



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월05일
(11) 등록번호 10-1403482
(24) 등록일자 2014년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 1/08 (2006.01) C07F 7/22 (2006.01)
C07F 15/04 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0048238
(22) 출원일자 2012년05월07일
심사청구일자 2012년05월07일
(65) 공개번호 10-2013-0124814
(43) 공개일자 2013년11월15일
(56) 선행기술조사문헌
Seung-doo Jeong et al., 'A Short and Efficient Synthesis of Cu(II)-tetrabenzoporphyrin precursors for Solution-processed thin-film transistors', 한국고분자학회 2011년도 춘계 학술대회 발표자료, 2011.04.

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
임종선
대전 유성구 어은로 57, 108동 1303호 (어은동, 한빛아파트)
정승두
강원 춘천시 동면 가산로 116-50,
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 4 항

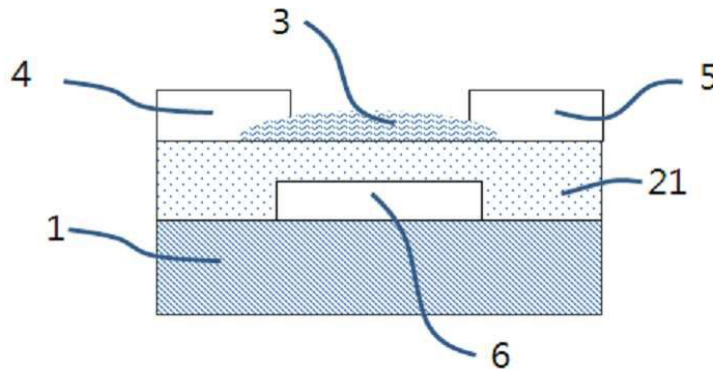
심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 **벤조포르피린 유도체의 신규한 제조방법 및 이를 이용한 유기박막트랜지스터의 제조**

(57) 요약

본 발명은 벤조포르피린 유도체의 신규한 제조방법과 이를 이용한 유기박막트랜지스터 제조에 관한 것으로, 본 발명에 따른 벤조포르피린 유도체의 신규한 제조방법은 종래에 알려진 벤조포르피린 유도체의 제조방법에 비해 제조공정 단계를 현저히 줄임으로써 목적 화합물인 벤조포르피린 유도체를 경제적으로 얻을 수 있다. 또한 벤조포르피린 전구체를 끓는점이 다른 2종 이상의 혼합 유기용매에 용해시켜 인쇄법으로 유기박막트랜지스터를 제조함으로써 공정을 간단하게 하며, 인쇄법 도입으로 인한 설비 및 제조 공정비용을 절감할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

전동주

대전 유성구 신성로71번길 23, (신성동)

박보근

강원 원주시 남원로527번길 23, 208동 101호 (명륜동, 단구2차아파트)

정석중

대전 유성구 어은로 57, 127동 1407호 (어은동, 한빛아파트)

조성윤

대전 유성구 대덕대로 549, 8동 102호 (도룡동, 공동관리아파트)

민복기

대전 동구 용운로 80, 305동 802호 (용운동, 용방마을아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011K000611
부처명	교육과학기술부
연구사업명	미래기반기술개발사업
연구과제명	분자제어를 통한 기능성 유/무기 소재 및 유연 전자 소자 개발
기 여 율	1.2/2
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2011.07.01 ~ 2012.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20110031636
부처명	교육과학기술부
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	고해상도 소프트 패터닝 공정기술
기 여 율	0.8/2
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2011.09.29 ~ 2012.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

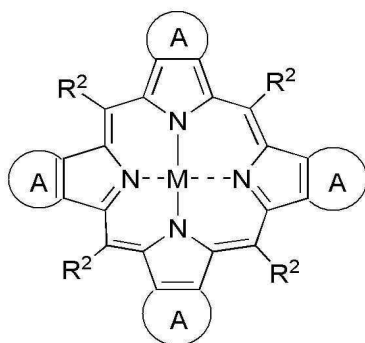
삭제

청구항 9

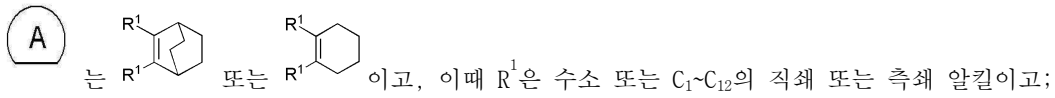
하기 화학식 5로 표시되는 테트라벤조포르피린 전구체를 인쇄법을 이용하여 유기 반도체 채널로 도입시키는 단계를 포함하며,

상기 테트라벤조포르피린 전구체는 인쇄법을 이용하기 위해 2종 이상의 끊는 점이 서로 다른 혼합 유기 용매에 용해시켜 사용하되, 상기 2종 이상의 혼합 유기 용매의 끊는점은 적어도 1종 이상 100℃ 이상인 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터의 제조방법:

[화학식 5]



(상기 화학식 5에서,



R²는 수소, C₁~C₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 비치환 또는 1 이상의 C₁~C₃의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 할로젠, C₁~C₃의 알콕시, C₁~C₃의 알킬에스터로 치환된 페닐, 고리 내 N, O 또는 S를 포함하는 5원 또는 6원의 헤테로 아릴,



M은 Cu, Zn 또는 Ni이다).

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 화학식 5의 테트라벤조포르피린 전구체 화합물은 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이,

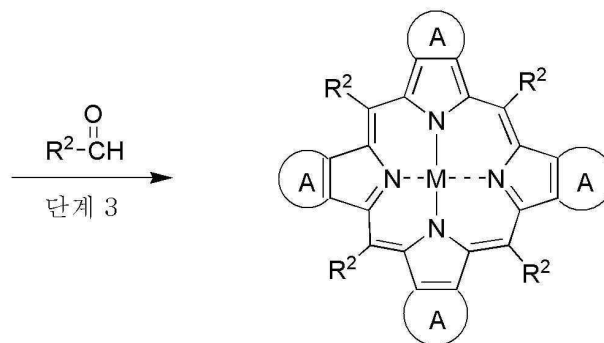
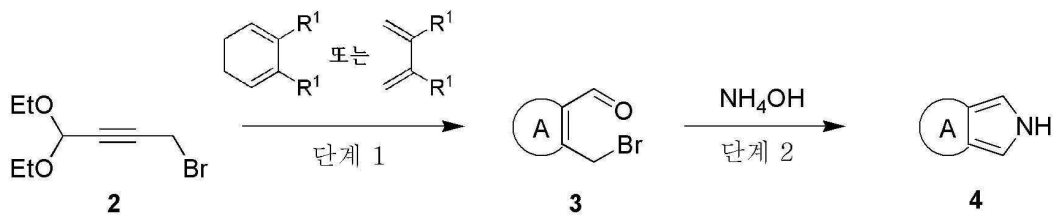
화학식 2로 표시되는 화합물을 포름산(formic acid)과 반응시킨 후, 유기용매하에서 디엔(diene)과 디엘즈알더(Diels-Alder) 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 화학식 3으로 표시되는 화합물을 암모늄하이드록사이드와 유기 용매하에서 알데히드(R²C(=O)H)와 반응시켜 화학식 4의 화합물을 제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 제조된 화학식 4의 화합물을 산 및 유기용매하에서 반응시켜 화학식 5의 테트라벤조포르피린 전구체를 제조하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 제조된 화학식 5의 테트라벤조포르피린 전구체를 인쇄법에 의해 유기 반도체 채널로 도입하는 단계(단계 4)를 포함하는 유기 박막트랜지스터 제조방법:

[반응식 2]



5

(상기 반응식 2에서,



, R^1 , R^2 및 M은 제9항에서 정의한 바와 같다).

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 인쇄법은 잉크젯 프린팅법, 그라비아법, 그라비아-오프셋법, 스크린 인쇄법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법으로 이루어진 군으로부터 선택되어지는 1종인 것을 특징으로 하는 유기박막트랜지스터 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 9항에 있어서,

상기 혼합 유기 용매는 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 에틸아세테이트, 에탄올 및 메탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 용매와 클로로벤젠, 사이클로헥산 및 디에틸렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 용매의 혼합인 것을 특징으로 하는 유기박막트랜지스터 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 벤조포르피린 유도체의 신규한 제조방법과 이를 이용한 유기박막트랜지스터 제조에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 박막 트랜지스터(이하, "TFT"라 한다.)는 액정 표시장치 등의 표시용 스위칭 소자로서 널리 이용되고 있다. 상기 TFT는 기판 상에 게이트 전극, 절연층 및 반도체층을 순서로 갖고, 반도체층 상에 소정의 간격을 두고 형성된 소스 전극 및 드레인 전극을 갖고 있다. 소스 전극 및 드레인 전극의 일부는 표면에 노출되고, 양 전극 사이에서 노출되는 면에는 반도체층이 형성되어 있다. 이러한 구성의 TFT에서는, 반도체층이 채널 영역을 이루고 있고, 게이트 전극에 인가되는 전압으로 소스 전극과 드레인 전극 사이에 흐르는 전류가 제어되어 온/오프(ON/OFF) 동작한다.

