



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년04월17일  
 (11) 등록번호 10-1385856  
 (24) 등록일자 2014년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09D 179/08 (2006.01) H01L 21/336 (2006.01)  
 H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2008-7024419  
 (22) 출원일자(국제) 2007년05월23일  
 심사청구일자 2012년03월15일  
 (85) 번역문제출일자 2008년10월06일  
 (65) 공개번호 10-2009-0010164  
 (43) 공개일자 2009년01월29일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/060552  
 (87) 국제공개번호 WO 2007/136098  
 국제공개일자 2007년11월29일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2006-143716 2006년05월24일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2006124650 A\*  
 KR1020010080085 A  
 W02003029899 A1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤  
 일본 도쿄도지요다구 간다니시키키쵸 3쵸메 7반지1  
 (72) 발명자  
 마에다 신이치  
 일본 지바켄 후나바시시 츠보이쵸 722반치 1 닛산  
 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 덴키자이료켄큐쇼  
 나이  
 이이누마 요스케  
 일본 지바켄 후나바시시 츠보이쵸 722반치 1 닛산  
 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 덴키자이료켄큐쇼  
 나이  
 (74) 대리인  
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 박종철

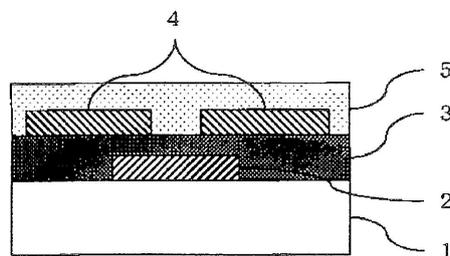
(54) 발명의 명칭 게이트 절연막용 도포액, 게이트 절연막 및 유기 트랜지스터

**(57) 요약**

180℃ 이하의 저온에서 소성이 가능한 게이트 절연막용 도포액 ; 도포에 의해 간편하게 성막 가능하고, 또한 디바이스의 제작 프로세스를 모두 도포에 의해 실시하는 경우, 내용제성이 우수하고, 게다가 비저항이나 반도체 이동도 등의 면에서 특성이 양호한 게이트 절연막 ; 및 이 게이트 절연막을 적용한 유기 트랜지스터를 제공한다.

특정 구조의 반복 단위를 갖는 폴리아미드산을 탈수 폐환하여 얻어진 폴리이미드를 함유하는 것을 특징으로 하는 게이트 절연막용 도포액, 그 도포액을 사용한 게이트 절연막, 및 그 게이트 절연막을 사용한 유기 트랜지스터.

**대표도** - 도1

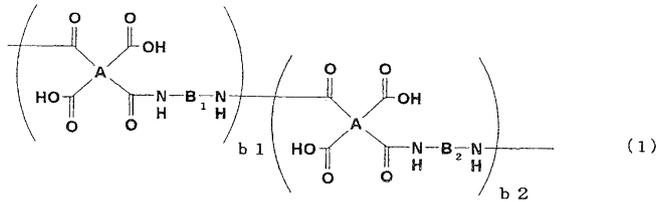


특허청구의 범위

청구항 1

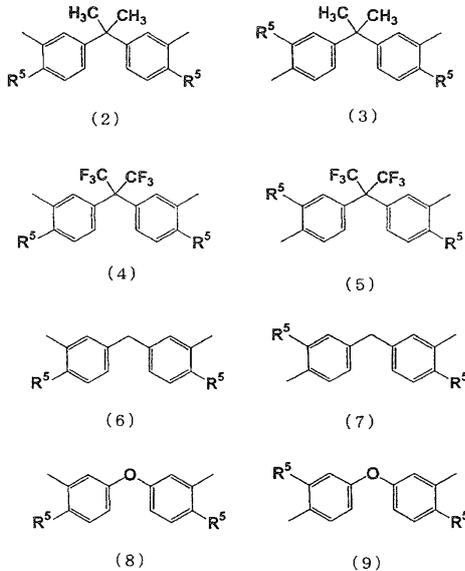
하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리아미드산을 탈수 폐환하여 얻어진 폴리이미드를 함유하는 것을 특징으로 하는 게이트 절연막용 도포액.

[화학식 1]



[식 (1) 중, A 는 4 개의 유기기를 나타내고, B<sub>1</sub> 은 하기 식 (2) ~ 식 (9) 에서 선택되는 적어도 1 종의 2 개의 유기기를 나타내고, B<sub>2</sub> 는 하기 식 (2) ~ 식 (9) 이외의 2 개의 유기기를 나타낸다.

[화학식 2]



(상기 식 (2) ~ 식 (9) 중, 각 R<sup>5</sup> 는 각각 독립적으로 수소, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.)

b1 및 b2 는 각각 조성비를 나타내고, b1 과 b2 의 비율 (몰) 은

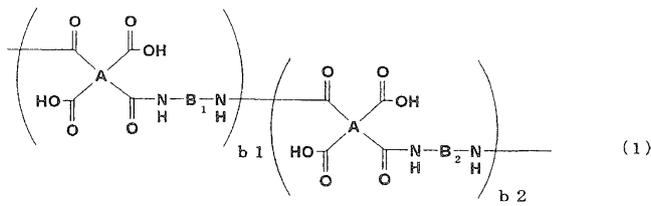
$$0.5 \leq (b1/(b1+b2)) \leq 1$$

의 관계를 갖는다.]

청구항 2

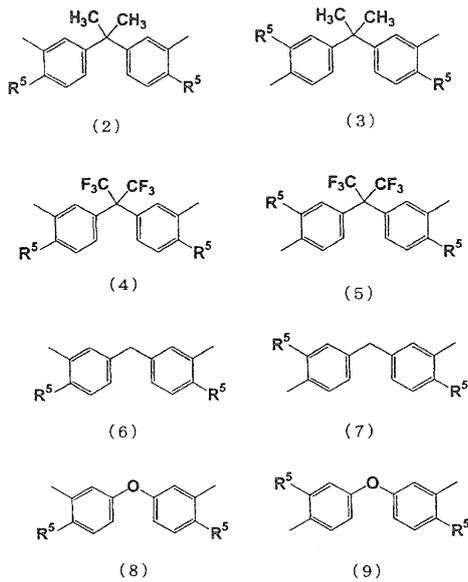
폴리이미드 막으로 이루어지는 게이트 절연막으로서, 상기 폴리이미드 막은 유기 용매 가용성 폴리이미드의 용액을 도포하고, 소성하여 얻어진 막이고, 또한, 상기 유기 용매 가용성 폴리이미드는, 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리아미드산을 탈수 폐환하여 얻어진 폴리이미드이고, 상기 폴리이미드 막의 소성 온도가 180℃ 이하인 것을 특징으로 하는 게이트 절연막.

[화학식 3]



[식 (1) 중, A 는 4 개의 유기기를 나타내고, B<sub>1</sub> 은 하기 식 (2) ~ 식 (9) 에서 선택되는 적어도 1 종의 2 개의 유기기를 나타내고, B<sub>2</sub> 는 하기 식 (2) ~ 식 (9) 이외의 2 개의 유기기를 나타낸다.

[화학식 4]



(상기 식 (2) ~ 식 (9) 중, 각 R<sup>5</sup> 는 각각 독립적으로 수소, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.)

b<sub>1</sub> 및 b<sub>2</sub> 는 각각 조성비를 나타내고, b<sub>1</sub> 과 b<sub>2</sub> 의 비율 (몰) 은

$$0.5 \leq (b_1 / (b_1 + b_2)) \leq 1$$

의 관계를 갖는다.]

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

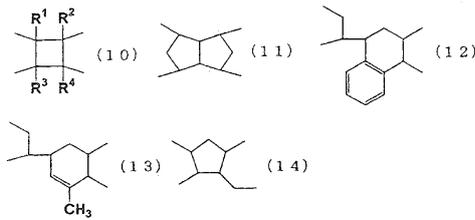
상기 식 (1) 에 있어서, A 가 지환 구조를 갖는 4 개의 유기기인, 게이트 절연막.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

상기 지환 구조를 갖는 4 개의 유기기가, 하기 식 (10) ~ 식 (14) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 게이트 절연막.

[화학식 5]



(식 (10) 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  는 각각 독립적으로 수소, 불소 또는 탄소수 1 ~ 4 의 유기기를 나타낸다.)

**청구항 5**

제 2 항에 있어서,

상기 식 (1) 에 있어서,  $B_1$  이 상기 식 (2), 식 (4), 식 (6) 또는 식 (8) 인, 게이트 절연막.

**청구항 6**

제 2 항에 있어서,

상기 식 (1) 에 있어서,  $B_1$  중의  $R^5$  가 메틸기 또는 트리플루오로메틸기인, 게이트 절연막.

**청구항 7**

제 2 항에 있어서,

상기 폴리이미드 막의 소성 온도가 150℃ 이하인, 게이트 절연막.

**청구항 8**

제 2 항에 있어서,

상기 유기 용매 가용성 폴리이미드의 이미드화율이 50% 이상인, 게이트 절연막.

**청구항 9**

제 2 항에 있어서,

상기 유기 용매 가용성 폴리이미드의 용액에 있어서의 용매의 비점이 200℃ 이하인, 게이트 절연막.

**청구항 10**

제 2 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 게이트 절연막이 사용된, 유기 트랜지스터.

