



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0136997
(43) 공개일자 2017년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/12 (2013.01)
C08G 61/123 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0068371
(22) 출원일자 2017년06월01일
심사청구일자 2017년06월01일
(30) 우선권주장
1020160068501 2016년06월02일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김윤희
경상남도 진주시 석갑로 45 들말홍한아파트 110동 1301호
권순기
경상남도 진주시 내동로320번길 15 주공그린빌아파트 101동 1103호
송형근
경상남도 진주시 모덕로181번길 7 상대현대아파트 103동 801호
(74) 대리인
특허법인 플러스

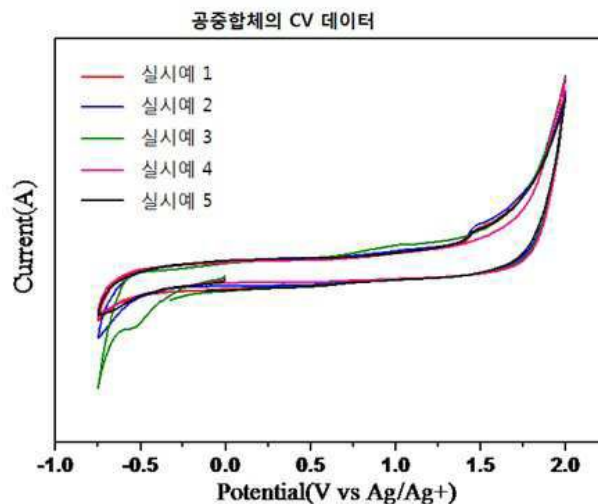
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 신규한 삼원 공중합체 및 이를 이용한 유기 전자 소자

(57) 요약

본 발명은 삼원 공중합체 및 그의 용도에 관한 것으로, 상세하게 본 발명에 따른 삼원 공중합체는 n형 및 p형 특성의 구조를 한 분자 내에 도입하여 전기 화학적 안정성을 향상시키고, 친환경 용액공정이 가능케하며, 이를 채용한 유기 전자 소자는 전하이동도 및 점멸비가 탁월하다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C08G 61/125 (2013.01)

C08G 61/126 (2013.01)

C08L 65/00 (2013.01)

H01L 51/0034 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711030590

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 도약연구지원

연구과제명 새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교 산학협력단

연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31

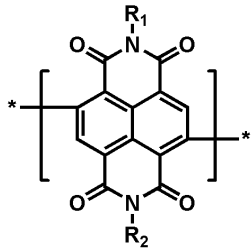
명세서

청구범위

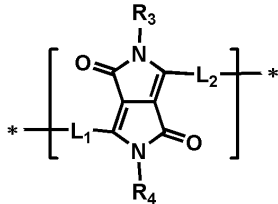
청구항 1

하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 삼원 공중합체;

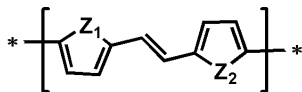
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 1 내지 3에서,

R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬 및 (C3-C30)헤테로시클로알킬에서 선택되고;

L₁ 내지 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌, (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

Z₁ 및 Z₂는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이며;

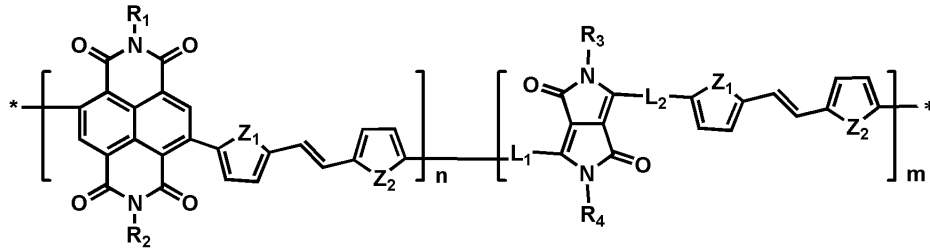
상기 R₁ 내지 R₄의 알킬, 알콕시, 시클로알킬 및 헤테로시클로알킬과 상기 L₁ 내지 L₂의 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시, 할로젠, 나이트로 및 시아노에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 헤테로아릴렌과 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 각각 독립적으로 -B-, =N-, -O-, -S-, -P(=O)-, -Si- 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

하기 화학식 4로 표시되는 삼원 공중합체;

[화학식 4]



[화학식 4에서,

R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시이고;

L_1 내지 L_2 는 각각 독립적으로 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

Z_1 및 Z_2 는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이며;

n 과 m 은 1:99 내지 99:1의 몰비를 만족하고;

상기 R_1 내지 R_4 의 알킬 및 알콕시는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 헤테로아릴렌은 -B-, =N-, -O-, -S-, -P(=O)-, -Si- 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 3

제 1항에 있어서,

중량평균 분자량이 1,000 내지 2,000,000인 삼원 공중합체.

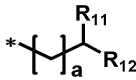
청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 분지쇄(C10-C30)알킬인 삼원 공중합체.

청구항 5

제 4항에 있어서,

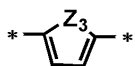
상기 R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로  이고, a 는 1 또는 2의 정수이고, R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 (C10-C20)알킬인 삼원 공중합체.

청구항 6

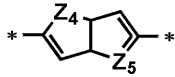
제 1항에 있어서,

상기 L_1 내지 L_2 는 각각 독립적으로 하기 화학식 5 및 화학식 6으로 표시되는 전자 도너 작용기에서 선택되는 것인 삼원 공중합체;

[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 5 및 6에서,

Z₃ 내지 Z₅는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이다.]

청구항 7

제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 삼원 공중합체를 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 유기 박막 트랜지스터인 유기 전자 소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 유기 박막 트랜지스터는 기판, 게이트, 게이트 절연층, 유기 반도체층, 및 소스-드레인 전극을 포함하고, 상기 유기 반도체층은 제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 삼원 공중합체를 포함하는 것인 유기 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 n형 및 p형 특성의 구조를 한 분자 내에 도입하여 전기 화학적 안정성을 향상시키고, 친환경 용액공정이 가능한 삼원 공중합체 및 이를 채용한 유기 전자 소자에 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.

