

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0077850 (43) 공개일자 2014년06월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07D 487/04 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)		(71) 출원인 경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(21) 출원번호 10-2013-0155448		(72) 발명자 김윤희 경상남도 진주시 평거로 57 들말홍한아파트 110동 1301호
(22) 출원일자 2013년12월13일 심사청구일자 2013년12월13일		(74) 대리인 김종관, 권오식, 박창희
(30) 우선권주장 1020120146645 2012년12월14일 대한민국(KR)		

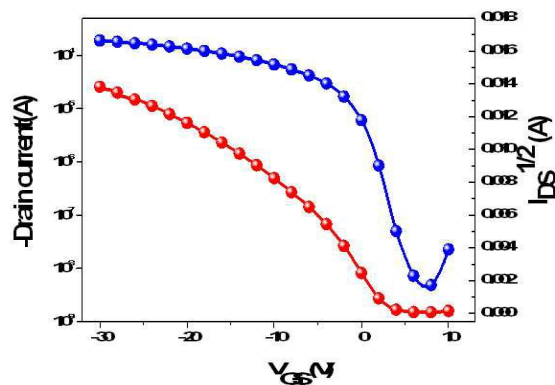
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 신규한 유기반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자

(57) 요약

본 발명은 유기반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것으로, 본 발명의 유기반도체 화합물은 높은 전하이동도, 낮은 접합비, 높은 열안정성 및 높은 용해도를 가져 이를 포함하는 유기 박막 트랜지스터 및 유기태양전지는 높은 효율을 가지는 동시에 용액공정기반으로 대량생산이 가능하다.

대표도 - 도12



(72) 발명자

윤희준

경상남도 진주시 가호로 26 가좌주공2차아파트
212-1405호 (가좌동 660)

이기백

경상남도 진주시 진주대로500번길 35 (풍요빌 304호)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A2A2A06047047

부처명 미래창조과학부

연구사업명 중견연구자지원사업(핵심연구)

연구과제명 용액 공정에 기반한 고효율의 유기 적층 태양전지의 개발(추가지원-1차년도)

기 여 율 4/5

주관기관 경상대학교

연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012M3A7B4049647

부처명 교육과학기술부

연구사업명 나노·소재원천기술개발사업

연구과제명 비대칭 공액 구조를 갖는 유기 전자재료 개발(1차년도)

기 여 율 1/5

주관기관 경상대학교

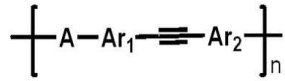
연구기간 2012.09.20 ~ 2013.09.19

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기반도체 화합물.

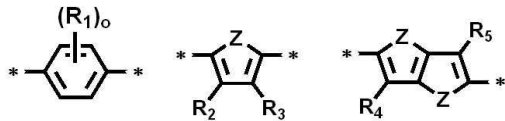
[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

A는 (C6-C50)아릴 또는 (C3-C50)헤테로아릴이며;

Ar₁ 또는 Ar₂는 서로 독립적으로 하기 구조에서 선택되며;



R₁ 내지 R₅는 수소, 히드록시기, 아미노, (C1-C50)알킬, (C6-C50)아릴, (C1-C50)알콕시, 모노 또는 다이 (C1-C50)알킬아미노, (C1-C50)알콕시카보닐, (C1-C50)알킬카보닐옥시, 또는 (C1-C50)알콕시가 치환된 (C1-C30)알킬 이고,

Z는 S, O 또는 Se이며,

o는 1 내지 4의 정수이고;

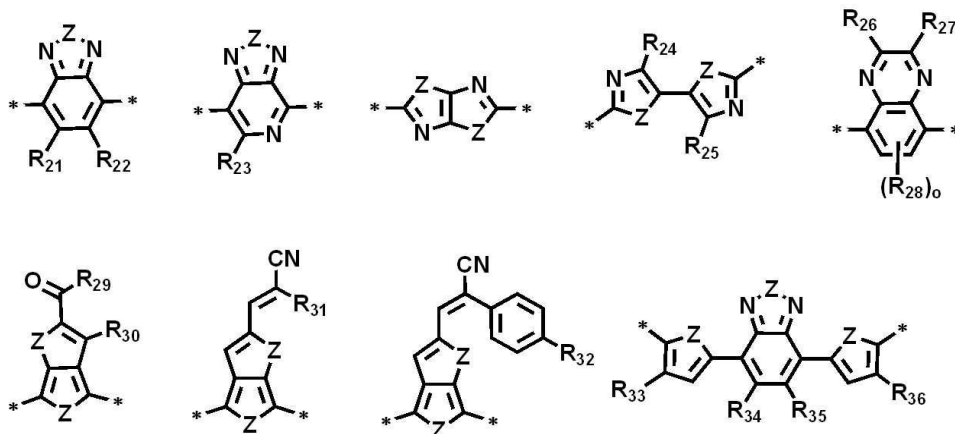
상기 A의 아릴 또는 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

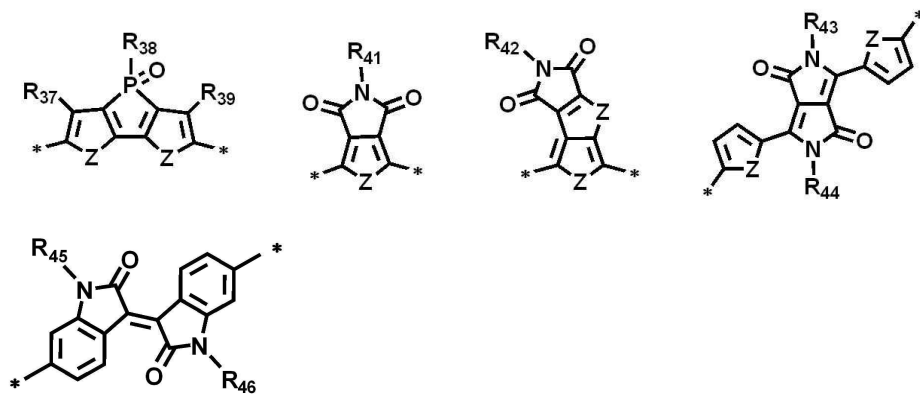
n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 A는 하기 구조에서 선택되는 것인 유기반도체 화합물.





(상기 식에서,

Z는 S, O 또는 Se이며;

R₂₁ 내지 R₃₉는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C50)알킬기, (C1-C50)알콕시, (C1-C50)알콕시카보닐, (C6-C50)아릴, (C6-C50)아르(C1-C50)알킬이며;

R₂₁ 내지 R₃₉의 알킬기, 알콕시, 알콕시카보닐 아릴 및 아르알킬은 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

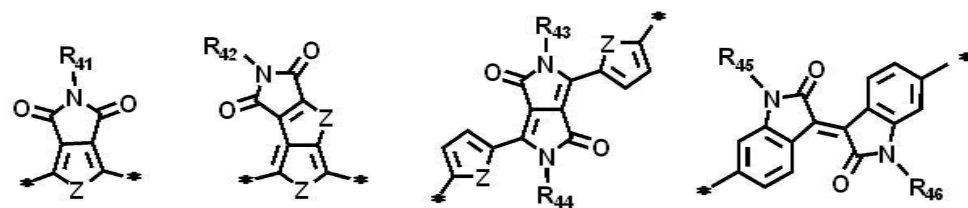
R₄₁ 내지 R₄₆는 수소 또는 (C1-C50)알킬기이며;

n은 1 내지 2의 정수이다.)

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 A는 하기 구조에서 선택되는 것인 유기반도체 화합물.



(상기 구조에서,

Z는 S, O 또는 Se이며;

R₄₁ 내지 R₄₆은 수소 또는 (C1-C50)알킬기이다.)

