다. 특정 구체에에서, X는 각각의 경우에 H 또는 Br일 수 있다.

[0102]

화학식 II의 화합물은 하기 화합물을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다:



[0103]



[0104]

[0105]

본 교시의 화합물은 당업자에게 공지된 표준 합성 방법 및 절차를 이용하여 문헌에 공지된 상업적으로 구입 가능한 출발 물질, 화합물 또는 용이하게 제조된 중간체로부터 하기 반응식 1에 개략 설명한 절차에 따라 제조할 수 있다. 유기 분자의 제조를 위한 표준 합성 방법 및 절차, 및 작용기 변환 및 조작은 관련 과학 서적으로부터 또는 당업계 표준 문헌으로부터 용이하게 얻을 수 있다. 통상적인 또는 바람직한 공정 조건(즉, 반응 온도, 시간, 반응물의 몰 비, 용매, 압력 등)이 제공된 경우, 달리 기재하지 않는 한 다른 공정 조건도 이용 가능함을 이해할 것이다. 최적 반응 조건은 사용되는 특정 반응물 또는 용매에 따라 달라질 수 있지만, 이러한 조건은 일상적인 최적 절차에 의해 당업자가 결정할 수 있다. 본 명세서에 기재된 화합물의 형성을 최적화할 목적으로 합성 단계의 성질 및 순서를 변경할 수 있음을 유기 합성 분야의 당업자는 인지할 것이다.

[0106]

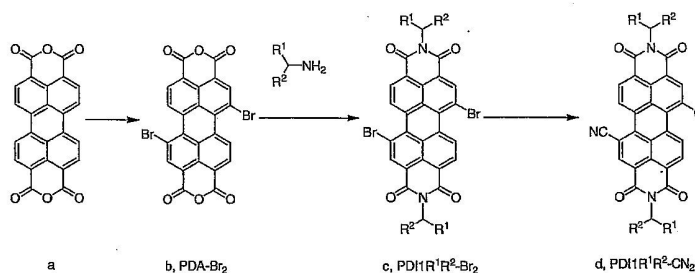
본 명세서에 기재된 공정은 당업계에 공지된 임의의 적절한 방법에 따라 모니터링할 수 있다. 예컨대, 생성물 형성은 분광 수단, 예컨대 핵 자기 공명 분광법(NMR, 예컨대  $^1\text{H}$  또는  $^{13}\text{C}$ ), 적외선 분광법(IR), 분광 광도법(예, UV-가시광선), 질량 분광법(MS)에 의해, 또는 크로마토그래피, 예컨대 고압 액체 크로마토그래피(HPLC), 가스 크로마토그래피(GC), 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 또는 박층 크로마토그래피(TLC)에 의해 모니터링할 수 있다.

[0107]

본 명세서에 기재된 반응 또는 공정은 유기 합성 분야의 당업자가 용이하게 선택할 수 있는 적절한 용매 중에서 실시할 수 있다. 적절한 용매는 통상적으로 반응이 실시되는 온도, 즉 용매의 어는 온도 내지 용매의 비등 온도 범위일 수 있는 온도에서 반응물, 중간체 및/또는 생성물과 실질적으로 반응성이 없다. 제공된 반응은 한 가지 용매 또는 1 이상의 용매의 혼합물 중에서 실시할 수 있다. 특정 반응 단계에 따라, 특정 반응 단계에 적절한 용매를 선택할 수 있다.

[0108]

#### 반응식 1



[0109]

[0110]

상기 반응식 1에 도시된 바와 같이, 페틸렌-3,4:9,10-테트라카르복실산 이무수물 a를 1,7-위치에서 브롬화시켜 PDA-Br<sub>2</sub>, b를 얻을 수 있고, 이를 1차 아민과 반응시켜 비스(디카르복스이미드), c를 얻을 수 있다. c의 브로모기를 시아노기로 치환하여 디시아노 치환 비스(디카르복스이미드), d가 생성될 수 있다. 반응식 1에는 도시하지 않았지만, a의 브롬화로 또한 b의 위치 이성체, 예컨대, 1,6-디브로모-페틸렌-3,4:9,10-테트라카르복실산 이무수물이 생성되고, 추후 d의 위치 이성체, 예컨대, 1,6-디시아노 비스(디카르복스이미드)가 생성될 수 있다.

[0111]

화학식 I의 화합물을 사용하여 나중에 다양한 제조 물품, 구조물 및 소자의 제작에 사용할 수 있는 반도체 재료(예, 조성물 및 복합체)를 제조할 수 있다. 일부 구체예에서, 1 이상의 본 교시의 화합물을 혼합한 반도체 재료는 n형 반도체 활성을 나타낼 수 있다.

[0112]

본 명세서에 개시된 화합물의 특정 구체예는 공통 용매에 가용성일 수 있기 때문에, 본 교시는 전기 소자, 예컨대 박막 반도체, 전계 효과 소자, 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 광전지, 광 검출기, 캐퍼시터 및 센서의 제작에서 가공 이점을 제공할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바의 화합물은 1 mg 이상의 화합물이 1 ml의 용매에 용해될 수 있는 경우 가용성인 것으로 고려될 수 있다. 공통 유기 용매의 예는 석유 에테르; 아세토니트릴; 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 메시틸렌; 케톤, 예컨대 아세톤 및 메틸 에틸 케톤; 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란, 디옥산, 비스(2-메톡시에틸) 에테르, 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르 및 t-부틸 메틸 에테르; 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 부탄올 및 이소프로필 알콜; 지방족 탄화수소, 예컨대 헥산; 아세테이트, 예컨대 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 이소프로필 아세테이트 및 부틸 아세테이트; 아마이드, 예컨대 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드; 설폭시드, 예컨대 디메틸설폭시드; 할로젠화 지방족 및 방향족 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄, 클로로포름, 염화메틸렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 및 트리클로로벤젠; 및 환식 용매, 예컨대 시클로펜타논, 시클로헥사논 및 2-메틸피롤리돈을 포함한다. 공통 무기 용매의 예는 물 및 이온성 액체를 포함한다.