[0003] 이에, 종래 실리콘으로 대변되는 무기 반도체 물질 외 플렉서블 디스플레이 등에 적용 가능한 유기반도체 화합물에 대한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 이러한 유기반도체 화합물을 채용하는 대표적인 유기 전자 소자로는 유기 발광 소자, 유기 박막 트랜지스터, 유기 태양 전지 등을 들 수 있다.

[0004] 상술한 유기 발광 소자, 유기 박막 트랜지스터, 유기 태양 전지 등은 통상의 2개 이상의 전극과 2개의 전극 사이에 포함되는 유기물층을 가진다. 예를 들면, 유기 태양 전지는 태양에너지에 의하여 유기물 층에서 발생된 엑시톤(여기자; exciton)으로부터 분리된 전자와 정공을 이용하여 전기를 발생시킨다. 유기 발광 소자는 2개의 전극으로부터 유기물층에 전자 및 정공을 주입하여 전류를 가시광으로 변환시킨다. 또한, 유기 박막 트랜지스터는 게이트에 인가된 전압에 의하여 유기물층에 형성된 정공 또는 전자를 소스 전극과 드레인 전극 사이에서 수송시킨다. 상기과 같은 유기 전자 소자들의 성능을 향상시키기 위해서, 전자/정공 주입층, 전자/정공 추출층 또는 전자/정공 수송층 등을 더 포함할 수도 있다. 이때, 상기 유기 전자 소자에 사용되는 유기반도체 화합물은 정공 또는 전자 이동도가 좋아야 하며, 이를 만족시키기 위해서 대부분의 유기반도체 화합물은 공액 구조를 가진다. 이와 더불어, 각각의 유기 전자 소자에 사용되는 유기반도체 화합물은 소자에서 요구하는 특성에 따라 바람직한 모폴로지의 형태가 변화되어야 한다. 예를 들어, 유기반도체 화합물을 이용하여 박막을 형성할 때, 유기 발광 소자에서는 유기 박막이 결정질 성질을 갖는 경우, 이는 발광 효율의 저하나 전하 수송에서의 쿼칭 사이트(quenching site) 증가, 누설 전류의 증가 등을 초래하여 소자 성능을 저해할 수 있기 때문에 상기 박막이 비결정질(amorphous) 특성을 갖는 것이 바람직하다. 반면, 유기 박막 트랜지스터에서는 유기물층의 전하 이동도가 크면 클수록 좋기 때문에, 유기물 분자간 패킹(packing)이 잘 일어나서 유기 박막이 결정성을 가지는 것이 바람

직하다. 이러한 결정성 유기막은 특히 단결정을 이루는 것이 가장 바람직하고, 다결정 형태를 이루는 경우에는 각각의 결정 도메인의 크기가 크고 이들 도메인이 서로 잘 연결되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 유기 박막 트랜지스터의 경우에는 주로 반도체 층과 전극 사이의 접촉 저항을 줄여주기 위해 유기 반도체로 이루어진 보조 전극을 도입하거나, 유기물로 전극에 SAM(Self Assembled Monolayer) 처리를 하는 방법을 사용하거나 유기물로 절연층의 표면을 처리하거나 유기 절연막을 사용함으로써 유기물로 이루어진 반도체와의 접촉 특성을 개선하는 방법을 사용한다. 또한, 상기 유기 전자 소자에서 사용되는 유기반도체 화합물은 소자 내에서 전하들의 이동시 발생하는 줄열에 대하여 열적 안정성을 갖는 것이 바람직하며, 전하들의 원활한 주입 또는 수송을 위하여 적절한 밴드갭과 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 또는 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지 준위를 갖는 것이 바람직하다. 그 외에도 상기 유기반도체 화합물은 화학적 안정성, 전극이나 인접한 층과의 계면 특성, 수분이나 산소에 대한 안정성 등이 우수해야 한다.

[0005] 이에, 본 출원인은 전술한 바와 같은 유기 전자 소자에 공통적으로 요구되는 특성 및 소자의 종류에 따라 개별적으로 요구되는 특성을 동시에 만족시키고, 도입되는 치환체의 특성에 따라 용이하게 n형 특성, p형 특성 또는 양쪽성 특성을 나타낼 수 있도록 조절함으로써, 흡수파장영역을 용이하게 컨트롤할 수 있는 삼원 공중합체 및 이를 채용한 유기 전자 소자를 제공하고자 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 n형 및 p형 특성을 가지는 구조를 한 분자 내에 도입하여, 이들의 비율을 조절함으로써, n형, p형 또는 양쪽성(ambipolar) 특성을 구현해 낼 수 있는 신규한 삼원 공중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

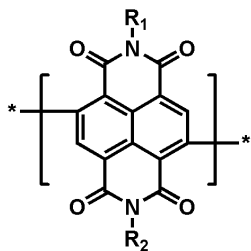
[0007] 또한 본 발명은 분자 내 불규칙성이 증가되어 친환경 용액공정이 가능한 삼원 공중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 삼원 공중합체를 채용하여 우수한 효율을 가지는 유기 전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

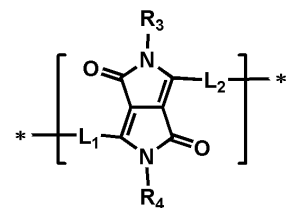
[0009] 본 발명은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 삼원 공중합체를 제공한다.

