(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0112930
(43) 공개일자 2015년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0007 (2013.01)
H01L 51/0003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7014260
(22) 출원일자(국제) 2013년11월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년05월28일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2013/053123
(87) 국제공개번호 WO 2014/083328
국제공개일자 2014년06월05일
(30) 우선권주장
1221471.4 2012년11월29일 영국(GB)

(71) 출원인
스마트켐 리미티드
영국, 그레이터 맨체스터 엠9 8제트에이, 맨체스터, 블레이클리, 들로네스 로드, 헥사곤 타워, 10층
(72) 발명자
크롤리, 칼
영국 클루이드 엘엘17 0제이디 세인트 아사프 세인트 아사프 비즈니스 파크 포드 윌리엄 모건 옵틱 테크니움
그리피스, 러셀, 존
영국 랭커셔 비엘4 7디제이 볼튼 판워스 실링포드 로드 31
(74) 대리인
김정훈

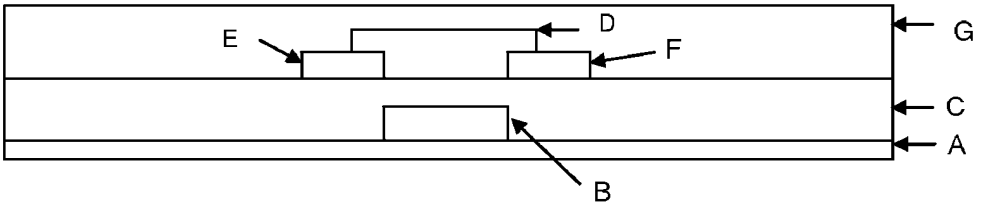
전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 **유기 반도체 제제**

(57) 요 약

본 발명은 다결정질 저분자 유기 반도체, 반도체 폴리머 바인더 및 다중 성분(multi-component) 용매 혼합물을 포함하는 신규한 유기 반도체(Organic SemiConductor; OSC) 제제를 마련하기 위한 공정과 관련된다. 본 발명은 또한 이러한 공정에 의해 획득되는, 유기 전자 디바이스들, 특히 유기 박막 트랜지스터들(Organic Thin Film Transistors; OTFTs)의 가공에 있어서 반도체 잉크로서의 이들의 사용에 대한, 신규한 제제와 관련된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 51/0055 (2013.01)
H01L 51/0541 (2013.01)
H01L 51/0545 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

본 발명에 따른 다용매 유기 반도체(Organic SemiConductor; OSC) 제제에 있어서,

(a)다결정질 저분자 유기 반도체;

(b) 유기 반도체 바인더

(C) 방향족 탄화수소 용매; 및

(d) 지방족 탄화수소, 알코올, 폴리올, 지방족 케톤, 에스테르, 아민, 티올 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 추가적인 용매를 포함하는, 다용매 OSC 제제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다결정질 저분자 유기 반도체는 폴리아센 화합물을 포함하는, 다용매 OSC 제제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기 반도체 바인더는 폴리트리아릴아민(polytriarylamine) 바인터를 포함하는, 다용매 OSC 제제.

청구항 4

상기 유기 반도체 바인더는 아릴아민-플루오렌(arylamine-fluorene) 공중합체; 아릴아민-인데노플루오렌 공중합체 및 다환 방향족 탄화수소 공중합체 반도체 바인더로 구성된 군으로부터 선택된, 다용매 OSC 제제.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 탄화수소 용매는 C_6-C_{18} 방향족 탄화수소 및 1 또는 2의 할로겐 원자로 치환된 C_6-C_{18} 방향족 탄화수소로 구성되는 군으로부터 선택되는, 다용매 OSC 제제.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 할로겐 원자(들)은 염소 및 브롬으로부터 독립적으로 선택되는, 다용매 OSC 제제.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 탄화수소 용매는 C_6-C_{10} 방향족 탄화수소 및 하나의 할로겐 원자로 치환된 C_6-C_{10} 방향족 탄화수소로 구성된 군으로부터 선택되는, 다용매 OSC 제제.

청구항 8

제1항 내지 제7항에 있어서,

상기 방향족 탄화수소 용매는 테트랄린, 메시틸렌, 브로모벤젠, 브로모메시틸렌 및 이들의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 다용매 OSC 제제.

청구항 9

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 탄화수소는 150°C 이상이고, 바람직하게는 200°C 이상이고, 250°C인 끓는점을 갖는, 다용매 OSC 제제.

청구항 10

제1항 내지 제9항에 있어서,

상기 적어도 하나의 추가적인 용매는 지방족 탄화수소 및 알코올로 구성되는 군으로부터 선택되는, 다용매 OSC 제제.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 지방족 탄화수소는 C_4-C_{10} 지방족 탄화수소, 바람직하게는 직쇄형(straight chain) C_6-C_9 지방족 탄화수소인, 다용매 OSC 제제.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 알코올은 C_1-C_6 알코올, 바람직하게는 C_2-C_4 알코올, 더 바람직하게는 C_3-C_4 2차 알코올로부터 선택되는, 다용매 OSC 제제.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 추가적인 용매는 n-헥산, 옥탄, 이소프로판올 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 다용매 OSC 제제.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 추가적인 용매는 125°C 이하의 끓는점, 바람직하게는 100°C 이하의 끓는점을 갖는, 다용매 OSC 제제.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 탄화수소 용매는 적어도 상기 다결정질 저분자 0.5중량%를 용해하는 것이 가능한, 다용매 OSC 제제.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 추가적인 용매는 상기 다결정질 저분자 0.2중량% 미만을 용해하는, 다용매 OSC 제제.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 추가적인 용매는 본 발명의 상기 반도체 바인더 0.1중량% 초과를 용해하지 않는, 다용매 OSC 제제.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다용매계의 용매들은 혼화할 수 있는, 다용매 OSC 제제.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다용매 OSC 제제의 상기 방향족 탄화수소 용매는 바람직하게는 총 용매 혼합물(blend) 50부피%를 초과하는 퍼센테이지 부피로 존재하는, 다용매 OSC 제제.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지방족 탄화수소 용매는 테트랄린을 포함하는, 다용매 OSC 제제.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 탄화수소 용매 및 상기 추가적인 용매의 끓는점의 차이는 50°C를 초과하는, 다용매 OSC 제제.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 추가적인 용매는 30 dyne/cm 미만의, 바람직하게는 25 dyne/cm 이하의, 더 바람직하게는 24 dyne/cm 이하의 표면 장력을 갖는, 다용매 OSC 제제.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다용매 혼합물의 표면 장력은 35 dyne/cm 미만이고, 더 바람직하게는 32 dyne/cm 미만인, 다용매 OSC 제제.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 탄화수소 용매 및 상기 추가적인 용매의 표면 장력 간의 차이는 5 dyne/cm를 초과하고, 바람직하게는 10 dyne/cm를 초과하고, 더 바람직하게는 12 dyne/cm를 초과하는, 다용매 OSC 제제.

청구항 25

유기 반도체 레이어를 형성하는 방법에 있어서,

(i)제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 따른 유기 반도체 제제를 공급하는 단계;

(ii) 상기 제제를 기판 상에 증착하는 단계; 및

(iii) 유기 반도체 레이어를 형성하기 위해 용매를 선택적으로 제거하는 단계

를 포함하는, 유기 반도체 레이어를 형성하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 기판은 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리케톤, 폴리에텔렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate; PEN)와 같은 중합체 막(polymeric film)들 및 실리카, 알루미나, 실리콘 웨이퍼 및 유리와 같은 무기 기판들로 구성된 군으로부터 선택되는, 유기 반도체 레이어를 형성하는 방법.

청구항 27

제25항 또는 제26항에 있어서,

테트라히드로푸란, 아니솔, 모르폴린, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 데칼린 및/또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 용매를 공급하는 단계

를 더 포함하는, 유기 반도체 레이어를 형성하는 방법.

청구항 28

제25항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 증착은 스핀 코팅, 나이프-코팅, 롤-투-롤 웹-코팅(roll-to-roll web-coating), 딥 코팅, 잉크-젯 프린팅, 스크린 프린팅, 및/또는 오프셋 리소그래피에 의해 수행되는, 유기 반도체 레이어를 형성하는 방법.

청구항 29

제25항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매는 기화(evaporation) 또는 건조(drying)에 의해 제거되는, 유기 반도체 레이어를 형성하는 방법.

청구항 30

제25항 내지 제29항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 획득 가능한 반도체 레이어.

청구항 31

제1항 내지 제24항 또는 제30항 중 어느 한 항에 따른 유기 반도체 제제 또는 레이어를 포함하는 전자 디바이스.

청구항 32

제30항에 따른 전자 디바이스에 있어서,

상기 디바이스는 유기 전계 효과 트랜지스터들(Organic Field Effect Transistors; OFETS), 집적회로들, 유기 발광 다이오드들(Organic Light Emitting Diodes; OLEDS), 광 검출기들, 유기 태양전지(Organic Photovoltaic; OPV) 셀들, 센서들, 레이저들, 메모리 소자들 및 논리 회로들로 구성된 군으로부터 선택되는, 전자 디바이스.

청구항 33

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 따른 제제를 함유하는 잉크-젯 제제.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다결정질 저분자 유기 반도체, 반도체 폴리머 바인더 및 다중 성분(multi-component) 용매 혼합물을 포함하는 신규한 유기 반도체(Organic SemiConductor; OSC) 제제를 마련하기 위한 공정과 관련된다. 본 발명은 또한 이러한 공정에 의해 획득되는, 유기 전자 디바이스들, 특히 유기 박막 트랜지스터들(Organic Thin Film Transistors; OTFTs)의 가공에 있어서 반도체 잉크로서의 이들의 사용에 대한, 신규한 제제와 관련된다.

[0002] 본 발명의 주요한 측면에 따르면, OTFT들의 가공 동안, 혼합된 유기 반도체 제제는 유사한 증착 조건들 하에서 대응하는 단일 용매/반도체 재료 제제로부터 생산된 막들보다 더 좋은 결정 형태(crystal morphology)를 갖는 연속적인 반도체막을 산출해 내기 위해 기판 상에 증착된다. 다용매 제제로부터 비롯된 개선된 트랜지스터 성능은 짧은 채널 길이(≤ 10 마이크론)에서 조차 상당히 높은 탑 게이트(Top Gate) 및 바텀 게이트(Bottom Gate) 트랜지스터들 내의 이동도; 어레이에 전역에서(across) 개선된 OTFT에서 OTFT로의 균일성(uniformity) 및 더 낮은 문턱 전압으로서 나타난다.

[0003] OTFT들 내에서 상당히 개선된 전기적 성능을 갖는 신규한 다용매 유기 반도체 제제가 본 발명에서 제공된다. 본 발명의 OSC 제제는 디스플레이들; 대면적 인쇄 센서들 및 인쇄된 로직과 같은, 유연한(flexible) 전자 디바이스들의 가공에 있어서 산업상으로 유용할 것이다. 특히, 본 발명의 다용매 제제는 짧은 채널 길이(10 마이크론 미만 및 5 마이크론 미만인 경우에도)를 갖는 OTFT들의 산업상의 제조에 있어서 유용할 것이고, 이들은 높은 해상

도의 OLED 및 초고선명 액정 디스플레이(ultra-high definition liquid crystal display)들을 위한 백 플레인 드라이버(backplane driver)로서의 사용을 발견하게 될 것이다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0004] **발명의 요약**

[0005] 본 발명에 따른 다용매 유기 반도체(Organic SemiConductor; OSC) 제제는,

[0006] (a) 다결정질 저분자 유기 반도체;

[0007] (b) 유기 반도체 바인더

[0008] (C) 방향족 탄화수소 용매; 및

[0009] (d) 지방족 탄화수소, 알코올, 폴리올, 에스테르, 아민, 티올 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 추가적인 용매를 포함한다.

[0010] 다용매 OSC 제제는 하나 이상의 하기의 이점들을 제공한다:

[0011] 1. 모든 채널 길이에서 단일한 용매 제제에 대응하는 것보다 훨씬 더 높은 이동도를 갖는 OTFT들의 가공을 가능하게 한다; 이는 특히 짧은 채널 길이에서 유리하다(≤ 10 마이크론).

[0012] 2. 다결정질 저분자 OSC-바인더 제제를 사용할 때 인쇄 전자의 분야에서 이제까지는 문제였었던 아주 높은 이동도의 바텀 게이트 OTFT들 제공한다. 저분자/바인더 혼합물로부터 탑 게이트 OTFT들을 마련함의 용이성에 대해서는 이전에 Brown 등에 의해, 특허출원 WO2005/055248에서 발표되었다. WO2005/055248에 설명된 기술적인 접근법은 그러나, J.Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12273- 12275페이지. 에서 강 등(Kang et al)에 의해 뒷받침되는 것처럼 바텀 게이트 OTFT들의 가공에 있어서 비효율적이다. 본 발명은 저분자/바인더 유기 반도체 제제로부터 고성능 바텀 게이트 OTFT들을 마련하는 것과 연관된 이전의 문제들을 극복한다.

[0013] 3. 높은 이동도의 탑 게이트 OTFT들을 제공한다($\mu \geq 5cm^2.V^{-1}s^{-1}$ @ 채널 길이 L, ≤ 30 마이크론).

[0014] 4. 개선된 문턱 전압값을 갖는 OTFT들을 제공한다(Vth ≤ 10V).

[0015] 5. 인쇄된 TFT 어레이 전역에서 더 좋은 OTFT 균일성을 제공한다(4 x 4인치 TFT 어레이 전역에서 5% 보다 더 좋은 균일성).

[0016] 6. 완전히 유연한, 접을 수 있는(foldable), 부서지지 않는 반도체 막을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0017] 바람직한 유기 전자 디바이스들은 하기의 구성요소들을 포함하는 OTFT들이다.

- 선택적으로, 기판(A)

- 게이트 전극(B)

- 유전체 레이어(C)(유전체 레이어(C)는 선택적으로 교차 결합(crosslink)됨)

- OSC 레이어(D)

- 소스 및 드레인 전극들(E 및 F)

- 선택적으로 패시베이션(passivation) 레이어(G)

도 1은 바텀 게이트(BG), 바텀 콘택트(BC) OTFT 디바이스를 도시한다.

도 2는 탑 콘택트/바텀 게이트 OTFT를 나타낸 것이다.

도 3은 바텀 콘택트/바텀 게이트 OTFT를 나타낸 것이다.

도 4는 탑 콘택트/탑 게이트 OTFT를 나타낸 것이다.

도 5는 바텀 콘택트/탑 게이트 OTFT를 나타낸 것이다.

도 6은 디바이스(1)의 다용매 OSC 제제의 전송 특성의 예 1 이다.

도 7은 디바이스(1)의 다용매 OSC 제제의 출력 특성의 예시 1 이다.

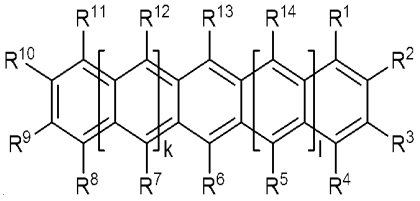
도 8은 소스 및 드레인 전극들 전역에서 균일하게 분포된 대결정질 도메인이 존재하는 것을 나타내는 혼합된 용매 제제의 교차 극성 광학 현미경 사진(cross polar optical micrograph)이다. 이는 높은 이동도 및 기판 전역에서 트랜지스터들 간에 전기적인 성능의 좋은 디바이스 균일성(이동도 값들의 낮은 표준 편차)을 갖는 트랜지스터들을 생산하는 효과를 갖는다.

