(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0110127
(43) 공개일자 2015년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) *H01L 51/30* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0034086
(22) 출원일자 2014년03월24일
심사청구일자 2014년03월24일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김윤희
경상남도 진주시 내동로348번길 8 주공그린빌아파트 101-1103
권순기
경상남도 진주시 내동로348번길 8 주공그린빌아파트 101-1103
윤희준
경상남도 진주시 가호로 26 가좌주공2차아파트 212-1405호 (가좌동 660)
(74) 대리인
특허법인 플러스

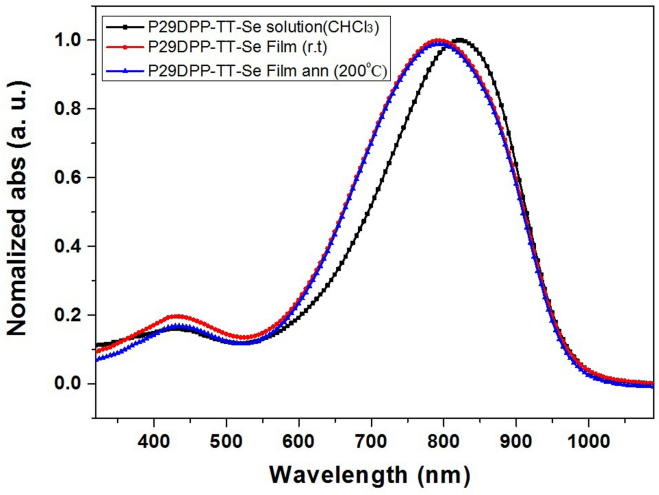
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이를 함유하는 유기 전자 소자**

(57) 요 약

본 발명은 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체는 전자 주개 화합물을 도입하여 높은 파이전자 겹침을 가지며, 비대칭적인 배열성을 가짐으로써, 자유 부피(Free volumn)의 증가로 높은 용해성을 가진다. 이러한 높은 용해성으로 인해 환경친화적인 비할로겐 용매에서 용액공정이 가능하며, 이를 채용한 유기 전자 소자는 우수한 전하이동도와 탁월한 점별비를 구현 할 수 있어, 반도체 소자에 폭넓은 응용이 가능할 것으로 기대된다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012R1A2A2A06047047
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업(핵심연구)
연구과제명 용액 공정에 기반한 고효율의 유기 적층 태양전지의 개발(추가지원- 2차년도)
기 여 율 70/100
주관기관 경상대학교
연구기간 2013.09.01 ~ 2014.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013M3A6A5073172
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌프론티어연구개발사업
연구과제명 고이동도 유기반도체 재료 개발 (1차년도)
기 여 율 30/100
주관기관 경상대학교
연구기간 2013.09.01 ~ 2014.08.31

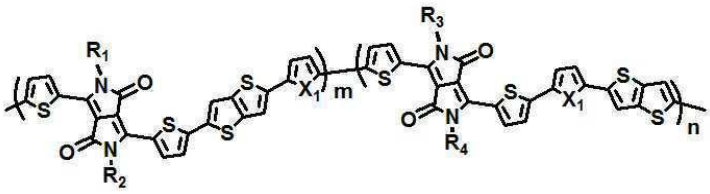
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식1로 표시되는 다이케토피롤로피롤 중합체:

[화학식1]



[상기 화학식1에서,

R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C50)알킬기이며,

상기 알킬은 각각 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

X1은 S 또는 Se이고;

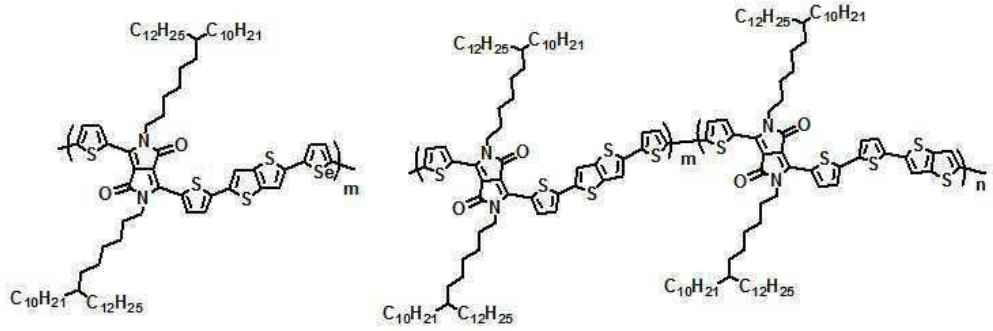
m은 1 내지 1,000의 정수이며;

n은 0 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

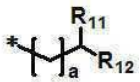
하기 화합물에서 선택되는 다이케토피롤로피롤 중합체.



[상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 1,000의 정수이다.]

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 R1 내지 R4는 각각 독립적으로  이고, a는 2 내지 10의 정수이고, R_{11}및 R_{12}은 각각 독립적으로 (C10-C30)알킬인 다이케토피롤로피롤 중합체.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체를 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 유기 전자 소자는 기판, 게이트, 게이트 절연층, 유기 반도체층, 및 소스-드레인 전극을 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 다이케토피롤로피롤 중합체는 상기 유기 반도체층에 포함되는 유기 전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이의 용도에에 관한 것으로, 보다 상세하게는 높은 용해성으로 인해 환경친화적인 비할로겐 용매에서 용액공정이 가능한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이를 함유하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 21세기 정보통신의 발달과 개인 휴대용 통신기기에 대한 욕구는 크기가 작고, 중량이 가볍고, 두께가 얇고, 사용하기 편리한 정보통신기기를 가능하게 하는 초미세 가공, 초고집적회로를 제작할 수 있는 고성능 전기전자재료, 신개념의 디스플레이를 가능케 하는 새로운 정보통신 재료를 필요로 하고 있다. 그 중에서도 유기 박막 트랜지스터(OTFT)는 휴대용 컴퓨터, 유기 EL소자, 스마트 카드(smart card), 전자 태그(electric tag), 호출기, 휴대전화 등의 디스플레이 구동기 및 현금 거래기, 인식표 등의 메모리 소자 등의 플라스틱 회로부의 중요한 구성요소로 사용될 수 있는 가능성으로 인하여 많은 연구의 대상이 되고 있다.

