(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0032342
(43) 공개일자 2019년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0068 (2013.01)
H01L 51/0065 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0032604(분할)
(22) 출원일자 2019년03월21일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2018-0038367
원출원일자 2018년04월02일
심사청구일자 2018년04월03일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김봉수
서울특별시 노원구 한글비석로 151, 2동 103호 (하계동,한신동성아파트)
이명재
충청북도 청주시 흥덕구 옥산면 소로2길 121- 24
정아라
경기도 의정부시 평화로202번길 15, 101동 406호 (호원동,월드한아름아파트)
(74) 대리인
리앤목특허법인

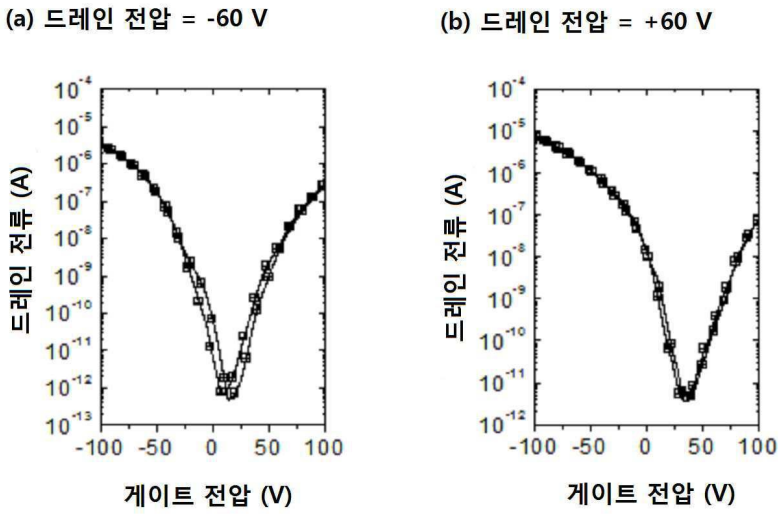
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자**

(57) 요 약

신규 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자가 개시된다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/0558 (2013.01)
H01L 51/42 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015M1A2A2056218
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 대과학기술개발사업- 기후변화대응기술개발사업-기후변화대응 기초원천기술개발과제
연구과제명 Non- fullerene 계 및 열/ 광/ 대기안정성 유기태양전지소재 기술 개발
기 여 율 35/ 100
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2015.10.19 ~ 2020.10.18
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015R1D1A1A01058493
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구사업(학술진흥)- 이공학개인기초연구지원사업-기본연
연구과제명 다차원 N- type 유기 신소재를 이용한 고분자태양전지성능 및 신뢰성 향상기술 연구
기 여 율 35/ 100
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 CAP- 15- 04- KITECH
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 창의형 융합연구사업(위탁)
연구과제명 용액공정용p- i- nphotodetector의 dark current 감쇠기술개발
기 여 율 30/ 100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2015.12.21 ~ 2020.12.31

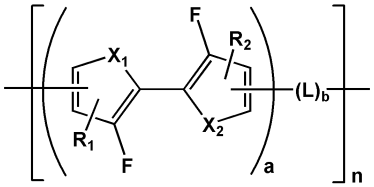
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

X_1 및 X_2는 서로 독립적으로, O, S 및 Se로부터 선택되고,

R_1 및 R_2는 서로 독립적으로, 수소, 중수소(-D), 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60}알킬기, C_2-C_{60}알케닐기, C_2-C_{60}알키닐기, C_1-C_{60}알콕시기, C_1-C_{60}알킬티오기, $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$, $-N(Q_1)(Q_2)$, $-B(Q_1)(Q_2)$, $-C(=O)(Q_1)$, $-OC(=O)(Q_1)$, $-C(=O)N(Q_1)(Q_2)$, $-S(=O)_2(Q_1)$ 및 $-P(=O)(Q_1)(Q_2)$ 중에서 선택되고,

a는 1 내지 10의 정수 중에서 선택되고,

L은 치환 또는 비치환된 C_5-C_{60}카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{60}헤테로시클릭 그룹이고,

b는 1 내지 30의 정수 중에서 선택되되, b가 2 이상일 경우, 2 이상의 L은 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

n은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택되고,

상기 치환된 C_5-C_{60}카보시클릭 그룹 또는 치환된 C_1-C_{60}헤테로시클릭 그룹의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 옥소기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60}알킬기, C_2-C_{60}알케닐기, C_2-C_{60}알키닐기, C_1-C_{60}알콕시기, C_1-C_{60}알킬티오기, C_3-C_{10}시클로알킬기, C_1-C_{10}헤테로시클로알킬기, C_3-C_{10}시클로알케닐기, C_1-C_{10}헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{60}아릴기, C_6-C_{60}아릴옥시기, C_6-C_{60}아릴티오기, C_1-C_{60}헤테로아릴기, C_1-C_{60}헤테로아릴옥시기, C_1-C_{60}헤테로아릴티오기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, $-Si(Q_{11})(Q_{12})(Q_{13})$, $-N(Q_{11})(Q_{12})$, $-B(Q_{11})(Q_{12})$, $-C(=O)(Q_{11})$, $-OC(=O)(Q_{11})$, $-C(=O)N(Q_{11})(Q_{12})$, $-S(=O)_2(Q_{11})$ 및 $-P(=O)(Q_{11})(Q_{12})$ 중에서 선택되고,

상기 Q_1 내지 Q_3 및 Q_{11} 내지 Q_{13}은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60}알킬기, C_2-C_{60}알케닐기, C_2-C_{60}알키닐기, C_1-C_{60}알콕시기, C_1-C_{60}알킬티오기, C_3-C_{10}시클로알킬기, C_1-C_{10}헤테로시클로알킬기, C_3-C_{10}시클로알케닐기, C_1-C_{10}헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{60}아릴기, C_1-C_{60}헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 X_1 및 X_2는 각각 S인, 유기 반도체 화합물.

청구항 3

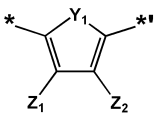
제1항에 있어서,

상기 R_1 및 R_2는 각각 수소인, 유기 반도체 화합물.

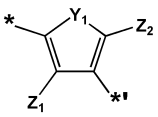
청구항 4

제1항에 있어서,

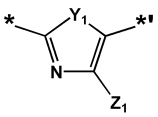
상기 L은 하기 화학식 2-1 내지 2-35로 표시되는 그룹 중에서 선택된, 유기 반도체 화합물:



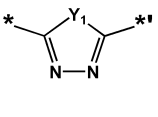
화학식 **2-1**



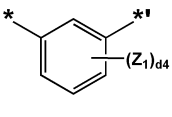
화학식 **2-2**



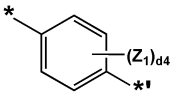
화학식 **2-3**



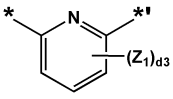
화학식 **2-4**



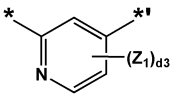
화학식 **2-5**



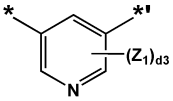
화학식 **2-6**



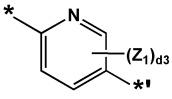
화학식 **2-7**



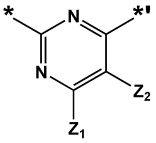
화학식 **2-8**



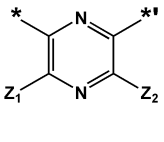
화학식 **2-9**



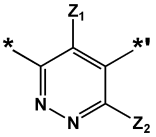
화학식 **2-10**



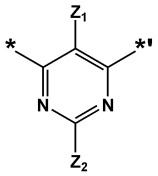
화학식 **2-11**



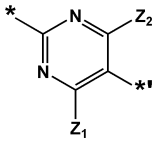
화학식 **2-12**



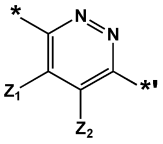
화학식 **2-13**



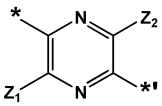
화학식 **2-14**



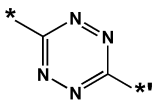
화학식 **2-15**



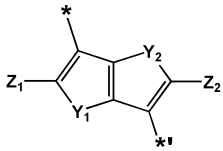
화학식 **2-16**



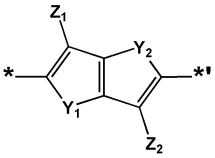
화학식 **2-17**



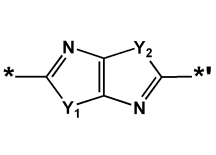
화학식 **2-18**



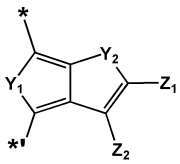
화학식 **2-19**



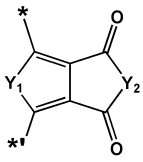
화학식 **2-20**



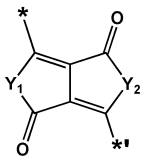
화학식 **2-21**



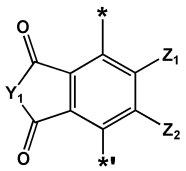
화학식 **2-22**



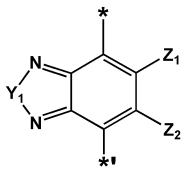
화학식 **2-23**



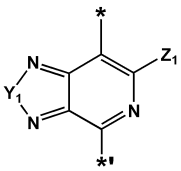
화학식 **2-24**



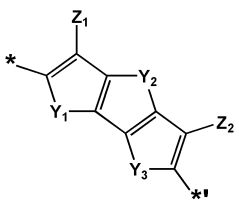
화학식 **2-25**



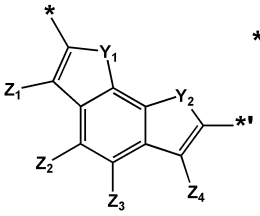
화학식 **2-26**



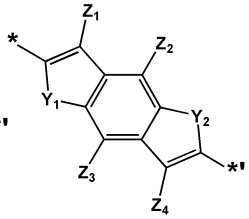
화학식 **2-27**



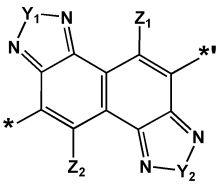
화학식 **2-28**



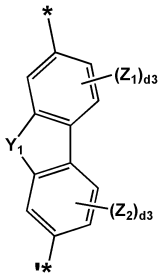
화학식 **2-29**



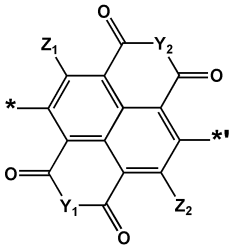
화학식 **2-30**



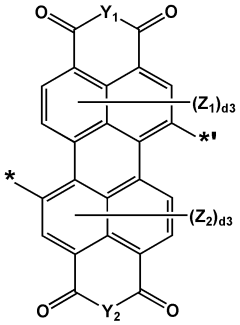
화학식 **2-31**



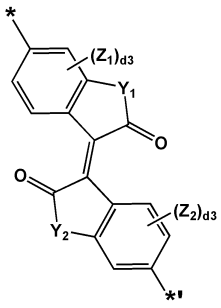
화학식 **2-32**



화학식 **2-33**



화학식 **2-34**



화학식 **2-35**

상기 화학식 2-1 내지 2-35 중,

Y_1 내지 Y_3는 서로 독립적으로, $C(Z_5)(Z_6)$, O, S, Se, Te, $N(Z_5)$, $Si(Z_5)(Z_6)$ 및 $Ge(Z_5)(Z_6)$ 중에서 선택되고,

Z_1 내지 Z_6은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{30}알킬기, C_2-C_{30}알케닐기, C_2-C_{30}알키닐기, C_1-C_{30}알콕시기, C_1-C_{30}알킬티오기, C_6-C_{30}아릴기, C_1-C_{30}헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, $-Si(Q_{11})(Q_{12})(Q_{13})$, $-N(Q_{11})(Q_{12})$, $-B(Q_{11})(Q_{12})$, $-C(=O)(Q_{11})$, $-OC(=O)(Q_{11})$, $-C(=O)N(Q_{11})(Q_{12})$, $-S(=O)_2(Q_{11})$ 및 $-P(=O)(Q_{11})(Q_{12})$ 중에서 선택되고,

상기 Q_{11} 내지 Q_{13}은 서로 독립적으로, 수소, C_1-C_{30}알킬기, C_1-C_{30}알콕시기, C_1-C_{30}알킬티오기, C_6-C_{30}아릴기 및 C_1-C_{30}헤테로아릴기 중에서 선택되고,

d3은 1 내지 3의 정수 중에서 선택되고,

d4는 1 내지 4의 정수 중에서 선택되고,

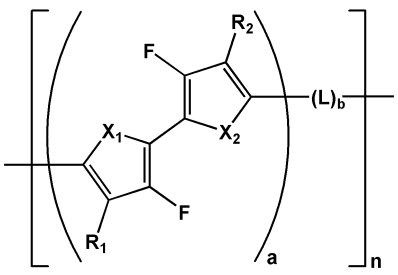
* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

하기 화학식 1A로 표시되는 유기 반도체 화합물:

<화학식 1A>



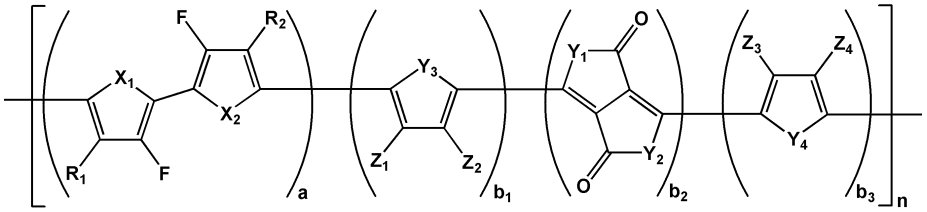
상기 화학식 1A 중, X_1, X_2, R_1, R_2, a, L, b 및 n에 대한 설명은 제1항에 기재된 바와 동일하다.

청구항 6

제1항에 있어서,

하기 화학식 1-A로 표시되는 유기 반도체 화합물:

<화학식 1-A>



상기 화학식 1-A 중,

X_1, X_2, R_1, R_2, a 및 n에 대한 설명은 제1항에 기재된 바와 동일하고,

b_1 내지 b_3는 0 이상의 정수이되, b_1 내지 b_3의 합은 1 내지 30이고,

Y_1 내지 Y_4는 서로 독립적으로, O, S, Se 및 N(Z_5) 중에서 선택되고,

Z_1 내지 Z_5는 서로 독립적으로, 수소, C_1-C_{30}알킬기, C_2-C_{30}알케닐기, C_2-C_{30}알키닐기, C_1-C_{30}알콕시기, C_1-C_{30}알킬티오기, C_6-C_{30}아릴기, C_1-C_{30}헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택된다.

청구항 7

제6항에 있어서,

X_1 및 X_2는 각각 S이고,

R_1 및 R_2는 각각 수소이고,

a는 1이고,

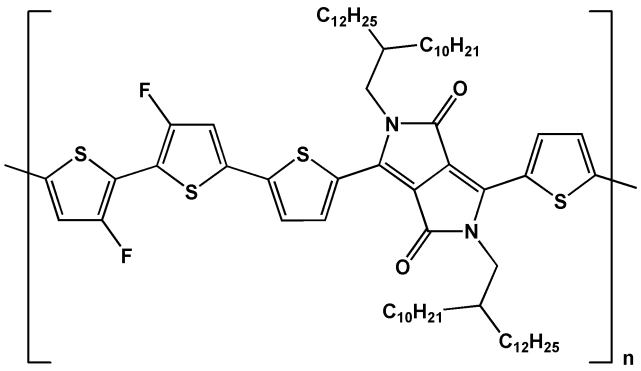
b_1, b_2 및 b_3는 각각 1인, 유기 반도체 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서,

하기 화합물 1인 유기 반도체 화합물:

<화합물 1>



상기 화합물 1 중, n은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택된다.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전자 소자는 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 태양 전지(OSC) 및 유기 광 센서(OPD) 중 어느 하나인 전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 신규 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 반도체 화합물은 유연성, 경량성, 분자 구조 제어를 통한 광전자적 특성 제어의 용이성, 낮은 공정비용 등의 다양한 장점으로 인해 무기물 실리콘 반도체를 대체할 수 있는 소재로 인식되고 있다.

[0003] 이러한 유기 반도체 화합물은 광범위한 전자 소자에 사용될 수 있는데, 이러한 전자 소자의 성능은 여러 가지가 있으나, 그 중 중요한 평가 척도가 전하이동도이며, 전하이동도는 더 높을수록 바람직하다.

