



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0098293
(43) 공개일자 2010년09월06일

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006.01) C08G 61/02 (2006.01)
H05B 33/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0011027

(22) 출원일자 2010년02월05일

심사청구일자 2010년02월05일

(30) 우선권주장

1020090017144 2009년02월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자

권순기

경남 진주시 평거동 들말홍한APT 110-1301호

박중원

경상남도 진주시 가좌동 가좌주공2차 208동 1408호

김윤희

경남 진주시 평거동 들말홍한아파트 110동 1301호

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김중관

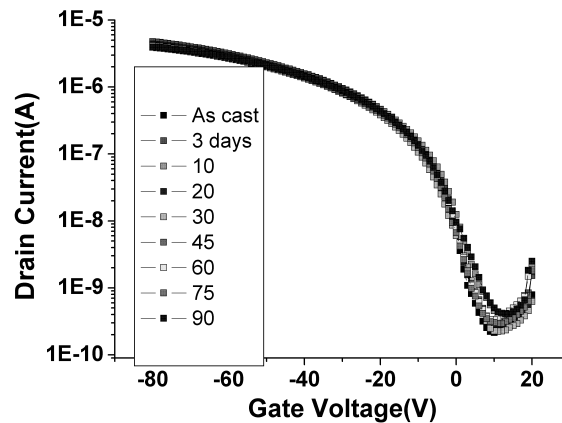
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 디알콕시치환체를 갖는 나프탈렌 교대 공중합체와 이를 이용한 유기전자소자

(57) 요약

본 발명은 유기반도체인 디알콕시치환체를 갖는 나프탈렌과 비티오펜, 비셀레노펜, 티에노티오펜, 셀레노셀레노펜, 티오펜비닐렌티오펜, 셀레노펜비닐렌셀레노펜, 알킬기가 치환된 티오펜을 포함하거나 포함하지 않은 1~8량체, 비닐렌기를 포함하는 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 티오펜 1~8량체 등 보고되지 않은 교대 공중합체를 개발하고 이를 전계장 트랜지스트, 태양전지 등 유기전자소자에 적용하는 것이다. 알킬기는 6 ~ 24 개의 탄소로 이루어진 선형 및 가지형 알킬기이다.

대표도 - 도9

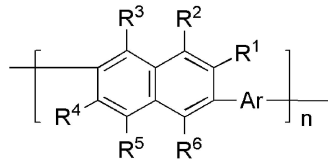


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 교대공중합체.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^6 는 서로 독립적으로 수소, (C1~C40)알킬기, (C3~C40)사이클로알킬기, (C3~C40)헤테로사이클로알킬기, (C2~C40)알케닐기, (C6~C50)아릴기, (C6~C50)아르(C1~C40)알킬기, (C6~C50)헤테로아릴기, (C6~C50)헤테로아르(C1~C30)알킬기, (C6~C50)아르(C1~C30)알콕시기, (C1~C40)카빌기, (C1~C40)하이드로카빌기, (C1~C40)알콕시기, (C6~C40)아릴옥시기, (C1~C40)알킬카보닐기, (C2~C40)알콕시카보닐기, (C6~C40)아릴옥시카보닐기, 사이아노기(-CN), 카바모일기(-C(=O)NH₂), 할로포밀기(-C(=O)-X, 여기서, X는 할로젠 원자를 나타낸다), 포밀기(-C(=O)-H), 아이소사이아노기, 아이소사이아네이트기, 티오사이아네이트기, 티오아이소사이아네이트기, 아미노기, 하이드록시기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기(-CF₃), 할로젠기 및 실릴기로부터 선택되거나, R^1 내지 R^6 는 서로 독립적으로 인접한 나프탈렌 고리의 탄소와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 서로 가교결합되어 (C4~C30)의 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 포화 또는 불포화 고리의 탄소는 산소원자, 황원자 또는 화학식 -N(R_a)- (여기서 R_a는 수소원자 또는 (C1~C30)알킬기이다)로 치환될 수 있으며, 상기 R^1 내지 R^6 의 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬, 아르알콕시, 카빌, 하이드로카빌, 알콕시, 아릴옥시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 아릴옥시카보닐, 사이아노, 카바모일, 할로포밀, 포밀, 아이소사이아노, 아이소사이아네이트, 티오사이아네이트, 티오아이소사이아네이트, 아미노, 하이드록시, 나이트로, 플루오로메틸 또는 할로젠은 서로 독립적으로 (C1~C40)알킬기, (C3~C40)사이클로알킬기, (C3~C40)헤테로사이클로알킬기, (C2~C40)알케닐기, (C6~C50)아릴기, (C6~C50)아르(C1~C40)알킬기, (C6~C50)헤테로아릴기, (C6~C50)헤테로아르(C1~C30)알킬기, (C6~C50)아르(C1~C30)알콕시기, (C1~C40)카빌기, (C1~C40)하이드로카빌기, (C1~C40)알콕시기, (C6~C40)아릴옥시, (C1~C40)알킬카보닐기, (C2~C40)알콕시카보닐기, (C6~C40)아릴옥시카보닐기, 사이아노기(-CN), 카바모일기(-C(=O)NH₂), 할로포밀기(-C(=O)-X, 여기서, X는 할로젠 원자를 나타낸다), 포밀기(-C(=O)-H), 아이소사이아노기, 아이소사이아네이트기, 티오사이아네이트기, 티오아이소사이아네이트기, 아미노기, 하이드록시기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기, 할로젠기, 실릴기 및 아세틸기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;

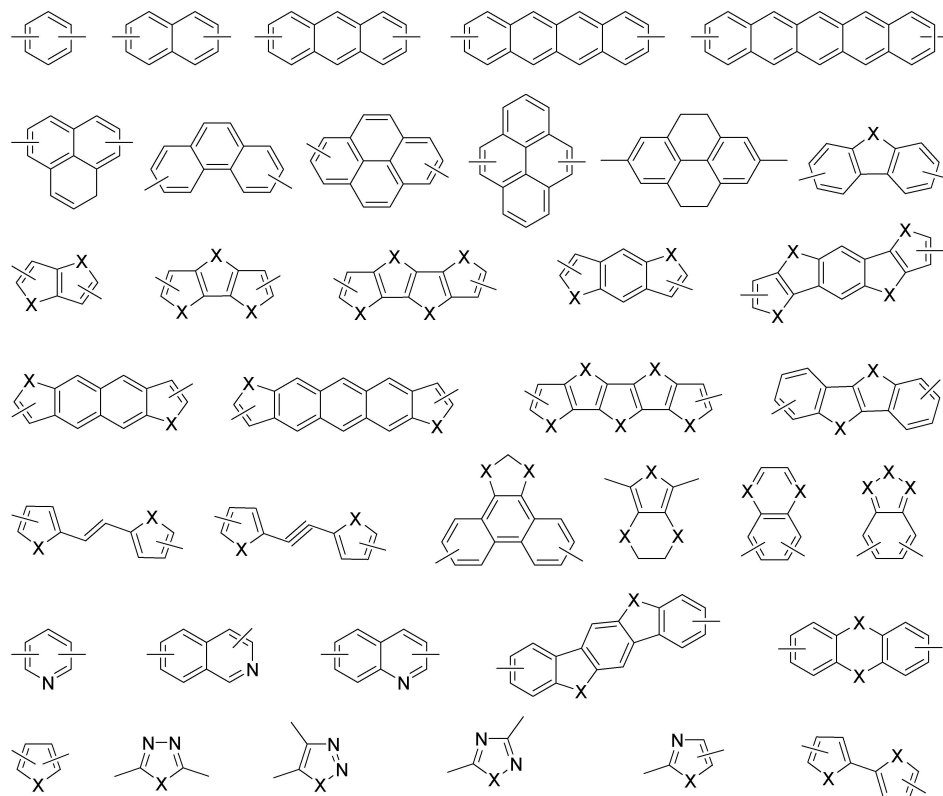
Ar은 (C3~C40)사이클로알킬렌기, (C3~C40)사이클로헤테로알킬렌기, (C6~C50)아릴렌기 및 (C6~C50)헤테로아릴렌기에서 선택되는 1 내지 8량체에서 선택될 수 있으며, 상기 사이클로알킬렌, 사이클로헤테로알킬렌, 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 서로 독립적으로 (C1~C40)알킬기, (C3~C40)사이클로알킬기, (C3~C40)헤테로사이클로알킬기, (C2~C40)알케닐기, (C6~C50)아릴기, (C6~C50)아르(C1~C40)알킬기, (C6~C50)아르(C2~C40)알케닐기, (C6~C50)헤테로아릴기, (C6~C50)헤테로아르(C1~C40)알킬기, (C6~C50)헤테로아르(C1~C40)알케닐기, (C6~C50)아르(C1~C30)알콕시기, (C1~C40)알콕시기, (C6~C40)아릴옥시, 선형 또는 분지형 (C1~C30)알킬(C6~C40)아릴기, (C1~C40)알콕시(C6~C40)아릴기, (C3~C40)사이클로알킬(C2~C40)알케닐기 및 (C3~C40)헤테로사이클로알킬(C2~C40)알케닐기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

