



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0088699
(43) 공개일자 2008년10월06일

(51) Int. Cl.

C07C 13/54 (2006.01) C07C 13/573 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01) C07F 7/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0031253

(22) 출원일자 2007년03월30일

심사청구일자 2007년03월30일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자

권순기

경남 진주시 평거동 들말홍한APT 110-1301호

김윤희

경남 진주시 평거동 들말홍한APT 110-1301호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김중관

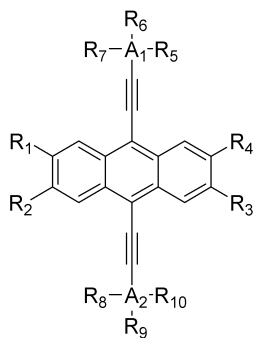
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 아세틸렌기가 치환된 안트라센 구조의 유기반도체 화합물 및 이를 이용한 유기박막트랜지스터

(57) 요약

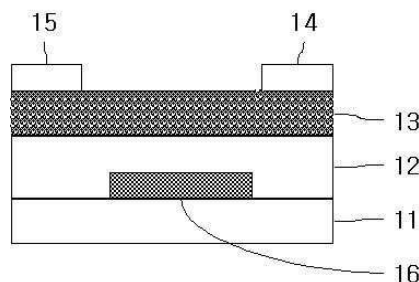
본 발명은 유기 반도체로서 유용한 안트라센에 9- 및/또는 10-위치에 아세틸 기로 개질된 화합물과 이를 포함하는 유기박막트랜지스터에 관한 것으로서, 상세하게는 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 안트라센 유도체인 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



상기 화합물은 유기박막트랜지스터에서 활성층(active layer)으로 사용될 때, 진공증착공정(vacuum deposition process)에 의해 박막을 형성과 상온 습식공정(wet process)에 의해 코팅이 가능하며, 높은 전하이동도와 낮은 차단누설전류를 동시에 만족하는 유기박막 트랜지스터를 제조할 수 있는 장점이 있으며, 우수한 액정성으로 인하여 분자간 배열이 용이하게 되어 뛰어난 결정성을 가지게 되며, 본 발명에 따른 유기반도체 화합물을 적용하여 제조되는 유기박막트랜지스터는 다양한 치환체 및 치환체 그룹의 도입에 의한 분자내 혹은 분자간 전하의 이동을 용이하게 할 수 있음은 물론이고, 우수한 결정성 및 강한 파이-스태킹으로 인해 정공 및 전자의 이동도가 개선됨은 물론 우수한 점멸비를 가진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박종원

경남 진주시 초전동 803-4번지

강동민

경남 산청군 산청읍 모고리 286번지

정성욱

경남 진주시 주악동 금호석류마을APT 104-402호

백장열

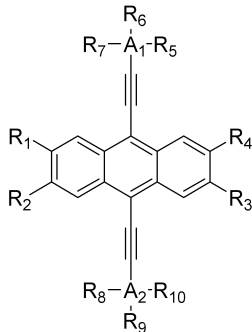
경남 사천시 축동면 배춘리 66번지

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기반도체 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, A_1 와 A_2 는 독립적으로 C, Si 또는 Ge으로부터 선택되며; R_1 , R_2 , R_3 와 R_4 는 독립적으로 수소; 선형, 분지형 또는 환형 (C_1-C_{30})알킬기; 선형, 분지형 또는 환형 (C_2-C_{40})알케닐기; 선형, 분지형 또는 환형 (C_3-C_{40})알키닐기; 선형, 분지형 또는 환형 (C_1-C_{30})알콕시기; (C_6-C_{40})아릴기; (C_4-C_{30})헤테로아릴기; (C_6-C_{30})아르(C_1-C_{30})알킬기; (C_1-C_{30})알콕시(C_1-C_{30})알킬기; (C_1-C_{30})알콕시(C_2-C_{30})알케닐기; (C_6-C_{50})헤테로아릴(C_1-C_{30})알킬기; (C_1-C_{40})카빌; 하이드로(C_1-C_{40})카빌기; (C_6-C_{40})아릴옥시기; (C_1-C_{40})알콕시카보닐기; (C_6-C_{40})아릴옥시카보닐기; 사이아노기; 카바모일기($-C(=O)NH_2$); 할로포밀일기($-C(=O)-X$, 여기서 X는 할로젠 원자를 나타낸다); 포밀기($-C(=O)-H$); 아이소사이아노기; 아이소사이아네이트기; 티오사이아네이트기; 티오아이소사이아네이트기; 모노- 또는 디(C_1-C_{30})알킬아미노기; 모노- 또는 디(C_6-C_{30})아릴아미노기; 하이드록시기; 할로젠기; 나이트로기; 또는 실릴기로부터 선택되거나, R_1 , R_2 , R_3 와 R_4 는 독립적으로 인접한 안트라센 고리의 탄소와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 서로 가교결합되어 (C_4-C_{30})의 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 포화 또는 불포화 고리의 탄소는 산소 원자, 황원자 또는 화학식 $-N(R_a)-$ (여기서 R_a 는 수소원자 또는 (C_1-C_{30})알킬기이다)로 치환될 수 있으며, 상기 R_1 , R_2 , R_3 와 R_4 의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 알릴, 헤테로아릴기는 (C_1-C_{30})알킬; (C_2-C_{30})알케닐; (C_3-C_{30})알키닐; (C_1-C_{30})알콕시; (C_6-C_{40})아릴옥시기; (C_6-C_{30})아릴; (C_4-C_{30})헤테로아릴; 포밀기; 아미노기; 하이드록시기; 나이트로기; 할로젠기; 또는 실릴기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 와 R_{10} 은 독립적으로 수소; 선형, 분지형 또는 환형 (C_1-C_{30})알킬기; 선형, 분지형 또는 환형 (C_2-C_{40})알케닐기; 선형, 분지형 또는 환형 (C_3-C_{40})알키닐기; 선형, 분지형 또는 환형 (C_1-C_{30})알콕시기; (C_6-C_{40})아릴기; (C_4-C_{30})헤테로아릴기; (C_6-C_{30})아르(C_1-C_{30})알킬기; (C_1-C_{30})알콕시(C_1-C_{30})알킬기; (C_1-C_{30})알콕시(C_2-C_{30})알케닐기; (C_6-C_{50})헤테로아릴(C_1-C_{30})알킬기; (C_1-C_{40})카빌; 하이드로(C_1-C_{40})카빌기; (C_6-C_{40})아릴옥시기; (C_1-C_{40})알콕시카보닐기; (C_6-C_{40})아릴옥시카보닐기; 사이아노기; 카바모일기($-C(=O)NH_2$); 할로포밀일기($-C(=O)-X$, 여기서 X는 할로젠 원자를 나타낸다); 포밀기($-C(=O)-H$); 아이소사이아노기; 아이소사이아네이트기; 티오사이아네이트기; 티오아이소사이아네이트기; 모노- 또는 디(C_1-C_{30})알킬아미노기; 모노- 또는 디(C_6-C_{30})아릴아미노기; 하이드록시기; 할로젠기; 나이트로기; 또는 실릴기로부터 선택되며, 상기 R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 와 R_{10} 의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 알릴, 헤테로아릴기는 (C_1-C_{30})알킬; (C_2-C_{30})알케닐; (C_3-C_{30})알키닐; (C_1-C_{30})알콕시; (C_6-C_{40})아릴옥시기; (C_6-C_{30})아릴; (C_4-C_{30})헤테로아릴; 포밀기; 아미노기; 하이드록시기; 나이트로기; 할로젠기; 또는 실릴기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

청구항 2

제 2 전극;

상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 상기 제 1 항에 따른 화학식 1의 유기반도체 화합물; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막트랜지스터.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 유기반도체 화합물이 진공 증착법, 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기박막트랜지스터.

