



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월07일
 (11) 등록번호 10-1508213
 (24) 등록일자 2015년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 71/00 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)
 C08L 65/00 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0050915
 (22) 출원일자 2013년05월06일
 심사청구일자 2013년05월06일
 (65) 공개번호 10-2014-0131818
 (43) 공개일자 2014년11월14일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020130019750 A*
 KR1011102133 B1*
 KR1020070120766 A
 KR1020060019976 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
손은호
 대전 유성구 신성로84번길 43-18, B05호 (신성동, 연구빌라)
박인준
 대전 유성구 가정로 43, 109동 1303호 (신성동, 삼성한울아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 6 항

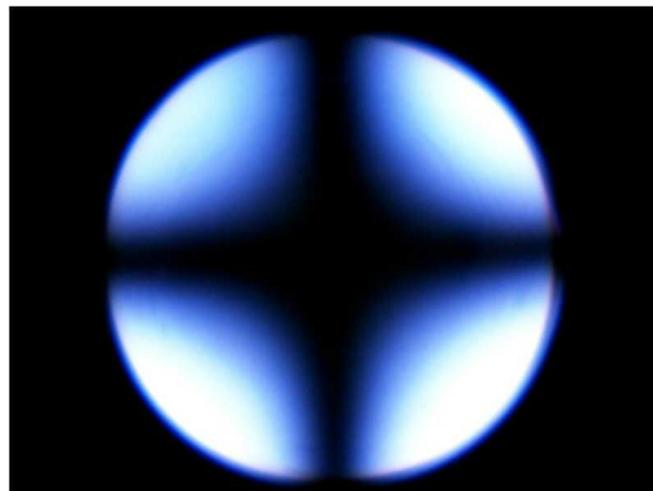
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **유기반도체용 고분자 블렌드 및 이를 이용한 유기 박막 트랜지스터**

(57) 요약

본 발명은 빗모양 고분자 및 공액성 고분자를 포함하는 유기반도체용 고분자 블렌드 및 이를 이용한 유기 박막 트랜지스터에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유기반도체용 블렌드막은 빗모양 고분자 및 공액성 고분자를 혼합하여 제조함으로써 각 고분자의 물성상쇄의 영향 없이 우수한 유기반도체 물성을 나타낼 뿐만 아니라, 뛰어난 액정 배향성을 나타내므로 이를 유기 활성층으로 포함하는 유기 박막 트랜지스터, 또는 액정 배향막 및 유기 박막 트랜지스터 구동층의 역할을 동시에 수행하는 반도체성 배향막으로서 포함하는 액정표시소자에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도8



(72) 발명자

하종욱

대전 서구 둔산북로 160, 7동 1403호 (둔산동, 한
마루삼성아파트)

이수복

대전 유성구 구즉로 16, 105동 502호 (송강동, 한
마을아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012007893

부처명 과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초과학연구사업

연구과제명 생체적합형 플렉시블 유기박막트랜지스터 구현을 위한 기능성 고분자 소재의 개발에 관한
연구

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

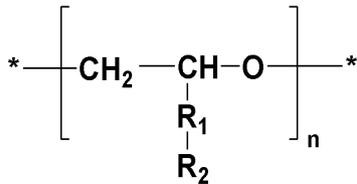
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자 10-90 중량부;

[화학식 1]



(상기 화학식 1에 있어서,

R₁은 C₁-C₄의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고;

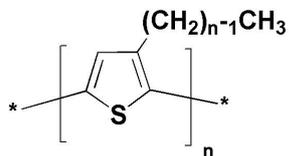
R₂는 -SO₂-(CH₂)_n-CH₃, 또는 -S-(CH₂)_n-CH₃이고; 및

n은 6 내지 20의 정수이다); 및

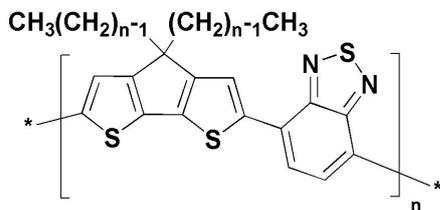
하기 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 고분자로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 공액성 고분자 10-90 중량부;를 포함하되,

유기 박막 트랜지스터에서 유기반도체층으로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기반도체용 블렌드막:

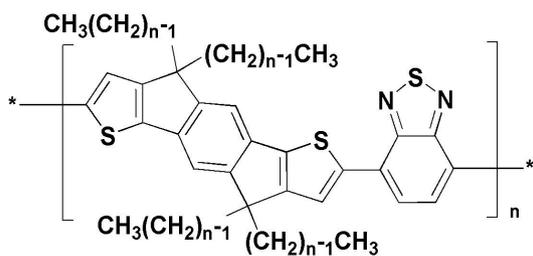
[화학식 2]



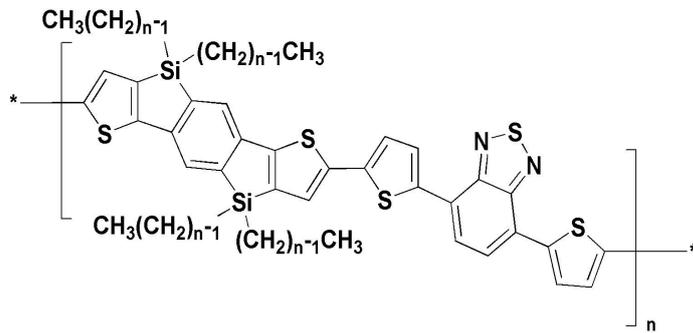
[화학식 3]



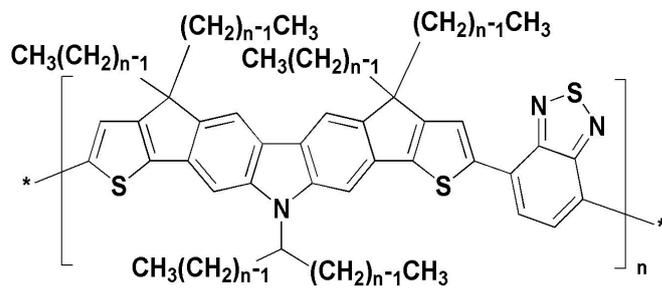
[화학식 4]



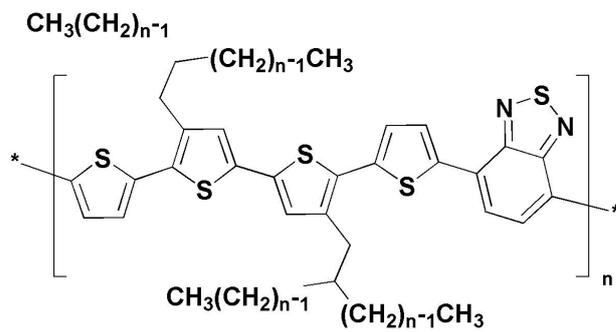
[화학식 5]



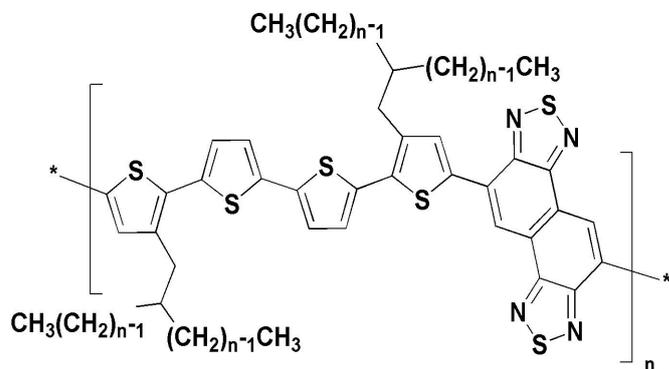
[화학식 6]



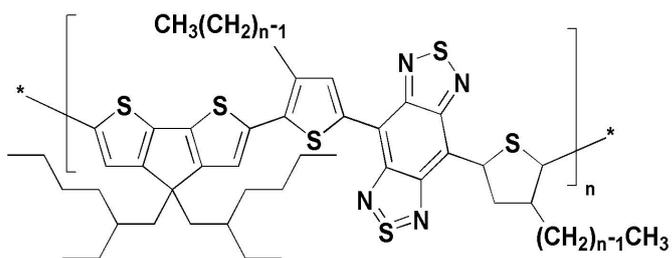
[화학식 7]



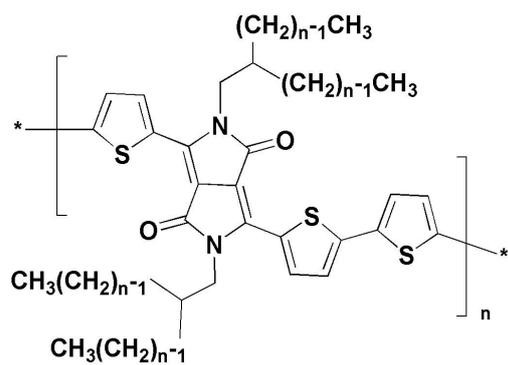
[화학식 8]



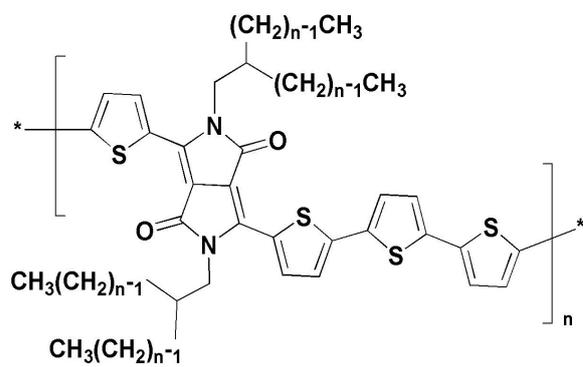
[화학식 9]



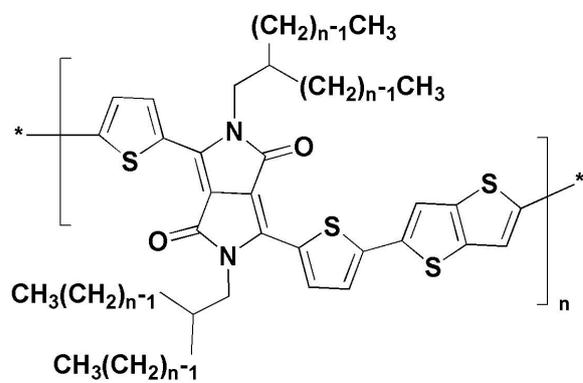
[화학식 10]



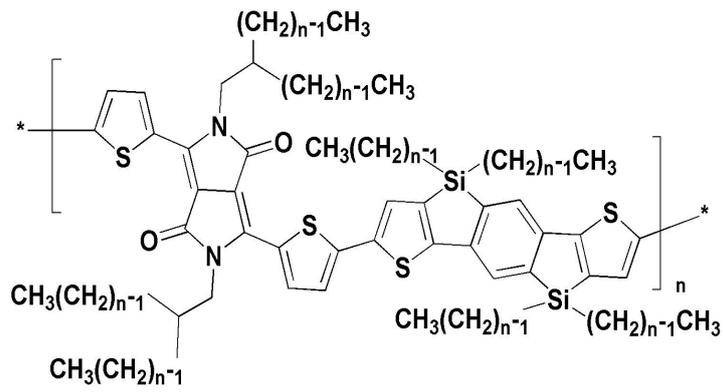
[화학식 11]



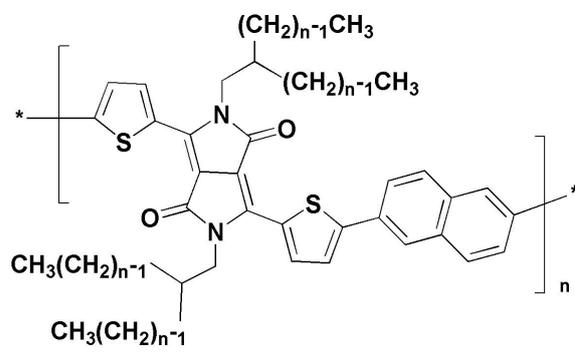
[화학식 12]



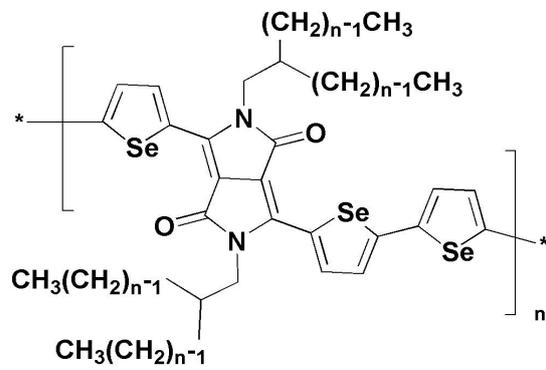
[화학식 16]