n은 30 내지 8,000에서 선택되는 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Ar은 하기 구조의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택되는 교대공중합체.



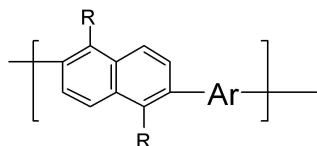
상기 구조에서 X는 CR_bR_c , NR_d , O, S 또는 Se이고, R_b , R_c 및 R_d 는 서로 독립적으로 (C1~C40)알킬기, (C3~C40)사이클로알킬기, (C3~C40)헤테로사이클로알킬기, (C2~C40)알케닐기, (C6~C50)아릴기, (C6~C50)아르(C1~C40)알킬기, (C6~C50)아르(C2~C40)알케닐기, (C6~C50)헤테로아릴기, (C6~C50)헤테로아르(C1~C40)알킬기, (C6~C50)헤테로아르(C1~C40)알케닐기, (C6~C50)아르(C1~C30)알콕시기, (C1~C40)알콕시기, (C6~C40)아릴옥시, (C1~C30)알킬(C6~C40)아릴기, (C1~C40)알콕시(C6~C40)아릴기, (C3~C40)사이클로알킬(C2~C40)알케닐기 및 (C3~C40)헤테로사이클로알킬(C2~C40)알케닐기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 상기 치환기가 치환되거나 치환되지 않은 1 내지 8량체를 형성할 수 있다.

청구항 3

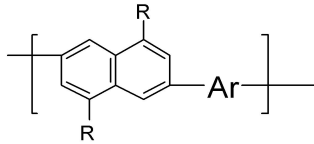
제1항에 있어서,

하기 화학식 2 및 3으로부터 선택되는 교대공중합체.

[화학식 2]



[화학식 3]



[상기 화학식 2 및 3에서, R은 (C6~C20)알킬기 또는 (C6~C20)알콕시기이고, Ar은 비티오펜, 비셀레노펜, 티에노티오펜, 셀레노셀레노펜, 티오펜비닐렌티오펜, 셀레노펜비닐렌셀레노펜, (C6~C24)알킬기가 치환된 티오펜을 포함하거나 포함하지 않은 1 내지 8량체 또는 비닐렌기를 포함하는 (C6~C24)알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 티오펜 1 내지 8량체이다.]

청구항 4

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항의 교대 중합체로 제조되는 유기반도체층.

청구항 5

제 4항의 유기반도체층을 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 전자 소자는 전계장 트랜지스트 또는 태양전지에서 선택되는 어느 하나 인 유기 전자 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기반도체인 디알콕시치환체를 갖는 나프탈렌과 비티오펜, 비셀레노펜, 티에노티오펜, 셀레노셀레노펜, 티오펜비닐렌티오펜, 셀레노펜비닐렌셀레노펜, 알킬기가 치환된 티오펜을 포함하거나 포함하지 않은 1~8량체, 비닐렌기를 포함하는 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 티오펜 1~8량체 등 보고되지 않은 교대 공중합체를 개발하고 이를 전계장 트랜지스트, 태양전지 등 유기전자소자의 채널층으로서 유기반도체층으로 적용하는 것이다.

배경기술

[0002] 유기박막트랜지스터는 채널층으로 무기질(실리콘)층 대신 유기 반도체층을 사용한 박막 트랜지스터로서 전체 구조는 실리콘을 기반으로 한 트랜지스터와 큰 차이가 없다. 게이트에 전압을 가하게 되면 절연막 때문에 전류가 흐르지 않고, 반도체에 전기장(전계)이 걸리므로 전계 효과 트랜지스터 역할을 하게 된다.

[0003] 소자의 동작 원리는 게이트에 가해진 전압에 따라 절연체 부분이 전하가 없는 공핍층(depletion layer), 또는 전하가 모인 축적층(accumulation layer)이 되어 소스와 드레인 사이에 흐르는 전류의 양이 제어된다. 이 전류량의 비를 점멸비라고 하며, 컴퓨터 모니터와 같은 디스플레이에서 중요한 역할을 한다. 유기 박막 트랜지스터(OTFT) 모니터는 밝고 컬러가 선명하며, 감응 속도가 빠르다. 화면기관으로 플라스틱을 사용할 수 있어 구부릴 수 있는 화면도 가능하다.

[0004] 그러나, 지금까지는 전계장 트랜지스트, 태양전지 등 유기전자소자에 적용된 교대 공중합체가 보고되지 않았다.

