



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0059856
(43) 공개일자 2025년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 85/10 (2023.01) H10K 10/40 (2023.01)
H10K 30/50 (2023.01) H10K 30/60 (2023.01)
H10K 77/10 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 85/113 (2023.02)
H10K 10/40 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2023-0143870

(22) 출원일자 2023년10월25일

심사청구일자 2023년10월25일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

이병훈

서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 101동 1507호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)

이정훈

부산광역시 부산진구 거제대로 37, 205동 703호 (양정동, 현대아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

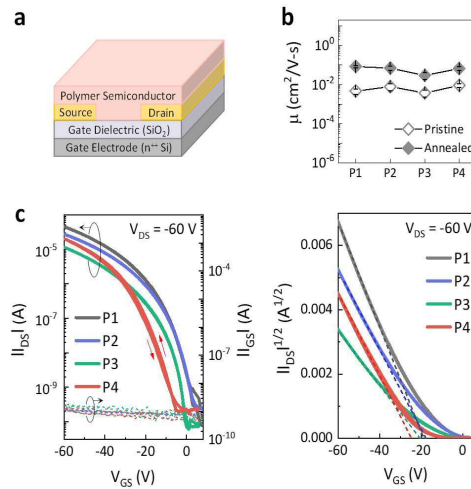
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 벤조디티오펜-코-벤조트리아졸 기반 고분자 반도체를 포함하는 신축성 박막

(57) 요약

본원은 벤조디티오펜-코-벤조트리아졸 기반 고분자 반도체를 포함하는 신축성 박막에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H10K 30/50 (2023.02)

H10K 30/60 (2023.02)

H10K 77/111 (2023.02)

(72) 발명자

김예진

서울특별시 서초구 신반포로33길 64, 2동 1102호
(잠원동, 잠원한신로얄아파트)

신혜린

경기도 의정부시 호동로 56, 104동 108호 (호원동,
호원가든아파트)

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	1711183671
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	2023.03.01 ~ 2024.02.29

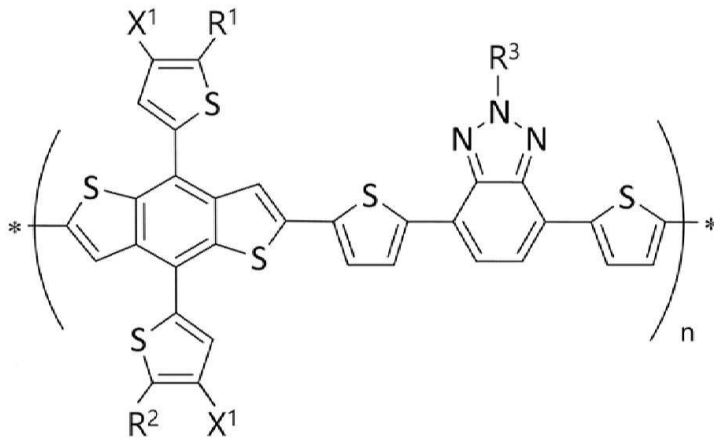
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는 고분자 반도체를 포함하는, 신축성 박막:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X^1 는 H, F, 또는 Cl이며, X^1 중 적어도 하나 이상은 F 또는 Cl이고,

R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 의 알킬기이고,

R^3 는 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 의 알킬기이며,

상기 알킬기가 치환되는 경우 치환기는 -F, -Cl, -CN, 및 C_{1-5} 알콕시기에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

n 은 1 내지 200의 정수임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, $-(CH_2)_m-CH-R^aR^b$ 이고,

상기 m 은 0 내지 3의 정수이고,

상기 R^a 및 R^b 는, 각각 독립적으로, 선형 또는 분지형의 C_{1-10} 의 알킬기인 것인, 신축성 박막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 2로서 표시되는 고분자 반도체를 포함하는 것인, 신축성 박막:

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 전자 소자는 트랜지스터, 광검출기, 또는 태양전지인 것인, 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 벤조디티오펜-코-벤조트리아졸 기반 고분자 반도체를 포함하는 신축성 박막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본질적으로 신축성을 갖는 고분자 반도체(Intrinsically stretchable polymer semiconductor; ISPS)는 복잡한 패터닝이나 추가적인 화학 물질 없이 높은 신축성을 보장하므로 전계 효과 트랜지스터(field-effect transistor; FET), 태양전지, 및 광검출기와 같은 고성능 신축성 전자 장치를 구현하기 위하여 최근 크게 개발되어왔다. ISPS 기반 신축성 전자소자의 신뢰성과 고성능을 보장하기 위하여, ISPS는 우수한 전기적 및 기계적 특성을 동시에 가져야 한다. 이를 위해, 높은 전하 캐리어 이동도(μ) 및 박막 신축성을 갖는 ISPS를 개발하기 위한, 백본(backbone) 및 측쇄(side chain) 공학과 같은 다양한 전략이 시도되어 왔다. 그러나, 여러 요인이 고분자 박막의 나노형태와 기계적 특성에 영향을 미치기 때문에, ISPS의 구조-물성 관계는 아직 명확하지 않다. 따라서, 높은 전하 캐리어 이동도와 신축성을 갖춘 ISPS에 대한 최적의 분자 구조 설계는 여전히 어려운 과제로 남아있다.

[0003] 불소화 고분자 반도체는 비불소화 고분자 반도체보다 향상된 백본 동일평면성(coplanarity)과 에너지 수준을 나타내기 때문에, 고분자 반도체의 불소화는 높은 전하이동도 및 공기 안정성 고분자 반도체를 설계하기 위한 효과적인 전략으로 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나, ISPS의 경우, 일반적으로 불소화가 고분자 반도체 박막의 결정도(crystallinity)를 향상시켜 결정도-신축성 트레이드-오프(crystallinity-stretchability trade-off)를 기반으로 신축성을 감소시키므로, 불소화는 아직 고려되지 않았다. 예를 들어, Ocheje 연구진은 벤조디티오펜-코-벤조티아디아졸(benzodithiophene-co-benzothiadiazole; BDT-co-BT) 기반 고분자 반도체의 불소화는 이의 알킬화된 대응물(counterpart)에 비해 전하 캐리어 이동도는 증가시키지만 박막 신축성을 감소시킨다고 보고하였다. 그러나, 전하이동도가 높은 ISPS를 개발하기 위해 불소화의 이점을 최대한 활용하기 위하여, 고분자 반도체의 기계적 특성에 대한 불소화의 영향에 대한 추가 연구가 필요하다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0004] (비특허문헌 0001) M.U. Ocheje, M. Comi, R. Yang, Z. Chen, Y. Liu, N. Yousefi, M. Al-Hashimi, S. Rondeau-Gagne, "Molecular engineering of benzothiadiazole-based polymers: balancing charge transport and stretchability in organic field-effect transistors", J. Mater. Chem. C 10 (2022) 4236-4246.

발명의 내용

해결하려는 과제

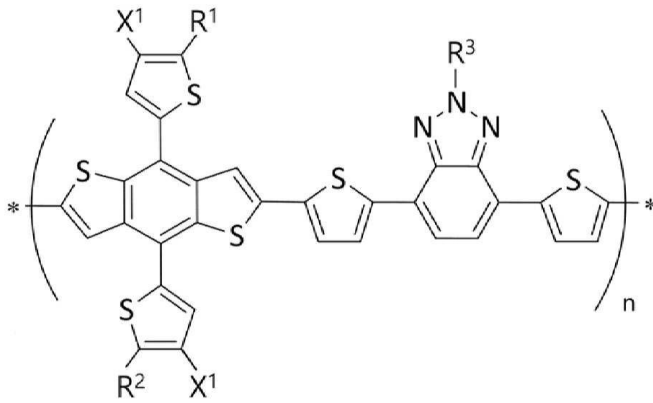
[0005] 본원은 벤조디티오펜-코-벤조트리아졸 기반 고분자 반도체를 포함하는 신축성 박막을 제공하고자 한다.

[0006] 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

[0007] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는 고분자 반도체를 포함하는, 신축성 박막을 제공한다:

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010]

상기 화학식 1에서, X^1 는 H, F, 또는 Cl이며, X^1 중 적어도 하나 이상은 F 또는 Cl이고, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 의 알킬기이고, R^3 는 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 의 알킬기이며, 상기 알킬기가 치환되는 경우 치환기는 -F, -Cl, -CN 및 C_{1-5} 알콕시기에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, n은 1 내지 200의 정수임.

[0011]

본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 신축성 박막을 반도체층으로서 포함하는, 전자 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0012]

본원의 구현예들에 따른 신축성 박막은 고분자 반도체가 측쇄에 하나 이상의 F를 포함함으로써, 신축성 저하를 최소화하면서, 동시에 알킬화 대응물을 포함하는 박막과 비교하여 결정도가 향상되는 것일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013]

도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, P1 내지 P4 박막의 합성 경로를 나타낸 모식도이다.

도 2의 a 내지 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 클로로벤젠(CB) 용액 및 박막에서 P1 내지 P4의 표준화된 UV-vis 흡수 스펙트럼 (a), P1 내지 P4의 순환 전압전류곡선 (b), 및 P1 내지 P4 박막의 에너지 준위 다이어그램 (c)을 나타낸 것이다.

도 3의 a 내지 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 바텀-게이트 바텀-컨택(bottom-gate bottom-contact; BGBC) 전계 효과 트랜지스터(field-effect transistor; FET) 소자의 모식도 (a), 240℃에서 열 어닐링 전후의 P1 내지 P4 박막의 평균 정공 이동도 (b), 및 어닐링된 P1 내지 P4 박막으로 제작된 최고 성능 FET의 전달 특성 (c)을 나타낸 것이다.

도 4의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 어닐링 온도에 따른 P1 내지 P4 박막으로 제작된 FET의 소자의 정공 이동도 (a) 및 (b) 문턱 전압(V_T)을 나타낸 것이다.

도 5의 a 내지 d는, 본원의 일 실시예에 있어서, P1 (a), P2(b), P3 (c), 및 P4 (d)를 240℃에서 어닐링하여 제작한 최고 성능의 FET의 출력 특성을 나타낸 것이다.

도 6의 a 내지 e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 프리스틴(pristine) P1 내지 P4 박막에 대한 2차원 그레이징 입사 광각 X선 회절 (Two-dimensional grazing incidence wide-angle X-ray diffraction; 2D GIWAXD) 상호 공간 맵 (a), 프리스틴 P1 내지 P4 박막에 대한 면내(in-plane; IP)(q_{xy}) 및 면외(out-of-plane; OOP)(q_z) 방향의 해당 라인 컷 프로파일(line-cut profile) (b), 프리스틴 P1 내지 P4 박막에 대한 페이스온 비율(face-on ratio; $R_{face-on}$) 값 (c), IP 방향의 π - π 적층 거리 (d), 및 프리스틴 P1 내지 P4 박막에 대한 rDoC 값 (e)를 나타낸 것이다.

