(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월21일
(11) 등록번호 10-2341687
(24) 등록일자 2021년12월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0048 (2013.01)
H01L 51/0035 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7014576
(22) 출원일자(국제) 2019년03월06일
심사청구일자 2020년05월21일
(85) 번역문제출일자 2020년05월21일
(65) 공개번호 10-2020-0079271
(43) 공개일자 2020년07월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2019/055522
(87) 국제공개번호 WO 2019/170719
국제공개일자 2019년09월12일
(30) 우선권주장
18160612.0 2018년03월08일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US20120187379 A1*
US20180026214 A1*
Organic Electronics 15(2014) 2639-2646*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 클랩
서울특별시 강남구 봉은사로 313 ,층502호(논현동,크린랩빌딩)
(72) 발명자
권, 정구
대한민국, 16342 경기-도, 수원-시 리서치 센터엔 성균관대학교 2층
임, 수만
대한민국, 54896 전라북-도 백제-대로 567
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이룸리온

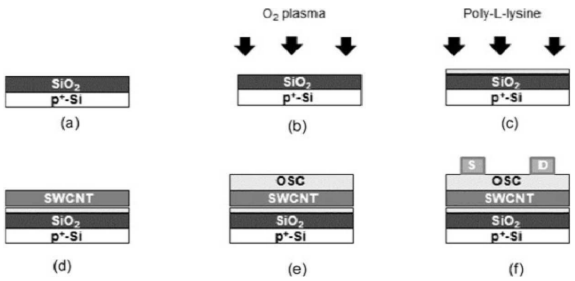
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 **반도체성 단일벽 탄소 나노튜브 및 유기 반도체 물질을 포함하는 유기 전계효과 트랜지스터**

(57) 요 약

본 발명은 i) 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 95 중량% 이상인 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크를 포함하는 제1층과 ii) 유기 전계효과 트랜지스터의 제조방법뿐만 아니라 유기 반도체 물질도 포함하는 제2층으로 구성된 이중층을 포함하는 유기 전계효과 트랜지스터를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 51/0036 (2013.01)
H01L 51/0562 (2013.01)
(72) 발명자
벡커, 스테판
독일, 67056 루트비히스하펜 카를-보슈-스트라쎄 38
이, 준민
대한민국, 16342 경기-도, 수원-시 리서치 센터 엔 성균관대학교 2층
샤오, 샹즈
대한민국, 16342 경기-도, 수원-시 리서치 센터 엔 성균관대학교 2층

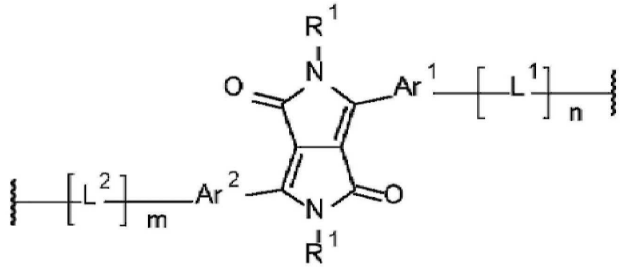
명 세 서

청구범위

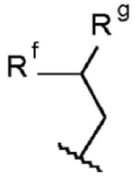
청구항 1

i) 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 95 중량% 이상인 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크를 포함하는 제1층 및 ii) 유기 반도체 물질을 포함하는 제2층으로 구성된 이중층; 을 포함하고,

상기 유기 반도체 물질은 하기 화학식 (1)의 단위를 포함하는 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머인 유기 전계효과 트랜지스터.



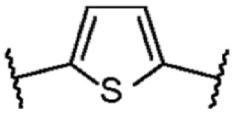
(1)

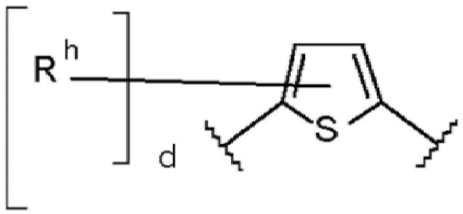
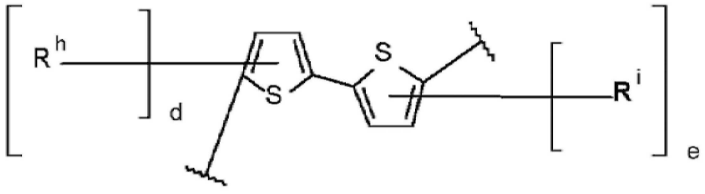


상기 화학식 (1)에 있어서, R^1은 이고,

R^f는 C_{6-14}-알킬, R^g는 C_{2-12}-알킬이며,

n은 1, m은 0이고,

Ar^1 및 Ar^2는  이며,

L^1 및 L^2는 독립적으로  및  로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R^h 및 R^i는 독립적으로 C_{6-30}-알킬이고,

d 및 e은 독립적으로 0 또는 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크는 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 99 중량% 이상인 유기 전계효과 트랜지스터.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단일벽 탄소 나노튜브는 직경이 0.5 ~ 3 ㎚이고, 길이가 0.1 ~ 100㎛인 유기 전계효과 트랜지스터.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 전계효과 트랜지스터는 하부-게이트(bottom-gate) 유기 전계효과 트랜지스터인 유기 전계효과 트랜지스터.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 이중층의 제2층은 이중층의 제1층의 상부에 있는 것인 유기 전계효과 트랜지스터.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 이중층의 제1층은 접착층의 상부에 있는 것인 유기 전계효과 트랜지스터.

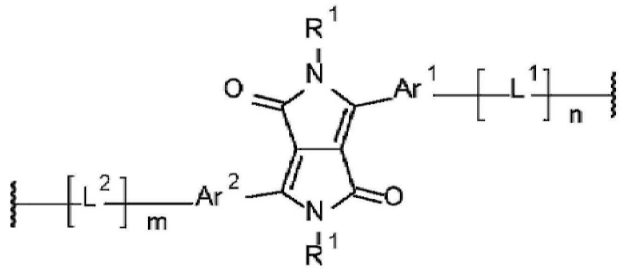
청구항 12

i) 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 95 중량% 이상인 단일벽 탄소 나노튜브를 포함하는 조성물을 증착

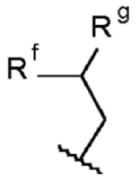
시켜 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 95 중량% 이상인 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크를 포함하는 제1층을 형성하는 단계; 및

ii) 유기 반도체 물질을 포함하는 조성물을 증착시켜 유기 반도체 물질을 포함하는 제2층을 형성하는 단계; 를 포함하고,

상기 유기 반도체 물질은 하기 화학식 (1)의 단위를 포함하는 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머인 유기 전계효과 트랜지스터의 제조방법.



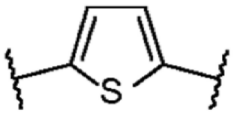
(1)



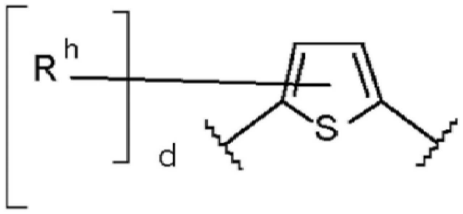
상기 화학식 (1)에 있어서, R^1은 이고,

R^f는 C_{6-14}-알킬, R^g는 C_{2-12}-알킬이며,

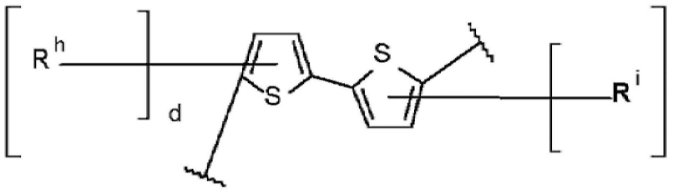
n은 0, m은 1이고,



Ar^1 및 Ar^2는 이며,



L^1 및 L^2는 독립적으로 및



로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R^h 및 R^i는 독립적으로 C_{6-30}-알킬이고,

d 및 e은 독립적으로 0 또는 1이다.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크(percolating network of single-walled carbon nanotubes)를 포함하는 제1층 및 유기 반도체 물질을 포함하는 제2층으로 구성된 이중층을 포함하는 유기 전계효과 트랜지스터 및 상기 유기 전계효과 트랜지스터의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 몇 년 동안, 유기 전계효과 트랜지스터(OFETs)에서 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT)의 사용에 대한 그 관심이 높아졌다.

[0003] 초기에, 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT)는 전자장치에서 금속성 및 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 혼합물로서 사용되었고, 그 당시 성장방법으로는 금속성 및 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 혼합물을 수득하였다. 단일벽 탄소 나노튜브에서 반도체성 단일벽 탄소나노튜브를 풍부하게 하는 방법이 이용가능하게 된 이후로는, 반도체성 단일벽 탄소나노튜브가 풍부한 단일벽 탄소 나노튜브가 전자장치에서 사용되었다.

[0004] 하기의 간행물(publications)들은 단일벽 탄소나노튜브를 사용한 유기 전계효과 트랜지스터를 설명하고 있다.

[0005] X.-Z. Bo, C.Y. Lee, M.S. Strano, M. Goldfinger, C. Nuckolis and G.B. Blanchet, Applied Physical Letters 2005, 86, 182102에는 반도체층으로서 금속성 SWCNT와 반도체성 SWCNT의 비가 1 : 2이고, 폴리(3-헥실-티오펜)(P3HT)인 각각의 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)의 복합층을 갖는 하부-게이트, 상부-컨택(bottom-gate, top-contact, BGTC) 유기 전계효과 트랜지스터를 기술하고 있다. 이 복합층은 SWCNT의 분산액과 폴리티오펜 용액을 혼합하고, 복합 혼합물을 기판 상에 스핀-코팅함으로서 제조된다.

[0006] Shuhong Liu, Alejandro L. Briseno, Stefan CB. Mannsfeld, Wie You, Jason Locklin, Hang Woo Lee, Youman Xia and Zhenan Bao, Advanced Functional Materials 2007, 17, 2891-2896에는 패턴화된 SWCNT 번들 상에 유기 반도체 결정을 성장시킴으로서 제조된 단결정 유기 반도체를 포함하는 유기 전계효과 트랜지스터를 기술하고 있다. 패턴화된 SWCNT는 스탬프를 사용하여 인쇄함으로서 얻어진다. 인쇄된 SWCNT 번들은 소스-드레인 전극(source-drain electrodes) 사이에 연결된 경로를 형성하지는 않는다.

[0007] Shuhang Liu, Stefan C.B. Mannsfeld, Melbs C. Le Mieux, Hang W. Lee and Zhenon Bao, Applied Physical Letters 2008, 92, 053306에는 탄소나노튜브(CNT) 랜덤 어레이 상에 펜타센(pentacene) 또는 섹시티오펜(sexithiophene)층을 포함하는 하부-게이트, 상부-컨택(BGTC) 유기 전계효과 트랜지스터를 기술하고 있다. 이 CNT 랜덤 어레이는 CNT의 분산액을 스프레이-코팅함으로서 제조된다. 이 CNT 랜덤 어레이는 소스-드레인 전극 사이에 연결된 경로를 형성하지는 않는다. 펜타센을 포함하는 하부-게이트, 상부-컨택(BGTC) 유기 전계효과 트랜지스터(OFET)의 경우 1.20 ㎠/Vs의 가장 높은 이동성에 도달한다.

[0008] Gen-Wen Hsieh, Flora M. Li, Paul Beecher, Arokia Nathan, Yiliang Wu, Beng S. Ong and William I. Milne, Journal of Applied Physics, 2009, 106, 123706에는 분리된 SWCNTs 분산액을 잉크젯 프린팅함으로서 얻어진 얇은 비침투 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)층 상부에 잉크젯 프린팅함으로서 얻어진 폴리[5,5'-비스(3-도데실-2-티엔닐)-2,2'-바이티오펜(PQT-12)층을 포함하는 이중층을 포함하는 하부-게이트, 하부-컨택(BGBC) 유기 전계효과 트랜지스터를 기술하고 있다. 유기 전계효과 트랜지스터(OFET)의 이동성은 0.228 ㎠/Vs이다.

[0009] US2011121273A는 고리 및 티오펜 고리에 질소-함유 이중 결합을 갖는 융합 헤테로아릴 단위를 포함한 반복 단위를 포함하는 공액 폴리머를 탄소 나노튜브 표면의 적어도 일부에 부착한 탄소 나노튜브(CNT) 복합체 및 탄소 나노튜브(CNT) 복합체를 포함하는 반도체층을 갖는 유기 전계효과 트랜지스터를 개시하고 있다. 반도체층은 CNT 복합층, 반도체에 분산된 CNT 복합층을 포함하는 층 또는 이중층으로서 하나의 층은 CNT 복합층을 포함하고, 다른 층은 유기 반도체를 포함한다. 목적은 낮은 히스테리시스의 유기 전계효과 트랜지스터에 있다.

[0010] US20130048949A1는 탄소질의 나노물질로부터 유도된 박막 반도체 및 유기-무기 복합 자기 조립의 다중층으로 구성된 유전체층을 포함하는 하부-게이트, 하부-컨택(BGBC) 박막 트랜지스터(TFT) 장치를 기술하고 있다. 탄소질의 나노물질은 단일 또는 다중벽 나노튜브, 바람직하게는 금속성 탄소 나노튜브(CNT)가 약 1% 이하인 반도체성 탄소 나노튜브일 수 있다. 99%의 순수한 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브(sc-SWCNT)를 사용한 예시된 하부-게이

트, 하부-컨택(BGBC) TFT에서는 1 내지 5 ㎠/Vs의 이동성, > 10^3의 온-오브 전류 비율(on-off current ratios)을 가진다.

[0011] Smithson, C; Wu, Y.; Wigglesworth, T.; Gardner, S.; Zhu, S.; Nie H-Y., Organic Electronics 2014, 15, 2639-2646에는 다이케토피롤로피롤-쿼터티오펜(DPP-QT)의 반도체성 폴리머와 금속성 및 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNTs) 혼합물의 복합체를 포함하는 유기 박막 트랜지스터의 제조를 기술하고 있다. 하부-게이트, 상부-컨택(BGTC) 유기 전계효과 트랜지스터에서 DPP-QT 및 SWCNT 복합체의 최대 이동성은 1.3 ㎠/Vs이였다.

[0012] Ting Lei, Ying-Chih Lai, Guonsong Hong, Huiliang Wang, Pascal Hayoz, R. Thomas Weitz, Changxin Chen, Hongjie Dai and Zhenan Bao, Small, 2015, 11,24, 2946-2954에는 주로 약 1.5nm의 직경을 갖는 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 반도체층을 포함하는 하부-게이트, 하부-컨택(BGBC) 박막 트랜지스터(TFTs)를 기술하고 있다. TFT는 41.2 ㎠/Vs의 높은 이동성과 10^4보다 큰 높은 온-오브 비율을 개시하고 있다. 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브층은 톨루엔에 포함된 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브가 랩핑된 다이케토피롤로피롤(DDP)-기반 폴리머 용액을 기판에 침지시킨 후, 대부분의 DDP-기판 폴리머를 제거하기 위해 톨루엔으로 세척하고 수득하였다.