[0003] 유기 반도체를 이용한 유기 박막 트랜지스터는 지금까지의 비정질 실리콘 및 폴리실리콘을 이용한 유기 박막 트랜지스터에 비해 제조공정이 간단하고, 저비용으로 생산할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 플렉서블 디스플레이의 구현을 위한 플라스틱 기판들과 호환성이 뛰어나다는 장점 등으로 인해 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 특히, 고분자 유기반도체를 이용할 경우 용액공정으로 쉽게 박막을 형성할 수 있다는 장점 때문에 저분자 유기반도체 화합물에 비해 제조 원가가 절감 될 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[0004] 현재까지 개발된 대표적인 고분자계 유기 박막 트랜지스터용 반도체 화합물로는 P3HT[폴리(3-헥실티오펜)]과 F8T2[폴리(9,9-디옥틸플루오렌-코-비티오펜)]이 있다. OTFT의 성능은 여러 가지가 있으나, 그 중 중요한 평가척도는 전하이동도와 점멸비(on/off ratio)이며, 가장 중요한 평가 척도는 전하이동도이다. 전하이동도는 반도체 재료의 종류, 박막형성방법(구조 및 형태학), 구동전압 등에 따라 다르게 나타난다.

[0005] 일반적으로 유기 박막 트랜지스터는 기판/게이트/절연층/전극층(소스, 드레인)/유기반도체층으로 이루어지는 구조로, 기판 상부에 게이트 전극이 형성되어 있다. 이 게이트 전극의 상부에는 절연층이 형성되어 있으며, 그 상부에 유기 반도체층 및 소스와 드레인 전극이 차례로 형성되어 있다. 상기 구조의 유기 박막 트랜지스터의 구동원리를 p-형 반도체의 예를 들어 설명하면 다음과 같다. 먼저, 소스와 드레인 사이에 전압을 인가하여 전류를 흘리면 낮은 전압하에서는 전압에 비례하는 전류가 흐르게 된다. 여기에 게이트에 양의 전압을 인가하면 이 인가된 전압에 의한 전기장에 의하여 양의 전하인 정공들은 모두 반도체층의 상부로 밀려 올라가게 된다. 따라서, 절연층에 가까운 부분은 전도 전하가 없는 공핍층(depletion layer)이 생기게 되고, 이런 상황에서는 소스와 드레인 사이에 전압을 인가해도 전도 가능한 전하 운반자가 줄어들었기 때문에 낮은 전류의 양이 흐르게 될 것이다. 반대로 게이트에 음의 전압을 인가하면, 이 인가된 전압에 의한 전기장의 효과로 절연층의 가까운 부분에 양의 전하가 유도된 축적층(accumulation layer)이 형성 된다. 이 때, 소스와 드레인 사이에는 전도 가능한 전

하 운반자가 많이 존재하기 때문에, 더 많은 전류를 흘릴 수가 있다. 따라서, 소스와 드레인 사이에 전압을 인가한 상태에서 게이트에 양의 전압과 음의 전압을 교대로 인가하여 줌으로써 소스와 드레인 사이에 흐르는 전류를 제어할 수 가 있다.

[0006] 상기와 같은 원리로 구성되는 유기 박막 트랜지스터에 사용되는 것으로서는 전극(소스, 드레인), 높은 열안정성이 요구되는 기판 및 게이트전극, 높은 절연성과 유전상수를 가져야 하는 절연체, 그리고 전하를 잘 이동시키는 반도체 등이 있으나, 이 중에서 가장 극복해야 할 문제점이 많으며, 핵심적인 재료는 유기반도체이다. 유기반도체는 분자량에 따라 저분자 유기반도체 및 고분자 유기반도체로 나눌 수 있으며, 전자 또는 정공전달 여부에 따라 n-형 유기반도체 또는 p-형 유기반도체로 분류한다. 일반적으로, 유기 반도체층 형성시 저분자 유기반도체를 이용하는 경우, 저분자 유기반도체는 정제하기가 용이하여 불순물을 거의 제거할 수 있으므로 전하이동특성이 우수하다, 그러나, 이러한 유기반도체는 스핀코팅 및 프린팅이 불가능하여 진공증착을 통해 박막을 제조해야 하므로, 고분자 유기반도체에 비해 제조공정이 복잡하고, 비용이 많이 드는 단점이 있다. 고분자 유기반도체의 경우, 고순도의 정제가 어려우나, 내열성이 우수하고, 스핀코팅 및 프린팅이 가능하여 제조공정 및 비용, 대량생산에 있어서 유리한 장점이 있다.

[0007] 유기 반도체 재료의 개발을 위해서 많은 연구가 현재까지 이루어지고 있지만, 아직까지 고분자계 반도체 재료의 개발은 저분자계 반도체 재료의 개발에 못 미치고 있는 실정이다. 따라서, 유연하고, 제조원가가 낮은 유기 박막 트랜지스터를 이용한 전자장치의 개발을 위해서는 고분자계 반도체 재료의 개발이 시급한 실정이다. 일반적으로, 고분자의 전하이동도는 저분자에 비해 떨어진다고 알려져 있지만, 제조공정이나 비용면에서 충분히 이를 극복할 수 있는 재료라고 할 수 있다.

[0008] 한국공개특허 제2011-0091711호 및 한국공개특허 제2009-0024832호에는 다이케토피롤로피롤기에 S 함유 헤테로방향족 고리가 직접 결합된 중합체가 개시되어 있다. 그러나 여전히 충분한 파이 전자의 확장을 나타내지 못하므로 충분한 파이 전자겹침을 나타내는 고분자 반도체 재료의 개발이 필요하다.

[0009] 이에 본 발명자들은 전자 받개 화합물인 다이케토피롤로피롤 중합체에 전자 주개 화합물을 도입하여 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체합성하고, 이러한 비대칭적인 배열성에 따라, 높은 파이전자 겹침을 가지며, 자유 부피(Free volumn)의 증가로 높은 용해성으로 인해 환경친화적인 비할로겐 용매에서의 용액공정이 가능함을 확인함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2011-0091711호(2011.08.12.)

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제2009-0024832호(2009.03.09.)

발명의 내용

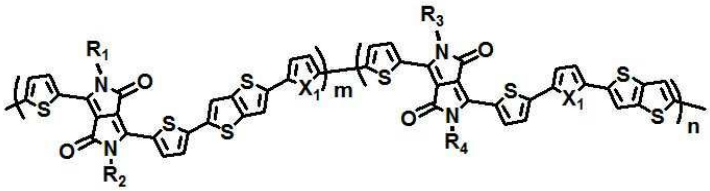
해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 높은 파이전자 겹침과 비대칭적인 배열성을 가기는 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이를 이용하여 친환경의 용액공정이 가능한 유기 전자 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 하기 화학식1로 표시되는 다이케토피롤로피롤 중합체를 포함한다.