- [0113] 따라서, 본 교시는 액상 매질, 예컨대 유기 용매, 무기 용매 또는 이의 혼합물(예, 유기 용매, 무기 용매, 또는 유기 및 무기 용매의 혼합물)에 용해 또는 분산된, 본 명세서에 개시된 1 이상의 화합물을 포함하는 조성물을 추가로 제공한다. 일부 구체예에서, 조성물은 세제, 분산제, 결합제, 상용화제, 경화제, 개시제, 보습제, 소포제, 습윤제, pH 변경제, 살충제 및 정균제에서 독립적으로 선택되는 1 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예컨대, 계면 활성제 및/또는 다른 중합체(예, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리-알파-메틸스티렌, 폴리이소부텐, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트 등)가 분산제, 결합제, 상용화제 및/또는 소포제로서 포함될 수 있다. 일부 구체예에서, 이러한 조성물은 본 명세서에 개시된 1 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 예컨대 2 이상의 상이한 본 교시의 화합물을 유기 용매에 용해시켜 증착용 조성물을 제조할 수 있다. 특정 구체예에서, 조성물은 2 이상의 위치 이성체, 예컨대, 화학식 Ia 및 Ib의 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에 기재된 소자는 또한 1 이상의 본 교시의 화합물, 예컨대 본 명세서에 기재된 바의 2 이상의 위치 이성체를 포함할 수 있음을 이해해야 한다. 특별한 구체예에서, 조성물은 화학식 Ia 및 Ib를 갖는 2 이상의 위치 이성체를 포함할 수 있다.
- [0114] 다양한 용액 가공 기술을 비롯한 다양한 증착 기술이 유기 전자 제품의 제조에 이용되어 왔다. 예컨대 대부분의 인쇄 전자 제품 기술은 주로 잉크젯 인쇄에 초점을 맞추고 있는데, 주로 이것은 이 기술이 다층 겹침 및 특징부 위치를 더 많이 제어하기 때문이다. 잉크젯 인쇄는 (접촉 인쇄 기술에 비해) 예비 형성 마스터를 필요로 하지 않을 뿐 아니라 잉크 배출을 디지털 제어하여 드롭 온 디맨드(drop-on-demand) 인쇄를 제공한다는 이점을 갖는 비접촉 공정이다. 미세 분배는 다른 비접촉 인쇄 방법이다. 그러나, 접촉 인쇄 기술은 매우 신속한 롤투롤(roll-to-roll) 가공에 매우 적합하다는 주요한 이점을 갖는다. 예시적인 접촉 인쇄 기술은 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 석판 인쇄, 패드 인쇄 및 미세 접촉 인쇄를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 본 명세서에서 사용된 바의 "인쇄"는 비접촉 공정, 예컨대 잉크젯 인쇄, 미세 분배 등, 및 접촉 공정, 예컨대 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 석판 인쇄, 패드 인쇄, 미세 접촉 인쇄 등을 포함한다. 다른 용액 가공 기술은 예컨대 스핀 코팅, 드롭 캐스팅, 존 캐스팅, 딥 코팅, 블레이드 코팅 또는 분무를 포함한다. 또한, 증착 단계는 진공 증착에 의해 실시할 수 있다.
- [0115] 따라서, 본 교시는 반도체 재료의 제조 방법을 추가로 제공한다. 상기 방법은 액상 매질, 예컨대 용매 또는 용매의 혼합물에 용해 또는 분산된 본 명세서에 개시된 1 이상의 화합물을 포함하는 조성물을 제조하는 단계, 및 기판에 조성물을 증착시켜 본 명세서에 개시된 1 이상의 화합물을 포함하는 반도체 재료(예, 박막 반도체)를 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 다양한 구체예에서, 액상 매질은 유기 용매, 무기 용매, 예컨대 물 또는 이의 조합일 수 있다. 일부 구체예에서, 조성물은 점도 조절제, 세제, 분산제, 결합제, 상용화제, 경화제, 개시제, 보습제, 소포제, 습윤제, pH 변경제, 살충제 및 정균제에서 독립적으로 선택되는 1 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예컨대, 계면 활성제 및/또는 중합체(예, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리-알파-메틸스티렌, 폴리이소부텐, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트 등)가 분산제, 결합제, 상용화제 및/또는 소포제로서 포함될 수 있다. 일부 구체예에서, 증착 단계는 잉크젯 인쇄 및 다양한 접촉 인쇄 기술(예, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 패드 인쇄, 석판 인쇄, 플렉소 인쇄 및 미세 접촉 인쇄)을 비롯한 인쇄에 의해 실시할 수 있다. 다른 구체예에서, 증착 단계는 스핀 코팅, 드롭 캐스팅, 존 캐스팅, 딥 코팅, 블레이드 코팅 또는 분무에 의해 실시할 수 있다.
- [0116] 본 명세서에 개시된 화합물 및 반도체 재료를 이용하는 전자 소자, 예컨대 광학 소자 및 광전자 소자, 전계 효과 트랜지스터(예, 박막 트랜지스터), 광전지, 유기 발광 다이오드(OLED), 상보형 산화금속 반도체(CMOS), 상보형 인버터, D 플립 플롭, 정류기 및 링 발진기를 비롯한 다양한 제조 물품 뿐 아니라, 이의 제조 방법도 본 교시의 범위에 포함된다.
- [0117] 따라서, 본 교시는 제조 물품, 예컨대 본 교시의 반도체 재료를 포함하는 복합체를 포함하는 본 명세서에 기재된 다양한 소자, 기판 성분 및/또는 유전체 성분을 제공한다. 기판 성분은 도핑된 규소, 인듐 주석 산화물(ITO), ITO 코팅 유리, ITO 코팅 폴리이미드 또는 다른 플라스틱, 알루미늄 또는 다른 금속 단독 또는 중합체 또는 다른 기판에 코팅된 금속, 도핑된 폴리티오오펜 또는 다른 중합체 등을 비롯한 재료에서 선택될 수 있다. 유전체 성분은 무기 유전체 재료, 예컨대 다양한 산화물(예,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ), 유기 유전체 재료, 예컨대 다양한 중합체 재료(예, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리할로에틸렌, 폴리아크릴레이트), 자가 조립 초격자/자가 조립 나노 유전체(SAS/SND) 재료{예컨대 본 명세서에서 전체 개시 내용을 참고로 인용하는 문헌[Yoon, M-H. et al., PNAS, 102 (13): 4678-4682 (2005)]에 기재된 것} 및 혼성 유기/무기 유전체 재료(예컨대 본 명세서에서 전체 개시 내용을 참고로 인용하는 미국 특허 출원 제11/642,504에 기재된 것)로부터 제조할 수 있다. 일부 구체예에서, 유전체 성분은 본 명세서에서 각각의 전체 개시 내용을 참고로 인용하는 미국 특허 출원 제11/315,076호, 제60/816,952호 및 제60/861,308호에 기재된 가교 중합체 블렌드를 포함할 수 있다. 복합

체는 또한 1 이상의 전기 접촉부를 포함할 수 있다. 소스, 드레인 및 게이트 전극에 적절한 재료는 금속(예, Au, Al, Ni, Cu), 투명 전도 산화물(예, ITO, IZO, ZITO, GZO, GIO, GITO) 및 전도성 중합체[예, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리(스티렌설포네이트)(PEDOT:PSS), 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤(PPy)]을 포함한다. 본 명세서에 기재된 복합체 중 1 이상을 다양한 유기 전자 소자, 광학 소자 및 광전자 소자, 예컨대 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 상세하게는 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET) 뿐 아니라, 센서, 커패시터, 단극 회로, 상보형 회로(예, 인버터 회로 등)에 혼입할 수 있다.