도 9는 OSC 레이어 내에 더 크고, 비-균질성 결정질 도메인이 존재하고, 결정질 도메인 내에 '프랙처(fracture)들'을 갖는 것을 나타내는 단일한 용매 제제(종래 기술)의 교차 극성 광학 현미경 사진이다. 이러한 TFT들의 특성은 도 8에서 제시되는 발명의 실시 예시에 비해 대략 33%의 이동도를 제공하고, 기판의 전역에서 불량한 균일성을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] ***유기 반도체 분자***

[0019] 본 발명에서 다결정질 저분자 유기 반도체는 바람직하게는 화학식(1)의 폴리아센 화합물이다:

[0020] 

[0021] 화학식 (1)

[0022] R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} 및 R^{14}의 각각은, 동일하거나 상이할 수 있고, 수소; 분지형 또는 비분지형의, 치환(substitute) 또는 비치환된 C_1-C_{40} 알킬기; 분지형 또는 비분지형의, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{40} 알케닐기; 분지형 또는 비분지형의, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{40} 알키닐기; 선택적으로 치환된 C_3-C_{40} 사이클로알킬기; 선택적으로 치환된 C_6-C_{40} 아릴기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 헤테로사이클릭기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 헤테로아릴기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 알콕시기; 선택적으로 치환된 C_6-C_{40} 아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C_7-C_{40} 알킬아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C_2-C_{40} 알콕시카보닐기; 선택적으로 치환된 C_7-C_{40} 아릴옥시카보닐기; 시아노기(-CN); 카르바모일기(-C(=O)$NR^{15}R^{16}$); 카르보닐기 (-C(=O)-R^{17}); 카르복실기(-CO_2R^{18}); 시아네이트기(cyanate group)(-OCN); 이소시아노기(-NC); 이소시아네이트기(-NCO); 티오시아네이트기(-SCN) 또는 티오이소시아네이트기(-NCS); 선택적으로 치환된 아미노기; 하이드록시기; 니트로기; CF_3기; 할로기(Cl, Br, F, I); -SR^{19}; -SO_3H; -SO_2R^{20}; -SF_5; 선택적으로 치환된 실릴기; $SiHR^{22}$기로 치환된 C_2-C_{10} 알키닐; $SiHR^{22}$ R^{23}기로 치환된 C_2-C_{10} 알키닐, 또는 $SiR^{22}R^{23}R^{24}$기로 치환된 C_2-C_{10} 알키닐을 독립적으로 나타낸다;

[0023] R^{15}, R^{16}, R^{18}, R^{19} 및 R^{20}의 각각은 독립적으로 H 또는 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 카르빌 또는 선택적으로 하나 이상의 헤테로 원자(heteroatom)들을 포함하는 히드로카르빌기를 나타낸다;

[0024] R^{17} 는 할로겐 원자를 나타내고, H 또는 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 카르빌 또는 하나 이상의 헤테로 원자들을 포함하는 C_1-C_{40} 히드로카르빌기를 나타낸다;

[0025] 독립적으로, R^2 및 R^3 및/또는 R^9 및 R^{10}는 C_4-C_{40} 포화 또는 불포화 고리를 형성하기 위해 가교 결합(cross-bridged)될 수 있고, 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 화학식 -N(R^{21})-에 의해 표현되는 기에

의해 개입(intervene)되거나(R^{21}는 수소 원자 또는 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 탄화수소기임) 또는 선택적으로 치환될 수 있고, 폴리아센 뼈대의 하나 이상의 탄소 원자는 N, P, As, O, S, Se 및 Te로부터 선택된 헤테로 원자에 의해 선택적으로 치환될 수 있다;

[0026] R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 수소, 예컨대, 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C_1-C_{40} 알킬기; 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C_6-C_{40} 아릴기; 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C_7-C_{40} 아릴알킬기; 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C_1-C_{40} 알콕시기; 또는 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C_7-C_{40} 아릴알킬옥시기로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다;

[0027] 폴리아센의 인접한 고리 위치들 상에 위치되는 여하한 2개 이상의 R^1-R^{14} 치환기들은 독립적으로, 함께, 또는 선택적으로 O, S 또는 -N(R^{21}) (R^{21}는 앞서 정의됨)에 의해 선택적으로 인터럽트(interrupt)되는 추가적인 C_4-C_{40} 포화 또는 불포화 고리 또는 폴리아센에 축합(fuse)된, 방향족 고리계를 구성할 수 있다.

[0028] k 및 l은 독립적으로 0, 1 또는 2이다.

[0029] 바람직하게는, k = l = 0 또는 1이다.

[0030] 바람직하게는, k = 1 및 l = 1이다.

[0031] 바람직한 일 실시예에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} 및 R^{14} 기들 중 적어도 하나는 (더 바람직하게는 2의) 트리-C_{1-20} 히드로카르빌시릴 C_{1-4} 알키닐기(tri-C_{1-20}hydrocarbylsilyl C_{1-4}alkynyl group)들(즉, C_{1-20} 히드로카르빌-$SiR^{22}R^{23}R^{24}$)이고, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_2-C_6 알케닐을 나타낸다.

[0032] 바람직한 일 실시예에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} 및 R^{14} 기들 중 적어도 하나는 (더 바람직하게는 2개)는 트리히드로카르빌시릴에티닐기(trihydrocarbylsilylethynyl groups)(-C≡C-$SiR^{22}R^{23}R^{24}$)이고, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_2-C_6 알케닐을 나타낸다. 더 바람직한 일 실시예에서, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 1-프로페닐 및 2-프로페닐로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0033] 바람직한 일 실시예에서, R^6 및 R^{13}는 트리알킬실리에티닐기(trialkylsilylethynyl groups)(-C≡C-$SiR^{22}R^{23}R^{24}$)이고, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 독립적으로 C_1-C_6 알킬 또는 C_2-C_6 알케닐을 나타낸다. 더 바람직한 일 실시예에서, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 1-프로페닐 및 2-프로페닐로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0034] 또 다른 바람직한 일 실시예에서, k = l = 1일 때; R^1, R^2, R^3, R^4, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{11}는 독립적으로, H, C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타낸다. 더 바람직하게는, R^1, R^4, R^8 및 R^{11}는 동일하고 H, C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 알콕시를 나타낸다. 더욱 더 바람직한 일 실시예에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{11}는 동일하거나 상이하고 수소, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 메톡시, 에톡시, 프로필옥시 및 부틸옥시로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0035] 또 다른 실시예에서, k = l = 0 또는 1일 때, 독립적으로, R^2 및 R^3 및/또는 R^9 및 R^{10}는 C_4-C_{10} 포화 또는 불포화 고리를 형성하기 위해 가교 결합되고, 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 화학식 -N(R^{21})-에 의해 표현되는 기에 의해 개입(intervene)될 수 있고(R^{21}는 수소 원자 또는 사이클릭(cyclic), 직쇄형 또는 분지형의 C_1-C_{10} 알킬기임); 폴리아센 뼈대의 하나 이상의 탄소 원자는 N, P, As, O, S, Se 및 Te로부터 선택된 헤테로 원자에 의해 선택적으로 치환될 수 있다.

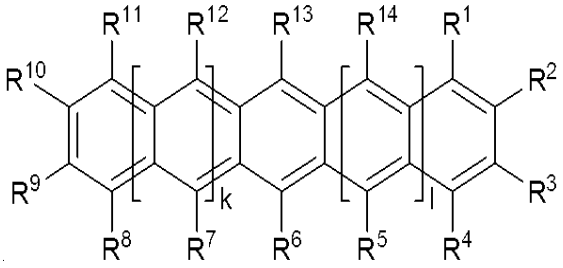
[0036] 바람직하게는, R^5, R^7, R^{12} 및 R^{14}는 수소이다.

[0037] 바람직하게는, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 수소, 예컨대, 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C_1-C_{10} 알킬기(바람직하게는 C_1-C_4-알킬 및 가장 바람직하게는, 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필); 예컨대, 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C_6-C_{12} 아릴기(바람직하게는 페닐); 예컨대, 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C_7-C_{16} 아릴알킬기; 예컨대, 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C_1-C_{10} 알콕시기; 또는 예컨대, 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있는 C_7-C_{16} 아릴알킬옥시기로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0038] R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 바람직하게는 선택적으로 치환된 C_{1-10} 알킬기 및 선택적으로 치환된 C_{2-10} 알케닐, 더 바람직하게는, C_1-C_6 알킬 또는 C_2-C_6 알케닐로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다. 이 경우 바람직한 알킬기는 이소프로필이다.

[0039] 시릴기 $-SiR^{22}R^{23}R^{24}$의 예시들은, 제한 없이, 트리메틸시릴, 트리에틸시릴, 트리프로필시릴, 디메틸에틸시릴, 디에틸메틸시릴, 디메틸프로필시릴, 디메틸이소프로필시릴, 디프로필메틸시릴, 디이소프로필메틸시릴, 디프로필에틸시릴, 디이소프로필에틸시릴, 디에틸이소프로필시릴, 트리이소프로필시릴, 트리메톡시시릴, 트리에톡시시릴, 트리페닐시릴, 티페닐이소프로필시릴, 디이소프로필페닐시릴, 디페닐에틸시릴, 디에틸페닐시릴, 디페닐메틸시릴, 트리페녹시시릴, 디메틸메톡시시릴, 디메틸페녹시시릴, 메틸메톡시페닐 등을 포함한다. 전술한 목록의 각 예시에 대해, 알킬, 아릴 또는 알콕시기가 선택적으로 치환될 수 있다.

[0040] 바람직한 일 실시예에서, 본 발명에 따른 폴리아센 화합물들은 화학식(1a)의 것에 해당한다.

[0041] 

[0042] 화학식 (1a)

[0043] R^5, R^7, R^{12} 및 R^{14}는 수소이다.

[0044] R^6 및 R^{13}는 트리알킬시릴에티닐기($-C\equiv C-SiR^{22}R^{23}R^{24}$)이고, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 독립적으로 C_1-C_4 알킬 또는 C_2-C_4 알케닐을 나타낸다.

[0045] R^1, R^2, R^3, R^4, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{11}-는 수소; 분지형 또는 비분지형의분지형 또는 비분지형의기; C_1-C_6 알콕시기 및 C_6-C-$_{12}$ 아릴옥시기로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0046] 또는, R^2 및 R^3 및/또는 R^9 및 R^{10}의 각 쌍은 C_4-C_{10} 포화 또는 불포화 고리를 형성하기 위해 가교 결합되고, 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 화학식 $-N(R^{21})$-에 의해 표현되는 기에 의해 개입될 수 있다(R^{21}는 수소 원자 또는 선택적으로 치환된 C_1-C_6 알킬기임);

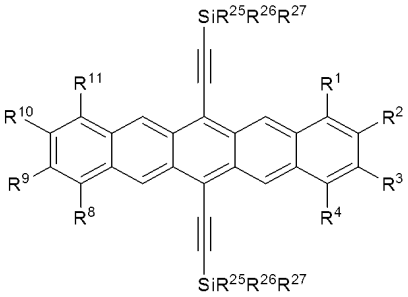
[0047] k 및 l은 독립적으로 0 또는 1이고, 바람직하게는, k 및 l은 모두 1이다.

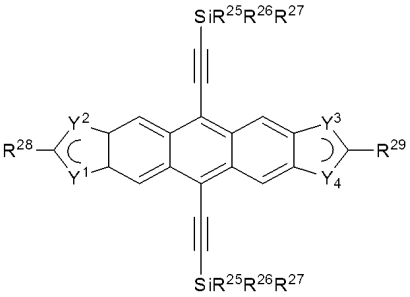
[0048] 화학식(1a)의 화합물에서, k 및 l은 모두 1이고; R^6 및 R^{13}은 트리알킬시릴에티닐기($-C\equiv C-SiR^{22}R^{23}R^{24}$)이고, R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 바람직하게는 에틸, n-프로필, 이소프로필, 1-프로페닐 또는 2-프로페닐로부터 선택되고; R^1, R^2, R^3, R^4, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{11}은 수소, 메틸, 에틸 및 메톡시로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0049] 화학식(1a)의 화합물에서, k 및 l은 모두 0이고; R^6 및 R^{13}은 트리알킬시릴에티닐기($-C\equiv C-SiR^{22}R^{23}R^{24}$)이고, R^{22},

R^{23} 및 R^{24}는 바람직하게는 에틸, n-프로필, 이소프로필, 1-프로페닐 또는 2-프로페닐로부터 선택되고; R^{1}, R^{4}, R^{8} 및 R^{11}은 바람직하게는 수소이고; R^{2} 및 R^{3}는 함께, 그리고 R^{9} 및 R^{10}는 함께 1 또는 2개의 수소 원자들, 1 또는 2개의 황 원자들 또는 1또는 2개의 산소 원자들을 함유하는 5원 헤테로사이클릭 고리들(5-membered heterocyclic rings)을 바람직하게는 형성한다.

[0050] 본 발명에서 사용되는 특히 바람직한 폴리아센 화합물들은 화학식 (2) 및 (3)의 것들에 해당한다.

[0051] 



[0052] 화학식(2) 화학식(3)

[0053] R^{1}, R^{4}, R^{8} 및 R^{11}는 H, C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알콕시로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, R^{1}, R^{4}, R^{8} 및 R^{11}는 동일하거나 상이하고 수소, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 메톡시, 에톡시, 프로필옥시 및 부틸옥시로, 더 바람직하게는, 수소, 메틸, 프로필 및 메톡시로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

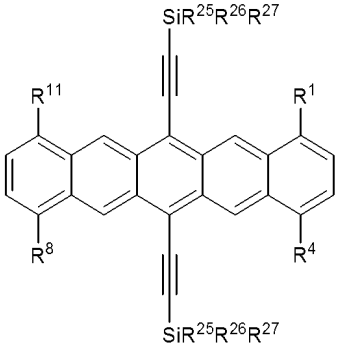
[0054] 화학식(2)의 화합물들에서, R^{2}, R^{3}, R^{9} 및 R^{10}는 H, C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 알콕시로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, R^{2} 및 R^{3} 및/또는 R^{9} 및 R^{10}의 각 쌍은 C_4-C_{10} 포화 또는 불포화 고리를 형성하기 위해 가교 결합되고, 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 화학식 -N(R^{21})-에 의해 표현되는 기에 의해 개입될 수 있고 (R^{21}는 수소 원자 또는 환형, 직쇄형 또는 분지형의 C_1-C_{10} 알킬기임); 폴리아센 뼈대의 하나 이상의 탄소 원자는 N, P, As, O, S, Se 및 Te로부터 선택된 헤테로 원자에 의해 선택적으로 치환될 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, R^{2}, R^{3}, R^{9} 및 R^{10}은 동일하거나 상이하고 수소, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 메톡시, 에톡시, 프로필옥시 및 부틸옥시로, 더 바람직하게는, 수소, 메틸, 프로필 및 메톡시로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0055] 화학식(2) 및 (3)의 화합물들에서, R^{25}, R^{26} 및 R^{27}은 C_1-C_6 알킬 및 C_2-C_6 알케닐로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 R^{22}, R^{23} 및 R^{24}는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 1-프로페닐 및 2-프로페닐, 더 바람직하게는 에틸, n-프로필 및 이소프로필로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

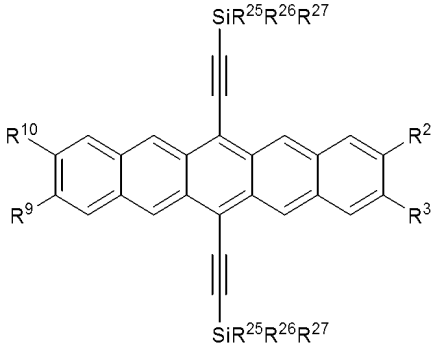
[0056] 화학식(3)의 화합물들에서, R^{28} 및 R^{29}는 수소, 할로겐, -CN, 선택적으로 플루오르화되거나 플루오르화 되지 않은, 직쇄형 또는 분지형의 C_1-C_{20} 알킬, 플루오르화되거나 플루오르화 되지 않은, 직쇄형 또는 분지형의 C_1-C_{20} 알콕시, 플루오르화되거나 플루오르화 되지 않은, 직쇄형 또는 분지형의 C_6-C_{30} 아릴 및 CO_2R^{30}를 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, R^{28} 및 R^{29}는 플루오르화되거나 플루오르화 되지 않은, 직쇄형 또는 분지형의 C_1-C_8 알킬, 플루오르화되거나 플루오르화 되지 않은, 직쇄형 또는 분지형의 C_1-C_8 알콕시 및 C_6F_5를 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0057] 화학식(3)의 화합물들에서, Y^{1}, Y^{2}, Y^{3} 및 Y^{4}는 바람직하게는 -CH=, =CH-, O, S, Se 또는 NR^{31}를 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택되고(R^{31}는 수소 원자 또는 환형, 직쇄형 또는 분지형의 C_1-C_{10} 알킬기이다).

