



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0088257
(43) 공개일자 2016년07월25일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C07D 421/06</i> (2006.01) <i>C07D 409/06</i> (2006.01)
 <i>C07F 5/02</i> (2006.01) <i>C07F 7/22</i> (2006.01)
 <i>C08G 61/12</i> (2006.01) <i>C08G 73/06</i> (2006.01)
 <i>C08G 75/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/00</i> (2006.01)
 <i>H01L 51/05</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C07D 421/06</i> (2013.01)
 <i>C07D 409/06</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0014959(분할)
 (22) 출원일자 2016년02월05일
 심사청구일자 2016년02월05일
 (62) 원출원 특허 10-2015-0007430
 원출원일자 2015년01월15일
 심사청구일자 2015년01월15일</p> | <p>(71) 출원인
 경상대학교산학협력단
 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)</p> <p>(72) 발명자
 김윤희
 경상남도 진주시 평거로 57 들말홍한아파트 110동 1301호
 권순기
 경상남도 진주시 내동로348번길 10 주공그린빌아파트 101-1103
 백장열
 경상남도 사천시 축동면 신기길 126</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 플러스</p> |
|---|---|

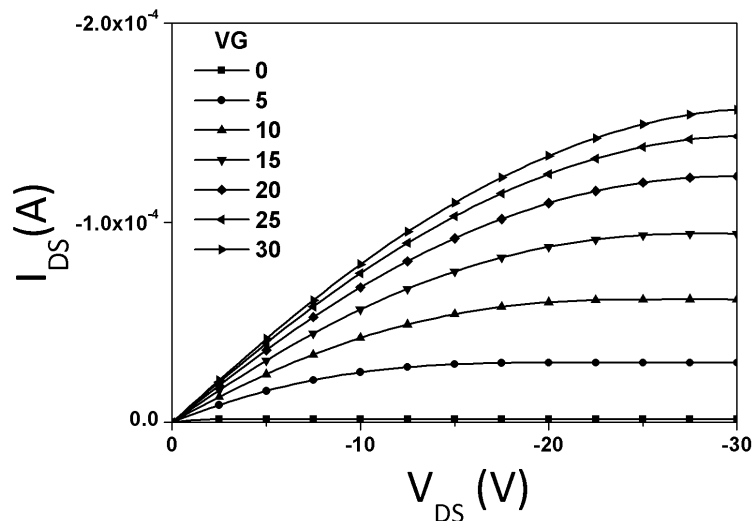
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피를 중합체, 이를 채용하고 있는 유기 전자 소자 및 이를 제조하기 위한 단량체

(57) 요약

본 발명은 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물인 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피를 중합체, 그의 용도 및 이를 제조하기 위한 단량체에 관한 것이다. 본 발명의 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피를 중합체는 높은 파이전자 겹침을 가지는 새로운 유기반도체 화합물로서 이를 채용한 유기 전자 소자는 전하이동도 및 점멸비가 우수하다.

대표도 - 도16



(52) CPC특허분류

C07F 5/02 (2013.01)
C07F 7/22 (2013.01)
C08G 61/123 (2013.01)
C08G 73/0672 (2013.01)
C08G 75/06 (2013.01)
H01L 51/0036 (2013.01)
H01L 51/0065 (2013.01)
H01L 51/0068 (2013.01)
H01L 51/0508 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2015R1A2A1A10055620
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발
기 여 율	1/2
주관기관	경상대학교
연구기간	2015.11.01 ~ 2016.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2013M3A6A5073172
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	글로벌프런티어사업
연구과제명	고이동도 유기반도체 재료 개발
기 여 율	1/2
주관기관	경상대학교
연구기간	2015.09.01 ~ 2016.06.30

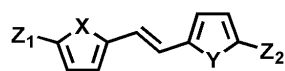
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 2로 표시되는 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리 단량체.

[화학식 2]



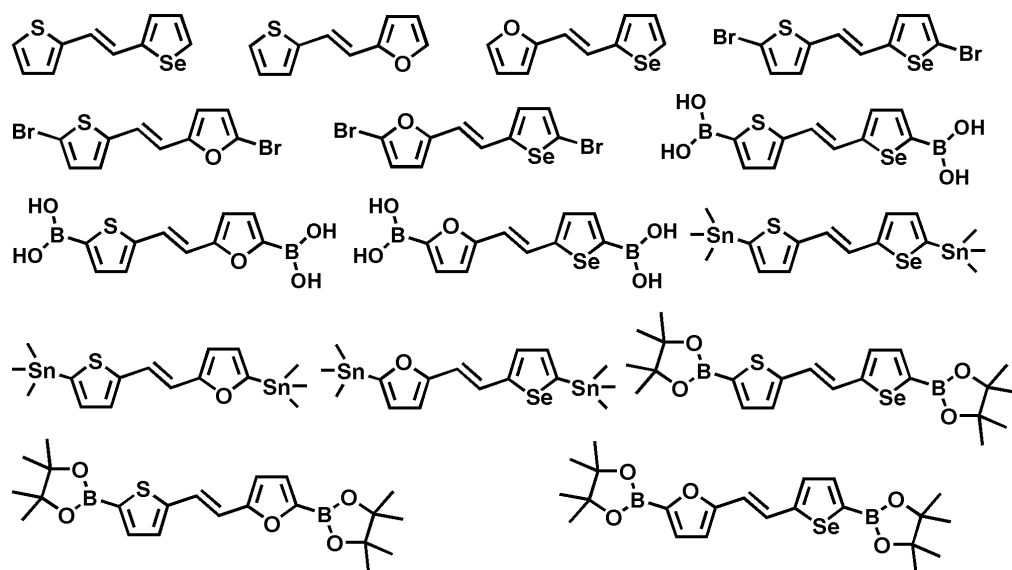
상기 화학식 2에서,

Z₁ 및 Z₂는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, B(OH)₂, 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일 또는 SnR₁₁R₁₂R₁₃이고; R₁₁ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로 (C1-C10)알킬이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

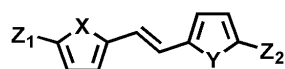
상기 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리 단량체는 하기 구조로부터 선택되는 것인 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리 단량체.



청구항 3

하기 화학식 2의 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리 단량체를 포함하는 중합체.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Z₁ 및 Z₂는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, B(OH)₂, 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일 또는 SnR₁₁R₁₂R₁₃이고; R₁₁ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로 (C1-C10)알킬이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물인 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체, 그의 용도 및 이를 제조하기 위한 단량체에 관한 것이다. 본 발명의 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체는 높은 파이전자 겹침을 가지는 새로운 유기반도체 화합물로서 이를 채용한 유기 전자 소자는 전하이동도 및 점멸비가 우수하다.

배경 기술

[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 전하 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 전자접침을 나타내는 고분자 반도체 재료의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2011-0091711호(2011.08.12.)

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 높은 용해도를 가지며 높은 분자량으로 인한 점성을 가져 상온에서의 스핀 코팅이 용이하여 용액공정을 가능케 하는 유기반도체 화합물인 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 유기 전자 소자에 응용되는 높은 전하 이동을 가지는 유기 반도체 화합물인 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체를 제공한다.

