



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0122385
(43) 공개일자 2017년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/06 (2006.01) C07D 471/04 (2006.01)
C07D 471/06 (2006.01) C08G 73/12 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 73/0683 (2013.01)
C07D 471/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0051234

(22) 출원일자 2016년04월27일

심사청구일자 2016년04월27일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김윤희

경상남도 진주시 석갑로 45 들말홍한아파트 110동 1301호

권순기

경상남도 진주시 내동로320번길 15 주공그린빌아파트 101동 1103호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

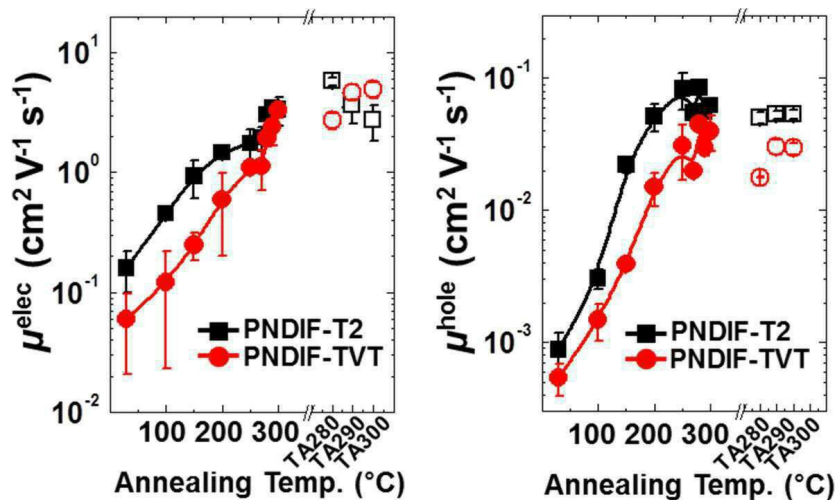
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 신규 나프탈렌 다이이미드계 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기 전자 소자

(57) 요약

본 발명은 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물인 나프탈렌 다이이미드 중합체 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 본 발명의 유기반도체 화합물은 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드 중합체로, 산화안정성이 매우 우수하고, 고이동도의 뛰어난 특성을 갖으므로 p-형 및 n-형 반도체로서 유용하다.

대표도 - 도11



(52) CPC특허분류

C07D 471/06 (2013.01)
C08G 73/0688 (2013.01)
C08G 73/123 (2013.01)
H01L 51/0035 (2013.01)
H01L 51/0508 (2013.01)
H01L 51/0558 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

김란

경상남도 김해시 번화1로 104, 301동 1203호(삼문동, 젤리마을3단지대동피렌체앙코르아파트)

(72) 발명자

송형근

경상남도 진주시 모덕로181번길 7 상대현대아파트
 103동 801호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2015R1A2A1A10055620
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발
기 여 율	1/3
주관기관	경상대학교
연구기간	2015.11.01 ~ 2016.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2013M3A6A5073172
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	글로벌프런티어사업
연구과제명	고이동도 유기반도체 재료 개발
기 여 율	1/3
주관기관	경상대학교
연구기간	2015.09.01 ~ 2016.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	10048317
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업원천기술개발사업
연구과제명	지연형광 방식을 이용한 양자효율 20% 이상의 적색 및 청색 형광 소재 및 소자 개발
기 여 율	1/3
주관기관	서울대학교 산학협력단
연구기간	2015.06.01 ~ 2016.05.31

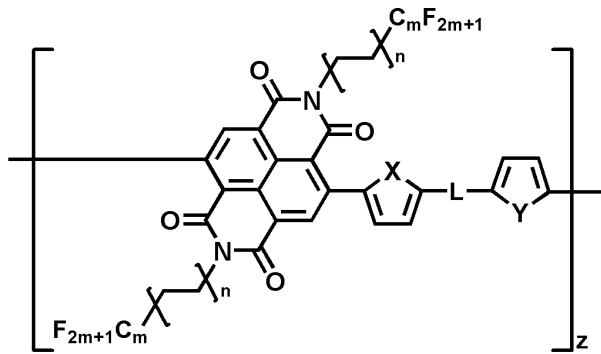
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 나프탈렌 다이이미드 중합체:

[화학식 1]

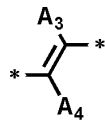


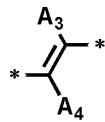
상기 화학식 1에서,

m은 2 내지 20의 정수이고;

n은 1 내지 10의 정수이고;

X 및 Y는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이며;



L은 단일 결합 또는 이며;

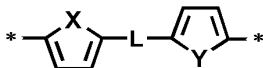
A₃ 및 A₄는 각각 독립적으로 수소, 시아노 또는 -COOR'이고;

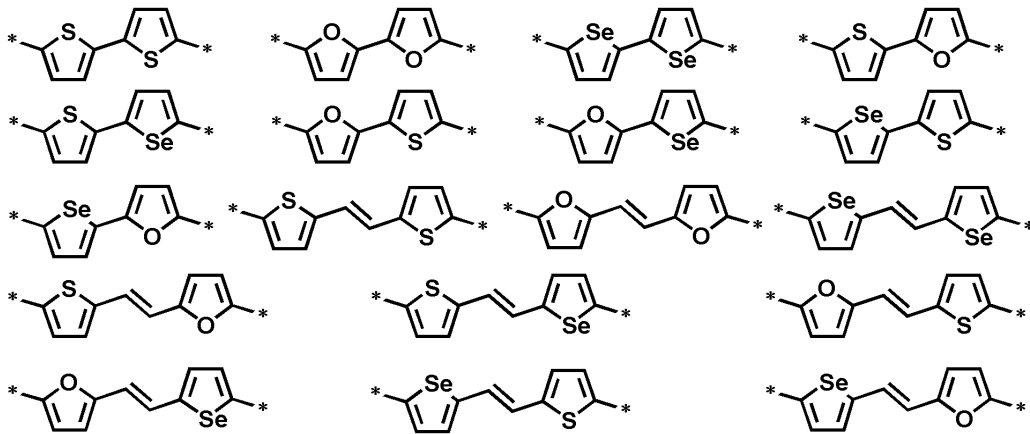
R'는 (C1-C20)알킬 또는 (C6-C20)아릴이고;

z는 1 내지 1,000의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기  는 하기 구조에서 선택되는 것인 나프탈렌 다이이미드 중합체:



청구항 3

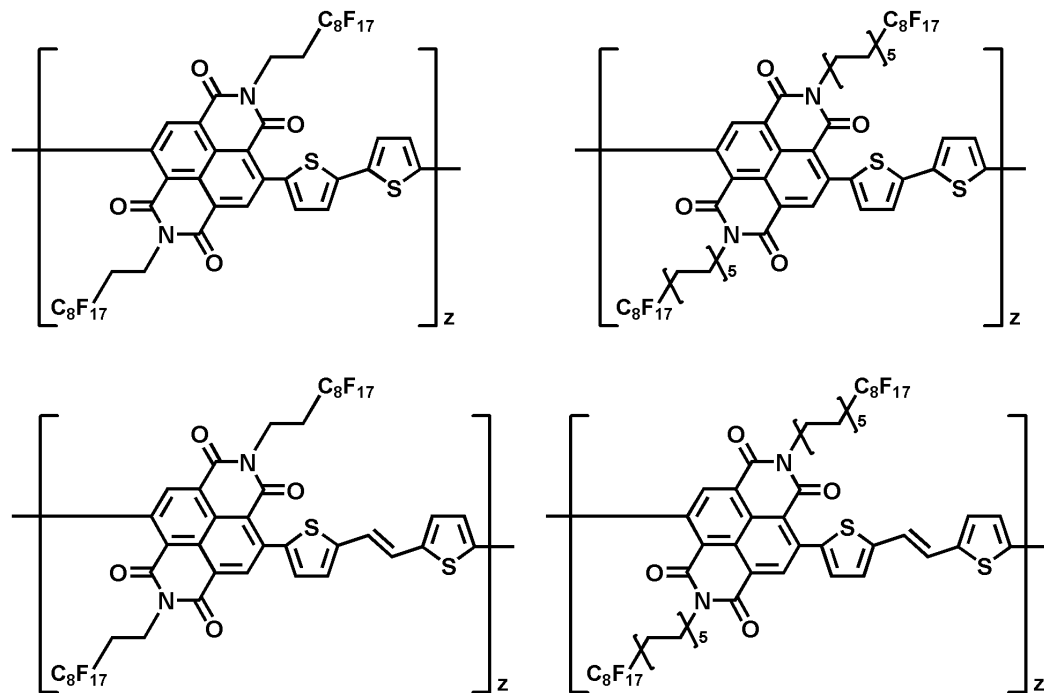
제 1항에 있어서,

상기 m은 5 내지 20의 정수이고, n은 1 내지 5의 정수인 나프탈렌 다이이미드 중합체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

하기 구조에서 선택되는 나프탈렌 다이이미드 중합체.