[0058] 또 다른 바람직한 일 실시예에서, 본 발명의 폴리아센 화합물들 화학식(4) 및 (5)의 것들에 해당한다.



[0059]



[0060] 화학식(4) 화학식(5)

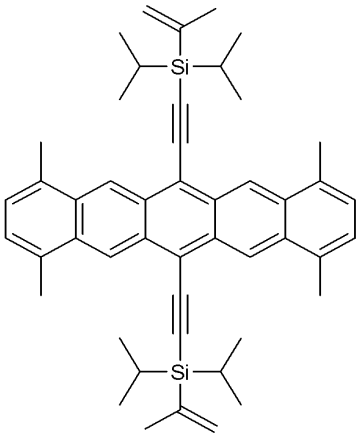
[0061] R^{25}, R^{26} 및 R^{27}는 메틸, 에틸 및 이소프로필로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다;

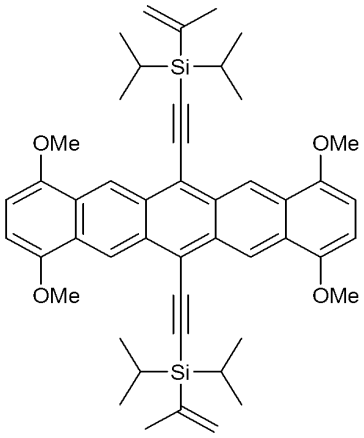
[0062] R^{1}, R^{2}, R^{3}, R^{4}, R^{8}, R^{9}, R^{10} 및 R^{11}는 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시 및 C_6-C_{-20} 아릴옥시로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, R^{1}, R^{2}, R^{3}, R^{4}, R^{8}, R^{9}, R^{10} 및 R^{11}는 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 메톡시, 에톡시, 프로필옥시 및 부틸옥시기로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0063] 몇몇의 바람직한 실시예들에서, R^{1}, R^{4}, R^{8} 및 R^{11}은 동일하거나 메틸 또는 메톡시기이고, R^{25}, R^{26} 및 R^{27}은 동일하거나 에틸 또는 이소프로필기이다. 바람직한 일 실시예에서, R^{1}, R^{4}, R^{8} 및 R^{11}이 메틸기일 때, R^{25}, R^{26} 및 R^{27}은 에틸기이다. 또 다른 바람직한 일 실시예에서, R^{1}, R^{4}, R^{8} 및 R^{11}이 메틸기일 때, R^{25}, R^{26} 및 R^{27}은 이소프로필기이다. 추가적인 바람직한 일 실시예에서, R^{1}, R^{4}, R^{8} 및 R^{11}이 메톡시기일 때, R^{25}, R^{26} 및 R^{27}은 에틸기이다. 또 다른 바람직한 일 실시예에서, R^{1}, R^{4}, R^{8} 및 R^{11}이 메톡시기일 때, R^{25}, R^{26} 및 R^{27}은 이소프로필기이다.

[0064] 몇몇의 바람직한 실시예들에서, R^{2}, R^{3}, R^{9} 및 R^{10}은 동일하거나 메틸 또는 메톡시기이고, R^{25}, R^{26} 및 R^{27}은 동일하거나 에틸 또는 이소프로필기이다. 바람직한 일 실시예에서, R^{2}, R^{3}, R^{9} 및 R^{10}이 메틸기일 때, R^{25}, R^{26} 및 R^{27}은 에틸기이다. 또 다른 바람직한 일 실시예에서, R^{2}, R^{3}, R^{9} 및 R^{10}이 메틸기일 때, R^{25}, R^{26} 및 R^{27}은 이소프로필기이다. 추가적인 바람직한 일 실시예에서, R^{2}, R^{3}, R^{9} 및 R^{10}이 메톡시기일 때, R^{25}, R^{26} 및 R^{27}은 에틸기이다. 또 다른 바람직한 일 실시예에서, R^{2}, R^{3}, R^{9} 및 R^{10}이 메톡시기일 때, R^{25}, R^{26} 및 R^{27}은 이소프로필기이다.

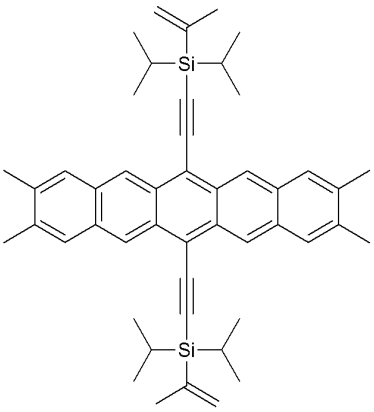
[0065] 더욱 더 바람직한 본 발명의 실시예에서, 폴리아센 화합물은 하기의 화합물 (A) 내지 (F)로부터 선택된다:

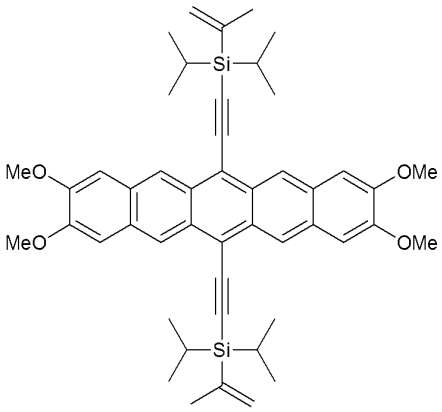




[0066]

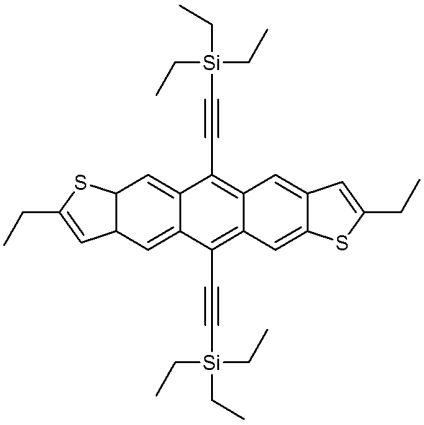
[0067] 화합물(A) 화합물(B)

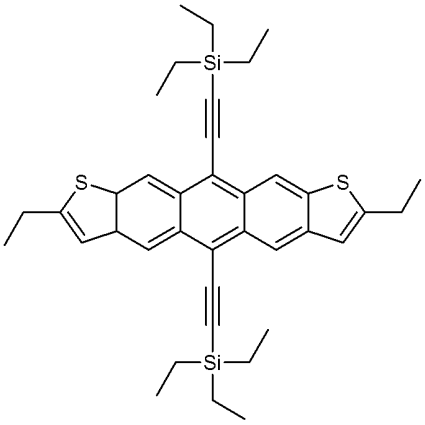




[0068]

[0069] 화합물(C) 화합물(D)

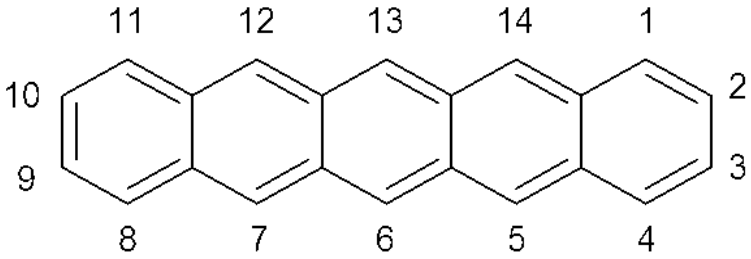




[0070]

[0071] 화합물(D) 화합물(F)

[0072] "R" 치환기들(즉, R^1, R^2 등)은 종래의 명명법에 따른 펜타센(pentacene)의 위치들에서의 치환기들을 나타낸다:

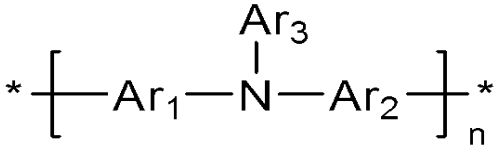


[0073]

[0074] 본 발명에서 사용되는 펜타센 화합물들은 당해 기술분야에 통상의 지식을 가진자의 보통의 일반적인 지식 내의 여하한 방법에 의해 합성될 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, US 2003/0116755 A, US 3,557,233, US 6,690,029, WO 2007/078993, WO 2008/128618 및 *오가닉 레터스(Organic Letters)*, **2004**, 6권, 10번, 1609-1612페이지에 개시된 방법들이 본 발명에 따른 폴리아센 화합물의 합성을 위해 적용될 수 있다.

[0075] ***유기 반도체 바인더***

[0076] 본 발명에서 사용된 유기 반도체 바인더는 화학식(6)의 단위체(unit)를 포함하는 폴리트리아릴아민 바인더일 수 있다.

[0077] 

[0078] 화학식 (6)

[0079] Ar_1, Ar_2 및 Ar_3는, 동일 또는 상이할 수 있고, 각각은, 상이하게 단위체들을 반복하면, 선택적으로 치환된 C_{6-40} 방향족 기(단환 또는 다환의)를 독립적으로 나타내고, Ar_1, Ar_2 및 Ar_3 중 적어도 하나는 적어도 하나의 극성(polar) 또는 더 극성화시키는(more polarising) 기로 치환되고, n = 1 내지 20이고, 바람직하게는 1 내지 10이고, 더 바람직하게는 1 내지 5이다. 바람직하게는, Ar_1, Ar_2 및 Ar_3 중 적어도 하나는 1, 2, 3 또는 4로, 더 바람직하게는 1, 2 또는 3으로, 더 바람직하게는 1 또는 2로, 바람직하게는 1 극성 또는 더 극성화시키는 기(들)로 치환된다.

[0080] 바람직한 일 실시예에서, 하나 이상의 극성 또는 극성화시키는 기(들)는 니트로기, 니트릴기, 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 치환된 C_{1-40} 알킬기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_{1-40} 알콕시기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_{1-40} 카르복시산기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 C_{2-40} 카르복시산 에스테르기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 술폰산; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 술폰산 에스테르; 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기, 티오이소시아네이트기; 니트로기, 니트릴기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기로 선택적으로 치환된 아미노기 및 이들의 조합들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0081] 더 바람직한 일 실시예에서, 하나 이상의 극성 또는 극성화시키는 기(들)는 니트로기, 니트릴기, 니트릴기, 시아네이트기 또는 이소시아네이트기로 치환된 C_{1-10}알킬기; C_{1-20} 알콕시기, C_{1-20} 카르복실산기, C_{2-20} 카르복실산 에스테르기; 술폰산 에스테르; 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기, 티오이소시아네이트기 및 아미노기; 및 이들의 조합들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0082] 더 바람직하게는, 극성 또는 극성화시키는 기는 C_{1-4} 시아노알킬기, C_{1-10} 알콕시기, 니트릴기 및 이들의 조합들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0083] 바람직하게는 Ar_1, Ar_2 및 Ar_3 중 적어도 하나는, 같거나 상이할 수 있는, 1 또는 2 극성 또는 더 극성화시키는 기로 치환된다.

[0084] Ar_1, Ar_2 및 Ar_3 의 맥락에서, 단핵의(mononuclear) 방향족 기는 오직 하나의 방향족 고리, 예컨대, 페닐 또는 페닐렌을 갖는다. 다핵의(polynuclear) 방향족 기는, 축합될 수 있고(예컨대, 나프틸 또는 나프틸렌), 개별적으로 공유 결합으로 결합되고(예컨대, 비페닐), 또는(혹은 추가적으로), 축합 및 개별적으로 결합된 방향족 고리들의 조합일 수 있는, 2개 이상의 방향족 고리들을 갖는다. 바람직하게는 각 Ar_1, Ar_2 및 Ar_3 는 실질적으로 전체의 기와 실질적으로 결합되는 방향족 기이다.

[0085] 바람직하게는, Ar_1, Ar_2 및 Ar_3는 C_{6-20} 아릴, C_{7-20} 아르알킬 및 C_{7-20} 알카릴과 C_{1-4} 알콕시, C_{1-4} 시아노알킬, CN 및 이들의 혼합물로부터 독립적으로 선택된 1, 2, 또는 3 기들로 치환될 수 있는 이들 중 여하의 것으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, n = 1 내지 10이다.

[0086] 바람직하게는, Ar_1, Ar_2 및 Ar_3는 C_{6-10} 아릴, C_{7-12} 아르알킬 및 C_{7-12} 알카릴과 C_{1-2} 알콕시, C_{1-3} 시아노알킬, CN 및 이들의 혼합물로부터 독립적으로 선택된 1, 2, 또는 3 기들로 치환될 수 있는 이들 중 여하의 것으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, n = 1 내지 10이다.

[0087] 바람직하게는, Ar_1, Ar_2 및 Ar_3는 페닐, 벤질, 톨릴 및 나프틸과 메톡시, 에톡시, 시아노메틸, 시아노에틸, CN

및 이들의 혼합물로부터 독립적으로 선택된 1, 2, 또는 3 기들로 치환될 수 있는 이들 중 여하의 것으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, n = 1 내지 10이다.

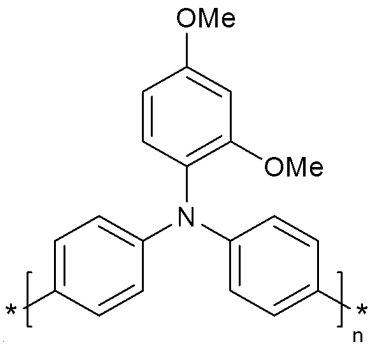
[0088] 바람직하게는, Ar_1, Ar_2 및 Ar_3는 모두 메톡시, 에톡시, 시아노메틸, 시아노에틸, CN 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1, 2, 또는 3 기들로 독립적으로 치환될 수 있는 페닐이고, n = 1 내지 10이다.

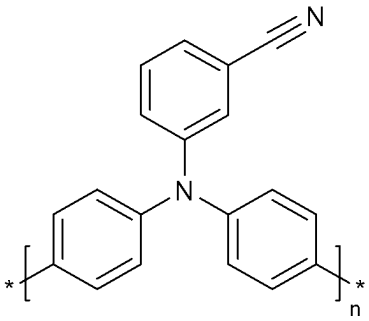
[0089] 바람직하게는, Ar_1, Ar_2 및 Ar_3는 모두 메톡시, 시아노메틸, CN 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1, 2, 또는 3 기들로 독립적으로 치환될 수 있는 페닐이고, n = 1 내지 10이다.

[0090] 더 바람직한 일실시예에서, 유기 바인더는 상이한 트리아릴아민 단량체(monomer)들의 랜덤 또는 블록 공중합체(block copolymer)일 수 있다. 이러한 경우에 있어서, 화학식(6)에 의해 정의된 여하한 화합물은 본 발명에 따른 임의의 또는 블록 공중합체를 제공하기 위해 화학식(6)의 상이한 화합물과 결합될 수 있다. 예컨대, 유기 바인더는 2,4-디메틸 치환된 트리아릴아민(2,4-dimethyl substituted triarylamine)으로 니트로-치환된 트리아릴아민의 공중합체일 수 있다. 중합체 내의 단량체들의 비율은 동종 중합체(homopolymer)에 대한 유전율의 조정을 허용하기 위해 변경될 수 있다. 또한, 바람직하게는, 유기 바인더(6)는, 제제의 평균 유전율이 3.4 내지 8.0 사이에 있는 한, (6)의 정의를 충족하지 않는 유기 바인더들과 혼합될 수 있다.

