

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 6월 20일 (20.06.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/089323 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 61/12 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002870
- (22) 국제출원일: 2012년 4월 16일 (16.04.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0135814 2011년 12월 15일 (15.12.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **경상대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC CO-OPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY)** [KR/KR]; 660-701 경상남도 진주시 가좌동 900, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: **권**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **권순기 (KWON, Soon-Ki)** [KR/KR]; 660-779 경상남도 진주시 가좌동 주공그린빌아파트 101-1103, Gyeongsangnam-do (KR). **홍정아 (HONG, Jung-A)** [KR/KR]; 550-770 전라남도 여수시 미평동 주공아파트 205 동 107 호, Jeollanam-do (KR). **김슬옹 (KIM, Seul-Ong)** [KR/KR]; 660-310 경상남도 진주시 호탄동 617-2 403 호, Gyeongsangnam-do (KR).

김윤희 (KIM, Yun-Hi) [KR/KR]; 660-779 경상남도 진주시 가좌동 주공그린빌아파트 101 동 1103 호, Gyeongsangnam-do (KR). **강일 (KANG, Il)** [KR/KR]; 664-801 경상남도 사천시 사천읍 강전 2 리 137-1, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: **권오식 (KWON, Oh-Sig)**; 302-120 대전광역시 서구 둔산중로 138 번지 주은오피스텔 401 호, Daejeon (KR).

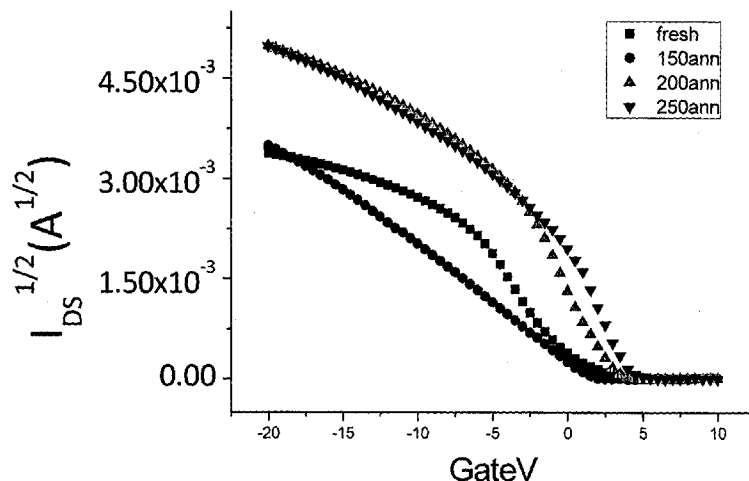
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NOVEL DIKETOPYRROLOPYRROLE POLYMER AND ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT USING SAME

(54) 발명의 명칭: 신규한 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이를 이용한 유기 전자 소자



(57) Abstract: The present invention relates to an organic semiconductor compound for an organic electronic element such as an organic thin film transistor (OTFT), and to a use therefor. More specifically, the present invention relates to: a diketopyrrolopyrrole polymer constituting a novel organic semiconductor compound having high pi-electron overlap by introducing an electron donor compound into a diketopyrrolopyrrole derivative; and an organic electronic element in which charge mobility and on/off ratio are improved by using the diketopyrrolopyrrole derivative as an organic semiconductor layer.

(57) 요약서: 본 발명은 유기박막트랜지스터 (organic thin film transistor: OTFT) 등 유기 전자 소자에용 유기반도체화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 다이케토피롤로피롤 유도체에 전자 주개 화합물을 도입하여 높은 파이전자 겹침을 가지는 새로운 유기반도체 화합물로서 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이를 유기반도체층으로 사용하여 전하이동도 및 점멸비가 개선된 유기 전자 소자에 관한 것이다.

WO 2013/089323 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 신규한 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이를 이용한 유기 전자 소자

기술분야

- [1] 본 발명은 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor: OTFT)등 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 다이케토피롤로피롤 유도체에 전자 주개 화합물을 도입하여 높은 파이전자 겹침을 가지는 새로운 유기반도체 화합물로서 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이를 유기반도체층으로 사용하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 21세기 정보통신의 발달과 개인 휴대용 통신기기에 대한 욕구는 크기가 작고, 중량이 가볍고, 두께가 얇고, 사용하기 편리한 정보통신기기를 가능하게 하는 초미세 가공, 초고집적회로를 제작할 수 있는 고성능 전기전자재료, 신개념의 디스플레이를 가능케 하는 새로운 정보통신 재료를 필요로 하고 있다. 그 중에서도 유기 박막 트랜지스터(OTFT)는 휴대용 컴퓨터, 유기 EL소자, 스마트 카드(smart card), 전자 태그(electric tag), 호출기, 휴대전화 등의 디스플레이 구동기 및 현금 거래기, 인식표 등의 메모리 소자 등의 플라스틱 회로부의 중요한 구성요소로 사용될 수 있는 가능성으로 인하여 많은 연구의 대상이 되고 있다.
- [3] 유기 반도체를 이용한 유기 박막 트랜지스터는 지금까지의 비정질 실리콘 및 폴리실리콘을 이용한 유기 박막 트랜지스터에 비해 제조공정이 간단하고, 저비용으로 생산할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 플렉서블 디스플레이의 구현을 위한 플라스틱 기판들과 호환성이 뛰어나다는 장점 등으로 인해 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 특히, 고분자 유기반도체를 이용할 경우 용액공정으로 쉽게 박막을 형성할 수 있다는 장점 때문에 저분자 유기반도체 화합물에 비해 제조 원가가 절감 될 수 있다는 장점을 가지고 있다.
- [4] 현재까지 개발된 대표적인 고분자계 유기 박막 트랜지스터용 반도체 화합물로는 P3HT[폴리(3-헥실티오펜)]과 F8T2[폴리(9,9-디옥틸플루오렌-코-비티오펜)]이 있다. OTFT의 성능은 여러 가지가 있으나, 그 중 중요한 평가척도는 전하이동도와 점멸비(on/off ratio)이며, 가장 중요한 평가 척도는 전하이동도이다. 전하이동도는 반도체 재료의 종류, 박막형성방법(구조 및 형태학), 구동전압 등에 따라 다르게 나타난다.
- [5] 도 1은 기판/게이트/절연층/전극층(소스, 드레인)/유기반도체층으로 이루어지는 일반적인 유기 박막 트랜지스터의 구조를 나타내는 단면도로, 기판 상부에 게이트 전극이 형성되어 있다. 이 게이트 전극의 상부에는 절연층이 형성되어 있으며, 그 상부에 유기 반도체층 및 소스와 드레인 전극이 차례로

형성되어 있다. 상기 구조의 유기 박막 트랜지스터의 구동원리를 p-형 반도체의 예를 들어 설명하면 다음과 같다. 먼저, 소스와 드레인 사이에 전압을 인가하여 전류를 흘리면 낮은 전압하에서는 전압에 비례하는 전류가 흐르게 된다. 여기에 게이트에 양의 전압을 인가하면 이 인가된 전압에 의한 전기장에 의하여 양의 전하인 정공들은 모두 반도체층의 상부로 밀려 올라가게 된다. 따라서, 절연층에 가까운 부분은 전도 전하가 없는 공핍층(depletion layer)이 생기게 되고, 이런 상황에서는 소스와 드레인 사이에 전압을 인가해도 전도 가능한 전하 운반자가 줄어들었기 때문에 낮은 전류의 양이 흐르게 될 것이다. 반대로 게이트에 음의 전압을 인가하면, 이 인가된 전압에 의한 전기장의 효과로 절연층의 가까운 부분에 양의 전하가 유도된 축적층(accumulation layer)이 형성 된다. 이 때, 소스와 드레인 사이에는 전도 가능한 전하 운반자가 많이 존재하기 때문에, 더 많은 전류를 흘릴 수가 있다. 따라서, 소스와 드레인 사이에 전압을 인가한 상태에서 게이트에 양의 전압과 음의 전압을 교대로 인가하여 줌으로써 소스와 드레인 사이에 흐르는 전류를 제어할 수가 있다.

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

- [7] 유기 반도체 재료의 개발을 위해서 많은 연구가 현재까지 이루어지고 있지만, 아직까지 고분자계 반도체 재료의 개발은 저분자계 반도체 재료의 개발에 못 미치고 있는 실정이다. 따라서, 유연하고, 제조원가가 낮은 유기 박막 트랜지스터를 이용한 전자장치의 개발을 위해서는 고분자계 반도체 재료의 개발이 시급한 실정이다. 일반적으로, 고분자의 전하이동도는 저분자에 비해 떨어진다고 알려져 있지만, 제조공정이나 비용면에서 충분히 이를 극복할 수 있는 재료라고 할 수 있다. 다이케토피롤로피를계 고분자는 이미 개발되어 있으며 현재 국외 특허(PCT)가 2009년부터 2011년까지 10편 이상 보고되어 있으며 SCI 논문 20편이상 보고되어 전하이동도 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$, 유기태양전지 효율 5% 나오는 각광받는 재료이다.

[8] 한국공개특허 제2011-0091711호에는 다이케토피롤로피롤기에 S 함유 헥테로 방향족 고리가 직접 결합된 중합체가 개시되어 있다.

[9] 그러나 아직까지 나온 재료에서는 충분한 파이 전자의 확장을 나타내지 못하므로 충분한 파이 전자접침을 나타내는 고분자 반도체 재료의 개발이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명의 목적은 전자 받개 물질 중 하나인 다이케토피롤로피롤 유도체와 비닐렌 결합이 도입된 방향족 재료인 전자 주개 물질을 교대 중합시켜 높은 공기 안정성을 가지며 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액구조를 갖게 함으로서 충분한 파이 전자 확장을 나타낼 수 있는 이중결합을 포함하는 다이케토피롤로피롤 중합체를 제공하는데 있다.

[11] 또한, 본 발명의 다른 목적은 높은 용해도를 가지며 높은 분자량을 가져 점성이 있어 상온에서의 스핀 코팅이 용이하여 용액공정이 가능케 하는 유기반도체 화합물인 다이케토피롤로피롤 중합체를 제공하는데 있다.

[12] 또한, 본 발명의 다른 목적은 유기 전자 소자에 응용되어 높은 전하 이동도를 가지는 유기 반도체 화합물인 다이케토피롤로피롤 중합체를 제공하는데 있다.

[13] 또한, 본 발명의 다른 목적은 본 발명에 따른 신규한 다이케토피롤로피롤 중합체를 유기 반도체층에 포함하는 유기 박막 트랜지스터를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

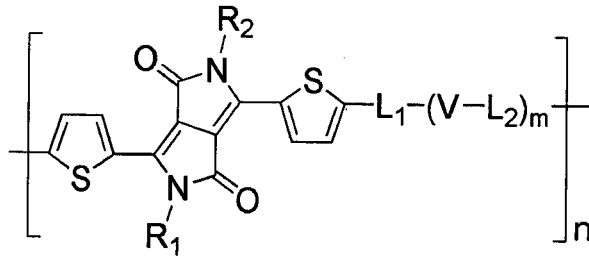
[14] 본 발명은 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor: OTFT)등 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전자 받개 화합물인 다이케토피롤로피롤 유도체와 전자 주개 화합물인 비닐렌기를 포함하는 화합물이 교대로 중합되도록 구성된 유기박막트랜지스터의 활성층 재료로 사용되는 p타입 고분자 유기반도체 화합물인 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이를 이용한 유기 전자 소자에 관한 것이다.

[15] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[16] 본 발명의 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 다이케토피롤로피롤 중합체로, 비닐렌 기(V)의 도입으로 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액 구조를 갖게 함으로서 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여주며 높은 이동도를 나타내게 한다.

