



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월17일
 (11) 등록번호 10-1420768
 (24) 등록일자 2014년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 73/22 (2006.01) C08L 79/04 (2006.01)
 H01B 3/30 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0113454
 (22) 출원일자 2012년10월12일
 심사청구일자 2012년10월12일
 (65) 공개번호 10-2014-0047330
 (43) 공개일자 2014년04월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020100015813 A*
 JP2010221706 A*
 KR101043953 B1
 JP2000195852 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 가재원
 서울 관악구 남부순환로249길 22, 202호 (봉천동, 동남빌라)
 이미혜
 대전 유성구 엑스포로 448, 207동 304호 (전민동, 엑스포아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

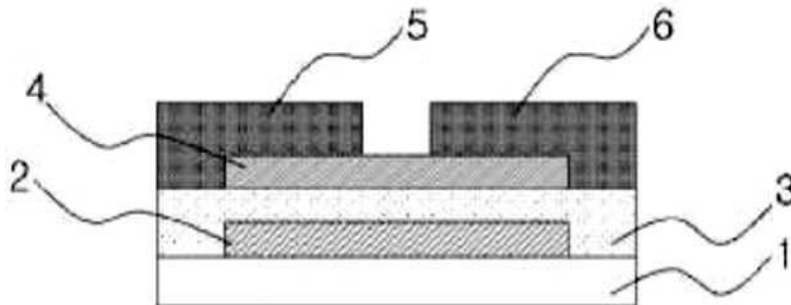
심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 **광경화 가능한 안트라센 포함 고내열 폴리벤즈옥사졸 화합물, 이를 포함하는 유기절연체 형성용 조성물 및 이를 이용한 박막 트랜지스터**

(57) 요약

본 발명은 신규 광경화형 고분자 화합물, 이를 포함하는 유기절연체 형성용 조성물 및 이를 이용한 박막 트랜지스터에 관한 것으로 구체적으로 상기 고분자 화합물은 우수한 내화학적 특히 염기에 대한 내화학적, 절연특성 및 내열성을 갖는 광경화 가능한 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물, 이를 포함하는 유기절연체 형성용 조성물 및 이를 이용한 박막 트랜지스터에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
장광석
 충북 청주시 상당구 우암로30번길 11, (우암동)
김진수
 대전 유성구 오룡1길 39, (탑립동)

서민혜
 충남 공주시 교동1길 3, (교동)
김희선
 광주 남구 백운로 91-4, (백운동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 SK-1106
 부처명 산업기술연구회
 연구사업명 협동연구사업
 연구과제명 LCD backplane용 고성능 절연 소재 기술 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2011.07.01 ~ 2012.06.30

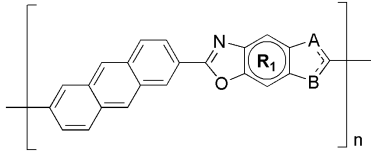
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 KK-1202-C0
 부처명 산업기술연구회
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 인쇄공정기반 화학소재 원천기술 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

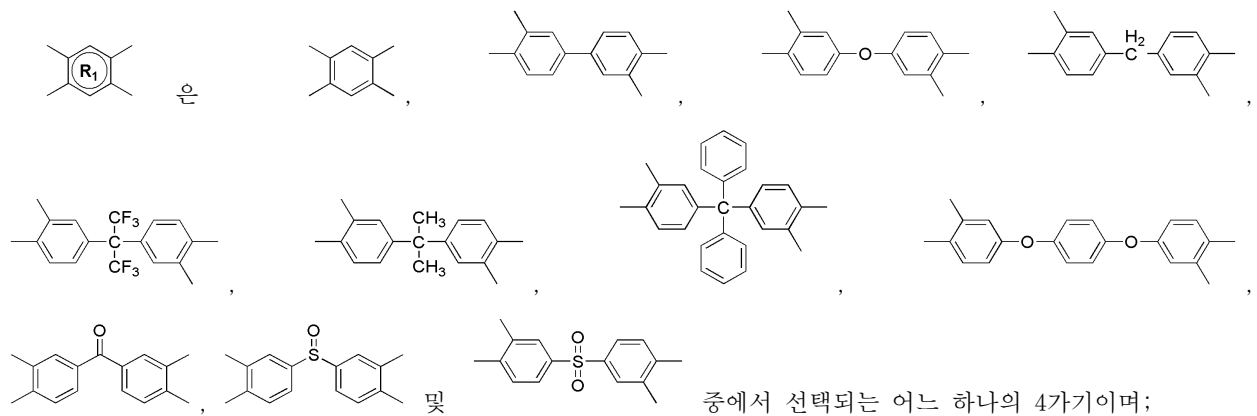
하기 화학식으로 표시되는 반복단위를 가지는 광경화형 고분자 화합물을 포함하는 박막트랜지스터에 포함되는 유기절연체 형성용 조성물:

[화학식]



상기 화학식에 있어서,

상기 A 및 B는 각각 독립적으로 O 또는 N이고, 이때 A와 B는 서로 상이하며;



중에서 선택되는 어느 하나의 4가지이며;

n 은 1 - 50의 정수이며;

----- 은 단일 또는 이중결합이다).

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식으로 표시되는 반복단위를 갖는 고분자 화합물은 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤 및 에틸아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 용매에 대해 용해특성이 있는 것을 특징으로 하는 유기 절연체 형성용 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

유리 또는 플라스틱의 기판, 게이트 전극, 유기절연막, 유기반도체 층 또는 금속산화물 반도체 층, 소스 전극 및 드레인 전극을 포함하는 박막 트랜지스터에 있어서, 상기 유기절연막은 제1항의 고분자 화합물을 포함하는

것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 고분자 화합물은 스핀코팅법, 잉크젯 프린팅법 및 딥핑법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법에 의해 유기절연막을 형성하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 유기절연막은 두께가 30 - 3000 nm 범위인 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 유기반도체 층은 펜타센, 금속 프탈로시아닌, 금속 포르피린, 폴리티오펜, 페닐렌비닐렌, C₆₀, 페닐렌테트라카르복실산2무수물(phenylenetetracarboxylic dianhydride), 나프탈렌테트라카르복실산2무수물(naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 플루오르화 프탈로시아닌 (fluorophthalocyanine) 또는 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 금속산화물 반도체 층은 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 갈륨 산화물, 구리 산화물, 카드뮴 산화물, 마그네슘 산화물 및 망간 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 박막 트랜지스터는 전계이동도가 0.01 - 100 cm²/Vs 범위인 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 우수한 내화학적 특히 염기에 대한 내화학적, 절연특성 및 내열성을 갖는 광경화 가능한 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물, 이를 포함하는 유기절연체 형성용 조성물 및 이를 이용한 박막 트랜지스터에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 디스플레이 산업이 급속히 발전하면서, 핵심 기술인 박막 트랜지스터 제작의 연구가 많이 이루어지고 있다. 박막 트랜지스터는 절연성 기판 위에 반도체 박막을 입혀 만든 전계효과 트랜지스터(Field Effect Transistor, FET)로 정의할 수 있다. 특히 금속산화물 박막 트랜지스터의 경우 고성능 및 좋은 공정성으로 차세대 디스플레이 백플레인 소재로 각광받고 있다.

[0003] 산화물 박막 트랜지스터를 형성하는 방법에는 크게 진공 장비를 이용한 증착 방법과 용액 공정을 이용한 방법으로 나눌 수 있다. 진공 장비로 형성된 박막은 전기적 특성이 좋고 낮은 온도에서 제작할 수 있다는 장점이 있으나 진공 장비의 가격이 비싸고 수율이 좋지 않다는 단점이 있다. 용액 공정을 이용한 증착 방법은 스핀 코팅,

잉크젯 프린팅 등 여러 방법을 구현할 수 있다. 이런 용액 공정 방식은 진공 증착 방식에 비해 전기적 특성이 다소 떨어지지만 경제적으로 저렴하게 구현이 가능하고, 공정 단계를 줄일 수 있다는 장점이 있다.

[0004] 박막 트랜지스터의 절연체는 반도체와 계면을 형성하게 되므로 절연체의 계면 특성에 따라 반도체의 결정성, 형태 등이 좌우되기 때문에 최종 박막 트랜지스터의 소자 특성에 핵심적인 부분이다.

[0005] 일반적으로 박막 트랜지스터의 절연체는 무기물로는 실리콘 디옥사이드(SiO₂) 등의 물질이, 유기물로는 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐 페놀(PVP), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리이미드(PI) 등의 물질이 이용되고 있다.

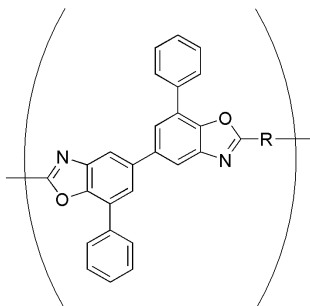
[0006] 기존의 유기물을 이용한 절연체 중에서 폴리비닐알코올(PVA)계 또는 폴리비닐페놀(PVP)계의 유기절연체의 경우 경화제를 도입하여 고온에서 열적으로 고분자의 경화 반응을 보내기 때문에 유연한 기관에 응용이 제한적이었다. 경화 후에도 구조 내에 하이드록시(OH) 그룹을 포함하고 있어 이러한 물질로 제조된 유기절연막을 박막 트랜지스터에 적용하는 경우 하이드록시 그룹에 의한 누설전류 및 히스테리시스(Hysteresis; 이력 현상)의 발현 등 문제점이 있었다.