청구항 7

기관(11), 게이트 전극(16), 게이트 절연층(12), 유기 활성층(13), 및 소스/드레인 전극(14 및 15)을 포함하여 형성된 유기박막 트랜지스터에 있어서,

상기 유기 활성층이 상기 제 1항에 따른 화학식 1의 유기반도체 화합물로 형성된 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 유기박막트랜지스터의 구조가 탑-컨택트 또는 바텀-컨택트를 특징으로 하는 유기박막트랜지스터.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 게이트 전극(16) 및 소스-드레인 전극(14 및 15)이 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기박막트랜지스터.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 유기 활성층(13)이 진공 증착법, 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기박막트랜지스터.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 기관(11)이 유리, 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate: PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylterephthalate: PET), 폴리카보네이트(Polycarbonate: PC), 폴리비닐알콜(Polyvinylalcohol: PVP), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리노르보넨(Polynorbornene) 및 폴리에테르설폰(Polyethersulfone: PES)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기박막트랜지스터.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 게이트 절연층 (12)은 $Ba_{0.33}Sr_{0.66}TiO_3$ (BST), Al_2O_3 , Ta_2O_5 , La_2O_5 , Y_2O_3 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 강유전성 절연체, $PdZr_{0.33}Ti_{0.66}O_3$ (PZT), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $SrBi_2(TaNb)_2O_9$, $Ba(ZrTi)O_3$ (BZT), $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, SiO_2 , SiN_x 및 $AlON$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 절연체, 또는 폴리이미드(polyimide), BCB(benzocyclobutene), 파릴렌(parylene), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 폴리비닐페놀(polyvinylphenol)로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기박막트랜지스터.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 아세틸렌기가 치환된 안트라센 유도체 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터에 관한 것으로, 보다 상세하게는 p-형 특성을 지닌 안트라센에 9- 및/또는 10-위치에, 이의 제조 방법 및 유기 반도체로서 이들의 용도에 관한 것이다.
- <11> 유기 도체성 화합물 및 반도체성 화합물의 발견으로 분자전자학 분야는 지난 20여년 동안 빠르게 발달하였다. 이 기간 동안에, 반도체성 또는 전기-광학적 특성을 나타내는 수많은 화합물이 발견되었다. 분자전자학은 통상적인, 실리콘-기초 반도체 디바이스를 대신할 수 없을 것으로 일반적으로 이해되었다. 대신에, 분자 전자 성분은 넓은 영역을 코팅하는데 있어서의 적합성, 구조적 유연성, 저온에서의 가공성 및 낮은 비용이 요구되는 새로운 분야의 영역을 열 것이라고 예상되었다. 반도체성 유기화합물은 현재 유기박막트랜지스터(OTFT), 유기발광다이오드(OLED), 센서 및 광전지 소자와 같은 분야의 영역에서 개발되고 있다.
- <12> 유기박막 트랜지스터(Organic Thin Film Transistor; OTFT)는 일반적으로 기판, 게이트전극, 절연층, 소스/드레인 전극, 채널층을 포함하여 구성되고, 소스와 드레인 전극상에 채널층이 형성되는 바텀 콘택트(BC)형과 채널층 상에 금속전극이 위에서 형성되는 탑 콘택트(TC)형으로 나눌 수 있다.
- <13> 직접 유기 반도체 회로 내에 OTFT의 단순한 구조화 및 집적에 의해서, 실리콘 성분의 유연성의 부족 및 가격으로 인해 실리콘 기술을 사용하여 이전에 달성할 수 없었던 스마트 카드 또는 가격표를 위한 저렴한 방법이 가능해졌다. OTFT는 또한 넓은 면적의, 유연한 매트릭스 디스플레이에서 회로 소자로서 사용될 수 있다.
- <14> 최근, 유기박막 트랜지스터(OTFT)의 채널층용 유기반도체물질이 많이 연구되고, 그 트랜지스터 특성이 보고되어지고 있다. 많이 연구되는 저분자계 또는 올리고머 유기반도체 물질로는 멜로시아닌, 프탈로시아닌, 페리렌, 펜타센, C60, 티오펜 올리고머 등이 있고 루슨트테크놀로지나 3M 등에서는 펜타센 단결정을 사용하여 $3.2 \sim 5.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 높은 전하이동도를 보고하고 있다(Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2003, Vol. 771, L6.5.1 ~ L6.5.11). 프랑스의 CNRS도 올리고티오펜 유도체를 이용하여 $0.01 \sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 비교적 높은 전하이동도와 전류점별비를 보고하고 있다. 그러나, 상기의 종래기술은 박막형성을 주로 진공프로세스에 의존하고 있기 때문에 제조비용이 상승하는 문제점을 가지고 있다.
- <15> 한편 고분자계 재료로는 F8T2라는 폴리티오펜계 재료를 채용한 고분자계 OTFT 소자를 시험제작하여 전하이동도 $0.01 \sim 0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 보고하고 있다(국제공개 WO 00/7961호, Science, 2000, vol. 290, pp. 2132~2126). 또한, 미국 특허 제6, 107, 117호는 위치규칙적(regioregular)인 폴리티오펜 P3HT를 이용하여 전하이동도 $0.01 \sim 0.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 OTFT소자를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기의 기술은 상온 습식공정에 의해 제조공정 및 비용, 대량 생산에는 유리하나 고순도의 정제가 어려워 낮은 전하이동도와 높은 차단 누설전류를 나타내는 문제점은 지니고 있다.
- <16> 이와 같이, 용해성이 우수하여 상온 습식공정(wet process)으로 코팅 공정이 가능할 뿐만 아니라, 높은 전하이동도와 낮은 차단 누설전류를 동시에 충분히 만족하는 유기박막 트랜지스터용 유기 올리고머 반도체 물질의 개발이 이루어져야 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

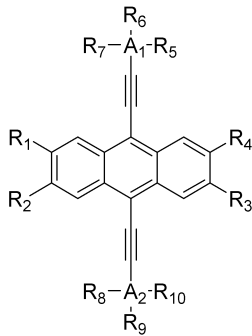
- <17> 따라서 본 발명은 상기와 같은 본 발명이 속하는 기술분야의 요구에 부응하기 위한 것으로, 상온 스핀 코팅 공정이 가능할 뿐만 아니라, p-형 반도체 특성을 지닌 안트라센에 용해도를 확보하기 위해 아세틸렌 유도체를 도입하였으며, 높은 파이전자 결합과 분자간 결정성을 증가시키기 위하여 아릴 유도체를 도입하여, 이로 인해 전하이동도가 우수하면서 전류점별비가 높은 유기반도체 화합물 및 이를 이용한 유기박막트랜지스터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <18> 본 발명은 아세틸렌기가 치환된 안트라센 유도체를 특징으로 하는 유기반도체 화합물 및 이를 이용한 유기박막

트랜지스터에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 아세틸렌기가 치환된 안트라센 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

