



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0069445
(43) 공개일자 2013년06월26일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 61/12</i> (2006.01) <i>C08L 65/00</i> (2006.01)
 <i>H01L 29/786</i> (2006.01) <i>H01L 51/30</i> (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0145215
 (22) 출원일자 2012년12월13일
 심사청구일자 2012년12월13일
 (30) 우선권주장
 1020110135814 2011년12월15일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 경상대학교산학협력단
 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
 (72) 발명자
 권순기
 경상남도 진주시 내동로348번길 10 주공그린빌아파트 101-1103
 김윤희
 경상남도 진주시 내동로348번길 10 주공그린빌아파트 101-1103
 강일
 경상남도 사천시 사천읍 장전2길 137-1
 (74) 대리인
 김종관, 권오식, 박창희</p> |
|---|--|

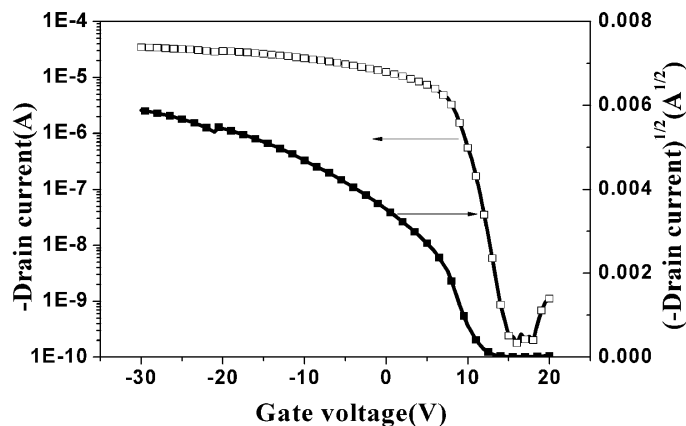
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 신규한 다이케토피롤로피를 중합체 및 이를 이용한 유기 전자 소자

(57) 요약

본 발명은 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor: OTFT)등 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 다이케토피롤로피를 유도체에 전자 주개 화합물을 도입하여 높은 파이전자 겹침을 가지는 새로운 유기반도체 화합물로서 다이케토피롤로피를 중합체 및 이를 유기반도체 층으로 사용하여 전하이동도 및 점멸비가 개선된 유기 전자 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도16



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

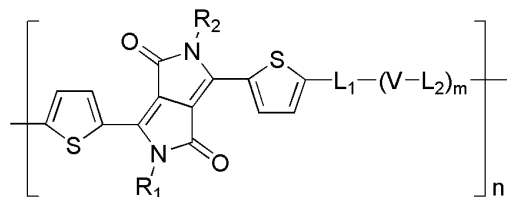
과제고유번호	2012R1A2A2A06047047
부처명	교육과학기술원
연구사업명	중견연구지원사업
연구과제명	용액 공정에 기반한 고효율의 유기 적층 태양전지의 개발
주관기관	경상대학교
연구기간	2012.09.01 ~ 2015.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	F0004010-2011-34
부처명	지식경제부
연구사업명	지식경제프론티어기술개발
연구과제명	인쇄 능동 디스플레이용 핵심유기재료 개발 (3단계4차년도)
주관기관	경상대학교 산학협력단
연구기간	2011.06.01 ~ 2012.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012-0000145
부처명	교육과학기술원
연구사업명	도약연구사업
연구과제명	저탄소 녹색성장용 고효율 유기반도체 재료개발
주관기관	경상대학교 산학협력단
연구기간	2012.03.01 ~ 2012.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 다이케토피롤로피롤 중합체.

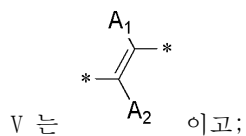
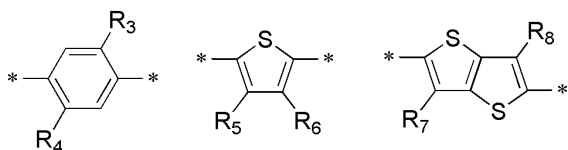
[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 (C24-C50)알킬이고;

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되고;



A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 수소, 시아노 또는 $-COOR'$ 이고;

R' 는 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C50)아릴이고;

R_3 내지 R_8 은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 아미노, (C1-C50)알킬, (C6-C50)아릴, (C1-C50)알콕시, 모노 또는 다이 (C1-C50)알킬아미노, (C1-C50)알콕시카보닐 또는 (C1-C50)알킬카보닐옥시이고;

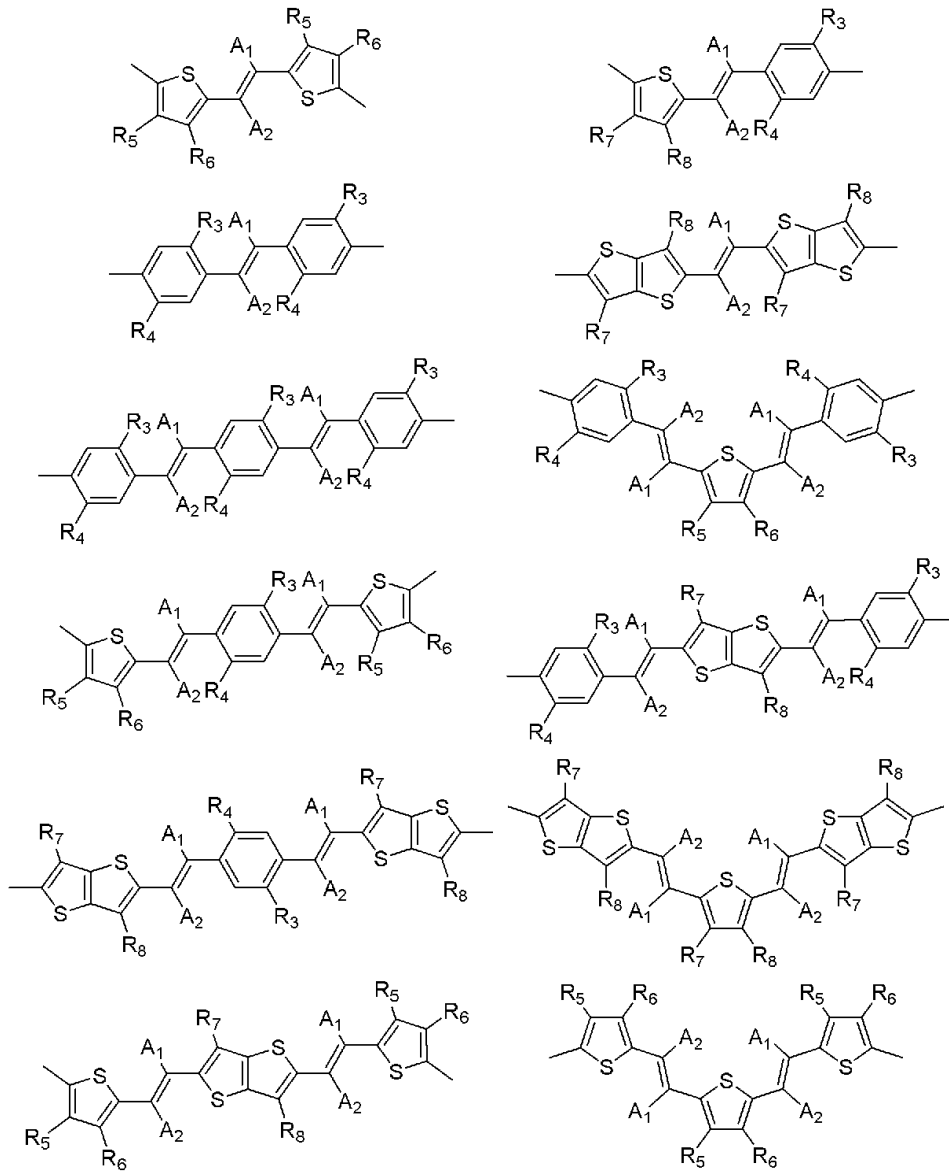
m 은 1 또는 2의 정수이고, m 이 2인 경우 각각의 V 및 L_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고; 및

n 은 1 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 $-L_1-(V-L_2)_m-$ 는 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 다이케토피롤로피를 중합체.

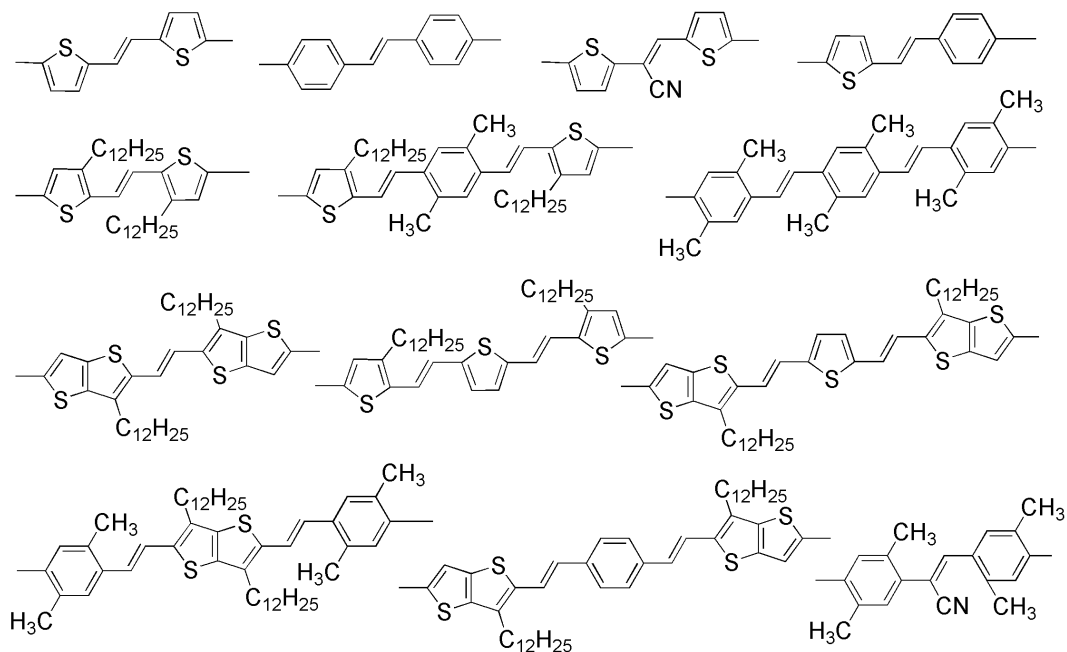


[상기 A₁, A₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.]

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 $-L_1-(V-L_2)_m-$ 는 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 다이케토피롤로피를 중합체.



청구항 4

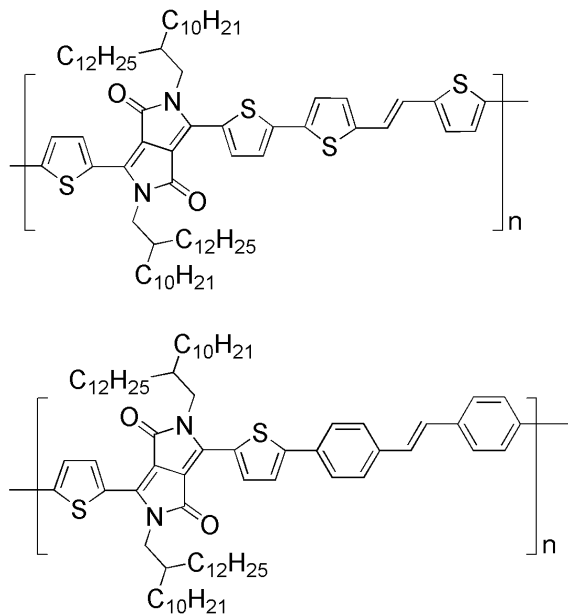
제 1항에 있어서,

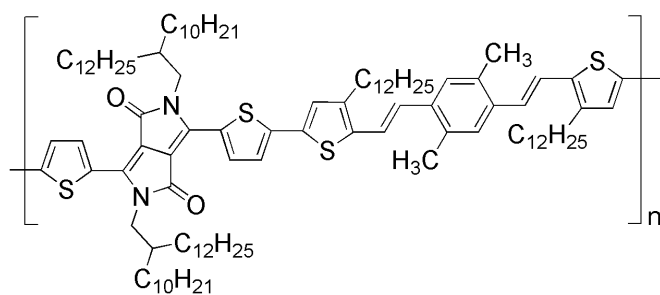
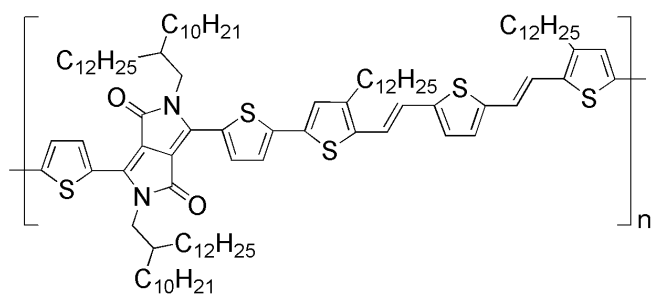
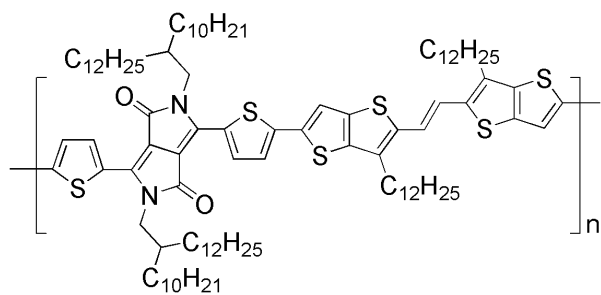
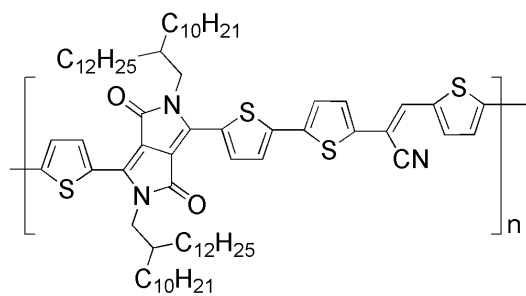
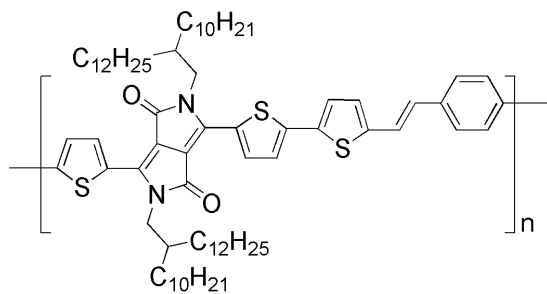
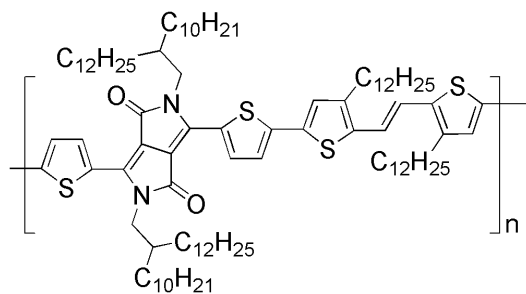
상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 (C28-C50)알킬인 것을 특징으로 하는 다이케토피롤로피를 중합체.

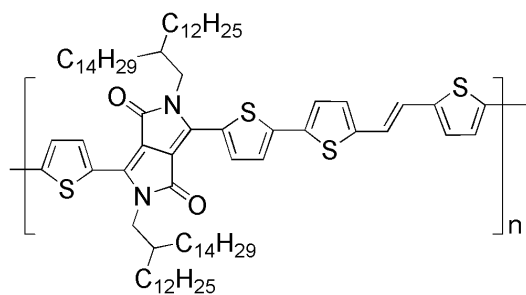
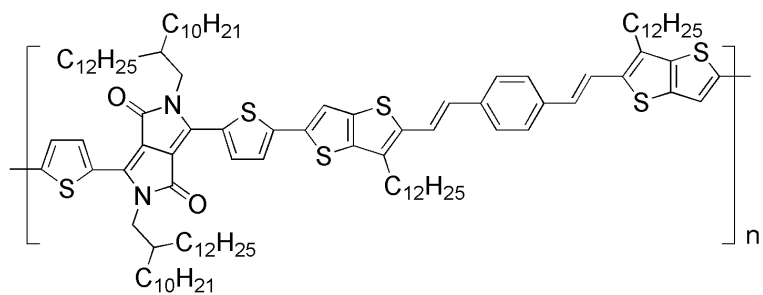
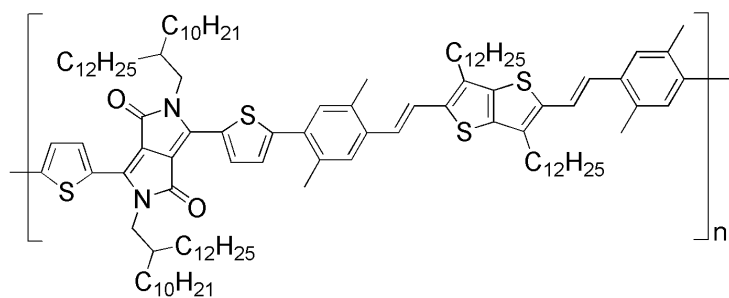
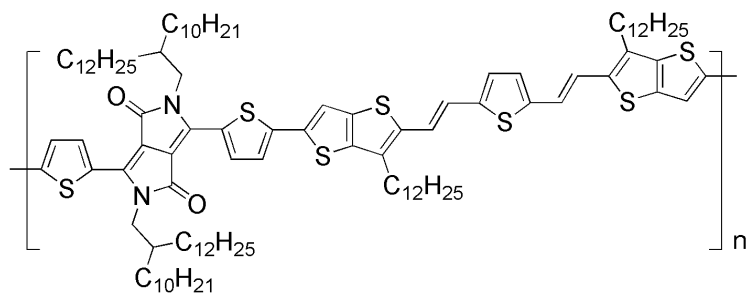
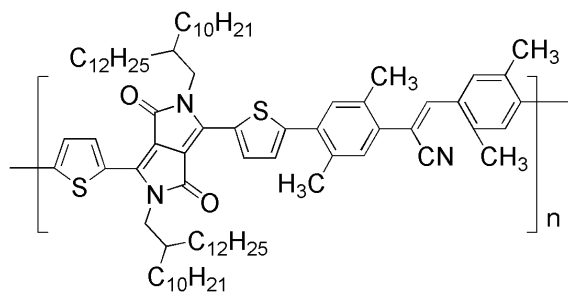
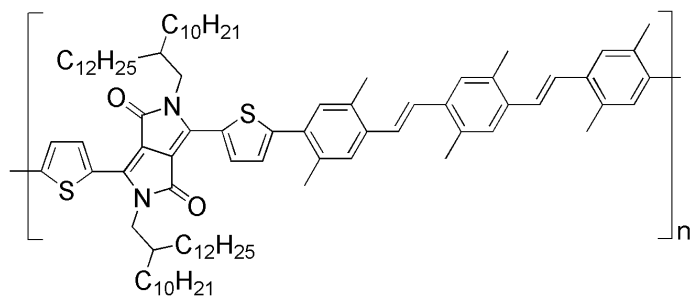
청구항 5

