



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월05일
 (11) 등록번호 10-1070190
 (24) 등록일자 2011년09월28일

(51) Int. Cl.
C08G 73/10 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0116068
 (22) 출원일자 2007년11월14일
 심사청구일자 2007년11월14일
 (65) 공개번호 10-2009-0049778
 (43) 공개일자 2009년05월19일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060038196 A*
 Chemistry letters, 2004년, Vol. 33, pp.
 1156-1157*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전 유성구 장동 100번지
 (72) 발명자
 이미혜
 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 207동 304호
 안택
 대전시 유성구 지족동 열매마을3단지 대우아파트
 307동 1004호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 7 항

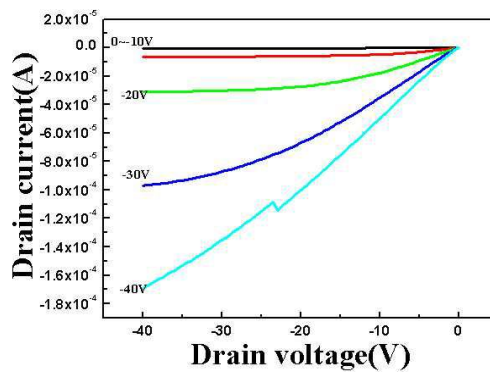
심사관 : 최승삼

(54) 저온경화형 폴리아믹산 수지 조성물로부터 제조된 폴리이미드 절연막 및 이를 이용한 전유기 박막 트랜지스터

(57) 요약

본 발명은 저온경화형 폴리아믹산 수지 조성물로부터 제조된 폴리이미드 절연막 및 이를 이용한 전유기 박막 트랜지스터에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 테트라카르복시산 이무수물과 방향족 디아민의 단량체를 중합반응시켜 제조한 폴리아믹산 수지를 이미드화 반응시킴에 있어서, 저온경화가 가능한 유기촉매를 필수 조성물로서 함유시켜, 120~200 °C 범위의 저온이미드화 반응이 가능할 뿐만 아니라, 이미드화도가 정밀제어 되어 전유기 박막 트랜지스터의 절연체용 소재로서 유용한 효과가 있는 신규 저온경화형 폴리아믹산 수지 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최유정

대전시 유성구 장동 100번지

정현민

대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 104동 903호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-0708-B0

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관

연구사업명 나노화학소재연구사업(기관고유사업)

연구과제명 정보전자소재 특화형 폴리이미드 소재 개발

기여율

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2007년 01월 01일 ~ 2007년 12월 31일

특허청구의 범위

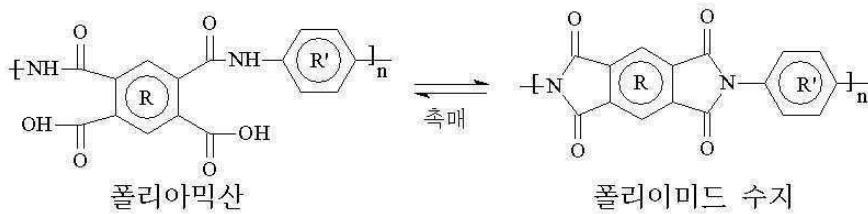
청구항 1

디아민과 테트라카르복실산이무수물로부터 제조한 폴리아믹산을, 이미드화 촉매를 이용하여 하기 화학식 1과 같이 제조되는 저온 경화형 폴리이미드 수지로,

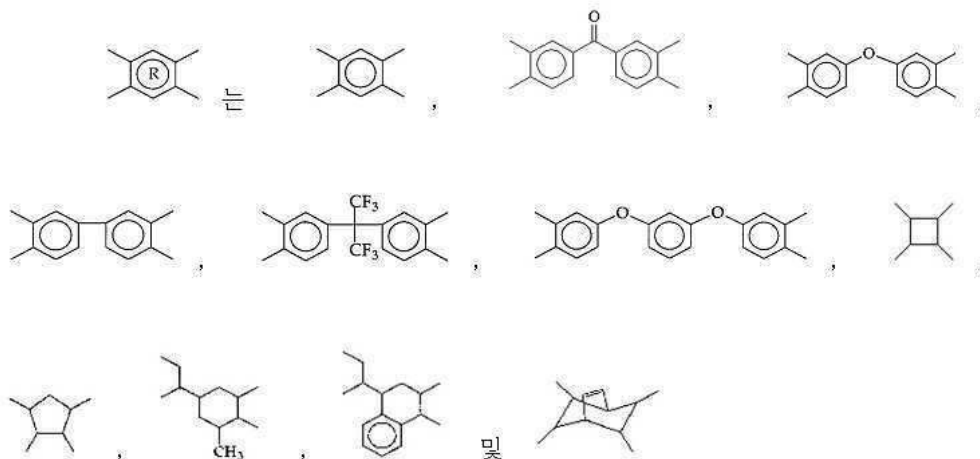
방향족 디아민(1)과 알킬 디아민(2)을 포함하는 디아민이고, 디아민에 대하여 알킬 디아민이 0.1~80 몰%로 포함하며, 알킬 디아민이 1-(3,5-디아미노페닐)-3-알킬-숙시닐이미드(DA-IM-R₁), 3,5-디아미노페닐-알킬-에테르(DA-O-R₁), 3,5-디아미노페닐-알킬-에스테르(DA-Es-R₁) 및 3,5-디아미노페닐-알킬-아미드(DA-AM-R₁)로부터 선택되는 1종 이상의 알킬 디아민(2)인 디아민과, 테트라카르복실산이무수물을 반응하여 제조한 폴리아믹산을,

아세트산이무수물, 피리딘, *p*-톨루엔술포산, 1,3-디시클로카르보이미드, 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄, 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]엔텍-7-센, 2,6-디메틸피페리딘, *p*-히드록시페닐아세트산, *o*-히드록시벤조산, *m*-히드록시벤조산, *p*-히드록시벤조산, 2,4-디히드록시벤조산, 1-히드록시-2-나프토익산, 2-(4-히드록시페닐)이소발레릭산, 글리코릭산, 4,5-디히드록시헥사히드로프탈산, 4-히드록시프탈산, 4-히드록시신나믹산, 3-(4-히드록시페닐)프로피오닉산, *p*-히드록시벤젠설포산, 2,2'4,4'-테트라히드록시벤조페논, *p*-히드록시벤질알코올, *p*-아미노페놀, *p*-히드록시벤즈알데히드, *m*-아미노벤조산 및 *p*-아미노벤조산으로부터 선택되는 1종 이상의 이미드화 촉매를 이용하여 하기 화학식 1과 같이 제조되는 유전상수가 2~4인 저온 경화형 폴리이미드 수지.

