



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.

*C09D 11/00* (2006.01)*H01L 51/40* (2006.01)

(11) 공개번호

10-2007-0015586

(43) 공개일자

2007년02월05일

(21) 출원번호 10-2006-7024189

(22) 출원일자 2006년11월17일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년11월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/004338

(87) 국제공개번호

WO 2005/112144

국제출원일자 2005년04월22일

국제공개일자

2005년11월24일

(30) 우선권주장 04011711.1 2004년05월18일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
메르크 파텐트 계엠베하  
독일 64293 다툼스타트 프랑크푸르터 스트라세 250(72) 발명자  
맥콜로흐 이아인  
영국 사우샘프턴 에스오53 4엘쥐 첸들러즈 포드 군케어 드라이브2  
스페로 데이빗  
영국 도르셋 비에이치6 5이제이 본마우쓰 사우쓰본 캐슬메인애비뉴 21  
에이  
슈쿠노프 막심  
영국 사우샘프턴 에스오16 6에스엑스 아이비 로지 9  
벤틀리 필  
영국 캠브리지 씨비1 3에이치엘 브램프턴 로드 138  
길즈 마크  
영국 사우샘프턴 에스오18 1유에이치 비턴 파크 리버던 플레이스86(74) 대리인  
김창세  
장성구

전체 청구항 수 : 총 21 항

**(54) 반도전성 중합체를 포함하는 잉크-젯 프린팅용 제제****(57) 요약**

본 발명은 반도전성, 전하 수송, 광전도성 및/또는 광- 또는 전기발광 특성을 갖는 하나 이상의 중합체 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 제제; 특히 잉크-젯 프린팅에 의해 전계 효과 트랜지스터(FET), 전기발광, 광전지 및 센서 장치를 포함하는 전자광학 또는 전자 디바이스의 제조용 제제의 용도; 상기 제제를 포함하는 FET 및 다른 반도전성 또는 발광 요소 또는 디바이스에 관한 것이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1.**

반도전성, 전하-수송, 광전도성 및/또는 광- 또는 전기발광 특성을 갖는 하나 이상의 중합체 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 제제으로서,

상기 중합체 농도가 10중량% 이하이고, 상기 용매가 32 내지 40 dyne/cm의 표면 장력 및 160°C 이상의 비점을 갖는 것을 특징으로 하는 제제.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서,

상기 용매의 점성이 3 mPa·s 미만인 것을 특징으로 하는 제제.

**청구항 3.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

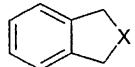
상기 제제가 6 mPa·s 미만의 점성을 갖고/갖거나 상기 중합체의 농도가 3중량% 이하인 것을 특징으로 하는 제제.

**청구항 4.**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매가 화학식 I의 화합물 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제제:

화학식 I



상기 식에서,

X는  $-\text{CH}_2-$  또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 이다.

**청구항 5.**

제 5 항에 있어서,

상기 용매가 인데인인 것을 특징으로 하는 제제.

**청구항 6.**

제 6 항에 있어서,

상기 용매가 테트랄린인 것을 특징으로 하는 제제.

### 청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 폴리티오펜, 폴리페닐렌바이닐렌(PPV), 폴리아릴렌바이닐렌(PAV), 폴리플루오렌(PF), 폴리스파이로바이플루오렌(PSF), 폴리파라페닐렌(PPP), 폴리피리딘(PPy), 폴리피롤, 폴리바이닐카바졸, 폴리트라이아릴아민, 및 전술한 물질의 공중합체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제제.

### 청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

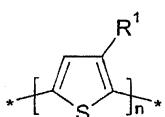
상기 중합체가 폴리-3-치환된 폴리티오펜으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제제.

### 청구항 9.

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 화학식 II의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제제:

화학식 II



상기 식에서,

n은 1보다 큰 정수이고,

R<sup>1</sup>은 H; 할로겐; 치환되지 않거나, F, Cl, Br, I 또는 CN으로 일치환 또는 다치환될 수 있는 탄소수 1 내지 20의 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 알킬(여기서, 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 각각의 경우 서로 독립적으로, O 및/또는 S 원자가 서로 직접적으로 연결되지 않는 방식으로, -O-, -S-, -NH-, -NR<sup>0</sup>-, -SiR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -SO<sub>2</sub>-, -S-CO-, -CO-S-, CY<sup>1</sup>=CY<sup>2</sup>- 또는 -C≡C-에 의해 치환될 수 있다); 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 P-Sp이고, 여기서 R<sup>0</sup> 및 R<sup>00</sup>은 서로 독립적으로 H, 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이고; Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN이고; P는 선택적으로 보호된 중합체성 또는 반응성 기이고; Sp는 스페이서 기 또는 단일 결합이다.

### 청구항 10.

제 9 항에 있어서,

상기 R<sup>1</sup>이 탄소수 1 내지 12의 직쇄 기인 것을 특징으로 하는 제제.

### 청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화학식 II에서 중합도 또는 n이 2 내지 5,000의 정수인 것을 특징으로 하는 제제.

### 청구항 12.

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리티오펜이 95% 이상의 위치 규칙성을 갖는 위치 규칙성 HT-폴리-(3-치환된) 티오펜인 것을 특징으로 하는 제제.

### 청구항 13.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 제제의 프린팅 잉크로서의 용도.

### 청구항 14.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 제제의 잉크-젯 프린팅용 프린팅 잉크로서의 용도.

### 청구항 15.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 제제의 반도전성 디바이스 또는 박막 유기 트랜지스터의 제조를 위한 용도.

### 청구항 16.

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 제제를 포함하는 프린팅 잉크.

### 청구항 17.

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 제제 또는 프린팅 잉크로부터 수득된 반도체 또는 전하 수송 물질, 요소 또는 디바이스.

### 청구항 18.

전하-수송, 반도전성, 전기적 전도성, 광전도성 또는 발광 특성을 갖고, 광학, 전자광학 또는 전자 요소 또는 디바이스, 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 집적 회로(IC), 박막 트랜지스터(TFT), 평면 디스플레이, 전파 식별(RFID) 태그, 전기발광 또는 광발광 디바이스 또는 요소, 유기 발광 다이오드(OLED), 디스플레이의 백라이트, 광전지 또는 센서 디바이스, 전하 주입층, 쇼트키(Schottky) 다이오드, 편광층, 대전 필름, 전도성 기판 또는 패턴, 배터리의 전극 물질, 광전도체, 전자사진기록 용품, 전자사진기록 레코딩, 유기 메모리 디바이스, 정렬층, 미용 또는 약학 조성을 또는 DNA 서열의 탐지 및 식별에서 사용될 수 있는 물질, 요소 또는 디바이스의 제조 또는 처리를 위한, 제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 제제 또는 프린팅 잉크의 용도.

## 청구항 19.

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 제제 또는 프린팅 잉크로부터 또는 제 18 항에 따른 반도전성 또는 전하 수송 물질, 요소 또는 디바이스로부터 수득된 광학, 전자광학 또는 전자 디바이스, FET, 집적 회로(IC), TFT 또는 OLED.

## 청구항 20.

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 제제 또는 프린팅 잉크를 포함하는 평면 디스플레이용 TFT 또는 TFT 어레이, 전파 식별(RFID) 태그, 전기발광 디스플레이 또는 백라이트, 제 18 항에 따른 반도전성 또는 전하 수송 물질, 요소 또는 디바이스 또는 제 20 항에 따른 FET, IC, TFT 또는 OLED.

## 청구항 21.

제 21 항에 따른 FET 또는 RFID 태그를 포함하는 보안 마킹 또는 디바이스.

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 반도전성, 전하 수송, 광전도성 및/또는 광- 또는 전기발광(electroluminescent) 특성을 갖는 하나 이상의 중합체 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 제제에 관한 것이다. 본 발명은 또한 특히 잉크-젯 프린팅에 의해 전계 효과 트랜지스터(FET), 전기발광, 광전지 및 센서 장치를 포함하는 전자광학 또는 전자 디바이스의 제조를 위한 제제의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 제제를 포함하는 FET 및 다른 반도전성 또는 발광 요소 또는 디바이스에 관한 것이다.

#### 배경기술

반도전성 또는 전하-수송 특성을 갖는 유기 물질은 최근 유기계 박막 트랜지스터(TFT) 및 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)에서 활성층으로서 가능성을 보여주고 있다[H. E. Katz, Z. Bao 및 S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 5, 359 참조]. 이러한 디바이스는 스마트 카드, 보안 태그 및 평면 디스플레이의 스위칭 소자(switching element)에서 잠재적인 용도를 갖는다. 유기 물질은, 용액으로부터 침착될 수 있는 경우 신속하고 넓은 면적의 제조 경로가 가능하기 때문에 그들의 실리콘 유사물질에 비하여 상당한 비용 이점을 갖는 것으로 파악된다.