[0003] 종래, TFT는 비정질이나 다결정의 실리콘을 이용하여 제작되었지만, 이러한 실리콘을 이용한 TFT의 제작에 이용되는 CVD 장치는 고액(高額)이며, TFT를 이용한 표시장치 등의 대형화는 제조 비용의 대폭적인 증가를 수반한다는 문제점이 있다. 또한, 비정질이나 다결정의 실리콘을 성막하는 프로세스는 매우 높은 온도 하에서 행해지기 때문에, 기판으로서 사용 가능한 재료의 종류가 한정되므로, 경량이고 또한 유연성의 부여가 가능하며 자유롭게 형상 설계를 할 수 있는 수지 기판 등은 사용할 수 없다는 문제점이 존재한다. 만약 경량의 수지 기판 상에 TFT의 제조가 가능하게 된다면 휴대용 전자 기기에서의 응용 또한 가능해질 것이다.

[0004] 상기와 같은 문제를 해결하기 위해, 유기 반도체를 이용한 TFT(이하, "유기 TFT"라 한다.)가 제안된 바 있다. 유기 반도체로 TFT를 형성할 때에 이용하는 성막 방법으로서 진공 증착법이나 용액공정이 가능한 인쇄법 및 도포법 등이 알려져 있는데, 특히, 인쇄법에 의한 성막 방법은 제조 비용의 상승을 억제하면서 소자의 대형화가 실현 가능하게 되고, 성막시에 필요하게 되는 프로세스 온도를 비교적 저온으로 할 수 있다. 또한, 유기 반도체를 이용한 TFT에서는, 기판에 이용하는 재료의 선택의 제한이 적다는 이점이 있다.

[0005] 유기 TFT 재료로 널리 알려진 펜타센(pentacene)은 전하 이동도가 게이트 유기 절연막에 따라 최고 $7 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

로 보고되었으며 이 펜타센의 성막 방법으로 진공 증착법이 사용된다. 그러나 진공 증착법은 제조 비용이 고가이므로 제조 비용이 낮고 대면적 공정이 쉬운 인쇄법에 의한 유기 반도체 재료의 개발이 제기된 바 있다. 이를 위하여 유기 용매에 용해가 가능한 치환기를 펜타센과 안트라센에 도입한 TIPS-펜타센 및 TES-ADT, diF TES-ADT 등은 도포법으로 성막한 유기 TFT의 전하 이동도가 $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상으로 보고되었다(비특허문헌 1 내지 3). 그러나 이 유기 반도체 재료를 인쇄법으로 성막할 경우, 유기 TFT의 전하 이동도는 $0.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이하로 낮은 수준이고 재현성의 문제가 여전히 존재함이 밝혀졌다(비특허문헌 4).

[0006] 또한 인쇄법으로 성막 공정에서 가장 적합할 것으로 예상되는 고분자 반도체로 폴리티오펜 유도체가 많이 연구되었으나 전하 이동도가 $0.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이하로 보고되었다(비특허문헌 5). 최근에는 유기금속 화합물 반도체 중 유기 TFT 특성이 가장 우수한 것으로 알려진 구리-벤조포르피린 전구체를 이용한 구리-벤조포르피린 유도체에 대한 연구가 계속하여 보고되고 있다. 상기 구리-벤조포르피린 전구체를 이용한 유기 TFT의 경우, 유기용매에 불용성인 벤조포르피린을 전구체 형태로 합성하여 유기용매에 용해가 가능한 형태로 제조한 예로 이러한 전구체를 이용하여 용액공정으로 유기 TFT의 제조가 가능하다. 이로부터 제조된 벤조포르피린 전구체 박막은 열처리하여 벤조포르피린 형태로 전환이 가능한데 이로부터 제조된 유기 TFT의 전하 이동도는 $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상으로 알려져 있지만(특허문헌 1 내지 2), 클로로포름과 같이 끓는점이 낮은 유기 용매에 용해되므로 유기 용매의 빠른 증발 속도에 의해 박막 형성이 어렵고 그 용해도도 낮다.

[0007] 잉크젯, 그라비아, 옵셋, 그라비아-옵셋, 리버스 옵셋 프린팅 등의 인쇄법으로 성막하기 위해서 끓는점이 높은 유기 용매에 잘 용해가 되어야 하므로 인쇄법에 의한 유기 TFT를 제조하기 어려운 문제가 있다. 따라서, 적합한 인쇄 공정 조건을 확립하기 어려운 실정이다.

[0008] 또한, 유기 반도체를 이용한 응용 소자로 유기 태양전지가 알려져 있다. 이는 전극과 광활성층 만으로 이루어져 상기 유기 TFT에 비해 간단한 구성요소를 가지는 장점이 있다.

[0009] 상기 유기 반도체를 사용한 유기 태양전지의 구조는 색소 증감형, 벌크 헤테로 접합형, 헤테로 pn 접합형, 쇼트키형 등으로 다양하게 제안되어 있다.

[0010] 벤조포르피린 유도체를 사용한 태양 전지에 관해서는, 쇼트키 접합형 소자(비특허문헌 6) 또는 페닐렌 유도체를 전자 수용체 층으로 하는 헤테로 접합형 소자(특허문헌 3)가 보고되어 있는데, 벤조포르피린 유도체를 제조하기 까다로워 상용화에 어려움을 겪고 있다.

[0011] 상기 벤조포르피린 유도체를 제조하기 위해서는 프탈이미드(phthalimide)를 매우 높은 고온($320 \text{ }^\circ\text{C}$)에서 반응시키거나 매우 복잡한 단계(7단계 구성)로부터 합성된 이소인돌 유도체를 이용하여 벤조포르피린 전구체를 합성해야 하는 문제가 있어 제조에 어려움을 겪고 있는 실정이다. 그리고 기존 방법으로 합성된 이소인돌 유도체는 에스터기를 포함하고 있기 때문에 메소-위치에 치환기를 도입하기 위해서는 카복실기 이탈 반응(decarboxylation)을 수반해야 하는 번거로움이 있다(비특허문헌 7 내지 8).

[0012] 이에, 본 발명자들은 상기 벤조포르피린 유도체의 전구물질인 이소인돌 유도체를 제조하는 방법을 연구하던 중, 얻기 쉬운 출발물질로부터 간단하면서도 높은 수율로 벤조포르피린 전구체를 합성하였으며, 이로부터 벤조포르피린 유도체를 용이하게 제조하는 방법과 벤조포르피린 전구체를 사용하여 인쇄법으로 용이하게 유기박막트랜지스터를 제조하는 방법을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: US 2007/0012914
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: US 2009/0186490

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: JP 2003-304014

비특허문헌

- [0014] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Thomas N. Jackson, et, al., Appl. Phys. Lett., 91권, 063514 (2007)
- (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Thomas N. Jackson, et, al., Appl. Phys. Lett., 93권, 043301 (2008)
- (비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: John E. Anthony, et, al., Adv. mater., 21권, 1166 (2009)
- (비특허문헌 0004) 비특허문헌 4: J. E. Anthony, et. al., IEEE Electron Device Lett 29권, 1004 (2008)
- (비특허문헌 0005) 비특허문헌 5: Beng S. Ong, et. al., Chem. Eur J. 14권, 4766 (2008)
- (비특허문헌 0006) 비특허문헌 6: K. Yamashita, et.al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, (1987) 803-805
- (비특허문헌 0007) 비특허문헌 7: L. A. Yakubo, et. al., Russ. J. Gen. Chem., 78 (2007) 1255
- (비특허문헌 0008) 비특허문헌 8: S. Ito., Chem. Commun. (1998) 1661

