



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0132747
(43) 공개일자 2010년12월20일

(51) Int. Cl.

C07C 25/22 (2006.01) C07D 333/10 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0051509

(22) 출원일자 2009년06월10일

심사청구일자 2009년06월10일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자

최동훈

서울특별시 성북구 돈암동 한신아파트 112동 504호

김경환

서울특별시 노원구 중계3동 시영3단지목련아파트 307동 1306호

정기화

경기도 수원시 영통구 영통동 신나무실 신명 아파트 634동 1902호

(74) 대리인

특허법인이지

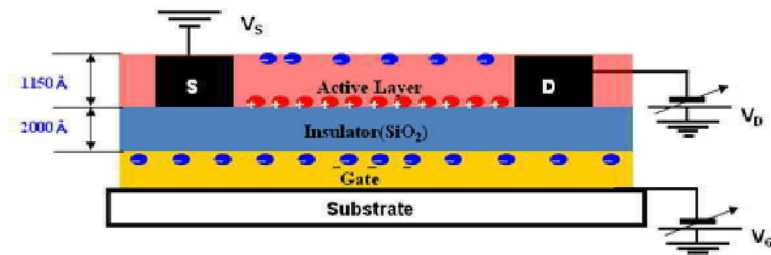
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 용해도 특성이 우수한 폴리아센계 유도체 및 이를 이용한 유기전자소자

(57) 요약

유기 반도체 재료로서 용해도 특성이 우수한 폴리아센계 유도체 및 이를 이용한 유기전자소자가 개시된다. 높은 홀 이동도를 구현하면서 열 안정성이 우수하고, 일반 용매에 대한 용해성 및 내산화성이 우수하여 용액공정으로 소자 제작이 가능한 신규 구조의 폴리아센계 유도체 및 이를 이용한 유기전자소자를 제공한다.

대표도 - 도1

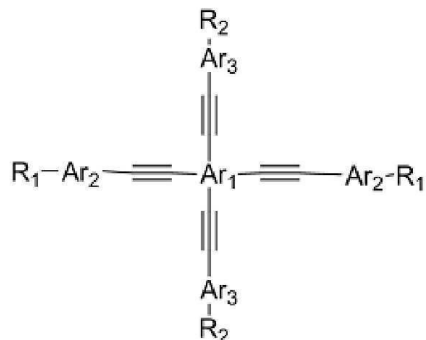


특허청구의 범위

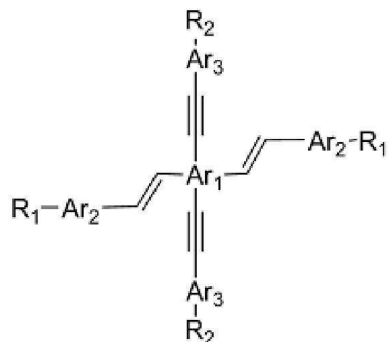
청구항 1

하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 폴리아센계 유도체:

[화학식 1]



[화학식 2]



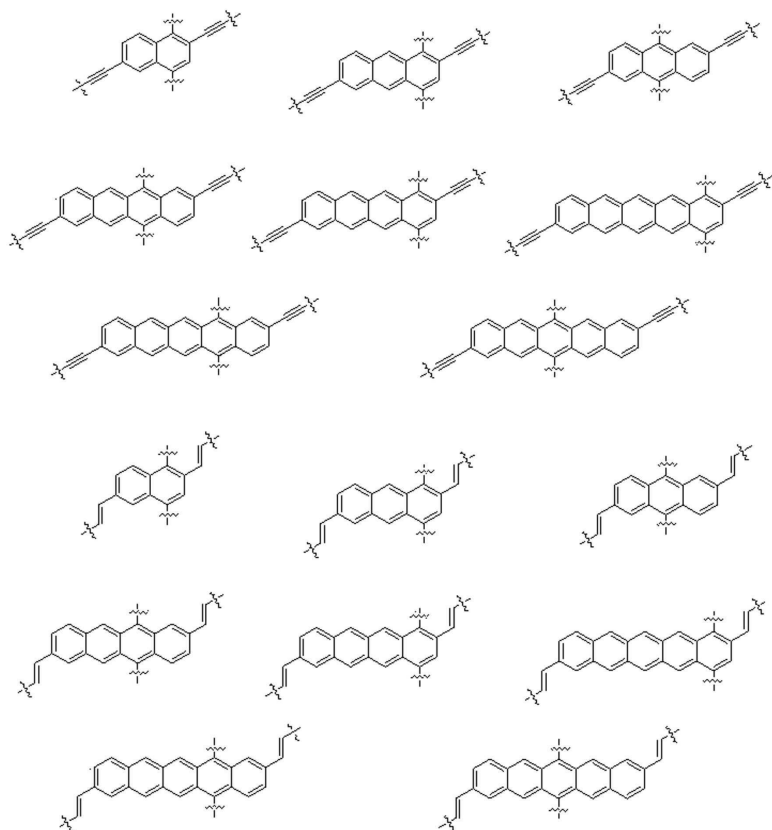
상기 식에서, Ar₁은 나프탈렌, 안트라센, 테트라센 또는 펜타센으로 이루어진 군에서 선택되고;

Ar₂ 및 Ar₃는 각각 독립적으로 (C₆-C₆₀)아릴렌, (C₃-C₆₀)헤테로아릴렌, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5환 또는 6환의 헤테로시클로알킬렌, (C₃-C₆₀)시클로알킬렌, 아다만틸렌, (C₇-C₆₀)바이시클로알킬렌, (C₂-C₆₀)알케닐렌, (C₂-C₆₀)알킬닐렌, (C₆-C₆₀)아르(C₁-C₆₀)알킬렌, (C₁-C₆₀)알킬렌티오, (C₁-C₆₀)알킬렌옥시, (C₆-C₆₀)아릴렌옥시 또는 (C₆-C₆₀)아릴렌티오로 이루어진 군에서 선택되고;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C₁-C₆₀)알킬, (C₆-C₆₀)아릴, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C₃-C₆₀)헤테로아릴, 모폴리노, 티오모폴리노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5환 또는 6환의 헤테로시클로알킬, (C₃-C₆₀)시클로알킬, 트리(C₁-C₆₀)알킬실릴, 디(C₁-C₆₀)알킬(C₆-C₆₀)아릴실릴, 트리(C₆-C₆₀)아릴실릴, 아다만틸, (C₇-C₆₀)바이시클로알킬, (C₂-C₆₀)알케닐, (C₂-C₆₀)알킬닐, (C₁-C₆₀)알콕시, 시아노, (C₆-C₆₀)아르(C₁-C₆₀)알킬, (C₁-C₆₀)알킬옥시, (C₁-C₆₀)알킬티오, (C₆-C₆₀)아릴옥시, (C₆-C₆₀)아릴티오, (C₁-C₆₀)알콕시카보닐, (C₁-C₆₀)알킬카보닐, (C₆-C₆₀)아릴카보닐, (C₆-C₆₀)아릴옥시카보닐, (C₁-C₆₀)알콕시카보닐옥시, (C₁-C₆₀)알킬카보닐옥시, (C₆-C₆₀)아릴카보닐옥시, (C₆-C₆₀)아릴옥시카보닐옥시, (C₁-C₆₀)알킬카보닐옥시, (C₆-C₆₀)아릴카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로 이루어진 군에서 선택되며, 인접한 치환기들이 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.

