

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0078046 (43) 공개일자 2012년07월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 15/56 (2006.01) C07C 211/43 (2006.01) C07D 333/76 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0140208 (22) 출원일자 2010년12월31일 심사청구일자 2010년12월31일		(71) 출원인 경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동) (72) 발명자 권순기 경상남도 진주시 내동로348번길 10, 주공그린빌 아파트 101동 1103호 (가좌동) 김윤희 경상남도 진주시 내동로348번길 10, 주공그린빌 아파트 101동 1103호 (가좌동) (뒷면에 계속) (74) 대리인 김중관, 권오식, 박창희

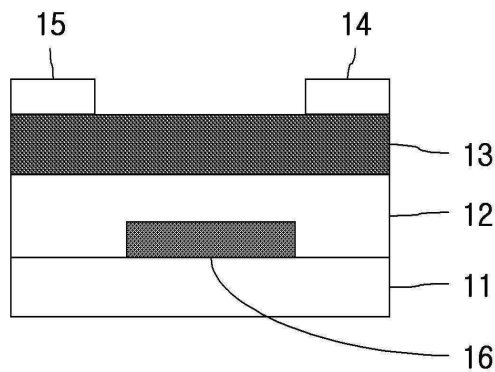
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 신규한 유기 반도체 화합물 및 이를 구동층으로 채용하고 있는 유기 박막 트랜지스터

(57) 요약

본 발명은 유기 박막 트랜지스터용 유기 반도체 화합물에 관한 것이다. 유기 박막 트랜지스터용 유기 반도체 화합물은 높은 용해도와 열안정성을 가지며, 우수한 반도체특성을 가진 새로운 유기 박막 트랜지스터용 유기 반도체 화합물을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박중원

경상남도 진주시 가호로 26, 가좌주공아파트 208
동 1408호 (가좌동)

김슬옹

경상남도 진주시 호탄길21번길 3-1, 404호 (호탄
동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 03-2010-0391

부처명 지식경제부

연구사업명 21세기 프론티어사업

연구과제명 EPD용 TFT의 용액공정제작에 필요한 유기반도체 개발

주관기관 경상대학교

연구기간 2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물.

[화학식1]

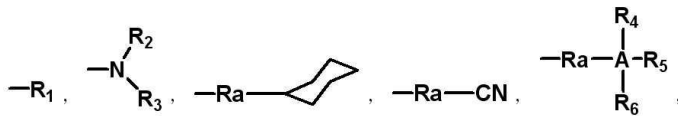


[상기 화학식 1에서

Ar' 는 C₆-C₃₀아릴렌 또는 C₃-C₃₀헤테로아릴렌이며;

Ar'' 는 C₆-C₃₀아릴 또는 C₃-C₃₀헤테로아릴이며;

Z는 하기 화학식에서 선택되는 하나이며;



상기 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆ 는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄₀알콕시기, C₁-C₄₀알킬 기, C₂-C₄₀시클로알킬기, C₂-C₄₀비닐알킬기, C₂-C₄₀알콕시카보닐기, C₃-C₄₀아세틸알킬기, 사이아노기, 카바모일기(-C(=O)NH₂), 할로포밀기(-C(=O)-X, 여기서 X는 할로젠 원자를 나타낸다); 포밀기(-C(=O)-H), 아이소사이아네이트기, 티오사이아네이트기, 티오아이소사이아네이트기, 아미노기, 하이드록시기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기, 할로젠기, C₁-C₄₀알킬실릴기로부터 선택되는 하나이며;

Ra는 알킬렌, 알콕실렌, 비닐알킬렌, 시클로알킬렌 및 아세틸알킬렌에서 선택되는 하나이며;

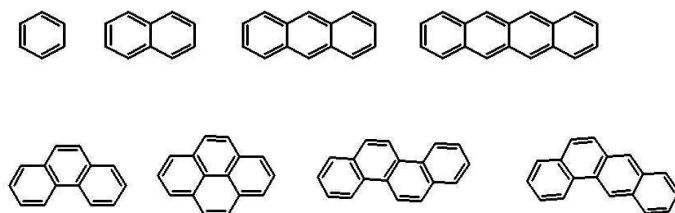
A는 탄소, 규소 및 게르마늄에서 선택되는 하나이며;

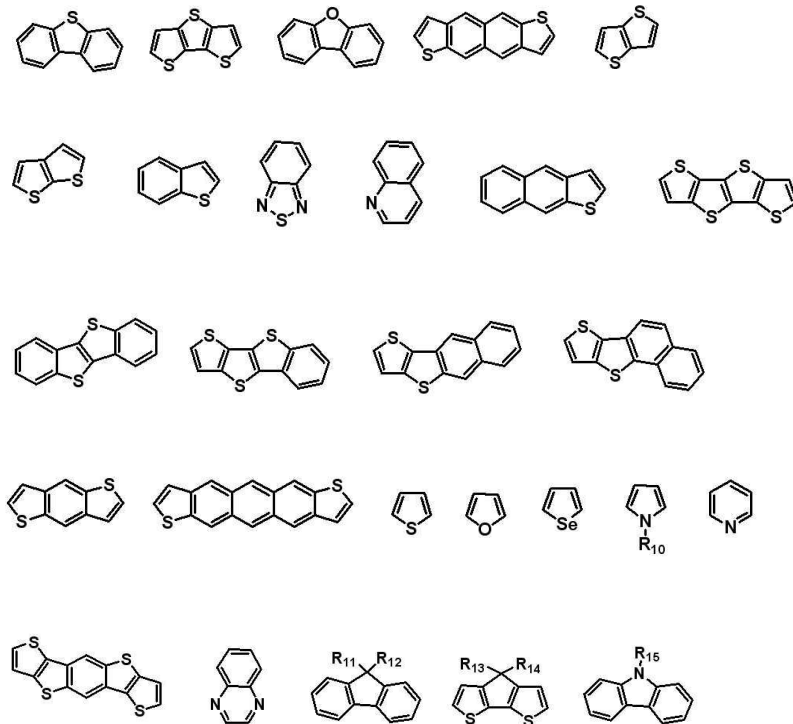
상기 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 비닐알킬, 알콕시카보닐, 아세틸알킬, 알킬실릴, 아릴, 헤테로아릴, 알킬렌, 알콕실렌, 비닐알킬렌, 시클로알킬렌, 아세틸알킬렌, 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₃-C₂₅알키닐아미노기, 하이드록시기, C₁-C₃₀알콕시기, C₆-C₃₀아릴옥시기, C₆-C₃₀아릴기, C₃-C₃₀헤테로아릴기, 할로젠기 및 C₁-C₄₀실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

Ar' 또는 Ar'' 는 하기 구조로부터 선택되는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌인 것을 포함하는 유기 반도체 화합물.





