



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월16일
(11) 등록번호 10-1717398
(24) 등록일자 2017년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 12/22 (2006.01) C08F 118/12 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01) C08F 216/10 (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01) C09D 125/18 (2006.01)
H01L 21/762 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 12/22 (2013.01)
C08F 118/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7036689(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년11월20일
심사청구일자 2016년01월21일
(85) 번역문제출일자 2015년12월24일
(65) 공개번호 10-2016-0005138
(43) 공개일자 2016년01월13일
(62) 원출원 특허 10-2011-7014710
원출원일자(국제) 2009년11월20일
심사청구일자 2014년11월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/065569
(87) 국제공개번호 WO 2010/057984
국제공개일자 2010년05월27일
(30) 우선권주장
61/117,404 2008년11월24일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080076505 A*
JP2005008769 A
JP2005093921 A
W02005029605 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트비히스하펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)
폴리에라 코퍼레이션
미국 60077 일리노이주 스코키 스위트 140 라몬
애비뉴 8045
(72) 발명자
퀸 조단
미국 60077 일리노이주 스코키 오크톤 스트리트
4953 #503
얀 헤
미국 60077 일리노이주 스코키 오크톤 스트리트
4953 유닛 211
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 10 항

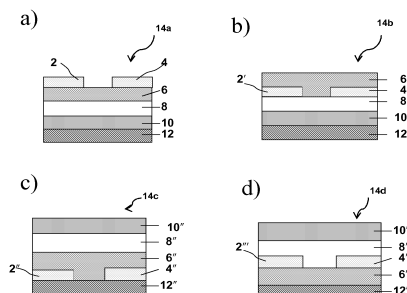
심사관 : 강신진

(54) 발명의 명칭 광경화성 중합체 유전체 및 이의 제조 및 이용 방법

(57) 요약

본 발명은 중합체를 기초로 하는 유전체 조성물(예를 들어, 제제) 및 재료(예를 들어, 필름) 및 관련 디바이스를 개시한다. 상기 중합체는 일반적으로 광가교성 펜던트기를 포함하며; 예를 들어, 상기 중합체는 1 이상의 쿠마린 함유 펜던트기를 포함할 수 있다.

대표도 - 도14



(52) CPC특허분류

C08F 212/14 (2013.01)

C08F 216/10 (2013.01)

C08F 220/14 (2013.01)

C09D 125/18 (2013.01)

H01L 21/762 (2013.01)

(72) 발명자

정 안

미국 60077 일리노이주 스코키 로터스 애비뉴 8528
아파트먼트 503

뉴먼 크리스토퍼

미국 60201 일리노이주 에반스톤 시카고 애비뉴 2
디 1320

퀸러 실케 안니카

스위스 체하-4056 바젤 메체르슈트라쎄 13

파체티 안토니오

미국 60640 일리노이주 시카고 엔 글렌우드 애비뉴
5412

브라이너 토마스

독일 69514 로이텐바흐 리슬링슈트라쎄 53

명세서

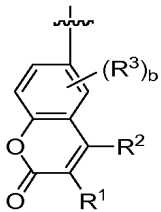
청구범위

청구항 1

1 이상의 비닐 단량체로부터 중합된 비닐 중합체로서,

상기 비닐 단량체 중 1 이상은 비닐 페놀 또는 이의 유도체이고, 상기 비닐 중합체는 쿠마린-6-일 부분을 포함하는 펜던트기를 갖는 반복 단위를 포함하며,

상기 쿠마린-6-일 부분은 하기 화학식을 갖는 것인 비닐 중합체:



상기 식 중,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 (a) H, (b) 할로젠, (c) $-CN$, (d) $-NO_2$, (e) $-OR^4$, (f) $-N(R^4)_2$, (g) $-CHO$, (h) $-C(O)R^4$, (i) $-C(O)OR^4$, (j) $-C(O)N(R^4)_2$, (k) C_{1-20} 알킬기, (l) C_{2-20} 알케닐기, (m) C_{2-20} 알키닐기, (n) C_{1-20} 알콕시기, (o) C_{1-20} 알킬티오기, (p) C_{1-20} 할로알킬기, (q) $-Y-C_{3-14}$ 시클로알킬기, (r) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, (s) $-Y-3-14$ 원 시클로헥테로알킬기 및 (t) $-Y-5-14$ 원 헤테로아릴기로부터 선택되며, 여기서 상기 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 시클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1~5개의 R^5 기에 의해 임의로 치환되고;

R^3 는 각 경우에 독립적으로 (a) 할로젠, (b) $-CN$, (c) $-NO_2$, (d) $-OR^4$, (e) $-N(R^4)_2$, (f) $-CHO$, (g) $-C(O)R^4$, (h) $-C(O)OR^4$, (i) $-C(O)N(R^4)_2$, (j) C_{1-20} 알킬기, (k) C_{2-20} 알케닐기, (l) C_{2-20} 알키닐기, (m) C_{1-20} 알콕시기, (n) C_{1-20} 알킬티오기, (o) C_{1-20} 할로알킬기, (p) $-Y-C_{3-14}$ 시클로알킬기, (q) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, (r) $-Y-3-14$ 원 시클로헥테로알킬기 및 (s) $-Y-5-14$ 원 헤테로아릴기로부터 선택되며, 여기서 상기 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 시클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1~5개의 R^5 기에 의해 임의로 치환되고, 여기서

R^4 는 각 경우에 독립적으로 (a) H, (b) C_{1-20} 알킬기, (c) C_{2-20} 알케닐기, (d) C_{2-20} 알키닐기, (e) C_{1-20} 알콕시기, (f) C_{1-20} 알킬티오기, (g) C_{1-20} 할로알킬기, (h) $-Y-C_{3-14}$ 시클로알킬기, (i) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, (j) $-Y-3-14$ 원 시클로헥테로알킬기 및 (k) $-Y-5-14$ 원 헤테로아릴기로부터 선택되며, 여기서 상기 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 시클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1~5개의 R^5 기에 의해 임의로 치환되고;

R^5 는 각 경우에 독립적으로 (a) 할로젠, (b) $-CN$, (c) $-NO_2$, (d) $-OH$, (e) $-O-C_{6-14}$ 아릴, (f) $-NH_2$, (g) $-NH-C_{1-10}$ 알킬, (h) $-N(C_{1-10} 알킬)_2$, (i) $-NH-C_{6-14}$ 아릴, (j) $-N(C_{1-10} 알킬)-C_{6-14}$ 아릴, (k) $-N(C_{6-14} 아릴)_2$, (l) $-CHO$, (m) $-C(O)-C_{1-10}$ 알킬, (n) $-C(O)-C_{6-14}$ 아릴, (o) $-C(O)OH$, (p) $-C(O)-OC_{1-10}$ 알킬, (q) $-C(O)-OC_{6-14}$ 아릴, (r) $-C(O)NH_2$, (s) $-C(O)NH-C_{1-10}$ 알킬, (t) $-C(O)N(C_{1-10} 알킬)_2$, (u) $-C(O)NH-C_{6-14}$ 아릴, (v) $-C(O)N(C_{1-10} 알킬)-C_{6-14}$

₁₄ 아릴, (w) $-C(O)N(C_{6-14} \text{ 아릴})_2$, (x) C_{1-10} 알킬기, (y) C_{2-10} 알케닐기, (z) C_{2-10} 알키닐기, (aa) C_{1-10} 알콕시기, (ab) C_{1-10} 알킬티오기, (ac) C_{1-10} 할로알킬기, (ad) $-Y-C_{3-14}$ 시클로알킬기, (ae) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, (af) $-Y-3-14$ 원 시클로헥테로알킬기 및 (ag) $-Y-5-14$ 원 헤테로아릴기로부터 선택되며, 여기서 상기 C_{1-10} 알킬기, C_{2-10} 알케닐기, C_{2-10} 알키닐기, C_{3-14} 시클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 할로젠, CN, C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 할로알킬기, C_{1-6} 알콕시기, $-O-C_{1-6}$ 할로알킬기, $-C(O)-C_{1-6}$ 알킬기, $-C(O)-C_{1-6}$ 할로알킬기 및 $-C(O)-O-C_{1-6}$ 알킬기로부터 독립적으로 선택된 1~5개의 치환기에 의해 임의로 치환되고;

Y는 각 경우에 2가 C_{1-6} 알킬기, 2가 C_{2-6} 알케닐기, 2가 C_{2-6} 알키닐기 또는 공유 결합이며;

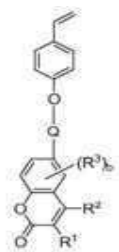
b는 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비닐 단량체 중 1 이상은 하기 화학식을 갖는 것인 비닐 중합체:



상기 식 중,

Q는 $-(L^p)_p-L''-$ 이고; 여기서

L^p 은 각 경우에 독립적으로 $-Y''-$, $-(Y'')_m-O-$, $-Y''-Si(R^4)_2-$, $-O-Si(R^4)_2-$ 및 공유 결합으로부터 선택되고;

L'' 은 상기 쿠마린-6-일 부분에 결합되며, $-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-Y'''-O-$, $-O-Y'''-C(O)-$, $-C(O)-Y'''-NR^4-$, $-NR^4-Y'''-C(O)-$, $-O-S(O)_k-$, $-O-Y'''-S(O)_k-$ 및 공유 결합으로부터 선택되고;

Y'' 은 각 경우에 2가 C_{1-6} 알킬기, 2가 C_{2-6} 알케닐기 및 2가 C_{6-14} 아릴기로부터 선택되며, 여기서 상기 C_{1-6} 알킬기, C_{2-6} 알케닐기 및 C_{6-14} 아릴기 각각은 1~5개의 R^5 기에 의해 임의로 치환되고;

Y''' 은 2가 C_{1-6} 알킬기, 2가 C_{2-6} 알케닐기 및 2가 C_{6-14} 아릴기로부터 선택되며, 여기서 상기 C_{1-6} 알킬기, C_{2-6} 알케닐기 및 C_{6-14} 아릴기 각각은 1~5개의 R^5 기에 의해 임의로 치환되고;

k는 0, 1 또는 2이고;

m은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이며;

p는 0~10 범위의 정수이고;

R^1 , R^2 , R^3 및 b는 제1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 4

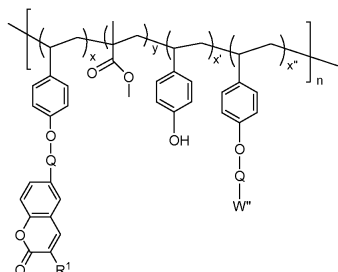
제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 비닐 단량체 중 1 이상은 아크릴레이트인 것인 비닐 중합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 쿠마린-6-일 부분은 상기 1 이상의 비닐 단량체가 중합된 후에 도입되는 것인 비닐 중합체.

청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서, 하기 화학식을 갖는 비닐 중합체:



상기 식 중,

Q는 $-(L'')_p-L'''-$ 이고; 여기서

L'' 은 각 경우에 독립적으로 $-Y''$ -, $-(Y'')_m-O-$, $-Y''-Si(R^4)_2-$, $-O-Si(R^4)_2-$ 및 공유 결합으로부터 선택되고;

L''' 은 상기 쿠마린-6-일 부분에 결합되며, $-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-Y'''-O-$, $-O-Y'''-C(O)-$, $-C(O)-Y'''-NR^4-$, $-NR^4-Y'''-C(O)-$, $-O-S(O)_k-$, $-O-Y'''-S(O)_k-$ 및 공유 결합으로부터 선택되고;

Y'' 은 각 경우에 2가 C_{1-6} 알킬기, 2가 C_{2-6} 알케닐기 및 2가 C_{6-14} 아릴기로부터 선택되며, 여기서 상기 C_{1-6} 알킬기, C_{2-6} 알케닐기 및 C_{6-14} 아릴기 각각은 1~5개의 R^5 기에 의해 임의로 치환되고;

Y''' 은 2가 C_{1-6} 알킬기, 2가 C_{2-6} 알케닐기 및 2가 C_{6-14} 아릴기로부터 선택되며, 여기서 상기 C_{1-6} 알킬기, C_{2-6} 알케닐기 및 C_{6-14} 아릴기 각각은 1~5개의 R^5 기에 의해 임의로 치환되고;

k는 0, 1 또는 2이고;

m은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이며;

p는 0~10 범위의 정수이고;

W'' 은 (a) H, (b) 할로젠, (c) C_{1-20} 알킬기, (d) C_{2-20} 알케닐기, (e) C_{1-20} 할로알킬기, (f) C_{3-14} 시클로알킬기, (g) C_{6-14} 아릴기, (h) 3-14원 시클로알킬기 및 (i) 5-14원 헤테로아릴기로부터 선택되며, 여기서 상기 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{1-20} 할로알킬기, C_{3-14} 시클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 할로젠, $-CN$, 옥소기, C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 할로알킬기, C_{1-6} 알콕시기, $-C(O)-C_{1-6}$ 알킬기, $-C(O)-C_{1-6}$ 할로알킬기 및 $-C(O)-O-C_{1-6}$ 알킬기로부터 독립적으로 선택된 1~5개의 치환기에 의해 임의로 치환되고;

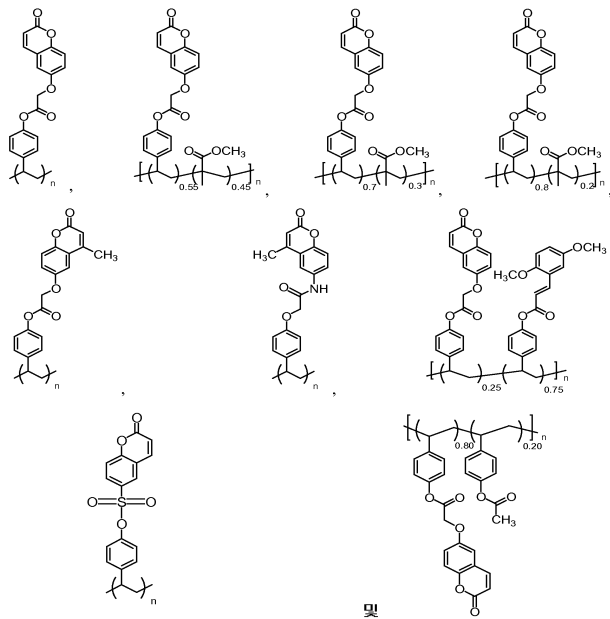
x, x', x'' 및 y는 독립적으로 실수이며, 여기서 $0 < x \leq 1$, $0 \leq x' < 1$, $0 \leq x'' < 1$, $0 < y < 1$, 및 $x + x' + x'' + y = 1$ 이고;

n은 10~1,000 범위의 정수이며;

R^1 , R^2 , R^4 및 R^5 는 제1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 7

제1항에 있어서, 하기로부터 선택되는 비닐 중합체:



상기 식 중, n 은 10~1,000 범위의 정수이다.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 중합체는 유전 상수 1.1 ~ 5.0; 유리 전이 온도(T_g) 100℃ ~ 200℃; 아니솔, 크실렌, 시클로펜타논, 시클로헥산 및 시클로헥사논으로부터 선택된 용매 중의 용해도 0.1 mg/mL 초과; 250 nm ~ 450 nm 범위의 최대 흡수 파장; 및 분자량 10,000 Da ~ 100,000 Da으로부터 선택된 1 이상의 특성을 특징으로 하는 비닐 중합체.

청구항 9

제1항 또는 제3항의 비닐 중합체를 포함하는 전자 디바이스 내 유전체 층.

청구항 10

유전체 재료의 제조 방법으로서, 제1항 또는 제3항의 비닐 중합체를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 상기 용액을 기재 상에 침착시켜 코팅을 제공하는 단계; 및 상기 코팅을 방사선에 노출시켜 가교를 유도하고 가교된 유전체 재료를 형성시키는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 11

누설 전류 밀도가 2 MV/cm에서 1×10^{-8} A/cm² 이하인 것을 특징으로 하는, 제10항의 방법으로 제조한 유전체 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원 교차 참조

[0002] 본 원은 2008년 11월 24일자로 출원된 미국 특허 가출원 61/117,404호의 이익 및 우선권을 주장하며, 이의 개시는 본 원에서 그 전체로 참조 인용된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 중합체를 기초로 하는 유전체 조성물(예를 들어, 제제) 및 재료(예를 들어, 필름) 및 관련 디바이스

를 개시한다. 상기 중합체는 일반적으로 광가교성 펜던트기를 포함하며; 예를 들어, 상기 중합체는 1 이상의 쿠마린 함유 펜던트기를 포함할 수 있다.

배경 기술

[0005] 다음 세대의 전자 디바이스의 개발은 유기 재료, 가요성 기재 및 저비용 용액 가공을 기반으로 한다. 대부분의 유기 전자 디바이스의 주요 성분은, 임의의 전자 회로에서 주요 구성 블록인 박막 트랜지스터에서 게이트 절연체 물질로서 작용하는 중합체 유전체 층이다. 상기 중합체 유전체 층은 게이트 접점(바텀-게이트(bottom-gate) 트랜지스터 구조체에서) 또는 반도체 층(탑-게이트(top-gate) 트랜지스터 구조체에서) 상에, 용액 상 공정, 예컨대 스핀 코팅 또는 프린팅을 통해 전기 절연성(즉, 유전체) 중합체의 용액을 침착시켜 형성할 수 있다. 견고하고 불용성인 유전체 재료를 형성하기 위해서, 일반적으로 가교 단계가 필요하다.

[0006] 가교된 유전체 필름은 조사(즉, 광가교), 화학 개시제 또는 열 처리(즉, 어닐링)에 의해 제조할 수 있다. 광가교는 용이하게 실시할 수 있으며, 필름 균일성에 방해가 될 수 있는 화학 개시제 또는 장기 가열을 피할 수 있기 때문에 이롭다. 몇몇 전류 발생 광가교성 물질에 대한 제한이 충분한 가교를 달성하기 위한 고에너지 광, 예컨대 단파장 UV 선 및 장기 노출을 위해 필요하다. 그러나, 많은 중합체 주쇄 및 가교된 단위가 단파장 UV 광을 흡수할 수 있기 때문에, 이러한 광가교성 물질을 사용하는 것은 상기 유전체 필름의 불충분한 가교를 유발시킬 수 있다. 따라서, 장파장에서 가교될 수 있고, 상기 유전체 층의 보다 빠르고 깊이 있는 경화를 유도할 수 있는 중합체 유전체 재료를 개발하는 것이 이롭다.

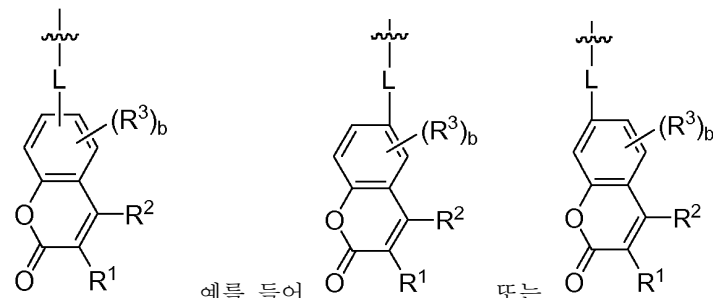
[0007] 따라서, 장파장 자외선 광으로 가교될 수 있는 광가교성 중합체 유전체 조성물에 대한 당업계의 요구가 존재한다. 더욱 일반적으로, 당업계는 또한 바람직하게는 공기 및/또는 수분 안정성이고, 다양한 게이트 및/또는 반도체 물질과 상용성이 있으며, 낮은 전류 누설 밀도를 나타내는 용액 가공성 유전체 필름을 산출할 수 있는 중합체 조성물을 필요로 한다.

발명의 내용

[0009] 앞선 내용과 관련하여, 본 발명의 교시는 전기 절연성(즉, 유전체) 중합체, 중합체 기반의 유전체 조성물(예를 들어, 제제) 및 물질(예를 들어, 필름), 및 상기 개술한 디바이스를 비롯한, 종래 기술의 다양한 결함 및 단점을 언급할 수 있는 관련 디바이스를 제공한다.

[0010] 한 양태에서, 본 발명의 교시는 유전체 재료를 제조하는 데 사용될 수 있는 다양한 중합체 및 그 중합체를 포함하는 조성물을 제공한다. 다른 바람직한 특정 중, 본 발명의 교시의 중합체는 통상의 유기 용매에 가용성일 수 있으나, 가교, 예를 들어 광가교 처리 후에 동일한 용매에서 불용성이 될 수 있으며, 이는 특정 공정의 이점이 된다. 더욱 구체적으로는, 본 발명의 교시는 펜던트기(또는 측쇄)에 가교성 작용기, 예를 들어 광가교성 작용기를 가져, 예를 들어 방사선 조사 시 가교될 수 있는 중합체를 제공한다. 상기 가교성 작용기는 조밀하게 가교된 중합체 매트릭스를 형성시킬 수 있다. 본 발명의 교시의 광중합체 및 이의 가교된 생성물은 우수한 전기 절연 특성을 보유할 수 있으며, 이는 유전체로서의 이의 사용을 가능하게 할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 광중합체 및 이의 가교된 생성물은 누설 전류 밀도가 2 MV/cm의 전계에서 약 1×10^{-8} A/cm² 이하일 수 있다.

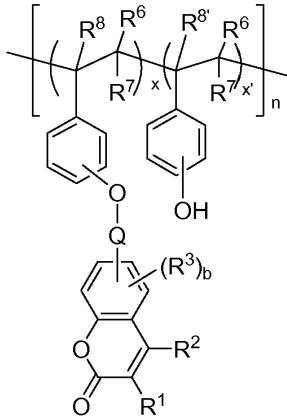
[0011] 본 교시의 중합체는 쿠마린 함유 펜던트기를 가질 수 있으며, 상기 쿠마린 함유 펜던트기는 하기의 식으로 표시된다:



[0013] 상기 식 중, R¹, R², R³, L 및 b는 본 원에서 정의되는 바와 같다.

[0014] 특정 실시양태에서, 상기 중합체는 비닐 페놀 단량체를 기반으로 하는 동중중합체 또는 공중중합체일 수 있다. 예

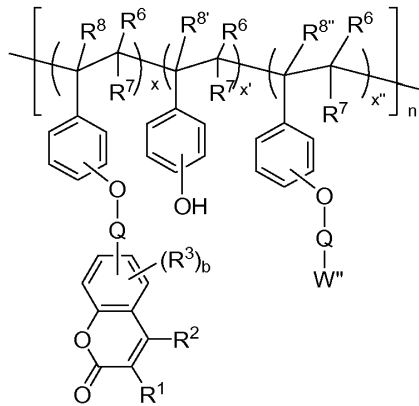
를 들어, 본 발명의 중합체의 특정 실시양태는 하기 식으로 나타낼 수 있다:



[0015]

[0016]

상기 식 중, x 및 x' 은 독립적으로 실수이며; $x + x' = 1$; $x > 0$; $0 \leq x' < 1$; n 은 2 초과와 정수(예를 들어, 10~1,000)이고; R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 , $R^{8'}$, Q 및 b 는 본원에서 정의된 바와 같다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 하기 식으로 나타낼 수 있다:



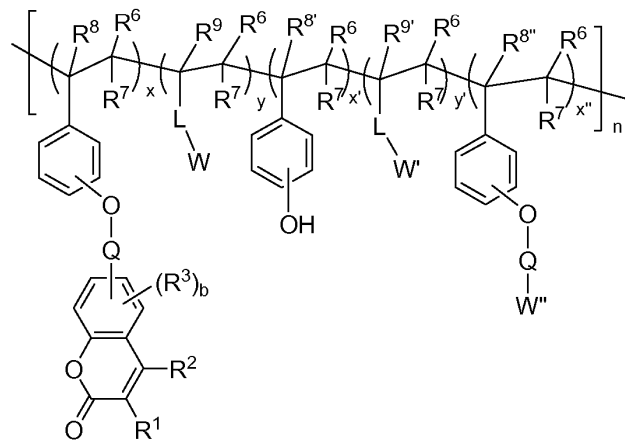
[0017]

[0018]

상기 식 중, x , x' , x'' 은 독립적으로 실수이며; $x + x' + x'' = 1$; $x, x'' > 0$; $0 \leq x' < 1$; n 은 2 초과와 정수(예를 들어, 10~1,000)이고; R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 , $R^{8'}$, $R^{8''}$, Q , W'' 및 b 는 본원에서 정의되는 바와 같다. 예를 들어, $-O-Q-W''$ 은 상기 페닐기의 히드록실기의 유도체일 수 있다.

[0019]

특정 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 펜던트기 $-L-W$ 및 임의로 펜던트기 $-L-W'$ 을 포함하는 공중합체일 수 있으며, 하기 화학식을 가질 수 있다:



[0020]

[0021]

상기 식 중, x , x' , x'' , y 및 y' 각각은 독립적으로 실수이며; $x, y > 0$; $0 \leq x' < 1$; $0 \leq x'' < 1$; $0 \leq y' < 1$; n 은 2 초과와 정수(예를 들어, 10~1,000)이고; R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 , $R^{8'}$, $R^{8''}$, R^9 , $R^{9'}$, L , Q , W , W' ,

W" 및 b는 상기 정의된 바와 같다.

