



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0024258
(43) 공개일자 2019년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/0036 (2013.01)

H01L 51/0069 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0111057

(22) 출원일자 2017년08월31일

심사청구일자 2017년08월31일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

김봉수

서울특별시 노원구 한글비석로 151, 2동 103호 (하계동, 한신동성아파트)

정아라

경기도 의정부시 평화로202번길 15, 101동 406호 (호원동, 월드한아름아파트)

(74) 대리인

리앤목특허법인

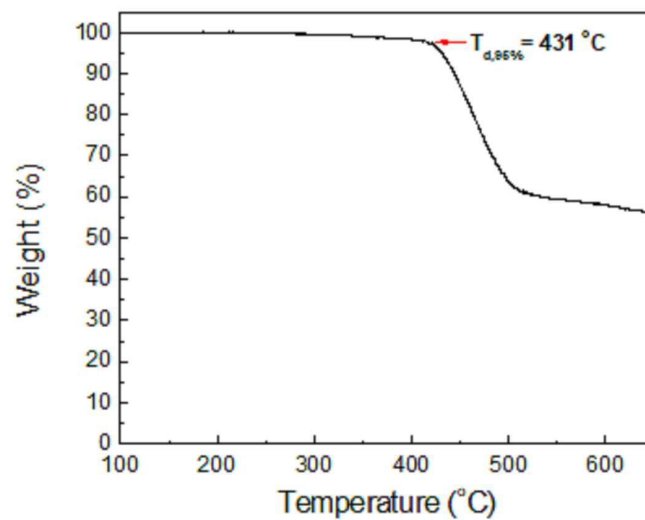
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자

(57) 요약

신규 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자가 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0094 (2013.01)

H01L 51/0508 (2013.01)

H01L 51/42 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M1A2A2056218

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 거대과학기술개발사업-기후변화대응기술개발사업-기후변화대응기초원천기술개발과제

연구과제명 Non-fullerene계밋열/광/대기안정성유기태양전지소재기술개발

기 여 율 35/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2015.10.19 ~ 2020.10.18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1D1A1A01058493

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-이공학개인지초연구지원사업-기본연구

연구과제명 다차원N-type유기신소재를이용한고분자태양전지성능및신뢰성향상기술연구

기 여 율 35/100

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2016.11.01 ~ 2018.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20163030013900

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 산업기술혁신사업에너지기술개발사업

연구과제명 유기태양전지용신규BufferLayer(정공수송층, 전자수송층)소재개발

기 여 율 30/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2016.11.01 ~ 2019.09.30

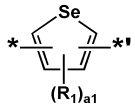
명세서

청구범위

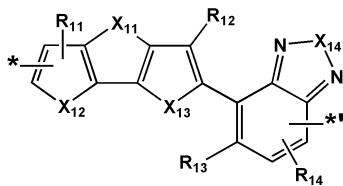
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 제1구조단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2구조단위를 포함한 유기 반도체 화합물:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1 중,

X_{11} 은 $C(R_{15})(R_{16})$, $Si(R_{15})(R_{16})$ 또는 $Ge(R_{15})(R_{16})$ 이고,

X_{12} 및 X_{13} 은 서로 독립적으로, O, S 또는 Se이고,

X_{14} 는 $N(R_{17})$, O, S 또는 Se이고,

R_1 , R_{11} , R_{12} 및 R_{15} 내지 R_{17} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$ 중에서 선택되고,

R_{13} 및 R_{14} 는 서로 독립적으로, -F 및 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기 중에서 선택되고,

a_1 은 0, 1 또는 2이고,

상기 치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기 및 치환된 C_1 - C_{30} 알킬티오기의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_{11})(Q_{12})(Q_{13})$ 중에서 선택되고,

상기 Q_1 내지 Q_3 및 Q_{11} 내지 Q_{13} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택되고,

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

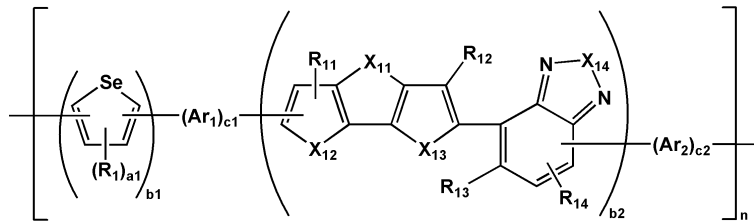
상기 X_{13} 은 S이고, 상기 R_{13} 은 -F인, 유기 반도체 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

하기 화학식 1A로 표시되는, 유기 반도체 화합물:

<화학식 1A>



상기 화학식 1A 중,

X₁₁은 내지 X₁₄, R₁, R₁₁ 내지 R₁₄ 및 a₁은 각각 제1항에 기재된 바와 동일하고,

b₁ 및 b₂는 서로 독립적으로, 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹이고,

c₁ 및 c₂는 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

n은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택되고,

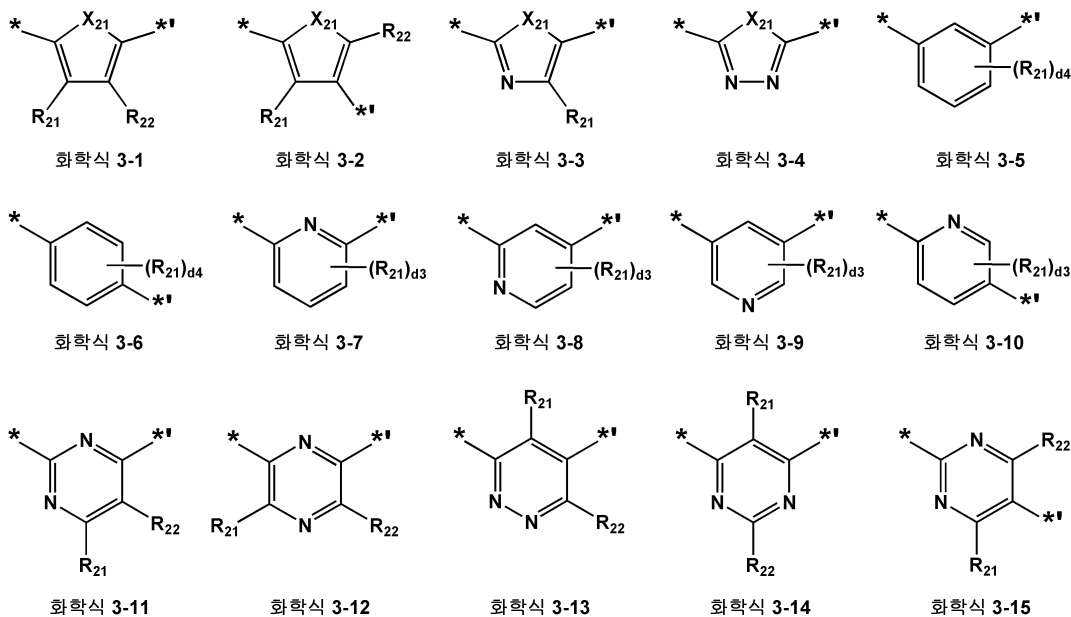
상기 치환된 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹 및 치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기, C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₂₁)(Q₂₂)(Q₂₃) 중에서 선택되고,

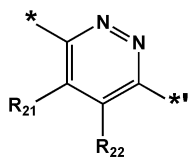
상기 Q₂₁ 내지 Q₂₃는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택된다.

청구항 4

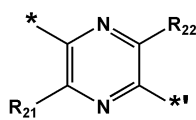
제3항에 있어서,

상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로, 하기 화학식 3-1 내지 3-15로 표시되는 그룹 중에서 선택된, 유기 반도체 화합물:

