(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0111203
(43) 공개일자 2012년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) *C08G 75/00* (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0029571
(22) 출원일자 2011년03월31일
심사청구일자 2011년03월31일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
최동훈
서울특별시 성북구 성북로4길 52, 112동 504호 (돈암동, 한신아파트)
김경환
서울특별시 성북구 안암로 145, 자연계캠퍼스 아산이학관 338호 (안암동5가, 고려대학교)
하재승
대구광역시 달서구 월곡로94길 30, 106동 1403호 (월성동, 월성주공1단지)
(74) 대리인
특허법인이지

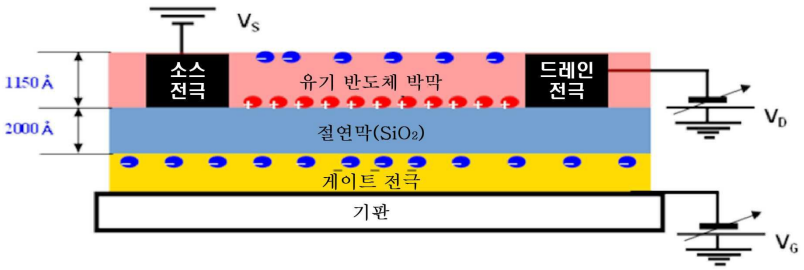
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **바이셀레노펜을 함유하는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체 및 이를 포함하는 유기박막 트랜지스터**

(57) 요 약

본 발명은 바이셀레노펜 구조를 포함하는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체 이를 포함하는 유기박막 트랜지스터를 제공한다. 상기 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함한 유기박막 트랜지스터는 높은 홀 이동도 및 우수한 열안정성을 나타낸다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

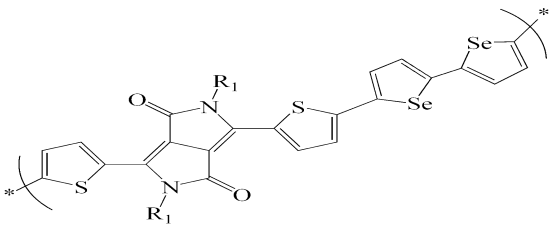
과제고유번호	20100020209
부처명	한국연구재단
연구사업명	중점연구소지원
연구과제명	π-전자 제어를 통한 신기능성 분자체연구
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2010.09.01 ~ 2011.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체.

[화학식 1]



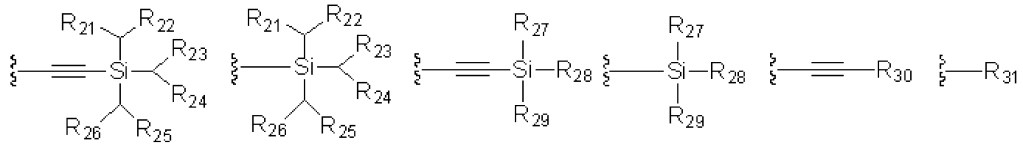
상기 화학식 1에서,

R_1은 수소, 중수소, C1 내지 C60의 알킬기, C3 내지 C60의 시클로알킬기, C6 내지 C60의 아릴기, N, O 및 S에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 C3 내지 C60의 헤테로아릴기, C1 내지 C60의 헤테로알키닐기, C1 내지 C60의 알키닐기 및 C1 내지 C60의 헤테로알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 R_1은 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체.



상기 구조에서 R_{21} 내지 R_{31}은 수소, 중수소, C1 내지 C60의 알킬기, C3 내지 C60의 시클로알킬기, N, O 및 S에서 선택되는 하나 이상 포함하는 C3 내지 C60의 헤테로아릴기 및 C6 내지 C60의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항의 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함하는 유기박막 트랜지스터용 유기반도체 박막.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 유기반도체 박막은 폴리알파메틸스티렌, 무정형 폴리카보네이트, 폴리아릴아민, 폴리카르바졸, 폴리티오펜 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유기 고분자 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기반도체 박막.

청구항 5

기판, 소스-드레인 전극, 채널층, 절연막 및 게이트전극을 포함하는 유기박막 트랜지스터에 있어서, 상기 채널층이 제 1항 또는 제 2항의 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함하는 유기반도체 박막인 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항의 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함하는 광전소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 용해도 및 전자주게능이 우수한 바이셀레노펜을 함유하는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체 및 이를 포함하는 유기박막 트랜지스터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 1970년대 후반부터 특정한 유기물에 적절한 도핑을 통해 전기 전도도가 거의 구리에 가깝게 도달될 수 있다는 것이 알려진 후, 현재 유기물은 전도도 측면에서, 최고의 절연체(폴리스티렌 등)로부터 반도체, 전도체 (도핑된 폴리아세틸렌 등)뿐만 아니라 최고의 전도체인 초전도체($(TMTSF)_2PF_6$, 퍼클로레이트, 펜타센 등)까지 모든 종류의 전자재료를 얻을 수 있게 되었다. 반도체의 예로서는 p-형의 펜타센, n-형의 C_{60}, Alq_3 등이 있고, 유전체로는 강유전체인 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF)와 이를 근간으로 한 코-폴리머들이 있다.

[0003] 최근 10여 년간 반도체 성질을 띠는 유기 소재의 개발과 이를 이용한 다양한 응용 연구 또한 어느 때보다 활발히 진행되어 왔다. 전자파 차폐막, 캐패시터, 유기 EL(electroluminescence) 디스플레이, 유기박막 트랜지스터, 태양전지, 다광자 흡수 현상을 이용한 메모리 소자 등 유기반도체를 이용한 응용 연구의 영역은 계속해서 확장되고 있다. 특히 유기 EL 분야는 일부가 상품화됨으로써 전자 분야에서도 유기물을 이용한 응용 연구를 활성화시키는 촉매제 역할을 하고 있다.

