



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월08일
(11) 등록번호 10-1187609
(24) 등록일자 2012년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0109072
(22) 출원일자 2008년11월04일
심사청구일자 2008년11월04일
(65) 공개번호 10-2010-0049999
(43) 공개일자 2010년05월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050081824 A*
US06307002 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
안택
대전광역시 유성구 노은동로 219, 열매마을A 3단지 307-1004호 (지족동)
이미혜
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 엑스포APT 207동 304호 (전민동)
김지영
경상북도 경주시 봉황로 140-1 (성건동)
(74) 대리인
박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 정두영

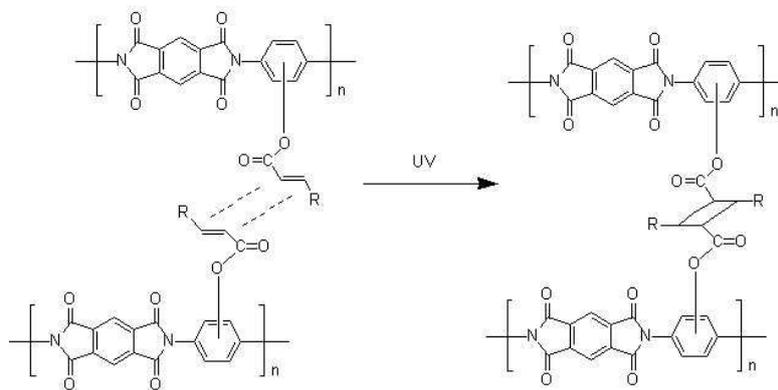
(54) 발명의 명칭 **저온 공정 및 광경화 가능한 유기절연체 및 이를 사용한 유기박막트랜지스터**

(57) 요약

본 발명은 차세대 플렉시블디스플레이의 구동 스위칭 소자로 응용이 가능한 유기박막트랜지스터(OTFT)의 핵심 구성 성분인 유기절연체의 신규 합성 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터의 제조에 관한 것이다. 보다 상세히 기술하면 최종으로 유기용매에 용해 가능한 폴리이미드 고분자에 화학적 반응을 통하여 광경화가 가능한 기능을 도입하여 제조된 새로운 구조의 광경화성 및 가용성의 폴리이미드계 고분자, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기박막 트랜지스터의 제조에 관한 것이다.

본 발명에 따른 폴리이미드계 고분자는 유기용매에 용해가능하여 용액공정으로 용이하게 유기절연막을 형성할 수 있고 광경화를 통하여 절연체의 누설전류를 최소화시킬 수 있어 유기절연막의 절연특성을 향상시키고 박막제조시 공정온도를 낮추는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-0808-B0 / TS086-03

부처명 산업기술연구회 / 산업자원부

연구사업명 기관고유사업 / 산업기술개발사업

연구과제명 정보전자소재 특화형 폴리이미드 소재 개발 / 저온용액공정용 초박막 유기절연체의 개발-
신뢰성평가 완료및 대량화기술 확립

주관기관 한국화학연구원 / 경상대학교

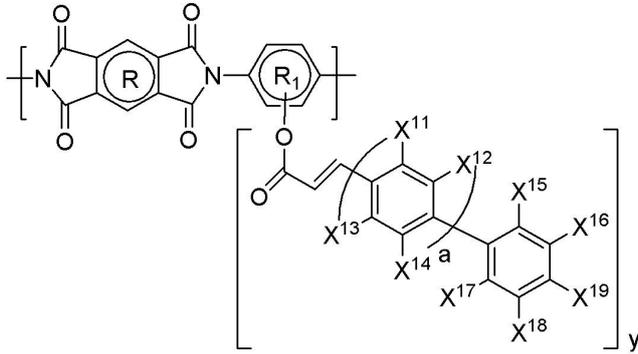
연구기간 2008.01.01 ~ 2008.12.31 / 2008.06.01 ~ 2009.05.31

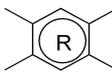
특허청구의 범위

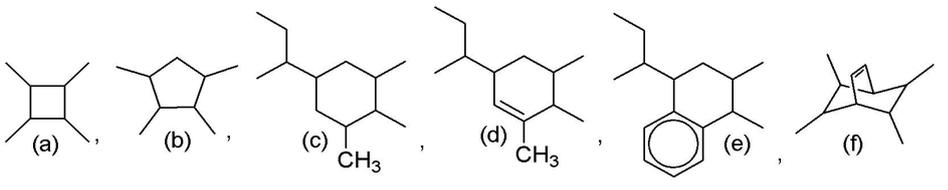
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기박막트랜지스터의 유기절연막용 폴리이미드계 유기고분자.

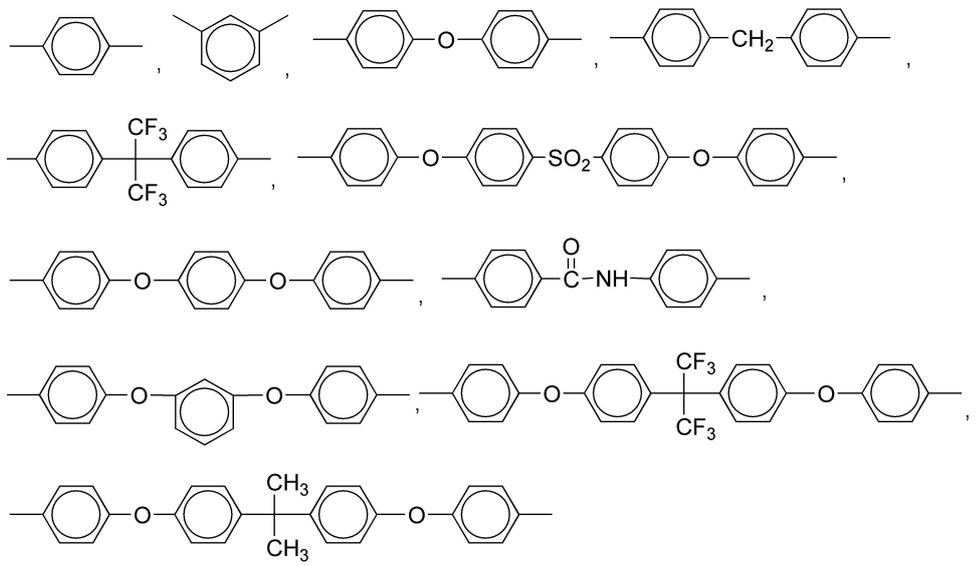
[화학식 1]



[상기 화학식 1에서  은 하기 구조식 (a), (b), (c), (d), (e) 및 (f) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 지방족 고리계 4가지이고



 은 하기 구조 중에서 선택된 1종 이상의 2가지이고



a는 0 내지 10의 정수이고;

X¹¹ 내지 X¹⁹은 독립적으로 수소(H), (C1~C10)알킬, 시아노 또는 할로겐으로부터 선택되며;

y는 1 내지 10의 자연수이다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드계 유기고분자는 질량평균 분자량이 5000 내지 1,000,000 g/mol의 범위인 폴리이미드계 유기고분자.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 차세대 플렉시블디스플레이등에서 구동스위칭 소자로서 응용이 가능한 유기박막트랜지스터(OTFT)에 이용 가능한 저온 공정 및 광증합법에 의해 광경화가 가능한 신규 유기절연체의 제조 방법 및 이로부터 제조된 유기절연체를 포함하는 유기박막트랜지스터에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 1980년대 이후 유기물을 활성층(active layer)으로 사용하는 유기박막트랜지스터(Organic Thin Film Transistor; OTFT)에 관한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다. 유기박막트랜지스터는 기존의 실리콘-트

랜지스터(Si-TFT)와 구조적으로 거의 유사하나 반도체 영역에서 실리콘 대신 유기물을 사용하는 점에서 차이가 있다. 유기박막트랜지스터는 기존의 실리콘 트랜지스터의 무기박막을 이용한 물리적/화학적 증착 방법 대신 상압의 스펀코팅 또는 프린팅 공정법의 적용이 가능해 제조공정을 단순화시킬 수 있으며 저온 공정이 가능한 장점이 있다.

[0003] 일반적으로 유기박막트랜지스터의 절연체로는 무기물인 실리콘 디옥사이드 (SiO₂) 등이 사용되며 유기물로는 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐페놀(PVP), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 및 폴리이미드(PI) 등의 물질이 이용되고 있다. 절연체는 유기반도체와 계면을 형성하게 되므로 절연체의 계면특성에 따라 유기반도체의 결정성, 형태 등이 좌우되기 때문에 최종 박막트랜지스터의 소자특성에 핵심적인 부분이다.