[0091] 본 발명의 더욱 더 바람직한 일 실시예에서, 유기 바인더는 다음의 구조들((G) 내지 (J))을 갖는 적어도 하나의 단위체(unit)를 포함한다.

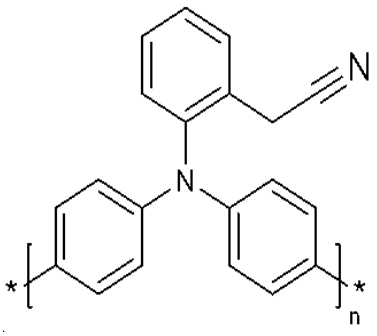
[0092]

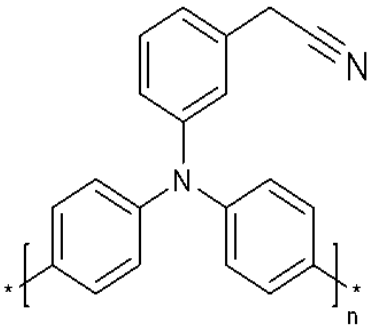




[0093] 화합물(G) 화합물(H)

[0094]

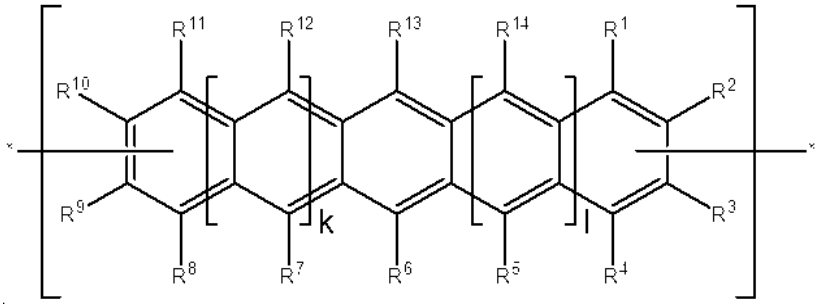




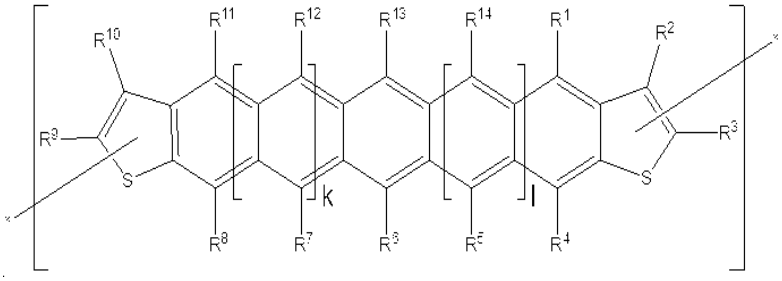
[0095] 화합물(I) 화합물(J)

[0096] 본 발명에 따른 유기 바인더는 또한 아릴아민 플루오렌 공중합체 또는 WO 2007/131582 에서 상세하게 설명된 것들 또는 다환 방향족 탄화수소 공중합체 반도체 바인더와 같은 아릴아민-인데노플루오렌 공중합체일 수 있다.

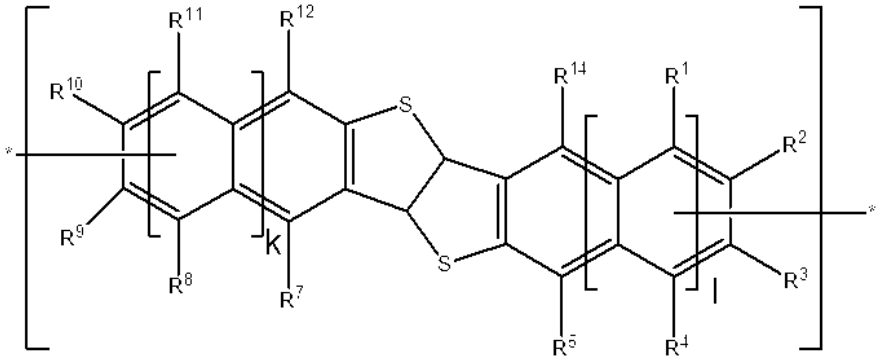
[0097] 본 발명에서 사용되는 다환 방향족 탄화수소 공중합체들(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Copolymers; PAHCs)은 화학식(A), (B) 또는 (C)를 갖는 적어도 하나의 폴리아센 단량체 단위와 화학식(D), (E), (F), (G) 또는 (H)를 갖는 적어도 하나의 폴리아센 단량체 단위의 혼합물을 포함한다.

[0098] 

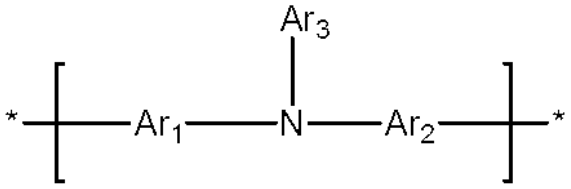
[0099] 화학식 (A)

[0100] 

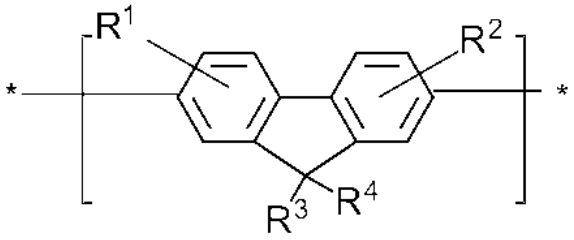
[0101] 화학식 (B)

[0102] 

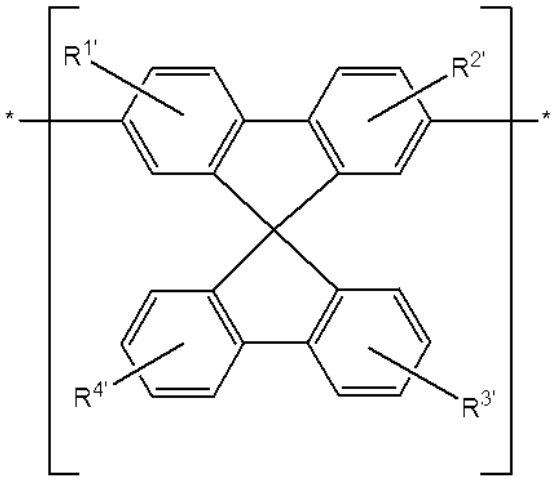
[0103] 화학식 (C)

[0104] 

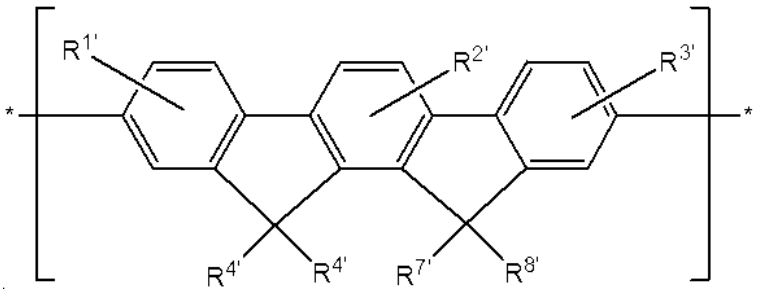
[0105] 화학식 (D)

[0106] 

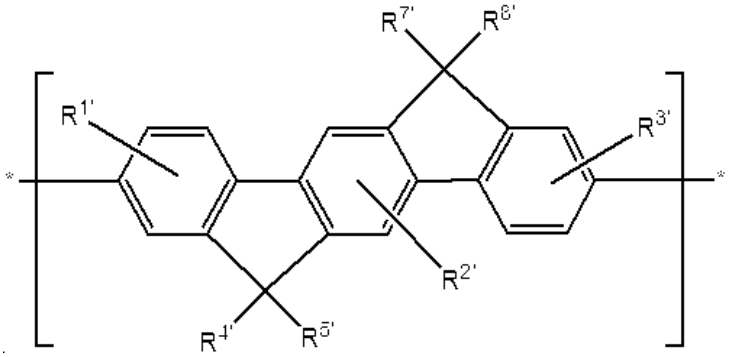
[0107] 화학식 (E)

[0108] 

[0109] 화학식 (F)

[0110] 

[0111] 화학식 (G)

[0112] 

[0113] 화학식 (H)

[0114] R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13} 및 R^{14}의 각각은, 동일하거나 상이할 수 있고, 수소; 분지형 또는 비분지형의, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{40} 알킬기; 분지형 또는 비분지형의, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{40} 알케닐기; 분지형 또는 비분지형의, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{40} 알키닐기; 선택적으로 치환된 C_3-C_{40} 사이클로알킬기; 선택적으로 치환된 C_6-C_{40} 아릴기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 헤테로사이클릭기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 헤테로아릴기; 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 알콕시기; 선택적으로 치환된 C_6-C_{40} 아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C_7-C_{40} 알킬아릴옥시기; 선택적으로 치환된 C_2-C_{40} 알콕시카보닐기; 선택적으로 치환된 C_7-C_{40} 아릴옥시카보닐기; 시아노기(-CN); 카르바모일기(-C(=O)$NR^{15}R^{16}$); 카르보닐기 (-C(=O)-R^{17}); 카르복실기(-CO_2R^{18}); 시아네이트기(cyanate group)(-OCN); 이소시아노기(-NC); 이소시아네이트기(-NCO); 티오시아네이트기(-SCN) 또는 티오이소시아네이트기(-NCS); 선택적으로 치환된 아미노기; 하이드록시기; 니트로기; CF_3기; 할로기(Cl, Br, F,

I); $-SR^{19}$; $-SO_3H$; $-SO_2R^{20}$; $-SF_5$; 선택적으로 치환된 시릴기; SiH_2R^{22}기로 치환된 C_2-C_{10} 알키닐, 또는 $SiHR^{22}R^{23}$기로 치환된 C_2-C_{10} 알키닐 또는 $-Si(R^{22})_x(R^{23})_y(R^{24})_z$기로 치환된 C_2-C_{10} 알키닐을 독립적으로 나타낸다;

[0115] 각 R^{22}기는 분지형 또는 비분지형의, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기, 분지형 또는 비분지형의, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{10} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{10} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 사이클로알킬기 및 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 사이클로알킬알킬렌기로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다;

[0116] R^{24}기는 수소, 분지형 또는 비분지형의, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{10} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 사이클로알킬알킬렌기, 치환된 C_5-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴알킬렌기, 아세틸기, 고리 내에 O, N, S 및 Se 중 적어도 하나를 포함하는 치환 또는 비치환된 C_3-C_{20} 헤테로사이클릭 고리로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다;

[0117] x= 1 또는 2; y=1 또는 2; z=0 또는 1; 및 (x+y+z)=3이다;

[0118] R^{15}, R^{16}, R^{18}, R^{19} 및 R^{20}의 각각은 H 또는 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 카르빌 또는 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자들을 포함하는 히드로카르빌기를 나타낸다;

[0119] R^{17}은 H 또는 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 카르빌 또는 선택적으로 하나 이상의 헤테로 원자들을 포함하는 C_1-C_{40} 히드로카르빌기를 나타낸다;

[0120] 독립적으로, R^2 및 R^3 및/또는 R^9 및 R^{10}는 C_4-C_{40} 포화 또는 불포화 고리를 형성하기 위해 가교 결합될 수 있고, 포화 또는 불포화 고리는 산소 원자, 황 원자 또는 화학식 $-N(R^{21})-$에 의해 표현되는 기에 의해 개입되거나(R^{21}는 수소 원자 또는 선택적으로 치환된 C_1-C_{40} 탄화수소기임) 또는 선택적으로 치환될 수 있고, 폴리아센 뼈대의 하나 이상의 탄소 원자는 N, P, As, O, S, Se 및 Te로부터 선택된 헤테로 원자에 의해 선택적으로 치환될 수 있다;

[0121] 독립적으로, 폴리아센의 인접한 고리 위치에 배치된 치환기 R^1-R^{14} 중 여하한 2개 이상은, 함께, 선택적으로, O, S 또는 $-N(R^{21})$에 의해 선택적으로 인터럽트되는(R^{21} 는 앞서 정의된 것과 같음) 추가적인 C_4-C_{40} 포화 또는 불포화 고리; 또는 폴리아센과 축합되는, 방향족 고리계를 구성할 수 있다;

[0122] k 및 l은 독립적으로 0, 1 또는 2이다;

[0123] R^1, R^2, R^3, R^4, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{11} 중 적어도 두 개는, ———* 로 표시된, 화학식 (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G) 또는 (H)를 갖는 또 다른 단량체 단위와의 결합이다;

[0124] Ar_1, Ar_2 및 Ar_3은, 동일하거나 상이할 수 있고, 각각은, 상이하게 단위체들을 반복하면, 선택적으로 치환된 C_{6-40} 방향족 기(단환 또는 다환의)를 독립적으로 나타내고, Ar_1, Ar_2 및 Ar_3 중 적어도 하나는 적어도 하나의 극성(polar) 또는 극성화시키는 기들로 치환된다;

[0125] 각각이 동일하거나 상이할 수 있는, 각 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$은 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8와 동일한 군으로부터 선택되고; 단량체 군들 (D), (E), (F), (G) 또는 (H)에 대해, ———*는 화학식 (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G) 또는 (H)를 갖는 또 다른 단량체 단위와의 결합을 나타낸다.

[0126] 바람직하게는, k=l=0 또는 1이다.

[0127] 바람직하게는, k=1 및 l=1 이다.

[0128] 바람직하게는, x=2 및 y=1이다.

[0129] 바람직하게는, z=0일 때, R^{22} 및 R^{23}는 함께 (i) 분지형 또는 비분지형의, 치환 또는 비치환된 C_1-C_8 알킬기(들)

및 (ii) 분지형 또는 비분지형의, 치환 또는 비치환된 C_2-C_8 알케닐기(들)의 조합을 포함한다.

[0130] 바람직하게는, R^{22}, R^{23} 및 R^{24} 중 여하한 것은 할로겐 원자로 선택적으로 치환될 수 있다.

[0131] 본 발명에서 사용되는 공중합체들은 바람직하게는 300 내지 100000 사이의 수 평균 분자량(Mn)을 갖고, 더 바람직하게는 500 내지 10000 사이 이고, 더욱 더 바람직하게는 450 내지 5000 사이의 수 평균 분자량을 갖는다.

[0132] 바람직하게는, 본 발명에서 사용되는 유기 반도체 제제는 유기 바인더들의 10중량% 미만을 함유하거나, 더 바람직하게는 5중량% 미만을 함유하거나, 더 바람직하게는 1중량% 미만을 함유한다.

[0133] 본 발명에 따른 유기 바인더들은 $\mu=1x10^{-7}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ 초과의, 더 바람직하게는 $\mu=1x10^{-6}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ 초과의, 더욱 더 바람직하게는 $\mu=1x10^{-3}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ 초과의 전하 이동도 값을 갖는다.

[0134] ***방향족 탄화수소 용매***

[0135] 본 발명에서 사용되는 방향족 탄화수소 용매는, 바람직하게는 적어도 하나의 6원 방향족 고리를 함유하는, C_6-C_{18} 방향족 탄화수소들, 및, 바람직하게는 적어도 하나의 6원 방향족 고리를 함유하는, 1 또는 2의 할로겐 원자들로 치환된 C_6-C_{18} 방향족 탄화수소들로 구성된 군으로부터 바람직하게는 선택된다. 바람직하게는, 할로겐 원자들은 염소 또는 브롬으로부터 독립적으로 선택된다.

[0136] 바람직하게는, 본 발명에서 사용되는 방향족 탄화수소 용매는, 바람직하게는 적어도 하나의 6원 방향족 고리를 함유하는, C_6-C_{10} 방향족 탄화수소들 및, 바람직하게는 적어도 하나의 6원 방향족 고리를 함유하는, 하나의 할로겐 원자로 치환된 C_6-C_{10} 방향족 탄화수소들로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 할로겐 원자들은 염소 또는 브롬으로부터 독립적으로 선택되고, 가장 바람직하게는 브롬이다.