- [0022] 본 교시는 또한 전술한 중합체를 포함하는 중합체 조성물 및 유전체 재료를 제공한다. 예를 들어, 상기 유전체 재료는 전술한 중합체로부터 제조할 수 있다. 2 이상의 유전체 재료의 층이 순차적으로 서로 위에 침착되고, 상기 층들 중 1 이상이 본 교시의 중합체로부터 제조되는 다층 유전체 재료가 제공된다. 본 발명의 중합체를 사용함으로써, 다양한 프린팅 기법을 비롯한 다양한 용액 공정을 이용하여 유전체 재료를 제조할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 기법은 전술한 임의의 유전체 재료를 포함하거나, 이로부터 제조되는 전자 디바이스를 추가로 제공한다. 전자 디바이스의 예로는 비한정적으로 유기 박막 트랜지스터(OTFT)(예를 들어, 유기 전계효과 트랜지스터(OFT)) 및 커패시터를 들 수 있다. 유전체 성분 이외에, 상기 디바이스는, 예를 들어 기재 성분, 반도체 성분 및/또는 1 이상의 금속성 접촉 성분을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 교시는 유전체 층; 반도체 층; 게이트 전극; 소스 전극; 및 드레인 전극을 포함하는 박막 트랜지스터 디바이스로서, 상기 유전체 층이 상기 반도체 층 및 게이트 전극에 커플링될 수 있고, 상기 소스 전극 및 드레인 전극이 상기 반도체 층과 접촉할 수 있으며, 상기 유전체 층이 본원에서 기술되는 중합체들 중 1 이상을 포함하는 중합체 필름(예를 들어, 광가교된 중합체 필름)을 포함할 수 있는 박막 트랜지스터 디바이스를 제공할 수 있다.
- [0024] 상기 중합체의 제조 방법, 전자 디바이스에서의 이의 용도, 상기 유전체 재료, 및 전술한 전자 디바이스가 또한 제공되고, 본 교시의 범위 내에 있다.
- [0025] 본 교시의 앞선 내용뿐만 아니라 다른 특성 및 장점이 하기 도, 설명 및 특허청구범위로부터 더욱 완전히 이해되게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 하기 기술되는 도는 단지 예시를 목적으로 한다는 것이 이해되어야 한다. 상기 도는 스케일링할 필요는 없으며, 일반적으로 본 발명의 교시의 원리를 예시하는 것에 중점을 둔다. 상기 도는 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- 도 1은 본 발명의 교시의 유전체 재료를 이용하여 제조된 다양한 금속-절연체-금속 커패시터 구조체의 누설 전류 밀도(J) 대 전계(E) 플롯을 제공한다.
- 도 2는 본 발명의 교시의 유전체 재료(PVP_{0.55}-co-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac로부터 제조된 가교된 유전체 필름)을 갖는 탑-게이트 구조로 제조된 폴리(3-헥실티오펜)계 유기 전계효과 트랜지스터의 대표적 산출치의 플롯을 제공한다.
- 도 3는 본 발명의 교시의 유전체 재료(PVP_{0.55}-co-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac로부터 제조된 가교된 유전체 필름)을 갖는 탑-게이트 구조로 제조된 폴리(3-헥실티오펜)계 유기 전계효과 트랜지스터의 대표적 이동 플롯을 제공한다.
- 도 4는 다양한 방사선량으로 가교된, 본 발명의 교시의 유전체 재료(PVP_{0.55}-co-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac로부터 제조된 가교된 유전체 필름)을 갖는 탑-게이트 구조로 제조된 폴리(3-헥실티오펜)계 유기 전계효과 트랜지스터의 대표적 이동 플롯을 제공한다.
- 도 5는 SiO₂ 유전체 층을 갖는 바텀-게이트 탑-컨택트 구조로 제조된 폴리(3-헥실티오펜)계 유기 전계효과 트랜지스터의 비교의 대표적 이동 플롯을 제공한다.
- 도 6는 본 발명의 교시의 유전체 재료(PVP_{0.55}-CO-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac로부터 제조된 가교된 유전체 필름)을 갖는 탑-게이트 구조로 제조된 페틸렌 디카르복시미드(PDI)계 유기 전계효과 트랜지스터의 대표적 이동 플롯을 제공한다.
- 도 7은 상이한 방사선량에서의, 본 발명의 교시의 유전체 재료(PVP-6HOC-Ac로부터 제조된 가교된 유전체 필름)을 갖는 탑-게이트 구조로 제조된 PDI계 유기 전계효과 트랜지스터의 대표적 이동 플롯을 제공한다.
- 도 8은 본 발명의 교시의 유전체 재료(PVP_{0.55}-CO-PMMA_{0.45}-OHOC-Ac로부터 제조된 가교된 유전체 필름)을 갖는 바텀-게이트 바텀-컨택트 구조로 제조된 폴리(3-헥실티오펜)계 유기 전계효과 트랜지스터의 대표적 이동 플롯을 제공한다.
- 도 9는 본 발명의 교시의 유전체 재료(PVP_{0.55}-co-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac로부터 제조된 가교된 유전체 필름)을 갖는 바텀-게이트 바텀-컨택트 구조로 제작된 PDI계 유기 전계효과 트랜지스터의 대표적 이동 플롯을 제공한다.

도 10은 본 발명의 교시의 유전체 재료(PVP_{0.55}-co-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac로부터 제조된 가교된 유전체 필름)을 갖는 바텀-게이트 탑-컨택트 구조로 제조된 펜타센계 유기 전계효과 트랜지스터의 대표적 이동 플롯을 제공한다.

도 11은 본 발명의 교시의 유전체 재료(PVP-7HOC-Ac로부터 제조된 가교된 유전체 필름)을 갖는 바텀-게이트 탑-컨택트 구조로 제조된 펜타센계 유기 전계 효과 트랜지스터의 대표적 이동 플롯을 제공한다.

도 12는 본 발명의 교시의 중합체(PVP-6HOC-Ac)의 전형적인 시차 주사 열량계(DSC) 플롯을 제공한다.

도 13은 가교후 용매 처리 전 및 후의, 본 발명의 교시의 유전체 재료(PVP-6HOC-Ac로부터 제조된 가교된 유전체 필름)을 포함하는 금속-절연체 금속 커패시터 구조체의 누설 전류 밀도(J) 대 전계(E) 플롯을 제공한다.

도 14는 박막 트랜지스터의 4개의 상이한 배치를 나타내고: (a) 바텀-게이트 탑-컨택트, (b) 바텀-게이트 바텀-컨택트, (c) 탑-게이트 바텀 컨택트, 및 (d) 탑-게이트 탑-컨택트; 이의 각각은 특히 상기 유전체 층, 또는 상기 유전체 성분의 부분으로서 본 발명의 교시의 1 이상의 중합체를 통합하는 데 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 교시는 가교성 중합체뿐만 아니라 관련 조성물을 포함하는 유기 유전체 재료, 및/또는 이러한 가교성 중합체 및 유전체 재료를 포함하는 디바이스에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 본 발명의 교시는 가교, 예를 들어 광가교되어, 전기 절연 특성을 나타낼 수 있고, 다양한 유기 전자 디바이스, 예컨대 OTFT를 제조하는 데 사용될 수 있는 불용성의 견고한 유전체 재료를 제공할 수 있는 용액 가공성 중합체를 제공한다. 상기 유전체 재료는 또한 공기안정성일 수 있고, 긴 저장 안정성을 가질 수 있으며, 광범위한 p형 및 n형 유기 및 무기 반도체와 상용성일 수 있고, 이로써 상기 유전체 재료는 다양한 유기 전자 디바이스를 제조하는 데 매력적인 재료이게 된다.

[0028] 조성물이 특정 성분을 갖거나, 포괄하거나 또는 포함하는 것으로 기술되거나, 공정이 특정 공정 단계를 갖거나, 포괄하거나 또는 포함하는 것으로 기술되는 본 원 전반에 걸쳐, 본 발명의 교시의 조성물이 또한 상기 인용되는 성분으로 실질적으로 구성되거나, 이로 구성되며, 본 발명의 교시의 공정이 또한 상기 인용된 공정 단계로 실질적으로 구성되거나, 이로 구성되는 것으로 간주된다.

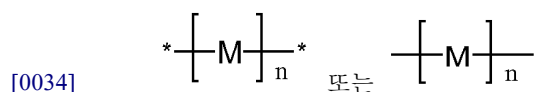
[0029] 원소 또는 성분이 인용된 원소 또는 성분의 목록에 포함 및/또는 이로부터 선택되는 것으로 언급되는 본 원에서, 상기 원소 또는 성분은 상기 인용된 원소 또는 성분 중 임의의 하나일 수 있거나, 상기 인용된 원소 또는 성분 중 2 이상으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 원에서 기술되는 조성물의 원소 및/또는 특성, 장치, 또는 방법은 본 원에서 명백하거나 암시적인 본 발명의 사상 및 범위로 부터 벗어나지 않고 다양한 방식으로 조합될 수 있다는 것이 이해되어야 한다.

[0030] 용어 '포함하다', '포함하는', '갖다', 또는 '갖는'의 사용은 달리 구체적으로 언급되지 않는 경우에 제약을 두지 않고 비한정적인 것으로 일반적으로 이해되어야 한다.

[0031] 본 원에서의 단수의 사용은 달리 구체적으로 언급되지 않는 경우 복수를 포함한다(및 그의 역으로도). 또한, 용어 '약'을 양적 수치 앞에 사용하는 경우, 본 발명의 교시는 또한 달리 언급되지 않는 경우에 상기 특정한 양적 수치 그 자신을 포함한다. 본 원에서 사용되는 바와 같이, 상기 용어 '약'은 달리 명시 또는 암시되지 않는 경우에 상기 명목 수치로부터의 ±10% 차이를 의미한다.

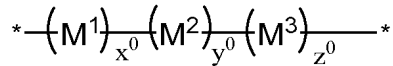
[0032] 단계 순서 또는 특정 작용의 실시 순서는 본 발명의 교시가 조작가능한 경우에는 중요하지 않다는 것이 이해되어야 한다. 더욱이, 2 이상의 단계 또는 작용이 동시에 실시될 수 있다.

[0033] 본 원에서 사용되는 바와 같이, '중합체' 또는 '중합체 화합물'은 공유 화학 결합으로 연결된 복수의 반복 단위를 포함하는 분자(예를 들어, 거대 분자)를 의미한다. 중합체는 하기 식으로 나타낼 수 있다:



[0035] 상기 식 중, M은 반복 단위 또는 단량체이고, n은 상기 중합체 중 M의 수이다. 상기 중합체 또는 중합체 화합물은 단지 한 유형의 반복 단위뿐만 아니라 2 이상의 유형의 상이한 반복 단위를 가질 수 있다. 전자의 경우에, 상기 중합체는 동중중합체라 일컬어질 수 있다. 후자의 경우에, 상기 용어 '공중중합체' 또는 '공중중합체 화합물'은 특히 그 중합체가 화학적으로 유의적인 상이한 반복 단위를 포함하는 경우에 대신 사용될 수 있다. 상기 중

합체 또는 중합체 화합물은 직쇄형 또는 분지쇄형일 수 있다. 분지쇄형 중합체는 덴드리머 중합체, 예컨대 덴드론화 중합체, 과분지형 중합체, 브러쉬 중합체(소위, 마틀 브러쉬(bottle-brush)) 등을 포함할 수 있다. 달리 명시되지 않은 한, 상기 공중합체 중 반복 단위의 어셈블리는 헤드 투 테일(head-to-tail), 헤드 투 헤드(head-to-head) 또는 테일 투 테일(tail-to-tail)일 수 있다. 또한, 달리 언급되지 않는 경우, 상기 공중합체는 랜덤 공중합체, 교대 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다. 일부 실시양태에서, 하기와 유사한 화학식은 공중합체를 나타내는 데 사용될 수 있으며, 상기 화학식은 $M^1 x^0\%$, $M^2 y^0\%$ 및 $M^3 z^0\%$ (여기서, M^1 , M^2 및 M^3 는 상이한 반복 단위임)로 구성된 임의의 반복 패턴을 갖는 공중합체를 포함하는 것으로 해석되어야 한다:



[0036]

[0037]

즉, 상기 순서 및 배향, 및 M^1 , M^2 및 M^3 는 특정한 것으로 의도되지 않으며, 상기 식은 M^1 , M^2 및 M^3 의 교대, 랜덤 및 블록 공중합체를 포함하는 것으로 의도된다.

[0038]

본 원에서 사용되는 바와 같이, '펜던트기' 또는 '측기'는 중합체의 반복 단위의 일부이며, 상기 중합체의 주쇄에 공유 결합되는 부분을 의미한다.

[0039]

본 원에서 사용되는 바와 같이, '광중합체'는 가교시킬 수 있는, 예를 들어 광으로의 노출에 의해, 흔히 상기 스펙트럼의 자외선 영역의 광, 또는 다른 유형의 방사선을 이용하여 가교시킬 수 있는 중합체를 의미한다.

[0040]

본 원에서 사용되는 바와 같이, '용액 가공가능한'은 다양한 용액상 공정, 예컨대 스핀 코팅, 프린팅(예를 들어, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 패드 프린팅, 오프셋 프린팅, 그라비아 프린팅, 플렉소그래피 프린팅, 리소그래피 프린팅, 매스 프린팅 등), 스프레이 코팅, 전정분무 코팅, 드랍 캐스팅, 딥 코팅, 및 블레이드 코팅에 사용될 수 있는 중합체, 물질 또는 조성물을 의미하며, '용액-가공가능한'은 또한 전술한 방법에 의해 가공될 수 있는 한 중합체, 물질 또는 조성물의 분산액을 포함할 수 있다.

[0041]

본 원에서 사용되는 바와 같이, '할로' 또는 '할로겐'은 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도를 의미한다.

[0042]

본 원에서 사용되는 바와 같이, '옥소'는 이중 결합 산소(즉, =O)를 의미한다.

[0043]

본 원에서 사용되는 바와 같이, '알킬'은 직쇄형 사슬 또는 분지쇄형 포화 탄화수소기를 의미한다. 알킬기의 예로는 메틸(Me), 에틸(Et), 프로필(예를 들어, n-프로필 및 iso-프로필), 부틸(예를 들어, n-부틸, iso-부틸, sec-부틸, tert-부틸), 펜틸기(예를 들어, n-펜틸, iso-펜틸, 네오펜틸), 헥실기 등을 들 수 있다. 다양한 실시양태에서, 알킬기는 1~40개의 탄소 원자(즉, C_{1-40} 알킬기), 예를 들어 1~20개의 탄소 원자(즉, C_{1-20} 알킬기)를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 알킬기는 1~6개의 탄소 원자를 가질 수 있으며, '저급 알킬기'라 일컬을 수 있다. 저급 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필(예를 들어, n-프로필 및 iso-프로필), 부틸(예를 들어, n-부틸, iso-부틸, sec-부틸, tert-부틸), 및 헥실기를 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 알킬기는 본 원에서 기술되는 바와 같이 치환될 수 있다. 알킬기는 일반적으로 또다른 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기에 의해 치환되지 않는다.

[0044]

본 원에서 사용되는 바와 같이, '할로알킬'은 1 이상의 할로겐 치환기를 갖는 알킬기를 의미한다. 다양한 실시양태에서, 할로알킬기는 1~40개의 탄소 원자(즉, C_{1-40} 할로알킬기), 예를 들어 1~20개의 탄소 원자(즉, C_{1-20} 할로알킬기)를 가질 수 있다. 할로알킬기의 예로는 CF_3 , C_2F_5 , CHF_2 , CH_2F , CCl_3 , $CHCl_2$, CH_2Cl , C_2Cl_5 등을 들 수 있다. 퍼할로알킬기, 즉, 모든 수소 원자가 할로겐 원자로 치환된 알킬기(예를 들어, CF_3 및 C_2F_5)는 '할로알킬'의 정의 내에 포함된다. 예를 들어, C_{1-40} 할로알킬기는 화학식 $-C_zH_{2z+1-t}X_t^0$ 을 가질 수 있으며, 여기서 X^0 는 각 경우에 F, Cl, Br 또는 I이고, z는 1~40 범위의 정수이며, t는 1~81 범위의 정수이고, 단, t는 $2z+1$ 이하이다. 퍼할로알킬기가 아닌 할로알킬기는 본 원에서 기술되는 바와 같이 치환될 수 있다.

[0045]

본 원에서 정의되는 바와 같이, '알콕시'는 -O-알킬기를 의미한다. 알콕시기의 예로는 비한정적으로 메톡시, 에톡시, 프로폭시(예를 들어, n-프로폭시 및 이소프로폭시), t-부톡시, 헵톡실, 헥스옥실 기 등을 들 수 있다. 상기 -O-알킬 중 알킬기는 본 원에서 기술되는 바와 같이 치환될 수 있다.

[0046]

본 원에서 사용되는 바와 같이, '알킬티오'는 -S-알킬기를 의미한다. 알킬티오기의 예로는 비한정적으로 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오(예를 들어, n-프로필티오 및 이소프로필티오), t-부틸티오, 펜틸티오, 헥실티오 기

등을 들 수 있다. 상기 -S-알킬 중 알킬기는 본 원에서 기술되는 바와 같이 치환될 수 있다.

[0047] 본 원에서 사용되는 바와 가팅, '아릴알킬'은 -알킬-아릴기를 의미하며, 여기서 상기 아릴알킬기는 상기 알킬기를 통해 상기 정의된 화학 구조체에 공유 결합된다. 아릴알킬기는 $-Y-C_{6-14}$ 아릴기의 정의 내에 있으며, 여기서 Y는 본 원에서 정의된 바와 같다. 아릴알킬기의 예로는 벤질기($-CH_2-C_6H_5$)가 있다. 아릴알킬기가 임의로 치환될 수 있으며, 즉, 상기 아릴기 및/또는 상기 알킬기가 본 원에 개시된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0048] 본 원에서 사용되는 바와 같이, '알케닐'은 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬기를 의미한다. 알케닐기의 예로는 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 부타디에닐, 펜타디에닐, 헥사디에닐 기 등을 들 수 있다. 상기 1 이상의 탄소-탄소 이중 결합은 내부에 있거나(예컨대, 2-부텐) 말단에 있을 수 있다(예컨대, 1-부텐). 다양한 실시양태에서, 알케닐기는 2~40개의 탄소 원자(즉, C_{2-40} 알케닐기), 예를 들어 2~20개의 탄소 원자(즉, C_{2-20} 알케닐기)를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 알케닐기는 본 원에서 기술된 바와 같이 치환될 수 있다. 알케닐기는 일반적으로 또다른 알케닐기, 알킬기 또는 알키닐 기에 의해 치환되지 않는다.

[0050] 본 원에서 사용되는 바와 같이, '알키닐'은 1 이상의 삼중 탄소-탄소 결합을 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬기를 의미한다. 알키닐기의 예로는 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 등을 들 수 있다. 상기 1 이상의 삼중 탄소-탄소 결합은 내부에 있거나(예컨대, 2-부틴) 또는 말단에 있을 수 있다(예컨대, 1-부틴). 다양한 실시양태에서, 알킬기는 2~40개의 탄소 원자(즉, C_{2-40} 알키닐기), 예를 들어 2~20개의 탄소 원자(즉, C_{2-20} 알키닐기)를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 알킬기는 본 원에서 기술되는 바와 같이 치환될 수 있다. 알키닐기는 일반적으로 또다른 알키닐기, 알킬기 또는 알케닐기에 의해 치환되지 않을 수 있다.

[0051] 본 원에서 사용되는 바와 같이, '시클로알킬'은 고리화된 알킬, 알케닐 및 알키닐 기를 포함하는 비방향족 탄소 고리계를 의미한다. 다양한 실시양태에서, 시클로알킬기는 3~20개의 탄소 원자, 예를 들어 3~14개의 탄소 원자(즉, C_{3-14} 시클로알킬기)를 가질 수 있다. 시클로알킬기는 모노시클릭(예를 들어, 시클로헥실) 또는 폴리시클릭(예를 들어, 융합, 가교 및/또는 스피로 고리계를 함유함)일 수 있으며, 여기서 상기 탄소 원자는 상기 고리계의 내부 또는 외부에 위치한다. 상기 시클로알킬의 임의의 적합한 고리 위치가 상기 정의된 화학 구조에 공유 결합될 수 있다. 시클로알킬기의 예로는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로오펜틸, 시클로헥세닐, 시클로헥사디에닐, 시클로헵타트리에닐, 노르보르닐, 노르피닐, 모르카릴, 아다만틸 및 스피로[4.5]데카닐 기뿐만 아니라, 이의 동종체, 이성질체 등을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 시클로알킬기는 본 원에서 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0052] 본 원에서 사용되는 바와 같이, '이종원자'는 탄소 또는 수소 이외의 임의의 원소의 원자를 의미하며, 예를 들어 질소, 산소, 규소, 황, 인 및 셀레늄을 들 수 있다.

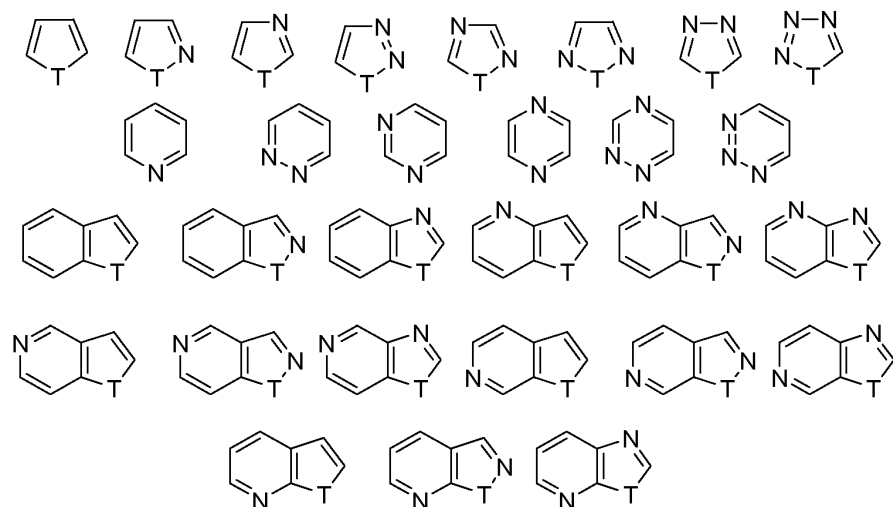
[0053] 본 원에서 사용되는 바와 같이, '시클로헥테로알킬'은 O, S, Se, N, P 및 Si(예를 들어, O, S 및 N)로부터 선택되는 1 이상의 고리 이종원자를 함유하고, 임의로 1 이상의 이중 또는 삼중 결합을 함유하는 비방향족 시클로알킬기를 의미한다. 시클로헥테로알킬기는 3~20개의 고리 원자, 예를 들어 3~14개의 고리 원자(즉, 3~14원 시클로헥테로알킬기)를 가질 수 있다. 시클로헥테로알킬 고리 중 1 이상의 N, P, S 또는 Se 원자(예를 들어, N 또는 S)가 산화될 수 있다(예를 들어, 모르폴린 N-옥시드, 티오모르폴린 S-옥시드, 티오모르폴린 S,S-디옥시드). 일부 실시양태에서, 시클로헥테로알킬기 중 질소 또는 인 원자는 치환기, 예를 들어 수소 원자, 알킬기 또는 본 원에서 기술되는 다른 치환기를 가질 수 있다. 시클로헥테로알킬기는 또한 1 이상의 옥소기, 예컨대 옥소피페리딜, 옥소옥사졸리딜, 디옥소-(1H,3H)-피리미딜, 옥소-2(1H)-피리딜 등을 함유할 수 있다. 시클로헥테로알킬기의 예로는 특히 모르폴리닐, 티오모르폴리닐, 피라닐, 이미다졸리디닐, 이미다졸리닐, 옥사졸리디닐, 피라졸리디닐, 피라졸리닐, 피롤리디닐, 피롤리닐, 테트라히드로푸라닐, 테트라히드로티오펜닐, 피페리디닐, 피페라지닐 등을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 시클로헥테로알킬기는 본 원에서 기술된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0054] 본 원에서 사용되는 바와 같이, '아릴'은 방향족 단일환 탄화수소 고리계, 또는 2 이상의 방향족 탄화수소 고리가 서로 융합되거나(즉, 통상적으로 결합을 가짐), 1 이상의 방향족 단일환 탄화수소 고리가 1 이상의 시클로알킬 및/또는 시클로헥테로알킬 고리에 융합된 다중환 고리계를 의미한다. 아릴기는 그 고리계에 6~20개의 탄소 원자(예를 들어, C_{6-14} 아릴기)를 가지며, 이는 다중 융합 고리를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 다중환 아릴기는 8~20개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 상기 아릴기의 임의의 적합한 고리 위치는 상기 정의된 화학 구조

에 공유 결합될 수 있다. 방향족 탄소환 고리(들)만을 갖는 아릴기의 예로는 페닐, 1-나프틸(이중환), 2-나프틸(이중환), 안트라세닐(삼중환), 페난트레닐(삼중환) 등의 기를 들 수 있다. 1 이상의 방향족 탄소환 고리가 1 이상의 시클로알킬 및/또는 시클로헥테로알킬 고리에 융합되어 있는 다중환 고리계의 예로는 특히 시클로펜탄(즉, 인다닐기, 이는 5,6-이중환 시클로알킬/방향족 고리계임), 시클로헥산(즉, 테트라히드로나프틸기, 이는 6,6-이중환 시클로알킬/방향족 고리계임), 이미다졸린(즉, 벤즈이미다졸리닐기, 이는 5,6-이중환 시클로헥테로알킬/방향족 고리계임), 및 피란(즉, 크로메닐기, 이는 6,6-이중환 시클로헥테로알킬/방향족 고리계임)의 벤조 유도체를 들 수 있다. 아릴기의 다른 예로는 벤조디옥사닐, 벤조디옥솔릴, 크로마닐, 인돌리닐 기 등을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 아릴기는 본 원에서 기술된 바와 같이 치환될 수 있다. 일부 실시양태에서, 아릴기는 1 이상의 할로겐 치환기를 가질 수 있고, '할로아릴' 기로 언급될 수 있다. 퍼할로아릴기, 즉, 모든 수소 원자가 할로겐 원자로 치환되는 아릴기(예를 들어, $-C_6F_5$)는 '할로아릴'의 정의 내에 포함된다. 특정 실시양태에서, 아릴기는 다른 아릴기에 의해 치환되며, 비아릴기로서 언급될 수 있다. 상기 비아릴기 중 아릴기 각각은 본 원에서 개시되는 바와 같이 치환될 수 있다.