도 7의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 240℃에서 어닐링된 스핀코팅 P1 내지 P4 박막에 대한 2D GIWAXD 상호 공간 맵 (a), 및 면내 및 면외 방향의 해당 라인 컷 프로파일 (b)을 나타낸 것이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, P1 내지 P4 박막의 최적 온도 열어닐링 후 rDoC 값을 나타낸 것이다.

도 9의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 바닥 상태에서 P1 내지 P4의 HOMO 및 LUMO 준위에 대해 계산된 DFT 최적화 전하 밀도 증가면 (a), 및 DFT 계산을 통해 P1 내지 P4에 대한 모델 삼량체의 최적화된 정면도 및 측면도 (b)를 나타낸 것이다.

도 10의 a 내지 e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 연신 전($\epsilon = 0\%$) 및 다양한 변형률($\epsilon=10\%$ 및 50%)에서 연신 후의 PDMS 기판 상의 프리스틴 P1 내지 P4 박막의 광학현미경 이미지 (스케일 바: $25\mu\text{m}$) (a), 프리스틴 P1 내지 P4 박막의 균열 시작 변형률(crack onset strain; COS) 값 (삽입도는 어닐링된 P1 내지 P4 박막의 COS 값을 나타냄) (b), 나노인덴테이션(nanoindentation; NI) 실험에서 수득한 프리스틴 P1 내지 P4 박막의 평균 탄성 모듈러스 및 경도 (c), P1 및 P3 박막의 응력-변형률 곡선(항복점 및 파괴점(즉, COS) 값은 필름-온-엘라스토머 (film-on-elastomer; FOE) 실험에서 수득함) (d), 및 인장 연신 전($\epsilon=0\%$) 및 후($\epsilon=50\%$) SiO_2 기판으로 전사된 P1 내지 P4 박막으로 제작된 FET에서 수득한 이동도 비율 변화 (e)를 나타낸 것이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 변형률(20%, 30%, 40%)에서 폴리디메틸실록산(PDMS) 기판 상의 P1 내지 P4 박막의 광학현미경 이미지(스케일 바: $25\mu\text{m}$)를 나타낸 것이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 변형률(0, 10%, 20%)에서 PDMS 기판 상의 어닐링된 P1 내지 P4 박막의 광학현미경 이미지(스케일 바: $25\mu\text{m}$)를 나타낸 것이다.

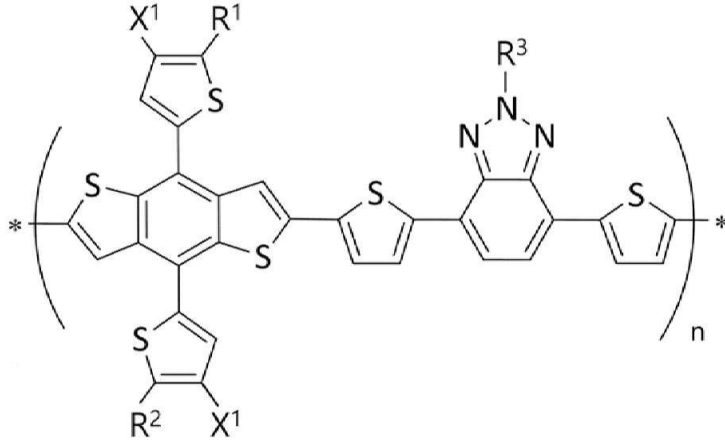
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 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.
- [0015] 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.
- [0016] 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.
- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0019] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0020] 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.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0022] 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(^nPr), iso-프로필기(^iPr), n-부틸기(^nBu), iso-부틸기(^iBu), tert-부틸기(tert-Bu, ^tBu), sec-부틸기(sec-Bu, $^{\text{sec}}\text{Bu}$), n-펜틸기(^nPe), iso-펜틸기($^{\text{iso}}\text{Pe}$), sec-펜틸기($^{\text{sec}}\text{Pe}$), tert-펜틸기(^tPe), neo-펜틸기($^{\text{neo}}\text{Pe}$), 3-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기, 헵틸기, 4,4-디메틸헵틸기, 옥틸기, 2,2,4-트리메틸헵틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 및 이들의 이성질체들 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0024] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는 고분자 반도체를 포함하는, 신축성 박막을 제공한다:

[0027] [화학식 1]



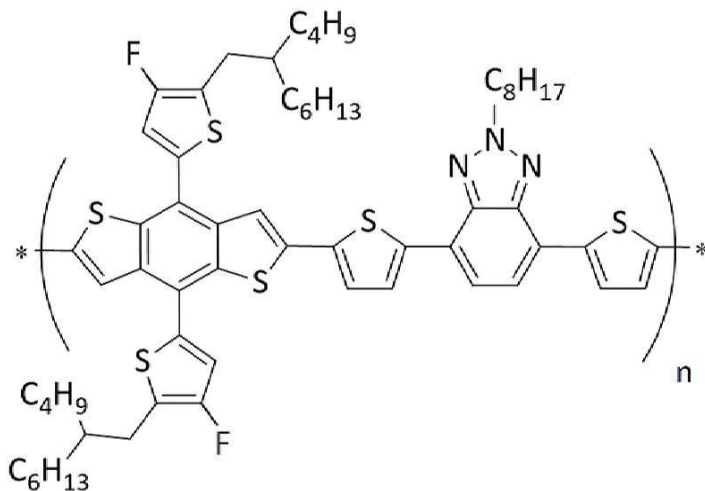
[0028]

[0029] 상기 화학식 1에서, X^1 는 H, F, 또는 Cl이며, X^1 중 적어도 하나 이상은 F 또는 Cl이고, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 의 알킬기이고, R^3 는 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형의 C_{1-20} 의 알킬기이며, 상기 알킬기가 치환되는 경우 치환기는 -F, -Cl, -CN, 및 C_{1-5} 알콕시기(비제한적인 예로서, 메톡시기)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, n은 1 내지 200의 정수임.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, $-(CH_2)_m-CH-R^aR^b$ 이고, 상기 m은 0 내지 3의 정수이고, 상기 R^a 및 R^b 는, 각각 독립적으로, 선형 또는 분지형의 C_{1-10} 의 알킬기인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막은 하기 화학식 2로서 표시되는 고분자 반도체를 포함하는 것일 수 있다:

[0032] [화학식 2]



[0033]

[0034] 상기 화학식 2에서, n은 1 내지 200의 정수임.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1 및 2에서, n은 1 내지 200, 1 내지 150, 1 내지 100, 1 내지 50,

또는 1 내지 30의 정수일 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 반도체는 도너 모이어티(donor moiety) 및 억셉터 모이어티(acceptor moiety)를 포함하는 도너-억셉터 형 고분자를 포함하는 것으로서, 상기 도너는 벤조디티오펜(benzodithiophene; BDT)을 포함하는 것이고, 상기 억셉터는 벤조트리아졸(benzotriazole; BTA)을 포함하는 것일 수 있다.

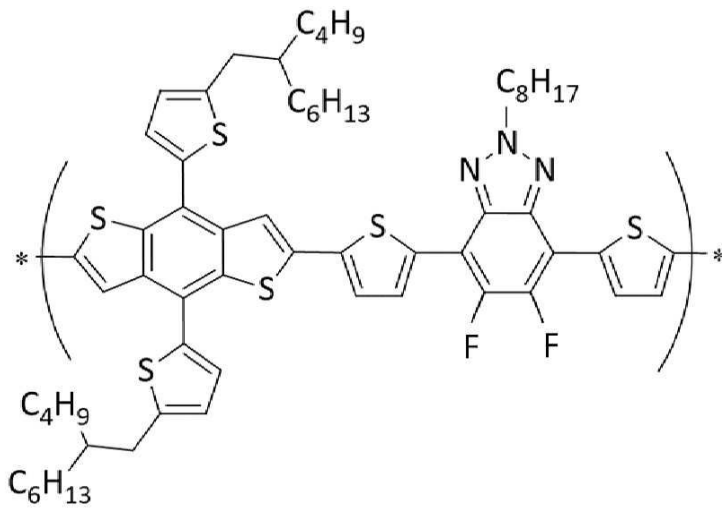
[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 반도체는 측쇄에 하나 이상의 F를 포함하는 것일 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 반도체는 상기 도너 모이어티의 치환기로서 하나 이상의 F를 포함하는 것일 수 있다.

[0039] 본원 명세서 전체에서, 상기 고분자 반도체의 상기 도너 모이어티 및 상기 억셉터 모이어티를 포함하며, 상기 억셉터 모이어티에 하나 이상의 F를 포함하는 고분자 화합물은 상기 고분자 반도체의 '백본 불소화 대응물'로 칭한다.

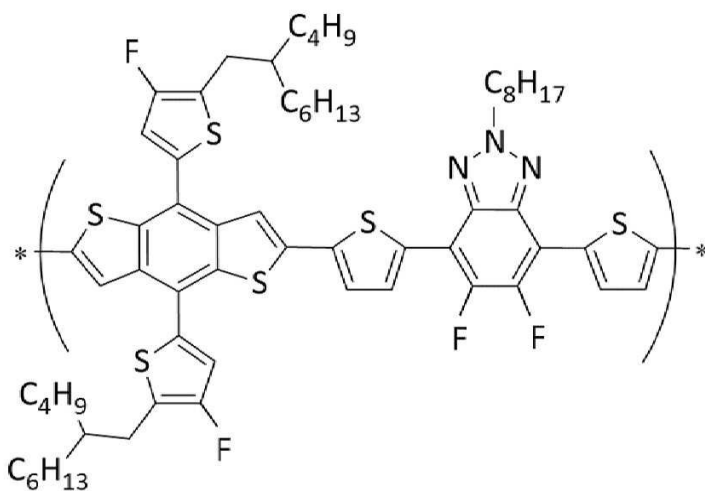
[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 백본 불소화 대응물은, 예를 들어, 하기 화학식 3 또는 화학식 4로서 표시되는 고분자 화합물을 포함하는 것일 수 있다:

[0041] [화학식 3]



[0042] ,

[0043] [화학식 4]



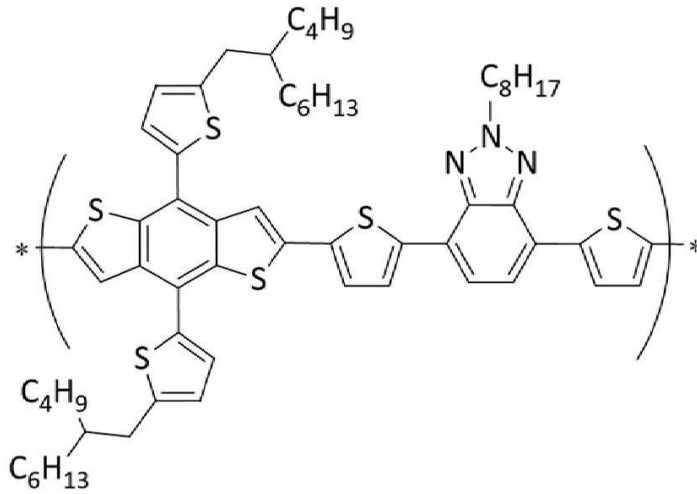
[0044] .