[0118] 따라서, 본 교시의 측면은 본 교시의 반도체 재료를 혼입한 유기 전계 효과 트랜지스터의 제작 방법에 관한 것이다. 본 교시의 반도체 재료는 상부 게이트 상부 접촉부 커패시터 구조물, 상부 게이트 하부 접촉부 커패시터 구조물, 하부 게이트 상부 접촉부 커패시터 구조물 및 하부 게이트 하부 접촉부 커패시터 구조물을 비롯한 다양한 유형의 유기 전계 효과 트랜지스터의 제작에 사용할 수 있다. 도 6은 4 가지 통상적인 유형의 OFET 구조물: 상부 접촉부 하부 게이트 구조물(좌상측), 하부 접촉부 하부 게이트 구조물(우상측), 하부 접촉부 상부 게이트 구조물(좌하측) 및 상부 접촉부 상부 게이트 구조물(우하측)을 도시한다. 도 6에 도시된 바와 같이, OFET는 유전체 층(예컨대 8, 8', 8" 및 8'''로서 도시됨), 반도체 층(예컨대 6, 6', 6" 및 6'''로서 도시됨), 게이트 접촉부(예컨대 10, 10', 10" 및 10'''로서 도시됨), 기판(예컨대 12, 12', 12" 및 12'''로서 도시됨), 및 소스 및 드레인 접촉부(예컨대 2, 2', 2", 2''' , 4, 4', 4" 및 4'''로서 도시됨)를 포함할 수 있다.

[0119] 특정 구체예에서, OTFT 소자는 상부 접촉부 기하 구조로 유전체로서  $\text{SiO}_2$ 를 사용하여, 도핑된 실리콘 기판 상에 본 발명의 화합물을 사용하여 제작할 수 있다. 특별한 구체예에서, 적어도 본 교시의 화합물을 혼입한 활성 반도체 층을 실온 또는 고온에서 진공 증착에 의해 증착시킬 수 있다. 다른 구체예에서, 적어도 본 교시의 화합물을 혼입한 활성 반도체 층은 용액을 기초로 하는 공정, 예컨대 스핀 코팅 또는 젯 인쇄에 의해 도포할 수 있다. 상부 접촉부 소자를 위해, 섀도우 마스크를 사용하여 막의 상부에 금속 접촉부를 패턴화할 수 있다.

[0120] 특정 구체예에서, OTFT 소자는 상부 게이트 하부 접촉부 기하 구조로 유전체로서 중합체를 사용하여, 플라스틱 호일 상에 본 발명의 화합물을 사용하여 제작할 수 있다. 특별한 구체예에서, 적어도 본 교시의 화합물을 혼입한 활성 반도체 층을 실온 또는 고온에서 증착시킬 수 있다. 다른 구체예에서, 적어도 본 교시의 화합물을 혼입한 활성 반도체 층은 본 명세서에 기재된 바와 같이 스핀 코팅 또는 인쇄에 의해 도포할 수 있다. 게이트 및 소스/드레인 접촉부는 Au, 다른 금속 또는 전도성 중합체로 제조하고, 증기 증착 및/또는 인쇄에 의해 증착시킬 수 있다.

[0121] 본 교시의 화합물이 유용한 다른 제조 물품은 광전지 또는 태양 전지이다. 본 교시의 화합물은 이러한 용도에 적절하게 하는 넓은 흡광도 및/또는 양으로 많이 이동된 이동 환원 전위를 나타낼 수 있다. 따라서, 본 명세서에 기재된 화합물은 p-n 접합부를 형성하는 인접 p형 반도체 재료를 포함하는 광전지 설계에서 n형 반도체로서 사용할 수 있다. 화합물은 기판에 증착된 박막 반도체의 복합체일 수 있는 박막 반도체의 형태일 수 있다. 이러한 소자 내에 본 교시의 화합물을 외삽하는 것은 당업자에게 공지되어 있다.

[0122] 따라서, 본 교시의 다른 측면은 1 이상의 본 교시의 반도체 재료를 혼입한 유기 발광 트랜지스터, 유기 발광 다이오드(OLED) 또는 유기 광전자 소자의 제작 방법에 관한 것이다. 도 7은 도너 및/또는 억셉터 재료로서 1 이상의 본 교시의 화합물을 혼입할 수 있는 벌크 이질 접합 유기 광전자 소자(태양 전지로도 공지됨)의 대표 구조를 도시한다. 도시된 바와 같이, 대표 태양 전지는 일반적으로 기판(20)(예, 유리), 애노드(22)(예, ITO), 캐소드(26)(예, 알루미늄 또는 칼슘), 및 전자 도너(p 채널) 및/또는 전자 억셉터(n 채널) 재료로서 1 이상의 본 교시의 화합물을 혼입할 수 있는 애노드와 캐소드 사이의 활성층(24)을 포함한다. 도 8은 전자 수송 및/또는 방출 및/또는 정공 수송 재료로서 1 이상의 본 교시의 화합물을 혼입할 수 있는 OLED의 대표 구조를 도시한다. 도시된 바와 같이, OLED는 일반적으로 기판(30)(미도시), 투명 애노드(32)(예, ITO), 캐소드(40)(예, 금속), 및 정공 수송(n 채널) 재료[도시된 바의 층(34)] 및/또는 방출 재료[도시된 바의 층(36)] 및/또는 전자 수송(p 채널) 재료[도시된 바의 층(38)]로서 1 이상의 본 교시의 화합물을 혼입할 수 있는 1 이상의 유기층을 포함한다.

[0123] 하기 실시예는 본 교시를 더 예시하고 이해를 돕기 위해 제공된 것으로, 어떠한 방식으로든 본 발명을 한정하려 하는 것이 아니다.

