(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월07일
(11) 등록번호 10-1446712
(24) 등록일자 2014년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
H01B 3/30 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0032348
(22) 출원일자 2013년03월26일
심사청구일자 2013년03월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100116287 A*
KR1020070095800 A*
KR1020100114280 A
논문1: ORGANIC ELECTRONICS
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
장광석
충북 청주시 상당구 우암로30번길 11, (우암동)
가재원
서울 관악구 남부순환로249길 22, 202호 (봉천동, 동남빌라)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

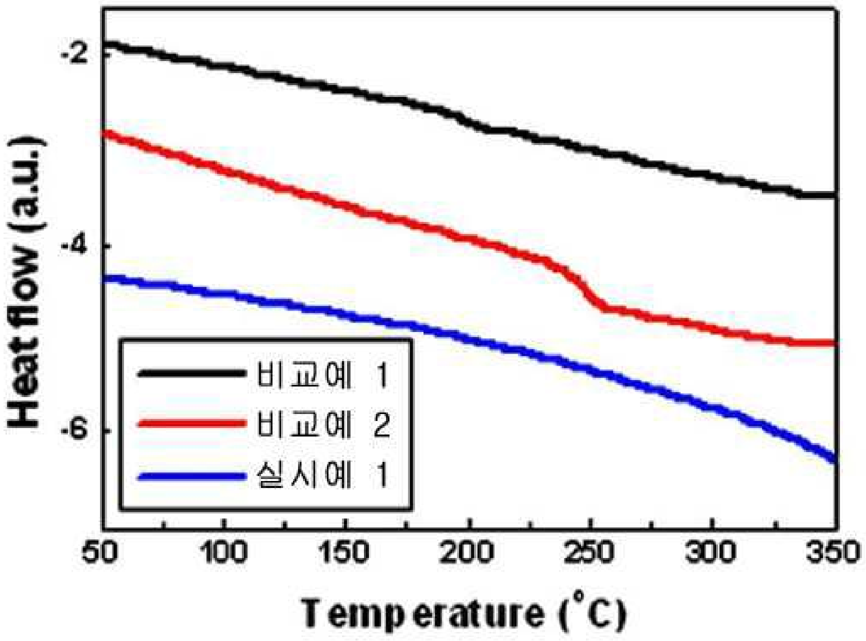
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 **고내열 폴리이미드 화합물, 이를 포함하는 유기절연체 조성물 및 이를 이용한 박막트랜지스터**

(57) 요 약

본 발명은 신규 고내열 폴리이미드계 고분자 화합물, 이를 포함하는 유기절연체 형성용 조성물 및 이를 이용한 박막 트랜지스터에 관한 것으로 구체적으로 상기 고분자 화합물은 우수한 절연특성 및 내열성을 가질 뿐만 아니라, 저온용액공정이 가능하여 이를 포함하는 유기절연체 형성용 조성물은 박막 트랜지스터의 유기절연막을 제조하는 데 유용하게 쓰일 수 있으며, 특히 높은 공정 온도를 요구하는 산화물 박막 트랜지스터의 유기절연막으로 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도4



(72) 발명자

이미혜

대전 유성구 엑스포로 448, 207동 304호 (전민동, 엑스포아파트)

김윤호

대전광역시 유성구 궁동 KAIST APT 210호

김진수

대전 유성구 오룡1길 39, (탑립동)

위두영

광주 광산구 임방울대로 727-5, 309동 406호 (월계동, 첨단과학산업기지라인3차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SK-1206

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 협동연구사업

연구과제명 LCD backplane용 고성능 절연 소재 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.07.01 ~ 2013.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1202-C0

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 인쇄공정기반 화학소재 원천기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 한국화학연구원

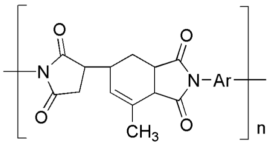
연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

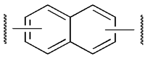
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자 화합물을 포함하는 유기절연체 형성용 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

Ar은 이고,

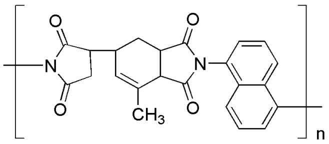
n은 10 - 3000의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리이이미드계 고분자 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 고분자 화합물인 것을 특징으로 하는 유기절연체 형성용 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2 에 있어서,

n은 10 - 3000의 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

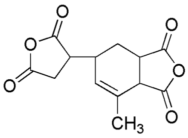
상기 폴리이미드계 고분자 화합물은 부티로락톤, N-디메틸포르마이드(N-Dimethylformamide), N-메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide) 및 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide) 중 선택되는 용매, 또는 이들의 혼합용매에 대해 용해특성이 있는 것을 특징으로 하는 유기절연체 형성용 조성물.

청구항 4

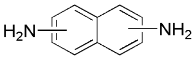
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3의 단량체 화합물과, 하기 화학식 4의 단량체 화합물을 중합용매 존재 하에 가열하여 중축합반응시키는 단계;를 포함하여 제조하는 것을 특징으로 하는 유기절연체 형성용 조성물:

[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 5

제4항에 있어서,

상기 화학식 3의 단량체 화합물과 화학식 4의 단량체 화합물의 조성은 몰비로 0.97:1.03 ~ 1.03:0.97이고, 상기 중합용매에 대한 전체 단량체 화합물의 농도는 5 - 30 wt%으로 제조하는 것을 특징으로 하는 유기절연체 형성용 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 중합용매는 메타크레졸, N-디메틸포르마이드(N-Dimethylformamide), N-메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide) 및 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide)로부터 선택되는 어느 하나의 용매이고, 가열온도는 0 - 160 ℃으로 제조하는 것을 특징으로 하는 유기절연체 형성용 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