[0055]

본 원에서 사용되는 바와 같이, '헤테로아릴'은 산소(O), 질소(N), 황(S), 규소(Si) 및 셀레늄(Se)으로부터 선택되는 1 이상의 고리 이종원자를 함유하는 방향족 단일환 고리계, 또는 상기 고리계에 존재하는 고리들 중 1 이상이 방향족이고 1 이상의 고리 이종원자를 함유하는 다중환 고리계를 의미한다. 다중환 헤테로아릴기로는 서로 융합된 2 이상의 헤테로아릴 고리, 및 1 이상의 방향족 탄소환 고리, 비방향족 탄소환 고리 및/또는 비방향족 시클로헥테로아릴 고리에 융합된 단일환 헤테로아릴 고리를 들 수 있다. 헤테로아릴기는 전체적으로, 예를 들어 5~20개의 고리 원자를 갖고, 1~5개의 고리 이종원자(즉, 5~20원 헤테로아릴기)를 함유할 수 있다. 상기 헤테로아릴기는 안정한 구조를 유도하는 임의의 이종원자 또는 탄소 원자에서 정의된 화학 구조에 결합될 수 있다. 일반적으로, 헤테로아릴 고리는 O-O, S-S 또는 S-O 결합을 함유하지 않는다. 그러나, 헤테로아릴기 중 1 이상의 N 또는 S 원자는 산화될 수 있다(예를 들어, 피리딘 N-옥시드, 티오펜 S-옥시드, 티오펜 S,S-디옥시드). 헤테로아릴기의 예로는, 예를 들어 하기 도시되는 바와 같은 5원 또는 6원 단일환 및 5-6 이중환 고리계를 들 수 있다:



[0056]

[0057]

상기 식 중, T는 O, S, NH, N-알킬, N-아릴, N-(아릴알킬)(예를 들어, N-벤질), SiH_2 , SiH (알킬), Si (알킬)₂, SiH (아릴알킬), Si (아릴알킬)₂ 또는 Si (알킬)(아릴알킬)이다. 상기 헤테로아릴 고리의 예로는 피롤릴, 푸릴, 티에닐, 피리딜, 피리미딜, 피리다지닐, 피라지닐, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 이소티아졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 인돌릴, 이소인돌릴, 벤조푸릴, 벤조티에닐, 퀴놀릴, 2-메틸퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 퀴녹살릴, 퀴나졸릴, 벤조트리아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이소티아졸릴, 벤즈이속사졸릴, 벤벤족사디아졸릴, 벤즈옥사졸릴, 신놀리닐, 1H-인다졸릴, 2H-인다졸릴, 인돌리지닐, 이소벤조푸릴, 나프티리디닐, 프탈라지닐, 프테리디닐, 푸리닐, 옥사졸로피리디닐, 티아졸로피리디닐, 이미다조피리디닐, 푸로피리디닐, 티에노피리디닐, 피리도피리미디닐, 피리도피라지닐, 피리도피리다지닐, 티에노티아졸릴, 티에녹사졸릴, 티에노이미다졸릴 기 등을 들 수 있다. 헤테로아릴기의 추가 예로는 4,5,6,7-테트라히드로인돌릴, 테트라히드로퀴놀리닐, 벤조티에노피리디닐, 벤조푸로피리디닐 기 등을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 헤테로아릴기는 본 원에서 기술되는 바와 같이 치환될 수 있다.

[0058] 본 발명의 교시의 중합체는 2개의 다른 부분과의 공유 결합을 형성할 수 있는 결합기로서 본 원에서 정의된 '2가 기'를 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 교시의 중합체는 2가 C₁₋₂₀ 알킬기(예를 들어, 메틸렌기), 2가 C₂₋₂₀ 알케닐기(예를 들어, 비닐릴기), 2가 C₂₋₂₀ 알키닐기(예를 들어, 에티닐릴기), 2가 C₆₋₁₄ 아릴기(예를 들어, 페닐릴기); 2가의 3~14원 시클로헥테로알킬기(예를 들어, 피롤리딜) 및/또는 2가의 5~14원 헥테로아릴기(예를 들어, 티에닐릴기)를 들 수 있다.

[0059] 본 발명의 명세서의 다양한 부분에서, 화학기 상의 치환기는 군 또는 범위로 개시되어 있다. 상기 설명은 상기 군 및 범위의 일원들의 각각의 및 모든 개별 하위 조합을 포함하는 것으로 특히 의도된다. 예를 들어, 용어 'C₁₋₆ 알킬'은 C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C_{1-C6}, C_{1-C5}, C_{1-C4}, C_{1-C3}, C_{1-C2}, C_{2-C6}, C_{2-C5}, C_{2-C4}, C_{2-C3}, C_{3-C6}, C_{3-C5}, C_{3-C4}, C_{4-C6}, C_{4-C5} 및 C_{5-C6} 알킬을 개별적으로 개시하는 것으로 구체적으로 의도된다. 다른 예로서, 0~40 범위의 정수는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 및 40을 개별적으로 개시하는 것으로 구체적으로 의도되고, 1~20 범위의 정수는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 및 20을 개별적으로 개시하는 것으로 구체적으로 의도된다. 추가의 예는 표현 '1~5개의 치환기로 임의로 치환된'이 0, 1, 2, 3, 4, 5, 0~5, 0~4, 0~3, 0~2, 0~1, 1~5, 1~4, 1~3, 1~2, 2~5, 2~4, 2~3, 3~5, 3~4 및 4~5개의 치환기를 포함할 수 있는 화학기를 개별적으로 개시하는 것으로 구체적으로 의도된다는 것을 포함한다.

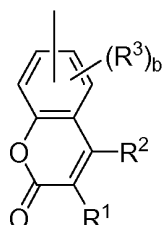
[0060] 본 원에서 사용되는 바와 같이, 'p형 반도체 물질' 또는 'p형 반도체'는 대부분의 전류 캐리어로서 정공을 갖는 반도체 물질에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, p형 반도체 물질이 기재 상에 침착되는 경우에, 이는 약 10⁻⁵ cm²/Vs의 과량으로 정공 이동도를 제공할 수 있다. 전계효과 디바이스의 경우에, p형 반도체는 또한 약 10보다 큰 전류 온/오프 비율을 나타낼 수 있다.

[0061] 본 원에서 사용되는 바와 같이, 'n형 반도체 물질' 또는 'n형 반도체'는 대부분의 전류 캐리어로서 전자를 갖는 반도체 물질을 의미한다. 일부 실시양태에서, n형 반도체 물질이 기재 상에 침착되는 경우, 이는 약 10⁻⁵ cm²/Vs의 과량으로 전자 이동성을 제공할 수 있다. 전계효과 디바이스의 경우에, n형 반도체는 또한 약 10보다 큰 전류 온/오프 비율을 나타낼 수 있다.

[0062] 2 이상의 성분들이 서로 커플링되는 것으로 기술되는 경우, 상기 2개의 성분이 직접 접촉할 수 있거나(예를 들어, 서로 직접 커플링됨), 또는 상기 2개의 성분이 1 이상의 개재하는 성분 또는 층을 통해 서로 커플링될 수 있는 것으로 이해되게 된다.

[0063] 본 명세서 전반에 걸쳐, 구조는 화학명으로 나타낼 수 있거나 나타낼 수 없다. 명명법에 대해서 어떠한 의문이라도 발생하는 경우, 구조를 구선으로 한다.

[0064] 한 양태에서, 본 발명의 교시는 1 이상의 가교성 작용기를 포함하는 중합체를 제공한다. 상기 가교기는 상기 중합체의 주쇄에 공유 결합된 펜던트기의 부분을 형성하거나 그 부분일 수 있다. 더욱 구체적으로는, 본 발명의 교시는 쿠마린 함유 펜던트기를 포함하는 1 이상의 반복 단위를 갖는 중합체를 제공한다. 상기 쿠마린 부분은 중합 전 또는 후에 상기 중합에 포함될 수 있으며, 임의로 치환되고 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



[0065]

[0066] 상기 식 중, R¹ 및 R²는 독립적으로 H 또는 비수소 치환기일 수 있으며, 각각의 R³는 독립적으로 비수소 치환기이고, b는 0, 1, 2 또는 3이다.

[0067] 예를 들어, R¹ 및 R²는 독립적으로 (a) H, (b) 할로젠, (c) -CN, (d) -NO₂, (e) -OR₄, (f) -N(R⁴)₂, (g) -CHO,

(h) $-C(O)R^4$, (i) $-C(O)OR^4$, (j) $-C(O)N(R^4)_2$, (k) C_{1-20} 알킬기, (l) C_{2-20} 알케닐기, (m) C_{2-20} 알키닐기, (n) C_{1-20} 알콕시기, (o) C_{1-20} 알킬티오기, (p) C_{1-20} 할로알킬기, (q) $-Y-C_{3-14}$ 시클로알킬기, (r) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, (s) $-Y-3-14$ 원 시클로헥테로알킬기 및 (t) $-Y-5-14$ 원 헤테로아릴기로부터 선택될 수 있으며, 여기서 상기 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 시클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1~5개의 R^5 기에 의해 임의로 치환될 수 있고;

[0068] R^3 는 각 경우에 독립적으로 (a) 할로젠, (b) $-CN$, (c) $-NO_2$, (d) $-OR_4$, (e) $-N(R^4)_2$, (f) $-CHO$, (g) $-C(O)R^4$, (h) $-C(O)OR^4$, (i) $-C(O)N(R^4)_2$, (j) C_{1-20} 알킬기, (k) C_{2-20} 알케닐기, (l) C_{2-20} 알키닐기, (m) C_{1-20} 알콕시기, (n) C_{1-20} 알킬티오기, (o) C_{1-20} 할로알킬기, (p) $-Y-C_{3-14}$ 시클로알킬기, (q) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, (r) $-Y-3-14$ 원 시클로헥테로알킬기 및 (s) $-Y-5-14$ 원 헤테로아릴기로부터 선택될 수 있으며, 여기서 상기 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 시클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1~5개의 R^5 기에 의해 임의로 치환될 수 있고, 여기서

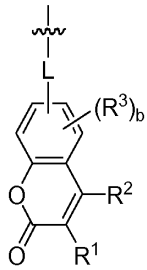
[0069] R^4 는 각 경우에 독립적으로 (a) H, (b) C_{1-20} 알킬기, (c) C_{2-20} 알케닐기, (d) C_{2-20} 알키닐기, (e) C_{1-20} 알콕시기, (f) C_{1-20} 알킬티오기, (g) C_{1-20} 할로알킬기, (h) $-Y-C_{3-14}$ 시클로알킬기, (i) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, (j) $-Y-3-14$ 원 시클로헥테로알킬기 및 (k) $-Y-5-14$ 원 헤테로아릴기로부터 선택될 수 있으며, 여기서 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기, C_{3-14} 시클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1~5개의 R^5 기에 의해 임의로 치환될 수 있고;

[0070] R^5 는 각 경우에 독립적으로 (a) 할로젠, (b) $-CN$, (c) $-NO_2$, (d) $-OH$, (e) $-O-C_{6-14}$ 아릴, (f) $-NH_2$, (g) $-NH-C_{1-10}$ 알킬, (h) $-N(C_{1-10} 알킬)_2$, (i) $-NH-C_{6-14}$ 아릴, (j) $-N(C_{1-10} 알킬)-C_{6-14}$ 아릴, (k) $-N(C_{6-14} 아릴)_2$, (l) $-CHO$, (m) $-C(O)-C_{1-10}$ 알킬, (n) $-C(O)-C_{6-14}$ 아릴, (o) $-C(O)OH$, (p) $-C(O)-OC_{1-10}$ 알킬, (q) $-C(O)-OC_{6-14}$ 아릴, (r) $-C(O)NH_2$, (s) $-C(O)NH-C_{1-10}$ 알킬, (t) $-C(O)N(C_{1-10} 알킬)_2$, (u) $-C(O)NH-C_{6-14}$ 아릴, (v) $-C(O)N(C_{1-10} 알킬)-C_{6-14}$ 아릴, (w) $-C(O)N(C_{6-14} 아릴)_2$, (x) C_{1-10} 알킬기, (y) C_{2-10} 알케닐기, (z) C_{2-10} 알키닐기, (aa) C_{1-10} 알콕시기, (ab) C_{1-10} 알킬티오기, (ac) C_{1-10} 할로알킬기, (ad) $-Y-C_{3-14}$ 시클로알킬기, (ae) $-Y-C_{6-14}$ 아릴기, (af) $-Y-3-14$ 원 시클로헥테로알킬기 및 (ag) $-Y-5-14$ 원 헤테로아릴기로부터 선택될 수 있으며, 여기서 C_{1-10} 알킬기, C_{2-10} 알케닐기, C_{2-10} 알키닐기, C_{3-14} 시클로알킬기, C_{6-14} 아릴기, 3-14원 시클로헥테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 할로젠, CN, C_{1-6} 알킬기, C_{1-6} 할로알킬기, C_{1-6} 알콕시기, $-O-C_{1-6}$ 할로알킬기, $-C(O)-C_{1-6}$ 알킬기, $-C(O)-C_{1-6}$ 할로알킬기 및 $-C(O)-O-C_{1-6}$ 알킬기로부터 독립적으로 선택되는 1~5개의 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있고;

[0071] Y는 각 경우에 2가 C_{1-6} 알킬기, 2가 C_{2-6} 알케닐기, 2가 C_{2-6} 알키닐기 또는 공유 결합일 수 있다.

[0072] 일부 실시양태에서, 상기 쿠마린 부분은 치환될 수 있으며, 이러한 경우 R^1 및 R^2 는 H이고, b는 0이다. 다른 실시양태에서, 상기 쿠마린 부분은 1 이상의 작용기에 의해 치환될 수 있다. 이러한 실시양태에서, R^1 및 R^2 중 1 이상은 비수소 치환기일 수 있으며, 및/또는 1 이상의 R^3 기가 존재한다.

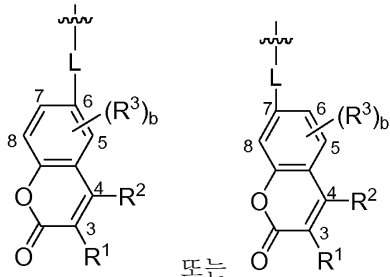
[0073] 일부 실시양태에서, 상기 가교성 쿠마린 부분은 특정 탄소 원자에서 직접 또는 결합기(또는 스페이서)를 통해 상기 중합체 주쇄에 공유 결합될 수 있다:



[0074]

[0075]

상기 식 중, L은 공유 결합 또는 결합기이고, R^1 , R^2 , R^3 및 b는 본 원에서 정의된 바와 같다. 예를 들어, 상기 가교성 쿠마린 부분은 하기 도시된 바와 같이 각각 C6 또는 C7에서 상기 중합체 주쇄에 공유 결합될 수 있다:



[0076]

[0077]

상기 식 중, R^1 , R^2 , R^3 , L 및 b는 본 원에서 정의된 바와 같다. 특정 실시양태에서, 상기 가교성 쿠마린 부분은 C6에서 상기 중합체 주쇄에 공유 결합될 수 있다.

[0078]

다양한 실시양태에서, C6 결합된 쿠마린 부분을 갖는 중합체는 C7 결합된 쿠마린 부분을 갖는 이의 반대부분보다 빠른 속도로 가교될 수 있다. 즉, 본 발명의 중합체를 사용하여 유전체 재료(예를 들어, 필름)를 제조하는 것에서, 그 유전체 재료가 충분한 가교 정도를 달성하여, 이후 디바이스 가공 조건이 상기 유전체 재료의 특성을 위태롭게 하지 않는 것이 흔히 바람직하다. 유전체 재료는, 상기 가교 단계 후에, 상기 유전체 재료를 제조하기 위해 사용된 용매('모용매')에 의해 처리할 때 그 유전체 필름의 두께가 약 10% 초과로 감소하지 않는 경우에, '충분히 가교된' 것으로 생각할 수 있다. 추가로 또는 대안적으로, 유전체 재료는 상기 가교 단계 후에 상기 가교된 유전체 필름이 상기 모용매와 접촉할 때 누설 전류가 2 MV/cm에서 약 5 배 초과로 증가하지 않는 경우에 '충분히 가교된' 것으로 생각할 수 있다. 특정 실시양태에서, C6 결합된 쿠마린 부분을 갖는 중합체를 C7 결합된 쿠마린 부분을 갖는 이의 반대부분과 비교하는 경우, C6 결합된 쿠마린 부분을 갖는 중합체는 C7 결합된 쿠마린 부분을 갖는 이의 반대부분보다 2배 이상(예를 들어, 3개 이상) 빠르게 충분한 가교 정도를 달성할 수 있다.

[0079]

대부분의 실시양태에서, 본 발명은 쿠마린 부분이 펜던트기의 말단 부분인 쿠마린 함유 반복 단위를 포함할 수 있다. 이러한 실시양태에서, 상기 쿠마린 부분 상의 임의의 치환기(들)은 작은 작용기, 예컨대 F, Cl, OH, 또는 다른 비환형 유기기, 예컨대 R, OR, C(O)R, OC(O)R, OC(O)OR이며, 여기서 R은 C_{1-6} 알킬기이다.

[0080]

그러나, 상기 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 쿠마린 부분이 상기 펜던트기의 말단 부분이 아닌 쿠마린 함유 반복 단위를 포함할 수 있다. 이러한 실시양태에서, 어떻게 상기 쿠마린 부분이 상기 중합체 주쇄에 결합되어 있는지에 따라, R^1 , R^2 또는 R^3 는 상기 펜던트기의 말단 부분을 나타낼 수 있다. 예를 들어, R^1 , R^2 또는 R^3 는 보다 큰 작용기(예를 들어, 6개 이상의 탄소 원자 포함)이고, 이는 1 이상의 가교성 기(예를 들어, 신나모일기, 아조벤젠 등)를 임의로 포함할 수 있다.

[0081]

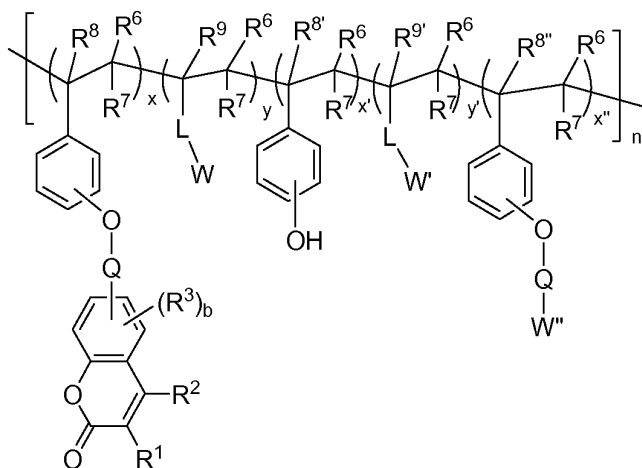
본 발명은 동중중합체 또는 공중합체일 수 있다. 대부분의 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 1 이상의 비환형 비닐 단량체로부터 중합되는 비닐 중합체이며, 즉, 비환형 비닐 단량체는 생성되는 중합체의 주쇄 일부분을 형성하는 환형기를 함유하지 않으나, 비환형 비닐 단량체는 펜던트기로서 환형기를 함유할 수 있다. 비환형 비닐 단량체의 예로는 에텐, 프로펜, 부타디엔, 스티렌, 비닐 페놀(또는 히드록실 스티렌), 염화비닐, 아세트산비닐, 아크릴레이트(예를 들어, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드), 아크릴로니트릴 및 이의 유도체를 들 수 있다. 비닐 중합체는 탄소만의 주쇄를 가지며, 모든 반복 단위는 화학식 $-[CR_2^0-CR_2^{0'}]_n-$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 R^0 및 $R^{0'}$ 은 각각 독립적으로 H 또는 펜던트기이다.

[0082] 일부 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 1 이상의 비닐 페놀 단량체 또는 이의 유도체로부터 유도될 수 있다. 본 발명의 중합체가 비닐 페놀 유도체로부터 유도되는 경우, 상기 유도는 중합 전 또는 후에 발생할 수 있다. 상기 유도의 결과로서, 상기 페놀 부분의 히드록실기의 수소 원자는 다른 작용기로 치환된다. 예를 들어, 본 발명의 중합체는 비닐 페놀 중합체(예를 들어, 폴리-4-비닐 페놀, PVP)를 포함할 수 있으며, 여기서 상기 페놀 펜던트기의 적어도 일부는 본원에서 기술되는 쿠마린 부분을 포함하도록 유도된다.

[0083] 특정 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 비닐 페놀 또는 비닐 페놀 유도체가 아닌 추가의 반복 단위(들)을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 비닐 페놀 및/또는 비닐 페놀 유도체, 및 1 이상의 다른 비닐 단량체의 공중합체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 다른 비닐 단량체는 아크릴계 단량체, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드 및 이의 유도체일 수 있다. 이러한 실시양태에서, 상기 쿠마린 부분은 상기 비닐 페놀 반복 단위 또는 상기 아크릴레이트 반복 단위에 결합될 수 있다. 더욱 예시하기 위해, 본 발명의 중합체는 비닐 페놀 및/또는 비닐 페놀 유도체 및 메틸 메타크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 유도체의 공중합체를 포함할 수 있으며, 여기서 상기 비닐 페놀 반복 단위의 적어도 일부는 쿠마린 부분에 의해 유도된다. 그러나, 상기 쿠마린 부분은 또한 상기 비닐 페놀 단위 대신에 또는 이외에 비비닐 페놀 단위에 포함될 수 있다.

[0084] 일부 실시양태, 예를 들어 C6 결합된 쿠마린 부분을 갖는 경우에, 본 발명의 중합체는 1 이상의 이중원자(예를 들어, O, N, Si)를 갖는 1 이상의 반복 단위 및/또는 1 이상의 환형(탄소환 또는 복소환) 부분을 포함할 수 있으며, 이는 상기 중합체 주쇄 내에 1 이상의 이중원자 및/또는 환형 부분을 제공한다. 이러한 실시양태의 예로는 폴리에테르(예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜), 폴리에틸렌 아민, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드(예를 들어, 폴리말레이미드), 실록산 중합체 및 이의 공중합체, 예컨대 본원에서 기술된 1 이상의 비환형 비닐 단량체와의 공중합체, 예를 들어 유전체 재료로서 사용하는 데 적합한 다른 중합체를 들 수 있다.

