

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0132220 (43) 공개일자 2014년11월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08G 61/12 (2006.01) C08G 73/06 (2006.01) C07D 487/04 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)		(71) 출원인 경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(21) 출원번호	10-2013-0051471	(72) 발명자 김윤희 경상남도 진주시 평거로 57 들말홍한아파트 110동 1301호
(22) 출원일자	2013년05월07일	권순기 경상남도 진주시 내동로348번길 10 주공그린빌아파트 101-1103
심사청구일자	2013년05월07일	(74) 대리인 권오식, 김종관, 박창희

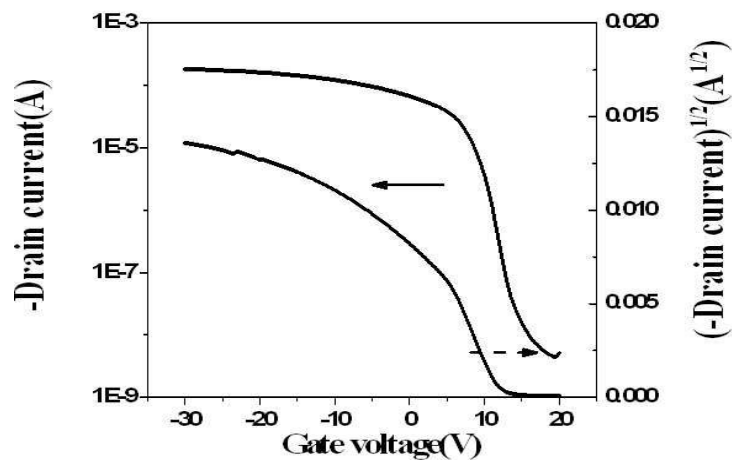
전체 청구항 수 : 총 8 항

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

(57) 요약

본 발명은 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물인 다이케토피롤로피를 중합체 및 그의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 다이케토피롤로피를 중합체는 전자 주개 화합물을 도입하여 높은 파이전자 결합을 가지는 새로운 유기반도체 화합물로서 이를 채용한 유기 전자 소자는 전하이동도 및 점멸비가 우수하다.

대표도 - 도16



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A2A2A06047047

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업(핵심연구)

연구과제명 용액 공정에 기반한 고효율의 유기 적층 태양전지의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교

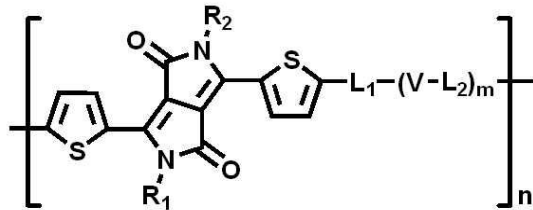
연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 다이케토피롤로피롤 중합체.

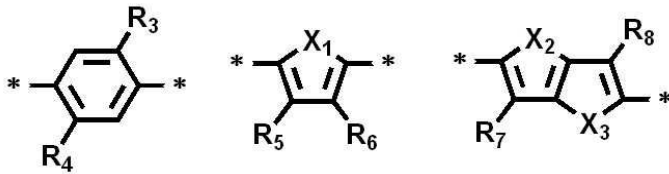
[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 $\text{*} \left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}_{11}) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}_{12}) \right]_z \text{*}$ 이며, 상기 R_{11} 또는 R_{12} 는 서로 독립적으로 (C10-C50)알킬이며, z 는 3 내지 20의 정수이며 ;

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되고;



V 는 $\text{*} \left[\text{CH}(\text{A}_1) = \text{CH}(\text{A}_2) \right] \text{*}$ 이고;

X_1 내지 X_3 는 각각 독립적으로 Se, O, NH 또는 NR' 이고;

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

R' 및 R'' 는 각각 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C50)아릴이고;

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

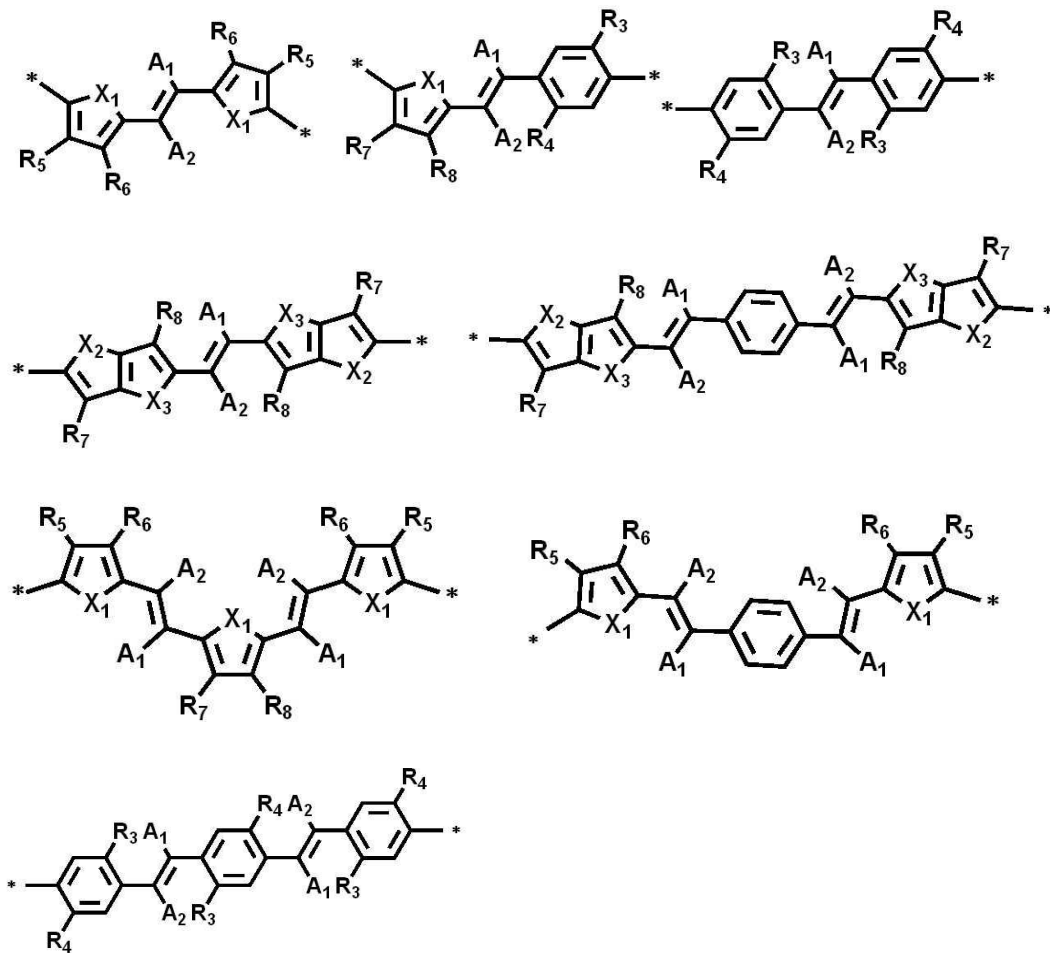
m 은 1 또는 2의 정수이고, m 이 2인 경우 각각의 V 및 L_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

n 은 1 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 2

제 2항에 있어서,

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

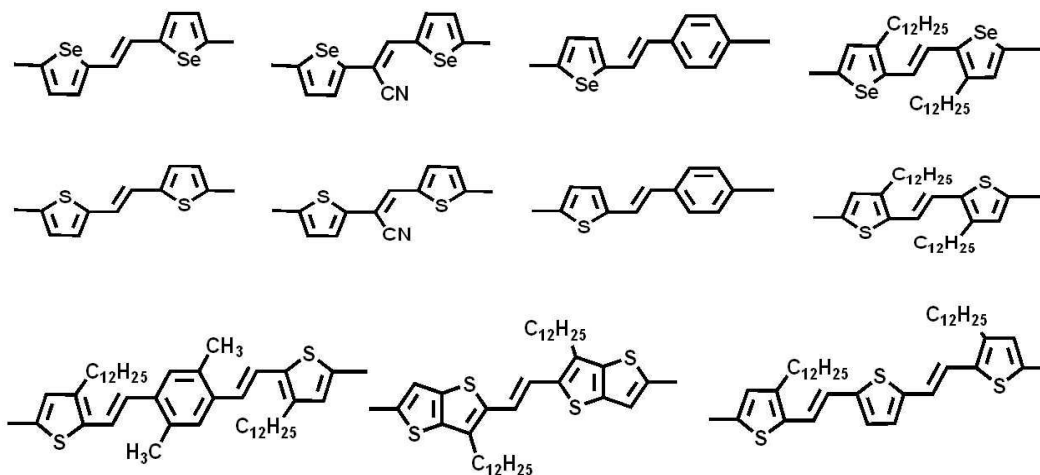


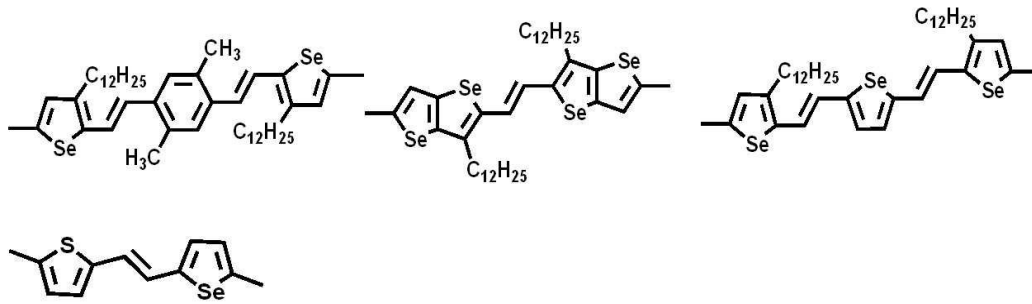
[상기 X_1 , X_2 , X_3 , A_1 , A_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.]

