



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0069343
(43) 공개일자 2017년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) H01L 41/193 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/126 (2013.01)
H01L 41/193 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0176041
(22) 출원일자 2015년12월10일
심사청구일자 2015년12월10일

(71) 출원인
건국대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
(72) 발명자
문두경
서울 서초구 효령로49길 57, 203동 802호
교의진
서울특별시 동대문구 사가정로 245-3 101동 1306호 (장안동, 한신아파트)
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

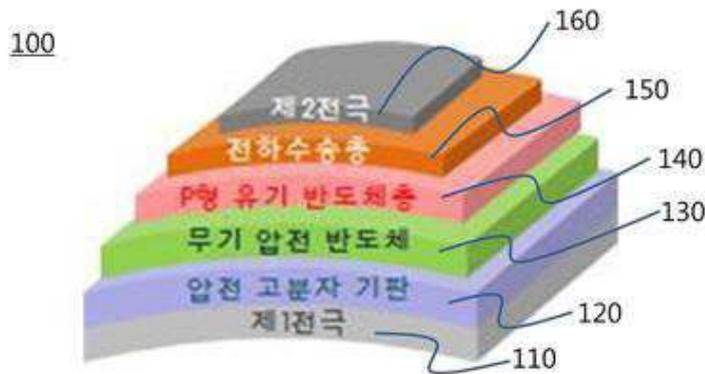
(54) 발명의 명칭 **벤조디티오펜을 포함하는 폴리티오펜 유도체 및 이를 채용한 유연 압전 소자**

(57) 요약

본 발명은 벤조디티오펜을 포함하는 폴리티오펜 유도체 합성 및 이를 채용한 유연 압전 소자에 관한 것으로서, 본 발명은 벤조디티오펜을 주쇄로 포함하여, 화학식 1로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 제공한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 평면성과 전하이동특성이 우수한 벤조디티오펜과 티오펜 유도체 또는 비닐 유도체를 주쇄로 하는 폴리티오펜 유도체는 높은 출력 전압과 출력 전류를 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 2261/124 (2013.01)

C08G 2261/3243 (2013.01)

(72) 발명자

한용운

경기도 하남시 하남대로887번길 25 108동 301호 (덕풍동, 하남한솔솔파크)

이의진

경기도 성남시 분당구 산운로 98, 804동 203호 (운중동, 산운마을8단지아파트)

최민희

경기도 부천시 소사로78번길 81 106동 1401호 (소사본동, 삼성아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20142020103970

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 [RCMS][2차]도로교통 미활용에너지 이용을 위한 압전 에너지 하베스터 개발 및 실증

기여율 1/1

주관기관 한양대학교 산학협력단

연구기간 2015.10.01 ~ 2016.09.30

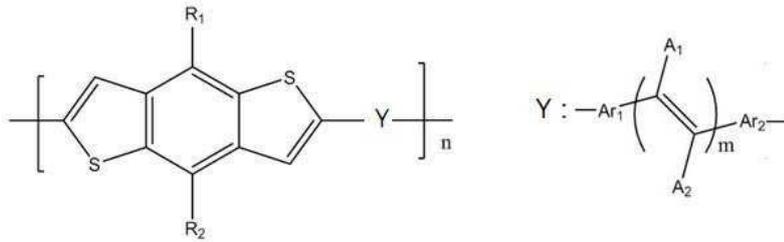
명세서

청구범위

청구항 1

벤조디티오펜을 주쇄로 포함하여, 하기 화학식 1로 표시되는 폴리티오펜 유도체.

[화학식 1]



상기 m은 0 내지 1의 정수이고, n은 1 내지 100,000의 정수이고, R₁, R₂는 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 티오펜; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 셀레노펜; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 퓨란으로 이루어진 군에서 선택된다.

상기 A₁, A₂는 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 시안기로 이루어진 군에서 선택된다.

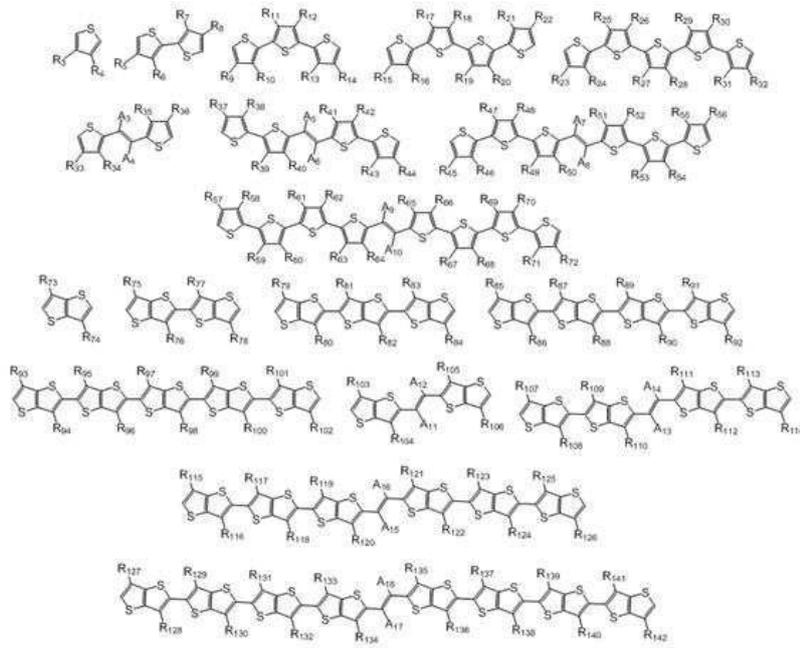
상기 Ar₁과 Ar₂는 독립적으로 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 1 내지 5개의 티오펜(thiophene); 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 1 내지 5개의 융해 티오펜(fused thiophene)으로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 Y는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리티오펜 유도체.

[화학식 2]



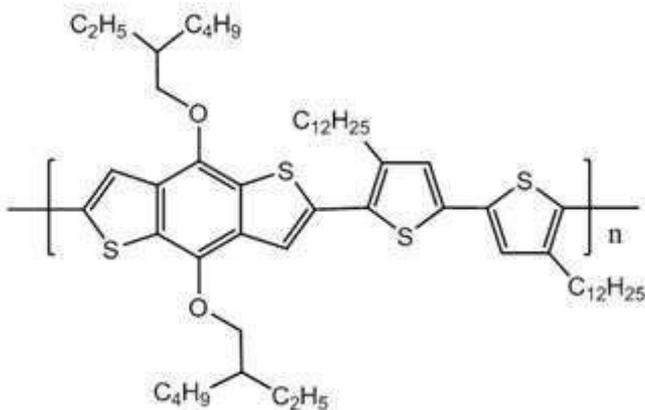
상기 화학식 2에서 R₃ 내지 R₁₄₂는 독립적으로 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

상기 화학식 2에서 A₃ 내지 A₁₈은 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 시안기로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 3

하기 화학식 3으로 표시되는 폴리티오펜 유도체.

