



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월26일

(11) 등록번호 10-1547588

(24) 등록일자 2015년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 79/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)

H01L 21/28 (2006.01) H01L 29/417 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7022534

(22) 출원일자(국제) 2009년03월10일

심사청구일자 2014년03월07일

(85) 번역문제출일자 2010년10월08일

(65) 공개번호 10-2010-0125396

(43) 공개일자 2010년11월30일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/054561

(87) 국제공개번호 WO 2009/113549

국제공개일자 2009년09월17일

(30) 우선권주장

JP-P-2008-059534 2008년03월10일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP1990225522 A*

JP2006021491 A*

JP2006060113 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤

일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1

(72) 발명자

마에다, 신이치

일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-쵸, 488-6, 닛산 가가쿠 고교 가부시키가이샤 전자재료연구소내

오노, 교

일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-쵸, 488-6, 닛산 가가쿠 고교 가부시키가이샤 전자재료연구소내

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 **화상 형성용 하층막 조성물**

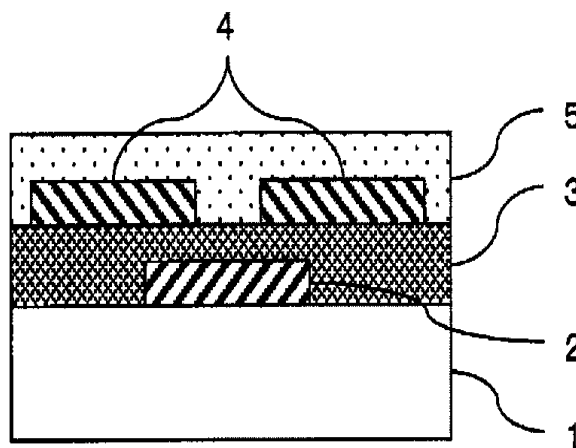
(57) 요약

[과제]

형성된 화상 형성용 하층막이 높은 발수성(소수성)을 가지고, 적은 자외선 조광량으로도 친소수성을 용이하게 변화시킬 수 있고, 또한 비유전율이 높고, 화상 형성용 하층막 조성물 및 그 조성물을 이용하여 얻어지는 경화막을

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

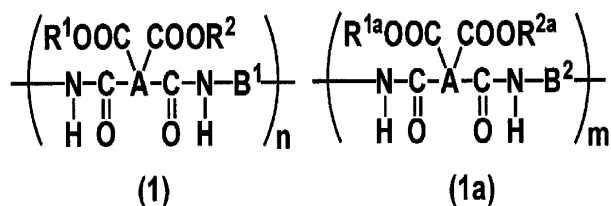


특허청구의 범위

청구항 1

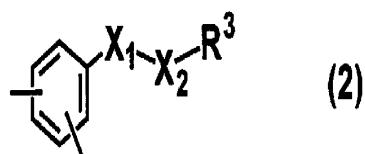
하기 식(1) 및 식(1a)에서 나타내는 구조 단위를 포함하는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체를 탈수 폐환하여 얻어지는 폴리이미드로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 화상 형성용 하층막 조성물을 이용하여 얻어지는 유기 트랜지스터용 게이트 절연막.

[화학식 1]



(식 중, A는 4가의 유기기를 나타내고, B¹은 하기 식(2)에서 나타내는 적어도 1종의 2가의 유기기를 나타내며, B²는 2가의 유기기를 나타내고, R¹, R², R^{1a}, R^{2a}는 각각 독립하여 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, n은 식(1)에서 나타내는 구조 단위의 합계 몰수이며, m은 식(1a)에서 나타내는 구조 단위의 합계 몰수이고, n과 m은 각각 정(正)의 정수를 나타내고 또한 0.01 ≤ n/(n+m) ≤ 0.3을 충족시킨다.)

[화학식 2]

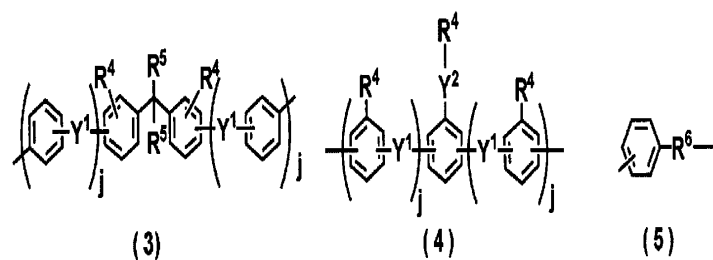


(식 중, X₁은, 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -CH₂O-를 나타내고, X₂는, 탄소 원자수 3 내지 18의 2가의 유기기를 나타내며, R³는 탄소 원자수 2 내지 12의 퍼플루오로 알킬기를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 식(1a) 중, B²가 하기 식(3) 내지 (5)로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 기(基)인 유기 트랜지스터용 게이트 절연막.

[화학식 3]



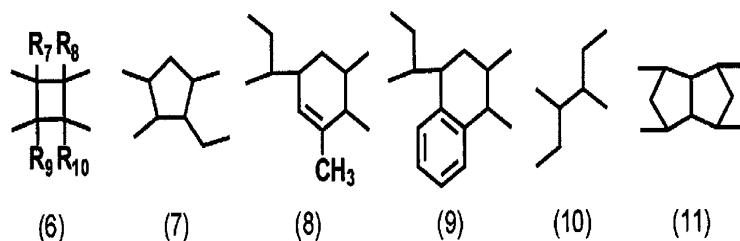
(식 중, Y¹은 각각 독립하여, 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 티오에테르 결합, 아마이드 결합, 탄소 원자수 1 내지 3의 분기 구조를 가지고 있어도 좋은 알킬렌기 또는 탄소 원자수 1 내지 3의 분기 구조를 가지고 있

어도 좋은 알킬렌 디옥소기를 나타내고, Y^2 는 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 티오에테르 결합, 아마이드 결합을 나타내며, R^4 는 각각 독립하여 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 트리플루오르 메틸기를 나타내고, R^5 는 수소 원자, 메틸기, 트리플루오르 메틸기를 나타내며, R^6 는 메틸렌기, 에틸렌기를 나타내고, j 는 각각 독립하여 0 또는 1을 나타낸다.)

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 식(1) 및 식(1a) 중, A로 나타내는 4가의 유기기가 하기 식(6) 내지 (11)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기(基)인 유기 트랜지스터용 게이트 절연막.

[화학식 4]

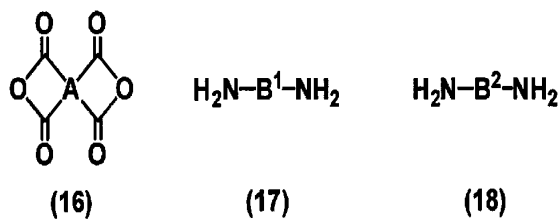


(식 중, R_7, R_8, R_9, R_{10} 은 각각 독립하여 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 탄화 수소기를 나타낸다.)

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 식(1) 및 식(1a)에서 나타내는 구조 단위를 포함하는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체를 탈수 폐환하여 얻어지는 폴리이미드가, 하기 식(16)에서 나타내는 테트라 카르본산 이무수물과 하기 식(17) 및 (18)에서 나타내는 디아민 성분을 반응시켜서 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드인 유기 트랜지스터용 게이트 절연막.

[화학식 5]



(식 중, A, B^1 및 B^2 는 상기 식(1) 및 식(1a)에서의 정의와 동일하다.)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 기재된 유기 트랜지스터용 게이트 절연막을 이용하여 얻어지는 유기 트랜지스터.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 폴리이미드의 전구체 및/또는 이 폴리이미드의 전구체를 탈수 폐환한 폴리이미드를 포함한 화상 형성용 하층막 조성물에 관한 것이며, 또한 그 조성물을 이용해 제작된 경화막 및 전자 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전자 디바이스의 제조공정에 있어서, 전극이나 기능성 박막의 패터닝 형성의 때, 액체의 젖는(wetting) 성질의 차를 이용한 분리 도포 기술을 기능성 박막의 패터닝에 응용하는 것이 제안되고 있다. 이것은, 기판 표면에, 액체에 젖기 쉬운 영역과 액체에 젖기 어려운 영역으로 이루어진 패터닝 층을 만들고, 계속하여 이 패터닝층 상에 기능성 박막 형성재료의 함유 액체를 계속 도포하면서 건조시키는 것으로, 액체에 젖기 쉬운 영역에만 기능성 박막을 형성시켜, 유기 EL(Electro Luminescence) 소자나, 유기 FET(전계효과형 트랜지스터) 소자 등의 전자 디바이스를 제작하는 방법이다.

[0003] 상기 전극의 패터닝 형성에 이용되는 화상 형성액으로서, 주로 PEDOT(Polyethylenedioxythiophene)/PSS(Polystyrene sulfonate) 수용액이 이용되고 있지만, 그 PEDOT/PSS 수용액은 표면 장력이 비교적 목표 높으므로 스핀 코트법이나 인쇄법 등의 방법으로 성막하는 것이 곤란하기 때문에, 일반적으로 표면 장력이 낮아지도록 조정되고 있다. 표면 장력이 낮은 화상 형성액은, 성막 대상이 되는 기판에 대해서 젖어 확산되는 성질을 나타내기 때문에, 목적으로 하는 부위 이외의 영역에 액체의 습윤 확산을 억제하기 위해서는, 목적으로 하는 부위만을 친수성화 하고, 그 영역 표면은 소수성화할 필요가 있다.

[0004] 최근, 전극이나 기능성 박막 등의 패터닝층으로서 소수성 측쇄를 함유하는 폴리이미드 전구체 또는 그 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드를 채용하고, 폴리이미드막의 친소수성을 변화시키는 것에 의해, 수접촉각을 변화하는 것이 가능한 것을 이용해, 도포형 기능 재료를 분리 도포하는 기술이 넓게 연구되고 있다.

[0005] 예를 들면, 지방족환을 가지는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드를 이용해 얻을 수 있는 젖음성(wetting) 변화층의 특성이 명시되어 있다(예를 들면 특허 문헌 1 참조). 그 문헌에서는, 폴리이미드의 지방족환이 개열(開裂)하는 것이, 친소수성의 변화를 가져오는 요인의 하나이다라고 추측되고 있고, 측쇄의 양(즉 측쇄의 수)이 많을수록, 표면 에너지(임계 표면 장력)가 낮아져서, 소액성이 된다고도 추측되고 있다.

[0006] 또한, 같은 문헌의 실시예에 있어서, 지방족환을 가지는 산이무수물과 탄화 수소기를 측쇄에 가지는 디아민을 이용해 얻을 수 있는 폴리이미드산을 젖음성 변화층으로서 이용했을 경우에, 자외선 조사에 의해 친소수성이 크게 변화했다고 하는 결과가 개시되어 있고, 또 그 젖음성 변화층상에 PEDOT/PSS로 이루어지는 전극층을 형성해, 전자 소자를 제작했던 것이 개시되어 있다.

[0007] 특허 문헌 1 :

[0008] 국제 공개 제2006/137366호 팜플렛

발명의 내용

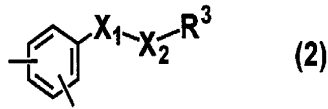
해결하려는 과제

[0009] 통상, 화상 형성액은 성막 가능하게 하기 위해서, 물보다도 낮은 표면 장력을 가지도록 설계되어 있다. 그 때문에, 화상 형성액은, 도포의 용이함을 고려하여, 물보다도 표면 장력이 낮은 유기용매계인 것이 많다.

[0010] 그러나, 상기 문헌에 예시되는 소수성의 측쇄에서는, 측쇄의 함유량을 충분히 많이 했을 경우에도, 미노광부(未露光部)의 소수성(즉 발수성)은 충분히 높다고 말할 수 없고, 예를 들면 미노광부에 화상 형성액이 비어져 나왔을 경우, 그대로 화상 형성액이 건조해버려, 목적하는 화상을 얻을 수 없다고 하는 문제가 있었다.

[0011] 또한, 소수성기는 일반적으로 비유전률(比誘電率)이 낮고, 측쇄 함유량의 증가는 비유전률의 저하를 초래하며, 특히 소수성이 높은 플루오르 알킬기는 다른 소수성기와 비교해도 비유전률이 극히 낮기 때문에, 유기 트랜지스

[0022] [화학식 2]

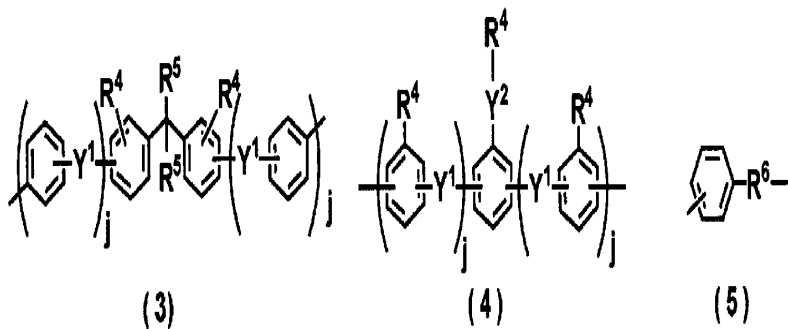


[0023]

[0024] (식 중, X₁은, 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -CH₂O-를 나타내고, X₂는, 탄소 원자수 3 내지 18의 2가의 유기기를 나타내며, R³는 탄소 원자수 2 내지 12의 퍼플루오로 알킬기를 나타낸다.)

[0025] 제2관점으로서 상기 식(1a) 중, B²가 하기 식(3) 내지 (5)로 이루어지는 군 으로부터 선택되는 적어도 1종의 기(基)인, 제1 관점에 기재된 화상 형성용 하층막 조성물.

[0026] [화학식 3]

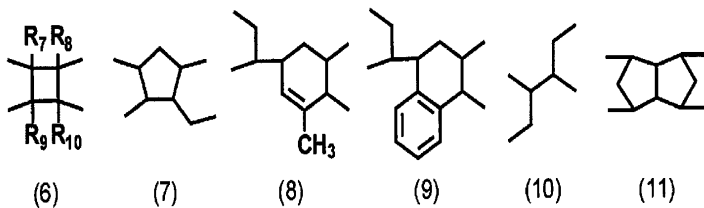


[0027]

[0028] (식 중, Y¹은 각각 독립하여, 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 티오에테르 결합, 아마이드 결합, 탄소 원자수 1 내지 3의 분기 구조를 가지고 있어도 좋은 알킬렌기 또는 탄소 원자수 1 내지 3의 분기 구조를 가지고 있어도 좋은 알킬렌 디옥소기를 나타내고, Y²는 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 티오에테르 결합, 아마이드 결합을 나타내며, R⁴는 각각 독립하여 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 트리플루오르 메틸기를 나타내고, R⁵는 수소 원자, 메틸기, 트리플루오르 메틸기를 나타내며, R⁶는 메틸렌기, 에틸렌기를 나타내고, j는 각각 독립하여 0 또는 1을 나타낸다.)

[0029] 제3관점으로서 상기 식(1) 및 식(1a) 중, A로 나타내는 4가의 유기기가 하기 식(6) 내지 (11)로 이루어지는 군 으로부터 선택되는 적어도 1종의 기(基)인, 제1관점 또는 제2관점에 기재된 화상 형성용 하층막 조성물.

[0030] [화학식 4]

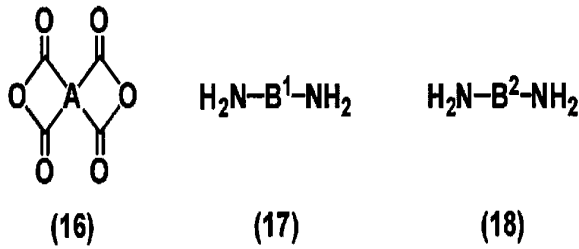


[0031]

[0032] (식 중, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰은 각각 독립하여 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 탄화 수소기를 나타낸다.)

[0033] 제4관점으로서 상기 식(1) 및 식(1a)에서 나타내는 구조 단위를 포함하는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체를 탈수 폐환하여 얻어지는 폴리이미드가, 하기 식(16)에서 나타내는 테트라 카르본산 이무수물과 하기 식(17) 및 (18)로 나타내는 디아민 성분을 반응시켜서 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드인, 제1관점 내지 제3관점 중 어느 하나의 항에 기재된 화상 형성용 하층막 조성물.

[0034] [화학식 5]



[0035]

[0036] (식 중, A, B¹ 및 B²는 상기 식(1) 및 식(1a)에서의 정의와 동일하다.)

[0037] 제5관점으로서 제1관점 내지 제4관점 중 어느 하나의 항에 기재된 화상 형성용 하층막 조성물을 이용하여 얻어지는 화상 형성용 하층막.