[0013] Tae-Jun Ha, Daisuke Kiriya, Kevin Chen, Ali Javey, Applied Materials & Interfaces 2014, 6, 8441 to 8446에는 히스테리시스-프리(hysteresis-free) 탄소 나노튜브 하부-게이트, 상부-컨택(BGTC) 유기 전계효과 트랜지스터가 탄소 나노튜브층 상부에 불소폴리머 테프론-AF(fluoropolymer Teflon-AF)층을 사용하는 것을 기술하고 있다. 이 유기 전계효과 트랜지스터(OFET)는 또한 공기 안 또는 물 안에서 작동 안정성을 나타낸다. 불소폴리머 테프론-AF층 대신에, 불소폴리머 사이톱(Cytop)층, 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)층 또는 파릴렌 C(parylene C)층 또한 사용된다.

[0014] 단일벽 탄소 나노튜브를 포함하는 유기 전계효과 트랜지스터의 제조를 위한 이와 같이 알려진 방법으로는 여전히 결함을 나타내고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 개선된 성능의 유기 전계효과 트랜지스터, 특히 낮은 히스테리시스(hysteresis) 뿐만 아니라 높은 이동성(mobilities)을 가지는 유기 전계효과 트랜지스터를 제공하는 것이다.

[0016] 이와 같은 본 발명의 목적은 청구항 1항의 유기 전계효과 트랜지스터 및 청구항 14항의 유기 전계효과 트랜지스터의 제조방법에 의해 해결된다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 유기 전계효과 트랜지스터는 i) 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 95 중량% 이상인 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크(percolating network of single-walled carbon nanotubes)를 포함하는 제1층 및 ii) 유기 반도체 물질을 포함하는 제2층으로 구성된 이중층을 포함한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 유기 전계효과 트랜지스터는 히스테리시스가 낮을 뿐만 아니라, 높은 이동성을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 i) 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 95 중량% 이상인 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT) 침투 네트워크를 포함하는 제1층 및 ii) 유기 반도체 물질(OSC)을 포함하는 제2층으로 구성된 이중층을 포함하는 본 발명의 하부-게이트, 상부-컨택(bottom-gate, top-contact, BGTC) 유기 전계효과 트랜지스터의 제조방법을 도시한다.

도 2는 폴리-L-리신 접착층 상에 시판되는 단일벽 탄소 나노튜브 조성물(Nanointegris 주식회사의 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 99.9 중량%인 IsoNanotubes-S?, 용액에 포함된 단일벽 탄소 나노튜브(SWNCT)의 농도는 0.001 중량%, 직경 범위 : 1.2 내지 1.7 nm, 길이 범위 : 300nm 내지 5㎛)을 드롭 캐스팅하여 제조된 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 99.9 중량%인 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크를 포함하는 제1층의 전자방출계 전자현미경(FESEM) 이미지를 도시한다.

도 3은 포화 영역(saturation regime)에서, 게이트 전압이 10 내지 -30V로 스캔되는 동안에, 유기 반도체 물질

로서 폴리머 (1a)를 포함하는 실시예 2의 하부-게이트, 상부-컨택(bottom-gate, top-contact, BGTC) 유기 전계효과 트랜지스터의 게이트-소스 전압(gate-source voltage(Vg))에 대한 드레인 전류 전달 특성(transfer characteristics drain current(Id))을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명의 유기 전계효과 트랜지스터는 i) 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 95 중량% 이상인 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크(percolating network of single-walled carbon nanotubes)를 포함하는 제1층 및 ii) 유기 반도체 물질을 포함하는 제2층으로 구성된 이중층을 포함한다.

[0021] 제1층은 필수적으로 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크로 구성될 수 있고, 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크 외에 추가적인 물질을 포함할 수 있다. 추가적인 물질의 일 예로는 콜산나트륨(sodium cholate), 황산 도데실 나트륨(sodium dodecyl sulfate) 또는 유기 반도체 물질과 같은 담즙산염(bile salts)이 있다. 제1층의 유기 반도체 물질은 하기에 나열된 제2층의 유기 반도체 물질 중 하나일 수 있다. 제1층의 유기 반도체 물질과 제2층의 유기 반도체 물질은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0022] 바람직하게는, 제1층은 필수적으로 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크로 구성된다. 제1층이 제1층의 중량을 기준으로 단일벽 탄소 나노튜브를 95 중량% 이상, 바람직하게는 98 중량% 이상 포함하는 경우, 제1층은 필수적으로 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크로 구성된다.

[0023] 만일, 제1층이 필수적으로 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크로 구성되는 경우, 침투 네트워크는 단일벽 탄소 나노튜브의 2차원 네트워크이다.

[0024] 만일, 제1층이 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크 외에 추가적인 물질을 포함하는 겨우, 침투 네트워크는 단일벽 탄소 나노튜브의 3차원 네트워크이다.

[0025] 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크는 단일벽 탄소 나노튜브의 네트워크로 드레인 전극과 소스 전극 사이의 연결을 설정한다.

[0026] 만일, 단일벽 탄소 나노튜브의 2차원 네트워크에서 단일벽 탄소 나노튜브의 평균 밀도가 μm^2 당 5개의 단일벽 탄소 나노튜브 이상이거나, 단일벽 탄소 나노튜브의 3차원 네트워크에서 단일벽 탄소 나노튜브의 평균 밀도가 μm^2 당 20개의 단일벽 탄소 나노튜브 이상이면 드레인 전극과 소스 전극 사이의 연결이 설정된다. 제1층에서의 단일벽 탄소 나노튜브의 평균밀도는 주사전자현미경(SEM)에 의해 결정될 수 있다.

[0027] 가장 바람직하게는, 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크는 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브를 99 중량% 이상의 함량으로 갖는다.

[0028] 단일벽 탄소 나노튜브는 0.5 내지 10nm 범위의 직경을 가질 수 있다. 바람직하게는 단일벽 탄소 나노튜브는 0.5 내지 3nm의 직경, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2nm의 직경을 갖는다.

[0029] 단일벽 탄소 나노튜브는 0.001 내지 10^4 ㎛ 범위의 길이를 가질 수 있다. 바람직하게는 단일벽 탄소 나노튜브는 0.1 내지 100㎛의 길이, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10㎛의 길이, 보다 더 바람직하게는 0.05 내지 1㎛의 길이, 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.5㎛의 길이를 갖는다.

[0030] 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNTs)는 고압 일산화탄소 분해(high pressure carbon monoxide decomposition), Co-Mo 촉매(CoMoCAT), 레이저 어블레이션(laser ablation), 아크 방전(arc discharge) 및 화학기상성장법(chemical vapor deposition)(CVD)과 같은 당업계에 공지된 다양한 방법에 의해 성장될 수 있다. 상기 방법에 의해 수득한 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNTs)는 그들의 튜브 직경, 길이 및 랩핑 앵글(wrapping angle)이 다양하며, 반도체성 및 금속성 SWCNTs 혼합물이다.

[0031] 반도체성 및 금속성 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNTs) 혼합물에서 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT)의 양을 풍부하게 하기 위한, 몇가지 성장 이후의 방법(post-growth method)이 있다.

[0032] Ralph Krupke, Frank Hennrich, Hibert von Lohneysen and Manfred M. Kappes, Science 2003, 301, 344 to 347에는 교류 유전영동(alternating current dielectrophoresis)에 의한 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT)의 분리를 기술하고 있다.

[0033] Michael S. Arnold, Alexander A. Green, James F. Hulvat, Samuel I. Stupp and Mark C. Hersam, Nature

Nanotechnology 2006, 1, 60 to 65에는 계면활성제로서 콜산나트륨(sodium cholate)과 같은 담즙산염(bile salts)의 존재 하에서, 밀도차를 이용한 원심분리법(density gradient ultracentrifugation)에 의한 금속성 및 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT)의 분리를 기술하고 있다.

[0034] Yasumitsu Miyata, Kazunari shiozwa, Yukiasada, Yutaka Ohno, Ryo Kitaura, Takashi Mitzutani and Hisanori Shinohara, Nano Research 2011,4(10), 963-970에는 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNTs) 및 콜산나트륨(sodium cholate)의 혼합물의 원심분리, 상층액의 분리 및 상층액에 황산 도데실 나트륨의 첨가한 후의 상층액의 겔 여과를 포함하여 반도체성 및 금속성 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT) 혼합물로부터 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT)를 풍부하게 방법을 기술하고 있다.

[0035] 반도체성 및 금속성 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT)의 혼합물을 공액 폴리머(conjugated polymer)에 분산시킨 다음, 원심 분리하여, 공액 폴리머와 함께 풍부한(enriched) 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브를 수득할 수 있다. 예를 들어, Kojiro Akazaki, Fumiyuki Toshimitsu, Hiroaki Ozawa, Tsuyohiko Fujigaya, Naotoshi Nakashima, Journal of the American Chemical Society 2012, 134, 12700 to 12707에는 공액 폴리머로서 플루오렌 바이나프톨(fluorene binaphthol)을 사용한 풍부화 공정(enrichment process)을 기술하고 있다. 예를 들어, Ting Lei, Ying-Chih Lai, Guonsong Hong, Huiliang Wang, Pascal Hayoz, R. Thomas Weitz, Changxin Chen, Hongjie Dai and Zhenan Bao, Small, 2015, 11,24, 2946-2954에는 공액 폴리머로서 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머(diketopyrrolopyrrole-based polymer)을 사용한 풍부화 공정(enrichment process)을 기술하고 있다.

[0036] 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브가 풍부한 단일벽 탄소 나노튜브는 또한 Nanointegris 주식회사 또는 Southwest 나노테크놀로지 주식회사와 같은 다양한 회사로부터 상업적으로 이용이 가능하다.

[0037] 유기 반도체 물질(organic semiconducting material)은 당업계에서 공지된 임의의 유기 반도체 물질일 수 있다. 유기 반도체 물질은 소분자(small molecule) 또는 폴리머일 수 있다.

[0038] 유기 반도체 물질의 일 예로서, 안트라센(anthracene), 펜타센(pentacene) 및 이의 유도체와 같은 선형-융합된 방향족 고리(linearly-fused aromatic ring)로 이루어진 다환식의 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon), 페릴렌(perylene), 페릴렌 다이이미드 유도체(perylene diimide derivatives), 페릴렌 무수물 유도체(perylene dianhydride derivatives) 및 나프탈렌 다이이미드 유도체(naphthalene diimide derivatives)와 같은 2차원 융합 방향족 고리(two-dimensional fused aromatic ring)로 이루어진 다환식의 방향족 탄화수소, 올리고티오펜(oligothiophene), 올리고페닐렌비닐렌(oligophenylenevinylene), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리티에닐린비닐렌 폴리파라페닐렌(polythienylenevinylene polyparaphenylene), 폴리피롤(polypyrrole) 및 폴리아닐린(polyaniline)과 같은 방향족 단위를 포함하는 트라이페닐아민 유도체(triphenylamine derivatives), 올리고머 및 폴리머, 폴리아세틸렌(polyacetylenes)과 같은 탄화수소 사슬 및 다이케토피롤로피롤-기반 물질(diketopyrrolopyrrole-based material)이다.

[0039] 예를 들어, 선형-융합된 방향족 고리로 이루어진 비스-알키닐 치환된 다환식의 방향족 탄화수소(bis-alkinyl substituted polycyclic aromatic hydrocarbon)는 WO2007/068618에 기술되어 있다.

[0040] 예를 들어, 페릴렌 다이이미드 유도체, 페릴렌 무수물 유도체 및 나프탈렌 다이이미드 유도체는 WO2007/074137, WO2007/093643, WO2009/024512, WO2009/147237, WO2012/095790, WO2012/117089, WO2012/152598, WO2014/033622, WO2014/174435 및 WO2015/193808에 기술되어 있다.

[0041] 예를 들어, 티오펜(thiophene) 단위를 포함하는 폴리머는 WO2010/000669에 기술되어 있고, 벤조티아다이아졸-사이클로펜타다이티오펜(benzothiadiazol-cyclopentadithiophene) 단위를 포함하는 폴리머는 WO2010/000755에 기술되어 있고, 다이티에노벤즈아티에노티오펜(dithienobenzathienothiophene) 단위를 포함하는 폴리머는 WO2011/067192에 기술되어 있고, 다이티에노프탈이미드(dithienophthalimide) 단위를 포함하는 폴리머는 WO2013/004730에 기술되어 있고, 티에노티오펜-2,5-다이온(thienothiophene-2,5-dione) 단위를 포함하는 폴리머는 WO2012/146506에 기술되어 있고, 아이소인디고-기반(Isoindigo-based) 단위를 포함하는 폴리머는 WO2009/053291에 기술되어 있다.

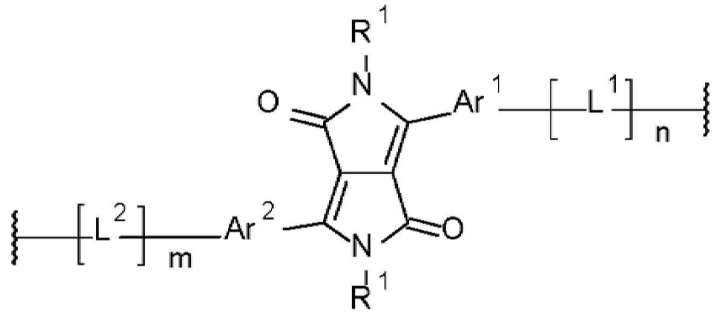
[0042] 예를 들어, 다이케토피롤로피롤-기반 물질 및 이들의 합성은 WO2005/049695, WO2008/000664, WO2010/049321, WO2010/049323, WO2010/108873, WO2010/136352, WO2010/136353, WO2012/041849, WO2012/175530, WO2013/083506, WO2013/083507 및 WO2013/150005에 기술되어 있다.

[0043] 반도체성 물질로 적합한 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머에 대한 요약 또한 Christian B. Nielsen, Mathieu

Turbiez and Iain McCulloch, Advanced Materials 2013, 25,1859 to 1880에 제시되어 있다.

[0044] 바람직하게는, 유기 반도체 물질은 하나 이상의 다이케토피롤로피롤-기반 물질(diketopyrrolopyrrole-based material)이다.

[0045] 바람직하게는, 다이케토피롤로피롤-기반 물질은 i) 하기 화학식 (1)의 단위를 포함하는 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머(diketopyrrolopyrrole-based polymer)이다.



