

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08G 75/32 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월24일 10-0572926 2006년04월14일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2002-0084268 2002년12월26일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0057510 2004년07월02일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 삼성전자주식회사
 경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자 이방린
 경기도수원시팔달구영통동황골마을주공1단지157-202

 정은정
 대전광역시유성구전민동462-5세종아파트111-607

 신중환
 경기도수원시팔달구영통동황골마을아파트133-1402

 구본원
 경기도수원시팔달구망포동동수원엘지빌리지106동903호

 강인남
 경기도안산시월피동한양아파트17동502호

(74) 대리인 김학제
 문혜정

심사관 : 신귀임

(54) 폴리티에닐티아졸 유도체 및 이를 이용한 유기박막트랜지스터

요약

본 발명은 폴리티에닐티아졸 유도체 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터에 대한 것으로, 보다 상세하게는 p-형 반도체특성을 지닌 티오픈 단위에 전자친화력이 큰, 즉 n-형 반도체 특성이 있는, 티아졸환을 도입함으로써 p-형과 n-형 특성을 동시에 나타내는 복합구조의 폴리티에닐티아졸 유도체에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

유기반도체, 티아졸, 폴리티에닐티아졸, 누설전류, 유기박막트랜지스터

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예에 의해 제조되는 소자의 구조를 나타내는 단면도,
 도 2는 제조예 5에 의한 사랑체의 ¹H-NMR 스펙트럼곡선,
 도 3은 제조예 6에 의한 폴리티에닐티아졸 유도체의 ¹H-NMR 스펙트럼곡선,
 도 4는 제조예 7에 의한 폴리티에닐티아졸 유도체의 ¹H-NMR 스펙트럼곡선,
 도 5는 제조예 6에 의한 폴리티에닐티아졸 유도체를 사용하여 제조된 소자의 전류전달특성곡선(p-형),
 도 6은 제조예 6에 의한 폴리티에닐티아졸 유도체를 사용하여 제조된 소자의 전류전달특성곡선(n-형), 및
 도 7은 폴리헥실티오펜을 사용하여 제조된 소자의 전류전달특성곡선이다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

- 1: 기판
- 2: 게이트 전극
- 3: 게이트 절연층
- 4: 소스 전극
- 5: 드레인 전극
- 6: 유기 활성층
- 7: 자기 조립체

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리티에닐티아졸 유도체 및 이를 이용한 유기트랜지스터에 관한 것으로, 보다 상세하게는 p-형 반도체특성을 지닌 티오펜 단위에 전자친화력이 큰, 즉 n-형 반도체 특성이 있는, 티아졸환을 도입함으로써 p-형과 n-형 특성을 동시에 나타내는 복합구조의 폴리티에닐티아졸 유도체에 관한 것이다.

현재 유기반도체재료로서 펜타센 등의 저분자계 재료의 연구가 가속되는 한편, 폴리티오펜계를 중심으로 한 고분자계 재료에 주목하는 연구 그룹으로 나뉘어져 있다. 고분자계 재료는 저분자계 재료만큼 전하이동도는 높지 않지만 가공성 면에서 잇점이 있다고 할 수 있다. 고분자계의 유기반도체재료는 저분자계와는 달리 용액형성이 가능하므로 스크린 인쇄기술이나 잉크분사(Ink-Jet) 기술 및 롤 프린팅기술 등을 사용하여 박막형성이 가능하여 플라스틱 필름 위에 대면적, 저가격으로 트랜지스터를 만들 수 있다.