청구항 3

제 2항에 있어서,

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

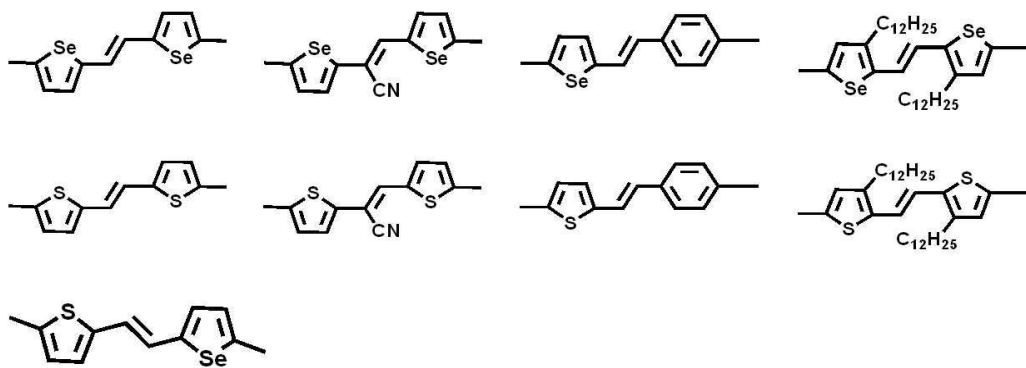




청구항 4

제 3항에 있어서,

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



청구항 5

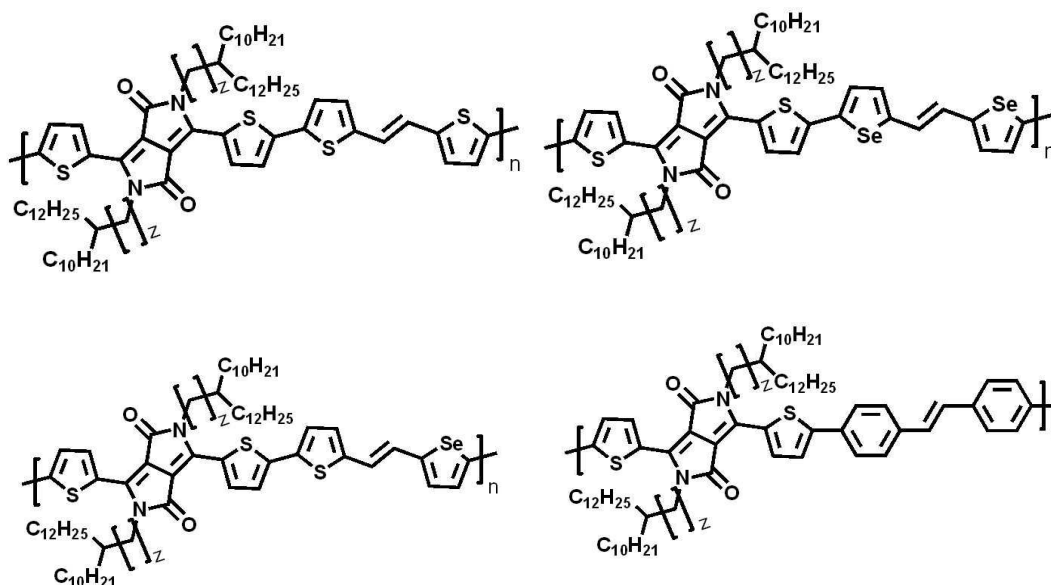
제 4항에 있어서,

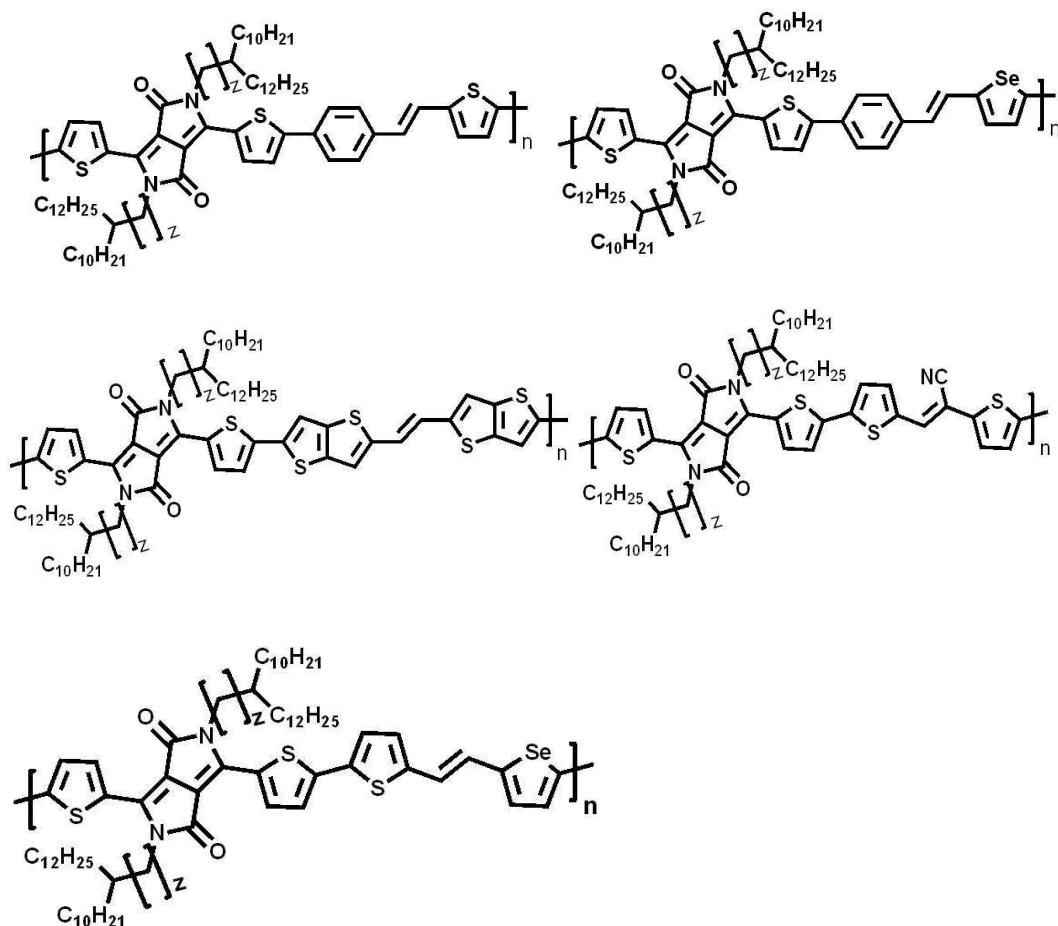
상기 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 (C20-C50)알킬인 것을 특징으로 하는 다이케토피롤로피롤 중합체.

청구항 6

제 1항에 있어서,

하기 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 다이케토피롤로피롤 중합체.





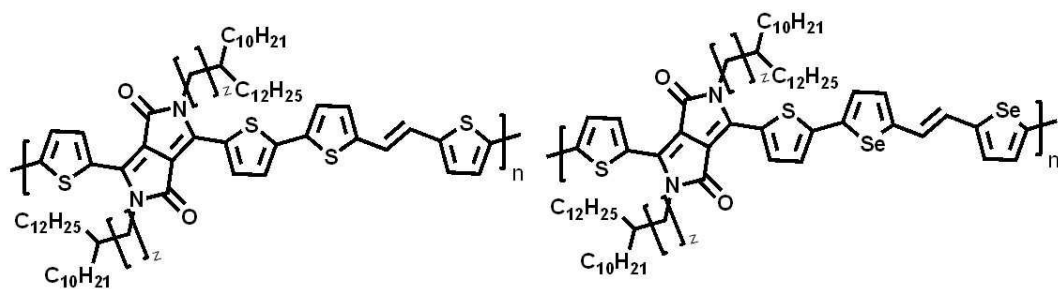
[상기 z 는 3 내지 20의 정수이며;

n 은 1 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 7

제 6항에 있어서,

하기 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 다이케토피롤로피롤 중합체.



[상기 z 는 6 내지 8의 정수이며;

n 은 1 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 8

제 1항 내지 제 7항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체를 함유하는 유기 전자 소자.

명세서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 다이케토피로피를 중합체와 이를 함유하는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor: OTFT)등 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물인 다이케토피로피를 중합체 및 그의 용도에 관한 것이다.

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

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

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

[0008] 한국공개특허 제2011-0091711호 및 한국공개특허 제2009-0024832호에는 다이케토피롤로피롤기에 S 함유 헤테로 방향족 고리가 직접 결합된 중합체가 개시되어 있다. 그러나 여전히 충분한 파이 전자의 확장을 나타내지 못하므로 충분한 파이 전자접침을 나타내는 고분자 반도체 재료의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2011-0091711호(2011.08.12.)

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제2009-0024832호(2009.03.09.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 전자 받개 물질 중 하나인 다이케토피롤로피롤 유도체와 전자 주개 물질인 비닐렌 결합으로 연결된 방향족 또는 헤테로방향족 화합물을 교대 중합시켜 높은 열안정성을 가지며 주 사슬의 공면성(coplanarity)를 증가시키고 확장된 공액구조를 갖게 함으로서 충분한 파이 전자 확장을 나타낼 수 있는 이중결합을 포함하는 다이케토피롤로피롤 중합체를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 높은 용해도를 가지며 높은 분자량으로 인한 점성을 가져 상온에서의 스핀 코팅이 용이하여 용액공정을 가능케 하는 유기반도체 화합물인 다이케토피롤로피롤 중합체를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 유기 전자 소자에 응용되는 높은 전하 이동도를 가지는 유기 반도체 화합물인 다이케토피롤로피롤 중합체를 제공한다.