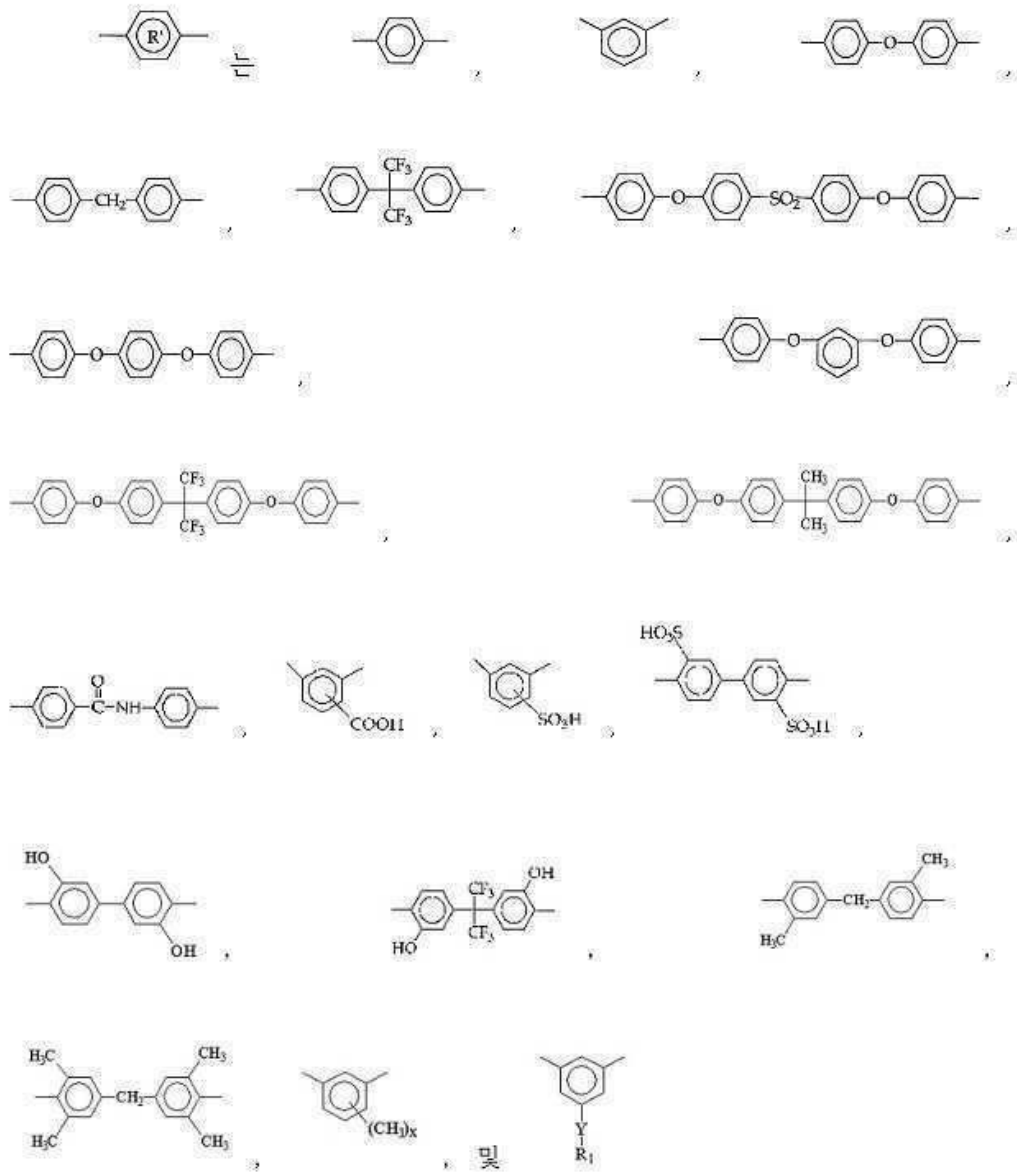
[화학식 1]



[상기 화학식 1에서



중에서 선택된 하나 이상의 4가지인 것을 특징으로 하며;



에서 선택된 1종 이상의 2가지로서, n은 10 ~ 1000 범위의 자연수이고; x는 1~4 범위의 자연수이며; R₁은 각각 탄소수 1~30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고; Y는 에스테르기, 아미드기, 이미드기, 및 에테르기 중에서 선택된 하나이다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리이미드 수지의 고유점도가 0.57~1.79 g/dL이고, 중량평균분자량은 10,000~500,000 g/mol인 것임을 특징으로 하는 저온 경화형 폴리이미드 수지.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 폴리이미드 수지의 표면장력이 30~55 dyne/cm인 것임을 특징으로 하는 저온 경화형 폴리이미드 수지.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 폴리이미드 수지는 120 ~200 °C에서 60~120분 동안 열경화된 것임을 특징으로 하는 저온 경화형 폴리이미드 수지.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항에서 선택되는 어느 한 항의 폴리이미드 수지를 사용하여 제작된 것으로 전계효과전하이동도가 0.1~1.00 cm²/V · s인 것임을 특징으로 하는 유기트랜지스터.

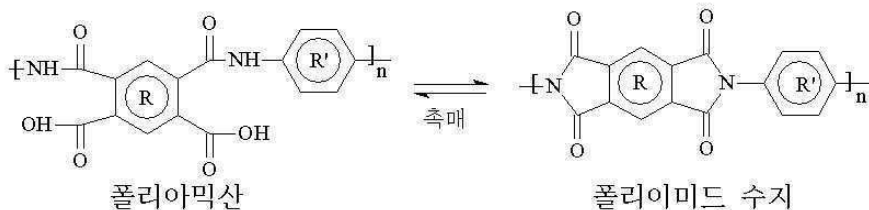
청구항 9

디아민과 테트라카르복실산이무수물로부터 제조한 폴리아믹산을, 이미드화 촉매를 이용하여 하기 화학식 1과 같이 제조되는 저온 경화형 폴리이미드 수지의 제조방법으로,

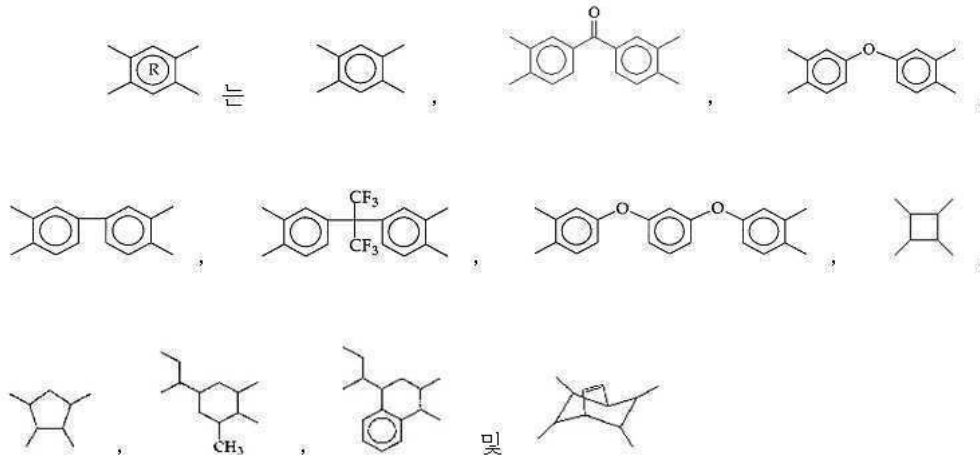
방향족 디아민(1)과 알킬 디아민(2)을 포함하는 디아민이고, 디아민에 대하여 알킬 디아민이 0.1~80 몰%로 포함하며, 알킬 디아민이 1-(3,5-디아미노페닐)-3-알킬-숙시닐이미드(DA-IM-R₁), 3,5-디아미노페닐-알킬-에테르(DA-O-R₁), 3,5-디아미노페닐-알킬-에스테르(DA-Es-R₁) 및 3,5-디아미노페닐-알킬-아미드(DA-AM-R₁)로부터 선택되는 1종 이상의 알킬 디아민(2)인 디아민과, 테트라카르복실산이무수물을 반응하여 제조한 폴리아믹산을,

