



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0081093  
(43) 공개일자 2012년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/30 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7006687  
(22) 출원일자(국제) 2010년09월15일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2012년03월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/066475  
(87) 국제공개번호 WO 2011/034206  
국제공개일자 2011년03월24일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2009-214717 2009년09월16일 일본(JP)

(71) 출원인  
도쿠리쯔교세이호징 가가꾸 기쥬쯔 신포 기꼬  
일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쇼 4초메 1방 8고  
(72) 발명자  
한나 준이치  
일본 181-0013 도쿄토 미타카시 시모렌자쿠  
3-3-12  
도쿠나가 케이지  
일본 277-0005 치바켄 가시와시 가시와 949-27  
라포레 가시와 301호실  
이이노 히로아키  
일본 227-0043 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠  
후지가오카 2-41-21 도쿄다이슈큐샤 102호  
(74) 대리인  
박영복, 김용인

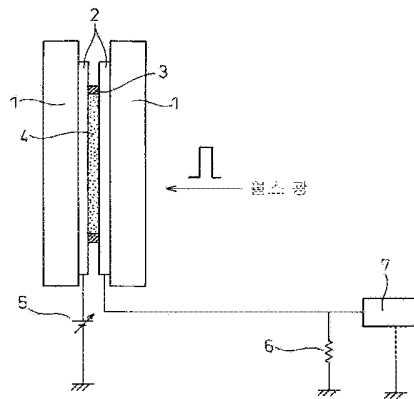
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 액체 유기 반도체 재료

(57) 요약

적어도 하나의 방향족 공액  $\pi$ -전자계를 구조로 가지는 유기 물질을 선택하고, 정제에 의한 순도의 향상과 비행 시간(Time-of-flight)법에 의한 전도기구의 확인을 함으로써, 유기물의 액체상을 유기 반도체로서 이용할 수 있게 한다. 적어도 하나의 방향족 공액  $\pi$ -전자계를 구조로 가지는 유기 물질을 비행시간법에 의한 전하수송 특성 평가와 희석제를 첨가하였을 때의 희석 효과의 평가로부터 전자 전도성을 확인함으로써, 유기물의 액체상에서의 유기 반도체로서의 이용을 가능하게 하는 방법이 제공된다.

도 1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

적어도 하나의 방향족 공액  $\pi$ -전자계를 가지는 유기물질을 포함하는 유기 반도체 재료이며; 또한, 작동 온도 영역에서 등방성을 나타내고, 전자 및/또는 홀 전도를 나타내며, 유동성을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 반도체 재료.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 등방성이 편광 현미경에 의한 크로스 니콜 하에서의 박층 시료의 관찰에 의하여 확인되는 유기 반도체 재료.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/Vs 이상의 전자 및/또는 홀의 이동도를 가지는 유기 반도체 재료.

**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 작동 온도 영역에서 실질적으로 보형성(shape-retaining property)을 가지지 않는 유기 반도체 재료.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 반도체 재료가 혼합물의 형태를 가지는 유기 반도체 재료.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서, 상기 유기 반도체 재료가 용액의 형태를 가지는 유기 반도체 재료.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 전자성 전도를 나타내는 유기 재료에 관한 것이다. 본 발명의 액체 유기 반도체 재료는 매우 광범위한 분야에 적용할 수 있으며, 예를 들어 광센서, 유기 EL, 유기 트랜지스터, 유기 태양전지나 유기 반도체 메모리 등의 유기 전자 디바이스의 새로운 제조 방법이나 새로운 형태의 실현을 가능하게 한다.

**배경기술**

[0002] 유기 반도체 재료는 광센서, 유기 감광, 유기 EL, 유기 트랜지스터, 유기 태양전지, 유기 반도체 메모리 등에 사용할 수 있는 재료이다. 유기 반도체 재료로는, 종래부터 유기 반도체 물질을 진공증착이나 용액에 의한 도포에 의하여 기판 위에 제작한 비정질 박막이나 다결정 박막, 고분자 재료 등에 유기 반도체 물질을 분산시켜서 기판 위에 형성한 박막 재료, 또는 유기 반도체 물질의 단결정 등의 재료(즉, 디바이스의 구동 온도 영역에 있어서 고체인 재료)가 이용되고 있다. 이것은, 유기 전자 디바이스를 제작하기 위해서는, 유기 반도체가 나타내는 전자 전도성을 이용하여 소자로서의 기능을 실현하는 것이 필요하기 때문이다. 이와 같은 관점에서, 종래부터 전자 전도성을 실현할 수 있다고 생각되어 온 재료인 아모퍼스나 다결정, 또는 단결정 등을 이용할 필요가 있다고 생각되어 왔다.

[0003] 한편, 최근에 일반적인 액체 물질에 비하여 점성이 높은 분자배향을 가지는 액정물질의 네마틱상, 스멕틱상,

또는 컬럼나상 등에 있어서 전자 전도가 발견되어, 유기 반도체 재료로서 이용할 수 있다는 것이 알려지게 되어서, 유기 전자 디바이스의 응용이 검토되게 되었다.

[0004] 한편, 이제까지 저분자의 비액정성 유기물의 등방상(액체상)에서의 전도에 대하여는, 일반적으로 점성이 낮기 때문에 이온 전도성으로 생각되고 있으며, 전자 전도를 확인한 예는 극히 특수한 계(系)에서만 보고되고 있다. 그 중 하나는 메탄이나 에탄 등의 탄화수소에 높은 에너지의 전자선, X선, 단파장의 광조사에 의하여 생성한 높은 에너지 전자의 전도를 비행시간(time-of-flight)법 등에 의하여 확인한 예(IEEE Transaction on Electrical Insulation, vol. EI-19, No.5, 390~418)가 있다.

[0005] 이러한 전도는, 생성한 높은 에너지 전자 그 자체가 분자에 약하게 구속된 자유전자에 가까운 전도라고 생각되고 있고, 이동도 또한 일반적인 유기 고체 중의 이동도보다 매우 크며, 수십 cm<sup>2</sup>/Vs를 넘는 것도 알려져 있다. 또한, 액정물질 중에서도 점성이 높은 디스크틱 액정 중 하나인 프탈로시아닌 액정의 등방상에 있어서는 비행시간법에 의하여 전자 전도성의 전도가 확인되고 있다(제54회 응용물리학 관계 연합 강연회(2007년) 강연예고집, p.1333). 하지만, 비고분자성의 막대 형상 액정물질이나 비액정성 물질의 액체상(등방성)에 있어서, 전도는 현재에도 이온 전도라고 생각되고 있으며, 전자 전도를 실험적으로 확인한 예는 없다. 따라서, 지금까지 이들 물질에 있어서 전자 전도는 확인되고 있지 않다.

[0006] 일반적으로 모든 액체, 즉 등방성적인 액체 상태에 있어서, 종래에는 전도는 이온 전도에 의한 것으로 여겨져 왔다. 즉, 유기물의 액체 상태에서는 전자성 전도를 이용한 유기 전자 디바이스는 실현할 수 없다고 생각되어 왔다. 바꿔 말하면, 종래 기술에 있어서는 유기 전자 디바이스에 이용하는 유기 반도체 재료는, 전자 전도를 이용하여 소자의 기능을 실현하기 때문에, 디바이스의 구동 온도 영역에 있어서, 종래에 전자 전도가 확인되어 있는 아모퍼스 고체 또는 결정 또는 액정물질의 액정상을 이용할 필요가 있었다.

#### 발명의 내용

##### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 상기한 종래기술의 결점을 해소할 수 있는 새로운 형태의 유기 반도체 재료를 제공하는 것에 있다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은, 액체로 전자 디바이스를 실현할 수 있는 새로운 유기 반도체 재료를 제공하는 것에 있다.

##### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자는 예의연구 결과, 등방성을 나타내면서 유동성을 가지는 재료에 있어서 전자 및/또는 홀 전도를 나타내는 재료를 발견하였다.

[0010] 본 발명의 유기 반도체 재료는 상기 지식에 근거하여 완성된 것이다.

##### 발명의 효과

[0011] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 작동온도에 있어서 액체 상태를 나타내는 유기 반도체 재료가 제공된다. 본 발명의 유기 반도체 재료는, 종래부터 유기 반도체 재료가 이용 가능했던 분야(예를 들어, 광센서, 유기 감광체, 유기 EL, 유기 트랜지스터, 유기 태양전지, 유기 반도체 메모리 등)에 특별한 제한 없이 적용할 수 있다.

