



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월30일
(11) 등록번호 10-1390666
(24) 등록일자 2014년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) C08G 73/06 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0152277
(22) 출원일자 2012년12월24일
심사청구일자 2012년12월24일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120018808 A
KR1020100101078 A
EP1078970 A1

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최동훈
서울 성북구 성북로4길 52, 112동 504호 (돈암동, 한신한진아파트)
양다슬
서울 성북구 안암로 145, 화학과 (안암동5가, 고려대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 3 항

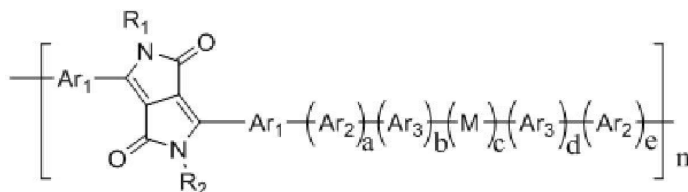
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 고분자 유도체, 이를 포함하는 유기 반도체 박막 및 유기박막 트랜지스터

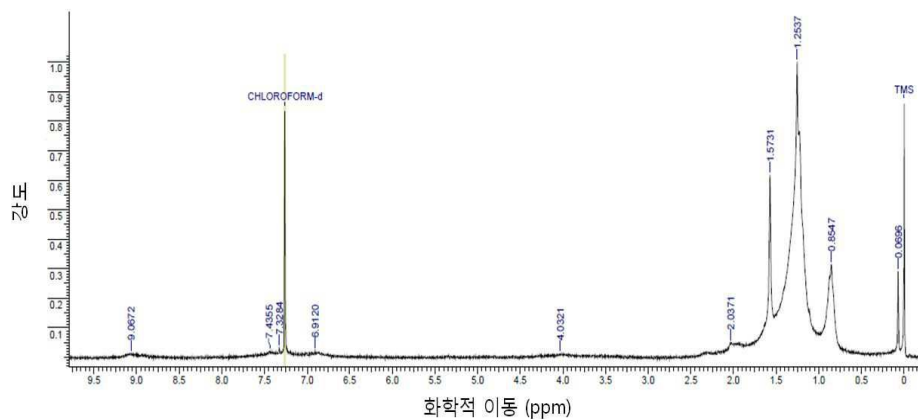
(57) 요약

본 발명은 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 고분자 유도체, 이를 포함하는 유기 반도체 박막 및 유기 박막 트랜지스터에 관한 것으로 일반용매에 대한 용해성이 우수한 [화학식 2]로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 제조하여 이를 이용함으로써 높은 정공 이동도 및 우수한 열안정성을 갖는 유기박막 트랜지스터를 제공할 수 있다.

[화학식 2]



대표도 - 도2



(72) 발명자

마틴다 쿠우르

서울시 성북구 안암동5가 고려대학교 화학과

조민주

경기 수원시 영통구 청명로 132, 324동 1004호 (영통동, 청명마을3단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012008797

부처명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원_도약연구

연구과제명 유기반도체 기반 융복합 나노구조체의 특성 및 소자 응용 연구

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

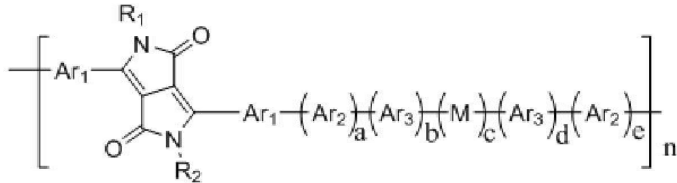
연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 2로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체:

[화학식 2]



상기 [화학식 2]에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소; 중수소; C₁ 내지 C₆₀의 알킬기; C₃ 내지 C₆₀의 시클로알킬기; C₆ 내지 C₆₀의 아릴기; N, O, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 C₃ 내지 C₆₀의 헤테로아릴기; N, O, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 C₁ 내지 C₆₀의 헤테로알킬닐기; C₁ 내지 C₆₀의 알킬닐기; 및 N, O, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 C₁ 내지 C₆₀의 헤테로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

M은 결합, 또는 C₂ 내지 C₆의 알케닐렌 및 C₂ 내지 C₆의 알킬닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,

Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은 각각 독립적으로 벤젠, 티오펜, 셀레노펜 및 텔루로펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로서, 이때 Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃ 중 적어도 하나는 텔루로펜이며,

a, b, c, d, e는 0 또는 1의 정수이고,

n은 1 내지 100의 정수이다.

청구항 2

제1항에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 반도체 박막.

청구항 3

기관; 소스-드레인 전극; 채널층; 절연막 및 게이트 전극을 포함하는 유기박막 트랜지스터로서, 상기 채널층이 제2항에 따른 유기 반도체 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반용매에 대한 용해성이 우수하고 높은 정공 이동도 및 우수한 열안정성을 갖는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체, 이를 포함하는 유기 반도체 박막 및 유기박막 트랜지스터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 반도체를 이용한 다양한 소자의 개발은 현재 과거 어느 때보다도 활발한 연구가 이루어지는 분야이며, 특히 유기박막 트랜지스터는 유기 EL용 능동 구동 소자에의 사용을 필두로 하여, 폭넓은 분야에서 비약적인 발전을 보이고 있다.

[0003] 유기박막 트랜지스터는 유기 반도체의 특성상 전하 이동도가 낮아서 실리콘 (Si) 또는 게르마늄 (Ge) 등이 채용되는 고속 소자용으로는 부적합하지만, 대면적 소자의 제작, 저온 공정, 또는 플렉서블 (flexible) 소자의 제작

에 사용될 수 있고, 특히 저가 공정이 가능하다는 장점을 갖는다. 이러한 유기박막 트랜지스터는 기판, 게이트 전극, 절연막, 채널층, 소스/드레인 전극과, 외부 습기 및 산소 투과를 막아주는 보호층으로 구성된다. 그 중에서도, 채널층은 소자특성에 가장 큰 영향을 미치고 전하 이동이 일어나는 핵심부분으로서, 유기박막 트랜지스터에 있어서는 기존의 실리콘계 무기 재료를 대체하여 반도체 특성을 나타내는 유기 화합물 또는 고분자 물질을 사용하여 제작한다. 그 구체적인 예로는, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리피롤, 폴리티오펜, 올리고티오펜, 또는 안트라센, 테트라센, 펜타센 등의 폴리아센 화합물을 들 수 있으며, 특히, 폴리아센 화합물은 분자 간 응집력이 강하기 때문에, 높은 결정성을 갖고 있어서 우수한 전하 이동도를 갖는다는 장점이 있다. 그러나 상기 종래 기술은 소자 제작에 필요한 박막을 제조하기 위하여 진공 증착 공정을 사용하므로 고가의 진공장비가 필요하고, 공정이 복잡하여 공정 단가가 높아지는 단점이 있다.

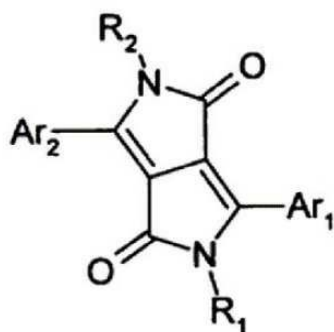
[0004]

이러한 문제를 해결하기 위해서, 용액공정이 가능한 펜타센 등의 폴리아센계 유도체를 개발하는 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 용해가 가능한 펜타센 전구체를 합성하여 기판에 용액공정으로 코팅 후 열 처리하여 펜타센을 구현하는 방식 (P.T. Herwig and K. M, *Adv. Mater.* vol.11, p.480 (1999)), 용해도를 부여하기 위하여 트리이소프로필실릴에티닐 (triisopropylsilylethynyl)기가 펜타센 양 측면에 결합된 유도체를 개발하여 용액공정에 적용한 방식 (J.E. Anthony, et.al., *J. Am. Chem. Soc.*, vol.123, p.9482 (2001); J.E. Anthony, et.al., *Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.*, p.113 (2006)), 용해도 부여를 위한 또 다른 방법으로서 트리메톡시페닐 에티닐 (trimethoxyphenylethynyl)기를 펜타센 양 측면에 치환기로 도입한 펜타센 유도체를 개발하여 유기박막 트랜지스터를 제작한 방식 (F. Wurthner, et.al., *J. Mater. Chem.*, vol.16, p.3708 (2006)) 등이 기존에 보고된 바 있다. 그러나, 상기 전구체 또는 유도체들은 열안정성 및 산화안정성이 매우 낮고 전하이동도가 낮으며, 적은 분자량으로 인해 박막형성능이 불량하여 대면적 소자에 적용하기가 매우 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 펜타센과 같은 폴리아센계 유기반도체 재료를 용액공정에 적합하도록 하기 위해서 치환기를 도입하여 용해도를 증가시키는 것도 중요한 사항이지만, 이와 더불어 소재의 열안정성, 산화안정성 등과 같은 안정성 측면을 고려하여야 할 뿐만 아니라, 전하 이동도 향상을 위해서 분자간 친화력을 높이고 결정화를 유도하는 것 역시 중요한 고려사항이다.