[0013] [화학식1]



[0014]

[0015] [상기 화학식1에서,

[0016] R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C50)알킬기이며,

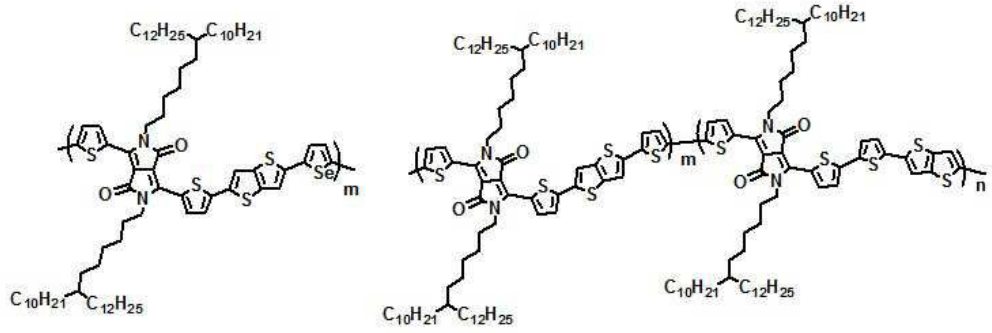
[0017] 상기 알킬은 각각 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0018] X1은 S 또는 Se이고;

[0019] m은 1 내지 1,000의 정수이며;

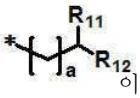
[0020] n은 0 내지 1,000의 정수이다.]

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체는 하기 화합물에서 선택될 수 있다.



[0022]

[0023] [상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 R1 내지 R4는 각각 독립적으로  이고, a는 2 내지 10의 정수이고, R_{11}및 R_{12}은 각각 독립적으로 (C10-C30)알킬일 수 있다.

[0025] 본 발명은 상기 다이케토피롤로피롤 중합체를 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 전자 소자는 기판, 게이트, 게이트 절연층, 유기 반도체층 및 소스-드레인 전극을 포함할 수 있다.

[0027] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다이케토피롤로피롤 중합체는 상기 유기 반도체층에 포함되는 유기 전자 소자일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체는 종래 교대 공중합체와는 달리 무작위 배열을 가져 비규칙적인 배열성을 가지며, 이로 인하여 높은 파이전자 겹침을 가지고, 고분자 간의 자유 부피(Free Volume) 증가로 높은 용해성을 가진다. 이러한 높은 용해성으로 인해 환경친화적인 비할로겐 용매에서 용액 공정으로 환경 파괴 없이 친환경적으로 소자의 제작이 가능하다는 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 실시예 1에 따른 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Se)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수

스펙트라이며,

도 2는 실시예 2에 따른 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Th)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라이며,

도 3은 실시예 1 내지 실시예 2에 따른 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Se, P29DPP-TT-Th)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면이며,

도 4는 실시예 1에 따른 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Se)의 열중량분석(TGA) 곡선이며,

도 5는 실시예 2에 따른 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Th)의 열중량분석(TGA) 곡선이며,

도 6 및 도 7은 실시예 1에 따른 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Se)를 이용하여 실시예 3의 방법으로 제작된 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면이며,

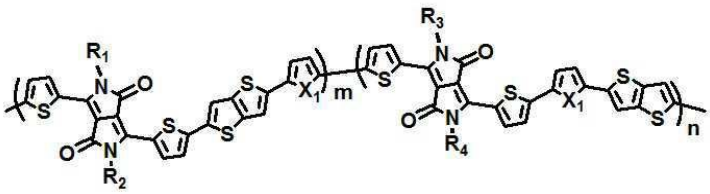
도 8 및 도 9는 실시예 2에 따른 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Th)를 이용하여 실시예 4의 방법으로 제작된 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명은 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물인 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전자 받개 화합물인 다이케토피롤로피롤 중합체에 전자 주개 그룹을 포함하는 화합물로 구성되며, 이는 비규칙적인 배열성을 가지는 것을 특징으로 한다. 또한 본 발명은 유기박막 트랜지스터의 활성층 재료로 사용되는 p타입 고분자 유기반도체 화합물인 다이케토피롤로피롤 중합체를 함유하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

[0031] 본 발명은 하기 화학식1로 표시되는 다이케토피롤로피롤 중합체를 제공한다.

[0032] [화학식1]



[0033]

[0034] [상기 화학식1에서,

[0035] R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C50)알킬기이며,

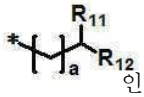
[0036] 상기 알킬은 각각 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

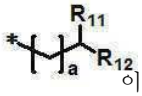
[0037] X1은 S 또는 Se이고;

[0038] m은 1 내지 1,000의 정수이며;

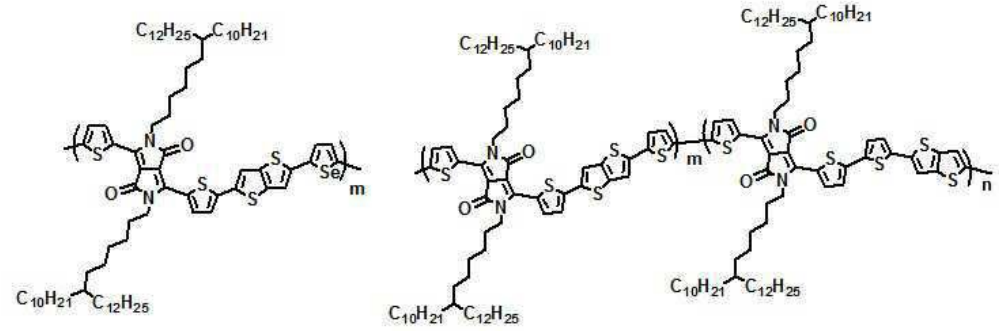
[0039] n은 0 내지 1,000의 정수이다.]

[0040] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체는 고분자 주 사슬의 비규칙 비대칭 모노머를 교도 중합시킴으로써, 무질서 배열을 유도하여 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액 구조를 갖게 함으로서 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여줌으로써 이를 함유하는 유기 전자 소자는 높은 이동도를 나타낸다.

[0041] 또한 다이케토피롤로피롤 중합체의 치환기인 R1 내지 R4는 각각 독립적으로  인 구조를 가짐으로써 보다 높은 용해도를 가질 수 있다. 이때, R_1 내지 R_4의 a는 2 내지 10의 정수를 가지고 말단에 가지쇄를 가지지 않은 알킬에 비해 무려 10배 이상 높은 전하이동도를 가지며 동시에 높은 용해도를 가져 용액공정에 보다 유리하여 간단하고 저렴한 공정으로 대면적의 유기 전자 소자를 제작할 수 있다.