[상기 식에서 R_{10} 내지 R_{15} 은 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{30} 알킬기, C_5 - C_{30} 아릴기, C_5 - C_{30} 아르- C_1 - C_{30} 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며;

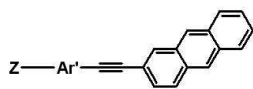
상기 R₁₀ 내지 R₁₅의 알킬과 아릴은 C₁-C₃₀알콕시기, 할로젠기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

청구항 3

제 1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물.

[화학식 2]



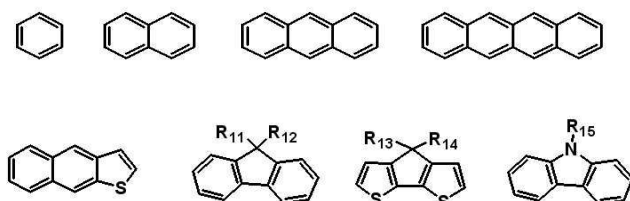
[화학식 2에서

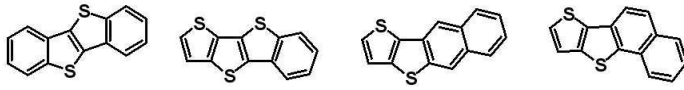
Ar' 또는 Z의 정의는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

청구항 4

제 3항에 있어서,

Ar'는 하기 구조로부터 선택되는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌인 것을 포함하는 유기 반도체 화합물.





[상기 화학식에서 R_{11} 내지 R_{15} 은 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{30} 알킬기, C_5 - C_{30} 아릴기, C_5 - C_{30} 아르 C_1 - C_{30} 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며;

상기 R_{11} 내지 R_{15} 의 알킬과 아릴은 C_1 - C_{30} 알콕시기, 할로젠기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

청구항 5

제1전극;

제2전극;

상기 제 1전극과 제 2전극 사이에 상기 제 1항에 따른 화학식 1의 유기 반도체 화합물; 을 포함하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 6

제 5항에 있어서,

유기 반도체 화합물을 진공 증착법, 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성되는 것을 포함하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 7

기관, 게이트, 게이트 절연층, 유기 반도체층, 및 소스-드레인 전극을 포함하여 형성된 유기 박막 트랜지스터에 있어서,

유기 반도체층은 상기 제 1항에 따른 화학식 1의 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 8

제 7항에 있어서,

탑-컨택트 또는 바텀-컨택트의 구조를 포함하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 게이트 전극 및 소스-드레인 전극이

금, 은, 알루미늄, 니켈, 크롬 및 인듐주석산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 포함하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 기관은 유리, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴레이트, 폴리이미드, 폴리노르보넨 및 폴리에테르설포네로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 포함하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 11

제 7항에 있어서,

게이트 절연층은 $Ba_{0.33}Sr_{0.66}TiO_3$ (BST), Al_2O_3 , Ta_2O_5 , La_2O_5 , Y_2O_3 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 강유전성 절연체, $PdZr_{0.33}Ti_{0.66}O_3$ (PZT), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $SrBi_2(TaNb)_{2O_9}$, $Ba(ZrTi)O_3$ (BZT), $BaTiO_3$,

SrTiO₃, Bi₄Ti₃O₁₂, SiO₂, SiN_x 및 AlON로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 절연체, 또는 폴리이미드, BCB, 파릴렌, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐알콜 및 폴리비닐페놀로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 포함하는 유기 박막 트랜지스터.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 박막 트랜지스터(OTFT)용 유기 반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 유기 박막 트랜지스터의 유기 반도체층 재료로 사용되는 유기 반도체 화합물과 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 21세기 정보통신의 발달과 개인 휴대용 통신기기에 대한 욕구는 크기가 작고, 중량이 가볍고, 두께가 얇고, 사용하기 편리한 정보통신기기를 가능하게 하는 초미세 가공, 초고집적회로를 제작할 수 있는 고성능 전기전자재료, 신개념의 디스플레이를 가능케 하는 새로운 정보통신재료를 필요로 하고 있다. 그 중에서도 유기 박막 트랜지스터(OTFT)는 휴대용 컴퓨터, 유기 EL소자, 스마트 카드(smart card), 전자 태그(electric tag), 호출기, 휴대전화 등의 디스플레이 구동기 및 현금 거래기, 인식표 등의 메모리 소자 등의 플라스틱 회로부의 중요한 구성요소로 사용될 수 있는 가능성으로 인하여 많은 연구의 대상이 되고 있다.

[0003] 유기 반도체를 이용한 유기 박막 트랜지스터는 지금까지의 비정질 실리콘 및 폴리실리콘을 이용한 유기 박막 트랜지스터에 비해 제조공정이 간단하고, 저비용으로 생산할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 플렉서블 디스플레이의 구현을 위한 플라스틱 기판들과 호환성이 뛰어나다는 장점 등으로 인해 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 특히, 용해도가 우수한 유기반도체 재료의 경우 용액공정으로 쉽게 박막을 형성할 수 있다는 장점 때문에 저가격 대면적이 가능하여 제조 원가가 절감 될 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[0004] 1964년 G. H. Heilmeyer 등과 1983년 F. Ebisawa 등에 의하여 각각 Cu-phthalocyanine을 이용한 저분자계 및 polyacetylene을 이용한 고분자계 field effect transistor가 처음 발견된 이래 많은 연구가 이루어지고 있다. OTFT의 성능은 여러 가지가 있으나 가장 중요한 것이 전하이동도와 전류점멸비(on/off ratio)이며 가장 중요한 평가척도가 전하이동도이다. 전하이동도는 반도체 재료의 종류, 박막형성방법(구조 및 morphology), 구동전압 등에 따라 다르게 나타난다.