[17] [화학식 1]

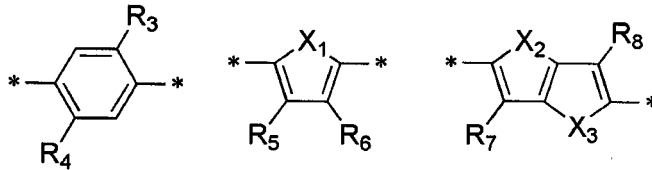
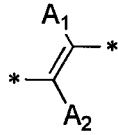
[18]



[19] [상기 화학식 1에서,

[20] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C50)아릴이고;[21] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되고;

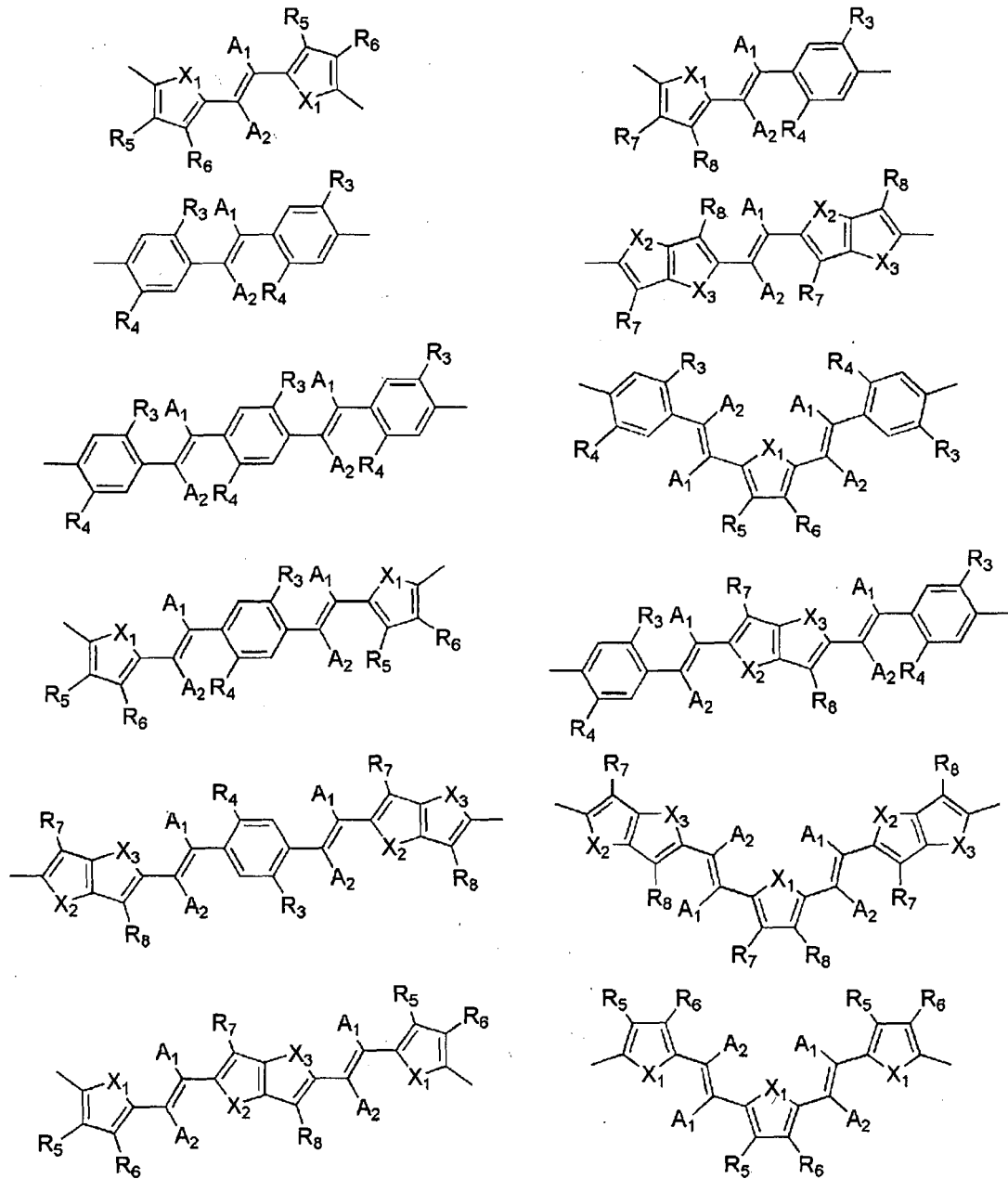
[22]

[23] V는  이고;[24] X_1 내지 X_3 는 각각 독립적으로 S, Se, O, NH 또는 NR' 이고;[25] A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 수소, 시아노 또는 $-COOR''$ 이고;[26] R' 및 R'' 는 각각 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C50)아릴이고;[27] R_3 내지 R_8 은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 아미노, (C1-C50)알킬, (C6-C50)아릴, (C1-C50)알콕시, 모노 또는 다이 (C1-C50)알킬아미노, (C1-C50)알콕시카보닐 또는 (C1-C50)알킬카보닐옥시이고;[28] m은 1 또는 2의 정수이고, m이 2인 경우 각각의 V 및 L_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고; 및

[29] n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[30] 상기 화학식 1에서 $-L_1-(V-L_2)_m-$ 는 하기 구조에서 선택된다.

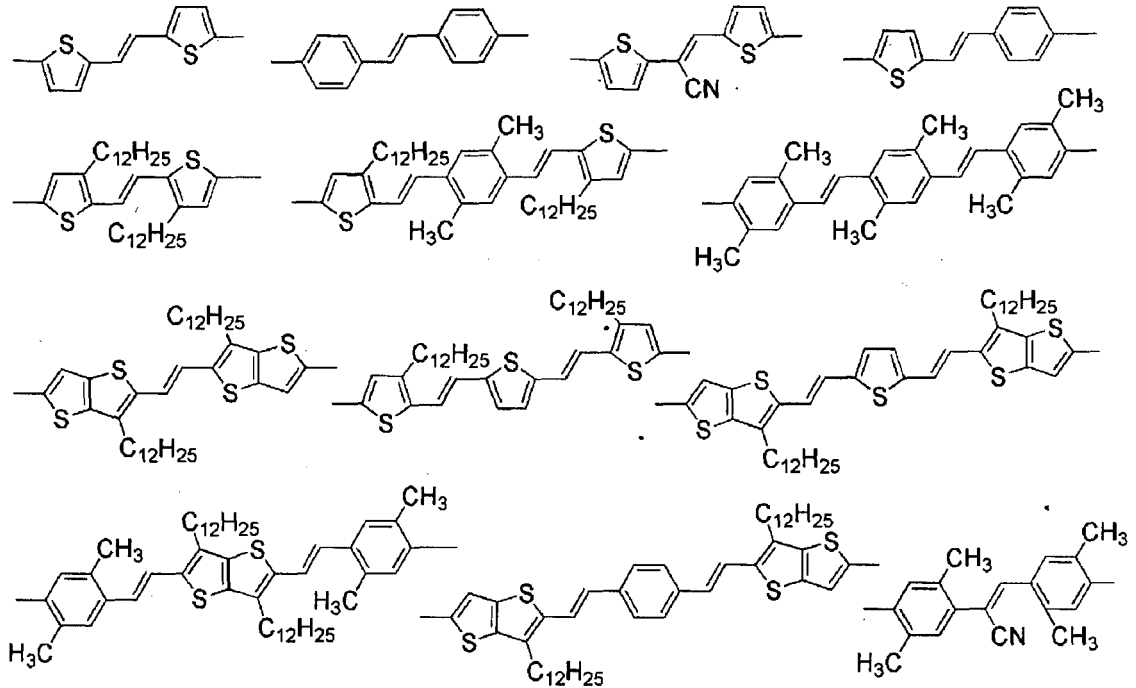
[31]



[32] [상기 X₁, X₂, X₃, A₁, A₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[33] 보다 바람직하게, 상기 —L₁—(V—L₂)_m—는 하기 구조에서 선택된다.

[34]

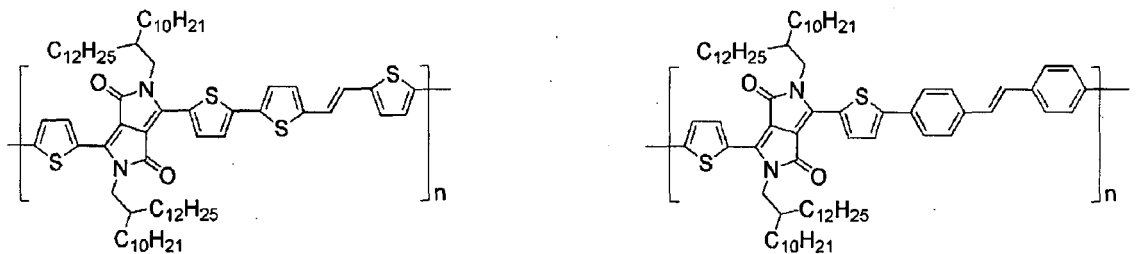


[35]

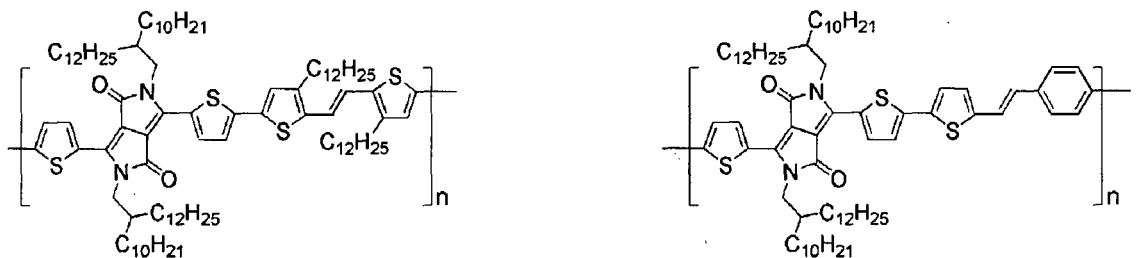
[36] 또한, 상기 화학식 1에서 상기 R_1 및 R_2 는 (C1-C50)알킬인 것이 바람직하며, 상기 알킬은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬을 포함한다.

[37] 본 발명의 다이케토피롤로피롤 중합체는 구체적으로 하기 화합물로부터 선택된다.

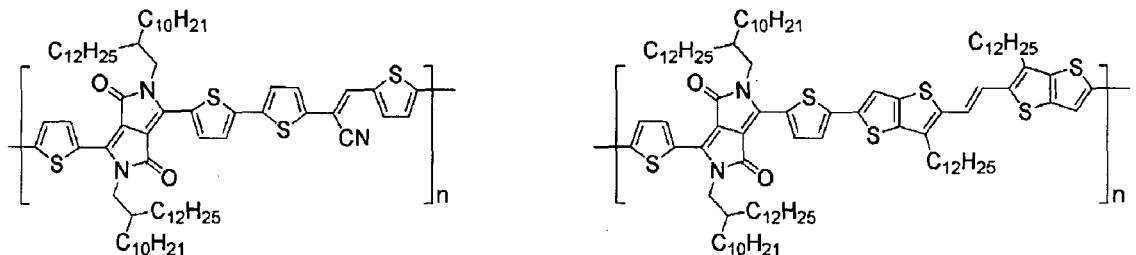
[38]

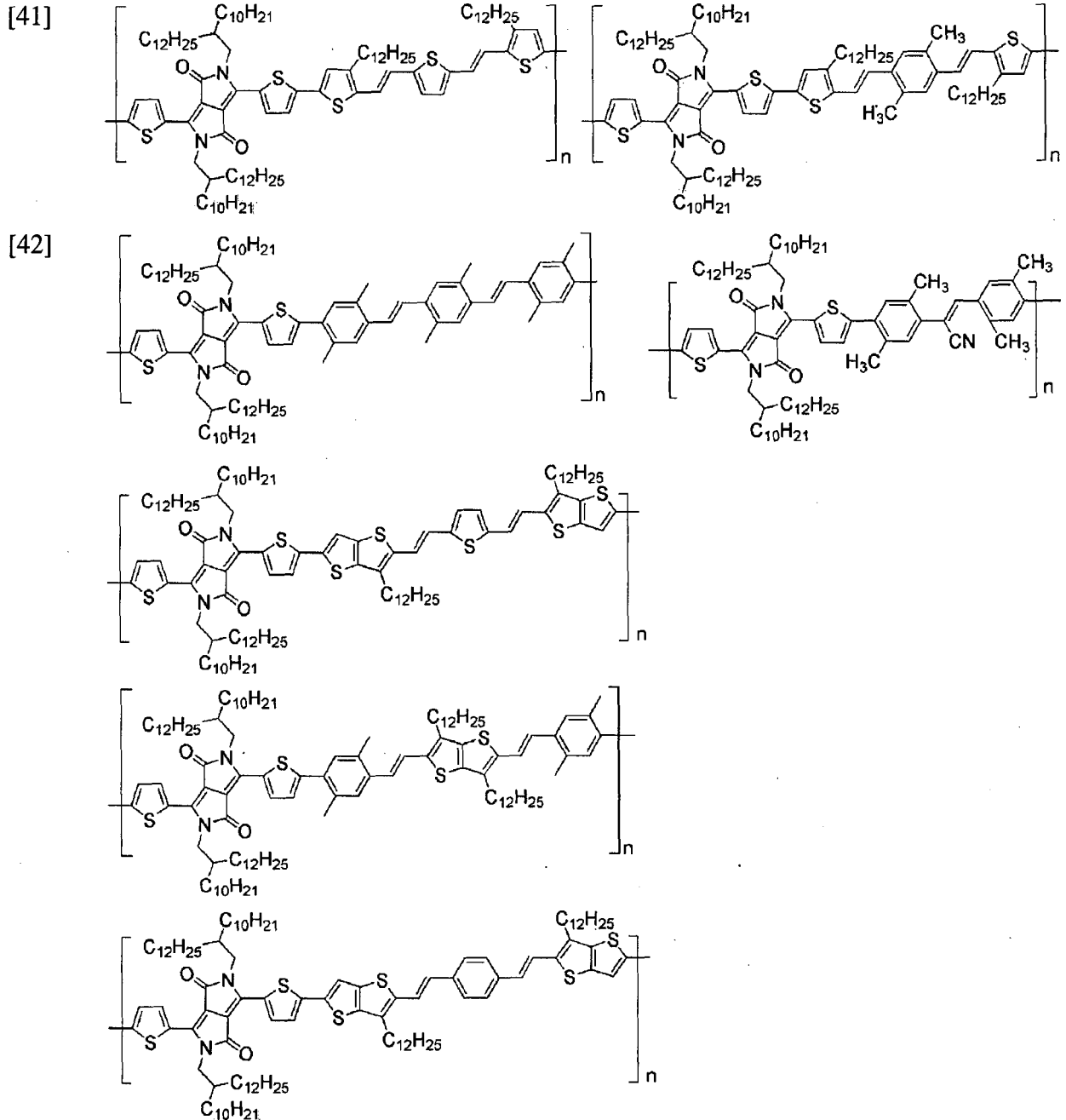


[39]



[40]





[43] [상기 n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[44]

[45] 본 발명에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체를 제조하기 위한 방법으로, 알킬화 반응, 그리냐드 커플링 반응, 스즈키 커플링 반응, 스틸레 커플링 반응 등을 통하여 최종 화합물을 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 상기의 제조방법으로 한정하는 것은 아니며, 상기의 제조방법 이외에도 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있다.