[0045] 본원 명세서 전체에서, 상기 고분자 반도체의 상기 도너 모이어티 및 상기 억셉터 모이어티를 포함하며, 백본 및 측쇄에 F를 포함하지 않는 고분자 화합물은 상기 고분자 반도체의 '알킬화 대응물'로 칭한다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 알킬화 대응물은, 예를 들어, 하기 화학식 5로서 표시되는 고분자 화합물을

포함하는 것일 수 있다:

[화학식 5]



본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막은 상기 고분자 반도체가 측쇄에 하나 이상의 F를 포함함으로써, 신축성 저하를 최소화하면서, 동시에 상기 알킬화 대응물을 포함하는 박막과 비교하여 결정도가 향상되는 것일 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막의 결정 방향은 페이스-온(face-on) 우세인 것일 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막은 페이스-온 결정자 비율이 약 60% 이상인 것일 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박막은 페이스-온 결정자 비율은 하기 계산 식 1에 따라 수득되는 것일 수 있다:

[계산식 1]

$$R_{face-on, \pi-\pi \text{ stacking}} = \frac{I(\chi)_{45-85^\circ}}{I(\chi)_{5-45^\circ} + I(\chi)_{45-85^\circ}}$$

상기 계산식 1에서, $I(\chi)_{5-45^\circ}$ 및 $I(\chi)_{45-85^\circ}$ 는 각각, 페이스-온 및 엣지-온(edge-on) 방향 영역의 (100) 면에 대한 적분 강도를 나타냄.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막은 상기 백본 불소화 대응물을 포함하는 박막과 비교하여, 페이스-온 결정자 비율이 큰 것일 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막은 상기 백본 불소화 대응물을 포함하는 박막과 비교하여, 면외(out-of-plane) 방향에서 $\pi-\pi$ 적층 거리가 큰 것일 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막의 면외(out-of-plane) 방향에서 $\pi-\pi$ 적층 거리는 약 3 Å 내지 약 4 Å일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막은 상기 백본 불소화 대응물을 포함하는 박막과 비교하여, 신축성이 더 높은 것일 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막의 균열 시작 변형률은 약 10% 이상, 약 15% 이상, 또는 약 20% 이상인 것일 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막은 상기 백본 불소화 대응물을 포함하는 박막과 비교하여, 인장 모듈러스(tensile modulus; E_T) 및 경도(hardness; H_T)가 더 큰 것일 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막은 약 50% 연신 후, 완전한 균열이 나타나지 않으며, 다이아몬드

모양의 균열이 나타나는 것일 수 있다.

- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막은 상기 백본 불소화 대응물을 포함하는 박막과 비교하여, 약 50% 연신 전후의 이동도 비율($\mu_{50\%}/\mu_{0\%}$)이 큰 것일 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 신축성 박막은 약 50% 연신 전후의 이동도 비율($\mu_{50\%}/\mu_{0\%}$)은 약 0.75 이상인 것일 수 있다.
- [0066] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 신축성 박막을 반도체층으로서 포함하는, 전자 소자를 제공한다.
- [0067] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전자 소자는 트랜지스터, 광검출기, 또는 태양전지인 것일 수 있다.
- [0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 트랜지스터는 전계효과트랜지스터(field-effect transistor)일 수 있다.
- [0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 트랜지스터는 게이트 유전체로서 유기 고분자를 사용한 유기전계효과트랜지스터(organic field-effect transistor, OFET)일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 고분자는 통상적으로 트랜지스터의 게이트 유전체로서 사용될 수 있는 유기 고분자라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 비제한적인 예로서, 폴리(메틸 메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate); PMMA)일 수 있다.
- [0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 트랜지스터의 구조는 bottom-contact top-gate(BCTG) 형, top-contact bottom-gate(TCBG) 형, top-contact top-gate(TCTG) 형, 또는 bottom-gate bottom-contact(BGBC) 형을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0072] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

1. 실험

1) 고분자 합성

[0077] 4,8-비스(5-(2-부틸옥틸)티오펜-2-일)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일)비스(트리메틸스탄난)(4,8-bis(5-(2-butyloctyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane))(M1) 및 4,8-비스(5-(2-부틸옥틸)-4-플루오로티오펜-2-일)벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일)비스(트리메틸스탄난)(4,8-bis(5-(2-butyloctyl)-4-fluorothiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane))(M2)는 수나테크(SunaTech Inc.)에서 구입하였다. 4,7-비스(5-브로모티오펜-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)(M3) 및 4,7-비스(5-브로모티오펜-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)(M4)은 종래의 문헌을 참고하여 제조하였다. 중간체 합성을 위한 출발물질은 모두 알드리치, 아크로스, 및 알파에이사에서 구입하여 정제과정 없이 사용하였다. 모든 용매는 ACS 등급이며, 모든 화합물은 특별한 언급이 없는 한 정제하지 않고 사용하였다. 디스테인화 BDT 모노머(distannylated BDT monomer)(M1 및 M2)(1 eq.), 디브롬화 디티엔일 BTA 모노머(dibrominated dithienyl BTA monomer)(M3 및 M4)(1 eq.), 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0)) (0.03 eq.)을 슈링크 플라스크에서 혼합하였다. 톨루엔(10 mL)에 용해된 트리(o-톨릴)포스핀(Tri(o-tolyl)phosphine)(0.12 eq.) 및 반응 혼합물을 6 시간 내지 12 시간 동안 격렬하게 교반하면서 95℃에서 가열하였다. 초기생성물을 메탄올(300 mL) 혼합물에 부었다. 생성된 고체를 여과하고, 생성물을 메탄올(12 시간), 아세톤(12 시간), 헥산(12 시간)으로 순차적으로 속슬렛(soxhlet) 추출하여 저분자량 생성물을 제거하였다. 잔류물을 클로로포름(chloroform; CF)(12 시간)으로 추출하여 다시 메탄올에 침전시키고, 진공에서 건조시킨 후 진한 보라색(dark purple) 생성물을 수득하였다.

- [0078] (P1) Isolated yield = 75%. Number-average molecular weight (M_n) = 22.3 kDa, weight-average molecular weight (M_w) = 56.6 kDa, polydispersity index (PDI) = 2.53, proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR, CDCl_3 , 400 MHz): δ ppm 7.70–6.66 (br, 12H), 5.00–4.75 (br, 2H), 3.17–2.76 (br, 4H), 1.72–0.77 (br, 59H).
- [0079] (P2) Isolated yield = 75%. M_n = 17.5 kDa, M_w = 32.4 kDa, PDI = 1.85, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ ppm 7.70–6.66 (br, 10H), 5.00–4.75 (br, 2H), 3.17–2.76 (br, 4H), 1.72–0.77 (br, 59H).
- [0080] (P3) Isolated yield = 75%. M_n = 23.0 kDa, M_w = 43.6 kDa, PDI = 1.89 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ ppm 7.70–6.66 (br, 10H), 5.00–4.75 (br, 2H), 3.17–2.76 (br, 4H), 1.72–0.77 (br, 59H).
- [0081] (P4) Isolated yield = 75%. M_n = 18.7 kDa, M_w = 45.4 kDa, PDI = 2.42, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ ppm 7.70–6.66 (br, 8H), 5.00–4.75 (br, 2H), 3.17–2.50 (br, 4H), 1.72–0.77 (br, 59H).
- [0082] **2) 특성 평가**
- [0083] 고온 겔 투과 크로마토그래피(High-temperature Gel Permeation Chromatography; HT-GPC): 고분자 생성물의 M_n , M_w 및 PDI 값은 150°C 트리클로로벤젠(TCB)(HPLC 등급)에서, 일련의 단분산 폴리스티렌을 표준으로서 사용하는 Agilent PL-GPC 220 시스템을 갖는 HT-GPC로 측정하였다. 고분자 용액(TCB 중 1 mg mL⁻¹)을 제조한 후, HT-GPC 장비에 주입하였다.
- [0084] 자외선-가시광선 흡수 분광법(Ultraviolet-visible (UV-Vis) Absorption Spectroscopy): 고분자 용액과 박막의 UV-Vis 흡수 스펙트럼은 UV-Vis-근적외선 분광 광도계(V770, Jasco Inc.)를 사용하여 기록하였다. 고분자 용액을 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 농도의 클로로벤젠(CB)에 희석하고, 미리 세척된 석영 기판 위에 CB 용액(5 mg mL⁻¹)을 스핀코팅하여 박막을 제조하였다. 측정은 대기에서 0.1 nm s⁻¹의 스캔 속도로 가시광선 스펙트럼 범위(300 nm 내지 800 nm)에서 수행하였다.
- [0085] 순환 전압전류법(Cyclic voltammetry; CV): CV는 아세토니트릴 내 0.1 M 테트라-*n*-부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) 용액의 3전극 셀 시스템을 사용하여 전기화학 스테이션(METEK, Versa STAT3 Inc.)에서 아르곤 하의 실온에서 100 mV s⁻¹ 스캔 속도로 측정하였다. 기준 전극, 카운터 전극 및 작동 전극으로서 각각 Ag/Ag^+ 전극, 백금 와이어 및 유리 탄소 디스크를 사용하였다. 기준 전극은 페로센/페로세늄(ferrocene/ferrocenium) 산화환원 쌍을 외부 표준으로서 사용하여 보정하였으며, 산화 전위는 진공 수준에 대해 -4.8 eV로 설정하였다.
- [0086] FET(field effect transistor): 바텀-게이트/바텀-컨택 (Bottom-Gate/Bottom-Contact; BGBC) FET 소자는 미리 패터닝된 Ni(5 nm)/Au(50 nm) 소스 및 드레인 전극을 갖는 $n^{++}\text{Si}/\text{SiO}_2$ 기판에 제작하였다. Ni/Au 전극은 종래의 포토리소그래피 및 전자빔 증발을 통해 SiO_2 기판에 증착 및 패터닝되었다. $n^{++}\text{Si}/\text{SiO}_2$ 기판을 아세톤과 이소프로판올로 각각 10 분 동안 세척하였다. 세척된 $n^{++}\text{Si}/\text{SiO}_2$ 기판을 10 분 동안 UV-오존 처리한 후, *n*-데실트리클로로실란(*n*-decyltrichlorosilane; *n*-DTS)을 자기 조립 단층(self-assembled monolayer; SAM)(톨루엔 중 10 $\mu\text{L mL}^{-1}$)으로서 사용하여 대기 조건에서 80°C에서 20 분 동안 SiO_2 표면을 패시베이션하였다. 그후, 기판을 질소가 채워진 글러브 박스로 옮겨서 CB 용액(5 mg mL⁻¹)의 고분자 박막을 *n*-DTS 패시베이션 기판 위에 스핀코팅하였다. FET 성능은 240°C에서 5 분간 열 어닐링 전후에 반도체 파라미터 분석기(4200A-SCS, Keithley Inc.)를 사용하여 질소가 채워진 글로브 박스에서 평가 및 기록되었다.
- [0087] 2D GIWAXD: 2D GIWAXD 측정은 한국 포항공과대학교 연구소의 9A U-SAXS 빔라인에서 수행되었다. 진공 내 언들레이터에서 나오는 X선은 단색이었다 ($E = 11.08 \text{ keV}$). X선의 입사각은 시료의 임계각에 가까운 0.12° 범위로 조정하였다. 2D GIWAXD 패턴은 2D 전하 결합 소자 검출기(MX170-HS, Rayonix Inc.)에 의해 기록되었다. 검출기는 샘플 중심에서 약 210 mm 떨어진 곳에 위치했다.