[0005] 최근 유기박막트랜지스터(OTFT)의 채널층용 유기반도체물질이 많이 연구되고, 그 트랜지스터 특성이 보고되어지고 있다. 많이 연구되는 저분자 및 올리고머 유기반도체 물질로서는 펜타센, 안트라센, 티오펜 올리고머 등이 있고, 루스텐테크놀로지나 3M 등에서는 펜타센 단결정을 사용하여 3.2 ~ 5.0 cm²/Vs 이상의 높은 전하이동도를 보고하고 있다(Mat. Res. SC. Symp. PrC. 2003, Vol. 771, L6.5.1 ~ L6.5.11). 이들 수치는 비결정질 규소에 필적하거나 이보다 우수하다.

[0006] 그러나, 펜타센의 경우에는 장기간의 산화적 및 열적 안정성은 알려져 있지 않으며, 따라서 펜타센 반도체 장치의 사용수명도 알 수 없다. 유기 반도체의 유용성과 관련하여 고려해야 하는 또 다른 인자는 합성 및 정제의 용이성이다.

[0007] 일반적인 유기 박막 트랜지스터의 구조는 기판/게이트/절연층/전극층(소스, 드레인)/유기 반도체층으로 이루어지는데, 기판 상부에 게이트 전극이 형성되어 있다. 이 게이트 전극의 상부에는 절연층이 형성되어 있으며, 그 상부에 유기 반도체층 및 소스와 드레인 전극이 차례로 형성되어 있다. 상기 구조의 유기 박막 트랜지스터의 구동원리를 p-형 반도체의 예를 들어 설명하면 다음과 같다. 먼저, 소스와 드레인 사이에 전압을 인가하여 전류를 흘리면 낮은 전압하에서는 전압에 비례하는 전류가 흐르게 된다. 여기에 게이트에 양의 전압을 인가하면 이 인가된 전압에 의한 전기장에 의하여 양의 전하인 정공들은 모두 반도체층의 상부로 밀려 올라가게 된다. 따라서, 절연층에 가까운 부분은 전도 전하가 없는 공핍층(depletion layer)이 생기게 되고, 이런 상황에서는 소스와 드레인 사이에 전압을 인가해도 전도 가능한 전하 운반자가 줄어들었기 때문에 낮은 전류의 양이 흐르게 될 것이다. 반대로 게이트에 음의 전압을 인가하면, 이 인가된 전압에 의한 전기장의 효과로 절연층의 가까운 부분에 양의 전하가 유도된 축적층(accumulation layer)이 형성 된다. 이 때, 소스와 드레인 사이에는 전도 가능한 전하 운반자가 많이 존재하기 때문에, 더 많은 전류를 흘릴 수가 있다. 따라서, 소스와 드레인 사이에 전압을 인가한 상태에서 게이트에 양의 전압과 음의 전압을 교대로 인가하여 줌으로써 소스와 드레인 사이에 흐르는 전류를 제어할 수 있다.

[0008] 상기와 같은 원리로 구성되는 유기 박막 트랜지스터에 사용되는 것으로서는 전극(소스, 드레인), 높은 열안정성이 요구되는 기판 및 게이트전극, 높은 절연성과 유전상수를 가져야 하는 절연체, 그리고 전하를 잘 이동시키는 유기 반도체 등이 있으나, 이 중에서 가장 극복해야 할 문제점이 많으며, 핵심적인 재료는 유기 반도체이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 높은 용해도와 열안정성을 가지며, 우수한 반도체특성을 가진 새로운 유기 박막 트랜지스터용 유기 반도체 화합물을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 유기 반도체층으로 사용하는 것을 포함하는 유기 박막 트랜지스터를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 유기 박막 트랜지스터(OTFT)용 유기 반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 유기 박막 트랜지스터의 유기 반도체층 재료로 사용되는 새로운 유기 반도체 화합물과 그의 용도에 관한 것이다.

[0012] 본 발명의 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0013] [화학식1]



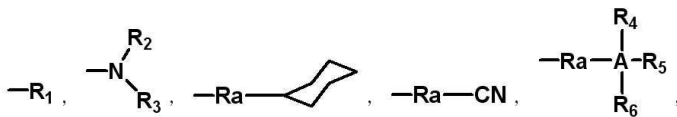
[0014]

[0015] [상기 화학식 1에서

[0016] Ar' 는 C₆-C₃₀아릴렌 또는 C₃-C₃₀헤테로아릴렌이며;

[0017] Ar'' 는 C₆-C₃₀아릴 또는 C₃-C₃₀헤테로아릴이며;

[0018] Z는 하기 화학식에서 선택되는 하나이며;



[0019]

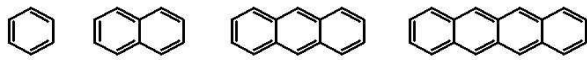
[0020] 상기 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆ 는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄₀알콕시기, C₁-C₄₀알킬 기, C₂-C₄₀시클로알킬기, C₂-C₄₀비닐알킬기, C₂-C₄₀알콕시카보닐기, C₃-C₄₀아세틸알킬기, 사이아노기, 카바모일기(-C(=O)NH₂), 할로포밀기(-C(=O)-X, 여기서 X는 할로겐 원자를 나타낸다); 포밀기(-C(=O)-H), 아이소사이아네이트기, 티오사이아네이트기, 티오아이소사이아네이트기, 아미노기, 하이드록시기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기, 할로젠기, C₁-C₄₀알킬실릴기로부터 선택되는 하나이며;