**명세서**

[0001] **기술분야**

[0002] 본 발명은, 유기 트랜지스터의 제조에 있어서, 제조 프로세스의 저온화에 적합한 게이트 절연막용 도포액, 및 이로써 형성된 게이트 절연막에 관한 것이고, 나아가서는 이 게이트 절연막에 의해 제작된 유기 트랜지스터에 관한 것이다.

[0003] **배경기술**

[0004] 현재, 전자 페이퍼 등의 플렉시블 디바이스의 기관으로는 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 플라스틱 기관이 검토되고 있지만, 이들은 가열시에 약간 신장·수축되는 문제가 있어, 내열성의 향상이 급선무가 되고 있다. 한편으로, 플라스틱 기관에 가해지는 열적인 스트레스를 경감시키기 위해, 유기 트랜지스터의 제조 프로세스의 저온화가 검토되고 있다. 유기 트랜지스터를 제조하는 데 있어서 가장 고온이 요구되는 프로세스의 하나로 게이트 절연막을 성막하는 공정이 있고, 게이트 절연막의 성막 프로세스의 저온화가 요구되고

있다.

- [0005] 저온에서 게이트 절연막을 형성하는 방법으로는, 게이트 전극 표면을 양극 산화하는 방법 (특허 문헌 1 참조), 화학 기상 퇴적법에 의한 방법 (특허 문헌 2 참조) 등이 제안되어 있지만, 이들은 프로세스가 번잡하여, 스핀 코트나 인쇄법과 같이 도포에 의해 용이하게 성막할 수 있는 재료가 요망되고 있다.
- [0006] 한편, 도포에 의해 게이트 절연막을 제작한 예로는, 먼저, 폴리-4(비닐페놀), 폴리(멜라민-포름알데히드) 를 200℃ 에서 경화한 예를 들 수 있다 (비특허 문헌 1). 그러나, 이것에서는 소성 온도가 200℃ 로 높고, 이 온도에서는, 플라스틱 기판의 열 신축의 영향이 현저하게 나타나 미세한 화소를 갖는 전자 페이퍼의 제작은 곤란해진다. 또, 저온 경화 가능한 폴리이미드 전구체를 180℃ 에서 소성한 예가 있다 (비특허 문헌 2). 그러나, 이것에서는 폴리이미드라는 것뿐으로, 폴리이미드의 구체적 구조는 개시되어 있지 않다. 또, 리크 전류 밀도는 2MV/cm 에서  $1 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> 이상으로 되어 있어, 절연성에 있어서는 아직 불충분하다.
- [0007] 또, 특허 문헌 3 에는, 시클로부텐테트라카르복실산2무수물과 헥사플루오로 프로필리덴기를 분자 중에 갖는 특정의 디아민으로 이루어지는 폴리이미드 전구체를 이미드화하여 얻어진 폴리이미드가 개시되어 있고, 270℃ ~ 350℃ 에서의 고온 소성에 있어서도 가시부뿐만 아니라 자외부의 투명성이 우수한 폴리이미드 막이 얻어지는 것이 기재되어 있고, 액정 표시 소자나 반도체 소자의 보호막, 절연막, 광 통신용의 광 도파로 재료 등에 사용하기에 적합한 것인 것이 나타나 있다. 그리고, 그 실시예에서는, 2,2'-비스(3-메틸-4-아미노페닐)헥사플루오로프로판과 시클로부텐테트라카르복실산2무수물로부터 얻어진 폴리이미드 전구체를, 300℃ 에서 소성함으로써 폴리이미드 막을 성막하고 있다. 그러나, 이 특허 문헌 3 에서는, 게이트 절연막에 적합한 저온 소성에 의한 폴리이미드 막의 형성에 대해서는 전혀 언급되어 있지 않고, 따라서, 저온 소성에 의해 양호한 막질의 폴리이미드 막을 얻기 위한 폴리이미드 전구체 구조나 성막 조건 등과의 관계를 시사하는 기재는 전혀 되어있지 않다.
- [0008] 특허 문헌 1 : 일본 공개특허공보 2003-258260호
- [0009] 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2004-72049호
- [0010] 특허 문헌 3 : 국제 공개 제2000/22029호 팜플렛
- [0011] 비특허 문헌 1 : 「저널 오브 어프라이드 피직스 (J.Appl.Phys.)」, 제93권 (Vol.93), 제5호 (No.5), 2003년 3월 1일 (1 March 2003), p.2997-2981
- [0012] 비특허 문헌 2 : 「어프라이드 피직스 레터즈 (Appl.Phys.Lett.)」, 제84권 (Vol.84), 제19호 (No.19), 2004년 5월 10일 (10 May 2004), p.3789-3791
- [0013] **발명의 개시**
- [0014] 발명이 해결하고자 하는 과제
- [0015] 본 발명에 있어서, 해결하고자 하는 문제점은, 특성이 양호한 유기 트랜지스터에 있어서의 게이트 절연막을, 도포에 의해 간편하게 성막 가능하게 하고, 또한 저온에서 소성 가능하게 하는 것이다.
- [0016] 따라서, 본 발명의 목적은, 저온에서 소성 가능하고, 구체적으로는, 플라스틱 기판의 내열성을 고려했을 경우의 온도인 180℃ 이하의 소성이 가능한 게이트 절연막용 도포액 ; 도포에 의해 간편하게 성막 가능하고, 또한 저온에서 소성 가능하며, 구체적으로는, 플라스틱 기판의 내열성을 고려했을 경우의 온도인 180℃ 이하의 소성이 가능하고, 나아가서는, 디바이스의 제작 프로세스를 모두 도포에 의해 실시하는 경우, 게이트 절연막의 상층에 유기 반도체를 적층할 필요가 있는데, 이 때 사용하는 용매에 대한 내용제성이 우수하고, 또한 비저항이나 반도체 이동도 등의 점에서 특성이 양호한 게이트 절연막을 제공하는 것에 있다. 또한 본 발명의 목적은, 이 게이트 절연막을 적용할 유기 트랜지스터를 제공하는 것에 있다.
- [0017] 과제를 해결하기 위한 수단
- [0018] 저온 소성에서 높은 비저항을 얻기 위해서는, 열 이미드화의 필요가 없는 가용성 폴리이미드를 주체로 한 재료를 사용하는 것이 가장 좋은 수단이라고 생각된다. 그러나, 이미드화율이 높으면 용해성이 저하되므로, 고 이미드화율에서도 높은 용해성이 얻어지도록 용해성이 우수한 폴리이미드를 사용할 필요가 있다.
- [0019] 또한 폴리이미드를 용해시키는 용매로서 고비등점 용매를 사용하면, 용매를 완전하게 휘발시키기 위해서 비점과 거의 동일한 온도에서 소성을 실시해야 하고, 높은 소성 온도가 필요하므로, 폴리이미드는 저비점 용매에 용해

할 수 있는 것이 요망된다.

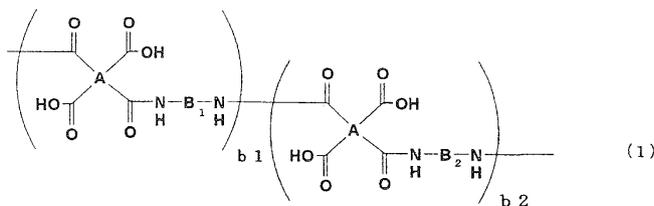
[0020] 그리고, 이들에 추가하여 저비점 용매에 대한 용해성과, 유기 반도체를 도포할 때의 용매에 대한 내성의 밸런스를 고려할 필요가 있다.

[0021] 본 발명은, 이와 같은 사정을 감안하여 이루어진 것이고, 하기의 요지를 갖는다.

[0022] 1. 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리아미드산을 탈수 폐환하여 얻어진 폴리이미드를 함유하는 게이트 절연막용 도포액으로서, 180℃ 이하, 바람직하게는 150℃ 이하의 온도에서 소성이 가능한 것을 특징으로 하는 게이트 절연막용 도포액이다.

[0023] 2. 폴리이미드 막으로 이루어지는 게이트 절연막으로서, 이 폴리이미드 막은 유기 용매 가용성 폴리이미드의 용액을 도포하고, 소성하여 얻어진 막이고, 또한, 이 유기 용매 가용성 폴리이미드는, 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리아미드산을 탈수 폐환하여 얻어진 폴리이미드이고, 폴리이미드 막의 소성 온도가 180℃ 이하, 바람직하게는 150℃ 이하인 것을 특징으로 하는 게이트 절연막이다.

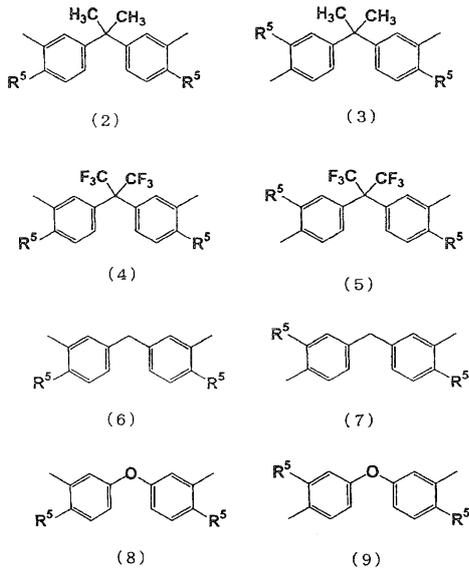
[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] [식 (1) 중, A 는 4 개의 유기기를 나타내고, B<sub>1</sub> 은 하기 식 (2) ~ 식 (9) 에서 선택되는 적어도 1 종의 2 개의 유기기를 나타내고, B<sub>2</sub> 는 하기 식 (2) ~ 식 (9) 이외의 2 개의 유기기를 나타낸다.