[0088] 밀도 함수 이론(Density Functional Theory; DFT) 계산: DFT 계산은, 동일한 방법을 사용하여 P1 내지 P4 이량체(dimer)의 형상을 최적화한 후, LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 및 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위를 설명하기 위해 비국소 하이브리드 Becke 3개 파라미터 Lee-Yang-Parr 함수와 6-31G 기준이 설정된 Gaussian 16W 패키지를 사용하여 수행되었다.

[0089] 균열 시작 변형률(crack onset strain; COS): 고분자 용액(P1, P2 및 P4의 경우 CB에서 20 mg mL⁻¹, P3의 경우 CB에서 18 mg mL⁻¹)을 미리 세척한 n⁺⁺Si/SiO₂ 기판 위에 스핀코팅하고, SAM으로서 n-DTS로 패시베이션 하였다. 그후, 240℃에서 열 어닐링 전후의 고분자 박막을 대기 중에서 가교된 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane; PDMS) 기판 위에 전사하였다. 고분자/PDMS 막을 맞춤형 신축성 시험기에 장착하고 다양한 변형률에서 광학 현미경(Eclipse LV100ND, Nikon)을 사용하여 광학 현미경(OM) 이미지를 촬영하였다.

[0090] 나노인덴테이션(Nanoindentation; NI): 미리 세척된 SiO₂ 기판에 CB 용액(20 mg mL⁻¹)을 드롭 캐스팅(drop casting)하여 P1-P4 박막을 제조하였다. 박막을 나노인덴터(Ultra Nanoindentation Tester, Anton Paar GmbH Ltd.)에 장착하고 Berkovich 팁을 사용하여 박막을 압착하였다. Oliver와 Pharr 방법은 푸아송 비(Poisson's ratio)가 0.3인 P1 내지 P4 박막의 탄성 모듈러스(elastic modulus)를 결정하는데 사용되었다.

[0092] 2. 결과 및 논의

[0093] 1) 합성 및 특성 평가

[0094] P1 내지 P4는 도 1에 나타난 합성 경로에 따라 제조하였다. BDT는 본 발명의 결과를 종래의 것과 비교하기 위해 도너 모이어티(donor moiety)로서 선택하였다. BTA는 종래의 결과에서 영감을 받아 고분자 반도체의 신축성을 향상시키기 위한 효과적인 억셉터 모이어티(acceptor moiety)로서 선택하였다. 스틸레(Stille) 중합은 모노머(monomer)(M1 및 M2)와 코모노머(comonomer)(M3 및 M4)를 사용하여 수행되어, 만족스러운 수율(75% 이상)로 최종 생성물 P1 내지 P4를 생성하였다. 생성된 고분자 P1, P2 및 P3은 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), CF₃, CB 및 자일렌(xylenes)과 같은 다양한 유기 용매에서 우수한 실온 용해도를 보인 반면, P4는 불소 원자에 의한 사슬 간 상호 작용 또는 사슬 강성(stiffness) 강화로 인해 상대적으로 낮은 용해도를 나타냈다. 그럼에도 불구하고, P1, P2, P3 및 P4는 HT-GPC를 사용하여 결정된 각각 22.3 kg mol⁻¹, 17.5 kg mol⁻¹, 23.0 kg mol⁻¹ 및 18.7 kg mol⁻¹의 유사한 수평균 분자량(M_n)을 나타냈다. 해당 PDI 값은 P1, P2, P3 및 P4에 대해 각각 2.53, 1.85, 1.89 및 2.42였다.

[0095] UV-Vis 흡수 분광법을 사용하여 P1 내지 P4의 용액 및 박막의 광학적 특성을 조사하였다. CB 용액 및 박막에서 고분자의 흡수 스펙트럼을 도 2의 a에 나타냈다. 자세한 파라미터는 하기 표 1에 나타냈다. 340 nm 내지 400 nm 범위의 흡수 밴드는 약한 π-π* 전이 밴드를 나타내며, 400 nm 내지 650 nm 범위의 흡수 밴드는 도너-억셉터 유형 고분자 반도체에서 일반적으로 관찰되는 분자 내 전하 전달 전이(intramolecular charge transfer transition)를 나타낸다. 용액에 비해 P1 내지 P4 박막의 적색 편이(red-shift) 흡수 스펙트럼과 더 강한 0-0 모드 피크는 박막 상태에서 강화된 응집을 의미한다. P1 박막은 약간의 적색 편이(Δλ 25 nm)를 보였으나, P2 내지 P4 용액과 박막의 흡수 스펙트럼의 무시할 수 있는 차이는 F···S 비공유 상호작용에 의해 유발된 동일 평면 백본(coplanar backbone)을 의미한다. P1 내지 P4 박막의 광학 밴드갭은 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 박막의 흡수 밴드 시작으로부터 각각 1.90 eV, 1.95 eV, 1.89 eV, 및 1.96 eV로 계산되었다.

표 1

Polymer	UV-vis absorption			CV (Internal)			DFT (ground state)		
	$\lambda_{\max}^{\text{sol}}$ (nm) ^a	$\lambda_{\max}^{\text{film}}$ (nm) ^b	E_g^{opt} (eV) ^c	E_{HOMO} (eV) ^d	E_{LUMO} (eV) ^d	E_g (eV) ^e	E_{HOMO} (eV) ^f	E_{LUMO} (eV) ^g	E_g (eV) ^h
P1	545	612	1.9	-5.22	-2.86	2.36	5.24	2.89	2.35
P2	546	601	1.95	-5.20	-2.93	2.27	5.37	3.05	2.32
P3	553	557	1.89	-5.28	-2.86	2.43	5.43	3.07	2.36
P4	545	595	1.96	-5.42	-2.92	2.5	5.57	3.22	2.35

[0096]

[0097]

3전극 셀을 사용하여 P1 내지 P4의 HOMO 에너지 준위를 결정하기 위해 CV를 수행하였다 (도 2의 b). UV-Vis 흡수 스펙트럼에서 결정된 광학 밴드갭과 CV 측정에서 계산된 HOMO 에너지 준위를 사용하여 P1 내지 P4의 LUMO 에너지 준위를 계산하였다 (그림 1c). P1, P2, P3 및 P4의 HOMO/LUMO 준위는 각각 -5.22/-3.32 eV, -5.20/-3.25 eV, -5.28/-3.39 eV 및 -5.42/-3.46 eV이었다 (표 1). 특히, 양쪽 측쇄와 백본이 불소화된 P4는 불소 원자의 강한 전자 흡인 특성(electron-withdrawing nature)으로 인해 4 가지 중 가장 깊은 HOMO 및 LUMO 에너지 준위를 나타냈다.

[0099]

2) 전기적 특성

[0100]

P1 내지 P4 박막의 전기적 특성을 조사하기 위해, Ni/Au 소스 및 드레인 전극을 갖는, 게이트 전극/유전체인 n⁺⁺Si/SiO₂ 기판에 BGBC 유기 FET를 제작하였다 (도 3의 a). P1 내지 P4 박막은 SAM으로 n-DTS를 패시베이션한 SiO₂ 기판 상에 CB 용액으로 스핀코팅하였다. 하기 식 1을 사용하여 정공 이동도를 계산하였다:

[0101]

[식 1]

$$I_{DS} = C\mu \frac{W}{2L} (V_{GS} - V_T)^2$$

[0102]

[0103]

여기서, I_{DS}는 소스-드레인 전류, C는 단위 면적당 게이트 유전체 커패시턴스(capacitance), W는 채널 폭, L은 채널 길이, V_{GS}는 인가된 게이트 전압, 및 V_T는 임계 전압(threshold voltage)이다.

[0104]

열 어닐링 전후의 P1 내지 P4 박막에 대한 표준 편차를 갖는 평균 정공 이동도(μ_{ave})를 도 3의 b에 나타냈다. 도 3의 c는, P1 및 P4 박막이 최고 소자 성능을 나타낸 어닐링 온도인 240℃에서 어닐링된 P1 내지 P4 박막으로 제작된 최고 성능 소자의 전달 특성을 보여준다 (도 4의 a 및 b, 및 표 2). μ_{ave} 를 포함한 자세한 소자 파라미터는 표 3에 나타났다. 소자의 해당 출력 특성은 도 5의 a 내지 d에 나타났다. P1 내지 P4 박막의 열 어닐링 후 μ_{ave} (0.029 cm² V⁻¹ s⁻¹ 내지 0.008 cm² V⁻¹ s⁻¹)는 프리스틴(pristine) 박막의 μ_{ave} (0.004 cm² V⁻¹ s⁻¹ 내지 0.009 cm² V⁻¹ s⁻¹)보다 거의 10 배 더 높았다. 향상된 결정도, 특히, 4 개의 박막 모두 불소화 위치에 관계없이 유사한 μ_{ave} 를 나타냈으며, 이는 BDT-co-BTA 기반 고분자 반도체의 전기적 특성에 대한 불소화의 영향을 무시할 수 있음을 입증한다.