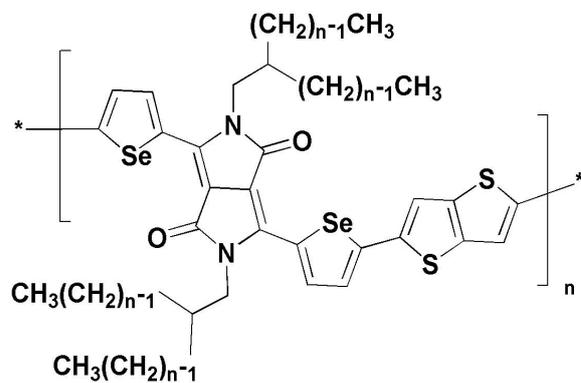
[화학식 17]



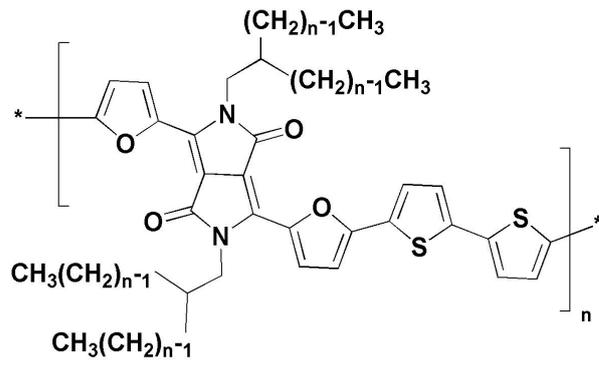
[화학식 18]



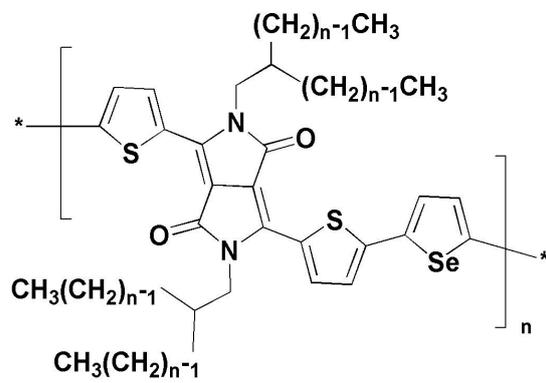
[화학식 19]



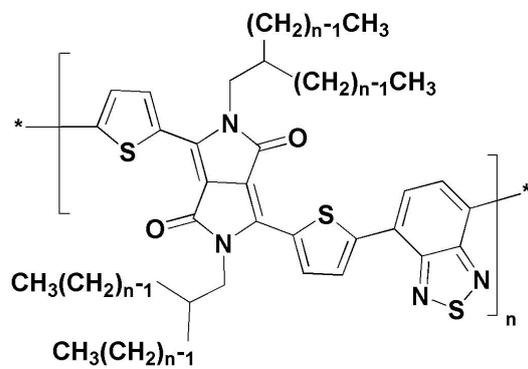
[화학식 20]



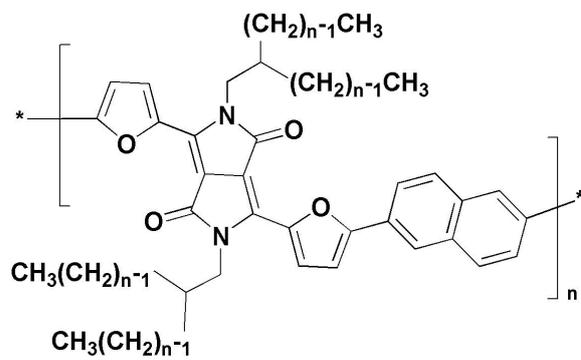
[화학식 21]



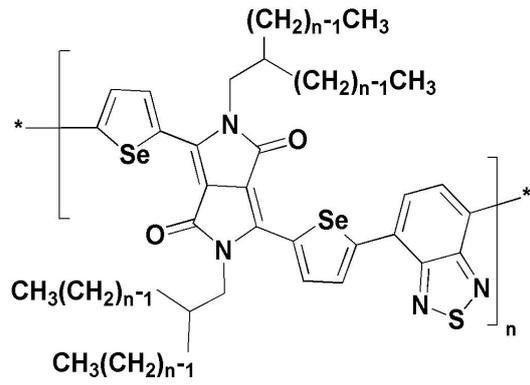
[화학식 22]



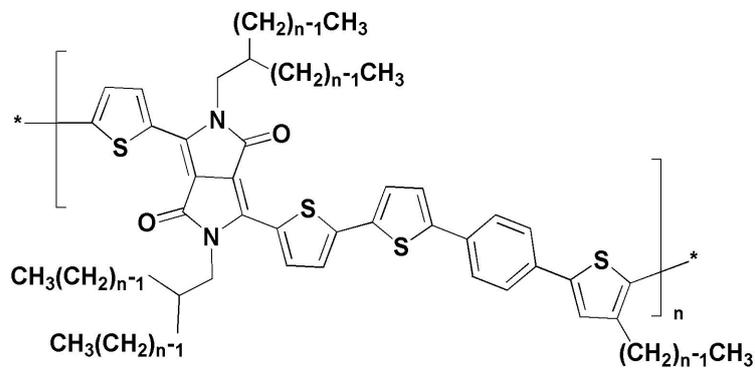
[화학식 23]



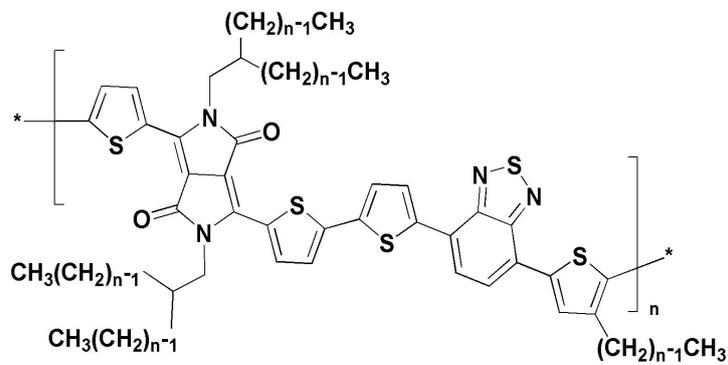
[화학식 24]



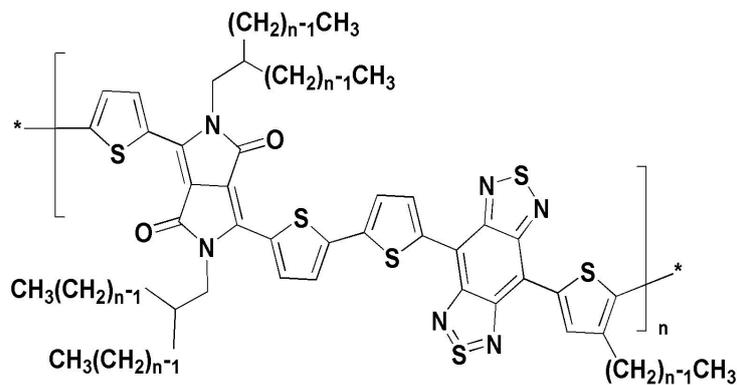
[화학식 25]



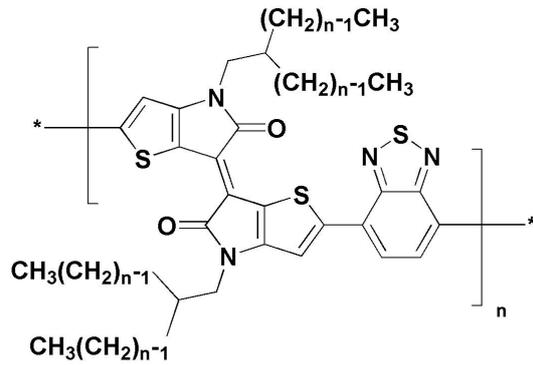
[화학식 26]



[화학식 27]



[화학식 28]



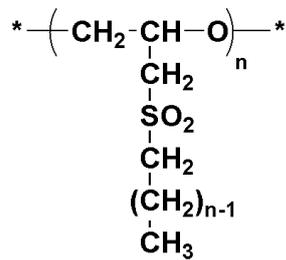
(상기 화학식 2 내지 화학식 28에 있어서,
n은 6 내지 20의 정수이다).

청구항 2

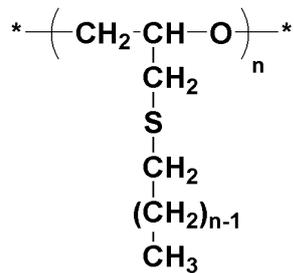
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 빗모양의 고분자는 하기 화학식 29 내지 화학식 30으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 유기반도체용 블렌드막:

[화학식 29]



[화학식 30]



(상기 화학식 29 내지 화학식 30에 있어서, n은 제1항에서 정의한 바와 같다).

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 화학식 28로 표시되는 고분자는 수평균 분자량이 5,000 내지 500,000인 것을 특징으로 하는 유기반도체용 블렌드막.

청구항 4

삭제

청구항 5

기관 위에 게이트 전극; 게이트 절연체층; 유기 활성층; 및 소스/드레인 전극;을 포함하는 유기 박막 트랜지스터에 있어서,

상기 유기 활성층은 제1항의 유기반도체용 블렌드막을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터.

청구항 6

제1항의 유기반도체용 블렌드막 상에 소스 및 드레인 전극을 증착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제5항의 유기 박막 트랜지스터의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 소스 및 드레인 전극은 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni) 및 인듐틴산화물(ITO)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종으로 형성될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터의 제조방법.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 빛모양 고분자 및 공액성 고분자를 포함하는 유기반도체용 고분자 블렌드 및 이를 이용한 유기 박막 트랜지스터에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 21세기 정보통신의 발달과 개인 휴대용 통신기기에 대한 욕구는 작고, 가볍고, 얇고, 편리한 정보 통신 기기를 가능하게 하는 초미세 가공, 초고집적회로를 제작할 수 있는 고성능 전기전자재료 및 신개념의 디스플레이를 가능케 하는 새로운 정보통신 재료를 필요로 하고 있다. 그 중에서도 유기 박막 트랜지스터는 휴대용 컴퓨터, 액정표시소자, 스마트 카드, 전자 태그, 호출기, 휴대전화 등의 디스플레이 구동기, 및 현금 거래 시, 인식표 등의 메모리 소자 등의 플라스틱 회로부의 중요한 구성요소로 사용될 수 있다.

[0003] 특히, 유기반도체를 이용한 유기 박막 트랜지스터는 지금까지의 비정질 실리콘 및 폴리실리콘을 이용한 유기 박막 트랜지스터에 비해 제조공정이 간단하고, 저비용으로 생산할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 플렉시블 디스플레이의 구현을 위한 플라스틱 기관들과 호환성이 뛰어나다는 장점으로 인해, 이를 중심으로 한 유기 박막

트랜지스터의 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 한편, 액정디스플레이(liquid crystal display)는 소형 모바일용 디스플레이부터 60 인치 이상의 대형 TV까지 다양하게 사용되고 있는 디스플레이 소자로서, 블랙 매트릭스, 컬러필터, 오버코팅막, 전극, 배향막, 액정층, 실란트, 화소전극, 박막트랜지스터, 축적용량 등의 구성요소로 이루어져 있다. 현재 액정디스플레이의 궁극적인 목표는 인간에게 친숙하고 플렉시블하면서도 낮은 가격의 고품질 디스플레이를 구현하는 것이다. 이러한 요구를 해결하기 위해서는 액정디스플레이의 구성요소들을 우수한 유연성을 갖으며, 많은 구성 요소들을 하나로 결합하여 보다 얇고 가벼운 소자의 개발이 이뤄질 필요가 있다.