[0124] 달리 기재하지 않는 한, 모든 시약은 상업적인 공급원으로부터 구입하였고, 추가의 정제 없이 사용하였다. 일부 시약은 공지된 절차에 따라 합성하였다. 무수 테트라히드로푸란(THF)은 나트륨/벤조페논으로부터 증류시켰다. 반응은 달리 기재하지 않는 한 질소 분위기 하에서 실시하였다. UV/가시광선 스펙트럼은 Cary Model 1 UV-가시광선 분광 광도계 상에서 기록하였다. NMR 스펙트럼은 Varian Unity Plus 500 분광계 상에서 기록하였다( $^1\text{H}$ ,



500 MHz;  $^{13}\text{C}$ , 125 MHz). 전기 분무 질량 분광법은 Thermo Finnegan model LCQ Advantage 질량 분광계 상에서 수행하였다.

[0125] **실시예 1: 유기 반도체의 제조**

[0126] **A. N,N'-비스(1-메틸펜틸)-1,7-디시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI1MP-CN<sub>2</sub>)의 제조**

[0127] N,N'-비스(1-메틸펜틸)-1,7-디브로모페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI1MP-Br<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)의 제조. 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(5 ml) 중 PDA-Br<sub>2</sub>(550 mg, 1.0 mmol) 및 2-아미노헥산(0.32 ml, 2.40 mmol)의 혼합물을 질소 분위기 하에서 관에 밀봉하고, 1 시간 동안 165℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 용매를 증류시켜 680 mg의 고상 잔류물을 얻었다. 생성물을 용리액으로서 CHCl<sub>3</sub>을 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 400 mg(0.56 mmol, 수율 55.8%)의 밝은 적색 고체를 얻었다. 원자 분석 (계산치 C, 60.35; H, 4.50; N, 3.91): C, 60.29; H, 4.54; N, 3.91.

[0128] PDI1MP-CN<sub>2</sub>(R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)의 제조. 질소 분위기 하에서, CuCN(0.92 g, 10.2 mmol)을 PDI1MP-Br<sub>2</sub>(400 mg, 0.56 mmol) 및 디메틸포름아미드(DMF, 20 ml)의 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 150℃로 가열하고, 1 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시키자 침전이 형성되었고, 이를 여과에 의해 수집하고, 메탄올로 수 회 세정하였다. 미정제 생성물(340 mg)을 용리액으로서 CHCl<sub>3</sub>을 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 262 mg의 적색 고체를 얻었다. 이 고체를 5 ml의 DMF로부터 재결정에 의해 정제하여 순수한 생성물을 갈색 고체로서 얻었다(230 mg, 0.38 mmol, 67.5% 수율). 원자 분석 (계산치 C, 74.98; H, 5.30; N, 9.20): C, 75.02; H, 5.20; N, 9.25; 용해도 (DCB, 700C): 41.8 mg/ml.

[0129] **B. N,N'-비스(1-메틸부틸)-1,7-디시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI1MB-CN<sub>2</sub>)의 제조**

[0130] N,N'-비스(1-메틸부틸)-1,7-디브로모페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI1MB-Br<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)의 제조. 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(20 ml) 중 PDA-Br<sub>2</sub>(2.20 g, 4.0 mmol) 및 2-아미노펜탄(1.12 ml, 9.60 mmol)의 혼합물을 1 시간 동안 165℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, MeOH(10 ml)를 첨가하고, 침전을 여과에 의해 수집하고, 용리액으로서 CHCl<sub>3</sub>을 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 순수한 생성물을 적색 고체로서 얻었다(220 mg, 0.32 mmol, 수율 8%).

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 9.50 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 8.92 (s, 2H), 8.70 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 5.33-5.29 (m, 2H), 2.26-2.20 (m, 2H), 1.92-1.85 (m, 2H), 1.61 (d, 6H, J = 6.5 Hz), 1.40-1.28 (m, 6H), 0.94 (t, 6H, J = 7.5 Hz). 원소 분석(계산치 C, 59.32; H, 4.10; N, 4.07): C, 59.44; H, 4.14; N, 4.11.**

[0132] PDI1MB-CN<sub>2</sub>(R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)의 제조. 질소 분위기 하에서, CuCN(480 mg, 5.3 mmol)을 DMF(10.5 ml) 중 PDI1MB-Br<sub>2</sub>(200 mg, 0.29 mmol)의 현탁액에 첨가하였다. 이 혼합물을 150℃로 가열하고, 13 시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시키자, 침전이 형성되었고, 이를 여과에 의해 수집하고, 메탄올로 수 회 세정하였다. 미정제 갈색 고체(150 mg)를 용리액으로서 CHCl<sub>3</sub>을 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 40 mg의 적색 고체를 얻었다(0.07 mmol, 수율 24%). 원자 분석 (계산치 C, 74.47; H, 4.86; N, 9.65): C, 65.88; H, 4.33; N, 8.37.

[0133] **C. N,N'-비스(1-메틸프로필)-1,7-디시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI1MP-Pr-CN<sub>2</sub>)의 제조**

[0134] N,N'-비스(1-메틸프로필)-1,7-디브로모페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI1MP-Br<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)의 제조. 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(5 ml) 중 PDA-Br<sub>2</sub>(550 mg, 1.0 mmol) 및 sec-부틸아민(0.24 ml, 2.40 mmol)의 혼합물을 질소 분위기 하에서 j-영 관(j-young tube)에 밀봉하고, 1 시간 동안 165℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, MeOH(3 ml)를 첨가하고, 여과에 의해 고체를 수집하였다. 생성물을 용리액으로서 CHCl<sub>3</sub>을 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 적색 고체를 얻었다(60 mg, 수율 10%).



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 9.50 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 8.92 (s, 2H), 8.70 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 5.24-5.19 (m, 2H), 2.27-2.21 (m, 2H), 2.00-1.95 (m, 2H), 1.61 (d, 6H, J = 6.5 Hz), 0.94 (t, 6H, J = 7.2 Hz). 원소 분석(계산치 C, 58.20; H, 3.66; N, 4.24): C, 58.33; H, 3.68; N, 4.22.

[0135]

[0136]

PDI1MP<sub>2</sub>-CN<sub>2</sub>(R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)의 제조. 질소 분위기 하에서, CuCN(501 mg, 5.5 mmol)을 DMF(11 ml) 중 PDI1MP<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub>(200 mg, 0.30 mmol)의 현탁액에 첨가하였다. 혼합물을 150℃로 가열하고, 40 분 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 고체를 여과에 의해 수집하고, 메탄올로 수 회 세정하였다. 미정제 갈색 고체(169 mg)를 용리액으로서 CHCl<sub>3</sub>을 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 139 mg의 적색 고체를 얻었다(0.25 mmol, 수율 84%). 원자 분석 (계산치 C, 73.90; H, 4.38; N, 10.14): C, 73.87; H, 4.46; N, 10.00.

