(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0009836
(43) 공개일자 2023년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 99/00 (2023.01) *C08G 61/12* (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) *H10K 50/00* (2023.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0036 (2013.01)
C08G 61/126 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0083136
(22) 출원일자 2022년07월06일
심사청구일자 2022년07월06일
(30) 우선권주장
1020210090295 2021년07월09일 대한민국(KR)
1020210114600 2021년08월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
이병훈
서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 101동 1507호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)
박소희
서울특별시 영등포구 당산로49길 9, B동 601호 (당산동6가)
김예진
서울특별시 서초구 신반포로33길 64, 2동 1102호 (잠원동, 잠원한신로얄아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

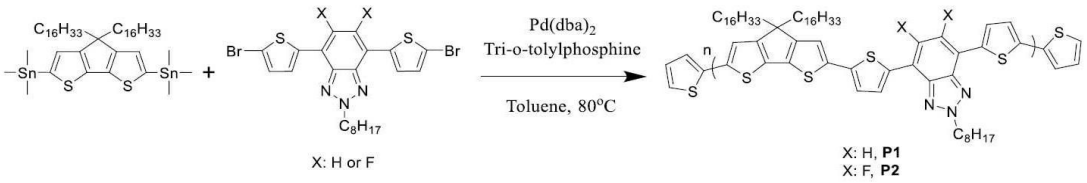
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **전하 이동도와 신축성이 동시 향상된 고분자 박막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기전계효과트랜지스터**

(57) 요 약

본원은 전하 이동도와 신축성이 동시 향상된 고분자 박막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기전계효과트랜지스터에 관한 것이다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C08L 65/00 (2013.01)
H01L 51/5072 (2013.01)
C08G 2261/1424 (2013.01)
C08G 2261/144 (2013.01)
C08G 2261/146 (2013.01)
C08G 2261/3223 (2013.01)
C08G 2261/51 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711160847
과제번호 2019R1C1C1010426
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 배향된 고분자 반도체의 전하 이동 특성 연구
기 여 율 7/10
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711153783
과제번호 2022R1A4A2000835
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 엑시톤 나노구조의 양자 물성 제어 연구실
기 여 율 3/10
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

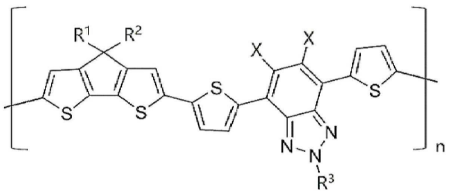
청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는 고분자를 포함하는, 고분자 박막으로서,

상기 고분자의 수평균 분자량은 25 kg/mol 이상이고,

상기 고분자는 반결정질이며 상기 고분자 박막은 신축성을 갖는 것인, 고분자 박막:

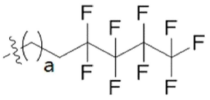
[화학식 1]

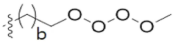
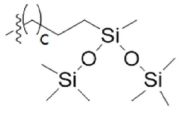


;

상기 화학식 1에서,

X는 F, Cl, Br, 또는 I이고,

R^1, R^2 및 R^3는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기, ,

, 또는  이고,

a, b, 및 c는, 각각 독립적으로, 0 내지 10의 정수이고,

n은 5 내지 100의 정수임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고분자의 수평균 분자량은 25 kg/mol 내지 100 kg/mol인 것인, 고분자 박막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고분자는 이웃한 고분자 간의 π-π 스태킹을 이루는 것인, 고분자 박막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 박막은 π-π 스태킹이 페이스-온(face-on) 배열로 정렬되는 것인, 고분자 박막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 박막의 균열 시작 변형률은 원형 대비 50% 이상인 것인, 고분자 박막.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 박막의 두께는 5 nm 내지 100 μm인 것인, 고분자 박막.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 박막은 열 어닐링됨으로써 π-π 스태킹이 엣지-온(edge-on) 배열로 정렬되는 것인, 고분자 박막.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 열 어닐링은 50℃ 내지 450℃에서 수행되는 것인, 고분자 박막.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 열 어닐링된 고분자 박막은 열 어닐링 전과 비교하여 신축성이 향상되는 것인, 고분자 박막.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 열 어닐링된 고분자 박막의 균열 시작 변형률은 원형 대비 100% 이상인 것인, 고분자 박막.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 열 어닐링된 고분자 박막은 열 어닐링 전과 비교하여 π-π 스태킹 방향의 결정자 크기는 증가되고, π-π 스태킹 거리는 감소되는 것인, 고분자 박막.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

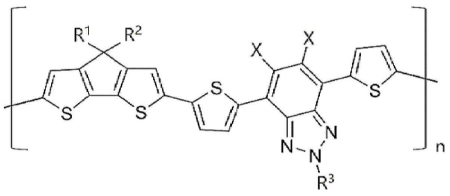
상기 열 어닐링된 고분자 박막은 π-π 스태킹 방향의 결정자 크기는 1 Å 내지 1000 Å이고, π-π 스태킹 거리는 3 Å 내지 4 Å인 것인, 고분자 박막.

청구항 13

하기 화학식 2로서 표시되는 고분자 및 하기 화학식 3으로서 표시되는 고분자를 중합반응시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 고분자를 제조하는 것을 포함하는,

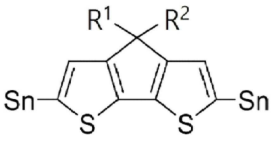
제 1 항에 따른 고분자 박막의 제조 방법:

[화학식 1]



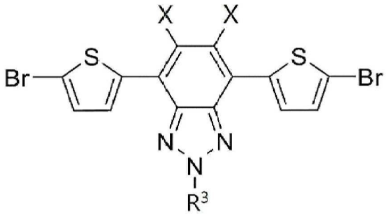
;

[화학식 2]



;

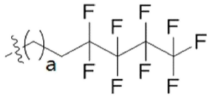
[화학식 3]

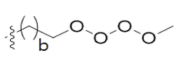
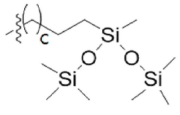


;

상기 화학식 1 내지 3에서,

X는 F, Cl, Br, 또는 I이고,

R^1, R^2 및 R^3는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기, ,

, 또는  이고,

a, b, 및 c는, 각각 독립적으로, 0 내지 10의 정수이고,

n은 5 내지 100의 정수임.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 고분자 박막을 50℃ 내지 450℃에서 열 어닐링 하는 것을 추가 포함하는, 고분자 박막의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항에 따른 고분자 박막을 전하 수송층으로서 포함하는,

유기전계효과트랜지스터.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 유기전계효과트랜지스터는 하부-게이트 하부-전극 형, 하부-게이트 상부-전극 형, 상부-게이트 하부-전극 형, 또는 상부-게이트 상부-전극 형인, 유기전계효과트랜지스터.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 유기전계효과트랜지스터의 전하 이동도는 $1.0x10^{-6}$ cm^2/Vs 내지 10 cm^2/Vs인 것인, 유기전계효과트랜지스터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 전하 이동도와 신축성이 동시 향상된 고분자 박막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기전계효과트랜지스터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 유연 디스플레이, 웨어러블(wearable) 기기, 의료용 모니터링 기기, 전자 피부 등에 사용될 수 있는 신축성 전자소자를 위한 개발이 지속되고 있다. 신축성 전자소자는 기존 실리콘 반도체를 작게 패턴하여 제작된 신축성 실리콘 기반 무기 반도체와 유기물을 이용해 만든 신축성 유기 반도체로 나뉘어진다. 그 중, 고분자 반도체는 기계적 유연성 및 신축성이 우수하므로, 유연/신축성 유기 전자소자의 개발을 위한 핵심 요소로서 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히, 고분자 반도체의 전하 수송 특성을 유지하면서 신축성을 향상시키기 위하여, 공액 고분자(conjugated polymer)의 구조 및 고분자의 물리적 블렌딩에 대한 연구가 진행되어왔다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2021-0034465호.

발명의 내용

해결하려는 과제

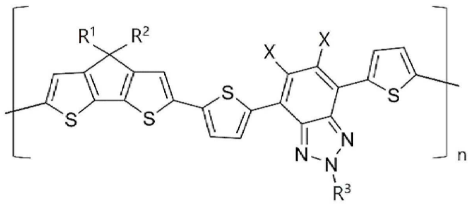
[0004] 본원은 전하 이동도와 신축성이 동시 향상된 고분자 박막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기전계효과트랜지스터를 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

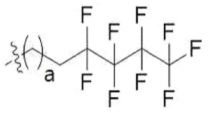
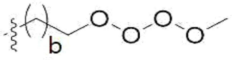
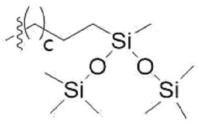
과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는 고분자를 포함하는, 고분자 박막으로서, 상기 고분자의 수평균 분자량은 25 kg/mol 이상이고, 상기 고분자는 반결정질이며 상기 고분자 박막은 신축성을 갖는 것인, 고분자 박막을 제공한다:

[0007] **[화학식 1]**

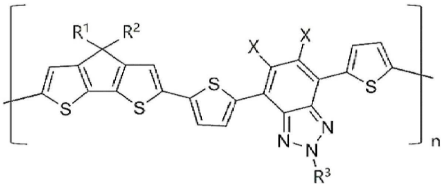


[0008] ;

[0009] 상기 화학식 1에서 X는 F, Cl, Br, 또는 I이고, R^1, R^2 및 R^3는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기, , , 또는  이고, a, b, 및 c는, 각각 독립적으로, 0 내지 10의 정수이고, n은 5 내지 100의 정수임.

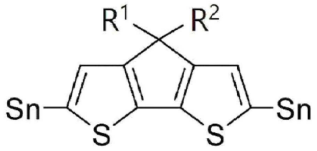
[0010] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는 고분자 및 하기 화학식 3으로서 표시되는 고분자를 중합반응시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 고분자를 제조하는 것을 포함하는, 제 1 측면에 따른 고분자 박막의 제조 방법을 제공한다:

[0011] **[화학식 1]**



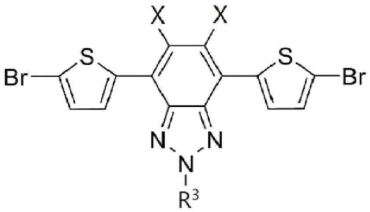
[0012] ;

[0013] **[화학식 2]**



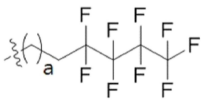
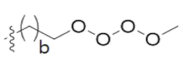
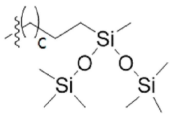
[0014] ;

[0015] **[화학식 3]**



[0016] ;

[0017] 상기 화학식 1 내지 3에서, X는 F, Cl, Br, 또는 I이고, R^1, R^2 및 R^3는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의

선형 또는 분지형 알킬기, , , 또는  이고, a, b, 및 c는, 각각 독립적으로, 0 내지 10의 정수이고, n은 5 내지 100의 정수임.