[46] 본 발명에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체는 유기 전자 소자의 유기 반도체층 형성용 물질로 사용될 수 있으며, 이를 적용한 유기 박막 트랜지스터의 제조방법의 구체적인 예는 하기와 같다.

- [47] 기판(11)으로는 통상적인 유기박막트랜지스터에 사용하는 n-형 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 이 기판에는 게이트 전극의 기능이 포함되어 있다. 기판으로 n-형 실리콘외에 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명한 플라스틱 기판을 사용할 수도 있다. 이 경우에는 게이트 전극이 기판위에 더해져야 한다. 기판으로서 채용가능한 물질로는 유리, 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate: PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylterephthalate: PET), 폴리카보네이트(Polycarbonate: PC), 폴리비닐알콜(Polyvinylalcohol: PVP), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리노르보넨(Polynorbornene) 및 폴리에테르설폰(Polyethersulfone: PES)로 예시될 수 있다.
- [48] 상기 OTFT 소자를 구성하는 게이트 절연층(12)으로서는 통상적으로 사용되는 유전율이 큰 절연체를 사용할 수 있으며, 구체적으로 $Ba_{0.33}Sr_{0.66}TiO_3$ (BST), Al_2O_3 , Ta_2O_5 , La_2O_3 , Y_2O_3 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 강유전성 절연체, $PdZr_{0.33}Ti_{0.66}O_3$ (PZT), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $SrBi_2(TaNb)_2O_9$, $Ba(ZrTi)O_3$ (BZT), $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, SiO_2 , SiN_x 및 AlON로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 절연체, 또는 폴리이미드(polyimide), BCB(benzocyclobutene), 파릴렌(parylene), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 폴리비닐페놀(polyvinylphenol) 등의 유기 전연체를 사용할 수 있다.
- [49] 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 구성은 도 1에 나타낸 바와 같이 기판(11)/게이트전극(16)/절연층(12)/유기반도체층(13)/소스(14), 드레인 전극(15)의 탑-컨택트(top-contact) 뿐만 아니라 기판/게이트전극/절연층/소스, 드레인 전극/유기반도체층의 바텀-컨택트(bottom-contact)의 형태를 모두 포함한다. 또한 소스(14) 및 드레인 전극(15)과 유기반도체층(13) 사이에 표면처리로서 HMDS(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane), OTS(octadecyltrichlorosilane) 또는 OTDS(octadecyltrichlorosilane)를 코팅하거나 하지 않을 수도 있다.
- [50] 본 발명에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체를 채용하는 유기반도체층은 진공 증착법, 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀캐스팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성될 수 있으며, 이 때, 상기 유기반도체층의 증착은 40 °C 이상에서 고온 용액을 이용하여 형성될 수 있고, 그 두께는 500 Å내외가 바람직하다.
- [51] 상기 게이트 전극(16) 및 소스 및 드레인 전극(14 및 15)은 전도성 물질이면 가능하나, 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 형성되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [52] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물, 즉 전자 받개 화합물인 다이케토피롤로피롤 유도체와 전자 주개 화합물인 비닐렌기를 포함하는 화합물이 교대로 중합되도록 구성된 다이케토피롤로피롤 중합체는 비닐렌 그룹의 도입으로 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액 구조를 갖게 함으로서 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여주며 우수한 열적 안정성을 나타내게 된다. 또한, HOMO값이 낮아지는 특성, 즉 반복단위체 내에서 전자 밀도가 증가하여 우수한 전하이동도와 산화안정성을 가지게 되어 유기 박막 트랜지스터의 유기 반도체층으로 활용할 수 있다. 따라서 이들을 채용한 유기 박막 트랜지스터는 전하이동도 및 점멸비가 개선되며, 이러한 유기 박막 트랜지스터를 사용할 경우 우수한 효율 및 성능을 갖는 전자장치를 만드는 것이 가능하다. 이러한 유기박막트랜지스터는 진공증착이나 스펀코팅이나 프린팅 같은 용액 공정으로도 제조할 수 있어, 유기박막트랜지스터를 이용한 전자장치의 제조 비용을 절감할 수 있다.

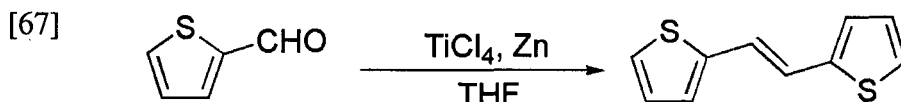
도면의 간단한 설명

- [53] 도 1 - 기판/게이트/절연층(소스,드레인)/반도체 층으로 제조되는 일반적인 유기박막트랜지스터의 구조를 보여주는 단면도
- [54] 도 2 - 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPPDBTE)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라
- [55] 도 3 - 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPPDBTE)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면
- [56] 도 4 - 실시예 1에 따른 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)의 시차열량분석(DSC) 곡선
- [57] 도 5 - 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPPDBTE)의 열중량분석(TGA) 곡선
- [58] 도 6 - 컴퓨터 시뮬레이션(DFT)를 통해 실시예 1의 HOMO와 LUMO 구조를 예측한 도면
- [59] 도 7 - 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPPDBTE)를 이용하여 실시예 8의 방법으로 제작된 소자의 AFM images (a: 상온에서 필름, a: 200°C에서 풀림(annealing)한 필름상태, c) 250°C에서 풀림(annealing)한 필름상태)를 나타내는 도면
- [60] 도 8 및 도 9 - 실시예 1에 따른 유기반도체 화합물(PDPPDBTE)를 이용하여 실시예 8의 방법으로 제작된 소자의 특성(Transfer cuve)을 나타내는 도면 [상온, 150°C풀림(annealing), 200°C풀림(annealing), 250°C풀림(annealing)]
- [61] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [62] 11 : 기판 12 : 절연층(insulator)
- [63] 13 : 유기 전자소자층(channel material) 14 : 소스(source)
- [64] 15 : 드레인(drain) 16 : 게이트(gate)

발명의 실시를 위한 형태

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

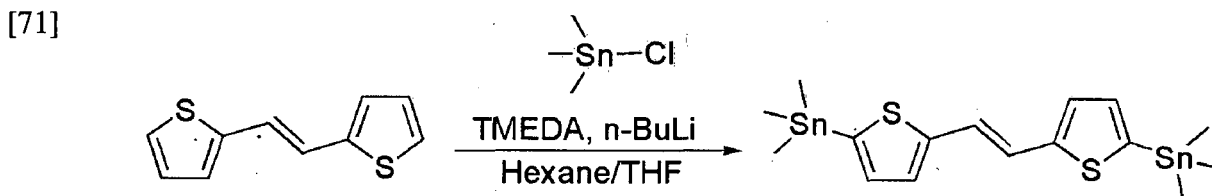
[66] [제조예 1] (E)-1,2-비스(싸이오펜-2-일)에텐((E)-1,2-bis(thiophen-2-yl)ethene)의 합성



[68] 플라스크에 싸이오펜-2-카르발데하이드(5.6 g, 50 mmol)을 넣고 테트라하이드로퓨란(THF) (100 mL)에 녹인 후 -18°C로 온도를 낮추고 티타늄(IV)클로라이드(6.5 mL) 30분 동안 천천히 적하한다. 30분 동안 교반 후에 아연분말(7.8 g)을 30분에 걸쳐 투입한다. -18°C에서 30분 동안 교반 뒤에 상온으로 올리고 3시간 30분 동안 환류시킨다. 그 후 얼음물을 부어 반응종결시킨 뒤 필터로 무기물을 필터하면서 메틸렌클로라이드로 씻어내려 추출하고 수분제거 후 헥산으로 재결정하여 노란색 고체로 목적화합물인 (E)-1,2-비스(싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다(4.7 g, 수득률: 98%). ¹H NMR(300MHz, CDCl₃)[ppm] δ7.18(d,2H), 7.05(s,2H), 7.04(d,2H), 6.99(m,2H).

[69]

[70] [제조예 2] (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene)의 합성

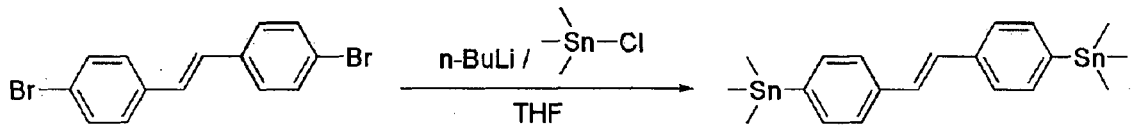


[72] 플라스크에 (E)-1,2-비스(싸이오펜-2-일)에텐 (1.78 g, 9.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란/헥산의 혼합용매 (부피비 2/1, 50 mL)에 녹인 후 2몰의 n-부틸리튬이 있는 시클로헥산(11 ml, 22 mmol)을 -78°C에서 천천히 가하고 30분간 교반시킨다. 상온으로 올려 1시간동안 환류시킨 후 다시 반응물을 -78°C로 온도를 내린다. 동온도에서 상기 반응물에 1몰의 트리메틸틴 클로라이드가 용해되어 있는 테트라하이드로퓨란(22 mL, 22 mmol)천천히 적하시키고, 2시간 동안 상온에서 교반시킨다. 에테르로 추출하고, 무수황산마그네슘으로 수분을 제거하고, 용매를 농축한 후 에탄올로 재결정하여 하얀색의 바늘모양의 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다(3.88 g, 수득률: 80%). ¹H NMR (300MHz, CDCl₃)[ppm] δ7.11(d,2H), 7.08(s,2H), 7.07(d,2H), 0.36(s,18H).

[73]

[74] [제조예 3] (E)-1,2-비스(4-(트리메틸스텐닐)페닐)에텐
 ((E)-1,2-bis(4-(trimethylstannyl)phenyl)ethene)의 합성

[75]



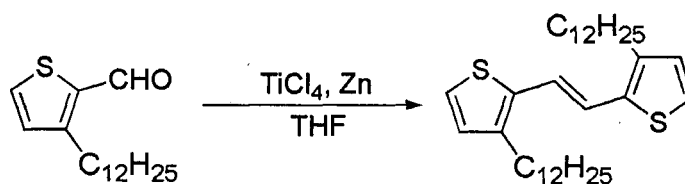
[76]

플라스크에 (E)-1,2-비스(4-브로모페닐)에텐 (3 g, 8.7 mmol)을 테트라하이드로퓨란 (90 mL)에 녹인 후 2몰의 n-부틸리튬이 있는 시클로헥산(7.1 mL, 17.75 mmol)을 -78°C에서 천천히 가하고 30분간 교반시킨다. 동온도에서 상기 반응물에 트리메틸틴 클로라이드를 (3.53 g, 17.75 mmol)천천히 적하시키고, 2시간 동안 상온에서 교반시킨다. 에테르로 추출하고, 무수황산마그네슘으로 수분을 제거하고, 용매를 농축한 후 에틸알콜으로 재결정하여 하얀색 분말의 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(4-(트리메틸스텐닐)페닐)에텐을 얻었다(3.2 g, 수득률: 80%). ¹H NMR (300MHz, CDCl₃)[ppm] δ7.50-7.48(m,4H), 6.968(s,2H), 0.36(s,18H).