[0021] Ra는 알킬렌, 알콕실렌, 비닐알킬렌, 시클로알킬렌 및 아세틸알킬렌에서 선택되는 하나이며;

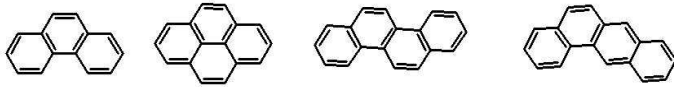
[0022] A는 탄소, 규소 및 게르마늄에서 선택되는 하나이며;

[0023] 상기 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 비닐알킬, 알콕시카보닐, 아세틸알킬, 알킬실릴, 아릴, 헤테로아릴, 알킬렌, 알콕실렌, 비닐알킬렌, 시클로알킬렌, 아세틸알킬렌, 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₃-C₂₅알키닐아미노기, 하이드록시기, C₁-C₃₀알콕시기, C₆-C₃₀아릴옥시기, C₆-C₃₀아릴기, C₃-C₃₀헤테로아릴기, 할로젠기 및 C₁-C₄₀실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

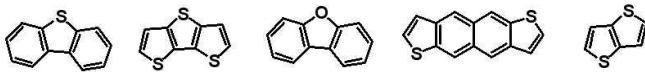
[0024] 또한 상기 Ar' 또는 Ar'' 는 하기 구조로부터 선택되는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌일 수 있다.



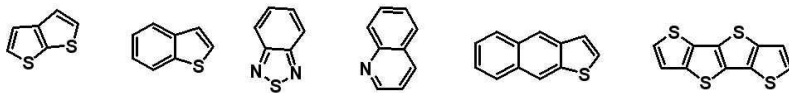
[0025]



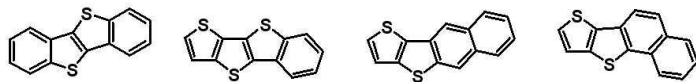
[0026]



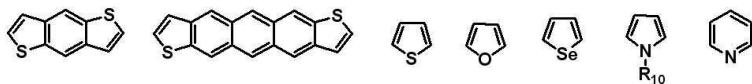
[0027]



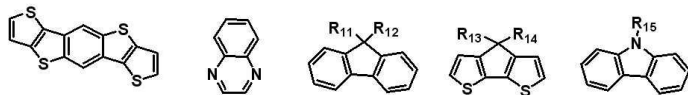
[0028]



[0029]



[0030]



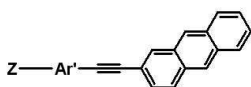
[0031]

[0032] [상기 식에서 R₁₀ 내지 R₁₅은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₃₀알킬기, C₅-C₃₀아릴기, C₅-C₃₀아르C₁-C₃₀알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0033] 상기 R₁₀ 내지 R₁₅의 알킬과 아릴은 C₁-C₃₀알콕시기, 할로젠기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[0034] 또한 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물을 포함한다.

[0035] [화학식 2]

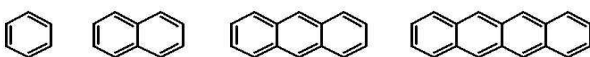


[0036]

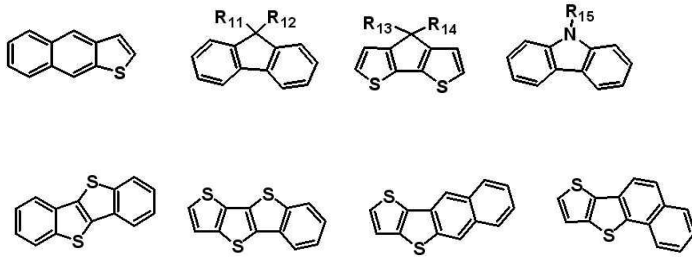
[0037] [화학식 2에서

[0038] Ar' 또는 Z는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일한다.]

[0039] 바람직하게 상기 화학식 2에서 Ar' 는 하기 구조로부터 선택되는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌일 수 있다.



[0040]



[0041]

[0042]

[상기 화학식에서 R₁₁ 내지 R₁₅은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₃₀알킬기, C₅-C₃₀아릴기, C₅-C₃₀아르C₁-C₃₀알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0043]

상기 R₁₁ 내지 R₁₅의 알킬과 아릴은 C₁-C₃₀알콕시기, 할로젠기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[0044]

본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 유기 박막 트랜지스터 내의 유기 반도체층 형성 물질로 사용될 수 있으며, 본 발명에 따른 유기 박막 트랜지스터는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제 1전극과 제 2전극 사이에 상기 제 1항에 따른 화학식 1의 유기 반도체 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하며, 상세하게는 기판, 게이트, 게이트 절연층, 유기반도체층, 및 소스-드레인 전극을 포함하여 형성된 유기 박막 트랜지스터에 있어서, 상기 유기 반도체층이 상기 화학식 1의 유기 반도체 화합물로 형성된 유기 박막 트랜지스터를 포함한다.

[0045]

또한 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 채용하는 유기 반도체층은 진공 증착법, 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성될 수 있다.

[0046]

상기 기판은 유리, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리비닐알콜, 폴리 아크릴레이트, 폴리이미드, 폴리노르보넨 및 폴리에테르설폰으로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질로 형성되는 것이 바람직하며, 상기 게이트 전극 및 소스-드레인 전극은 금, 은, 알루미늄, 니켈, 크롬 및 인듐주석 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질로 형성되는 것이 바람직하다.

[0047]

상기 게이트 절연층으로는 Ba_{0.33}Sr_{0.66}TiO₃(BST), Al₂O₃, Ta₂O₅, La₂O₅, Y₂O₃ 및 TiO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 강유전성 절연체, PdZr_{0.33}Ti_{0.66}O₃(PZT), Bi₄Ti₃O₁₂, BaMgF₄, SrBi₂(TaNb)₂O₉, Ba(ZrTi)₃O₁₂(BZT), BaTiO₃, SrTiO₃, Bi₄Ti₃O₁₂, SiO₂, SiN_x 및 AlON로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 절연체, 또는 폴리이미드, BCB, 파릴렌, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐알콜 및 폴리비닐페놀로부터 선택되는 물질을 사용할 수 있다.