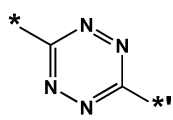




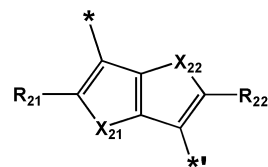
화학식 3-16



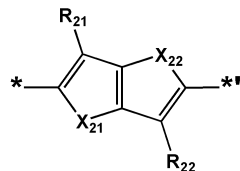
화학식 3-17



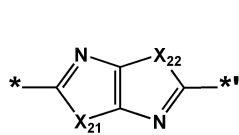
화학식 3-18



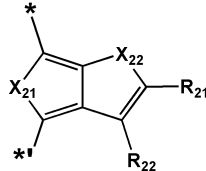
화학식 3-19



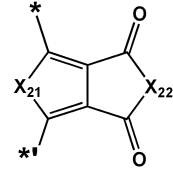
화학식 3-20



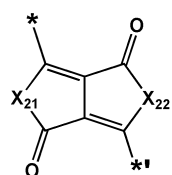
화학식 3-21



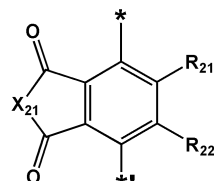
화학식 3-22



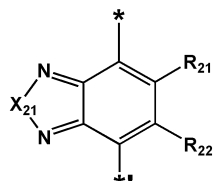
화학식 3-23



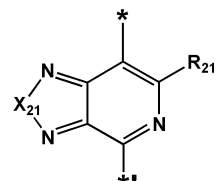
화학식 3-24



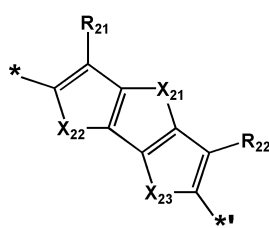
화학식 3-25



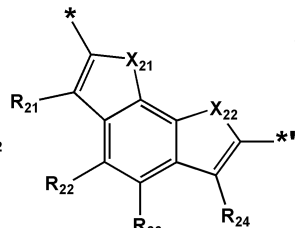
화학식 3-26



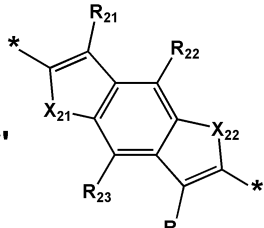
화학식 3-27



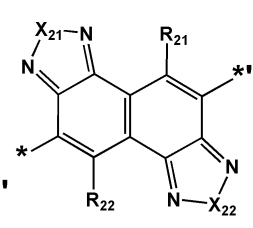
화학식 3-28



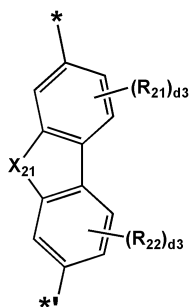
화학식 3-29



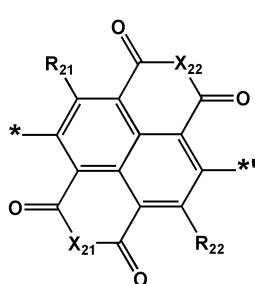
화학식 3-30



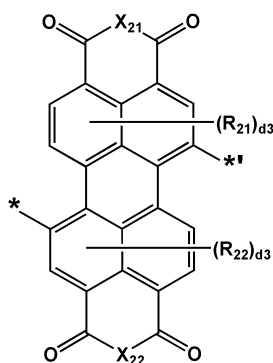
화학식 3-31



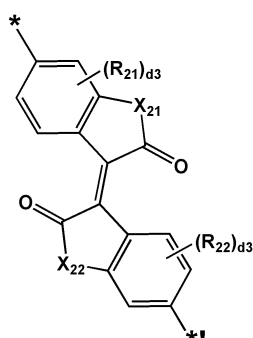
화학식 3-32



화학식 3-33



화학식 3-34



화학식 3-35

상기 화학식 3-1 내지 3-35 중,

X_{21} 내지 X_{23} 은 서로 독립적으로, $C(R_{25})(R_{26})$, O, S, Se, $N(R_{25})$, $Si(R_{25})(R_{26})$ 및 $Ge(R_{25})(R_{26})$ 중에서 선택되고,

R_{21} 내지 R_{26} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_{31})(Q_{32})(Q_{33})$ 중에서 선택되고,

상기 Q_{31} 내지 Q_{33} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택되고,

d3은 1 내지 3의 정수 중에서 선택되고,

d4는 1 내지 4의 정수 중에서 선택되고,

* 및 '*'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 5

제3항에 있어서,

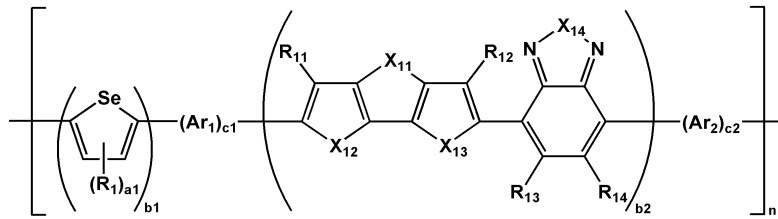
상기 b1, b2 및 c2는 1이고, 상기 c1은 0인, 유기 반도체 화합물.

청구항 6

제3항에 있어서,

하기 화학식 1A-1로 표시되는 유기 반도체 화합물:

<화학식 1A-1>



상기 화학식 1A-1 중,

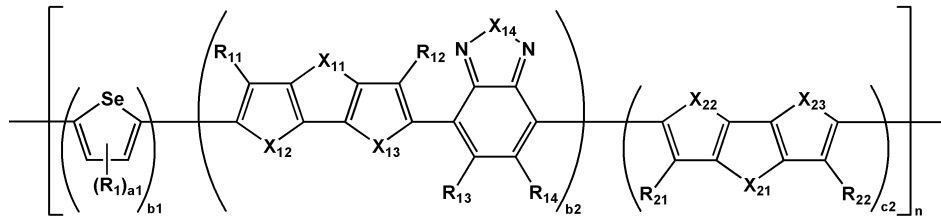
X11 내지 X14, R1, R11 내지 R14, a1, b1, b2, Ar1, Ar2, c1, c2 및 n은 각각 제3항에 기재된 바와 동일하다.

청구항 7

제1항에 있어서,

하기 화학식 1B로 표시되는 유기 반도체 화합물:

<화학식 1B>



상기 화학식 1B 중,

X11은 내지 X14, R1, R11 내지 R14 및 a1은 각각 제1항에 기재된 바와 동일하고,

X21 내지 X23은 서로 독립적으로, C(R25)(R26), O, S, Se, N(R25), Si(R25)(R26) 및 Ge(R25)(R26) 중에서 선택되고,

R21, R22, R25 및 R26은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C1-C30알킬기, C2-C30알케닐기, C2-C30알키닐기, C1-C30알콕시기, C1-C30알킬티오기 및 -Si(Q31)(Q32)(Q33) 중에서 선택되고,

상기 Q31 내지 Q33은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C1-C30알킬기, C2-C30알케닐기, C2-C30알키닐기, C1-C30알콕시기 및 C1-C30알킬티오기 중에서 선택되고,

b1, b2 및 c2는 서로 독립적으로, 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

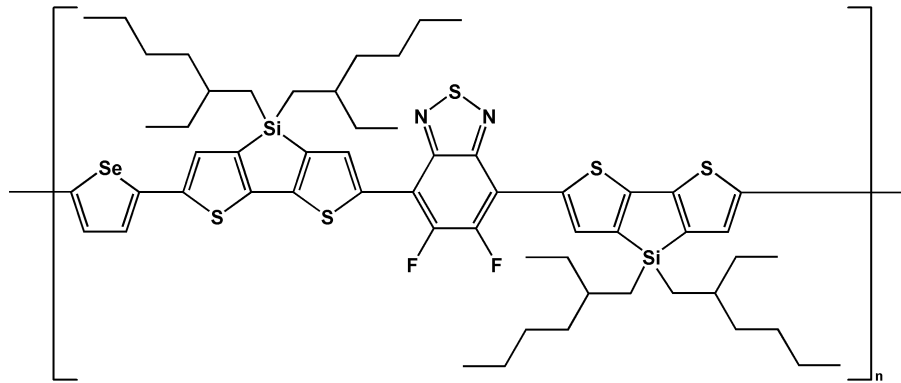
n은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택된다.

청구항 8

제1항에 있어서,

하기 화합물 1인, 유기 반도체 화합물:

<화합물 1>



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

청구항 9

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

청구항 10

제9항에 있어서,

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

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

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

[0003] 이러한 유기 반도체 화합물은 광범위한 전자 소자에 사용될 수 있는 데, 이러한 전자 소자의 성능은 여러 가지가 있으나, 그 중 중요한 평가 척도가 전하 이동도(정공 이동도 또는 전자 이동도)이다. 예를 들어, p형 유기 반도체 화합물의 경우 정공 이동도가 높을수록 바람직하며, n형 유기 반도체 화합물의 경우 전자 이동도가 높을수록 바람직하다.