이미 캠브리지 대학이나 세이코엡슨, 필립스사 등은 P3HTPoly

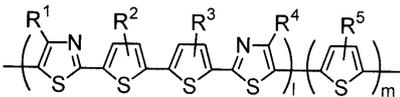
(3-Hexylthiophene)나 F8T2(Dioctylfluorene과 bithiophene과의 8:2 공중합체)라는 폴리티오펜계 재료를 채용한 고분자계 OTFT(organic thin film transistor)를 시험제작하고 있다. 전하이동도는 0.02cm²/Vs 부근으로, 앞에서 말했듯이 펜타센에 비해서는 뒤떨어지지만 높은 동작주파수를 필요로 하지 않으면서 저렴하게 TFT 제조가 가능하다. 그러나 OTFT를 상용화하기 위해서는 전하이동도 뿐만이 아니라 높은 전류점멸비라는 중요한 파라미터를 만족하여야 하는데 이를 위해서는 차단 상태에서의 누설전류를 최대한 줄여야 한다. 오늘날 이러한 특성을 개선하기 위하여 여러 가지 방법이 시도되고 있다. 루스텍테크놀러지의 연구진은 활성층으로서 n-형 무기반도체재료와 p-형 유기반도체재료를 함께 구성하여 OTFT 소자의 파라미터를 다소 개선시킨 결과를 보고하고 있지만 증착을 필요로 하는 기존의 실리콘기반의 TFT와 공정상 다르지 않아 양산에 어려움을 갖고 있다(미국특허 제5,625,199호). 이처럼 높은 전하이동도와 낮은 차단상태 전류손실을 동시에 만족하는 고분자계 OTFT는 보고되고 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, p-형 반도체특성을 지닌 티오펜 단위에 n-형 반도체 특성이 있는 티아졸환을 도입함으로써 n형 전기적 특성을 부여하여 낮은 누설전류를 나타내는 폴리티에닐티아졸 유도체를 제공함을 목적으로 한다.

즉, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리티에닐티아졸 유도체에 대한 것이다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

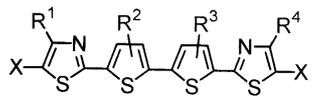
R¹과 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~9개의 선형, 분지형 또는 환형 알킬기이고,

R², R³, R⁵는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~12개의 선형 또는 분지형 알킬기, -(CH₂O)_n-R⁶, -(CH₂)_n-C(O)OR⁶, -(CH₂)_n-OC(O)R⁶, -(CH₂)_n-OC(O)OR⁶ 또는 -(CH₂)_n-C(O)OCH₂OR⁶이며, 이때 n은 0부터 6까지의 정수이고, R⁶은 수소, 탄소수 1~12개의 선형, 분지형 또는 환형 알킬기이고,

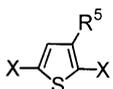
l은 0.01~1.0의 실수이며, m은 0.99~0.0의 실수이고, l+m은 1이다.

본 발명의 다른 측면은 하기 화학식 2로 표시되는 단량체, 또는 여기에 선택적으로 하기 화학식 3을 혼합하여 질소분위기, 60~80°C 온도조건에서 하기 화학식 4로 표시되는 촉매를 사용하여 48~72시간동안 중합시키는 단계를 포함하는 폴리티에닐티아졸 유도체의 제조방법에 대한 것이다:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2와 3에서 R¹ 내지 R⁵는 상기 화학식 1에서 정의된 것과 같으며, X는 할로겐원자이다.

[화학식 4]

Ni(O)Lm

상기 화학식 4에서 Lm은 cod(1,5-시클로옥타디엔), 2,2'-비피리딘 또는 트리페닐포스핀으로부터 선택되는 적어도 2개 이상의 리간드로서, 상기 화학식 4의 물질은 Ni(cod)₂를 2,2'-비피리딘(Bipyridine) 또는 트리페닐포스핀(Triphenylphosphine)과 같은 코리간드(Co-ligand)와 반응시켜 얻은 1:1 혼합 착체화합물을 나타낸다.

본 발명의 또 다른 측면은 기판 위에 게이트 전극, 게이트 절연층, 유기 활성층 및 소스/드레인 전극, 혹은 게이트 전극, 게이트 절연층, 소스/드레인 전극 및 유기 활성층이 차례로 적층되어 형성된 유기박막 트랜지스터에 있어서, 상기 유기 활성층이 상기 화학식 1의 폴리티에닐티아졸 유도체로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터에 대한 것이다.

발명의 구성 및 작용

이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명의 폴리티에닐티아졸 유도체는 하기 화학식 1로 나타내어지며, 티아졸환이 폴리티오펜 유도체의 주사슬에 존재하는 구조를 하고 있다:



상기 화학식 1에서,

R¹과 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~9개의 선형, 분지형 또는 환형 알킬기이고,

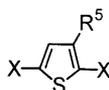
R², R³, R⁵는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~12개의 선형 또는 분지형 알킬기, -(CH₂)_n-R⁶, -(CH₂)_n-C(O)OR⁶, -(CH₂)_n-OC(O)R⁶, -(CH₂)_n-OC(O)OR⁶ 또는 -(CH₂)_n-C(O)OCH₂OR⁶이며, 이때 n은 0부터 6까지의 정수이고, R⁶은 수소, 탄소수 1~12개의 선형, 분지형 또는 환형 알킬기이고,

l은 0.01~1.0의 실수이며, m은 0.99~0.0의 실수이고, l+m은 1이다.