[0048]

본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 구성은 기판/게이트전극/절연층/유기 반도체층/소스, 드레인 전극의 탑-컨택트(top-contact) 뿐만 아니라 기판/게이트전극/절연층/소스, 드레인 전극/유기 반도체층의 바텀-컨택트(bottom-contact)의 형태를 모두 포함한다.

발명의 효과

[0049]

본 발명은 높은 용해도와 열안정성을 가지며, 우수한 반도체특성을 가진 새로운 유기 박막 트랜지스터용 유기 반도체 화합물에 대한 것으로 유기 박막 트랜지스터용 유기 반도체층에 사용될 수 있으며, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 채용한 유기 박막 트랜지스터는 높은 전하이동도와 점멸비를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0050]

도 1은 기판/게이트/절연층(소스,드레인)/유기 반도체 층으로 제조되는 일반적인 유기 박막 트랜지스터의 구조를 보여주는 단면도이다.

도 2 - 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물의 열 중량분석(TGA) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 3 - 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물의 시차열량분석(DSC) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 4 - 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물(PDTQT)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 및 PL 스펙트라를 나타내는 도면이다.

도 5 - 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물의 전기화학적(CV) 곡선을 나타내는 도면이다.

도 6 -실시예 1의 방법으로 제작된 소자의 유기 반도체 특성(transfer curve)을 나타내는 도면이다.

도 7 - 실시예 2의 방법으로 제작된 소자의 유기 반도체 특성(transfer curve)을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명은 유기 박막 트랜지스터(OTFT)용 저분자 유기 반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 간단한 합성방법에 의해 쉽게 합성할 수 있으며, 용해성이 우수하며 유기반도체 특성이 우수한 새로운 유기 반도체 화합물과 그의 용도에 관한 것이다.

본 발명의 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[화학식1]

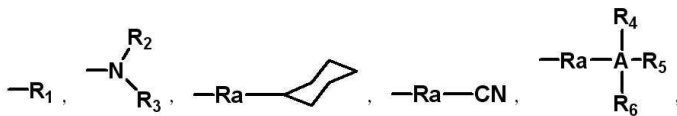


[상기 화학식 1에서

Ar' 는 C₆-C₃₀아릴렌 또는 C₃-C₃₀헤테로아릴렌이며;

Ar'' 는 C₆-C₃₀아릴 또는 C₃-C₃₀헤테로아릴이며;

Z는 하기 화학식에서 선택되는 하나이며;



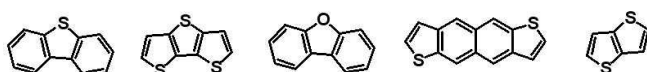
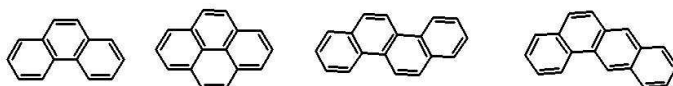
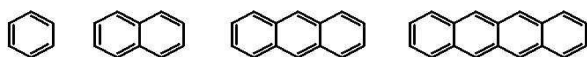
상기 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆ 는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₄₀알콕시기, C₁-C₄₀알킬 기, C₂-C₄₀시클로알킬기, C₂-C₄₀비닐알킬기, C₂-C₄₀알콕시카보닐기, C₃-C₄₀아세틸알킬기, 사이아노기, 카바모일기(-C(=O)NH₂), 할로포밀기(-C(=O)-X, 여기서 X는 할로젠 원자를 나타낸다); 포밀기(-C(=O)-H), 아이소사이아네이트기, 티오사이아네이트기, 티오아이소사이아네이트기, 아미노기, 하이드록시기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기, 할로젠기, C₁-C₄₀알킬실릴기로부터 선택되는 하나이며;

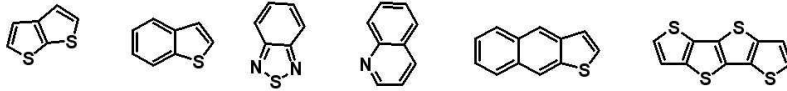
Ra는 알킬렌, 알콕실렌, 비닐알킬렌, 시클로알킬렌 및 아세틸알킬렌에서 선택되는 하나이며;

A는 탄소, 규소 및 게르마늄에서 선택되는 하나이며;

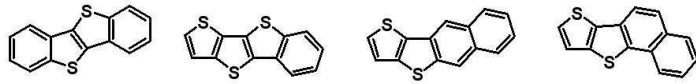
상기 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 비닐알킬, 알콕시카보닐, 아세틸알킬, 알킬실릴, 아릴, 헤테로아릴, 알킬렌, 알콕실렌, 비닐알킬렌, 시클로알킬렌, 아세틸알킬렌, 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₃-C₂₅알키닐아미노기, 하이드록시기, C₁-C₃₀알콕시기, C₆-C₃₀아릴옥시기, C₆-C₃₀아릴기, C₃-C₃₀헤테로아릴기, 할로젠기 및 C₁-C₄₀실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

바람직하게 상기 Ar' 또는 Ar'' 는 하기 구조로부터 선택되어질 수 있다.

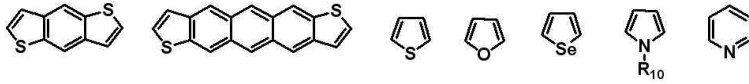




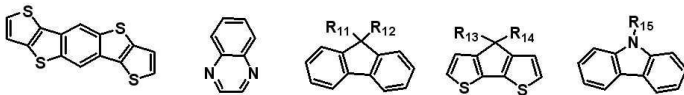
[0068]



[0069]



[0070]



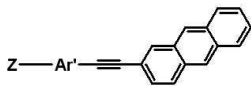
[0071]

[0072] [상기 식에서 R_{10} 내지 R_{15} 은 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{30} 알킬기, C_5 - C_{30} 아릴기, C_5 - C_{30} 아르 C_1 - C_{30} 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0073] 상기 R_{10} 내지 R_{15} 의 알킬과 아릴은 C_1 - C_{30} 알콕시기, 할로젠기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[0074] 또한 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 유기 반도체 화합물을 포함한다.