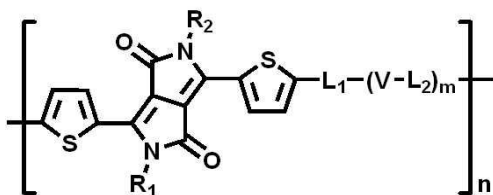
[0013] 또한, 본 발명은 본 발명의 신규한 다이케토피롤로피롤 중합체를 함유하는 유기 전자 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물인 다이케토피롤로피롤 중합체 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전자 받개 화합물인 다이케토피롤로피롤 유도체와 전자 주개 화합물인 비닐렌기를 포함하는 화합물이 교대로 중합되도록 구성되며, 유기박막트랜지스터의 활성층 재료로 사용되는 p타입 고분자 유기반도체 화합물인 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이를 함유하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

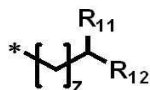
[0015] 본 발명의 신규한 다이케토피롤로피롤 중합체는 하기 화학식 1로 표시된다.

[0016] [화학식 1]



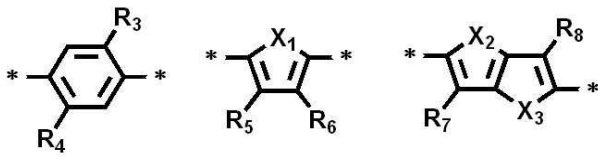
[0017]

[0018] [상기 화학식 1에서,

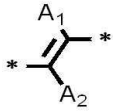


[0019] R₁ 및 R₂는 R₁₁ 및 R₁₂이며, 상기 R₁₁ 또는 R₁₂는 서로 독립적으로 (C10-C50)알킬이며, z는 3 내지 20의 정수이며 ;

[0020] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되고;



[0021]



[0022] V 는 이고;

[0023] X_1 내지 X_3 는 각각 독립적으로 Se, O, NH 또는 NR' 이고;

[0024] A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 수소, 시아노 또는 $-COOR''$ 이고;

[0025] R' 및 R'' 는 각각 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C50)아릴이고;

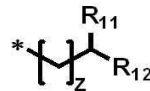
[0026] R_3 내지 R_8 은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 아미노, (C1-C50)알킬, (C6-C50)아릴, (C1-C50)알콕시, 모노 또는 다이 (C1-C50)알킬아미노, (C1-C50)알콕시카보닐 또는 (C1-C50)알킬카보닐옥시이고;

[0027] m 은 1 또는 2의 정수이고, m이 2인 경우 각각의 V 및 L_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

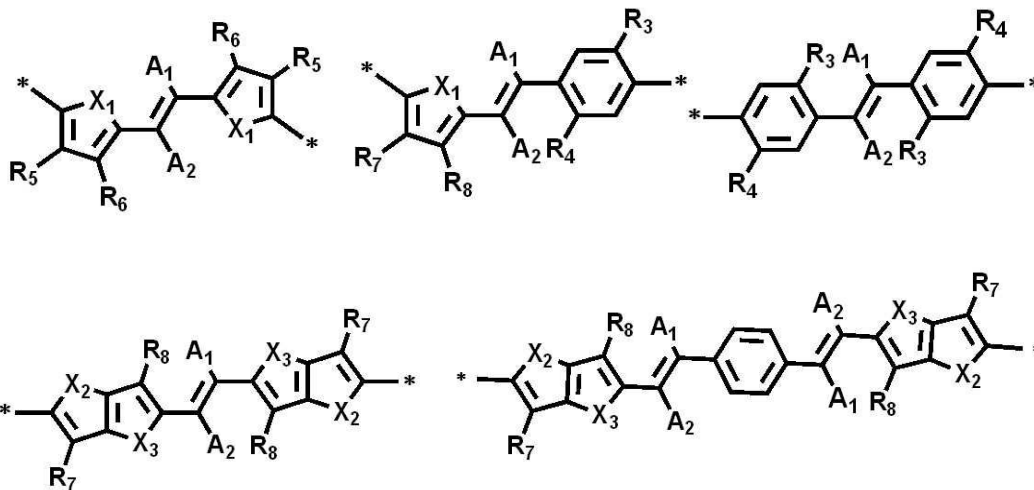
[0028] n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0029] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 다이케토피롤로피롤 중합체는 다이케토피롤로피롤 유도체에 비닐렌 기(V)의 도입으로 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액 구조를 갖게 함으로서 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여줌으로써 이를 함유하는 유기 전자 소자는 높은 이동도를 나타낸다.

[0030] 뿐만 아니라 다이케토피롤로피롤 유도체의 치환기인 R_1 및 R_2 가 인 구조를 가짐으로써 보다 높은 용해도를 가진다. 즉, R_1 및 R_2 의 z가 3 내지 10, 보다 바람직하게는 z가 6 내지 8의 정수를 가지고 말단에 가지쇄 알킬인 구조를 가짐으로써, 말단에 가지쇄를 가지지 않은 알킬에 비해 무려 10배이상 높은 전하이동도를 가지며 동시에 높은 용해도를 가져 용액공정에 보다 유리하여 간단하고 저렴한 공정으로 대면적의 유기 전자 소자를 제작할 수 있다.

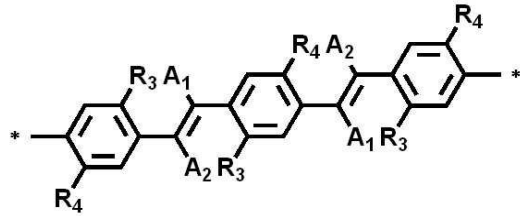
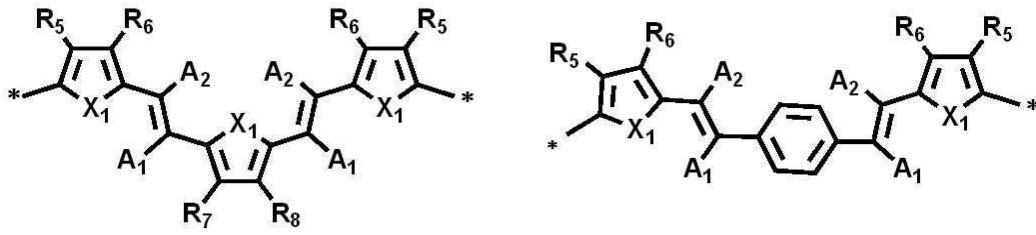


[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 $-L_1-(V-L_2)_m-$ 는 하기 구조에서 선택될 수 있다.



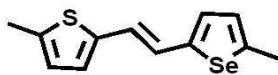
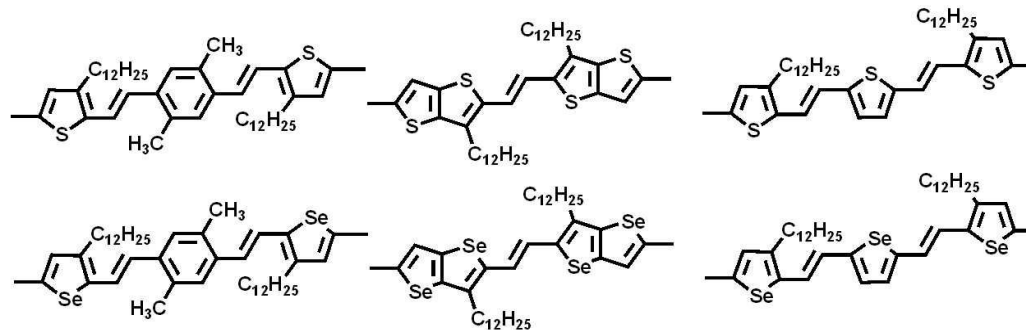
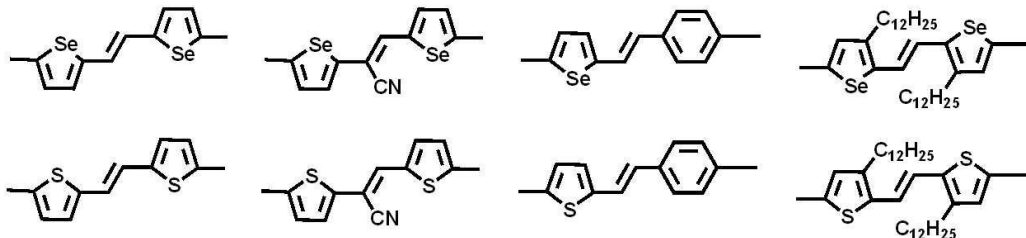
[0032]

[0033]

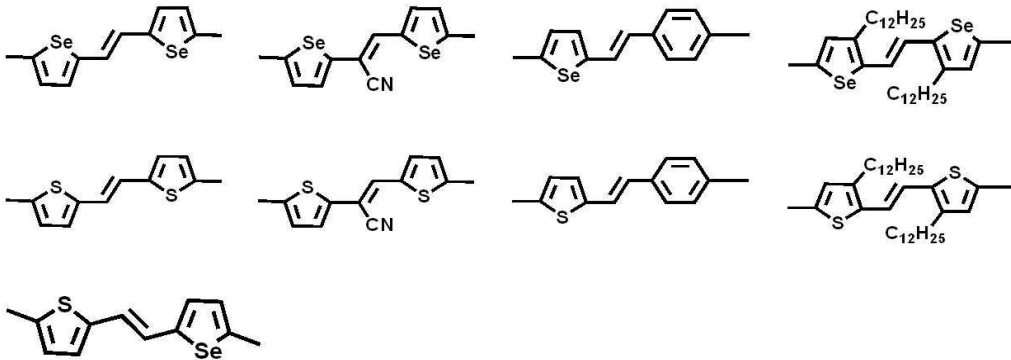


[상기 X_1 , X_2 , X_3 , A_1 , A_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.]