[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] (상기 식 (2) ~ 식 (9) 중, 각 R<sup>5</sup> 는 각각 독립적으로 수소, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.)

[0030] b<sub>1</sub> 및 b<sub>2</sub> 는 각각 조성비를 나타내고, b<sub>1</sub> 과 b<sub>2</sub> 의 비율 (몰) 은

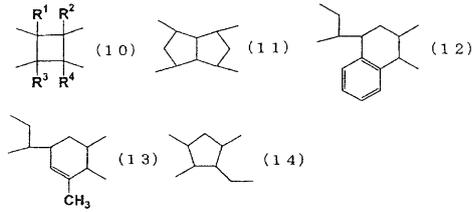
[0031]  $0.5 \leq (b_1 / (b_1 + b_2)) \leq 1$

[0032] 의 관계를 갖는다.]

[0033] 3. 식 (1) 에 있어서, A 는 지환 구조를 갖는 4 개의 유기기인 것이 바람직하다.

[0034] 4. 상기 지환 구조를 갖는 4 개의 유기기는, 하기 식 (10) ~ 식 (14) 에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.

[0035] [화학식 3]



[0036]

[0037] (식 (10) 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 각각 독립적으로 수소, 불소 또는 탄소수 1 ~ 4 의 유기기를 나타낸다.)

[0038] 5. 식 (1) 에 있어서, B<sub>1</sub> 은 상기 식 (2), 식 (4), 식 (6) 또는 식 (8) 인 것이 바람직하다.

[0039] 6. 식 (1) 에 있어서, B<sub>1</sub> 중의 R<sup>5</sup> 는 메틸기 또는 트리플루오로메틸기인 것이 바람직하다.

[0040] 7. 상기 폴리이미드 막의 소성 온도는 150℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0041] 8. 유기 용매 가용성 폴리이미드의 이미드화율은 50% 이상인 것이 바람직하다.

[0042] 9. 유기 용매 가용성 폴리이미드의 용액에 있어서의 용매의 비점 (沸点) 은 200℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0043] 10. 본 발명의 유기 트랜지스터는, 이와 같은 게이트 절연막이 사용된 것인 것이 바람직하다.

[0044] 발명의 효과

[0045] 본 발명의 게이트 절연막은, 비저항이 매우 높고, 게이트 리크 전류가 매우 적은 이점을 갖는다. 또한 본 발명의 게이트 절연막용 도포액에 의하면, 180℃ 이하의 소성 온도에서 고품질의 절연막이 얻어지므로, 플라스틱 기판에도 적용 가능하고, 게이트 리크 전류가 적은 유기 트랜지스터의 저온 프로세스화를 달성할 수 있다. 이 경우, 저비점 용매의 선택에 의해, 150℃ 소성에서도 성막이 가능해진다.

[0046] 나아가서는, 탈가스가 적어, 유기 트랜지스터의 장기 신뢰성도 우수한 특성을 가지고 있다. 그리고, 자일렌, 트리클로로벤젠, 트리메틸벤젠 등의 용매에 내성이 있으므로, 유기 반도체층을 도포에 의해 형성할 수 있다.

[0047] 도면의 간단한 설명

[0048] 도 1 은 본 발명의 게이트 절연막의 사용예를 나타내는 유기 트랜지스터의 개략 단면도이다.

[0049] 도 2 는 본 발명의 게이트 절연막의 사용예를 나타내는 유기 트랜지스터의 개략 단면도이다.

[0050] 도 3 은 PI-1 (실시예) 및 PI-4 (비교예) 의 용액으로부터 얻어진 박막의 분자량 16 에 있어서의 탈리 가스 강도 (Intensity) 를 나타내는 그래프이다.

[0051] 도 4 는 PI-1 (실시예) 및 PI-4 (비교예) 의 용액으로부터 얻어진 박막의 분자량 18 에 있어서의 탈리 가스 강도를 나타내는 그래프이다.

[0052] 도 5 는 PI-1 (실시예) 및 PI-4 (비교예) 의 용액으로부터 얻어진 박막의 분자량 44 에 있어서의 탈리 가스 강도를 나타내는 그래프이다.

[0053] 도 6 은 PI-1 (실시예), PI-2 (실시예), PI-3 (실시예) 및 PI-4 (비교예) 의 용액으로부터 얻어진 박막의 전류 밀도 (CurrentDensity) 와 전압 (ElectricField) 의 관계를 나타내는 그래프이다.

[0054] 도 7 은 PI-1 (실시예) 및 PI-4 (비교예) 의 용액으로부터 얻어진 박막을 게이트 절연막으로 한 유기 트랜지스터의 드레인 전류 (DrainCurrent) 와 게이트 전압 (GateVoltage) 의 관계를 나타내는 그래프이다.

[0055] 부호의 설명

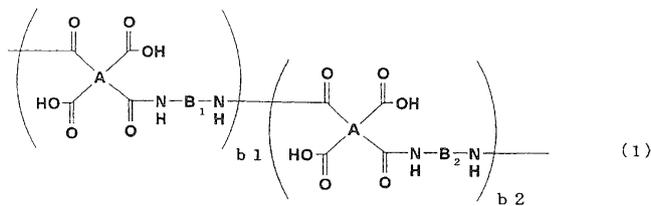
[0056] 1 기판

- [0057] 2 게이트 전극
- [0058] 3 게이트 절연막
- [0059] 4 소스 전극, 드레인 전극
- [0060] 5 유기 반도체층

[0061] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

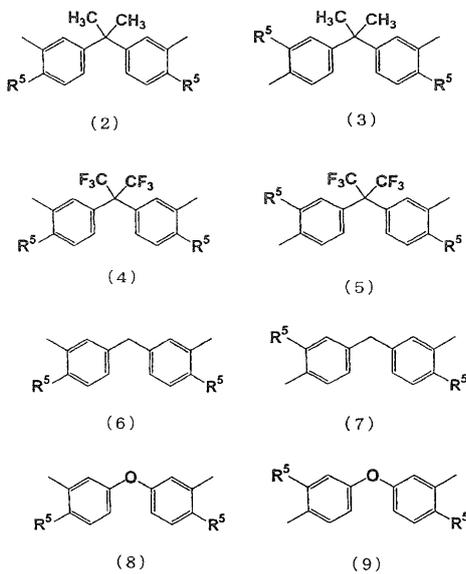
[0062] 본 발명의 게이트 절연막은 폴리이미드 막으로 이루어지고, 이 폴리이미드 막은, 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리이미드산을 탈수 폐환하여 얻어진 유기 용매 가용성 폴리이미드의 용액을 게이트 절연막용 도포액으로서 사용하고, 이것을 도포하고, 소성하여 얻어진 막이다.

[0063] [화학식 4]



- [0064]
- [0065] 식 (1) 중, B<sub>1</sub> 은 하기 식 (2) ~ 식 (9) 에서 선택되는 적어도 1 종의 2 개의 유기기를 나타내고, B<sub>2</sub> 는 하기 식 (2) ~ 식 (9) 이외의 2 개의 유기기를 나타낸다.

[0066] [화학식 5]



- [0067]
- [0068] 식 (2) ~ 식 (9) 중, 각 R<sup>5</sup> 는 각각 독립적으로 수소, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. 이들의 식 중에 있어서의 2 개의 R<sup>5</sup> 는, 통상적으로 동일하지만, 상이한 것이어도 된다.

[0069] 식 (1) 의 B<sub>1</sub> 에 있어서의 식 (2) ~ 식 (9) 의 구조의 특징은, 1 개의 탄소 원자 또는 산소 원자를 협지하여 존재하는 2 개의 페닐기가, 3,3'- 또는 3,4'-의 형태로 폴리머 주쇄에 결합되어 있는 점에 있다.

[0070] 이들 2 개의 유기기를 갖는 폴리이미드는, 용해성이 우수하고, 고이미드화율에서도 저비점 용매에 대해 용해성이 얻어지고, 또한 높은 절연성을 갖는다.

[0071] 3,3'- 결합이 용해성이 높아지므로 바람직하다.

[0072] 상기 페닐기의 치환기 (R<sup>5</sup>) 는, 수소 원자, 메틸기, 또는 트리플루오로메틸기이지만, 폴리이미드의 용해성을 높

게 하는 목적에서 메틸기 또는 트리플루오로메틸기가 바람직하고, 또한 게이트 절연막의 전기 특성도 고려하면 메틸기가 바람직하다.

[0073] 2 개의 페닐기를 결합시키고 있는 기는 이소프로필리덴기, 헥사플루오로이소프로필리덴기, 메틸렌기, 또는 에테르이다. 용해성의 관점에서는 헥사플루오로이소프로필리덴기가 가장 바람직하고, 이어서 이소프로필리덴기가 바람직하다. 게이트 절연막의 전기 특성의 관점에서는 이소프로필리덴기 또는 메틸렌기가 바람직하다.

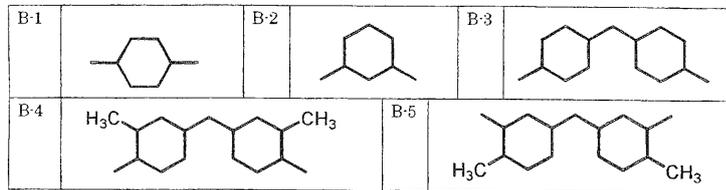
[0074] 식 (1) 의 B<sub>1</sub> 에 있어서, 식 (2) ~ 식 (9) 의 구조는 1 종류이어도 되고, 복수종이 혼재하고 있어도 된다.