[0075] [화학식 2]

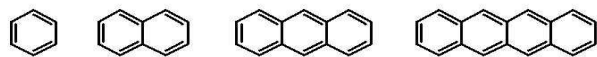


[0076]

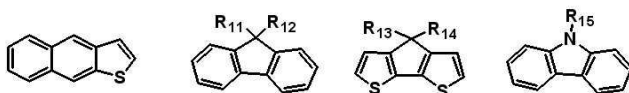
[0077] [화학식 2에서

[0078] Ar' 또는 Z는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일한다.]

[0079] 보다 바람직하게 상기 화학식 2에서 Ar' 는 하기 구조로부터 선택되는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌일 수 있다.



[0080]



[0081]

[0082] [상기 화학식에서 R_{11} 내지 R_{15} 은 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{30} 알킬기, C_5 - C_{30} 아릴기, C_5 - C_{30} 아르 C_1 - C_{30} 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0083] 상기 R_{11} 내지 R_{15} 의 알킬과 아릴은 C_1 - C_{30} 알콕시기, 할로젠기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

[0084] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 유기 박막 트랜지스터 내의 유기 반도체층 형성 물질로 사용될 수 있으

며, 본 발명에 따른 유기 박막 트랜지스터는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제 1전극과 제 2전극 사이에 상기 제 1항에 따른 화학식 1의 유기 반도체 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하며, 상세하게는 기판(11), 게이트(16), 게이트 절연층(12), 유기 반도체층((13), 및 소스-드레인 전극(14 및 15)을 포함하여 형성된 유기 박막 트랜지스터에 있어서, 상기 유기 반도체층이 상기 화학식 1의 유기 반도체 화합물로 형성된 유기 박막 트랜지스터를 포함한다.

[0085] 본 발명에 따른 화학식 1의 유기 반도체 화합물은 유기 박막 트랜지스터의 유기 반도체층 형성용 물질로 사용될 수 있으며, 이를 적용한 유기 박막 트랜지스터의 제조방법의 구체적인 예는 하기와 같다.

[0086] 이를 도 1을 참조하여 설명하면, 기판(11)으로는 통상적인 유기 박막 트랜지스터에 사용하는 n-형 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 이 기판에는 게이트 전극의 기능이 포함되어 있다. 기판으로 n-형 실리콘 외에 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명한 플라스틱 기판을 사용할 수도 있다. 이 경우에는 게이트 전극이 기판위에 더해져야 한다. 기판으로서 채용가능한 물질로는 유리, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴레이트, 폴리이미드, 폴리노르보넨 및 폴리에테르설폰로 예시될 수 있다.

[0087] 상기 게이트 절연층(12)으로는 통상적으로 사용되는 유전율이 큰 절연체를 사용할 수 있으며, 구체적으로 Ba_{0.33}Sr_{0.66}TiO₃(BST), Al₂O₃, Ta₂O₅, La₂O₅, Y₂O₃ 및 TiO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 강유전성 절연체, PdZr_{0.33}Ti_{0.66}O₃(PZT), Bi₄Ti₃O₁₂, BaMgF₄, SrBi₂(TaNb)₂O₉, Ba(ZrTi)₃O₉(BZT), BaTiO₃, SrTiO₃, Bi₄Ti₃O₁₂, SiO₂, SiN_x 및 AlON로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 절연체, 또는 폴리이미드, BCB, 파릴렌, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐알콜 및 폴리비닐페놀등의 유기 절연체를 사용할 수 있다.

[0088] 상기 게이트 전극(16) 및 소스 및 드레인 전극(14 및 15)은 통상적으로 전도성 물질이면 가능하나, 구체적으로 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐주석산화물(ITO)등이 예시된다.

[0089] 또한 소스(14) 및 드레인 전극(15)과 유기 반도체층(13) 사이에 표면처리로서 HMDS(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane), OTS(octadecyltrichlorosilane) 또는 OTDS(octadecyltrichlorosilane)를 코팅하거나 하지 않을 수도 있다.

[0090] 또한 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 채용하는 유기 반도체 화합물을 채용하는 유기 반도체층은 종래에 알려진 방법으로 사용될 수 있으며, 구체적으로 진공 증착법, 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성될 수 있으며, 이 때, 상기 유기 반도체층의 증착은 40℃ 이상에서 고온 용액을 이용하여 형성될 수 있고, 그 두께는 500 Å내외가 바람직하다. 있다.

[0091] 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 구성은 도 1에 도시된 바와 같이 기판(11)/게이트전극(16)/절연층(12)/유기 반도체층(13)/소스, 드레인 전극(14 및 15)의 탑-컨택트(top-contact) 뿐만 아니라, 기판/게이트전극/절연층/소스, 드레인 전극/유기 반도체층이 차례로 형성된 바텀-컨택트(bottom-contact)의 형태를 모두 포함한다.

[0092] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 제조하기 위한 방법으로는 일반적으로 알려진 방법으로 제조할 수 있다.

[0093] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0094] [실시예 1] 2-((4-hexylphenyl)ethynyl)anthracene의 합성 (HPEA).



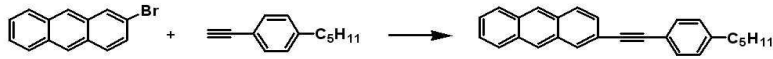
[0095]

[0096] 2-bromoanthracene (1 g, 3.89 mmol), 4-hexylphenylacetylene, (0.8 g, 4.28 mmol), CuI(I) (76 mg, 0.4 mmol)의 Pd(pph₃)₂Cl₂ (0.14g, 0.2 mmol)를 무수 toluene (30 mL)과 무수 triethylamine (30 mL)에 넣고, 18 시간 동안 환류시킨다. 반응온도를 실온으로 낮추고 휘발성 물질을 감압증류하여 칼럼으로 분리한 후 hexane 을 이용하여 재결정하여 HPEA를 얻었다.