[0004] 유기물질을 이용한 유기박막 트랜지스터는 유기 EL용 능동 구동 소자의 사용을 필두로 차세대 스마트카드 등에도 연구되고 있다. 또한, 유기물 반도체를 활성층으로 하여 전기적 발진 특성에 관한 연구 결과가 발표된 후 레이저 다이오드로서의 응용성에 대해서도 많은 관심을 불러일으키고 있다. 또한, 도핑된 펜타센으로 제작된 태양전지의 효율이 2.4 %에 달하는 등 비약적인 발전을 보이고 있으며, 비유기물에 비해 소자 제작 단가가 현저히 낮다.

[0005] 또한, 플랙시블한 전자 회로 기판이 미래 산업에 중요한 요소 기술이 될 것으로 예상되므로, 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 유기박막 트랜지스터의 개발은 중요한 연구 분야로 대두 되고 있다. 유기박막 트랜지스터는 유기반도체의 특성상 전하 이동도가 낮아 실리콘(Si) 또는 게르마늄(Ge) 등이 쓰이는 고속 소자에는 쓰일 수 없지만, 넓은 면적 위에 소자를 제작하거나 저온 공정이 필요하거나, 구부림이 필요한 경우 사용 가능하고, 특히 저가 공정이 가능하므로 유기박막 트랜지스터는 유용하게 쓰일 수 있다. 최근에 필립스의 연구진들은 기판과 전극, 유기유전체(절연체), 유기반도체를 모두 고분자를 이용하여 326개의 트랜지스터로 구성된 programmable code generator를 제작 발표한 바 있다.

[0006] 플라스틱 기판 상에 구현된 유기박막 트랜지스터는 구부림이 가능한 액정 표시 소자나 최근 큰 관심을 불러일으키고 있는 전자 종이(electronic paper) 및 유기 발광 소자의 구동에도 응용이 가능하다. 특히, 최근에 개발된 전자 종이는 전압 구동으로 높은 전하 이동도와 고속 스위칭 속도가 필요치 않은 표시 소자이고, 구부림이 가능한 대면적에 적용하기 유리한 기술이므로, 유기박막 트랜지스터의 응용 가능성이 매우 높다.

[0007] 유기박막 트랜지스터에 관한 연구는 1980년대 초반부터 시작하여 최근에 전 세계적으로 본격적인 연구가 진행되고 있다. 트랜지스터 소자는 기판, 게이트 전극, 절연막, 채널층, 소스/드레인 전극, 그리고 외부 습기 및 산소

투과를 막아주는 보호층으로 이루어진다. 유기박막 트랜지스터는 소자특성에 가장 크게 영향을 미치고 전하 이동이 일어나는 핵심부분인 채널층에 기존의 실리콘 계의 무기 재료를 대체하여 반도체 특성을 나타내는 유기 화합물 혹은 고분자 물질로 대체하여 제작한다. 유기반도체 재료로는 폴리페닐렌비닐렌, 폴리피롤, 폴리티오펜, 올리고티오펜과 함께, 안트라센, 테트라센, 펜타센 등의 폴리아센 화합물이 연구되고 있으며, 특히, 폴리아센 화합물은 분자 간 응집력이 강하기 때문에, 높은 결정성을 갖고 있어, 이에 의해 높은 캐리어 이동도를 갖는다. 유기반도체 재료들은 전자를 이동하는 n형 재료와 정공을 수송하는 p형 재료로 구분된다. 현재 p형 유기반도체 중 높은 전하 이동도를 나타내는 것은 펜타센과 같은 저분자 유기반도체 재료이다.

[0008] 펜타센과 같은 폴리아센 화합물은 이웃 분자간의 방향족 분자에서 기인하는 π-π 친화력이 강하므로 높은 결정성을 가지고, 우수한 전하이동도 특성을 나타내는 것이 보고되어 있다. 최근의 발표에 따르면 루슨트테크놀로지나 3 M 등에서 펜타센 단결정을 이용하여 3.2 내지 5.0 cm^2/Vs 의 높은 전하 이동도가 보고되었다(Mater. Res. Soc. Symp. Proc. vol.771, L6.5.1~L6.5.11(2003)). 프랑스의 CNRS도 올리고티오펜 유도체를 이용하여 0.01 ~ 0.1 cm^2/Vs의 비교적 높은 전하 이동도와 전류 점멸비를 보고한 바 있다. 그러나 상기의 종래 기술은 소자 제작에 필요한 박막을 제조하기 위하여 진공 증착 공정을 사용하는 관계로 고가의 진공장비가 필요하고 공정이 복잡하여 공정 단가가 높은 단점을 가지고 있다.

[0009] 이러한 문제를 해결하기 위하여 용액공정이 가능한 펜타센 등의 폴리아센계 유도체를 개발하는 연구가 세계적으로 여러 연구 그룹에서 전개되었다. 독일의 Mullen 연구그룹에서는 용해가 가능한 펜타센 전구체를 합성하여 기판에 용액공정으로 코팅 후 열 처리하여 펜타센을 구현하는 방식으로 0.1~0.2 cm^2/Vs 의 전하 이동도를 보이는 유기박막 트랜지스터 소자를 보고하였다(P.T. Herwig and K. Mullen, *Adv. Mater.* vol.11, p.480 (1999)). 미국 켄터키 대학의 안소니 (J. Anthony) 연구그룹에서는 용해도를 부여하기 위하여 트리이소프로필실릴에티닐 (triisopropylsilylethynyl)기가 펜타센 양 측면에 결합된 유도체를 개발하여 용액공정으로 최대 1.5 cm^2/Vs 정도의 전하이동도 특성을 보이는 유기박막 트랜지스터 소자의 구현을 보고하였다 (J.E. Anthony, et.al., *J. Am. Chem. Soc.*, vol.123, p.9482 (2001); J.E. Anthony, et.al., *Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.*, p.113 (2006)). 독일 뷔르츠부르크 (Wurzburg) 대학의 뷜트너(Wurthner) 연구 그룹에서는 용해도를 부여하기 위하여 트리메톡시페닐 에티닐 (trimethoxyphenylethynyl)기가 펜타센 양 측면에 치환기로서 도입된 펜타센 유도체를 개발하여 유기박막 트랜지스터 소자를 구현하였다 (F. Wurthner, et.al., *J. Mater. Chem.*, vol.16, p.3708 (2006)). 그러나 이 유도체는 열안정성 및 산화안정성이 매우 낮고 전하이동도도 낮은 문제점을 나타내었다.