본 발명의 폴리티에닐티아졸 유도체는 하기 화학식 2로 나타내어지는 단량체를 단독으로 중합하거나, 또는 하기 화학식 3으로 나타내어지는 단량체와 선택적으로 공중합하여 제조될 수 있다.

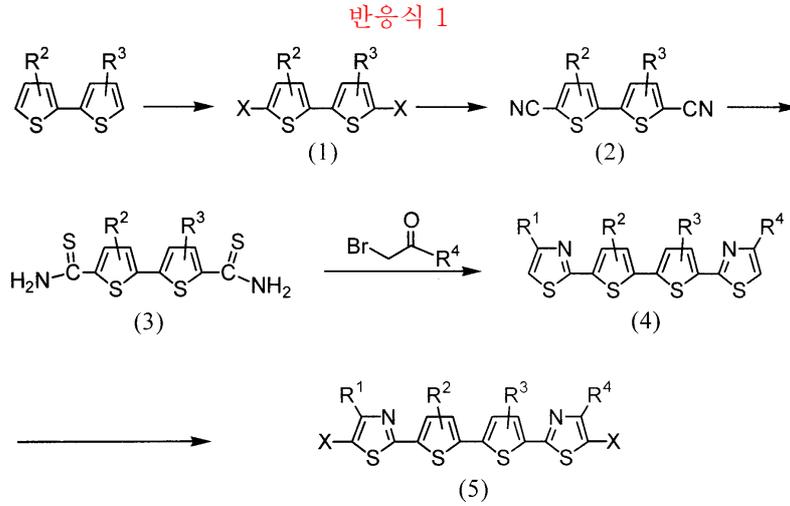


화학식 3



상기 화학식 2와 3에서 R¹ 내지 R⁵는 상기 화학식 1에서 정의된 것과 같으며, X는 할로겐원자이다.

상기 화학식 2로 표시되는 티아졸환과 티오펜환으로 구성된 사량체는 반응식 1에 표시된 것과 같이 비티오펜(Bithiophene)을 출발물질로 사용하여 다단계 반응을 거쳐 합성된다.



이를 단계적으로 설명하면 다음과 같다.

화합물(1)의 합성은 비티오펜을 출발물질로 하여 DMF, 사염화탄소(CCl₄), 또는 초산의 용매중에서 엔브로모석신이미드(NBS)와 같은 물질을 이용하여 할로젠화 반응을 통해 높은 수율로 합성할 수 있다. 화합물(1)과 시안화구리(CuCN)와의 반응으로 합성한 화합물(2)를 합성하였고, 화합물(3)은 다음과 같은 방법으로 합성할 수 있다. 화합물(2)와 디티오포스포릭산 O,O'-디에틸에테르(dithiophosphoric acid O,O'-diethylether)를 THF-물 혼합용액 중에서 가열반응하거나, DMF 용매에 트리에틸아민과 화합물(2)을 넣은 후, H₂S 가스를 버블링하면서 저온에서 실온까지 온도를 올려주는 반응으로 화합물(3)을 얻을 수 있다. 얻어진 화합물(3)과 적당량의 할로게노알카논을 DMF나 에탄올에 녹인 후, 가열 반응으로 양 말단에 티아졸환이 형성되어 화합물(4)가 얻어진다. 화합물(5)의 합성은 화합물(4)를 할로젠화 반응을 통해 화합물(1)의 경우와 같은 방법으로 합성할 수 있다.

삭제

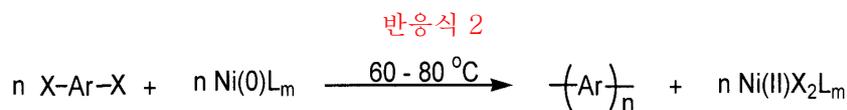
본 발명의 폴리티에닐티아졸 유도체는 헤테로방향족 화합물의 대표적 중합방법인 화학적 또는 전기화학적 산화중합법, 니켈이나 팔라듐과 같은 유기전이금속화합물을 이용하는 축합중합법이 모두 사용될 수 있다. 특히, 높은 위치규칙성을 얻을 수 있다는 측면에서 하기 화학식 4로 나타내어지는 니켈(0)화합물을 이용한 축합중합법이 바람직하다.