[0097] 1H-NMR (300Hz, CDCl₃), δ = 8.41(s,2H), 8.23 (s,1H), 8.01 (m,3H), 7.53 (m,5H), 7.23 (m,2H), 2.61

(t,2H), 1.62-1.79 (m,2H), 1.25 (m,6H), 0.89 (m,3H).

[0098] [실시예 2] 2-((4-pentylphenyl)ethynyl)anthracene의 합성 (PPEA).



[0099]

[0100] 2-bromoanthracene (1 g, 3.89 mmol), 4-pentylphenylacetylene, (0.8 g, 4.28 mmol), CuI(I) (76 mg, 0.4 mmol)의 $\text{Pd}(\text{pPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.14g, 0.2 mmol)를 무수 toluene (30 mL)과 무수 triethylamine (30 mL)에 넣고, 18 시간 동안 환류시킨다. 반응온도를 실온으로 낮추고 감압증류하고 칼럼으로 분리한 후 hexane을 이용하여 재결정하여 PPEA를 얻었다.

[0101] $^1\text{H-NMR}$ (300Hz, CDCl_3), δ = 8.42 (s,2H), 8.21 (s,1H), 8.05 (m,3H), 7.51 (m,5H), 7.33 (m,2H), 2.66 (t,2H), 1.62-1.79 (m,2H), 1.25 (m,4H), 0.88 (m,3H).

[0102] 도 2은 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물을 이용하여 열안정성을 측정한 것으로 314 °C에서 5% 분해를 나타내고 있다.

[0103] 도 3은 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물을 이용하여 열안정성을 측정한 것으로 첫 번째 가열시 155 °C와 165 °C에서 변곡온도를 나타내며 냉각시 143 °C에서 변곡온도를 나타내고 있다.

[0104] 도 4는 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물을 이용하여 UV흡수와 PL을 나타내는 그림으로 UV에서 용액상태에서는 313 nm에서 최대 흡수를 나타내고 있으며 필름상태에서는 330 nm에서 최대 흡수를 나타내고 있다. PL에서는 용액상태에서 399 nm와 423 nm에서 발광을 나타내고 있으며, 필름상태에서는 482 nm에서 발광하는 것을 나타내고 있다.

[0105] 도 5는 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물을 이용하여 전기화학적 특성을 조사한 것으로 HOMO값은 -5.6 eV를 나타내고 있다

[0106] [실시예 3] 유기 박막 트랜지스터의 제작

[0107] 유기 박막 트랜지스터 소자는 탑-컨택 방식으로 제작하였으며, 300 nm의 n-doped silicon 을 게이트로 사용하였으며 SiO_2 를 절연체로 사용하였다. 표면처리는 piranha cleaning solution($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$)을 사용하여 표면세척을 한 다음, Adrich사의 OTS(octadecyltrichlorosilane)을 이용해 표면을 SAM(Self Assemble Monolayer)처리 한 후 사용하였다. 유기 반도체층은 0.7 wt% chloroform solution을 spin-coater를 사용하여 2000 rpm의 속도로 1분간 코팅하였다. 소스와 드레인으로 사용된 금은 1 A/s로 50 nm의 두께로 증착하였다. 채널의 길이는 1000 μm 이며 폭은 2000 μm 이다. 유기 박막 트랜지스터의 특성의 측정은 Keithley 2400과 236 source/measure units 를 사용하였다.

[0108] 전하이동도는 하기 포화영역(saturation region) 전류식으로부터 $(\text{ISD})^{1/2}$ 과 V_G 를 변수로 한 그래프를 얻고 그 기울기로부터 구하였다.

$$I_{SD} = \frac{WC_0}{2L} \mu (V_G - V_T)^2$$

$$\sqrt{I_{SD}} = \sqrt{\frac{\mu WC_0}{2L}} (V_G - V_T)$$

$$\text{slope} = \sqrt{\frac{\mu WC_0}{2L}}$$

$$\mu_{FET} = (\text{slope})^2 \frac{2L}{WC_0}$$

[0109]

[0110] 상기 식에서, ISD는 소스-드레인 전류이고, μ 또는 μ_{FET} 는 전하 이동이이며, C_0 는 산화막 정전용량이고, W는 채널 폭이며, L은 채널 길이이고, V_G 는 게이트 전압이며, V_T 는 문턱전압이다. 또한 차단 누설전류(I_{off})는 오프 상태일 때 흐르는 전류로서, 전류비에서 오프 상태에서 최소전류로 구하였다.

[0111] 도 6에서는 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물을 이용하여 실시예 3을 이용하여 제작된 유기 박막 트랜지스터에서 유기 반도체 특성을 나타내는 도면으로 최대전하이동도는 $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 을 나타내고 있으며 문턱전압은 -1 V , 점멸비는 10^6 을 나타내고 있다.

[0112] 도 7에서는 실시예 2에 따른 유기 반도체 화합물을 이용하여 실시예 3을 이용하여 제작된 유기 박막 트랜지스터에서 유기 반도체 특성을 나타내는 도면으로 최대전하이동도는 $0.53 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 을 나타내고 있으며 문턱전압은 -17 V , 점멸비는 10^6 을 나타내고 있다.

[0113] 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 우수한 액정성으로 인하여 분자간 배열이 용이하게 되어 뛰어난 결정성을 가지게 되며, 이러한 화합물을 적용하여 제조되는 유기 박막트랜지스터는 다양한 치환체 및 치환체 그룹의 도입에 의한 분자내 혹은 분자간 전하의 이동을 용이하게 할 수 있음은 물론이고, 우수한 결정성 및 강한 파이-스태킹으로 인해 정공 및 전자의 이동도가 개선됨은 물론 우수한 점멸비를 가진다.