[0007] 또한, 종래의 유기물을 이용한 절연체 중에서 폴리이미드는 불용 및 불용의 초고내열성 수지로서 뛰어난 내열산화성, 높은 사용 가능 온도, 뛰어난 전기화학적·기계적 특성, 내방사선성 및 우수한 저온 공정 특성, 우수한 내약품성 등의 특성이 있으나, 반면에 높은 극성기 밀도로 인해 표면장력이 높으며, 박막 트랜지스터용 절연체로 적용하기에는 낮은 유전 상수 등을 가지며, 이미드화 반응을 위한 공정온도가 높고 광경화에 의한 패턴의 형성이 용이하지 않은 단점이 있다.

[0008] 특허문헌 1에는 폴리이미드를 포함하는 유기절연체 형성용 조성물 및 이를 이용한 유기절연체 및 유기박막 트랜지스터가 개시되어 있다. 그러나 폴리이미드를 절연체로 사용할 경우 염기성 용액이 주류인 용액공정용 금속산화물 반도체에 대응해서는 사용할 수 없다는 문제점이 있다.

[0009] 종래, 특허문헌 2에는 a) 폴리이미드 고분자를 제공 또는 합성하는 단계; b) 폴리이미드 고분자로부터 폴리이미드 막을 제작하는 단계; c) 폴리이미드 막을 폴리벤즈옥사졸 또는 폴리벤조티아졸 막으로 전환시키는 단계; 및 d) 폴리벤즈옥사졸 또는 폴리벤조티아졸 막을 가교 처리에 노출시키는 제2 전환 단계를 포함하는 가교된 폴리벤즈옥사졸 및 폴리벤조티아졸 고분자 막의 제조방법이 개시되어 있다.

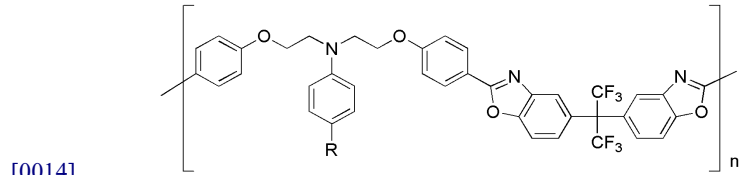
[0010] 또한, 특허문헌 3에는 하기 화학식으로 표시되는 반복 단위를 가지는 폴리벤즈옥사졸이 개시되어 있다:



[0011]

[0012] (식 중, R은 2가의 디카르복시산 잔기임).

[0013] 나아가, 특허문헌 4에는 하기 화학식으로 표시되는 2차 비선형 광학 폴리벤즈옥사졸이 개시되어 있다:



[0015] (상기 식에서, R은 -C(CN)=C(CN)₂ 또는 -N=N-Ph-NO₂기를 나타내고, n은 10 내지 1000 범위 내이다.)

[0016] 그러나 살펴본 바와 같이, 아직까지 본 발명의 고분자 화합물 및 이를 포함하는 유기절연체 형성용 조성물에 관한 발명은 보고된 바 없다.

[0017] 박막 트랜지스터의 우수한 특성을 얻기 위해서는 절연특성이 우수한 유기절연체의 개발이 필수적이며, 유기절연체는 박막 트랜지스터를 이용한 실제 어레이 소자 제작을 위해서 패터닝 되어야 할 필요가 있으므로 프린팅 공정 등을 통하여 패터닝된 유기절연막을 형성할 수 있도록 용액공정이 용이해야 한다. 특히 용액공정용 금속 산화물 반도체의 경우, 염기성 용액이 주류이고 높은 공정 온도를 요구하므로(300 - 400 °C) 염기에 대한 우수한 내화학성 및 고내열성을 가진 유기절연체의 개발이 필요하다.

[0018] 이에, 본 발명자들은 내화학성 및 절연특성이 우수한 고분자 화합물에 대한 관심을 가지고 유기절연체 형성용 조성물 개발에 연구를 진행하던 중, 특정 구조의 고분자 화합물이 우수한 내화학성, 절연특성 및 내열성의 효과가 있음을 알아내고, 상기 고분자 화합물을 유기반도체뿐만 아니라 용액공정용 금속산화물 반도체에 대응하는 유기절연체 형성용 조성물로도 사용할 수 있음을 밝힘으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 대한민국 공개특허 제2011-0018668호
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 대한민국 공개특허 제2011-0130503호
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 대한민국 공개특허 제2010-0015813호
 (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 대한민국 공개특허 제1999-0016077호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명은 우수한 내화학성 특히 염기에 대한 내화학성, 절연특성 및 내열성을 갖는 광경화형 고분자 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 광경화형 고분자 화합물을 포함하는 유기절연체 형성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0022] 나아가, 본 발명은 상기 광경화형 고분자 화합물을 이용하는 박막 트랜지스터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0023]

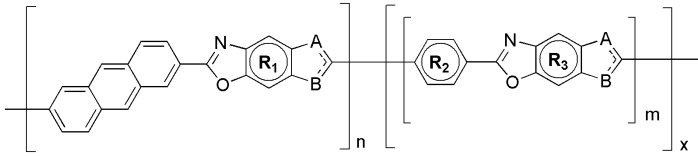
과제의 해결 수단

[0024]

상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물을 제공한다.

[0025]

[화학식 1]



[0026]

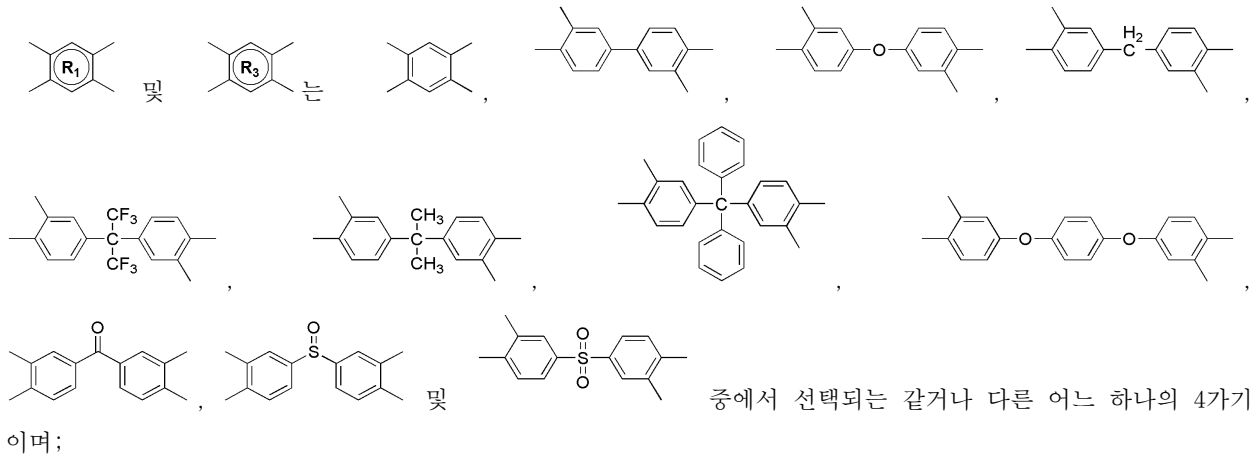
[0027]

상기 화학식 1에 있어서,

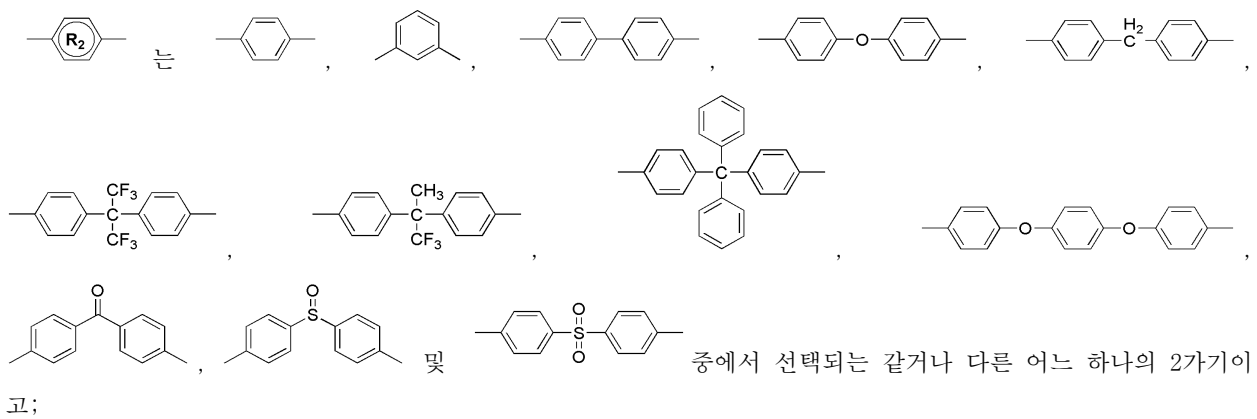
[0028]

상기 A 또는 B는 서로 독립적으로 0 또는 N이고, 이때 2개의 A 또는 2개의 B는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

[0029]



[0030]



[0031]

n 및 m은 1 - 50의 정수이며;

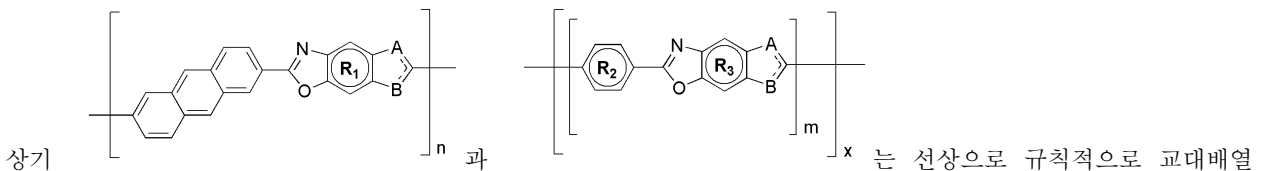
[0032]

x는 0 - 10의 정수이고;

[0033]

-----은 단일 또는 이중결합이며;

[0034]



또는 불규칙적으로 랜덤하게 배열된다.