[0010] 펜타센과 같은 폴리아센계 유기반도체 재료를 용액공정에 적합하도록 하기 위해서 일반적으로 펜타센에 벌키한 치환기 혹은 지방족 알킬기 치환기를 도입하여 용해도를 증가시키는 것이 중요하지만, 용해도 외에도 소재의 열안정성, 산화안정성 등과 같은 안정성 측면과 전하 이동도를 높이기 위하여 분자간 친화력을 향상시켜 결정화를 유도하는 것도 치환기 설계 시 매우 중요하게 고려되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이에 본 발명자들은 상술한 종래기술 상의 문제점을 해결하기 위하여, 용해도, 전자주게능 및 결정성을 향상시키고자 바이셀레노펜 구조를 도입한 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 제공하는 데 그 목적이 있다.

[0012] 또한 본 발명은 상기 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함하는 유기반도체 박막을 제공하는 데 그 목적이 있다.

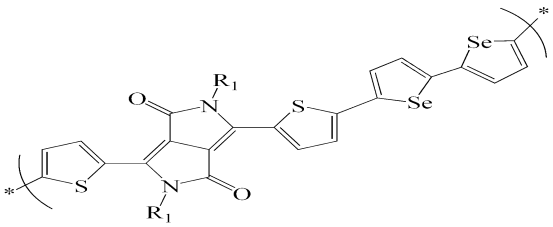
[0013] 또한 본 발명은 상기 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함함으로써 높은 홀 이동도와 우수한 열안정성을 갖는 유기박막 트랜지스터를 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를

제공한다.

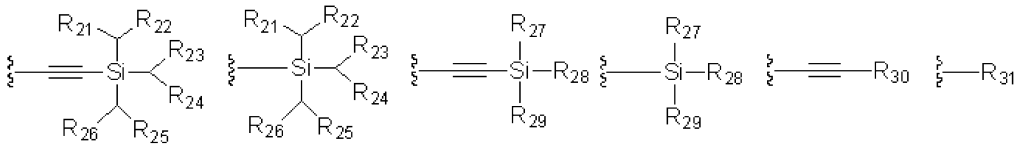
[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] 상기 화학식 1에서, R_1은 수소, 중수소, C1 내지 C60의 알킬기, C3 내지 C60의 시클로알킬기, C6 내지 C60의 아릴기, N, O 및 S에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 C3 내지 C60의 헤테로아릴기, C1 내지 C60의 헤테로알키닐기, C1 내지 C60의 알키닐기 및 C1 내지 C60의 헤테로알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0018] 본 발명에 따른 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체의 일 실시예에 의하면, 상기 R_1은 하기 구조에서 선택될 수 있다.



[0019]

[0020] 상기 구조에서 R_{21} 내지 R_{31}은 수소, 중수소, C1 내지 C60의 알킬기, C3 내지 C60의 시클로알킬기, N, O 및 S에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 C3 내지 C60의 헤테로아릴기 및 C6 내지 C60의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0021] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 상기 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함하는 유기박막 트랜지스터용 유기반도체 박막을 제공한다.

[0022] 본 발명에 따른 유기반도체 박막의 일 실시예에 의하면, 상기 유기반도체 박막은 폴리알파메틸스티렌, 무정형 폴리카보네이트, 폴리아릴아민, 폴리카르바졸, 폴리티오펜 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유기 고분자 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 기판, 소스-드레인 전극, 채널층, 절연막 및 게이트전극을 포함하는 유기박막 트랜지스터에 있어서, 상기 채널층이 상기 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함하는 유기반도체 박막인 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터를 제공한다.

[0024] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함하는 광전소자를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체는 일반용매에 대한 용해성 및 내산화성이 우수하다.

[0026] 또한, 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함한 유기박막 트랜지스터는 높은 홀 이동도 및 우수한 열안정성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 고분자 유도체 poly(TDPP-BiSe)의 NMR 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 고분자 유도체 poly(TDPP-BiSe)를 이용하여 제조한 유기반도체층을 포함하는 유기박막 트랜지스터의 단면도를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 고분자 유도체 poly(TDPP-BiSe)의 용액상태와 박막상태에서 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 고분자 유도체 poly(TDPP-BiSe)의 박막상태에서 높은 결정성을 확인할 수 있는 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예1에서 제조된 고분자 유도체 poly(TDPP-BiSe)의 박막상태에서 결정성을 확인할 수 있는 AFM 이미지를 나타낸 것이다.

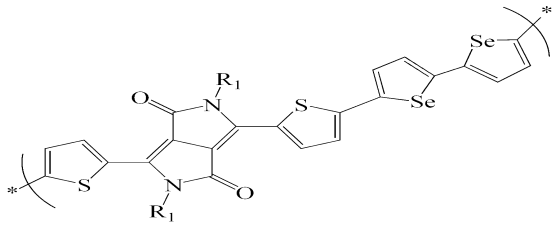
도 6은 본 발명의 실시예1에서 제조된 고분자 유도체 poly(TDPP-BiSe)로 제조한 유기박막 트랜지스터에서 관찰될 수 있는 각각의 정공 이동에 따른 전류 밀도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0029] 본 발명에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 디케토피롤로피롤계 유도체를 제공한다.