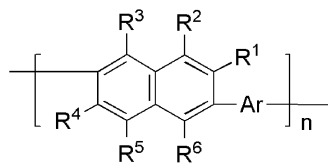
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 유기반도체인 디알콕시치환체를 갖는 나프탈렌과 비티오펜, 비셀레노펜, 티에노티오펜, 셀레노셀레노펜, 티오펜 비닐렌티오펜, 셀레노펜비닐렌셀레노펜, 알킬기가 치환된 티오펜을 포함하거나 포함하지 않은 1~8량체, 비닐렌기를 포함하는 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 티오펜 1~8량체 등 교대 공중합체를 개발하고자 한다.
- [0006] 또한, 이를 전계장 트랜지스트, 태양전지 등 유기전자소자에 적용하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 치환체를 갖는 나프탈렌을 포함하는 교대 공중합체에 관한 것이다.
- [0008] [화학식 1]

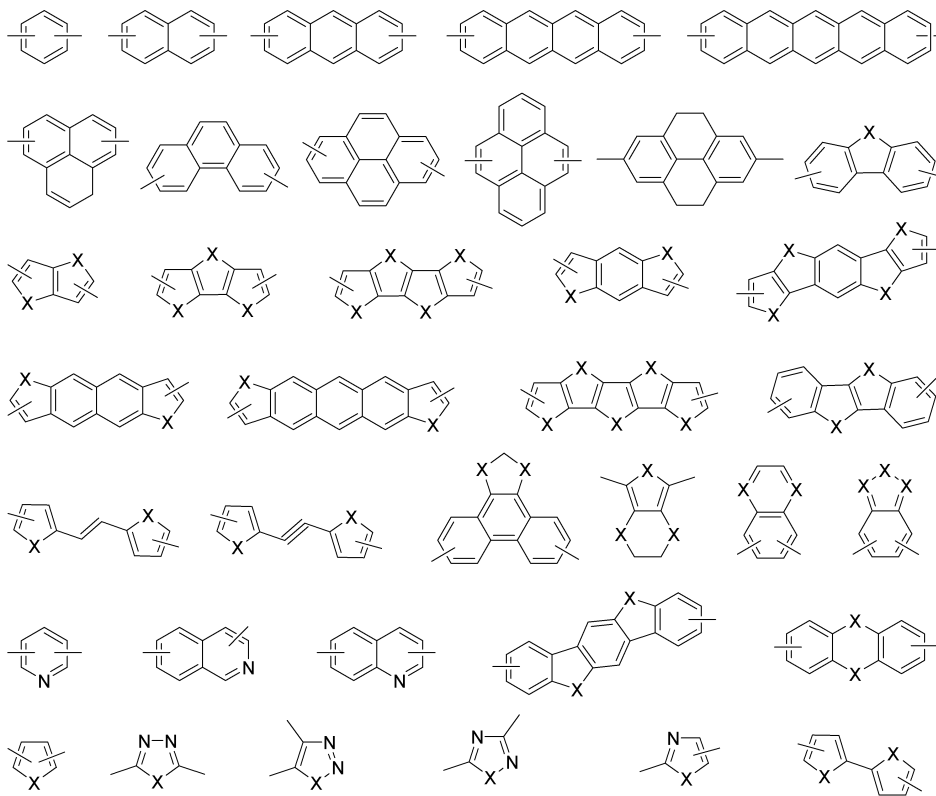


- [0009]
- [0010] 상기 화학식 1에서,
- [0011] R^1 내지 R^6 는 서로 독립적으로 수소, (C1~C40)알킬기, (C3~C40)사이클로알킬기, (C3~C40)헤테로사이클로알킬기, (C2~C40)알케닐기, (C6~C50)아릴기, (C6~C50)아르(C1~C40)알킬기, (C6~C50)헤테로아릴기, (C6~C50)헤테로아르(C1~C30)알킬기, (C6~C50)아르(C1~C30)알콕시기, (C1~C40)카빌기, (C1~C40)하이드로카빌기, (C1~C40)알콕시기, (C6~C40)아릴옥시기, (C1~C40)알킬카보닐기, (C2~C40)알콕시카보닐기, (C6~C40)아릴옥시카보닐기, 사이아노기(-CN), 카바모일기(-C(=O)NH₂), 할로포밀기(-C(=O)-X, 여기서, X는 할로젠 원자를 나타낸다), 포밀기(-C(=O)-H), 아이소사이아노기, 아이소사이아네이트기, 티오사이아네이트기, 티오아이소사이아네이트기, 아미노기, 하이드록시기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기(-CF₃), 할로젠기 및 실릴기로부터 선택되거나, R^1 내지 R^6 는 서로 독립적으로 인접한 나프탈렌 고리의 탄소와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 서로 가교결합되어 (C4~C30)의 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 포화 또는 불포화 고리의 탄소는 산소원자, 황원자 또는 화학식 -N(R_a)- (여기서 R_a는 수소원자 또는 (C1~C30)알킬기이다)로 치환될 수 있으며, 상기 R^1 내지 R^6 의 알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬, 아르알콕시, 카빌, 하이드로카빌, 알콕시, 아릴옥시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 아릴옥시카보닐, 사이아노, 카바모일, 할로포밀, 포밀, 아이소사이아노, 아이소사이아네이트, 티오사이아네이트, 티오아이소사이아네이트, 아미노, 하이드록시, 나이트로, 플루오로메틸 또는 할로젠은 서로 독립적으로 (C1~C40)알킬기, (C3~C40)사이클로알킬기, (C3~C40)헤테로사이클로알킬기, (C2~C40)알케닐기, (C6~C50)아릴기, (C6~C50)아르(C1~C40)알킬기, (C6~C50)헤테로아릴기, (C6~C50)헤테로아르(C1~C30)알킬기, (C6~C50)아르(C1~C30)알콕시기, (C1~C40)카빌기, (C1~C40)하이드로카빌기, (C1~C40)알콕시기, (C6~C40)아릴옥시기, (C1~C40)알킬카보닐기, (C2~C40)알콕시카보닐기, (C6~C40)아릴옥시카보닐기, 사이아노기(-CN), 카바모일기(-C(=O)NH₂), 할로포밀기(-C(=O)-X, 여기서, X는 할로젠 원자를 나타낸다), 포밀기(-C(=O)-H), 아이소사이아노기, 아이소사이아네이트기, 티오사이아네이트기, 티오아이소사이아네이트기, 아미노기, 하이드록시기, 나이트로기, 트리플루오로메틸기, 할로젠기, 실릴기 및 아세틸기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고;
- [0012] Ar은 (C3~C40)사이클로알킬렌기, (C3~C40)사이클로헤테로알킬렌기, (C6~C50)아릴렌기 및 (C6~C50)헤테로아릴렌기에서 선택되는 1 내지 8량체에서 선택될 수 있으며, 상기 사이클로알킬렌, 사이클로헤테로알킬렌, 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 서로 독립적으로 (C1~C40)알킬기, (C3~C40)사이클로알킬기, (C3~C40)헤테로사이클로알킬기, (C2~C40)알케닐기, (C6~C50)아릴기, (C6~C50)아르(C1~C40)알킬기, (C6~C50)아르(C2~C40)알케닐기, (C6~C50)헤테로아릴기, (C6~C50)헤테로아르(C1~C40)알킬기, (C6~C50)헤테로아르(C1~C40)알케닐기, (C6~C50)아르(C1~C30)알콕시기, (C1~C40)알콕시기, (C6~C40)아릴옥시기, 선형 또는 분지형 (C1~C30)알킬(C6~C40)아릴기, (C1~C40)알콕시(C6~C40)아릴기, (C3~C40)사이클로알킬(C2~C40)알케닐기 및 (C3~C40)헤테로사이클로알킬(C2~C40)알케닐기로부터

터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0013] n은 30 내지 8,000에서 선택되는 정수이다.

[0014] 또한 상기 Ar은 하기 구조의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택된다.