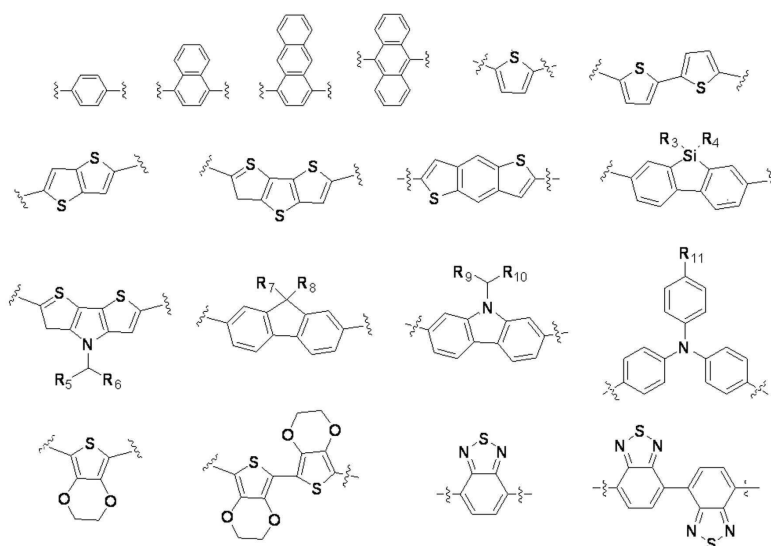
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Ar_1 은 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리아센계 유도체:



청구항 3

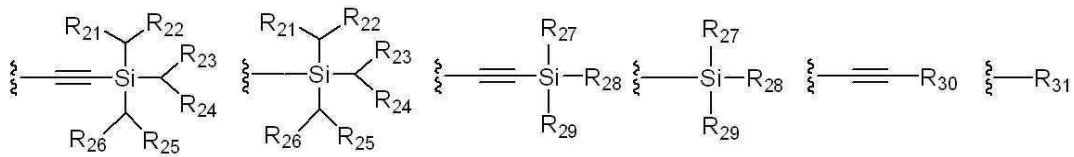
제1항에 있어서, 상기 Ar_2 및 Ar_3 는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리아센계 유도체:



상기 식에서, R₃ 내지 R₁₁은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C₁-C₆₀)알킬, (C₃-C₆₀)시클로알킬, (C₆-C₆₀)아릴 또는 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C₃-C₆₀)헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 R_1 내지 R_2 는 서로 독립적으로 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리아센계 유도체:



상기 식에서, R_{21} 내지 R_{31} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C_1-C_{60}) 알킬, (C_3-C_{60}) 시클로알킬, (C_6-C_{60}) 아릴 또는 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C_3-C_{60}) 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 화합물 중 하나 또는 그 이상을 이용하여 형성된 유기 반도체 박막을 포함하는 유기전자소자.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 화합물을 유기용매에 용해시켜 스핀코팅법, 드랍 캐스팅법 또는 잉크젯 코팅법을 이용하여 형성된 유기 반도체 박막을 포함하는 유기전자소자.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 유기 반도체 박막은 폴리알파메틸스티렌, 무정형폴리카보네이트 또는 폴리카바졸에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 유기고분자 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전자소자.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 유기용매는 다이클로로벤젠, 트리클로로에탄, N-메틸피롤리돈 및 톨루엔중으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전자소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리아센계 유도체인 유기 반도체 화합물 및 유기전자소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 안트라센 구조를 포함하는 폴리아센계 유도체에 벤질아센틸렌과 싸이오페닐아세틸렌계열의 치환기 구조를 갖는 유기전자소자용 화합물 및 이를 이용한 유기전자소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1970년대 후반부터 특정한 유기물에 적절한 도핑을 통해 전기 전도도가 거의 구리에 가깝게 도달될 수 있다는 것이 알려진 후, 현재 유기물은 전도도 측면에서, 최고의 절연체(polystyrene 등)로부터 반도체, 전도체(도핑된 polyacetylene 등) 뿐만 아니라 최고의 전도체인 초전도체((TMTSF)2PF6, perchlorate, pentacene 등)까지 모든 부분의 재료를 얻을 수 있게 되었다. 반도체의 예로서는 p-형의 pentacene, n-형의 Alq_3 등이 있고, 유전체로는

열가교성 폴리머(PVP), 강유전체인 PVDF와 이를 근간으로 한 co-polymer들이 있으며, 무기 Nanoparticle과 고분자 composite들이 있다.

[0003] 최근 10여 년간 반도체 성질을 띠는 유기 소재의 개발과 이를 이용한 다양한 응용 연구를 통해 전자파 차폐막, 캐패시터, 유기 EL(electroluminescence) 디스플레이, 유기박막트랜지스터, 태양전지, 다광자 흡수 현상을 이용한 메모리 소자 등을 비롯하여 이에 기반한 응용분야의 확장이 진행되고 있다. 특히 유기 EL 분야는 일부가 상용화됨으로써 전자 분야에서도 유기물을 이용한 응용 연구를 활성화시키는 촉매제 역할을 하고 있다. 그 예로, 유기물질을 이용한 유기박막트랜지스터는 유기 EL용 능동 구동 소자를 필두로 차세대 스마트카드에의 적용에 관한 연구가 진행 중이다.

[0004] 또한, 유기물 반도체를 활성층으로 한 전기적 발진 특성이 발표된 이후, 레이저 다이오드로의 응용 가능성 연구 및 도핑된 유기물(펜타센)을 이용한 고효율(2.4%)의 태양전지에 관한 연구보고 등, 비유기물에 비해 소자 제작 단가가 현저히 낮은 유기물 반도체 분야의 활발한 연구가 진행되고 있다.

[0005] 또한, 플렉시블(flexible)한 전자 회로 기판이 미래 산업에 중요한 요소 기술이 될 것으로 예상되므로, 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 유기박막트랜지스터의 개발은 중요한 연구 분야로 대두되고 있다. 유기박막트랜지스터는 유기 반도체의 특성상 전하 이동도가 낮아 실리콘(Si) 또는 게르마늄(Ge) 등이 쓰이는 고속 소자에는 쓰일 수 없지만, 넓은 면적 위에 소자를 제작하거나 저온 공정이 필요한 경우, 또는 구부림이 요구되는 경우 사용이 가능하고, 특히 저가 공정이 가능하므로 유용한 측면이 있다. 최근에 Philips의 연구진들은 기판과 전극, 유기 유전체(절연체) 및 유기반도체 모두에 고분자를 이용한 326개의 트랜지스터로 구성된 programmable code generator를 제작 발표한 바 있다.

[0006] 플라스틱 기판 상에 구현된 유기박막트랜지스터는 구부림이 가능한 액정 표시 소자나 전자 종이(electronic paper) 및 유기 발광 소자의 구동에도 응용이 가능하다. 특히, 최근에 개발된 전자 종이는 전압 구동으로 높은 전하 이동도와 고속 스위칭 속도가 필요하지 않은 표시 소자이고, 구부림이 가능한 대면적에 적용하기 적합한 기술로서, 유기박막트랜지스터의 응용 가능성이 매우 높다.