발명의 내용

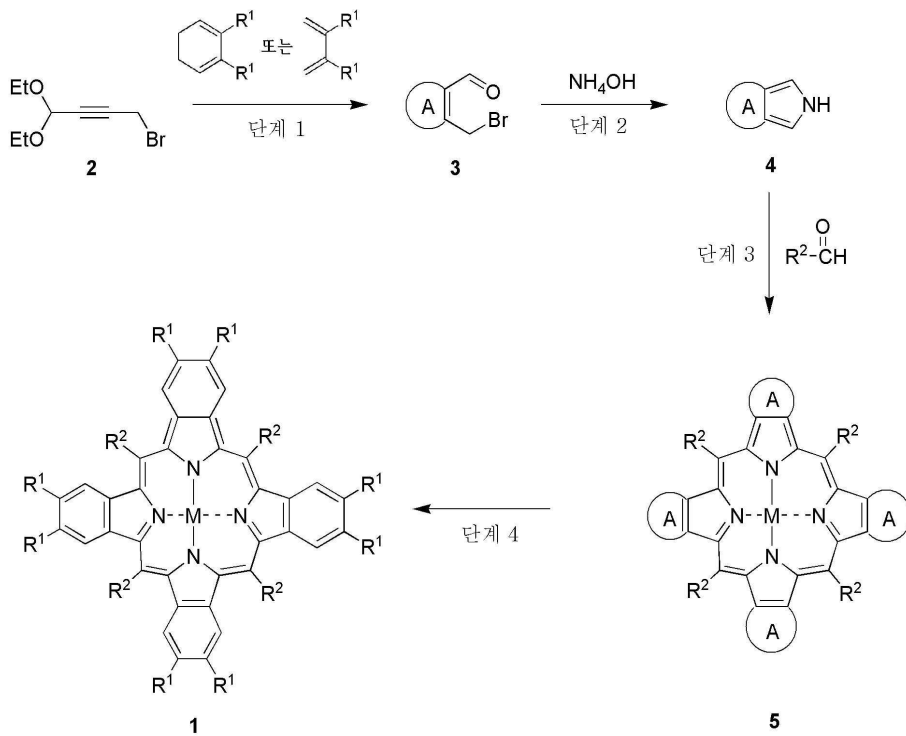
해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 벤조포르피린 유도체의 신규한 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 벤조포르피린 전구체를 이용하여 인쇄법으로 유기박막트랜지스터의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,
- [0018] 화학식 2로 표시되는 화합물을 포름산(formic acid)과 반응시킨 후, 유기용매하에서 디엔(diene)과 디엘즈알더(Diels-Alder) 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 1);
- [0019] 상기 단계 1에서 제조된 화학식 3으로 표시되는 화합물을 암모늄하이드록사이드와 유기용매하에서 반응시켜 화학식 4의 화합물을 제조하는 단계(단계 2);
- [0020] 상기 단계 2에서 제조된 화학식 4의 화합물을 산 및 유기용매하에서 알데히드($R^2C(=O)H$)와 반응시켜 화학식 5의 벤조포르피린 전구체를 제조하는 단계(단계 3); 및
- [0021] 상기 단계 3에서 제조된 화학식 5의 벤조포르피린 전구체를 고온에서 처리하여 화학식 1의 벤조포르피린을 제조하는 단계(단계 4)를 포함하여 이루어지는 벤조포르피린 유도체의 신규한 제조방법을 제공한다:

[0022] [반응식 1]

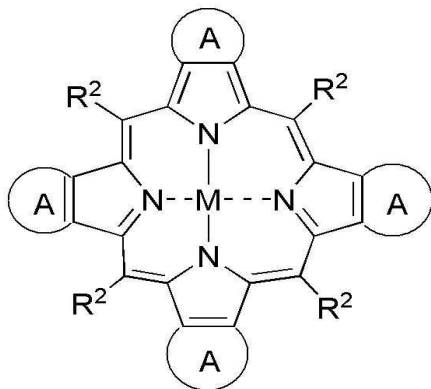


[0023]

[0024] (상기 반응식 1에서, A, R^1 , R^2 및 M은 본 명세서에서 기재한 바와 같다).

[0025] 또한 본 발명은 하기 화학식 5로 표시되는 벤조포르피린 전구체를 인쇄법을 이용하여 유기 반도체 채널로 도입시키는 단계를 포함하는 유기박막트랜지스터의 제조방법을 제공한다;

[0026] [화학식 5]



[0027]

[0028] (상기 화학식 5에서, A, R^2 및 M은 본 명세서에서 기재한 바와 같다).

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 벤조포르피린 유도체의 신규한 제조방법은 종래에 알려진 벤조포르피린 유도체의 제조방법에 비해 제조공정 단계를 현저히 줄임으로써 목적 화합물인 벤조포르피린 유도체를 경제적으로 얻을 수 있으며, 또한 벤조포르피린 전구체를 끓는 점이 다른 혼합 유기용매에 용해시켜 인쇄법을 수행함으로써 고이동도의 유기박막

트랜지스터를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030]

도 1은 실시예 64에서 본 발명에 따른 유기박막트랜지스터의 구조를 나타낸 도면이다.

상기 도 1에 나타낸 부호는 하기와 같다.

- 1: 다량의 n 도핑된 Si 웨이퍼 기판 (게이트 전극)
- 2: SiO₂ (300nm) 게이트 절연막
- 3: 본 발명에 따른 유기 반도체
- 4: 소스 전극
- 5: 드레인 전극

도 2는 실시예 65에서 제조된 유기박막트랜지스터의 구조를 나타낸 도면이다.

상기 도 2에 나타낸 부호는 하기와 같다.

- 1: 다량의 n 도핑된 Si 웨이퍼 및 SiO₂ (300nm)가 성장된 기판
- 3: 본 발명에 따른 유기 반도체
- 4: 소스 전극
- 5: 드레인 전극
- 6: 게이트 전극
- 21: 유기 게이트 절연막

도 3은 비교예 1 내지 비교예 2에서 본 발명에 따른 유기박막트랜지스터의 구조를 나타낸 도면이다.

상기 도 3에 나타낸 부호는 하기와 같다.

- 1: 다량의 n 도핑된 Si 웨이퍼 기판 (게이트 전극)
- 2: SiO₂ (300nm) 게이트 절연막
- 3: 본 발명에 따른 유기 반도체
- 4: 소스 전극
- 5: 드레인 전극

도 4는 실시예 64에서 제조된 게이트 절연막이 SiO₂인 유기박막트랜지스터에 대한 전류-전압 곡선이다.

도 5는 실시예 65에서 제조된 게이트 절연막이 유기 절연막인 유기박막트랜지스터에 대한 전류-전압 곡선이다.

도 6은 비교예 1에서 1 wt%의 구리-벤조포르피린 전구체를 사용하여 박막을 형성한 유기박막트랜지스터의 전류-전압 곡선이다.

도 7은 비교예 2에서 2 wt%의 구리-벤조포르피린 전구체를 사용하여 박막을 형성한 유기박막트랜지스터의 전류-전압 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031]

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0032]

본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

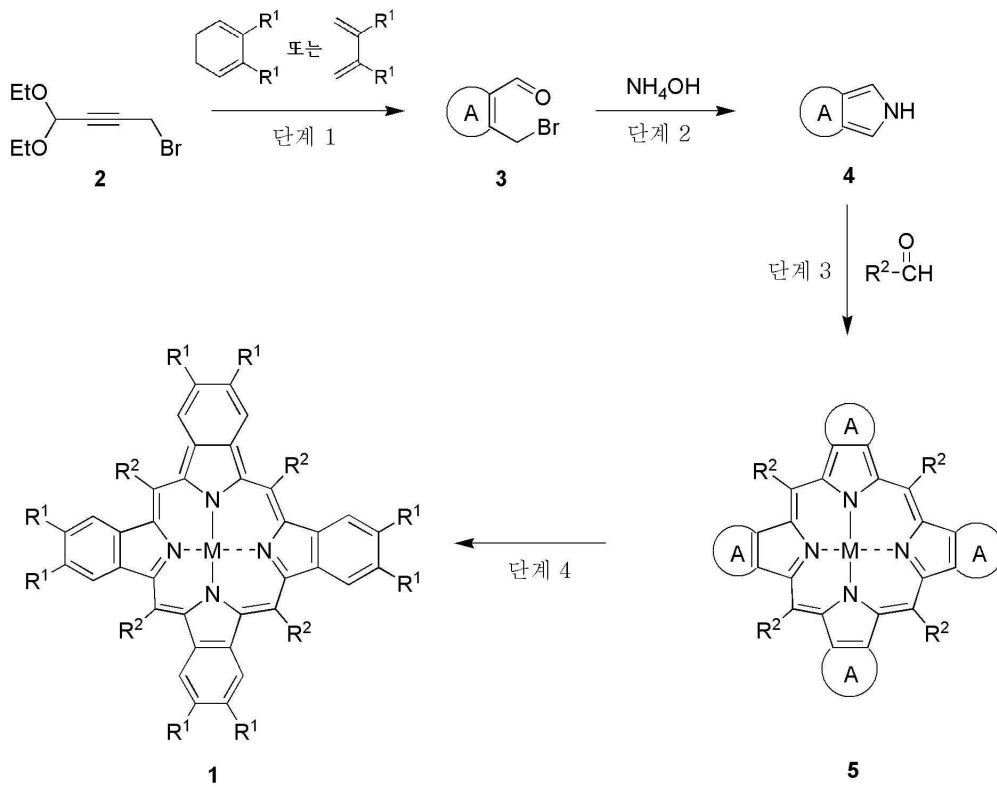
[0033] 화학식 2로 표시되는 화합물을 포름산(formic acid)과 반응시킨 후, 유기용매하에서 디엔(diene)과 디엘즈알더(Diels-Alder) 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 1);

[0034] 상기 단계 1에서 제조된 화학식 3으로 표시되는 화합물을 암모늄하이드록사이드와 유기용매하에서 반응시켜 화학식 4의 화합물을 제조하는 단계(단계 2);

[0035] 상기 단계 2에서 제조된 화학식 4의 화합물을 산 및 유기용매하에서 알데히드($R^2C(=O)H$)와 반응시켜 화학식 5의 벤조포르피린 전구체를 제조하는 단계(단계 3); 및