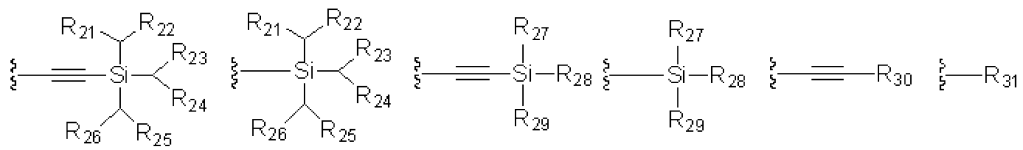
[0030] [화학식 1]



[0031]

[0032] 상기 화학식 1에서, R_1은 수소, 중수소, C1 내지 C60의 알킬기, C3 내지 C60의 시클로알킬기, C6 내지 C60의 아릴기, N, O 및 S에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 C3 내지 C60의 헤테로아릴기, C1 내지 C60의 헤테로알키닐기, C1 내지 C60의 알키닐기 및 C1 내지 C60의 헤테로알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0033] 상기 R_1은 서로 독립적으로 하기 구조에서 선택되어지나, 이에 한정되는 것은 아니다.



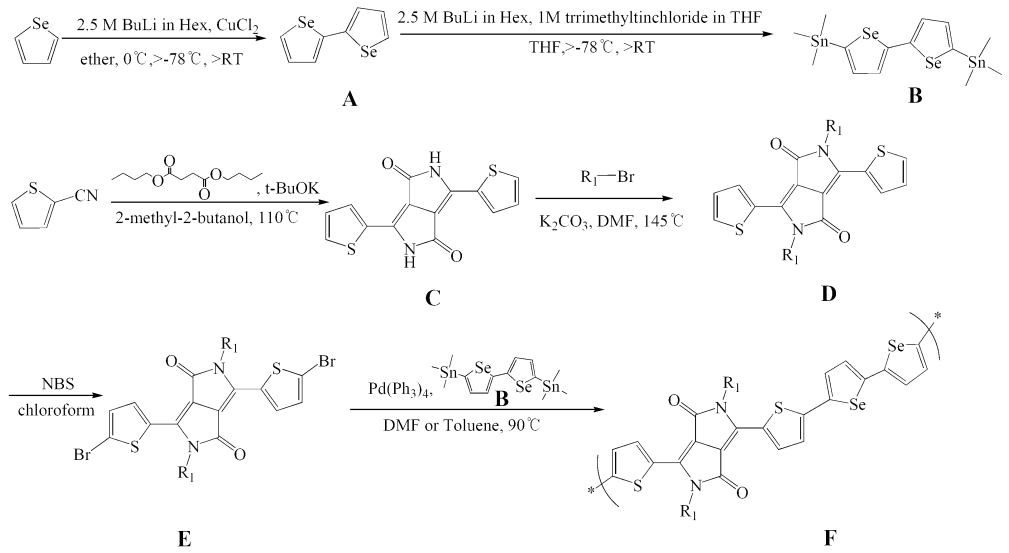
[0034]

[0035] 상기 구조에서 R_{21} 내지 R_{31}은 수소, 중수소, C1 내지 C60의 알킬기, C3 내지 C60의 시클로알킬기, N, O 및 S에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 C3 내지 C60의 헤테로아릴기 및 C6 내지 C60의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0036] 본 발명에 따른 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체는 통상의 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 특별히 제한되

는 것은 아니다. 상기 화학식 1로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체의 합성 과정은 하기 반응식 1에 나타내었다. 하기의 제조방법은 본 발명에 따른 화학식 1의 디케토피롤로피롤계 유도체를 제조하는 방법을 한정하는 것은 아니다.

[0037] [반응식 1]



[0038]

[0039] 셀레노펜과 n-부틸리튬, 이염화구리를 상온(25℃)에서 10시간 반응시켜 중간체 A를 합성하고 상기 화합물 A를 n-부틸리튬과 트리메틸틴클로라이드를 반응시켜 트리메틸틴이 양쪽으로 달린 중간체 B를 만들 수 있다. 2-티오펜카르보니트릴과 디부틸썩시네이트, 포타슘 t-부톡사이드를 110℃에서 24시간 동안 반응시켜 중간체 C를 합성할 수 있고 상기 중간체 C를 R_1-Br 과 포타슘 카보네이트와 140℃에서 30시간 동안 반응시켜 중간체 D가 합성된다. 중간체 D를 N-썩신이미드와 3시간 동안 반응시켜 중간체 E가 합성된다. 상기 중간체 E와 B를 ($Pd(PPh_3)_4$) 촉매 하에 90℃에서 24시간 동안 반응시켜 최종화합물 F(poly(TDPP-BiSe))를 합성할 수 있다.

[0040] 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체는 유기박막 트랜지스터용 유기반도체 박막에 채용될 수 있다. 유기반도체 박막은 상기 화학식 1로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함하며, 폴리알파메틸스티렌, 무정형 폴리카보네이트, 폴리아릴아민, 폴리카르바졸 및 폴리티오펜으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 유기 고분자를 더 포함할 수 있다.

[0041] 본 발명에서 유기박막 트랜지스터란, 기판, 소스-드레인 전극, 채널층, 절연막 및 게이트 전극을 포함한다. 여기서 채널층은 상기 화학식 1로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함하는 유기반도체 박막이다.