[0012] 보다 구체적으로는, 본 발명에 따르면, 종래 기술에서는 어려웠던 액체 상태에서의 전자 전도를 이용한 유기 전자 디바이스를 실현할 수 있으므로, 종래의 고체 디바이스에 얽매이지 않는 유기 전자 디바이스의 새로운 소자 구조, 형태, 기능을 실현할 수 있다. 또한, 디바이스 제작에 있어서는, 종래의 방법에 얽매이지 않는 제작 프로세스 기술의 적용이나 선택을 가능하게 하며, 넓은 면적을 필요로 하는 디바이스에는 특히 효과적이다. 이것은 디바이스의 응용 범위를 확산시키고, 또한 디바이스의 제작 비용을 절감시키는 것에 효과적이다.

[0013] 한편, 재료에 주목하면, 본 발명에 따르면, 종래의 유기 반도체 재료의 개념에 얽매이지 않는 재료의 선택이 가능해지므로, 디바이스에 요구되는 다양한 특성에 맞추어 재료 선택의 폭을 크게 넓히게 된다.

##### 도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명에 사용 가능한 비행시간형 측정의 장치 구성을 나타내는 모식단면도이다.  
 도 2는 상기 도 1의 장치에 의하여 측정되는 대표적인 과도 광전류 파형의 모식도이다.  
 도 3은 실시예 2에서 얻어진 과도 광전류 파형의 변화 모습을 나타내는 그래프이다.  
 도 4는 실시예 2에서 얻어진 '두 가지 주행시간'(두 가지 솔더)에서 구한 이동도를 n-옥타데칸(n-octadecane)의 농도로 플롯한 그래프이다.  
 도 5의 실시예 3에서 얻어진 두 가지의 상이한 주행시간에 대응한 '두 가지 솔더'의 또 다른 예를 나타내는 그래프이다.  
 도 6은 실시예 4에서 얻어진 과도 광전류 파형의 일례를 나타내는 그래프이다.  
 도 7은 실시예 5에서 얻어진 과도 광전류 파형의 일례를 나타내는 그래프이다.  
 도 8은 실시예 6에서 얻어진 과도 광전류 파형의 일례를 나타내는 그래프이다.  
 도 9는 실시예 7에서, 실시예 2와 마찬가지로의 n-헥세인(n-Hexane)에 의한 희석 실험을 통하여 얻어진 결과의 일례를 나타내는 그래프이다.  
 도 10은 실시예 8에서, 폴리스티렌을 톨루엔(toluene)에 부가하고, 과도 광전류를 측정하여 얻어진 결과의 일례를 나타내는 그래프이다.

*발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

- [0015] 다음에, 필요에 따라서 도면을 참조하면서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 다음의 기재에 있어서 양비(quantity ratio)를 나타내는 '부' 및 '%'는, 특별히 언급하지 않는 이상 질량기준으로 한다(그 밖의 경우에는, 예를 들어 '몰%'와 같이 명기함).
- [0016] (본 발명의 메커니즘)
- [0017] 본 발명자들의 지식에 따르면, 본 발명의 유기 반도체 재료가 전자 및/또는 홀 전도성을 가지는 메커니즘은 다음과 같이 추정된다.
- [0018] 본 발명자들은 액정물질에 있어서 자주 관측되는 이온 전도가 불순물로서 포함되는 이온성 물질뿐만 아니라, 전기적으로 트랩 준위를 형성하는 불순물 분자, 즉 일반적으로는 모체가 되는 물질의 HOMO 준위와 LUMO 준위 사이에 LUMO 또는 HOMO 준위를 가지는 물질이 이온화함으로써, 이온 전도가 유도되는 것을 명확히 해 왔다. 이와 같은 성과에 근거하여, 종래부터 유기물질의 액체(등방적인 액체)의 전기 전도는 이온 전도라고 생각되어 온 물질인 '일반적인 유기물질'에 있어서도 후술하는 요건을 만족하는 전도 기구를 확인할 수 있어, 유기 반도체로서 전자 전도성을 활용할 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0019] 본 발명은 기본적으로 3가지 측면을 가진다. 이들은 물질의 선택, 물질의 고순도화, 전도 기구의 확인이다.
- [0020] (물질의 선택)
- [0021] 물질의 선택에서는, 디바이스 기능, 디바이스의 구동 조건, 전극 재료의 선택, 디바이스의 사용 환경 등의 관점에서 재료 중의 전하의 수송에 걸리는 준위의 에너지 레벨을 선택할 필요가 있게 된다. 이 때문에, 본 발명의 반도체로서 이용하는 물질에는, 적어도 하나의 방향족 공액  $\pi$ -전자계를 구조로 가지는 유기물질을 이용할 필요가 있다.
- [0022] (적합한 유기물질)
- [0023] 본 발명에 있어서 사용 가능한 '적어도 하나의 방향족 공액  $\pi$ -전자계를 구조로 가지는 유기물질'은 특별히 제한되지 않는다. 광학적 특성 면에서는, 예를 들어 260nm 이상의 파장 영역에 광흡수 피크( $\epsilon$  Max)를 가지는 물질을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0024] 또한, 물질의 화학적 성질 면에서는, 이른바 비양성자성(aprotic) 물질을 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명의 반도체 재료가 혼합물 형태인 경우에는, 통상적으로는 이러한 혼합물을 구성하는 각 성분이 모두 비양성자성인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서 비양성자성이란, 예를 들어 그 화학 구조식 중에 금속 Na과 반응하여 수소 가스를 발생시키는 수소 원자를 가지지 않는 물질을 말한다. 보다 실질적으로는, 반도체 재료의 작동 온도 영역의 하한 온도에서, 그 '건조 상태'에 있어서 금속 Na에 대하여 화학양론적인 수소 발생을 하지 않는

물질을 말한다(본 발명에 있어서는, 예를 들어 에탄올은 비양성자성이 아니다).

[0025] (혼합물)

[0026] 본 발명에 있어서, 유기 반도체 재료는 단일 물질(예를 들어, 화합물)이어도 좋으며, 또한 '혼합물'의 형태이어도 좋다. 이러한 혼합물의 형태는 특별히 제한되지 않지만, 반도체 재료의 작동 온도 영역의 하한 온도에서 균일한 상분리를 하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 혼합물은, 예를 들어 용액이나 겔 형태일 수 있다.

[0027] (용액)

[0028] 유기 반도체 재료가 '용액'인 실시형태에서는 다음의 용질 및 용매를 사용할 수 있다.

[0029] (용질)

[0030] 반도체의 성질을 나타내는 유기 재료라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 전자사진 분야에 있어서 종래부터 유기 반도체(이른바 'OPC') 감광체 재료로서 사용되어 온 다양한 재료를 사용할 수 있다. 이와 같은 유기 반도체로서 다음을 예로 들 수 있다(이러한 유기 반도체에 관한 상세한 것은, 필요에 따라서 문헌: Paul M. Borsenberger & David S. Weiss "Organic Photoreceptors for Xerography", Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hongkong, ISBN 0-8247-0173-9, 1998을 참조할 수 있다).

[0031] (용매)

[0032] 상기 용질과의 조합에 있어서, 본 발명의 유기 반도체 재료를 부여하는 용매는 특별히 제한되지 않는다. 이와 같은 '용매'로는, 예를 들어 비양성자성 용매를 이용하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서 비양성자성이란, 그 화학 구조식 중에 금속 Na과 반응하여 수소 가스를 발생시키는 수소 원자를 가지지 않는 물질을 말한다. 보다 실질적으로는, 반도체 재료의 작동 온도 영역의 하한 온도에서 그 '건조 상태'에 있어서 금속 Na에 대하여 화학양론적인 수소 발생을 하지 않는 물질을 말한다(본 발명에 있어서는, 예를 들어 에탄올은 비양성자성이 아니다).

[0033] (반도체성의 확인)

[0034] 본 발명의 유기 반도체 재료가 '반도체'의 성질을 나타내는 것은, 비행시간법에 따른 평가에 의하여 적어도 정공 또는 전자 중 어느 한쪽에 의한 전도(전자성 전도)를 관측함으로써 확인할 수 있다.

[0035] (작동 온도 영역)

[0036] 본 발명에 있어서 작동 온도 영역은 특별히 제한되지 않는다. 일상적인 환경 하에서의 사용 면에서는, 이러한 '작동 온도 영역'은  $-60^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$  정도가 바람직하고,  $-200^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$  정도(특히  $-20^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$  정도)가 더욱 바람직하다.

[0037] (등방상)

[0038] 본 발명의 유기 반도체 재료가 '등방상'인 것은 다음 방법에 의하여 확인할 수 있다.