기판, 게이트 전극, 유기절연막, 유기 반도체 또는 금속산화물 반도체, 소스 전극 및 드레인 전극을 순차적으로 포함하고, 상기 유기절연막은 제1항의 유기절연체 형성용 조성물로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기절연막은 두께가 100 - 500 nm 범위인 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 유기반도체는 펜타센, 금속 프탈로시아닌, 금속 포르피린, 폴리티오펜, 페닐렌비닐렌, C_{60}, 페닐렌테트라카르복실산2무수물(phenylenetetracarboxylic dianydride), 나프탈렌테트라카르복실산2무수물(naphthalenetetracarboxylic dianydride), 플루오르화 프탈로시아닌 (fluorophthalocyanine) 또는 이들의 유

도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고,

상기 금속산화물 반도체는 아연 산화물, 주석 산화물, 인듐 산화물, 갈륨 산화물, 구리 산화물, 카드뮴 산화물, 마그네슘 산화물 및 망간 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 절연특성 및 내열성이 우수한 가용성 폴리이미드계 고분자 화합물, 이를 포함하는 유기절연체 형성용 조성물 및 이를 이용한 박막 트랜지스터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 디스플레이 산업이 급속히 발전하면서, 디스플레이 산업의 핵심 기술인 박막 트랜지스터를 제작하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있다. 박막 트랜지스터는 절연성 기판 위에 유기반도체 또는 금속산화물 반도체 박막을 입혀 만든 전계효과 트랜지스터(Field Effect Transistor, FET)로 정의할 수 있다.

[0003] 특히 금속산화물을 반도체로 이용하는 박막 트랜지스터의 경우, 성능이 우수하고 제작공정 측면에서 유리하여 차세대 디스플레이 백플레인 소재로 각광받고 있다. 금속산화물 박막 트랜지스터를 제작하는 방법에는 크게 진공 장비를 이용한 증착 방법과 용액 공정을 이용한 방법으로 나눌 수 있다.

[0004] 진공 장비로 형성된 박막은 전기적 특성이 좋고 낮은 온도에서 제작할 수 있다는 장점이 있으나 진공 장비의 가격이 비싸고 수율이 좋지 않다는 단점이 있다.

[0005] 반면, 용액 공정을 이용한 증착 방법은 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅 등 다양한 방법에 의해 구현할 수 있다. 상기 용액 공정 방법은 진공 증착 방식에 비해 전기적 특성이 다소 떨어지지만 경제적으로 저렴하게 구현이 가능하고, 공정 단계를 줄일 수 있는 장점이 있다.

[0006] 한편, 박막 트랜지스터의 구성에 있어서 절연체층은 반도체층와 계면을 형성하게 되므로 절연체의 계면 특성에 따라 반도체의 결정성, 형태 등이 좌우된다. 따라서, 박막 트랜지스터의 구성에 있어서, 절연체는 최종 박막 트랜지스터의 소자 특성에 핵심적인 부분이다.

[0007] 특히, 용액 공정을 이용하여 금속산화물 박막 트랜지스터를 제작할 경우, 높은 약 200 - 400 ℃의 공정 온도를 요구하므로 고내열 절연체 물질의 개발이 필요한 실정이다.

[0008] 종래, 박막 트랜지스터의 절연체로 높은 유전상수를 갖는 무기 박막, 예를 들면, 실리콘 질화물(silicon nitride), 바륨 스트론튬(barium strontium), 바륨 티타네이트(barium titanate) 등이 사용되고, 유기 박막, 예를 들어 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐 페놀(PVP), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 등이 사용되고 있다.

[0009] 특히, 유기 절연체는 용액공정이 가능하고, 유연한 기판에 적용할 수 있기 때문에, 박막 트랜지스터의 절연체층으로 많이 연구되고 있다. 다만, 종래 알려진 유기절연체의 재료로 사용되는 유기화합물은 열분해온도, 유리전이온도가 낮아 내열성이 떨어지는 단점이 있는데, 이는 유기 절연체의 스핀코팅과 같은 용액공정 후 절연막

형성을 위한 고온의 열처리 과정에서 불안정한 문제점, 특히, 금속산화물 박막 트랜지스터의 제작에 있어서 금속산화물의 용액공정 온도인 200 - 400 ℃에서도 매우 불안정하다는 문제점이 있다. 따라서, 현재까지 유기절연체를 적용한 용액공정용 금속산화물 박막트랜지스터는 우수한 특성을 보이지 않는 것으로 보고되고 있다.

[0010] 이에, 본 발명자들은 절연특성 및 열적 안정성이 우수한 고분자 화합물에 대한 관심을 가지고 유기절연체 형성용 조성물 개발에 연구를 진행하던 중, 본 발명의 신규 폴리이미드계 고분자 화합물이 절연 특성이 우수하고, 용액공정이 가능할 뿐만 아니라, 종래 유기절연체보다 열적 안정성이 우수함을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 절연특성 및 내열성이 우수한 가용성 폴리이미드 화합물을 제공하는 데 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 목적은 상기 폴리이미드 화합물을 포함하는 유기절연체 형성용 조성물을 제공하는 데 있다.

[0013] 나아가, 본 발명은 상기 유기절연체 형성용 조성물을 이용하는 박막 트랜지스터를 제공하는 데 있다.

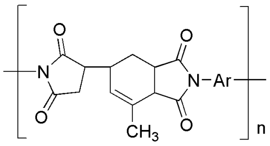
[0014]

과제의 해결 수단

[0015] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

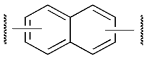
[0016] 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자 화합물을 제공한다.

[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] 상기 화학식 1에 있어서,

[0020] Ar은  이고,

[0021] n은 10 - 1000의 정수이다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자 화합물을 포함하는 유기절연체 형성용 조성물을 제공한다.

[0023] 나아가, 본 발명은 상기 유기절연체 형성용 조성물로부터 제조되는 유기절연막을 포함하는 박막 트랜지스터를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 신규 폴리이미드계 고분자 화합물은 절연특성이 우수하고 다양한 용매에 용해특성이 있어 용액공정이 가능하기 때문에 본 발명 고분자 화합물을 포함하는 조성물은 유기절연체 형성용 조성물로 유용하게 사용될 수

있다.