아세트산이무수물, 피리딘, *p*-톨루엔술포산, 1,3-디시클로카르보이미드, 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄, 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]엔텍-7-센, 2,6-디메틸피페리딘, *p*-히드록시페닐아세트산, *o*-히드록시벤조산, *m*-히드록시벤조산, *p*-히드록시벤조산, 2,4-디히드록시벤조산, 1-히드록시-2-나프토익산, 2-(4-히드록시페닐)이소발레릭산, 글리코릭산, 4,5-디히드록시헥사히드로프탈산, 4-히드록시프탈산, 4-히드록시신나믹산, 3-(4-히드록시페닐)프로피오닉산, *p*-히드록시벤젠설포산, 2,2'4,4'-테트라히드록시벤조페논, *p*-히드록시벤질알코올, *p*-아미노페놀, *p*-히드록시벤즈알데히드, *m*-아미노벤조산 및 *p*-아미노벤조산으로부터 선택되는 1종 이상의 이미드화 촉매를 이용하여 하기 화학식 1과 같이 제조되는 유전상수가 2~4인 저온 경화형 폴리이미드 수지의 제조방법.

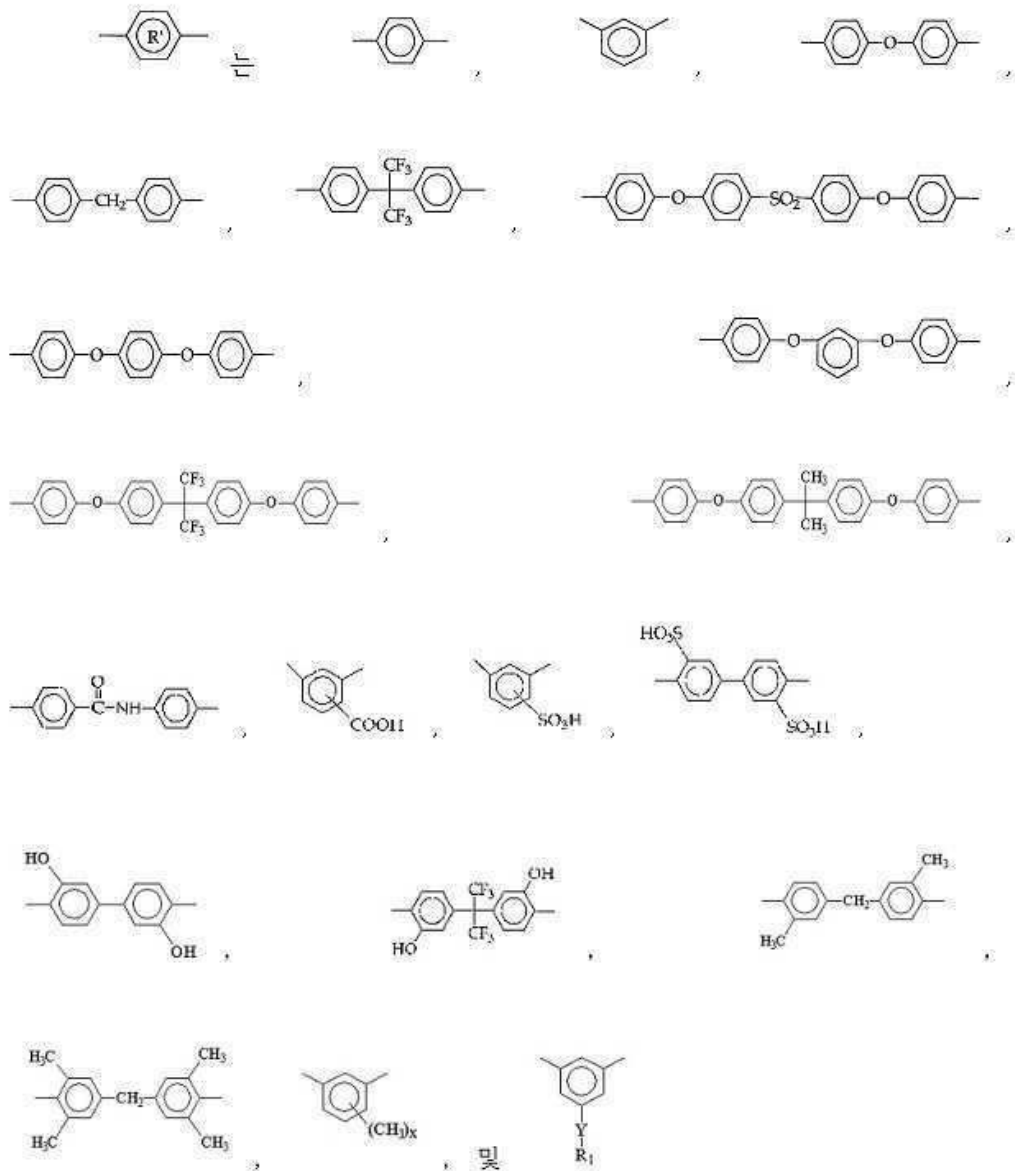
[화학식 1]



[상기 화학식 1에서



중에서 선택된 하나 이상의 4가지인 것을 특징으로 하며;



에서 선택된 1종 이상의 2가지로서, n은 10 ~ 1000 범위의 자연수이고; x는 1~4 범위의 자연수이며; R₁은 각각 탄소수 1~30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고; Y는 에스테르기, 아미드기, 이미드기, 및 에테르기 중에서 선택된

하나이다.]

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 폴리이미드 수지는 120 ~200 ℃에서 60~120분 동안 열경화된 것임을 특징으로 하는 저온 경화형 폴리이미드 수지의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 저온경화형 폴리아믹산 수지 조성물로부터 제조된 폴리이미드 절연막 및 이를 이용한 전유기 박막 트랜지스터에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 본 발명은 저온경화형 폴리아믹산 수지 조성물로부터 제조된 폴리이미드 절연막 및 이를 이용한 전유기 박막 트랜지스터에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 테트라카르복시산 이무수물과 방향족 디아민의 단량체를 중합반응시켜 제조한 폴리아믹산 수지를 이미드화 반응시킴에 있어서, 저온경화가 가능한 유기축매를 필수 조성물로서 함유시켜, 120~200℃ 범위의 저온이미드화 반응이 가능할 뿐만 아니라, 이미드화도가 정밀제어 되어 전유기 박막트랜지스터의 절연체용 소재로서 유용한 효과가 있는 신규 저온경화형 폴리아믹산 수지 조성물에 관한 것이다.

[0003] 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.

[0004] 이와 같은 폴리이미드 수지는 불용·불용의 초고내열성 수지로서 다음과 같은 특성을 가지고 있다: (1) 뛰어난 내열산화성 보유, (2) 사용 가능한 온도가 대단히 높으며, 장기 사용온도는 약 260 ℃이고, 단기 사용 온도는 480 ℃ 정도로 매우 우수한 내열특성 보유, (3) 뛰어난 전기화학적·기계적 특성 보유, (4) 내방사선성 및 저온 특성 우수, (5) 고유 난연성 보유, (6) 내약품성 우수.

[0005] 상기와 같은 방향족 폴리이미드 수지는 우수한 내열특성을 보유하는 장점이 있지만, 반면에 높은 극성기 밀도로 인해 표면장력이 높으며, 박막트랜지스터용 절연체로 적용하기에는 낮은 유전상수 등을 가지며, 이미드화 반응을 위한 공정온도가 높고 광경화에 의한 패턴의 형성이 용이하지 않은 단점을 가지고 있다.