[0004] 유기박막트랜지스터의 우수한 특성을 얻기 위해서는 절연특성이 우수한 유기절연체의 개발이 필수적이며 유연한 기판에 유기박막트랜지스터를 구현하기 유기절연체 박막의 형성공정 온도 또한 저온 공정이 가능하여야 한다. 또한 유기절연체는 유기박막트랜지스터를 이용한 실제 어레이 소자제작을 위해서 패터닝 되어야 될 필요가 있다.

[0005] 폴리이미드 수지는 방향족 테트라카르복시산 또는 그 유도체와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 축중합 후 이미드화하여 제조되는 고내열 수지로서, 사용된 단량체의 종류에 따라 여러 가지의 분자구조를 가질 수 있다.

[0006] 이와 같은 폴리이미드 수지는 불용/불용의 초고내열성 수지로서 뛰어난 내열산화성, 높은 사용 가능 온도, 뛰어난 전기화학적/기계적 특성, 내방사선성 및 우수한 저온 공정 특성, 우수한 내약품성 등의 특성을 가지고 있으나, 반면에 높은 극성기 밀도로 인해 표면장력이 높으며, 박막트랜지스터용 절연체로 적용하기에는 낮은 유전상수 등을 가지며, 이미드화 반응을 위한 공정온도가 높고 광경화에 의한 패터닝의 형성이 용이하지 않은 단점을 가지고 있다.

[0007] 폴리이미드 고분자의 경우 최종 고분자가 일반적인 유기용매에 녹는 경우와 고분자 전구체 상태에서 절연막을 형성한 후 고온의 열처리과정을 통해 최종 유기절연막을 형성하는 경우로 나눌 수 있다. 전자의 경우 최종 고분자를 유기용매에 녹여서 바로 박막공정을 진행하여 저온의 용매 건조 과정을 통해 최종 절연막을 형성할 수 있으나 용해도를 위해 도입한 고분자의 결사슬 등은 유기절연막의 절연 특성 및 내화화성을 낮추는 단점이 있어왔다. 이러한 문제점에도 불구하고 최종으로 용해 가능한 유기절연체의 개발은 차세대 저가 디스플레이 및 유기소자의 구현에 필수적이었다.

[0008] 따라서, 최종 폴리이미드 고분자가 용액공정이 가능할 정도로 우수한 가공성을 가지면서, 고분자 결사슬에 광경화 가능한 경화기를 도입하여 저온에서 절연막 형성 공정을 진행하고 광경화를 통하여 절연 특성 및 내화화성이 향상된 유기절연막을 형성할 수 있는 유기고분자 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0009] 본 발명에서는 차세대 플렉시블디스플레이 등에서 구동스위칭 소자로서 응용이 가능한 유기박막트랜지스터(OTFT)의 핵심 구성 성분인 유기절연체를 제조하기 위한 새로운 폴리이미드계 유기고분자를 제공하고자 하는 것으로서, 구체적으로는 열안정성 및 우수한 내화화성을 보이는 폴리이미드 유기절연체를 광 경화가 가능한 기능기와 반응시켜 궁극적으로 유기절연체의 경화 온도의 감소 및 절연 특성의 향상을 도모하고자 하는 것이다.

과제 해결수단

[0010] 본 발명에서는 하이드록시기를 포함하는 폴리이미드계 고분자를 광이성화 반응으로 인해 경화반응이 가능하게 하기 위하여 신나모일(cinnamoyl) 그룹 등 다양한 아크릴로일(acryloyl) 그룹과 반응시켜 신규 유기고분자를 제조하여 이를 유기박막트랜지스터 소자의 유기절연막으로 응용함으로써 소자에서 누설전류나 히스테리시스를 가져올 수 있는 문제를 해결하였으며 고온의 열적 경화 반응이 아니고 자외선 조사에 의한 광경화 방법을 통해서 유기절연체 박막제조 공정온도도 낮추고 폴리이미드계 유기절연체의 절연특성을 향상시키는 효과를 얻을 수 있었다.

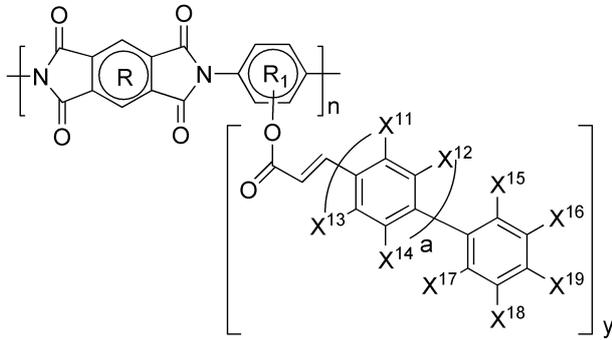
[0011] 본 발명은 하이드록시기를 포함하는 폴리이미드계 고분자에 광경화 가능한 기능기로서 다양한 구조의 아크릴로

일 (acryloyl)기가 도입된 새로운 폴리이미드계 유기고분자, 이의 제조방법을 제공하며, 상기 폴리이미드계 유기고분자의 도포 및 경화를 통해 형성되는 유기절연막을 포함하는 유기박막트랜지스터를 제공한다.

[0012] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

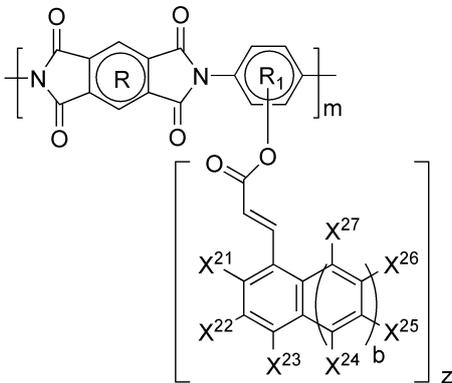
[0013] 본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 광경화 및 가용성 폴리이미드계 유기고분자에 관한 것으로 유기박막트랜지스터의 유기절연막 제조에 적합하다.

[0014] [화학식 1]

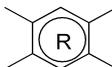


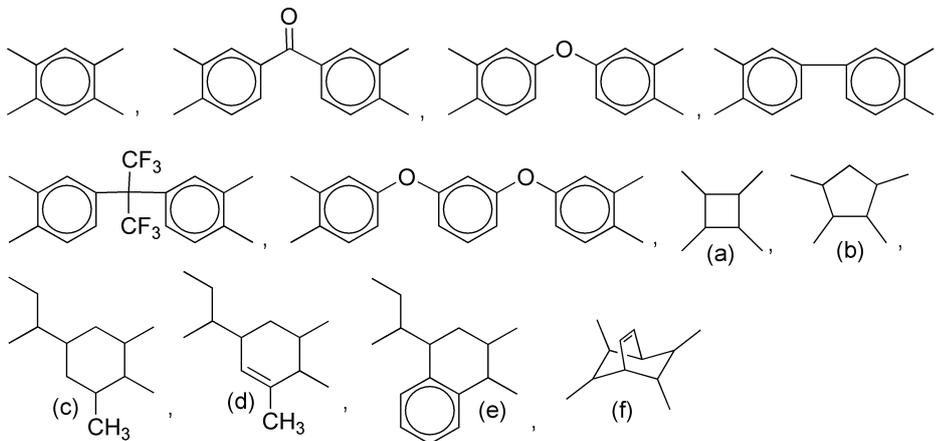
[0015]

[0016] [화학식 2]



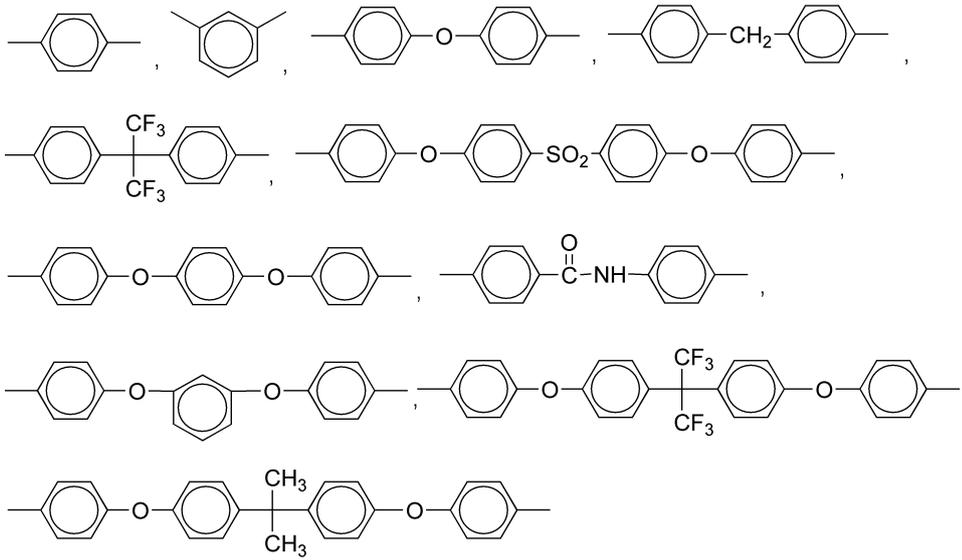
[0017]