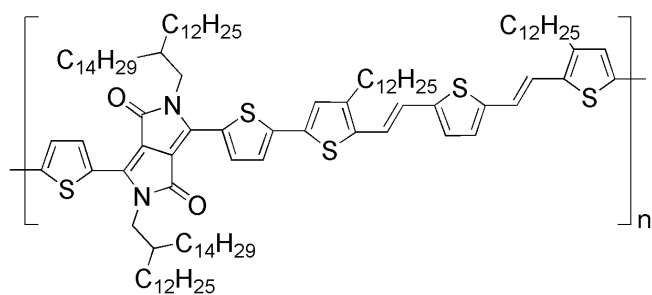
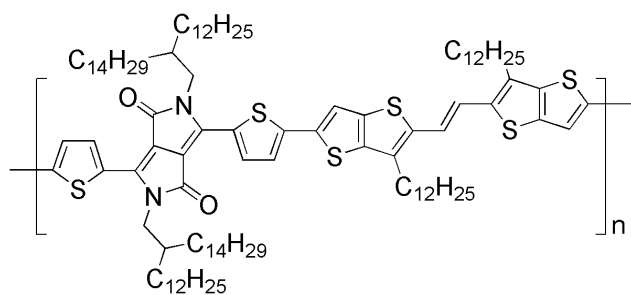
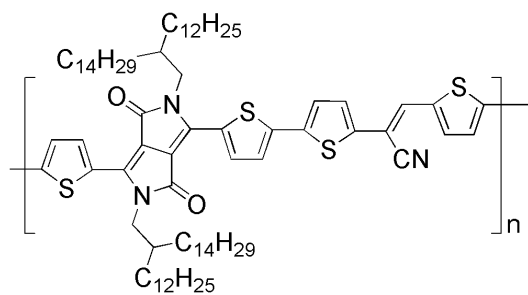
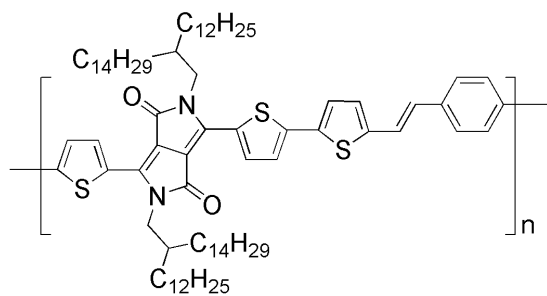
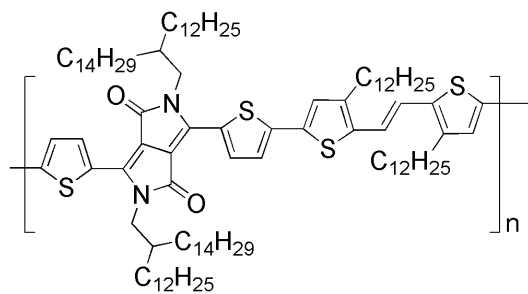
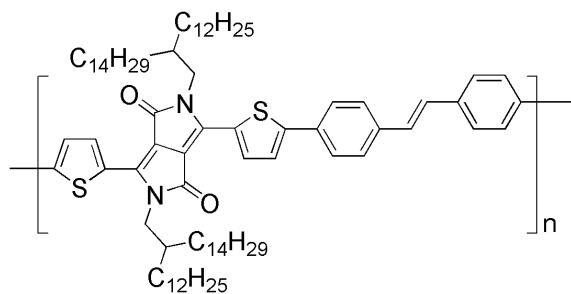
제 1항에 있어서,

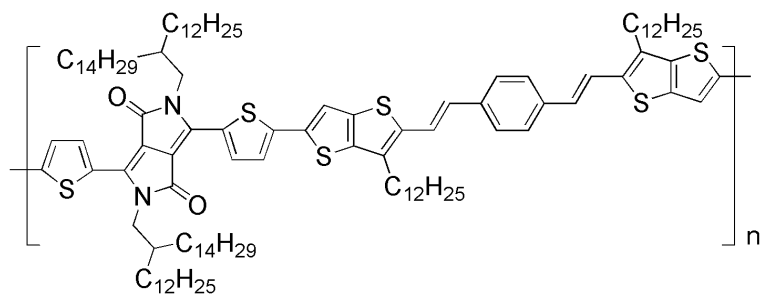
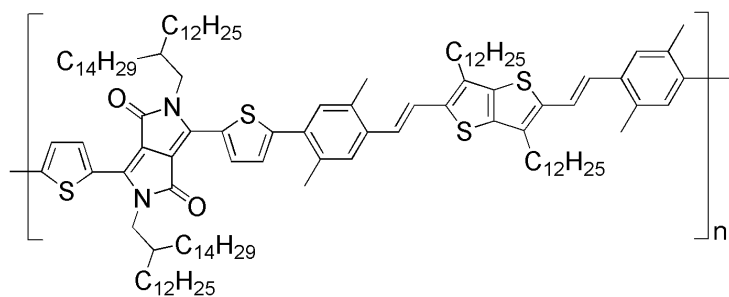
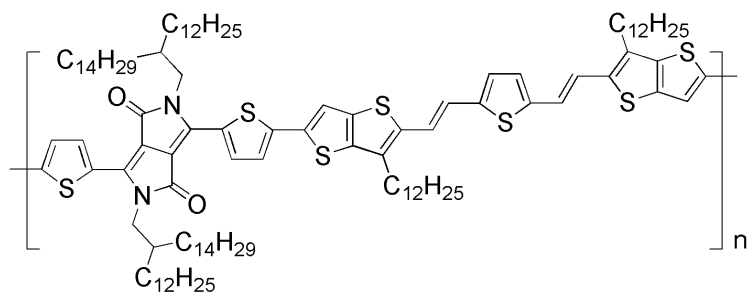
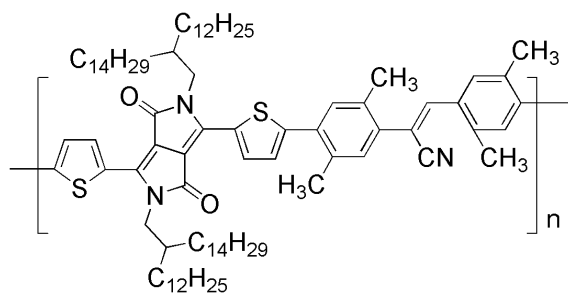
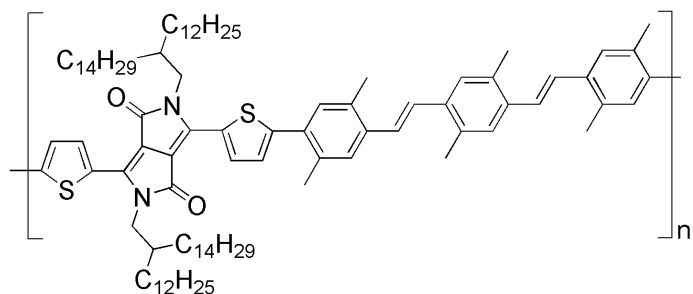
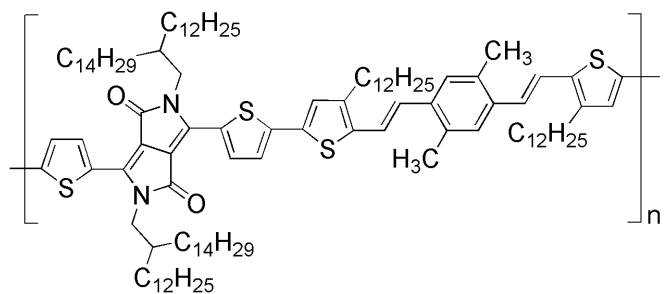
하기 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 다이케토피롤로피를 중합체.

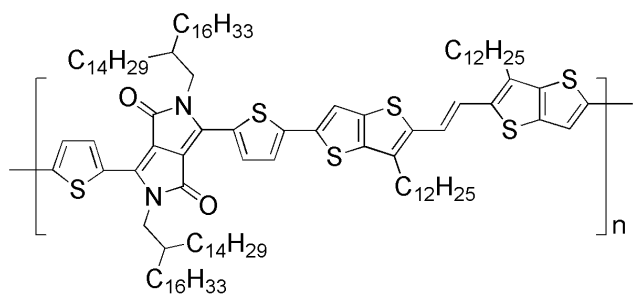
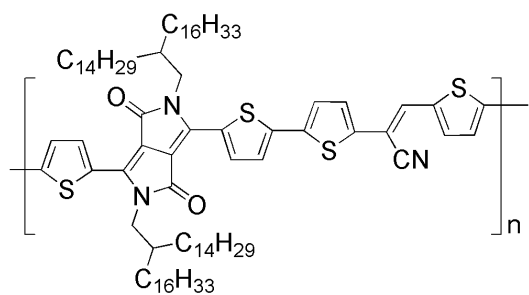
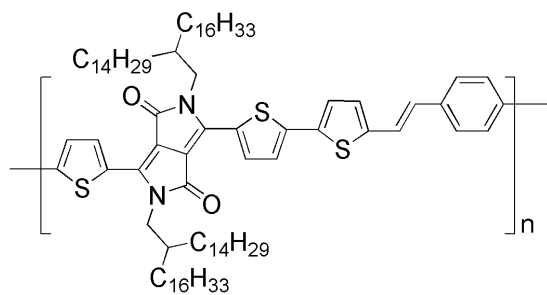
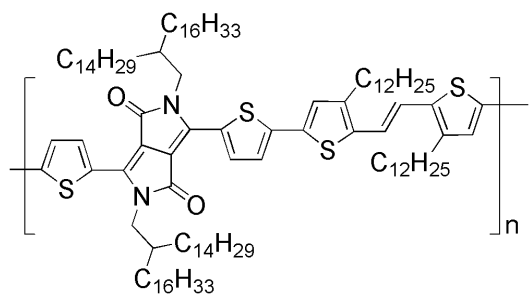
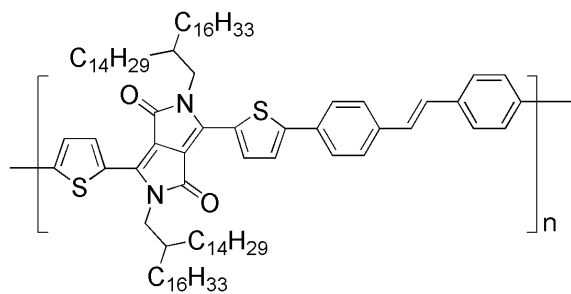
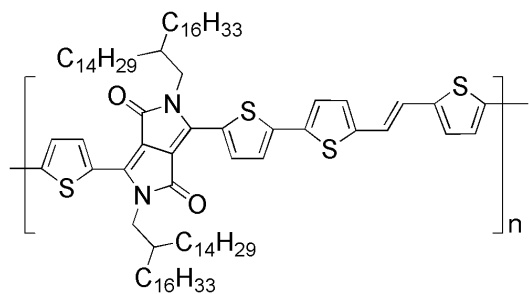


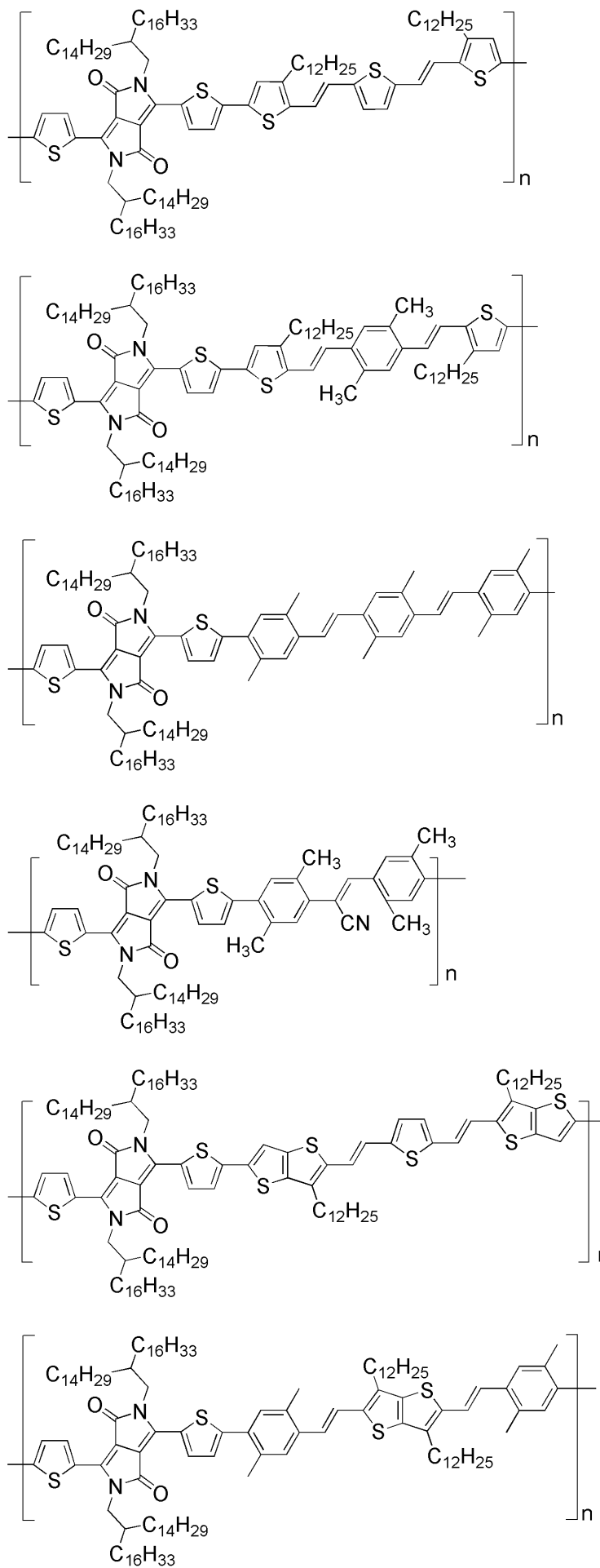


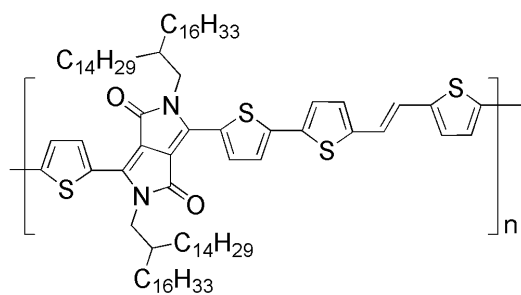
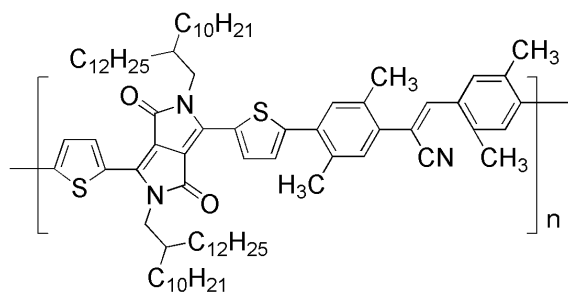
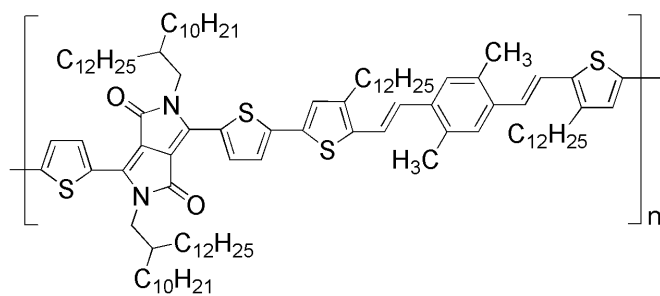
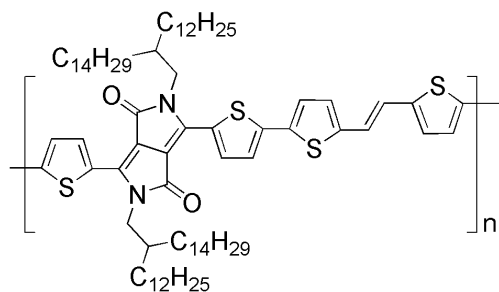
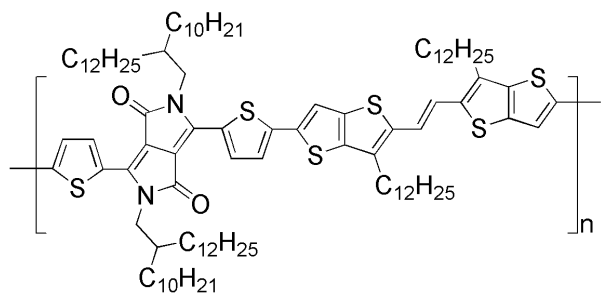










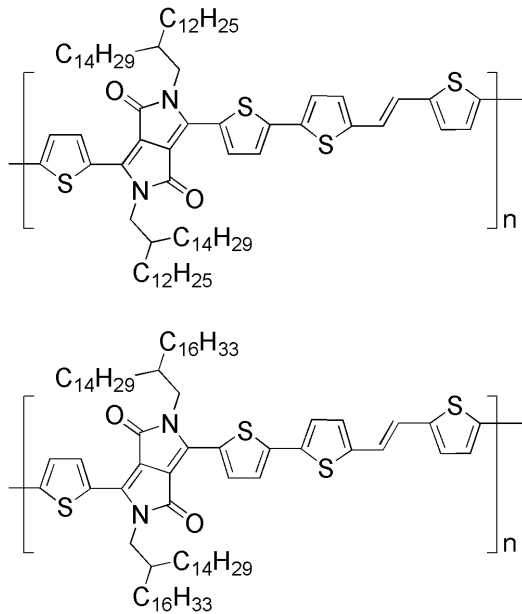


[상기 n 은 1 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 7

제 6항에 있어서,

하기 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 다이케토피롤로피롤 중합체.



[상기 n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 8

제 1항 내지 제 7항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체를 유기반도체층에 포함하는 유기 박막 트랜지스터.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor: OTFT)등 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 다이케토피롤로피롤 유도체에 전자 주개 화합물을 도입하여 높은 파이전자 결합을 가지는 새로운 유기반도체 화합물로서 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이를 유기반도체층으로 사용하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 21세기 정보통신의 발달과 개인 휴대용 통신기기에 대한 욕구는 크기가 작고, 중량이 가볍고, 두께가 얇고, 사용하기 편리한 정보통신기기를 가능하게 하는 초미세 가공, 초고집적회로를 제작할 수 있는 고성능 전기전자재료, 신개념의 디스플레이를 가능케 하는 새로운 정보통신 재료를 필요로 하고 있다. 그 중에서도 유기 박막 트랜지스터(OTFT)는 휴대용 컴퓨터, 유기 EL소자, 스마트 카드(smart card), 전자 태그(electric tag), 호출기, 휴대전화 등의 디스플레이 구동기 및 현금 거래기, 인식표 등의 메모리 소자 등의 플라스틱 회로부의 중요한 구성요소로 사용될 수 있는 가능성으로 인하여 많은 연구의 대상이 되고 있다.

[0003] 유기 반도체를 이용한 유기 박막 트랜지스터는 지금까지의 비정질 실리콘 및 폴리실리콘을 이용한 유기 박막 트랜지스터에 비해 제조공정이 간단하고, 저비용으로 생산할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 플렉서블 디스플레이의 구현을 위한 플라스틱 기판들과 호환성이 뛰어나다는 장점 등으로 인해 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 특히, 고분자 유기반도체를 이용할 경우 용액공정으로 쉽게 박막을 형성할 수 있다는 장점 때문에 저분자 유기반도체 화합물에 비해 제조 원가가 절감 될 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[0004] 현재까지 개발된 대표적인 고분자계 유기 박막 트랜지스터용 반도체 화합물로는 P3HT[폴리(3-헥실티오펜)]과 F8T2[폴리(9,9-디옥틸플루오렌-코-비티오펜)]이 있다. OTFT의 성능은 여러 가지가 있으나, 그 중 중요한 평가척도는 전하이동도와 점멸비(on/off ratio)이며, 가장 중요한 평가 척도는 전하이동도이다. 전하이동도는 반도체

재료의 종류, 박막형성방법(구조 및 형태학), 구동전압 등에 따라 다르게 나타난다.

[0005] 도 1은 기판/게이트/절연층/전극층(소스, 드레인)/유기반도체층으로 이루어지는 일반적인 유기 박막 트랜지스터의 구조를 나타내는 단면도로, 기판 상부에 게이트 전극이 형성되어 있다. 이 게이트 전극의 상부에는 절연층이 형성되어 있으며, 그 상부에 유기 반도체층 및 소스와 드레인 전극이 차례로 형성되어 있다. 상기 구조의 유기 박막 트랜지스터의 구동원리를 p-형 반도체의 예를 들어 설명하면 다음과 같다. 먼저, 소스와 드레인 사이에 전압을 인가하여 전류를 흘리면 낮은 전압하에서는 전압에 비례하는 전류가 흐르게 된다. 여기에 게이트에 양의 전압을 인가하면 이 인가된 전압에 의한 전기장에 의하여 양의 전하인 정공들은 모두 반도체층의 상부로 밀려 올라가게 된다. 따라서, 절연층에 가까운 부분은 전도 전하가 없는 공핍층(depletion layer)이 생기게 되고, 이런 상황에서는 소스와 드레인 사이에 전압을 인가해도 전도 가능한 전하 운반자가 줄어들었기 때문에 낮은 전류의 양이 흐르게 될 것이다. 반대로 게이트에 음의 전압을 인가하면, 이 인가된 전압에 의한 전기장의 효과로 절연층의 가까운 부분에 양의 전하가 유도된 축적층(accumulation layer)이 형성 된다. 이 때, 소스와 드레인 사이에는 전도 가능한 전하 운반자가 많이 존재하기 때문에, 더 많은 전류를 흘릴 수가 있다. 따라서, 소스와 드레인 사이에 전압을 인가한 상태에서 게이트에 양의 전압과 음의 전압을 교대로 인가하여 줌으로써 소스와 드레인 사이에 흐르는 전류를 제어할 수 가 있다.