[0039] 일반적으로 등방상, 즉 배향을 나타내지 않는 액체는 편광현미경에 의한 텍스처 관찰을 하면, 크로스 니콜 하에서는 편광성을 나타내지 않으므로, 빛이 투과하지 않아 검은색이 된다. 실제 관찰에서는, 시료를 슬라이드 글라스와 커버 글라스 사이에 끼우던지, 액정 셀에 주입하고 필요에 따라서 가열함으로써, 이 시료의 액체 상태를 편광현미경으로 관찰하여, 크로스 니콜 하에서 광투과가 차단되는 것, 즉 시야가 검은색이 되는 것으로 확인하면 된다.

[0040] (전자 및/또는 홀 전도)

[0041] 본 발명의 유기 반도체 재료가 '전자 및/또는 홀 전도'를 나타내는 것은, 예를 들어 후술하는 '희석법'에 따른 이동도의 측정에 의하여 확인할 수 있다.

[0042] (적합한 이동도)

[0043] 본 발명의 유기 반도체 재료의 '이동도'는  $10^{-7}\text{cm}^2/\text{Vs}$  이상인 것이 바람직하고,  $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$  이상, 특히  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$  이상(특히  $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$  이상)인 것이 더욱 바람직하다.

[0044] (유동성)

[0045] 본 발명의 유기 반도체 재료가 '유동성'을 가지는 것은, 다음 방법에 의하여 확인할 수 있다. 본 발명에 있어

서, 이러한 '유동성'은 완전한 유동성이 아니어도 좋다(예를 들어, 콜타르(coal tar)와 같이 걸쭉한 재료도 사용할 수 있다).

[0046] 따라서, 본 발명에 있어서 '유동성'을 가진다는 것은, 다음 중 어느 하나를 만족시키는 것을 말한다.

[0047] (a) 보형성(shape-retaining property)을 가지지 않는 것; 또는

[0048] (b) 피시험 재료(예를 들어, 일시적으로 보형성을 가지는 것처럼 보이는 물질)를 밑면이 1×1cm(w×d), 높이(h)가 10cm인 직육면체 형상으로 성형하고, 상온?상압 상태에서 1주일 동안 방치한다. 이 경우에, 높이가 9cm 이하(즉, 당초의 높이와의 상대비가 0.9 이하)가 된 경우에 '유동성 있음'(즉, 실질적으로 보형성을 가지지 않음)으로 판정한다. 이러한 유동성은 작동 온도 영역의 하한 온도에서 측정한다.

[0049] (보형성)

[0050] 이와 같이, 본 발명의 유기 반도체 재료는 그러한 작동 온도 영역에 있어서 실질적으로 보형성을 가지지 않음으로써 단순한 교체와 구별할 수 있다.

[0051] (물질의 고순도화)

[0052] 물질의 고순도화에서는, 이온성 불순물의 저감은 물론, 그 물질에 대하여 전기적으로 트랩 준위를 형성하는 불순물 분자의 저감을 도모하는 것이 불가결하다. 즉, 일반적으로는 모체가 되는 물질의 HOMO 준위와 LUMO 준위 사이에, 전자 수송을 목적으로 하는 경우에는 LUMO 준위, 정공 수송을 목적으로 하는 경우에는 HOMO 준위를 가지는 물질(불순물 분자)의 저감을 도모하는 것이 불가결하다. 일반적으로, 불순물 분자의 농도는 100ppm 농도 이하로 할 필요가 있고, 통상적인 기기 분석을 이용하여도 구조 결정은 물론 검출하는 것조차 어려운 경우가 많다.

[0053] 이러한 불순물에 대하여는 응용의 목적이 유기 반도체로서의 응용을 목적으로 하고 있으므로, 상술한 기재로부터 명확하듯이, 문제가 되는 불순물은 어디까지나 이온성 불순물과 그 물질에 대하여 전기적으로 트랩 준위를 형성하는 물질인 것은 말할 필요도 없다. 바꿔 말하면, 불순물이 그 물질에 대하여 전기적으로 트랩 준위를 형성하지 않는 물질인 경우에는, 희석체로서 작용하는 것만으로 유기 반도체로서의 기본적인 특성을 크게 손상시키지는 않는다. 즉, 그 물질을 유기 반도체로서 이용하는 경우에는, 화학 순도가 문제가 되는 것이 아니라, 유기 반도체로서의 기능을 손상시키는 '전기적으로 활성인 불순물'의 혼입에 의한 전기적인 순도가 문제가 된다. 본 발명자들의 지금까지의 연구 결과에 따르면, 전기적으로 활성인 불순물의 농도는 100ppm 이하로 억제할 필요가 있다고 생각된다. 이것은, 이와 같은 불순물 농도가 높은 경우에는 전자 전도는 소실되고, 불순물의 이온화에 의한 이온 전도가 유도되기 때문이다.

[0054] 목적으로 하는 물질의 정제에는, 종래의 유기 화학적 수법, 예를 들어 증류, 재결정, 승화, 각종 크로마토그래피 또는 존 멜트법, 기상결정 성장법 등을 이용할 수 있다. 이들 방법을 조합하여 이용하는 것은 특히 효과적이다.

[0055] 정제의 정도는 화학 순도에 대하여는 높을수록 좋다는 것은 확실하지만, 상술한 바와 같이, 특히 반도체로서의 이용을 생각하는 경우에는 화학 순도 그 자체가 문제가 되는 것이 아니라, 전기적으로 활성인 불순물의 농도가 문제가 된다. 이 때문에, 후술하는 바와 같은 전기적으로 활성인 불순물의 평가방법에 따라서 판단하는 것이 필요하다.

[0056] (전기적으로 활성인 불순물의 평가)

[0057] 다음으로, 본 발명에 관한 또 하나의 중요한 기둥이 되는 유기 액체 중의 전기적으로 활성인 불순물의 평가방법에 대하여 설명한다.

[0058] 일반적으로 이온 전도는 이온화한 분자나 원자(이온)가 매질 중을 이동함으로써 일어나는 전도이다. 이 때문에, 그러한 이동도는 이온 반경과 매질의 점성에 지배되어, 이온 반경이 크면 이동도는 작아지며, 점성이 높아지면 이동도는 작아진다. 이러한 관계는 월든(Walden) 규칙으로 알려져 있다. 일반적인 유기 액체 중의 이온 전도의 이동도는  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs 이하의 값을 취한다.

[0059] (비결정성 물질에서의 전자 전도)

[0060] 한편, 유기물의 비결정성 물질에서의 전자 전도는 전하가 분자에서 분자로 떠돌아다니는 호핑(hopping) 전도이므로, 호핑의 사이트가 되는 분자간 거리와 사이트 간의 에너지 준위의 차이가 이동도를 지배하여, 일반적

으로 순물질의 경우에는 이동도가  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs 이상의 값이 되는 경우가 많다. 이러한 값은 큰 쌍극자(dipole)를 가지는 물질의 구조나 미량의 얇은 트랩 준위를 형성하는 불순물이 포함되는 경우에는  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs 이하의 값이 되는 경우도 있다. 따라서, 이동도의 절대값이  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs 이하인 경우, 그 값으로부터 전도 기구를 판정하는 것은 일반적으로 어렵다. 또한, 물질 중에 포함되는 불순물의 농도에 따라서는 전자 전도와 이온 전도의 공존이 보이는 경우도 있다. 어차피 이러한 전도 기구의 차이는 비행시간법에 의한 과도 광전류 측정과 다음에 서술하는 판정법에 의하여 확인하는 것이 불가결하다.

[0061] (전자 전도와 이온 전도의 구별)

[0062] 유기물 액체의 전자 전도와 이온 전도를 구별하는 데에 유효한 방법 중 하나는, 이동도 값과 그 전기장, 온도 의존성으로 판단하는 것이다. 이동도의 측정 온도가 200℃ 이하인 경우,  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs 이상의 이동도는 전자 전도일 가능성이 매우 높다. 이동도가  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs의 오더인 경우에는 전자 전도일 가능성이 높다고 생각되는데, 확인이 필요하다.

[0063] 또한, 액체상(등방상)의 전자 전도에 의한 전도에서는, 일반적으로 전기장 의존성이 보이는 경우가 많은 것에 대하여, 이온 전도에서는 일반적으로 이동도의 전기장 의존성이 보이지 않는다. 그리고, 이온 전도에 의한 전도의 활성화 에너지는 일반적으로 점성의 온도 의존성에 의한다고 생각되어, 전자 전도에 의한 활성화 에너지와 상이하다. 이것을 이용하여 점성의 온도 의존성과 이동도의 온도 의존성을 비교하는 것도 판단의 참고가 된다. 하지만, 이들 특성의 차이는 기준을 주는 것일 뿐으로, 엄밀한 확인 방법이 되지는 않는다.