[0005]

한편, 디케토피롤로피롤 기반의 화합물은 1970년대 초반에 처음으로 개발된 이래, 잉크, 페인트, 및 플라스틱 산업 등에 널리 사용되어 왔으며, 최근에는 디케토피롤로피롤계 화합물이 탁월한 형광 특성 및 전하 캐리어 이동성을 나타낸다는 사실이 밝혀진 이래로, 이를 전자소자용 유기박막 분야에 이를 응용하고자 시도도 이루어지고 있다. 관련하여, 대한민국 공개특허공보 제2001-50648호는 디케토피롤로피롤을 포함하는 전기발광 장치를 개시하고 있으며, 구체적으로는 하기 화학식의 화합물을 포함하는 전기발광장치를 개시하고 있다:

화학식 1



[0006]

[0007]

단, 상기 식에서, Ar₁ 및 Ar₂는 아릴 라디칼, 헤테로 사이클릭 라디칼, 불포화 헤테로사이클릭 라디칼 등으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0008]

그러나 종래에 개발된 디케토피롤로피롤계 화합물들은 유기박막 트랜지스터에 사용될 수 있을 정도로 충분한 정공 이동도를 갖지 못한다는 한계점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

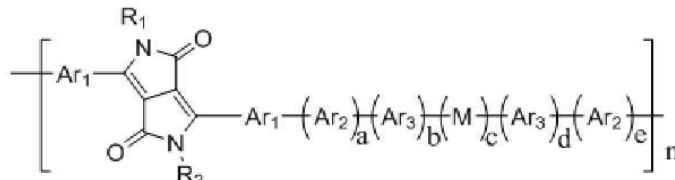
[0009] 이에 본 발명에서는, 평면성이 우수하고 전자 받게능이 우수한 디케토피롤로피롤에 전자 주개능이 탁월한 텔루로펜 구조를 도입함으로써 통상적인 용매에 대한 용해성이 우수하고, 높은 정공 이동도 및 우수한 열안정성을 갖는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체, 이를 포함하는 유기 반도체 박막, 및 상기 유기 반도체 박막을 포함하는 유기박막 트랜지스터를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위해서,

[0011] 하기 화학식 2로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 제공한다:

화학식 2



[0012]

[0013] 단, 상기 화학식 2에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소; 중수소; C₁ 내지 C₆₀의 알킬기; C₃ 내지 C₆₀의 시클로알킬기; C₆ 내지 C₆₀의 아릴기; N, O, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 C₃ 내지 C₆₀의 헤테로아릴기; N, O, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 C₁ 내지 C₆₀의 헤테로알킬기; C₁ 내지 C₆₀의 알킬기; 및 N, O, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 C₁ 내지 C₆₀의 헤테로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

[0014] M은 결합, 또는 C₂ 내지 C₆의 알케닐렌 및 C₂ 내지 C₆의 알키닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,

[0015] Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃는 각각 독립적으로 벤젠, 티오펜, 셀레노펜 및 텔루로펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로서, 이때 Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃ 중 적어도 하나는 텔루로펜이며,

[0016] a, b, c, d, e는 0 또는 1의 정수이고,

[0017] n은 1 내지 100의 정수이다.

[0018] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 해결하기 위해서, 상기 화학식 2로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 포함하는 유기 반도체 박막을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 세 번째 과제를 해결하기 위해서, 기판; 소스-드레인 전극; 채널층; 절연막 및 게이트 전극을 포함하는 유기박막 트랜지스터로서, 상기 채널층이 상기 유기 반도체 박막을 포함하는 유기박막 트랜지스터를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체는 일반용매에 대한 용해성이 우수하고, 높은 정공 이동도 및 우수한 열안정성을 가질 수 있다. 그러므로 본 발명의 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체는 전자 및 광전자소자, 특히 유기박막 트랜지스터에 이용될 수 있다. 본 발명의 고분자 유도체를 적용할 수 있는 전자 및 광전자소자로 유기박막 트랜지스터로 한정하는 것은 아니고, 유기전계발광소자, 유기태양전지 또는 메모리 소자 등에도 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 종래 유기박막 트랜지스터의 일반적인 소자 구조를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 8] 고분자 유도체의 ^1H NMR을 측정한 그래프이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 12] 고분자 유도체의 ^1H NMR을 측정한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 8] 고분자 유도체가 용액상태인 경우와 박막상태로 형성된 경우에 대한 자외선-가시광선 흡광도를 측정한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 12] 고분자 유도체가 용액상태인 경우와 박막상태로 형성된 경우에 대한 자외선-가시광선 흡광도를 측정한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 8]의 고분자 유도체를 열중량분석기로 측정한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 8]의 고분자 유도체로 제조된 박막을 X-선 회절 분석기로 측정한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 12]의 고분자 유도체로 제조된 박막을 X-선 회절 분석기로 측정한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 8]의 고분자 유도체로 제조된 박막을 원자력현미경으로 촬영한 사진이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 8]의 고분자 유도체로 제조된 박막을 이용한 유기박막 트랜지스터의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다.

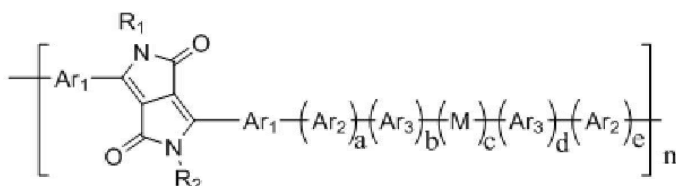
도 11은 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 12] 고분자 유도체로 제조된 박막을 이용한 유기박막 트랜지스터의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 본 발명은 고분자 구조에 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 소재들을 이용한 실시예를 가질 수 있으며, 본 발명의 범위가 특정한 실시 형태에 대해 한정되는 것은 아니다. 따라서 본 발명의 변환, 균등물 내지 대체물 또한 본 발명의 범위 내에 포함되는 것으로 이해되어야 한다. 한편, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0023] 본 발명에서는, 평면성이 우수하고 전자 받게능이 우수한 디케토피롤로피롤에 전자 주게능이 탁월한 텔루로펜 구조를 도입함으로써 통상적인 용매에 대한 용해성이 우수하고, 높은 정공 이동도 및 우수한 열안정성을 갖는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 제공하고자 하며, 구체적으로 하기 화학식 2로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 제공한다:

[0024] [화학식 2]



[0025]

[0026] 단, 상기 화학식 2에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; C_1 내지 C_{60} 의 알킬기; C_3 내지 C_{60} 의 시클로알킬기; C_6 내지 C_{60} 의 아릴기; N, O, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 C_3 내지 C_{60} 의 헤테로아릴기; N, O, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 C_1 내지 C_{60} 의 헤테로알킬기; C_1 내지 C_{60} 의 알킬기; 및 N, O, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의

원자를 포함하는 C₁ 내지 C₆₀의 헤테로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

[0027] M은 결합, 또는 C₂ 내지 C₆의 알케닐렌 및 C₂ 내지 C₆의 알키닐렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,

[0028] Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은 각각 독립적으로 벤젠, 티오펜, 셀레노펜 및 텔루로펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로서, 이때 Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃ 중 적어도 하나는 텔루로펜이며,

[0029] a, b, c, d, e는 0 또는 1의 정수이며,

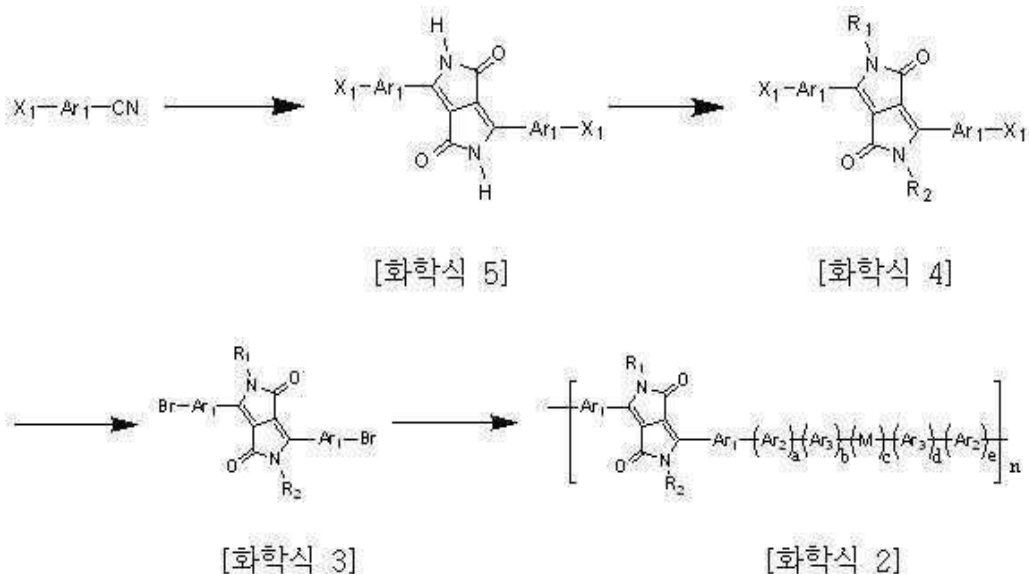
[0030] n은 1 내지 100의 정수이다.