[0038] 제6관점으로서 제1관점 내지 제5관점 중 어느 하나의 항에 기재된 화상 형성용 하층막 조성물을 이용하여 얻어지는 전극 패턴 형성용 하층막.

[0039] 제7관점으로서 제1관점 내지 제5관점 중 어느 하나의 항에 기재된 화상 형성용 하층막 조성물을 이용하여 얻어지는 유기 트랜지스터용 게이트 절연막.

[0040] 제8관점으로서 제7관점에 기재된 유기 트랜지스터용 게이트 절연막을 이용하여 얻어지는 유기 트랜지스터.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 화상 형성용 하층막 조성물은, 이것으로부터 형성된 막에 있어서, 저표면 장력의 용매를 주 용매로서 이용한 화상 형성액에 대해서, 자외선 조사에 의해 큰 접촉각 변화 즉 친소수성의 변화를 부여할 수가 있다. 따라서, 이러한 특성을 이용해 전극 등의 기능성 재료 등의 화상 형성이 가능한 하층막을 형성할 수 있다.

[0042] 또한, 발명의 조성물로부터 형성되는 경화막은, 비유전률이 높은 화상 형성용 하층막을 형성할 수 있다. 비유전률이 높은 화상 형성용 하층막은 유기 트랜지스터용 게이트 절연막으로서 이용할 수 있다. 또한, 비유전률이 높은 화상 형성용 하층막은, 유기 트랜지스터의 구동전압을 낮출 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명의 조성물로부터 형성되는 경화막은, 화상 형성액을 잉크젯 뿐만 아니라 스핀 코트나 딥법 등 여러 가지 방법으로 도포하는 것이 가능하기 때문에, 생산성 면에서 유효한 재료가 된다.

도면의 간단한 설명

[0044] [도 1] 본 발명의 화상 형성용 하층막을 가지는 유기 트랜지스터의 구조를 나타내는 개략적인 단면도이다.

[도 2] 실시예 20에서 얻은 은 미립자 분산액의 패터닝 예

[도 3] 비교예 7에서 얻은 은 미립자 분산액의 패터닝 예

[도 4] 실시예 36에 있어서, 조성물 A로부터 얻은 폴리이미드막을 화상 형성용 하층 겸 게이트 절연막으로 한 유기 트랜지스터의 드레인 전류(Drain Current)와 게이트 전압(Gate Voltage)의 관계를 나타내는 그래프이다.

[도 5] 실시예 36에 있어서, 조성물 A로부터 얻은 폴리이미드막을 화상 형성용 하층 겸 게이트 절연막으로 한 유기 트랜지스터의 드레인 전류(Drain Current)와 드레인 전압(Drain Voltage)의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

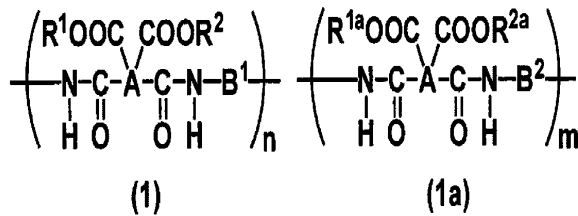
[0045] 본 발명은, 신규 구조를 가지는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 함유하는 화상 형성용 하층막 조성물이다. 또한, 상기 조성물을 이용하여 얻어지는 경화막(화상 형성용 하층막, 전극 패턴 형성용 하층막, 유기 트랜지스터용 게이트 절연막), 및 그 경화막을 이용하는 전자 디바이스에 관한 것이다.

[0046] 이하, 상세하게 설명한다.

[0047] [폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드]

[0048] 본 발명은 하기 식(1) 및 식(1a)에서 나타내는 구조 단위를 포함하는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체를 탈수 개환하여 얻어지는 폴리이미드로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는, 화상 형성용 하층막 조성물이다.

[0049] [화학식 6]



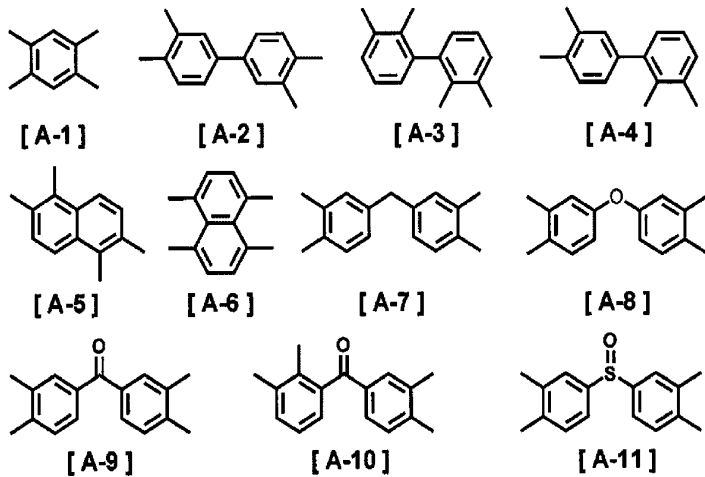
[0050]

[0051] (식 중, A는 4가의 유기기를 나타내고, B¹은 상기 식(2)에서 나타내는 적어도 1종의 2가의 유기기를 나타내며, B²는 2가의 유기기를 나타내고, R¹, R², R^{1a}, R^{2a}는 각각 독립하여 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, n은 식(1)에서 나타내는 구조 단위의 합계 몰수이며, m은 식(1a)에서 나타내는 구조 단위의 합계 몰수이고, n과 m은 각각 정(正)의 정수를 나타내며 또한 0.01 ≤ n/(n+m) ≤ 0.3을 충족시킨다.)

[0052] 상기 식(1) 및 식(1a) 중, A로 나타내지는 유기기의 구조는 4가의 유기기이면 특별히 한정되지 않는다. 또한, 식(1) 및 식(1a)에서 나타내는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물에 있어서, A로 나타내지는 유기기의 구조는 한 종류이어도, 복수종이 혼재하고 있어도 된다.

[0053] A로 나타내지는 유기기의 구체적인 예로서는, 하기 식A-1 내지 A-36의 유기기를 들 수 있다.

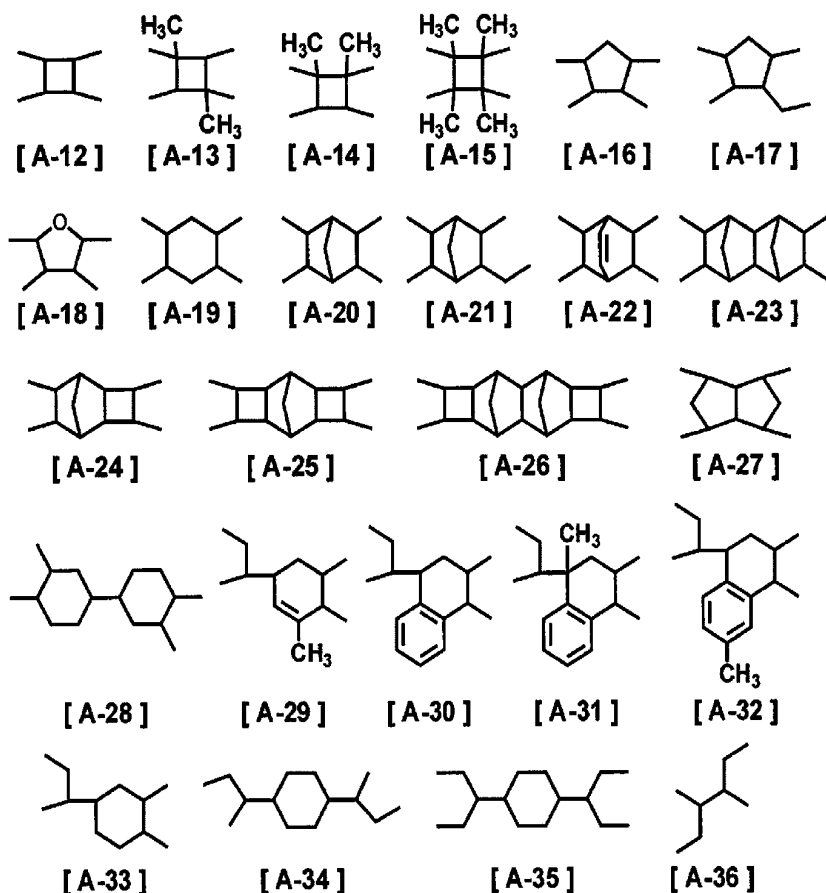
[0054] [화학식 7]



[0055]

[0056]

[화학식 8]



[0057]

상기 식A-1 내지 A-36은 화상 형성용 하층막으로 했을 때, 요구되는 특성에 의해 적절히 선택될 수 있다.

[0058]

예를 들면, 상기 식A-1 내지 A-36 가운데, A-1 내지 A-11은, 식(1) 및 식(1a)에서 나타내는 구조 단위를 포함하는 폴리이미드 전구체를 폴리이미드로 했을 경우에, 방향족환이 이미드환에 직접 결합하게 되기 때문에, 절연성이 저하한다(누설전류가 큼)고 여겨지지만, 지방족환이 이미드환에 직접 결합했을 경우와 비교해서 비유전률이 높아진다고 하는 특징을 가진다.

[0059]

한편, A-12 내지 A-35는, 기(基) 내에 지환(指環) 구조를 가지고 있으므로, 절연성이 높아질(누설전류가 적음) 뿐만 아니라, 후술하는 접촉각 변화에 필요한 자외선의 조사량을 줄일 수 있다고 하는 관점에서도 매우 적합하고, 특히 A-12 내지 A-15가 바람직하다.

[0060]

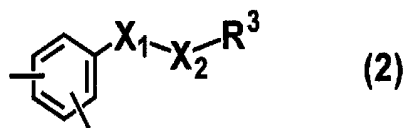
또한, A-17, A-27, A-29, A-30, A-31, A-32 또는 A-36 등이, 접촉각 변화에 필요한 자외선의 조사량을 줄일 수 있고 또한, 폴리이미드로 했을 때에 용매로의 용해성이 높으므로 가장 바람직하다. 또한, 용해성의 향상과 친소수성의 변화에 필요한 자외선의 조사량의 저감을 목적으로 지환 구조를 가지는 4가의 유기기를 복수 종류 조합하여 이용해도 좋다.

[0061]

상기 식(1) 중, B¹은 플루오르 알킬기를 가지는 2가의 유기기이며, 구체적으로는 하기 식(2)에서 나타내는 적어도 1종의 2가의 유기기를 나타낸다.

[0062]

[0063] [화학식 9]



[0064]

[0065] (식 중, X₁은, 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -CH₂O-를 나타내고, X₂는, 탄소 원자수 3 내지 18의 2가의 유기기를 나타내며, R³는 탄소 원자수 2 내지 12의 퍼플루오로 알킬기를 나타낸다.)

[0066] 상기 R³로 나타내지는 플루오르 알킬기는 표면 자유에너지가 작고, 높은 발수성을 부여할 수 있으나, 탄소 원자수가 2 미만에서는 높은 발수성을 얻을 수 없고, 또한 너무 길면 발수성의 컨트롤이 곤란하게 될 뿐만 아니라 비유전률이 낮아지는 등의 이유로, 탄소 원자수는 2 내지 12, 보다 바람직하게는 4 내지 8인 것이 바람직하다.

[0067] 또한, 불소 함유량을 증가시키는 것으로, 보다 높은 발수성을 얻을 수 있지만, 장쇄(長鎖) 알킬 전부가 불소화된 구조에서는, 반대로 비유전률의 큰 저하를 일으키게 된다.

[0068] 이 때문에, 불소 원자를 함유하지 않는 알킬렌기 등의 탄소쇄를 스페이서(식(2) 중, X₂)로서 이용하는 것에 의해, 비유전률의 저하를 억제하면서 높은 발수성을 얻는 것이 가능해진다.

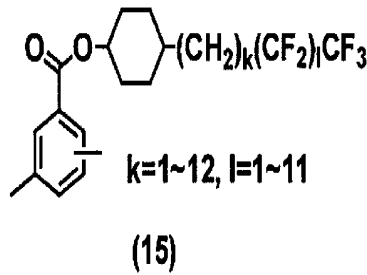
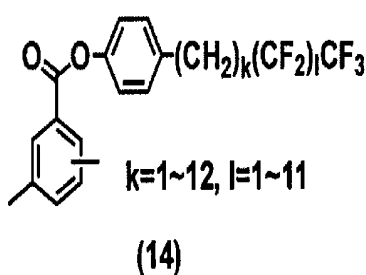
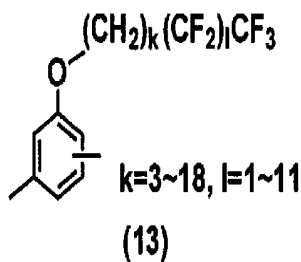
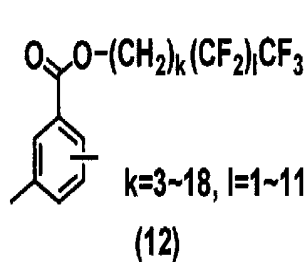
[0069] X₂는 탄소 원자수 3 내지 18의 2가의 유기기이며, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 6 내지 18, 가장 바람직하게는 탄소 원자수 9 내지 18의 2가의 유기기이다.

[0070] X₂는 탄소 원자수 3 내지 18의 2가의 유기기이면 구조는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 알킬렌기, 방향족환 또는 지방족환, 혹은 그 양쪽 모두를 가지는 2가의 탄화 수소기로부터 선택된다.

[0071] 식(2) 중, 상기 X₂는 직접 벤젠환에 결합하고 있어도 좋지만, 결합기를 개입시켜 결합하고 있어도 좋다. 즉, 식(2)에 있어서, X₁로서는, 단결합, -O-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -CH₂O-를 들 수 있다.

[0072] 상기 식(2)에서 나타내는 2가의 유기기인 B¹의 구체예로서는, 하기 식(12) 내지 (15)를 들 수 있다.

[0073] [화학식 10]



[0074]

[0075] 또한, 친수성-소수성의 변화를 나타내는 접착각의 변화는, 자외선 조사에 의해 식(1) 중 B1의 플루오르 함유 측쇄가 분해하는 것에 의해 일어난다고 여겨진다. 그것에 더하여 전술의 A로 나타내지는 4가의 유기기도 자외선에

의해 분해되어 접촉각이 크게 변화하는 것으로 알려져 있다(특허 문헌 1).

[0076] 상기 일반식 (1) 중, B¹로 나타내지는 플루오르 알킬을 가지는 2가의 유기기(식(2)에서 나타내지는 기)는 소량으로도 높은 발수성을 부여할 수 있다. 그렇지만, 함유량을 너무 많이 하면 비유전률이 낮아지고, 또한, 자외선의 조사에 의한 친소수성의 변화량도 작아지므로, 하기 B²로 나타내지는 2가의 유기기를 병용한다.

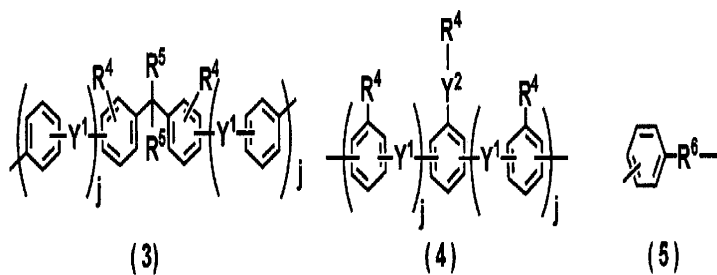
[0077] 상기 식(1a) 중, B²는 2가의 유기기이며, 이하의 요건을 만족하는 유기기가 바람직하다.

[0078] 종래, 발수성 부여를 목적으로 하여 장쇄(長鎖) 측쇄(側鎖)가 도입되어 왔지만, 상술한 대로 B¹기 내의 플루오르 알킬기는, 소량으로 높은 발수성을 부여할 수 있으므로, 장쇄 측쇄의 도입 비율을 저감할 수 있다. 따라서, 발수성 부여, 즉, 표면 자유에너지를 낮춘다고 하는 관점으로부터는, 플루오르 알킬기 이외의 장쇄 알킬기는 필요 없고, 오히려 비유전률의 저하를 일으키므로 포함되지 않는 것이 바람직하다.

[0079] 또한 장쇄 측쇄의 도입 비율의 저감은, 접촉각 변화 부위(산무수물 성분)의 밀도를 높이게 되어, 감도(感度) 향상의 기대를 할 수 있는 관점에서도 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 감도란, 노광량(자외선 조사량)당 소수성으로부터 친수성으로의 변환 정도를 나타낸다.