[0010] [화학식 1]



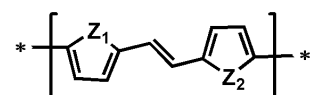
[0011]

[0012] [화학식 2]



[0013]

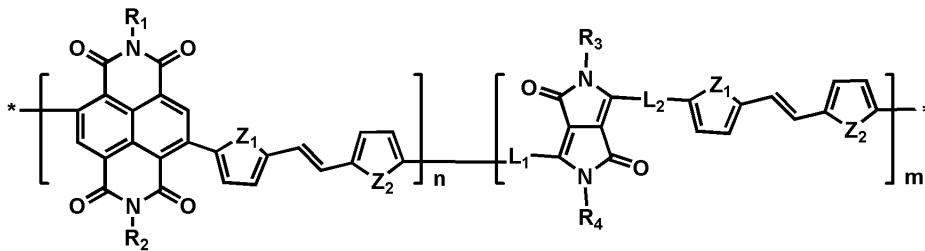
[0014] [화학식 3]



[0015]

- [0016] [화학식 1 내지 3에서,
- [0017] R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬 및 (C3-C30)헤테로시클로알킬에서 선택되고;
- [0018] L_1 내지 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌, (C3-C30)헤테로아릴렌이며;
- [0019] Z_1 및 Z_2 는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이며;
- [0020] 상기 R_1 내지 R_4 의 알킬, 알콕시, 시클로알킬 및 헤테로시클로알킬과 상기 L_1 내지 L_2 의 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시, 할로젠, 나이트로 및 시아노에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 헤테로아릴렌과 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 각각 독립적으로 -B-, =N-, -O-, -S-, -P(=O)-, -Si- 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원 공중합체는 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 전자 역셉터 작용기에 상기 화학식 3으로 표시되는 전자 도너 작용기를 교대 중합된 것으로, 바람직하게 하기 화학식 4로 표시되는 것일 수 있다.

[0022] [화학식 4]



- [0023]
- [0024] [화학식 4에서,
- [0025] R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시이고;
- [0026] L_1 내지 L_2 는 각각 독립적으로 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;
- [0027] Z_1 및 Z_2 는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이며;
- [0028] n 과 m 은 1:99 내지 99:1의 몰비를 만족하고;
- [0029] 상기 R_1 내지 R_4 의 알킬 및 알콕시는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 헤테로아릴렌은 -B-, =N-, -O-, -S-, -P(=O)-, -Si- 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]
- [0030] 이때, 상기 화학식 4로 표시되는 삼원 공중합체에 도입되는 전자 도너 작용기는 서로 동일하거나 상이할 수 있음은 물론이다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원 공중합체는 중량평균분자량이 1,000 내지 2,000,000인 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 반복단위의상기 R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 분지쇄(C10-C30)알킬인 것일 수 있다.

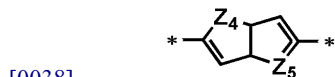
- [0033] 바람직하게, 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 반복단위의 상기 R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로
- $$* \left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}_{11}) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}_{12}) \right]_a$$
- 이고, a 는 1 또는 2의 정수이고, R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 (C10-C20)알킬인 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 상기 L_1 내지 L_2 는 각각 독립적으로 하기 화학식 5 및 화학식 6으로 표시되는 전자 도너 작용기에서 선택되는 것일 수 있다.

[0035] [화학식 5]



[0037] [화학식 6]



[0039] [화학식 5 및 6에서,

[0040] Z_3 내지 Z_5 는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이다.]

[0041] 본 발명은 상기 삼원 공중합체를 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 전자 소자는 유기 박막 트랜지스터일 수 있으며, 상기 유기 박막 트랜지스터는 기판, 게이트, 게이트 절연층, 유기 반도체층, 및 소스-드레인 전극을 포함하고, 상기 유기 반도체층은 본 발명에 따른 삼원 공중합체를 포함하는 것 일 수 있다.

발명의 효과

[0043] 본 발명은 분자 내 전자 도너 작용기를 포함하는 단량체와 전자 억셉터 작용기를 포함하는 단량체의 도입 비율을 조절하여, n형 특성, p형 특성 또는 양쪽성(ambipolar) 특성을 나타내는 삼원 공중합체를 제공할 수 있다.

[0044] 본 발명에 따른 삼원 공중합체는 주 사슬의 증가된 공면성으로 확장된 공액 구조를 가져 전자밀도를 향상시킬 뿐 아니라 분자 간 효과적인 파이-파이 스택킹에 의한 분자 정렬을 가능하게 한다. 즉, 본 발명에 따른 삼원 공중합체는 비할로젠 용매에 대한 높은 용해성은 물론 분자간 상호 작용을 높여주어 우수한 열정 안정성을 나타낼 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명에 따른 공중합체는 HOMO값이 낮아 분자 내에서 전자 밀도가 증가하여 높은 전하 및 정공 이동도를 가지게 되어 유기 전자 소자의 유기 반도체층으로 매우 유용하게 활용될 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 삼원 공중합체를 채용한 유기 박막 트랜지스터는 우수한 전하이동도 및 점멸비의 구현이 가능하며, 고효율 및 고성능을 갖는 전자장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 실시예 1 내지 5에서 제조된 공중합체의 용액상의 UV-vis 흡수 스펙트라이며,
 도 2는 실시예 1 내지 5에서 제조된 공중합체의 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라이며,
 도 3는 실시예 1 내지 5에서 제조된 유기반도체 화합물의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면이며,
 도 4는 실시예 1 내지 5에서 제조된 공중합체의 열중량분석(TGA) 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 이하 본 발명에 따른 신규한 삼원 공중합체 및 이를 이용한 유기 전자 소자에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0048] 본 발명에 기재된 용어 "알킬", "알콕시" 및 그외 "알킬"부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하며, 본 발명에서의 알킬, 알콕시 및 그외 알킬부분을 포함하는 치환체는 탄소수 8 이상을 가지는 분쇄 형

태가 우선된다.