[0007] 유기박막트랜지스터에 관한 연구는 1980년대 초반부터 시작하여 최근에는 전 세계적으로 본격적인 연구가 진행되고 있다. 트랜지스터 소자는 기판, 게이트 전극, 절연막, 채널층, 소스/드레인 전극, 그리고 외부 습기 및 산소 투과를 막아주는 보호층으로 이루어진다. 유기박막트랜지스터는 전하 이동이 일어나는 핵심부이자 소자특성에 가장 크게 영향을 미치는 채널층에 기존의 실리콘 계의 무기 재료를 대체할 수 있는 반도체 특성을 나타내는 유기 화합물 혹은 고분자 물질을 사용하여 제작한다. 유기 반도체 재료로는 폴리페닐렌비닐렌, 폴리피롤, 폴리티오펜, 올리고티오펜과 함께, 안트라센, 테트라센, 펜타센 등의 폴리아센 화합물이 연구되고 있으며, 특히, 폴리아센 화합물은 분자 간 응집력이 강하기 때문에 높은 결정성을 갖고 있고, 이에 의해 높은 캐리어 이동도를 갖는다. 유기 반도체 재료들은 전자를 이동하는 n형 재료와 정공을 수송하는 p형 재료로 구분되어지며, 현재 p형 유기반도체 중 높은 전하 이동도를 나타내는 것은 펜타센과 같은 저분자 유기 반도체 재료이다.

[0008] 안트라센, 펜타센과 같은 폴리아센 화합물은 이웃 분자 간의 방향족 분자에서 기인하는 $\pi-\pi$ 친화력이 강하므로 높은 결정성을 가지고, 우수한 전하이동도 특성을 나타내는 것으로 보고되어 있다. 최근의 발표에 따르면 루슨트테크놀로지나 3 M 등에서 펜타센 단결정을 이용하여 3.2 내지 $5.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 전하 이동도를 보고한 바 있다 (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. vol.771, L6.5.1~L6.5.11(2003)). 또한, 프랑스의 CNRS도 올리고티오펜 유도체를 이용하여 $0.01 \sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 비교적 높은 전하 이동도와 전류 점멸비를 보고한 바 있다. 그러나 이러한 종래 기술은 소자 제작에 필요한 박막을 제조하기 위하여 진공 증착 공정을 사용하는 관계로 고가의 진공 장비가 필요하고 공정이 복잡하여 공정단가가 높은 단점을 가지고 있다.

[0009] 이러한 문제를 해결하기 위하여 용액공정이 가능한 안트라센, 펜타센 등의 폴리아센계 유도체를 개발하는 연구가 전개되고 있으며, 독일의 M연구진은 용해가 가능한 펜타센 전구체를 합성하여 기판에 용액공정으로 코팅 후 열 처리하여 펜타센을 구현하는 방식으로 $0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 이동도를 보이는 유기박막트랜지스터 소자를 보고하였다(P.T. Herwig and K. M., Adv. Mater. vol.11, p.480 (1999)). 미국 켄터키 대학의 안소니(Anthony) 연구진은 용해도를 부여하기 위하여 트리이소프로필실릴에틸닐(triisopropylsilylethynyl)기가 펜타센 양 측면에 결합된 유도체를 개발하여 용액공정으로 최대 $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 전하이동도 특성을 보이는 유기박막트랜지스터 소자의 구현을 보고하였다(J.E. Anthony, et.al., J. Am. Chem. Soc., vol.123, p.9482(2001); J.E. Anthony, et.al., Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet., p.113(2006)). 독일 뷔르츠부르크(W) 대학의 뵐트

너(W) 연구진은 용해도를 부여하기 위하여 트리메톡시페닐에티닐(trimethoxyphenylethynyl)기가 펜타센 양 측면에 치환기로서 도입된 펜타센 유도체를 개발하여 유기박막트랜지스터 소자를 구현하였다(F. W, et.al., *J. Mater. Chem.*, vol.16, p.3708(2006)). 그러나 이 유도체는 열안정성 및 산화안정성이 매우 낮고, 전하이동도도 낮은 문제점을 나타내었다.

[0010] 펜타센과 같은 폴리아센계 유기 반도체 재료를 용액공정에 적용하기 위해서는 일반적으로 펜타센에 벌키한 치환기 혹은 지방족 알킬기 치환기를 도입하여 용해도를 증가시키는 것이 필요하지만 이와 동시에, 소재의 열안정성, 산화안정성, 높은 전하 이동을 위한 분자 간 친화력 향상 및 결정화 기술도 유기 반도체 재료의 설계 및 제조에 있어서 요구되는 주요 사항이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

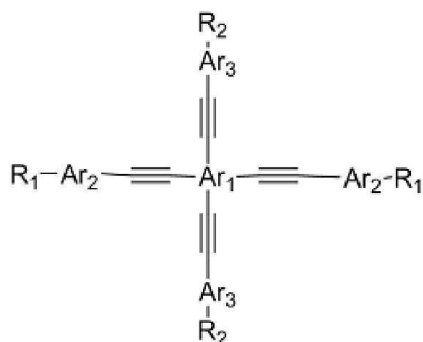
[0011] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해, 안트라센 구조를 포함하는 폴리아센계 유도체에 벤질아세틸렌과 싸이오페닐아세틸렌계열의 치환기 구조를 도입하여 화합물의 용해도와 결정성 및 안정성을 개선함으로써, 높은 홀 이동을 발현하면서도 열 안정성이 우수하고, 일반 용매에 대한 용해성 및 내산화성이 우수하여 용액공정으로 유기전자소자를 제조하는 데 적합한 유기반도체 재료 및 이를 포함하는 유기전자소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0012] 본 발명은 용해도 특성이 우수한 안트라센 구조를 포함하는 폴리아센계 유도체에 관한 것으로서, 유기 반도체 재료의 홀 이동도 특성이 우수한 폴리아센계 유도체로 이루어져 있으며, 용해성을 증가시키는 포화탄화수소(C₃-C₆₀) 또는 트리아이소프로필 실란계열의 작용기로 이루어져 있다. 이는 높은 홀 이동도와 용액공정이 가능한 특성을 동시에 하나의 화합물 구조 내에서 나타낼 수 있도록 설계한 것이다. 삼중결합과 이중결합을 포함하는 헥실 벤젠기와 헥실 싸이오펜기를 폴리아센의 작용기로 적용시킴으로써 용해도를 증가시켜 용액공정이 가능하게 한 구조이다. 이는 종전에 많은 문제점으로 대두되던 유기 반도체 재료의 용해도 특성을 효과적으로 증가시킨 예라 할 수 있다.

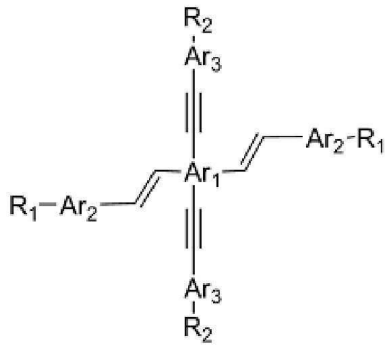
[0013] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위하여 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 유기전자소자용 화합물을 제공한다:

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] [화학식 2]



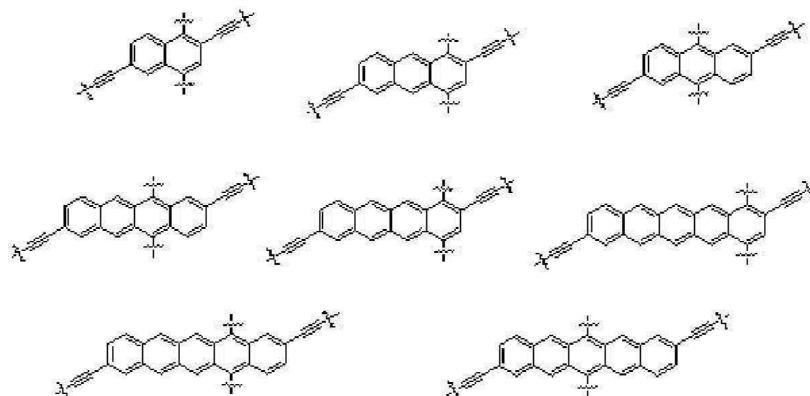
[0017]