[0025] 나아가, 본 발명의 신규 폴리이미드계 고분자 화합물은 종래 알려진 유기절연체 물질보다 내열성이 우수하므로 유기절연막을 형성하기 위해 고온의 열처리를 필요로 하는 박막트랜지스터의 제작에 유용하게 사용될 수 있으며, 특히 높은 공정 온도를 요구하는 용액 공정용 금속산화물 박막 트랜지스터의 유기절연막의 재료로 더욱 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 하부 게이트(bottom gate) 상부 접촉 (top-contact) 박막 트랜지스터를 나타내는 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 폴리이미드계 고분자 화합물의 구조를 확인하기 위한 ^{1}H NMR 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 폴리이미드계 고분자 화합물의 열분해온도를 확인하기 위한 TGA(thermogravimetric analysis) 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 폴리이미드계 고분자 화합물의 유리전이온도를 확인하기 위한 DSC(differential scanning calorimetry) 분석결과를 나태낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 폴리이미드계 고분자 화합물로부터 제조된 유기절연체의 절연특성을 나타낸 그래프이다.

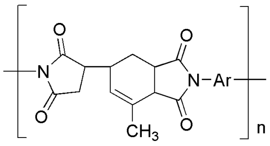
도 6은 본 발명에 따른 폴리이미드계 고분자 화합물로부터 제조된 유기절연막을 이용하는 박막 트랜지스터의 소자 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

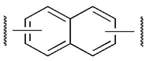
[0027] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자 화합물을 제공한다.

[0029] [화학식 1]

[0030] 

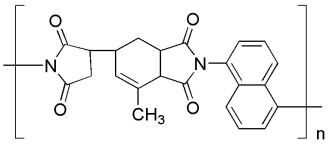
[0031] 상기 화학식 1에 있어서,

[0032] Ar은  이고,

[0033] n은 10 - 3000의 정수이다.

[0034] 구체적으로, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 폴리이미드계 고분자 화합물을 제공한다.

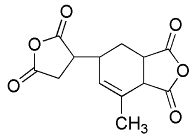
[0035] [화학식 2]

[0036] 

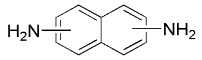
[0037] 상기 화학식 1에 있어서, n은 10 - 3000의 정수이다.

[0038] 또한, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 고분자 화합물은, 하기 화학식 3의 단량체 화합물과 화학식 4의 단량체 화합물을 중합용매 존재 하에 가열하여 중축합반응시키는 단계;를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[0039] [화학식 3]

[0040] 

[0041] [화학식 4]

[0042] 

[0043] 구체적으로, 상기 화학식 3의 단량체 화합물은 주쇄에 비틀림이나 비대칭성을 줄 수 있는 지환족 고리구조로 인해 유기용매에 대한 용해성이 아주 우수한 지환족 다이안하이드라이드 화합물로서 DOCDA(5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride)이고, 상기 화학식 4의 단량체 화합물은 방향족 다이아민 화합물로서 NDA(1,5-naphthalenediamine)이다.

[0044] 또한, 본 발명에 따른 상기 폴리이미드계 고분자 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 중축합 반응은 화학식 3의 DOCDA 단량체 화합물과, 화학식 4의 NDA 다이아민 단량체 화합물에서 물 한 분자가 떨어져 나가면서 결합하는 반응에 의해 이미드 링을 형성하면서 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0045] 나아가, 본 발명에 따른 상기 폴리이미드계 고분자 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 화학식 3의 DOCDA 단량체 화합물과 화학식 4 NDA 단량체 화합물의 조성은 몰비로 0.97 - 1:03:0.97 - 1.03인 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 1:1의 몰비로 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 1:1의 몰비를 벗어날수록 분자량이 증가하지 않는 문제점이 있어, 단량체 화합물들의 조성은 상기 몰비 범위를 유지하는 것이 좋다.

[0046] 또한, 본 발명에 따른 상기 폴리이미드계 고분자 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 중합용매에 대한 전체 단량체 화합물의 농도는 5 - 30 wt%인 것이 바람직하다. 상기 전체 단량체 화합물의 농도를 벗어나는 경우 분자량이 증가하지 않는 문제점이 있어, 상기 범위를 농도 범위를 유지하는 것이 좋다.

[0047] 나아가, 본 발명에 따른 상기 폴리이미드계 고분자 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 중합용매는 예를 들어 메타크레졸(m-cresol), N-디메틸포르마이드(N-Dimethylformamide), N-메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide) 및 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide) 중에서 선택되는 어느 하나의 용매를 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따르면 메타크레졸(m-cresol)을 사용할 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명에 따른 상기 폴리이미드계 고분자 화합물의 제조방법에 있어서, 가열온도는 0℃ - 160℃인 것이 바람직하다. 상기 가열온도 범위를 벗어나는 경우 분자량이 증가하지 않는 문제점이 있어, 상기 가열온도 범위를 유지하는 것이_좋다.

[0049] 또한, 본 발명의 폴리이미드계 고분자 화합물은 부티로락톤, N-디메틸포르마이드(N-Dimethylformamide), N-메틸

피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone), 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide) 및 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide) 중 선택되는 용매, 또는 이들의 혼합용매에서 상온에서도 높은 용해도를 나타내기 때문에 저온용액공정이 가능한 장점이 있다. 따라서, 본 발명의 폴리이미드계 고분자 화합물은 상대적으로 열에 약한 폴리카르보네이트(polycarbonate), 폴리설폰(polysulfone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone) 등의 플라스틱 기판 위에서 적용이 가능하다.

[0050] 한편, 본 발명의 폴리이미드계 고분자 화합물은 고유 점도가 0.1 dL/g - 10 dL/g, 열분해온도가 400 ℃이상, 유리전이온도 범위가 350 ℃ 이상인 특성이 있다.

