(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0062610
(43) 공개일자 2014년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 471/04 (2006.01) *C08G 73/06* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0128443
(22) 출원일자 2012년11월13일
심사청구일자 2012년11월13일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김윤희
경남 진주시 내동로348번길 10, 101동 1103호 (가좌동, 주공그린빌아파트)
권순기
경남 진주시 내동로348번길 10, 101동 1103호 (가좌동, 주공그린빌아파트)
김란
경상남도 김해시 장유면 삼문리 젤미마을 대동 피렌체 앙코르 아파트 301동 1203호
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

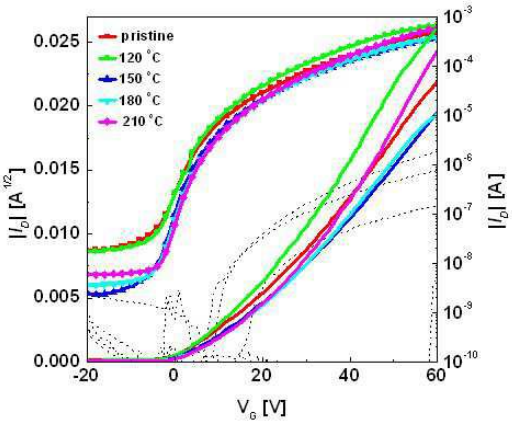
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 나프탈렌 다이이미드를 포함하는 중합체 및 이를 이용한 유기 전자 소자**

(57) 요 약

본 발명은 유기박막트랜지스터(organic thin film transistors: OTFTs)등 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 나프탈렌 다이이미드 유도체와 전자 주게 및 전자 끌게 화합물과의 공중합을 통해 새로운 유기반도체 화합물인 나프탈렌 다이이미드 중합체 합성 및 이를 유기 반도체 층으로 사용하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

대 표 도 - 도7



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

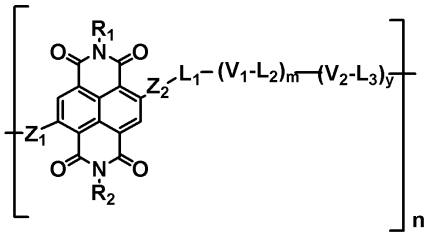
과제고유번호	2012047047
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구지원사업(핵심연구)
연구과제명	용액 공정에 기반한 고효율의 유기 적층 태양정지의 개발
기 여 율	1/2
주관기관	경상대학교
연구기간	2012.09.01 ~ 2015.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012049647
부처명	교육과학기술부
연구사업명	나노.소재원천기술개발사업
연구과제명	비대칭 공액 구조를 갖는 유기 전자재료
기 여 율	1/2
주관기관	경상대학교
연구기간	2012.09.20 ~ 2021.09.19

특허청구의 범위

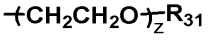
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 나프탈렌 다이이미드 유도체.

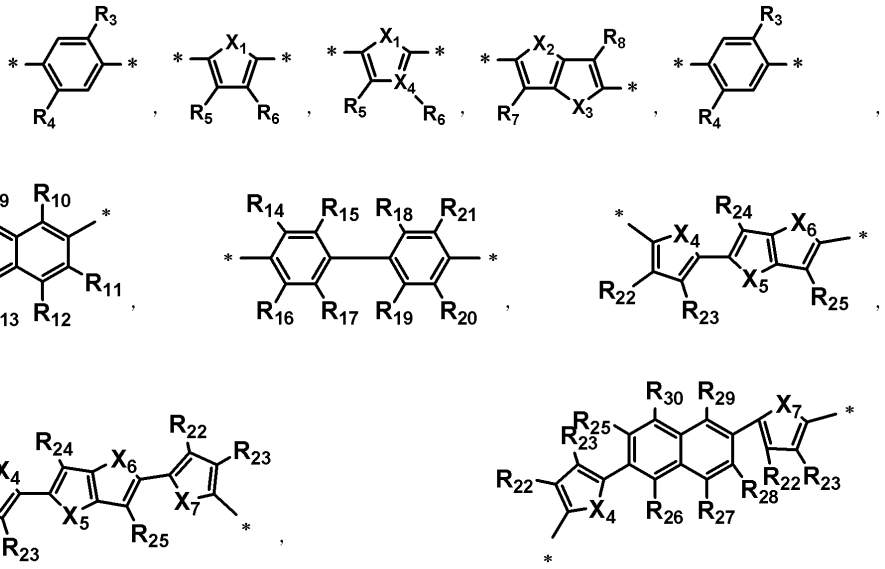
[화학식 1]

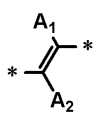


[상기 화학식 1에서,

R_1및 R_2는 각각 독립적으로 C_1-C_{50} 알킬, C_6-C_{50} 아릴, C_1-C_{50}알콕시 또는  이고;

Z_1 및 Z_2, L_1, L_2, L_3는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되고, Z_1 및 Z_2는 치환 또는 비치환 될 수 있고;



V_1 및 V_2 는  또는 

으로 치환되거나 비치환 될 수 있고;

X_1내지 X_7는 각각 독립적으로 S, Se, O, N, NH 또는 NR'이고;

A_1및 A_2는 각각 독립적으로 수소, 시아노 또는 -COOR''이고;

R' 및 R''는 각각 독립적으로 C_1-C_{50} 알킬 또는 C_6-C_{50} 아릴이고;

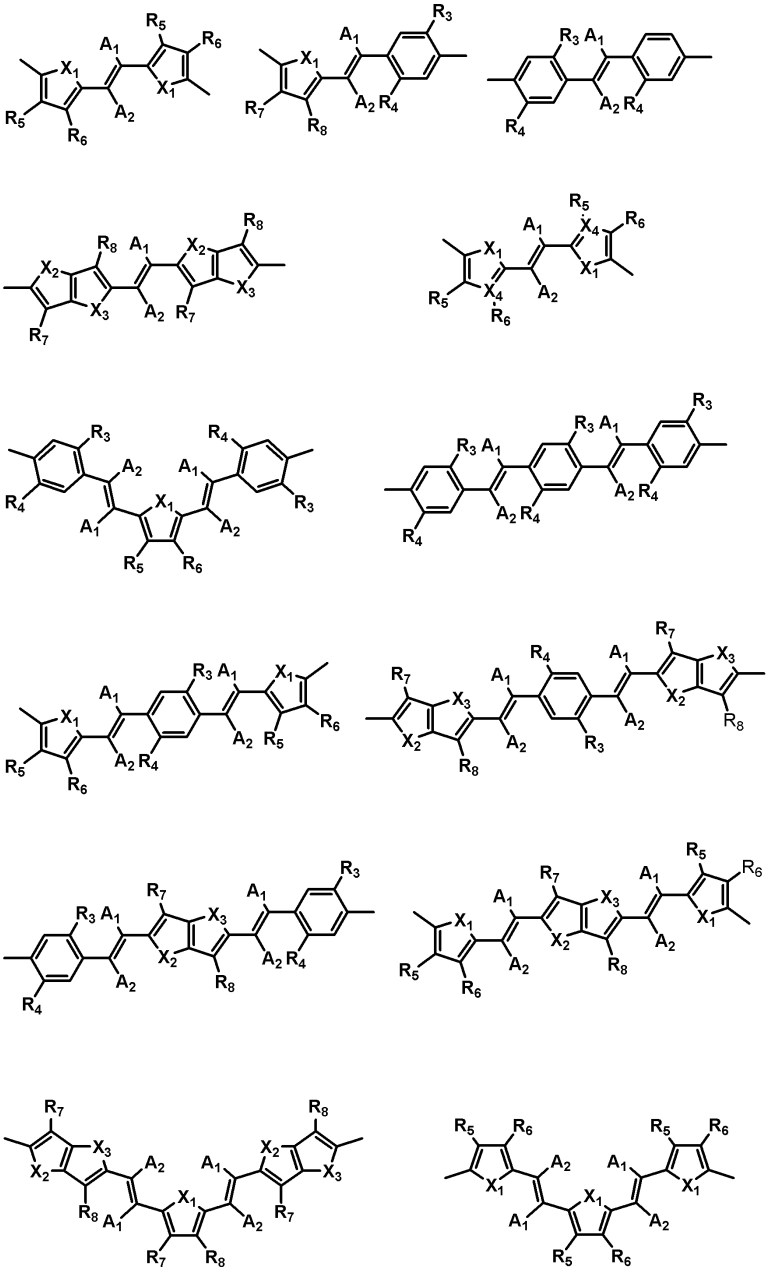
R_3 내지 R_{31}은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 아미노, C_1-C_{50} 알킬, C_6-C_{50}아릴, C_1-C_{50} 알콕시, 모노 또는 다이 C_1-C_{50} 알킬아미노, C_1-C_{50} 알콕시카보닐 또는 C_1-C_{50} 알킬카보닐옥시이고;

Z는 1내지 20의 정수이고, m 또는 y는 0 내지 2의 정수이며, n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 $-L_1-(V\text{-}L_2)_m-(V\text{-}L_3)_y-$ 는 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나프탈렌 다이이미드 중합체.

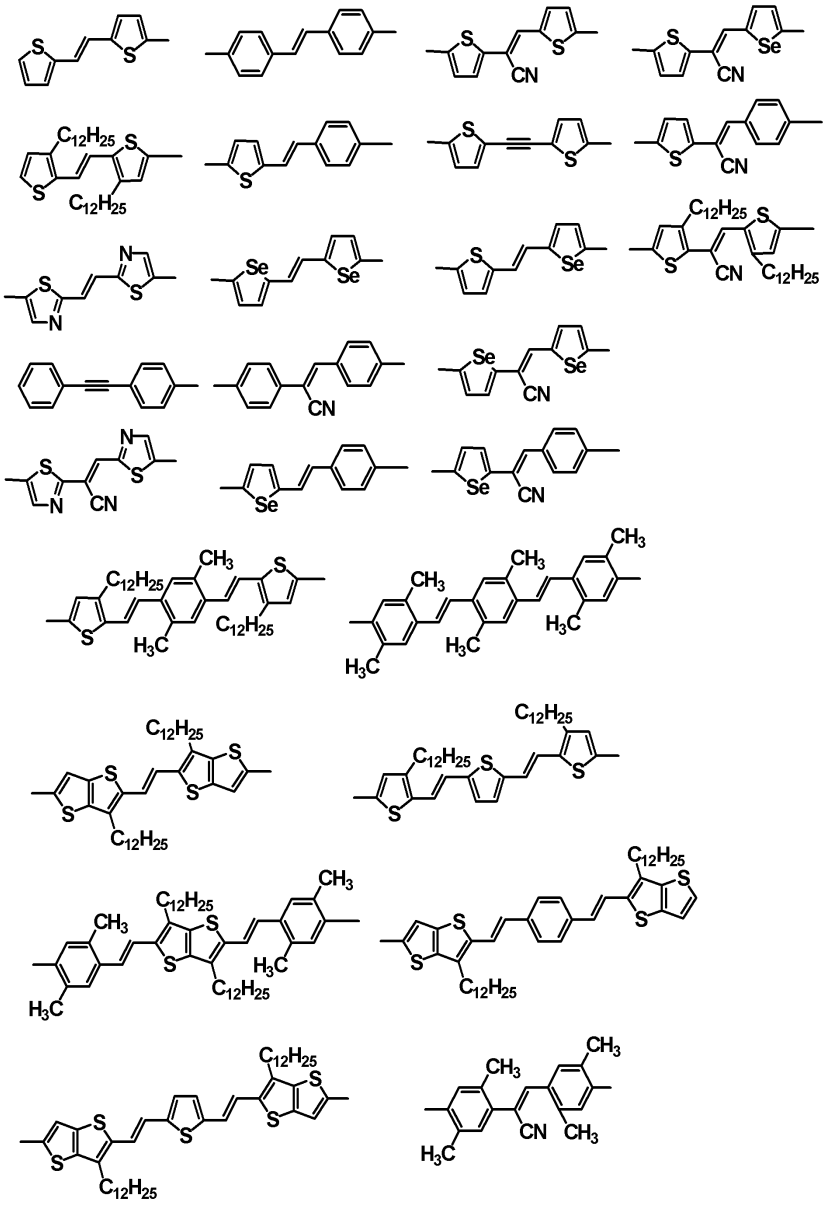


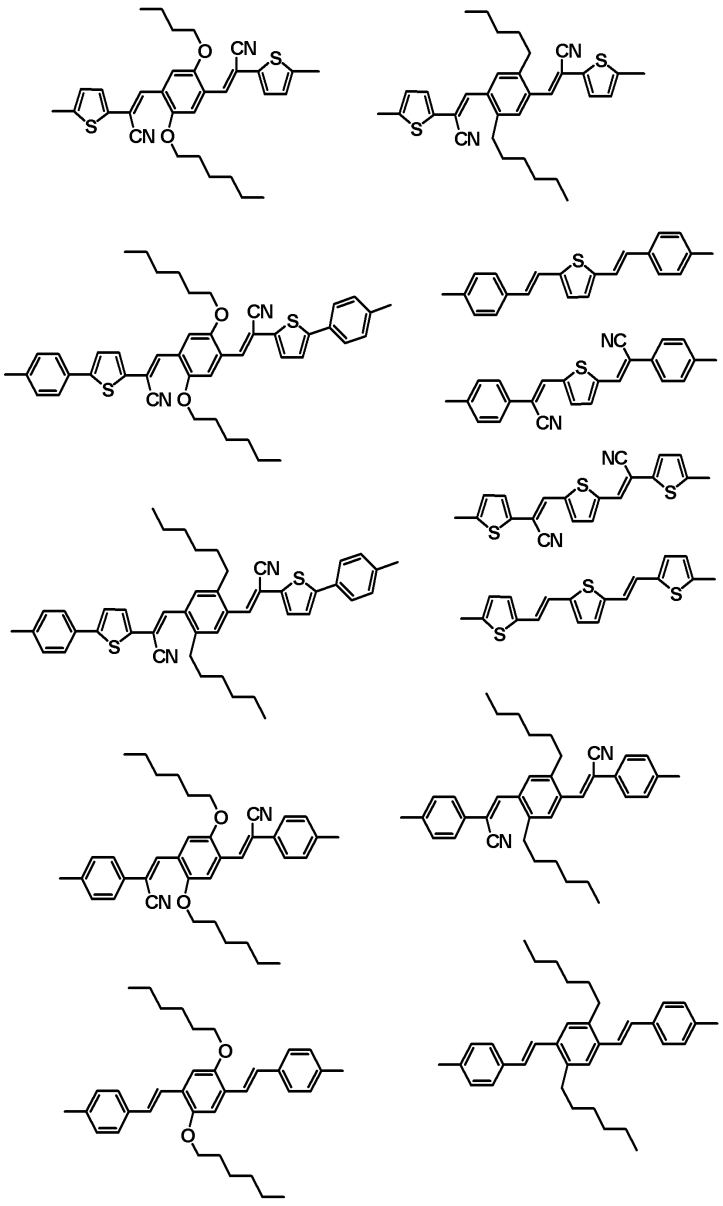
[상기 X_1, X_2, X_3, A_1, A_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

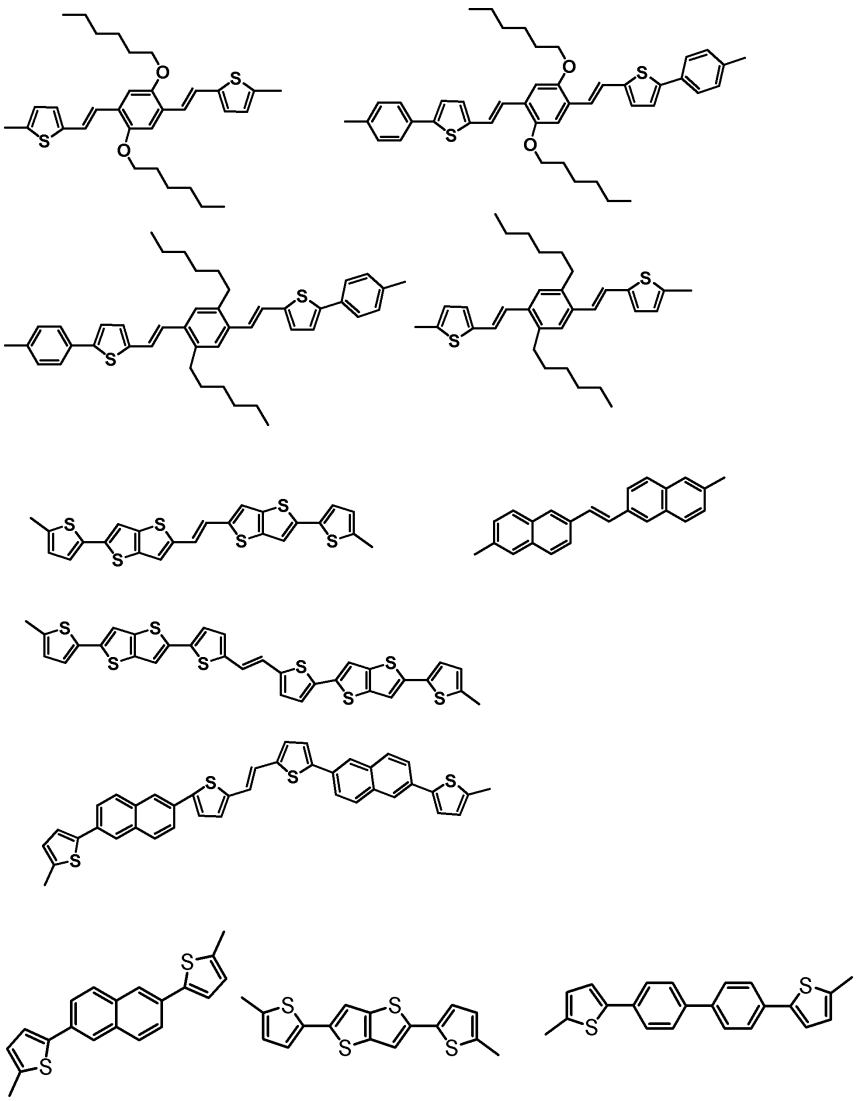
청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 $-L_1-(V\text{-}L_2)_m-(V\text{-}L_3)_y-$ 는 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나프탈렌 다이이미드 중합체.







청구항 4

제 1항에 있어서,

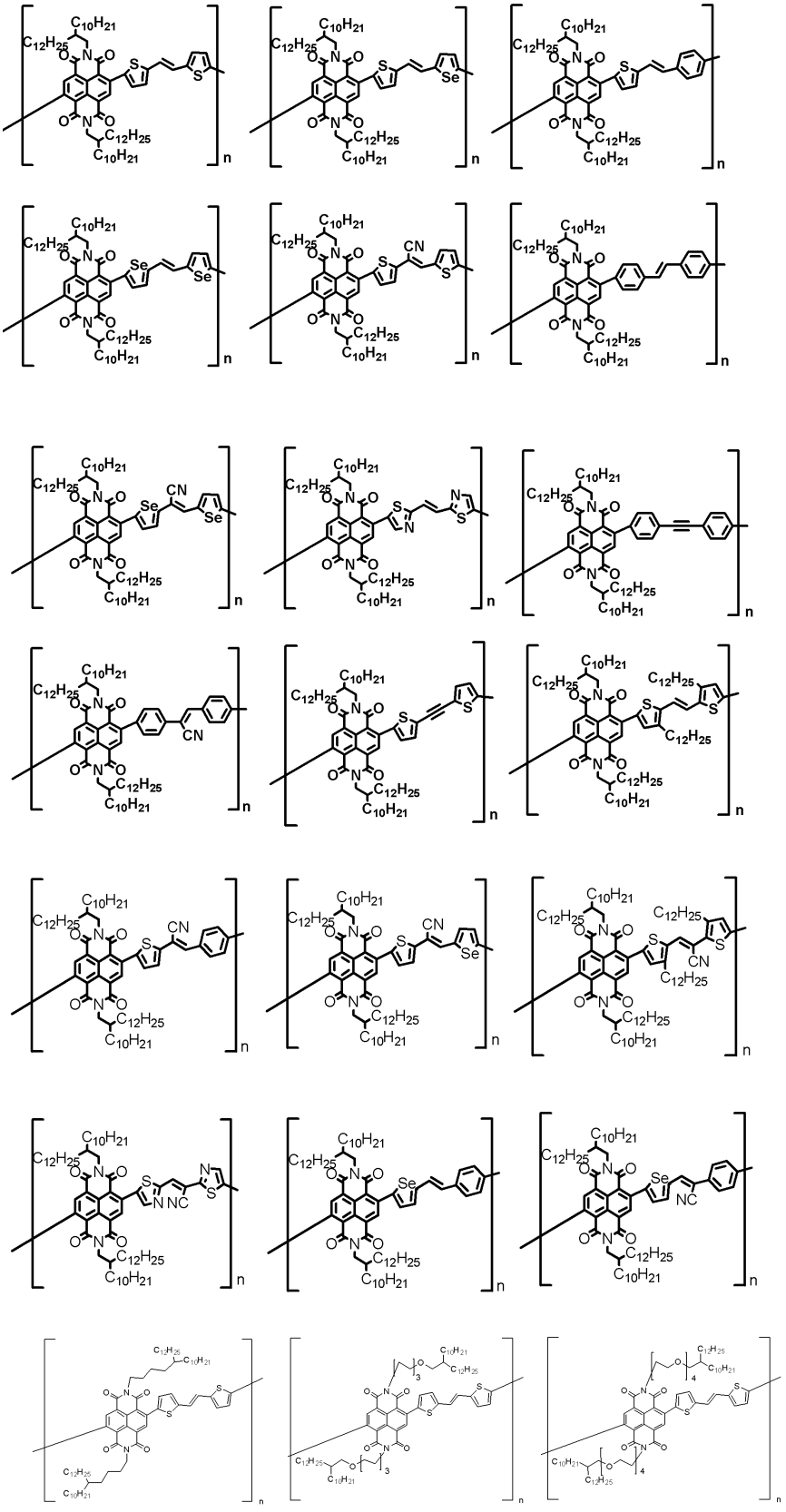
상기 R_1및 R_2는 직쇄 또는 분지쇄의 C_1-C_{50}알킬 또는 $-(CH_2CH_2O)_Z-R_{31}$ 인 것을 특징으로 하는 나프탈렌 다이이미드 중합체.