[0080] 즉, B²로 나타내지는 2가의 유기기는, 상기 조건을 충족시키고, 그리고 자외선을 효율적으로 흡수하며, 접촉각 변화가 효율적으로 진행된다는 관점에서 방향족환을 가지고 있는 편이 바람직하다. 예를 들면, 이하의 식(3) 내지 (5)에서 나타내는 유기기인 것이 바람직하다.

[0081] [화학식 11]

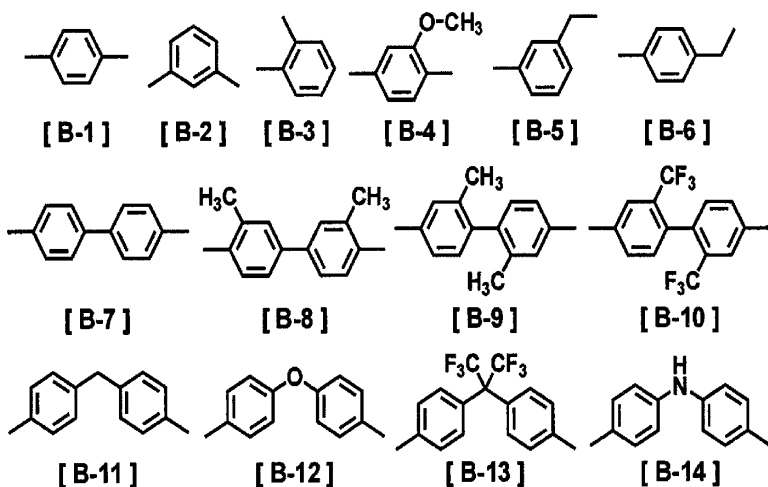


[0082] (식 중, Y¹은 각각 독립하여, 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 티오에테르 결합, 아마이드 결합, 탄소 원자수 1 내지 3의 분기 구조를 가지고 있어도 좋은 알킬렌기 또는 탄소 원자수 1 내지 3의 분기 구조를 가지고 있어도 좋은 알킬렌 디옥소기를 나타내고, Y²는 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 티오에테르 결합, 아마이드 결합을 나타내며, R⁴는 각각 독립하여 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 트리플루오르 메틸기를 나타내고, R⁵는 수소 원자, 메틸기, 트리플루오르 메틸기를 나타내며, R⁶는 메틸렌기, 에틸렌기를 나타내고, j는 각각 독립하여 0 또는 1을 나타낸다.)

[0084] 상기 식(3) 내지 (5)로 나타내지는 B²의 구체예로서 하기 B-1 내지 B-23의 2가의 유기기를 들 수 있다.

[0085]

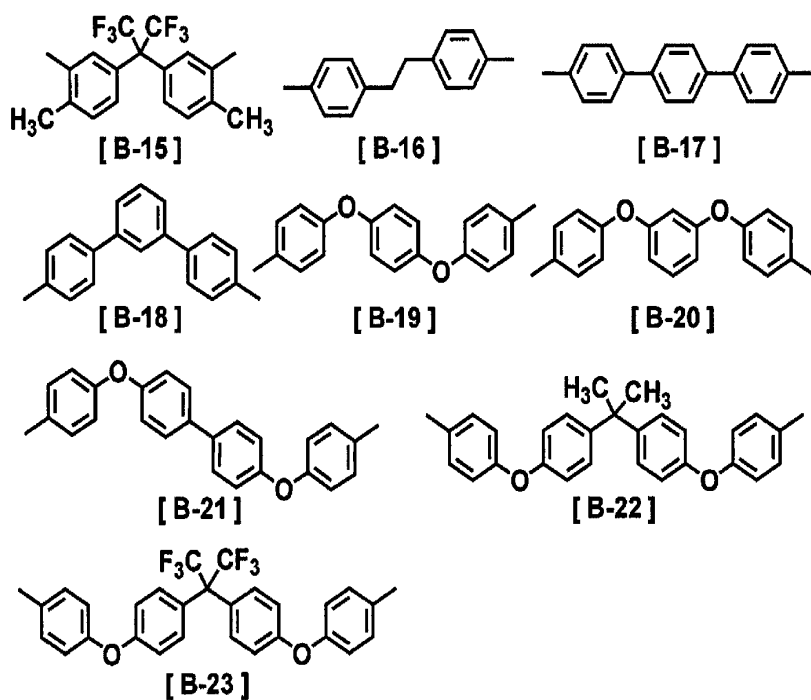
[화학식 12]



[0086]

[0087]

[화학식 13]



[0088]

[0089]

이 중에서, B-2, B-3, B-5, B-10, B-13은 용해성이 높고, 용해성이 높은 가용성 폴리이미드를 제조할 수 있으므로 보다 바람직하다.

[0090]

또한, B²로 나타내지는 2가의 유기기는, 용해성, 노광량의 저감 등의 관점에서 2종류 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 또한, 비유전률이 저하되지 않는 범위에 서는, 장쇄 알킬 측쇄를 가지는 그 외의 2가의 유기기를 이용하는 것도 가능하다.

[0091]

전술한 바와 같이, 상기 일반식(1) 중, B¹기 내에 포함되는 플루오르 알킬은, 함유량을 너무 많이 하면 비유전률의 저하 및 자외선의 조사에 의한 친소수성의 변화량의 저하로 연결되므로, 상기 B²로 나타내지는 2가의 유기기를 병용한다.

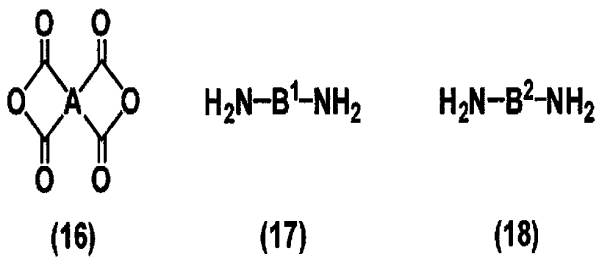
[0092] 단, 플루오르 알킬기의 함유량을 너무 줄이면, 미노광부의 발수성이 낮아져서, 표면 장력이 낮은 화상 형성액을 패터닝할 수 없게 된다.

[0093] 따라서, B¹와 B²의 함유 비율, 즉, 식(1) 중에 나타내지는 n과 식(1a) 중에 나타내지는 m의 비율은, 바람직하게는 0.01 ≤ n/(n+m) < 0.1, 가장 바람직하게는, 0.01 ≤ n/(n+m) < 0.06의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0094] 《폴리이미드 전구체의 제조 방법》

[0095] 상기 식(1) 및 식(1a)에서 나타내는 구조 단위를 포함하는 폴리이미드 전구체를 얻으려면, 하기 식(16)에서 나타내는 테트라 카르본산 이무수물 성분과 하기 식(17) 및 (18)에서 나타내는 디아민 성분을, 유기 용매 내에서 혼합시키는 방법이 간편하다. 또한 이러한 테트라 카르본산 이무수물 성분 및 디아민 성분은, 각각 1종 또는 2종 이상의 것이어도 좋다.

[0096] [화학식 14]



[0097]

[0098] (식 중, A는 4가의 유기기이며, B¹는 상기 일반식(2)에서 나타내는 2가의 유기기이고, B²는 B¹ 이외의 2가의 유기기를 나타낸다.)

[0099] 상기 식(16)에서 나타내는 테트라 카르본산 이무수물 성분에 있어서, A로 나타내지는 4가의 유기기의 구체예는, 상술의 식 A-1 내지 A-36에 나타낸 것을 들 수 있다.

[0100] 상기 식(17) 또는 (18)로 나타내지는 디아민 성분에 있어서, B¹은 플루오르 알킬기를 포함한 2가의 유기기이며, 구체적으로는 전술의 식(12) 내지 (15)로 나타내는 것을 들 수 있다. 또한, B²로 나타내지는 2가의 유기기의 구체예는, 상술의 식 B-1 내지 B-23에 나타낸 것을 들 수 있다.

[0101] 전술에서 나타낸 대로, A는 지방족환을 포함하는 4가의 유기기를 많이 포함한 유기기인 것, 즉, 테트라 카르본산 이무수물 성분은 지방족산이무수물의 비율이 많은 것이 바람직하다.

[0102] 이것은, 방향족산이무수물을 이용하여 폴리이미드 전구체 등을 제조하고, 경화막을 만들었을 경우, 그 경화막에 고전계(高電界)를 인가하면 절연성이 현저히 저하되지만, 지방족산이무수물은 고전계에서의 절연성이 우수하다는 것에 의한다.

[0103] 예를 들면, 유기 트랜지스터의 동작 전압은 1 MV/cm 정도가 되는 경우도 있고, 그 용도의 경우에는, 절연성의 관점에서, 지방족산이무수물을 폴리이미드 전구체의 원료로서 이용하는 것이 바람직하다.

[0104] 상술한 테트라 카르본산 이무수물 성분과 디아민 성분을 유기용매 내에서 혼합시키는 방법으로서, 디아민 성분을 유기용매에 분산 혹은 용해시킨 용액을 교반시키고, 테트라 카르본산 이무수물 성분을 그대로, 또는 유기용매에 분산 혹은 용해시켜 첨가하는 방법, 반대로 테트라 카르본산 이무수물 성분을 유기용매에 분산 혹은 용해시킨 용액에 디아민 성분을 첨가하는 방법, 테트라 카르본산 이무수물 성분과 디아민 성분을 교대로 첨가하는 방법 등을 들 수 있다.

[0105] 또한, 테트라 카르본산 이무수물 성분과 디아민 성분이 복수종으로 된 화합물은, 이들 복수종의 성분을 미리 혼합한 상태에서 중합 반응시켜도 좋고, 개별적으로 순차 중합 반응시켜도 좋다.

[0106] 본 발명에서 이용되는 상기 폴리이미드 전구체가, 상기 식(16)에서 나타내는 테트라 카르본산 이무수물 성분과 상기 식(17) 및 (18)에서 나타내는 디아민으로부터 제조되는 경우, 양 성분의 배합비, 즉 <테트라 카르본산 이

무수물 성분의 총몰수) : <디아민 성분의 총몰수> 는 1:0.5 내지 1:1.5인 것이 바람직하다. 통상의 중축합반응과 동일하게, 이 몰비가 1:1에 가까울수록 생성하는 폴리이미드 전구체의 중합도는 커지고, 분자량이 증가한다.

[0107] 상기 폴리이미드 전구체의 제조 방법에 있어서, 테트라 카르본산 이무수물 성분과 디아민 성분을 유기용매 내에서 반응시킬 때의 온도는 통상 -20 내지 150℃, 바람직하게는 0 내지 80℃이다.

[0108] 반응 온도를 고온으로 설정하면 중합 반응은 신속히 진행하여 완료하지만, 너무 높으면 고분자량의 폴리이미드 전구체를 얻을 수 없는 경우가 있다.

[0109] 또한, 유기용매 내에서 실시하는 중합 반응에 있어서, 용매 내의 양 성분(테트라 카르본산 이무수물 성분 및 디아민 성분)의 고형분 농도는 특별히 한정되지 않지만, 농도가 너무 낮으면 고분자량의 폴리이미드 전구체를 얻는 것이 어려워지고, 농도가 너무 높으면 반응액의 점도가 너무 높아져 균일한 교반이 곤란해지므로, 바람직하게는 1 내지 50 질량%, 보다 바람직하게는 5 내지 30 질량%이다. 중합 반응 초기는 고농도로 실시하고, 중합체(폴리이미드 전구체)의 생성과 함께, 그 후, 유기용매를 추가해도 상관없다.

[0110] 상기 반응 시에 이용되는 유기용매는, 생성한 폴리이미드 전구체가 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 굳이 그 구체예를 든다면, N, N-디메틸 폼 아미드, N, N-디메틸 폼 아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸 카프로락탐, 디메틸 설펍시드, 테트라 메틸 요소, 피리딘, 디메틸 설펍, 헥사 메틸 설펍시드, γ-부틸올락톤 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로도, 또 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 또한 폴리이미드 전구체를 용해시키지 않는 용매이어도, 생성한 폴리이미드 전구체가 석출(析出)하지 않는 범위에서, 상기 용매에 혼합해도 좋다.

[0111] 이와 같이 하여 얻은 폴리이미드 전구체를 포함하는 용액은, 후술하는 화상 형성 하층막 도포액의 조제에 그대로 이용할 수 있다. 또한, 폴리이미드 전구체를 물, 메탄올, 에탄올 등의 빈용매(貧溶媒)에 침전 단리시켜 회수하여 이용할 수도 있다.

[0112] 《폴리이미드로의 변환》

[0113] 일반식(1) 및 식(1a)에서 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리이미드 전구체는 탈수 폐환에 의해 폴리이미드로 할 수 있다. 이 이미드화 반응의 방법은 특별히 한정되지 않지만, 알칼리성 촉매와 산무수물을 이용하는 촉매 이미드화가, 이미드화 반응 시에 폴리이미드의 분자량 저하가 일어나기 어렵고, 또 이미드화율의 제어가 용이하기 때문에 바람직하다.

[0114] 촉매 이미드화는, 상기 폴리이미드 전구체를 유기용매 내에 있어서, 알칼리성 촉매와 산무수물의 존재하에서 1 내지 100시간 교반하는 것으로써 가능하다.

[0115] 또한 여기서, 폴리이미드 전구체는, 전술의 테트라 카르본산 이무수물 성분 및 디아민 성분의 중합에 의해 얻은 폴리이미드 전구체를 포함하는 용액을 그대로(단리(單離)하지 않고) 이용해도 좋다.

[0116] 알칼리성 촉매로서는 피리딘, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리부틸아민, 트리오틸아민 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 피리딘은, 반응을 진행시키는데 적당한 알칼리성을 가지므로 바람직하다.

[0117] 산무수물로서는 무수 초산, 무수 트리메리트산, 무수 피로메리트산 등을 들 수 있다. 그 중에서도 무수 초산은, 이미드화 종료 후에, 얻은 폴리이미드의 정제가 용이하게 되므로 바람직하다.

[0118] 유기용매로서는 전술한 폴리이미드 전구체의 중합 반응시에 이용하는 용매를 사용할 수 있다.

[0119] 촉매 이미드화 시킬 때의 반응 온도는 -20 내지 250℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 내지 180℃이다. 반응 온도가 고온으로 설정되면 이미드화는 신속히 진행하지만, 너무 높으면 폴리이미드의 분자량이 저하되는 경우가 있다.

[0120] 알칼리성 촉매의 양은 상기 폴리이미드 전구체 내의 산아미드기에 대해 0.5 내지 30 몰배가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 20 몰배이다. 또한, 산무수물의 양은 상기 폴리이미드 전구체 내의 산아미드기에 대해 1 내지 50 몰배가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 30 몰배이다.

[0121] 상기 반응 온도 및 촉매량을 조정하는 것으로, 획득하는 폴리이미드의 이미드화율을 제어할 수 있다.

[0122] 이상과 같이 하여 얻은 용매 가용성 폴리이미드의 반응 용액은, 그대로 후술하는 게이트 절연막의 제작에 이용하는 것이 가능하지만, 반응액 중에는 이미드화 촉매 등이 포함되어 있으므로 폴리이미드를 정제·회수·클리닝

하고 나서, 그 후의 막의 제작에 사용하는 것이 바람직하다.