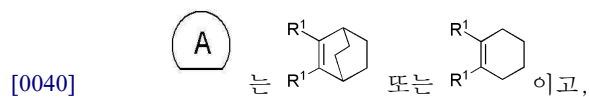
[0036] 상기 단계 3에서 제조된 화학식 5의 벤조포르피린 전구체를 고온에서 처리하여 화학식 1의 벤조포르피린을 제조하는 단계(단계 4)를 포함하여 이루어지는 벤조포르피린 유도체의 신규한 제조방법을 제공한다:

[0037] [반응식 1]



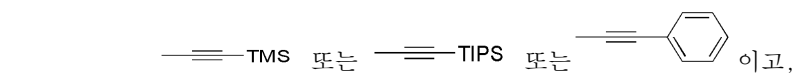
[0038]

[0039] 상기 반응식 1에서,



[0041] R^1 은 수소 또는 $C_1\sim C_{12}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

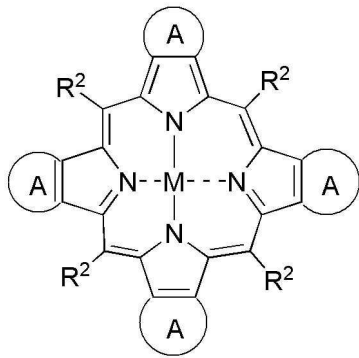
[0042] R^2 은 수소, $C_1\sim C_{12}$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 비치환 또는 1 이상의 $C_1\sim C_3$ 의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 할로겐, $C_1\sim C_3$ 의 알콕시, $C_1\sim C_3$ 의 알킬에스터로 치환된 페닐, 고리 내 N, O 또는 S를 포함하는 5원 또는 6원의 헤테로 아릴,



[0043] M은 Cu, Zn 또는 Ni이다.

- [0044] 이하, 본 발명에 따른 테트라벤조포르피린 유도체의 제조방법을 단계별로 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0045] 먼저, 상기 단계 1은 화학식 2로 표시되는 화합물을 포름산(formic acid)과 반응시킨 후, 유기용매하에서 디엔(diene)과 디엘즈알더(Diels-Alder) 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 화합물을 제조하는 단계이다.
- [0046] 상기 단계 1에서 유기용매로는 에틸아세테이트, 메틸렌클로라이드, 아세톤, 헥산, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 메틸렌클로라이드를 사용할 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 단계 1의 반응온도는 40 내지 50 °C가 바람직하고, 45 °C가 더욱 바람직하다.
- [0048] 만약, 상기 온도보다 반응 온도가 낮은 경우, 반응 수율이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0049] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 화학식 3으로 표시되는 화합물을 암모늄하이드록사이드와 유기용매하에서 반응시켜 화학식 4의 화합물을 제조하는 단계이다.
- [0050] 상기 단계 2의 유기용매로는 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 에틸렌글라이콜디메틸에테르 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 에틸렌글라이콜디메틸에테르를 사용할 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 단계 2에서 암모늄하이드록사이드의 추가는 질소 분위기하에서 진행하는 것이 바람직하다.
- [0052] 만약, 질소분위기하에서 진행되지 않으면 반응 수율이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 화학식 5의 화합물을 산(acid) 및 유기 용매하에서 알데히드($R^2C(=O)H$)와 반응시켜 화학식 5의 벤조포르피린 전구체를 제조하는 단계이다.
- [0054] 상기 단계 3에서 사용되는 산(acid)은 트리플루오르아세트산(TFA) 또는 보론티리플루오르디에틸에테르인 것이 바람직하다.
- [0055] 또한, 상기 단계 3의 유기용매는 에틸아세테이트, 메틸렌클로라이드, 헥산, 디에틸에테르, 메탄올, 에탄올 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있고 바람직하게는 메틸렌클로라이드를 사용할 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 상기 단계 4는 상기 단계 3에서 제조된 화학식 5의 벤조포르피린 전구체를 고온에서 처리하여 화학식 1의 벤조포르피린을 제조하는 단계이다.
- [0057] 상기 단계 4의 반응은 200 내지 250 °C에서 5 내지 30분간 진행되는 것이 바람직하고, 220 °C에서 10분간, 150 °C에서 120분간 진행되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0058] 본 발명에 따른 벤조포르피린 유도체의 신규한 제조방법은 종래에 알려진 벤조포르피린 유도체의 제조방법에 비해 제조공정 단계를 현저히 줄임으로써 목적 화합물인 벤조포르피린 유도체를 경제적으로 얻을 수 있다.
- [0059] 또한 본 발명은 하기 화학식 5로 표시되는 벤조포르피린 전구체를 유기 반도체 채널로 도입시키는 단계를 포함하는 유기박막트랜지스터의 제조방법을 제공한다;

화학식 5



[0060]

[0061] (상기 화학식 5에서, A, R² 및 M은 상기 반응식 1에서 정의된 바와 같다).

[0062] 본 발명에 따른 상기 화학식 5를 유기 반도체 채널로 도입하는 단계는 유기절연막 위에 인쇄법을 이용하여 소스 전극과 드레인 전극 사이에 유기 반도체 채널을 도입하여 유기박막트랜지스터를 제조하는 단계이다.

[0063] 상기 단계에서 소스 전극과 드레인 전극 사이에 반도체 채널을 인쇄법으로 도입하는 것은 대면적 공정이 쉽고, 제조 비용이 낮으며, 복잡한 패턴도 형성할 수 있어 유용하다.

[0064] 본 발명에 따른 상기 인쇄법은 잉크젯 프린팅법, 그라비아법, 그라비아-옵셋법, 스크린 인쇄법, 슬릿-다이 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 잉크젯 프린팅법을 사용할 수 있다.

[0065] 잉크젯 프린팅법은 공정이 간단하고 설비 비용·제조 비용을 낮출 수 있고 재료를 원하는 패턴 위치에 퇴적시켜서 원칙적으로 재료의 손실이 없어서 원료의 낭비가 없고, 환경적인 부하가 적다. 또한 포토 리소그래픽과 같이 현상·에칭 등의 공정이 필요 없기 때문에 화학적 영향으로 기판이나 재료의 특성이 열화되는 경우가 없을 뿐만 아니라 비접촉식 인쇄 방식이어서 접촉에 의한 디바이스 손상이 없으며 요철이 있는 기판으로의 패턴도 가능하다는 장점이 있다.

[0066] 또한 본 발명에 따른 벤조포르피린 전구체를 상기 인쇄법으로 유기박막트랜지스터를 제조하기 위해서는 끓는점이 서로 다른 혼합 유기용매를 사용해야 하며, 바람직하게는 혼합 유기용매 중 1종 이상은 그 끓는점이 100 °C 이상인 것을 사용해야 한다.

[0067] 본 발명에서 제조된 벤조포르피린 전구체는 끓는점이 낮은(100 °C <) 유기 용매에만 용해되기 때문에 끓는점이 100 °C 이상인 유기용매를 1종 이상 혼합하지 않고 인쇄법으로 사용했을 때, 인쇄장치의 노즐에서 건조가 진행되어 노즐이 일부 막히는 현상으로 인해 잦은 잼이 발생하고, 또 노즐에서 토출된 액적이 직진성을 잃어 원하는 위치에 프린팅하기 어려운 단점이 있다.

[0068] 상기 인쇄법을 이용하는 단계에서 벤조포르피린 전구체를 용해시키는 용매로는 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 에틸아세테이트, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 에탄올, 메탄올 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있고 바람직하게는 클로로포름을 사용할 수 있으며, 끓는점이 100 °C 이상인 유기용매로는 클로로벤젠, 디에틸렌글리콜, 트리클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 오르쏘다이클로로벤젠, 사이클로헥사논, 메틸에틸케톤, 메틸자일렌, 디메틸설폭사이드(DMSO: Dimethyl sulfoxide), 디메틸포름아미드(DMF: Dithylformamide)등을 혼합하여 사용할 수 있고 바람직하게는 클로로벤젠을 사용할 수 있다.

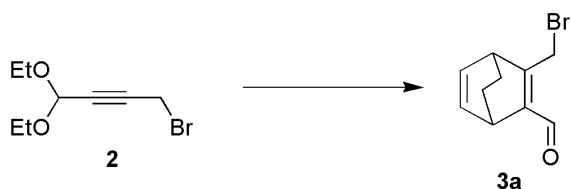
[0069] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다.

[0070] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0071] 하기 실시예에서 출발물질로 사용된 1-브로모-4,4-디에톡시-2-부타인(2)은 참고문헌 미국등록특허 US48004769 A1에 따라 제조되었다.