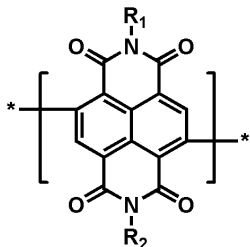
[0049] 또한 본 발명에 기재된 용어 "아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함하며, 이의 비한정적인 일례로는 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페틸렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 또한 본 발명에 기재된 용어 "헤테로아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 8개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 상기 헤테로아릴의 비한정적인 일례로는 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴; 및 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 키나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴; 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 본 발명에 기재된 용어 "시클로알킬"은 3 내지 9개의 탄소 원자의 완전히 포화 및 부분적으로 불포화된 탄화수소 고리로부터 유도된 유기 라디칼을 의미하며, 아릴 또는 헤테로아릴이 융합되어 있는 경우도 포함하며, 본 발명에 기재된 용어 "헤테로시클로알킬"은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 4 내지 10개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 비방향족 고리로부터 유도된 유기 라디칼을 의미한다.

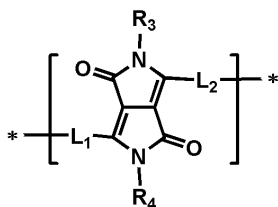
[0052] 본 발명은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 삼원 공중합체를 제공한다.

[0053] [화학식 1]



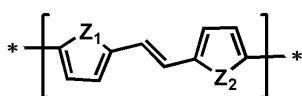
[0054]

[0055] [화학식 2]



[0056]

[0057] [화학식 3]



[0058]

[0059] [화학식 1 내지 3에서,

[0060] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, (C₁-C₃₀)알킬, (C₁-C₃₀)알콕시, (C₃-C₃₀)시클로알킬 및 (C₃-C₃₀)헤테로시클로알킬에서 선택되고;

[0061] L_1 내지 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌, (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

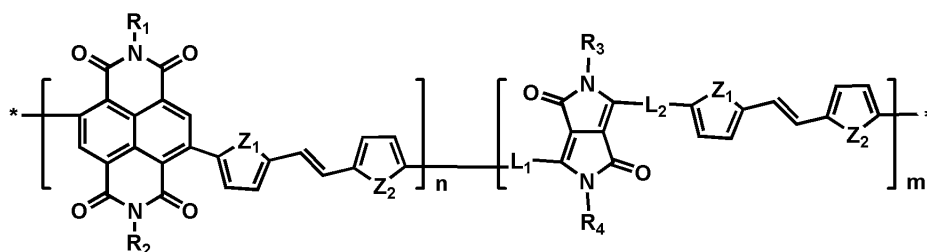
[0062] Z_1 및 Z_2 는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이며;

[0063] 상기 R_1 내지 R_4 의 알킬, 알콕시, 시클로알킬 및 헤테로시클로알킬과 상기 L_1 내지 L_2 의 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 아미노, 하이드록시, 할로젠, 나이트로 및 시아노에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 헤테로아릴렌과 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 각각 독립적으로 -B-, =N-, -O-, -S-, -P(=O)-, -Si- 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0064] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 삼원 공중합체는 서로 상이한 전자 억셉터 작용기에 전자 도너 작용기를 교대 중합한 것일 수 있다. 이와 같은 구조적 특징으로 분자 내 비규칙적인 무작위 배열성을 높임으로써, 분자 간의 자유 부피(free volume)를 현저하게 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 용매에 대한 높은 용해성, 특히 비할로겐 용매에 대한 용해성의 한계를 극복할 수 있었다.

[0065] 바람직하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원 공중합체는 하기 화학식 4로 표시되는 것일 수 있다.

[0066] [화학식 4]



[0067]

[0068] [화학식 4에서,

[0069] R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시이고;

[0070] L_1 내지 L_2 는 각각 독립적으로 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

[0071] Z_1 및 Z_2 는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이며;

[0072] n 과 m은 1:99 내지 99:1의 몰비를 만족하고;

[0073] 상기 R_1 내지 R_4 의 알킬 및 알콕시는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴 및 (C3-C30)헤테로아릴에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 헤테로아릴렌은 -B-, =N-, -O-, -S-, -P(=O)-, -Si- 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

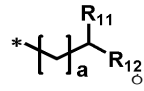
[0074] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 4로 표시되는 삼원 공중합체는 n 과 m의 몰비(n/m)를 조절하여 투과시킬 수 있는 최대 파장을 조절할 수 있다.

[0075] 일 구체예로, 상기 n/m은 1:9 내지 9:1 범위를 만족하는 것일 수 있다. 이때, m의 몰비가 증가하는 경우 투과시킬 수 있는 최대 파장이 장파장으로 이동(red shift)하는 경향을 보인다.

[0076] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원 공중합체는 서로 상이한 상술된 전자 억셉터 작용기에 퓨란-비닐렌-퓨란, 티오펜-비닐렌-티오펜, 셀레노펜-비닐렌-셀레노펜, 티오펜-비닐렌-셀레노펜, 셀레노펜-비닐렌-티오펜, 티오펜-비닐렌-퓨란, 퓨란-비닐렌-티오펜, 셀레노펜-비닐렌-퓨란 또는 퓨란-비닐렌-셀레노펜 등의 전자 도너 작용기를 교대 반복 도입된 구조를 포함한다. 또한, 본 발명에 따른 상기 전자 억셉터 작용기는 헤테로원자를 하나 이상 포함하는 헤테로아릴렌으로 보다 확장된 파이-파이 스택킹을 통해 낮은 밴드갭을 구현할 수 있다.

[0077] 이와 같이, 분자 내에 n형 및 p형 특성의 구조를 동시에 가짐으로써, 소자에 안정성을 부여할 수 있을 뿐 아니라 목적하는 소자의 특성에 따라 반복단위의 비율을 조절하여, n형 특성, p형 특성 또는 양쪽성(ambipolar) 특성을 가지도록 조절이 가능하다.