상기 화학식 4에서 L_m은 cod(1,5-시클로옥타디엔), 2,2'-비피리딘 또는 트리페닐포스핀으로부터 선택되는 적어도 2개 이상의 리간드로서, 상기 화학식 4의 물질은 Ni(cod)₂를 2,2'-비피리딘(Bipyridine) 또는 트리페닐포스핀(Triphenylphosphine)과 같은 코리간드(Co-ligand)와 반응시켜 얻은 1:1 혼합 착체화합물을 나타낸다.

삭제

상기 니켈(0)화합물을 이용한 축합반응은 하기 반응식 2와 같이 나타내어진다:



상기 반응시 증합용매로서 톨루엔, 디메틸포름알데히드(DMF) 등을 사용하며, 질소분위기에서 60~80℃의 온도로 48~72시간 반응시켜 증합이 이루어진다. 상기의 증합반응에 의하여 얻어지는 폴리티에닐티아졸 유도체의 수평균분자량은 10,000 내지 70,000이다.

본 발명의 폴리티에닐티아졸 유도체는 활성층을 이루는 새로운 유기반도체재료로서 사용되어 OTFT 소자를 제조할 수 있다. 이러한 OTFT 소자는 통상적으로 알려진 기판/게이트 전극/게이트 절연층/유기 활성층/소스-드레인 전극, 기판/게이트 전극/게이트 절연층/소스-드레인 전극/유기 활성층 등의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

이때 본원발명의 폴리티에닐티아졸 유도체는 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀코팅법, 딥핑법(dipping) 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성될 수 있다.

상기 OTFT 소자를 구성하는 게이트 절연층으로서는 통상적으로 사용되는 유전율이 큰 절연체를 사용할 수 있으며, 구체적으로는 Ba_{0.33}Sr_{0.66}TiO₃ (BST: Barium Strontium Titanate)를 대표로 하여 Al₂O₃, Ta₂O₅, La₂O₅, Y₂O₃, TiO₂와 같은 강유전성의 절연체 계열, PbZr_{0.33}Ti_{0.66}O₃(PZT), Bi₄Ti₃O₁₂, BaMgF₄, SrBi₂(TaNb)₂O₉, Ba(ZrTi)O₃(BZT), BaTiO₃, SrTiO₃, Bi₄Ti₃O₁₂, SiO₂, SiN_x, AlON 등의 무기 절연체와 폴리이미드(polyimide), BCB(benzocyclobutene), 파릴렌(Parylene), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate), 폴리비닐알콜(Polyvinylalcohol), 폴리비닐페놀

(Polyvinylphenol) 등의 유기 절연체를 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

상기 게이트 전극으로는 통상적으로 사용되는 금속이 사용될 수 있으며, 구체적인 예로서 금(Au), 은(Ag), 니켈(Ni), 인듐틴산화물(indium tin oxide: ITO), 알루미늄(Al), 크롬(Cr) 등을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

상기 소스 및 드레인 전극으로는 통상적으로 사용되는 금속이 사용될 수 있으며, 구체적인 예로서 금(Au), 은(Ag), 니켈(Ni), 인듐틴산화물

(indium tin oxide: ITO), 크롬(Cr) 등을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

상기 기판은 유리, 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate: PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate: PET), 폴리카보네이트

(Polycarbonate), 폴리비닐알콜(Polyvinylalcohol), 폴리아크릴레이트

(Polyacrylate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리노르보넨(Polynorbornene),

폴리에테르설폰(Polyethersulfone: PES) 등으로 형성될 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

제조예 1: 2,5-디브로모비티오펜(2,5-Dibromobithiophene) (1)의 합성

비티오펜 10g(60mmol)를 초산 300 mL에 푼 후 엔브로모석신이미드(이하, NBS) 22g(0.12mol)을 천천히 첨가하였다. 자발적인 발열이 발생하면서 고체생성물이 석출하였다. 3시간 정도 상온에서 반응 후 소듐카보네이트 수용액에 조심스럽게 부어 종료시켰다. 톨루엔으로 추출후 물로 행구어 내고, 유기층을 무수마그네슘설페이트로 건조시킨 후, 여과, 감압증류를 통하여 정제 없이 회색 고체를 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 6.84 (d, 2H, J= 3.8 Hz), 6.95 (d, 2H, J= 3.8 Hz)