[0085] 본 발명의 특정 실시양태는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



[0086] ,

[0087] 상기 식 중,

[0088] L 및 Q는 각 경우에 독립적으로 결합기 또는 공유 결합일 수 있고;

[0089] W, W' 및 W''는 독립적으로 (a) H, (b) 할로젠, (c) C₁₋₂₀ 알킬기, (d) C₂₋₂₀ 알케닐기, (e) C₁₋₂₀ 할로알킬기, (f) C₃₋₁₄ 시클로알킬기, (g) C₆₋₁₄ 아릴기, (h) 3-14원 시클로알킬기 및 (i) 5-14원 헤테로아릴기로부터 선택되며, 여기서 상기 C₁₋₂₀ 알킬기, C₂₋₂₀ 알케닐기, C₁₋₂₀ 할로알킬기, C₃₋₁₄ 시클로알킬기, C₆₋₁₄ 아릴기, 3-14원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 할로젠, -CN, 옥소기, C₁₋₆ 알킬기, C₁₋₆ 할로알킬기, C₁₋₆ 알콕시기, -C(O)-C₁₋₆ 알킬기, -C(O)-C₁₋₆ 할로알킬기 및 -C(O)-O-C₁₋₆ 알킬기로부터 독립적으로 선택되는 1~5개의 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있으며;

[0090] R⁶ 및 R⁷은 각 경우에 독립적으로 (a) H, (b) 할로젠, (c) C₁₋₁₀ 알킬기 및 (d) C₆₋₁₄ 아릴기로부터 선택될 수 있고, 여기서 상기 C₁₋₁₀ 알킬기 및 C₆₋₁₄ 아릴기 각각은 1~5개의 R⁵ 기에 의해 임의로 치환될 수 있으며;

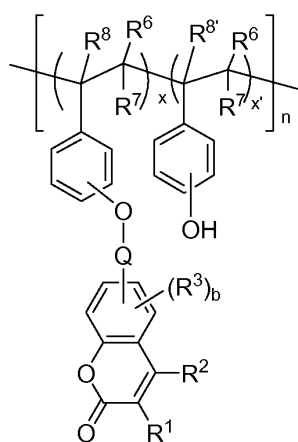
[0091] R^8 , $R^{8'}$, $R^{8''}$, R^9 및 $R^{9'}$ 은 독립적으로 (a) H, (b) 할로젠, (c) C_{1-10} 알킬기 및 (d) C_{6-14} 아릴기로부터 선택되고, 여기서 상기 C_{1-10} 알킬기 및 C_{6-14} 아릴기는 1~5개의 R^5 기에 의해 임의로 치환되며;

[0092] x , x' , x'' , y 및 y' 은 독립적으로 실수이며, 여기서 $0 < x \leq 1$, $0 \leq x' < 1$, $0 \leq x'' < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq y' < 1$, 및 $x + x' + x'' + y + y' = 1$ 이고;

[0093] R^1 , R^2 , R^3 및 b 및 n 은 본원에서 정의된 바와 같다.

[0094] 즉, 상기 제공된 화학식으로 표시되는 중합체는 일반적으로 쿠마린 부분을 포함하는 펜던트기를 포함하는 x 량의 제1 단위(단량체 A), 및 임의로 비닐 페놀을 포함하는 x' 량의 제2 단위(단량체 B), 비닐 페놀 유도체를 포함하는 x'' 량의 제3 단위(단량체 C), 페던트기 L-W를 포함하는 y 량의 제4 단위(단량체 D), 및 펜던트기 L-W'를 포함하는 y' 량의 제5 단위(단량체 E) 중 1 이상을 포함하며, 여기서 x , x' , x'' , y , y' , L, W 및 W'는 본원에서 정의되는 바와 같다.

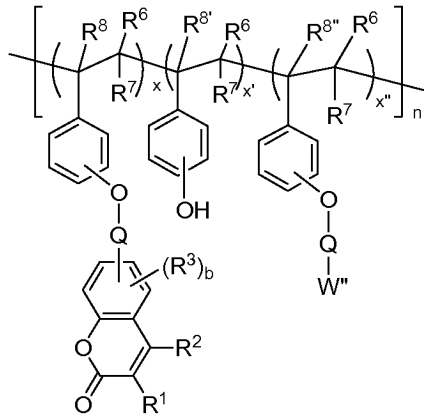
[0095] 특정 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 이의 페놀 펜던트기 중 적어도 일부에 가교성 쿠마린 부분을 포함하는 폴리(비닐 페놀)일 수 있다(즉, x'' , y , $y' = 0$; $x + x' = 1$). 이러한 실시양태는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



[0096]

[0097] 상기 식 중, x 및 x' 은 독립적으로 실수이고, $x + x' = 1$; 및 R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 , $R^{8'}$, Q, b 및 n 은 상기 정의된 바와 같다. 특정 실시양태에서, 실질적으로 모든 페놀 펜던트기가 가교성 쿠마린 부분에 의해 유도체화될 수 있다(예를 들어, $x' \leq 0.1$). 다른 실시양태에서, 일정 백분율의 상기 페놀 펜던트기는 상기 가교성 쿠마린 부분(예를 들어, $0.1 < x < 0.8$)에 의해 유도체화될 수 있지만, 남은 페놀 펜던트기는 유도체화되지 않고 남을 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 화합물 또는 부분의 '유도체'는 상기 화합물 또는 부분의 변성된 형태로 이해되어야 하며, 여기서 상기 변성된 형태는 그 화합물 또는 부분의 1 이상의 원자를 다른 원자 또는 원자 군으로 치환시킨다. 상기 유도체화는 중합 또는 공중합 전 또는 후에 실시할 수 있다.

[0099] 특정 실시양태에서, 상기 페놀 펜던트기는 쿠마린 부분을 함유하는 제1 단위(단량체 A)와 다른 제3 단위(단량체 C)를 제공하도록 유도체화될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 중합체는 단량체 A 및 C, 및 임의로 단량체 B(즉, y 및 y' 은 0일 수 있음)의 공중합체일 수 있다. 따라서, 본 발명의 중합체는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



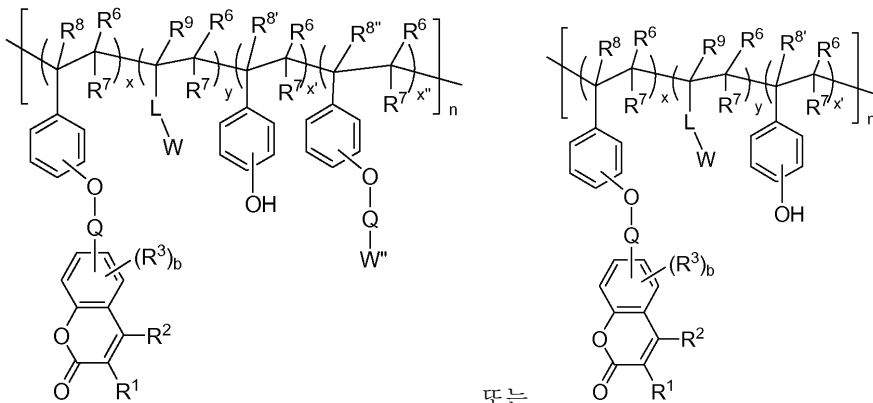
[0100]

[0101]

상기 식 중, x , x' 및 x'' 은 독립적으로 실수이고; $x + x' + x'' = 1$; $x, x'' > 0$; $0 \leq x' < 1$; 및 $R^1, R^2, R^3, R^6, R^7, R^8, R^8', R^8'', Q, W'', b$ 및 n 은 하기 정의된 바와 같다. 예를 들어, $-O-Q-W''$ 는 상기 페놀기의 히드록실기의 유도체일 수 있다. 일부 실시양태에서, Q 및/또는 W'' 은 제2(즉, 비쿠마린) 가교성 부분을 제공할 수 있다. 일부 실시양태에서, Q 및/또는 W'' 은 전체적으로 상기 중합체에 일부 이로운 특성을 제공할 수 있는 작용기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 작용기는 용해도 또는 더욱 일반적으로 상기 중합체의 가공성, 및/또는 상기 중합체의 안정성(예를 들어, 소수성을 증가시키는 것)을 향상시키는 데 일조할 수 있다.

[0102]

일부 실시양태에서, 본 발명의 교시는 펜던트기 $L-W$ 를 포함하는 반복 단위를 포함하는 비닐 페놀 공중합체를 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명의 중합체는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



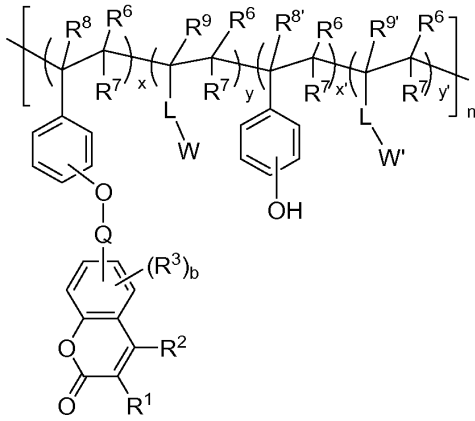
[0103]

[0104]

상기 식 중, x , x' , x'' 및 y 는 독립적으로 실수이고; $x + x' + x'' + y = 1$; $x > 0$; $y > 0$; $0 \leq x' < 1$; $0 \leq x'' < 1$; 및 $R^1, R^2, R^3, R^6, R^7, R^8, R^8', R^8'', R^9, Q, W, W'', b$ 및 n 은 본원에서 정의된 바와 같다. 특정 실시양태에서, x 는 약 0.25 초과일 수 있고; $x + x' + x''$ 은 약 0.5 초과일 수 있다. 예를 들어, x 는 약 0.6 초과일 수 있으며; y 는 약 0.2 초과일 수 있고; $0 \leq x' < 0.10$; 및 $0 \leq x'' < 0.10$ 이다.

[0105]

일부 실시양태에서, 본 발명의 교시는 펜던트기 $L-W$ 를 포함하는 반복 단위, 및 펜던트기 $L-W'$ 을 포함하는 반복 단위를 포함하는 비닐 페놀 공중합체를 제공할 수 있으며, 여기서 $L-W$ 및 $L-W'$ 은 상이하다. 이러한 실시양태는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



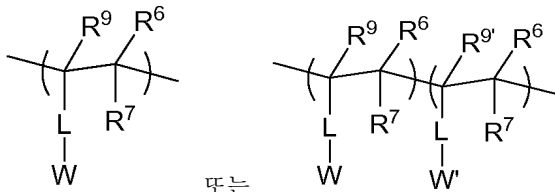
[0106]

[0107]

상기 식 중, x , x' , y 및 y' 은 독립적으로 실수이고; $x + x' + y + y' = 1$; $x > 0$; $y > 0$; $y' > 0$; $0 \leq x' < 1$; R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 , R^8' , R^9 , R^9' , Q , W , W' , b 및 n 은 본 원에서 정의되는 바와 같다. 특정 실시양태에서, x 는 약 0.25보다 클 수 있고; $x + x'$ 은 약 0.5보다 클 수 있다. 예를 들어, x 는 약 0.6보다 클 수 있고; y' 은 약 0.2보다 클 수 있으며; $0 < x' < 0.10$ 이고; 및 $0 < y < 0.10$ 이다.

[0108]

특정 실시양태에서, 하기 반복 단위:



[0109]

또는 $-(CH_2-CH_2)-$, $-(CHCH_3-CH_2)-$, $-(CHCl-CH_2)-$, $-(CHOH-CH_2)-$, $-(CHC_6H_5-CH_2)-$, $-(CHOC(O)CH_3-CH_2)-$, $-(CCH_3C(O)OCH_3-CH_2)-$ 및 $-(CHC_6H_5-CH_2)-$ 의 조합으로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 반복 단위는 메틸 메타크릴레이트일 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 반복 단위는 비닐 아세테이트-co-비닐 알콜일 수 있다. 특정 실시양태에서, $L-W'$ 은 $L-W$ 의 유도체일 수 있으며, 여기서 L 및 W 는 본 원에서 정의되는 바와 같다. 예를 들어, W 는 OH일 수 있고, W' 은 OCH_3 일 수 있다.

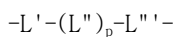
[0110]

다양한 실시양태에서, L 및 Q 는 각 경우에 독립적으로 2가 C_{1-20} 알킬기, 2가 C_{2-20} 알케닐기 또는 2가 C_{2-20} 알키닐기로부터 선택되는 결합기일 수 있으며, 여기서 이들 기들 각각의 (인접 또는 비인접) 1-5 메틸렌기는 0, $S(O)_k$, $C(O)$, $OSiR^4_2$, NR^4 , $N(C(O)R^4)$, $C(NR^4)$ 및 2가 C_{6-14} 아릴기로부터 독립적으로 선택되는 작용기에 의해 임의로 치환될 수 있고, 상기 C_{1-20} 알킬기, C_{2-20} 알케닐기, C_{2-20} 알키닐기 및 C_{6-14} 아릴기는 1~5개의 R^5 기에 의해 임의로 치환될 수 있으며, 여기서 k 는 0, 1 또는 2이고; R^4 및 R^5 는 상기 정의된 바와 같다.

[0111]

일부 실시양태에서, L 은 각 경우에 독립적으로 하기 화학식의 공유 결합 또는 결합기일 수 있다:

[0112]



[0113]

상기 식 중,

[0114]

L' 은 상기 중합체의 주쇄에 결합되고, $-Y'-O-$, $-Y'-NR^4-$, $-Y'-N(C(O)R^4)-$, $-Y'-S-$, $-Y'-C(O)-$, $-Y'-C(O)O-$, $-Y'-OC(O)-$, $-Y'-NR^4C(O)-$, $-Y'-C(O)NR^4-$, $-Y'-Si(R^4)_2-$ 및 공유 결합으로부터 선택될 수 있으며;

[0115]

L'' 은 각 경우에 독립적으로 $-Y''-$, $-(Y'')_n-O-Y''-$, $-Y''-NR^4-Y''-$, $-Y''-C(NR^4)-Y''-$, $-Y''-Si(R^4)_2-Y''-$, $-O-Si(R^4)_2-Y''-$ 및 공유 결합으로부터 선택될 수 있고;

[0116]

L''' 은 상기 쿠마린 부분에 결합되고, $-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-Y'''-$, $-C(O)-Y'''-O-$, $-O-Y'''-C(O)-$, $-C(O)-NR^4-$, $-NR^4-C(O)-$, $-C(O)-Y'''-NR^4-$, $-NR^4-Y'''-C(O)-$, $-O-S(O)_k-$, $-O-Y'''-S(O)_k-$ 및 공유 결합으로부터 선택될 수 있다.

택될 수 있으며; 단, L', L'' 및 L''' 중 1 이상은 공유 결합이 아니고;

[0117] Y'은 2가 C₁₋₆ 알킬기, 2가 C₂₋₆ 알케닐기, 2가 C₂₋₆ 알키닐기, 2가 C₆₋₁₄ 아릴기 및 공유 결합로부터 선택될 수 있으며, 여기서 상기 C₁₋₆ 알킬기, C₂₋₆ 알케닐기, C₂₋₆ 알키닐기 및 C₆₋₁₄ 아릴기 각각은 1~5개의 R⁵ 기에 의해 임의로 치환될 수 있고;

[0118] Y''은 각 경우에 2가 C₁₋₆ 알킬기, 2가 C₂₋₆ 알케닐기 및 2가 C₆₋₁₄ 아릴기로부터 선택될 수 있으며, 여기서 상기 C₁₋₆ 알킬기, C₂₋₆ 알케닐기 및 C₆₋₁₄ 아릴기 각각은 1~5개의 R⁵ 기에 의해 임의로 치환될 수 있으며;

[0119] Y'''은 2가 C₁₋₆ 알킬기, 2가 C₂₋₆ 알케닐기 및 2가 C₆₋₁₄ 아릴기로부터 선택될 수 있고, 여기서 상기 C₁₋₆ 알킬기, C₂₋₆ 알케닐기 및 C₆₋₁₄ 아릴기 각각은 1~5개의 R⁵ 기에 의해 임의로 치환될 수 있으며;

[0120] k는 0, 1 또는 2이고;

[0121] m은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이며;

[0122] p는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10이고;

[0123] R⁴ 및 R⁵는 본원에서 정의되는 바와 같다.

[0124] 특정 실시양태에서, L는 하기 화학식의 결합기일 수 있다:

[0125] -L'-(L'')_p-L'''-

[0126] 상기 식 중, L'은 -Y'-O-, -Y'-C(O)-, -Y'-OC(O)-, -Y'-C(O)O- 및 공유 결합으로부터 선택될 수 있고; L''은 각 경우에 독립적으로 -Y''-, -(Y'')_m-O- 및 공유 결합으로부터 선택될 수 있으며; L'''은 -C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-Y'''-O-, -C(O)-Y'''-NR⁴- 및 공유 결합으로부터 선택될 수 있고, 단, L', L'' 및 L''' 중 1 이상은 공유 결합이 아니며; 여기서 R⁴, Y', Y'', Y''' 및 m은 본원에서 기술되는 바와 같다. 특정 실시양태에서, L은 각 경우에 독립적으로 -(CH₂CH₂O)_p-, -O-, -O-(CH₂CH₂O)_p-, -O-C(O)-, -O-C(O)(CH₂CH₂O)_p-, -C(O)-O-, -C(O)-O-(CH₂CH₂O)_p-, -C₆H₄-O-(CH₂CH₂O)_p-, -C₆H₄-O-, -C₆H₄-O-C(O)-, -C₆H₄-O-C(O)(CH₂CH₂O)_p-, -C(O)-O-CF₂CF₂-O-, -(CH₂CH₂O)_p-C(O)-CH₂-O-, -C(O)-CH₂-O-, -O-C(O)-CH₂-O-, -O-(CH₂CH₂O)_p-C(O)-CH₂-O-, -O-C(O)(CH₂CH₂O)_p-C(O)-CH₂-O-, -C(O)-O-(CH₂CH₂O)_p-C(O)-CH₂-O-, -C₆H₄-O-(CH₂CH₂O)_p-C(O)-CH₂-O-, -C₆H₄-O-C(O)-CH₂-O-, -C₆H₄-O-C(O)(CH₂CH₂O)_p-C(O)-CH₂-O-, -C(O)-O-CF₂CF₂-O-C(O)-CH₂-O-, -[CH₂CH₂Si(CH₃)₂]_p-, -[OSi(CH₃)₂]_p-, -Si(CH₃)₂-[CH₂CH₂Si(CH₃)₂]_p- 및 공유 결합으로부터 선택될 수 있으며; 여기서 p'은 1, 2, 3 또는 4이다. 예를 들어, L은 각 경우에 독립적으로 -CH₂CH₂O-C(O)-CH₂-O-, -OC(O)-CH₂-O-, -O-CH₂CH₂O-C(O)-CH₂-O-, -O-C(O)CH₂CH₂O-C(O)-CH₂-O-, -C(O)-O-CH₂CH₂O-C(O)-CH₂-O-, -C₆H₄-O-C(O)-CH₂-O-, -C₆H₄-O-CH₂CH₂O-C(O)-CH₂-O-, -C₆H₄-O-C(O)-CH₂CH₂O-C(O)-CH₂-O- 및 -C(O)-O-CF₂CF₂-O-C(O)-CH₂-O-로부터 선택될 수 있다.

[0127] 일부 실시양태에서, Q는 각 경우에 독립적으로 공유 결합 또는 하기 식의 결합기일 수 있다:

[0128] -(L'')_p-L'''-

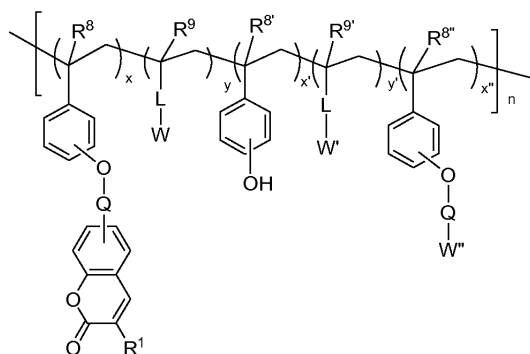
[0130] 상기 식 중,

[0131] L''은 각 경우에 독립적으로 -Y''-, -(Y'')_m-O-Y''-, -Y''-NR⁴-Y''-, -Y''-C(NR⁴)-Y''-, -Y''-Si(R⁴)₂-Y''-, -O-Si(R⁴)₂-Y''- 및 공유 결합으로부터 선택될 수 있고;

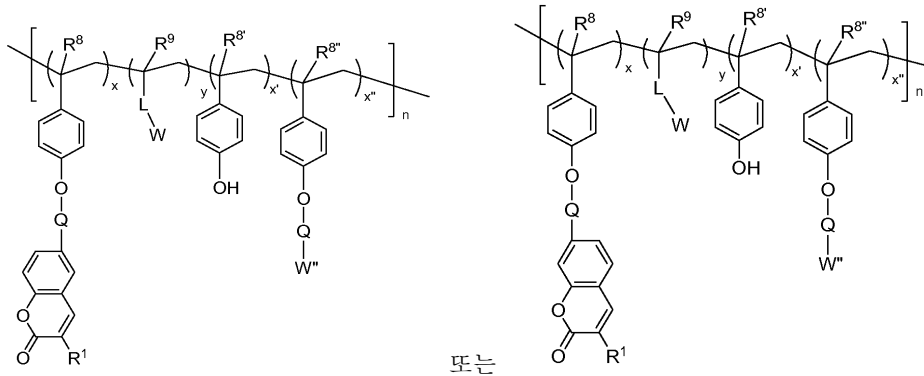
[0132] L'''은 상기 쿠마린 부분에 결합되며, -C(O)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -C(O)-Y'''-, -C(O)-Y'''-O-, -O-Y'''-C(O)-, -C(O)-NR⁴-, -NR⁴-C(O)-, -C(O)-Y'''-NR⁴-, -NR⁴-Y'''-C(O)-, -O-S(O)_k-, -O-Y'''-S(O)_k- 및 공유 결합으로부터 선택될 수 있으며;

[0133] 단, L'' 및 L''' 중 1 이상은 공유 결합이 아니고;

- [0134] Y"은 각 경우에, 2가 C₁₋₆ 알킬기, 2가 C₂₋₆ 알케닐기 및 2가 C₆₋₁₄ 아릴기로부터 선택되며, 여기서 상기 C₁₋₆ 알킬기, C₂₋₆ 알케닐기 및 C₆₋₁₄ 아릴기 각각은 1~5개의 R⁵ 기에 의해 임의로 치환되고;
- [0135] Y'''은 2가 C₁₋₆ 알킬기, 2가 C₂₋₆ 알케닐기 및 2가 C₆₋₁₄ 아릴기로부터 선택되며, 여기서 상기 C₁₋₆ 알킬기, C₂₋₆ 알케닐기 및 C₆₋₁₄ 아릴기 각각은 1~5개의 R⁵ 기에 의해 임의로 치환되고;
- [0136] k는 0, 1 또는 2이고;
- [0137] m은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이며;
- [0138] p는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10이고;
- [0139] R⁴ 및 R⁵는 본원에서 정의되는 바와 같다.
- [0140] 특정 실시양태에서, Q는 각 경우에 독립적으로 -C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-Y'''-, -C(O)-Y'''-O- -C(O)-Y'''-NH- 및 공유 결합으로부터 선택될 수 있고; 여기서 Y'''은 2가 C₁₋₆ 알킬기, 2가 C₁₋₆ 알케닐기 및 2가 페닐기로부터 선택될 수 있다.
- [0141] 일부 실시양태에서, W, W' 및 W"은 독립적으로 H, C₁₋₁₀ 알킬기, C₂₋₁₀ 알케닐기, C₁₋₁₀ 할로알킬기, 페닐기 및 5-14원 헤테로아릴기로부터 선택될 수 있으며, 여기서 상기 C₁₋₁₀ 알킬기, C₂₋₁₀ 알케닐기, C₁₋₁₀ 할로알킬기, 페닐기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 할로젠, -CN, 옥소기, C₁₋₆ 알킬기, C₁₋₆ 할로알킬기, C₁₋₆ 알콕시기, -C(O)-C₁₋₆ 알킬기, -C(O)-C₁₋₆ 할로알킬기 및 -C(O)-O-C₁₋₆ 알킬기로부터 독립적으로 선택되는 1~5개의 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있다.
- [0142] 다양한 실시양태에서, R¹은 H, F, -CN 및 CF₃로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, R²는 H일 수 있다. 특정 실시양태에서, b는 0 또는 1일 수 있고, R³는 할로젠, OH, -CN, C₁₋₆ 알킬기, C₁₋₆ 할로알킬기 및 C₁₋₆ 알콕실기로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 1 이상의 R¹ 또는 R³가 F, -CN 및 CF₃로부터 선택되는 전자 끄는 기(electron-withdrawing group)일 수 있다. 상기 쿠마린 부분 상의 특정 전자 끄는 기 또는 전자 주는 기(electron-donating group)로의 치환에 의해, 비치환된 쿠마린 부분을 갖는 유사한 중합체에 비해 상기 중합체의 흡수 범위를 이동시키는 것이 가능하다.
- [0143] 다양한 실시양태에서, R⁶ 및 R⁷은 각 경우에 H, 할로젠 및 C₁₋₆ 알킬기 및 C₁₋₆ 할로알킬기로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 다양한 실시양태에서, R⁸, R^{8'}, R^{8''}, R⁹ 및 R^{9'}은 H, 할로젠 및 C₁₋₆ 알킬기 및 C₁₋₆ 할로알킬기로부터 독립적으로 선택될 수 있다.
- [0144] 따라서, 일부 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 하기 화학식으로 표시할 수 있다:



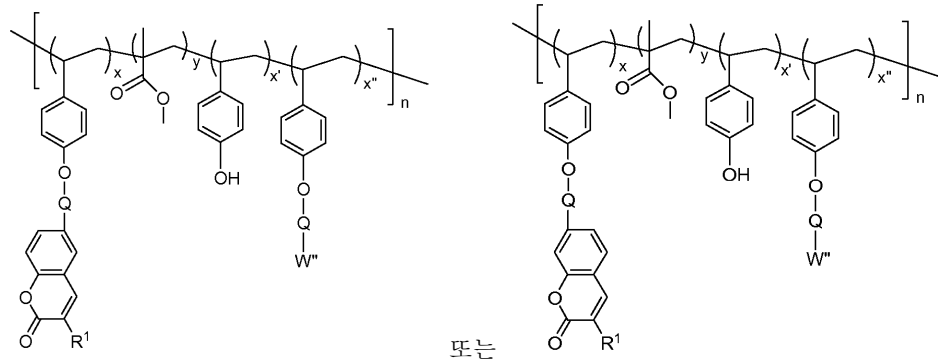
- [0145] , 예를 들어



[0146]

[0147] 상기 식 중, $L, Q, W, W', W'', R^1, R^8, R^{8'}, R^{8''}, R^9, R^{9'}, n, x, x', x'', y$ 및 y' 는 본원에서 정의되는 바와 같다. 특정 실시양태에서, x 는 약 0.25보다 클 수 있고; $x + x' + x''$ 은 약 0.5보다 클 수 있다. 예를 들어, x 는 약 0.6보다 클 수 있고; y 는 약 0.2보다 클 수 있으며; $0 \leq x' < 0.10$ 이고; 및 $0 \leq x'' < 0.10$ 이다.