[0137]

D. N,N'-비스(1-메틸헥실)-1,7-디시아노페틸렌-3,4:9,10-비스(디카르복스이미드)(PDI1MH-CN<sub>2</sub>)의 제조

[0138]

N,N'-비스(1-메틸헥실)-1,7-디브로모페틸렌-3,4:9,10-비스(디카르복스이미드)(PDI1MH-Br<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)의 제조. 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(10 ml) 및 프로피온산(1.1 ml) 중 PDA-Br<sub>2</sub>(1.10 g, 2.0 mmol) 및 2-아미노헵탄(0.72 ml, 4.80 mmol)의 혼합물을 1 시간 동안 165℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, MeOH(15 ml)을 첨가하자 침전이 형성되었고, 이를 여과에 의해 수집하였다. 고체(1.24 g)를 용리액으로서 CHCl<sub>3</sub>을 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 순수한 액체를 진한 갈색 고체로서 얻었다(586 mg, 0.79 mmol, 수율 39%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 9.50 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 8.91 (s, 2H), 8.69 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 5.31-5.26 (m, 2H), 2.26-2.18 (m, 2H), 1.94-1.87 (m, 2H), 1.60 (d, 6H, J = 6.5 Hz), 1.40-1.20 (m, 12H), 0.86 (t, 6H, J = 7.0 Hz). 원소 분석(계산치 C, 61.30; H, 4.87; N, 3.76): C, 61.45; H, 4.92; N, 3.89.

[0139]

[0140]

PDI1MH-CN<sub>2</sub>(R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)의 제조. CuCN(131 mg, 1.46 mmol)을 PDI1MH-Br<sub>2</sub>(372 mg, 0.50 mmol) 및 DMF(5.6 ml)의 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 1 시간 동안 150℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 침전을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정하였다. 미정제 갈색 고체(312 mg)를 용리액으로서 CHCl<sub>3</sub>을 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 213 mg의 적색 고체를 얻었다(0.33 mmol, 수율 67%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 9.70 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 8.96 (s, 2H), 8.91 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 5.31-5.26 (m, 2H), 2.25-2.17 (m, 2H), 1.96-1.89 (m, 2H), 1.61 (d, 6H, J = 7.0 Hz), 1.40-1.20 (m, 12H), 0.86 (t, 6H, J = 7.0 Hz). 원소 분석(계산치 C, 75.45; H, 5.70; N, 8.80): C, 75.49; H, 5.65; N, 8.90.

[0141]

[0142]

E. N,N'-비스(1-에틸부틸)-1,7-디시아노페틸렌-3,4:9,10-비스(디카르복스이미드)(PDI1EB-CN<sub>2</sub>)의 제조

[0143]

N,N'-비스(1-에틸부틸)-1,7-디브로모페틸렌-3,4:9,10-비스(디카르복스이미드)(PDI1EB-Br<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)의 제조. 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(10 ml) 및 프로피온산(1.1 ml) 중 PDA-Br<sub>2</sub>(1.1 g, 2.0 mmol) 및 3-아미노헵산(486 mg, 4.80 mmol)의 혼합물을 1 시간 동안 165℃에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, MeOH(15 ml)를 첨가하고, 생성된 침전을 여과에 의해 수집하였다. 고체를 용리액으로서 CHCl<sub>3</sub>을 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 순수한 생성물을 적색 고체로서 얻었다(383 mg, 0.53 mmol, 수율 26.7%). 원자 분석 (계산치 C, 60.35; H, 4.50; N, 3.91): C, 60.57; H, 4.54; N, 4.05.

[0144]

PDI1EB-CN<sub>2</sub>(R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)의 제조. 질소 분위기 하에서, CuCN(105 mg, 1.17 mmol)을 PDI1EB-Br<sub>2</sub>(243 mg, 0.40 mmol) 및 DMF(4.5 ml)의 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 150℃로 가열하고, 1 시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 고체가 형성되었고, 이를 여과에 의해 수집하고, 메탄올로 수 회 세정하였다. 미정제 생성물

(223 mg)을 용리액으로서  $\text{CHCl}_3$ 을 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 순수한 생성물을 진한 적색 고체로서 얻었다(150 mg, 0.25 mmol, 수율 62%). 원자 분석 (계산치 C, 74.98; H, 5.30; N, 9.20): C, 72.92; H, 5.30; N, 8.97.

[0145] **F. N,N'-비스(1-에틸프로필)-1,7-디시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복스이미드)(PDI1EPr-CN<sub>2</sub>)의 제조**

[0146] N,N'-비스(1-에틸프로필)-1,7-디브로모페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복스이미드)(PDI1EPr-Br<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)의 제조. 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(15 ml) 및 프로피온산(2.2 ml) 중 PDA-Br<sub>2</sub>(2.20 g, 4.0 mmol) 및 3-아미노펜탄(1.12 ml, 9.60 mmol)의 혼합물을 1 시간 동안 165°C에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, MeOH(25 ml)를 첨가하고, 침전을 여과에 의해 수집하였다. 생성된 고체를 용리액으로서  $\text{CHCl}_3$ 을 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 적색 고체를 얻었다(1.11 g, 1.61 mmol, 수율 40.3%). 원자 분석 (계산치 C, 59.32; H, 4.10; N, 4.07): C, 59.04; H, 4.07; N, 4.06.

[0147] PDI1EPr-CN<sub>2</sub>(R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)의 제조. 질소 분위기 하에서, CuCN(321 mg, 3.57 mmol)을 PDI1EPr-Br<sub>2</sub>(826 mg, 1.20 mmol) 및 DMF(13.7 ml)의 혼합물에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 1 시간 동안 150°C에서 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 침전을 여과에 의해 수집하고, 메탄올로 수 회 세정하였다. 미정제 고체(772 mg)를 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 순수한 생성물을 적색 고체로서 얻었다(511 mg, 0.88 mmol, 수율 47.5%). 원자 분석 (계산치 C, 74.47; H, 4.86; N, 9.65): C, 74.37; H, 4.93; N, 9.62.

[0148] **G. N,N'-비스(1,3-디메틸부틸)-1,7-디시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복스이미드)(PDI1M3MB-CN<sub>2</sub>)의 제조**

[0149] N,N'-비스(1,3-디메틸부틸)-1,7-디브로모페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복스이미드)(PDI1M3MB-Br<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = 2-메틸프로필)의 제조. 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(15 ml) 중 PDA-Br<sub>2</sub>(2.20 mg, 41.0 mmol) 및 1,3-디메틸부틸아민(1.35 ml, 9.60 mmol)의 혼합물을 질소 분위기 하에서 관에 밀봉하고, 1 시간 동안 165°C에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, MeOH(25 ml)를 첨가하고, 침전을 여과에 의해 수집하였다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피( $\text{CHCl}_3$ )에 의해 정제하여 PDI1M3MB-Br<sub>2</sub>를 적색 고체로서 얻었다(1.10 g, 1.54 mmol, 수율 39%).