[0006] 상기와 같은 원리로 구성되는 유기 박막 트랜지스터에 사용되는 것으로서는 전극(소스, 드레인), 높은 열안정성이 요구되는 기판 및 게이트전극, 높은 절연성과 유전상수를 가져야 하는 절연체, 그리고 전하를 잘 이동시키는 반도체 등이 있으나, 이 중에서 가장 극복해야 할 문제점이 많으며, 핵심적인 재료는 유기반도체이다. 유기반도체는 분자량에 따라 저분자 유기반도체 및 고분자 유기반도체로 나눌 수 있으며, 전자 또는 정공전달 여부에 따라 n-형 유기반도체 또는 p-형 유기반도체로 분류한다. 일반적으로, 유기 반도체층 형성시 저분자 유기반도체를 이용하는 경우, 저분자 유기반도체는 정제하기가 용이하여 불순물을 거의 제거할 수 있으므로 전하이동특성이 우수하다, 그러나, 이러한 유기반도체는 스핀코팅 및 프린팅이 불가능하여 진공증착을 통해 박막을 제조해야 하므로, 고분자 유기반도체에 비해 제조공정이 복잡하고, 비용이 많이 드는 단점이 있다. 고분자 유기반도체의 경우, 고순도의 정제가 어려우나, 내열성이 우수하고, 스핀코팅 및 프린팅이 가능하여 제조공정 및 비용, 대량생산에 있어서 유리한 장점이 있다.

[0007] 유기 반도체 재료의 개발을 위해서 많은 연구가 현재까지 이루어지고 있지만, 아직까지 고분자계 반도체 재료의 개발은 저분자계 반도체 재료의 개발에 못 미치고 있는 실정이다. 따라서, 유연하고, 제조원가가 낮은 유기 박막 트랜지스터를 이용한 전자장치의 개발을 위해서는 고분자계 반도체 재료의 개발이 시급한 실정이다. 일반적으로, 고분자의 전하이동도는 저분자에 비해 떨어진다고 알려져 있지만, 제조공정이나 비용면에서 충분히 이를 극복할 수 있는 재료라고 할 수 있다.

[0008] 한국공개특허 제2011-0091711호에는 다이케토피롤로피롤기에 S 함유 헥테로 방향족 고리가 직접 결합된 중합체가 개시되어 있다. 그러나 아직까지 나온 재료에서는 충분한 파이 전자의 확장을 나타내지 못하므로 충분한 파이 전자접침을 나타내는 고분자 반도체 재료의 개발이 필요하다.

[0009] 또한, 한국공개특허 제2009-0024832호에는 S 함유 헥테로 방향족 고리가 직접 결합된 중합체가 개시되어있고 동시에 다이케토피롤로피롤기의 질소 원자에 탄소수 1 내지 25의 알킬이 치환될 수 있다고 기재되어 있으나, 상기 공개특허의 실시예에는 탄소수 8, 10 및 16개의 알킬만이 치환되어 있는 화합물만 기재하고 있다. 그러나 상기 공개특허에서 실시하고 있는 탄소수 8, 10 및 16개의 알킬만이 치환된 다이케토피롤로피롤 중합체의 경우 용해도가 좋지 않고 또한 전하이동도가 충분하지 않아 실제 유기박막트랜지스터에 적용하기 어려운 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2011-0091711호(2011.08.12.)
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제2009-0024832호(2009.03.09.)

발명의 내용

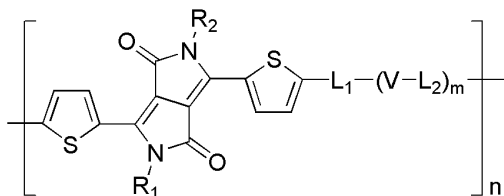
해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 S 함유 헥테로 방향족 고리가 직접 결합된 중합체로서, 매우 우수한 전하이동도를 가지는 새로운 다이케토피롤로피롤 중합체를 제조 가능함을 처음으로 인식하여 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0012] 또한 본 발명의 목적은 전자 받개 물질 중 하나인 다이케토피롤로피롤 유도체와 비닐렌 결합이 도입된 방향족 재료인 전자 주개 물질을 교대 중합시켜 높은 공기 안정성을 가지며 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액구조를 갖게 함으로서 충분한 파이 전자 확장을 나타낼 수 있는 이중결합을 포함하는 다이케토피롤로피롤 중합체로서, 용해도를 증가시키고 현저한 전하이동도 특성을 가지는 신규한 구조의 다이케토피롤로피롤 중합체를 제공하는 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상온에서의 스핀 코팅이 용이하여 용액공정이 가능케 하는 새로운 유기반도체 화합물인 다이케토피롤로피롤 중합체를 제공하는데 있다.
- [0014] 또한, 본 발명의 다른 목적은 본 발명에 따른 높은 전하이동도와 스핀코팅 등의 상온 용액 공정이 가능한 신규한 다이케토피롤로피롤 중합체를 유기 반도체층에 포함하는 유기 박막 트랜지스터를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명은 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor: OTFT)등 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전자 받개 화합물인 다이케토피롤로피롤 유도체와 전자 주개 화합물인 비닐렌기를 포함하는 화합물이 교대로 중합되도록 구성된 유기박막트랜지스터의 활성층 재료로 사용되는 p타입 고분자 유기반도체 화합물인 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이를 이용한 유기 전자 소자에 관한 것이다.
- [0016] 특히, 본 발명자들은 다이케토피롤로피롤기의 질소 원자에 치환되는 알킬기의 탄소수를 24개 이상으로 조절할 경우에 예상하지 못한 전하 이동도, 열적 안정성, 용해도 특성, 산화 안정성, 문턱전압 및 점멸비 등에서 놀라운 개선 효과를 처음으로 확인하여 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0017] 더욱이 원인을 알 수 없지만, 알킬기의 탄소수를 28개 이상으로 조절할 경우에 탄소수 24개 미만의 알킬기인 경우에 비해 전하 이동도 및 용해도 특성이 개선될 뿐만 아니라, 특히 탄소수 24개의 알킬기인 경우에 비해 전하 이동도는 1.5배 이상이나 2 배 이상으로 향상되는 놀라운 효과를 얻음을 처음으로 인식하여 본 발명을 완성하였다.
- [0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0019] 본 발명의 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 다이케토피롤로피롤 중합체로, 비닐렌 기(V)의 도입으로 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액 구조를 갖게 함으로서 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여주며 높은 이동도를 나타내게 한다.

[0020] [화학식 1]

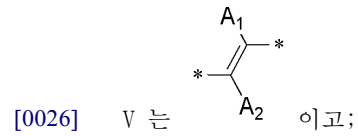
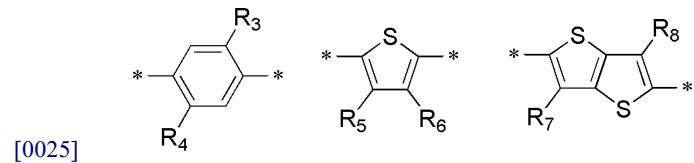


[0021]

[0022] [상기 화학식 1에서,

[0023] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 (C₂₄-C₅₀)알킬이고;

[0024] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되고;



[0027] A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 수소, 시아노 또는 $-COOR'$ 이고;

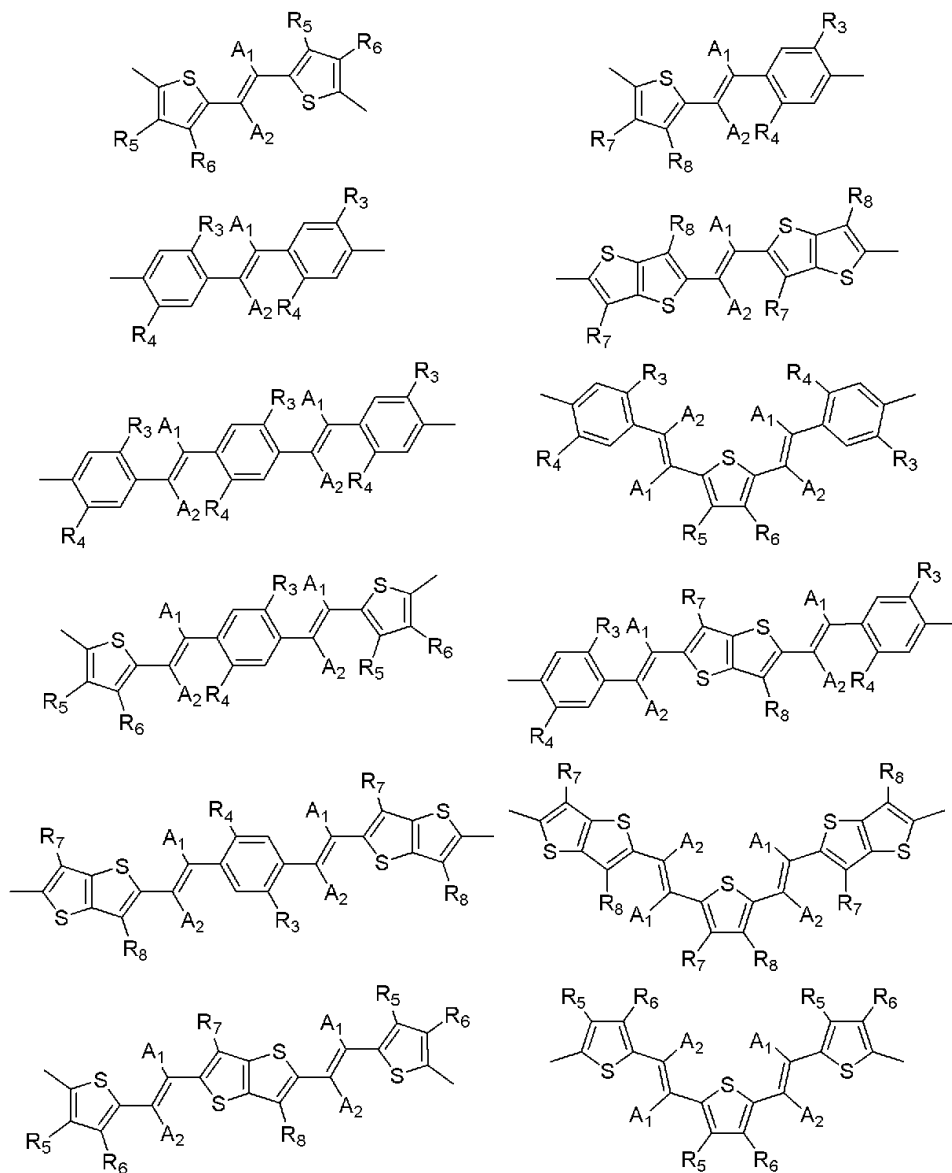
[0028] R' 는 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C50)아릴이고;

[0029] R_3 내지 R_8 은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 아미노, (C1-C50)알킬, (C6-C50)아릴, (C1-C50)알콕시, 모노 또는 다이 (C1-C50)알킬아미노, (C1-C50)알콕시카보닐 또는 (C1-C50)알킬카보닐옥시이고;

[0030] m 은 1 또는 2의 정수이고, m 이 2인 경우 각각의 V 및 L_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고; 및

[0031] n 은 1 내지 1,000의 정수이다.]

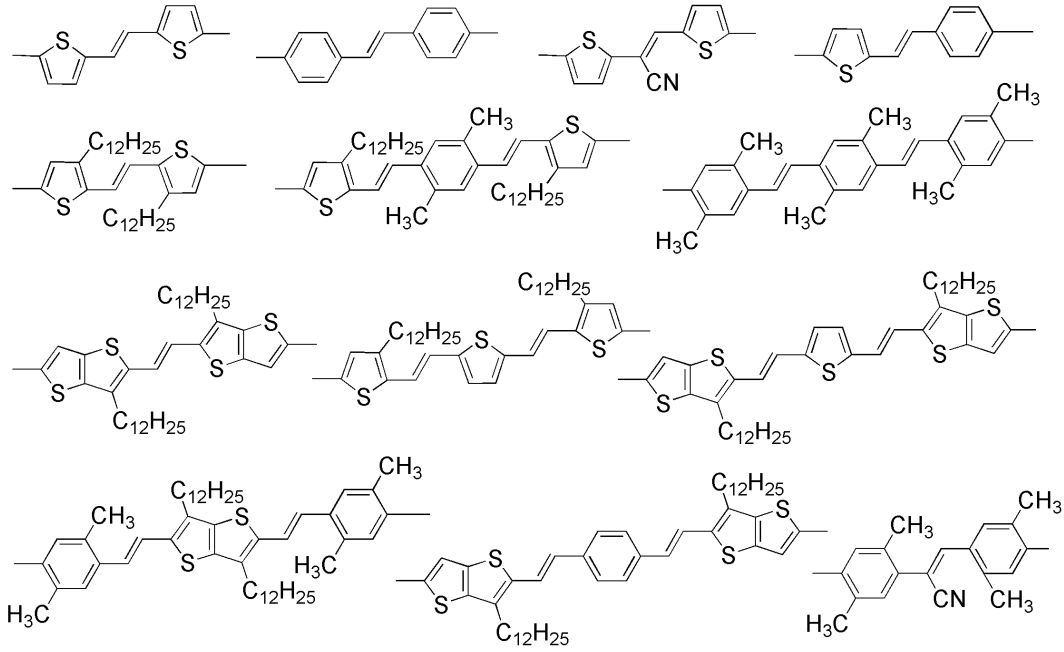
[0032] 상기 화학식 1에서 $-L_1-(V-L_2)_m-$ 는 하기 구조에서 선택된다.



[0033]

[0034] [상기 $A_1, A_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

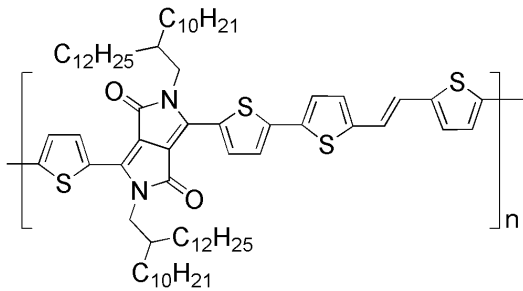
[0035] 보다 바람직하게, 상기 $-L_1-(V-L_2)_m-$ 는 하기 구조에서 선택된다.



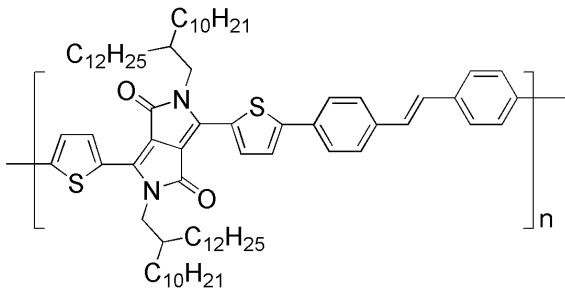
[0036]

[0037] 또한, 상기 화학식 1에서 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 (C28-C50)알킬인 것이 바람직하며, 상기 알킬은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬을 포함한다.

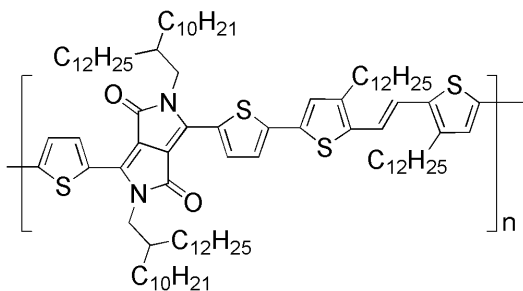
[0038] 본 발명의 다이케토피롤로피롤 중합체는 구체적으로 하기 화합물로부터 선택된다.



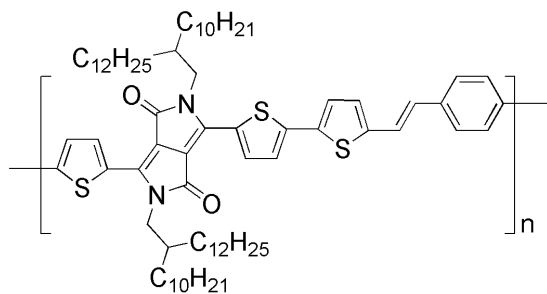
[0039]



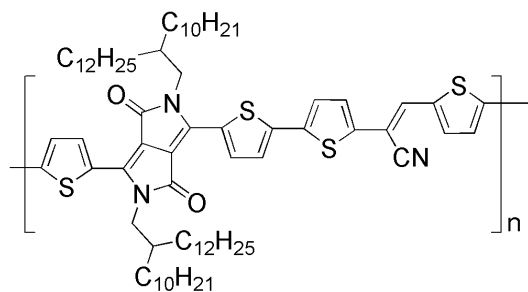
[0040]



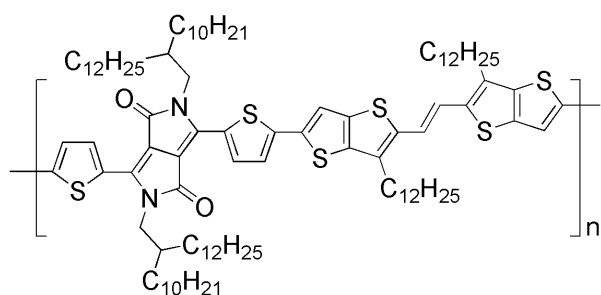
[0041]



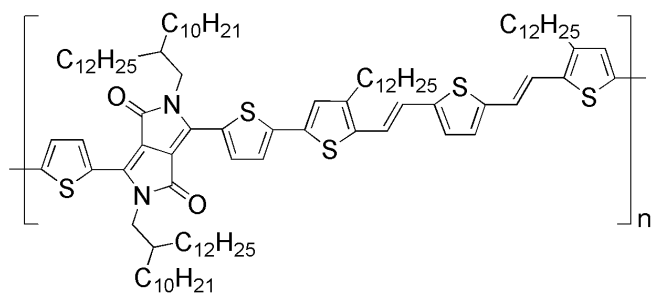
[0042]



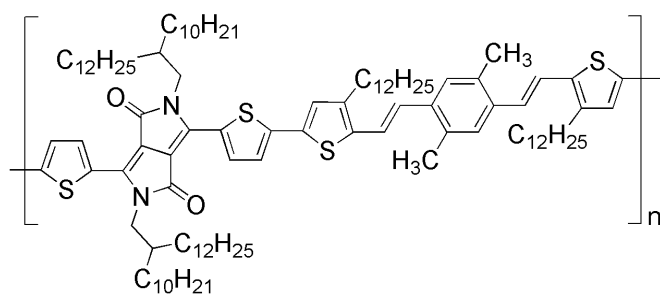
[0043]



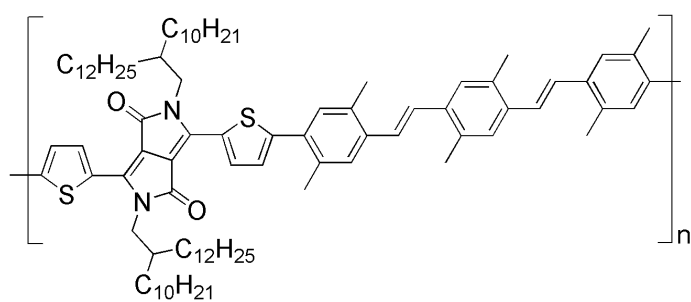
[0044]



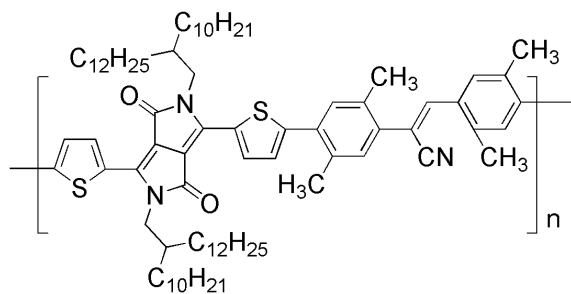
[0045]



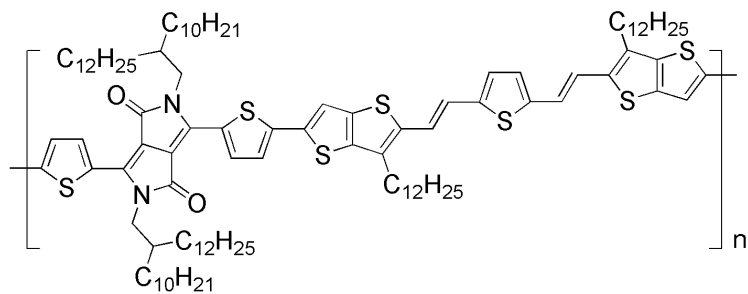
[0046]



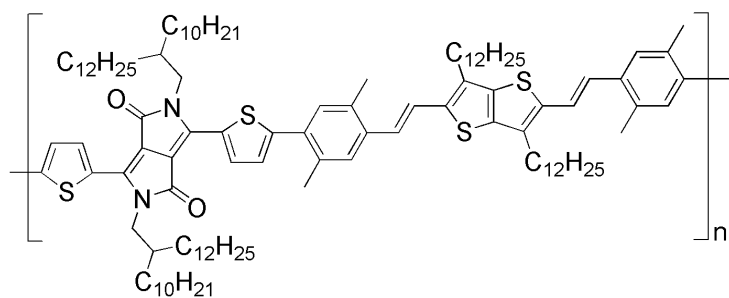
[0047]