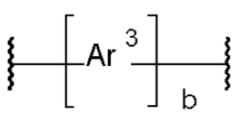
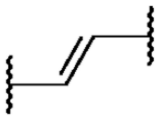
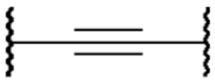
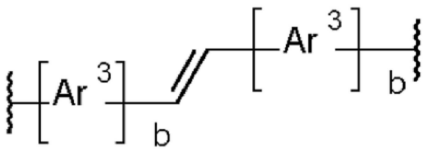
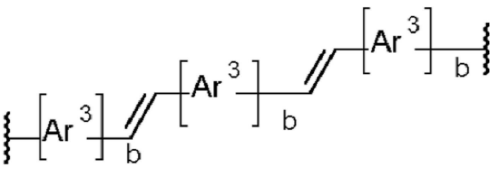
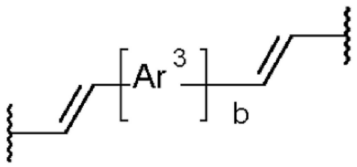
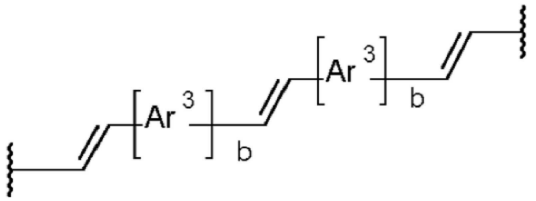
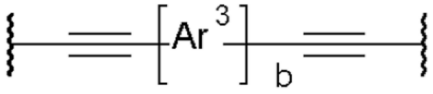
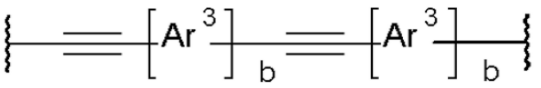
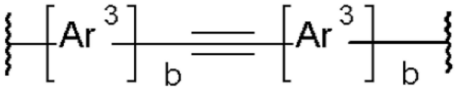
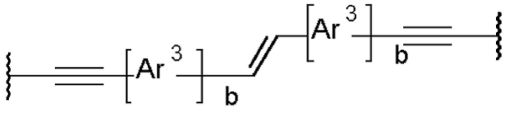
(1)

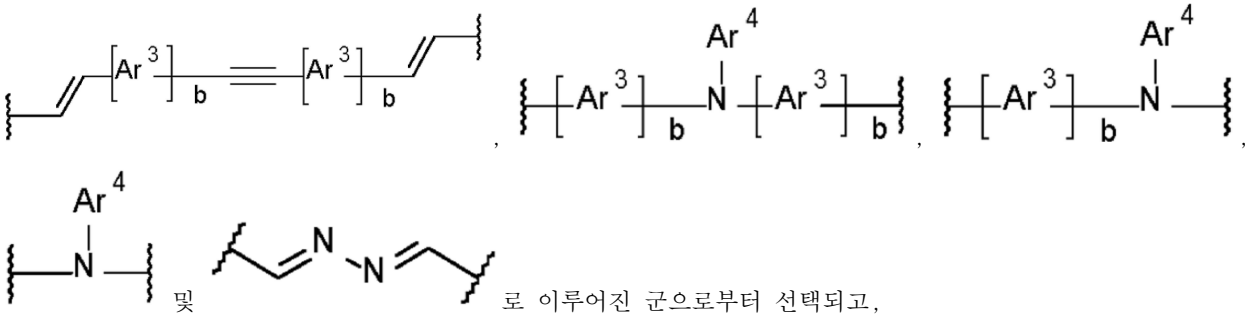
[0046]

[0047] 상기 화학식 (1)에 있어서, R^1은 각 경우에 C_{1-30}-알킬(alkyl) C_{2-30}-알케닐(alkenyl) 또는 C_{2-30}-알키닐(alkynyl)이고, 상기 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐 및 C_{2-30}-알키닐은 하나 이상의 $-Si(R^a)_3$ 또는 $-OSi(R^a)_3$로 치환될 수 있거나, 또는 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐 및 C_{2-30}-알키닐의 하나 이상의 CH_2기가 $-Si(R^a)_2-$ 또는 $-[Si(R^a)_2-O]_a-Si(R^a)_2-$로 대체될 수 있고,

[0048] 상기 R^a는 각 경우에 C_{1-10}-알킬이고, a는 1 내지 20의 정수이고, n 및 m은 독립적으로 0 또는 1이고,

[0049] Ar^1 및 Ar^2는 독립적으로 아릴렌(arylene) 또는 헤테로아릴렌(heteroarylene)이고, 상기 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 하나 이상의 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐, C_{2-30}-알키닐, O-C_{1-30}-알킬, 아릴(aryl) 또는 헤테로아릴(heteroaryl)로 치환될 수 있고, 여기서 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐, C_{2-30}-알키닐, O-C_{1-30}-알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 하나 이상의 C_{1-20}-알킬, O-C_{1-20}-알킬 또는 페닐(phenyl)로 치환될 수 있고,

[0050] L^1 및 L^2는 독립적으로 , , , , , , , , , , 



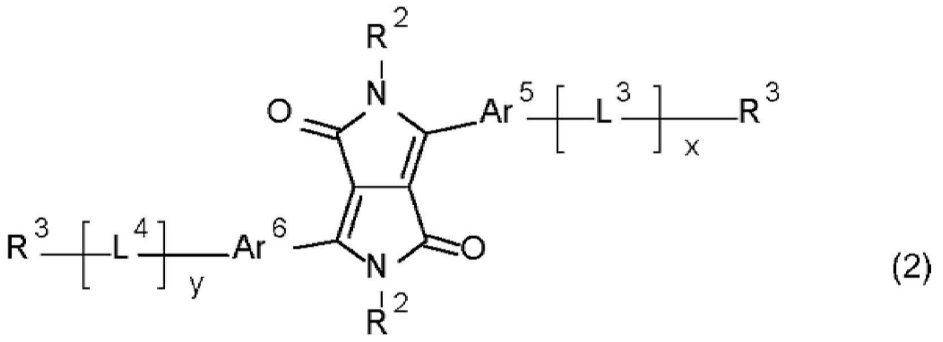
로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0051] Ar^3는 각 경우에 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고, 상기 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 하나 이상의 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐, C_{2-30}-알키닐, O-C_{1-30}-알킬, 아릴 또는 헤테로아릴로 치환될 수 있고, 여기서 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐, C_{2-30}-알키닐, O-C_{1-30}-알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 하나 이상의 C_{1-20}-알킬, O-C_{1-20}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고; 상기 인접한 Ar^3는 CR^bR^b, SiR^bR^c 또는 GeR^bR^b 링커를 통해 연결될 수 있고, 상기 R^b는 각 경우에 H, C_{1-30}-알킬 또는 아릴이고, 여기서 C_{1-30}-알킬 및 아릴은 하나 이상의 C_{1-20}-알킬, O-C_{1-20}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고,

[0052] b는 각 경우에 1 내지 8의 정수이고,

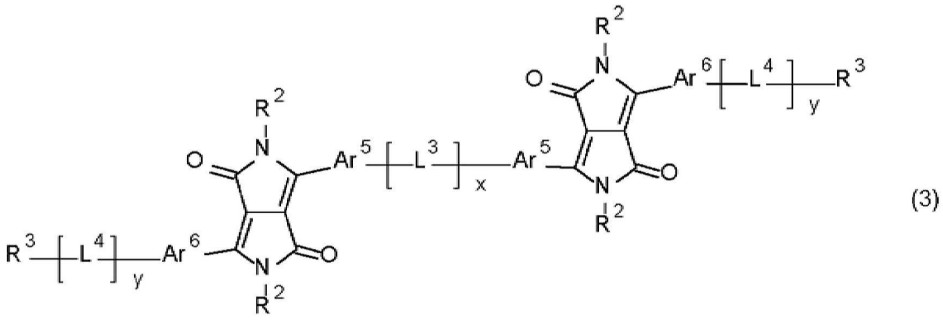
[0053] Ar^4는 각 경우에 아릴 또는 헤테로아릴이고, 상기 아릴 및 헤테로아릴은 하나 이상의 C_{1-30}-알킬, O-C_{1-30}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고, 여기서 페닐은 C_{1-20}-알킬 또는 O-C_{1-20}-알킬로 치환될 수 있다.

[0054] 또한, 바람직하게는, 다이케토피롤로피롤-기반 물질은 ii) 하기 화학식 (2)의 다이케토피롤로피롤-기반 소분자 (diketopyrrolopyrrole-based small molecule) 또는 하기 화학식 (3)의 다이케토피롤로피롤-기반 소분자이다.



(2)

[0055]



(3)

[0056]

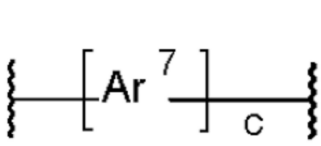
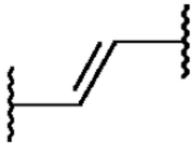
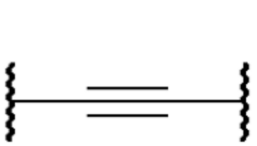
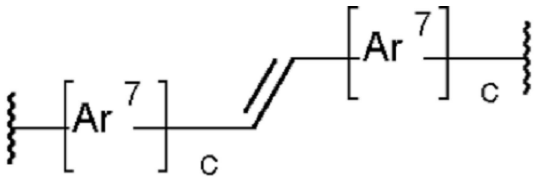
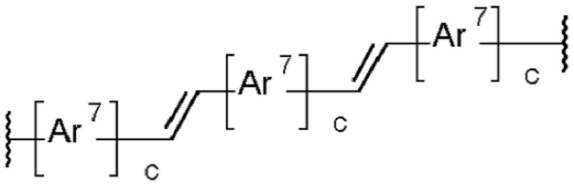
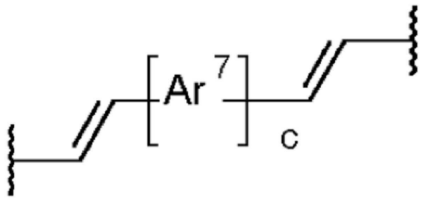
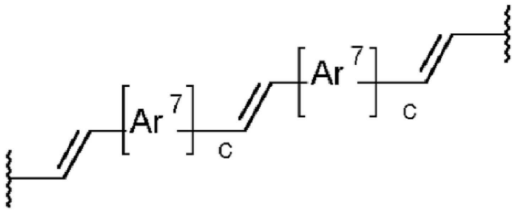
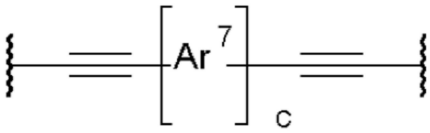
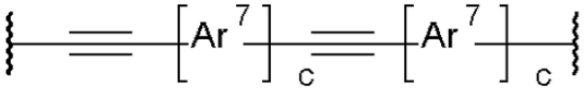
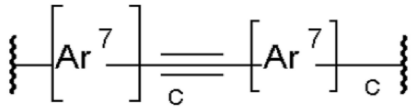
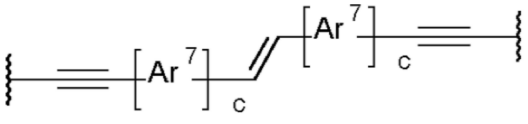
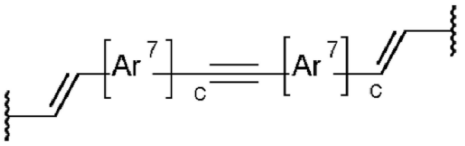
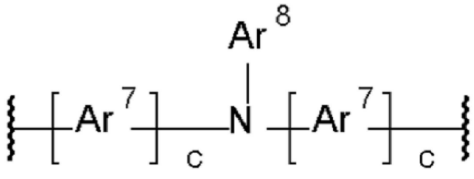
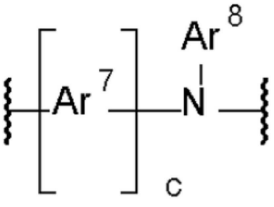
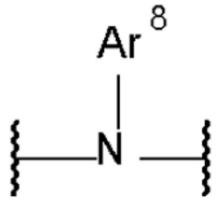
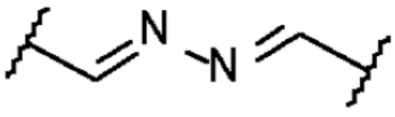
[0057] 상기 화학식 (2) 및 화학식 (3)에 있어서, R^2는 각 경우에 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐 또는 C_{2-30}-알키닐이고, 상기 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐 및 C_{2-30}-알키닐은 하나 이상의 $-Si(R^c)_3$ 또는 $-OSi(R^c)_3$로 치환될 수 있거나, 또는 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐 및 C_{2-30}-알키닐의 하나 이상의 CH_2기가 $-Si(R^c)_2-$ 또는 $-[Si(R^c)_2-O]_a-Si(R^c)_2-$로 대체될 수 있고,

[0058] 상기 R^c는 각 경우에 C_{1-10}-알킬이고, a는 1 내지 20의 정수이고,

[0059] R^3는 H, CN, C_{1-20}-알킬, C_{2-20}-알케닐, C_{2-20}-알키닐, O-C_{1-20}-알킬, 아릴 또는 헤테로아릴이고, 여기서 C_{1-20}-알킬, C_{2-20}-알케닐, C_{2-20}-알키닐, O-C_{1-20}-알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 하나 이상의 C_{1-6}-알킬, O-C_{1-6}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고

[0060] x 및 y는 독립적으로 0 또는 1이고,

[0061] Ar^5 및 Ar^6는 독립적으로 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고, 상기 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 하나 이상의 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐, C_{2-30}-알키닐, O-C_{1-30}-알킬, 아릴 또는 헤테로아릴로 치환될 수 있고, 여기서 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐, C_{2-30}-알키닐, O-C_{1-30}-알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 하나 이상의 C_{1-20}-알킬, O-C_{1-20}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고;

[0062] L^3 및 L^4는 독립적으로 , , , , , , , , , , , , , , , 및 로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0063] Ar^7은 각 경우에 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고, 상기 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 하나 이상의 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐, C_{2-30}-알키닐, O-C_{1-30}-알킬, 아릴 또는 헤테로아릴로 치환될 수 있고, 여기서 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐, C_{2-30}-알키닐, O-C_{1-30}-알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 하나 이상의 C_{1-20}-알킬, O-C_{1-20}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고; 상기 인접한 Ar^7은 CR^dR^d, SiR^dR^d 또는 GeR^dR^d 링커를 통해 연결될 수 있고, 상기 R^d는 각 경우에 H, C_{1-30}-알킬 또는 아릴이고, 여기서 C_{1-30}-알킬 및 아릴은 하나 이상의 C_{1-20}-알킬, O-C_{1-20}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고,

[0064] c는 각 경우에 1 내지 8의 정수이고,

[0065] Ar^8는 각 경우에 아릴 또는 헤테로아릴이고, 상기 아릴 및 헤테로아릴은 하나 이상의 C_{1-30}-알킬, O-C_{1-30}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고, 여기서 페닐은 C_{1-20}-알킬 또는 O-C_{1-20}-알킬로 치환될 수 있다.