[0018] 상기 식에서, Ar₁은 나프탈렌, 안트라센, 테트라센 및 펜타센으로 이루어진 군에서 선택되고,

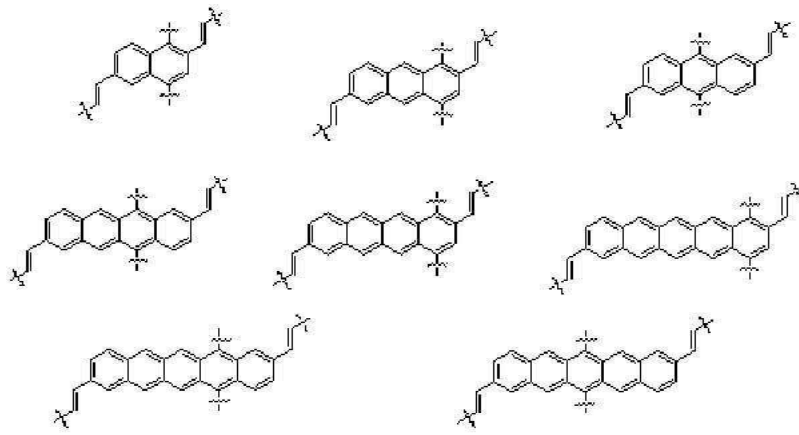
[0019] Ar₂ 및 Ar₃는 각각 독립적으로 (C₆-C₆₀)아릴렌, (C₃-C₆₀)헤테로아릴렌, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5환 또는 6환의 헤테로시클로알킬렌, (C₃-C₆₀)시클로알킬렌, 아다만틸렌, (C₇-C₆₀)바이시클로알킬렌, (C₂-C₆₀)알케닐렌, (C₂-C₆₀)알키닐렌, (C₆-C₆₀)아르(C₁-C₆₀)알킬렌, (C₁-C₆₀)알킬렌티오, (C₁-C₆₀)알킬렌옥시, (C₆-C₆₀)아릴렌옥시 또는 (C₆-C₆₀)아릴렌티오로 이루어진 군에서 선택되고,

[0020] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C₁-C₆₀)알킬, (C₆-C₆₀)아릴, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C₃-C₆₀)헤테로아릴, 모폴리노, 티오모폴리노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5환 또는 6환의 헤테로시클로알킬, (C₃-C₆₀)시클로알킬, 트리(C₁-C₆₀)알킬실릴, 디(C₁-C₆₀)알킬(C₆-C₆₀)아릴실릴, 트리(C₆-C₆₀)아릴실릴, 아다만틸, (C₇-C₆₀)바이시클로알킬, (C₂-C₆₀)알케닐, (C₂-C₆₀)알키닐, (C₁-C₆₀)알콕시, 시아노, (C₆-C₆₀)아르(C₁-C₆₀)알킬, (C₁-C₆₀)알킬옥시, (C₁-C₆₀)알킬티오, (C₆-C₆₀)아릴옥시, (C₆-C₆₀)아릴티오, (C₁-C₆₀)알콕시카보닐, (C₁-C₆₀)알킬카보닐, (C₆-C₆₀)아릴카보닐, (C₆-C₆₀)아릴옥시카보닐, (C₁-C₆₀)알콕시카보닐옥시, (C₁-C₆₀)알킬카보닐옥시, (C₆-C₆₀)아릴카보닐옥시, (C₆-C₆₀)아릴옥시카보닐옥시, (C₁-C₆₀)알킬카보닐옥시, (C₆-C₆₀)아릴카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로 이루어진 군에서 선택되며, 인접한 치환기들이 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.

[0021] 상기 Ar₁은 하기 구조에서 선택되는 폴리아센으로 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

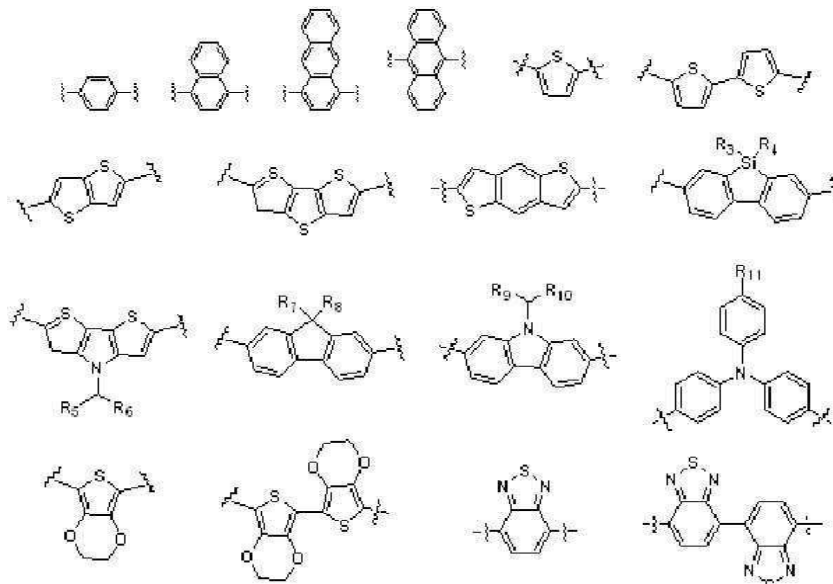


[0022]



[0023]

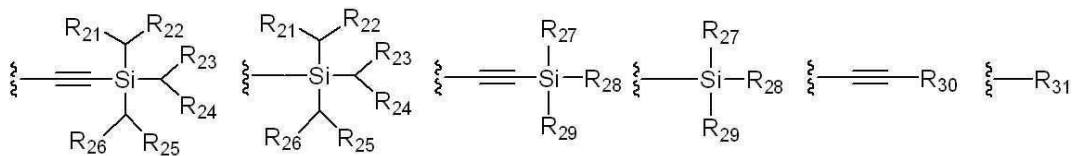
[0024] 또한, 상기 Ar₂ 및 Ar₃는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0025]

[0026] 여기서, R₃ 내지 R₁₁은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C₁-C₆₀)알킬, (C₃-C₆₀)시클로알킬, (C₆-C₆₀)아릴 또는 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C₃-C₆₀)헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된다.

[0027] 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되어지나, 이에 한정되는 것은 아니다.