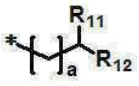
[0042] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식1에서 R1 내지 R4는 각각 독립적으로 이고, a는 2 내지 10의 정수이고, R_{11}및 R_{12}은 각각 독립적으로 (C10-C30)알킬일 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 다이케토피롤로피롤 중합체는 높은 용해도를 가지면서도 우수한 전하이동도와 점멸비를 가지기 위한 측면에서 보다 구체적으로는 하기 화합물에서 선택될 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.



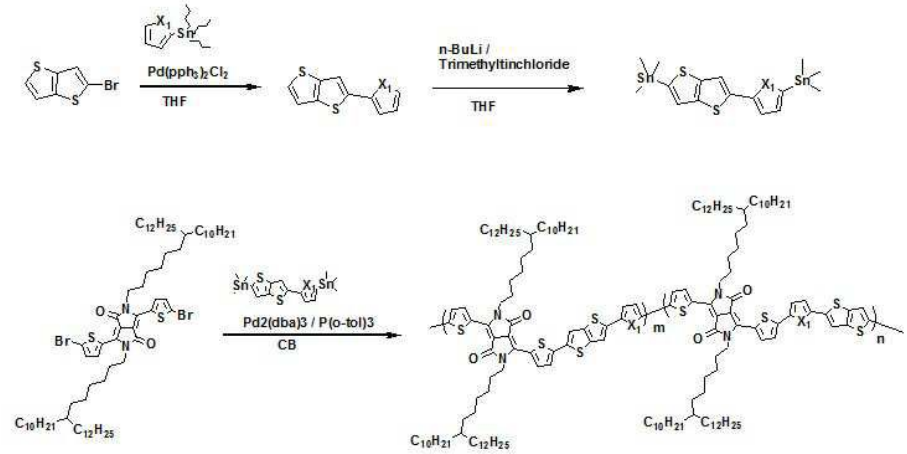
[0044]

[0045] [상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 1,000의 정수이다.]

[0046] 즉, 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체는 상기와 같이, 상기 화학식 1의 R1 내지 R4가 각각 독립적으로 탄소수가 25 이상인 의 구조를 가지며, 알킬의 직쇄의 탄소수인 a가 2 내지 10일 수 있다. 또한 상기 알킬기의 직쇄에 연결된 가지쇄의 구조를 가질 경우, 전하이동도나 점멸비의 저하가 일어나지 않아 이를 함유하는 유기 전자 소자는 높은 효율을 가지는 매우 현저한 효과를 가질 수 있다.

[0047] 또한 본 발명에 따른 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체를 제조하기 위한 방법으로, 알킬화 반응, 그리냐드 커플링 반응, 스즈키 커플링 반응, 스틸레 커플링 반응 등을 통하여 최종 화합물을 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체는 상기의 제조방법으로 한정하는 것은 아니며, 하기의 제조방법1 이외에도 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있다.

[0048] (제조방법1)



[0049]

[0050] [상기 제조방법1 에서,

[0051] X1은 S 또는 Se;

[0052] m은 1 내지 1,000의 정수이며;

[0053] n은 0 내지 1,000의 정수이다.]

[0054] 또한 본 발명에 따른 상기 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체는 유기 전자 소자의 유기 반도체층 형성용 물질로 사용될 수 있으며, 본 발명은 상기 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체를 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

[0055] 본 발명의 유기 전자 소자는 기판, 게이트, 게이트 절연층, 유기 반도체층 및 소스-드레인 전극의 구성을 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기의 구성을 가지는 유기 박막 트랜지스터일 수 있다. 이때, 상기 유기 박막 트랜지스터 제조방법의 구체적인 예는 하기와 같다.

[0056] 기판으로는 통상적인 유기박막트랜지스터에 사용하는 n-형 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 이 기판에는 게이트 전극의 기능이 포함되어 있다. 기판으로 n-형 실리콘외에 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명한 플라스틱 기판을 사용할 수도 있다. 이 경우에는 게이트 전극이 기판위에 더해져야 한다. 기판으로서 채용가능한 물질로는 유리, 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate:PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylterephthalate:PET), 폴리카보네이트(Polycarbonate:PC), 폴리비닐알콜(Polyvinylalcohol:PVP), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리노르보넨(Polynorbornene) 및 폴리에테르설폰(Polyethersulfone: PES)로 예시될 수 있다.

[0057] 상기 OTFT 소자를 구성하는 게이트 절연층으로서는 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_3및 TiO_2로 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_x및 AlON로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 절연체, 또는 폴리이미드(polyimide), BCB(benzocyclobutene), 파릴렌(parylene), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 폴리비닐페놀(polyvinylphenol) 등의 유기 전연체를 사용할 수 있다.

[0058] 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 구성은 기판/게이트/게이트절연층/유기 반도체층/소스-드레인 전극의 탑-컨택트(top-contact) 뿐만 아니라 기판/게이트/게이트절연층/소스-드레인 전극/유기 반도체층의 바텀-컨택트(bottom-contact)의 형태를 모두 포함할 수 있다. 또한 소스-드레인 전극과 유기반도체층 사이에 표면처리로서 HMDS(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane), OTS(octadecyltrichlorosilane) 또는 OTDS(octadecyltrichlorosilane)를 코팅하거나 하지 않을 수도 있다.

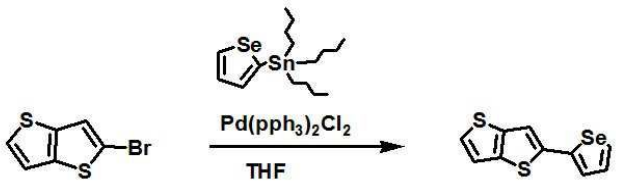
[0059] 상기 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체를 채용하는 유기 반도체층은 진공 증착법, 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀캐스팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성될 수 있으며, 이 때, 상기 유기반도체층의 증착은 40 ℃ 이상에서 고온 용액을 이용하여 형성될 수 있고, 그 두께는 500 Å내외가 바람직하다.

[0060] 상기 게이트 및 소스-드레인 전극은 전도성 물질이면 가능하나, 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐틴산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질로 형성되는 것이 바람직하다.