[0018] [상기 화학식 1 내지 화학식 2에서  은 하기 구조 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 4가기로서, 반드시 구조식 (a), (b), (c), (d), (e) 및 (f) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 지방족 고리계 4가기를 포함하며



[0019]

[0020]  은 하기 구조 중에서 선택된 1종 이상의 2가기이고



[0021] ;

[0022] n 및 m은 독립적으로 10 내지 2000의 자연수이며;

[0023] a 및 b는 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

[0024] X^{11} 내지 X^{19} 및 X^{21} 내지 X^{27} 은 독립적으로 수소(H), (C1~C10)알킬, 시아노 또는 할로겐으로부터 선택되며;

[0025] y 및 z는 독립적으로 1 내지 16의 자연수이다.]

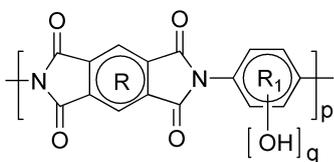
[0026] 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 폴리이미드계 유기고분자는 중량평균 분자량 5,000 내지 1,000,000 g/mol인 것이 바람직할데, 이는 상기 분자량이 5,000 미만인 경우에는 유기절연막 자체의 저분자량에 의한 누설전류 등의 문제점이 발생할 수 있고, 상기 분자량이 1,000,000을 초과하는 경우에는 유기절연막 형성 공정에서 높은 분자량에 의한 가공성이 현저히 떨어지는 점에서 불리할 수 있기 때문이다. 또한 본 발명에 따른 폴리이미드계 유기고분자는 고유점도 0.1 내지 1.5 dL/g, 유리전이 온도 범위 150 내지 300 °C의 특성을 가진다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 광경화 가용성 폴리이미드 수지는 디메틸아세트아미드(DMAC), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤, 에틸아세테이트와 같은 비양성자성 극성용매를 비롯하여 메타-크레졸과 같은 유기용매에 대해 상온에서 쉽게 용해되는 특성을 가진다. 특히, 테트라히드로푸란(THF), 씨클로헥산 및 클로로포름과 같은 저비점 용매 및 감마-부티로락톤과 같은 저흡수성 용매에 대해서도 상온에서 10 중량% 이상의 높은 용해도를 나타낸다. 또한 이들의 혼합용매에 대해서도 높은 용해도를 나타낸다.

[0028] 본 발명에 따른 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 폴리이미드계 유기고분자는, 표면장력이 20 ~ 50 dyne/cm의 범위에 있으며, 유전상수가 2 ~ 6 범위에 있다. 또한, 300~400 nm의 파장을 가지는 자외광을 조사함에 의해 10 ~ 50 μm의 미세패턴이 형성이 가능하였으며 우수한 용해도로 인하여 폴리카르보네이트(polycarbonate), 폴리설펜(polysulfone) 폴리에테르설펜(polyether sulfone) 등의 플라스틱 기판위에서 저온 공정이 가능하다.

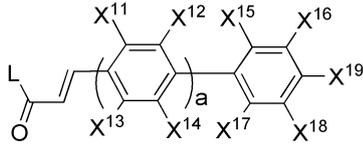
[0029] 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리이미드계 유기고분자의 제조방법으로서, 하기 화학식 3의 히드록시기를 갖는 폴리이미드로부터 하기 화학식 4 또는 화학식 5의 아크릴로일계 할라이드를 반응시켜 광경화기를 갖는 가용성 폴리이미드계 유기고분자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0030] [화학식 3]



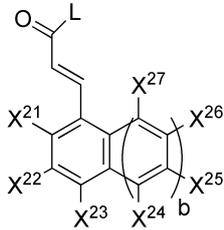
[0031]

[0032] [화학식 4]



[0033]

[0034] [화학식 5]



[0035]

[0036] [상기 화학식 3에서 , , a, b, X¹¹ 내지 X¹⁹ 및 X²¹ 내지 X²⁷은 청구항 제1항에서 정의한 바와 같고, p는 10 내지 2000의 자연수이며, q는 0 내지 10의 정수이고, L은 할로젠원소를 나타낸다.]

[0037] 상기 화학식 3의 폴리이미드계 고분자는 카르복실산이무수물 및 히드록시기를 갖는 디아민 단량체의 중합에 의하여 제조된다.

[0038] 테트라카르복실산이무수물 단량체로서 상기 (a)~(f)로 표시되는 구조에 해당하는 지방족 테트라카르복실산이무수물을 적절한 비율로 혼합 사용하여 기계적 특성과 내열성의 저하를 최소화 하면서도 용해성이 개선된 폴리이미드 유기절연체 고분자를 제조할 수 있다. 이에, 본 발명에서는 상기 (a)~(f)로 표시되는 구조에 해당하는 지방족 테트라카르복실산을 전체 산이무수물 사용량에 대하여 1내지 99 몰% 범위로 사용한다.

[0039] 즉, 테트라카르복실산이무수물 단량체로서는 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산이무수물[CBDA; (a)], 1,2,3,4-시클로헥탄 테트라카르복실산이무수물[CPDA; (b)], 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-메틸시클로헥산-1,2-디카르복실산이무수물(c), 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산이무수물[DOCDA; (d)], 4-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴-3-일)-테트라린-1,2-디카르복실산이무수물[DOTDA; (e)], 및 바이시클로옥텐-2,3,5,6-테트라카르복실산이무수물[BODA; (f)] 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 지방족산이무수물이 필수성분으로 포함된다.

[0040] 동시에 본 발명의 가용성 폴리이미드 유기절연체는 피로멜리트산이무수물, 벤조페논테트라카르복실산이무수물, 옥시디프탈산이무수물, 비프탈산이무수물 및 헥사플루오로이소프탈렌디프탈산이무수물 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 방향족 테트라카르복실산이무수물이 포함될 수 있다.

[0041] 디아민 단량체로서는 파라-페닐렌디아민(p-PDA), 메타-페닐렌디아민(m-PDA), 4,4-옥시디아닐린(ODA), 4,4-메틸렌디아닐린(MDA), 2,2-비스아미노페닐헥사플루오로프로판(HFDA), 메타비스아미노페녹시디페닐설폰(m-BAPS), 파라비스아미노페녹시디페닐설폰(p-BAPS), 1,4-비스아미노페녹시벤젠(TPE-Q), 1,3-비스아미노페녹시벤젠(TPE-R), 2,2-비스아미노페녹시페닐프로판(BAPP) 및 2,2-비스아미노페녹시페닐헥사플루오로프로판(HFBAPP) 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 방향족 디아민계 화합물에 광경화 가능한 기능기와 반응이 가능한 하이드록시 그룹을 각각 최소 1개 내지 16개 까지 보유한 단량체를 사용할 수 있다.

[0042] 광경화기의 도입은 상기 화학식 3의 가용성 폴리이미드를 만든 후에 상기 화학식 4 또는 화학식 5의 아크릴로일계 할라이드와 반응시켜 가용성 폴리이미드의 하이드록시 그룹과 광경화가 가능한 기능기의 반응에 의해 화학식 1 또는 화학식 2의 광경화가 가능한 가용성 폴리이미드 고분자를 완성한다.

[0043] 상기 화학식 3의 화합물과 화학식 4의 화합물과의 반응을 통하여 화학식 1의 폴리이미드계 유기고분자가 제조되고, 상기 화학식 3의 화합물과 화학식 5의 화합물과의 반응을 통하여 상기 화학식 2의 폴리이미드계 유기고분자가 제조된다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에서는 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-메틸시클로헥산-1,2-디카르복실산이무수물[DOCDA;(c)] 과 디아민 단량체로는 하이드록시 그룹이 치환된, 3,3-디하이드록시베니딘(3,3-dihydroxybenidine)

;HAB)와 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane;6FHAB)를 각각 이용하여 하이드록시 그룹이 치환된 가용성 폴리이미드를 합성하고 합성된 고분자를 이용하여 최종적으로 광경화가 가능한 신나모일 클로라이드(cinnamoyl chloride)를 하이드록시 그룹과 반응시켜서 고분자 결사슬에 도입하였다. 광경화가 가능한 기능을 가지는 화합물로는 신나모일 클로라이드(cinnamoyl chloride) 뿐만 아니라 고분자 결사슬의 하이드록시 그룹과 반응이 가능한 아크릴로일(acryloyl) 그룹이 치환되어 있는 3-나프탈렌-1-일-아크릴로일 클로라이드(3-naphthalen-1-yl-acryloyl chloride), 3-바이페닐-4-일-아크릴로일 클로라이드(3-biphenyl-4-yl-acryloyl chloride)등 또한 이용이 가능하다.