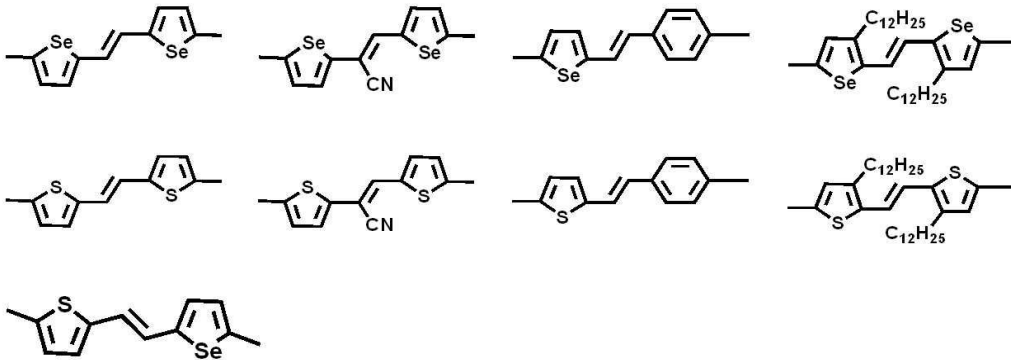
보다 구체적으로, 상기 $-L_1-(V-L_2)_m-$ 는 하기 구조에서 선택될 수 있다.



본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 상기 $-L_1-(V-L_2)_m-$ 는 우수한 전하이동도와 점멸비를 가지기 위한 측면에서 보다 바람직하게 하기 구조에서 선택될 수 있다.

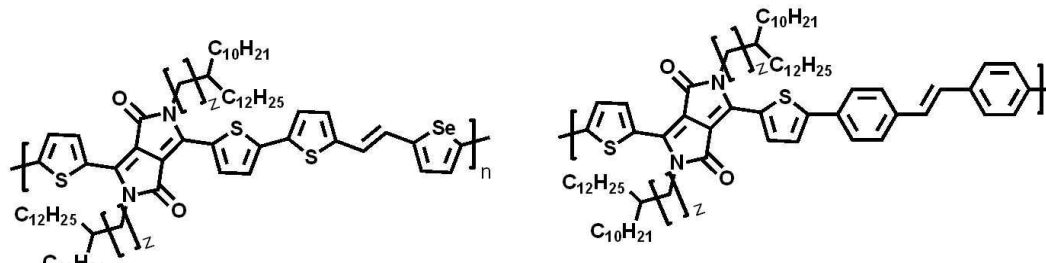
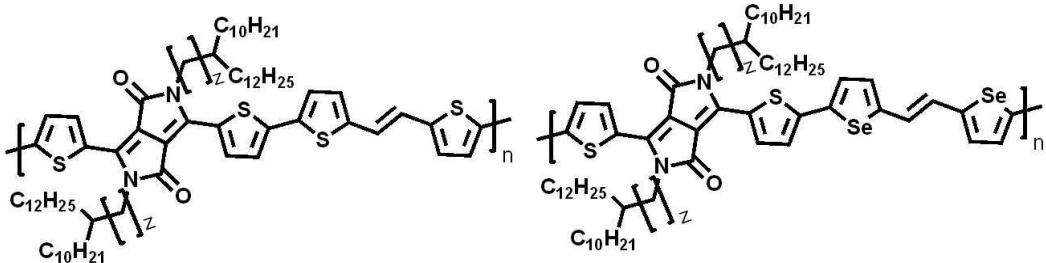


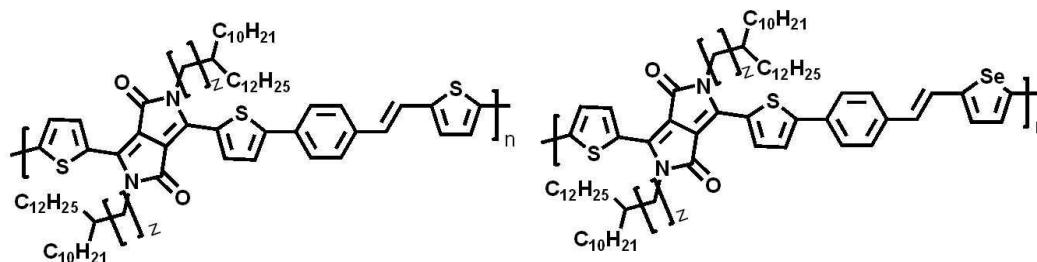
본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 다이케토피롤로피롤 중합체에서 높은 용해도를 가지면서도 우수한 전하이동도와 점멸비를 가지기 위한 측면에서 보다 바람직하게는 상기 $-L_1-(V-L_2)_m-$ 는 하기 구조에서 선택되며,



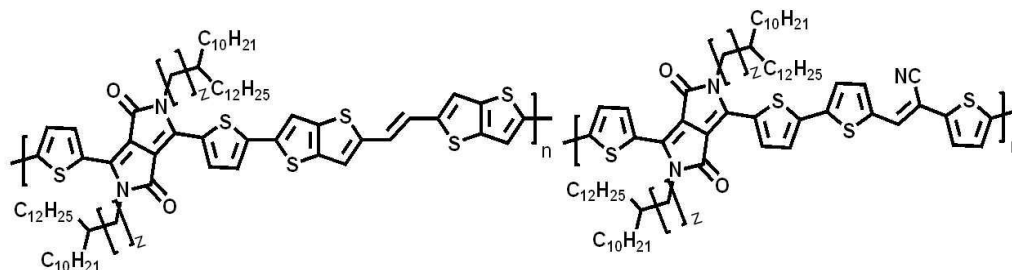
R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 (C20-C50)알킬, 보다 바람직하게는 (C22-C50)알킬일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따른 중합체는 하기 화합물로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

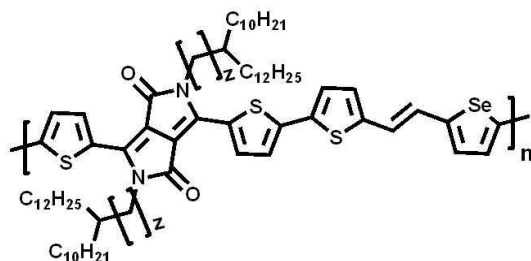




[0049]



[0050]

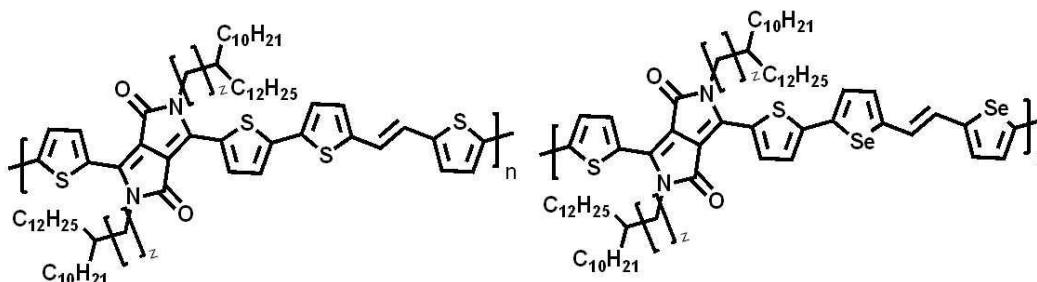


[0051]

[0052] [상기 z는 3 내지 20의 정수이며;

[0053] n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 다이케토피롤로피를 중합체는 높은 용해도를 가지면서도 우수한 전하이동도와 점멸비를 가지기위한 측면에서 보다 구체적이고 바람직하게는 하기 화합물일 수 있다.



[0055]

[0056] [상기 z는 6 내지 8의 정수이며;

[0057] n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0058] 즉, 보다 구체적으로, 본 발명의 다이케토피롤로피를 중합체는 상기과 같이, 상기 화학식 1의 R₁과 R₂가 탄소수가 22 이상이면서 알킬의 직쇄의 탄소수가 6 내지 8로 말단에 가지쇄의 알킬을 가지는 구조일 경우에는 높은 용해도를 나타내면서도 전하이동도나 점멸비의 저하가 일어나지 않아 이를 함유하는 유기 전자 소자는 높은 효율을 가지는 매우 현저한 효과를 가진다.

[0059] 본 발명에 따른 다이케토피롤로피를 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 유기반도체 화합물은 상기의 제조방법으로 한정하는 것은 아니며, 상기의 제조방법 이외에도 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있다.