- [0078] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원 공중합체는 n형 및 p형 특성의 구조를 한 분자 내에 도입되어 분자 간의 패킹특성이 우수하고, 높은 전하 및 정공 이동도를 구현할 수 있다.
- [0079] 일 구체예로, 상기 삼원 공중합체는 중량평균 분자량이 1,000 내지 2,000,000인 것일 수 있다.
- [0080] 일 구체예로, 상기 삼원 공중합체는 중량평균 분자량이 10,000 내지 2,000,000인 것일 수 있다.
- [0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원 공중합체는 높은 열적 안정성과 높은 용해도를 구현하기 위한 측면에서, 상기 화학식 1, 2 및 4의 상기 R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 분지쇄(C10-C30)알킬일 수 있다.

- [0082] 일 구체예로, 상기 화학식 1, 2 및 4의 상기 R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 이고, a는 1 또는 2의 정수이고, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 (C10-C20)알킬일 수 있다.

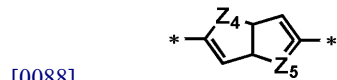
- [0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원 공중합체는 서로 상이한 전자 억셉터 작용기를 도입함으로써, 분자 내 불규칙성이 증가됨은 물론 분자 간 평평한(rigid) 배열을 가능케하여 전공과 전자 이동도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

- [0084] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원 공중합체는 상술된 효과에 시너지를 부여하고, 주 사슬의 증가된 공면성(coplanarity)으로 확장된 공액 구조를 부여하기 위한 측면에서, 상기 화학식 2의 상기 L₁ 내지 L₂가 각각 독립적으로 하기 화학식 5 및 화학식 6으로 표시되는 전자 도너 작용기를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0085] [화학식 5]



- [0087] [화학식 6]



- [0089] [화학식 5 및 6에서,

- [0090] Z₃ 내지 Z₅는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이다.]

- [0091] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원 공중합체는 상기 화학식 4로 표시되는 교대 공중합체로 예시되었으나, 상기 화학식 1 내지 3을 동시에 포함하는 블록 공중합체(block copolymer), 랜덤 공중합체(random copolymer), 테이퍼드 공중합체(tapered copolymer) 등 역시 본 발명의 일 양태임은 물론이다.

- [0092] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 4로 표시되는 삼원 공중합체는 긴사슬의 분쇄 형태의 알킬기(일예, 탄소수 20 이상)를 가짐으로써, 보다 높은 용해성 및 소자의 안정성을 부여할 수 있다는 특징을 가진다. 상술된 용해성은 당업계에서 사용될 수 있는 용매에 대한 용해성을 의미하는 것 일 수 있으며, 특히 할로젠을 포함하지 않은 테트라하이드로푸란(THF) 등의 비할로젠 용매에 대한 용해성을 높여 친환경적인 용액공정을 가능케 한다.

- [0093] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원 공중합체는 알킬화 반응, 그리냐드 커플링 반응, 스즈키 커플링 반응, 스틸레 커플링 반응 등을 통하여 제조될 수 있다. 그러나, 상술된 제조방법으로 한정하는 것은 아니며, 이외 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있음은 물론이다.

- [0094] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원 공중합체는 전자 억셉터 작용기와 전자 도너 작용기의 종류 및 이의 비율을 조절하여 보다 안정한 n형 특성 또는 p형 특성을 구현할 수 있을 뿐 아니라 양쪽성 특성을 유도하여 목적하는 유기 전자 소자에 따라 적절하게 적용할 수 있다.

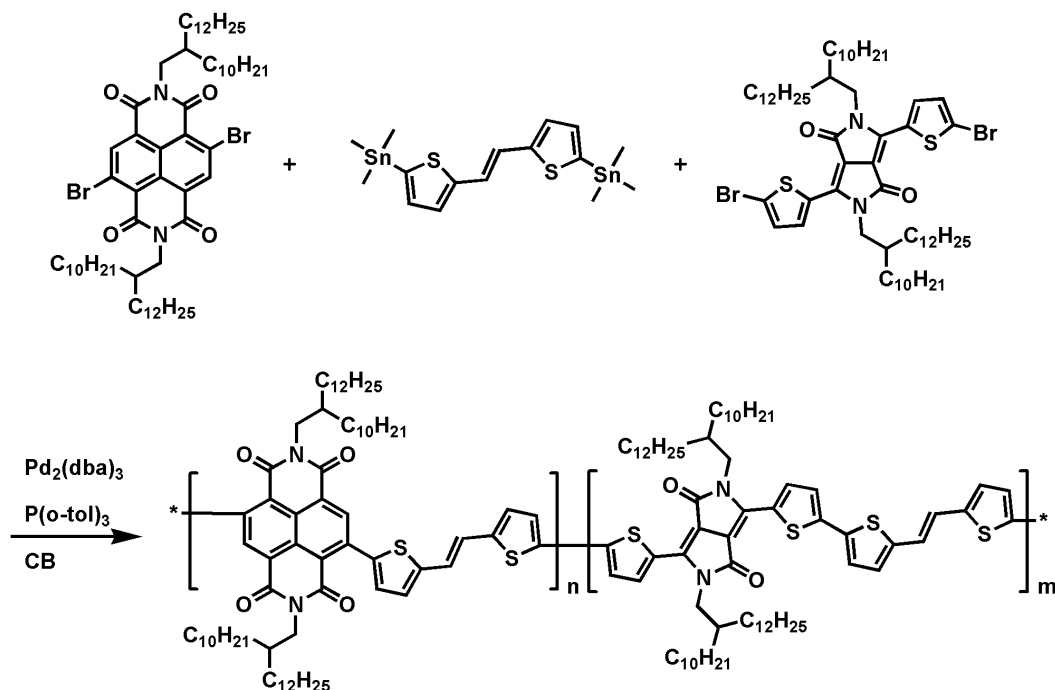
- [0095] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원 공중합체는 높은 용해도를 가지면서도 우수한 전하이동도와 점멸비를 가지며, 소자 내에서 전하들의 이동시 발생하는 줄열에 대한 안정성을 현저하게 높여, 고품질의 유기 전자 소자를 제공할 수 있다.