M.p. >340°C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 9.48 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 8.91 (s, 2H), 8.67 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 5.41-5.36 (m, 2H), 2.26-2.20 (m, 2H), 1.74-1.68 (m, 2H), 1.59 (d, 6H, J = 6.5 Hz), 1.56-1.46 (m, 2H), 0.97-0.93 (m, 12H). 원소 분석(계산치 C, 60.35; H, 4.50; N, 3.91): C, 60.35; H, 4.53; N, 3.91.

[0150]

[0151] N,N'-비스(1,3-디메틸부틸)-1,7-디시아노-3,4:9,10-비스(디카르복스이미드)(PDI1M3MB-CN<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = 2-메틸프로필)의 제조. 질소 분위기 하에서, CuCN(401 mg, 4.46 mmol)을 PDI1M3MB-Br<sub>2</sub>(913 mg, 1.50 mmol) 및 DMF(17.1 ml)의 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 150°C로 가열하고, 1 시간 동안 교반하고, 냉각시키고, 여과하였다. 고체를 메탄올로 수 회 세정하고, 컬럼 크로마토그래피( $\text{CHCl}_3$ )에 의해 정제하여 284 mg의 적색 고체를 얻었는데, 이를 7 ml의 DMF로부터 재결정화에 의해 추가로 정제하여 PDI1M3MB-CN<sub>2</sub>를 갈색 고체로서 얻었다(264 mg, 0.43 mmol, 수율 29%).

M.p. >340°C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ 9.69 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 8.96 (s, 2H), 8.91 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 5.41-5.36 (m, 2H), 2.24-2.18 (m, 2H), 1.76-1.71 (m, 2H), 1.60 (d, 6H, J = 7.0 Hz), 1.54-1.48 (m, 2H), 0.97-0.94 (m, 12H). 원소 분석(계산치 C, 74.98; H, 5.30; N, 9.20): C, 75.04; H, 5.31; N, 9.16. 용해도 (DCB, 70°C): 37.1 mg/mL.

[0152]

[0153] **실시예 2: 순환 전압 전류법**

[0154] Epsilon 단일 채널 전위차계 및 BAS C3 전지 스탠드(C 디스크 작용 전극, 나 Ag 참조 전극 및 Pt 와이어 상대 전극을 구비한 일구획 전지)를 사용하여 순환 전압 전류법 실험을 수행하였다. 측정 동안 물 및 산소를 제거하기 위해 적절한 주의를 기울였다. 모든 측정은 질소 분위기 하에서 60 내지 150 mV/s의 주사 속도로 0.1 M

THF/TBAPF<sub>6</sub> 용액에 화합물(1 내지 3 mg)을 용해시켜 수행하였다. 전압 전류 그림이 반가역적일 경우, 정방향 및 역방향 스캔에 대한 최고 전위 사이의 중간점으로서 형식 전위( $E^{1/2}$ )를 얻을 수 있다.

하기 표 1은 순환 전류전압법 실험에서 얻은  $E_{red}$  값을 비롯한 몇몇 본 교시의 화합물의 특정한 물리적 및 전기적 특성을 요약한 것이다. N,N'-비스(4-n-옥틸)-1,7-디시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI8-CN<sub>2</sub>), N,N'-비스[(3S)-3,7-디메틸-6-옥테닐]-1,7-디시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDICitr-CN<sub>2</sub>), N,N'-비스(2-에틸헥실)-1,7-디시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI2EH-CN<sub>2</sub>) 및 N,N'-비스(2-메틸헥실-1,7-디시아노페릴렌-3,4:9,10-비스(카르복시이미드)(PDI2MH-CN<sub>2</sub>)를 비교 대표 화합물로서 포함시켰다.

표 1

화합물	M.p. (°C)	$E_{red}$ (V)	화합물	M.p. (°C)	$E_{red}$ (V)	용해도 (mg/mL)	
						DCB	CHCl <sub>3</sub>
PDI8-Br <sub>2</sub>	281-282	-0.40	PDI8-CN <sub>2</sub>	> 303-305	-0.150	4	4
PDI2EH-Br <sub>2</sub>	225-227	-0.39	PDI2EH-CN <sub>2</sub>	319-321	-0.130	5	5
PDICitr-Br <sub>2</sub>	206-208	-0.40	PDICitr-CN <sub>2</sub>	278-280	-0.142	8	
PDI1MH-Br <sub>2</sub>	267-269	-0.38	PDI1MH-CN <sub>2</sub>	305-307	-0.094	52	54
PDI1MP-Br <sub>2</sub>	290-292	-0.41	PDI1MP-CN <sub>2</sub>	>328	-0.071	40	43
PDI1MB-Br <sub>2</sub>	316-318	-0.39	PDI1MB-CN <sub>2</sub>	>340	-0.083	5	
PDI1MP-Br <sub>2</sub>	334-336	-0.40	PDI1MP-CN <sub>2</sub>	>340	-0.091	8	
PDI1EB-Br <sub>2</sub>	319-321	-0.34	PDI1EB-CN <sub>2</sub>	>360	-0.106	10	8
PDI1EP-Br <sub>2</sub>	309-311	-0.38	PDI1EP-CN <sub>2</sub>	>360	-0.101	10	
PDI2MH-Br <sub>2</sub>	211-213	-0.40	PDI2MH-CN <sub>2</sub>	284-286	-0.120	5	
PDI1M3MB-Br <sub>2</sub>	>340	-0.39	PDI1M3MB-CN <sub>2</sub>	>340	-0.088	37	30

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 교시의 화합물은 예컨대 냉 유기 용매, 예컨대 클로로포름 및 디클로로벤젠 중에서 50 mg/mL만큼 높은 용해도를 나타낼 수 있다. 따뜻한 용매를 사용하여 더 높은 용해도(2 내지 10 배)를 달성할 수 있다. 특히, 1-알킬 치환 알킬기로 작용화된 이미드 질소를 갖는 페릴렌 화합물(예, PDI1MH-CN<sub>2</sub>, PDI1MP-CN<sub>2</sub> 및 PDI1M3MB-CN<sub>2</sub>)은 약간 상이한 알킬 또는 알케닐기로 치환된 유사한 화합물(즉, PDI8-CN<sub>2</sub>, PDI2EH-CN<sub>2</sub>, PDICitr-CN<sub>2</sub> 및 PDI2MH-CN<sub>2</sub>)에 비해 용해도에서 예상 밖의 증가를 나타냈음을 주지해야 한다.