- [0060] 또한 본 발명에 따른 다이케토피롤로피를 중합체는 유기 전자 소자의 유기 반도체층 형성용 물질로 사용될 수 있으며, 본 발명은 다이케토피롤로피를 중합체를 함유하는 유기 전자 소자를 제공한다.
- [0061] 본 발명의 유기 전자 소자는 특히 유기 박막 트랜지스터일 수 있으며 본 발명의 유기 박막 트랜지스터 제조방법의 구체적인 예는 하기와 같다.
- [0062] 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.
- [0063] 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 AION로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 절연체, 또는 폴리이미드(polyimide), BCB(benzocyclobutene), 파릴렌(parylene), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 폴리비닐페놀(polyvinylphenol) 등의 유기 전연체를 사용할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 구성은 도 1에 나타난 바와 같이 기판(11)/게이트전극(16)/절연층(12)/유기 반도체층(13)/소스(14), 드레인 전극(15)의 탑-컨택트(top-contact) 뿐만 아니라 기판/게이트전극/절연층/소스, 드레인 전극/유기반도체층의 바텀-컨택트(bottom-contact)의 형태를 모두 포함한다. 또한 소스(14) 및 드레인 전극(15)과 유기반도체층(13) 사이에 표면처리로서 HMDS(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane), OTS(octadecyltrichlorosilane) 또는 OTDS(octadecyltrichlorosilane)를 코팅하거나 하지 않을 수도 있다.
- [0065] 본 발명에 따른 다이케토피롤로피를 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.
- [0066] 상기 게이트 전극(16) 및 소스 및 드레인 전극(14 및 15)은 전도성 물질이면 가능하나, 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 형성되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0067] 본 발명의 다이케토피롤로피를 중합체는 전자 받개 화합물인 다이케토피롤로피를 유도체와 전자 주개 화합물인 비닐렌기를 포함하는 화합물이 교대로 중합되도록 구성되며, 비닐렌 그룹의 도입으로 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액 구조를 갖게 함으로서 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여주며 우수한 열적 안정성을 나타내게 된다.
- [0068] 또한, 본 발명의 다이케토피롤로피를 중합체는 HOMO값이 낮아지는 특성, 즉 반복단위체 내에서 전자 밀도가 증가하여 우수한 전하이동도와 산화안정성을 가지게 되어 유기 박막 트랜지스터의 유기 반도체층으로 매우 유용하게 활용될 수 있다.
- [0069] 또한 본 발명의 유기 전자 소자는 본 발명의 다이케토피롤로피를 중합체를 채용하여 전하이동도 및 점멸비가 개선되어, 우수한 효율 및 성능을 갖는다.
- [0070] 또한 본 발명의 다이케토피롤로피를 중합체는 다른 전기특성에 영향을 주지 않으면서도 높은 용해도를 갖기 위해 다이케토피롤로피의 N에 치환기, 즉, 탄소수와 형태가 제한된 치환기를 도입하여 본 발명의 다이케토피롤로피를 중합체를 포함하는 유기 전자 소자는 진공증착이나 스핀코팅이나 프린팅 같은 용액 공정으로도 제작이 가능하여 단순한 공정과 저렴한 비용으로 대면적 달성이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0071] 도 1은 기판/게이트/절연층(소스,드레인)/반도체 층으로 제조되는 일반적인 유기박막트랜지스터의 구조를 보여

주는 단면도이며,

도 2는 실시예 4에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDBTE)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라이며,

도 3은 실시예 5에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDTSE)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라이며,

도 4는 실시예 4에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDBTE)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면이며,

도 5는 실시예 5에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDTSE)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면이며,

도 6는 실시예 4에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDBTE)의 시차열량분석(DSC) 곡선이며,

도 7은 실시예 5에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDTSE)의 시차열량분석(DSC) 곡선이며,

도 8은 실시예 4에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDBTE)의 열중량분석(TGA) 곡선이며,

도 9는 실시예 5에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDTSE)의 열중량분석(TGA) 곡선이며,

도 10 및 도 11은 실시예 4에 따른 유기반도체 화합물(P-29-DPPDBTE)를 이용하여 실시예 6의 방법으로 제작된 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면이며,

도 12 및 도 13은 실시예 4에 따른 유기반도체 화합물(P-29-DPPDBTE)를 이용하여 실시예 6의 방법으로 제작되고 200도 열처리 후 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면이며,

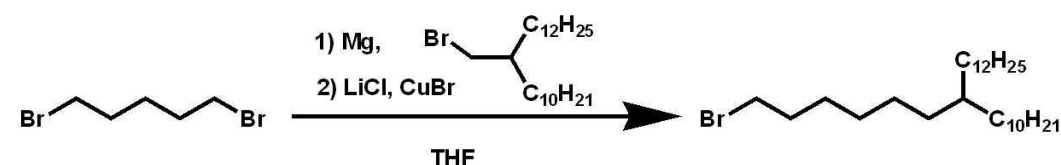
도 14 및 도 15은 실시예 5에 따른 유기반도체 화합물(P-29-DPPDTSE)를 이용하여 실시예 6의 방법으로 제작되고 200도 열처리 후 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면이며,

도 16 및 도 17은 실시예 5에 따른 유기반도체 화합물(P-29-DPPDTSE)를 이용하여 실시예 6의 방법으로 제작되고 200도 열처리 후 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0072] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0073] [실시예 1] 7-데실-1노나데실브로마이드 합성



[0074]

[0075] 2-데실-1-테트라데실브로마이드(2-decyl-1-tetradecylbromide; 30.0g, 0.072mol)을 마그네슘(Mg; 2.40g, 0.101mol)과 용매 테트라하이드로퓨란(THF; 100ml)에 천천히 넣어서 그리냐드 시약을 만든 후 1,5-다이브로모펜탄(1,5-dibromopentane; 38.0g, 0.165mol), 브로민화구리(CuBr; 0.1g, 0.72mmol), 염화리튬(LiCl; 0.06g, 1.44 mmol)의 혼합용액에 - 0°C에서 천천히 첨가하였다. 상온에서 24시간 반응 후 용매 다이에틸에테르(Diehtyl ether)로 추출한 후 황산마그네슘(MgSO₄)를 넣어 수분을 제거한 후 여과하였다. 용매를 제거한 후 증류기구를 이용하여 1,5-다이브로모펜탄을 분리하고 용매 헥산(Hexane)을 이용하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적화합물인 7-데실-1노나데실브로마이드 (7-decyl-1-nonadecylbromide)을 얻었다(28 g, 수득률: 80 %).

[0076] ¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz) [ppm] : δ 3.76 (d, 2H), 1.88 (d, 2H), 1.4 (s, 1H), 1.26-1.24 (m, 48H), 0.92-0.88 (m, 6H).

[0077]

[0080]

[0081]

[0082]

[illegible]

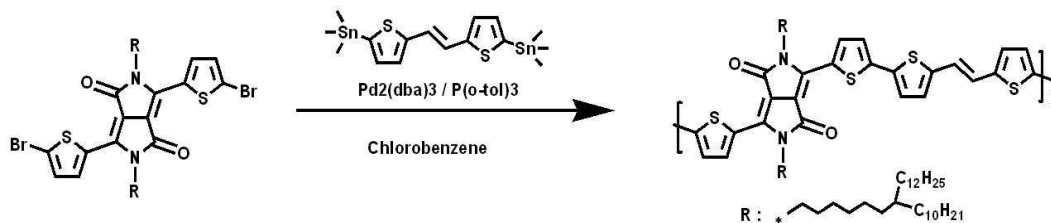
[0083]

[0084]

[0085]

- 15 -

[0086] [실시예 4] P-29-DPPDBTE

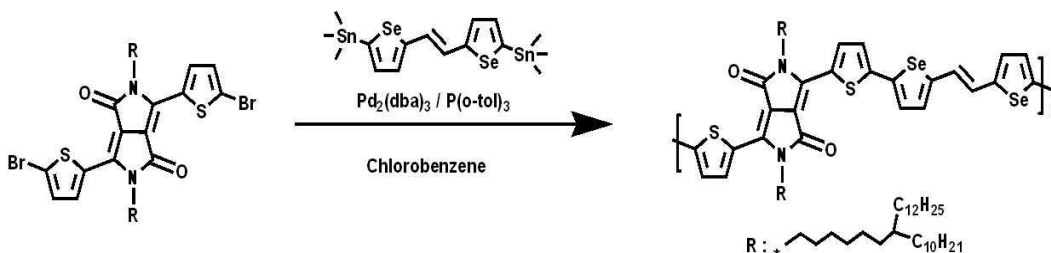


[0087]

[0088] 상기 고분자인 P-29-DPPDBTE는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-데실나노데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.50 g, 0.39 mmol)과 (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 (0.229 g, 0.39 mmol)을 클로로벤젠 (5 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 촉매로 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.007 g, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.011 g, 8 mol%)을 넣고 100°C에서 48시간 동안 환류시켰다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러냈다. 걸러낸 고체는 속실텐(soxhlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제하였다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 P-29-DPPDBTE를 얻었다(수득률 90%).

[0089] 0.52g. ($M_n = 33,369$, $M_w = 60,781$, PDI = 1.82). ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz), δ (ppm) : δ 8.96 (broad, 4H), 7.1(broad, 2H), 6.75 (broad, 4H), 4.01 (broad, 4H), 1.25 (broad, 98H), 0.85 (broad, 12H).

[0090] [실시예 5] P-29-DPPDTSE



[0091]

[0092] 상기 고분자인 P-29-DPPDTSE는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-데실나노데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.500 g, 0.39 mmol), (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스텐닐)셀레노펜-2-일)에텐 (0.229 g, 0.39 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.007 g, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.011 g, 8 mol%)을 사용하여 실시예 4와 동일한 방법으로 표제 화합물인 P-29-DPPDTSE를 수득하였다(수득률: 80%).

[0093] 0.49g. ($M_n = 35,826$, $M_w = 58,038$, PDI = 1.62). ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz), δ (ppm) : δ 8.78 (broad, 4H), 7.21(broad, 2H), 6.75 (broad, 4H), 4.02 (broad, 4H), 1.26 (broad, 98H), 0.85 (broad, 12H).

[0094] [실시예 6] 유기 전자 소자제작

[0095] OTFT 소자는 탑-컨택 방식으로 제작하였으며, 100 nm의 n-doped silicon 을 게이트로 사용하였으며 SiO_2 를 절연체로 사용하였다. 표면처리는 piranha cleaning solution($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$)을 사용하여 표면세척을 한 다음, Alfa사의 OTS-18(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 4, 5 에서 합성된 P-29-DPPDBTE, P-29-DPPDTSE를 사용하였다. 소스와 드레인 으로 사용된 gold는 1 Å/s로 100 nm의 두께로 증착하였다. 채널의 길이는 15 μm 이며 폭은 1500 μm 이다. OTFT의 특성의 측정은 Keithley 4800을 사용하였다.