또한, 이들 유기 물질은 유기 발광 다이오드(OLED)와 같은 발광 및 전기발광(EL) 디바이스에서 사용하기 위해 제안되었다.

디바이스의 성능은 원칙적으로 반도전성 물질의 전하 캐리어 이동성 및 전류 온/오프 비에 근거하므로, 이상적인 반도체는 높은 전하 캐리어 이동성( $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  초과)과 함께 오프 상태에서 낮은 전도성을 가져야 한다. 또한, 산화가 디바이스 성능을 감소시키기 때문에, 반도전성 물질이 산화에 대해 비교적 안정한 것, 즉 높은 이온화 포텐셜을 갖는 것이 중요하다.

종래 기술에서, 폴리티오펜(PT), 예를 들어 위치 규칙성(regioregular) 헤드-대-테일(HT) 폴리-(3-알킬티오펜)(PAT), 특히 폴리-(3-헥실티오펜)(PHT)이,  $1 \times 10^{-5}$  내지  $0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  사이의 전하 캐리어 이동성을 나타내기 때문에 반도전성 물질로서 사용이 제안되어 왔다. 또한, PAT는 유기 용매에서 양호한 가용성을 나타내고 용액 처리되어 넓은 면적의 필름을 제조할 수 있다.

TFT, OFET 및 OLED 디바이스를 제조하기 위해, 저가의 용매계 첨가제 처리가 사용된다. 예를 들어, 전기발광 또는 반도전성 중합체의 용액의 잉크-젯 프린팅이 종래 기술에서 적합한 방법으로 제안되어 왔다.

이러한 목적을 위해, 중합체성 반도전성 물질의 안정한 잉크 또는 제제를 제조하는 것이 필수적이다. 그러나, 예를 들어 통상 사용되는 PAT와 같은 이들 중합체는 일반적으로 두 개의 주요한 이유로 인해 가용성 문제를 갖는다.

첫째, 반도전성 중합체는 적절한 전자 밴드갭을 부여하기 위해 융합된 요소, 일반적으로 주쇄를 요구한다. 이 주쇄는 통상 높은 정도의 방향족 탄화수소 및 헤테로사이클릭 고리를 함유하고, 이는 코팅 용매중의 가용성을 제한하는 경향이 있다. PAT의 경우, 예를 들어 알킬기와 같은 가용성 기의 도입이, 물질의 전자 활성 분획을 희석시키는 효과를 가지므로, 전기 성능을 낮추고, 사용된 작용기에 따라 추가적으로 전하를 가둘 수 있다. 따라서, 이들 기는 일반적으로 드물게 중합체 구조로 도입된다.

둘째, 전하 수송 중합체는 문자적으로 디자인되어 문자간 전하 호핑(hopping)을 촉진시키고, 이는 중합체 쇄의 긴밀한 패킹 및 응집에 의해 강화된다. 이러한 현상이 용액에서 발생되는 경우 젤화가 일어나고, 비가역적인 경우 여과 및 코팅 문제를 야기시킨다.

따라서, 특히 잉크-젯 프린팅에 의해 TFT, OFET 및 OLED와 같은 전자 및 EL 디바이스의 제조에 적합한 PAT와 같은 반도전성 중합체를 포함하는 적합한 조성물 또는 제제를 제공하기 위한 요구가 존재한다.

반도전성 중합체 및 유기 용매를 포함하는 조성물 또는 제제가 종래 기술에 개시되어 있다.

US 5,069,823 및 US 4,737,557은 PAT와 그의 제조 방법을 개시하고, 테트랄린중의 PAT의 용액을 또한 개시한다.

US 2003/116772 A1은 코팅 방법에 의해 용매중에 용해된 유기 발광 화합물로부터 발광 디바이스의 제조를 개시한다. 가능한 유기 화합물로서, 참조 문헌은 일반적으로 PT, PPV, PP 또는 PF와 같은 중합체를 개시한다. 가능한 용매로서, 참조 문헌은 일반적으로 툴루엔, 벤젠, (다이)클로로벤젠, 클로로포름, 테트랄린, 자일렌, DCM, 사이클로헥세인, NMP, DMSO, 사이클로헥산온, 다이옥세인 및 THF 등을 개시한다.

US 5,814,376은 기판상에 전기전도성 중합체의 필름을 형성하는 그라비어(gravure) 코팅 방법을 개시한다. 가능한 중합체로서, 폴리아세틸렌, 폴리피롤, PT, PAT, 폴리페닐렌 설파이드, PPV, 폴리티에닐렌 바이닐렌, 폴리페닐렌(PP), 폴리아이소티아나프텐, 폴리아줄렌, 폴리퓨란 또는 폴리아닐렌이 통상적으로 언급된다. 가능한 용매로서, 클로로포름, 툴루엔, 자일렌, THF, DCM 및 테트랄린이 통상적으로 언급된다. 실시예 6은 추가로 툴루엔/자일렌/인데인 85/10/5의 용매 혼합물중의 PHT의 혼합물을 개시한다.

그러나, 상기 문헌들은 잉크-젯 프린팅에 의한 반도전성 또는 EL 디바이스의 제조를 개시하고 있지 않다. 또한 프린팅 성능을 개선하기 위해 용매 및 중합체를 선택하는 방법의 어떠한 기술적인 의미를 제공하지 못한다.

EP 0 880 303 A1호는 예를 들어 PAT, 폴리페닐렌바이닐렌(PPV) 또는 폴리플루오렌(PF)과 같은 유기 발광 중합체를 포함하는 액체 조성물의 잉크-젯 프린팅에 의해 유기 EL 디바이스를 제조하는 방법을 개시한다. 상기 문헌은 점성 및 표면 장력과 같은 여러 요구되는 조성물의 특성을 추가로 언급하지만, 개시된 범위는 매우 넓으며 적합한 용매를 선택하는 방법에 대한 기술적인 교시를 제공하지 않는다. 또한 조성물에 사용될 수 있는 특정하고 적합한 용매에 대해 개시하거나 제안하지 않는다.

WO 99/39373 A2는 잉크-젯 프린팅에 의해 기판상에 용매중의 반도전성 물질을 증착시킴으로써 반도체 디바이스를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 문헌은 특정하게 클로로포름중의 폴리바이닐카바졸(PVK) 및 발광 염료의 용액만을 개시하고 있다.

WO 01/47045 A1은 특히 혼합물이 잉크-젯 프린팅에 의해 기판상에 증착될 수 있는 액체와 혼합된 전기적 전도성 또는 반도전성 물질로부터 기판상에 전자 디바이스를 형성하는 방법에 대해 개시하고 있다. 반도전성 물질로서, PHT, PF 또는 플루오렌 및 티오펜의 공중합체가 개시되고, 용매로서 혼합된 자일렌이 개시된다.

US 2003/008429 A1은 유기 발광 화합물 및 용매를 포함하는 조성물의 잉크-젯 프린팅을 사용하는 발광 디바이스의 제조 방법을 개시하고 있다. 가능한 유기 화합물 중합체로서 PPV, PT, (PF), 폴리파라페닐렌(PPP), 폴리알킬페닐렌 또는 폴리아세틸렌이 일반적으로 언급된다. 가능한 용매로서, 툴루엔, 벤젠, (다이)클로로벤젠, 클로로포름, 테트랄린, 자일렌, 아나솔, 다이클로로메테인(DCM), γ-뷰티로락톤, 사이클로헥세인, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 다이메틸 설포사이드(DMSO), 사이클로헥산온, 다이옥세인 또는 테트라하이드로퓨란(THF) 등이 일반적으로 언급된다. 그러나, 프린팅 성능을 개선하기 위해 용매 및 중합체를 선택하는 방법에 대한 기술적인 교시는 개시되지 않는다. 실시양태 3에서는 용매의 특정 없이 PVK 및 발광 금속 칼레이트 착체의 용액의 잉크-젯 프린팅에 의해 형성되는 발광층을 기재하고 있다.

WO 02/72714 A1은 2개 이상의 용매의 혼합물 및 유기 반도체를 포함하는 용매 및 분산액을 개시하고, 이때 이들 용매는 200°C 미만의 비점 및 15°C 이하의 융점을 갖고, 벤질성 CH<sub>2</sub>- 또는 CH-기를 포함하지 않고, 3급-뷰틸 또는 2개 이상의 메틸 치환기를 갖는 벤젠 유도체가 아니고, 이들 용매중의 하나 이상은 140 내지 200°C의 비점을 갖는다. 반도체로서, 치환된 폴리아릴렌바이닐렌(PAV), PF, 폴리스파이로바이플루오렌(PSF), 폴리파라페닐렌(PPP), PT, 폴리피리딘(PPy), 폴리피롤, PVK 및 폴리트라이아릴아민이 언급된다. 바람직한 용매는, 예를 들어 자일올, 아니솔, 톨루올 및 그들의 불소화되거나 염소화되거나 메틸화된 유도체가 언급되지만, 테트랄린은 적합하지 않는 것으로 언급된다.

