



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년07월20일
(11) 등록번호 10-1050370
(24) 등록일자 2011년07월13일

(51) Int. Cl.
C08L 79/08 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01B 3/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0076251
(22) 출원일자 2009년08월18일
심사청구일자 2009년08월18일
(65) 공개번호 10-2011-0018668
(43) 공개일자 2011년02월24일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080066033 A
KR1020080056177 A
W02008126818 A1
JP2008163210 A

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전 유성구 장동 100번지
(72) 발명자
안택
대전광역시 유성구 지족동 874 열매마을3단지
307-1004호
이미혜
대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 207-304
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 17 항

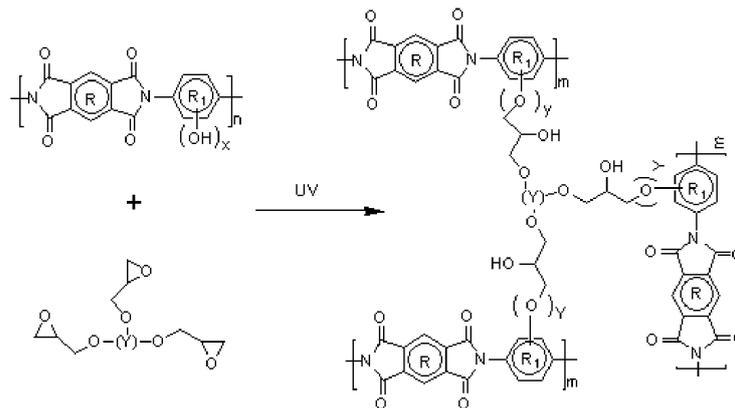
심사관 : 이상우

(54) 폴리이미드를 포함하는 유기절연체 형성용 조성물, 및 이를 이용한 유기절연체 및 유기박막트랜지스터

(57) 요약

본 발명은 차세대 플렉시블 디스플레이 등에서 구동스위칭 소자로서 응용이 가능한 유기박막트랜지스터(OTFT)에 적용할 수 있고, 저온 공정 및 광중합법에 의해 광경화가 가능한 신규 유기절연체 형성용 조성물, 이로부터 제조된 유기절연체 및 상기 유기절연체를 포함하는 유기박막트랜지스터에 관한 것이다. 보다 상세하게는 히드록시기를 가지는 폴리이미드 유도체와 에폭시 화합물을 포함하는 유기절연체 형성용 조성물을 이용하여 광경화를 함으로써, 상기 폴리이미드의 히드록시기와 에폭시 화합물의 에폭사이드기가 반응하여 공유결합으로 가교되어 최종적으로 가교된 폴리이미드계 고분자를 형성하게 되며, 이의 유기절연체 응용 시 내화학성, 누설전류밀도의 향상을 가져오며, 또한 유기박막트랜지스터로의 응용 시 저온 공정 및 초박막 유기절연체를 형성할 수 있으므로 구동전압의 향상 또한 이를 수 있다. 또한 유기절연체 조성물의 경우 용액공정이 가능하기 때문에 공정단순화 및 비용절감 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
이진희
대전광역시 중구 삼성동 167-1

김지영
경상북도 경주시 성건동 647-4

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 SK-0903-02/F0004012200831100600011573F000400020083
부처명 산업기술연구회/지식경제부
연구관리전문기관
연구사업명 협동연구사업/산업기술개발사업
연구과제명 LCD backplane용 고성능 절연 소재 기술 개발/저온용액공정용 초박막 유기절연체의
개발-신뢰성평가 완료 및 대량화기술 확립
기여율
주관기관 한국화학연구원/경상대학교산학협력단
연구기간 2009년07월01일~2010년06월30일/2008년06월01일~2009년05월31 일

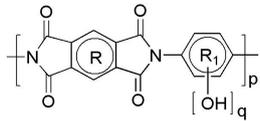
특허청구의 범위

청구항 1

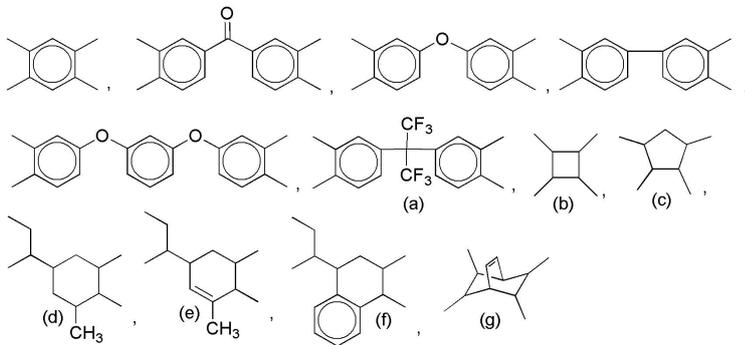
하기 화학식 1의 히드록시기를 갖는 폴리이미드 유도체; 및

하기 화학식 2의 에폭시 화합물 또는 하기 화학식 3의 에폭시 화합물;을 포함하는 유기절연체 형성용 조성물:

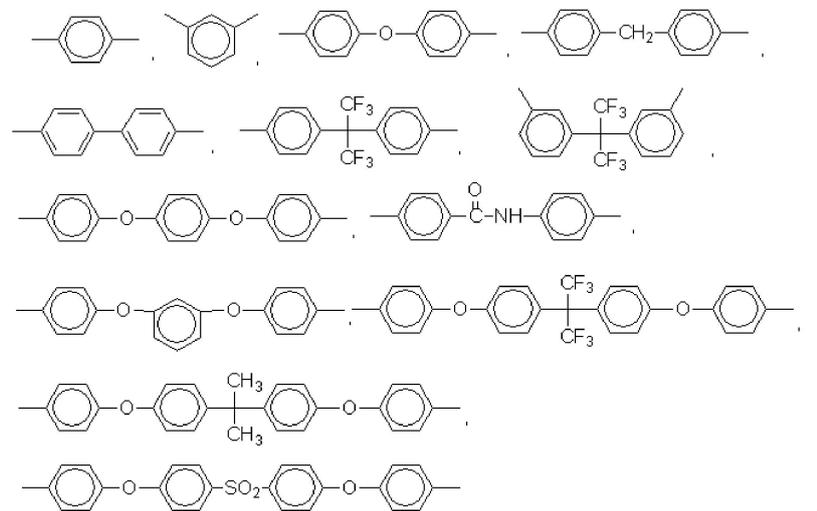
[화학식 1]



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

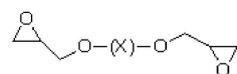


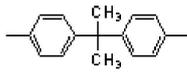
은 하기 구조 중에서 선택된 1종 이상의 2가지이고

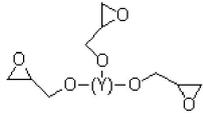


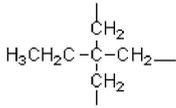
p는 10 내지 20,000의 자연수이며, q는 1 내지 10의 정수이며;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, (X)는  또는 $-(CH_2)_n-$ 이고, 이때 n은 2~20의 정수이며;
 [화학식 3]



상기 화학식 3에서, (Y)는  이다.

청구항 2

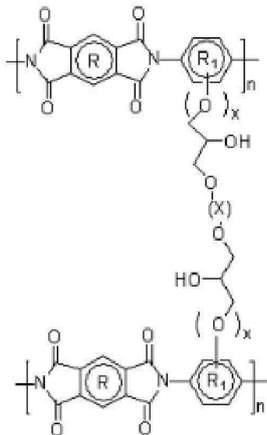
제1항에 있어서,

광개시제 또는 유기용매 중 하나 이상을 더 포함하는 것이 특징인 유기절연체 형성용 조성물.