- [0123] 폴리이미드의 회수는, 교반시키고 있는 반응액에 반응액을 투입하여 폴리이미드를 침전시키고, 이것을 여과하는 방법이 간편하다.
- [0124] 이때 이용하는 반응매로서는 특별히 한정되지 않지만, 메탄올, 헥산, 헵탄, 에탄올, 톨루엔, 물 등을 예시할 수 있다. 침전을 여과하여 회수한 후에는, 상기 반응매로 세정하는 것이 바람직하다.
- [0125] 회수한 폴리이미드는 상압 혹은 감압 하에서, 상온 혹은 가열 건조하여 폴리이미드 분말로 만들 수 있다.
- [0126] 이 폴리이미드 분말을 한번 더 양용매(良溶媒)에 용해하여, 반응매(貧溶媒)에 재침전하는 조작을 2 내지 10회 반복하면, 폴리머 내의 불순물을 더욱 줄일 수도 있다.
- [0127] 이때 이용하는 양용매로서는, N, N-디메틸 폼 아마이드, N, N-디메틸아세트아미드, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈, N-메틸 카프로락탐, 디메틸설폭시드, 테트라 메틸 요소, 피리딘, γ -부틸올락톤 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 이용해도 좋고, 혼합하여 이용해도 좋다.
- [0128] 또한, 재침전에 이용하는 반응매로서 예를 들면 알코올류, 케톤류, 탄화 수소 등 3 종류 이상의 반응매를 이용하면, 정제의 효율이 더욱 상승한다.
- [0129] [화상 형성용 하층막조성물]
- [0130] 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물은, 상기 폴리이미드 전구체 및/또는 상기 폴리이미드, 그리고 용매를 함유하고, 소망에 의해 후술하는 커플링제나 계면활성제 등을 더 함유할 수 있는 조성물이다.
- [0131] 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물에 이용하는 상기 폴리이미드 전구체 및/또는 폴리이미드의 분자량은, 취급의 용이함, 막 형성시의 내용제성 등의 안정성의 관점에서, 가중 평균 분자(GPC에 의한 측정 결과)로 2,000 내지 200,000이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5,000 내지 50,000인 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0132] 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물을 이용하여 경화막을 제작하고, 자외선을 조사했을 때, 친소수성의 변화량에 관해서는 폴리이미드 전구체와 폴리이미드 사이에 큰 차이가 없기 때문에, 획득하는 경화막이 이 점에 중점을 두는 경우, 이미드화율은 특별히 한정되지 않는다.
- [0133] 단, 폴리이미드를 이용하는 것에 의해, 플라스틱 기판이 대응할 수 있는 저온 소성(180℃ 이하)으로 신뢰성이 높은 막을 얻을 수 있는 점, 폴리이미드가 폴리이미드 전구체에 비해 극성이 낮고, 자외선 조사전의 수접촉각을 높게 할 수 있는(소수성을 높게 할 수 있음) 점 등의 이점을 얻을 수 있으므로, 폴리이미드를 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0134] 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물에 있어서는, 주된 용도로서 유기 트랜지스터용의 전극 형성이 상정되어, 화상 형성용 하층막으로서의 기능뿐만 아니라, 높은 절연성도 요구된다.
- [0135] 이와 같이, 절연성을 중점에 두는 경화막(예를 들면 게이트 절연막)에 이용하는 경우, 폴리이미드 전구체를 이미드화한 폴리이미드를 직접 용매에 용해시켜, 화상 형성용 하층막 형성 조성물을 만드는 것이 바람직하다.
- [0136] 이 경우, 이미드화율이 높으면 용매 용해성이 저하되지만, 용해성이 손상되지 않는 범위에서 이미드화율은 높은 편이 바람직하고, 구체적으로는 80% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상이다.
- [0137] 또한 본 발명에 있어서, 이미드화율이란, 폴리이미드를 d_6 -DMSO(디메틸설폭시드- d_6)에 용해하여, $^1\text{H-NMR}$ 를 측정하며, 아마이드 프로톤 수와 방향족 프로톤 수의 비율로부터, 이미드화하지 않고 잔존하고 있는 아마이드산기의 비율을 구하여 이미드화율을 산출한 것을 가리킨다.
- [0138] 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물에 이용하는 용매로서는, 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드를 용해할 수 있으면 특별히 한정되지 않고, 그 예로서는, N, N-디메틸 폼 아마이드, N, N-디메틸아세트아미드, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈, N-메틸 카프로락탐, 디메틸설폭시드, 테트라 메틸 요소, 피리딘, γ -부틸올락톤 등의 양용매(良溶媒)를 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 이용해도 좋고, 혼합하여 이용해도 좋다. 또한, 알코올류, 케톤류, 탄화 수소 등의 반응매를 상기 양용매와 혼합하여 이용해도 좋다.
- [0139] 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물에 있어서의 폴리이미드 전구체 및/또는 폴리이미드의 합계 질량의 비율은, 폴리이미드 전구체 및/또는 폴리이미드가 균일하게 용매에 용해하고 있는 한, 특별히 한정되는 것은 아

나지만, 예를 들면 1 내지 30 질량%이고, 또한 예를 들면 5 내지 20 질량%이다.

[0140] 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물의 조제 방법은 특별히 한정되지 않지만, 전술한 테트라 카르본산 이무수물 성분 및 디아민 성분의 증합에 의해 얻은 폴리이미드 전구체를 포함한 용액, 혹은 그 용액을 이용하여 얻어지는 폴리이미드의 반응 용액을 그대로 이용해도 좋다.

[0141] 또한, 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물에 있어서는, 그 조성물과 기관과의 밀착성을 향상시키는 목적으로, 본 발명의 효과를 해치지 않는 한에서 커플링제를 더 함유할 수 있다.

[0142] 상기 커플링제로서는, 관능성 실란 함유 화합물이나 에폭시기 함유 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는 3-아미노 프로필 트리 메톡시 실란, 3-아미노 프로필 트리 에톡시 실란, 2-아미노 프로필 트리 메톡시 실란, 2-아미노 프로필 트리 에톡시 실란, N-(2-아미노 에틸)-3-아미노 프로필 트리 메톡시 실란, N-(2-아미노 에틸)-3-아미노 프로필 메틸 디메톡시 실란, 3-우레이드 프로필 트리 메톡시 실란, 3-우레이드 프로필 트리 에톡시 실란, N-에톡시 카르보닐-3-아미노 프로필 트리 메톡시 실란, N-에톡시 카르보닐-3-아미노 프로필 트리 에톡시 실란, N-트리 메톡시 시릴 프로필 트리에틸렌 트리아민, N-트리 에톡시 시릴 프로필 트리에틸렌 트리아민, 10-트리 메톡시 시릴-1,4,7-트리아자 데칸, 10-트리 에톡시 시릴-1,4,7-트리아자 데칸, 9-트리 메톡시 시릴-3,6-디아자 노닐 아세테이트, 9-트리 에톡시 시릴-3,6-디아자 노닐 아세테이트, N-벤질-3-아미노 프로필 트리 메톡시 실란, N-벤질-3-아미노 프로필 트리 에톡시 실란, N-페닐-3-아미노 프로필 트리 메톡시 실란, N-페닐-3-아미노 프로필 트리 에톡시 실란, N-비스(옥시 에틸렌)-3-아미노 프로필 트리 메톡시 실란, N-비스(옥시 에틸렌)-3-아미노 프로필 트리 에톡시 실란, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 트리 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 네오 펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 글리세린 디글리시딜 에테르, 2,2-디브로모 네오 펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 6-테트라 글리시딜-2,4-헥산디올, N, N, N', N'-테트라 글리시딜-m-키시렌 디아민, 1,3-비스(N, N-디글리시딜 아미노 메틸)시클로 헥산, N, N, N', N'-테트라 글리시딜-4,4'-디아미노 디페닐 메탄 등의 화합물을 들 수 있다.

[0143] 이것들은 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0144] 그 커플링제를 사용하는 경우, 그 함유량은, 화상 형성용 하층막 조성물 100질량부에 대해서 0.1 내지 30 질량부로 첨가하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 20 질량부이다.

[0145] 또한, 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물에는, 그 조성물의 도포성, 그 조성물로부터 얻는 막의 막두께 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 목적으로, 계면활성제를 함유할 수도 있다.

[0146] 상기 계면활성제로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 비이온계 계면활성제 등을 들 수 있다. 이런 종류의 계면활성제로서는, 예를 들면, 에프 탑 EF301, EF303, EF352 ((주)켄코 제품), 메가화쿠 F171, F173, R-30(다이닛뽕 잉크 화학공업(주) 제품), 플로라이드 FC430, FC431(스미토모 3M(주) 제품), 아사히 가이드 AG710, 서프론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히 유리(주)) 등을 들 수 있다.

[0147] 상기 계면활성제를 사용하는 경우, 그 함유량은, 화상 형성용 하층막 조성물에 함유되는 폴리머 성분 100 질량부에 대해서, 바람직하게는 0.01 내지 2 질량부, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1 질량부이다.

[0148] [폴리머 블렌드에 대해서]

[0149] 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물은, 본 발명의 폴리이미드 전구체 및/또는 폴리이미드에 첨가하여, 막 형성 가능한 다른 폴리머(예를 들면 고절연성 폴리머)를 혼합하여, 소위 폴리머 블렌드의 형태를 취하는 것도 가능하다.

[0150] 이 폴리머 블렌드에 있어서, 함유하는 폴리머(본 발명의 폴리이미드 전구체, 폴리이미드 및 그 외의 폴리머)의 구조 등을 적절히 조정하는 것에 의해, 경화막을 형성했을 때에 막 내의 두께 방향으로 각 폴리머의 농도 기울기를 일으키게 하는 것이 가능해지기 때문에, 유용한 수단으로서 이용할 수 있다.

[0151] 예를 들면, 친소수성의 변화가 문제되는 것은 막 표면뿐이므로, 이 관점에서는, 본 발명의 플루오르 알킬기를 가지는 폴리이미드 전구체 및/또는 폴리이미드는 경화막의 상층(표면층)에만 존재하면 된다.

[0152] 따라서, 상기 화상 형성용 하층막 조성물을 폴리머 블렌드의 형태로 했을 경우, 본 발명의 폴리이미드 전구체

또는 폴리이미드의 배합 비율로서는, 블렌드 한 폴리머의 전 질량에 대해서 1 질량% 내지 100 질량%이다. 1 질량% 이하이면, 형성된 막의 표면에 있어서의 본 발명의 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드가 지나치게 적게 되어, 화상 형성 효율이 열화될 우려가 있다.

[0153] 상기 폴리머 블렌드가 유용하게 되는 것은, 예를 들면 특히 고절연성이 요구되는 게이트 절연막 용도에 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물을 이용하는 경우를 들 수 있다.

[0154] 게이트 절연막 용도에 이용하는 경우, 그 도포액은 180℃ 이하의 소성온도에 대응, 도포에 의한 성막이 가능, 유기 반도체 도포액에 대한 내용제성(키실렌, 트리 메틸 벤젠 등의 무극성 용매), 저흡수율 등의 여러 가지 특성이 요구되지만, 특히 절연성에 관한 요구성능은 높다.

[0155] 이 고절연성을 달성하기 위해, 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물의 이미드화율은 적어도 80% 이상, 경우에 따라서는 90% 이상이 요구되는 일도 있으나, 반면, 이미드화율이 90%를 초과하면 용매에 대한 용해도가 저하되는 경우도 있다. 이 때, 그 절연막의 최하층에만 고절연성의 층을 위치시켜, 상층에 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물로 이루어지는 층을 위치시키는 것에 의해, 그 절연막의 고절연성을 유지하는 한편 용해성의 문제도 해소할 수 있다.

[0156] 상술한 바와 같이, 경화막의 하층을 고절연층, 상층을 친소수성 변환층으로 하려면, 그러한 층을 순차적으로 적층하여 제작하는 것도 가능하지만, 조작이 번잡하다.

[0157] 이때, 고절연층의 재료와 친소수성 변환층의 재료(즉 본 발명의 폴리이미드 전구체 및/또는 폴리이미드)를 혼합하고, 그때, 상층의 재료의 극성 또는 분자량을, 하층의 것과 비교하여 작은 것으로 하면, 혼합액을 기판에 도포·건조하여 용매가 증발하는 동안, 상층의 재료가 표면으로 이행하여 층을 형성하기 때문에, 상술한 농도 기울기(여기서 말하는 층 분리)를 용이하게 제어할 수 있다.

[0158] 상기 하층을 형성할 수 있는 고절연성의 막의 형성 재료로서 가장 바람직한 것은 가용성 폴리이미드이다. 가용성 폴리이미드를 하층재로서 이용하는 경우, 절연성의 관점에서, 용액 중의 폴리이미드의 이미드화율은 높은 것이 바람직하고 적어도 50% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 가장 바람직하게는 90% 이상이다.

[0159] 하층재로서 이용될 수 있는 그 외의 재료로서는, 에폭시수지, 아크릴수지, 폴리프로필렌, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 페놀, 폴리 이소부틸렌, 폴리 메틸 메타크릴레이트 등의 일반적인 유기 폴리머를 들 수 있다.

[0160] 또한, 상기 폴리머 블렌드를, 예를 들면 막 두께 400nm 전후를 요구하는 유기 트랜지스터 용도에 이용하는 경우, 상층(친소수성 변환층)을 마련하는데 필요한 본 발명의 폴리이미드 전구체 및/또는 폴리이미드의 그 폴리머 블렌드 내의 함유 비율은, 이론상으로는 1% 정도가 되지만, 너무 적으면 경화막 표면 물성이 면내에서 불균일이 커지므로, 그 폴리이미드 전구체 및/또는 폴리이미드를 적어도 5% 이상 함유하는 것이 바람직하다.

[0161] [안료막 및 경화막의 제조 방법]

[0162] 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물을 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에테르설폰, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리이미드 등의 범용의 플라스틱 기판이나 유리 기판 등의 위에, 딥법, 스핀 코트법, 전자 인쇄법, 롤 코트 법, 잉크젯 법, 스프레이 법, 브러시 칠 등에 의해 도포하고, 그 후, 핫 플레이트 또는 오븐 등으로 예비 건조하는 것으로서, 안료막을 형성할 수 있다. 그 후, 이 안료막을 가열 처리함으로써, 화상 형성용 하층막이나 절연막으로서 사용할 수 있는 경화막이 형성된다.

[0163] 상기 가열 처리 방법으로서 특별히 한정되는 것이 아니지만, 핫 플레이트나 오븐을 이용해, 적절한 분위기 하, 즉 대기, 질소 등의 불활성 가스, 진공 내 등에서 실시하는 방법을 예시할 수가 있다.

[0164] 소성 온도는, 폴리이미드 전구체의 열 이미드화를 촉진하는 관점에서, 180℃ 내지 250℃인 것이 바람직하고, 플라스틱 기판 위에 성막한다고 하는 관점에서는 180℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0165] 소성은 2단계 이상의 온도 변화를 추가해도 좋다. 단계적으로 고온에서 소성하는 것으로 얻어지는 막의 균일성을 보다 높일 수 있다.

[0166] 또한 경화막을 제작할 때, 화상 형성용 하층막 조성물은 폴리이미드 전구체 및/또는 폴리이미드와 상술의 용매를 포함하는 형태이기 때문에, 그대로 기판에 도포에 이용할 수가 있지만, 농도 조절을 위해, 또는 안료막의 평탄성 확보나, 도포액의 기판에의 젖음성의 향상, 도포액의 표면 장력, 극성, 비점의 조정 등의 목적으로, 상

술의 용매에 그 외 여러 가지의 용매를 더 첨가하여, 도포액으로서 이용해도 좋다.