[0005] 이에, 본 발명자들은 액정디스플레이를 이루는 유기 박막 트랜지스터에 다른 구성요소의 기능을 부여하는 연구를 수행하던 중, 액정 배향 기능을 갖는 빗모양 고분자 및 유기반도체 물성을 갖는 공액성 고분자를 포함하는 고분자 블렌드가 각 고분자 물성의 감쇄 없이 전하이동도가 우수할 뿐만 아니라, 액정 배향성이 뛰어난 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

(특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 10-2006-0091887 A

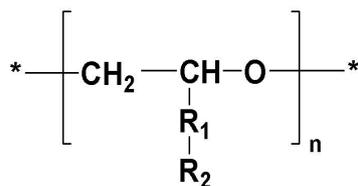
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 유기반도체용 고분자 블렌드를 제공하는데 있다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 유기반도체용 고분자 블렌드로부터 제조되는 유기반도체용 블렌드막을 제공하는데 있다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 유기반도체용 블렌드막을 유기활성층으로 포함하는 유기 박막 트랜지스터를 제공하는데 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 유기 박막 트랜지스터의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 유기반도체용 블렌드막을 배향막으로 포함하는 액정표시소자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0012] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자 10-90 중량부;
- [0013] [화학식 1]

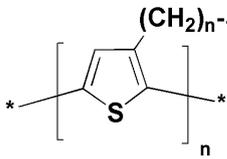


[0014]

[0015] (상기 화학식 1에 있어서, R₁, R₂, R₃, R₄, 및 n은 본 명세서에서 정의한 바와 같다); 및

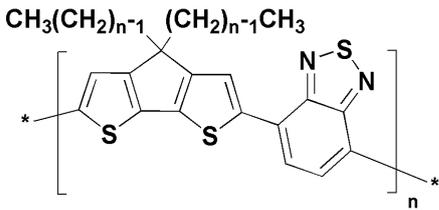
[0016] 하기 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 고분자로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 공액성 고분자 10-90 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기반도체용 고분자 블렌드를 제공한다:

[0017] [화학식 2]



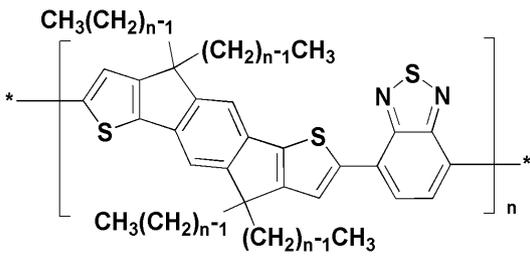
[0018]

[0019] [화학식 3]



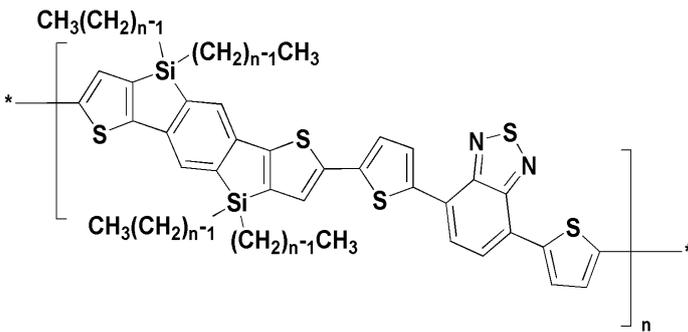
[0020]

[0021] [화학식 4]



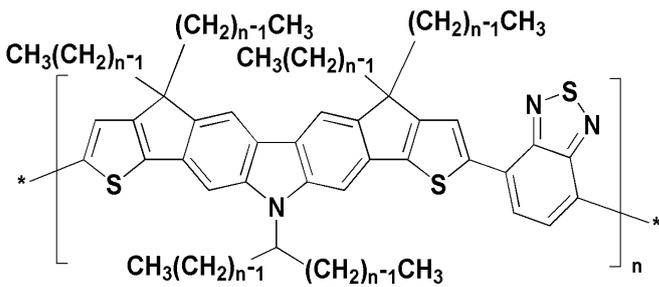
[0022]

[0023] [화학식 5]



[0024]

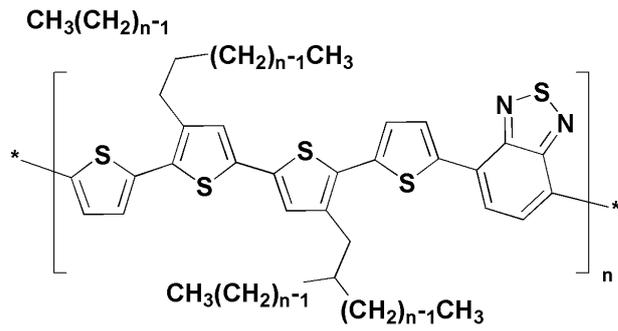
[0025] [화학식 6]



[0026]

[0027]

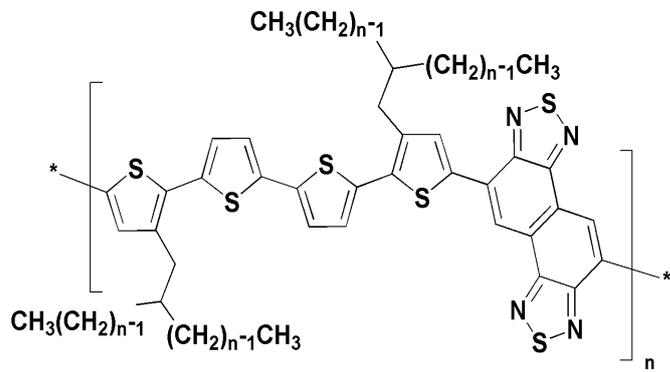
[화학식 7]



[0028]

[0029]

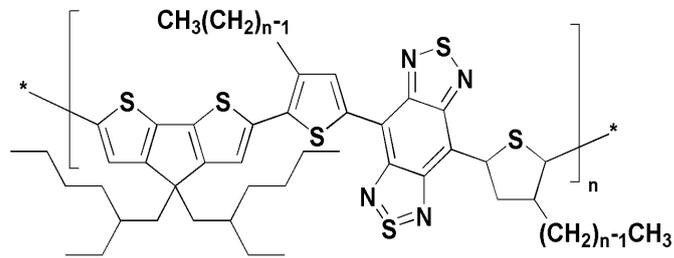
[화학식 8]



[0030]

[0031]

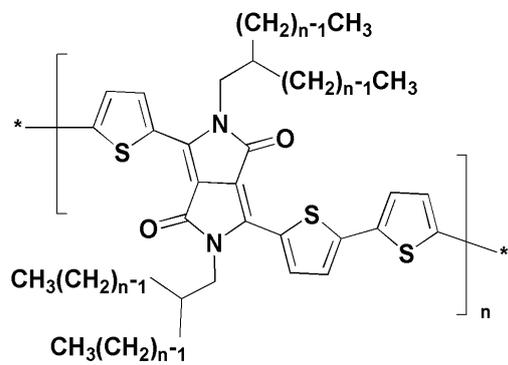
[화학식 9]



[0032]

[0033]

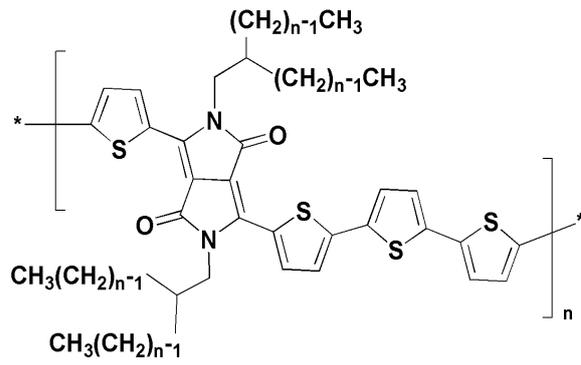
[화학식 10]



[0034]

[0035]

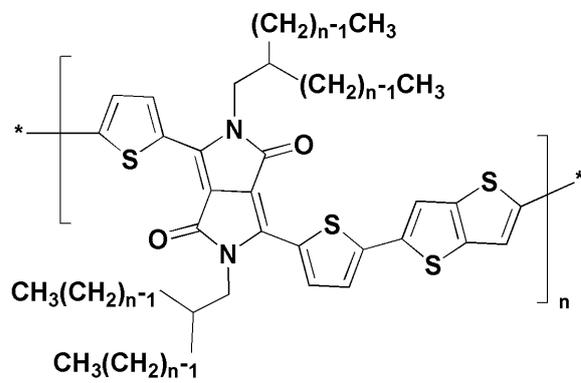
[화학식 11]



[0036]

[0037]

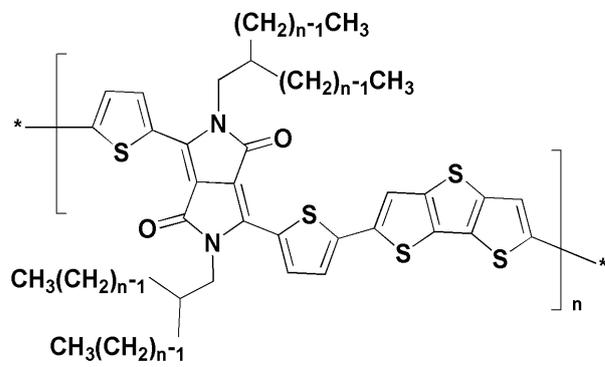
[화학식 12]



[0038]

[0039]

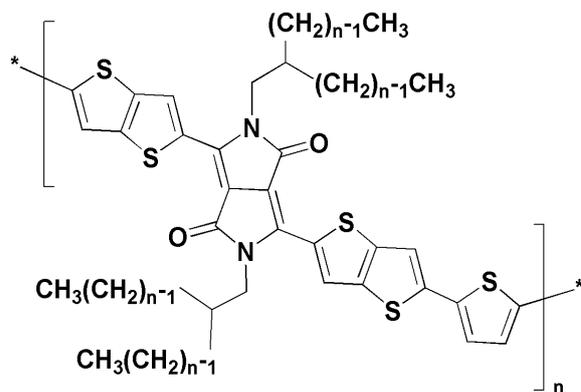
[화학식 13]



[0040]

[0041]

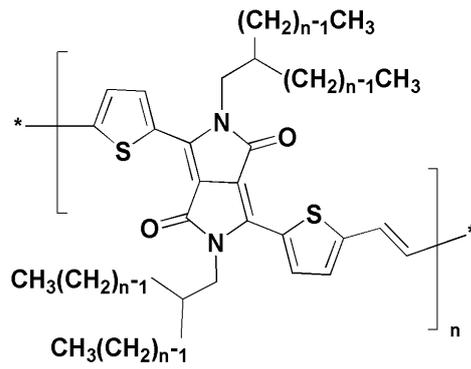
[화학식 14]



[0042]

[0043]

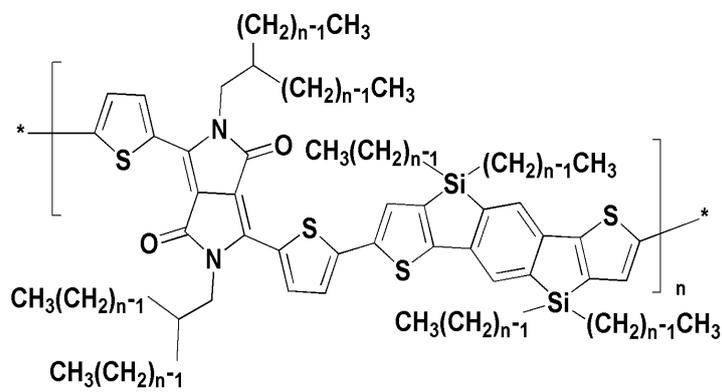
[화학식 15]



[0044]

[0045]

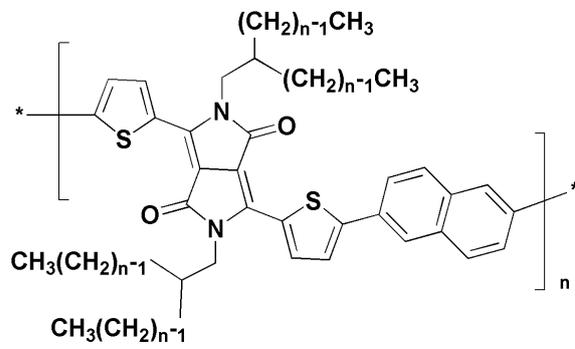
[화학식 16]



[0046]

[0047]

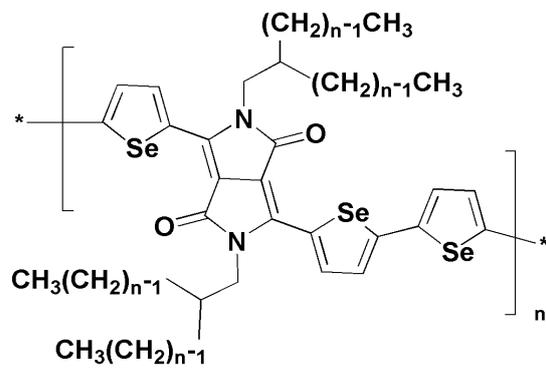
[화학식 17]



[0048]

[0049]

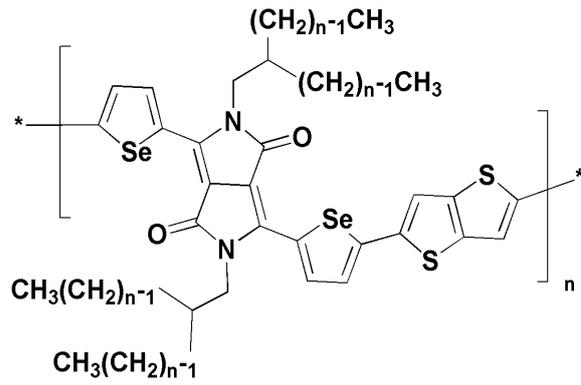
[화학식 18]



[0050]

[0051]

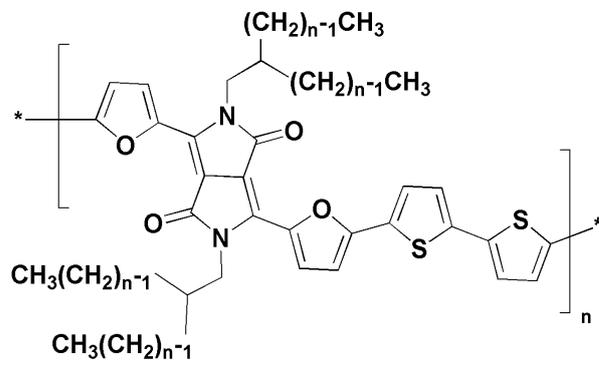
[화학식 19]



