



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월03일

(11) 등록번호 10-1591101

(24) 등록일자 2016년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 7/08 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7020741

(22) 출원일자(국제) 2008년02월25일
심사청구일자 2013년02월21일

(85) 번역문제출일자 2009년10월05일

(65) 공개번호 10-2010-0015372

(43) 공개일자 2010년02월12일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/001482

(87) 국제공개번호 WO 2008/107089
국제공개일자 2008년09월12일

(30) 우선권주장

07004633.9 2007년03월07일
유럽특허청(EPO)(EP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

WO2005055248 A2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

유니버시티 오브 켄터키 리서치 파운데이션

미합중국 켄터키 40506-0286 렉싱턴 아스텍 빌딩
룸에이 144

(72) 발명자

안토니 존 이

미국 40509 켄터키주 렉싱턴 빌리지 그린 애비뉴
949

(74) 대리인

특허법인코리아나

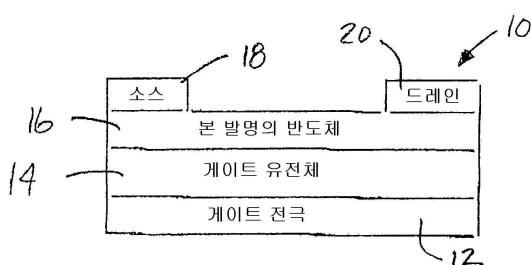
전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 실릴에티닐화 헤테로아센 및 이로 제조된 전자 장치

(57) 요 약

신규한 실릴에티닐화 헤�테로아센 및 이러한 화합물로 제조된 재형물 및 전자 장치를 개시하였다.

대 표 도 - 도1a

(30) 우선권주장

07005029.9 2007년03월12일

유럽특허청(EPO)(EP)

07006166.8 2007년03월26일

유럽특허청(EPO)(EP)

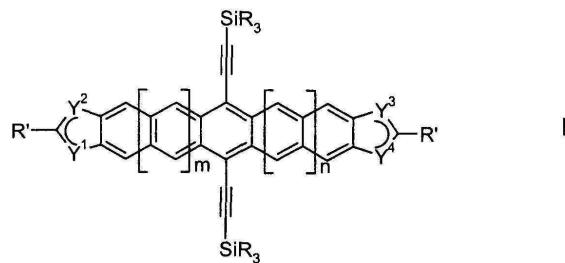
명세서

청구범위

청구항 1

식 I 의 화합물:

[화학식 I]

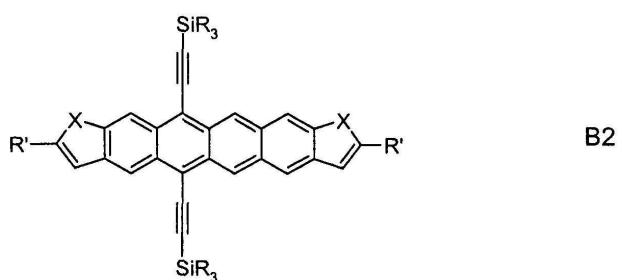
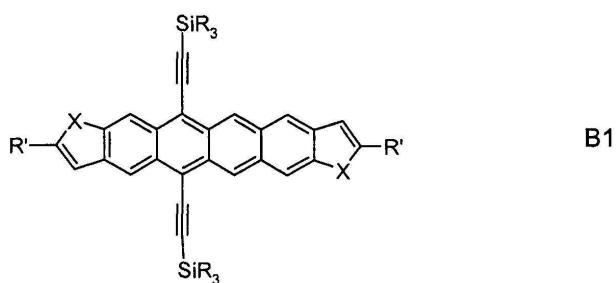
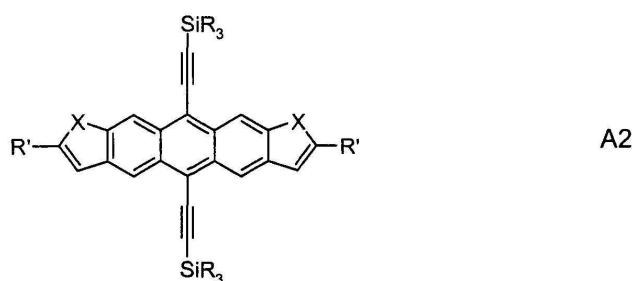
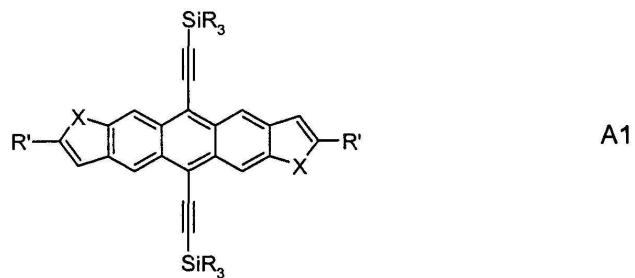


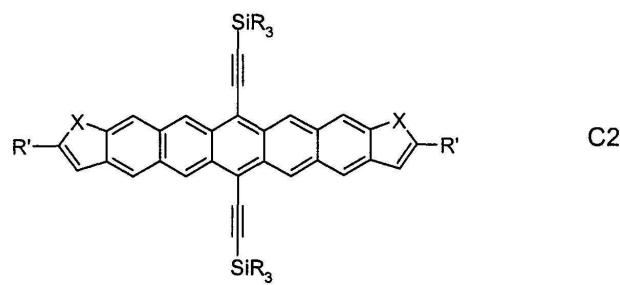
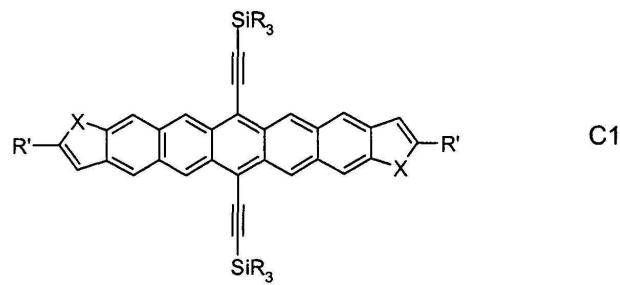
[식 중,

 Y^1 및 Y^2 중 하나는 $=CH=$ 또는 $=CH-$ 를 의미하고, 다른 하나는 $-X-$ 를 의미하고, Y^3 및 Y^4 중 하나는 $=CH=$ 또는 $=CH-$ 를 의미하고, 다른 하나는 $-X-$ 를 의미하고, X 는 $-O-$, $-S-$, $-Se-$ 또는 $-NR''-$ 이고, R 은 탄소수 1 내지 20 인 직쇄 알킬 또는 알콕시, 탄소수 3 내지 20 인 시클릭 또는 분자 알킬, 또는 탄소수 6 내지 30 인 아릴이고, 이들 모두는 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화되고, R' 는 H , F , Cl , Br , I , CN , 탄소수 1 내지 20 이고 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화된 직쇄 알킬 또는 알콕시, 탄소수 3 내지 20 이고 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화된 분자 알킬, 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화된 탄소수 6 내지 30 인 아릴, 또는 CO_2R'' (R'' 는 H , 임의로 플루오르화된 탄소수 1 내지 20 인 알킬, 또는 임의로 플루오르화된 탄소수 6 내지 30 인 아릴임)이고, R''' 는 H 또는 탄소수 1 내지 10 인 직쇄 알킬, 또는 탄소수 3 내지 10 인 시클릭 또는 분자 알킬이고, m 은 0 또는 1 이고, n 은 0 또는 1 이고,단, X 가 S 인 경우, R' 는 H 가 아니고, $m = n = 0$ 이고, X 가 S 인 경우, R' 는 플루오르화 또는 퍼플루오르화된 탄소수 6 내지 30 인 아릴, F , Cl , Br , I , CN 및 CO_2R'' 으로부터 선택됨].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 하기 식으로부터 선택되는 화합물:

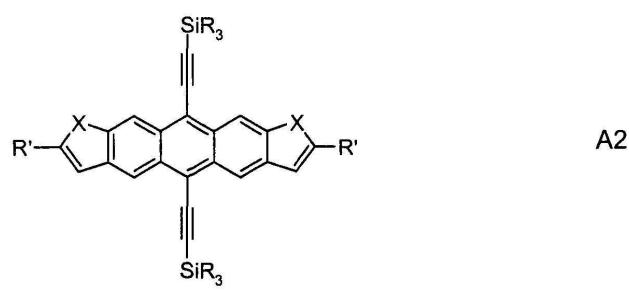
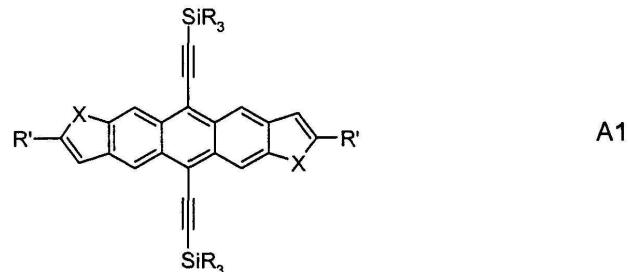




[식 중, R, R' 및 X 는 제 1 항에 정의된 바와 같음].

