



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0031364
(43) 공개일자 2011년03월25일

(51) Int. Cl.
C07D 495/22 (2006.01) C07D 495/12 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7002722
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년06월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년02월01일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/057985
(87) 국제공개번호 WO 2010/000670
국제공개일자 2010년01월07일
(30) 우선권주장
08159525.8 2008년07월02일
유럽특허청(EPO)(EP)

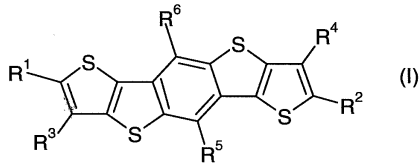
(71) 출원인
바스프 에스이
독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)
막스-플랑크-게젤샤프트 추어 피르더룽 데어 비쎈
샤프텐 에.파우.
독일 뮌헨 테-80539 호프가르텐슈트라쎄 8
(72) 발명자
카스틀러 마르셀
스위스 체하-4056 바젤 세인트 요한스-포르슈타트
78
피흘러 질케 안니카
스위스 체하-4056 바젤 메처슈트라쎄 13
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) [2,3-D:2',3'-D']벤조[1,2-B:4,5-B']디티오펜을 베이스로 하는 고성능 용액 가공성 반도체

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 디티오벤조디티오펜에 관한 것이다:



상기 식 중,

R¹ 내지 R⁶는 각각 독립적으로 a) H, b) 할로젠, c) -CN, d) -NO₂, e) -OH, f) C₁₋₂₀ 알킬기, g) C₂₋₂₀ 알케닐기, h) C₂₋₂₀ 알키닐기, i) C₁₋₂₀ 알콕시기, j) C₁₋₂₀ 알킬티오기, k) C₁₋₂₀ 할로알킬기, l) -Y-C₃₋₁₀ 시클로알킬기, m) -Y-C₆₋₁₄ 아릴기, n) -Y-3-12원 시클로헥테로알킬기 또는 o) -Y-5-14원 헥테로아릴기에서 선택되는데, 상기 C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₂₋₂₀ 알키닐기, C₃₋₁₀ 시클로알킬기, C₆₋₁₄ 아릴기, 3-12원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헥테로아릴기 각각은 임의로 1~4개의 R⁷기로 치환되고, R¹과 R³ 및 R²와 R⁴는 또한 함께 지방족 환식 부분을 형성할 수 있으며,

R⁷은 독립적으로 a) 할로젠, b) -CN, c) -NO₂, d) 옥소, e) -OH, f) -NH₂, g) -NH(C₁₋₂₀ 알킬), h) -N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, i) -N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, j) -N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, k) -S(O)_mH, l) -S(O)_m-C₁₋₂₀ 알킬, m) -S(O)₂OH, n) -S(O)_m-OC₁₋₂₀ 알킬, o) -S(O)_m-OC₆₋₁₄ 아릴, p) -CHO, q) -C(O)-C₁₋₂₀ 알킬, r) -C(O)-C₆₋₁₄ 아릴, s) -C(O)OH, t) -C(O)-OC₁₋₂₀ 알킬, u) -C(O)-OC₆₋₁₄ 아릴, v) -C(O)NH₂, w) -C(O)NH-C₁₋₂₀ 알킬, x) -C(O)N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, y) -C(O)NH-C₆₋₁₄ 아릴, z) -C(O)N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, aa) -C(O)N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, ab) -C(S)NH₂, ac) -C(S)NH-C₁₋₂₀ 알킬, ad) -C(S)N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ae) -C(S)N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, af) -C(S)N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, ag) -C(S)NH-C₆₋₁₄ 아릴, ah) -S(O)_mNH₂, ai) -S(O)_mNH(C₁₋₂₀ 알킬), aj) -S(O)_mN(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ak) -S(O)_mNH(C₆₋₁₄ 아릴), al) -S(O)_mN(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, am) -S(O)_mN(C₆₋₁₄ 아릴)₂, an) -SiH₃, ao) -SiH(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ap) -SiH₂(C₁₋₂₀ 알킬), aq) -Si(C₁₋₂₀ 알킬)₃, ar) C₁₋₂₀ 알킬기, as) C₂₋₂₀ 알케닐기, at) C₂₋₂₀ 알키닐기, au) C₁₋₂₀ 알콕시기, av) C₁₋₂₀ 알킬티오기, aw) C₁₋₂₀ 할로알킬기, ax) C₃₋₁₀ 시클로알킬기, ay) C₆₋₁₄ 아릴기, az) 할로아릴기, ba) 3-12원 시클로헥테로알킬기, 또는 bb) 5-14원 헥테로아릴기에서 선택되고,

Y는 독립적으로 2가 C₁₋₆ 알킬기, 2가 C₁₋₆ 할로알킬기, 또는 공유 결합에서 선택되며;

m은 독립적으로 0, 1, 또는 2에서 선택된다.

(72) 발명자

필렌 클라우스

독일 50939 쾰른 가이스베르크슈트라쎄 139

카오 평

독일 55128 마인츠 라움 234 야콥-벨더 백 30

베크만 디르크

독일 55296 하루스하임 프리텐스슈트라쎄 15

평 신리양

독일 55122 마인츠 리하르트-쉬어만-슈트라쎄 10

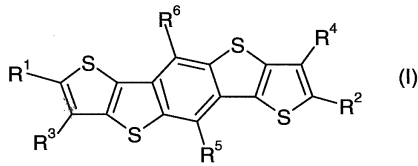
차오 호이 녹

독일 55124 마인츠 프리드리히슈트라쎄 59

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 디티에노벤조디티오펜:



상기 식 중,

R¹ 내지 R⁶는 각각 독립적으로 a) H, b) 할로젠, c) -CN, d) -NO₂, e) -OH, f) C₁₋₂₀ 알킬기, g) C₂₋₂₀ 알케닐기, h) C₂₋₂₀ 알키닐기, i) C₁₋₂₀ 알콕시기, j) C₁₋₂₀ 알킬티오기, k) C₁₋₂₀ 할로알킬기, l) -Y-C₃₋₁₀ 시클로알킬기, m) -Y-C₆₋₁₄ 아릴기, n) -Y-3-12원 시클로헤테로알킬기 또는 o) -Y-5-14원 헤테로아릴기에서 선택되는데, 상기 C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₂₋₂₀ 알키닐기, C₃₋₁₀ 시클로알킬기, C₆₋₁₄ 아릴기, 3-12원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 임의로 1~4개의 R⁷기로 치환되고, R¹과 R³ 및 R²와 R⁴는 또한 함께 지방족 환식 부분을 형성할 수 있으며,

R⁷은 독립적으로 a) 할로젠, b) -CN, c) -NO₂, d) 옥소, e) -OH, f) -NH₂, g) -NH(C₁₋₂₀ 알킬), h) -N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, i) -N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, j) -N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, k) -S(O)_mH, l) -S(O)_m-C₁₋₂₀ 알킬, m) -S(O)₂OH, n) -S(O)_m-OC₁₋₂₀ 알킬, o) -S(O)_m-OC₆₋₁₄ 아릴, p) -CHO, q) -C(O)-C₁₋₂₀ 알킬, r) -C(O)-C₆₋₁₄ 아릴, s) -C(O)OH, t) -C(O)-OC₁₋₂₀ 알킬, u) -C(O)-OC₆₋₁₄ 아릴, v) -C(O)NH₂, w) -C(O)NH-C₁₋₂₀ 알킬, x) -C(O)N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, y) -C(O)NH-C₆₋₁₄ 아릴, z) -C(O)N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, aa) -C(O)N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, ab) -C(S)NH₂, ac) -C(S)NH-C₁₋₂₀ 알킬, ad) -C(S)N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ae) -C(S)N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, af) -C(S)N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, ag) -C(S)NH-C₆₋₁₄ 아릴, ah) -S(O)_mNH₂, ai) -S(O)_mNH(C₁₋₂₀ 알킬), aj) -S(O)_mN(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ak) -S(O)_mNH(C₆₋₁₄ 아릴), al) -S(O)_mN(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, am) -S(O)_mN(C₆₋₁₄ 아릴)₂, an) -SiH₃, ao) -SiH(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ap) -SiH₂(C₁₋₂₀ 알킬), aq) -Si(C₁₋₂₀ 알킬)₃, ar) C₁₋₂₀ 알킬기, as) C₂₋₂₀ 알케닐기, at) C₂₋₂₀ 알키닐기, au) C₁₋₂₀ 알콕시기, av) C₁₋₂₀ 알킬티오기, aw) C₁₋₂₀ 할로알킬기, ax) C₃₋₁₀ 시클로알킬기, ay) C₆₋₁₄ 아릴기, az) 할로아릴기, ba) 3-12원 시클로헤테로알킬기, 또는 bb) 5-14원 헤테로아릴기에서 선택되고,

Y는 독립적으로 2가 C₁₋₆ 알킬기, 2가 C₁₋₆ 할로알킬기, 또는 공유 결합에서 선택되며;

m은 독립적으로 0, 1, 또는 2에서 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, R¹ 내지 R⁶은 각각 독립적으로 a) H, f) C₁₋₂₀ 알킬기, i) C₁₋₂₀ 알콕시기, m) -Y-C₆₋₁₄ 아릴기에서 선택되는 것인 디티에노벤조디티오펜.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R⁵ 및 R⁶이 수소인 디티에노벤조디티오펜.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, R³ 내지 R⁶이 수소인 디티에노벤조디티오펜.

청구항 5

반도체 또는 전하 운반 물질로서, 박막 반도체(TFT)로서, 또는 유기 발광 다이오드(OLED)용 반도체 부품에서, 광기전 부품에 또는 센서에서, 배터리에서의 전극 물질로서, 광도파관으로서 또는 전기 사진술 분야에서 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 디티에노벤조디티오펜의 용도.