<19> [화학식 1]



<20>

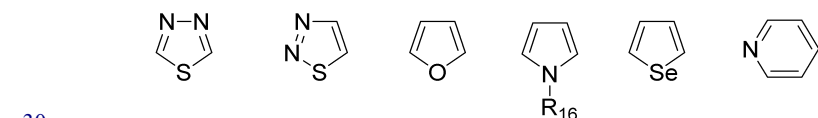
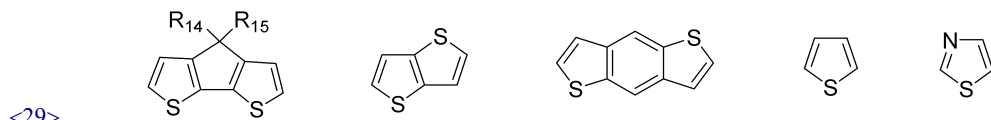
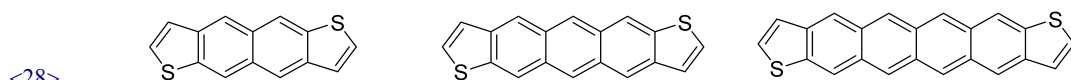
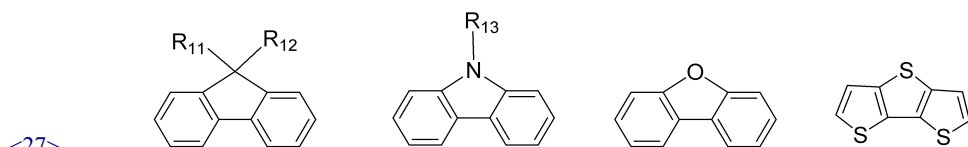
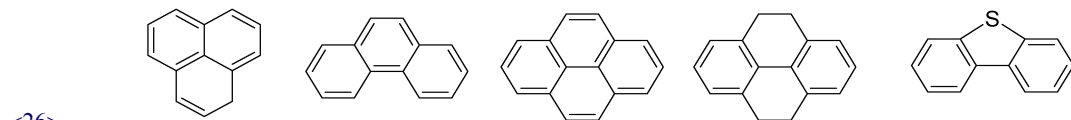
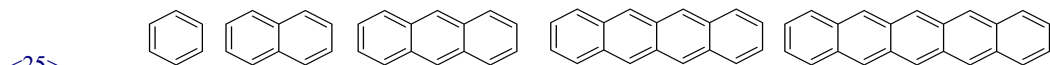
<21> 상기 화학식 1에서, A_1 와 A_2 는 독립적으로 C, Si 또는 Ge으로부터 선택되며; R_1 , R_2 , R_3 와 R_4 는 독립적으로 수소; 선형, 분지형 또는 환형 (C_1-C_{30})알킬기; 선형, 분지형 또는 환형 (C_2-C_{40})알케닐기; 선형, 분지형 또는 환형 (C_3-C_{40})알키닐기; 선형, 분지형 또는 환형 (C_1-C_{30})알콕시기; (C_6-C_{40})아릴기; (C_4-C_{30})헤테로아릴기, (C_6-C_{30})아르(C_1-C_{30})알킬기; (C_1-C_{30})알콕시(C_1-C_{30})알킬기; (C_1-C_{30})알콕시(C_2-C_{30})알케닐기; (C_6-C_{50})헤테로아릴(C_1-C_{30})알킬기; (C_1-C_{40})카빌; 하이드로(C_1-C_{40})카빌기; (C_6-C_{40})아릴옥시기; (C_1-C_{40})알콕시카보닐기; (C_6-C_{40})아릴옥시카보닐기; 사이아노기; 카바모일기($-C(=O)NH_2$); 할로포밀일기($-C(=O)-X$, 여기서 X는 할로젠 원자를 나타낸다); 포밀기($-C(=O)-H$); 아이소사이아노기; 아이소사이아네이트기; 티오사이아네이트기; 티오아이소사이아네이트기; 모노- 또는 디(C_1-C_{30})알킬아미노기; 모노- 또는 디(C_6-C_{30})아릴아미노기; 하이드록시기; 할로젠기; 나이트로기; 또는 실릴기로부터 선택되거나, R_1 , R_2 , R_3 와 R_4 는 독립적으로 인접한 안트라센 고리의 탄소와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 서로 가교결합되어 (C_4-C_{30})의 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 포화 또는 불포화 고리의 탄소는 산소 원자, 황원자 또는 화학식 $-N(R_a)-$ (여기서 R_a 는 수소원자 또는 (C_1-C_{30})알킬기이다)로 치환될 수 있으며, 상기 R_1 , R_2 , R_3 와 R_4 의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 알릴, 헤테로아릴기는 (C_1-C_{30})알킬; (C_2-C_{30})알케닐; (C_3-C_{30})알키닐; (C_1-C_{30})알콕시; (C_6-C_{40})아릴옥시기; (C_6-C_{30})아릴; (C_4-C_{30})헤테로아릴; 포밀기; 아미노기; 하이드록시기; 나이트로기; 할로젠기 또는 실릴기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

<22> R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 와 R_{10} 은 독립적으로 수소; 선형, 분지형 또는 환형 (C_1-C_{30})알킬기; 선형, 분지형 또는 환형 (C_2-C_{40})알케닐기; 선형, 분지형 또는 환형 (C_3-C_{40})알키닐기; 선형, 분지형 또는 환형 (C_1-C_{30})알콕시기, (C_6-C_{40})아릴기, (C_4-C_{30})헤테로아릴기, (C_6-C_{30})아르(C_1-C_{30})알킬기, (C_1-C_{30})알콕시(C_1-C_{30})알킬기, (C_1-C_{30})알콕시(C_2-C_{30})알케닐기, (C_6-C_{50})헤테로아릴(C_1-C_{30})알킬기; (C_1-C_{40})카빌; 하이드로(C_1-C_{40})카빌기; (C_6-C_{40})아릴옥시기; (C_1-C_{40})알콕시카보닐기; (C_6-C_{40})아릴옥시카보닐기; 사이아노기; 카바모일기($-C(=O)NH_2$); 할로포밀일기($-C(=O)-X$, 여기서 X는 할로젠 원자를 나타낸다); 포밀기($-C(=O)-H$); 아이소사이아노기; 아이소사이아네이트기; 티오사이아네이트기; 티오아이소사이아네이트기; 모노- 또는 디(C_1-C_{30})알킬아미노기; 모노- 또는 디(C_6-C_{30})아릴아미노기; 하이드록시기; 할로젠기; 나이트로기; 또는 실릴기로부터 선택되며, 상기 R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 와 R_{10} 의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 알릴, 헤테로아릴기는 (C_1-C_{30})알킬; (C_2-C_{30})알케닐; (C_3-C_{30})알키닐; (C_1-C_{30})알콕시; (C_6-C_{40})아릴옥시기; (C_6-C_{30})아릴; (C_4-C_{30})헤테로아릴; 포밀기; 아미노기; 하이드록시기; 나이트로기; 할로젠기; 또는 실릴기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

<23> R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 와 R_{10} 은 독립적으로 (C_1-C_{10})알킬기, 트리(C_1-C_{10})알킬실릴기; 트리(C_1-C_{10})알콕시실릴기; 또는 트리(C_6-C_{10})아릴실릴기로부터 선택되며, 상기 실릴기는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 디메틸에틸실릴, 디에틸메틸실릴, 디메틸프로필실릴, 디메틸아이소프로필실릴, 디프로필메틸실릴, 디아이소프로필메틸실릴, 디프로필에틸실릴, 디아이소프로필에틸실릴, 디에틸아이소프로필실릴, 트리아이소프로필실릴, 트리메톡시실

릴, 트리에톡시실릴 또는 트리페닐실릴로 예시된다.