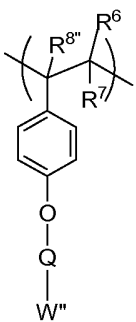
[0148] 일부 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 하기 화학식을 가질 수 있다:



[0149]

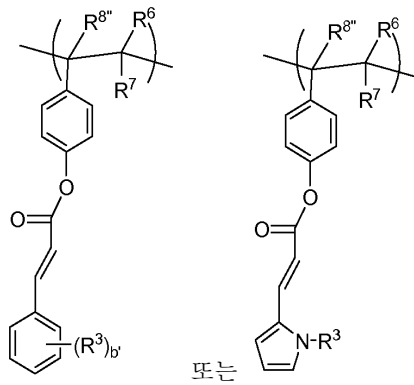
[0150] 상기 식 중, $Q, W'', R^1, n, x, x', x''$ 및 y 는 상기 정의된 바와 같다. 특정 실시양태에서, x 는 약 0.25보다 클 수 있고; $x + x' + x''$ 은 약 0.5보다 클 수 있다. 예를 들어, x 는 약 0.5보다 클 수 있고; y 는 약 0.25보다 클 수 있으며; $0 \leq x' < 0.10$ 이고; $0 < x'' < 0.10$ 이다.

[0151] 일부 실시양태에서, 하기 반복 단위(또는 단량체 C):



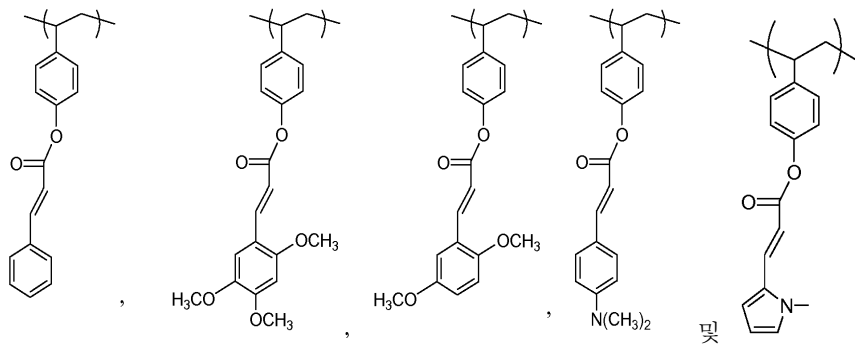
[0152]

[0153] 에서의 Q 및 W'' 는 각각 $-C(O)-C_{2-6}$ 알케닐 결합기 및 임의로 치환된 페닐 또는 5-14원 헤테로아릴기일 수 있다. 예를 들어, 상기 반복 단위(단량체 C)는 하기 식을 가질 수 있다:



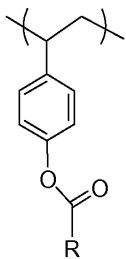
[0154]

[0155] 상기 식 중, b' 은 0, 1, 2, 3 또는 4이고; R^3 , R^6 , R^7 및 $R^{8''}$ 은 본 원에서 정의되는 바와 같다. 특정 실시양태에서, 단량체 C는 하기로부터 선택될 수 있다:



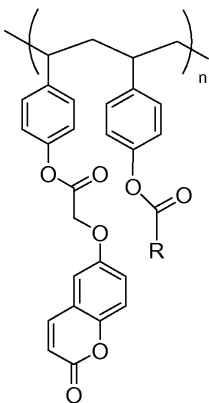
[0156]

[0157] 다른 실시양태에서, Q 및 W"는 $-C(O)-C_{1-20}$ 알킬기(예를 들어, $-C(O)-CH_3$)일 수 있으며, 이로써 하기와 같은 화학식을 갖는 단량체 C를 제공한다:



[0158]

[0159] 상기 식 중, R은 C_{1-20} 알킬기이다. 상기 단량체들 중 1 이상은 본 발명에서 설명되는 바와 같은 쿠마린 함유 반복 단위와 공중합될 수 있다. 예시적 중합체는 하기일 수 있다:

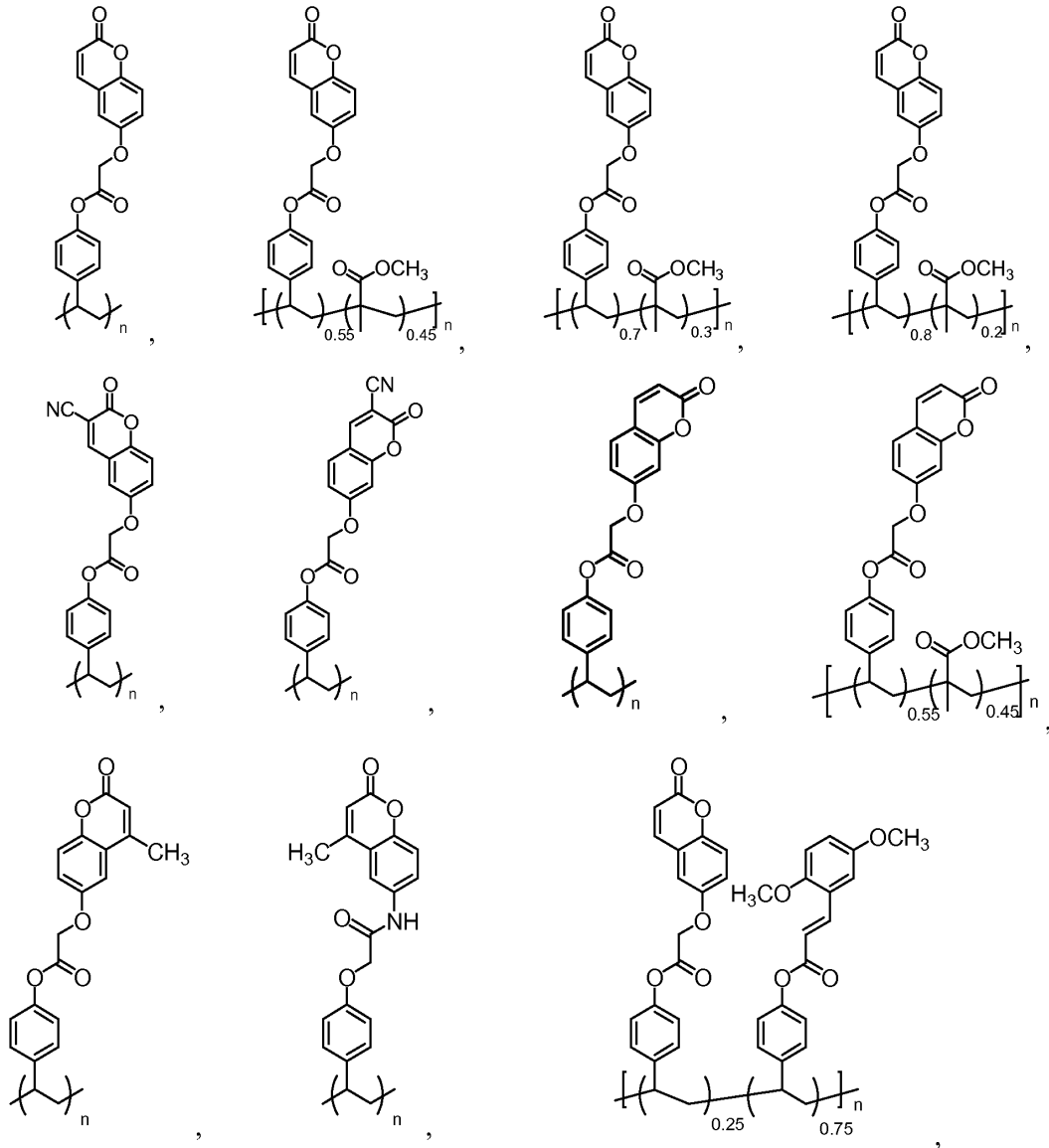


[0160]

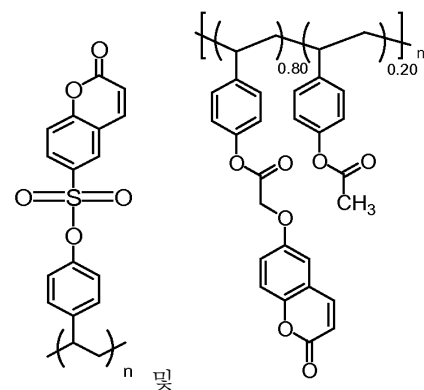
[0161] 상기 식 중, R은 C_{1-20} 알킬기(예를 들어, CH_3)이고, n은 본 원에서 정의되는 바와 같다.

[0161]

[0162] 본 발명의 중합체의 추가적인 예시적 실시양태로는 하기를 들 수 있다.



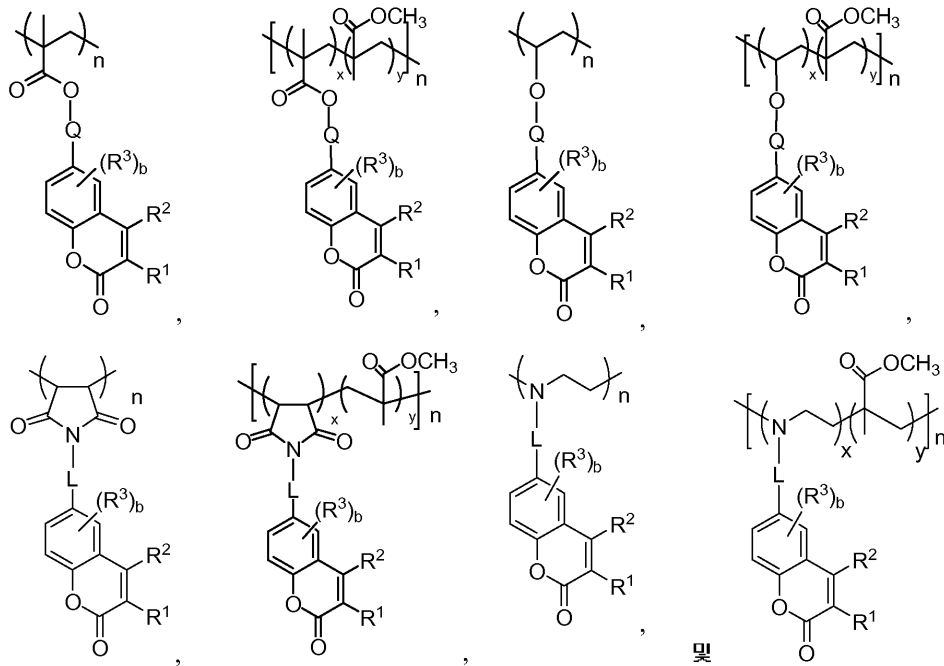
[0163]



[0164]

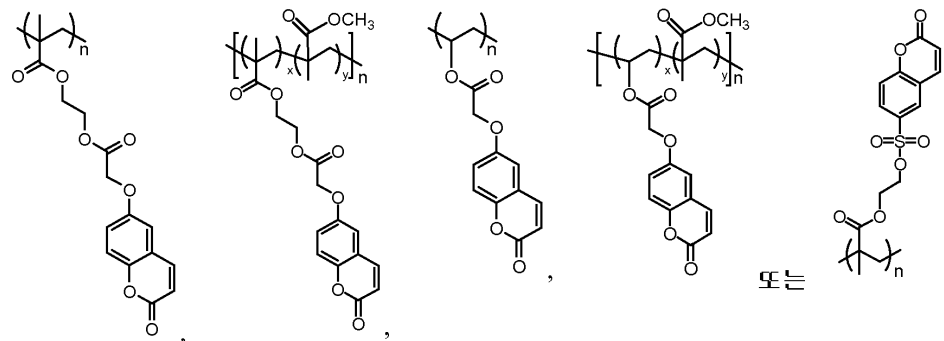
[0165] 상기 식 중, n은 본원에서 정의된 바와 같다.

[0167] 본 발명의 교시는 또한 쿠마린 함유 중합체에 관한 것이며, 여기서 상기 쿠마린 부분은 페놀기 이외에 펜던트기에 결합될 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 쿠마린 부분은 특정 탄소 원자를 통해 상기 펜던트기에 결합될 수 있다. 예를 들어, 상기 쿠마린 부분은 상기 중합체의 나머지에 이의 C6 위치를 통해 공유 결합될 수 있으며, 즉, 상기 쿠마린 부분은 쿠마린-6-일 기일 수 있다. 이러한 실시양태의 예로는 하기를 들 수 있다:



[0168]

[0169] 상기 식 중, L, Q, R¹, R², R³, b, n, x 및 y는 본 원에서 정의되는 바와 같다. 특정 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 하기 화학식을 가질 수 있다:



[0170]

[0171] 상기 식 중, n, x 및 y는 본 원에서 정의된 바와 같다.

[0172] 전술한 다양한 중합체에 대해서, n은 3~10,000 사이의 정수일 수 있다. 일부 실시양태에서, n은 10~10,000, 20~10,000, 50~10,000 또는 100~10,000일 수 있다. 예를 들어, n은 10~5,000, 10~1,000, 10~500, 10~400, 10~300 또는 10~200일 수 있다. 특정 실시양태에서, n은 8~1,000일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 분자량(M_w)이 약 1,000 ~ 약 5,000,000, 예를 들어 약 2,000 ~ 약 1,000,000; 또는 약 5,000 Da ~ 약 500,000 Da일 수 있다.

[0173] 본 원에서 개시되는 중합체는 통상의 유기 용매에서 만족스런 용해도를 보유하여 광중합체 제제를 산출할 수 있다. 통상의 유기 용매의 예로는 비한정적으로 석유 에테르; 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 1,2,3,4 테트라히드로나프탈렌, 시클로헥실벤젠, 톨루엔, 아니솔, 크실렌 및 메시틸렌; 케톤, 예컨대 아세톤, 2-부타논, 시클로펜타논 및 시클로헥사논; 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란, 디에틸 에테르, 비스(2-메톡시에틸) 에테르 및 디옥산; 알콜, 예컨대 에탄올, 프로판올 및 이소프로필 알콜; 지방족 탄화수소, 예컨대 헥산 및 시클로헥산; 에스테르, 예컨대 아세트산에틸 또는 아세트산부틸; 할로겐화 지방족 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄, 클로로포름 및 염화에틸렌; 및 다른 비양자성 용매, 예컨대 디메틸 포름아미드, 디메틸 설펝사이드 및 N-메틸 피롤리돈을 들 수 있다. 본 원에서 사용되는 바와 같이, 화합물은 1 mg 이상의 화합물이 용매 1 mL에 용해될 수 있을 때 용매에 가용성인 것으로 간주될 수 있다.

[0174] 본 발명의 교시의 상기 중합체의 제제는 다양한 용액 상 공정, 예컨대 비한정적으로 스핀 코팅, 프린팅, 드랍 캐스팅, 딥 코팅, 분무 및 블레이드 코팅에 사용될 수 있다. 스핀 코팅은 과량의 코팅 용액을 기재 상에 도포한 후, 상기 기재를 고속으로 회전시켜 원심력으로 상기 유체를 퍼뜨리는 것을 포함한다. 이러한 기법으로 제조된

생성된 유전체 필름의 두께는 스핀 코팅 속도, 상기 용액의 농도뿐만 아니라, 사용되는 용매에 따라 다르다. 프린팅은, 예를 들어 로토그래피어 프린팅 프레스, 플렉스 프린팅 프레스, 패드 프린팅, 스크린 프린팅 또는 잉크젯 프린터에 의해 실시할 수 있다. 이러한 프린팅 방법에 의해 가공되는 유전체 필름의 두께는 용액의 농도, 용매의 선정 및 프린팅 반복수에 따라 다를 수 있다. 주위 조건, 예컨대 온도, 압력 및 습도는 또한 상기 필름의 생성 두께에 영향을 미칠 수 있다. 적용되는 특정 프린팅 기법에 따라, 프린팅 품질은 상이한 파라미터, 예컨대 비한정적으로 장력 에너지 및 점도와 같은 상기 제제의 유동학 특성에 영향을 받을 수 있다.

[0175] 본 발명의 중합체는 전자 디바이스, 바람직하게는 박막 트랜지스터 디바이스, 가장 바람직하게는 유기 반도체 물질을 기반으로 하는 박막 트랜지스터 디바이스에서의 유전체 층을 제조하는 데 특히 유용하다.

[0176] 본 원에서 개시되는 중합체 제제의 장점들 중 하나는 기재 상의 침착 후 가교, 예를 들어 평가교할 수 있는 이의 능력이다. 가교성 작용기로 조밀하게 가교된 중합체 매트릭스를 형성할 수 있다. 상기 가교된 중합체 매트릭스는, 디바이스 제작 공정, 예컨대 패터닝 및 이후, 예를 들어 중첩층(예를 들어, 바텀-게이트 OTFT 구조의 반도체층 또는 탑-게이트 OTFT 구조를 위한 게이트 층)을 형성/침착시키는 용액 상 공정에서 통상적인 다양한 조건을 견디기에 충분히 견고하다. 어떠한 특정 이론에도 얽매임 없이, 상기 가교 화학은 안정한 시클로부탄 부분을 제공하는 2+2 광촉진된 고리화첨가를 포함할 수 있는 것으로 생각된다. 가교 화학은 또한 C-C 및 C-O 결합을 제공하는 자유 라디칼 첨가를 포함할 수 있다. 본 발명의 교시의 중합체는 가교, 예를 들어 약 250~500 nm(예를 들어, 약 300 nm ~ 약 450 nm) 파장의 자외선 광에 노출시켜 평가교시킬 수 있다. 보다 짧은 파장의 광을, 예를 들어 광학 필터, 예컨대 파이렉스(pyrex)(컷오프 약 300 nm)를 통해 필터링할 수 있다. 가교는 또한 다른 유형의 방사선, 예컨대 하전된 입자의 이온빔 및 방사성 공급원을 갖는 전자빔에 의해 달성될 수 있다. 상기 가교된 매트릭스의 형성 이후에, 본 발명의 교시의 유전체 재료를 추가 패터닝 및 공정 단계로 처리할 수 있으며, 이로써 추가의 유전체, 반도체 및/또는 전도성 층을 비롯한 추가의 층을 상기 유전체 재료의 정상부 상에 형성할 수 있다.

[0177] 본 발명의 교시의 1 이상의 중합체를 포함하는 조성물(제제)을 사용하여 광범위한 바람직한 특성 및 특징, 예컨대 비한정적으로 낮은 누설 전류 밀도, 높은 파괴 전압, 낮은 이력 현상(hysteresis), 조정된 정전 용량 수치, 균일한 필름 두께, 용액 가공가능성, 저온 및/또는 대기압에서의 제작가능성, 공기 및 수분 안정성, 및/또는 다양한 게이트 물질 및/또는 반도체와의 상용성을 나타낼 수 있는 유전체 재료를 제조할 수 있다.

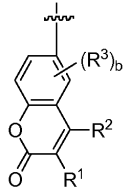
[0178] 본 발명의 교시의 중합체는 상대적으로 높은 유리 전이 온도(T_g)를 가질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 중합체의 T_g 는 약 100°C ~ 약 200°C일 수 있다. 이는, 많은 전자 디바이스의 제조 공정이 100°C 이상의 온도에서 어닐링 단계를 포함할 수 있고, T_g 가 약 100°C 미만인 중합체는 이러한 공정에서 유용하지 않을 수 있기 때문에 이로울 수 있다. 본 발명의 중합체는 또한 유전 상수가 약 1.1 ~ 약 5.0일 수 있으며, 여기서 상기 유전 상수는 당업계에 공지된 임의의 절차, 예컨대 표준 시험 방법 ASTM D 150에 기술된 절차를 이용하여 측정할 수 있다. 어떠한 특정 이론에도 얽매이는 것을 원함 없이, PMMA와의 공중합은 본 발명의 특정 실시양태, 예를 들어 쿠마린 함유 비닐 페놀 유도체의 반복 단위를 갖는 중합체에 대한 보다 높은 유전체 상수를 유도할 수 있는 것으로 생각된다.

[0179] 누설 전류 밀도는 전형적으로 그 규모가 단면적당 누설 전류인 벡터로서 정의된다. 본 원에서 사용되는 바와 같이, '누설 전류'는 전류가 흐르지 않아야 하는 반도체 구조체 또는 디바이스의 영역(들)에 걸쳐 흐르는 비제어('기생') 전류, 예를 들어 금속-옥사이드 반도체(MOS) 구조체 중 게이트 옥사이드에 걸쳐 흐르는 전류를 의미한다. 당업자에게 공지된 바와 같이, 유전체 재료의 누설 전류 밀도는 그 유전체 재료를 갖는 표준 금속-절연체-반도체(MIS) 및/또는 금속-절연체-금속(MIM) 커패시터 구조체를 제작한 후, 상기 누설 전류를 측정하고, 측정된 전류를 상기 금속 전극의 면적으로 나눠 산출할 수 있다.

[0180] 본 발명의 교시의 중합체 및 이의 가교 생성물은 표준 MIS 및 MIM 커패시터 구조체로부터 측정하여 매우 낮은 누설 전류 밀도를 가질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 교시의 중합체 및 이의 가교된 생성물은 누설 전류 밀도가 $E = 2 \text{ MV/cm}$ 에서 $4 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 이하, $E = 2 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 이하, $E = 2 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 이하, $E = 2 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $8 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 이하, $E = 2 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $7 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 이하, $E = 2 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $6 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 이하, $E = 2 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $4 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 이하, $E = 2 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 이하, 또는 $E = 2 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 이하일 수 있다. 본 발명의 교시의 중합체는 또한 보다 높은 전압에서 낮은 전류 밀도, 예를 들어 $E = 4 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 이하, $E = 4 \text{ MV/cm}$ 에서 약 5×10^{-7}

A/cm^2 이하, $E = 4 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $3 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 이하, $E = 4 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 이하, $E = 4 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 이하, 또는 $E = 4 \text{ MV/cm}$ 에서 약 $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 이하의 누설 전류 밀도를 나타낸다.