- [0096] 본 발명의 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 박막 트랜지스터, 유기 태양 전지 등 일 수 있으며, 본 발명

에 따른 상기 삼원 공중합체는 상기 유기 전자 소자의 목적에 적합하도록 반복단위체의 비율을 용이하게 조절하여 이들에 채용할 수 있다.

- [0097] 일 구체예로, 상기 유기 박막 트랜지스터의 경우, 전하 이동도를 높이기 위해 분자 간의 패키징이 잘 일어날 수 있는 구조가 바람직하다.
- [0098] 이하, 본 발명에 따른 유기 박막 트랜지스터 제조방법은 하기와 같이 예시될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0099] 기관으로는 통상적인 유기박막트랜지스터에 사용하는 n-형 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 이 기관에는 게이트 전극의 기능이 포함되어 있다. 기관으로 n-형 실리콘외에 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기관 또는 투명한 플라스틱 기관을 사용할 수도 있다. 이 경우에는 게이트 전극이 기관위에 더해져야 한다. 기관으로서 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.
- [0100] 상기 OTFT 소자를 구성하는 게이트 절연층으로는 통상적으로 사용되는 유전율이 큰 절연체를 사용할 수 있으며, 구체적으로 $Ba_{0.33}Sr_{0.66}TiO_3$ (BST), Al_2O_3 , Ta_2O_5 , La_2O_5 , Y_2O_3 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 강유전성 절연체, $PdZr_{0.33}Ti_{0.66}O_3$ (PZT), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $SrBi_2(TaNb)_2O_9$, $Ba(ZrTi)O_3$ (BZT), $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, SiO_2 , SiN_x 및 $AlON$ 로 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.
- [0101] 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 구성은 기관/게이트전극/게이트 절연층/유기 반도체층/소스-드레인 전극의 탑-컨택트(top-contact) 뿐만 아니라 기관/게이트전극/게이트 절연층/소스-드레인 전극/유기 반도체층의 바텀-컨택트(bottom-contact) 등의 형태를 모두 포함한다. 또한 소스 및 드레인 전극과 유기반도체층 사이에 표면처리로서 HMDS(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane), OTS(octadecyltrichlorosilane) 또는 OTDS(octadecyltrichlorosilane)를 코팅하거나 하지 않을 수도 있다.
- [0102] 본 발명에 따른 상기 삼원 공중합체를 채용하는 유기 반도체층은 진공 증착법, 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀 캐스팅법, 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.
- [0103] 상기 게이트 전극 및 소스-드레인 전극은 전도성 물질이면 가능하나, 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0104] 이하, 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0105] (실시예 1)

[0106] P-TVT-24NDI(1)-24DPP(9)의 합성



[0107]

[0108] P-TVT-24NDI(1)-24DPP(9) 는 스티레 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.

[0109] 4,9-dibromo-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone 0.1 eq (0.0291 g, 0.0265 mmol)과 (E)-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene 1 eq (0.1288 g, 0.2651 mmol)과 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-decyltetradecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione 0.9 eq (0.2699 g, 0.2386 mmol)를 클로로벤젠(7 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.005 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.007 g, 8 mol%)을 넣고 110 °C에서 48 시간 동안 환류하였다. 2-tributyltin thiophene 0.1 g을 넣고 6 시간 동안 교반하여 end-capping 을 해주었다. 그런 다음, 반응용액을 0.2M 염산(100mL)과 메탄올(300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 필터하였다. 수득된 고체는 속실텍(sohxlet)을 통해 메탄올, 아세톤, 헥산, 테트라히드로푸란 순으로 정제하였다. 테트라히드로푸란 에 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터한 후 건조시켜 암녹색 고체의 화합물인 P-TVT-24NDI(1)-24DPP(9)를 수득하였다(수득량: 0.31 g).

[0110] $M_n = 138554$, $M_w = 237965$ 다분산도 = 1.71

[0111] (실시예 2)

[0112] P-TVT-24NDI(3)-24DPP(7)의 합성

[0113] P-TVT-24NDI(3)-24DPP(7)는 스티레 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.

[0114] 4,9-dibromo-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone 0.3 eq (0.0873 g, 0.0795 mmol)과 (E)-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene 1 eq (0.1288 g, 0.2651 mmol)과 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-decyltetradecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione 0.7 eq (0.2100 g, 0.1856 mmol)를 클로로벤젠(7 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.005 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.007 g, 8 mol%)을 넣고 110 °C에서 48 시간 동안 환류하였다. 2-tributyltin thiophene 0.1 g을 넣고 6시간 교반하여 end-capping 을 하였다. 그런 다음, 반응용액을 0.2M 염산(100mL)과 메탄올(300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 필터하였다. 수득된 고체는 속실텍(sohxlet)을 통해 메탄올, 아세톤, 헥산, 테트라히드로푸란 순으로 정제한다. 테트라히드로푸란 에 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터한 후 건조시켜 암녹색 고체의 화합물인 P-TVT-24NDI(3)-24DPP(7)를 얻었다(수득량: 0.33 g).