[0066] C_{1-6}-알킬, C_{1-10}-알킬, C_{1-20}-알킬, C_{1-30}-알킬 및 C_{6-30}-알킬은 분지형(branched) 또는 비분지형(unbranched)(선형)일 수 있다. 만일 분지형일 경우, C_{1-6}-알킬, C_{1-10}-알킬, C_{1-20}-알킬, C_{1-30}-알킬 및 C_{1-30}-알킬은 바람직하게 C2-원자에서 분지된다. C_{1-6}-알킬의 일 예로는 메틸(methyl), 에틸(ethyl), n-프로필(n-propyl), 이소프로필(isopropyl), n-부틸(n-butyl), sec-부틸(sec-butyl), 이소부틸(isobutyl), tert-부틸(tert-butyl), n-펜틸(n-pentyl), 네오펜틸(neopentyl), 이소펜틸(isopentyl), n-(1-에틸)프로필(n-(1-ethyl)propyl) 및 n-헥실(n-hexyl)이다. C_{1-10}-알킬의 일 예로는 C_{1-6}-알킬 및 n-헵틸(n-heptyl), n-옥틸(n-octyl), n-(2-에틸)헥실(n-(2-ethyl)hexyl), n-노닐(n-nonyl), n-데실(n-decyl)이다. C_{1-20}-알킬의 일 예로는 C_{1-10}-알킬 및 n-운데실(n-undecyl), n-도데실(n-dodecyl), n-운데실(n-undecyl), n-도데실(n-dodecyl), n-트리데실(n-tridecyl), n-테트라데실(n-tetradecyl), n-(2-부틸)데실(n-(2-butyl)decyl), n-펜타데실(n-pentadecyl), n-헥사데실(n-hexadecyl), n-헵타데실(n-heptadecyl), n-옥타데실(n-octadecyl), n-노나데실(n-nonadecyl), n-(2-헥실)테트라데실(n-(2-hexyl)tetradecyl) 및 n-아이코실(n-icosyl)(C_{20})이다. C_{1-30}-알킬의 일 예로는 C_{1-20}-알킬 및 n-도코실(n-docosyl)(C_{22}), n-(2-데실)도데실(n-(2-decyl)dodecyl), n-테트라코실(n-tetracosyl)(C_{24}), n-헥사코실(n-hexacosyl)(C_{26}), n-옥타코실(n-octacosyl)(C_{28}) 및 n-트리아콘틸(n-triacontyl)(C_{30})이다. C_{6-30}-알킬의 일 예로는 n-헥실(n-hexyl), n-헵틸(n-heptyl), n-옥틸(n-octyl), n-(2-에틸)헥실(n-(2-ethyl)hexyl), n-노닐(n-nonyl), n-데실(n-decyl), n-운데실(n-undecyl), n-도데실(n-dodecyl), n-운데실(n-undecyl), n-도데실(n-dodecyl), n-트리데실(n-tridecyl), n-테트라데실(n-tetradecyl), n-(2-부틸)데실(n-(2-butyl)decyl), n-펜타데실(n-pentadecyl), n-헥사데실(n-hexadecyl), n-헵타데실(n-heptadecyl), n-옥타데실(n-octadecyl), n-노나데실(n-nonadecyl), n-(2-헥실)테트라데실(n-(2-hexyl)tetradecyl), n-아이코실(n-icosyl), n-도코실(n-docosyl)(C_{22}), n-(2-데실)도데실(n-(2-decyl)dodecyl), n-테트라코실(n-tetracosyl)(C_{24}), n-헥사코실(n-hexacosyl)(C_{26}), n-옥타코실(n-octacosyl)(C_{28}) 및 n-트리아콘틸(n-triacontyl)(C_{30})이다.

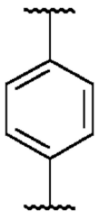
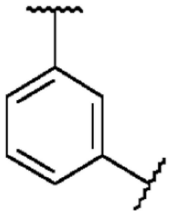
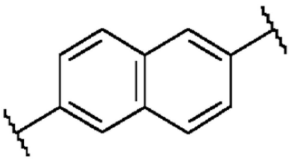
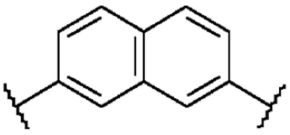
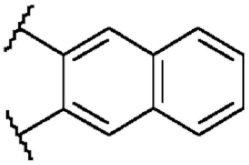
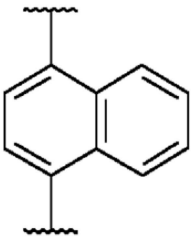
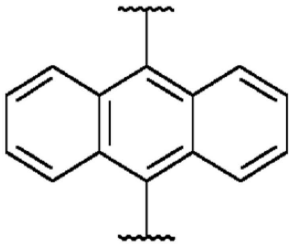
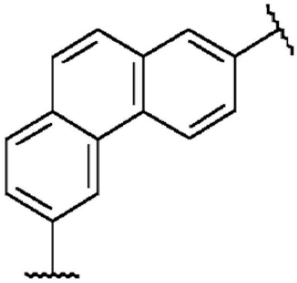
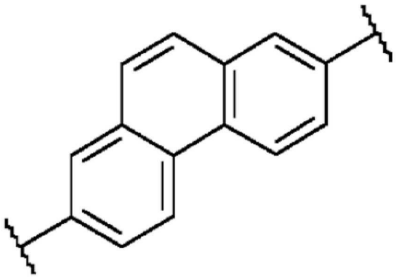
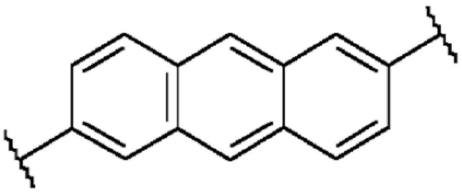
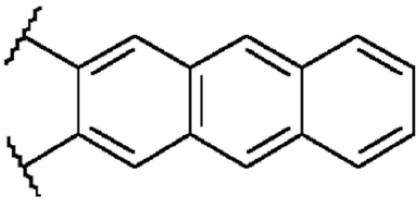
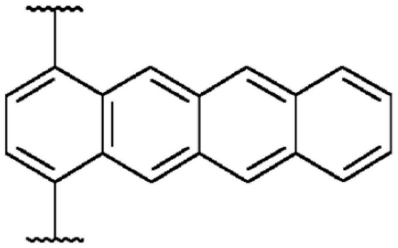
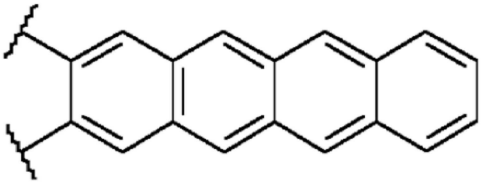
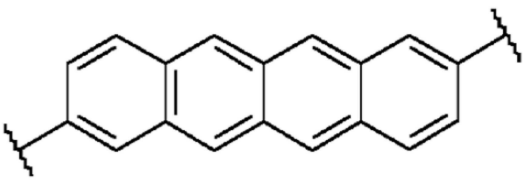
[0067] 선형 C_{6-14}-알킬의 일 예로는 n-헥실(n-hexyl), n-헵틸(n-heptyl), n-옥틸(n-octyl), n-노닐(n-nonyl), n-데실(n-decyl), n-운데실(n-undecyl), n-도데실(n-dodecyl), n-운데실(n-undecyl), n-도데실(n-dodecyl), n-트리데실(n-tridecyl) 및 n-테트라데실(n-tetradecyl)이다.

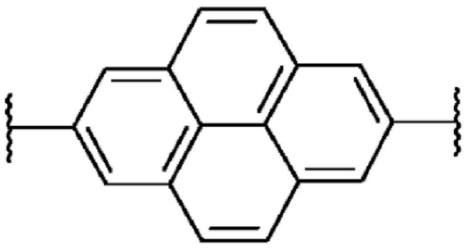
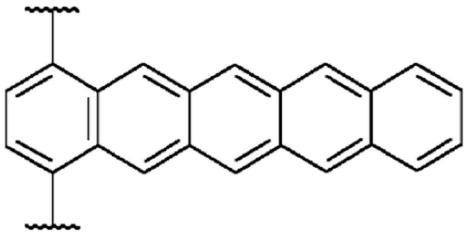
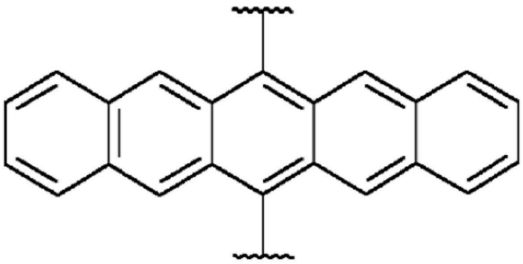
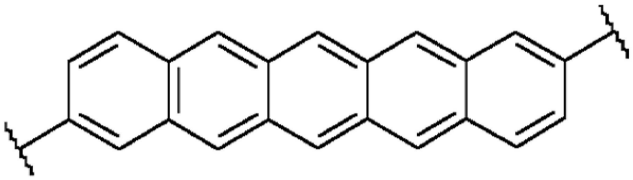
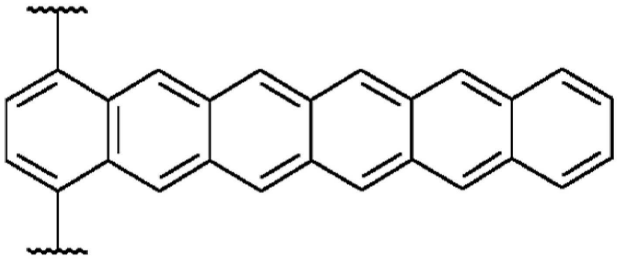
[0068] 선형 C_{2-12}-알킬의 일 예로는 에틸(ethyl), n-프로필(n-propyl), 이소프로필(isopropyl), n-부틸(n-butyl), n-펜틸(n-pentyl), n-헥실(n-hexyl), n-헵틸(n-heptyl), n-옥틸(n-octyl), n-노닐(n-nonyl), n-데실(n-decyl), n-운데실(n-undecyl) 및 n-도데실(n-dodecyl)이다.

[0069] C_{2-30}-알케닐은 분지형 또는 비분지형일 수 있다. C_{2-30}-알케닐의 일 예로서, 비닐(vinyl), 프로페닐(propenyl), 시스-2-부테닐(cis-2-butenyl), 트랜스-2-부테닐(trans-2-butenyl), 3-부테닐(3-butenyl), 시스-2-펜테닐(cis-2-pentenyl), 트랜스-2-펜테닐(trans-2-pentenyl), 시스-3-펜테닐(cis-3-pentenyl), 트랜스-3-펜테닐(trans-3-pentenyl), 4-펜테닐(4-pentenyl), 2-메틸-3-부테닐(2-methyl-3-butenyl), 헥세닐(hexenyl), 헵테닐(heptenyl), 옥테닐(octenyl), 노네닐(nonenyl), 도세닐(docenyl), 리놀레일(linoleyl)(C_{18}), 레놀레닐(linolenyl)(C_{18}), 올레일(oleyl)(C_{18}), 및 아라치도닐(arachidonyl)(C_{20}) 및 이루실(erucyl)(C_{22})이다.

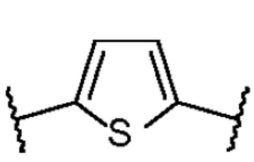
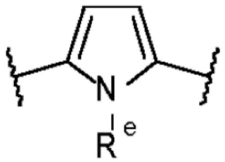
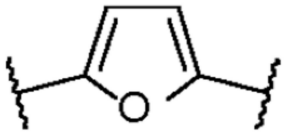
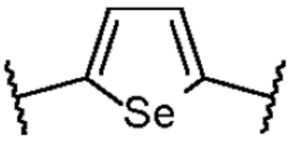
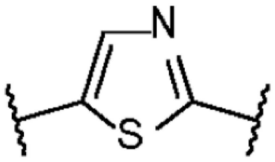
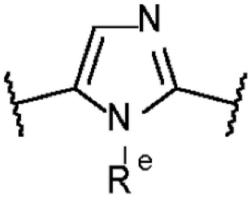
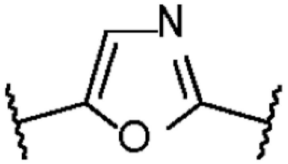
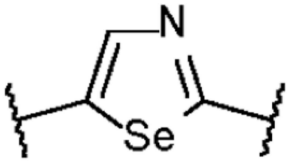
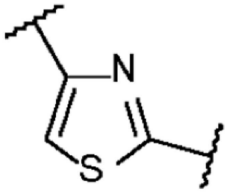
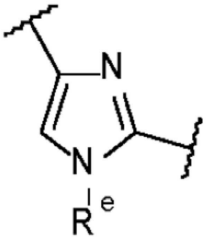
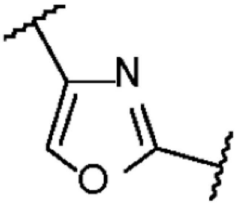
[0070] C_{2-30}-알키닐은 분지형 또는 비분지형일 수 있다. C_{2-30}-알키닐의 일 예로서, 에티닐(ethynyl), 2-프로피닐(2-propynyl), 2-부티닐(2-butynyl), 3-부티닐(3-butynyl), 펜티닐(pentynyl), 헥시닐(hexynyl), 헵티닐(heptynyl), 옥티닐(octynyl), 노니닐(nonynyl), 데시닐(decynyl), 운데시닐(undecynyl), 도데시닐(dodecynyl), 운데시닐(undecynyl), 도데시닐(dodecynyl), 트리데시닐(tridecynyl), 테트라데시닐(tetradecynyl), 펜타데시닐(pentadecynyl), 헥사데시닐(hexadecynyl), 헵타데시닐(heptadecynyl), 옥타데시닐(octadecynyl), 노나데시닐(nonadecynyl) 및 아이코시닐(icosynyl)(C_{20})이다.