[0045] 또한 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 폴리이미드계 유기고분자를 사용하여 용액공정을 통해 유기절연막을 제조하는 방법 및 상기 유기절연막을 포함하는 유기 박막트랜지스터를 제공한다.

[0046] 본 발명에 따른 유기박막트랜지스터는 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 광반응기가 도입된 폴리이미드계 유기고분자를 함유하는 코팅액을 게이트 전극이 형성된 기판 상에 도포한 후 광경화하여 형성된 유기절연막을 포함한다.

[0047] 도 2에서는 본 발명의 하나의 구현 예에 따른 하 게이트(bottom gate) 상 접촉(top-contact) 유기박막트랜지스터의 구조를 나타낸다. 도 3을 참조하면, 유리 또는 플라스틱 등의 기판(1) 위에 게이트 전극(2), 유기절연막(3), 유기반도체층(4), 소스 전극(5), 드레인 전극(6)이 형성되어 있으며, 도시되지는 않았으나 소스 전극 및 드레인 전극상에 보호층을 더 형성할 수 있다.

[0048] 유기절연막을 형성하기 위한 코팅액은 점도 조절을 용이하게 하고 폴리이미드계 유기고분자에 대한 용해성이 우수한 용매를 포함할 수 있으며, 적절한 용매로는 클로로포름, 테트라히드로푸란(THF), 싸이클로헥산 등을 예로 들 수 있다. 상기 도포는 스프레이 코팅, 잉크젯 프린팅, 롤코팅, 스크린 프린팅, 및 딥핑으로부터 선택되는 하나 이상의 방법으로 수행될 수 있다.

[0049] 도 1은 본 발명에 따른 폴리이미드계 유기고분자의 광중합에 의한 경화 메커니즘을 도시한 것으로 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 폴리이미드계 유기고분자의 광경화 작용기인 아크릴로일기 사이의 반응에 의해 경화되는 것을 나타낸다.

[0050] 본 발명에서 광경화는 UV 조사 후 100℃ 내지 200℃의 열처리를 통하여 이루어진다. 광경화 과정이 없는 경우에는 200℃를 초과하는 열처리가 요구되는 것에 비하여 현저히 낮은 온도에서 공정이 가능하다. 상기 UV조사 에너지는 500mJ 내지 2000mJ 범위에서 수행되는 것이 경화성 및 물성 유지 측면에서 더욱 바람직하다.

[0051] 본 발명에서 유기절연막은 두께가 30 nm 내지 1000 nm 범위로 조절할 수 있으며, 상기 범위 내에서 조절하는 것이 유기절연막의 절연성과 최종 유기박막트랜지스터의 저전압 구동 측면에서 더욱 유리하다.

[0052] 본 발명에서 유기 반도체층은 펜타센, 금속 프탈로시아닌, 폴리티오펜 또는 페닐렌비닐렌, C₆₀, 페닐렌테트라카르복실산2무수물(phenylenetetracarboxylic dianhydride), 나프탈렌테트라카르복실산2무수물(naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 플루오르화 프탈로시아닌 (fluorophthalocyanine) 및 이들의 유도체로 부터 선택되는 1종 이상으로 이루어진다.

[0053] 본 발명에 따른 유기박막 트랜지스터는 전계이동도가 0.01 ~ 10cm²/Vs의 범위에 있으며, 상기 범위는 통상적인 유기박막 트랜지스터의 전계이동도 값의 범위로서 유기박막 트랜지스터로서 적합한 성능을 가지는 것을 의미한다.

[0054] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 유기박막 트랜지스터를 이용한 표시소자를 제공하며, 상기 표시소자는 유기발광 디스플레이, 전자종이 또는 액정디스플레이 등을 들 수 있다.

효 과

[0055] 본 발명에 따른 광경화성 및 가용성 폴리이미드계 고분자는 일반적인 유기용매에 좋은 용해도를 가지므로 저온에서 박막형성이 가능하고 증합을 통해 생성된 고분자에 광경화기를 도입함으로써 최종 유기절연체 박막의 패킹 밀도 및 절연성이 향상된다. 또한 유기절연체 박막의 광경화를 통하여 박막의 내화학성을 향상시켰으며 실제 어레이 소자 제작과정에서 중요한 패터닝 특성을 부여하였다.

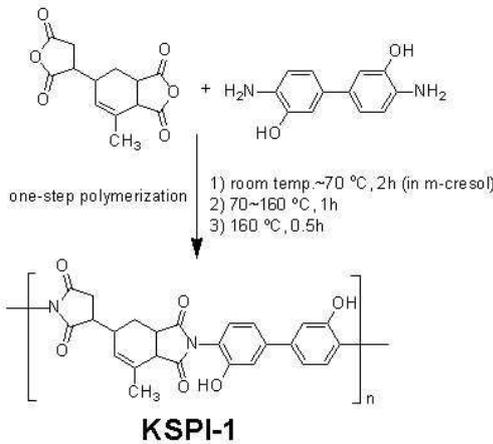
- [0056] 또한, 본 발명에서 개발된 광경화기가 도입된 신규 폴리이미드 유기절연체의 경우 유기절연 박막으로의 이용 시 150~160 °C 정도의 저온공정이 가능하기 때문에 유연한 플라스틱기판에 소자구현에 있어서 전혀 문제가 없다.
- [0057] 고분자에 광경화기의 도입 반응이 가능한 하이드록시 그룹이 있는 경우 폴리이미드 뿐만 아니라 다른 모든 고분자에 본 발명의 광경화기 도입 방법이 응용이 될 수 있다.
- [0058] 따라서 본 발명의 신규 광경화가 가능한 유기절연체의 경우 실제 차세대 플렉시블 디스플레이 및 센서 등등에 구동스위치로 응용이 가능한 유기박막트랜지스터에 사용이 가능하며 기존의 유기절연체와 비교하여 공정온도, 내화학적, 전기적 특성 등의 향상을 가져올 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0059] 아래에 실시예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명의 예시에 불과한 것으로서 본 발명의 특허 청구 범위가 이에 따라 한정되는 것은 아니다.

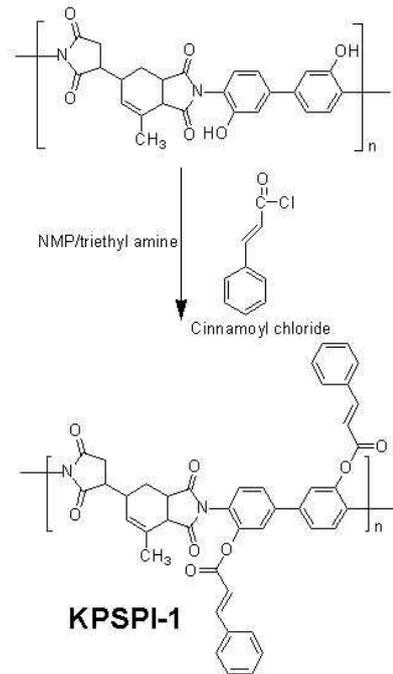
[0060] [실시예 1] 폴리이미드계 고분자 물질(KSPI-1)의 제조

[0061] KSPI-1 제조



- [0062]
- [0063] 5-(2,5-디옥소테트라히드로퓨릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산이수물[DOCDA] 1.3212 g (5 mmol) 과 3,3-디하이드록시베니딘(3,3-dihydroxybenidine ;HAB) 1.0812g (5 mmol)을 50 mL 둥근바닥 플라스크에 준비하고 중합용매로서 m-크레졸(m-cresol)을 21.6212 g 첨가하여 두 단량체를 완전히 녹인다. 단량체의 반응용매에 고형분 비율은 10wt% 로 맞추었다. 반응은 70 °C까지 서서히 2시간에 걸쳐서 반응용기를 가열하고 70°C에서 160 까지 1시간에 걸쳐서 온도를 상승시켰다. 160°C에서 30분 반응을 보내고 반응을 종결시켰다. 최종 반응 용액의 점도는 18,000 cps로 측정되었다. 종결된 반응 혼합물은 과량의 메탄올(methanol)에 침전시켜서 최종 고분자를 백색의 파우더로 얻었으며 이후 감압 필터 하여 용제를 없애고 오븐에서 잔류 용제를 완전히 제거하여 최종 하이드록시 그룹이 치환된 KSPI-1을 얻었다.