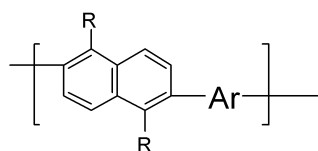


[0015]

[0016] 상기 구조에서 X는 CR_bR_c , NR_d , O, S 또는 Se이고, R_b , R_c 및 R_d 는 서로 독립적으로 (C1~C40)알킬기, (C3~C40)사이클로알킬기, (C3~C40)헤테로사이클로알킬기, (C2~C40)알케닐기, (C6~C50)아릴기, (C6~C50)아르(C1~C40)알킬기, (C6~C50)아르(C2~C40)알케닐기, (C6~C50)헤테로아릴기, (C6~C50)헤테로아르(C1~C40)알킬기, (C6~C50)헤테로아르(C1~C40)알케닐기, (C6~C50)아르(C1~C30)알콕시기, (C1~C40)알콕시기, (C6~C40)아릴옥시, (C1~C30)알킬(C6~C40)아릴기, (C1~C40)알콕시(C6~C40)아릴기, (C3~C40)사이클로알킬(C2~C40)알케닐기 및 (C3~C40)헤테로사이클로알킬(C2~C40)알케닐기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 상기 치환기가 치환되거나 치환되지 않은 1 내지 8량체를 형성할 수 있다.

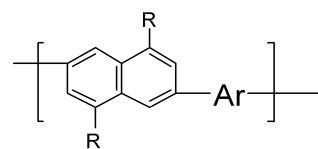
[0017] 바람직한 하나의 실시양태는 [화학식 2]와 [화학식 3]로 나타낼 수 있으며, R은 (C6~C20)알킬기 또는 (C6~C20)알콕시기를 가지며, Ar은 비티오펜, 비셀레노펜, 티에노티오펜, 셀레노셀레노펜, 티오펜비닐렌티오펜, 셀레노펜비닐렌셀레노펜, (C6~C24)알킬기가 치환된 티오펜을 포함하거나 포함하지 않은 1 내지 8량체, 비닐렌기를 포함하는 (C6~C24)알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 티오펜 1 내지 8량체가 바람직한 실시양태이다.

[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] [화학식 3]



[0021]

- [0022] 또한, 유기반도체 화합물의 분자량은 수평균분자량으로 5,000 내지 1,000,000을 가지며, 이를 유기 반도체층으로 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명에 따른 화학식 1의 유기반도체 화합물은 제 1 전극과 제 2 전극사이에 개재되어 유기박막트랜지스터로서 구현되며, 특히 게이트 전극, 게이트 절연층, 유기 반도체층, 및 소스/드레인 전극을 포함하여 형성된 유기박막 트랜지스터에 있어서, 상기 유기 활성층이 본 발명에 따른 화학식 1의 유기반도체 화합물로 형성된다. 본 발명에 의한 유기박막트랜지스터 소자는, 기판/게이트 전극/게이트 절연층/유기 반도체층/소스-드레인 전극이 차례로 형성된 탑 컨택트 구조(미도시)를 형성할 수도 있고, 도 1에 도시된 바와 같이 기판(11)/게이트 전극(16)/게이트 절연층(12)/소스-드레인 전극(14, 15)/유기 반도체층(13)이 차례로 형성된 바텀 컨택트 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0024] 또한, 기판 (11)은 유리, 폴리에틸렌타프탈레이트(polyethylenenaphthalate : PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate : PET), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리이미드(polyimide), 폴리노르보넨(polynorbornene), 및 폴리에테르설폰(polyethersulfone : PES) 등으로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0025] 또한, 상기 게이트 전극 (16)로는 통상적으로 사용되는 금속이나 유기전도체가 사용될 수 있으며, 구체적으로 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산화물(ITO) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0026] 또한, 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_5 , Y_2O_3 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 강유전성 절연체, $PdZr_{0.33}Ti_{0.66}O_3$ (PZT), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $SrBi_2(TaNb)_2O_9$, $Ba(ZrTi)O_3$ (BZT), $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, SiO_2 , SiN_x 및 $AlON$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 절연체, 또는 폴리이미드(polyimide), BCB(benzocyclobutene), 파릴렌(parylene), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 폴리비닐페놀(polyvinylphenol) 등의 유기 절연체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0027] 또한, 상기 소스 및 드레인 전극 (14 및 15)으로는 통상적으로 사용되는 금속이나 유기전도체가 사용될 수 있으며, 구체적으로는 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산화물(ITO) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 유기전자소자는 산화안정성이 매우 우수하고 재현성이 우수한 새로운 유기반도체 층으로 적용가능한 유기반도체층을 제공하며, 이를 이용함으로써 보다 안정한 전자소자를 제조가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 기판/게이트/절연층(소스,드레인)/반도체 층으로 제조되는 일반적인 유기박막트랜지스터의 구조를 보여주는 단면도
- 도 2는 유기반도체 화합물(PTN-10)의 시차열량분석 곡선을 나타내는 도면
- 도 3은 유기반도체 화합물(PTN-10)의 열 중량분석 곡선을 나타내는 도면
- 도 4는 유기반도체 화합물(PTN-10)의 UV 흡수와 PL을 나타내는 도면
- 도 5는 유기반도체 화합물(PTN-10)을 유기반도체 층으로 채용한 유기박막트랜지스터의 transfer curve를 도시한 도면
- 도 6는 유기반도체 화합물(PTN-10)을 유기반도체 층으로 채용한 유기박막트랜지스터의 output curve를 도시한 도면
- 도 7은 유기반도체 화합물(PTN-10)의 AFM을 나타내는 도면

도 8은 유기반도체 화합물(PTN-10)의 GIXD을 나타내는 도면

도 9는 유기반도체 화합물(PTN-10)을 유기반도체 층으로 채용한 유기박막트랜지스터의 시간에 따른 transfer curve를 도시한 도면

도 10은 유기반도체 화합물(PTN-10)을 유기반도체 층으로 채용한 유기박막트랜지스터의 시간에 따른 전하이동도의 변화를 도시한 도면

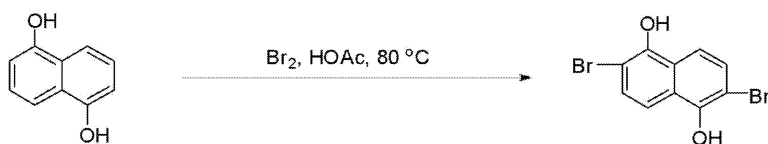
도 11은 유기반도체 화합물(PTN-10)을 유기반도체 층으로 채용한 유기박막트랜지스터의 시간에 따른 off current의 변화를 도시한 도면

도 12는 유기반도체 화합물(PTN-10)을 유기반도체 층으로 채용한 유기박막트랜지스터의 시간에 따른 문턱전압의 변화를 도시한 도면

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

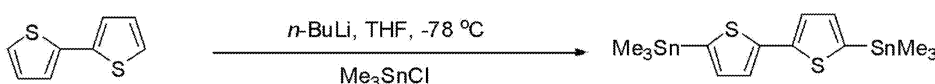
[0031] 제조예 1: 2,6-디브로모-1,5-디하이드록시나프탈렌 (2,6-Dibromo-1,5-dihydroxynaphthalene) 의 합성



[0032]

[0033] 500 mL 3-구 둥근 플라스크에 1,5-디하이드록시나프탈렌 10 g과 빙초산 350 mL, 요오드 0.3 g를 첨가한 후, 80 °C에서 브롬 6.5 mL (2 moles)을 빙초산 25 mL에 희석시켜 천천히 떨어뜨린다. 4시간 반응 후 용액을 냉각한 후 필터를 하고 석유에테르로 여러 번 씻어준다. 빙초산으로 재결정하여 목적화합물인 2,6-디브로모-1,5-디하이드록시나프탈렌을 수득한다. Yield : 14.5 g (76 %); mp 300°C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.72 (d, J=9.0Hz, 2H), 7.52 (d, J=9.0Hz, 2H), 5.98 (s, 2H)