상기 z는 1 내지 1,000의 정수이다.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 나프탈렌 다이이미드 중합체를 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 박막 트랜지스터 또는 유기 태양전지인 유기 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물인 나프탈렌 다이이미드 중합체 및 이를 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로 본 발명의 유기반도체 화합물은 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드 중합체로, 산화안정성이 매우 우수하고, 고이동도의 뛰어난 특성을 가지므로 p-형 및 n-형 반도체로서 유용하다.

배경 기술

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

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

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

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

[0006] 상기와 같은 원리로 구성되는 유기 박막 트랜지스터에 사용되는 것으로서는 전극(소스, 드레인), 높은 열안정성이 요구되는 기판 및 게이트전극, 높은 절연성과 유전상수를 가져야 하는 절연체, 그리고 전하를 잘 이동시키는 반도체 등이 있으나, 이 중에서 가장 극복해야 할 문제점이 많으며, 핵심적인 재료는 유기반도체이다. 유기반도체는 분자량에 따라 저분자 유기반도체 및 고분자 유기반도체로 나눌 수 있으며, 전자 또는 정공전달 여부에 따라 n-형 유기반도체 또는 p-형 유기반도체로 분류한다.

[0007] 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.

[0008] 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.

[0009] 대표적으로 아센 및 헤테로아센은 효율적인 p-형 반도체, 아릴렌의 다이이미드, 특히 퍼릴렌과 나프탈렌 유도체는 산화안정성이 있는 n-형 반도체 재료로서 개발되었다. 그러나 지금까지 개발된 재료는 주로 p-형 반도체 재료로, n-형 반도체 재료는 그 수나 성능이 이미 개발된 p-형 반도체 재료에 미치지 못하므로 충분한 연구가 필요하다. n-형 반도체 재료 중 특히 각광받는 재료 중의 하나인 나프탈렌 다이이미드를 모체로 하는 많은 재료가 개발되었는데, 나프탈렌 다이이미드에 바이티오펜(bithiophene)이 중합된 전하 이동도가 $0.85 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 인 고분자 재료가 이미 개발되었다.

[0010] 또한 저분자 재료로 나프탈렌 방향족 골격에 기초한 방향족 테트라카복실릭 다이이미드는 n-형 반도체로서 소스 전극 및 드레인 전극이 반도체 위에 존재하는 상부-접촉 구성의 장치를 사용하여 $0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 이하의 n-채널 이동을 제공하는 것으로 입증되었다. 따라서, 다양한 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카복실산 다이이미드가 제조되고 n-형 반도체에 사용되고 있다. 그러나 열적안정성 및 기계적 안정성면 또한, 전하이동도와 점멸비에서 충분한 효과를 나타내지 못하는 단점이 있다.

[0011] 그러나 지금까지 개발된 재료 보다 더욱 고안정성, 고이동성을 나타내는 고분자 유기반도체 재료의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 10-2008-0063803
(특허문헌 0002) 한국 공개특허 10-2014-0062610
(특허문헌 0003) 한국 공개특허 10-2014-0144845
(특허문헌 0004) 한국 등록특허 10-1468942

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 높은 용해도를 가지며 높은 분자량으로 인한 점성을 가져 상온에서의 스핀 코팅이 용이하여 용액공정이 가능하고, 유기 전자 소자에 응용되는 높은 전하 이동을 가질 수 있는 고분자 유기반도체 화합물인 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드 중합체를 제공한다.

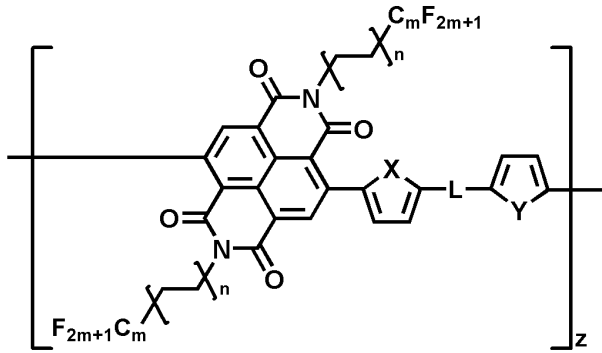
[0014] 또한, 본 발명은 본 발명의 신규한 나프탈렌 다이이미드 중합체를 포함하는 유기 전자 소자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기 전자 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로 본 발명의 유기 반도체 화합물은 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드계 고분자 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기 전자 소자에 관한 것이다.

[0017] 본 발명의 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드계 고분자 유기 반도체 화합물은 화학식 1로 표시되는 나프탈렌 다이이미드 중합체이다:

[0018] [화학식 1]



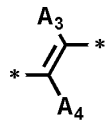
[0019]

[0020] 상기 화학식 1에서,

[0021] m은 2 내지 20의 정수이고;

[0022] n은 1 내지 10의 정수이고;

[0023] X 및 Y는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이며;



[0024] L은 단일 결합 또는

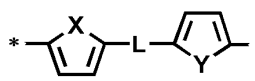
[0025] A3 및 A4는 각각 독립적으로 수소, 시아노 또는 -COOR'이고;

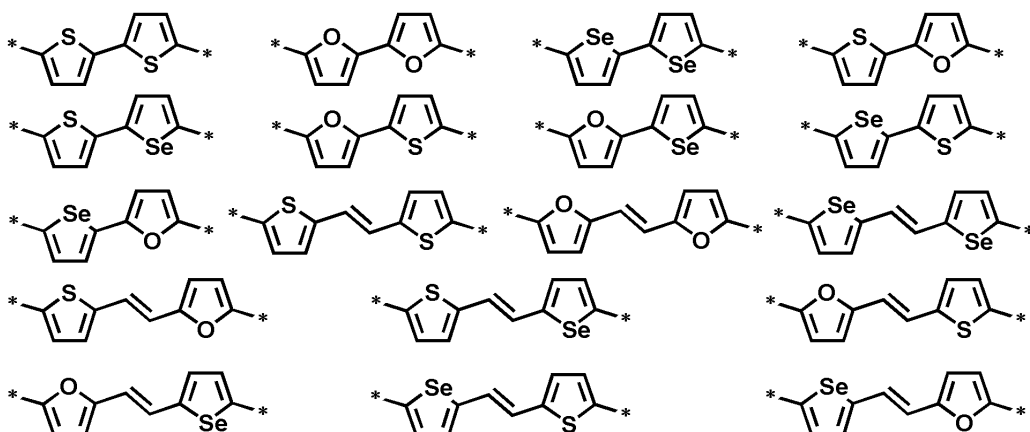
[0026] R'는 (C1-C20)알킬 또는 (C6-C20)아릴이고;

[0027] z는 1 내지 1,000의 정수이다.

[0029] 본 발명에 기재된 「알킬」은 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다.

[0030] 또한 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각고리에 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.

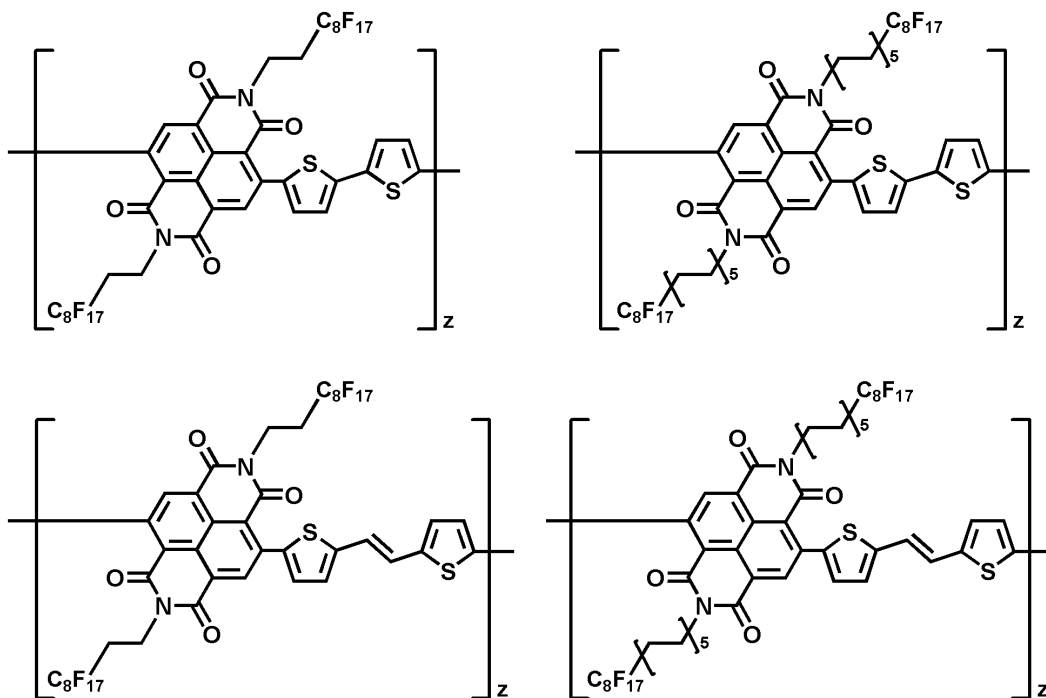
[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 나프탈렌 다이이미드 중합체에 있어서, 상기 는 하기 구조에서 선택될 수 있다.