[0137] 바람직하게는, 본 발명에서 사용되는 방향족 탄화수소 용매는, 바람직하게는 적어도 하나의 6원 방향족 고리를 함유하는, C_9-C_{10} 방향족 탄화수소이다.

[0138] 바람직하게는, 본 발명에서 사용되는 방향족 탄화수소 용매는 테트랄린, 메시틸렌, 브로모벤젠 및 브로모메시틸렌으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0139] 바람직하게는, 방향족 탄화수소는 150°C 이상의, 더 바람직하게는 200 °C 이상 250°C 이하의 끓는점을 갖는다.

[0140] ***추가적인 용매들***

[0141] 본 발명에 따른 제제는 지방족 탄화수소들; 알코올, 폴리올, 지방족 케톤, 에스테르, 아민, 티올 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가적인 용매를 더 포함한다.

[0142] 더 바람직하게는, 추가적인 용매는 지방족 탄화수소들 및 알코올로 구성된 군으로부터 선택된다. 지방족 탄화수소들은 C_4-C_{10} 지방족 탄화수소들로부터, 더 바람직하게는 직쇄형 C_6-C_9 지방족 탄화수소들로부터 선택된다. 알코올은 C_1-C_6 알코올로부터, 더 바람직하게는 C_2-C_4 알코올로부터, 더 바람직하게는 C_3-C_4 2차 알코올로부터 선택된다. 적합하고 바람직한 용매들은 예컨대, n-헥산, n-옥탄, 이소프로판올 또는 메틸 에틸 케톤을 포함한다.

[0143] 바람직하게는, 추가적인 용매는 150°C 이하이고, 더 바람직하게는 100°C 이하인 끓는점을 갖는다. 바람직하게는, 지방족 탄화수소는 125°C 이하이고, 더 바람직하게는 90°C 이하인 끓는점을 갖는다.

[0144] 다결정질 저분자에 덜 가용성(solubilising)인 추가적인 용매를 포함하는 것은 결정 OSC 레이어가 기판 상에 형성될 때 다결정질 저분자의 결정 형태를 제어하기 위해 사용될 수 있다.

[0145] 특히, 추가적인 용매의 끓는점 및/또는 표면장력은 균일하게 분포된 결정질 도메인을 생산하기 위해 사용될 수 있다. 이는 높은 이동도 및 전기적 성능의 좋은 디바이스 균일성을 갖는 트랜지스터들을 생산하는 효과를 갖는다.

[0146] ***반도체 제제***

[0147] 이들의 증착에 따른 본 발명의 다용매 OSC 제제는 비교 가능한 단일 용매 제제를 사용하여 생산된 OSC 레이어들

에 비해 트랜지스터들 내에서 상당히 좋은 성능을 갖는 OSC 레이어들을 제공한다. 본 발명의 OSC 레이어를 포함하는 트랜지스터 디바이스들은 단일 용매 제제에 비해 150~250퍼센트의 이동도의 개선을 갖는다. 또한, 본 발명의 OTFT들은 감소된 문턱 전압(Vth)을 갖는다. 본 발명의 다용매 제제의 Vth는 더 바람직한 값인 0~10V임에 비해, 종래의 단일 용매 레이어에 있어서, Vth는 15~20V의 차수 내에(in the order of) 있다.

[0148] ***방향족 탄화수소 및 추가적인 용매(들) 내에서의 OSC들의 용해도***

[0149] 다용매 제제의 방향족 탄화수소 용매는 본 발명의 다결정질 저분자의 적어도 0.5중량%를, 더 바람직하게는 1%를 용해하는 것이 가능하다.

[0150] 추가적인(부차적인) 용매(들)은 바람직하게는 다결정질 저분자에 덜 가용성이고 일반적으로 저분자 SOC의 0.2중량% 미만을, 더 바람직하게는 0.1중량% 미만을, 더 바람직하게는 0.05중량% 미만을 용해시킨다.

[0151] 다용매 제제의 추가적인 용매는 바람직하게는 본 발명의 반도체 바인더의 0.1중량% 초과를, 더 바람직하게는 0.05중량% 초과를 용해시키지 않는다. 바람직하게는, 본 발명의 반도체 바인더는 추가적인 용매에 대해 본질적으로 용해되지 않는다.

[0152] 다용매계의 용매들은 바람직하게는 완전하게 혼화할 수 있고 저분자 OSC및 반도체 바인더와 혼합된 때 안정적인 균일 용액(homogeneous solution)을 형성한다.

[0153] ***방향족 탄화수소 용액의 상대적인 양: 추가적인 용매(들)***

[0154] 다용매 OSC 제제의 방향족 탄화수소 용매는 바람직하게는 총 용매 혼합물의 50부피% 초과의 퍼센테이지 부피로 존재하고 더 바람직하게는 주 용매는 용매 혼합물의 60부피% 이상을 구성하고 더욱 더 바람직하게는 총 용매 혼합물의 70부피% 이상을 구성한다.

[0155] 바람직한 일 실시예에서, 방향족 탄화수소 용매는 테트랄린이고, 바람직하게는 용매 혼합물 내에서 용매의 80%를 구성한다(부피). 이러한 실시예에서, 추가적인 용매는 바람직하게는 헵탄이다. 이러한 실시예에서, 헵탄은 바람직하게는 용매 혼합물의 20부피%를 구성한다. 방향족 탄화수소 용매 및 추가적인 용매(들)의 몇몇의 예시들(본 발명을 제한하도록 의도되지 않은)은 표 1 및 표 2에서 각각 포함된다.

[0156] ***용매들의 상대적인 끓는점들***

[0157] 개선된 막 코팅 특성들을 및 결정질 저분자 OSC의 개선된 결정 형태를 얻기 위해, 본 발명의 OSC 용매의 방향족 탄화수소 용매는 바람직하게는 150°C 이상의 끓는점을, 더 바람직하게는 200°C 이상 250°C 이하의 끓는점을 갖는다.

[0158] 본 발명에서 사용된 추가적인 용매(들)은 바람직하게는 125°C도 이하의, 더 바람직하게는 100°C 이하의 끓는점을 갖는다.

[0159] 바람직하게는, 방향족 탄화수소 용매 및 추가적인 용매(들)의 끓는점 간의 차이는 50°C를 초과하고, 바람직하게는 70°C를 초과하고, 더 바람직하게는 80°C를 초과하고, 더 바람직하게는 100°C를 초과한다.

[0160] ***본 발명의 용매들의 표면 장력***

[0161] 본 발명의 바람직한 기판들의 개선된 습윤성(wetting)을 얻기 위해, 특히 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate; PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 폴리아미드 및 SU8™(마이크로켐(Microchem)), 추가적인 용매(들)은 바람직하게는 30 dyne/cm 미만의, 더욱 더 바람직하게는 25 dyne/cm 이하의, 더 바람직하게는 24 dyne/cm 이하의 표면 장력을 갖는다.

[0162] 바람직하게는, 다용매 혼합물의 표면 장력은 35 dyne/cm 미만이고, 더 바람직하게는 32 dyne/cm미만이다.

[0163] 바람직하게는, 방향족 탄화수소 용매 및 추가적인 용매(들)의 표면 장력 간의 차는 5 dyne/cm를 초과하고, 더 바람직하게는 10 dyne/cm를 초과하고, 더 바람직하게는 12 dyne/cm를 초과한다.

[0164] 본 발명에 있어서의 사용에 적합한 용매들의 몇몇의 예시들이 하기의 표 1 및 2에서 기술된다.

[0165] 표 1: 방향족 탄화수소 용매들의 예시들

주 용매	끓는점 (°C)	표면 장력 (dyne /cm)	1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스-(트리에틸시릴에티닐) 펜타센의 용해도	4-메톡시 폴리트리아릴아민 동종 중합체의 용해도
테트랄린	208	35.5	0.6% w/v	<4% w/v
2-브로모메시틸렌	225	33.0	1.4% w/v	<10% w/v
메시틸렌	165	28.8	~1% w/v	~1% w/v
브로모벤젠	156	36.5	3.5% w/v	1% w/v

[0166]

[0167] 표 2: 몇몇의 '추가적인' 용매들의 예시들

부차적인 (2차적인) 용매	끓는점	표면 장력	1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스-(트리에틸시릴에티닐)펜타센의 용해도	4-메톡시 폴리트리아릴아민 동종 중합체의 용해도
n-헵탄	98.4	20.0	< 0.1%	불용성 (Insol.)
n-옥탄	125	21.6	< 0.1%	불용성
사이클로헥산	81	25.0	< 0.1%	불용성
프로판-2-올	82.5	23.7	불용성	불용성
메틸 에틸 케톤 (MEK)	79.0-80.5	24.6	불용성	불용성

[0168]

[0169] 표 3: 다용매 혼합물들의 몇몇의 예시들

용매들 (% 부피: 부피)	표면 장력 (총) dyne/cm	표면 장력 비극성 dyne/cm	표면 장력 극성 dyne/cm
테트랄린: n-헵탄 (80:20)	30.5	23.8	6.7
테트랄린: 프로판-2-올 (80:20)	28.3	20.8	7.5
테트랄린: 테트라히드로퓨란 (80:20)	33.2	26.1	7.1

[0170]

[0171] 몇몇의 바람직한 다용매 제제들은 다음을 포함한다:

[0172] i) 부피비 80:20의 테트랄린: n-헵탄에 용해된 50:50의 중량 비율의 1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스-(트리에틸시릴에티닐)펜타센 (6,13-bis-(triethylsilylethynyl)pentacene) 및 4-메톡시 폴리트리아릴아민 동종 중합체 2 중량 퍼센트.

[0173] (ii) 부피비 70:30의 테트랄린: n-헵탄에 용해된 50:0의 중량 비율의 1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스-(트리에틸시릴에티닐)펜타센 및 4-메톡시 폴리트리아릴아민 동종 중합체 2 중량 퍼센트.

[0174] (iii) 부피비 80:20의 테트랄린: 프로판-2-올에 용해된 50:50의 중량 비율의 1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스-(트리에틸시릴에티닐)펜타센 및 4-메톡시 폴리트리아릴아민 동종 중합체 2 중량 퍼센트.

[0175] (iv) 부피비 70:30의 테트랄린: 프로판-2-올에 용해된 50:50의 중량 비율의 1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스-(트리에틸시릴에티닐)펜타센 및 4-메톡시 폴리트리아릴아민 동종 중합체 2 중량 퍼센트.

[0176] (v) 부피비 70:30의 테트랄린: n-헵탄에 용해된 25:75의 중량 비율의 1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스-(트리에틸시릴에티닐)펜타센 및 4-메톡시 폴리트리아릴아민 동종 중합체 1.7 중량 퍼센트.

[0177] (vi) 부피비 70:30의 테트랄린: 프로판-2-올에 용해된 25:75의 중량 비율의 1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스-(트리에틸시릴에티닐)펜타센 및 4-메톡시 폴리트리아릴아민 동종 중합체 1.7 중량 퍼센트.

[0178] ***유기 반도체 레이어***

[0179] 본 발명에 따른 유기 반도체 제제는, 유기 반도체 레이어들을 형성하기 위해, 다양한 기판들 상에 증착될 수 있다.

[0180] 본 발명에 따른 유기 반도체 레이어는 하기의 단계들을 포함하는 방법을 사용하여 마련될 수 있다:

[0181] (i) 본 발명에 따른 유기 반도체 제제를 공급하는 단계;

[0182] (ii) 상기 제제를 기판 상에 증착하는 단계; 및

[0183] (iii) 유기 반도체 레이어를 형성하기 위해 용매를 선택적으로 제거하는 단계.

[0184] 유용한 기판 재료는 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리케톤, 폴리에텔렌 테레프탈레이트(PET) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)와 같은 중합체 막(polymeric film)들 및 실리카, 알루미나, 실리콘 웨이퍼 및 유리와 같은 무기 기판들을 포함하지만, 여기에 제한되지는 않는다. 주어진 기판의 표면은, 표면의 특성들을 변경하기 위해, 예컨대, 표면에 대해 고유한 화학적 작용기(chemical functionality)와 실란과 같은 화학 시약과의 반응 또는 플라즈마에 표면을 노출하는 것에 의해 처리될 수 있다.

[0185] 유기 반도체 제제를 기판 상에 증착하기에 앞서, 증착 단계를 촉진하기 위해 제제는 하나 이상의 추가적인 용매들과 결합될 수 있다. 적합한 용매들은, 아니솔, 모르폴린, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 데칼린 및/또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 여기에 제한되지는 않는다.

[0186] 본 발명에 따라, 또한 유기 반도체 레이어 제제 내의 고형분 함량의 레벨이 OFET들과 같은 전자 디바이스들에 대한 개선된 이동도 값들을 얻음에 있어서의 하나의 요인임이 추가로 발견되었다.

[0187] 제제의 고형분 함량은 바람직하게는 0.1 내지 10중량%이고, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%이다.

[0188] 적합한 전통적인 증착 방법들은, 스핀 코팅, 나이프-코팅, 롤-투-롤 웹-코팅 및 딥 코팅뿐만 아니라, 잉크-젯 프린팅, 스크린 프린팅, 및 오프셋 리소그래피와 같은 인쇄 공정들도 포함하지만, 여기에 제한되지는 않는다. 일 바람직한 실시예에서, 결과적인 제제는 인쇄 가능한 제제이고, 더욱 더 바람직하게는, 잉크 젯으로 인쇄 가능한 제제이다.

[0189] 일단 기판의 표면 상으로 제제가 증착되면, 용매는 유기 반도체 레이어를 형성하기 위해 제거될 수 있다. 여하한 적합한 방법이 용매를 제거하기 위해 사용될 수 있다. 예컨대, 용매는 기화 또는 건조에 의해 제거될 수 있다. 전형적으로, 적어도 용매의 약 80퍼센트가 반도체 레이어를 형성하기 위해 제거된다. 예컨대, 용매의 적어도 약 85 중량 퍼센트, 적어도 약 90 중량 퍼센트, 적어도 약 92 중량 퍼센트, 적어도 약 95 중량 퍼센트, 적어도 약 97 중량 퍼센트, 적어도 약 98 중량 퍼센트, 적어도 약 99 중량 퍼센트 또는 적어도 약 99.5 중량 퍼센트가 제거된다.

[0190] 용매는 종종 여하한 적합한 온도에서 기화될 수 있다. 몇몇의 방법들에서, 용매 혼합물은 주위 온도(ambient temperature)에서 기화된다. 다른 방법들에서, 용매는 주위 온도보다 더 높거나 더 낮은 온도에서 기화된다. 예컨대, 기판을 지지하는 가압판(platen)은 주위 온도보다 더 높거나 더 낮은 온도로 가열 또는 냉각될 수 있다. 또 다른 바람직한 방법들에서, 몇몇의 또는 대부분의 용매는 주위 온도에서 기화될 수 있고, 여하한 남아있는 용매는 주위 온도보다 더 높은 온도에서 기화될 수 있다. 용매가 주위 온도보다 더 높은 온도에서 기화하는 방법들에서, 기화는 질소 대기와 같은, 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있다.

[0191] 대안적으로, 용매는 진공의 사용과 같은 것을 통해 감소된 압력의 적용(즉, 대기압보다 더 낮은 압력에서)에 의해 제거될 수 있다. 감소된 압력의 적용 동안, 용매는 전술한 것과 같은 여하한 적합한 온도에서 제거될 수 있다.