[0034] 제조예 2: 5,5'-비스(트리부틸스탄닐)-2,2'-비티오펜(5,5'-bis(tributylstannyl)-2,2'-bithiophene)의 합성

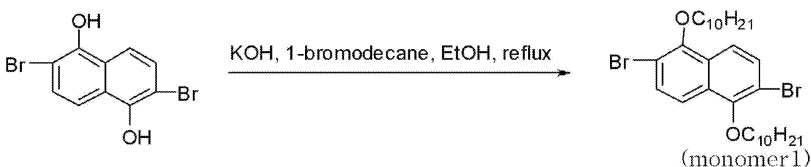


[0035]

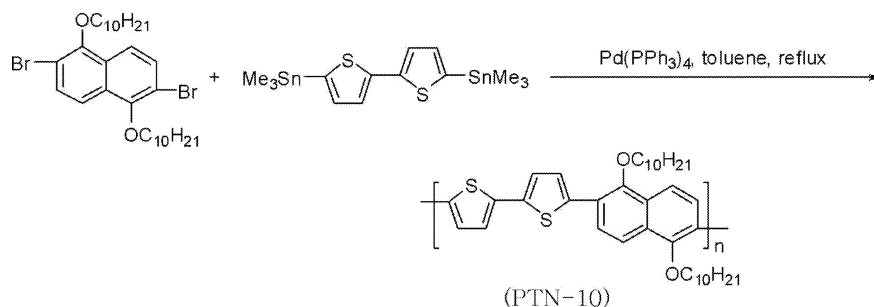
[0036] 500 mL 3-구 둥근 플라스크에 2,2'-비티오펜 10.0 g (60.14 mmol)과 무수 THF 250 mL를 넣고 교반시킨다. 액체질소를 사용하여 플라스크 온도를 -78°C로 냉각시키고, 2.5M n-BuLi 53.0 mL(126.30 mmol)을 주사기로 서서히 주입한다. 온도를 0°C로 유지하면서 1 시간 동안 교반시킨다. 다시 액체질소를 사용하여 플라스크 온도를 -78°C이하로 냉각한 다음, SnBu₃Cl 36 mL(126.30 mmol)를 천천히 떨어뜨린다. 4시간 동안 상온에서 반응시킨 후, 물로 반응을 종결한다. 디에틸에테르로 추출하여 용매를 제거하고, 헥산을 이용하여 컬럼한 후 디에틸에테르로 재결정하여 목적화합물인 5,5'-비스(트리부틸스탄닐)-2,2'-비티오펜을 수득한다. Yield : 44.0 g (98 %). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ /ppm): 7.29 (d, 2H), 7.10 (d, 2H), 0.39 (s, 18H, SnMe₃)

[0037] 실시예. 디알콕시치환체를 갖는 나프탈렌 교대 공중합체의 합성

[0038] 실시예 1. 교분자의 합성 (PTN-10)



[0039]



[0040]

[0041]

2,6-디브로모-1,5-비스-데실옥시-나프탈렌 (2,6-Dibromo-1,5-bis-decyloxy-naphthalene)의 합성

[0042]

500 mL 3-구 둥근 플라스크에 2,6-디브로모-1,5-디하이드록시나프탈렌 10.0 g (31.5 mmol)과 KOH 5.3 g (94.5 mmol)을 무수 에탄올 200 mL에 넣고 질소로 가스를 제거하고 1-브로모데칸 21.1 g (95.2 mmol)을 서서히 첨가한 후 12시간 동안 환류한다. 식힌 반응 혼합물을 필터하고 물로 여러 번 씻은 후 진공건조 후 헥산을 이용하여 칼럼으로 분리하여 목적화합물인 2,6-디브로모-1,5-비스-데실옥시-나프탈렌을 수득한다. Yield : 14.5 g (77 %)
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ /ppm): 7.76 (d, J=9.0Hz, 2H), 7.62 (d, J=9.0Hz, 2H), 4.08 (t, J=6.6Hz, 4H), 1.96 (m, 4H), 1.59 (m, 4H), 1.37 (m, 24H), 0.91 (m, 6H).

[0043]

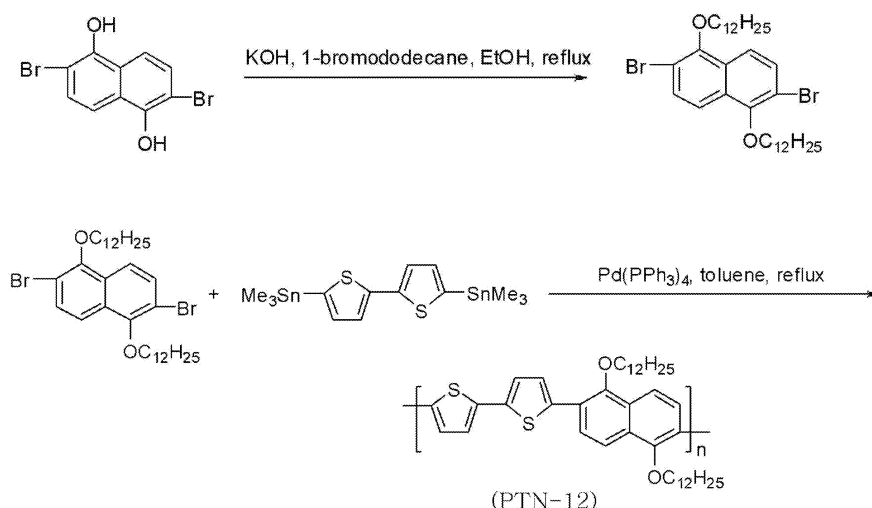
고분자(PTN-10)의 합성

[0044]

100 mL의 3-구 둥근 플라스크 내부의 수분을 완전히 제거한 다음 무수 톨루엔 30 mL에 2,6-디브로모-1,5-비스-데실옥시-나프탈렌 0.33 g (0.54 mmol)과 5,5'-비스(트리부틸스탈닐)-2,2'-비티오펜 0.27 g(0.54 mmol)을 넣고 녹인 후, Pd(PPh₃)₄ 0.03g을 첨가한다. 온도를 80℃로 맞추어 질소기류 하에서 24시간 반응시킨 후 2-브로모나프탈렌 0.05 g을 넣고 6시간 반응시킨다. 반응물을 완전히 식힌 후 메탄올 250 mL를 가하고 고형물을 필터한다. 톨루엔으로 soxhlet을 한 후 클로로포름에 녹인 다음 메탄올에 넣어 고형물을 필터한 후 건조시켜 목적화합물인 고분자 PTN-10을 수득한다. Yield : 0.3 g (50 %), FT-IR (KBr) (cm⁻¹): 3066 (aromatic C-H), 2919-2850 (aliphatic C-H), 1346 (aromatic C-O), ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ /ppm): 7.91 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 3.99 (s, 2H), 2.09 (s, 2H), 1.30 (t, 14H), 0.90 (d, 3H).