[화학식 3]

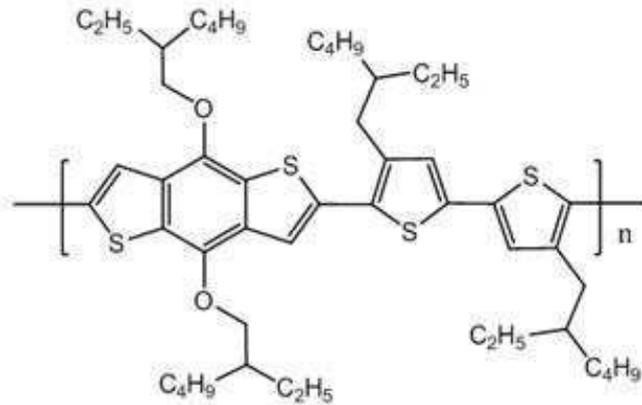


상기 화학식 3에서 n은 1 내지 100,000의 정수이다.

청구항 4

하기 화학식 4로 표시되는 폴리티오펜 유도체.

[화학식 4]



상기 화학식 4에서 n은 1 내지 100,000의 정수이다.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 폴리티오펜 유도체를 p형 유기 반도체 층으로 채용한 유연 압전 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 벤조디티오펜을 포함하는 폴리티오펜 유도체 합성 및 이를 채용한 유연 압전 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 평면성과 전하 이동특성이 우수한 벤조디티오펜과 함께 티오펜 유도체 또는 비닐 유도체가 교대 배열되는 구조를 갖는 폴리티오펜 유도체 및 폴리티오펜 유도체 및 플러렌 유도체를 이용한 벌크헤테로정성 타입의 층이 무기 압전 반도체층 상부에 도입된 유연 압전 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 자원의 제약과 원재료의 가격 상승, 자연의 폐기물 수용 능력 한계에 대한 인식이 증가하고, 전 세계적으로 CO₂ 가스 배출 억제를 위한 노력으로 태양열, 풍력, 조력 등과 같은 신재생 에너지뿐만 아니라, 진동, 열, 전자기파 등을 이용한 에너지 하베스팅 기술이 각광받고 있다. 환경 문제와 더불어 저전력 설계 기술의 발전과 함께 스마트폰과 같은 이동식 전자기기의 급속한 보급으로 소규모 전력의 수요가 증가하고 있다.

[0003] 이러한 에너지 하베스팅 기술은 배터리 수명으로 인한 무선센서 네트워크 및 모바일 기기 등의 전력 공급 문제를 자가 전원으로 해결할 수 있는 중요한 기술이며, 그 중 압전 현상을 이용한 기술은 일상생활 속에서 발생하는 미세한 진동, 압력, 충격과 같은 기계적 에너지를 활용하여 전기에너지로 변환하는 기술로서 에너지 밀도가 높고, 기후 변화에 관계없이 실내·외에서 이용할 수 있다는 장점 때문에 부각되고 있다.

[0004] 이러한 현상은 1880년 Curie에 의해 발견된 이후, 수정, 로셀염 등의 천연 결정체, 타이타늄바륨(BaTiO₃), 티탄산 지르콘산 염(PZT) 등의 세라믹 재료, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)와 같은 고분자 압전 재료들과 박막형태의 재료로 산화아연(ZnO), 황화 카드뮴(CdS), 질화알루미늄(AlN) 등이 개발되어오고 있다.

[0005] 대표적인 압전 세라믹 재료인 PZT는 지금까지 개발된 압전재료 중 효율이 가장 우수하지만, 납 성분으로 인해 인체에 유해하고 취성에 의해 깨지기 쉽다는 단점으로 인해 가볍고 유연함을 요구하는 휴대하거나 입을 수 있는 유연 압전소자에 적용하기에는 적합하지 않다.

[0006] 고분자 압전재료인 PVDF의 경우, 유연하여 큰 변위의 환경에서 사용이 가능하지만 전기-기계결합계수가 작아 효율이 낮은 단점이 있다.

[0007] 압전성과 반도체 특성을 동시에 갖는 대표적인 n형 무기 압전 반도체인 산화아연의 경우, 다른 압전 재료들에

비해 높은 출력 전류를 낼 수 있지만, 자체적으로 가지고 있는 자유전자들에 의해 압전 전위가 상쇄되어 출력 전압이 낮아 전체 효율이 떨어지는 문제점이 있어 이를 보완할 필요성이 요구되고 있다.

[0008] 한편, 관련 선행문헌으로는 한국공개특허공보 제10-2010-0125871호가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

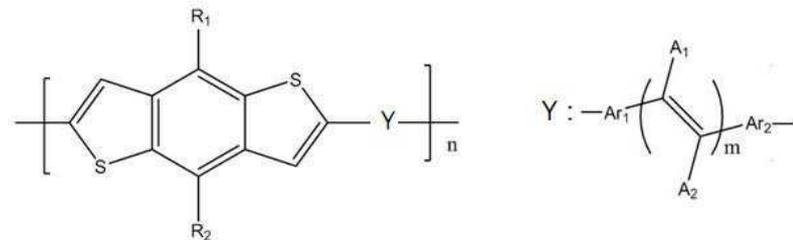
[0009] 본 발명의 목적은, 벤조디티오펜을 포함하는 결정성과 전하 이동 특성이 우수한 폴리티오펜 유도체를 제공함에 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 고분자를 무기 압전 반도체층 상부에 채용한 유연 압전 소자를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 벤조디티오펜을 주쇄로 포함하여, 하기 화학식 1로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 제공한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