[0018] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 고분자 박막을 전하 수송층으로서 포함하는, 유기전계효과트랜지스터를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본원의 구현예들에 따른 고분자 박막은, 할로겐 원자를 포함하는 반결정질(semi-crystalline) 공액 고분자(conjugated polymer)를 포함하는 것으로서, 결정도, 신축성 및 전하 이동도가 동시에 향상되는 특징이 있다.

[0020] 본원의 구현예들에 따른 고분자 박막은, 반결정질 상태를 유지하여 신축성을 확보하면서, 결정질 영역의 비율을 높임으로써 전하이동도가 향상되는 특징이 있다.

[0021] 본원의 구현예들에 따른 고분자 박막은, 열 어닐링됨으로써 결정도, 신축성 및 전하 이동도가 향상될 수 있는 특징이 있다.

[0022] 본원의 구현예들에 따른 고분자 박막은, 유기전계효과트랜지스터의 전하 수송층으로서 사용됨으로써, 신축성 및 전하 이동도가 동시에 향상된 유기전계효과트랜지스터를 구현할 수 있는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, P1 및 P2 고분자의 합성 경로를 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, P1 및 P2 고분자의 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 측정 그래프 (a), 에너지 레벨 다이어그램 (b), 자외선-가시광선-근적외선 흡수 스펙트럼 (c), 및 고분자 내의 F···H 및 F···S의 비공유결합 상호작용을 도식화한 것 (d)이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, P1 및 P2 고분자 박막의 어닐링 전후 표면 원자힘현미경(atomic force microscope, AFM) 사진이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, P1 및 P2 고분자 박막의 어닐링 전(pristine, P) 및 어닐링 후(annealed, A)의 이차원 그레이징 입사 광각 X선 회절(two-dimensional grazing-incidence wide-angle X-ray diffraction, 2D GI-WAXD) 패턴 (a), 상응하는 면외(out-of-plane) (b) 및 면내(in-plane) (c) 2D GI-WAXD 라인컷 프로파일, 및 P2 고분자 박막의 열 어닐링 후 상 전이의 개략도 (d)이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 유기전계효과트랜지스터의 모식도 (a), 전하 수송 특성 그래프 (b-c), 최고 효율 특성 그래프 (d), 및 출력 특성 그래프 (e)이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, P1 및 P2 고분자 박막의 변형률(ε)에 따른 광학 현미경 사진이다.

도 7은, 본원의 일 실시예예 있어서, 고분자 박막의 편광 자외선-가시광선(ultraviolet-visible, UV-Vis) 흡수 분광법 측정 실험을 도식화한 것 (a), 글랜-테일러 편광판을 이용하여 수득한 P1 및 P2 고분자 박막의 변형률별 편광각(polarization angles, Θ)에 따른 편광 UV-Vis 흡수 스펙트럼 (b), 및 변형률에 따른 이색비(dichroic ratio) (c)이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, P2 고분자 박막 (분자량 (수평균 분자량, M_n): 18 kg/mol)의 열 어닐링 온도 및 변형률에 따른 광학 현미경 사진이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, P2 고분자 박막 (M_n: 25 kg/mol)의 열 어닐링 온도 및 변형률에 따른 광학 현미경 사진이다.

도 10의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, P2 고분자 박막 (M_n: 54 kg/mol)의 열 어닐링 온도 및 변형률에 따른 광학 현미경 사진이다.

도 11의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, P2 고분자 박막 (M_n: 56 kg/mol)의 열 어닐링 온도 및 변형률에

따른 광학 현미경 사진이다.

도 12의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 여러 분자량의 P2 고분자 박막의 열 어닐링 온도에 따른 균열 시작 변형률 그래프 (a) 및 최대 균열 시작 변형률 그래프 (b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0025] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0028] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0029] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

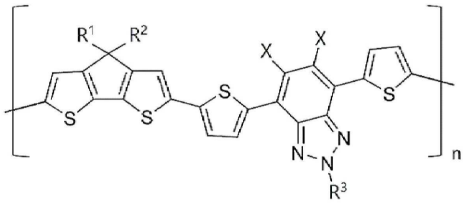
[0032] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는, 1 내지 12 개의 탄소 원자, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 8 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기 및 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬 또는 알킬기는 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(^{n}Pr), iso-프로필기(^{i}Pr), n-부틸기(^{n}Bu), iso-부틸기(^{i}Bu), tert-부틸기(tert-Bu, ^{t}Bu), sec-부틸기(sec-Bu, ^{sec}Bu), n-펜틸기(^{n}Pe), iso-펜틸기(^{iso}Pe), sec-펜틸기(^{sec}Pe), tert-펜틸기(^{t}Pe), neo-펜틸기(^{neo}Pe), 3-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기, 헵틸기, 4,4-디메틸펜틸기, 옥틸기, 2,2,4-트리메틸펜틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 및 이들의 이성질체들 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, "페이스-온(face-on)"의 기재는 고분자의 주사슬이 기판에 대해서 수직하고, π 평면이 기판에 대해서 평행으로 배향된 것을 의미하고, "엣지-온(edge-on)"의 기재는 고분자의 주사슬이 기판에 대해서 평행이고, π 평면이 기판에 대해서 수직으로 배향된 것을 의미한다.

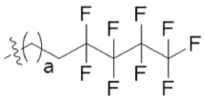
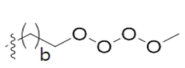
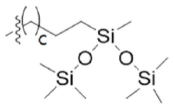
[0035] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는 고분자를 포함하는, 고분자 박막으로서, 상기 고분자의 수평균 분자량은 25 kg/mol 이상이고, 상기 고분자는 반결정질이며 상기 고분자 박막은 신축성을 갖는 것인, 고분자 박막을 제공한다:

[0037] **[화학식 1]**



[0038] ;

[0039] 상기 화학식 1에서, X는 F, Cl, Br, 또는 I이고, R^1, R^2 및 R^3는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기,  ,  , 또는  이고, a, b, 및 c는, 각각 독립적으로, 0 내지 10의 정수이고, n은 5 내지 100의 정수임.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자의 수평균 분자량은 약 25 kg/mol 내지 약 100 kg/mol일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자의 수평균 분자량은 약 25 kg/mol 내지 약 100 kg/mol, 약 25 kg/mol 내지 약 80 kg/mol, 약 25 kg/mol 내지 약 60 kg/mol, 또는 약 25 kg/mol 내지 약 56 kg/mol일 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 박막은 반결정질이고, 상기 반결정질의 성질로 인해 신축성이 향상되는 것일 수 있다. 상기 반결정질은 고분자 박막 내에 결정질 영역과 비정질 영역이 혼합된 것을 의미한다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자는 이웃한 고분자 간의 π-π 스태킹을 이루는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 박막은 π-π 스태킹이 페이스-온(face-on) 배열로 정렬되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 박막은 π-π 스태킹의 (010) 결정면이 face-on 배열로 정렬되는 것일 수 있으며, 상기 face-on 배열로 정렬된 (010) 결정면의 피크는 박막의 2D GI-WAXD(two-dimensional grazing incidence wide-angle X-ray scattering) 면외(out-of-plane, OoP) 라인컷(line cut) 프로파일 측정시 관측되는 것일 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 박막은 약 400 nm 내지 약 700 nm 사이의 범위에서 흡수 밴드가 나타나는 것일 수 있다. 상기 흡수 밴드는 공액 고분자(conjugated polymer)의 광 여기로부터 유래된 것일 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흡수 밴드는 숄더 피크(shoulder peak)의 형태를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 숄더 피크는 강력한 π-π 상호 작용 및/또는 고분자의 향상된 결정도를 나타내는 것일 수 있다. 상기 숄더 피크는 약 635 nm 부근에서 나타나는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 박막의 균열 시작 변형률(crack on-set strain)은 원형 대비 약 50% 이상인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 박막의 균열 시작 변형률은 원형 대비 약 50% 내지 약 120%, 약 50% 내지 약 100%, 약 50% 내지 약 80%, 약 80% 내지 약 120%, 약 80% 내지 약 100%, 또는 약 100% 내지 약 120%인 것일 수 있다. 상기 고분자 박막의 균열 시작 변형률이 원형 대비 약 50%인 것은, 상기 고분자 박막이 원형 대비 50% 미만의 변형률 범위로 변형될 때 균열이 발생하지 않는 것을 의미하는 것일 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 박막의 두께는 약 5 nm 내지 약 100 μm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 박막의 두께는 약 5 nm 내지 약 100 μm, 약 5 nm 내지 약 10 μm, 약 5 nm 내지 약 1 μm, 약 5 nm 내지 약 500 nm, 약 5 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 100 μm, 약 10 nm 내지 약 10 μm, 약 10 nm 내지 약 1 μm, 약 10 nm 내지 약 500 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 30 nm 내지 약 100 μm, 약 30 nm 내지 약 10 μm, 약 30 nm 내지 약 1 μm, 약 30 nm 내지 약 500 nm, 약 30 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 30 nm 내지 약 40 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 박막은 두께가 증가할수록 상기 균열 시작 변형률(crack on-set strain)이 증가하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 박막은 약 30 nm 내지 약 40 nm의 두께에서 균열 시작 변형률이 원형 대비 약 50% 이상인 것일 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 박막은 열 어닐링됨으로써 π-π 스태킹이 엣지-온(edge-on) 배열로