[0045]

실시예 2. 고분자의 합성 (PTN-12)



[0046]

[0047]

2,6-디브로모-1,5-비스-도데실옥시-나프탈렌(2,6-Dibromo-1,5-bis-dodecyloxy-naphthalene)의 합성

[0048]

500 mL 3-구 둥근 플라스크에 2,6-디브로모-1,5-디하이드록시나프탈렌 10.0 g (31.5 mmol)과 KOH 5.3 g (94.5 mmol)을 무수 에탄올 200 mL에 넣고 질소로 가스를 제거하고 1-브로모도데칸 23.8 g (95.2 mmol)을 서서히 첨가한 후 12시간 동안 환류한다. 식힌 반응 혼합물을 필터하고 물로 여러 번 씻은 후 진공건조 후 헥산을 이용하여

칼럼으로 분리하여 목적화합물인 2,6-디브로모-1,5-비스-도데실옥시-나프탈렌을 수득한다. Yield : 15.2 g (74 %) $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ /ppm): 7.76 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 7.62 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 4.08 (t, $J=6.6\text{Hz}$, 4H), 1.96 (m, 4H), 1.59 (m, 4H), 1.38 (m, 32H), 0.90 (m, 6H).

[0049] 고분자(PTN-12)의 합성

[0050] 100 mL의 3-구 둥근 플라스크 내부의 수분을 완전히 제거한 다음 무수 톨루엔 30 mL에 2,6-디브로모-1,5-비스-도데실옥시-나프탈렌 0.35 g(0.54 mmol)과 5,5'-비스(트리부틸스탄닐)-2,2'-비티오펜 0.27 g(0.54 mmol)을 넣고 녹인 후, $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 0.03g을 첨가한다. 온도를 80°C 로 맞추어 질소기류 하에서 24시간 반응시킨 후 2-브로모나프탈렌 0.05 g을 넣고 6시간 반응시킨다. 반응물을 완전히 식힌 후 메탄올 250 mL를 가하고 고형물을 필터한다. 톨루엔으로 soxhlet을 한 후 클로로포름에 녹인 다음 메탄올에 넣어 고형물을 필터한 후 건조시켜 목적화합물인 고분자 PTN-12을 수득한다. Yield: 0.3 g (48 %), FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3050 (aromatic C-H), 2910-2850 (aliphatic C-H), 1350 (aromatic C-O), $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ /ppm): 7.91 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 3.99 (s, 2H), 2.09 (s, 2H), 1.30 (t, 18H), 0.90 (d, 3H).

[0051] 실시예 3. 디알콕시치환체를 갖는 나프탈렌 교대 공중합체의 유기반도체 소자

[0052] 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, Adrich 사의 OTS(octadecyltrichlorosilane)등을 이용해 표면을 SAM(Self Assemble Monolayer)처리 한 후 사용하였다. 유기반도체층은 0.7 wt% chloroform solution을 spin-coater를 사용하여 2000 rpm의 속도로 1분간 코팅하였다. 유기반도체층의 두께는 surface profiler (Alpha Step 500, Tencor)를 사용하여 45 nm 로 확인하였다. 소스-드레인으로 사용된 gold는 1 Å/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.

[0053] 전하이동도는 하기 포화영역(saturation region) 전류식으로부터 $(I_{SD})^{1/2}$ 과 V_G 를 변수로 한 그래프를 얻고 기울기로부터 구하였다.

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

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

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

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

[0054]

[0055] 상기 식에서, I_{SD} 는 소스-드레인 전류이고, μ 또는 μ_{FET} 는 전하 이동이이며, C_0 는 산화막 정전용량이고, W 는 채널 폭이며, L 은 채널 길이이고, V_G 는 게이트 전압이며, V_T 는 문턱전압이다.

[0056] 또한 차단 누설전류(I_{off})는 오프 상태일 때 흐르는 전류로서, 전류비에서 오프 상태에서 최소전류로 구하였다.

[0057] 도 1은 기관/게이트/절연층(소스,드레인)/반도체 층으로 제조되는 일반적인 유기박막트랜지스터의 구조를 보여주는 단면도이며, 도 2는 실시예1에 따른 유기반도체 화합물(PTN-10)의 열적 특성을 나타내는 곡선으로 합성된 유기반도체 재료가 높은 결정성을 가지는 특성을 나타냄을 보여주는 도면이고, 도 3은 실시예1에 따른 유기반도체 화합물(PTN-10)의 열적 특성을 나타내는 곡선으로 합성된 유기반도체는 350°C 이상에서도 분해가 관찰되지 않음을 나타내는 도면이다. 또한, 도 4는 실시예1에 따른 유기반도체 화합물(PTN-10)은 용액상태와 필름상에서 장과장 영역으로 이동하는 것으로 분자간 파이 결합이 증가하는 특성을 나타내는 도면이며, 도 5는 실시예1에 따른 유기반도체 화합물(PTN-10)을 이용하여 실시예 3로 제작된 소자에서 반도체적 특성을 나타내는 transfer curver이며 $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전하이동도와 약 10^5 의 점멸비를 나타내고 있고, 도 6는 실시예1에 따른 유기반도체

화합물(PTN-10)를 이용하여 실시예 3로 제작된 소자에서 반도체적 특성을 나타내는 output curve를 나타내는 도면이다. 또한, 도 7은 실시예1에 따른 유기반도체 화합물(PTN-10)를 이용하여 실시예 3 소자에서 표면 AFM image로 실시예 1에 의해 합성된 유기반도체재료는 우수한 결정성을 가지는 재료임을 나타내는 도면이며, 도 8은 실시예1에 따른 유기반도체 화합물(PTN-10)를 이용하여 실시예 3 소자의 GIXD image로 실시예 1에 의해 합성된 유기반도체재료는 우수한 결정성을 가지는 재료임을 나타내는 도면이고, 도 9는 실시예1에 따른 유기반도체 화합물(PTN-10)를 이용하여 실시예 3 소자에서 시간이 지난후에도 transfer curve의 변화가 나타나지 않아 재현성이 우수한 재료를 나타내는 도면이다. 또한, 도 10은 실시예1에 따른 유기반도체 화합물(PTN-10)를 이용하여 실시예 3 소자에서 시간이 지난 후에도 전하이동도의 변화가 없음을 나타내는 도면이며, 도 11은 실시예1에 따른 유기반도체 화합물(PTN-10)를 이용하여 실시예 3 소자에서 시간이 지난 후에도 off current의 변화가 없음을 나타내는 도면이고, 도 12는 실시예1에 따른 유기반도체 화합물(PTN-10)를 이용하여 실시예 3 소자에서 시간이 지난 후에도 문턱전압의 변화가 없음을 나타내는 도면이다. 도 9, 10, 11, 및 12에서 나타내듯이 합성된 유기반도체 재료는 산화안정성이 우수하며 재현성이 우수한 재료임을 증빙하는 알 수 있다.