[0033]

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 나프탈렌 다이이미드 중합체에 있어서, 상기 m은 5 내지 20의 정수이고, n은 1 내지 5의 정수일 수 있으며, 나프탈렌 다이이미드 중합체의 질소 원자에 치환되는 퍼플루오르알킬과 알킬렌의 탄소수를 상기와 같이 조절함으로써 용해도와 전자 특성 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 높은 용해도를 가지면서도 우수한 전하이동도와 점멸비를 가지기 위한 측면에서 나프탈렌 다이이미드 중합체의 질소 원자와 말단의 퍼플루오르알킬 사이의 알킬렌의 탄소수는 8 내지 10 일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 나프탈렌 다이이미드 중합체는 보다 구체적으로 하기 구조의 중합체일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.



[0037]

[0038] 상기, z는 1 내지 1,000의 정수이다.

[0040] 본 발명의 유기 반도체 화합물은 나프탈렌 다이이미드(NDI)의 질소 원자에 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 고분자 유기 반도체 화합물로, 퍼플루오르알킬 결사슬의 도입으로 인하여 유기 반도체 화합물의 결정 배향을 크게 변화시키지 않고 강한 전자끌기 효과로 분자의 환원 상태를 안정화시켜 산화안정성이 뛰어나 우수한 성능을 갖는 유기 반도체 재료로서 이용될 수 있다.

[0041] 특히, 본 발명의 유기 반도체 화합물은 나프탈렌 다이이미드계 백본에 퍼플루오르알킬 결사슬의 도입으로 인하여 향상된 백본의 강성(rigidity)에 의해 전하이동도가 향상된다. 즉 소불소성 상호작용(fluorophobic interaction)을 통한 퍼플루오르알킬 기의 강한 자기-조직화(self-organization)는 고분자 주사슬의 향상된 강성을 갖는 고분자의 우수한 미세구조의 정렬화를 유도함으로써 백본 확장에 영향을 끼쳐 높은 전하이동도를 나타낸다.

[0042] 또한, 본 발명의 유기 반도체 화합물은 높은 전하이동도를 갖는 동시에 높은 용해도를 가져 용액공정에 보다 유리하여 간단하고 저렴한 공정으로 대면적의 유기 전자 소자를 제작할 수 있으며 유기 전자 소자의 성능을 향상시키고 안정성을 높일 수 있다.

[0043]

[0044] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드계 유기 반도체 화합물을 제조하기 위한 방법으로, 알킬화 반응, 그리냐드 커플링 반응, 스즈키 커플링 반응, 스티레 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.

- [0046] 또한 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드계 유기 반도체 화합물은 유기 전자 소자의 유기 반도체층 형성용 물질로 사용될 수 있으며, 본 발명은 상기 화학식 1의 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드계 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.
- [0047] 본 발명의 유기 전자 소자는 유기 박막 트랜지스터 또는 유기 태양전지, 특히 유기 박막 트랜지스터일 수 있으며 본 발명의 유기 박막 트랜지스터 제조방법의 구체적인 예는 하기와 같다.
- [0048] 기관으로는 통상적인 유기박막트랜지스터에 사용하는 n-형 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 이 기관에는 게이트 전극의 기능이 포함되어 있다. 기관으로 n-형 실리콘 외에 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기관 또는 투명한 플라스틱 기관을 사용할 수도 있다. 이 경우에는 게이트 전극이 기관 위에 더해져야 한다. 기관으로서 채용가능한 물질로는 유리, 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate: PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylterephthalate: PET), 폴리카보네이트(Polycarbonate: PC), 폴리비닐알콜(Polyvinylalcohol: PVP), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리오르보넨(Polynorbornene) 및 폴리에테르설폰(Polyethersulfone: PES)로 예시될 수 있다.
- [0049] 상기 유기 박막 트랜지스터 소자를 구성하는 게이트 절연층으로서는 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), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $SrBi_2(TaNb)_2O_9$, $Ba(ZrTi)O_3$ (BZT), $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, SiO_2 , SiN_x 및 AlON로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 절연체, 또는 폴리이미드(polyimide), BCB(benzocyclobutene), 파릴렌(parylene), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 폴리비닐페놀(polyvinylphenol) 등의 유기 절연체를 사용할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 구성은 기관/게이트전극/절연층/유기반도체층/소스, 드레인 전극의 탑-컨택트(top-contact) 뿐만 아니라 기관/게이트전극/절연층/소스, 드레인 전극/유기반도체층의 바텀-컨택트(bottom-contact)의 형태를 모두 포함한다. 또한 소스 및 드레인 전극과 유기반도체층 사이에 표면처리로서 HMDS(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane), OTS(octadecyltrichlorosilane) 또는 OTDS(octadecyltrichlorosilane)를 코팅하거나 하지 않을 수도 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드계 유기 반도체 화합물을 채용하는 유기반도체층은 진공 증착법, 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀캐스팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성될 수 있으며, 이 때, 상기 유기반도체층의 증착은 40 °C 이상에서 고온 용액을 이용하여 형성될 수 있고, 그 두께는 500 Å 내외가 바람직하다.
- [0052] 상기 게이트 전극 및 소스 및 드레인 전극은 전도성 물질이면 가능하나, 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐탄산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0053] 또한, 본 발명의 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드계 유기반도체 화합물을 이용하여 소자 제작 시 높은 끓는점을 갖는 1-클로로나프탈렌(CN)를 용매 첨가제로 포함함으로써 소자의 성능, 특히 전하이동도를 더욱 향상시킬 수 있다.

발명의 효과

- [0054] 본 발명의 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드계 유기 반도체 화합물은 산화안정성이 매우 우수하고, 분자간 상호 작용이 높아 높은 전하이동도를 가지므로 고성능의 p-형 및 n-형 반도체 물질로서 유용하다. 즉, 본 발명의 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드계 유기 반도체 화합물은 LUMO값이 낮아 매우 산화안정적인 물질로, 유기 박막 트랜지스터의 유기 반도체층으로 매우 유용하게 활용될 수 있으며, 절연체 물질이 없이도 유기반도체 소자 성능을 향상시키고 안정성을 높일 수 있다.
- [0055] 따라서 이들을 채용한 유기 박막 트랜지스터는 전하이동도 및 점멸비가 개선되며, 이러한 유기 박막 트랜지스터를 사용할 경우 우수한 효율 및 성능을 갖는 전자장치를 만드는 것이 가능하다. 이러한 유기박막트랜지스터는 진공증착이나 스핀코팅이나 프린팅 같은 용액 공정으로도 제조할 수 있어, 유기박막트랜지스터를 이용한 전자장치의 제조 비용을 절감할 수 있다.
- [0056] 또한 본 발명의 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드계 유기 반도체 화합물은 나프탈렌 다이이

미드 유도체의 질소 원자에 치환되는 퍼플루오르알킬과 알킬렌의 탄소수를 제어함으로써 용해도와 전자 특성 등을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0057] 특히, 전하이동도의 향상은 나프탈렌 다이이미드계 백본에 퍼플루오르알킬 결사슬의 도입으로 인하여 향상된 백본의 강성(rigidity)에 주로 기인된다. 즉 소불소성 상호작용(fluorophobic interaction)을 통한 퍼플루오르알킬 기의 강한 자기-조직화(self-organization)는 고분자 주사슬의 향상된 강성을 갖는 고분자의 우수한 미세구조의 정렬화를 유도함으로써 백본 확장에 영향을 끼쳐 높은 전하이동도를 나타낸다.

[0058] 또한, 본 발명의 퍼플루오르알킬 결사슬이 도입된 나프탈렌 다이이미드계 유기반도체 화합물을 이용하여 소자 제작 시 높은 끓는점을 갖는 1-클로로나프탈렌(CN)를 용매 첨가제로 포함함으로써 소자의 성능, 특히 전하이동도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명은 진공증착이나 스핀코팅이나 프린팅 같은 용액 공정으로 유기 전자 소자의 제작을 가능케하여 단순한 공정과 저렴한 비용으로 대면적 달성이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0060] 도 1 - 기관/게이트/절연층(소스,드레인)/반도체 층으로 제조되는 일반적인 유기박막트랜지스터의 구조를 보여주는 단면도

도 2 - 실시예 1의 유기반도체 화합물(PNDIF-T2)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라

도 3 - 실시예 2의 유기반도체 화합물(PNDIF-TVT)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라

도 4 - 실시예 1의 유기반도체 화합물(PNDIF-T2)의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선

도 5 - 실시예 2의 유기반도체 화합물(PNDIF-TVT)의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선

도 6 - 실시예 1 및 2의 유기반도체 화합물(PNDIF-T2 및 PNDIF-TVT)의 열중량분석(TGA) 곡선

도 7 - 실시예 1의 유기반도체 화합물(PNDIF-T2)의 시차열량분석(DSC) 곡선

도 8 - 실시예 2의 유기반도체 화합물(PNDIF-TVT)의 시차열량분석(DSC) 곡선

도 9 - 실시예 1의 유기반도체 화합물(PNDIF-T2)을 이용하여 실시예 4의 방법으로 제작되고 280℃ 열처리 후 소자의 특성(좌:Output curve, 우:Transfer curve)을 나타내는 도면