- [0181] 본 발명의 교시의 중합체로부터 제조된 유전체 재료는 또한 매우 높은 파괴 전류(즉, 파괴되어 전도하기 시작하기 전 상기 유전체에 걸쳐 인가될 수 있는 최대 전압차)를 견딜 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 교시의 유전체 재료는 파괴 전압 4 MV/cm 이상, 파괴 전압 6 MV/cm 이상 또는 파괴 전압 7 MV/cm 을 견딜 수 있다.
- [0182] 본 발명의 교시는 또한 제조 물품, 예를 들어 본 발명의 교시의 유전체 재료 및 기재 성분 및/또는 반도체 성분을 포함하는 복합체를 제공한다. 상기 기재 성분은 비한정적으로 도핑된 규소, 인듐 주석 옥사이드(ITO), ITO 코팅된 유리, ITO 코팅된 폴리이미드 또는 다른 플라스틱, 단독 또는 중합체 또는 다른 기재 상에 코팅된 알루미늄 또는 다른 금속, 도핑된 폴리티오펜 등으로부터 선택될 수 있다. 상기 복합체는 반도체 성분을 포함할 수 있다. 상기 반도체 성분은 비한정적으로 다양한 융합 이중환, 방향족 탄화수소, 폴리티오펜, 융합 (헤테로)방향족 (예를 들어, 페탈렌 이미드 및 나프탈렌 이미드), 및 당업계에 유용한 것으로 달리 알려지거나 확인된 p형 또는 n형의 다른 상기의 유기 반도체 화합물 또는 물질로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 반도체 성분은 미국 특허 6,585,914호, 6,608,323호 및 6,991,749호; 및 미국 특허 공개 2005/0176970호, 2006/0186401호, 2007/0282094호, 2008/0021220호, 2008/0167435호, 2008/0177073호, 2008/0185555호, 2008/0185577호 및 2008/0249309호에 기술되어 있는 1 이상의 화합물 및/또는 중합체로부터 제조할 수 있다. 상기 반도체 성분은 또한 무기 반도체 물질, 예컨대 규소, 게르마늄, 갈륨 비소, 금속 산화물 등을 포함할 수 있다.
- [0183] 상기 복합체는 상기 반도체 층과 상기 유전체 층 사이에 1 이상의 중간층을 포함할 수 있다. 이러한 중간층은 전기 절연성이고, 다양한 유전체 중합체로부터 제조할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 1 이상의 중간층은 중합체, 예컨대 플루오로중합체(예를 들어, Cytop®, Asahi Glass Co., 독일 빌밍톤(Wilmington, DE) 소재; 및 Teflon® AF, Dupont, 독일 빌밍톤 소재), 폴리(이소부틸렌), 폴리(비닐 페놀-co-메틸 메타크릴레이트), 폴리(비닐 알콜), 폴리(프로필렌), 폴리(염화비닐), 폴리시아노폴루안, 폴리(비닐 페놀), 폴리(비닐 시클로hex산), 벤조시클로부텐계 중합체, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(스티렌-co-부타디엔), 폴리(비닐 피리딘), 폴리(비닐리딘 플루오라이드), 폴리아크릴로니트릴, 폴리(4-비닐피리딘), 폴리(2-에틸-2-옥사졸린), 폴리(클로로트리플루오로에틸렌), 폴리비닐피롤리돈 및 폴리(펜타플루오로스티렌)으로부터 제조할 수 있다.
- [0184] 상기 복합체는 1 이상의 전기 접점을 포함할 수 있다. 이러한 전기 접점은 금속(예를 들어, 금) 또는 임의의 다른 유기 또는 무기 전기 전도성 물질로 제조될 수 있으며, 소스, 드레인 또는 게이트 접점으로서 작용할 수 있다. 본원에서 기술된 복합체의 1 이상은 다양한 유기 전자, 광학 및 광전자 디바이스, 예컨대 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 구체적으로는 유기 전계효과 트랜지스터(OFET)뿐만 아니라 센서, 커패시터, 단극형 회로, 상보형 회로(예를 들어, 인버터 회로) 등 내에 구현할 수 있다. 본 발명의 중합체 및 중합체 물질은 또한 유기 발광 다이오드, 광전압 또는 태양 전지와 같은 제조 물품에서의 보조 성분을 제조하는 데 사용될 수 있다. 이러한 디바이스에서의 본 발명의 교시의 중합체를 사용하는 것은 당업자의 지식 내에 있다.
- [0185] 본 발명의 교시의 다른 양태는 유전체 재료의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 본원에서 기술된 1 이상의 중합체를 용매에 용해시켜 중합체 조성물을 제조하는 단계, 및 그 제제를 기재 상에 인쇄하여 유전체 층을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 상기 방법은 상기 유전체 층을 방사선 공급원(예를 들어, 자외선 광)에 노출시켜 가교를 유도하고, 이로써 가교된 유전체 재료를 형성하는 것을 포함할 수 있다. 상기 방법은 또한 상기 가교된 유전체 층 상에 추가의 유전체 층을 인쇄하여 다층 유전체 재료를 형성하는 것을 포함할 수 있다.
- [0186] 본 발명의 교시의 양태는 본원에서 기술된 유전체 재료를 포함하는 유전체 층, 반도체 층, 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극을 포함하는 박막 트랜지스터 디바이스에 관한 것이다. 상기 유전체 층은 전형적으로 상기 반도체 층과 게이트 전극 사이에 위치한다. 상기 유전체 층은 상기 반도체 층에 직접 또는 임의로 존재하는 개재층(들), 예컨대 보호 중간층을 통해 커플링될 수 있다. 디바이스의 기하구조에 따라, 상기 소스 및 드레인 전극은 상기 반도체 층 상에 위치할 수 있거나(탑-접점), 또는 상기 반도체 층은 상기 소스 및 드레인 전극 상에 위치할 수 있다(바텀-접점). 상기 유전체 층은 중합체 필름(예를 들어, 광가교 중합체 필름)을 포함할 수 있으며, 여기서 상기 중합체 필름은 광가교성 펜던트기를 포함하는 페던트기, 더욱 구체적으로는 하기 화학식의 쿠마린-6-일기를 갖는 반복 단위를 갖는 중합체를 포함할 수 있다:



[0187]

[0188] 상기 식 중, R^1 , R^2 , R^3 및 b 는 본 원에서 정의된 바와 같다.

[0189] 본 발명의 교시의 또다른 양태는 본 발명의 교시의 유전체 재료를 포함하는 유기 전계발광 트랜지스터의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 교시의 유전체 재료를 사용하여 다양한 유형의 유기 전계발광 트랜지스터, 예컨대 비한정적으로 탭-게이트 탭-접점 구조체, 탭-게이트 바텀-접점 구조체, 바텀-게이트 탭 컨택트 구조체 및 바텀-게이트 바텀-접점 구조체를 제조할 수 있다. 도 14는 4개의 일반적인 유형의 OFET 구조체를 예시한다: (a) 바텀-게이트 탭-접점 구조체(14a), (b) 바텀-게이트 바텀-접점 구조체(14b), (c) 탭-게이트 바텀-접점 구조체(14c) 및 (d) 탭-게이트 탭-접점 구조체(14d). 도 14에 도시되어 있는 바와 같이, OFET는 유전체 층(8, 8', 8" 및 8'''), 반도체/채널 층(6, 6', 6" 및 6'''), 게이트 접점(10, 10', 10" 및 10'''), 기재(12, 12', 12" 및 12''') 및 소스(2, 2', 2" 및 2''') 및 드레인 접점(4, 4', 4" 및 4''')을 포함할 수 있다.

[0190] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 본 원에서 기술되는 1 이상의 중합체를 포함하는 중합체 제제를 제조하는 단계, 그 제제를 기재(게이트)에 인쇄하여 유전체 층을 형성하는 단계, 그 유전체 재료 상에 반도체 층을 형성하는 단계, 상기 반도체 층 상에 제1 전기 접점 및 제2 전기 접점(소스 및 드레인)을 형성하는 단계를 포함하여 탭-접점 바텀-게이트 유기 전계효과 트랜지스터를 제조할 수 있다. 상기 방법은 상기 유전체 층을 방사선에 노출시켜 가교를 유도함으로써 가교된 유전체 재료를 형성하는 것을 포함할 수 있다.

[0191] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 본 원에서 기술된 1 이상의 중합체를 포함하는 용액을 제조하는 단계, 상기 용액을 기재(게이트) 상에 인쇄하여 유전체 층을 형성하는 단계, 그 유전체 재료 상에 제1 전기 접점 및 제2 전기 접점(소스 및 드레인)을 형성하는 단계, 상기 제1 및 제2 전기 접점 및 유전체 재료 상에 반도체 층을 형성(즉, 상기 전기 접점, 및 상기 전지 접점들 사이의 유전체 재료의 영역을 커버함)하는 단계를 포함하여 바텀-접점 바텀-게이트 유기 전계효과 트랜지스터를 제조할 수 있다. 상기 방법은 상기 유전체 층을 방사선에 노출시켜 가교를 유도함으로써 가교된 유전체 재료를 형성하는 것을 포함할 수 있다.

[0192] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 제1 전기 접점 및 제2 전기 접점(소스 및 드레인)을 기재 상에 형성하는 단계, 상기 기재 및 제1 및 제2 접점 상에 반도체 층을 형성(상기 전기 접점, 및 상기 전기 접점들 사이의 상기 기재 영역을 커버함)하는 단계, 본 원에서 기술되는 1 이상의 중합체를 포함하는 중합체 제제를 제조하는 단계, 상기 제제를 상기 반도체 층 상에 형성하여 유전체 층을 형성하는 단계, 상기 유도체 물질 상에 제3 전기 접점(게이트)을 형성하는 단계(여기서, 상기 제2 전기 접점은 상기 제1 및 제2 접점 사이의 영역 상에 있음)를 포함하여 바텀-접점 탭-게이트 유기 전계효과 트랜지스터를 제조할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 상기 유전체 층을 방사선에 노출시켜 가교를 유도시킴으로써 가교된 유전체 재료를 형성하는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 상기 유전체 중합체 제제를 침착시키기 전에 상기 반도체 층 상에 중간층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0193] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 기재 상에 반도체 층을 형성하는 단계, 상기 반도체 층 상에 제1 전기 접점 및 제2 전기 접점(소스 및 드레인)을 형성하는 단계, 본 원에서 기술되는 1 이상의 중합체를 포함하는 중합체 제제를 형성하는 단계, 상기 제제를 상기 제1 및 제2 접점, 및 상기 제1 및 제2 전기 접점 사이의 상기 반도체 층 영역에 인쇄하여 유전체 층을 형성하는 단계, 및 상기 유전체 재료 상에 제3 전기 접점(게이트)을 형성하는 단계(여기서, 상기 제3 전기 접점은 상기 제1 및 제2 전기 접점 사이의 영역 상에 있음)를 포함하여 탭-접점 탭-게이트 유기 전계효과 트랜지스터를 제조할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 상기 유전체 층을 방사선에 노출시켜 가교를 유도시킴으로써 가교된 유전체 재료를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 상기 유전체 중합체 제제를 침착시키기 전에 상기 반도체 층 상에 중간층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

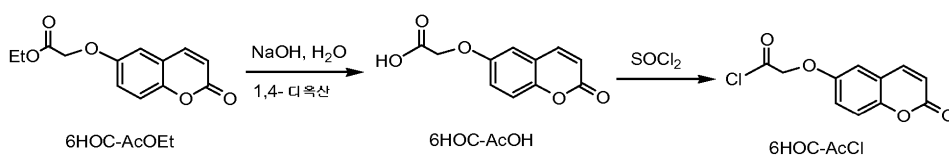
[0194] 상기 반도체 층 및 다양한 전기 접점은 당업자에게 공지된 다양한 침착 공정에 의해 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 반도체 층 및 중간층은 비한정적으로 물리적 증착, 상이한 유형의 인쇄 기법(예를 들어, 플렉소 프린팅, 리소 프린팅, 그라비아 프린팅, 잉크젯팅, 패드 프린팅 등), 드랍 캐스팅, 딥 코팅, 독터 블레이드, 롤 캐스팅 및 스핀 코팅과 같은 공정에 의해 형성할 수 있다. 전기 접점은 예컨대 비한정적으로 열증발 및 무선 주

파수 또는 전자빔 스퍼터링뿐만 아니라 다양한 침착 공정, 예컨대 비한정적으로 바로 위에 기술한 공정(예를 들어, 플렉소 프린팅, 리소 프린팅, 그라비아 프린팅, 잉크젯팅, 패드 프린팅, 스크린 프린팅, 드랍 캐스팅, 딥 코팅, 독터 블레이딩, 롤 코팅 및 스핀 코팅)과 같은 공정에 의해 형성할 수 있다.

[0195] 하기 실시양태에서, 본 발명의 교시에 따른 중합체 및 유전체 재료를 제조하고 NMR, 자외선-가시광 분광법, 시차 주사 열량계(DSC), AFM, 금속-절연체-반도체(MIS) 디바이스 누설 및 임피던스 분광 측정에 의해 특성화하여, 특히 이의 유전체 특성 및 이의 다양한 p형 및 n형 유기 반도체와의 상용성을 확인하였다, 유기 전자 디바이스, 예를 들어 이의 유전체 필름을 기준으로 하는 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 구체적으로는 유기 전계효과 트랜지스터(OFET)를 또한 제조하고 특성화시키며, 이의 데이터는 하기 제공된다.

[0196] 하기 실시예는 추가로 예시하고 본 발명의 교시의 이해를 돕기 위해 제공되며, 어떠한 방식으로든 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다.

[0197] 실시예 1: 6HOC-AcCl의 제조



[0198]

[0199] 아세톤 550 mL 중 6-히드록시쿠마린 25 g(0.15 mol) 및 K_2CO_3 30.7 g(0.22 mol)의 현탁액에 에틸 브로모아세테이트 20.5 mL(30.9 g, 0.19 mol)을 첨가하였다. 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시킨 후, 가온 여과시켰다. 여과물을 진공 농축시키고, 생성된 고체를 에탄올 100 mL로부터 재결정화시켜 황색 프리즘의 6HOC-AcOEt 34.8 g(수율 91%)을 산출하였다.

[0200] 융점 113~114°C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.65 (d, 1H, $J = 8.5$), 7.29 (d, 1H, $J = 9.5$), 7.17 (d, 1H, $J = 8.7$), 6.95 (s, 1H), 6.45 (d, 1H, $J = 9.8$), 4.67 (s, 2H), 4.30 (q, 2H, $J = 6.5$), 1.32 (t, 3H, $J = 6.8$).

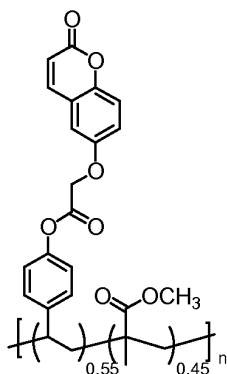
[0201] 6HOC-AcOEt 97 g(0.39 mol), NaOH 62 g(1.5 mol), 1,4-디옥산 1 L 및 물 1.5 L의 혼합물을 상온에서 22 시간 동안 교반하였다. 상기 용액은 신속히 교반하면서 농축된 수성 염산 150 mL에 의해 분액으로 처리하였다. 생성된 현탁액을 실온을 냉각시키고 여과시켰다. 필터 케이크를 물(5 x 100 mL)로 세척한 후, 100°C에서 진공 건조시켜 황갈색 분말의 6HOC-AcOH 81.8 g(수율 95%)을 산출하였다.

[0202] 융점 258~261°C; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 13.05 (br s, 1H), 8.01 (d, 1H, $J = 9.6$), 7.35 (d, 1H, $J = 8.9$), 7.27 (d, 1H, $J = 3.9$), 7.21 (dd, 1H, $J = 8.6, 2.9$), 6.49 (d, 1H, $J = 8.9$), 4.74 (s, 2H).

[0203] 6HOC-AcOH 81.8 g(0.37 mol) 및 SOCl_2 400 mL(5.5 mol)의 혼합물을 6 시간 동안 환류시킨 후, 가열된 유리 프리트를 통해 가열 여과시켰다. 상기 여과물을 수조에서 냉각시킨 후, 냉동기(0~-5°C)에 1 시간 동안 위치시켰다. 현탁액을 여과시키고, 필터 케이크를 THF 25 mL로 세척하였다. 상기 고체를 공기 건조시켜 분홍색 니들의 6HOC-AcCl 75 g(수율 85%)을 산출하였다.

[0204] 융점 160~163°C; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 8.02 (d, 1H, $J = 9.6$), 7.35 (d, 1H, $J = 9.7$), 7.27 (s, 1H), 7.22 (dd, 1H, $J = 8.8, 3.0$), 6.49 (d, 1H, $J = 9.8$), 4.74 (s, 2H).

[0205] 실시예 2: PVP_{0.55}-CO-PMMA_{0.45}-OHOC-Ac의 제조

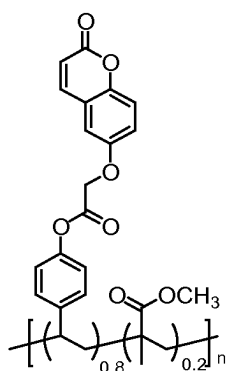


[0206]

[0207] 피리딘 20 mL 중 PVP-co-PMMA(MW 10k, 양성자 NMR으로부터의 계산을 기초로 한 비닐페놀 부분 몰비 55%) 3.1 g 및 4-디메틸아미노-피리딘 10 mg의 용액에 고온 1,4-디옥산 60 mL 중 6HOC-AcCl 6.0 g(25 mmol)의 용액을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 상온에서 3 시간 동안 교반한 후, 메탄올 150 mL로 처리하였다. 혼합한 상청액을 경사 분리시키고, 남은 잔류물을 클로로포름 20 mL/메탄올 50 mL로부터 3회 침전시키고, 매회 상청액을 경사분리시켰다. 남은 잔류물을 클로로포름 30 mL에 용해시키고, -78℃로 냉각된 메탄올 100 mL로 직접 여과시켰다. 상기 침전물을 여과시키고, 진공 건조시켜 백색 분말로서 PVP_{0.55}-co-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 6.3 g을 산출하였다.

[0208] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.67 (br s, 1H), 7.35-6.65 (m, 7H), 6.45 (br s, 1H), 4.9 (m, 2H), 3.5-0.5 (br).

[0209] 실시예 3: PVP_{0.80}-co-PMMA_{0.20}-6HOC-Ac의 제조

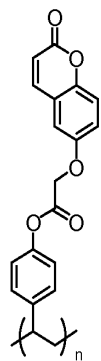


[0210]

[0211] 피리딘 15 mL 중 PVP_{0.80}-co-PMMA_{0.20}(MW 70k) 3.0 g 및 4-디메틸아미노피리딘 10 mg의 용액에 고온 1,4-디옥산 75 mL 중 6HOC-AcCl 7.5 g(31 mmol)의 용액을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 상온에서 3 시간 동안 교반한 후, 메탄올 100 mL로 처리하였다. 상기 상청액을 경사분리시키고, 남은 잔류물을 클로로포름 30 mL로 처리하며, 15 분 동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 메탄올 100 mL로 처리하고, 상청액을 경사분리시켰다. 남은 잔류물을 시클로펜타논 20 mL/메탄올 60 mL로부터 3회 침전시키고, 매회 상기 상청액을 경사분리시켰다(미량의 메탄올을 시클로펜타논에서의 용해를 돕는 로토바프(rotovap)와 함께 제거함). 남은 잔류물을 시클로펜타논 60 mL에 용해시키고, 신속하게 교반하면서 디에틸 에테르 300 mL로 직접 여과시켰다. 침전물을 여과시키고, 디에틸 에테르 3 x 50 mL로 세척하였다. 필터 케이크를 진공 건조시켜 백색 분말로서 PVP_{0.80}-co-PMMA_{0.20}-6HOC-Ac 5.4 g을 산출하였다.

[0212] ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 7.9 (br, 1H), 7.4-6.3 (br, 8H), 5.05 (br, 2H), 3.4-0.0 (br).

[0213] 실시예 4a: PVP-6HOC-Ac의 제조

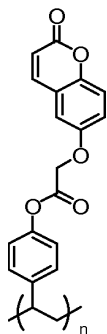


[0214]

[0215] 피리딘 20 mL 중 폴리(4-비닐페놀)(MW 20k) 2.66 g 및 4-디메틸아미노피리딘 10 mg의 용액에 고온 1,4-디옥산 80 mL 중 6HOC-AcCl 8.0 g(33.5 mmol)의 용액을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 상온에서 3 시간 동안 교반한 후, 상청액을 경사분리시켰다. 남은 잔류물을 우선 시클로헥타논 20 mL로 처리하여 유성 부분을 용해시킨 후, 메탄올 60 mL로 처리하였다. 상청액을 경사분리하고, 남은 잔류물을 시클로헥타논 20 mL/메탄올 60 mL로부터 1 회 침전시키고, 시클로헥타논 20 mL/디에틸 에테르 60 mL로부터 1회 침전시켰다. 잔류물을 시클로헥타논 50 mL에 용해시키고, 여과시켰다. 여과물을 20 mL로 농축시키고, 디에틸 에테르 70 mL로 처리하였다. 혼탁한 상청액을 제거하고, 남은 잔류물을 디에틸 에테르 50 mL로 처리하며, 15 분 동안 흔들고 및/또는 교반하였다. 상기 현탁액을 여과시키고, 필터 케이크를 진공 건조시켜 백색 분말의 PVP-6HOC-Ac 5.4 g(수율 76%)을 산출하였다.

[0216] ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 7.81 (br s, 1H), 7.4-6.3 (br, 8H), 5.01 (br s, 2H), 2.0-1.0 (br, 3H).

[0217] 실시예 4b: PVP-6HOC-Ac의 제조



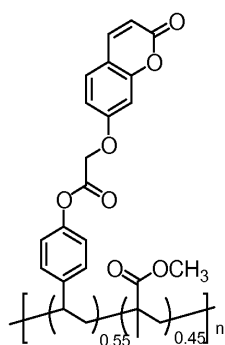
[0218]

[0219] 무수 DMAC 30 mL 중 폴리(4-비닐페놀)(MW 20k)($n_{\text{OH}} = 46.86$ mmol) 5.63 g, 4-디메틸아미노피리딘 20 mg 및 트리 에틸아민(1.5 Eq, $n = 70.29$ mmol, $m = 7.11$ g, $V = 9.80$ mL)의 용액에 무수 DMAC 50 mL 중 쿠마린-COCl 8.0 g(1.5Eq, $n=70.29$, $m=16.63\text{g}$)의 용액을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 이후, 상기 중합체는 고속 교반 하에 1 L의 MeOH에 적하 침전시켰다. 상기 현탁액을 여과시키고, 필터 케이크를 DMAC 40 mL에 다시 용해시켰다. 상기 중합체 용액을 1L 메탄올에 두번째로 침전시켰다. 상기 현탁액을 여과시키고, 필터 케이크를 진공 건조시켜 백색 분말로서 PVP-6HOC-Ac 13.4g(수율 85%)을 산출하였다.

[0220] ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 7.81 (br s, 1H), 7.4-6.3 (br, 8H), 5.01 (br s, 2H), 2.0-1.0 (br, 3H).

[0221] 실시예 5: PVP_{0.55}-co-PMMA_{0.45}-7HOC-Ac의 제조

[0222]



[0223]

피리딘 15 mL 중 PVP-PMMA(MW 10k, 양성자 NMR로부터의 계산을 기준으로 한 비닐페놀 부분의 몰비 55%) 3.0 g 및 4-디메틸아미노-피리딘 10 mg의 용액에 가온 THF 20 mL 중 7HOC-AcCl(Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T., *Macromolecules*, 23: 2693-2697 (1990)) 5.5 g(23 mmol)의 용액을 첨가하였다. 상기 혼합물을 클로로포름 120 mL로 처리하고, 상온에서 1 시간 동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 물 5 mL로 처리하고, 2 분 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 메탄올 100 mL에 투입하고, 생성된 현탁액을 회전 증발기에서 부피로 반까지 감소시켰다. 상기 혼합물을 메탄올 50 mL로 처리하고, 상청액을 경사분리시켰다. 남은 잔류물을 클로로포름(15 mL) 및 피리딘(1 mL)에 용해시키고, 메탄올(30 mL)을 이용하여 침전시켰다. 상기 상청액을 경사분리시키고, 남은 잔류물을 클로로포름(15 mL)/메탄올(30 mL)로부터 3회 침전시키며, 매회 상청액을 경사분리시켰다. 남은 잔류물을 클로로포름 50 mL에 용해시키고, -78℃로 냉각된 메탄올 200 mL에 적가하였다. 상기 침전물을 여과시키고, 진공 건조시켜 황색 분말의 PVP_{0.55}-co-PMMA_{0.45}-7HOC-Ac 5.7 g을 산출하였다.

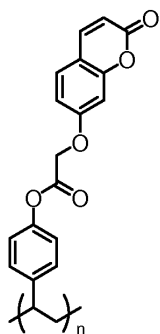
[0224]

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.68 (br, 1H), 7.44 (br, 1H), 7.2-6.6 (br, 6H), 6.29 (br, 1H), 4.9 (br, 2H), 3.5-0.5 (br).

[0225]

실시예 6: PVP-7HOC-Ac의 제조

[0226]



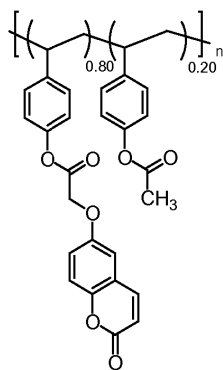
[0227]

피리딘 80 mL 중 폴리(4-비닐페놀)(MW 20k) 10 g 및 4-디메틸아미노피리딘 10 mg의 용액에 고온 THF 100 mL 중 7HOC-AcCl 30 g(126 mmol)의 용액을 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반한 후, 메탄올 200 mL로 처리하였다. 상청액을 경사분리시키고, 남은 오일은 시클로펜타논(100 mL)/메탄올(200 mL)로부터 3회 침전시키며, 매회 상청액을 경사분리시켰다. 상기 남은 오일을 시클로펜타논(200 mL)에 용해시키고, -78℃로 냉각된 메탄올 400 mL에 적가하였다. 상기 물질을 여과에 의해 수집하고, 진공 건조시켜 황색 분말의 PVP-7HOC-Ac 20 g을 산출하였다.

[0228]

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 7.9 (br s, 1H), 7.5 (br s, 1H), 7.2-6.1 (br, 7H), 5.1 (br s, 2H), 2.0-1.0 (br, 3H).