[0064] (희석제의 첨가)

[0065] 전도 기구가 전자 전도인지 이온 전도인지를 판정하는 확실하고 간편한 방법은, 전자적으로 트랩이 되지 않는 물질(희석제)을 첨가하여, 희석 전후의 이동도의 변화를 확인하는 것이다.

[0066] 목적으로 하는 물질에 비하여 점성이 작은 희석제를 이용하여 희석한 경우, 희석 후의 점성은 저하되고, 동시에 희석에 의하여 분자간 거리는 증대되므로, 관측된 희석 전의 전도가 전자 전도인 경우에는 이동도가 저하되고, 반대로 희석 전의 전도가 이온 전도인 경우에는 점성의 저하에 의하여 희석 후의 이동도는 증가한다.

[0067] 단, 트랩이 되는 불순물의 농도에 따라서는 전자 전도와 이온 전도의 공존을 나타내는 복수의 시그널이 관측되는 경우가 있다. 이러한 경우에는, 희석을 하면 상술한 바와 같이 전자 전도의 이동도는 저하되고, 이온 전도의 이동도의 증대가 관측된다. 이동도의 저하나 증대의 정도는 희석제의 농도와 대상이 되는 물질의 점성 차이의 정도에 의존하므로, 그 선택에 따라서는 한쪽 이동도의 변화가 현저하게 보이지 않는 경우가 있다. 이러한 경우에는, 점성에 주의하여 희석제를 선택하던지, 희석제의 농도를 바꾸어 이동도의 변화를 계통적으로 측정하면 쉽게 전도의 기구를 판정할 수 있다.

[0068] 또한, 대상이 되는 물질의 점성이 작아, 보다 낮은 점성을 나타내는 희석제가 한정되어, 희석에 의하여도 희석 후의 점성에 큰 차이가 보이지 않는 경우에는, 반대로 점성이 높은 물질을 희석제로서 이용하여 전도 기구를 확인할 수도 있다. 이러한 경우에는, 희석에 의하여 전자 전도도 이온 전도도 동시에 이동도가 저하된다. 이러한 경우에는 소량, 예를 들어 10몰% 이하의 첨가에 의하여 점성을 크게 증대할 수 있는 고분자 물질의 첨가가 효과적이고, 희석제를 첨가한 경우의 평균적인 분자간 거리의 차이에 비하여 점성은 크게 변하므로, 전도 기구의 차이를 판정하는 것이 쉬워진다.

[0069] 이상의 방법과 원리에 근거하여 목적으로 하는 물질의 액체상에서의 전도를 비행시간법에 의하여 평가함으로써, 전자 전도성인지 이온 전도성인지를 판정하여 유기 반도체로서의 이용 여부를 판정할 수 있다.

[0070] (트랩이 되는 불순물의 농도)

[0071] 일반적으로 대상이 되는 물질의 정제를 진행할수록, 트랩이 되는 불순물의 농도는 점차 감소한다. 비행시간법에 의하여 관측되는 과도 광전류 파형은, 불순물의 농도가 높은 경우에 이온 전도에 근거하는 시그널만이 관측되고, 정제가 진행되면 전자 전도를 나타내는 시그널이 보이기 시작하며, 이온 전도에 의한 시그널이 동시에 관측되게 된다. 과도 광전류 파형에 전자 전도와 이온 전도의 두 가지 전도에 근거하는 시그널이 관측되는 경우, 전자 전도와 이온 전도의 전도에 대한 기여는, 과도 광전류의 전자 전도와 과도 광전류의 파형 분리를 하여, 각각의 전류의 시간에 의한 적분값으로부터 전하량을 구함으로써 평가할 수 있다(이와 같은 측정방법에 대한 상세한 것은, 필요에 따라서 문헌: Chemical Physics Letters 397(2004) 319-323; Japanese Journal of Applied Physics Vol. 44, No. 6A, (2005), pp.3764-3768; J. Phys. Chem. B 2005, 109, 22120-22125;

Physical Review B 72, 193203(2005); Journal of Applied Physics, 102, (2007) 093718을 참조할 수 있다). 더욱 정제를 진행하면, 최종적으로는 이온 전도에 근거하는 시그널은 사라지고, 전자 전도를 나타내는 시그널만이 관측되게 된다.

[0072] (이동도 측정방법의 일례)

[0073] 본 발명에 있어서 사용 가능한 '이동도 측정방법'을 다음에 나타낸다.

[0074] 일반적으로 물질이 나타내는 이동도는, 홀 효과의 측정, 비행시간법에 의한 과도 광전류의 측정, 트랜지스터 등의 소자 특성의 해석 등에 의하여 결정할 수 있다. 하지만, 본 발명에 관련한 유기 반도체 재료의 대부분은, 절연체가 나타내는 매우 작은 전도율을 나타내고, 캐리어 농도가 매우 작아, 전극과의 접촉도 옴이 되지 않는 경우가 대부분이다. 이 때문에, 재료 벌크의 이동도를 측정하기 위하여는, 비행시간법에 의한 과도 광전류의 측정이 가장 유력한 수단이 된다.

[0075] (전자 전도의 이동도)

[0076] 일반적으로 순물질의 전자 전도의 이동도는 물질이동을 수반하는 이온 전도의 이동도보다 크기 때문에, 정제에 따라서 과도 광전류 파형에 이와 같은 거동이 관측되는 경우에는, 주행시간이 빠른 영역에 정제에 따라서 나타나는 시그널은 전자 전도에 의한 것으로 판단할 수 있고, 느린 시간 영역에 보이는 시그널은 불순물에 의한 이온 전도로 판단할 수 있다.

[0077] 상술한 방법을 이용하여 전도 기구를 판정하는 경우, 특히 점성이 작은 물질의 경우에는 이온 전도의 이동도가 커져서, 전자 전도와 구별이 어려운 경우가 있다. 정제가 이미 충분하고 순도가 높으며, 비행시간법에 의한 과도 광전류 파형에 당초부터 하나의 전도에 의한 시그널만이 관측되는 경우에는, 이동도의 절대값, 그 온도?전기장 의존성, 희석체에 의한 이동도의 변화에서 종합적으로 전도 기구를 판단할 필요가 있다. 이러한 경우, 희석체의 첨가에 의한 이동도의 변화를 평가하는 방법은 효과적이며, 대상이 되는 물질의 점성에 비하여 점성이 큰 물질을 첨가한 경우와 작은 물질을 첨가한 경우의 희석 전후의 이동도의 거동을 조사하는 것이 특히 효과적이다.

[0078] 대상이 되는 물질의 전도 기구를 알기 위하여는, 정제를 진행하여 비행시간법에 의한 과도 광전류 파형을 측정함으로써, 지금까지 서술한 방법에 의하여 전도 기구의 판정이 기본적으로 가능한데, 상술한 희석체의 첨가에 의한 평가를 하여도 전도 기구의 판정이 어려운 경우가 예외적으로 있을 수 있다. 이와 같은 경우에는, 반대로 대상이 되는 물질의 HOMO, LUMO 준위를 참고로 트랩이 되는 불순물을 선택하고, 불순물을 첨가한 시료의 비행시간법에 의한 과도 광전류를 측정하여, 첨가한 불순물에 의한 이온 전도를 관측함으로써, 불순물을 첨가하기 전의 전도 기구를 판정할 수 있다. 이러한 경우, 불순물로서 첨가하는 물질은, 대상이 되는 물질과 이온 반경이 극단적으로 다르지 않은 것을 선택하는 것이 중요하며, 그 농도도 희석체가 되지 않을 정도, 예를 들어 0.01~1몰% 정도의 소량으로, 더욱이 첨가 후의 점성의 변화도 작은 것을 선택할 필요가 있다. 이와 같은 조건으로 측정하면, 이온 반경의 차이는 있지만, 대상이 되는 물질 속에서의 이온 전도의 값을 알 수 있어, 전도 기구의 판단에 도움이 된다.

[0079] 예를 들어, 대상으로 한 물질의 과도 광전류의 파형에는 하나의 전도에 의한 시그널만이 관측되고, 상술한 불순물의 첨가에 의하여 과도 광전류 파형의 늦은 시간 영역에 새로운 전도를 나타내는 시그널이 나타나는 경우에는, 그 이동도의 값을 이온 반경의 차이를 포함하여 판단함으로써 불순물을 첨가하기 전의 전도 기구가 전자 전도인지 이온 전도인지를 판단할 수 있다.