EP 1 083 775 A1은 잉크-젯 프린팅에 의한 유기 EL 디바이스의 제조에서 사용하기 위한 조성물을 개시하고 있다. 상기 조성물은 유기 EL 물질을 포함하고, 제 1 용매는 탄소수 3 이상의 치환기를 갖는 하나 이상의 치환된 벤젠 유도체를 포함하고, 바람직하게 200°C 이상의 비점을 갖거나 상기 제 1 용매와 제 2 용매의 혼합물이 140°C 이상의 비점을 갖는다. 가능한 EL 물질 중합체로서 PPV, PP, PT, PF 또는 PVK가 일반적으로 언급된다. 용매는, 특히 쿠멘, 사이멘, 사이클로헥실벤젠, 여러번 일킬화된 벤젠, 테트랄린 또는 그들의 혼합물이 제안된다. 도데실벤젠 및 1,2,3,4-테트라메틸벤젠이 특히 바람직하다. 또한 테트랄린과 자일렌, 도데실벤젠 또는 1,2,3,4-테트라메틸벤젠과의 혼합물이 특별히 언급된다.

그러나, 종래 기술에서 기재된 제제는 여러 단점을 갖는다. 예를 들어, 클로로포름 또는 트라이클로로벤젠과 같은 불소화된 용매에서 폴리티오펜의 용액의 경우, 시간의 흐름에 따라 용매가 폴리티오펜 주체로 분해되는 것으로 증명되었고, 따라서 그의 전기 성능을 저하시킨다. 또한, 클로로포름이 지나치게 휘발성이고, 가공 동안 너무 일찍 증발되어 코팅 불규칙성, 분산 문제, 분해능의 손실 및 특징부 해상도, 및 예를 들어 잉크-젯 헤드의 막힘을 야기한다. 한편, 예를 들어 톨루엔 및 자일렌중의 폴리티오펜과 같이 중합체의 용해도는 종종 충분한 잉크 점성을 제공하기에 충분히 높지 않고, 이들 용매는 확실한 잉크-젯 프린팅을 위해 충분히 높은 표면 장력을 달성할 수 없다.

따라서, 전술한 종래 기술의 물질의 단점을 갖지 않고, 특히 박막 유기 트랜지스터와 같은 전자 또는 전자광학 디바이스의 제조시 중합체를 처리하기에 적합한, 3-알킬 폴리티오펜(PAT)와 같은 특정 폴리티오펜에서 반도전성 중합체의 제제 및 용액을 개선하기 위한 요구가 존재한다.

본 발명의 목적은 전술한 종래 기술의 물질의 단점을 갖지 않고, 특히 잉크-젯 프린팅에 의해, 특히 산업적 대량 생산에 적합한 경제적이고 효율적이며 환경적으로 이로운 방식으로 전자, 전자광학 및 발광 디바이스의 제조에 적합한 개선된 제제 및 잉크를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 하기 상세한 설명으로부터 당분야의 숙련가에게 즉시 자명하다.

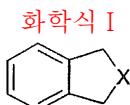
본 발명자는 후술되는 바와 같은 반도전성 중합체의 제제를 제공함으로써 이들 목적이 달성가능하고, 상기 문제가 해결될 수 있다는 것을 발견하였다.

### 발명의 개요

본 발명은 반도전성, 전하-수송, 광전도성 및/또는 광-발광 또는 전기발광 특성을 갖는 하나 이상의 중합체, 및 표면 장력이 30 내지 40 dyne/cm, 바람직하게는 32 내지 40 dyne/cm, 비점이 160°C 이상, 바람직하게는 3mPa·s 미만의 점성을 갖는 용매를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 용매를 포함하는 제제에 관한 것이다.

본 발명은 추가로 반도전성 또는 전하-수송 특성을 갖는 하나 이상의 중합체 및 하나 이상의 용매를 포함하고, 이때 상기 중합체의 농도가 10중량% 이하이고, 바람직하게는 상기 제제가 6mPa·s 미만의 점성을 갖고/갖거나 상기 중합체의 농도가 3중량% 이하인 제제에 관한 것이다.

본 발명은 또한 반도전성 또는 전하-수송 특성을 갖는 하나 이상의 중합체 및 하기 화학식 I의 화합물로부터 선택되는 용매 또는 용매의 혼합물을 포함하는 제제에 관한 것이다:



상기 식에서,

X는  $-CH_2-$  또는  $-CH_2-CH_2-$ 이다.

본 발명은 또한 반도전성 또는 전하-수송 특성을 갖는 하나 이상의 중합체 및 특히 잉크-젯 프린팅에서 프린팅 잉크로서 사용하기 위한 전술한 하나 이상의 용매를 포함하는 제제에 관한 것이다.

본 발명은 또한 특히 박막 유기 트랜지스터에서 반도전성 디바이스의 제조를 위해 상기 또는 하기에 설명한 바와 같은 제제의 용도에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기 또는 하기에 설명한 바와 같은 제제으로부터 수득된 반도체 또는 전하 수송 물질, 요소 또는 디바이스에 관한 것이다.

본 발명은 또한 전하-수송, 반도전성, 전기적 전도성, 광전도성 또는 발광 특성을 갖고, 광학, 전자광학 또는 전자 요소 또는 디바이스, 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 집적 회로(IC), 박막 트랜지스터(TFT), 평면 디스플레이, 전파 식별(RFID) 태그, 전기발광 또는 광발광 디바이스 또는 요소, 유기 발광 다이오드(OLED), 디스플레이의 백라이트, 광전지 또는 센서 디바이스, 전하 주입층, 쇼트키(Schottky) 다이오드, 편광층, 대전 필름, 전도성 기판 또는 패턴, 배터리의 전극 물질, 광전도체, 전자사진기록 용품, 전자사진기록 레코팅, 유기 메모리 디바이스, 정렬층, 미용 또는 약학 조성물 또는 DNA 서열의 탐지 및 식별에서 사용될 수 있는 물질, 요소 또는 디바이스의 제조 또는 처리를 위해 상기 또는 하기에 설명한 바와 같은 제제의 용도에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기 또는 하기에 설명한 반도전성 또는 전하 수송 물질, 요소 또는 디바이스로부터 또는 제제으로부터 수득된 광학, 전자광학 또는 전자 디바이스, FET, 집적 회로(IC), TFT 또는 OLED에 관한 것이다.

본 발명은 또한 본 발명에 따른 제제, 반도전성 또는 전하 수송 물질, 요소 또는 디바이스 FET, IC, TFT 또는 OLED를 포함하는 평면 디스플레이를 위한 TFT 또는 TFT 어레이, 전파 식별(RFID) 태그, 전기발광 디스플레이 또는 백라이트에 관한 것이다.

본 발명은 또한 본 발명에 따른 FET 또는 RFID 태그를 포함하는 보안 마킹 또는 디바이스에 관한 것이다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명에 따른 제제 및 용액은 특히 프린팅 처리, 가장 바람직하게는 잉크-젯 프린팅을 사용하는 반도전성 요소 및 디바이스에서 폴리티오펜의 박막의 제조를 위한 프린팅 잉크에 적합하다.

따라서, 본 발명에 따른 제제에서 사용되는 용매는 그의 물리적 특성이 최종 유체의 물리적 특성의 대부분을 결정하기 때문에 특히 바람직하게 잉크-젯 프린팅에 적합하여야 한다.

