(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0108398
(43) 공개일자 2007년11월09일

(51) Int. Cl.
C08G 61/12(2006.01) *C07D 333/28*(2006.01)
C07D 333/22(2006.01) *H01L 51/00*(2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7020650
(22) 출원일자 2007년09월10일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2007년09월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/006545
국제출원일자 2006년02월23일
(87) 국제공개번호 WO 2006/098859
국제공개일자 2006년09월21일
(30) 우선권주장
11/075,978 2005년03월09일 미국(US)
11/076,268 2005년03월09일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
제르라츠, 크리스토퍼 피.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터
엔더, 데이비드 에이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터
보겔, 데니스 이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터
(74) 대리인
김영, 양영준

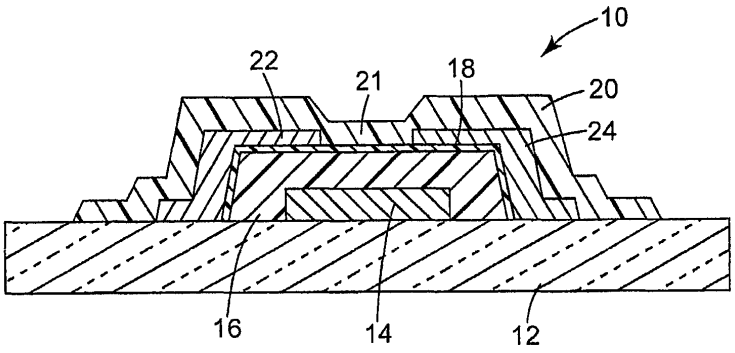
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 함유하는반도체

(57) 요 약

본 출원은 퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물, 바람직하게는 α,ω-비스-퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 포함하는 반도체층을 포함하는 반도체 소자에 관한 것이다. 추가로, 퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물, 바람직하게는 α,ω-비스(2-퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜) 화합물을 함유하는 반도체층을 증착시키는 것을 포함하는 반도체 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1a

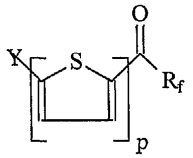


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 화합물.

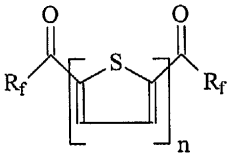
[화학식 I]



상기 식에서, Y는 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아릴기 또는 퍼플루오로에테르 아실기이고, p는 1 이상이고, R_f는 퍼플루오로에테르기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식을 갖는 화합물.



상기 식에서, R_f는 독립적으로 퍼플루오로에테르기이고, n은 1 이상이다.

청구항 3

제2항에 있어서, 각 R_f가 퍼플루오로알콕시알킬렌기 또는 퍼플루오로폴리에테르기인 화합물.

청구항 4

제2항에 있어서, 각 R_f가 화학식 R_f^1-O-(R_f^2)$_x$-(R_f^3)-에 해당하고, 여기서 R_f^1은 퍼플루오로알킬기를 나타내고, R_f^2는 1 내지 4 개의 퍼플루오르화된 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌옥시기 또는 그러한 퍼플루오로알킬렌옥시기의 혼합물로 이루어지는 퍼플루오르화 폴리알킬렌기를 나타내며, R_f^3는 퍼플루오로알킬렌기를 나타내고, x는 0 내지 25인 화합물.

청구항 5

제4항에 있어서, 각 R_f^2가 독립적으로 $-CF_2-CF_2-O-$, $-CF(CF_3)-CF_2-O-$, $-CF_2-CF(CF_3)-O-$, $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$, $-CF_2-O-$, $-CF(CF_3)-O-$ 및 $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-O-$로부터 선택되는 화합물.

청구항 6

제4항에 있어서, 각 R_f^3가 독립적으로 $-CF_2-CF_2-$, $-CF(CF_3)-CF_2-$, $-CF_2-CF(CF_3)-$, $-CF_2-CF_2-CF_2-$, $-CF_2-O-$, $-CF(CF_3)-$ 및 $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$로부터 선택되는 화합물.

청구항 7

제4항에 있어서, x가 1 내지 4인 화합물.

청구항 8

제2항에 있어서, 각 R_f가 R_f^1-O-[CF(CF_3)-CF_2O]$_x$-CF(CF_3)-이고, 여기서 R_f^1은 퍼플루오로알킬기이고 x는 1 이상인 화합물.

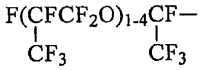
청구항 9

제4항에 있어서, R_f^1이 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오르화 알킬기를 나타내는 화합물.

청구항 10

제2항에 있어서, n이 3 내지 6인 화합물.

청구항 11

제2항에 있어서, R_f가  인 화합물.

청구항 12

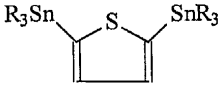
a. 비스-트리알킬스태닐 (올리고)티오펜과

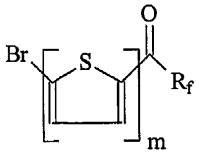
b. 2-할로-5-퍼플루오로에테르 아실 티오펜 또는 5-할로-5'-퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜을

c. 팔라듐 촉매의 존재하에서 반응시키는 것을 포함하는,

제2항의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 13

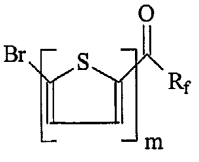
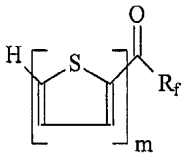
제12항에 있어서, 화학식  (각 R은 저급 알킬기로부터 선택됨)의 비스-트리알킬스태닐 티오펜과



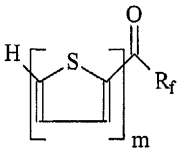
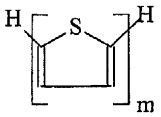
화학식 (m은 1 내지 3이고, R_f는 퍼플루오로에테르 기)의 2-할로-5-퍼플루오로에테르 아실 티오펜을

팔라듐 촉매의 존재 하에서 반응시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 화학식  의 화합물을, 화학식  (각 m은 2 내지 3이고, R_f는 퍼플루오로에테르 기)의 화합물을 브롬화시킴으로써 제조하는 방법.

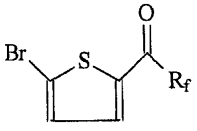
청구항 15

제14항에 있어서, 화학식  의 화합물을, 화학식  의 올리고티오펜 화합물을 알킬 리튬 화합물로 처리한 후, 티에닐 음이온을 화학식 R_f-CO-OR (R_f는 퍼플루오르화 에테르기이고 R은 알킬기)의 퍼플루오르화 에테르 에스테르로 루이스 산 촉매의 존재하에서 켄칭하여 제조하는 방법 (m은 1 내지 3임).

청구항 16

제15항에 있어서, 루이스 산 촉매가 보론 트리플루오라이드 에테레이트인 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 화학식  의 화합물을, 2,5-디할로티오펜을 알킬 리튬 화합물로 처리한 후, 티에닐 음이온을 화학식 R_f-CO-OR (R_f는 퍼플루오르화 에테르기이고 R은 알킬기)의 퍼플루오르화 에테르 에스테르로 루이스 산 촉매의 존재 하에서 켄칭하여 제조하는 방법 (m은 1 내지 3임).

청구항 18

반도체층이 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 포함된 화학식의 화합물을 포함하는 n-채널 반도체 소자.

청구항 19

제18항에 있어서, 반도체층에 인접한 전도층, 유전층 또는 이들의 조합을 더 포함하는 반도체 소자.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 반도체 소자가 유기 박막 트랜지스터를 포함하는 반도체 소자.

청구항 21

제18항에 있어서, 소스 전극 및 드레인 전극을 반도체층과 접촉하게 더 포함하고, 상기 소스 전극 및 드레인 전극은 반도체층의 표면상의 영역에 의해 분리되어 있는 반도체 소자.

청구항 22

제18항에 있어서, 반도체층의 한 표면에 인접한 전도층 및 반도체층의 반대 표면에 인접한 유전층을 더 포함하는 반도체 소자.

청구항 23

게이트 전극을 제공하는 단계;

게이트 전극의 표면상에 게이트 유전층을 증착하는 단계;

게이트 전극 반대편에 게이트 유전층에 인접하는, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 화학식의 화합물을 포함하는 반도체층을 제조하는 단계

를 포함하는, 유기 박막 트랜지스터의 제조 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 소스 전극 및 드레인 전극을 게이트 유전층 반대편의 반도체층의 표면상에 배치하는 단계를 더 포함하고, 상기 소스 전극 및 드레인 전극은 반도체층의 표면상의 영역에서 서로 분리되어 있는 것인 방법.

청구항 25

제23항에 있어서, 게이트 유전층 및 반도체층 사이에 표면 처리층을 증착하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 26

게이트 전극을 제공하는 단계;

게이트 유전층을 게이트 전극의 표면상에 증착하는 단계;

게이트 전극 반대편에 게이트 유전층에 인접하는 소스 전극 및 드레인 전극을 배치하는 단계 (여기서 소스 전극 및 드레인 전극은 게이트 유전층에 걸친 영역에 의해 분리되어 있음);

화학식 1 내지 11 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 반도체층을 소스 전극의 표면, 드레인 전극의 표면, 및 소스 전극 및 드레인 전극 사이의 영역에 제조하는 단계

를 포함하는, 유기 박막 트랜지스터를 제조하는 방법.

청구항 27

제1 금속이 반도체의 제1 표면과 접촉하고, 제2 금속이 반도체층의 제2 표면과 접촉하는, 제18항의 소자를 포함하는 쇼트키 다이오드.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 함유하는 반도체층을 포함하는 반도체 소자 및 반도체 소자의 제조 방법을 제공한다.

배 경 기 술

<2> 전통적으로, 무기 물질이 반도체 산업에서 널리 사용되었다. 예를 들어, 규소 비소화물 및 갈륨 비소화물이 반도체 물질로서 사용되어 왔고, 이산화 규소가 절연체 물질로 이용되어 왔으며, 알루미늄 및 구리와 같은 금속이 전극 물질로서 사용되어 왔다. 그러나 최근에는, 반도체 소자에 있어 전통적인 무기 물질보다는 유기 물질을 이용하려는 연구 시도가 증가하였다. 그 이점들 중, 유기 물질을 사용하면 전자 소자를 낮은 비용으로 제조할 수 있고, 넓은 면적의 적용이 가능하며, 디스플레이 후면판이나 집적 회로를 위한 가요성 회로 지지체의 이용이 가능해진다.

<3> 다양한 유기 반도체 물질이 고려되어 왔고, 가장 일반적인 것은, 테트라센 및 펜타센, 비스(아세닐)아세틸렌, 및 아센-티오펜과 같은 접합된 방향족 고리 화합물; 티오펜 또는 플루오렌 단위를 함유한 올리고머성 물질; 위치규칙성(regioregular) 폴리(3-알킬티오펜)과 같은 중합체 물질이다. 이들 유기 반도체 물질 중 적어도 일부는, 비정질 규소계 소자에 상응하거나 그보다 우수한 전하-운반체 이동성, 온/오프 전류 비, 역치 하(sub-threshold) 전압을 갖는다.

<4> 티오펜 화학 및 티오펜 고리의 화학적 안정성이 분자 기재 전자공학 및 광자학에서의 티오펜 물질의 이용에 대한 가능성을 지지한다. 특히, α, α'-콘쥬게이티드 티오펜 올리고머 (nTs) 및 중합체 (폴리티오펜-PTs)가 유기 박막 트랜지스터 (TFTs)에 있어 반도체성 요소로서 대단한 관심을 끌어왔다. 그러한 소자 및 관련 구조물에서 유용하도록, 유기 물질은 소자를 "온(on)" 시키는 것인, 게이트 전극 바이어스 의해 만들어지는 정공 또는 전자 (각각 p- 또는 n-형 반도체)의 채널을 지지해야 한다. 나아가, 물질의 전하 이동성은 "오프(off)" 상태에 걸쳐 많은 차수의 크기에 의해 소스-드레인 온-컨덕션을 증가시키기 위해 충분히 커야만 한다. 채널 내에서의 전하 운반체의 밀도는 게이트 전극에 인가되는 전압에 의해 조절된다.

<5> 미국 특허 6,585,914 (Marks et al.)은, n-형 반도체로서 거동하고 약 0.01 cm^2/Vs의 FET 이동성을 갖는 박막 트랜지스터의 제작에 사용될 수 있는, α,ω-디퍼플루오로알킬섹시티오펜-증착된 필름을 개시한다.

발명의 상세한 설명

<6> 요약

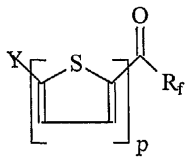
<7> α,ω-비스-퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 비롯한 신규한 퍼플루오로에테르 아실 (올리고)티오

펜 화합물이 제공된다. 추가로, 상기 화합물을 제조하는 신규한 방법이 제공된다. 상기 화합물은 예컨대 박막 트랜지스터와 같은 전자 소자에서 n-채널 반도체층으로서 유용하다. 유용한 유기 n-형 반도체 화합물, 조성물 및/또는 물질에 대한 선행문헌과 관련하여 상당수의 문제점 및 단점이 있었다. 집적 회로 내에 포함될 수 있는 것과 같이 박막 트랜지스터 및 관련 소자의 제작과 관련하여 유용한 박막 증착 및 관련 응용을 위한 물질, 조성물층 및/또는 복합체에 대한 실질적 요구가 있었다. 따라서, 새롭고 유용한 n-형 유기 물질을, 하나 이상의 제조 방법과 함께 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.