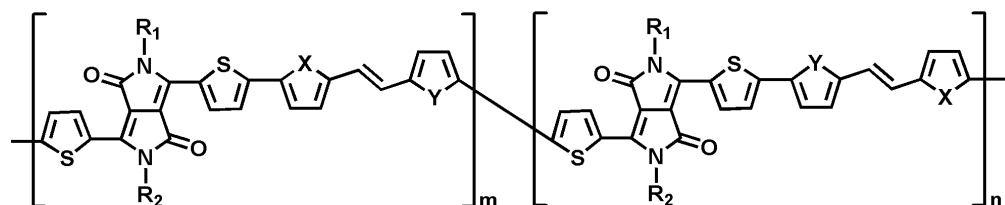
[0013] 또한, 본 발명은 본 발명의 신규한 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체를 유기 반도체층에 포함하는 유기 박막 트랜지스터를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor: OTFT)등 유기 전자 소자용 유기반도체 화합물 및 그 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전자 주개 화합물인 두개의 티오펜 사이에 전자 받개 화합물인 다이케토피롤로피롤 유도체를 포함하고 있으며, 전자 주개 화합물인 티오펜에 또 다른 전자 주개 화합물인 티오펜-비닐렌-셀레노펜, 셀레노펜-비닐렌-티오펜, 티오펜-비닐렌-퓨란, 퓨란-비닐렌-티오펜, 셀레노펜-비닐렌-퓨란 또는 퓨란-비닐렌-셀레노펜 등의 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리가 결합되어 있는 단위가 랜덤으로 중합된 유기박막트랜지스터의 활성층 재료로 사용되는 p타입 고분자 유기반도체 화합물인 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리 유도체를 이용한 다이케토피롤로피롤 중합체 및 이를 이용한 유기 전자 소자에 관한 것이다.

[0015] 본 발명의 신규한 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체는 하기 화학식 1로 표시된다.

[0016] [화학식 1]



[0018] 상기 화학식 1에서,

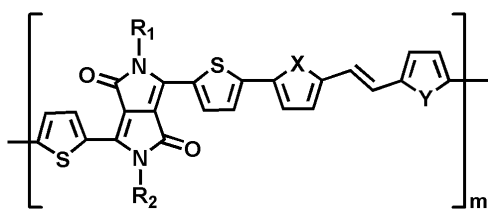
[0019] X 및 Y는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이며, 단 X와 Y는 서로 동일하지 않고;

[0020] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C50)알킬기이며, 상기 R₁ 및 R₂의 알킬은 각각 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, 아미노, 하이드록시, 할로젠, 시아노, 나이트로, 트리플루오로메틸 및 트리(C1-C30)알킬실릴로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0021] m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 1000의 정수이고 m과 n이 동시에 0은 아니다.

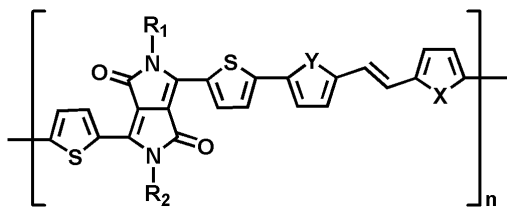
[0022] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리게 다이케토피롤로피롤 중합체는 하기 화학식 A의 단위 및 화학식 B의 단위를 포함하는 중합체로, 블록 공중합체(block copolymer), 랜덤 공중합체(random copolymer), 교호 공중합체(alternating copolymer), 테이퍼드 공중합체(tapered copolymer) 등을 포함한다.

[0023] [화학식 A]



[0024]

[0025] [화학식 B]

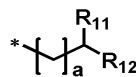


[0026]

[0027] (상기 화학식 A 및 B에서, X 및 Y는 각각 독립적으로 S, Se 또는 O이며, 단 X와 Y는 서로 동일하지 않고; R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C50)알킬기이며, 상기 R₁ 및 R₂의 알킬은 각각 (C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, 아미노, 하이드록시, 할로젠, 시아노, 나이트로, 트리플루오로메틸 및 트리(C1-C30)알킬실릴로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며; m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 1000의 정수이고 m과 n이 동시에 0은 아니다.)

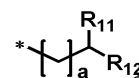
[0028] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리게 다이케토피롤로피롤 중합체는 다이케토피롤로피롤 유도체에 비닐렌 기(V)의 도입으로 주 사슬의 공면성(coplanarity)을 증가시키고 확장된 공액 구조를 갖게 함으로서 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여줌으로써 이를 함유하는 유기 전자 소자는 높은 이동도를 나타낸다.

[0029] 뿐만 아니라 다이케토피롤로피롤 유도체의 치환기인 R₁ 및 R₂가



인 구조를 가짐으로써 보다 높은 용해도를 가진다. 즉, R₁ 및 R₂의 a가 1 내지 10, 보다 바람직하게는 a가 1 내지 7의 정수를 가지고 말단에 가지쇄 알킬인 구조를 가짐으로써, 말단에 가지쇄를 가지지 않은 알킬에 비해 무려 10배이상 높은 전하이동도를 가지며 동시에 높은 용해도를 가져 용액공정에 보다 유리하여 간단하고 저렴한 공정으로 대면적의 유기 전자 소자를 제작할 수 있다.

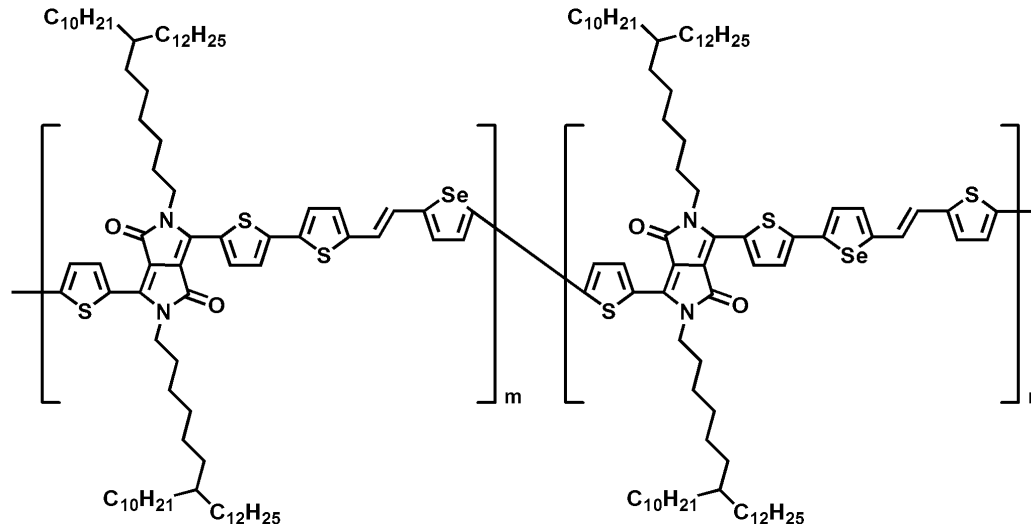
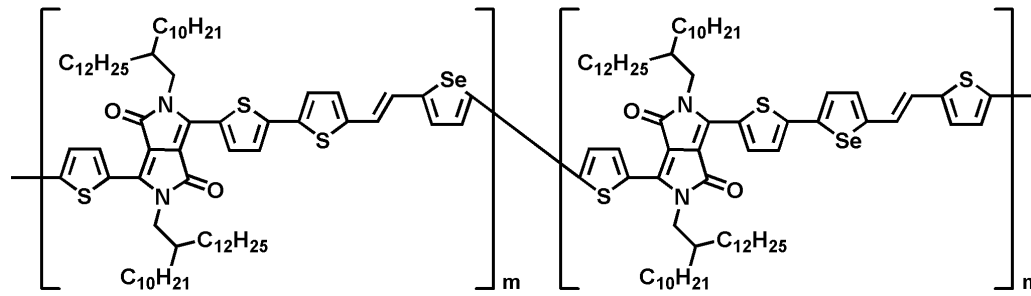
[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로



의 정수이고, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 (C10-C30)알킬일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리게 다이케토피롤로피롤 중합체는 높은 용해도

를 가지면서도 우수한 전하이동도와 점멸비를 가지기 위한 측면에서 보다 구체적이고 바람직하게는 하기 화합물 일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.



(상기 m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 1000의 정수이고 m과 n이 동시에 0은 아니다.)