[77]

[78] [제조예 4] (E)-1,2-비스(3-도데실싸이오펜-2-일)에텐
 ((E)-1,2-bis(3-dodecylthiophen-2-yl)ethene)의 합성

[79]



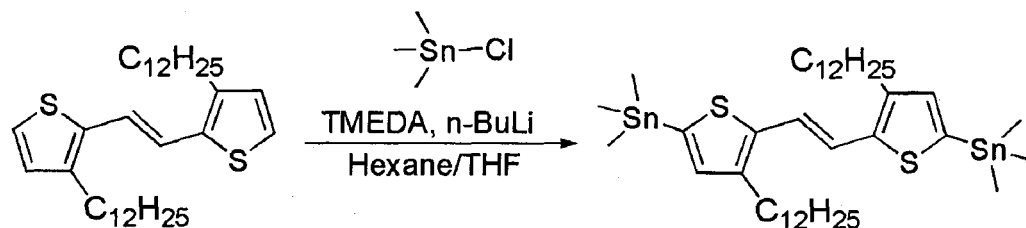
[80]

3-도데실싸이오펜-2-카르발데하이드(14 g, 50 mmol), 테트라하이드로퓨란(THF) (250 mL), 티타늄(IV)클로라이드(6.5 mL), 아연분말(7.8 g)을 사용하여 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(3-도데실싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다(10 g, 수득률: 75%). ¹H NMR(300MHz, CDCl₃)[ppm] δ 7.18(d,2H), 7.05(d,2H), 6.99(s,2H), 2.67(m,4H), 1.54(m,4H), 1.23(m,36H), 0.88(m,6H)

[81]

[82] [제조예 5] (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)사이오펜-2-일)에텐
 ((E)-1,2-bis(3-dodecyl-5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene)의 합성

[83]



[84]

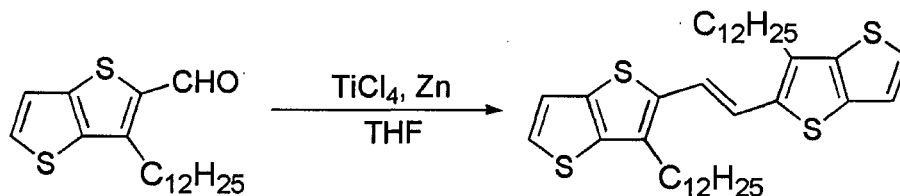
(E)-1,2-비스(3-도데실싸이오펜-2-일)에텐 (5 g, 9.6 mmol)을

테트라하이드로퓨란/헥산의 혼합용매 (부피비 2/1, 100 mL), 2몰의 n-부틸리튬이 있는 시클로헥산(11 ml, 22 mmol), 트리메틸틴 클로라이드(4.38g, 22 mmol) 제조예 2과 동일한 방법으로 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)사이오펜-2-일)에텐을 얻었다(5.2 g, 수득률: 63%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3)[ppm] δ 7.05(d,2H), 6.99(s,2H), 2.67(m,4H), 1.54(m,4H), 1.23(m,36H), 0.88(m,6H), 0.36(s,18H).

[85]

[86] [제조예 6] (E)-1,2-비스(3-도데실싸이에노[3,2-b]싸이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(3-dodecylthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)ethene)의 합성

[87]

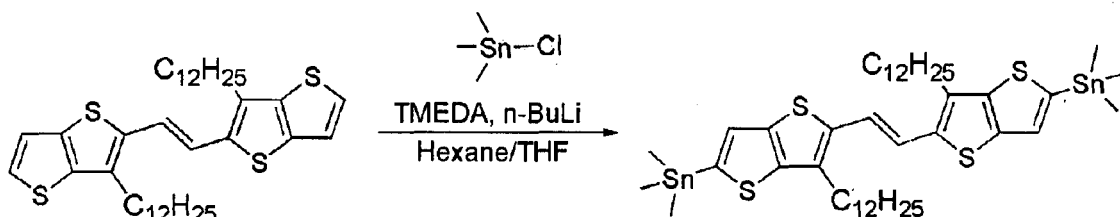


[88] 3-도데실싸이에노[3,2-b]싸이오펜-2-카르발데하이드(17 g, 50 mmol), 테트라하이드로퓨란(THF) (250 mL), 티타늄(IV)클로라이드(6.5 mL), 아연분말(7.8 g)을 사용하여 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(3-도데실싸이에노[3,2-b]싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다(24 g, 수득률: 75%). ^1H NMR(300MHz, CDCl_3)[ppm] δ 7.18(d,2H), 7.05(d,2H), 6.99(s,2H), 2.67(m,4H), 1.54(m,4H), 1.23(m,36H), 0.88(m,6H)

[89]

[90] [제조예 7] (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)사이오펜-2-일)에텐 ((E)-1,2-bis(3-dodecyl-5-(trimethylstannyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl)ethene)의 합성

[91]

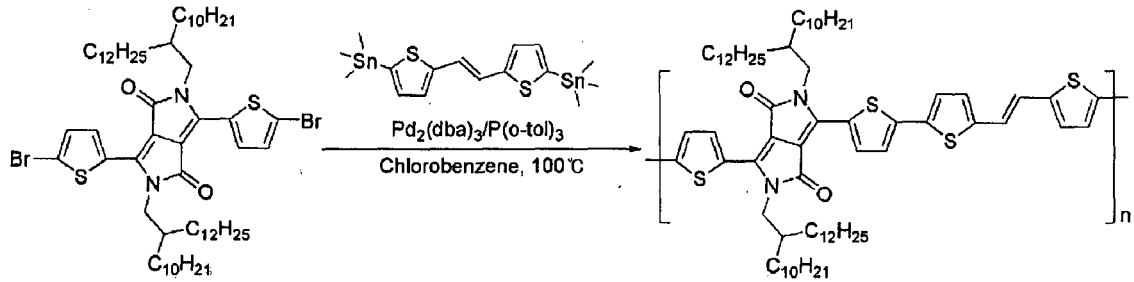


[92] (E)-1,2-비스(3-도데실싸이에노[3,2-b]싸이오펜-2-일)에텐 (5 g, 9.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란/헥산의 혼합용매 (부피비 2/1, 100 mL), 2몰의 n-부틸리튬이 있는 시클로헥산(11 ml, 22 mmol), 트리메틸틴 클로라이드(4.38g, 22 mmol) 제조예 2과 동일한 방법으로 목적 화합물인 (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)사이오펜-2-일)에텐을 얻었다(5.2 g, 수득률: 63%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3)[ppm] δ 7.05(d,2H), 6.99(s,2H), 2.67(m,4H), 1.54(m,4H), 1.23(m,36H), 0.88(m,6H), 0.36(s,18H).

[93]

[94] [실시예 1] PDPPDBTE의 합성

[95]



[96]

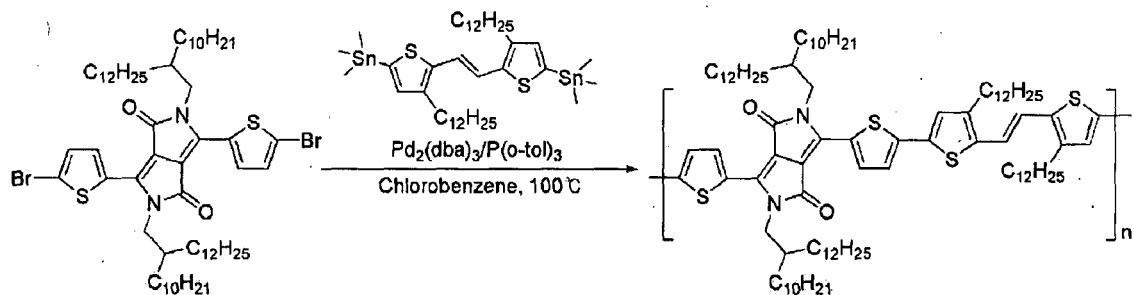
상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.
 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-데실테트라데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.50 g, 0.0004 mol)과
 (E)-1,2-비스(5-(트리메틸스테인)싸이오펜-2-일)에텐 (제조예 2, 0.229 g, 0.0004 mmol)을 클로로벤젠 (5 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시한다. 그 후에 촉매로 Pd₂(dba)₃ (0.008 mg, 2 mol%)와 P(o-tol)₃ (0.011 g, 8 mol%)을 넣고 100°C에서 48시간 동안 환류시킨다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러낸다. 걸러낸 고체는 속실텐(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제한다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 PDPPDBTE를 얻었다(수득률 90%). Mn = 34000, 다분산도 1.78, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 6.99-6.83(broad, 6H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.31-1.25(m, 76H), 1.04-0.88(m, 12H).

[97]

[98]

[실시예 2] PDPPDBTE12의 합성

[99]



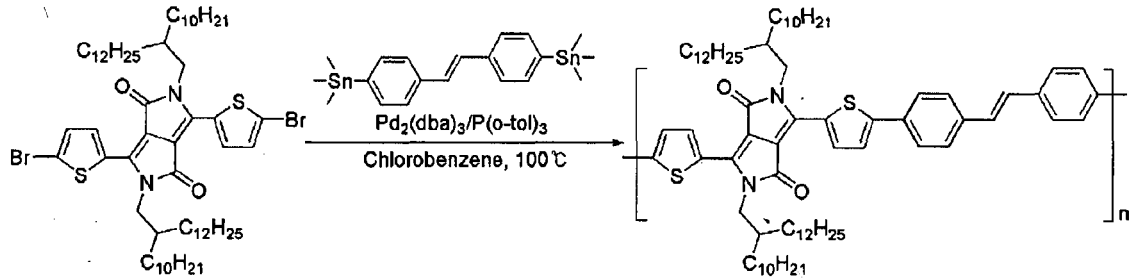
[100]

상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.
 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-데실테트라데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.50 g, 0.0004 mol),
 (E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스테인)싸이오펜-2-일)에텐 (제조예 5, 0.378 g, 0.0004 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.008 mg, 2 mol%)와 P(o-tol)₃ (0.011 g, 8 mol%)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물인 PDPPDBTE12를 수득하였다(수득률: 90%). Mn = 90,000, 다분산도 1.8, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 7.1-6.99(broad, 4H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.40-1.25(m, 120H), 1.04-0.88(m, 18H).

[101]

[102] [실시예 3] PDPPBTPE의 합성

[103]



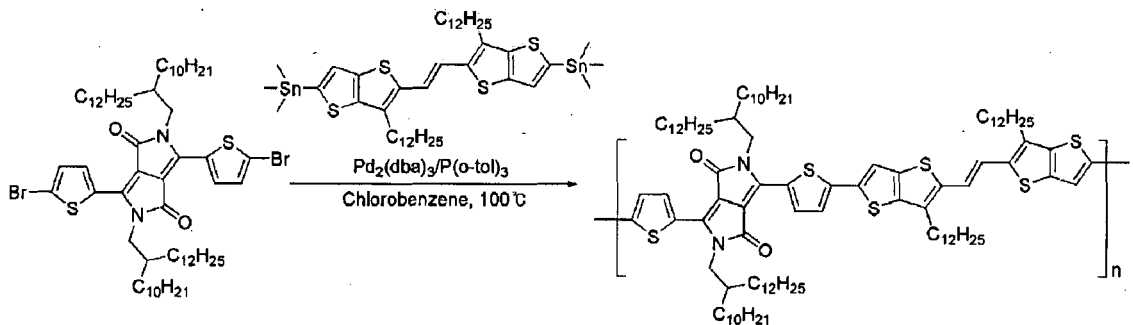
[104] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.

3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-데실테트라데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.50 g, 0.0004 mol),
(E)-1,2-비스(4-(트리메틸스테인)페닐)에텐 (제조예 3, 0.202 g, 0.0004 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.008 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.011 g, 8 mol%)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물인 PDPPBTPE를 수득하였다(수득률: 90%). $M_n = 90,000$, 다분산도 1.8, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 7.7(broad, 8H), 6.99(s, 2H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.31-1.25(m, 76H), 1.04-0.88(m, 12H).

[105]

[106] [실시예 4] PDPPDTTE12의 합성

[107]



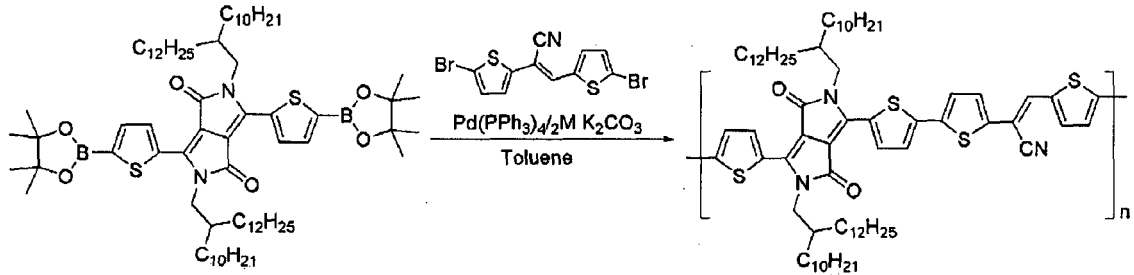
[108] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.