도 10 - 실시예 2의 유기반도체 화합물(PNDIF-TVT)을 이용하여 실시예 4의 방법으로 제작되고 280℃ 열처리 후 소자의 특성(좌:Output curve, 우:Transfer curve)을 나타내는 도면

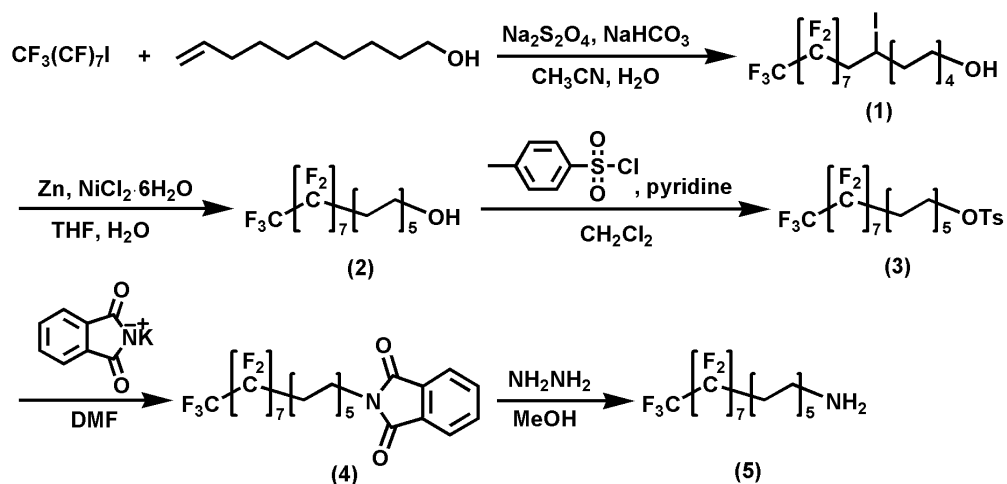
도 11 - 실시예 1 및 2의 유기반도체 화합물(PNDIF-T2 및 PNDIF-TVT)을 각각 이용하여 실시예 4의 방법으로 제작된 소자의 열처리 온도에 따른 전하이동도(좌) 및 정공이동도(우)를 나타내는 도면

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0062] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0064] [제조예 1] 11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데칸-1-아민 (화합물 5)의 제조



[0065]

[0066] 11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로-9-아이오도옥타데칸-1-올 (화합물 1)의 제조

[0067] 9-데센-1-올 (6.86 mL, 38.48 mmol), CH₃CN (50 mL) 및 탈이온수(50 mL)을 혼합한 후 0℃에서 퍼플루오로옥틸 아이오다이드 (25 g, 45.79 mmol), NaHCO₃ (3.23 g, 38.48 mmol) 및 85% Na₂S₂O₄ (6.70 g, 38.48 mmol)을 가한 다음, 실온에서 4시간동안 교반하였다. 교반이 완료되면, 반응혼합물을 탈이온수로 희석하고 CH₂Cl₂으로 추출하고 소금물로 씻어준 후 무수 MgSO₄로 건조, 여과, 감압 농축 후 그 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (EtOAc/hexane, 7/3)로 분리하여 11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로-9-아이오도옥타데칸-1-올 (화합물 1)을 얻었다(21.31 g, 수율 66 %).

[0068] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ): 4.37-4.34 (m, 1H), 3.70-3.64 (m, 2H), 3.02-2.72 (m, 2H), 1.84-1.77 (m, 2H), 1.62-1.55 (m, 3H), 1.45-1.23 (m, 10H); ¹⁹F NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): -18.01 (t, 3F), -50.45 (m, 2F), -58.75 (m, 2F), -59.23 (m, 4F), -59.99 (m, 2F), -60.88 (m, 2F), -63.42 (m, 2F); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ): 118.77, 118.54, 112.76, 112.42, 111.94, 111.11, 109.53, 63.04, 34.72, 32.21, 31.37, 31.09, 29.64, 28.74, 25.62, 25.43.

[0069] 11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데칸-1-올 (화합물 2)의 제조

[0070] Zn 파우더 (4.01 g, 61.29 mmol), NiCl₂·6H₂O (1.44 g, 6.07 mmol), 건조 THF (60 mL)와 탈이온수 (10 mL)을 혼합한 후 화합물 1 (21.31 g, 30.34 mmol)을 가한 다음, 실온에서 4시간동안 교반하였다. 교반이 완료되면, 포화 NaHCO₃ 용액을 가하여 반응을 종결하고, CH₂Cl₂으로 추출하고 소금물로 씻어준 후 무수 MgSO₄로 건조, 여과, 감압 농축 후 그 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(EtOAc/hexane, 3/7)로 분리하여 11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데칸-1-올 (화합물 2)을 얻었다 (13.85 g, 수율 79 %).

[0071] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 3.71-3.65 (m, 2H), 2.06-1.97 (m, 2H), 1.69 (s, 1H), 1.63-1.58 (m, 4H), 1.45-1.25 (m, 12H); ¹⁹F NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): -18.00 (t, 3F), -51.68 (m, 2F), -59.12 (m, 6F), -59.96 (m, 2F), -60.80 (m, 2F), -62.76 (m, 2F); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ): 120.22, 118.54, 112.71, 112.42, 112.00, 111.94, 109.56, 63.12, 32.53, 32.22, 29.64, 25.61, 20.16.

[0072] 11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데실 4-메틸벤젠설포네이트 (화합물 3)의 제조

[0073] 디클로로메탄 (40 mL)와 피리딘 (3.89 mL, 48.06 mmol)을 혼합한 후 0℃에서 화합물 2 (13.85 g, 24.03 mmol)를 가하고, 25℃에서 10분간 교반시켰다. 아이스 베스를 이용하여 0℃로 냉각하고, *p*-톨루엔설포닐 클로라이드 (6.87 g, 36.05 mmol)를 가하고, 동온도에서 1시간동안 교반시킨 다음, 실온에서 3시간동안 방치시켰다. 0℃에

서 탈이온수를 가하여 반응을 종결시킨 후 다시 25℃로 가온시키고, 에테르를 가하여 추출하고 소금물로 씻어준 후 무수 MgSO₄로 건조시켰다. 그런 다음, 2N HCl (10 mL), 포화 NaHCO₃ 용액 및 물로 차례로 씻어주었다. 다시 유기층을 무수 MgSO₄로 건조, 여과, 감압 농축 후 그 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(Hexane/EtOAc, 10/1)로 분리하여 11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데실 4-메틸벤젠 설포네이트 (화합물 3)을 얻었다(흰색 고체, 13.15 g, 수율 75 %).

[0074] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ): 7.82-7.79 (d, 2H), 7.37-7.35 (d, 2H), 4.06-4.02 (t, 2H), 2.47 (s, 3H), 2.05-2.03 (m, 2H), 1.67-1.58 (m, 4H), 1.31-1.25 (m, 12H); ¹⁹F NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): -80.74 (t, 3F), -114.43 (m, 2F), -121.75 (m, 6F), -122.71 (s, 2F), -123.52 (s, 2F), -126.09 (s, 2F); ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 120.21, 118.54, 112.73, 112.42, 112.01, 111.90, 109.54, 72.52, 32.51, 29.66, 28.32, 25.47, 21.75, 20.17.

[0075] 2-(11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데실)이소인돌린-1,3-디온 (화합물 4)의 제조

[0076] DMF (50 mL)에 포타슘 프탈이미드 (3.67 g, 19.82 mmol)를 교반하면서 현탁시킨 뒤, 화합물 3 (13.15 g, 18.02 mmol)를 가하고 100℃에서 7시간동안 가열하였다. 0.5 N Na₂CO₃를 가한 후 CH₂Cl₂로 3번에 걸쳐 추출한 뒤 셀라이트 여과하고 물로 씻어준 다음 무수 MgSO₄로 건조, 여과, 감압농축하였다. 그런 다음, 잔여물을 메탄올로 재결정시켜 2-(11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데실)이소인돌린-1,3-디온 (화합물 4)을 얻었다(열은 노란색 바늘 모양의 고체, 9.35 g, 수율 67 %).

[0077] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ): 7.87-7.85 (m, 2H), 7.74-7.71 (m, 2H), 3.72-3.67 (t, 2H), 2.06-2.03 (m, 2H), 1.71-1.67 (m, 4H), 1.35-1.32 (m, 12H); ¹⁹F NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): -80.73 (t, 3F), -114.34 (m, 2F), -121.69 (s, 2F), -121.90 (s, 4F), -122.68 (s, 2F), -123.50 (s, 2F), -126.07 (t, 2F); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ): 168.49, 147.53, 139.20, 133.84, 132.21, 123.16, 114.14, 38.08, 33.78, 29.32, 29.27, 29.17, 29.13, 29.10, 29.08, 29.03, 28.88, 28.60, 26.85, 26.82.