<8> 반도체 소자 및 반도체 소자를 만드는 방법이 제공된다. 더 구체적으로는, 반도체 소자는 일종 이상의 퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물, 바람직하게는 일종 이상의 α,ω-비스-퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 함유하는 반도체층을 포함한다.

<9> 신규한 화합물은 아래 화학식으로 표현될 수 있다.

화학식 I

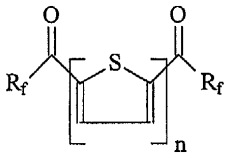


<10>

<11> 상기 식에서 Y는 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아릴기 또는 퍼플루오로에테르 아실기이고, p는 1 이상, 바람직하게는 2 이상이며, R_f는 퍼플루오로에테르기이다.

<12> 바람직한 화합물은 화학식 II의 α,ω-비스-퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물이다.

화학식 II



<13>

<14> 상기 식에서 각 R_f는 퍼플루오로에테르기이고, n은 1 이상, 바람직하게는 2 이상, 더 바람직하게는 3 내지 6이다. 통상적인 명명법을 이용하여, 화학식 I 및 II에 지시된 바와 같이, 연속적인 티오펜 고리가 공유 결합에 의해 연결된다. 일 관점으로, 화학식 I 또는 II의 α,ω-비스-퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 함유하는 반도체층을 포함하는 반도체 소자가 제공된다.

<15> 다른 관점에서, 반도체 소자를 제조하는 방법이 제공된다. 그 방법은 화학식 II의 화합물을 함유하는 반도체층을 제조하는 것을 포함한다. 반도체층은 종종 기상 증착 기법을 이용하여 형성된다.

<16> 반도체 소자를 제조하는 일부 방법은 유기 박막 트랜지스터를 제조하는 방법이다. 그러한 한 가지 방법은 게이트 전극을 제공하는 단계; 게이트 전극의 표면에 게이트 유전층을 증착하는 단계; 게이트 전극 반대편에 게이트 유전층의 표면에 인접한 반도체층을 제조하는 단계; 및 게이트 유전층 반대편의 반도체층의 표면상에 소스 전극 및 드레인 전극을 배치하는 단계를 포함한다. 소스 전극 및 드레인 전극은 반도체층의 표면상의 영역에서 서로 분리되어 있다. 반도체층은 화학식 I 또는 II의 화합물을 함유한다.

<17> 유기 박막 트랜지스터를 제조하는 추가의 방법은 게이트 전극을 제공하는 단계; 게이트 전극의 표면상에 게이트 유전층을 증착하는 단계; 게이트 전극 반대편에 게이트 유전층에 인접하는 소스 전극 및 드레인 전극을 배치하는 단계 (이때, 소스 전극 및 드레인 전극은 게이트 유전층에 걸친 영역에 의해 분리됨); 그리고, 소스 전극, 드레인 전극에, 소스 전극 및 드레인 전극 사이의 영역에 반도체층을 제조하는 단계를 포함한다. 반도체층은 화학식 I 또는 II의 화합물을 포함한다.

<18> 상기 본 발명의 요약은 본 발명의 각각의 개시된 실시태양 또는 모든 실행에 대해 기재하려는 것은 아니다. 이하의 도면, 발명의 상세한 설명, 실시예에서 이들 실시태양을 더 구체적으로 예시한다. 본 발명이 다양한 변형 및 대체 형태로 수정될 수 있으나, 그 세부 사항은 도면에서의 예에 의해 나타내어졌고, 자세히 기술될 것이다.

그러나, 그 의도는 본 발명을 기재된 구체적 실시태양으로 제한하려는 것은 아니다. 반대로, 그 의도는 본 발명의 취지 및 범위 내에 속하는 모든 변형, 균등물 및 대체물을 포괄하려는 것이다.

<19> **도면의 간단한 설명**

<20> 본 발명은, 도면이 수반된 후술하는 본 발명의 다양한 실시태양의 자세한 기재를 고려하여 더욱 완벽하게 이해될 수 있을 것이다.

<21> 도 1a 및 1b는 예시적 유기 박막 트랜지스터의 단면을 나타낸다.

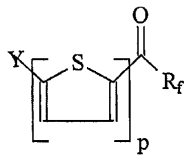
<22> 도 2는 실시예 10의 올리고티오펜 반도체를 이용한 반도체 소자의 성능에 대한 그래프이다.

<23> 도 3은 실시예 11의 올리고티오펜 반도체를 이용한 반도체 소자의 성능에 대한 그래프이다.

<24> **발명의 상세한 설명**

<25> 신규한 퍼플루오로에테르 아실 (올리고)티오펜이 제공된다. 신규한 화합물은 아래 화학식을 갖는다.

<26> [화학식 I]

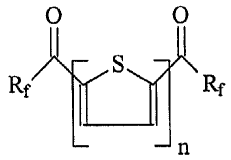


<27>

<28> 상기 식에서, Y는 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 및 아릴기 또는 퍼플루오로에테르 아실기이고, p는 1 이상, 바람직하게는 2 이상이고, R_f는 퍼플루오로에테르기이다.

<29> 바람직한 α,ω-비스-퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물이 제공된다. 신규한 화합물은 아래 화학식을 갖는다.

<30> [화학식 II]



<31>

<32> 상기 식에서 R_f는 퍼플루오로에테르기이고, n은 2 이상이다.

<33> 본 발명은 퍼플루오로에테르 아실 (올리고)티오펜 화합물을 함유하는 반도체층을 포함하는 반도체 소자 및 그 반도체 소자를 제조하는 방법을 제공한다. 적당한 티오펜기는 2 내지 6 개의 연속적으로 연결된 티오펜 고리를 갖는 것을 포함한다.

<34> **정의**

<35> 본원에서 사용된 단수 ("a", "an" 및 "the")는, 기재되는 하나 이상의 요소를 의미하기 위해 "하나 이상의"와 서로 교환하여 사용된다.

<36> "알킬"은 1 내지 약 12 개의 탄소 원자를 갖는 포화 일가 탄화수소 라디칼 또는 3 내지 약 12 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 포화 일가 탄화수소 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 펜틸 등을 의미한다.

<37> "알킬렌"은 1 내지 약 12 개의 탄소 원자를 갖는 포화 이가 탄화수소 라디칼 또는 3 내지 약 12 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 포화 이가 탄화수소 라티칼, 예컨대 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 2-메틸프로필렌, 펜틸렌, 헥실렌 등을 의미한다.

<38> "알킬렌옥시"는 알킬렌기가 산소 기에 의해 종결된다는 것을 제외하고는 상기 알킬렌에 대한 의미를 실질적으로 갖는다. 예를 들면, $-CH_2CH_2O-$, $-CH_2CH_2CH_2O-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2O-$ 등이다.

<39> "아릴"은 페닐과 같이 1 개의 고리, 또는 나프틸 또는 안트릴과 같이 복수의 축합 고리를 갖는 일가 불포화 방

향족 카르보시클릭 라디칼을 의미한다.

<40> 본원에서, "올리고티오펜"은 연속적인 2 위치에서 공유 결합에 의해 연결된, 2 개 이상의 티오펜 반복 단위를 갖는 올리고머를 의미한다. "(올리고)티오펜"은 하나의 티오펜 고리를 갖는 티오펜 화합물 및 2 개 이상의 티오펜 고리를 갖는 올리고머 티오펜 화합물 (올리고티오펜)을 포괄한다.

<41> "퍼플루오로알킬"은 알킬 라디칼의 모든 또는 실질적으로 모든 수소 원자가 불소 원자에 의해 교체되고 탄소 원자의 수가 1 내지 약 12인 것을 제외하고는, 상기 "알킬"에 대한 의미를 실질적으로 가지며, 예를 들어 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로부틸, 퍼플루오로옥틸 등이 있다.

<42> "퍼플루오로알킬렌"은 알킬렌 라디칼의 모든 또는 실질적으로 모든 수소 원자가 불소 원자로 교체되는 것을 제외하고는 "알킬렌"에 대한 의미를 실질적으로 가지며, 예를 들어 퍼플루오로프로필렌, 퍼플로오로부틸렌, 퍼플루오로옥틸렌 등이 있다.

<43> "퍼플루오로알킬옥시"는 알킬옥시 라디칼의 모든 또는 실질적으로 모든 수소 원자가 불소 원자에 의해 교체되고 탄소 원자의 수가 3 내지 약 12 개인 것을 제외하고 상기 "알콕시"에 대한 의미를 실질적으로 가지며, 예를 들어 $-CF_3CF_2O-$, $CF_3CF_2CF_2CF_2O-$, $C_3F_7CF(CF_3)O-$ 등이다.

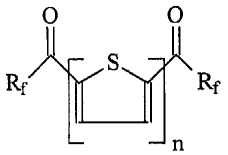
<44> "퍼플루오로알킬렌옥시"는 알킬렌옥시 라디칼의 모든 또는 실질적으로 모든 수소 원자가 불소 원자에 의해 교체되는 것을 제외하고는 상기 "알킬렌옥시"에 대한 의미를 실질적으로 가지며, 예를 들어 $-CF_2O-$, $-CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF(CF_3)O-$ 등이다.

<45> "퍼플루오로에테르"는 2 내지 약 50 개의 탄소원자 및 하나 이상의 에테르 산소 원자를 갖는 포화 퍼플루오르화 일가 알킬 라디칼이고, 예를 들어 $CF_3CF_2OCF_2-$, $CF_3CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2-$, $CF_3CF(CF_3)OCF_2CF_2OCF_2CF_2-$, $CF_3CF(CF_3)O-[CF(CF_3)-CF_2O]_n-CF(CF_3)-$ 등이다. "퍼플루오로에테르"는 퍼플루오로 모노에테르 및 퍼플루오로 폴리에테르를 포괄한다. ,

<46> **반도체 소자**

<47> 하기 화학식의 화합물을 함유하는 반도체층을 갖는 반도체 소자가 제공된다.

<48> [화학식 II]

<49> 

<50> 상기 식에서, 각 R_f는 퍼플루오로에테르기이고 n은 2 이상, 바람직하게는 3 내지 6이다. R_f는 모노에테르 또는 폴리에테르, 즉, 일가 퍼플루오로알콕시알킬렌기 또는 일가 퍼플루오로폴리에테르기일 수 있다.

<51> 화학식 I 및 II의 플루오르화 에테르의 퍼플루오로헤테로알킬기 R는 바람직하게는 하기 화학식에 해당한다.

화학식 III

<52> $R_f^1-O-(R_f^2)_x-(R_f^3)-$

<53> 상기 식에서 R_f^1는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬기이고, $(R_f^2)x$는 1 내지 10 개의 퍼플루오르화 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌옥시기 R_f^2로 이루어진 퍼플루오로폴리알킬렌옥시기를 나타내고, R_f^3은 1 내지 10 개의 퍼플루오르화 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌기를 나타내고, x는 0 내지 25, 바람직하게는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 4이다. 화학식 III에서 퍼플루오로알킬 및 퍼플루오로알킬렌기는 선형이거나 분지형일 수 있다. 전형적인 퍼플루오로알킬기는 $CF_3-CF_2-CF_2-$이다. 예를 들어, R_f^3은 $-CF_2-$ 또는

$-CF(CF_3)-$이다.

<54> 퍼플루오로알킬기 R_f^1의 예는 CF_3-CF_2-, $CF_3-CF(CF_3)-$, $CF_3-CF_2-CF_2-$, CF_3-, $CF_3-CF_2CF_2-CF(CF_3)-$, $CF_3-CF_2CF(C_3F_7)-$, $CF_3-CF(C_3F_7)CF_2-$, 및 $CF_3-CF_2-CF_2-CF_2-$를 포함한다.

<55> 퍼플루오르화 폴리알킬렌옥시기의 퍼플루오로알킬렌옥시기 R_f^2의 예는 $-CF_2-CF_2-O-$, $-CF(CF_3)-CF_2-O-$, $-CF_2-CF(CF_3)-O-$, $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$, $-CF_2-O-$, $-CF(CF_3)-O-$, 및 $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-O-$을 포함한다.

<56> 퍼플루오로알킬렌기 R_f^3의 예는 $-CF_2-CF_2-$, $-CF(CF_3)-CF_2-$, $-CF_2-CF(CF_3)-$, $-CF_2-CF_2-CF_2-$, $-CF_2-$, $-CF(CF_3)-$, 및 $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$을 포함한다.

<57> 퍼플루오로알킬렌옥시기 R_f^2는 같은 퍼플루오로알킬렌옥시 단위체로 이루어지거나 또는 상이한 퍼플루오로알킬렌옥시 단위체의 혼합물로 이루어질 수 있다. 퍼플루오로알킬렌옥시기가 상이한 퍼플루오로알킬렌 옥시 단위체로 이루어지는 경우, 그것은 불규칙 형태, 교대 형태 또는 블록으로서 존재할 수 있다. 퍼플루오로폴리알킬렌옥시기의 예는 $-[CF_2-CF_2-O]_n-$; $-[CF(CF_3CF_2-O]_n-$; $-[CF_2CF_2-O]_i-[CF_2-O]_j$ 및 $-[CF_2-CF_2-O]_l-[CF(CF_3)-CF_2-O]_m-$을 포함하고, 이때 n은 1 내지 25의 정수이고, i, l, m 및 j는 각각 1 내지 25의 정수이다.

<58> 특정 실시태양에서, 플루오르화 폴리에테르 R_f는 하기 화학식 IV에 해당한다.