[0031] 본 발명에 따른 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체가 갖는 가장 큰 특징은 디케토피롤로피롤에 텔루로펜 구조를 도입하였다는 점이다. 텔루륨(Te) 원소의 특성은 같은 16족 (6A) 원소인 셀레늄과 황의 특성과 상당히 다르다. 폴리텔루로펜과 텔루로펜을 기반으로 한 고분자들에 대해서는 소수의 연구들만이 존재하며, 분광학적 연구나 실험적 에너지 띠 간격에 대한 계산은 거의 보고된 바가 없다. 이론적으로 폴리텔루로펜은 낮은 에너지 띠 간격을 갖고 있으며, 이로 인해 장파장 영역에서 광학 흡수 특성을 가질 수 있다는 장점이 있다. 또한, 텔루륨은 준금속속으로서 강한 텔루륨-텔루륨 상호작용을 가지기 때문에 고분자 사슬 간에 매우 강한 분자적 상호작용을 할 것으로 예상된다. 따라서 본 발명에서는 평면성이 우수하고 전자 받개능이 우수한 디케토피롤로피롤에 전자 주개능이 우수한 텔루로펜을 도입하여 우수한 정공 이동도를 달성하고자 하였으며, 더불어 용액공정에 적합한 우수한 용해도를 보유하면서도, 열 또는 산화 환경 하에서도 우수한 안정성을 갖는 고분자 유도체를 제공하고자 하였다.

[0032] 이 같은 장점에도 불구하고 폴리텔루로펜에 관한 연구가 거의 없는 이유는 텔루로펜을 기반으로 한 단량체를 합성하는 적절한 방법을 찾는 것이 어렵기 때문이다. 본 발명에서는 이러한 어려움에도 불구하고 상기와 같은 텔루로펜을 포함한 디케토피롤로피롤계 고분자를 고안하고 합성하였다.

[0033] 본 발명의 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체는 하기 [반응식 1] 또는 [반응식 2]의 합성과정으로 합성된다.

[0034] [반응식 1]



[0035]

[0036] 상기 [반응식 1]에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체는 a, b, c, d, e 중에서 하나 이상이 1인 경우이며, 단 Ar₁이 텔루로펜이 아닌 경우 Ar₂ 또는 Ar₃은 반드시 텔루로펜이어야 한다.

[0037] 상기 [반응식 1]에서 X₁은 Ar₁이 벤질일 경우 Br이고; 티오펜, 셀레노펜 및 텔루로펜일 경우는 H이다.

[0038] 상기 [반응식 1]에 따르면 먼저, 시아나이드기가 치환된 아릴기($X-Ar_1-CN$)와 디부틸석시네이트(Dibutyl succinate), 포타슘 t-부톡사이드($t-BuOK$) 및 2-메틸-2-부탄올을 100 내지 120 °C에서 20 내지 28시간 동안 반응시켜 [화학식 5]의 화합물 제조; 다음으로 [화학식 5]의 화합물과 포타슘카보네이트(K_2CO_3), 디메틸포름아마이드(DMF), R_1-X_2 및 R_2-X_2 화합물($X_2 = Br$ 또는 I)을 120 내지 160 °C에서 28 내지 32시간 동안 반응시켜 [화학식 4]의 화합물 제조; 다음으로 [화학식 4]의 화합물과 N-브로모석신이미드(NBS) 및 클로로포름을 상온에서 24 내지 48시간 동안 반응시켜 [화학식 3]의 화합물 제조(단, X_1 이 Br 일 경우 이 반응단계를 생략한다.); 다음으로

촉매($Pd(PPh_3)_4$)하에서 [화학식 3]의 화합물과

$$R_3-Sn-\underset{R_3}{\overset{R_3}{|}}(Ar_2)_a(Ar_3)_b(M)_c(Ar_3)_d(Ar_2)_c\underset{R_3}{\overset{R_3}{|}}-Sn-R_3$$

화합물을 톨루엔

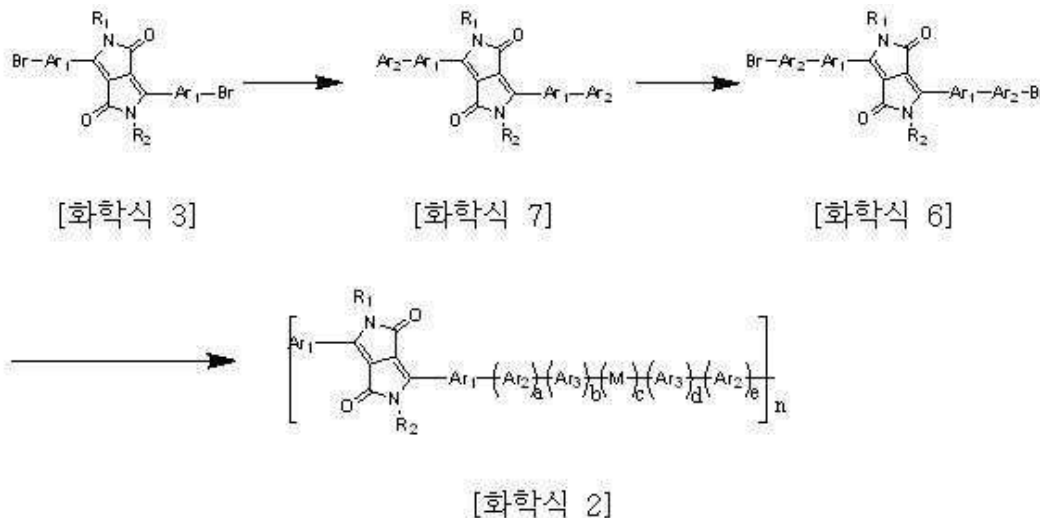
에서 90 내지 110 °C에서 24 내지 64 시간 동안 반응, 또는

$$\text{B}-(Ar_2)_a(Ar_3)_b(M)_c(Ar_3)_d(Ar_2)_c$$

화합물을 톨루엔과 포타슘카보네이트(K_2CO_3) 수용액에서 24 내지 64 시간 동안 반응시켜 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 제조한다.

[0039] 상기 R_3 는 메틸 또는 부틸기이다.

[0040] [반응식 2]



[0041]

[0042] 상기 [반응식 2]는 [반응식 1]에서 [화학식 2]를 합성할 때 사용되는 단량체인

$R_3-Sn-\underset{R_3}{\overset{R_3}{|}}(Ar_2)_a(Ar_3)_b(M)_c(Ar_3)_d(Ar_2)_c\underset{R_3}{\overset{R_3}{|}}-Sn-R_3$
 화합물 또는

$$\text{B}-(Ar_2)_a(Ar_3)_b(M)_c(Ar_3)_d(Ar_2)_c$$
 화합물의 a, e 가 반드시 1이고 b, c, d 가 적어도 2 이상이라 제조가 용이하지 않을 경우 수율 향상을 위해 적용한다.

[0043] 상기 [반응식 2]에 Ar_1, Ar_2 가 텔루로펜이 아닌 경우 b, d 중 하나 이상은 반드시 텔루로펜이어야 한다.