[0096] 전하이동도는 하기 포화영역(saturation region) 전류식으로부터 $(I_{SD})^{1/2}$ 과 V_G 를 변수로 한 그래프를 얻고 그 기울기로부터 구하였다.

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

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

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

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

[0097]

[0098] 상기 식에서, I_{SD} 는 소스-드레인 전류이고, μ 또는 μ_{FET} 는 전하 이동이이며, C_0 는 산화막 정전용량이고, W 는 채널 폭이며, L 은 채널 길이이고, V_G 는 게이트 전압이며, V_T 는 문턱전압이다. 또한 차단 누설전류(I_{off})는 오프 상태일 때 흐르는 전류로서, 전류비에서 오프 상태에서 최소전류로 구하였다.

[0099] 상기 실시예 4, 5 에서 합성된 신규한 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDBTE, P-29-DPPDTSE)의 광 흡수영역은 용액상태와 필름상태에서 측정하여 결과를 도 2, 3에 도시하였다. 실시예 4, 5 에서 합성된 유기 반도체 화합물인 신규한 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDBTE, P-29-DPPDTSE)의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Bu_4NCIO_4 (0.1 몰농도)의 용매 하에서 50 mV/s의 조건에서 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 도 4, 5에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0100] 하기 표 1에 실시예 1에서 합성된 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDBTE, P-29-DPPDTSE)의 광학적 및 전기화학적 성질을 기재하였다. 여기서 HOMO값은 도 4, 5에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭은 필름상태에서 UV흡수파장에서 구하였다.

[0101] [표 1]

고분자	광학적 특성			전기화학적 특성		
	$UV\lambda_{max}^{sol}$ (nm)	$UV\lambda_{max}^{film}$ (nm)	UV-edge (nm)	Band gap (optical) (eV)	Oxidation onset(eV)	E_{HOMO} (eV)
P-29-DPPDBTE (실시예 4)	802	812	996	1.24	0.85	5.25
P-29-DPPDTSE (실시예 5)	822	830	998	1.23	0.87	5.27

[0102]

[0103] 표 1에서 보이는 바와 같이 본 발명의 다이케토피롤로피롤 중합체는 밴드갭이 낮아 이를 함유하는 유기 전자 소자의 전하이동도가 높다.

[0104] 도 6,7 에서는 실시예 4, 5에서 합성된 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDBTE, P-29-DPPDTSE)에 대한 열적 안정성을 측정하기 위해 DSC를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것이다.

[0105] 도 8, 9 에서는 실시예 4, 5에서 합성된 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDBTE, P-29-DPPDTSE)의 분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것이다.

[0106] 도 6,7 및 도 8,9 도시된 바와 같이, 본 발명에서 합성된 유기 반도체 화합물은 열적안정성이 우수하며 풀림(annealing)을 하였을 때 전하이동도가 증가함을 알 수 있어 우수한 유기 전자 소자 재료임을 알 수 있다.

도 10 및 도 11은 실시예 4에서 합성된 다이케토피롤로피를 중합체(P-29-DPPDBTE)를 이용하여 실시예 6에서 제작된 소자의 transfer curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 도면이며,

도 12 및 도 13은 실시예 4에서 합성된 다이케토피롤로피를 중합체(P-29-DPPDBTE)를 이용하여 실시예 6에서 제작하여 200℃ 열처리 후 소자의 transfer curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 도면이다.

또한 도 14 및 도 15는 실시예 5에서 합성된 다이케토피롤로피를 중합체(P-29-DPPDTSE)를 이용하여 실시예 6에서 제작된 소자의 transfer curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 도면이며,

도 16 및 도 17은 실시예 실시예 5에서 합성된 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDTSE)를 이용하여 실시예 6에서 제작하여 200℃ 열처리 후 소자의 transfer curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 도면이다.

하기 표 2에 실시예 4, 5에서 합성된 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPDBTE, P-29-DPPDTSE)를 이용하여 실시예 6에서 제작된 소자의 특성을 기재하였다.

[표 2]

고분자	열처리	표면개질	이동도 (cm ² /(V s))	문턱전압 (V)	점열비 on/off 비율
P-29-DPPDBTE (실시예 4)	상온	OTS-18	0.52	9.7	7 X 10 ⁴
	180℃	OTS-18	6.32	11.4	8,3 X 10 ⁴
P-29-DPPDTSE (실시예 5)	상온	OTS-18	0.6	6.5	6 X 10 ⁴
	200℃	OTS-18	8.4	8.3	3.1 X 10 ⁵

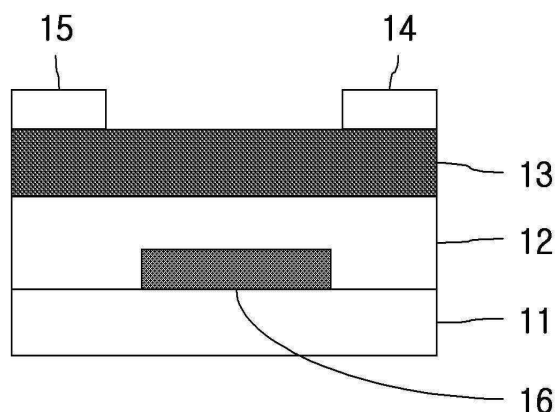
상기 표 2에서 보이는 바와 같이 실시예 6의 방법으로 제작하고 200℃ 열처리하여 제조된 유기 전자 소자는 본 발명의 다이케토피롤로피롤 중합체를 함유하여 높은 전하이동도를 가지며, 안정적인 점멸비를 가진다.

부호의 설명

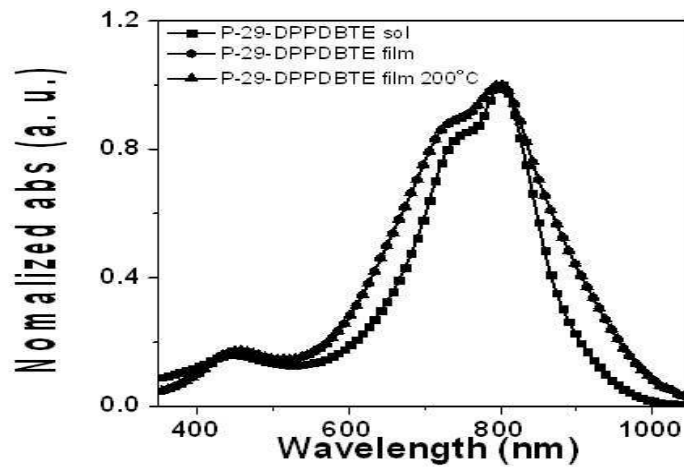
11 : 기판	12 : 절연층(insulator)
13 : 유기전자소자층(channel material)	14 : 소스(source)
15 : 드레인(drain)	16 : 게이트(gate)