화학식 IV

<59> $R_f^1-O-[CF(CF_3)-CF_2O]_x-CF(CF_3)-$

<60> 상기 식에서 R_f^1은 퍼플루오르화 알킬기, 예를 들어 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오르화 알킬기를 나타내고, x는 0 내지 25, 바람직하게는 1 이상, 더욱 바람직하게는 1 내지 4의 정수이다. 화학식 IV에 상응하는 바람직한 퍼플루오르화 폴리에테르기는 $CF_3-CF(CF_3)-O-[CF(CF_3)-CF_2O]_x-CF(CF_3)-$이고, 여기서 x는 1 내지 4의 정수이다. 이 퍼플루오로폴리에테르는 헥사플루오로프로필렌 옥사이드의 올리고머화로부터 유도될 수 있다.

<61> 바람직한 퍼플루오로에테르기 R_f는 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 (HEPO)에서 유도되는 다이머, 트라이머 및 테트라머이고 하기 구조에 해당한다.

<62> $$F(\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FCF_2O)_{1-4}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}F-$$

<63> 해당하는 산, 산 할라이드 및 에스테르는 헥사플루오로프로필렌 옥사이드의 올리고머화, 또는 헥사플루오로프로필렌의 산화적 올리고머화와 같이 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 이들 화합물 중 다수는 매트릭스 사이언티픽 (Matrix Scientific, Columbia, SC)로부터 구입 가능하다.

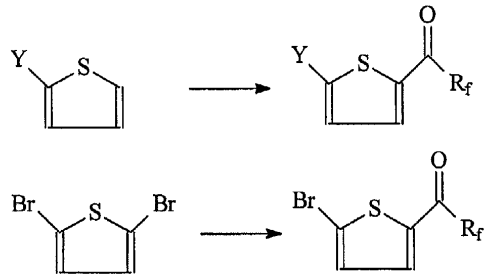
<64> 화학식 IV에 따른 화합물은 예를 들어 헥사플루오로프로필렌 옥사이드의 올리고머화에 의해 얻어질 수 있는데, 이것은 퍼플루오로폴리에테르 카르보닐 플루오라이드를 생성시킨다. 이 카르보닐 플루오라이드는 당업계에 공지된 방법에 의해 산 또는 에스테르로 전환될 수 있다. 카르보닐 플루오라이드 또는 아실 플루오라이드, 그로부터 유도되는 산 또는 에스테르는 이어서 더 반응하여, 공지의 아실화 공정에 따라 원하는 퍼플루오로에테르기를 올리고티오펜 화합물에 도입할 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 6,127,498호 또는 3,536,710호가 원하는 아실 잔기를 갖는 화학식 IV에 따른 화합물을 제조하는 적당한 방법에 대해 기술한다.

<65> 퍼플루오르화 폴리에테르의 제조를 위한 물질 및 공정에 관한 더욱 상세한 사항은, 예를 들어 미국 특허 3,242,218 (Miller), 3,322,826 (Moore), 3,250,808 (Moore et al.), 3,274,239 (Selman), 3,293,306 (Le Bleu et al.), 3,810,874 (Mitsch et al.), 3,544,537 (Brace), 3,553,179 (Bartlett), 3,864,318 (Caporiccio et al.), 4,321,404 (Williams et al), 4,647,413 (Savu), 4,818,801 (Rice et al.), 4,472,480 (Olson), 4,567,073 (Larson et al.), 4,830,910 (Larson), 5362919 (Costello), 5578278 (Fall) 및

5,306,758 (Pellerite)에서 찾을 수 있다. 또한 문헌 [Patricia M. Savu, Fluorinated Higher Carboxylic Acids, 11 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 551-58 (4th ed. 1994)]을 참고하라.

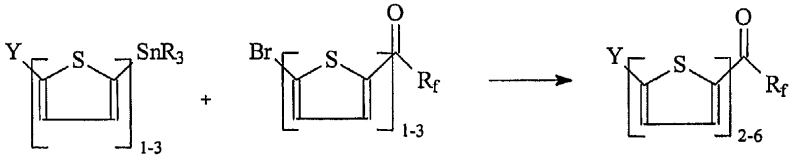
<66> 화학식 I의 퍼플루오로에테르 아실 (올리고)티오펜 화합물 (Y는 퍼플루오로에테르 아실기가 아님)이 다음과 같이 제조될 수 있다. 티오펜 (Y=H)이 알킬 리튬 시약으로 처리되고, 이어서 퍼플루오로에테르 에스테르로 아실화되어 (BF_3-Et_2O와 같은 루이스 산 촉매의 존재 중에서) 모노 퍼플루오로에테르 아실 화합물을 생성할 수 있다.

해당하는 5-알킬 또는 5-아실 화합물 (Y=알킬 또는 아릴)이 2-알킬 또는 2-아릴 티오펜에서 시작하고 (당업계에 의해 공지됨), 이어서 아실화 및 선택적인 브롬화하는 유사한 경로에 의해 제조될 수 있다. 해당하는 2-브로모-5-퍼플루오로에테르 아실 화합물은 2,5-디브로모티오펜을 모노아실화하여 직접 2-브로모-5-퍼플루오로에테르 아실 화합물을 생성함으로써 제조할 수 있다.



<67>

<68> Y가 H, 할로겐, 알킬 또는 아릴인 고차 티오펜 화합물을, 하기 반응식에 따라 티에닐 스태네인(stannane) α-브로모-ω-퍼플루오로에테르 아실 티오펜으로 스틸(Stille) 커플링함으로써 제조할 수 있다.



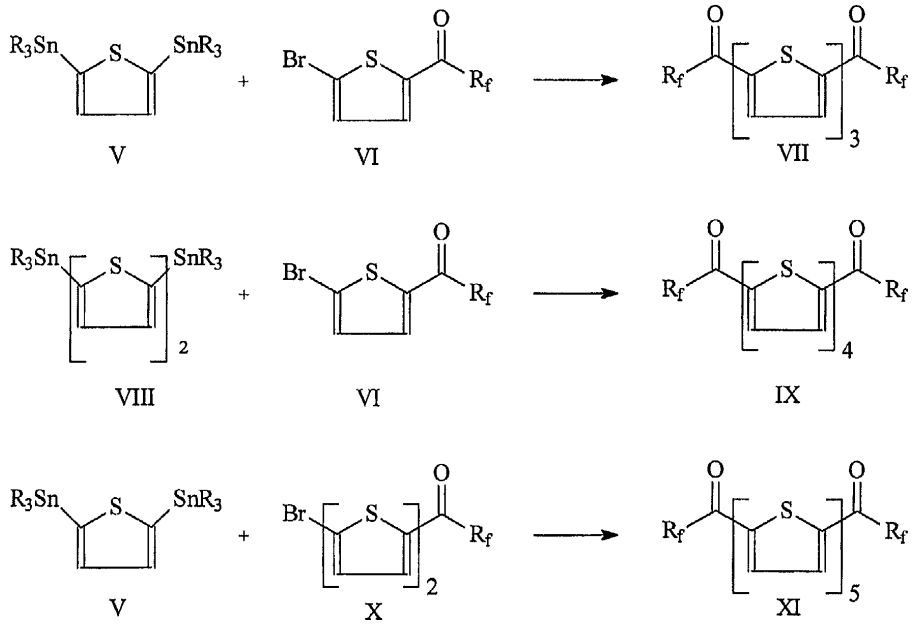
<69>

<70> 바람직한, 화학식 II의 α,ω-비스-퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 스틸 커플링 반응에 의해 반응식 A에 따라 제조할 수 있다.

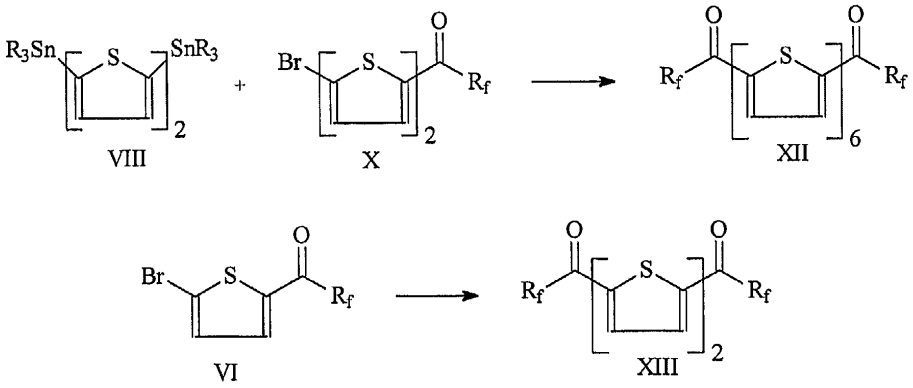
<71> 일반적으로, 올리고티오펜을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 비스(트리알킬스태닐)티오펜 (예컨대 2,5-비스(트리알킬스태닐)티오펜 또는 5,5'-비스(트리알킬스태닐)비티오펜)와 2-퍼플루오로에테르 아실 5-할로티오펜 (또는 5-퍼플루오로에테르 아실 5'-할로비티오펜)을 반응시켜 제조할 수 있다.

<72> 2-할로-5-퍼플루오로에테르아실 티오펜 (예컨대 화학식 VI의 화합물) 또는 5-할로-5'-퍼플루오로에테르아실비티오펜 (예컨대 화학식 X의 화합물)이 비스(트리알킬스태닐) 화합물 (즉, 화학식 V 또는 VIII, 이때 R은 알킬기)과 반응하여 α,ω-비스(2-퍼플루오로에테르아실 올리고티오펜) (즉 화학식 VII, IX, XI 또는 XII)를 형성할 수 있다. 스틸 커플링 반응은 문헌 [Farina V. and Krishnamurthy, V. in Organic Reactions; L.A. Paquette, Ed., John Wiley and Sons., 1997; vol. 50, pp. 1-652]에 개관된 바와 같이 수행할 수 있다. 반응 생성물을 진공 승화와 같은 임의의 공지 방법에 의해 반도체 등급 물질까지 정제할 수 있다.

<73> [반응식 A]



<74>



<75>

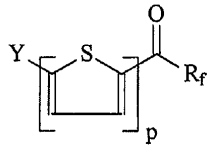
<76> 화학식 V 및 VIII의 비스-트리알킬스태닐 티오펜 화합물이 공지되어 있다. 문헌 [Y. Wei et al. Chem. Mater. Vol. 8, 1996, pp.2659-2666]을 참고하라.

<77> 화학식 VI의 모노아실 화합물을, 2,5-디할로티오펜을 알킬 리튬 화합물로 처리하여 2-브로모-5-리티오티오펜을 제조하고, 이어서 보론 트리플루오라이드 에테레이트의 존재하에 퍼플루오르화 에테르 에스테르 (또는 균등물)와의 반응에 의해 제조할 수 있다. 이 방법은 고 수율로 원하는 생성물 V를 산출하며, 다른 공지의 방법, 예를 들어 큐프레이트(cuprate)를 형성하고, 퍼플루오르화 아실 화합물과 반응시키는 방법에 비해 우수한 것으로 증명되었다.

<78> 모노아실 비티오펜 화합물 X는 2 단계 합성법, 즉 우선 보론 트리플루오라이트 에테레이트의 존재하에서 5-리티오-2,2'-비티오펜 (반응계 내에서 생성됨)을 퍼플루오르화 에테르 에스테르 (또는 균등물)과 반응시키고, 이어서 N-브로모숙신이미드와 같은 물질로 브롬화시키는 방법에 의해 제조될 수 있다.

<79> 화학식 VI 및 X와 관련하여, 5-할로-5'-퍼플루오로에테르 아실 티오펜 화합물이 본 발명의 비스-퍼플루오로에테르 티오펜 화합물의 제조에 유용하다. 그러한 신규한 화합물은 하기 화학식을 갖는다.

<80>



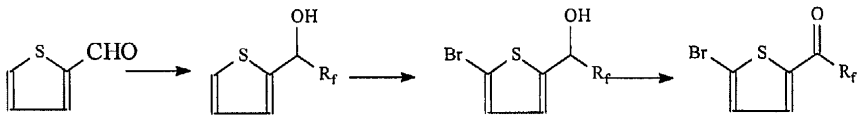
<81> 상기 식에서, Y는 H, 할로겐, 아릴 또는 알킬기이고, R_f는 퍼플루오로에테르기이고 p는 1 내지 6이다. p가2 이상인 화합물을, 화학식 VI 또는 X의 화합물을 모노-트리알킬스태닐 티오펜 또는 모노-트리알킬스태닐 비티오펜으로 스틸 커플링 반응하고, 이어서 최종 티오펜 고리의 ω-5 위치를 할로겐화하여 제조할 수 있다.

<82> 화학식 XIII의 비티오펜 화합물은 문헌 [Portnoy, J. Org. Chem, vol. 32, 1967, pp 233-4]에 기재된 방법에 따라, 5-브로모-2-티에닐 마그네슘 브로마이드와 퍼플루오로에테르 애시드 할라이드를 커플링시켜 제조할 수 있다. 울만 커플링 반응 역시 유용한 것으로 증명되었다.

<83> 비대칭 α,ω-비스-퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜, 즉, 상이한 퍼플루오로에테르 아실기를 갖는 올리고티오펜을, 예컨대 상이한 R_f기를 갖는 화학식 VI 또는 X의 화합물의 혼합물을 이용하여, 생성물의 혼합물이 생김에도 불구하고, 제조할 수 있다. 각 반응식에 있어서, 바람직한 브로모-치환 티오펜을 예시하지만, 다른 할라이드 역시 사용될 수 있다.

<84> 다른 합성 방법이 α,ω-비스-퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 제조하는데 이용될 수 있다. 예를 들어, 티오펜-2-알데히드가 퍼플루오로에테르 유기금속 화합물 (예컨대 R_f-Li, 반응계 내에서 생성)과 반응하여, 나타낸 알콜을 생성할 수 있다. 이것은 5-위치에서 브롬화되고, 이어서 히드록시기가 케톤으로 산화될 수 있다. 미국 특허 6,608,323 및 6,585,914 (Marks et al.)을 참고하라.