[0051] 본 발명에 따른 실험예 1의 열특성 분석 결과를 참조하면, 본 발명 실시예 1의 DOCDA-NDA 화합물의 경우, 비교예 1의 DOCDA-MDA 및 비교예 2의 DOCDA-*p*-PDA 화합물에 비해 열분해온도 및 유리전이온도가 더 높아 열 안정성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0052] 따라서, 본 발명에 따른 폴리이미드계 고분자 화합물은 유기절연막을 형성하기 위해 고온의 열처리를 필요로 하는 박막트랜지스터의 제작에 유용하게 사용될 수 있으며, 특히, 200 - 400℃의 높은 용액공정 온도를 요구하는 산화물 박막 트랜지스터의 유기절연막의 재료로도 유용하게 사용될 수 있다.

[0053] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1의 폴리이미드계 고분자 화합물 포함하는 유기절연체 형성용 조성물을 제공한다.

[0054] 구체적으로, 본 발명의 상기 유기절연체 형성용 조성물로부터 제조된 유기절연막은 두께와 공정에 따라 절연특성을 조절할 수 있으며, 예를 들어 유전상수를 2.5 - 3.5, 표면장력을 45 - 65 dyne/cm, 절연파괴전압을 3 MV/cm 이상의 범위 내에서 절연 특성을 조절할 수 있다.

[0055] 따라서, 본 발명의 폴리이미드계 고분자 화합물은 열 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 절연 특성이 우수하므로 박막 트랜지스터의 유기절연막의 재료로 유용하게 사용될 수 있으며, 특히 높은 공정 온도를 요구하는 용액공정용 산화물 박막트랜지스터의 유기절연막 재료로 더욱 유용하게 사용될 수 있다.

[0056] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1의 폴리이미드계 고분자 화합물을 이용한 박막 트랜지스터를 제공한다.

[0057] 구체적으로, 상기 박막 트랜지스터는 유리 또는 플라스틱 기판, 게이트 전극, 유기절연막, 유기반도체 층 또는 금속산화물 반도체 층, 소스 전극 및 드레인 전극을 순차적으로 포함하며, 상기 유기절연막은 본 발명의 폴리이미드계 고분자 화합물을 포함하는 유기절연체 형성용 조성물로부터 제조되는 것을 특징으로 한다. 상기 박막 트랜지스터는 소자의 구조에 따라 각 부분의 순서는 변화할 수 있다.

[0058] 본 발명의 폴리이미드계 고분자 화합물은 절연특성 및 내열성이 우수할 뿐만 아니라, 용액공정을 통해 절연체 형성이 가능하여, 공정단순화 및 비용절감 측면에서 유리한 효과가 있으므로, 유기절연막을 형성하기 위해 고온의 열처리를 필요로 하는 박막 트랜지스터의 제작에 유용하게 사용될 수 있으며, 특히 높은 공정 온도를 요구하는 용액공정용 금속산화물 반도체 박막 트랜지스터의 제조에 있어서 유기절연막으로 유용하게 사용될 수 있는 것이다.

[0059] 구체적으로, 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 하부 게이트(bottom gate) 상부 접촉 (top-contact) 박막 트랜

지스터의 구조의 단면도를 나타낸다.

[0060] 도 1을 참조하면, 유리 또는 플라스틱 등의 기판(1) 위에 게이트 전극(2), 유기절연막(3), 유기반도체 층 또는 금속산화물 반도체 층(4), 소스 전극(5), 드레인 전극(6)이 형성되어 있으며, 도시되지는 않았으나 소스 및 드레인 전극 상에 보호층을 더 형성할 수 있다.

[0061] 본 발명의 박막 트랜지스터에 있어서, 상기 유기절연막을 형성하는 방법은 스핀코팅법, 잉크젯 프린팅법, 딥핑법 등을 이용할 수 있으며, 본 발명의 폴리이미드계 고분자 화합물을 이용한 최종 유기절연막은 두께를 100 - 500 nm 범위로 조절할 수 있다. 상기 두께 범위를 벗어나 너무 얇은 경우에는 유기절연막의 절연성이 크게 저하되고, 너무 두꺼운 경우에는 최종 박막 트랜지스터의 구동전압이 높아지는 문제가 있다.

[0062] 나아가, 본 발명의 박막 트랜지스터는 상기 유기반도체 층으로서, 펜타센, 금속 프탈로시아닌, 금속 포르피린, 폴리티오펜, 페닐렌비닐렌, C60, 페닐렌테트라카르복실산2무수물(phenylenetetracarboxylic dianydride), 나프탈렌테투라카르복실산2무수물(naphthalenetetracarboxylic dianydride), 플루오르화 프탈로시아닌(fluorophthalocyanine) 또는 이들의 다양한 유도체 중에서 단독으로 또는 2 이상 선택하여 사용할 수 있다.

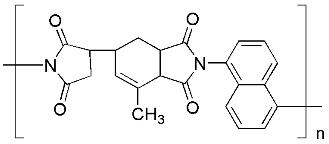
[0063] 또한, 본 발명의 박막 트랜지스터는 상기 금속산화물 반도체 층으로서, 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 갈륨 산화물, 구리 산화물, 카드뮴 산화물, 마그네슘 산화물, 망간 산화물 등에서 단독으로 또는 2 이상 선택하여 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 주석 산화물을 선택하여 사용할 수 있다.

[0064] 나아가, 본 발명의 박막 트랜지스터는 0.01 - 100 cm^2/Vs 범위의 전하이동도를 나타내는 것을 특징으로 한다. 이러한 전계이동도 측정치는 통상적인 박막 트랜지스터의 전하이동도 값의 범위에 해당한다. 따라서, 본 발명의 폴리이미드계 고분자 화합물을 유기절연막 재료로 이용한 박막 트랜지스터가 바람직한 성능을 나타냄을 알 수 있다.