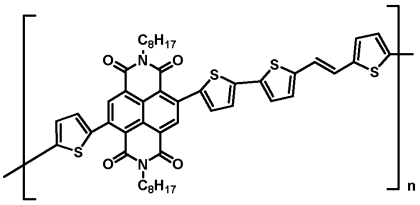
[상기 R_{31} 및 Z는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

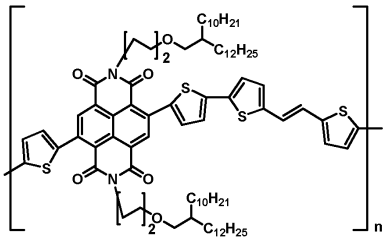
청구항 5

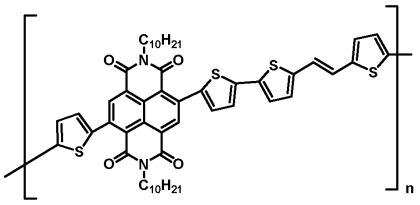
제 1항에 있어서,

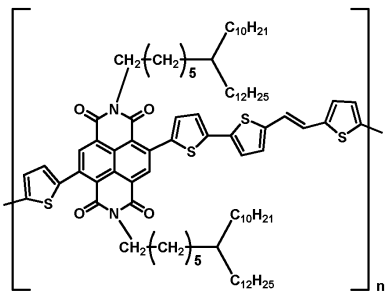
하기 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나프탈렌 다이이미드 중합체.