정렬되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 박막은 열 어닐링됨으로써, 열 어닐링 전의 페이스-온 배열로 정렬된 π-π 스태킹이 엣지-온 배열로 정렬되는 구조적 상 전이가 발생할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 어닐링된 고분자 박막은 페이스-온 배열로 정렬된 π-π 스태킹 및 엣지-온 배열로 정렬된 π-π 스태킹을 모두 포함하는 것일 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 어닐링은 약 50℃ 내지 약 450℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 열 어닐링은 약 50℃ 내지 약 450℃, 약 50℃ 내지 약 400℃, 약 50℃ 내지 약 350℃, 약 50℃ 내지 약 300℃, 약 50℃ 내지 약 280℃, 약 100℃ 내지 약 450℃, 약 100℃ 내지 약 400℃, 약 100℃ 내지 약 350℃, 약 100℃ 내지 약 300℃, 약 100℃ 내지 약 280℃, 약 150℃ 내지 약 450℃, 약 150℃ 내지 약 400℃, 약 150℃ 내지 약 350℃, 약 150℃ 내지 약 300℃, 약 150℃ 내지 약 280℃, 약 200℃ 내지 약 450℃, 약 200℃ 내지 약 400℃, 약 200℃ 내지 약 350℃, 약 200℃ 내지 약 300℃, 약 200℃ 내지 약 280℃, 약 250℃ 내지 약 450℃, 약 250℃ 내지 약 400℃, 약 250℃ 내지 약 350℃, 약 250℃ 내지 약 300℃, 또는 약 250℃ 내지 약 280℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자의 분자량에 따라 상기 고분자 박막의 π-π 스태킹이 엣지-온(edge-on) 배열로 정렬되는 구조적 상 전이가 발생하는 상기 열 어닐링 온도는 달라질 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자의 분자량이 증가할수록 상기 고분자 박막의 구조적 상 전이가 발생하는 상기 열 어닐링 온도는 증가하는 것일 수 있으나, 상기 열 어닐링 온도가 선형적으로 증가하는 것을 의미하는 것은 아닐 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 어닐링이 수행되는 온도에 따라 상기 고분자 박막을 전하 수송층으로서 포함하는 유기전계효과트랜지스터의 전하 이동도가 달라질 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 어닐링된 고분자 박막은 열 어닐링 전과 비교하여 신축성이 향상될 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 어닐링된 고분자 박막의 균열 시작 변형률은 원형 대비 약 100% 이상인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 열 어닐링된 고분자 박막의 균열 시작 변형률은 원형 대비 약 100% 내지 약 300%, 약 100% 내지 약 250%, 약 100% 내지 약 210%, 약 100% 내지 약 200%, 약 100% 내지 약 150%, 약 150% 내지 약 300%, 약 150% 내지 약 250%, 또는 약 150% 내지 약 210%인 것일 수 있다.

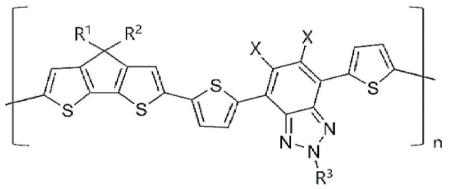
[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 어닐링된 고분자 박막은 열 어닐링 전과 비교하여 결정자 크기(crystallite size, L_c)는 증가되고, π-π 스태킹 거리는 감소되는 것일 수 있다. 상기 π-π 스태킹 거리가 작을수록 고분자 사슬 간의 전하 캐리어 호핑이 증가될 수 있다. 상기 결정자는 서로 동일한 결정 구조를 갖는 도메인(domain)을 뜻하는 것일 수 있고, 결정자의 크기가 클수록 도메인 경계에서 일어나는 전하 트랩(trap)이 감소하므로 전하이동도가 향상될 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 어닐링된 고분자 박막은 π-π 스태킹 방향의 결정자 크기는 약 1 Å 내지 약 1000 Å이고, π-π 스태킹 거리는 약 3 Å 내지 약 4 Å인 것일 수 있으나 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 열 어닐링된 고분자 박막은 π-π 스태킹 방향의 결정자 크기는 약 1 Å 내지 약 1000 Å, 약 1 Å 내지 약 500 Å, 약 1 Å 내지 약 100 Å, 약 1 Å 내지 약 95 Å 약 10 Å 내지 약 1000 Å, 약 10 Å 내지 약 500 Å, 약 10 Å 내지 약 100 Å, 약 10 Å 내지 약 95 Å, 약 80 Å 내지 약 1000 Å, 약 80 Å 내지 약 500 Å, 약 80 Å 내지 약 100 Å, 약 80 Å 내지 약 95 Å, 약 90 Å 내지 약 1000 Å, 약 90 Å 내지 약 500 Å, 약 90 Å 내지 약 100 Å, 또는 약 90 Å 내지 약 95 Å이고, π-π 스태킹 거리는 약 3 Å 내지 약 4 Å인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 어닐링된 고분자 박막은 열 어닐링 전과 비교하여 RMS(root mean square) 거칠기 값이 향상되는 것일 수 있다. 상기 거칠기 값의 향상은 고분자 박막의 결정도 및/또는 결정자의 형태 변화와 관련된 것일 수 있다.

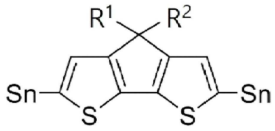
[0056] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는 고분자 및 하기 화학식 3으로서 표시되는 고분자를 중합반응시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 고분자를 제조하는 단계를 포함하는, 제 1 측면에 따른 고분자 박막의 제조 방법을 제공한다:

[0057] **[화학식 1]**



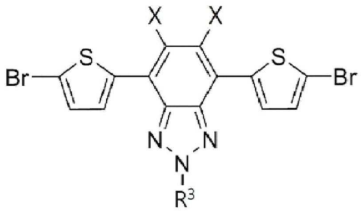
[0058] ;

[0059] **[화학식 2]**

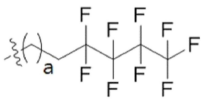
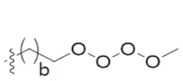
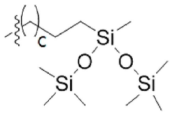


[0060] ;

[0061] **[화학식 3]**



[0062] ;

[0063] 상기 화학식 1 내지 3에서, X는 F, Cl, Br, 또는 I이고, R^1, R^2 및 R^3는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기,  ,  , 또는  이고, a, b, 및 c는, 각각 독립적으로, 0 내지 10의 정수이고, n은 5 내지 100의 정수임.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2로서 표시되는 고분자는 사이클로펜타디싸이오펜(cyclopentadithiophene, CDT)일 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 3으로서 표시되는 고분자는 벤조트리아졸(benzotriazole, BTA) 기반 고분자의 주요 백본(backbones)을 할로겐화하여 제조되는 것일 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중합반응은 스틸리형 중축합 반응(stille-type polycondensation reaction)으로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 박막의 제조 방법은 상기 고분자를 포함하는 용액을 스핀 코팅하는 단계를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 박막의 제조 방법은 상기 고분자 박막을 약 50℃ 내지 약 450℃에서 열 어닐링 하는 것을 추가 포함할 수 있다.

[0069] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 고분자 박막을 전하 수송층으로서 포함하는, 유기전계효과트랜지스터를 제공한다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기전계효과트랜지스터는 하부-게이트 하부-전극 형, 하부-게이트 상부-전극 형, 상부-게이트 하부-전극 형, 또는 상부-게이트 상부-전극 형일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기전계효과트랜지스터가 하부-게이트 하부-전극 형인 경우, 기판 상에 형성된 소스 및 드레인 전극, 상기 소스 및 드레인 전극 상에 형성된 전하 수송층을 포함하는 것일 수 있다.

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기전계효과트랜지스터의 전하 이동도는 약 $1.0x10^{-6}$ cm^2/Vs 내지 약 10

cm^2/Vs, 약 $1.0x10^{-6}$ cm^2/Vs 내지 약 1 cm^2/Vs, 약 $1.0x10^{-6}$ cm^2/Vs 내지 약 0.2 cm^2/Vs, 또는 약 $1.0x10^{-6}$ cm^2/Vs 내지 약 $5.0x10^{-2}$ cm^2/Vs일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 유기전계효과트랜지스터의 전하 수송층이 상기 어닐링된 고분자 박막일 경우, 전하 이동도는 어닐링되지 않은 고분자 박막에 비하여 약 5 배 내지 약 15 배, 약 8 배 내지 약 12 배, 또는 약 9 배 내지 약 11 배 향상된 것일 수 있다.

[0073] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면 또는 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0075] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0077] **[실시예]**

[0078] **<실시예 1: 고분자 반도체의 합성>**

[0079] 전자 공여체-수용체(donor-acceptor, D-A) 유형 고분자의 전기적 특성 및 기계적 특성에 대한 불소화의 영향을 조사하기 위하여, 벤조트리아졸(benzotriazole, BTA) 기반 고분자 반도체(P1, 비교예) 및 상기 BTA 기반 고분자 반도체의 주요 백본(backbones)을 불소화한 대응물(P2, 실시예)을 합성하였다. 단량체는 참고 문헌에 따라 제조하였다 [J. Min, Z.-G. Zhang, S. Zhang, Y. Li, Chem. Mater. 2012, 24, 3247-3254.]. 전자 공여체 모이어티(moiety)로서 p형 고분자 반도체의 전하 이동도를 향상시키는 것으로 알려져 있는 사이클로펜타디싸이오펜(cyclopentadithiophene, CDT)을 사용하였다. 먼저, 종래의 절차에 따라 4,4-디헥사데실-4H-사이클로펜타[1,2-b: 5,4-b']디싸이오펜-2-일)트리메틸스타난(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-yl)trimethylstannane)을 제조하였다. 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2-옥틸-2H-벤조[d][1,2,3]트리아졸(4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2-octyl-2H-benzo[d][1,2,3]triazole, BTA) 및 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-5,6-디플루오로-2-옥틸-2H-벤조[d][1,2,3]트리아졸(4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)-5,6-difluoro-2-octyl-2H-benzo[d][1,2,3]triazole, FBTA)은 추가 정제없이 종래의 참고 문헌 절차에 따라 수득하였다. CDT 단량체를 스틸리형 중축합 반응(stille-type polycondensation reaction)으로 BTA 및 FBTA과 각각 중합하여, 두 개의 BTA 기반 고분자인 P1(CDT-BTA) 및 P2(CDT-FBTA)를 생성하였다 (도 1). 중합은 75% 내지 80%의 수율로 잘 수행되었으며, P1은 2.01 PDI, 수평균 분자량 (M_n)은 24.0 kg/mol이고, P2는 2.34 PDI, 수평균 분자량(M_n)은 25.0 kg/mol인 것을 확인하였다. 생성된 두 고분자 모두 클로로포름, 클로로벤젠 및 톨루엔과 같은 일반적인 유기 용매에서 잘 용해되는 것을 확인하였다.