<24> R₁ 내지 R₁₀의 치환체로서 선택되는 아릴 또는 헤테로아릴은 하기 구조의 치환체로서 예시될 수 있다.

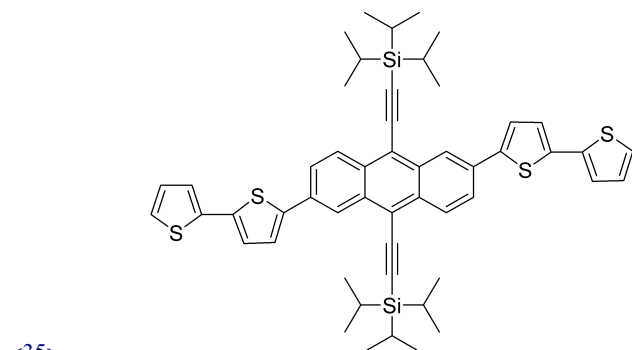


<31> 상기 여기서 R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅ 및 R₁₆의 아릴 또는 헤테로 아릴은 독립적으로 수소, (C₁-C₃₀)알킬기, (C₆-C₃₀)아릴기, (C₁-C₃₀)알콕시(C₆-C₃₀)아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅ 및 R₁₆의 알킬과 아릴은 (C₁-C₃₀)알콕시, 할로겐으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 치환체가 결합되는 결합위치는 상기 치환체 고리의 탄소로부터 선택된다.

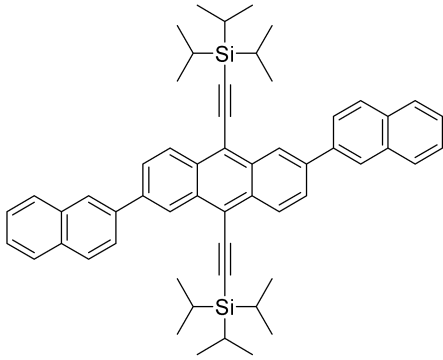
<32> 본 발명에 따른 화학식 1의 유기반도체 화합물은 분자간 팩킹 및 파이-스태킹이 잘 형성되며 결정성이 우수하다. 지방족 그룹들 또한 이들 분자들의 용해도 및 유동성을 증가시켜 이들 분자들이 결정성을 갖는데 도움을 준다.

<33> 본 발명에 따른 화학식 1의 유기반도체 화합물은 다음의 화합물로 예시할 수 있으나, 예시되는 화합물이 본 발명의 화합물을 한정하는 것은 아니다.

<34> [화학식 2]

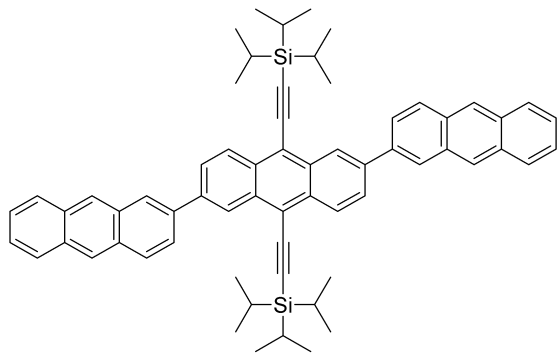


<36> [화학식 3]



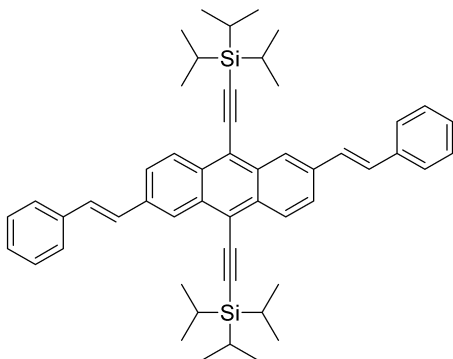
<37>

<38> [화학식 4]



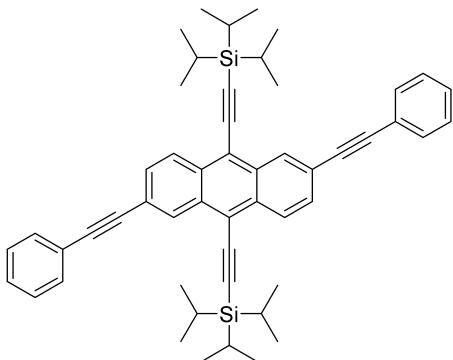
<39>

<40> [화학식 5]



<41>

<42> [화학식 6]



<43>

<44> 본 발명에 따른 화학식 1의 유기반도체 화합물은 제 1 전극과 제 2 전극사이에 개재되어 유기박막트랜지스터로서 구현되며, 특히 게이트 전극, 게이트 절연층, 유기 활성층, 및 소스/드레인 전극을 포함하여 형성된 유기박

막 트랜지스터에 있어서, 상기 유기 활성층이 본 발명에 따른 화학식 1의 유기반도체 화합물로 형성된다. 본 발명에 의한 유기박막트랜지스터 소자는, 기판/게이트 전극/게이트 절연층/유기 활성층/소스-드레인 전극이 차례로 형성된 탑 컨택트 구조(미도시)를 형성할 수도 있고, 도 1에 도시된 바와 같이 기판(11)/게이트 전극(16)/게이트 절연층(12)/소스-드레인 전극(14, 15)/유기 활성층(13)이 차례로 형성된 바텀 컨택트 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<45> 본 발명의 유기반도체는 상온에서 종래에 알려진 코팅방법으로 코팅할 수 있으며, 코팅방법은 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀코팅법, 딥핑법(dipping) 또는 잉크분사법 등을 통하여 박막으로 형성될 수 있다.

<46> 상기 기판 (11)은 유리, 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate : PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate : PET), 폴리카보네이트(polycarbonete), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리이미드(polyimide), 폴리노르보넨(polynorbornene), 및 폴리에테르설폰(polyethersulfone : PES) 등으로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<47> 상기 게이트 전극(16)으로는 통상적으로 사용되는 금속이 사용될 수 있으며, 구체적으로 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산화물(ITO) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

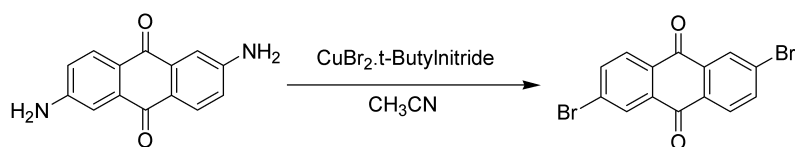
<48> 상기 OTFT 소자를 구성하는 게이트 절연층(12)으로서는 통상적으로 사용되는 유전율이 큰 절연체를 사용할 수 있으며, 구체적으로 $Ba_{0.33}Sr_{0.66}TiO_3$ (BST), Al_2O_3 , Ta_2O_5 , La_2O_5 , Y_2O_3 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 강유전성 절연체, $PdZr_{0.33}Ti_{0.66}O_3$ (PZT), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $SrBi_2(TaNb)_2O_9$, $Ba(ZrTi)_3O_3$ (BZT), $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, SiO_2 , SiN_x 및 AlON로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 절연체, 또는 폴리이미드(polyimide), BCB(benzocyclobutene), 파릴렌(parylene), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 폴리비닐페놀(polyvinylphenol) 등의 유기 전연체를 사용할 수 있다.