[0075] 식 (1) 에 있어서, b<sub>1</sub> 및 b<sub>2</sub> 는 각각 조성비를 나타내고, b<sub>1</sub> 과 b<sub>2</sub> 의 비율(몰) 은 0.5 ≤ (b<sub>1</sub>/(b<sub>1</sub>+b<sub>2</sub>)) ≤ 1 의 관계를 갖는다. 즉, B<sub>1</sub> 과 B<sub>2</sub> 의 전체에 차지하는 B<sub>1</sub> 의 식 (2) ~ 식 (9) 의 구조의 비율은 50 ~ 100 몰% 가 바람직하다.

[0076] 나머지인 0 ~ 50 몰% 를 차지하는 B<sub>2</sub> 의 구조는, 식 (2) ~ 식 (9) 이외의 2 개의 유기기인 점을 제외하면, 지환 구조를 갖는 것, 방향환 구조를 갖는 것, 지방족인 것, 헤테로 원자를 함유하는 것, 혹은 이들의 적절한 조합 등 특별히 한정되지 않는다. 또, 그 구조는 1 종류이어도 되고, 복수종이 혼재해도 된다. 이 부분의 구조 및 비율은, 폴리이미드의 용해성이나 게이트 절연막의 각종 특성을 미세 조정에 기여하므로, 이것을 고려하여 결정하면 된다.

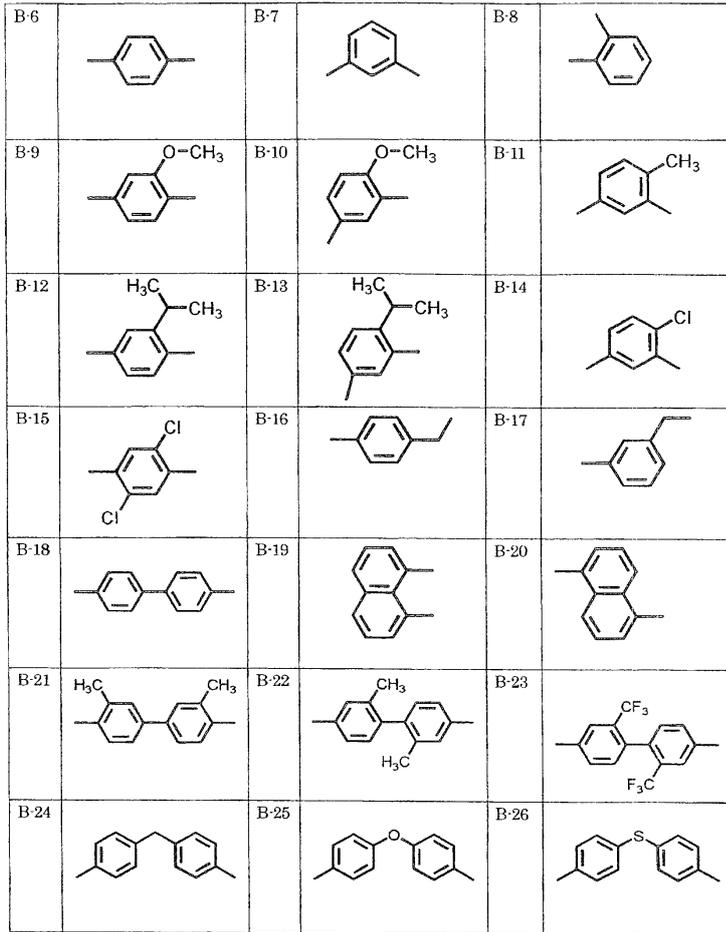
[0077] 이들의 구체예를 들면 이하의 B-1 ~ B-69 등을 들 수 있다.

[0078] [화학식 6]



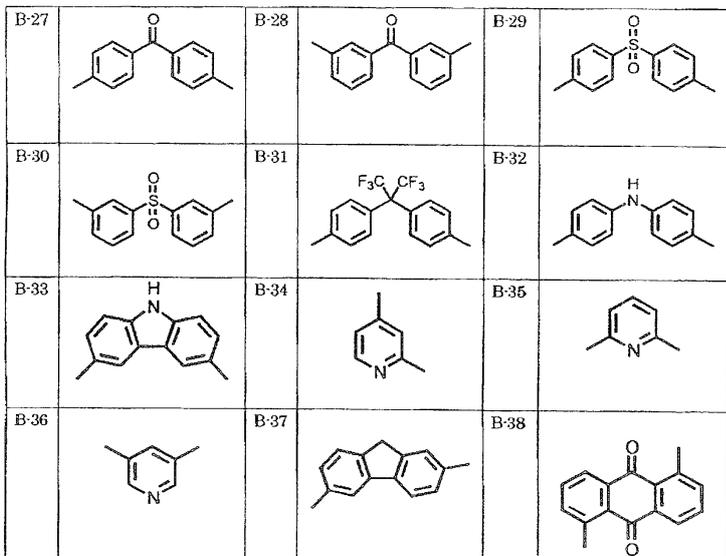
[0079]

[0080] [화학식 7]



[0081]

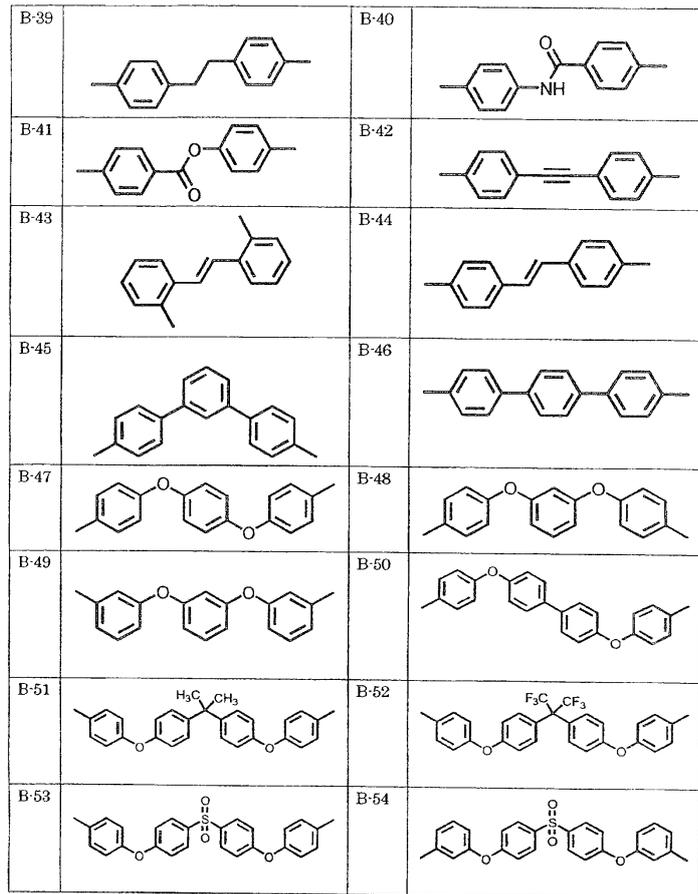
[0082] [화학식 8]



[0083]

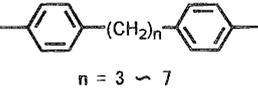
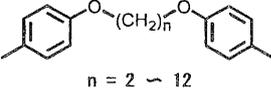
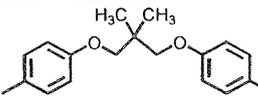
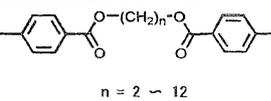
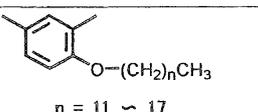
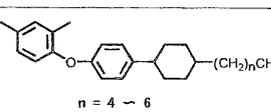
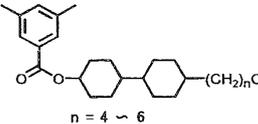
[0084]

[화학식 9]



[0085]

[0086] [화학식 10]

B-55	$\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$ $n = 2 \sim 12$	B-56	$\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$
B-57	$\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$	B-58	$\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---}$
B-59	$\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---}$	B-60	$\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}$
B-61	$\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}$	B-62	$\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---O---}(\text{CH}_2)_2\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---}$
B-63	 $n = 3 \sim 7$	B-64	 $n = 2 \sim 12$
B-65	 $n = 2 \sim 12$	B-66	 $n = 2 \sim 12$
B-67	 $n = 11 \sim 17$	B-68	 $n = 4 \sim 6$
B-69	 $n = 4 \sim 6$		