[0081] **<실시예 2: 하부-게이트 하부-전극(bottom-gate bottom-contact, BGBC) 유기전계효과트랜지스터(organic field-effect transistors, OFET)의 제작>**

[0082] 포토리소그래피 공정을 이용하여 SiO_2 (300 nm)/n++Si (500 μm) 기판에 Ni (5 nm)/Au (50 nm) 소스 및 드레인 전극을 패턴화하였다 (폭: 1000 μm, 길이: 20 μm). 모든 금속 전극은 7×10^{-7} Torr에서 전자빔 증발기를 이용하여 증착하였다. 전극-패턴화 된 SiO_2 기판을 아세톤 및 이소프로필 알코올로 초음파 세정하였다. 그 후, 기판을 자외선 오존 세정한 후, 톨루엔 용액에서 n-데실트리클로로실란(n-decyltrichlorosilane, n-DTS)으로 부동화하였다. 다음으로, n-DTS 부동화 된 SiO_2 기판 위에 톨루엔 용액을 이용하여 실시예 1의 고분자를 스핀 코팅 방식으로 코팅하고, 고분자 박막 층을 제작하였다. 반도체 특성 분석기(4200A-SCS, Keithley, Inc.)를 이용하여 소자의 특성을 평가하고, 여러 온도에서 열 어닐링 후 다시 특성 평가하였다.

[0084] **<실시예 3: 고분자 반도체의 특성 평가>**

[0085] **1) 전기화학 특성**

[0086] P1 및 P2의 전기화학적 특성을 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 이용하여 측정하였다. 두 고분자는 각각 음극 및 양극 스캔에서 안정적이고 가역적인 p-도핑/n-도핑 동작을 나타냈다. 최고점유분자궤도(highest

occupied molecular orbital, HOMO) 및 최저비점유분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 에너지 수준을 CV측정으로부터 수득하고, 도 2의 b에 나타냈다. P1의 LUMO 에너지는 -2.93 eV로 추정되었으며, 이는 P2(-3.04 eV)보다 약 0.1 eV 더 높은 값이다. P1와 P2의 HOMO 에너지는 거의 동일하였으며(-5.24 eV (P1), -5.25 eV (P2)), 이것은 P2의 불소화된 BTA가 LUMO 에너지 레벨만을 효과적으로 향상 시킨다는 것을 의미한다.

[0087] **2) 광학 특성**

[0088] P1 및 P2의 광학 특성을 상온에서 용액 상태와 박막 상태 모두 조사하였다. P1 및 P2 박막을 톨루엔 용액에서 스핀 캐스팅하여 석영 기판 위에 준비하였다. 도 2의 c는 고분자 용액과 고분자 박막의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸다. P1 및 P2의 흡수 스펙트럼에서 무시해도 될 정도의 차이가 나타났으며, 이는 BTA 모이어티의 불소화에 의해 최소한의 형태 변화가 나타났음을 의미한다. P1 및 P2 모두 400 nm 내지 700 nm 사이의 범위에서 강한 흡수 밴드를 나타냈으며, 이는 CDT-BTA 또는 CDT-FBTA 모이어티의 효율적인 콘쥬게이션(conjugation)을 나타내는 ICT 프로세스를 통한 광 여기에서 유래된 것이다. 또한, 두 고분자 모두 약 1.8 eV의 광학 밴드갭을 나타내어 CV 결과를 확증하였다. P1 및 P2 박막에 대한 흡수 스펙트럼의 대역폭은 용액의 대역폭과 단 10 nm 차이를 나타내며 거의 동일하였다. 이러한 결과는 CDT 기반 고분자 사슬 간의 분자간 상호 작용이 용액 상태에서도 전례없이 강하다는 것을 나타낸다. 또한, P2에서 625 nm (용액) 및 635 nm(박막) 파장에서 강한 전이 (숄더) 피크가 관찰되었다. 이러한 숄더 피크는 강력한 π-π 상호 작용 및/또는 고분자의 향상된 결정도를 나타내는 것이므로, P2의 높은 결정도 및 관련 전하 이동도의 향상을 예측할 수 있다.

[0089] **3) 결정 특성**

[0090] P1 및 P2를 최적 온도(150℃ (P1), 270℃ (P2))에서의 열 어닐링하고, 열 어닐링 전후의 원자힘현미경(atomic force microscopy, AFM) 측정을 통해 표면 형태 변화를 조사하였다 (도 3). 열 어닐링 전 P1 및 P2 박막은 제공평균제곱근(root-mean-square, RMS) 거칠기 값이 각각 0.38 nm 및 0.36 nm이고 특징이 없는 균일한 표면을 나타냈고, 열 어닐링 후 박막은 약간 향상된 RMS 거칠기를 나타냈다 (0.42 nm (P1), 0.46 nm (P2)). 특히, 어닐링 후의 P2는 어닐링 전의 P2 박막에 비해 더 큰 고분자 도메인을 가지며 상대적으로 거친 표면을 나타냈다. 거칠어진 표면은 향상된 결정도 및/또는 결정자의 형태 변화와 관련된 것일 수 있다.

[0091] 2D GI-WAXD 측정으로 향상된 결정도 및 고분자의 분자간 정렬 및 패킹의 변화를 확인하였다. 도 4의 a는 P1 및 P2 박막의 열 어닐링 전후 회절 패턴을 나타낸 것이다. 면내(in-plane, IP) 및 면외(out-of-plane, OoP) 라인컷(line cut) 프로파일은 각각, 도 4의 b 및 도 4의 c에 나타냈다. 도 4의 a를 참고하여 설명하면, 어닐링 전의 P1 박막은 패턴에 뚜렷한 회절 피크가 없는 비정질 특성을 나타낸 반면, 어닐링 전의 P2는 face-on 배열로 우선 배향된 π-π 스태킹(stacking) 피크 (010)를 나타내어, 불소화에 의해 P2의 결정도가 향상된 것을 확인하였다.

[0092] 불소화는 P2 박막의 열 어닐링 후 face-on 배열에서 edge-on 배열으로의 상 변화를 유도하였다. 한편, 어닐링 후의 P2는, π-π 스태킹 방향의 결정자 크기 (crystallite size, $L_{c(\pi-\pi)}$)가 20.26 Å에서 90.67 Å로 현저하게 증가하고 π-π 스태킹 거리가 3.65 Å에서 3.56 Å로 감소하였다. π-π 스태킹 거리의 감소는 고분자 사슬 간의 전하 캐리어의 효율적인 호핑(hopping)에 필수적이다. 일반적으로, 인접한 고분자 사슬 간의 쿨롱 반발력(Coulomb repulsion)으로 인해 π-π 스태킹(stacking) 거리를 줄이는 것은 매우 어렵다. 열 어닐링 후의 P1 박막에서는 결정질 상 및 $L_{c(\pi-\pi)}$의 변화가 거의 없었기 때문에, BTA 기반 고분자 반도체의 불소화로 인한 F···S와 F···H 상호 작용으로 인하여 높은 평면성(planarity) 및 관련된 높은 결정도가 유도될 수 있다는 것을 확인하였다. 이러한 향상된 L와 감소된 π-π 스태킹 거리를 바탕으로, 어닐링 후의 P2 박막은, 효율적인 분자내 전하 수송과 전하 캐리어의 분자간 호핑으로 인한, 높은 전하 이동도를 나타낼 수 있다.

[0093] **4) 전하 수송 특성**

[0094] P1 및 P2 박막의 전하 수송 특성을 조사하기 위하여, P1 및 P2 박막으로 BCBG OFET를 제작하고 (도 5의 a), 열 어닐링 전후의 특성을 분석하였다. 다양한 어닐링 온도에서 P1 및 P2의 전하 이동도를 조사한 결과, P1은 150℃, P2 는 270℃의 어닐링 온도에서 최적의 전하 이동도가 나타났다.

[0095] 도 5의 b 및 도 5의 e는 각각 P1 및 P2로 제작된 최고효율 소자의 대표적인 전송 및 출력 특성을 나타낸 것이다. P1 및 P2 기반의 두 OFET는 모두 음의 V_{GS}가 인가된 상태에서 점진적으로 드레인 전류가 증가하는 전형적인 p-채널 전송 특성을 나타냈다. 하기 표 1을 참조하여 설명하면, 어닐링 되지 않은 P1 및 P2 박막의 전계효과 포화 이동도(field-effect saturation mobility, μ_{sat})는 각각 7.2×10^{-5} cm^2/Vs 및 2.5×10^{-3} cm^2/Vs로 추정

되었다. 최적의 온도에서 열 어닐링 한 후, 두 OFET 모두 어닐링 되지 않은 것과 비교하여 향상된 I_{DS} 및 10 배 이상의 높은 관련 전하 이동도를 나타냈다 (μ = 4.1×10^{-4} cm^2/Vs (P1), μ=6.5×10^{-2} cm^2/Vs (P2), 평균 전하 이동도(μ_{sat})는 10 개의 개별 소자의 전하 이동도의 평균 값임).

표 1

[0096]

Polymer	Annealing Temp. (℃)	μ_{max} (cm^2/V-s)	μ_{ave}[a] (cm^2/V-s)	V_T (V)	ON/OFF Ratio	SS (V decade^{-1})	N_{tr} (eV^{-1} cm^{-2})
P1	-	7.2×10^{-5}	6.3×10^{-5}	-1.62	9.02×10^{4}	2.48	2.86×10^{12}
	150	4.1×10^{-4}	3.3×10^{-4}	-11.7	4.45×10^{5}	1.55	1.76×10^{12}
P2	-	2.5×10^{-3}	2.1×10^{-3}	-13.5	5.37×10^{6}	0.81	8.89×10^{11}
	270	6.5×10^{-2}	4.1×10^{-2}	-8.0	2.54×10^{8}	0.82	9.01×10^{11}

[0097] 또한, 어닐링 후의 P2로 제작된 소자가 어닐링 후의 P1으로 제작된 소자에 비해 높은 이상 계수를 나타냈다. 도 4의 c를 참조하여 설명하면, P2 소자의 수송 특성은 V_{GS}가 증가함에 따라 선형적으로 증가한 I_{DS}를 나타냈으므로, P2의 전하 이동도는 전체 V_{GS} 영역(0 V 내지 -60 V)에서 일정하였다. 도 5의 d 및 표 1은 어닐링 된 P1 및 P2 박막으로 제조된 소자의 파라미터를 나타낸 것으로서, P2 소자는, 어닐링 후의 P1 소자보다 낮은 V_{th} 값뿐만 아니라 충분히 낮은 오프 전류(off-current)로 인하여, 매우 높은 온오프 비율(on-off ratio) (2.54×10^{8})을 나타냈다. 또한, 어닐링 후의 P2로 제작된 소자는 어닐링 전의 P1 박막(SS: 약 1.55)의 소자에 비해 더 낮은 문턱전압 이하 스윙(sub-threshold swing, SS)(SS: 약 0.82)을 나타냈다. 결과적으로 P2 소자의 깊은 트랩 밀도(deep trap density, N_{tr})는 9.01×10^{11}로 추정되며, 이는 P1 소자의 값(1.76×10^{12})보다 낮은 값이다. 이러한 P2 소자의 우수한 소자 파라미터는 위에서 설명된 바와 같이 열 어닐링으로 인해 P2의 향상된 결정도 및 감소된 무질서도로 설명될 수 있다.