잉크-분사를 위한 최적 조건은 용매의 물리적 특성이 하기와 같은 경우 수득될 수 있는 것으로 밝혀졌다:

- 중간 정도의 표면 장력, 바람직하게는 32 dyne/cm 이상, 매우 바람직하게는 34 dyne/cm 이상, 또는 40 dyne/cm 정도이다.
- 높은 수준의 고도의 점성 고체 중합체성 물질이 제제에 포함될 수 있도록 가능한 낮은 점성. 한편, 제제의 고체 함량이 바람직하게는 4 mPa·s 미만, 매우 바람직하게는 1 내지 3 mPa·s으로 매우 낮은 경우 높은 용매 점성이 허용된다.
- 프린트 헤드에서 고체 물질의 침전을 최소화하기 위해 가능한 높은 중합체성 물질의 가용성.
- 선택된 프린트 헤드와 양호한 상용성, 즉 용매가 임의의 요소를 공격하거나 팽윤시키지 않아야 한다.
- 프린트 헤드중의 접착제가 공격받을 수 있기 때문에 과도하게 활성적이지 않아야 한다.
- 80°C 이상의 비점, 바람직하게는 130°C 이상, 매우 바람직하게는 160°C 이상. 낮은 비점은 극단적으로 짧은 체류 시간 때문에 분출 성능을 심각하게 상쇄시킬 수 있다. 따라서, 드롭-온-디맨드(drop-on-demand) 프린트 헤드에서 노즐은 대

기애 노출되고, 따라서 프린팅되지 않는 경우 용매가 증발되어 노즐 주변에 유체 점성을 증가시킨다. 이 유체의 점성이 결과적으로 소적 속도 및/또는 궤도가 영향을 미치는 지점에 도달되어 잘못 배치된 드롭을 야기시키고, 이때 이 현상이 관측되기 전에 걸린 시간이 잉크의 "잠재기(latency)"로 지칭된다. 추가적인 시간이 남는 경우, 잉크중 고체 물질이 침전되어 노즐을 막을 수 있고, 이는 분출을 회복하기 위한 기계적인 수단을 필요로 한다. 분출을 회복하기 위해 기계적 간섭이 필요할 때까지 소모된 시간을 "체류 시간"으로 지칭한다.

또한, 제제는 시간의 흐름에 따른 안정한 물리적 특성을 가져야 하며, 그렇지 않는다면 분출 특성은 제제중의 점성-탄성 거동에서 변이에 기인하여 현저하게 변화될 것이다.

본 발명자들은 구체적으로 양호한 성능을 갖는 프린팅 잉크가 상기 또는 하기에 설명한 폴리티오펜을, 30 dyne/cm 이상, 바람직하게는 32 dyne/cm 이상, 매우 바람직하게는 34 dyne/cm 이상, 가장 바람직하게는 35 dyne/cm 이상의 표면 장력을 갖는 용매 또는 용매의 혼합물과 함께 사용하는 경우 수득될 수 있다는 것을 발견하였다. 용매중의 폴리티오펜의 용해도는 0.2중량% 이상이어야 한다.

용매의 비점은 바람직하게는 100°C, 매우 바람직하게는 160°C 이상, 가장 바람직하게는 170°C 이상이어야 한다.

용매의 점성은 바람직하게는 4 mPa·s 미만, 가장 바람직하게는 3 mPa·s 미만이어야 한다.

폴리티오펜 및 용매를 포함하는 제제의 점성은 바람직하게는 10 mPa·s 미만, 매우 바람직하게는 6 mPa·s 미만, 가장 바람직하게는 4 mPa·s 이하, 바람직하게는 0.5 mPa·s 초과, 매우 바람직하게는 1 mPa·s 초과, 가장 바람직하게는 1.15 mPa·s 초과이어야 한다.

따라서, 본 발명의 추가적인 바람직한 양태는 폴리티오펜을 포함하고, 하나 이상의 전술한 특성을 갖는 유기 용매 및 용매 두 개 이상의 혼합물을 포함하는 제제에 관한 것이다.

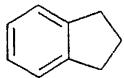
유기 용매중의 폴리티오펜의 농도는 바람직하게는 20중량% 이하, 매우 바람직하게는 10중량% 이하, 특히 바람직하게는 5중량% 이하, 가장 바람직하게는 3중량% 이하이다. 또한, 유기 용매중의 폴리티오펜의 농도는 바람직하게는 0.2중량% 이상, 매우 바람직하게는 0.5중량% 이상, 가장 바람직하게는 1.0중량% 이상이다.

본 발명에 따른 제제는 추가로 첨가제, 예를 들어 공-용매 및 계면활성제, 또한 윤활제, 습윤제, 분산제, 소수제, 접착제, 유동 개선제, 소포제, 탈기제, 희석제, 보조제, 착색제, 염료 및 안료를 함유할 수 있다.

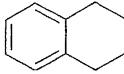
본 발명에 따른 제제는 바람직하게 용액 또는 분산액, 가장 바람직하게 용액이다.

상기 화학식 I의 용매가 특히 바람직하다. 화학식 I의 화합물은 하기 화학식 I1의 다이하이드로인덴(인단) 및 하기 화학식 I2의 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌(테트랄린)을 포함한다:

화학식 I1



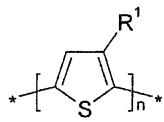
화학식 I2



중합체는 바람직하게는 폴리페닐렌바이닐렌(PPV), 폴리아릴렌바이닐렌(PAV), 폴리플루오렌(PF), 폴리스파이로바이플루오렌(PSF), 폴리파라페닐렌(PPP), 폴리피리딘(PPy), 폴리피롤, 폴리바이닐카바졸, 폴리트라이아릴아민 및 상기 화합물의 공중합체로부터 선택된다.

매우 바람직하게, 중합체는 화학식 II의 폴리-3-치환된 티오펜으로부터 선택된다:

## 화학식 II



상기 식에서,

n은 1보다 큰 정수이고,

R<sup>1</sup>은 H; 할로겐; 치환되지 않거나, F, Cl, Br, I 또는 CN으로 일치환 또는 다치환될 수 있는 탄소수 1 내지 20의 칙쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 알킬(여기서, 하나 이상의 비인접 CH<sub>2</sub> 기는 각각의 경우 서로 독립적으로, O 및/또는 S 원자가 서로 칙접적으로 연결되지 않는 방식으로, -O-, -S-, -NH-, -NR<sup>0</sup>-, -SiR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -SO<sub>2</sub>-, -S-CO-, -CO-S-, CY<sup>1</sup>=CY<sup>2</sup>- 또는 -C≡C-에 의해 치환될 수 있다); 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 P-Sp이고, 여기서 R<sup>0</sup> 및 R<sup>00</sup>은 서로 독립적으로 H, 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이고; Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN이고; P는 선택적으로 보호된 중합체성 또는 반응성기이고; Sp는 스페이서 기 또는 단일 결합이다.

본 발명에 따른 중합체는 위치 규칙성 HT-폴리-(3-치환된)티오펜이 특히 바람직하다. 이들 중합체중의 위치 규칙성(즉, 헤드-대-테일 커플링을 총 커플링으로 나눈 값을 퍼센트로 표시함)은 바람직하게는 85% 초과, 특히 90% 이상, 매우 바람직하게는 95% 이상, 가장 바람직하게는 98 내지 100%이다.

위치 규칙성 폴리-(3-치환된)티오펜은, 예를 들어 US 6,166,172에 개시된 바와 같이 강한 사슬간 π-π 스태킹 상호작용 및 고도의 결정성을 나타내어, 높은 캐리어 이동성을 갖는 전하 수송 물질로서 효율적이기 때문에 유리하다.

본 발명에 따른 중합체는 바람직하게는 2 내지 5,000, 특히 10 내지 5,000, 매우 바람직하게는 50 내지 1,000의 중합도 (또는 발생 단위의 수 n)를 갖는다.

5,000 내지 300,000, 특히 10,000의 분자량을 갖는 중합체가 또한 바람직하다.

제제는 하나의 중합체 또는 두 개 이상의 중합체의 혼합물을 포함할 수 있다. 하나의 중합체를 포함하는 제제가 특히 바람직하다.

R<sup>1</sup>은 하나 이상의 불소 원자로 선택적으로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알켄일, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알카인일, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-티오알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-실릴, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-에스터, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-아미노, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-플루오로알킬, 선택적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 P-Sp-, 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-플루오로알킬, 특히 칙쇄기로부터 선택된다.

폴리-3-알킬티오펜(이후, PAT3으로도 지칭됨), 즉 R<sup>1</sup>이 알킬인 화학식 II의 중합체가 매우 바람직하고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 12개, 가장 바람직하게는 탄소수 4, 5, 6, 7 또는 8개의 칙쇄 알킬이 가장 바람직하다. 폴리-3-헥실 티오펜이 가장 바람직하다.

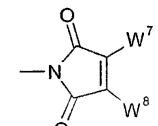
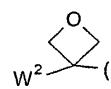
R<sup>1</sup>이 알킬 또는 알콕시 라디칼, 즉 말단 CH<sub>2</sub> 기가 -O-로 치환되는 경우, 이는 칙쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 바람직하게는 칙쇄이며, 탄소수 2 내지 8이고, 따라서 바람직하게는 예를 들어 에틸, 프로필, 뷰틸, 웨틸, 헥실, 햄틸, 옥틸, 에톡시, 프로폭시, 뷰톡시, 웨톡시, 헥실옥시, 햄톡시 또는 옥톡시, 추가로 메틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트라이데실, 테트라데실, 웬타데실, 논옥시, 데콕시, 운데콕시, 도데콕시, 트라이데콕시 또는 테트라데콕시이다. n-헥실 및 n-도데실이 특히 바람직하다.