[0061] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0062] (실시예1) P29DPP-TT-Se의 제조

[0063] (1단계) 2-(selenophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene의 제조



[0064]

[0065] 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-bromothieno[3,2-b]thiophene (5.5 g, 0.0251 mol), tributyl(selenophen-2-yl)stannane(15.81 g, 0.0376 mol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.29 g, 0.251 mmol)을 넣고 Toluene (250 ml) 에 용해시켰다. 이를 80 ℃온도에서 24시간 환류 시켰다. 그런 다음, 상기 반응용액을 상온으로 온도를 내려주고 규조토(cellite)에 필터 시켰다. 이의 반응용매를 감압증류하여 제거시키고, 컬럼크로마토그래피로 컬럼 정제하였다. 이를 다시 메틸알콜로 재결정 후 고체화합물 3.2 g (47%)의

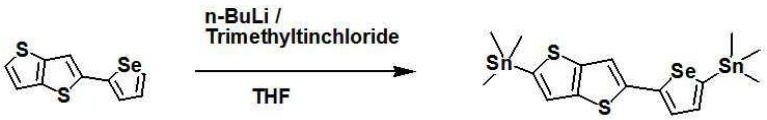
수득율로 얻었다.

[0066] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.98-7.96 (d, 1 H), 7.43-7.41 (,m 2 H), 7.37 (s, 1H), 7.31-7.26(m, 2H)

[0067] EI, MS m/z (%): 269.2 (100, M+)

[0068] (2단계) Trimethyl(5-(5-(trimethylstannyl)selenophen-2-yl)thieno-

[0069] [3,2-b]thiophen-2-yl)stannane의 제조



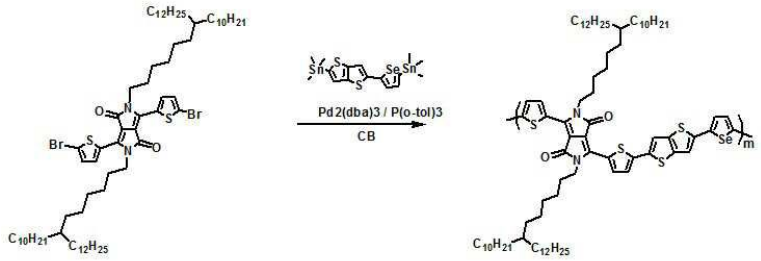
[0070]

[0071] 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-(selenophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene (1.0 g, 3.714 mmol)를 넣고 THF (30 ml) 에 용해시켰다. 이를 -78 ℃의 온도로 낮추고 *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 3.41 mL, 8.542 mmol)을 천천히 적가시킨 후 질소 기류 하에서 1 시간 동안 교반시킨다. 이를 -78℃의 온도로 낮추고 trimethyltin chloride (1.70 g, 8.542 mmol) 을 적가해주고 RT에서 2시간 동안 교반시킨다. 상기 반응용액을 얼음물에 붓고, Ether로 추출하였다. 상기 추출된 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO4로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 저온에서 용매를 제거하였다. 이를 다시 메틸알콜로 재결정 후 고체화합물을 0.91 g (41%)의 수득율로 얻었다.

[0072] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD2C12): δ 7.46-7.42 (,m 2 H), 7.30 (s, 1H), 7.27-7.25(s, 1H) 0.52-0.31 (m, 18 H)

[0073] EI, MS m/z (%): 594.8 (100, M+)

[0074] (3단계) P29DPP-TT-Se의 제조



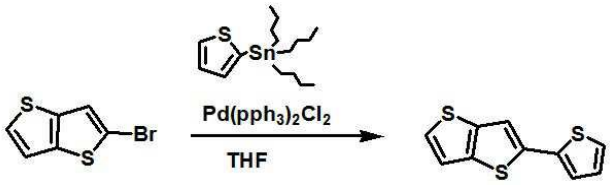
[0075]

[0076] 상기 고분자는 스틸레 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(7-decylnonadecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.50 g 0.0004 mol)과 trimethyl(5-(5-(trimethylstannyl)selenophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl)stannane (0.187 g 0.0004 mmol)을 6 mL 클로로벤젠 용매에 용해시키고, 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 촉매로 $Pd_2(dba)_3$ (0.007 mg, 2 mol%)와 p(o-tol)$_3$(0.095 g/ 8 mol%)을 첨가하고, 110 ℃에서 48 시간 동안 환류시켰다. 상기 반응용액에 2-브로모싸이오펜 (0.1 g)을 넣고 6시간 동안 환류시키고, 2-싸이오펜메틸틴(0.1 g)을 넣어 6시간 동안 환류시켜 말단기 반응을 종결시켰다. 그 후 용액을 메탄올 (300 mL) 에 천천히 침전시키고 고체를 필터하였다. 걸러낸 고체는 속실렛을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제하였다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 암녹색 고체를 얻었다. (수득률 75%).

[0077] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$)[ppm]: 8.93(broad, 4H), 6.92-6.48(broad, 4H), 3.82(broad, 4H), 2.13(m 2H), 1.35-1.27(m, 76H), 1.08-0.79(m, 12H).

[0078] (실시예2) P29DPP-TT-Th의 제조

[0079] (1단계) 2-(thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene의 제조



[0080]

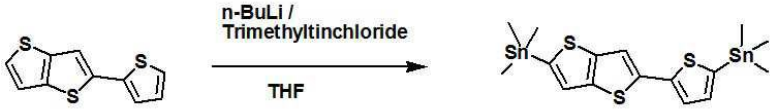
[0081] 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-bromothieno[3,2-b]thiophene (5.5 g, 0.0251 mol), tributyl(thiophen-2-yl)stannane(14.05 g, 0.0376 mol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.29 g, 0.251 mmol)을 넣고 Toluene (250 ml) 에 용해시켰다. 이를 80 ℃온도에서 20시간 환류 시켰다. 그런 다음, 상기 반응용액을 상온으로 온도를 내려주고 규조토(cellite)에 필터 시켰다. 이의 반응용매를 감압증류하여 제거시키고, 컬럼크로마토그래피로 컬럼 정제하였다. 이를 다시 메틸알콜로 재결정 후 고체화합물 4.4 g (78%)의 수득율로 얻었다.