즉, 보다 구체적으로, 본 발명의 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체는 상기 화합식 1의 R₁과 R₂가 탄소수가 24 이상이면서 알킬의 직쇄의 탄소수가 1 내지 7로 말단에 가지쇄의 알킬을 가지는 구조일 경우에는 높은 용해도를 나타내면서도 전하이동도나 점멸비의 저하가 일어나지 않아 이를 함유하는 유기 전자 소자는 높은 효율을 가지는 매우 현저한 효과를 가진다.

본 발명에 따른 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체를 제조하기 위한 방법으로, 알킬화 반응, 그리냐드 커플링 반응, 스즈키 커플링 반응, 스틸레 커플링 반응 등을 통하여 최종 화합물을 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 상기의 제조방법으로 한정하는 것은 아니며, 상기의 제조방법 이외에도 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있다.

또한 본 발명에 따른 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체는 유기 전자 소자의 유기 반도체층 형성용 물질로 사용될 수 있으며, 본 발명은 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체를 함유하는 유기 전자 소자를 제공한다.

본 발명의 유기 전자 소자는 특히 유기 박막 트랜지스터일 수 있으며 본 발명의 유기 박막 트랜지스터 제조방법의 구체적인 예는 하기와 같다.

기관으로는 통상적인 유기박막트랜지스터에 사용하는 n-형 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 이 기관에는 게이트 전극의 기능이 포함되어 있다. 기관으로 n-형 실리콘외에 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기관 또는 투명한 플라스틱 기관을 사용할 수도 있다. 이 경우에는 게이트 전극이 기관위에 더해져야 한다. 기관으로서 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.

상기 OTFT 소자를 구성하는 게이트 절연층으로서는 통상적으로 사용되는 유전율이 큰 절연체를 사용할 수 있으

며, 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), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $SrBi_2(TaNb)_2O_9$, $Ba(ZrTi)_3O_3$ (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 전연체를 사용할 수 있다.

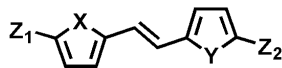
[0041] 본 발명의 유기 박막 트랜지스터의 구성은 기판/게이트전극/절연층/유기반도체층/소스, 드레인 전극의 탑-컨택트(top-contact) 뿐만 아니라 기판/게이트전극/절연층/소스, 드레인 전극/유기반도체층의 바텀-컨택트(bottom-contact)의 형태를 모두 포함한다. 또한 소스 및 드레인 전극과 유기반도체층 사이에 표면처리로서 HMDS(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane), OTS(octadecyltrichlorosilane) 또는 OTDS(octadecyltrichlorosilane)를 코팅하거나 하지 않을 수도 있다.

[0042] 본 발명에 따른 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체를 채용하는 유기반도체층은 진공 증착법, 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀캐스팅법, 스핀코팅법, 딥핑법 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성될 수 있으며, 이 때, 상기 유기반도체층의 증착은 40 °C 이상에서 고온 용액을 이용하여 형성될 수 있고, 그 두께는 500 Å 내외가 바람직하다.

[0043] 상기 게이트 전극 및 소스 및 드레인 전극은 전도성 물질이면 가능하나, 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 및 인듐탄산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 형성되는 것이 바람직하다.

[0044] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리 단량체를 제공한다.

[0045] [화학식 2]

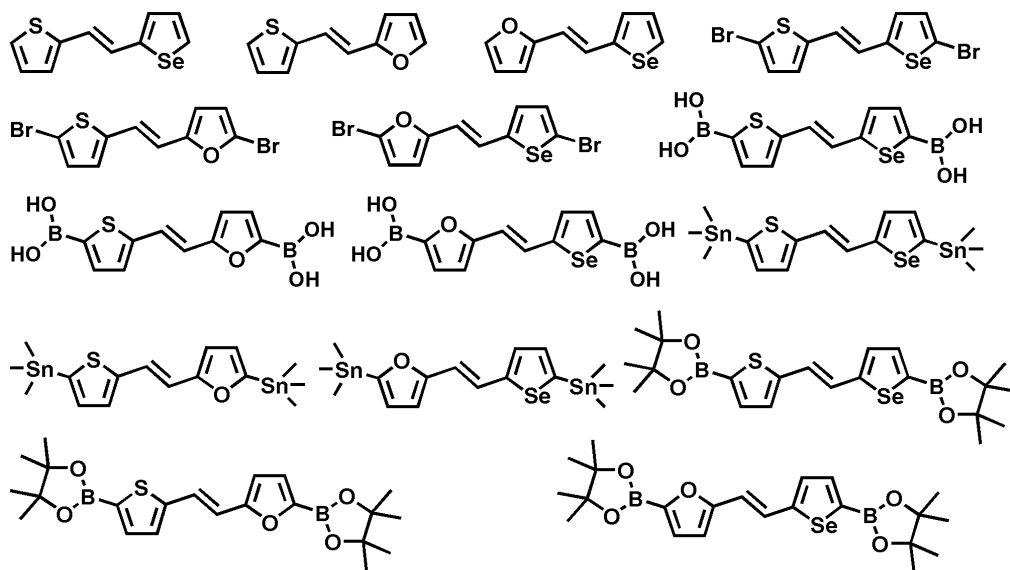


[0046]

[0047] 상기 화학식 2에서,

[0048] Z_1 및 Z_2 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, $B(OH)_2$, 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일 또는 $SnR_{11}R_{12}R_{13}$ 이고; R_{11} 내지 R_{13} 은 각각 독립적으로 (C1-C10)알킬이다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리 단량체는 구체적으로 하기 구조로 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0050]

발명의 효과

[0051] 본 발명의 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체는 전자 주개 화합물인 두개의 티오펜 사이에 전자 받개 화합물인 다이케토피롤로피롤 유도체를 포함하고 있으며, 전자 주개 화합물인 티오펜

에 또 다른 전자 주개 화합물인 티오펜-비닐렌-셀레노펜, 셀레노펜-비닐렌-티오펜, 티오펜-비닐렌-퓨란, 퓨란-비닐렌-티오펜, 셀레노펜-비닐렌-퓨란 또는 퓨란-비닐렌-셀레노펜 등의 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리가 결합되어 있는 단위가 랜덤으로 중합된 구조로, 주 사슬의 증가된 공면성(coplanarity)으로 확장된 공액 구조를 갖게 함으로서 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여주며 우수한 열적 안정성을 나타내게 된다.

[0052] 또한, 본 발명의 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리게 다이케토피롤로피롤 중합체는 HOMO값이 낮아지는 특성, 즉 반복단위체 내에서 전자 밀도가 증가하여 우수한 전하이동도와 산화안정성을 가지게 되어 유기 박막 트랜지스터의 유기 반도체층으로 매우 유용하게 활용될 수 있다.

[0053] 따라서 이들을 채용한 유기 박막 트랜지스터는 전하이동도 및 점멸비가 개선되며, 이러한 유기 박막 트랜지스터를 사용할 경우 우수한 효율 및 성능을 갖는 전자장치를 만드는 것이 가능하다. 이러한 유기박막트랜지스터는 진공증착이나 스핀코팅이나 프린팅 같은 용액 공정으로도 제조할 수 있어, 유기박막트랜지스터를 이용한 전자장치의 제조 비용을 절감할 수 있다.