청구항 3

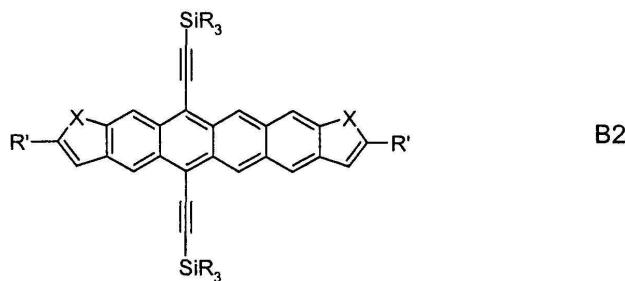
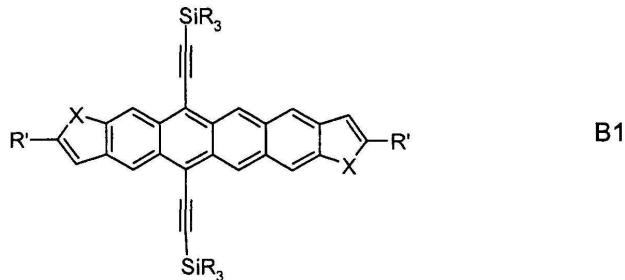
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기 식을 가진 이성질체의 혼합물:



[식 중, R, R' 및 X 는 제 1 항에 정의된 바와 같음].

청구항 4

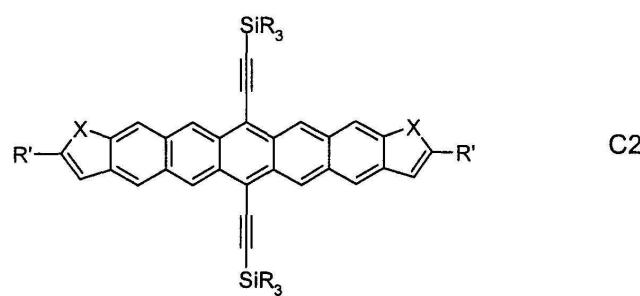
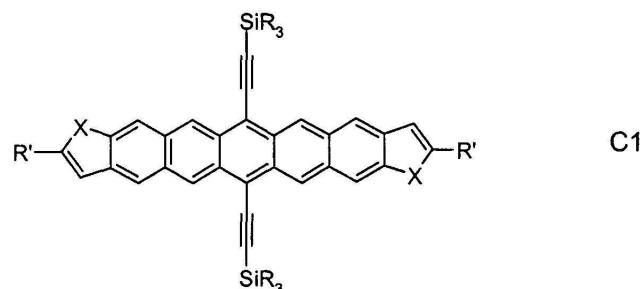
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기 식을 가진 이성질체의 혼합물인 화합물:



[식 중, R, R' 및 X 는 제 1 항에 정의된 바와 같음].

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기 식을 가진 이성질체의 혼합물인 화합물:



[식 중, R, R' 및 X 는 제 1 항에 정의된 바와 같음].

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 식 중 R' 는 탄소수 1 내지 8 인 알킬, 퍼플루오로알킬 또는 알콕시, 임의로 풀루오르화된 탄소수 6 내지 30 인 아릴, F, Cl, Br, I, CN, CO₂R" 또는 퍼플루오로아릴 (R" 는 H, C₁₋₂₀ 알킬

또는 C_{6-30} 아릴임)인 화합물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 식 중 R' 는 F , Cl , Br , $COOH$ 또는 C_6F_5 인 화합물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하고, 추가로 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 제형 물.

청구항 9

제 8 항에 따른 제형물 및 하나 이상의 유기 결합제를 포함하는 반도체.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 결합제가 중합체인 반도체.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 결합제가 반도체성 중합체인 반도체.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 전자 장치.

청구항 13

하기를 포함하는 트랜지스터인 전자 장치:

게이트 전극;

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 반도체;

상기 게이트 전극 및 상기 반도체 사이의 절연체;

소스 전극; 및

드레인 전극.

청구항 14

하기를 포함하는 광전지 기구인 전자 장치:

투명 애노드;

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 반도체;

n -형 물질; 및

캐소드.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 유기 반도체 분야 및, 더욱 특히는 실릴에티닐화 헤테로아센 및 이러한 화합물로 제조된 제형물 및 전자 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디스플레이 기술은 미래에 첨단 기술의 주된 분야가 될 것으로 예상된다. 또한, 평판 디스플레이 기술은 이의 명백한 크기의 제한 없이, 저렴하고, 탄력적이고, 가볍고, 완전히 휴대용인 평판 디스플레이의 제조가 가능

할 유기 반도체의 사용에 의해 급격한 변화를 가져올 것으로 예상된다. 유기 반도체 기재 디스플레이는 이의 낮은 제조 비용 때문에, 결국 비결정질 규소 기재 대응물보다 우위를 차지할 것이고, 예상 시장점유율은 2007년까지 16 억 달러로 증가 될 것이다. 그러나 이러한 목표를 실현하기 위해서는, 유기 반도체 물질 및 장치 공정 분야에서의 유의한 약진이 있어야 할 것이다.

[0003] 디스플레이, 센서 및 기타 광범위한 전자 제품에서 사용가능한 유기 박막 트랜지스터 (OTFT)에 대한 관심이 급격히 증가되고 있다. 보고된 유기 박막 트랜지스터 (OTFT) 장치의 최대 성능은 수소화 비결정질 규소 장치의 성능에 필적하거나 이보다 뛰어나고, 낮은 OTFT 제조 온도는 의류, 종이 또는 저온 중합성 물질을 포함하는 분야에서의 제작을 가능하게 한다.

[0004] OTFT에 사용되는 유기 반도체는 고이동도 및 저이동도 물질로서 두 개의 군으로 크게 분류될 수 있다. 고이동도 물질은 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 초과의 이동도, 통상적으로 넓은 캐리어 에너지 대역폭 ($> 0.1 \text{ eV}$)을 갖고, 이동도의 온도 활성화가 약하거나 또는 때때로 없다. 현재까지, 가장 높은 이동도 유기 반도체는 소분자 물질 (가장 대표적인 예로는 펜타센)이었고, 대부분 진공 승화에 의해 또는 용액 전구체로부터 고온 ($> 150^\circ\text{C}$) 전환 단계를 거쳐 증착되었다. 저이동도 물질은 약 $10^{-5} - 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 의 이동도를 갖고, 통상적으로는 호핑 (hopping)에 의해 캐리어를 수송하고, 이동도의 온도 활성화가 강하다. 대부분의 중합성 유기 반도체는 이러한 군으로 분류되고, 다수는 용액으로부터 증착될 수 있는 강력한 이점을 가지고 있다.

[0005] 현재까지, 고이동도를 갖는 저온 용액으로 제조된 유기 반도체는 거의 보고되지 않았다. 또한, 저이동도 물질에 대하여서 조차도, 현재 용액 증착 기술은 진공 증착 기술과 비교하여 물질 구조, 두께 및 특성 조절이 입증되지 않았다.

[0006] 본 발명의 목적은 유리한 특성, 특히는 비교적 낮은 OTFT 제조 온도 및 비교적 고이동도를 갖는 새로운 유기 반도체 화합물을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 당업계의 숙련된 자에게 이용가능한 유기 반도체 화합물의 풀(pool)을 확장시키는 것이다. 본 발명의 기타 목적은 하기 상세한 설명으로부터 당업계의 숙련된 자에게 곧 명백해진다.

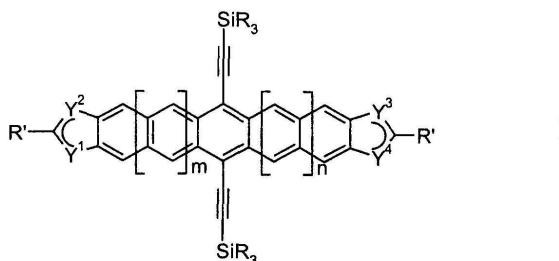
[0007] 상기 목적들은 본 발명에 청구된 바와 같은 신규한 실릴에티닐화 헤테로아센을 제공함으로써 성취될 수 있다.

[0008] [M. Payne, S. Odom, R. Parkin, J. Anthony, Org. Lett. 2004, Vol. 6, No. 19, p.3325-3328]에 실릴에티닐화 헤테로아센이 개시되어 있으나, 본 발명에 따른 화합물은 이에 개시되어 있지 않다.