[0006] 일반적으로 박막트랜지스터용 절연체로는 높은 유전상수를 갖는 무기박막 예를 들면 실리콘 질화물(silicon nitride), 바륨 스트론튬(barium strontium), 바륨 티타네이트(barium titanate) 등이 일반적으로 사용되고 있고, 대부분의 경우 박막 증착을 위해 고가의 진공 장비가 요구되는 단점이 있다. 그리하여 미국특허 제 5,946,551호 등에서는 비교적 저온에서 화학적 용액공정에 의해 무기박막의 전구체로부터 무기박막을 형성하는 결과를 보고하기도 하였으나, 이 경우에도 300 ~ 700 ℃ 정도의 높은 공정온도가 요구되어 공정온도가 200 ℃ 이하로 제한되어 있는 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리에테르설폰과 같은 플라스틱 기판 위에서의 저온 박막화 공정이 어려운 단점을 안고 있다.

[0007] 또한 박막트랜지스터의 고이동도 구현을 위한 절연체의 주요 요구 특성 중의 하나로서 펜타센(pentacene)과 같

은 저극성 유기 반도체 물질과의 계면특성을 최적화함이 요구되고 있는 바, 이를 위해서는 유전체 표면의 이미드화도가 개선된 신규 유기소재의 개발이 크게 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 본 발명의 발명자들은 ① 방향족 디아민 혼합물과 ② 특정의 테트라카르복실산 이무수물의 혼합물을 중합반응시켜 폴리아믹산 수지를 제조하였으며, 여기에 120~200℃ 범위의 온도에서 높은 이미드화도를 나타내는 촉매혼합물을 첨가한 후 제조된 폴리아미드 수지는 90 %이상의 높은 이미드화도를 보일 뿐만 아니라 박막특성이 우수하여 이로부터 제작된 전유기트랜지스터 소자는 전계효과 전하이동도 등의 소자특성이 뛰어난 것을 확인함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

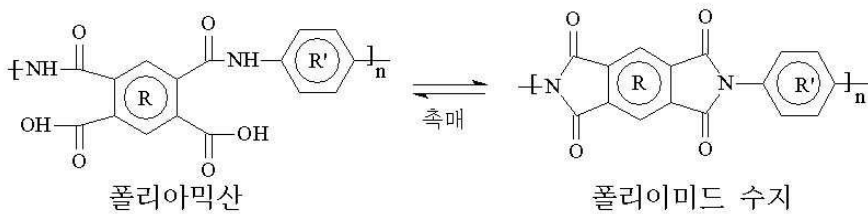
[0009] 또한 상기 폴리아미드 수지는 기존 폴리아미드 수지의 특성을 거의 그대로 유지하면서 *N*-메틸-2-피롤리돈과 같은 유기용제에 대한 우수한 용해 특성을 가지고 낮은 표면장력 및 높은 전계효과 전하이동도를 갖고 있어 120~200℃의 저온 공정이 가능하므로 저온공정 특성이 요구되는 전유기 박막트랜지스터용 절연체로 유용하다.

[0010] 따라서, 본 발명은 유기박막트랜지스터 등의 첨단 산업용 핵심 소재로서 우수한 물성을 갖으며, 저온공정이 가능한 폴리아미드 수지를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

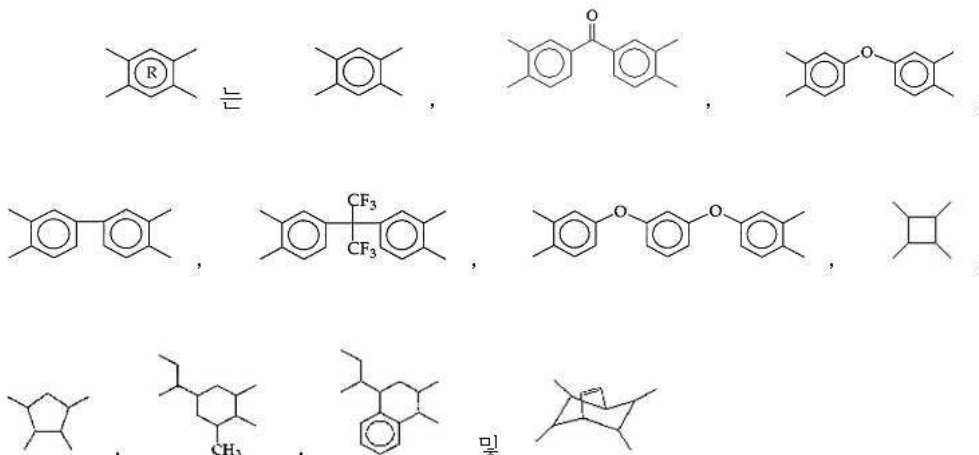
[0011] 본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 폴리아미드 수지임을 그 특징으로 한다;

[0012] [화학식 1]