[0042] 상기 유기반도체 박막은 상기 화학식 1로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 유기용매에 용해시킨 뒤 기판 위에 코팅하여 형성될 수 있다. 이때, 폴리알파메틸스티렌, 무정형 폴리카보네이트, 폴리아릴아민, 폴리카르바졸 및 폴리티오펜으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 유기 고분자를 유기용매에 함께 용해시켜 코팅할 수 있다. 코팅은 스핀 코팅법, 드랍 캐스팅법 또는 잉크젯 코팅법 중 하나의 방법이 사용된다. 여기서, 유기용매로는 디클로로벤젠, 트리클로로에탄, N-메틸피롤리돈 및 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택되는 하나를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 본 발명에 따른 유기박막 트랜지스터는 일반적인 소자 구조에 따라 제작될 수 있으며, 기판/게이트 전극/절연막/유기반도체 박막/소스-드레인 전극이 순서대로 형성된 바텀 게이트 방식 또는 기판/소스-드레인 전극/유기반도체 박막 /절연막/게이트 전극이 순서대로 형성된 탑 게이트 방식을 취할 수 있다. 도 2에는 바텀 게이트 방식의

유기박막 트랜지스터 소자의 단면도를 나타내었다.

[0044] 상기 절연막으로는 SiO_2를 사용할 수 있으며, Cytop (일본 아사히글라스사), 폴리비닐페놀, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 고분자 절연막 또한 사용할 수 있다.

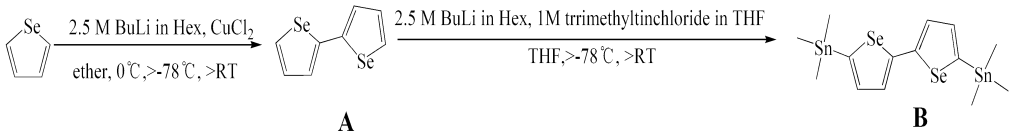
[0045] 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체는 광전소자에 채용될 수 있으며, 유기 전계 발광 소자, 유기태양전지, 유기 트랜지스터 또는 메모리 소자 등이 이에 해당된다.

[0046] 이하에서는 상기 화학식 1로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체의 합성 방법 및 이를 포함하는 유기박막 트랜지스터의 제조 방법에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

[0047] 각 합성단계별 중간체 화합물과 최종화합물의 순도를 높이기 위하여 재결정, 갑압증류, 컬럼크로마토그래피 등으로 화합물의 정제를 실시한다. 화합물의 순도 및 구조 확인은 핵자기공명분광분석기, 기체크로마토그래피, 녹는점 측정법 등을 활용하여 수행한다.

[0048] **실시예 1: 고분자 유도체 poly(TDPP-BiSe)의 합성**

[0049] 1-1. 중간체 5,5'-비스(트리메틸스태닐)-2,2'-바이셀레노펜(B)의 합성

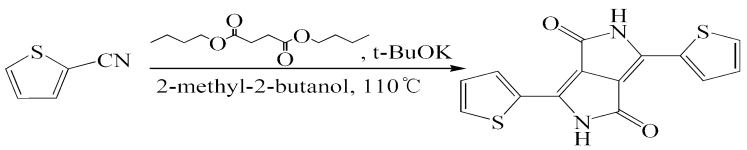


A B

[0050]

[0051] 에테르(30mL)에 셀레노펜(5g, 38.2mmol)을 녹인 뒤, 2.5 M 부틸리튬 (15.26mL, 38.2mmol)을 0℃에서 천천히 첨가한 후 1시간 동안 교반한다. 이후 -78℃에서 촉매인 이염화구리(6.81g, 50.2mmol)을 넣고 12시간 동안 반응시킨다. 반응 후 물을 넣고 알루미나로 필터 하여 촉매를 제거한 후 물과 에테르로 추출하고 컬럼크로마토그래피(메틸렌클로라이드:헥산 = 1:5)로 정제하여 3g(수율 60%)의 화합물 **A** 를 얻었다. 테트라하이드로퓨란(90mL)에 상기 화합물 **A** (3g, 11.5mmol)를 녹인 후 -78℃에서 부틸리튬(11.54mL, 28.8mmol)을 20분간 천천히 첨가한 뒤 30분 동안 교반하였다. 이후 -78℃에서 1M 트리메틸틴 클로라이드(34.62mL, 346.2mmol)을 30분간 첨가한 뒤 10시간 동안 반응시켰다. 반응 후 물을 넣고 에틸아세테이트와 물로 추출하여 침전을 여러 번 시킨 뒤 필터로 여과하여 720mg(수율 15%)의 화합물 **B**를 얻었다.

[0052] 1-2. 3,6-디(티오펜-2-일)-1,4-디옥소-피롤로[3,4-c]피롤 (C)의 합성

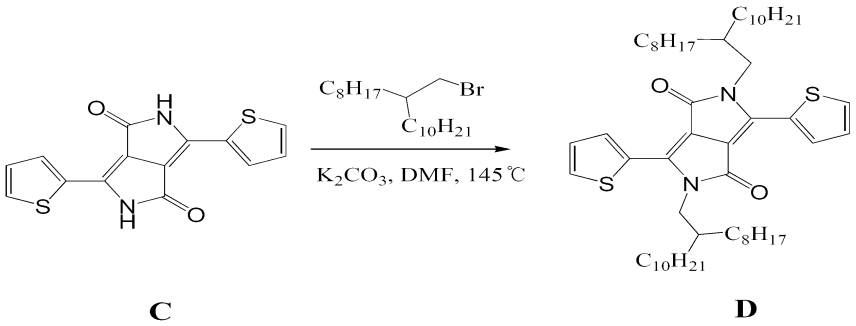


C

[0053]

[0054] 디부틸썩시네이트(10g, 43mmol)와 t-부톡사이드(17g, 152mmol)를 2-메틸-2-부탄올(250mL)에 녹인 뒤 110℃의 온도에서 안정화시킨 후 티오펜-2-카르보니트릴 (14.22g, 130mmol)과 반응시킨다. 24시간 후 65℃로 온도를 내린 후 아세트산으로 중화시키고 메탄올(25mL)를 넣고 10분간 110℃에서 교반한 뒤 실온(25℃)으로 식힌다. 물과 메탄올을 첨가하여 침전시킨 뒤 필터로 여과하고 메탄올(20mL)로 씻어주어 10g(수율 76%)의 화합물 **C**를 얻었다.