### 실시예 3: FET 소자 제작 및 측정

상부 접촉부 구성을 이용하여 본 교시의 화합물로 박막 트랜지스터(TFT) 소자[25 내지 200  $\mu$ m 채널 길이(L) 및 1.0 내지 4.0 mm 채널 폭(W)]를 제작하였다. 본 교시의 화합물로 제조한 반도체 막을 n 도핑된 Si/SiO<sub>2</sub>(300 nm 두께 열 산화물) 기판 상에 진공 증착(2 내지 4 Ås<sup>-1</sup>, P = 10<sup>-6</sup> Torr) 또는 스핀 코팅하고, 이를 헥사메틸디실라잔으로 예비 처리하였다. 이들 반도체 막의 XRD 플롯은 뾰족한 반사를 보였고, 이는 높은 결정도를 시사한다. Si 기판에 저항 접촉시켜 게이트 구역을 평가하고, Au 소스 및 드레인 접촉부를 반도체 층 상에서 섀도우 마스크를 통해 증발시켰다. 모든 전기 측정은 주위 분위기에서 수행하였다. 하기에 보고한 데이터는 반도체 막 상의 상이한 위치에서 시험한 적어도 3개의 소자로부터 측정된 평균 값이다.

다른 유기 FET와의 비교를 가능하게 하기 위해, 표준 전계 효과 트랜지스터 식에 의해 이동도( $\mu$ )를 계산하였다. 종래의 금속-절연체-반도체 FET(MISFET)에서는, 통상적으로 상이한  $V_G$ 에서  $I_{DS}$  대  $V_{DS}$  곡선에 직선

및 포화 구간(regime)이 존재한다(여기서  $I_{DS}$ 는 소스-드레인 포화 전류이고,  $V_{DS}$ 는 소스와 드레인 사이의 전위이고,  $V_G$ 는 게이트 전압이며, 예컨대 도 13 내지 17 참조).  $V_{DS}$ 가 클 경우, 전류가 포화되고, 이는 하기에 의해 제공된다:

수학식 1

$$(I_{DS})_{포화} = (WC_i/2L) \mu (V_G - V_t)^2$$

상기 식 중, L 및 W는 각각 소자 채널 길이 및 폭이고,  $C_i$ 는 산화물 절연체의 전기 용량( $\sim 300$  nm  $SiO_2$ 에 대해  $\sim 1 \times 10^{-8}$  F/cm<sup>2</sup>)이고,  $V_t$ 는 임계 전압이다.

이동도( $\mu$ )는 상기 수학식 1을 재정렬하여 포화 구간에서 계산하였다:

수학식 2

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

임계 전압( $V_t$ )은 ( $V_{SD} = -100$  V에서)  $V_G$  대  $(I_{DS})^{1/2}$ 의 플롯의 직선 영역의 x 절편으로서 추정할 수 있다.

하기 표 2는 진공 증착, 스핀 코팅 또는 드롭 캐스팅에 의해 박층 반도체에 형성된 특정한 본 교시의 화합물 및 비교 대표 화합물의 전자 이동도 및 전류 온/오프 비를 요약한 것이다. 특히, 1-알킬 치환 알킬기로 작용화된 이미드 질소를 갖는 페릴렌 화합물은 약간 상이한 알킬 또는 알케닐기로 치환된 유사한 화합물(즉, PDI8-CN<sub>2</sub> 및 PDIcitr-CN<sub>2</sub>)에 비해 전류  $I_{on}:I_{off}$  비에서 예상 밖의 증가를 나타냈음을 주지해야 한다. 또한, 특정한 본 교시의 화합물은 유사한 공지된 화합물, 예컨대 PDI8-CN<sub>2</sub> 및 PDIcitr-CN<sub>2</sub>에 비해 예상 밖의 더 높은 전자 이동도를 나타냈다.

표 2

화합물	증기 증착		스핀 코팅	
	이동도 (cm <sup>2</sup> /Vs)	$I_{on}:I_{off}$	이동도 (cm <sup>2</sup> /Vs)	$I_{on}:I_{off}$
PDI8-CN <sub>2</sub>	0.01-0.2	$10^4$ - $10^5$	$10^{-5}$ - $10^{-3}$	$10^2$ - $10^4$
PDI2EH-CN <sub>2</sub>	0.1-0.3	$10^7$ - $10^8$	0.2-0.3	$10^6$ - $10^7$
PDIcitr-CN <sub>2</sub>	0.01-0.1	$10^3$ - $10^5$	$10^{-4}$ - $10^{-3}$	$10^1$ - $10^2$
PDIIMH-CN <sub>2</sub>	0.1-0.4	$10^8$	0.07-0.2	$10^6$ - $10^8$
PDIIMP-CN <sub>2</sub>	0.3-0.8	$10^8$	0.03-0.2	$10^5$ - $10^8$
PDIIMB-CN <sub>2</sub>	0.8-2.0	$10^9$ - $10^{10}$	0.03-0.1	$10^5$ - $10^7$
PDIIMPr-CN <sub>2</sub>	0.2-0.8	$10^7$	0.02-0.1	$10^5$ - $10^7$
PDIIEB-CN <sub>2</sub>	0.1-0.5	$10^8$	0.005-0.01	$10^5$
PDIIEPr-CN <sub>2</sub>	0.01-0.1	$10^7$	0.005-0.01	$10^5$
PDI2MH-CN <sub>2</sub>	0.1-0.3	$10^7$	0.01	$10^6$
PDIIM3MB-CN <sub>2</sub>	0.3-0.5	$10^7$	0.03-0.2	$10^7$

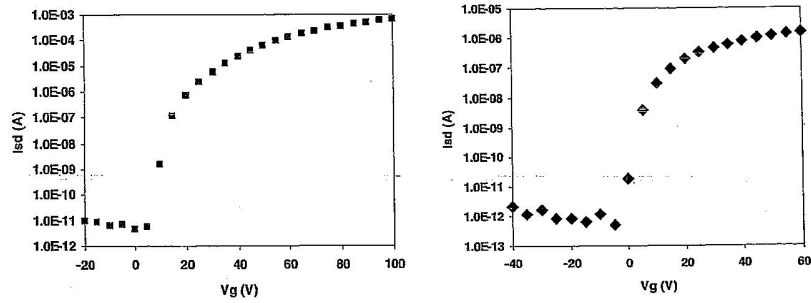
본 교시의 화합물로 제작된 TFT 소자의 대표 이동 플롯을 도 1 내지 5에 도시하였다.