발명의 내용

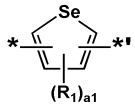
해결하려는 과제

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

과제의 해결 수단

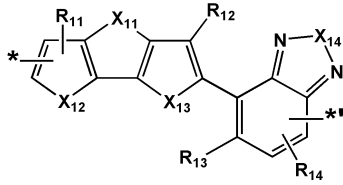
[0005] 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 제1구조단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2구조단위를 포함한 유기 반도체 화합물이 제공된다:

[0006] <화학식 1>



[0007]

[0008] <화학식 2>



[0009]

[0010] 상기 화학식 1 중,

[0011] X_{11} 은 $C(R_{15})(R_{16})$, $Si(R_{15})(R_{16})$ 또는 $Ge(R_{15})(R_{16})$

[0012] X_{12} 및 X_{13} 은 서로 독립적으로, O, S 또는 Se이고,

[0013] X_{14} 는 $N(R_{17})$, O, S 또는 Se이고,

[0014] R_1 , R_{11} , R_{12} 및 R_{15} 내지 R_{17} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$ 중에서 선택되고,

[0015] R_{13} 및 R_{14} 는 서로 독립적으로, -F 및 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기 중에서 선택되고,

[0016] a_1 은 0, 1 또는 2이고,

[0017] 상기 치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기 및 치환된 C_1 - C_{30} 알킬티오기의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_{11})(Q_{12})(Q_{13})$ 중에서 선택되고,

[0018] 상기 Q_1 내지 Q_3 및 Q_{11} 내지 Q_{13} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택되고,

[0019] * 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0020] 다른 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0021] 상기 유기 반도체 화합물을 포함한 전자 소자는 높은 전하 이동도를 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물 1의 열중량 분석 결과를 도시한다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물 1의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 도시한다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물 1을 포함한 유기 반도체 막의 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 시험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4 및 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 박막 트랜지스터의 전류-전압(J-V) 곡선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0024] 본 명세서 중 "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성 요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0025] 본 명세서 중 층, 막 등의 각종 구성요소가 다른 구성요소 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 구성요소 "바로 상에" 있는 경우뿐 아니라 그 사이에 다른 구성요소가 개재된 경우도 포함한다.

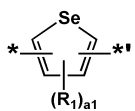
[0026] 본 명세서 중 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹이란, 고리-형성 원자로서 탄소만을 포함한 탄소수 5 내지 60의 모노시클릭 또는 폴리시클릭 그룹을 의미한다. 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹은 방향족 카보시클릭 그룹 또는 비-방향족 카보시클릭 그룹일 수 있다. 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹은 벤젠과 같은 고리, 페닐기와 같은 1가 그룹 또는 페닐렌기와 같은 2가 그룹일 수 있다. 또는, 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹에 연결된 치환기에 개수에 따라, 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹은 3가 그룹 또는 4가 그룹일 수 있는 등 다양한 변형이 가능하다.

[0027] 본 명세서 중 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹이란, 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹과 동일한 구조를 갖되, 고리-형성 원자로서, 탄소(탄소수는 1 내지 60일 수 있음) 외에, N, O, Si, P 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함한 그룹을 의미한다.

[0028] 본 명세서 중 * 및 *'은, 다른 정의가 없는 한, 해당 화학식 중 이웃한 원자와의 결합 사이트를 의미한다.

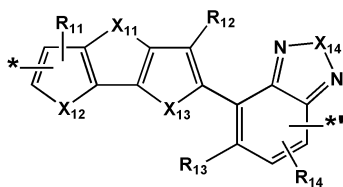
[0029] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 제1구조단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2구조단위를 포함할 수 있다:

[0030] <화학식 1>



[0031]

[0032] <화학식 2>



[0033]

[0034] 상기 화학식 1 중, R₁은 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₁)(Q₂)(Q₃) 중에서 선택될 수 있고, 상기 치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환된 C₁-C₃₀알콕시기 및 치환된 C₁-C₃₀알킬티오기의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기, C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₁₁)(Q₁₂)(Q₁₃) 중에서 선택될 수 있으며, 상기 Q₁ 내지 Q₃ 및 Q₁₁ 내지 Q₁₃은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 R₁은 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기, C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₁)(Q₂)(Q₃) 중에서 선택될 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 R₁은 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기 및 -Si(Q₁)(Q₂)(Q₃) 중에서 선택될 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 상기 R₁은 수소 및 C₁-C₃₀알킬기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 상기 화학식 1 중, a₁은 0, 1 또는 2일 수 있다. a₁은 R₁의 개수를 나타낸 것으로, a₁이 2인 경우, 2개의 R₁은

서로 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 상기 a1은 0 또는 1일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 a1은 0일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 상기 화학식 2 중, X_{11} 은 $C(R_{15})(R_{16})$, $Si(R_{15})(R_{16})$ 또는 $Ge(R_{15})(R_{16})$ 일 수 있고, 상기 R_{15} 및 R_{16} 에 대한 설명은 각각 R_1 에 대한 설명을 참조한다. 예를 들어, 상기 X_{11} 은 $Si(R_{15})(R_{16})$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 상기 화학식 2 중, X_{12} 및 X_{13} 은 서로 독립적으로, O, S 또는 Se일 수 있다. 예를 들어, 상기 X_{12} 및 X_{13} 은 모두 S일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 상기 화학식 2 중, X_{14} 은 $N(R_{17})$, O, S 또는 Se일 수 있다. 상기 R_{17} 에 대한 설명은 R_1 에 대한 설명을 참조한다. 예를 들어, 상기 X_{14} 은 S일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

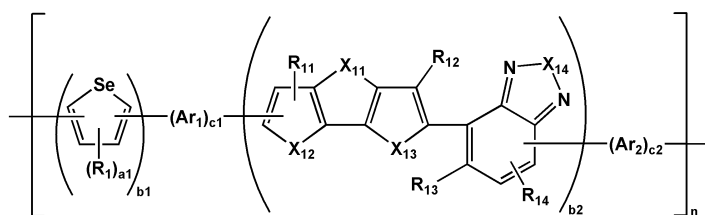
[0039] 상기 화학식 2 중, R_{11} 및 R_{12} 에 대한 설명은 각각 R_1 에 대한 설명을 참조한다.

[0040] 상기 화학식 2 중, R_{13} 및 R_{14} 는 서로 독립적으로, -F 및 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 R_{13} 및 R_{14} 는 모두 -F일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

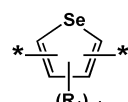
[0041] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 및 2 중, 상기 X_{13} 은 S이고, 상기 R_{13} 은 -F일 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 상기 X_{12} 및 X_{13} 은 모두 S이고, 상기 R_{13} 은 및 R_{14} 는 모두 -F일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

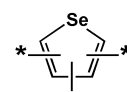
[0042] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1A로 표시될 수 있다:

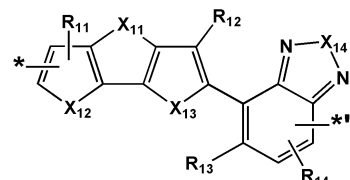
[0043] <화학식 1A>

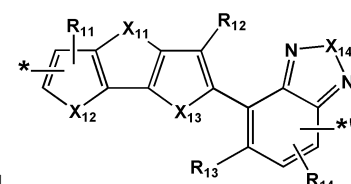


[0044] 상기 화학식 1A 중, X_{11} 내지 X_{14} , R_1 , R_{11} 내지 R_{14} 및 a1은 각각 본 명세서에 기재된 바를 참조한다. 예를 들어, 상기 화학식 1A 중 X_{11} 은 $Si(R_{15})(R_{16})$ 이고, R_{12} 내지 R_{14} 는 S이고, R_{13} 및 R_{14} 는 -F일 수 있다.

[0046] 상기 화학식 1A 중, b1은 1, 2, 3, 4 또는 5일 수 있다. b1은 의 개수를 나타낸 것으로, b1이 2 이

상인 경우, 2 이상의 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 상기 b1은 1 또는 2일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 b1은 1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