- [0167] 이러한 용매의 구체적인 예로서는, 상술의 단락([0138])에서 서술한 용매에 더하여, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 에틸 카비톨, 부틸 카비톨, 에틸 카비톨 아세테이트, 에틸렌 글리콜 등, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-부톡시-2-프로판올, 1-페녹시-2-프로판올, 프로필렌 글리콜 모노 아세테이트, 프로필렌 글리콜 디아세테이트, 프로필렌 글리콜-1-모노 메틸 에테르-2-아세테이트, 프로필렌 글리콜-1-모노 에틸 에테르-2-아세테이트, 디프로필렌 글리콜, 2-(2-메톡시 프로폭시)프로판올, 2-(2-에톡시 프로폭시)프로판올 및 2-(2-부톡시 프로폭시)프로판올 등의 프로필렌 글리콜 유도체, 유산 메틸 에스테르, 유산 에틸 에스테르, 유산 n-프로필 에스테르, 유산 n-부틸 에스테르, 유산 이소아밀 에스테르 등의 유산 유도체 등을 들 수 있다.
- [0168] 이것들은 단독으로 이용해도 좋고, 병용해서 이용해도 좋다.
- [0169] 또한, 화상 형성용 하층막 조성물의 보존성, 안료막의 막두께 균일성을 향상시키는 관점에서는, 전 용매량의 20 내지 80 질량%를, N, N-디메틸 폼 아미드, N, N-디메틸 아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, γ -부틸올락톤, 디메틸설폭시드로부터 선택되는 적어도 1 종류의 용매로 하는 것이 바람직하다.
- [0170] 화상 형성용 하층막 조성물의 농도는, 특별히 제한은 없지만, 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드의 고형분 농도로서 0.1 내지 30 질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 10 질량%이다. 이것들은, 도포 장치의 사양이나 얻고자 하는 막두께에 의해 임의로 설정한다.
- [0171] 상술한 대로 제작된 본 발명의 경화막은, 화상 형성용 하층막으로서 이용할 때, 막두께가 너무 얇으면 자외선 조사 후의 패터닝성이 저하하고, 또 너무 두꺼우면 표면의 균일성이 손상된다. 따라서, 그 막두께로서는, 5nm 내지 1000nm가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10nm 내지 300nm이며, 가장 바람직하게는 20nm 내지 100nm이다.
- [0172] 또한, 본 발명의 경화막은, 충분히 절연성이 높은 경우, 절연막으로서 기능할 수도 있다. 그 경우, 상기 경화막은, 예를 들면 유기 FET 소자에 있어서, 직접 게이트 전극 위에 배치해 게이트 절연막으로서 사용된다. 그때, 상기 경화막의 막두께는 절연성을 확보하는 목적으로, 상술의 화상 형성용 하층막으로서 이용하는 경우보다도 두꺼운 것이 바람직하다. 그 막두께로서는 바람직하게는 20nm 내지 1000nm이며, 보다 바람직하게는 50nm 내지 800nm이고, 가장 바람직하게는 100nm 내지 500nm이다.
- [0173] [화상 형성용 하층막으로서의 사용 화상 형성용 전극의 제조 방법]
- [0174] 본 발명의 화상 형성용 하층막에 자외선을 패터닝 형상으로 조사하고, 계속하여, 후술하는 화상 형성액을 도포함으로써, 화상 형성용 전극을 제조할 수 있다.
- [0175] 본 발명에 있어서, 상기 화상 형성용 하층막에 대해서 자외선을 패터닝 형상으로 조사하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 전극 패터닝이 그려진 마스크를 통해서 조사하는 방법, 레이저 광을 이용해 전극 패터닝을 묘화하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0176] 상기 마스크로서는, 재질이나 형상은 특별히 한정될 것은 없고, 전극을 필요로 하는 영역이 자외선을 투과하고, 그 이외의 영역이 자외선에 불투과이면 된다.
- [0177] 이때, 일반적으로 200nm 내지 500nm의 범위의 파장을 가지는 자외선을 조사에 이용할 수 있고, 사용하는 폴리이미드의 종류에 의해 필터 등을 통해 적절하게 파장을 선택하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 248nm, 254nm, 303nm, 313nm, 365nm 등의 파장을 들 수 있다. 특히 바람직하게는, 248nm, 254nm이다.
- [0178] 본 발명의 화상 형성용 하층막은, 자외선의 조사에 의해 그 표면 에너지가 서서히 상승하며, 충분한 조사량과 함께 포화한다. 이 표면 에너지의 상승은, 화상 형성액의 접촉각의 저하를 가져오고, 결과적으로 자외선 조사부에 있어서의 화상 형성액의 젖음성을 향상시킨다.
- [0179] 따라서, 자외선 조사 후의 본 발명의 화상 형성용 하층막상에 화상 형성액을 도포하면, 화상 형성용 하층막에 표면 에너지의 차로써 그려져 있는 패터닝 형상에 따라, 화상 형성액이 자기조직적으로 패터닝을 형성해, 임의의 패터닝 형상의 전극을 얻을 수 있다.
- [0180] 이 때문에, 화상 형성용 하층막에 대한 자외선 조사량은, 화상 형성액의 접촉각이 충분히 변화하는 양을 조사할 필요가 있지만, 에너지 효율 및 제조 공정의 시간 단축 등의 면에서 40 J/cm² 이하인 것이 바람직하고, 20 J/cm²

이하인 것이 보다 바람직하며, 10 J/cm^2 이하인 것이 가장 바람직하다.

- [0181] 또한, 화상 형성용 하층막의 자외선 조사부와 미조사부에서 화상 형성액의 접촉각의 차가 큰 만큼 패터닝이 용이해져, 복잡한 패턴이나 미세한 패턴 형상으로 전극을 가공하는 것이 가능해진다. 표면 장력이 낮은 용액을 이용했을 경우, 노광부와 미노광부의 접촉각 차는 5° 이상인 것이 바람직하고, 10° 이상인 것이 보다 바람직하며, 20° 이상인 것이 가장 바람직하다. 그러나, 화상 형성액의 도포 방법, 화상 형성액의 표면 장력, 화상의 정밀도, 막의 평탄성을 고려해 적절하게 최적화하는 편이 좋다.
- [0182] 동일한 이유로, 화상 형성액의 접촉각이, 자외선 미조사부에서는 30° 이상이며, 자외선 조사부에서는 20° 이하인 것이 바람직하다.
- [0183] 본 발명에 있어서의 화상 형성액이란, 기관에 도포한 후, 그곳에 포함되는 용매를 증발시키는 것으로, 기능성 박막으로서 사용할 수 있는 도포액이며, 예를 들면, 전하 수송성 물질이 적어도 1종의 용매에 용해 혹은 균일하게 분산한 것을 들 수 있다. 여기서, 전하 수송성은 도전성과 같은 의미이며, 정공 수송성, 전자 수송성, 정공 및 전자의 양전하 수송성 중 어느 하나를 의미한다.
- [0184] 상기의 전하 수송성 물질로서는, 정공 또는 전자를 수송 가능한 도전성을 가지고 있으면, 특별히 한정되지 않는다. 그 예로서는, 예를 들면, 금, 은, 동, 알루미늄 등의 금속 미립자나 카본 블랙, 풀러렌류, 카본 나노 튜브 등의 무기 재료나, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리플루오렌 및 이들의 유도체 등 유기 π 공역 폴리머 등을 들 수 있다.
- [0185] 또한, 전하 수송 물질의 전하 수송 능력을 향상시키는 목적으로 할로젠, 루이스산, 플로톤산, 천이 금속 화합물(구체예로서는 Br_2 , I_2 , Cl_2 , FeCl_3 , MoCl_5 , BF_4 , AsF_6 , SO_4 , HNO_4 , H_2SO_4 , 폴리스티렌 설폰산 등) 등의 전하 수용성 물질, 혹은 알칼리금속, 알킬 암모늄 이온(구체예로서는 Li, Na, K, Cs, 테트라 에틸렌 암모늄, 테트라 부틸 암모늄 등) 등의 전하 공여성 물질을 도펀트로서 화상 형성액에 더 첨가해도 좋다.
- [0186] 화상 형성액의 용매로서는, 상기 전하 수송성 물질 혹은 도펀트를 용해 혹은 균일하게 분산시키는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 정확한 전극 화상(패턴)을 얻는다고 하는 관점에서는, 화상 형성액의 표면 장력은 25 mN/m 내지 50 mN/m 인 것이 바람직하다. 표면 장력이 상기 범위보다 너무 작은 경우, 자외선 미조사부에 대해서 충분히 큰 접촉각을 나타내지 않고, 또한, 표면 장력이 상기 범위보다 너무 큰 경우, 자외선 조사부의 접촉각이 높아져, 자외선의 조사량이 증가해 버리므로 바람직하지 않다.
- [0187] 화상 형성액의 용매로서는 특별히 한정되지 않지만, 알코올류, 케톤류, 에테르류, 에스테르류, 방향족 탄화 수소류, 글리콜류 등의 각종 유기 용제를 이용할 수 있다. 알코올류로서는, 메탄올, 이소프로판올, 노말부탄올, 이소부탄올, 세컨더리부탄올, 이소아밀 알코올, 옥탄올 등을 들 수 있다. 케톤류로서는, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로헥산-디아세톤알코올 등을 들 수 있다. 에테르류로서는, 에테르·이소프로필 에테르, 디옥산, 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브 등을 들 수 있다. 에스테르류로서는, 초산 에틸, 초산 부틸, 초산 이소부틸, 초산 아밀, 초산 셀로솔브, 지방산 메틸 에스테르 등을 들 수 있다. 방향족 탄화 수소류로서는, 벤젠, 톨루엔, 키실렌, 메틸렌 등을 들 수 있다.
- [0188] 지방족 탄화 수소류로서는, 노말헥산, 이소헥산, 시클로헥산, 미네랄타펜, 노말펜탄 등을 들 수 있다. 글리콜류로서는, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르 등을 들 수 있다.
- [0189] 또한, N, N-디메틸 폼 아마이드, N, N-디메틸아세트아미드, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈, N-메틸 카프로락탐, 디메틸설포사이드, 테트라 메틸 요소 등의 극성 용매도 유기계의 전하 수송성 물질의 용해성이 뛰어난 관점에서 바람직하지만, 이것들은, 본 발명의 화상 형성용 하층막으로의 테미지가 적은 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0190] 또한, 물 등 특히 표면 장력이 큰 용매도 이용하는 것이 가능하지만, 계면활성제 등을 첨가하여 표면 장력을 조정하는 것이 바람직하다.
- [0191] 화상 형성액에 있어서의 전하 수송성 물질의 농도는, 0.01 내지 30 질량%가 바람직하고, 0.1 내지 10 질량%인 것이 보다 바람직하며, 가장 바람직하게는 1 내지 5 질량%이다.
- [0192] 본 발명과 관련된 화상 형성액의 구체예로서는, Baytron(등록 상표) P(폴리에틸렌디옥시티오펜, 바이엘사 제품) 등의 도전성 폴리머 용액, DOTITE XA-9069(후지쿠라 화성사 제품), W4A(스미토모 전공 제품), NPS-J(하리마

화성사 제품) 등의 은미립자 분산액 등을 들 수 있다.

- [0193] 본 발명과 관련되는 전극은, 본 발명의 화상 형성용 하층막상에 상기 화상 형성액을 도포하여, 화상을 형성한 후에, 용매를 증발시키는 것으로 제작된다. 용매의 증발 방법으로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 핫 플레이트나 오븐을 이용하여, 적절한 분위기 하, 즉 대기, 질소 등의 불활성가스, 진공 안 등에서 증발을 실시하여, 균일한 성막면을 얻는 것이 가능하다.
- [0194] 용매를 증발시키는 온도는 특별히 한정되지 않지만, 40 내지 250℃로 실시하는 것이 바람직하다. 화상 형성용 하층막 형상의 유지 및 막두께의 균일성을 달성시키는 등의 관점에서, 2 단계 이상의 온도 변화를 추가해도 좋다.
- [0195] 이 화상 형성액으로부터 작성된 전극은, 전자 디바이스 사이를 접속하는 배선으로서 뿐 아니라 전계 효과 트랜지스터, 바이폴라 트랜지스터, 각종 다이오드, 각종 센서 등의 전자 디바이스의 전극 등으로서 이용된다.
- [0196] 본 발명과 관련되는 전자 디바이스는, 상기 본 발명의 화상 형성용 하층막상에 형성된, 화상 형성액으로 제작된 전극을 가지는 것이다.
- [0197] 이하, 본 발명의 화상 형성용 하층막을 유기 FET 소자에 이용한 예를 나타내고 있지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0198] 처음에, ITO 전극이 한쪽 면에 성막된 유리 기판을 준비한다. 기판은 미리, 세제, 알코올, 순수한 물 등에 의한 액체 클리닝을 실시하여 정화해 두고, 사용 직전에 오존 처리, 산소-플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시하는 것이 바람직하다. ITO 전극이 설치되어 있는 기판 위에, 상기 일반식(1) 및 식(1a)에서 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리이미드 전구체 및/또는 폴리이미드를 함유하는 층을, 전술[안료막 및 경화막의 제조 방법]의 순서에 따라 형성한다. 층의 막두께는, 구동전압과 전기 절연성의 균형 때문에 100nm 내지 1000nm로 하는 것이 가장 바람직하다. 그 후, 자외선을 마스크 등을 이용하여 패턴 형상에 조사한다.
- [0199] 계속하여, PGME(Propylene Glycol Monomethyl Ether) 등의 저표면장력 용매를 이용한 화상 형성액을, 화상 형성용 하층막 표면에 도포한다. 도포된 화상 형성액은 소수성부(자외선 미조사부)를 튀겨 친수성부(자외선 조사부)로 신속하게 퍼져서 안정화하고, 건조시키는 것으로 패턴화한 소스 및 드레인 전극이 형성된다. 화상 형성액의 도포법은, 스핀 코트법, 캐스트법 등 특별히 한정되지 않지만, 액량을 컨트롤하기 쉬운 잉크젯 프린트법이나 스프레이 응용법이 바람직하다.
- [0200] 마지막으로, 유기 FET의 활성층인, 펜타센, 폴리티오펜 등의 유기 반도체 재료를 성막하는 것에 의해 완성된다. 유기 반도체 재료의 성막 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 진공 증착이나 용액을 스핀 코트법, 캐스트법, 잉크젯 프린트법이나 스프레이 응용법 등을 들 수 있다.
- [0201] 이와 같이 하여 제작된 유기 FET는, 제조공정이 큰폭으로 삭감될 수 있고, 또한, 마스크 증착법보다도 짧은 채널의 유기 FET가 제작 가능하기 때문에, 활성층으로서 저이동도의 유기 반도체 재료를 이용했을 경우에도 대전류를 출력하는 것이 가능해진다. 또한, 유기 트랜지스터용의 절연막으로서 가능한 것은 비유전률이 3.0 이상의 값을 가지는 막이다. 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 화상 형성용 하층막은 우수한 전기 절연성과 3.0이라고 하는 높은 비유전률을 가지므로, 게이트 절연층(절연막)으로서 이용할 수 있고, 제조 공정이 한층 더 간략화될 수 있다.
- [0202] 상기의 방법으로 작성한 유기 트랜지스터의 개략적인 단면도를 도 1에 나타내었다.
- [0203] **실시예**
- [0204] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 자세히 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0205] [수평균분자량 및 가중평균분자량의 측정]
- [0206] 이하의 합성예에 따라 얻어지는 폴리이미드 전구체의 수평균분자량(이하, Mn이라고 칭한다) 및 가중평균분자량(이하, Mw라고 칭한다)은, GPC(상온 겔 침투크로마토그래피)에 의해 하기와 같은 장치 및 측정 조건에서 측정하

였고, 폴리에틸렌 글리콜(또는 폴리에틸렌 옥시드) 환산치로서 산출했다.

- [0207] GPC 장치: 쇼와전공(주) 제품 Shodex(등록 상표)(GPC-101)
- [0208] 컬럼: 쇼와전공(주) 제품 Shodex(등록 상표)(KD803, KD805의 직렬)
- [0209] 컬럼 온도: 50℃
- [0210] 용리액(溶離液): N, N-디메틸 폼 아마이드
- [0211] (첨가제로서 브롬화리튬-수화물(LiBr · H₂O) 30mmol/L, 인산 · 무수결정(o-인산) 30mmol/L, 테트라하이드로퓨란(THF) 10ml/L)
- [0212] 유속: 1.0ml/분
- [0213] 검량선 작성용 표준 샘플: TOSOH(주) 제품 TSK 표준 폴리에틸렌 옥시드(분자량: 900,000, 150,000, 100,000, 30,000)
- [0214] Polymer Laboratories사 제품 폴리에틸렌 글리콜(분자량: 약 12,000, 4,000, 1,000).
- [0215] [막두께의 측정]
- [0216] 폴리이미드막의 막두께는, 커터칼로 막의 일부를 박리하고, 그 단차를 전자동 미세 형상 측정기(ET4000A, (주)고사카 연구소 제품)를 이용하여 측정력을 10 μN, 소인(sweep) 속도를 0.05mm/sec로 하여 측정함으로써 구했다.
- [0217] [자외선의 조사]
- [0218] 자외선은, 고압 수은램프를 광원으로 하여, 파장 254nm 부근의 광을 통과시키는 대역통과필터를 통해서 폴리이미드막 상에 조사했다.
- [0219] 또한, 폴리이미드막 상의 자외선의 조도에 노출시간을 곱한 것을, 폴리이미드막 상의 노광량(J/cm²)으로서 산출했다.
- [0220] 상기 자외선의 조도는, 조도계(OAI사 제품 MODEL306)에 파장 253.7nm에 피크 감도를 가지는 Deep UV용의 프로브를 장착하여 측정하였고, 획득된 조도는 45~50 mW/cm²였다.
- [0221] [접촉각의 측정]
- [0222] 접촉각의 측정은, 항온항습환경(25℃±2℃, 50%RH±5%)에 있어서, 전자동 접촉각계 CA-W(교와계면과학(주) 제품)을 사용하여 측정하였다.
- [0223] 또한, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME)의 접촉각은, 액량 3.0~3.5 μl, 착액 후 5초간 정지하고 나서, 또한, 순수한 물의 접촉각은, 액량 3 μl, 착액 후 5초간 정지하고 나서 측정하였다.
- [0224] <합성예 1>
- [0225] 폴리이미드 전구체(PI-1)의 중합
- [0226] 질소 기류하 내에서, 50mL의 4구 플라스크에, 4,4'-디아미노 디페닐 에테르(이후 ODA) 1.8823g(0.0094mol)와 3,5-디아미노 안식향산 11-(피플루오로-n-헥실)-n-운데실(이후 APC11-6 F) 0.3579g(0.0006mol)를 넣고, N-메틸-2-피롤리돈(이후 NMP) 23.58g에 용해시킨 후, 1,2,3,4-시클로 부탄 테트라 카르복산 이무수물(이후 CBDA) 1.9219g(0.0098 mol)를 첨가하여 이것을 23℃에서 12시간 교반하여 중합 반응을 실시하고, NMP로 한번 더 희석하는 것으로, 폴리이미드 전구체(PI-1)의 6 질량% 용액을 얻었다.
- [0227] 얻어진 폴리이미드 전구체(PI-1)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=35,200, Mw=83,600이었다.
- [0228] <합성예 2>
- [0229] 폴리이미드(PI-2)의 중합