부호의 설명

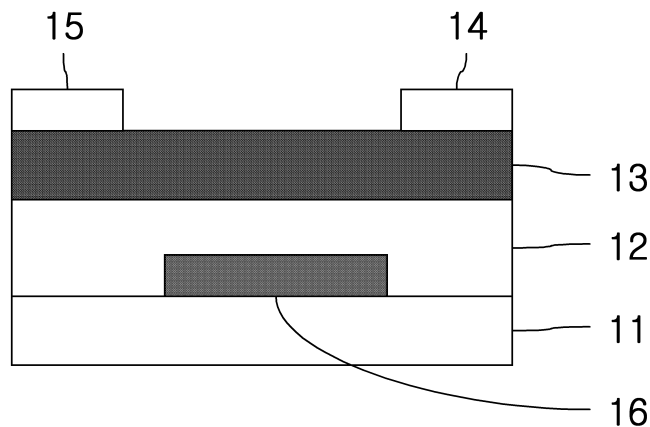
[0058]

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

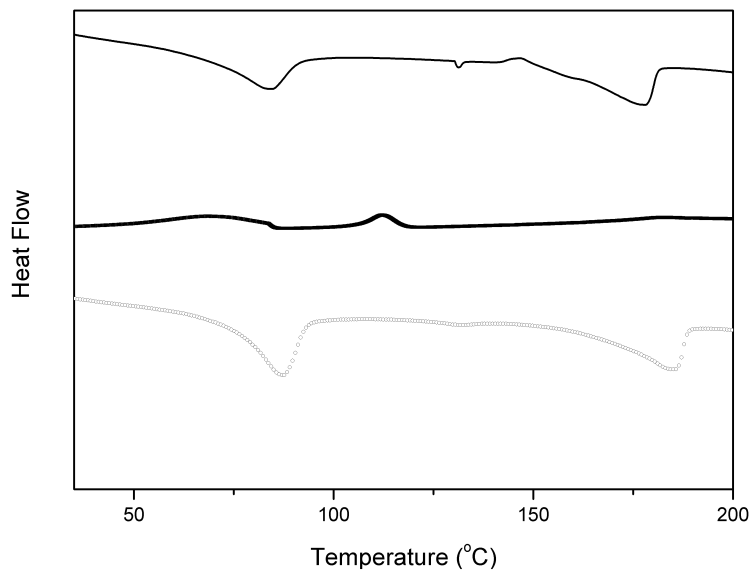
- | | |
|-------------------------------|---------------------|
| 11 : 기판 | 12 : 절연층(insulator) |
| 13 : 유기반도체층(channel material) | 14 : 소스(source) |
| 15 : 드레인(drain) | 16 : 게이트(gate) |