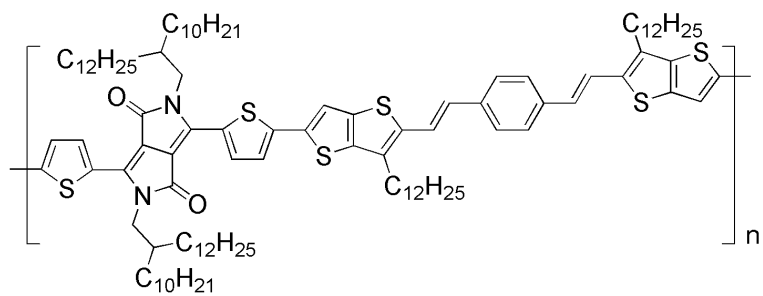
[0048]



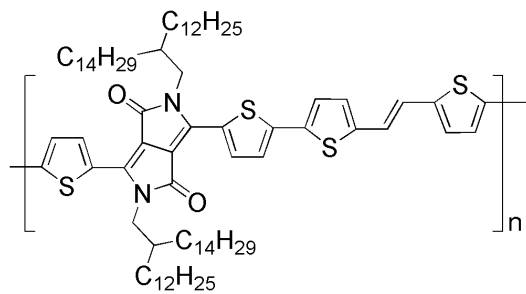
[0049]



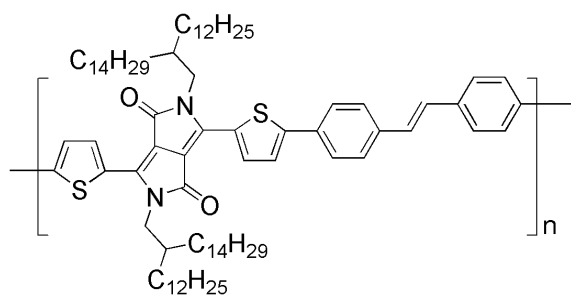
[0050]



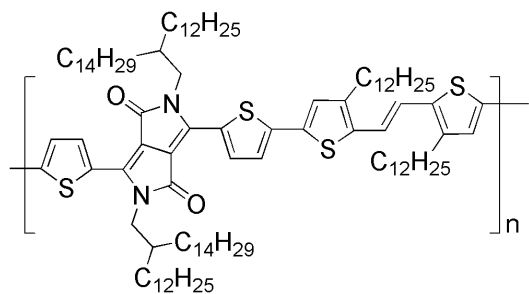
[0051]



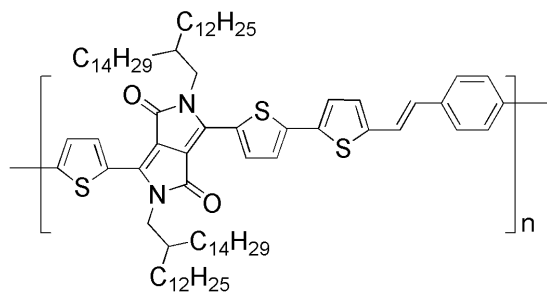
[0052]



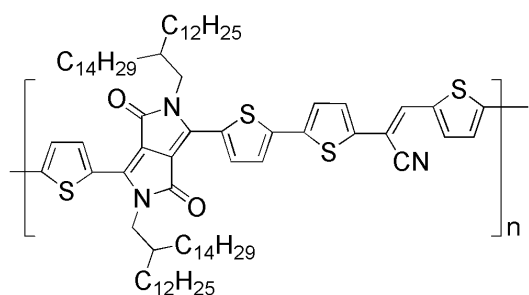
[0053]



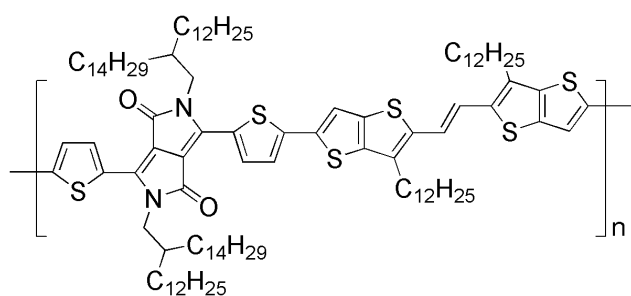
[0054]



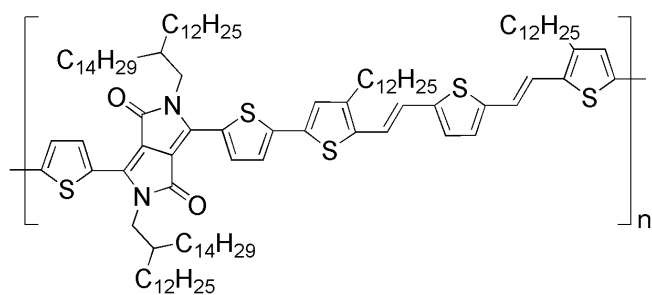
[0055]



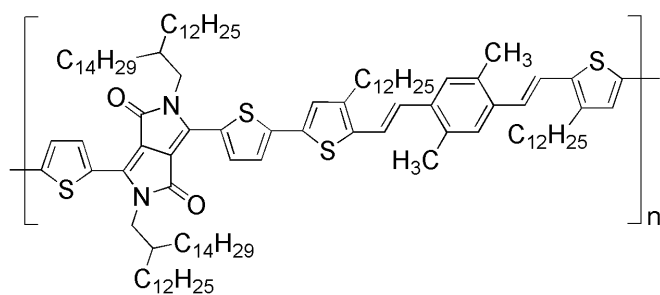
[0056]



[0057]

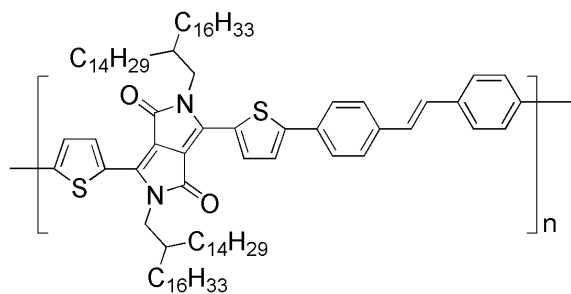


[0058]

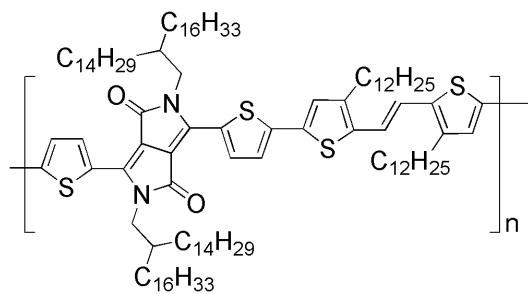


[0059]

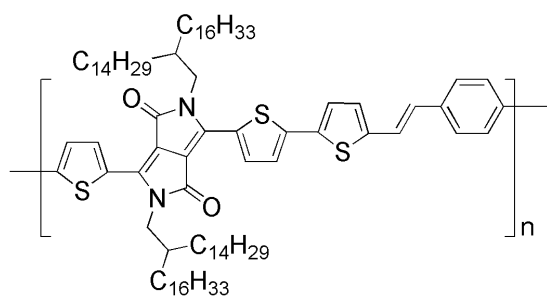




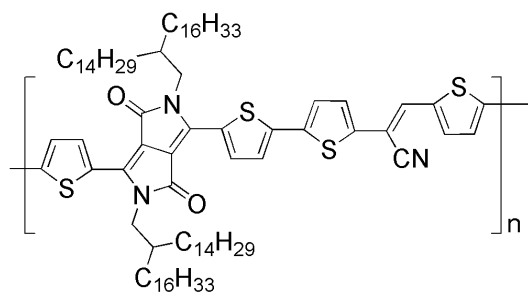
[0066]



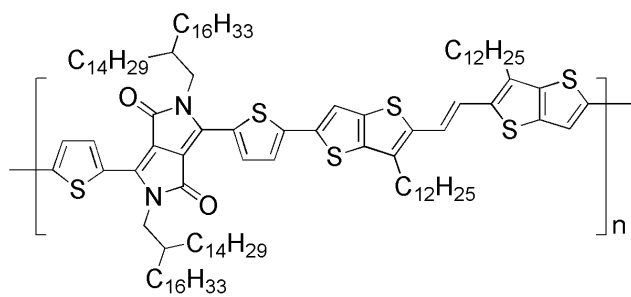
[0067]



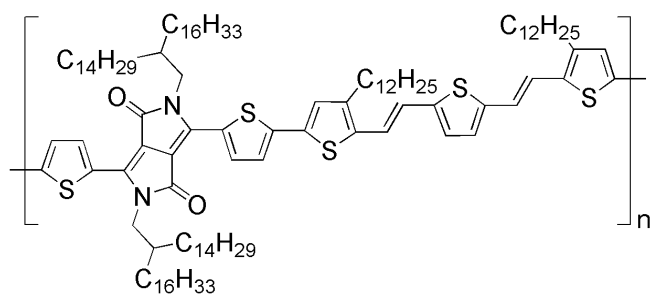
[0068]



[0069]



[0070]

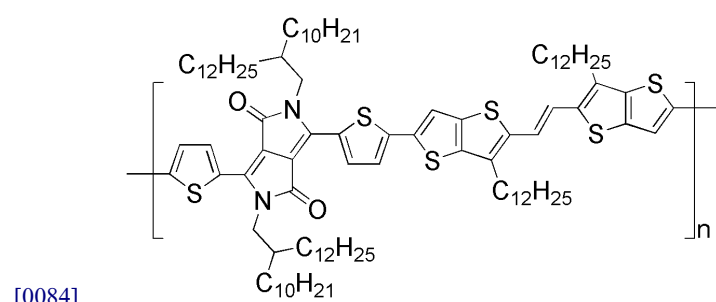
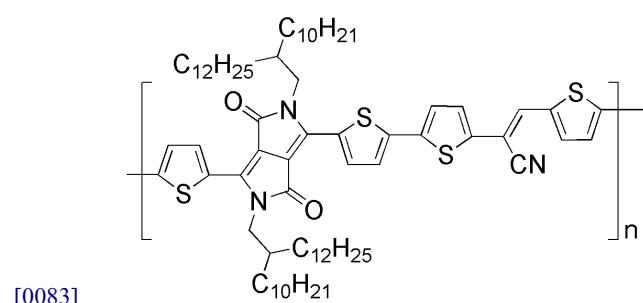
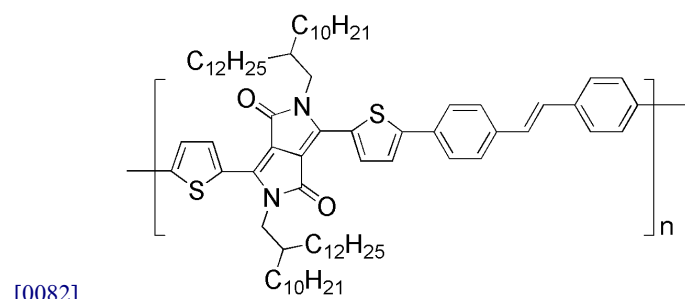
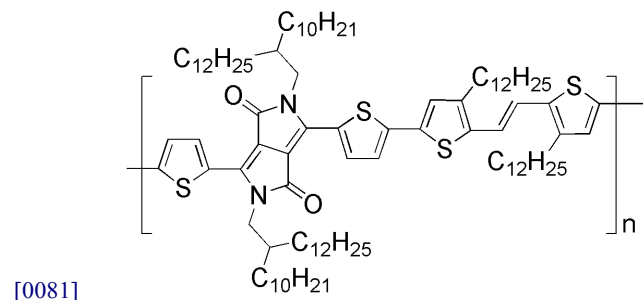
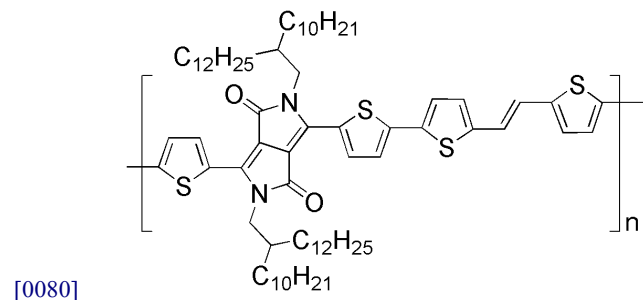


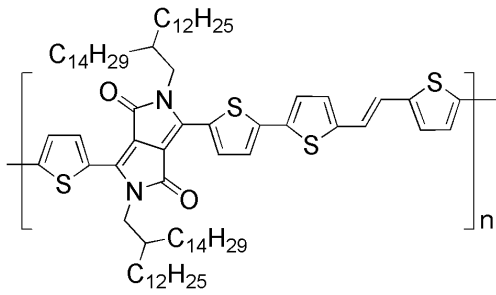
[0071]



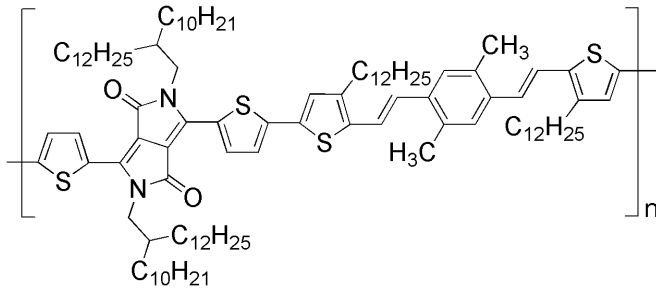
[0078] [상기 n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0079] 바람직하게, 본 발명의 다이케토피롤로피롤 중합체는 하기 화합물로부터 선택된다.

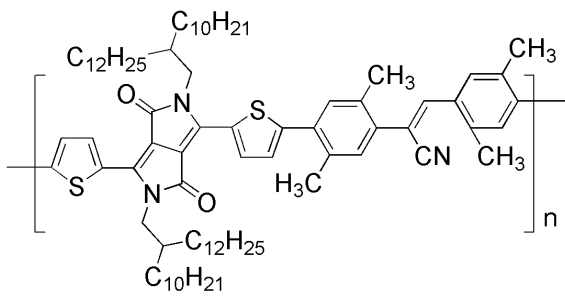




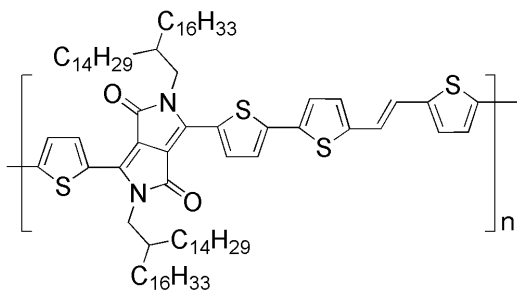
[0085]



[0086]



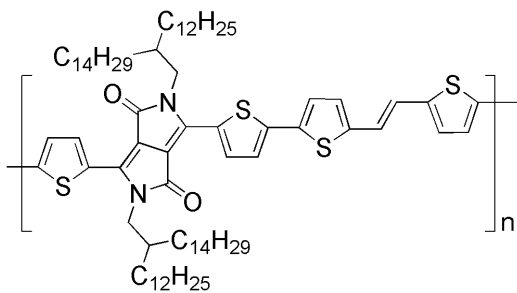
[0087]



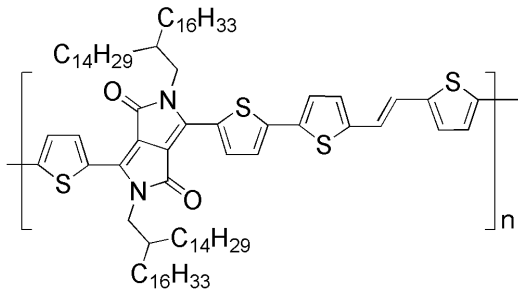
[0088]

[0089] [상기 n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0090] 보다 바람직하게, 본 발명의 다이케토피롤로피롤 중합체는 하기 화합물로부터 선택된다.



[0091]



[0092]

[0093] [상기 n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0094] 본 발명에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체를 제조하기 위한 방법으로, 알킬화 반응, 그리냐드 커플링 반응, 스크비 커플링 반응, 스티렌 커플링 반응 등을 통하여 최종 화합물을 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 상기의 제조방법으로 한정하는 것은 아니며, 상기의 제조방법 이외에도 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있다.

[0095] 본 발명에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체는 유기 전자 소자의 유기 반도체층 형성용 물질로 사용될 수 있으며, 이를 적용한 유기 박막 트랜지스터의 제조방법의 구체적인 예는 하기와 같다.

[0096] 기판(11)으로는 통상적인 유기박막트랜지스터에 사용하는 n-형 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 이 기판에는 게이트 전극의 기능이 포함되어 있다. 기판으로 n-형 실리콘 외에 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명한 플라스틱 기판을 사용할 수도 있다. 이 경우에는 게이트 전극이 기판위에 더해져야 한다. 기판으로서 채용가능한 물질로는 유리, 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate: PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylterephthalate: PET), 폴리카보네이트(Polycarbonate: PC), 폴리비닐알콜(Polyvinylalcohol: PVP), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리노르보넨(Polynorbornene) 및 폴리에테르설폰(Polyethersulfone: PES)로 예시될 수 있다.

[0097] 상기 OTFT 소자를 구성하는 게이트 절연층(12)으로서는 통상적으로 사용되는 유전율이 큰 절연체를 사용할 수 있으며, 구체적으로 Ba_{0.33}Sr_{0.66}TiO₃(BST), Al₂O₃, Ta₂O₅, La₂O₅, Y₂O₃ 및 TiO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 강유전성 절연체, PdZr_{0.33}Ti_{0.66}O₃(PZT), Bi₄Ti₃O₁₂, BaMgF₄, SrBi₂(TaNb)₂O₉, Ba(ZrTi)₃O₃(BZT), BaTiO₃, SrTiO₃, Bi₄Ti₃O₁₂, SiO₂, 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 절연체를 사용할 수 있다.

[0098] 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 구성은 도 1에 나타난 바와 같이 기판(11)/게이트전극(16)/절연층(12)/유기 반도체층(13)/소스(14), 드레인 전극(15)의 탑-컨택트(top-contact) 뿐만 아니라 기판/게이트전극/절연층/소스, 드레인 전극/유기반도체층의 바텀-컨택트(bottom-contact)의 형태를 모두 포함한다. 또한 소스(14) 및 드레인 전극(15)과 유기반도체층(13) 사이에 표면처리로서 HMDS(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane), OTS(octadecyltrichlorosilane) 또는 OTDS(octadecyltrichlorosilane)를 코팅하거나 하지 않을 수도 있다.

[0099] 본 발명에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체를 채용하는 유기반도체층은 진공 증착법, 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀캐스팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성될 수 있으며, 이 때, 상기 유기반도체층의 증착은 40 °C 이상에서 고온 용액을 이용하여 형성될 수 있고, 그 두께는 500 Å 내외가 바람직하다.

[0100] 상기 게이트 전극(16) 및 소스 및 드레인 전극(14 및 15)은 전도성 물질이면 가능하나, 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 형성되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0101] 본 발명은 다이케토피롤로피롤기의 질소 원자에 치환되는 알킬기의 탄소수를 24개 이상으로 조절할 경우에 예상
하지 못한 전하 이동도, 열적 안정성, 용해도 특성, 산화 안정성, 문턱전압 및 점멸비 등에서 놀라운 개선 효과

를 처음으로 확인하여 완성된 것으로, 더욱이 원인을 알 수 없지만, 알킬기의 탄소수를 28개 이상으로 조절할 경우에 탄소수 24개 미만의 알킬기인 경우에 비해 전하 이동도, 점멸비 및 용해도 특성이 개선될 뿐만 아니라, 특히 탄소수 24개의 알킬기인 경우에 비해 전하 이동도는 2배 이상 향상되어 놀라운 효과를 얻음을 처음으로 인식하여 완성된 것이다.