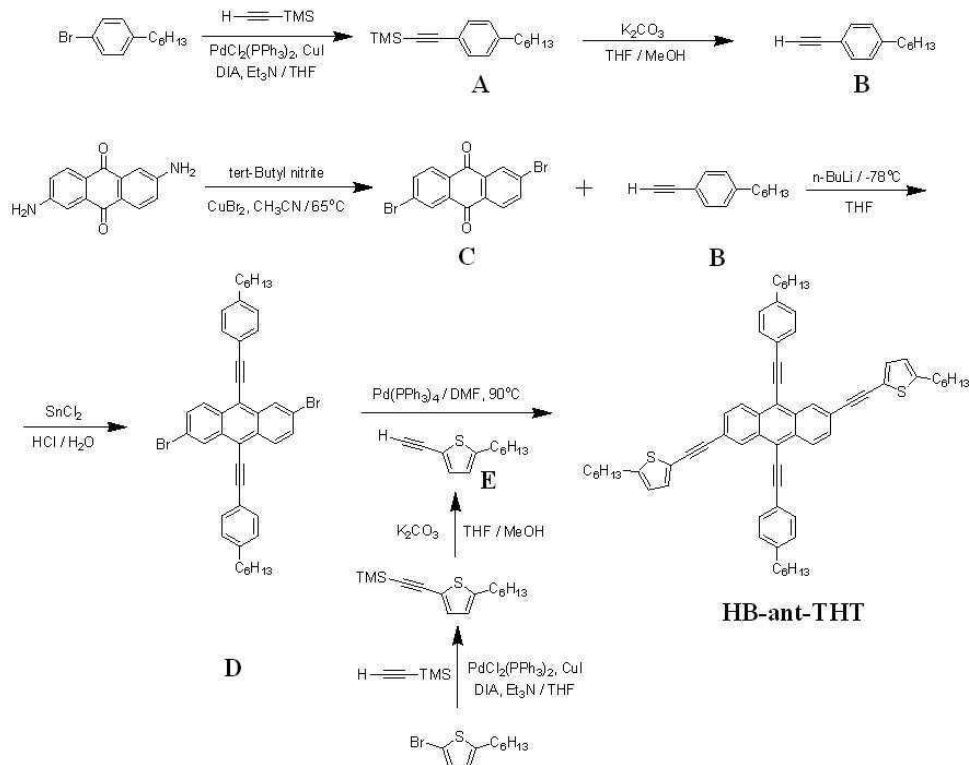
[0028]

[0029] 여기서, R₂₁ 내지 R₃₁은 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C₁-C₆₀)알킬, (C₃-C₆₀)시클로알킬, (C₆-C₆₀)아릴 또는 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C₃-C₆₀)헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된다.

[0030] 본 발명의 안트라센 구조를 포함하는 폴리아센계 유도체는 통상의 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 특별히

제한되는 것은 아니다. 상기 화학식 1에서 Ar_1 이 안트라센인 폴리아센계 유도체의 합성 과정을 하기 반응식 1에 예시하며, 하기의 제조방법이 본 발명에 따른 화학식 1의 폴리아센계 유도체를 제조하는 방법을 한정하는 것은 아니다. 하기의 제조방법의 변형은 당업자에게 자명할 것이며, 달리 언급이 없는 한 하기 반응식의 치환체의 정의는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

[0031] [반응식1]



[0032]

[0033] 1-브로모-4-헥실벤젠과 트리메틸 실릴 아세틸렌을 $50^\circ C$ 내지 $70^\circ C$ 에서 12-24시간 반응시켜 중간체 화합물 A를 합성하고, 상기 화합물 A에 상온에서 3-10시간 포타슘 카보네이트를 반응시켜 트리메틸 실릴을 제거한 중간체 화합물 B를 합성할 수 있다. 2,6-다이아미노안트라센-9,10-다이온과 터트-부틸나이트라이트, 쿠퍼브로마이드를 $65^\circ C$ 에서 6-12시간 반응시켜 중간체 C를 합성할 수 있다. 상기 중간체 화합물 B와 상기 중간체 화합물 C와의 반응을 위하여 노르말 부틸리튬과 염산 그리고 틴 크로라이드를 순차적으로 처리함으로써 중간체 D를 합성할 수 있다. 상기 중간체 화합물 D와 2-에틸닐-5-헥실싸이오펜을 $90^\circ C$ 에서 12-24시간 반응시켜 최종 화합물 HB-ant-THT를 합성할 수 있다.

[0034] 각 합성단계별 중간체 화합물과 최종화합물의 순도를 높이기 위하여 재결정, 감압증류, 컬럼크로마토그래피 등으로 화합물의 정제를 실시할 수 있다. 화합물의 순도 및 구조 확인은 핵자기공명분광분석기, 기체크로마토그래피, 녹는점 측정법 등을 활용하여 수행할 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 화학식 1의 안트라센 구조를 포함하는 폴리아센계 화합물은 유기전자소자용인 것이 바람직하고, 제 1 전극과 제 2 전극사이에 개재되어 유기박막트랜지스터로서 구현될 수 있으며, 특히 기판, 소스-드레인 전극, 유기반도체박막, 절연막 및 게이트전극을 포함하여 형성된 유기박막트랜지스터에 있어서, 상기 유기반도체박막이 본 발명에 따른 화학식 1의 안트라센 구조를 포함하는 폴리아센계 화합물 1종 이상으로 형성될 수 있다. 본 발명에 의한 유기전자소자는 일반적인 소자 구조에 따라 제작될 수 있으며, 기판/게이트전극/절연막/유기반도체박막/소스, 드레인 전극이 순서대로 제작되는 바텀 게이트 방식을 취하거나 기판/소스-드레인 전극/유기반도체박막/절연막/게이트전극의 탑 게이트 방식을 취할 수 있다.

[0036] 이 때 본 발명의 유기반도체 재료인 안트라센 구조를 포함하는 폴리아센계 화합물은 유기용매에 용해되어 스핀 코팅법, 드랍 캐스팅법 또는 잉크젯 코팅법으로 박막을 형성하여 소자에 적용될 수 있다. 유기용매는 다이클로로벤젠, 트리클로로에탄, N-메틸피롤리돈, 톨루엔 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상

기 안트라센 구조를 포함하는 폴리아센계 화합물은 폴리알파메틸스티렌, 무정형폴리카보네이트(amorphous polycarbonate) 및 폴리카바졸로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 유기고분자 화합물과 혼합되어 유기용매에 용해되어 상기 코팅법으로 박막을 형성할 수 있다.

[0037] 본 발명의 유기전자소자의 게이트 절연막으로는 실리콘 기판위에 형성된 SiO₂를 사용할 수 있으며, 또는 Cytop (일본 아사히글라스사), 폴리비닐페놀 등의 고분자 절연막을 사용할 수 있다.

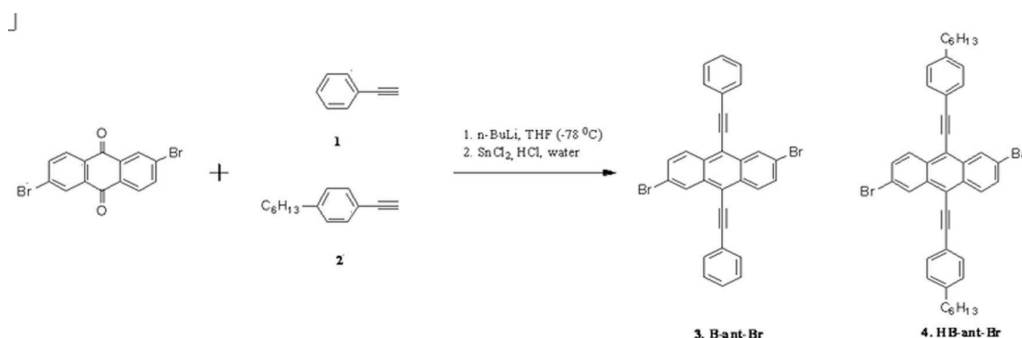
효 과

[0038] 본 발명에 따른 폴리아센계 유도체 화합물은 높은 홀 이동도를 구현하면서 열 안정성이 우수하고, 일반 용매에 대한 용해성 및 내산화성이 우수하여 용액공정으로 소자 제작이 가능하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0039] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0040] [실시예 1] 2,6-다이브로모-9,10-비스(페닐에티닐)안트라센의 합성 (3. B-ant-Br)