$R^1$ 이 옥사알킬, 즉 하나의  $CH_2$  기가  $-O-$ 로 치환되는 경우, 바람직하게는 직쇄 2-옥사프로필(=메톡시메틸), 2-(=에톡시메틸) 또는 3-옥사뷰틸(=2-메톡시에틸), 2-, 3-, 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4- 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사노닐 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-옥사데실이다.

$R^1$ 이 티오알킬, 즉 하나의  $CH_2$  기가  $-S-$ 로 치환되는 경우, 바람직하게는 직쇄 티오메틸( $-SCH_3$ ), 1-티오에틸( $-SCH_2CH_3$ ), 1-티오프로필( $=-SCH_2CH_2CH_3$ ), 1-(티오뷰틸), 1-(티오펜틸), 1-(티오헥실), 1-(티오헵틸), 1-(티오옥틸), 1-(티오노닐), 1-(티오데실), 1-(티오운데실) 또는 1-(티오도데실)이고, 여기서 바람직하게는  $sp^2$  혼성된 바이닐에 인접한  $CH_2$  기가 치환된다.

$R^1$ 이 플루오로알킬인 경우, 바람직하게는 직쇄 과플루오로알킬  $C_iF_{2i+1}$ (여기서  $i$ 는 1 내지 15의 정수임), 특히  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_3F_7$ ,  $C_4F_9$ ,  $C_5F_{11}$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_7F_{15}$  또는  $C_8F_{17}$ 이고, 특히 바람직하게는  $C_6F_{13}$ 이다.

본 발명의 다른 바람직한 실시양태는 폴리티오펜 형성 공정 동안 선택적으로 보호되는 중합체성 또는 반응성 기와 3-위치에서 치환된 폴리티오펜을 포함하는 제제에 관한 것이다. 이 유형의 특히 바람직한 중합체는  $R^1$ 이 P-Sp인 화학식 II의 중합체이다. 이들 중합체는 예를 들어 반도체 요소에 대한 박막으로 중합체 처리 동안 또는 처리 후에 동일계 중합에 의해 P 기를 통해 가교결합되어 높은 전하 캐리어 이동성 및 높은 열적, 기계적 및 화학적 안정성을 갖는 가교결합된 중합체 필름을 수득할 수 있기 때문에 반도체 또는 전하 수송 물질로서 특히 유용하다.

매우 바람직한 중합체성 또는 반응성 기 P는  $CH_2=CW^1-COO-$ ,  $CH_2=CW^1-CO-$ ,  $W^2HC\begin{array}{c} O \\ \diagdown \\ \diagup \end{array}CH-$ ,  ,  ,  $CH_2=CW^2-(O)_{k1}-$ ,  $CH_3-CH=CH-O-$ ,  $(CH_2=CH)_2CH-OCO-$ ,  $(CH_2=CH-CH_2)_2CH-OCO-$ ,  $(CH_2=CH)_2CH-O-$ ,  $(CH_2=CH-CH_2)_2N-$ ,  $(CH_2=CH-CH_2)_2N-CO-$ ,  $HO-CW^2W^3-$ ,  $HS-CW^2W^3-$ ,  $HW^2N-$ ,  $HO-CW^2W^3-NH-$ ,  $CH_2=CW^1-CO-NH-$ ,  $CH_2=CH-(COO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$ ,  $CH_2=CH-(CO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$ ,  $Phe-CH=CH-$ ,  $HOOC-$ ,  $OCN-$  및  $W^4W^5W^6Si-$ 로부터 선택되고,

여기서  $W^1$ 은 H, Cl, CN,  $CF_3$ , 페닐 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬, 특히 H, Cl 또는  $CH_3$ 이고,  $W^2$  및  $W^3$ 은 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬, 특히 H, 메틸, 에틸 또는 n-프로필이고,  $W^4$ ,  $W^5$  및  $W^6$ 은 서로 독립적으로 Cl, 탄소수 1 내지 5의 옥사알킬 또는 옥사카본일알킬이고,  $W^7$  및  $W^8$ 은 서로 독립적으로 H, Cl 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬이고, Phe는 상기 정의된 하나 이상의 L기에 의해 선택적으로 치환되는 1,4-페닐렌이고,  $k_1$  및  $k_2$ 는 서로 독립적으로 0 또는 1이다.

특히 바람직한 P기는  $CH_2=CH-COO-$ ,  $CH_2=C(CH_3)-COO-$ ,  $CH_2=CH-$ ,  $CH_2=CH-O-$ ,  $(CH_2=CH)_2CH-OCO-$ ,  $(CH_2=CH)_2CH-O-$ ,  $W^2HC\begin{array}{c} O \\ \diagdown \\ \diagup \end{array}CH-$  및  ]이다.

P기의 중합은 숙련가에게 공지되고 예를 들어 문헌[D. J. Broer; G. Challa; G. N. Mol, *Macromol. Chem.*, 1991, 192, 59]에 기재된 방법에 따라 수행될 수 있다.

스페이서 기 Sp로서는 당분야의 숙련가에게 상기 목적을 위해 공지된 모든 기가 사용될 수 있다. 스페이서 기 Sp는 바람직하게 P-Sp가 P-Sp'-X'이도록 -Sp'-X'-의 화학식을 갖고, 여기서,

$\text{Sp}'$ 은 치환되지 않거나 F, Cl, Br, I 또는 CN으로 일치환 또는 다치환되는 탄소수 30 이하의 알킬렌이고, 또한 여기서 하나 이상의 비인접  $\text{CH}_2$ 기는 각각의 경우 서로 독립적으로, O 및/또는 S 원자가 서로 직접적으로 연결되지 않는 방식으로, - $\text{O}-$ , - $\text{S}-$ , - $\text{NH}-$ , - $\text{NR}^0-$ , - $\text{SiR}^0\text{R}^{00}-$ , - $\text{CO}-$ , - $\text{COO}-$ , - $\text{OCO}-$ , - $\text{OCO-O}-$ , - $\text{S-CO}-$ , - $\text{CO-S}-$ , - $\text{CH=CH-}$  또는 - $\text{C}\equiv\text{C-}$ 에 의해 치환될 수 있고;

$\text{X}'$ 은 - $\text{O}-$ , - $\text{S}-$ , - $\text{CO}-$ , - $\text{COO}-$ , - $\text{OCO}-$ , - $\text{O-COO-}$ , - $\text{CO-NR}^0-$ , - $\text{NR}^0-\text{CO-}$ , - $\text{NR}^0-\text{CO-CR}^{00}-$ , - $\text{OCH}_2-$ , - $\text{CH}_2\text{O}-$ , - $\text{SCH}_2-$ , - $\text{CH}_2\text{S}-$ , - $\text{CF}_2\text{O}-$ , - $\text{OCF}_2-$ , - $\text{CF}_2\text{S}-$ , - $\text{SCF}_2-$ , - $\text{CF}_2\text{CH}_2-$ , - $\text{CH}_2\text{CF}_2-$ , - $\text{CF}_2\text{CF}_2-$ , - $\text{CH=N-}$ , - $\text{N=CH-}$ , - $\text{N=N-}$ , - $\text{CH=CR}^0-$ , - $\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ , - $\text{C}\equiv\text{C-}$ , - $\text{CH=CH-COO-}$ , - $\text{OCO-CH=CH-}$  또는 단일 결합이고;

$\text{R}^0$  및  $\text{R}^{00}$ 은 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이고;

$\text{Y}^1$  및  $\text{Y}^2$ 는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN이다.

$\text{X}'$ 은 바람직하게는 - $\text{O}-$ , - $\text{S}-$ , - $\text{OCH}_2-$ , - $\text{CH}_2\text{O}-$ , - $\text{SCH}_2-$ , - $\text{CH}_2\text{S}-$ , - $\text{CF}_2\text{O}-$ , - $\text{OCF}_2-$ , - $\text{CF}_2\text{S}-$ , - $\text{SCF}_2-$ , - $\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , - $\text{CF}_2\text{CH}_2-$ , - $\text{CH}_2\text{CF}_2-$ , - $\text{CF}_2\text{CF}_2-$ , - $\text{CH=N-}$ , - $\text{N=N-}$ , - $\text{CH=CR}^0-$ , - $\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ , - $\text{C}\equiv\text{C-}$  또는 단일 결합이고, 특히 - $\text{O}-$ , - $\text{S}-$ , - $\text{C}\equiv\text{C-}$ , - $\text{CY}^1=\text{CY}^2-$  또는 단일 결합이다. 다른 바람직한 실시양태에서,  $\text{X}'$ 은 - $\text{C}\equiv\text{C-}$ , - $\text{CY}^1=\text{CY}^2-$  또는 단일 결합과 같은 접합된 시스템을 형성할 수 있는 기이다.