[0102] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물, 즉 전자 받개 화합물인 다이케토피롤로피롤 유도체와 전자 주개 화합물인 비닐렌기를 포함하는 화합물이 교대로 중합되도록 구성된 다이케토피롤로피롤 중합체는 비닐렌 그룹의 도입으로 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액 구조를 갖게 함으로서 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여주며 우수한 열적 안정성을 나타내게 된다. 또한, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 다이케토피롤로피롤기의 질소 원자에 탄소수 24개 이상의 알킬기가 도입되어 있어 우수한 용해도 특성 및 더 큰 분자량을 가진 고분자로, 용액 공정에 용이하게 적용된다. 또한, HOMO값이 낮아지는 특성, 즉 반복단위체 내에서 전자 밀도가 증가하여 우수한 전하이동도와 산화안정성을 가지게 되어 유기 박막 트랜지스터의 유기 반도체층으로 활용할 수 있다. 따라서 이들을 채용한 유기 박막 트랜지스터는 전하이동도 및 점멸비가 개선되며, 이러한 유기 박막 트랜지스터를 사용할 경우 우수한 효율 및 성능을 갖는 전자장치를 만드는 것이 가능하다. 이러한 유기 박막트랜지스터는 진공증착이나 스핀코팅이나 프린팅 같은 용액 공정으로도 제조할 수 있어, 유기박막트랜지스터를 이용한 전자장치의 제조 비용을 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0103] 도 1 - 기관/게이트/절연층(소스,드레인)/반도체 층으로 제조되는 일반적인 유기박막트랜지스터의 구조를 보여주는 단면도

도 2 - 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPPDBTE)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라

도 3 - 실시예 8에 따른 유기반도체 화합물(P28DPP-TVT)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라

도 4 - 실시예 9에 따른 유기반도체 화합물(P32DPP-TVT)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라

도 5 - 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPPDBTE)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면

도 6 - 실시예 8에 따른 유기반도체 화합물(P28DPP-TVT)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면

도 7 - 실시예 9에 따른 유기반도체 화합물(P32DPP-TVT)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면

도 8 - 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)의 시차열량분석(DSC) 곡선

도 9 - 실시예 8에 따른 유기반도체 화합물(P28DPP-TVT)의 시차열량분석(DSC) 곡선

도 10 - 실시예 9에 따른 유기반도체 화합물(P32DPP-TVT)의 시차열량분석(DSC) 곡선

도 11 - 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPPDBTE)의 열중량분석(TGA) 곡선

도 12 - 실시예 8에 따른 유기반도체 화합물(P28DPP-TVT)의 열중량분석(TGA)

도 13 - 실시예 9에 따른 유기반도체 화합물(P32DPP-TVT)의 열중량분석(TGA) 곡선

도 14 - 컴퓨터 시뮬레이션(DFT)를 통해 실시예 1의 HOMO와 LUMO 구조를 예측한 도면

도 15 - 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPPDBTE)를 이용하여 실시예 10의 방법으로 제작된 소자의 AFM images (a: 상온에서 필름, a: 200℃에서 풀림(annealing)한 필름상태, c) 250℃에서 풀림(annealing)한 필름상태)를 나타내는 도면

도 16 및 도 17 - 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPPDBTE)를 이용하여 실시예 10의 방법으로 제작된 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면

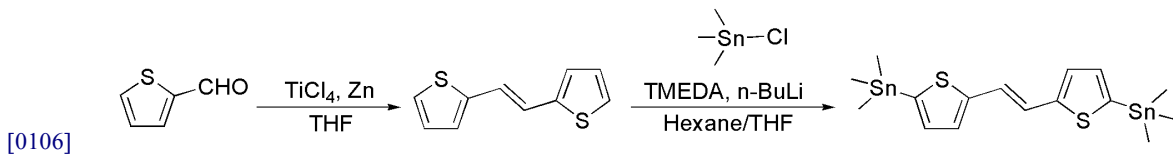
도 18 및 도 19 - 실시예 8에 따른 유기반도체 화합물(P28DPP-TVT)를 이용하여 실시예 10의 방법으로 제작된 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면

도 20 및 도 21 - 실시예 9에 따른 유기반도체 화합물(P32DPP-TVT)를 이용하여 실시예 10의 방법으로 제작된 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0104] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0105] [제조예 1] (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene)의 합성



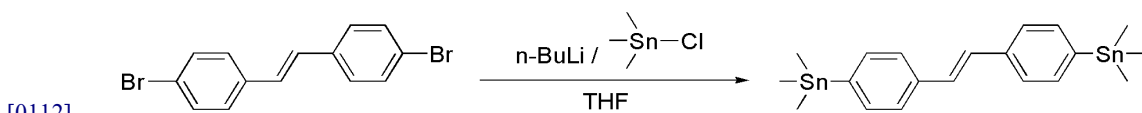
[0107] (E)-1,2-비스(싸이오펜-2-일)에텐((E)-1,2-bis(thiophen-2-yl)ethene)의 합성

[0108] 플라스크에 싸이오펜-2-카르발데하이드(5.6 g, 50 mmol)을 넣고 테트라하이드로퓨란(THF) (100 mL)에 녹인 후 -18℃로 온도를 낮추고 티타늄(IV)클로라이드(6.5 mL) 30분 동안 천천히 적하한다. 30분 동안 교반 후에 아연분말(7.8 g)을 30분에 걸쳐 투입한다. -18℃에서 30분 동안 교반 뒤에 상온으로 올리고 3시간 30분 동안 환류시킨다. 그 후 얼음물을 부어 반응종결 시킨 뒤 필터로 무기물을 필터하면서 메틸렌클로라이드로 씻어내려 추출하고 수분제거 후 헥산으로 재결정하여 노란색 고체로 목적화합물인 (E)-1,2-비스(싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다(4.7 g, 수득률: 98%). ¹H NMR(300MHz, CDCl₃)[ppm] δ 7.18(d, 2H), 7.05(s, 2H), 7.04(d, 2H), 6.99(m, 2H).

[0109] (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene)의 합성

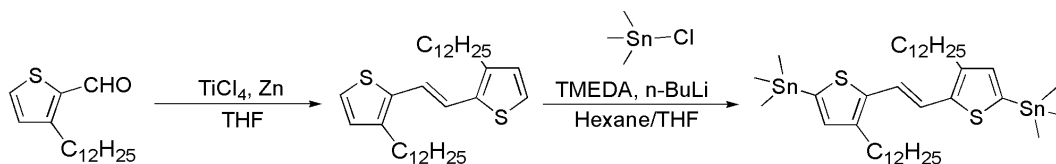
[0110] 플라스크에 (E)-1,2-비스(싸이오펜-2-일)에텐 (1.78 g, 9.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란/헥산의 혼합용매 (부피비 2/1, 50 mL)에 녹인 후 2몰의 n-부틸리튬이 있는 시클로헥산(11 mL, 22 mmol)을 -78℃에서 천천히 가하고 30분간 교반시킨다. 상온으로 올려 1시간동안 환류시킨 후 다시 반응물을 -78℃로 온도를 내린다. 동온도에서 상기 반응물에 1몰의 트리메틸틴 클로라이드가 용해되어 있는 테트라하이드로퓨란(22 mL, 22 mmol)천천히 적하시키고, 2시간 동안 상온에서 교반시킨다. 에테르로 추출하고, 무수황산마그네슘으로 수분을 제거하고, 용매를 농축한 후 에탄올로 재결정하여 하얀색의 바늘모양의 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다(3.88 g, 수득률: 80%). ¹H NMR (300MHz, CDCl₃)[ppm] δ 7.11(d, 2H), 7.08(s, 2H), 7.07(d, 2H), 0.36(s, 18H).

[0111] [제조예 2] (E)-1,2-비스(4-(트리메틸스텐닐)페닐)에텐 ((E)-1,2-bis(4-(trimethylstannyl)phenyl)ethene)의 합성



[0113] 플라스크에 (E)-1,2-비스(4-브로모페닐)에텐 (3 g, 8.7 mmol)을 테트라하이드로퓨란 (90 mL)에 녹인 후 2몰의 n-부틸리튬이 있는 시클로헥산(7.1 mL, 17.75 mmol)을 -78℃에서 천천히 가하고 30분간 교반시킨다. 동온도에서 상기 반응물에 트리메틸틴 클로라이드를 (3.53 g, 17.75 mmol)천천히 적하시키고, 2시간 동안 상온에서 교반시킨다. 에테르로 추출하고, 무수황산마그네슘으로 수분을 제거하고, 용매를 농축한 후 에틸알콜로 재결정하여 하얀색 분말의 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(4-(트리메틸스텐닐)페닐)에텐을 얻었다(3.2 g, 수득률: 80%). ¹H NMR (300MHz, CDCl₃)[ppm] δ 7.50-7.48(m, 4H), 6.968(s, 2H), 0.36(s, 18H).

[0114] [제조예 3] (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(3-dodecyl-5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene)의 합성



[0115]

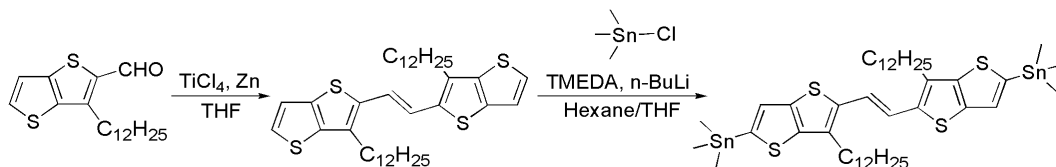
[0116] (E)-1,2-비스(3-도데실싸이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(3-dodecylthiophen-2-yl)ethene)의 합성

[0117] 3-도데실싸이오펜-2-카르발데하이드(14 g, 50 mmol), 테트라하이드로퓨란(THF) (250 mL), 티타늄(IV)클로라이드(6.5 mL), 아연분말(7.8 g)을 사용하여 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(3-도데실싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다(10 g, 수득률: 75%). ^1H NMR(300MHz, CDCl_3)[ppm] δ 7.18(d, 2H), 7.05(d, 2H), 6.99(s, 2H), 2.67(m, 4H), 1.54(m, 4H), 1.23(m, 36H), 0.88(m, 6H)

[0118] (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(3-dodecyl-5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene)의 합성

[0119] (E)-1,2-비스(3-도데실싸이오펜-2-일)에텐 (5 g, 9.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란/헥산의 혼합용매 (부피비 2/1, 100 mL), 2몰의 n-부틸리튬이 있는 시클로헥산(11 mL, 22 mmol), 트리메틸틴 클로라이드(4.38g, 22 mmol) 제조예 2과 동일한 방법으로 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다(5.2 g, 수득률: 63%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3)[ppm] δ 7.05(d, 2H), 6.99(s, 2H), 2.67(m, 4H), 1.54(m, 4H), 1.23(m, 36H), 0.88(m, 6H), 0.36(s, 18H).

[0120] [제조예 4] (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(3-dodecyl-5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene)의 합성



[0121]

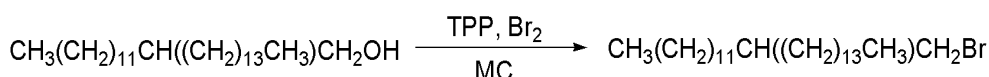
[0122] (E)-1,2-비스(3-도데실싸이에노[3,2-b]싸이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(3-dodecylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)ethene)의 합성

[0123] 3-도데실싸이에노[3,2-b]싸이오펜-2-카르발데하이드(17 g, 50 mmol), 테트라하이드로퓨란(THF) (250 mL), 티타늄(IV)클로라이드(6.5 mL), 아연분말(7.8 g)을 사용하여 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(3-도데실싸이에노[3,2-b]싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다(24 g, 수득률: 75%). ^1H NMR(300MHz, CDCl_3)[ppm] δ 7.18(d, 2H), 7.05(d, 2H), 6.99(s, 2H), 2.67(m, 4H), 1.54(m, 4H), 1.23(m, 36H), 0.88(m, 6H)

[0124] (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(3-dodecyl-5-(trimethylstannyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl)ethene)의 합성

[0125] (E)-1,2-비스(3-도데실싸이에노[3,2-b]싸이오펜-2-일)에텐 (5 g, 9.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란/헥산의 혼합용매 (부피비 2/1, 100 mL), 2몰의 n-부틸리튬이 있는 시클로헥산(11 mL, 22 mmol), 트리메틸틴 클로라이드(4.38g, 22 mmol) 제조예 2과 동일한 방법으로 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다(5.2 g, 수득률: 63%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3)[ppm] δ 7.05(d, 2H), 6.99(s, 2H), 2.67(m, 4H), 1.54(m, 4H), 1.23(m, 36H), 0.88(m, 6H), 0.36(s, 18H).

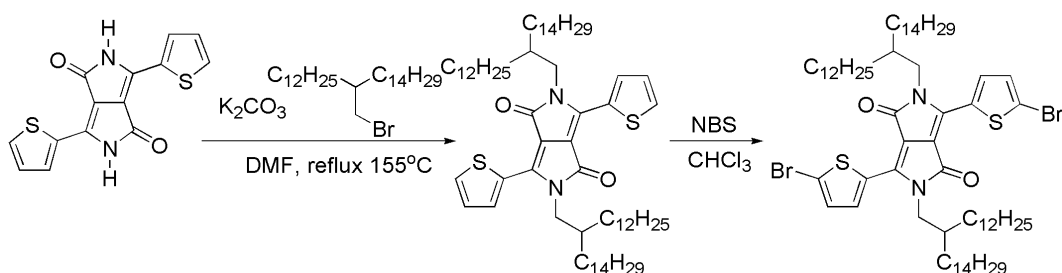
[0126] [제조예 5] 13-브로모메틸-헵타코산(13-Bromomethyl-heptacosane)의 합성



[0127]

[0128] 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 트리페닐포스핀 (60.56 g, 0.2308 mol)을 메틸렌클로라이드 (MC)에 넣고 녹여 준 후 온도를 0℃로 낮추고 브로민 (Bromine; 35.67 g, 0.2231 mol)을 드랍핑(dropping) 해주고 10분정도 교반한다. 그리고, 메틸렌클로라이드 (MC)에 녹인 2-도데실헥사데칸-1-올 (33.0 g, 0.0803 mol)을 드랍핑 해주고 16시간동안 교반한다. 메틸렌클로라이드(MC)로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO₄로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 남아있는 유기물층을 헥산에 충분히 녹여서 필터로 걸러낸 걸러낸 부분을 계속 헥산으로 씻어 최대한 물질을 녹인다. 헥산에 녹아나온 물질을 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다 *n*-헥산 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리 후 목적화합물인 13-브로모메틸-헵타코산을 얻었다(15.56 g, 17.22%). ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ 3.47-3.45(m, 2H), 1.61-1.56(d, 1H), 1.44-1.2 (m, 49H), 0.92-0.87(t, 6H); EI, MS m/z (%): 473.6 (100, M⁺)

[0129] [제조예 6] 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-도데실헥사데실)-2,5-다이하이드로-피롤로[3,4-*c*]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (3,6-Bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-2,5-bis-(2-dodecylhexadecyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione)의 합성



[0130]

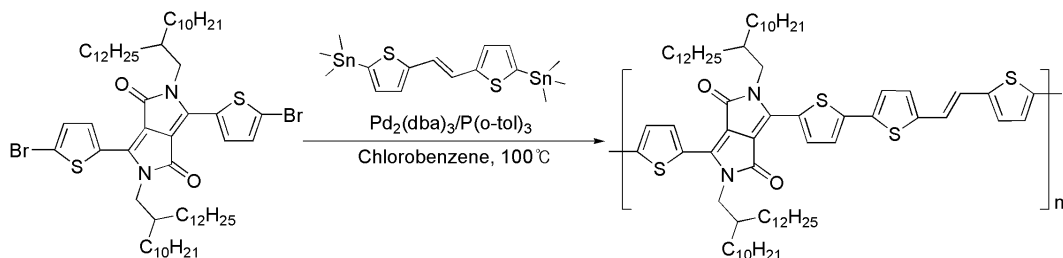
[0131] 2,5-비스(2-도데실헥사데실)-3,6-디-싸이오펜-2-일-2,5-다이하이드로-피롤로[3,4-*c*]피롤-1,4-다이온(2,5-Bis-(2-dodecylhexadecyl)-3,6-di-thiophen-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione)의 합성

[0132] 플라스크에 3,6-디(싸이오펜-2-일)피롤로[3,4-*c*]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (3.38 g, 0.011 mol)와 K₂CO₃ (6.22 g, 0.045 mol)을 넣고, DMF (70 ml)에 녹이고, 온도를 155℃로 올리고, 6시간동안 교반한다. 그리고 13-브로모메틸-헵타코산 (제조예 2, 32.0 g, 0.067 mol)를 나눠서 넣어주고, 질소 기류 하에서 16 시간동안 교반한다. 다이에틸에테르(Diehtyl ether)로 추출한 후 황산마그네슘(MgSO₄)를 넣어 수분을 제거한 후 여과한다. 헥산 (Hexane) /메틸렌 클로라이드(MC) (1:3) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리 후 목적화합물인 2,5-비스(2-도데실헥사데실)-3,6-디-싸이오펜-2-일-2,5-다이하이드로-피롤로[3,4-*c*]피롤-1,4-다이온을 얻었다(1.2 g, 수득률: 10.6 %). ¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz) [ppm] : δ 8.89-8.88(d, 2H), 8.65-8.64(d, 2H), 7.29-7.28(d, 2H), 3.96-3.93(d, 4H), 1.91-1.86(m, 2H), 1.31-1.25(m, 96H), 0.92-0.90(t, 12H); EI, MS m/z (%): 1085.84 (100, M⁺).

[0133] 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-도데실헥사데실)-2,5-다이하이드로-피롤로[3,4-*c*]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (3,6-Bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-2,5-bis-(2-dodecylhexadecyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione)의 합성

[0134] 플라스크에 2,5-비스(2-도데실헥사데실)-3,6-디-싸이오펜-2-일-2,5-다이하이드로-피롤로[3,4-*c*]피롤-1,4-다이온 (1.0 g, 0.92 mmol)을 클로로폼 (60mL)을 넣고 녹여 준 후 알루미늄 호일로 빛을 차단한다. 그리고 NBS (N-bromosuccinimide; 0.34 g, 1.88 mmol)을 천천히 적가해주고 8시간동안 교반한다. MC로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO₄로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane/ EA (15:1) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리 후 MC와 Hexane으로 재결정하여 목적화합물인 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-도데실헥사데실)-2,5-다이하이드로-피롤로[3,4-*c*]피롤-1,4(2H,5H)-다이온을 얻었다(0.75 g, 수득률: 65 %). ¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz) [ppm] : δ 8.65-8.64(d, 2H), 7.29-7.28(d, 2H), 3.96-3.93(d, 4H), 1.91-1.86(m, 2H), 1.31-1.25(m, 96H), 0.92-0.90(t, 12H); EI, MS m/z (%): 1243.64 (100, M⁺).

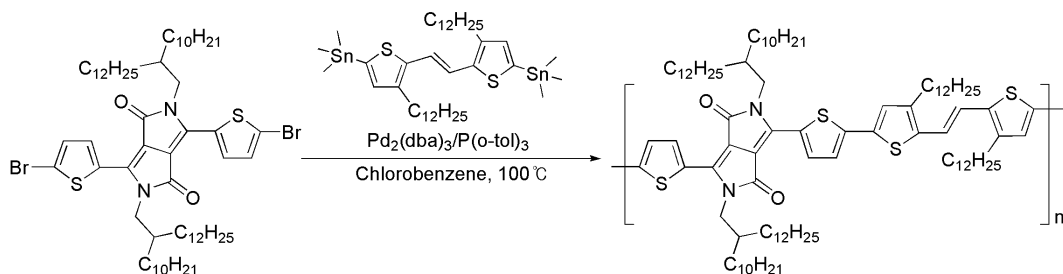
[0135] [실시예 1] PDPPDBTE의 합성



[0136]

[0137] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-테실테트라데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.50 g, 0.0004 mol)과 (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 (제조예 1, 0.229 g, 0.0004 mmol)을 클로로벤젠 (5 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시한다. 그 후에 촉매로 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.008 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.011 g, 8 mol%)을 넣고 100°C에서 48시간 동안 환류시킨다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러낸다. 걸러낸 고체는 속실텐(soxhlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제한다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 PDPPDBTE를 얻었다(수득률 90%). $M_n = 34,000$, 다분산도 1.78, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) [ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 6.99-6.83(broad, 6H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.31-1.25(m, 76H), 1.04-0.88(m, 12H).

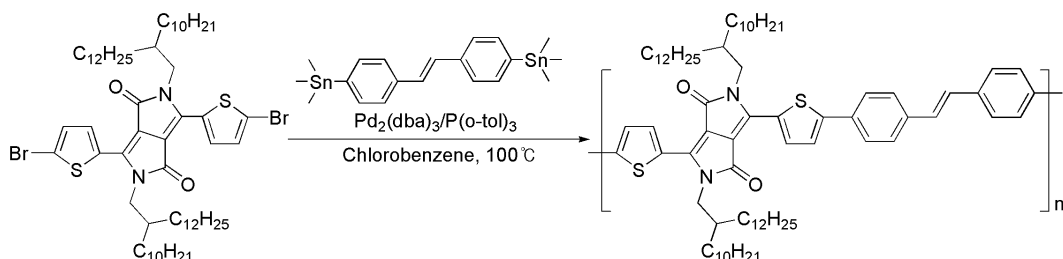
[0138] [실시예 2] PDPPDBTE12의 합성



[0139]

[0140] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-테실테트라데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.50 g, 0.0004 mol), (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 (제조예 3, 0.378 g, 0.0004 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.008 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.011 g, 8 mol%)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물인 PDPPDBTE12를 수득하였다(수득률: 90%). $M_n = 90,000$, 다분산도 1.8, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) [ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 7.1-6.99(broad, 4H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.40-1.25(m, 120H), 1.04-0.88(m, 18H).