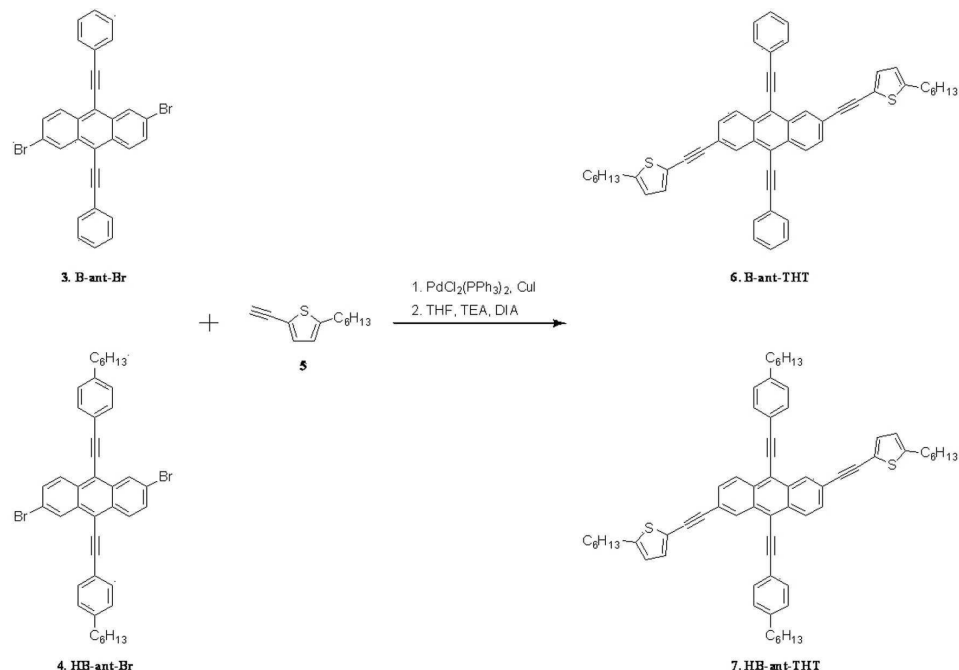
[0041]

[0042] 오븐에 건조된 250 mL 자력 교반용 둥근 바닥 플라스크에 에티닐벤젠 (1) (0.394 g, 3.86 mmol)을 방금 증류된 테트라하이드로퓨란(30mL)에 용해하였다. 이후 상기 용액을 -78℃로 냉각시킨 다음 *n*-부틸리튬(*n*-BuLi (1.57 mL, 3.92 mmol, 2.5 M solution in hexane))을 15분 동안 한 방울씩 첨가시켰다. 이 용액은 30분간 교반되었으며, -78℃에서 2,6-다이브로모안트라센-9,10-디온(2,6-dibromoanthracene-9,10-dione, 0.574 g, 1.57 mmol)이 첨가되었다. 이 용액을 상온에서 3시간 동안 교반한 다음, 물, 염화주석 및 염산을 첨가하였다. 반응완료 후, 상기 용액을 메탄올에 부어 침전물을 수집하였다. 이 때 수득량은 0.820 g, 수율은 68 %이었다. 얻어진 물질의 ¹H NMR 및 HRMS 데이터는 다음과 같다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): (ppm) 8.77 (s, 2H), 8.48 (d, *J* = 9.0Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 7.4Hz, 4H), 7.66 (d, *J* = 4.5Hz, 2H), 7.42-7.48 (m, 6H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): (ppm) 133.04, 131.96, 131.02, 130.97, 129.46, 129.25, 129.20, 128.81, 123.11, 122.16, 118.22, 103.44, 85.57. HR-MS (EI) *m/z* (*M*⁺): Calcd for C₃₀H₁₆Br₂, 533.96; found, 533.96. Anal. Calcd. for C₃₀H₁₆Br₂: C, 67.19 H, 3.01, found : C, 67.22 ; H, 3.01.

[0043] [실시예 2] 2,6-다이브로모-9,10-비스((4-헥실페닐)에티닐)안트라센의 합성 (4. HB-ant-Br)

[0044] 제조방법은 실시예 1과 동일하다. 실시예 1의 에티닐벤젠 대신 1-에티닐-4-헥실벤젠이 사용되었다. 반응완료 후, 상기 용액을 메탄올에 부어 침전물을 수집하였다. 수득량은 0.740 g, 수율은 67 %이었다. 얻어진 물질의 ¹H NMR 및 HRMS 데이터는 다음과 같다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): (ppm) 8.77 (s, 2H), 8.49 (d, *J* = 9.4Hz, 2H),

7.64-7.68 (m, 6H), 7.28 (d, $J = 7.8\text{Hz}$, 4H), 2.68 (t, 4H), 1.62-1.70 (m, 4H), 1.30-1.39 (m, 12H), 0.90 (t, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): (ppm) 144.55, 132.85, 131.88, 130.77, 130.72, 129.42, 129.16, 128.88, 121.96, 120.32, 118.14, 103.72, 85.10, 36.21, 31.86, 31.31, 29.10, 22.73, 14.14. HR-MS (EI) m/z (M^+): Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Br}_2$, 702.15; found, 702.14. Anal. Calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Br}_2$: C, 71.60 H, 5.72, found : C, 71.62 ; H, 5.64.



[0045]

[0046]

[실시예 3] 5,5'-(9,10-비스(페닐에티닐)안트라센-2,6-디일)비스(에틴-2,1-디일)비스(2-헥실싸이오펜)의 합성 (6. B-ant-THT)

[0047]

오븐에서 건조된 자력 교반용 100 mL 둥근바닥 플라스크에 [실시예 1]의 용액(0.30 g, 0.056 mmol), 비스(트리페닐포스페인)팔라듐(II) 2염화물(0.020 g, 0.003 mmol), 방금 증류된 테트라하이드로퓨란(10 mL)과 아이오딘화 구리 (0.005 g, 0.003 mmol)의 혼합물, 트라이에틸아민 (15 mL) 및 다이이소프로필아민 (5 mL)을 채운 후, 2-에티닐-5-헥실싸이오펜(2-ethynyl-5-hexylthiophene)(5) (0.45 g, 0.224 mmol)을 첨가한 후 80°C에서 16시간 동안 가열하였다. 반응완료 후, 상기 용액을 메탄올에 부어 침전물을 수집하였다. 조추출물은 아세톤에서의 재결정작용을 통해 B-ant-THT (6) 을 결정으로 0.30 g 얻었으며 수율은 71 %이었다. 얻어진 물질의 ^1H NMR 및 HRMS 데이터는 다음과 같다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : (ppm) 8.72 (s, 2H), 8.56 (d, $J = 9.0\text{Hz}$, 2H), 7.81 (d, $J = 7.8\text{Hz}$, 4H), 7.64 (d, $J = 9.0\text{Hz}$, 2H), 7.49-7.44 (m, 6H), 7.22 (d, $J = 3.5\text{Hz}$, 2H), 6.73 (d, $J = 3.5\text{Hz}$, 2H), 2.85 (t, 4H), 1.72-1.66 (m, 4H), 1.40-1.25 (m, 12H), 0.92-0.88 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): (ppm)148.96, 132.53, 131.84, 131.75, 131.45, 130.22, 129.10, 128.85, 128.57, 127.39, 124.38, 123.10, 121.72, 120.30, 118.18, 102.97, 93.13, 85.81, 85.52, 31.54, 30.28, 28.73, 22.58, 14.10. HR-MS (EI) m/z (M^+): Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{S}_2$, 758.30; found, 758.31. Anal. Calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{S}_2$: C, 85.44 H, 6.11 ; S, 8.45 found : C, 85.23 H, 6.02; S, 8.58.