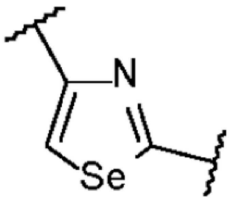
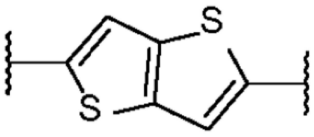
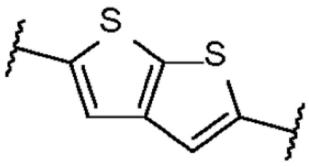
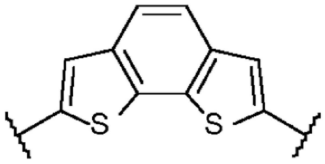
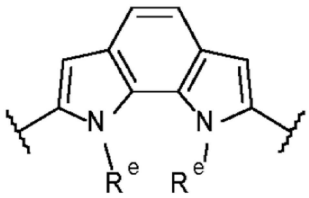
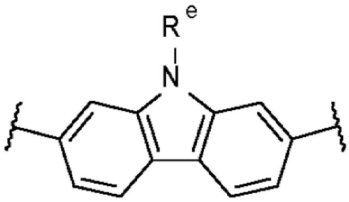
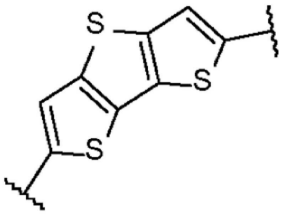
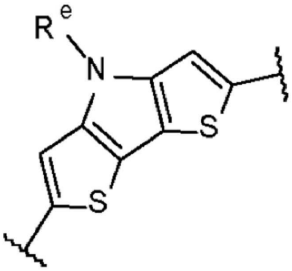
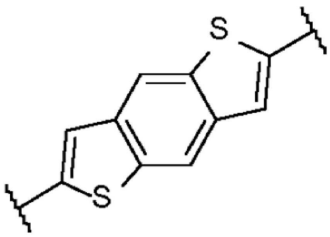
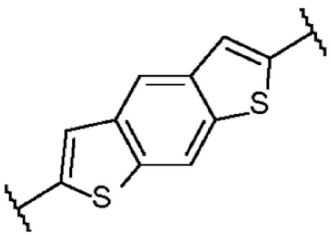
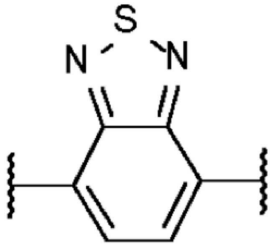
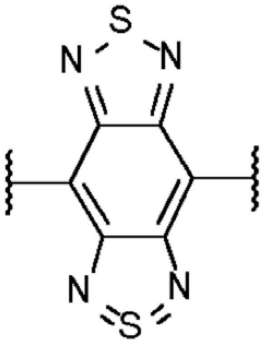
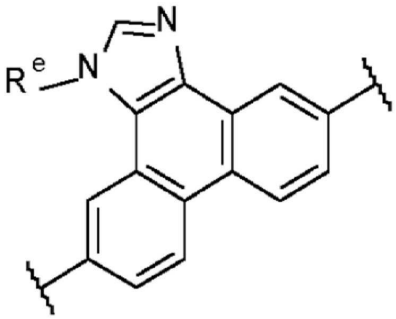
[0071] 아릴렌은 하나의 방향족 고리 또는 2 내지 8개의 축합 방향족 고리로 이루어진 2가 방향족 고리 시스템이며, 여기서 모든 고리는 탄소 원자로부터 형성된다. 바람직하게는, 아릴렌은 하나의 방향족 고리 또는 2 내지 4개의 축합 방향족 고리로 이루어진 2가 방향족 고리 시스템이고, 여기서 모든 고리는 탄소 원자로부터 형성된다.

[0072] 아릴렌의 일 예로서, , , , , , , , , , , , , , .


,

,

,

및

이다.

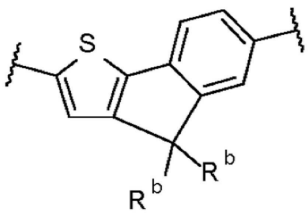
[0073] 헤테로아릴렌은 하나의 방향족 고리 또는 2 내지 8개의 축합 방향족 고리로 이루어진 2가 방향족 고리 시스템이며, 여기서 하나 이상의 방향족 고리는 S, O, N 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다. 바람직하게는, 헤테로아릴렌은 하나의 방향족 고리 또는 2 내지 4개의 축합 방향족 고리로 이루어진 2가 방향족 고리 시스템이며, 여기서 하나 이상의 방향족 고리는 S, O, N 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.

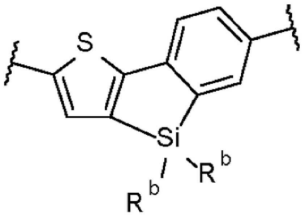
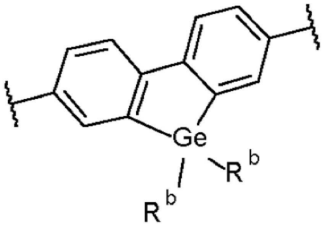
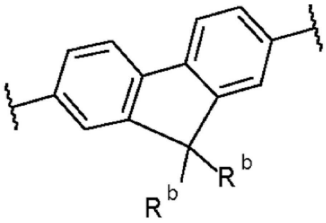
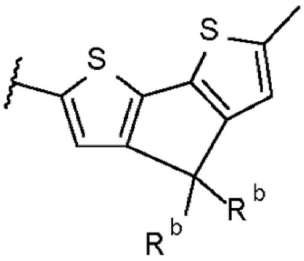
[0074] 헤테로아릴렌의 일 예로서,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

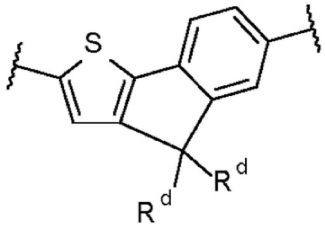
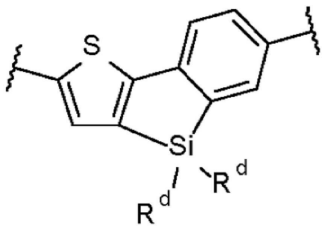
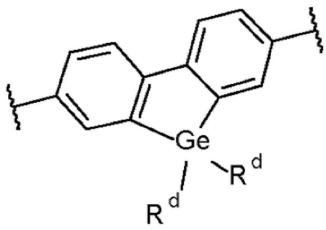
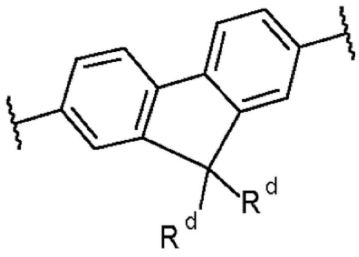
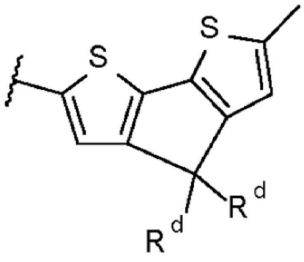
이다.

[0075] 상기 R^e는 H, C_{1-20}-알킬, 아릴 또는 헤테로아릴이고, 여기서 C_{1-20}-알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 하나 이상의 C_{1-6}-알킬, O-C_{1-6}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있다.

[0076] CR^bR^b, SiR^bR^c 또는 GeR^bR^b 링커를 통해 연결된 인접한 Ar^3의 일 예는, ,

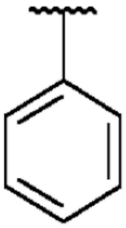
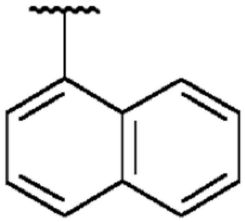
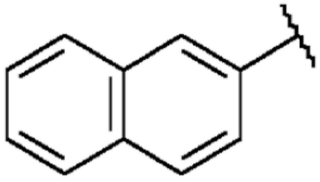



및


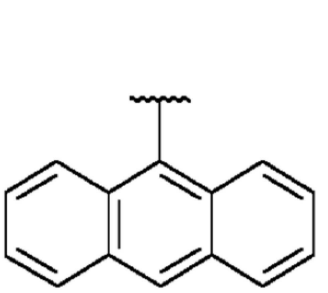
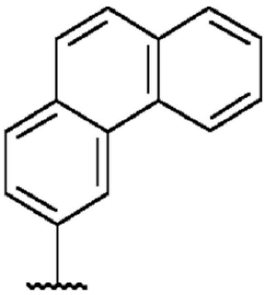
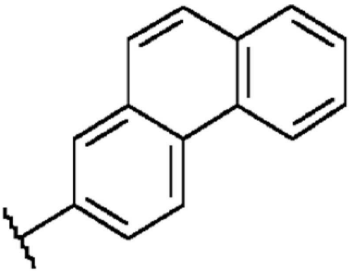
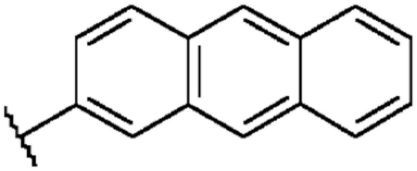
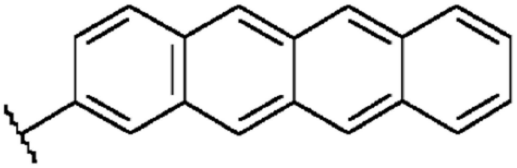
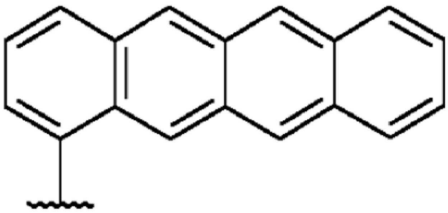
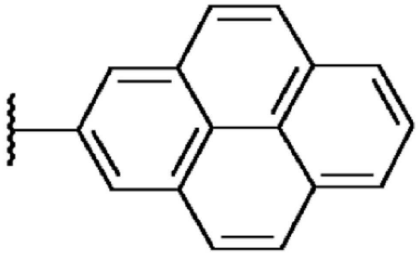
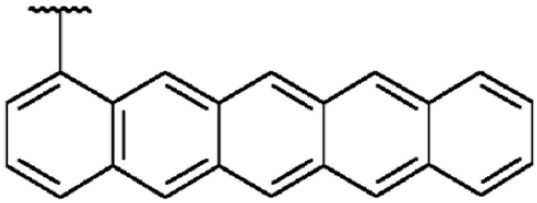
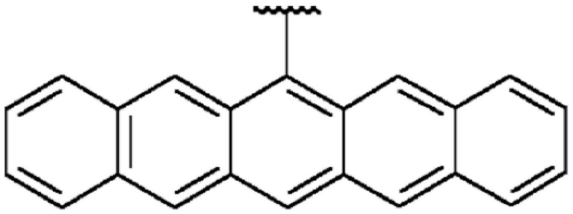
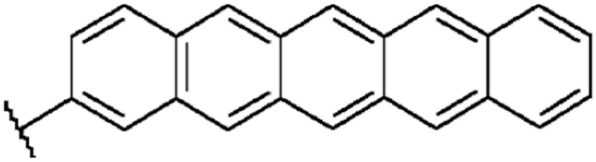
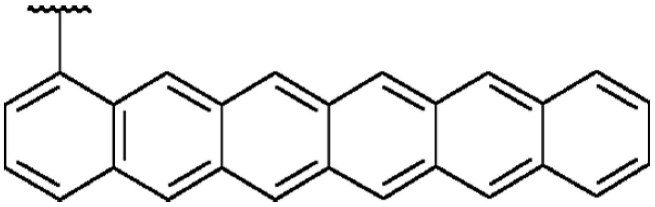
이고, 상기 R^b는 각 경우에 H, C_{1-30}-알킬 또는 아릴이고, 여기서 C_{1-30}-알킬 및 아릴은 하나 이상의 C_{1-20}-알킬, O-C_{1-20}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고, b는 각 경우에 1 내지 8의 정수이다.

[0077] CR^dR^d, SiR^dR^d 또는 GeR^dR^d 링커를 통해 연결된 인접한 Ar^7의 일 예는 ,



및


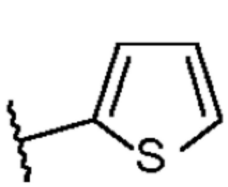
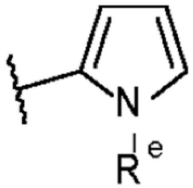
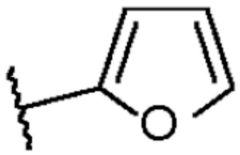
이고, 상기 R^d는 각 경우에 H, C_{1-30}-알킬 또는 아릴이고, 여기서 C_{1-30}-알킬 및 아릴은 하나 이상의 C_{1-20}-알킬, O-C_{1-20}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고, c는 각 경우에 1 내지 8의 정수이다.

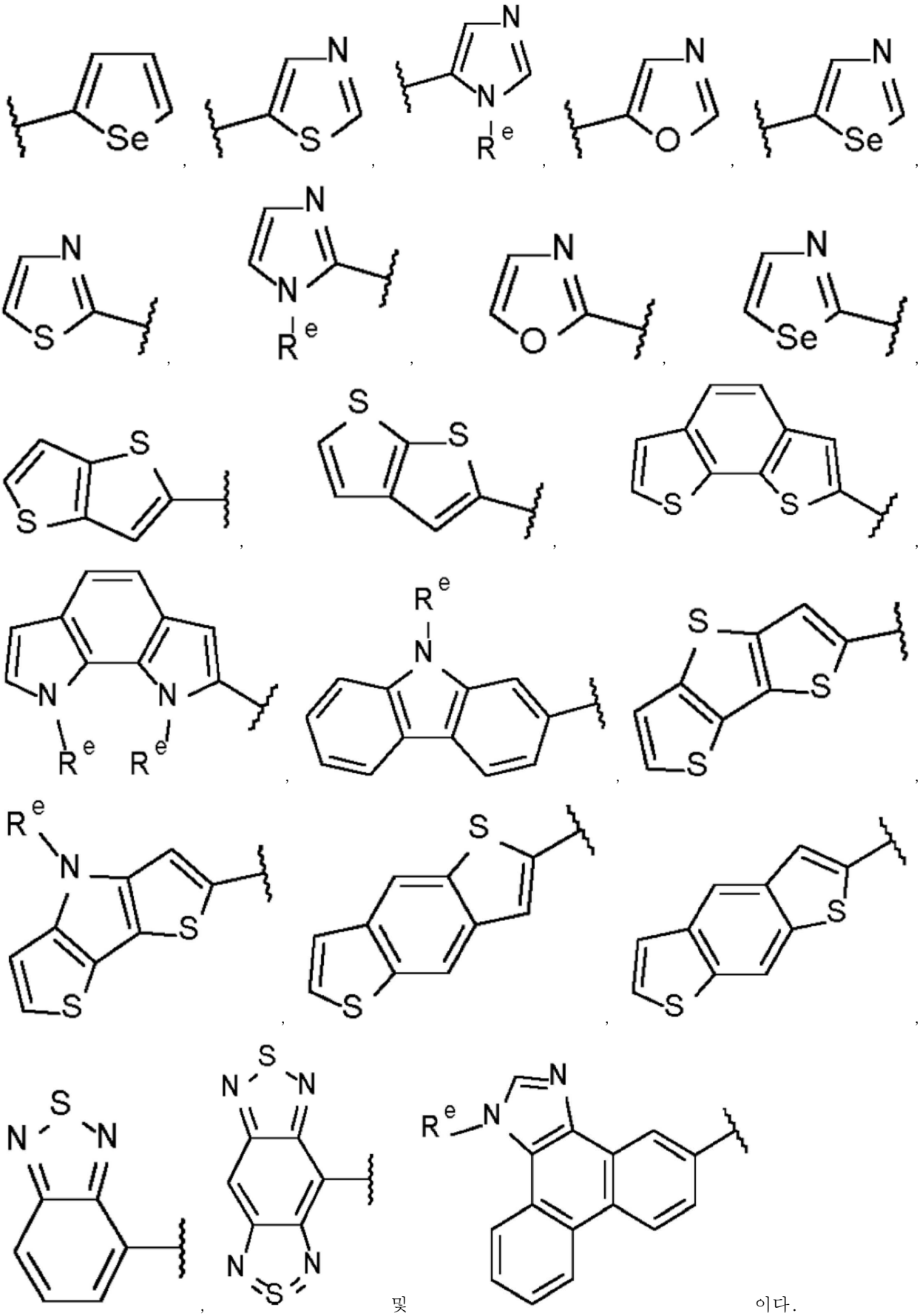
[0078] 아릴은 하나의 방향족 고리 또는 2 내지 8개의 축합 방향족 고리로 이루어진 1가 방향족 고리 시스템이며, 여기서 모든 고리는 탄소 원자로부터 형성된다. 바람직하게는, 아릴은 하나의 방향족 고리 또는 2 내지 4개의 축합 방향족 고리로 이루어진 1가 방향족 고리 시스템이고, 여기서 모든 고리는 탄소 원자로부터 형성된다.