발명의 내용

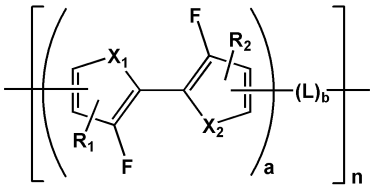
해결하려는 과제

[0004] 전하이동도가 우수한 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물이 제공된다:

[0006] <화학식 1>

[0007] 

[0008] 상기 화학식 1 중,

[0009] X_1 및 X_2는 서로 독립적으로, O, S 및 Se로부터 선택되고,

[0010] R_1 및 R_2는 서로 독립적으로, 수소, 중수소(-D), 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60}알킬기, C_2-C_{60}알케닐기, C_2-C_{60}알키닐기, C_1-C_{60}알콕시기, C_1-C_{60}알킬티오기, $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$, $-N(Q_1)(Q_2)$, $-B(Q_1)(Q_2)$, $-C(=O)(Q_1)$, $-OC(=O)(Q_1)$, $-C(=O)N(Q_1)(Q_2)$, $-S(=O)_2(Q_1)$ 및 $-P(=O)(Q_1)(Q_2)$ 중에서 선택되고,

[0011] a는 1 내지 10의 정수 중에서 선택되고,

[0012] L은 치환 또는 비치환된 C_5-C_{60}카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{60}헤테로시클릭 그룹이고,

[0013] b는 1 내지 30의 정수 중에서 선택되되, b가 2 이상일 경우, 2 이상의 L은 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

[0014] n은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택되고,

[0015] 상기 치환된 C_5-C_{60}카보시클릭 그룹 또는 치환된 C_1-C_{60}헤테로시클릭 그룹의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 옥소기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60}알킬기, C_2-C_{60}알케닐기, C_2-C_{60}알키닐기, C_1-C_{60}알콕시기, C_1-C_{60}알킬티오기, C_3-C_{10}시클로알킬기, C_1-C_{10}헤테로시클로알킬기, C_3-C_{10}시클로알케닐기, C_1-C_{10}헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{60}아릴기, C_6-C_{60}아릴옥시기, C_6-C_{60}아릴티오기, C_1-C_{60}헤테로아릴기, C_1-C_{60}헤테로아릴옥시기, C_1-C_{60}헤테로아릴티오기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, $-Si(Q_{11})(Q_{12})(Q_{13})$, $-N(Q_{11})(Q_{12})$, $-B(Q_{11})(Q_{12})$, $-C(=O)(Q_{11})$, $-OC(=O)(Q_{11})$, $-C(=O)N(Q_{11})(Q_{12})$, $-S(=O)_2(Q_{11})$ 및 $-P(=O)(Q_{11})(Q_{12})$ 중에서 선택되고,

[0016] 상기 Q_1 내지 Q_3 및 Q_{11} 내지 Q_{13}은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60}알킬기, C_2-C_{60}알케닐기, C_2-C_{60}알키닐기, C_1-C_{60}알콕시기, C_1-C_{60}알킬티오기, C_3-C_{10}시클로알킬기, C_1-C_{10}헤테로시클로알킬기, C_3-C_{10}시클로알케닐기, C_1-C_{10}헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{60}아릴기, C_1-C_{60}헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택된다.

[0017] 다른 측면에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0018] 상기 유기 반도체 화합물을 포함한 전자 소자는 높은 전하이동도를 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물 1의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 도시한다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물 1을 포함한 유기 반도체 막의 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 시험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3 및 도 4는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 박막 트랜지스터의 전류-전압(J-V) 곡선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0021] 본 명세서 중 "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성 요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0022] 본 명세서 중 C_5-C_{60}카보시클릭 그룹이란, 고리-형성 원자로서 탄소만을 포함한 탄소수 5 내지 60의 모노시클릭 또는 폴리시클릭 그룹을 의미한다. 상기 C_5-C_{60}카보시클릭 그룹은 방향족 카보시클릭 그룹 또는 비-방향족 카보시클릭 그룹일 수 있다. 상기 C_5-C_{60}카보시클릭 그룹은 벤젠과 같은 고리, 페닐기와 같은 1가 그룹 또는 페닐렌기와 같은 2가 그룹일 수 있다. 또는, 상기 C_5-C_{60}카보시클릭 그룹에 연결된 치환기에 개수에 따라, 상기 C_5-C_{60}카보시클릭 그룹은 3가 그룹 또는 4가 그룹일 수 있는 등 다양한 변형이 가능하다.

[0023] 본 명세서 중 C_1-C_{60}헤테로시클릭 그룹이란, 상기 C_5-C_{60}카보시클릭 그룹과 동일한 구조를 갖되, 고리-형성 원자로서, 탄소(탄소수는 1 내지 60일 수 있음) 외에, N, O, Si, P, S, Se, Te 및 Ge 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함한 그룹을 의미한다.

[0024] 본 명세서 중 1가 비-방향족 축합다환 그룹(non-aromatic condensed polycyclic group)은 2 이상의 고리가 서로 축합되어 있고, 고리 형성 원자로서 탄소만을 포함하고, 분자 전체가 비-방향족성(non-aromaticity)을 갖는 1가 그룹(예를 들면, 탄소수 8 내지 60을 가짐)을 의미한다. 상기 1가 비-방향족 축합다환 그룹의 구체예에는, 플루오레닐기 등이 포함된다.

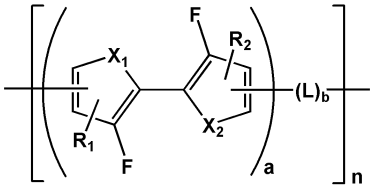
[0025] 본 명세서 중 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹(non-aromatic condensed heteropolycyclic group)은 2 이상의 고리가 서로 축합되어 있고, 고리 형성 원자로서 탄소 외에 N, O, Si, P, S, Se, Te 및 Ge 중에서 선택된 적

어도 하나의 헤테로 원자를 포함하고, 분자 전체가 비-방향족성을 갖는 1가 그룹(예를 들면, 탄소수 1 내지 60을 가짐)을 의미한다. 상기 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹의 구체예에는, 카바졸일기 등이 포함된다.

[0026] 본 명세서 중 * 및 *'은, 다른 정의가 없는 한, 해당 화학식 중 이웃한 원자와의 결합 사이트를 의미한다.

[0027] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

[0028] <화학식 1>

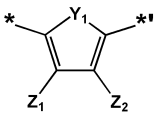
[0029] 

[0030] 상기 화학식 1 중, X_1 및 X_2는 서로 독립적으로, O, S 및 Se로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 X_1 및 X_2는 서로 독립적으로, O 또는 S일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 X_1 및 X_2는 모두 S일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

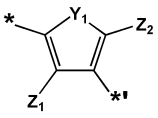
[0031] 상기 화학식 1 중, R_1 및 R_2는 서로 독립적으로, 수소, 중수소(-D), 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60}알킬기, C_2-C_{60}알케닐기, C_2-C_{60}알키닐기, C_1-C_{60}알콕시기, C_1-C_{60}알킬티오기, $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$, $-N(Q_1)(Q_2)$, $-B(Q_1)(Q_2)$, $-C(=O)(Q_1)$, $-OC(=O)(Q_1)$, $-C(=O)N(Q_1)(Q_2)$, $-S(=O)_2(Q_1)$ 및 $-P(=O)(Q_1)(Q_2)$ 중에서 선택되고, 상기 Q_1 내지 Q_3은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60}알킬기, C_2-C_{60}알케닐기, C_2-C_{60}알키닐기, C_1-C_{60}알콕시기, C_1-C_{60}알킬티오기, C_3-C_{10}시클로알킬기, C_1-C_{10}헤테로시클로알킬기, C_3-C_{10}시클로알케닐기, C_1-C_{10}헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{60}아릴기, C_1-C_{60}헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 R_1 및 R_2는 서로 독립적으로, 수소, C_1-C_{30}알킬기, C_2-C_{30}알케닐기, C_2-C_{30}알키닐기, C_1-C_{30}알콕시기 및 C_1-C_{30}알킬티오기 중에서 선택될 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 R_1 및 R_2는 서로 독립적으로, 모두 수소일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 상기 화학식 1 중, a는 1 내지 10의 정수 중에서 선택될 수 있다. 상기 a는 소괄호로 내에 기재된 그룹의 개수를 나타내는 것으로서, a가 2 이상일 경우, 2 이상의 상기 그룹은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 상기 a는 1 내지 5의 정수 중에서 선택될 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 a는 1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