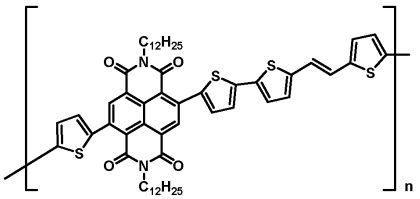


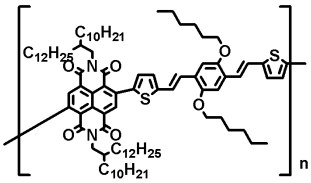


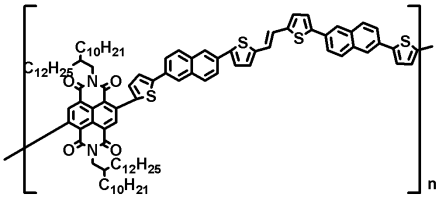


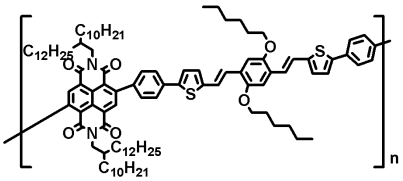


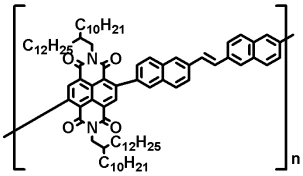


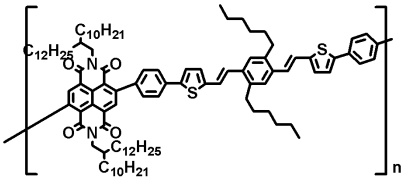


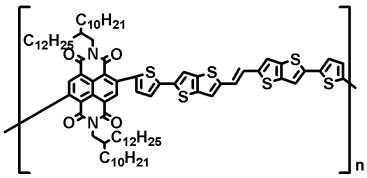


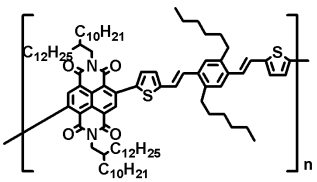


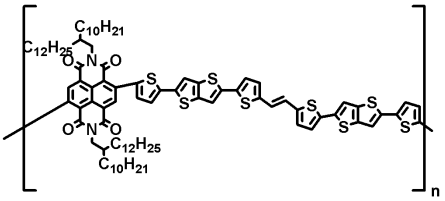


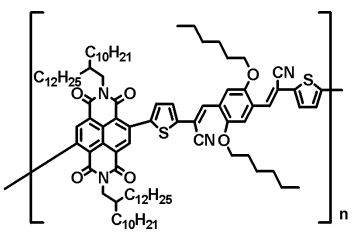


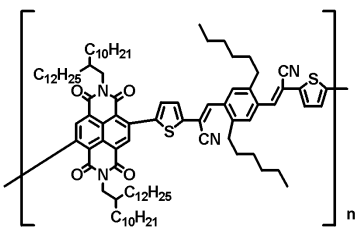


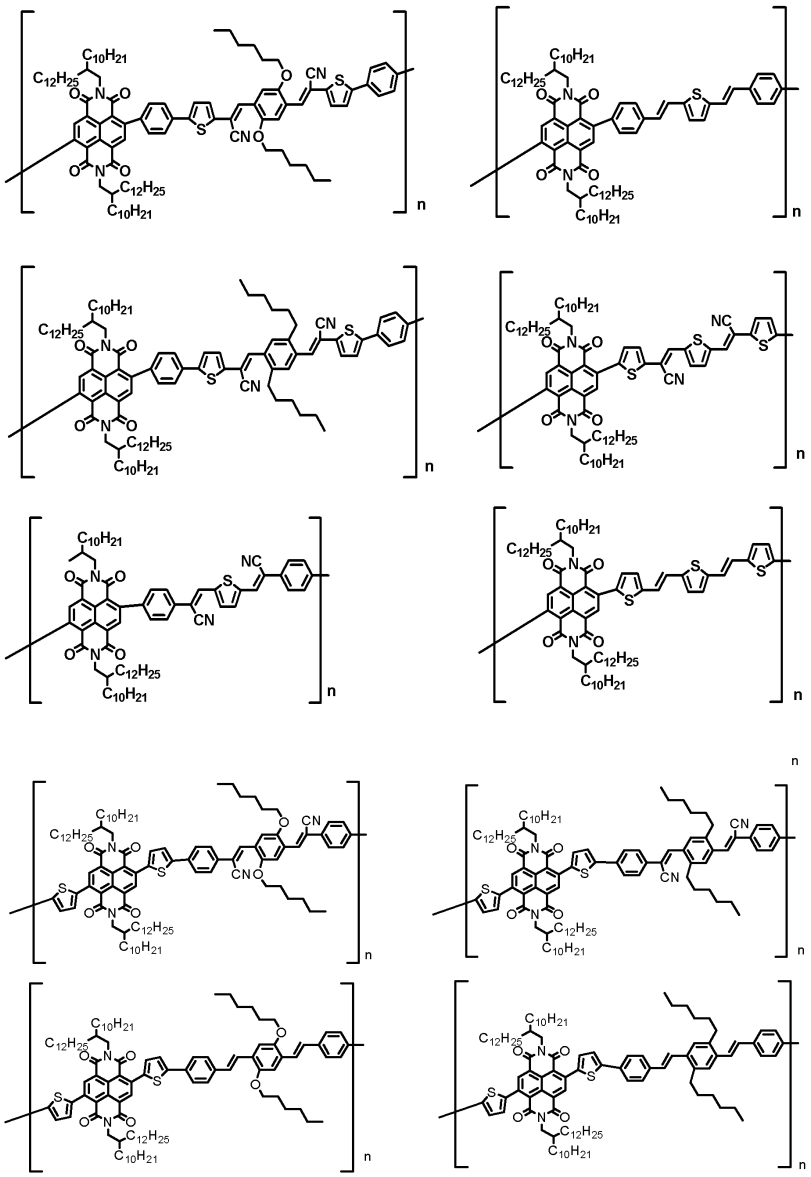


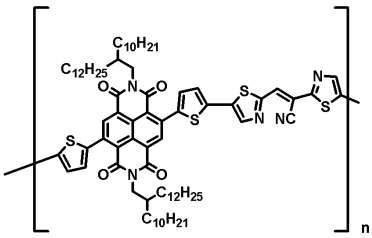


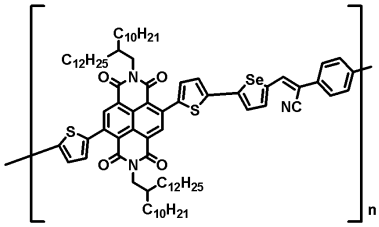


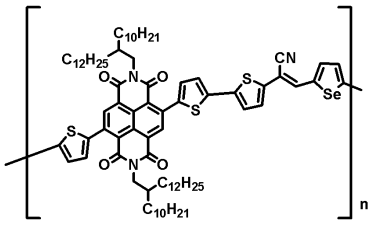


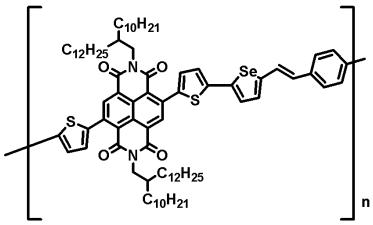


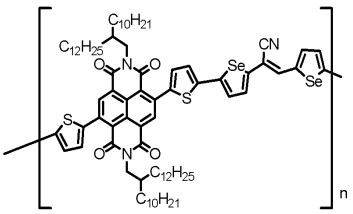


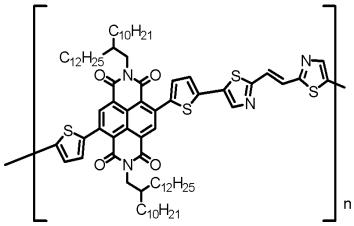


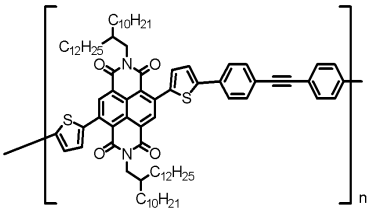


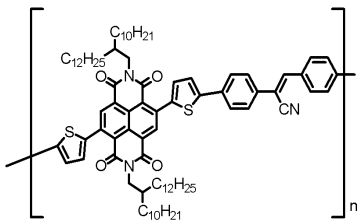


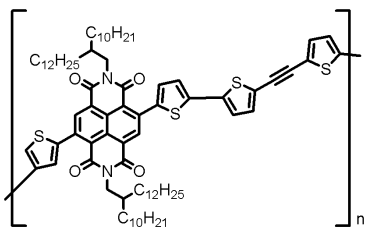


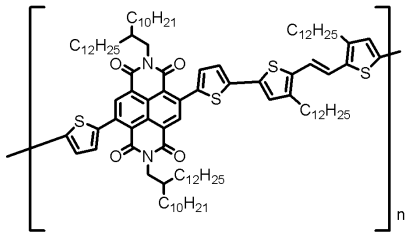


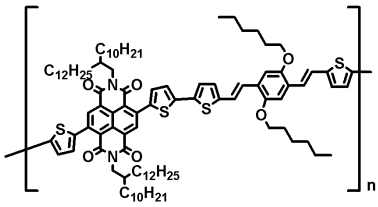


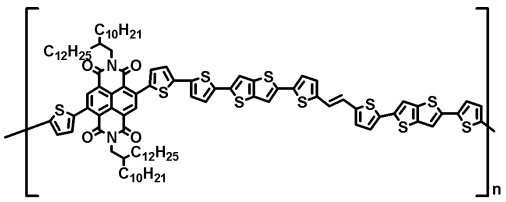


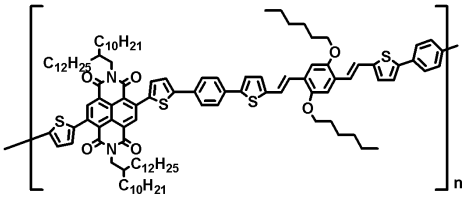


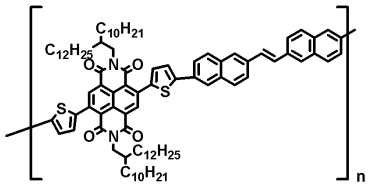


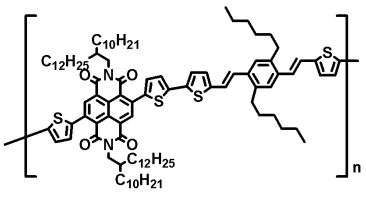


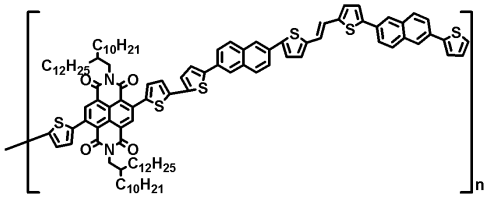


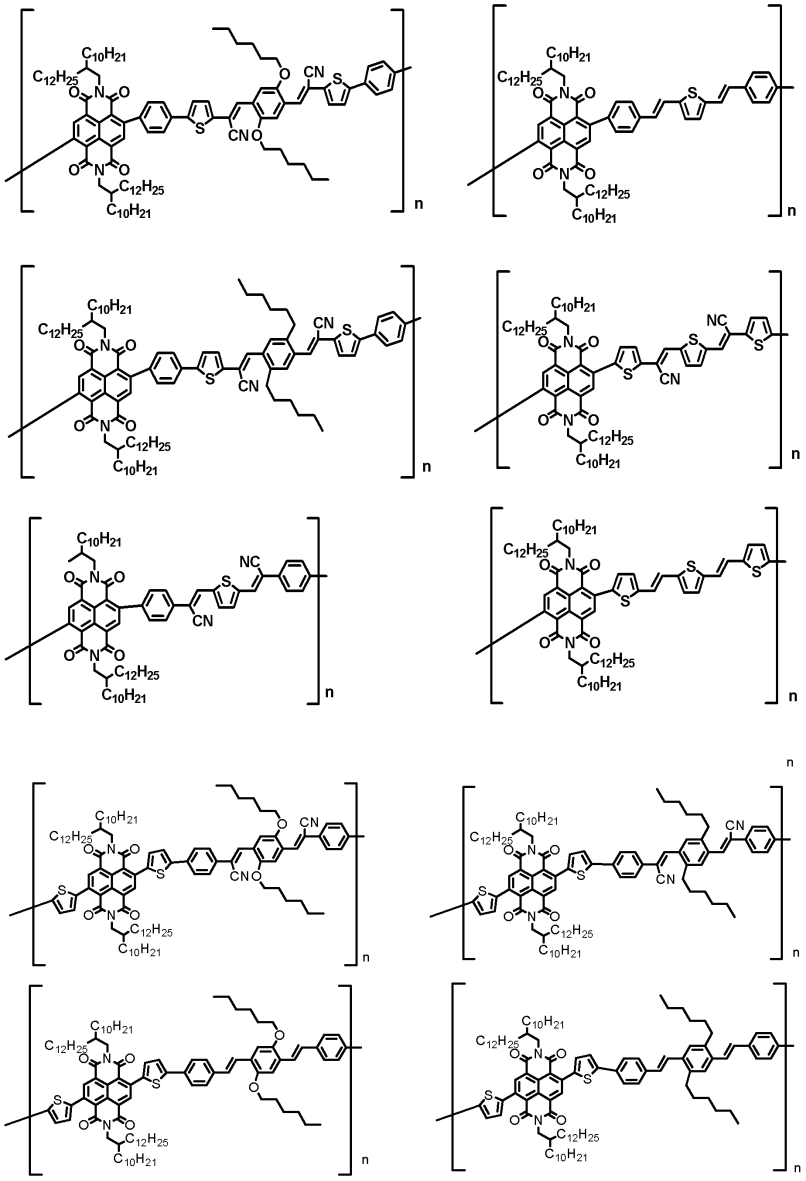


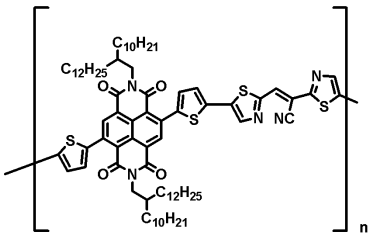


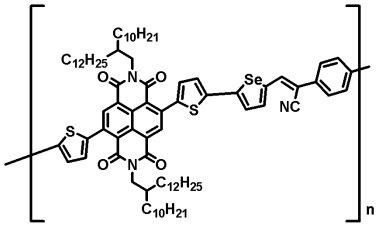


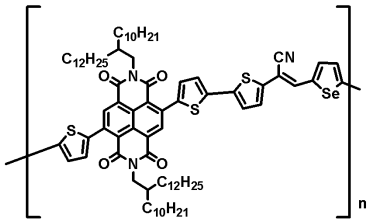


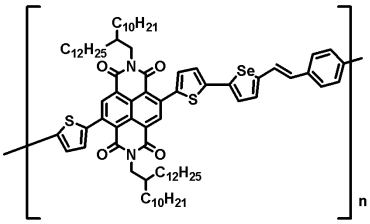


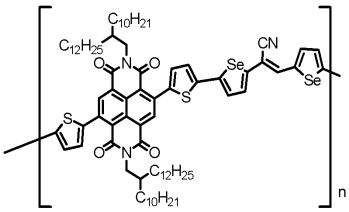


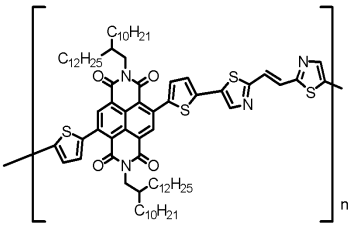


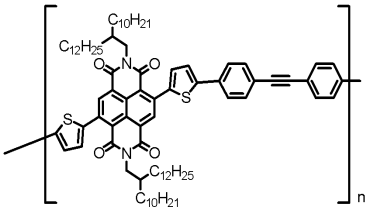


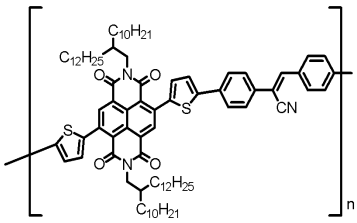


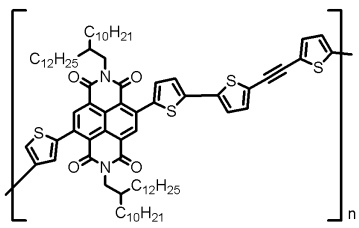


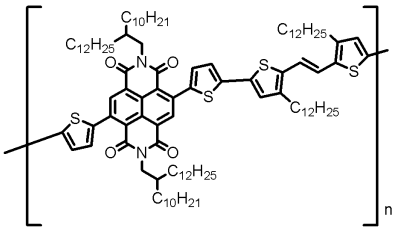


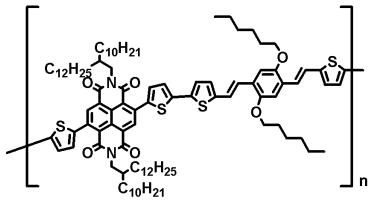


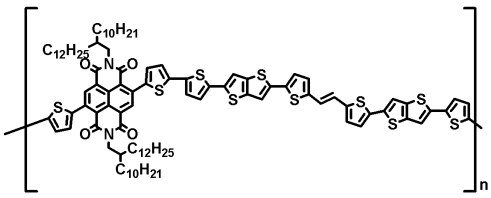


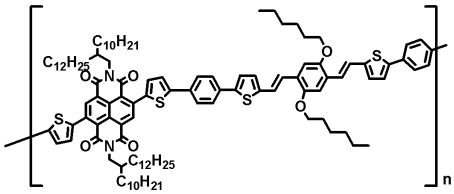


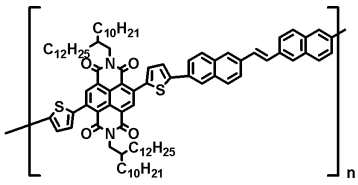


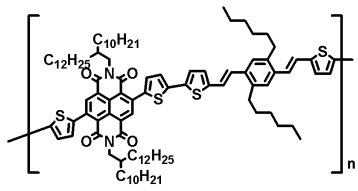


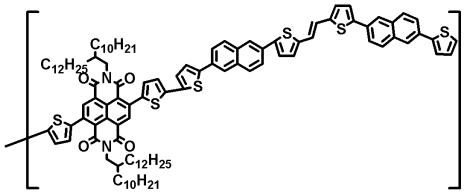


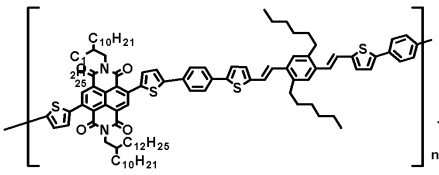


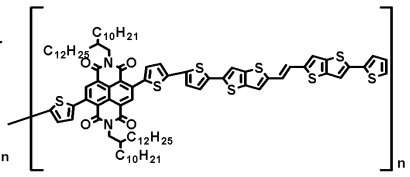


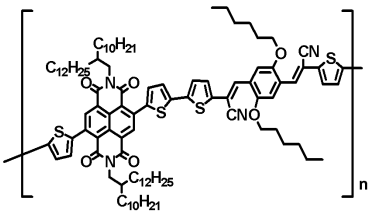


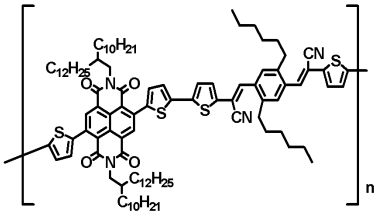


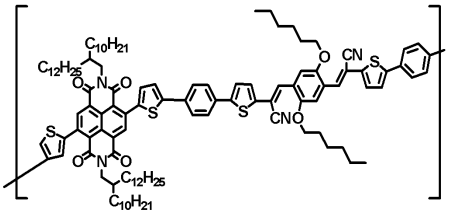


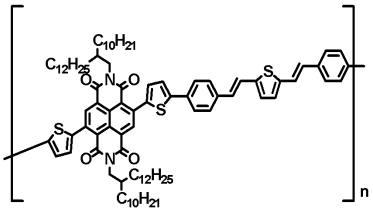


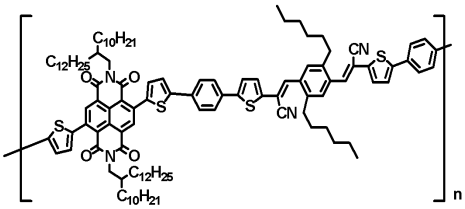


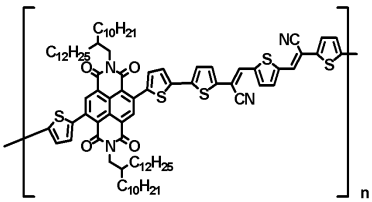


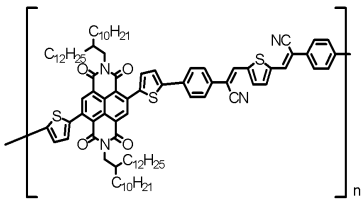


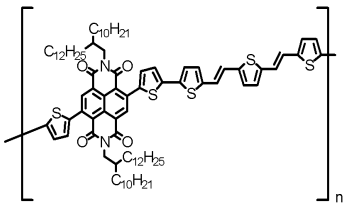


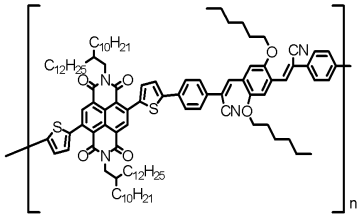


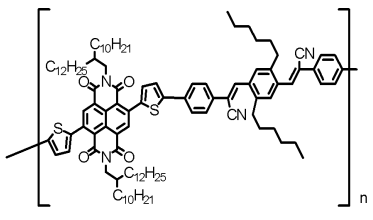


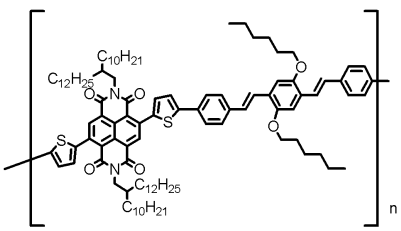


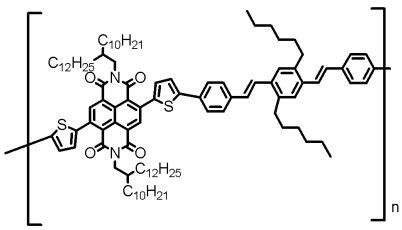


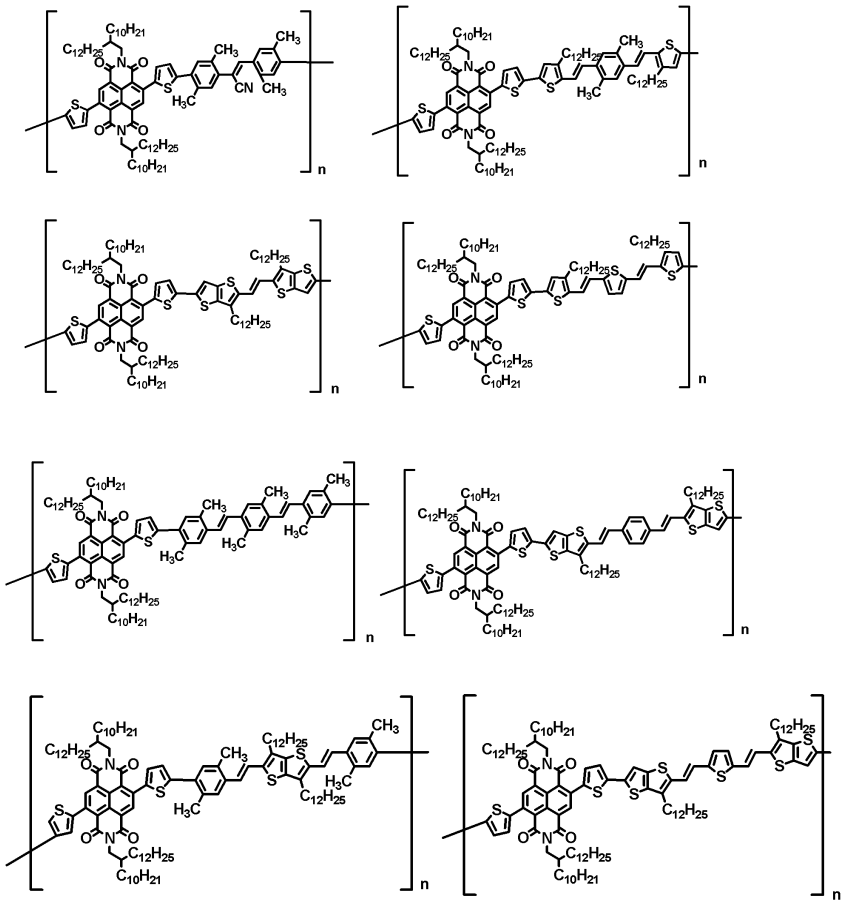


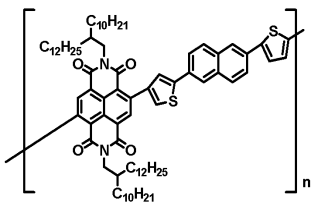


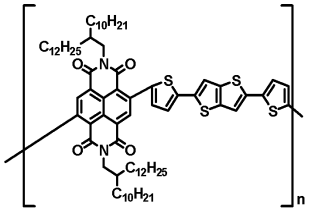


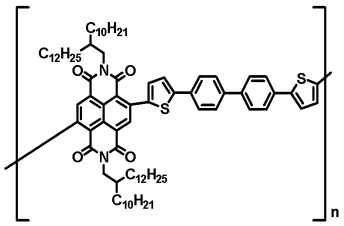


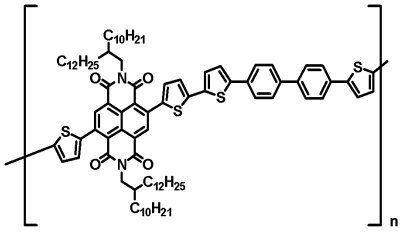


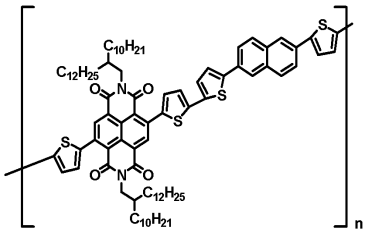


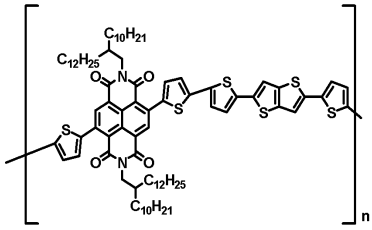


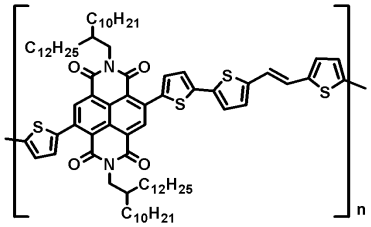


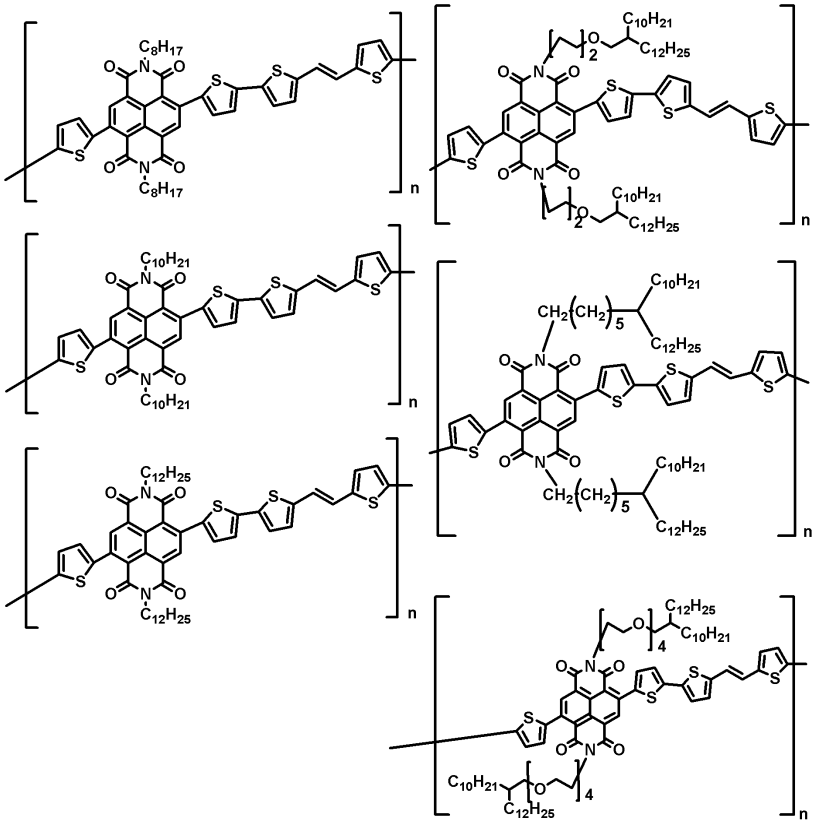










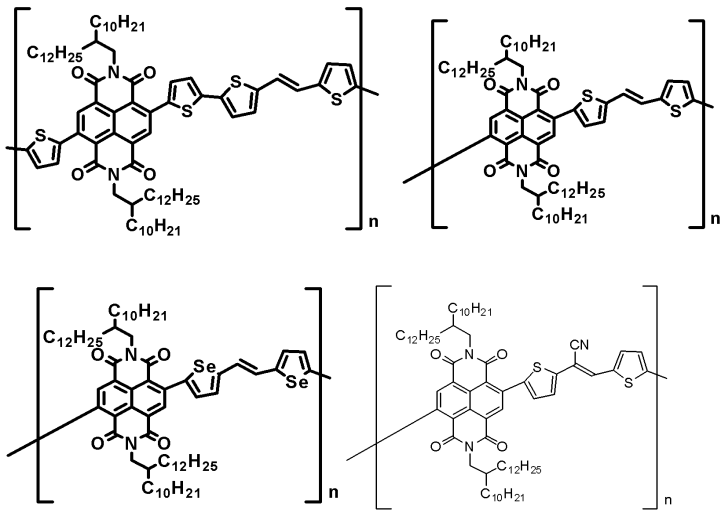


[상기 n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 6

제 5항에 있어서,

하기 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나프탈렌 다이이미드 중합체.



[상기 n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 7

제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 나프탈렌 다이이미드 중합체를 유기반도체층에 포함하는 유기 박막 트랜지스터.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기박막트랜지스터(organic thin film transistors: OTFTs)등 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 나프탈렌 다이이미드 유도체와 전자 주게 및 전자 끌게 화합물과의 공중합을 통해 새로운 유기반도체 화합물인 나프탈렌 다이이미드 중합체 합성 및 이를 유기 반도체 층으로 사용하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 박막 트랜지스터(OTFT)는 현재 특히 저렴한 제조 비용, 대형화, 플렉서블한 전자 소자의 제작 가능성으로 인해 집중 연구 활동의 대상이 되고 있다. 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.

[0003] 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.

[0004] 유기 박막 트랜지스터의 구성 요소로는 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.

[0005] 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. 대표적으로 acenes 및 heteroacenes는 효율적인 p-형 반도체, rylene의 diimides, 특히 perylene과 나프탈렌 유도체는 산화안정성이 있는 n-형 반도체 재료로서 개발되었다. 그러나 지금까지 개발된 재료는 주로 p-형 반도체 재료로서 n-형 반도체 재료는 그 수나 성능이 이미 개발되어진 p-형 반도체 재료에 미치지 못하므로 충분한 연구가 필요하다. 특히 각광받는 재료 중의 하나인 나프탈렌 다이이미드를 모체로 하는 많은 재료가 개발되었는데, 나프탈렌 다이이미드에 바이티오펜(bithiophene)이 중합된 전하 이동도가 0.85 $cm^2V^{-1}S^{-1}$인 고분자 재료가 이미 개발되었다. 그러나 지금까지 개발된 재료 보다 더욱 고안정성, 고이동성을 나타내는 고분자 반도체 재료의 개발이 필요하다.

[0006] 한국공개특허 제 10-2008-0063803호 “박막트랜지스터용 n-형 반도체 물질”은 N,N'-다이아릴 나프탈렌-1,4,5,8-비스(다이카복스이미드)화합물을 박막 트랜지스터용 n-형 채널 반도체 필름에서 반도체 물질로서 사용함에 관한 것으로, 전자 디바이스용 박막 트랜지스터에서 이들 물질의 용도 및 이러한 트랜지스터 및 디바이스를 제조하는 방법에 관하여 개시되어 있다. 그러나 열적안정성 및 기계적 안정성면 또한, 전하이동도와 점멸비에서 충분한 효과를 나타내지 못하는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제 10-2008-0063803호 (2008.07.07)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전자 끌게 물질 중 하나인 나프탈렌 다이이미드 유도체와 전자 주게 및 전자 끌게 화합물과의 공중합을 통해 새로운 유기 반도체 화합물인 나프탈렌 다이이미드 중합체를 제공하고, 이를 유기 반도체 층으로 사용한 유기 전자 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

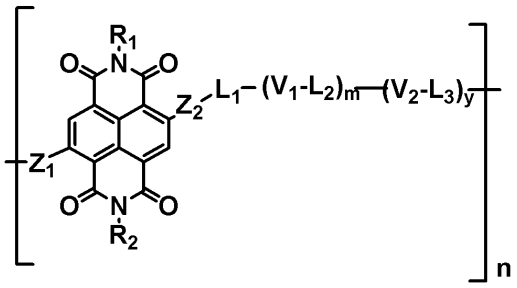
[0009] 또한 본 발명은 비닐렌기 또는 아세틸렌기가 도입된 방향족 재료인 전자 주게 물질을 교대중합시킬 수 있어, 공기 안정성을 가지며 주 사슬의 공면성(coplanarity)를 증가시키고 확장된 공액구조를 갖게 함으로서 충분한 파이 전자 확장을 나타낼 수 있는 이중결합을 포함하는 나프탈렌 다이이미드 중합체를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0010] 또한, 본 발명은 높은 용해도를 가지며 높은 분자량을 가져 점성이 있어 상온에서의 스핀 코팅이 용이하여 용액 공정이 가능하고, 반도체 층으로 사용한 유기 전자 소자를 제공하여 높은 전하 이동도를 가질 수 있는 유기 반도체 화합물인 나프탈렌 다이이미드 중합체를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태로, 하기 화학식 1로 표시되는 나프탈렌 다이이미드 유도체에 관한 것이다.

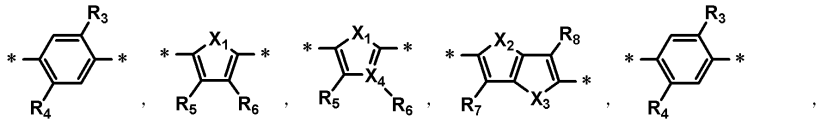
[0012] [화학식 1]

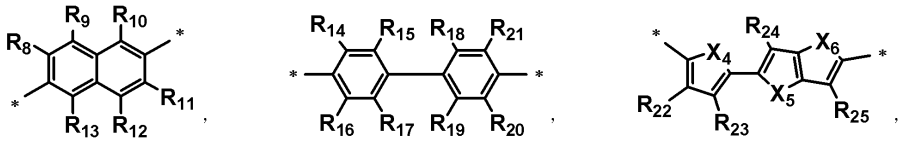
[0013] 

[0014] [상기 화학식 1에서,

[0015] R_1및 R_2는 각각 독립적으로 C_1-C_{50} 알킬, C_6-C_{50} 아릴, C_1-C_{50}알콕시 또는 $-(CH_2CH_2O)_z-R_{31}$ 이고;

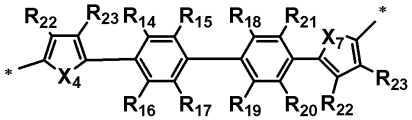
[0016] Z_1 및 Z_2, L_1, L_2, L_3는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되고, Z_1 및 Z_2는 치환 또는 비치환 될 수 있고;



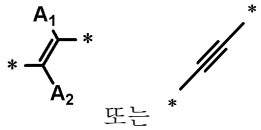




[0017]



[0018]



[0019] V_1 및 V_2 는 또는

[0020] 으로 치환되거나 비치환 될 수 있고;

[0021] X_1내지 X_7는 각각 독립적으로 S, Se, O, N, NH 또는 NR'이고;

[0022] A_1및 A_2는 각각 독립적으로 수소, 시아노 또는 -COOR''이고;

[0023] R' 및 R''는 각각 독립적으로 C_1-C_{50} 알킬 또는 C_6-C_{50} 아릴이고;

[0024] R_3 내지 R_{31}은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 아미노, C_1-C_{50} 알킬, C_6-C_{50}아릴, C_1-C_{50} 알콕시, 모노 또는 다이 C_1-C_{50} 알킬아미노, C_1-C_{50} 알콕시카보닐 또는 C_1-C_{50} 알킬카보닐옥시이고;

[0025] Z는 1내지 20의 정수이고, m 또는 y는 0 내지 2의 정수이며, n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0026] 또한 본 발명의 다른 양태로는 상기의 나프탈렌 다이이미드 중합체를 유기반도체층에 포함하는 유기 박막 트랜지스터에 관한 것이다.

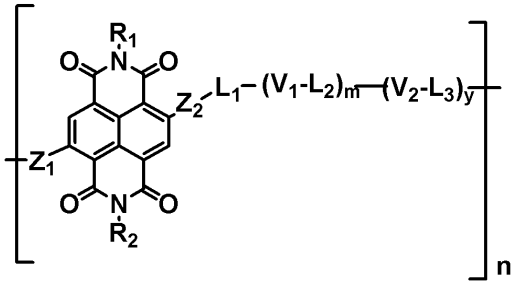
[0027] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명은 본 발명은 유기박막트랜지스터(organic thin film transistors: OTFTs)등 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 나프탈렌 다이이미드 유도체와 전자 주게 및 전자 끌게 화합물과의 공중합을 통해 새로운 p-형과 n-형 유기반도체 화합물인 나프탈렌 다이이미드 중합체 합성 및 이를 유기 반도체 층으로 사용하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

[0029] 본 발명의 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 나프탈렌 다이이미드 중합체를 의미하는 것으로, 비닐렌기 또는 아세틸렌기의 도입으로 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액 구조를 갖게 함

으로서 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여주며 높은 이동도를 나타내게 할 수 있다.