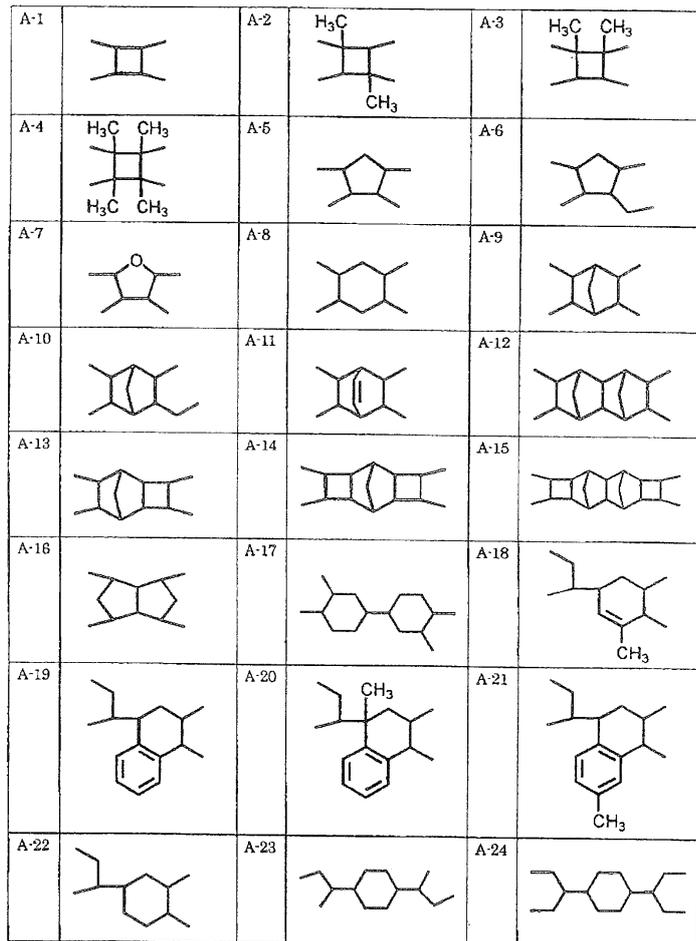
[0087]

[0088] 상기 중, 폴리이미드의 용해성이 높아지는 것으로는, B-2, B-5, B-7, B-8, B-10, B-11, B-13, B-14, B-17, B-28, B-30, B-34, B-35, B-36, B-43, B-48, B-49, B-54, B-55 ~ B69 등을 들 수 있다.

[0089] 식 (1) 에 있어서, A 는 4 개의 유기기이지만, A 의 구조는 특별히 한정되지 않는다. A 의 구조는 1 종류이 어도 되고, 복수종이 혼재해도 된다.

[0090] A 의 구체예를 들면 이하와 같고, 지환 구조를 갖는 함지환형인 것 (A-1 ~ A-24), 지방족인 것 (A-25), 4 개의 결합선이 모두 방향족에 결합되어 있는 방향족형인 것 (A-26 ~ A-36), 그 밖의 것 (A-37 ~ A-46) 등을 들 수 있다.

[0091] [화학식 11]



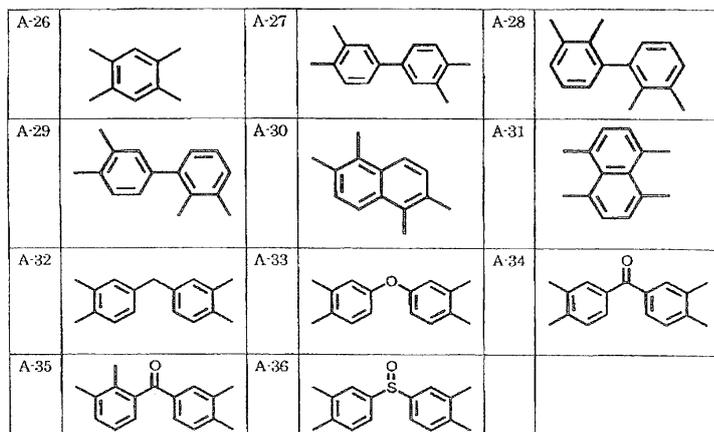
[0092]

[0093] [화학식 12]



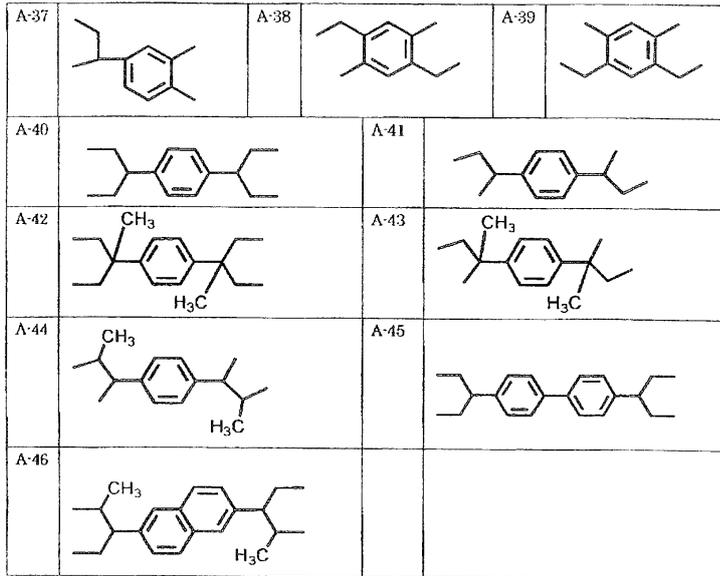
[0094]

[0095] [화학식 13]



[0096]

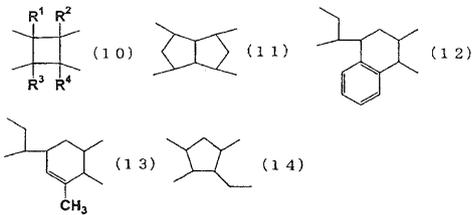
[0097] [화학식 14]



[0098]

[0099] 이들 중, 지환 구조를 갖는 것은, 폴리이미드 막으로 했을 때의 비저항이 높고, 용해성도 우수하므로 바람직하고, 특히 바람직하게는 하기 식 (10) ~ 식 (14) 에 나타내는 구조이다.

[0100] [화학식 15]

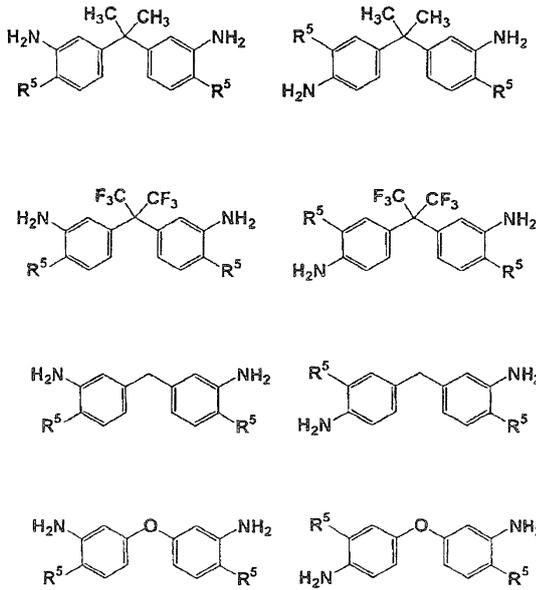


[0101]

[0102] 식 (10) 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 각각 독립적으로 수소, 불소 또는 탄소수 1 ~ 4 의 유기기 (예를 들어 메틸, 에틸 등의 알킬기나, 그 불소 치환체 등) 를 나타낸다. 이들은 서로 동일해도 되고 상이한 것이어도 된다.

[0103] 폴리아미드산은, 테트라카르복실산2무수물과 디아민의 반응에 의해 얻을 수 있다. 이 반응에 있어서, 디아민 성분의 50 ~ 100 몰% 에 하기에 나타내는 디아민을 사용함으로써, 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리아미드산을 얻을 수 있다.

[0104] [화학식 16]

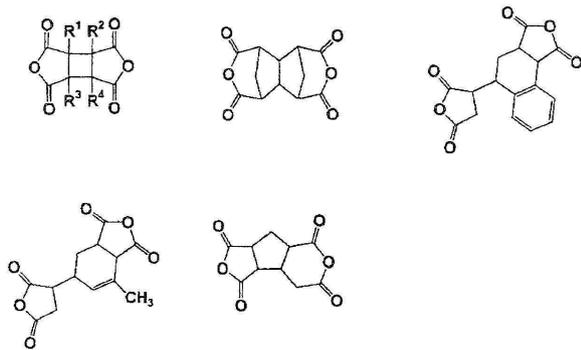


[0105]

[0106] 이들에 있어서, R<sup>5</sup> 는 각각 독립적으로 수소, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 식 (2) ~ 식 (9) 의 것과 동일한 의미의 것이다.

[0107] 식 (1) 의 A 가, 상기 식 (10) ~ 식 (14) 구조인 폴리아미드산을 얻기 위해서는, 테트라카르복실산2무수물로서 하기의 화합물을 사용하면 된다.

[0108] [화학식 17]



[0109]

[0110] 여기에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 는 각각 독립적으로 수소, 불소 또는 탄소수 1 ~ 4 의 유기기를 나타내고, 식 (10) 의 것과 동일한 의미의 것이다.

[0111] 폴리아미드산을 얻는 중합 반응은, 테트라카르복실산2무수물 성분과 디아민 성분을 유기 용매 중에서 혼합시키는 방법이 간편하다.

[0112] 테트라카르복실산2무수물 성분과 디아민 성분을 유기 용매 중에서 혼합시키는 방법으로는, 디아민 성분을 유기 용매에 분산 혹은 용해시킨 용액을 교반시키고, 테트라카르복실산2무수물 성분을 그대로, 또는 유기 용매에 분산 혹은 용해시켜 첨가하는 방법, 반대로 테트라카르복실산2무수물 성분을 유기 용매에 분산 혹은 용해시킨 용액에 디아민 성분을 첨가하는 방법, 테트라카르복실산2무수물 성분과 디아민 성분을 교대로 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 테트라카르복실산2무수물 성분 또는 디아민 성분이 복수종의 화합물로 이루어지는 경우에는, 이들 복수종의 성분을 미리 혼합한 상태에서 중합 반응시켜도 되고, 개별적으로 순서대로 중합 반응시켜도 된다.