[0065] 아래에 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 예시에 불과한 것으로서 본 발명의 특허 청구 범위가 이에 따라 한정되는 것은 아니다.

[0066] **<실시예 1> 폴리이미드계 고분자 화합물의 제조 -1**

[0067]

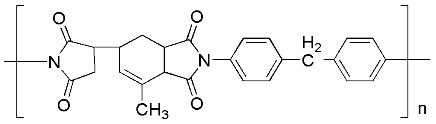


[0068] 0.01mol의 DOCDA(5-(2,5-dioxytetrahydrofuryl)-3methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride)와 0.01mol의 1,5-NDA(1,5-naphthalenediamine)을 전체 단량체 혼합물의 농도가 15 wt%가 되도록 메타크레졸(m-cresol) 용매에 넣고, 기계적 교반기를 이용하여 용해시켰다. 단량체 화합물이 완전히 용해된 후, 염기 촉매인 이소퀴놀린(isoquinoline)을 첨가하고, 반응 혼합물을 유욕(oil bath)를 이용하여 130 ℃ 까지 6시간 동안 서서히 가열하고, 중합반응을 위하여 상기 온도를 유지하였다. 용액의 점도가 포화점까지 도달한 후, 유욕(oil bath)을 제거하고 반응을 종료시킨 뒤, 상온에서 냉각시켰다. 냉각된 반응 혼합물을 드롭와이즈(dropwise)로 차가운 메탄올에 첨가하여 화합물을 침전시키고, 메탄올에 세척 및 여과를 수회 반복한 후, 진공상태에서 건조시켰다. 다음으로 반응 혼합물의 정제를 위해 다시 메타크레졸에 녹인 후, 드롭와이즈를 이용하여 메타크레졸에 첨가하여, 침전시켰으며, 상기 정제 과정을 흰색 고체가 수득 될 때까지 수회 반복하였다.

[0069] 실시예 1에 대한 화합물의 ^1H NMR 측정결과를 도 2에 나타내었다. 7.3 ppm - 8.2 ppm 사이의 피크는 나프탈렌

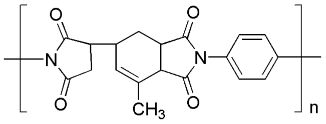
(naphthalene) 부분의 아로마틱(aromatic) 6H를 나타내며, 5.7 ppm - 6.2 ppm 사이의 피크는 사이클로헥세인(cyclohexane)의 1H를 나타내며, 1.3 ppm - 4.2 ppm 사이의 피크는 숙신이미드 그룹의 나머지 11H를 나타낸다.

[0070] <비교예 1> 폴리이미드계 고분자 화합물의 제조 -2

[0071] 

[0072] 실시예 1과 동일한 방법을 사용하되, 1,5-NDA(1,5-naphthalenediamine) 대신 MDA(4,4-diaminodiphenylmethane)을 사용하여 비교예 1의 폴리이미드계 고분자 화합물을 제조하였다.

[0073] <비교예 2> 폴리이미드계 고분자 화합물의 제조 -3

[0074] 

[0075] 실시예 1과 동일한 방법을 사용하되, 1,5-NDA(1,5-naphthalenediamine) 대신 *p*-PDA(para-phenylenediamine)을 사용하여 비교예 2의 폴리이미드계 고분자 화합물을 제조하였다.

[0076] <실시예 2> DOCDA-NDA를 이용한 펜타센 유기 박막 트랜지스터의 제작

[0077] 본 발명에 따른 폴리이미드계 화합물을 유기절연막 재료로 이용하는 박막 트랜지스터의 전기적 성능을 평가하기 위하여, 하부-게이트, 상부-접촉 형식의 금속산화물 박막 트랜지스터 소자를 제작하였다. 유기반도체는 유기 박막 트랜지스터에 가장 널리 사용되고 상대적으로 좋은 성능을 가진 펜타센(pentacene)을 사용하였으며, 기판은 유리를 사용하였다. 나아가, DOCDA-NDA로부터 제조된 유기절연체의 내열성을 평가하기 위하여, 유기절연체를 코팅한 후 300 ℃의 고온에서 30분간 열처리를 수행하였다.

[0078] 구체적으로, ITO 가 코팅된 유리 기판을 준비하고, 게이트 전극을 형성시키기 위하여 ITO를 2㎜ 너비로 패터닝하였다. 다음으로, 실시예의 폴리이미드계 고분자 화합물을 γ-부티로락톤(butyrolactone)(8wt%)에 용해한 후, ITO가 코팅된 유리기판에 스핀코팅하고. 대기에서 핫플레이트를 이용하여 90 ℃에서 10분간, 300 ℃에서 30분 동안 어닐링하여 기판에 300 nm 두께의 유기절연막을 형성시켰다.

[0079] 다음으로, 열기상증착법을 이용하여 상기 유기절연막 위에 쉐도우 마스크를 이용하여 펜타센을 증착시켰다. 증착 속도는 0.1 nm/s 이며, 대기에서 핫플레이트를 이용하여 60 ℃에서 20 분간 어닐링을 수행하였다.

[0080] 마지막으로, 60 nm 두께의 소스 및 드레인 금 전극을 열기상증착법에 의해 상기 금속산화물 반도체층 위에 쉐도우 마스크를 이용하여 증착시켰으며, 이로부터 제조된 최종 무기 박막 트랜지스터는 체널길이가 50 ㎛ ,채널너비가 1000 ㎛였다.

[0081] <비교예 3> DOCDA-*p*-PDA를 이용한 산화물 박막 트랜지스터의 제작

[0082] DOCDA-NDA 화합물 대신 비교예 2의 DOCDA-*p*-PDA 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 비교예 3의 펜타센 유기 박막 트랜지스터를 제작하였다.