3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-데실테트라데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.50 g, 0.0004 mol),
(E)-1,2-비스(3-도데실-5-(트리메틸스테인)사이오펜-2-일)에텐 (제조예 7, 0.39 g, 0.0004 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.008 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.011 g, 8 mol%)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물인 PDPPDTTE12를 수득하였다(수득률: 75%). $M_n = 45,000$, 다분산도 1.7, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 7.1-6.99(broad, 4H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.40-1.25(m, 120H), 1.04-0.88(m, 18H).

[109]

[110] [실시예 5] PDPPDBTA의 합성

[111]



[112]

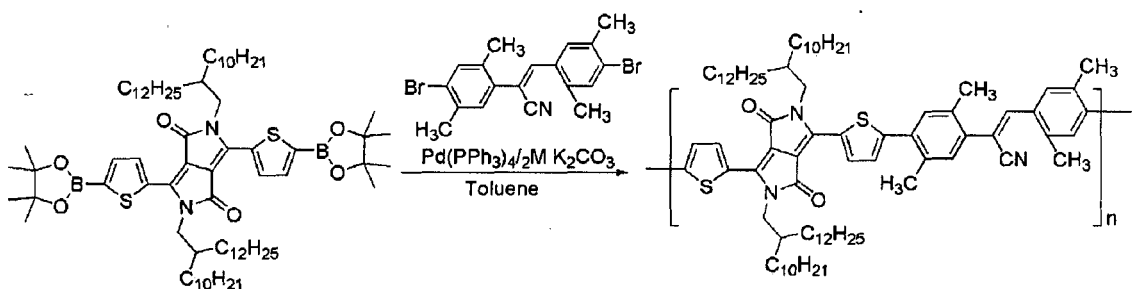
상기 고분자는 스즈키(Suzuki) 커플링을 통해 중합할 수 있다. 플라스크에 수분을 제거하고 2,5-비스(2-테실테트라데실)-3,6-비스(5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)싸이오펜-2-일)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (1.20 g, 0.0010 mol)과 (E)-2,3-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)아크릴로나이트릴 (0.367g, 0.0010 mmol)을 넣은 다음 2M K₂CO₃ (2.94 mL)와 톨루엔(12 mL)를 넣고 30분간 질소 버블링을 실시한다. 촉매 Pd(pph₃)₄ (0.057 mg, 5 mol%)를 넣고 100°C에서 48시간 동안 환류시킨다. 그 후 용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 고체를 걸러낸다. 걸러낸 고체는 속실텐(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제한다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 침전을 시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 PDPPDBTA를 얻었다(수득률: 90%). Mn = 20,000, 다분산도 1.68, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 6.99-6.83(broad, 5H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.31-1.25(m, 76H), 1.04-0.88(m, 12H).

[113]

[114]

[실시예 6] PDPPBDTPA의 합성

[115]



[116]

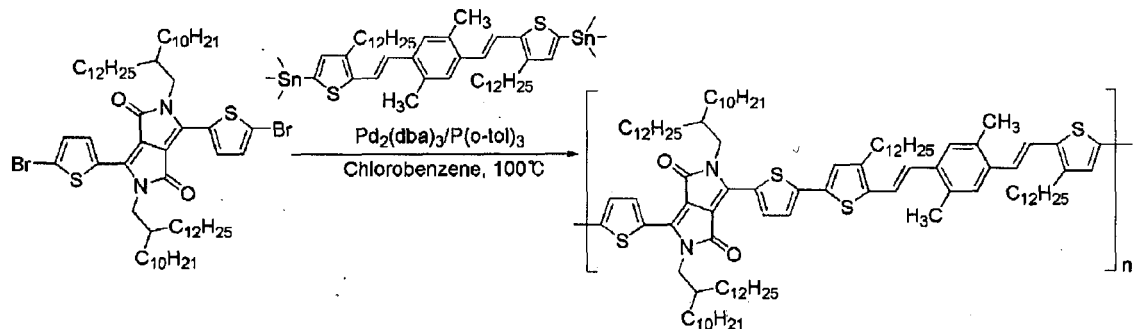
상기 고분자는 스즈키(Suzuki) 커플링을 통해 중합할 수 있다. 플라스크에 수분을 제거하고 2,5-비스(2-테실테트라데실)-3,6-비스(5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)싸이오펜-2-일)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.5 g, 0.0004 mol), (Z)-2,3-비스(4-브로모-2,5-다이메틸페닐)아크릴로나이트릴 (0.367g, 0.0004 mmol), 2M K₂CO₃ (1.17 mL), 톨루엔(5 mL), 촉매 Pd(pph₃)₄ (0.023 mg, 5 mol%)을 사용하여 실시예 5와 동일한 방법으로 표제 화합물인 PDPPBDTPA를 얻었다(수득률: 80%). Mn = 18,000, 다분산도 1.87, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 7.2-6.83(broad, 5H), 3.88(broad, 2H), 2.34-2.11(m 16H),

1.31-1.25(m, 124H), 1.04-0.88(m, 24H).

[117]

[118] [실시예 7] PDPPDTEP의 합성

[119]



[120] 상기 고분자는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다.

3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-데실테트라데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (0.50 g, 0.0004 mol),
2-(4-((E)-2-(3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)비닐)-2,5-다이메틸스티릴)-3-도데실-5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜 (0.39 g, 0.0004 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.008 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.011 g, 8 mol%)을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 표제 화합물인 PDPPDTEP를 수득하였다(수득률: 75%). $M_n = 55,000$, 다분산도 1.7, $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)[ppm]: δ 8.93(broad, 4H), 7.1-6.99(broad, 4H), 3.88(broad, 4H), 2.11(m 2H), 1.40-1.25(m, 120H), 1.04-0.88(m, 18H).

[121]

[122] [실시예 8] 유기전자소자제작

[123] OTFT 소자는 탑-컨택 방식으로 제작하였으며, 300 nm의 n-doped silicon 을 게이트로 사용하였으며 SiO_2 를 절연체로 사용하였다. 표면처리는 piranha cleaning solution($\text{H}_2\text{SO}_4:2\text{H}_2\text{O}_2$)을 사용하여 표면세척을 한 다음, Adrich사의 OTS(octadecyltrichlorosilane)을 이용해 표면을 SAM(Self Assemble Monolayer)처리 한 후 사용하였다. 유기반도체층은 0.7 wt% chloroform solution을 spin-coater를 사용하여 2000 rpm의 속도로 1분간 코팅하였다. 유기 반도체 물질로는 상기 실시예 1에서 합성된 PDPPDBTE를 사용하였다. 유기반도체층의 두께는 surface profiler (Alpha Step 500, Tencor)를 사용하여 45 nm로 확인하였다. 소스와 드레인으로 사용된 gold는 1 A/s로 50 nm의 두께로 증착하였다. 채널의 길이는 1000 μm 이며 폭은 2000 μm 이다. OTFT의 특성의 측정은 Keithley 2400과 236 source/measure units 를 사용하였다.

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

[125]

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

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

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

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

[126]

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.

[127]

상기 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)의 광 흡수영역을 용액상태와 필름상태에서 측정하여 결과를 도 2에 도시하였다. 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Bu_4NClO_4 (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.

[128]

하기 표 1에 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)의 광학적 및 전기화학적 성질을 기재하였다. 여기서 HOMO값은 도 3에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭은 필름상태에서 UV흡수파장에서 구하였다.

[129]

표 1

[Table 1]

고분자	광학적 특성			전기화학적 특성			
	UV λ_{max}^{sol} (nm)	UV λ_{max}^{film} (nm)	UV-edge(nm)	Band gap(optical)(eV)	Oxidation onset(eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)
PDPPDBTE (실시예 1)	493	540	1011	1.22	0.61	-5.41	-4.19

[130]

도 4에서는 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)에 대한 열적 안정성을 측정한 것으로, PDPPDBTE에서는 유리전이온도값이 260°C로 측정되었고 용융온도값이 277°C로 측정되었으며 결정화 온도값은 261°C로 측정되어 정질의 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[131]

도 5에서는 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)의 분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것이다. PDPPDBTE의 5%

분해가 일어나는 온도는 421°C로 측정되어 PDPPDBTE는 열적안정성이 우수하다고 할 수 있다.

- [132] 도 6에서는 분자의 에너지 준위에 따른 전자의 분포상태를 DFT계산을 통해 도시하였다. 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)의 HOMO 에너지 준위에서는 분자구조 전반에 걸쳐 전자가 퍼져있는 것을 볼 수 있다. LUMO 에너지 준위상태에서는 전자주개의 전자가 전자받개쪽으로 이동한 것을 알 수 있으며 이러한 결과를 통해 에너지의 전하 분리가 잘 이루어진다는 것을 알 수가 있다.
- [133] 도 7에서는 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)를 이용하여 실시예 8에서 제작된 소자의 AFM images (a: 상온상태, b: 200°C의 풀림(annealing)한 필름상태, c: 250°C에서 풀림(annealing)한 필름상태)를 나타내는 도면으로 풀림(annealing)한 후 분자의 결정성이 증가하는 그림을 나타내고 있다.
- [134] 도 8 및 도 9은 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)를 이용하여 실시예 8에서 제작된 소자의 transfer curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 그림이다. 도 8 및 도 9 도시된 바와 같이, 본 발명에서 합성된 유기 반도체 화합물은 열적안정성이 우수하며 풀림(annealing)을 하였을 때 전하이동도가 증가함을 알 수 있어 우수한 재료임을 알 수 있다. 하기 표 2에 실시예 1에서 합성된 유기 반도체 화합물(PDPPDBTE)를 이용하여 실시예 8에서 제작된 소자의 특성을 기재하였다. 풀림(annealing)의 온도가 높아짐에 따라 전하이동도가 증가하고 문턱전압이 증가하고 점멸비가 낮아지는 것을 확인하였다.

[135] 표 2

[Table 2]

열처리	표면개질	이동도($\text{cm}^2/(\text{Vs})$)	문턱전압 (V)	점멸비on/off 비율
상온	ODTS	0.591	1.03	6.42×10^8
200°C	ODTS	1.392	3.02	2.59×10^7
250°C	ODTS	1.730	4.12	1.59×10^7

산업상 이용가능성

- [136] 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물, 즉 전자 받개 화합물인 다이케토피롤로피롤 유도체와 전자 주개 화합물인 비닐렌기를 포함하는 화합물이 교대로 중합되도록 구성된 다이케토피롤로피롤 중합체는 비닐렌 그룹의 도입으로 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액 구조를 갖게 함으로서 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여주며 우수한 열적 안정성을 나타내게 된다. 또한, HOMO값이 낮아지는 특성, 즉

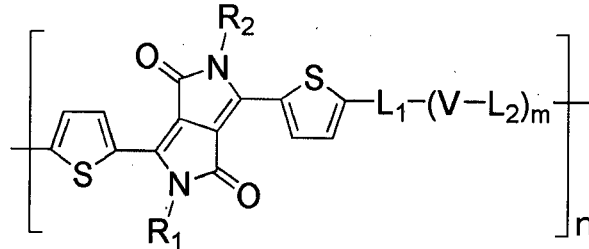
반복단위체 내에서 전자 밀도가 증가하여 우수한 전하이동도와 산화안정성을 가지게 되어 유기 박막 트랜지스터의 유기 반도체층으로 활용할 수 있다. 따라서 이들을 채용한 유기 박막 트랜지스터는 전하이동도 및 점멸비가 개선되며, 이러한 유기 박막 트랜지스터를 사용할 경우 우수한 효율 및 성능을 갖는 전자장치를 만드는 것이 가능하다. 이러한 유기박막트랜지스터는 진공증착이나 스퍼터링이나 프린팅 같은 용액 공정으로도 제조할 수 있어, 유기박막트랜지스터를 이용한 전자장치의 제조 비용을 절감할 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 다이케토피롤롤피롤 중합체.