[0009] [발명의 요약]

[0010] 본 발명은 식 I의 화합물에 관한 것이다:

화학식 I



[0011]

[0012] [식 중,

[0013] Y¹ 및 Y² 중 하나는 -CH= 또는 =CH-를 의미하고, 다른 하나는 -X-를 의미하고,

[0014] Y³ 및 Y⁴ 중 하나는 -CH= 또는 =CH-를 의미하고, 다른 하나는 -X-를 의미하고,

[0015] X는 -O-, -S-, -Se- 또는 -NR¹¹-이고,

[0016] R은 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 8인 시클릭, 직쇄 또는 분지 알킬 또는 알콕시, 또는 탄소수 2 내지 30인 아릴이고, 이들 모두는 바람직하게는 트리알킬실릴인 SiR₃로 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화

되고,

[0017] R' 는 H, F, Cl, Br, I, CN, 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 8 이고 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화된 직쇄 또는 분자 알킬 또는 알콕시, 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화된 탄소수 6 내지 30 인 아릴, 바람직하게는 C_6F_5 , 또는 CO_2R'' (R'' 는 H, 임의로 플루오르화된 탄소수 1 내지 20 인 알킬, 또는 임의로 플루오르화된 탄소수 2 내지 30, 바람직하게는 5 내지 20 인 아릴임)이고,

[0018] R''' 는 H 또는 탄소수 1 내지 10 인 시클릭, 직쇄 또는 분자 알킬이고, 바람직하게는 H 이고,

[0019] m 은 0 또는 1 이고,

[0020] n 은 0 또는 1 임].

[0021] 본 발명은 또한 하나 이상의 식 I 의 화합물을 포함하고, 바람직하게는 추가로 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 제형물에 관한 것이다.

[0022] 본 발명은 또한 하나 이상의 식 I 의 화합물 또는 이를 포함하는 제형물을 포함하는 전자 장치, 특히 트랜지스터, 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 광전지 (OPV) 장치, 접착 회로 (IC), 센서, 무선 주파수 인식 (RFID) 태그 및 태양 전지에 관한 것이다.

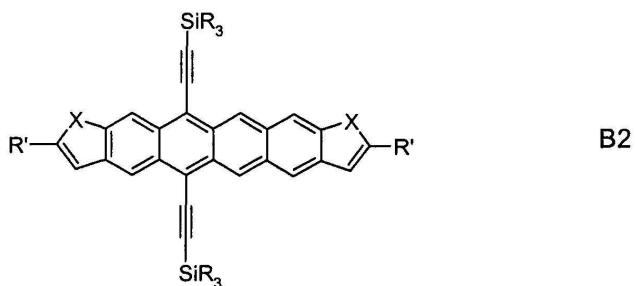
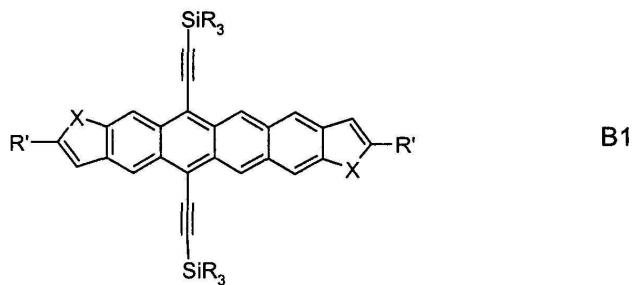
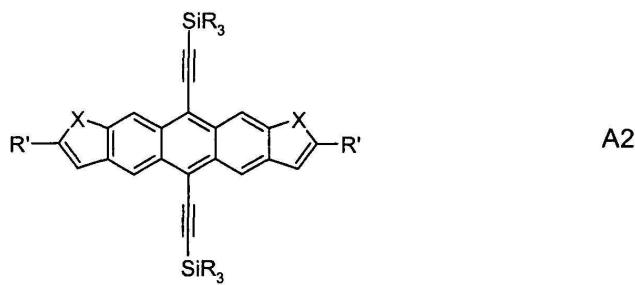
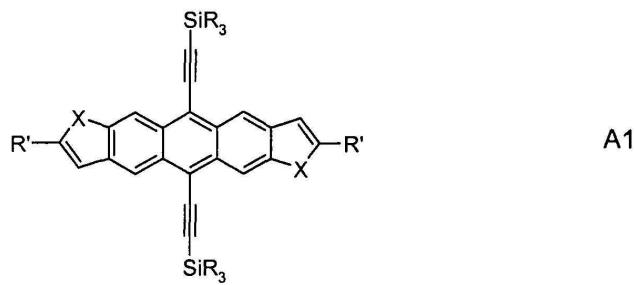
발명의 상세한 설명

[0026] 본 발명의 신규한 화합물은 실릴에티닐화 헤테로아센 (안트라(디헵테로사이클), 테트라(디헵테로사이클) 및 펜타(디헵테로사이클) 화합물)으로서 광범위하게 기술될 수 있다.

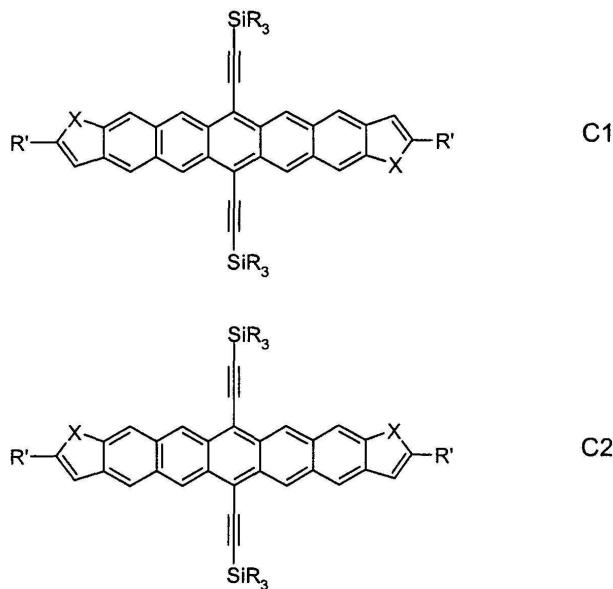
[0027] 식 I 의 바람직한 화합물은 식 중 $Y^1 = Y^3$ 및 $Y^2 = Y^4$ 인 것, 및 $Y^1 = Y^4$ 및 $Y^2 = Y^3$ 인 것이다.

[0028]

식 I 의 바람직한 화합물은 하기 식으로부터 선택된다:



[0029]



[0030]

[식 중, R, R' 및 X 는 상기 정의된 바와 같음].

본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 하나 이상의 식 I, A1, A2, B1, B2, C1 또는 C2의 신규한 화합물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 제형물이 제공된다. 상기 용매는 바람직하게는 유기 용매이고, 매우 바람직하게는 툴루엔, 자일렌 등과 같은 알킬화 및/또는 플루오르화 또는 염소화된 벤젠, 아니솔 또는 이의 알킬화 및/또는 플루오르화된 유도체, 테트랄린, 인단, 테칼린, N,N-디메틸아닐린, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드 또는 피리дин이다.

본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 트랜지스터가 제공된다. 상기 트랜지스터는 바람직하게는 게이트 전극, 본 발명의 신규한 화합물 또는 제형물로부터 구조화된 반도체, 상기 게이트 전극과 반도체 사이의 절연체, 소스 (source) 전극 및 드레인(drain) 전극을 포함한다.

본 발명의 또 다른 측면에 따라서, 광전지 장치가 제공된다. 상기 광전지 장치는 바람직하게는 투명 애노드 (anode), 본 발명의 신규한 화합물 또는 제형물로부터 구조화된 반도체, n-형 물질 및 캐소드(cathode)를 포함한다.

트랜지스터 및 광전지 장치와 같은 전자 장치 및 이들의 구성성분, 예를 들어 게이트, 소스 또는 드레인 전극, 캐소드, 애노드 또는 n-형 물질 (전자 수송체)을 제조하기 위한 적합한 물질 및 방법은 당업계의 숙련된 자에게 공지되어 있고, 예를 들어 문헌 WO 02/45184 A1, WO 03/052841 A1, WO 2004/013922 A2에 기술되어 있으며, 이들은 본원에 참조병합된다.

매우 바람직한 것은 하기와 같은 식 I, A1, A2, B1, B2, C1 및 C2의 화합물이다:

식 중,

- X 는 -O-, -Se- 또는 -NH- 이고,

- X 는 -S- 이고,

- R' 는 H 가 아니고,

- R' 는 F, Cl, Br 또는 COOH, 매우 바람직하게는 F, Cl 또는 Br, 가장 바람직하게는 F 이고,

- R 은 탄소수 1 내지 8 인 직쇄 또는 분지 알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 (n-프로필 또는 이소프로필), 또는 부틸 (n-부틸, sec-부틸, 이소부틸 또는 tert-부틸)이고,

- R'' 는 H 이고,

- m = n = 0 이고,

- X 가 S 인 경우, R' 는 H 가 아니고,

- $m = n = 0$ 이고, X 가 S 인 경우, R' 는 임의로 플루오르화 또는 퍼플루오르화된 탄소수 6 내지 30 인 아릴, 바람직하게는 C_6F_5 , F, Cl, Br, I, CN 및 CO_2R' , 매우 바람직하게는 F, Cl 및 Br 로부터 선택됨.