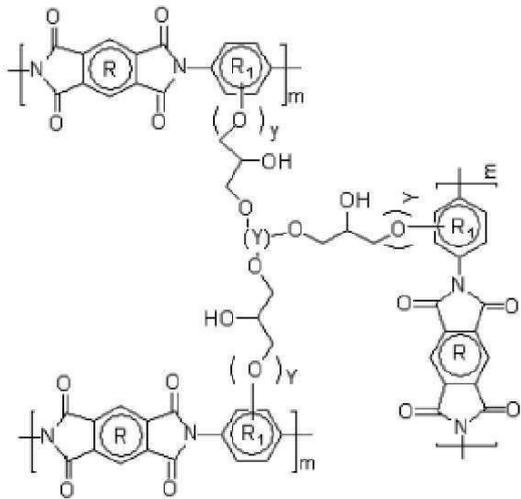
청구항 3

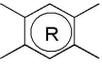
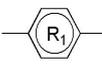
하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 폴리이미드계 가교 고분자:

[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 4 및 화학식 5에서, , , (X) 및 (Y)는 제1항에서 정의된 바와 동일하고; n 및 m은 각각 독립적으로 10 내지 20,000의 자연수이며; x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 폴리이미드계 가교 고분자는 질량평균 분자량이 5,000 내지 1,000,000 g/mol인 것이 특징인 폴리이미드계 가교 고분자.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 폴리이미드계 가교 고분자는 제1항에 따른 유기절연체 형성용 조성물을 경화시켜 제조되는 것이 특징인 폴리이미드계 가교 고분자.

청구항 6

제5항에 있어서,

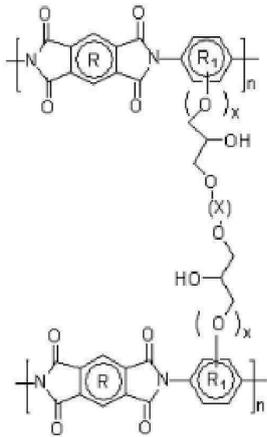
상기 유기절연체 형성용 조성물은 광개시제 또는 유기용매 중 하나 이상을 더 포함하는 것이 특징인 폴리이미드계 가교 고분자.

청구항 7

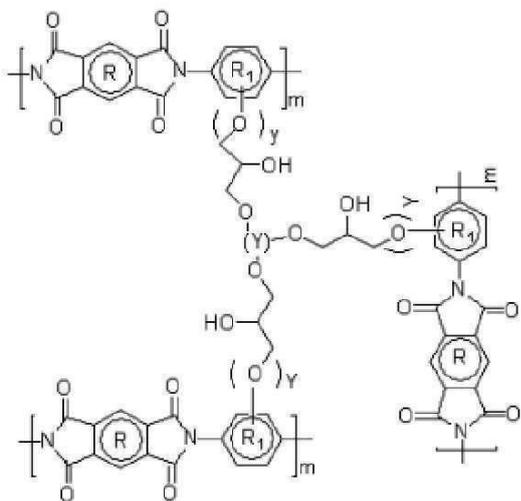
유리 또는 플라스틱의 기판, 게이트 전극, 유기절연막, 유기반도체층, 소스 전극 및 드레인 전극을 순차적으로 포함하는 유기박막트랜지스터로서,

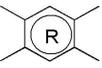
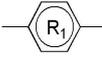
상기 유기절연막은 상기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 폴리이미드계 가교 고분자를 포함하는 것이 특징인 유기박막트랜지스터:

[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 4 및 화학식 5에서, , , (X) 및 (Y)는 제1항에서 정의된 바와 동일하고; n 및 m은 각각 독립적으로 10 내지 20,000의 자연수이며; x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유기절연막은 제1항에 따른 유기절연체 형성용 조성물을 포함하는 코팅액을 상기 게이트 전극이 형성된 기판 상에 도포한 후 광경화시켜 제조되는 것이 특징인 유기박막트랜지스터.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기절연체 형성용 조성물은 광개시제 또는 유기용매 중 하나 이상을 더 포함하는 것이 특징인 유기박막트랜지스터.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 광경화는 UV 조사 후 100℃ 내지 200℃의 열처리를 통하여 이루어지는 것이 특징인 유기박막트랜지스터.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 UV 조사는 500mJ 내지 7000mJ 범위에서 수행되는 것이 특징인 유기박막트랜지스터.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 도포는 스펀코팅, 잉크젯 프린팅, 롤코팅, 스크린 프린팅, 및 딥핑으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 방법으로 수행되는 것이 특징인 유기박막트랜지스터.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 유기절연막은 두께가 30 nm 내지 3000 nm 범위인 것이 특징인 유기박막트랜지스터.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 유기반도체층은 펜타센, 금속 프탈로시아닌, 폴리티오펜, 페닐렌비닐렌, C₆₀, 페닐렌테트라카르복실산2무수물(phenylenetetracarboxylic dianhydride), 나프탈렌테트라카르복실산2무수물(naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 플루오르화 프탈로시아닌 (fluorophthalocyanine) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 특징인 유기박막트랜지스터.

청구항 15

제7항에 있어서,

유기박막트랜지스터는 전계이동도가 0.01 ~ 10cm²/Vs의 범위에 있는 것이 특징인 유기박막트랜지스터.

청구항 16

제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 유기박막트랜지스터를 구비하는 표시소자.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 표시소자는 유기발광디스플레이, 전자종이 또는 액정디스플레이로부터 선택되는 것이 특징인 표시소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 차세대 플렉시블 디스플레이 등에서 구동스위칭 소자로서 응용이 가능한 유기박막트랜지스터(OTFT)에 적용할 수 있고, 저온 공정 및 광증합법에 의해 광경화가 가능한 신규 유기절연체 형성용 조성물, 이로부터 제조된 유기절연체 및 상기 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-트랜지스터(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 단순화 시킬 수 있으며 저온 공정이 가능한 장

점이 있다.

- [0003] 일반적으로 유기박막트랜지스터의 절연체로는 무기물인 실리콘 디옥사이드 (SiO₂) 등이 사용되며 유기물로는 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤론(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 소자 특성에 핵심적인 부분이다.
- [0004] 유기박막트랜지스터의 우수한 특성을 얻기 위해서는 절연 특성이 우수한 유기절연체의 개발이 필수적이며, 유연한 기판에 유기박막트랜지스터를 구현하기 위해 유기절연체 박막의 형성공정 온도 또한 저온 공정이 가능하여야 한다. 또한 유기절연체는 유기박막트랜지스터를 이용한 실제 어레이 소자 제작을 위해서 패터닝 될 필요가 있다.
- [0005] 폴리이미드는 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 폴리이미드는 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 유전 상수 등을 가지며, 이미드화 반응을 위한 공정온도가 높고 광경화에 의한 패턴의 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 내화학성을 낮추는 단점이 있어왔다. 이러한 문제점에도 불구하고 최종으로 용해 가능한 유기절연체의 개발은 차세대 저가 디스플레이 및 유기소자의 구현에 필수적이다.
- [0008] 히드록시기를 포함하는 폴리이미드계 고분자를 광이성화 반응으로 인해 경화반응이 가능하게 하기 위하여 신나모일(cinnamoyl)기 등 다양한 아크릴로일(acryloyl)기와 반응시켜 신규 유기고분자를 제조하여 이를 유기박막트랜지스터 소자의 유기절연막으로 응용하는 보고 (국내 출원번호: 2008-0109072, 저온 공정 및 광경화 가능한 유기절연체 및 이를 사용한 유기박막트랜지스터)는 히드록시기를 포함하는 폴리이미드계 고분자를 이용하여 추가적으로 화학적 반응기를 도입하여 광경화 특성을 부여하는 방법이다. 이러한 최종 폴리이미드계 고분자의 추가적인 화학반응 없이 저온 공정 및 광경화 가능한 유기절연체 형성용 조성물의 개발이 필요한 실정이다. 즉, 고내열 폴리이미드 수지를 이용하여 저온에서 광경화 공정이 가능한 유기절연체 조성물의 개발, 및 이의 유기절연막으로의 응용 시 내화학성 및 절연특성, 공정성의 향상을 가져올 수 있고 용액공정이 가능하기 때문에 공정단순화 및 비용절감 효과를 가질 수 있는 유기절연체 형성용 조성물의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0009] 본 발명에서는 차세대 플렉시블 디스플레이 등에서 구동스위칭 소자로서 응용이 가능한 유기박막트랜지스터(OTFT)의 핵심 구성 성분인 유기절연체를 제조하기 위한 유기절연체 형성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 이에, 본 발명은 히드록시기를 포함하는 폴리이미드 유도체와 광에 의해서 폴리이미드 수지와 경화가 가능한 에폭시 화합물을 이용한 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 이러한 유기절연체 형성용 조성물을 이용하고 저온에서 광경화 반응을 통해 제조되는 새로운 폴리이미드계 고분자를 포함함으로써 내화학성, 절연 특성 등이 향상되는 유기절연체 및 유기박막트랜지스터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- [0012] 본 발명에서는 히드록시기를 갖는 폴리이미드 유도체와 에폭시 화합물을 포함하는 유기절연체 형성용 조성물을

제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 새로운 폴리이미드계 가교 고분자를 제공한다. 본 발명의 폴리이미드계 가교 고분자는 상기 유기절연체 형성용 조성물을 이용하여 제조되는 고분자, 구체적으로는 상기 조성물 내의 히드록시기를 갖는 폴리이미드 유도체와 에폭시 화합물의 반응 결과물이다.