청구항 6

액체 매질에 용해 또는 분산된 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 디티에노벤조디티오펜을 하나 이상 포함하는 조성물,

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 디티에노벤조디티오펜을 하나 이상 포함하는 박막 반도체.

청구항 8

기판 및 이 기판에 침착된 제7항의 박막 반도체를 포함하는 복합 재료.

청구항 9

액체 매질에 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 디티에노벤조디티오펜을 용해시켜 용액을 형성하고, 이 용액을 기판에 침착시키고, 용매를 제거하여 기판 상에 박막 반도체를 형성하는 것을 포함하는 제8항의 복합 재료의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 용액을 스핀 코팅, 딥코팅, 드롭 캐스팅 또는 인쇄에 의하여 침착시키는 것인 제조 방법.

청구항 11

제7항의 박막 반도체 또는 제8항의 복합 재료를 포함하는 전계 효과 트랜지스터 디바이스.

청구항 12

제7항의 박막 반도체 또는 제8항의 복합 재료를 포함하는 광기전 디바이스.

청구항 13

제7항의 박막 반도체 또는 제8항의 복합 재료를 포함하는 유기 발광 다이오드 디바이스.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 디티에노벤조티오펜, 이의 제조 방법 및 반도체 또는 전하 운반 물질로서 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 지난 반세기 동안 (마이크로)전자 장치의 개발을 위한 성형성 빌딩 블록은 무기 전극, 절연체 및 반도체를 기초로 하는 전계 효과 트랜지스터(FET)이다. 이들 물질은 믿을 수 있고 고효율이며 널리 공지된 무어 법칙에 따라 추기적으로 증가하는 성능을 갖는 것으로 입증되었다. 종래의 구조 기술과 경쟁하기 보다, 분자 및 중합체 물질을 베이스로 하는 유기 FET(OFET)는 활성-매트릭스 유기 발광 다이오드 디스플레이, RFID 태그, 스마트-ID 카드 및 센서에서 픽셀 구동 및 스위칭 소자와 같은 통합 광전자 장치 및 저성능 메모리 소자에서 대규모로 응용될 수 있다.

[0003] OTFT에서 유기 반도체의 용도는 지금까지 사용된 무기 반도체에 비하여 몇가지 이점을 가진다. 이들은 섬유로부터 필름에 이르기까지 임의의 형태로 가공될 수 있으며 기계적 가요성이 높고 저가로 제조할 수 있으며 중량이 작다. 그러나, 중요한 이점은 대기압에서 중합체 기판에 용액으로부터 층을 침착시켜, 예를 들어 저가로 생산 가능한 FET를 제공하는 인쇄 기술에 의하여 전체 반도체 부품을 제조할 수 있다는 것이다.

[0004] OFET에 사용되는 유기 반도체 중에서, 올리고티오펜, 폴리티오펜, 아센, 텔렌 및 프탈로시아닌이 가장 연구되고 있다. 예를 들어, 폴리테테로사이클계 FET에 대한 첫번째 보고는 폴리티오펜에 대해서였다. 또한, 폴리(3-헥

실)티오펜 및 α, ω -디알킬올리고티오펜은 각각 제1의 고이동성 중합체 및 소분자였다. 수년에 걸쳐, 고리간 전도성 및 치환 패턴에서의 변화를 포함하는 이들 화합물의 화학적 개질은 상당한 수의 전기 활성 물질을 생성하여 왔다.

[0005] 전자 장치의 성능은 반도체 물질에서 전하 운반자의 이동도 및 온-상태 전류 및 오프-상태 전류 사이의 비(온/오프 비)에 실질적으로 의존한다. 따라서, 이상적인 반도체는 스위치-오프 상태에서 최소 전도성과 스위치-온 상태에서 최대 전하 운반자 이동도($10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 초과의 이동도 10^2 초과의 온/오프비)를 가진다. 또한, 반도체 물질은 그 산화 분해가 부품의 성능을 감소시키므로, 산화에 비교적 안정하여야 한다. 즉, 충분히 높은 이온화 전위를 가져야 한다.

[0006] 가장 널리 사용되는 유기 p형 반도체 중 하나는 일반적으로 $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 초과의 이동도를 보이는 펜타센이다. 이러한 아센 유도체는, 다형 구조 및 증기상으로부터 침착되어야 할 필요성 때문에, 디바이스 연구를 복잡하게 한다(Lin 등, IEEE Trans. Electron Devices 1997, 44, 1325). $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하 운반자 이동도를 나타내는 펜타센의 용액 가공성 유도체가 보고되었다(Park 등, 2005 Int. Electron. Dev. Mtg. Technol. Digest 2006, 113). 그럼에도 불구하고, 고급 아센의 일반적인 불안정성은 최종 용도에서의 광범위한 사용을 방해한다.

[0007] WO 2008/026602호는 유기 반도체로서 비치환 및 치환 [1]벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜을 개시한다. 이들 화합물은 3,8 위치에서 치환되고 각각 2,7 위치에서 n-C₆H₁₃, n-C₆F₁₃, 페닐, 펜타플루오로페닐, p-트리플루오로메틸페닐 및 디페닐닐로 치환된다. 비치환 나프토[2,3-b]나프토[2'3':4,5]티에노[2,3-d]티에노펜도 개시된다.

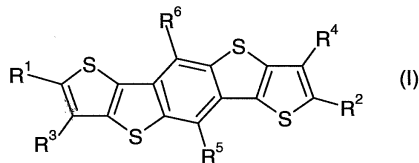
[0008] JP 2008-10541 A호는 6,13-위치에서 각각 트리스(1-메틸-에틸)실릴에틸닐 및 4-헥실-2,6-디이소프로필페닐로 치환된 치환 벤조[1",2":4,5;4",5":4',5']디티에노[3,2-b:3',2'-b']비스[1]벤조티오펜을 개시한다. 이러한 구조군의 부품을 사용하는 FET는 최대 $0.47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도에 도달한다고 보고된다.

[0009] 보고된 고성능 소분자 반도체에서, 반응 경로는 길고 종종 수율이 낮다.

발명의 내용

[0010] 본 발명의 목적은, 합성하기 용이하고 이동도가 매우 높으며 산화 안전성이 양호하고 용이하게 가공될 수 있는, 유기 반도체 물질로서 사용하기 위한 신규한 화합물을 제공하는 것이다.

[0011] 이 목적은 하기 화학식 I의 디티에노벤조디티오펜에 의하여 달성된다:



[0012] [0013] 상기 식 중,

[0014] R¹ 내지 R⁶는 각각 독립적으로 a) H, b) 할로젠, c) -CN, d) -NO₂, e) -OH, f) C₁₋₂₀ 알킬기, g) C₂₋₂₀ 알케닐기, h) C₂₋₂₀ 알키닐기, i) C₁₋₂₀ 알콕시기, j) C₁₋₂₀ 알킬티오기, k) C₁₋₂₀ 할로알킬기, l) -Y-C₃₋₁₀ 시클로알킬기, m) -Y-C₆₋₁₄ 아릴기, n) -Y-3-12원 시클로헤테로알킬기 또는 o) -Y-5-14원 헤테로아릴기에서 선택되는데, 상기 C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₂₋₂₀ 알키닐기, C₃₋₁₀ 시클로알킬기, C₆₋₁₄ 아릴기, 3-12원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 임의로 1~4개의 R⁷기로 치환되고, R¹과 R³ 및 R²와 R⁴는 또한 함께 지방족 환식 부분을 형성할 수 있으며,

[0015] R⁷은 독립적으로 a) 할로젠, b) -CN, c) -NO₂, d) 옥소, e) -OH, f) -NH₂, g) -NH(C₁₋₂₀ 알킬), h) -N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, i) -N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아릴, j) -N(C₆₋₁₄ 아릴)₂, k) -S(O)_mH, l) -S(O)_m-C₁₋₂₀ 알킬, m) -S(O)₂OH, n) -S(O)_m-OC₁₋₂₀ 알킬, o) -S(O)_m-OC₆₋₁₄ 아릴, p) -CHO, q) -C(O)-C₁₋₂₀ 알킬, r) -C(O)-C₆₋₁₄ 아릴, s) -C(O)OH, t) -C(O)-OC₁₋₂₀ 알킬, u) -C(O)-OC₆₋₁₄ 아릴, v) -C(O)NH₂, w) -C(O)NH-C₁₋₂₀ 알킬, x) -C(O)N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, y)

-C(O)NH-C₆₋₁₄ 아틸, z) -C(O)N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아틸, aa) -C(O)N(C₆₋₁₄ 아틸)₂, ab) -C(S)NH₂, ac) -C(S)NH-C₁₋₂₀ 알킬, ad) -C(S)N(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ae) -C(S)N(C₆₋₁₄ 아틸)₂, af) -C(S)N(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아틸, ag) -C(S)NH-C₆₋₁₄ 아틸, ah) -S(O)_mNH₂, ai) -S(O)_mNH(C₁₋₂₀ 알킬), aj) -S(O)_mN(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ak) -S(O)_mNH(C₆₋₁₄ 아틸), al) -S(O)_mN(C₁₋₂₀ 알킬)-C₆₋₁₄ 아틸, am) -S(O)_mN(C₆₋₁₄ 아틸)₂, an) -SiH₃, ao) -SiH(C₁₋₂₀ 알킬)₂, ap) -SiH₂(C₁₋₂₀ 알킬), aq) -Si(C₁₋₂₀ 알킬)₃, ar) C₁₋₂₀ 알킬기, as) C₂₋₂₀ 알케닐기, at) C₂₋₂₀ 알키닐기, au) C₁₋₂₀ 알콕시기, av) C₁₋₂₀ 알킬티오기, aw) C₁₋₂₀ 할로알킬기, ax) C₃₋₁₀ 시클로알킬기, ay) C₆₋₁₄ 아틸기, az) 할로아틸기, ba) 3-12원 시클로헥테로알킬기, 또는 bb) 5-14원 헤테로아틸기에서 선택되고,

[0016] Y는 독립적으로 2가 C₁₋₆ 알킬기, 2가 C₁₋₆ 할로알킬기, 또는 공유 결합에서 선택되며;

[0017] m은 독립적으로 0, 1, 또는 2에서 선택된다.