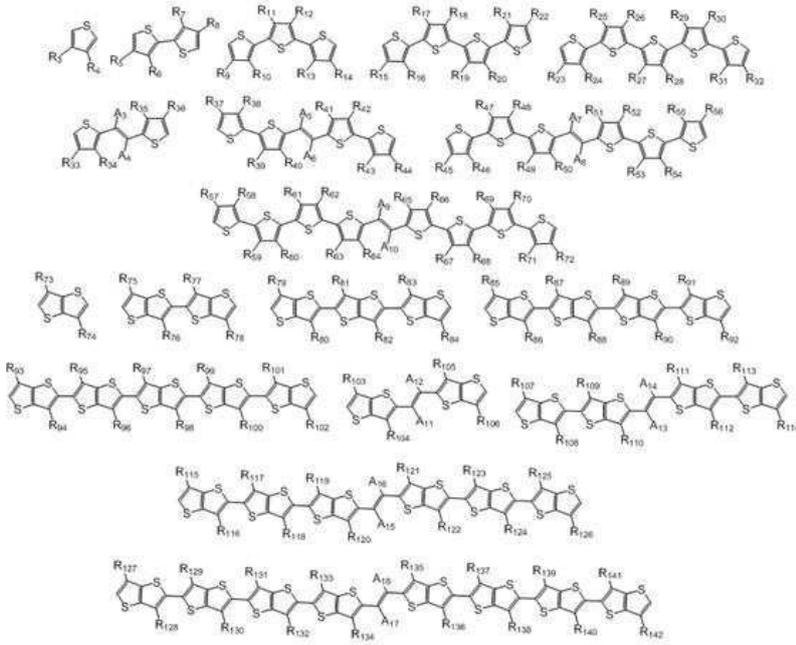
[0014] 상기 m은 0 내지 1의 정수이고, n은 1 내지 100,000의 정수이고, R₁, R₂는 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 티오펜; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 셀레노펜; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 퓨란으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0015] 상기 A₁, A₂는 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 시안기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0016] 상기 Ar₁과 Ar₂는 독립적으로 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 1 내지 5개의 티오펜(thiophene); 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 1 내지 5개의 융해 티오펜(fused thiophene)으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0017] 상기 Y는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 선택되는 것일 수 있다.

[0018] [화학식 2]



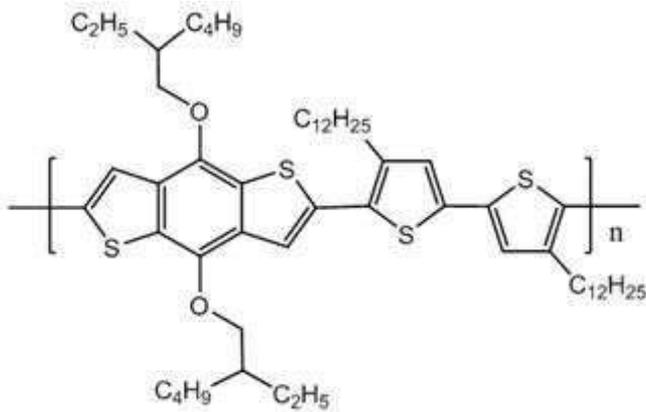
[0019]

[0020] 상기 화학식 2에서 R₃ 내지 R₁₄₂는 독립적으로 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0021] 상기 화학식 2에서 A₃ 내지 A₁₈은 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 시안기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0022] 또한, 본 발명은 화학식 3으로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 제공한다.

[0023] [화학식 3]

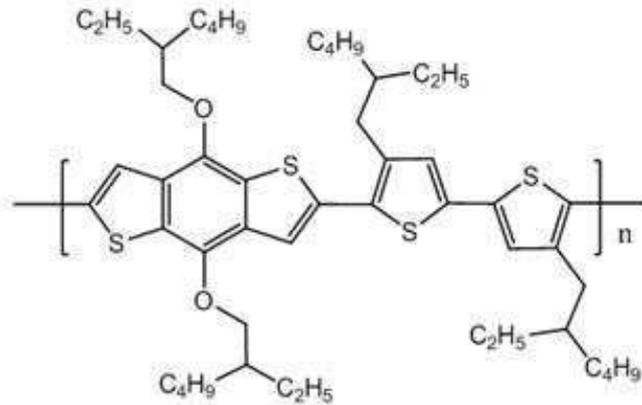


[0024]

[0025] 상기 화학식 3에서 n은 1 내지 100,000의 정수이다.

[0026] 또한, 본 발명은 하기 화학식 4로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 제공한다.

[0027] [화학식 4]



[0028]

[0029] 상기 화학식 4에서 n은 1 내지 100,000의 정수이다.

[0030] 또한, 본 발명은 상기 폴리티오펜 유도체 중 어느 하나를 p형 유기 반도체 층으로 채용한 유연 압전 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0031] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 평면성과 전하이동특성이 우수한 벤조디티오펜과 티오펜 유도체 또는 비닐 유도체를 주쇄로 하는 폴리티오펜 유도체는 높은 출력 전압과 출력 전류를 제공하는 효과가 있다.

[0032] 본 발명에 따른 유연 압전 소자는 스핀코팅 등의 비교적 간단한 공정으로 제작이 용이하며, 폴리티오펜 유도체는 n형 무기 압전 반도체와의 계면에서 pn 접합을 형성하여 무기 압전 반도체의 자유전자를 효과적으로 제거함으로써 우수한 압전 특성을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 폴리티오펜 유도체를 p형 유기 반도체층으로 채용한 유연 압전 소자의 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 폴리티오펜 유도체의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 폴리티오펜 유도체의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명에 따른 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 p형 유기 반도체층으로 채용한 유기 압전 소자의 출력 전압(output voltage)을 나타내는 그래프이다.

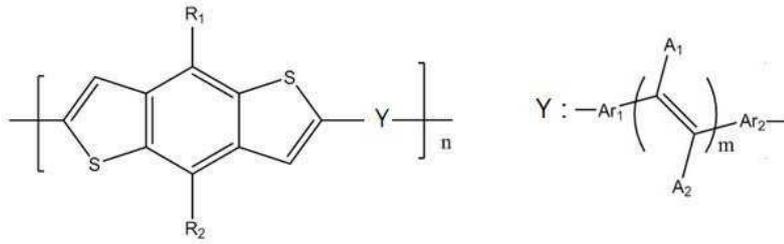
도 5는 본 발명에 따른 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 p형 유기 반도체층으로 채용한 유기 압전 소자의 출력 전류(output current)를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0035] 본 발명은 평면성과 전하이동특성이 우수한 벤조디티오펜을 주쇄로 포함하며, 벤조디티오펜과 함께 티오펜 유도체 또는 비닐 유도체를 교대 배열되는 구조를 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 제공한다.

[0036] [화학식 1]



[0037]

[0038] 상기 m은 0 내지 1의 정수이고, n은 1 내지 100,000의 정수이고, R₁, R₂는 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 페닐; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 티오펜; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 셀레노펜; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 피롤; 수소원자, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 퓨란으로 이루어진 군에서 선택된다.