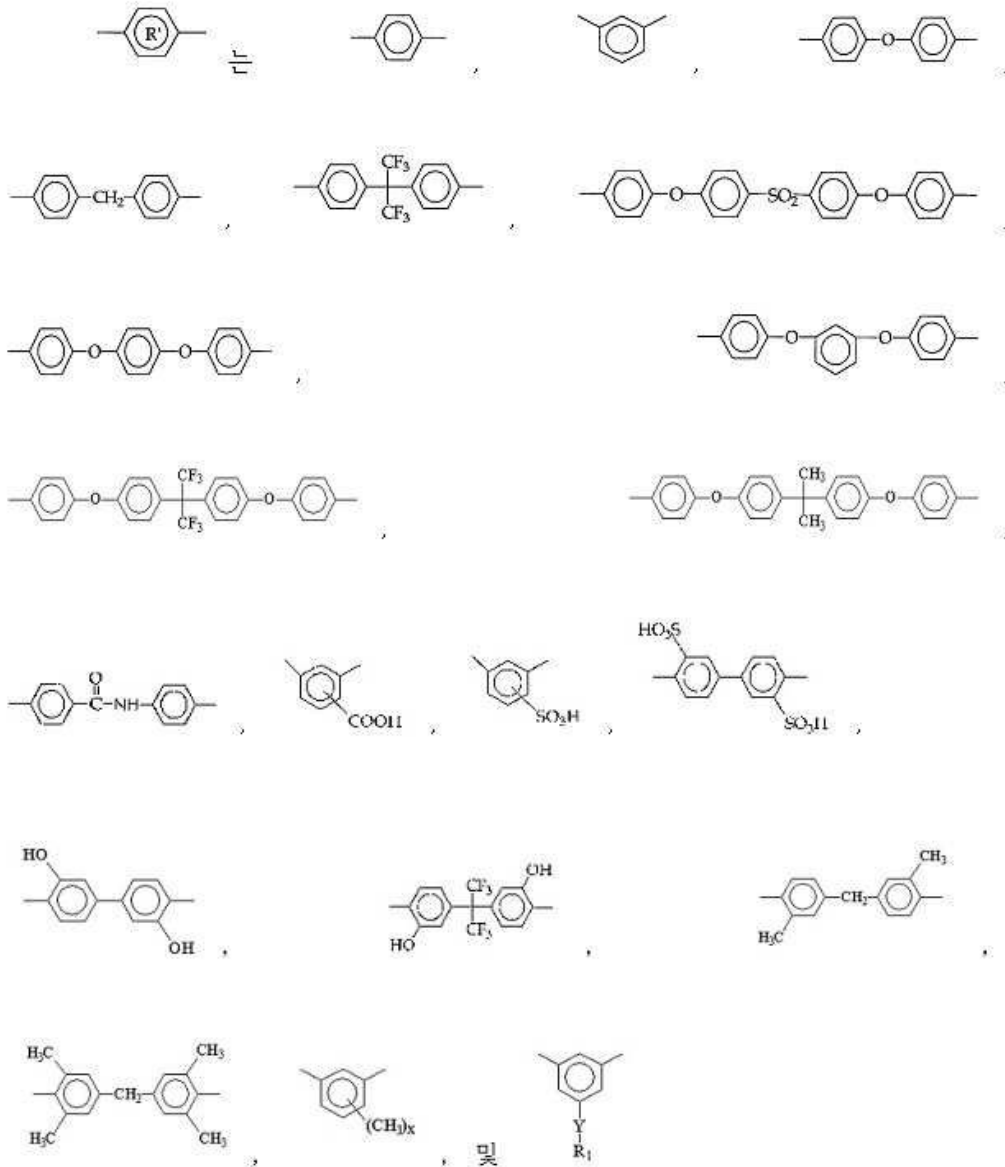


[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서:



[0015] 중에서 선택된 하나 이상의 4가지인 것을 특징으로 하며;



[0016]

[0017] 에서 선택된 1종 이상의 2가기로서, n은 10~1000 범위의 자연수이고; x는 1 ~ 4 범위의 자연수이며; R₁은 각각 탄소수 1~30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고; Y는 에스테르기, 아미드기, 이미드기, 및 에테르기 중에서 선택된 하나이다.

[0018] 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0019] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 수지는, 표면장력이 30~55 dyne/cm의 범위에 있으며, 유전상수가 2~4의 범위에 있다.

[0020] 본 발명에 따른 폴리이미드 수지의 제조를 위해서 테트라카르복시산이무수물로서는 피로멜리트산 이무수물, 벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 옥시디프탈산 이무수물, 비프탈산 이무수물 및 헥사플루오로이소프로필리덴 디프탈산 이무수물을 사용한다. 상기 방향족 고리 함유 테트라카르복시산 이무수물 이외에도 필요에 따라 당 분야에서 통상적으로 사용되어온 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산 이무수물[CBDA], 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복시산 이무수물[CPDA], 5-(2,5-디옥소테트라히드로퓨릴)-3-메틸시클로hex산-1,2-디카르복시산 이무수물[DOCDA], 4-(2,5-디옥소테트라히드로퓨릴-3-일)-테트라린-1,2-디카르복시산 이무수물[DOTDA] 및 바이시클로옥텐-2,3,5,6-테트라카르복시산 이무수물[BODA] 중에서 선택된 1종 이상의 지방족 고리 함유 테트라카르복시산 이무수물을 사용할 수 있다.

[0021] 또한 본 발명에 따른 디아민으로는 파라-페닐렌디아민(p-PDA), 메타-페닐렌디아민(m-PDA), 4,4-옥시디아닐린(ODA), 4,4-메틸렌디아닐린(MDA), 2,2-비스(아미노페닐)헥사플루오로프로판(HFDA), 메타비스(아미노페닐)옥시디페닐섴

폰(*m*-BAPS), 파라비시아미노페녹시디페닐설폰(*p*-BAPS), 1,4-비스아미노페녹시벤젠(TPE-Q), 1,3-비스아미노페녹시벤젠(TPE-R), 2,2-비스아미노페녹시페닐프로판(BAPP), 2,2-비스아미노페녹시페닐헥사플루오로프로판(HFBAPP), 5-디아미노벤조산, 2,4-디아미노벤젠설폰산, 2,5-디아미노벤젠설폰산, 및 2,2-디아미노벤젠디설폰산 중에서 선택된 1종이상의 디아민 단량체를 사용할 수 있다.

[0022] 한편, 본 발명의 또 다른 디아민 단량체로는 저극성 알킬기 함유 디아민 단량체와 통상적으로 사용되어온 방향족 디아민 단량체를 사용할 수 있다. 본 발명에서는 저극성기 함유 디아민 단량체를 조성성분의 하나로서 선택하여 사용함으로써 폴리이미드 절연체의 표면장력 제어능력을 향상시킬 수 있었다. 상기한 저극성기 함유 디아민 단량체는 전체 디아민 단량체 사용량에 대해 0 ~100 몰% 범위로 좋게는 0.1~80중량%의 범위로 사용하며, 이때 사용량에 따라 박막의 표면에너지 제어가 가능하였다. 본 발명에서 사용하는 저극성 함유 디아민 단량체는 1-(3,5-디아미노페닐)-3-알킬-숙시니미드(DA-IM-R₁), 3,5-디아미노페닐-알킬-에테르(DA-O-R₁), 3,5-디아미노페닐-알킬-에스테르(DA-Es-R₁) 및 3,5-디아미노페닐-알킬-아미드(DA-AM-R₁) 등에서 선택되는 1종 또는 2종이상의 것을 사용할 수 있다.

[0023] 본 발명에 따른 폴리이미드 수지는 상기 테트라카르복시산 이무수물과 방향족 디아민 단량체 및 저극성기를 가지는 디아민 단량체 등의 디아민 단량체를 극성 유기 용매에 용해시켜 용액 중합하여 제조한다. 상기 용액 중합 반응에 사용되는 용매는 메타-크레졸, *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 감마부티로락톤, 2-부톡시에탄올 및 2-에톡시에탄올 등 중에서 선택된 하나 또는 그 이상의 혼합 용매이다.

[0024] 이미드화 촉매로서는 아세트산이무수물 (acetic anhydride), 피리딘(pyridine), *p*-톨루엔설폰산(*p*-toluenesulfonic acid), 1,3-디시클로카르보이미드(1,3-dicyclohexylcarbodiimide), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 1,4-diaza bicyclo[2.2.2]octane, 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]엔덱-7-센 (1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene), 2,6-디메틸피페리딘, (2,6-dimethylpiperidine), *p*-히드록시페닐아세트산(*p*-hydroxyphenyl acetic acid), *o*-히드록시벤조산(*o*-hydroxy benzoic acid), *m*-히드록시벤조산(*m*-hydroxybenzoic acid) *p*-히드록시벤조산(*p*-hydroxybenzoic acid), 2,4-디히드록시벤조산(2,4-dihydroxybenzoic acid), 1-히드록시-2-나프토익산(1-hydroxy-2-naphthoic acid), 2-(4-히드록시페닐)이소발레릭산(2-(4-hydroxyphenyl)isovaleric acid), 글리코릭산(glycolic acid), 4,5-디히드록시헥사히드로프탈산(4,5-dihydroxyhexahydrophthalic acid), 4-히드록시프탈산(4-hydroxyphthalic acid), 4-히드록시신나믹산(4-hydroxycinnamic acid), 3-(4히드록시페닐)프로피오닉산(3-(4-hydroxyphenyl)propionic acid), *p*-히드록시벤젠설폰산(*p*-hydroxybenzenesulfonic acid), 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논(2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone), *p*-히드록시벤질알코올(*p*-hydroxybenzyl alcohol), *p*-아미노페놀(*p*-aminophenol), *p*-히드록시벤즈알데히드(*p*-hydroxy benzaldehyde), *m*-아미노벤조산(*m*-aminobenzoic acid), *p*-아미노벤조산(*p*-amino benzoic acid) 등의 유기산 및 유기아민의 혼합물들을 폴리아믹산의 전체 양을 기준으로 1~50 중량%의 양으로 첨가할 수 있다. 또한, 이미드화를 위한 경화온도는 120~200℃의 범위이며, 경화시간은 60~120 분의 범위에 있다.