<49> 상기 소스 및 드레인 전극 (14 및 15)으로는 통상적으로 사용되는 금속이 사용될 수 있으며, 구체적으로는 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산화물(ITO) 등이 예시된다.

<50> 이하에서, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

<51> [실시예]

<52> [제조예 1] 2,6-Dibromoanthraquinone 의 제조



<53>

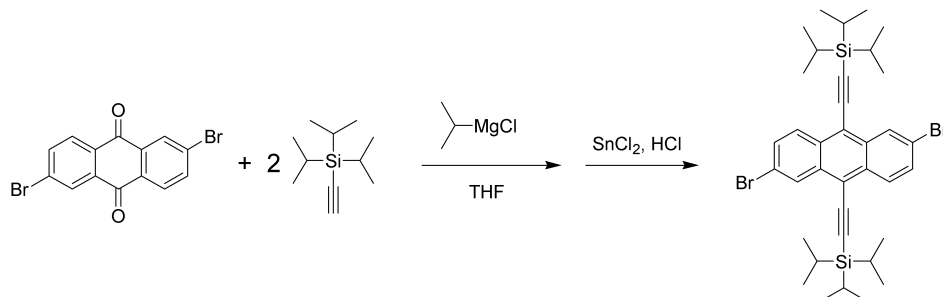
<54> 100 mL 2-neck flask 에 t-BuONO (1.95 g, 18.88 mmol), CH_3CN (300 mL), $CuBr_2$ (4.22 g, 18.88 mmol)을 넣고 65 °C로 가열한다. 2,6-diaminoanthraquinone (20 g, 83.9 mmol)을 4회에 걸쳐 적하시킨다. 6시간이 지난후 20 % HCl 용액에 반응종결한 후, 생성된 고체를 여과한다. 1,4-Dioxane에 재결정한다.

<55> Yield: 24 g (80 %)

<56> m.p: 194 °C

<57> 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): 8.46 (d, 1H), 8.20 (d, 1H), 7.97 (m, 2H)

<58> [제조예 2] 2,6-Dibromo-9,10-bis(triisopropyl silyl)acetyl anthracene의 제조



<59>

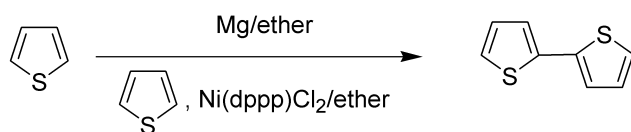
<60> 100 mL 3-neck flask 에 triisopropyl acetylene (1.8 g, 9.87 mmol)을 무수THF (10 mL)에 녹인 후 isopropyl magnesium chloride (4.9 mL, 19.74 mmol)을 넣고 60 °C에서 15분간 교반한다. 상온으로 식힌 후 제조예 1에서 제조된 2,6-Dibromoanthraquinone (0.59 g, 1.62 mmol)를 무수 THF(10 mL)에 녹인 용액을 천천히 적하시킨다. 30분동안 60 °C에서 교반 후 상온으로 식힌다. 10 % HCl에 포화된 SnCl₂ 용액 (200 mL)에 넣어 60 °C에서 15분간 교반한다. MC로 추출한후 MgSO₄로 수분을 제거한 후 회전증발기로 용매를 제거한다. Hexane을 전개용매로 사용하여 column chromatography로 분리한다.

<61> Yield: 0.46 g (41 %)

<62> m.p: 168 °C

<63> ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 8.94 (d, 1H), 8.82 (d, 1H), 7.69 (m, 1H), 1.38-1.23 (m, 21H)

<64> [제조예 3] 2,2'-Bithiophene 의 제조



<65>

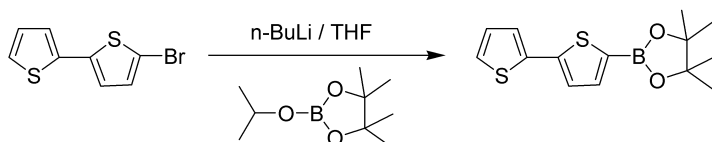
<66> 500 mL 3-neck round flask에 9.7 g의 magnesium을 넣고 flask를 건조시킨다. 5 mL의 ether을 넣고 약간 가열한 후 60 g의 2-bromothiophene과 ether (300 mL)를 천천히 적하시킨다. Grignard reagent를 50 mL의 ether와 2-bromothiophene, Ni(dppp)Cl₂가 혼합된 용액속에 천천히 적하시킨다. 20시간이 지난 후 2N-HCl 에 2시간 교반시킨다. Ether로 추출한 후 MgSO₄로 수분을 제거한 후 회전증발기로 용매를 제거한 후 vacuum distillation으로 분리한다.

<67> Yield: 44 g (88 %)

<68> m.p: 32-33 °C

<69> ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 7.12-7.24 (dd, 4H), 7.04 (t, 2H)

<70> [제조예 4] 2-([2,2']Bithiophenyl-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2 dioxaborolane의 제조



<71>

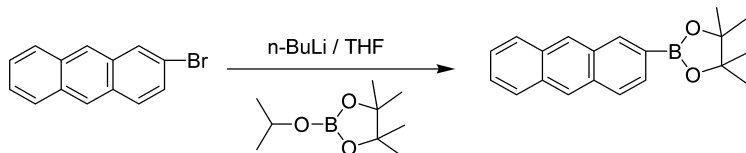
<72> 500 mL 3-neck round flask에 THF (300 mL)와 30 g의 제조예 3에서 제조된 2,2'-Bithiophene (0.12 mol)을 넣고 액체질소로 -78 °C로 냉각한다. 36.03 g의 n-BuLi(0.13 mol)을 천천히 적하시킨다. 1시간 상온에서 교반후 -78 °C에서 22.3 g의 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2] dioxaborolane을 천천히 적하시킨다. 12시간 후 물어 부어 반응을 종결시킨다. Ether로 추출한 후 MgSO₄로 수분을 제거한 후 회전증발기로 용매를 제거한다.

Hexane : EA (10 : 1) 용액을 사용하여 column chromatography로 분리한다.

<73> Yield: 18 g (52 %)

<74> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.18 (d, 1H), 7.02 (m, 4H), 1.31 (m, 12H)

<75> [제조예 5] 2-Anthracene-2-yl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2 dioxaborolane의 제조



<76>

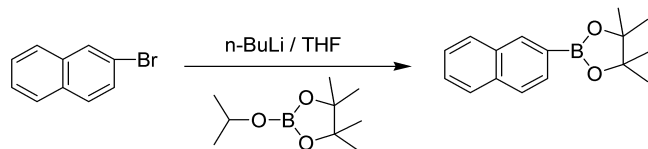
<77> 500 mL 3-neck round flask에 THF (300 mL)와 10 g의 2-bromoanthracene (38.9 mmol)을 넣고 액체질소로 -78°C 로 냉각한다. 11.86 g의 n-BuLi(42.8 mmol)을 천천히 적하시킨다. 1시간 상온에서 교반후 -78°C 에서 7.96 g의 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2] dioxaborolane을 천천히 적하시킨다. 12시간 후 물에 부어 반응을 종결시킨다. Ether로 추출한 후 MgSO_4 로 수분을 제거한 후 회전증발기로 용매를 제거한다. Hexane : EA (5 : 1) 용액을 사용하여 column chromatography로 분리한다.