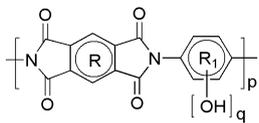
[0014] 본 발명의 폴리이미드계 가교 고분자는 유기절연막, 바람직하게는 유기박막트랜지스터의 유기절연막의 구성물질로서 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 본 발명의 유기절연체 형성용 조성물을 이용하여 용액공정으로 유기절연막을 형성하고, 이어서 저온 광경화를 통하여 내화학적, 절연 특성 등이 향상된 초박막화 형태의 최종 유기절연막을 제조할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 폴리이미드계 가교 고분자의 유기절연막을 포함하는 유기박막트랜지스터, 바람직하게는 상기 유기절연체 형성용 조성물의 도포 및 경화를 통해 형성되는 유기절연막을 포함하는 유기박막트랜지스터, 및 상기 유기박막트랜지스터를 포함하는 표시소자를 제공한다.

[0016] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

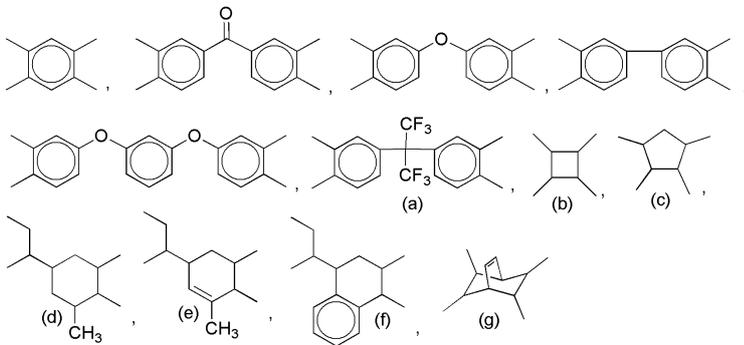
[0017] 본 발명의 유기절연체 형성용 조성물은, 하기 화학식 1의 히드록시기를 갖는 폴리이미드 유도체; 및 하기 화학식 2의 에폭시 화합물 또는 하기 화학식 3의 에폭시 화합물;을 포함한다.

[0018] [화학식 1]



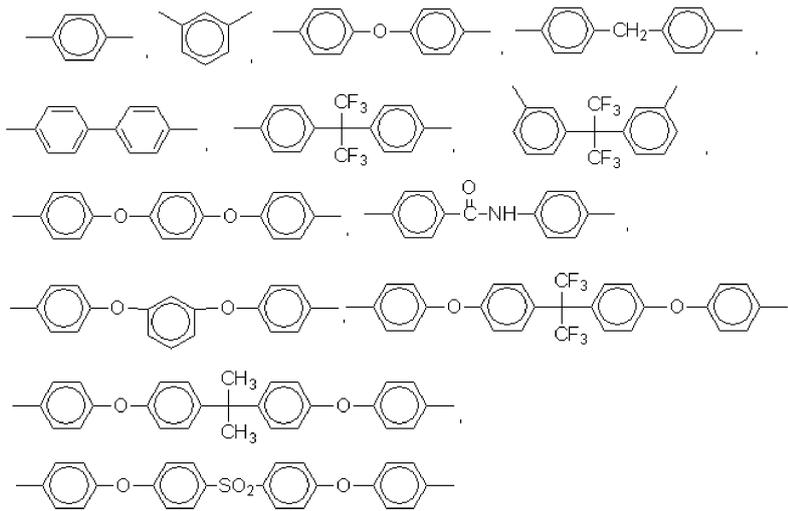
[0019]

[0020] 상기 화학식 1에서, 은 하기 구조 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 4가기로서, 반드시 구조식 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 및 (g) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 지방족 고리계 4가기를 포함하며



[0021]

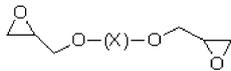
[0022] 은 하기 구조 중에서 선택된 1종 이상의 2가기이고



[0023] ;

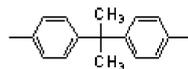
[0024] p는 10 내지 20,000의 자연수이며, q는 1 내지 10의 정수이며;

[0025] [화학식 2]



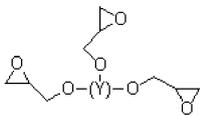
[0026]

[0027] 상기 화학식 2에서, (X)는



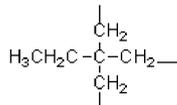
또는 $-(CH_2)_n-$ 이고, 이때 n은 2~20의 정수이며;

[0028] [화학식 3]



[0029]

[0030] 상기 화학식 3에서, (Y)는



이다.

[0031] 본 발명에서 상기 화학식 1의 히드록시기를 갖는 폴리이미드 유도체는 중량평균 분자량 5,000 내지 1,000,000 g/mol인 것이 바람직한데, 이는 상기 분자량이 5,000 g/mol 미만인 경우에는 유기절연막 자체의 저분자량에 의한 누설전류 등의 문제점이 발생할 수 있고, 상기 분자량이 1,000,000 g/mol을 초과하는 경우에는 가교 유기절연막 형성 공정에서 높은 분자량에 의한 가공성이 현저히 떨어지는 점에서 분리할 수 있기 때문이다. 또한 본 발명에 따른 폴리이미드 유도체는 고유점도 0.1 내지 1.5 dL/g, 유리전이 온도 범위 150 내지 500 °C의 특성을 가진다.

[0032] 또한, 본 발명의 유기절연체 형성용 조성물에 포함되는 상기 화학식 1의 히드록시기를 갖는 폴리이미드 유도체는 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.

[0033] 본 발명의 유기절연체 형성용 조성물은 광개시제 또는 유기용매 중 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

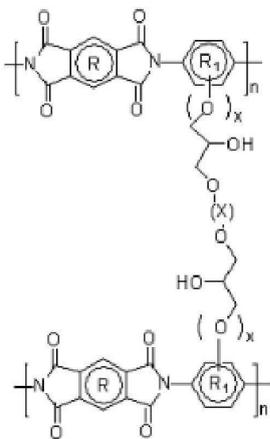
[0034] 상기 광개시제는 특별히 한정되지는 않고, 당업계에 알려진 통상의 광개시제가 사용될 수 있다. 이의 비제한적인 예로는, 트리페닐설포늄 트리플레이트, 광개시제는 벤조페논, o-벤조일벤조산메틸, 4,4-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4-비스(디에틸아미노)벤조페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-

2-페닐-2-페닐아세토페논, 2-메틸-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부타논, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드, 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드 등이 있다. 또한, 아조비스이소부티로니트릴(2,2'-Azobis(isobutyronitrile))과 같은 아조계 화합물, 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxide)와 같은 유기과산화물 등도 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 상기 물질들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[0035] 상기 유기용매는 상기 화학식 1의 히드록시기를 갖는 폴리이미드 유도체와 화학식 2 또는 화학식 3의 에폭시 화합물을 모두 용해시키면서 화학반응을 유도하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 유기용매의 비제한적인 예를 들면, 디메틸설폭사이드 (DMSO), N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드 (DMF), 감마부티로 락톤, 헥사플루오로프로렌렌 (HFP) 및 디메틸아세트아미드 (DMAc) 등이 있다.