[0192] 용매의 제거의 속도(rate)는 결과적인 반도체 레이어에 영향을 미칠 수 있다. 예컨대, 제거 공정이 너무 빠르면, 결정화 동안 반도체 문자들의 불량한 적층(packing)이 발생할 수 있다. 반도체 분자들의 불량한 적층은 반도체 레이어의 전기적인 성능에 해로울 수 있다. 용매는 (즉, 시간 제약 없이) 통제되지 않은 방식(uncontrolled fashion)으로 스스로 전체적으로 기화하거나 기화의 속도를 제어하기 위해 조건들이 제어될 수 있다. 불량한 적층을 최소화하기 위해, 증착된 레이어를 커버함으로써 기화 속도를 낮추어 용매를 기화시킬 수 있다. 이러한 조건들은 상대적으로 높은 결정화도(crystallinity)를 갖는 반도체 레이어로 이어질 수 있다.

[0193] 반도체 레이어를 형성하기 위한 소기의 양의 용매를 제거한 후, 반도체 레이어는 열에 대한 노출 또는 용매 증기에 의해, 즉, 열 어닐링(annealing) 또는 용매 어닐링에 의해, 강화될(anneal) 수 있다.

[0194] ***전자 디바이스***

[0195] 발명은 추가적으로 본 발명에 따른 유기 반도체 제제 전자 디바이스를 제공한다. 제제는, 예컨대, 반도체 레이

어 또는 막의 형태로 사용될 수 있다. 추가적으로, 발명은 바람직하게는 본 발명에 따른 유기 반도체 레이어를 포함하는 전자 디바이스를 제공한다.

[0196] 레이어 또는 막의 두께는 0.2 내지 20 마이크론 사이에 있을 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 10 마이크론 사이에, 0.2 내지 5 마이크론 사이에, 0.5 내지 2마이크론 사이에 있을 수 있다.

[0197] 전자 디바이스는, 제한 없이, 유기 전계 효과 트랜지스터들(Organic Field Effect Transistors; OFETS), 유기 발광 다이오드들(Organic Light Emitting Diodes; OLEDS), 광 검출기들, 유기 태양전지(Organic Photovoltaic; OPV) 셀들, 센서들, 레이저들, 메모리 소자들 및 논리 회로들을 포함할 수 있다.

[0198] 본 발명의 예시적인 전자 디바이스들은 전술된 유기 반도체 제제의 기판 상에의 용액 증착에 의해 가공될 수 있다.

[0199] ***용어 및 정의***

[0200] 본 명세서의 전반에서, 용어 "포함하다(comprise)" 및 "함유하다(contain)"는 포함(including)을 의미하지만 다른 구성요소들을 배제하는 것으로 제한되지 않는다.

[0201] 용어 "중합체(polymer)"는 동종 중합체(homopolymer) 및 공중합체(copolymer), 교대(alternating) 또는 블록 공중합체(block co-polymer)를 포함한다.

[0202] 여기에서 사용된 중합체 물질의 "분자량"(단량체 또는 거대 단량체(macromeric) 물질을 포함하는)은 특히 다르게 언급되거나, 다른 시험 조건이 나타나있지 않으면 수평균 분자량을 의미한다.

[0203] "중합체(polymer)"는 하나 이상의 단량체들, 거대 단량체들 및/또는 소중합체(oligomer)를 중합 및/또는 가교함으로써 형성되는 두개 이상의 반복 단위체들을 갖는 물질을 의미한다.

[0204] 여기에서 사용되는, 용어 "알킬"기는 지시된 바와 같은 탄소 원자 수를 갖는 직쇄형 또는 분지형의 포화 1가 탄화수소 라디칼이다. 제한되지 않은 예시로서, 적합한 알킬기들은 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, t-부틸, 이소-부틸 및 도데카닐을 포함한다.

[0205] 여기에서 사용되는, 용어 "알콕시"기는 메톡시, 에톡시, 2-메톡시에톡시, t-부톡시 등을 포함하며 이에 한정되지 않는다.

[0206] 여기에서 사용되는, 용어 "아미노"기는 디메틸아미노, 메틸아미노, 메틸페닐아미노, 페닐아미노 등을 포함하며 이에 한정되지 않는다.

[0207] 용어 "카빌"은, 임의의 비-탄소 원자들(-C≡C)이 아닌 다른 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하거나, 선택적으로 N, O, S, P, SI, Se, As, Te 또는 Ge(예컨대, 카르보닐 등)과 같은 적어도 하나의 비-탄소원자와 선택적으로 결합되는, 여하한 1가의 또는 다가의 유기 라디칼 모이어티(moiety)를 참조한다.

[0208] 상기 용어 "탄화수소(hydrocarbon)"기는 추가적으로 하나 이상의 H 원자들을 포함하고 하나 이상의 헤테로 원자들을 함유하는 카빌기를 나타낸다.

[0209] 카빌 또는 히드로카빌기는 선형, 분지형 및/또는 사이클릭일 수 있는 3 또는 그 이상의 탄소 원자들을 포함하고, 스피로(spiro) 및/또는 축합된 고리를 포함한다.

[0210] 바람직한 카빌 또는 히드로카빌기는, 각각이 선택적으로 치환되고 1 내지40, 바람직하게는 1 내지 18 탄소 원자들을 갖는, 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알킬카르보닐옥시, 알콕시카르보닐옥시, 또한 6 내지 40, 바람직하게는 6 내지 18 탄소 원자들을 갖는 선택적으로 치환된 아릴, 아릴 유도체 또는 아릴옥시, 또한 각각이 선택적으로 치환되고 7 내지 40, 더 바람직하게는 7 내지 25의 탄소 원자들을 갖는, 알킬아릴옥시, 아릴카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 아릴카르보닐옥시 및 아릴옥시카르보닐옥시를 포함한다.

[0211] 카빌 또는 히드로카빌기는 포화 또는 불포화 아사이클릭기 또는 포화 또는 불포화 사이클릭기일 수 있다. 불포화 아사이클릭 또는 사이클릭기들은 바람직하게는, 특히 알케닐 또는 알키닐기들이다(특히 에티닐).

[0212] 본 발명의 폴리아센들에 있어서, R^1-R^{14} 등을 위한 상기 C_1- C_{40} 카빌 또는 히드로카빌기 상의 선택적인 치환기들은 바람직하게는: 시릴, 술포, 술포닐, 포르밀, 아미노, 이미노, 니트릴로, 메르캅토, 시아노, 니트로, 할로, C_{1-4} 알킬, C_{6-12} 아릴, C_{1-4} 알콕시, 히드록시 및/또는 이들의 모든 화학적으로 가능한 조합으로부터 선택된다. 이

러한 선택적인 치환기들 중에 더 바람직한 것은 시릴 및 C_{6-12} 아릴이고, 가장 바람직한 것은 시릴이다.

[0213] "치환된 알킬기"는 그에 관한 하나 이상의 치환기들을 갖는 알킬기를 참조하고, 상기 하나 이상의 치환기 각각은 탄소 및 수소 외의 하나 이상의 원자들(예컨대, F와 같은 할로겐)을 단독으로 또는 탄소(예컨대, 시아노기) 및/또는 수소 원자들(예컨대, 히드록시기 또는 카르복실산기)와의 조합으로 포함하는 1가 모이어티를 포함한다.

[0214] "알케닐기"는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 탄화수소인 알켄의 라디칼인, 1가기를 참조한다. 알케닐은 선형, 분지형, 사이클릭 또는 이들의 조합일 수 있고 전형적으로 2 내지 30 탄소 원자들을 함유한다. 몇몇의 실시예들에서, 알케닐은 2 내지 20, 2 내지 14, 2 내지 10, 4 내지 10, 4 내지 8, 2 내지 8, 2 내지 6 또는 2 내지 4의 탄소 원자들을 포함한다. 예시적인 알케닐 기들은 에테닐, 프로페닐 및 부테닐을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0215] "치환된 알케닐기"는 (i) 하나 이상의 C-C 이중 결합과 (ii) 하나 이상의 그에 관한 치환기들을 갖는 알케닐기를 참조하고, 상기 하나 이상의 치환기들의 각각은 탄소 및 수소 이외의 하나 이상의 원자들(예컨대, F와 같은 할로겐)을 단독으로 또는 탄소(예컨대, 시아노기) 및/또는 수소 원자들(예컨대, 히드록시기 또는 카르복실산기)와의 조합으로 함유하는 1가 모이어티를 포함한다.

[0216] "알키닐기"는 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 탄화수소인 알킨의 라디칼인, 1가기를 참조한다. 알키닐은 선형, 분지형, 사이클릭 또는 이들의 조합일 수 있고 전형적으로 2 내지 30 탄소 원자들을 함유한다. 몇몇의 실시예들에서, 알키닐은 2 내지 20, 2 내지 14, 2 내지 10, 4 내지 10, 4 내지 8, 2 내지 8, 2 내지 6 또는 2 내지 4의 탄소 원자들을 포함한다. 예시적인 알키닐 기들은 에티닐, 프로피닐 및 부티닐을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0217] "치환된 알키닐기"는 (i) 하나 이상의 C-C 삼중 결합과 (ii) 하나 이상의 그에 관한 치환기들을 갖는 알키닐기를 참조하고, 상기 하나 이상의 치환기들의 각각은 탄소 및 수소 이외의 하나 이상의 원자(예컨대, F와 같은 할로겐)를 단독으로 또는 탄소(예컨대, 시아노기) 및/또는 수소 원자(예컨대, 히드록시기 또는 카르복실산기 또는 시릴기)와의 조합으로 함유하는 1가 모이어티를 포함한다.

[0218] "사이클로알킬기"는 고리 구조 내에 3개 이상의 탄소 원자들로 구성된 고리 구조의 라디칼인 1가기를 참조한다(즉, 오직 고리 구조 내의 탄소 원자들 및 고리 구조 내의 탄소 원자들 중 하나가 라디칼임).

[0219] "치환된 사이클로알킬기"는 하나 이상의 그에 관한 치환기들을 갖는 사이클로알킬기를 참조하고, 상기 하나 이상의 치환기들의 각각은 하나 이상의 원자들을 함유하는 1가 모이어티를 포함한다(예컨대, F와 같은 할로겐, 알킬기, 시아노기, 히드록시기 또는 카르복실산기).

[0220] "사이클로알킬알킬렌기"는 고리 구조 내에 3개 이상의 원자들로 구성된 고리 구조인 1가기를 참조하고(즉, 고리 내에는 탄소 원자들만), 상기 고리 구조는 아사이클릭알킬기(전형적으로, 1 내지 3 탄소 원자들, 더 전형적으로 1 탄소 원자)에 부착되고, 아사이클릭알킬기의 탄소 원자들 중 하나는 라디칼이다. "치환된 사이클로알킬알킬렌기"는 하나 이상의 그에 관한 치환기를 갖는 사이클로알킬알킬렌기를 참조하고, 상기 하나 이상의 치환기들의 각각은 하나 이상의 원자들을 함유하는 1가 모이어티를 포함한다(예컨대, F와 같은 할로겐, 알킬기, 시아노기, 히드록시기 또는 카르복실산기).

[0221] "아릴기"는 방향족 카르보사이클릭 고리 화합물의 라디칼인 1가기를 참조한다. 아릴은 하나의 방향족 고리를 가지거나 방향족 고리와 연결되거나 축합된 5 탄소 고리 구조들 까지를 포함할 수 있다. 다른 고리 구조들은 방향족, 비방향족 또는 이들의 조합일 수 있다. 바람직한 아릴기의 예시들은, 페닐, 2-톨릴, 3-톨릴, 4-톨릴, 비페닐, 4-페녹시페닐, 4-플루오로페닐, 3-카르보메톡시페닐, 4-카르보메톡시페닐, 터페닐, 안트릴, 나프틸, 아세나프틸, 안트라퀴노닐, 펜안트릴, 안트라세닐, 피레닐, 페릴레닐 및 플루오레닐을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0222] "치환된 아릴기"는 고리 구조 상에 하나 이상의 치환기들을 갖는 아릴기를 참조하고, 상기 하나 이상의 치환기들의 각각은 하나 이상의 원자들을 포함하는 1가 모이어티를 포함한다(예컨대, F와 같은 할로겐, 알킬기, 시아노기, 히드록시기 또는 카르복실산기).

[0223] "아릴알킬렌기"는 고리 구조 내에 6 내지 10 탄소 원자들로 구성된 방향족 고리 구조인 1가기를 참조하고(즉, 고리 구조 내에는 탄소 원자들만), 방향족 고리 구조는 하나 이상의 탄소 원자들(전형적으로 1 내지 3 탄소 원자들, 더 전형적으로1 탄소 원자)을 갖는 아사이클릭 알킬기에 부착되고 아사이클릭 알킬기의 탄소들 중 하나는 라디칼이다.

[0224] "치환된 아릴알킬렌기"는 하나 이상의 치환기들을 갖는 아릴알킬렌기를 참조하고, 상기 하나 이상의 치환기들의 각각은 하나 이상의 원자들(예컨대, F와 같은 할로겐, 알킬기, 시아노기, 히드록시기 또는 카르복실산기)을 함유하는 1가 모이어티를 포함한다.

[0225] "아세틸기"는 화학식 $-C(O)CH_3$을 갖는 1가의 라디칼을 참조한다.

[0226] "헤테로사이클릭 고리"는 고리 구조 내에 O, N, S 및 Se 중 적어도 하나를 포함하는 포화, 부분적으로 포화된 또는 불포화 고리 구조를 참조한다.

[0227] 치환된 헤테로사이클릭 고리"는 고리 구조의 하나 이상의 멤버(member)들에 결합된 하나 이상의 치환기들을 갖는 헤테로사클릭 고리를 참조하고, 상기 하나 이상의 치환기들의 각각은 하나 이상의 원자들(예컨대, F와 같은 할로겐, 알킬기, 시아노기, 히드록시기 또는 카르복실산기)을 함유하는 1가 모이어티를 포함한다.

[0228] "카르보사이클릭 고리" 고리 구조 내에 탄소만을 포함하는 포화, 부분적으로 포화된 또는 불포화 고리 구조를 참조한다.

[0229] "치환된 카르보사이클릭 고리"는 고리 구조의 하나 이상의 멤버들(member)에 결합된 하나 이상의 치환기들을 갖는 카르보사이클릭 고리를 참조하고, 상기 하나 이상의 치환기들의 각각은 하나 이상의 원자들(예컨대, F와 같은 할로겐, 알킬기, 시아노기, 히드록시기 또는 카르복실산기)을 함유하는 1가 모이어티를 포함한다.

[0230] "에테르기"는 $-R_a-O-R_b$ 라디칼을 참조하고, R_a은 분지형 또는 비분지형 알킬렌, 아릴렌, 알킬아릴렌 또는 아릴알킬렌 탄화수소이고, R_b은 분지형 또는 비분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬 탄화수소이다.

[0231] "치환된 에테르기"는 하나 이상의 치환기들을 갖는 에테르기를 참조하고, 상기 하나 이상의 치환기들의 각각은 탄소 및 수소 이외의 하나 이상의 원자들(예컨대, F와 같은 할로겐)을 단독으로 또는 탄소(예컨대, 시아노기) 및/또는 수소 원자들(예컨대, 히드록시기 또는 카르복실산기)과의 조합으로 함유하는 1가 모이어티를 포함한다.

[0232] 다르게 정의되지 않았다면, "치환기" 또는 "선택적인 치환기"는 바람직하게는 할로(I, Br, CI, F), CN, NO_2, NH_2, -COOH 및 OH를 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0233] 저분자 유기 반도체는 이산 단량체(discrete monomeric), 비-중합체 화합물 결정질 유기 반도체를 의미한다.

[0234] 다르게 언급되지 않았다면, 고체의 퍼센테이지는 중량 퍼센트이고, 액체의 비율 퍼센트(예컨대, 용매 혼합물 내에서)는 부피 퍼센트이다.