[0079] 아릴의 일 예로서, , , ,

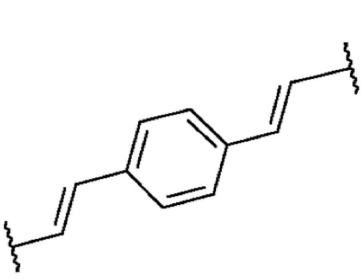
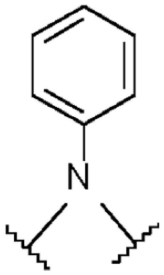
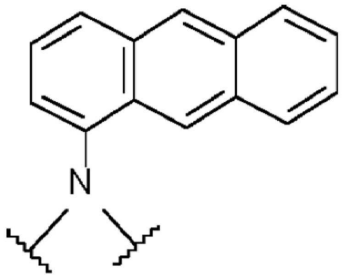
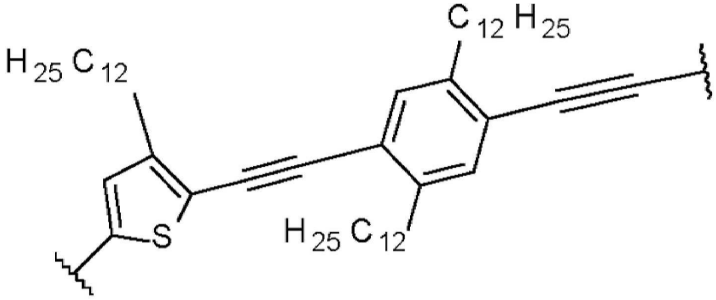
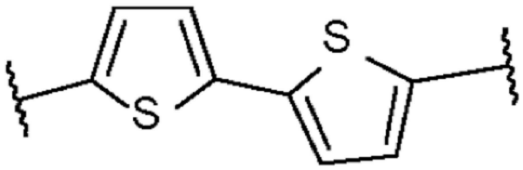
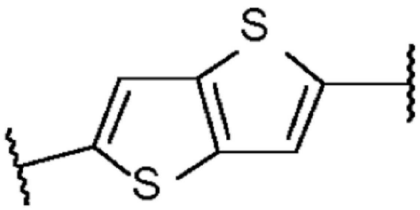
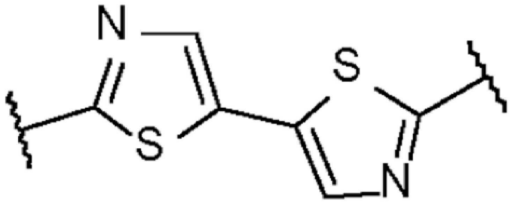
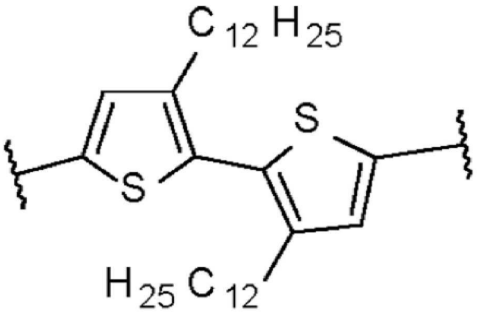
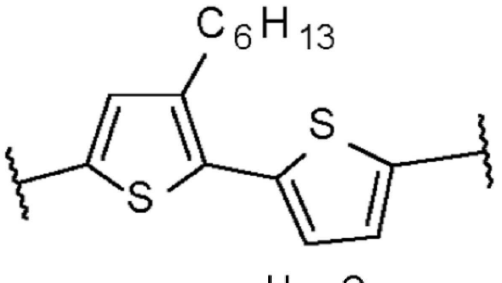
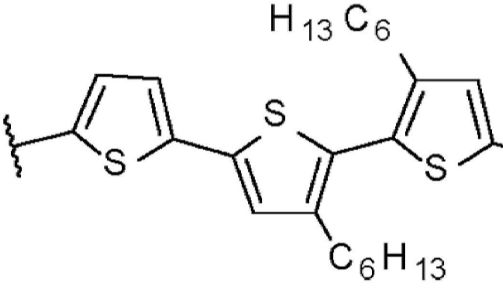

,

,

,

,

,

,

,

,

,

및

이다.

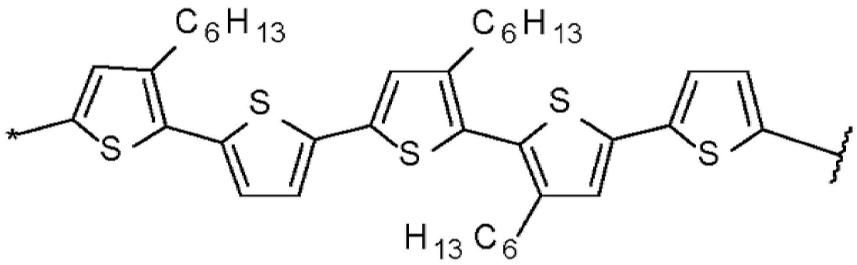
[0080] 헤테로아릴은 하나의 방향족 고리 또는 2 내지 8개의 축합 방향족 고리로 이루어진 1가 방향족 고리 시스템이며, 여기서 하나 이상의 방향족 고리는 S, O, N 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다. 바람직하게는, 헤테로아릴렌은 하나의 방향족 고리 또는 2 내지 4개의 축합 방향족 고리로 이루어진 1가 방향족 고리 시스템이며, 여기서 하나 이상의 방향족 고리는 S, O, N 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.

[0081] 헤테로아릴의 일 예로서, 
,

,

,

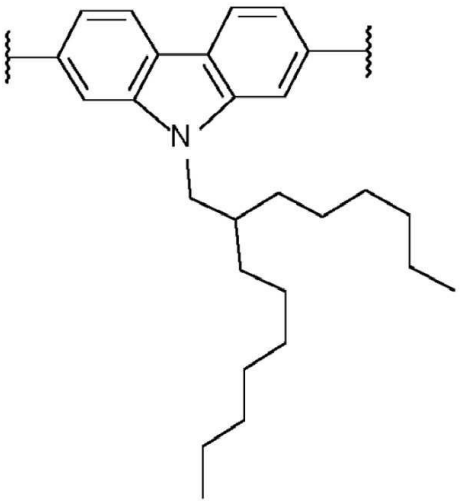


및 이다.

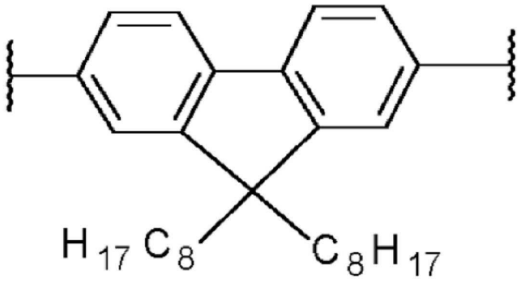
[0082] L^1, L^2, L^3 및 L^4의 일 예로서, , , , , , , , , , , .



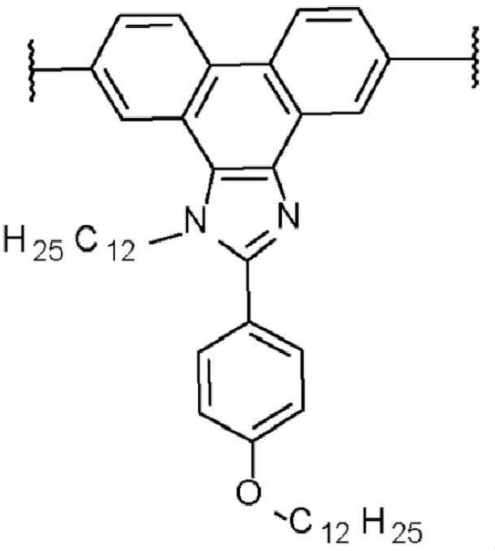
,



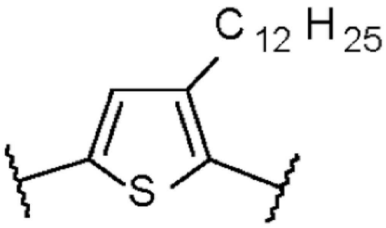
,



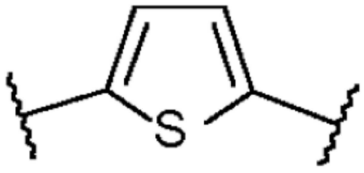
,



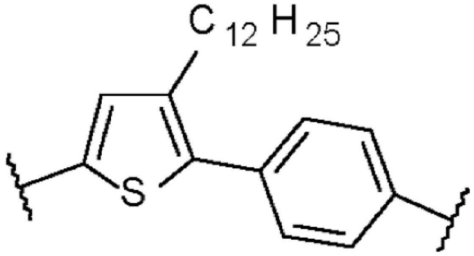
,



,



및



이다.

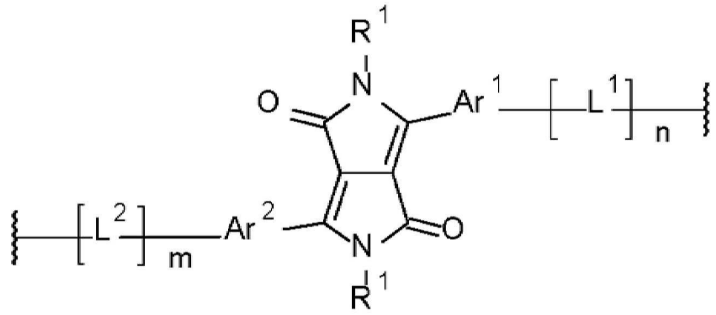
[0083] 더욱 바람직하게는, 다이케토피롤로피롤-기반 물질은 상기 정의된 바와 같이 화학식 (1)의 단위를 포함하는 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머이다.

[0084] 화학식 (1)의 단위를 포함하는 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머는 다른 공액 단위(conjugated unit)를 포함할 수 있다. 화학식 (1)의 단위를 포함하는 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머는 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있다. 코폴리머는 랜덤 또는 블록일 수 있다.

[0085] 바람직하게는 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머는 폴리머의 중량을 기준으로 화학식 (1)의 단위를 50 중량%

이상, 더욱 바람직하게는 70 중량% 이상, 더더욱 바람직하게는 폴리머의 중량을 기준으로 화학식 (1)의 단위를 90 중량% 이상을 포함한다. 가장 바람직하게는, 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머는 필수적으로 화학식 (1)의 단위로 구성된다. 필수적으로 화학식 (1)의 단위로 구성된 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머는 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있다.

[0086] 더욱더 바람직하게는, 다이케토피롤로피롤-기반 물질은 필수적으로 하기 화학식 (1)의 단위로 구성된 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머이다.

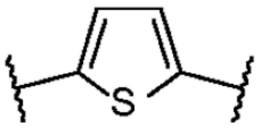
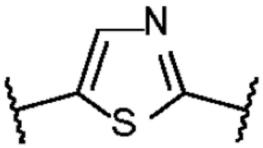
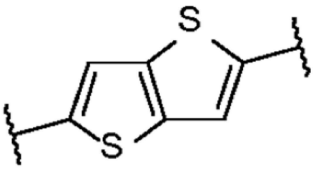


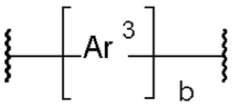
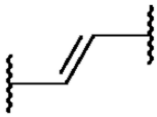
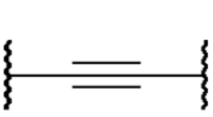
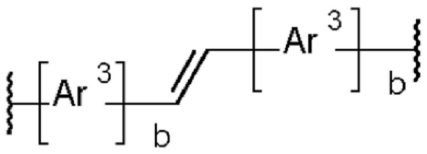
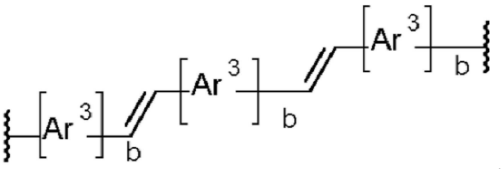
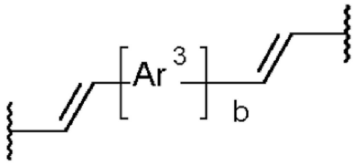
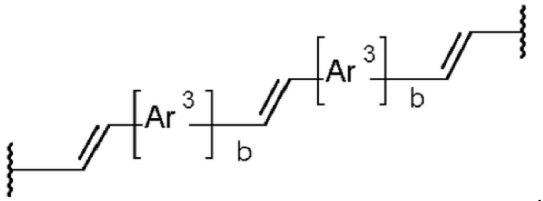
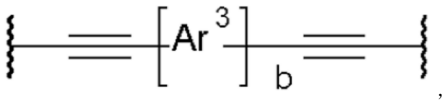
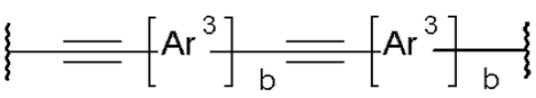
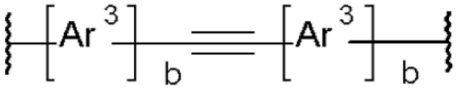
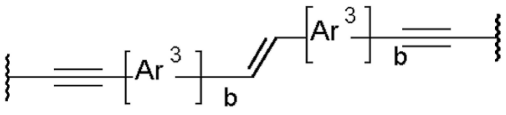
(1)

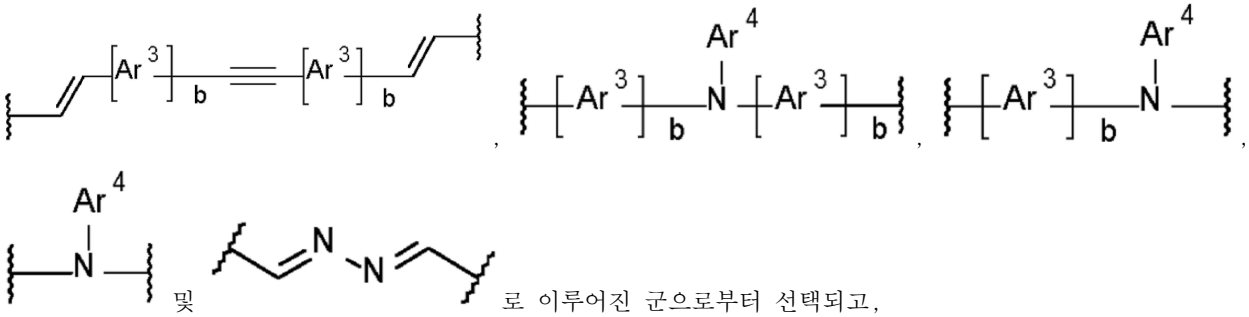
[0087]