전형적인  $\text{Sp}'$ 은, 예를 들어 -( $\text{CH}_2$ )<sub>p</sub>- , -( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>q</sub>- $\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S-CH}_2\text{CH}_2-$  또는 - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2-$  또는 -( $\text{SiR}^0\text{R}^{00}-\text{O}$ )<sub>p</sub>-이고, 여기서 p는 2 내지 12의 정수이고, q는 1 내지 3의 정수이고,  $\text{R}^0$  및  $\text{R}^{00}$ 은 상기에 제시된 정의를 갖는다.

바람직한  $\text{Sp}'$ 기는 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 뷰틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 테실렌, 운데실렌, 도데실렌, 옥타데실렌, 에틸렌옥시에틸렌, 메틸렌옥시뷰틸렌, 에틸렌-티오에틸렌, 에틸렌-N-메틸-이미노에틸렌, 1-메틸알킬렌, 에텐일렌, 프로펜일렌 및 뷰텐일렌이다.

본 발명의 제제, 잉크 및 용액은 OFET, IC 요소, RFID 태그 또는 TFT 용도와 같은 전하 수송 또는 반도전성 요소의 제조에 유용하다. 더욱이, 예를 들어 LCD의 백라이트로서 디스플레이 또는 라이팅 용도를 위해 OLED와 같은 전자- 또는 광발광 또는 발광 요소 또는 디바이스의 제조를 위해 사용될 수 있다. 또한, 광전지, 센서 또는 메모리 디바이스, 전하 주입층, 쇼트키 다이오드, 편광층, 대전 필름, 전도성 기판 또는 패턴, 배터리의 전극 물질, 광전도체, 전자사진기록 용품, 전자사진기록 레코딩, 정렬층, 미용 또는 약학 조성물 또는 DNA 서열의 탐지 및 식별용으로 사용될 수 있다.

본 발명의 제제는 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET)의 제조에 특히 유용하다. 유기 반도전성 물질이 게이트-유전체 및 드레인 및 소스 전극 사이의 필름으로서 정렬되는 이러한 OFET는 일반적으로 US 5,892,244, WO 00/79617, US 5,998,804 및 배경 기술 및 종래 기술의 문헌 및 하기 기재된 문헌에 공지되어 있다. 본 발명에 따른 제제의 유리한 특성을 이용한 저가 생산과 같은 이점에 기인한 넓은 표면의 처리능력 때문에, 이를 FET의 바람직한 용도는 집적 회로, TFT-디스플레이 및 보안 용도이다.

유기 전계 효과 트랜지스터는 잉크-젯 프린팅 기법, 포토패터닝(photopatterning), 마이크로몰딩(micromoulding), 스크린 프린팅, 그라비어 및 기타 접촉 프린팅 기법에 의해 제조될 수 있다. 적합하고 바람직한 방법과 설비는 종래 기술에 개시되어 있고, 숙련가들에게 공지되어 있다. 모든 경우, 용매가 중간 정도의 온도, 구체적으로 200°C 미만의 온도에서 쉽게 제거될 수 있는 것을 확인하는 한편, 용매 증발 속도를 제어하여 미시적인 조직화를 촉진하는 것이 중요하다.

보안 용도에서, 반도전성 물질을 갖는 전계 효과 트랜지스터 및 기타 디바이스, 예를 들어 트랜지스터 또는 다이오드가 RFID 태그 또는 보안 마킹에 사용되어 지폐, 신용 카드 또는 ID 카드, 국가 ID 문서, 라이센스 또는 우표, 티켓, 주식, 수표 등과 같이 통화 가치를 지닌 임의의 상품을 증명하고 위조를 방지할 수 있다.

다르게는, 본 발명에 따른 제제는 유기 발광 디바이스 또는 다이오드(OLED)의 제조를 위해, 예를 들어 디스플레이 용도에서 또는 예컨대 액정 디스플레이의 백라이트로서 사용될 수 있다. 통상적인 OLED는 다층 구조체를 사용하여 실현된다. 방출층은 일반적으로 하나 이상의 전자-수송층 및/또는 정공-수송층 사이에 개재된다. 전하 캐리어로서 전기 전압 전자 및 정공을 가하여 방출층으로 이동하여, 여기서 이들의 재조합이 여기(excitation)되어 방출층에 함유된 루모포(lumophor) 단위체를 발광시킨다. 본 발명의 제제는 그들의 전기 및/또는 광학 특성에 상응하는 하나 이상의 전하 수송층 및/또는 방출층에서 사용될 수 있다. 또한 본 발명에 따른 중합체가 전기발광 특성을 보이거나 전기발광 기 또는 화합물을 포함하는 경우, 방출층 내에서 그들을 사용하는 것이 특히 유리하다. 통상적으로, OLED에서 사용하기 위해 적합한 중합체성 화합물의 선택, 특성화 및 가공이 당분야의 숙련가들에게 공지되어 있고, 예를 들어 미어홀츠(Meerholz)의 문헌 [Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34], 알칼라(Alcala)의 문헌 [J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128] 및 상기 문헌에 인용된 문헌을 참조한다.

하기 실시예는 본 발명을 제한하지 않으며, 단지 본 발명을 예시하는 역할을 한다. 전술 또는 후술된 본 명세서에서, 달리 지시되지 않는 한 모든 온도는 °C로 제시되고, 모든 %는 중량%이다.

점성 및 표면 장력의 값은 달리 지시하지 않는 한 25°C의 온도에서의 값을 나타낸다. 제제 점성은 회전/낙하 공 원칙에 기반한 자동화된 마이크로비스코미터(microviscometer; 예를 들어, 오스트리아 그라쓰 소재의 안톤 파르 게엠베하(Anton Paar GmbH)에서 시판됨)를 사용하여 수득된다. 작은 금속 공이 회전하는 캐뉼러리가 사용되고, 이것을 한 방향 또는 다른 방향으로 경사지게 함으로써 상기 공을 액체를 통해 하강시키고 시간을 쟤 수 있다. 액체를 통해 정해진 거리를 통과하는 데 걸린 시간의 길이는 점성에 비례하고, 그 동안 상기 휴브가 유지되는 각도는 전단 속도 측정치를 결정하고, 뉴튼 액체에 대해 기록된 점성에 영향을 미치지 않아야 한다. 기록된 표면 장력은 순수한 용매의 표면 장력이며, 예를 들어 문헌 [Rubber Handbook]과 같은 참고 문헌에서 찾아볼 수 있다. 표면 장력은 두노위(DuNouy) 고리를 갖춘 표면 장력 밸런스(화이트 토션 밸런스)를 사용하여 장력학에 의해 측정할 수 있다.

## 실시예

### 실시예 1

하기 표에 개시된 상이한 용매중에서 96%의 위치 규칙성 및 10,000의 분자량을 갖는 폴리(3-헥실)티오펜(PHT)으로부터 제제를 제조하고, 중합체의 용해도 및 겔화 거동을 시험하였다.

[표 1]

용매	비점(°C)	표면 장력 (dyne/cm)	중합체의 특성
테트랄린	207	34	가용성, 열 요구
인테인	176	35	빠르게 용해됨, 며칠에 걸쳐 소량의 겔화
1,2,5-트라이클로로-벤젠	208	27	가용성, 시간의 흐름에 따라 겔화가 거의 일어나지 않음, 적색/갈색 색상이 남음
다이에틸벤젠	181	30.5	불량한 가용성, 열이 요구되며, 몇 시간에 걸쳐
자일렌	140	27.5	매우 불량한 겔화를 나타냄
아니솔	154	32.5	매우 불량한 가용성
메틸아니솔	174	31	매우 불량한 가용성

아니솔 및 메틸아니솔은 상당히 높은 비점 및 비-옥시게네이트화된 방향족 등가물에 비해 높은 표면 장력을 갖지만, 잉크-젯 용도에 불충분한 중합체에 대해 매우 불량한 가용성만을 나타낸다.