[0078] 11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데칸-1-아민 (화합물 5)의 제조

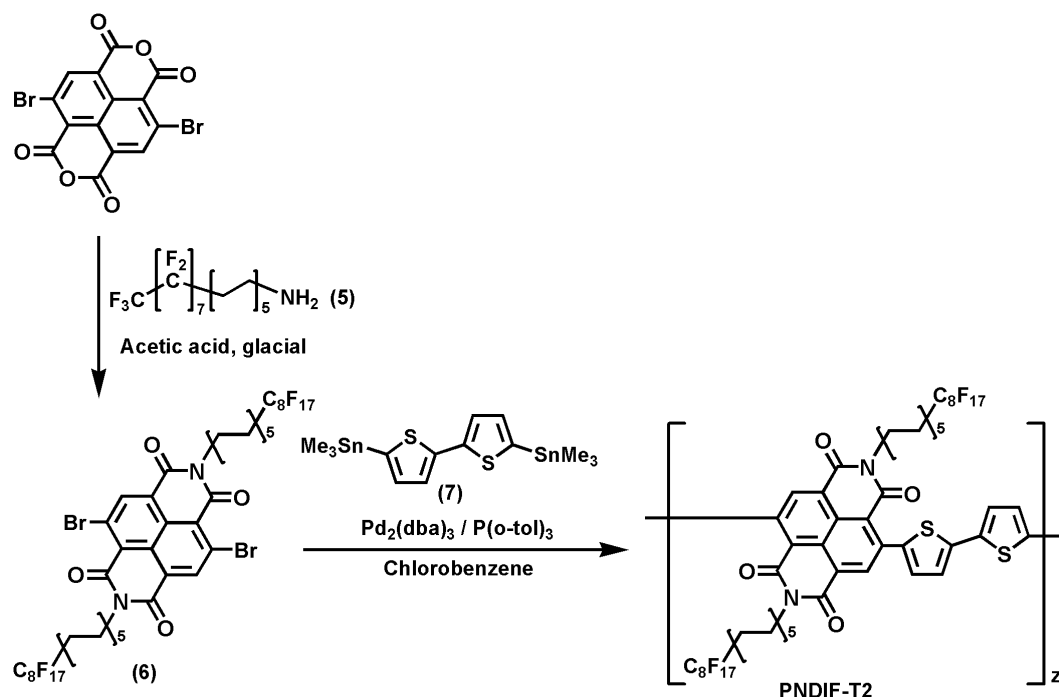
[0079] 화합물 4 (9.35 g, 13.25 mmol)을 메탄올 (30 mL)에 가한 다음, 교반하면서 히드라진 수화물 (1.28 mL, 41.08 mmol)을 가하고 1시간동안 환류시켰다. N 염산 (30 mL)을 가하고 다시 1시간동안 환류시킨 다음, 실온에서 여과하였다. 그 후 여과 케이크를 1 N NaOH와 에테르와 함께 3시간동안 교반시켰다. 그런 다음, 에테르로 씻어준 후 유기층을 무수 MgSO₄로 건조, 여과, 감압농축하여 11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데칸-1-아민 (화합물 5)을 얻었다(투명한 오일, 5.87 g, 수율 77 %).

[0080] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ): 2.72 (t, 2H), 2.10-2.01 (m, 2H), 1.71-1.65 (m, 4H), 1.37-1.34 (m, 12H), 1.17 (br s, 2H); ¹⁹F NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): -80.93 (t, 3F), -114.52 (m, 2F), -121.87 (s, 2F), -122.11 (s, 4F), -122.86 (s, 2F), -123.74 (s, 2F), -126.23 (t, 2F); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ): 120.26, 118.54, 112.75, 112.44, 112.01, 111.59, 109.57, 42.01, 32.77, 32.55, 29.67, 29.32, 26.77, 20.05.

[0082] 하기 실시예 1 내지 2에서 제조된 중합체들의 수평균 분자량(M_n), 중량평균 분자량(M_w) 및 다분산지수(PDI)는 클로로포름(HPLC 급) 내에 분산된 폴리스티렌을 표준물질로 사용하여 겔 침투 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC; Waters® ACQUITY® Advanced Polymer Chromatography™ (APC™) System)에 의해 측정되었다(표준 시료는 폴리스티렌).

[0084]

[실시예 1] 폴리[2,7-bis(11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데실)-4-메틸-9-(5'-메틸-[2,2'-바이티오펜]-5-일)벤조[1*mn*][3,8]페난트롤린-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-테트라온] (PNDIF-T2)의 제조



[0085]

[0086]

4,9-다이브로모-2,7-비스(11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데실)벤조[1*mn*][3,8]페난트롤린-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-테트라온 (화합물 6)의 제조

[0087]

빙초산 (40 mL)에 4,9-Dibromoisochromeno[6,5,4-*def*]isochromene-1,3,6,8-tetraone (NDA-Br₂) (2.07 g, 4.86 mmol)과 화합물 5 (5.87 g, 10.20 mmol)을 가하고, 질소 대기 하에서 1시간동안 환류시켰다. 그런 다음, 물을 가하고 생성된 침전물을 여과하고 메탄올로 씻어주었다. 조 생성물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (dichloromethane/hexane, 1/1)로 분리하여 NDIHDFC10-Br₂ (화합물 6)을 얻었다(주황노랑 고체, 1.07 g, 수율 14 %).

[0088]

¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ): 8.77 (s, 2H), 4.09-4.05 (t, 4H), 2.09-2.00 (m, 4H), 1.75-1.59 (m, 8H), 1.32-1.27 (m, 24H); ¹⁹F NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): -80.76 (t, 6F), -114.36 (m, 4F), -121.74 (s, 4F), -121.92 (s, 8F), -122.71 (s, 4F), -123.51 (s, 4F), -126.09 (br, 4F); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, δ): 162.84, 161.20, 141.00, 139.07, 133.16, 131.67, 130.94, 128.34, 127.74, 126.65, 114.17, 37.11, 31.94, 29.71, 29.29, 29.18, 29.08, 27.10, 22.70, 20.09, 14.12; HRMS calcd for C₃₄H₁₀Br₂F₃₄N₂O₄, 1313.8464; found, 1313.8523.

[0089]

폴리[2,7-bis(11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데실)-4-메틸-9-(5'-메틸-[2,2'-바이티오펜]-5-일)벤조[1*mn*][3,8]페난트롤린-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-테트라온] (PNDIF-T2)의 제조

[0090]

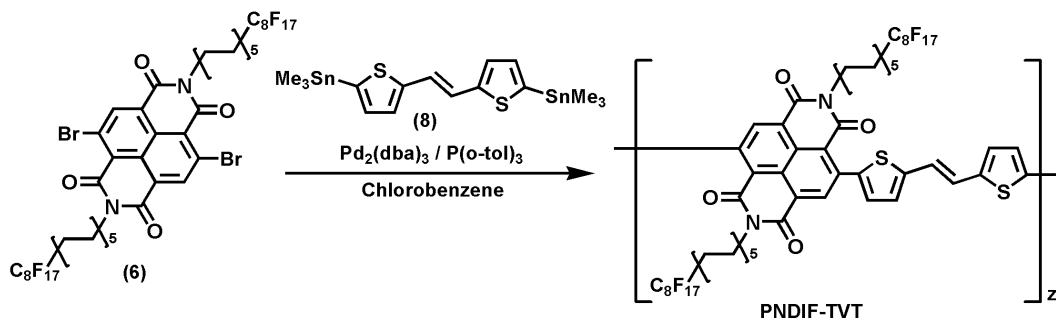
상기 고분자 PNDIF-T2는 팔라듐 촉매화 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 제조되었다.

[0091]

화합물 6 (NDIHDFC10-Br₂) (0.50 g, 0.32 mmol)과 화합물 7 (0.16 g, 0.32 mmol)을 건조 클로로벤젠 (7.50 mL)에 녹이고 30분간 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 촉매로 Pd₂(dba)₃ (5.9 mg, 0.0065 mmol)와 P(*o*-tol)₃ (7.9 mg, 0.0260 mmol)을 넣고 110℃에서 48시간동안 환류시켰다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러냈다. 걸러낸 고체는 속실펀(sohxlet)을 통해 메탄올, 아세톤, 헥산, 톨루엔 및 클로로포름 순으로 정제하였다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 진공건조시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 PNDIF-T2를 얻었다(0.42 g, 수율 84 %).

[0092] $M_n = 28,000$, $M_w = 57,000$, $PDI = 2.04$; ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.87-8.76 (broad, 2H), 7.53-7.08 (broad, 4H), 4.20 (broad, 4H), 2.07-2.06 (m, 4H), 1.74-1.72 (m, 4H), 1.32 (broad, 28H).

[0094] [실시예 2] 폴리 [(E)-2,7-bis(11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-헵타데카플루오로옥타데실)-4-메틸-9-(5-(2-(5-메틸티오펜-2-일)비닐)티오펜-2-일)벤조[1*mn*][3,8]페난트롤린-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-테트라온] (PNDIF-TVT)의 제조



[0095]

[0096] 상기 고분자 PNDIF-TVT 는 팔라듐 촉매화 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 제조되었다.