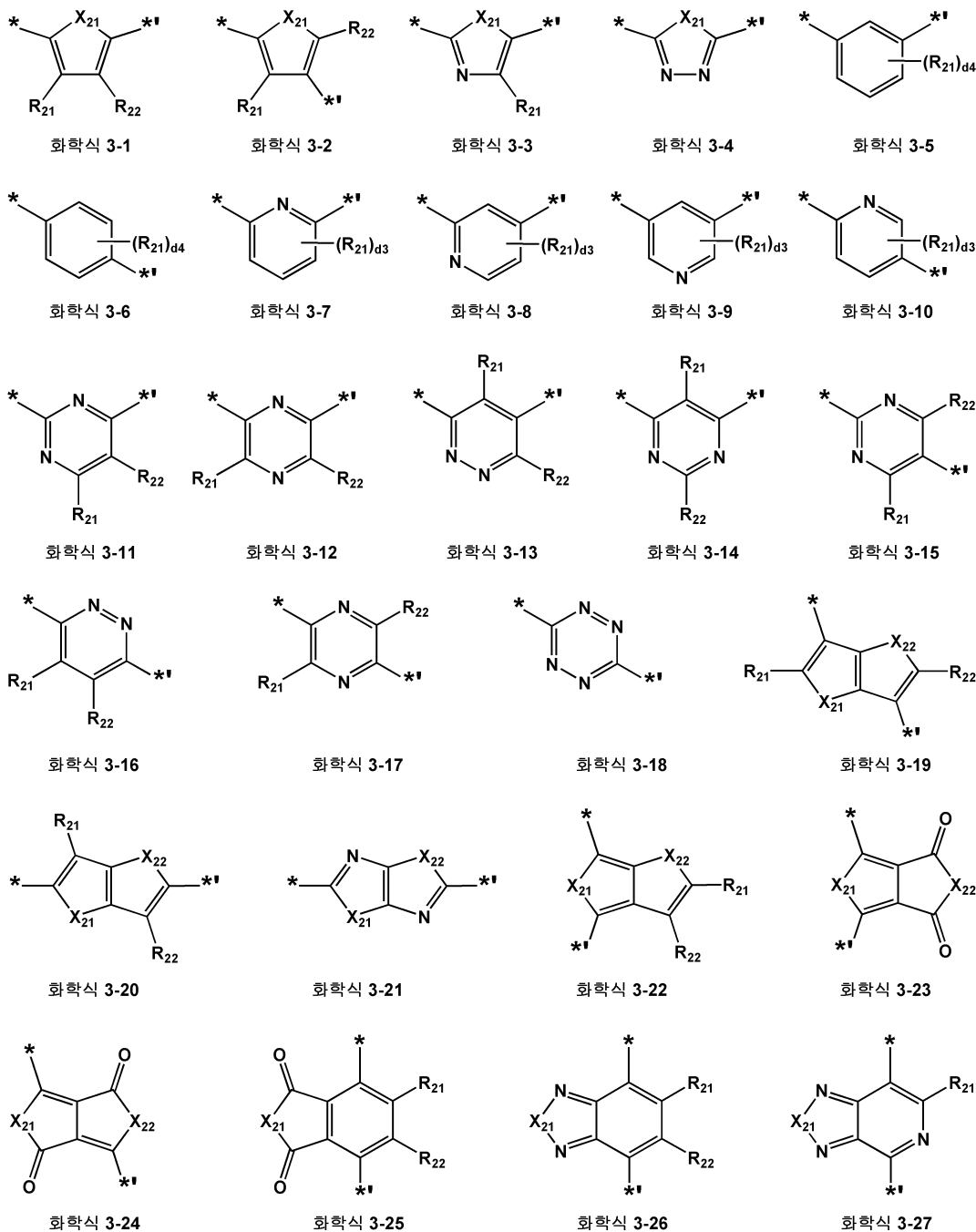
[0047] 상기 화학식 1A 중, b2는 1, 2, 3, 4 또는 5일 수 있다. b2는 의 개수를 나타낸

것으로, b2가 2 이상인 경우, 2 이상의 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 예

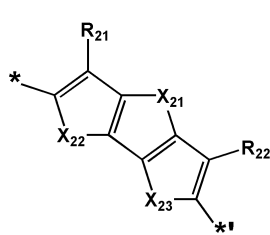
를 들어, 상기 b2는 1 또는 2일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 b2는 1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048]

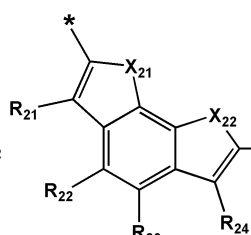
상기 화학식 1A 중, Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹일 수 있고, 상기 치환된 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹 및 치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기, C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₂₁)(Q₂₂)(Q₂₃) 중에서 선택될 수 있으며, 상기 Q₂₁ 내지 Q₂₃은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로, 하기 화학식 3-1 내지 3-35로 표시되는 그룹 중에서 선택될 수 있다:



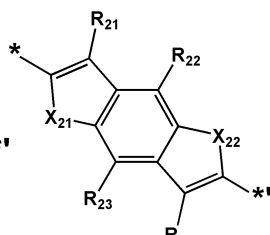
[0050]



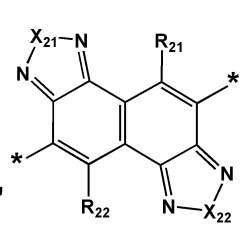
화학식 3-28



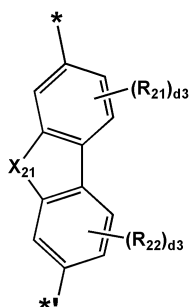
화학식 3-29



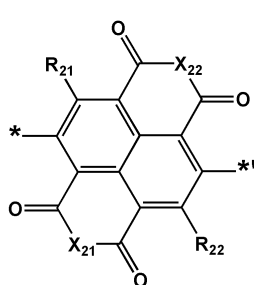
화학식 3-30



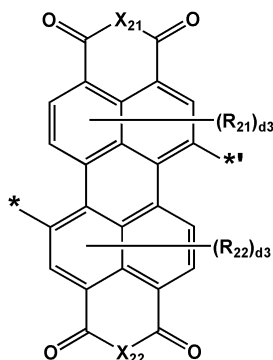
화학식 3-31



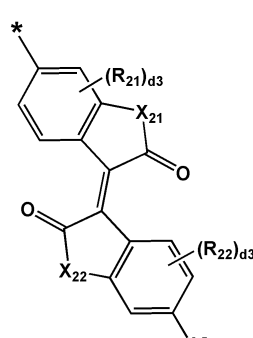
화학식 3-32



화학식 3-33



화학식 3-34



화학식 3-35

[0051]

[0052]

[0053]

[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

상기 화학식 3-1 내지 3-35 중,

X_{21} 내지 X_{23} 은 서로 독립적으로, $C(R_{25})(R_{26})$, O, S, Se, $N(R_{25})$, $Si(R_{25})(R_{26})$ 및 $Ge(R_{25})(R_{26})$ 중에서 선택되고,

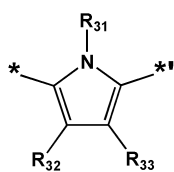
R_{21} 내지 R_{26} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_{31})(Q_{32})(Q_{33})$ 중에서 선택되고,

상기 Q_{31} 내지 Q_{33} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택되고,

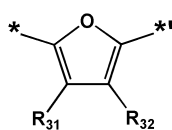
d3은 1 내지 3의 정수 중에서 선택되고,

d4는 1 내지 4의 정수 중에서 선택되고,

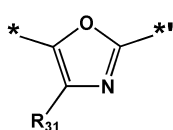
* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다. 일 구현예에 따르면, 상기 Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로, 하기 화학식 4-1 내지 4-21로 표시되는 그룹 중에서 선택될 수 있다:



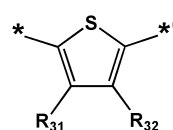
화학식 4-1



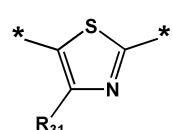
화학식 4-2



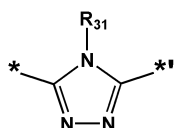
화학식 4-3



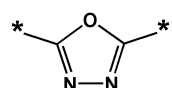
화학식 4-4



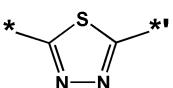
화학식 4-5



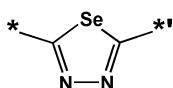
화학식 4-6



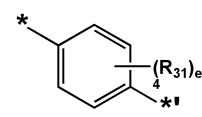
화학식 4-7



화학식 4-8



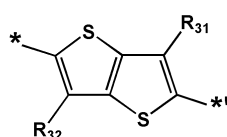
화학식 4-9



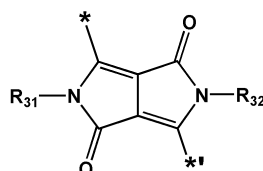
화학식 4-10



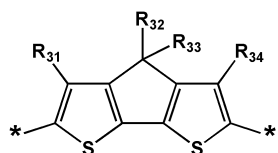
화학식 4-11



화학식 4-12

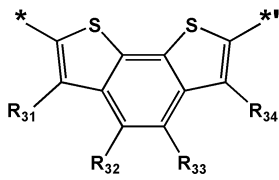


화학식 4-13

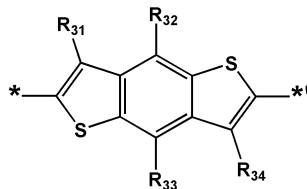


화학식 4-14

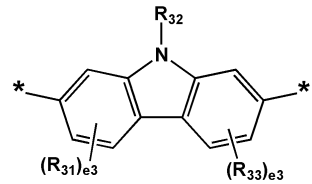
[0059]



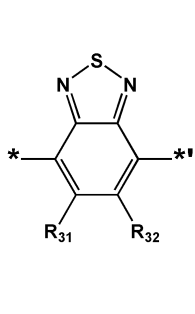
화학식 4-15



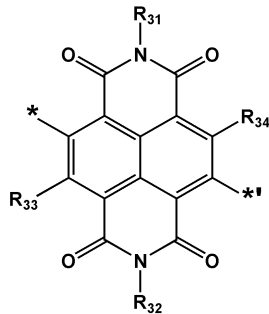
화학식 4-16



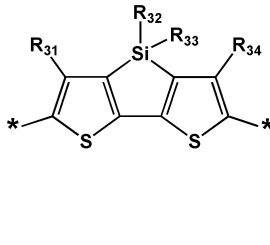
화학식 4-17



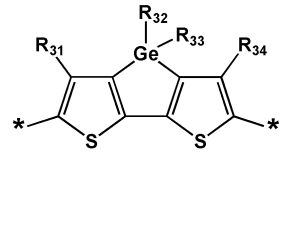
화학식 4-18



화학식 4-19



화학식 4-20



화학식 4-21

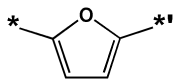
상기 화학식 4-1 내지 4-21 중,

R₃₁ 내지 R₃₄는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₃₀알킬기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택되고,