[0080] 정제에 의하여 불순물을 저감하고, 전자 전도를 확인한 유기 물질의 액체상(등방상)은 유기 반도체로서 이용 가능하다. 그러한 응용의 형태에 있어서는 상술한 희석체에 의하여 희석하여 이용할 수도 있다. 특히, 고분자 재료로 희석하는 경우에는, 소량의 첨가에 의하여 이동도의 큰 저하를 초래하지 않고 크게 점성을 증가시킬 수 있으므로 응용에 따라서는 매우 효과적이며, 이온 전도의 억제에 효과가 있다.

[0081] 본 발명에서는, 유기물의 이온 전도의 원인이 되는 불순물을 저감시켜서 전도가 이온 전도를 억제하고, 본래의 전자 전도를 실현하는 것이 기본적으로 된다. 이렇게 하기 위하여는, 이온 전도의 원인이 되는 불순물의 저감을 위하여, 물질의 정제가 중요시되는 것은 당연한 일인데, 정제한 물질의 전도 기구가 이온 전도가 아니라, 전자 전도인 것을 확인하는 것이 불가결하다. 이러한 확인에는 비행시간법에 따른 과도 광전류의 측정과, 순물질의 점성에 비하여 점성을 증가 또는 증가시킬 수 있는 희석체의 첨가에 의한 전하의 주행시간의 변화, 또는 극미량의 그 물질에 대하여 전기적으로 트랩 준위를 형성하는 물질을 도포하였을 때에 보이는 이온 전도 특성과의 비교를 함으로써, 또는 이들을 조합 실시함으로써 가능하다.



- [0082] 다음 실시예에 의하여 본 발명을 상세하게 설명하는데, 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 측정에 1
- [0084] 전자 전도와 이온 전도를 구별하기 위한 비행시간법에 따른 과도 광전류의 측정에서의 주의점, 측정에 이용하는 시료의 구조, 실제로 관측되는 과도 광전류의 파형을 나타내면서 본 발명을 설명한다.
- [0085] 본 발명에서 평가에 이용하는 비행시간법이란, 측정 시료에 전계를 인가하고, 전극 근방에 편재한 전하를 생성시키며, 그 전하가 대향 전극으로 도달할 때의 변위 전류를 오실로스코프(oscilloscope) 등에 의하여 시간의 함수로서 측정하는 방법을 가리킨다. 전하가 대향 전극을 향하여 일정한 속도로 이동하는 것을 전제로 하여, 시료를 가로지르는 전기장이 균일하고, 또한 전하의 주행거리를 시료의 두께라고 가정하는 조건을 설정할 수 있다면, 전류 파형으로부터 전하가 대향 전극까지 도달하는 데에 필요한 시간, 즉 전하의 주행시간을 추측함으로써, 시료의 두께와 전계강도, 전하의 주행시간에서 그 시료에서의 이동도를 결정할 수 있다.
- [0086] 이러한 측정에서는, 이상의 원리에 근거하는 이동도의 측정을 보증하기 위하여, 일반적으로 시료 두께의 1/10 이하의 빛의 진입 깊이를 가지는 흡수 계수가 큰 파장의 빛을 여기광(勵起光)으로서 전하의 주행시간에 비하여 1 자릿수 이상 짧은 펄스광으로서 조사함으로써 전극 근방에 편재한 전하를 생성시키는 방법이 취해진다. 또한, 이러한 전하 생성 수단으로서 이용하는 광조사의 조건(광파장, 광강도, 광조사 시간) 이외에, 시료의 두께, 블로킹 접촉을 보증하는 전극의 선택, 전류측정에 이용하는 외부저항의 크기, 측정계의 시간 상수 등을 충분히 고려한 측정 조건의 설정이 불가결해진다.
- [0087] 도 1에 상기 측정에 사용 가능한 시료의 구조와 측정계의 예를 나타낸다.
- [0088] 측정에 이용하는 액정셀 두께는 이동도의 결정에 큰 영향을 주기 때문에, 전기용량의 측정과 광학 특성의 측정에 의한 간섭 패턴의 측정을 병용하여 정확하게 구할 필요가 있다. 동일한 셀을 이용하여 측정을 하는 것도 유효하다. 또한, 높은 전계를 인가하는 경우에는, 셀의 변형에도 주의가 필요하다.
- [0089] 측정에는 전극을 설치한 2장의 글라스 또는 석영제 기판을 스페이서를 통하여 일정한 두께가 되도록 고정된 셀에 시료가 되는 액체를 주입하여 이용한다. 이때, 스페이서나 셀의 제작에 이용하는 부재로부터 불순물이 용해되어 시료에 혼입될 수 있으므로 주의가 필요하다. 시료의 두께는 조사광 파장의 시료에 대한 진입 두께를 고려하여, 일반적으로는 그 10배 정도 두께의 셀을 이용한다. 시료 셀의 전극은 광조사를 하므로, 한쪽을 반투명하게 되도록 증착이나 스퍼터링 등에 의하여 제작한 반투명 금속전극, 또는 ITO 등의 투명전극을 전극으로 이용한다. 이러한 경우, 전극에서 시료로의 전하 주입을 억제할 수 있는 블로킹 접촉이 되도록 주의할 필요가 있다. 과도 광전류의 측정에는 측정 셀의 전기용량, 측정 시료의 저항값, 접속하는 저항값, 측정계의 시간 상수에 주의하여 측정 시간 영역에 따른 측정 조건을 선택하는 것을 말할 것도 없다.
- [0090] 이러한 시료에 전압을 인가하고, 질소 펄스 레이저 또는 YAG 레이저의 고조파 등을 이용하여 펄스 광조사를 하고, 전하를 광생성시킨다. 이러한 경우, 광조사에 의하여 생성하는 전하량은 시료의 기하학적 용량과 인가 전압에 의하여 결정되는 전하량의 10% 이하에 머물러, 공간 전하에 의한 영향을 억제할 필요가 있다.
- [0091] 광조사 시간은 전하의 주행시간에 비하여 무시할 수 있을 정도의 짧은 시간이어야만 한다. 광원에는 질소 레이저나 YAG 레이저 등의 펄스광(펄스 폭이 수십 ns 이하)을 이용할 수 있다.
- [0092] 도 1에 비행시간 측정의 장치 구성을 나타낸다. 도 2에는 측정되는 대표적인 과도 광전류 파형의 모식도를 나타낸다. 비행시간법에 의하여 측정되는 전형적인 광전류 파형에 있어서는, 일반적으로 유기액체의 측정파형은 왼쪽이 나타내는 바와 같은 노멀 스케일로 플롯한 경우에 주행시간을 나타내는 솔더가 보인다.
- [0093] 전하의 주행시간의 결정은 노멀 스케일로 도 2와 같은 솔더가 보이며, 전계 강도에 의하여 이 위치가 계통적으로 변하는 것을 확인할 필요가 있다.
- [0094] 일반적으로 순도가 높은 유기 액체에서는 비행시간법에 의하여 측정되는 파형은, 이른바 비분산형이 되며, 리니어 스케일로 광전류를 측정시간으로 플롯한 경우, 주행시간을 나타내는 명확한 솔더가 관측된다. 이러한 솔더를 주행시간( $\tau$ )으로 하고, 이동도( $\mu$ )를 시료 두께(d), 인가한 전압(V)을 근거로  $\mu = d^2 / \tau V$ 로부터 구한다. 이러한 경우, 인가 전압을 바꾸어, 전하의 이동속도를 바꾼 경우에 그에 따라서 주행시간이 바뀌는 것을 확인하고, 관측되는 솔더가 바로 주행시간을 나타내고 있는 것을 확인할 필요가 있다.
- [0095] (액체 유기 반도체 재료의 용도)
- [0096] 유기 반도체 재료란, 일반적으로 Si 등의 무기 반도체 재료와 다르고, 그 정의는 엄밀하지 않으며, '그 물질

중을 전류가 흐르는 것에 의하여 발생하는 기능을 전자 소자로서 이용할 수 있는 유기 재료'를 유기 반도체라고 부르고 있다.

[0097] 유기 반도체 재료의 대부분은 열적으로 생성되는 캐리어(정공이나 전자) 농도가 매우 작고, 그 때문에 전도도에서 보면 절연체로 분류되는 것이 많다. 하지만, 캐리어(정공이나 전자)의 수송은 가능하므로, 광조사에 따르는 캐리어의 생성이나 전극에서의 캐리어의 주입 등을 이용하여 유기 반도체 내에 캐리어를 도입하고, 그 수송이나 재결합에 따라서 발현하는 기능을 이용하여 광센서, EL 소자, 트랜지스터, 태양전지 등의 다양한 전자 소자의 제작에 이용할 수 있다. 이것은, 기본적으로 재료 내에서 전자성 전도가 일어나는 이상, 고체, 액체 등의 물질의 형태와 상관 없다.