[0097] 화합물 6 (NDIHDFC10-Br₂) (0.50 g, 0.32 mmol)과 화합물 8 (0.17 g, 0.32 mmol)을 건조 클로로벤젠 (7.50 mL)에 녹이고 30분간 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 촉매로 Pd₂(dba)₃ (5.9 mg, 0.0065 mmol)와 P(*o*-tol)₃ (7.9 mg, 0.0260 mmol)을 넣고 110°C에서 48시간동안 환류시켰다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러냈다. 걸러낸 고체는 속실텀(sohxlet)을 통해 메탄올, 아세톤, 헥산, 톨루엔 및 클로로포름 순으로 정제하였다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 진공건조시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 PNDIF-TVT 를 얻었다(0.45 g, 수율 89 %).

[0098] $M_n = 33,000$, $M_w = 51,000$, $PDI = 1.55$; ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.83-8.76 (broad, 2H), 7.92-7.20 (broad, 6H), 4.10-4.06 (broad, 4H), 2.08-1.98 (m, 4H), 1.90-1.88 (m, 4H), 1.29 (broad, 28H).

[0100] [실시예 3] 유기 전자 소자 제작 I

[0101] OTFT(Organic Field-Effect Transistor) 소자는 탑-컨택 방식으로 제작하였으며, 300 nm의 n-doped Si 와이퍼를 게이트로 사용하였으며 SiO₂를 절연체로 사용하였다. SiO₂/Si 와이퍼는 piranha cleaning solution(70 vol%의 H₂SO₄과 30 vol%의 H₂O₂의 혼합물)을 사용하여 표면세척되고, UV-오존 처리된 후, 3 mM ODTS(octadecyltrichlorosilane, Adrich사) 트리클로로에틸렌 용액을 이용해 상기 와이퍼의 표면을 SAM(Self Assemble Monolayer)처리한 후 사용하였다. 유기반도체층은 0.5 wt%의 유기반도체 물질을 포함하는 클로로포름 용액을 spin-coater를 사용하여 2000 rpm의 속도로 1분간 코팅하였다. 유기 반도체 물질로는 PNDIF-T2(실시예 1) 및 PNDIF-TVT(실시예 2) 각각 사용하였다. 유기반도체층의 두께는 surface profiler (Alpha Step 500, Tencor)를 사용하여 40 nm로 확인하였다. 소스와 드레인으로 사용된 gold는 1 A/s로 70 nm의 두께로 증착하였다. 채널의 길이는 150 μ m 이며 폭은 1500 μ m이다. OTFT의 특성은 Keithley 4200-SCS semiconductor parametric analyzer를 사용하여 측정하였다.

[0102] 상기 제작된 OTFT의 전하이동도는 하기 포화영역(saturation region) 전류식으로부터 (I_{SD})^{1/2} 과 V_G를 변수로 한 그래프를 얻고 그 기울기로부터 구하였다.

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

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

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

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

[0103]

[0104]

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

[0106]

상기 실시예 1 및 2에서 합성된 유기반도체 화합물 (PNDIF-T2 및 PNDIF-TVT)의 광 흡수영역을 용액상태(용액 : $CHCl_3$)와 필름상태에서 측정하여 결과를 도 2 및 도 3에 각각 도시하였으며, 모두 전형적인 듀얼-밴드 흡수를 보였다. 특히, 밴드 I(480-900nm)은 중합체의 도너-억셉터 구조로부터 발생된 ICT(intramolecular charge transfer) 흡수이다.

[0107]

실시예 1 및 2에서 합성된 유기반도체 화합물 (PNDIF-T2 및 PNDIF-TVT)의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 0.1M Bu_4NCIO_4 클로로포름 용액 하에서 50 mV/s의 조건에서 CH instruments CHI 1000를 이용하여 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 측정한 결과를 도 4 및 도 5에 각각 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0108]

상기 실시예 1 및 2에서 합성된 유기반도체 화합물 (PNDIF-T2 및 PNDIF-TVT)의 분해 온도를 알아보기 위하여 TA instrument TGA Q50를 이용하여 질소 대기 하에서 40 °C부터 800 °C까지 분(min)당 10 °C로 가열하여 열중량분석(TGA)을 실시하였으며, 그 결과를 도 6 및 표 1에 도시하였다. 도 6 및 표 1로부터 실시예 1 및 2에서 합성된 유기반도체 화합물 (PNDIF-T2 및 PNDIF-TVT)은 각각 413°C 및 426°C에서 5 % 분해가 일어남을 확인하였다.

[0109]

또한, 실시예 1 및 2에서 합성된 유기반도체 화합물 (PNDIF-T2 및 PNDIF-TVT)의 열적 안정성을 측정하기 위해 TA instrument DSC Q20을 이용하여 질소 대기 하에서 40 °C부터 400 °C까지 분(min)당 10 °C로 가열하여 그 결과를 도 7 및 도 8에 각각 도시하였으며, T_m 을 측정한 결과, 각각 284 °C (PNDIF-T2) 및 291 °C (PNDIF-TVT)로 측정되었다.

[0110]

즉, 도 6 내지 도 8의 TGA 및 DSC 결과로부터 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 열적으로 매우 안정하며, 어닐링(annealing)을 하였을 때 전하이동도가 증가함을 알 수 있어 우수한 유기 전자 소자 재료임을 알 수 있다.

[0111]

하기 표 1에 PNDIF-T2 (실시예 1) 및 PNDIF-TVT (실시예 2)의 광학적, 열적 및 전기화학적 특성을 나타내었다. 여기서 HOMO값은 도 4 및 도 5에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭(E_g)은 필름상태의 UV 흡수파장에서 구하였다.

표 1

[0112]

고분자	M_n / M_w (kDa)	T_d (°C)	λ_{max}^{sol} (nm)	λ_{max}^{film} (nm)	E_g (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
PNDIF-T2 (실시예 1)	28 / 57	413	690	639	1.61	-5.62	-4.01
PNDIF-TVT (실시예 2)	33 / 51	426	682	724	1.39	-5.38	-3.99

[0113] 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명의 유기반도체 화합물들은 HOMO 에너지 준위값이 -5.38 및 -5.62 eV로 낮은 값을 가져 높은 광산화 안정성을 가진다. 특히 PNDIF-TVT(실시예 2)의 경우 두 개의 티오펜 고리 사이에 비닐렌 기의 삽입으로 의한, 고분자 백본 내 확장된 파이 컨쥬게이션으로 인하여 밴드갭(E_g)이 PNDIF-T2(실시예 1)에 비해 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 본 발명의 유기반도체 화합물들은 LUMO 에너지 준위값이 약 -4.0 eV로 n-채널 재료로서 적합하며, 대기 중에서 안정하다. 따라서 본 발명의 유기반도체 화합물의 낮은 밴드갭으로 인해 소스/드레인 전극과의 낮은 접촉 저항으로 전자와 정공 모두의 이동도가 우수한 유기박막트랜지스터를 제작할 수 있다.

[0115] [실시예 4] 유기 전자 소자 제작 II

[0116] 실시예 3과 동일한 방법으로 OTFT 소자를 제작하되, 0.5 wt%의 유기반도체 물질을 포함하는 클로로포름 용액에 1-클로로나프탈렌(CN) 용매 첨가제를 클로로포름 용매에 대하여 1.2 vol%로 포함시킨 후 유기반도체층을 형성하였다.

[0118] 도 9 및 도 10은 각각 실시예 1에서 합성된 유기반도체 화합물(PNDIF-T2) 및 실시예 2에서 합성된 유기반도체 화합물(PNDIF-TVT)를 이용하여 실시예 4의 방법으로 소자를 제작한 다음, 20분간 280℃ 열처리(thermal annealing) 후 소자의 out-put curve 및 transfer curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 도면이다. 도 9 및 도 10은 모두 유기반도체 화합물들의 낮은 HOMO 에너지 준위값으로 인하여 모두 유니폴라 n-채널 전계효과 거동을 보이고 있다.

[0119] 또한, 도 11은 실시예 1에서 합성된 유기반도체 화합물(PNDIF-T2) 및 실시예 2에서 합성된 유기반도체 화합물(PNDIF-TVT)를 각각 이용하여 실시예 4의 방법으로 소자를 제작한 다음, 열처리 온도에 따른 소자의 정공이동도 및 전하이동도를 나타내는 도면으로, 제작된 OTFT 소자의 정공이동도 값은 전하이동도 값보다 수백배 낮음을 확인할 수 있었다. 즉, 열처리 후 소자의 전하이동도는 열처리 전에 비해 상당히 개선됨을 알 수 있었다.

[0121] 하기 표 2에 실시예 1 및 2에서 합성된 유기반도체 화합물 (PNDIF-T2 및 PNDIF-TVT)를 각각 이용하여 실시예 3 및 4의 방법으로 제작된 소자의 특성, 열처리 유무, 열처리 온도, 전하이동도(μ), 문턱전압(V_T) 및 점멸비(I_{on}/I_{off})를 기재하였다. 하기 표 2에서 엔트리 1 내지 9 및 13 내지 21은 실시예 3의 방법으로 제작된 소자이고, 엔트리 10 내지 12 및 22 내지 24은 실시예 4의 방법으로 제작된 소자이며, 열처리는 20분간 수행되었다.