[0098] **5) 신축성**

[0099] 불소화 유도된 결정성(crystallinity)이 고분자 박막의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해, 어닐링 전후 P1 및 P2 박막의 균열 시작 변형률(crack on-set strain)을 측정하였다. 도 6은 박막의 광학 현미경 사진으로서, P1 박막은 열 어닐링에 관계없이 ε = 30% 내지 50%의 변형률 값에서 작은 균열을 보여주는 유사한 기계적 특성을 나타냈다. 대조적으로, P2 박막은, 어닐링 전 ε = 50% 변형에서 다이아몬드 모양의 균열이 관찰된 반면 어닐링 후 ε = 100% 변형까지 균열이 나타나지 않음으로써, 열 어닐링 후 향상된 신축성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0100] 고분자 박막의 스트레칭 시 분자 배열이 어떻게 변하는지 조사하기 위해, P1 및 P2 박막의 편광 흡수 스펙트럼을 별개의 변형률(strain, ε)에서 얻었다. 열 어닐링 전후의 P1 및 P2 박막을 PDMS 기판에 옮기고, 원형 및 늘어난 고분자/PDMS 박막을 글랜-테일러(Glan-Taylor) 편광기를 사용하여 생성된 단색 편광 중간에 배치했다 (도 7의 a). 도 7의 b는 변형 적용 전후, 어닐링 전후 P1 및 P2 박막의 편광 흡수 스펙트럼을 나타낸다. ε = 0% 변형(초기의 치수)에서 P1 및 P2 박막의 모든 흡수 스펙트럼은 열 어닐링 및 편광도(degree of polarization, DoP)에 관계없이 거의 동일했다. 그러나, 대조적으로, P1 및 P2 박막은 모두 DoP가 0° 에서 90° 으로 증가함에 따라 감소된 흡수 강도(광학 밀도)를 나타냈다. 가장 높은 흡수 강도는 스트레칭 방향과 평행한 방향을 나타내는 0° DoP에서 관찰되었고, 이것은 변형이 적용되었을 때, 고분자 사슬이 정렬되고 배향된다는 것을 나타낸다.

[0101] 더 높은 변형에서 더 높은 이색비(dichroic ratio)($A_{0°}$ /$A_{90°}$)를 얻었다. (도 7의 c). 일반적으로, 이색비는 변형률이 증가할수록 증가하고 변형률이 ε = 100%에 도달하였을 때 최종적으로 포화된다. P2 박막은 높은 변형률 영역에서 포화된 이색비를 나타냈지만, P2 박막의 이색비는 P1 박막보다 상대적으로 높았다.

[0102] **6) 분자량 및 어닐링 온도에 따른 고분자 박막의 신축성 평가**

[0103] 분자량 (수평균 분자량) 및 어닐링 온도에 따른 P2 박막의 신축성을 평가하였다. 도 8, 도 9, 도 10, 및 도 11은, 각각 수평균 분자량이 18 kg/mol, 25 kg/mol, 54 kg/mol, 및 56 kg/mol인 P2 박막을 여러 온도에서 어닐링한 후 변형률에 따른 모습을 광학 현미경으로 측정한 것이다. 분자량이 18 kg/mol인 경우 열 어닐링 온도에 관계없이 어닐링 후에도 신축성을 거의 나타내지 않는 것을 확인하였다 (도 8). 분자량이 25 kg/mol인 경우, 어닐링을 하지 않은 상태 (pristine)에서는 50% 변형률에서 균열이 발생하고 270℃에서 어닐링한 후 120% 변형률에서 균열이 발생하였다 (도 9). 분자량이 54 kg/mol인 경우, 어닐링을 하지 않은 상태와 100℃ 내지 230℃에서 어닐링한 후에는 100% 내지 110%의 변형률에서 균열이 발생하였으며, 250℃ 내지 330℃에서 어닐링한 후에는 160% 내지 170%의 변형률에서 균열이 발생하였다 (도 10의 a 및 b). 분자량이 56 kg/mol인 경우, 어닐링을 하지 않은 상태와 100℃ 내지 270℃에서 어닐링한 후에는 110% 내지 120%의 변형률에서 균열이 발생하였으며, 300℃ 내지 330℃에서 어닐링한 후에는 210%의 변형률에서 균열이 발생하였다 (도 11의 a 및 b).

[0104] 도 12의 a는, 도 8 내지 도 11의 결과를 바탕으로 여러 분자량의 P2 고분자 박막의 열 어닐링 온도에 따른 균열 시작 변형률을 나타낸 그래프이고, 도 12의 b는 P2의 분자량 별 최대 균열 시작 변형률을 나타낸 그래프이다. 도 12의 a를 참조하여 설명하면, P2의 수평균 분자량이 25 kg/mol 이상인 경우, 어닐링 전의 균열 시작 변형률은 50% 이상인 것을 확인할 수 있다. 이는, 본원의 불소화된 고분자 박막의 경우, 분자량이 약 25 kg/mol 이상이면 충분한 신축성을 갖는 것을 의미한다. 또한, 각각의 분자량에서 박막은 특정 온도 구간에서 열 어닐링 후 신축성이 현저히 증가하였다. 이는, 각각의 분자량에서 박막의 구조적 상 전이 (structural phase transition)에 의해 신축성이 증가하는 것과 관련된다. 도 12의 b를 참조하여 설명하면, 고분자의 분자량이 커질수록 균열 시작 변형률은 점진적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 고분자의 분자량이 커질수록 신축성 향상에 필요한 열처리 온도가 증가하는 것은 상 전이를 유도하기 위하여 더 높은 에너지가 요구되기 때문이다.

[0106] 본 발명에서는 BTA 기반 고분자인 PCDTBTA (P1)와 P1의 불소화 대응물 PCDTFBTA (P2)를 합성하고, 콘쥬게이트화 고분자의 신축성(ductility) 및 결정도(crystallinity) 간의 관계를 조사하였다. P2는 P1에 비해 향상된 결정도 및 관련 전하 이동도를 나타내는 것을 2D GI-WAXD 및 FET 측정으로 각각 확인하였다. 어닐링 후의 P2 박막은 비공유 F···H 및 F···S 상호작용에 의한 것으로 추정되는 in-plane 방향에서 21.26 Å에서 90.67 Å로의 L_C 증가 및 3.65 Å에서 3.56 Å로의 π-π 스태킹 거리 감소가 나타났다. 또한 어닐링 후의 P2의 전계 효과 이동도는 어닐링 전의 P2 (2.5×10^{-3} cm^2/Vs)에 비해 열 배 (6.5×10^{-2} cm^2/Vs) 증가했다. 특히 중요한 것은, 본 발명에서 고분자 반도체의 신축성 및 결정도를 반결정성 고분자로부터 동시에 얻을 수 있음을 입증한 것이다. 어닐링 후의 P2는 결정도가 증가하면서, 신축성 또한 어닐링 전과 비교하여 ε = 50% 에서 ε = 100%으로 현저히 증가하였다. 상기 결과로, 향상된 신축성 및 전하 이동도가 반결정질 콘쥬게이션화 된 고분자로부터 수득될 수 있다는 것을 확인하였다.

[0108] **실험**

[0109] **스틸리 중합 및 폴리머 정제를 위한 일반적인 절차**

[0110] 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2-옥틸-2H-벤조[d][1,2,3] 트리아졸 (4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2-octyl-2H-benzo[d][1,2,3] triazole) (0.16 mmol), 다이스태닐 (4,4-디헥사데실-4H-사이클로펜타[1,2-b:5,4-b']디싸이오펜-2,6-다이일)비스(트리메틸스타난) 코모노머 (distannyl (4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) comonomer) (0.16 mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) (bis(dibenzylideneacetone)palladium(0)) (4.72 μmol), 및 자일렌(xylenes) (5 mL)을 쉬링크 플라스크에서 혼합하고, 아르곤을 이용하여 10 분 동안 퍼지하였다. 트리-(*o*-톨릴)포스핀 (tri(*o*-tolyl)phosphine) (18.89 μmol)을 상기 용액에 추가하고, 반응 혼합물을 95℃로 가열하여 24 시간 동안 격렬하게 교반하였다. 조생성물을 메탄올 (300 mL)에 첨가하였다. 생성된 고체를 여과하고 메탄올 (1 d), 에사톤 (1 d), 헥산 (1 d), 및 메틸렌 클로라이드 (1 d)로 순서대로 속슬렛 추출 (Soxhlet extraction)하여 물질의 저분자량 분획을 제거하였다. 잔류물을 메탄올에서 다시 침전시키고 진공 건조한 후, 클로로포름으로 추출하여 보라색의 PDBTCDT-2H 및 남색의 PDBTCDT-2F 2H을 생성하였다.

[0111] 폴리(4-(5-(4,4-디헥사데실-4H-사이클로펜타[1,2-b:5,4-b']다이싸이오펜 -2-일)싸이오펜-2-일)-2-옥틸-7-(싸이오펜-2-일)-2H-벤조[d][1,2,3]트리아졸) (Poly(4-(5-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2-octyl-7-(thiophen-2-yl)-2H-benzo[d][1,2,3]triazole; PCDTBTA). 수율

= 75%. M_n = 22.2 kDa, M_w = 47.6 kDa, PDI = 2.15. ^{1}H NMR ($C_2D_2Cl_4$, 600 MHz, 348 K): δ ppm 9.02-8.67 (br, 2H), 7.44-6.57 (br, 4H), 4.10-3.82 (br, 4H), 1.69-1.21 (br, 8H), 0.31-(-0.14) (br, 46H). Anal. Calcd. for $C_{40}H_{66}N_2O_6S_2SeSi_6$: C, 48.90; H, 6.77; N, 2.85. Found: C, 48.61; H, 6.97; N, 2.63.

[0112] 폴리(4-(5-(4,4-디헥사데실-4H-사이클로펜타[1,2-b:5,4-b']디싸이오펜-2-일)싸이오펜-2-일)-5,6-디플루오로-2-옥틸-7-(싸이오펜-2-일)-2H-벤조[d][1,2,3]트리아졸 (Poly(4-(5-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-5,6-difluoro-2-octyl-7-(thiophen-2-yl)-2H-benzo[d][1,2,3]triazole; PCDTFBTA). 수율 = 77%. M_n = 25.8 kDa, M_w = 58.2 kDa, PDI = 2.26. 1H NMR ($C_2D_2Cl_4$, 600 MHz, 348 K): δ ppm 9.05-8.71 (br, 2H), 7.47-6.58 (br, 4H), 4.12-3.76 (br, 4H), 1.58-1.18 (br, 12H), 0.42-(-0.12) (br, 46H). Anal. Calcd. for $C_{42}H_{70}N_2O_6S_2SeSi_6$: C, 49.91; H, 6.98; N, 2.77. Found: C, 49.61; H, 6.97; N, 2.63.