자일렌 및 다이에틸벤젠은 가열시 만족스러운 중합체 가용성을 제공하지만, 유체는 매우 신속하게 겔화되어 형광 오렌지에서 소량의 전단하에서 액화되는 비-형광 점성 겔로 변환된다. 점성의 상당한 상승을 야기하는 이 빠른 응집은, 프린트

헤드가 이러한 현상을 예방하기에 충분히 높은 온도로 가열되지 않는 한 시간의 흐름에 따라 안정한 분출을 방해할 것이다. 불행하게도, 이는 노즐에서 용매의 가속화된 증발 때문에 체류를 감소시키는 중대한 단점을 갖게 하고 점성을 감소시켜, 실온에서 이미 매우 낮은 점성 유체의 분출 성능에 추가로 영향을 주게 될 것이다.

1,2,5-트라이클로로벤젠(TCB)은 양호한 중합체 가용성을 나타내고, 높은 비점을 갖는다. 그러나, 이는 단지 중간 정도의 표면 장력을 갖는다. 또한 그의 공격적인 특성, 독성 및 환경상의 문제점, 및 이 용매중의 중합체의 장기간 안정성 상의 가능한 문제점 때문에 잉크-젯 프린팅에 덜 적합하다.

따라서, 상기 용매 중 테트랄린 및 인데인만이 높은 비점, 표면 장력, 가용성 및 중합체의 젤화가 거의 일어나지 않는 특성의 만족스러운 조합을 나타낸다.

### 실시예 2

하기 표에 개시된 바와 같이 상이한 농도에서 테트랄린 및 인데인중의 실시예 1의 PHT로부터 제제를 제조하였다. 비교를 위해, 테트랄린/톨루엔(50/50)의 용매 혼합물중의 PHT의 제제를 제조하였다.

[표 2]

제제 번호	용매	PHT(증량%)	점성(mPa · s)
1a	테트랄린	1.0%	2.53
1b	테트랄린	2.0%	3.62
1c	인데인	1.0%	1.72
2	톨루엔/테트랄린	1.0%	1.28

### 실시예 3 - 용도 실시예

제제 1a 내지 1c 및 2를 프린팅 잉크로서 사용하기 위해 시험하였다.

A) 프린팅 성능을 시험하기 위해 잉크를 스펙트라(Spectra) SX-128 잉크-젯 프린트헤드(미국 뉴햄프셔주 소재의 스펙트라 인코포레이션(Spectra Inc.)에서 시판중)로 로딩하였다. 헤드 저장고를 잉크(10ml)로 절반 정도 충전시키고; 잉크를 5초 동안 5.5 PSI의 압력에서 한 번의 퍼징(스펙트라 아폴로 시스템상의 표준 퍼징)을 사용하여 노즐을 통해 주입하였다.

B) 상이한 구동 조건 하에서 분출 특성 및 소적 형성을 조사하기 위해, 제제를 스펙트라 SX 스페셜 프린트 헤드로 로딩한 후, 다양한 점화 전압, 주파수 및 파장 형태를 사용하여 분출시켰다.

C) 잉크의 체류 성능을 조사하기 위하여, 헤드를 먼저 주입시키고, 소적을 분사하여, 이들의 이미지를 기록하였다. 이어서 상기 헤드를 설정된 시간, 5분 또는 30분 동안 점화시키지 않고 방치하였다. 상기 시간 후, 헤드를 점화시키고, 상이한 지연시간에서 이미지를 즉시 기록하였다. 이들 이미지를, 체류 효과, 즉 노즐 판의 막힘 때문에 발생될 수 있는 차이를 확인하기 위해 설정된 서로 다른 각각의 지연시간에 대하여 비교할 수 있다.

D) 분출된 소적의 이미지 품질을 조사하기 위해, 잉크를 1kg의 점화 주파수, 0.5, 1 및 2mm의 발사 거리, 및 20m/분의 테이블 속도에서 이동하는 비-다공성 멜리넥스 폴리에스터 기판상에 분출시켰다.

### 결과:

#### A) 주입(Priming)

잉크 1a 및 1b의 경우, 모든 노즐을 성공적으로 주입시키기 위해 한 번의 퍼징이 필요한 전부이었다. 튜브 또는 프린트헤드 채널/노즐 중의 공기 폐색(entrapment)에 관한 문제가 발생하지 않았다. 잉크 1c는, 프린트 헤드를 완전히 주입하고 모든 노즐을 점화시키기 위해 두 번의 퍼징이 필요하다는 것을 제외하고는, 잉크 1a와 주입 특성이 유사하였다.

테트랄린 및 톨루엔을 포함하는 잉크 2의 경우, 주입이 매우 어려웠다. 여러 번의 퍼징이 요구되었다.

## B) 분출 특성 및 소적 형성

잉크 1a 내지 1c는 프린트 헤드를 통해 확실하게 분출될 수 있었다. 최상의 전체적인 성능은 고 주파수 성능이 10kHz 까지 확장되는 잉크 1b에서 나타났다. 현재 전자 물질의 증착을 위해 고안된 잉크-젯 프린팅 플랫폼은 통상 최대 2kHz 이하로 분출되는 것으로 제한된다.

옵티카 이미지를 사용하여 분출 거동 및 소적 형성을 특성 분석을 하였다. 옵티카(영국 로이스턴 소재의 비전젯(VisionJet)에서 시판중)는 분출 및 소적 가시화를 위해 고 해상도 CCD 카메라 및 스트로브 배열을 사용한 장치이다.

옵티카 이미지는, 유체의 높은 드롭-대-드롭(drop-to-drop) 재생성 및 구동 조건을 갖고 양호한 재생성을 갖고 어떤 관측 가능한 소적 형태의 변이를 나타내지 않는 최적의 파장 형태 및 전압을 사용하여 구동시, 잉크 1a 내지 1c에 대한 탁월한 소적 형태를 나타낸다. 이는, 8\_2\_2 파장 형태로 2kHz 및 60V에서 구동된 잉크 1b를 위한 소적 배출 처리를 나타내는 옵티카 이미지의 동타주인 도 1에서 확인할 수 있다.

또한, 지니 시스템을 사용하여 개별적인 드롭을 연구하고 잉크의 분출 거동을 특성화하였다. 지니(영국 로이스턴 소재의 비전젯에서 시판중)는 다목적 프린트 헤드 드라이브 전자학을 도입한 레이저계 소적 측정 시스템이다.

500 $\mu$ m의 발사 거리에서 측정을 수행하였다. 옵티카 시스템에 비교시 지니의 장점은, 옵티카에 의해 기록되는 것과 같이 약 백개의 평균 이미지가 아닌, 분출된 소적의 각각의 데이터를 기록하는 능력이다. 각각의 분출된 소적을 특성화하는 상기 능력은, 구체적인 잉크 및 구동 조건이 확실한 분출을 발생시키는 것을 우리가 보다 쉽게 이해하게 해준다. 지니 특성화 시스템은, 공지된 거리만큼 떨어져 위치되고, 배출된 소적이 이를 통해 점화되도록 프린트 헤드의 앞에 위치되는 두 개의 레이저 시트로 구성된다. 각각의 시트를 통과하기 때문에 소적에 의한 세도우 캐스트는 두 개의 광다이오드(채널 A 및 B)에 의해 기록되고, 상기 신호는 샘플 번호(효율적으로 시간에 대해 등가임)에 대해 플롯팅된다. 지니 이미지는 하나의 소적 및 이어서 30개의 소적의 화합물 이미지에 대한 채널 A 및 B로부터 반응을 나타낸다. 단일 이미지는 채널 B(프린트 헤드로부터 가장 멀리 있음)에서의 피크 전에 발생하는 채널 A(프린트 헤드에 가장 근접함)로 인한 피크를 나타낸다. 다중 이미지는 잉크 및 구동 조건의 신뢰도를 극적으로 확인하고, 신뢰할 수 없는 잉크는 드롭-대-드롭의 예측불가능한 소적 형성을 야기한다. 확실한 분출 조건은 완벽하게 겹치는 경로를 만든다.

도 2는 30개의 소적의 화합물 이미지에 대한 채널 A 및 B로부터 반응을 나타내는, 8\_2\_2 파장 형태로 2kHz 및 60V에서 구동된 잉크 1a에 대한 지니 이미지를 나타낸다. 도 2에서 도시된 바와 같이, 높은 드롭-대-드롭 재생성이 달성되었다.

반대로, 테트랄린 및 톨루엔을 포함하는 잉크 2에 있어서, 모든 구동 조건을 달성하기 위한 안정한 분출이 어려웠다.

## C) 체류 성능

잉크 1a 내지 1c의 체류 및 연속 프린팅은 탁월하였다. 체류 시험은 즉시 시작하여 소적 형태에서 관측가능한 변이가 없이 1시간까지 시행될 수 있었다. 시동 문제가 30분까지 관측되지 않았다. 이는, 짧은 체류가 유지의 필수적인 양을 증가시키고, 노즐 주변의 고체 물질의 축적 때문에 분출을 험하게 하는 현상을 증가시킬 수 있기 때문에 전자 용도에서 매우 중요하다.