[0025] 이상의 중합 방법으로 제조된 폴리이미드 수지는 중량평균 분자량(Mw)이 10,000~500,000 g/mol 범위이며, 고유점도가 0.57~1.79 g/dl 범위이며, 열분해온도는 450~510 ℃ 범위에 있다. 뿐만 아니라, 경화 후 폴리이미드 수지의 내화학적성은 크게 개선되었다. 또한, 10 KHz의 주파수에서 2~4의 유전상수를 보였으며, 표면장력은 30~55 dyne/cm의 범위에 있음을 알 수가 있었다.

[0026] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 상기 화학식 1에서 표시되는 폴리아믹산 수지는 적절한 유기촉매의 도입에 의해 120~200 ℃ 범위의 저온 공정에 이미드화 반응이 가능할 뿐만 아니라 저극성 측쇄기의 도입에 의하여 표면특성 및 전기절연특성이 특히 개선된 고분자 소재로서 저온공정 특성이 요구되는 전자기 박막트랜지스터용 절연체로 유용하다. 뿐만 아니라 이들로부터 제작된 유기박막트랜지스터는 0.5~1.0 cm²/Vs 범위의 높은 전계 효과 전하이동도를 보이는 특징을 가지고 있다.

[0027] 따라서, 본 발명은 유기박막트랜지스터 등의 첨단 산업용 핵심 소재로서 우수한 물성을 갖으며, 저온공정이 가능한 폴리이미드 수지 및 이들로부터 제작된 유기박막트랜지스터 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

효 과

[0028] 본 발명에 따른 폴리이미드 수지는 중량평균 분자량(Mw) 10,000~500,000 g/mol 범위, 고유점도 0.57~1.79 g/dl 범위, 열분해온도 450~510 °C 범위, 10 KHz의 주파수에서의 유전상수 2~4 범위, 표면장력 30~55 dyne/cm 범위에 있다. 또한, 전유기 박막트랜지스터용 절연체로 사용되어 0.1~1.0 cm²/V·s 정도의 전기효과 전하이동도(field effect mobility)를 보유하고 있었다.

[0029] 따라서, 본 발명의 폴리이미드 수지는 절연체로서 120~200 °C 범위의 저온공정특성, 우수한 전기적 특성, 내화학약품성 및 내열성을 보유함으로써 전유기 디스플레이 소자에 적용되는 트랜지스터용 절연체, 컬러 필터의 버퍼 코팅층 또는 유리 기판과 및 접촉 패널(touch panel)용 액정표시 소자의 고분자 격벽 재료로서의 응용이 가능할 뿐만 아니라 액정표시소자 제조의 복잡한 공정에 적용 가능한 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0030] 이와 같은 본 발명은 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0031] 실시예 1. 폴리이미드 박막(LPI-1) 박막의 제조

[0032] 교반기와 질소주입장치를 부착한 100 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 파라-페닐렌디아민(p-PDA) 10.8 g(0.1 mol)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시킨 후, 비프탈산 이무수물[BPDA] 29.6 g(0.1 mol)을 서서히 첨가하였다. 이때 고형분의 농도는 20 중량%로 하였으며, 반응온도를 0~10 °C로 유지시키면서 3 시간동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, N-메틸-2-피롤리돈을 용매로 하여 0.5 g/dl의 농도로 30 °C에서 고유점도를 측정하였다. 제조된 폴리이미드 용액에 2 g의 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]언덱-7-센(1,8-diazabicyclo [5.4.0]undec-7-ene)을 촉매로서 첨가한 후, 스핀 코팅하였으며, 200 °C의 온도에서 60 분동안 이미드화 반응을 수행하여, 폴리이미드 박막(LPI-1)을 제조하였다. 폴리이미드 박막의 두께는 1,000 Å의 범위로 제어하였으며, 이미드화도는 FT-IR 분광기를 사용하여 측정하였다.

[0033] 실시예 2. 폴리이미드 박막(LPI-2) 박막의 제조

[0034] 교반기와 질소주입장치를 부착한 100 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 파라-페닐렌디아민(p-PDA) 10.8 g(0.1 mol)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시킨 후, 피로멜리트산이무수물[PMDA] 21.8 g(0.1 mol)을 서서히 첨가하였다. 이때 고형분의 농도는 20 중량%로 하였으며, 반응온도를 0~10 °C로 유지시키면서 3 시간동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, N-메틸-2-피롤리돈을 용매로 하여 0.5 g/dl의 농도로 30 °C에서 고유점도를 측정하였다. 제조된 폴리이미드 용액에 2 g의 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]언덱-7-센을 촉매로서 첨가한 후, 스핀코팅하였으며, 200 °C의 온도에서 60 분동안 이미드화 반응을 수행하여, 폴리이미드 박막(LPI-2)을 제조하였다. 폴리이미드 박막의 두께는 1,000 Å의 범위로 제어하였으며, 이미드화도는 FT-IR 분광기를 사용하여 측정하였다.

[0035] 실시예 3. 폴리이미드 박막(LPI-3) 박막의 제조

[0036] 교반기와 질소주입장치를 부착한 100 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 파라-페닐렌디아민(p-PDA) 10.8 g(0.1 mol)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시킨 후, 벤조페논테트라카르복실산 이무수물[BTDA] 32.2 g(0.1 mol)을 서서히 첨가하였다. 이때 고형분의 농도는 20 중량%로 하였으며, 반응온도를 0~10 °C로 유지시키면서 3 시간동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, N-메틸-2-피롤리돈을 용매로 하여 0.5 g/dl의 농도로 30 °C에서 고유점도를 측정하였다. 제조된 폴리이미드 용액에 2 g의 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]언덱-7-센을 촉매로서 첨가한 후, 스핀코팅하였으며, 200 °C의 온도에서 60 분동안 이미드화 반응을 수행하여, 폴리이미드 박막(LPI-3)을 제조하였다. 폴리이미드 박막의 두께는 1,000 Å의 범위로 제어하였으며, 이미드화도는 FT-IR 분광기를 사용하여 측정하였다.

[0037] **실시예 4. 폴리이미드 박막(LPI-4) 박막의 제조**

[0038] 교반기와 질소주입장치를 부착한 100 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 파라-페닐렌디아민(*p*-PDA) 10.8 g(0.1 mol)을 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시킨 후, 옥시디프탈산 이무수물[ODPA] 31.0 g(0.1 mol)을 서서히 첨가하였다. 이때 고형분의 농도는 20 중량%로 하였으며, 반응온도를 0~10 ℃로 유지시키면서 3 시간 동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, *N*-메틸-2-피롤리돈을 용매로 하여 0.5 g/dl의 농도로 30 ℃에서 고유점도를 측정하였다. 제조된 폴리아믹산 용액에 2 g의 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]엔텍-7-센을 촉매로서 첨가한 후, 스핀코팅하였으며, 200 ℃의 온도에서 60 분동안 이미드화 반응을 수행하여, 폴리이미드 박막(LPI-4)을 제조하였다. 폴리이미드 박막의 두께는 1,000 Å의 범위로 제어하였으며, 이미드화도는 FT-IR 분광기를 사용하여 측정하였다.