[0113] 테트라카르복실산2무수물 성분과 디아민 성분을 유기 용제 중에서 중합 반응시킬 때의 온도는, 통상적으로 -20 ~ 150℃, 바람직하게는 0 ~ 80℃ 이다. 온도가 높은 쪽이 중합 반응은 빨리 종료되지만, 너무 높으면 고

분자량의 폴리아미드산이 얻어지지 않는 경우가 있다.

- [0114] 또, 중합 반응은 각 성분의 임의의 농도에서 실시할 수 있지만, 농도가 너무 낮으면 고분자량의 중합체를 얻는 것이 어려워지고, 농도가 너무 높으면 반응액의 점성이 너무 높아져 균일한 교반이 곤란해지므로, 바람직하게는 1 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 질량% 이다. 중합 반응 초기는 고농도에서 실시하고, 그 후, 유기 용매를 첨가해도 상관없다.
- [0115] 상기 반응시에 사용되는 유기 용매는, 생성된 폴리아미드산이 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 굳이 그 구체예를 든다면, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 디메틸술폰, 테트라메틸우레아, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸술폰, γ-부티로락톤 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또 혼합하여 사용해도 된다. 또한 폴리아미드산을 용해시키지 않는 용매라도, 생성된 폴리아미드산이 석출되지 않는 범위에서, 상기 용매에 혼합하여 사용해도 된다. 또, 반응계 내의 수분은 중합 반응을 저해하고, 나아가서는 생성된 폴리아미드산을 가수 분해시키는 원인이 되므로, 유기 용매는 가능한 한 탈수 건조시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다. 나아가서는, 반응계 내를 질소 분위기하로 해두는 것이 바람직하고, 반응계 중의 용매에 질소를 버블링하면서 반응을 실시하면 더욱 바람직하다.
- [0116] 폴리아미드산의 중합 반응에 사용하는 테트라카르복실산2무수물 성분과 디아민 성분의 비율은, 몰비로 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 인 것이 바람직하고, 이 몰비가 1 : 1 에 가까울수록 얻어지는 폴리아미드산의 분자량은 커진다.
- [0117] 가용성 폴리아미드를 얻기 위한 탈수 폐환 (이미드화) 반응은, 상기에서 얻어진 폴리아미드산의 용액을 그대로 가열하는 열 이미드화, 또는, 폴리아미드산의 용액에 촉매를 첨가하는 화학적 이미드화가 일반적이지만, 비교적 저온에서 이미드화 반응이 진행되는 화학적 이미드화가, 얻어지는 가용성 폴리아미드의 분자량 저하가 잘 일어나지 않아 바람직하다.
- [0118] 화학적 이미드화는, 폴리아미드산을 유기 용매 중에 있어서, 염기성 촉매와 산 무수물의 존재하에서 1 ~ 100 시간 교반함으로써 가능하다.
- [0119] 염기성 촉매로는 피리딘, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 피리딘은, 반응을 진행시키는 데 적당한 염기성을 가지므로 바람직하다.
- [0120] 산 무수물로는 무수 아세트산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산 등을 들 수 있다. 그 중에서도 무수 아세트산은, 이미드화 종료 후에, 얻어진 폴리아미드의 정제가 용이해지므로 바람직하다.
- [0121] 유기 용매로는 전술한 폴리아미드산의 중합 반응시에 사용하는 용매를 사용할 수 있다.
- [0122] 이상과 같이 하여 얻어진 가용성 폴리아미드의 용액은, 그대로 게이트 절연막의 제작에 사용해도 상관없지만, 다음과 같은 순서에 의해 폴리아미드를 회수·세정하고 나서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0123] 교반시키고 있는 빈용매 (貧溶媒) 에 반응액을 투입하여 폴리아미드를 침전시킨다. 이 때에 사용하는 빈용매로는 특별히 한정되지 않지만, 메탄올, 헥산, 헵탄, 에탄올, 톨루엔, 물 등을 예시할 수 있다. 침전에 의해 얻어진 폴리아미드는 여과하여 회수한 후 상기 빈용매로 세정하여 상압 혹은 감압하에서 상온 혹은 가열 건조시켜 파우더로 할 수 있다. 이 파우더를 추가로 양용매에 용해하고, 재침전시키는 조작을 2 ~ 10 회 반복하면, 폴리머 중의 불순물을 더욱 적게 할 수 있다. 또, 이 때의 빈용매로서 예를 들어 알코올류, 케톤류, 탄화수소류 등 3 종류 이상의 빈용매를 사용하면, 보다 더욱 정제의 효율이 향상되므로 바람직하다.
- [0124] 본 발명에서 사용되는 폴리아미드산의 분자량은, 취급의 용이성과 용매 용해성과, 무극성 용매에 대한 내용제성과, 성막했을 때의 특성의 안정성 관점에서, 중량 평균 분자량으로 2,000 ~ 200,000 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5,000 ~ 50,000 이다. 가장 바람직하게는, 10,000 ~ 50,000 이다. 분자량은, GPC (겔 투과 크로마토그래피) 에 의해 구한 것이다.
- [0125] 본 발명에 사용하는 가용성 폴리아미드의 이미드화율은 100% 일 필요는 없다.
- [0126] 이미드화율이 높으면 폴리아미드의 용해성이 부족한 경우가 있으므로, 이 경우에는 이미드화율을 낮추어도 된다.
- [0127] 그러나, 아미드산의 부분이 남아 있으면, 가열되었을 때에 탈수 폐환 반응에 의해 물이 생성되는 경우가 있어, 이미드화율은 높은 것이 바람직하다. 높은 절연성이라는 관점에서, 이미드화율은 높은 것이 바람직하다.

- [0128] 따라서, 본 발명에 있어서 가용성 폴리이미드의 이미드화율은 50% 이상이 바람직하고, 80% 이상이 보다 바람직하며, 특히 90% 이상이 바람직하다. 이미드화율은, 폴리이미드를 d<sub>6</sub>-DMSO (디메틸설폭시드-d<sub>6</sub>) 에 용해시켜, <sup>1</sup>H-NMR 을 측정하고, 프로톤 피크의 적산치의 비로부터, 전혀 이미드화되어 있지 않은 경우의 아미드 산기의 이론치에 대한 잔존하고 있는 아미드산기의 비율을 구하고, 소실된 아미드산기는 모두 이미드기로 변환된 것으로 하여 산출한 것이다.
- [0129] 게이트 절연막용의 도포액인 가용성 폴리이미드의 용액은, 다음과 같이 하여 조제한다.
- [0130] 상기에서 얻어진 가용성 폴리이미드를 적당한 용매에 용해시킨다. 가용성 폴리이미드는, 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상 병용해도 된다.
- [0131] 도포액의 용매는, 폴리이미드를 용해할 수 있으면 특별히 한정은 되지 않지만, 폴리이미드 막에 잔존하는 용매를 적게 하는 목적에서, 비점이 낮은 것이 바람직하다.
- [0132] 잔존하는 용매가 적은 것이 유기 트랜지스터의 장기 신뢰성이 향상된다.
- [0133] 바람직하게는 비점이 200℃ 이하, 보다 바람직하게는 180℃ 이하, 더욱 바람직하게는 160℃ 이하, 가장 바람직하게는 150℃ 이하이다.
- [0134] 또, 아미드계의 극성 용매인 경우, 가용성 폴리이미드의 이미드기나 이미드화하지 않고 잔존하고 있는 아미드산기와의 상호 작용 등에 의해, 저비점이어도 막 중에 잔류하기 쉽기 때문에, 글리콜계 용매, 락트산에스테르계 용매, 케톤계 용매 등이 보다 바람직하다. 그 예로는, 에틸셀로솔브 (135℃), 부틸셀로솔브 (171℃), 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 (156℃), 에틸카르비톨 (193℃), 에틸카르비톨아세테이트, 에틸렌글리콜 (196 ~ 198℃) 등 ; 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (119℃), 1-에톡시-2-프로판올 (132℃), 1-부톡시-2-프로판올 (133℃), 프로필렌글리콜디아세테이트 (190 ~ 191℃), 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르-2-아세테이트 (146℃), 프로필렌글리콜-1-모노에틸에테르-2-아세테이트 (158℃), 디프로필렌글리콜메틸에테르 (190℃), 2-(2-에톡시프로폭시)프로판올 (198℃) 등의 프로필렌글리콜 유도체 ; 락트산메틸에스테르 (144℃), 락트산에틸에스테르 (154℃), 락트산n-프로필에스테르, 락트산n-부틸에스테르 (185 ~ 187℃), 락트산이소아밀에스테르 등의 락트산 유도체 ; 아세톤 (56℃), 메틸-n-부틸케톤 (144℃), 메틸-n-아밀케톤 (152℃), 시클로헥사논 (156℃) 등을 들 수 있다 (또한, 괄호 안은 각각의 용매의 비점이다.).
- [0135] 또한, 이들은, 도막의 평탄성을 확보하기 위해, 도포액의 기관에 대한 젖음성의 향상, 도포액의 표면 장력, 극성, 비점의 조정 등의 목적에서, 2 종류 이상의 용매를 혼합해도 되고, 단독으로 사용해도 된다.
- [0136] 도포액의 농도는 특별히 제한은 없지만, 폴리머 성분으로서 0.1 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4 ~ 20 질량% 이다. 이들은, 도포 장치의 사양이나 얻고자 하는 막 두께에 따라 임의로 설정한다.
- [0137] 도포액에는, 폴리이미드 막과 기관의 밀착성을 향상시키는 목적에서, 커플링 제 등의 첨가제를 첨가할 수도 있다.
- [0138] 커플링제의 구체예로는, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸 디메톡시실란, 3-우레이드프로필트리에톡시실란, 3-우레이드프로필트리에톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-트리에톡시실릴 프로필트리에틸렌트리아민, N-트리에톡시실릴 프로필트리에틸렌트리아민, 10-트리에톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 10-트리에톡시 실릴-1,4,7-트리아자데칸, 9-트리에톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, 9-트리에톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, N-벤질-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-벤질-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 2,2-디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄 등을 들 수 있다.
- [0139] 이들 관능성 실란 함유 화합물이나 에폭시기 함유 화합물의 함유량은, 도포액 중의 전체 폴리머 질량에 대해

0.1 ~ 30 질량% 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 질량% 이다.