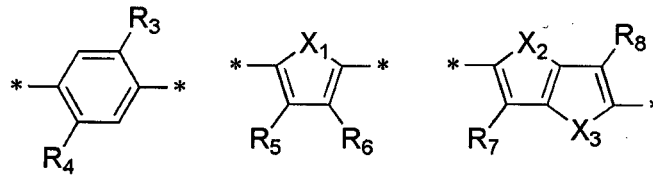
[화학식 1]



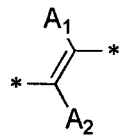
[상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C50)아릴이고;

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 하기 구조에서 선택되고;



V 는



이고;

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

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

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

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

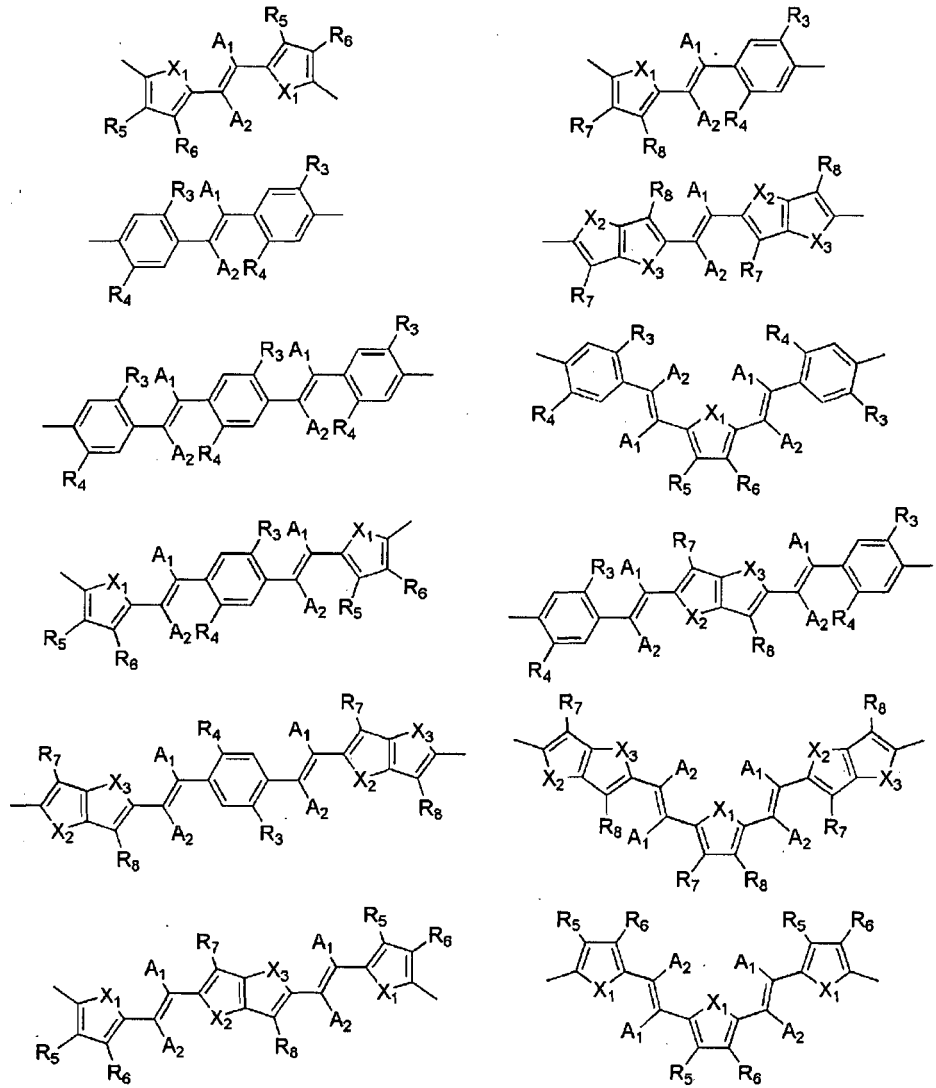
m 은 1 또는 2의 정수이고, m 이 2인 경우 각각의 V 및 L_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고; 및

n 은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[청구항 2]

제 1항에 있어서,

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

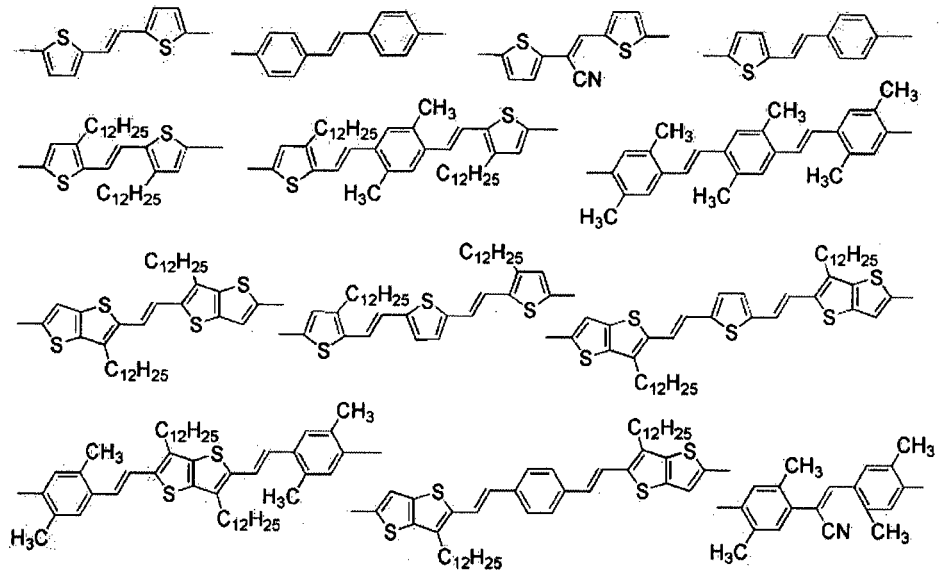


[상기 $X_1, X_2, X_3, A_1, A_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 은 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.]

[청구항 3]

제 2항에 있어서,

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



[청구항 4]

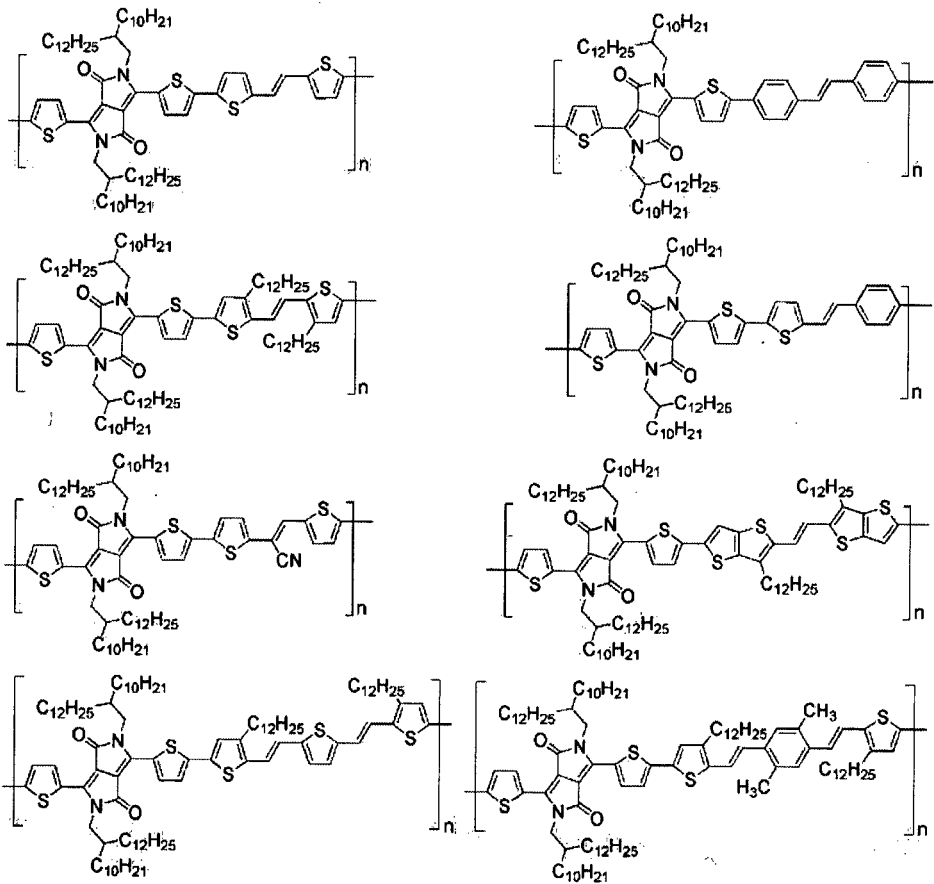
제 1항에 있어서,

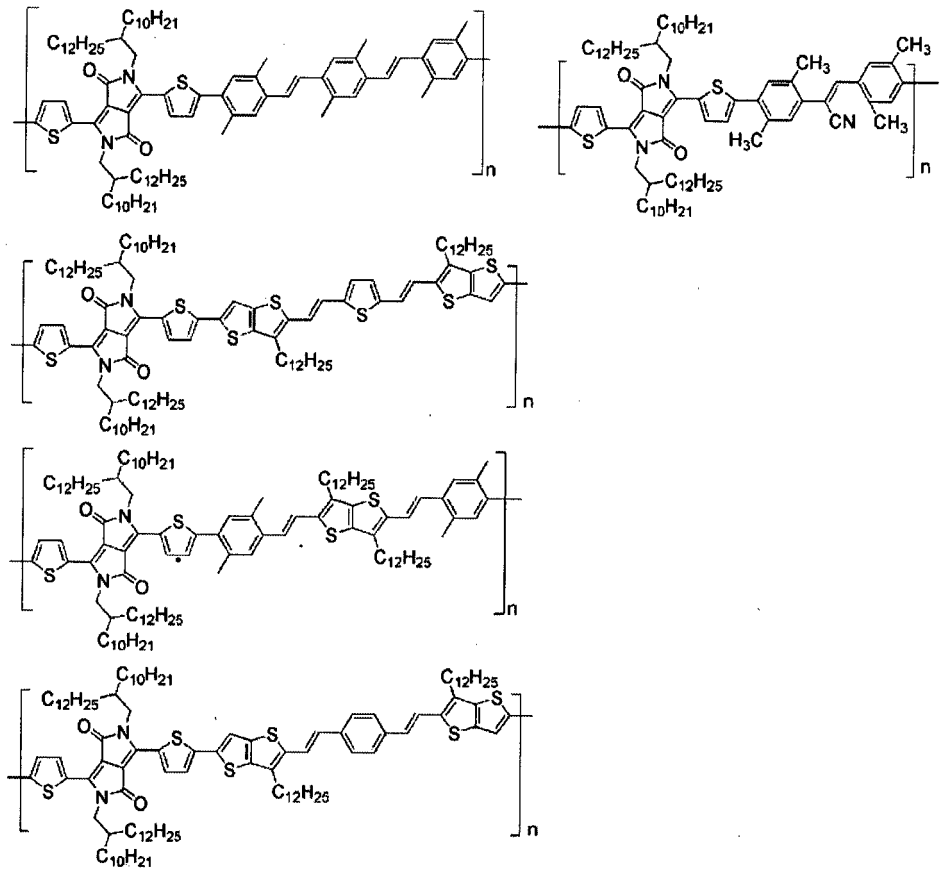
상기 R₁ 및 R₂는 (C1-C50)알킬인 것을 특징으로 하는
다이크토피롤로피롤 중합체.

[청구항 5]

제 1항에 있어서,

하기 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는
다이크토피롤로피롤 중합체.





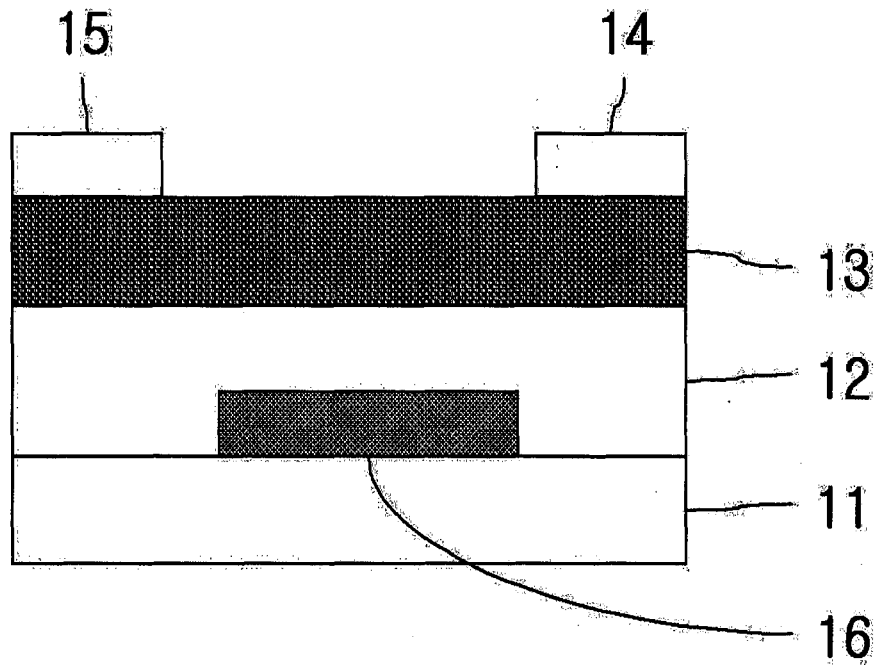
[상기 n은 1 내지 1,000의 정수이다.]