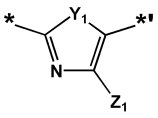
[0033] 상기 화학식 1 중, L은 치환 또는 비치환된 C_5-C_{60}카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{60}헤테로시클릭 그룹일 수 있고, 상기 치환된 C_5-C_{60}카보시클릭 그룹 또는 치환된 C_1-C_{60}헤테로시클릭 그룹의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 옥소기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60}알킬기, C_2-C_{60}알케닐기, C_2-C_{60}알키닐기, C_1-C_{60}알콕시기, C_1-C_{60}알킬티오기, C_3-C_{10}시클로알킬기, C_1-C_{10}헤테로시클로알킬기, C_3-C_{10}시클로알케닐기, C_1-C_{10}헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{60}아릴기, C_6-C_{60}아릴옥시기, C_6-C_{60}아릴티오기, C_1-C_{60}헤테로아릴기, C_1-C_{60}헤테로아릴옥시기, C_1-C_{60}헤테로아릴티오기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, $-Si(Q_{11})(Q_{12})(Q_{13})$, $-N(Q_{11})(Q_{12})$, $-B(Q_{11})(Q_{12})$, $-C(=O)(Q_{11})$, $-OC(=O)(Q_{11})$, $-C(=O)N(Q_{11})(Q_{12})$, $-S(=O)_2(Q_{11})$ 및 $-P(=O)(Q_{11})(Q_{12})$ 중에서 선택되고, 상기 Q_1 내지 Q_3 및 Q_{11} 내지 Q_{13}은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60}알킬기, C_2-C_{60}알케닐기, C_2-C_{60}알키닐기, C_1-C_{60}알콕시기, C_1-C_{60}알킬티오기, C_3-C_{10}시클로알킬기, C_1-C_{10}헤테로시클로알킬기, C_3-C_{10}시클로알케닐기, C_1-C_{10}헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{60}아릴기, C_1-C_{60}헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 L은 하기 화학식 2-1 내지 2-35로 표시되는 그룹 중에서 선택될 수 있다:



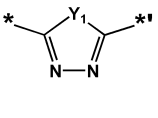
화학식 2-1



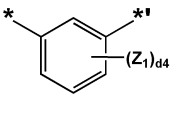
화학식 2-2



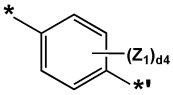
화학식 2-3



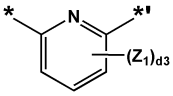
화학식 2-4



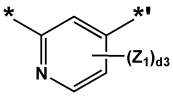
화학식 2-5



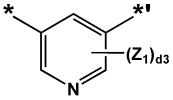
화학식 2-6



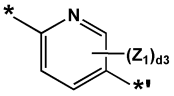
화학식 2-7



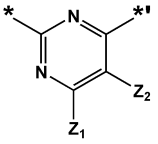
화학식 2-8



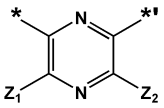
화학식 2-9



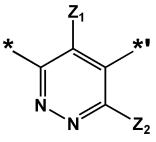
화학식 2-10



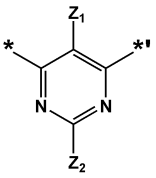
화학식 2-11



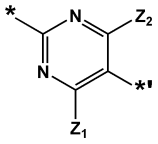
화학식 2-12



화학식 2-13

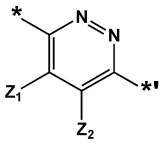


화학식 2-14

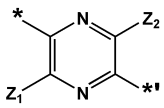


화학식 2-15

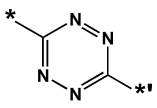
[0034]



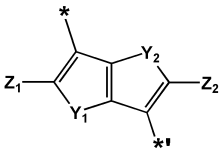
화학식 2-16



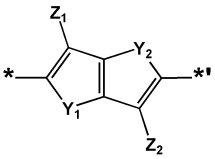
화학식 2-17



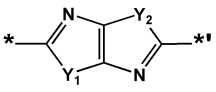
화학식 2-18



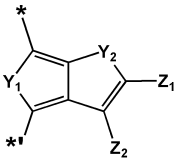
화학식 2-19



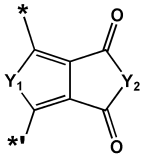
화학식 2-20



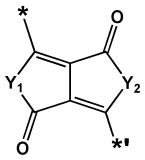
화학식 2-21



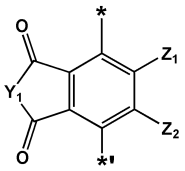
화학식 2-22



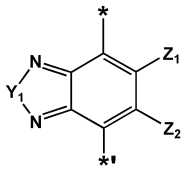
화학식 2-23



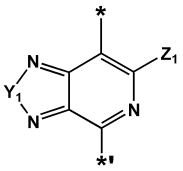
화학식 2-24



화학식 2-25

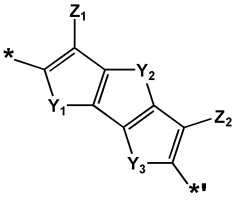


화학식 2-26

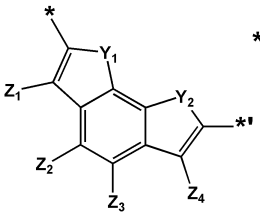


화학식 2-27

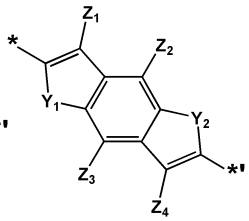
[0035]



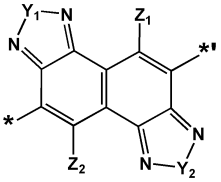
화학식 2-28



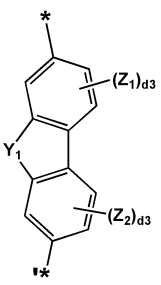
화학식 2-29



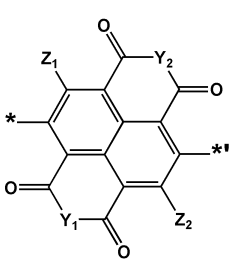
화학식 2-30



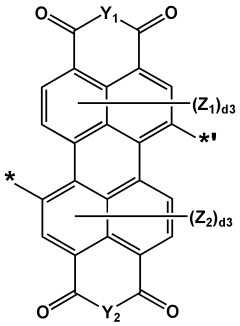
화학식 2-31



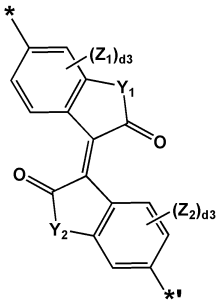
화학식 2-32



화학식 2-33



화학식 2-34



화학식 2-35

[0036]

[0037] 상기 화학식 2-1 내지 2-35 중,

[0038] Y_1 내지 Y_3는 서로 독립적으로, $C(Z_5)(Z_6)$, O, S, Se, Te, $N(Z_5)$, $Si(Z_5)(Z_6)$ 및 $Ge(Z_5)(Z_6)$ 중에서 선택되고,

[0039] Z_1 내지 Z_6은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{30}알킬기, C_2-C_{30}알케닐기, C_2-C_{30}알키닐기, C_1-C_{30}알콕시기, C_1-C_{30}알킬티오기, C_6-C_{30}아릴기, C_1-C_{30}헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, $-Si(Q_{11})(Q_{12})(Q_{13})$, $-N(Q_{11})(Q_{12})$, $-B(Q_{11})(Q_{12})$, $-C(=O)(Q_{11})$, $-OC(=O)(Q_{11})$, $-C(=O)N(Q_{11})(Q_{12})$, $-S(=O)_2(Q_{11})$ 및 $-P(=O)(Q_{11})(Q_{12})$ 중에서 선택되고,

[0040] 상기 Q_{11} 내지 Q_{13}은 서로 독립적으로, 수소, C_1-C_{30}알킬기, C_1-C_{30}알콕시기, C_1-C_{30}알킬티오기, C_6-C_{30}아릴기 및 C_1-C_{30}헤테로아릴기 중에서 선택되고,

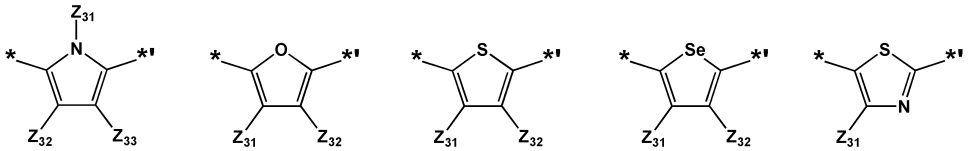
[0041] d3은 1 내지 3의 정수 중에서 선택되고,

[0042] d4는 1 내지 4의 정수 중에서 선택되고,

[0043] * 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0044] 일 구현예에 따르면, 상기 L은 하기 화학식 3-1 내지 3-19로 표시되는 그룹 중에서 선택될 수 있다:

[0045]

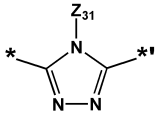

화학식 3-1

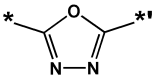
화학식 3-2

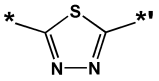
화학식 3-3

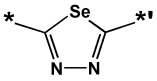
화학식 3-4

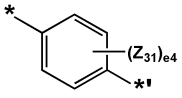
화학식 3-5

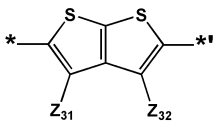

화학식 3-6

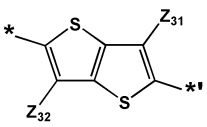

화학식 3-7

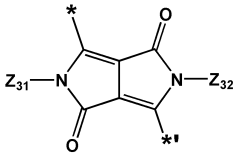

화학식 3-8

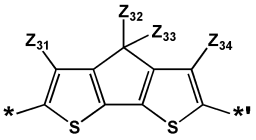

화학식 3-9

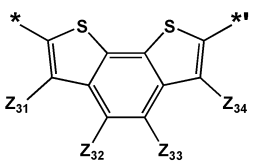

화학식 3-10

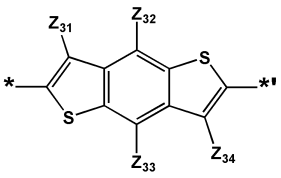

화학식 3-11

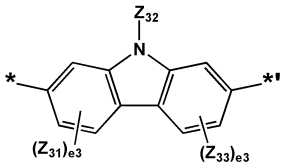

화학식 3-12

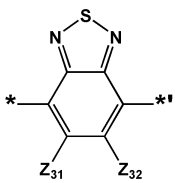

화학식 3-13

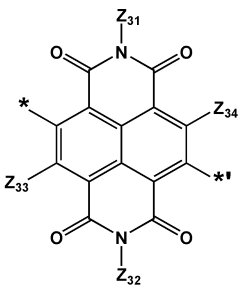

화학식 3-14


화학식 3-15


화학식 3-16


화학식 3-17


화학식 3-18


화학식 3-19

[0046]

[0047] 상기 화학식 3-1 내지 3-19 중,

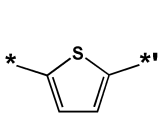
[0048] Z_{31} 내지 Z_{34}는 서로 독립적으로, 수소, C_1-C_{30}알킬기, C_1-C_{30}알콕시기 및 C_1-C_{30}알킬티오기 중에서 선택되고,

[0049] e3은 1 내지 3의 정수 중에서 선택되고,

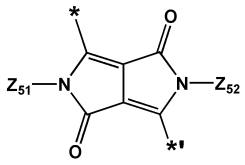
[0050] e4는 1 내지 4의 정수 중에서 선택되고,

[0051] * 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0052] 다른 구현예에 따르면, 상기 L은 하기 화학식 4-1 또는 4-2로 표시되는 그룹일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



화학식 4-1



화학식 4-2

[0053]

[0054] 상기 화학식 4-1 및 4-2 중,

[0055] Z_{51} 및 Z_{52}는 서로 독립적으로, 수소 또는 C_1-C_{30}알킬기이고,

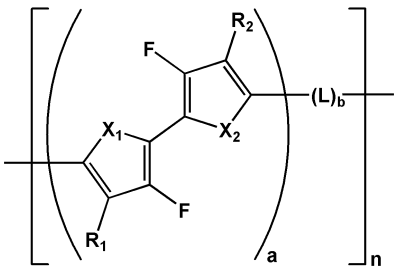
[0056] * 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0057] 상기 화학식 1 중, b는 1 내지 30의 정수 중에서 선택될 수 있다. 상기 b는 L의 개수를 나타낸 것으로, b가 2 이상일 경우, 2 이상의 L은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 상기 b는 1 내지 10의 정수 중에서 선택될 수 있다. 또 다른 예를 들면, 상기 b는 1 내지 5의 정수 중에서 선택될 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 b는 1 또는 3일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 상기 화학식 1 중, n은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택될 수 있다. 상기 n은 대괄호로 내에 기재된 그룹의 개수를 나타내는 것으로서, 상기 대괄호로 내에 기재된 그룹은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 상기 n은 10 내지 10,000의 정수 중에서 선택될 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 n은 20 내지 1,000의 정수 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1A로 표시될 수 있다:

[0060] <화학식 1A>

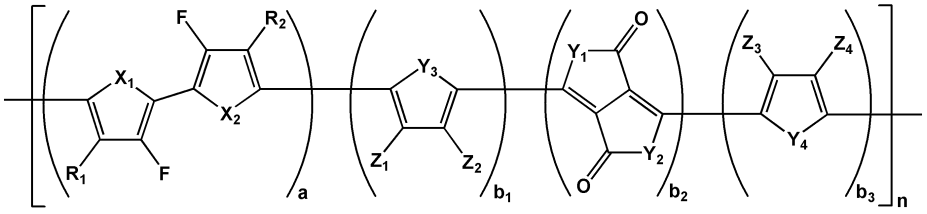


[0061]

[0062] 상기 화학식 1A 중, X_1, X_2, R_1, R_2, a, L, b 및 n에 대한 설명은 본 명세서에 기재된 바를 참조한다.

[0063] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1-A로 표시될 수 있다:

[0064] <화학식 1-A>



[0065]

[0066] 상기 화학식 1-A 중,

[0067] X_1, X_2, R_1, R_2, a 및 n에 대한 설명은 본 명세서에 기재된 바를 참조하고,

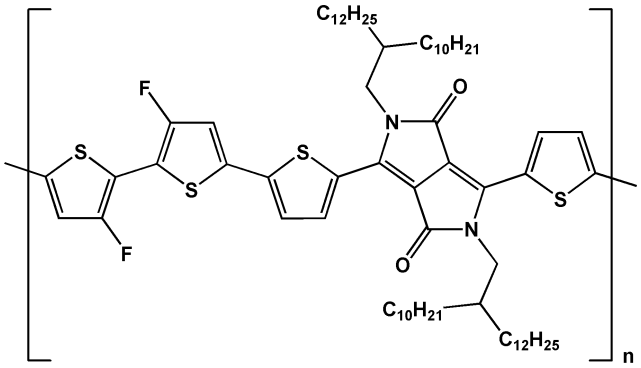
[0068] b_1 내지 b_3는 0 이상의 정수이되, b_1 내지 b_3의 합은 1 내지 30이고,

[0069] Y_1 내지 Y_4는 서로 독립적으로, O, S, Se 및 $N(Z_5)$ 중에서 선택되고,

[0070] Z_1 내지 Z_5는 서로 독립적으로, 수소, C_1-C_{30}알킬기, C_2-C_{30}알케닐기, C_2-C_{30}알키닐기, C_1-C_{30}알콕시기, C_1-C_{30}알킬티오기, C_6-C_{30}아릴기, C_1-C_{30}헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택된다. 예를 들어, 상기 화학식 1-A 중, X_1 및 X_2는 각각 S이고, R_1 및 R_2는 각각 수소이고, a는 1이고, b_1, b_2 및 b_3는 각각 1일 수 있다. 또는, X_1 및 X_2는 각각 S이고, R_1 및 R_2는 각각 수소이고, a는 1이고, b_1, b_2 및 b_3는 각각 1이고, Y_1 및 Y_2는 각각 $N(Z_5)$ (여기서, Z_5는 C_1-C_{30}알킬기임) 이고, Y_3 및 Y_4는 각각 S이고, Z_1 내지 Z_4는 수소일 수 있다.

[0071] 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화합물 1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0072] <화합물 1>

[0073] 

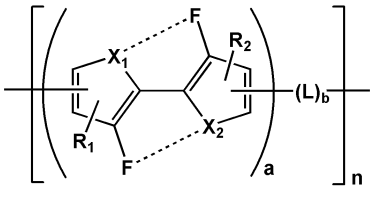
[0074] 상기 화합물 1 중, n은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택된다.