[0064] KPSPI-1의 제조



[0065]

[0066]

제조된 KSPI-1을 질량으로 4.44g (10 mmol) 준비하여 25 mL 둥근바닥 플라스크에 첨가하고 광경화기로서 신나모일 클로라이드(cinnamoyl chloride)를 3.98 g (24 mmol) 반응용기에 첨가하였다. 반응용매로는 NMP를 이용하였으며 반응 촉진을 위한 염기로서 트리에틸아민(triethyl amine)을 2.45 g (24 mmol) 첨가하여 상온에서 12시간 반응을 진행하였다. 반응이 완결된 후 과량의 메탄올(methanol)에 반응 용액을 소량씩 첨가하여 최종으로 광경화기가 도입된 KPSPI-1을 고체 상태로 얻었다. 최종 고분자에 포함되어 있는 불순물을 제거하기 위하여 여러 번 고분자를 용매에 녹이고 침전을 잡는 과정을 반복하였으며 최종으로 얻은 고분자는 감압증류 후 용매를 제거하고 마지막으로 진공오븐에서 잔량의 용매를 제거 한 후 최종 광경화기가 도입된 가용성 폴리이미드(KPSPI-1)를 얻었다.

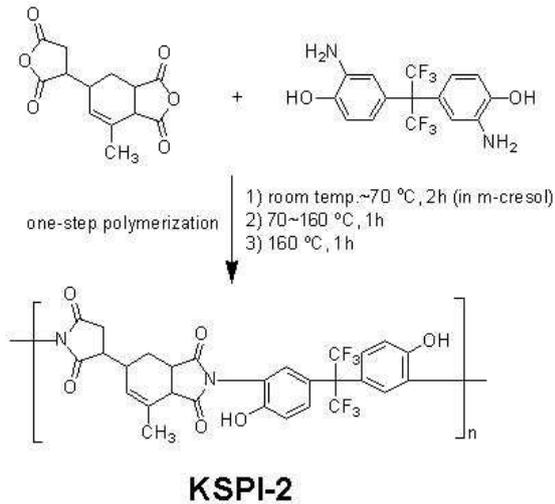
[0067]

$^1\text{H-NMR}$ (δ , $\text{DMSO-}d_6$) 6.89-7.49 (broad m, Aromatic H, 16H), 6.46-6.85 (broad m, vinyl H, 4H, 3.45-1.25 (broad m, Aliphatic H, 12H). FT-IR (cm^{-1} , KBR pellet) 1717 (C=O ketone), 1631 (C=C stretching), 1499 (C=C aromatic), C-N (1374). 분자량: 수평균분자량 (M_n): 21,000 g/mol, 질량평균분자량 (M_w) 36,000 g/mol.

[0068]

[실시예 2] 폴리이미드계 고분자 물질(KPSPI-1)의 제조

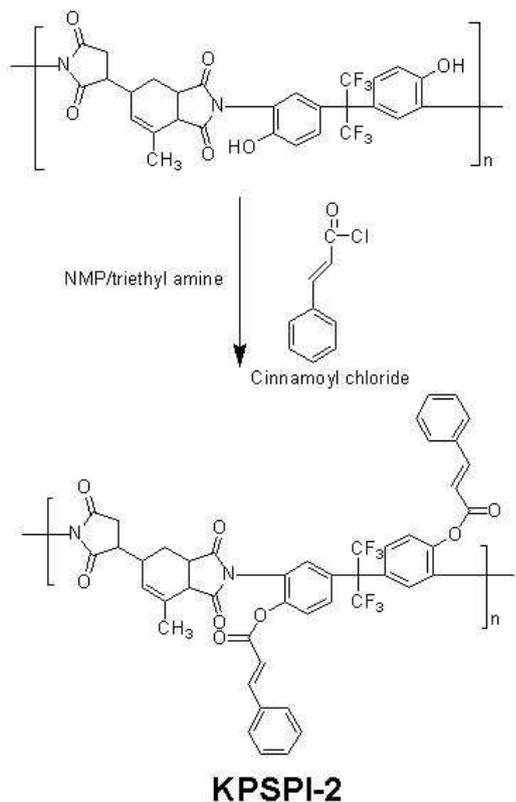
[0069] KSPI-2의 제조



[0070]

[0071] 5-(2,5-디옥소테트라히드로퓨릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카복실산이수물[DOCDA] 1.3212 g (5 mmol) 과 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane;6FHAB) 1.8313g (5 mmol)을 50 mL 둥근바닥 플라스크에 준비하고 증합용매로서 m-크레졸(m-cresol)을 11.1769g 첨가하여 두 단량체를 완전히 녹인다. 단량체의 반응용매에 고형분 비율은 21wt% 로 맞추었다. 반응은 70 °C까지 서서히 2시간에 걸쳐서 반응용기를 가열하고 70 °C에서 160 °C까지 1시간에 걸쳐서 온도를 상승시켰다. 160 °C에서 1시간 더 반응을 보내고 반응을 종결시켰다. 최종 반응 용액의 점도는 6500 cps로 측정되었다. 종결된 반응 혼합물은 과량의 메탄올(methanol)에 침전시켜서 최종 고분자를 백색의 파우더로 얻었으며 이후 감압 필터 하여 용제를 없애고 오븐에서 잔류 용제를 완전히 제거하여 최종 하이드록시 그룹이 치환된 KSPI-2을 얻었다.

[0072] KPSPI-2의 제조



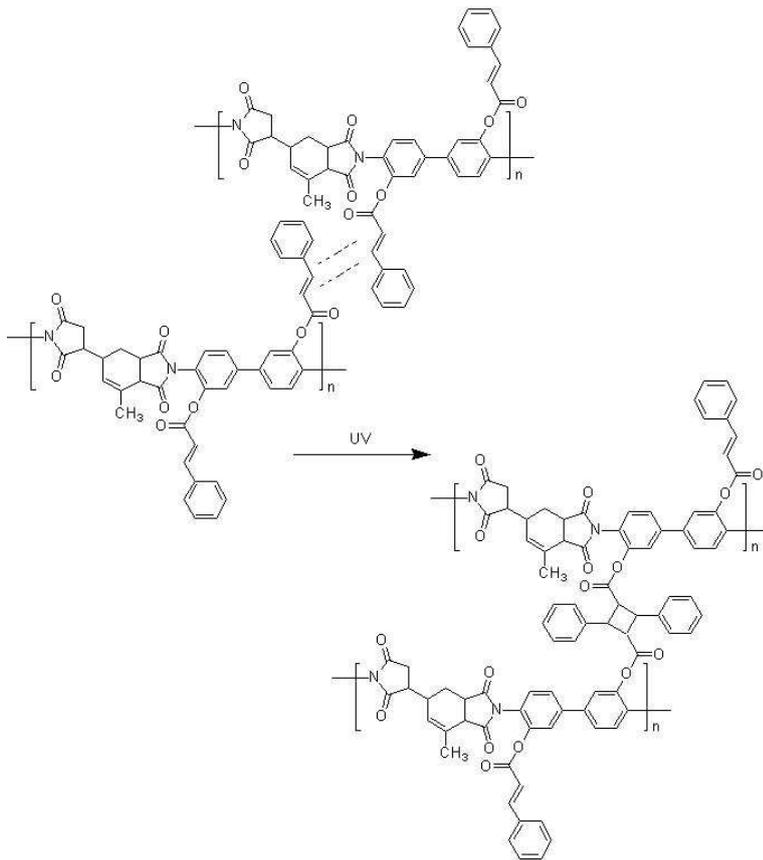
[0073]

[0074] 제조된 KSPI-2을 질량으로 2.37g (4 mmol) 준비하여 25 mL 둥근바닥 플라스크에 첨가하고 광경화기로서 신나모

일 클로라이드(cinnamoyl chloride)를 1.99 g (12 mmol) 반응용기에 첨가하였다. 반응용매로는 NMP를 이용하였으며 반응 촉진을 위한 염기로서 트리에틸아민(triethyl amine)을 1.23 g (12 mmol) 첨가하여 상온에서 12시간 반응을 진행하였다. 반응이 완결된 후 과량의 메탄올(methanol)에 반응 용액을 소량씩 첨가하여 최종으로 광경화기가 도입된 KPSPi-2을 고체 상태로 얻었다. 최종 고분자에 포함되어 있는 불순물을 제거하기 위하여 여러 번 고분자를 용매에 녹이고 침전을 잡는 과정을 반복하였으며 최종으로 얻은 고분자는 감압증류 후 용매를 제거하고 마지막으로 진공오븐에서 잔량의 용매를 제거 한 후 최종 광경화기가 도입된 가용성 폴리이미드(KPSPi-2)를 얻었다.