[0018] 본 발명의 디티에노벤조디티오펜의 이점은 용액 가공성의 안정한 유기 반도체를 얻기 위한 간단한 고수율의 합성 경로이다. 시판되는 물질로부터 출발하여 표적 구조군을 (최적화 없이) 50% 이하의 전체 수율을 갖는 오직 세 반응 단계에서 수득할 수 있다. 개시된 구조군으로부터의 개개의 화합물들은 1.4 cm²/Vs의 전하 운반자 이동도 및 10⁸의 전류 온/오프비를 보인다.

[0019] 본 발명은 특히 광학, 전기광학 또는 전자 부품에서 반도체 또는 전하 운반 물질로서, 특히 평면 영상 디스플레이 장치에서 박막 트랜지스터로서, 또는 무선 주파수 식별 태그(RFID 태그)에서 또는 전계 발광 디스플레이 또는 액정 디스플레이용 역광 조명과 같은 유기 발광 다이오드(OLED)용 반도체 부품에서, 광기전 부품에 또는 센서에서, 배터리에서 전극 물질로서, 광학 도파관으로서, 전자 사진 기록과 같은 전자 사진 분야에서 본 발명에 따른 디티에노벤조디티오펜의 용도를 또한 제공한다.

[0020] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 디티에노벤조디티오펜을 포함하는 광학 부품, 전기 광학 부품 또는 전자 부품을 제공한다. 이러한 부품은 예컨대 FET, 집적 회로(IC), TFT, OLED 또는 배열층일 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 디티에노벤조디티오펜은 반도체에 요구되는 이동성을 가지므로 특히 반도체로서 적당하다. 알킬기를 도입하면 용해도, 따라서 용액으로서의 가공성이 개선된다.

[0022] 본 명세서에서 사용될 때, "전계 효과 이동도" 또는 "이동도"는 전기장과 같은 외부 자극에 의하여 유도되는 전하 운반자, 예컨대 p-형 반도체 물질의 경우 정공 (또는 양전하 단위) 및 n-반도체 물질의 경우 전자가 전기장의 영향 하에 상기 물질을 통해 이동하는 속도의 측정을 의미한다.

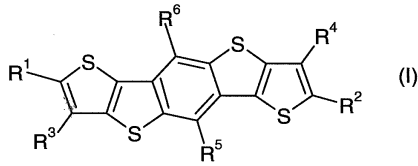
[0023] "환식 부분"은 하나 이상의 (예컨대, 1~6개의) 탄소환식 또는 복소환식 고리를 포함할 수 있다. 환식 부분이 다환식 부분인 구체에서, 다환계는 서로 융합된(즉, 공통 결합을 공유) 및/또는 스피로 원자를 통하여 서로 연결된 하나 이상의 고리를 포함할 수 있다. 환식 부분은 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기일 수 있고 본 명세서에 개시된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다.

[0024] "할로" 또는 "할로젠"은 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도, 바람직하게는 플루오로, 클로로 또는 브로모를 의미한다.

[0025] "알킬"은 직쇄형 또는 분지형 포화 탄화수소기를 의미한다. 알킬기의 예는 메틸(Me), 에틸(Et), 프로필(예컨대, n-프로필 및 이소-프로필), 부틸(예컨대, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸, tert-부틸), 펜틸 기(예컨대, n-펜틸, 이소-펜틸, 네오펜틸) 등을 포함한다. 알킬기는 바람직하게는 1~30개의 탄소 원자, 예를 들어, 1~20개의 탄소 원자(즉, C₁₋₂₀ 알킬기)를 포함한다. 알킬기는 특히 바람직하게는 1~6개의 탄소 원자를 가질 수 있으며, "저급 알킬기"라 일컬어질 수 있다. 알킬기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 알킬기는 일반적으로 또다른 알킬기, 알케닐기, 또는 알키닐기로 치환되지 않는다.

[0026] "할로알킬"은 하나 이상의 할로젠 치환기를 갖는 알킬기를 의미한다. 할로알킬기는 바람직하게는 1~20개의 탄소 원자, 특히 1~10개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 할로알킬기의 예는 CF₃, C₂F₅, CHF₂, CH₂F, CCl₃, CHCl₂, CH₂Cl, C₂Cl₅ 등을 포함한다. 퍼할로알킬기, 즉 수소 원자가 모두 할로젠 원자로 치환된 알킬기(예컨대, CF₃ 및 C₂F₅)는 "할로알킬"의 정의 내에 포함된다. 퍼할로알킬기가 아닌 할로알킬기는 임의로 1~5개의 R⁵로 치환될 수

있으며 R⁵는 화학식 I에서 정의된 바와 같다:



[0027]

[0028]

"알콕시"는 -O-알킬기를 의미한다. 알콕시기의 예는 메톡시, 에톡시, 프로톡시(예컨대, n-프로톡시 및 이소프로톡시), t-부톡시 기 등을 포함하나 이에 한정되지 않는다. -O-알킬기 중의 알킬기는 1~5개의 R⁷로 임의로 치환될 수 있으며 R⁷은 화학식 I에서 정의된 바와 같다.

[0029]

"알킬티오"는 S-알킬기를 의미한다. 알킬티오기의 예는 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오 (예컨대, n-프로필티오 및 이소프로필티오), t-부틸티오 기 등을 포함하나 이에 한정되지 않는다. -S-알킬기 중의 알킬기는 1~5개의 R⁷로 임의로 치환될 수 있으며 R⁷은 화학식 I에서 정의된 바와 같다.

[0030]

"아릴알킬"은 아릴알킬기가 알킬기를 통해 정의된 화학 구조에 공유 결합된 -알킬-아릴기를 의미한다. 아릴알킬기는 -Y-C₆₋₁₄ 아릴기(여기서, Y는 본 명세서에 정의된 바와 같음)의 정의 내에 있다. 아릴알킬기의 예는 벤질기 (-CH₂-C₆H₅)이다. 아릴알킬기는 임의 치환될 수 있다. 즉, 아릴기 및/또는 알킬기는 본 명세서에 개시된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0031]

"알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄형 또는 분지형 알킬기를 의미한다. 바람직한 알케닐기는 에틸닐, 프로페닐, 부틸닐, 펜틸닐, 헥세닐, 부타디에닐, 펜타디에닐, 헥사디에닐 기이다. 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합은 (2-부텐에서와 같이) 내부에 있거나 또는 (1-부텐에서와 같이) 말단에 있을 수 있다. 여러 구체예에서, 알케닐기는 2~30개의 탄소 원자, 예를 들어, 2~20개의 탄소 원자를 가질 수 있다(즉, C₂₋₂₀ 알케닐기). 일부 구체예에서, 알케닐기는 본 명세서에 개시된 바와 같이 치환될 수 있다. 알케닐기는 일반적으로 다른 알케닐기, 알킬기, 또는 알킬닐기로 치환되지 않는다.

[0032]

"알킬닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 직쇄형 또는 분지형 알킬기를 의미한다. 바람직한 알킬닐기는 에틸닐, 프로피닐, 부틸닐, 펜틸닐을 포함한다. 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합은 (2-부틴에서와 같이) 내부에 있거나 또는 (1-부틴에서와 같이) 말단에 있을 수 있다. 여러 구체예에서, 알킬닐기는 2~30개의 탄소 원자, 예를 들어, 2~20개의 탄소 원자를 가질 수 있다(즉, C₂₋₂₀ 알킬닐기). 일부 구체예에서, 알킬닐기는 본 명세서에 개시된 바와 같이 치환될 수 있다. 알킬닐기는 일반적으로 다른 알킬닐기, 알킬기, 또는 알케닐기로 치환되지 않는다.

[0033]

"시클로알킬"은 고리화된 알킬, 알케닐, 및 알킬닐 기를 포함하는 지방족 탄소환식 기를 의미한다. 바람직한 시클로알킬기는 3~20개의 탄소 원자, 예를 들어, 3~14개의 탄소 원자를 가질 수 있다(즉, C₃₋₁₄ 시클로알킬기). 시클로알킬기는 단환(예컨대, 시클로헥실) 또는 다환(예컨대, 융합 고리계, 가교 고리계 및/또는 스피로 고리계 함유)일 수 있으며, 여기서 탄소 원자는 고리계의 내부 또는 외부에 위치한다. 시클로알킬기의 임의의 적당한 고리 위치는 정의된 화학 구조에 공유 결합될 수 있다. 시클로알킬기의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 시클로헥사디에닐, 시클로헵타트리에닐, 노르보르닐, 노르피닐, 노르카릴, 아다만틸 및 스피로[4.5]데카닐 기, 및 이들의 동족체, 이성질체 등을 포함한다. 시클로알킬기는 본 명세서에 개시된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0034]

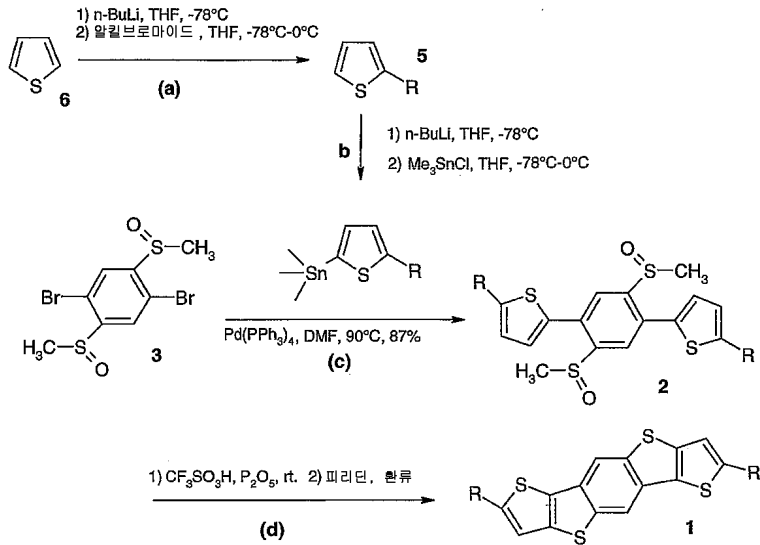
"헤테로원자"는 탄소 또는 수소 이외의 임의의 원소의 원자를 의미하며, 예를 들어 질소, 산소, 규소, 황, 인 및 셀레늄을 포함한다.