<78> Yield: 3.42 g (29 %)

<79> m.p: 71°C

<80> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.32 (s, 2H), 7.91 (d, 4H), 7.32 (m, 3H), 1.29 (m, 12H)

<81> [제조예 6] 2-Naphthalene-2-yl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2 dioxaborolane의 제조



<82>

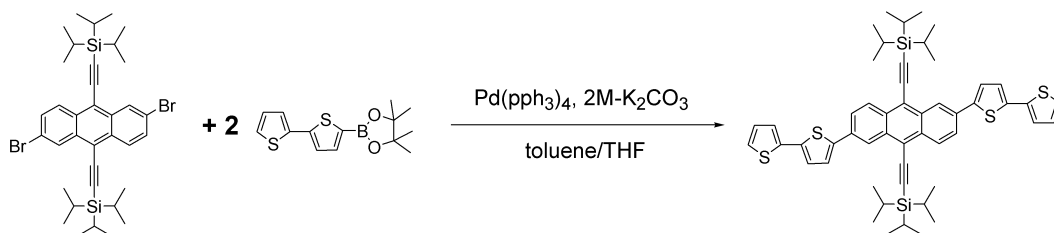
<83> 500 mL 3-neck round flask에 THF (300 mL)와 10 g의 2-bromonaphthalene (48.3 mmol)을 넣고 액체질소로 -78°C 로 냉각한다. 14.73 g의 n-BuLi(53.1 mmol)을 천천히 적하시킨다. 1시간 상온에서 교반후 -78°C 에서 9.87 g의 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2] dioxaborolane을 천천히 적하시킨다. 12시간 후 물에 부어 반응을 종결시킨다. Ether로 추출한 후 MgSO_4 로 수분을 제거한 후 회전증발기로 용매를 제거한다. Hexane : EA (5 : 1) 용액을 사용하여 column chromatography로 분리한다.

<84> Yield: 4.05 g (41 %)

<85> mp: 93°C

<86> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.81(d, 4H), 7.29 (t, 3H), 1.26 (m, 12H)

<87> [제조예 7] 2,6-Di(bithiophenyl)-9,10-bis(triisopropyl silyl)acetyl anthracene 의 제조



<88>

<89> 100 mL 2-neck round flask에 1 g (1.43 mmol)의 제조예 2에서 제조된 2,6-Dibromo-9,10-bis(triisopropyl silyl)acetyl anthracene와 1.04 g (3.57 mmol)의 제조예 4에서 제조된 2-([2,2']Bithiophenyl-5-yl)-

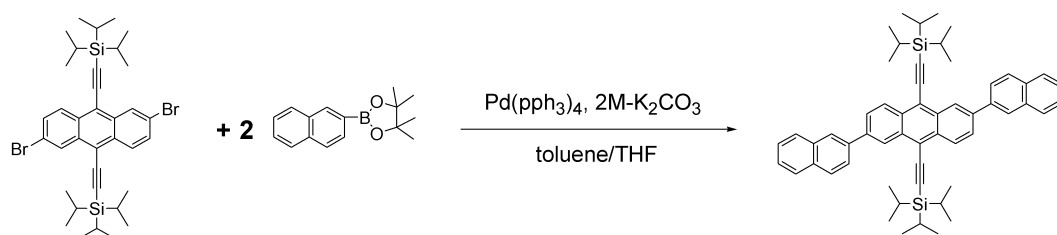
4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2 dioxaborolane, 5 mL의 THF와 30 mL의 toluene, 50 mL의 2 M-K₂CO₃를 넣고 질소로 bubbling한다. 질소기류 하에서 0.1 g의 Pd(PPh₃)₄ 촉매를 넣어준 다음, 90 °C에서 24 시간 동안 반응시킨다. 2N-HCl에 부어 반응을 종결한 후 생성된 고체를 필터한다. Methanol과 toluene로 soxlet을 하여 CHCl₃에 재결정 한다.

<90> Yield: 1.23 g (83 %)

<91> mp: 289 °C

<92> ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 8.85 (s, 1H), 8.63 (d, 1H), 7.92 (d, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.29-7.26 (m, 2H), 7.10 (m, 1H), 1.41-1.28 (m, 21H)

<93> [제조예 8] 2,6-Di(2-naphthyl)-9,10-bis(triisopropyl silyl)acetyl anthracene의 제조



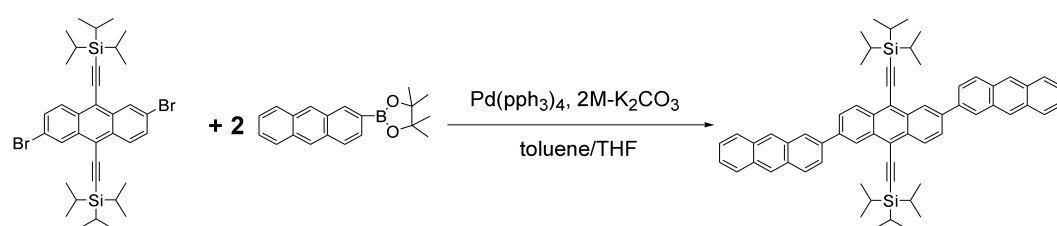
<94>

<95> 100 mL 2-neck round flask에 1 g (1.43 mmol)의 제조예 2에서 제조된 2,6-Dibromo-9,10-bis(triisopropyl silyl)acetyl anthracene와 0.90 g (3.57 mmol)의 제조예 5에서 제조된 2-Anthracene-2-yl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2 dioxaborolane, 5 mL의 THF와 30 mL의 toluene, 50 mL의 2 M-K₂CO₃를 넣고 질소로 bubbling 한다. 질소기류 하에서 0.1 g의 Pd(PPh₃)₄ 촉매를 넣어준 다음, 90 °C에서 24 시간 동안 반응시킨다. 2N-HCl에 부어 반응을 종결한 후 생성된 고체를 필터한다. Methanol과 toluene로 soxlet을 하여 CHCl₃에 재결정 한다.