[0113] ^{1}H NMR 스펙트럼은 용매로서 $CDCl_3$ 및 $C_2D_2Cl_4$을 사용하고 내부 표준 물질으로서 테트라메틸실란 (tetramethylsilan; TMS)을 사용하여 VNMRS 600 (Varian, USA) 스펙트로포토미터로 측정하였다. MALDI MS 스펙트럼은 Ultraflex Ⅲ (Bruker, Germany)으로부터 수득하였다.

[0114] **겔 투과 크로마토그래피 (gel permeation chromatography; GPC)**

[0115] 폴리머 생성물의 수평균분자량 (number-average molecular weight; M_n), 중량평균 분자량 (weight average molecular weight; M_w), 및 다분산 지수 (polydispersity index; PDI)는 표준으로서 일련의 단분산 폴리스티렌을 사용하여 Alliance e2695(Waters Co.Ltd.)를 사용한 겔 투과 크로마토그래피 (gel permeation chromatography; GPC)에 의해 결정되었다. 고분자 용액은 2 mg/mL 농도로 테트라하이드로퓨란 (HPLC 등급) 용매에서 제조되었으며, 실험은 35℃에서 1 mL/min 유량으로 수행되었다.

[0116] **순환 전압전류법(cyclic voltammetry; CV):**

[0117] 순환 전압전류법 측정은 아세토니트릴의 0.1 M 테트라-n-부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트 (n-Bu_4NPF_6) 용액에서, 상온 아르곤 하에서 100 mV/s의 스캔 속도로, 3 전극 전지를 사용하여 솔라트론 전기화학 스테이션 (METEK, Versa STAT3)에서 수행되었다. Ag/Ag^+ 전극, 백금 와이어, 및 유리 탄소 디스크를 각각 기준 전극, 상대 전극, 및 작업 전극으로서 사용하였다. Ag/Ag^+ 기준 전극은 외부 표준으로서 페로센/페로세륨 산화 환원 커플을 사용하여 보정되었으며, 산화 전위는 0 진공 수준에 대해 -4.8 eV로 설정되었다. HOMO 에너지 준위는 HOMO (eV) = -(E_{ox})^{onset} - $E_{ferrocene}$)^{onset} + 4.8) 방정식으로부터 수득하였다. 폴리머의 LUMO 준위는 LUMO (eV)=- (E_{red})^{onset} - $E_{ferrocene}$)^{onset}+4.8) 방정식으로부터 수득하였다.

[0118] **UV-Vis-NIR 흡수 분광학**

[0119] UV-Vis 흡수 스펙트럼은 UV-Vis-NIR 스펙트로포토미터 (V-770, Jasco Co.)를 사용하여 측정하였다. 폴리머 용액의 흡수를 측정하기 위하여, P1 및 P2 톨루엔 용액을 0.02 mg/ml 의 농도로 제조한 후, 60℃에서 밤새 교반하였다. 폴리머 박막의 흡수를 측정하기 위하여, P1 및 P2 박막은, 질소 충전 글로브 박스 내에서 5 mg/ml 농도의 P1 및 P2 톨루엔 용액으로부터 쿼츠 기판에 스핀 캐스트 되었다. 용액 및 박막에 대한 흡수 스펙트럼은 소프트웨어 JASCO V-700 series Spectra Manager Ver.2을 사용하여 기록되었다.

[0120] **원자힘 현미경 (Atomic force microscopy; AFM)**

[0121] AFM 토포그래피 이미지는 DFM (dynamic force microscope) 모드에서 AFM (AFM5100N, Hitachi, Ltd.)을 사용하여 수득하였다. AFM 측정에는 고분자의 전기적 특성 측정에 사용된 OFET를 사용하였다. RMS(root-mean-square) 값은 소프트웨어 (AFM5000Ⅱ software)를 사용하여 수득하였다.

[0122] **GIXD 측정**

[0123] GI-WAXD 측정은 PLS-Ⅱ(Pohang Light Source-Ⅱ)의 9A U-SAXS에서 수행되었다. 2D GI-WAXD 패턴은 2D 전하 결합 검출기 (Rayonix Ltd., MX117-HS)로 기록되었다. X-ray의 파장 및 SDD (sample-to- detector)는 1.12 Å 및 221 mm로 설정하였다. 회절각은 미리 보정된 수크로스 (Monoclinic, P21, a = 10.8631 Å, b = 8.7044 Å, c = 7.7624 Å, 및 β = 102.938°)으로 보정하였다. 모든 고분자 박막은 진공 챔버 내에서 10 초의 노광 시간 및

0.13° 의 입사각으로 측정하였다.

[0124] **소자 제작 및 특성 평가**

[0125] BCBG OFET을 제작하기 위하여 포토리소그래피 공정을 통해 Ni (5 nm)/Au (50 nm) 소스 및 드레인 전극을 SiO_2 (300 nm)/n++Si (500 μm) 기판에 패터닝하였다. W 및 L은 각각 1000 μm 및 20 μm이다. 모든 금속 전극은 7 X 10^{-7} Torr의 전자빔 (electron beam; e-beam) 증발기에 의해 증착되었다. 전극 패터닝 된 SiO_2 기판은 아세톤 및 이소프로필 알코올을 이용하여 초음파 처리하여 세정하였다. 그 후, 기판을 UV-오존으로 세척하고, 톨루엔 용액에서 n-데실트리클로로실란 (n-decyltrichlorosilane; n-DTS) (Gelest Inc.)으로 부동태화 하였다. 그 후, 폴리머 박막을 톨루엔 용액 (5 mg/mL)으로부터 n-DTS 부동태화된 SiO_2 기판에 스핀 캐스팅하였다. 소자는 질소로 충전된 글로브 박스 내에서 반도체 파라미터 분석기 (4200A-SCS, Keithley, Inc.)를 사용하여 특성 평가하였다. 특성 평가는 각 온도에서 열 어닐링 후 반복되었다.

[0126] **균열 시작 변형률 (crack on-set strain) 측정**

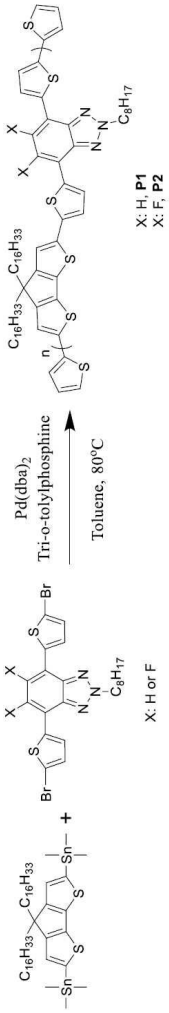
[0127] 실리콘 엘라스토머 베이스 (SYLGARD® 184A, Dow Corning Co.)와 경화제 (SYLGARD® 184B, Dow Corning Co.)를 10:1 중량비로 혼합하여 PDMS (polydimethylsiloxane) 용액을 제조하였다. PDMS 필름은 PDMS:경화제 용액 3 g을 페트리 접시에 떨어트린 후 데시게이터에서 1 일 동안 경화하여 제작하였다. 미리 세정된 SiO_2 기판을 UV-오존으로 세척한 다음 톨루엔 용액에서 n-DTS로 부동태화 하였다. 폴리머 박막(P1 및 P2는 각각 120 nm 두께)은 폴리머 용액 (15 mg/mL, 톨루엔 용액)을 n-DTS 부동태화된 SiO_2 기판에 스핀코팅하여 제작하였다. 동일한 방식으로 다른 박막을 제조한 후, 질소 충전된 글로브 박스에서 150℃ (P1의 경우) 및 270℃ (P2의 경우)에서 3 분 동안 어닐링하였다. 얇게 썬 PDMS 박막을 SiO_2 기판에 각각 제작된 원래의 폴리머 박막 및 어닐링된 박막 상에 놓았다. 그후, PDMS/폴리머 필름을 분리하여 균열 시작 변형률 측정 시스템에 배치하였다. PDMS/폴리머 필름은 별개의 변형률 (0% 내지 100%)으로 늘린 후, 광학 현미경(Eclipse LV100ND, Nikon Inc)을 사용하여 현미경 이미지를 모니터링함으로써 균열 시작 변형률을 조사하였다. 편광된 UV-Vis 흡수 스펙트럼은 Glan-Taylor 편광자 (#89-548, Edmund Optics Ltd.)와 통합된 UV-Vis-NIR 스펙트로포토미터를 사용하여 수득하였다. 편광된 흡수 스펙트럼은 다양한 편광 각도 (0°, 30°, 60°, 및 90°)에서 측정하였으며, 0° 는 스트레칭(신장) 방향과 평행한 방향을 나타낸다. 이색비(dichroic ratio) (A0°/A90°)를 각각의 변형률 값에서 기록하였다.