[0039] **실시예 5. 폴리이미드 박막(LPI-5) 박막의 제조**

[0040] 교반기와 질소주입장치를 부착한 100 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 파라-페닐렌디아민(*p*-PDA) 10.8 g(0.1 mol)을 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시킨 후, 비프탈산 이무수물[BPDA] 29.6 g(0.1 mol)을 서서히 첨가하였다. 이때 고형분의 농도는 20 중량%로 하였으며, 반응온도를 0~10 ℃로 유지시키면서 3 시간 동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, *N*-메틸-2-피롤리돈을 용매로 하여 0.5 g/dl의 농도로 30 ℃에서 고유점도를 측정하였다. 제조된 폴리아믹산 용액에 2 g의 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]엔텍-7-센을 촉매로서 첨가한 후, 스핀코팅하였으며, 120 ℃의 온도에서 60 분 동안 이미드화 반응을 수행한 후, 진공오븐에서 1시간동안 후열처리 반응을 수행하여 폴리이미드 박막(LPI-8)을 제조하였다. 폴리이미드 박막의 두께는 1,000 Å의 범위로 제어하였으며, 이미드화도는 FT-IR 분광기를 사용하여 측정하였다.

[0041] **실시예 6. 폴리이미드 박막(LPI-6) 박막의 제조**

[0042] 교반기와 질소주입장치를 부착한 100 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 파라-페닐렌디아민(*p*-PDA) 9.7 g(0.09 mol)과 1-(3,5-디아미노페닐)-3-옥타데실-숙시닉이미드(DA-IM-18) 4.6 g (0.01 mol) 을 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시킨 후, 비프탈산 이무수물[BPDA] 29.6 g(0.1 mol)을 서서히 첨가하였다. 이때 고형분의 농도는 20 중량%로 하였으며, 반응온도를 0~10 ℃로 유지시키면서 3 시간 동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, *N*-메틸-2-피롤리돈을 용매로 하여 0.5 g/dl의 농도로 30 ℃에서 고유점도를 측정하였다. 제조된 폴리아믹산 용액에 2 g의 2,6-디메틸피페리딘를 첨가한 후, 스핀코팅하였으며, 200 ℃의 온도에서 60 분 동안 이미드화 반응을 수행하여 폴리이미드 박막(LPI-6)을 제조하였다. 폴리이미드 박막의 두께는 1,000 Å의 범위로 제어하였으며, 이미드화도는 FT-IR 분광기를 사용하여 측정하였다.

[0043] **실시예 7. 폴리이미드 박막(LPI-7) 박막의 제조**

[0044] 교반기와 질소주입장치를 부착한 100 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 파라-페닐렌디아민(*p*-PDA) 10.8 g(0.1 mol)을 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시킨 후, 비프탈산 이무수물[BPDA] 29.6 g(0.1 mol)을 서서히 첨가하였다. 이때 고형분의 농도는 20 중량%로 하였으며, 반응온도를 0~10 ℃로 유지시키면서 3 시간 동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, *N*-메틸-2-피롤리돈을 용매로 하여 0.5 g/dl의 농도로 30 ℃에서 고유점도를 측정하였다. 제조된 폴리아믹산 용액에 2 g의 1,4-디아자바이시클로[5,4,0]엔텍-7-센을 촉매로서 첨가한 후, 스핀코팅하였으며, 160 ℃의 온도에서 60 분 동안 이미드화 반응을 수행한 후, 진공오븐에서 1시간동안 후열처리 반응을 수행하여 폴리이미드 박막(LPI-7)을 제조하였다. 폴리이미드 박막의 두께는 1,000 Å의 범위로 제어하였으며, 이미드화도는 FT-IR 분광기를 사용하여 측정하였다.

[0045] **실시예 8. 폴리이미드 박막(LPI-8) 박막의 제조**

[0046] 교반기와 질소주입장치를 부착한 100 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 파라-페닐렌디아민(*p*-PDA) 10.8 g(0.1 mol)을 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시킨 후, 비프탈산 이무수물[BPDA] 29.6 g(0.1 mol)을 서서히 첨가하였다. 이때 고형분의 농도는 20 중량%로 하였으며, 반응온도를 0~10 ℃로 유지시키면서 3 시간 동안 반응을 진행시켰다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, *N*-메틸-2-피롤리돈을 용매로 하

여 0.5 g/dl의 농도로 30 ℃에서 고유점도를 측정하였다. 제조된 폴리아믹산 용액에 2 g의 2,6-디메틸피페리딘을 촉매로서 첨가한 후, 스펀코팅하였으며, 200 ℃의 온도에서 60 분 동안 이미드화 반응을 수행하여 폴리이미드 박막(LPI-8)을 제조하였다. 폴리이미드 박막의 두께는 1,000 Å의 범위로 제어하였으며, 이미드화도는 FT-IR 분광기를 사용하여 측정하였다.

[0047] **비교예 1. 폴리이미드(HPI-1)의 제조**

[0048] 교반기와 질소주입장치를 부착한 100 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 파라-페닐렌디아민(*p*-PDA) 10.8 g(0.1 mol)을 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시킨 후, 비프탈산 이무수물[BPDA] 29.6 g(0.1 mol)을 서서히 첨가하였다. 이때 고형분의 농도는 20 중량%로 하였으며, 반응온도를 0~10 ℃로 유지시키면서 3 시간동안 반응을 진행시켰다. 제조된 폴리아믹산 용액을 스펀코팅한 후, 200 ℃의 온도에서 120 분동안 이미드화 반응을 수행하여 폴리이미드 박막(HPI-1)을 제조하였다. 폴리이미드 박막의 두께는 1,000 Å의 범위로 제어하였으며, 이미드화도는 FT-IR 분광기를 사용하여 측정하였다.

[0049] **비교예 2. 폴리이미드(HPI-2)의 제조**

[0050] 교반기와 질소주입장치를 부착한 100 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 파라-페닐렌디아민(*p*-PDA) 10.8 g(0.1 mol)을 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시킨 후, 비프탈산 이무수물[BPDA] 29.6 g(0.1 mol)을 서서히 첨가하였다. 이때 고형분의 농도는 20 중량%로 하였으며, 반응온도를 0~10 ℃로 유지시키면서 3 시간동안 반응을 진행시켰다. 제조된 폴리아믹산 용액을 스펀코팅한 후, 400 ℃의 온도에서 120 분동안 이미드화 반응을 수행하여 폴리이미드 박막(HPI-1)을 제조하였다. 폴리이미드 박막의 두께는 1,000 Å의 범위로 제어하였으며, 이미드화도는 FT-IR 분광기를 사용하여 측정하였다.

[0051] 상기 실시예 1~8과 비교예 1~2에 따라 제조된 폴리아믹산의 단량체 조성, 고유점도를 다음 표 1에 나타내었다.