청구항 4

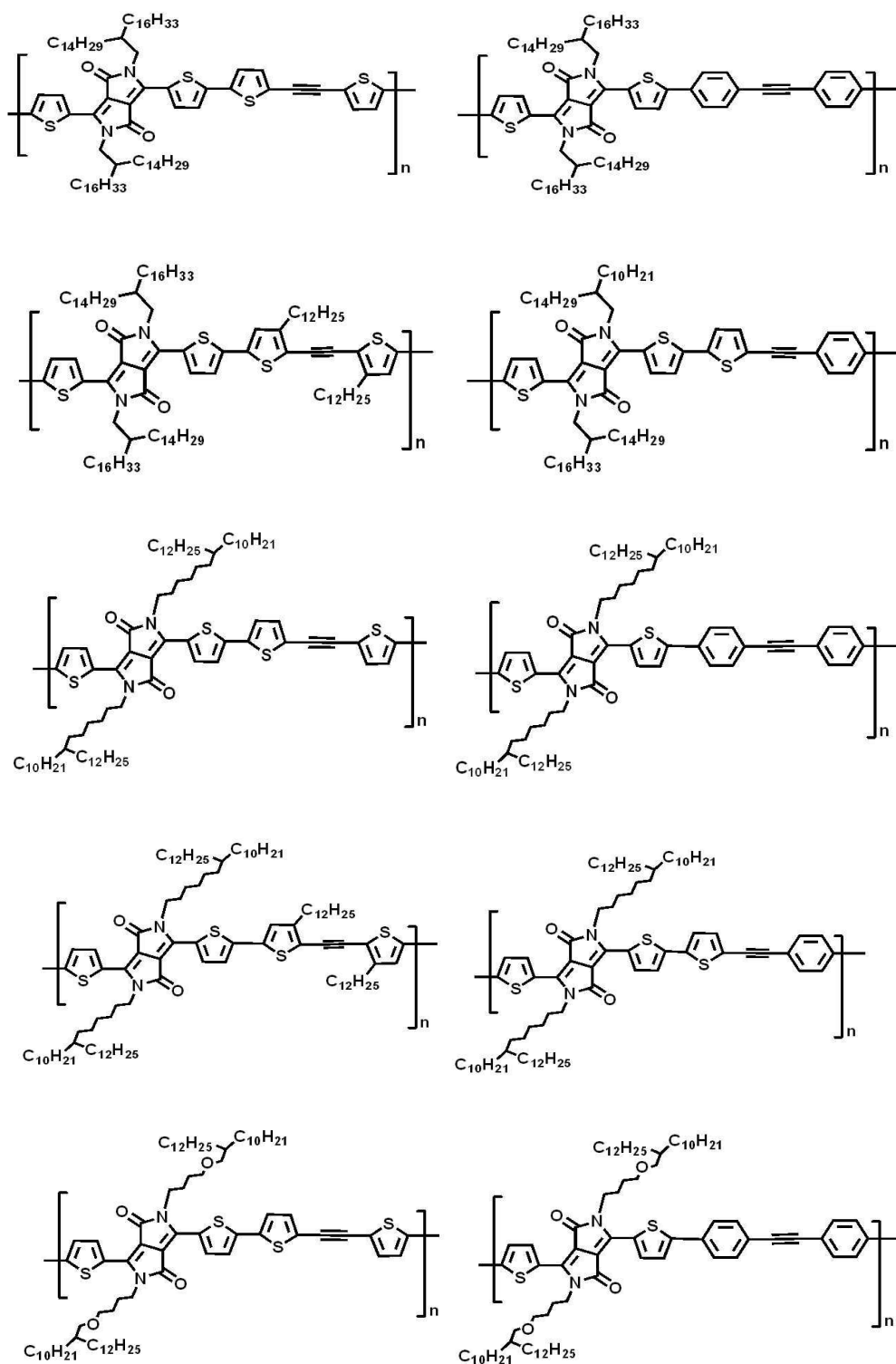
제 3항에 있어서,

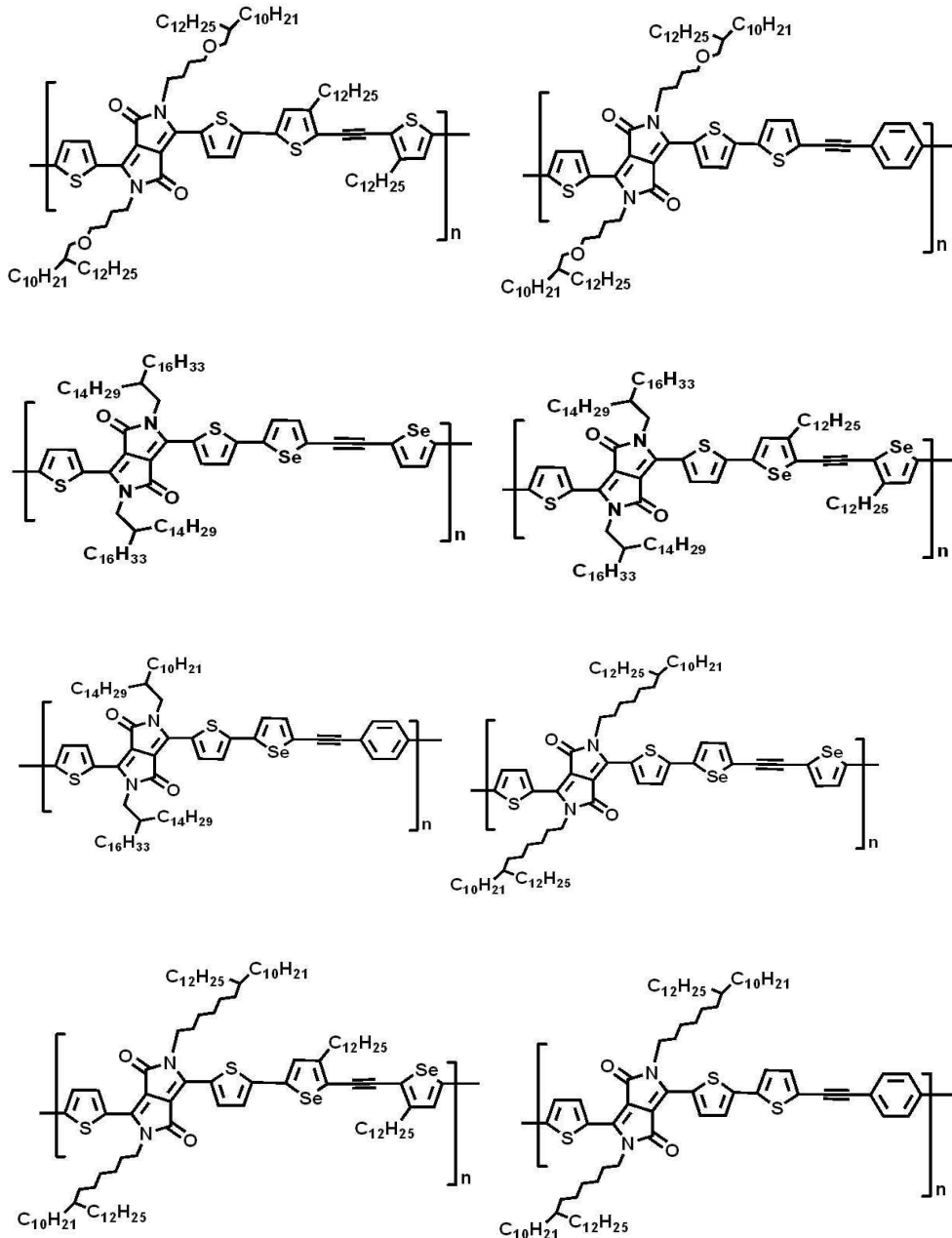
상기 R₄₁ 및 R₄₆은 서로 독립적으로 (C25-C50)알킬인 유기반도체 화합물.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 유기반도체 화합물은 하기 화합물에서 선택되는 것인 유기반도체 화합물.





[상기 n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기반도체 화합물을 포함하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 7

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지.

명세서

기술분야

본 발명은 신규한 유기반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 삼중결합을 포함하는 전자 주개 화합물과 전자받개 화합물을 포함하는 신규한 유기반도체 화합물 및 이를 함유하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 유기 박막트랜지스터는 다수의 장점으로 인해 최근에 연구 및 개발이 활발히 이루어지고 있는 전자 소자로, 특히 제작 공정이 간단하고 비용이 저렴하며 충격에 의해 깨지지 않고 구부리거나 접을 수 있는 가요성 전자회로 기판에 용이하게 적용될 수 있다.
- [0003] 또한, 비정질 실리콘 및 폴리실리콘을 이용하는 기존의 박막트랜지스터에 비해 유기박막트랜지스터는 제조공정이 간단하며, 저비용으로 생산할 수 있고, 다른 전자부품을 탑재한 기판들과 호환성이 뛰어나다는 장점으로 인해 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.
- [0004] 유기박막트랜지스터 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.
- [0005] 유기 박막 트랜지스터를 구성하는 유기 반도체화합물은 분자량에 따라 저분자와 고분자로 나눌 수 있으며, 전자 또는 정공전달 여부에 따라 n-형 유기반도체 또는 p-형 유기반도체로 분류한다.
- [0006] 일반적으로, 유기 반도체층 형성시 저분자 유기반도체를 이용하는 경우, 저분자 유기반도체는 정제하기가 용이하여 불순물을 거의 제거할 수 있으므로 전하이동특성이 우수하나, 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] 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.
- [0008] 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.
- [0009] 한편 고분자 유기 반도체 화합물은 OTFT 성능의 중요한 평가척도인 전하이동도가 낮은 단점을 가지고 있으며, 이러한 단점을 극복하기 위해 한국등록특허 제1072477호에 결사슬에 알킬기가 치환된 티오펜기를 도입한 고분자 유기반도체 화합물을 개시하고 있다.
- [0010] 그러나 여전히 저분자 유기반도체가 가지는 장점인 높은 전하이동도와 낮은 점멸비를 가지면서도 제조공정이나 비용면에서 유리하고 용액공정이 가능한 고분자 유기반도체에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1072477(2011.10.05.)

발명의 내용

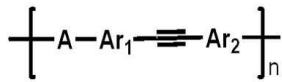
해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 전하이동도와 용해도가 우수한 유기반도체 화합물을 제공한다.
- [0013] 또한 본 발명은 본 발명의 유기반도체 화합물을 포함하는 유기박막 트랜지스터 및 유기태양전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 전하이동도와 용해도가 우수한 유기반도체 화합물을 제공하는 것으로 본 발명의 유기반도체 화합물을 하기 화학식 1로 표시된다.

[0015] [화학식 1]

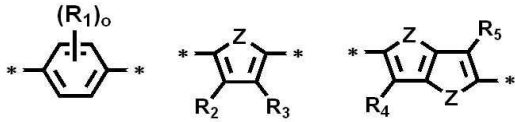


[0016]

[0017] [상기 화학식 1에서,

[0018] A는 (C6-C50)아릴 또는 (C3-C50)헤테로아릴이며;

[0019] Ar₁ 또는 Ar₂는 서로 독립적으로 하기 구조에서 선택되며;



[0020]

[0021] R₁ 내지 R₅는 수소, 히드록시기, 아미노, (C1-C50)알킬, (C6-C50)아릴, (C1-C50)알콕시, 모노 또는 다이 (C1-C50)알킬아미노, (C1-C50)알콕시카보닐, (C1-C50)알킬카보닐옥시 또는 (C1-C50)알콕시가 치환된 (C1-C30)알킬이고,

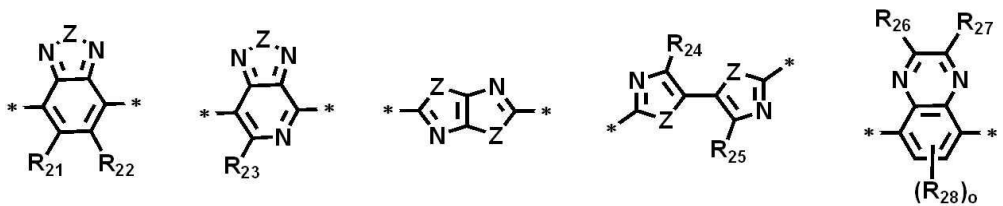
[0022] Z는 S, O 또는 Se이며, o는 1 내지 4의 정수이고;