[0044] 상기 [반응식 2]에 따르면 먼저, 촉매($Pd(PPh_3)_4$)하에서 [반응식 1]의 [화학식 3]의 화합물과

$$R_3-Sn-\underset{R_3}{\overset{R_3}{|}}-Ar_2$$

화합

물을 톨루엔에서 90 내지 110 °C에서 24 내지 48 시간 동안 반응, 또는

$$\text{B}-Ar_2$$

화합물을 톨루엔과 포타슘 카보네이트(K_2CO_3) 수용액에서 24 내지 48시간 동안 반응시켜 [화학식 7]의 화합물 제조; 다음으로 [화학식 7]의 화합물과 N-브로모석신이미드(NBS) 및 클로로포름을 상온에서 24 내지 48시간 동안 반응시켜 [화학식 6]의 화합

물 제조; 다음으로 촉매($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)하에서 [화학식 6]의 화합물과

$$\text{R}_3-\text{Sn}\left(\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ \text{R}_3 \end{array}\right)_b\left(\text{M}\right)_c\left(\text{Ar}_3\right)_d\text{Sn}-\text{R}_3$$

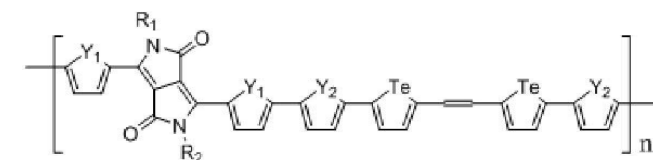
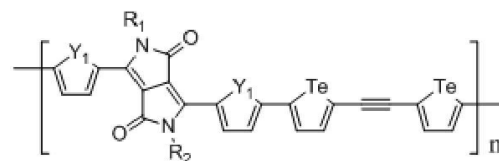
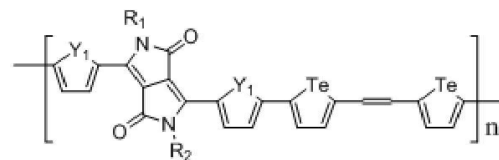
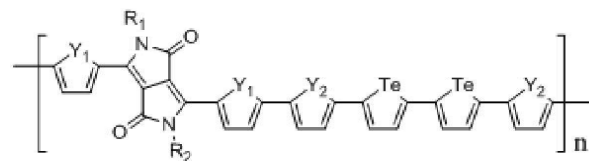
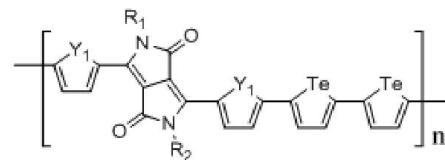
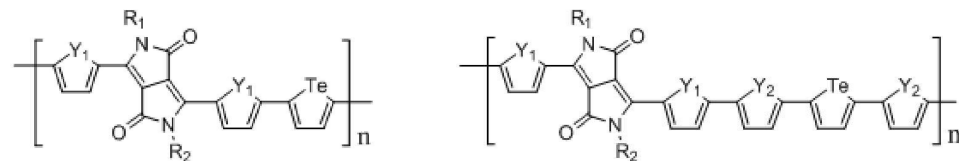
화합물을 톨루엔에서 90 내지 110 °C에서 24 내지 64 시간 동안 반응, 또는

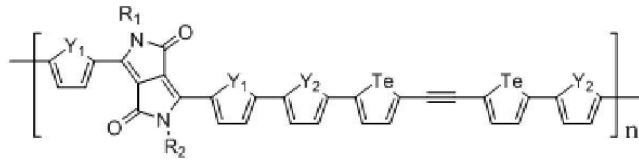
톨루엔과 포타슘카보네이트(K_2CO_3) 수용액에서 24 내지 64 시간 동안 반응시켜 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 제조한다.

$$\text{B}\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}\right)_2\left(\text{Ar}_3\right)_b\left(\text{M}\right)_c\left(\text{Ar}_3\right)_d\text{B}\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}\right)_2$$

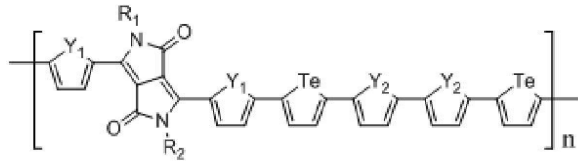
상기 R_3 는 메틸 또는 부틸기이다.

하기는 본 발명 고분자의 예시이다.

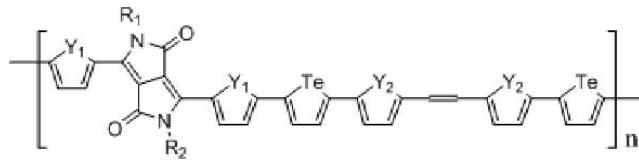




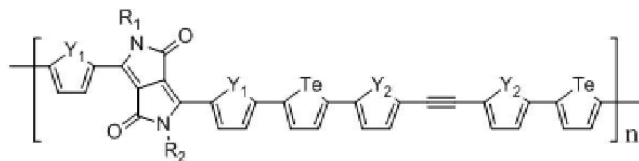
[0054]



[0055]



[0056]



[0057]

[0058] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; C_1 내지 C_{60} 의 알킬기; C_3 내지 C_{60} 의 시클로알킬기; C_6 내지 C_{60} 의 아릴기; N, O, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 C_3 내지 C_{60} 의 헤테로아릴기; N, O, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 C_1 내지 C_{60} 의 헤테로알킬닐기; C_1 내지 C_{60} 의 알킬닐기; 및 N, O, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 C_1 내지 C_{60} 의 헤테로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

[0059] Y_1 과 Y_2 는 S, Se Te 원소이거나 알켄기(=)로 정의한다.

[0060] 또한, 본 발명은 상기 [화학적식 2]로 표시되는 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 고분자 유도체를 포함하는 유기 반도체 박막을 제공한다.

[0061] 상기 유기 반도체 박막은 [화학적식 2]로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 유기용매에 용해시킨 후 기판에 코팅하여 형성될 수 있다. 코팅방법으로는 스핀코팅, 드랍 캐스팅 또는 잉크젯 코팅을 들 수 있으며, 유기용매로는 클로로포름, 디클로로벤젠, 트리클로로에탄, N-메틸피롤리돈 및 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 또한, 본 발명은 상기 [화학적식 2]로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체 또는 상기 유기 반도체 박막을 포함하는 유기박막 트랜지스터를 제공한다.

[0063] 상기 유기박막 트랜지스터는 기판; 소스-드레인 전극; 채널층; 절연막 및 게이트 전극을 포함하는데, 상기 채널층으로 [화학적식 2]로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체로 제조된 유기 반도체 박막을 포함한다.

[0064] 유기박막 트랜지스터는 일반적인 소자 구조에 따라 기판; 게이트 전극; 절연막; 채널층(유기 반도체 박막); 소스-드레인 전극의 순서대로 형성된 바텀 게이트 방식(도 1) 또는 기판; 소스-드레인 전극; 채널층(유기 반도체 박막); 절연막; 게이트 전극의 순서대로 형성된 탑 게이트 방식을 취할 수 있다. 상기 절연막으로는 이산화규소(SiO_2), 폴리비닐페놀, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 Cytop(일본, 아사히글라스사)를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

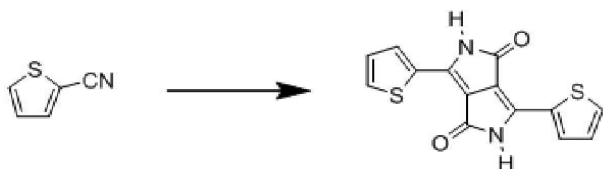
[0066] <실시예>

[0067] 합성예 1. [화학식 8]로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체의 합성

[0068] (1-1) [화학식 11]로 표시되는 화합물의 합성

[0069] 하기 [반응식 3]에 따라 합성하였고, 2-티오펜카르보니트릴 3.25 g, 디부틸석시네이트 1.5 g, 포타슘 t-부톡사이드 4 g, 2-메틸-2-부탄올 25 ml를 110 °C에서 3시간 동안 교반함으로써 반응을 종결하였다. 60 °C로 냉각한 반응용액에 아세트산과 메탄올을 넣은 후 침전된 [화학식 11] 화합물을 필터하고 건조하여 2.5 g(수득율: 84%)을 얻었다.[화학식 11] 화합물은 구조분석이나 정제 없이 다음 반응에 사용하였다.

[0070] [반응식 3]



[0071]

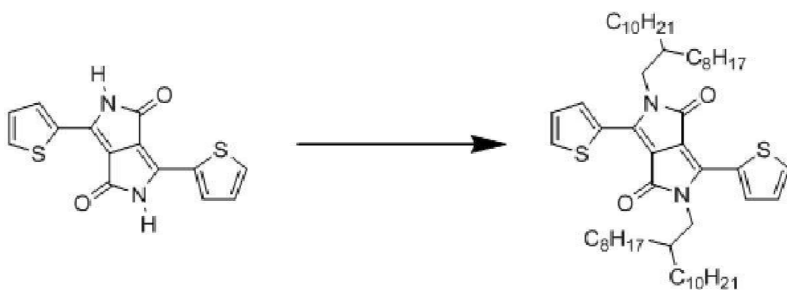
[0072] [화학식 11]

[0073] (1-2) [화학식 10]로 표시되는 화합물의 합성

[0074] 하기 [반응식 4]에 따라 합성하였고, 상기 [화학식 11]의 화합물 3.4 g, 2-옥틸도데실 아이오다이드 11.8 g, 포타슘카보네이트 9.5 g, 디메틸포름아마이드(DMF) 100 ml를 140 °C에서 20시간 동안 교반함으로써 반응을 종결하였다. 디클로로메탄과 증류수로 유기층만 추출하고 컬럼크로마토그래피($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$, 30:70, v/v)로 정제하여 [화학식 10] 2.1 g(수득율: 22%)을 얻었다.