[0054] 또한 본 발명의 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리게 다이케토피롤로피롤 중합체는 다른 전기특성에 영향을 주지 않으면서도 높은 용해도를 갖기 위해 다이케토피롤로피롤 유도체의 N에 치환된 치환체, 즉, 탄소수와 형태가 제한된 치환체를 도입하여 본 발명의 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리게 다이케토피롤로피롤 중합체를 포함하는 유기 전자 소자는 진공증착이나 스핀코팅이나 프린팅 같은 용액 공정으로도 제작이 가능하여 단순한 공정과 저렴한 비용으로 대면적 달성이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 실시예 3에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라이며,

도 2는 실시예 4에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPTVSe)의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트라이며,

도 3은 실시예 3에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면이며,

도 4는 실시예 4에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPTVSe)의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면이며,

도 5는 실시예 3에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe)의 시차열량분석(DSC) 곡선이며,

도 6은 실시예 4에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPTVSe)의 시차열량분석(DSC) 곡선이며,

도 7은 실시예 3에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe)의 열중량분석(TGA) 곡선이며,

도 8은 실시예 4에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPTVSe)의 열중량분석(TGA) 곡선이며,

도 9 및 도 10은 실시예 3에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe)를 이용하여 실시예 5의 방법으로 제작된 상온에서의 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면이며,

도 11 및 도 12는 실시예 3에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe)를 이용하여 실시예 5의 방법으로 제작되고 180℃ 열처리 후 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면이며,

도 13 및 도 14는 실시예 4에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPTVSe)를 이용하여 실시예 5의 방법으로 제작된 상온에서의 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내는 도면이며,

도 15 및 도 16은 실시예 4에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPTVSe)를 이용하여 실시예 5의 방법으로 제작되고 180℃ 열처리후 소자의 특성(Transfer curve, Output curve)을 나타내

는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0057] [실시예 1] (E)-2-브로모-5-(2-(5-브로모셀레노펜-2-일)비닐)티오펜 ((E)-2-bromo-5-(2-(5-bromoselenophen-2-yl)vinyl)thiophene)의 제조

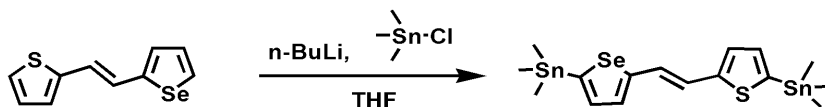


[0058]

[0059] 은박지로 빛을 차단시킨 250 mL 3구 플라스크에 NBS(N-bromosuccinimide) (3.13 g, 17.6 mmol)와 DMF (50 mL)을 넣고 용해시켰다. DMF (30 mL)에 녹인 (E)-2-(2-(셀레노펜-2-일)비닐)티오펜((E)-2-(2-(selenophen-2-yl)vinyl)thiophene) (2 g, 8.36 mmol)을 천천히 적가하였다. 상온에서 12시간 교반 후 반응이 종결되면 물 300 mL을 넣고 추출한 뒤 무수 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 용매를 제거하였다. 얻어진 물질을 n-헥산을 이용하여 실리카겔 컬럼하여 고체 형태로 목적화합물인 (E)-2-브로모-5-(2-(5-브로모셀레노펜-2-일)비닐)티오펜을 2 g (57%)의 수득율로 얻었다.

[0060] 1H NMR ($CDCl_3$, 300MHz), δ (ppm) : δ 7.6 (d, 1H), 7.5 (d, 1H), 7.3 (d, 1H), 7.2(d, 1H), 7.1-7.0 (s, 2H).

[0062] [실시예 2] (E)-트라이메틸(5-(2-(5-(트라이메틸스탄닐)셀레노펜-2-일)비닐)티오펜-2-일)스탄난 ((E)-trimethyl(5-(2-(5-(trimethylstannyl)selenophen-2-yl)vinyl)thiophen-2-yl)stannane)의 제조

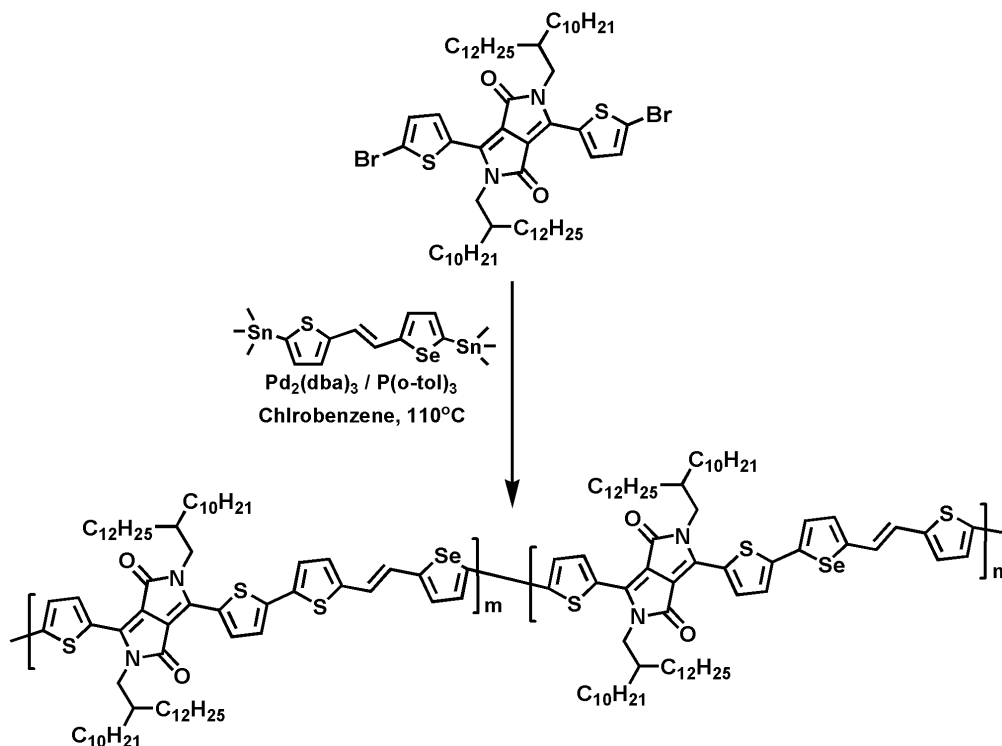


[0063]

[0064] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 (E)-2-(2-(셀레노펜-2-일)비닐)티오펜((E)-2-(2-(selenophen-2-yl)vinyl)thiophene) (1.0 g, 4.2 mmol)를 넣고 THF (30 mL)에 녹였다. 온도를 $-78^\circ C$ 로 낮추고 n-BuLi (2.5 M in hexane, 3.51 mL, 8.8 mmol)을 천천히 적가하고, 질소 기류 하에서 1 시간 동안 교반한 다음, 상온으로 온도를 올려 1시간동안 교반하였다. 그리고 다시 온도를 $-78^\circ C$ 로 낮추고 염화트리메틸주석(trimethyltin chloride) (1 M in THF, 3.51 mL, 8.8 mmol)을 천천히 적가하고 상온에서 2시간동안 교반하였다. 상기반응혼합물을 얼음물에 붓고, Et_2O 로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음, 무수 $MgSO_4$ 로 수분을 제거한 후 회전식 증발기를 사용하여 저온에서 용매를 제거하였다. 에탄올(Ethyl alcohol)을 이용하여 재결정하여 필터로 걸러서 고체 형태로 목적화합물인 (E)-트라이메틸(5-(2-(5-(트라이메틸스탄닐)셀레노펜-2-일)비닐)티오펜-2-일)스탄난을 1.7 g (71%)의 수득율로 얻었다.

[0065] 1H NMR ($CDCl_3$, 300MHz), δ (ppm) : δ 7.6 (d, 2H), 7.4 (d, 2H), 6.9 (s, 1H), 6.7(d, 1H), 0.42 (m, 18H).