[0082] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.88-7.76 (d, 1 H), 7.44-7.40 (,m 2 H), 7.38 (s, 1H), 7.33-7.26(m, 2H)

[0083] EI, MS m/z (%): 222.3 (100, M+)

[0084] (2단계) Trimethyl(5-(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)thieno-

[0085] [3,2-b]thiophen-2-yl)stannane의 제조



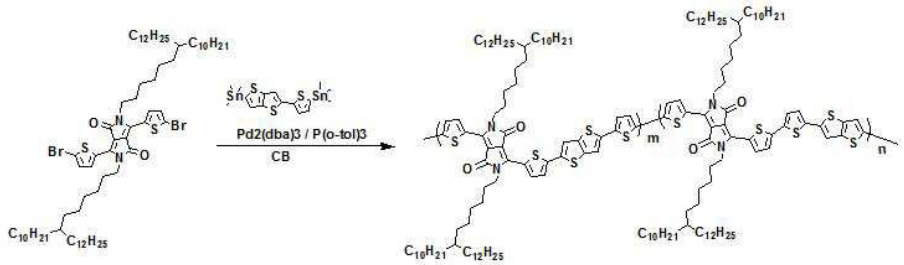
[0086]

[0087] 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-(thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene (1.0 g, 4.497 mmol)를 넣고 THF (30 ml) 에 용해시켰다. 이를 -78 ℃의 온도로 낮추고 *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 4.12 mL, 10.344 mmol)을 천천히 적가시킨 후 질소 기류 하에서 1 시간 동안 교반시킨다. 이를 -78℃의 온도로 낮추고 trimethyltin chloride (2.06 g, 10.344 mmol) 을 적가해주고 RT에서 2시간 동안 교반시킨다. 상기 반응용액을 얼음물에 붓고, Ether로 추출하였다. 상기 추출된 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO4로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 저온에서 용매를 제거하였다. 이를 다시 메틸알콜로 재결정 후 고체화합물을 0.91 g (41%)의 수득율로 얻었다.

[0088] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD2C12): δ 7.44-7.40 (m, 2 H), 7.38 (s, 1H), 7.32-7.30(s, 1H) 0.54-0.32 (m, 18 H)

[0089] EI, MS m/z (%): 547.9 (100, M+)

[0090] (3단계) P29DPP-TT-Th의 제조



[0091]

[0092] 상기 고분자는 스틸레 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(7-decylnonadecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.50 g 0.0004 mol)과 trimethyl(5-(5-

(trimethylstannyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)stannane(0.172 g 0.0004 mmol)을 6 mL 클로로벤젠 용매에 용해시키고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 촉매로 Pd2(dba)3 (0.007 mg, 2 mol%)와 p(o-tol)3(0.095 g/ 8 mol%)을 넣고 110 ℃에서 48 시간 동안 환류시켰다. 상기 반응용액에 2-브로모싸이오펜 (0.1 g)을 넣고 6시간 동안 환류시키고, 2-싸이오펜메틸틴(0.1 g)을 넣어 6 시간 동안 환류시켜 말단기 반응을 종결시켰다. 상기 반응용액에 메탄올 (300 mL) 에 천천히 침전시키고 고체를 필터하였다. 걸러낸 고체는 속실렛을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔, 클로로포름 순으로 정제하였다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 암녹색 고체를 얻었다. (수득률 79%).

[0093] ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3)[ppm]: 8.96(broad, 4H), 6.99-6.65(broad, 4H), 3.78(broad, 4H), 2.15(m 2H), 1.32-1.26(m, 76H), 1.08-0.78(m, 12H).

[0094] 상기 실시예 1 내지 2에서 합성된 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Se, P29DPP-TT-Th)의 GPC 결과를 하기 표 1에 도시하였으며, 분석 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0095]

	Mn(kDa)	Mw(kDa)	PDI
P29DPP-TT-Se (실시예 1)	49.05	69.33	1.41
P29DPP-TT-Th (실시예 2)	53.82	71.59	1.33

[0096] 또한, 상기 실시예 1 내지 2에서 합성된 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Se, P29DPP-TT-Th)의 용해도를 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

[0097]

용해도 테스트 (0.5~1 w%/mL)									
	아세톤	메탄올	THF	톨루엔	자일렌	테트랄린	$CHCl_3$	클로로벤젠	디클로로벤젠
P29DPP-TT-Se (실시예 1)	X	X	O	O	O	O	O	O	O
P29DPP-TT-Th (실시예 2)	X	X	O	O	O	O	O	O	O

[0098] (실시예 3 내지 4) 유기전자소자 제작

[0099] OTFT 소자는 탑-컨택 방식으로 제작하였으며, 100 nm의 n-doped silicon 을 게이트로 사용하였으며 SiO_2를 절연체로 사용하였다. 표면처리는 piranha cleaning solution(H_2SO_4:$2H_2O_2$)을 사용하여 표면세척을 한 다음, Alfa사의 OTS-18(octadecyltrichlorosilane)을 이용해 표면을 SAM(Self Assemble Monolayer)처리 한 후 사용하였다. 유기반도체층은 0.2 wt% chloroform solution을 spin-coater를 사용하여 2000 rpm의 속도로 1분간 코팅하였다. 유기 반도체 물질로는 상기 실시예 1 내지 2 에서 합성된 P29DPP-TT-Se 및 P29DPP-TT-Th를 사용하였다. 소스와 드레인으로 사용된 gold는 1 A/s로 100 nm의 두께로 증착하였다. 채널의 길이는 15 μm 이며 폭은 1500 μm이다. OTFT의 특성의 측정은 Keithley 4800을 사용하였다.

[0100] 전하이동도는 하기 포화영역(saturation region) 전류식으로부터 $(I_{SD})^{1/2}$ 과 V_G를 변수로 한 그래프를 얻고 그

기울기로부터 구하였다.

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

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

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

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

[0101]

[0102] 상기 식에서, I_{SD}는 소스-드레인 전류이고, μ 또는 μ_{FET}는 전하 이동이이며, C_0는 산화막 정전용량이고, W는 채널 폭이며, L은 채널 길이이고, V_G는 게이트 전압이며, V_T는 문턱전압이다. 또한 차단 누설전류(I_{off})는 오프 상태일 때 흐르는 전류로서, 전류비에서 오프 상태에서 최소전류로 구하였다.

[0103] 상기 실시예 1 내지 2 에서 합성된 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Se, P29DPP-TT-Th)의 광 흡수영역은 용액상태와 필름상태에서 측정하여 결과를 도 1 내지 2에 도시하였다. 실시예 1 내지 2 에서 합성된 유기 반도체 화합물인 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Se, P29DPP-TT-Th)의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Bu_4NClO_4(0.1 몰농도)의 용매 및 50 mV/s의 조건에서 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 도 3에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0104] 하기 표 3에 실시예 1 내지 실시예 2에서 합성된 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Se, P29DPP-TT-Th)의 광학적 및 전기화학적 성질을 기재하였다. 여기서 HOMO값은 도 3에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭은 필름상태에서 UV흡수파장에서 구하였다.