[0075] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): 8.88 (d, J = 4.0 Hz, 2 H), 7.62 (d, J = 4.8 Hz, 2 H), 7.27 (dd, J = 4.0 Hz, 4.8 Hz, 2 H), 4.02 (d, 4 H), 1.91 (m, 2 H), 1.25 (m, 64 H), 0.86 (m, 12 H).

[0076] [반응식 4]



[0077]

[0078] [화학식 11] [화학식 10]

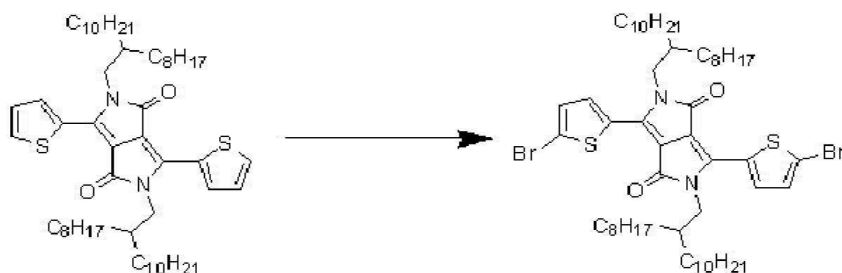
[0079] (1-3) [화학식 9]로 표시되는 화합물의 합성

[0080] 하기 [반응식 5]에 따라 합성하였고, 상기 [화학식 10]의 화합물 1.25 g, N-브로모석신이미드 0.51 g, 클로로포름 90 ml를 25 °C에서 24시간 동안 교반함으로써 반응을 종결하였다. 디클로로메탄과 증류수로 유기층만 추출하고 컬럼크로마토그래피($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$, 30:70, v/v)로 정제하여 [화학식 9] 0.9 g(수득율: 75%)을 얻었다.

[0081] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): 8.63 (d, J = 4.0 Hz, 2 H), 7.21 (d, J = 4.0 Hz, 2 H), 3.91 (d, 4 H),

1.87 (m, 2 H), 1.25 (m, 64 H), 0.86 (m, 12 H).

[0082] [반응식 5]



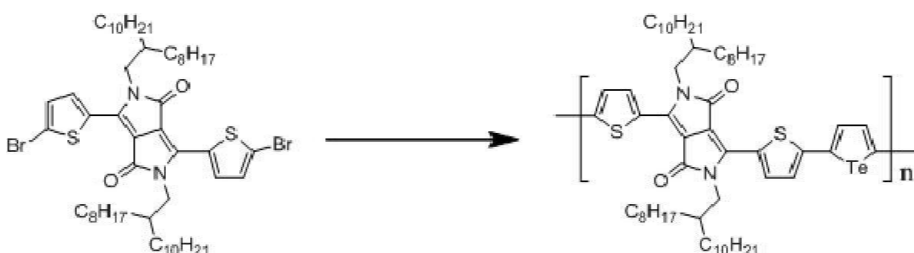
[0083] [화학식 10]

[0084] [화학식 9]

[0085] (1-4) [화학식 8]로 표시되는 화합물의 합성

[0086] 하기 [반응식 6]에 따라 합성하였고, 톨루엔 20 ml에 상기 [화학식 9]의 화합물 400 mg(0.392 mmol)을 녹인 후 2,5-bis(trimethylstannyl)tellurophene의 화합물 200 mg(0.396 mmol)과 촉매인 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 23 mg(0.019 mmol)을 첨가한 후 90 °C에서 52시간동안 교반시킨 후 반응이 종결되면 실온(25 °C)으로 식힌 다음 클로로포름 100 ml로 희석하고, 메탄올 800 ml/1N 염산 100 ml가 혼합된 용액으로 역침전시킨 용액을 필터로 여과하여 침전 물을 수득하였다. 이 과정을 2회 반복한 후 수득한 침전물을 건조한 다음 속실텐(soxhlet)에서 메탄올, 아세톤, 헥산으로 추출한 후 클로로포름에 용해시켜 받아낸 용액을 역침전 시킨 다음 필터로 여과하여 [화학식 8] 350 mg(수득율: 87%)을 얻었으며, 상기 [화학식 8]의 화합물에 대한 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C)에 대한 데이터를 도 2에 도시하였다.

[0087] [반응식 6]



[0088] [화학식 9]

[0089] [화학식 8]

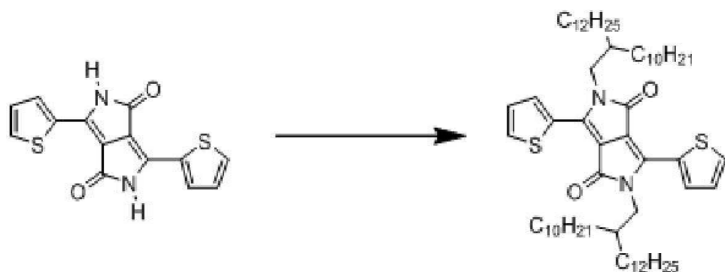
[0090] 합성예 2. [화학식 12]로 표시되는 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체의 합성

[0091] (2-1) [화학식 16]으로 표시되는 화합물의 합성

[0092] 하기 [반응식 7]에 따라 합성하였고, 상기 [화학식 11]의 화합물 1.4 g, 2-테실테트라테실 아이오다이드 6 g, 포타슘카보네이트 1.5 g, 디메틸포름아마이드(DMF) 30 ml를 120 °C에서 24시간 동안 교반함으로써 반응을 종결 하였다. 디클로로메탄과 증류수로 유기층만 추출하고 컬럼크로마토그래피(CH_2Cl_2 /Hexane, 30:70, v/v)로 정제하여 [화학식 16] 1.2 g(수득율: 27%)을 얻었다.

[0093] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): 8.88 (d, $J = 4.0$, 2H), 7.62 (d, $J = 4.8$, 2H), 7.27 (dd, $J = 4.0$ Hz, 4.8 Hz, 2 H), 4.03 (d, $J = 7.71$, 4H), 1.91 (m, 2H), 1.301.21 (m, 80H), 0.890.87 (m, 12H).

[0094] [반응식 7]



[0095]

[0096]

[화학식 11]

[화학식 16]

[0097]

(2-2) [화학식 15]로 표시되는 화합물의 합성

[0098]

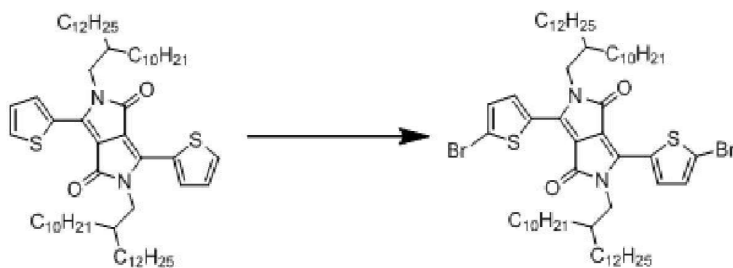
하기 [반응식 8]에 따라 합성하였고, 상기 [화학식 16]의 화합물 1 g, N-브로모석신이미드 0.45 g, 클로로포름 50 ml을 25 °C에서 24시간 동안 교반함으로써 반응을 종결하였다. 디클로로메탄과 증류수로 유기층만 추출하고 컬럼크로마토그래피(CH_2Cl_2 /Hexane, 30:70, v/v)로 정제하여 [화학식 15] 0.6 g(수득율: 52%)을 얻었다.

[0099]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): 8.62 (d, J = 4.0, 2H), 7.21 (d, J = 4.0, 2H), 3.91 (d, 4H), 1.87 (m, 2H), 1.291.21 (m, 80H), 0.890.86 (m, 12H).

[0100]

[반응식 8]



[0101]

[0102]

[화학식 16]

[화학식 15]

[0103]

(2-3) [화학식 14]로 표시되는 화합물의 합성

[0104]

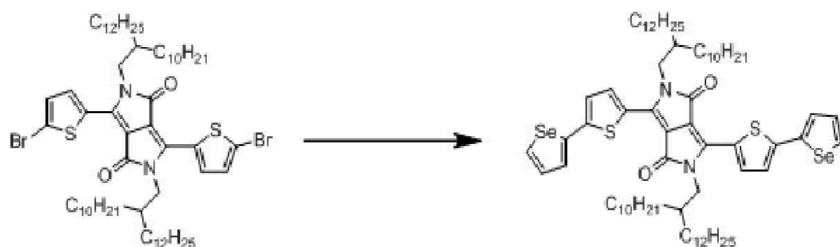
하기 [반응식 9]에 따라 합성하였고, 톨루엔 20 ml와 포타슘카보네이트 2M 수용액 5 ml에, 상기 [화학식 15]의 화합물 1.1 g을 녹인 후 4,4,5,5-tetramethyl-2-(selenophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane 0.6 g과 촉매인 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 23 mg을 첨가한 후 90 °C에서 24시간 동안 교반함으로써 반응을 종결하였다. 디클로로메탄과 증류수로 유기층만 추출하고 컬럼크로마토그래피(CH_2Cl_2 /Hexane, 30:70, v/v)로 정제하여 [화학식 15] 0.8 g(수득율: 75%)을 얻었다.