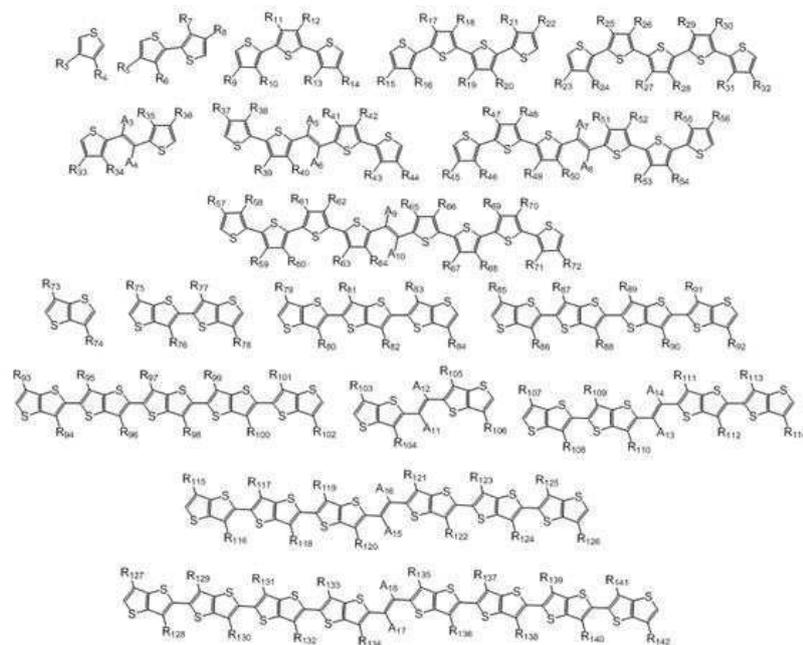
[0039] 상기 A₁, A₂는 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 시안기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0040] 상기 Ar₁과 Ar₂는 독립적으로 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 1 내지 5개의 티오펜(thiophene); 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 1 내지 5개의 융해 티오펜(fused thiophene)으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0041] 상기 화학식 1로 표시되는 폴리티오펜 유도체는 평면성과 전하이동특성이 우수한 벤조디티오펜과 티오펜 유도체 또는 비닐 유도체를 주쇄로 하여 높은 출력 전압과 출력 전류를 제공할 수 있다. 또한, 벤조디티오펜을 포함하여 결정성과 전하이동특성이 우수하며 n형 무기 압전 반도체와의 계면에서 pn접합을 형성하여 자유전자를 효과적으로 제거할 수 있으며, 이로 인하여 n형 무기 압전 반도체의 자유전자에 의한 가리움 효과로 인해 발생하는 낮은 압전 성능을 향상시킬 수 있는 p형 유기 반도체를 제공할 수 있다.

[0042] 상기 Y는 비닐(vinyl) 유도체와 티오펜(thiophene) 유도체의 조합일 수 있으며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 선택되는 1종일 수 있다.

[0043] [화학식 2]



[0044]

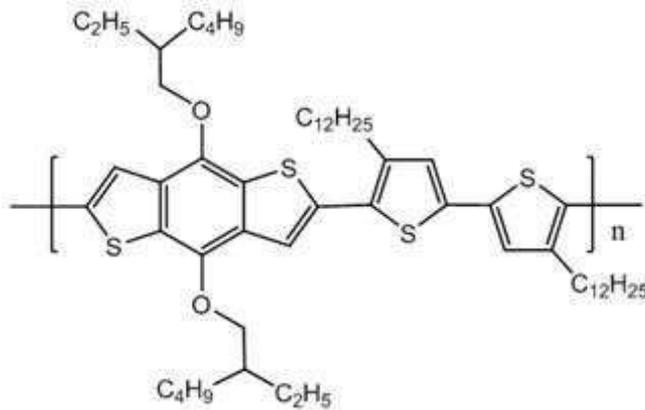
[0045] 상기 화학식 2에서 R₃ 내지 R₁₄₂는 독립적으로 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕

시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0046] 상기 화학식 2에서 A₃ 내지 A₁₈은 수소원자; 탄소수 1 내지 25의 알킬기; 탄소수 1 내지 25의 알콕시기; 시안기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0047] 본 발명은 하기 화학식 3의 폴리[(4,8-디-(2-에틸헥실옥시)벤조[1,2-비:4,5-비']디티오펜-2,6-디일)-에르트-(5,5'-일-4,4'-비스(도데실)-2,2'-바이티오펜)] (Poly[4,8-di-(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)-alt-(5,5'-yl-4,4'-bis(dodecyl)-2,2'-bithiophene)], PBDT-biTh(12C))로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 제공한다.

[0048] [화학식 3]

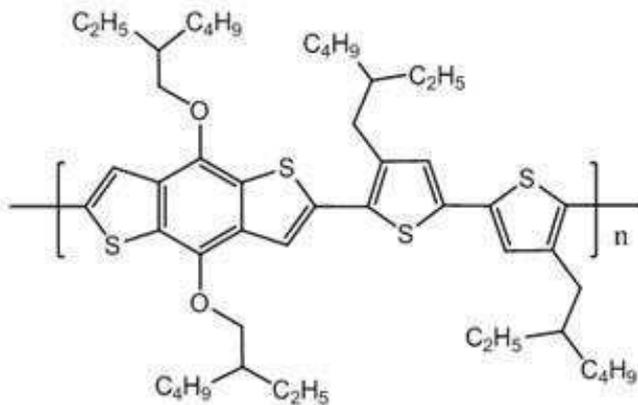


[0049]

[0050] 상기 화학식 3에서 n은 1 내지 100,000의 정수이다.

[0051] 본 발명은 하기 화학식 4의 폴리[(4,8-디-(2-에틸헥실옥시)벤조[1,2-비:4,5-비']디티오펜-2,6-디일)-에르트-(5,5'-일-4,4'-비스(2-에틸헥실)-2,2'-바이티오펜)] (poly[(4,8-di-(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)-alt-(5,5'-yl-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-bithiophene)], PBDT-biTh(2EH))으로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 제공한다.

[0052] [화학식 4]

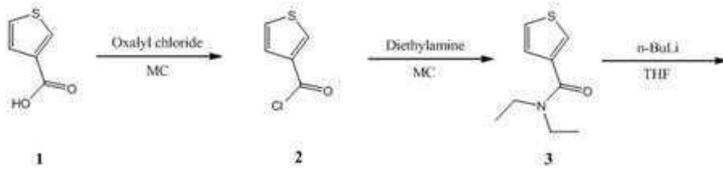


[0053]

[0054] 상기 화학식 4에서 n은 1 내지 100,000의 정수이다.

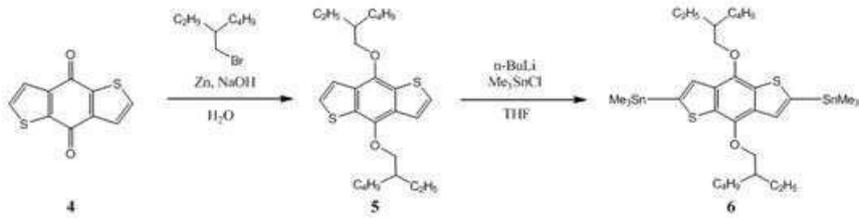
[0055] 한편, 상기 화학식 3 또는 4로 표시되는 폴리티오펜 유도체는 하기의 반응식 1 내지 5의 과정에 의해 제조될 수 있다. 다만, 본 발명의 폴리티오펜 유도체 제조방법은 하기의 반응식으로 특별히 한정시킬 필요는 없다.