[0030] [화학식 1]

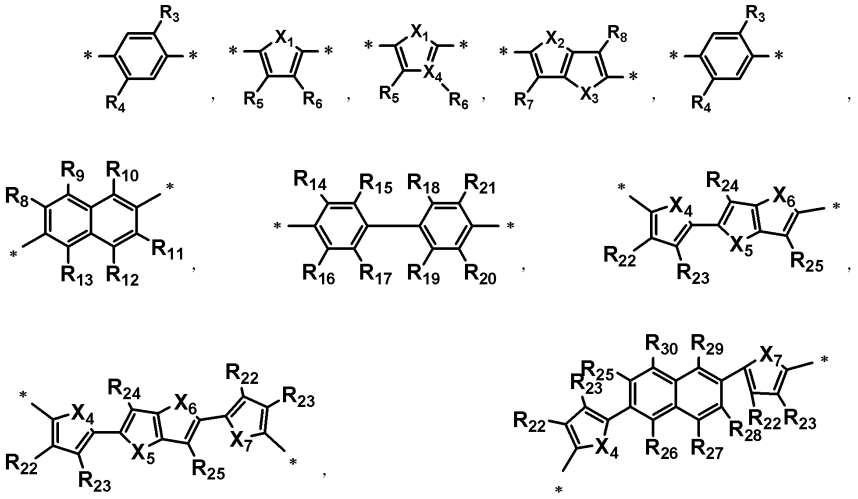


[0031]

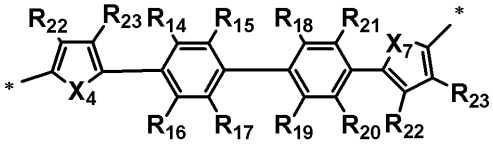
[0032] [상기 화학식 1에서,

[0033] R_1및 R_2는 각각 독립적으로 C_1-C_{50} 알킬, C_6-C_{50} 아릴, C_1-C_{50}알콕시 또는 $-(CH_2CH_2O)_z-R_{31}$ 이고;

[0034] Z_1 및 Z_2, L_1, L_2, L_3는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되고, Z_1 및 Z_2는 치환 또는 비치환 될 수 있고;



[0035]



[0036]

[0037] V_1 및 V_2 는  또는  으로 치환되거나 비치환 될 수 있고;

[0038] X_1내지 X_7는 각각 독립적으로 S, Se, O, N, NH 또는 NR'이고;

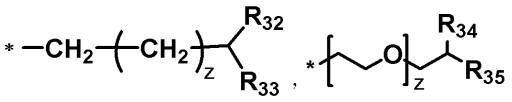
[0039] A_1및 A_2는 각각 독립적으로 수소, 시아노 또는 -COOR''이고;

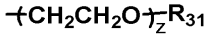
[0040] R' 및 R''는 각각 독립적으로 C_1-C_{50} 알킬 또는 C_6-C_{50} 아릴이고;

[0041] R_3 내지 R_{31}은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 아미노, C_1-C_{50} 알킬, C_6-C_{50}아릴, C_1-C_{50} 알콕시, 모노 또는 다이 C_1-C_{50} 알킬아미노, C_1-C_{50} 알콕시카보닐 또는 C_1-C_{50} 알킬카보닐옥시이고;

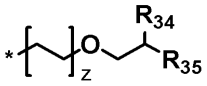
[0042] Z는 1내지 20의 정수이고, m 또는 y는 0 내지 2의 정수이며, n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0043] 또한, 상기 화학식 1에서 상기 R_1및 R_2는 각각 독립적으로 C_1-C_{50} 알킬, C_6-C_{50} 아릴, C_1-C_{50}알콕시 또는





일 수 있으며, 바람직하게는 또는



에서 선택될 수 있다.

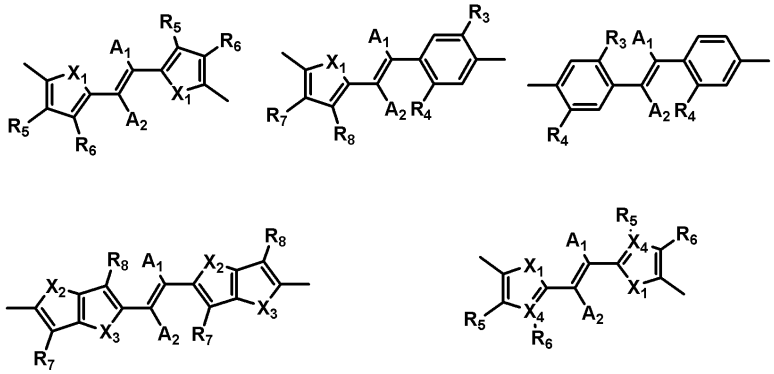
[0044] [상기 R_{31} 내지 R_{35}은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 아미노, C_1-C_{50} 알킬, C_6-C_{50}아릴, C_1-C_{50} 알콕시, 모노 또는 다이 C_1-C_{50} 알킬아미노, C_1-C_{50} 알콕시카보닐 또는 C_1-C_{50} 알킬카보닐옥시이고;

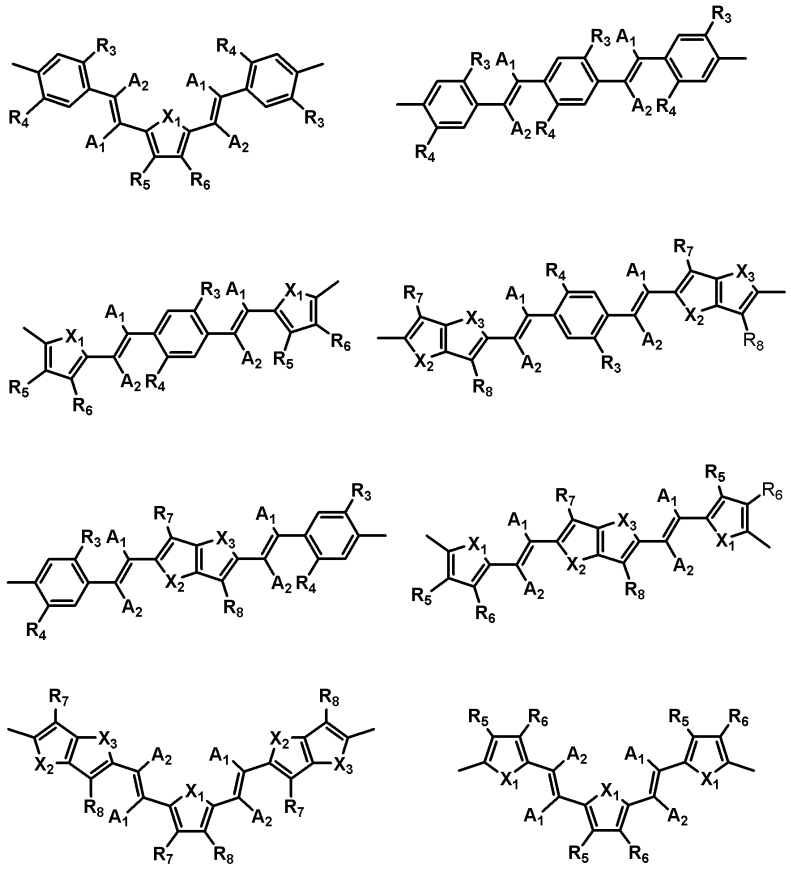
[0045] 상기 R_{32} 내지 R_{35}의 알킬, 아릴, 알콕시, 알킬아미노, 알콕시사보닐 또는 알킬카노닐옥시는 수소, 히드록시기 또는 아미노로 더 치환될 수 있으며;

[0046] Z는 1내지 20의 정수이다,]

[0047] 상기 화학식 1에서 $-L_1-(V\text{-}L_2)_m-(V\text{-}L_3)_y-$ 하기 구조에서 선택될 수 있다.

[0048]

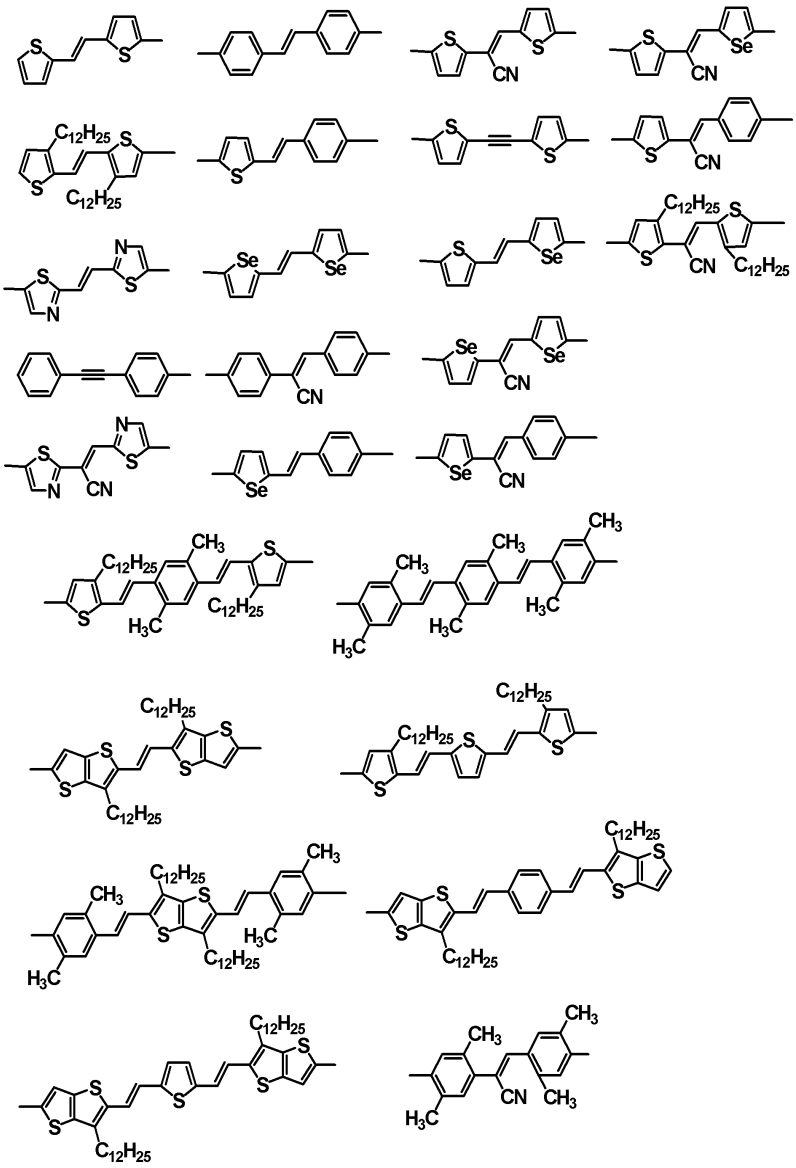




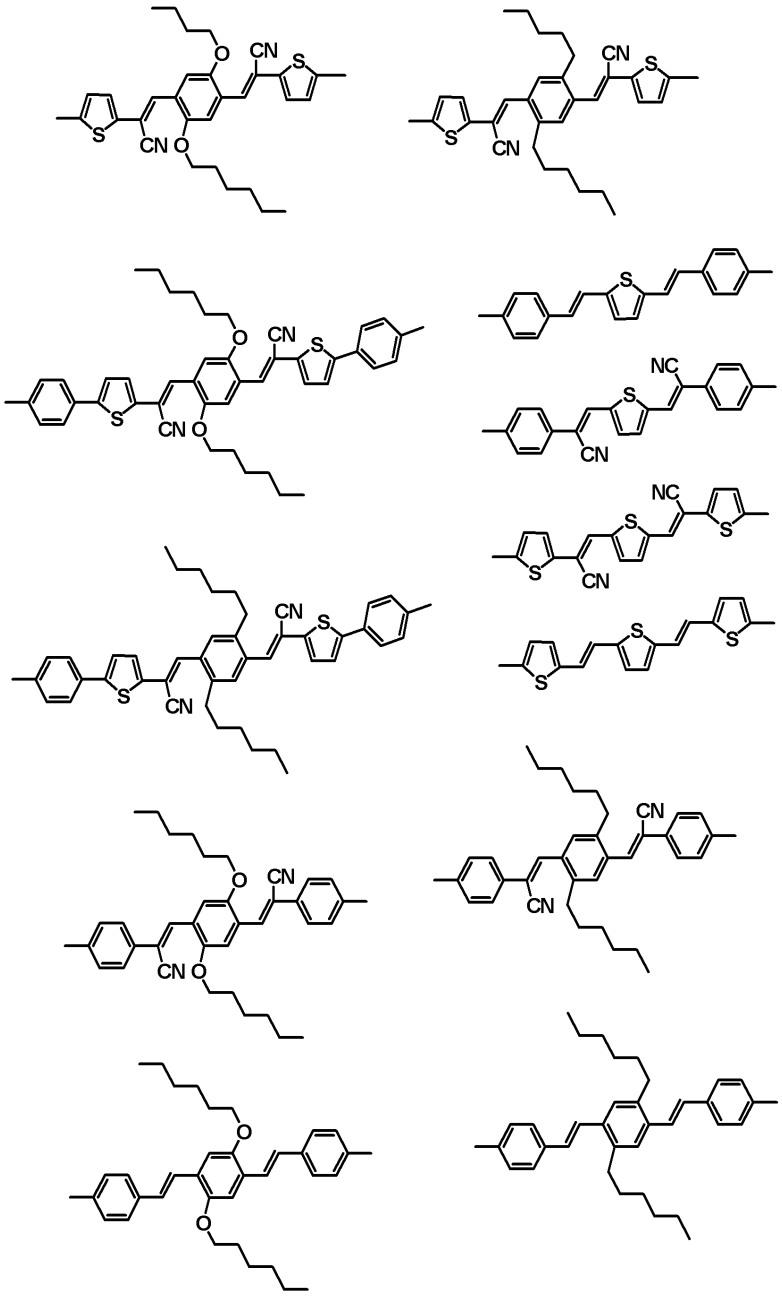
[0049]

[0050] [상기 X_1, X_2, X_3, A_1, A_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

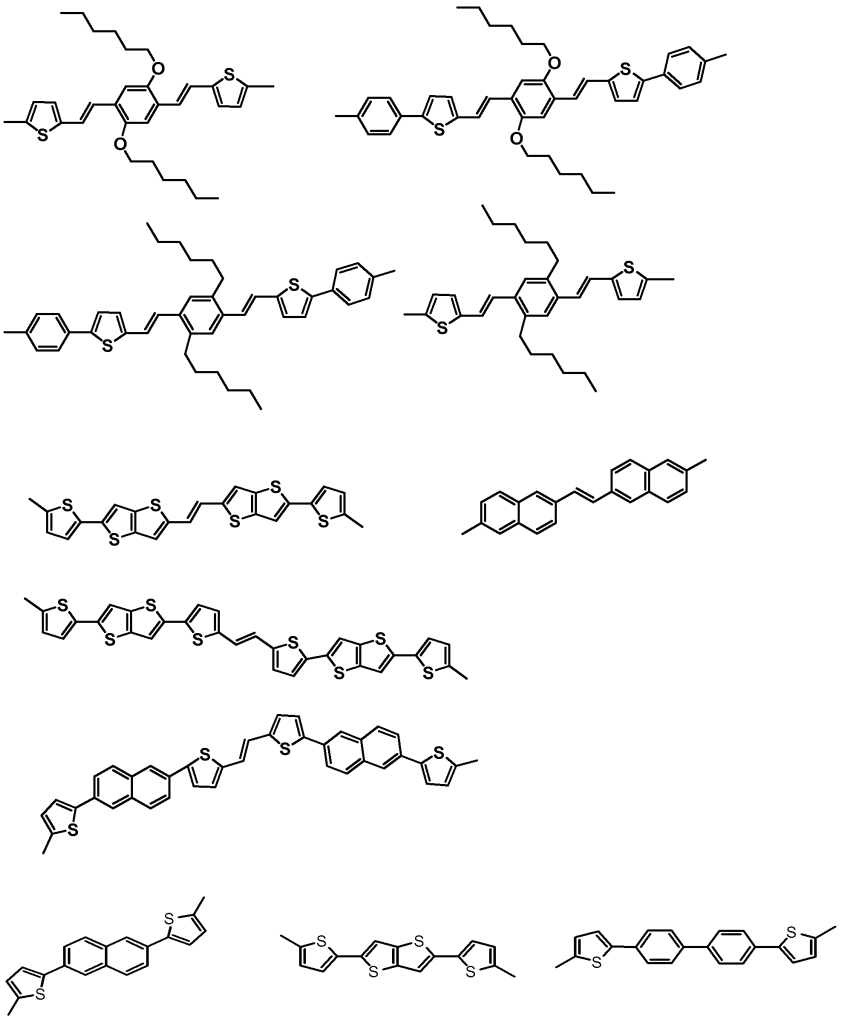
[0051] 보다 바람직하게 상기 $-L_1-(V\text{-}L_2)_m-(V\text{-}L_3)_y-$ 하기 구조에서 선택될 수 있다.



[0052]

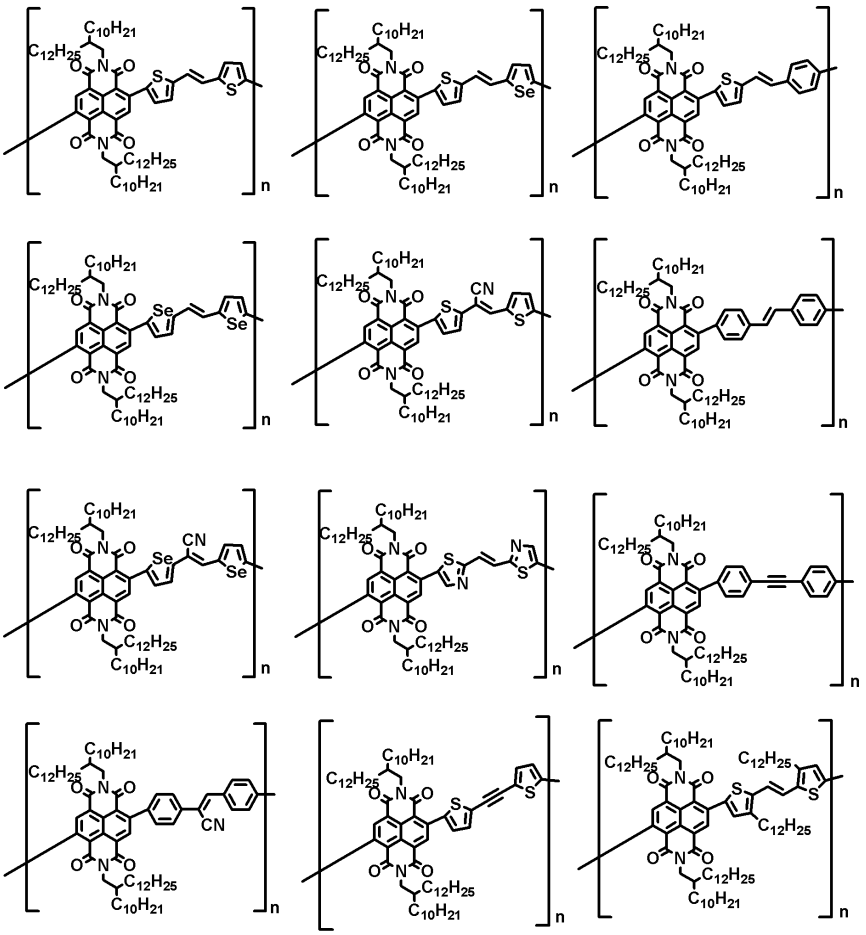


[0053]

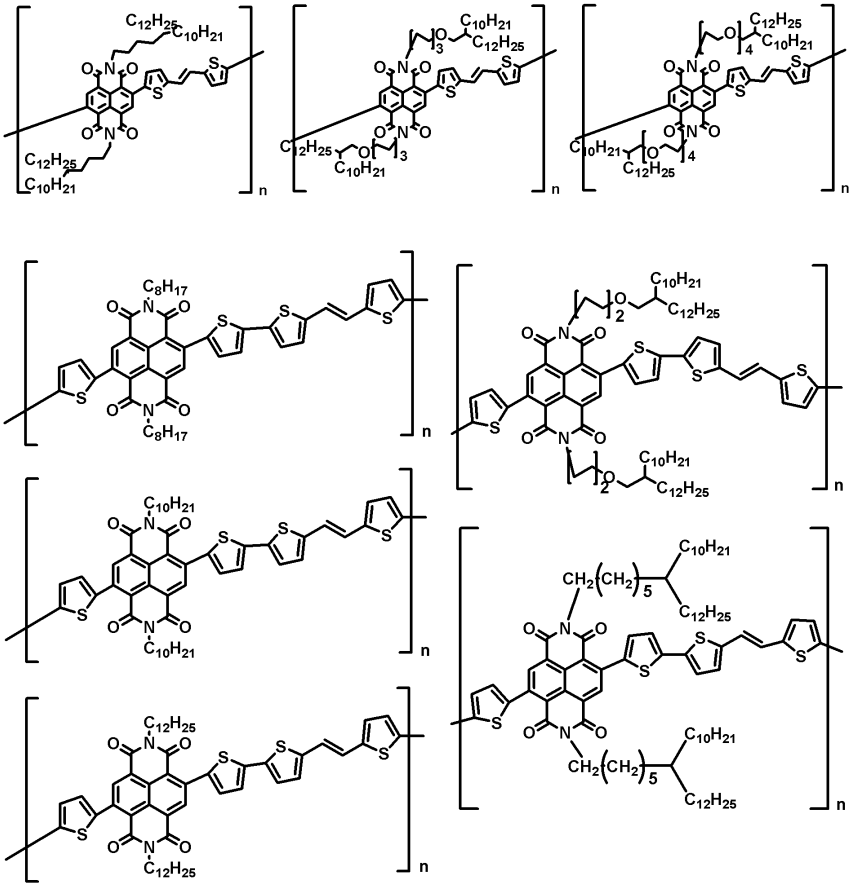


[0054]

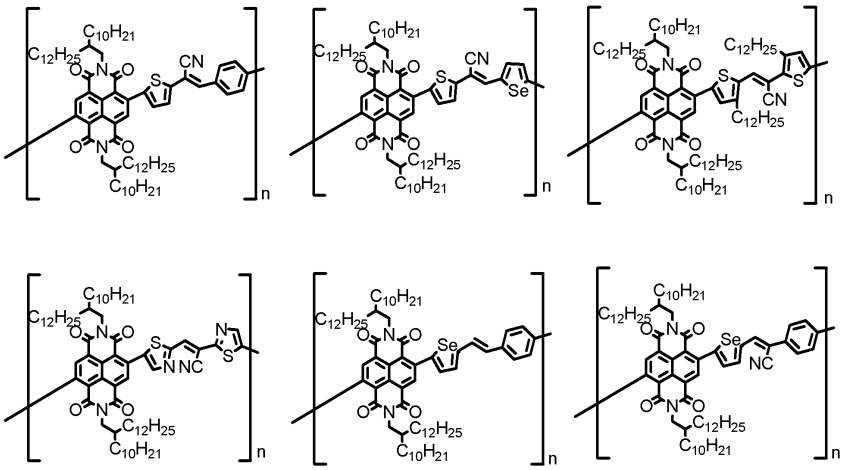
[0055] 본 발명의 나프탈렌 다이이미드 중합체는 구체적으로 하기 화합물로부터 선택된다.