[0129] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

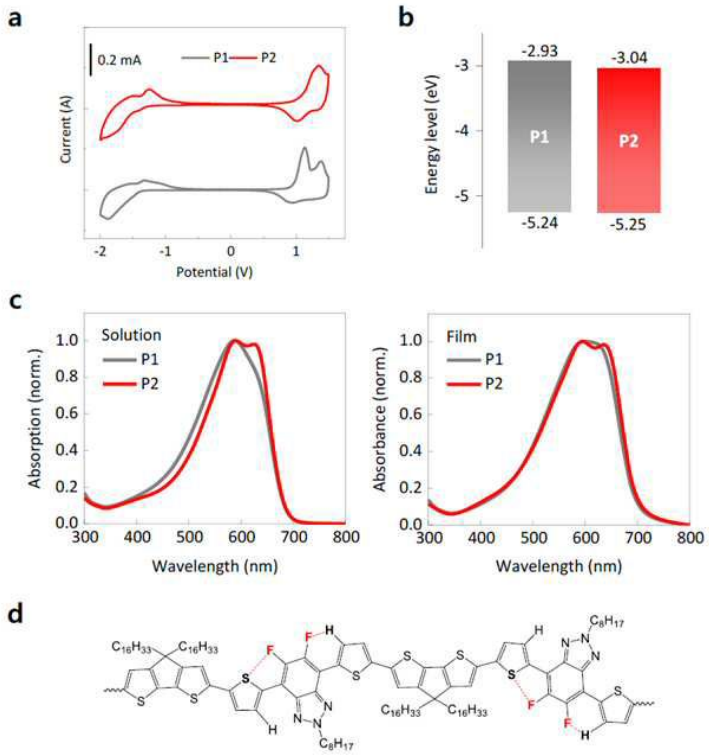
[0130] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

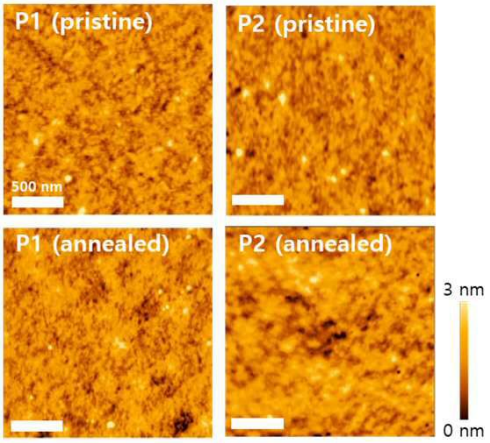
도면1



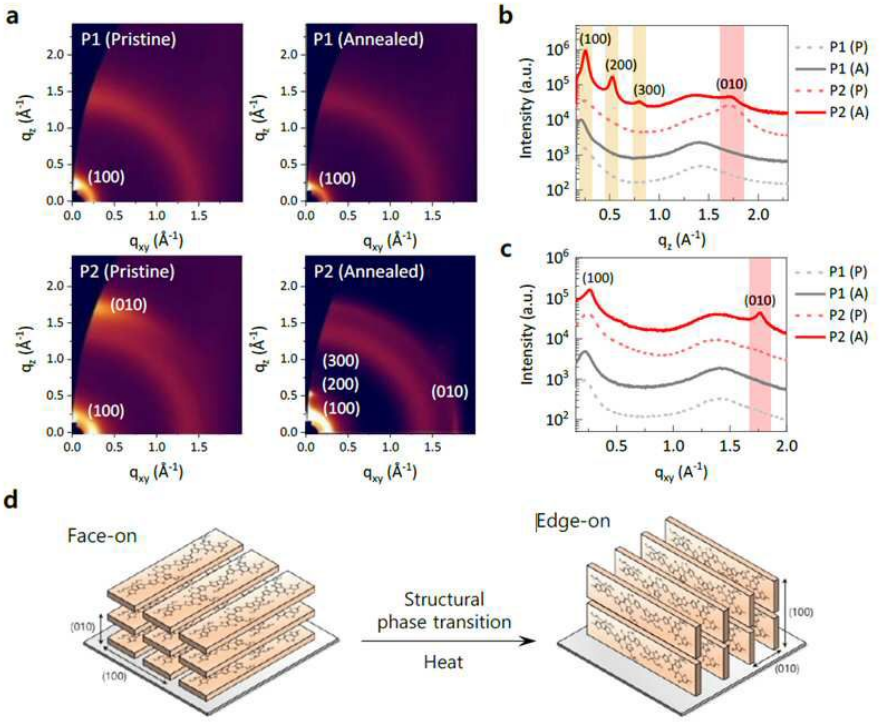
도면2


a
0.2 mA
P1
P2
Current (A)
-2
-1
0
1
Potential (V)
b
Energy level (eV)
-3
-4
-5
-2.93
-3.04
P1
P2
-5.24
-5.25
c
Solution
P1
P2
Absorption (norm.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
Film
P1
P2
Absorbance (norm.)
Wavelength (nm)
d

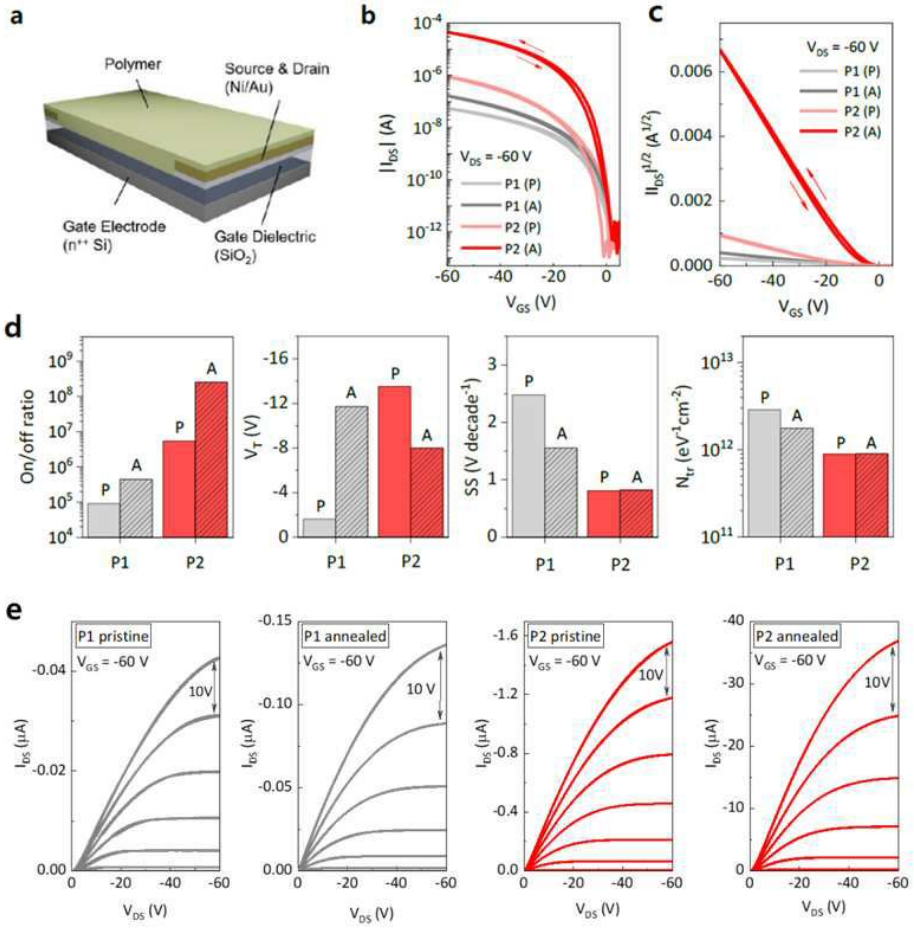
도면3


P1 (pristine)
P2 (pristine)
500 nm
P1 (annealed)
P2 (annealed)
3 nm
0 nm

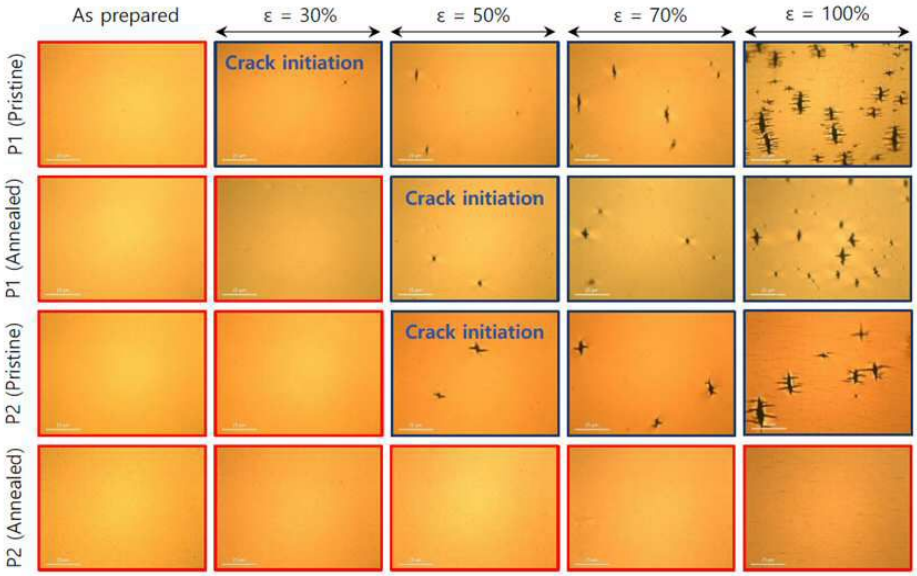
도면4


a
P1 (Pristine)
P1 (Annealed)
P2 (Pristine)
P2 (Annealed)
(100)
(010)
(200)
(300)
b
c
Intensity (a.u.)
P1 (P)
P1 (A)
P2 (P)
P2 (A)
d
Face-on
Edge-on
Structural
phase transition
Heat

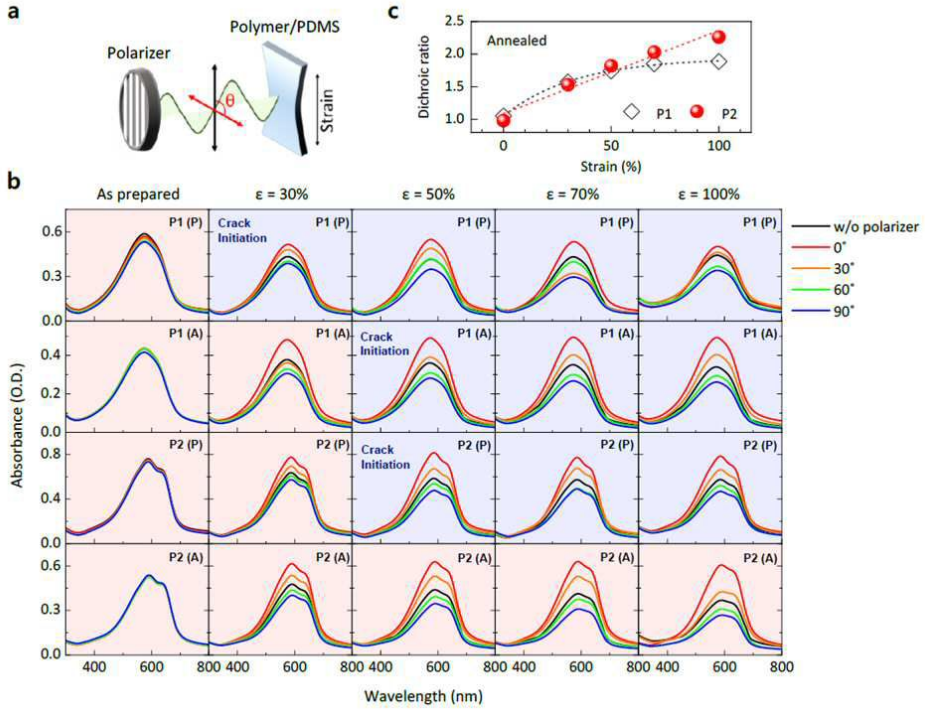
도면5


a
Polymer
Source & Drain
(Ni/Au)
Gate Electrode
(n++ Si)
Gate Dielectric
(SiO2)
b
c
VDS = -60 V
P1 (P)
P1 (A)
P2 (P)
P2 (A)
d
On/off ratio
VT (V)
SS (V decade-1)
Ntr (eV-1cm-2)
P1
P2
e
P1 pristine
P1 annealed
P2 pristine
P2 annealed
VGS = -60 V
10V
IDS (μA)
VDS (V)