[0056] [반응식 1]



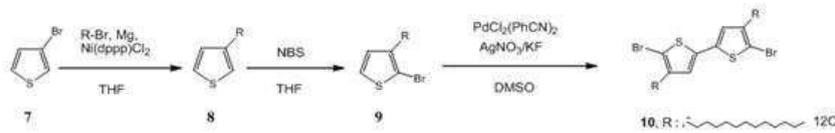
[0057]

[0058] [반응식 2]



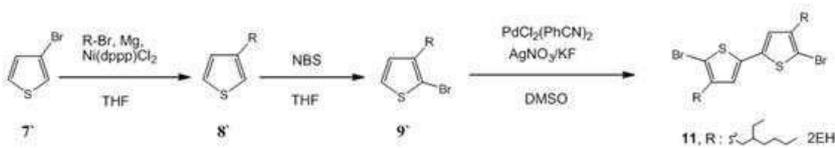
[0059]

[0060] [반응식 3]



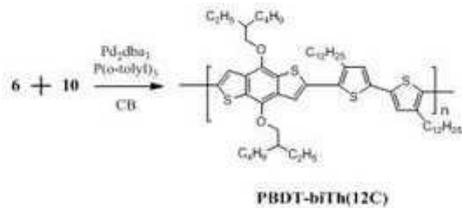
[0061]

[0062] [반응식 4]



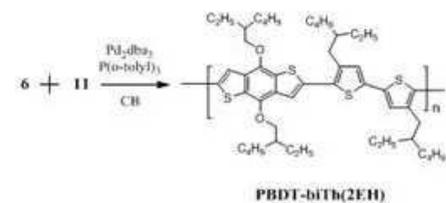
[0063]

[0064] [반응식 5]



[0065]

[0066] [반응식 5]



[0067]

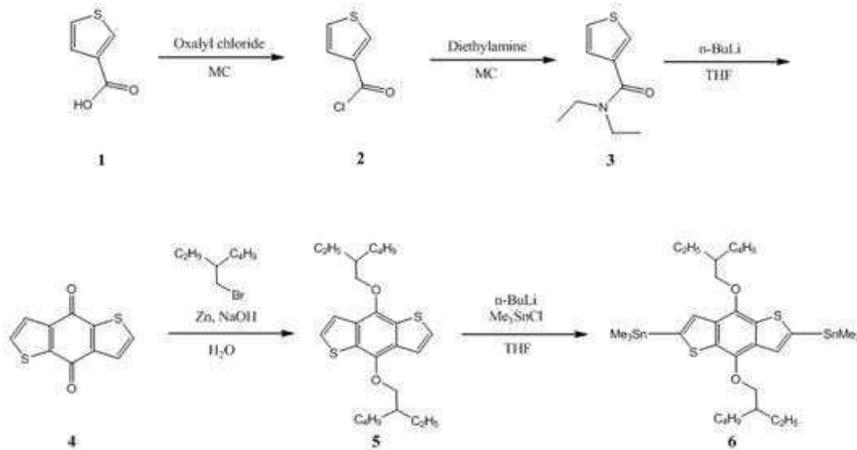
본 발명은 상기 폴리티오펜 유도체들 중 어느 하나의 폴리티오펜 유도체를 p형 유기 반도체 층으로 채용한 유기 압전 소자(100)를 제공한다.

도 1은 유기 압전 소자의 구성도로서, 도 1를 참조하면 유연 압전 소자(100)는 금속 전극을 포함하는 제1전극(110); 상기 제1전극(110) 상부에 배치되는 압전 고분자 기관(120); 상기 압전 고분자 기관 상부(120)에 배치되는 무기 압전 반도체층(130); 상기 무기 압전 반도체층(130) 상부에 배치되는 p형 유기 반도체층(140); 상기 p형 유기 반도체층(140) 상부에 배치되는 전하수송층(150); 및 상기 전하수송층(150) 상부에 배치되는 제2전극(160)을 포함할 수 있다.

- [0068] n형 무기 압전 반도체에 벤조디티오펜을 포함하는 폴리티오펜 유도체를 p형 유기 반도체로 도입하여 계면에서 p형 유기 반도체의 정공이 n형 무기 압전 반도체로, n형 무기 압전 반도체의 자유전자가 p형 유기 반도체로 이동하여 pn접합을 형성함으로써, 자유전자 제거에 의한 굽힘, 늘림이나 뒤틀림 등의 기계적 변형이 주어졌을 때 발생하는 무기 압전 반도체의 압전 전위를 향상시킬 수 있다.
- [0069] 본 발명의 유연 압전 소자의 제작방법은 (1) 압전 고분자 기판을 준비하는 단계; (2) 상기 압전 고분자 기판 상부에 무기 압전 반도체층을 형성하는 단계; (3) 상기 무기 압전 반도체층 상부에 p형 유기 반도체층을 형성하는 단계; (4) 상기 p형 유기 반도체층 상부에 전하수송층을 형성하는 단계; (5) 상기 압전 고분자 기판 하부에 제1전극을 형성하는 단계 및 (6) 상기 전하수송층 상부에 제2전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0070] 상기 압전 고분자 기판은 유연할 물질일 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌)(Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer, P(VDF-TrFE)), 폴리디메틸실록세인(Polydimethylsiloxane, PDMS), PDMS-압전 반도체 복합막으로 이루어진 군에서 선택되는 1이상의 물질로 이루어질 수 있다.
- [0071] 상기 압전 고분자 기판은 친수성으로 개질하여 무기 압전 반도체층의 형성이 용이해지고, 박막의 품질을 향상시킬 수 있다. 바람직하게는 진공상태에서 자외선을 이용하여 생성된 오존을 통해 표면을 개질할 수 있으며, 또는 플라즈마에 의해 생성된 산소 라디칼을 이용하여 표면을 개질할 수 있다. 본 발명에 있어서, 압전 고분자 기판 표면의 개질방법은 특별히 한정시킬 필요는 없으며 기판을 산화시키는 방법이면 어떠한 방법도 무관하다.
- [0072] 상기 무기 압전 반도체층은 스퍼터링, E-Beam, 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 또는 그라비아 프린팅을 이용하여 무기 반도체 물질을 상기 압전 고분자 기판의 상부에 도포하거나 필름형태로 코팅함으로써 형성된다. 상기 무기 압전 반도체층은 n-type 물질로, p형 유기 반도체층과 pn 접합을 형성할 수 있는 ZnO, TiO_x 또는 BaTiO₃일 수 있다.
- [0073] 상기 (2)단계에서 무기 압전 반도체층 형성은, 무기 압전 반도체층 물질을 스핀코팅 후 25 내지 80℃에서 열처리하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 80℃에서 열처리할 수 있다. 한편, 상기 스핀코팅 및 열처리하는 대기조건 또는 질소분위기에서 수행할 수 있다.
- [0074] 상기 (3)단계에서 p형 유기 반도체층은, p형 유기 반도체층 물질을 유기 용매에 용해시키고, 용해시킨 용액을 스핀코팅, 딥코팅, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 닥터블레이드 또는 브러쉬 페인팅에 의하여 도입될 수 있다. 상기 p형 유기 반도체층은 20 내지 200nm 두께일 수 있으며, 바람직하게는 80 내지 150nm일 수 있다.
- [0075] 상기 p형 유기 반도체 층은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 PC₆₁BM(phenyl C61-butylric acid methyl ester), PC₇₁BM(phenyl C71-butylric acid methyl ester) 및 풀러렌(fullerene) 유도체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나와 혼합하여 벌크헤테로정선 타입으로 형성할 수 있다. 이 때, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리티오펜 유도체와 PC₆₁BM 또는 PC₇₁BM의 혼합은 1:10 내지 10:1 범위의 비율(w/w)로 혼합되는 것이 바람직하고, 혼합 후에는 25 내지 80℃의 온도에서 1초 내지 24시간 동안 어닐링하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 80℃의 온도에서 1초 내지 24시간 동안 어닐링할 수 있다.
- [0076] 상기 전하수송층은 p형 유기 반도체층으로부터 제2전극으로의 전하의 이동이 원활하게 하기 위하여 도입된다. 전하수송층 물질은 금속산화물 반도체 물질 또는 전도성 고분자를 포함할 수 있다. 상기 금속산화물 반도체 물질은 MoO₃ 또는 W₂O₃ 일 수 있으며, 상기 전도성 고분자는 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)일 수 있다.
- [0077] 상기 제1전극과 상기 제2전극은 압전 고분자 기판에 물리적 힘이 가해질 때 발생하는 전기에너지, 전류 및 전압을 전달하는 역할을 한다. 상기 제1전극과 상기 제2전극은 독립적으로 금속 물질 또는 투명 전도성 금속 산화물일 수 있으며, 두께는 10 내지 500nm일 수 있다. 상기 10 내지 500nm의 범위에서 전극으로서의 역할을 안정적으로 수행할 수 있다. 상기 금속 물질은 Al, Au 또는 Ag일 수 있으며, 상기 투명 전도성 금속 산화물은 indium-tin oxide(ITO), indium-zinc-tin oxide(IZTO) 또는 aluminium doped zinc oxide(AZO)일 수 있다.
- [0078] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0079] 실시예 1. 반응식 1에 의한 화합물 6의 제조