표 1

폴리아믹산	단량체 조성(몰비)			경화 온도(℃)	촉매	고유점도 (g/dl)
	산 이무수물	디아민-I	디아민-II			
실시예 1 (LPI-1)	BPDA(10)	<i>p</i> -PDA(10)	-	200	1,8-디아자바이시클로 [5.4.0]언덱-7-센	1.54
실시예 2 (LPI-2)	PMDA(10)	<i>p</i> -PDA(10)	-	200	1,8-디아자바이시클로 [5.4.0]언덱-7-센	1.79
실시예 3 (LPI-3)	BTDA(10)	<i>p</i> -PDA(10)	-	200	1,8-디아자바이시클로 [5.4.0]언덱-7-센	0.95
실시예 4 (LPI-4)	ODPA(10)	<i>p</i> -PDA(10)	-	200	1,8-디아자바이시클로 [5.4.0]언덱-7-센	0.98
실시예 5 (LPI-5)	BPDA(10)	<i>p</i> -PDA(10)	-	120	1,8-디아자바이시클로 [5.4.0]언덱-7-센	1.54
실시예 6 (LPI-6)	BPDA(10)	<i>p</i> -PDA(9)	DA-L-18IM (1)	200	2,6-디메틸피페리딘	0.57
실시예 7 (LPI-7)	BPDA(10)	<i>p</i> -PDA(10)	-	200	1,4-디아자바이시클로 [2.2.2]옥탄	1.54
실시예 8 (LPI-8)	BPDA(10)	<i>p</i> -PDA(10)	-	200	2,6-디메틸피페리딘	1.54
비교예 1 (HPI-1)	BPDA(10)	<i>p</i> -PDA(10)	-	200	-	1.54
비교예 2 (HPI-2)	BPDA(10)	<i>p</i> -PDA(10)	-	400	-	1.54

[0052]

[0053] 본 발명의 상기 가용성 폴리이미드 수지의 고유점도는 0.57~1.79 dl/g이었고, GPC(gel permeation chromatography)에 의해 측정된 중량평균 분자량은 10,000~500,000 g/mol 범위에 있었으며 용매 주형에 의한 필름 성형성이 매우 우수한 것으로 나타났다.

[0054] 실험예 : 폴리이미드 박막의 제조 및 특성 평가

[0055] 상기 실시예 1~8과 비교예 1~2 에서 제조한 폴리아믹산 용액을 스핀 코팅하여 1000 Å의 두께로 박막화한 후, 90 °C의 온도에서 2분간 열처리하여 용매를 제거하였다. 이어, 120~400 °C 사이의 온도에서 60~120 분 동안 건조하여 폴리이미드 박막을 제조하였다.

[0056] [폴리이미드 박막의 특성 평가]

[0057] (1) 용해도

[0058] 본 발명에서는 폴리아믹산 용액의 열경화조건 및 촉매의 종류를 변화시켜가며 폴리이미드 박막을 제조하였으며, 120~400 °C의 온도 범위에서 60~120 분간 열처리한 후, 포토레지스트 스트립퍼 및 에천트에 대한 안정성 평가 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

[0059] (2) 열적특성

[0060] 본 발명에서 제조한 폴리이미드 수지의 열적특성을 알아보기 위하여 실시예 1~8과 비교예 1~2로부터 제조된 폴리이미드 수지를 박막 코팅 후 120~400 °C의 온도에서 열처리한 후 열중량 분석을 이용하여 초기분해온도를 구하였으며, 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

표 2

폴리이미드	열분해 온도(°C)	용해도	
		ITO 에천트	포토레지스트 제거제
실시예 1 (LPI-1)	500	×	×
실시예 2 (LPI-2)	510	×	×
실시예 3 (LPI-3)	485	×	×
실시예 4 (LPI-4)	490	×	×
실시예 5 (LPI-5)	498	×	×
실시예 6 (LPI-6)	450	×	×
실시예 7 (LPI-7)	490	×	×
실시예 8 (LPI-8)	490	×	×
비교예 1 (HPI-1)	450	◎	◎
비교예 2 (HPI-2)	500	×	×

[0061]

[0062] ◎: 용해, ×: 불용

[0063] 상기의 표 2에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예 1~8 에 따라 제조된 폴리이미드계 수지들은 120~200 ℃ 범위의 낮은온도에서 이미드화반응을 진행시켰음에도 불구하고, 포토레지스트 제거제 및 ITO 에칭트에 용해되지 않는 우수한 내용제성을 나타내었으며, 이는 400 ℃의 고온에서 반응이 수행된 HPI-2와 동등할 정도의 우수한 특성을 나타내었다. 반면 촉매를 사용하지 않고 200 ℃의 온도에서 경화반응이 진행된 HPI-1의 경우에는 해당용액에 모두 용해되는 결과를 보였다.

[0064] 또한 실시예 1~8의 폴리이미드 박막은 450~510 ℃ 범위의 높은 열분해온도를 나타내었다.

[0065] (3) 표면장력, 유전상수 및 전계효과전하이동도

[0066] [유전상수 측정]

[0067] 실시예 1~8과 비교예 1~2로부터 제조된 폴리이미드 박막의 유전상수를 측정하기 위해서 본 발명에서는 유리기판 위에 40 nm 두께의 금을 10⁻⁶ torr의 진공하에서 열증착하였다. 여기에 폴리이미드 용액을 스핀 코팅하여 3000~5000 Å의 두께로 박막화한 후 90 ℃의 온도에서 2분간 열처리하여 용매를 제거하였다. 이어, 120~400 ℃의 온도에서 60~120 분 동안 건조하였다. 얻어진 폴리이미드 박막 위에 지름 2 cm의 금을 40 nm의 두께로 박막 증착한 후 임피던스 계전기(impedance analyzer)를 이용하여 1 MHz의 주파수에서 유전상수를 측정하였다.

표 3

폴리이미드	이미드화도(%)	유전상수 (at 10 kHz)	표면장력 (dyne/cm)	전계효과전하이동도 (cm ² /V·s)
실시예 1 (LPI-1)	~100	3.50	48.5	0.64
실시예 2 (LPI-2)	98	3.85	50.2	0.67
실시예 3 (LPI-3)	95	3.46	47.0	0.89
실시예 4 (LPI-4)	96	3.20	45.0	0.56
실시예 5 (LPI-5)	100	3.60	48.0	0.68
실시예 6 (LPI-6)	99	2.9	32.0	0.89
실시예 7 (LPI-7)	97	3.46	47.0	0.60
실시예 8 (LPI-8)	95	3.40	48.5	0.55
비교예 1 (HPI-1)	0	3.87	52.0	0.12
비교예 2 (HPI-2)	100	3.50	48.0	0.35

[0068]

[0069] [유기박막트랜지스터의 제작]

[0070] 상기의 표 3에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예 1~8 에 따라 제조된 폴리이미드계 수지들은 2.0~4.0 범위의 유전상수와 30~55 dyne/cm 범위의 표면에너지를 가지고 있었으며 중합체 내에 옥타데실 측쇄기를 함유한 단량체인 DA-L-18IM가 도입된 LPI-6의 경우 가장 낮은 유전상수 및 표면에너지를 나타내었다. 또한, 이미드화도의 증가 및 표면에너지의 감소는 전계효과 전하이동도의 증가효과를 보였으며 그 결과 0.1~1.00 cm²/V·s 범위의 우수한 전계효과전하이동도를 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0071] 도 1은 저온경화반응에 의해 제조된 폴리이미드(LPI-1)를 절연막으로 도입한 전유기 박막트랜지스터 소자의 I-V 곡선이다.

도면

도면1