[0035] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물을 포함하는 유기절연체 형성용 조성물을 제공한다.

[0036] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물을 이용하는 박막 트랜지스터를 제공한다.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 신규 광경화형 고분자 화합물은 내화학적 특히 염기에 대한 내화학적, 절연특성 및 내열성이 우수할 뿐만 아니라, 광경화에 의해 고밀착의 박막을 얻을 수 있고, 용액공정을 통해 절연체 형성이 가능하므로 공정단순화 및 비용절감 측면에서 유리한 효과가 있으므로, 유기절연체 형성용 조성물 또는 박막 트랜지스터에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 하부 게이트(bottom gate) 상부 접촉(top-contact) 박막 트랜지스터를 나타내는 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물의 열특성 분석 결과(TGA)를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물로부터 제조된 유기절연체 박막의 절연 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

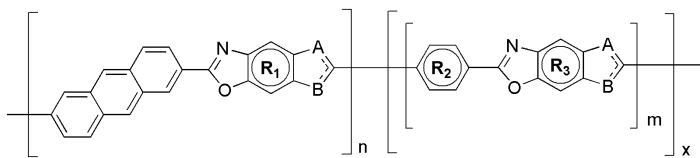
도 4는 본 발명에 따른 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물로부터 제조된 유기절연체 박막을 포함하는 무기반도체 박막 트랜지스터의 전기적 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

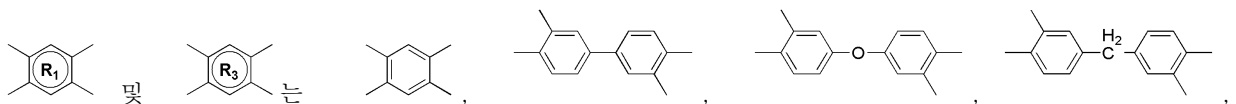
[0040] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물을 제공한다.

[0041] [화학식 1]

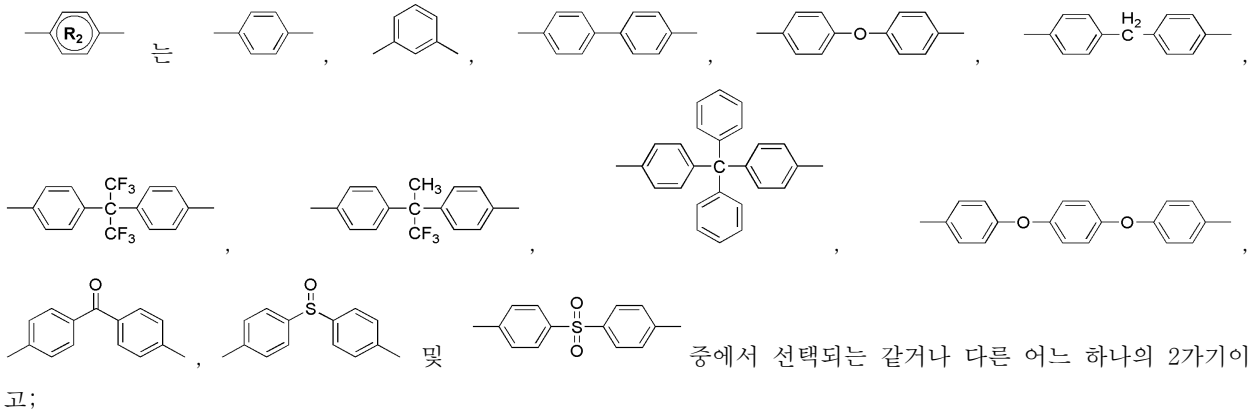
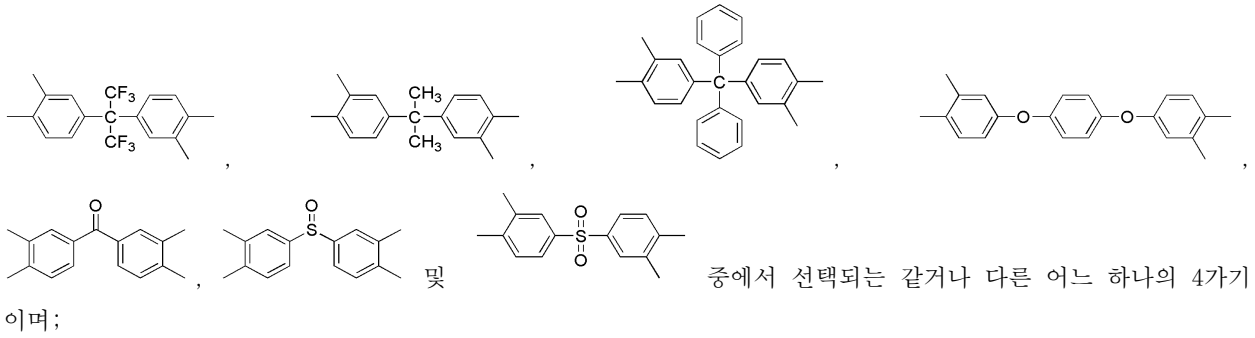


[0042] 상기 화학식 1에 있어서,
 [0043] 상기 A 또는 B는 서로 독립적으로 0 또는 N이고, 이때 2개의 A 또는 2개의 B는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

[0044]



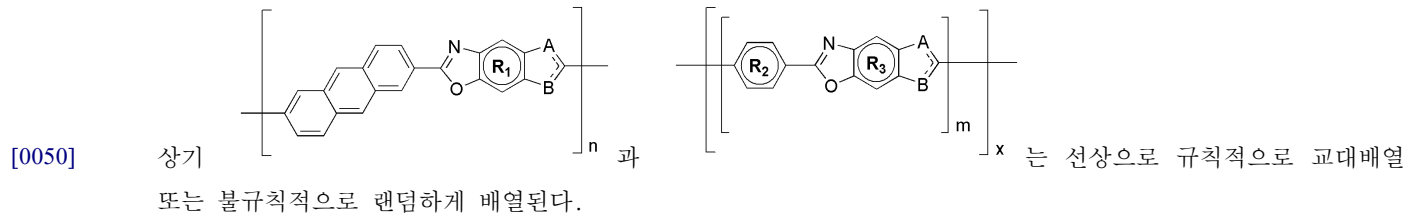
[0045]



[0047] n 및 m은 1 - 50의 정수이며;

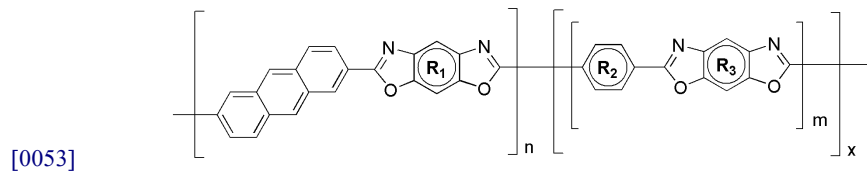
[0048] x는 0 - 10의 정수이고;

[0049] 은 단일 또는 이중결합이며;

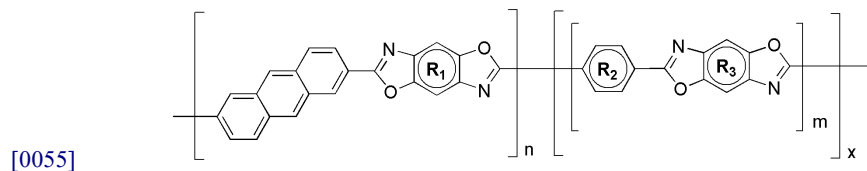


[0051] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 반복단위를 갖는 고분자 화합물 중 어느 하나이다.

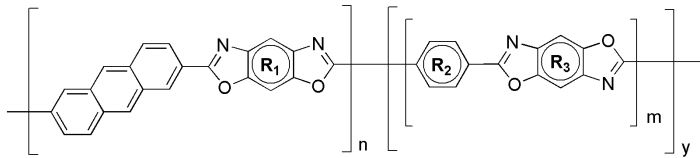
[0052] [화학식 2]



[0054] [화학식 3]



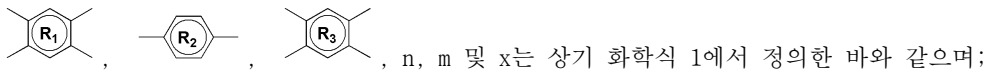
[0056] [화학식 4]



[0057]

[0058] (상기 화학식 2 화학식 3 또는 화학식 4에 있어서,

[0059]



[0060]

y는 1 - 10의 정수이다).

[0061]

본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물은 반복단위를 구성하는 각 단량체를 중합 반응을 수행하여 얻을 수 있다. 예를 들면, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물의 제조방법은 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물의 제조방법을 통해 더욱 구체적으로 설명할 수 있다.