[0075] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 5,000 g/mol 내지 100,000,000 g/mol의 수평균 분자량(number average molecular weight: Mn)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 반도체 화합물은 10,000 g/mol 내지 10,000,000 g/mol의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 20,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 또 다른 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 25,000 g/mol 내지 100,000 g/mol의 수평균 분자량을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 1 내지 10의 분자량 분포(polydispersity: PDI)를 가질 수 있다. 예를 들어, 유기 반도체 화합물은 1 내지 3의 분자량 분포를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물은 분자 내의 X_1과 F 사이 및 X_2와 F 사이의 상호작용(intramolecular interaction)(하기 화학식 1' 참조)을 통하여 화합물의 평면성(planarity)을 증가시킬 수 있고, 이는 상기 유기 반도체 화합물들 사이의 거리를 좁혀, 상기 유기 반도체 화합물을 포함한 전자 소자의 전하 이동도를 향상시킬 수 있다.

[0078] <화학식 1'>

[0079] 

[0080] 또한, 상기 유기 반도체 화합물은 분자 내 -F를 포함함으로써, 상기 유기 반도체 화합물에 극성을 유도하여, 분

자간 상호작용(interchain interaction)을 증가시킬 수 있다. 또한, 상기 유기 반도체 화합물들 사이의 X_1와 F 사이 및 X_2와 F 사이의 분자간 상호작용에 의하여, 상기 유기 반도체 화합물들 사이의 거리를 좁혀, 상기 유기 반도체 화합물을 포함한 전자 소자의 전하이동도를 향상시킬 수 있다.

[0081] 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 채용한 전자 소자, 예를 들어 유기 박막 트랜지스터는 높은 전하이동도를 가질 수 있다.

[0082] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물의 합성 방법은 후술하는 실시예를 참조하여 당업자가 인식할 수 있다.

[0083] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막이 제공된다.

[0084] 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막은 n-형 유기 반도체 막, p-형 유기 반도체 막 및 양극성 유기 반도체 막 중 어느 하나일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 막은 p-형 유기 반도체 막 또는 양극성 유기 반도체 막일 수 있다.

[0085] 상기 유기 반도체 막의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 1종 이상의 상기 유기 반도체 화합물을 증착하거나, 또는 용액 공정으로 코팅함으로써 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 반도체 막은 열 증착, 진공 증착, 레이저 증착, 스크린 인쇄, 프린팅, 임프린팅(imprinting), 스핀 코팅, 딥핑(dipping), 잉크젯팅, 드롭 캐스팅, 스프레이 코팅 등을 사용하여 제조될 수 있다. 선택적으로, 상기 증착 또는 코팅 후에 열처리 단계를 더 포함할 수 있으며, 이를 통해 상기 유기 반도체 막의 치밀성 및 균일성을 보다 향상시킬 수 있다. 상기 열처리 단계는 당해 분야의 통상의 기술자(이하, '당업자'라 함)가 사용된 유기 반도체 화합물 및 용매 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어 60℃ 내지 300℃에서 1분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.

[0086] 용액 공정을 통해 상기 유기 반도체 막을 제조하는 경우, 사용될 수 있는 용매로는 통상의 유기 용매를 1종 이상 사용할 수 있으며, 예를 들어 클로로포름, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌, 1,2,4-트리메틸벤젠, 테트랄린 등을 사용할 수 있다. 특히, 상기 유기 반도체 막은 내부식성 및 인체유해성이 높은 할로겐 용매가 아닌, 상대적으로 친환경 특성을 갖는 용매인 비할로겐성 용매(즉, 분자 내에 할로겐기를 포함하지 않는 용매), 예를 들어 톨루엔, 자일렌, 1,2,4-트리메틸벤젠, 테트랄린 등을 사용하여 제조될 수 있는데, 이때에도 여전히 높은 전하이동도를 얻을 수 있는 장점을 갖는다.

[0087] 따라서, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 유기 반도체 화합물을 제공하는 단계; 상기 유기 반도체 화합물을 비할로겐성 용매 중에 용해시켜 유기 반도체 화합물 용액을 제조하는 단계; 상기 유기 반도체 화합물 용액을 기재 상에 증착 또는 코팅하여 유기 반도체 막을 제조하는 단계; 및 선택적으로 상기 기재를 제거하는 단계;를 포함한 유기 반도체 박막의 제조 방법이 제공된다.

[0088] 상기 비할로겐성 용매는, 예를 들어 할로겐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 케톤계 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 에테르계 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 아세테이트계 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 알코올계 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 아미드계 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 실리콘계 용매; 및 상기 용매들의 조합에서 선택될 수 있고,

[0089] 상기 할로겐기를 포함하지 않는 치환된 지방족 탄화수소 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환된 방향족 탄화수소 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환된 케톤계 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환된 에테르계 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환된 아세테이트계 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환된 알코올계 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환된 아미드계 용매; 할로겐기를 포함하지 않는 치환된 실리콘계 용매의 치환기 중 하나는, 예를 들어 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60}알킬기, C_2-C_{60}알케닐기, C_2-C_{60}알키닐기, C_1-C_{60}알콕시기, C_1-C_{60}알킬티오기, C_3-C_{10}시클로알킬기, C_1-C_{10}헤테로시클로알킬기, C_3-C_{10}시클로알케닐기, C_1-C_{10}헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{60}아릴기, C_6-C_{60}아릴옥시기, C_6-C_{60}아릴티오기, C_1-C_{60}헤테로아릴기, C_1-C_{60}헤테로아릴옥시기, C_1-C_{60}헤테로아릴티오기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, $Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$, $-N(Q_1)(Q_2)$, $-B(Q_1)(Q_2)$, $-C(=O)(Q_1)$, $-OC(=O)(Q_1)$, $-C(=O)N(Q_1)(Q_2)$, $-S(=O)_2(Q_1)$ 및 $-P(=O)(Q_1)(Q_2)$ 중에서 선택되고,

[0090] 상기 Q_1 내지 Q_3은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C_1-C_{60}알킬기, C_2-C_{60}알케닐기, C_2-C_{60}알키닐기, C_1-C_{60}알콕시기, C_1-C_{60}알킬티오기, C_3-C_{10}시클로알킬기, C_1-C_{10}헤테로시클로알킬기, C_3-C_{10}시클로알케닐기, C_1-C_{10}헤테로시클로알케닐기, C_6-C_{60}아릴기, C_1-C_{60}헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 비할로겐성 용매는 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소 용매; 톨루엔, 피리딘, 퀴놀린, 아니솔, 트리메틸벤젠, 자일렌, 테트랄린 등의 방향족계 탄화수소 용매; 메틸 이소부틸 케톤, 1-메틸-2-피롤리디논, 시클로헥산온, 아세톤 등의 케톤계 용매; 테트라하이드로퓨란, 이소프로필 에테르 등의 에테르계 용매; 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 등의 아세테이트계 용매; 이소프로필 알코올, 부틸 알코올 등의 알코올계 용매; 디메틸아세티아미드, 디메틸포름아마이드 등의 아미드계 용매; 실리콘계 용매; 및 상기 용매들의 조합에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 비할로겐성 용매는 톨루엔, 자일렌, 트리메틸벤젠, 및 이들의 조합 등의 방향족계 탄화수소 용매일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0091] 상기 용매 중에 용해되는 유기 반도체 화합물의 함량은 당업자가 용해도 및 코팅성을 고려하여 적절히 선택할 수 있다.

[0092] 상기 유기 반도체 막의 두께는 당업자가 사용된 유기 반도체 화합물의 종류 및 상기 막의 용도를 고려하여 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어 수 nm 내지 수백 μm의 두께일 수 있다.

[0093] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자가 제공된다.

[0094] 상기 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자는, 예를 들어 유기 박막 트랜지스터(organic thin-film transistor: OTFT), 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode: OLED), 유기 태양 전지(organic solar cell: OSC) 및 유기 광 센서(organic photo sensor: OPD) 중 어느 하나일 수 있다.