[0023] 상기 A의 아릴 또는 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, 아미노기, 히드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

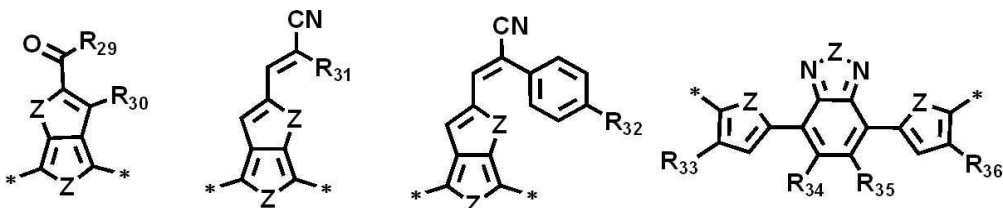
[0024] n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0025] 본 발명의 유기반도체 화합물은 전자 주게로 서로 독립적으로 페닐, 티오펜, 퓨라닐, 셀레노페닐, 퓨라노퓨라닐, 셀레노페노셀레노펜, 티오노티오펜에서 선택되는 작용기 사이에 삼중결합을 포함하는 화합물을 사용하고 전자 받게화합물이 교대중합되어 높은 공기 안정성을 가지며 공면성(coplanarity)를 증가시키고 확장된 공액구조를 갖게 함으로서 충분한 파이 전자 확장을 나타낼 수 있는 구조를 가진다.

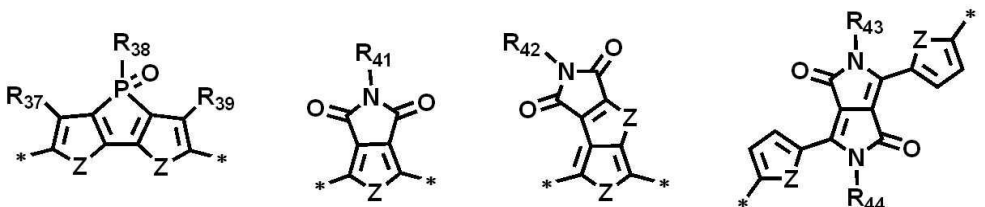
[0026] 본 발명의 일실시예에 따른 상기 A는 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.



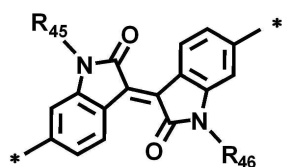
[0027]



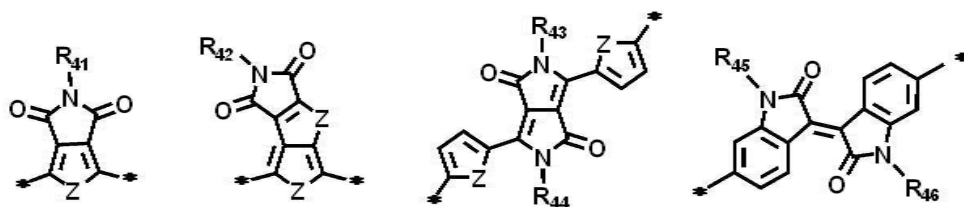
[0028]



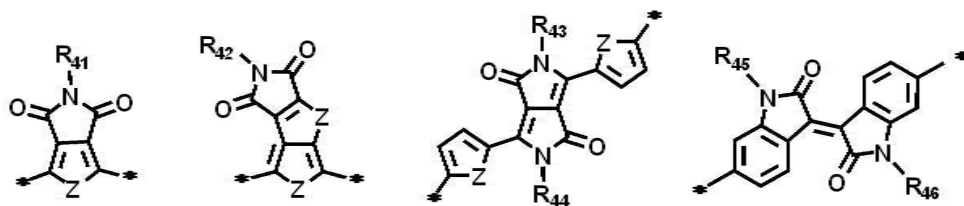
[0029]



- [0030] (상기 식에서,
- [0031] Z는 S, O 또는 Se이며;
- [0032] R₂₁ 내지 R₃₉은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C50)알킬기, (C1-C50)알콕시, (C1-C50)알콕시카보닐, (C6-C50)아릴, (C6-C50)아르(C1-C50)알킬이며;
- [0033] R₂₁ 내지 R₃₉의 알킬기, 알콕시, 알콕시카보닐 아릴 및 아르알킬은 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, 아미노기, 하이드록시기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기 및 실릴기로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;
- [0034] R₄₁ 내지 R₄₆은 수소 또는 (C1-C50)알킬기이며;
- [0035] o는 1 내지 2의 정수이다.)
- [0036] 바람직하게 상기 A는 하기 구조에서 선택될 수 있으며, 하기 A의 구조에서 N에 치환기, 특히 알킬기를 도입함으로써 본 발명의 유기반도체 화합물의 용해도를 증가시켜 용액공정이 가능케해 대량생산이 가능할 수 있다.

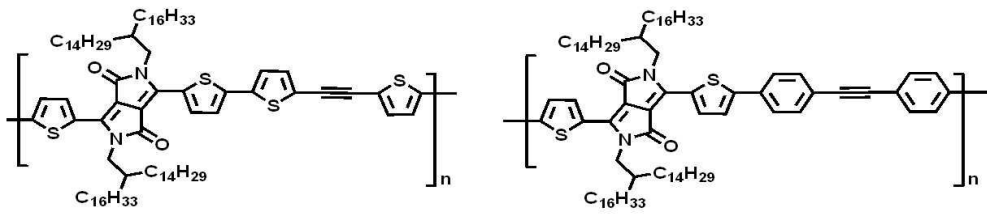


- [0037]
- [0038] (상기 구조에서,
- [0039] Z는 S, O 또는 Se이며;
- [0040] R₄₁ 내지 R₄₆은 수소 또는 (C1-C50)알킬기이다.)
- [0041] 보다 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 A는 하기 구조에서 선택될 수 있으며, 하기 구조에서 R₄₁ 및 R₄₆은 서로 독립적으로 (C25-C50)알킬일 수 있으며, 보다 구체적으로 하기 구조에서 선택되는 전자 받게물질의 N에 길이가 긴 알킬을 치환시켜 용해도를 증가시킬 수 있다. 즉, 본발명의 유기반도체 화합물은 전자 주게로 서로 독립적으로 페닐, 티오펜, 피라닐, 셀레노페닐, 피라노피라닐, 셀레노페노셀레노펜, 티오노티오펜에서 선택되는 작용기사이에 삼중결합을 포함하는 화합물을 사용하고 있어 이러한 삼중결합에 의해 용해도가 낮을 수 있으나, 이러한 낮은 용해도는 전자 주게와 결합하는 전자 받게에 용해도를 높이기위한 치환기를 도입하여 용해도를 높일 수 있다.

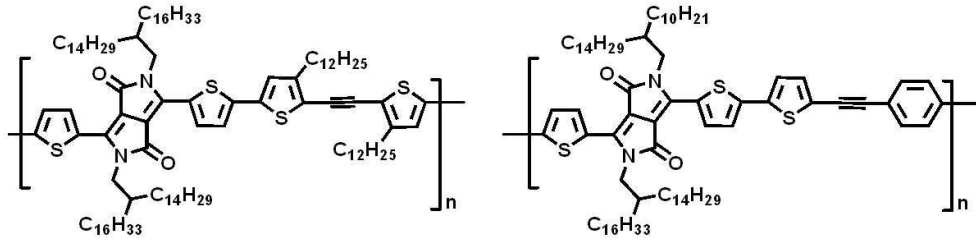


- [0042]
- [0043] (상기 구조에서,
- [0044] Z는 S, O 또는 Se이며;
- [0045] R₄₁ 내지 R₄₆은 (C25-C50)알킬기이다.)
- [0046] 보다 구체적으로 본 발명의 유기 반도체 화합물은 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있으나 이에 한정이 있는 것

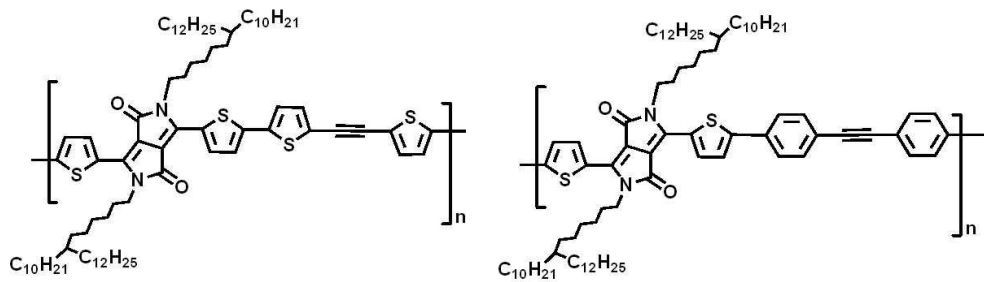
은 아니다.