[0055] 1-3. 2,5-비스(2-옥틸도데실)-3,6-디(티오펜-2-일)-1,4-디옥소-피롤로[3,4-c]피롤 (D)의 합성

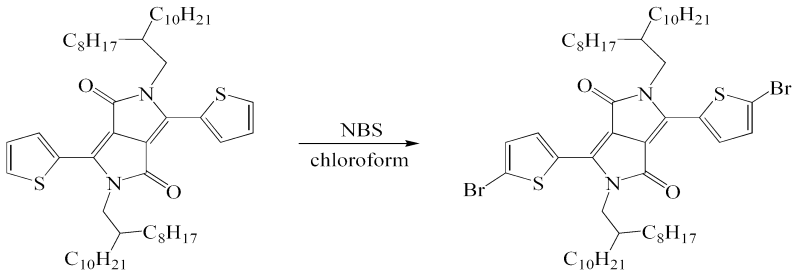


C D

[0056]

[0057] 디메틸포름아마이드(130mL)에 상기 화합물 C(3g, 9.99mmol)와 포타슘카보네이트(6.22g, 44.9mmol)를 녹인 뒤 145℃의 온도로 안정화시킨 후 옥틸도데실브로마이드(14.44g, 39.9mmol)와 반응시킨다. 24시간 후 실온(25℃)으로 식히고 1N 염산으로 중화시킨 후 메틸렌클로라이드와 물로 추출한다. 그 후 컬럼크로마토그래피(메틸렌클로라이드:헥산 = 1:1)로 정제하고 침전시킨 뒤 필터로 여과하여 4.2g(수율 49%)의 화합물 D를 얻었다.

[0058] 1-4. 3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)-N,N'-비스(2-옥틸도데실)-1,4-디옥소 -피롤로[3,4-c]피롤 (E)의 합성

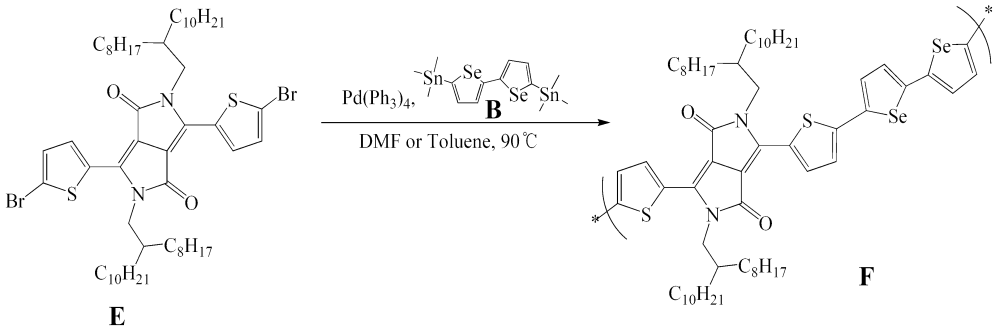


D E

[0059]

[0060] 클로로포름(50mL)에 상기 화합물 D(1.6g, 1.857mmol)를 녹인 뒤 교반하면서 N-브로모썩신이미드(N-Bromosuccinimide)를 클로로포름에 녹인 용액(80mL)를 실온(25℃)에서 30분간 떨어뜨린 뒤 3시간 동안 반응시켰다. 이후 물과 메틸렌클로라이드로 추출한 후 컬럼크로마토그래피(메틸렌클로라이드:헥산 = 1:1)로 정제하여 메탄올로 침전시킨 뒤 필터로 여과하여 1.3g(수율 70%)의 화합물 E를 얻었다.

[0061] 1-5. 고분자 유도체 poly(TDPP-BiSe)(F)의 합성



E F

[0062]

[0063] 톨루엔(30mL)에 상기 화합물 E(1g, 0.981mmol)를 녹인 뒤 상기 화합물 B(575mg, 0.981mmol) 과 촉매인

($Pd(PPh_3)_4$) (57mg, 0.0491mmol)을 첨가한 뒤 90℃에서 24시간 동안 반응하였다. 이후 실온(25℃)로 식힌 뒤 클로로포름 (100mL)으로 희석하고, 메탄올(800mL)/1 N 염산(100mL) 용액으로 역침전 시킨 용액을 필터에 여과하여 침전물을 수득한다. 이 과정을 2회 반복하였다. 수득한 침전물을 건조한 뒤 속실렛(soxhlet)에서 메탄올, 아세톤, 헥산으로 내린 뒤 클로로포름에 용해시켜 받아낸 용액을 역침전 시킨 뒤 필터로 여과하여 950 mg(수율 85 %)의 고분자 유도체 **poly(TDPP-BiSe)(F)**를 얻었다. 도 1에는 얻어진 고분자 유도체 poly(TDPP-BiSe)의 NMR 스펙트럼을 나타내었다. 도 1에서 보여지는 바와 같이 8.8 ppm에서 3,6-비스-(5-브로모-2-티오페닐)-N,N'-비스((옥틸도데실)-1,4-디옥소-피롤로[3,4-c]피롤의 수소의 브로드(broad)한 부분과 6.9 ppm에서 셀레노펜의 수소들의 브로드한 부분이 관찰되었다.

[0064] **실시예 2: poly(TDPP-BiSe)의 용액상태와 필름 상태에서 자외선-가시광선 흡광도 조사**

[0065] 자외선-가시광선 스펙트로미터 (HP8453, Photodiode array type)로 측정한 용액상태(푸른선) 및 어닐링 후 박막상태(붉은선)에 대한 자외선-과시광선 흡수 스펙트럼을 도 3에 나타내었다. 하기 표 1에는 용액상태와 박막상태의 λ_{max}, $\lambda_{cut\ off}$ 및 E_g opt 값을 나타내었다.