본 교시는 이의 사상 또는 실질적인 특성에서 벗어나지 않는 한, 다른 특정 형태의 구체예를 포함한다. 따라서, 상기 구체예는 모든 면에서 본 명세서에 기재된 본 교시에 대한 제한이라기 보다는 예시로 고려되어야 한다. 따라서, 본 교시의 범위는 상기 설명보다는 청구 범위에 의해 나타나며, 청구 범위와 동등한 의미 및 범위 내에

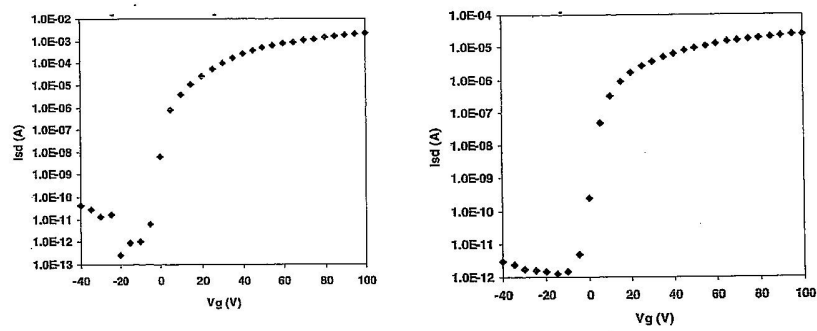
있는 모든 변화를 이에 포함시키고자 한다.

## 도면

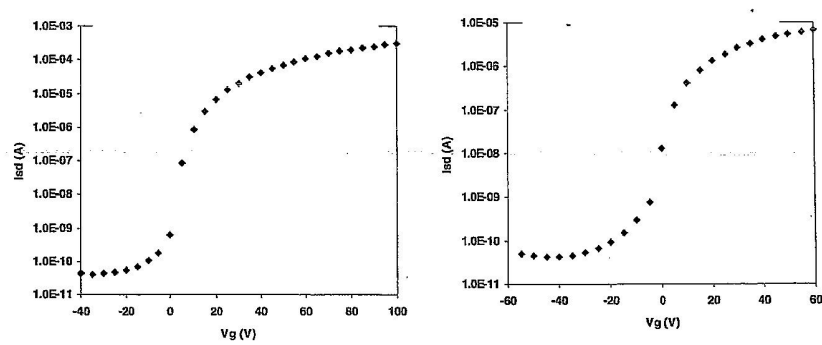
### 도면1



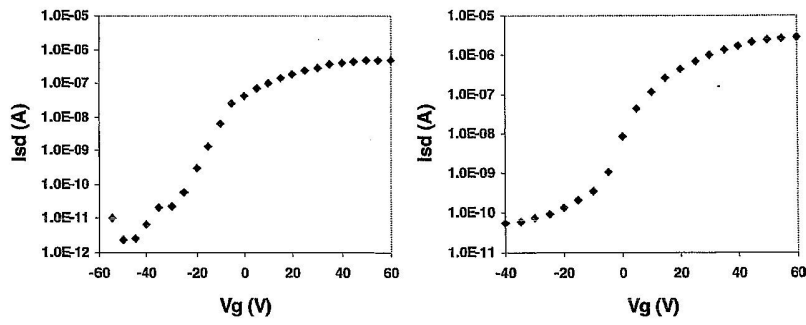
### 도면2



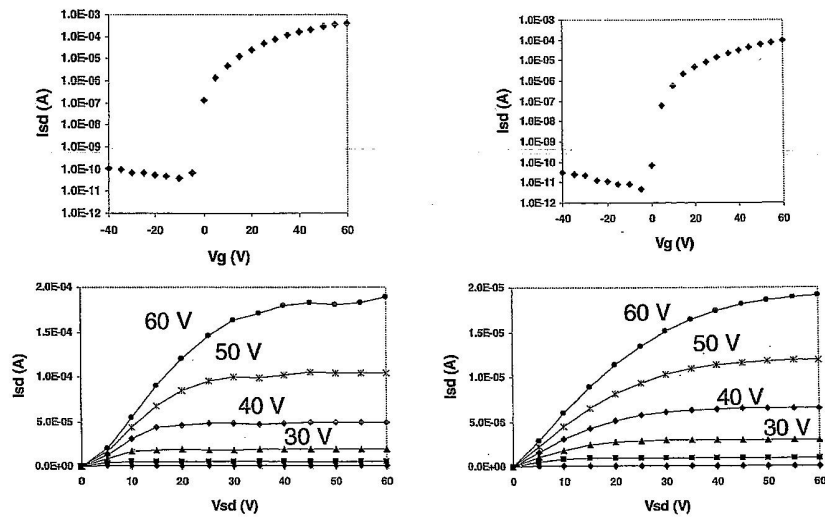
### 도면3



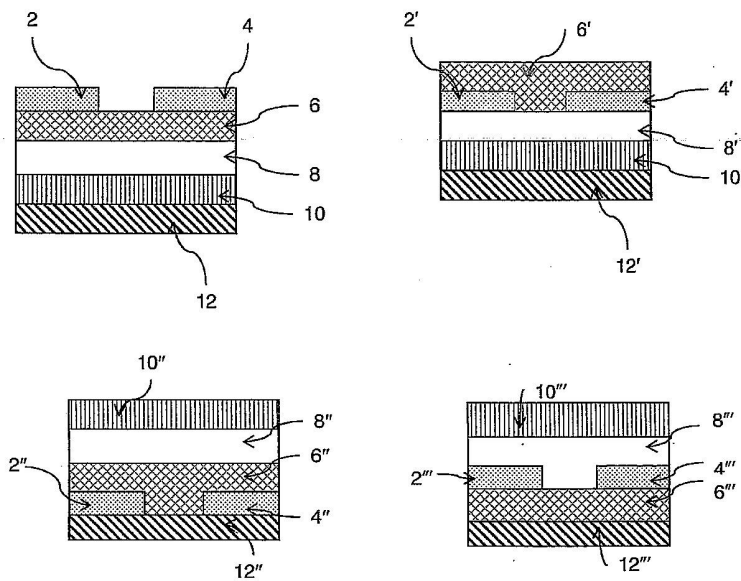
도면4



도면5

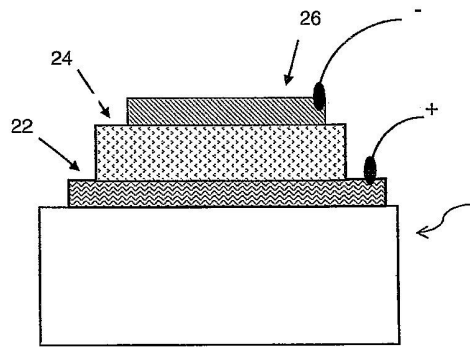


도면6





도면7



도면8