[0229] 실시예 7: (PVP-6HOC-Ac)_{0.80}-co-(PVP-Ac)_{0.20}의 제조

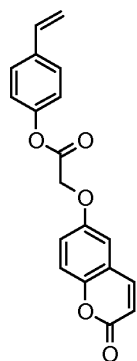


[0230]

[0231] 피리딘 10 mL 중 폴리(4-비닐페놀)(MW 20k) 2.5 g 및 4-디메틸아미노피리딘 10 mg의 용액에 고온 1,4-디옥산 40 mL 중 6HOC-AcCl 4.0 g(16.8 mmol)의 용액을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 상온에서 1 시간 동안 교반한 후, 상기 혼합물을 아세트산 무수물 2 mL(20.8 mmol)로 처리하였다. 상기 혼합물을 가열시켜 비등시킨 후, 상온에서 1 시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 메탄올 100 mL로 처리하고, 상청액을 경사분리시켰다. 남은 잔류물을 우선 시클로헥타논 10 mL로 처리하여 유성 부분을 용해시킨 후, 메탄올 50 mL로 처리하였다. 상청액을 경사분리시키고, 남은 잔류물을 시클로헥타논 30 mL/메탄올 100 mL로부터 2회 침전시키며, 매회 상청액을 경사분리시켰다. 남은 잔류물을 시클로헥타논 30 mL에 용해시키고, 격렬히 교반시키면서 -78℃의 메탄올로 직접 여과시켰다. 상기 현탁액을 여과시키고, 필터 케이크를 진공 건조시켜 회백색 분말의 (PVP-6HOC-Ac)_{0.80}-co-(PVP-Ac)_{0.20} 3.2 g을 산출하였다.

[0232] ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 8.0-6.2 (br), 5.05 (br), 2.25-1.0 (br).

[0233] 실시예 8: 4-비닐페닐 2-(쿠마린-6-일옥시)아세테이트(VP-6HOC-Ac)의 제조

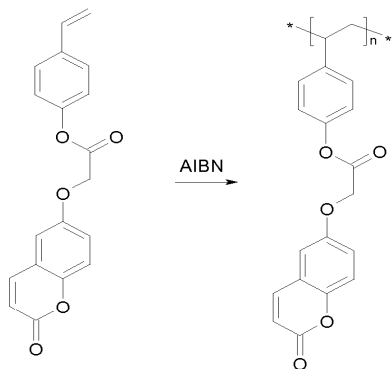


[0234]

[0235] 시클로헥타논 10 mL 중 6HOC-AcCl(실시예 1) 1.0 g(4.2 mmol)의 현탁액에 피리딘 1 mL 중 4-히드록시스티렌 0.50 g(4.2 mmol) 및 4-디메틸아미노피리딘 5 mg의 용액을 첨가하고, 그 동안 수조에서 냉각시켰다. 상기 혼합물을 상온에서 1 시간 동안 교반시킨 후, 물 0.2 mL로 처리하고, 2 분 동안 교반시켰다. 혼합물을 메탄올 80 mL로 처리하고, 여과시켰다. 상기 필터 케이크를 메탄올(2 x 10 mL)로 세척하고, 진공 하에 건조시켰다. 생성된 분말을 클로로포름에 용해시키고, 짧은 패드의 실리카 겔에 통과시켰다. 여과물을 진공 농축시키고, 생성된 고체를 에탄올 100 mL로부터 재결정화시켜 무색 니들의 VP-6HOC-Ac 0.6 g(수율 45%)을 산출하였다.

[0236] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.67 (d, 1H, J = 10 Hz), 7.45-7.04 (m, 6H), 6.71 (dd, 1H, J = 18, 11 Hz), 6.47 (d, 1H, J = 10 Hz), 5.74 (d, 1H, J = 18 Hz), 5.28 (d, 1H, J = 11 Hz), 4.93 (s, 2H).

[0237] 실시예 9: VP-6HOC-Ac의 중합



[0238]

[0239]

(a) 어두운 플라스크에서, VP-6HOC-Ac(실시예 8) 5 g(15.2 mmol)을 불활성 분위기 하에 건조 디메틸아세트아미드(DMAC) 25 ml에 용해시켰다. 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 50 mg(0.3 mmol) 첨가 후에, 상기 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 이 온도의 암실에서 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고, CHCl₃/MeOH(50/50)에서 침전시켰다.

[0240]

디메틸포름아미드(DMF)에 재용해시키고, CHCl₃에서 침전시키며, 소량의 MeOH로 처리하여 백색 분말의 생성물을 산출하였다. 산출량: 3.6 g(72%). Mn = 2,790 g/mol; Mw = 25,100 g/mol; Mw/Mn = 9.0.

[0241]

(b) 어두운 플라스크에서, VP-6HOC-Ac(실시예 8) 5 g(15.2 mmol)을 불활성 분위기 하에서 건조 DMAC 25 ml에 용해시켰다. AIBN 50 mg(0.3 mmol)을 첨가한 후, 반응 혼합물을 70℃로 가열시키고, 그 온도의 암실에서 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고, CHCl₃/MeOH(50/50)에서 침전시켰다.

[0242]

DMF에서 재용해시키고, CHCl₃에서 침전시키며, 소량의 MeOH로 처리하여 백색 분말의 생성물을 산출하였다. 산출량: 3.6 g(72%). Mn = 3,640 g/mol; Mw = 76,000 g/mol; Mw/Mn = 20.9.

[0243]

(c) 어두운 플라스크에서, VP-6HOC-Ac(실시예 8) 5 g(15.2 mmol)을 불활성 분위기 하에서 건조 DMAC 25 ml에 용해시켰다. AIBN 50 mg(0.3 mmol)을 첨가한 후, 반응 혼합물을 60℃로 가열시키고, 그 온도의 암실에서 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고, CHCl₃/MeOH(50/50)에서 침전시켰다.

[0244]

DMF에서 재용해시키고, CHCl₃에서 침전시키며, 소량의 MeOH로 처리하여 백색 분말의 생성물을 산출하였다. 산출량: 3.5 g (70%). Mn = 4,440 g/mol; Mw = 108,000 g/mol; Mw/Mn = 24.3.

[0245]

(d) 어두운 플라스크에서, VP-6HOC-Ac(실시예 8) 5 g(15.2 mmol)을 불활성 분위기 하에서 건조 DMAC 25 ml에 용해시켰다. AIBN 100 mg(0.6 mmol)을 첨가한 후, 반응 혼합물을 60℃로 가열시키고, 그 온도의 암실에서 15 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고, CHCl₃/MeOH(50/50)에서 침전시켰다.

[0246]

DMF에서 재용해시키고, CHCl₃에서 침전시키며, 소량의 MeOH로 처리하여 백색 분말의 생성물을 산출하였다. 산출량: 3.5 g (70%). Mn = 4,810 g/mol; Mw = 180,000 g/mol; Mw/Mn = 37.5.

[0247]

실시예 10: 광가교 전 및 후의 광중합체 물질의 가용성

[0248]

본 발명의 교시의 많은 광중합체는 일반적인 유기 용매, 예컨대 비한정적으로 테트라히드로푸란, 비스(2-메톡시에틸) 에테르, 디옥산, 클로로포름, 아세트산에틸, 아세톤, 톨루엔, 디클로로벤젠, 시클로헥실벤젠, 디메틸포름아미드, N-메틸 피롤리돈, 디메틸 설폭사이드, 시클로펜타논 및 시클로헥사논에 가용성이다. 실시예 2~7 및 9의 광중합체는, 예를 들어 일반적인 유기 용매에서 가용성이 우수하다. 예를 들어, 실시예 2의 PVP_{0.55}-co-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac는 가열 없이 시클로펜타논에 용해되어 농도가 350 mg/mL인 용액을 산출할 수 있다. 이러한 용액은 그라비아 프린팅에 사용하는 데 충분히 점성이 있다.

[0249]

인쇄 또는 다른 용액 상 침착 단계 후에, 본 발명의 교시의 광중합체는 자외선 광에 노출시켜(예를 들어, 400 W UV 오븐에서 0.5~5 분 동안 처리함으로써) 가교시킬 수 있으며, 이로써 광가교 단계 전 초기에 가용성이었던 유기 용매에서 상기 광중합체는 불용성 있게 된다. 가교된 유전체 필름은 상대적으로 거친 공정을 견디기에 충분히 견고한 것으로 확인되었다. 예를 들어, 광가교된 유전체 필름은 시클로펜타논에 1~5 분 동안 침지되고, 이

후, 이의 두께 및 물리적 외관은 상기 침지 단계 전과 실질적으로 동일한 것으로 확인되었다. 본 발명의 유전체 재료의 이러한 특징으로, 상기 유전체 재료는, 상기 반도체 층의 침작 동안 유전체 층이 용액 가공 용매에 불용성이어야 하는 용액 가공된 바텀-게이트 OFET에 대한 매력적인 후보가 된다.

[0250] 실시예 11: 유전체 필름 제조

[0251] 광중합체 제제를, 선택된 중합체 100~150 mg을 시클로펜타논 1 mL에 용해시켜 제조하였다. 상기 제제를 깨끗한 규소 기재 상에 1000~2000 rpm(가속 20)으로 스핀 코팅하여 두께 약 350~450 nm의 필름을 산출하였다. 고도로 n 도핑된 규소 웨이퍼(Montco Silicon Tech, Inc.(펜실베이니아주 스프링 시티(Spring City, PA) 소재)로부터 입수함)를 사용 전 유기 용매에서 음파 처리하여 세정하였다. 상기 스핀 코팅 단계 후에, 생성된 유전체 필름을 블루 필터(Hoya Optics(캘리포니아주 새너제이(San Jose, CA) 소재), 컷오프 약 320 nm)을 통해 필터링되는 400W 중압 수은 아크 램프로부터 발생하는 자외선 광을 이용하여 그 램프 하우징으로부터 약 20 cm의 거리로 조사하였다. 상기 UV 강도 및 투여량은 복사계를 이용하여 측정하였다(약 320~390 nm). 이어서, 상기 필름을 100 °C의 진공 오븐에서 1~10 분 동안 어닐링하여 임의의 남은 용매를 완전히 제거하였다.

[0252] 가교된 필름을 다양한 용매에 30~60 초 동안 침지시켜 용해도에 대해 시험하였다. 표 1은 다양한 용매, 예컨대 비한정적으로 아세톤, 아니솔, 클로로포름, 시클로펜타논, 디옥산, 물 및 크실렌에 실질적으로 불용성인(즉, 상기 용매 처리가 가교된 필름의 두께를 약 10% 초과로 감소시키지 않음) 유전체 필름을 제조하는 데 필요한 최소 방사선량(방사선량(J/cm^2) = 램프 강도(W/cm^2) x 시간(초))을 나타낸다. 새도우 마스크를 통해 자외선 광에 노출된 스핀 코팅된 광중합체 필름은, 스핀 코팅에 사용되는 용매로 세척하는 경우 새도우 마스크의 패턴에 네거티브한 뚜렷한 패턴을 나타내었다.

표 1

[0253]

본 발명의 교시의 대표적인 광중합체에 대한 최소 경화 투여량. 폴리(비닐 신나메이트)는 비교용으로 포함됨	
광중합체	투여량 (J/cm^2)
폴리(비닐 신나메이트)	>30
PVP _{0.55} -co-PMMA _{0.45} -7HOC-Ac	3
PVP-7HOC-Ac	1
PVP _{0.55} -co-PMMA _{0.45} -6HOC-Ac	1.5
PVP-6HOC-Ac	0.5

[0254] 상기 실시예에서 사용되는 수은 아크 램프는 강도가 약 $8 mW/cm^2$ 이기 때문에, 예를 들어 충분히 가교성인 PVP-7HOC-Ac에 대한 $1 J/cm^2$ 의 투여량은 약 2 분의 가교 시간을 필요로 하며, PVP-6HOC-Ac는 투여량 $0.5 J/cm^2$ 또는 약 1 분의 가교 시간으로 충분히 가교되었다.

[0255] 실시예 12: 유전체 특성화

[0256] 금속-절연체-반도체(MIS) 커패시터 구조체는 실시예 4의 생성된 유전체 필름을 이용하여 제조하고, 상기 유전체 필름의 정전 용량을 측정하였다. MIS 구조체 제조를 위해, 고도로 도핑된 n형 Si(MEMC Electronic Materials, 안티몬/n 도핑)를 금속으로 사용하고, 그 위에 상기 유전체 필름을 스핀 코팅하여 상기 절연체 층을 형성하였다. 이어서, 정상부 Au 전극(면적 = $1500 \mu m \times 1500 \mu m$)을 $< 1 \times 10^{-6}$ Torr에서 상기 광중합체의 정상부 상에 진공 침착시켜 MIS 커패시터 구조체를 완성하였다. 새도우 마스크를 이용하여, 특징부 크기가 $100 \mu m \times 100 \mu m \sim 1000 \mu m \times 1000 \mu m$ 인 장방형 또는 사각형 Au 패드를 침착시켜 상이한 크기의 MIS 구조체를 형성할 수 있었다. 달리 명시되지 않으며, 본 및 하기 실시예에서의 누설 전류는 특징부 크기가 $200 \mu m \times 200 \mu m$ 인 Au 패드를 갖는 커패시터 구조체를 이용하여 측정하였다. 본 발명의 교시의 유전체 재료를 기반으로 하는 커패시터의 J-E 특징은 상기 Au 패드의 면적과는 독립적인 것으로 나타났다.

[0257] 상기 MIS 구조체의 전류(I)-전압(V) 반응은 고감도 Keithley 4200 반도체 특성화 시스템을 이용하여 측정하였다. 모든 측정은 상온(상대 습도 = 30~80%)에서 실시하였다. I-V 스캔 동안의 전기적 잡음을 최소화하기 위해, 3축 케이ابل링 및 프로빙 시스템(Signatone, 캘리포니아주 길로이(Gilroy, CA) 소재)을 이용하여 상기 MIS 구조체를 프로빙하였다. 상기 Signatone 3축 프로빙 시스템 및 Keithley 4200 시스템을 병용하여 $10^{-15} A$

만큼 낮게 잡음 수준을 감소시키고, 10^{-14} A만큼 낮은 정확한 전류 측정을 제공하였다. 상기 측정 동안에, 바닥 전극을 장치 지면으로 프로빙하고, 정상부 Au 패드를 Keithley 소스 미터에 연결된 3축 프로브의 연결 팁으로 프로빙하였다. Keithley 4200 프로그램에 의해 제어하여, I-V 스캔은 3축 프로브로 바이어스를 적용하여 상기 회로를 통한 전류를 측정하여 실시하였다. 상기 스캔 비율은 5~15 s/스텝이며, 이는 지연 시간 0.5~2 s 및 스텝당 측정수 10~20를 설정하여 제어하였다. 누설 전류 밀도(J) 대 전계(E)의 대표 플롯을 도 1에 나타내었다.

[0258] 실시예 13: 광중합체 유전체 층 및 용액 가공된 p형 반도체를 갖는 탑-게이트 OFET

[0259] 본 실시예에서, 바텀-접점 탑-게이트 OFET는 유전체 층으로서 본 발명의 교시의 유전체 재료(실시예 2의 $\text{PVP}_{0.55}\text{-co-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-Ac}$)를 이용하여 제조하였다. 단계 1. 기재: 유리 슬라이드 1" x 1", 0.4 mm의 두께 (PGO)를 에탄올에서 3회 음과 처리하여 세정하고, 다음 단계 전에 에탄올에 보관하였다. 단계 2. 소스 및 드레인 전극: 단계 2의 유리 기저는 CV302-FR 금속 증발기(Cooke Vacuum) 상에 투입하였다. 금 전극을 채널 치수가 25 x 500, 50 x 1000 및 75 x 1500 μm 인 새도우 마스크를 통해 증발 속도 0.6 Å/s에서 300 Å의 최종 두께로 증발시켰다. 단계 3. 반도체 스핀 코팅: 폴리(3-헥실티오펜)(BASF) 반도체를 DCB(Aldrich) 중 7 mg/mL 용액으로서 제조하고, 상기 중합체를 완전히 용해시킬 때까지 120°C의 가열 플레이트 상에서 주의하여 가열하였다. 단계 2로부터의 기재를 N_2 가 충전된 글러브박스 내의 스핀코터 상에 투입하고, 강한 기류로 주의하여 세정하였다. 반도체 용액을 0.2 μm PTFE 시린지 필터(Millipore)를 통해 상기 기재 상에 도포하고, 1500 rpm(가속 20)으로 스핀 코팅하였다. 생성된 필름을 110°C의 진공 오븐에서 4 시간 동안 소성시키고, 다음 단계를 진행하였다. 단계 4. 게이트 유전체: 상기 유전체 층을 시클로펜타논(120 mg/mL) 중 $\text{PVP}_{0.55}\text{-CO-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-AC}$ 용액을 1000 rpm(가속 20)으로 2 분 동안 스핀 코팅하여 제조하였다. 상기 필름을 320 nm 필터(Hoya Optics)를 통해 UV 오븐(Dymax)에서 1~7 분 동안 가교시켰다(약 8 mW/cm^2 램프 강도). 상기 디바이스는 110°C의 진공 오븐에서 20 분 동안 소성시켰다. 일부 샘플에서, 상기 유전체 중합체 용액의 침착 전에, 중간층을, 그 중간층 물질의 용액을 상기 디바이스에 스핀 코팅하고 생성된 디바이스를 110°C의 진공 오븐에서 10 분 동안 소성시켜 형성하였다. 단계 5. 게이트 전극: 상기 게이트 전극을 언급된 동일한 금속 증발기에서 0.6 Å/s의 속도로 최종 두께 300 Å로 증발시켰다. 상기 디바이스를, 4-터미널-n-FET 모드로 Keithley Interactive Test Environment 소프트웨어가 구비된 Signatone H100 시리즈 프로브 스테이션을 이용하여 시험하였다. 이동 플롯을 60 V의 드레인 바이어스, 0 V의 소스 바이어스, 및 5 V 간격으로 -60~60 V 범위의 게이트 바이어스로 기록하였다. 산출치 플롯을 5 V 스텝의 0~60 V 드레인 바이어스, 및 10 V 스텝의 0~60 V 게이트 바이어스, 0 V의 소스 바이어스로 측정하였다. 이러한 탑-게이트 디바이스의 SiO_2 유전체를 이용한 산출치 및 이동 플롯을 도 2~5에 도시하였다.

[0260] 실시예 14: 광중합체 유전체 층 및 용액 가공된 n형 반도체를 갖는 탑-게이트 OFET

[0261] 페틸렌 유형의 n형 반도체, N,N'-비스(1-메틸헨틸)-(1,7&1,6)-디시아노페틸렌-3,4:9,10-비스(디카르복시이미드)(PDIIMP-CN₂)를 이용하여 유전체 층으로서 본 발명의 교시의 광중합체를 갖는 n형 OFET 디바이스를 제조하였다. PDIIMP-CN₂는 국제 공개 WO 2008/063609호에 기술된 절차에 따라 합성하였다. 가공 및 측정 조건은 실시예 10에서와 동일하였다. 가교 시간이 변경되었고, PMMA를 일부 경우에서 대조군으로서 사용하였다. 특히, 320 nm 필터(Hoya Optics)를 통한 광중합체의 UV 조사는 상기 반도체의 성능에 영향을 미치지 않았다. 대표적인 OFET 이동 플롯이 도 6~7에 도시되어 있다.

[0262] 실시예 15: 광중합체 유전체 층 및 용액 가공된 p형 반도체를 갖는 바텀-게이트, 바텀-접점 OFET

[0263] 본 실시예에서, 바텀-게이트 바텀-접점 OFET는 상기 유전체 층으로서 본 발명의 유전체 재료(실시예 2의 $\text{PVP}_{0.55}\text{-co-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-Ac}$)를 이용하여 제조하였다. 단계 1. 기재: Si 웨이퍼(Montco)를 1" x 1" 단편으로 제조하고, THF 및 에탄올과 함께 음과 처리하여 세정하였다. 상기 웨이퍼를 스핀코터에 투입하고, 5000 rpm에서 메탄올로 2회 세척하였다. 시클로펜타논 중 $\text{PVP}_{0.55}\text{-co-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-Ac}$ 의 용액 100~120 mg/mL을 0.22 μm 시린지 필터를 통해 도포하고, 가속 20으로 1500~2000 rpm에서 스핀 코팅하였다. 상기 필름을 Dymax UV 가교 시스템으로 이동시키고, 320 nm 필터(약 8 mW/cm^2 램프 강도) 하에 2~7 분 동안 UV 방사선에 노출시키며, 110°C의 진공 오븐에서 20 분 동안 소성시켰다. 단계 2. 소스 및 드레인 전극: 금 전극을 증발 속도 0.5 Å/s에서 300 Å의 최종 두께로 증발시켰다. 반도체: 폴리(3-헥실티오펜)을 디클로로벤젠 중 8 mg/mL 용액으로부터 1500 rpm으로 스핀 코팅하였다. 측정 전에 상기 디바이스를 110°C의 진공 오븐에서 밤새 소성시켰다. 측정은 실시예 10에

서와 같이 실시하였다. 대표적인 OFET 이동 플롯을 도 8에 도시하였다.

[0264] 실시예 16: 광중합체 유전체 층 및 용액 가공된 n형 반도체를 갖는 바텀-게이트, 바텀-접점 OFET

[0265] 본 실시양태에서, 바텀-게이트 바텀-접점 OFET는 상기 유전체 층으로서 본 발명의 유전체 재료(실시예 2의 $\text{PVP}_{0.55}\text{-co-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-Ac}$)를 이용하여 제조하였다. 단계 1. 기재: Si 웨이퍼(Montco)를 1" x 1" 단편으로 제조하고, THF 및 에탄올과 함께 음파 처리하여 세정하였다. 상기 웨이퍼를 스핀코터에 투입하고, 5000 rpm에서 메탄올로 2회 세척하였다. 시클로펜타논 중 $\text{PVP}_{0.55}\text{-co-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-Ac}$ 의 용액 120 mg/mL을 0.22 μm 시린지 필터를 통해 도포하고, 가속 20으로 1100 rpm에서 스핀 코팅하였다. 상기 필름을 Dymax UV 가교 시스템으로 이동시키고, 320 nm 필터(약 8 mW/cm^2 램프 강도) 하에 4 분 동안 UV 방사선에 노출시키며, 110°C의 진공 오븐에서 20 분 동안 소성시켰다. 단계 2. 소스 및 드레인 전극: 금 전극을 증발 속도 0.5 Å/s에서 300Å의 최종 두께로 증발시켰다. 반도체: PDI2EH-CN2 반도체를 디클로로벤젠 중 7 mg/mL 용액으로부터 1500 rpm으로 스핀 코팅하였다. 측정 전에 상기 디바이스를 110°C의 진공 오븐에서 밤새 소성시켰다. 측정은 실시예 10에서와 같이 실시하였다. 대표적인 OFET 이동 플롯을 도 9에 도시하였다.

[0266] 실시예 17: 광중합체 유전체 층 및 증착된 펜타센 반도체를 갖는 바텀-게이트, 탑-접점 OFET

[0267] 펜타센 OFET를 규소 게이트 물질 상의 유전체 필름에 의해 제조하였다. Si 웨이퍼(Montco)를 1" x 1" 단편으로 제조하고, THF 및 에탄올과 함께 음파 처리하여 세정하였다. 상기 웨이퍼를 스핀코터에 투입하고, 5000 rpm에서 메탄올로 2회 세척하였다. 시클로펜타논 중 본 교시의 광중합체($\text{PVP}_{0.55}\text{-co-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-Ac}$ 및 PVP-7HOC-Ac)의 용액 120 mg/mL을 0.22 μm 시린지 필터를 통해 도포하고, 가속 20으로 1800 rpm에서 스핀 코팅하였다. 상기 필름을 Dymax UV 가교 시스템으로 이동시키고, 320 nm 필터(약 8 mW/cm^2 램프 강도) 하에 4 분 동안 UV 방사선에 노출시키며, 110°C의 진공 오븐에서 20 분 동안 소성시켰다. 펜타센(Sigma-Aldrich, 미주리주 세인트 루이스(St. Louis, MO) 소재)을 약 2×10^{-6} Torr에서 진공 침착(500 Å, 0.3 Å/s)시키는 동안, 기재의 온도를 약 50 °C ~ 약 70°C로 유지하였다. 금(Au) 전극을 $3 \sim 4 \times 10^{-6}$ Torr에서 새도우 마스크를 통해 진공 침착시켰다(500 Å, 0.3 Å/s). 상기 채널 길이는 50 μm 였고, 상기 채널 폭은 5000 μm 였다. 실시예 10에서와 같이 측정을 실시하였다. 대표적인 OFET 이동 플롯을 도 10~11에 도시하였다.

[0268] 실시예 10~14에 기술된 광중합체를 기반으로 하는 디바이스의 OFET 성능은 표 2에 요약하였다.

표 2

[0269] 본 발명의 교시의 유전체를 이용하여 제조한 디바이스의 성능. 펜타센을 증착시키고, 폴리(3-헥실티오펜) 및 N,N-비스(2-에틸헥실)-(1,7&1,6)-디시아노페틸렌-3,4,9,10-비스(디카르복시이미드)(PDI2EH-CN2)를 용액으로부터 가공함.