표 3

[0105]

중합체 (용매:클로로포름)	광학특성				전기화학적 특성		
	UV-S (max) (nm)	UV-F (max) (nm)	UV-ann (max) (nm)	UV-edge (nm)	Band gap (optical) (eV)	LUMO (optical) (eV)	HOMO (electrochemical) (eV)
P29DPP-TT-Se (실시예 1)	823 428	796 429	796	973	1.28	-4.09	-5.37
P29DPP-TT-Th (실시예 2)	820 422	838(s) 785 428	776	965	1.29	-4.09	-5.38

[0106] 상기 표 3에서 보이는 바와 같이 본 발명의 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체는 밴드갭이 낮아 이를 함유하는 유기 전자 소자의 전하이동도가 높음을 알 수 있다.

[0107] 도 4 내지 5에서는 실시예 1 내지 2에서 합성된 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Se, P29DPP-TT-Th)의 분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것이다.

[0108] 도 6 내지 7은 실시예 1에서 합성된 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Se)를 이용하여 실시예 3에서 제작된 소자의 transfer curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 도면이며,

[0109] 또한 도 8 내지 9는 실시예 2에서 합성된 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Th)를 이용하여

실시예 4에서 제작된 소자의 transfer curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 도면이며,

[0110] 하기 표 4에 실시예 1 내지 2에서 합성된 신규한 비대칭 다이케토피롤로피롤 중합체(P29DPP-TT-Se, P29DPP-TT-Th)를 이용하여 실시예 3 내지 4에서 제작된 소자의 특성을 기재하였다.

표 4

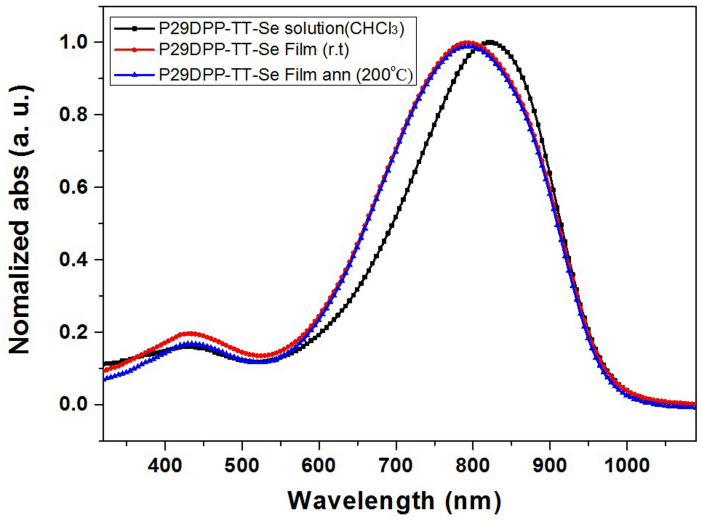
중합체	열처리	이동도 ($cm^2/(V\ s)$)	문턱전압 (V)	점멸비 on/off 비율
P29DPP-TT-Se (실시예 1)	상온	0.97	15.2	7.28×10^4
	200℃	3.26	11.2	9.84×10^5
P29DPP-TT-Th (실시예 2)	상온	0.65	16	6.98×10^4
	200℃	2.95	13.9	1.74×10^5

[0111]

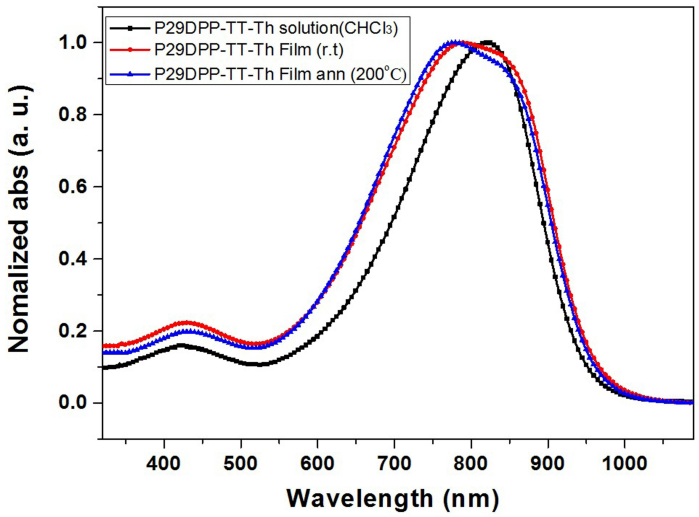
[0112] 상기 표 4에서 보이는 바와 같이 실시예 3 내지 4의 방법으로 제작하고 200℃ 열처리하여 제조된 유기 전자 소자는 본 발명의 다이케토피롤로피롤 중합체를 함유하여 높은 전하이동도를 가지며, 안정적인 점멸비를 가진다.

도면

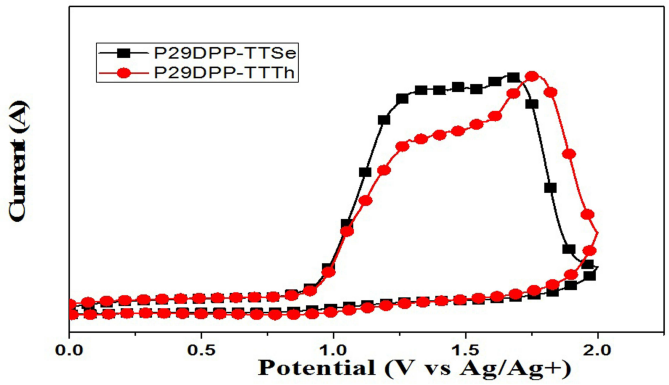
도면1



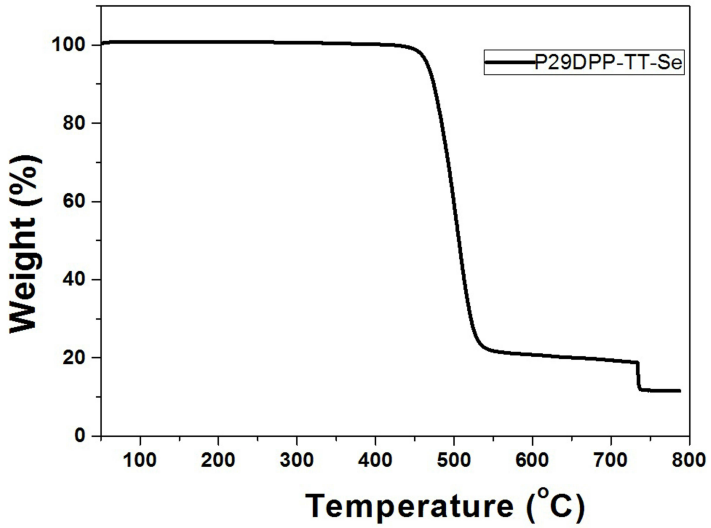
도면2


P29DPP-TT-Th solution(CHCl3)
P29DPP-TT-Th Film (r.t)
P29DPP-TT-Th Film ann (200°C)
Nomalized abs (a. u.)
Wavelength (nm)