[0098] 실제로 액체성을 나타내는 액정 재료를 이용하여 광센서나 유기 EL 소자, 태양전지에 이용한 예가 수많이 보고되어 있다. 예를 들어, Appl. Phys. Lett., 74, pp.2584~2586(1999), Appl. Phys. Lett., 73, pp.1595~1597(1998)에는, 각각 광센서나 유기 EL 소자를 제작한 예가 보고되어 있다. 또한, 비액정성의 액체를 이용한 예로서, Appl. Phys. Lett., 95, pp.053304(2009)에는 유기 EL 소자를 제작한 예가 보고되어 있다.

[0099] 따라서, 본 명세서에 기재한 방법에 따르면, 액체물질에서의 유기 반도체로서의 특성을 보증할 수 있으므로, 상기에 기재한 예에 의하여 액체상 유기 반도체를 이용한 다양한 전자 소자를 제작할 수 있다.

[0100] 실시에 1

[0101] (이동도가  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  이상이며, 이온 전도를 의심할 필요가 없는 것)

[0102] 액정 셀에 정제한 TPD(N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-디페닐]-4,4'-디아민)를 등방상 온도로 주입하고, 상기 비행시간법으로 과도 광전류를 측정하여, 전하의 주행시간으로부터 이동도를 결정하였다. 얻어진 이동도 값은 측정온도 150℃에 있어서 정전하, 부전하 값이 각각  $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이며, 그 값의 크기로부터 이온 전도가 아니라 정공, 전자에 의한 전자성 전도라고 판단할 수 있다.

[0103] 마찬가지로, 정제한 TTA(Tritolylamine)에서는 100℃에서 정전하, 부전하의 이동도는 각각  $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 적어도 정전하에 대하여는 정공에 의한 전자성 전도라고 판단할 수 있다.

[0104] 실시에 2

[0105] ITO 전극(4mm 각)을 설치한 글라스 셀에 6-(4'-옥틸페닐)-2-도데실옥시나프탈렌(8-PNP-O12)을 등방상(액체상: 시료 두께 15μm)으로 주입하고, 337nm의 질소 레이저 펄스광(펄스 폭: 600ps, 3μJ/펄스)을 조사하여, 광조사 측 전극에 +150V, -150V를 인가할 때에 관측되는 과도 광전류를 디지털 오실로스코프에 의하여 측정하였다. 도 5(왼쪽: 정전하의 과도 광전류 파형, 오른쪽: 부전하에 의한 과도 광전류 파형)에 나타내는 파형(검은색)에는 상이한 시간 영역에 주행시간에 대응하는 두 가지의 솔더가 보였다. 이러한 전도를 명확하게 하기 위하여 n-옥타데칸을 이용한 희석 실험을 하였다. n-옥타데칸의 농도를 16몰%~42몰%까지 바꾸었을 때의 과도 광전류 파형의 변화 모습을 도 5(녹색: 42몰%, 적색: 30몰%, 청색: 16몰%)에 나타낸다.

[0106] 정전하, 부전하의 과도 광전류 파형에 보이는 두 가지 중에 짧은 시간 영역에 보이는 솔더는 n-옥타데칸의 농도를 증가시키에 따라서 느린 시간 영역으로 시프트하고, 느린 시간 영역에 보이는 또 다른 솔더는 빠른 시간 영역으로 시프트가 보인다. 이로부터, 빠른 시간 영역에 보이는 솔더는 전자성의 전도에, 느린 시간 영역에 보이는 또 다른 솔더는 이온 전도에 의한 것으로 판단할 수 있다. 또한, 도 4에는 그러한 경우의 두 가지 주행시간으로부터 구한 이동도를 n-옥타데칸의 농도로 플롯한 것을 나타낸다. 도 4의 8-PNP-O12의 두 가지의 이동도의 희석에 의한 변화(왼쪽: 정전하, 오른쪽: 부전하)에 있어서, '검은색'은 빠른 전하의 주행시간에서 구한 이동도를 나타내고, '적색'은 느린 전하의 주행시간에서 구한 이동도를 나타낸다. 검은색으로 나타내는 전자 전도는 희석에 따라서 감소하고, 적색으로 나타내는 이온 전도에 의한 이동도는 희석에 따라서 증가하고 있다.

[0107] 이러한 결과로부터 130℃에서의 정공, 전자의 이동도는 각각  $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 정 및 부 이온의 이동도는 각각  $2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $4.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 결정되었다.

[0108] 실시에 3

[0109] 실시에 2와 마찬가지로 2-페닐나프탈렌(Phenyl naphthalene)을 등방상(액체상: 시료 두께: 16.31μm)으로 ITO

전극(4mm 각)을 설치한 글라스 셀에 주입하고, 105℃에서 337nm의 질소 레이저 펄스광(펄스 폭: 600ps, 3 μJ/펄스)의 조사를 하여, 광조사측 전극에 +10~100V, -10~100V를 인가하였을 때에 관측되는 과도 광전류를 디지털 오실로스코프에 의하여 측정을 한 과도 광전류 파형을 도 5에 나타낸다. 정전하의 파형에는 빠른 하나의 전하의 주행을 나타내는 솔더가 보이고, 부전하의 주행에는 두 가지의 다른 주행시간에 대응한 '두 가지 솔더'가 보인다.

[0110] 실시예 2와 마찬가지로, 희석 실험에서 정공, 전자의 이동도로서 각각  $8.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $8.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 부 이온의 이동도로서  $2.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 결정되었다.

[0111] 실시예 4

[0112] 실시예 2와 마찬가지로, ω, ω'-디옥틸티오펜을 등방상(액체상: 시료 두께: 16.45 μm)으로 ITO 전극(4mm 각)을 설치한 글라스 셀에 주입하고, 100℃에서 337nm의 질소 레이저 펄스광(펄스 폭: 600ps, 3 μJ/펄스)을 조사하여, 광조사측 전극에 +15V~50V, -15V~50V를 인가하였을 때에 관측되는 과도 광전류를 디지털 오실로스코프에 의하여 측정한 결과, 도 6에 나타내는 과도 광전류 파형이 얻어졌다. 정전하 및 부전하의 과도 광전류 파형에는, 각각 두 가지의 상이한 주행시간에 대응한 두 가지의 솔더가 보였다.

[0113] 실시예 2와 마찬가지로, 희석 실험에서 정공, 전자의 이동도로서 각각  $9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 정 및 부 이온의 이동도로서 각각  $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $2.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 결정되었다.

[0114] 실시예 5

[0115] 실시예 2와 마찬가지로, ω, ω'-디헥실사이쿼터티오펜(dihexylcyquaterthiophene)을 실시예 2와 마찬가지로, 등방상(액체상: 시료 두께: 13.86 μm)으로 ITO 전극(4mm 각)을 설치한 글라스 셀에 주입하고, 200℃에 있어서 337nm의 질소 레이저 펄스광(펄스 폭: 600ps)을 조사하여, 광조사측 전극에 +15V~50V, -15V~50V를 인가하였을 때에 관측되는 과도 광전류를 디지털 오실로스코프에 의하여 측정한 결과, 도 7에 나타내는 과도 광전류 파형이 얻어졌다. 정전하의 파형에는 두 가지 상이한 주행시간에 대응한 두 가지 솔더가 보이고, 부전하의 주행에는 하나의 솔더가 보였다.

[0116] 실시예 2와 마찬가지로, 희석 실험(절대값의 크기)으로부터 정공, 전자의 이동도로서 각각  $5.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 정 및 부 이온의 이동도로서 각각  $8.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $8.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 결정되었다.

[0117] 실시예 6

[0118] 실시예 2와 마찬가지로, ω, ω'-디도덱실옥시-2-메틸티오펜(120-TPMe-012)을 등방상(액체상: 시료 두께: 10 μm)으로 ITO 전극(4mm 각)을 설치한 글라스 셀에 주입하고, 170℃에서 337nm의 질소 레이저 펄스광(펄스 폭: 600ps)을 조사하여, 광조사측 전극에 +40V~100V, -40V~100V를 인가하였을 때에 관측되는 과도 광전류를 디지털 오실로스코프에 의하여 측정한 결과, 도 8에 나타내는 과도 광전류 파형이 얻어졌다. 정전하의 파형에는 각각 하나의 주행시간에 대응한 솔더가 보였다.