디바이스 구조	유전체	반도체	캐리어 이동도 $\mu_{\text{cat}} (\text{cm}^2/\text{Vs})$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
탑-게이트	$\text{PVP}_{0.55}\text{-co-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-Ac}$ / PVCH	폴리(3-헥실티오펜)	0.042	100
바텀-게이트, 탑-접점	SiO_2	폴리(3-헥실티오펜)	0.00087	100
바텀-게이트, 바텀-접점	$\text{PVP}_{0.55}\text{-co-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-Ac}$	폴리(3-헥실티오펜)	0.00029	40
바텀-게이트, 바텀-접점	$\text{PVP}_{0.55}\text{-co-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-Ac}$	PDI2EH-CN2	0.014	400
바텀-게이트, 탑-접점	PVP-7HOC-Ac	펜타센	0.27	1800
바텀-게이트, 탑-접점	$\text{PVP}_{0.55}\text{-co-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-Ac}$	펜타센	0.28	37000

[0270] 실시예 18: 본 발명의 광중합체의 용해도, 유전 상수 및 유리 전이 온도에 대한 메틸 메타크릴레이트 공단량체의 영향

[0271] 본 발명의 광중합체의 유리 전이 특성은 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 특성화하였다. 도 12는 본 발명의 교시 PVP-6HOC-Ac 유전체($T_g = 107^\circ\text{C}$)의 광중합체의 전형적인 DSC 플롯을 나타낸다. 메틸 메타크릴레이트 반복 단위

를 상기 중합체 주쇄에 도입하여 용해도를 향상시키고, 상기 유리 전이 온도를 약간 낮추었다. 예를 들어, $PVP_{0.80}\text{-CO-PMMA}_{0.20}\text{-6HOC-Ac}$ 의 T_g 는 106°C 였다. 메틸 메타크릴레이트의 양을 증가시켜 보다 높은 유전 상수를 산출하였다. 예를 들어, $PVP_{0.80}\text{-co-PMMA}_{0.20}\text{-6HOC-Ac}$ 의 유전 상수는 3.8이고, $PVP_{0.55}\text{-co-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-Ac}$ 의 유전 상수는 3.9였다. 상기 광중합체 $PVP_{0.55}\text{-co-PMMA}_{0.45}\text{-6HOC-Ac}$ 를 매우 다양한 용매, 예컨대 클로로포름에 가용성인 반면에서, $PVP\text{-6HOC-Ac}$ 는 클로로포름과 같은 용매에서 보다 낮은 용해도를 나타내었다.

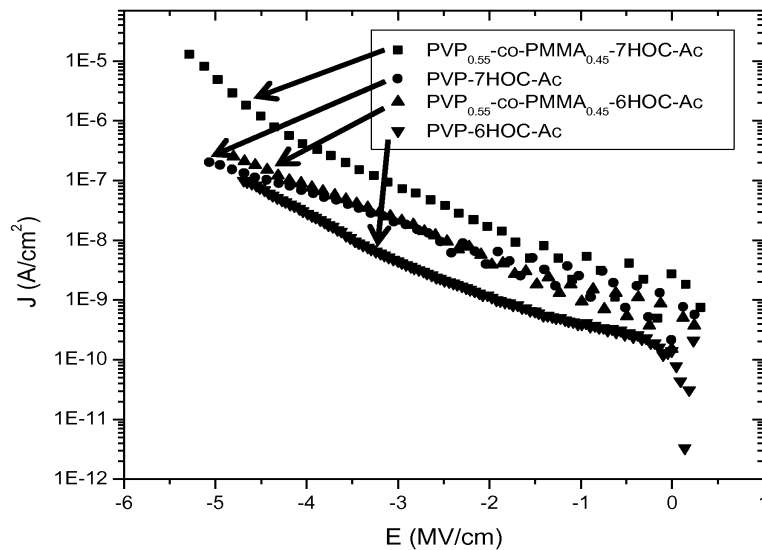
[0272] 실시예 19: 가교된 유전체 필름에 대한 용매 처리의 영향

[0273] 광중합체 $PVP\text{-6HOC-Ac}$ 를 시클로펜타논에 100 mg/mL 로 용해시키고, Si 기재(Montco Silicon Tech, Inc.) 상에 1000 rpm 으로 스핀 코팅하였다. 상기 필름을 블루 필터(Hoya Optics, 캘리포니아주 새너제이 소재, 컷오프 약 320 nm)을 통해 필터링되는 400 W 중압 수은 아크 램프로부터 발생하는 자외선 광 1.5 J/cm^2 로 조사시켰다. 이어서, 상기 필름을 110°C 의 진공 오븐에서 10 분 동안 소성시켰다. 상기 필름이 잘 가교되고 용매에 내성이 있는지를 확인하기 위해서, 상기 기재를 우선 2개의 동일한 단편으로 절단하였다. 하나의 반을 시클로펜타논으로 30 분 동안 세척하였다. 세척 후 유전체 필름의 두께가, 미세척 시의 약 525 nm 와 비교하여, 약 517 nm 였다. 필름 두께의 최소 변화는 용매 처리 전 또는 후의 상기 필름의 누설 특성에 대한 최소한의 영향에 해당한다. 도 13에 도시되는 바와 같이, 용매 세척은 상기 가교된 유전체 필름의 누설 특성에 유의적인 변화를 유발시키지 않았다.

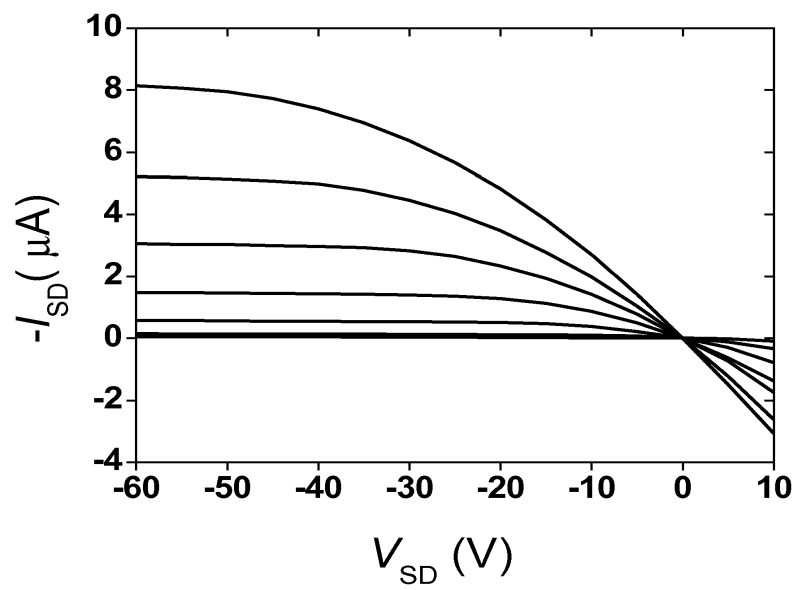
[0274] 본 발명의 교시는 이의 사상 또는 실질 특성으로부터 벗어남 없이 다른 특정 형태로 구현될 수 있다. 따라서, 앞선 실시양태는 모든 관점에서 본원에서 기술된 본 발명의 교시에 대해 한정하는 것보다는 예시적인 것으로 간주되어야 한다. 따라서, 본 발명의 교시의 범위는 앞선 설명에 의한 것보다는 첨부된 특허청구범위에 의해 명시되며, 상기 특허청구범위와 동등한 의미 및 범위 내의 모든 변경에는 이에 포괄되는 것으로 의도된다.

도면

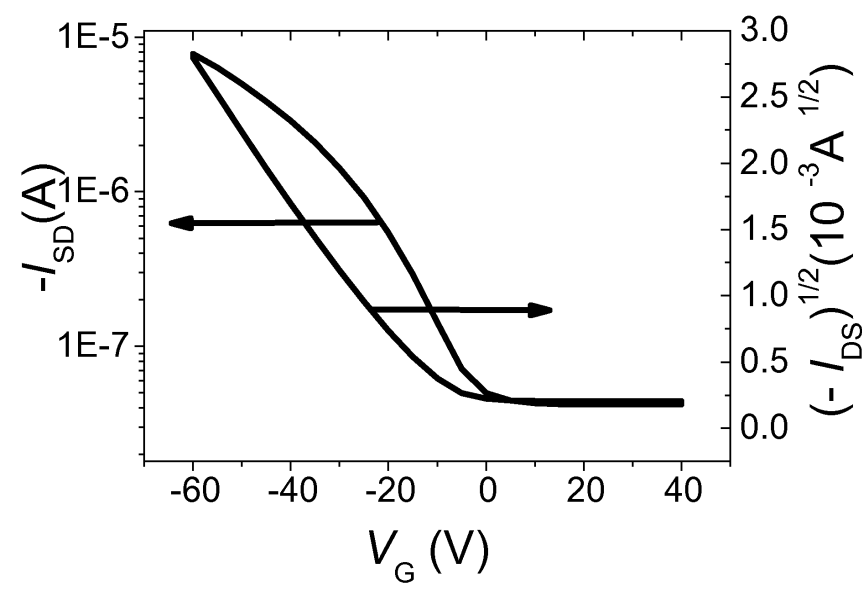
도면1



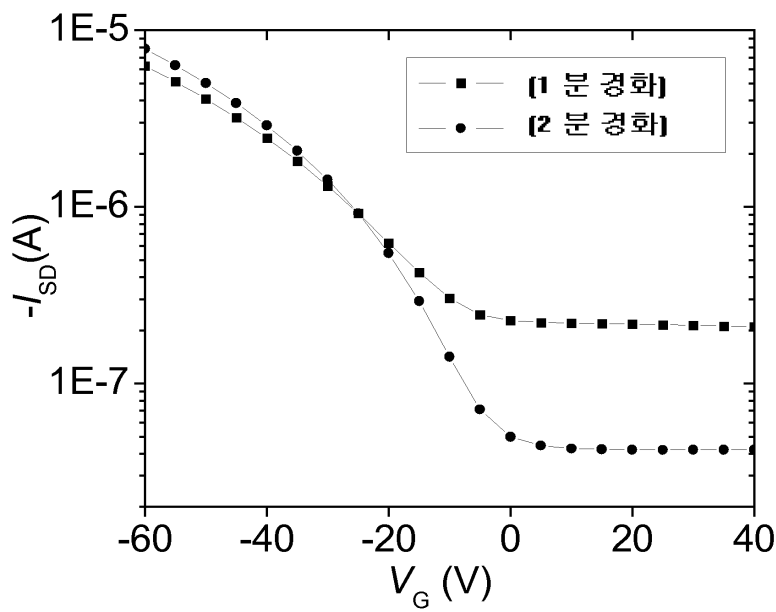
도면2



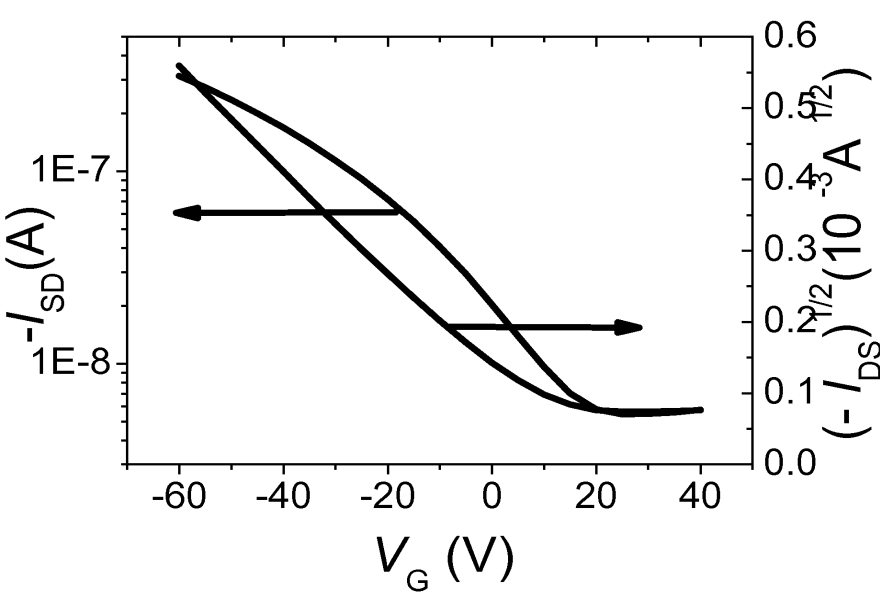
도면3



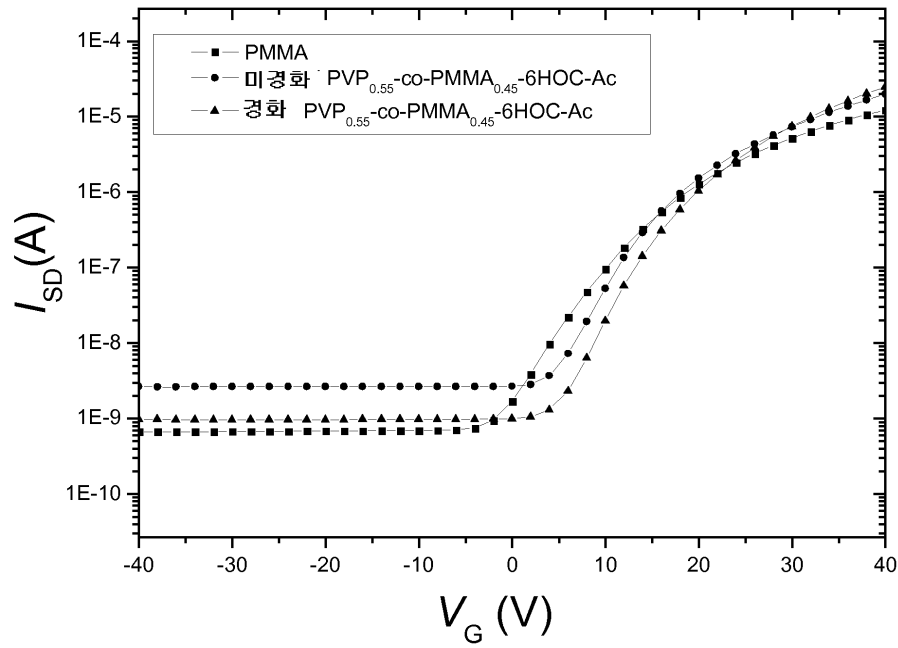
도면4



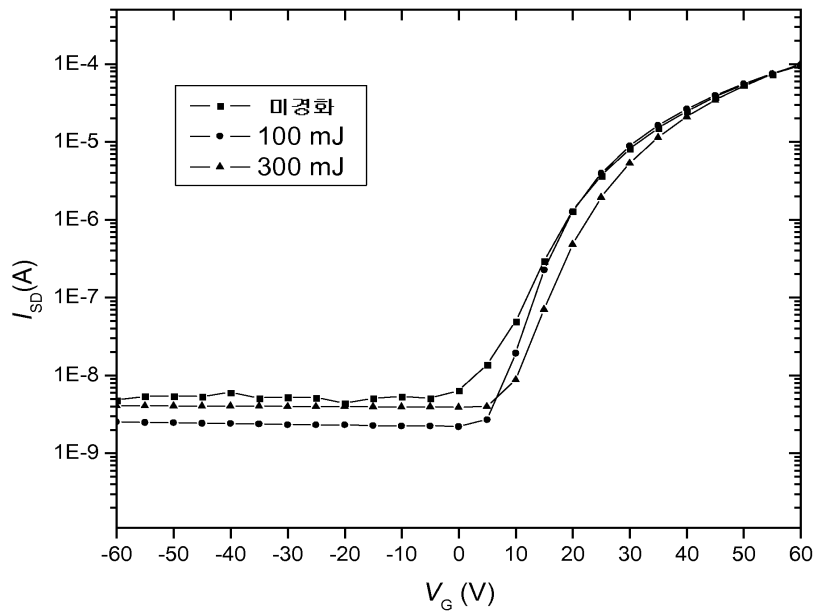
도면5



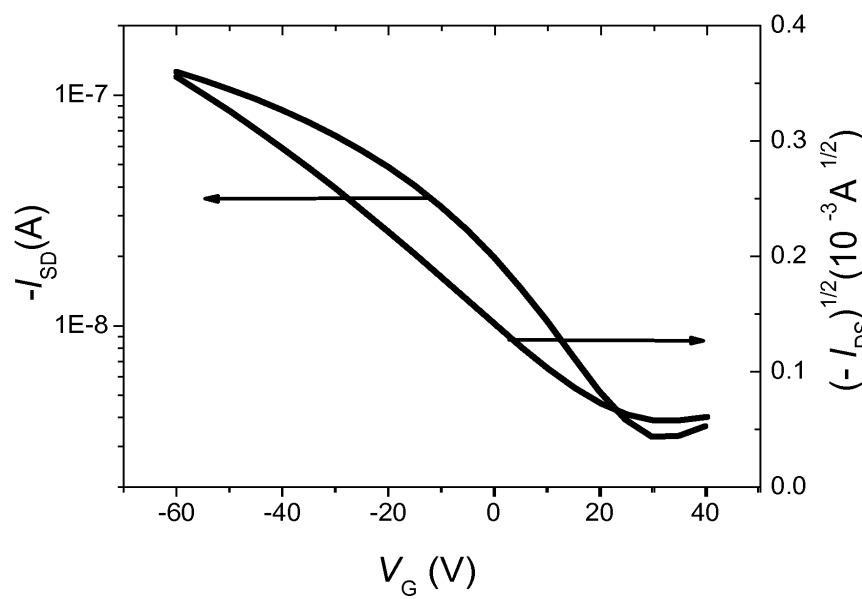
도면6



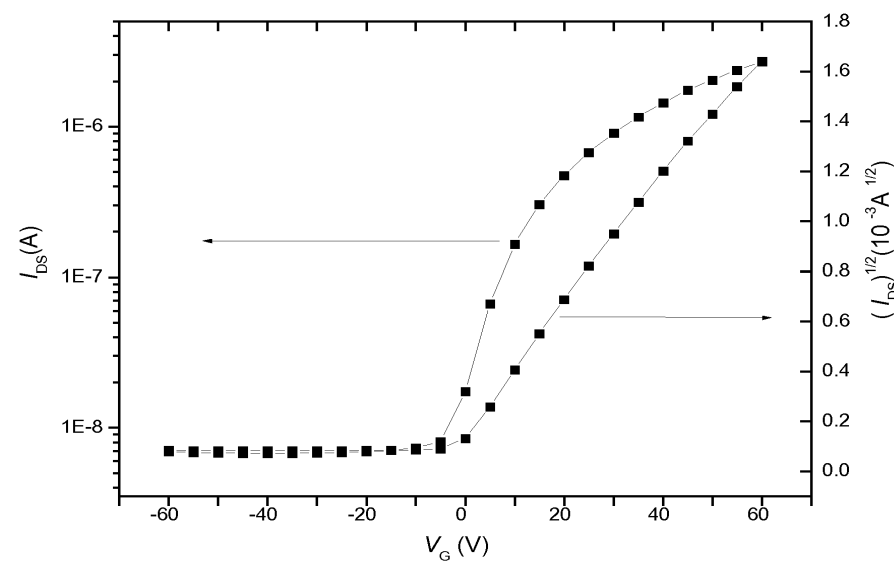
도면7



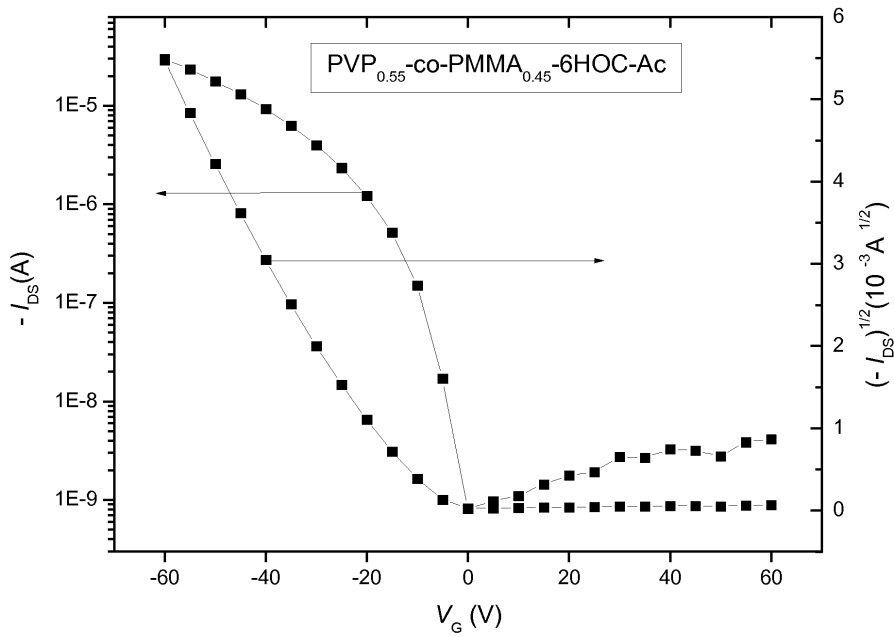
도면8



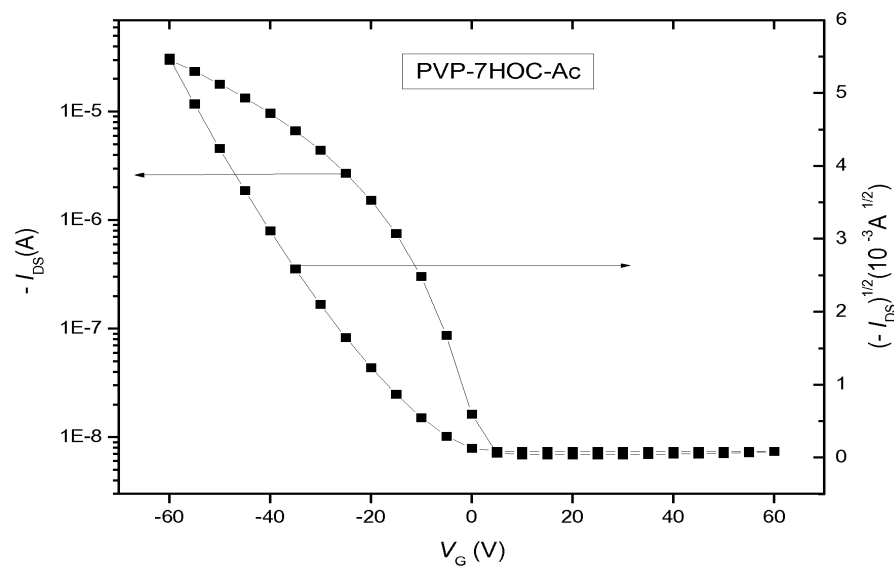
도면9



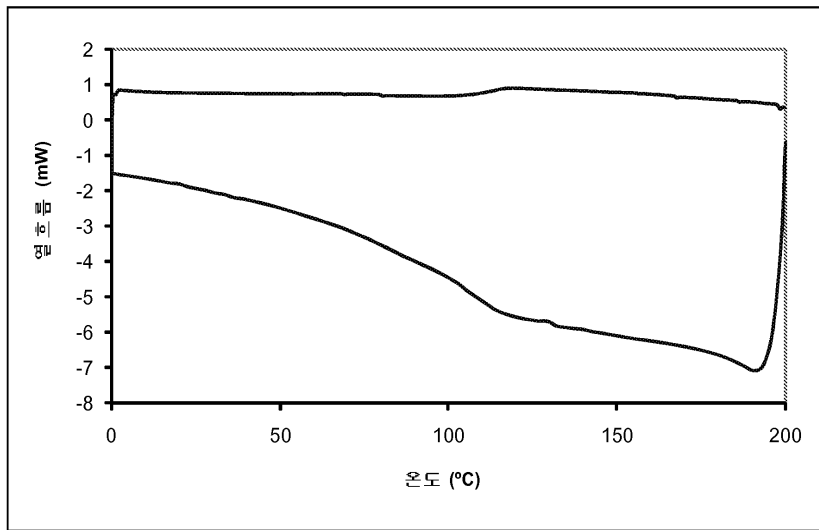
도면10



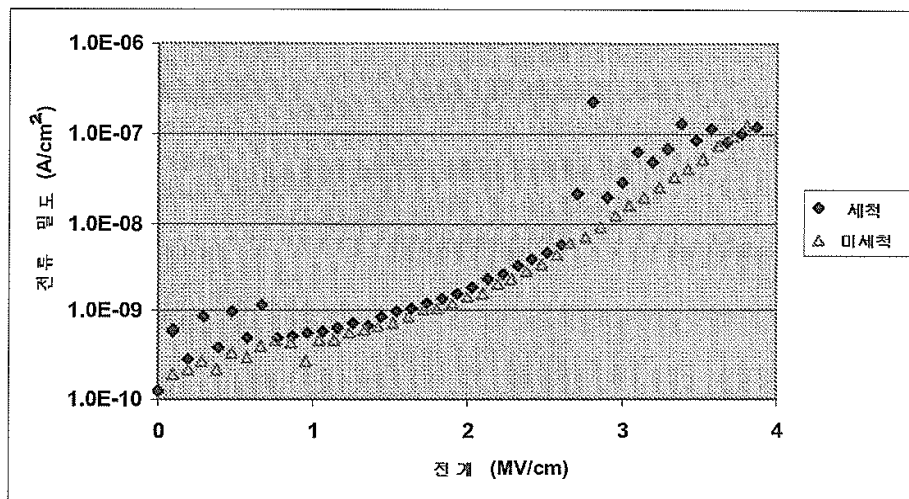
도면11



도면12



도면13



도면14