[0075] $^1\text{H-NMR}$ (δ , $\text{DMSO-}d_6$) 6.95-7.59 (broad m, Aromatic H, 16H), 6.56-6.90 (broad m, vinyl H, 4H), 3.55-1.35 (broad m, Aliphatic H, 12H). FT-IR (cm^{-1} , KBR pellet) 1720 (C=O ketone), 1631 (C=C stretching), 1510 (C=C aromatic), C-N (1372). 분자량: 수평균분자량 (M_n): 54,000 g/mol, 질량평균분자량 (M_w) 101,000 g/mol.

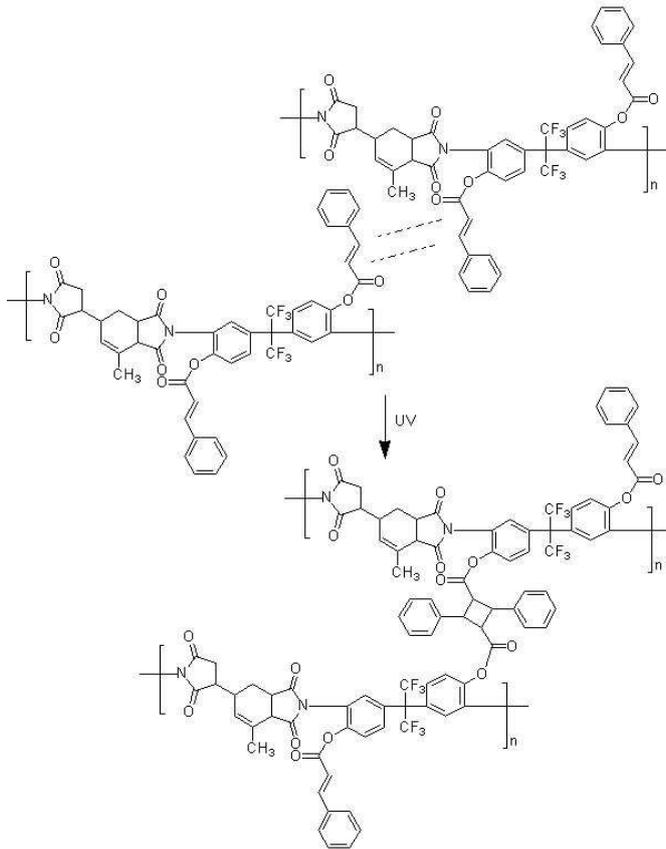
[0076] [실시예 3] 신나모일기가 치환된 KPSPi-1 박막의 제조 및 광경화



[0077]

[0078] 신나모일기가 치환된 KPSPi-1를 γ -부틸로락톤 용매에 9wt% 농도로 용해시킨 용액을 이용하여 3000rpm 정도의 속도로 스핀코팅 방법을 통하여 유기절연체 박막을 제조하였다. 제조 박막은 두께를 300 nm로 조절하였으며 제조된 박막은 여분의 용매를 제거하기 위해 소프트 베이킹(90 °C, 10 분)을 실시하였다. 박막의 광경화를 위하여 1000 mJ ~ 1500mJ(평균 1250mJ)의 UV를 조사하였으며 UV조사 후 최종적으로 90 °C에서 10분, 160 °C 30분 동안 하드 베이킹을 통해서 상기 반응식에 도시한 바와 같이 최종적으로 광경화가 진행된 유기절연체 박막을 제조하였다.

[0079] [실시예 4] 신나모일기가 치환된 KPSPI-2 박막의 제조 및 광경화



[0080]

[0081] 신나모일기가 치환된 KPSPI-2를 사이클로헥사논(cyclohexanone) 용매에 7wt% 농도로 용해시킨 용액을 이용하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 진행하여 상기 반응식에 나타낸 바와 같이 광경화된 유기절연체 박막을 제조하였다.

[0082] [비교예 1] 광경화되지 않은 KPSPI-1 박막의 제조

[0083] KPSPI-1를 γ -부틸로락톤 용매에 9wt% 농도로 용해시킨 용액을 이용하여 3000rpm 정도의 속도로 스핀코팅 방법을 통하여 유기절연체 박막을 제조하였다. 제조 박막은 두께를 300 nm로 조절하였으며 제조된 박막은 여분의 용매를 제거하기 위해 소프트 베이킹(90 °C, 10 분)을 실시한 후 160 °C 30분 동안 하드 베이킹을 통해서 최종적으로 광경화 되지 않은 KPSPI-1 유기절연체 박막을 제조하였다.

[0084] [비교예 2] 광경화되지 않은 KPSPI-2 박막의 제조

[0085] KPSPI-2를 사이클로헥사논(cyclohexanone) 용매에 7wt% 농도로 용해시킨 용액을 이용하여 3000rpm 정도의 속도로 스핀코팅 방법을 통하여 유기절연체 박막을 제조하였다. 제조 박막은 두께를 300 nm로 조절하였으며 제조된 박막은 여분의 용매를 제거하기 위해 소프트 베이킹(90 °C, 10 분)을 실시한 후 160 °C 30분 동안 하드 베이킹을 통해서 최종적으로 광경화 되지 않은 KPSPI-2 유기절연체 박막을 제조하였다.

[0086] 제조된 유기절연체 박막의 특성 평가

[0087] 용액공정을 통한 유기박막트랜지스터 제조에서 중요한 유기절연체 박막의 내화학성을 일반적인 유기용매(cyclohexanone, chloroform 및 N,N-dimethylformamide: NMP)에 박막을 dipping한 후 박막의 표면 거칠기를 측정하여 평가하였다. 사이클로헥사논(Cyclohexanone), 클로로포름(chloroform) 및 NMP 용매의 경우에는 경화 전의 신나모일(cinnamoyl)기가 도입된 KPSPI-1 및 KPSPI-2 (실시예 1 및 2)의 경우 완전히 박막이 용매에 다시 용해

가 되었으며 UV 조사를 통하여 광경화 시킨 후 (실시에 3 및 4) 에는 유기용매에 전혀 표면의 손상을 입지 않았다. 원자현미경(Atomic force microscopy: AFM) 분석 결과 유기용매 처리 후에도 표면거칠기 특성인 RMS 값이 0.5 nm 이하의 우수한 특성을 보였다.

[0088] KPSPi-1 및 KPSPi-2의 경우 모두 일반적인 유기용매에 우수한 용해도를 보였으며 150~160 °C에서 유기절연체 박막 형성이 가능하였다.

[0089] KPSPi-1 과 KPSPi-2의 유기절연체 박막으로서 가장 중요한 특성인 누설전류를 광경화 전후의 조건으로 비교 하였다. 전극-유전체-전극 (metal-insulator-metal: MIM) 구조의 소자를 각각 제조하였으며 유전체의 제조 조건은 광경화 없는 조건은 비교예 1 및 2의 박막 제조 조건으로 광경화 조건은 실시예 3 및 4의 조건으로 박막을 제조 하였다. 하부 전극으로는 패터닝된 인듐-틴-옥사이드(indium-tin-oxide;ITO) 전극을, 상부 전극으로는 세도우 (shadow) 마스크를 이용하여 금(Au)을 증착하였으며 유기절연막의 두께는 300 nm를 맞추었다.

[0090] 도 3에 광경화 전 후의 KPSPi-1 의 누설전류 밀도를 나타내었다. KPSPi-1의 경우 광 경화 전에 누설전류 밀도가 2MV/cm 기준 1.20×10^{-10} A/cm² 이었으나 광 경화 (1500 mJ 에너지 조사) 후에는 7.84×10^{-11} 로 향상되었으며 특히 3MV/cm 이상의 우수한 절연 파괴전압 (breakdown voltage)를 보였다. 광경화 되지 않은 KPSPi-1의 경우는 2.5MV 이상에서 소자의 파괴 (breakdown)이 발생하였다. 광경화된 KPSPi-1의 3MV/cm 이상의 절연파괴전압은 기존의 유기절연체로 많이 사용되어지고 있는 폴리비닐알코올 (PVA), 폴리비닐페놀 (PVP) 등의 유기고분자 (1~2 MV/cm)와 비교하여 상당히 향상된 값이며 이는 고분자 사슬간의 광경화에 고분자 막의 패킹 밀도가 높아진 것으로 해석할 수 있다.