[0072] <실시예 1> Cu(II)-메조-테트라헥실벤조포르피린(1a)의 제조

[0073] 단계 1: 3-(브로모메틸)바이사이클로[2.2.2]옥타-2,5-디엔-2-카바알데하이드(3a)의 제조

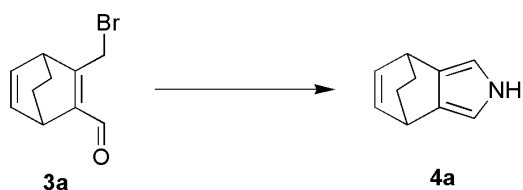


[0074]

[0075] 질소 하에서 화학식 2의 1-브로모-4,4-디에톡시-2-부타인(5.6 g, 0.026 mole)을 포믹산(formic acid)(6.0 mL, 0.16 mole)에 녹인 다음 45 °C에서 2.5시간 동안 교반하였다. 이어서 메틸렌클로라이드(CH₂Cl₂)(50 mL)와 1,3-사이클로헥사디엔(4.0 mL, 0.042 mole)을 첨가하고 48시간 동안 45 °C에서 교반하고, 실온으로 냉각시킨 다음 증류수와 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리하였다. 무수 Na₂SO₄로 유기층을 건조시킨 후 감압여과하고 용매를 제거하였다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(CH₂Cl₂)로 분리하여 목적화합물인 3-(브로모메틸)바이사이클로[2.2.2]옥타-2,5-디엔-2-카바알데하이드(3a)를 얻었다(수율 2.7 g, 46%).

[0076] ¹H NMR δ 9.89 (s, 1H), 6.40-6.34 (m, 2H), 4.53-4.44(m, 2H), 4.31-4.28(m, 1H), 3.79-3.76(m, 1H), 1.52-1.21(m, 4H).

[0077] 단계 2: 4,7-디하이드로-4,7-에타노-2H-이소인돌(4a)의 제조

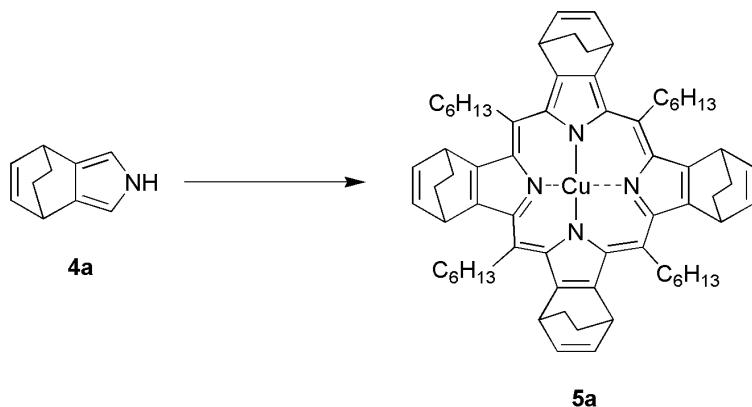


[0078]

[0079] 상기 단계 1에서 얻은 화학식 3a의 3-(브로모메틸)바이사이클로[2.2.2]옥타-2,5-디엔-2-카바알데하이드를 에틸렌 글라이콜 디메틸 에테르(15 mL, 0.49 M)에 녹인 다음 질소 하에서 NH₄OH(4.2 mL, 30 mmole)를 첨가하였다. 실온에서 2시간 동안 교반하고, 증류수와 CH₂Cl₂로 유기층을 분리하였다. 무수 Na₂SO₄로 유기층을 건조시킨 후 감압여과하고 용매를 제거하였다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(CH₂Cl₂)로 분리하여 목적화합물인 4,7-디하이드로-4,7-에타노-2H-이소인돌(4a)을 얻었다(수율 0.73 g, 68%).

[0080] ¹H NMR δ 7.53 (br s, 1H), 6.52 (d, 1H), 6.50 (d, 1H), 6.45 (d, 1H), 3.85(m, 2H), 1.54(m, 4H).

[0081] 단계 3: Cu(II)-메조-테트라핵실벤조포르피린 전구체(5a)의 제조

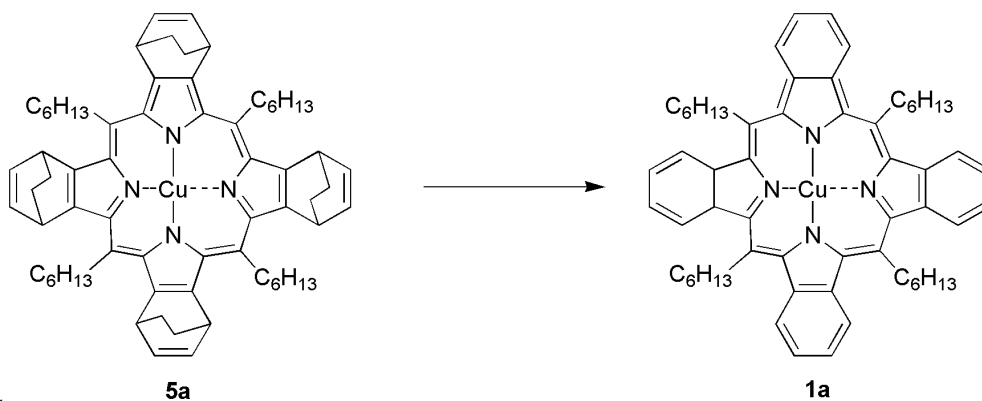


[0082]

[0083] 상기 단계 2에서 얻은 화학식 4a의 4,7-디하이드로-4,7-에타노-2H-이소인돌(0.43 g, 3.0 mmole)을 CH₂Cl₂(300 mL, 0.01 M)에 녹인 다음 헵타날(0.42 mL, 3.0 mmole)과 TFA (0.022 mL, 0.3 mmole)를 첨가하고 12시간 동안 교반시켰다. 이어서 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논(DDQ)(0.74 g, 3.3 mmole)을 첨가하고 1시간 동안 다시 교반시켰다. 반응 용액을 알루미나 컬럼 크로마토그래피(CH₂Cl₂:THF = 9:1)로 통과시킨 후 용매를 제거하고, CH₂Cl₂와 메탄올을 9:1로 혼합한 용액(60 mL, 0.05 M)에 다시 녹인 다음 Cu(OAc)₂(0.54 g 3.0 mmole)를 첨가하고 15분 동안 교반하였다. 증류수와 CH₂Cl₂로 유기층을 분리하였고, 무수 Na₂SO₄로 유기층을 건조시킨 후 감압여과하고 용매를 제거하였다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(CH₂Cl₂:헥산 = 3:7)로 분리하여 목적 화합물인 Cu(II)-메조-테트라핵실벤조포르피린 전구체(5a)를 얻었다(수율 0.17 g, 22%).

[0084] 질량분석 계산값 1019.60, 측정값 1020.12

[0085] 단계 4: Cu(II)-메조-테트라핵실벤조포르피린(1a)의 제조



[0086] *

[0087] 상기 단계 3에서 얻은 화학식 5a의 Cu(II)-메조-테트라핵실벤조포르피린 전구체(0.056 g, 0.049 mmole)를 220 °C에서 10 분간 가열하고 실온으로 냉각시킨 다음 실리카겔 컬럼크로마토그래피(CH₂Cl₂:Hexanes = 3:7)로 분리하여 목적 화합물인 Cu(II)-메조-테트라핵실벤조포르피린(1a)을 얻었다(수율 0.049 g, 99%).

[0088] 질량분석 계산값 907.47, 측정값 908.01

[0089] <실시예 2> Cu(II)-벤조포르피린의 제조

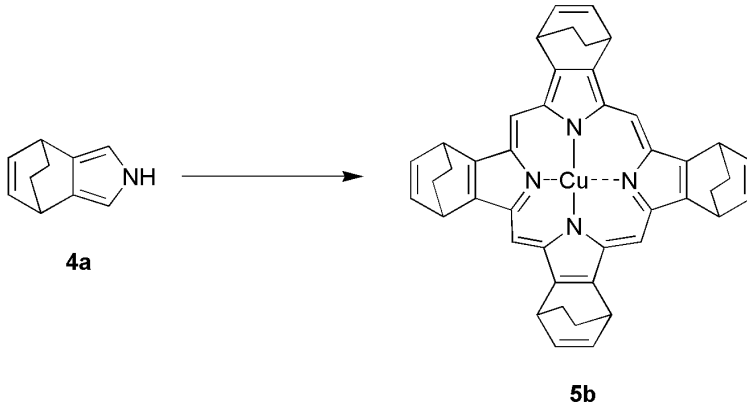
[0090] 단계 1 및 단계 2: 4,7-디하이드로-4,7-에타노-2H-이소인돌(6a)의 제조



[0091]

[0092] 상기 실시예 1의 단계 1 및 단계 2와 동일한 방법에 의해 목적 화합물인 4,7-디하이드로-4,7-에타노-2H-이소인돌(4a)을 제조하였다.