[0105]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): 8.91 (d, J = 4.0, 2H), 8.01 (d, J = 4.0, 2H), 7.48 (d, J = 4.0, 2H), 7.30 (m, 2H) 7.25 (d, J = 4.0, 2H), 4.01 (d, 4H), 1.96 (m, 2H), 1.291.21 (m, 80H), 0.890.86 (m, 12H).

[0106]

[반응식 9]



[0107]

[0108]

[화학식 15]

[화학식 14]

[0109]

(2-4) [화학식 13]으로 표시되는 화합물의 합성

[0110]

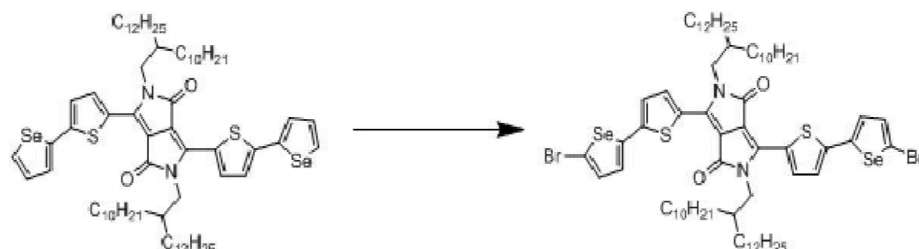
하기 [반응식 10]에 따라 합성하였고, 상기 [화학식 14]의 화합물 0.6 g, N-브로모석신이미드 0.18 g, 클로로포름 30 ml를 25 °C에서 24시간 동안 교반함으로써 반응을 종결하였다. 디클로로메탄과 증류수로 유기층만 추출하고 컬럼크로마토그래피(CH₂Cl₂/Hexane, 30:70, v/v)로 정제하여 [화학식 13] 0.7 mg(수득율: 80%)을 얻었다.

[0111]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): 8.86 (d, *J* = 4.0, 2H), 7.23 (d, *J* = 4.0, 2H), 7.16 (m, 4H), 4.01 (d, 4H), 1.92 (m, 2H), 1.291.21 (m, 80H), 0.890.86 (m, 12H).

[0112]

[반응식 10]



[0113]

[0114]

[화학식 14]

[화학식 13]

[0115]

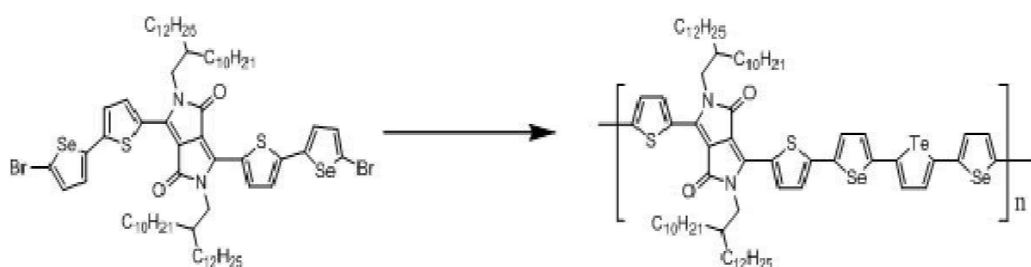
(2-5) [화학식 12]로 표시되는 화합물의 합성

[0116]

하기 [반응식 11]에 따라 합성하였고, 톨루엔 15 ml에 상기 [화학식 13]의 화합물 0.28 g을 녹인 후 2,5-bis(trimethylstannyl)tellurophene의 화합물 0.11 g과 촉매인 Pd(PPh₃)₄ 23 mg을 첨가한 후 90 °C에서 30시간 동안 교반시킨 후 반응이 종결되면 실온(25 °C)으로 식힌 다음 클로로포름 10 ml로 희석하고, 메탄올 800 ml / 1N 염산 100 ml가 혼합된 용액으로 역침전시킨 용액을 필터로 여과하여 침전물을 수득하였다. 이 과정을 2회 반복한 후 수득한 침전물을 건조한 다음 속실팩(soxhlet)에서 메탄올, 아세톤, 헥산으로 추출한 후 클로로포름에 용해시켜 받아낸 용액을 역침전시킨 다음 필터로 여과하여 [화학식 12] 0.21 g(수득율: 75%)을 얻었으며, 상기 [화학식 12]의 화합물에 대한 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C)에 대한 데이터를 도 3에 도시하였다.

[0117]

[반응식 11]



[0118]

[0119] [화학식 13] [화학식 12]

[0120] 시험예 1. [화학식 8]의 화합물의 ¹H NMR 측정

[0121] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 8]의 고분자 유도체의 ¹H NMR을 측정한 그래프이다.

[0122] 시험예 2. [화학식 12]의 화합물의 ¹H NMR 측정

[0123] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 12]의 고분자 유도체의 ¹H NMR을 측정한 그래프이다.

[0124] 시험예 3. [화학식 8]의 화합물의 자외선-가시광선 흡광도 측정

[0125] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 8]의 고분자 유도체가 용액상태인 경우와 상기 고분자 유도체를 박막상태로 형성한 경우를 자외선-가시광선 스펙트로미터 (HP8453, Photodiode array type)로 측정한 흡수 스펙트럼이다.

[0126] [화학식 8]의 고분자 유도체가 용액상태와 박막상태인 경우의 $\lambda_{\max}$, λ_{cutoff} 및 E_g^{opt} 값을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	용액상태의 [화학식 8]의 화합물	박막상태의 [화학식 8]의 화합물
$\lambda_{\max}$	784 nm, 862 nm	810 nm, 900 nm
λ_{cutoff}	930 nm	995 nm
E_g^{OPT}	1.33 eV	1.25 eV

[0128] 위 표 1 및 도 4에 나타난 바와 같이, 박막상태인 경우가 용액상태인 경우에 비하여 극대흡수파장($\lambda_{\max}$) 및 차단파장(λ_{cutoff})이 오른쪽으로 이동하였으며, 광학에너지 띠 간격(E_g^{opt})이 낮은 것으로 확인되었다. 이 결과로부터 근적외선 흡수와 낮은 에너지 띠 간격을 갖는 [화학식 8] 고분자 유도체는 반도체 특성이 우수하고 높은 정공 이동도를 보일 것으로 예측할 수 있다.

[0129] 시험예 4. [화학식 12]의 화합물의 자외선-가시광선 흡광도 측정

[0130] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 12]의 고분자 유도체가 용액상태인 경우와 상기 고분자 유도체를 박막상태로 형성한 경우를 자외선-가시광선 스펙트로미터 (HP8453, Photodiode array type)로 측정한 흡수 스펙트럼이다.

[0131] [화학식 12]의 고분자 유도체가 용액상태와 박막상태인 경우의 $\lambda_{\max}$, λ_{cutoff} 및 E_g^{opt} 값을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	용액상태의 [화학식 12]의 화합물	박막상태의 [화학식 12]의 화합물
$\lambda_{\max}$	852 nm	835 nm
λ_{cutoff}	915 nm	909 nm

E_g^{OPT}	1.35 eV	1.36 eV
-------------	---------	---------

[0133] 위 표 2 및 도 5에 나타난 바와 같이, 박막상태인 경우가 용액상태인 경우에 비하여 극대흡수파장(λ_{max}) 및 차단파장(λ_{cutoff})이 오른쪽으로 이동하였으며, 광학에너지 띠 간격(E_g^{opt})이 낮은 것으로 확인되었다. 이 결과로부터 근적외선 흡수와 낮은 에너지 띠 간격을 갖는 [화학식 12]의 고분자 유도체는 반도체 특성이 우수하고 높은 정공 이동도를 보일 것으로 예측할 수 있다.

[0134] 시험예 5. [화학식 8]의 화합물의 열 안정성 측정

[0135] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 8]의 고분자 유도체를 열중량분석기(Mettler TGA50)로 측정한 그래프이다. [화학식 8]의 고분자 유도체는 질소분위기 하에서 분당 10 °C의 승온속도로 35~600 °C의 온도범위에서 시행하였다.

[0136] 도 6에 도시된 바와 같이, [화학식 8]의 고분자 유도체는 5 % 열분해온도가 400 °C 이상의 고온에서 일어나는 것으로 보아 열 안정성이 우수한 것을 확인하였다.

[0137] 시험예 6. [화학식 8]의 화합물의 XRD 측정

[0138] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 8]의 고분자 유도체로 제조된 박막을 X-선 회절 분석기(Rigaku D/Max Ultima 3, Cu K α : λ = 1.54)로 측정한 그래프이다.