[0062]

먼저 본 발명에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물은 하기 반응식 1로 표시되는 바와 같이,

[0063]

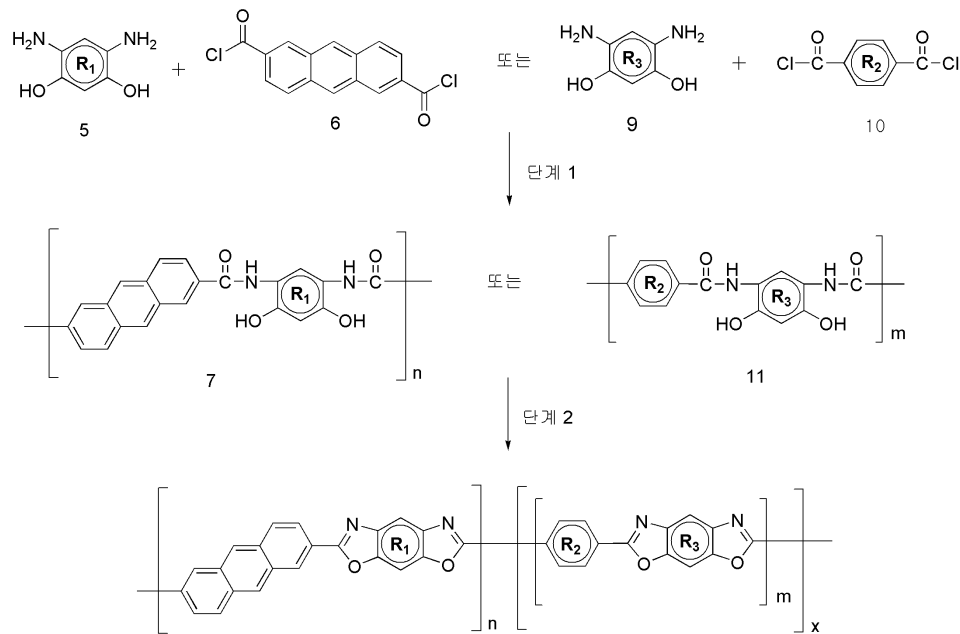
화학식 5 또는 화학식 9의 디히드록시 디아민 단량체와 화학식 6 의 안트라센 디에시드클로라이드 또는 화학식 10의 디에시드클로라이드 단량체를 저온 또는 상온에서 유기용매 존재 하에 중합 반응시켜 화학식 7 또는 화학식 11의 폴리히드록시아미드(PHA) 고분자 화합물을 제조하는 단계(단계 1);

[0064]

상기 단계 1에서 제조된 화학식 7 또는 화학식 11의 폴리히드록시아미드 고분자 화합물을 가열하여 2로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물을 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[0065]

[반응식 1]



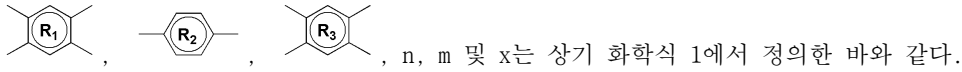
[0066]

[0067]

[0068]

상기 반응식 1에서,

[0069]



[0070]

또한, 본 발명에 따른 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 광경화형 고분자 화합물은 하기 반응식 2로 표시되는 바와 같이,

[0071]

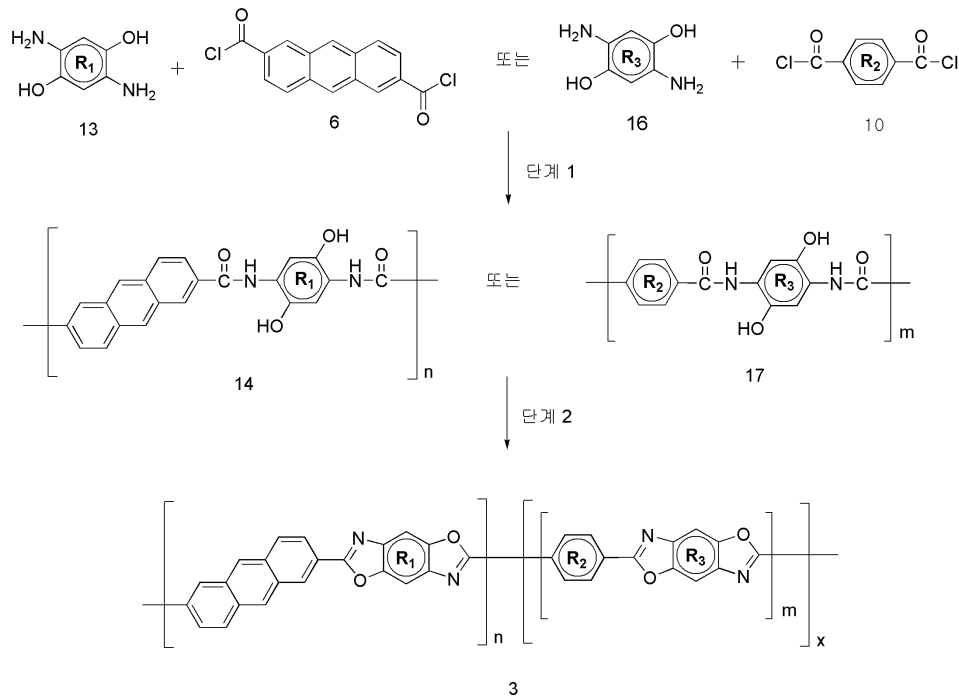
화학식 13 또는 화학식 16의 디히드록시 디아민 단량체와 화학식 6의 안트라센 디에시드클로라이드 또는 화학식 10의 디에시드클로라이드 단량체를 저온 또는 상온에서 유기용매 존재 하에 중합 반응시켜 화학식 14 또는 화학식 17의 폴리히드록시아미드(PHA) 고분자 화합물을 제조하는 단계(단계 1);

[0072]

상기 단계 1에서 제조된 화학식 14 또는 화학식 17의 폴리히드록시아미드 고분자 화합물을 가열하여 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물을 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다 .

[0073]

[반응식 2]



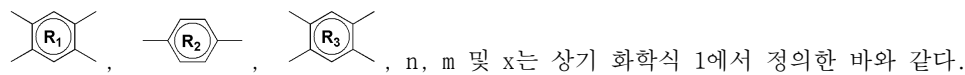
[0074]

[0075]

[0076]

상기 반응식 2에서,

[0077]



[0078]

나아가, 본 발명에 따른 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물은 하기 반응식 3으로 표시되는 바와 같이,

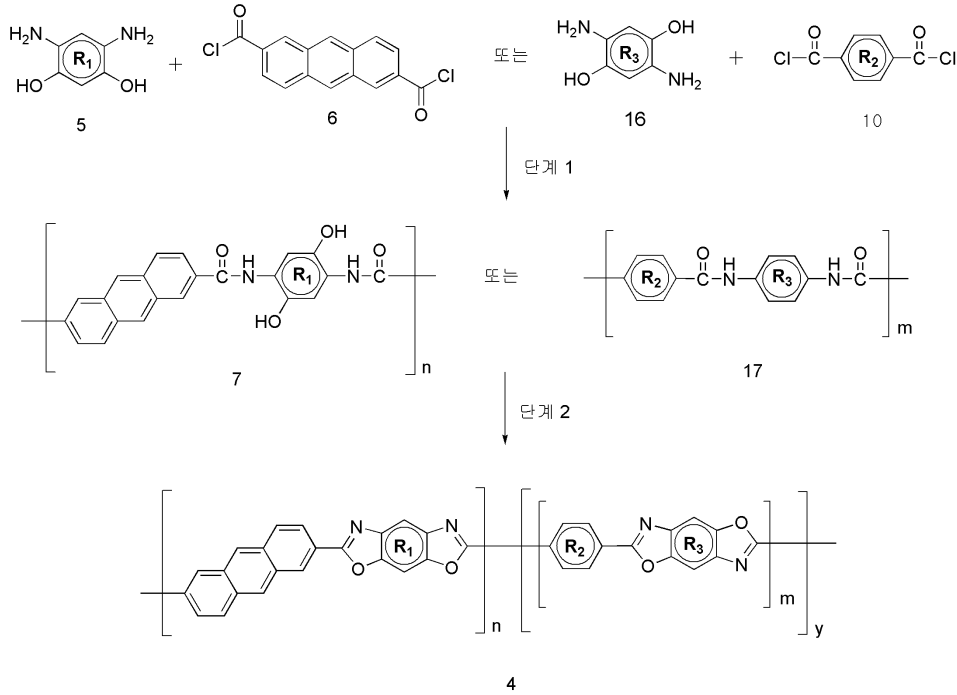
[0079]

화학식 5 또는 화학식 16의 디히드록시 디아민 단량체와 화학식 6의 안트라센 디에시드클로라이드 또는 화학식 10의 디에시드클로라이드 단량체를 저온 또는 상온에서 유기용매 존재 하에 중합 반응시켜 화학식 7 또는 화학식 17의 폴리히드록시아미드(PHA) 고분자 화합물을 제조하는 단계(단계 1);

[0080]

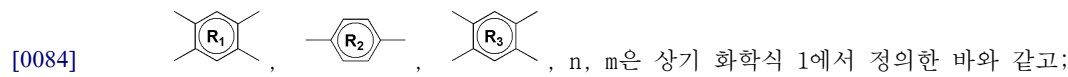
상기 단계 1에서 제조된 화학식 7 또는 화학식 17의 폴리히드록시아미드 고분자 화합물을 가열하여 화학식 4로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물을 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[0081] [반응식 3]



[0082]

[0083] 상기 반응식 3에서,



[0085] y는 1 - 10의 정수이다.

[0086] 이하, 상술한 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물의 상기 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0087] 먼저, 상기 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1 상기 화학식 7 또는 화학식 14 및 화학식 11 또는 화학식 17의 폴리히드록시아미드 고분자 화합물을 제조하는 단계이다.

[0088] 구체적으로, 상기 단계 1은 디에시드클로라이드 단량체의 클로로카보닐기(-C(=O)-Cl)와 디히드록시 디아민 단량체의 아미노기(-NH₂)가 반응을 통해 아미드 결합(-C(=O)-NH-)을 형성하여 폴리히드록시아미드 고분자 화합물을 얻을 수 있다. 이때, 상기 단계 1의 반응은 저온 또는 상온에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0089] 또한, 상기 단계 1의 반응은 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 감마-부티로락톤, 디메틸아세트아미드(DMAc) 등의 유기 용매 존재 하에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 디메틸아세트아미드(DMAc)를 사용할 수 있다.