[0035]

"시클로헤테로알킬"은 O, S, Se, N, P 및 Si에서 선택되는 1 이상의 고리 헤테로원자(예컨대, O, S 및 N)를 함유하고 하나 이상의 이중 결합 또는 삼중 결합을 임의로 함유하는 지방족 시클로알킬기를 의미한다. 시클로헤테로알킬기는 3~20 개의 고리 원자, 예를 들어, 3~14개의 고리 원자를 가질 수 있다(즉, 3-14원 시클로헤테로알킬기). 시클로헤테로알킬 고리 중의 하나 이상의 N, P, S 또는 Se 원자(예컨대, N 또는 S)는 산화될 수 있다(예컨대, 모르폴린 N-옥사이드, 티오모르폴린 S-옥사이드, 티오모르폴린 S,S-디옥사이드). 시클로헤테로알킬기의 질소 또는 인 원자는 치환기, 특히 알킬기를 가질 수 있다. 시클로헤테로알킬기는 옥소피페리딜, 옥소옥사졸리딜, 디

- [0040] 본 교시의 화합물은 다른 두 부분과 공유 결합을 형성할 수 있는 연결기로서 본 명세서에 정의된 "2가 기"를 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 교시의 화합물은 예를 들어 메틸렌기와 같은 2가 C₁₋₂₀ 알킬기를 포함할 수 있다.
- [0041] 바람직한 디티에노벤조디티오펜은 R¹ 내지 R⁶이 각각 독립적으로 상기 정의된 바와 같이 a) H, f) C₁₋₂₀ 알킬기, i) C₁₋₂₀ 알콕시기, m) -Y-C₆₋₁₄ 아릴기에서 선택되는 화학식 (I)의 것들이다.
- [0042] 더 바람직한 디티에노벤조디티오펜은
- [0043] R¹ 내지 R⁴가 각각 독립적으로 상기 정의된 바와 같이 a) H, f) C₁₋₂₀ 알킬기, i) C₁₋₂₀ 알콕시기, m) -Y-C₆₋₁₄ 아릴기에서 선택되고,
- [0044] R⁵ 및 R⁶가 수소인 화학식 (I)의 것들이다.
- [0045] 특히 바람직한 디티에노벤조디티오펜은
- [0046] R¹ 및 R²가 각각 독립적으로 상기 정의된 바와 같이 a) H, f) C₁₋₂₀ 알킬기, i) C₁₋₂₀ 알콕시기, m) -Y-C₆₋₁₄ 아릴기에서 선택되고,
- [0047] R³ 내지 R⁶가 수소인 화학식 (I)의 것들이다.
- [0048] 특히 바람직한 치환기 R¹ 내지 R⁶은 R¹ 및 R²가 C₁₋₂₀ 알킬기이고 R³ 내지 R⁶이 수소이다.
- [0049] 본 교시의 디티에노벤조디티오펜은 당업자에게 공지된 표준 합성 방법 및 절차를 이용함으로써 시판되는 출발 물질, 문헌에 공지된 화합물 또는 용이하게 제조되는 중간체로부터 이하의 반응식 1에 요약된 절차에 따라 제조될 수 있다. 유기 분자의 표준 합성 방법 및 제조 절차 및 작용기 변화 및 조작은 적당한 과학 문헌 또는 그 분야의 표준 교과서로부터 용이하게 취득할 수 있다. 일반적인 또는 바람직한 공정 조건(즉, 반응 온도, 시간, 반응물의 몰비, 용매, 압력 등)이 주어질 경우, 달리 언급되지 않는 한, 다른 공정 조건도 또한 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 최적의 반응 조건은 사용되는 구체적인 반응물 또는 용매에 따라 달라질 수 있으나, 이러한 조건은 당업자가 통상적인 최적화 절차에 의하여 결정할 수 있다. 유기 합성의 당업자라면 제시된 합성 단계의 순서 및 성질이 본 명세서에 개시된 화합물의 형성을 최적화할 목적으로 변경될 수 있음을 인식할 것이다.
- [0050] 본 명세서에 개시된 공정은 당업계에 공지된 임의의 적당한 방법에 따라 모니터링할 수 있다. 예를 들어, 생성물 형성은 핵자기 공명 분광분석(NMR, 예컨대, ¹H 또는 ¹³C), 적외선 분광분석(IR), 분광광도법(예컨대, UV-가시광선), 질량 분석(MS)과 같은 분광분석 수단 또는 고압 액체 크로마토그래피(HPLC), 기체 크로마토그래피(GC), 겔-투과 크로마토그래피(GPC) 또는 박층 크로마토그래피(TLC)와 같은 크로마토그래피로 모니터링할 수 있다.
- [0051] 본 명세서에 개시된 반응 또는 공정은 유기 합성 업계의 당업자에 의하여 용이하게 선택될 수 있는 적당한 용매 중에서 실시할 수 있다. 적당한 용매는 일반적으로 반응을 실시하는 온도에서, 즉 용매의 동결 온도로부터 용매의 비등 온도까지일 수 있는 온도에서 실질적으로 반응물, 중간체 및/또는 생성물과 반응하지 않는다. 주어진 반응은 한 용매 중에서 또는 하나 이상의 용매의 혼합물에서 실시할 수 있다. 특정 반응 단계에 따라, 특정 반응 단계에 대한 적당한 용매를 선택할 수 있다.

[0052] 화학식 I의 디티에노벤조디티오펜은 바람직하게는 하기 반응식 1을 이용하여 제조할 수 있다:



[0053]

[0054] 단계 (a), (b), (c) 및 (d)는

[0055] (a) van Breemen et al. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 2336-2345;

[0056] (b) Qin et al. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 7015-7018;

[0057] (c) Zhao et al. J. Org. Chem. 2007, 72, 6364-6371;

[0058] (d) Sirringhaus et al. J. Mater. Chem. 1999, 9, 2095

[0059] 에 개시된다.

[0060] 화합물 5는 R의 성질에 따라 상업적으로 입수할 수 있다.

[0061] 본 발명은 본 발명에 따른 화합물의 산화 및 환원 형태를 모두 포함한다. 전자가 모자라도 과다해도 전도성이 높은 비국소 이온이 형성된다. 이것은 통상의 도펀트로 도핑함으로써 실시할 수 있다. 도펀트 및 도핑 공정은 통상의 지식이며 예를 들어 EP-A 0 528 662호, US 5198153호 또는 WO 96/21659로부터 공지이다. 적당한 도핑 공정은 예를 들어 열화산 및 반도체 물질 내로 도펀트의 이온 주입에 의하여 도핑 가스를 이용한 도핑, 도펀트를 포함하는 용액에서 전기화학적 도핑을 포함한다.

[0062] 전하 운반자로서 전자를 사용하는 경우, 할로젠(예컨대, I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr 및 IF), 루이스산(예컨대, PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃ 및 SO₃), 무기산(예컨대, HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H 및 ClSO₃H), 유기산 또는 아미노산, 전이 금속 화합물(예컨대, FeCl₃, FeOCl, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ 및 LnCl₃(Ln이 란탄 계열일 경우)), 음이온(예컨대, Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻, 및 아릴-SO₃⁻과 같은 상이한 설포산의 음이온)을 사용하는 것이 바람직하다. 전하 운반자로서 정공을 사용할 경우, 도펀트로서, 예를 들어, 양이온(예컨대, H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺), 알칼리 금속(예컨대, Li, Na, K, Rb 및 Cs), 알칼리 토금속(예컨대, Ca, Sr 및 Ba), O₂, XeOF₄, (NO₂⁺)(SbF₆⁻), (NO₂⁺)(SbCl₆⁻), (NO₂⁺)(BF₄⁻), AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃, FSO₂OOSO₂F, Eu, 아세틸콜린, R₄N⁺, R₄P⁺, R₆As⁺ 및 R₃S⁺(여기서, R은 알킬기)이다.

[0063] 본 발명에 따른 디티에노벤조디티오펜의 전도형은 유기 전도체, 예를 들어 유기 발광 다이오드(OLED)에서 전하 주입층 및 ITO 평탄층, 평면 스크린 및 터치 스크린, 정전기 방지 필름, 인쇄 회로 및 커패시터로서 사용될 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0064] 본 발명에 따른 디티에노벤조디티오펜은 광학 물질, 전자 물질 및 반도체 물질을 제조하는 데, 특히 전계 효과

트랜지스터(FET)에서 전하 운반 물질로서, 예를 들어 집적 회로(IC), ID 태그 또는 TFT의 부품으로서 사용될 수 있다. 대안으로, 이들은 유기 발광 다이오드(OLED)에서, 전계 발광 디스플레이에서, 예를 들어 액정 디스플레이(LCD)에서 또는 역광 조명으로서, 광기전 제품에서 또는 센서에, 전기 사진 기록 및 기타 반도체 제품에 사용될 수 있다.