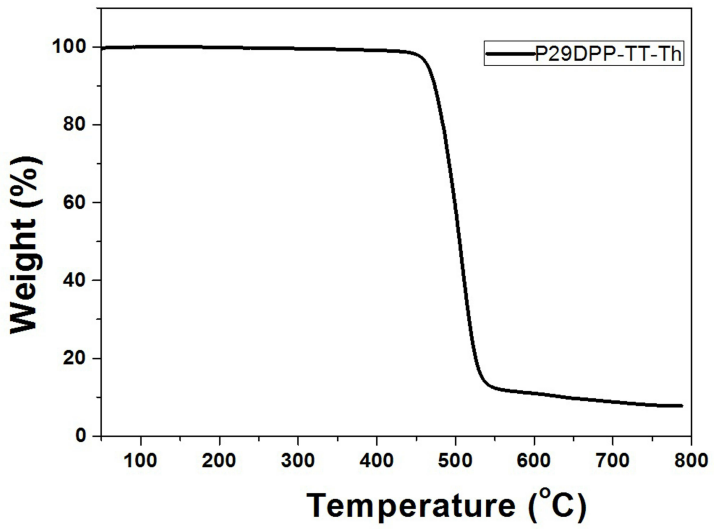
도면3


P29DPP-TTSe
P29DPP-TTTh
Current (A)
Potential (V vs Ag/Ag+)

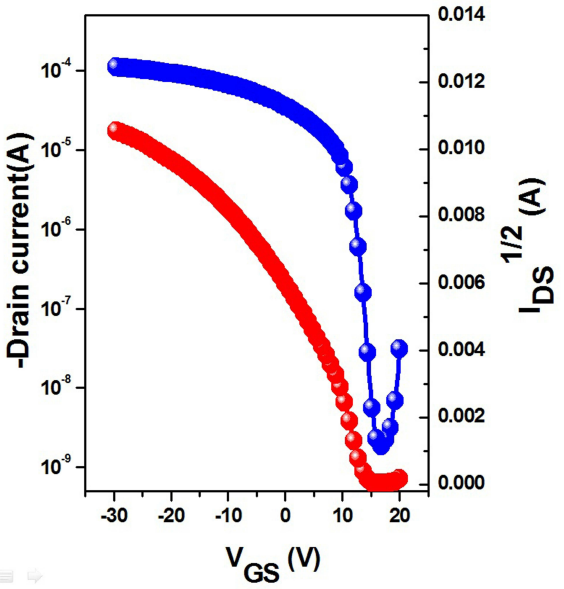
도면4


P29DPP-TT-Se
Weight (%)
Temperature (°C)

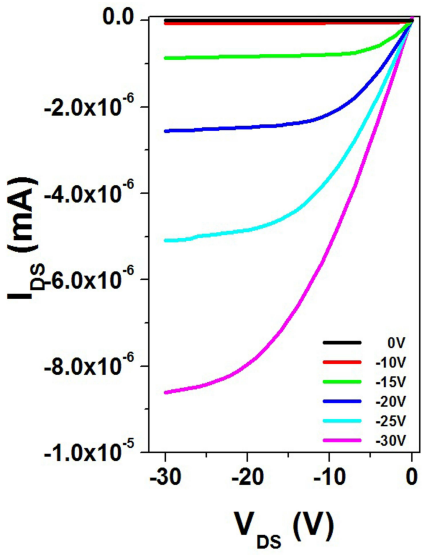
도면5


P29DPP-TT-Th
Weight (%)
Temperature (°C)
100
80
60
40
20
0
100
200
300
400
500
600
700
800

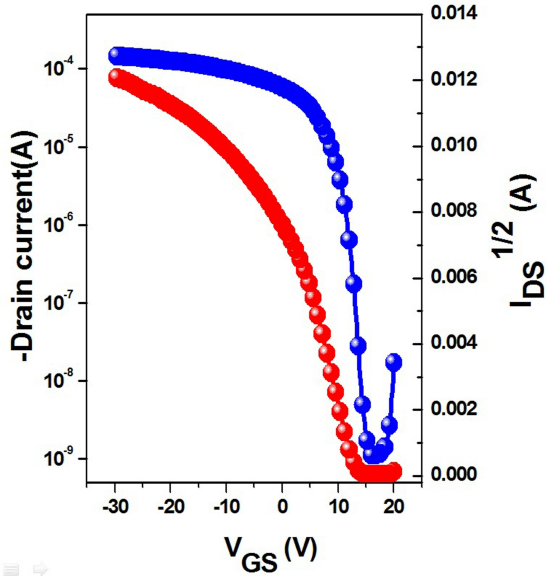
도면6


-Drain current(A)
$I_{DS}^{1/2}$ (A)
V_{GS} (V)
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
0.014
0.012
0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
-30
-20
-10
0
10
20

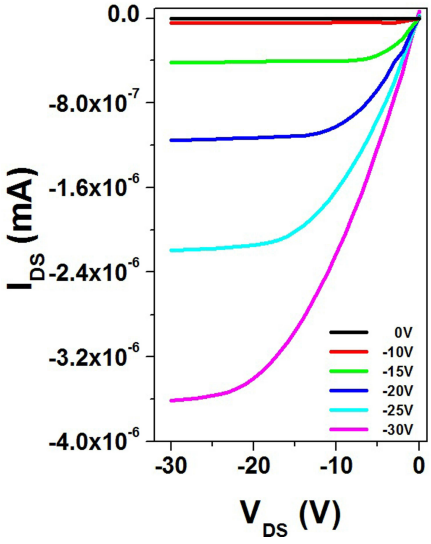
도면7


0.0
-2.0x10-6
-4.0x10-6
-6.0x10-6
-8.0x10-6
-1.0x10-5
IDS (mA)
-30
-20
-10
0
VDS (V)
0V
-10V
-15V
-20V
-25V
-30V

도면8


10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
10-9
-Drain current(A)
0.014
0.012
0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
IDS1/2 (A)
-30
-20
-10
0
10
20
VGS (V)

도면9


0.0
-8.0x10-7
-1.6x10-6
-2.4x10-6
-3.2x10-6
-4.0x10-6
IDS (mA)
-30
-20
-10
0
VDS (V)
0V
-10V
-15V
-20V
-25V
-30V