상기 실릴에티닐화 헤테로아센은 통상적으로 이성질체의 혼합물로서 제조된다. 따라서, 식 I 은 이성질체 한 쌍 ($Y^1 = Y^3$ 및 $Y^2 = Y^4$ 인 첫 번째 이성질체, 및 $Y^1 = Y^4$ 및 $Y^2 = Y^3$ 인 두번째 이성질체)을 포함한다.

식 A_1 및 A_2 는 안트라(디헵테로사이클)의 두 가지 이성질체를 나타낸다.

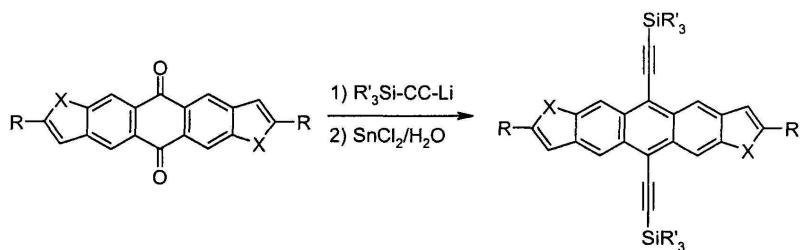
식 B_1 및 B_2 는 테트라(디헵테로사이클)의 두 가지 이성질체를 나타낸다.

식 C_1 및 C_2 는 펜타(디헵테로사이클)의 두 가지 이성질체를 나타낸다.

본 발명의 신규한 화합물은 식 A1, A2; B1, B2; 또는 C1, C2 의 이성질체의 혼합물 및 순수한 이성질체 A1, A2, B1, B2, C1, 또는 C2 를 모두 포함한다.

이성질체 A1, A2, B1, B2, C1, 또는 C2 는 식 A1, A2; B1, B2; 또는 C1, C2 의 이성질체의 혼합물로부터 당업계의 숙련된 자에게 공지된 방법 (비제한적으로 고성능 액체 크로마토그래피 (HPLC)를 포함)으로 정제될 수 있다.

본 발명의 신규한 화합물은 비교적 간단하고 직접적인 방법으로 제조될 수 있다. 특히, 상기 실릴에티닐화 헤테로아센은 알ки닐리튬을 해당 아센퀴논에 첨가, 이어서 HI 또는 염화주석(II)으로의 환원성 후처리에 의해 용이하게 제조된다:



이러한 유형의 반응은 하기에 잘 기술되어 있다:

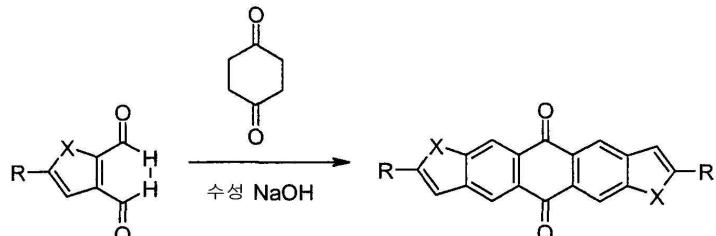
[Miller, G. P.; Mack, J.; Briggs, J. Org. Lett. 2000, 2, 3983],

[Anthony, J. E.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15],

[Anthony, J. E.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L.; Parkin, S. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 9482].

[Payne, M. M.; Odom, S. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2004**, 6, 3325].

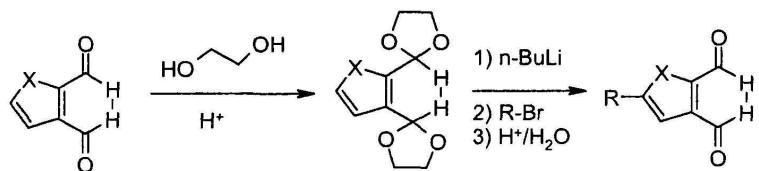
상기 아센퀴논은 디알데히드와 시판되는 1,4-시클로헥산디온 사이의 4-겹 알돌 축합에 의해 용이하게 제조된다.



이러한 축합은 하기에 잘 기술되어 있다:

[De la Cruz, P.; Martin, N.; Miguel, F.; Seoane, C.; Albert, A.; Cano, H.; Gonzalez, A.; Pingarron, J. M. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6192].

[0064] 상기 알데히드의 "R" 기는 통상적으로 하기 순서에 의해 도입된다:



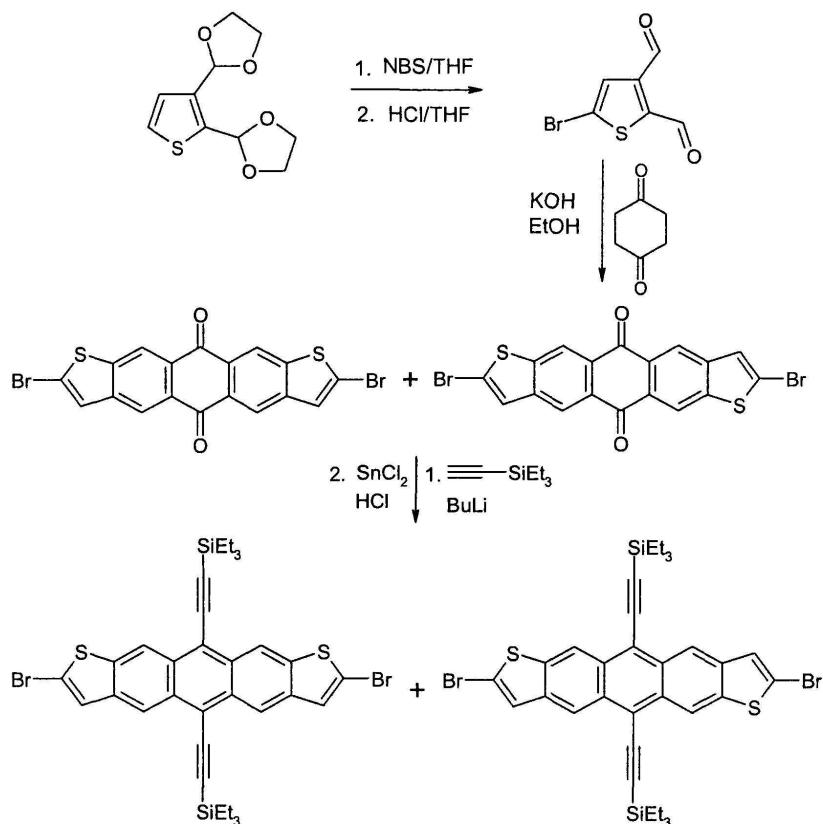
[0065]

[0066] 이러한 절차는 티오펜 디알데히드에 대하여 하기에 상세하게 기술되어 있다:

[0067] [Laquindanura, J. G.; Katz, H. E.; Lovinger, A. J. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 664].

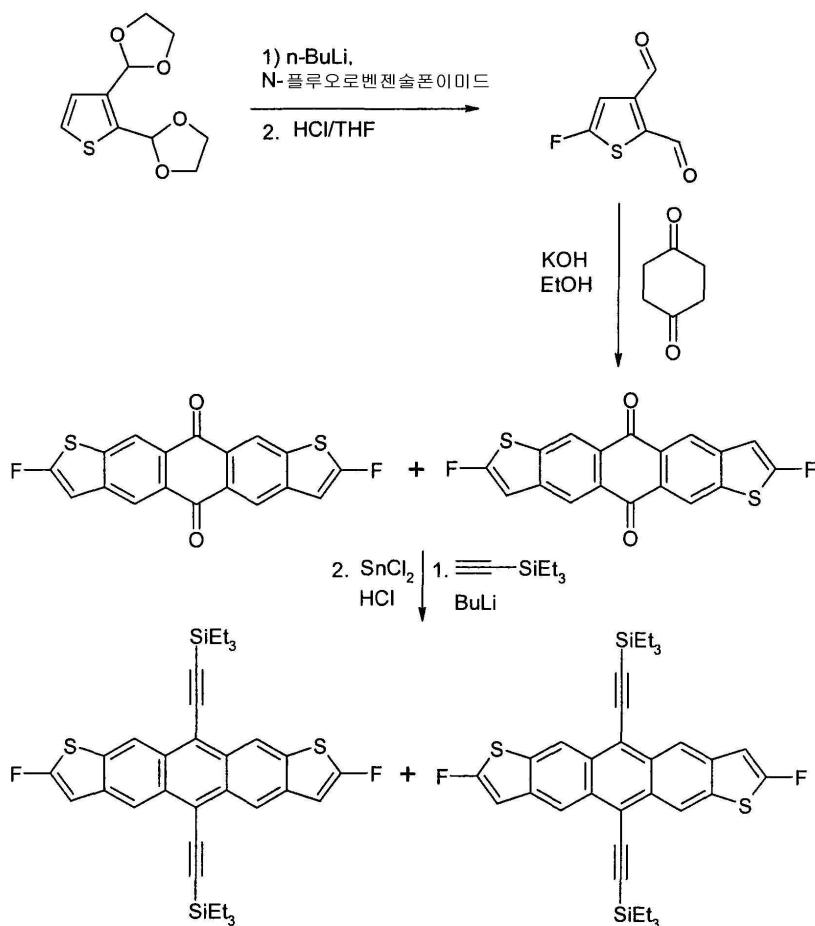
[0068] 식 중 R' 가 할로젠, 예컨대 F 또는 Br 인 본 발명의 화합물은 반응식 1 및 2에 따라서 또는 이와 유사하게 제조될 수 있다.