- [0065] 본 발명에 따른 디티에노벤조디티오펜은 양호한 용해도를 가지므로, 용액으로서 기판에 도포될 수 있다. 따라서, 저렴한 공정, 예를 들어 스핀-코팅 또는 인쇄로 층들을 도포할 수 있다.
- [0066] 적당한 용매 또는 용매 혼합물은 예를 들어 에테르, 방향족 및 특히 염소화된 용매를 포함한다.
- [0067] 은행권, 신용 카드, ID 카드 또는 운전 면허증과 같은 신분 문서 또는 고무인, 우편 소인 또는 티켓 등과 같은 금전적 가치를 갖는 기타 문서와 같은 귀중 아이템의 위조를 방지하고 인증을 나타내기 위하여 FET 및 반도체 물질을 포함하는 다른 부품, 예를 들어 다이오드를 ID 태그 또는 보안 라벨에 사용하는 것이 유리할 수 있다.
- [0068] 대안으로, 본 발명에 따른 중합체는 유기 발광 다이오드(OLED)에서 예를 들어 디스플레이에서 또는 액정 디스플레이(LCD)용 역광 조명으로서 사용될 수 있다. 일반적으로, OLED는 다층 구조를 가진다. 발광층은 일반적으로 하나 이상의 전자운반층 및/또는 정공운반층 사이에 포매된다. 전기 전압을 인가할 때, 전자 또는 정공은 발광층의 방향으로 이동할 수 있으며, 이들은 여기서 발광층 내의 루미노포릭 화합물의 여기 및 추후 발광에 재결합된다. 중합체, 물질 및 층을 전기 특성 및 광학 특성에 따라 하나 이상의 투명층 및/또는 발광층에 사용할 수 있다. 화합물, 물질 또는 층이 전기발광성이거나 전기발광성 기 또는 화합물을 가질 경우, 이들은 특히 발광층에 적당하다.
- [0069] 기체상으로부터의 침착 및 각종 용액 가공 기술을 포함하는 각종 침착 기술이 유기 반도체와 함께 사용되어 왔다. 예를 들어, 다수의 인쇄된 전자 장치 기술은 주로 이 기술이 특징부 위치 및 다층 등록에 있어 제어성이 더 크다는 이유 때문에 잉크젯 인쇄에 초점을 맞추어 왔다. 잉크젯 인쇄는 비접촉 공정이고, 이것은 (접촉 인쇄 기술과 비교하여) 예비 성형 마스터를 요하지 않는다는 이점을 제공하며, 잉크 토출을 디지털로 제어함으로써 드롭-온-디멘드 인쇄를 제공한다. 마이크로분산은 또다른 비접촉 인쇄 방법이다. 그러나, 접촉 인쇄 기술이 매우 빠른 롤-투-롤 프로세싱에 매우 적합하다는 장점을 가진다. 예시적인 접촉 인쇄 기술은 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 리소그래픽 인쇄, 패드 인쇄 및 미세접촉 인쇄를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 본 명세서에서 사용될 때, "인쇄"는 잉크젯 인쇄, 마이크로분산 등과 같은 비접촉 공정 및 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 리소그래픽 인쇄, 패드 인쇄, 미세접촉 인쇄 등과 같은 접촉 공정을 포함한다. 다른 용액 가공 기술은 예를 들어 스핀 코팅, 드롭 캐스팅, 존 캐스팅, 딥 코팅, 블레이드 코팅 또는 분무를 포함한다.
- [0070] 본 명세서에 개시된 화합물을 사용하는 전계 효과 트랜지스터(예컨대, 박막 트랜지스터), 광기전 장치, 유기 발광 다이오드(OLED), 상보형 금속 산화물 반도체(CMOS), 상보형 인버터, D 플립-플롭, 정류기 및 링 오실레이터와 같은 전자 디바이스, 광학 디바이스 및 광전자 디바이스를 비롯한 각종 제작 물품도 또한 이의 제조 방법과 같이 본 발명 교시의 범위 내에 있다.
- [0071] 따라서, 본 발명 교시는 또한 반도체 물질의 제조 방법을 제공한다. 본 방법은 용매 또는 용매 혼합물과 같은 액체 매질에 용해 또는 분산된 본 명세서에 개시된 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물을 제조하는 단계, 상기 조성물을 기판에 침착시켜 반도체 물질 전구체를 제공하는 단계 및 반도체 전구체를 처리(예컨대, 가열)하여 본 명세서에 개시된 화합물을 포함하는 반도체 물질(예컨대, 박막 반도체)을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 여러 구체예에서, 액체 매질은 유기 용매, 물과 같은 무기 용매 또는 이의 조합이다. 일부 구체예에서, 조성물은 세제, 분산제, 결합제, 상용화제, 경화제, 개시제, 보습제, 소포제, 습윤제, pH 개질제, 살생물제 및 세균 성장 저해제로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제 및/또는 다른 중합체 (예컨대, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리-알파-메틸스티렌, 폴리이소부텐, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트 등)가 분산제, 결합제, 상용화제 및/또는 소포제로서 포함될 수 있다. 일부 구체예에서, 침착 단계는 잉크젯 인쇄 및 각종 접촉 인쇄 기술(예컨대, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 패드 인쇄, 리소그래픽 인쇄, 플렉소 인쇄 및 미세접촉 인쇄)을 비롯한 인쇄에 의하여 실시될 수 있다. 다른 구체예에서, 침착 단계는 스핀 코팅, 드롭 캐스팅, 존 캐스팅, 딥 코팅, 블레이드 코팅 또는 분무에 의하여 실시될 수 있다.
- [0072] 본 발명 교시는 본 발명 교시의 반도체 물질 및 기판 성분 및/또는 유전체 성분을 갖는 복합 재료를 포함하는 본 명세서에 개시된 각종 디바이스와 같은 제조 물품을 더 제공한다. 기판 성분은 도핑된 규소, 알루미늄 주석 산화물(ITO), ITO- 코팅 유리, ITO-코팅 폴리이미드 또는 기타 플라스틱, 중합체 또는 다른 기판에 코팅되거나

또는 단독으로 알루미늄 또는 기타 금속, 도핑된 폴리티오펜 등에서 선택될 수 있다. 유전체 성분은 각종 산화물(예컨대, SiO₂, Al₂O₃, HfO₂)과 같은 무기 유전체 물질, 각종 중합체 물질(예컨대, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리할로에틸렌, 폴리아크릴레이트)과 같은 유기 유전체 물질 및 자기 조립형 초격자/자기 조립형 나노유전체(SAS/SAND) 물질[예컨대, 그 전체 내용이 참고 문헌으로 본 명세서에 개시된 문헌(Yoon, M-H. 등, PNAS, 102 (13): 4678-4682 (2005))에 개시], 및 하이브리드 유기/무기 유전체 물질(예컨대, 그 전체 내용이 참고 문헌으로 본 명세서에 개시된 미국 특허 출원 11/642,504호에 개시)로부터 제조될 수 있다. 일부 구체예에서, 유전성 부품은 그 전체 내용이 본 명세서에 참고 문헌으로 포함되어 있는 미국 특허 출원 11/315,076호, 60/816,952호 및 60/861,308호에 개시된 가교결합된 중합체 블렌드를 포함할 수 있다. 복합 재료는 또한 하나 이상의 전기 콘택을 포함할 수 있다. 소스, 드레인 및 게이트 전극용으로 적당한 물질은 금속(예컨대, Au, Al, Ni, Cu), 투명 전도성 산화물(예컨대, ITO, IZO, ZITO, GZO, GIO, GITO), 및 전도성 중합체(예컨대, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리(스티렌술포네이트)(PEDOT:PSS), 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤(PPy))을 포함한다. 본 명세서에 개시된 복합 재료 중 하나 이상을 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 특히, 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 및 센서, 커패시터, 단극 회로, 상보형 회로(예컨대, 인버터 회로) 등과 같은 각종 유기 전자 디바이스, 광학 디바이스 및 광전자 디바이스에 포함시킬 수 있다.

[0073] 본 교시의 물질이 유용한 다른 제조 물품은 광기전 전지 또는 태양 전지이다. 본 교시의 부품은 넓은 광학적 흡수율 및/또는 매우 포지티브 이동되는 환원 전위를 나타낼 수 있어, 이러한 용도에 바람직하다. 특히, 본 명세서에 개시된 물질은 광기전 디자인에서 p-n 정션을 형성하는 인접 n형 반전도성 물질을 포함하는 p형 반도체로서 사용될 수 있다. 화합물은 기관에 침착되어 복합 재료를 형성할 수 있는 박막 반도체의 형태일 수 있다. 이러한 장치에서 본 발명 교시의 소분자의 이용은 당업자의 지식에 속한다.

[0074] 따라서, 본 발명 교시의 다른 측면은 본 발명 교시의 반도체 물질을 포함하는 유기 전계 효과 트랜지스터의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명 교시의 반도체 물질은 톱-게이트 톱-컨택 커패시터 구조, 톱-게이트 바텀-컨택 커패시터 구조, 바텀-게이트 톱-컨택 커패시터 구조 및 바텀-게이트 바텀-컨택 커패시터 구조를 포함하는 각종 유형의 유기 전계 효과 트랜지스터의 제조에 사용될 수 있다. 도 1은 통상적인 4 유형의 OFET 구조, 즉 톱-컨택 바텀-게이트 구조(a), 바텀-컨택 바텀-게이트 구조(b), 바텀-컨택 톱-게이트 구조(c) 및 톱-컨택 톱-게이트 구조(d)를 도시한 것이다. 도 1에 도시된 바와 같이, OFET는 유전층(예컨대, 각각 도 1a, 1b, 1c 및 1d에서 8, 8", 8", 및 8'"로 도시됨), 반도체층(예컨대, 각각 도 1a, 1b, 1c 및 1d에서 6, 6', 6", 및 6'"로 도시됨), 게이트 콘택(예컨대, 각각 도 1a, 1b, 1c 및 1d에서 10, 10', 10", 및 10'"로 도시됨), 기관(예컨대, 각각 도 1a, 1b, 1c 및 1d에서 12, 12", 12", 및 12'"로 도시됨), 및 소스 및 드레인 콘택(예컨대, 각각 도 1a, 1b, 1c 및 1d에서 2, 2", 2", 2'", 4, 4', 4", 및 4'"로 도시됨)을 포함할 수 있다.