도면

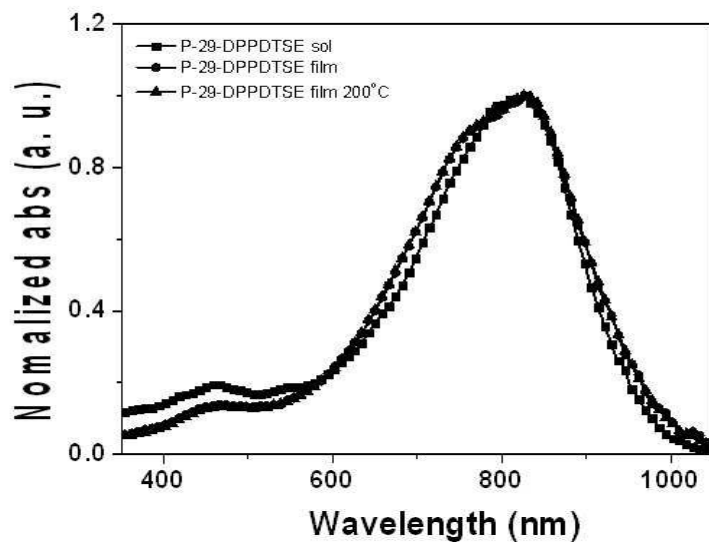
도면1



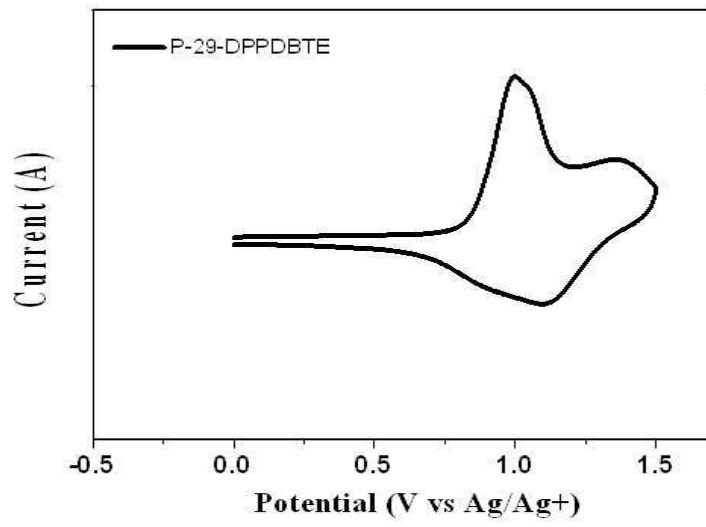
도면2



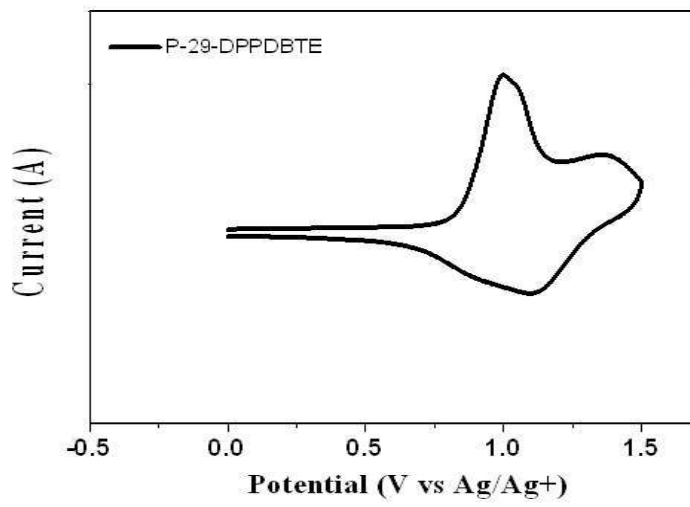
도면3



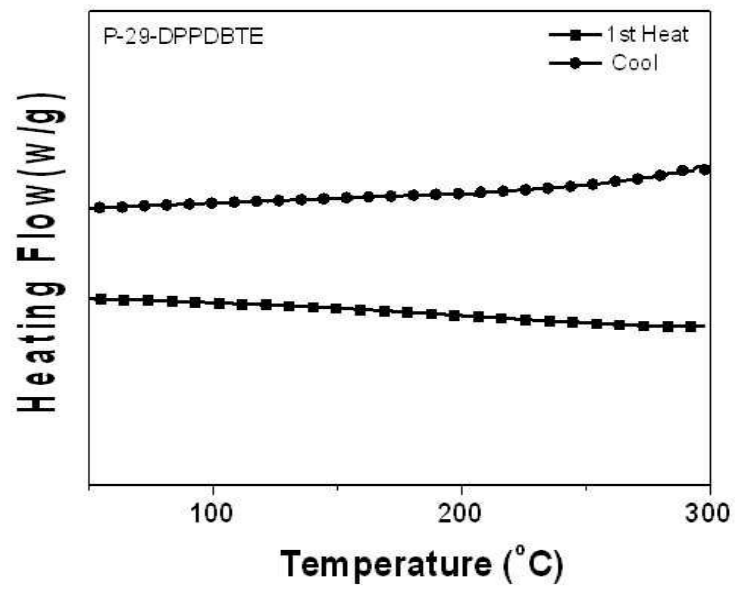
도면4



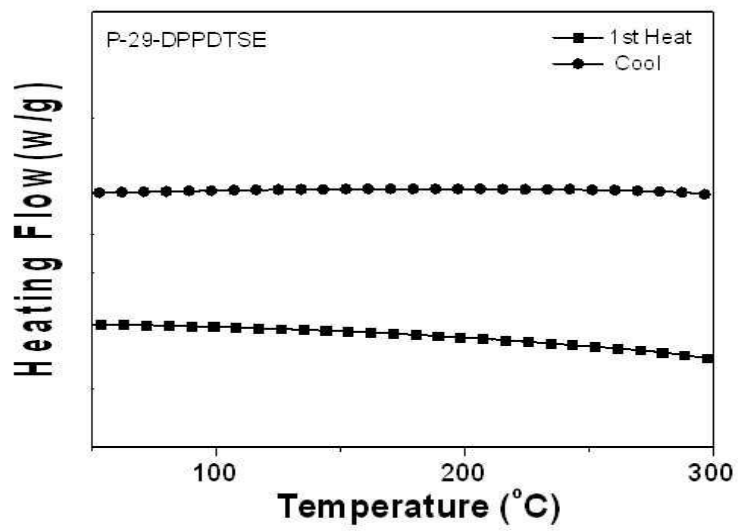
도면5



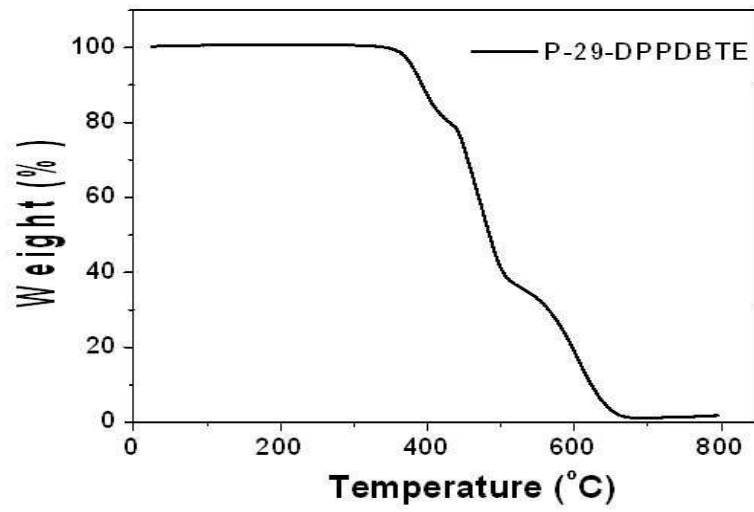
도면6



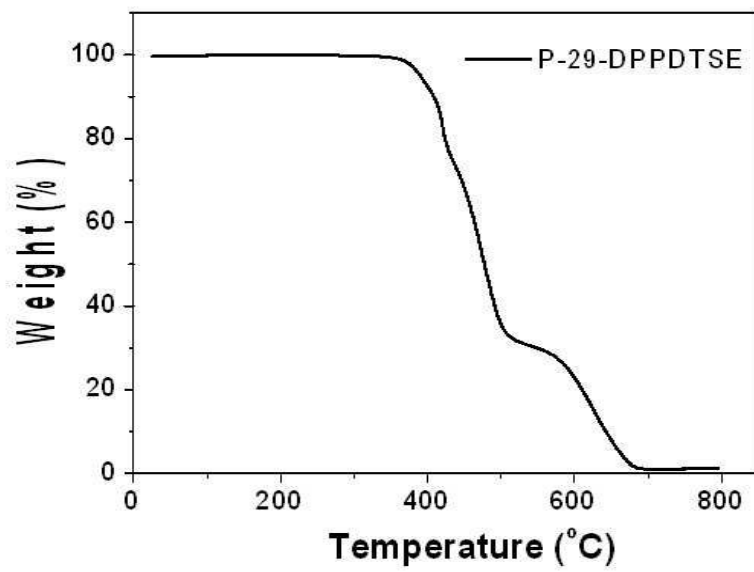
도면7