표 2

Polymer	Annealing Temperature (°C)	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	V_T (V)	ON/OFF Ratio
P1	—	3.4×10^{-3}	-14.3	6.2×10^3
	160	3.2×10^{-2}	-18.5	1.6×10^4
	200	3.9×10^{-2}	-18.6	3.1×10^4
	240	6.9×10^{-2}	-16.4	1.2×10^5
	270	6.6×10^{-2}	-24.3	7.5×10^4
	300	6.1×10^{-2}	-34.6	6.6×10^4
P2	—	2.9×10^{-3}	-20.0	4.2×10^4
	160	2.5×10^{-2}	-16.1	4.3×10^5
	200	3.7×10^{-2}	-10.9	9.5×10^5
	240	4.1×10^{-2}	-18.4	6.0×10^5
	270	4.4×10^{-2}	-20.8	6.4×10^5
	300	4.6×10^{-2}	-24.8	7.9×10^5
P3	—	2.5×10^{-3}	-14.8	4.9×10^4
	160	1.1×10^{-2}	-17.1	1.1×10^5
	200	1.1×10^{-2}	-20.0	1.6×10^5
	240	2.6×10^{-2}	-20.5	1.9×10^5
	270	2.8×10^{-2}	-24.3	2.2×10^5
	300	3.1×10^{-2}	-33.4	1.0×10^5
P4	—	8.5×10^{-3}	-28.9	1.3×10^5
	160	3.8×10^{-2}	-22.2	4.2×10^5
	200	3.7×10^{-2}	-26.2	5.8×10^5
	240	4.5×10^{-2}	-28.7	8.3×10^5
	270	4.5×10^{-2}	-30.7	5.4×10^5
	300	3.4×10^{-2}	-36.8	3.7×10^5

표 3

Polymer	Annealing Temperature (°C)	$\mu_{\max}$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	μ_{ave}^a (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	V_T (V)	ON/OFF Ratio
P1	—	7.8×10^{-3}	4.6×10^{-3} (0.001)	-4.3	8.9×10^4
	240	1.0×10^{-1}	8.3×10^{-2} (0.012)	-18.4	5.2×10^5
P2	—	1.1×10^{-2}	7.8×10^{-3} (0.003)	-13.7	3.3×10^4
	240	8.6×10^{-2}	7.0×10^{-2} (0.015)	-17.4	1.2×10^5
P3	—	6.8×10^{-3}	3.7×10^{-3} (0.001)	-16.5	3.4×10^4
	240	5.5×10^{-2}	2.9×10^{-2} (0.011)	-20.7	1.5×10^5
P4	—	1.3×10^{-2}	9.0×10^{-3} (0.002)	-25.0	5.4×10^4
	240	8.2×10^{-2}	6.6×10^{-2} (0.015)	-24.1	1.1×10^5

3) 미세구조 분석(Microstructural Analysis)

P1 내지 P4 박막의 미세구조와 결정도를 조사하기 위해 열 어닐링 전후에 박막의 2D GIWAXD 측정을 수행하였다. 미리 세척하고, n-DTS SAM으로 패시베이션된 SiO₂ 기판에 CB 용액으로 고분자를 스핀코팅하였다. 도 6의 a 및 b

는 각각 프리스틴 P1 내지 P4 박막에 대한 2D GIWAXD 왕복 공간 맵(reciprocal space maps)과 라인 컷 프로파일(line-cut profiles)을 보여주며, 도 7의 a 및 b는 어닐링된 박막의 것을 보여준다. 프리스틴 및 어닐링된 박막의 상세한 결정학적 파라미터는 하기 표 4에 요약하였다.

표 4

Polymer	Annealing Temperature (°C)	IP (Å)				OOP (Å)			
		$d_{(100)}$	$L_{c(100)}$	$d_{(\pi-\pi)}$	$L_{c(\pi-\pi)}$	$d_{(100)}$	$L_{c(100)}$	$d_{(\pi-\pi)}$	$L_{c(\pi-\pi)}$
P1	-	23.17	57.71	3.60	71.61			3.71	29.65
P2	-	23.25	57.64	3.58	35.07	23.66	81.64	3.66	26.26
P3	-	24.02	54.00	3.62	28.62	24.26	68.66	3.68	28.95
P4	-	23.33	51.31	3.56	51.82	23.82	89.97	3.64	33.89
P1	240	22.95	158.27	3.60	88.75	25.00	85.87	3.67	41.20
P2	240	23.07	98.52	3.59	60.08	23.52	139.08	3.66	56.87
P3	240	23.50	93.05	3.60	56.38	24.04	83.91	3.67	36.77
P4	240	23.03	120.86	3.58	41.58	23.54	123.66	3.63	57.06

불소화 백본을 갖는 프리스틴 P2 및 P4 박막은 면외(OOP(out-of-plane); q_z) 방향을 따라 최대 3 차까지의 강한(h00) 회절 피크를 나타냈고, 면내(IP(in-plane); q_{xy})에서 $\pi-\pi$ 적층 피크를 나타냈으며, 이는 장거리 정렬된(long-range ordered) 엣지-온(edge-on) 지배적인 결정자(crystallite)를 나타낸다. 비불소화 백본을 갖는 프리스틴 P1 및 P3 박막은 OOP 방향에서 약한(h00) 피크를 나타냈고, 이는 프리스틴 P2 및 P4 박막보다 덜 결정질인 상(less-crystalline phase)을 나타낸다. P2 및 P4 박막은 증가된 결정 상관 길이(crystalline correlation length; L_c)에 의해 확인된 열 어닐링 후 향상된 결정도를 나타냈다(표 4). 그러나, 결정 구조(P1과 P3의 경우 페이스-온(face-on) 우세; P2와 P4의 경우 엣지-온 우세)는 열 어닐링과 관계없이 유지되었다(도 7의 a 및 b).

ISPS의 구조-특성 관계에 대한 통찰력을 얻기 위하여, 프리스틴 P1 내지 P4 박막의 결정자 비율(crystallite ratio), $\pi-\pi$ 적층 거리, 및 상대 결정도(relative degree of crystallinity; rDoC)를 계산하고 비교하였다(도 6의 c 내지 e). 최적 온도(240°C)에서 어닐링된 박막은 표 4 및 도 8에 나타났다. 흥미롭게도, 프리스틴 P1 및 P3 박막은 프리스틴 P2 및 P4의 것($R_{face-on}$ 30% 미만)보다 더 높은 페이스-온 결정자 비율($R_{face-on}$ 60% 이상)을 나타냈다(도 6의 c). 하기 식 2를 사용하여 $R_{face-on}$ 을 계산하였다.

[식 2]

$$R_{face-on, \pi-\pi \text{ stacking}} = \frac{I(\chi)_{45-85^\circ}}{I(\chi)_{5-45^\circ} + I(\chi)_{45-85^\circ}}$$

여기서 $I(\chi)_{5-45^\circ}$ 및 $I(\chi)_{45-85^\circ}$ 는 페이스-온 및 엣지-온 방향 영역의(100)면에 대한 적분 강도를 나타낸다. 또한, 프리스틴 P1 및 P3 박막(각각 $d_{\pi-\pi, OOP} = 3.71 \text{ Å}$ 및 3.68 Å)은, 불소화 백본을 갖는 프리스틴 P2 및 P4 박막($d_{\pi-\pi, OOP} =$ 각각 3.66 Å 및 3.64 Å)보다 OOP 방향에서 더 큰 $\pi-\pi$ 적층 거리를 나타냈으며, 이는 P1 및 P3의 회박한 고분자 정렬을 의미한다(도 6의 d). P2 및 P4 결정자의 $\pi-\pi$ 적층 거리 감소는 F...S 비공유 상호작용에 의해 가능해진 백본 동일 평면성 개선에 기인한다. 측쇄의 불소 원자에 의한 F...S 비공유 상호작용 역시 결정도 향상에 효과적이었으며, 이는 P3의 rDoC(0.90)로 확인되었으며, 이는 P2 및 P4(0.76 내지 1.00)와 비슷하지만 P1(0.61)보다는 높았다(도 6의 e).

P2 및 P4 결정자의 향상된 백본 동일 평면성을 확인하기 위해 DFT 계산을 통해 BTA와 티오펜 모이어티 사이의 2면각(dihedral angle)을 계산하였. P2 및 P4의 올리고머는 불소화된 BTA와 티오펜 모이어티 사이에 각각 0.05°

및 0.04° 의 2면각을 나타냈는데, 이는 비불소화 백본을 갖는 P1 및 P3의 올리고머의 각도(0.63° 와 0.41°)보다 훨씬 작다 (도 9). 이러한 결과는 백본의 불소화가 측쇄의 불소화보다 BDT-co-BTA 기반 고분자 반도체의 결정도를 더 크게 증가시킨다는 것을 보여준다. 그럼에도 불구하고, 앞서 언급한 바와 같이, P1-P4 박막의 전하 캐리어 이동도는 거의 동일했다 (도 3의 b). 고분자 반도체의 π - π 적층 거리 증가와 결정도 감소는 전하 캐리어 이동도를 감소시키는 것으로 알려져 있으므로, 이러한 결과는 도너-억셉터 형 고분자 반도체의 전기적 특성 저하 없이 불소화 위치를 제어함으로써 결정학적 특성을 미세하게 조절할 수 있음을 보여준다. 따라서, 본 발명의 고분자 반도체는 결정도-신축성(crystallinity-stretchability) 관계를 연구하기 위한 훌륭한 플랫폼이 될 수 있다.

[0117] 4) 신축성(Stretchability)

[0118] ISPS의 결정도-신축성(crystallinity-stretchability) 관계를 이해하기 위해 P1 내지 P4 박막의 기계적 특성을 조사하였다. FOE 실험에서 균열 시작 변형률 (Crack Onset Strain; COS)을 측정하여 신축성 PDMS 기판에 전사된 박막의 신축성을 테스트하였다. 구체적으로, 고분자/PDMS 필름은 10% 내지 50%의 변형률 값(strain value)으로 인장 연신(tensile stretching)을 거쳤다. 각 인장 변형률 값에서 연신 전($\epsilon = 0\%$)과 후($\epsilon = 10\%$ 및 50%) P1 내지 P4 박막의 OM 이미지를 도 10의 a에 나타냈다. $\epsilon = 20\%$, 30% , 및 40% 에 대한 이미지는 도 11에 나타냈다.

[0119] P1은 도 10의 b에 나타난 바와 같이, 가장 높은 COS(ϵ_c 약 50%)를 산출하였다. 결정도는 결정도-신축성 트레이드-오프(trade-off)로 인해 신축성에 반비례하기 때문에, 불소화 P2 및 P4 박막은 상기 설명한 바와 같이 향상된 결정도로 인해 더 낮은 COS(ϵ_c 10% 이하)를 나타냈다 (도 10의 b). 또한, P3은, 유사한 결정학적 특성, 예를 들어 P2 및 P4보다 더 높은 $R_{face-on}$ 및 π - π 적층 거리를 갖는 것에도 불구하고, P1보다 낮은 COS(ϵ_c 20% 이하)를 나타냈다 (도 6). P3의 이러한 낮은 신축성은 P1(약 0.61)보다 높은 rDoC(약 0.90)로 설명할 수 있다 (도 6의 e). 어닐링된 P1 내지 P4 박막은 열 어닐링 후 향상된 결정도로 인해 감소된 신축성을 나타냈다 (도 10의 b의 삽입도, 표 4, 및 도 12).