[0088] 상기 화학식 (1)에 있어서, R^1은 C_{6-30}-알킬이고,

[0089] n 및 m이 모두 0이 아닌 경우에는 n 및 m은 독립적으로 0 또는 1이고,

[0090] Ar^1 및 Ar^2는 독립적으로 ,  또는 이고,

[0091] L^1 및 L^2는 독립적으로 , , , , , , , , , , ,



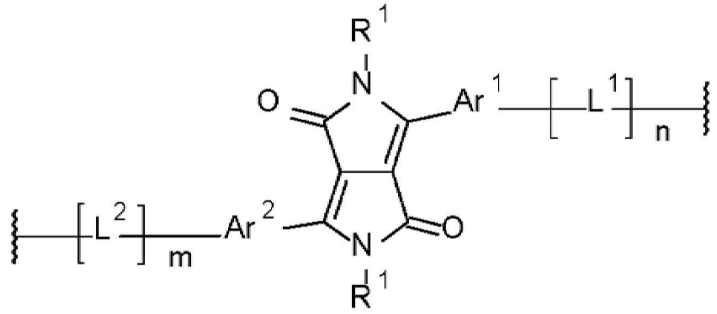
로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0092] Ar^3는 각 경우에 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고, 상기 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 하나 이상의 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐, C_{2-30}-알키닐, O-C_{1-30}-알킬, 아릴 또는 헤테로아릴로 치환될 수 있고, 여기서 C_{1-30}-알킬, C_{2-30}-알케닐, C_{2-30}-알키닐, O-C_{1-30}-알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 하나 이상의 C_{1-20}-알킬, O-C_{1-20}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고; 상기 인접한 Ar^3는 CR^bR^b, SiR^bR^c 또는 GeR^bR^b 링커를 통해 연결될 수 있고, 상기 R^b는 각 경우에 H, C_{1-30}-알킬 또는 아릴이고, 여기서 C_{1-30}-알킬 및 아릴은 하나 이상의 C_{1-20}-알킬, O-C_{1-20}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고,

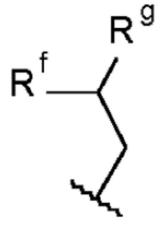
[0093] b는 각 경우에 1 내지 8의 정수이고,

[0094] Ar^4는 각 경우에 아릴 또는 헤테로아릴이고, 상기 아릴 및 헤테로아릴은 하나 이상의 C_{1-30}-알킬, O-C_{1-30}-알킬 또는 페닐로 치환될 수 있고, 여기서 페닐은 C_{1-20}-알킬 또는 O-C_{1-20}-알킬로 치환될 수 있다.

[0095] 가장 바람직하게는, 다이케토피롤로피롤-기반 물질은 필수적으로 하기 화학식 (1)의 단위로 구성된 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머이다.

[0096] 

(1)

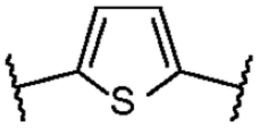


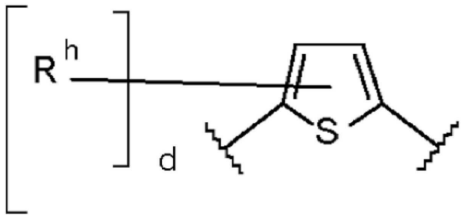
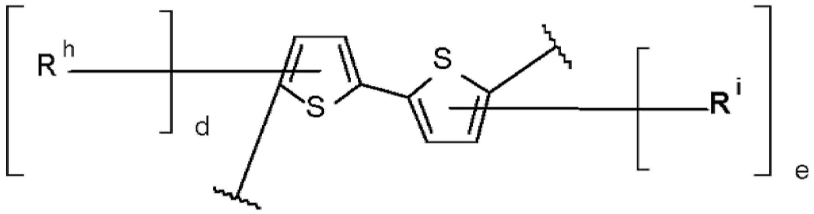
[0097] 상기 화학식 (1)에 있어서, R^1은 이고,

[0098] R^f는 선형 C_{6-14}-알킬이고,

[0099] R^g는 선형 C_{2-12}-알킬이고,

[0100] n 및 m이 모두 0이 아닌 경우에는 n 및 m은 독립적으로 0 또는 1이고,

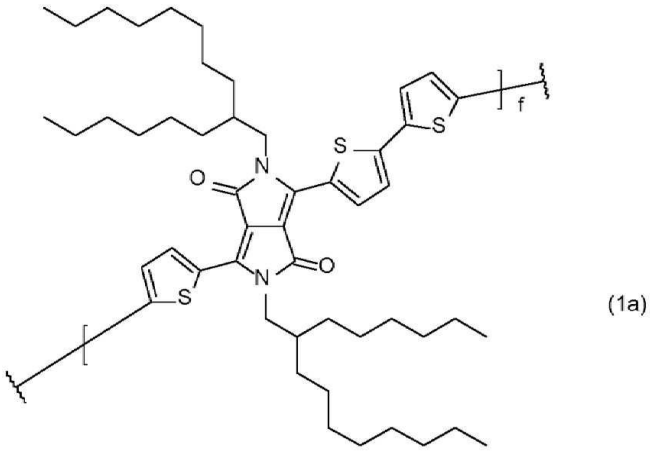
[0101] Ar^1 및 Ar^2는  이고,

[0102] L^1 및 L^2는 독립적으로  및  로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0103] R^h 및 R^i는 독립적으로 C_{6-30}-알킬이고,

[0104] d 및 e은 독립적으로 0 또는 1이다.

[0105] 특히, 다이케토피롤로피롤-기반 물질은 필수적으로 하기 화학식 (1a)의 단위로 구성된 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머이다.



(1a)

[0106]

[0107] 바람직하게 제2층은 필수적으로 유기 반도체 물질로 구성된다.

[0108] 제2층은 5 내지 500nm의 두께, 바람직하게는 10 내지 100 nm의 두께, 더욱 바람직하게는 20 내지 50 nm의 두께를 가질 수 있다.

[0109] 본 발명의 유기 전계효과 트랜지스터는 일반적으로 유전체층(dielectric layer), 게이트 전극(gate electrode), 소스 전극(source electrodes) 및 드레인 전극(drain electrodes)을 포함한다. 또한, 본 발명의 유기 전계효과 트랜지스터는 자기-조립 단층막(SAMs) 또는 접착층과 같은 다른 층을 포함할 수 있다.

[0110] 유전체층은 당업계에서 공지된 임의의 유전체 물질 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 유전체 물질은 이산화 규소(silicon dioxide) 또는 산화알루미늄(aluminium oxide), 또는 폴리스티렌(PS) 및 폴리스티렌 유래 폴리머(polystyrene derived polymers)와 같은 유기 폴리머, 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리-4-비닐페놀(PVP), 폴리비닐알코올(PVA), 벤조사이클로부텐(BCB) 또는 폴리이미드(PI)일 수 있다. 유전체층은 10 내지 2000nm의 두께, 바람직하게는 50 내지 1000 nm의 두께, 더욱 바람직하게는 100 내지 800 nm의 두께를 가질 수 있다.

[0111] 자기-조립 단층막은 유기 실란 유도체(organic silane derivates) 또는 유기 인산 유도체(organic phosphoric acid derivatives)를 포함할 수 있다. 유기 실란 유도체의 일 예로는 옥틸트리클로로실란(octyltrichlorosilane)이다. 유기 인산 유도체의 일 예로는 데실포스폰산(decylphosphonic acid)이다.

[0112] 소스/드레인 전극은 임의의 적합한 유기 또는 무기 소스/드레인 물질로 제조될 수 있다. 무기 소스/드레인 물질의 일 예로는 금(Au), 은(Ag) 또는 구리(Cu) 및 이들의 금속 중 하나 이상을 포함하는 합금이다. 소스/드레인

전극은 1 내지 100nm의 두께, 바람직하게는 20 내지 70 nm의 두께를 가질 수 있다.

[0113] 게이트 전극은 고농도로 도핑된 실리콘(silicon), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 인듐 주석 산화물(indium tin oxide) 또는 금(Au)과 같은 임의의 적합한 게이트 재료 또는 이들 금속 중 하나 이상을 포함하는 합금으로 제조될 수 있다. 게이트 전극은 1 내지 200nm의 두께, 바람직하게는 5 내지 100 nm의 두께를 가질 수 있다.

[0114] 기판은 유리와 같은 임의의 적합한 기판, 또는 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리술폰(polysulfone), 폴리에틸렌 테레프타레이트(PET) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)와 같은 플라스틱 기판일 수 있다. 유기 전계효과 트랜지스터의 설계에 따라, 게이트 전극, 예를 들어 고농도로 도핑된 실리콘은 또한 기판으로서 기능을 할 수 있다.

[0115] 본 발명의 유기 전계효과 트랜지스터는 하부-게이트(bottom-gate) 유기 전계효과 트랜지스터 또는 상부-게이트(top-gate) 유기 전계효과 트랜지스터일 수 있다. 바람직하게는 하부-게이트(bottom-gate) 유기 전계효과 트랜지스터이다.

[0116] 바람직하게는, 본 발명의 유기 전계효과 트랜지스터는 하부-게이트(bottom-gate) 유기 전계효과 트랜지스터이고, 이중층의 제2층은 제1층의 상부에 있다.

[0117] 바람직하게는, 본 발명의 유기 전계효과 트랜지스터는 하부-게이트(bottom-gate) 유기 전계효과 트랜지스터이고, 이중층의 제2층은 제1층의 상부에 있고, 이중층의 제1층은 접착층의 상부에 있다.

[0118] 접착층은 제1층의 접착력을 향상시키기에 적합한 임의의 물질을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 접착층은 하나 이상의 폴리아미노산(poly(amino acid))을 포함한다. 폴리아미노산은 카복실산기(carboxylic acid group) 또는 카복실산 유도체기(carboxylic acid derivative group) 및 아미노기(amino group)를 포함하는 모노머의 중합 반응에 의해 형성된 폴리머이다. 바람직하게는, 폴리아미노산은 친수성이다. 보다 바람직하게는, 폴리아미노산은 폴리리신(polylysine), 가장 바람직하게는 폴리-L-리신(poly-L-lysine)이다. 바람직하게는, 폴리아미노산층은 폴리아미노산 용액에 적합한 물과 같은 용매를 사용한 침지 딥 코팅(immersion dip coating)에 의해 형성된다. 물에 포함된 폴리아미노산의 농도는 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%의 범위일 수 있다. 폴리아미노산은 카복실산기 또는 카복실산 유도체기 및 아미노기를 포함하는 모노머의 중합 반응과 같은 당업계에 공지된 방법에 의해 형성될 수 있다. 또는, 많은 폴리아미노산은 또한 Sigma Aldrich의 폴리-L-리신과 같은 것을 상업적으로 이용이 가능하다.

[0119] 또한, 본 발명의 일부는 i) 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 95 중량% 이상인 단일벽 탄소 나노튜브를 포함하는 조성물을 증착시켜 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 95 중량% 이상인 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크를 포함하는 제1층을 형성하는 단계 및 ii) 유기 반도체 물질을 포함하는 조성물을 증착시켜 유기 반도체 물질을 포함하는 제2층을 형성하는 단계를 포함하는 본 발명의 유기 전계효과 트랜지스터의 제조방법이다.

[0120] 조성물은 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 95 중량% 이상인 단일벽 탄소 나노튜브를 포함하고, 일반적으로 하나 이상의 용매 및 추가적인 물질을 포함한다. 추가적인 물질은 앞서 설명했다. 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone), o-다이클로로벤젠(o-dichlorobenzene), 클로로폼(chloroform), 1-사이클로헥실-2-피롤리디논(1-cyclohexyl-2-pyrrolidinone), 물 또는 톨루엔(toluene)과 같은 임의의 적합한 용매일 수 있다. 바람직하게는, 용매는 물이다.

[0121] 조성물에 포함된 단일벽 탄소 나노튜브의 농도는 1 내지 0.000001 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.0001 중량%의 범위일 수 있다. 단일벽 탄소 나노튜브를 포함하는 조성물은 분산액 또는 용액일 수 있고, 바람직하게는 조성물은 용액이다.

[0122] 단일벽 탄소 나노튜브를 포함하는 조성물은 당업계에서 공지된 임의의 적합한 방법에 의해 증착될 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 드롭-캐스팅(drop-casting), 블레이드-코팅(blade-coating), 잉크-젯 프린팅(ink-jet printing) 및 스핀코팅(spincoating)과 같은 용액 증착 기술(solution depositing techniques)에 의해 증착된다. 증착은 한 번 또는 여러 번 수행될 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 여러 번, 예를 들어, 3회 증착된다. 증착 후, 증착된 단일벽 탄소 나노튜브는 80 내지 110℃ 범위 온도의 고온에서 건조하고, 증착되지 않은 단일벽 탄소 나노튜브를 제거하기 위해 물로 세척한 후, 120 내지 180℃ 범위 온도의 고온에서 어닐링(annealing)할 수 있다. 만일, 추가적인 물질이 조성물에 존재하는 경우, 증착 후의 추가적인 물질을 제거하기 위해 조성물을 가열할 수도 있다.

[0123] 유기 반도체 물질을 포함하는 조성물은 또한 하나 이상의 용매를 포함할 수 있다. 조성물의 용매는 톨루엔 또는 o-자이렌(o-xylene)과 같은 임의의 적합한 용매일 수 있다.

[0124] 조성물에 포함된 유기 반도체 물질의 농도는 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%의 범위일 수 있다. 유기 반도체 물질을 포함하는 조성물은 분산액 또는 용액일 수 있고, 바람직하게는 조성물은 용액이다.

[0125] 유기 반도체 물질을 포함하는 조성물은 당업계에서 공지된 임의의 적합한 방법에 의해 증착될 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 스핀-코팅(spin-coating), 드롭-코팅(drop-coating), 딥-코팅(dip-coating), 블레이드-코팅(blade-coating) 및 잉크젯 프린팅(inkjet printing)과 같은 용액 증착 기술에 의해 증착된다.