제조예 2: 2,5-디시아노비티오펜(2,5-Dicyanobithiophene) (2)의 합성

제조예 1에서 얻어진 화합물 (1)과 시안화구리(CuCN) 11.8g(0.13mmol)을 DMF 150 mL에 섞어 4시간 동안 환류시켰다. 반응 완료 후 콤플렉스화합물(RCN-Cu complex)을 깨주기 위해 염화철(FeCl₃) : 진한 염산 : 증류수 (48g : 12 mL : 72 mL) 혼합물을 반응용기에 부은 후 60~70°C에서 30분 동안 가열하였다. 상기 용액이 뜨거운 상태에서 바로 톨루엔으로 추출하고 유기층을 50% 염산 용액으로 세척하였다. 유기층을 무수마그네슘설페이트로 건조시킨 후, 여과, 감압증류를 통하여 1.67g의 고체를 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) d (ppm) 7.70 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 8.02 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz)

제조예 3: 2,5-디티오아미도비티오펜(2,5-Dithioamidobithiophene) (3)의 합성

제조예 2에서 얻어진 화합물 (2) 1.67g(7.72 mmol)과 디티오포스포릭산 O,O'-디에틸에테르(dithiophosphoric acid O,O'-diethylether) 7.2 mL(38.6 mmol)을 THF/증류수(10:1) 22 mL에 섞어 8시간 환류시켰다. 온도가 올라감에 따라 고체 생성물이 석출되었다. 온도를 상온으로 식히고 에틸아세테이트와 아세톤으로 세척한 후, 여과하여 오렌지색 고체 1.84g을 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) d (ppm) 7.46 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 7.65 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 9.49 (s, 2H), 9.69 (s, 2H)

제조예 4: 2,5-디티아조일비티오펜(2,5-Dithiazoylbithiophene) (4)의 합성

제조예 3에서 얻어진 화합물 (3) 1.84g(6.47mmol)과 브로모옥타논 4g(19.4mmol)을 12 mL DMF(0.5M)에 섞어 환류시켰다. 2시간 반응 후 물로 세척하여 유기층을 무수마그네슘설페이트로 건조시킨 후, 여과, 감압증류한 다음 100% 톨루엔으로 칼럼을 통과시켜 정제하였다. 노란색 고체 1.6g을 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) d (ppm) 0.90 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz), 1.25-1.41 (m, 12H), 1.71-1.80 (m, 4H), 2.79 (t, 4H, *J* = 7.7 Hz), 6.81 (s, 2H), 7.17 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz), 7.38 (d, 2H, *J* = 3.9Hz)

제조예 5 : 티아졸과 티오펜환으로 구성된 단량체(사량체) (5)의 합성

제조예 4에서 얻어진 화합물 (4) 1.6g(0.6mmol)을 초산 30 mL에 푼 후 NBS 1.2g (6.71mmol)을 천천히 첨가하였다. 자발적인 발열이 발생하면서 노란 고체가 석출되었다. 3시간 정도 상온에서 반응 후 소듐카보네이트 수용액에 조심스럽게 부어 종료시켰다. 에틸아세테이트로 추출 후 물로 세척하였다. 유기층을 무수마그네슘설페이트로 건조시킨 다음, 여과, 감압 증류 후 재결정하여 노란색 고체를 얻었다. 얻어진 사량체의 클로로포름 용액에서의 ¹H-NMR은 도 2에 나타내었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) d (ppm) 0.90 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz), 1.25-1.41 (m, 12H), 1.67-1.80 (m, 4H), 2.74 (t, 4H, *J* = 7.7 Hz), 7.16 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz), 7.31 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz)

제조예 6: 단량체 (5) 단독으로 구성된 중합체 1의 합성

질소 분위기에서 반응기에 니켈(II)화합물 (Ni(cod)₂) (1.044 g, 3.8 mmol), 비피리딘(0.59 g, 3.8 mmol)과 시클로옥타디엔(0.45 g)을 무수 DMF (10 mL)에 넣고 60°C에서 30분 정도 교반한 후, 제조예 5에서 얻어진 단량체 (5)(1.25 g, 1.9 mmol)과 무수톨루엔 (40 mL)을 넣은 후에 약 80°C에서, 48시간 정도 교반하였다. 반응 후, 실온의 반응용액을 암모니아수/메탄올(1/2, ca. 1.2 L) 혼합액에 넣고 12시간 정도 교반하여 종료한 후, 감압하여 여과하였다. 얻어진 조생성물을 톨루엔에 녹인 후 메탄올에서 여러번 재침전하고, 60°C에서 24시간 정도 건조함으로써 중합체 1 (0.25g, 수율 = 26%; 수평균 분자량 = 20,000)을 얻었다. 얻어진 중합체 1의 클로로포름용액에서의 ¹H-NMR을 도 3에 나타내었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) d (ppm) 1.21 (3H, CH₃), 1.30 (6H, (CH₂)₃), 1.73 (2H, CH₂), 2.69 (2H, CH₂), 7.24 (2H, Thiophene-H), 7.40 (2H, Thiophene-H).