반응식 1



[0069]

반응식 2



[0070]

[0071] 따라서, 모든 상기 물질들의 "기본 단위"는 해테로시클릭 디알데히드이다. 이러한 해테로시클릭 디알데히드의 다수는 문헌에 공지되어 있고, 일부는 시판되고 있다:

[0072] 티오펜 2,3-디알데히드는 Aldrich 및 Acros chemical에서 시판된다.

[0073] 푸란 2,3-디알데히드는 [Zaluski, M. C.; Robba, M.; Bonhomme, M. Bull. Chim. Soc. Fr. 1970, 4, 1445]에 기술된 바와 같이 제조된다.

[0074] 셀레노펜 2,3-디알데히드는 [Paulmier, C.; Morel, J.; Pastour, P.; Scmard, D. Bull. Chim. Soc. Fr. 1969, 7, 2511]에 기술된 바와 같이 제조된다.

[0075] 기타 해테로시클릭 디알데히드는 상기 푸란 및 셀레노펜 화합물의 합성을 위해 약술된 바와 동일한 방법에 의해 제조될 수 있다. 하기 합성 및 예는 본 발명을 추가로 예시하기 위한 것으로, 본 발명이 이에 제한되는 것으로 간주되지 않는다.

[0076] 다수의 유용한 전자 장치는 본 발명의 신규한 화합물로부터 구조화될 수 있다. 본 발명에 따른 통상적인 전계 효과 트랜지스터 (FET) (10)은 도 1a에 예시되어 있다. 상기 FET (10)에는 당업계에 공지된 유형의 게이트 전극 (12), 또한 당업계에 공지된 유형의 절연체 또는 게이트 유전체 (14) 및 본 발명의 화합물의 박층 또는 필름의 형태인 반도체 (16)가 포함된다. 또한, 상기 FET (10)에는 두 가지 모두 상기 반도체 (16)에 효과적으로 연결된 전도성 소스 전극 (18) 및 드레인 전극 (20)이 포함된다.

[0077] 상기 절연체 (14)는 예를 들어, 유전체 또는 산화 금속 또는 심지어 폴리(메틸메타크릴레이트)와 같은 절연 종합체일 수 있다. 상기 전도성 소스 및 드레인 전극 (18), (20)은 전극, 규소와 같이 무겁게 도핑된 반도체 또는 심지어 전도성 중합체로서 유용한 것으로 당업계에 공지된 금속일 수 있다.

[0078] 도 1a에 예시된 FET는 바텀-게이트(bottom-gate), 탑-컨택트(top-contact) 배치로서 공지되어 있다. 본

발명의 FET (10)의 대안적인 구현에는 **도 1b**에 예시되어 있다. 상기 배치는 바텀-케이트, 바텀-컨택트 배치로서 공지되어 있다.

[0079] 본 발명의 FET (10)의 또 다른 대안적인 구현에는 **도 1c**에 예시되어 있다. 상기 배치는 탑-케이트 배치로서 공지되어 있고, 이에는 당업계에 공지된 유형의 기질 (22), 전도성 소스 전극 (18) 및 드레인 전극 (20) (두 가지 모두 본 발명의 화합물의 박층 또는 필름의 형태인 반도체 (16)에 효과적으로 연결됨), 당업계에 공지된 유형의 절연체 또는 게이트 유전체 (14), 및 또한 당업계에 공지된 유형의 게이트 전극 (12)이 포함된다.

[0080] 상기 게이트 전극 (12), 소스 전극 (18), 및 드레인 전극 (20)은 또한 임의의 종류의 전도체: 금, 은, 알루미늄, 백금, 무겁게 도핑된 규소 또는 유기 전도성 중합체일 수 있다. 상기 절연체 또는 게이트 유전체 (14)는 산화물, 예컨대 알루미늄 옥시드 또는 실리콘 옥시드 또는 절연 중합체, 예컨대 폴리(메틸메타크릴레이트)일 수 있다. 어느 배치에서든, 본 발명의 화합물은 용액 또는 증기 방법에 의해 상기 반도체 (16)를 형성할 수 있다.

[0081] 임의로 상기 반도체 (16)는 예를 들어 WO 2005/055248 A1에 기술된 바와 같이 유변학적 특성을 조절하기 위해, 하나 이상의 유기 결합체, 바람직하게는 중합성 결합체를 바람직하게는 결합체 대 반도체의 비율 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 10:1 내지 1:10, 더욱 바람직하게는 5:1 내지 1:5로 포함한다.

[0082] 본 발명에 따른 통상적인 광전지 기구 (22)는 **도 2a**에 예시되어 있다. 상기 광전지 기구 (22)는 투명 전도성 전극 또는 애노드 (24), 본 발명의 화합물의 박층 또는 필름의 형태인 반도체 (26) 및 바텀 전극 또는 캐소드 (28)을 포함한다.

[0083] **도 2a**에 예시된 광전지 기구 구현예에서, n-형 물질의 층 (30)은 반도체 (26)와 캐소드 (28) 사이에 제공된다. **도 2b**에 예시된 광전지 기구 (22)에서, 반도체 (26)는 n-형 물질과 배합된 본 발명의 화합물을 포함한다.

[0084] 유기 태양 전지의 경우, 본 발명의 화합물은 통상적으로 홀 수송체 ("p-형" 물질)로서 사용된다. 이러한 물질은 임의의 전자-수용 화합물로서 정의되는 n-형 물질과 함께 (즉, 배합물로서) 사용되어야 한다. n-형 또는 수용체 물질을 위한 적합한 및 바람직한 예는 C60과 같은 풀러렌, 또는 이의 용해된 유도체, 또는 PTCBI (3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실 비스벤즈이미다졸)와 같은 페릴렌 디이미드이다.

[0085] 상기 광전지 기구 (22)는 통상적으로 **도 2a** 및 **2b**에 예시된 두 가지 방법으로 구조화될 수 있다. **도 2a**에 예시된 바와 같이, p-형 화합물 및 n-형 화합물은 둘 모두 증기 또는 용액으로부터 일련의 단계로 증착되어, 단일 혼합화합물로 형성된다. 대안적으로는, **도 2b**에 예시된 바와 같이, p-형 물질 및 n-형 물질은 혼합되어, 캐소드 물질의 증착 전에 애노드 상에 용액으로부터 증착될 수 있다. 이러한 구현예에서, p-형 및 n-형 물질은 상분리(phase segregate)되어, 별크(bulk) 내에서 다중 혼합화합물을 형성한다. 상기 두 경우 모두에서, 애노드 물질은 통상적으로 높은 일 함수(work function)를 갖고, 투명하다 (유리 또는 플라스틱 상의 ITO 또는 (10) 옥시드). 대조적으로, 캐소드 (28)은 낮은 일 함수 전도체이고, 통상적으로 효율을 향상시키기 위해 반영한다 (알루미늄, 은 또는 인듐-갈륨 공용물(eutectic)). 어느 경우에서든, 상기 애노드 층은 전하 주입 효율을 향상시키기 위해 PEDOT (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜))와 같은 시판되는 전도성 중합체 또는 PEDOT:PSS (폴리(스티렌솔포네이트))의 배합물로 예비 코팅될 수 있다.

[0086] 하기 실시예는 본 발명은 제한하지 않으면서, 본 발명을 설명하기 위한 것으로 의도된다. 이하 기술되는 방법, 구조 및 특성들은 또한 본 발명에서 청구된 물질에 적용 또는 전달될 수 있으며, 종전의 명세서 또는 실시예에서 분명히 기술된 적이 없다.

[0087] 달리 언급되지 않는 한, 상기 및 하기 백분율은 중량에 의한 %이고, 온도는 섭씨 단위로 제시된다.