[0052]

[0053]

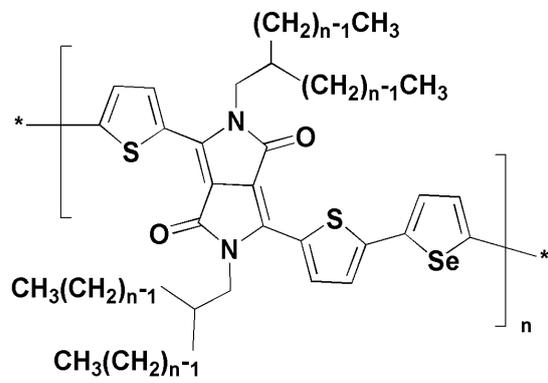
[화학식 20]



[0054]

[0055]

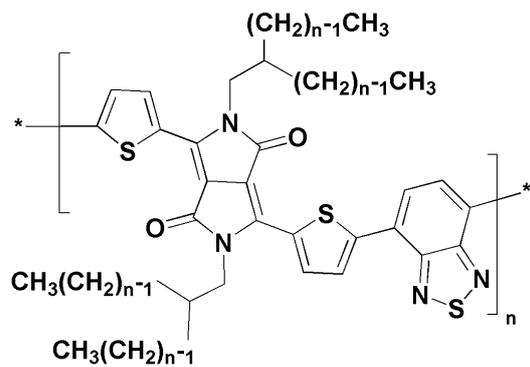
[화학식 21]



[0056]

[0057]

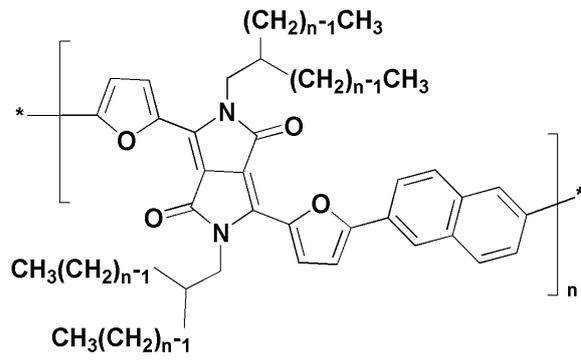
[화학식 22]



[0058]

[0059]

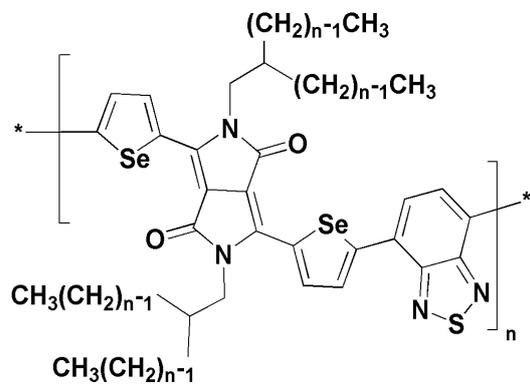
[화학식 23]



[0060]

[0061]

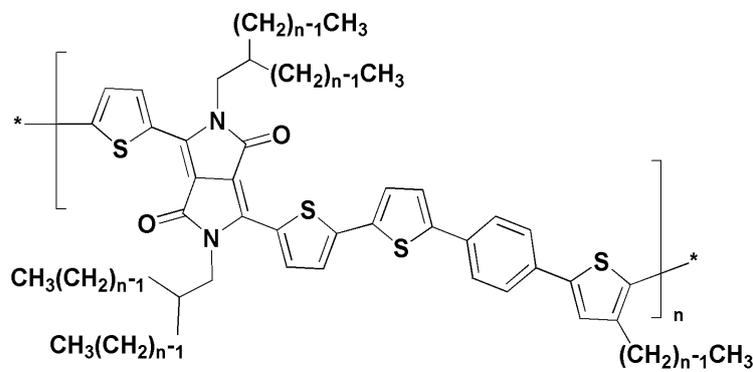
[화학식 24]



[0062]

[0063]

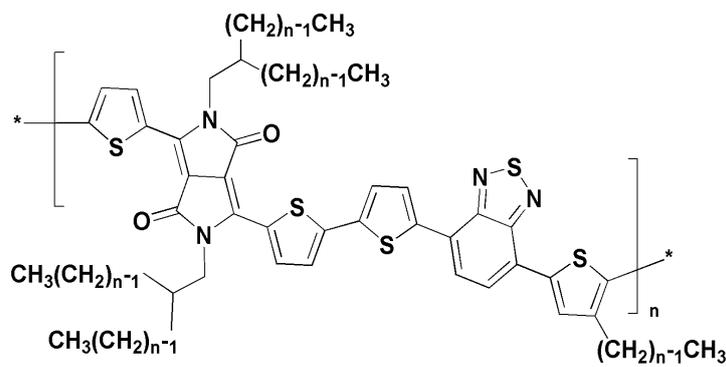
[화학식 25]



[0064]

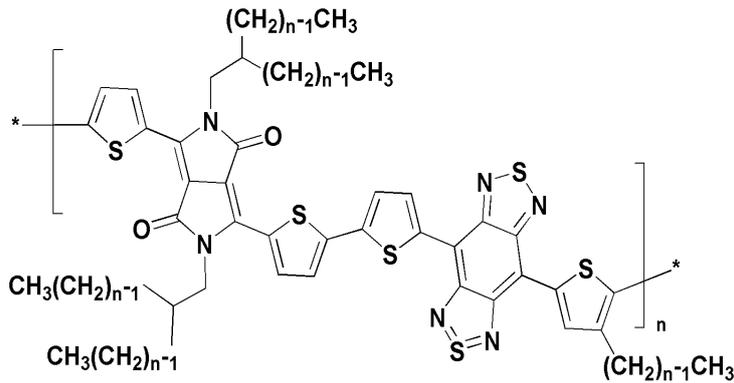
[0065]

[화학식 26]



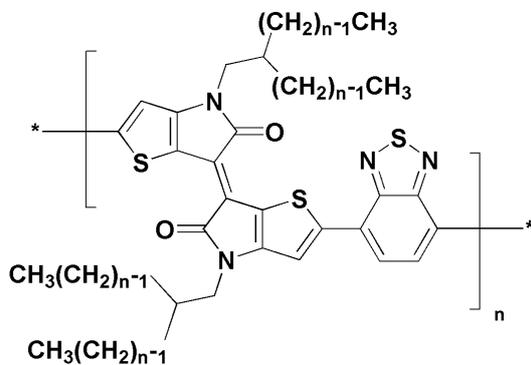
[0066]

[0067] [화학식 27]



[0068]

[0069] [화학식 28]



[0070]

[0071] (상기 화학식 2 내지 화학식 28에 있어서, n은 본 명세서에서 정의한 바와 같다).

[0072] 또한, 본 발명은 상기 유기반도체 고분자 블렌드로부터 제조되는 액정 배향성을 갖는 유기반도체용 블렌드막을 제공한다.

[0073] 나아가, 본 발명은 기판 위에 게이트 전극; 게이트 절연체층; 유기 활성층; 및 소스/드레인 전극;을 포함하는 유기 박막 트랜지스터에 있어서,

[0074] 상기 유기 활성층은 상기 유기반도체용 블렌드막을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 박막 트랜지스터를 제공한다.

[0075] 또한, 본 발명은 상기 유기반도체 고분자 블렌드를 유기용매에 용해시켜 블렌드 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0076] 상기 단계 1에서 제조된 블렌드 용액을 기판 위에 코팅시키고 건조하여 고분자 박막을 형성하는 단계(단계 2); 및

[0077] 상기 단계 2에서 형성된 고분자 박막 상에 소스 및 드레인 전극을 증착시키는 단계(단계 3);를 포함하는 유기 박막 트랜지스터의 제조방법을 제공한다.

[0078] 나아가, 본 발명은 서로 대향하고 있는 상부 기판 및 하부 기판;

[0079] 상기 상부 기판 및 하부 기판 상에 각각 형성된 투명전극;

[0080] 상기 투명전극 상에 각각 형성된 배향막; 및 상기 배향막들 사이에 형성된 액정층을 포함하는 액정표시소자에

있어서,

[0081] 상기 배향막은 상기 유기반도체용 블렌드막을 포함하는 액정표시소자를 제공한다.

발명의 효과

[0082] 본 발명에 따른 유기반도체용 블렌드막은 빗모양 고분자 및 공액성 고분자를 혼합하여 제조함으로써 각 고분자의 물성상쇄의 영향 없이 우수한 유기반도체 물성을 나타낼 뿐만 아니라, 뛰어난 액정 배향성을 나타내므로 이를 유기 활성층으로 포함하는 유기 박막 트랜지스터, 또는 액정 배향막 및 유기 박막 트랜지스터 구동층의 역할을 동시에 수행하는 반도체성 배향막으로서 포함하는 액정표시소자에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0083] 도 1은 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 유기반도체용 블렌드막 및 비교예 1에서 제조된 박막의 전체 황 원소에 대한 화학식 29 고분자의 황 원소 비율을 도시한 그래프이다.

도 2는 실험예 2에서 실시예 1의 유기반도체용 고분자 블렌드를 이용하여 제조되는 유기박막트랜지스터의 트랜스퍼 커브(tranfer curve)를 도시한 그래프이다.

도 3은 실험예 2에서 비교예 1의 유기반도체용 고분자 블렌드를 이용하여 제조되는 유기박막트랜지스터의 트랜스퍼 커브(tranfer curve)를 도시한 그래프이다.

도 4는 실험예 3에서 비교예 1의 박막으로 이루어진 액정셀 내에서의 액정 배향 거동에 대한 편광현미경 사진이다.

도 5는 실험예 3에서 실시예 1의 박막으로 이루어진 액정셀 내에서의 액정 배향 거동에 대한 편광현미경 사진이다.

도 6은 실험예 3에서 실시예 2의 박막으로 이루어진 액정셀 내에서의 액정 배향 거동에 대한 편광현미경 사진이다.

도 7은 실험예 3에서 실시예 3의 박막으로 이루어진 액정셀 내에서의 액정 배향 거동에 대한 편광현미경 사진이다.

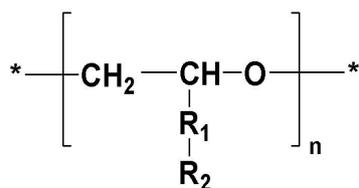
도 8은 실험예 3에서 실시예 4의 박막으로 이루어진 액정셀 내에서의 액정 배향 거동에 대한 편광현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0084] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0085] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자 10-90 중량부;

[0086] [화학식 1]



[0087] (상기 화학식 1에 있어서,
[0088]

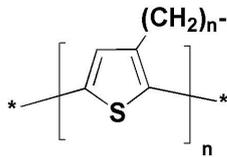
[0089] R₁은 C₁-C₄의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고;

[0090] R₂는 -SO₂-(CH₂)_n-CH₃, 또는 -S-(CH₂)_n-CH₃이고; 및

[0091] n은 6 내지 20의 정수이다); 및

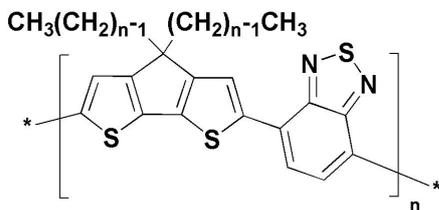
[0092] 하기 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 공역성 고분자 10-90 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기반도체용 고분자 블렌드를 제공한다:

[0093] [화학식 2]



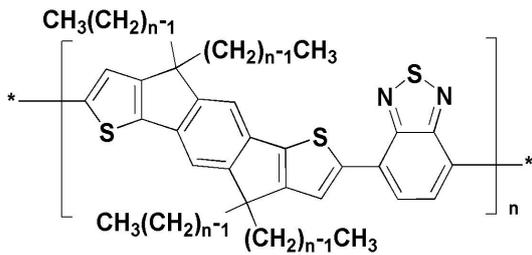
[0094]

[0095] [화학식 3]



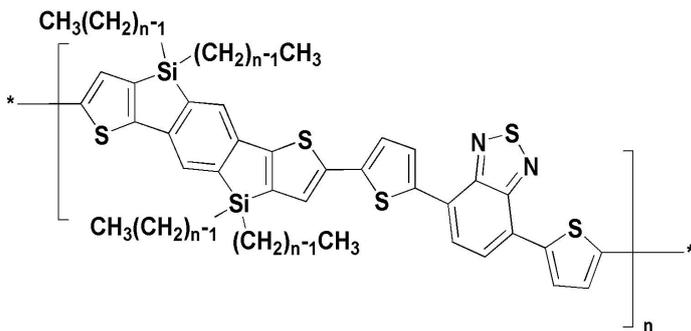
[0096]

[0097] [화학식 4]



[0098]