제조예 7 : 중합체 2의 합성

질소 분위기에서 반응기에 니켈(II)화합물 (Ni(cod)₂) (1.75 g, 6.4 mmol), 비피리딘(1.00 g, 6.4 mmol)과 시클로옥타디엔 (0.76 g)을 무수 DMF (10 mL)에 넣고 60℃에서 30분 정도 교반한 후, 제조예 5에서 얻어진 단량체 (5) (0.70 g, 1.06 mmol)과 디브로모헥실티오펜 (0.69 g, 2.1 mmol), 그리고 무수 톨루엔 (60 mL)을 넣은 후에 약 70℃에서, 48시간 정도 교반하였다. 반응 후, 실온까지 식힌 반응용액을 암모니아수/메탄올 (1/2, ca. 1.2 L) 혼합액에 넣고 12시간 정도 교반하여 종료한 후, 감압하여 여과하였다. 얻어진 조생성물을 톨루엔에 녹인 후 메탄올에서 여러번 재침전하고, 60℃에서 24시간 정도 건조함으로써 중합체(0.17g, 수율 = 24%, 수평균분자량 = 22,000)를 얻었다. 얻어진 중합체 2의 클로로포름 용액에서의 ¹H-NMR을 도 4에 나타내었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) d (ppm) 0.84-0.88 (br, 6H, -CH₃), 1.23-1.27 (br, 12H, -(CH₂)₃-), 1.71 (s, 4H, -CH₂-), 2.80 (br, 4H, Thiazole-CH₂), 7.50 (s, 2H, Thiophene-H).

1) OTFT 소자 제작

실시에

먼저 세정된 유리기판에 게이트 전극으로 사용되는 크롬을 스퍼터링법으로 1000Å 증착한 후 게이트 절연막으로 사용되는 SiO₂를 CVD법으로 1000Å 증착하였다. 그 위에 소스-드레인 전극으로 사용되는 ITO를 스퍼터링법으로 1200Å 증착하였다. 다음으로 이소프로필알콜을 이용하여 10분간 세척하여 건조한 후, 클로로포름에 10mM 농도로 희석시킨 옥타데실트리클로로실란 용액에 30초간 담구었다가 아세톤으로 세척 후 건조하였다. 제조예 6과 7에서 얻어진 중합체 1, 2를 각각 클로로포름에 1 중량% 농도로 녹여 1000rpm에서 1000Å 두께로 도포하여 아르곤 분위기 하에서 100℃, 1시간동안 베이킹하여 도 1과 같은 구조의 OTFT 소자를 제작하였다.

비교예

알드리치사(Aldrich사)에서 구입한 폴리헥실티오펜을 유기반도체재료로서 사용하여 상기 실시예와 동일한 방법에 의해서 OTFT를 제작하였다.

2) OTFT 소자의 전기적 특성 평가

실시에 및 비교예에서 제조된 소자를 사용하여 전하이동도를 측정하였다. KEITHLEY사의 Semiconductor Characterization System(4200-SCS)를 이용하여 전류전달곡선을 구하여 이를 도 5, 6 및 7에 나타내었다. 또한 상기 전류전달곡선을 사용하여 하기의 포화영역(saturation region)의 전류식으로부터 전하이동도를 계산하였다.

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

상기의 식을 (I_{SD})^{1/2}의 V_G 관계 그래프로 바꾸면 그 기울기로부터 하기 식과 같이 전하이동도를 구할 수 있다.

$$\sqrt{I_{SD}} = \sqrt{\frac{\mu C_0 W}{2L}} (V_G - V_T)$$

$$slope = \sqrt{\frac{\mu C_0 W}{2L}}$$

$$\mu_{FET} = (slope)^2 \frac{2L}{C_0 W}$$

* I_{SD} : 소스-드레인 전류, μ_{FET} : 전하이동도, C_0 : 산화막 정전용량, W: 채널 폭, L: 채널길이, V_G : 게이트 전압, V_T : 문턱전압

차단누설전류는 오프 상태에서 흐르는 전류를 측정하여 나타내었다.