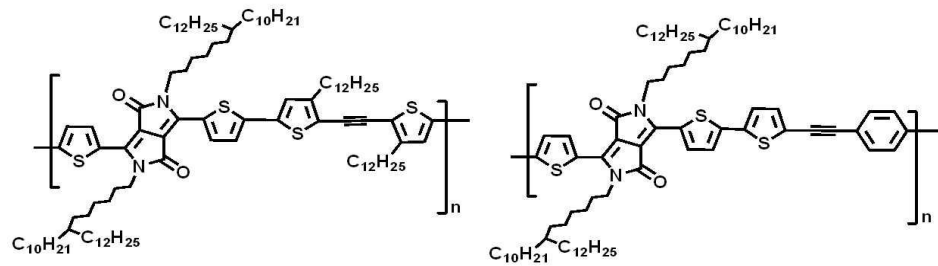
[0047]



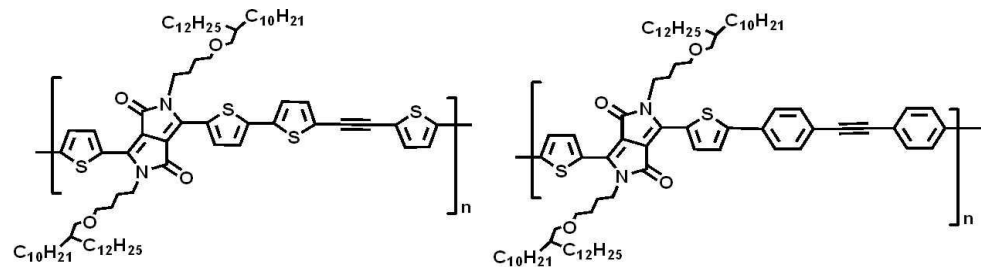
[0048]



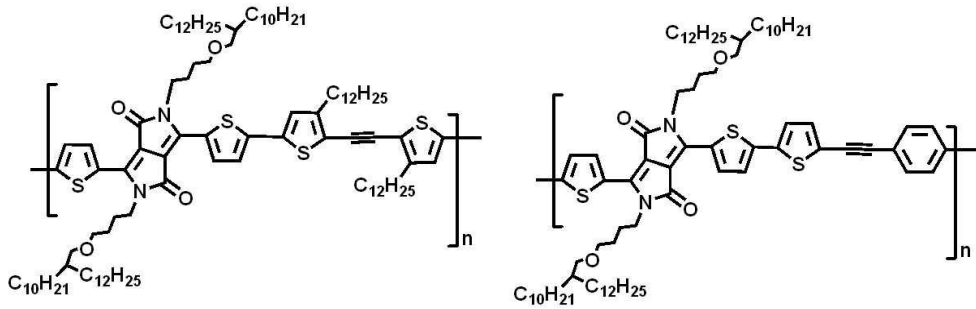
[0049]



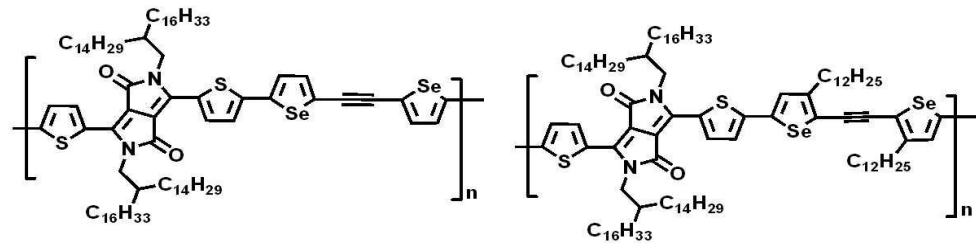
[0050]



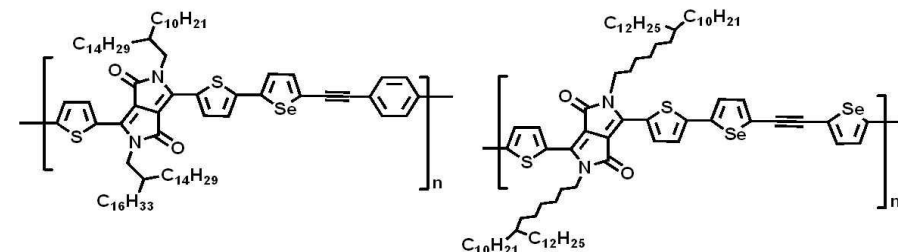
[0051]



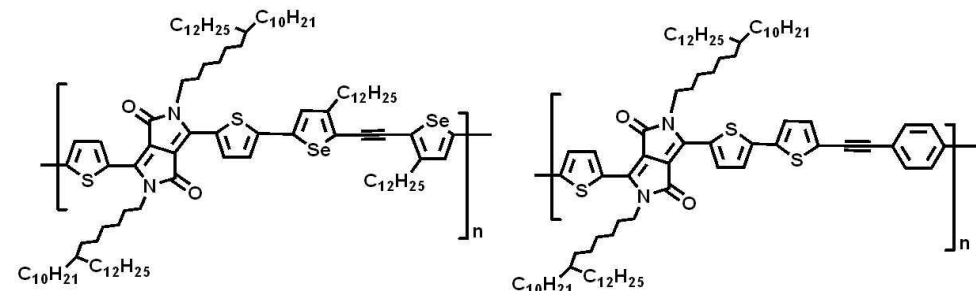
[0052]



[0053]



[0054]



[0055]

[0056] [상기 n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0057] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다. 또한 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단원 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있으며, 부분적으로 포화된 부분이 케톤기를 가질수 있으며, 예를 들어 다이케토피롤로피롤도 헤테로아릴에 포함된다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다.

[0058] 본 발명에 따른 유기반도체 화합물을 제조하기 위한 방법으로, 알킬화 반응, 그리냐드 커플링 반응, 스즈키 커플링 반응, 스틸레 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.

- [0059] 또한 본 발명은 본 발명의 유기반도체 화합물을 포함하는 유기 박막 트랜지스터를 제공한다.
- [0060] 본 발명의 일실시예에 따른 유기 박막 트랜지스터의 구체적인 제조에는 하기와 같다.
- [0061] 기판(11)으로는 통상적인 유기박막트랜지스터에 사용하는 n-형 실리콘을 사용하는 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.
- [0062] 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_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 강유전성 절연체, $PdZr_{0.33}Ti_{0.66}O_3$ (PZT), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $SrBi_2(TaNb)_2O_9$, $Ba(ZrTi)_3O_3$ (BZT), $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, SiO_2 , SiN_x 및 $AlON$ 로 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.
- [0063] 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 구성은 도 1에 나타난 바와 같이 기판(11)/게이트전극(16)/절연층(12)/유기반도체층(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.
- [0064] 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 Å내외가 바람직하다.
- [0065] 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.
- [0066] 또한 본 발명은 본 발명의 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기태양전지를 제공한다.
- [0067] 일반적으로 본 발명에 따른 유기 태양전지는 이하 상술하는 방법으로 제조될 수 있으나 이는 일례를 들어 설명하는 것으로 이에 한정이 있는 것은 아니다.
- [0068] 태양전지는 일반적으로 유리기판/투명전극(ITO)/정공수송층/활성층(전자주개/전자받개)/전자수송층/금속전극(Al)으로 이루어진다. 구동원리는 빛이 유기기판과 ITO, 정공수송층을 통과하여 활성층에 도달하게 되면 p타입(전자주개) 고분자와 n타입(전자받개) 사이에서 여기자(Exciton)가 발생하게 되고 n타입의 물질을 따라 전자가 뱀(호핑)을 통해 금속전극으로 이동하게 되고 남은 정공은 정공수송층을 통해 ITO층으로 이동하게 된다. 이렇게 분리된 전자와 정공은 전류와 전압을 발생시키게 되고 전력을 생성시키게 된다. 정공수송층은 PEDOT:PSS[폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)]:[폴리(스티렌설포네이트)]로 이루어질 수 있으며 전자가 양극인 ITO층으로 이동하는 것을 막아주면서 정공의 수송을 원활하게 도와준다.
- [0069] 또한 본 발명의 활성층은 보다 바람직하게 p타입과 n타입의 계면을 넓게 하는 피상이종접합(bulk-heterojunction)으로 이루어져 있는 것이 좋으며 이를 통해 생성되는 여기자가 쉽게 전자와 정공으로 분리될 수 있다는 장점을 가지게 된다.
- [0070] 상기 기판은 유리기판 이외에도 플라스틱 기판으로 PET[폴리(에틸렌테레프탈레이트)], PES[폴리(이서술폰)] 등의 소재를 사용할 수 있다.
- [0071] 본 발명에 따른 유기반도체 화합물을 사용하는 활성층은 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀캐스팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성될 수 있다.
- [0072] 상기 금속 전극은 전도성 물질이면 가능하나, 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산

화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 형성되는 것이 바람직하다.

[0073] 또한 투명전극은 제한이 있는 것은 아니나, ITO(인듐틴옥사이드), ZnO(아연옥사이드), MnO(망간옥사이드)등이 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0074] 본 발명의 유기반도체 화합물은 전자 주개로 페닐, 티오펜, 퓨라닐, 셀레노페닐, 퓨라노퓨라닐, 셀레노페노셀레노펜, 티오노티오펜에서 선택되는 두 개의 작용기 사이에 삼중결합을 포함하는 화합물을 채용함으로써 이를 포함하는 소자의 높은 전하이동도, 열적 안정성, 문턱전압 및 점멸비와 같은 특성을 향상시킨다.

[0075] 또한 본 발명의 유기반도체 화합물은 전자주개로 페닐, 티오펜, 퓨라닐, 셀레노페닐, 퓨라노퓨라닐, 셀레노페노셀레노펜, 티오노티오펜에서 선택되는 두 개의 작용기 사이에 삼중결합을 포함하는 화합물과 전자 받개화합물을 교대로 중합한 중합체로 내열성이 우수하며, 용액공정이 가능해 대량생산을 가능케한다.

[0076] 또한 본 발명의 유기반도체 화합물은 페닐, 티오펜, 퓨라닐, 셀레노페닐, 퓨라노퓨라닐, 셀레노페노셀레노펜, 티오노티오펜에서 선택되는 두 개의 작용기 사이에 삼중결합을 포함하는 화합물과 교대중합하는 전자 받개화합물의 N원자에 다양한 치환기, 특히 길이가 긴 알킬기 보다 구체적으로 탄소수 25개이상인 알킬기를 도입하여 용해도를 높이고 전자특성을 향상시킬 수 있다.

[0077] 따라서 본 발명의 유기 반도체 화합물은 높은 용해도를 가짐으로 이를 포함하는 유기 박막 트랜지스터 및 유기 태양전지 제조 시 저비용으로 대량생산이 가능하여 원가절감의 효과를 가진다.