[0090] 상기 단계 1의 반응에 사용되는 화학식 5 또는 화학식 13 및 화학식 9 또는 화학식 16의 디히드록시 디아민 단량체는 2,5-디아미노벤젠-1,4-디올, 4,4'-디아미노바이페닐-3,3'-디올, 5,5'-옥시비스(2-아미노페놀), 5,5'-메틸렌비스(2-아미노페놀), 5,5'-(피플루오로프로판-2,2-다일)비스(2-아미노페놀), 5,5'-(프로판-2,2-다일)비스(2-아미노페놀), 5,5'-(디페닐메틸렌)비스(2-아미노페놀), 5,5'-(1,4-페닐렌비스(옥시))비스(2-아미노페놀),

(4-아미노-3-하이드록시페닐)(3-아미노-4-하이드록시페닐)메탄논, 4,5'-설피닐비스(2-아미노페놀) 및 5,5'-설피닐비스(2-아미노페놀)중에서 선택되는 같거나 다른 어느 하나의 4가기이다.

[0091] 상기 단계 1의 반응에 사용되는 화학식 10의 디에시드클로라이드 단량체는 테레프탈로일 디클로라이드, 이소프탈로일 디클로라이드, 바이페닐-4,4'-디카보닐 디클로라이드, 4,4'-옥시디벤조일클로라이드, 4,4'-메틸렌다이벤조일 클로라이드, 4,4'-(피플루오로프로판-2,2-다일)디벤조일 클로라이드, 4,4'-(1,1,1-트리플루오로프로판-2,2-다일)디벤조일 클로라이드, 4,4'-(디페닐메틸렌)디벤조일 클로라이드, 4,4'-(1,4-페닐렌비스(옥시))디벤조일 클로라이드, 4,4'-카보닐디벤조일 클로라이드, 4,4'-설피닐디벤조일 클로라이드 및 4,4'-설포닐디벤조일 클로라이드중에서 선택되는 같거나 다른 어느 하나의 2가기이다.

[0092] 다음으로, 상기 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물의 제조 방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 화학식 7 또는 화학식 14 및 화학식 11 또는 화학식 17의 폴리히드록시아미드 고분자 화합물을 가열하여 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물을 제조하는 단계이다.

[0093] 구체적으로, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 폴리히드록시아미드 고분자 화합물을 고온으로 가열함으로써 폴리히드록시아미드 고분자 화합물 내의 히드록시기와 카보닐기가 탈수반응을 통한 내부 고리 닫힘 반응으로 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 반복단위를 갖는 광경화형 고분자 화합물을 제조하는 단계이다. 상기 단계 2는 고온의 분위기에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 상기 가열은 300 - 400 °C에서 수행될 수 있다.

[0094] 한편, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 광경화형 고분자 화합물은 고유 점도가 0.2 dL/g - 2.0dL/g, 유리전이 온도 범위가 300 °C 이상인 특성이 있다.

[0095] 본 발명의 실험에 1을 참조하면, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물의 전구체인 폴리히드록시아미드 고분자 화합물(PHA)에 대해 TGA 측정결과 500 °C까지의 온도에서도 유리전이온도를 나타내지 않았으며, 본 발명에 따른 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물의 DSC 측정결과 열분해 온도 구간이 400 °C 이상임을 확인할 수 있고, 이로부터 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 광경화형 고분자 화합물이 우수한 내열성을 가지므로 높은 공정 온도를 요구하는 용액 공정을 통한 박막 트랜지스터의 제조에 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0096] 또한, 본 발명의 상기 화학식 1의 광경화형 고분자 화합물은 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤, 에틸아세테이트 등과 같은 비양자성 극성용매에 높은 용해도를 나타낸다. 따라서 본 발명에 따른 광경화형 고분자 화합물은 용액공정이 가능하다.

[0097] 본 발명의 실험에 2를 참조하면, 종래 알려진 폴리이미드계 고분자 화합물을 포함하는 유기절연체 박막의 경우 무기반도체(금속산화물) 박막 트랜지스터의 용액공정에 사용되는 암모니아/이소프로필 알콜 혼합 용매와 같은 염기성 용액에 대해서는 박막이 용해되어 내화학성이 우수하지 못하였으나, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물을 포함하는 유기절연체 박막의 경우 상기 염기성 용액의 처리 전, 후의 두께 변화가 3% 미만이고, 표면 거칠기도 1 nm 이내로 유지되는 것을 확인할 수 있으며, 이로부터 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 광경화형 고분자 화합물은 유기반도체 뿐만 아니라 무기반도체 박막 트랜지스터의 용액공정을 통한 제조에 있어서 유기절연체로도 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0098] 한편, 본 발명은 상기 화학식 1의 신규 광경화형 고분자 화합물을 포함하는 유기절연체 형성용 조성물을 제공하는

다.

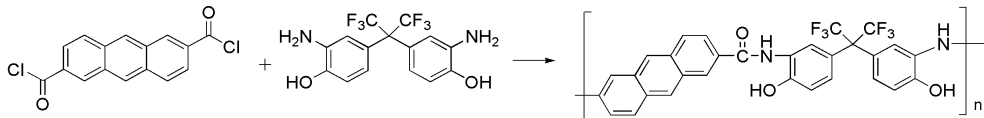
- [0099] 본 발명의 실험예 3를 참조하면, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물을 포함하는 유기절연체 형성용 조성물로부터 제조된 유기절연체 박막의 특성을 평가한 결과, 100 kHz의 주파수에서 2.0 - 3.0의 유전상수를 보였으며, 표면장력은 30 - 60 dyne/cm의 범위에 있고, 절연과괴전압이 3.0 MV/cm 이상임을 확인할 수 있고, 이로부터 우수한 전기적 절연 특성으로 인해 박막 트랜지스터의 유기절연체로서 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.
- [0100] 한편, 본 발명은 상기 화학식 1의 신규 광경화형 고분자 화합물을 이용한 박막 트랜지스터를 제공한다.
- [0101] 구체적으로, 상기 박막 트랜지스터는 유리 또는 플라스틱 기판, 게이트 전극, 유기절연막, 유기반도체 층 또는 금속산화물 반도체 층, 소스 전극 및 드레인 전극을 순차적으로 포함하며 소자의 구조에 따라 각 부분의 순서는 변화할 수 있다. 상기 유기절연막은 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 광경화형 고분자 화합물을 포함한다.
- [0102] 본 발명의 광경화형 고분자 화합물은 내화학적 특히 염기에 대한 내화학적, 절연특성 및 내열성이 우수할 뿐만 아니라, 광경화에 의해 고밀착의 박막을 얻을 수 있고, 용액공정을 통해 절연체 형성이 가능하므로, 공정단순화 및 비용절감 측면에서 유리한 효과가 있으므로, 박막 트랜지스터, 특히 염기성 용액이 주류이고 높은 공정 온도를 요구하는 용액공정용 금속산화물 반도체 박막 트랜지스터의 제조에 있어서 유기절연막으로 유용하게 사용될 수 있는 것이다.
- [0103] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 하부 게이트(bottom gate) 상부 접촉(top-contact) 박막 트랜지스터의 구조의 단면도를 나타낸다.
- [0104] 도 1을 참조하면, 유리 또는 플라스틱 등의 기판(1) 위에 게이트 전극(2), 유기절연막(3), 유기반도체 층 또는 금속산화물 반도체 층(4), 소스 전극(5), 드레인 전극(6)이 형성되어 있으며, 도시되지는 않았으나 소스 전극 및 드레인 전극상에 보호층을 더 형성할 수 있다.
- [0105] 또한, 상기 박막 트랜지스터의 유기절연막을 형성하는 방법은 스핀코팅법, 잉크젯 프린팅법, 딥핑법 등을 이용할 수 있으며, 본 발명의 광경화형 고분자 화합물을 이용한 최종 유기절연막은 두께를 30 - 3000 nm 범위로 조절할 수 있다. 상기 두께 범위를 벗어나 너무 얇은 경우에는 유기절연막의 절연성이 크게 저하되고, 너무 두꺼운 경우에는 최종 박막 트랜지스터의 구동전압이 높아지는 문제가 있다.
- [0106] 나아가, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 광경화형 고분자 화합물을 이용한 상기 박막 트랜지스터는 유기반도체 층으로서, 펜타센, 금속 프탈로시아닌, 금속 포르피린, 폴리티오펜, 페닐렌비닐렌, C60, 페닐렌테트라카르복실산2무수물(phenylenetetracarboxylic dianhydride), 나프탈렌테트라카르복실산2무수물(naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 플루오르화 프탈로시아닌 (fluorophthalocyanine) 또는 이들의 다양한 유도체 중에서 단독으로 또는 2 이상 선택하여 사용할 수 있다.
- [0107] 나아가, 상기 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 광경화형 고분자 화합물을 이용한 상기 박막 트랜지스터는 금속산화물 반도체 층으로서, 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 갈륨 산화물, 구리 산화물, 카드뮴 산화물, 마그네슘 산화물, 망간 산화물 등에서 단독으로 또는 2 이상 선택하여 사용할 수 있다.
- [0108] 본 발명의 실험예 4를 참조하면, 상기 화학식 1의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물을 포함하는 유기

절연체 박막을 사용한 박막 트랜지스터는 0.01 - 100 cm²/Vs 범위의 전계이동도를 나타냄을 확인할 수 있다. 이러한 전계이동도 측정치는 통상적인 박막 트랜지스터의 전계이동도 값의 범위에 해당한다. 따라서, 본 발명에 따른 화학식 1의 광경화형 고분자 화합물을 포함하는 유기절연체 박막을 사용한 박막 트랜지스터가 바람직한 성능을 나타냄을 알 수 있다.

[0109] 아래에 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 예시에 불과한 것으로서 본 발명의 특허 청구 범위가 이에 따라 한정되는 것은 아니다.