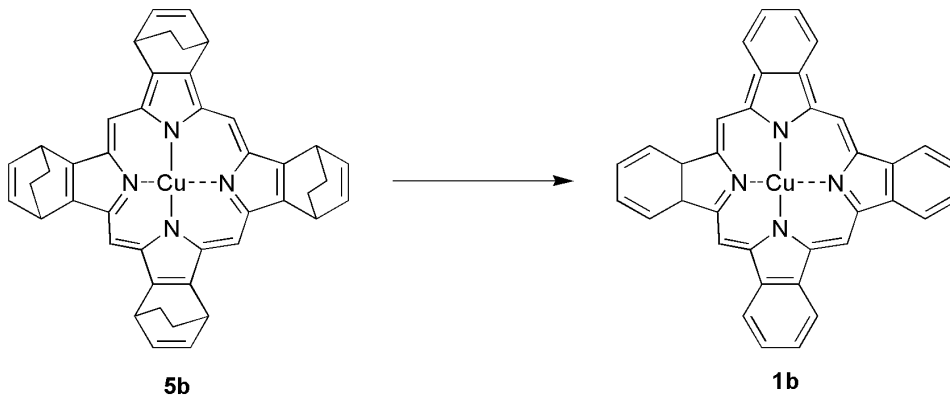
[0093] 단계 3: Cu(II)-벤조포르피린 전구체(5b)의 제조



[0094]

[0095] 헵타날 대신 포름알데하이드를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 단계 3와 동일한 방법에 의해 목적 화합물인 Cu(II)-벤조포르피린 전구체(5b)를 제조하였다.

[0096] 단계 4: Cu(II)-벤조포르피린(1b)의 제조



[0097]

[0098] 상기 실시예 1의 단계 4와 동일한 방법에 의해 목적 화합물인 Cu(II)-벤조포르피린(1b)을 제조하였다.

[0099] <실시예 3 내지 실시예 21>

[0100] 실시예 1의 단계 3에서 사용한 헵타날 대신 하기 표 1의 치환기 R을 갖는 알데하이드(R-CHO)를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 3 내지 21의 화합물을 제조하였다. 이때, 실시예 19 내지 21은 TFA 대신 산촉매로 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 를 사용하였다. 수율 및 질량 분석값은 하기 표 1에 나타내었다.

[0101] <실시예 22 내지 42>

[0102] 실시예 1의 단계 3에서 사용한 헵타날 대신 하기 표 1의 치환기 R을 갖는 알데하이드(R-CHO)를 사용한 것과 Cu(OAc)₂ 대신 Zn(OAc)₂를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 22 내지 42의 화합물을 제조하였다. 이때, 실시예 40 내지 42은 TFA 대신 산촉매로 BF₃·OEt₂를 사용하였다. 수율 및 질량 분석값은 하기 표 1에 나타내었다.


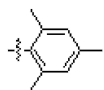
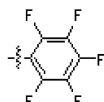
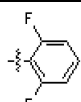
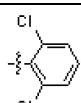






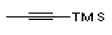

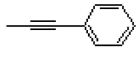

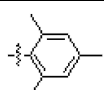
[0103] <실시예 43 내지 63>

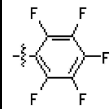
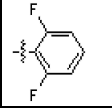
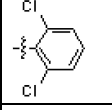




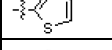

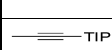
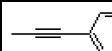

[0104] 실시예 1의 단계 3에서 사용한 헵타날 대신 하기 표 1의 치환기 R을 갖는 알데하이드(R-CHO)를 사용한 것과 Cu(OAc)₂ 대신 Ni(OAc)₂를 사용한 것과 과량의 Et₃N을 첨가하고 가열한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 43 내지 63의 화합물을 제조하였다. 이때, 실시예 61 내지 63은 TFA 대신 산 촉매로 BF₃·OEt₂를 사용하였다. 수율 및 질량 분석값은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0105]

실시예	R ²	금속	수율(%)	¹ H NMR 및 질량 분석값
3	CH ₃	Cu	20	계산값: 739.29, 측정값: 740.12
4	C ₂ H ₅	Cu	19	계산값: 795.35, 측정값: 795.78
5	C ₄ H ₉	Cu	8	계산값: 922.50, 측정값: 922.47
6	C ₈ H ₁₇	Cu	22	계산값: 1133.72, 측정값: 1134.13
7	C ₁₂ H ₂₅	Cu	18	계산값: 1357.97, 측정값: 1358.22
8		Cu	26	계산값: 987.35, 측정값: 987.55
9		Cu	27	계산값: 1155.54, 측정값: 1155.78
10		Cu	16	계산값: 1347.16, 측정값: 1347.45
11		Cu	19	계산값: 1131.27, 측정값: 1131.51
12		Cu	20	계산값: 1259.04, 측정값: 1259.45
13		Cu	19	계산값: 1298.99, 측정값: 1299.21
14		Cu	17	계산값: 1107.39, 측정값: 1107.41
15		Cu	21	계산값: 1219.37, 측정값: 1219.85
16		Cu	16	계산값: 991.33, 측정값: 991.62
17		Cu	22	계산값: 1011.17, 측정값: 1011.87
18		Cu	17	계산값: 947.27, 측정값: 947.43
19		Cu	14	계산값: 1067.38, 측정값: 1067.52
20		Cu	12	계산값: 1403.76, 측정값: 1404.01
21		Cu	19	계산값: 1083.35, 측정값: 1083.84

22	H	Zn	16	계산값: 684.22, 측정값: 684.46
23	CH ₃	Zn	21	계산값: 740.29, 측정값: 740.54
24	C ₂ H ₅	Zn	22	계산값: 796.35, 측정값: 796.71
25	C ₄ H ₉	Zn	13	계산값: 923.50, 측정값: 924.02
26	C ₆ H ₁₃	Zn	20	계산값: 1020.60, 측정값: 1020.87
27	C ₈ H ₁₇	Zn	19	계산값: 1134.72, 측정값: 1135.01
28	C ₁₂ H ₂₅	Zn	17	계산값: 1358.97, 측정값: 1359.24
29		Zn	22	계산값: 988.35, 측정값: 988.44
30		Zn	23	계산값: 1156.54, 측정값: 1156.91
31		Zn	17	계산값: 1348.16, 측정값: 1348.76
32		Zn	19	계산값: 1132.27, 측정값: 1132.47
33		Zn	16	계산값: 1260.04, 측정값: 1260.54
34		Zn	19	계산값: 1299.99, 측정값: 1300.12
35		Zn	18	계산값: 1108.39, 측정값: 1108.75
36		Zn	21	계산값: 1220.37, 측정값: 1220.95
37		Zn	15	계산값: 992.33, 측정값: 992.51
38		Zn	21	계산값: 1012.17, 측정값: 1012.42
39		Zn	14	계산값: 948.27, 측정값: 948.42
40		Zn	13	계산값: 1068.38, 측정값: 1068.62
41		Zn	15	계산값: 1404.76, 측정값: 1404.94
42		Zn	18	¹ H NMR δ 8.05 (m, 8H), 7.58 (m, 12H), 7.04(m, 8H), 6.58(m, 8H), 2.15(m, 16H); 계산값: 1084.35, 측정값: 1084.75
43	H	Ni	16	계산값: 678.22, 측정값: 678.62
44	CH ₃	Ni	21	계산값: 734.29, 측정값: 734.46
45	C ₂ H ₅	Ni	19	계산값: 790.35, 측정값: 790.68
46	C ₄ H ₉	Ni	11	계산값: 917.50, 측정값: 918.11
47	C ₆ H ₁₃	Ni	23	계산값: 1014.60, 측정값: 1014.77
48	C ₈ H ₁₇	Ni	20	계산값: 1128.72, 측정값: 1128.94
49	C ₁₂ H ₂₅	Ni	17	계산값: 1352.97, 측정값: 1353.16
50		Ni	19	계산값: 982.35, 측정값: 982.45
51		Ni	20	계산값: 1150.54, 측정값: 1150.81

52		Ni	16	계산값: 1342.16, 측정값: 1342.74
53		Ni	16	계산값: 1126.27, 측정값: 1126.35
54		Ni	18	계산값: 1254.04, 측정값: 1254.21
55		Ni	21	계산값: 1293.99, 측정값: 1294.11
56		Ni	19	계산값: 1102.39, 측정값: 1102.65
57		Ni	23	계산값: 1214.37, 측정값: 1214.71
58		Ni	18	계산값: 986.33, 측정값: 986.44
59		Ni	21	계산값: 1006.17, 측정값: 1006.45
60		Ni	16	계산값: 942.27, 측정값: 942.51
61		Ni	14	계산값: 1062.38, 측정값: 1062.64
62		Ni		계산값: 1400.92, 측정값: 1401.21
63		Ni	22 II	계산값: 1078.35, 측정값: 1078.77

[0106] <실시예 64> 인쇄법에 의한 구리(II)-벤조포르피린의 유기박막트랜지스터의 제조

[0107] 상기 실시예 2의 단계 3에서 얻어진 구리(II)-벤조포르피린 전구체를 이용하여 유기박막트랜지스터를 제조하였다.

[0108] 유기박막트랜지스터 소자의 제작을 위해 통상적으로 사용되는 300 나노미터 두께의 이산화규소(SiO₂)가 성장된 n 도핑 실리콘 웨이퍼 기판을 사용하였고, 그 이산화규소(SiO₂) 표면을 자외선/오존 처리한 후, 헥사메틸다이실록산(Hexamethyldisioxane; HMDS)로 표면처리하여 소수성을 가지도록 하였다.