<96> Yield: 0.97 g (86 %)

<97> ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 8.93 (s, 1H), 8.67 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 7.81-7.98 (m, 5H), 7.41-7.50 (m, 2H), 1.38-1.10 (m, 21H)

<98> [제조예 9] 2,6-Di(2-anthracenyl)-9,10-bis(triisopropyl silyl)acetyl anthracene의 제조



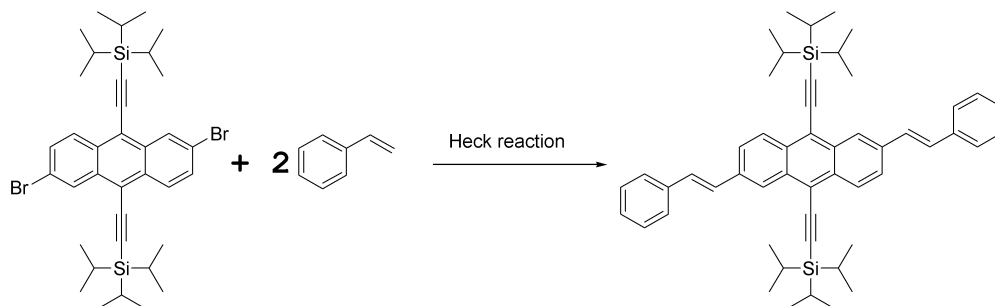
<99>

<100> 100 mL 2-neck round flask에 1 g (1.43 mmol)의 제조예 2에서 제조된 2,6-Dibromo-9,10-bis(triisopropyl silyl)acetyl anthracene과 1.08 g (3.57 mmol)의 제조예 6에서 제조된 2-Naphthalene-2-yl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2 dioxaborolane, 5 mL의 THF와 30 mL의 toluene, 50 mL의 2 M-K₂CO₃를 넣고 질소로 bubbling 한다. 질소기류 하에서 0.1 g의 Pd(PPh₃)₄ 촉매를 넣어준 다음, 90 °C에서 24 시간 동안 반응시킨다. 2N-HCl에 부어 반응을 종결한 후 생성된 고체를 필터한다. Methanol과 toluene로 soxlet을 하여 CHCl₃에 재결정 한다.

<101> Yield: 1.01 g (80 %)

<102> ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 9.14 (s, 1H) 8.92 (s, 1H), 8.81 (d, 1H), 8.58-8.45 (m, 3H), 8.19-8.06 (m, 4H), 7.67-7.50 (m, 2H), 1.36-1.27 (m, 21H)

<103> [제조예10] 2,6-Distyryl-9,10-bis-[(triisopropylsilyl)-ethynyl]-anthracene의 제조



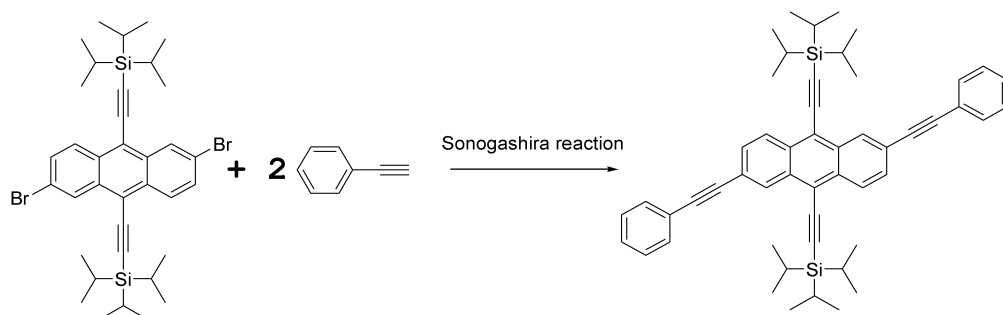
<104>

<105> 100 mL 2-neck round flask에 4 g (5.72 mmol)의 제조예 2에서 제조된 2,6-Dibromo-9,10-bis(triisopropylsilyl)acetyl anthracene와 3.5 g (35.7 mmol)의 styrene, 20 mL의 THF와 40 mL의 triethylamine, 0.08 g의 tri-*o*-tilylphosphine, 0.16 g의 Pd(OAc)₂를 넣고 교반시킨다. 70 °C에서 6 시간 동안 반응시킨다. 2N-HCl에 부어 반응을 종결한 후 dichloromethane으로 추출한 후 MgSO₄로 수분을 제거한 후 회전증발기로 용매를 제거한다. Hexane : MC (10 : 1) 용액을 사용하여 column chromatography로 분리한다.

<106> Yield: 3.1 g (73 %)

<107> ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 8.69 (s, 1H), 8.60 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.60 (d, 2H), 7.43 (t, 2H), 7.34 (t, 3H), 1.34-1.28 (m, 21H)

<108> [제조예 11] 2,6-Bis-phenylethynyl-9,10-bis-[(triisopropylsilyl)- ethynyl]anthracene의 제조



<109>

<110> 100 mL 2-neck round flask에 4 g (5.72 mmol)의 제조예 2에서 제조된 2,6-Dibromo-9,10-bis(triisopropylsilyl)acetyl anthracene와 4.6 g (45.7 mmol)의 phenylacetylene, 20 mL의 toluene와 40 mL의 트리에틸아민, 0.2 g의 카파아이오다이드, 0.24 g의 Pd(pph₃)₂Cl₂를 넣고 교반시킨다. 100 °C에서 24 시간 동안 반응시킨다. 2N-HCl에 부어 반응을 종결한 후 클로로포름으로 추출한 후 MgSO₄로 수분을 제거한 후 회전증발기로 용매를 제거한다. Hexane : MC (8 : 1) 용액을 사용하여 column chromatography로 분리한다.

<111> Yield: 2.8 g (66 %)

<112> ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 8.88 (s, 1H) 8.59 (d, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.61 (d, 2H), 7.40 (t, 3H), 1.36-1.27 (m, 21H)

<113> [실시예 1] 올리고안트라센 유도체를 사용한 유기박막트랜지스터의 제작

<114> 세정된 유리기관(11)에 게이트 전극(16)으로 사용되는 크롬을 스퍼터링법으로 1000 Å 증착한 후 게이트 절연층(12)으로 사용되는 SiO₂를 CVD법으로 1000 Å 증착하였다. 그 위에 소스-드레인 전극(14 및 15)으로 사용되는 ITO를 스퍼터링법으로 1200 Å 증착하였다. 기관은 유기반도체재료를 증착하기 전 이소프로필알콜을 이용해서 10분간 세척하여 건조하고 사용하였다. 시료는 헥산에 10 mM 농도로 희석시킨 옥타데실트리클로로실란 용액에 30초간 담구었다가 아세톤으로 세척 후 건조시킨 다음, 상기 제조예 7에서 제조된 올리고안트라센유도체(화학식 2)를 용해시켜 700 Å 두께로 스핀코팅하여 바텀-컨택트 방식의 OTFT소자를 제작하였다

<115> 전하이동도는 상기 전류전달곡선을 사용하여 하기의 포화영역(saturation region)의 전류식으로부터 계산하였다.

<116> 즉, 전하이동도는 하기 포화영역(saturation region) 전류식으로부터 $(I_{SD})^{1/2}$ 과 V_G 를 변수로 한 그래프를 얻고 그 기울기로부터 구하였다.

$$I_{SD} = \frac{WC_0}{2L} \mu (V_G - V_T)^2$$

$$\sqrt{I_{SD}} = \sqrt{\frac{\mu C_0 W}{2L}} (V_G - V_T)$$

$$slope = \sqrt{\frac{\mu C_0 W}{2L}}$$

$$\mu_{FET} = (slope)^2 \frac{2L}{C_0 W}$$

<121> 상기 식에서, I_{SD} 는 소스-드레인 전류이고, μ 또는 μ_{FET} 는 전하 이동이이며, C_0 는 산화막 정전용량이고, W 는 채널 폭이며, L 은 채널 길이이고, V_G 는 게이트 전압이며, V_T 는 문턱전압이다.

<122> 차단 누설전류(I_{off})는 오프 상태일 때 흐르는 전류로서, 전류비에서 오프 상태에서 최소전류로 구하였다.

<123> 본 발명의 올리고안트라센 유도체는 OTFT에 적용 시켰을 경우 전하이동도가 $2.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 전하이동도를 나타나는 것으로 측정되었다.