<85>



VI

<86> 본 발명의 화합물은 n-채널 반도체로서 사용될 수 있다. α,ω-비스-퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 함유하는 반도체층은 어떠한 유형의 반도체 소자에도 포함될 수 있다. 반도체 소자는 예컨대 문헌 [S. M. Sze in Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York (1981)]에 기재되어 있다. 그러한 소자는 정류기, 트랜지스터 (p-n-p, n-p-n 및 박막 트랜지스터를 비롯하여 많은 유형이 있음), 광전도체, 전류 제한기, 서미스터, p-n 접합, 전계 효과 다이오드, 쇼트키(Schottky) 다이오드 등을 포함할 수 있다.

<87> 반도체 소자는 회로를 형성하는 데 이용되는 트랜지스터, 트랜지스터의 어레이, 다이오드, 캐퍼시터, 임베디드 캐퍼시터 및 레지스터와 같은 구성요소를 포함할 수 있다. 반도체 소자는 또한 전자적 기능을 수행하는 회로의 어레이를 포함할 수 있다. 이 어레이 또는 집적 회로의 예는 인버터, 오실레이터, 시프트 레지스터 및 논리회로 등이다. 이 반도체 소자 및 어레이의 응용 분야는 라디오 주파수 인식 소자 (RFID), 스마트 카드, 디스플레이 후면판, 센서, 메모리 소자 등을 포함한다.

<88> 각 반도체 소자는 화학식 I 또는 II에 따른 화합물을 갖는 반도체층을 함유한다. 반도체층은 전도층, 유전층 또는 이들의 조합과 결합하여 반도체 소자를 형성할 수 있다. 반도체 소자는 예컨대 문헌 [Peter Van Zant in Microchip Fabrication, Fourth Edition, McGraw-Hill, New York (2000)] 등에 기재된 것과 같은 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다.

<89> 다른 반도체 소자로서 유기 박막 트랜지스터가 있다. 도 1a에 유기 박막 트랜지스터(10)의 실시태양이 나타나 있다. 유기 박막 트랜지스터 (OTFT) (10)는 임의의 기재(12), 임의의 기재(12) 상에 배치된 게이트 전극(14), 게이트 전극(14) 상에 배치된 게이트 유전 물질(16), 게이트 유전층(16) 상에 배치된 임의의 표면 처리층(18), 소스 전극(22), 드레인 전극(24), 및 소스 전극(22) 및 드레인 전극(24) 모두와 접하는 반도체층(20)을 포함한다. 소스 전극(22) 및 드레인 전극(24)는 반도체층(20)의 표면 상의 영역에서 서로 분리되어 있다 (즉, 소스 전극(22)는 드레인 전극(24)에 접촉하지 않는다). 소스 전극 및 드레인 전극 사이에 배치된 반도체층의 부분을 채널(21)이라 부른다. 채널은 게이트 전극(14), 게이트 유전층(16), 및 임의의 표면 처리층(18)에 걸쳐 위치한다. 반도체층(20)은 게이트 유전층(16) 또는 표면 처리층(18)과 접촉한다.

<90> 유기 박막 트랜지스터의 두 번째 실시태양이 도 1b에 나타나 있다. 이 OTFT(100)은 임의의 기재(12) 상에 배치된 게이트 전극(14), 게이트 전극(14) 상에 배치된 게이트 유전층(16), 게이트 유전층(16) 상에 배치된 임의의 표면 처리층(18), 반도체층(20), 및 반도체층(20) 상에 배치된 소스 전극(22) 및 드레인 전극(24)를 포함한다. 이 실시태양에서, 반도체층(20)은 게이트 유전층(16)과, 소스 전극(22) 및 드레인 전극(24) 양자의 사이에

있다. 반도체층(20)은 게이트 유전층(16) 또는 임의의 표면 처리층(18)과 접촉할 수 있다. 소스 전극(22) 및 드레인 전극(24)는 반도체층(20)의 표면 상의 영역에서 서로 분리되어 있다 (즉, 소스 전극(22)는 드레인 전극(24)와 접촉하지 않는다). 채널(21)은 소스 전극(22) 및 드레인 전극(24) 사이에 위치한 반도체층의 부분이다. 채널(21)은 게이트 전극(14), 게이트 유전층(16), 임의의 표면 처리층(18)에 걸쳐 배치된다.

<91> 도 1a 및 1b에 나타난 반도체 소자 형태의 동작에서, 전압이 드레인 전극(24)에 인가될 수 있다. 그러나, 소스 전극(22)에 비해, 게이트 전극(14)에 양 전압이 인가되지 않으면, 전하(즉, 전류)가 소스 전극(22)로 지나가지 않는다. 즉, 게이트 전극(14)에 전압이 인가되지 않으면, 반도체층(20)의 채널(21)은 비전도성 상태로 유지된다. 게이트 전극(14)에 전압을 인가하면, 채널(21)이 전도성이 되고 전하가 채널(21)을 통해 소스 전극(22)에서 드레인 전극(24)로 흐른다.

<92> 기재(12)는 종종 제조, 시험 및/또는 이용하는 동안 OTFT를 지지한다. 선택적으로는, 상기 기재는 OTFT에 대해 전기적 기능을 부여할 수 있다. 예를 들어, 기재의 배면은 전기적 접촉을 제공할 수 있다. 유용한 기재 물질은 무기 글래스, 세라믹 물질, 중합체 물질, 충진된 중합체 물질 (예를 들어, 섬유-강화 중합체 물질), 금속, 종이, 직조 또는 부직 천, 코팅되거나 코팅되지 않은 금속 호일, 또는 이들의 조합을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 적당한 중합체 기재는 아크릴, 에폭시, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리케톤, 폴리노르보르넨, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리(에틸렌 나프탈레이트), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(페닐렌 술파이드), 폴리(에테르 에테르 케톤), 예컨대 폴리(옥시-1,4-페닐렌옥시-1,4-페닐렌카르보닐-1,4-페닐렌)등을 포함한다.

<93> 게이트 전극(14)는 전도성 물질의 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 게이트 전극은 도핑된 규소 물질, 금속, 합금, 전도성 중합체, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 적당한 금속 및 합금은 알루미늄, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 탄탈륨, 티타늄, 인듐 주석 산화물 (ITO) 또는 이들의 조합을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 예시적인 전도성 중합체는 폴리아닐린 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(스티렌 술포네이트)를 포함하나, 이에 한정되지는 않는다. 일부 유기 박막 트렌지스터에서, 동일한 물질이 게이트 전극 기능 및 기재의 지지 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 도핑된 규소는 게이트 전극 및 기재로서 모두 기능할 수 있다.

<94> 게이트 유전층(16)은 게이트 전극(14) 상 배치된다. 이 게이트 유전층(16)은 게이트 전극(14)를 OTFT 소자의 밸런스로부터 게이트 전극(14)를 전기적으로 절연시킨다. 게이트 유전체를 위해 유용한 물질은 예를 들어, 무기 유전 물질, 중합체 유전 물질, 또는 이들의 조합을 포함한다. 게이트 유전체는 적당한 물질의 단일층 또는 복수층일 수 있다. 단일 또는 복수층 유전체에서 각 층은 하나 이상의 유전 물질을 포함할 수 있다.

<95> 예시적인 무기 유전 물질은 스트론티에이트, 탄탈레이트, 티타네이트, 지르코네이트, 알루미늄 옥사이드, 실리콘 옥사이드, 탄탈륨 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 바륨 티타네이트, 바륨 스트론튬 티타네이트, 바륨 지르코네이트 티타네이트, 징크 셀레나이드, 징크 술파이드, 하프늄 옥사이드 등을 포함한다. 또한, 이들 물질의 합금, 조합물, 및 복수의 층이 게이트 유전층(16)을 위해 사용될 수 있다.

<96> 예시적인 중합체 유전 물질은 폴리이미드, 파릴렌 C, 가교된 벤조시클로부텐, 시아노에틸풀루란, 폴리비닐 알콜 등을 포함한다. 예를 들어, 문헌 [C.D. Sheraw et al., "Spin-on polymer gate dielectric for high performance organic thin film transistors", Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 558, pages 403-408 (2000), Materials Research Society, Warrendale, PA, USA]; 및 미국 특허 제5,347,144호 (Gamier)를 참고하라.

<97> 다른 예시적인 유기 중합체 유전체는 시아노-관능성 중합체, 예컨대 미국 특허출원 제10/434,377호 (2003. 5. 8. 출원)에 개시된 시아노-관능성 스티렌 공중합체이다. 이들 공중합체 물질의 일부는 용액으로부터 코팅될 수 있고, 가교될 수 있고, 포토-패터닝될 수 있고, 높은 열 안정성 (예를 들어, 약 250 ℃의 온도까지 안정), 낮은 가공 온도를 가질 수 있고 (예를 들어, 약 150 ℃ 미만 또는 약 100 ℃ 미만), 가요성 기재와 상용성일 수 있고, 또는 이들을 조합한 경우에 해당한다.

<98> 유기 유전 물질로서 이용될 수 있는 예시적인 시아노-관능성 중합체는, 가교 목적으로 메타크릴레이트 관능기를 첨가하고 시아노 관능기를 부착함으로써 개질된 스티렌 말레익 안하이드라이드 공중합체; 비스(2-시아노에틸)아크릴아미드와 아크릴화 폴리스티렌 마크로머의 반응 생성물; 4-비닐벤질시아나이드로부터 형성된 중합체; 4-(2,2'-디시아노프로필)스티렌으로부터 형성된 중합체; 4-(1,1',2-트리시아노에틸)스티렌으로부터 형성된 중합체; 및 4-(비스-(시아노에틸)아미노에틸)스티렌으로부터형성된 중합체; 및 4-비닐벤질시아나이드 및 4-비

닐벤질아크릴레이트로부터 형성된 공중합체를 포함하나, 이에 한정되지는 않는다.

<99> 유기 박막 트랜지스터는 게이트 유전층(16) 과 유기 반도체층(20)의 적어도일부 사이에 배치된 임의의 표면 처리층(18)을 포함할 수 있다. 일부 실시태양에서, 임의의 표면 처리층(18)은 게이트 유전층 및 반도체층 사이의 계면으로서 역할을 한다. 표면 처리층은 자가 조립된 단일층 또는 중합체 물질일 수 있다.

<100> 적당한 자가 조립된 단일층 표면 처리층은 예컨대 미국 특허 제6,443,359 B1 (Kelley et al.)에 개시되어 있다. 예시적인 자가 조립된 단일층은 1-포스포노-2-에틸헥산, 1-포스포노-2,4,4-트리메틸펜탄, 1-포스포노-3,5,5-트리메틸헥산, 1 -포스폰옥탄, 1- 포스포노헥산, 1-포스포노헥사데칸, 1-포스포노-3,7,11,5-테트라메틸헥사데칸 등으로부터 형성될 수 있다 .

<101> 표면 처리층에 대한 유용한 중합체 및 공중합체는 일반적으로 실온에서 비극성의 유리 성질의 고체이다. 이 층의 중합체 물질은 전형적으로, 25 ℃ 이상, 50 ℃ 이상, 또는 100 ℃ 이상의 벌크에서 측정된 유리 전이 온도(T_g)를 갖는다. 적당한 중합체 표면 처리층은 예를 들어 미국 특허출원 공개 2003/0102471 Al (Kelley et al.) 및 미국 특허 제6,617,609호 (Kelley et al.)에 기재되어 있다.

<102> 예시적인 중합체 표면 처리층은 폴리스티렌, 폴리플루오렌, 폴리노르보르넨, 폴리(1-헥센), 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(아세나프틸렌), 폴리(비닐나프탈렌), 폴리(부타디엔) 및 폴리(비닐아세테이트)를 함유할 수 있다. 다른 예시적인 중합체 표면 처리층은 α-메틸스티렌, 4-tert-부틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-(포스포노메틸)스티렌, 디비닐 벤젠 및 이들의 조합으로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 함유할 수 있다. 표면 처리층을 위한 다른 유용한 중합체 물질의 예는, 폴리(디메틸실록산), 폴리(디메틸실록산-코-디페닐실록산), 폴리(메틸페닐실록산-코-디페닐실록산), 폴리(디메틸실록산-코-메틸페닐실록산) 등을 포함한다.

<103> 표면 처리층은 종종 400 Å 미만의 최대 두께를 갖는다. 예를 들어, 표면 처리층은 200 Å 미만, 100 Å 미만, 또는 50 Å 미만일 수 있다. 표면 처리층은 일반적으로 약 5 Å 이상, 약 10 Å 이상, 또는 20 Å 이상의 두께를 갖는다. 두께는 타원편광법과 같은 공지의 방법을 통해 측정될 수 있다.

<104> 소스 전극(22) 및 드레인 전극(24)는 금속, 합금, 금속성 화합물, 전도성 금속 산화물, 전도성 세라믹, 전도성 분산체 및 전도성 폴리머일 수 있는데, 이것들에는 예를 들어 금, 은, 니켈, 크롬, 바륨, 백금, 팔라듐, 알루미늄, 칼슘, 티타늄, 인듐 주석 산화물 (ITO), 불소 주석 산화물 (FTO), 안티몬 주석 산화물 (ATO), 인듐 아연 산화물 (IZO), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(스티렌 술포네이트), 폴리아닐린, 기타 전도 중합체, 이들의 합금, 이들의 조합체, 및 이들의 복수의 층이 포함된다. 당업계에 알려진 바와 같이, 이들 물질의 일부는 n-형 반도체 물질에 사용하기에 적당하고, 다른 것들은 p-형반도체 물질에 사용되기에 적당하다.