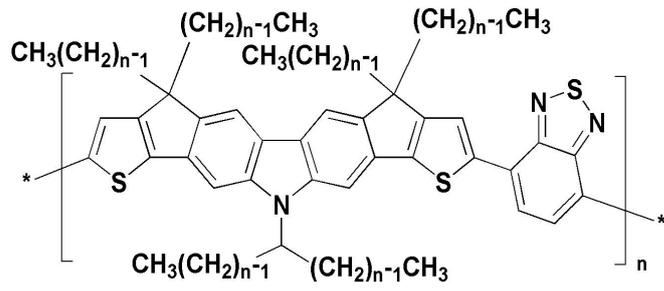
[0099] [화학식 5]



[0100]

[0101]

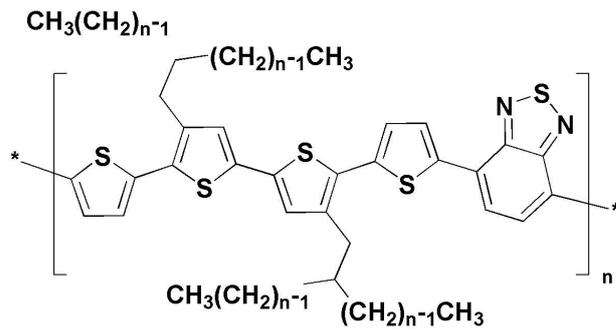
[화학식 6]



[0102]

[0103]

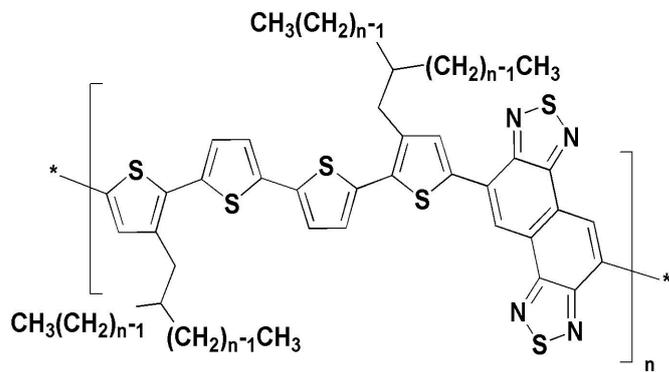
[화학식 7]



[0104]

[0105]

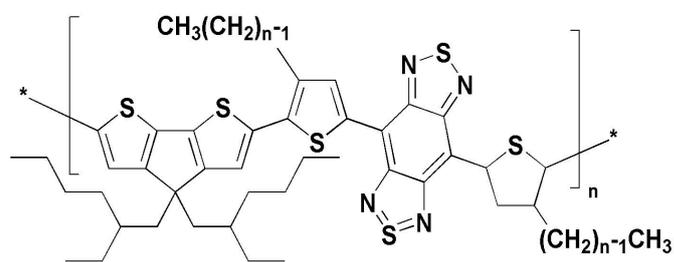
[화학식 8]



[0106]

[0107]

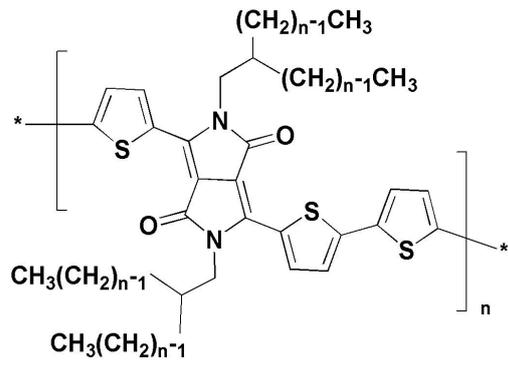
[화학식 9]



[0108]

[0109]

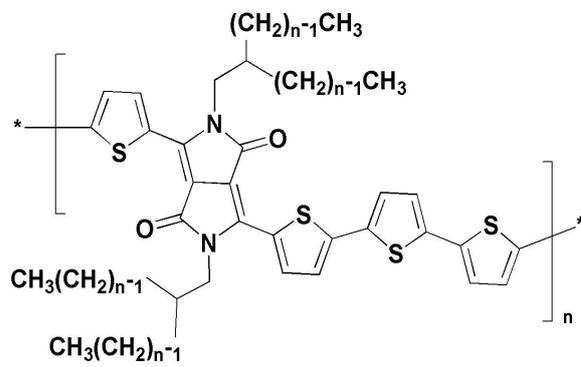
[화학식 10]



[0110]

[0111]

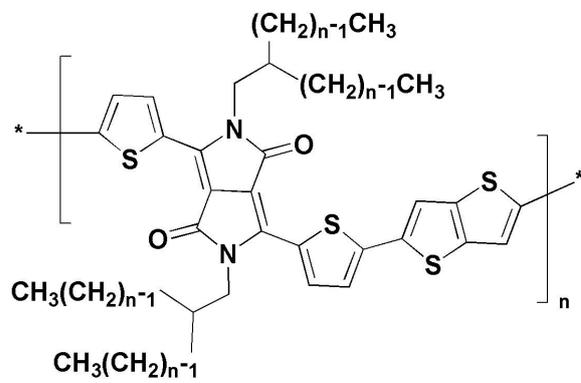
[화학식 11]



[0112]

[0113]

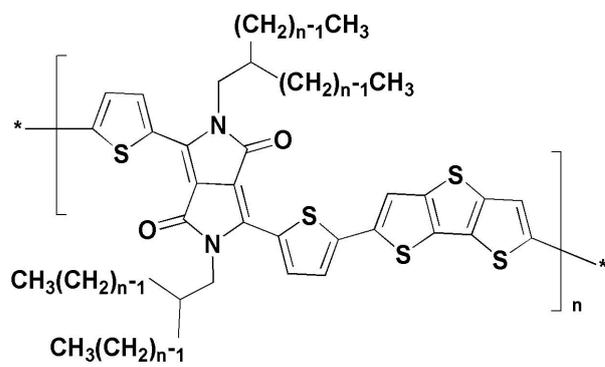
[화학식 12]



[0114]

[0115]

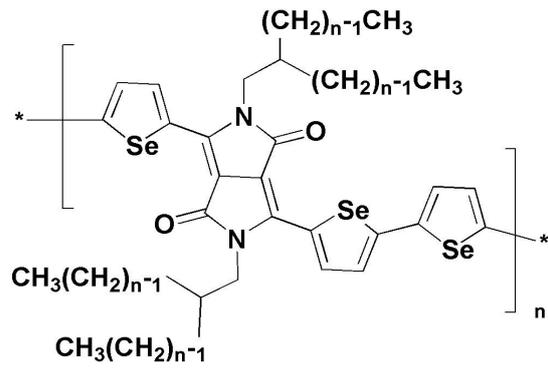
[화학식 13]



[0116]

[0125]

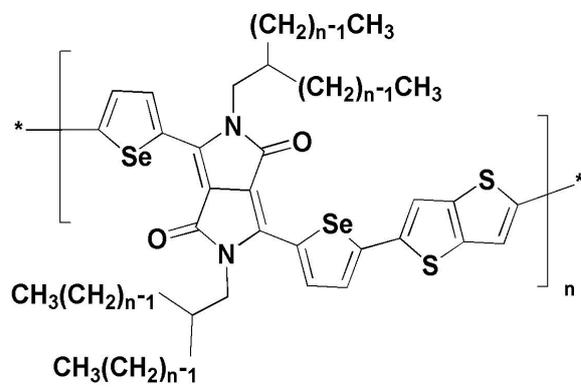
[화학식 18]



[0126]

[0127]

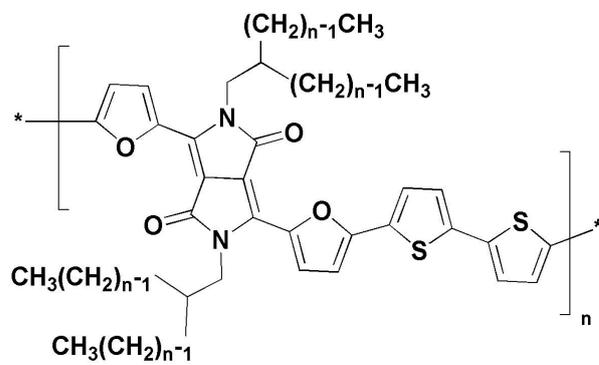
[화학식 19]



[0128]

[0129]

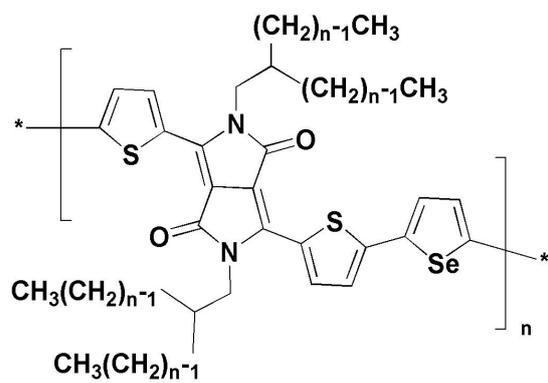
[화학식 20]



[0130]

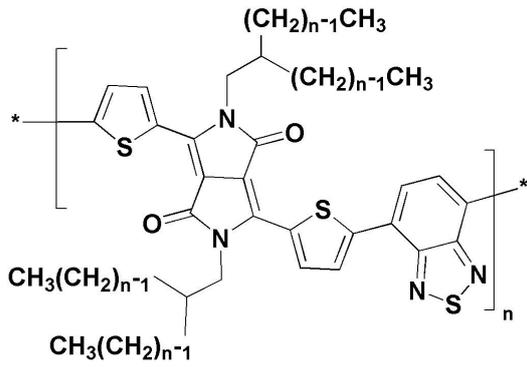
[0131]

[화학식 21]



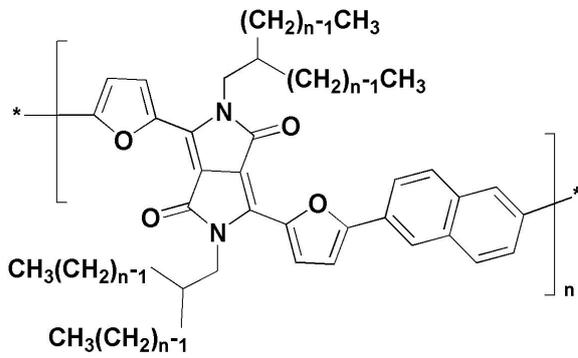
[0132]

[0133] [화학식 22]



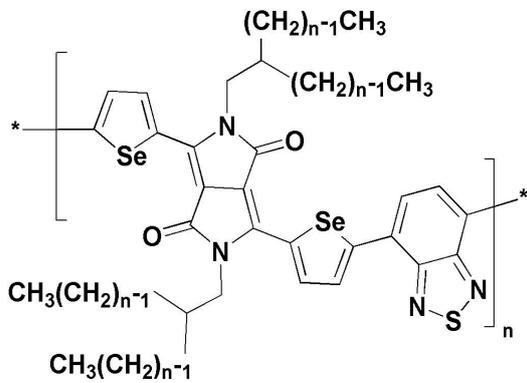
[0134]

[0135] [화학식 23]



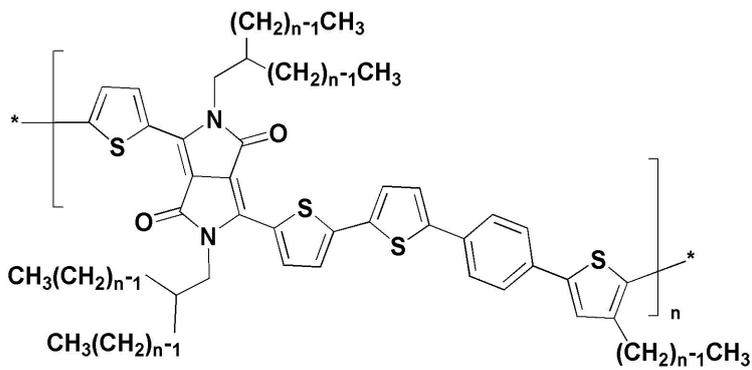
[0136]

[0137] [화학식 24]



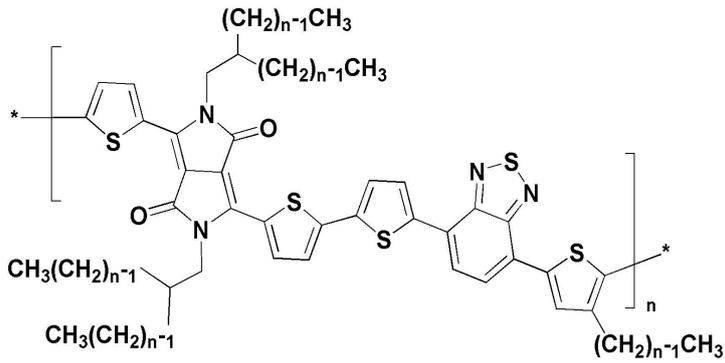
[0138]

[0139] [화학식 25]