실시예

실시예 1

[0089] 5,11-비스(트리에틸실릴에티닐)안트라[2,3-b:6,7-b']디티오펜 및 5,11-비스(트리에틸실릴에티닐)안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜

[0090] 오븐에서 건조시킨, 교반 막대가 장착되고 N₂ 하에서 냉각된 250-mL 동근바닥 플라스크에, 헥산 (20 mL) 및 0.38 mL의 트리에틸실릴 아세틸렌 (2.0 mmol)을 첨가하고, 이어서 0.73 mL의 n-BuLi (1.8 mmol, 헥산 중의 2.46 M 용액)을 적가하였다. 상기 혼합물을 1 시간 동안 교반한 후, 헥산 (80 mL) 및 안트라디티오펜퀴논 ([De la Cruz, P. 등 J. Org. Chem. 1992, 57, 6192]에 기술된 방법으로 제조함) (0.16 g, 0.34 mmol)을 첨가

하였다. 상기 혼합물을 60 °C에서 밤새 가열한 후, 0.5 mL의 물로 켄칭하였다. 수성 HCl (1 mL) 중의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.50 g, 2.2 mmol)를 첨가하고, 상기 혼합물을 60 °C에서 2 시간 동안 교반하였다. 상기 용액을 MgSO_4 상에서 건조시킨 후, 두꺼운 실리카 패드 상에 로딩하였다. 상기 실리카를 헥산 (500 mL)으로 세척한 후, 생성물을 헥산:DCM (5:1)을 사용하여 용리하였다. 용매를 제거하여, 0.18 g (0.31 mmol, 91%)의 적색빛 분말을 수득하였다. 헥산으로부터 재결정하여 두꺼운 암적색 플레이트를 수득하였다. 헥산으로부터 3 번 재결정하였다. 수율: 91 %. 용융점: 151 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 9.18 (s, 2H), 9.13 (s, 2H), 7.57 (d, J = 5.6 Hz, 2H, 신(syn) 이성질체), 7.57 (d, J = 5.2 Hz, 2H, 앤티(anti) 이성질체), 7.47 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 1.27 (tt, J = 8.0 Hz, 1.6 Hz, 18H), 0.94 (q, J = 8.0 Hz, 1.2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 140.27, 140.18, 139.82, 139.68, 133.70, 130.11 (2C), 130.01 (2C), 129.92 (2C), 129.81, 129.17, 123.95, 121.50, 121.44, 120.20, 118.05, 117.69, 8.04 (2C), 7.82, 4.93 (2C), 4.50.

분석, 계산치 % C: 72.02, % H: 6.75. 측정치 % C: 71.68, % H: 6.75.

[0091]

[0092]

대안적인 "R" 기를 이용한 계(system)의 제조를 위해, 상기 제조에서 트리에틸실릴 아세틸렌을 다른 아세틸렌으로 치환할 수 있다. "R'" 이 "H" 와 다른 경우의 계의 제조를 위해, 필요한 전구체 퀴논을 [Laquindanum, J. G. 등, J. Am. Soc. 1998, 120, 664]에 기술된 바와 같이 제조할 수 있다.

[0093]

실시예 2

[0094]

테트라[2,3-b:8,9-b']디티오펜-5,13-디온 및 테트라[2,3-b:9,8-b']디티오펜-5,13-디온

[0095]

교반 막대가 장착된 500-mL 동근바닥 플라스크 내에 2,3-티오펜디카르복스알데히드 (0.85 g, 6.07 mmol) 및 벤조[1,2-b]티오펜-4,5-디카르복스알데히드 (1.66 g, 8.70 mmol)의 1:2 혼합물을 THF (200 mL) 중에 용해시킨 후, 1,4-시클로헥산디온 (0.83 g, 7.40 mmol)을 첨가하고, 상기 용액이 균일해질 때까지 교반하였다. 15 % KOH (2 mL)의 첨가 후, 즉시 침전물이 형성되기 시작하였고, 격렬한 교반을 밤새 지속하였다. 상기 용액을 여과하여, 불용성 퀴논으로 이루어진 3.87 g의 담갈색 분말을 수득하고, 이를 다음 단계에서 바로 사용하였다: MS (70 eV, EI) m/z 370 (100 %, M^+).

[0096]

5,13-비스(트리스(트리메틸실릴)실릴에티닐)테트라[2,3-b:8,9-b']디티오펜 및 5,13-비스(트리스(트리메틸실릴)실릴에티닐)테트라[2,3-b:9,8-b']디티오펜

[0097]

오븐에서 건조시킨, N_2 하에서 냉각되고 교반 막대가 장착된 500-mL 동근바닥 플라스크에, 헥산 (150 mL) 및 트리스(트리메틸실릴)실릴 아세틸렌 (14 g, 51.1 mmol)을 첨가하였다. $n\text{-BuLi}$ (19.5 mL, 47.9 mmol, 헥산 중의 2.6 M)을 적가하고, 상기 혼합물을 2 시간 동안 교반하였다. 상기 퀴논 혼합물 (3.87 g)을 첨가하고, 밤새 교반을 지속한 후, 무수 THF (20 mL)를 첨가하고, 추가로 2 일 동안 교반하였다. 물 (2 mL) 및 10 % HCl (20 mL) 중의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10.0 g, 44 mmol) 용액을 첨가하고, 상기 용액을 2 시간 동안 교반하였다. 그 후, DCM (100 mL)을 첨가하고, 유기층을 분리하고, MgSO_4 상에서 건조한 후, 얇은 실리카 패드 (DCM)를 통해 세척하였다. 용매를 10 mL 부피까지 농축시킨 후, 헥산 (200 mL)으로 희석하고, 두꺼운 실리카 패드 상에서 세척하였다. 상기 실리카를 헥산 (600 mL)으로 세척한 후, 헥산:DCM (1:1)으로 생성물 혼합물을 용리하고, 용매를 상기 두번쩨 분획으로부터 제거하였다. 컬럼 크래마토그래피 (헥산:에틸 아세테이트 (9:1))를 사용하여, 0.82 g의 목적하는 테트라디티오펜을 단리하였다. 상기 테트라디티오펜을 아세톤으로부터 재결정하여, 암청색 바늘모양 결정을 수득하였다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.53 (s, 1H), 9.45 (s, 1H), 9.16 (s, 1H), 9.13 (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 7.54 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.50 (d, J= 6.2 Hz, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 1.08 (s, 54H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl³) δ = 140.49, 140.46, 140.20, 140.19, 139.92, 139.86, 138.98, 138.90, 130.27, 129.74, 129.61, 126.84, 125.35, 124.02, 123.72, 122.34, 122.29, 121.64, 121.04, 120.99, 120.29, 107.05, 106.72, 105.64, 104.85, 104.76, 11.5. UV-VIS (DCM): λ_{abs} (ε): 244 (18700), 300 (32400), 328 (61800), 372 (6940), 392 (5610), 465 (2110), 528 (766), 555 (1340), 599 (2810), 653 (4960). IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹): 2956 (m), 2945 (m), 2860 (s), 2129 (m), 1460 (m), 1400 (m), 1366 (s), 1061 (m), 997 (w), 882 (s), 752 (s), 720 (vs), 661 (s), 586 (m).

[0098]

실시예 3

펜타[2,3-b:9,10-b']디티오펜-6,14-디온 및 펜타[2,3-b:10,9-b']디티오펜-6,14-디온

교반 막대가 장착된 500-mL 둥근바닥 플라스크 내에, 벤조[1,2-b]티오펜-4,5-디카르보스알데히드 (2.35 g, 12.4 mmol)을 THF (200 mL) 중에 용해시켰다. 1,4-시클로헥산디온 (0.70 g, 6.2 mmol)을 첨가하고, 상기 용액이 균일해질 때까지 교반한 후, 15 % KOH (2 mL)를 첨가하였다. 격렬한 교반을 밤새 지속한 후, 상기 용액을 여과하고, 에테르 (20 mL) 및 DCM (20 mL)으로 세척하였다. 갈색 고체를 DMF 중에서 2 시간 동안 가열하여 환류시킨 후, 냉각 및 여과하여, 1.6 g (3.8 mmol)의 목적하는 퀴논을 담갈색의 불용성 분말로서 수득하였다. MS (70 eV, EI) m/z 420 (42 %, M⁺).