[0120] NI 실험을 통해 P2 및 P4에 비해 P1 및 P3의 더 높은 신축성을 확인하였다 (도 10의 c). 신축성 P1 및 P3 박막은 P2 및 P4에 더 높은 인장 모듈러스(tensile modulus; E_T) 및 경도 (hardness; H_T)를 나타냈다. 상기 결과는 종래의 결과와 일치하며 고분자 박막의 인성(toughness)이 더 우수함을 나타낸다. P1과 P3의 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)에서, P1은 P3(약 17 MPa)보다 더 큰 인성(toughness)(>25 MPa)을 나타냈다 (도 10의 d). 응력-변형률 곡선 자체는 하기 식 3을 사용하여 계산된 고분자 박막의 COS, 항복점(yield point), 및 탄성 모듈러스(elastic modulus)로부터 결정하였다:

[0121] [식 3]

$$E_f = 3E_s \left(\frac{1 - \nu_f^2}{1 - \nu_s^2} \right) \left(\frac{d}{2\pi h} \right)^3$$

[0122] -

[0123] 여기서, E_f 및 E_s 는 각각 탄성 모듈러스, ν_f 및 ν_s 는 각각 고분자 박막과 PDMS 기판의 포아송 비(Poisson's ratio), d 는 주름의 파장, h 는 고분자 박막의 두께임.

[0124] P3 박막은 P1 박막에 비해 신축성이 떨어지지만, P3 박막은 완전히 균열된 P2 및 P4 박막과 달리, $\epsilon \approx 50\%$ 에서도 다이아몬드 모양의 균열이 나타났다 (도 10의 a). 연신된(stretched) 고분자 박막을 채널층으로서 사용하여 FET를 제작할 때, 다이아몬드 모양의 균열은 심각하지 않을 수 있다. 도 10의 e는 인장 연신(tensile stretching) 전($\epsilon \approx 0\%$)과 후($\epsilon \approx 50\%$) P1 내지 P4 박막의 정공 이동도를 보여준다. $\epsilon \approx 50\%$ 로 연신된 P1 박막은 인장 연신(tensile stretching)시 크랙 형성이 미미하여 연신 전 P1 박막과 거의 동일한 정공 이동도를 나타냈다. 흥미롭게도, P3은 $\epsilon \approx 50\%$ 로 연신한 후에도 높은 정공 이동도와 0.75 이상의 $\mu_{50\%}/\mu_{0\%}$ 이동도 비율을 나타냈으며, 이는 P2 및 P4($\mu_{50\%}/\mu_{0\%} \leq 0.15$)보다 현저히 높다. 인장 연신 시 P3 박막의 높은 이동도 비율은 다이아몬드 모양의 균열 주변을 우회하여 정공을 효율적으로 수송하기 때문이다. 이러한 결과는 불소화의 이점을 재료 설계에 활용하면서 불소화 위치를 정밀하게 제어함으로써 고분자 박막의 신축성을 향상시킬 수 있음을 입

증하였다.

4. 결론

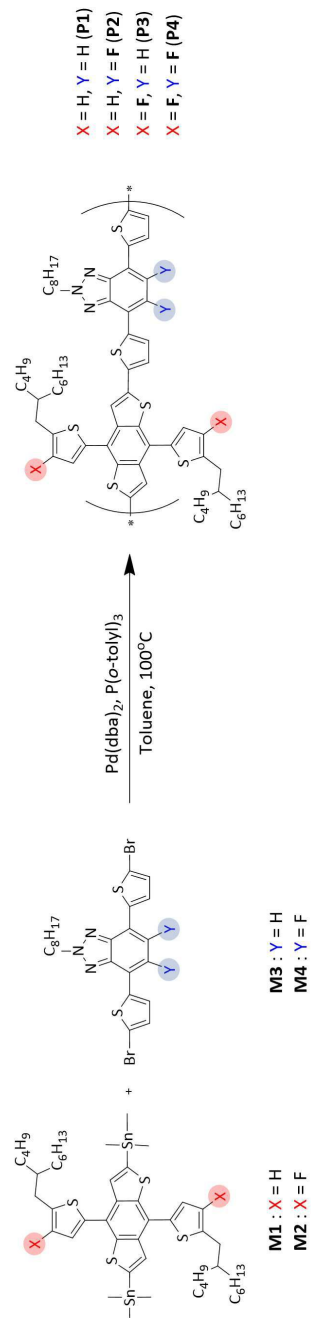
본 발명자들은 BDT-co-BTA 기반 고분자 반도체의 전기적, 형태적, 및 기계적 특성에 대한 불소화 위치의 영향을 철저히 조사하였다. 본 발명은 불소화 위치는 고분자 박막의 결정학적 파라미터와 신축성을 결정하는 데 중요하다는 것을 입증하였다. 불소화 백본을 갖는 고분자 반도체(즉, P2 및 P4)는 비불소화 백본을 갖는 고분자 반도체(즉, P1 및 P3)보다 낮은 $R_{face-on}$ 및 조밀한 고분자 패킹을 나타냈다. 그 결과, 비불소화 백본을 갖는 고분자 반도체는 향상된 신축성을 나타냈다. 특히, 측쇄의 불소화는 결정학적 파라미터의 현저한 변화 없이 결정도를 적당히 증가시켰다. 불소화는 고분자 반도체의 에너지 수준을 조절하는 데 효과적인 것으로 알려져 있으므로, 이러한 결과는 맞춤형 에너지 수준을 갖는 고도의 신축성을 갖는, 불소화된 ISPS의 개발 가능성을 입증하였다.

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.

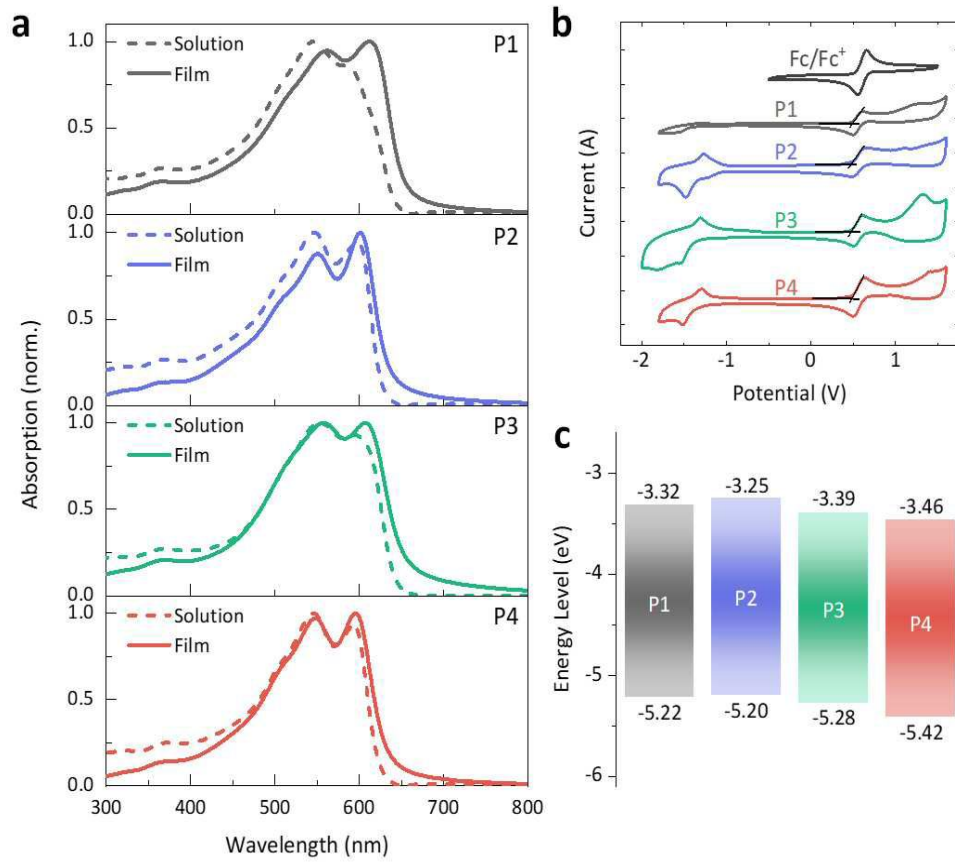
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