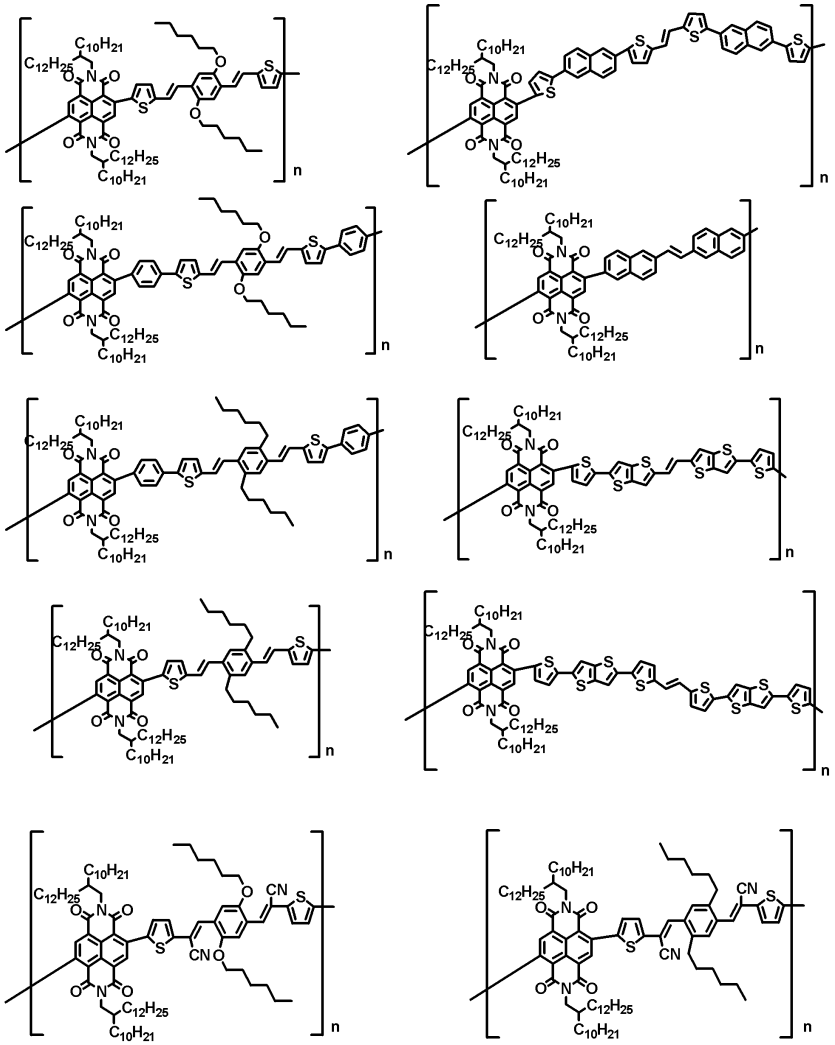
[0056]



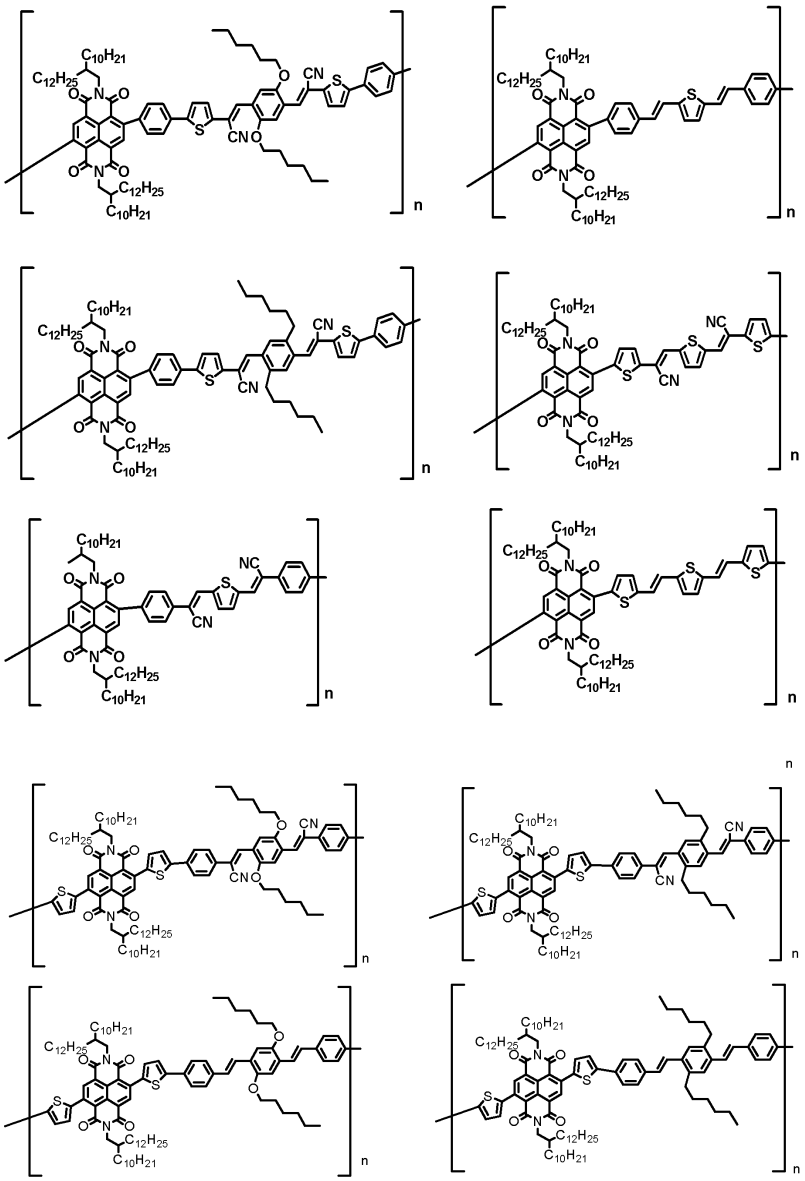
[0057]



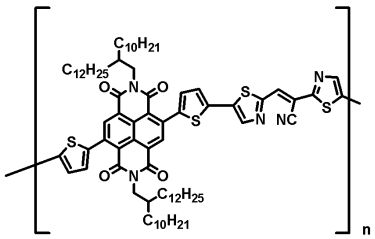
[0058]

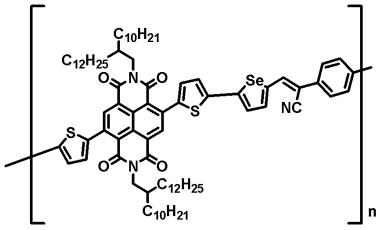


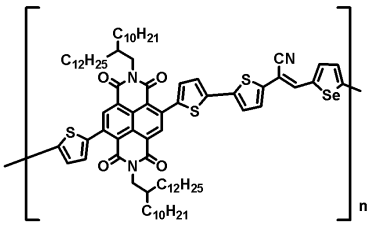
[0059]

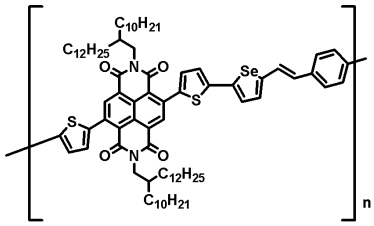


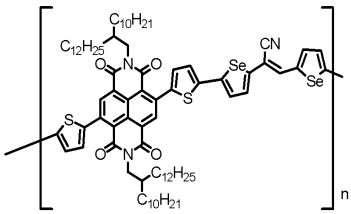
[0060]

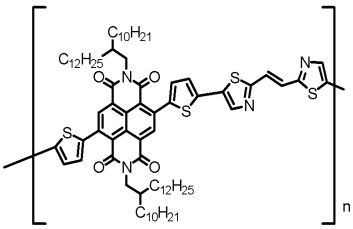


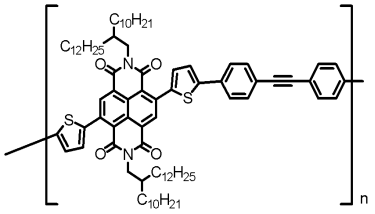


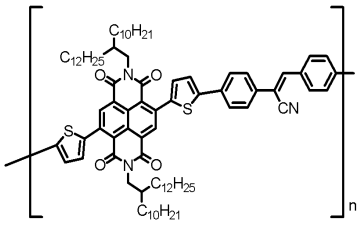




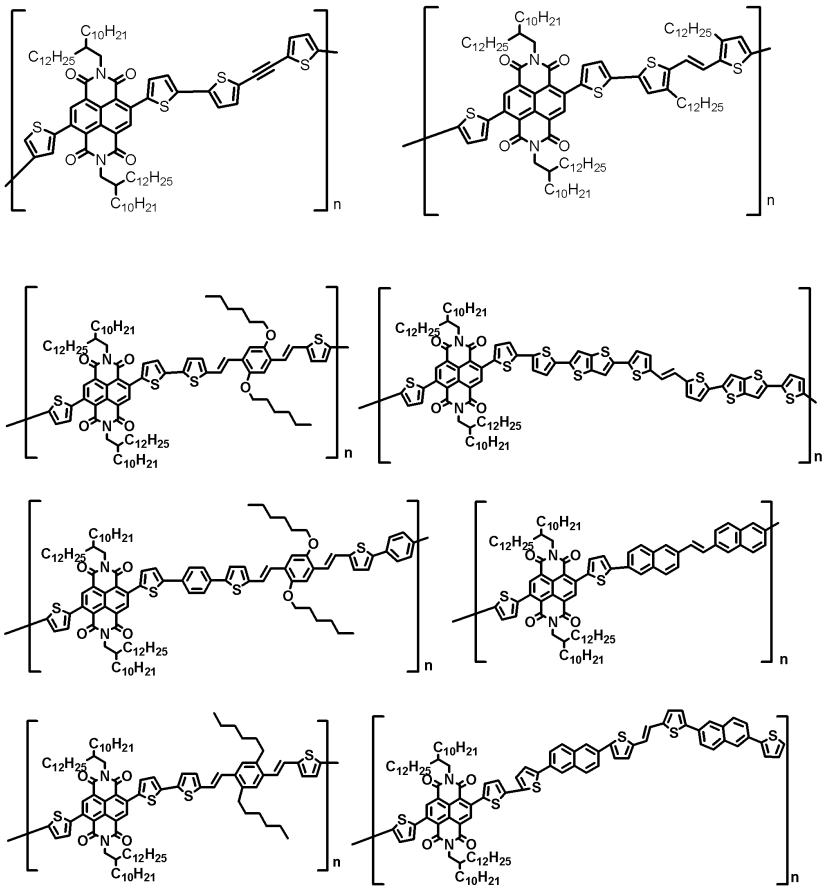




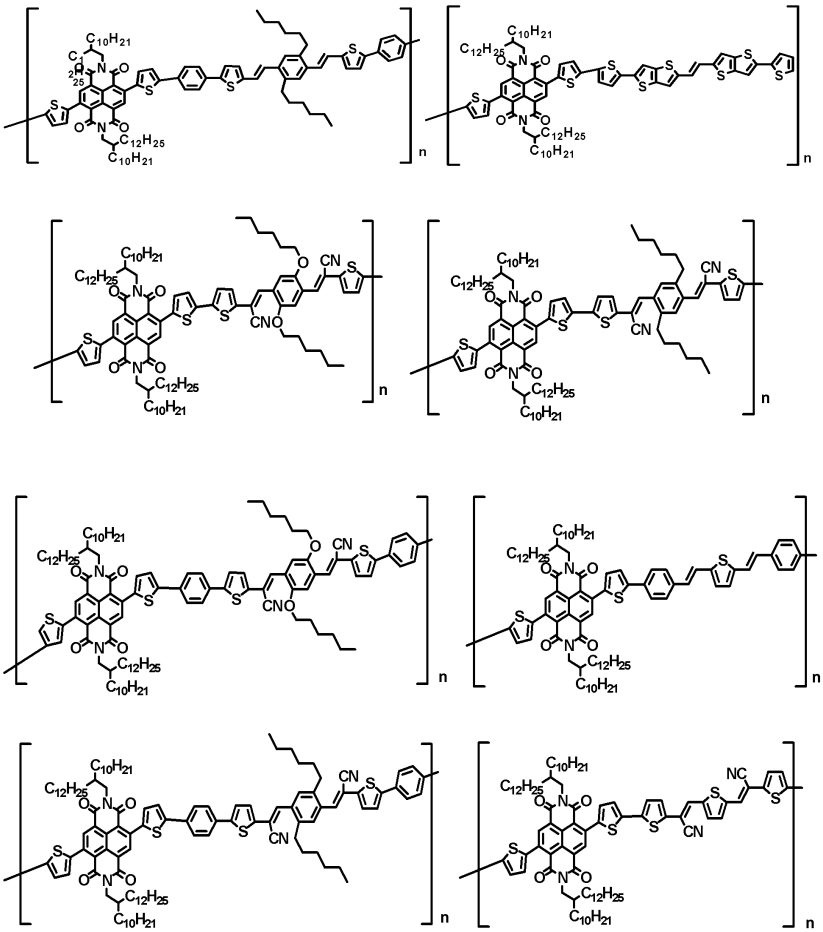




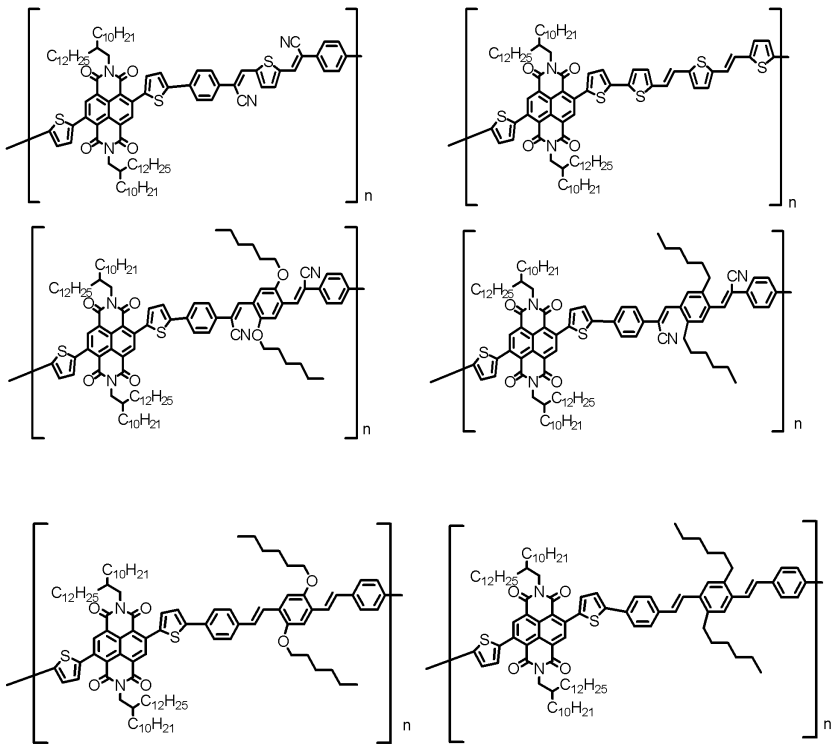
[0061]



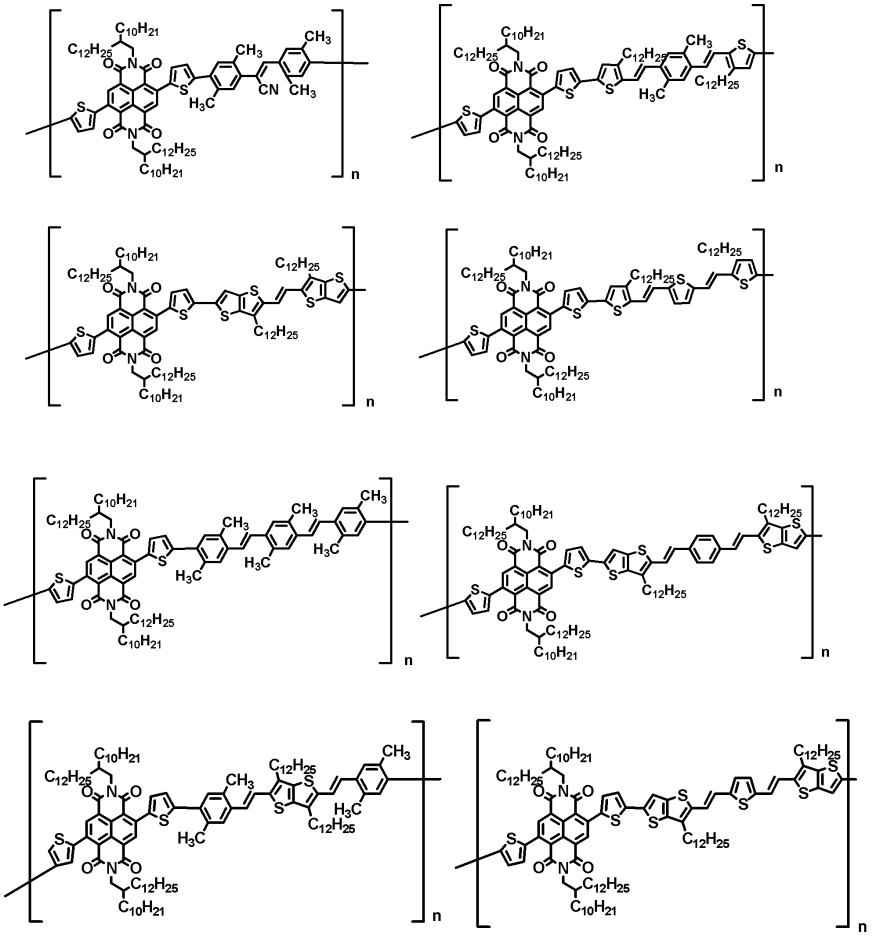
[0062]