[0110] <제조예 1> 폴리히드록시아미드 고분자 화합물(PHA-1)의 제조-1

[0111]

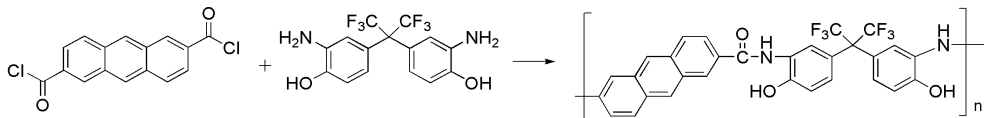


[0112] 상온에서 교반기 및 질소주입장치가 부착된 100 mL의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 4,4'-(피프로로프로판-2,2-디일)비스(2-아미노페놀) 1.2 g (3.3 mmole)을 반응용매인 N,N-디메틸아세트아미드 8.83 mL에 용해시킨 후, 질소가스를 통과시키면서 안트라센-2,6-다이카보닐 다이클로라이드 1 g(3.3 mmole)과 피리딘 0.25 mL를 넣고 3일 동안 교반시켰다. 이 용액을 물에 침전시키고, 5 회 이상 세척한 뒤, 90 °C에서 12 시간 건조하여, 본 발명에 따른 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물의 전구체인 제조예 1의 PHA-1 고분자 화합물(N-(5-(2-(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판-2-일)-2-히드록시페닐)안트라센-2-카복아미드)를 반복단위로 갖는 고분자 화합물)을 수득하였다.

[0113] ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 2.45-2.62 (s, 6H) 7.25-7.71 (m, 3H), 7.61-7.71 (m, 6H), 7.85-8.13 (m, 3H), 8.28-8.31 (m, 2H)

[0114] <제조예 2> 폴리히드록시아미드 고분자 화합물(PHA-2)의 제조 - 2

[0115]

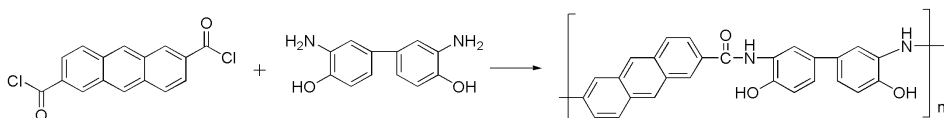


[0116] 상온에서 교반기 및 질소주입장치가 부착된 50 mL의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 4,4'-(프로판-2,2-디일)비스(2-아미노페놀) 0.2 g(0.66 mmole)을 반응용매인 N,N-디메틸아세트아미드 1.14 mL에 용해시킨 후, 질소가스를 통과시키면서 안트라센-2,6-다이카보닐 다이클로라이드 0.17 g(0.66 mmole)과 피리딘 0.25 mL를 넣고 3일 동안 교반시켰다. 이 용액을 물에 침전시키고, 5 회 이상 세척한 뒤, 90 °C에서 12 시간 건조하여, 본 발명에 따른 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물의 전구체인 제조예 2의 PHA-2 고분자 화합물(N-(5-(2-(3-아미노-4-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-일)-2-히드록시페닐)안트라센-2-카복아미드)를 반복단위로 갖는 고분자 화합물)을 수득하였다.

[0117] ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 1.72(s, 6H) 2.45-2.62 (s, 6H), 7.25-7.71 (m, 3H), 7.61-7.71 (m, 6H), 7.85-8.13 (m, 3H), 8.28-8.31 (m, 2H)

[0118] <제조예 3> 폴리히드록시아미드 고분자 화합물(PHA-3)의 제조 - 3

[0119]

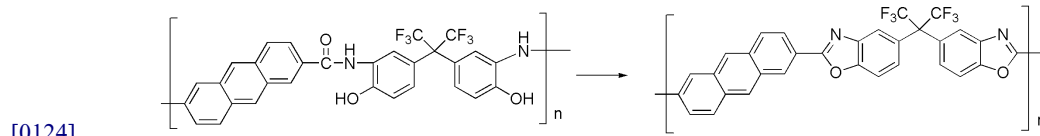


[0120] 상온에서 교반기 및 질소주입장치가 부착된 100 mL의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 3,3'-다이아미노-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디올 0.71 g(3.3 mmole)을 반응용매인 N,N-디메틸아세트아미드 5 mL에 용해시킨 후, 질소가스를 통과시키면서 안트라센-2,6-다이카보닐 다이클로라이드 1 g(3.3 mmole)과 피리딘 0.25 mL를 넣고 3 일 동안 교반시켰다. 이 용액을 물에 침전시키고, 5 회 이상 세척한 뒤, 90 °C에서 12 시간 건조하여, 제조예 3의 PHA-3 고분자 화합물(N-(5'-아미노-4,4'-디히드록시바이페닐-3-일)안트라센-2-카복아미드를 반복단위로 갖는 고분자 화합물)을 수득하였다.

[0121] ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 7.20-7.80 (m, 9H), 7.85-8.13 (m, 3H), 8.28-8.31 (m, 2H)

[0122] <실시예 1> 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물(CPB-1)의 합성

[0123] 및 온도에 따른 전환율 측정 - 1



[0125] 전구체 화합물인 제조예 1의 PHA-1 고분자 화합물을 N,N'-디메틸아세트아미드에 용해시켜 KBr 펠렛에 스펀코팅하여 90 °C에서 10 분 동안 소프트 베이킹을 실시하였다. 이후 순차적 승온을 거쳐 100 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C에서 30 분 동안 하드 베이킹을 실시하여, 실시예 1의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물(CPB-1)을 합성하였다.

[0126] 나아가, 100 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C의 온도에서 FT-IR을 측정하여, PHA-1 전구체 화합물로부터 실시예 1의 CPB-1 고분자 화합물로의 전환율을 하기 수학적 식 1을 사용하여 계산하였고, 각 온도별 전환율을 하기 표 1에 나타내었다.

[0127] [수학적 식 1]

[0128]
$$Conversionrate(\%) = \frac{a/b[samp.] - a/b[Init.]}{a/b[ref.] - a/b[Init.]} \times 100$$

[0129] (상기 수학적 식 1에 있어서, Init.는 전환율이 0 %인 초기단계 물질로 100 °C의 물질이고, Ref.은 전환율이 100 %인 기준물질로 400 °C의 물질이다.)

표 1

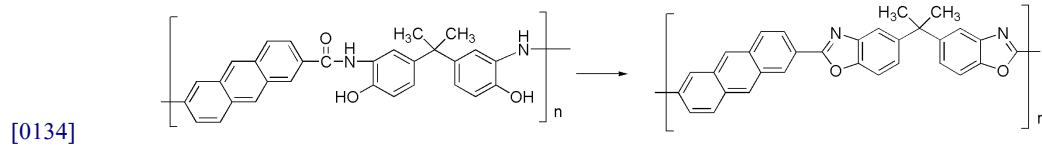
[0130]

| | | | | |
|---------|-----|-----|-----|-----|
| 온도 (°C) | 100 | 250 | 300 | 350 |
| 전환율 (%) | 0 | 27 | 71 | 100 |

[0131] 각 온도별 전환율 측정 결과, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 27 % (250 °C), 71% (300 °C), 100 % (350 °C)의 CPB-1 고분자 화합물 전환율을 나타내었다. 이로부터, 전구체인 PHA-1 고분자 화합물로부터 CPB-1 고분자 화합물로 100% 전환되는 온도는 350 °C임을 알 수 있고, 실시예 1의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물(CPB-1)을 적용하기 위한, 용액 공정 온도로 350 °C가 적절함을 알 수 있다.

[0132] <실시예 2> 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물(CPB-2)의 합성

[0133] 및 온도에 따른 전환율 측정 - 2



[0135] 전구체 화합물인 제조에 2의 PHA-2 고분자 화합물을 N,N'-디메틸아세트아미드에 용해시켜 KBr 펠렛에 스핀코팅하여 90 °C에서 10 분 동안 소프트 베이킹을 실시하였다. 이후 순차적 승온을 거쳐 100 °C, 300 °C, 325 °C, 350 °C, 400 °C에서 30 분 동안 하드 베이킹을 실시하여, 실시예 2의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물(CPB-2)을 합성하였다.

[0136] 나아가, 100 °C, 300 °C, 325 °C, 350 °C, 400 °C의 온도에서 FT-IR을 측정하여, PHA-2 전구체 화합물로부터 실시예 2의 CPB-2 고분자 화합물로의 전환율을 실시예 1의 수학적 식 1을 사용하여 계산하였고, 각 온도별 전환율을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0137]

| | | | | |
|---------|-----|-----|-----|-----|
| 온도 (°C) | 100 | 300 | 325 | 350 |
| 전환율 (%) | 0 | 65 | 80 | 100 |

[0138] 각 온도별 전환율 측정 결과, 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 65 % (300 °C), 82% (325 °C), 100 % (350 °C)의 CPB-2 고분자 화합물 전환율을 나타내었다. 이로부터, 전구체인 PHA-2 고분자 화합물로부터 CPB-2 고분자 화합물로 100% 전환되는 온도는 350 °C임을 알 수 있고, 실시예 2의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물(CPB-2)을 적용하기 위한, 용액 공정 온도로 350 °C가 적절함을 알 수 있다.

[0139] <실시예 3> CPB-1 유기절연체 박막의 제조

[0140] 본 발명에 따른 제조에 1의 PHA-1 전구체 화합물을 코팅용매 (N,N'-디메틸아세트아미드와 2-부톡시에탄올 18 wt. %)에 용해시킨 후 그 용액을 이용하여 3000 rpm 정도의 속도로 스핀코팅하여 유기절연막을 제조하였다. 유기절연막의 두께는 300 nm로 조절되도록 제조하였으며, 제조된 유기절연막에 여분의 용매를 제거하기 위해 90 °C에서 10 분 동안 소프트 베이킹을 실시한 후, 순차적 승온으로 250 - 350 °C에서 30 분 동안 하드 베이킹을 통해서 실시예 3의 CPB-1 유기절연체 박막을 제조하였다.