[0119] 실시예 2와 마찬가지로, 희석 실험으로부터 정공, 전자의 이동도로서 각각  $9.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 결정되었다.

[0120] 실시예 7

[0121] 실시예 2와 마찬가지로, 톨루엔을 실온에서 ITO 전극(4mm 각)을 설치한 석영 셀(액체상: 시료 두께: 23.51 μm)에 주입하고, 23℃에서 260nm의 YAG 레이저로부터의 펄스광을 조사하여, 광조사측 전극에 +200V, -200V를 인가하였을 때에 관측되는 과도 광전류를 디지털 오실로스코프에 의하여 측정한 결과, 도 9에 나타내는 과도 광전류 파형이 얻어졌다. 정 및 부전하의 파형에는 각각 하나의 주행시간에 대응한 솔더가 보였다. 실시예 2와 마찬가지로, n-헥세인에 의한 희석 실험을 한 결과, 미세하기는 하지만, 도 9에 나타내는 바와 같이 이동도의 저하가 보였다.

[0122] 실시예 8

[0123] 상시 실시예 7에서의 변화는 명확하지는 않지만, 정제를 충분히 행한 스티렌 모노머를 무촉매로 열중합하여, 얻어진 폴리스티렌을 톨루엔에 부가하고, 동시에 과도 광전류를 측정하여, 도 10에 나타내는 바와 같이 이동

도를 결정하였다.

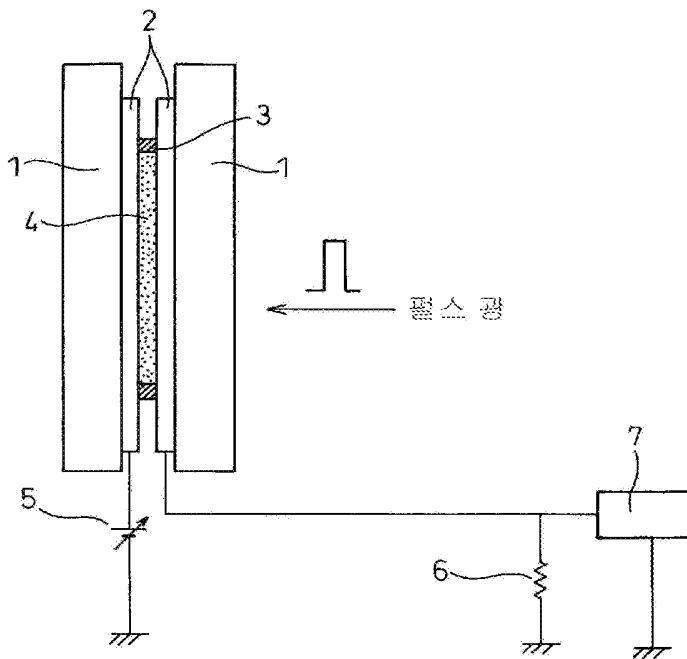
[0124] 이러한 결과로부터 폴리스티렌을 포함하는 톨루엔은 점성이 크게 증가하였음에도 불구하고, 이동도의 큰 변화는 보이지 않았다. 이러한 결과로부터 톨루엔의 정공, 전자의 이동도는 각각  $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 결정되었다.

후호의 설명

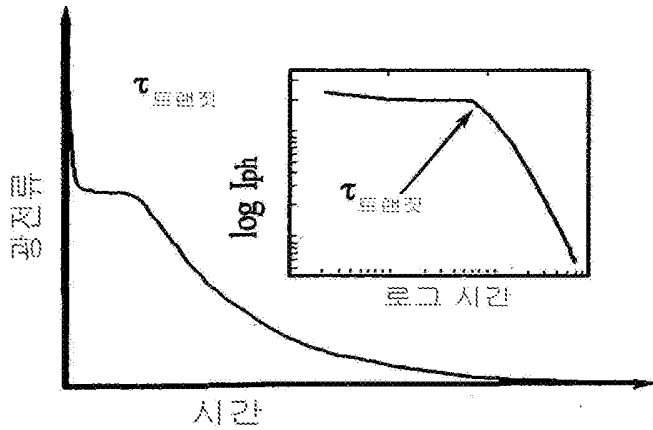
- [0125]
- 1: 기판
  - 2: 전극
  - 3: 스페이서
  - 4: 시료
  - 5: 전원(극성은 정, 부)
  - 6: 외부 저항
  - 7: 디지털 오실로스코프

도면

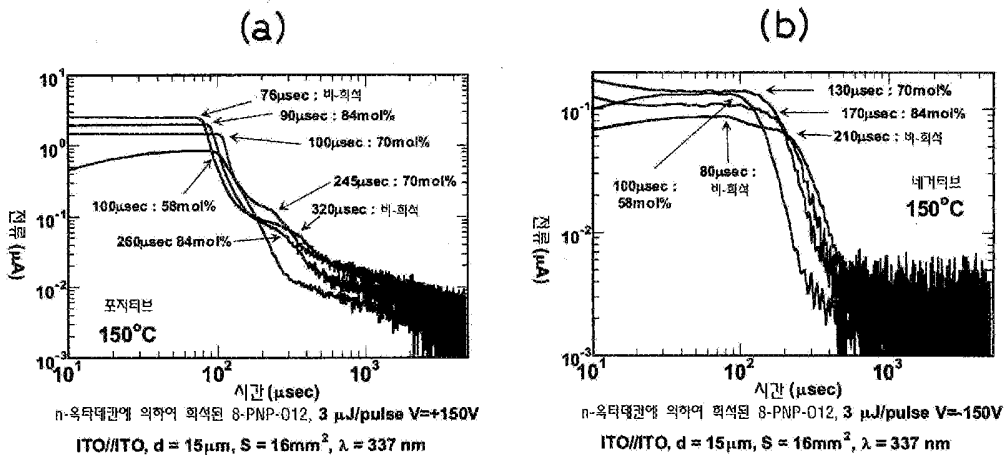
도면1



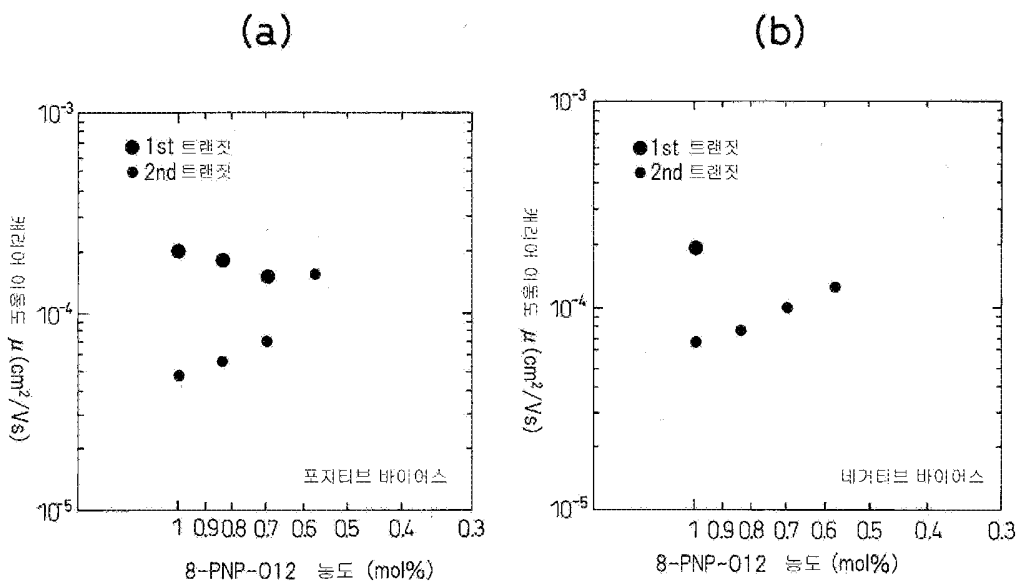
도 2



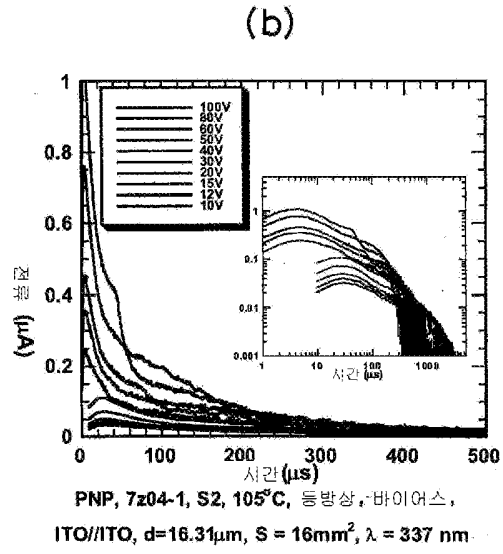
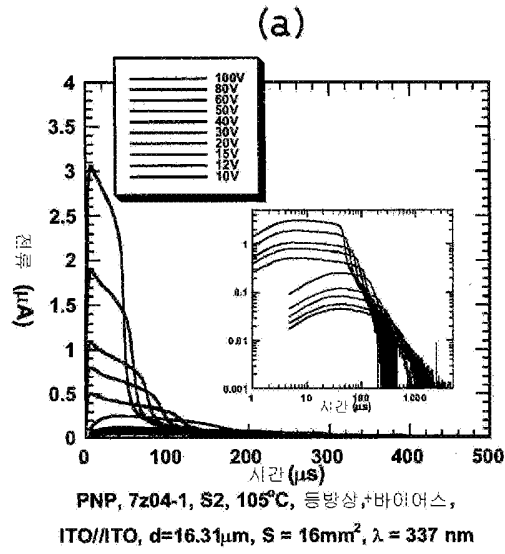
도 3