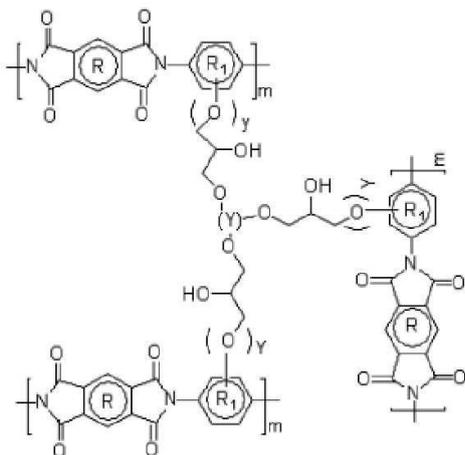
[0036] 본 발명의 폴리이미드계 가교 고분자는 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 폴리이미드계 가교 고분자이며, 바람직하게는 유기절연막용, 바람직하게는 유기박막트랜지스터의 유기절연막용 고분자이다.

[0037] [화학식 4]



[0038]

[0039] [화학식 5]



[0040]

[0041] 상기 화학식 4 및 화학식 5에서, , , (X) 및 (Y)는 상기 화학식 1 내지 화학식 3에서 정의된 바와 동일하고; n 및 m은 각각 독립적으로 10 내지 20,000의 자연수이며; x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

[0042] 상기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 폴리이미드계 가교 고분자는 질량평균 분자량이 5,000 내지 1,000,000 g/mol의 범위이다.

- [0043] 본 발명에서, 상기 유기절연체 형성용 조성물, 즉 화학식 1의 폴리이미드 유도체와 화학식 2 또는 화학식 3의 에폭시 화합물을 포함하는 조성물을 사용하여 박막을 제조하고 자외선을 조사하여 가교반응을 수행하여 에테르기, 탄소-탄소, 탄소-수소 결합들로 이루어진 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 신규한 폴리이미드계 가교 고분자를 형성하게 된다. 상기 폴리이미드계 가교 고분자로 이루어진 유기절연박막의 경우 기존의 용액공정 가능한 폴리이미드에 비하여 내화학성 및 절연특성 등의 물성이 훨씬 향상된다. 즉 저온에서 공정이 가능한 장점과 폴리이미드의 가교로 인한 박막의 기계적 특성이 동시에 향상되는 결과를 가져올 수 있다. 또한 광경화 형태로 인해 절연막의 고정체화가 용이하다.
- [0044] 한편, 본 발명에서 화학식 4 또는 화학식 5의 폴리이미드계 가교 고분자로 이루어진 절연박막을 제조하는 방법의 일예를 구체적으로 살펴보면 다음과 같다. 먼저 유기용매에 화학식 1의 폴리이미드 유도체와 화학식 2 또는 화학식 3의 에폭시 화합물을 용해시켜 고분자 혼합용액을 제조한다. 상기 용매는 상기 두 성분을 모두 용해시키면서 화학반응을 유도하지 않는 것으로, 구체적인 예는 앞에서 설명한 바와 같다.
- [0045] 상기 제조된 고분자 혼합용액에 자외선 조사 시 산을 발생하여 경화 반응을 촉진시킬 수 있는 광개시제 (트리페닐설포니움 트리플레이트, 벤조일퍼옥사이드 등)을 촉매량 첨가하여 광경화 반응을 촉진시킨다. 상기와 같은 혼합용액을 유리판, 플라스틱판 등의 표면에 박막 코팅하여 필름을 형성한다. 상기 형성된 박막을 100 ℃에서 5~10분 어닐링시켜서 잔량의 용매를 제거하고 0~10 J의 자외선을 조사하여 광경화를 시키고 100~200 ℃의 온도에서 30~60분 정도 최종적으로 박막을 경화 시킨다. 상기와 같은 조건으로 제조된 가교된 폴리이미드 고분자막은 내열성, 절연특성이 우수한 유기절연박막으로 유기박막트랜지스터 등에 이용될 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 상기 화학식 4 또는 화학식 5의 가교된 폴리이미드계 고분자는, 표면장력이 20 ~ 50 dyne/cm의 범위에 있으며, 유전상수가 2 ~ 6 범위에 있다. 또한, 200~400 nm의 파장을 가지는 자외광을 조사함에 의해 10 ~ 50 μm의 미세패턴이 형성이 가능하였으며 혼합용액에서 최종 박막 제조에서의 최대 온도가 150 ℃ 미만이기 때문에 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리설포(polysulfone), 폴리에테르설포(polyether sulfone) 등의 플라스틱 기판 위에서 공정이 가능하다.
- [0047] 한편, 상기 화학식 1의 히드록시기를 갖는 폴리이미드 유도체는 카르복실산이무수물 및 하이드록시기를 갖는 디아민 단량체의 중합에 의하여 제조된다.
- [0048] 테트라카르복실산이무수물 단량체로서 상기 (a)~(g)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)~(g)로 표시되는 구조에 해당하는 지방족 테트라카르복실산을 전체 산이무수물 사용량에 대하여 1내지 99 몰% 범위로 사용한다.
- [0049] 즉, 테트라카르복실산이무수물 단량체로서는 비스(디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물 [6FDA (a)], 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산이무수물[CBDA; (b)], 1,2,3,4-시클로펜탄 테트라카르복실산이무수물 [CPDA; (c)], 5-(2,5-디옥소테트라히드로퓨릴)-3-메틸시클로헥산-1,2-디카르복실산이무수물(d), 5-(2,5-디옥소테트라히드로퓨릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산이무수물 [DOCDA; (e)], 4-(2,5-디옥소테트라히드로퓨릴-3-일)-테트라린-1,2-디카르복실산이무수물[DOTDA; (f)], 및 바이시클로옥텐-2,3,5,6-테트라카르복실산이무수물 [BODA; (g)] 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 지방족산이무수물이 필수성분으로 포함된다.
- [0050] 동시에 본 발명의 가용성 폴리이미드 유기절연체는 피로멜리트산이무수물, 벤조페논테트라카르복실산이무수물, 옥시디프탈산이무수물, 비프탈산이무수물 및 헥사플루오로이소프로필렌디프탈산이무수물 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 방향족 테트라카르복실산이무수물이 포함될 수 있다.
- [0051] 디아민 단량체로서는 파라-페닐렌디아민(p-PDA), 메타-페닐렌디아민(m-PDA), 4,4-옥시디아닐린(ODA), 4,4-메틸렌디아닐린(MDA), 2,2-비스아미노페닐헥사플루오로프로판(2-HFDA), 3,3-비스아미노페닐헥사플루오로프로판(3-HFDA), 메타비스아미노페녹시디페닐설포(m-BAPS), 파라비스아미노페녹시디페닐설포(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 화합물을 사용할 수 있으며 상기 디아민 단량체는 광경화 가능한 기능기와 반응이 가능한 히드록시기를 각각 최소 1개 내지 16개 까지 보유한 단량체이다.