[0139] [화학식 8]의 고분자 유도체를 스핀 코팅한 후 250 °C온도에서 열처리하여 제작한 시료에 대한 회절패턴을 측정하였으며, 또한, 박막은 실리콘 웨이퍼 상에 드롭-캐스팅을 통해 형성하였다. 이때 용매로는 클로로포름을 사용하였으며, 농도는 10 mg/mL이다.

[0140] 도 7에 도시된 바와 같이, 실시예에 따라 제조된 [화학식 8]의 화합물로 박막을 제조시 250 °C온도에서 높은 회절 강도를 보였고, 이 결과로부터 높은 결정성을 갖는 것을 확인하였다.

[0141] 시험예 7. [화학식 12]의 화합물의 XRD 측정

[0142] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 12]의 고분자 유도체로 제조된 박막을 X-선 회절 분석기(Rigaku D/Max Ultima 3, Cu K α : λ = 1.54)로 측정한 그래프이다.

[0143] [화학식 12]의 고분자 유도체를 스핀 코팅한 후 250 °C온도에서 열처리하여 제작한 시료에 대한 회절패턴을 측정하였으며, 또한, 박막은 실리콘 웨이퍼 상에 드롭-캐스팅을 통해 형성하였다. 이때 용매로는 클로로포름을 사용하였으며, 농도는 10 mg/mL이다.

[0144] 도 8에 도시된 바와 같이, 실시예에 따라 제조된 [화학식 12]의 화합물로 박막을 제조시 250 °C온도에서 높은 회절 강도를 보였고, 이 결과로부터 높은 결정성을 갖는 것을 확인하였다.

[0145] 시험예 8. [화학식 8]의 화합물의 AFM 이미지 조사

[0146] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 8]의 고분자 유도체로 제조된 박막을 원자현미경(AFM, Advanced Scanning Probe Microscope, XE-100, PSIA)으로 촬영한 사진이다.

[0147] 박막 시료로는 [화학식 8] 고분자 유도체를 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅한 후 열처리하지 않은 시료 및 250 °C로 10분 동안 열처리한 시료를 사용하였다. 스핀 코팅시 용매로는 클로로포름을 사용하였으며, 농도는 10 mg/mL였다. 원자현미경(AFM)은 태핑(Tapping) 모드로 실리콘 캔틸레버를 사용하여 각 박막의 표면을 관찰하였다.

[0148] 도 9에 도시된 바와 같이, 열처리를 하지 않은 박막은 열처리 전에 이미 분자 상호간의 유기적인 패킹(packin

g)을 이루는 형태로 존재하고 있음을 보여주고 있으며, 열처리를 한 박막은 열처리를 하지 않은 박막에 비하여 분자 상호간의 유기적인 패킹(packing)이 증가하여 결정성이 더욱 증가하는 것을 확인하였다.

[0149] **시험예 9. [화학식 8] 화합물의 유기박막 트랜지스터**

[0150] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 8]의 고분자 유도체로 제조된 박막을 이용한 유기박막 트랜지스터의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다.

[0151] 본 시험예에서 사용된 유기박막 트랜지스터는 고농도로 n-도핑된 Si/SiO₂기재 위에 소수성의 SiO₂유전체 표면을 만들기 위해 표면을 옥틸트리클로로실란(OTS)으로 처리한 후 클로로포름을 이용하여 [화학식 8]의 화합물을 40 내지 50 nm의 두께로 스핀코팅한 후 250 °C로 10분 동안 열처리한 시료를 사용하였다. 소스 및 드레인의 금 전극은 길이 1.5 mm와 폭 0.1mm를 갖는 새도우 마스크를 통해 진공증착하여 제조되었다.

[0152] 도 10에 도시된 바와 같이, 본 발명의 유기박막을 이용한 유기박막 트랜지스터는 1.51 cm²/Vs의 높은 정공 이동도를 보이는 것으로 확인되었다. 도 10에서 오른쪽 그래프는 출력전압 V_{DS}에 대한 I_{DS}의 변화를 각 V_G에 대해서 나타낸 출력특성 그래프이다. 이때 V_G는 각각 0, -20, -40, -60, -80, -100, 120 V로 순차적인 변화를 주어 측정하였다. 모든 전계 효과 전하 이동도는 $\mu_{sat} = (2I_{DS}L)/(WC(V_G - V_{TH})^2)$ 에 의해 산출되었으며, 여기서 I_{DS}포화 드레인 전류, C는 산화물 절연체의 정전용량(capacitance of oxide dielectric), V_G는 게이트 바이어스(gate bias), 및 V_{TH}는 문턱 전압(threshold voltage)을 의미한다. 제조된 장비의 성능은 실온하 공기중에서 Keithley 4200 반도체 특성 분석기로 측정되었다.

[0153] **시험예 10. [화학식 12] 화합물의 유기박막 트랜지스터**

[0154] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 디케토피롤로피롤계와 텔루로펜을 함유하는 [화학식 12]의 고분자 유도체로 제조된 박막을 이용한 유기박막 트랜지스터의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다. 박막시료로는 [화학식 12]의 화합물인 디케토피롤로피롤계 고분자 유도체를 옥틸트리클로로실란(OTS)으로 처리한 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅한 후 200 °C로 10분 동안 열처리한 시료를 사용하였다.

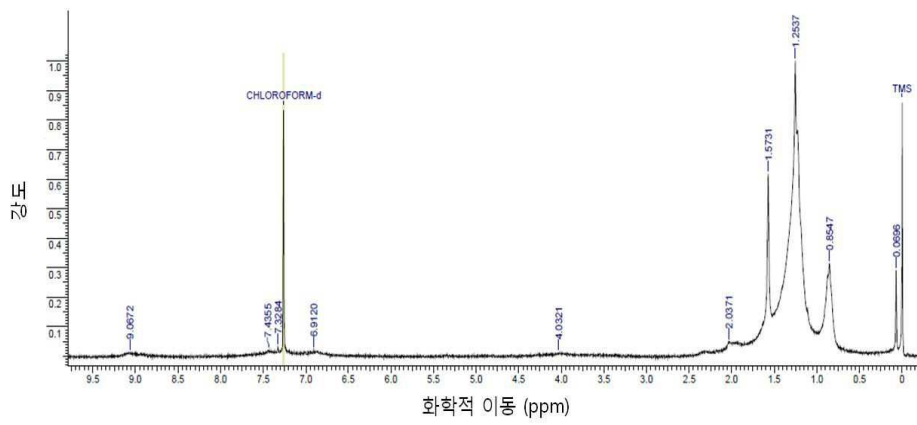
[0155] 도 11에 도시된 바와 같이, 본 발명의 유기박막을 이용한 유기박막 트랜지스터는 0.63 cm²/Vs의 높은 정공 이동도를 보이는 것으로 확인되었다. 도 11에서 오른쪽 그래프는 출력전압 V_{DS}에 대한 I_{DS}의 변화를 각 V_G에 대해서 나타낸 출력특성 그래프이다. 이때 V_G는 각각 0, -20, -40, -60, -80, -100, 120 V로 순차적인 변화를 주어 측정하였다.