- [0230] 질소 기류하 내에서, 100mL의 4구 플라스크에, ODA 3.3501g(0.0167325mol), 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오르프로판(이후 AMF) 1.6164g(0.004462mol), APC11-6F 0.6965g(0.0011155mol)를 넣고, NMP 49.44g에 용해시킨 후, 3,4-디카르복실-1,2,3,4-테트라 하이드로-1-나프탈렌 코핵산 이무수물(이후 TDA) 6.6981g(0.02231mol)를 첨가하여 이것을 50℃에서 24시간 교반하여 중합 반응을 실시했다. 얻어진 폴리아미드산의 용액을 NMP로 8 질량%로 희석했다.
- [0231] 이 용액 60g에 이미드화 촉매로서 무수 초산 22.1g, 피리딘 10.3g를 첨가하여 50℃에서 3시간 반응시키고 폴리아미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 메탄올 내에 투입하여, 얻은 백색 침전을 여과, 건조하여, 백색의 폴리아미드 분말을 얻었다. 이 폴리아미드 분말은 ¹H-NMR에 의해 90% 이상 이미드화되고 있는 것을 확인했다. 이 분말 4g을 γ -부틸올락톤 30g과 디프로필 글리콜 모노메틸 6g의 혼합 용매에 용해시켜서, 폴리아미드(PI-2)의 10 질량% 용액을 얻었다.
- [0232] 얻어진 폴리아미드(PI-2)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=13,900, Mw=28,400이었다.
- [0233] <합성예 3>
- [0234] 폴리아미드(PI-3)의 중합
- [0235] 질소 기류하 내에서, 50mL의 4구 플라스크에, 1,3-비스(4-아미노 페녹시)벤젠(이후 DA-4P) 2.7769g(0.0095mol), APC11-6F 0.3122g(0.0005mol)를 넣고 NMP 21.96g에 용해시킨 후, 비시클로[3.3.0]-옥탄-2,4,6,8-테트라 카르복산 이무수물(이후 BODA) 2.402g(0.0099mol)를 첨가하여 이것을 40℃에서 24시간 교반하여 중합 반응을 실시했다. 얻어진 폴리아미드산의 용액을 NMP로 8 질량%로 희석했다.
- [0236] 이 용액 23g에 이미드화 촉매로서 무수 초산 8.5g, 피리딘 3.9g를 첨가하여 100℃에서 3시간 반응시키고 폴리아미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 메탄올 내에 투입하여, 얻어진 백색 침전을 여과, 건조하여 백색의 폴리아미드 분말을 얻었다. 이 폴리아미드 분말은 ¹H-NMR에 의해 90% 이상 이미드화되어 있는 것을 확인하였다. 이 분말 3g을 γ -부틸올락톤 22.5g과 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 4.5g의 혼합 용매에 용해시켜서, 폴리아미드(PI-3)의 10 질량% 용액을 얻었다.
- [0237] 얻어진 폴리아미드(PI-3)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=19,300, Mw=50,300이었다.
- [0238] <합성예 4>
- [0239] 폴리아미드 전구체(PI-4)의 중합
- [0240] 질소 기류하 내에서, 100mL의 4구 플라스크에, ODA 2.8234g(0.0141mol)과 APC11-6F 0.5620g(0.0009mol)를 넣고, NMP 36.97g에 용해시킨 후, 피로메리트산이무수물(이후 PMDA) 3.1084g(0.01425mol)을 첨가하여 이것을 23℃에서 5시간 교반하여 중합 반응을 실시하였고, 한번 더 NMP로 희석함으로써, 폴리아미드 전구체(PI-4)의 8 질량% 용액을 얻었다.
- [0241] 얻어진 폴리아미드 전구체(PI-4)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=15,500, Mw=35,000이었다.
- [0242] <비교 합성예 1>
- [0243] 폴리아미드 전구체(PI-5)의 중합
- [0244] 질소 기류하 내에서, 200mL의 4구 플라스크에, 1-옥타데실 옥시-2,4-디아미노벤젠(이후 APC18) 15.065g(0.040mol)을 넣고, NMP 127.6g에 용해시킨 후, CBDA 7.45g(0.038mol)을 첨가하여 이것을 23℃에서 12시간 교반하여 중합 반응을 실시하였고, 한번 더 NMP로 희석함으로써, 폴리아미드산(PI-5)의 2 질량% 용액을 얻었다.
- [0245] 얻어진 폴리아미드산(PI-5)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=16,000, Mw=48,000이었다.

- [0246] <비교 합성예 2>
- [0247] 폴리이미드 전구체(PI-6)의 중합
- [0248] 질소 기류하 내에서, 50mL의 4구 플라스크에, ODA 2.9856g(0.01491mol)과 APC11-6F 0.0562g(0.00009mol)를 넣고, NMP 24.93g에 용해시킨 후, CBDA 2.7946g(0.01425mol)을 첨가하여 이것을 23℃에서 12시간 교반하여 중합 반응을 실시하였고, 한번 더 NMP로 희석함으로써, 폴리이미드 전구체(PI-6)의 6 질량% 용액을 얻었다.
- [0249] 얻어진 폴리이미드 전구체(PI-6)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=14,200, Mw=28,500이었다.
- [0250] 이하, 합성예 및 비교 합성예로 사용했던 테트라 카르본산 이무수물 및 디아민의 일람(一覽)을 나타내었다.

표 1

[0251] (표 1) 합성예 및 비교예에서 사용한 테트라 카르본산 이무수물과 디아민

	테트라 카르본산 이무수물				디아민				
	CBDA	TDA	BODA	PMDA	ODA	DA-4P	AMF	APC11F-6 F	APC18
PI-1	100				94			6	
PI-2		100			75		20	5	
PI-3			100			95		5	
PI-4				100	94			6	
PI-5	100								100
PI-6	100				99.4			0.6	

[0252] ※ 1: 표 내의 숫자는 테트라 카르본산 이무수물 전체 중 각 테트라 카르본산 이무수물의 몰분율, 또는 디아민 전체 중 각 디아민의 몰분율을 나타낸다.

[0253] <실시예 1: PI-1로 형성한 폴리이미드막의 자외선 감도특성(PGME의 접촉각)>

[0254] ITO가 설치되어 있는 유리 기판(2.5cm 각, 두께 0.7mm)에, 합성예 1에서 조제한 PI-1의 용액을 0.2μm 구멍의 필터가 설치되어 있는 실린지로 적하하여, 스핀 코트법에 의해 도포했다.

[0255] 그 후 대기 하에서, 80℃의 핫 플레이트로 5분간 가열 처리하고, 유기용매를 휘발시켰으며, 계속해서 180℃의 핫 플레이트로 30분간 소성하여, 막두께 약 400nm의 폴리이미드막을 얻었다. 이 폴리이미드막의 PGME의 접촉각을 측정하였다.

[0256] 동일한 순서로 얻은 폴리이미드막에 자외선을 6J/cm²의 조사량으로 조사하여, PGME의 접촉각을 측정하였다.

[0257] PGME의 접촉각의 측정 결과를 표 2에 나타내었다.

[0258] <실시에 2 내지 실시예 4, 비교예 1 및 비교예2: PI-2 내지 PI-6으로 형성한 폴리이미드막의 자외선 감도특성 (PGME의 접촉각)>

[0259] 합성에 2 내지 합성에 4, 비교 합성에 1 및 비교 합성에 2에서 조제한 PI-2 내지 PI-6의 용액을 이용하였고, 실시예 1과 동일한 순서를 이용해서 폴리이미드막을 제작하였으며, 자외선 미조사, 자외선 6J/cm² 조사 후의 PGME의 접촉각을 각각 측정 하였다.

[0260] PGME의 접촉각의 측정 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

(표 2) 자외선 조사 전후의 PGME의 접촉각

[0261]

No.	사용 PI	PI조성		미조사	6J/cm ² 조사후	접촉각차
		산	디아민* 1			
실시예 1	PI-1	CBDA	ODA(94), APC11-6F(6)	38.0	17.2	20.8
실시예 2	PI-2	TDA	ODA(75), AMF(20), APC11-6F(5)	33.0	12.0	21.0
실시예 3	PI-3	BODA	DA-4P(95), APC11-6F(5)	34.4	19.7	14.7
실시예 4	PI-4	PMDA	ODA(94), APC18-6F(6)	37.9	29.7	8.2
비교예 1	PI-5	CBDA	APC18(100)	17.7	19.5	-1.8
비교예 2	PI-6	CBDA	ODA(99.4), APC11-6F(0.6)	25.0	21.3	3.7

[0262] ※ 1 : 괄호 안의 숫자는 디아민 전체 중 각 아민의 물분율을 나타낸다.

[0263] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물과 관련되는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드로부터 얻어지는 경화막에 상당하는 실시예 1 내지 실시예 4는 발액성(撥液性)을 나타내고, 자외선 조사에 의한 친수성도의 변화량은 8~21°이며, 화상 형성이 가능한 접촉각 차(5° 이상)를 얻을 수 있었다.

[0264] 한편, PI-5로부터 얻어진 폴리이미드막(비교예 1)은 발액성을 나타내지 않고, 또한 자외선을 조사하여도 보다 친수성으로는 변화하지 않았다. 오히려 자외선 조사 후의 접촉각은 조금 증가하므로 화상의 형성은 불가능하다고 보여진다.

[0265] 또한 PI-6으로부터 얻어진 폴리이미드막(비교예 2)은, 발액성을 나타냈지만, 자외선 조사에 의한 친수성도의 변화량은 3.7π°로 작았고, 화상의 형성이 가능한 접촉각 차를 얻을 수 없었다.

- [0266] <실시에 5 내지 8: PI-1 내지 PI-4로 형성한 폴리이미드막의 자외선 감도특성(물의 접촉각)>
- [0267] 상기 합성예 1 내지 합성예 4로 조제한 PI-1 내지 PI-4의 용액을 이용하였고, 실시예 1과 동일한 순서를 이용해서 폴리이미드막을 제작하였으며, 자외선 미조사, 자외선 40J/cm² 조사 후의 물의 접촉각을 각각 측정하였다.
- [0268] 물의 접촉각의 측정 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

(표 3) 자외선 조사 전후의 물의 접촉각

No.	사용 PI	PI조성		미조사	40J/cm ² 조사후	접촉각차
		산	디아민* 1			
실시예 5	PI-1	CBDA	ODA(94), APC11-6F(6)	96.7	23.3	73.4
실시예 6	PI-2	TDA	ODA(75), AMF(20), APC11-6F(5)	96.4	< 5.0	>91.4
실시예 7	PI-3	BODA	DA-4P(95), APC11-6F(5)	98.5	6.8	91.7
실시예 8	PI-4	PMDA	ODA(94), APC18-6F(6)	98.7	22.4	76.3

[0270] ※ 1 : 괄호 안의 숫자는 디아민 전체 중 각 아민의 물분율을 나타낸다.

[0271] 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물과 관련되는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드로부터 얻을 수 있는 경화막에 상당하는 실시예 5 내지 실시예 8은, 자외선 조사에 의해 큰 접촉각 차를 얻을 수 있었다.

[0272] 즉, 본 발명의 화상 형성용 하층막은, 여러 가지 표면 장력의 화상 형성액 패터닝이 가능하다는 것이 나타났다.

[0273] <실시예9: PI-2로 성막한 폴리이미드막의 비유전률>

[0274] ITO가 설치되어 있는 유리 기판(2.5cm 각, 두께 0.7mm)에, 합성예 2로 조제한 PI-2의 용액을, 0.2μm 구멍의 필터가 설치되어 있는 실린지로 적하하여, 스핀 코팅법에 의해 도포하였다. 그 후 대기 하에서, 80℃의 핫 플레이트로 5분간 가열을 실시하여 유기 용제를 휘발시켰고, 계속하여 180℃의 핫 플레이트로 60분 소성함으로써, 막 두께 약 400nm의 폴리이미드막을 얻었다.

[0275] 다음으로 ITO 전극과 측정 장치의 탐침과의 양호한 컨택트를 얻기 위해, 폴리이미드막의 일부분을 제거하여 ITO를 노출시킨 후, 진공증착 장치를 이용하여 폴리이미드막상 및 ITO상에 직경 1.0mm, 막두께 100nm의 알루미늄 전극을 적층시켰다. 이때의 진공증착 조건은, 실온, 진공도 3×10⁻³ Pa 이하, 알루미늄 증착 속도 0.3nm/sec 이하로 하였다. 이와 같이 하여 폴리이미드막의 상부에 전극을 형성하였고, 폴리이미드막의 비유전률 평가용의 샘플을 제작하였다.

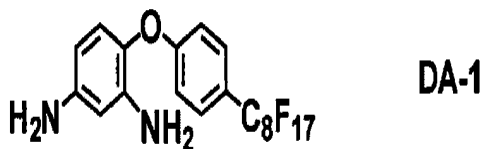
[0276] 이 폴리이미드막의 비유전률 평가용의 샘플의 비유전률은 3.0이며, 발수성이 높음에도 불구하고, 유기 트랜지스터용 게이트 절연막으로서 사용 가능한 3.0 이상의 비유전률을 확보하여, 뛰어난 특성을 나타낸다는 것을 알아

내었다.

- [0277] 또한, 전계를 1 MV/cm 가했을 때, 누설 전류 밀도는 2×10^{-10} A/cm²여서, 유기 트랜지스터용 게이트 절연막으로서 절연성에 대해서도 실용상 문제가 없는 것을 확인하였다.
- [0278] 또한, 본 실시예에 있어서, 폴리이미드막의 비유전률은, 안도 전기(주) 제품 AG-4311B를 이용하여 정전용량을 측정해서 구하였다. 정전용량은 질소 분위기 내, 주파수 1KHz에서 측정했다. 또한, 폴리이미드막의 누설 전류 밀도의 측정에는, Agilent Technologies사 제품 HP4156C를 이용했다.
- [0279] <비교예 3: PI-5로 성막한 폴리이미드막의 비유전률>
- [0280] 비교 합성예 1로 조제한 PI-5의 용액을 이용하였고, 막의 소성온도를 진공 중 250℃, 60분으로 하였으며, 막두께를 270nm로 한 것 이외는 실시예 9와 동일한 방법으로 PI-5로 성막한 폴리이미드막의 비유전률을 평가하였다.
- [0281] PI-5로 성막한 폴리이미드막은, 누설 전류 밀도가 1×10^{-10} A/cm² 이하이지만, 비유전률이 2.7이었다. 게이트 절연막으로서 이용하려면 비유전률이 낮아, 설령 화상 형성 하층막으로서의 성능은 얻을 수 있다고 해도, 게이트 절연막으로서 이용하는 것은 불가능하다고 보여진다.
- [0282] <합성예 5>
- [0283] 폴리이미드 전구체(PI-7)의 중합
- [0284] 질소 기류하 내에서, 100mL의 4구 플라스크에, ODA 1.7621g(0.0088mol)과 이후 APC11-6F 0.7158g(0.0012mol)을 첨가하고, NMP 24.93g에 용해시킨 후, CBDA 1.9219g(0.0098mol)를 첨가하여 이것을 23℃에서 12시간 교반하여 중합 반응을 실시하였고, 한번 더 NMP로 회석함으로써 폴리이미드 전구체(PI-7)의 6 질량% 용액을 얻었다.
- [0285] 얻어진 폴리이미드 전구체(PI-7)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=29,630, Mw=67,400이었다.
- [0286] <합성예 6>
- [0287] 폴리이미드(PI-8)의 중합
- [0288] 질소 기류하 내에서, 100mL의 4구 플라스크에, ODA 3.4366g(0.01716mol), AMF 1.6151g(0.004458mol), APC11-6F 0.4176g(0.000669mol)을 첨가하고, NMP 48.65g에 용해시킨 후, TDA 6.6927g(0.02229 mol)를 첨가하여 이것을 50℃에서 24시간 교반하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리이미드산의 용액을 한번 더 NMP에 의해 8 질량%로 회석하였다.
- [0289] 이 용액 148g에 이미드화 촉매로서 무수 초산 22.2g, 피리딘 10.3g을 첨가하여 50℃에서 3시간 반응시키고 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 메탄올 내에 투입하여, 얻어진 백색 침전을 여과, 건조하여, 백색의 폴리이미드 분말을 얻었다. 이 폴리이미드 분말은 ¹H-NMR에 의해 90% 이상 이미드화 되어 있는 것을 확인하였다. 이 분말 4g을 γ-부틸올락톤 30g과 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 6g의 혼합 용매에 용해시켜서, 폴리이미드(PI-8)의 10 질량% 용액을 얻었다.
- [0290] 얻어진 폴리이미드(PI-8)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=15,300, Mw=31,500이었다.
- [0291] <합성예 7>
- [0292] 폴리이미드 전구체(PI-9)의 중합
- [0293] 질소 기류하 내에서, 100mL의 4구 플라스크에, ODA 3.5683g(0.01782mol), 1-(4-퍼플루오로 옥틸)페녹시-2,4-디아미노벤젠(이후 DA-1) 0.1113g(0.00018mol)를 첨가하고, NMP 27.99g에 용해시킨 후, CBDA 3.3182g(0.01692 mol)를 첨가하여 이것을 23℃에서 12시간 교반하여 중합 반응을 실시하였고, 한번 더 NMP로 회석함으로써, 폴리이미드 전구체(PI-9)의 8 질량% 용액을 얻었다.