[0109] 상기 기판 위에 게이트 절연막으로 이산화규소(SiO₂)를 표면처리한 후 클로로포름/클로로벤젠=4/1 비율의 혼합 유기용매에 1 중량%의 구리(II)-벤조포르피린을 녹여 잉크젯 프린팅법으로 채널층을 형성하였다. 그 위에 소스/드레인 전극으로 금(80 나노미터)을 증착하여 도 1과 같은 트랜지스터 구조의 유기박막트랜지스터를 제조하였다.

[0110] <실시예 65> 인쇄법에 의한 구리(II)-벤조포르피린의 유기박막트랜지스터의 제조

[0111] 상기 실시예 2의 단계 3에서 얻어진 구리(II)-벤조포르피린 전구체를 이용하여 유기박막트랜지스터를 제조하였다.

[0112] 실시예 64와 같은 기판 위에 금과 크롬을 각각 80 나노미터, 10나노미터를 증착시켜 게이트 전극을 형성하였다. 게이트 절연막은 이산화규소(SiO₂) 대신에 유기 반도체와 오음 접촉 저항을 이루는 유기 절연막을 사용하였다. 이 유기 절연막은 2,4,6-트리아실옥시-1,3,5-트리아진과 펜타에리트리올테트라키스를 1.47 대 1의 중량비로 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 혼합한 후 광개시제 이가큐르 369(시바가이거사)를 상기 혼합 용액에 0.5 중량%로 첨가한 광중합 조성물을 통해 제조되었다. 상기 조성물은 스핀코팅하여 얻은 박막을 50 밀리วัต 세기의 자외선으로 30 초간 경화하여 게이트 절연막을 제조하였다. 이 절연막 위에 1 중량%의 구리(II)-벤조포르피린 전구체를 클로로포름/클로로벤젠=4/1 비율의 혼합 유기용매로 용해시켜 잉크젯 프린팅 방법으로 채널 층을 형성하고 그 위에 소스/드레인 전극을 금(80 나노미터)을 증착하여 형성하였다. 제조된 유기박막트랜지스터의

구조는 도 2와 같다.

[0113] <실시예 66 내지 실시예 67> 인쇄법에 의한 구리(II)-테트라벤조포르피린 유도체의 유기박막트랜지스터의 제조

[0114] 상기 실시예 1에서 제조된 구리(II)-메조-테트라핵실벤조포르피린과 실시예 5에서 제조된 구리(II)-메조-테트라부틸벤조포르피린을 톨루엔에 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 65와 동일한 방법으로 수행하여 유기박막트랜지스터를 제조하였다.

[0115] <비교예 1 내지 비교예 2> 스펀코팅에 의한 구리(II)-벤조포르피린의 유기박막트랜지스터 제조

[0116] 상기 실시예 2의 단계 3에서 얻어진 구리(II)-벤조포르피린 전구체를 이용하여 유기박막트랜지스터를 제조하였다.

[0117] 상기 실시예 64에서 사용한 기판과 동일한 기판을 사용하였으며, 이때 다량의 n 도핑된 실리콘은 게이트 전극으로, 300 나노미터 두께의 이산화규소(SiO₂)는 게이트 절연막으로 사용하였다. 그 위에 클로로포름에 1 중량%, 2 중량% 녹인 구리(II)-벤조포르피린 전구체를 비활성 분위기에서 1000 rpm의 속도로 스펀코팅하고 150 °C에서 120 분, 220 °C에서 10 분간 건조하여 박막을 형성하였다. 형성된 전구체 박막 위에 채널 길이와 폭이 각각 50 마이크로미터 와 1000 마이크로미터인 소스/드레인 전극을 열 진공 증착으로 80 나노미터 두께의 금으로 형성하였다 이 유기박막트랜지스터 구조는 도 3과 같다.

[0118] <실험예 1> 유기박막트랜지스터의 전하 이동도 및 점멸비 측정

[0119] 실시예 64 내지 실시예 65 및 비교예 1 내지 비교예 2에서 제조된 유기박막트랜지스터의 전하이동도 및 점멸비를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0120] 제조된 각각의 유기박막트랜지스터의 전류-전압 특성을 반도체매개변수분석기(4155C)로 측정하였다. 측정된 전류-전압 곡선으로부터 유기박막트랜지스터의 전하이동도를 계산하였다.

[0121] 본 발명에 따른 각각의 유기박막트랜지스터의 전류-전압 곡선을 도 4 내지 도 7에 나타내었으며, 분석된 트랜지스터의 전하이동도 및 점멸비는 표 2에 나타내었다.

표 2

[0122]	게이트 절연막	유기 반도체	벤조포르피린 사용량	유기 반도체 코팅방법	전하이동도 (cm ² /V·s)	점멸비 (I _{on} /I _{off} ratio)	
	실시예 64	SiO ₂	벤조포르피린 전구체	1 중량 %	인쇄법	0.11	5.48 × 10 ⁴
	실시예 65	광중합 조성물	벤조포르피린 전구체	1 중량 %	인쇄법	0.193	3.78 × 10 ⁴
	비교예 1	SiO ₂	벤조포르피린 전구체	1 중량 %	스핀코팅	0.351	9.3 × 10 ⁴
	비교예 2	SiO ₂	벤조포르피린 전구체	2 중량 %	스핀코팅	0.562	6.9 × 10 ⁴

[0123] 도 4 내지 도 7 및 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 벤조포르피린 전구체 및 인쇄법을 이용한 유기박막트랜지스터의 성능은 스펀코팅법을 이용하여 얻어진 비교예 1의 유기박막트랜지스터의 성능과 대비하여 동등한 정도의 수준으로 얻어질 수 있음을 알 수 있다.

[0124] 따라서, 본 발명은 유기 반도체 물질로서 본 발명에 따른 방법으로 얻어진 구리(II)-벤조포르피린 전구체를 이용하여 종래 스펀코팅법 대신 인쇄법을 적용하여 유기박막트랜지스터를 제조할 수 있음을 알 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 상기 유기 반도체는 제조공정이 간단하고 비용면에서 유리한 바, 유기박막트랜지스터 이외에도,

색소 증감형, 벌크 헤테로 접합형, 헤테로 pn 접합형, 쇼트키형 등의 유기 태양전지용 유기 반도체로 유용하게 사용될 수 있다.

[0125] <실험예 2> 유기박막트랜지스터의 전하 이동도 및 점멸비 측정

[0126] 실시예 66 내지 실시예 67에서 제조된 유기박막트랜지스터의 전하이동도 및 점멸비를 알아보기 위하여 상기 실험예 1과 동일한 방법에 의해 실시하고 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

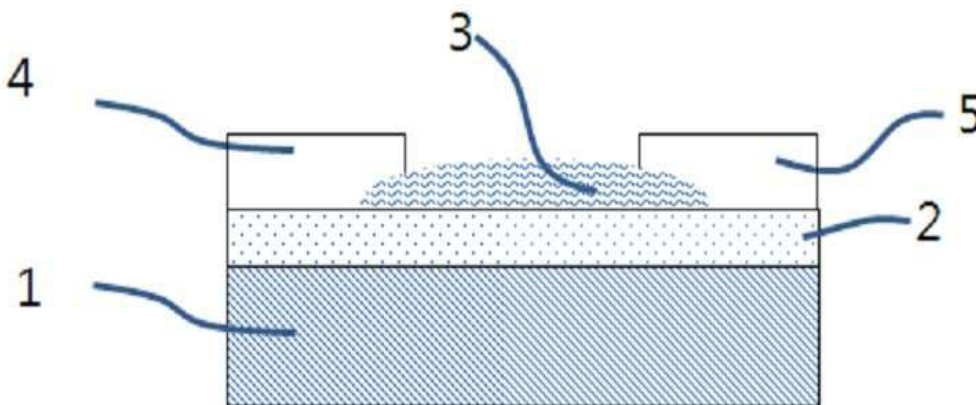
	게이트 절연막	유기 반도체	벤조포르피린 사용량	코팅방법	전하이동도 (cm ² /V·s)	점멸비 (I _{on} /I _{off} ratio)
실시예 66	광중합 조성물	테트라핵실벤조포르피린	1 중량 %	인쇄법	3.61 × 10 ⁻⁴	4.58 × 10 ²
실시예 67	중합 조성물	테트라부틸벤조포르피린	1 중량 %	인쇄법	2.95 × 10 ⁻⁴	4.50 × 10 ²

[0128] 표 3과 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 벤조포르피린 제조방법으로 제조된 테트라벤조포르피린 유도체를 이용하여 인쇄법으로 제조된 유기박막트랜지스터는 벤조포르피린 전구체를 이용하여 인쇄법으로 제조된 유기박막트랜지스터보다는 전하이동도 및 점멸비가 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다.