[0067] [실시예 3] P-24-DPPTVSe의 제조

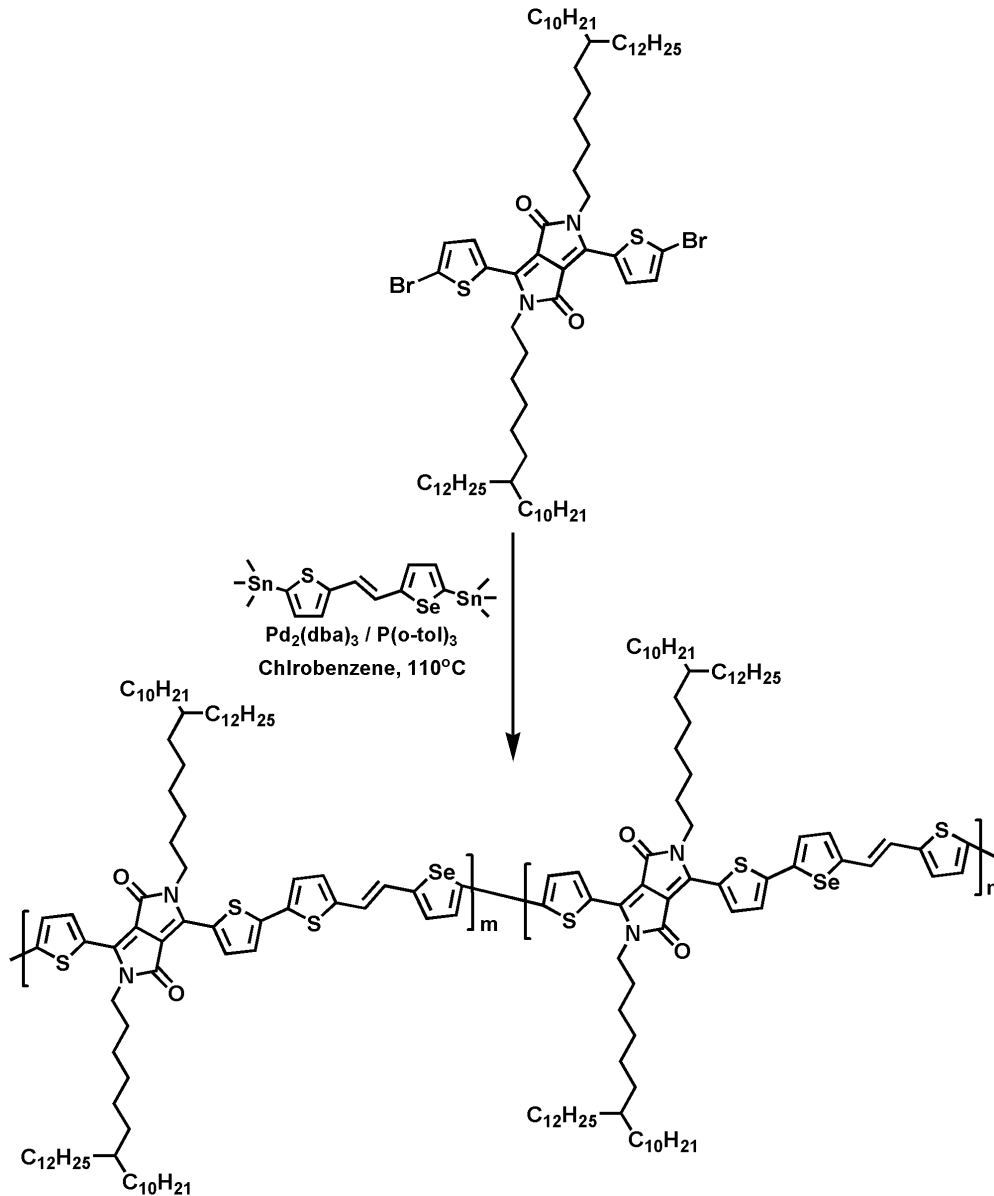


[0068]

[0069] 상기 고분자인 P-24-DPPTVSe는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)-2,5-비스(2-데실테트라데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-decyltetradecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione) (0.50 g, 0.44 mmol)과 (E)-트라이메틸(5-(2-(5-(트라이메틸스탄닐)셀레노펜-2-일)비닐)티오펜-2-일)스탄난 (실시예 2, 0.249 g, 0.44 mmol)을 클로로벤젠 (5 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 촉매로 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.008 mg, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.012 g, 8 mol%)을 넣고 100°C에서 48시간 동안 환류시켰다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러냈다. 걸러낸 고체는 속실텐(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산, 톨루엔 및 클로로포름 순으로 정제되었다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 P-24-DPPTVSe를 얻었다(수득률 90%).

[0070] 얻어진 양 0.42 g; ($M_n = 33,000$, $M_w = 52,000$, $\text{PDI} = 1.57$); ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz), δ (ppm) : δ 8.8 (broad, 4H), 7.4-6.75 (broad, 6H), 4.02 (broad, 4H), 1.95-1.26 (broad, 78H), 0.8 (broad, 12H).

[0072] [실시예 4] P-29-DPPTVSe의 제조



[0073]

[0074] 상기 고분자인 P-29-DPPTVSe는 스틸레(Stille) 커플링 반응을 통해 중합할 수 있다. 3,6-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)-2,5-비스(2-데실노나데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-다이온 (3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(7-decynonadecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione) (0.50 g, 0.39 mmol)과 (E)-트라이메틸(5-(2-(5-(트라이메틸스탄닐)셀레노펜-2-일)비닐)티오펜-2-일)스탄난 (실시예 2, 0.220 g, 0.39 mmol)을 클로로벤젠 (5 mL)에 녹이고 질소 치환을 실시하였다. 그 후에 촉매로 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.007 g, 2 mol%)와 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (0.011 g, 8 mol%)을 넣고 100°C에서 48시간 동안 환류시켰다. 그런 다음, 상기 반응용액을 메탄올 (300 mL)에 천천히 침전시키고 생성된 고체를 걸러냈다. 걸러낸 고체는 속실텐(sohxlet)을 통해 메탄올, 헥산 및 톨루엔 순으로 정제하였다. 내려온 액체를 메탄올에 다시 침전시키고 필터를 통해 걸러낸 후 건조시켜 검녹색 고체의 표제 화합물인 P-29-DPPTVSe를 얻었다(수득률 90%).

[0075] 얻어진 양 0.41 g; ($M_n = 52,000$, $M_w = 75,000$, PDI = 1.44); ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz), δ (ppm) : δ 8.78 (broad, 4H), 7.4-6.75 (broad, 6H), 4.02 (broad, 4H), 1.95-1.26 (broad, 102H), 0.85 (broad, 12H).

[0077] [실시예 5] 유기전자소자 제작

[0078] OTFT 소자는 탑-컨택 방식으로 제작하였으며, 100 nm의 n-doped silicon 을 게이트로 사용하였으며 SiO_2 를 절연

체로 사용하였다. 표면처리는 piranha cleaning solution($H_2SO_4:2H_2O_2$)을 사용하여 표면세척을 한 다음, Adrich 사의 ODTS(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 3 및 4에서 합성된 P-24-DPPTVSe 및 P-29-DPPTVSe를 각각 사용하였다. 소스와 드레인으로 사용된 gold는 1 A/s로 50 nm의 두께로 증착하였다. 채널의 길이는 100 μm 이며 폭은 1000 μm 이다. OTFT의 특성의 측정은 Keithley 2400과 236 source/measure units 를 사용하였다.

[0080] 전하이동도는 하기 포화영역(saturation region) 전류식으로부터 $(I_{SD})^{1/2}$ 과 V_G 를 변수로 한 그래프를 얻고 기울기로부터 구하였다.

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

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

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

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

[0081]

[0082] 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. 또한 차단 누설전류(I_{off})는 오프 상태일 때 흐르는 전류로서, 전류비에서 오프 상태에서 최소전류로 구하였다.

[0083] 상기 실시예 3 및 4에서 합성된 신규한 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe 및 P-29-DPPTVSe)의 광 흡수영역은 용액상태와 필름상태에서 측정하여 결과를 도 1 및 도 2에 도시하였다. 실시예 3 및 4에서 합성된 유기 반도체 화합물인 신규한 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe 및 P-29-DPPTVSe)의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Bu_4NClO_4 (0.1 몰농도)의 용매 하에서 50 mV/s의 조건에서 사이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 이용하여 측정한 결과를 도 3 및 도 4에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0084] 하기 표 1에 실시예 3 및 4에서 합성된 신규한 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe 및 P-29-DPPTVSe)의 광학적 및 전기화학적 성질을 기재하였다. 여기서 HOMO값은 도 3 및 도 4에서 측정 한 결과값을 이용하여 계산한 값이다. 또한 밴드갭은 필름상태에서 UV흡수파장에서 구하였다.