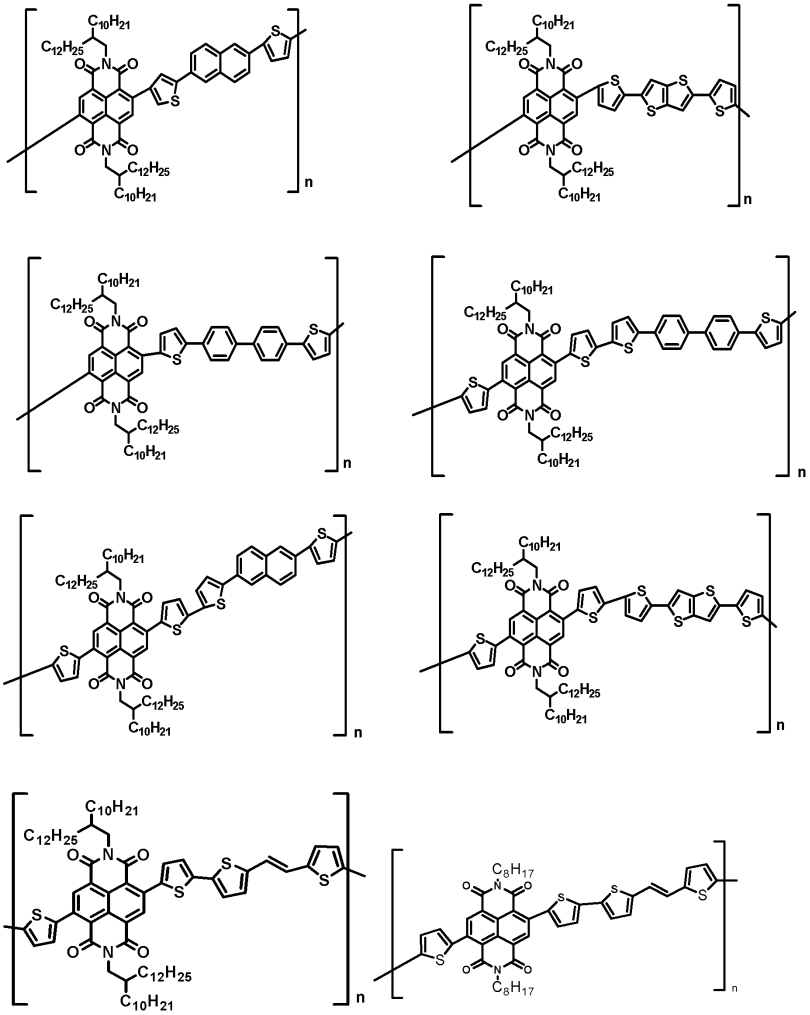
[0063]



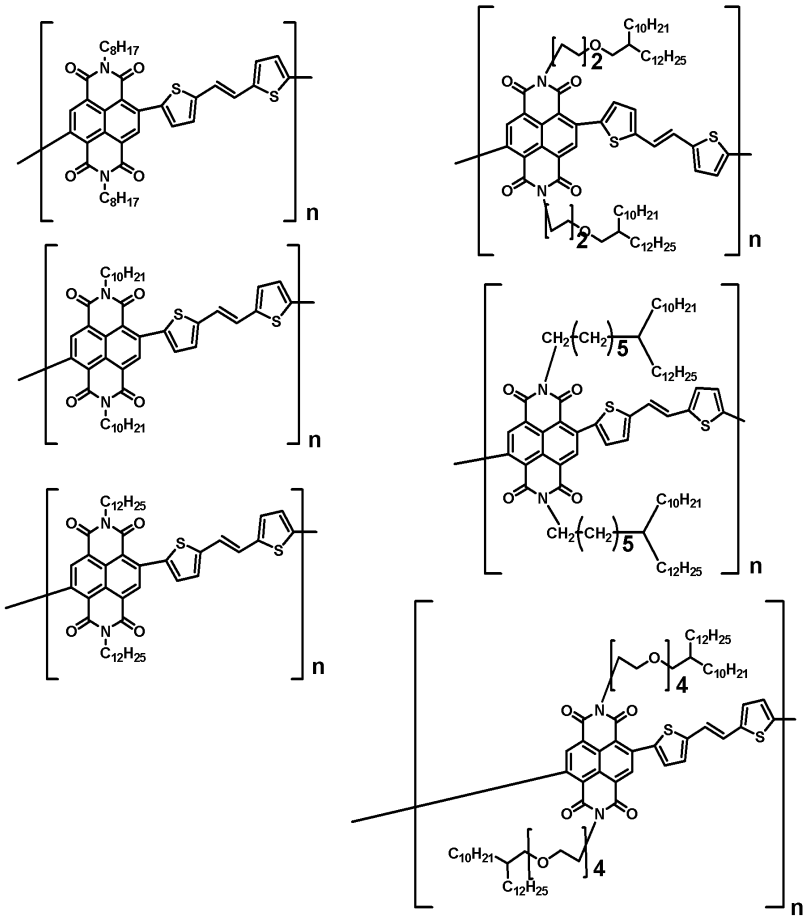
[0064]



[0065]



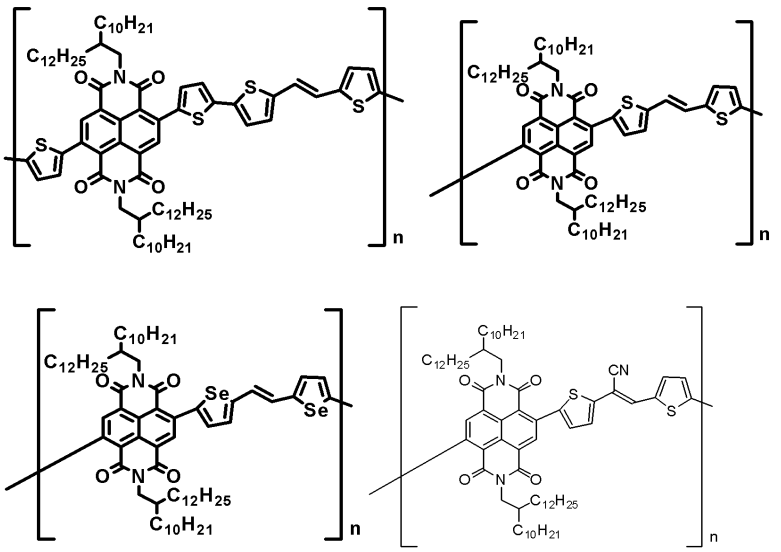
[0066]



[0067]

[0068] [상기 n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0069] 또한 더욱 구체적으로 본 발명의 나프탈렌 다이이미드 중합체는 하기 화학식에서 선택 될 수 있다.



[0070]

[0071] [상기 n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0072] 본 발명에 따른 나프탈렌 다이이미드 중합체를 제조하기 위한 방법으로, 알킬화 반응, 그리냐드 커플링 반응, 스즈키 커플링 반응, 스틸레 커플링 반응 등을 통하여 최종 화합물을 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 유기반도

체 화합물은 상기의 제조방법으로 한정하는 것은 아니며, 상기의 제조방법 이외에도 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있다.

[0073] 본 발명에 따른 나프탈렌 다이이미드 중합체는 유기 전자 소자의 유기 반도체층 형성용 물질로 사용될 수 있으며, 구체적으로 유기 박막 트랜지스터(OTFT) 또는 유기태양전지(OPV)등에 사용가능하다.

[0074] 일예를 들어, 이를 적용한 유기 박막 트랜지스터의 제조방법는 하기와 같다.

[0075] 하기 도 1를 참조하여 설명하면, 기판(11)으로는 통상적인 유기박막트랜지스터에 사용하는 n-형 실리콘을 사 용하는 것이 바람직하다. 이 기판에는 게이트 전극의 기능이 포함되어 있다. 기판으로 n-형 실리콘외에 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.

[0076] 상기 OTFT 소자를 구성하는 게이트 절연층(12)으로서는 통상적으로 사용되는 유전율이 큰 절연체를 사용할 수 있으며, 구체적으로 $Ba_{0.33}Sr_{0.66}TiO_3$(BST), Al_2O_3, Ta_2O_5, La_2O_5, Y_2O_3 및 TiO_2로 이루어진 군으로부터 선택된 강유전성 절연체, $PdZr_{0.33}Ti_{0.66}O_3$(PZT), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $SrBi_2(TaNb)_2O_9$, $Ba(ZrTi)O_3$(BZT), $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $Bi4Ti_3O_{12}$, SiO_2, SiNx 및 AlON로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 절연체, 또는 폴리이미드(polyimide), BCB(benzocyclobutene), 파릴렌(parylene), 폴리아크46-12릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 폴리비닐페놀(polyvinylphenol) 등의 유기 전연체를 사용할 수 있다.

[0077] 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 구성은 도 1에 나타낸 바와 같이 기판(11)/게이트전극(16)/절연층(12)/유기반도체층(13)/소스(14), 드레인 전극(15)의탑-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.

[0078] 본 발명에 따른 나프탈렌 다이이미드 중합체를 채용하는 유기반도체층은 진공 증착법, 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀캐스팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성될 수 있으며, 이 때, 상기 유기반도체층의 증착은 40 ℃ 이상에서 고온 용액을 이용하여 형성될 수 있고, 그 두께는 500 Å내외가 바람직하다.

[0079] 상기 게이트 전극(16) 및 소스 및 드레인 전극(14 및 15)은 전도성 물질이면가능하나, 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 형성되는 것이 바람직하다.

[0080] 또한 본 발명에 따른 나프탈렌 다이이미드 중합체는 OTFT 외에도 OPV 등 유기 반도체 재료를 사용하는 유기전자 소자 전반에 사용이 가능하다.

발명의 효과

[0081] 본 발명은 나프탈렌 다이이미드 유도체와 전자 주게 및 전자 끌게 화합물과 공중합을 통해 새로운 유기 반도체 화합물인 나프탈렌 다이이미드 중합체를 합성할 수 있으며, 이는 반도체의 n-형 또는 p-형 고분자 재료로 사용할 수 있다. 본 발명에 따라 제조되는 유기 반도체 화합물인 나프탈렌 다이이미드 중합체는 열적, 기계적 물성이 우수하여 안정성이 우수하면서 분자간 상호 작용이 높아 이동도 특성 도한 높은 새로운 p-형 및 n-형 유기 반도체 재료가 될 수 있는 효과가 있다. 또한 공중합체의 주게 성질들을 조절하며 양극성(ambipolar)특성또한 가질 수 있는 고안정성, 고이동도 특성을 가지는 유기 반도체 재료가 될 수 있는 효과가 있다.

[0082] 이에 따라 발명에 따른 나프탈렌 다이이미드 중합체는 OTFT 외에도 OPV 등 유기 반도체 재료를 사용하는 유기전자 소자 전반에 사용이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0083] 도 1 - 기판/게이트/절연층(소스,드레인)/반도체 층으로 제조되는 일반적인

유기박막트랜지스터의 구조를 보여주는 단면도

도 2 - 실시예 1에서 제조된 유기 반도체 화합물 PNDIBTE의 열중량분석(TGA)

도 3 - 실시예 1에서 제조된 유기 반도체 화합물 PNDIBTE의 시차열량분석(DSC)

도 4 - 실시예 1에서 제조된 유기 반도체 화합물 PNDIBTE의 액체 상태의 UV 흡수 및 고체 상태의 UV 스펙트럼을 나타낸 그래프

도 5 실시예 1에서 제조된 유기 반도체 화합물 PNDIBTE의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선

도 6 컴퓨터 시뮬레이션(DFT)을 통해 실시예 1의 HOMO와 LUMO 구조를 예측한 도면

도 7- 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물 PNDIBTE를 이용하여 제작된 소자의 특성을 나타내는 도면

도 8 - 실시예 2에서 제조된 유기 반도체 화합물 PNDIBTBTE의 열중량분석(TGA)

도 9 - 실시예 2에서 제조된 유기 반도체 화합물 PNDIBTBTE의 시차열량분석(DSC)

도 10 - 실시예 2에서 제조된 유기 반도체 화합물 PNDIBTBTE의 액체 상태의 UV 흡수 및 고체 상태의 UV 스펙트럼을 나타낸 그래프

도 11 실시예 2에서 제조된 유기 반도체 화합물 PNDIBTBTE의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선

도 12 컴퓨터 시뮬레이션(DFT)을 통해 실시예 2의 HOMO와 LUMO 구조를 예측한 도면

도 13 - 실시예 2에 따른 유기 반도체 화합물 PNDIBTBTE를 이용하여 제작된 소자의 특성을 나타내는 도면

도 14 - 실시예 3에서 제조된 유기 반도체 화합물 PNDIBSE의 열중량분석(TGA)

도 15 - 실시예 3에서 제조된 유기 반도체 화합물 PNDIBSE의 시차열량분석(DSC)

도 16 - 실시예 3에서 제조된 유기 반도체 화합물 PNDIBSE의 액체 상태의 UV 흡수 및 고체 상태의 UV 스펙트럼을 나타낸 그래프

도 17 실시예 3에서 제조된 유기 반도체 화합물 PNDIBSE의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선

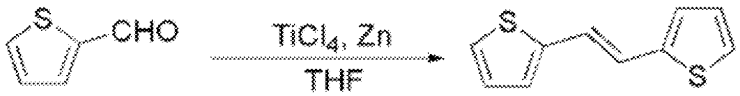
도 18 컴퓨터 시뮬레이션(DFT)을 통해 실시예 3의 HOMO와 LUMO 구조를 예측한 도면

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0084] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 나프탈렌 다이이미드의 공중합체, 이의 제조방법 및 소자의 특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0085] **[제조예 1]**

[0086] **(E)-1,2-비스(싸이오펜-2-일)에텐((E)-1,2-bis(thiophen-2-yl)ethene)의 합성**



[0087]

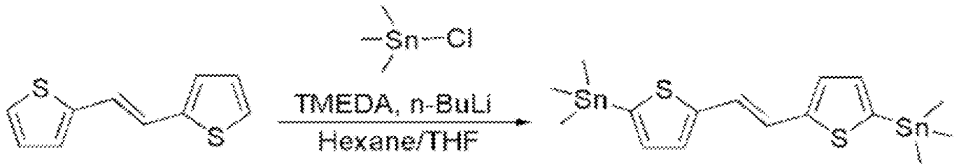
[0088] 플라스크에 싸이오펜-2-카르발데하이드(5.6 g, 50 mmol)을 넣고 테트라하이드로퓨란(THF) (100 mL)에 녹인 후 -18℃로 온도를 낮추고 티타늄(IV)클로라이드(6.5 mL) 30분 동안 천천히 적하한다. 30분 동안 교반 후에 아연분말(7.8 g)을 30분에 걸쳐 투입한다. -18℃에서 30분 동안 교반 뒤에 상온으로 올리고 3시간 30분 동안 환류시킨다. 그 후 얼음물을 부어 반응종결 시킨 뒤 필터로 무기물을 필터하면서 메틸렌클로라이드로 씻어내려 추출하고 수분제거 후 헥산으로 재결정하여 노란색 고체로 목적화합물인 (E)-1,2-비스(싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다.(4.7

g, 수득률: 98%). ^{1}HNMR (300MHz,$CDCl_3$)[ppm] δ 7.18(d,2H),7.05(s,2H),7.04(d,2H),6.99(m,2H).

[0089]

[0090] [제조예 2]

[0091] (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스탠닐)싸이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene)의 합성

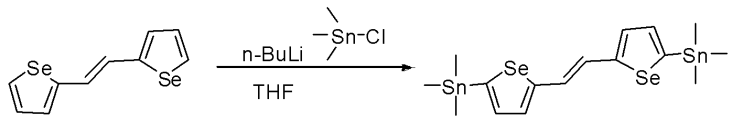


[0092]

[0093] 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-(트리메틸스탠닐)싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다(3.88 g, 수득률: 80%). ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$)[ppm] δ 7.11(d,2H),7.08(s,2H),7.07(d,2H),0.36(s,18H).

[0094] [제조예 3]

[0095] (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스탠닐)셀레노펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)selenophen-2-yl)ethene)의 합성

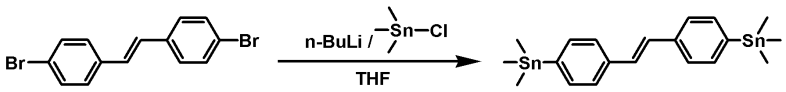


[0096]

[0097] 플라스크에 (E)-1,2-비스(셀레노펜-2-일)에텐 (1.00 g, 3.5 mmol)을 테트라하이드로퓨란 용매 (50 mL)에 녹인 후 2.5 몰의 n-부틸리튬이 있는 시클로헥산(3.1 ml, 7.7 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(1.6 g, 7.7mmol)천천히 적하시켜 10분 동안 교반한 뒤, 상온에서 교반시킨다. 용매를 농축한 후 메탄올로 재결정하여 하얀색의 바늘모양의 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스탠닐)셀레노펜-2-일)에텐을 얻었다(1.5 g, 수득률: 75%). ^{1}H NMR(CD_2Cl_2,300MHz), δ(ppm):d 7.24-23 (d, 4H), 7.04 (d,2H), 0.39 (s, 18H).

[0098] [제조예 4]

[0099] (E)-1,2-비스(4-(트리메틸스탠닐)페닐)에텐 ((E)-1,2-bis(4-(trimethylstannyl)phenyl)ethene)의 합성



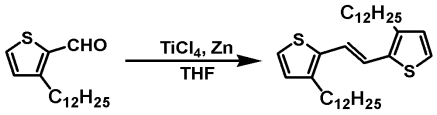
[0100]

[0101] 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 에틸알콜으로 재결정하여 하얀색 분말의 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(4-(트리메틸스탠닐)페닐)에텐을 얻었다(3.2 g, 수득률: 80%). ^{1}H

NMR (300MHz, $CDCl_3$)[ppm] δ7.50-7.48(m,4H), 6.968(s,2H), 0.36(s,18H).

[0102] [제조예 5]

[0103] (E)-1,2-비스(3-도데실싸이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(3-dodecylthiophen-2-yl)ethene)의 합성

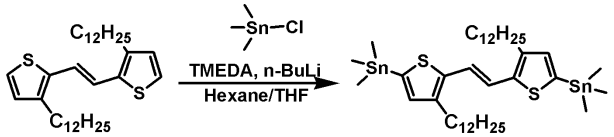


[0104]

[0105] 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%). ^{1}H 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)

[0106] [제조예 6]

[0107] (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스탠닐)사이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(3-dodecyl-5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene)의 합성

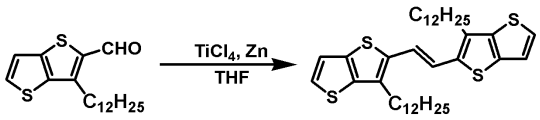


[0108]

[0109] (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-(트리메틸스탠닐)사이오펜-2-일)에텐을 얻었다(5.2 g, 수득률: 63%). ^{1}H NMR (300MHz, $CDCl_3$)[ppm] δ7.05(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).

[0110] [제조예 7]

[0111] (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

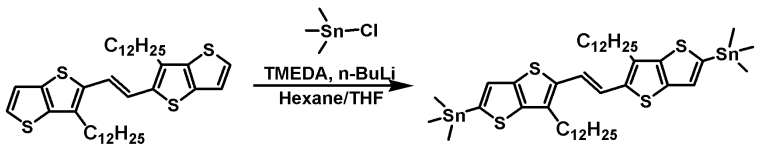


[0112]

[0113] 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%). ^{1}H 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)

[0114] [제조예 8]

[0115] (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스탠닐)사이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(3-dodecyl-5-(trimethylstannyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl)ethene)의 합성

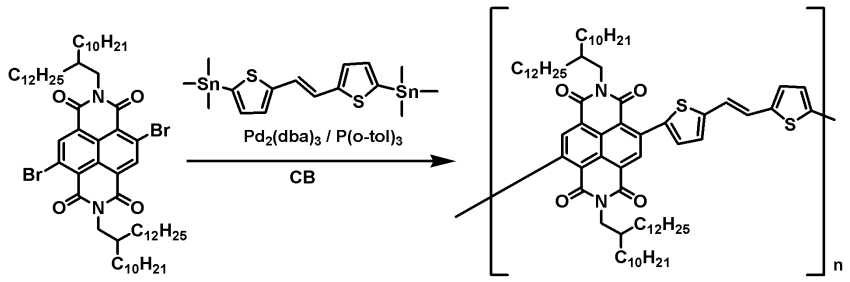


[0116]

[0117] (E)-1,2-비스(3-도데실싸이에노[3,2-b]싸이오펜-2-일)에텐 (5 g, 9.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란/헥산의 혼합 용매 (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-(트리메틸스탠닐)싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다(5.2 g, 수득률: 63%). 1H NMR (300MHz, CDCl3)[ppm] δ7.05(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).