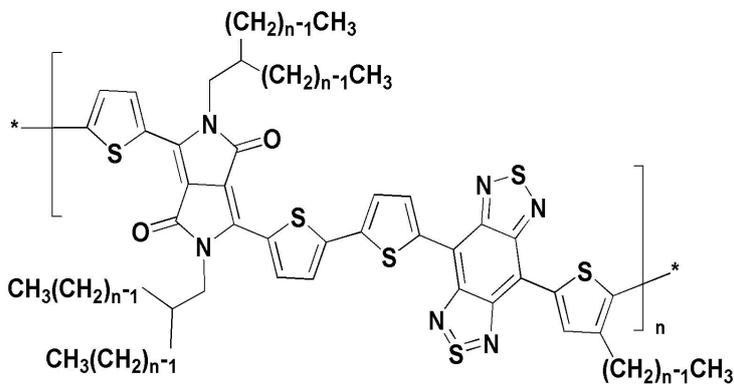
[0140]

[0141] [화학식 26]



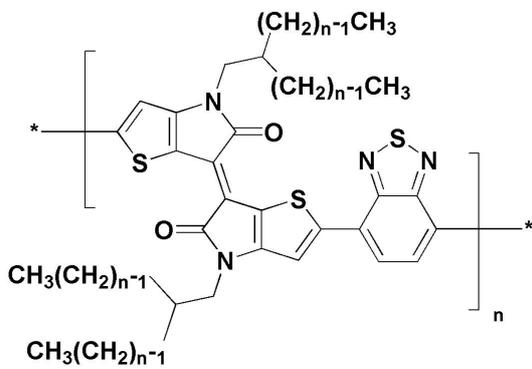
[0142]

[0143] [화학식 27]



[0144]

[0145] [화학식 28]



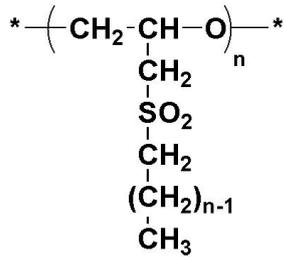
[0146]

[0147] (상기 화학식 2 내지 화학식 28에 있어서,

[0148] n은 6 내지 20의 정수이다).

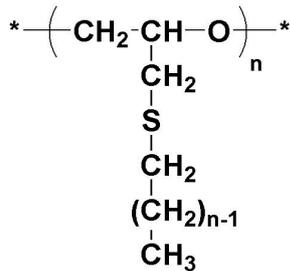
[0149] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 빗모양의 고분자는 하기 화학식 29 내지 화학식 30으로 표시되는 고분자로부터 선택되는 1종인 것이 바람직하다:

[0150] [화학식 29]



[0151]

[0152] [화학식 30]



[0153]

[0154] (상기 화학식 29 내지 화학식 30에 있어서, n은 6 내지 20의 정수이다).

[0155] 이때, 본 발명에 따른 상기 화학식 1 내지 화학식 28로 표시되는 고분자는 수평균 분자량이 5,000 내지 500,000인 고분자를 사용할 수 있다. 바람직하게는 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 고분자의 수평균 분자량이 10,000 내지 300,000인 것을 사용할 수 있다.

[0156] 본 발명에 따른 상기 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 고분자의 수평균 분자량이 10,000 미만인 경우 분자의 정렬도가 감소하여 전기적 성능이 감소하는 문제가 있다. 또한, 수평균 분자량이 300,000을 초과하는 경우에는 유기 용매에 대한 용해도가 급격히 감소하는 문제가 있다.

[0157] 아울러, 본 발명에 따른 상기 화학식 1 내지 화학식 28로 표시되는 고분자는 1.0 내지 4.0의 분산도를 가질 수 있다.

[0158] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 1종의 빗모양 고분자 10 내지 90 중량부; 및 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 1종 이상의 공액성 고분자 10 내지 90 중량부를 포함하는 유기반도체용 고분자 블렌드로부터 제조되는 액정 배향성을 갖는 유기반도체용 블렌드막을 제공한다.

[0159] 본 발명에 따른 유기반도체용 고분자 블렌드는 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자 및 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 1종 이상의 공액성 고분자를 포함함으로써 기본적인 유기반도체 기능을 가질 뿐만 아니라 액정 배향성을 동시에 구현할 수 있다.

[0160] 본 발명에 따른 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 공액성 고분자는 융합 티오펜 고리를 함유하고 있어 액정성을 나타낼 수 있으며, 이로 인하여 공액성 고분자가 거시적으로 균일한 배향으로 배열되어 분자 간 파이-전자계의 밀집된 축적을 허용하고, 인접한 분자 사이에 호핑(Hopping) 메커니즘을 통해 일어나는 분자 간 전하 전달을 최대화시켜 높은 전하 이동도 등의 우수한 유기반도체 물성을 갖는다. 이와 더불어, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자는 20 N/m - 30 N/m 사이의 매우 낮은 표면에너지를 지니고 있으며, 이로 인하여 일반적으로 폴리스티렌 및 폴리메틸메타아크릴레이트와 같은 상용성 고분자와의 혼합을 통하여 그들의 표면 특성을 조절하는 소재로서 사용되고 있다. 특히, 경화공정 없이 간단한 코팅 공정만으로 액정의 수직 배향을 유도하며 배향 특성이 6개월 이상 유지되는 등의 우수한 액정 배향 물성을 갖는다.

[0161] 일반적으로 두 가지 상이한 물성을 갖는 물질을 혼합하였을 경우 혼합된 각각의 물질의 물성은 감쇄 작용이 발

생하므로 얻어지는 블렌드로부터 원하는 물성이 구현되는 것은 매우 까다롭다. 그러나, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자 및 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 공액성 고분자를 블렌딩한 후, 얻어진 고분자 블렌드로부터 제조되는 필름에 대하여 유기반도체 물성 및 액정 배향성을 평가한 결과, 전하이동도, 문턱전압, 전류전멸비 등의 유기반도체 물성은 종래에 유기반도체로서 사용되고 있는 화학식 2의 고분자 필름과 대조하여 동등한 물성을 갖는 것으로 확인되었다(실험예 2 참조). 또한, 필름의 액정 배향성은 빗모양 고분자로 인하여 액정셀 내에서 수직형 액정배열을 나타냄으로써 우수한 액정배열성을 나타내는 것을 알 수 있다(실험예 3 참조).

[0162] 따라서, 본 발명에 따른 유기반도체용 고분자 블렌드는 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자와 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 공액성 고분자를 혼합하여 제조함으로써 각 고분자의 물성상쇄의 영향 없이 우수한 유기반도체 물성을 나타낼 뿐만 아니라, 뛰어난 액정 배향성을 나타내므로 이를 유기 활성층으로 포함하는 유기 박막 트랜지스터, 또는 액정 배향막 및 유기 박막 트랜지스터 구동층의 역할을 동시에 수행하는 반도체성 배향막으로서 포함하는 액정표시소자에 유용하게 사용될 수 있다.

[0163] 본 발명에 따른 상기 유기반도체용 고분자 블렌드는 화학식 1 내지 화학식 28로 표시되는 고분자 외에 실리콘 계열 고분자, 불소계 계열 고분자, 폴리카바졸 계열 고분자 또는 폴리페닐렌비닐렌 계열 고분자를 더 포함할 수 있다.

[0164] 나아가, 본 발명은 기판 위에 게이트 전극; 게이트 절연층; 유기 활성층; 및 소스/드레인 전극;을 포함하는 유기 박막 트랜지스터에 있어서,

[0165] 상기 유기 활성층은 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자 및 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 공액성 고분자를 포함하는 유기반도체용 블렌드막을 포함하는 유기 박막 트랜지스터를 제공한다.

[0166] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자 및 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 공액성 고분자를 혼합한 후, 얻어진 고분자 블렌드로부터 제조되는 필름에 대하여 유기반도체 물성을 평가한 결과, 전하이동도, 문턱전압, 전류전멸비 등의 유기반도체 물성은 종래에 유기반도체로서 사용되고 있는 화학식 2의 고분자 필름과 대조하여 동등한 물성을 갖는 것으로 확인되었다(실험예 2 참조).

[0167] 따라서, 본 발명에 따른 유기반도체용 고분자 블렌드는 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자와 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 공액성 고분자를 혼합하여 제조함으로써 각 고분자의 물성감쇄 영향 없이 우수한 유기반도체 물성을 나타내므로 이를 유기 활성층으로 포함하는 유기 박막 트랜지스터로 유용하게 사용될 수 있다.

[0168] 또한, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자 및 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 공액성 고분자를 포함하는 유기반도체용 고분자 블렌드를 유기용매에 용해시켜 블렌드 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0169] 상기 단계 1에서 제조된 블렌드 용액을 기판 위에 코팅시키고 건조하여 고분자 박막을 형성하는 단계(단계 2); 및

[0170] 상기 단계 2에서 형성된 고분자 박막 상에 소스 및 드레인 전극을 증착시키는 단계(단계 3);를 포함하는 유기 박막 트랜지스터의 제조방법을 제공한다.

[0171] 이하, 본 발명에 따른 상기 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0172] 먼저, 본 발명에 따른 단계 1은 본 발명은 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자 및 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 공액성 고분자를 포함하는 유기반도체용 고분자 블렌드를 유기용매에 완전히 용해시켜 블렌드 용액을 제조하는 단계이다.

- [0173] 이때, 상기 단계 1에서 고분자 블렌드를 용해시키는 유기용매로는 클로로포름, 다이클로로메탄, 아세톤, 피리딘, 테트라하이드로퓨란, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠 또는 이들의 혼합용액을 사용할 수 있다. 바람직하게는 클로로벤젠을 사용할 수 있다.
- [0174] 또한, 상기 단계 1에서 제조되는 블렌드 용액의 농도는 0.1 중량% - 10 중량%의 범위를 가질 수 있으며, 상기 농도는 단계 2에서 코팅되는 방법에 따라 조절될 수 있다.
- [0175] 다음으로, 본 발명에 따른 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 블렌드 용액을 기판 위에 코팅시키고 건조하여 고분자 박막을 형성하는 단계이다.
- [0176] 이때, 블렌드 용액이 코팅되는 상기 기판은 유리, 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate, PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리이미드(polyimide), 폴리노르보넨(polynorbornene) 또는 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES)을 사용할 수 있다.
- [0177] 또한, 본 발명에 따른 상기 단계 2에서 블렌드 용액의 코팅은 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 롤 코팅법, 용액 코팅법, 스프레이 코팅법 또는 인쇄 코팅법에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0178] 다음으로, 본 발명에 따른 단계 3은 상기 단계 2에서 형성된 고분자 박막 상에 소스 및 드레인 전극을 증착시키는 단계이다.
- [0179] 이때, 상기 단계 3에서 증착되는 소스 및 드레인 전극으로는 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 니켈(Ni) 또는 인듐산화물(ITO)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0180] 나아가, 본 발명은 서로 대향하고 있는 상부 기판 및 하부 기판;
- [0181] 상기 상부 기판 및 하부 기판 상에 각각 형성된 투명전극;
- [0182] 상기 투명전극 상에 각각 형성된 배향막; 및 상기 배향막들 사이에 형성된 액정층을 포함하는 액정표시소자에 있어서,
- [0183] 상기 배향막은 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자 및 화학식 2 내지 화학식 28로 표시되는 공액성 고분자를 포함하여 유기반도체용 블렌드막을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시소자를 제공한다.
- [0184] 이때, 상기 액정표시소자는 배향막에 액정 배향막과 유기 박막 트랜지스터 구동층의 역할을 동시 수행 가능한 본 발명에 따른 유기반도체용 블렌드막을 포함시킴으로써 플렉시블하고, 가벼우며, 소자의 두께가 현저히 얇은 액정표시소자를 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [0185] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.
- [0186] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0187] <실시예 1> 유기반도체용 블렌드막의 제조 1

[0188] 화학식 2로 표시되는 폴리(3-헥실티오펜) (수평균분자량: 52,000) 및 화학식 29로 표시되는 폴리[옥시(옥틸술폰닐 메틸)에틸렌] (수평균분자량: 50,000)을 20:80 중량비율로 혼합하고, 100℃에서 클로로벤젠을 용매로 용해시켜 고분자 혼합용액을 제조하였다. 이때, 상기 고분자 혼합용액의 농도는 1 중량%이다. 제조된 고분자 혼합용액을 기판 표면에 2,000 rpm의 속도로 60초 동안 스핀코팅하고 건조하여 유기반도체용 블렌드막을 제조하였다.

[0189] <실시예 2> 유기반도체용 블렌드막의 제조 2

[0190] 상기 실시예 1에서 화학식 2로 표시되는 폴리(3-헥실티오펜) (수평균분자량: 52,000) 및 화학식 29로 표시되는 폴리[옥시(옥틸술폰닐 메틸)에틸렌] (수평균분자량: 50,000)을 20:80 중량비율로 혼합하는 대신에 40:60 중량비율로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 유기반도체용 블렌드막을 제조하였다.