- [0140] 가용성 폴리이미드 용액의 도포·소성은 다음과 같이 실시한다.
- [0141] 가용성 폴리이미드 용액의 도포는, 딥법, 스핀 코트법, 전사 인쇄법, 롤 코트법, 잉크젯법, 스프레이법, 브러시 도포 등으로 실시할 수 있고, 각각 균일한 성막이 가능하다.
- [0142] 도포액을 기판에 도포한 후의 소성 방법으로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 핫 플레이트나 오븐을 사용하여, 적절한 분위기하에서 즉 대기, 질소 등의 불활성 가스, 진공 중 등에서 실시할 수 있다.
- [0143] 소성 온도는 용매를 증발시킬 수 있음과 함께, 플라스틱 기판에 도포하는 경우를 고려하면, 180℃ 이하이고, 바람직하게는 150℃ 이하이다. 소성 온도의 하한으로 특별히 제한은 없지만, 용매의 증발을 고려하면, 통상적으로 40℃ 정도이다. 또, 소성 시간은, 통상적으로 0.5 시간 ~ 5 시간 정도로 하면 된다. 소성은 2 단계 이상의 온도 변화를 부여해도 된다. 단계적으로 소성함으로써 도막의 균일성을 보다 높일 수 있다.
- [0144] 도포액에 함유되는 가용성 폴리이미드의 이미드화율이 100% 미만인 경우에는, 이 소성에 의해 이미드화율이 높아지는 경우도 있다.
- [0145] 본 발명의 게이트 절연막은, 이상과 같이 하여 얻어진 폴리이미드 막이다.
- [0146] 게이트 절연막은, 너무 얇으면 저전계에서 절연 파괴가 발생하여 트랜지스터로서 동작하지 않고, 또 너무 두꺼우면 트랜지스터를 동작시키기 위해서 높은 전압이 필요하므로, 그 막 두께로는 5nm ~ 5000nm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50nm ~ 1000nm 이며, 가장 바람직하게는 200nm ~ 600nm 이다.
- [0147] 한 번의 도포에 의해 원하는 두께의 폴리이미드 막이 얻어지지 않는 경우에는, 덧칠하면 된다.
- [0148] 도 1 및 도 2 에는, 본 발명의 게이트 절연막을 사용한 유기 트랜지스터의 구성예가 나타나고 있다.
- [0149] 본 발명의 유기 트랜지스터는, 도시한 바와 같이, 기판 (1) 상에 게이트 전극 (2) 이 형성되어 있고, 게이트 전극 (2) 은, 본 발명의 게이트 절연막 (3) 으로 덮여 있다.
- [0150] 도 1 의 예에서는, 게이트 절연막 (3) 상에 소스 전극 (4) 과 드레인 전극 (4) 이 설치되어 있고, 이들을 덮도록 유기 반도체층 (5) 이 형성되어 있다.
- [0151] 한편, 도 2 의 예에서는, 게이트 절연막 (3) 상에 유기 반도체층 (5) 이 형성되어 있고, 유기 반도체층 (5) 상에, 소스 전극 (4) 과 드레인 전극 (4) 이 설치되어 있다.
- [0152] 이들의 예에 한정되지 않고, 본 발명의 유기 트랜지스터는, 본 발명의 게이트 절연막을 사용한 것이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0153] 본 발명의 유기 트랜지스터에 사용되는 기판으로는, 기계적인 유연성이 우수한 이유에서, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 플라스틱이 적합하다.
- [0154] 게이트 전극, 노스 전극, 드레인 전극으로는, 예를 들어, 금, 은, 구리, 알루미늄, 칼슘 등의 금속 ; 카본블랙, 풀러린류, 카본 나노 튜브 등의 무기 재료 ; 나아가서는, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리플루오렌 및 이들의 유도체 등의 유기  $\pi$  공액 폴리머 등을 들 수 있다.
- [0155] 이들 전극 재료는 1 종류로 사용해도 되고, 복수의 재료를 조합하여 사용해도 되며, 게이트 전극, 소스 전극, 드레인 전극에서 각각 다른 재료를 사용해도 된다.
- [0156] 이들 전극의 형성 방법으로는, 진공 증착, 스퍼터 등을 사용하는 것이 일반적이다. 나노 금속 잉크나 유기  $\pi$  공액 폴리머의 경우에는, 스핀 코트, 스프레이 코트, 인쇄, 잉크젯 등, 도포형으로 전극 형성을 할 수 있으므로 바람직하다.
- [0157] 도포형에 의한 전극 형성시, 나노 금속 잉크나 유기  $\pi$  공액 폴리머의 용매로는, 본 발명의 게이트 절연막에 대한 데미지가 적으므로, 물이나 각종 알코올류가 바람직하다. 또, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 디메틸술폭시드, 테트라메틸우레아 등의 극성 용매도 유기  $\pi$  공액 폴리머의 용해성이 우수한 관점에서 바람직하지만, 이들은, 본 발명의 게이트 절연막에 대한 데미지가 적은 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0158] 유기 반도체 재료로는, 펜타센, 올리고티오펜, 트리페닐아민, 폴리티오펜 및 이들의 유도체 등을 들 수 있고, 성막 방법으로는, 스핀 코트, 스프레이 코트, 인쇄, 잉크젯 등을 들 수 있다. 그 때, 유기 반도체의 용매로

는, 이들을 용해 또는 균일하게 분산시킬 수 있고, 또한 본 발명의 게이트 절연막에 대한 데미지가 적은 것이면 특별히 한정되지 않는다.

- [0159] 예를 들어, 자일렌, 트리클로로벤젠, 트리메틸벤젠 등이다.
- [0160] 다음으로, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들에 한정되어 해석되는 것은 아니다.
- [0161] 실시예 1
- [0162] 먼저, 본 발명의 가용성 폴리이미드의 합성예를 비교 합성예와 함께 나타낸다.
- [0163] 본 실시예에 있어서, 가용성 폴리이미드의 분자량은, GPC (겔 투과 크로마토그래피) 장치 (SSC-7200, 센슈 과학사 제조) 에 의해 측정하였다. 이 때, GPC 칼럼 (KD-803/KD-805, 쇼와 전공사 제조) 의 칼럼 온도는 50℃ 로 하고, 용리액으로는, N,N-디메틸포름아미드 (첨가제로서, 브롬화리튬-수화물 (LiBr · H<sub>2</sub>O) 을 30mmol/L, 인산 · 무수 결정 (o-인산) 을 30mmol/L, 테트라히드로푸란 (THF) 을 10ml/L 함유하는 것) 를 사용하고, 유속 : 1.0 ml/분의 조건으로 하였다.
- [0164] 검량선 작성용 표준 샘플로는, 토소사 제조의 TSK 표준 폴리에틸렌옥사이드 (분자량 약 900,000, 150,000, 100,000, 30,000), 및, 폴리머 라보레터리사 제조의 폴리에틸렌글리콜 (분자량 약 12,000, 4,000, 1,000) 을 사용하였다.
- [0165] 또, 가용성 폴리이미드의 이미드화율은, 폴리이미드를 d<sub>6</sub>-DMSO (디메틸설폭사이드-d<sub>6</sub>) 에 용해시켜, <sup>1</sup>H-NMR 을 측정하고, 이미드화되지 않고 잔존하고 있는 아미드산기의 비율을 프로톤 피크의 적산치의 비로부터 구하여 산출하였다.
- [0166] <합성예 1> 가용성 폴리이미드 (PI-1) 의 합성
- [0167] 질소 기류하 중에서, 200ml 의 4 구 플라스크에 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판 18.45g (0.051mol) 을 넣고, N-메틸-2-피롤리돈 (이하, NMP 로 약기한다) 75.92g 에 용해시킨 후, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산2무수물 9.48g (0.048mol) 을 첨가하고, 이것을 실온에서 8 시간 교반하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리이미드산의 용액을 NMP 에 의해 10 질량% 로 희석하였다. 이 용액에 이미드화 촉매로서, 무수 아세트산 26g, 피리딘 16.1g 을 첨가하여 실온에서 30 분간 반응시키고, 그 후 40℃ 에서 90 분간 반응시켜 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 메탄올과 물의 혼합 용액 중에 투입하고, 얻어진 백색 침전을 여과 분리, 건조시켜 백색의 폴리이미드 분말을 얻었다. 이 폴리이미드 분말은 <sup>1</sup>H-NMR 로부터 95% 이미드화되어 있는 것이 확인되었다. 이 분말 4g 을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 46g 에 용해시켜, 폴리이미드 (PI-1) 의 8 질량% 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 (PI-1) 의 수평균 분자량 (Mn) 과 중량 평균 분자량 (Mw) 은 각각 Mn = 8,300, Mw = 16,900 이었다.
- [0168] <합성예 2> 가용성 폴리이미드 (PI-2) 의 합성
- [0169] 질소 기류하 중에서, 200ml 의 4 구 플라스크에 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 2.79g (0.0068mol), 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판 9.85g (0.027mol) 을 넣고, NMP 75.92g 에 용해시킨 후, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산2무수물 6.33g (0.032mol) 을 첨가하고, 이것을 실온에서 8 시간 교반하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리이미드산의 용액을 NMP 에 의해 5 질량% 로 희석하였다. 이 용액에 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 12.8g, 피리딘 9.9g 을 첨가하고, 50℃ 에서 3 시간 반응시켜 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 메탄올과 물의 혼합 용액 중에 투입하고, 얻어진 백색 침전을 여과 분리, 건조시켜 백색의 폴리이미드 분말을 얻었다. 이 폴리이미드 분말은 <sup>1</sup>H-NMR 로부터 95% 이미드화되어 있는 것이 확인되었다. 이 분말 4g 을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 46g 에 용해시켜, 폴리이미드 (PI-2) 의 8 질량% 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 (PI-2) 의 수평균 분자량 (Mn) 과 중량 평균 분자량 (Mw) 은 각각 Mn = 8,400, Mw = 15,100 이었다.
- [0170] <합성예 3> 가용성 폴리이미드 (PI-3) 의 합성
- [0171] 질소 기류하 중에서, 200ml 의 4 구 플라스크에 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 5.58g (0.014mol), 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판 7.39g (0.020mol) 을 넣고, NMP 76.7g 에 용해시킨 후, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산2무수물 6.20g (0.032mol) 을 첨가하고, 이것을 실온에서 8 시간 교반하여