[0080] [반응식 1]

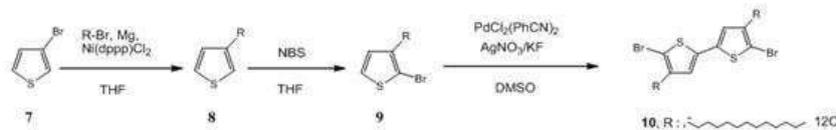


[0081]

[0082] 반응식 1에 도시된 메카니즘에 따라 2,6-비스(트리메틸틴)-4,8-비스(2-에틸헥실옥시)벤조[1,2-비:4,5-비']디티오펜(2,6-bis(trimethyltin)-4,8-bis(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene)(화합물 6)을 제조하였으며, 이전의 문헌을 참고하여 제조하였다.(Hou, J., Park, M.-H., Zhang, S., Yao., Chen, L.-M., Li, J.-H., and Yang, Y. *Macromolecules*, 2008, 41, 6012-6018.)

[0083] 실시예 2. 반응식 2에 의한 화합물 10의 제조

[0084] [반응식 2]



[0085]

[0086] (1) 3-도데실티오펜(3-dodecylthiophene)(화합물 8)의 제조

[0087] 3-브로모티오펜(3-bromothiophene)(화합물 7)(35g, 210mmol)과 Ni(dppp)Cl₂(1.16g, 2mmol)을 300ml의 건조된 에테르(dry ether)에 첨가한 후, 0℃로 냉각하고, 1-브로모도데케인(1-bromododecane)(69.55g, 280mmol)과 마그네슘(magnesium)(6.7g, 280mmol)을 천천히 첨가하였다. 혼합용액을 상온으로 올려 20시간 동안 교반하고 묽은 염산을 부어 반응을 종결하였다. 수용층을 에테르(ether)로 추출하고 얻어진 유기 용액을 Na₂SO₄로 수분을 제거하였다. 용매 제거 후, 감압 정제하여 화합물 8을 38g 얻었다. (수율: 70%)

[0088] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ Me₄Si, d, ppm): 7.26(s, 1H), 6.95(m, 2H), 2.65(t, 2H), 1.63-1.67(m, 2H), 1.30-1.34(m, 18H), 0.92(t, 3H)

[0089] (2) 2-브로모-3-도데실티오펜(2-bromo-3-dodecylthiophene)(화합물 9)의 제조

[0090] 3-도데실티오펜(3-dodecylthiophene)(화합물 8)(2.01g, 7.969mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 19.92ml에 녹인 후, n-브로모숙신이미드(n-bromosuccinimide)(1.418g, 7.969mmol)을 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료되고 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 물을 부어 반응을 종결한 뒤, 클로로포름(chloroform)으로 추출하고 얻어진 유기 용액을 Na₂SO₄로 수분을 제거하였다. 용매 제거 후, 실리카겔 컬럼 정제하여 화합물 9을 3.247g 얻었다.(수율: 56%)

[0091] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ Me₄Si, d, ppm): 7.25-7.17(d, 1H; Ar), 6.79-6.78(d, 2H; Ar), 2.57-2.53(t, 2H; CH₂), 1.30-1.25(m, 20H; CH₂), 0.90-0.86(t, 3H, CH₃)

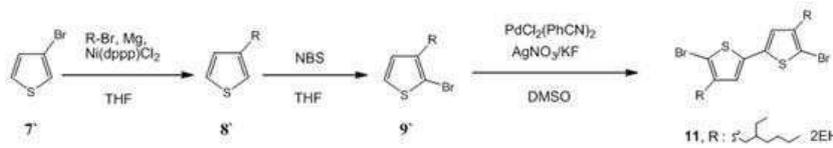
[0092] (3) 5,5'-디브로모-4,4'-디도데실-2,2'-바이티오펜 (5,5'-dibromo-4,4'-didodecyl-2,2'-bithiophene)(화합물 10)의 제조