[0141] [실시예 3] PDPPBTPE의 합성

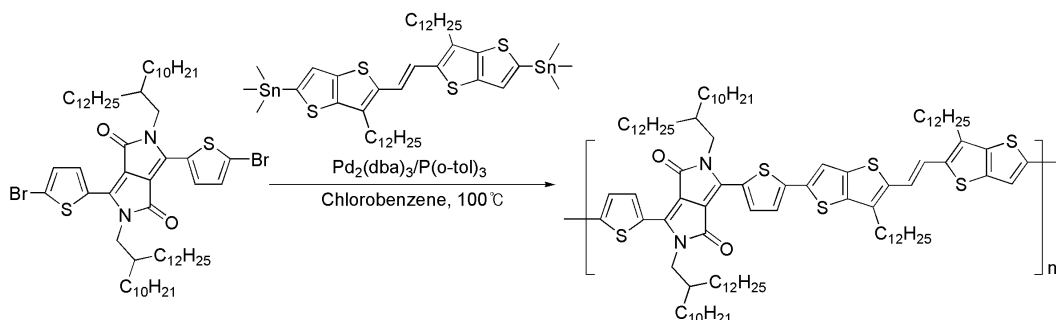


[0142]

[0143] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-테실테트라데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.50 g, 0.0004 mol), (E)-1,2-비스(4-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 (제조예 4, 0.229 g, 0.0004 mmol)을 클로로벤젠 (5 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시한다. 그 후에 촉매로 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.008 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.011 g, 8 mol%)을 넣고 100°C에서 48시간 동안 환류시킨다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러낸다. 걸러낸 고체는 속실텐(soxhlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제한다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 PDPPBTPE를 얻었다(수득률 90%). $M_n = 34,000$, 다분산도 1.78, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) [ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 6.99-6.83(broad, 6H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.31-1.25(m, 76H), 1.04-0.88(m, 12H).

텐닐)페닐)에텐 (제조예 2, 0.202 g, 0.0004 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.008 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.011 g, 8 mol%)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물인 PDPPBTPE를 수득하였다(수득률: 90%). $M_n = 90,000$, 다분산도 1.8, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 7.7(broad, 8H), 6.99(S, 2H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.31-1.25(m, 76H), 1.04-0.88(m, 12H).

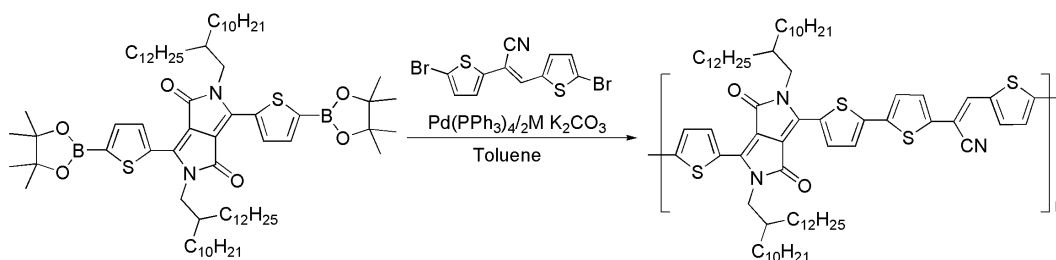
[0144] [실시예 4] PDPPDTTE12의 합성



[0145]

[0146] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-테실테트라테실)피콜로[3,4-c]피콜-1,4(2H,5H)-다이온 (0.50 g, 0.0004 mol), (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)사이오펜-2-일)에텐 (제조예 4, 0.39 g, 0.0004 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.008 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.011 g, 8 mol%)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물인 PDPPDTTE12를 수득하였다(수득률: 75%). $M_n = 45,000$, 다분산도 1.7, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 7.1-6.99(broad, 4H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.40-1.25(m, 120H), 1.04-0.88(m, 18H).

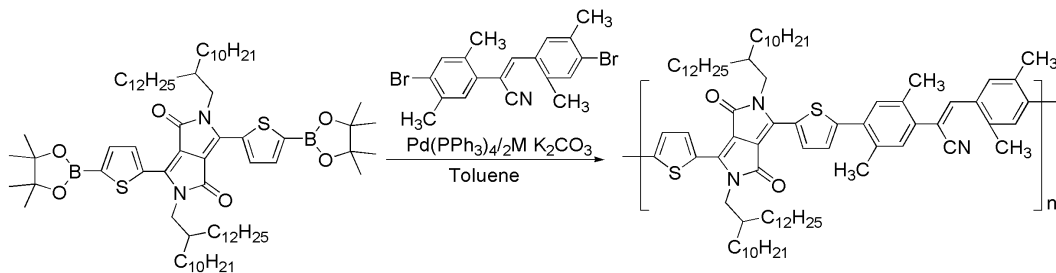
[0147] [실시예 5] PDPPDBTA의 합성



[0148]

[0149] 상기 고분자는 스즈키(Suzuki) 커플링을 통해 중합할 수 있다. 플라스크에 수분을 제거하고 2,5-비스(2-테실테트라테실)-3,6-비스(5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)싸이오펜-2-일)피콜로[3,4-c]피콜-1,4(2H,5H)-다이온 (1.20 g, 0.0010 mol)과 (E)-2,3-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)아크릴로나이트릴 (0.367g, 0.0010 mmol)을 넣은 다음 2M K_2CO_3 (2.94 mL)와 톨루엔(12 mL)를 넣고 30분간 질소 버블링을 실시한다. 촉매 $\text{Pd}(\text{pPh}_3)_4$ (0.057 mg, 5 mol%)를 넣고 100°C에서 48시간 동안 환류시킨다. 그 후 용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 고체를 걸러낸다. 걸러낸 고체는 속실텐(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제한다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 침전을 시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 PDPPDBTA를 얻었다(수득률: 90%). $M_n = 20,000$, 다분산도 1.68, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 6.99-6.83(broad, 5H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.31-1.25(m, 76H), 1.04-0.88(m, 12H).

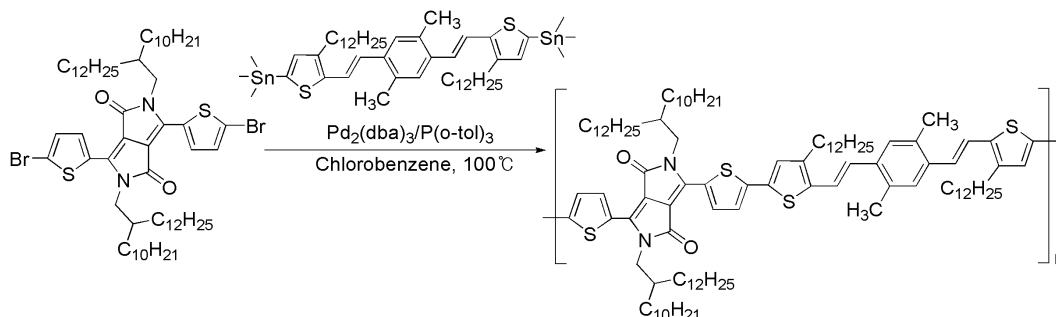
[0150] [실시예 6] PDPPBDTPA의 합성



[0151]

[0152] 상기 고분자는 스즈키(Suzuki) 커플링을 통해 중합할 수 있다. 플라스크에 수분을 제거하고 2,5-비스(2-데실테트라데실)-3,6-비스(5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)싸이오펜-2-일)피콜로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.5 g, 0.0004 mol), (Z)-2,3-비스(4-브로모-2,5-다이메틸페닐)아크릴로나이트릴 (0.367g, 0.0004 mmol), 2M K₂CO₃ (1.17 mL), 톨루엔(5 mL), 촉매 Pd(pph₃)₄ (0.023 mg, 5 mol%)을 사용하여 실시예 5와 동일한 방법으로 표제 화합물인 PDPPBDTPA를 얻었다(수득률: 80%). Mn = 18,000, 다분산도 1.87, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 7.2-6.83(broad, 5H), 3.88(broad, 2H), 2.34-2.11(m 16H), 1.31-1.25(m, 124H), 1.04-0.88(m, 24H).

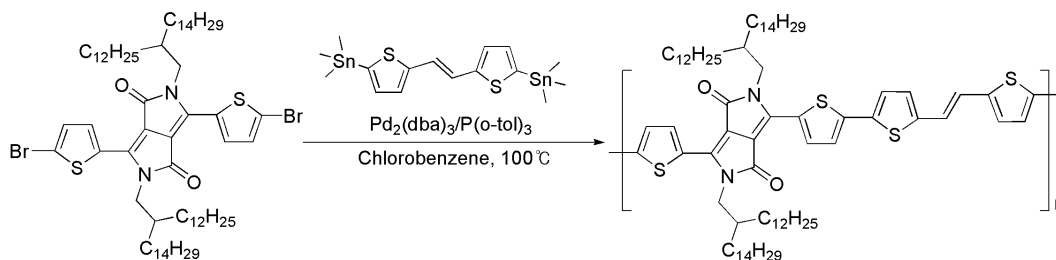
[0153] [실시예 7] PDPPDTDEP의 합성



[0154]

[0155] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-데실테트라데실)피콜로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.50 g, 0.0004 mol), 2-(4-((E)-2-(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)비닐)-2,5-다이메틸스티릴)-3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜 (0.39 g, 0.0004 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.008 mg, 2 mol%)와 P(o-tol)₃ (0.011 g, 8 mol%)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물인 PDPPDTDEP를 수득하였다(수득률: 75%). Mn = 55,000, 다분산도 1.7, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 7.1-6.99(broad, 4H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.40-1.25(m, 120H), 1.04-0.88(m, 18H).

[0156] [실시예 8] P28DPP-TVT의 합성

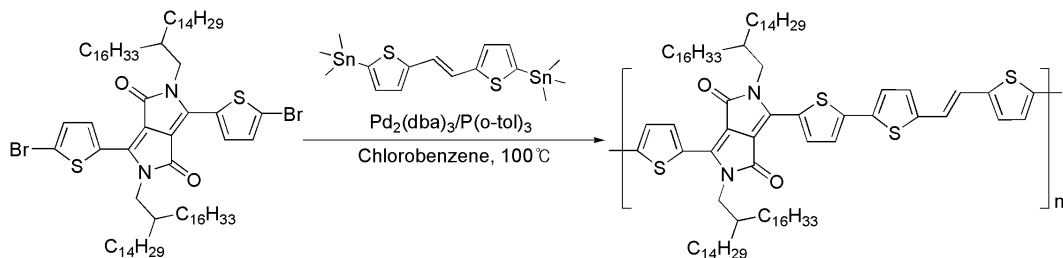


[0157]

[0158] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-도데실헥사데실)-2,5-다이하이드로-피콜로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (제조예 6, 0.30 g, 0.92

mmol)과 (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 (제조예 1, 0.13 g, 0.92 mmol)을 클로로벤젠 (4.5 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시한다. 그 후에 촉매로 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.004 g, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.0061 g, 8 mol%)을 넣고 100℃에서 48시간 동안 환류시킨다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러낸다. 걸러낸 고체는 속실텐(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제한다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 P28DPP-TVT를 얻었다(수득률 83%). $M_n = 83,800$, $M_w = 110,300$, 다분산도 1.31, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 6.99-6.83(broad, 6H), 3.98-3.93(broad, 4H), 2.05-1.86(m 2H), 1.31-1.26(m, 96H), 0.99-0.90(m, 12H).

[0159] [실시예 9] P32DPP-TVT의 합성



[0160]

[0161] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-비스(3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-테트라데실옥타데실)-2,5-다이하이드로-피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.40 g, 0.29 mmol)과 (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 (제조예 1, 0.15 g, 0.29 mmol)을 클로로벤젠 (6 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시한다. 그 후에 촉매로 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.004 g, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.0071 g, 8 mol%)을 넣고 100℃에서 48시간 동안 환류시킨다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러낸다. 걸러낸 고체는 속실텐(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제한다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 P32DPP-TVT를 얻었다(수득률 73%). $M_n = 97,000$, $M_w = 128,500$, 다분산도 1.32, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 6.99-6.83(broad, 6H), 3.98-3.93(broad, 4H), 2.05-1.86(m 2H), 1.31-1.22(m, 104H), 0.96-0.90(m, 12H).

[0162] [실시예 10] 유기전자소자 제작

[0163] OTFT 소자는 탑-컨택 방식으로 제작하였으며, 100nm의 n-doped silicon 을 게이트로 사용하였으며 SiO_2 를 절연체로 사용하였다. 표면처리는 piranha cleaning solution($\text{H}_2\text{SO}_4:2\text{H}_2\text{O}_2$)을 사용하여 표면세척을 한 다음, Alfa사의 ODTS(octadecyltrichlorosilane)을 이용해 표면을 SAM(Self Assemble Monolayer)처리 한 후 사용하였다. 유기반도체층은 0.2 wt% chloroform solution을 spin-coater를 사용하여 2000 rpm의 속도로 1분간 코팅하였다. 유기 반도체 물질로는 상기 실시예 1, 8 및 9에서 각각 합성된 PDPPDBTE, P28DPP-TVT 또는 P32DPP-TVT를 사용하였다. 유기반도체층의 두께는 surface profiler (Alpha Step 500, Tencor)를 사용하여 50 nm로 확인하였다. 소스와 드레인으로 사용된 gold는 1 Å/s로 60 nm의 두께로 증착하였다. 채널의 길이는 100 μm 이며 폭은 1000 μm 이다. OTFT의 특성의 측정은 Keithley 4800을 사용하였다.

[0164] 상기 실시예 10에서 제작된 유기전자소자의 전하이동도는 하기 포화영역(saturation region) 전류식으로부터 $(I_{\text{SD}})^{1/2}$ 과 V_G 를 변수로 한 그래프를 얻고 그 기울기로부터 구하였다.

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

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

$$slope = \sqrt{\frac{\mu WC_0}{2L}}$$

$$\mu_{FET} = (slope)^2 \frac{2L}{WC_0}$$

[0165]

[0166] 상기 식에서, I_{SD} 는 소스-드레인 전류이고, μ 또는 μ_{FET} 는 전하 이동도이며, C_0 는 산화막 정전용량이고, W 는 채널 폭이며, L 은 채널 길이이고, V_G 는 게이트 전압이며, V_T 는 문턱전압이다. 또한 차단 누설전류(I_{off})는 오프 상태일 때 흐르는 전류로서, 전류비에서 오프 상태에서 최소전류로 구하였다.

[0167] 상기 실시예 1, 8 및 9에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE, P28DPP-TVT, P32DPP-TVT)의 광 흡수영역을 용액상태(용액 : $CHCl_3$)와 필름상태에서 측정하여 결과를 도 2 내지 도 4에 도시하였다. 실시예 1, 8 및 9에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE, P28DPP-TVT, P32DPP-TVT)의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Bu_4NClO_4 (0.1 몰농도)의 용매(Acetonitrile)에서 50 mV/s의 조건에서 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 도 5 내지 도 7에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0168] 하기 표 1에 실시예 1, 8 및 9에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE, P28DPP-TVT, P32DPP-TVT)의 광학적 및 전기화학적 성질을 기재하였다. 여기서 HOMO값은 도 5 내지 도 7에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭은 필름상태에서 UV흡수파장에서 구하였다. 하기 표 1에 기재된 바와 같이, 밴드갭은 유사하며 산화안정성은 유사하거나 다소 증가하는 정도로, 알킬기의 탄소수가 증가함에 따라 산화준위가 유사하거나 다소 증가하고 있어 실시예 1, 8 및 9의 유기반도체 화합물은 산화안정성이 우수함을 알 수 있다.

표 1

[0169]

고분자	광학적 특성			전기화학적 특성			
	UV λ_{max}^{sol} (nm)	UV λ_{max}^{film} (nm)	UV-edge (nm)	Band gap (optical) (eV)	Oxidation onset(eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
PDPPDBTE (실시예 1)	780	796	968	1.28	0.85	-5.31	-4.03
P28DPP-TVT (실시예 8)	778	802	955	1.29	0.86	-5.32	-4.03
P32DPP-TVT (실시예 9)	799	799	952	1.30	0.88	-5.34	-4.04

[0170] 도 8 내지 도 10에서는 실시예 1, 8 및 9에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE, P28DPP-TVT, P32DPP-TVT)에 대한 열적 안정성을 측정한 것으로, PDPPDBTE에서는 유리전이온도값이 260℃로 측정되었고 용융온도값이 277℃로 측정되었으며 결정화 온도값은 261℃로 측정되어 정질의 특성을 가지는 것을 알 수 있다. 또한, P28DPP-TVT에서는 용융온도값(T_m)이 286℃로 측정되었으며 결정화 온도값은 258℃로 측정되어 정질의 특성을 가지는 것을 알 수 있다. 또한, P32DPP-TVT에서는 280℃ 부근에서 용융 피크가 관찰되어 열적 성질이 우수함을 알 수 있다.

[0171] 도 11 내지 도 13에서는 실시예 1, 8 및 9에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE, P28DPP-TVT, P32DPP-TVT)의 분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것이다. PDPPDBTE의 5% 분해가 일어나는 온도는 421℃로 측정되고, P28DPP-TVT의 5% 분해가 일어나는 온도는 433℃로 측정되었고, P32DPP-TVT의 5% 분해가 일어나는 온도는 391℃로 측정되어 PDPPDBTE, P28DPP-TVT 및 P32DPP-TVT는 모두 열적안정성이 우수하다고 할 수 있다.

[0172] 도 14에서는 분자의 에너지 준위에 따른 전자의 분포상태를 DFT계산을 통해 도시하였다. 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)의 HOMO 에너지 준위에서는 분자구조 전반에 걸쳐 전자가 퍼져있는 것을 볼 수 있다. LUMO 에너지 준위상태에서는 전자주개의 전자가 전자받개쪽으로 이동한 것을 알 수 있으며 이러한 결과를 통해 에너지의 전하 분리가 잘 이루어진다는 것을 알 수가 있다.

[0173] 도 15에서는 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)를 이용하여 실시예 10에서 제작된 소자의 AFM images (a: 상온상태, b: 200℃의 풀림(annealing)한 필름상태, c: 250℃에서 풀림(annealing)한 필름상태)를 나타내는 도면으로 풀림(annealing)한 후 분자의 결정성이 증가하는 그림을 나타내고 있다.

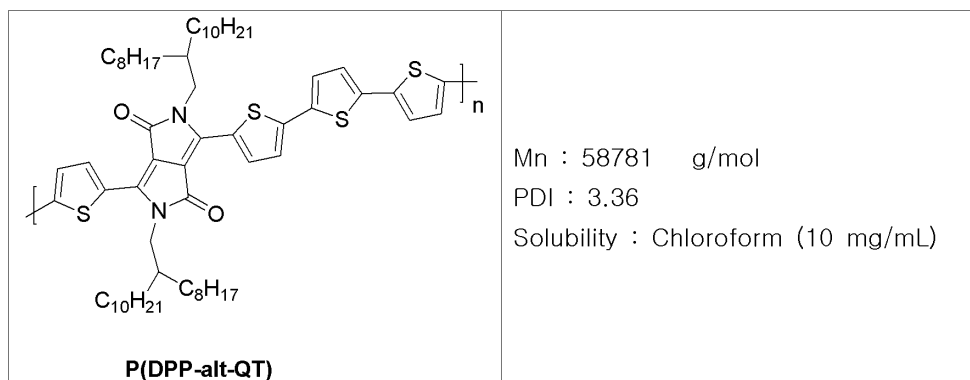
[0174] 도 16 내지 도 21은 실시예 1, 8 및 9에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE, P28DPP-TVT, P32DPP-TVT)를 이용하여 실시예 10에서 제작된 소자의 transfer curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 그림이다. 도 16 내지 도 21에 도시된 바와 같이, 본 발명에서 합성된 유기 반도체 화합물은 열적안정성이 우수하며 풀림(annealing)을 하였을 때 전하이동도가 증가함을 알 수 있어 우수한 재료임을 알 수 있다.

[0175] 하기 표 2에 실시예 1, 8 및 9에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE, P28DPP-TVT, P32DPP-TVT)를 이용하여 실시예 10에서 제작된 소자의 특성을 기재하였다. 풀림(annealing)의 온도 200℃에서, 유기 반도체 화합물에 치환된 알킬기의 탄소수가 증가함에 따라 전하이동도(1.32→2.62→2.65 로 증가하고 있음) 및 점멸비($1.53 \times 10^4 \rightarrow 2.78 \times 10^4 \rightarrow 7.54 \times 10^4$ 로 증가하고 있음)가 증가하는 것을 확인하였으며, 특히 알킬기의 탄소수가 28개인 경우와 32개인 경우는 유사하거나 다소 향상된 전하이동도 및 향상된 점멸비를 나타내는 것을 확인하였다.