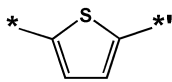
e₃은 1 내지 3의 정수 중에서 선택되고,

e₄는 1 내지 4의 정수 중에서 선택되고,

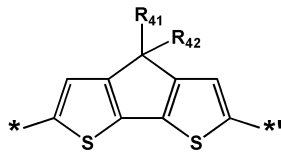
* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다. 다른 구현예에 따르면, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로, 하기 화학식 5-1 내지 5-5로 표시되는 그룹 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



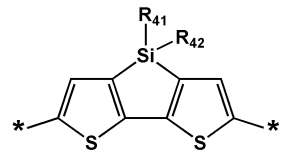
화학식 5-1



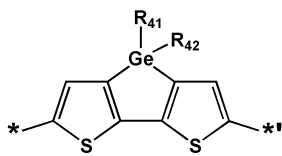
화학식 5-2



화학식 5-3



화학식 5-4



화학식 5-5

상기 화학식 5-1 내지 5-5 중, R₄₁ 및 R₄₂는 서로 독립적으로, 수소 및 C₁-C₃₀알킬기 중에서 선택되고, * 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

상기 화학식 1A 중, c₁ 및 c₂는 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 또는 5일 수 있다. c₁은 Ar₁의 개수를 나타낸 것으로서, c₁이 0이면, *-Ar₁-*'은 단일 결합이 되고, c₂가 2 이상이면, 2 이상의 Ar₁은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. c₂에 대한 설명은 상기 c₁에 대한 설명 및 화학식 1A를 참조하여 이해될 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 c₁ 및 c₂는 서로 독립적으로, 0, 1 또는 2일 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 상기 c₁은 0이고, 상기 c₂는 1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

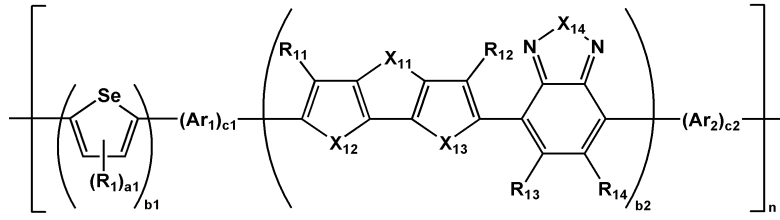
일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1A 중, b₁, b₂ 및 c₂는 서로 독립적으로, 1, 2, 3, 4 또는 5이고, 상기 c₁은 0일 수 있다. 예를 들어, b₁, b₂ 및 c₂는 모두 1이고, 상기 c₁은 0일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 화학식 1 중, n은 5 내지 100,000의 정수 중에서 선택될 수 있다. 상기 n은 대괄호 내에 기재된 그룹의 개수를 나타낸 것으로, 상기 대괄호 내에 기재된 그룹은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 일 구현예에 따르

면, 상기 n은 5 내지 50,000의 정수 중에서 선택될 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 상기 n은 5 내지 10,000의 정수 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1A-1로 표시될 수 있다:

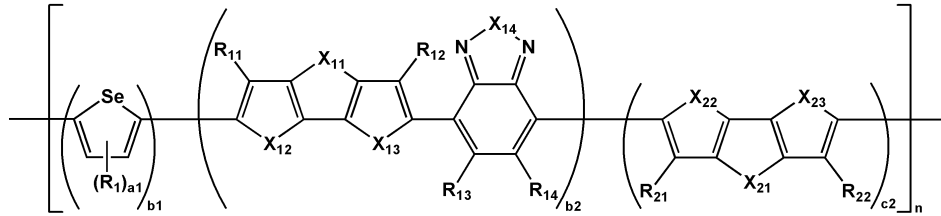
<화학식 1A-1>



상기 화학식 1A-1 중, X11 내지 X14, R1, R11 내지 R14, a1, b1, b2, Ar1, Ar2, c1, c2 및 n은 각각 본 명세서에 기재된 바를 참조한다. 예를 들어, 상기 화학식 1A-1 중 X11은 Si(R15)(R16)이고, R12 내지 R14는 S이고, R13 및 R14는 -F일 수 있다.

다른 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1B로 표시될 수 있다:

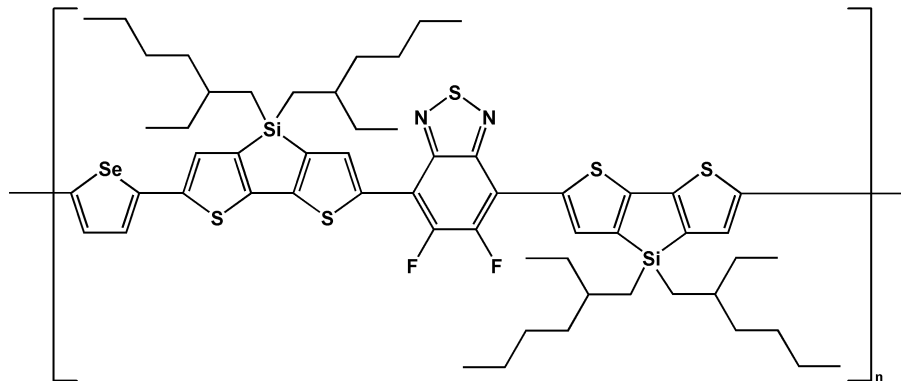
<화학식 1B>



상기 화학식 1B 중, X11 내지 X14, X21 내지 X23, R1, R11 내지 R14, R21, R22, R25, R26, a1, b1, b2, c2 및 n은 각각 본 명세서에 기재된 바를 참조한다. 예를 들어, 상기 화학식 1B 중 X11은 Si(R15)(R16)이고, X21은 Si(R25)(R26)이고, X12, X13, X22 및 X23은 S이고, R13 및 R14는 -F일 수 있다. 다른 예를 들면, 상기 화학식 1B 중 c2는 1, 2, 3, 4 또는 5일 수 있다. 또 다른 예를 들면, 상기 화학식 1B 중 b1, b1 및 c2는 모두 1일 수 있다.

일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화합물 1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

<화합물 1>



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

일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 5,000 g/mol 내지 100,000,000 g/mol의 수평균 분자량(number average molecular weight: Mn)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 반도체 화합물은 8,000 g/mol 내지 10,000,000 g/mol의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 또 다른 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 15,000 g/mol 내지 100,000 g/mol의 수평균 분자량을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