[청구항 6]

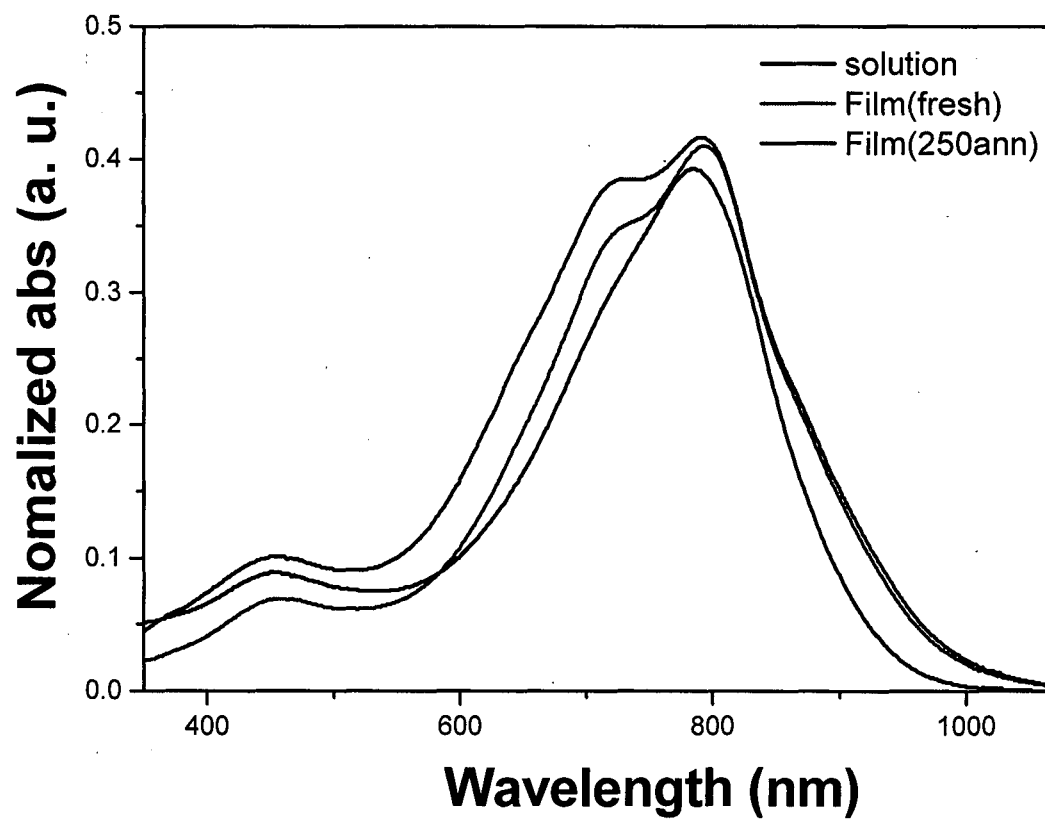
제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른
다이크토피롤로피롤 중합체를 유기반도체층에 포함하는 유기
박막 트랜지스터.