- [0052] 본 발명에서 사용되는 화학식 2 또는 화학식 3의 에폭시 화합물은, 비제한적인 예를 들면 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜디글리시딜 에테르 및 비스페놀 A 디글리시딜 에테르, 트리메틸로일프로판 트리글리시딜 에테르 등에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 에폭시 화합물은 화학식 1의 히드록시기를 갖는 폴리이미드 유도체 100 중량부에 대하여 1~200 중량부, 보다 바람직하게는 5~100 중량부의 범위로 사용될 수 있다. 상기 함량이 200 중량부를 초과하는 경우 최종 절연막에 과다한 누설전류가 발생하여 최종 소자의 점멸비 및 전하 이동도 등이 저하되고, 1 중량부 미만인 경우 박막의 가교가 미진하여 내화학적 및 절연성의 향상이 미약하다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에서는 비스(디카르복시페닐)헥사플루오르프로판 이무수물 [6FDA (a)]와 디아민 단량체로는 히드록시기가 치환된 HAB를 이용하여 히드록시기가 치환된 가용성 폴리이미드 (6FDA-HAB)를 각각 합성하고, 합성된 폴리이미드 (6FDA-HAB)를 에폭시 화합물 중 트리메틸로일프로판 트리글리시딜 에테르와 혼합하여 유기절연체 형성용 조성물을 제조한 후, 여기에 광개시제로 벤조일퍼옥사이드등을 첨가하여 박막을 제조하고 자외선을 조사하여 최종적으로 절연박막을 제조한다. 다양한 산이수물 단량체 및 히드록시기가 치환된 디아민 단량체가 이용이 가능하고 경화를 위한 에폭시 화합물 또한 트리메틸로일프로판 트리글리시딜 에테르 외에 다양한 에폭시 화합물이 이용될 수 있다.
- [0054] 또한 본 발명은 상기 화학식 1의 히드록시기를 갖는 폴리이미드 유도체 및 화학식 2 또는 화학식 3의 에폭시 화합물의 혼합조성물을 이용하여 화학식 4 또는 화학식 5의 가교된 폴리이미드 절연박막을 저온에서 용액공정을 통해 제조하는 방법 및 상기 유기절연막을 포함하는 유기 박막트랜지스터를 제공한다.
- [0055] 본 발명에 따른 유기박막트랜지스터는 상기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 폴리이미드계 가교 고분자를 포함하는 유기절연막을 포함한다. 바람직하게는, 상기 유기절연막은 본 발명에 따른 유기절연체 형성용 조성물을 포함하는 코팅액을 상기 게이트 전극이 형성된 기판 상에 도포한 후 광경화시켜 제조되는 것이다.
- [0056] 또한, 유기박막트랜지스터는 유리 또는 플라스틱의 기판, 게이트 전극, 유기절연막, 유기반도체층, 소스 전극 및 드레인 전극을 순차적으로 포함할 수 있다.
- [0057] 도 2는 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.
- [0058] 유기절연막을 형성하기 위한 코팅액은 화학식 1의 히드록시기를 갖는 폴리이미드 유도체 및 화학식 2 또는 화학식 3의 에폭시 화합물을 포함하는 조성물의 점도 조절을 용이하게 하고 폴리이미드 유도체에 대한 용해성이 우수한 용매를 포함할 수 있으며, 적절한 용매로는 클로로포름, 테트라히드로푸란(THF), 씨클로헥산 등을 예로 들 수 있다. 상기 도포는 스펀코팅, 잉크젯 프린팅, 롤코팅, 스크린 프린팅, 및 딥핑으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 방법으로 수행될 수 있다.
- [0059] 도 1은 본 발명에 따른 화학식 1의 히드록시기를 갖는 폴리이미드 유도체와 화학식 2 또는 화학식 3의 에폭시 화합물과의 경화 메카니즘의 일예를 도시한 것으로, 유기절연체 형성용 조성물의 광 반응에 의해 가교 반응이 발생한다.
- [0060] 본 발명에서 광경화는 혼합 조성물을 박막화 하고 잔량의 용매를 없앤 후 자외선 조사 후 100℃ 내지 200℃의 열처리를 통하여 이루어진다. 상기 UV조사 에너지는 500mJ 내지 7,000mJ 범위에서 수행되는 것이 경화성 및 물성 유지 측면에서 더욱 바람직하다.
- [0061] 본 발명에서 최종 가교된 폴리이미드 유기절연막은 두께가 30 nm 내지 3,000 nm 범위로 조절할 수 있으며, 상기 범위 내에서 조절하는 것이 유기절연막의 절연성과 최종 유기박막트랜지스터의 저전압 구동 측면에서 더욱 유리하다.
- [0062] 본 발명에서 유기 반도체층은 펜타센, 금속 프탈로시아닌, 폴리티오펜, 페닐렌비닐렌, C₆₀, 페닐렌테트라카르복실산2무수물(phenylenetetracarboxylic dianhydride), 나프탈렌테트라카르복실산2무수물(naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 플루오르화 프탈로시아닌 (fluorophthalocyanine) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상으로 이루어질 수 있다.
- [0063] 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.

[0064] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 유기박막 트랜지스터를 구비하는 표시소자를 제공하며, 상기 표시소자는 유기발광디스플레이, 전자종이 또는 액정디스플레이 등으로부터 선택될 수 있다.

효과

[0065] 본 발명에 따른 화학식 1의 폴리이미드 유도체 및 화학식 2 또는 화학식 3의 에폭시 화합물을 포함하는 유기절연체 형성용 조성물 및 광경화를 통해 제조된 유기절연막의 경우 저온 및 용액공정을 통한 박막형성이 가능하고 에폭사이드기를 통한 폴리이미드 가교를 통하여 최종 유기절연체 박막의 패킹 밀도 및 절연성이 향상될 수 있다. 또한 유기절연체 박막의 광경화를 통하여 박막의 내화학성을 향상시킬 수 있으며 실제 어레이 소자 제작에서 중요한 패터닝 특성을 부여할 수 있다.

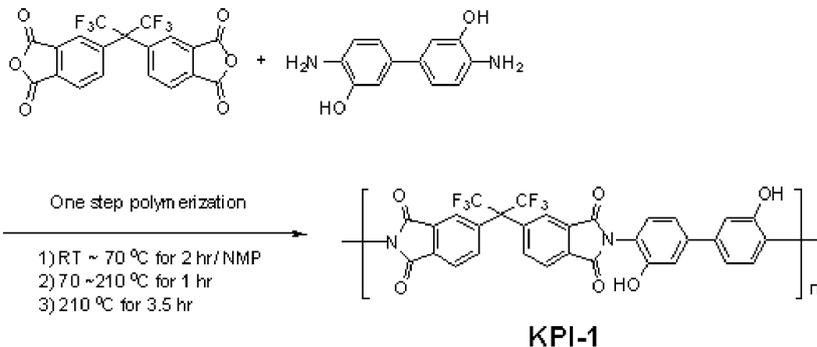
[0066] 또한, 본 발명에서 개발된 유기절연체 형성용 조성물을 이용한 유기절연박막 제조의 경우 150~160 °C 정도의 저온공정이 가능하기 때문에 유연한 플라스틱기판에 소자구현에 있어서 전혀 문제가 없다.

[0067] 따라서 본 발명의 유기절연체 형성용 조성물을 이용하여 제조된 유기절연박막의 경우, 실제 차세대 플렉시블 디스플레이 및 센서 등에 구동스위치로 응용이 가능한 유기박막트랜지스터에 사용이 가능하며 기존의 유기절연체와 비교하여 공정온도, 내화학성, 전기적 특성 등의 향상을 가져올 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0068] 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.

[0069] [실시예 1] 폴리이미드계 고분자 물질(KPI-1)의 제조

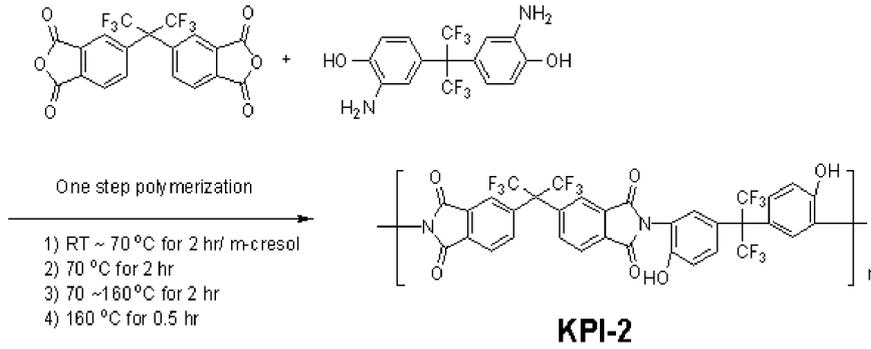


[0070]

[0071] 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴)다이프탈릭 언하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride;6FDA) 13.3272 g (30 mmol) 과 3,3-디하이드록시벤지딘(3,3-dihydroxybenzidine;HAB) 6.4872 g (30 mmol)을 250 mL 둥근바닥 플라스크에 준비하고 중합용매로서 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone;NMP)을 121.7170 g 첨가하여 두 단량체를 완전히 녹인 후, 촉매로 아이소퀴놀린을 7.7496 g 첨가하였다. 단량체의 반응용매에 고형분 비율은 13wt% 로 맞추었다. 반응은 70 °C까지 서서히 2시간에 걸쳐서 반응용기를 가열하고, 4시간 30분 동안 환류(reflux)시킨 후 반응을 종결시켰다. 최종 반응 용액의 점도는 2,700 cps로 측정되었다. 종결된 반응 혼합물은 과량의 메탄올과 증류수의 혼합용액(methanol:D.I water=3:1)에 침전시켜 최종 고분자를 고체 상태로 얻었으며 이후 감압 필터 하여 용제를 없애고 진공오븐에서 잔류 용제를 완전히 제거하여 가용성 폴리이미드(KPI-1)를 얻었다.