[0083] <실험예 1> 폴리이미드계 고분자 화합물의 열특성 분석(TGA, DSC)

[0084] 본 발명의 폴리이미드계 고분자 화합물의 열적 안정성을 확인하기 위하여, 실시예 1 및 비교예 1 2의 화합물에 대하여 TGA(thermogravimetric analysis) 및 DSC(differential scanning calorimetry)를 측정하고 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0085]

[0086] 구체적으로, TGA 측정은 실시예 1 및 비교예 1, 2의 화합물을 진공오븐으로 100 ℃에서 12 시간 건조하여 수분을 제거한 뒤, 10 ℃/min 의 승온속도로 700 ℃까지 100 ml/min 공기 분위기하에서 수행되었다.

[0087] 또한, DSC 측정은 실시예 1 및 비교예 1, 2의 화합물을 5 ℃/min의 승온속도로 공기 분위기하에서 열처리하면서 수행되었다.

[0088] TGA 측정결과, 실시예 1 및 비교예 1, 2의 화합물 모두 400 ℃까지 열분해 온도가 나타나지 않았으나, DSC 측정결과, 비교예 1(DOCDA-MDA)의 화합물의 경우 198 ℃, 비교예 2(DOCDA-*p*-PDA)의 화합물의 경우 250 ℃, 실시예(DOCDA-NDA) 화합물의 경우 350 ℃이상의 온도에서 유리전이온도가 나타났다. 즉, 실시예 화합물의 경우 비교예 1, 2의 화합물에 비해 열 안정성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.

[0089] 상기 결과로부터 본 발명에 따른 폴리이미드계 고분자 화합물은 우수한 열 안정성을 가지므로, 유기절연막을 형성하기 위해 고온의 열처리를 필요로 하는 박막트랜지스터의 제작에 유용하게 사용될 수 있으며, 특히 200 - 400℃의 높은 공정 온도를 요구하는 용액 공정용 산화물 박막 트랜지스터의 유기절연막으로도 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0090] <실험예 2> 유기절연체 박막의 절연특성 및 유전특성 평가

[0091] 본 발명의 폴리이미드계 고분자 화합물로부터 제조된 유기절연체 박막의 절연특성 및 유전특성을 확인하기 위하여, 실시예 1 및 비교예 1의 화합물에 대하여 MIM(metal-insulator-metal) 소자를 제작하였다.

[0092] 구체적으로, ITO 가 코팅된 유리 기판을 준비하고, 실시예 1 또는 비교예 1의 폴리이미드계 고분자 화합물을 γ-부티로락톤(butyrolactone)(8wt%)에 용해한 후, ITO가 코팅된 유리기판에 스핀코팅하고. 대기에서 핫플레이트를 이용하여 90 ℃에서 10분간, 300 ℃에서 30분 동안 어닐링하여 기판에 300 nm 두께의 유기절연막을 형성시켰다. 다음으로, 열기상증착법을 이용하여 상기 유기절연막 위에 쉐도우 마스크를 이용하여 50 nm 두께의 금 전극을 증착시켰다.

[0093] 300 ℃ 열처리 공정을 거친 실시예 1 및 비교예 1의 화합물로부터 제조된 MIM 소자의 절연특성을 측정하고 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 5를 참조하면, 비교예 1의 화합물이 적용된 경우, 3 MV/cm의 전기장(electric field)이 가해졌을 때 누설전류밀도가 2.1×10^{-4} A/cm^{2}으로 측정되었다. 반면, 실시예 1의 화합물이 적용된 경우에는 3 MV/cm의 전기장이 가해졌을 때 누설전류밀도가 1.3×10^{-10} A/cm^{2}으로 측정되었다. 즉, 실시예 1의 화합물이 상대적으로 우수한 내열특성이 있기 때문에, 300 ℃ 열처리 공정 후에 상대적으로 우수한 절연특성을 보임을 알 수 있다.

[0094] 나아가, 제작된 MIM 소자로부터 유전상수를 측정한 결과, 300 nm 두께의 비교예 1의 화합물은 유전상수 3.1로 측정되었고, 300 nm 두께의 실시예 1의 화합물은 유전상수가 3.0으로 측정되어, 절연체로서의 유전특성도 우수함을 확인할 수 있다.

[0095] <실험예 3> 펜타센 유기 박막 트랜지스터의 전기적 특성 평가

[0096] 본 발명의 폴리이미드계 고분자 화합물의 열적 안정성 및 이를 이용하여 제작된 박막 트랜지스터의 전기특성을 확인하기 위하여, 300 ℃ 열처리 공정을 거친 실시예1 및 비교예 1의 화합물로부터 제조된 유기절연체 박막이 적용된 펜타센 유기 박막트랜지스터의 전기특성을 측정하고 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0097] 비교예 1의 화합물이 유기절연층으로 적용된 경우, 전하이동도 0.10 cm^2/Vs, 문턱전압 -13.5 V, 서브스레스홀드 전압 6.8 V/decade, 전류 점멸비 6.9 x 10^2의 결과를 얻었다. 반면, 실시예 1의 화합물이 유기절연층으로 적용된 경우, 전하이동도 0.12 cm2/Vs, 문턱전압 -9.4 V, 서브스레스홀드 전압 2.7 V/decade, 전류 점멸비 1.5 x 10^5의 결과를 얻었다. 즉, 실시예 1의 화합물을 유기절연층으로 적용한 소자의 경우, 비교예 1의 화합물에 비해 전류 점멸비를 포함한 모든 소자 특성에서 우수함을 확인할 수 있다.

[0098] 이로부터, 상대적으로 내열성이 우수한 실시예 1의 화합물이 비교예 1의 화합물에 비해 고온공정을 요구하는 박막 트랜지스터의 제작환경에 있어서 더욱 안정적이므로, 실시예 1의 화합물로부터 제조된 유기 절연층이 절연 특성을 잃지 않아 박막 트랜지스터 소자가 더욱 우수한 전기 특성을 보이는 것임을 알 수 있다.