표 1

[0085]

고분자	광학적 특성				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)
P-24-DPPTVSe (실시예 3)	781 450	816 738	818	1032	1.20	4.15	5.35
P-29-DPPTVSe (실시예 4)	799 447	816 742	798	1042	1.19	4.13	5.32

[0086] 상기 표 1에서 보이는 바와 같이 본 발명의 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체는 밴드갭이 낮아 이를 함유하는 유기 전자 소자의 전하이동도가 높다.

[0087] 도 5 및 도 6에서는 실시예 3 및 4에서 합성된 신규한 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe 및 P-29-DPPTVSe)에 대한 열적 안정성을 측정하기 위해 DSC를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것이다.

- [0088] 도 7 및 도 8에서는 실시예 3 및 4에서 합성된 신규한 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe 및 P-29-DPPTVSe)의 분해온도를 TGA를 이용하여 측정한 결과를 도시한 것이다(P-24-DPPTVSe의 T_d 는 370 °C; P-29-DPPTVSe의 T_d 는 387 °C).
- [0089] 도 5 내지 도 8에 도시된 바와 같이, 본 발명에서 합성된 유기 반도체 화합물은 열적안정성이 우수하며 풀림(annealing)을 하였을 때 전하이동도가 증가함을 알 수 있어 우수한 유기 전자 소자 재료임을 알 수 있다.
- [0090] 도 9 및 도 10은 실시예 3에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe)를 이용하여 실시예 5의 방법으로 소자를 제작한 다음, 상온에서 소자의 transfer curve 및 out-put curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 도면이다.
- [0091] 도 11 및 도 12은 실시예 3에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe)를 이용하여 실시예 5의 방법으로 소자를 제작한 다음, 180°C 열처리 후 소자의 transfer curve 및 out-put curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 도면이다.
- [0092] 도 13 및 도 14은 실시예 4에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPTVSe)를 이용하여 실시예 5의 방법으로 소자를 제작한 다음, 상온에서 소자의 transfer curve 및 out-put curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 도면이다.
- [0093] 도 15 및 도 16은 실시예 4에서 합성된 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-29-DPPTVSe)를 이용하여 실시예 5의 방법으로 소자를 제작한 다음, 180°C 열처리 후 소자의 transfer curve 및 out-put curve를 나타내는 도면으로, 고분자 재료의 유기 전자 소자 특성을 나타내는 도면이다.
- [0094] 하기 표 2에 실시예 3 및 4에서 합성된 신규한 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체(P-24-DPPTVSe 및 P-29-DPPTVSe)를 이용하여 실시예 5에서 제작된 소자의 특성을 기재하였다.

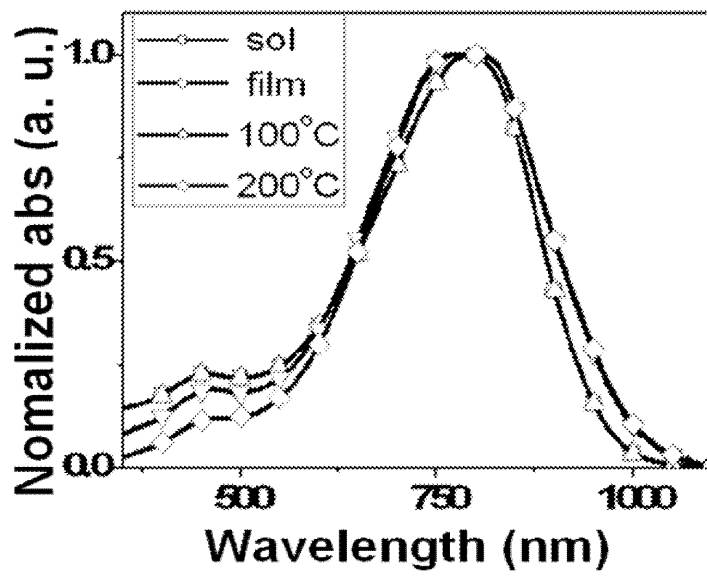
표 2

고분자	열처리	표면개질	이동도 ($\text{cm}^2/(\text{V s})$)	문턱전압 (V)	점멸비 on/off 비율
P-24-DPPTVSe (실시예 3)	상온	ODTS	0.89	10.2	5.21×10^4
	180°C	ODTS	1.8	12.88	3.58×10^4
P-29-DPPTVSe (실시예 4)	상온	ODTS	1.2	3.8	2.43×10^4
	180°C	ODTS	2.81	3.28	5.58×10^4

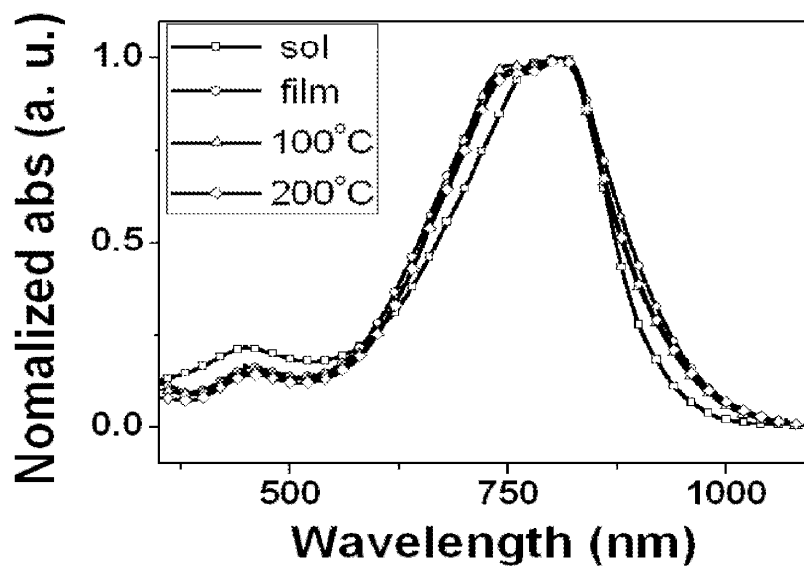
- [0096] 상기 표 2에서 보이는 바와 같이 실시예 5의 방법으로 제작하고 180°C 열처리하여 제조된 유기 전자 소자는 본 발명의 티오펜-비닐렌-셀레노펜계 다이케토피롤로피롤 중합체와 같은 비대칭 헤테로고리-비닐렌-헤테로고리계 다이케토피롤로피롤 중합체를 함유하여 높은 전하이동도를 가지며, 안정적인 점멸비를 가진다.