[0072] ¹H-NMR (δ, DMSO-d₆) 7.19~8.23 (broad m, Aromatic H, 12H), 10.08 (s, hydroxyl H, 2H). FT-IR (cm⁻¹, KBr pellet) 1722 (C=O ketone), 1505 (C=C aromatic), 1383 (C-N). 분자량: 수평균분자량 (M_n): 90,100 g/mol, 질량평균분자량 (M_w) 149,500 g/mol.

[0073] [실시예 2] 폴리이미드계 고분자 물질(KPI-2)의 제조



[0074]

[0075]

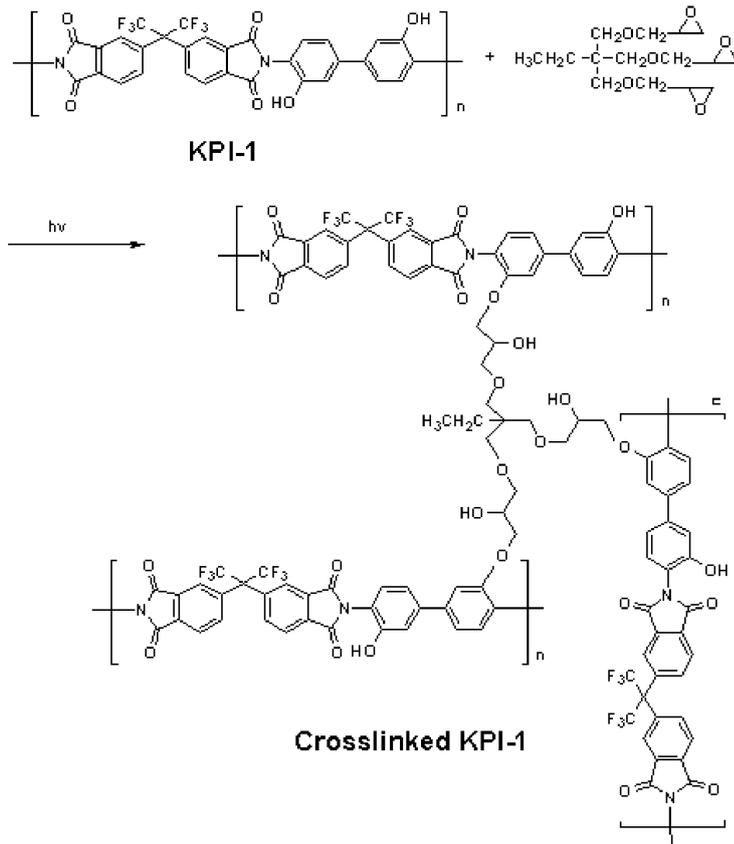
4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리딘)다이프탈릭 언하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride;FDA) 2.2212 g (5 mmol) 과 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판(2,2-Bis(3-Amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane;Bis-AP-AF) 1.8313 g (5 mmol)을 50 mL 둥근바닥 플라스크에 준비하고 중합용매로서 *m*-크레졸(*m*-cresol)을 16.21 g 첨가하여 두 단량체를 완전히 녹였다. 촉매로 아이소퀴놀린을 1.0664 g 첨가하였다. 단량체의 반응용매에 고형분 비율은 20wt% 로 맞추었다. 반응은 70 °C까지 2시간에 걸쳐 서서히 반응용기를 가열하고 70 °C에서 2시간 유지하였으며, 70 °C에서 160 °C까지 2시간에 걸쳐서 온도를 상승시켰다. 160 °C에서 30분 더 반응을 보내고 반응을 종결시켰다. 최종 반응 용액의 점도는 20,000 cps로 측정되었다. 종결된 반응 혼합물은 과량의 메탄올과 증류수의 혼합용매(methanol:D.I water=3:1)에 침전시켜서 최종 고분자를 백색의 파우더로 얻었으며 이후 감압 필터 하여 용제를 없애고 진공오븐에서 잔류 용제를 완전히 제거하여 가용성 폴리이미드(KPI-2)를 얻었다.

[0076]

¹H-NMR (δ, DMSO-*d*₆) 7.06-8.15 (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): 104,200 g/mol, 질량평균분자량 (*M*_w) 149,400 g/mol.

[0077]

[실시예 3] 에폭사이드기와 가교 반응을 통한 가교 폴리이미드 고분자 박막 (Crosslinked KPI-1) 제조

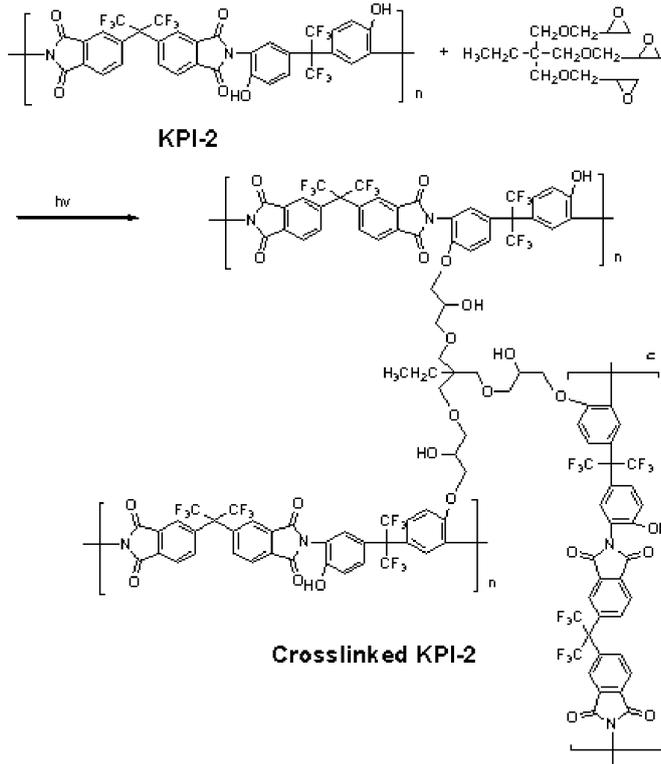


[0078]

[0079]

히드록시기가 치환된 폴리이미드계 고분자 KPI-1(4wt%)과 에폭시 화합물인 트리메틸로일 트리글리시딜 에테르 (trimethylolpropane triglycidyl ether) (1.25wt%)를 상기의 중량 %로 혼합하고 광개시제로 벤조일 퍼옥사이드 (benzoyl peroxide) (0.0263wt%) 와 트리페닐설포니움 트리플레이트 (tripheylsulfonium triflate) (0.0263wt%)을 γ -부틸로락톤(94.7wt%)에 용해시킨 용액을 이용하여 1700rpm 정도의 속도로 스핀코팅 방법을 통하여 유기절연체 박막을 제조하였다. 제조 박막은 두께를 300 nm로 조절하였으며 제조된 박막은 여분의 용매를 제거하기 위해 소프트 베이킹(100 ℃, 5 분)을 실시하였다. 박막의 광경화를 위하여 5000mJ의 UV를 조사하였으며 UV조사 후 최종적으로 100 ℃에서 5분, 160 ℃ 30분 동안 하드 베이킹을 통해서 상기 반응식에 도시한 바와 같이 최종적으로 광경화가 진행된 유기절연체 박막을 제조하였다.