[0078] 또한 본 발명의 유기 반도체 화합물은 페닐, 티오펜, 퓨라닐, 셀레노페닐, 퓨라노퓨라닐, 셀레노페노셀레노펜, 티오노티오펜에서 선택되는 두 개의 작용기 사이에 삼중결합을 포함하는 화합물과 전자 받개화합물을 교대중합시켜 주 사슬의 공면성을 증가시키고 확장된 공액구조를 갖게 함으로써 전자밀도를 향상시키게 되고 분자간 상호작용을 높여 열적 안정성을 높인다.

도면의 간단한 설명

[0079] 도 1은 기판/게이트/절연층(소스,드레인)/반도체 층으로 제조되는 일반적인 유기박막트랜지스터의 구조를 보여주는 단면도이며,

도 2는 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPP-acetylth)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라이며,

도 3은 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPP-SeASe)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라이며,

도 4는 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPP-acetylth)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면이며,

도 5는 실시예 2에 따른 유기반도체 화합물(PDPP-SeASe)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면이며,

도 6은 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물(PDPP-acetylth)의 시차열량분석(DSC) 곡선이며,

도 7은 실시예 2에 따른 유기 반도체 화합물(PDPP-SeASe)의 시차열량분석(DSC) 곡선이며,

도 8은 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물(PDPP-acetylth)의 열중량분석(TGA) 곡선이며,

도 9는 실시예 2에 따른 유기 반도체 화합물(PDPP-SeASe)의 열중량분석(TGA) 곡선이며,

도 10과 도 11은 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPP-acetylth)를 이용하여 실시예 2의 방법으로 제작된 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면이며,

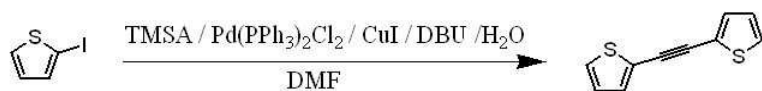
도 12와 도 13은 실시예 2에 따른 유기반도체 화합물(PDPP-SeASe)를 이용하여 실시예 2의 방법으로 제작된 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0080] 이하 본 발명의 구체적인 실시예를 제시하나, 이는 본 발명의 이해를 위해 제시되는 것으로 본 발명을 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0081] [제조예 1] 1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethyne의 합성

[0082] 1,2-Di(thiophen-2-yl)ethyne의 제조



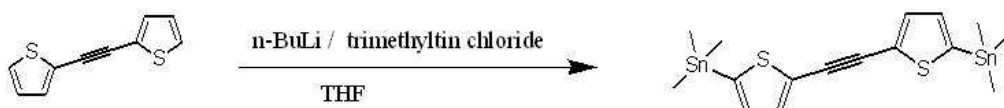
[0083]

[0084] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-iodothiophene (10.0 g, 0.048 mol)과, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2.0 g, 0.0028 mol), CuI (0.9 g, 0.0050 mol), 넣고 DMF(240 ml)에 녹였다. DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) (43.43 g, 0.28 mol)를 첨가하고 다음에, TMSA (Trimethylsilylacetylene) (2.34 g, 0.024 mol)를 첨가하고, 증류수를 0.34g(소량), 첨가하였다. 30°C에서 24시간 교반한다. 실온으로 온도를 내리고, Ether로 추출하고 유기층을 10% HCl과 물로 씻어준 다음 MgSO₄로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리 후 표제화합물을 1.8g, 40%의 수득율로 얻었다.

[0085] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.57-7.75 (d, 2 H) 7.39-7.38 (d, 2 H), 7.14-7.13 (d, 2 H)

[0086] EI, MS m/z (%): 190.2 (100, M⁺)

[0087] 1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethyne의



[0088]

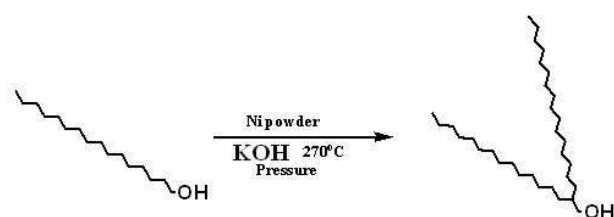
[0089] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 1,2-Di(thiophen-2-yl)ethyne(1.0 g, 0.0525 mol)를 넣고 THF (30 ml)에 녹였다. 온도를 -78°C로 낮추고 *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 4.62 mL, 0.01156 mmol)을 천천히 적가하고, 질소 기류 하에서 1 시간 동안 교반한 다음 실온으로 온도를 올려 1시간 교반 하였다. 그리고 다시 온도를 -78°C로 낮추고 trimethyltin chloride (1 M in THF, 13.14 mL, 0.01314 mmol)을 천천히 적가해주고 RT에서 2시간동안 교반하였다. 반응혼합물을 얼음물에 붓고, Ether로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO₄로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 저온에서 용매를 제거하였다. 에탄올(Ethyl alcohol)을 이용하여 재결정하여 필터로 걸러서 고체화합물을 2.1 g (77%)의 수득율로 얻었다.

[0090] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.39-7.38 (d, 2 H), 7.14-7.13 (d, 2 H), 0.51-0.32 (m, 18 H)

[0091] EI, MS m/z (%): 515.9 (100, M⁺)

[0092] [제조예 2]15-(bromomethyl)hentriacontane 제조

[0093] 2-tetradecyloctadecan-1-ol의 제조



[0094]

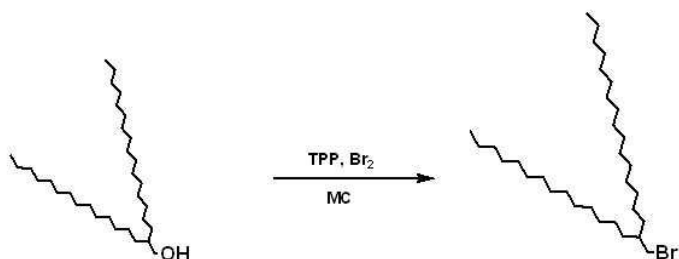
[0095] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 hexadecan-1-ol (50.0 g, 0.1032 mol)를 넣고 KOH (0.32 g, 0.0057mol), Ni powder 0.0625g, 1.0645 mmol)을 넣고, 온도를 270 °C로 올리고 올리고 질소 기류 하에서 1 시

간 동안 교반한 뒤 단순증류관(simple distillation)을 이용해 270°C에서 4시간동안 물을 증류한다. 그 후 실온으로 온도를 내려주고 MC(메틸렌클로라이드)로 추출하고 유기층을 물로 여러 번 씻어준 다음 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 그 후 진공 증류장치를 이용해서 출발 물질을 제거하고 남아있는 2-tetradecyloctadecan-1-ol를 34 g 을 70.62%수득율로 얻었다.

[0096] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.86-4.85 (s, 1 H), 3.67-3.53 (m, 2 H), 1.58-1.55 (d, 1 H), 1.28-1.21 (m, 56 H), 0.91-0.87 (t, 6H)

[0097] EI, MS m/z (%): 466.8 (100, M^+)

[0098] 15-(bromomethyl)hentriacontane의 제조



[0099]

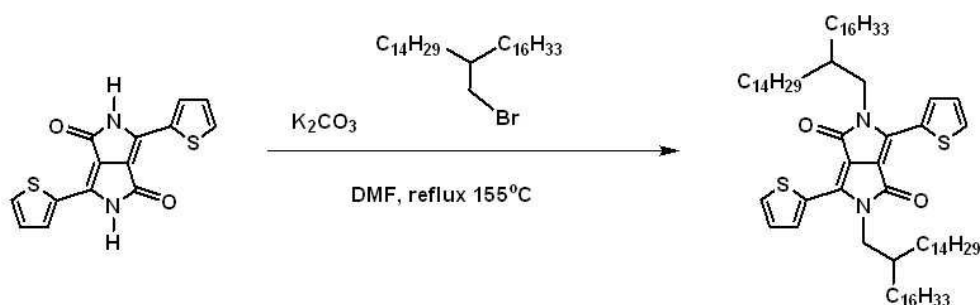
[0100] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 Triphenylphosphine (17.9 g, 0.06544 mol)을 MC에 넣고 녹여 준 후 온도를 0°C로 낮추고 Bromine (10.5 g, 0.06544 mol) 을 적가해주고 10분정도 교반하였다. 여기에 MC에 녹인 2-tetradecyloctadecan-1-ol (25.5 g, 0.05462 mol)을 적가해주고 16시간 교반하였다. MC로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. Hexane으로 용매를 녹여서 유리거르개로 걸러서 헥산으로 씻어주었다. 헥산에 녹아나온 물질을 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다 *n*-Hexane 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리 후 22.56 g, 78% 의 수득율로 얻었다.

[0101] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.67-3.53 (m, 2 H), 1.58-1.55 (d, 1 H), 1.28-1.21 (m, 56 H), 0.91-0.87 (t, 6H)

[0102] EI, MS m/z (%): 529.7 (100, M^+)

[0103] [실시예 1]

[0104] 2,5-bis(2-tetradecyloctadecyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione의 제조



[0105]

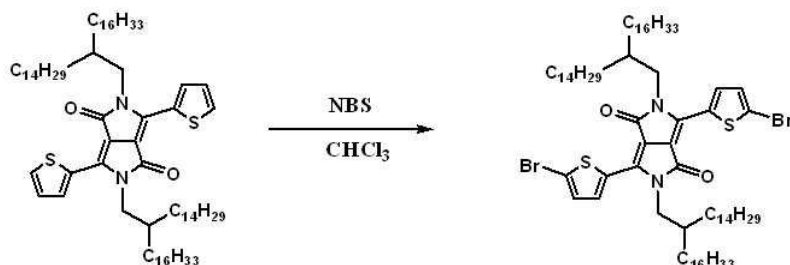
[0106] 잘 건조시킨 250 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 DPP(3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione) (2.0 g, 0.0666 mol)를 넣고 K_2CO_3 (3.68 g, 0.0266 mol) 을 넣고, 60mL의 DMF에 녹이고, 온도를 150°C로 올리고, 6시간 교반하였다. 그리고 15-(bromomethyl)hentriacontane (21.16 g, 0.0399 mol)를 나눠서 첨가하고, 질소 기류 하에서 16 시간 동안 교반하였다. 그리고 DMF(디메틸포름아마이드)를 먼저 날려주고 ether로 추출하고 유기층을 물로 여러 번 씻어준 다음 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane /MC

(1:3) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리 후 1.2g, 17%의 수득율로 얻었다.