[0126] 예를 들어, 하부-게이트, 상부-컨택(bottom-gate, top-contact, BGTC) 유기 전계효과 트랜지스터는 도 1에 요약된 것처럼 제조될 수 있다. 게이트 유전체로도 기능을 하는 고농도로 도핑된 SiO_2 기판(200nm 두께)을 음파처리(sonication)를 이용한 다양한 용매로 세척할 수 있다(도 1a). 그 다음에, O_2 플라스마를 적용하여 표면을 친수성으로 만들고(도 1b), 수용성의 폴리-L-리신 용액과 같은 폴리아미노산 용액을 일 예로서, 침지 딥 코팅에 의하여 증착시킬 수 있다(도 1c). 상부 표면을 이온수로 세척하고 고온으로 건조시킨 후, 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 80 중량% 이상인 단일벽 반도체성 탄소 나노튜브(SWCNT) 용액을 일 예로서, 드롭 캐스팅에 의하여 증착시킨 다음, 고온에서 건조시킨다. 단일벽 탄소 나노튜브 용액의 증착은 두 번 반복될 수 있다(도 1d). 상부 표면을 이온수로 세척하고 고온에서 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브층을 어닐링한 후, 유기 반도체(OSC) 물질 용액을 일 예로서, 고온에서 블레이드-코팅에 의하여 증착시킬 수 있다(도 1e). 마지막으로, 금(Au)와 같은 소스(S) 및 드레인(D) 전극을 열증착(thermal evaporation)에 의해 증착시킬 수 있다(도 1f). 패시베이션층(passivation layer)은 소스 및 드레인 전극 상에 선택적으로 증착될 수 있다.

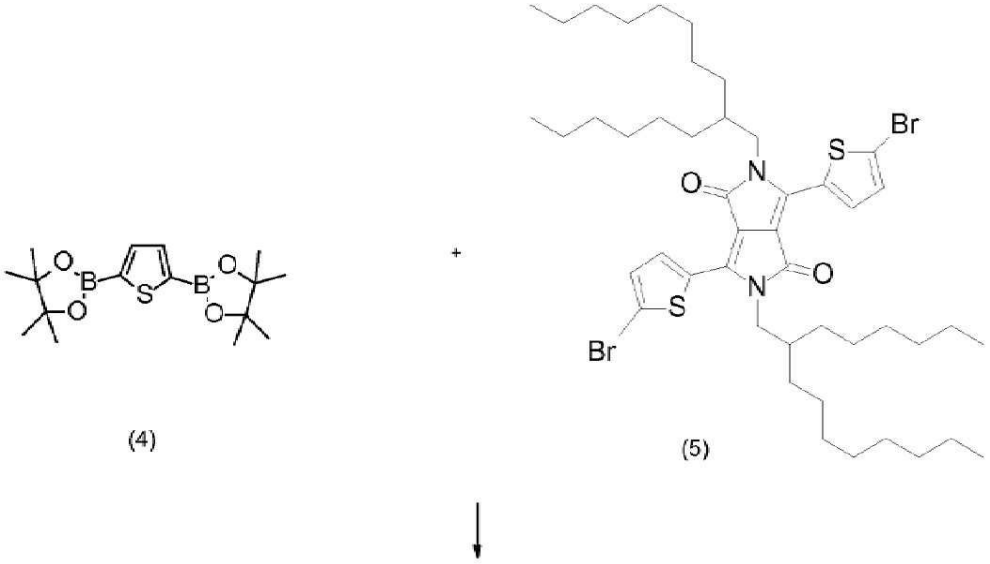
[0127] 본 발명의 유기 전계효과 트랜지스터는 트랜지스터로서 높은 이동성(mobilities)과 낮은 히스테리시스(hysteresis)를 나타내기 때문에 특히 유리하다.

[0128] 본 발명의 유기 전계효과 트랜지스터는 트랜지스터를 넓은 면적의 생산을 가능하게 하는 용액 증착 기술에 의해 제조할 수 있다는 점에서 유리하다.

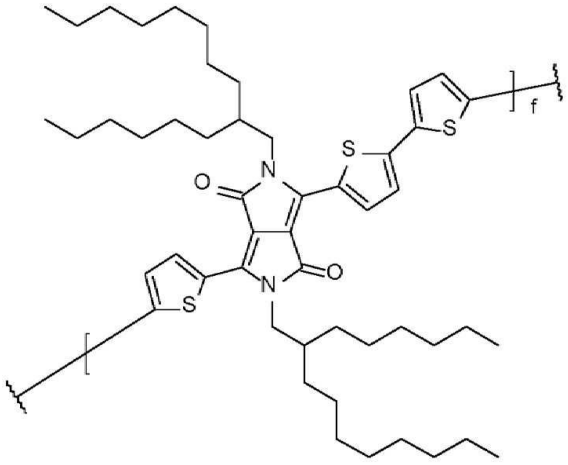
[0129] 본 발명의 유기 전계효과 트랜지스터는 또한 공기 및 습도와 관련하여 대기조건 하에서 트랜지스터를 제조할 때, 재현 가능한 성능을 보인다는 점에서 유리하고, 또한 공기 및 습도와 관련하여 대기조건 하에서 저장되었을 때, 장시간동안 안정적인 성능을 보인다는 점에서도 유리하다.

[0130] **[실시예]**

[0131] **실시예 1 : 화학식 (1a)의 반도체성 폴리머의 제조**



[0132]



(1a)

[0133]

[0134] 화합물 (4) 733 mg(2.181 mmol), 화합물 (5) 1972 mg(2.181 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)($Pd_2(dba)_3$) 78.30 mg 및 트리-터트-부틸-포스포늄-테트라플루오르붕산염($(tert\text{-}Bu)_3P \times HBF_4$) 48.15 mg을 아르곤(argon) 하에서 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran) 50ml에 함께 넣었다. 이 반응 혼합물을 가열하여 환류시킨 후, 인산칼륨(potassium phosphate) 1600 mg이 포함된 탈기된 물(degassed water) 5ml을 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 하룻밤동안 환류시켰다. 그 다음에, 이 반응 혼합물을 물에 넣고, 침전물을 여과하고, 물 및 메탄올로 세척하였다. 그 다음에, 이 침전물을 헵탄(heptane), 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran), 톨루엔(toluene), 클로로폼(chloroform) 및 클로로벤젠(chlorobenzene)으로 속슬렛(Soxhlet) 분획화하였다. 촉매 잔류물을 제거하기 위해, 선택된 분획물을 증발시키고, 잔류물을 클로로벤젠 150ml에 용해시켰다. 그 다음에, 1% NaCN 수용액 50ml를 첨가하고, 이 혼합물을 가열하고 하룻밤동안 환류에서 교반하였다. 상(phase)을 분리하고, 유기상(organic phase)을 탈이온수 10ml로 3시간동안 환류에서 3회 세척하였다. 그 다음으로, 메탄올을 첨가하여 폴리머 (1a)를 유기상으로부터 침전시켰다. 침전된 폴리머 (1a)를 여과하고, 메탄올로 세척하고, 건조시켰다. UV-VIS-흡수 스펙트럼 : λ_{max} : 840 nm(필름) 및 840 nm(10^{-5} M 톨루엔 용액).

[0135] **실시예 2 : 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 99.9 중량%인 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크를 필수적으로 구성하는 제1층 및 실시예 1의 다이케토피롤로피롤-기반 폴리머 (1a)를 필수적으로 구성하는 제2층으로 구성된 이중층을 포함하는 하부-게이트, 상부-컨택(BGTC) 유기 전계효과 트랜지스터의 제조**

[0136] 채널 길이(50㎛) 및 폭(500㎛)을 갖는 하부-게이트, 상부-컨택(BGTC) 박막 트랜지스터(TFT)를 준비하였다. 고농도로 도핑된 Si 기판(200nm의 SiO_2 두께) 을 매번 1분동안 음파 처리(sonication)를 이용하여 아세톤, 이소프로판올 및 탈이온수로 세척하였다. 그 다음에, 표면을 친수성으로 만들기 위해 O_2 플라스마를 적용하였다(100 sccm, 60초동안 50W). 단일벽 탄소 나노튜브에 대한 표면의 접착성을 향상시키기 위해, 폴리-L-리신 용액(0.1% w/v in water, Sigma Aldrich)을 침지 기술에 의해 5분 동안 증착시켰다. 그 다음에, 표면을 탈이온수로 완전히 세척하고, 95℃의 핫 플레이트(hot plate)상에서 1분 동안 건조시켰다. 상업적으로 이용가능한 정제된 수용성 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT) 용액(Nanointegris 주식회사의 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 99.9 중량%인 IsoNanotubes-S?, 용액에 포함된 단일벽 탄소 나노튜브(SWNCT)의 농도는 0.001 중량%, 직경 범위 : 1.2 내지 1.7 nm, 길이 범위 : 300nm 내지 5㎛)을 드롭 캐스팅에 의하여 표면에 증착시킨 다음, 95℃의 핫 플레이트(hot plate)상에서 3분 동안 열처리하였다. 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT) 용액의 드롭 캐스팅 증착을 2회 반복하였다. 단일벽 탄소 나노튜브(SWNCT)가 증착된 기판을 공기 중에서 10분동안 놔둔 후, 기판을 95℃의 핫 플레이트상에서 3분 동안 건조시키고, 물로 세척한 후, N_2 가스로 조심스럽게 건조하고, 150℃의 핫 플레이트상에서 1시간 동안 어닐링하였다. 톨루엔에 포함된 0.75 중량%의 실시예 1의 화학식 (1a)의 반도체성 폴리머 용액을 120℃에서 단일벽 탄소 나노튜브(SWNCT)층 상에 블레이드-코팅하였다. 블레이드 코터(blade coater)의 갭 및 속도는 각각 100 ㎛ 및 30 mm/sec이였다. 마지막으로, 금(Au)인 소스 및 드레인 전극을 열증착(thermal evaporation)에 의해 증착시켰다.

[0137] 폴리-L-리신 접착층 상에 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브의 함량이 99.9 중량%인 단일벽 탄소 나노튜브 침투 네트워크를 필수적으로 구성하는 제1층의 전자방출계 전자현미경(FESEM) 이미지가 도 2에 도시되어 있다.

[0138] **실시예 3 : 실시예 2의 하부-게이트, 상부-컨택(BGTC) 유기 전계효과 트랜지스터의 전기적 특성**

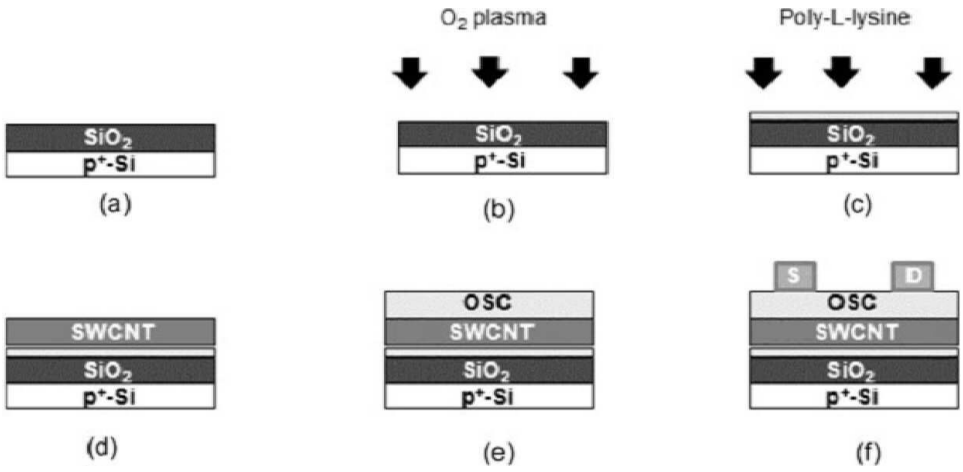
[0139] 실시예 2의 BGTC 유기 전계효과 트랜지스터의 전기적 특성은 Keithley 4200-SCS을 사용하여 실온의 대기조건 하에서 수행하였다.

[0140] 도 3은 포화 영역에서, 게이트 전압이 10 내지 -30V로 스캔되는 동안에, 실시예 2의 하부-게이트, 상부-컨택(BGTC) 유기 전계효과 트랜지스터의 게이트-소스 전압(Vg)에 대한 드레인 전류(Id) 전달 특성을 보여준다.

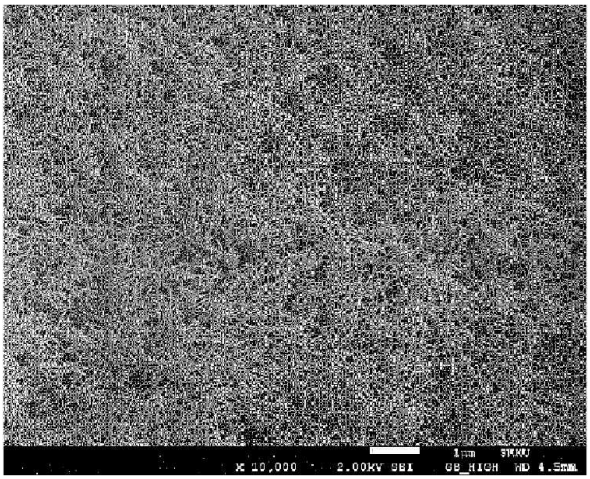
[0141] 활성층에서 이중층 구조의 포화 전계 효과 이동성(saturation field effect mobility)은 58 ㎠/Vs이다. 온-오브(on/off)는 10^3이다.

도면

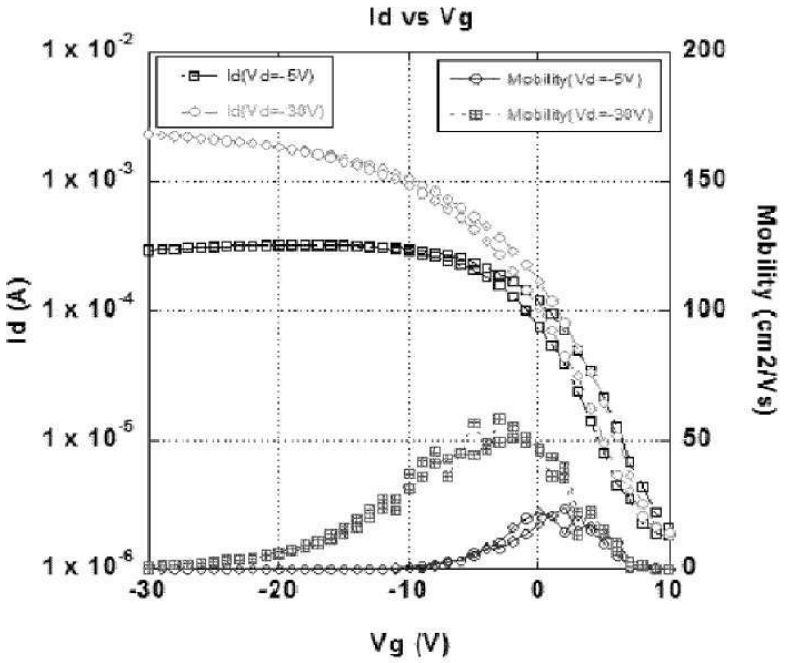
도면1



도면2



도면3


Id vs Vg
Id(Vd=-5V)
Id(Vd=-30V)
Mobility(Vd=-5V)
Mobility(Vd=-30V)
1 x 10-2
1 x 10-3
1 x 10-4
1 x 10-5
1 x 10-6
Id (A)
200
150
100
50
0
Mobility (cm2/Vs)
-30
-20
-10
0
10
Vg (V)