6,14-비스(트리(t-부틸)실릴에티닐)-펜타[2,3-b:9,10-b']디티오펜 및 6,14-비스(트리(t-부틸)실릴에티닐)-펜타[2,3-b:10,9-b']디티오펜 (6b)

오븐에서 건조시킨, 교반 막대가 장착된 N₂ 하에서 냉각된 250-mL 둥근바닥 플라스크에, 무수 THF (40 mL) 및 트리(t-부틸)실릴 아세틸렌 (3.59 g, 16.0 mmol)을 첨가하였다. n-BuLi (5.7 mL, 14 mmol, 헥산 중의 2.6 M)을 적가하고, 상기 혼합물을 1 시간 동안 교반한 후, 상기 언급한 퀴논 (1.6 g, 3.8 mmol)을 첨가하였다. 24 시간 동안 교반 후, 추가로 무수 THF (40 mL)를 첨가하고, 3 일 동안 교반을 지속하였다. 물 (2 mL) 및 10 % HCl (2 mL) 중의 SnCl₂ · H₂O (1.0 g, 4.4 mmol) 용액을 첨가하고, 상기 용액을 2 시간 동안 교반하였다. DCM (200 mL)을 첨가하고, 유기층을 분리하고, MgSO₄ 상에서 건조한 후, 얇은 실리카 패드 (DCM)를 통해 세척하였다. 용매를 10 mL 부피까지 농축시킨 후, 헥산 (200 mL)으로 희석하였다. 상기 용액을 두꺼운 실리카 패드 상에 놓고, 헥산 (500 mL)으로 세척한 후, 헥산:DCM (1:1)으로 상기 생성물을 용리하였다. 용매를 제거하여, 0.44 g (0.53 mmol, 14 %)의 생성물을 미약한 용해성의 녹색 분말로서 수득하였다. 톨루엔 및 그 후 CS₂로부터 재결정하여, 6b 를 가느다란 암녹색 바늘모양 결정으로서 수득하였다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.49 (s, 2H), 9.41 (s, 2H), 8.41 (s, 2H), 8.38 (s, 2H), 7.46 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 7.36 (s, J = 5.6 Hz, 2H), 1.50 (s, 54H). ¹³C-NMR (400 MHz, CS²/C₆D₆) δ = 140.52, 138.91, 130.98, 130.86, 130.67, 130.55, 129.57, 128.92, 128.88, 128.78, 128.75, 128.26, 127.96, 127.94, 127.59, 126.11, 124.08, 122.94, 121.61, 109.10, 106.70, 97.94, 31.12, 30.81, 28.89, 22.73. UV-VIS (DCM): λ_{abs} , (ε): 277 (42500), 342 (69500), 373 (6350), 398 (2770), 416 (2740), 441 (2220), 475 (1730), 577 (145), 623 (474), 690 (1170), 762 (2600). IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹): (cmol): 3400 (w), 2972 (m), 2935 (m), 2859 (5), 2133 (5), 1648 (w), 1385 (s), 1115 (m), 1032 (w), 890 (s), 820 (s), 748 (s), 619 (s). 분석, 계산치 C₅₄H₆₆S₂Si₂ · H₂O % C: 75.99, % H: 8.03. 측정치 % C: 75.61, % H: 7.93. MS (70 eV, EI) m/z 834 (100 %, M⁺), 777 (63 %, M⁺ -C₄H₉).

[0104]

[0105] 용융점: 268 °C (dec).

[0106] 실시예 4

[0107] 2,8-디브로모-5,11-비스(트리에틸실릴에티닐)안트라[2,3-b:6,7-b']디티오펜 및 2,8-디브로모-5,11-비스(트리에틸실릴에티닐)안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜

[0108] 단계 1: 5-브로모-티오펜-2,3-디카르보알데히드

[0109] 2,3-비스(1,3-디옥솔란-2-일)티오펜 (13.51 g, 59.2 mmol)을 THF (200 ml) 중에 용해시키고, 이어서 N-브로모숙신이미드 (11.0 g, 61.2 mmol)를 첨가하였다. 상기 혼합물을 빛을 차단한 곳에서 밤새 (~15 시간) 교반한 후, 물 (300 ml)을 첨가하고, 생성물을 에테르 (3 x 200 ml)로 추출하였다. 유기상을 통합하고, NaHCO₃ 포화 수용액 및 염수로 세정한 후, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 감압 하에서 제거하였다. 잔류물을 THF (150 ml) 중에 용해시킨 후, 2N HCl 용액 (40 ml)을 첨가하였다. 상기 혼합물을 환류에서 1 시간 동안 가열하였다. 실온까지 냉각 후, 상기 반응 혼합물을 물 (300 ml)에 븋고, 에테르 (3 x 200 ml)로 추출하였다. 상기 추출액을 통합하고, 포화 수성 NaHCO₃, 물 및 염수로 세정하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 감압 하에서 제거하였다. 잔류물을 휘발유/에틸 아세테이트 (10:0에서 7:3)로 용리하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 갈색 고체 (1.43 g, 11 %)를 수득하였다.

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ(ppm) 10.38 (s, 1H, CHO), 10.26 (s, 1H, CHO), 7.60 (s, 1H, Ar-H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 183.3, 181.4, 148.4, 143.6, 132.4, 123.9; MS (m/e): 220 (M⁺), 218 (M⁺), 191, 189, 161, 163, 111, 82, 57, 39.

[0110] 단계 2: 2,8-디브로모안트라[2,3-b:6,7-b']디티오펜-5,11-디온 및 2,8-디브로모안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜-5,11-디온

[0111] 5-브로모-티오펜-2,3-디카르복스알데히드 (0.91 g, 4.2 mmol)를 EtOH (150 ml) 중에 용해시키고, 이어서 1,4-시클로헥산디온 (0.24 g, 2.1 mmol)을 첨가하였다. 강한 교반과 함께 15 % KOH 용액 (5 ml)의 첨가 시, 침전물이 즉시 형성되기 시작했다. 상기 혼합물을 추가로 1 시간 동안 교반하였다. 상기 침전물을 수집하고, 물 및 에탄올로 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜, 저용해성 황색 고체 (0.85 g, 86 %)를 수득하였다.

[0112] IR (cm⁻¹): 1668 (C=O), 1574, 1488, 1317, 1253.

[0113] 단계 3: 2,8-디브로모-5,11-비스(트리에틸실릴에티닐)안트라[2,3-b:6,7-b']디티오펜 및 2,8-디브로모-5,11-비스(트리에틸실릴에티닐)안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜

[0114] 디옥산 (70 ml) 중의 트리에틸실릴아세틸렌 (1.20 g, 8.55 mmol)의 용액에, BuLi (헥산 중의 1.6 M, 5.3 ml, 8.48 mmol)을 RT에서 적가하였다. 상기 용액을 30 분 동안 교반하고, 이어서 2,8-디브로모안트라[2,3-b:6,7-b']디티오펜-5,11-디온 (0.80 g, 1.67 mmol)을 첨가하였다. 수득한 혼합물을 환류에서 3 시간 동안 가열하였다. 냉각 후, 고체 SnCl₂ (5 g), 그 후 진한 HCl 용액 (10 ml)을 첨가하고, 상기 혼합물을 30 분 동안 교반하였다. 침전물을 여과로 수집하고, 물 및 아세톤으로 세정하여, 진한 보라색 고체를 수득하고, 이를 아세톤/THF로 재결정하여, 보라색 결정 (0.59 g, 49 %)을 수득하였다.

[0115] ¹H NMR

(300MHz, CDCl₃): δ(ppm) 8.93 (m, 4H, Ar-H), 7.45 (s, 1H, Ar-H), 7.46 (s, 1H, Ar-H), 1.23 (m, 18H, CH₃), 0.91 (m, 12H, CH₂); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 140.7, 140.6, 139.8, 139.7, 130.0, 129.9, 129.6, 129.5, 126.4, 120.3, 120.2, 119.64, 119.59, 119.12, 119.06, 117.7, 107.3, 102.9, 7.85, 4.70; IR: 2126 cm⁻¹ (C≡C).

[0116] 실시예 5

[0117] 2,8-디플루오로-5,11-비스(트리에틸실릴에티닐)안트라[2,3-b:6,7-b']디티오펜 및 2,8-디플루오로-5,11-비스(트리에틸실릴에티닐)안트라[2,3-b:7,6-b']디티오펜

[0119] 상기 합성을 브로모 화합물 대신 해당 플루오로 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4에 기술된 바와 같이 수행하였다.

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ(ppm) 8.91 (s, 2H), 8.84 (s, 2H), 6.81 (d, 2H), 1.22 (m, 18H), 0.90 (m, 12H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 167.83, 163.86, 136.66, 136.61, 136.57, 133.89, 130.14, 129.94, 129.58, 129.40, 120.80 (CH), 120.68 (CH), 120.59 (CH), 120.46 (CH), 120.36 (CH), 102.75 (CH), 102.60 (CH), 7.82 (CH₃), 4.67 (CH₂); IR: 2133 cm⁻¹ (C≡C). MS (m/e): 602 (M⁺).

[0120] [0121] 본 발명의 화합물은 주목할 만한 물리적 및 전자적 특성을 입증한다. 내부 방향족 환 상에 치환된 실릴 아세틸렌 단위가 두 가지 중요한 목적으로 간주된다. 첫째로는, 이는 분자에게 용해성을 부여하여, 단순한 용액-기반 방법에 의한 가공을 가능하게 한다. 두번째로 아마도 더욱 중요하게는, 상기 관능기는 분자의, 향상된 장치 성능에 결정적인 π-스테킹 어레이(π-stacked array)로의 자가-조립(self-assemble)을 야기한다.