[0107] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.89-8.88 (d, 2H), 7.64-7.62 (d, 2H), 7.30-7.29 (d, 2H), 4.04-4.02 (d, 2H), 3.66 (s, 2H), 1.93-1.88 (m, 2H), 1.30-1.22 (m, 106H)

[0108] EI, MS m/z (%): 1198.0 (100, M⁺)

[0109] 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-tetradecyloctadecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione의 제조



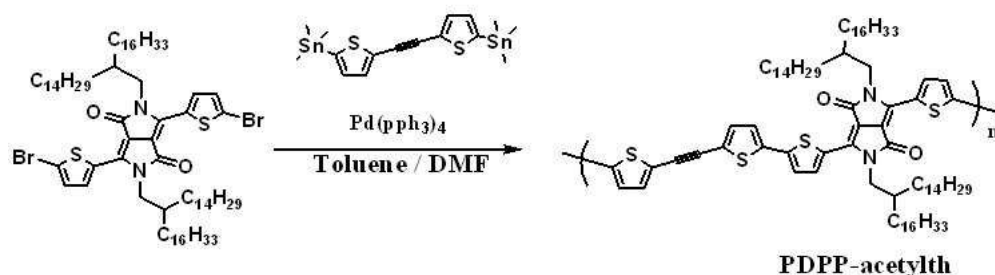
[0110]

[0111] 잘 건조시킨 150 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2,5-bis(2-tetradecyloctadecyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.72 g, 0.6009 mmol)을 chloroform 40mL 넣고 녹여 준 후 알루미늄 호일 등으로 빛을 차단하였다. 그리고 NBS(N-Bromosuccinimide) (0.22 g, 1.2319 mmol)을 천천히 적가해 주고 8시간 교반하였다. MC(메틸렌클로라이드)로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane/EA (15:1) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리 후 MC와 Hexane으로 재결정 하여 0.65 g, 80%의 수득율로 얻었다.

[0112] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.89-8.88 (d, 2H), 7.64-7.62 (d, 2H), 4.04-4.02 (d, 2H), 3.66 (s, 2H), 1.93-1.88 (m, 2H), 1.30-1.22 (m, 106H), 0.91-0.87 (t, 12H)

[0113] EI, MS m/z (%): 1355.8 (100, M⁺)

[0114] PDPP-acetylth의 제조



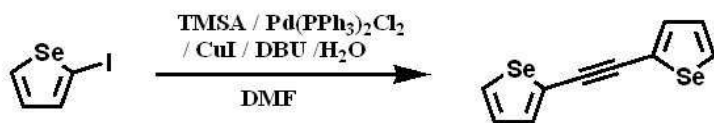
[0115]

[0116] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-tetradecyloctadecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.30 g, 0.2212 mmol)과 1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethyne (114.15 mg, 0.2212 mmol)을 Toluene (8.5 mL), DMF (1.5mL)에 녹이고 질소 치환을 실시한다. 그 후에 촉매로 Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (20mg, 2 mol%)을 넣고 90°C에서 12시간 동안 환류시킨다. 2-bromothiophene (0.1g)을 넣고 6시간 교반시키고, 2-tributyltin thiophene (0.1g)을 넣고 6시간 교반시키며 end-capping을 해주었다. 상기 반응혼합물을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러내었다. 걸러낸 고체는 속실텔(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제하였다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 암색 고체의 화합물인 PDPP-acetylth를 얻었다(수득률 72%).

[0117] Mn = 73000, Mw = 96000 PDI= 1.31

[0118] [실시예 2]

[0119] 1,2-di(selenophen-2-yl)ethyne의 제조

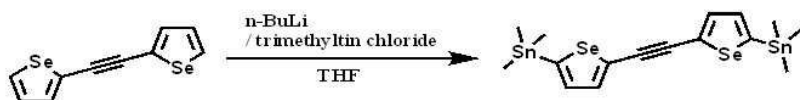


[0120]

[0121] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-iodoselenophene (5.0 g, 0.194 mol)과, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.82 g, 0.001167 mol), CuI (0.37 g, 0.00194 mol), 넣고 DMF(120 ml)에 녹였다. DBU(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) (17.776 g, 0.11673 mol)를 첨가하고 다음에, TMSA(Trimethylsilylacetylene) (0.95 g, 0.009 mol)를 첨가하고, 증류수를 0.14g(소량), 적가해준다. 30°C로 24시간 교반한다. 실온으로 온도를 내리고, Ether로 추출하고 유기층을 10% HCl과 물로 씻어준 다음 MgSO₄로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리 후 표제 화합물을 1.8g, 40%의 수득율로 얻었다.

[0122] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.86-7.81(d, 2 H) 7.49-7.47(d, 2 H), 7.24-7.21(d, 2 H); EI, MS m/z (%): 285.8 (100, M⁺)

[0123] 1,2-bis(5-(trimethylstannyl)selenophen-2-yl)ethyne의 제조

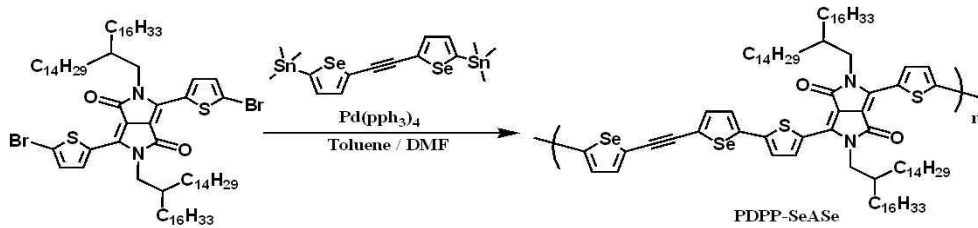


[0124]

[0125] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-(selenophen-2-ylethynyl)thiophene(1.0 g, 0.0042 mol)를 넣고 THF (30 ml)에 녹였다. 온도를 -78°C로 낮추고 *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 3.86 mL, 0.0096 mol)을 천천히 적가하고, 질소 기류 하에서 1 시간 동안 교반한 다음 RT로 온도를 올려 1시간 교반시켰다. 그리고 다시 온도를 -78°C로 낮추고 trimethyltin chloride(1.93 g, 0.0096 mol)을 천천히 적가해주고 실온에서 2시간동안 교반시켰다. 반응혼합물을 얼음물에 붓고, Ether로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO₄로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 저온에서 용매를 제거하였다 Et-OH (Ethyl alcohol)을 이용하여 재결정 하여 필터로 걸러서 고체인 표제화합물을 0.9 g (38.07%)의 수득율로 얻었다.

[0126] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.73-7.71(d, 1 H) 7.57-7.53(d, 2 H), 7.27-7.13(d, 2 H), 7.10-7.08(d, 2 H) 0.53-0.32(m, 18 H); EI, MS m/z (%): 562.7 (100, M⁺)

[0127] PDPP-SeASe의 제조



[0128]

[0129] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-tetradecyloctadecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.40g, 0.295017mmol)과 1,2-bis-(trimethylstannyl)selenophen-2-yl)ethyne (179.86 mg, 0.295017 mmol)을 Toluene(18 mL), DMF(3.6 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 촉매로 Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (Pd(pph₃)₄) (0.02727 g, 8 mol%)을 넣고 90℃에서 10시간 동안 환류시켰다. 2-bromothiophene (0.1g)을 넣고 6시간 교반시키고, 2-tributyltin thiophene (0.1g)을 넣고 6시간 교반시키며 end-capping을 해주었다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러냈다. 걸러낸 고체는 속실텐(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제하였다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 암적색 고체의 화합물인 PDPP-SeASe를 얻었다.

[0130] Mn = 57,200, Mw = 89,600 다분산도(PDI) 1.56

[0131] [실시예 3] 유기전자소자 제작

[0132] OTFT 소자는 탑-컨택 방식으로 제작하였으며, 100 nm의 n-doped silicon 을 게이트로 사용하였으며 SiO₂를 절연체로 사용하였다. 표면처리는 piranha cleaning solution(H₂SO₄:2H₂O₂)을 사용하여 표면세척을 한 다음, Adrich 사의 ODTS(octadecyltrichlorosilane)을 이용해 표면을 SAM(Self Assemble Monolayer)처리 한 후 사용하였다. 유기반도체층은 0.2 wt% chloroform solution 또는 결정성을 증가시키기 위해 0.2 wt% 1-chloronaphtalene chloroform solution을 spin-coater를 사용하여 2000 rpm의 속도로 1분간 코팅하였다. 유기 반도체 물질로는 상기 실시예 1에서 합성된 PDPP-acetylth 또는 PDPP-SeASe를 사용하였다. 소스와 드레인으로 사용된 gold는 1 A/s로 50 nm의 두께로 증착하였다. 채널의 길이는 100 μm 이며 폭은 1000 μm이다. OTFT의 특성의 측정은 Keithley 2400과 236 source/measure units 를 사용하였다.

[0133] 상기 실시예 2에서 제작된 유기전자소자의 전하이동도는 하기 포화영역(saturation region) 전류식으로부터 (I_{SD})^{1/2} 과 V_G를 변수로 한 그래프를 얻고 그 기울기로부터 구하였다.