[0091] 도 4에 광경화 전 후의 KPSPi-2 의 누설전류 밀도를 나타내었다. KPSPi-2의 경우 광 경화 전에 누설전류 밀도가 2MV/cm 기준 1.68×10^{-5} A/cm² 유기절연체의 누설전류가 상당히 높은 안 좋은 특성을 보였으나 광 경화(1000~1500 mJ 에너지 조사) 후에는 1.84×10^{-10} 로 향상되었으며 특히 3MV/cm 이상의 전압에서도 MIM 소자가 파괴되지 않는 우수한 절연 파괴전압(breakdown voltage)를 보였다. 광경화에 의한 고분자 결사슬의 신나모일 그룹의 경화 반응에 의하여 고분자 막의 패킹 밀도가 높아졌음을 알 수 있다.

[0092] 유기박막 트랜지스터의 제작 및 특성평가

[0093] 본 발명의 저온 공정 및 광경화가 가능한 폴리이미드 유기절연체 박막을 이용하여 유기 박막 트랜지스터를 제작 하고 그 특성을 측정하였다. 유기반도체로는 유기 박막 트랜지스터에서 가장 널리 사용되고 상대적으로 좋은 성능을 가지는 펜타센을 사용하였다. 기판은 본 발명에서 개발된 유기절연체의 경우 공정온도가 150~160 °C이므로 폴리에테르설폰과 같은 플라스틱 기판 및 유리를 사용하였다. 유기박막트랜지스터의 소자 구조는 상접촉 (top-contact) 형식으로 소자 제작방법은 다음과 같다. 기판 청결도는 전자 소자를 제작할 때 가장 중요한 요소 중의 하나이므로 기판이 유리인 경우 세제, 증류수, 아세톤 그리고 아이소프로필알코올을 이용하여 초음파 세척을 한 후 오븐에서 충분히 건조시킨 것을 사용하였고, 플라스틱 기판은 시판되는 것을 별도의 세척공정 없이 보호막만 탈리시킨 후 그대로 사용하였다.

[0094] 잘 세척된 기판 위에 먼저 금을 세도우마스크를 이용하여 1×10^{-6} torr의 진공에서 열 진공 증착하여 2 mm 너비의 게이트 전극을 40 nm 두께로 형성하였다. 그 위에 본 발명의 저온 공정 및 광경화 가능한 폴리이미드 유기절연체(KPSPi-1 및 KPSPi-2)를 각각 300 nm 두께로 스퍼코팅하고, 90 °C에서 10분 간 건조한 후, 각각 1500 mL정도의 UV 조사를 통하여 광경화를 진행하고 마지막으로 KPSPi-1의 경우 160 °C의 온도에서 30분 동안 그리고 KPSPi-2의 경우 150 °C에서 30 분 동안 최종 건조를 하여 광경화된 폴리이미드 유기절연체 박막을 얻었다.

[0095] 비교예로 광경화기 도입의 효과를 확인하기 위하여 KPSPi-1 및 KPSPi-2를 포함하는 유기박막트랜지스터 제조 과정에서 UV 조사만 생략한 유기절연체 박막을 제조하였다.

[0096] 상기와 같이 제조된 유기절연체 박막들 위에 유기반도체인 펜타센을 1×10^{-6} torr의 진공에서 열진공 증착을 이용하여 50 nm 두께로 증착하였다. 이때 펜타센의 결정화에 큰 영향을 미치는 기판의 온도는 90 °C로 일정하게 유지하였다. 마지막으로 금을 게이트 증착과 같은 방법으로 50 nm의 두께로 증착하여 소오스와 드레인 전극을 형성하였다. 하접촉(bottom-contact) 소자는 펜타센과 소오스, 드레인 전극의 형성 순서를 서로 바꿈으로써 제작 하였다. 위와 같이 제작된 소자의 특성은 에질런트 테크놀로지사의 E5272장비를 이용하여 게이트 전압에 따른 드레인 전압-드레인 전류 및 드레인 전압에 따른 게이트 전압-드레인 전류 곡선들을 측정하여 포화영역

(saturation) 영역에서 다음의 전류, 전압식을 이용하여 제반 특성들을 평가하였다.

$$I_{ds} = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_{gs} - V_T)^2$$

상기 식에서 V_T 는 문턱전압, V_{gs} 는 인가된 게이트 전압, μ 는 전계효과 전하이동도, W 와 L 은 채널의 너비와 길이, C_i 는 절연막의 커패시턴스이다. 문턱전압은 $\sqrt{I_{ds}}$ 와 V_{gs} 의 그래프로부터 I_{ds} 가 0인 게이트 전압으로 결정되고 전계효과 전하이동도는 $\sqrt{I_{ds}}$ 와 V_{gs} 의 그래프의 기울기로부터 산출하였다.

도 5에서 실시예 3과 비교예 1에서 제조된 광경화된 KPSPI-1 및 광경화 처리하지 않는 KPSPI-1이 유기절연체 박막으로 포함된 유기박막트랜지스터의 전류-전압 특성치를 나타내었다. 광경화 전후 KPSPI-1의 점등전류(on current) 수치는 $1.54 \times 10^{-5} \text{ A}$ 와 $2.06 \times 10^{-5} \text{ A}$ 로서 유사한 값을 나타내었다. 하지만 점멸전류(off current)는 $1.98 \times 10^{-9} \text{ A}$ 에서 $1.04 \times 10^{-10} \text{ A}$ 으로 향상 되었으며 이는 광경화에 의한 KPSPI-1의 박막의 패킹 밀도가 높아져서 절연성이 향상된 것으로 해석할 수 있다. 트랜지스터의 성능에서 중요한 점등 전류와 점멸 전류의 비(Ion/Ioff) 역시 7.78×10^3 에서 1.98×10^5 으로 향상되었다. 또한 SS(subthreshold slope) 값은 광경화 전 5.08 (V/dec)에서 2.76 (V/dec)로 2배 정도 향상된 수치를 보였다. 트랜지스터의 이동도 특성 또한 $0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 에서 $0.16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 KPSPI-1 광경화 공정을 진행된 트랜지스터의 특성이 더 향상되었다. 표 1에서 광경화 전후의 KPSPI-1을 유기절연체 박막으로 적용한 유기박막트랜지스터의 중요 특성을 정리하였다.

[표 1]

Sample	Mobility (cm^2/Vs)	Vth (V)	SS (V/dec)	Ion (A)	Ioff (A)	Ion/Ioff
KPSPI-1 (광경화 전)	0.12	-14.21	5.08	1.54×10^{-5}	1.98×10^{-9}	7.78×10^3
KPSPI-1 (광경화 후)	0.16	-15.51	2.76	2.06×10^{-5}	1.04×10^{-9}	1.98×10^5

도 6에서 실시예 4와 비교예 2에서 제조된 광경화된 KPSPI-2 및 광경화 처리하지 않는 KPSPI-2이 유기절연체 박막으로 포함된 유기박막트랜지스터의 전류-전압 특성치를 나타내었다. 광경화 전후 KPSPI-2의 점등전류(on current) 수치는 $1.77 \times 10^{-5} \text{ A}$ 와 $2.10 \times 10^{-5} \text{ A}$ 로서 유사한 값을 나타내었다. 하지만 점멸전류(off current)는 KPSPI-1의 양상과 비슷하게 $3.95 \times 10^{-9} \text{ A}$ 에서 $5.88 \times 10^{-12} \text{ A}$ 으로 큰 폭으로 향상 되었으며 이는 역시 광경화에 의한 KPSPI-2의 박막의 패킹 밀도가 높아져서 절연성이 향상된 것으로 해석할 수 있다. 트랜지스터의 성능에서 중요한 점등 전류와 점멸 전류의 비 (Ion/Ioff) 역시 4.48×10^3 에서 3.57×10^6 으로 향상되었다. 또한 subthreshold slope (SS) 값은 광경화 전 5.42 (V/dec)에서 1.87 (V/dec)로 대략 3배 정도 향상된 수치를 보였다. 트랜지스터의 이동도 특성은 광경화 전 후에 $0.14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로서 유사한 값을 보였다. 표 2에서 광경화 전후의 KPSPI-2를 유기절연체 박막으로 적용한 유기박막트랜지스터의 중요 특성을 정리하였다.