도면

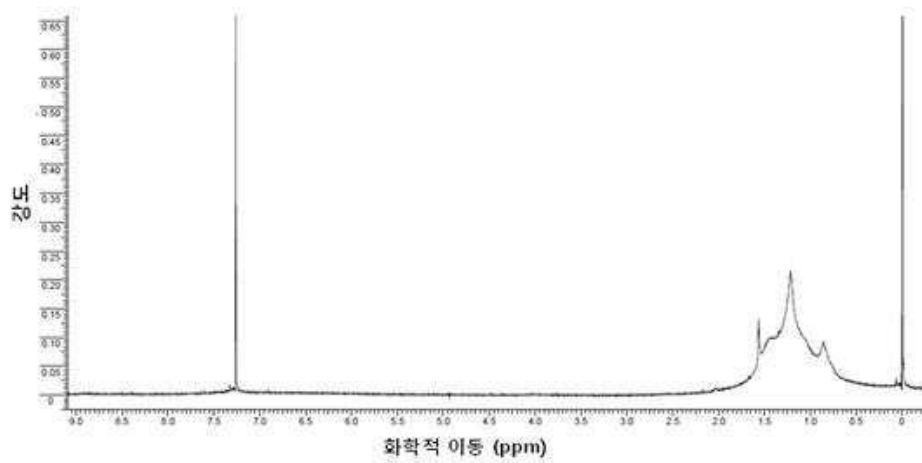
도면1



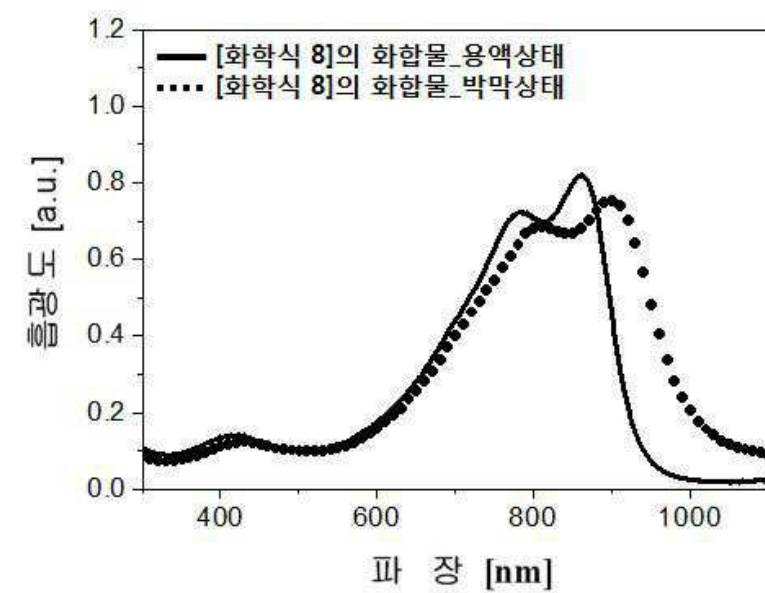
도면2



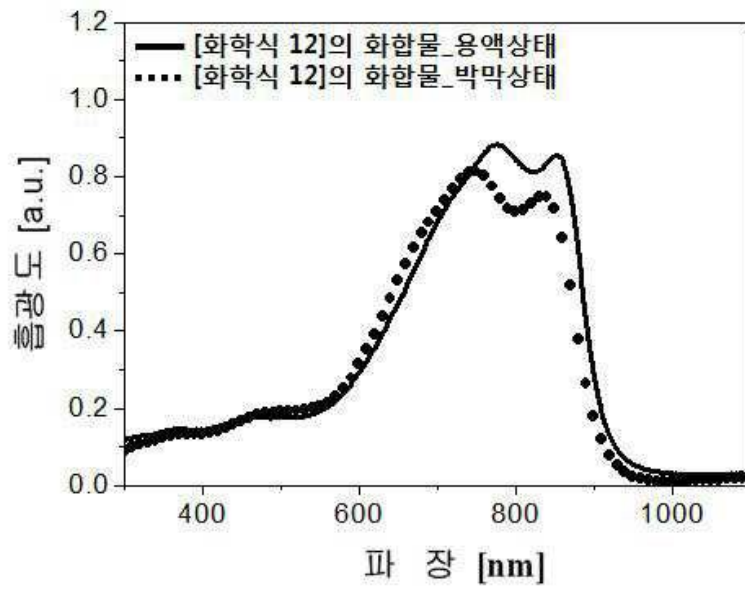
도면3



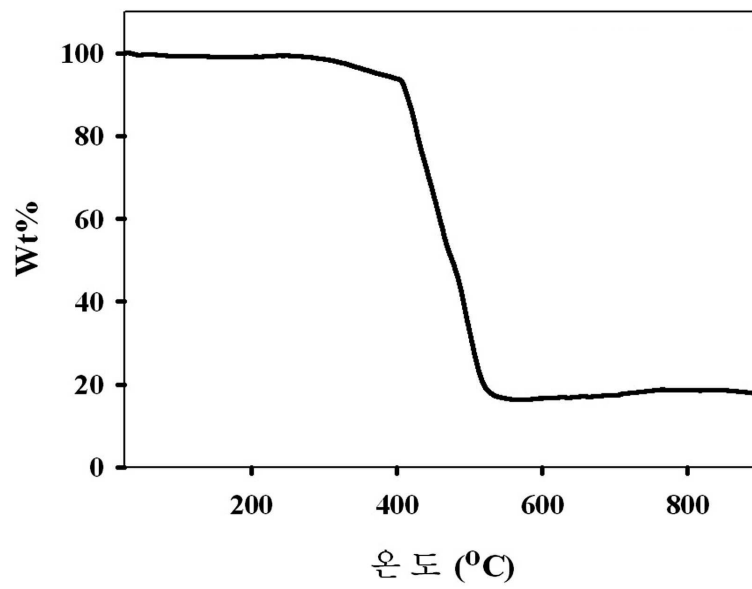
도면4



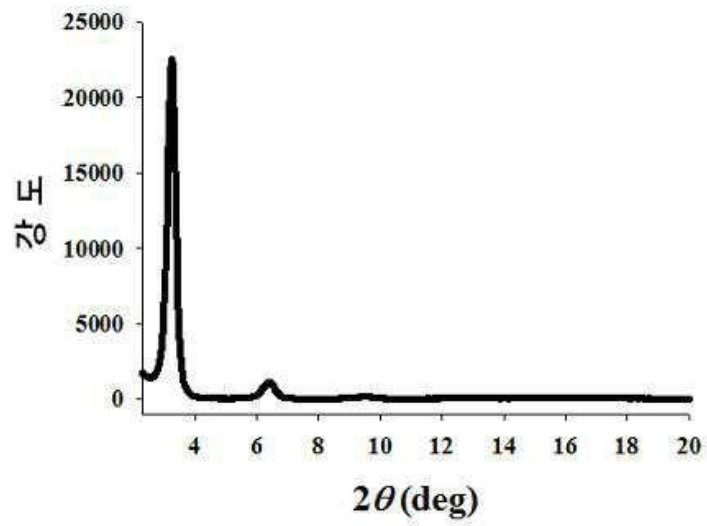
도면5



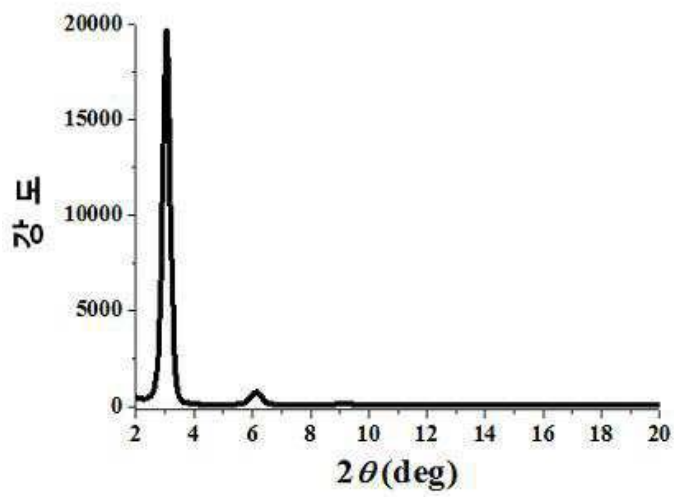
도면6



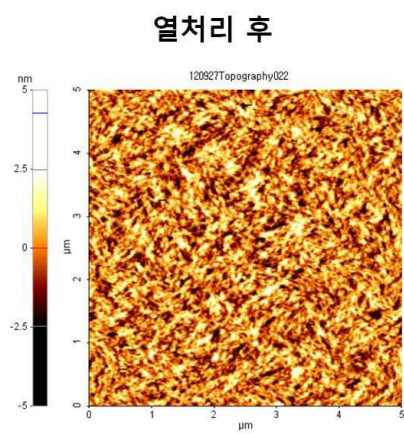
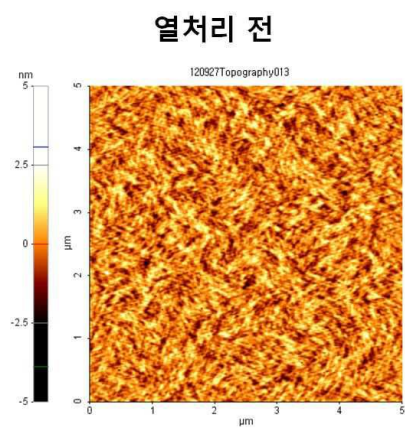
도면7



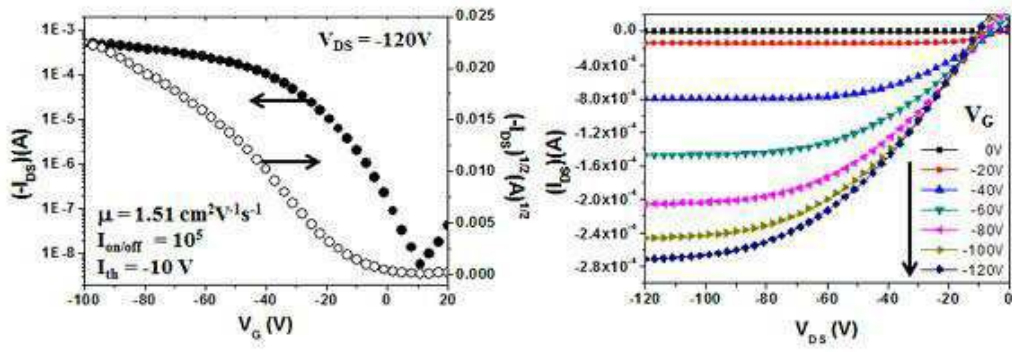
도면8



도면9



도면10



도면11