잉크 1a에 있어서, 연속 프린팅은 128개의 채널 프린트 헤드 중 채널의 손실이 없고, 소적 형태에서 관측가능한 차이 없이 1시간까지 확인될 수 있었다.

도 3은 지시된 시간 후에 8kHz, 80V 및 8\_2\_2 파장 형태에서 잉크 1b에 대한 연속 프린팅 성능의 이미지를 나타낸다. 1시간의 체류에서도 소적 형태 및 속도에서 차이가 관측되지 않기 때문에 체류 성능이 탁월한 것으로 볼 수 있다. 이 시간 동안 채널의 손실이 없었고, 채널-대-채널 신뢰도가 탁월하며, 면판 습윤이 관측되지 않았다.

반대로, 테트랄린 및 톨루엔을 포함하는 잉크 2는 시간이 지남에 따라 분출이 손실되기 때문에 불량한 연속 프린팅 성능을 나타내었다.

## D) 분출된 소적의 이미지 품질

비-다공성 멜리넥스 폴리에스터 기판상의 프린팅된 잉크의 건조 시간은 초 단위로 매우 빨랐다.

전자 물질을 프린팅하기 위해 고안된 임의의 프린팅 시스템이, 고유 프린트 헤드 결함에 기인한 소적 편차를 최소화하기 위해 가능한 최소한의 배출 거리를 사용할 것이기 때문에, 2mm 초과의 배출 거리는 조사하지 않았다. 스펙트라 SX 프린트 헤드를 사용한 라이트렉스(Litrex) 프린터를 위한 전형적인 배출 거리는 약 300 $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 이 시험은 긴 배출 거리에서도 잉크 제제 1a 내지 1c는 새틀라이트(satellite)에 기인한 간섭 없이 탁월한 이미지 품질을 보인다는 것을 확인하였다.

도 4는 하기 표에 도시된 바와 같이 상이한 배출 거리에 대해 잉크 1a의 분출된 소적의 이미지 품질을 도시한다. 보는 바와 같이 소적 크기 및 둥글기는 모든 배출 거리에 대해 일정하다.

[표 3]

번호	배출 거리	소적 크기	둥글기
4A	0.5mm	64 - 66 $\mu\text{m}$	0.88 - 0.92
4B	1mm	64 - 66 $\mu\text{m}$	0.88 - 0.92
4C	2mm	64 - 66 $\mu\text{m}$	0.88 - 0.92

기판상의 잉크의 습윤은 양호하지만, 과도하지 않았고, 약 65 $\mu\text{m}$ 의 프린팅된 드롭을 반복적으로 확인하였다. 프린트 품질, 드롭 크기 또는 드롭 둥글기는 2mm 이하의 배출 거리 또는 파장 형태의 함수로서 변화되지 않는다.

잉크의 건조 시간을 조사하기 위해, 도트 패턴을 20m/분 이상의 프린트 속도에서 프린트하고, 기판(멜리넥스)을 수송에서 회수하고, 장갑을 낀 손가락으로 닦아냈다. 모든 경우에서, 잉크는 만져보니 수초 단위의 건조 시간에 건조되었다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 제제의 잉크-젯 프린팅 후 소적 배출 처리를 나타내는 옵티카(Optica) 이미지를 도시한다.

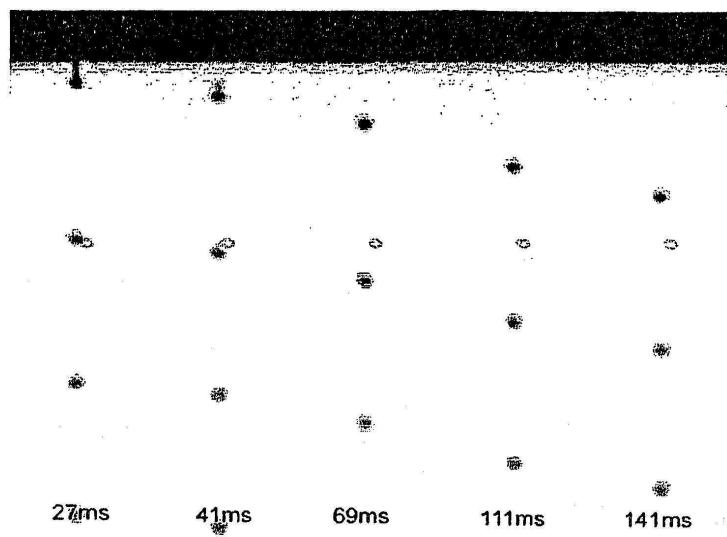
도 2는 본 발명에 따른 제제의 잉크-젯 프린팅 후 소적 배출 처리를 나타내는 지니(Genie) 이미지를 도시한다.

도 3은 상이한 시간이 지난 후 본 발명에 따른 제제의 잉크-젯 프린팅 시 연속 프린팅 성능을 나타내는 옵티카 이미지를 도시한다.

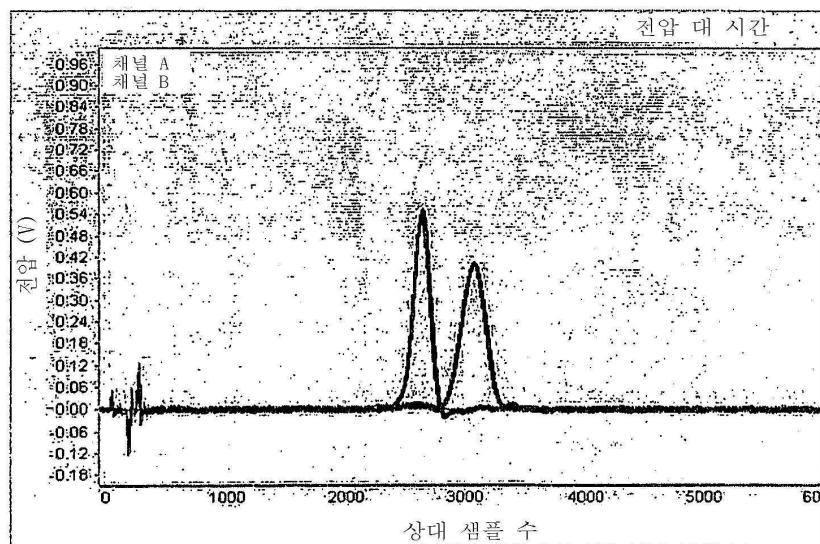
도 4는 본 발명에 따른 제제의 잉크-젯 프린팅 후 분사된 소적의 이미지 품질을 도시한다.

### 도면

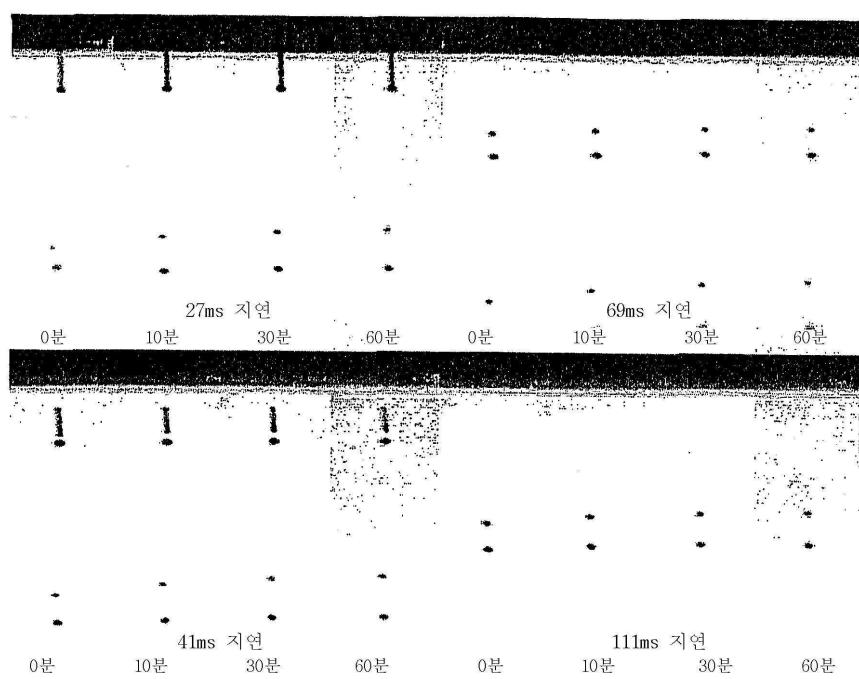
도면1



도면2



도면3



도면4