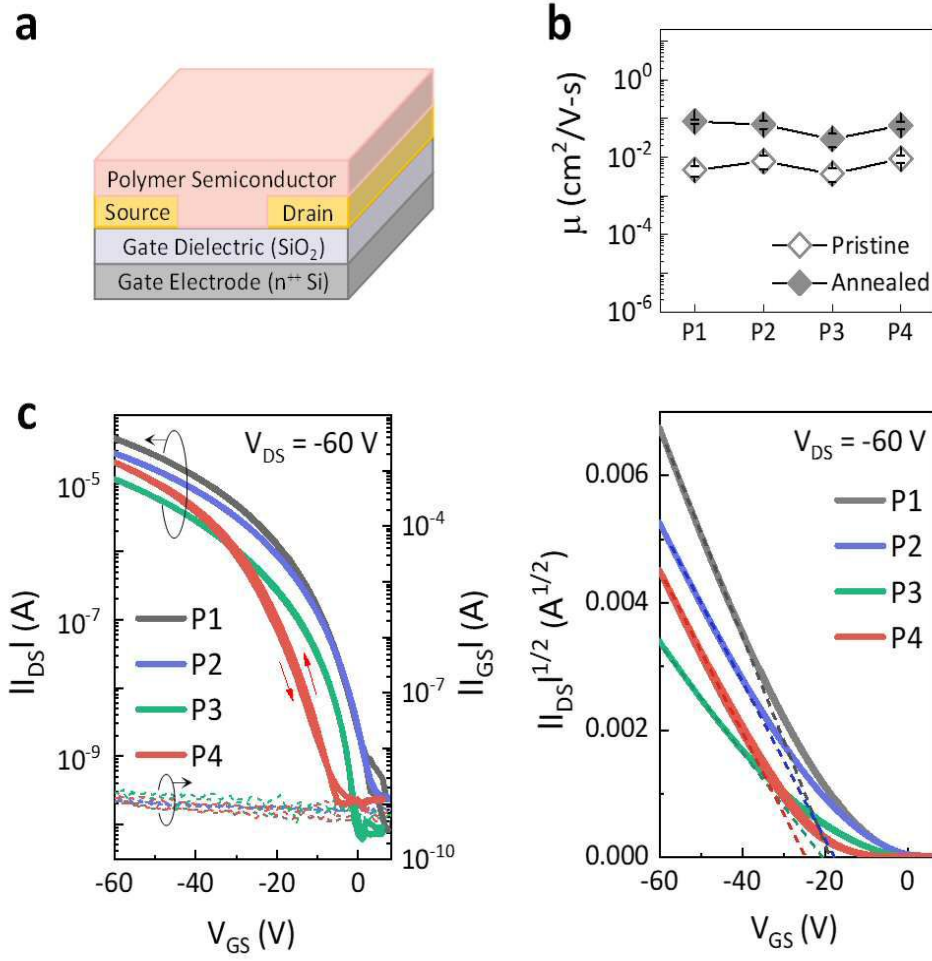
도면1



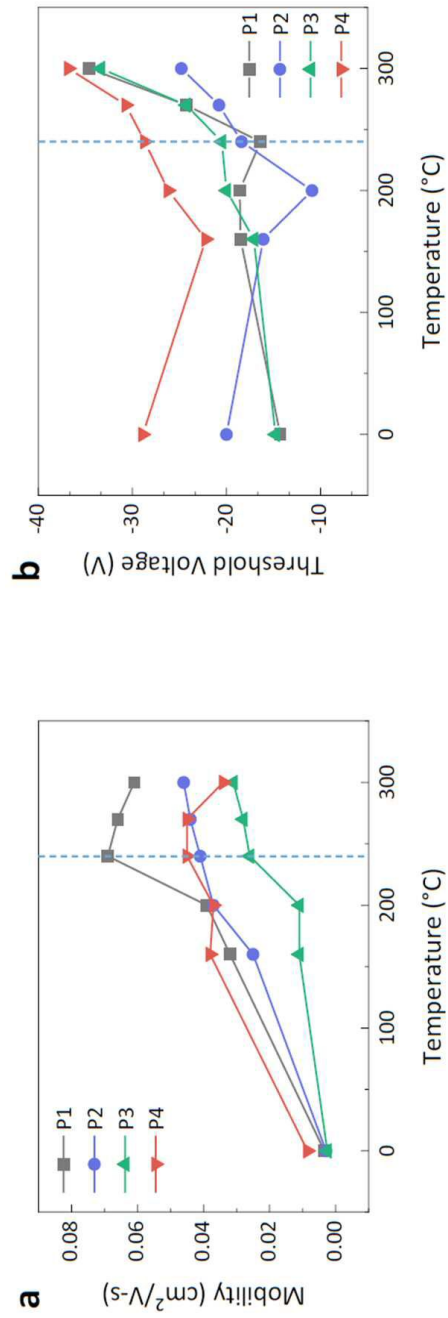
도면2



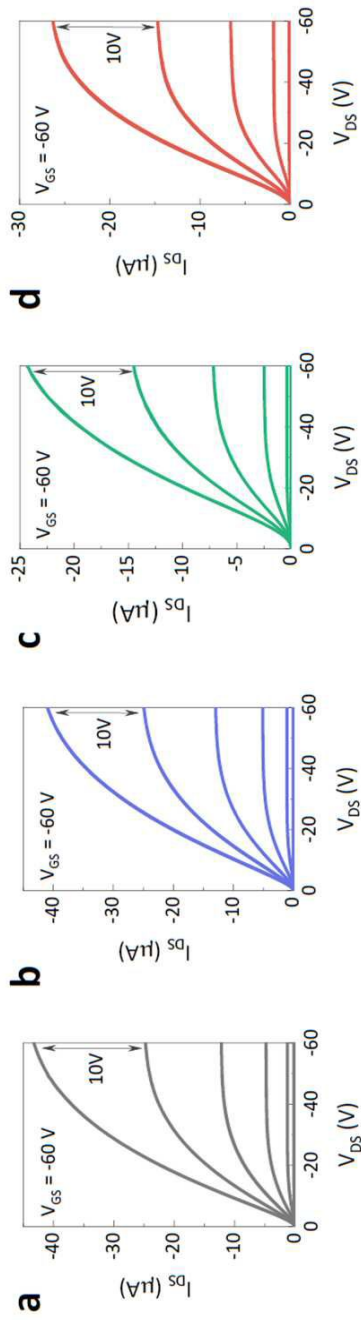
도면3



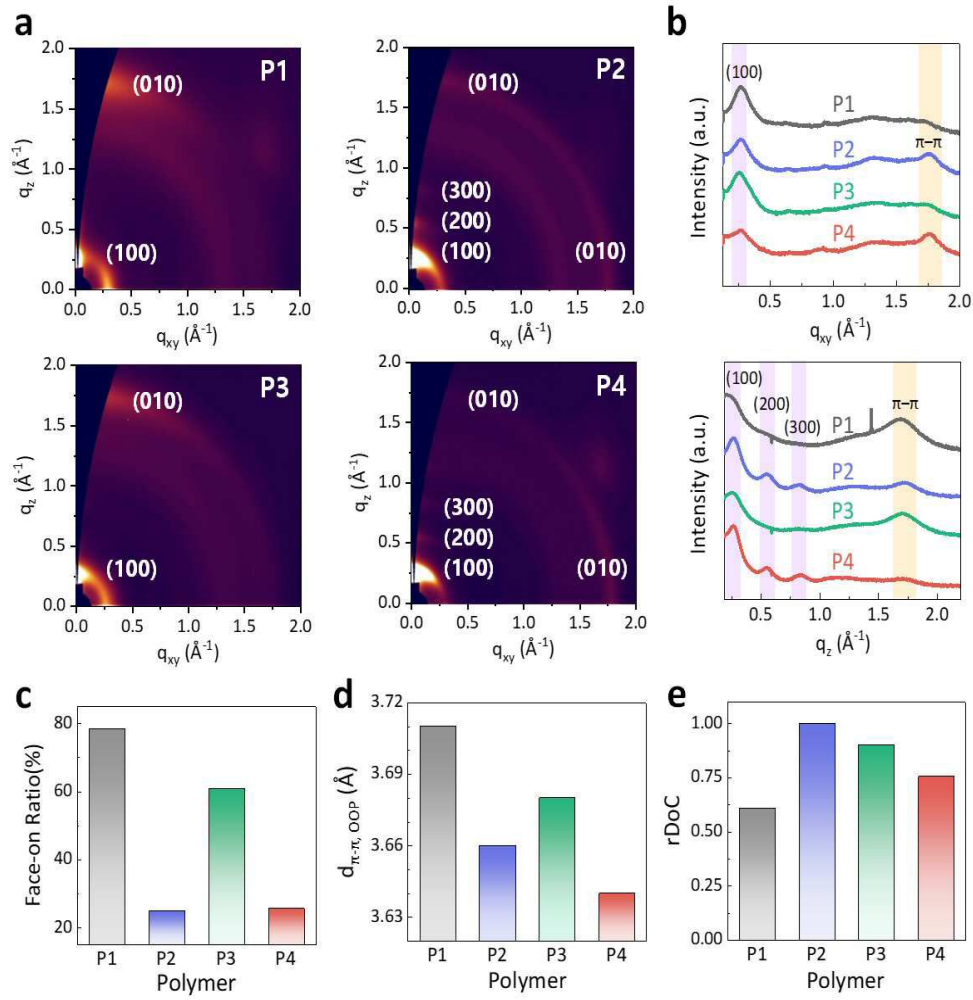
도면4



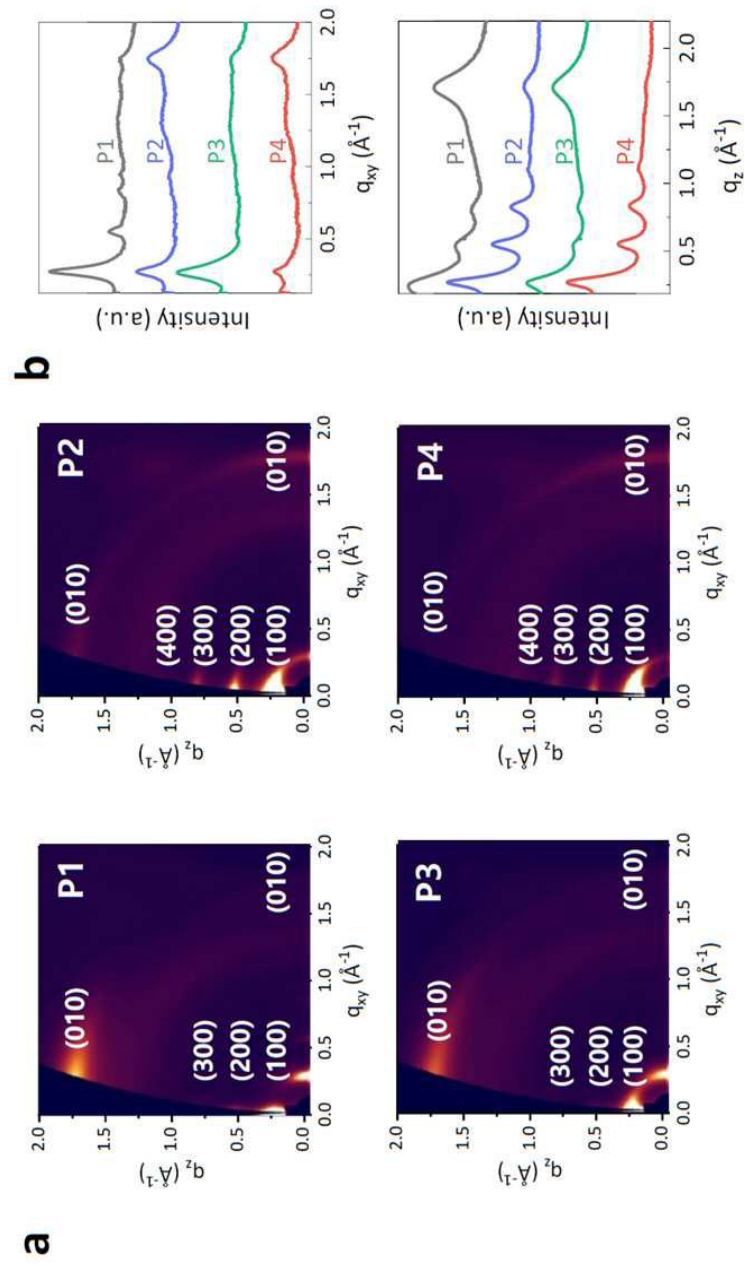