[0080] [실시예 4] 에폭사이드기와 가교 반응을 통한 가교 폴리이미드 고분자 박막 (Crosslinked KPI-2) 제조



[0081]

[0082] 히드록시기가 치환된 폴리이미드계 고분자 KPI-2 (6FDA+6FHAB)(4.95wt%), trimethylolpropane triglycidyl ether(4.95wt%), benzoyl peroxide(0.05wt%), triphenylsulfonium triflate(0.05wt%)을 γ -부틸로락톤(90wt%)에 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(100 °C, 5 분)을 실시하였다. 박막의 광경화를 위하여 5000mJ의 UV를 조사하였으며 UV조사 후 최종적으로 100 °C에서 5 분, 160 °C 30분 동안 하드 베이킹을 통해서 상기 반응식에 도시한 바와 같이 최종적으로 광경화가 진행된 유기절연체 박막을 제조하였다.

[0083] [비교예 1] 광경화되지 않은 KPI-1 박막의 제조

[0084] KPI-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 KPI-1 유기절연체 박막을 제조하였다.

[0085] [비교예 2] 광경화되지 않은 KPI-2 박막의 제조

[0086] KPI-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 KPI-2 유기절연체 박막을 제조하였다.

[0087] [실험예 1] 제조된 유기절연체 박막의 특성 평가

[0088] 용액공정을 통한 유기박막트랜지스터 제조에서 중요한 유기절연체 박막의 내화학성을 일반적인 유기용매(cyclohexanone, chloroform 및 N,N-dimethylformamide: NMP)에 박막을 담핑한 후 박막의 표면 거칠기를 측정하여 평가하였다.

- [0089] 사이클로헥사논(Cyclohexanone), 클로로포름(chloroform) 및 NMP 용매의 경우에는 경화 전의 KPI-1 및 KPI-2 (비교예 1 및 2)의 경우 완전히 박막이 용매에 다시 용해가 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.
- [0090] KPI-1 및 KPI-2의 경우 광경화 박막을 제조하기 위한 에폭사이드기를 포함한 절연박막조성물이 모두 일반적인 유기용매에 우수한 용해도를 보였으며 150~160 °C에서 유기절연체 박막 형성이 가능하였다.
- [0091] KPI-1 과 KPI-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 광경화가 적용된 절연박막은 실시에 3 및 4의 조건으로 에폭사이드 물질을 포함하여 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.
- [0092] 도 3에 광경화 전 후의 KPI-1 의 누설전류 밀도를 나타내었다.
- [0093] KPI-1의 경우 광 경화 전에 누설전류 밀도가 3.3 MV/cm 기준 9.07×10^{-6} A/cm² 이었으나 광 경화 (5000 mJ 에너지 조사) 후에는 8.64×10^{-11} 로 향상되었으며 특히 3MV/cm 이상의 우수한 절연 파괴전압 (breakdown voltage)를 보였다. 광경화된 KPI-1의 3MV/cm 이상의 절연파괴전압은 기존의 유기절연체로 많이 사용되어지고 있는 폴리비닐알코올 (PVA), 폴리비닐피롤론 (PVP) 등의 유기고분자 (1~2 MV/cm)와 비교하여 월등히 향상된 값이며 이는 고분자 사슬간의 광경화에 고분자 막의 패킹 밀도가 높아진 것으로 해석할 수 있다.
- [0094] [실험예 2] 유기박막 트랜지스터의 제작 및 특성평가
- [0095] 본 발명의 저온 공정 및 광경화가 가능한 폴리이미드 유기절연체 박막을 이용하여 유기 박막 트랜지스터를 제작 하고 그 특성을 측정하였다.
- [0096] 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.
- [0097] 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.
- [0098] 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(KPI-1 및 KPI-2)를 각각 300 nm 두께로 스펀코팅하고, 90 °C에서 10분 간 건조한 후, 각각 5000 mL정도의 UV 조사를 통하여 광경화를 진행하고 마지막으로 KPI-1의 경우 160 °C의 온도에서 30분 동안 그리고 KPI-2의 경우 150 °C에서 30 분 동안 최종 건조를 하여 광경화된 폴리이미드 유기절연체 박막을 얻었다.
- [0099] 비교예로 에폭시 경화기의 광경화 도입의 효과를 검증하기 위하여 에폭시 경화기 및 광경화를 진행하지 않은 KPI-1 및 KPI-2를 절연체로 포함하는 유기박막트랜지스터를 제조하여 특성을 비교 평가 하였다.
- [0100] 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.

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

[0101]

[0102]

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.

[0103]

도 4에서 실시예 3과 비교예 1에서 제조된 에폭시경화기에 의해 광경화된 KPI-1 및 광경화 처리하지 않는 KPI-1이 유기절연체 박막으로 포함된 유기박막트랜지스터의 전류-전압 특성치를 나타내었다. 에폭시기의 도입 없이 절연박막으로 도입된 KPI-1 (비교예 1)의 경우 박막트랜지스터의 거동을 거의 보이지 않았다. 박막트랜지스터의 거동을 결정짓는 중요한 전류 점멸비의 경우 4.64×10^{-1} 정도로 낮게 측정되었으며 오프전류의 경우 6.05×10^{-6} A로 높게 나타났다. 반면에 실시예 3을 통하여 제조된 에폭시 경화기를 이용하여 광경화된 KPI-1을 포함하는 유기박막트랜지스터의 경우 우수한 특성을 나타내었다. 도 4에서 보는 바와 마찬가지로 유기박막트랜지스터의 이동도는 $0.203 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 값을 나타내었으며 구동전압 또한 -4.1 V 로 낮게 측정이 되었다. 특히 전류 점멸비는 1.55×10^5 으로 광경화 되지 않았을 경우에 대비해 만배 이상 증가하였으며 오프전류의 경우도 2.51×10^{-10} A로 광경화 되지 않았을 경우에 비하여 훨씬 낮은 우수한 값을 보였다.

[0104]

실시예 4와 비교예 2에서 제조된 에폭시기를 도입하여 광경화된 KPI-2의 경우 광경화 되지 않은 KPI-2에 비하여 유기박막트랜지스터의 점등전류, 오프전류, 전류점멸비, 이동도 등에서 모두 우수한 특성을 보였다. 광경화 되지 않는 KPI-2의 경우 박막트랜지스터의 거동을 거의 보여주지 않았으며 에폭시 경화기가 도입된 광경화된 KPI-2를 절연박막으로 적용한 유기박막트랜지스터의 경우 이동도가 $0.212 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 구동전압이 -6.1 V , 점등 전류 3.37×10^{-5} A, 오프전류 1.00×10^{-10} A, 전류점멸비 3.37×10^5 으로 우수한 특성을 발현하였다. 이는 하이드록시기를 포함한 폴리이미드계 고분자인 KPI-2가 에폭시 경화기와 광에 의해 광반응을 진행하여 KPI-2 박막의 패킹 밀도 및 절연특성의 향상되었음을 나타내고 있다.

[0105]

도 5에서는 실제 박막트랜지스터의 어레이 소자 응용시 중요한 특성인 히스테리시스를 관찰하였다. 에폭시 경화기가 도입하여 광경화 시킨 KPI-1을 절연박막으로 적용한 유기박막트랜지스터의 게이트 전압의 양방향 (음에서 양의 전압 및 양에서 음의 전압으로의 스캔) 스캔에서 얻어지는 트랜지스터 특성에서 전혀 차이가 나지 않음을 확인할 수 있으며 이는 전혀 히스테리시스가 발생되지 않음을 의미한다. 이는 실제 디스플레이 백플레인등으로 KPI-1이 포함된 유기박막트랜지스터를 응용시 신뢰성 있는 어레이 소자를 구현할 수 있음을 의미한다.