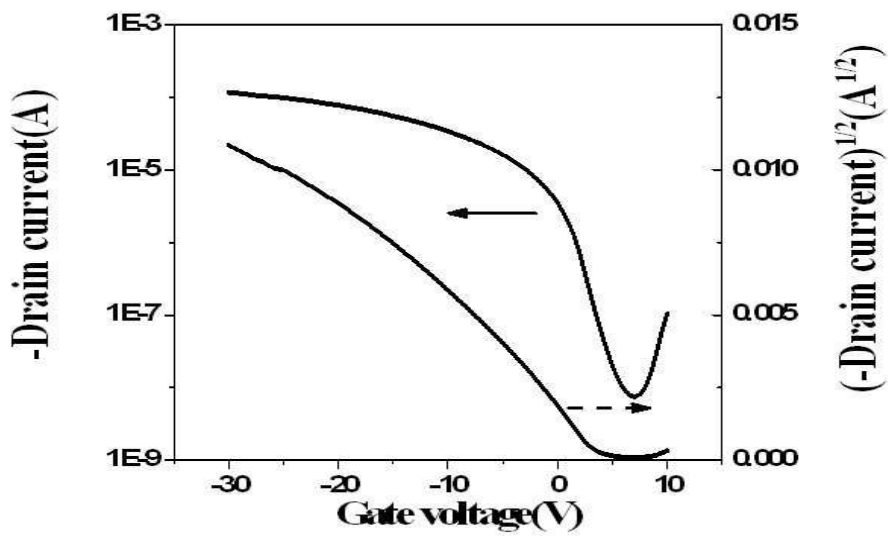
도면8



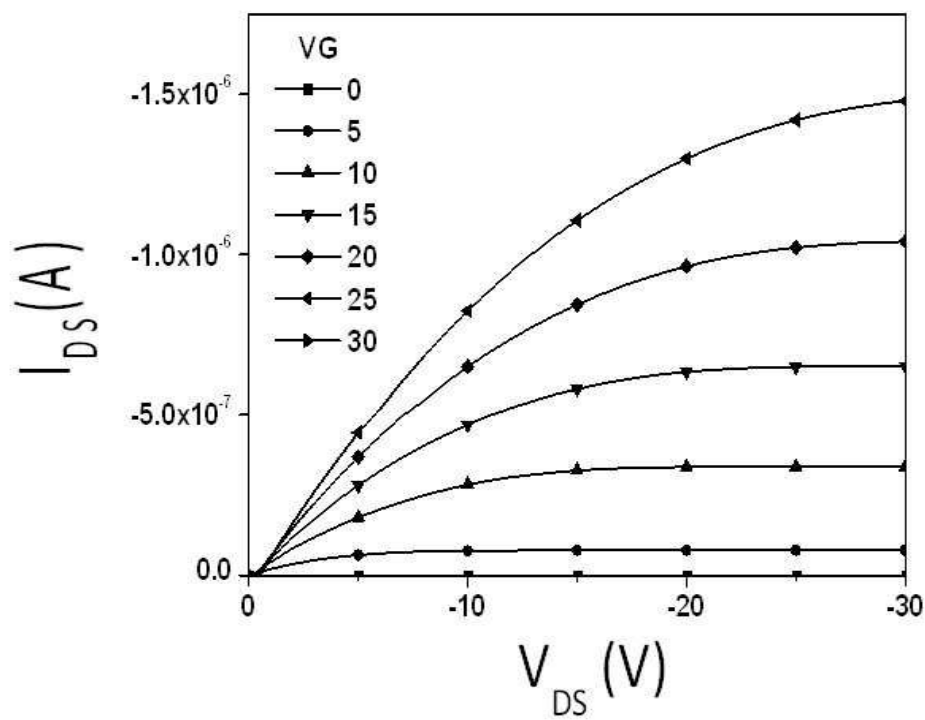
도면9



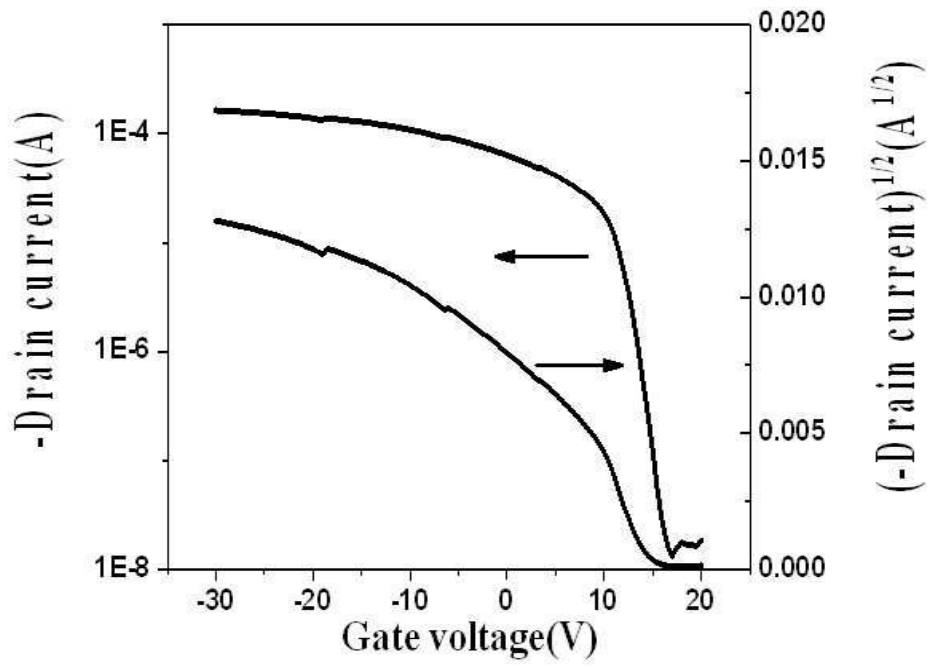
도면10



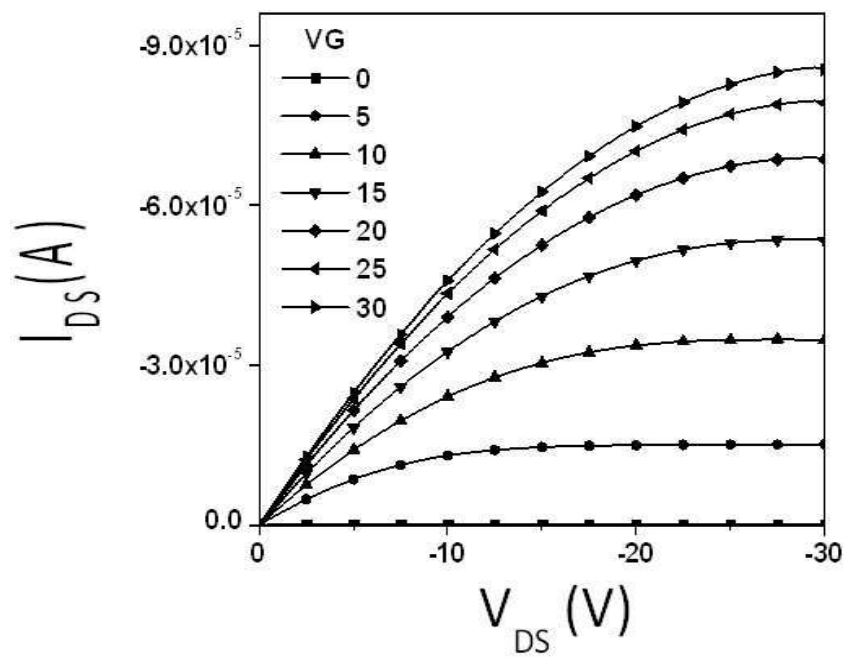
도면11



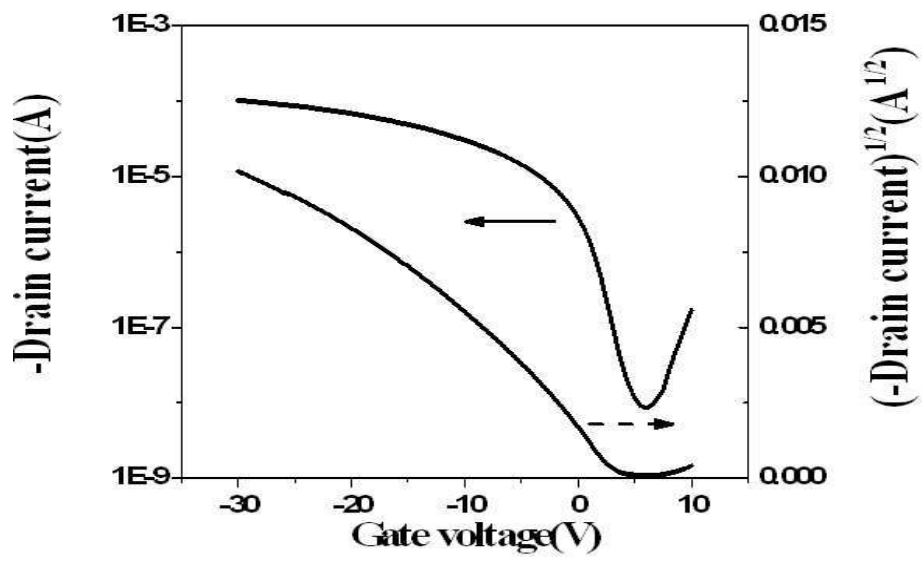
도면12



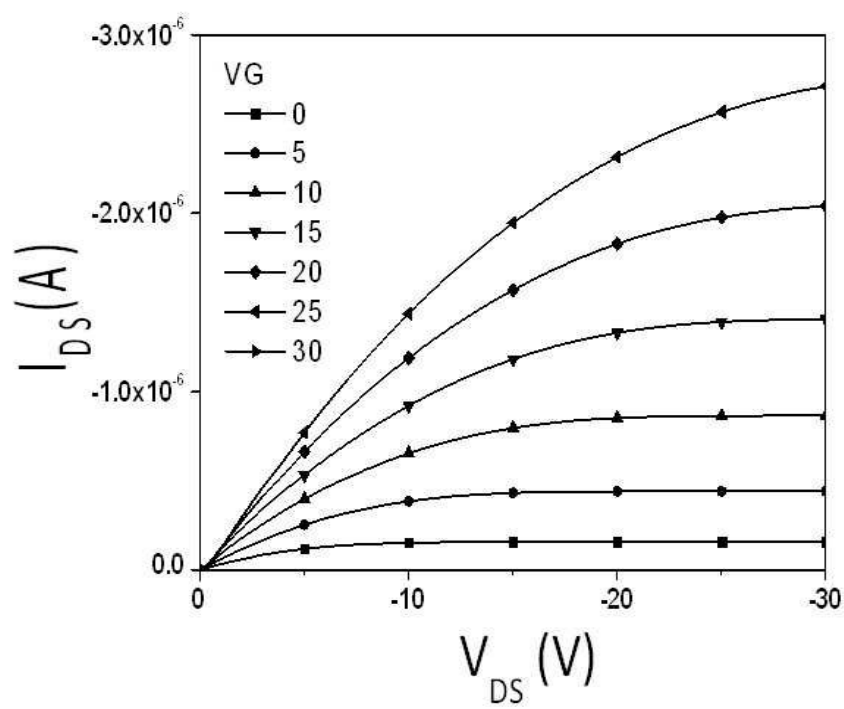
도면13



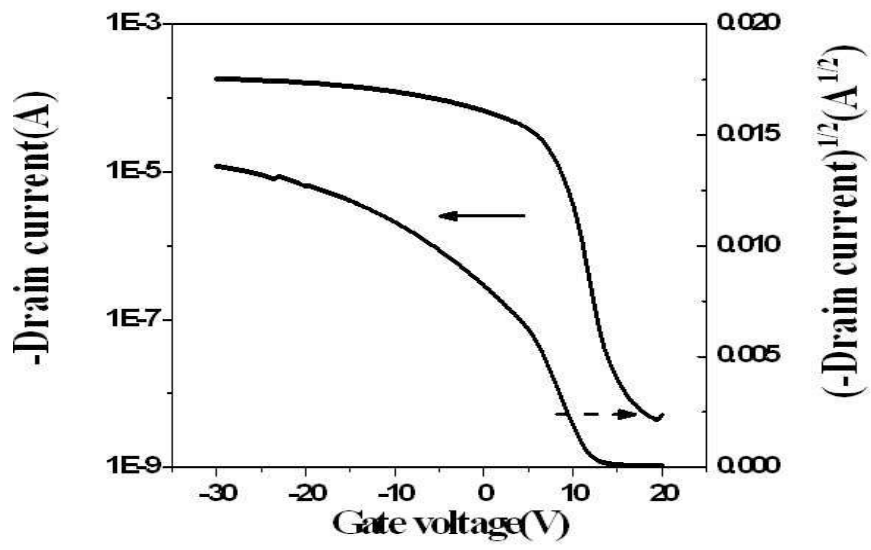
도면14



도면15



도면16



도면17