부호의 설명

[0114] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

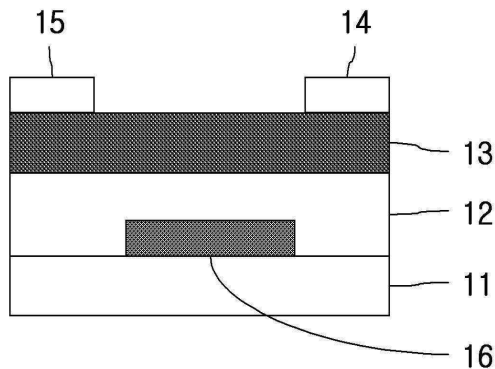
11 : 기판 12 : 절연층(insulator)

13 : 유기반도체층(channel material) 14 : 소스(source)

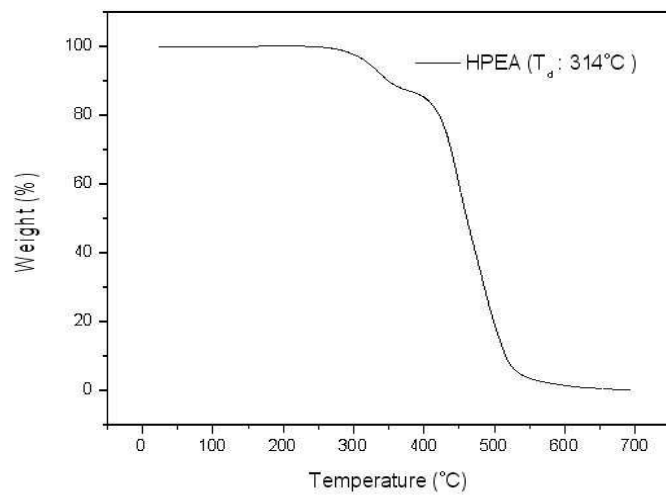
15 : 드레인(drain) 16 : 게이트(gate)

도면

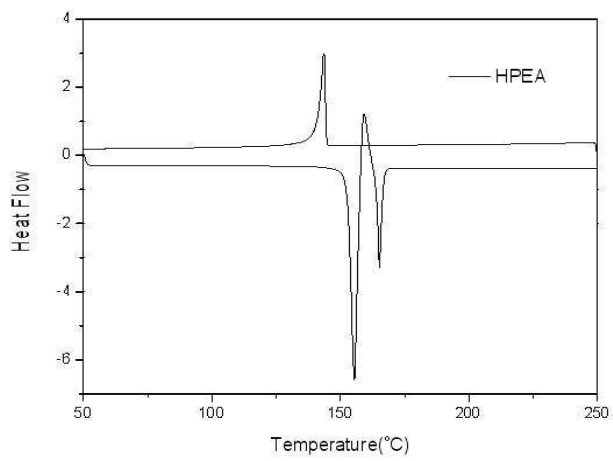
도면1



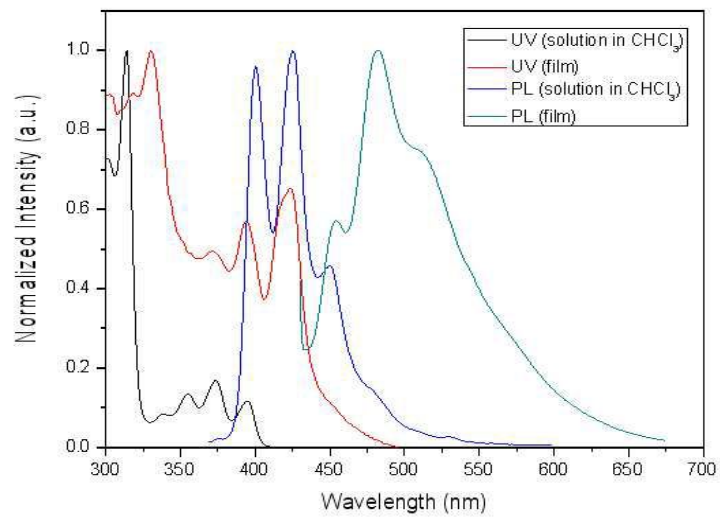
도면2



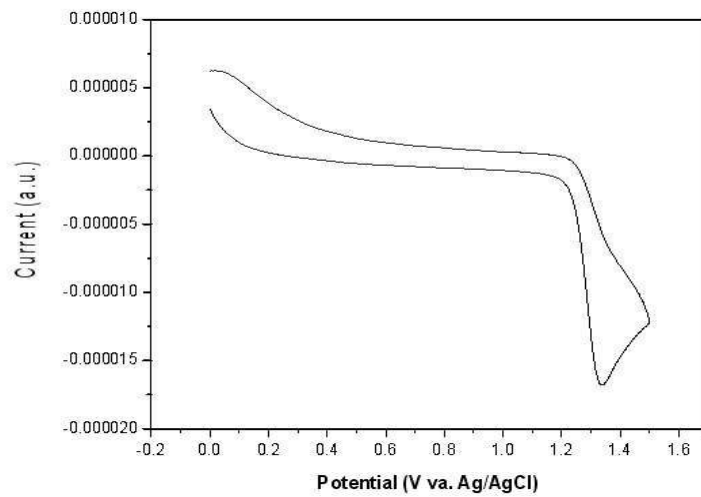
도면3



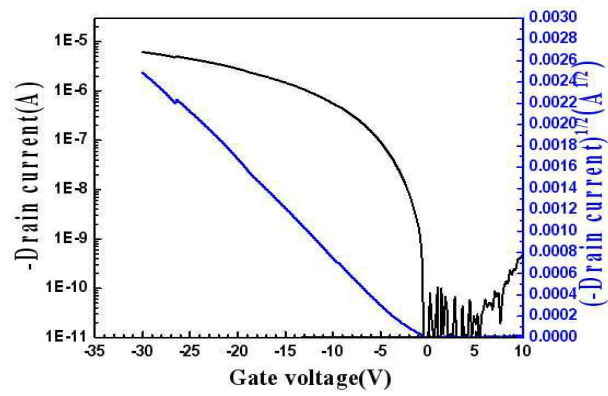
도면4



도면5



도면6



도면7