[0075] 특정 구체예에서, OTFT 디바이스는 장치는 톱-컨택 구조에서 유전체로서 SiO₂를 사용하여 도핑된 규소 기관 상에 본 발명 화합물로 제조될 수 있다. 특정 구체예에서는, 본 발명 교시의 물질을 적어도 포함하는 활성 반전도성 층을 실온 또는 승온에서 침착시킬 수 있다. 다른 구체예에서, 본 발명 교시의 물질을 적어도 포함하는 활성 반전도성 층을 본 명세서에 개시된 바와 같은 인쇄 또는 스핀 코팅에 의하여 도포할 수 있다. 톱-컨택 장치의 경우, 새도우 마스크를 사용하여 필름 위에 금속 콘택을 패터닝할 수 있다.

[0076] 모든 양적 데이터(퍼센트, ppm 등)는 달린 언급하지 않는 혼합물의 총 중량을 기준으로 한 중량을 기준으로 한다.

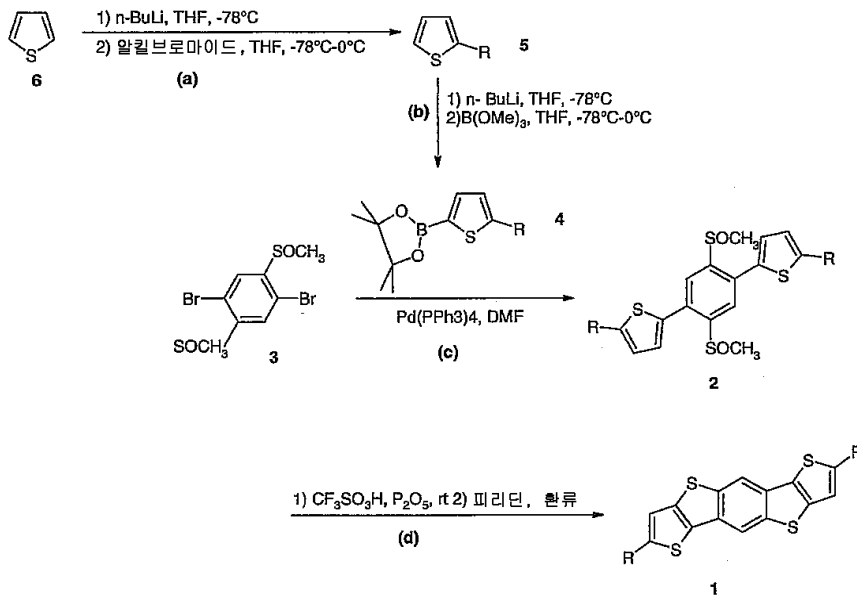
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0077] 실시예

[0078] 디티에노[2,3-d:2'3'-d']벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜의 제조

[0079] 실시예 1

[0080] 반응식 1



[0081]

[0082] 4,4,5,5-테트라메틸-2-(5-펜틸티오펜-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란(4a)의 합성

[0083] 무수 THF(60 mL) 중 2-n-펜틸티오펜(5.0 g, 32.1 mmol) 및 피나콜(11.5 g, 97.23 mmol)의 냉각된(-78°C) 혼합물에 헥산 중 n-BuLi(22.3 mL, 35.6 mmol)의 용액을 한방울씩 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 -78°C에서 교반하였다. 반응 혼합물을 0°C로 하고 1 시간 동안 교반한 다음 -78°C로 냉각한 후 적가 깔대기를 이용하여 THF(24 mL) 중 트리이소프로필 보레이트(7.3 g, 38.9 mmol)를 첨가하였다. 밤새 교반하면서 혼합물을 서서히 실온이 되게 하였다. 미정제 생성물을 플래쉬 크로마토그래피(실리카 겔 용리제: 헥산/EA) 10:1)로 정제하여 적갈색 액체 7.35 g(81.0%)를 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.46 (d, 1 H, J= 3.6Hz), 6.86 (d, 1 H, J= 3.6 Hz), 2.85 (t, 2H, J= 7.6 Hz) 1.70-1.64 (m, 2H), 1.34-0.90 (m, 18H), 0.87 (t, 3H, J= 7.2 Hz)

[0084] 5,5'-(2,5-비스(메틸술폰피닐)-1,4-페닐렌)비스(2-펜틸티오펜)(2a)의 합성

[0085] 1,4-디브로모-2,5-비스(메틸술폰피닐)벤젠 3(1 g, 2.8 mmol)을 무수 THF (17 ml) 중 4,4,5,5-테트라메틸-2-(5-펜틸티오펜-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란(3.4 g, 12.2 mmol)의 용액에 첨가하고, 생성되는 혼합물을 30분 동안 질소로 퍼징하였다. 이후 Pd(PPh₃)₄(87 mg, 0.075 mmol)를 첨가하고, 15 반응 혼합물을 밤새 60°C로 가열하였다. 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하고 브라인으로 세정하였다. 여액을 Mg₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 진공에서 제거하였다. 미정제 생성물을 플래쉬 크로마토그래피(실리카 겔, 용리제:헥산/EA) 3:1)로 정제하여 0.885 g(63%)의 2a를 얻었다.

[0086] ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 8.13 (s,2H), 7.08 (d, 2H, J=3.6 Hz), 6.80 (d, 2H, J=3.6 Hz), 2.84 (t,4H, J=7.2 Hz), 2.62 (s, 6H), 1.74-1.70 (m, 4H), 1.38-1.35 (m, 6H), 0.92 (t, 6H, J= 2.8Hz)

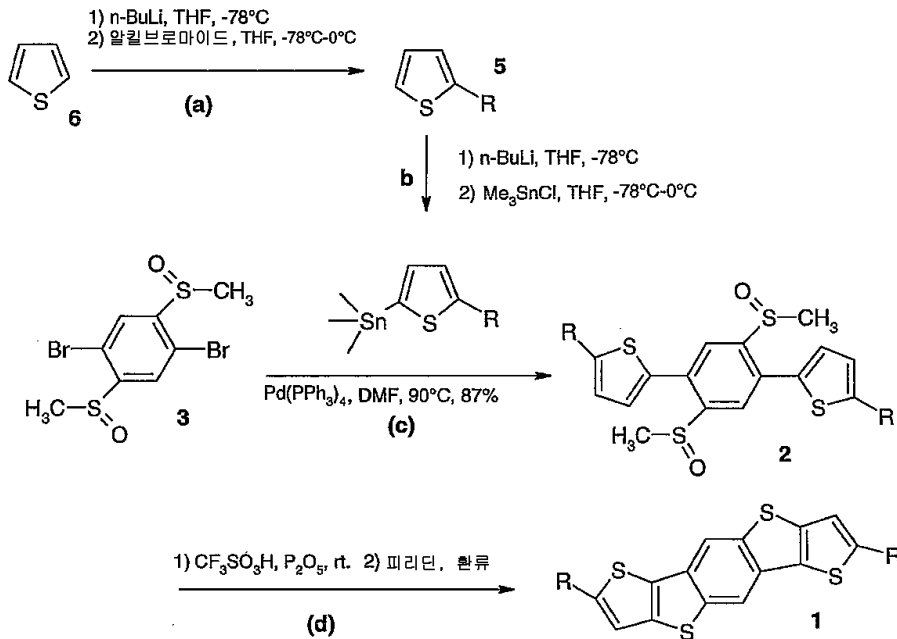
[0087] 디티에노[2,3-d':2',3'-d']벤조 [1,2-b:4,5-b']디티오펜(1a)의 합성

[0088] 둥근 바닥 플라스크를 5,5'-(2,5-비스(메틸술폰피닐)-1,4-페닐렌)비스(2-펜틸티오펜)(2a) (885 mg, 1.7 mmol), 과산화인(93 mg, 0.658 mmol) 및 트리플루오로메탄술폰산(20 ml)으로 채웠다. 혼합물을 실온에서 72 시간 동안 교반하여 진갈색 용액을 얻은 다음, 이것을 빙수(100 ml)에 부었다. 황색 침전물을 흡인 여과로 수집하고 진공하에 건조시켰다. 비극성 유기 용매에 불용성인 이 화합물의 구조는 술포늄염인 것으로 생각되었다. 피리딘(132 ml)에서 12 시간 동안 환류시킴으로써 고형분에서 메틸을 제거하였다. 현탁액이 실온으로 냉각되었을 때, 큰 부피의 CH₂Cl₂를 첨가하여 생성물을 추출하였다. 이렇게 하여 디티에노[2,3-d':2',3'-d']벤조 [1,2-b:4,5-b']디티오펜(1a)이 용리제로서 헥산에 의하여 희백색 분말로서 수득되었고 디클로로메탄(200 mg, 26%)에서 재결정화한다. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm):8.17 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 2.94 (t, 4H, J= 7.6 Hz), 1.77-1.55 (m, 4H),

1.42-1.37 (m, 8H), 0.90 (t, 6H, J= 6.8 Hz)

[0089] 실시예 2

[0090] 반응식 2:



[0091]

[0092] 2-헥실-티오펜(5b)의 합성

[0093] 무수 THF(100 mL) 중 티오펜 (17.6 g, 0.21 mol)의 냉각된(-70℃) 혼합물에 헥산 중 n-BuLi(137.5 ml, 1.6 M, 0.22 mol)의 용액을 한방울씩 첨가하였다. 0℃에서 1 시간 동안 교반한 후, 혼합물을 -40℃로 냉각한 다음 1-헥실브로마이드(0.22 mol)를 첨가하였다. 혼합물을 서서히 실온으로 가열하였다. 물(250 mL)을 첨가하고 혼합물을 디에틸에테르(3 x 150 mL)로 추출하였다. 합한 유기 분획을 MgSO₄ 상에서 건조시키고 진공에서 농축하였다. 생성물을 진공 증류로 정제하였다. 이 생성물은 일반 절차에 따라 제조되었고 무색 오일(26.5 g, 75%)로서 수득되었다.