[0093] 2-브로모-3-도데실티오펜(2-bromo-3-dodecylthiophene)(화합물 9)(1.61g, 4.861mmol)을 디메틸설폭사이드(DMSO) 24.3ml에 첨가하고, 70°C로 열을 가하였다. 실버 니트레이트(silver nitrate)(1.651g, 9.722mmol), 포타슘 플루오라이드(potassium fluoride)(0.564g, 9.722mmol)과 비스(벤조니트릴)팔라듐(II)클로라이드(bis(benzonitrile)palladium(II)chloride)(0.018g, 0.048mmol)을 첨가하였다. 3시간 후와 6시간 후에 두 번에 걸쳐 같은 양의 실버 니트레이트와 포타슘 플루오라이드를 첨가하고 70°C에서 15시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각한 후, 짧은 실리카겔 컬럼으로 필터하고 물로 여러 번 씻어주고 실리카겔 컬럼 정제하여 화합물 10을 0.415g 얻었다. (수율: 13%)

[0094] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ Me₄Si, d, ppm): 6.79-6.77(s, 2H; Ar), 2.53-2.49(t, 4H; CH₂), 1.31-1.26(m, 40H; CH₂), 0.88-0.86(t, 6H, CH₃)

[0095] **실시예 3. 반응식 3에 의한 화합물 11의 제조**

[0096] [반응식 3]



[0097] (1) 3-(2-에틸헥실)티오펜(3-(2-ethylhexyl)thiophene)(화합물 8')의 제조

[0099] 2-에틸헥실 브로마이드(2-ethylhexyl bromide)(10g, 40.4mmol)과 마그네슘(magnesium)(1.015g, 41.78mmol)을 THF 14ml에 녹이고 1시간 동안 환류하면서 교반하여 그리나드 용액을 제조하였다. 3-브로모티오펜(3-bromothiophene)(화합물 7')(5.046g, 31mmol)과 Ni(dppp)Cl₂(0.1677g, 0.309mmol)을 THF 10ml에 녹이고, 상기 그리나드 용액을 0°C에서 천천히 첨가하였다. 첨가가 끝난 후, 천천히 상온으로 올리고 24시간 동안 교반하였고, 묽은 염산 용액을 부어 반응을 종결하였다. 수용층을 에테르(ether)로 추출하였고, 얻어진 유기 용액을 Na₂SO₄로 수분을 제거하였다. 용매 제거 후, 감압 정제하여 화합물 8'을 4.37g 얻었다. (수율: 72%)

[0100] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ Me₄Si, d, ppm): 7.22-7.21(m, 1H; Ar), 6.9-6.89(m, 2H; Ar), 2.56(d, 2H; CH₂), 1.56-1.55(m, 1H, CH), 1.32-1.19(m, 8H; CH₂), 0.91-0.82(m, 6H; CH₃)

[0101] (2) 2-브로모-3-(2-에틸헥실)티오펜(2-bromo-3-(2-ethylhexyl)thiophene)(화합물 9')의 제조

[0102] 3-(2-에틸헥실)티오펜(3-(2-ethylhexyl)thiophene)(화합물 8')(3.2g, 16.297mmol)을 클로로포름/아세톤(1:1(v/v)) 32.6ml에 녹이고, n-브로모숙신이미드(n-bromosuccinimide)(2.9g, 16.3mmol)을 천천히 첨가하였다. 상온에서 24시간 동안 교반하고 물을 부어 반응을 종결하였다. 클로로포름으로 추출하였고, 얻어진 유기 용액을 Na₂SO₄로 수분 제거하였다. 용매 제거 후, 실리카겔 컬럼 정제하여 화합물 9'을 2.94g 얻었다. (수율: 60%)

[0103] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ Me₄Si, d, ppm): 7.18-7.17(d, 1H; Ar), 6.77-6.75(d, 2H; Ar), 2.50-2.48(d, 2H; CH₂), 1.62-1.56(m, 1H, CH), 1.38-1.18(m, 8H; CH₂), 0.91-0.81(m, 6H; CH₃)

[0104] (3) 5,5'-디브로모-4,4'-비스(2-에틸헥실)-2,2'-바이티오펜(5,5'-dibromo-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-bithiophene)(화합물 11)의 제조

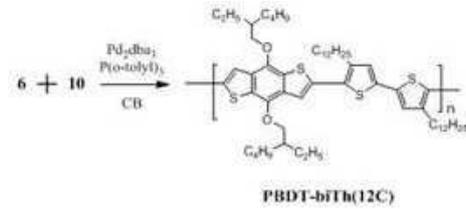
[0105] 2-브로모-3-(2-에틸헥실)티오펜(2-bromo-3-(2-ethylhexyl)thiophene)(화합물 9')(1.47g, 5.354mmol)을 디메틸설폭사이드(DMSO) 24ml에 녹인 후, 70°C로 열을 가하였다. 실버 니트레이트(silver nitrate)(1.82g, 10.71mmol), 포타슘 플루오라이드(potassium fluoride)(0.622g, 10.71mmol)과 비스(벤조니트릴)팔라듐(II)클로라이드(bis(benzonitrile)palladium(II)chloride)(0.041g, 0.107mmol)을 첨가하였다. 3시간 후와 6시간 후에 두 번에 걸쳐 같은 양의 실버 니트레이트와 포타슘 플루오라이드를 첨가하고 70°C에서 15시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각한 후, 짧은 실리카겔 컬럼으로 필터하고 물로 여러 번 씻어주고 실리카겔 컬럼 정제하여 화합물 11을 1.13g 얻었다. (수율: 77%)

[0106] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ Me₄Si, d, ppm): 6.74(s, 2H; Ar), 2.46-2.44(d, 4H; CH₂), 1.61-1.55(m, 2H; CH),

1.33-1.28(m, 16H, CH₂), 0.91-0.87(m, 12H; CH₃)

[0107] 실시예 4. 반응식 4에 의한 폴리[(4,8-디-(2-에틸헥실옥시)벤조[1,2-비:4,5-비']디티오펜-2,6-디일)-알트-(5,5'-일-4,4'-비스(도데실)-2,2'-바이티오펜)](poly[(4,8-di-(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)-alt-(5,5'-yl-4,4'-bis(dodecyl)-2,2'-bithiophene)], PBDT-biTh(12C))의 제조

[0108] [반응식 4]



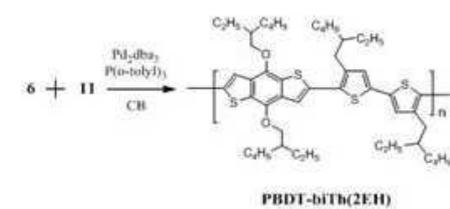
[0109]