도면

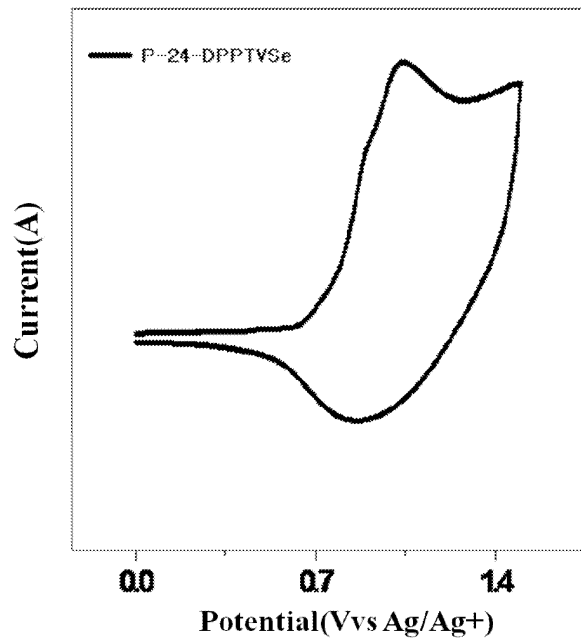
도면1



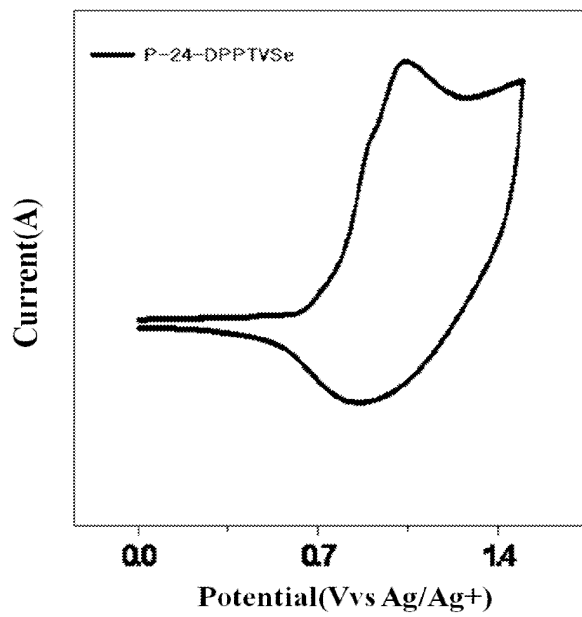
도면2



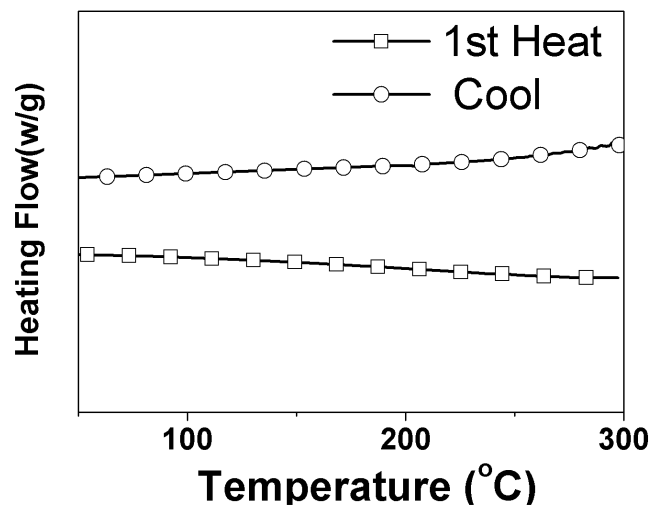
도면3



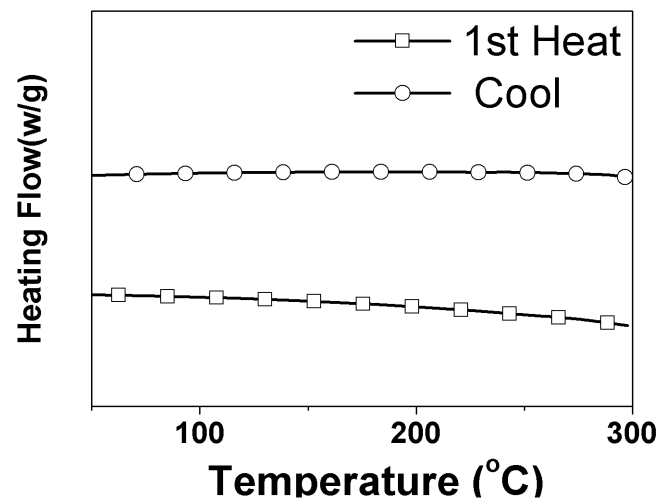
도면4



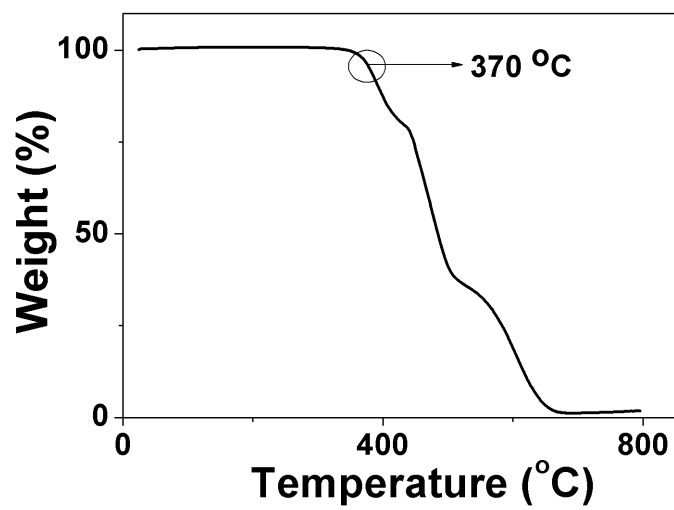
도면5



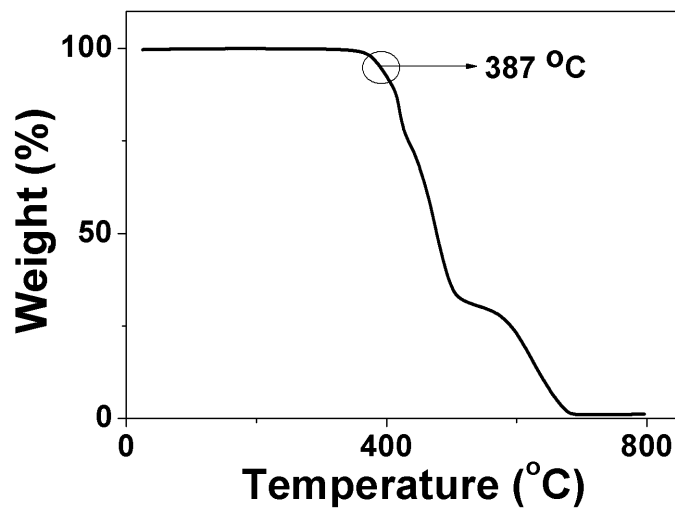
도면6



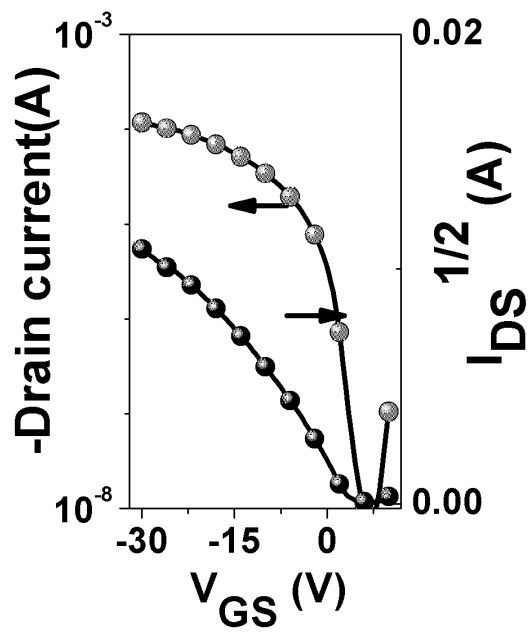