표 1

[0066]

	용액상태의 poly(TDPP-BiSe)	박막상태의 poly(TDPP-BiSe)
λ_{max}	799 nm	754 nm, 833 nm
$\lambda_{cut\ off}$	915 nm	941 nm
E_g opt	1.355 eV	1.318 eV

[0067] **실시예 3: poly(TDPP-BiSe)의 XRD 패턴 조사**

[0068] XRD 실험은 3C2 빔라인의 싱크로트론 방사(Synchrotron Radiation, 1.542Å 포항 싱크로트론 연구실)를 사용하는 온도조건 하에서 실시되었다. 스핀 코팅된 poly(TDPP-BiSe)의 박막이 가열과 냉각 사이클 동안 나타내는 패턴이 도 4에 나타나있다. 박막은 실리콘 웨이퍼 상에 드롭-캐스팅을 통해 형성되었으며, 진공상태에서 70℃로 건조되었다(용매:클로로포름, 농도:10mg/ml). 각각의 온도에서 나타나는 회절패턴은 각기 온도에서 5분 동안 생성된 박막에서 나타나는 결과이다. 최적화된 분자배열 분석은 DFT 방법(Spartan'06)을 통해 분자의 길이를 측정함으로써 수행되었다.

[0069] **실시예 4: poly(TDPP-BiSe)의 AFM 이미지 조사**

[0070] AFM(Digital Instrument Multimode, nanoscope IIIa 콘트롤러포함)은 태핑(Tapping) 모드로 실리콘 캔틸레버를 사용하여 샘플의 표면을 관찰하였다. 박막 샘플은 스핀코팅(1500rpm)으로 실리콘 웨이퍼 상에 도포된 다음 관찰하였고(before annealing), 170℃(after annealing)로 진공에서 건조되었다 (용매:클로로포름, 농도:10mg/ml). 도 5는 상온에서 제조된 본 발명의 박막구조가 열처리 전에 이미 분자 상호간의 유기적인 패킹(packing)을 이루는 형태로 존재하고 있음을 보여주고 있으며, 분자 상호간의 유기적인 패킹(packing)이 열처리 후 더욱 증가하는 것을 보여주고 있다.

[0071] **실시예 5: 유기박막 트랜지스터 제조**

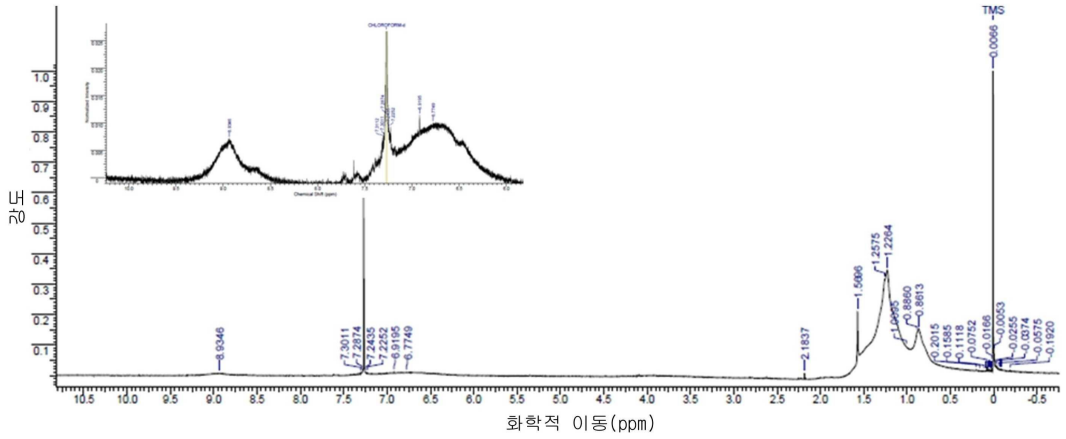
[0072] 박막트랜지스터로서의 기능을 검증하기 위해, 강력하게 n-도핑된 Si/SiO_2 기질에 클로로포름을 용매로 하여 poly(TDPP-BiSe)를 40 내지 50 nm의 두께로 스핀 코팅하였다. 소수성의 유전체 표면을 만들기 위해 표면은 옥틸트리클로로실란(OTS)으로 처리하였다. 소스 및 드레인 전극은 각각 1500um, 150um의 넓이와 길이의 채널을 갖는 새도우 마스크를 통해 증착(100nm)되었다. 모든 필드 이펙트 이동성은 $\mu_{sat}=(2I_{DS}L)/(WC(V_G-V_{TH})^2)$ 에 의해 산출되었으며, 여기서 IDS 포화 드레인 전류, C 는 산화물 절연체의 정전용량(capacitance of oxide dielectric), V_G 는 게이트 바이어스(gate bias), 및 V_{TH} 는 역치 전압(threshold voltage)을 의미한다. 제조된 장비의 수행능

력은 실온하에서 Keithley 237 고전압 소스 미터로 측정되었다. 도 6은 본 발명에 따른 유기박막이 0.93 cm^2/Vs의 높은 필드 -이펙트 이동성을 나타내고 있음을 보여준다.