[0191] <실시예 3> 유기반도체용 블렌드막의 제조 3

[0192] 상기 실시예 1에서 화학식 2로 표시되는 폴리(3-헥실티오펜) (수평균분자량: 52,000) 및 화학식 29로 표시되는 폴리[옥시(옥틸술폰닐 메틸)에틸렌] (수평균분자량: 50,000)을 20:80 중량비율로 혼합하는 대신에 60:40 중량비율로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 유기반도체용 블렌드막을 제조하였다.

[0193] <실시예 4> 유기반도체용 블렌드막의 제조 4

[0194] 상기 실시예 1에서 화학식 2로 표시되는 폴리(3-헥실티오펜) (수평균분자량: 52,000) 및 화학식 29로 표시되는 폴리[옥시(옥틸술폰닐 메틸)에틸렌] (수평균분자량: 50,000)을 20:80 중량비율로 혼합하는 대신에 80:20 중량비율로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 유기반도체용 블렌드막을 제조하였다.

[0195] <비교예 1> 화학식 2로 표시되는 고분자를 이용한 박막의 제조

[0196] 상기 실시예 1에서 화학식 2로 표시되는 폴리(3-헥실티오펜) (수평균분자량: 52,000) 및 화학식 29로 표시되는 폴리[옥시(옥틸술폰닐 메틸)에틸렌] (수평균분자량: 50,000)을 사용하는 대신에, 화학식 2로 표시되는 폴리(3-헥실티오펜) (수평균분자량: 52,000) 만을 100 중량부로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 박막을 제조하였다.

[0197] <비교예 2> 화학식 29로 표시되는 고분자를 이용한 박막의 제조

[0198] 상기 실시예 1에서 화학식 2로 표시되는 폴리(3-헥실티오펜) (수평균분자량: 52,000) 및 화학식 29로 표시되는 폴리[옥시(옥틸술폰닐 메틸)에틸렌] (수평균분자량: 50,000)을 사용하는 대신에, 화학식 29로 표시되는 폴리[옥시(옥틸술폰닐 메틸)에틸렌] (수평균분자량: 50,000) 만을 100 중량부로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 박막을 제조하였다.

[0199] <실험예 1> 유기반도체용 블렌드막의 표면평가

[0200] 본 발명에 따른 유기반도체용 블렌드막의 표면상태를 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0201] 상기 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 유기반도체용 블렌드막, 및 비교예 1에서 제조된 박막에 대하여 XPS를 측정하여 유기반도체용 블렌드막 및 박막 표면의 술폰기 황과 티오펜이 황에 의해 나타나는 비율을 평가하였다. 또한, 제조된 유기반도체용 블렌드막 및 박막의 표면이 평탄한지를 확인하기 위하여 AFM(SPA400 및 SPI 3800 controller, Seiko Instruments Industry, Co. Ktd., Japan) 측정을 통한 상기 유기반도체용 블렌드막 및 박막

의 거칠기(roughness)를 확인하였다. 측정 결과를 도 1 및 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
거칠기 (nm)	1.7	1.4	0.9	2.1	1.2

먼저, 도 1에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 4, 및 비교예 1에서 제조된 유기반도체용 블렌드막은 폴리[옥시(옥틸술폰닐 메틸)에틸렌]의 비율이 증가할수록 폴리[옥시(옥틸술폰닐 메틸)에틸렌]의 황 원소에 대한 비율이 40 중량부까지는 급격히 증가하다가 그 이후에는 증가량이 감소하는 것으로 확인되었다. 이로부터, 화학식 1로 표시되는 빗모양 고분자는 본 발명에 따른 유기반도체용 블렌드막의 표면에 주로 위치하려는 경향이 있다는 것을 알 수 있다.

또한, 상기 표 1에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 유기반도체용 블렌드막은 화학식 29로 표시되는 공액성 고분자인 함량이 증가에 상관없이 표면거칠기가 0.9 nm - 2.1 nm으로 일정하게 평탄한 것을 알 수 있다. 이로부터, 본 발명에 따른 유기반도체용 블렌드막은 표면이 평탄하므로 본 발명에 따른 유기 박막 트랜지스터 소자의 균일성이 크며, 전하이동도 또한 높은 수준을 유지할 수 있는 것을 알 수 있다.

<실험예 2> 유기 박막 트랜지스터 소자의 제조 및 성능 평가

본 발명에 따른 유기반도체용 블렌드막의 유기반도체 기능을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

먼저, 상기 실시예 1 내지 실시예 3, 및 비교예 1에서 제조된 고분자 조성물을, 옥타데실트라이클로로실란으로 전처리한 실리콘 절연층을 포함하는 기판에 2,000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하고, 질소 존재 하에서 100℃에서 1시간 동안 건조하였다. 그 후, 열 증착법을 이용하여 금 소스, 드레인 전극을 도입시켜 유기 박막 트랜지스터를 제조하였다(bottom gate/top contact 소자). 질소 분위기 하에서 MS Tech. 사의 프루브 스테이션 (probe station)을 이용하여 제조된 유기 박막 트랜지스터의 성능을 측정하였다. 상기에서 측정된 값들로부터 얻어진 트랜스퍼 커브(transfer curve)를 도 2 및 도 3에 도시하였으며, 도 2 및 도 3으로부터 이동도 (mobility), 문턱전압(threshold voltage) 및 전류점멸비(on/off current ratio)를 도출하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

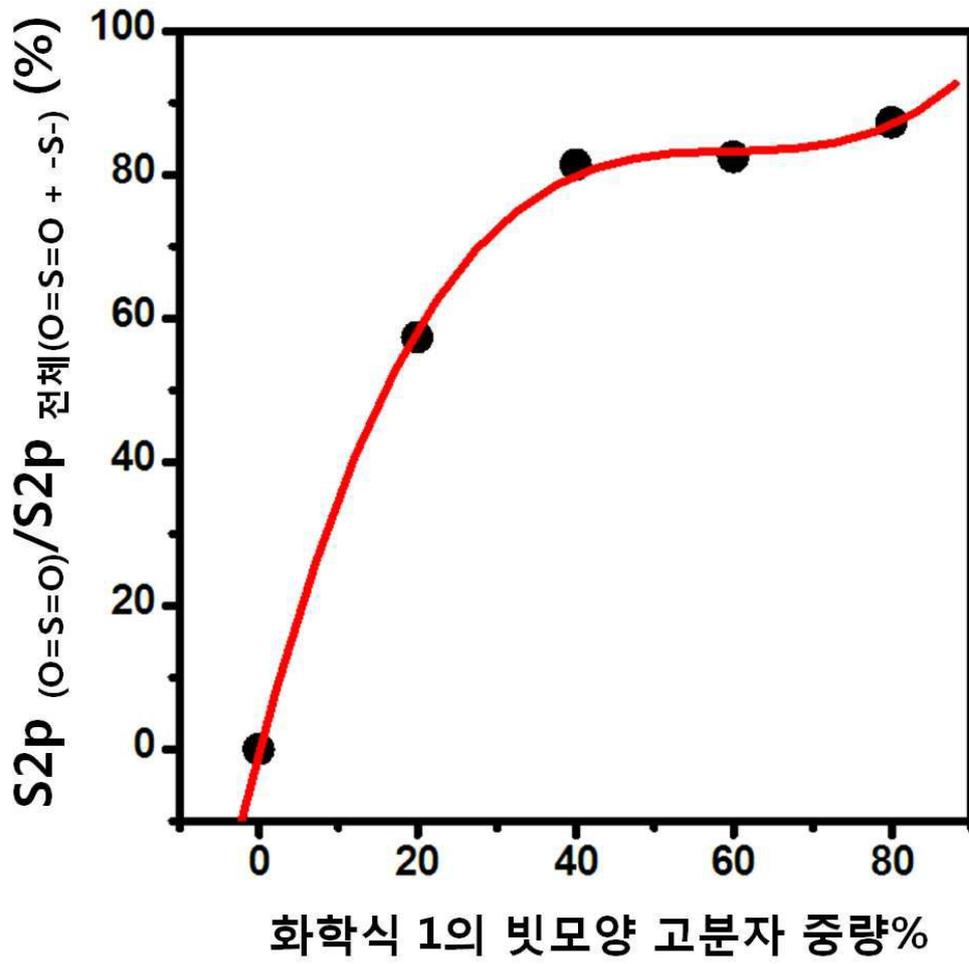
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
전하이동도($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	0.03	0.02	0.03	0.04
문턱전압 (V)	-18.6	-22.6	-36.7	-25.6
전류점멸비	10^4	10^4	10^4	10^4

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 유기반도체 블렌드막으로 이루어지는 유기 박막 트랜지스터는 우수한 유기반도체 물성을 나타내는 것으로 확인되었다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 빗모양 고분자 및 공액성 고분자를 포함하는 유기반도체 블렌드막으로 이루어진 유기 박막 트랜지스터는 종래에 유기반도체로서 사용되고 있는 비교예 1과 대비하여 유사한 이동도 및 전류점멸비를 갖는 것으로 나타났다. 또한, 문턱전압의 경우 빗모양 고분자인 폴리[옥시(옥틸술폰닐 메틸)에틸렌]의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났으나 비교예 1과 대비하여 그 증감 정도는 크지 않은 것으로 나타났습니다. 이로부터, 본 발명에 따른 유기반도체 블렌드막은 유기반도체 기능을 갖는 공액성 고분자에 반도체 특성을 저하시키는 절연물질인 빗모양 고분자를 60%의 고함량으로 포함함에도 불구하고 순수 공액성 고분자로 이루어진 박막과 동등한 유기반도체 물성을 나타내는 것을 알 수 있다.

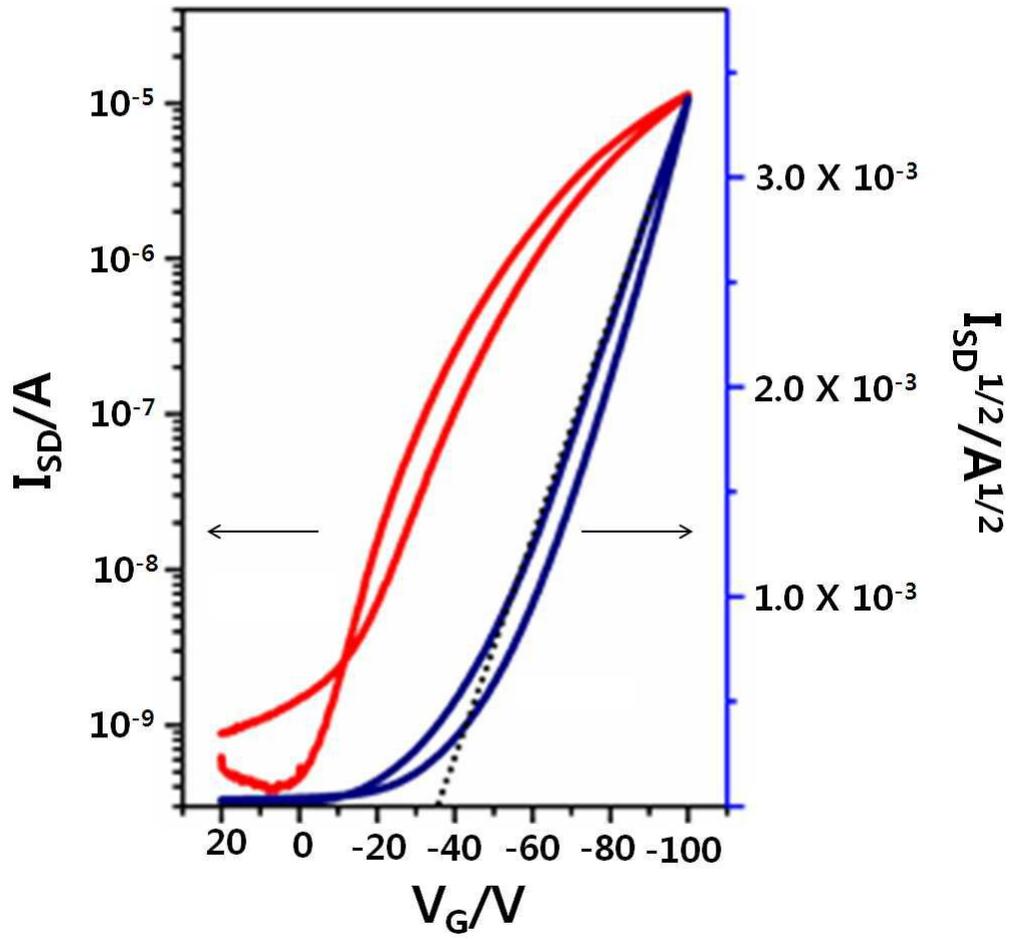
- [0210] 따라서, 본 발명에 따른 유기반도체 블렌드막은 빗모양의 고분자 및 공액성 고분자로 이루어진 하이브리드 고분자 조성물로부터 제조되어 액정 배향 특성이 없는 다량의 고분자 등의 첨가물 존재 하에서도 공액성 고분자로 인하여 우수한 액정 배향성을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 반대로 절연물질인 빗모양 고분자가 다량 존재하여도 유기반도체 기능을 갖는 공액성 고분자에 인하여 우수한 유기반도체 기능을 갖는 것을 알 수 있으므로, 액정 표시소자 및 유기 박막 트랜지스터로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0211] <실험예 3> 하이브리드막의 액정 배향성 평가
- [0212] 본 발명에 따른 하이브리드막의 액정 배향성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.
- [0213] 먼저, 상기 실시예 1 내지 실시예 4과 비교예 1에서 제조된 고분자 조성물을 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 면적의 사각 ITO glass에 스핀 코팅하는 것을 제외하여 배향막을 제조하였다. 그 후, 액정셀은 제조된 배향막의 한쪽 면에 $4.79 \mu\text{m}$ 의 파티클 스페이서가 섞여 있는 경화제를 소량 처리한 후 다른 한쪽 면을 압착하고 UV 경화 과정을 마친 후 4-*n*-펜틸-4-시아노바이페닐(5CB)을 사용한 액정을 주입하여 제조하였다. 상기에서 제조된 액정셀 내에서의 액정의 배향을 편광현미경을 통해서 확인하였으며, 그 결과를 도 2 내지 도 6에 나타내었다.
- [0214] 도 2 내지 도 6에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 유기반도체 블렌드막은 액정 배향의 기능을 갖는 것을 알 수 있다. 보다 구체적으로, 도 2로부터 비교예 2에 따라 제조되는 폴리(3-헥실티오펜) 배향막은 액정셀 내에서 무질서한 수평형 액정 배열을 갖는 것으로 나타났다. 반면, 도 3 내지 도 6으로부터 본 발명에 따른 실시예 5 내지 실시예 8에서 제조된 빗모양 고분자와 공액성 고분자가 혼합되어 이루어지는 유기반도체 블렌드막은 공액성 고분자인 폴리(3-헥실티오펜)의 무질서한 수평형 액정 배향 특성을 가지나, 빗모양 고분자인 폴리[옥시(옥틸술폰닐 메틸)에틸렌]에 의해 전체 액정셀에 대하여 수직형 액정 배향 특성을 나타내는 것으로 나타났다. 또한, 그 정도는 액정 배향 특성을 갖는 폴리[옥시(옥틸술폰닐 메틸)에틸렌]이 20 중량부 이상 포함되었을 경우 액정 배향 기능을 나타내는 것으로 알 수 있다. 이로부터, 본 발명에 따른 유기반도체 블렌드막은 액정 배향 특성이 있는 빗모양 고분자를 사용함으로써 액정 배향을 나타내는 것을 알 수 있으며, 약정배향 기능이 없는 다른 고분자의 과량첨가에도 우수한 액정 배향성을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0215] 따라서, 본 발명에 따른 유기반도체 블렌드막은 빗모양의 고분자 및 공액성 고분자로 이루어진 하이브리드 고분자 조성물로부터 제조되어 액정 배향 특성이 없는 다량의 고분자 등의 첨가물 존재 하에서도 공액성 고분자로 인하여 우수한 액정 배향성을 구현할 수 있으므로, 액정표시소자로 유용하게 사용될 수 있다.