<105> 박막 전극 (예를 들어, 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극)이 당업계에 공지된 임의의 수단, 예컨대 물리 기상 증착 (예를 들어, 열 증착 또는 스퍼터링), 잉크 제트 프린팅 등에 의해 제공될 수 있다. 이들 전극의 패터닝은 새도우 마스킹, 양(additive)의 포토리소그래피, 음(subtractive)의 포토리소그래피, 프린팅, 마이크로콘택트 프린팅, 및 패턴 코팅과 같은 공지의 방법에 의해 달성될 수 있다.

<106> 퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 함유하는 반도체 소자는 펜타센을 함유하는 유기 반도체 소자와 같은 공지의 것에 비견할만한 전하-운반체 이동성 및 전류 온/오프 비와 같은 성능 특징을 갖는 경향이 있다. 예를 들어, n-채널 이동성이 약 1 cm^2/볼트-초이고 오-오프 비가 약 10^5보다 큰 반도체 소자가 제조될 수 있다.

<107> 또 다른 측면에서, 반도체 소자를 제조하는 방법이 제공된다. 그 방법은 n이 바람직하게는 3 내지 6인 화학식 I 또는 II의 퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 함유하는 반도체층의 제조를 포함한다. 이 반도체층은 대개 기상 증착 공정을 이용하여 형성된다.

<108> 반도체 소자를 제조하는 일부 예시적인 방법에서, 그 방법은 화학식 I 또는 II의 퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 함유하는 반도체층을 제조하는 단계; 반도체층에 인접하여 유전층, 전도층 또는 이들의 조합을 증착하는 단계를 포함한다. 본원에서 사용된 용어 "인접"은 제2층 가까이 위치한 제1층을 나타내는 경우 사용한다. 제1층은 종종 제2층에 접촉하지만, 다른 층이 제1층과 제2층 사이에 위치할 수 있다. 제조 또는 증착하는 특별한 순서는 없으나, 반도체층이 종종 유전층, 전도층 또는 이들의 조합과 같은 다른 층의 표면상에 제조된다.

<109> 반도체 소자를 제조하는 한가지 예시적인 방법은 유기 박막 트랜지스터를 제공한다. 그 방법은 화학식 I 또는 II의 퍼플루오로에테르 아실 올리고티오펜 화합물을 함유하는 반도체층을 제조하는 단계; 소스 전극 및 드레인

전극이 반도체층의 표면상의 영역에서 분리되도록 소스 전극 및 드레인 전극을 반도체층의 표면에 배치하는 단계 (즉, 소스 전극이 드레인 전극에 접촉하지 않음)를 포함한다. 상기 방법은 게이트 유전층, 게이트 전극 및 임의의 표면 처리층을 더 포함할 수 있다.

<110> 더 구체적으로는, 유기 박막 트랜지스터는 게이트 전극을 제공하는 단계; 게이트 유전층을 게이트 전극의 표면상에 증착하는 단계; 게이트 유전층에 인접한 반도체층을 제조하는 단계 (즉, 게이트 유전체가 게이트 전극 및 반도체층 사이에 위치함); 및 소스 전극 및 드레인 전극을 게이트 유전층 반대편의 반도체층의 표면상에 배치하는 단계에 의해 제조될 수 있다. 소스 전극 및 드레인 전극은 반도체층의 표면상의 영역에서 서로 분리되어 있다.

<111> 이 방법의 일 실시태양에서, 반도체 소자의 여러 층이 다음 순서로 배열된다: 게이트 전극; 게이트 유전층; 반도체층; 및 소스 전극 및 드레인 전극을 함유하는 층. 또 다른 실시태양에서, 반도체 소자의 여러 층이 다음 순서로 배열된다: 게이트 전극, 게이트 유전층, 표면 처리층, 반도체층, 및 소스 전극 및 드레인 전극을 함유하는 층. 소스 전극은 이들 실시태양에서 드레인 전극과 접촉하지 않는다. 즉, 소스 전극 및 드레인 전극은 반도체 소자의 표면 상의 영역에서 서로 분리되어 있다 반도체층의 일 표면이 소스 전극 및 드레인 전극 모두에 접촉해 있는데 반해, 반도체층의 반대 표면은 게이트 유전층 도는 표면 처리층에 접촉한다.

<112> 도 1b에 예시되어 있는 유기 박막 필름 트랜지스터는, 기재를 제공하고, 게이트 전극을 기재 위에 증착하고, 게이트 전극이 기재 및 게이트 유전층 사이에 배치되도록 게이트 유전층을 게이트 전극의 표면상에 증착하고; 표면 처리층을 게이트 전극 반대편의 게이트 유전층의 표면에 적용하고; 반도체층을 게이트 유전층 반대편의 표면 처리층의 표면 상에 제조하고; 소스 전극 및 드레인 전극을 중합체 처리층 반대편의 반도체층의 표면에 배치함으써 제조될 수 있다. 소스 전극 및 드레인 전극은 반도체층의 표면상의 영역에서 서로 분리되어 있다. 소스 전극 및 드레인 전극 사이의 분리 영역은 반도체층에 채널을 형성할 수 있다.

<113> 또 다른 유기 박막 트랜지스터는, 게이트 전극을 제공하고; 게이트 유전층을 게이트 전극의 표면에 증착하고; 소스 전극 및 드레인 전극이 게이트 유전층에 걸친 영역에서 서로 분리되도록 게이트 유전 물질에 인접한 소스 전극 및 드레인 전극을 배치하고; 소스 전극 , 드레인 전극, 소스 전극 및 드레인 전극의 사이의 영역에 증착된 반도체층을 제조함으로써, 제조될 수 있다. 반도체층은 소스 전극 및 드레인 전극 모두에 접촉한다. 소스 전극 및 드레인 전극 사이의 영역에 배치된 반도체층의 부분이 채널을 형성한다.

<114> 이 방법의 일 실시태양에서, 반도체 소자의 여러 층이 다음 순서로 배열된다: 게이트 전극; 게이트 유전층; 소스 전극 및 드레인 전극을 함유하는 층; 및 반도체 층. 또 다른 실시태양에서, 반도체 소자의 여러 층이 다음 순서로 배열된다: 게이트 전극; 게이트 유전층; 표면 처리층; 소스 전극 및 드레인 전극을 함유하는 층; 및 반도체층. 소스 전극은 이들 실시태양에서 드레인 전극과 접촉하지 않는다. 반도체층의 일부가 소스 전극 및 드레인 전극의 사이에 연장될 수 있다.

<115> 도 1a에 예시되어 있는 유기 박막 트렌지스터는 기재를 제공하고, 게이트 전극을 기재 상에 증착하고, 게이트 전극이 기재 및 게이트 유전층 사이에 배치되도록 게이트 유전층을 게이트 전극의 표면상에 증착하고; 표면 처리층을 게이트 전극 반대편의 게이트 유전층의 표면에 적용하고; 소스 전극과 드레인 전극이 영역에서 서로 분리되도록 소스 전극 및 드레인 전극을 중합체 처리층의 표면에 배치하고; 반도체층을 소스 전극, 드레인 전극 및 소스 전극 및 드레인 전극의 사이 영역에 제조함으로써 제조될 수 있다. 반도체층은 소스 전극 및 드레인 전극 모두에 접촉한다. 소스 전극 및 드레인 전극 사이의 영역에 배치된 반도체층의 부분이 반도체층에 채널을 형성한다.

<116> 유기 박막 트랜지스터 또는 집적 회로와 같은 기타 반도체 소자는 가요성의 재배치가능한 중합체 천공 마스크를 이용하여 제조될 수 있다. 이 기법은 반도체 소자의 층 또는 층의 부분을 한정하는 패턴으로 형성된 다수의 중합체 천공 마스크를 통해 연속적으로 물질을 증착하는 것을 포함한다. 그러한 중합체 천공 마스크의 이용은 미국 특허 공개 제2003/0094959-A1, 2003/0150384-A1, 2003/0152691-A1, 및 2003/0151118-A1호에 더 기재되어 있다.

<117> 재배치 가능한 중합체 천공 마스크는 종종 5 내지 50 ㎛ 또는 15 내지 35 ㎛의 두께를 갖는다. 천공 마스크 내의 여러 증착 천공은 대개 1000 ㎛ 미만, 50 ㎛ 미만, 20 ㎛ 미만, 10 ㎛ 미만, 또는 5 ㎛ 미만의 너비를 갖는다. 이 크기의 천공은 특히 집적 회로에 대한 작은 회로 요소를 만들어 내는데 유용하다. 더욱이, 증착 천공 사이의 하나 이상의 간극이 전형적으로 1000 ㎛ 미만, 50 ㎛ 미만, 20 ㎛ 미만, 또는 10 ㎛ 미만이고, 이것은 또한 작은 회로 요소를 만들어 내는데 유용하다. 천공 마스크는 1 cm, 25 cm, 100 cm, 또는 500 cm를 넘는 너

비를 갖는 패턴을 가질 수 있다. 이들 너비를 가진 패턴은 넓은 표면적에 걸쳐 여러 회로를 만들어 내는데 유용할 수 있다.

<118> 다양한 레이저 애블레이션 기법이 증착 천공의 패턴을 갖는 중합체 천공 마스크의 제작을 용이하게 하기 위해 사용될 수 있다. 또한, 스트레칭 기법 및 기타 기법이 가요성 중합체 천공 마스크의 정렬을 용이하게 하기 위해 사용될 수 있다. 나아가, 천공 마스크 내의 새그(sag)를 제어하는 방법이 넓은 너비에 걸쳐 연장된 패턴을 포함하는 마스크를 사용하는데 특히 유용할 수 있다.

<119> 당업계에 공지된 다른 방법이 반도체 소자를 제조하는데 이용될 수 있다. 이들 방법은 예를 들어 금속 새도우 마스크; 포토리소그래피 및/또는 에칭; 및 잉크젯, 스크린 프린팅, 그라비어 프린 등과 같은 프린팅법을 포함한다.

<120> 천공 마스크의 이용을 포함하는 일부 방법에서, 반도체 소자 (예를 들면, 집적 회로)가, 그러한 소자를 형성하기 위해 전형적으로 이용되는 에칭 또는 포토리소그래피 단계를 필요로 하지 않고, 오직 천공 마스크 증착 기법을 이용하여 제작될 수 있다. 이 기법은 액정 디스플레이와 같은 전자 디스플레이 및 라디오 주파수 식별 (RFID) 회로와 같은 저가 집적 회로를 위한 회로 요소를 제작하는데 특히 유용할 수 있다. 또한, 그러한 기법은 포토리소그래피 또는 다른 습윤 화학 공정과 일반적으로 함께 사용되기 어려운, 유기 반도체를 혼입한 집적 회로의 제작에 유리할 수 있다.

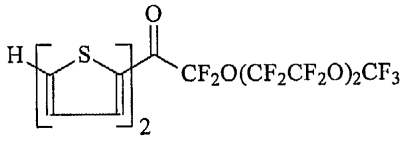
실 시 예

<121> 본 발명의 목적 및 장점은 후술하는 실시예에 의해 더 설명되지만, 이 실시예에 기술된 특정 물질 및 그 양과, 기타 조건 및 세부 내용은, 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

<122> 모든 반응은 질소 조건 하에서 수행했다. 녹는점은 20 ℃/분의 램프 비율에서 N_2 하의 DSC 분석에 의해 측정하였고 개시 온도와 최대 피크 사이의 범위로써 기록했다. 연소 분석을 LECO 932 CHNS 원소 분석기 (LECO Corporation, St. Joseph, MI)를이용해 수행했다. 적외선 스펙트럼을 KBr로 압축된 펠릿을 이용해 기록했다. 양의 이온 매스 스펙트로메트리를 어플라이드 바이오시스템스 인크. DE/STR MALDI/TOF 매스 스펙트로메터 (Applied Biosystems, Inc., Foster City, CA)를 이용해 실시했다. 샘플의 묽은 $CHCl_3$ 용액을 매트릭스 없이 프로브 팁에 직접 침적시켰다. ^1H 및 ^{19}F NMR 스펙트럼을, 다른 지시가 없는 한, 각각 200 MHz 및 188 MHz에서 d_6-아세톤에서 수집했다. 내부 테트라메틸실란 및 플루오로트리클로로메탄을 0.0 ppm 기준으로 하였다. 컬럼 크로마토그래피를 위한 실리카겔을 알드리치(Aldrich) (Milwaukee, WI; 머크(Merck), 등급 9385, 230-400 메쉬, 60 Å)로부터 구입했다. 테트라히드로퓨란 (THF) 및 디에틸 에테르 (Et_2O)를 나트륨/벤조페논 케틸로부터 증류했다. N,N-디메틸포름아미드 (DMF)를 $MgSO_4$로부터 질소 하에서 진공 증류하거나, 알드리치로부터 무수 등급으로 구입했다. 다른 모든 용매를 얻어지는 대로 이용했다. 비티오펜, 2,5-디브로모티오펜, 3-브로모티오펜, 보론 트리플루오라이드 디에틸 에테레이트, 알루미늄 트리클로라이드, n-부틸 리튬 (헥산 중의 1.6 M 또는 2.5 M), N-브로모숙시미드 (NBS), 및 디메틸아민 보레인을 알드리치로부터 구입했다. NBS를 뜨거운 물로부터 재결정화하고 사용 전에 진공에서 건조하였다. 퍼플루오로(2,5-디메틸-3,6-디옥사논애노익)애시드메틸 에스테르 (HFPO 트라이머 카르보메톡실레이트), 메틸 3,6-디옥사데카노에이트, 및 메틸 3,6,9-트리옥사데카노에이트를 매트릭스 사이언티픽(Matrix Scientific) (Columbia, SC)으로 구입하여 입수한대로 이용했다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0)을 스트렘 케미칼스(Strem Chemicals) (Newburyport, MA)에서 구입했다. 5,5'-비스(트리-n-부틸스태닐)-2,2'-비티오펜 및 5,5'-비스(트리-n-부틸스태닐)티오펜을 문헌 [Y. Wei, Y. Yand, and J.-M Yeh, Chem. Mater., 8, 2659-2666 (1996)]에 의해 공개된 공정을 이용하여 합성하였다.