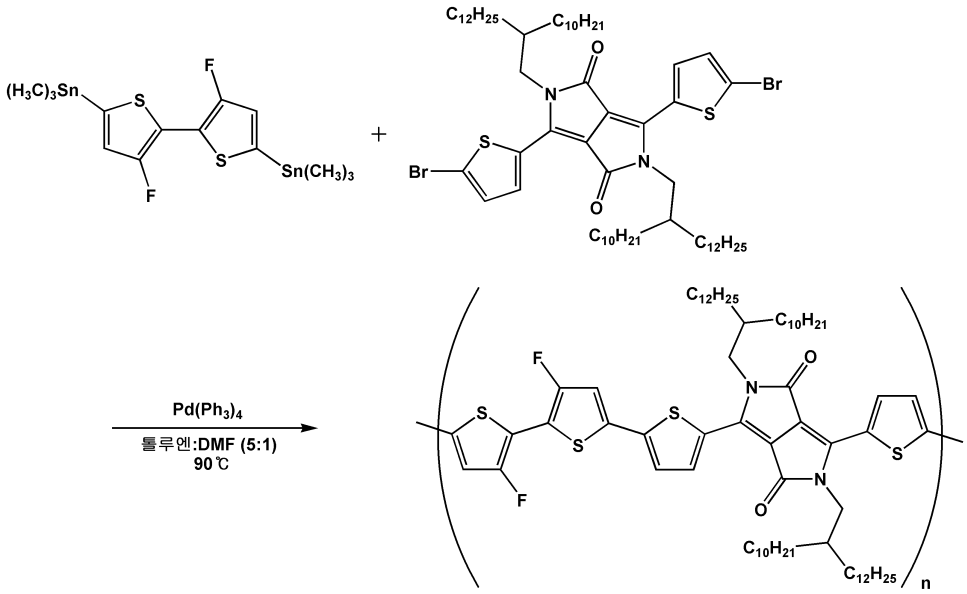
[0095] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자는 유기 박막 트랜지스터일 수 있다. 예를 들어 바텀-게이트/바텀-컨택(bottom-gate/bottom-contact: BGBC) 구조를 갖는 유기 박막 트랜지스터인 경우, 이러한 유기 박막 트랜지스터는 기판; 상기 기판의 소정 영역 상에 배치된 게이트 전극; 상기 게이트 전극 상에 배치된 게이트 절연체; 상기 절연체 상에 배치된, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막; 상기 유기 반도체 막 상에 각각 배치된 소스 전극 및 드레인 전극;을 포함할 수 있다. 또는, 예를 들어 탑-게이트/바텀-컨택(top-gate/bottom-contact: TGBC) 구조를 갖는 유기 박막 트랜지스터인 경우, 이러한 유기 박막 트랜지스터는 기판; 상기 기판의 소정 영역 상에 각각 배이된 소스 전극 및 드레인 전극; 상기 소스 전극 및 드레인 전극 상에 각각 배치된, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막; 상기 유기 반도체 막 상에 배치된 게이트 절연체; 및 상기 게이트 절연체 상에 배치된 게이트 전극;을 포함할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막은 n-형 유기 반도체 막, p-형 유기 반도체 막 및 양극성 유기 반도체 막 중 어느 하나일 수 있다.

[0096] 이하에서, 합성예 및 실시예를 들어 본 발명의 일 구현예를 따르는 화합물 및 전자 소자 중 하나인 유기 박막 트랜지스터에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 하기 합성예 및 실시예 중 "A 대신 B를 사용하였다"란 표현 중 A의 몰당량과 B의 몰당량은 서로 동일하다.

[0098] **[실시예]**

[0099] **합성예: 화합물 1의 합성**

[0100] <반응식>



[0101] 화합물 1

[0102] 3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)-2,5-비스(2-옥틸도데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온 (300 mg, 0.265 mmol),(3,3'-디플루오로-[2,2'-비티오펜]-5,5'-디일)비스(트리메틸스탄난) (139.9 mg, 0.265 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (12.2 mg, 0.0106 mmol)을 DMF (1 mL) 및 톨루엔 (5 mL)에 녹였다. 상기 용액을 2 ℃/10 min의 속도로 60℃에서 90℃까지 승온하면서 교반하였다. 90℃에서 23분간 교반한 후, 온도를 상온으로 낮추었다. 상온으로 식은 상기 용액을 클로로포름으로 묽힌 후, 메탄올에 한방울씩 떨어뜨려 침전시켰다. 침전된 화합물을 팀블 튜브(thimble tube)에 거른 뒤, 메탄올, 아세톤, 헥산, 디클로로메탄, 클로로포름의 순으로 속슬렛 추출법(soxhlet)으로 추출하여 정제하였다. 클로로포름에 녹아 나온 상기 화합물을 일부 용매만을 남기고 제거한 뒤, 다시 메탄올에 침전시키고 거른 뒤, 상온에서 진공 건조하여 화합물 1을 얻었다. 수율: 260.9 mg, 83.8%, GPC: Mn = 43 kg/mol, PDI = 2.1.

[0104] **실시예 1: 유기 박막 트랜지스터의 제조**

[0105] 300 nm 두께의 산화규소층이 열적으로 성장된 고도핑 n-타입 실리콘 웨이퍼를 100℃의 피라나 용액으로 세척한 뒤, 증류수로 세척하였다. 이후, 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane: ODTS)(Gelest, Inc.)으로 상기 산화규소층을 패시베이션(passivation)하였다. 그 위에, 상기 화합물 1 (5 mg)을 o-자일렌 (1 mL)에 녹여 얻은 용액을 1000 rpm의 속도로 35초간 스핀코팅한 후, 25℃의 온도에서 30분간 건조시켜, 0.050 μm 두께의 유기 반도체 막을 형성하였다. 상기 유기 반도체 박막 위에 마스크를 사용하여 금을 증착시킴으로써 소스 전극 및 드레인 전극을 형성하여, 바텀-게이트/바텀-컨택(BGBC) 구조를 갖는 유기 박막 트랜지스터를 제조하였다. 상기 유기 박막 트랜지스터의 채널 길이는 100 μm였고, 채널 폭은 800 μm로 하였다.

[0107] **실시예 2**

[0108] o-자일렌 대신 1,2,4-트리메틸벤젠을 사용하고, 25℃, 100℃ 또는 200℃의 온도에서 건조시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기 박막 트랜지스터를 제조하였다.

[0110] **평가예 1: 유기 반도체 화합물의 광학 특성 평가**

[0111] 화합물 1의 광학 특성을 평가하기 위하여, o-자일렌에 용해시킨 용액 상태의 화합물 1과 박막 상태의 화합물 1에 대하여 UV-Vis 분광광도계(Perkin Elmer Lambda 9 UV/Vis spectrophotometer)를 사용하여, UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 도 1 및 하기 표 1에 나타냈다.

[0112] 도 1 및 표 1에 나타난 바와 같이, 화합물 1의 최대 흡광 파장이 용액 상태에서 박막 상태로 변화함에 따라 장

파장으로 이동하였고, 밴드갭도 더 작아졌음을 확인할 수 있다. 이를 통해, 화합물 1의 분자간 파이(π) 결합이 용액 상태에서 박막 상태로 변화함에 따라 더 증가한다는 것을 알 수 있다.

표 1

[0113]

	최대흡광 (λ_{max})	시작지점에서의 흡광 (λ_{onset})	광학적 밴드갭 ($E_{g,opt}$)
용액상태의 화합물 1	788 nm	854 nm	1.45 eV
박막상태의 화합물 1	818 nm	900 nm	1.38 eV

[0115] **평가예 2: 유기 반도체 화합물의 전기적 특성 평가**

[0116] 화합물 1의 전기적 특성을 평가하기 위하여, 사이클릭 볼타메트리법을 사용하였다.

[0117] 탄소유리 전극 상에 상기 화합물 1 (5 mg)을 o-자일렌 (1 mL)에 녹여 얻은 용액을 1000 rpm의 속도로 35초간 스핀코팅하여 얻은 유기 반도체 막을 작업전극(wirking electrode)으로 준비하고, 백금 와이어를 상대전극(counter electrode)으로 준비하고, Ag/Ag^+를 기준전극(reference electrode)으로 준비하였다. 기준전극(Ag/Ag^+)에 전위차계(Potentiometer)를 이용해 전압(V)을 걸어주면 작업전극 아래 부분에서 분석물질의 산화 환원반응이 일어나고, 이때 흐르는 전류를 상대전극에서 측정하였다. 같은 조건에서 페로센/페로센늄(Fc/Fc^+)의 산화 환원 포텐셜 측정을 통해서 보정하였으며, 페로센/페로센늄(Fc/Fc^+)의 산화 환원 포텐셜 값을 4.8 eV로 가정하였다. 산화가 시작되는 지점에서의 전압(Ψ_{ox})과 환원이 시작되는 지점에서의 전압(Ψ_{red})을 각각 측정하여, 아래 수학식 1을 통해 최고준위 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital: HOMO)의 에너지 준위와 최저준위 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital: LUMO)의 에너지 준위를 계산하였다.