[0118] **[실시예1] 폴리[(E)-2.7-비스(2-데실테트라데실)-4-메틸-9-(5-(2-(5-메틸티오펜-2-일)비닐)티오펜-2-일)벤조[lmn][3,8]페난트롤린-1,3,6,8(2H,7H)-테트라원]**

[0119] **(Poly[(E)-2,7-bis(2-decyltetradecyl)-4-methyl-9-(5-(2-(5-methylthiophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)benzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone] (PNDIBTE))의 합성**

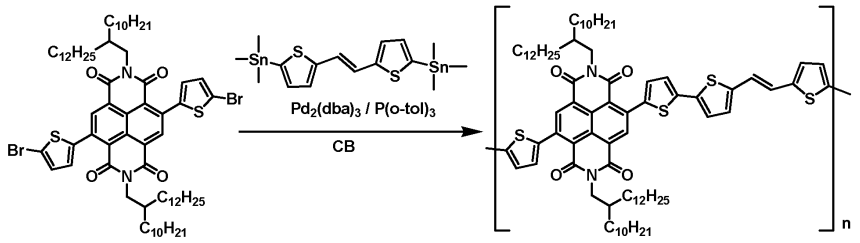


[0120]

[0121] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 4,9-dibromo-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone (0.50 g, 0.46 mmol)과 (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스탠닐)싸이오펜-2-일)에텐 (제조예 2, 0.24 g, 0.46 mmol)을 클로로벤젠 (7.5 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시한다. 그 후에 촉매로 Pd2(dba)3(8mg,2mol%)와 P(o-tol)3(11mg,8mol%)을 넣고 110℃에서 48시간 동안 환류시킨다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러낸다. 걸러낸 고체는 속실렛(soxhlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제한다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 PNDIBTE를 얻었다(수득률 91%). Mn = 70,000, 다분산도 1.98, 1H NMR (500MHz, CDCl3,ppm): δ8.48-8.45(broad,2H),7.93-7.20(broad,6H),4.09-4.08(broad,4H),1.98-1.94(m,2H),1.27-1.24(m,80H),0.87(m,12H).

[0122] **[실시예 2] 폴리[(E)-2,7-비스(2-도데실데실테트라데실)-4-(5-메틸티오펜-2-일)-9-(5'-(2-(5-메틸티오펜-2-일)비닐)-[2,2'-바이티오펜]-5일)벤조[lmn][3,8]페난트롤린-1,3,6,8(2H, 7H)-테트라원]**

[0123] **(Poly[(E)-2,7-bis(2-decyltetradecyl-4-(5-methylthiophen-2-yl)-9-(5'-(2-(5-methylthiophen-2-yl)vinyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone] (PNDIBTBTE))의 합성**

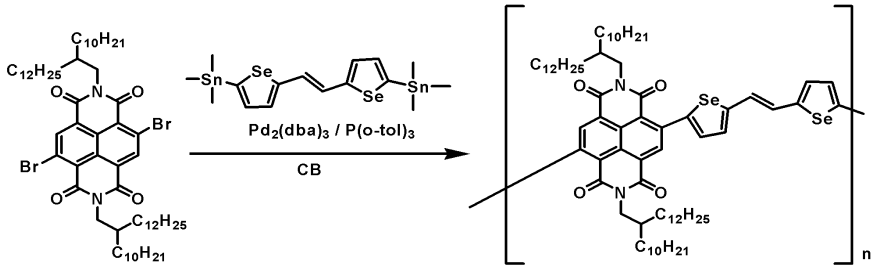


[0124]

[0125] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 4,9-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone (0.50 g, 0.40 mmol), (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스탠닐)싸이오펜-2-일)에텐 (제조예 2, 0.21 g, 0.40 mmol), Pd2(dba)3(7mg)와 P(o-tol)3(10mg)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물인 PNDIBTBTE를 수득하였다(수득률: 83%). 46,000, 다분산도 1.05, 1H NMR (500MHz, CDCl3,ppm): δ8.48-8.45(broad,2H),7.93-7.20(broad,10H),4.07-4.02(broad,4H),1.97-1.95(m,2H),1.35-1.17(m,80H),0.80(m,12H).

[0126] **[실시예 3] 폴리[(E)-2,7-비스(2-도데실테트라도데실)-4-메틸-9-(5-(2-(5-메틸세레노펜-2-일)비닐)세레노펜-2-일)벤조[lmn][3,8]페난트롤린-1,3,6,8(2H, 7H)-테트라원]**

[0127] (Poly[(E)-2,7-bis(2-decyltetradecyl)-4-methyl-9-(5-(2-(5-methylselenophen-2-yl)vinyl)selenophen-2-yl)benzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone] (PNDIBSE)의 합성



[0128]

[0129] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 4,9-dibromo-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone (0.50 g, 0.46 mmol), (E)-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)selenophen-2-yl)ethene (제조예 3, 0.28 g, 0.40 mmol), Pd2(dba)3(8mg)와 P(o-tol)3(11mg)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물인 PNDIBSE를 수득하였다(수득률: 97%). Mn=220,000, 다분산도 1.13.

[0130] [실시예 4] 유기전자소자제작

[0131] OTFT 소자는 탑-컨택 방식으로 제작하였으며, 300 nm (PNDIBTE의 경우)의 n-doped silicon 을 게이트로 사용하였으며 SiO_2를 절연체로 사용하였다. 표면처리는 piranha cleaning 46-26solution(H_2SO_4:$2H_2O_2$)을 사용하여 표면세척을 한 다음, 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 1에서 합성된 PNDIBTE를 사용하였다. 유기반도체층의 두께는 surface profiler (Alpha Step 500, Tencor)를 사용하여 100 nm로 확인하였다. 소스와 드레인으로 사용된 gold는 1 A/s로 50 nm의 두께로 증착하였다. 채널의 길이는 160 μm 이며 폭은 1600 μm이다. OTFT의 특성의 측정은 Keithley 2400과 236 source/measure units 를 사용하였다.

[0132] 전하이동도는 하기 화학식 2(포화영역(saturation region) 전류식)으로부터 $(ISD)^{1/2}$ 과 V_G를 변수로 한 그래프를 얻고 그 기울기로부터 구하였다.

[0133] [화학식 2] 포화영역(saturation region) 전류식

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

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

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

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

[0134]

[0135] 상기 식에서, I_{SD}는 소스-드레인 전류이고, μ 또는 μ_{FET}는 전하 이동도이 며, C_0는 산화막 정전용량이고, W는 채널 폭이며, L은 채널 길이이고, V_G는 게이트 전압이며, V_T는 문턱전압이다. 또한 차단 누설전류(I_{off})는 오프 상태일 때 흐르는 전류로서, 전류비에서 오프 상태에서 최소전류로 구하였다.

[0136] 도 2에서는 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTE)분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것이다. PNDIBTE의 5% 분해가 일어나는 온도는 453℃로 측정되어 PNDIBTE는 열적안정성이 우수하다고 할 수 있다.

[0137] 도 3에서는 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTE)의 DSC에 대한 열적 안정성을 측정한 것으로, PNDIBTE에서는 용융온도값이 242℃로 측정되었으며 결정화 온도값은 210℃로 측정되어 정질의 특성을 가지는 것

을 알 수 있다.

[0138] 상기 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTE)의 광 흡수영역을 용액상태와 필름상태에서 측정하여 결과를 도 4에 도시하였다.

[0139] 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTE)의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Bu_4NClO_4(0.1 몰농도)의 용매 하에서 50 mV/s의 조건에서 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 도 5에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0140] 하기 표 1에 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTE)의 광학적 및 전기화학적 성질을 기재하였다. 여기서 LUMO값은 도 5에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭은 필름상태에서 UV 흡수파장에서 구하였다.

[0141] 도 6에서는 분자의 에너지 준위에 따른 전자의 분포상태를 DFT계산을 통해 도시하였다. 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTE)의 HOMO 에너지 준위에서는 전자가 전자 주게 쪽에 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. LUMO 에너지 준위상태에서는 전자 주게의 전자가 전자 받게쪽으로 이동한 것을 알 수 있으며 이러한 결과를 통해 에너지의 전하 분리가 잘 이루어진다는 것을 알 수가 있다.

[0142] 도 7은 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTE)를 이용하여 실시예 4에서 제작된 소자의 transfer curve를 나타내는 도면이다. 도 7에 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.

[0143] 하기 표 2에 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTE)를 이용하여 실시예 4에서 제작된 소자의 특성을 기재하였다. 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTE)을 이용하여 제작된 소자는 전하이동도가 1.5 cm2V-1s-1로 매우 우수한 n-형 유기반도체 특성을 나타내는 것을 확인하였고, 풀림(annealing)의 온도가 높아짐에 따라 전하이동도가 증가하고 점멸비가 높아지는 것을 확인하였다.

[0144] **[실시예 5] 유기전자소자제작**

[0145] 유기 반도체 물질을 상기 실시예 2에서 합성한 PNDIBTBTE을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 유기 전자 소자를 제작하였다.

[0146] 전하이동도는 하기 화학식 2(포화영역(saturation region) 전류식)으로부터 $(ISD)^{1/2}$ 과 V_G를 변수로 한 그래프를 얻고 그 기울기로부터 구하였다.

[0147] [화학식 2] 포화영역(saturation region) 전류식

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

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

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

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

[0148]

[0149] 상기 식에서, I_{SD}는 소스-드레인 전류이고, μ 또는 μ_{FET}는 전하 이동도이 며, C_0는 산화막 정전용량이고, W는 채널 폭이며, L은 채널 길이이고, V_G는 게이트 전압이며, V_T는 문턱전압이다. 또한 차단 누설전류(I_{off})는 오프 상태일 때 흐르는 전류로서, 전류비에서 오프 상태에서 최소전류로 구하였다.

[0150] 도 8에서는 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTBTE)분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것이다. PNDIBTBTE의 5% 분해가 일어나는 온도는 453℃로 측정되어 PNDIBTBTE는 열적안정성이 우수하다고 할 수 있다.

[0151] 도 9에서는 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTBTE)의 DSC에 대한 열적 안정성을 측정한 것으로, PNDIBTBTE에서는 유리전이온도값, 용융온도값, 결정화 온도값이 나타나지 않는 것으로 보아 비정질의 특성을 가

지는 것을 알 수 있다.

[0152] 상기 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTBTE)의 광 흡수영역을 용액상태와 필름상태에서 측정하여 결과를 도 10에 도시하였다.

[0153] 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTBTE)의전기화학적 특성을 분석하기 위해서Bu_4NClO_4(0.1 몰농도)의 용매 하에서 50 mV/s의 조건에서 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 도 11에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0154] 하기 표 1에 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTBTE)의 광학적 및 전기화학적 성질을 기재하였다. 여기서 LUMO값은 도 11에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭은 필름상태에서 UV흡수파장에서 구하였다.

[0155] 도 12에서는 분자의 에너지 준위에 따른 전자의 분포상태를 DFT계산을 통해 도시하였다. 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTBTE)의 HOMO 에너지 준위에서는 전자가 전자 주게쪽에 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. LUMO 에너지 준위상태에서는 전자 주게의 전자가 전자 받게쪽으로 이동한 것을 알 수 있으며 이러한 결과를 통해 에너지의 전하 분리가 잘 이루어진다는 것을 알 수가 있다.

[0156] 도 13은 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTBTE)를 이용 하여 실시예 4에서 제작된 소자의 transfer curve를 나타내는 도면이다. 도 7에 도시된 바와 같이 본 발명에서 합성된 유기 반도체 화합물은 열적 안정성이 우수하며 풀림(annealing)을 하였을 때 전하이동도가 증가함을 알 수 있어 우수한 재료임을 알 수 있다. 하기 표 2에 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTE)를 이용하여 실시예 5에서 제작된 소자의 특성을 기재하였다. 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTBTE)을 이용하여 제작된 소자는 p-형 유기반도체 특성을 나타내며, 풀림(annealing)의 온도가 높아짐에 따라 전하이동도가 증가하고 점멸비가 높아지는 것을 확인하였다.

[0157] **[실시예 6] 유기전자소자제작**

[0158] 유기 반도체 물질을 상기 실시예 3에서 합성한 PNDIBSE을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 유기 전자 소자를 제작하였다.

[0159] 전하이동도는 하기 화학식 2(포화영역(saturation region) 전류식)으로부터 $(ISD)^{1/2}$ 과 V_G를 변수로 한 그래프를 얻고 그 기울기로부터 구하였다.

[0160] [화학식 2] 포화영역(saturation region) 전류식

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

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

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

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

[0161]

[0162] 상기 식에서, I_{SD}는 소스-드레인 전류이고, μ 또는 μ_{FET}는 전하 이동도이 며, C_0는 산화막 정전용량이고, W는 채널 폭이며, L은 채널 길이이고, V_G는 게이트 전압이며, V_T는 문턱전압이다. 또한 차단 누설전류(I_{off})는 오프 상태일 때 흐르는 전류로서, 전류비에서 오프 상태에서 최소전류로 구하였다.

[0163] 도 14에서는 실시예 3에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBSE)분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것이다. PNDIBSE의 5% 분해가 일어나는 온도는 387℃로 측정되어 PNDIBSE는 열적안정성이 우수하다고 할 수 있다.

[0164] 도 15에서는 실시예 3에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBSE)의 DSC에 대한 열적 안정성을 측정한 것으로, PNDIBSE에서는 PNDIBTBTE에서는 유리전이온도값, 용융온도값, 결정화 온도값이 나타나지 않는 것으로 보아 비정

질의 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0165] 상기 실시예 16에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBSE)의 광 흡수영역을 용액상태와 필름상태에서 측정하여 결과를 도 10에 도시하였다.

[0166] 실시예 3에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBSE)의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서Bu_4NClO_4(0.1 몰농도)의 용매 하에서 50 mV/s의 조건에서 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 도 17에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0167] 하기 표 1에 실시예 3에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBSE)의 광학적 및 전기화학적 성질을 기재하였다. 여기서 LUMO값은 도 17에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭은 필름상태에서 UV흡수파장에서 구하였다.

[0168] 도 18에서는 분자의 에너지 준위에 따른 전자의 분포상태를 DFT계산을 통해 도시하였다. 실시예 3에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBSE)의 HOMO 에너지 준위에서는 전자가 전자주게 쪽에 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. LUMO 에너지 준위상태에서는 전자주게의 전자가 전자받게 쪽으로 이동한 것을 알 수 있으며 이러한 결과를 통해 에너지의 전하 분리가 잘 이루어진다는 것을 알 수가 있다.

[0169] [표 1]

고분자	광학적 특성			전기화학적 특성			
	UV λ_{max}^{sol} (nm)	UV λ_{max}^{film} (nm)	UV-edge (nm)	Band gap (optical) (eV)	Reduction onset(eV)	EHOMO (eV)	ELUMO (eV)
PNDIBTE (실시예 1)	675	716	867	1.43	-0.73	-5.13	-3.70
PNDIBTBTE (실시예 2)	698	716	892	1.39	-0.79	-5.15	-3.76
PNDIBSE (실시예 3)	729	743	905	1.37	-0.74	-5.06	-3.69

[0170]

[0171] [표 2]

	열처리	표면개질	이동도 ($cm^2/(V\ s)$)	문턱전압(V)	점멸비 on/off 비율
실시예 1	상온	-	1.2	11.0	10^3
	120 ℃	-	1.2	12.7	10^3
	150 ℃	-	1.5	13.3	10^3
	180 ℃	-	1.5	13.5	10^3
	210 ℃	-	1.5	21.1	10^3
실시예 2	200 ℃	ODTS	0.0210	16.7	$9.17x10^3$
	250 ℃	ODTS	0.0243	15.3	$6.17x10^5$

[0172]

[0173] 상기 표 1를 살펴보면 실시예 1에서 합성된 화합물 (PNDIBTE)와 실시예 2에서 합성된 화합물(PNDIBTBTE), 실시예 3에서 합성된 화합물 (PNDIBSE)는 넓은 파장 영역의 빛을 흡수하며, 좁은 밴드갭을 가지고, 낮은 HOMO 값을 가지는 것으로 보아 산화안정성이 높은 화합물임을 알 수 있다.

[0174] 상기 표 2를 살펴보면 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTE)과를 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTBTE)이용하여 실시예 4와 5 에서 제작된 소자의 특성을 기재하였다. 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTE)을 이용하여 제작된 소자는 전하이동도가 1.5 $cm^2V^{-1}s^{-1}$로 매우 우수한 n-형 유기반도체 특성을 나타내는 것을 확인하였고, 풀림(annealing)의 온도가 높아짐에 따라 전하이동도와 문턱전압이 증가하고, 높은 점멸비를 가지는 것을 확인하였다. 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물(PNDIBTBTE)을 이용하여 제작된 소자는 p-형 유기반도체 특성을 나타내며, 풀림(annealing)의 온도가 높아짐에 따라 전하이동도가 증가하고 점멸비가 높아지는 것을 확인하였다.

부호의 설명

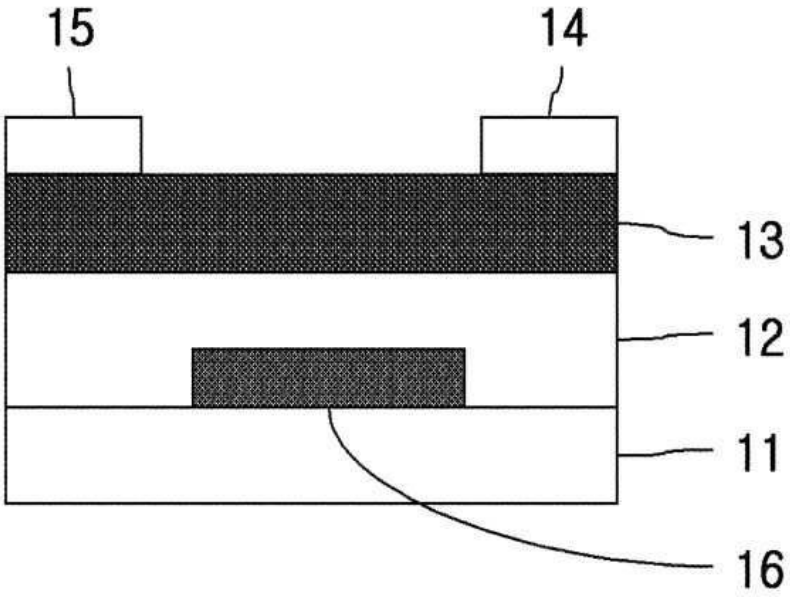
[0175] 11 : 기판 12 : 절연층(insulator)

13 : 유기전자소자층(channel material)　14 : 소스(source)

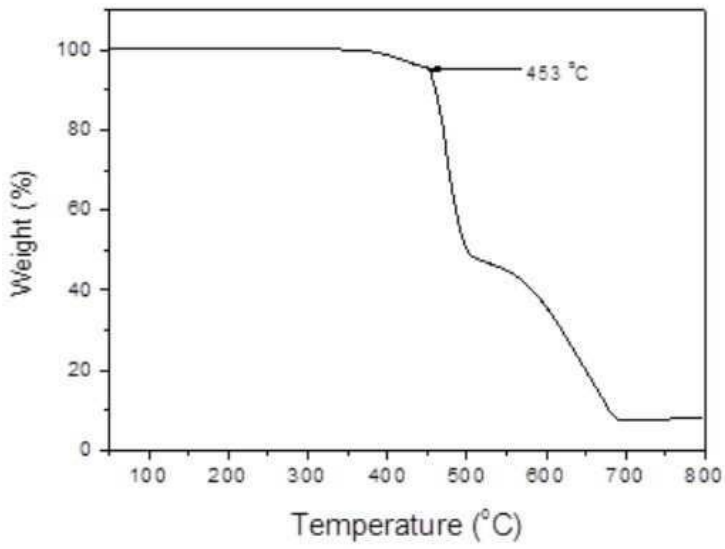
15 : 드레인(drain)　16 : 게이트(gate)