[0048]

[실시예 4] 5,5'-(9,10-비스((4-헥실페닐)에티닐)안트라센-2,6-디일)비스(에틴-2,1-디일)비스(2-헥실싸이오펜)의 합성 (7. HB-ant-THT)

[0049]

합성방법은 [실시예 3]과 동일하다. [실시예 1]의 2,6-다이브로모-9,10-비스(페닐에티닐)안트라센 대신 [실시예 2]의 2,6-다이브로모-9,10-비스((4-헥실페닐)에티닐)안트라센이 사용되었다. 반응완료 후, 상기 용액을 메탄올

에 부어 침전물을 수집하였다. 조추출물은 아세톤에서의 재결정작용을 통해 HB-ant-THT (7) 을 결정으로 0.65 g 얻었으며 수율은 87 %이었다. 얻어진 물질의 ^1H NMR 및 HRMS 데이터는 다음과 같다. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): (ppm) 8.73 (s, 2H), 8.57 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H), 7.72 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 4H), 7.63 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 7.29 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 4H), 7.21 (d, $J=3.5\text{Hz}$, 2H), 6.72 (d, $J=3.5$, 2H), 2.85 (t, 4H), 2.70 (t, 4H), 1.72-1.63 (m, 8H), 1.39-1.25 (m, 24H), 0.92 (t, 12H). ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3): (ppm) 148.90, 144.16, 132.48, 131.74, 131.45, 130.31, 128.99, 128.69, 127.46, 124.35, 121.60, 120.35, 120.23, 118.26, 103.26, 93.19, 85.39, 85.28, 36.04, 31.73, 31.54, 31.31, 30.29, 28.97, 28.73, 22.63, 22.58, 14.14, 14.10. HR-MS (EI) m/z (M^+): Calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{70}\text{S}_2$, 926.49 found, 926.49. Anal. Calcd. for $\text{C}_{66}\text{H}_{70}\text{S}_2$: C, 85.48 H, 7.61 ; S, 6.92 found : C, 85.50 ; H, 7.74 ; S, 6.87.

[0050] [실시예 5] HB-ant-THT (7)의 어닐링(annealing) 전후 자외선-가시광선 흡광도 조사

[0051] 자외선-가시광선 흡수 스펙트로미터(HP8453, Photodiode array type)로 측정한 스핀코팅한 필름 (점선표시) 및 이를 어닐링한 후의 박막(쇄선표시)에 대한 자외선-가시광선 스펙트럼(190nm-1100nm 범위)이 도 2에 나타나 있다. 어닐링은 120에서 10분간 수행되었다. 도2의 열처리 전 코팅상태(as-coated) 박막은 열처리를 거친 것과 거의 유사한 스펙트럼을 나타내고 있다. 이는 본 발명에 따른 화합물을 박막으로 구현하고 열처리를 더 하더라도, 분자적 배열에는 이미 정렬(orderness)이 완전히 진행(fully developed)되어 더 이상의 중요한 변화가 없다는 것을 의미한다.

[0052] [실시예 6] HB-ant-THT (7)의 XRD 패턴 조사

[0053] XRD 실험은 3C2 빔라인의 싱크로트론 방사(Synchrotron Radiation, $1.542\text{\AA}$ 포함 싱크로트론 연구실)를 사용하는 온도조건 하에서 실시되었다. 스핀코팅된 HB-ant-THT (7)의 박막이 가열과 냉각 사이클 동안 나타내는 패턴이 도 3에 나타나 있다. 박막은 실리콘 웨이퍼 상에 드롭-캐스팅을 통해 형성되었으며, 진공상태에서 70°C 로 건조되었다(용매:클로로포름, 농도:10mg/ml). 각각의 온도에서 나타나는 회절패턴은 각기 온도에서 5분 동안 생성된 박막에서 나타나는 결과이다. 도 3에서 Si/SiO_2 상에 도포된 박막은 3.85° 에서 1차 회절(First-order reflection)을 보이고 있다. 최적화된 분자배열 분석은 DFT 방법(Spartan'06)을 통해 분자의 길이를 측정함으로써 수행되었고, 이는 그래프 상 우측에 모식도로 나타나 있다. 이는 4개의 말단 헥실기를 통해 분자들이 2차원 상에 배열됨으로써, 하기(실시예 8, 도 5)에 기술되어 있는 바와 같이 TFT 장치에 있어서 본 발명에 따른 유기박막이 높은 필드-이펙트 이동성을 갖게 되는 분자배열상의 이유를 제시하고 있다.

[0054] [실시예 7] HB-ant-THT (7)의 박막의 AFM 이미지 조사

[0055] AFM(Digital Instrument Multimode, nanoscope IIIa 콘트롤러포함)은 태핑(Tapping) 모드로 실리콘 캔틸레버를 사용하여 샘플의 표면을 관찰하였다. 박막 샘플은 스핀코팅(1500rpm)으로 실리콘 웨이퍼상에 도포된 다음 40°C 로 진공에서 건조되었다(용매:클로로포름, 농도:10mg/ml). 도 4는 상온에서 제조된 본 발명의 박막구조가 열처리 전에 이미 분자 상호간의 유기적인 패킹(packing)을 이루는 형태로 존재하고 있음을 보여주고 있다.

[0056] [실시예 8] 유기박막트랜지스터(OTFT)의 제조

[0057] 박막트랜지스터로서의 기능을 검증하기 위해, 강력하게 n-도핑된 Si/SiO_2 기질(substrate)에 클로로포름을 용매로 하여 HB-ant-THT (7)을 40-50nm 두께로 스핀코팅하였다. 소수성의 유전체 표면을 만들기 위해 표면은 옥틸트리클로로실란(OTS)으로 처리하였다. 소스 및 드레인 전극은 각각 $1500\text{ }\mu\text{m}$, $150\text{ }\mu\text{m}$ 의 넓이와 길이의 채널을 갖는 새도우 마스크를 통해 증착(115nm)되었다. 모든 필드 이펙트 이동성은 $\mu_{\text{sat}}=(2I_{\text{DS}}L)/(\pi C(V_g-V_{\text{th}})^2)$ 에 의해 산출되었으며, 여기서 I_{DS} 포화 드레인 전류, C is 산화물 절연체의 정전용량(SiO_2 : capacitance of oxide dielectric), V_g 는 게이트 바이어스(gate bias), V_{th} 는 역치 전압(threshold voltage)을 의미한다. 제조된 장

비의 수행능력은 실온하에서 Keithley 237 고전압 소스미터로 측정되었다. 도 5는 본 발명에 따라 제조된 B-ant-THT 및 HB-ant-THT에 의한 유기박막이 나타내는 특성을 나타내고 있다. 도5의 좌측 그래프는 드레인 전류 (I_{DS}) 대비(versus) 드레인-소스 전압(V_{DS})을, 우측은 I_{DS} 및 $I_{DS}^{1/2}$ 대비(versus) 게이트 전압(V_g)을 나타내며, V_{DS} 는 60V이다. 여기서 박막이 도포된 후 열처리를 통한 어닐링은 하지 않았으며, B-ant-THT 및 HB-ant-THT 각각은 $0.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ($I_{on}/I_{off} = 2.8 \times 10^5$) 및 $0.24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ($I_{on}/I_{off} = 5.4 \times 10^6$)의 높은 필드-이펙트 이동성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

[0058] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 전술한 실시예 외의 많은 실시예들이 본 발명의 특허청구범위 내에 존재한다.