<123> 실시예 1

<124> 5-퍼플루오로(3,6,9-트리옥사데카노일)-2,2'-비티오펜



<125>

<126> BuLi의 헥산 용액(10.18 mL, 16.3 mmol)을 비티오펜(2.71 g, 16.3 mmol)의 차가운 (-70 ℃) THF 용액(250 mL)

에 적가하였다. 30 분 후, $CF_3(OC_2F_4)_2OCF_2CO_2Me$ (7.66 g , 16.4 mmol) 및 $BF_3 \cdot OEt_2$ (2.5 mL, 19.6 mmol, 1.2 eq)를 연속하여 첨가하고 -70 ℃에서 90 분 동안 혼합 교반했다. 포화된 NH_4Cl (aq)의 수 mL를 충진하고, 그 혼합물을 실온으로 데우고, 휘발성 물질을 감압하에서 제거했다. Et_2O (400 mL) 및 염수 (250 mL)를 충진하고 격렬하게 교반하여 반응했다.

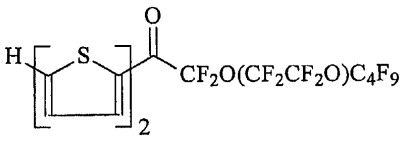
<127> 혼합물을 셀라이트 패트를 통해 여과하고 호박색 유기물을 2x100mL 염수로 세척하고, $MgSO_4$로 건조하고 여과했다. 용매를 제거하였고 물질이 실리카겔 상에 흡착되었다. 조생성물을 컬럼 크로마토그래피 (헥산/EtOAc, 0%-3%)로 정제하여 6.38 g(70%)의 노란색 생성물을 얻었다.

Mp (ΔH): 50–53 °C (51 J/g). IR: 1684 (ν_{CO}), 1505 w, 1450 m, 1423w, 1229 s, 1193 s, 1139 s, 1103 s, 1077 s, 906 m, 869 m, 842 m, 803 m, 741 m, 706 s, 682 m, 619 w, 546 w, 522 w, 508 w, 453 w cm^{-1}. ^1H NMR: δ 7.22 (dd, J = 5.1 Hz, 3.8 Hz, 5′-H), 7.56 (d, J = 4.3 Hz, 3-H), 7.67 (dd, J = 3.7 Hz, 1.1 Hz, 4′-H), 7.73 (dd, J = 5.1 Hz, 1.1 Hz, 3′-H), 8.01 (dt, J = 4.3 Hz, 1.7 Hz, 4-H). ^{19}F NMR: δ –55.03 (t, J = 9.0 Hz, CF_3), –74.43 (m, 8-라인, $COCF_2$), –87.50 (m, 5 라인, CF_2), –88.16 (br, 2 CF_2기), –90.19 (q, J = 9.4 Hz, CF_2OCF_3).

<128> 분석 계산치 $C_{15}H_5F_{13}O_4S_2$: C, 32.15; H, 0.90; S, 11.45. 실측치: C, 32.2; H, 0.9; S, 11.6.

<129> 실시예 2

<130> 5-퍼플루오로(3,6-디옥사데카노일)-2,2'-비티오펜

<131> 

<132> 이 화합물을 실시예 1과 유사하게 제조했다. 차가운 THF (250 mL, -70 ℃)에서 BuLi (36.75 mL, 58.8 mmol)와 비티오펜 (9.75 g, 58.6 mmol)을 30 분 동안 교반하여 반응시키고, 이어서 $C_4F_9OC_2F_4OCF_2CO_2Me$ (30.2 g , 65.7 mmol) 및 BF_3OEt_2 (9.0 mL, 71 mmol)를 연속해서 첨가했다.

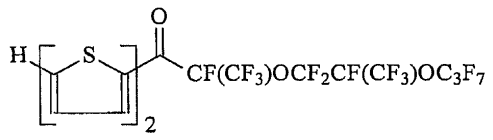
<133> 물질을 크로마토그래피에 의해 정제하여 18.7 g(54%)의 노란색 생성물을 얻었다.

Mp (ΔH):50–53 °C (45 J/g). IR: 1666 m (ν_{CO}), 1504 w, 1448 m, 1309 m, 1233 s, 1202 s, 1153 s, 1081 m, 1027 m, 993 m, 851 w, 837 w, 802 m, 763 w, 752 w, 802 m, 763 w, 752 w, 721 m, 710 m, 654 w, 616 w, 532 w, 460 w cm^{-1}. ^1H NMR: δ 7.20 (dd, J= 5.17 Hz, 3.8 Hz, 5′-H), 7.53 (d, J = 4 Hz, 3-H), 7.64 (dd, J = 4 Hz, 1 Hz, 4′-H), 7.69 (dd, J = 5.1 Hz, 1.1 Hz, 3′-H), 7.98 (dt, J = 4.2 Hz, 1.6 Hz, 4-H). ^{19}F NMR: δ –74.46 (t, J = 12.2 Hz, CF_3), –80.88 (br, $COCF_2O$), –83.08 (br, OCF_2CF_2O), –87.60 ('t', J =12.0 Hz, -OCF_2CF_2O), –88.05 ('t', J = 12.7 Hz, $OCF_2C_3F_7$), –126.14 (m, $CF_2CF_2CF_2CF_3$). 분석

<134> 계산치 $C_{16}H_5F_{15}O_3S_2$: C, 32.33; H, 0.85; S, 10.79. 실측치: C, 32.1; H, 0.8; S, 10.9.

<135> 실시예 3

<136> 5-퍼플루오로(2,5-디메틸-3,6-디옥사노나노일)-2,2'-비티오펜

<137> 

<138> 이 화합물을 실시예 1과 유사하게 제조했다. 250 mL의 차가운 THF 중에서 비티오펜 (7.90 g, 47.5 mmol), BuLi (47.6 mmol), HFPO 트라이머 카르보메톡실레이트 (26.7 g, 52.2 mmol) 및 BF_3OEt_2 (7.0 mL, 55 mmol) 사이

의 반응이 24.8 g (81%)의 생성물을 산출했다.

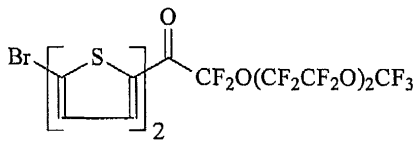
Mp (ΔH):37–40°C 37 (J/g). IR: 1666 s (ν_{CO}), 1504 w, 1449 s, 1310 s, 1233 s, 1202 vs, 1153 s, 1081 m,1027 m, 993 s, 897 w, 850 m, 837 m, 802 s, 763 m, 752 m, 721 m, 710 s, 654 m, 616 m,532 m, 456 w cm^{-1}. ^1H NMR: δ 7.23 (dd, J = 4.0 Hz, 5.0 Hz, 5′-H), 7.59 (d, J = 4.4 Hz,3-H), 7.70 (dd, J = 3.8 Hz, 1.2 Hz, 4′-H), 7.74 (dd, J = 5.2 Hz, 1.2 Hz, 3′-H), 8.16 ('t', J =4.0 Hz, 4-H). ^{19}F NMR: δ –76.8 to -82.1 (m, 4 F $OCF_2CF(CF_3)OCF_2$-), –79.8 (s, 3 F, CF_2CFCF_3), –81.1 (s, 6 F, $COCFCF_3$ and CF_2CF_3), –129.2 (br m, 1 F, $COCFCF_3$), –129.2 (s, 2 F, $OCF_2CF_2CF_3$), –144.6 (br m, 1 F, OCF_2CFCF_3O).

<139>

<140> ^{19}F NMR 데이터에서의 다수의 공명이 플루오르화된 기의 비대칭 중심으로 인해 쌍으로 관찰되었다. 분석 계산치 $C_{17}H_5F_{17}O_3S_2$: C, 31.69; H, 0.78; S, 9.95. 실측치: C, 31.3; H, 0.8; S, 9.9.

<141> 실시예 4

<142> 5-브로모-5'-퍼플루오로(3,6,9-트리옥사데카노일)-2,2'-비티오펜.



<143>

<144> NBS (2.50 g, 13.32 mmol)을, 알루미늄 호일로 덮혀 있는 DMF (250 mL) 및 5-퍼플루오로(3,6,9-트리옥사데카노일)-2,2'-비티오펜 (6.22 g, 11.1 mmol)의 교반 혼합물에 첨가했다. 이 용액을 밤새 교반하고, 500 mL의 염수에 붓고, Et_2O (500 mL) 및 헥산 (250 mL)으로 추출했다. 노란색 추출물을 분리하고, 100 mL 염수, 100 mL 물로 세척하고, $MgSO_4$로 건조하고 여과했다.

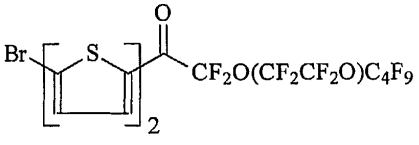
<145> 여과물을 농축한 후 밤새 -15 ℃에서 냉각하여 5.32 g(75%)의 밝은 노란색 생성물을 얻었다.

Mp (ΔH): 78–81 °C (47 J/g). IR: 1677 s (ν_{CO}), 1509 w, 1452 m, 1421 m, 1231 s, 1191 s, 1153 s, 1104 s, 1076 s, 906 m, 891 m, 861 m, 837 w, 791 m, 740 m, 714 m, 683 m, 648 w, 545 w, 523 w, 510 w, 457 w cm^{-1}. ^1H NMR: δ 7.30 (d, J = 4.0 Hz, 3′-H), 7.51 (d, J = 4.0 Hz, 4-H), 7.56 (d, J = 4.3 Hz, 3-H), 8.02 (dt, J = 4.3 Hz, 1.4 Hz, 4′-H). ^{19}F NMR: δ –55.03 (t, J = 9.2 Hz, CF_3), –74.49 (m, $COCF_2$), –87.49 (m, CF_2), –88.15 (br 2 CF_2 기), –90.19 (q, J = 8.1Hz, CF_2OCF_3). 분석 계산치 $C_{15}H_4BrF_{13}O_4S_2$: C, 28.19; H, 0.63; S, 10.03. 실측치:C, 28.2; H, 0.4; S, 10.1.

<146>

<147> 실시예 5

<148> 5-브로모-5'퍼플루오로(3,6-디옥사데카노일)-2,2'-비티오펜



<149>

<150> 5-퍼플루오로(3,6-디옥사데카노일)-2,2'-비티오펜(17,20 g, 28,94 mmol)의 DMF 용액 (200 mL)를 NBS (6.70 g, 37,6 mmol)로 충진하고 호일로 덮은 채 밤새 교반하였다. 생성물의 오렌지색 결정이 용액으로부터 침전되었다. Et_2O (200 mL) 및 염수 (200 mL)를첨가하여 반응하고 용액을 분별 깔때기에서 세척했다. 오렌지 색 층을 분리하고 3x200mL의 염수로 세척했다.

<151> 유기물을 $MgSO_4$로 건조하고, 여과하고, 휘발 물질을 감압하에서 제거하여 노란색 생성물 18.63 g (96%)를 얻었다. NMR 스펙트로스코피에 의해 조생성물은 깨끗하였고 추가 반응에 직접 이용하였다. Mp(ΔH):86-89 ℃

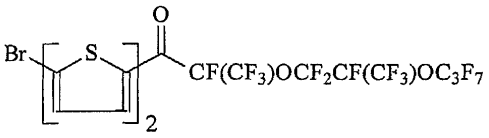
(49J/g); 82℃에서의 흡열 전이가 최초 스캔에서만 존재했다.

IR: 1671 s, 1508 w, 1446 s, 1420 w, 1337 w, 1312 m, 1290 w, 1219 s, 1192 s, 1144 s, 1114 m, 1082 m, 975 w, 954 w, 901 w, 891 w, 860 w, 821 w, 788 m, 736 w, 714 w, 693 w, 684 w, 649 w, 597 w, 543 w, 509 w, 457 w, 409 w cm^{-1}. ^{1}H NMR: δ 7.30 (d, J = 4.0 Hz, 3′- H), 7.51 (d, J = 4.0 Hz, 4-H), 7.56 (d, J = 4.3 Hz, 3-H), 8.02 (dt, J = 4.3 Hz, 1.6 Hz, 4′H). ^{19}F NMR: δ –74.20 (t, J = 12 Hz, CF_3), –80.76 (m, $COCF_2O$), –82.99 (m, OCF_2CF_2O), –87.52 (m, OCF_2CF_2O), –87.97, (m, $OCF_2C_3F_7$), –126.09 (br m, $OCF_2C_2F_4CF_3$).

<152>

<153> 실시예 6

<154> 5-브로모-5'-퍼플루오로(2,5-디메틸-3,6-디옥사노나노일)-2,2'-비티오펜



<155>

<156> 이 화합물을 실시예 5에서 이용된 것과 동일한 방법을 이용해 제조하여, 16.1 g(94%)의 노란색 생성물을 얻었다.