[표 2]

Sample	Mobility (cm^2/Vs)	Vth (V)	SS (V/dec)	Ion (A)	Ioff (A)	Ion/Ioff
KPSPI-2 (광경화 전)	0.14	-17.2	5.42	1.77×10^{-5}	3.95×10^{-9}	4.48×10^3
KPSPI-2 (광경화 후)	0.14	-9.6	1.87	2.10×10^{-5}	5.88×10^{-9}	3.57×10^6

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 폴리이미드계 유기고분자의 광중합에 의한 경화 메카니즘을 나타낸 것이고,

도 2는 본 발명의 하나의 구현 예에 따른 하 게이트 (bottom gate) 상 접촉 (top-contact) 유기박막트랜지스터

의 구조를 나타낸 단면도이고,

[0107] 도 3은 본 발명의 신규 유기절연체(KPSP1-1)의 광경화 전후의 누설전류 밀도를 나타낸 것이고,

[0108] 도 4는 본 발명의 신규 유기절연체(KPSP1-2)의 광경화 전후의 누설전류 밀도를 나타낸 것이고,

[0109] 도 5는 본 발명의 신규 유기절연체(KPSP1-1)의 광경화 전후의 유기박막트랜지스터 소자의 전류-전압 (I-V) 곡선이며,

[0110] 도 6은 본 발명의 신규 유기절연체(KPSP1-2)의 광경화 전후의 유기박막트랜지스터 소자의 전류-전압 (I-V) 곡선이다.

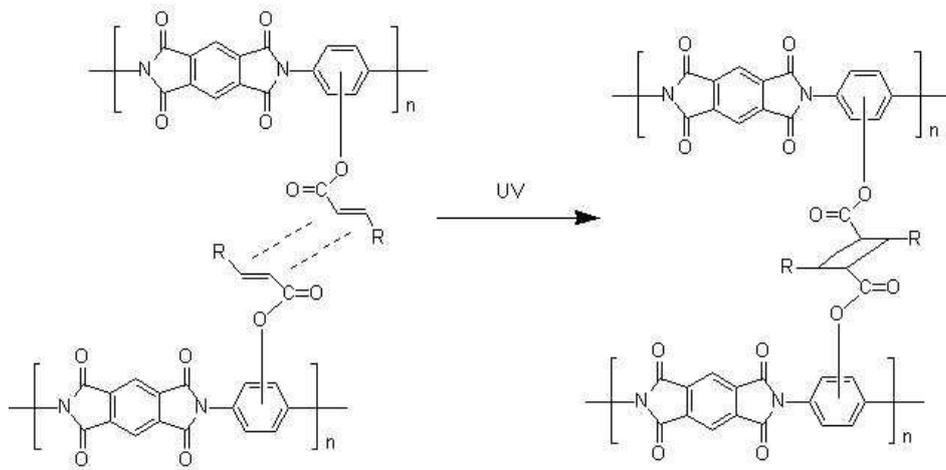
[0111] <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

[0112] 1: 기판 2: 게이트 전극 3: 유기절연막

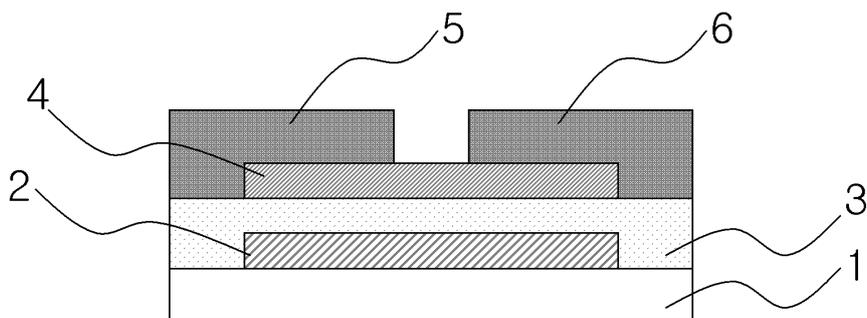
[0113] 4: 유기반도체층 5: 소스 전극 6: 드레인 전극

도면

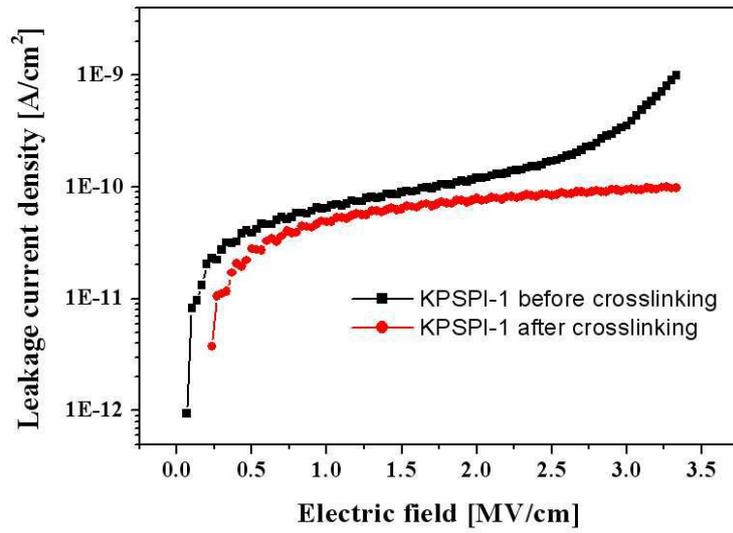
도면1



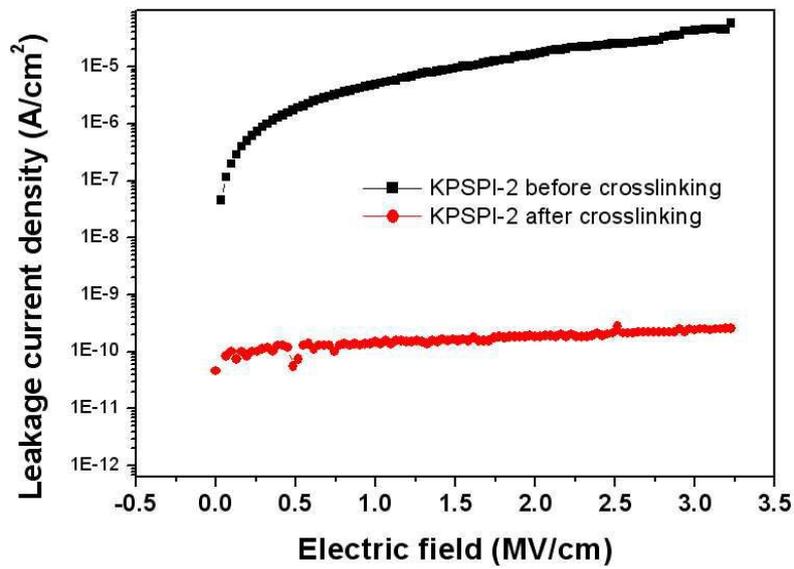
도면2



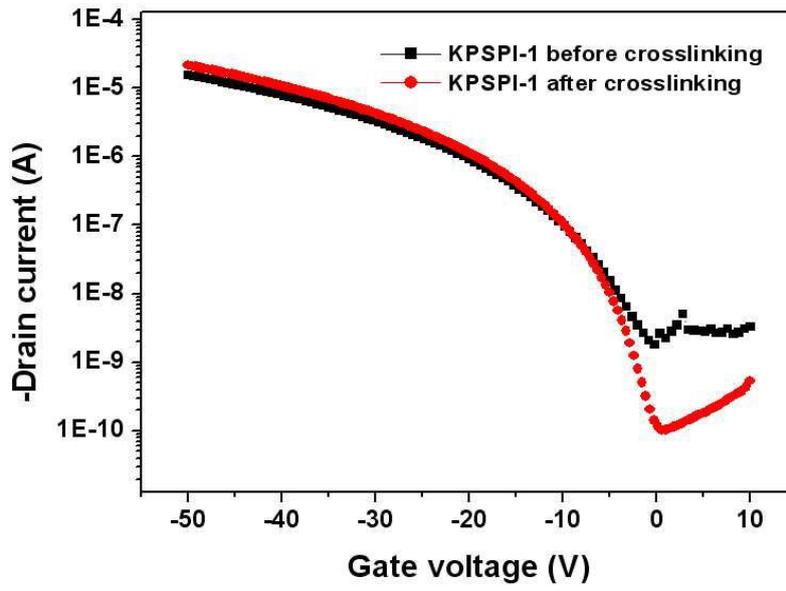
도면3



도면4



도면5



도면6