[0141] <실시예 4> CPB-2 유기절연체 박막의 제조

[0142] 상기 실시예 3에 있어서, 제조에 1의 PHA-1 전구체 화합물 대신에 제조예 2의 PHA-2 전구체 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법을 수행하여 실시예 4의 CPB-2 유기절연체 박막을 제조하였다.

[0143] <실시예 5> CPB-1 유기절연체를 사용한 박막 트랜지스터의 제작

[0144] 본 발명에 따른 박막 트랜지스터 중 무기박막 트랜지스터를 제작하였고 용액공정용 무기반도체로는 무기박막 트랜지스터에 가장 널리 사용되고 상대적으로 좋은 성능을 가진 산화아연 (ZnO)을 사용하였다. 기판은 폴리에테르설폰과 같은 플라스틱 기판 및 유리를 사용하였다.

[0145] 박막 트랜지스터의 소자 구조는 상접촉(top-contact) 형식이며 소자 제작방법은 다음과 같다. 기판 청결도는 전자 소자를 제작할 때 가장 중요한 요소 중의 하나이므로 기판이 유리인 경우, 세제, 증류수, 아세톤 및 아이소프로필알코올을 이용하여 기판을 초음파 세척을 한 후 오븐에서 충분히 건조한 것을 사용하였고, 플라스틱 기판

은 시판되는 것을 별도의 세척공정 없이 보호막만 탈리시킨 후 그대로 사용하였다.

[0146] 잘 세척된 ITO 기판 위에 본 발명에 따른 제조예 1의 PHA-1 전구체 화합물을 300 nm 두께로 스핀코팅하고, 90 °C에서 10 분 동안 건조한 후, 350 °C의 온도에서 30분 동안 최종 건조를 하여 유기절연막을 얻었다.

[0147] 상기와 같이 제조된 유기절연막 위에 수산화아연을 25 % 암모니아수에 0.1 M 농도로 15 시간 교반하여 이소프로필알콜과 혼합한 뒤, 그 용액을 2000 rpm 정도의 속도로 스핀코팅하였다. 무기반도체의 두께는 30 nm로 조절되도록 제조하였으며, 여분의 용매를 제거하기 위해 150 °C에서 15 분 동안 소프트 베이킹을 실시한 후, 300 °C에서 60 분 동안 하드 베이킹을 통해서 무기반도체를 제조하였다.

[0148] 마지막으로 금을 새도우마스크를 이용하여 1×10^{-6} torr의 진공에서 50 nm 두께로 증착하여 50 μm 너비의 소스와 드레인 전극을 형성하였다. 하접촉(bottom-contact) 소자는 펜타센과 소스, 드레인 전극의 형성 순서를 서로 바꿈으로써, 실시예 5의 CPB-1 유기절연체를 사용한 박막 트랜지스터를 제작하였다.

[0149] <실시예 6> CPB-2 유기절연체를 사용한 박막 트랜지스터의 제작

[0150] 상기 실시예 5에 있어서, 제조예 1의 PHA-1의 전구체 화합물 대신에 제조예 2의 PHA-2 전구체 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5과 동일한 방법을 수행하여 실시예 6의 CPB-2 유기절연체 박막을 사용한 박막 트랜지스터를 제작하였다.

[0151] <실험예 1> CPB-1 및 CPB-2 고분자 화합물의 열특성 분석(TGA, DSC)

[0152] 본 발명의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물의 우수한 내열성을 확인하기 위하여, 제조예 1 및 제조예 2의 PHA-1 및 PHA-2 전구체 화합물에 대하여 TGA(thermogravimetric analysis) 및 DSC(differential scanning calorimetry)를 측정하고, DSC 측정 결과(PHA-1 및 CPB-1)는 도 2에 나타내었다.

[0153]

[0154] 구체적으로, TGA 측정은 PHA-1 및 PHA-2 전구체 화합물을 진공오븐으로 100 °C에서 12 시간 건조하여 수분을 제거한 뒤, 10 °C/min의 승온속도로 500 °C까지 100 ml/min 질소 분위기하에서 수행되었다.

[0155] 또한, DSC 측정은 PHA-1 및 PHA-2 전구체 화합물은 100 ml/min 질소 분위기하에서 10 °C/min의 승온속도로 350 °C까지 1차 열처리한 후 상온까지 액체질소로 냉각시킨 뒤, 다시 350 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 2차 열처리하여 수행되었다.

[0156] TGA 측정결과, 500 °C까지의 온도에서도 유리전이온도는 나타나지 않았으며, DSC 측정결과, 도 2에 나타낸 바와 같이 PHA 전구체 화합물의 1차 열처리곡선에서 250 °C - 350 °C 사이에서 수분이 빠지면서 고리화과정이 나타났으며, 250 °C 및 350 °C의 가열로 형성된 CPB(PBO) 고분자 화합물의 2차 열처리곡선에서 열분해 온도구간이 400 °C 이상임을 확인할 수 있다.

[0157] 상기 결과로부터 본 발명에 따른 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물은 우수한 내열성을 가지므로 높은 공정 온도를 요구하는 용액 공정을 통한 박막 트랜지스터의 제조에 있어서 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0158] <실험예 2> CPB-1 및 CPB-2 고분자 화합물의 내화학적 측정

- [0159] 본 발명의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물이 용액공정을 통한 박막 트랜지스터 제조의 유기절연막으로 사용되기 위해 필요한 우수한 내화화성을 확인하기 위하여, 본 발명에 따른 실시예 3 및 4에서 제조된 CPB-1 및 CPB-2 유기절연체 박막을 유기반도체 및 무기반도체를 포함하는 박막 트랜지스터의 용액공정에 일반적으로 사용되는 용매 (N,N-디메틸아세트아미드, 클로로포름, 2-메톡시에탄올, 1,2-디클로로에탄, 톨루엔, 암모니아/이소프로필알콜)와 포토리소그래피 공정용 용매에 딥핑한 후 절연막의 두께변화 및 표면 거칠기(RMS)를 측정하여 평가하였다.
- [0160] 나아가, 비교예로 선행 특허에서 보고한 폴리이미드계 고분자 화합물로부터 제조된 유기절연막에 대하여 동일한 조건에서 내화화성을 측정하였다.
- [0161] 그 결과, CPB-1 고분자 화합물로부터 제조된 유기 절연체 박막의 경우, 용매에 처리 전,후의 두께 변화가 2% 미만이었으며, 표면거칠기도 1 nm 이내로 유지되었다. 또한, CPB-2 고분자 화합물로부터 제조된 유기 절연체 박막의 경우, 용매에 처리 전,후의 두께 변화가 3% 미만이었으며, 표면거칠기도 1nm 이내로 유지되었다.
- [0162] 나아가, 폴리이미드계 고분자 화합물로부터 제조된 유기 절연체 박막의 경우, 다른 유기용매나 포토리소그래피 용 용매에는 우수한 내화화성을 보이나, 무기반도체(금속산화물) 박막트랜지스터의 용액공정에 사용되는 암모니아/이소프로필 알콜 혼합 용매와 같은 염기성 용액에 대해서는 필름이 용해되어 많은 손상을 입는 것을 확인할 수 있었다.
- [0163] 상기 결과로부터 본 발명에 따른 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물은 박막 트랜지스터의 용액 공정용 용매에 대해 우수한 내화화성, 특히 무기반도체 박막트랜지스터의 용액공정에 사용되는 염기성 용액에도 우수한 내화화성을 가지므로 용액 공정을 통한 박막 트랜지스터의 제조에 있어서 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.
- [0164] <실험예 3> CPB-1 및 CPB-2 유기절연체 박막의 절연특성 평가
- [0165] 본 발명의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물로부터 제조된 유기절연체 박막의 우수한 전기적 절연 특성을 확인하기 위하여, 실시예 3의 CPB-1 유기절연체 박막 및 실시예 4의 CPB-2 유기절연체 박막에 대하여 절연 특성을 평가하였으며, 그 결과를 도 3(CPB-1 유기절연체 박막) 및 하기 표 3에 나타내었다.
- [0166] 실시예 3 및 4의 CPB-1 및 CPB-2 유기절연체 박막의 유전상수를 평가하기 위하여 전극-유전체(유기절연체 박막)-전극(metal-insulator-metal: MIM) 구조의 소자를 제조하였으며, 하부 전극으로는 패터닝된 인듐-틴-옥사이드(indium-tin-oxide;ITO) 전극을, 상부 전극으로는 섀도우(shadow) 마스크를 이용하여 금(Au)을 증착하였으며 유기절연막의 두께는 300 nm로 맞추었다.
- [0167] 구체적으로, 실시예 3 및 4의 CPB-1 및 CPB-2 유기절연체 박막의 유전상수를 정하기 위해서, 유리기판 위에 40 nm 두께의 금을 약 10^{-6} torr의 진공 하에서 열증착하였다. 여기에 실시예 1 및 실시예 2의 CPB-1 및 CPB-2 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물 용액을 스핀 코팅하여 3000 - 5000 Å의 두께로 박막화하고 90 °C의 온도에서 10 분 동안 열처리 후, 150 °C의 온도에서 30 분 동안 건조하였다. 상기 CPB-1 및 CPB-2 유기절연체 박막 상부에 지름 2 cm의 금을 40 nm의 두께로 박막 증착한 후 임피던스 계전기(impedance analyzer)를 이용하여 1 MHz의 주파수에서 전기용량(capacitance)를 측정하여 유전상수를 계산하였다.