부호의 설명

[0099] <도면 1의 주요부분에 대한 부호의 설명>

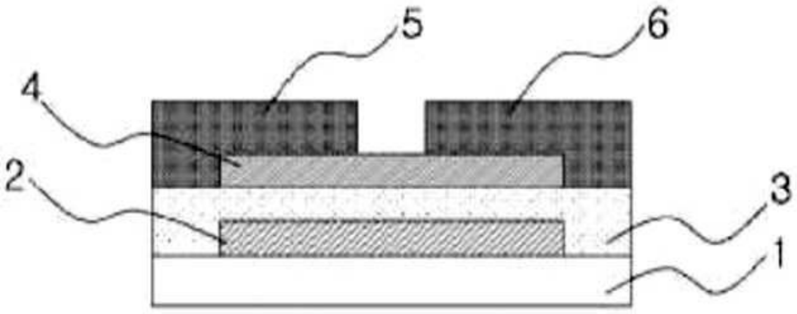
1: 기판　　2: 게이트 전극

3: 유기절연막　　4: 반도체층

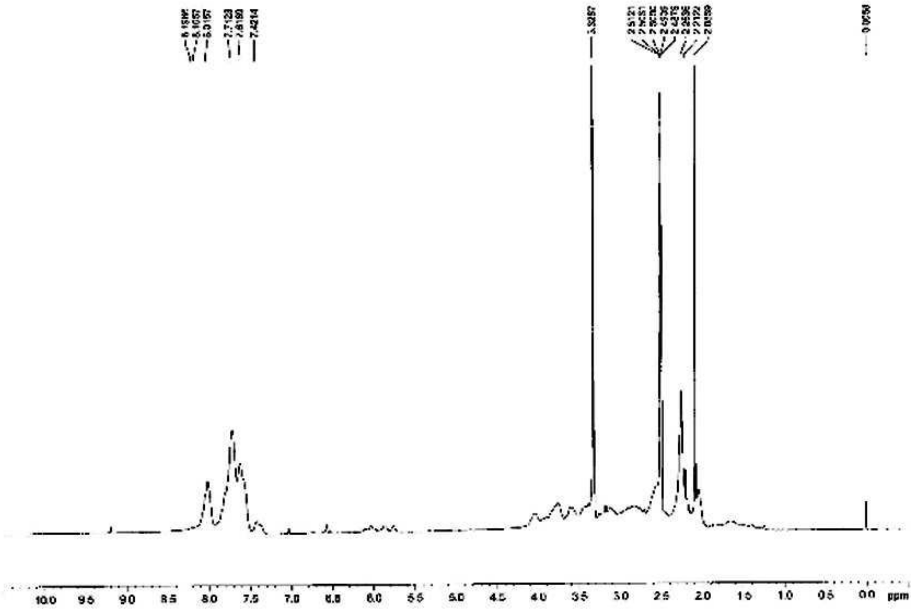
5: 소스 전극　　6: 드레인 전극

도면

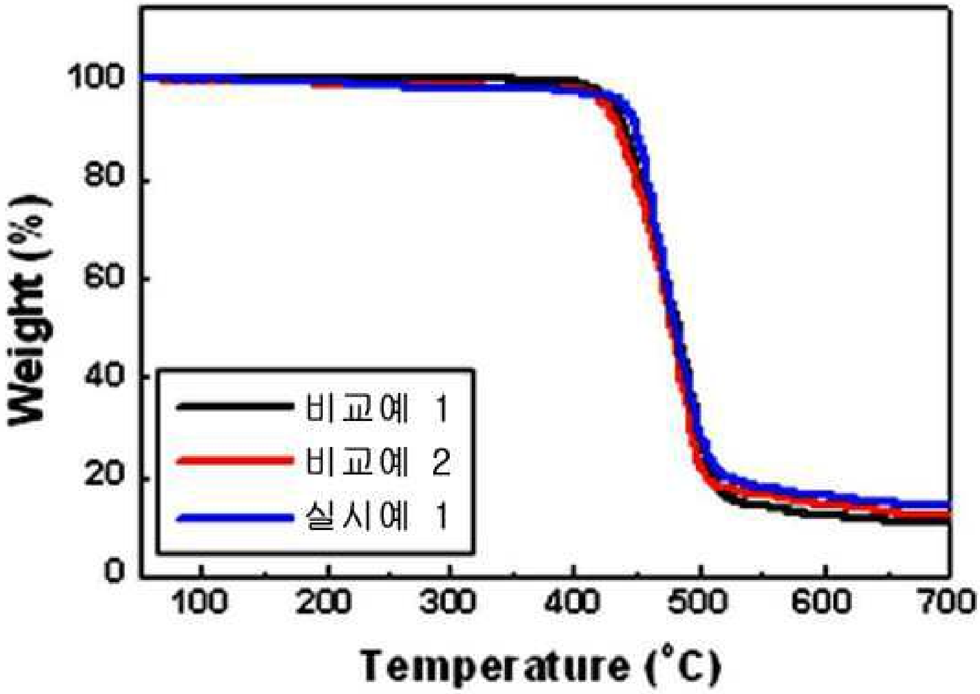
도면1



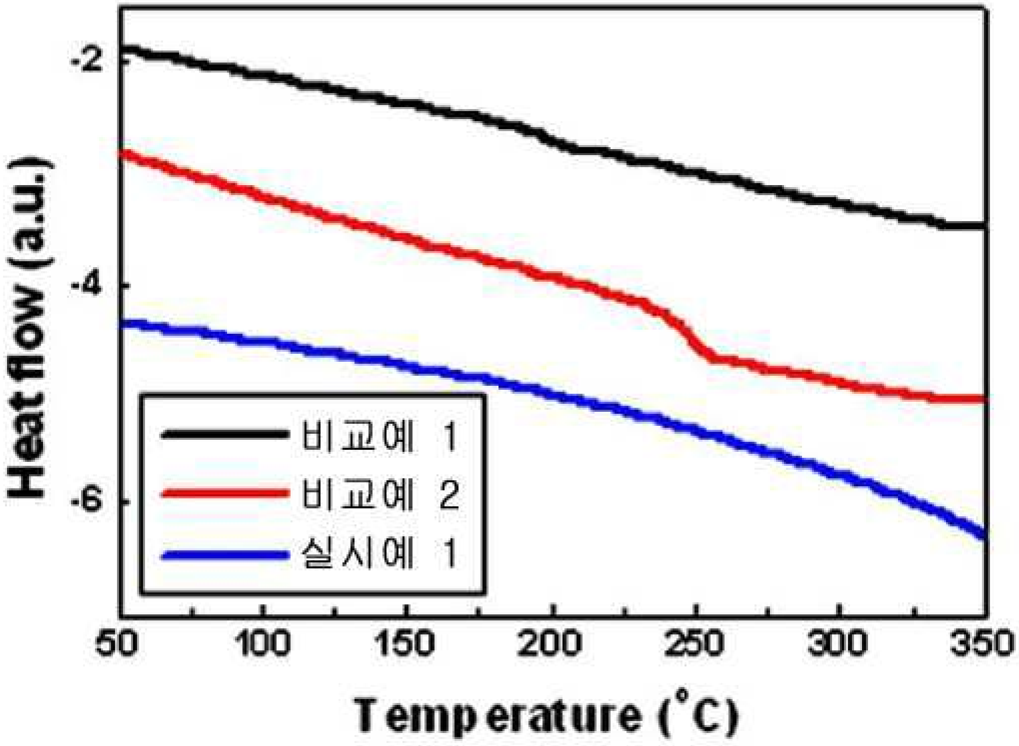
도면2



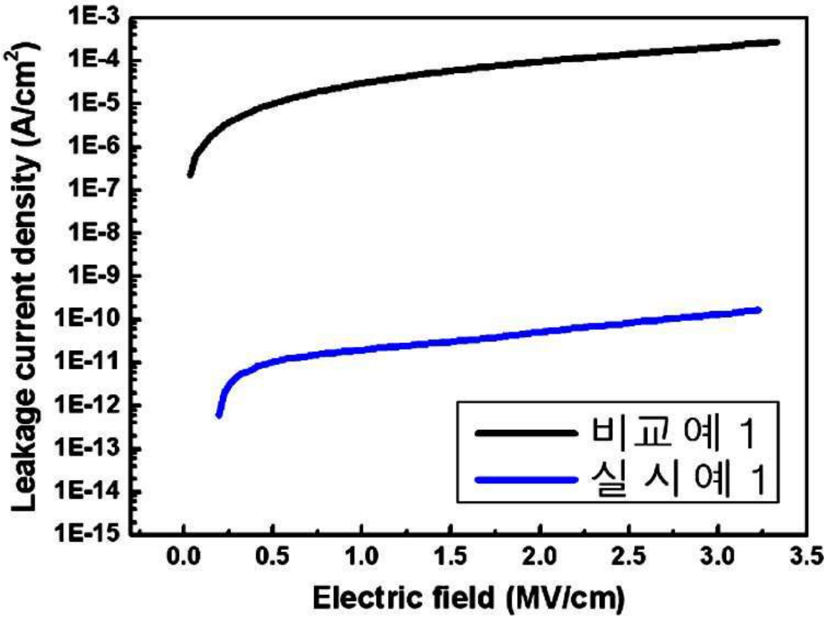
도면3


Weight (%)
Temperature (°C)
100
80
60
40
20
0
100
200
300
400
500
600
700
비교예 1
비교예 2
실시예 1

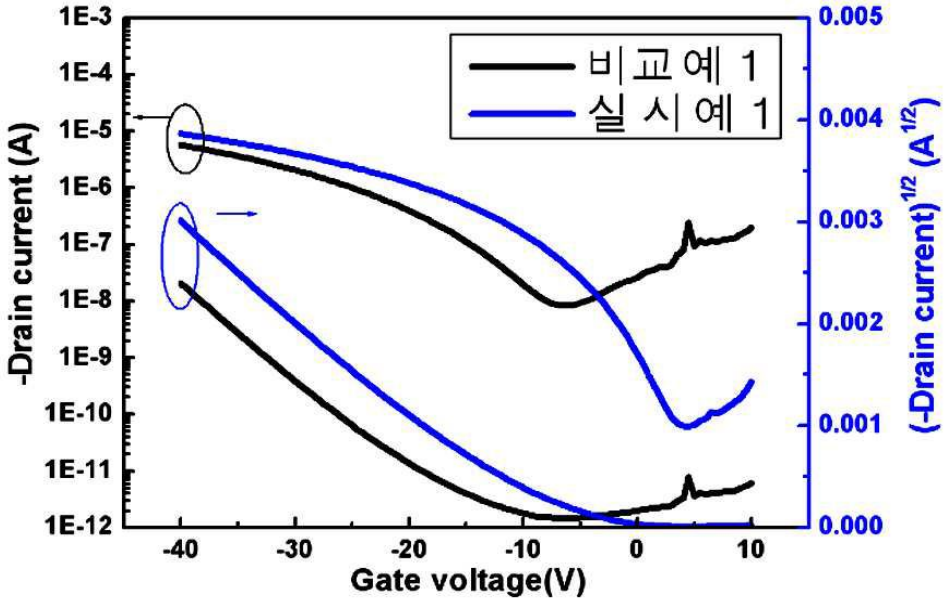
도면4


-2
-4
-6
Heat flow (a.u.)
50
100
150
200
250
300
350
Temperature (°C)
비교예 1
비교예 2
실시예 1

도면5


1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
1E-11
1E-12
1E-13
1E-14
1E-15
Leakage current density (A/cm2)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
Electric field (MV/cm)
비교예 1
실 시 예 1

도면6



비교예 1
실시예 1
-Drain current (A)
1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
1E-9
1E-10
1E-11
1E-12
(-Drain current)$^{1/2}$ (A$^{1/2}$)
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0.000
-40
-30
-20
-10
0
10
Gate voltage(V)