표 2

엔트리	유기반도체 화합물	첨가제	열처리 온도 (℃)	μ (cm^2/Vs)	V_T (V)	I_{on}/I_{off}
-----	-----------	-----	------------	-----------------------------------	-----------	------------------

1	PNDIF-T2 (실시예 1)	-	상온	0.230	9.7	$\sim 10^4$
2			100	0.483	11.3	$\sim 10^5$
3			150	1.16	13.5	$\sim 10^5$
4			200	1.63	11.4	$\sim 10^4$
5			250	2.37	14.8	$\sim 10^5$
6			270	2.47	11.3	$\sim 10^5$
7			280	3.25	10.5	$\sim 10^5$
8			290	3.76	10.2	$\sim 10^5$
9			300	3.93	7.3	$\sim 10^5$
10		CN	280	6.50	14.4	$\sim 10^5$
11			290	4.45	5.5	$\sim 10^5$
12			300	3.64	5.5	$\sim 10^5$
13	PNDIF-TVT (실시예 2)	-	상온	0.104	4.7	$\sim 10^4$
14			100	0.232	3.6	$\sim 10^4$
15			150	0.289	4.0	$\sim 10^4$
16			200	1.05	11.1	$\sim 10^4$
17			250	1.22	11.2	$\sim 10^4$
18			270	1.56	12.4	$\sim 10^4$
19			280	2.24	12.4	$\sim 10^4$
20			290	2.93	17.2	$\sim 10^4$
21			300	3.75	18.3	$\sim 10^5$
22		CN	280	3.15	14.2	$\sim 10^4$
23			290	5.44	19.1	$\sim 10^4$
24			300	5.64	14.7	$\sim 10^5$

[0124] [비교예 1] 유기 전자 소자 제작

[0125] 실시예 3과 동일한 방법으로 OTFT 소자를 제작하되, 유기반도체 물질로 본 발명의 유기반도체 화합물이 아닌 하기 표 3에 기재된 공지물질인 PNDI2OD-T2 (poly{[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)}) 및 PNDI2DT-TVT (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])을 각각 사용하였다. 제작된 소자의 특성을 하기 표 4에 기재하였으며, 열처리는 20분간 수행되었다.

표 3

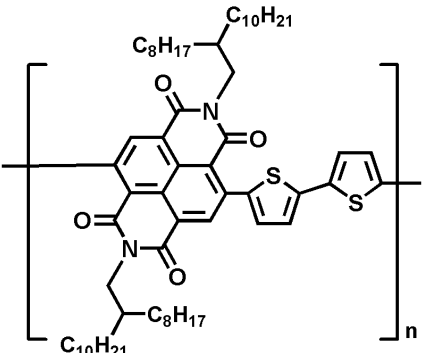
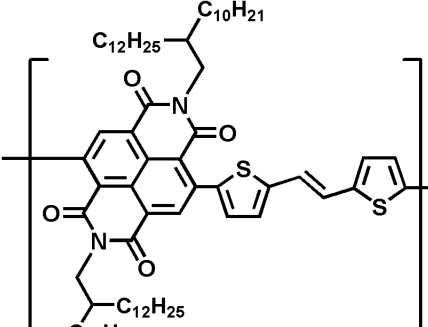
PNDI20D-T2		Mn = 46200, Mw = 138600, PDI = 3.0
PNDI2DT-TVT		Mn = 70000, Mw = 138600, PDI = 1.98

표 4

[0128]

엔트리	유기반도체 화합물	첨가제	열처리 온도 (°C)	μ (cm ² /Vs)	V _T (V)	I _{on} /I _{off}
1	PNDI20D-T2	-	상온	0.0314	20.1	~10 ⁶
2			100	0.0682	25.9	~10 ⁶
3			150	0.0861	15.9	~10 ⁶
4			200	0.0610	11.4	~10 ⁶
5			250	0.0832	24.5	~10 ⁶
6			280	0.0614	13.5	~10 ⁶
7			320	0.102	3.7	~10 ⁶
8	PNDI2DT-TVT	-	상온	0.0335	-1.9	~10 ⁵
9			100	0.0721	-2.3	~10 ⁵
10			150	0.183	1.0	~10 ⁵
11			200	0.497	10.6	~10 ⁵
12			250	1.84	2.4	~10 ⁴

[0130]

상기 표 2에서 보이는 바와 같이, 실시예 1 및 2에서 합성된 유기반도체 화합물 (PNDIF-T2 및 PNDIF-TVT)를 각각 이용하여 실시예 3의 방법으로 소자를 제작한 후 열처리된 소자는 우수한 안정성과 함께 각각 최대 3.93

cm^2/Vs 및 $3.75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 전하이동도와 10^5 의 높은 점멸비를 가져 효율적인 n-채널 동작을 보였다. 또한, 상기 열처리된 소자를 공기 중에 세달 이상 노출시키더라도 소자의 전기적인 특성은 거의 변화하지 않음을 확인하였다.

[0131] 또한, 실시예 1 및 2에서 합성된 유기반도체 화합물 (PNDIF-T2 및 PNDIF-TVT)를 각각 이용하여 실시예 3의 방법으로 소자를 제작한 후 열처리된 소자는 공지의 유기반도체 화합물인 PNDI20D-T2 및 PNDI2DT-TVT을 각각 사용하여 제작된 비교예 1의 소자(각각 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 및 $1.84 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)에 비해 높은 전하이동도 값을 나타내었다. 이러한 전하이동도의 향상은 나프탈렌 다이이미드계 백본에 퍼플루오로알킬 사이드 체인의 도입으로 인하여 향상된 백본의 강성(rigidity)에 주로 기인된다고 할 수 있다. 즉 소불소성 상호작용(fluorophobic interaction)을 통한 퍼플루오로알킬 기의 강한 자기-조직화(self-organization)는 백본 확장에 영향을 끼친 것으로 판단된다.

[0132] 또한, 상기 표 2의 엔트리 10 내지 12(유기반도체 화합물 : PNDIF-T2) 및 22 내지 24(유기반도체 화합물 : PNDIF-TVT)의 소자는 소자의 성능을 향상시키기 위해 259°C 의 높은 끓는점을 갖는 1-클로로나프탈렌(CN)를 용매 첨가제로 포함하며, 이들 소자는 각각 $6.50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 및 $5.64 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 향상된 전하이동도를 나타내었다.

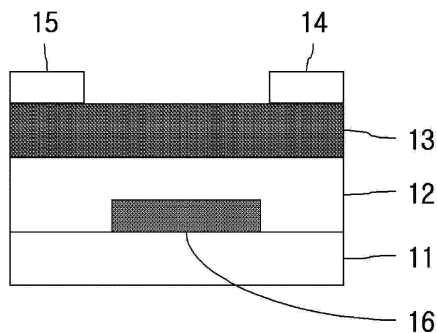
부호의 설명

[0133] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

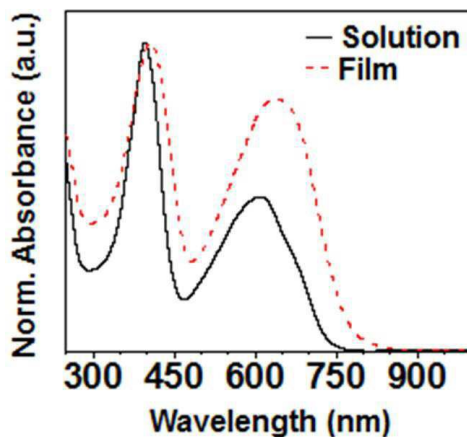
- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| 11 : 기판 | 12 : 절연층(insulator) |
| 13 : 유기전자소자층(channel material) | 14 : 소스(source) |
| 15 : 드레인(drain) | 16 : 게이트(gate) |