표 3

| 구분 | 절연박막두께 (nm) | 유전상수 (100kHz) | 표면장력 (dyne/cm) | 누설전류밀도 (pA/cm ²) | 절연과괴전압 (MV/cm) |
|------------------|----------------|------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|
| 실시예 3 (CPB-1) | 300 | 2.4 | 52.1 | 85 | > 3.0 |
| 실시예 4 (CPB-2) | 300 | 2.6 | 52.0 | 94 | > 3.0 |

[0168]

[0169]

[0170]

[0171]

[0172]

[0173]

[0174]

[0175]

[0176]

[0177]

[0178]

그 결과, 도 3 및 상기 표 3에 나타난 바와 같이, CPB-1 및 CPB-2 유기절연체 박막의 경우, 100 kHz의 주파수에
서 2.0 - 3.0의 유전상수를 보였으며, 누설전류밀도가 100 pA/cm² 이하이고, 절연과괴전압이 3.0 MV/cm 이상이
었다.

상기 결과로부터 본 발명에 따른 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물로부터 제조된 유기절연체 박막은 우
수한 절연 특성을 가지므로, 박막 트랜지스터의 유기절연체로써 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

<실험예 4> 무기반도체 박막 트랜지스터의 전기적 특성 평가

본 발명의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물로부터 제조된 유기절연체 박막을 포함하는 무기박막 트랜
지스터가 바람직한 성능을 나타냄을 확인하기 위하여, 본 발명에 따른 실시예 5 및 6에서 제작한 무기박막 트랜
지스터에 대하여 전기적 특성을 평가하였으며, 그 결과 전류-전압 특성치를 도 4(실시예 5의 CPB-1 유기절연체
박막 트랜지스터) 및 하기 표 4에 나타내었다.

구체적으로, 박막 트랜지스터의 제반 전기적 특성은 에질런트 테크놀로지사의 E5272장비를 이용하여 게이트 전
압에 따른 드레인 전압-드레인 전류 및 드레인 전압에 따른 게이트 전압-드레인 전류 곡선들을 측정하여 포화영
역(saturation) 영역에서 하기 수학적 2의 전류-전압식을 이용하여 평가하였다.

[수학적 2]

$$I_{DS} = \frac{WC}{2L} \mu (V_{GS} - V_T)^2$$

상기 식에서 V_T는 문턱전압, V_{GS}는 인가된 게이트 전압, μ는 전계효과 전하이동도, W와 L은 채널의 너비와 길
이, C는 절연막의 커패시턴스이다. 문턱전압은 √ I_{DS}와 V_{GS}의 그래프로부터 I_{DS}가 0인 게이트 전압으로 결정되고
전계효과 전하이동도는 √ I_{DS}와 V_{GS}의 그래프의 기울기로부터 산출하였다.

표 4

| 구분 | 전계효과 이동도 (cm ² /Vs) | 문턱전압 (V) | 서브스레스홀드 전압 (V/dec) | 전류 점멸비 |
|------------------|-----------------------------------|-------------|-----------------------|-----------------------|
| 실시예 5 (CPB-1) | 0.02 | -0.4 | 4.4 | 4.7 x 10 ⁵ |
| 실시예 6 (CPB-2) | 0.15 | -3.1 | 5.8 | 2.6 x 10 ⁴ |

그 결과, 도 4 및 상기 표 4에 나타난 바와 같이 실시예 5의 CPB-1 유기절연체 박막을 사용한 무기반도체 박막
트랜지스터의 경우 전계효과 이동도가 0.02 cm²/Vs이고, 실시예 6의 CPB-2 유기절연체 박막을 사용한 무기반도

체 박막 트랜지스터의 경우 전계효과 이동도가 $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 였다.

[0179] 상기 결과로부터, 본 발명의 광경화형 폴리벤즈옥사졸계 고분자 화합물을 포함하는 유기절연체 박막을 포함하는 무기박막 트랜지스터가 통상적인 박막 트랜지스터의 전계이동도 값의 범위인 $0.01 - 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 가짐으로써, 박막 트랜지스터로 바람직한 성능을 가짐을 알 수 있다.

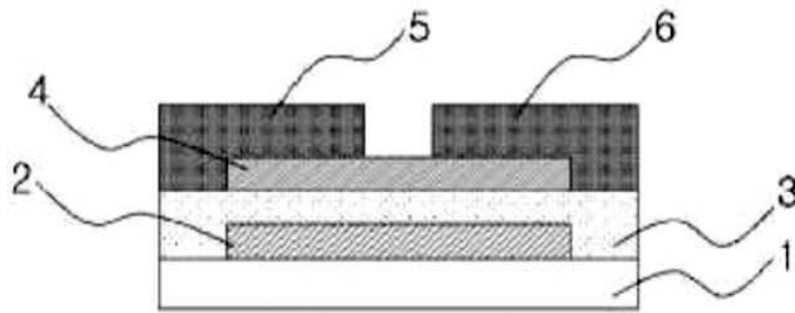
부호의 설명

[0180] <도면 1의 주요부분에 대한 부호의 설명>

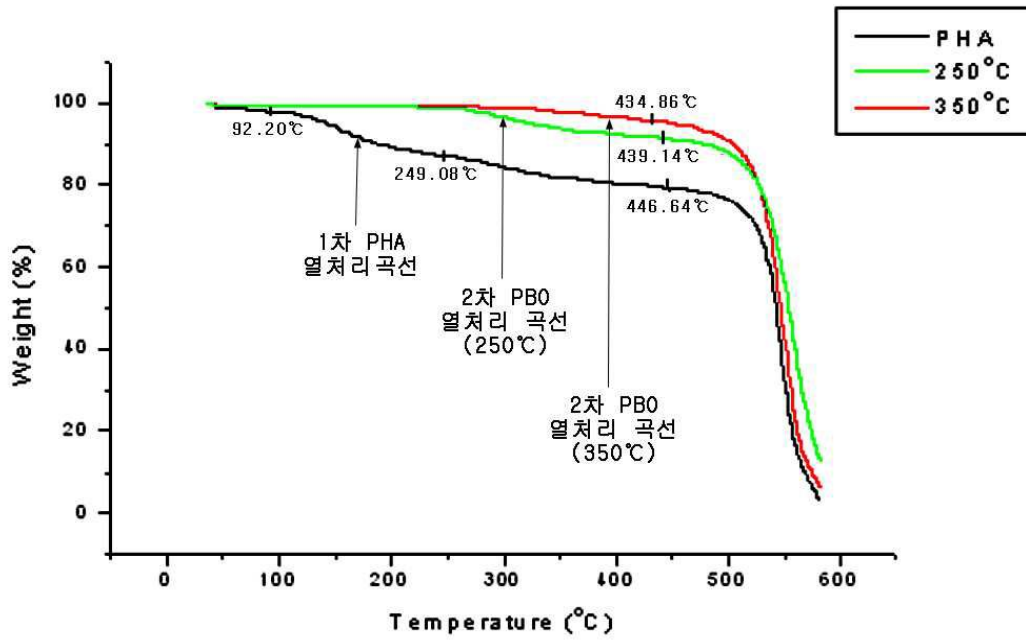
- 1: 기판
- 2: 게이트 전극
- 3: 유기절연막
- 4: 반도체층
- 5: 소스 전극
- 6: 드레인 전극

도면

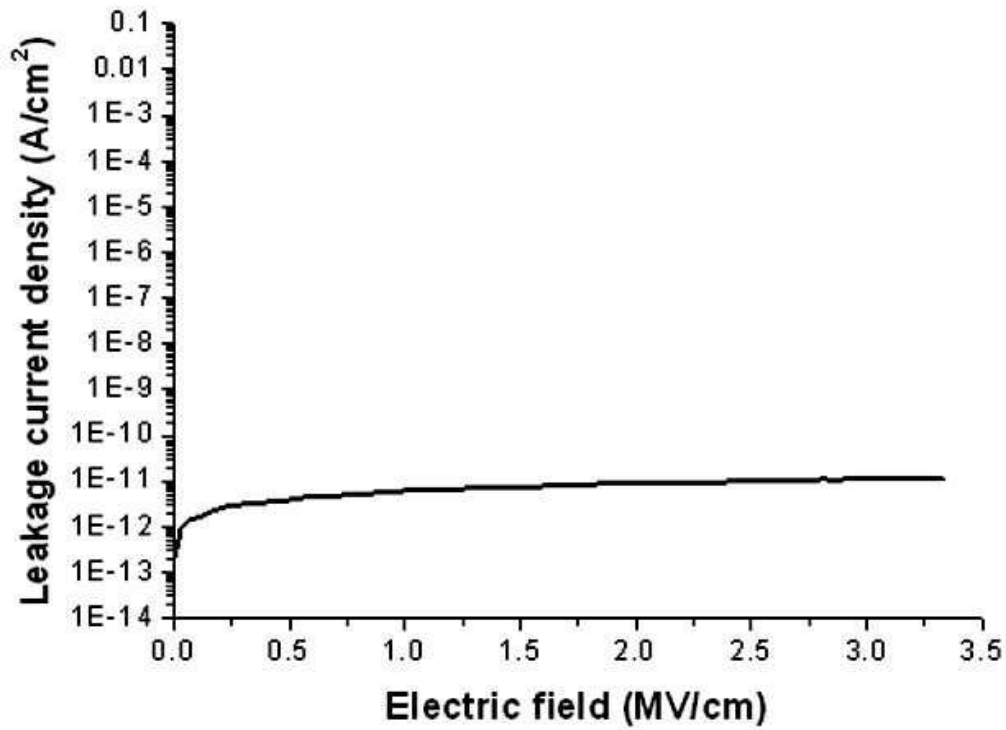
도면1



도면2



도면3



도면4