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

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

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

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

[0134]

[0135] 상기 식에서, I_{SD}는 소스-드레인 전류이고, μ 또는 μ_{FET}는 전하 이동이이며, C₀는 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] 상기 실시예 1 또는 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPP-acetylth, PDPP-SeASe)의 광 흡수영역을 용액상태(용액 : CHCl₃)와 필름상태에서 측정하여 결과를 각각 도 2와 도 3에 도시하였다.

[0137] 도 2와 도 3에서 보이는 바와 같이 용액상태에서보다 필름상태에서 더 넓은 장파장 영역까지 흡수가 가능한 것

을 알 수 있으며, 또한 용액상에서는 관찰되지 않는 솔더피크를 필름상에서 확인할 수 있는 것으로 용액상 태에서보다는 필름상에서 분자간 파이결합이 강해지는 것을 알 수 있으며, 이러한 파이전자 밀도가 높은 본 발명의 유기반도체 화합물을 채용한 유기박막트랜지스터는 높은 전하이동도를 가진다.

[0138] 실시예 1과 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Bu_4NClO_4 (0.1 몰농도)의 용매(Acetonitrile)에서 50 mV/s의 조건에서 사이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정된 결과를 도 4와 도 5에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0139] 하기 표 1에 실시예 1과 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물의 전기화학적 성질을 기재하였다. 여기서 HOMO값은 도 4와 도 5에서 측정된 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭은 필름상에서 UV흡수파장에서 구하였다.

표 1

고분자	전기화학적 특성			
	Band gap (optical) (eV)	Oxidation onset(eV)	HOMO (eV)	LUMO (optical) (eV)
PDPP-acetylth (실시예 1)	1.50	0.96	-5.39	3.89
PDPP-SeASe (실시예 2)	1.39	0.86	-5.29	3.90

[0140]

[0141] 도 4, 5 및 표 1에서 보이는 바와 같이 본 발명의 유기반도체 화합물은 HOMO에너지 준위값이 -5.39 eV 및 -5.29eV로 낮은 값을 가져 높은 광산화 안정성을 가진다. 또한 전자받개 화합물, 특히 다이케토피롤로피롤에 에틴 결합을 도입하여 주사슬의 공면성(coplanarity)를 증가시키고 확장된 공액구조를 갖게 함으로써 반도체의 밴드 갭 에너지 (E_g)이 낮아지는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 본 발명의 유기반도체 화합물의 낮은 밴드 갭으로 인해 소스/드레인 전극과의 낮은 접촉 저항으로 전자와 정공 모두의 이동도가 우수한 유기박막트랜지스터를 제작할 수 있다.

[0142] 도 6은 실시예 1에서 합성된 유기반도체 화합물에 대한 열적 안정성을 측정한 것으로 유리전이온도값이 244°C로 측정되었고 용융온도값이 250°C로 측정되었으며 결정화 온도값은 측정되지 않았다. 이로써 열적안정성이 높고 결정화가 잘 일어나는 것을 알 수 있다.

[0143] 도 7은 실시예 2에서 합성된 유기반도체 화합물에 대한 열적 안정성을 측정한 것으로 열적안정성이 높고 것을 알 수 있다.

[0144] 도 8은 실시예 1에서 합성된 유기반도체 화합물의 분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것이다. 실시예 1 유기반도체 화합물은 393°C에서 5% 분해가 일어나는 것으로 열적안정성이 우수함을 알 수 있다.

[0145] 도 9는 실시예 2에서 합성된 유기반도체 화합물의 분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것으로, 실시예 2 유기반도체 화합물은 실시예 1의 유기반도체 화합물과 마찬가지로 366°C에서 5% 분해가 일어나는 것으로 열적안정성이 우수함을 알 수 있다.

[0146] 도 10과 도 11 및 도 12와 도 13은 각각 실시예 1과 실시예 2에서 합성된 유기 반도체 화합물을 이용하여 실시예 3에서 제작된 소자의 transfer curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 도면이며, 하기 표 2에 제작된 소자의 특징을 나타내었다.

II 2

		Mobility(cm^2/Vs)	on/off	Vth(V)
실시예 1(PDPP-acetylth)	fresh	0.72	1.78×10^4	9.53
	100 °C ann	1.32	2.38×10^4	11.43
	150 °C ann	1.83	5.48×10^4	10.07
	200 °C ann	3.6	2.15×10^4	12.6
실시예 2(PDPP-SeASe)	fresh	0.24	2.42×10^4	-4.53
	100 °C ann	1.04	7.54×10^4	-4.43
	150 °C ann	1.08	3.24×10^4	-2.07
	200 °C ann	1.81	2.55×10^4	-3.33

도 10 내지 도 13 및 표 2에서 보이는 바와 같이 실시예 1의 경우는 200℃에서 annealing하여 제조된 소자의 전하이동도가 높고 점멸비는 2.15×10^4 을 가지며 문턱전압(threshold voltage) $V_{th}(V)$ 은 12.6 V를 가지며, 실시예 2의 경우는 200℃에서 annealing하여 제조된 소자의 전하이동도가 높고 점멸비는 (2.55×10^4) 을 가지며 문턱전압(threshold voltage) $V_{th}(V)$ 은 (-3.33 V)를 가진다. 그리고 어닐링을 할수록 Fresh한 상태(annealing 하지 않은 상태)에서부터 100 °C, 150 °C, 200 °C에서 서서히 전하이동도가 증가하는데, 이는 열처리(어닐링) 공정에 의해 다이케토피콜로피콜의 N에 치환된 알킬기간의 inter-digitations(깎지김 현상)을 이루는 높은 결정성을 지닌 필름형태로 바뀌게 되어 파이-파이 스택킹이 진전되어서 전하의 이동이 높아졌다고 볼 수 있다.

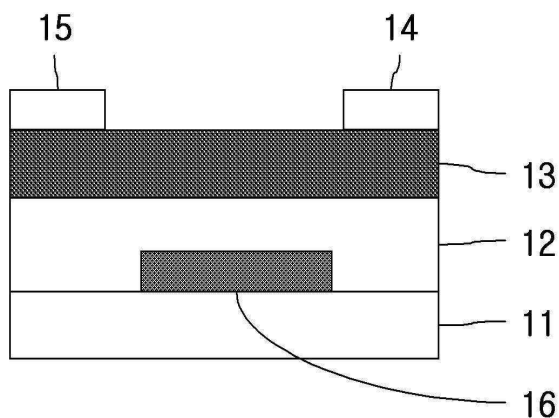
부호의 설명

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

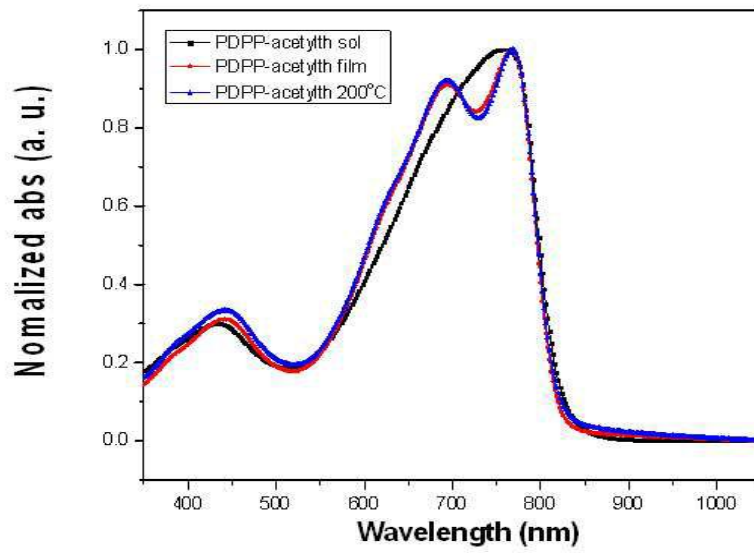
- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| 11 : 기판 | 12 : 절연층(insulator) |
| 13 : 유기전자소자층(channel material) | 14 : 소스(source) |
| 15 : 드레인(drain) | 16 : 게이트(gate) |