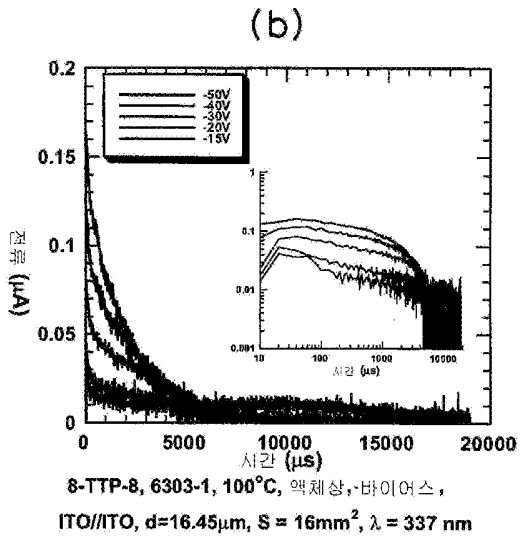
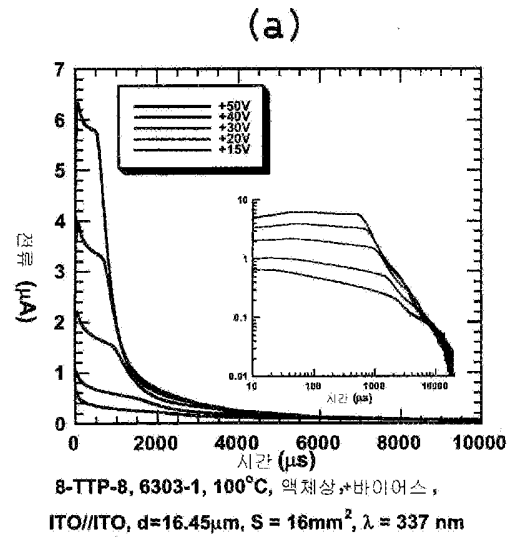
도 4



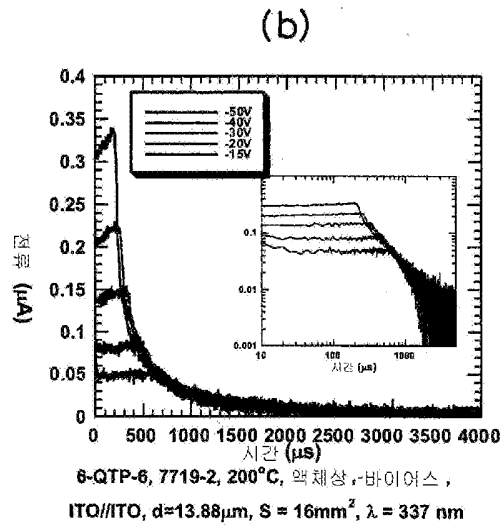
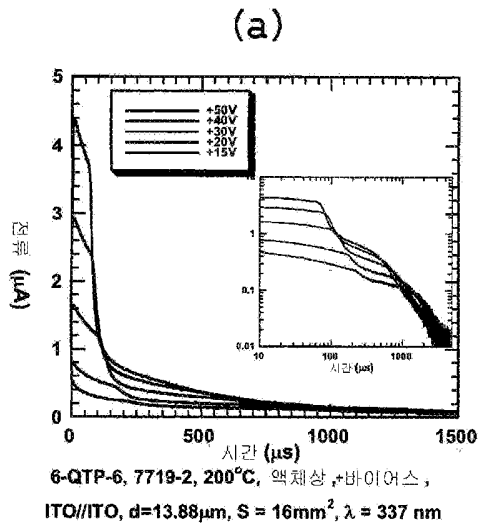
도면5



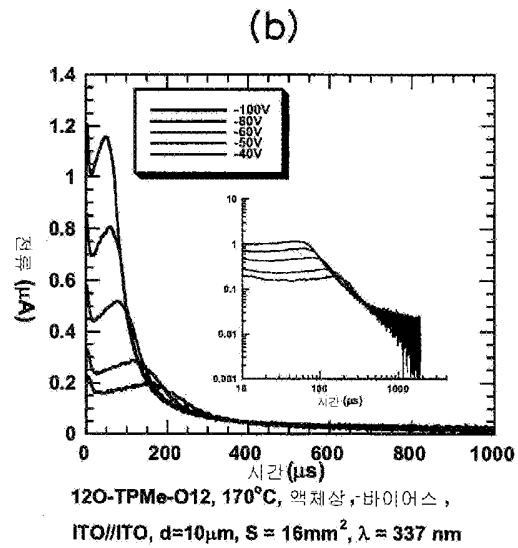
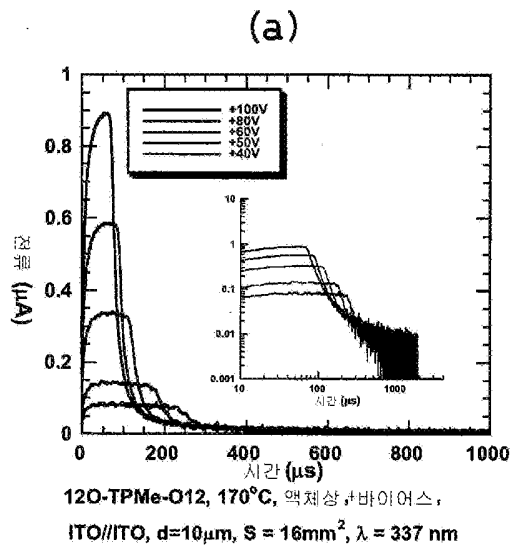
도면6



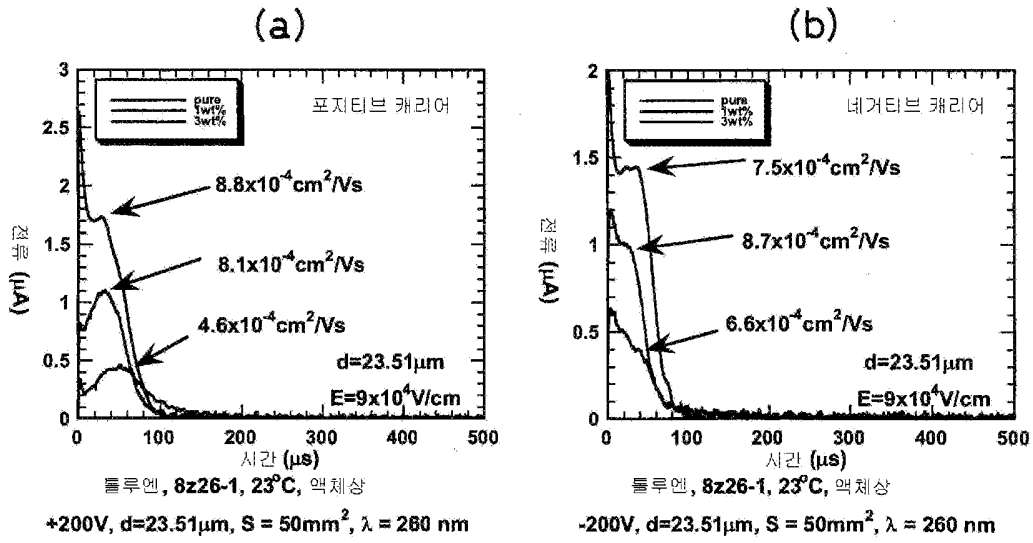
0077



0078



도면 9



도면 10