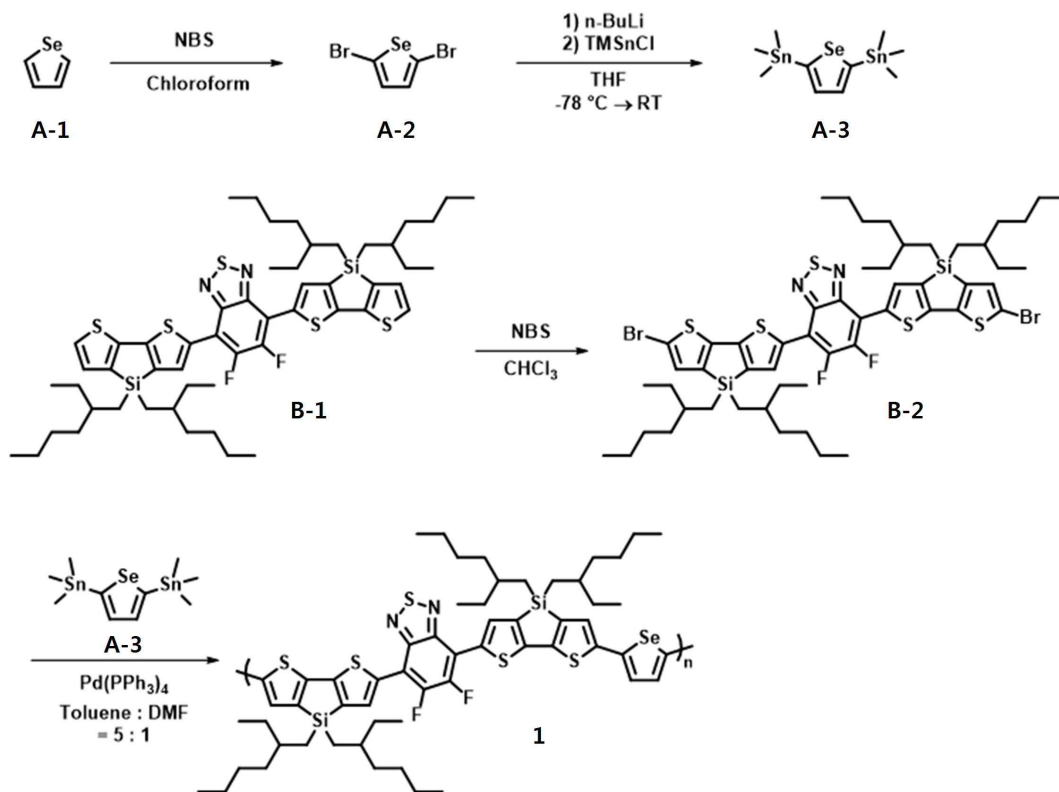
- [0084] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 5,000 g/mol 내지 100,000,000 g/mol의 중량평균 분자량(weight average molecular weight: Mw)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 반도체 화합물은 8,000 g/mol 내지 10,000,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가질 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가질 수 있다. 또 다른 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 15,000 g/mol 내지 500,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 1 내지 10의 분자량 분포(polydispersity: PDI)를 가질 수 있다. 예를 들어, 유기 반도체 화합물은 1 내지 4(예를 들면, 2 내지 3)의 분자량 분포를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] 상기 유기 반도체 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 제1구조단위를 포함한다. 상기 화학식 1에 존재하는 Se 원자는 산화되기 쉽고, 편극성이 커서, 정공 형성을 용이하게 할 수 있다. 또한, 상기 유기 반도체 화합물은 상기 화학식 2로 표시되는 제2구조단위를 포함한다. 상기 화학식 2에 존재하는 X_{13} 과 R_{13} (구체적으로, -F, 또는 알콕시기의 산소 원자) 사이의 비공유결합 상호작용을 통해 상기 유기 반도체 화합물은 높은 평면성을 가질 수 있고, 이는 상기 유기 반도체 화합물들 사이의 거리를 좁히는 역할을 할 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 제1구조단위 및 상기 화학식 2로 표시되는 제2구조단위를 포함한 유기 반도체 화합물을 채용한 전자 소자, 예를 들어 유기 박막 트랜지스터는 높은 정공 이동도를 가질 수 있다.
- [0087] 상기 유기 반도체 화합물의 합성 방법은 후술하는 실시예를 참조하여 당업자가 인식할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막이 제공된다.
- [0089] 상기 유기 반도체 막의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 1종 이상의 상기 유기 반도체 화합물을 증착하거나, 또는 용액 공정으로 코팅함으로써 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 반도체 막은 열 증착, 진공 증착, 레이저 증착, 스크린 인쇄, 프린팅, 임프린팅(imprinting), 스핀 코팅, 딥핑(dipping), 잉크젯팅, 드롭 캐스팅, 스프레이 코팅 등을 사용하여 제조될 수 있다. 선택적으로, 상기 증착 또는 코팅 후에 열처리 단계를 더 포함할 수 있으며, 이를 통해 상기 유기 반도체 막의 치밀성 및 균일성을 보다 향상시킬 수 있다. 상기 열처리 단계는 당해 분야의 통상의 기술자(이하, '당업자'라 함)가 사용되는 유기 반도체 화합물 및 용매 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어 60℃ 내지 300℃에서 1분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.
- [0090] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자가 제공된다.
- [0091] 상기 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자는, 예를 들어 유기 박막 트랜지스터(organic thin-film transistor: OTFT), 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode: OLED), 유기 태양 전지(organic solar cell: OSC) 및 유기 광 센서(organic photo sensor: OPD) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0092] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자는 유기 박막 트랜지스터일 수 있다. 예를 들어 상기 전자 소자는 바텀-게이트/바텀-컨택(bottom-gate/bottom-contact: BGBC) 구조를 갖는 유기 박막 트랜지스터일 수 있고, 이러한 유기 박막 트랜지스터는 기판; 상기 기판 상의 게이트 전극; 상기 게이트 전극 상의 게이트 절연막; 상기 게이트 절연막 상의, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막; 상기 유기 반도체 막 상의 소스 전극 및 드레인 전극;을 포함할 수 있다. 또는, 예를 들어 상기 전자 소자는 탑-게이트/바텀-컨택(top-gate/bottom-contact: TGBC) 구조를 갖는 유기 박막 트랜지스터일 수 있고, 이러한 유기 박막 트랜지스터는 기판; 상기 기판 상의 소스 전극 및 드레인 전극; 상기 소스 전극 및 드레인 전극 상의, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막; 상기 유기 반도체 막 상의 게이트 절연막; 및 상기 게이트 절연막 상의 게이트 전극;을 포함할 수 있다.
- [0093] 예를 들어, 상기 기판은 기계적 강도, 열안정성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성 등을 고려하여 선택될 수 있으며, 예를 들어 실리콘 웨이퍼 또는 유리 기판이나, 또는 폴리에테르술폰(polyethersulphone), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리에테르 이미드(polyetherimide), 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate) 등의 플라스틱 필름이 코팅된 유기 기판이 사용될 수 있다.
- [0094] 예를 들어, 상기 소스 전극, 드레인 전극 및 게이트 전극은 각각 단일층인 단층 구조 또는 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있으며, 유기 박막 트랜지스터에 통상적으로 사용되는 금속(예를 들면, Au, Al, Ag, Mg, Ca, Yb, Cs-ITO, 이들의 합금 등)을 포함할 수 있다.

[0095] 예를 들어, 상기 게이트 절연막은 단일층인 단층 구조 또는 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있으며, 유기 박막 트랜지스터에 통상적으로 사용되는 유전율이 큰 절연체가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 게이트 절연막은 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol)계 화합물, 폴리이미드(polyimide)계 화합물, 폴리아크릴(polyacryl)계 화합물, 폴리스티렌(polystyrene)계 화합물, 벤조시클로부탄(benzocyclobutane, BCB) 등과 같은 유기 재료, 질화규소(SiN_x), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화규소(SiO_2) 등과 같은 무기 재료, 또는 이들이 조합을 포함할 수 있다. 또는, 상기 게이트 절연막은 다양한 이온성 액체(ionic liquids) 및 절연성 고분자를 포함할 수 있다. 이온성 액체란 상온에서 액체로 존재하며, 액체의 장점인 고분자 재료에 대한 우수한 용해성과 금속염이라는 특징을 지니면서 이온으로서의 장점인 비폭발성, 낮은 휘발성, 열적 안정성을 갖는 재료를 말한다. 예를 들어, 상기 게이트 절연막은 이온성 액체(예를 들면, [EMI][TfSA] 및/또는 [EMI][TFSI]) 및 불소계 절연성 고분자(예를 들면, P(VDF-TrFE) 및/또는 P(VDF-HFP))를 포함할 수 있다. 이때, 상기 이온성 액체 및 절연성 고분자의 혼합 비율은 당업자가 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어 1:99 내지 2:98의 부피비로 혼합될 수 있다.

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

[0097] [실시예]

[0098] **합성예 1: 화합물 1의 합성**



[0099]

[0100] 중간체 A-2의 합성

[0101] 둥근 바닥 플라스크에 셀레노펜(A-1)(2 g, 15.26 mmol) 및 클로로포름(50 mL)을 첨가한 뒤, 강하게 교반하면서 *N*-bromosuccinimide(5.7045 g, 32.05 mmol)를 조금씩 나눠 첨가하였다. 상기 용액을 18시간 동안 상온에서 반응시킨 후, 물 100 mL로 3회 추출하였다. 유기용매를 제거한 후, 실리카겔 크로마토그래피(전개액: 헥산)로 분리하여 중간체 A-2(3.07 g, 88%)를 얻었다.

[0102] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ = 7.01 (s, 2H)

[0103] 중간체 A-3의 합성

[0104] 둥근 바닥 플라스크에 중간체 A-2(3.0670 g, 10.62 mmol) 및 THF 70 mL를 첨가한 뒤, -78°C로 온도를 낮춘 후, 1.6M *n*-Butyllithium 용액(14.6 mL, 23.36 mmol)을 조금씩 적가하였다. 상기 용액을 1시간 동안 교반한 후,

1M trimethylstannyl chloride 용액(26.5 mL, 26.5 mmol)을 조금씩 적하한 뒤, 상온으로 온도를 서서히 올리고, 18시간 동안 반응시켰다. 반응을 종료시킨 후, 유기용매를 제거한 뒤, 클로로포름(50 mL)으로 희석하고, 증류수(100 mL)로 3회 추출하였다. 유기용매를 제거한 후, 클로로포름과 메탄올을 이용하여 재결정하고, 이를 여과하여 고체 상태의 중간체 A-3(2.8032 g, 58%)을 얻었다.