도면의 간단한 설명

[0059] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 안트라센 구조를 포함하는 폴리아센계 유도체 화합물로 제조한 유기 반도체층 (Active layer)을 포함하는 트랜지스터 소자의 단면도를 나타낸 것이다.

[0060] 도 2는 본 발명의 실시예 4에 따른 화합물의 용액상태와 필름 상태에서의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

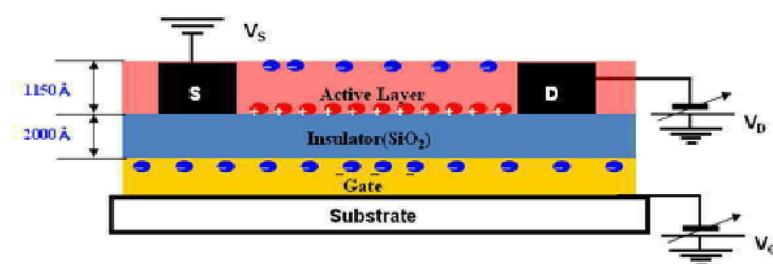
[0061] 도 3은 본 발명의 실시예 4에 따른 화합물의 필름상태에서의 결정성 및 강도를 확인할 수 있는 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0062] 도 4는 본 발명의 실시예 4에 따른 화합물의 필름상태에서의 결정성을 확인할 수 있는 AFM 이미지를 나타낸 것이다.

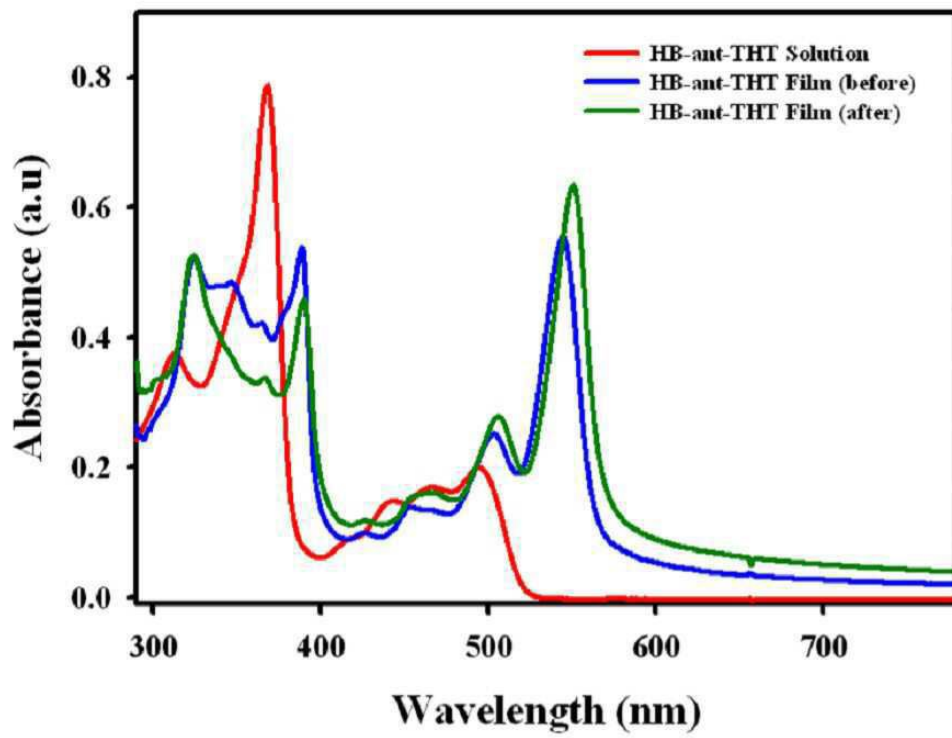
[0063] 도 5는 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 안트라센 구조를 포함하는 폴리아센계 유도체 화합물로 제조한 각각의 정공 이동에 따른 전류 밀도를 나타낸 것이다.

도면

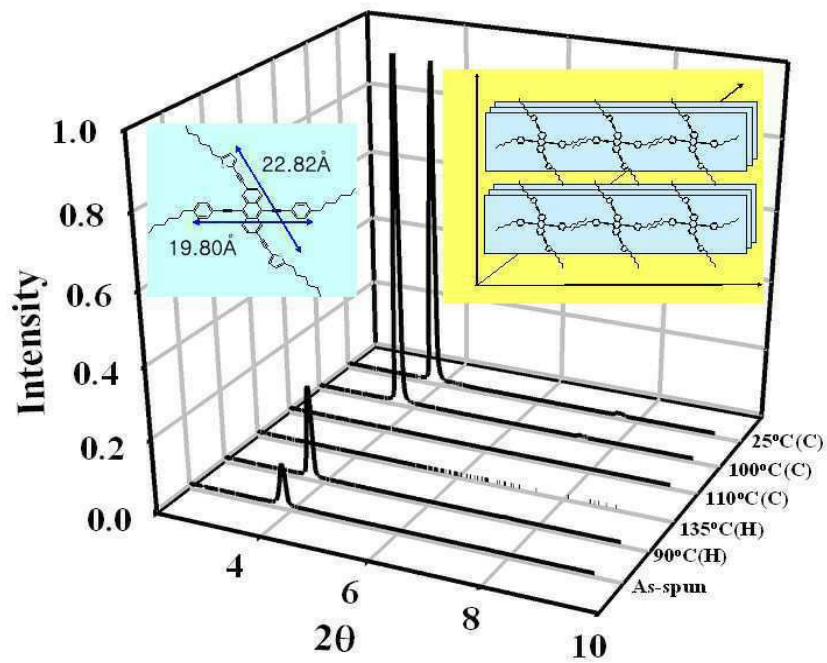
도면1



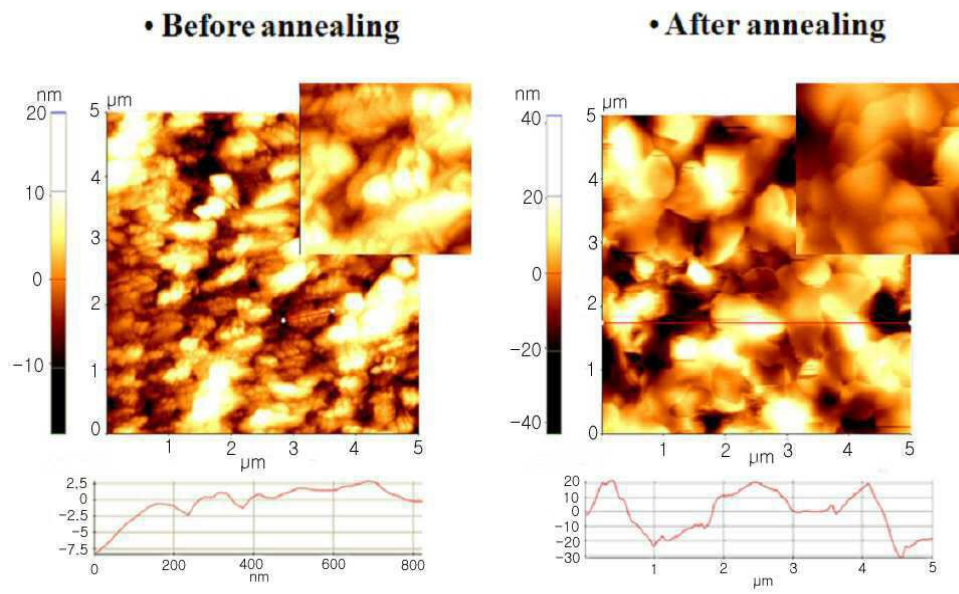
도면2



도면3



도면4



도면5