도면

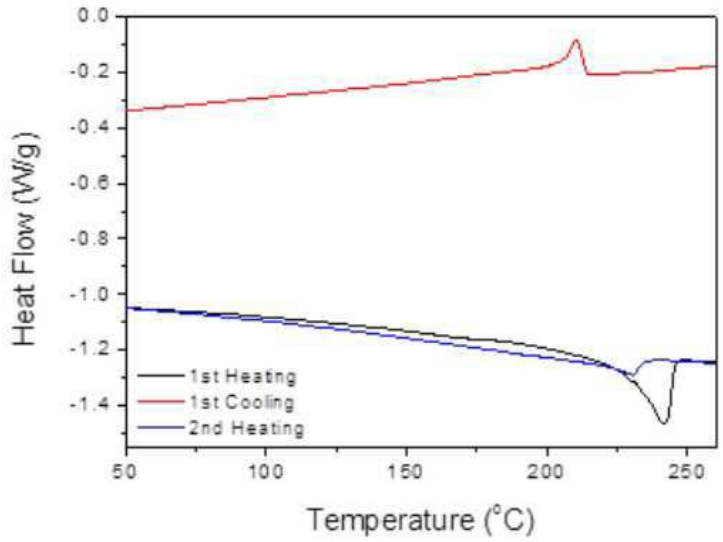
도면1



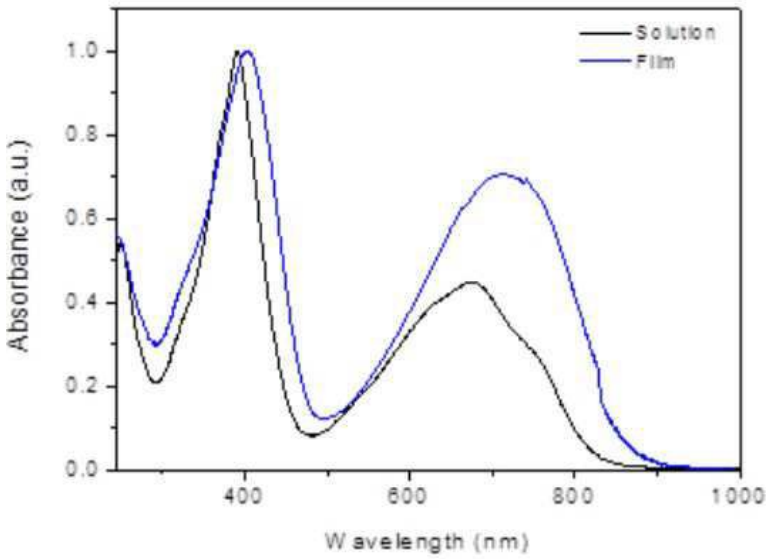
도면2



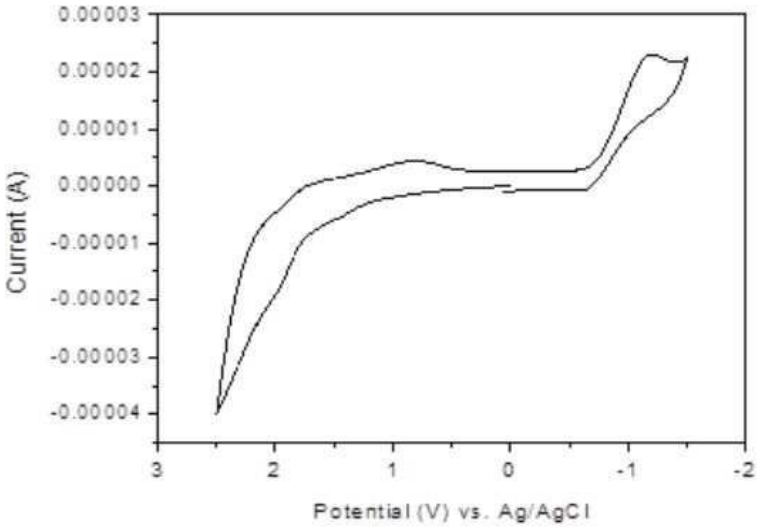
도면3


Heat Flow (W/g)
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
-1.2
-1.4
1st Heating
1st Cooling
2nd Heating
50
100
150
200
250
Temperature (°C)

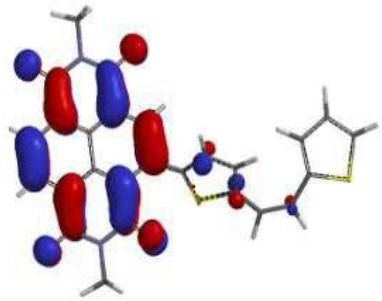
도면4


Absorbance (a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Solution
Film
400
600
800
1000
Wavelength (nm)

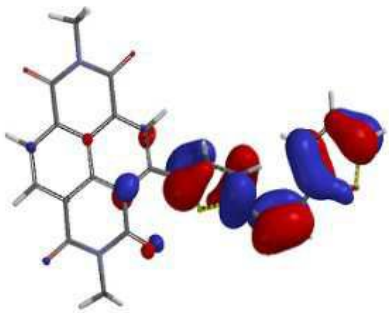
도면5



도면6

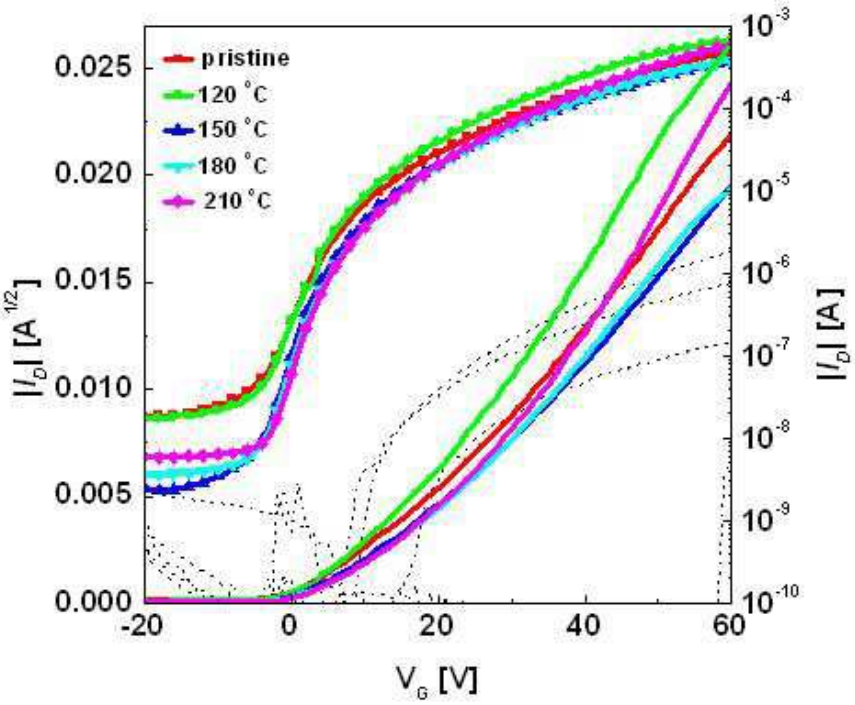


〈LUMO〉

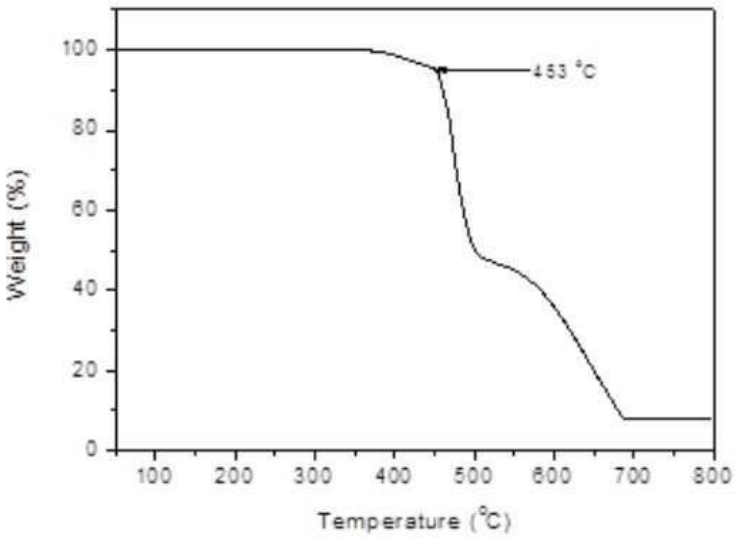


〈HOMO〉

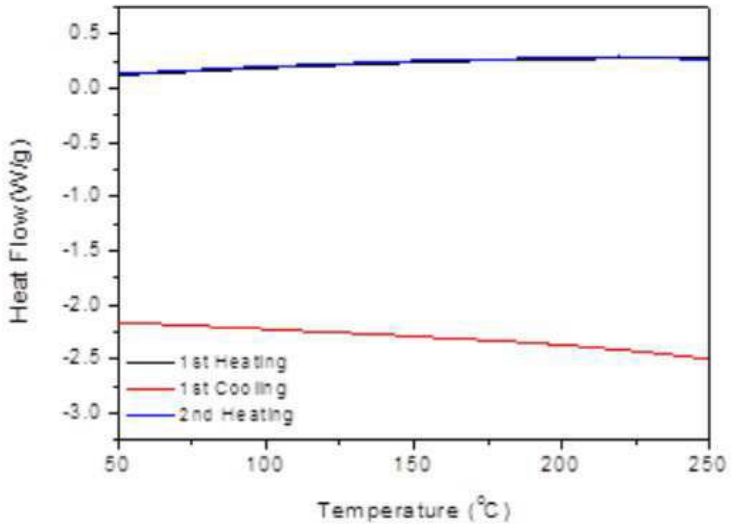
도면7


pristine
120 °C
150 °C
180 °C
210 °C
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
-20
0
20
40
60
V_G [V]
$|I_D|$ [$A^{1/2}$]
$|I_D|$ [A]
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
10^{-10}

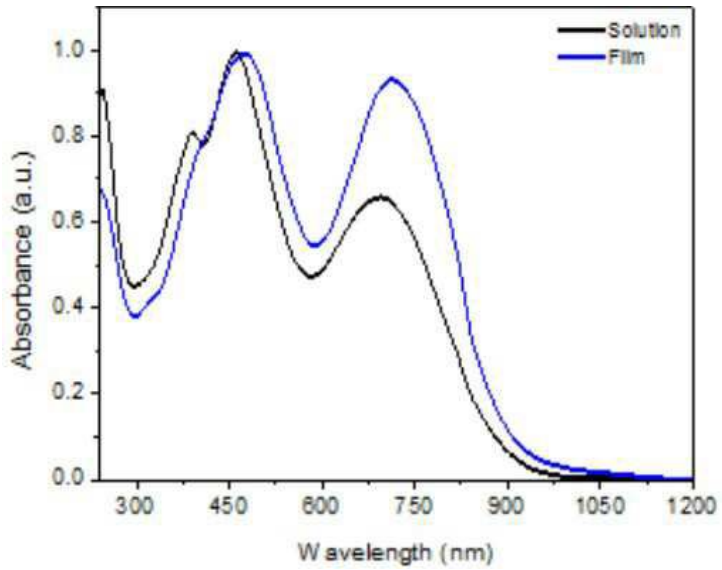
도면8


453 °C
Weight (%)
Temperature (°C)
100
80
60
40
20
0
100
200
300
400
500
600
700
800

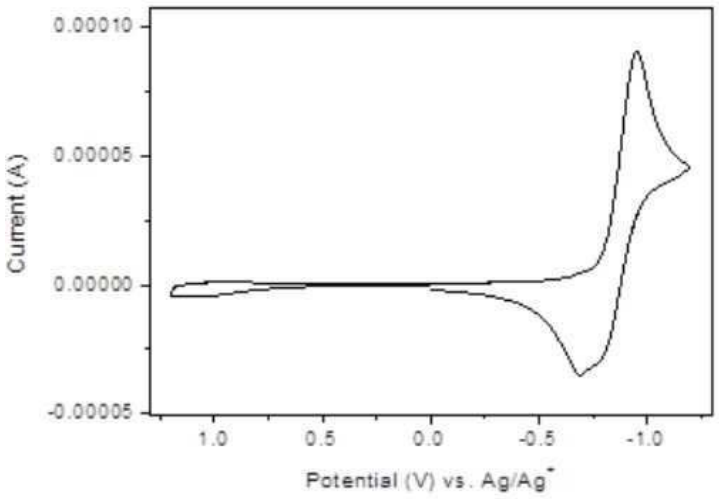
도면9


Heat Flow (W/g)
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
-3.0
1st Heating
1st Cooling
2nd Heating
50
100
150
200
250
Temperature (°C)

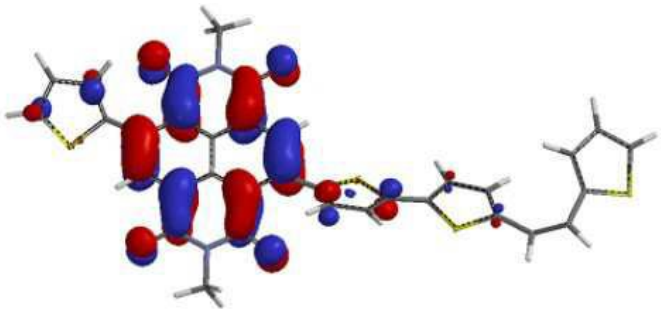
도면10


Solution
Film
Absorbance (a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
300
450
600
750
900
1050
1200
Wavelength (nm)

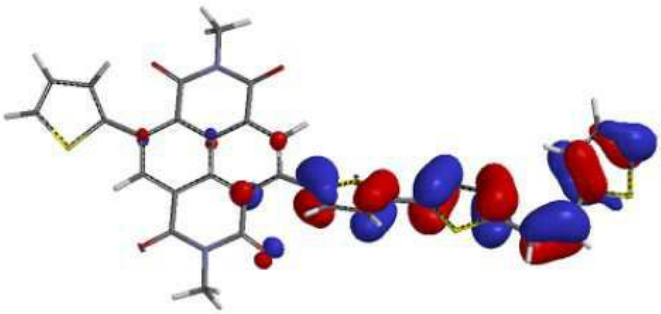
도면11



도면12

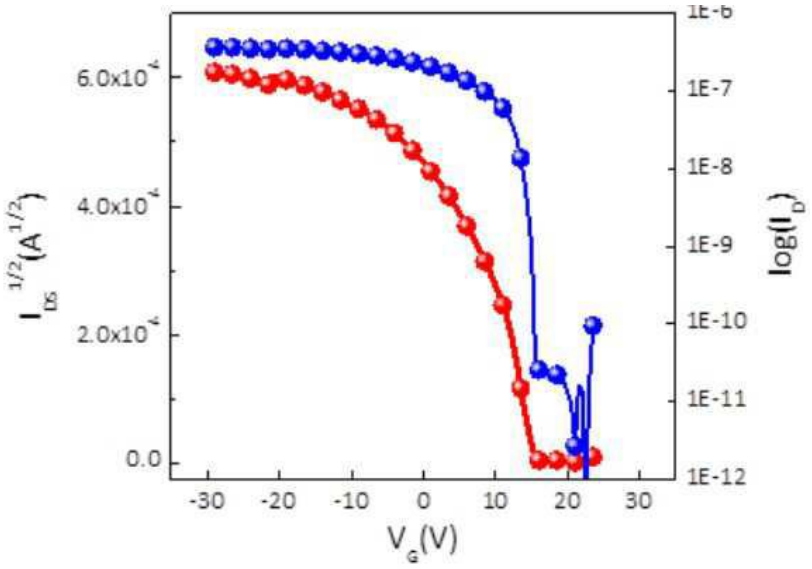


<LUMO>

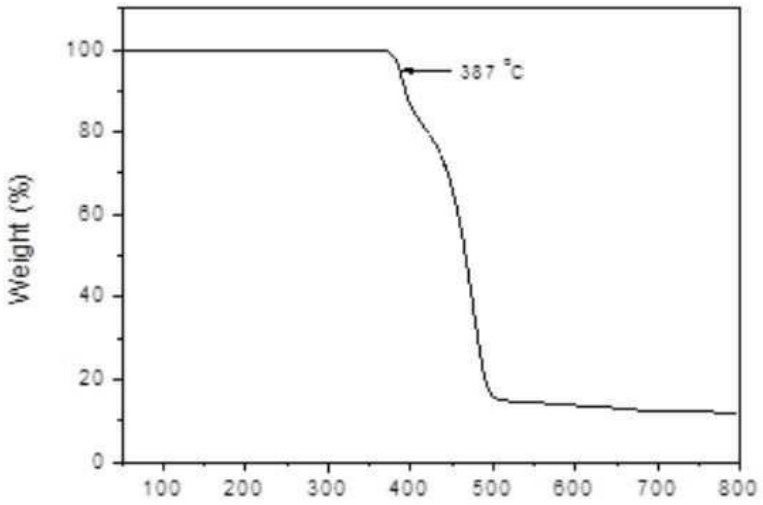


<HOMO>

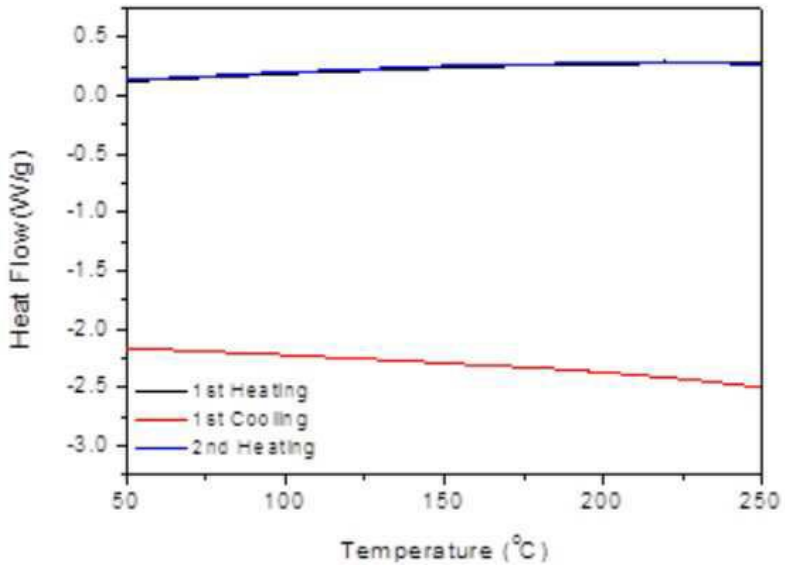
도면13


6.0x10
4.0x10
2.0x10
0.0
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
1E-11
1E-12
-30
-20
-10
0
10
20
30
V_G(V)
log(I_D)

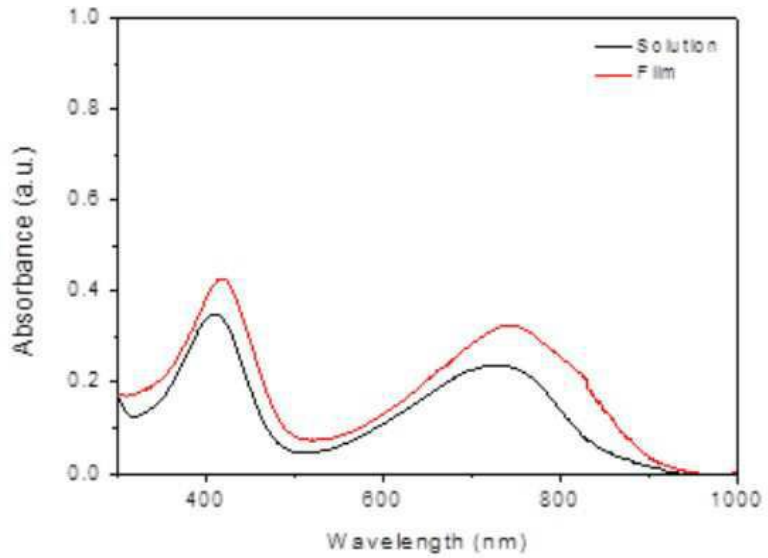
도면14


100
80
60
40
20
0
Weight (%)
387 °C
100
200
300
400
500
600
700
800

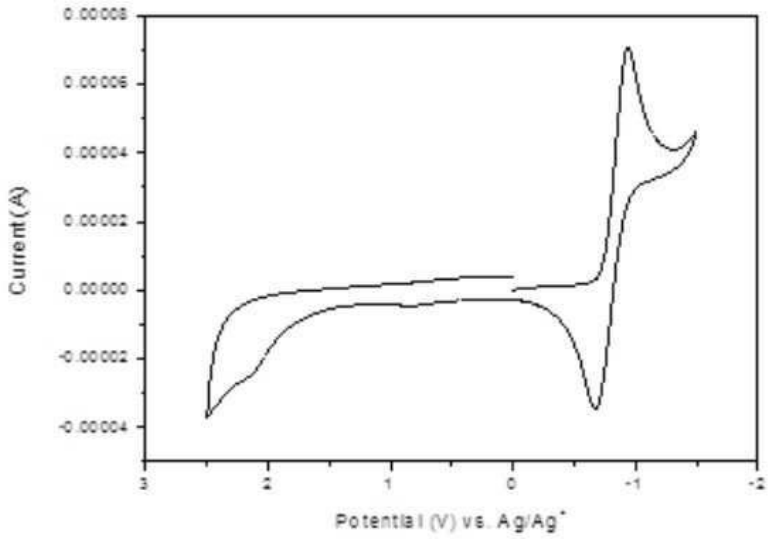
도면15


Heat Flow(W/g)
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
-3.0
1st Heating
1st Cooling
2nd Heating
50
100
150
200
250
Temperature (°C)

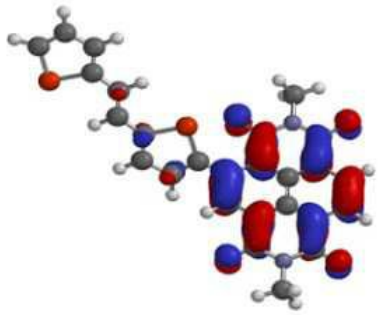
도면16


Absorbance (a.u.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Solution
Film
400
600
800
1000
Wavelength (nm)

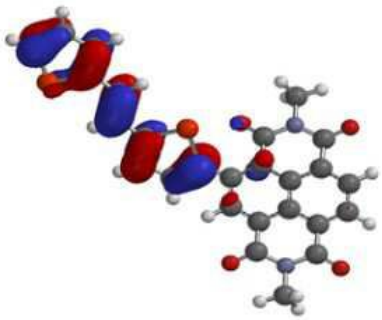
도면17



도면18



<LUMO>



<HOMO>