표 2

고분자	열처리	표면개질	이동도 ($\text{cm}^2/(\text{V s})$)	점멸비 on/off 비율
PDPPDBTE (실시예 1)	200℃	ODTS	1.32	1.53×10^4
P28DPP-TVT (실시예 8)	200℃	ODTS	2.62	2.78×10^4
P32DPP-TVT (실시예 9)	200℃	ODTS	2.65	7.54×10^4

[0177] 비교화합물로 하기 구조의 다이케토피롤로피롤 중합체를 사용하였다(J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 10364 - 10367).



[0178]

[0179] 상기 비교화합물 P(DPP-alt-QT)를 사용하여 상기 실시예 10과 동일한 탑-컨택 방식으로 OTFT 소자를 제작하였다.

비교고분자	열처리	표면개질	이동도 ($\text{cm}^2/(\text{V s})$)	문턱전압 (V)	점멸비 on/off 비율
P(DPP-alt-QT)	X	OTS-18	0.60	-7	10^6
	150℃		1.04		

[0180]

[0181] 즉, 본원발명의 다이케토피롤로피롤 중합체는 다이케토피롤로피롤기의 질소 원자에 탄소수가 24개 이상인 알킬이 도입되어 있는 반면, 비교화합물인 P(DPP-alt-QT)는 다이케토피롤로피롤기의 질소 원자에 탄소수 20개의 알킬이 도입된 구조로, 전하 이동도가 본 발명의 실시예에 비하여 현저히 낮은 약 30~40%정도 수준에 불과하여 본 발명의 우수성을 입증하고 있다. 더구나 본원발명에서와 같이 탄소수 24개 이상의 알킬이 도입되면 우수한 용해도를 가짐과 동시에 더 큰 분자량을 가진 고분자로서 상대적으로 잘 용해되어 비교화합물인 P(DPP-alt-QT)에 비해 용액공정이 더 원활해지게 된다.

[0182] 또한, 본원발명의 다이케토피롤로피롤 중합체는 티오펜과 티오펜 사이에 비닐렌기가 반드시 도입되는 반면, 비교화합물인 P(DPP-alt-QT)는 티오펜과 티오펜이 단일결합으로 연결된 구조이다. 따라서 본원발명의 다이케토피롤로피롤 중합체는 비닐렌기로 인하여 보다 긴 공액 구조를 형성할 수 있고, 이로 인해 분자간의 상호작용을 상대적으로 더 크게 하여 중합체가 가지는 전자밀도를 더욱 더 풍부하게 할 수 있어서 이와 같은 구조와 질소원자에 결합된 탄소수 24이상의 치환기와의 결합에 의해 현저한 전하이동도를 가지는 효과를 가진다.

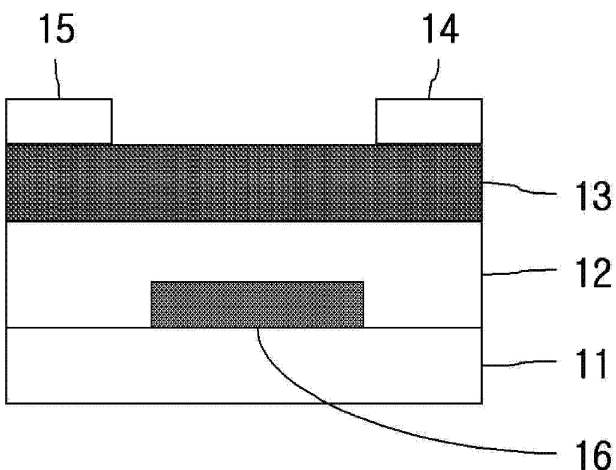
부호의 설명

[0183] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

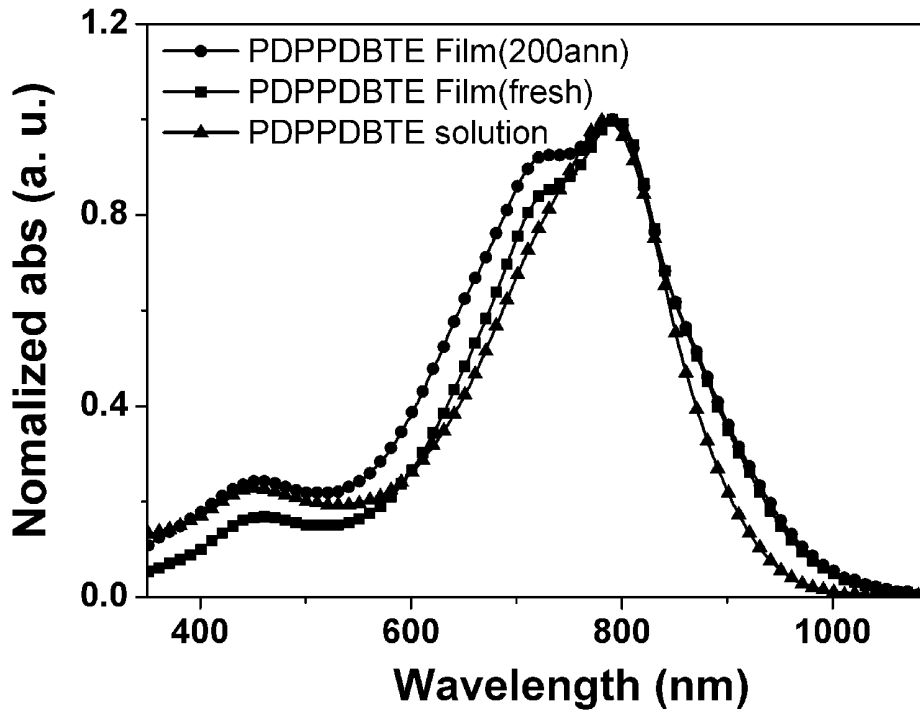
- 11 : 기판
12 : 절연층(insulator)
13 : 유기전자소자층(channel material) 14 : 소스(source)
15 : 드레인(drain) 16 : 게이트(gate)