[0115] $M_n = 148594$, $M_w = 237811$ 다분산도 = 1.60

- [0116] (실시예 3)
- [0117] P-TVT-24NDI(5)-24DPP(5)의 합성
- [0118] P-TVT-24NDI(5)-24DPP(5)는 스티레 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.
- [0119] 4,9-dibromo-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone 0.5 eq (0.1454 g, 0.1326 mmol)과 (E)-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene 1eq (0.1288 g, 0.2651 mmol)과 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-decyltetradecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione 0.5 eq (0.1450 g, 0.1326 mmol)를 클로로벤젠(7 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.005 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.007 g, 8 mol%)을 넣고 110 °C에서 48 시간 동안 환류하였다. 2-tributyltin thiophene 0.1g을 넣고 6시간 교반하여 end-capping 을 하였다. 그런 다음, 반응용액을 0.2M 염산(100mL)과 메탄올(300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 필터하였다. 수득된 고체는 속실텍(sohxlet)을 통해 메탄올, 아세톤, 헥산, 테트라히드로푸란 순으로 정제하였다. 테트라히드로푸란 에 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터한 후 건조시켜 암녹색 고체의 화합물인 P-TVT-24NDI(5)-24DPP(5)를 얻었다(수득량: 0.31g).
- [0120] $M_n = 150202$, $M_w = 248883$ 다분산도 = 1.65
- [0121] (실시예 4)
- [0122] P-TVT-24NDI(7)-24DPP(3)의 합성
- [0123] P-TVT-24NDI(7)-24DPP(3)는 스티레 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.
- [0124] 4,9-dibromo-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone 0.7 eq (0.2036 g, 0.1856 mmol)과 (E)-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene 1 eq (0.1288 g, 0.2651 mmol)과 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-decyltetradecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione 0.3 eq (0.0900 g, 0.0795 mmol)를 클로로벤젠(7 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.005 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.007 g, 8 mol%)을 넣고 110 °C에서 48 시간 동안 환류하였다. 2-tributyltin thiophene 0.1 g을 넣고 6 시간 교반하여 end-capping 을 하였다. 그런 다음, 반응용액을 0.2M 염산(100mL)과 메탄올(300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 필터하였다. 수득된 고체는 속실텍(sohxlet)을 통해 메탄올, 아세톤, 헥산, 테트라히드로푸란 순으로 정제한다. 테트라히드로푸란 에 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터한 후 건조시켜 암녹색 고체의 화합물인 P-TVT-24NDI(7)-24DPP(3)를 얻었다(수득량: 0.32g).
- [0125] $M_n = 211825$, $M_w = 300850$ 다분산도 = 1.42
- [0126] (실시예 5)
- [0127] P-TVT-24NDI(9)-24DPP(1)의 합성
- [0128] P-TVT-24NDI(9)-24DPP(1)는 스티레 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.
- [0129] 4,9-dibromo-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone 0.9 eq (0.2618 g, 0.2386 mmol)과 (E)-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene 1 eq (0.1288 g, 0.2651 mmol)과 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-decyltetradecyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione 0.1 eq (0.0300 g, 0.0265 mmol)를 클로로벤젠(7 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.005 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.007 g, 8 mol%)을 넣고 110 °C에서 48 시간 동안 환류하였다. 2-tributyltin thiophene 0.1g을 넣고 6시간 교반하여 end-capping 을 하였다. 그런 다음, 반응용액을 0.2M 염산(100mL)과 메탄올(300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 필터하였다. 수득된 고체는 속실텍(sohxlet)을 통해 메탄올, 아세톤, 헥산, 테트라히드로푸란 순으로 정제한다. 테트라히드로푸란 에 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터한 후 건조시켜 암녹색 고체의 화합물인 P-TVT-24NDI(9)-24DPP(1)를 얻었다(수득량: 0.30g).
- [0130] $M_n = 169804$, $M_w = 289902$ 다분산도 = 1.70
- [0131] (실시예 6 내지 10)

[0132] 유기 박막 트랜지스터는 탑-컨택 방식으로 제작하였으며, 100 nm의 n-doped silicon 을 게이트로 사용하였으며 SiO₂를 절연체로 사용하였다. 표면처리는 piranha cleaning solution(H₂SO₄:2H₂O₂)을 사용하여 표면세척을 한 다음, Adrich사의 PMMA(polymethyl methacrylate)을 이용해 표면을 SAM(Self Assemble Monolayer)처리 한 후 사용하였다. 유기 반도체층은 0.2 wt% chloroform solution을 spin-coater를 사용하여 2000 rpm의 속도로 1분간 코팅하였다. 상기 유기 반도체층은 상기 실시예 1 내지 5에서 수득된 각각의 삼원 공중합체를 사용하였다. 소스와 드레인으로 사용된 gold는 1 A/s로 50 nm의 두께로 증착하였다. 채널의 길이는 100 μm 이며 폭은 1000 μm 이다. OTFT의 특성의 측정은 Keithley 2400과 236 source/measure units 를 사용하였다.

[0133] 전하 이동도는 하기 포화영역(saturation region) 전류식으로부터 $(I_{SD})^{1/2}$ 과 V_G 를 변수로 한 그래프를 얻고 그 기울기로부터 구하였다.

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

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

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

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

[0134]

[0135] 상기 식에서, I_{SD} 는 소스-드레인 전류이고, μ 또는 μ_{FET} 는 전하 이동도이며, C_0 는 산화막 정전용량이고, W 는 채널 폭이며, L 은 채널 길이이고, V_G 는 게이트 전압이며, V_T 는 문턱전압이다. 또한 차단 누설전류(I_{off})는 오프 상태일 때 흐르는 전류로서, 전류비에서 오프 상태에서 최소전류로 구하였다.

[0136] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 삼원 공중합체의 광 흡수영역은 용액상태 및 필름상태에서 측정하여, 그 결과를 도 1 및 2에 도시하였다.

[0137] 또한, 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 삼원 공중합체의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Bu₄NC10₄(0.1 몰농도)의 용매 하에서 50 mV/s의 조건에서 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 도 3에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0138] 하기 표 1에 실시예 1 내지 5에서 제조된 삼원 공중합체의 광학적 및 전기화학적 성질을 기재하였다. 여기서 HOMO값은 도 3에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭은 필름상태에서 UV흡수파장에서 구하였다.

표 1

실시예	광학적 특성		전기화학적 특성		
	UV-S(max) (nm)	UV-F(max) (nm)	Band gap (optical) (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
1	781, 460	782, 475	1.959	3.930	5.889
2	765, 452	772, 457	1.871	3.977	5.848
3	745, 446, 398	745, 446	1.592	4.148	5.740
4	721, 400	732, 410	1.690	4.090	5.780
5	697, 399	730, 409	1.879	3.969	5.848

[0139]

[0140] 상기 표 1에서 보이는 바와 같이 본 발명에 따른 삼원 공중합체는 밴드갭이 낮아 이를 함유하는 유기 전자 소자의 전하이동도가 높다.