[0110] 화합물 6(0.2316g, 0.3mmol), 화합물 10(0.1645g, 0.3mmol), Pd₂dba₃(O)(0.01g, 0.012mmol) 및 P-(o-tolyl)₃(0.0146g, 0.048mmol)을 클로로벤젠 10ml에 녹였다. 90°C에서 48시간 동안 교반하고, 2-브로모티오펜(2-bromothiophene) 소량을 첨가하고 12시간 후에 2-트리부틸틴티오펜(2-tributyltin thiophene) 소량을 첨가하고 추가로 12시간 교반하였다. 혼합물을 상온으로 냉각한 뒤, 메탄올(methanol)에 붓고 침전물을 필터하여 메탄올(methanol), 아세톤(acetone), 헥산(hexane) 그리고 클로로포름(chloroform) 순으로 속슬렛 정제하였다. 클로로포름 용액의 용매를 제거한 뒤, 메탄올에 재침전하여 붉은 색의 고체(PBDT-biTh(12C)) 0.253g이 얻어졌다. (수율: 98%)

[0111] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ Me₄Si, d, ppm): 8.19-8.10(m), 7.82-7.69(m), 7.57-7.38(m), 4.17(br, 4H), 1.09(br, 4H), 1.53-1.23(m), 0.90-0.64(m). Anal. calcd. for C₅₈H₉₀O₂S₄: C 73.51, H 9.57, O 3.38, S 13.54; found: C 71.81, H 8.86, O 3.93, S 14.51 (도 2)

[0112] 실시예 5. 반응식 5에 의한 폴리[(4,8-디-(2-에틸헥실옥시)벤조[1,2-비:4,5-비']디티오펜-2,6-디일)-알트-(5,5'-일-4,4'-비스(2-에틸헥실)-2,2'-바이티오펜)](poly[(4,8-di-(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)-alt-(5,5'-yl-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-2,2'-bithiophene)], PBDT-biTh(2EH))의 제조

[0113] [반응식 5]



[0114]

[0115] 화합물 6(0.2316g, 0.3mmol), 화합물 11(0.1645g, 0.048mmol), Pd₂dba₃(O)(0.01g, 0.012mmol) 및 P-(o-tolyl)₃(0.0146g, 0.048mmol)을 클로로벤젠 10ml에 녹였다. 90°C에서 48시간 동안 교반하고, 2-브로모티오펜(2-bromothiophene) 소량을 첨가하고 12시간 후에 2-트리부틸틴티오펜(2-tributyltin thiophene) 소량을 첨가하고 추가로 12시간 교반하였다. 혼합물을 상온으로 냉각한 뒤, 메탄올(methanol)에 붓고 침전물을 필터하여 메탄올(methanol), 아세톤(acetone), 헥산(hexane) 그리고 클로로포름(chloroform) 순으로 속슬렛 정제하였다. 클로로포름 용액의 용매를 제거한 뒤, 메탄올에 재침전하여 붉은 색의 고체(PBDT-biTh(2EH)) 0.1889g이 얻어졌다. (수율: 73%)

[0116] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ Me₄Si, d, ppm): 8.19-8.10(m), 7.82-7.69(m), 7.57-7.38(m), 4.17(br, 4H), 1.09(br, 4H), 1.53-1.23(m), 0.90-0.64(m). Anal. calcd. for C₅₈H₉₀O₂S₄: C 71.89, H 8.93, O 3.38, S 13.35; found: C 71.21, H 8.61, O 3.81, S 15.03 (도3)

[0117] 측정예.

[0118] 본 발명에 따른 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 p형 유기 반도체층으로 채용한 유기 압전 소자의 출력 전압(output voltage) 및 출력 전류(output current)를 Stress를 3mm/s의 속도로 1cm의 변위를 갖는 조건에서 측정하였다. 이에 대한 결과그래프를 도 4 및 도 5에 도시하였다.

[0119] 도 4를 참조하면, 출력전압은 화학식 3(PBDT-biTh(12C))으로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 p형 유기 반도체층으로 채용한 유기 압전 소자는 평균 4.5 V이었으며, 화학식 4(PBDT-biTh(2EH))으로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 p형 유기 반도체층으로 채용한 유기 압전 소자는 평균 5.3 V이었다. Stress가 가해졌을 때(양 옆으로 당길 때), (+) output voltage가 발생하였으며, Stress가 풀리는 지점(당겨졌다가 release되는 즉시)에서 (-) output voltage가 발생하였다.

[0120] 도 5를 참조하면, 출력전류는 화학식 3(PBDT-biTh(12C))으로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 p형 유기 반도체층으로 채용한 유기 압전 소자는 평균 0.44 μ A이었으며, 화학식 4(PBDT-biTh(2EH))으로 표시되는 폴리티오펜 유도체를 p형 유기 반도체층으로 채용한 유기 압전 소자는 평균 0.53 μ A이었다. Stress가 가해졌을 때(양 옆으로 당길 때), (+) output current가 발생하였으며, Stress가 풀리는 지점(당겨졌다가 release되는 즉시)에서 (-) output current가 발생하였다.

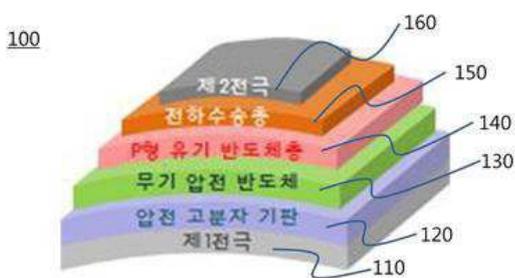
[0121] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

부호의 설명

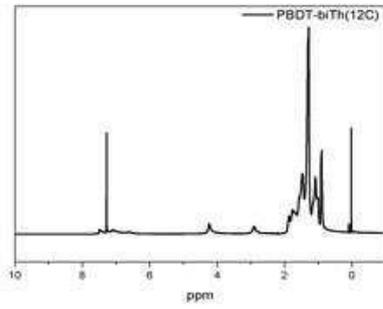
- [0122] 100 : 유연 압전 소자 110 : 제1전극
- 120 : 압전 고분자 기관 130 : 무기 압전 반도체층
- 140 : p형 유기 반도체층 150 : 전하수송층
- 160 : 제2전극

도면

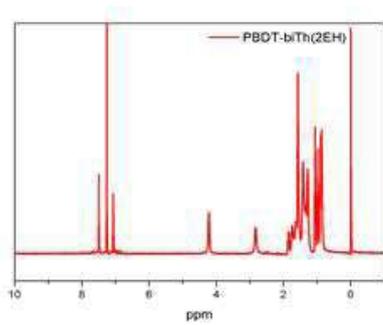
도면1



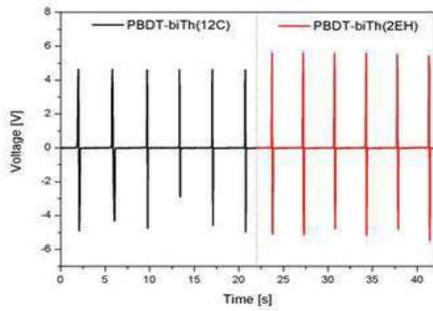
도면2



도면3



도면4



도면5