도면

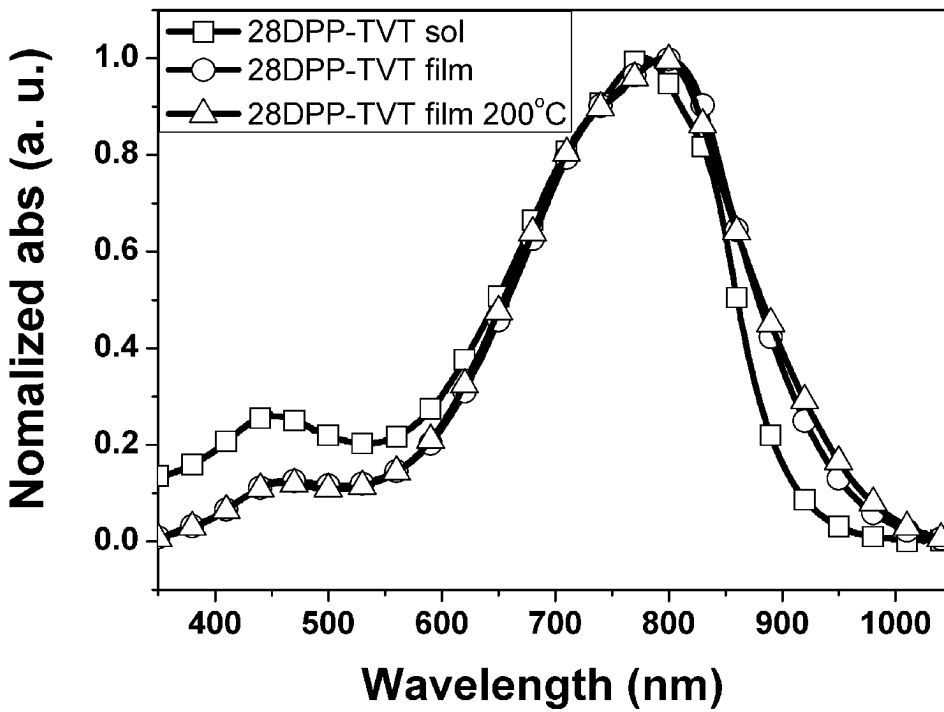
도면1



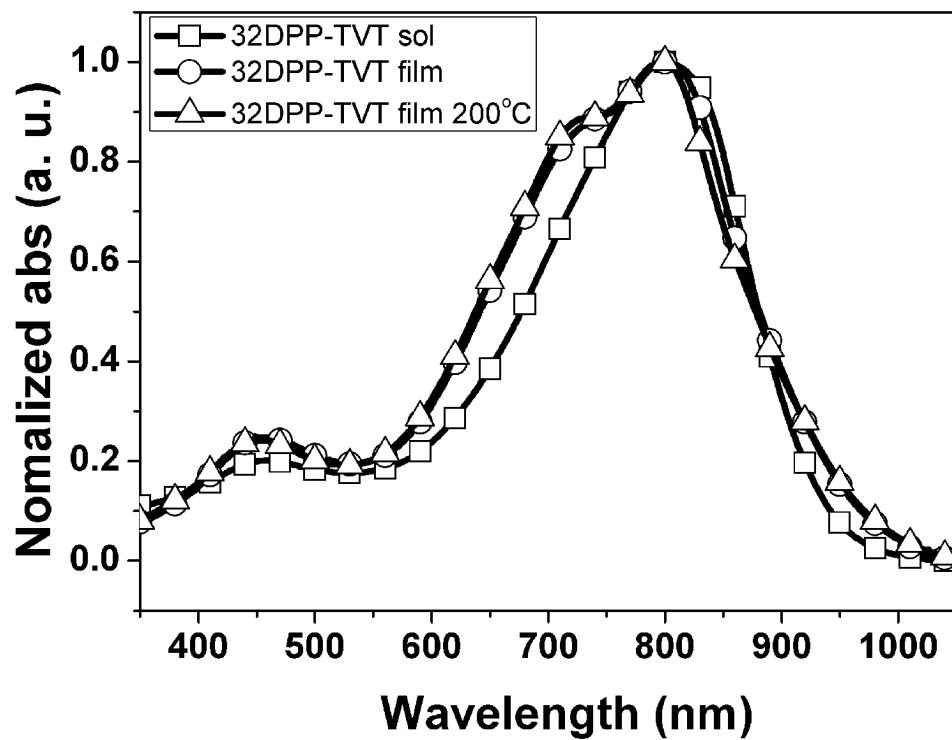
도면2



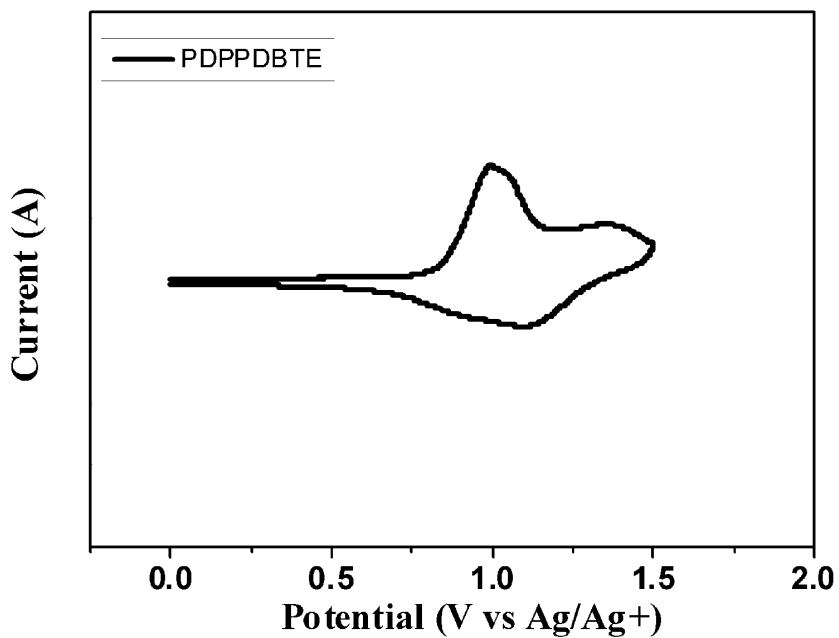
도면3



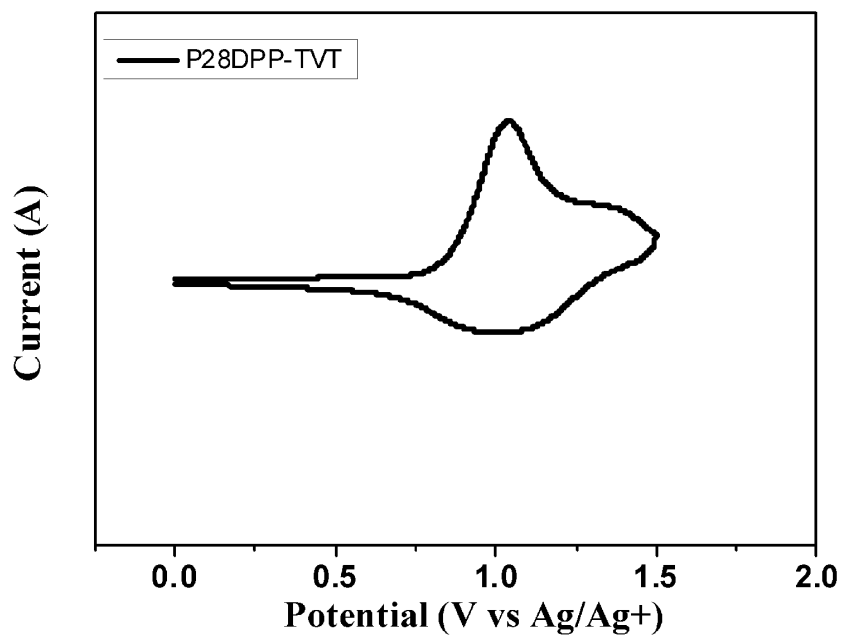
도면4



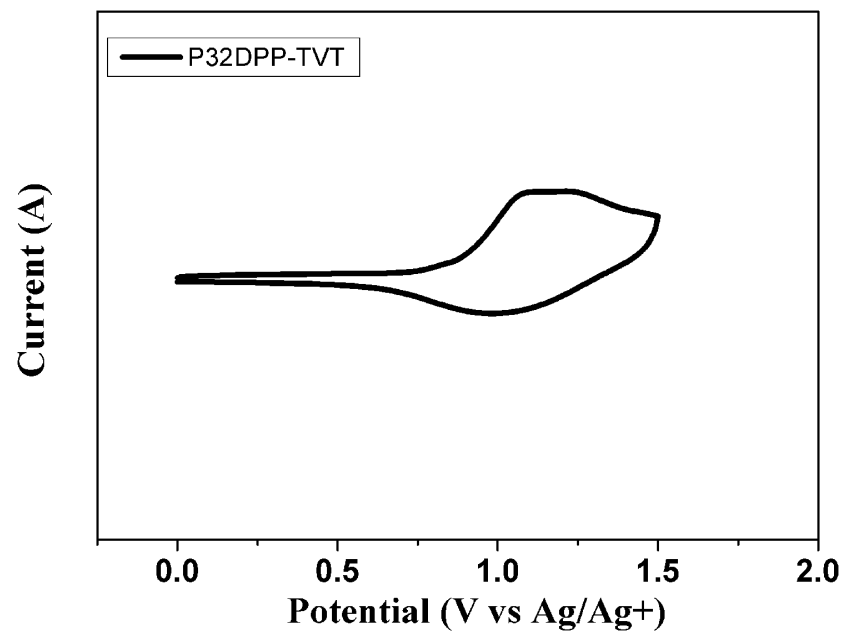
도면5



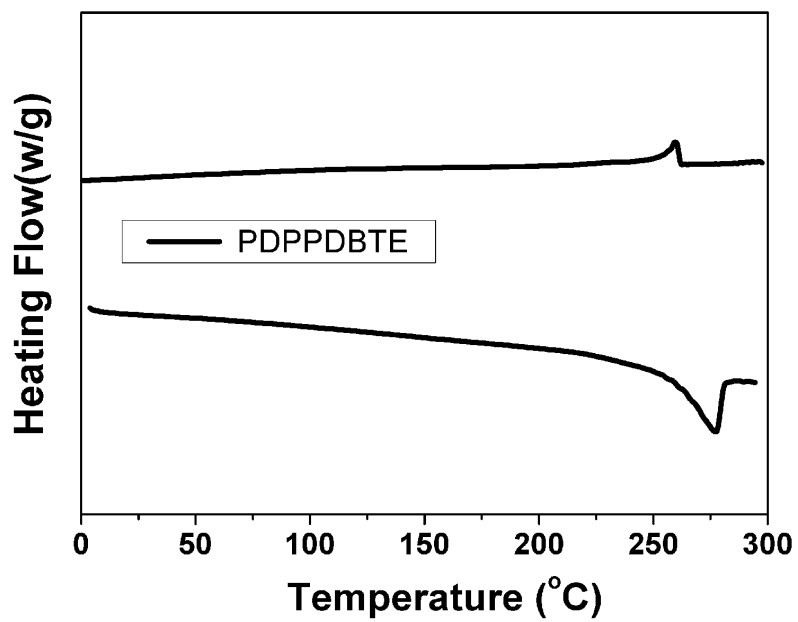
도면6



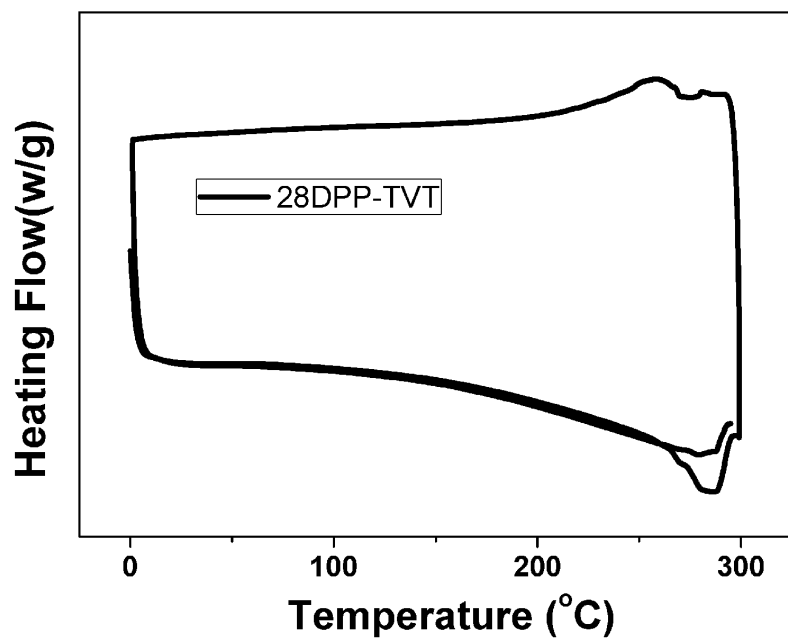
도면7



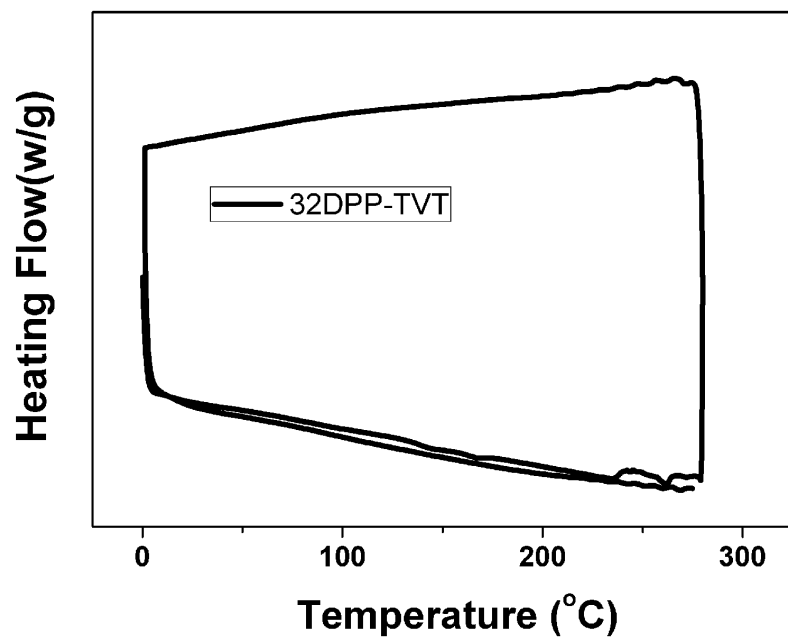
도면8



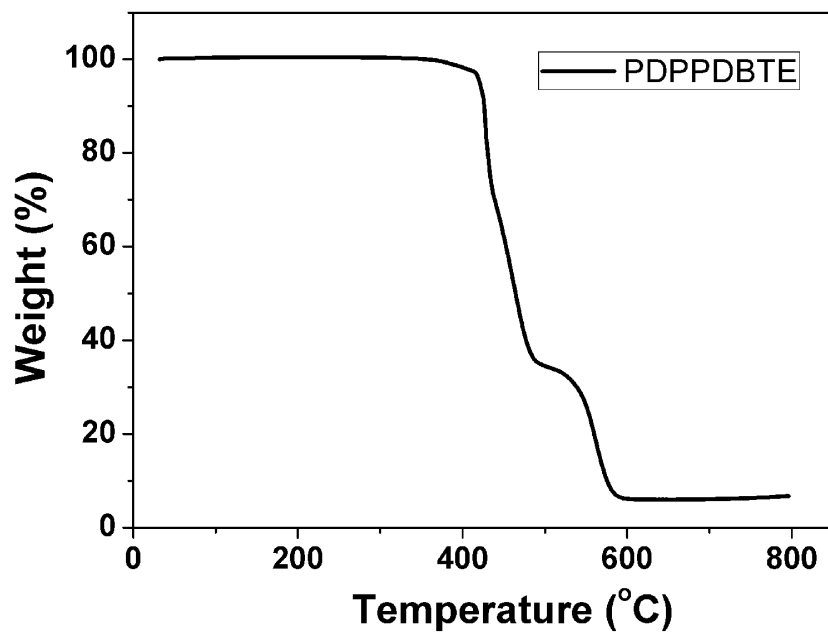
도면9



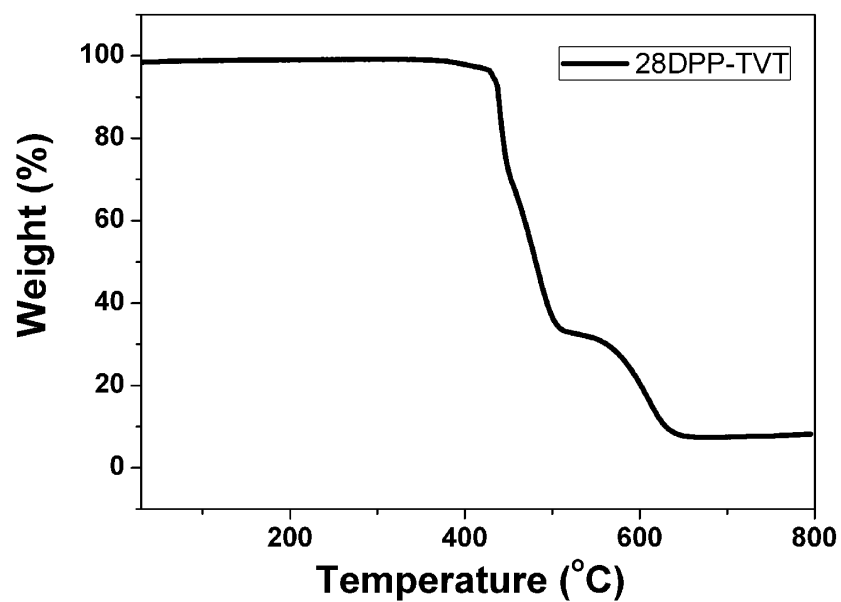
도면10



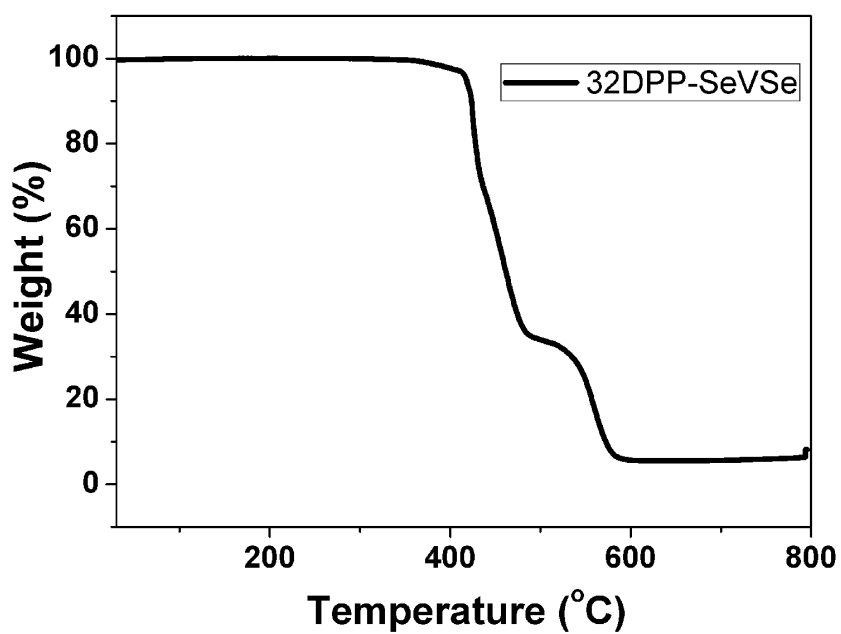
도면11



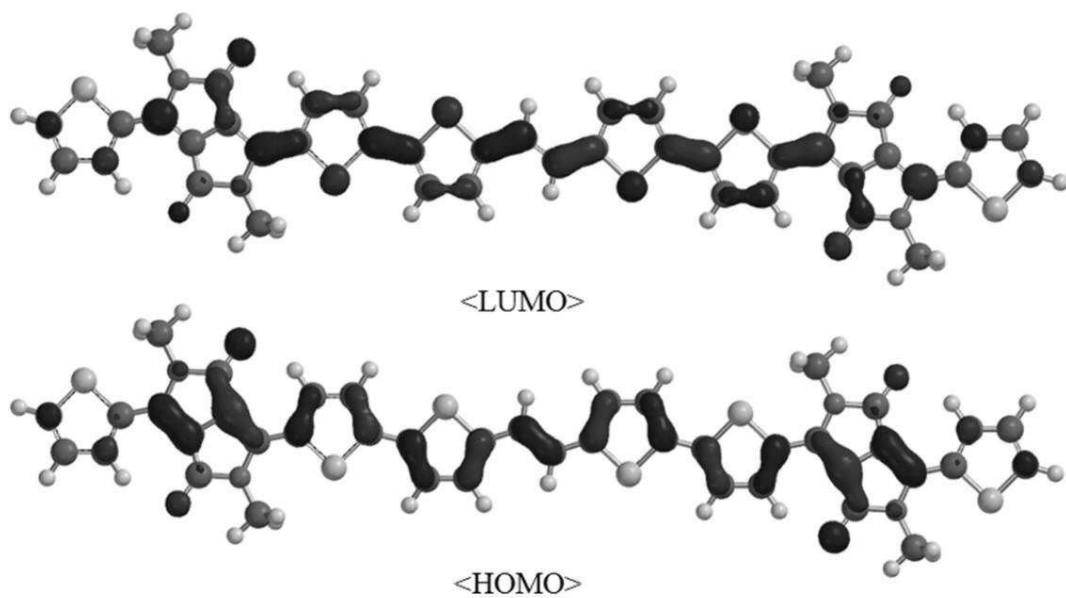
도면12



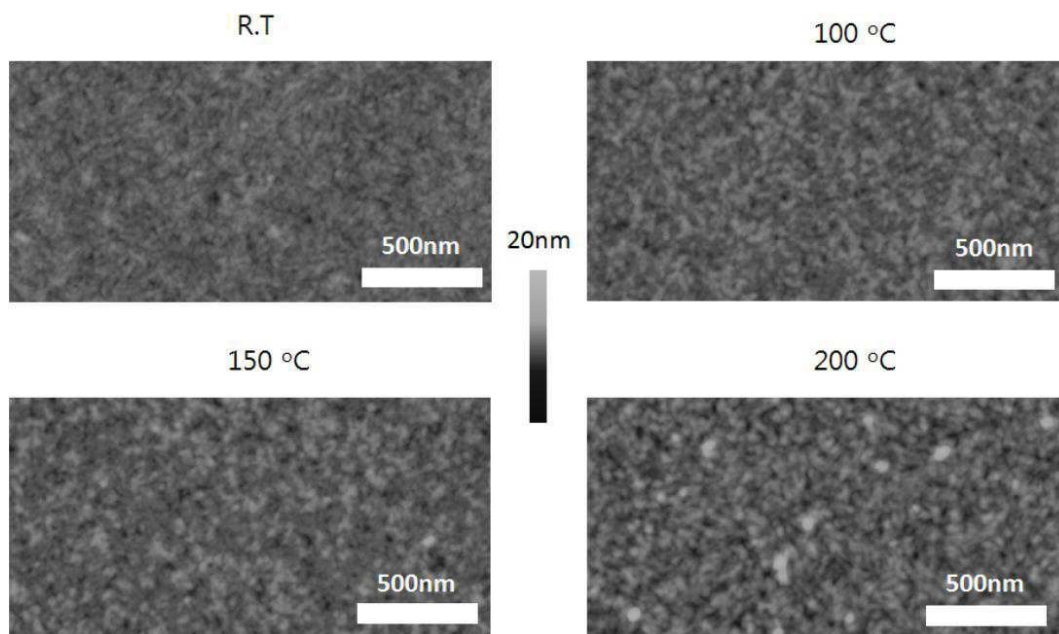
도면13



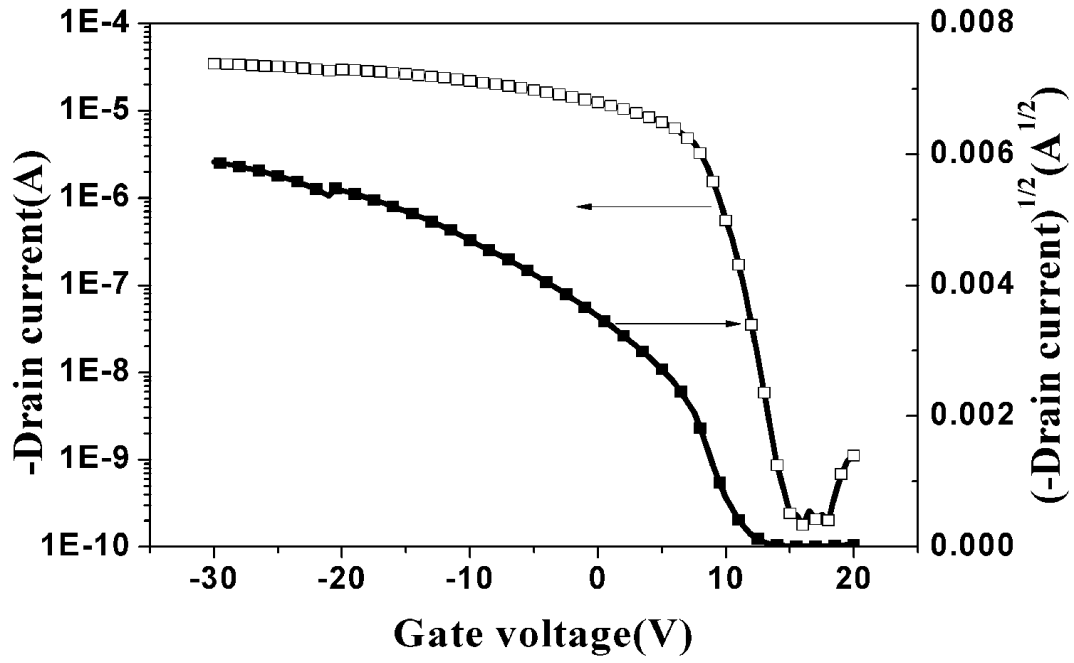
도면14



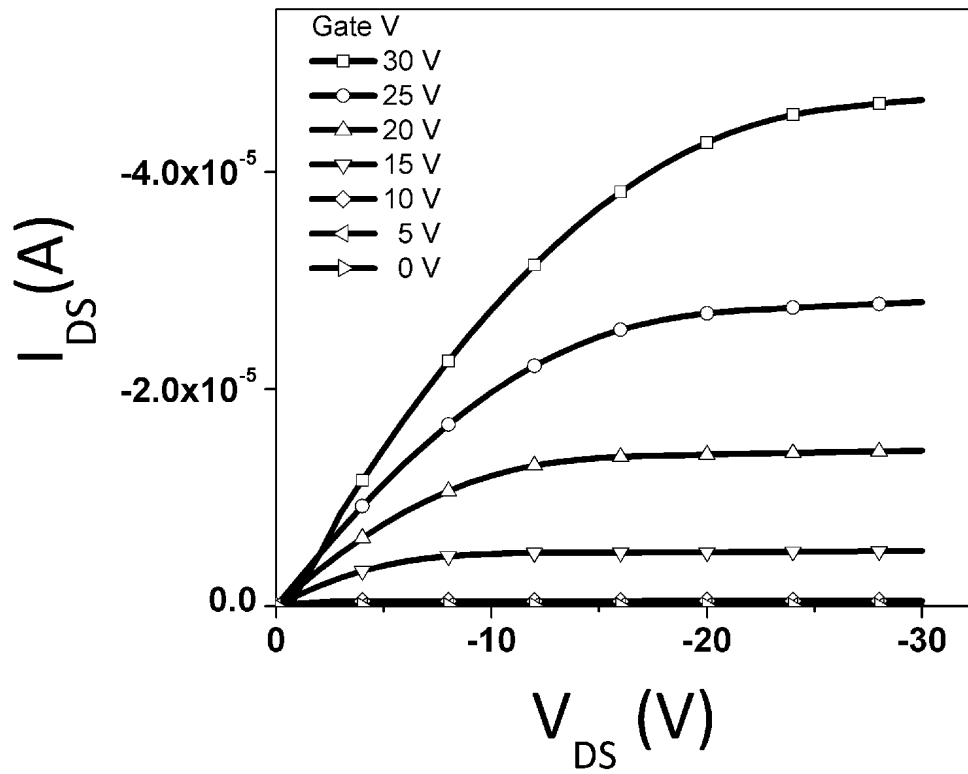
도면15



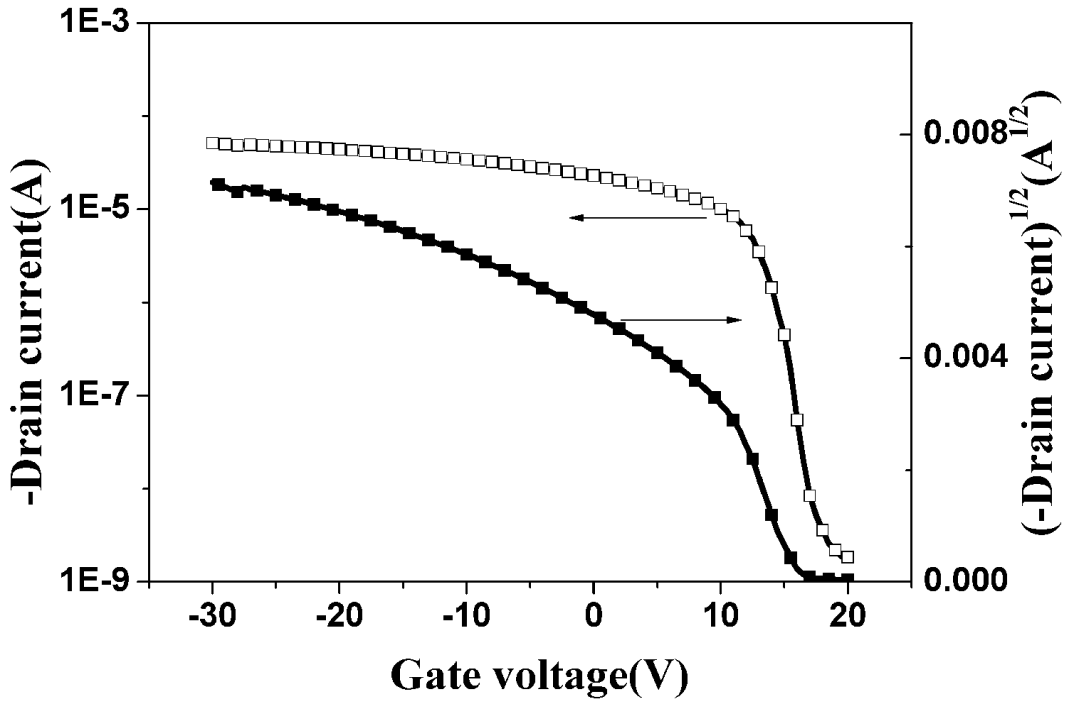
도면16



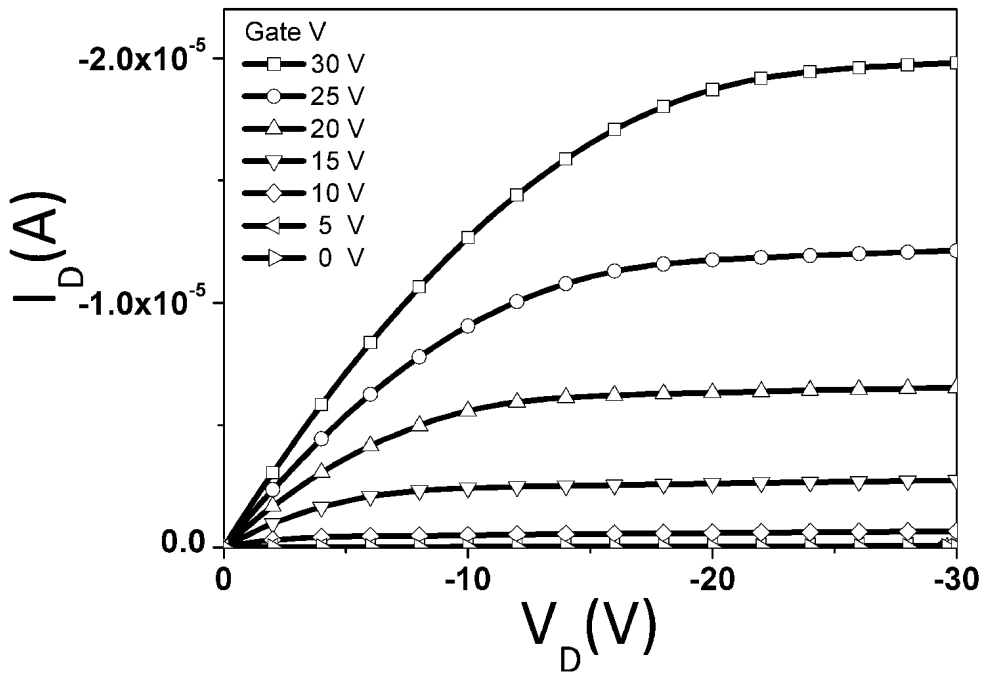
도면17



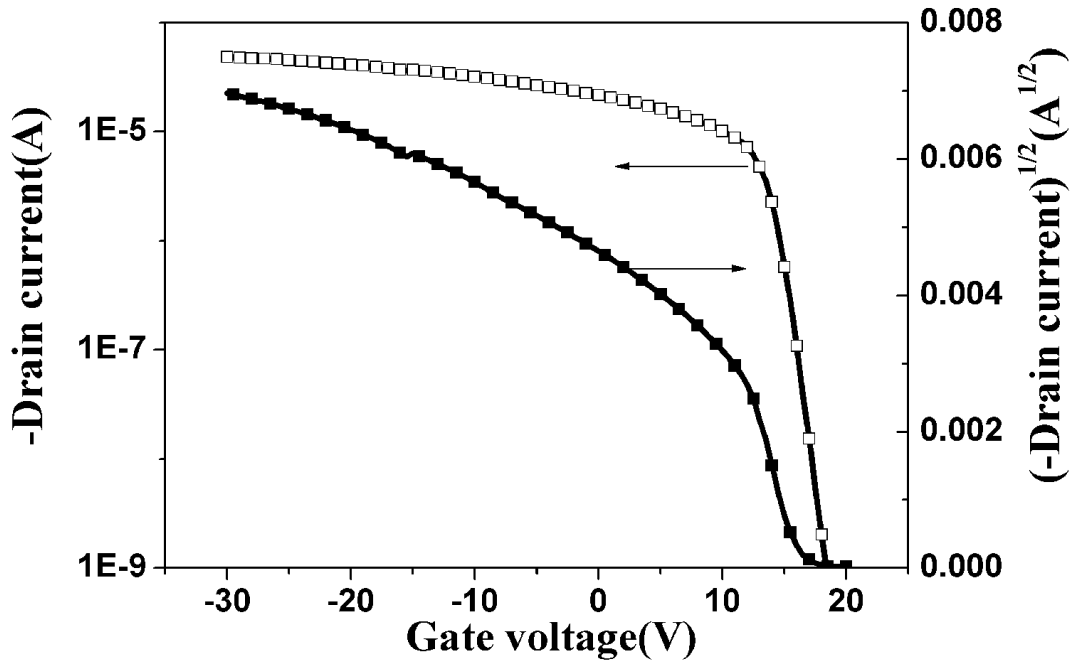
도면18



도면19



도면20



도면21