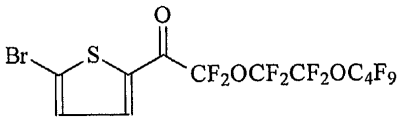
Mp (ΔH):51–55 °C (34 J/g). IR: 1661 s (ν_{CO}), 1505 w, 1448 s, 1421 m, 1299 s, 1237 vs, 1203 s, 1149 s, 1081 s, 1029 s, 994 s, 884 m, 835 m, 814 m, 790 s, 752 w, 743w, 723 m, 705 m, 651 m, 615 m, 532 m, 458 m cm^{-1}. $_{1}H$ NMR: δ 7.30 (d, J = 3.8 Hz, 3′- H), 7.53 (d, J = 4.0 Hz, 4-H), 7.57 (d, J = 4,4 Hz, 3-H), 8.15 ('t', J = 4.0 Hz, 4′-H). ^{19}F NMR: δ –76.7 to –82.1 (m, 4 F, $OCF2$), –79.4 (s, 3 F, CF_3), –81.1 (s, 6 F, CF_3), –129.0 (m, 1 F, CF), –129.2 (m, 2 F, $CF_2CF_2CF_3$), –144.7 (m, 1 F, CF).

<157>

<158> 플루오르화된 말단기의 두 개의 비대칭 중심으로 인해 ^{19}F 데이터에서 다수의 공명이 쌍으로 관찰되었다. 분석 계산치 $C_{17}H_4BrF_{17}O_3S_2$: C, 28.23; H, 0.56; S, 8.87. 실측치: 28.6; H, 1.1; 9.1

<159> 실시예 7

<160> 2-브로모-5-퍼플루오로(3,6-디옥사데카노일)-티오펜



<161>

<162> THF (40 mL) 및 2,5-디브로모티오펜 (1.0 mL, 8.9 mmol)의 차가운(-70 ℃) 혼합물에 BuLi (3.7 mL, 9.3 mmol)를 적가하여 충진했다. -70 ℃에서 40 분 후, $C_4F_9OC_2F_4OCF_2CO_2Me$ (4.1 g, 8.9 mmol) 및 BF_3OEt_2 (1.3 mL, 10.3 mmol)를 연속해서 첨가하니 맑은 무색의 혼합물이 밝은 노란색으로 변했다. 밤새 교반한 후, 휘발성 물질을 감압하에서 제거했다.

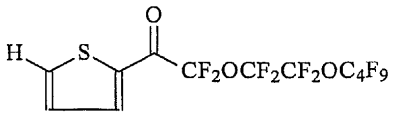
<163> 나머지 액체를 100 mL 에테르로 추출하고, 2x100 mL 염수로 세척하고, $MgSO_4$로 건조하고, 맑은 오렌지 액체를 제거했다. 실리카 겔 상에서 컬럼크로마토그래피에 의해 정제하여 노란색 액체를 얻고 이것을 진공하에서 건조하여 3.80 g(73%)을 얻었다. 더 큰 스케일의 제조(71 g의 이론적 수득량)에서, 증류 (bp 55-56 ℃, 0.1 mm Torr)에 의한 정제 후에 37.8 g(53%)의 맑은 생성물을 얻었고; 50-55 ℃로부터 수집한 7.7 g의 프레 컷(precut)은 대략 63% 생성물/37% $C_4H_3SCOR_f$이고; 1.1 g 포스트 컷(post cut)은 91% 생성물 및 9% $C_4HBr_2SCOR_f$였다.

IR (순물질 , KBr plates): 1701 cm-1 (s, ν_{CO}). ^{1}H NMR: δ 7.52 (d, J = 4.4 Hz, 3-H), 7.91 (dt, J = 4.4 , 1.4 Hz, 4-H). ^{19}F NMR: δ –74.79 (m, CF_3), –80.87 (m, $COCF_2O$), –83.07 (m, OCF_2CF_2O), –87.61 (m, OCF_2CF_2O), –88.05 (m, $OCF_2C_3F_7$), –126.1 (m, $CF_2CF_2CF_2CF_3$).

<164>

<165> 실시예 8

<166> 2-퍼플루오로(3,6-디옥사데카노일)-티오펜



<167>

<168> THF (50 mL) 및 티오펜 (1.0 mL, 12.5 mmol)의 차가운(-65 ℃) 혼합물에 BuLi (7.8 mL, 12.5 mmol)을 첨가했다. 맑고 무색인 용액을 실온까지 데우고 -65℃까지 냉각하고 $C_4F_9OC_2F_4OCF_2CO_2Me$ (5.84 g, 12.7 mmol) 및 $BF_3(OEt_2)$ (1.9 mL, 15 mmol)를 연속해서 첨가했다. 노란색 용액을 2 시간 동안 차갑게 교반하고, 이어서 2 mL의 포화 NH_4Cl(aq)과 혼합했다. 휘발성 물질을 감압하에서 제거하고, 잔류물을 50 mL 헥산으로 추출했다.

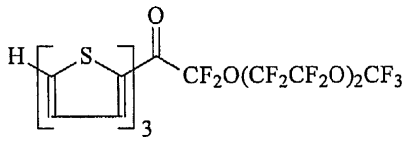
<169> 용액을 여과하고, $MgSO_4$로 건조하고, 다시 여과하고 제거하여, NMR 스펙트로스코피에 의해 깨끗한, 5.53 g (86%)의 맑은 오렌지색 액체를 얻었다.

IR: 1700 cm^{-1} (s, ν_{CO}). ^{1}H NMR: δ 7.41 (dd, J = 6.0 Hz, 4.0 Hz, 5-H), 8.08 (m, 3-H), 8.33 (dd, J = 4.9 Hz, 1.1 Hz, 4-H). ^{19}F NMR: δ –74.93 (m, CF_3), –80.91 (m, $COCF_2O$), –83.12 (m, OCF_2CF_2O), –87.67 (m, OCF_2CF_2O), –88.11 (m, $OCF_2C_3F_7$), –126.18 (m, $CF_2CF_2CF_2CF_3$).

<170>

<171> 실시예 9

<172> 5-퍼플루오로(3,6,9-트리옥사데카노일)-2,2':5',2"-터티오펜



<173>

<174> 질소 하에서, 용기에 2,2':5',2"-터티오펜 (878 mg, 3.53 mmol) 및 무수 THF (75 mL)를 넣었다. 이 용액을 -78℃에서 냉각하고 주사기에 의해 BuLi (2.2 mL, 3.5 mmol)를 점점 첨가했다. 이 혼합물을 30 분 동안 차갑게 교반하고, 이어서 메틸 3,6,9-트리옥사데카노에이트(1.0 mL, 3.8 mmol, 1.1 eq) 및 BF_3OEt_2 (0.54 mL, 4.3 mmol, 1.2 eq)를 연속해서 첨가했다. -78 ℃에서 다시 90 분 후에, 포화 NH_4Cl (aq) (20 mL)를첨가하고 이 혼합물을 주위 온도까지데우고 에테르(100 mL) 및 물 (50 mL)로 더 희석했다. 수용액상을 분리하고, 노란색-녹색 유기상을 2x100 mL의 염수로 세척하고 MgSQ로 건조하고 여과했다.

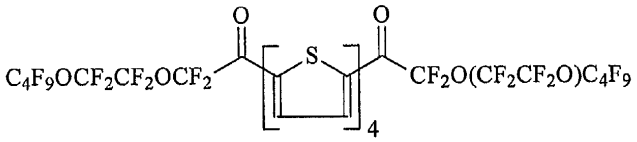
<175> 5% EtOAc/나머지 헥산으로 TLC(유리 상의 SiO_2)에 의해 분석하니, R_f=0.45인 주 반응 생성물이 나타났다. 유기 용액을 농축하고, 실시카 겔상에 흡착하고, 헥산 용리액을 이용해 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여(실리카 겔/헥산, 1.25 in x 10 in) 1.03 g (45%)의 밝은 오렌지색 생성물을 얻었다.

^{1}H NMR: δ 7.15 (dd, J = 5.2 Hz, 3.6 Hz), 7.37 (d, J = 4.0 Hz), 7.44 (dd, J = 3.6 Hz, 1.2 Hz), 7.55 (dd, J = 5.2 Hz, 1.2 Hz), 7.59 (d, J = 4.0 Hz), 7.65 (d, J = 4.0 Hz), 8.02 (dt, $^3J_{HH}$ = 4.0 Hz, $^5J_{HF}$ = 1.6 Hz). ^{19}F NMR: δ –54.9 (t, J = 9.4 Hz, CF_3), –74.3 (m, $COCF_2$), –87.4 (m, CF_2), –88.1 (br, 2 CF_2-기), –90.1 (q, J = 9.4 Hz, CF_2OCF_3).

<176>

<177> 실시예 10

<178> 5,5'''-비스[퍼플루오로(3,6-디옥사데카노일)]-2,2':5',2":5",2'''-쿼터티오펜의 합성



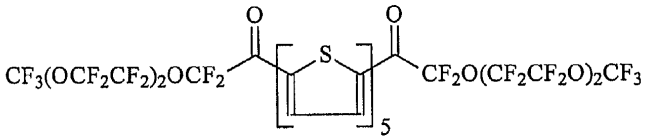
<179>

<180> 질소 대기 하에서, 용기를 2-브로모-5- 퍼플루오로(3,6-디옥사데카노일)티오펜(3.24 g, 5.48 mmol), 건조 DMF (30 mL), 5,5'-비스(트리-n-부틸스테닐)-2,2'-비티오펜 (2.04 g, 2.74 mmol), 및 $Pd(PPh_3)_4$ (63 mg, 0.055 mmol)로 연속해서 충진했다. 이 혼합물을 20 분 동안 질소를 통해 버블링하고 밤새 85 ℃에서 교반했다. 이 반응 혼합물을 EtOAc (100 mL) 및 CH_2Cl_2 (100 mL)의 혼합물 내로 옮기고, 교반하고, 이어서 생성물을 단리하기 위해 10-20 ㎛ 유리 필터 프릿을 통해 부었다. 적색 고체를 메탄올(100 mL)로 프릿 상에서 세척하고 밤새 공기 건조하여 2.28 g(70%)를 얻었다.

<181> OTFT에 사용된 물질을 2 회 이상 승화했다. 전형적 실험에서, 1.01 g을 연속 승화 시스템에 적재하였다. P = 3 x 10^{-6} Torr로 소스 구역을 240 ℃까지 승온하였고, 생성물 구역은 180℃였다. 생성물dl 이 점에서 소스에 용융되었으나, 이동성은 없었다. 소스 및 생성물 구역을 각각 280 ℃ 및 220 ℃까지 승온하고, 30 분이 지나 승화되었다. 무시할만한 필름만이 소스에 남았다. 생성물 구역으로부터는 884 mg (투입의 87%)이 단리되었다. TGA: 271 ℃에서 1% wt 손실; 285 ℃에서 5% wt 손실; 988℃에서 잔류물 없음. DSC (20 ℃/min): 185 ℃ (-71 J/g), 가역적인 녹는점. MALDI-TOF 매스 스펙트로메트리는 m/z1186 1200(M^+)에서 풍부한 피크 및 M+1 (76%), M+2 (55%), M+3 (22%) 및 M+4 (8%)에서 피크를 갖는 분자 이온 동위원소 클러스터를 나타내었다.

<182> 실시예 11

<183> 5,5""-비스[퍼플루오로(3,6,9-트리옥사데카노일)]-2,2':5',2":5",2'":5'",2'"'-퀸크티오펜의 합성



<184>

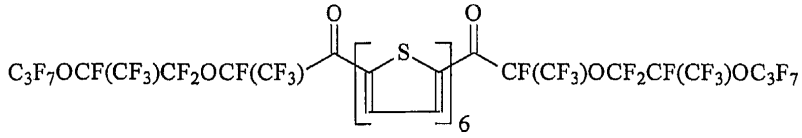
<185> 질소 하에서, 용기를 $Pd(PPh_3)_4$ (65 mg, 0.056 mmol, 커플링 부분 당 0.5 mol%), 5-브로모-5'-퍼플루오로(3,6,9-트리옥사데카노일)-2,2'-비티오펜 (3.54 g, 5.54 mmol), DMF (40 mL), 및 5,5'-비스(트리-n-부틸스태닐)티오펜(1.83 g, 2.76 mmol)으로 충진하였다. 이 혼합물을 20 분 동안 질소를 통해 버블링하고, 이어서 90 ℃에서 20 시간 동안 교반했다. 붉은색 혼합물을 실온까지 냉각하고 고체를 10-20 ㎛ 필터 프릿상에 수집하고, 2x60mL 이소프로판올로 세척하고, 밤새 공기 건조하여 2.34 g(71%)의 버건디(burgundy) 조생성물을 얻었다.

<186> 이 물질을 소스 온도 315 ℃(물질이 용융됨) 및 생성물 수집 구역 180℃에서 P=4x10^{-6}에서 연속 승화하여 2.23 g (67%)의 적자색 생성물을 얻었다. 이 생성물을 소자 제조 전에 추가로 승화하였다. ^{1}H NMR (600 MHz, d_4-o-디클로로벤젠, 100 ℃): 데이터 수집 동안 이용된 높은 온도 때문에 (물질이 매우 낮은 용해성을 가짐), 넓은 단일선이 5 개의 화학적으로 비등가인 양성자 각각에 대해 관찰되었다: σ 7.79, 7.16, 7.10, 7.06, 7.04. ^{19}F NMR (564 MHz, d_4-o-디클로로벤젠, 100 ℃): 데이터가 제조 실시예 1 및 4에서 보고된 것과 동일했다. MALDI-

TOF 매스 스펙트로메트리가 m/z 1200 (M^+)에서 많은 피크를 갖고, M+1 (65%), M+2 (45%), M+3 (20%), 및 M+4 (10%)에서 피크를 갖는 분자 이온 동위원소 클러스터를 나타내었다.