[0118] [수학식 1]

[0119] $E_{HOMO} = -4.8 - (\Psi_{ox})(eV)$

[0120] $E_{LUMO} = -4.8 - (\Psi_{red})(eV)$

[0121] 도 2는 사이클릭볼타메트리법으로 측정된 그래프이다. 산화가 시작되는 지점에서의 전압(Ψ_{ox})과 환원이 시작되는 지점에서의 전압(Ψ_{red})은 각각 0.55 V, -1.30 V로 측정되었다. 이를 통해 계산된 에너지 준위는, HOMO 에너지 준위의 경우 -5.35 eV였고, LUMO 에너지 준위의 경우는 -3.50 eV였다.

[0123] **평가예 3: 유기 박막 트랜지스터의 특성 평가**

[0124] 실시예 1 및 2에서 제조된 유기 박막 트랜지스터의 특성을 Keithley 2400 source/measure units 장비를 이용하여, 게이트 전압에 따른 드레인 전압-드레인 전류, 및 드레인 전압에 따른 게이트 전압-드레인 전류 곡선을 측정하고, 포화영역(saturation) 영역에서 아래의 수학식 2를 이용하여 제반 특성들을 평가하였다.

[0125] [수학식 2]

[0126] $$I_{ds} = \frac{WC_i}{2L}\mu(V_{gs} - V_T)^2$$

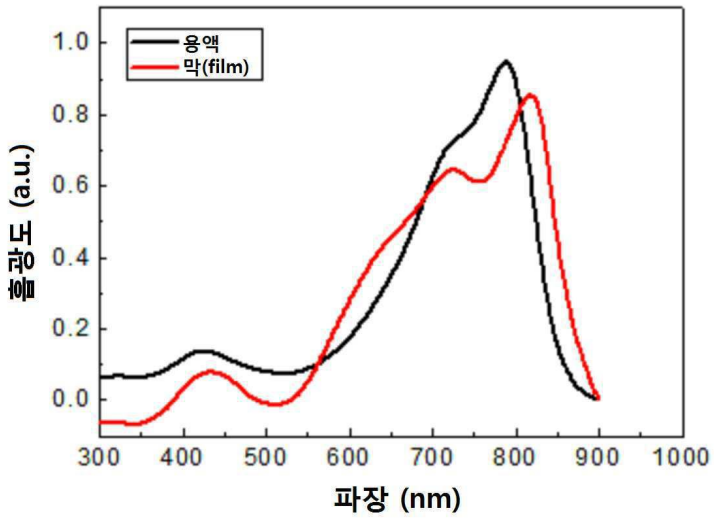
[0127] 상기 수학식 2 중, V_t는 문턱전압, V_{gs}는 인가된 게이트 전압, μ는 전계효과 전하이동도, W와 L은 채널의 폭과 길이, C_i는 절연막의 커패시턴스이다. 또한, 문턱전압은 $\sqrt{I_{ds}}$ 와 V_{gs}의 그래프로부터 Ids가 0인 게이트 전압으로 결정되고, 전계효과 전하이동도는 $\sqrt{I_{ds}}$ 와 V_{gs}의 그래프의 기울기로부터 산출하였다.

[0128] 도 3 및 4는 실시예 1 및 2에서 제조된 유기 박막 트랜지스터의 전달 특성을 나타내는 전류-전압(J-V) 곡선 그래프이다.

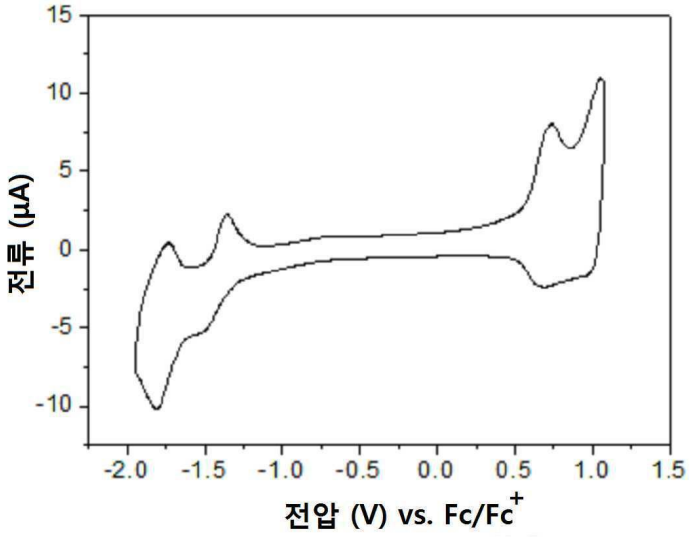
[0129] 상기 화합물 1은 p-형, n-형 양극성 전류 흐름 특성을 나타냈으며, 실시예 1에서 제조된 유기 박막 트랜지스터의 경우, 정공이동도가 0.167 $cm^2V^{-1}S^{-1}$, 전자이동도가 0.021 $cm^2V^{-1}S^{-1}$로 나타났다. 실시예 2에서 제조된 유기 박막 트랜지스터의 경우, 상온에서 건조시킨 경우에는 정공이동도가 0.367 $cm^2V^{-1}S^{-1}$, 전자이동도가 0.051 $cm^2V^{-1}S^{-1}$로 나타났고, 100℃에서 건조시킨 경우에는 정공이동도가 0.826 $cm^2V^{-1}S^{-1}$, 전자이동도가 0.078 $cm^2V^{-1}S^{-1}$로 나타났으며, 200℃에서 건조시킨 경우에는 정공이동도가 1.377 $cm^2V^{-1}S^{-1}$, 전자이동도가 0.283 $cm^2V^{-1}S^{-1}$로 나타났다. 이를 통해, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 반도체 화합물을 포함한 전자 소자는 높은 전하이동도를 가짐을 확인할 수 있다. 또한, 비할로겐 용매에 용해시킨 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 반도체 화합물을 사용하여 친환경적으로 높은 전하이동도를 갖는 전자 소자를 제조할 수 있었다.

도면

도면1

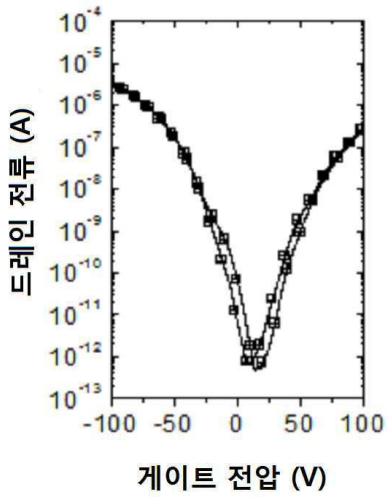


도면2

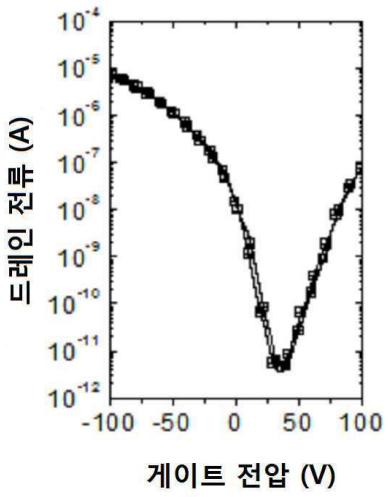


도면3

(a) 드레인 전압 = -60 V

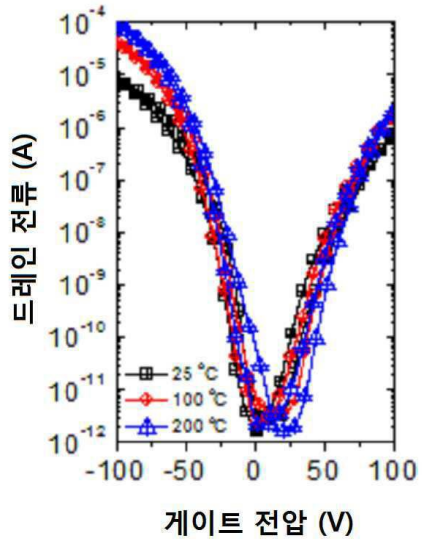


(b) 드레인 전압 = +60 V



도면4

(a) 드레인 전압 = -60 V



(b) 드레인 전압 = +60 V