도면7



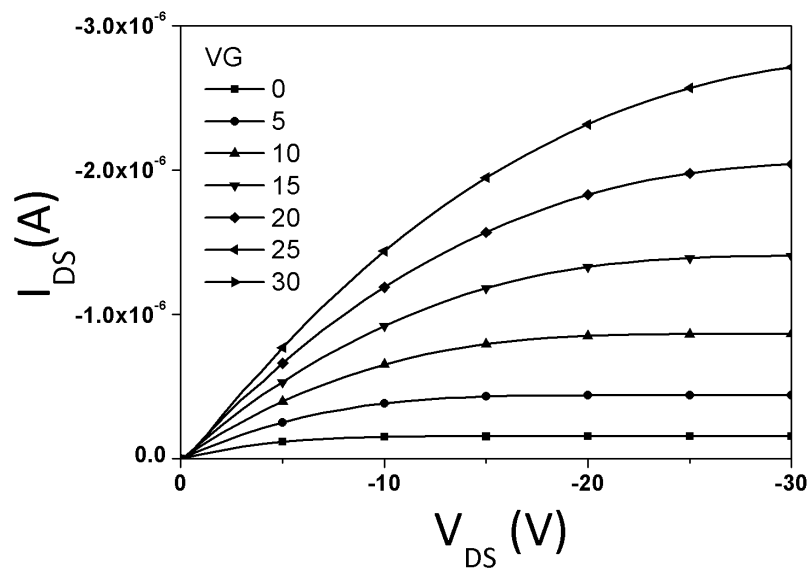
도면8



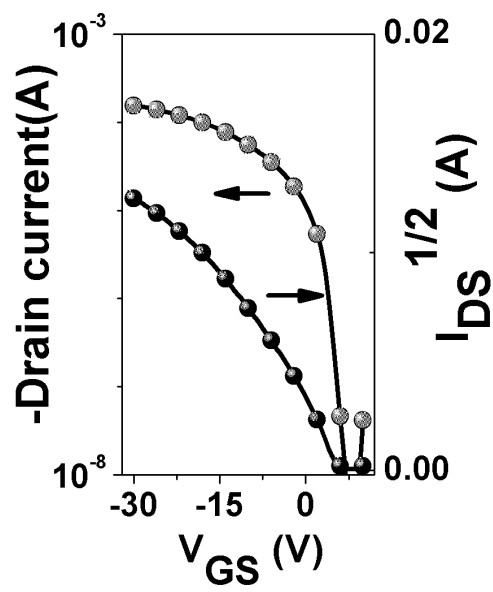
도면9



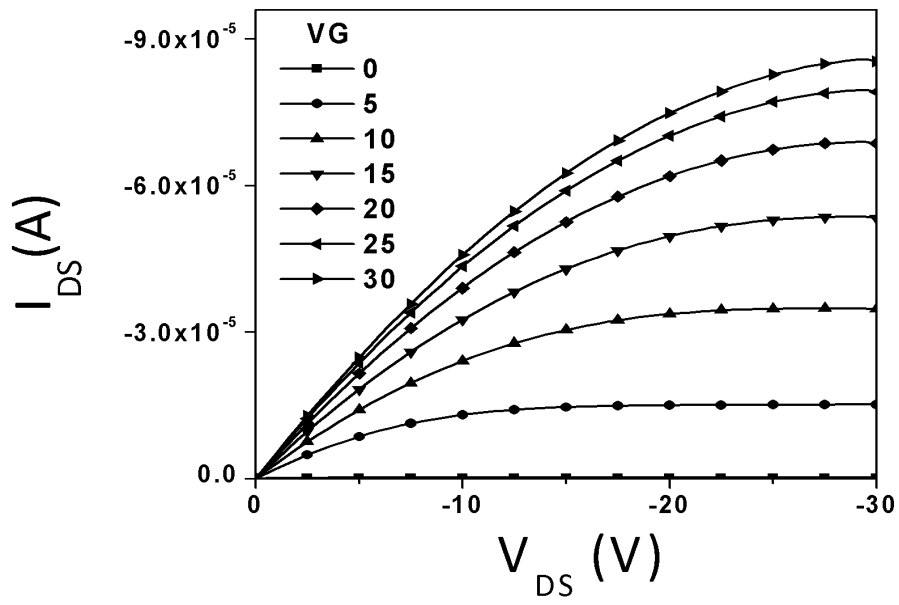
도면10



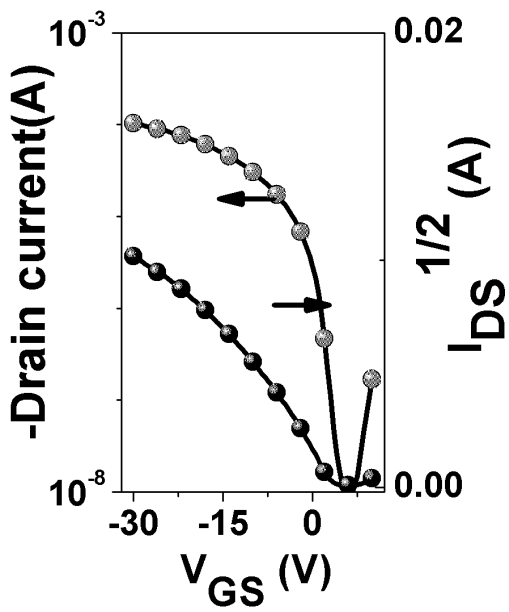
도면11



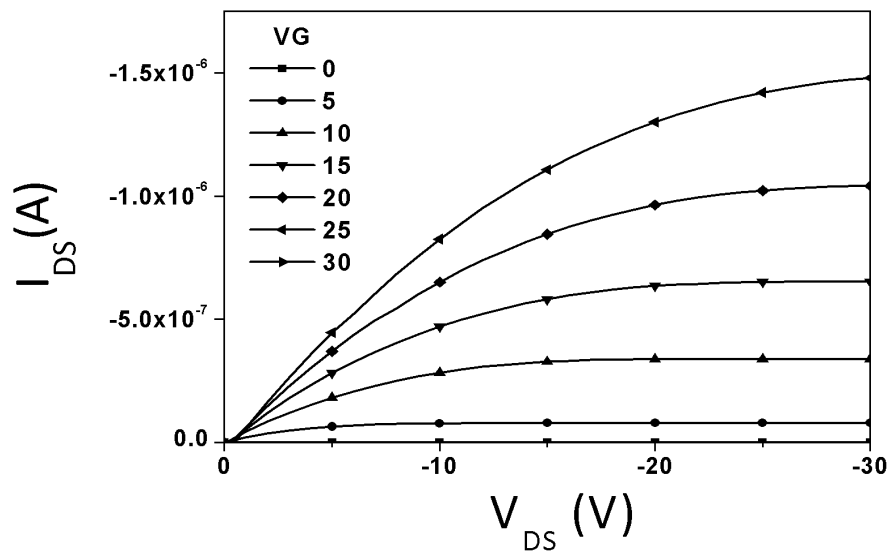
도면12



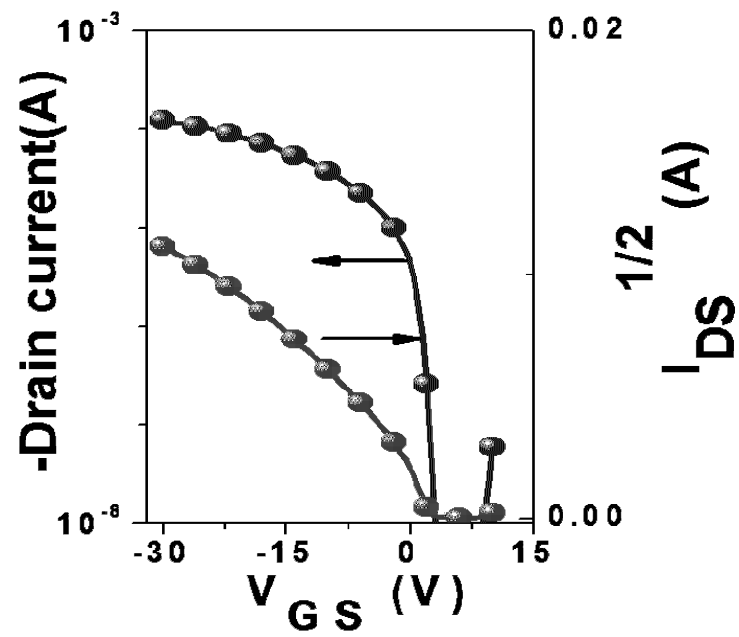
도면13



도면14



도면15



도면16