[0294] 얻어진 폴리이미드 전구체(PI-9)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=31,500, Mw=67,200이었다.

[0295] [화학식 15]



[0296]

[0297] <합성예 8>

[0298] 폴리이미드 전구체(PI-10)의 중합

[0299] 질소 기류하 내에서, 100mL의 4구 플라스크에, ODA 1.9624g(0.0098mol), DA-1 0.1237g(0.0002mol)을 넣고, NMP 15.72g에 용해시킨 후, CBDA 1.8434g(0.0094mol)를 첨가하여 이것을 23℃에서 12시간 교반하여 중합 반응을 실시하였고, 한번 더 NMP로 희석함으로써, 폴리이미드 전구체(PI-10)의 8 질량% 용액을 얻었다.

[0300] 얻어진 폴리이미드 전구체(PI-10)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=31,200, Mw=68,100이었다.

[0301] <합성예 9>

[0302] 폴리이미드(PI-11)의 중합

[0303] 질소 기류하 내에서, 100mL의 4구 플라스크에, ODA 5.887g(0.0294mol), DA-1 0.371g(0.0006mol)을 넣고, NMP 60.88g에 용해시킨 후, TDA 8.9631g(0.03mol)를 첨가하여, 이것을 50℃에서 24시간 교반하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리이미드산의 용액을 NMP로 8 질량%에 희석했다. 이 용액 170g에 이미드화 촉매로서 무수 초산 27.8g, 피리딘 12.9g를 첨가하여 50℃에서 3시간 반응시키고 폴리이미드 용액을 얻었다.

[0304] 이 용액을 대량의 메탄올 내에 투입하여, 얻어진 백색 침전을 여과, 건조하여 백색의 폴리이미드 분말을 얻었다. 이 폴리이미드 분말은 ¹H-NMR에 의해 90%이상 이미드화 되어 있는 것을 확인하였다. 이 분말 4g을 γ-부틸올락톤 30g과 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 6g의 혼합 용매에 용해시켜서, 폴리이미드(PI-11)의 10 질량% 용액을 얻었다.

[0305] 얻어진 폴리이미드(PI-11)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=30,470, Mw=66,900이었다.

[0306] <합성예 10>

[0307] 폴리이미드(PI-12)의 중합

[0308] 질소 기류하 내에서, 100mL의 4구 플라스크에, DA-3 8.0458g(0.0196mol), DA-1 0.2473g(0.0004mol)을 넣고, NMP 56.7g에 용해시킨 후, TDA 5.8853g(0.0196mol)을 첨가하여 이것을 50℃로 24시간 교반하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리이미드산의 용액을 NMP로 8 질량%로 희석하였다.

[0309] 이 용액 177g에 이미드화 촉매로서 무수 초산 19.3g, 피리딘 8.9g를 첨가하여 50℃로 3시간 반응시키고 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 메탄올 내에 투입하여 얻어진 백색 침전을 여과, 건조하여, 백색의 폴리이미드 분말을 얻었다. 이 폴리이미드 분말은 ¹H-NMR에 의해 90%이상 이미드화 되어 있는 것을 확인 하였다. 이 분말 4g을 γ-부틸올락톤 52.67g과 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 10g의 혼합 용매에 용해시켜서, 폴리이미드(PI-12)의 6 질량% 용액을 얻었다.

[0310] 얻어진 폴리이미드(PI-12)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=19,700, Mw=47,960이었다.

- [0311] <합성예 11>
- [0312] 폴리이미드(PI-13)의 중합
- [0313] 질소 기류하 내에서, 100mL의 4구 플라스크에, DA-3 5.1764g(0.01261mol), DA-1 0.2411g(0.00039mol)을 넣고, NMP 36.77g에 용해시킨 후, TDA 5.1764g(0.012571mol)를 첨가하여 이것을 50℃에서 24시간 교반하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리이미드산의 용액을 NMP로 8 질량%로 희석했다.
- [0314] 이 용액 130g에 이미드화 촉매로서 무수 초산 11.6g, 피리딘 5.4g을 첨가하여 50℃로 3시간 반응시키고 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 메탄올 내에 투입하여, 얻어진 백색 침전을 여과, 건조하여 백색의 폴리이미드 분말을 얻었다. 이 폴리이미드 분말은 ¹H-NMR에 의해 90%이상 이미드화되어 있는 것을 확인 하였다. 이 분말 4g을 γ -부틸올락톤 52.67g과 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 10g의 혼합 용매에 용해시켜서, 폴리이미드(PI-13)의 6 질량% 용액을 얻었다.
- [0315] 얻어진 폴리이미드(PI-13)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=20,970, Mw=51,220이었다.
- [0316] <비교 합성예 3>
- [0317] 폴리이미드 전구체(PI-14)의 중합
- [0318] 질소 기류하 내에서, 50mL의 4구 플라스크에, DA-31.0673g(0.0026mol)과 DA-1 0.8656g(0.0014mol)을 넣고, NMP 15.31g에 용해시킨 후, CBDA 0.7688g(0.00392mol)를 첨가하여 이것을 23℃에서 12시간 교반하여 중합 반응을 실시하였고, 한번 더 NMP로 희석함으로써 폴리이미드 전구체(PI-14)의 6 질량% 용액을 얻었다.
- [0319] 얻어진 폴리이미드 전구체(PI-14)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=20,130, Mw=48,280이었다.
- [0320] 이하, 합성예 5부터 합성예 11 및 비교 합성예 3으로 사용한 테트라 카르본산 이무수물 및 디아민의 일람(一覽)을 나타내었다. 표 내의 숫자는 테트라 카르본산 이무수물과 디아민의 첨가량을 각각 100으로 했을 경우의 몰비율이다.

표 4

(표 4) 합성예 및 비교 합성예에서 사용한 테트라 카르본산 이무수물과 디아민

	테트라 카르본산 이무수물		디아민				
	CBDA	TDA	ODA	AMF	APC11-6F	DA-3	DA-1
PI-7	100		88		12		
PI-8		100	77	20	3		
PI-9	100		99				1
PI-10	100		98				2

PI-11		100	98				2
PI-12		100				98	2
PI-13		100				97	3
PI-14	100					65	35

[0322] ※ 1 : 표 내의 숫자는 테트라 카르본산 이무수물 전체 중 각 테트라 카르본산 이무수물의 물분율, 또는 디아민 전체 중 각 디아민의 물분율을 나타낸다.

[0323]

[0324] <합성에 12>

[0325] 폴리이미드(PI-15)의 중합

[0326] 질소 기류하 내에서, 200mL의 4구 플라스크에, p-페닐렌 디아민 4.86g(0.045mol), 4-헥사디실옥시-1,3-디아미노벤젠 1.74g(0.005mol)을 넣고, NMP 122.5g에 용해시킨 후, TDA 15.01g(0.05mol)를 첨가하여 이것을 실온에서 10시간 교반하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리이미드산의 용액을 NMP로 8 질량%로 희석하였다.

[0327] 이 용액 50g에 이미드화 촉매로서 무수 초산 10.8g, 피리딘 5.0g을 첨가하여 50℃에서 3시간 반응시키고 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 메탄올 내에 투입하여, 얻어진 백색 침전을 여과, 건조하여 백색의 폴리이미드 분말을 얻었다. 이 폴리이미드 분말은 ¹H-NMR에 의해 90% 이상 이미드화 되어 있는 것을 확인 하였다. 이 분말 4g을 γ-부틸올락톤 52.67g과 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 10g의 혼합 용매에 용해시켜서, 폴리이미드(PI-15)의 6 질량% 용액을 얻었다.

[0328] 얻어진 폴리이미드(PI-15)의 수평균분자량(Mn)과 가중평균분자량(Mw)은 각각 Mn=18,000, Mw=54,000이었다.

[0329] <실시에 10: PI-1로 형성한 폴리이미드막의 은미립자 분산액(W4A)의 도포성 변화의 관찰>

[0330] ITO가 설치되어 있는 유리 기판(2.5cm 각, 두께 0.7mm)에, 합성에 1로 조제한 PI-1의 용액을 0.2 μm 구멍의 필터가 설치되어 있는 실린지로 적하하고, 스핀 코팅법에 의해 도포했다. 그 후 대기하에서, 80℃의 핫 플레이트로 5분간 가열 처리하여 유기 용매를 휘발시켰고, 계속하여 180℃의 핫 플레이트로 30분간 소성하여 막두께 약 400nm의 폴리이미드막을 얻었다. 이 폴리이미드막상에 은미립자 분산액(제품명 W4A, 스미토모 전공 제품)을 3 μl 적하하였을 때, 폴리이미드막은 은미립자 분산액에 대해서 발액성을 나타내었다.

[0331] 동일한 순서로 얻은 폴리이미드막에 자외선을 6J/cm²의 조사량으로 조사하고, 이 폴리이미드막상에 은미립자 분산액을 3 μl 적하하였을 때, 폴리이미드막은 은미립자 분산액에 대해서 친액성을 나타내었다.

[0332] PI-1로부터 얻어지는 폴리이미드막은, 자외선 조사에 의한 은미립자 분산액의 발액성·친액성의 제어가 가능했다.

[0333] <실시에 11 내지 실시예 19, 비교예 4 내지 비교예 6: PI-1 내지 PI-3, PI-5 내지 PI-13으로 형성한 폴리이미드막의 도포성 변화의 관찰>

[0334] PI-2, PI-3, PI-5 내지 PI-14의 용액을 이용하였고, 실시예 1과 동일한 순서를 이용하여 폴리이미드막을 제작하였으며, 자외선 미조사, 자외선 6J/cm² 조사 후에 있어서의 폴리이미드막의 은미립자 분산액에 대한 발액성·친액성을 관찰하였다. 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

(표 5) 은미립자 분산액(W4A)에 대한 젖음성의 변화

No.	사용 PI	산	디아민	젖음성의 변화
실시예 10	PI-1	CBDA	ODA(94), APC11-6F(6)	있음
실시예 11	PI-2	TDA	ODA(75), AMF(20), APC11-6F(5)	있음
실시예 12	PI-3	BODA	DA-4P(95), APC11-6F(5)	없음
비교예 4	PI-5	CBDA	APC18(100)	없음
비교예 5	PI-6	CBDA	ODA(99.4), APC11-6F(0.6)	있음
실시예 13	PI-7	CBDA	ODA(88), APC11-6F(12)	있음
실시예 14	PI-8	TDA	ODA(77), AMF(20), APC11-6F(3)	있음
실시예 15	PI-9	CBDA	ODA(99), DA-1(1)	있음
실시예 16	PI-10	CBDA	ODA(98), DA-1(2)	있음
실시예 17	PI-11	TDA	ODA(98), DA-1(2)	있음
실시예 18	PI-12	TDA	DA-3(98), DA-1(2)	있음
실시예 19	PI-13	TDA	DA-3(97), DA-1(3)	있음

[0336] ※ 1 : 괄호 안의 숫자는 디아민 전체 중 각 아민의 몰분율을 나타낸다.

[0337] ※ 2 : 폴리이미드막에 자외선을 6J/cm² 조사했을 때, 폴리이미드막이 발액성으로부터 친액성으로 변화하는 것을 젖음성의 변화 있음으로 하고, 그 이외의 것을 젖음성의 변화 없음으로 하였다.

[0338] 상기 표 5에 나타난 대로, 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물과 관련되는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드로부터 얻어지는 경화막에 상당하는 실시예 10 내지 실시예 19는 자외선 조사에 의해 은미립자 분산액에 대한 젖음성의 변화가 있었다. 젖음성의 변화를 이용한 화상의 형성이 가능하다.

[0339] 한편, PI-5, PI-6으로부터 얻어지는 폴리이미드막(비교예 4, 비교예 5)은, 자외선을 조사해도, 젖음성은 변화하지 않았다.

- [0340] [폴리머 블렌드에 대해서]
- [0341] <조성물의 조제예 1: 화상 형성용 하층막 조성물의 조제>
- [0342] 합성예 12로 조정된 폴리이미드(PI-15)의 6 wt%의 용액 8.5g과 합성예 10으로 조제한 폴리이미드(PI-12)의 6 wt%의 용액 1.5g을 혼합하고, 실온에서 6시간 교반하여 조성물 A를 얻었다.
- [0343] <조성물의 조제예 2: 화상 형성용 하층막 조성물의 조제>
- [0344] 합성예 12로 조정된 폴리이미드(PI-15)의 6 wt%의 용액 9g과 합성예 11로 조제한 폴리이미드(PI-13)의 6 wt%의 용액 1g을 혼합하고, 실온에서 6시간 교반하여 조성물 B를 얻었다.
- [0345] <조성물의 조제예 3: 화상 형성용 하층막 조성물의 조제>
- [0346] 합성예 12로 조정된 폴리이미드(PI-15)의 6 wt%의 용액 8.5g과 합성예 11로 조제한 폴리이미드(PI-13)의 6 wt%의 용액 1.5g을 혼합하고, 실온에서 6시간 교반 하여 조성물 C를 얻었다.
- [0347] <조성물의 조제예 4: 화상 형성용 하층막 조성물의 조제>
- [0348] 합성예 12로 조정된 폴리이미드(PI-15)의 6 wt%의 용액 8g과 합성예 11로 조제한 폴리이미드(PI-13)의 6 wt%의 용액 2g을 혼합하고, 실온에서 6시간 교반하여 조성물 D를 얻었다.
- [0349] <조성물의 조제예 5: 화상 형성용 하층막 조성물의 조제>
- [0350] 합성예 12로 조정된 폴리이미드(PI-15)의 6 wt%의 용액 7.5g과 합성예 11로 조제한 폴리이미드(PI-13)의 6 wt%의 용액 2.5g을 혼합하고, 실온에서 6시간 교반 하여 조성물 E를 얻었다.
- [0351] <조성물의 조제예 6: 화상 형성용 하층막조성물의 조제>
- [0352] 합성예 12로 조정된 폴리이미드(PI-15)의 6 wt%의 용액 7g과 합성예 11로 조제한 폴리이미드(PI-13)의 6 wt%의 용액 3g을 혼합하고, 실온에서 6시간 교반하여 조성물 F를 얻었다.
- [0353] <조성물의 조제예 7: 화상 형성용 하층막조성물의 조제>
- [0354] 합성예 12로 조정된 폴리이미드(PI-15)의 6 wt%의 용액 9g과 비교 합성예 3으로 조제한 폴리이미드(PI-14)의 6 wt%의 용액 1g을 혼합하고, 실온에서 6시간 교반하여, 조성물 G를 얻었다.
- [0355] <실시예 20: 전극의 패터닝성>
- [0356] ITO가 설치되어 있는 유리 기판(2.5cm 각, 두께 0.7mm)에, 조성물의 조제예_1로 조제한 조성물 A를 0.2 μ m 구멍의 필터가 설치되어 있는 실린지로 적하하였고, 스핀 코팅법에 의해 도포했다. 그 후 대기하에서, 80 $^{\circ}$ C의 핫 플레이트로 5분간 가열 처리하여, 유기 용매를 휘발시켰고, 이어서 180 $^{\circ}$ C의 핫 플레이트로 30분간 소성하여, 막두께 약 450nm의 폴리이미드막을 얻었다. 이 폴리이미드막에 광마스크를 개입시켜 자외선 6J/cm²를 패터닝 형상에 조사하였다. 계속하여, 은미립자 분산액을 자외선 조사부에 극미량 적하하였을 때, 폴리이미드막의 자외선 조사부는 친액성을 나타내었다. 그 후, 180 $^{\circ}$ C의 핫 플레이트로 60분간 소성하여, 막두께 50 nm의 은전극을 형성했다.

[0357] 이 은전극의 현미경 사진을 도 2에 나타내었다.