도면의 간단한 설명

[0106]

도 1은 본 발명에 따른 히드록시기를 포함한 폴리이미드 유도체와 에폭시 경화 기와의 광중합에 의한 경화 메카니즘을 나타낸 것이고,

[0107]

도 2는 본 발명의 하나의 구현 예에 따른 하 게이트 (bottom gate) 상 접촉 (top-contact) 유기박막트랜지스터의 구조를 나타낸 단면도이고,

[0108]

도 3은 본 발명의 신규 유기절연체(KPI-1)의 광경화 전후의 누설전류 밀도를 나타낸 것이고,

[0109]

도 4는 본 발명의 신규 유기절연체(KPI-1)의 광경화 전후의 유기박막트랜지스터 소자의 전류-전압 (I-V) 곡선이며,

[0110]

도 5는 본 발명의 에폭시 경화기를 통한 가교된 신규 유기절연체 KPI-1를 포함한 유기박막트랜지스터의 히스테리시스 조사 곡선이다.

[0111]

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

[0112]

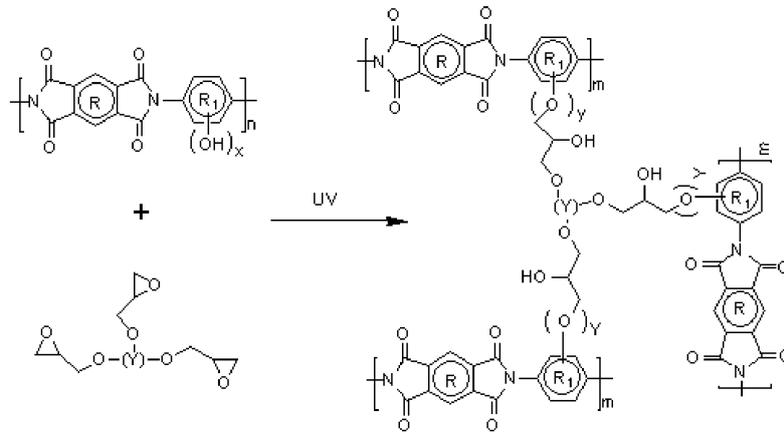
1: 기관 2: 게이트 전극 3: 유기절연막

[0113]

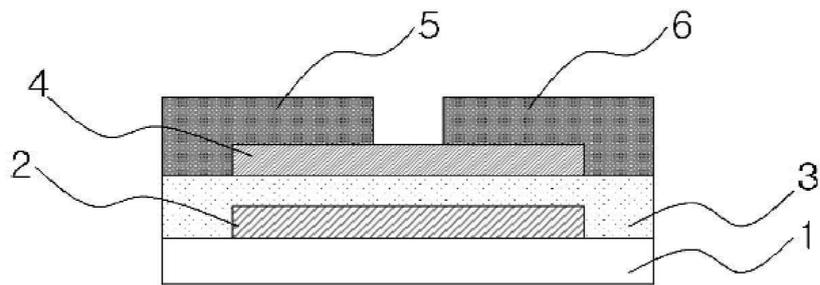
4: 유기반도체층 5: 소스 전극 6: 드레인 전극

도면

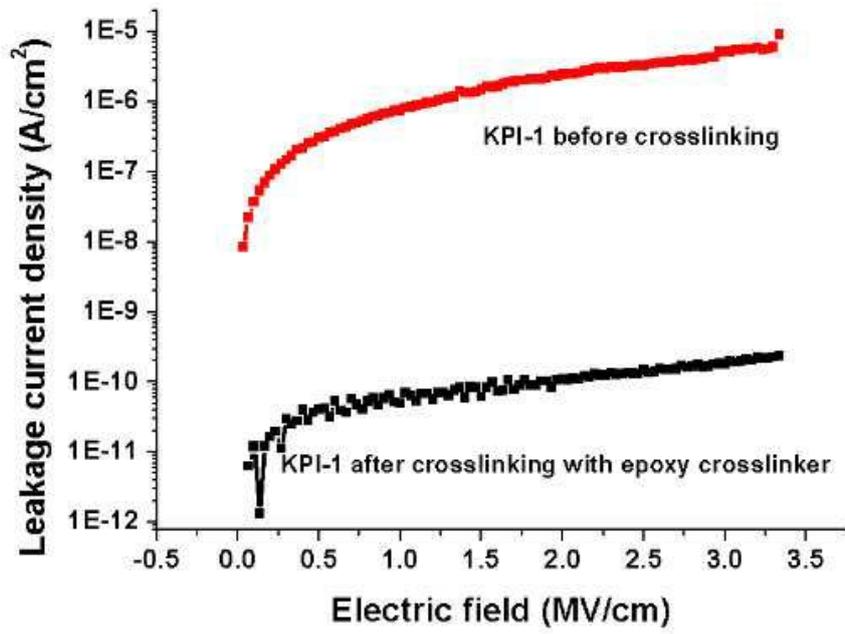
도면1



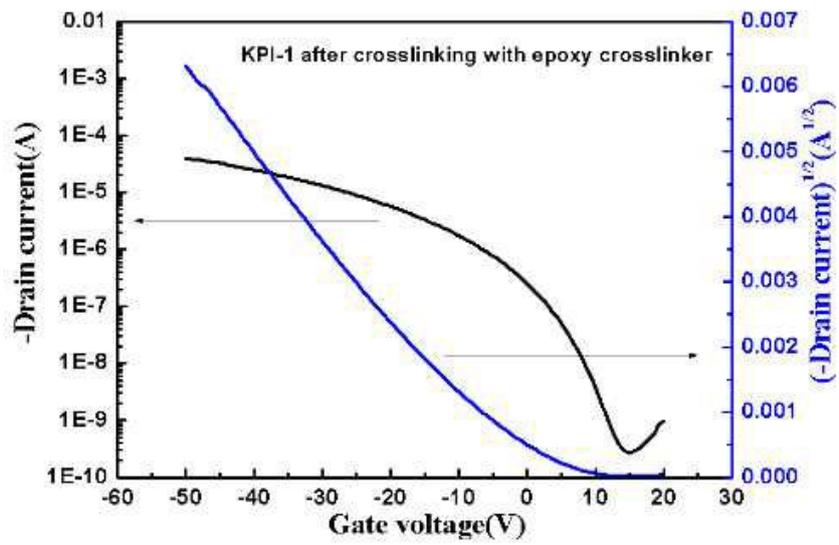
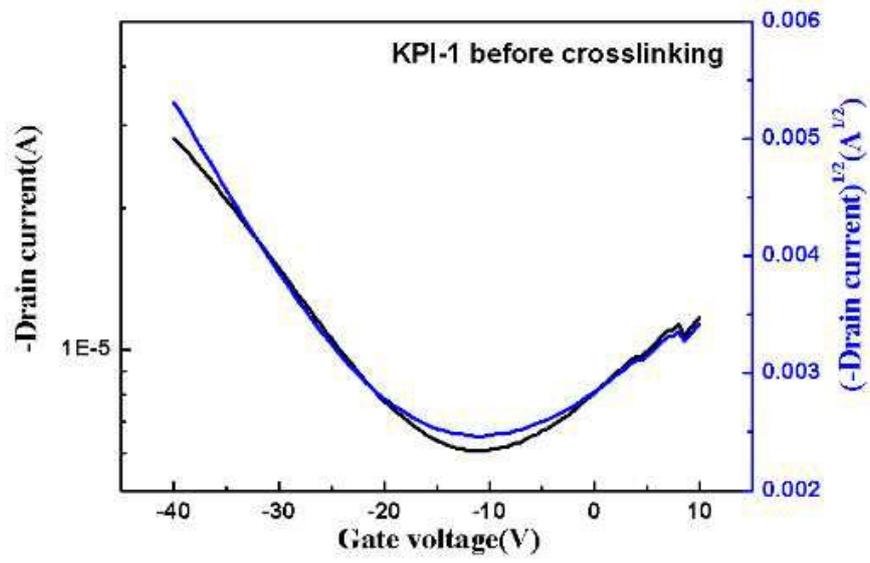
도면2



도면3



도면4



도면5