[0105] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ = 7.68 (s, 2H), 0.36 (s, 18H)

[0106] 중간체 B-2의 합성

[0107] 둥근 바닥 플라스크를 3회 이상 플레임드라이닝하여 플라스크 내부의 수분을 제거하였다. 상기 플라스크에 화합물 3-1(0.36 g, 0.38 mmol) 및 *N*-bromosuccinimide(0.14 g, 0.77 mmol)을 첨가한 뒤, 진공 및 배기를 3회 반복하여 질소 분위기의 플라스크 내부를 형성하였다. 여기에 클로로포름(25 mL)을 첨가하고, 20분간 상온에서 교반한 후 반응을 종결시켰다. 상기 용액을 분별깔대기를 이용하여 물과 디클로로메탄으로 추출한 뒤, 디클로로메탄 층의 용매를 증발시키고, 헥산으로 컬럼크로마토그래피를 수행하여 중간체 B-2(0.33 g, 84%)를 얻었다.

[0108] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.26-8.24(t, 2H), 7.04(s, 2H), 1.28-1.17(m, 36H), 1.16-0.96(m, 124H)

[0109] 화합물 1의 합성

[0110] 중간체 A-3(0.12 g, 0.26 mmol), 중간체 B-2(0.30 g, 0.26 mmol) 및 Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)(0.01 g, 0.01 mmol)를 10 mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가한 뒤, Toluene(5 mL) 및 DMF (1 mL)를 질소 분위기 하에서 첨가하였다. 상기 용액을 교반하면서 90℃까지 서서히 온도를 올린 후 90분간 반응시켰다. 이후 온도를 상온으로 내려 반응을 종료하고, 클로로포름(10 mL)을 첨가하여 상기 용액을 희석한 뒤, 이를 메탄올(300 mL) 중에 첨가하여 침전물을 얻었다. 상기 침전물을 텀블에 모은 후, 메탄올, 아세톤, 헥산, 아이클로로메탄, 클로로포름으로 Soxhlet 추출을 진행하고, 클로로포름 배치를 모은 후 용매를 제거하여 화합물 1(199.0 mg, 68%)을 얻었다.

[0111] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.317 (4H), 2.16-0.51 (68H). GPC M_n =28,000Da, M_w =74,000Da, PDI=2.64.

[0112] 실시예 1: 유기 박막 트랜지스터의 제조

[0113] 탑-게이트/바텀-컨택(top-gate/bottom-contact: TGBC) 구조를 갖는 유기 박막 트랜지스터를 제조하였다. 먼저, 코닝 이글 XG 글라스 기판 상에 약 3 nm 두께의 Ni 증착층을 증착하고, 약 13 nm 두께로 Au를 증착하여 소스 전극 및 드레인 전극을 형성하였다. 채널 길이는 약 10 μm 로 하였으며, 채널 폭은 약 1 mm로 제작하였다. 2 mg/mL의 농도로 화합물 1을 클로로벤젠에 용해시켜 용액을 제조하고, 이를 상기 소스 전극 및 드레인 전극 상에 2000 rpm에서 60초 동안 스핀코팅한 후, 200℃에서 30분간 열처리하여 약 20 nm 두께의 유기 반도체 막을 형성하였다. 80 mg/mL 농도로 PMMA(Sigma-Aldrich, M_n : 120 kDa)를 *n*-butyl acetate에 용해시켜 용액을 제조하고, 이를 상기 유기 반도체 막 상에 2000 rpm에서 60초 동안 스핀코팅한 후, 80℃에서 2시간 동안 열처리하여 약 500 nm 두께의 게이트 절연막을 형성하였다. 이후 금속 마스크를 이용하여 약 50 nm 두께로 Al을 진공 증착하여 게이트 전극을 형성하여, 유기 박막 트랜지스터를 제조하였다.

[0114] 실시예 2

[0115] 하기와 같이 게이트 절연막 재료로서 P(VDF-TrFE), P(VDF-HFP) 및 [EMIM][TFSI]의 혼합물(이하, SSE라 함)을 사용하고, 게이트 전극으로서 약 40 nm 두께의 Au를 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기 박막 트랜지스터를 제조하였다.

[0116] 먼저, Poly(vinylidene fluoridetrifluoroethylene) P(VDF-TrFE) (70:30 molar ratio, random copolymer, Solvay)를 30 mg/mL 농도로 2-butanone 중에 용해시킨 뒤, 상기 용액을 80℃에서 24시간 동안 교반시켰다. 동시에 P(VDFHFP)(M_n = 130,000 g/mol, M_w = 400,000 g/mol, Sigma-Aldrich), [EMIM][TFSI]($\geq$ 98% (HPLC), $\leq$ 0.5% water, Sigma-Aldrich) 및 아세톤(99.9%, Sigma-Aldrich)을 1:4:7의 무게비로 혼합한 후, 70℃에서 24시간 동안 교반하여 P(VDF-HFP)+[EMIM][TFSI] 겔 용액을 제조하였다. 이후 P(VDFTrFE) 용액과 P(VDF-HFP)+[EMIM][TFSI] 겔 용액을 99:1의 부피비로 혼합한 뒤 80℃에서 1시간 동안 교반하여 균일한 용액을 제조하였다. 상기 용액을 상기 유기 반도체 막 상에 2000 rpm에서 60초 동안 스핀코팅한 후, 80℃에서 1시간 동안 건조시켜 약 300 nm 두께의 게이트 절연막을 형성하였다. 이후 금속 마스크를 이용하여 약 40 nm 두께로 Au를 진공 증착하여 게이트 전극을 형성하여, 유기 박막 트랜지스터를 제조하였다.

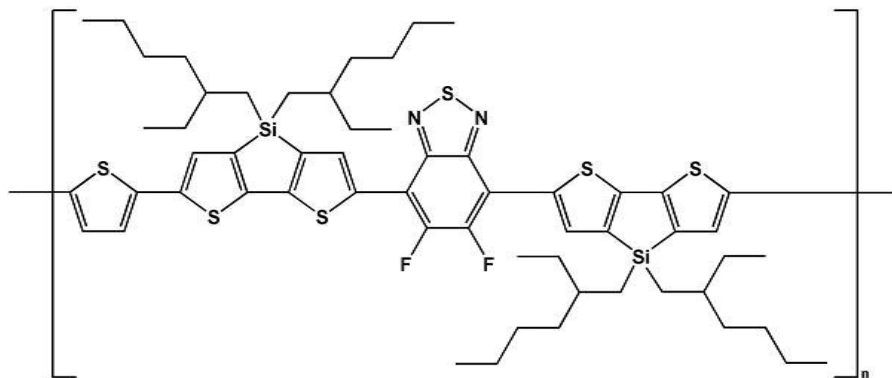
실시예 3

채널 길이를 약 50 μm 로 변경하였다는 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법을 사용하여 유기 박막 트랜지스터를 제조하였다.

비교예 1

상기 화합물 1 대신 하기 화합물 A를 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기 박막 트랜지스터를 제조하였다.

<화합물 A>



비교예 2

상기 화합물 1 대신 상기 화합물 A를 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법을 사용하여 유기 박막 트랜지스터를 제조하였다.

비교예 3

상기 화합물 1 대신 상기 화합물 A를 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법을 사용하여 유기 박막 트랜지스터를 제조하였다.

평가예 1: 유기 반도체 화합물의 열 특성 평가

시차주사열량계(TA TGA 2100)를 사용하여 질소 분위기 하에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도로 상기 화합물 1에 대한 열 중량 분석을 수행하고, 그 결과를 도 1에 도시하였다.

상기 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 화합물 1은 약 431 $^{\circ}\text{C}$ 의 높은 열분해 개시온도를 가졌다. 따라서, 상기 화합물 1을 포함한 전자 소자는 우수한 열 안정성을 가질 수 있다.

평가예 2: 유기 반도체 화합물의 광학 특성 평가

클로로벤젠 중에 용해시킨 용액 상태의 화합물 1과 박막 상태의 화합물 1에 대하여 UV-Vis 분광광도계(Perkin Elmer Lambda 9 UV/Vis spectrophotometer)를 사용하여 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 도 2에 도시하였다.

상기 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 화합물 1의 최대 흡광 파장은 용액 상태에서 박막 상태로 변화함에 따라 장파장으로 이동하였음을 알 수 있다. 따라서, 상기 화합물 1의 분자간 파이(π) 결합이 용액 상태에서 박막 상태로 변화함에 따라 더욱 증가한다는 것을 알 수 있다.