【도면】

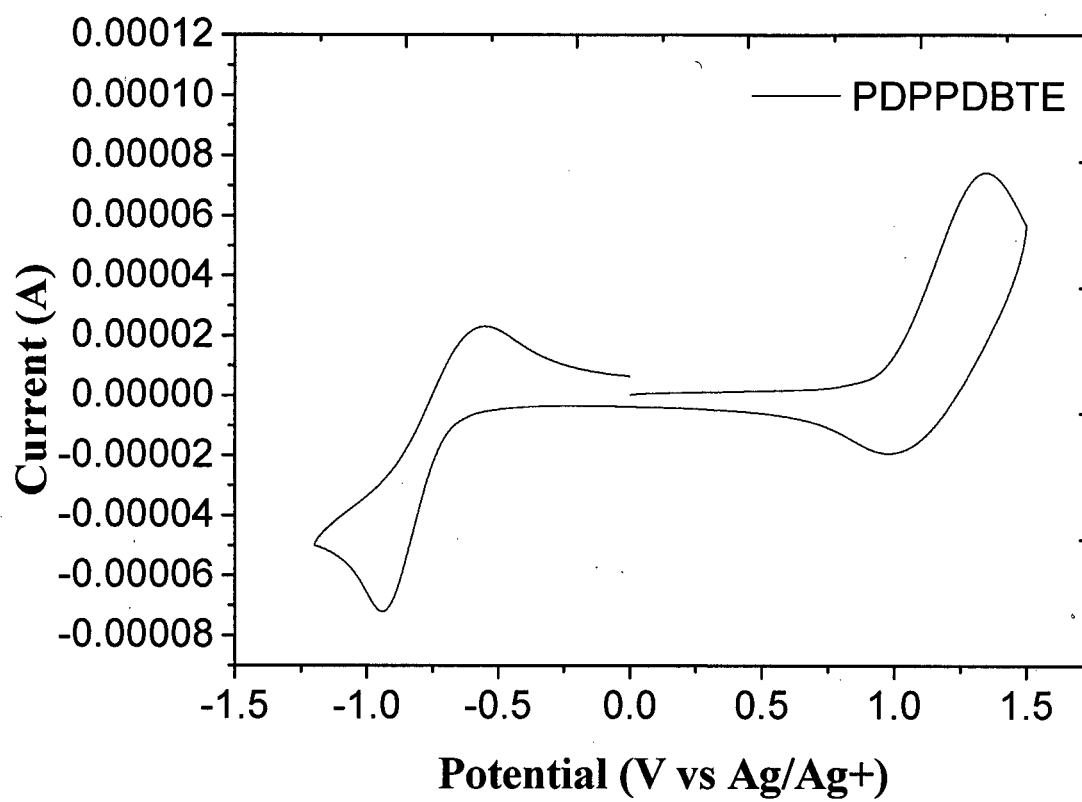
【도 1】



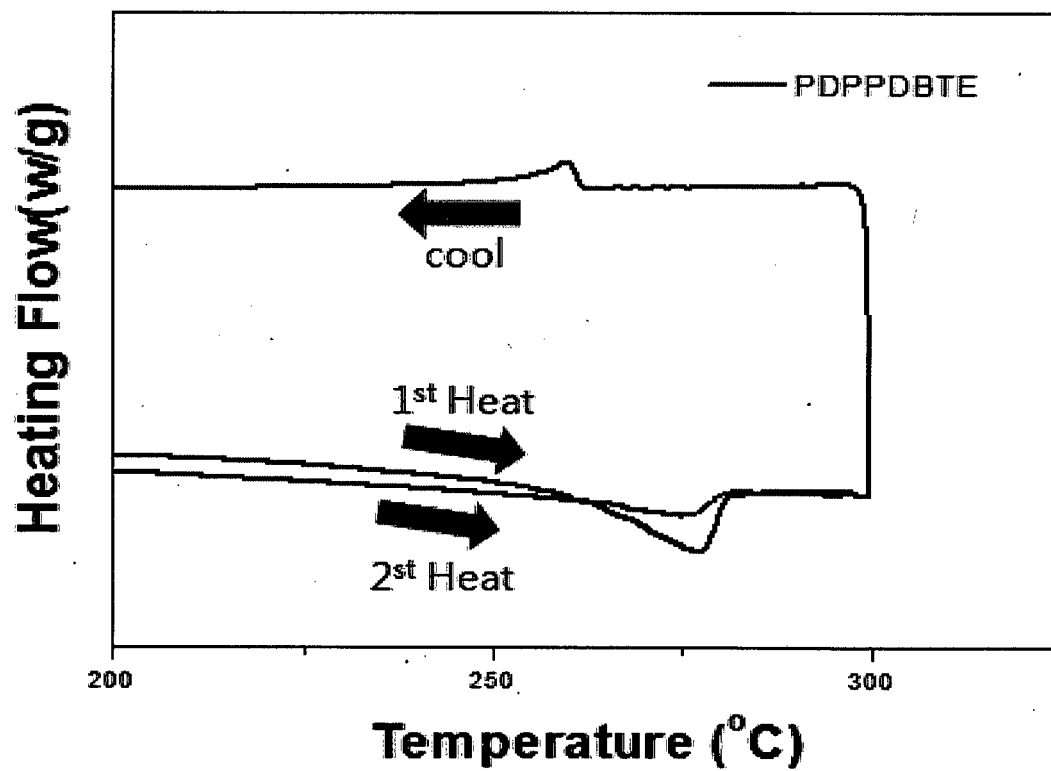
【도 2】



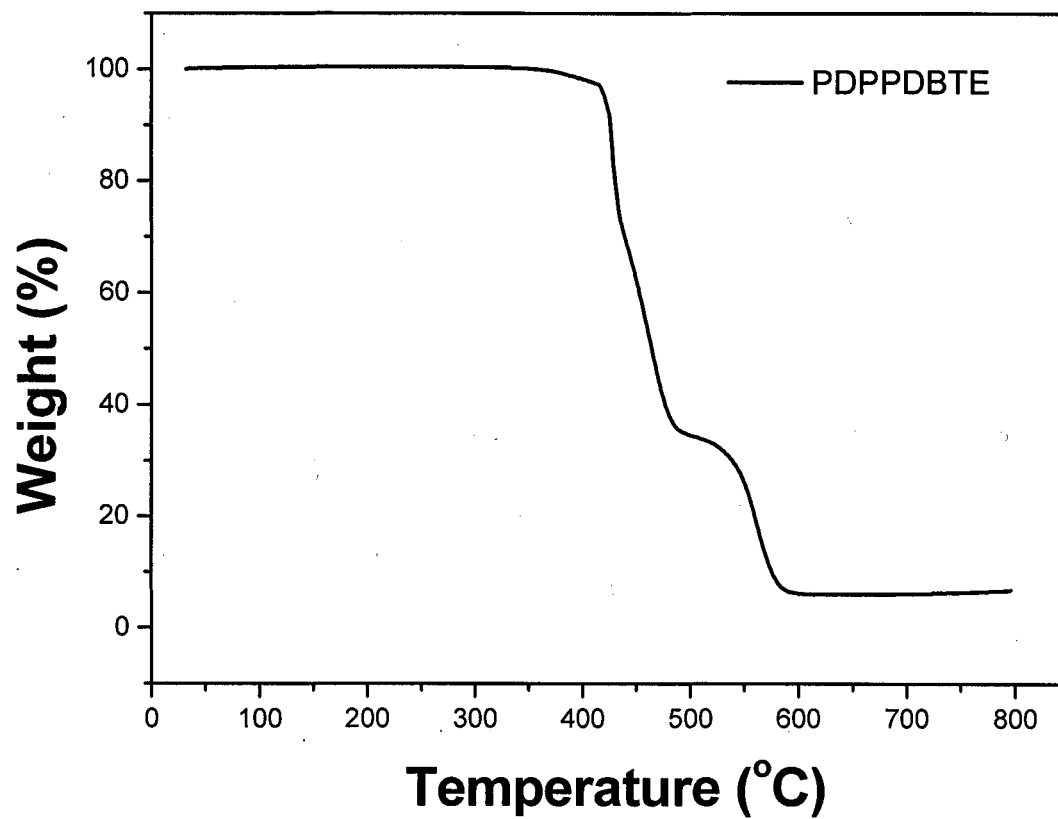
【도 3】



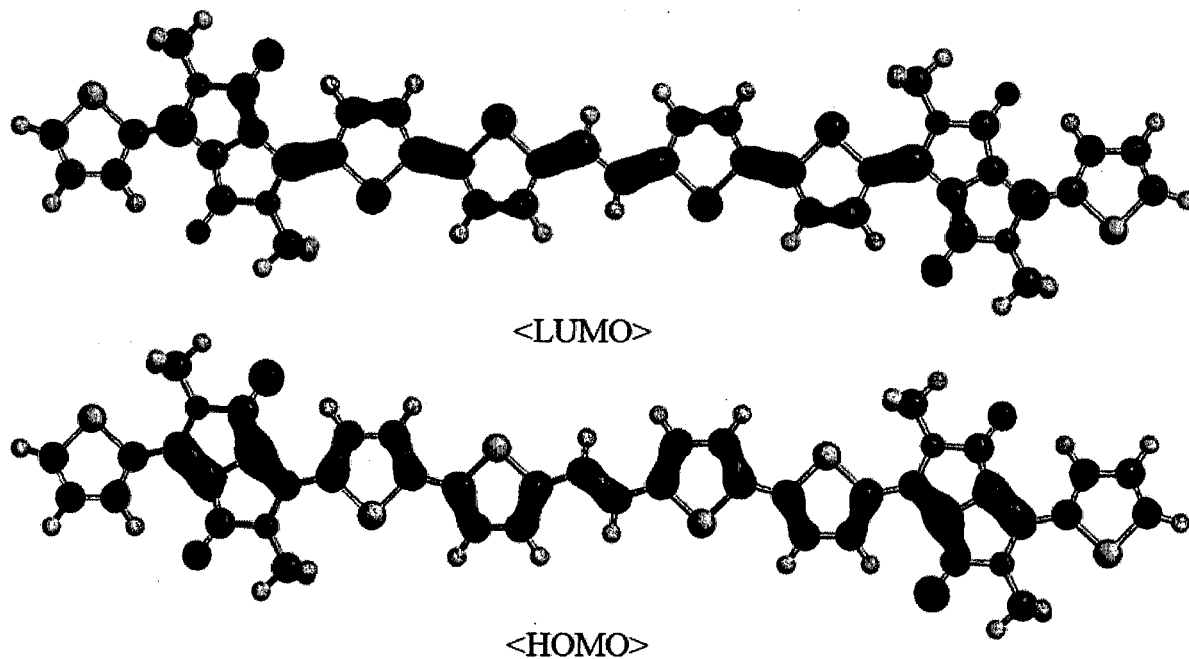
【도 4】



【도 5】



【도 6】



【도 7】

A) fresh



20nm



RMS roughness: 0.853nm

B) 200ann

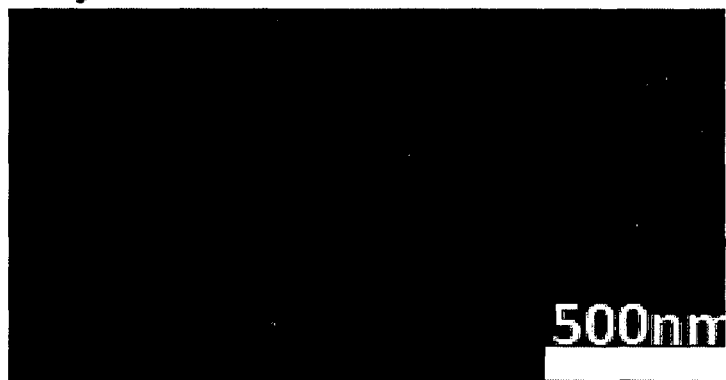


20nm



RMS roughness: 0.853nm

C) 250ann



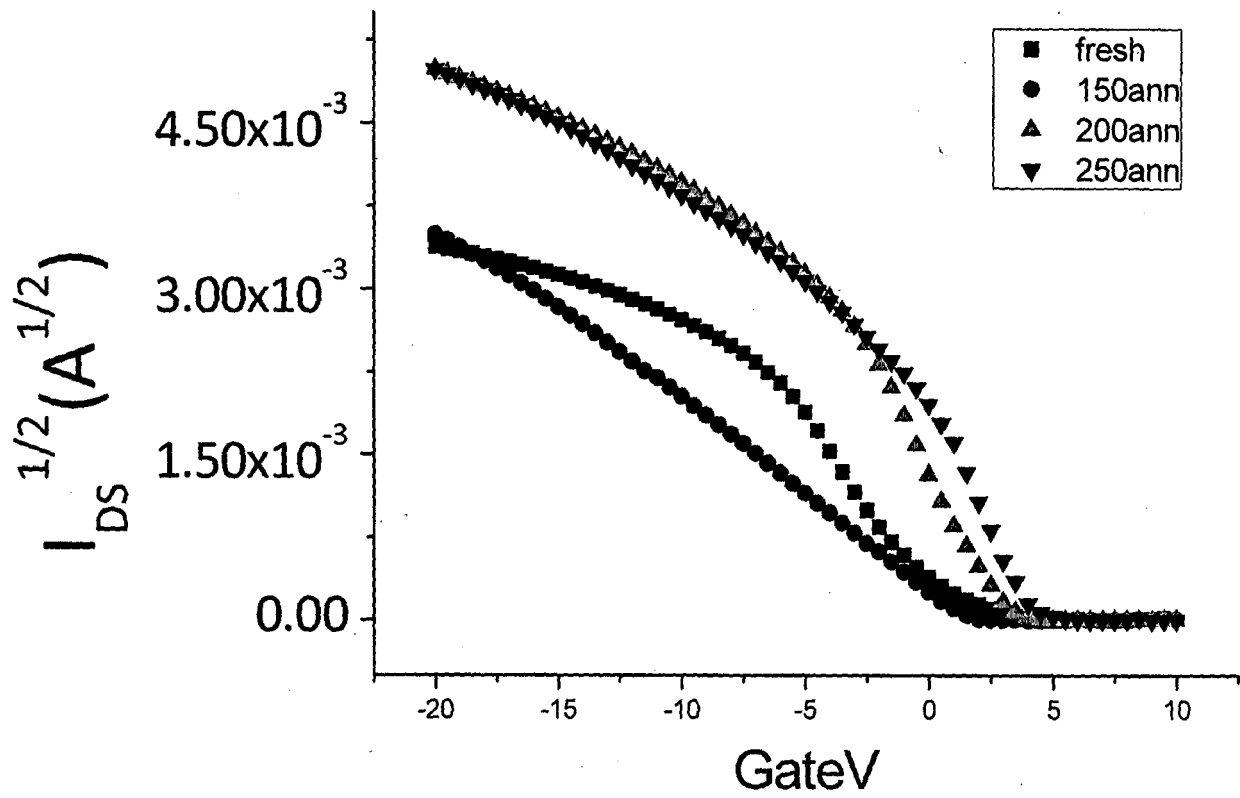
20nm



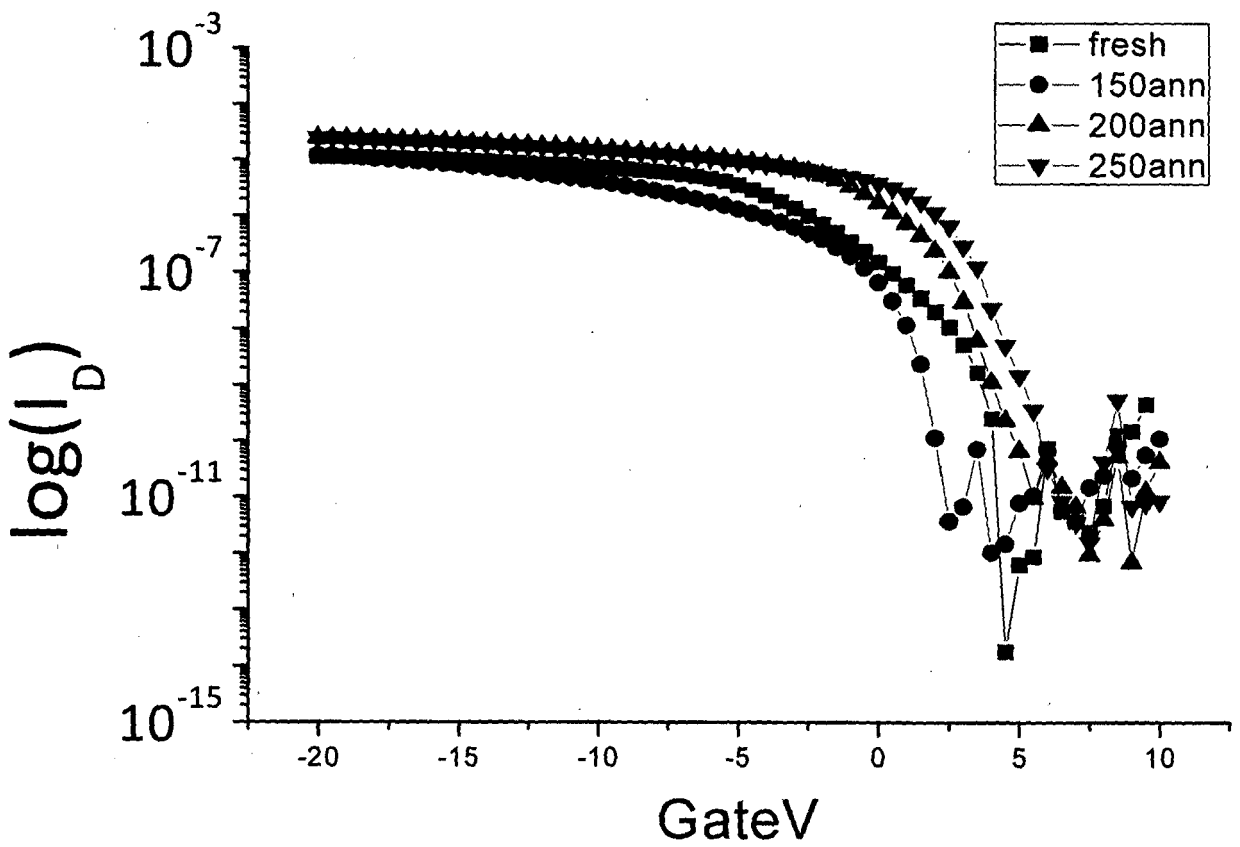
RMS roughness: 0.770nm

5 / 5

【도 8】



【도 9】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/002870**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08G 61/12(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 61/12; C07D 487/04; C08G 75/32; C09K 11/06; C08G 73/00; C07D 403/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: diketopyrrolopyrrole, unsaturated bond, pibond, styrene, organic electronic device, organic thin-film transistor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2006-0132597 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 21 December 2006 See example 1	1-6
A	KR 10-2001-0050214 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 15 June 2001 See claim 1	1-6
A	KR 10-2005-0067381 A (CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH) 01 July 2005 See the entire document	1-6
A	KR 10-2007-0119317 A (LG CHEM. LTD.) 20 December 2007 See abstract, claim 1	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 NOVEMBER 2012 (29.11.2012)

Date of mailing of the international search report

30 NOVEMBER 2012 (30.11.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/002870

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2006-0132597 A	21.12.2006	CN 101747493 A	23.06.2010
		EP 1682605 A1	26.07.2006
		EP 1682605 B1	20.06.2012
		JP 04-908222 B2	20.01.2012
		JP 2007-516315 A	21.06.2007
		US 2007-0228359 A1	04.10.2007
		US 2011-0204351 A1	25.08.2011
		US 7939818 B2	10.05.2011
		WO 2005-049695 A1	02.06.2005
KR 10-2001-0050214 A	15.06.2001	EP 1078970 A1	28.02.2001
		EP 1078970 B1	17.03.2004
		JP 04-719341 B2	08.04.2011
		JP 2001-098054 A	10.04.2001
		JP 4719341 B2	06.07.2011
		TW 1290164B	21.11.2007
		TW 290164 A	21.11.2007
		TW 290164 B	21.11.2007
		US 6451459 B1	17.09.2002
KR 10-2005-0067381 A	01.07.2005	CN 1665816 A	07.09.2005
		CN 1665816 C0	29.11.2006
		EP 1521755 A1	13.04.2005
		EP 1521755 B1	23.01.2008
		JP 2006-506331 A	23.02.2006
		US 2005-0234243 A1	20.10.2005
		US 7002021 B2	21.02.2006
		WO 2004-007500 A1	22.01.2004
KR 10-2007-0119317 A	20.12.2007	EP 2027187 A1	25.02.2009
		JP 2009-541501 A	26.11.2009
		US 2010-0236631 A1	23.09.2010
		US 8304555 B2	06.11.2012
		WO 2007-145482 A1	21.12.2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 61/12(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 61/12; C07D 487/04; C08G 75/32; C09K 11/06; C08G 73/00; C07D 403/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다이케토피올로피롤, 불포화결합, 파이결합, 스티렌, 유기전자소자, 유기박막트랜지스터

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2006-0132597 A (시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.) 2006.12.21 실시에 1 참조	1-6
A	KR 10-2001-0050214 A (시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.) 2001.06.15 청구항 1 참조	1-6
A	KR 10-2005-0067381 A (클라리안트 게엠베하) 2005.07.01 문헌전체 참조	1-6
A	KR 10-2007-0119317 A (주식회사 엘지화학) 2007.12.20 요약, 청구항 1 참조	1-6

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2012년 11월 29일 (29.11.2012)

국제조사보고서 발송일

2012년 11월 30일 (30.11.2012)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

박함용

전화번호 82-42-481-8409



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2006-0132597 A	2006.12.21	CN 101747493 A EP 1682605 A1 EP 1682605 B1 JP 04-908222 B2 JP 2007-516315 A US 2007-0228359 A1 US 2011-0204351 A1 US 7939818 B2 WO 2005-049695 A1	2010.06.23 2006.07.26 2012.06.20 2012.01.20 2007.06.21 2007.10.04 2011.08.25 2011.05.10 2005.06.02
KR 10-2001-0050214 A	2001.06.15	EP 1078970 A1 EP 1078970 B1 JP 04-719341 B2 JP 2001-098054 A JP 4719341 B2 TW 1290164B TW 290164 A TW 290164 B US 6451459 B1	2001.02.28 2004.03.17 2011.04.08 2001.04.10 2011.07.06 2007.11.21 2007.11.21 2007.11.21 2002.09.17
KR 10-2005-0067381 A	2005.07.01	CN 1665816 A CN 1665816 C0 EP 1521755 A1 EP 1521755 B1 JP 2006-506331 A US 2005-0234243 A1 US 7002021 B2 WO 2004-007500 A1	2005.09.07 2006.11.29 2005.04.13 2008.01.23 2006.02.23 2005.10.20 2006.02.21 2004.01.22
KR 10-2007-0119317 A	2007.12.20	EP 2027187 A1 JP 2009-541501 A US 2010-0236631 A1 US 8304555 B2 WO 2007-145482 A1	2009.02.25 2009.11.26 2010.09.23 2012.11.06 2007.12.21