더욱 특히는, 상기 분자 배열은 향상된 전도성, 감소된 밴드 갭 및 0.001 내지 1.0 cm²/Vs 초파의 홀 이동도를 갖는 전계 효과 트랜지스터 (FET) 장치를 유도한다.

실시예 6

[0122] [0123] 도 1a에 나타낸 바와 같은 전계 효과 트랜지스터를 제공하였다. 상기 전계 효과 트랜지스터를 위한 기질은 게이트 전극 및 유전체로서 제공되는, 열적으로 성장된 산화물 층 (370 nm)으로 강하게 도핑된 Si 웨이퍼로 이루어져 있다. 금 소스 및 드레인 접촉면을 증발시켜, 채널 길이 22 μm 및 채널 너비 340 μm인 장치를 수득하였다. 그 후, 상기 금 전극을 펜타플루오로벤젠티올로 처리하여 전극 경계면을 향상시켰다. 틀루엔 중의 실시예 1의 트리에틸실릴 안트라디티오펜 유도체의 1 - 2 wt% 용액을 플라스틱 날을 사용하여 장치 표면에 바르고, 상기 용매가 증발되도록 하였다. 그 후, 상기 장치를 공기 중에서, 90 °C에서 2 분 동안 가열하여, 잔류 용매를 제거하였다.

[0124] 실시예 1의 트리에틸실릴 안트라디티오펜 유도체는 우수한 온/오프 전류 비율 (10⁷)과 함께 1.0 cm²/Vs의 홀 이동도를 수득하는 우수한 품질의 균일한 필름을 형성하였다. 상기 물질의 성능은 결정 내에서의 밀접한 π-스테킹 상호작용 때문일 것이다. 상기 트리에틸실릴 안트라디티오펜 유도체는 대략 3.25 Å의 π-면 분리 를 가진 2-D π-스테킹 배열을 취한다. 상기 트리에틸실릴 안트라디티오펜 유도체는 또한 1.57 Å의 π-오버랩 및 2.75, 1.76 Å의 측면 슬립(slip)을 특징으로 한다. 모든 측정은 공기 중에서, 실온에서 수행하였고, 이동도는 포화 전류로부터 계산하였다.

실시예 7

[0125] [0126] 도 1c에 나타낸 바와 같은 전계 효과 트랜지스터를 하기와 같이 제공하였다: 유리 기질 패턴 Au 소스 및 드레인 전극을 새도우 마스킹(shadow masking)에 의해 제공하였다. 자가 조립성 펜타플루오로벤젠티올의 단층(전극 주입층)을 상기 Au 전극 상에 스핀코팅하고, IPA로 세정하였다. 실시예 5의 디플루오로 트리에틸실릴 안트라디티오펜 유도체를 4-메틸 아니솔 중에 2 wt%의 농도로 용해시켜 반도체 제형물을 제조하였다. 그 후, 상기 반도체 용액을 공기 중에서, 실온에서, 500 rpm에서 18 초 동안 스핀코팅하고, 이어서 2000 rpm에서 60 초 동안 기질 상에 용매를 증발시켰다. 젤연체 물질 (Cytop® 809M, Asahi Glass에서 판매)을 3부 내지 2부의 퍼플루오로용매 (FC75, Acros 카달로그 번호 12380)와 혼합한 후, 대략 1 μm의 두께를 수득하도록 상기 반도체 상에 스핀코팅하고, 용매를 증발시켰다. 금 게이트 접촉면을 새도우 마스크를 통한 증발에 의해 상기 장치 채널 영역에 걸쳐 한정하였다.

[0127] 전기적 측정을 위해, 상기 트랜지스터 샘플을 샘플 홀더 내에 설치하였다. 미세탐침을 Karl Suss PH100 축소 프로브-헤드를 사용하여 상기 게이트, 드레인 및 소스 전극에 연결하였다. 상기를 Hewlett-Packard 4155B 매개변수 분석기에 연결하였다. 드레인 전압을 -5 V로 설정하고, 게이트 전압을 1 V 간격으로 +20 V에서 -60 V까지 및 반대로 +20 V까지 스캔하였다. 전계 효과 이동도 값을 직선 구간 (Lin mob) 및 포화 구간 (Sat mob)에서 특징적인 I_{SD} (소스-드레인 전류) 대 V_G (게이트 전압) 구배로부터 계산하였다. 모든 측정은 공기 중에서 실온에서 수행하였다. 상기 결과는 하기에 요약하였다:

[0128] $\text{Lin mob} = 1.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [0129] $\text{Sat mob} = 2.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [0130] 온/오프 비율 = 10^3

도면의 간단한 설명

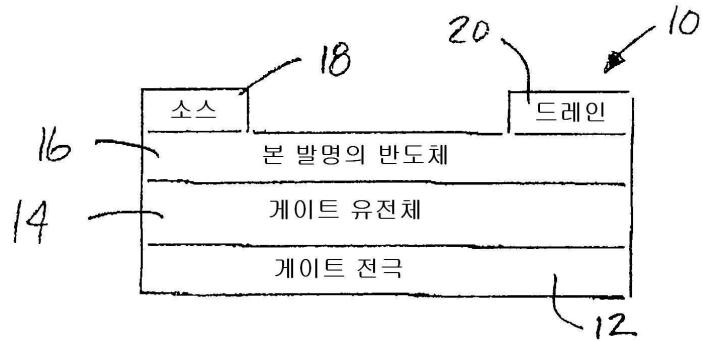
본 명세서의 일부로서 형성되고 이에 참조병합되는 동봉된 도면은 본 발명의 몇몇 측면들을 예시하고, 이와 더불어 기술된 내용은 본 발명의 특정한 원리를 설명하기 위한 것으로 제시된다. 도면에서:

도 1a 및 1b는 본 발명의 전계 효과 트랜지스터를 위한 두 가지 가능한 구현예의 도식적인 실례이고; 도 2a 및 2b는 본 발명의 광전지 기구의 두 가지 가능한 구현예를 예시하는 도식적인 표현이다.

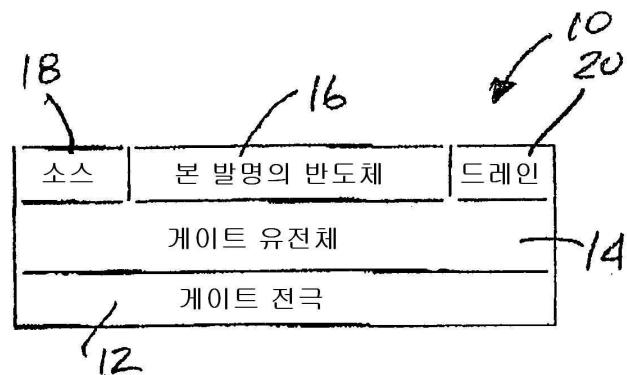
참조는 동봉된 도면에서 예시된 바와 같이 본 발명의 바람직한 구현예로서 상세하게 제시될 것이다.

도면

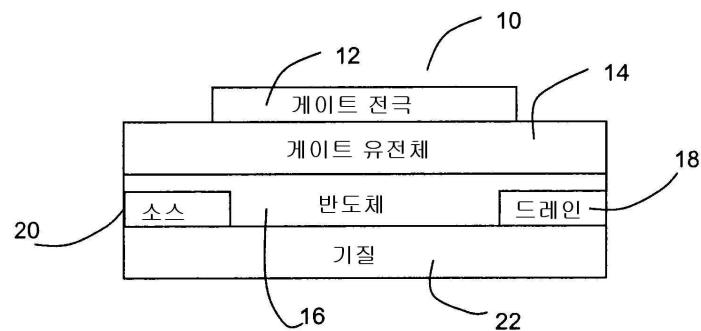
도면 1a



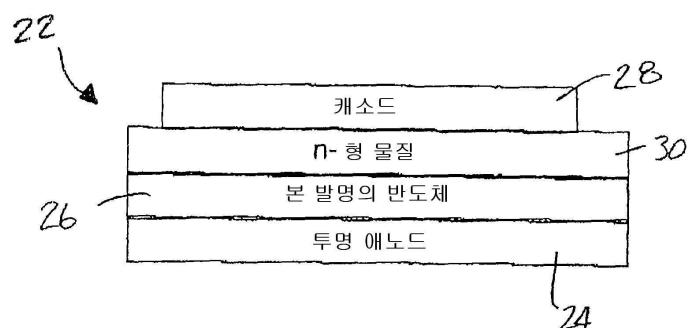
도면 1b



도면1c



도면2a



도면2b