[0141] 도 4에서는 실시예 1 내지 5에서 제조된 삼원 공중합체의 분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것

이다(실시예 1의 T_d 는 435 °C; 실시예 2의 T_d 는 374 °C; 실시예 3의 T_d 는 388 °C; 실시예 4의 T_d 는 399 °C; 실시예 5의 T_d 는 420 °C). 즉, 본 발명에 따른 삼원 공중합체는 열적 안정성이 우수하여, 전하 및 정공들의 이동시 발생하는 줄열에 대한 높은 안정성을 가질 수 있을 뿐 아니라 풀림(annealing)을 하였을 때 전하이동도가 향상됨을 알 수 있어 우수한 유기 전자 소자 재료임을 알 수 있다.

[0142] 도 5는 실시예 6 및 10에서 제조된 유기 전자 소자의 출력 특성을 나타내는 도면으로, 4 개(30, 40, 50, 60 V)의 게이트 전압에서 드레인-소스 전압(V_{DS})에 따른 드레인-소스 전류(I_d)의 변화를 측정하여 그 값을 도시한 것이다. I_d 는 일정 이상의 V_d 에서 V_d 와 관계없이 일정하게 유지되는 포화 상태를 나타냄을 알 수 있다.

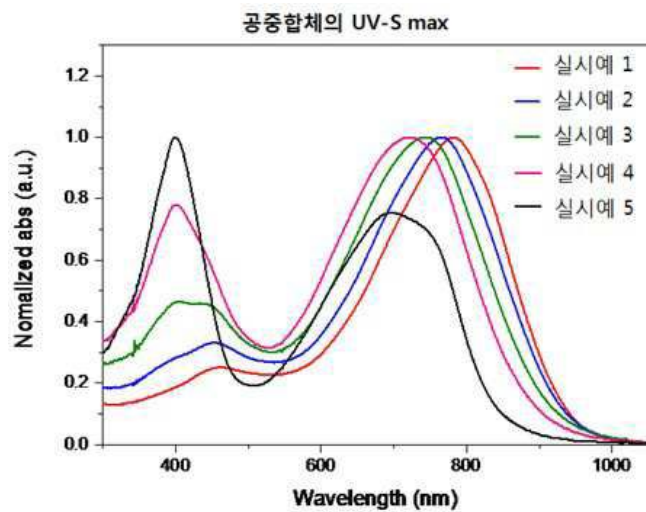
[0143] 또한 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 각각의 삼원 공중합체를 이용하여 실시예 6 내지 10에서 제작된 유기 전자 소자의 특성을 측정하였다. 그 결과, 전자 역셉터 작용기로 헤테로원자를 포함하지 않는 방향족고리가 도입된 공중합체 또는 본 발명에 따른 서로 상이한 각각의 전자 역셉터 작용기에 전자 도너 작용기가 도입된 이원 공중합체 대비 향상된 에너지 전환 효율을 갖는 유기 전자 소자를 구현할 수 있음을 확인하였다.

[0144] 이와 같은 효과는 본 발명에 따른 삼원 공중합체를 사용함에 따른 것으로, 상기 삼원 공중합체는 전자 역셉터 작용기에 헤테로원자를 포함하는 방향족 고리와 비닐렌이 조합된 소정의 전자 도너 구조가 도입되어 이들 사이의 이면각을 좁혀줌으로써, 구조적 안정성은 물론 분자 간 평평한(rigid) 배열을 가능케하여 증가된 에너지 전환 효율을 구현할 수 있는 것으로 예상된다.

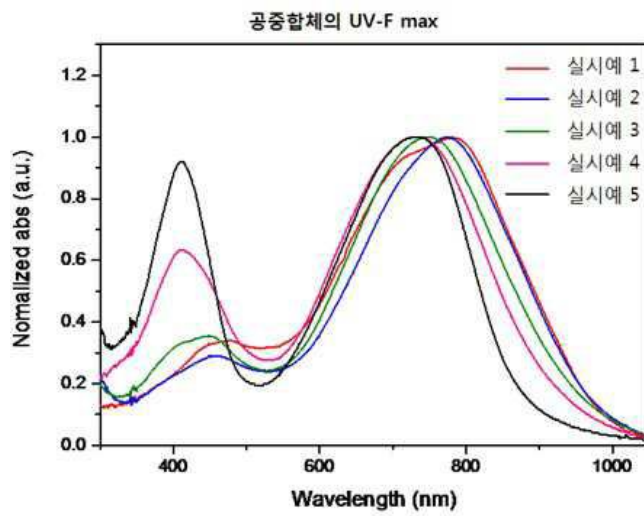
[0145] 상기 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이다.

도면

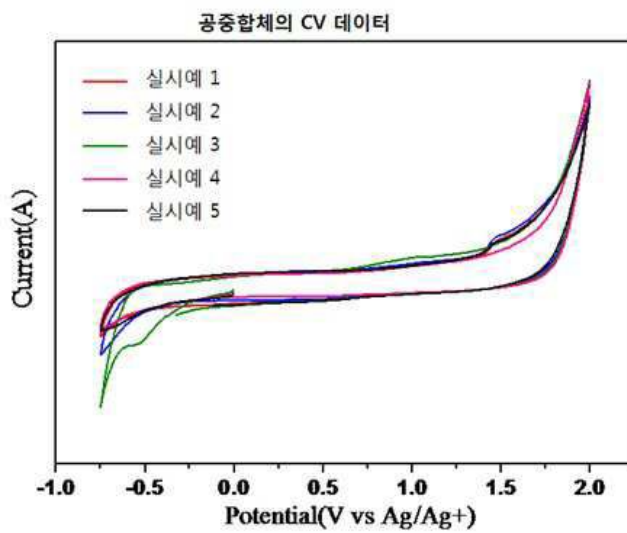
도면1



도면2



도면3



도면4