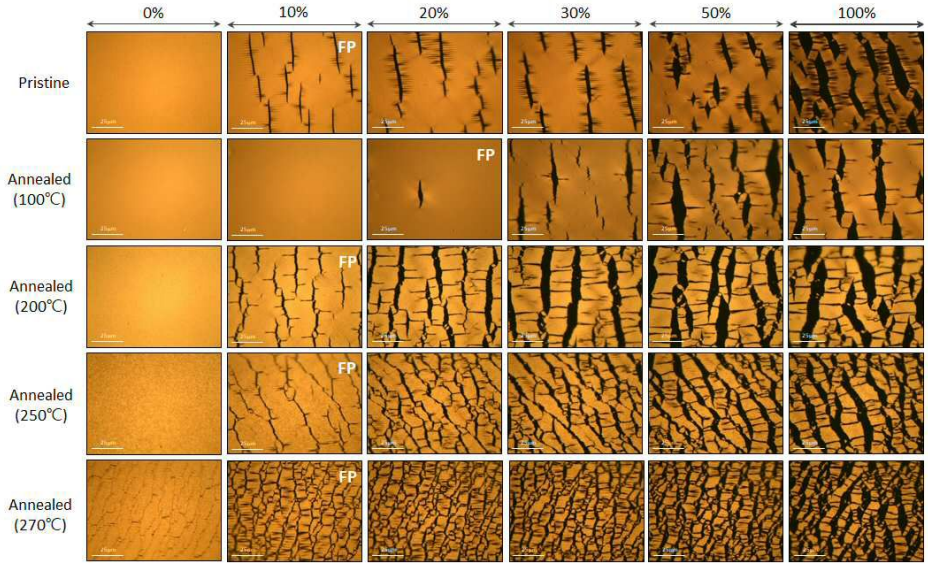
도면6


As prepared
ε = 30%
ε = 50%
ε = 70%
ε = 100%
P1 (Pristine)
P1 (Annealed)
P2 (Pristine)
P2 (Annealed)
Crack initiation
Crack initiation
Crack initiation

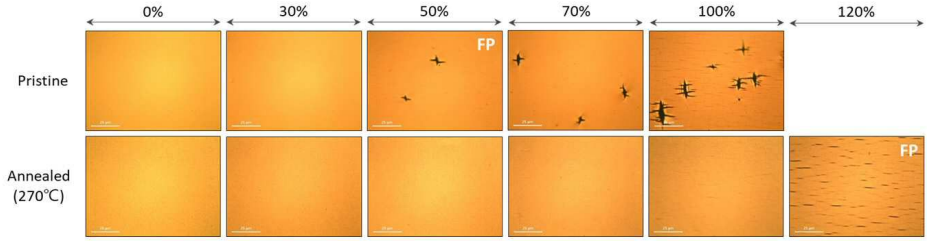
도면7


a
Polymer/PDMS
Polarizer
θ
Strain
c
Annealed
Dichroic ratio
Strain (%)
P1
P2
b
As prepared
ε = 30%
ε = 50%
ε = 70%
ε = 100%
Crack Initiation
w/o polarizer
0°
30°
60°
90°
Absorbance (O.D.)
Wavelength (nm)

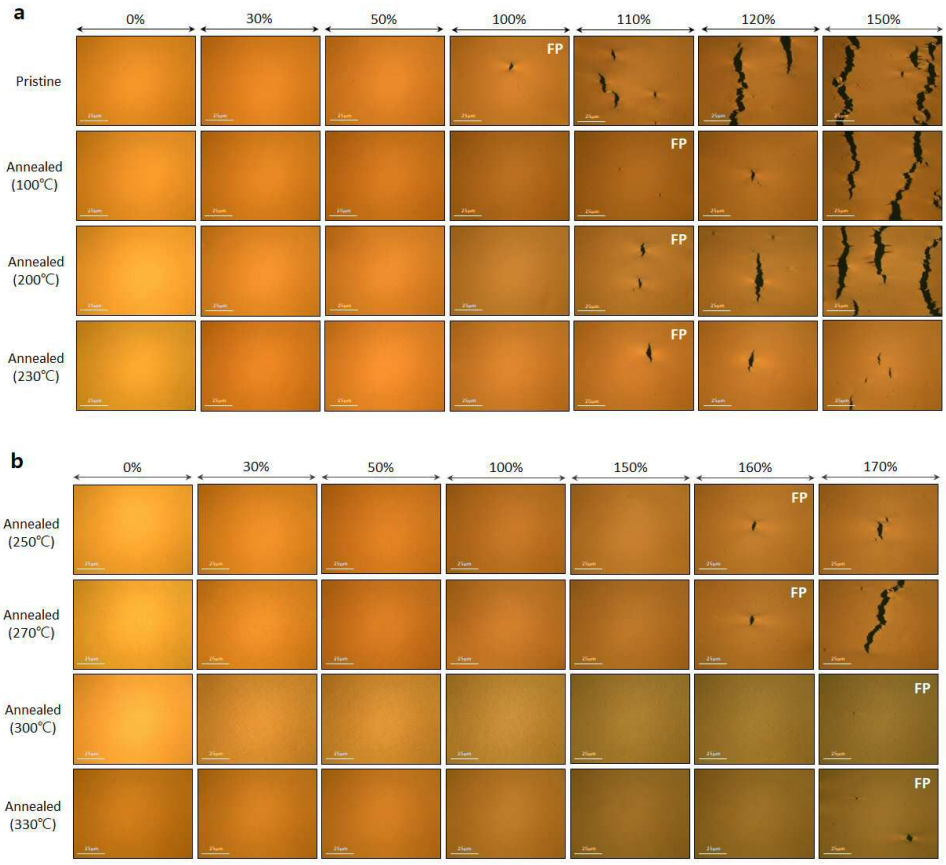
도면8


0%
10%
20%
30%
50%
100%
Pristine
Annealed (100℃)
Annealed (200℃)
Annealed (250℃)
Annealed (270℃)
FP

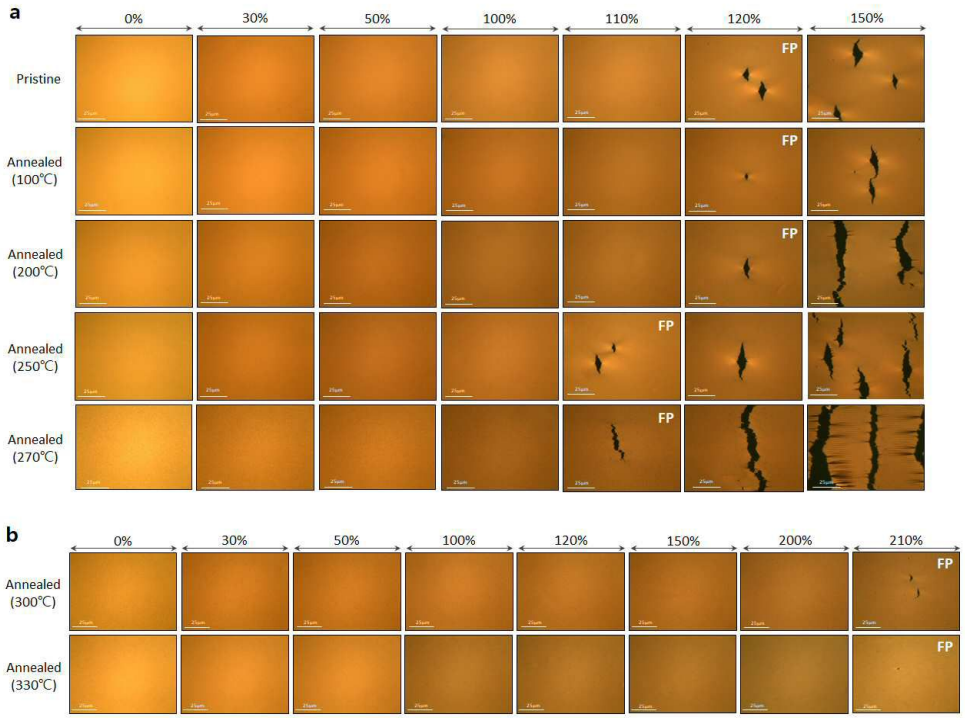
도면9


0%
30%
50%
70%
100%
120%
Pristine
Annealed (270℃)
FP

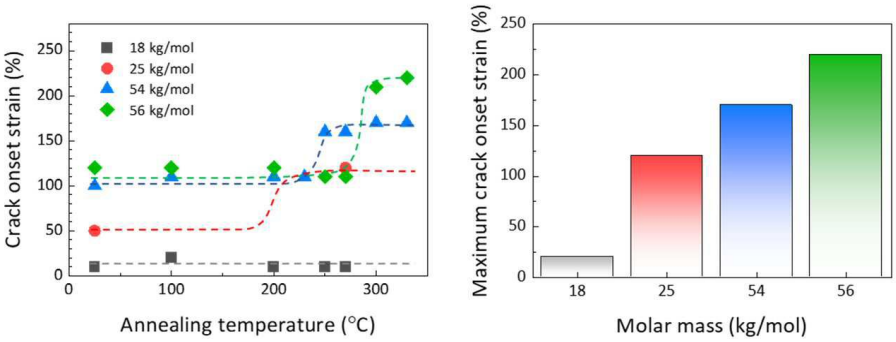
도면10


a
0%
30%
50%
100%
110%
120%
150%
Pristine
Annealed (100℃)
Annealed (200℃)
Annealed (230℃)
FP
b
0%
30%
50%
100%
150%
160%
170%
Annealed (250℃)
Annealed (270℃)
Annealed (300℃)
Annealed (330℃)
FP

도면11


a
0%
30%
50%
100%
110%
120%
150%
Pristine
Annealed (100℃)
Annealed (200℃)
Annealed (250℃)
Annealed (270℃)
FP
b
0%
30%
50%
100%
120%
150%
200%
210%
Annealed (300℃)
Annealed (330℃)
FP

도면12


18 kg/mol
25 kg/mol
54 kg/mol
56 kg/mol
Crack onset strain (%)
Annealing temperature (°C)
Maximum crack onset strain (%)
Molar mass (kg/mol)