도면

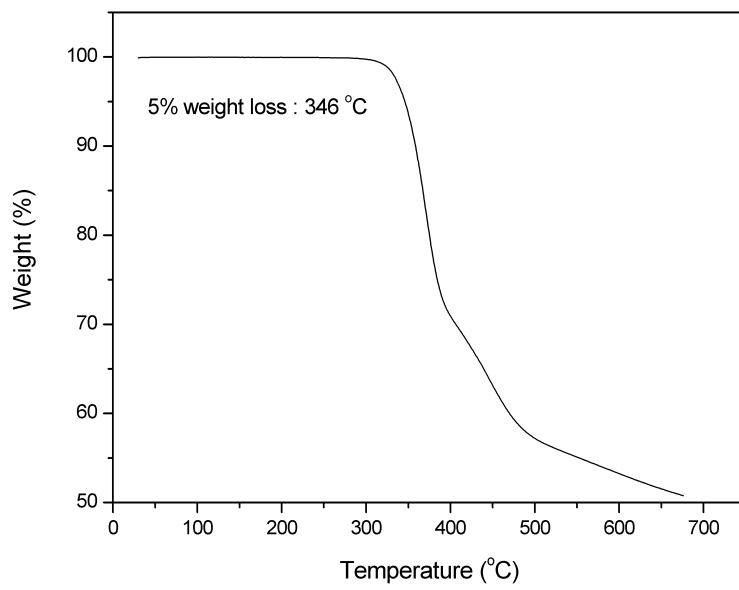
도면1



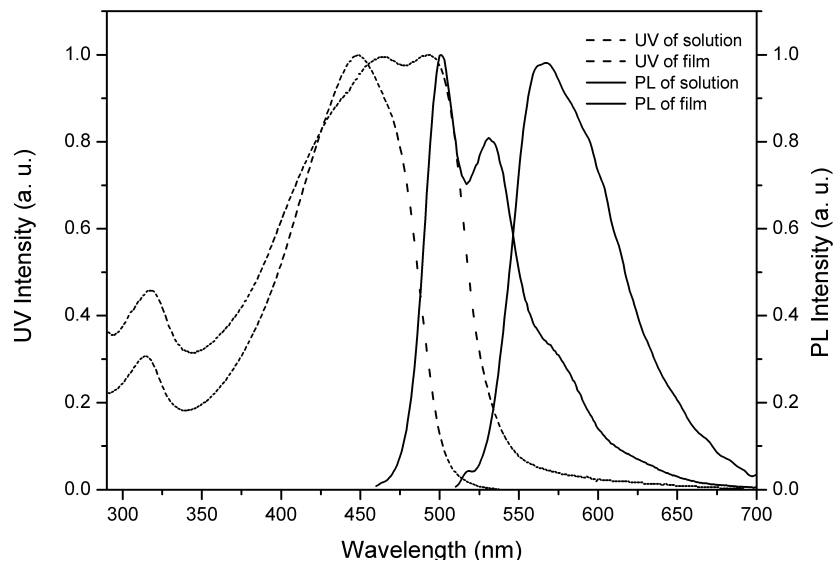
도면2



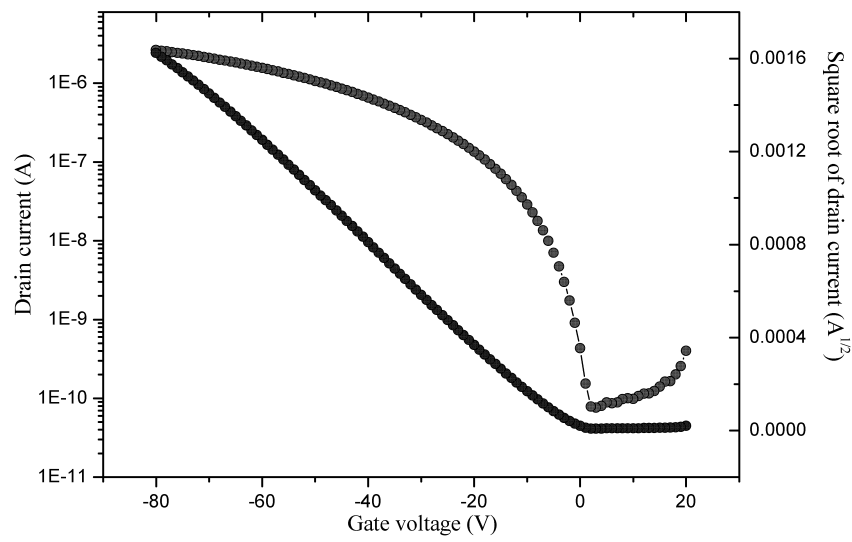
도면3



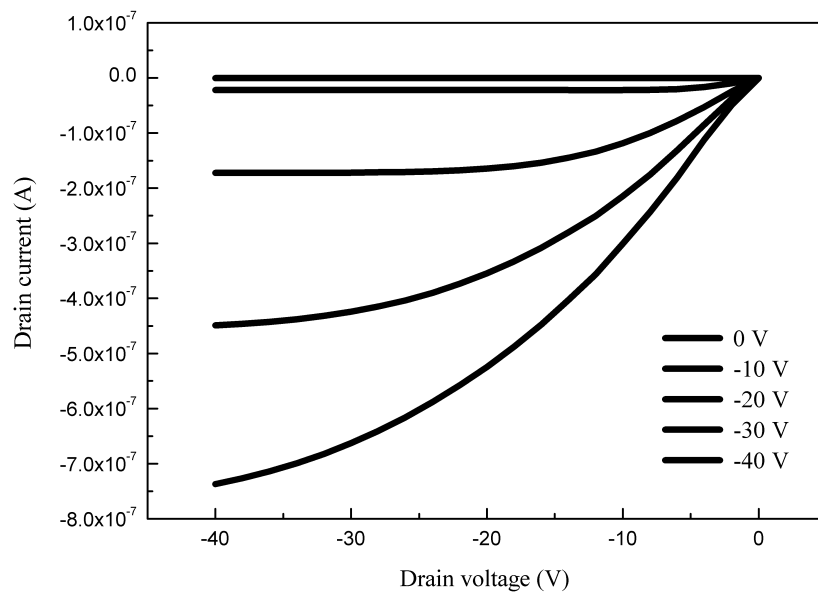
도면4



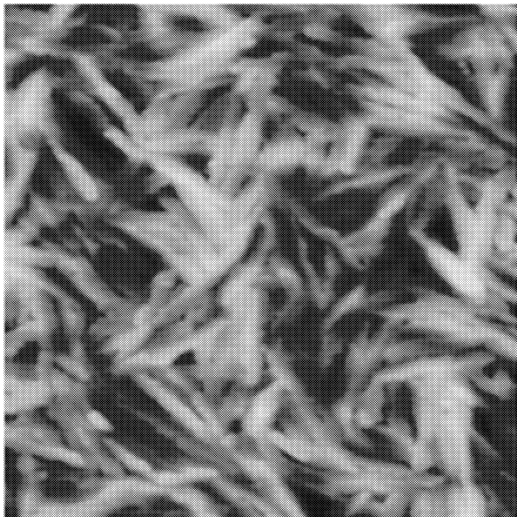
도면5



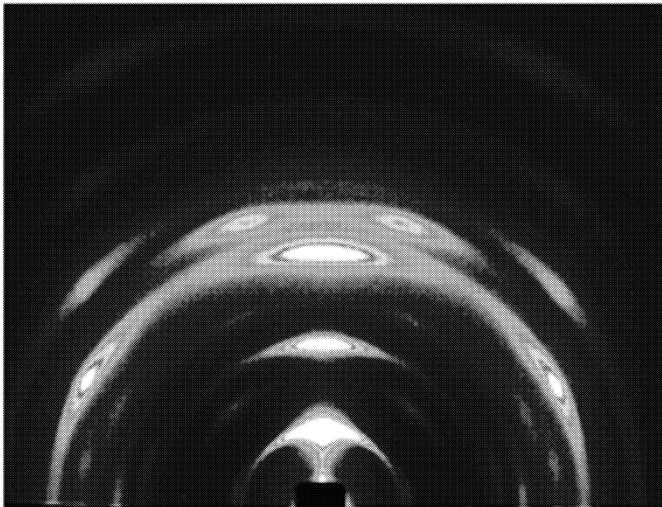
도면6



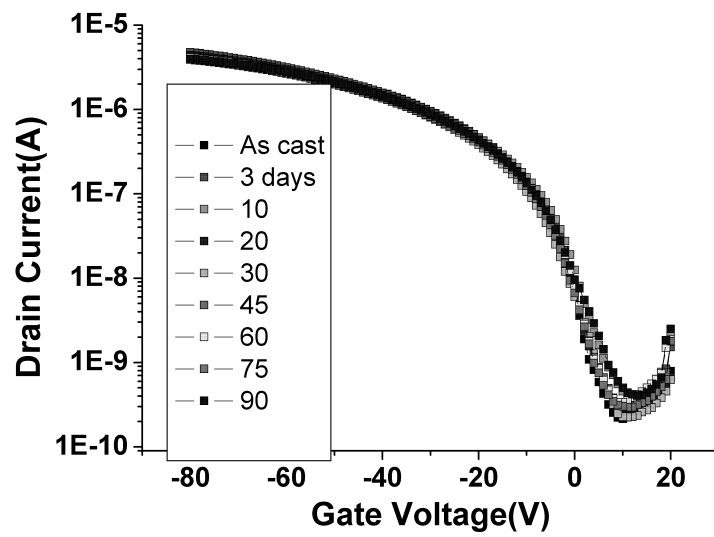
도면7



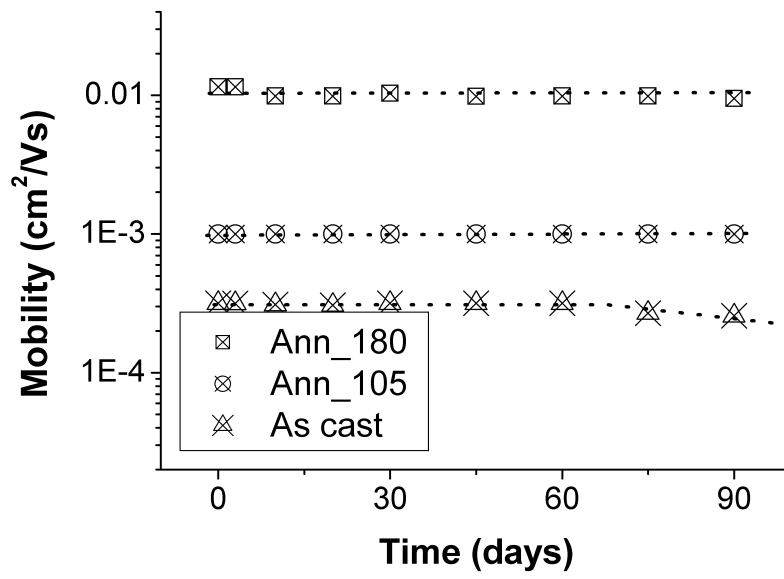
도면8



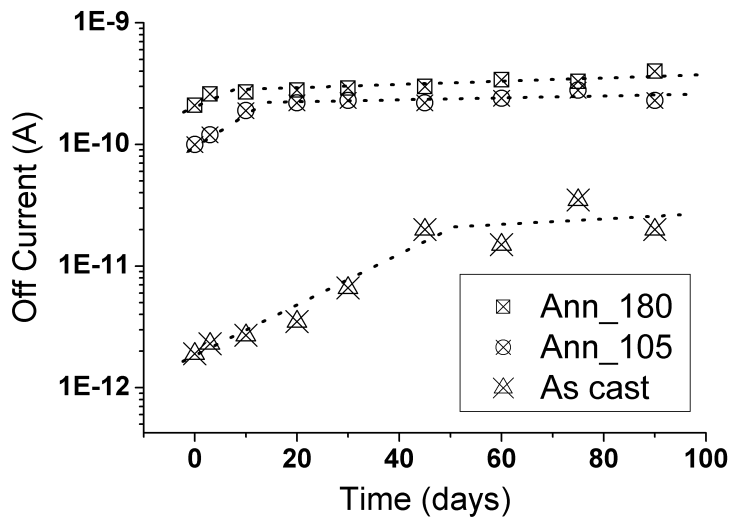
도면9



도면10



도면11



도면12