[0235] 표면 장력의 값은 컴퓨터 제어된 고니오미터(예컨대, 데이터피직스 인스트루먼츠 게엠베헤(Dataphysics Instruments GmbH)의 OCA-15)를 사용하여 수적 기법(pendant drop technique)에 의해 측정된다. OSC 제제(알려진 밀도의)의 방울은 공기 중에서 바늘에 매달리고(suspended from) 결과적인 낙하 프로파일로부터 소프트웨어는 F.K 한센 등, 콜로이드 및 인터페이스 과학 저널, 141, (1991), 1-9 페이지(F.K. Hansen et al., Journal of Colloid and Interface Science, 141, (1991), pp1-9)에서 설명된 영-라플라스 방정식(Young-Laplace equation)을 사용하여 표면 장력을 계산한다. 표면 장력은 혼화되지 않는 액체(알려진 밀도 및 표면 장력의 과불화 알칸과 같은) 내의 OSC 제제의 수적의 추가적인 계면 장력 측정을 통해서 그리고 D.K 오웬즈 등, 응용 폴리머 과학 저널, 13, (1969), 1741-1747페이지(D.K. Owens et al., Journal of Applied Polymer Science, 13, (1969), pp1741-1747)에서 설명된 오웬즈-벤트(Owens-Wendt)의 방법에 따라 두 성분들을 추론함으로써 극성 및 비극성의 성분들로 분해된다.

[0236] 제제 내의 OSC 화합물들의 총 농도는 바람직하게는 0.1 내지 10중량%이고, 더 바람직하게는 0.5 내지 5중량%이고 더욱 더 바람직하게는 0.5 내지 3.0중량% 이다.

[0237] OTFT를 마련하는 공정에서, OSC 레이어는 기판 상에 증착되고, 존재할 수 있는 여하한 휘발성 첨가제들과 함께 용매들의 제거가 뒤따른다. OSC 레이어는 바람직하게는 여기에서 설명되고 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진자들에게 알려진 코팅 기법들에 의해 다용매 제제로부터 증착된다.

[0238] 기판은 예컨대, 유리, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 또는 폴리이미드와 같은, 유기 전자 디바이스들의 마련을 위해 적합한 여하한 기판일 수 있다.

[0239] 바텀 게이트 OTFT들을 마련함에 있어서, 다용매 용제로 코팅되는 표면은 게이트 절연 물질 또는 유기 게이트 절연체(Organic Gate Insulator; OGI)일 것이다. OGI는 마이크로켐 사(Microchem Corp.)에 의해 공급되는 SU8과

같은 교차 결합 가능한 물질 또는 여기에서 및 특허 WO2010/136385에서 설명되는 것들과 같은 UV 경화 가능 OGI 일 수 있다.

[0240] 용매 및 여하한 휘발성 첨가제들의 제거는 바람직하게는, 예컨대, 적층된 레이어를, 바람직하게는 60 내지 150°C의, 고온 및/또는 감소된 압력에 노출함으로써, 기화에 의해 달성된다.

[0241] OSC 레이어의 두께는 바람직하게는 10nm 내지 5 마이크론이고, 더 바람직하게는 50nm 내지 2 마이크론이고, 더욱 더 바람직하게는 50nm 내지 800nm이다.

[0242] 제제의 고형분 함량은 일반적으로 하기와 같이 표현된다:

[0243] 고형분 함량(%) = $\frac{a+b}{a+b+c+d} x100$ - 수학식 1

[0244] a=다결정질 저분자 OSC의 질량, b=반도체 바인더의 질량, c=방향족 탄화수소 용매 1의 질량, d=추가적인 용매 2의 질량.

[0245] 3 성분 용매 제제에 대해, 고형분 함량은 하기와 같이 표현될 것이다:

[0246] 고형분 함량(%) = $\frac{a+b}{a+b+c+d+e} x100$ - 수학식 2

[0247] a=다결정질 저분자 OSC의 질량, b=반도체 바인더의 질량, c=방향족 탄화수소 용매 1의 질량, d=추가적인 용매 2의 질량 및 e-추가적인 용매 3의 질량.

[0248] 적합한 전통적인 증착 방법들은, 스핀 코팅, 나이프-코팅, 롤-투-롤 웹-코팅 및 딥 코팅뿐만 아니라, 잉크-젯 프린팅, 스프레이 젯 프린팅, 스크린 프린팅 및 오프셋 리소그래피와 같은 인쇄 공정들도 포함하지만, 여기에 제한되지는 않는다. 일 바람직한 실시예에서, 결과적인 제제는 인쇄 가능한 제제이고, 더욱 더 바람직하게는, 잉크 젯으로 인쇄 가능한 제제이다.

[0249] 본 발명에 따른 유기 반도체 레이어는 W가 20000 마이크론 이하이고 L이 50 마이크론 이하인 치수의 트랜지스터에서 적어도 2.0 $cm^2V^{-1}s^{-1}$의, 바람직하게는 2 내지 5.0 $cm^2V^{-1}s^{-1}$의, 더 바람직하게는 4 내지 10.0 $cm^2V^{-1}s^{-1}$의 전하 이동도 값을 바람직하게는 갖는다. 반도체 레이어의 전하 이동도 값은, *J. Appl. Phys.*, **1994**, 75권, 7954 페이지 및 WO 2005/055248에 개시된, 바람직하게는 WO 2005/055248에서 설명된 것들에 의해 개시된 기법들과 같은, 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 알려진 여하한 표준 방법을 사용하여 측정될 수 있다.

[0250] ***OTFT 가공 방법***

[0251] 기판(또는 유리 또는 PEN과 같은 중합체 기판)은 섀도우 마스크를 통한 열 기화의 공정에 의해 또는 포토리소그래피(Cr 또는 Ti의 접착층이 Au의 증착 전에 기판 상에 증착됨)에 의해 Au 소스 드레인 전극들로 패턴화된다. Au 전극들은 O_2 플라즈마 클리닝 공정을 사용하여 선택적으로 세척된다. 다용매 유기 반도체 제제의 용액은 그 다음으로 스핀 코팅에 의해 도포된다(샘플은 용액에 잠기고 기판은 그 다음으로 500rpm으로 5초 동안, 그 다음에는 1500rpm으로 1분 동안 회전된다). 코팅된 기판은 그 다음으로 핫 스테이지(hot stage) 상에서 공기 중에서 건조된다. 유전 물질, 예컨대, 과불화용매(FC-43™) 내에서 용해되는 3 중량% 테플론-AF 1600(Teflon-AF 1600™)(시그마-알드리치 캣# 469610(Sigma-Aldrich cat # 469610)이 스핀 코팅에 의해 그 다음으로 기판에 적용되었다(잠겨진(flooded) 샘플은 그 다음으로 500rpm으로 5초 동안, 그 다음에는 1500rpm으로 30초 동안 회전됨). 기판은 그 다음으로 핫 스테이지 상에서 공기 중에서 건조되었다(100 ° C 에서 1분 동안). 게이트 전극(Au)은 그 다음으로 섀도우 마스크를 통한 기화에 의해 채널 영역 위에서 정의 된다.

[0252] 제제에 대한 OTFT의 이동도는 키슬리(Keithley) SCS 4200 반도체 애널라이저에 접속된 반자동(semi-auto) 프로브 스테이션 상에 둠으로써 특징지어진다. 소스 드레인 전압은 -2V에서 설정되고 게이트 전압은 +20V 내지 -40V로 스캔된다. 드레인 전류가 측정되고 이동도는 트랜스컨덕턴스(transconductance)로부터 계산된다.

[0253] 선형 영역에서, $|V_G| > |V_{DS}|$ 일 때, 소스-드레인 전류는 V_G와 함께 선형적으로 변한다. 따라서, 전계 효과 이동

도(μ)는 수학식 3에 의해 주어진 것처럼 V_G에 대한 I_{DS}의 그라디언트(S)로부터 계산될 수 있다(C_i는 단위 면적당 커패시턴스, W는 채널 폭, L은 채널 길이임):

$$S = \frac{\mu W C_i V_{DS}}{L}$$

[0254] 수학식 3

[0255] 포화 영역에서, 이동도는 V_G에 대한 $I_{DS}^{1/2}$-의 기울기(slope)를 알아내고 이동도에 대해 풀어냄으로써 결정된다(수학식 4).

$$I_{DS} \approx \frac{W C_i \mu (V_{GS} - V_T)^2}{2L}$$

[0256] 수학식 4

[0257] 발명은, 설명을 위한 것으로서 발명의 범위를 제안하도록 의도된 것이 아닌, 하기의 예시들을 참조하여 더 자세하게 설명될 것이다.

[0258] 본 발명에 따른 폴리아센 화합물들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자의 보통의 일반적인 지식 내의 여하한 알려진 방법에 의해 합성될 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, US 2003/0116755 A, US 3,557,233, US 6,690,029, WO 2007/078993, WO 2008/128618 및 *오가닉 레터스(Organic Letters)*, **2004**, 6권, 10번, 1609-1612 페이지에서 설명된 방법들이 본 발명의 폴리아센 화합물들의 합성을 위해 적용될 수 있다.

[0259] **본 발명의 예시들**

[0260] 본 발명의 하기의 예시들은 단지 예시적인 것이며 발명의 범위를 제안하는 것으로서 보여지지 않아야 한다.

[0261] *예시 1*

[0262] 80 테트랄린: 20 헵탄(부피) 내에 2.1중량 퍼센트의 총 고형물 부하로 1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스(트리에틸시릴에티닐)펜타센: 4-메톡시 폴리트리아릴아민 바인더의 50:50혼합물을 포함하는 제제가 탑 게이트, 바텀 콘택트 OTFT 어레이를 마련하기 위해 사용되었다.

[0263] ***제제 및 OTFT의 마련***

[0264] 4-메톡시-PTAA 동종 중합체는 PCT/GB2012/051213에서 설명된 방법에 따라 합성되었다. 결과적인 4-메톡시 폴리트리아릴아민 중합체는 ~ 1315 달톤의 Mn 및 ~5의 N_{av}를 갖는다.

[0265] 예시 1의 다용매 제제는 4-메톡시 폴리트리아릴아민 바인더(50mg) 및 1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스(트리에틸시릴에티닐)펜타센(50mg), (50:50의 중량비) 를 2.1%의 총 고형물 부하로 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌(테트랄린, 4ml) 및 n-헵탄(1.0ml) 내에 완전히 용해시킴으로써 마련되었다. 제제는 Au 소스/드레인 전극들(이소프로필 알코올 내의 펜타플루오로벤젠티올의 10mM 용액으로 처리된 50nm 두께의 Au)로 패턴화된 PEN 상에 스핀 코팅되었다(500rpm으로 5초 동안, 그 다음으로 2000rpm으로 20초 동안). 결과적인 OSC 레이어는 60초 동안 100°C에서 가열되었고 그 뒤에 냉각되었다. 플루오로폴리머 유전체 Cytop™ (아사히 케미칼 사(Asahi Chemical Co.))는 OSC 레이어의 상단에 스핀 코팅되었다(500rpm으로 5초 동안, 그 다음으로 1500rpm으로 20초 동안). 최종적으로, 50nm 두께의 Al 게이트 전극이 새도우 마스크를 통해 열 기화되었고 결과적인 OTFT 레이어가 특징지어졌으며 획득된 결과는 표 1에서 요약된다.

[0266] **OTFT 결과: 예시 1**

[0267] **표 1**

[0268]

디바이스 번호	채널 폭(마이크론, μm)	채널 길이(마이크론, μm)	이동도 ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)	문턱 전압, Vth (V)
1	500	10	5.7	6.8
2	1000	15	5.4	7.4
3	1500	30	5.3	7.2

[0269] ***비교 예시 A***

[0270] 100% 테트랄린 내에 2 중량 퍼센트의 고형물 부하로 1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스(트리에틸시릴에티닐)펜타센: 4-메톡시 폴리트리아릴아민 바인더의 50:50혼합물을 포함하는 제제가 탑 게이트, 바텀 콘택트 OTFT 어레이를 가공하기 위해 사용되었다.

[0271] 4-메톡시-PTAA 동종 중합체는 PCT/GB2012/051213에서 설명된 방법에 따라 합성되었다. 결과적인 4-메톡시 폴리트리아릴아민 중합체는 ~ 2400 달톤의 Mn 및 ~9의 N_{av}를 갖는다.

[0272] *제제 A*

[0273] 단일 용매 OSC제제는 4-메톡시폴리트리아릴아민 및 1,4,8,11-테트라메틸-6,13-비스(트리에틸시릴에티닐)펜타센(50:50의 중량비)를 2% 총 고형물로 테트랄린 내에 용해시킴으로써 마련되었다. 결과적인 제제는 패턴화된 Au 소스/드레인 전극들(이소프로필 알코올 내의 펜타플루오로벤젠티올의 10mM 용액으로 처리된 50nm 두께의 Au) 상에 스핀 코팅되었다(500rpm으로 5초 동안, 그 다음으로 1500rpm으로 60초 동안). 플루오로폴리머 유전체 Cytop™ (아사히 케미칼 사(Asahi Chemical Co.))는 OSC 레이어의 상단에 스핀 코팅되었다(500rpm으로 5초 동안, 그 다음으로 1500rpm으로 20초 동안). 최종적으로, Au 게이트 전극이 새도우 마스크 기화에 의해 증착되었고 표 A에서 설명된 것과 같이 TFT 레이어가 특징지어졌다.

[0274] **OTFT 결과: 표 A**

디바이스 번호	채널 폭(마이크론, μm)	채널 길이(마이크론, μm)	이동도 ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)
1	15000	10	2.3
2	15000	30	3.0
3	15000	100	2.2

[0275]

[0276] *예시 2*

[0277] 80:20 테트랄린:헵탄(부피) 내에 1.7 중량 퍼센트 고형물로 PAHC 랜덤 공중합체, TIPS 펜타센: 9,9-디옥틸플루오렌 공중합체 : 1,4,8,11-테트라메틸-6,13-비스(트리에틸시릴에티닐)펜타센의 70:30 혼합물을 포함하는 제제가 탑 게이트, 코르비노(Corbino) OTFT 어레이를 마련하기 위해 사용되었다.

[0278] ***제제 및 OTFT의 마련***

[0279] TIPS 펜타센: 9,9-디옥틸플루오렌 공중합체 바인더는 PCT/GB2013/050458에서 설명된 방법에 따라 합성되었다. 결과적인 TIPS 펜타센: 9,9-디옥틸플루오렌 공중합체(75% 디옥틸플루오렌:25% TIPS 펜타센)는 ~ 8190 달톤의 Mn 및 ~18의 N_{av}를 갖는다.

[0280] 다용매 제제는 TIPS 펜타센: 9,9-디옥틸플루오렌 바인더(60.0mg) 및 1,4,8,11-테트라메틸-6,13-비스(트리에틸시릴에티닐)펜타센(25mg), (50:50의 중량비)를 포함하고, 공중합체 및 다결정질 저분자를 1.7% 총 고형물로 테트랄린(4ml) 및 n-헵탄(1.0ml) 내에 완전히 용해시킴으로써 마련되었다.

[0281] 코르비노 디바이스들은 CPI 인쇄 전자공학 센터(영국)(CPI Printable Electronics Centre (UK))에서 가공되었다. 결과적인 OTFT들은 그 다음으로 특징지어지고 제공되며 결과는 표 2에 요약된다.

[0282] 표 2

디바이스 번호	채널 폭(마이크론, μm)	채널 길이(마이크론, μm)	이동도 ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)	이동도의 표준 편차(%)	테스트된 디바이스의 수	문턱 전압, Vth (V)
1	1115	5	2.3	15	20	1.0
2	1100	10	2.8	11	20	1.2
3	1068	20	3.1	20	16	1.4
9	1005	40	4.0	16	20	2.0

[0283]

[0284] *예시 3*

[0285] 80:20 브로모벤젠: 헵탄(부피) 내에 1.05중량 퍼센트 고형물로 1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스(트리에틸시릴에티닐)펜타센: 4-메톡시 폴리트리아릴아민 바인더의 2:1혼합물을 포함하는 제제가 바텀 게이트, 바텀 콘택트 OTFT 내에서 사용되었다.