[0094] 5-헥실-2-트리메틸스타닐티오펜(4b)의 합성

[0095] 2-헥실티오펜 (23.0 g, 0.137 mol)을 250 ml의 THF에 용해시키고 n-BuLi(94 ml, 헥산 중 1.6M, 0.150 mol)를 0℃에서 한방울씩 첨가하였다. 혼합물을 0℃에서 1 시간 동안 교반한 다음 -78℃로 냉각하였다. 100 ml의 THF 중 트리메틸틴 클로라이드(32.8 g, 0.164 mol)의 용액을 한방울씩 첨가하였다. 혼합물을 실온까지 서서히 가온하고 2 시간 동안 교반하였다. 빙수로 쿨링 및 수성 워크업 처리 후, 생성물을 고진공 하에 108℃에서 증류하였다. 5-헥실-2-트리메틸스타닐티오펜을 무색 액체(40.8 g, 90% 수율)로서 얻었다.

[0096] 5,5'-(2,5-비스(메틸술피닐)-1,4-페닐렌)비스(2-헥실티오펜)(2b)의 합성

[0097] 1,4-디브로모-2,5-비스(메틸술피닐)벤젠 3(0.900 g, 2.5 mmol)을 무수 DMF (30 ml) 중 4b(1.82 g, 5.5 mmol)의 용액에 첨가하고, 생성되는 혼합물을 30분 동안 아르곤으로 퍼징하였다. Pd(PPh₃)₄(87 mg, 0.075 mmol)를 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 80℃로 가열하였다. 과량의 DMF를 고진공 하에 제거하고 잔류물을 에틸 아세테이트에 용해시키고 10% 수성 KF로 처리하였다. 혼합물을 셀라이트 패드를 통해 여과하였다. 여액을 Mg₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 진공에서 용매를 제거하였다. 미정제 생성물을 플래쉬 크로마토그래피(실리카 겔, 용리제:헥산/THF 1:1)로 정제하여 1 g(75%)의 2b를 얻었다.

[0098] 디티에노[2,3-d':2',3'-d']벤조 [1,2-b:4,5-b']디티오펜(1b)의 합성

[0099] 10 ml의 둥근 바닥 플라스크를 5,5'-(2,5-비스(메틸술피닐)-1,4-페닐렌)비스(2-헥실티오펜)(2b)(200 mg, 0.53 mmol), 과산화인(28 mg, 0.2 mmol) 및 트리플루오로메탄술폰산(6 ml)으로 채웠다. 혼합물을 실온에서 72 시간 동안 교반하여 진갈색 용액을 얻은 다음, 이것을 빙수(100 ml)에 부었다. 황색 침전물을 흡인 여과로 수집하고 진공 하에 건조시켰다. 비극성 유기 용매에 불용성인 이 화합물의 구조는 술포늄염인 것으로 생각되었다. 피리

딘(40 ml)에서 12 시간 동안 환류시킴으로써 고형분에서 메틸을 제거하였다. 현탁액이 실온으로 냉각되었을 때, 큰 부피의 CH₂Cl₂를 첨가하여 생성물을 추출하였다. 이렇게 하여 디티에노[2,3-d:2',3'-d']벤조 [1,2-b:4,5-b']디티오펜(1b)이 용리제로서 헥산에 의하여 희백색 분말로서 수득되었다(120 mg, 70%).

[0100] 실시예 3:

[0101] 2-프로필-5-트리메틸스타닐티오펜(4c)의 합성

[0102] 2-프로필티오펜(5.0 g, 39.6 mmol)을 160 ml의 THF에 용해시키고 n-BuLi(27 ml, 헥산 중 1.6M, 43.6 mmol)를 0 °C에서 한방울씩 첨가하였다. 혼합물을 0°C에서 1 시간 동안 교반한 다음 -78°C로 냉각하였다. 50 ml의 THF 중 트리메틸틴 클로라이드(8.679 g, 43.6 mmol)의 용액을 한방울씩 첨가하였다. 혼합물을 실온까지 서서히 가온하고 2 시간 동안 교반하였다. 빙수로 쿨링 및 수성 워크업 처리 후, 생성물을 담갈색 액체(10.1348 g, 88.6% 수율)로서 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.02 -7.01 (m, 1 H), 6.91-6.90 (m, 1 H), 2.84 (t, 2H, J= 7.6 Hz), 1.74-1.69 (m, 4H), 0.986 (t, 6H, J=7.6 Hz), 0.341 (s, 9H)

[0103] 5,5'-(2,5-비스(메틸술피닐)-1,4-페닐렌)비스(2-프로필티오펜)(2c)의 합성

[0104] 1,4-디브로모-2,5-비스(메틸술피닐)벤젠 3(2.60 g, 7.21 mmol)을 무수 톨루엔(48 ml) 중 2-프로필-5-트리메틸스타닐티오펜(5.0 g, 17.3 mmol)의 용액에 첨가하고, 생성되는 혼합물을 30분 동안 질소로 퍼징하였다. Pd(PPh₃)₄(0.833 g, 0.072 mmol)를 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 100°C로 가열하였다. 과량의 톨루엔을 고진공 하에 제거하고 잔류물을 에틸 아세테이트에 용해시키고 10% 수성 KF로 처리하였다. 혼합물을 셀라이트 패드를 통해 여과하였다. 여액을 Mg₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 진공에서 용매를 제거하였다. 미정제 생성물을 플래쉬 크로마토그래피(실리카 겔, 용리제:헥산/THF 2:1)로 정제하여 2.63 g(81%)의 2c를 얻었다.

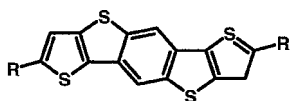
[0105] ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 8.13 (s, 2H), 7.08 (d, 2H, J= 3.6 Hz), 6.80 (d, 2H, J= 3.6 Hz, 2.76 (t, 4H, J= 7.2 Hz), 2.50 (s, 6H), 1.70-1.65 (m, 4H), 0.94 (t, 6H, J= 7.2 Hz)

[0106] 디티에노[2,3-d:2',3'-d']벤조 [1,2-b:4,5-b']디티오펜(1c)의 합성

[0107] 둥근 바닥 플라스크를 5,5'-(2,5-비스(메틸술피닐)-1,4-페닐렌)비스(2-프로필티오펜)(2c)(1.0 g, 2.2 mmol), 과산화인(0.1 mg, 0.703 mmol) 및 트리플루오로메탄술포산(20 ml)으로 채웠다. 혼합물을 실온에서 72 시간 동안 교반하여 진갈색 용액을 얻은 다음, 이것을 빙수(120 ml)에 부었다. 황색 침전물을 흡인 여과로 수집하고 진공 하에 건조시켰다. 비극성 유기 용매에 불용성인 이 화합물의 구조는 술포늄염인 것으로 생각되었다. 피리딘(167 ml)에서 12 시간 동안 환류시킴으로써 고형분에서 메틸을 제거하였다. 현탁액이 실온으로 냉각되었을 때, 큰 부피의 CH₂Cl₂를 첨가하여 생성물을 추출하였다. 이렇게 하여 디티에노[2,3-d:2',3'-d']벤조 [1,2-b:4,5-b']디티오펜(1c)이 용리제로서 헥산에 의하여 희백색 분말로서 수득되었고 디클로로메탄(370 mg, 43%)에서 재결정화되었다.

[0108] ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 8.17 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 2.93 (t, 4H, J= 7.6 Hz), 1.83-1.77 (m, 4H), 1.04 (t, 6H, J= 7.2 Hz)