<124> 이상에서 구체적인 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하였으나 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 많은 변형이 가능함은 자명할 것이다.

발명의 효과

<125> 이와 같이 본 발명의 유기 반도체 화합물은 유기박막트랜지스터에서 활성층(active layer)으로 사용될 때, 진공 증착공정(vacuum deposition process)에 의해 박막을 형성과 상온 습식공정(wet process)에 의해 코팅이 가능하며, 높은 전하이동도와 낮은 차단누설전류를 동시에 만족하는 유기박막 트랜지스터를 제조할 수 있는 장점이 있으며, 우수한 액정성으로 인하여 분자간 배열이 용이하게 되어 뛰어난 결정성을 가지게 되며, 본 발명에 따른 유기반도체 화합물을 적용하여 제조되는 유기박막트랜지스터는 다양한 치환체 및 치환체 그룹의 도입에 의한 분자내 혹은 분자간 전하의 이동을 용이하게 할 수 있음은 물론이고, 우수한 결정성 및 강한 파이-스태킹으로 인해 정공 및 전자의 이동도가 개선됨은 물론 우수한 점멸비를 가진다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 기판/게이트/절연층(소스, 드레인)/반도체 층으로 제조되는 일반적인 유기박막트랜지스터의 구조를 보여주는 단면도이고,
- <2> 도 2는 화학식 2 내지 4로 표시되는 유기반도체 화합물의 시차열량분석 곡선을 나타내는 도면이며,
- <3> 도 3은 화학식 2 내지 4로 표시되는 유기반도체 화합물의 열 중량분석 곡선을 나타내는 도면이고,
- <4> 도 4는 화학식 2로 표시되는 유기반도체 층으로 채운 유기박막트랜지스터의 transfer curve를 도시한 도면 ((a) source-drain voltage; (b) square root current-drain voltage)이며,
- <5> 도 5는 화학식 2로 표시되는 유기반도체 층으로 채운 유기박막트랜지스터의 output curve(current-voltage)를 도시한 도면이다.

<6> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

<7> 11 : 기판 12 : 게이트 절연층(insulator)

<8> 13 : 유기 활성층(channel material) 14 : 소스(source)

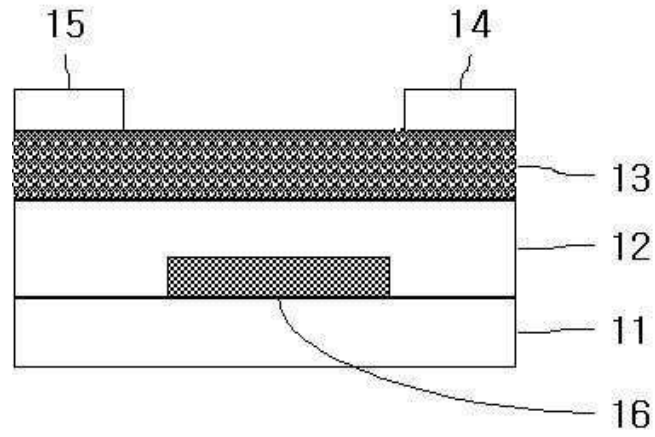
<9>

15 : 드레인(drain)

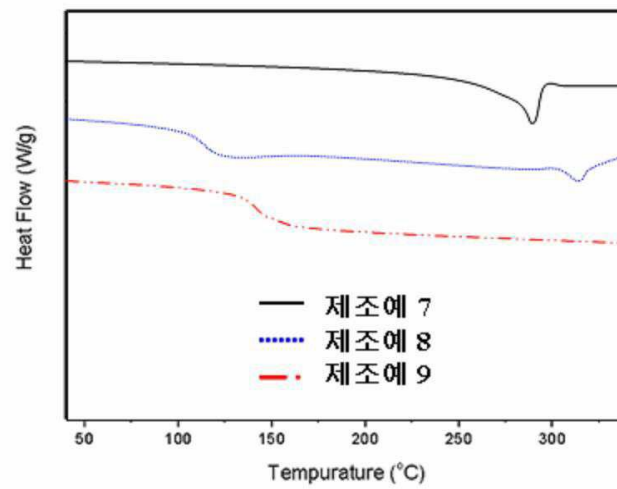
16 : 게이트(gate) 전극

도면

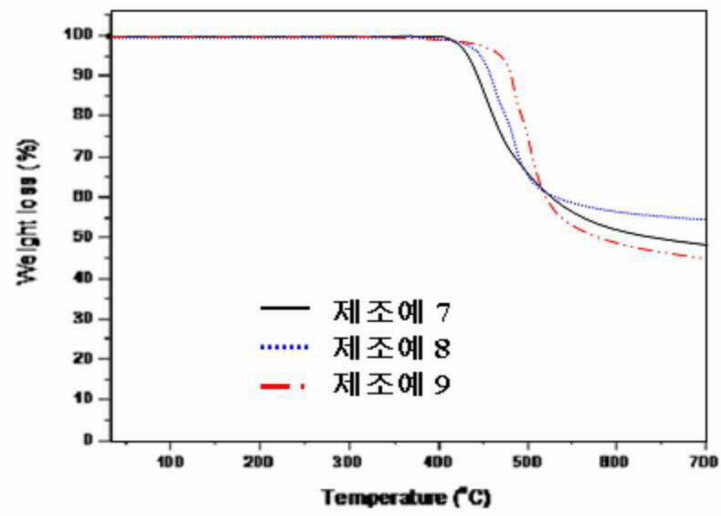
도면1



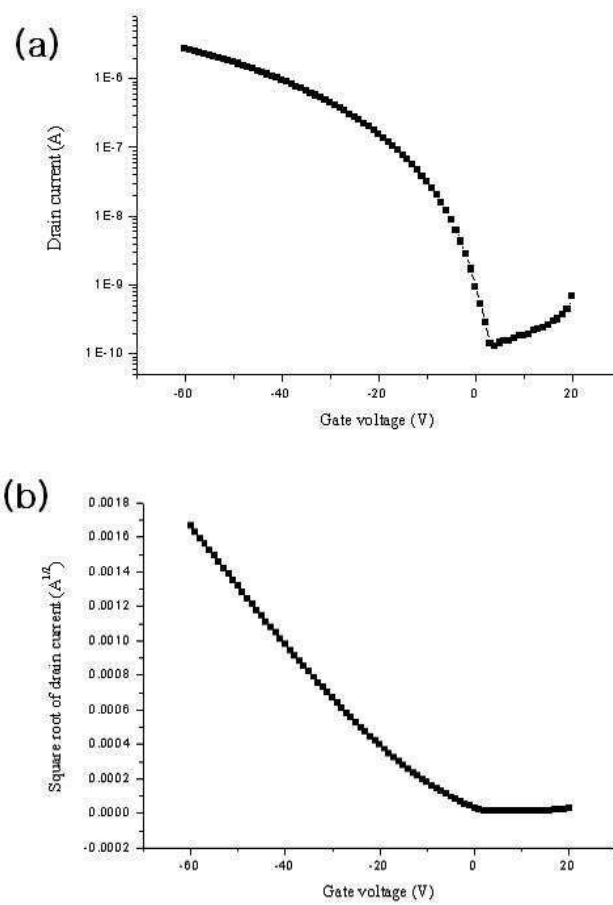
도면2



도면3



도면4



도면5