[0286] ***제제 및 OTFT의 마련***

[0287] 4-메톡시-PTAA 동종 중합체는 PCT/GB2012/051213에서 설명된 방법에 따라 합성되었다. 결과적인 4-메톡시 폴리트리아릴아민 중합체는 ~ 1315 달톤의 Mn 및 ~5의 N_{av}를 갖는다.

[0288] 다용매 제제는 4-메톡시 폴리트리아릴아민 바인더(17.5mg) 및 1,4,8,11-테트라메틸, 6,13-비스(트리에틸시릴에티닐)펜타센(35mg), (1:2의 중량비) 를 포함하고, 1.05% 총 고형물로 브로모벤젠(4ml) 및 n-헵탄(1.0ml)을 완전히 용해시킴으로써 마련되었다. 제제는 15mm 정사각형 패턴화된 실리콘 웨이퍼 기판들(프라운호퍼 IPMS(Fraunhofer IPMS)로부터 획득됨) 상에 스핀 코팅되었고(2000rpm으로 60초 동안); 게이트 전극은 게이트 절연체로서 230nm 두께의 산화물을 갖는 N-도핑된 실리콘이다. 포토레지스트의 보호 레이어는 아세톤 내에서의 침지 및 수세(rinsing)에 의해 제거되었다. 기판은 산소 플라즈마(250W) 내에 5분 동안 놓여졌다. 기판은 그 다음으로 톨루엔 내의 페네틸트리클로로실란의 25mM 용액으로 처리되고 10mM 펜타플루오로벤젠티올의 용액으로 처리되었다. 다용매 용제를 스핀 코팅한 후, 기판은 100°C에서 1분 동안 핫플레이트 상에서 건조되었다. 디바이스들은 그 다음으로 스핀 코팅(1500rpm으로 20초 동안) 및 100°C로 설정된 핫플레이트 상에서 60초 동안 베이킹(baking)함으로써 플루오로폴리머 Cytop™ (아사히 케미칼 사)로 캡슐화되었다(encapsulated). 결과적인 OTFT 레이어는 그 다음으로 특징지어져 제공되며 결과는 표 3에서 요약된다.

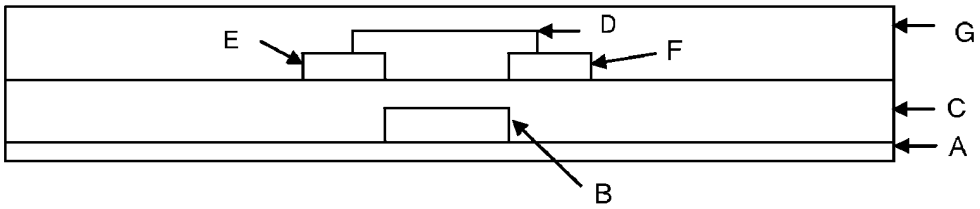
[0289] 표 3

[0290]

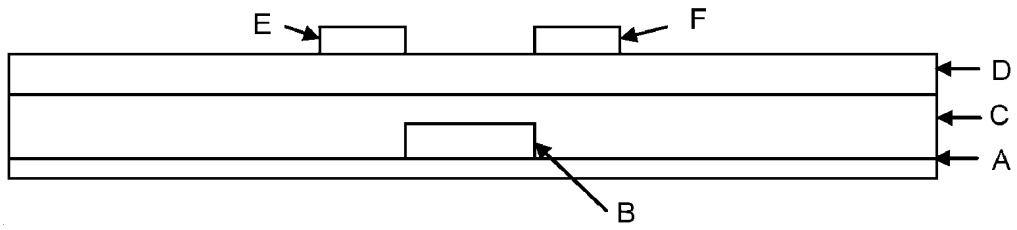
디바이스 번호	채널 폭(마이크론, μm)	채널 길이(마이크론, μm)	이동도 ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)
2	2000	5	2.0
3	2000	10	1.9

도면

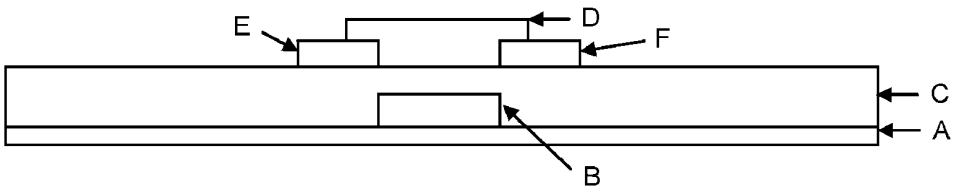
도면1



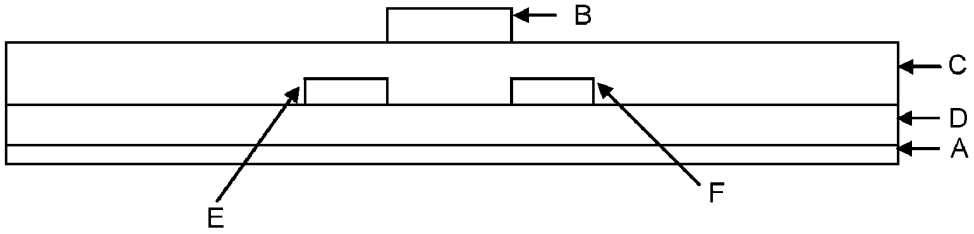
도면2



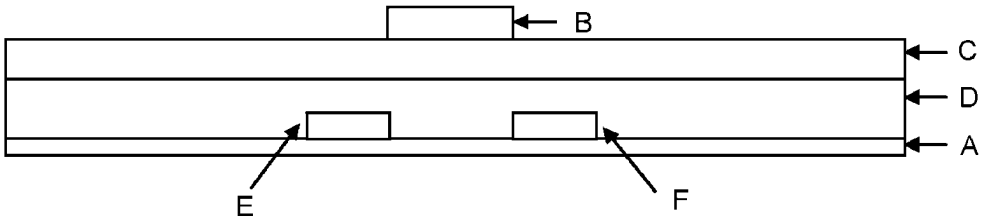
도면3



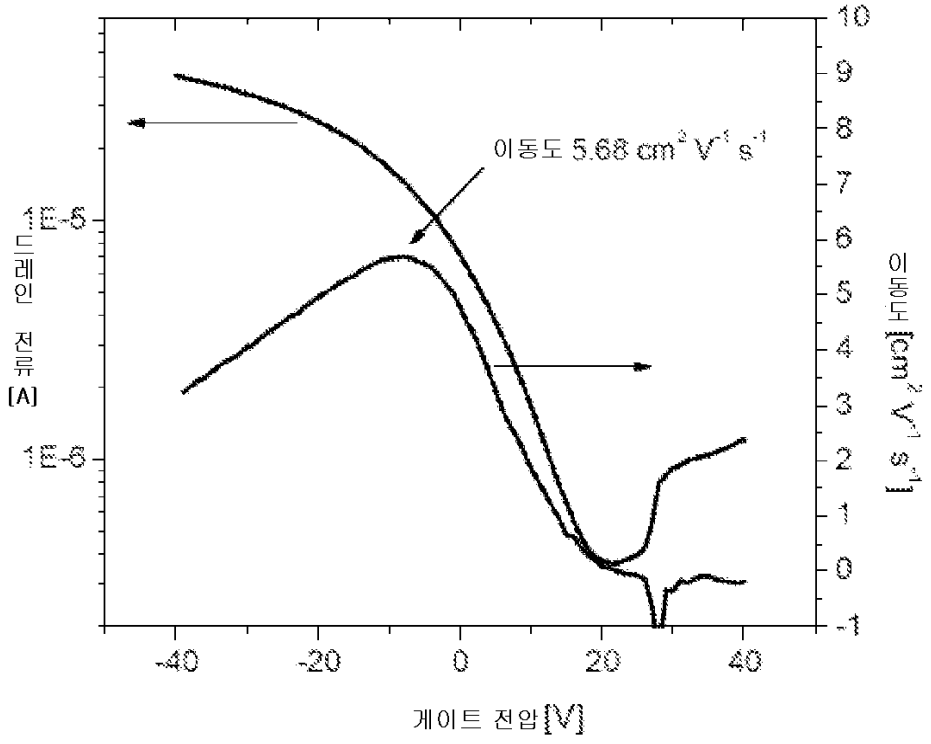
도면4



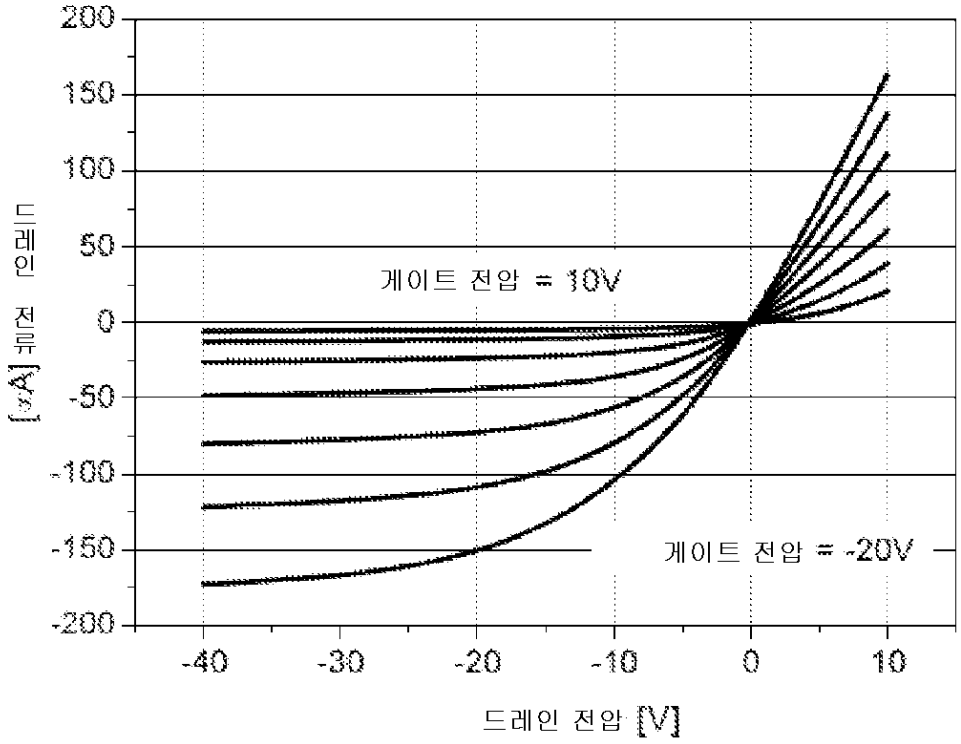
도면5



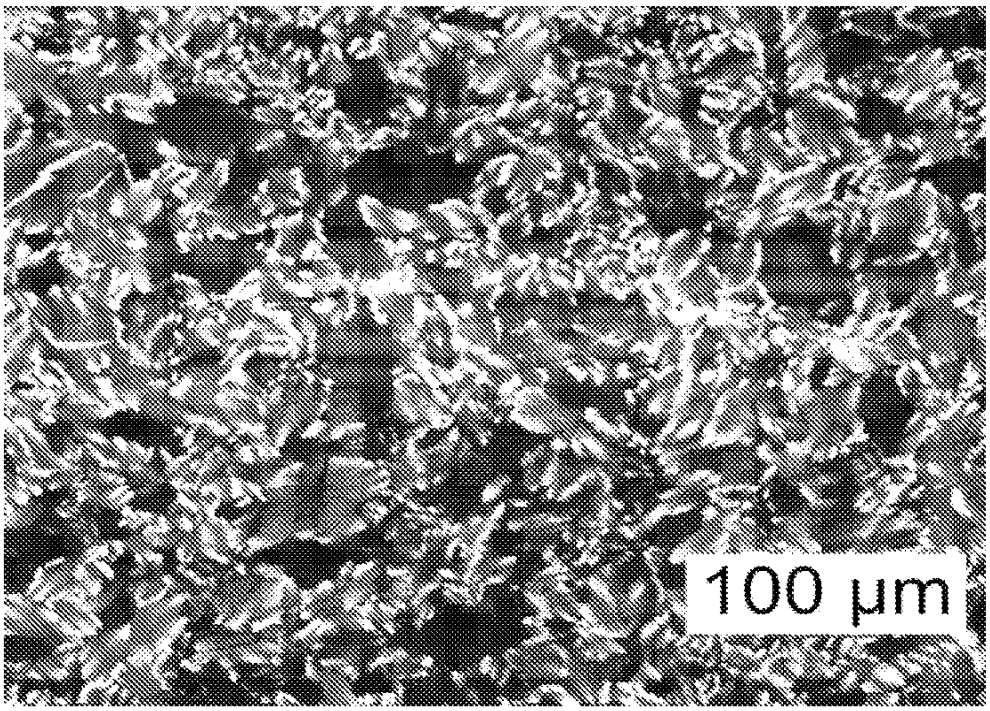
도면6



도면7

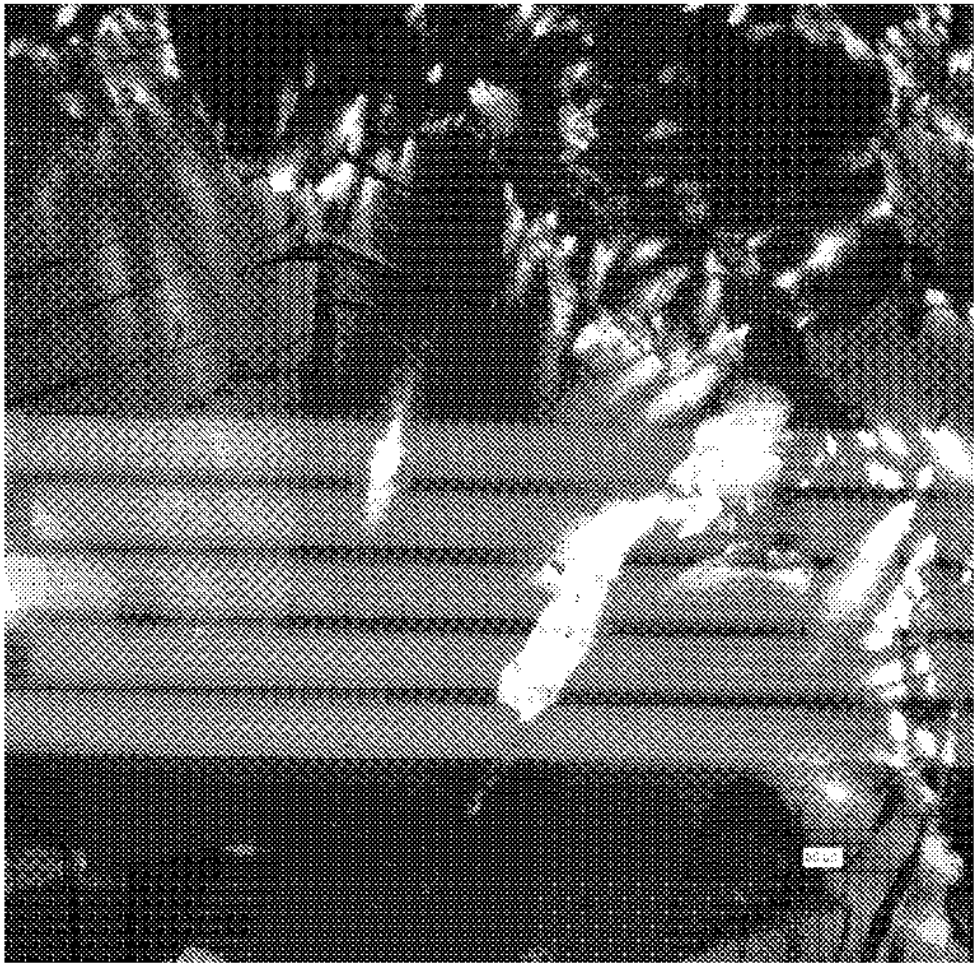


도면8



도 8: 1.05% 중량 고형분: 브로모벤젠-헵탄(80:20)

도면9



도 9: 1.05% 중량 고형물: 100% 브로모벤젠