평가예 3: 유기 반도체 화합물의 전기적 특성 평가

사이클릭 볼타메트리법을 사용하여 상기 화합물 1의 전기적 특성을 평가하였다. 먼저, 백금 와이어 상에 상기 화합물 1(또는 화합물 A)을 코팅하여 얻은 유기 반도체 막을 작업전극(wirking electrode)으로 준비하고, 백금 와이어를 상대전극(counter electrode)으로 준비하고, Ag/Ag^{+} 를 기준전극(reference electrode)으로 준비하였다. 무수 아세트니트릴 중의 0.1M 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(TBAPF_6)를 전해질로 준비하였다. 기준전극(Ag/Ag^{+})에 전위차계(Potentiometer)를 이용해 전압(V)을 걸어주면 작업전극 아래 부분에서 분석물질의 산화 환원반응이 일어나고, 이때 흐르는 전류를 상대전극에서 측정하였다. 같은 조건에서 페로센/

페로센늄(Fc/Fc^+)의 산화 환원 포텐셜 측정을 통해서 보정하였으며, 페로센/페로센늄(Fc/Fc^+)의 산화 환원 포텐셜 값을 4.8 eV로 가정하였다. 산화가 시작되는 지점에서의 전압(ϕ_{ox})을 측정하여, 아래 수학적 1을 통해 최고 준위 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO)의 에너지 준위를 계산하였다.

[0135] [수학적 1]

[0136] $E_{\text{HOMO}} = -4.8 - (\phi_{\text{ox}})(\text{eV})$

[0137] 도 3은 사이클릭볼타메트리법으로 측정된 그래프이다. 상기 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 화합물 1을 포함한 유기 반도체 막 및 상기 화합물 A를 포함한 유기 반도체 막의 산화가 시작되는 지점에서의 전압(ϕ_{ox})은 각각 0.33 eV 및 0.44 eV였으며, 이에 따라 계산된 HOMO 에너지 준위는 각각 -5.13 eV 및 -5.24 eV였다. 이를 통해, 상기 화합물 1이 상기 화합물 A에 비해 산화되기 쉽고, 그 결과 상기 화합물 1이 상기 화합물 A에 비해 보다 용이하게 정공을 형성할 수 있음을 예측할 수 있다.

[0138] **평가예 4: 유기 박막 트랜지스터의 특성 평가**

[0139] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 유기 박막 트랜지스터의 특성을 Keithley 2400 source/measure units 장비를 이용하여, 전류-전압 곡선을 측정하고, 포화영역(saturation) 영역에서 아래의 수학적 2를 이용하여 제반 특성들을 평가하였다.

[0140] [수학적 2]

[0141]
$$I_{\text{ds}} = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_{\text{gs}} - V_T)^2$$

[0142] 상기 수학적 2 중, V_T 는 문턱전압, V_{gs} 는 인가된 게이트 전압, μ 는 전계효과 이동도, W 와 L 은 채널의 폭과 길이, C_i 는 게이트 절연막의 커패시턴스이다. 또한, 문턱전압은 $\sqrt{I_{\text{ds}}}$ 와 V_{gs} 의 그래프로부터 I_{ds} 가 0인 게이트 전압으로 결정되고, 전계효과 이동도는 $\sqrt{I_{\text{ds}}}$ 와 V_{gs} 의 그래프의 기울기로부터 산출하였다.

[0143] 도 4 및 5는 각각 실시예 1 및 2에서 제조된 유기 박막 트랜지스터의 전달 특성을 나타내는 전류-전압(J-V) 곡선 그래프이다.

[0144] 표 1에 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 유기 박막 트랜지스터의 전달 특성을 보다 상세히 나타냈다.

표 1

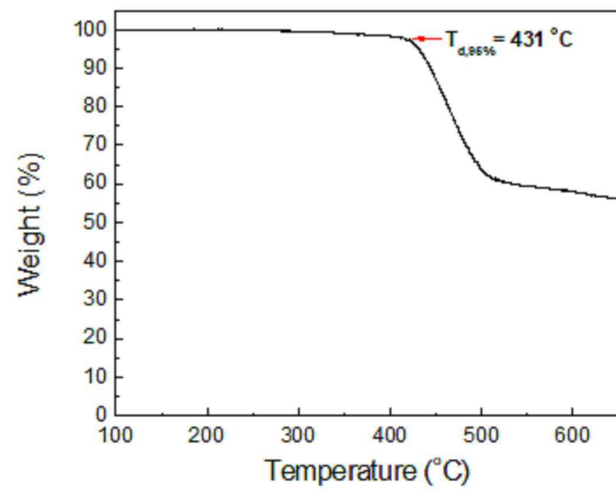
[0145]

	$\mu_{\text{max}} (\mu_{\text{avg}})$ (cm^2/Vs)	V_T (V)	채널 폭/길이 (W/L)	게이트 절연막 재료
실시예 1	2.72 (1.5±0.4)	-59.7±2.5	1 mm/10 μm	PMMA
실시예 2	7.55 (6.6±0.7)	-0.78±0.10	1 mm/10 μm	SSE
실시예 3	20.1 (19.6±0.6)	-0.78±0.10	1 mm/50 μm	SSE
비교예 1	2.19 (1.4±0.7)	-50.7±1.4	1 mm/10 μm	PMMA
비교예 2	6.6 (6.4±0.2)	-0.49±0.02	1 mm/10 μm	SSE
비교예 3	13.6 (13.0±0.7)	-0.61±0.01	1 mm/50 μm	SSE

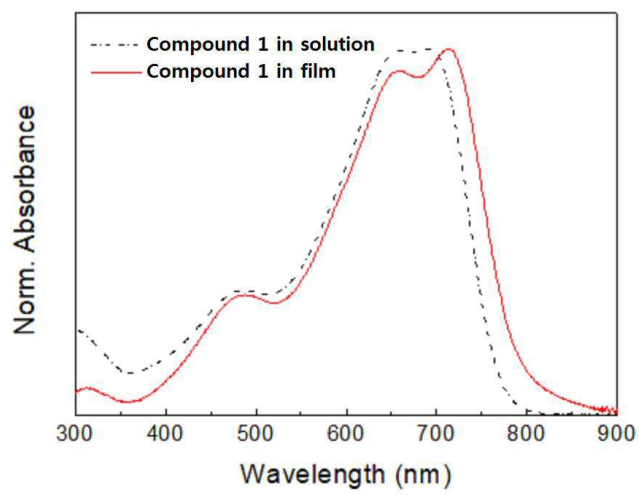
[0146] 상기 도 4 및 5 및 표 1을 통해 실시예 1, 2 및 3의 유기 박막 트랜지스터가 각각 비교예 1, 2 및 3의 유기 박막 트랜지스터보다 높은 전계효과 이동도, 구체적으로 높은 정공 이동도를 가짐을 확인할 수 있다.

도면

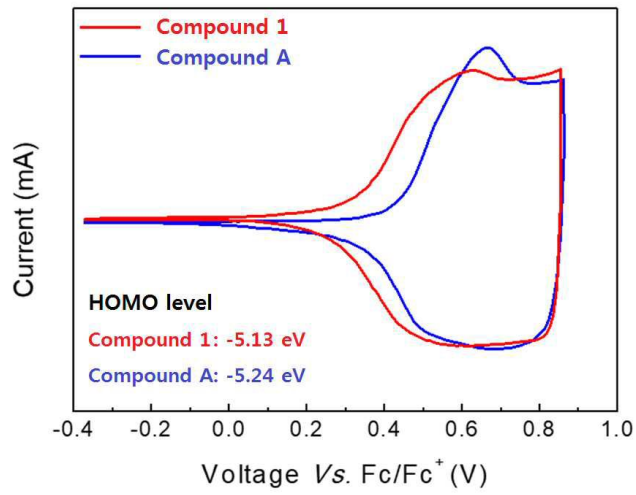
도면1



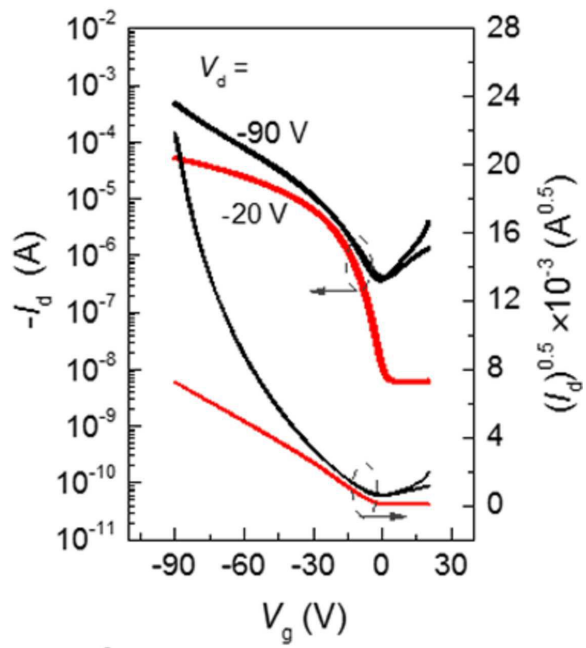
도면2



도면3



도면4



도면5