도면

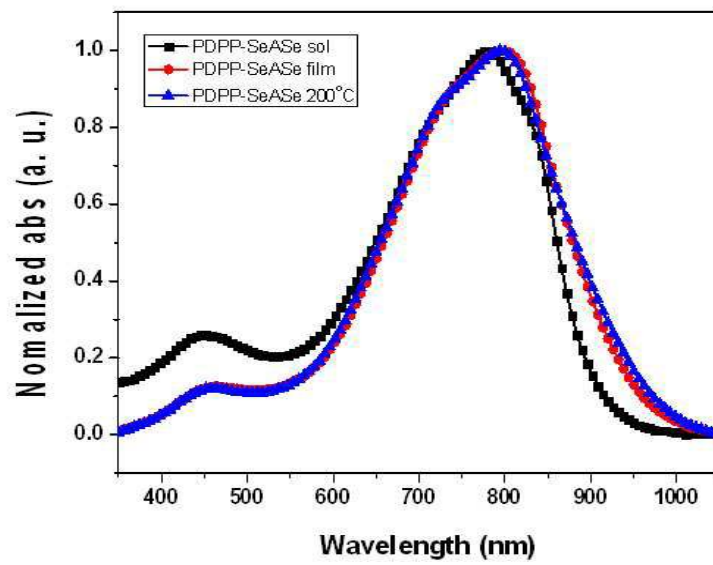
도면1



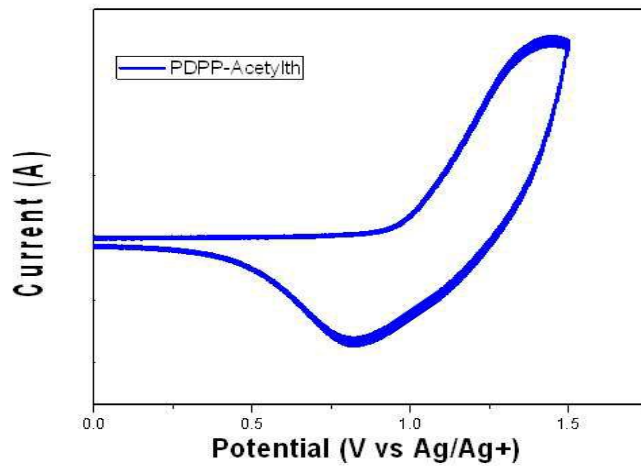
도면2



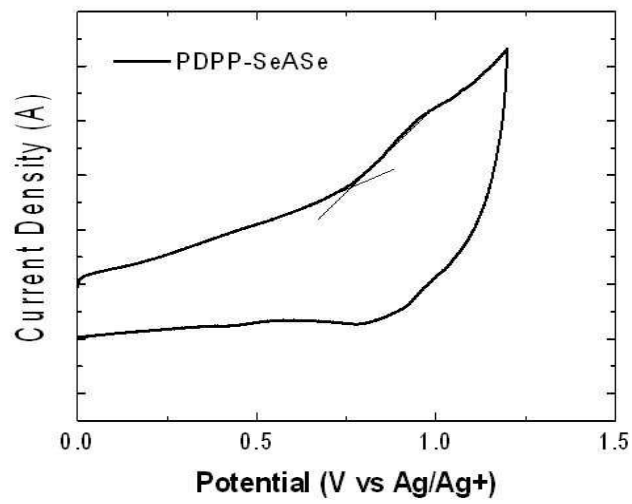
도면3



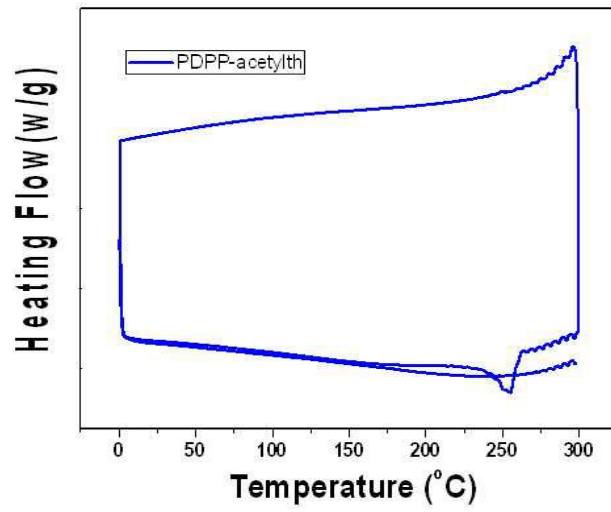
도면4



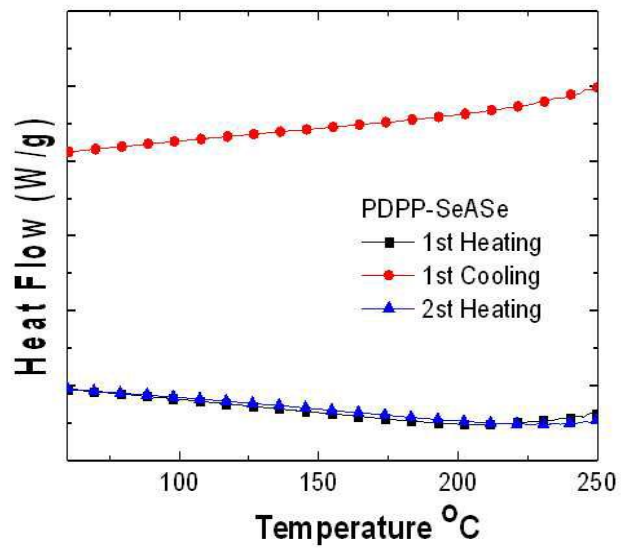
도면5



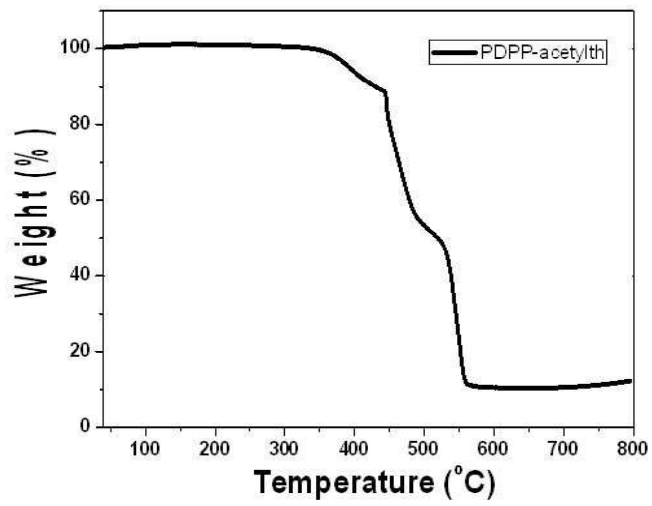
도면6



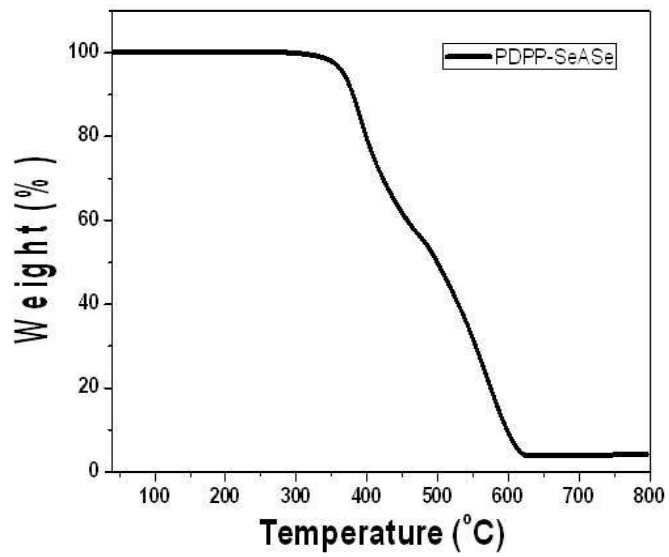
도면7



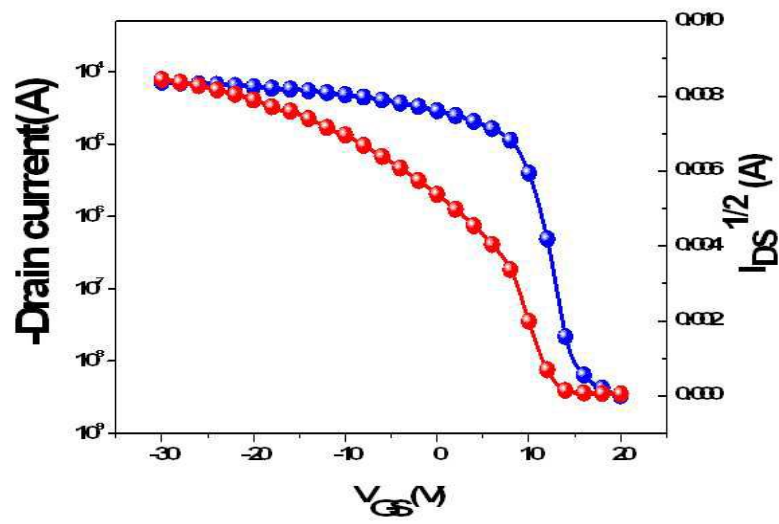
도면8



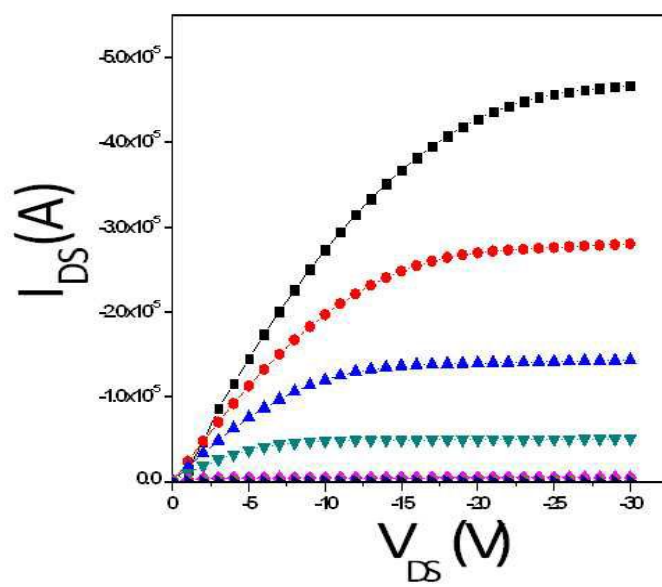
도면9



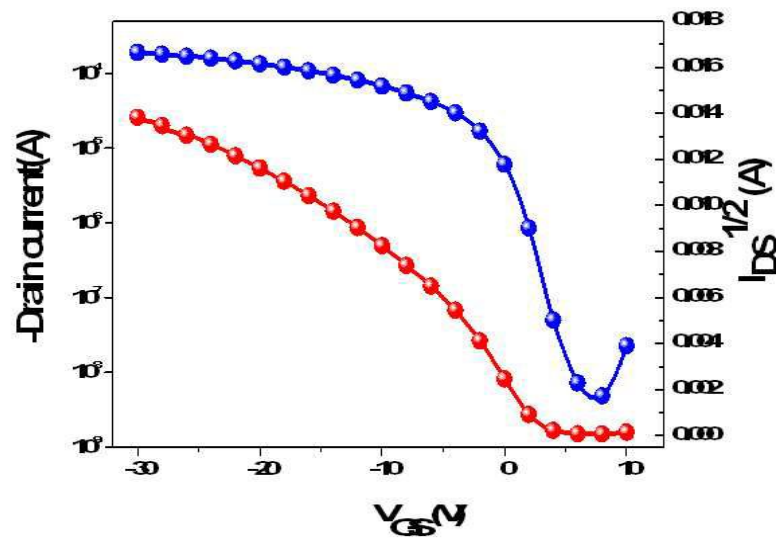
도면10



도면11



도면12



도면13