<187> 실시예 12

<188> 5,5"''-비스[퍼플루오로(2,5-디메틸-3,6-디옥사노나노일)]-2,2':5',2":5",2'":5"',2"":5"",2"''-섹시티오펜의 합성

<189> 

<190> 질소 대기 하에서, 용기를 5-브로모-5'-퍼플루오로(2,5-디메틸-3,6-디옥사노나노일)-2,2'-비티오펜(3.49 g, 4.83 mmol), 건조 DMF (75 mL), 5,5'-비스(트리-n-부틸스태닐)-2,2'-비티오펜 (1.80 g, 2.42 mmol), 및 $Pd(PPh_3)_4$ (30 mg, 0.026 mmol)으로 연속적으로 충진했다. 이 혼합물을 30 분 동안 질소를 통해 버블링하고, 이어서 100 ℃에서 5 시간 동안 교반했다. 적색 ppt가 혼합물중에 형성되었다. 이 용액을 실온까지 냉각하고, 이어서 얼음 수조로 더 냉각했다. 이 용액을 10-20 ㎛ 유리 프릿을 통해 붓고, 적색 고체를 메탄올(100mL), 헥산(100mL)으로 세척하고, 그런 후 밤새 공기 건조했다. 수율; 2.79 g, 80%. OTFT에서 사용된 물질을 2회 이상 승화시켰다.

<191> 한 실험에서, 994 mg의 물질을 연속 승화 시스템에 적재하고 P = 2 x 10^{-6} Torr, 소스 온도 320 ℃, 생성물 구역 240 ℃로 승화했다. 물질은 휘발 및 생성물 구역으로 이동하기 전 소스에서 용융되었다. 918 mg (투입의 92%) 단리.

<192> IR 스펙트로스코피 (KBr 펠렛, v_{co}=1663 cm^{-1}), 연소분석 및 고분해능 매스 스펙트로스코피가 제안된 구조와 일치했다. ^1H NMR (400 MHz, d_6-아세톤, 내부 TMS 기준 0 pm): σ 8.18 (m, 1 H), 7.71 (d, J= 4 Hz, 1 H), 7.62 (d, J=4 Hz, 1 H), 7.44 ('d', J= 4 Hz, 2 H), 7.38 (d, J = 4 Hz, 1 H). TGA: 365 ℃에서 1% wt 손실; 381 ℃에서 5% wt 손실; 988℃에서 잔류물 없음. DSC (20 ℃/min): 150 ℃ (-17 J/g), 218 ℃ (-2 J/g), 가역적인 녹는점. ^{19}F NMR 데이터는 제조 실시예 3 및 6과 사실상 동일했다. ^{19}F 데이터에서 다수의 공명이 플루오르화 말단 기의 2 개의 비대칭 중심으로 인해 쌍으로 관찰되었다. IR (KBr): 1663 s (v_{co}), 1436 s, 1236 vs, 1202 s, 1151 s, 1079 m, 1029 m, 994 s, 981 m, 790 m cm^{-1}.

<193> 생성물의 THF 용액을 포함하는 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 대기 압력 화학 이온화(APCI) 소스를 구비한 아질렌트 모델(Agilent Model) LC/MSD 4극자 매스 스펙트로메터를 이용해 운용했다. 샘플 용액을 THF/물(1:1)의 이동상 내에 주입하고 대략 2 스캔/초의 스캔 속도에서 1000-2000 달톤의 질량 범위에 걸쳐 데이터를 수집했다. 스펙트럼의 중요한 이온만이 제안된 생성물과 일치하는, 1,450의 분자량을 갖는 화합물에 대응하여 m/z 1451, m/z 1452, 및 m/z 1453을 나타냈다.

<194> 실시예 13

<195> OTFT의 제작 및 테스트

<196> 배면이 5kÅ 알루미늄이고 전면이 1.5 kÅ 스퍼터링된 Al_2O_3인, 실리콘 밸리 마이크로일렉트로닉스 (Silicon Valley Microelectronics ;San Jose, CA)에서 입수한 도핑된 실리콘<100> 웨이퍼 상에 OTFT를 제작하였다. 폴리(α-메틸스티렌) (GPC에 의한 평균 Mw ca 100,300)의 0.1 wt% 용액을 스핀 코팅(20 초 동안 500 rpm, 이어서 40 초 동안 2000 rpm)에 의해 톨루엔으로부터 표면에 적용했다. 샘플을 110℃ 오븐에 두고 스핀 코팅 후 30 분 동안 베이킹하였다. 생성된 중합체층은 단일선 타원편광법에 의해 측정하면 약 100 Å이었다. 상기 기재한 퍼플루오로아실 티오펜 박막 (~600 Å)을 5 x 10^{-6} Torr 이하의 압력에서 물리 기상 증착에 의해 증착하였다. 이어서 금 소스-드레인 접촉 (600 Å)이 중합체 새도우 마스크를 통해 유기 필름상에 증착되는 곳인 다른 진공 챔버로 샘플을 옮겼다.

<197> 도 2는 반도체층 내에서 5,5'"-비스[퍼플루오로(3,6-디옥사데카노일)]-2,2':5',2":5",2'"-쿼터티오펜 (실시예

10)을 이용해 만든 박막 트랜지스터에 대한 특성 데이터 (I_D-V_G 트랜스퍼 커브로부터 계산되는 $I_D^{1/2}$ vs V_G 커브)를 나타낸다. 이 데이터는, 각 경우에서 드레인 전압(V_D)이 최대 게이트 전압(V_G)과 같은 포화된 영역에 있다. 소자는 10^{-6} Torr 진공하에서 측정되었다. 데이터를 게이트 전압의 음 대 양 (-/+)과 양 대 음 (+/-) 스캔 모두에 대해 도시했다. 포화 전극 이동성 (μ_e)을, 표준 금속 산화물 반도체 전계 효과 트랜지스터 (MOSFET) 공식 (문헌 [Sze, S. M. Physics of Semiconductor Devices; 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1981] 참조)을 이용해 지시된 위치에서 $I_D^{1/2}$ vs V_G 자취의 기울기로부터 계산했다. 도 2에 표시된 소자에 있어, 이동성이 음 대 양 V_G 스캔에 대해 1.8 cm^2/Vs이고 양 대 음 스캔에 대해 2.6 cm^2/Vs였다. 같은 웨이퍼 상의 다른 소자에 대한 추가 데이터가 표 1에 나타나 있다.

<198> 도 3은 반도체층 내에 5,5""-비스[퍼플루오로(3,6,9-트리옥사데카노일)]-2,2':5',2":5",2'":5'",2""-퀸크티오펜 (실시예 11)을 이용해 만든 박막 트랜지스터에 대한 $I_D^{1/2}$ vs V_G 커브를 나타낸다. 상기한 바와 같이 소자를 제작하고 테스트하였다. 표 2는 같은 웨이퍼 상에서 다른 소자에 대한 추가 데이터를 기재한다.

<199> 본 발명의 n-채널 반도체 올리고티오펜을 이용하는 박막 트랜지스터에 있어서, 나타나는 이동성 값이 n-채널 유기 반도체 물질에 대해 지금까지 보고된 값 중 최고 값이고, 펜타센과 같은 p-채널 반도체에 성능이 필적한다.

<200> [표 1]

<201> 5,5""-비스[퍼플루오로(3,6-디옥사데카노일)]-2,2':5',2":5",2"'-쿼터티오펜 (실시예 10)으로 제조된 소자에 대한 추가 데이터

테스트 번호 및 스캔 방향	n-채널 이동성 (cm^2/Vs)
1 -/+ +/-	1.3 측정안됨
2 -/+ +/-	측정안됨 1.7
3 -/+ +/-	측정안됨 1.6
4 -/+ +/-	1.6 측정안됨
5 -/+ +/-	1.7 측정안됨
6 -/+ +/-	1.7 측정안됨
7 -/+ +/-	1.7 1.8
8 -/+ +/-	1.6 측정안됨

<202>

<203> [표 2]

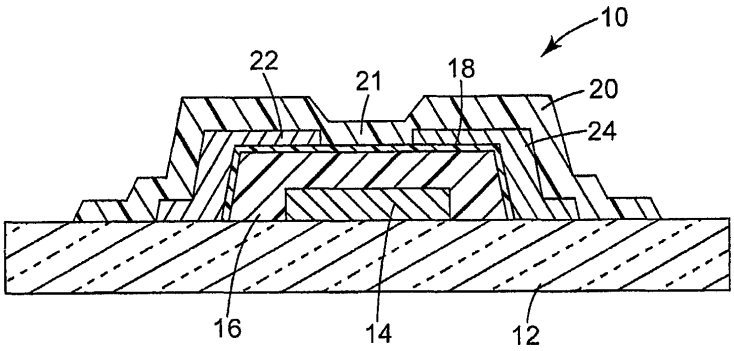
<204> 5,5""-비스[퍼플루오로(3,6,9-트리옥사데카노일)]-2,2':5',2":5",2"':5'",2""-퀸크티오펜 (실시예 11)을 이용해 제조된 소자에 대한 추가 데이터

테스트 번호 및 스캔 방향	n-채널 이동성 (cm^2/Vs)
1 -/+ +/-	0.47 0.89
2 -/+ +/-	0.34 1.1
3 -/+ +/-	0.40 1.7
4 -/+ +/-	0.40 1.1
5 -/+ +/-	0.46 1.1

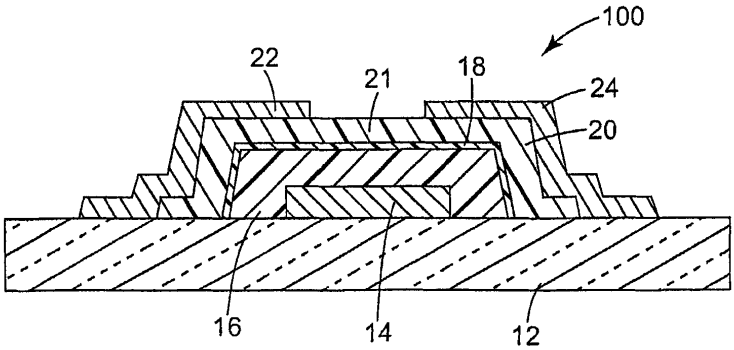
<205>

도면

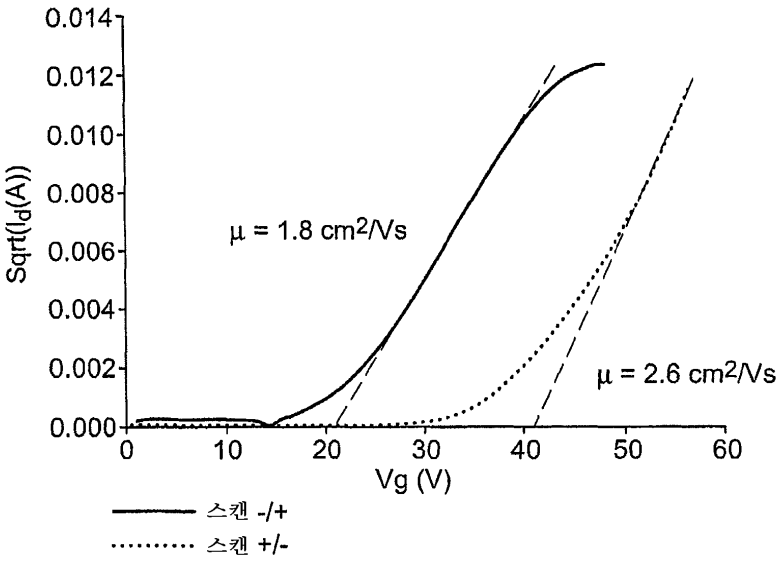
도면1a



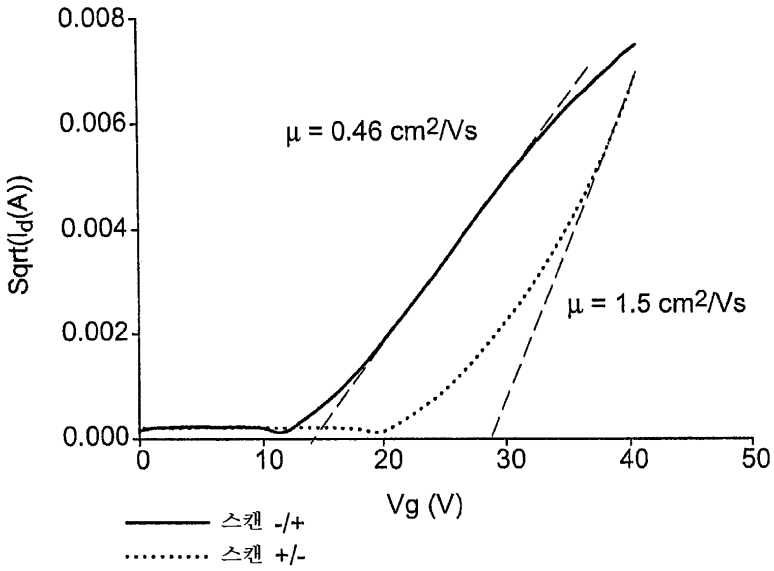
도면1b



도면2



도면3


0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
Sqrt(Id(A))
μ = 0.46 cm2/Vs
μ = 1.5 cm2/Vs
0
10
20
30
40
50
Vg (V)
스캔 -/+
스캔 +/-