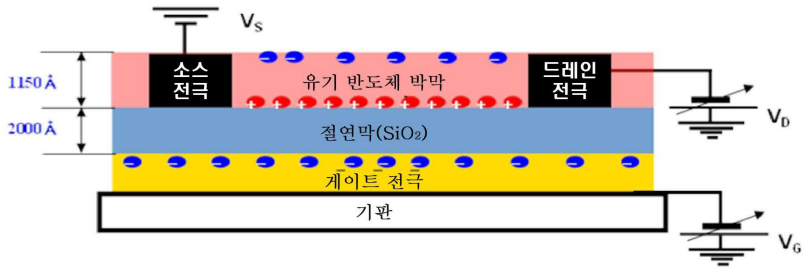
[0073] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항 들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

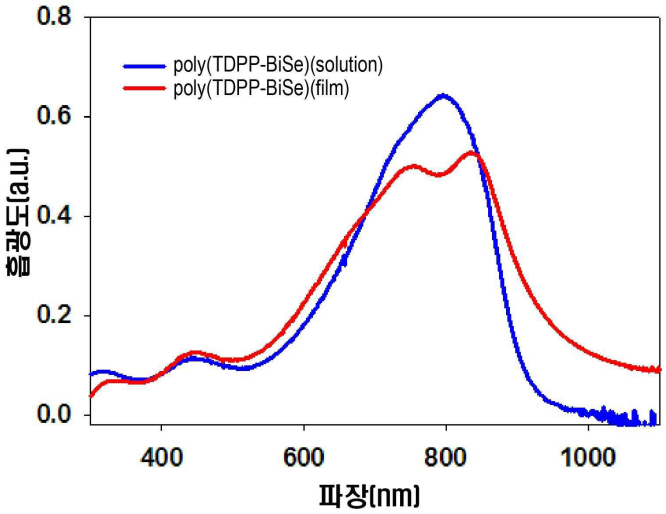
도면1



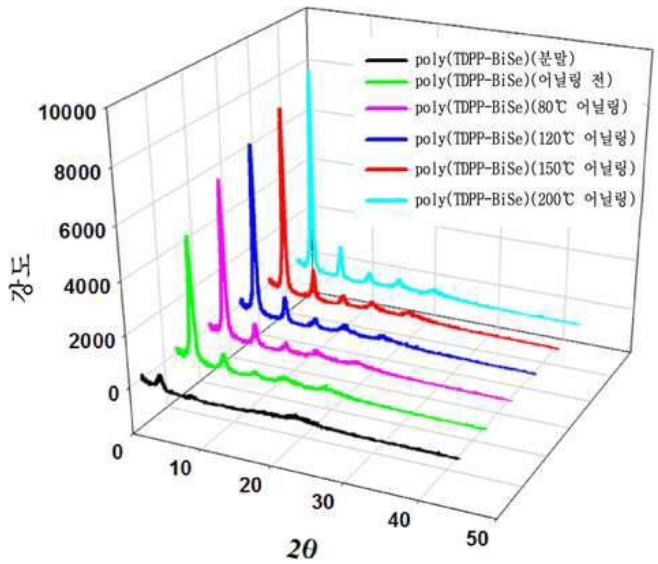
도면2



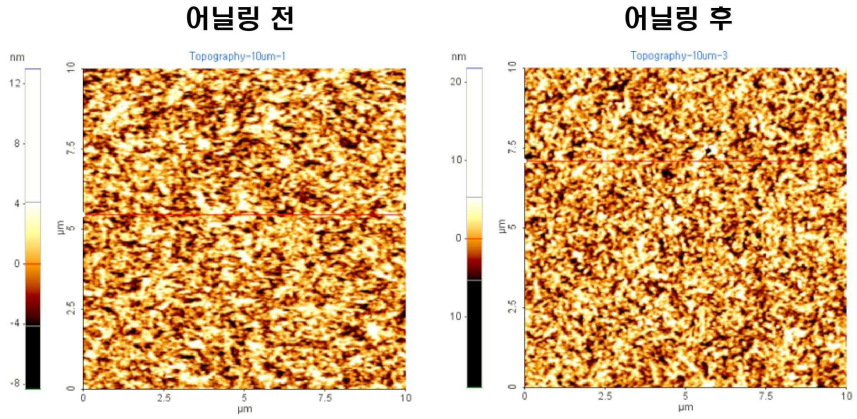
도면3


poly(TDPP-BiSe)(solution)
poly(TDPP-BiSe)(film)
흡광도[a.u.]
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
400
600
800
1000
파장[nm]

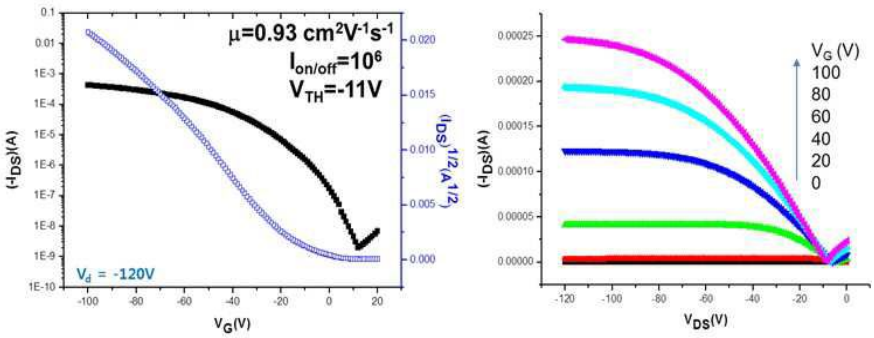
도면4


poly(TDPP-BiSe)(분말)
poly(TDPP-BiSe)(어닐링 전)
poly(TDPP-BiSe)(80℃ 어닐링)
poly(TDPP-BiSe)(120℃ 어닐링)
poly(TDPP-BiSe)(150℃ 어닐링)
poly(TDPP-BiSe)(200℃ 어닐링)
강도
10000
8000
6000
4000
2000
0
0
10
20
30
40
50
2θ

도면5


어닐링 전
어닐링 후
Topography-10um-1
Topography-10um-3
nm
μm

도면6


μ=0.93 cm²V⁻¹s⁻¹
I on/off=10⁶
V TH=-11V
V d = -120V
(-I DS)(A)
(I DS)^1/2 (A^1/2)
V G(V)
V G (V)
100
80
60
40
20
0
V DS(V)