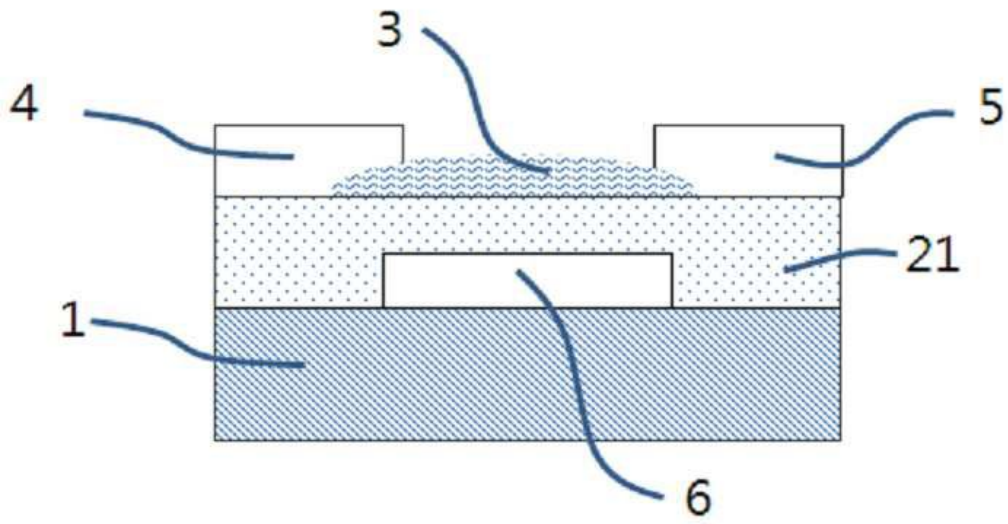
[0129] 그러나, 테트라벤조포르피린 유도체는 벤조포르피린 전구체와 다르게 유기용매의 끓는점에 관계없이 높은 용해도를 가지고 있어 인쇄 공정에 적합하고, 벤조포르피린의 제조 위치에 다양한 치환기의 도입을 통해 인쇄법을 통해서도 전하이동도 및 점멸비가 높은 유기박막트랜지스터를 제조할 수 있다는 가증성을 제시한다.

도면

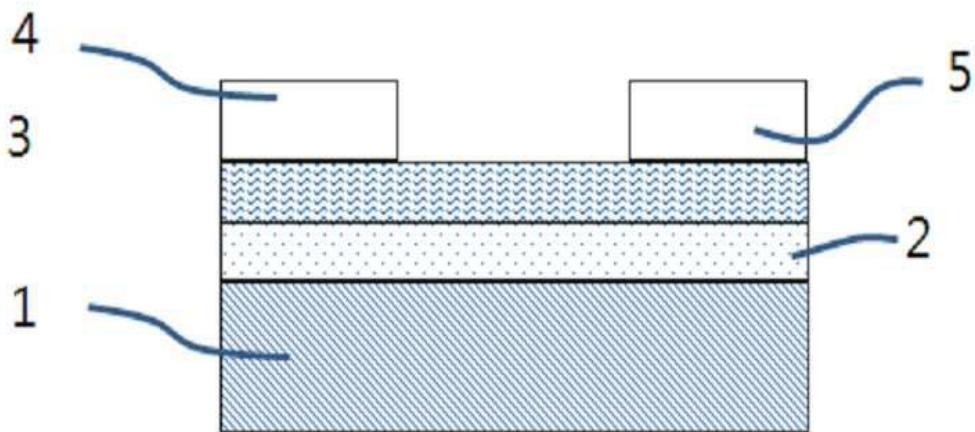
도면1



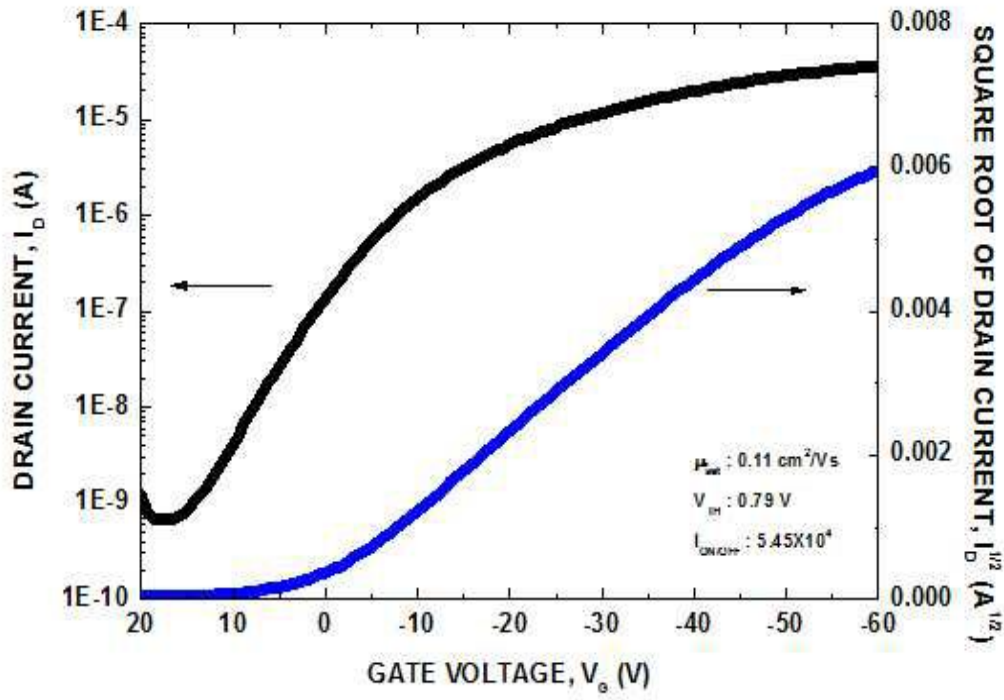
도면2



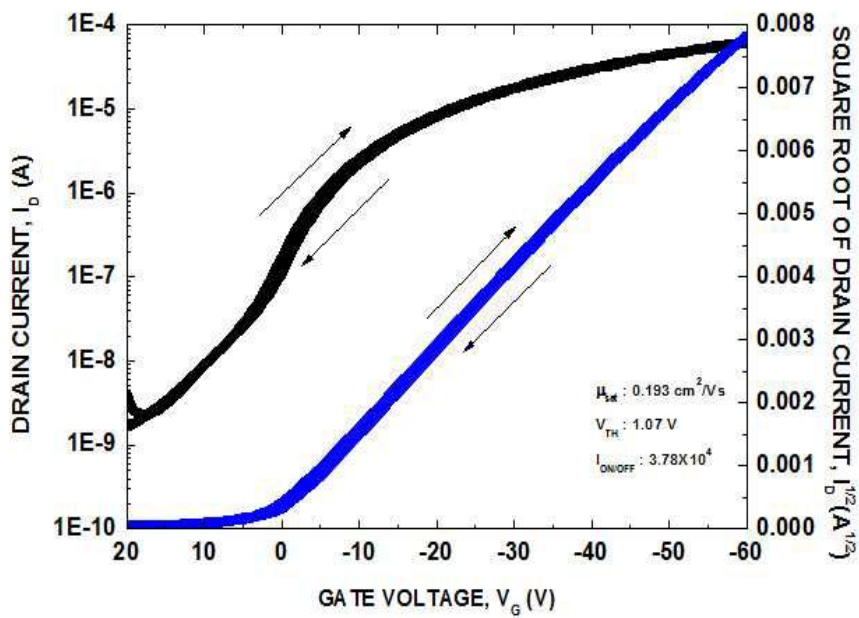
도면3



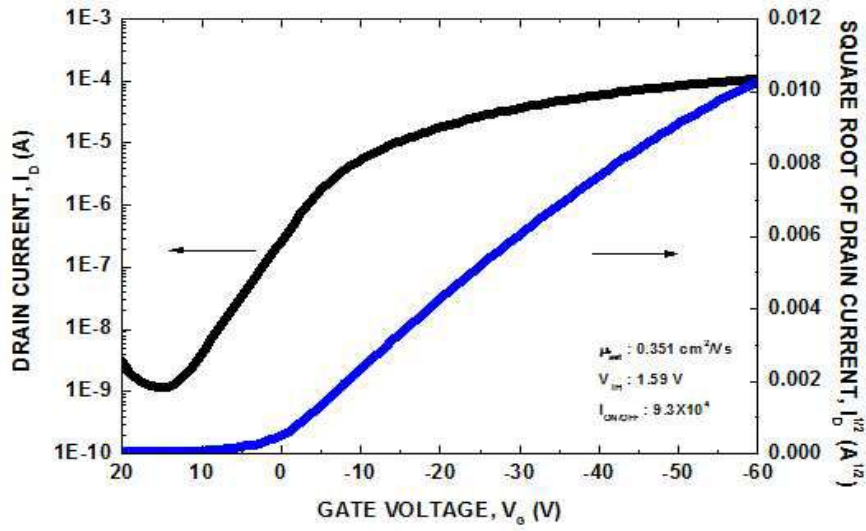
도면4



도면5



도면6



도면7