도면5



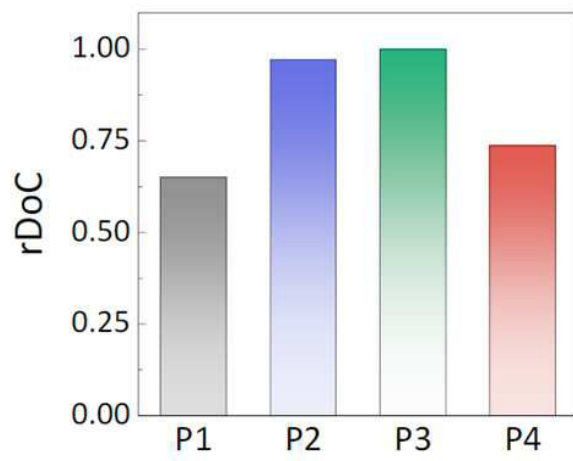
도면6



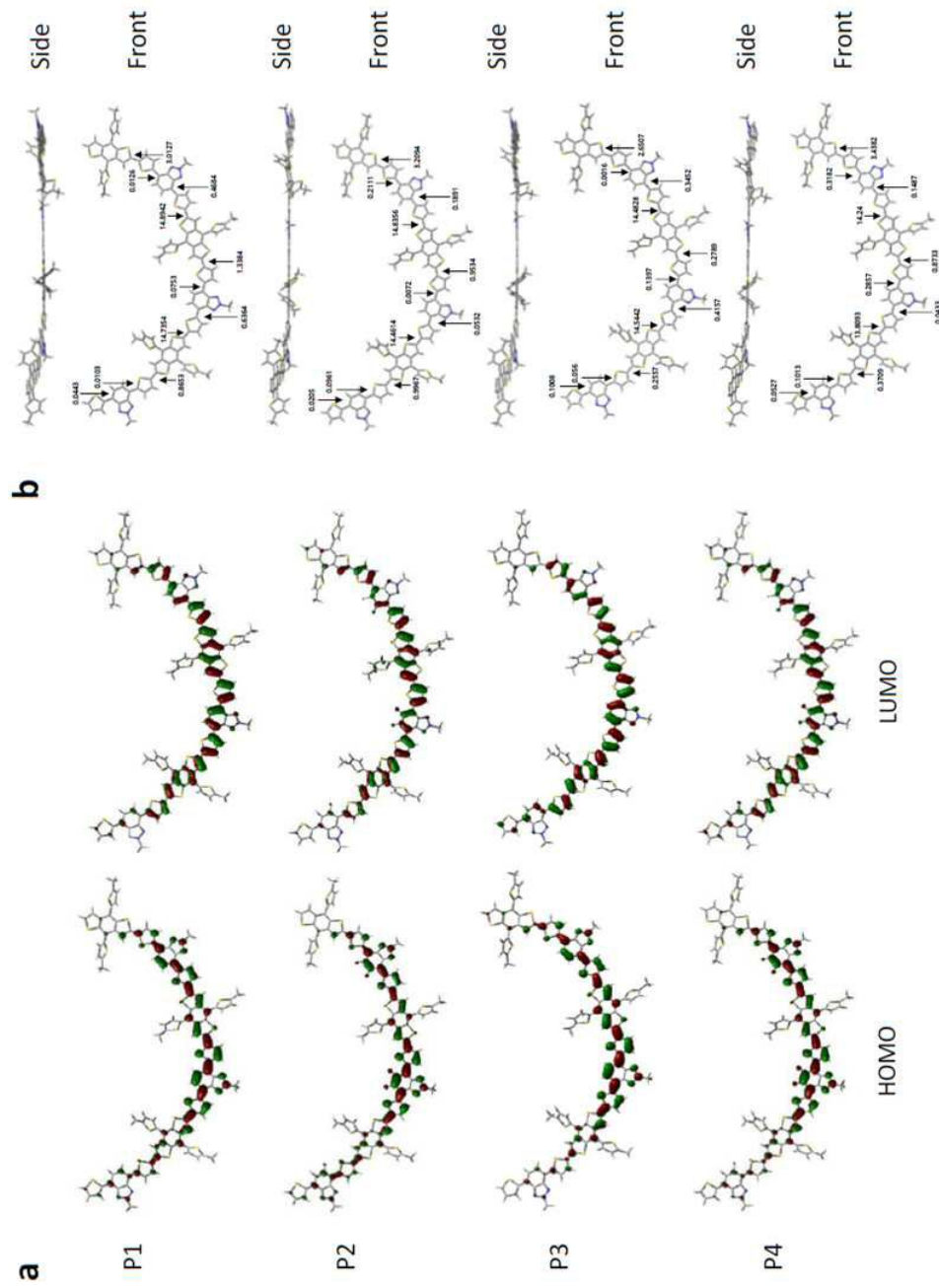
도면7



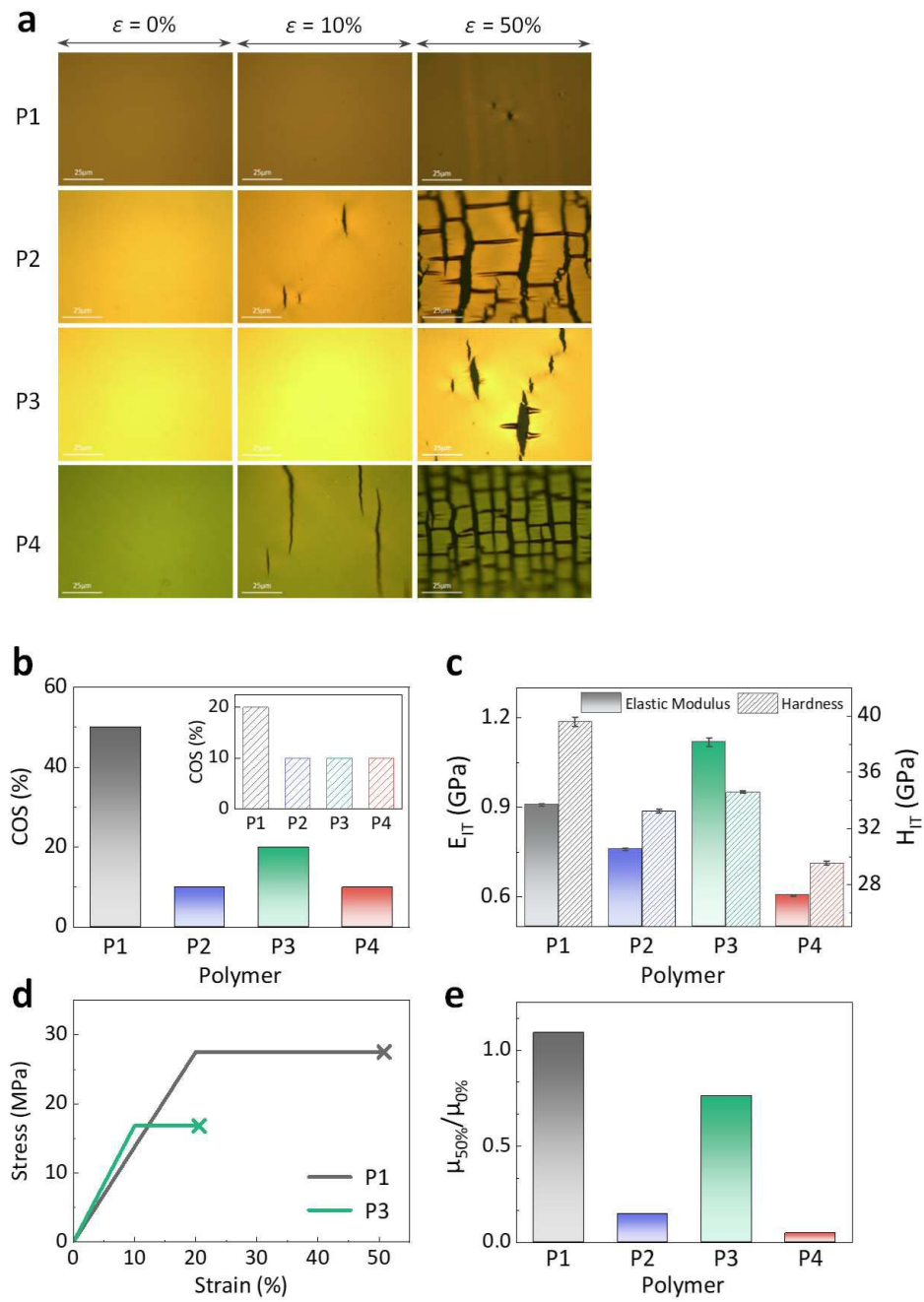
도면8



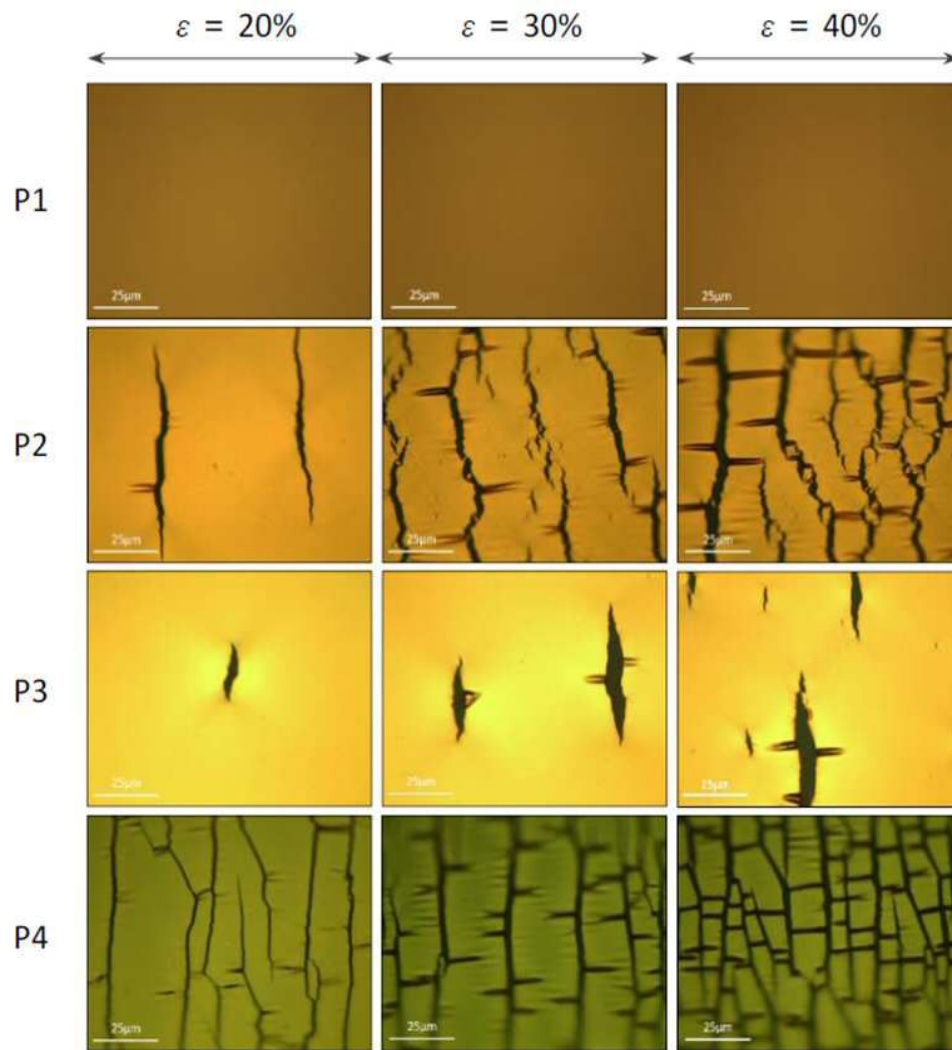
도면9



도면10



도면11



도면12