[0109] 실시예 4: 화합물 1 - 4를 사용한 OFET의 제조



[0110] 화합물

[0112] 1: R = CH₃

[0113] 2: R = C₆H₁₃

[0114] 3: R = 2-에틸헥실

- [0115] 4: R = C₉H₁₉
- [0116] 모든 장치에서, 150 nm 두께의 열성장된 이산화규소층을 갖는 고도로 도핑된 규소 웨이퍼가 기판으로 사용된다. 바텀 게이트 바텀 콘택 OFET에서, 채널 길이가 10 μm이고 폭이 5 mm인 소스 및 드레인 전극을 종래의 포토리소그래피에 의하여 SiO₂ 위에 규정한 다음 2/40 nm의 높이까지 Cr/Au를 증발시킨다.
- [0117] 바텀 게이트 톱 콘택 OFET에서, 채널 길이가 25 μm이고 폭이 290 μm인 소스 및 드레인 전극을 새도우 마스크로 규정한 다음 80 nm의 높이까지 Au를 증발시킨다.
- [0118] 계면 트랩핑을 해결하기 위하여, 유전체를 페닐트리에톡시실란(PTES) 또는 헥사메틸디실라잔(HMDS)으로 처리하거나 미처리하여 사용한다.
- [0119] 여기서, PTES는 2 시간 동안 0.1 부피%의 THF 용액에 기판을 액침한 다음 120°C에서 2 시간 동안 열처리함으로써 침착시킨다. HMDS는 3 시간 동안 120°C에서 기체상으로부터 침착시킨다.
- [0120] 전극으로부터 반도체로 및/또는 그 반대로 전하 운반자를 주입하는 것에 영향을 주기 위하여, 24 시간 동안 0.1 부피% 에탄올 용액에 기판을 액침시킴으로써 여러 티올들(예컨대, 프로판티올, 옥탄티올, 헥사데칸티올, 4-니트로벤젠티올, 퍼플루오로데칸티올, 펜타플루오로벤젠티올)을 전극의 커버에 사용한다.
- [0121] 반도체의 용액 가공을 위하여 톨루엔, 클로로포름, THF, 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠과 같은 통상의 유기 용매가 사용된다. 드롭-캐스팅 및 스핀-코팅, 어닐링 공정 및 모든 전기적 측정은 질소 대기 하에 글로브박스에서 실시되는 반면, 딥-코팅 및 존-캐스팅은 주위 조건 하에서 진행된다. 장치 특성은 Keithley 4200-SCS로 측정된다.
- [0122] 반도체 분자의 전위를 나타내기 위하여, 바텀 게이트 바텀 콘택 OFET를, 펜타플루오로벤젠티올로 처리된 전극을 사용하여 화합물 1-4 용액을 미처리 SiO₂ 기판에 스핀 코팅(4000 분⁻¹, 40초)하여 제조하였다. 여기서, 화합물 1로 클로로벤젠을 사용하였는데, 그 이유는 이것이 화합물 2~4에 사용되는 클로로포름에 불용성이기 때문이다. 샘플을 100°C에서 30분 동안 어닐링 후, 포화 영역에서 정공 이동도는 0.1 cm² V⁻¹ s⁻¹ 이하, 온/오프 비는 10⁷ 이하였다. 결과를 표 1에 요약한다.
- [0123] **이동도**
- [0124] 다른 유기 FET와 비교하기 위하여, 표준 전계 효과 트랜지스터 방정식으로 이동도(μ)를 계산하였다. 종래의 금속-절연체-반도체 FET(MISFET)에서, 상이한 V_G에서 I_{SD} 대 V_{SD} 곡선에 일반적으로 선형 포화 영역이 존재한다(여기서, I_{SD}는 소스-드레인 포화 전류이고, V_{DS}는 소스 및 드레인 사이의 전위이고 V_G는 게이트 전압임). 큰 V_{SD}에서, 전류는 포화이고 다음과 같이 주어진다:
- [0125]
$$(I_{SD})_{sat} = (WC_i/2L) \mu (V_G - V_t)^2 \quad (1)$$
- [0126] 여기서, L 및 W는 각각 디바이스 채널 길이 및 폭이고, C_i는 유전체의 커패시턴스이며, V_t는 역치 전압이다. 따라서, 이동도(μ)는 재구성 방정식 (1)에 의하여 포화 영역에서 계산되었다:
- [0127]
$$\mu_{sat} = (2I_{SD}L)/[WC_i(V_G - V_t)^2] \quad (2)$$
- [0128] **전달 특성:**
- [0129] 주어진 V_{SD}에서 소스 전극으로부터 드레인 전극으로 흐르는 전류(I_{SD})는 도 2에 도시된 바와 같이 V_G가 증가함에 따라 거의 2차식으로 증가하였다. 전달 곡선의 일반적인 도식에서 I_{SD}의 제곱근이 V_G에 대하여 플롯된다. 이러한 그래프에서 역치 전압(V_t)은 V_G 대 (I_{SD})^{1/2}의 플롯의 선형 섹션의 x 절편으로서 추산될 수 있다.
- [0130] 표 1: 펜타플루오로벤젠티올로 처리된 바텀 게이트 바텀 콘택 디바이스에 스핀 코팅된 화합물 1~4의 FET 특성 (각 화합물에 대하여 5개 트랜지스터에 기초한 값)

	화합물 1	화합물 2	화합물 3	화합물 4
$\mu_{sat}/cm^2 V^{-1} s^{-1}$	$1.4 - 0.2 \times 10^{-3}$	0.1~0.07	$1.5 - 0.7 \times 10^{-3}$	$1.9 - 0.9 \times 10^{-3}$
$I_{on}/오프$	10^3	10^7	10^5	10^2

[0131]

[0132] 지금까지의 최상의 결과는 2 mg ml^{-1} 의 화합물 2의 톨루엔 용액을 미처리 SiO_2 바텀 게이트 톱 콘택 디바이스에 딥 코팅($0.5 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$)함으로써 도달되었다. 생성되는 필름은 밀리미터로 연장되고 광학 이등방성을 나타내는 큰 도메인을 가지며 고도로 결정질이었다. $1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 정공 이동도 및 10^8 의 온/오프비는 일반적인 FET 트랜지스터 특성을 나타내는 도 2에 도시된 포화 영역에서 트랜지스터 특성으로부터 연역하여 얻었다. 소스 및 드레인 전극 사이의 전류는 게이트 바이어스에 대하여 플롯한다. 곡선을 선형화하기 위하여 게이트 바이어스를 소스/드레인 전류의 제곱근에 대하여 플롯하였다.

[0133] 실시예 5:

[0134] OTFT의 제조

[0135] 용액 제조:

[0136] 샘플 1~4에 대하여, 2 또는 5 mg/ml의 농도로 화합물을 크실렌에 용해시켰다. 이어서 용액을 50°C 로 가열한 다음 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 필터를 사용하여 상기 용액을 여과하였다.

[0137] 샘플 5에 대하여, 1 중량%의 화합물 및 0.75 중량%의 폴리스티렌을 톨루엔에 용해시켰다. 이어서 용액을 50°C 로 가열한 후 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 필터를 사용하여 여과하였다.

[0138] 디바이스 제조:

[0139] 샘플 1~3

[0140] 바텀 게이트 톱 콘택 디바이스(BGTC)를 제조하기 위하여, 200 nm 의 열성장 SiO_2 를 포함하는 미처리 Si 기판을 사용하였다. 기판을 먼저 70°C 또는 80°C 로 가열한 다음 용액을 그 위에 드롭 캐스팅하였다. 드롭 캐스팅을 주위 분위기에서 실시하였다. 필름을 완전히 건조시킨 후, 35 nm 의 금 소스 및 드레인 전극을 그 위에서 증발시켰다. 채널의 길이에 대한 폭의 비는 70이었다.

[0141] 샘플 3에 대하여, 필름을 어닐링한 다음 불활성 분위기 하에서 30분 동안 100°C 에서 금을 침착시켰다.

[0142] 샘플 4

[0143] 바텀 게이트 톱 콘택 디바이스를 제조하기 위하여, 천연 SiO_2 를 포함하는 미처리 Si 기판을 사용하였다. 먼저, 가교성 중합체 유전체를 기판에 스피닝하여 500 nm 의 두께를 얻었다. 이어서 2분 동안 UV하에 경화시킨 후 열판을 사용하여 2분 동안 100°C 에서 건조시켰다.

[0144] 이어서 기판을 70°C 로 가열한 다음 용액을 그 위에 드롭 캐스팅하였다. 드롭 캐스팅은 주위 분위기 하에서 실시하였다. 필름을 완전히 건조시킨 후, 35 nm 의 금 소스 및 드레인 전극을 그 위에서 증발시켰다. 채널의 길이에 대한 폭의 비는 70이었다.

[0145] 샘플 5

[0146] 바텀 게이트 톱 콘택 장치를 제조하기 위하여, 200 nm 의 열성장 SiO_2 를 포함하는 미처리 Si 기판을 사용하였다. 기판을 주위 분위기하에서 12.5 mm/분 의 풀링 속도로 딥 코팅하였다. 이어서 35 nm 의 금 소스 및 드레인 전극을 그 위에서 증발시켰다. 채널의 길이에 대한 폭의 비는 70이었다.

[0147] 장치 제조는 아래의 표 1에 요약되어 있다:

[0148] [표 1]

샘플	화합물 1에서 R	유전체	유기 용매 및 농도	침착 방법	침착 조건	비고
1	C6	열성장 SiO ₂	크실렌 (2 mg/ml)	드롭 캐스팅	기판 온도를 불 포화 조건에서 70℃로 유지함	
2	C5	열성장 SiO ₂	크실렌 (2 mg/ml)	드롭 캐스팅	기판 온도를 불 포화 조건에서 80℃로 유지함	30분 동안 100℃에서 어닐링
3	C3	열성장 SiO ₂	크실렌 (2 mg/ml)	드롭 캐스팅	기판 온도를 불 포화 조건에서 80℃로 유지함	
4	C5	중합체 유전체	크실렌 (5 mg/ml)	드롭 캐스팅	기판 온도를 불 포화 조건에서 70℃로 유지함	
5	C6	열성장 SiO ₂	톨루엔 (1 중량%)	딥 코팅	폴링 속도를 12.5 mm/분으로 셋팅함	용액을 0.75 중량% 의 어택틱 폴리스티렌 과 배합함

[0149]

[0150] 장치 특성은 Keithley 4200-SCS로 측정하였다. 결과는 아래의 표 2에 요약되어 있다:

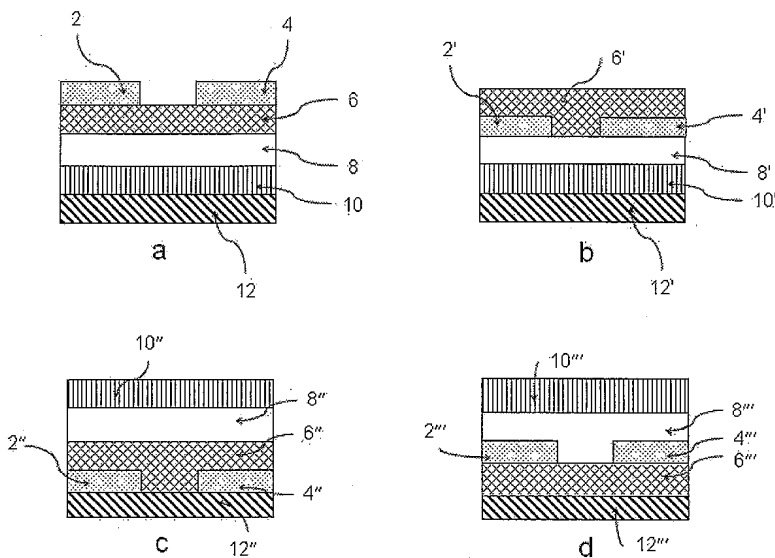
[0151] [표 2]

샘플	μ (cm ² /Vs)	V _{th}	온/오프
1	1.12E-01	-35	7.65E05
2	1.35E-01	0	2.03E05
3	1.98E-01	0	1.25E06
4	5.26E-02	-10	1.94E04
5	1.71E-01	-5	1.12E05

[0152]

도면

도면1



도면2