도면

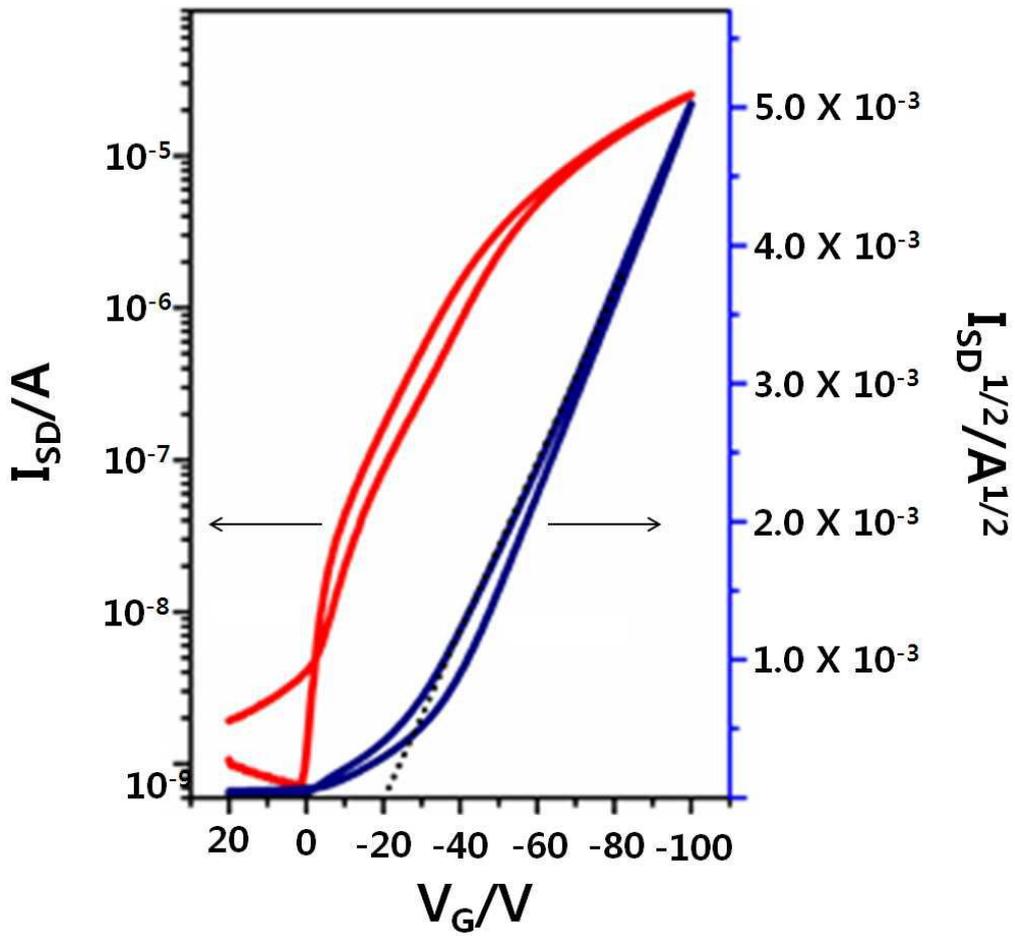
도면1



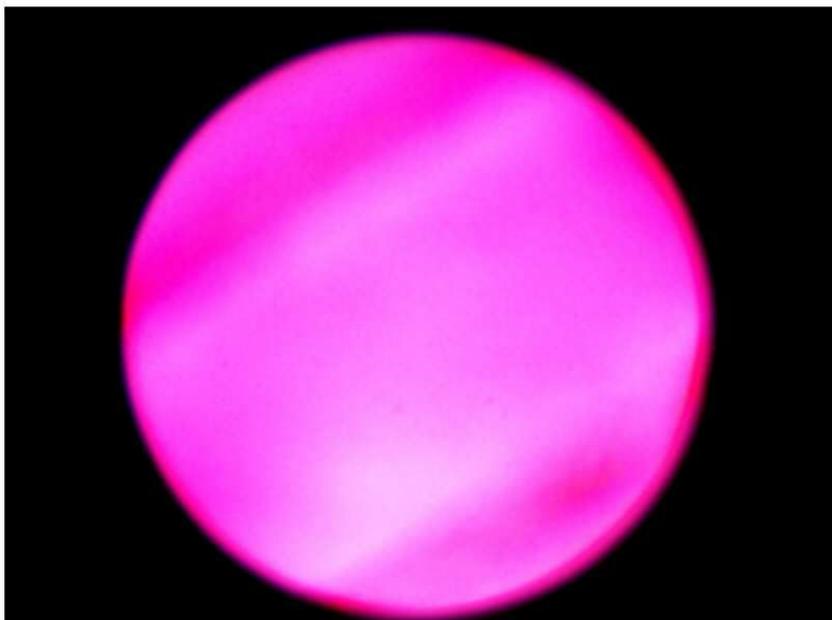
도면2



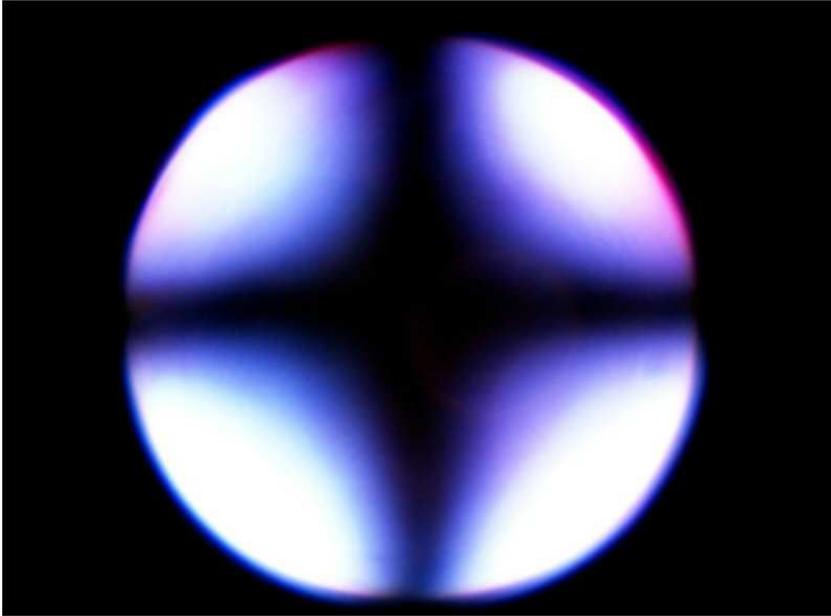
도면3



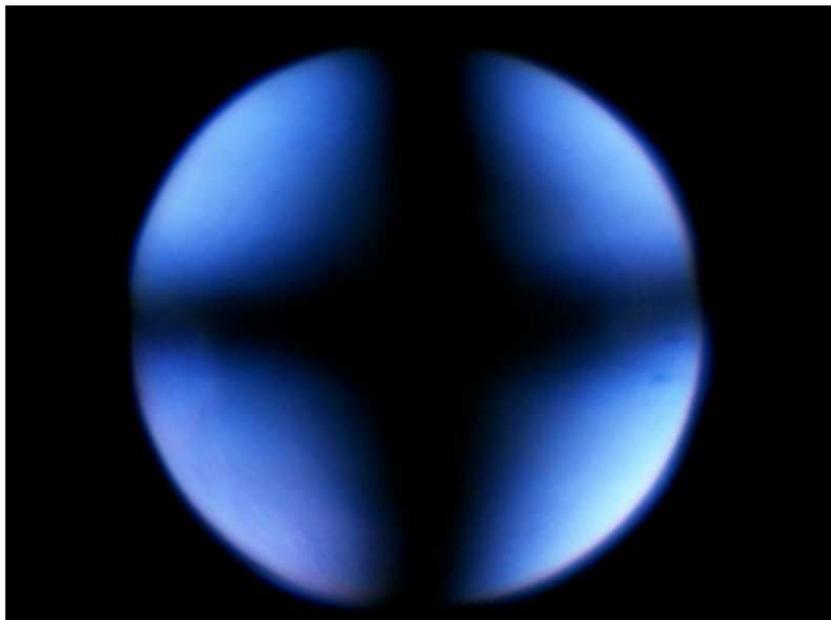
도면4



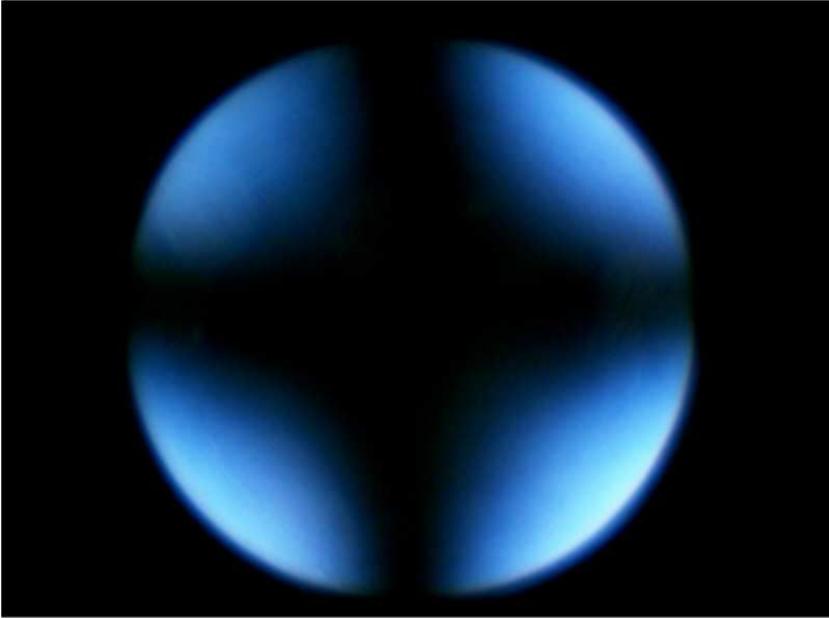
도면5



도면6



도면7



도면8