[0358] <실시에 21 내지 실시예 27: 전극의 패터닝성>

[0359] 조성물 B 내지 조성물 F, 및 PI-12 내지 PI-13의 용액을 이용한 것 이외는, 실시예 20과 동일한 순서를 이용하여 폴리이미드막을 성막하였고, 은미립자 분산액을 이용하여 은전극을 형성했다. 모든 폴리이미드막에서, 전극 간격 10 μm의 은전극을 형성하는 것이 가능했다.

[0360] <비교예 7>

[0361] 조성물 G의 용액을 이용한 이외에는 실시예 20과 동일한 순서를 이용하여 폴리이미드막을 성막하고, 은미립자 분산액을 이용하여 은전극의 형성을 시도했다. 조성물 G의 용액으로부터 얻어진 폴리이미드막은, 자외선 조사부가 발수성을 나타내어, 목적하는 은전극은 형성할 수 없었다(도 3).

[0362] <비교예 8 내지 비교예 9>

[0363] PI-5 내지 PI-6의 용액을 이용한 이외에는 실시예 20과 동일한 순서를 이용해 폴리이미드막을 성막하고, 은미립자 분산액을 이용하여 은전극의 형성을 시도했다. PI-5 내지 PI-6의 용액으로부터 얻어진 폴리이미드막은, 자외선 조사의 유무와 상관없이 전극이 형성되어 목적하는 은전극은 형성할 수 없었다.

표 6

[0364] (표 6) 본 발명의 폴리이미드막에 있어서의 은미립자 분산액의 패터닝성

		블렌드비(질량%)	전극 패턴
실시예 20	조성물 A	PI-15/PI-12(15)	조성 가능
실시예 21	조성물 B	PI-15/PI-13(10)	조성 가능
실시예 22	조성물 C	PI-15/PI-13(15)	조성 가능
실시예 23	조성물 D	PI-15/PI-13(20)	조성 가능
실시예 24	조성물 E	PI-15/PI-13(25)	조성 가능
실시예 25	조성물 F	PI-15/PI-13(30)	조성 가능
실시예 26	PI-12	PI-12(100)	조성 가능
실시예 27	PI-13	PI-13(100)	조성 가능
비교예 7	조성물 G	PI-15/PI-14(10)	조성 불가능

비교예 8	PI-5	PI-5(100)	조성 불가능
비교예 9	PI-6	PI-6(100)	조성 불가능

[0365] <실시예28: 비저항의 비유전률의 측정>

[0366] ITO가 설치되어 있는 유리 기판(2.5cm 각, 두께 0.7mm)에, 조성액 조제예 1로 조제한 조성물 A를 0.2 μ m 구멍의 필터가 설치되어 있는 실린지로 적하하여, 스핀 코트법에 의해 도포했다. 그 후 대기 중에서, 80 $^{\circ}$ C의 핫 플레이트로 5분간 가열 처리하여, 유기용매를 휘발시켰다. 계속하여 180 $^{\circ}$ C의 핫 플레이트로 30분간 소성하여, 막두께 약 450nm의 폴리이미드막을 얻었다.

[0367] 다음으로 진공증착 장치를 이용해, 상기 폴리이미드막상에 직경 1.0mm 내지 2.0mm, 막두께 100nm의 알루미늄 전극을 적층시켜, 폴리이미드막의 상하에 전극을 설치한 폴리이미드막의 절연성 평가용 샘플을 제작했다. 또한 이때의 진공증착 조건은, 실온, 진공도 3×10^{-3} Pa 이하, 알루미늄의 증착 속도 0.5 nm/sec 이하로 했다. 그 샘플을 이용해, 실온, 습도 45% \pm 5%의 대기 분위기 내에서 전류-전압 특성을 측정했다. 전압은 알루미늄 전극 측에 정(正)의 전압을 0V에서 80V까지 2V 단계 마다 3초간의 유지 시간을 마련하면서 인가하였고, 전계 1 MV/cm 때의 전류치로부터 비저항을 구했다. 비저항과 비유전률의 측정 결과를 표 7에 나타내었다.

[0368] <실시예 29 내지 실시예 35>

[0369] 조성물 B 내지 조성물 F, 및 PI-12 내지 PI-13의 용액을 이용한 것 이외에는, 실시예 28과 동일한 순서를 이용해서 폴리이미드막을 성막하고, 비저항과 비유전률을 측정했다.

[0370] 결과를 표 7에 나타내었다.

표 7

(표 7) 본 발명의 폴리이미드막의 비저항과 비유전율

[0371]

		블렌드비(질량%)	비저항(Ω cm)	비유전율
실시예 28	조성물 A	PI-15/PI-12(15)	$>10^{15}$	3.2
실시예 29	조성물 B	PI-15/PI-13(10)	$>10^{15}$	3.2
실시예 30	조성물 C	PI-15/PI-13(15)	$>10^{15}$	3.2
실시예 31	조성물 D	PI-15/PI-13(20)	$>10^{15}$	3.2
실시예 32	조성물 E	PI-15/PI-13(25)	$>10^{15}$	3.1
실시예 33	조성물 F	PI-15/PI-13(30)	$>10^{15}$	3.1

실시예 34	PI-12	PI-12(100)	$>10^{15}$	3
실시예 35	PI-13	PI-13(100)	$>10^{15}$	3

- [0372] <실시예 36: 유기 트랜지스터 제작>
- [0373] 실시예 20으로 얻은 은전극 위에, 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)(Merck(주)로부터 입수, 이후, P3HT라고 생략함)를 2 질량%의 농도로 키티렌에 용해하여 P3HT의 도포 용액을 조정하고, 그 도포 용액을 전술의 폴리이미드막 상에 스핀 코트법을 이용하여 산소 농도 0.5 ppm 이하의 질소 분위기 하에서 도포했다.
- [0374] 그 후, 용매를 완전하게 휘발시키기 위해, 진공 상태에서 100℃, 60분간 가열 처리하여, 반도체층을 형성하고, 유기 박막 트랜지스터를 완성했다.
- [0375] 상술한 대로 얻은 유기 박막 트랜지스터의 전기 특성을, 게이트 전압에 대한 드레인 전류의 변화를 측정하는 것으로서 평가했다.
- [0376] 상세히는, 소스·드레인 전압(V_D)을 -40V로 하고, 게이트 전압(V_G)을 +30V로부터 -30V까지, 2V 단계마다 변화시켜, 전류가 충분히 안정하게 될 때까지 1초간 전압을 유지한 후의 값을 드레인 전류의 측정치로서 기록했다. 또한 측정에는, 반도체 매개변수 분석기 HP4156C(Agilent Technologies(주) 제품)를 이용했다.
- [0377] 게이트 전압을 마이너스로 인가했을 때, 드레인 전류의 대폭적인 증가를 볼 수 있어, P3HT는 p형 반도체로서 동작하고 있는 것을 확인했다(도 4).
- [0378] 다음으로, 게이트 전압(V_G)을 +20V부터 -30V까지, 10V 단계로 변화시켰을 때의 드레인 전류와 드레인 전압의 관계를 측정하여, 유기 트랜지스터가 정상적으로 동작하고 있는 것을 확인했다(도 5).
- [0379] 일반적으로, 포화상태에 있어서의 드레인 전류 I_D 는 하기 식에서 나타낼 수 있다. 즉, 유기 반도체의 이동도 μ 는, 드레인 전류 I_D 의 절대치의 제곱근을 종축으로, 게이트 전압 V_G 를 횡축으로 플롯했을 때의 그래프의 기울기로부터 구할 수 있다.
- [0380]
$$I_D = WC\mu(V_G - V_T)^2 / 2L$$
- [0381] 상기 식에 있어서, W 는 트랜지스터의 채널 폭, L 는 트랜지스터의 채널 길이, C 는 게이트 절연막의 정전용량, V_T 는 트랜지스터의 임계값 전압, μ 은 이동도이다. P3HT의 이동도 μ 를 이 식을 바탕으로 계산했을 때, $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 가 되었다. 또한, 임계값 전압은 16V, 온(on) 상태와 오프(off) 상태의 비(온(on)/오프(off) 비)는 10^2 의 오더였다(표 8).
- [0382] 또한, 유기 박막 트랜지스터 전기 특성은, 주변의 습도 및 활성 물질의 영향을 없애기 위해서, 소자 완성 후, 신속하게 진공 내(진공도 5×10^{-2} Pa이하)로 이동하여, 30분 정도 방치시킨 후, 진공도 5×10^{-2} Pa 이하를 유지한 채로 측정했다.
- [0383] <실시예 37: 유기 트랜지스터>
- [0384] 실시예 21로 얻은 은전극을 이용한 것 이외는, 실시예 36과 동일한 순서를 이용해서 유기 트랜지스터를 제작했다.
- [0385] <실시예 38: 유기 트랜지스터>
- [0386] 실시예 27로 얻은 은전극을 이용한 것 이외에는, 실시예 36과 동일한 순서를 이용해서 유기 트랜지스터를 제작

했다.

표 8

(표 8) 실시예 36 내지 실시예 38에서 제작한 유기 트랜지스터의 특성

		블렌드비(질량%)	이동도(cm^2/Vs)	On/Off 비	$V_T(\text{V})$
실시예 36	조성물 A	PI-15/PI-12(15)	2×10^{-3}	$>10^2$	16
실시예 37	조성물 B	PI-15/PI-13(10)	2×10^{-3}	$>10^2$	15
실시예 38	PI-13	PI-13(100)	3×10^{-3}	$>10^2$	19

[0388] 본 발명의 폴리이미드는, 친소수의 차를 이용한 전극의 패터닝이 가능하고, 채널 길이 $10 \mu\text{m}$ 를 가지는 유기 트랜지스터를 제작 가능하다는 것이 밝혀졌다. 또한 $10^{15} \Omega\text{cm}$ 이상의 높은 절연성과 3.0 이상의 비유전률을 나타내고 있어, 화상 형성용 하층막으로서 뿐 아니라, 유기 트랜지스터용 게이트 절연막으로서 높은 성능을 가지고 있는 것이 밝혀졌다.

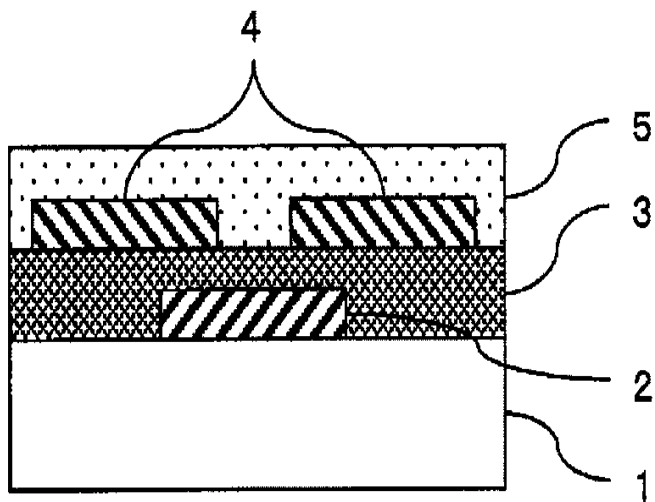
[0389] 이상의 결과로부터, 플루오르 알킬기를 함유하는 폴리이미드 전구체 및/또는 그 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드를 포함한 본 발명의 화상 형성용 하층막 조성물로부터 얻어지는 경화막은, 발수성이 극히 높고, 비유전률이 높기 때문에 게이트 절연막으로서 이용했을 경우에도 유용하다는 것이 밝혀졌다.

부호의 설명

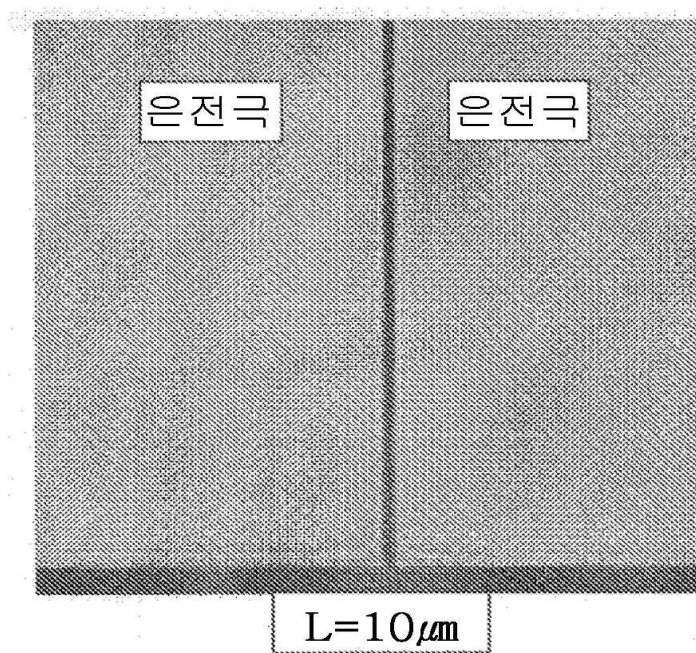
- [0390]
- 1 기관
 - 2 게이트 전압
 - 3 전극형성용 하층막 겸 게이트 절연막
 - 4 소스 전극, 드레인 전극
 - 5 반도체층

도면

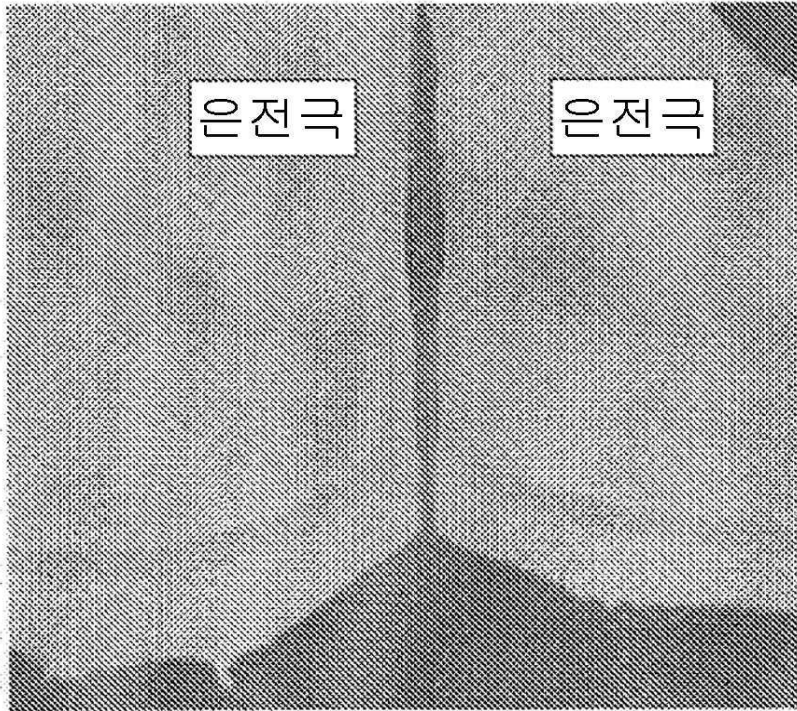
도면1



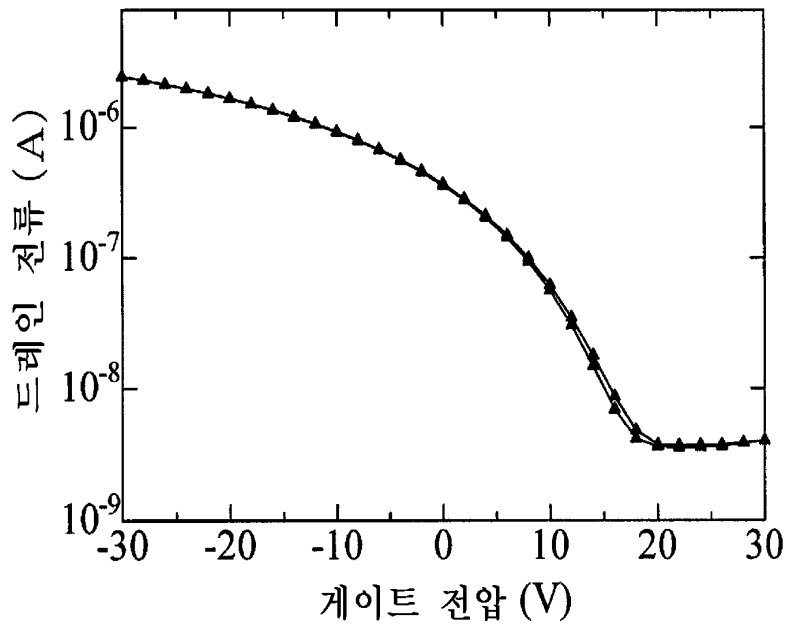
도면2



도면3



도면4



도면5