[표 1]

유기 활성층	전하이동도 (cm^2/Vs)	차단누설전류 (A)	비고
중합체 1	0.00002	10^{-12}	제조예 6
중합체 2	0.0001	10^{-11}	제조예 7
폴리헥실티오펜	0.0008	10^{-8}	비교예

표 1로부터 폴리티오펜 유도체에 전자친화력이 큰 티아졸환을 도입함으로써 OTFT의 차단상태의 누설전류가 상당히 낮아지는 것을 알 수 있다.

상기 도 6 및 7에 의하면, 본 OTFT의 전류전달곡선에서 양음(Positive, negative)의 게이트전압(VG)에서 동시에 활성을 나타내는 OTFT특성을 나타내고 있다. 이러한 OTFT의 전류전달곡선은 본 발명의 p,n복합구조를 갖고 있는 폴리티오펜 티아졸유도체 특유의 특성이고, 기존의 OTFT용 고분자반도체재료에서는 찾아볼 수 없는 특성이다.

발명의 효과

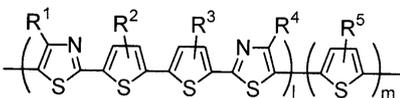
본 발명의 폴리티오펜티아졸 유도체는 n-형의 전기적 특성이 도입되어 짐에 따라 공기 중에서의 안정성이 크게 증가하여 OTFT와 같은 전자소자에서 활성층으로서 사용될 때는 높은 전하이동도를 유지함과 동시에 낮은 차단상태 누설전류를 얻을 수 있다. 그리고, 일반 유기용매에 대한 용해성, 가공성, 그리고 우수한 박막특성을 가진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 폴리티오펜티아졸 유도체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 과 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~9개의 선형, 분지형 또는 환형 알킬기이고,

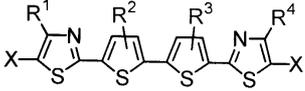
R^2 , R^3 , R^5 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~12개의 선형 또는 분지형 알킬기, $-(CH_2)_n-R^6$, $-(CH_2)_n-C(O)OR^6$, $-(CH_2)_n-OC(O)R^6$, $-(CH_2)_n-OC(O)OR^6$ 또는 $-(CH_2)_n-C(O)OCH_2OR^6$ 이며, 이때 n은 0부터 6까지의 정수이고, R^6 은 수소, 탄소수 1~12개의 선형, 분지형 또는 환형 알킬기이고,

l은 0.01~1.0의 실수이며, m은 0.99~0.0의 실수이고, l+m은 1이다.

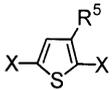
청구항 2.

하기 화학식 2로 표시되는 단량체, 또는 여기에 선택적으로 하기 화학식 3으로 표시되는 단량체를 혼합하여 질소분위기, 60~80°C 온도조건에서 하기 화학식 4로 표시되는 촉매를 사용하여 48~72시간동안 중합시키는 단계를 포함하는 폴리티에틸티아졸 유도체의 제조방법.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2와 3에서 R¹ 내지 R⁵는 상기 화학식 1에서 정의된 것과 같으며, X는 할로겐원자이다.

[화학식 4]

Ni(O)Lm

상기 화학식 4에서 Lm은 cod(1,5-시클로옥타디엔), 2,2'-비피리딘 또는 트리페닐포스핀으로부터 선택되는 적어도 2개 이상의 리간드로서, 상기 화학식 4의 물질은 Ni(cod)₂를 2,2'-비피리딘(Bipyridine) 또는 트리페닐포스핀(Triphenylphosphine)과 같은 코리간드(Co-ligand)와 반응시켜 얻은 1:1 혼합 착체화합물을 나타낸다.

청구항 3.

기관 위에 게이트 전극, 게이트 절연층, 유기 활성층 및 소스/드레인 전극, 혹은 게이트 전극, 게이트 절연층, 소스/드레인 전극 및 유기 활성층이 차례로 적층되어 형성된 유기박막 트랜지스터에 있어서, 상기 유기 활성층이 상기 제1항의 폴리티에틸티아졸 유도체로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터.

청구항 4.

제 3항에 있어서, 상기 유기 활성층이 스크린 인쇄법, 프린팅법, 스핀코팅법, 딥핑법(dipping) 또는 잉크분사법을 통하여 박막으로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터.

청구항 5.