도면

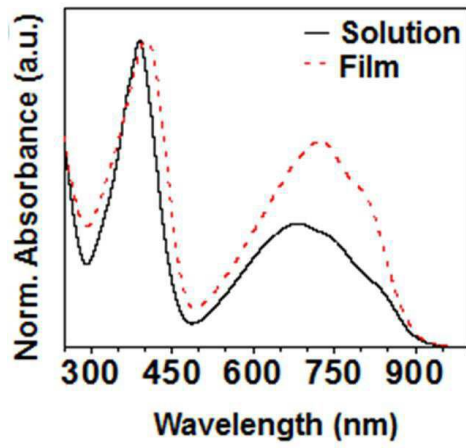
도면1



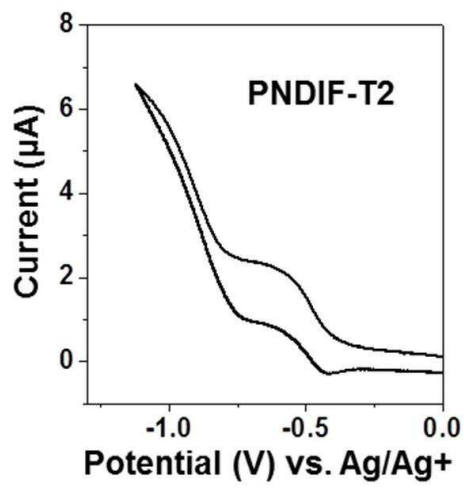
도면2



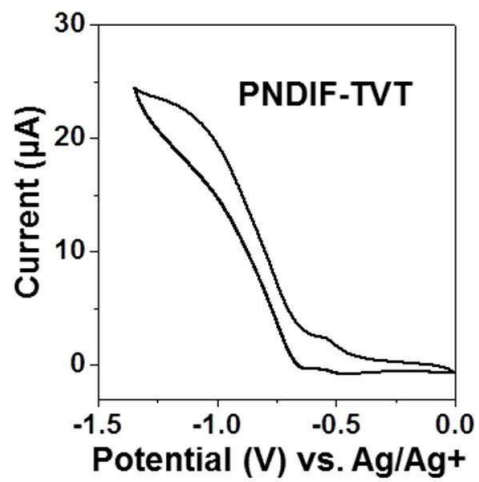
도면3



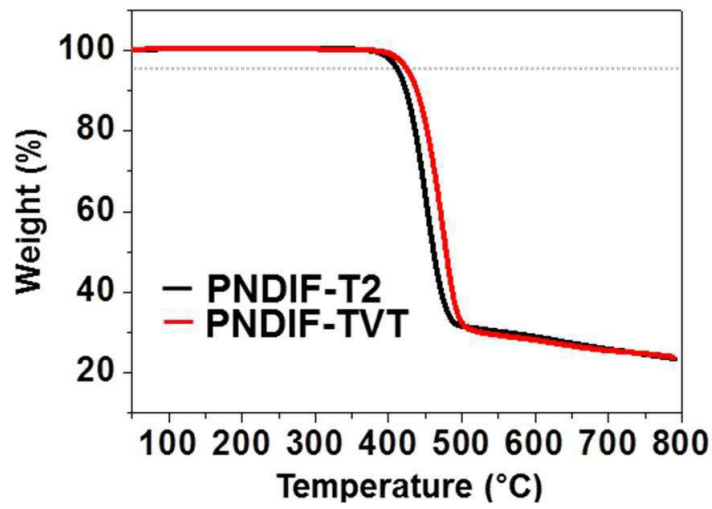
도면4



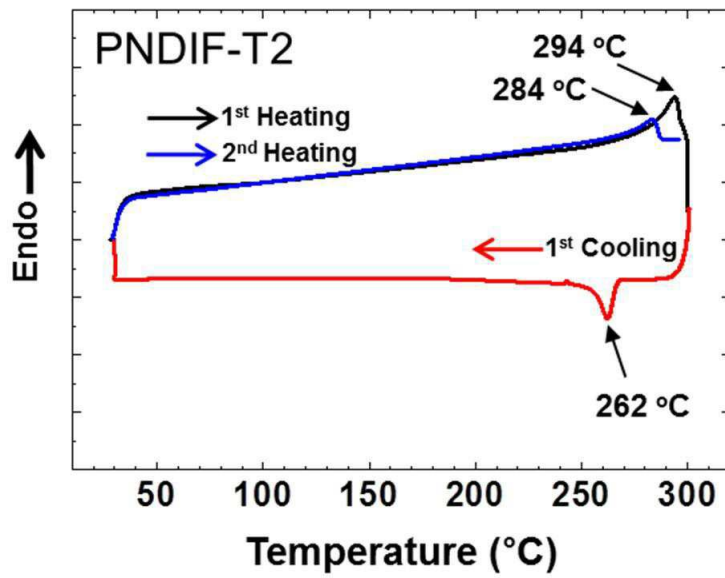
도면5



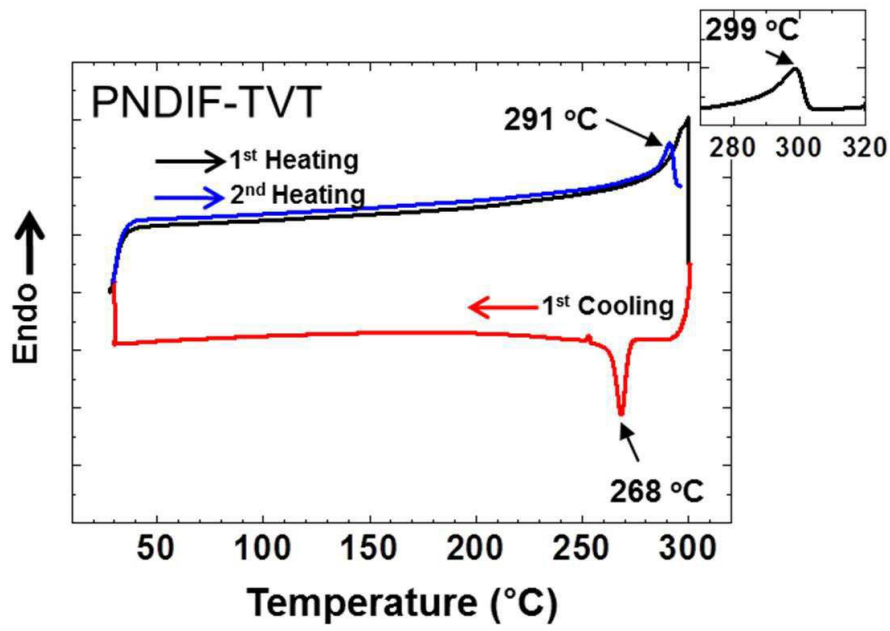
도면6



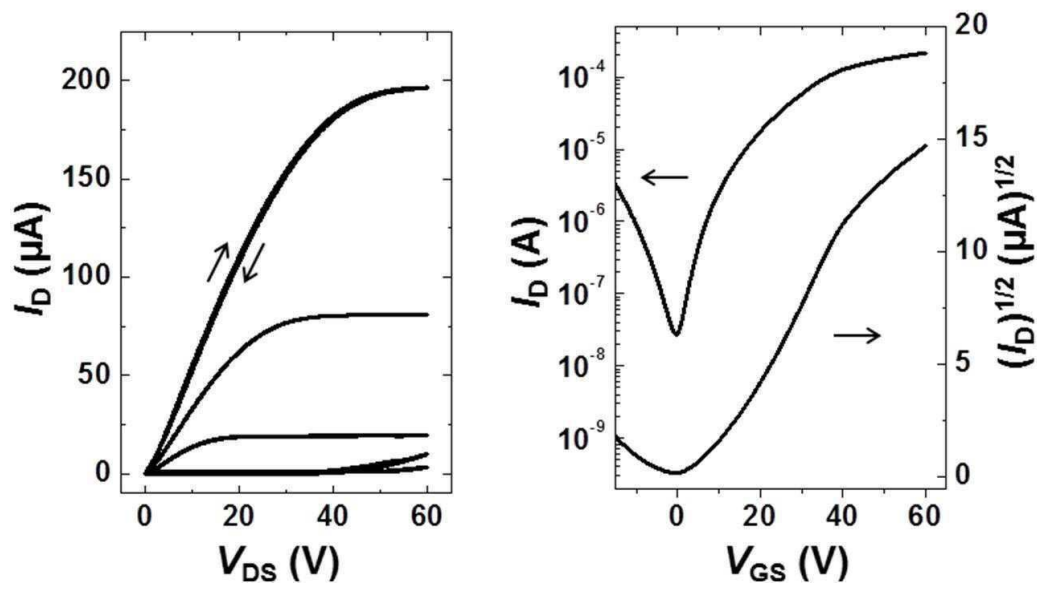
도면7



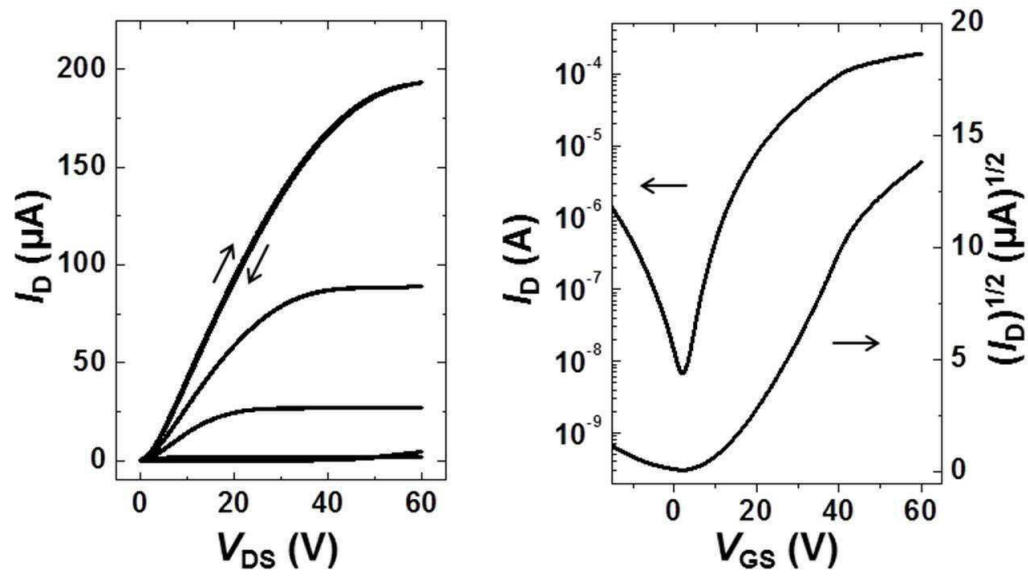
도면8



도면9



도면10



도면11