제 3항에 있어서, 상기 절연층이 Ba_{0.33}Sr_{0.66}TiO₃ BST(Barium Strontium Titanate), Al₂O₃, Ta₂O₅, La₂O₅, Y₂O₃, TiO₂의 강유전성 절연체, PbZr_{0.33}Ti_{0.66}O₃(PZT), Bi₄Ti₃O₁₂, BaMgF₄, SrBi₂(TaNb)₂O₉, Ba(ZrTi)O₃ (BZT), BaTiO₃, SrTiO₃, Bi₄Ti₃O₁₂, SiO₂, SiN_x, AlON의 무기 절연체, 또는 폴리이미드(polyimide), BCB

(benzocyclobutene), 파릴렌(Parylene), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate), 폴리비닐알콜(Polyvinylalcohol), 폴리비닐페놀(Polyvinylphenol)의 유기절연체로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터.

청구항 6.

제 3항에 있어서, 기판이 유리, 폴리에틸렌나프탈레이트

(Polyethylenenaphthalate: PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트

(Polyethyleneterephthalate: PET), 폴리카보네이트(Polycarbonate), 폴리비닐알콜

(Polyvinylalcohol), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리노르보넨(Polynorbornene) 및 폴리에테르설폰(Polyethersulfone: PES)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터.

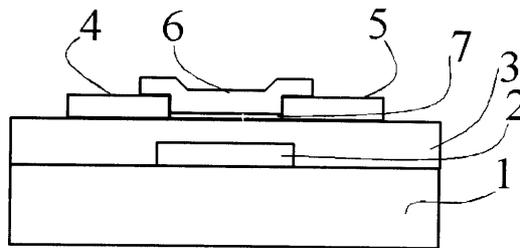
청구항 7.

제 3항에 있어서, 상기 게이트 전극이 금(Au), 은(Ag), 니켈(Ni), 알루미늄

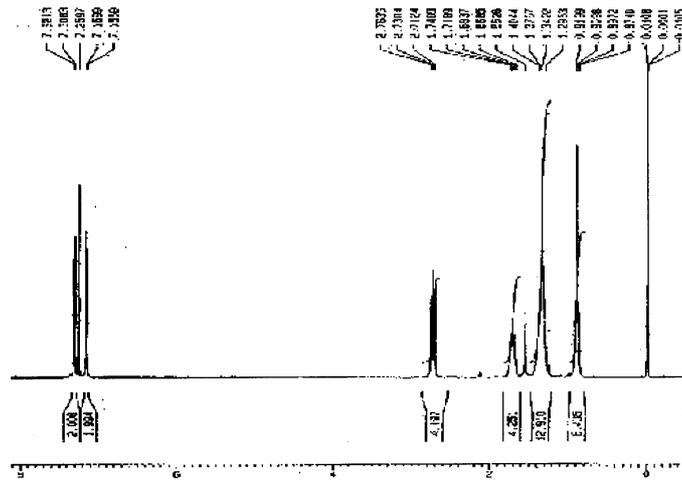
(Al), 인듐틴산화물(indium tin oxide: ITO) 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군에서 선택된 물질로 형성되고, 소스 전극 및 드레인 전극이 각각 금(Au), 은(Ag), 니켈(Ni), 인듐틴산화물(indium tin oxide, ITO) 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군에서 선택된 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기박막 트랜지스터.

도면

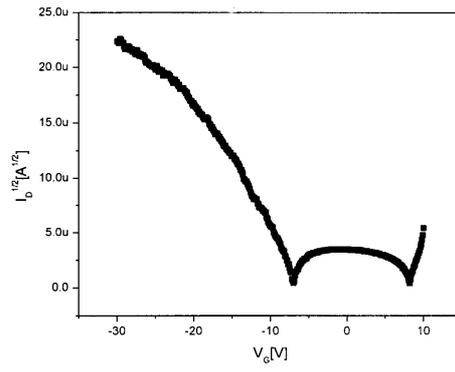
도면1



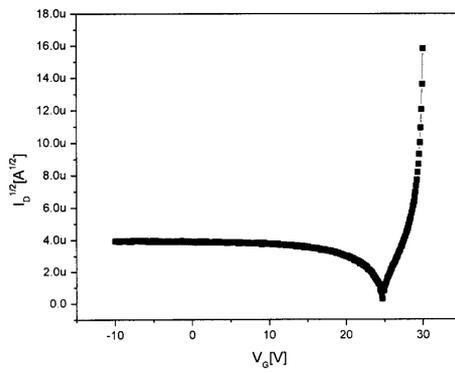
도면2



도면5



도면6



도면7