중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리아미드산의 용액을 NMP 에 의해 5 질량% 로 희석하였다. 이 용액에 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 14.8g, 피리딘 11.5g 을 첨가하고, 50℃ 에서 3 시간 반응시켜 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 메탄올 중에 투입하고, 얻어진 백색 침전을 여과 분리, 건조시켜 백색의 폴리이미드 분말을 얻었다. 이 폴리이미드 분말은 <sup>1</sup>H-NMR 로부터 95% 이미드화되어 있는 것이 확인되었다.

이 분말 4g 을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 46g 에 용해시켜, 폴리이미드 (PI-3) 의 8 질량% 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 (PI-3) 의 수평균 분자량 (Mn) 과 중량 평균 분자량 (Mw) 은 각각 Mn = 8,900, Mw = 16,100 이었다.

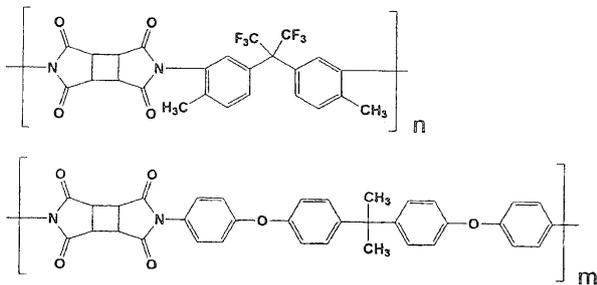
[0172] <비교 합성에 1> 폴리아미드산 (PI-4) 의 합성

[0173] 질소 기류하 중에서, 200ml 의 4 구 플라스크에 4,4'-디아미노디페닐에테르 8.01g (0.040mol) 을 넣고, NMP 91.9g 에 용해시킨 후, 피로멜리트산2무수물 8.20g (0.038mol) 을 첨가하고, 이것을 23℃ 에서 2 시간 교반하여 중합 반응을 실시하고, 추가로 NMP 에 의해 희석시킴으로써, 폴리아미드산 (PI-4) 의 6 질량% 용액을 얻었다.

얻어진 폴리아미드산 (PI-4) 의 수평균 분자량 (Mn) 과 중량 평균 분자량 (Mw) 은 각각 Mn = 11,200, Mw = 24,300 이었다.

[0174] 여기에서, 얻어진 폴리이미드 및 폴리아미드산의 구조 등을 이하에 정리한다. 이들 중, PI-1 은, 식 (1) 중, B<sub>1</sub> = 식 (4) [R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>], A = 식 (10) [R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H] 인 것에서 얻어진 것이다.

[0175] [화학식 18]

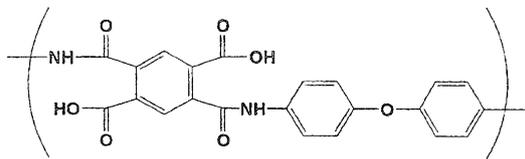


	n / (n+m)	이미드화율	분자량 (Mw)	분자량 (Mn)
PI-1	1	95%	16,900	8,300
PI-2	0.8	95%	15,100	8,400
PI-3	0.6	95%	16,100	8,900

[0176]

[0177] [화학식 19]

비교 폴리머



이미드화율	분자량 (Mw)	분자량 (Mn)
0%	24,300	11,200

[0178]

[0179] 실시예 2

[0180] 합성에 1 내지 합성에 3 에서 합성한 폴리이미드, PI-1 내지 PI-3 의 저비점 용매에 대한 용해성을 조사하기 위해, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME), 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 메틸n-아밀케톤 (MAK), 시클로헥사논 (CH), 락트산에틸 (EL) 을 사용하여, 이하의 조건에서 실험을 실시하였다.

[0181] 환저 (丸底) 플라스크에 어느 하나의 저비점 용매를 넣고, 그것에 분말상의 PI-1 을 10 질량% 분 넣어 용매의 온도가 50℃ 가 되도록 오일 배스에서 가열하면서 12 시간 교반하였다. PI-2 와 PI-3 도 동일한 조건에서 실험을 실시하였다.

[0182] 결과를 표 1 에 나타낸다. 또, 사용한 용매의 비점을 표 2 에 나타낸다. 용해성의 평가는 육안으로 실시하고, 고형분의 녹고 남은 것이 관찰되지 않은 것을 표 중에서는 ○ 표시로 나타내고, 녹고 남은 것이 많이 관찰된 것을 표 중에서는 × 표시로 나타내었다. PI-1 및 PI-2 는 어느 용매에 대해서도 양호한 용해성을 나타내고, 또 PI-3 은 시클로헥사논을 제외한 용매에는 거의 용해되지 않았지만, 시클로헥사논에 대해서는 9 질량% 이상 용해되어, 게이트 절연막을 성막하는 데 있어서 실용상 문제가 없는 것을 확인하였다.

[0183] 본 발명의 폴리이미드는 저비점 용매에 대해서도 우수한 용해성을 나타내는 것이 분명해졌다.

표 1

	PGME	PGMEA	MAK	CH	EL
PI-1	○	○	○	○	○
PI-2	○	○	○	○	○
PI-3	×	×	×	9.1 질량%	×

[0184]

표 2

		비점 (°C)
PGME	프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르	118-119
PGMEA	프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트	145-146
MAK	메틸 n-아밀 케톤	149-150
CH	시클로헥사논	155
EL	에틸 락테이트	154

[0185]

[0186] 실시예 3

[0187] 본 실시예에 있어서, 폴리이미드 막의 탈가스량은, TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) 시스템 (WA1000S, 덴시 과학사 제조) 을 사용하여 온도 범위를 50°C 내지 300°C 로 하고, 승온 속도는 1°C/sec 로 하여 측정하였다.

[0188] <PI-1 (실시예) 의 탈가스 평가>

[0189] Si 웨이퍼 상 (두께 0.5mm) 에, 합성예 1 에서 조제한 PI-1 의 용액을, 0.2μm 구멍 필터를 부착한 시린지로 적하시켜 스핀 코팅법에 의해 도포하였다. 그 후, 대기하에서, 80°C 의 핫 플레이트로 5 분간 가열하여 유기 용제를 휘발시키고, 이어서 Si 웨이퍼를 가로 세로 1cm 로 쪼갠 후, 150°C 의 핫 플레이트로 60 분 소성함으로써, 막 두께 약 200nm 의 폴리이미드 막을 얻었다. TDS 를 사용하여 이 폴리이미드 및 폴리이미드산으로 이루어지는 막막으로부터의 탈가스량을 Mw = 16, 18, 44 에서 평가하였다. 평가 결과를 도 3 ~ 5 에 나타낸다. 폴리이미드 막으로부터의 탈가스는 거의 보이지 않아, PI-1 은 탈가스에 의한 유기 트랜지스터의 성능 열화를 일으킬 가능성은 매우 낮은 것으로 생각된다.

[0190] <PI-4 (비교예) 의 탈가스 평가>

[0191] 비교 합성예 1 에서 합성한 PI-4 의 용액을 사용하고, 막 두께를 220nm 로 한 것 이외에는 상기의 실시예와 동일한 방법으로 폴리이미드 막을 성막하고, TDS 법을 사용하여 탈가스량을 측정할 결과, 매우 대량의 탈가스가 Mw = 16, 18, 44 모두에서 관측되었다. 평가 결과를 도 3 ~ 5 에 나타낸다. Mw = 16 에서는, 100°C 부근부터 매우 많은 탈가스를 보이고 있어, 디바이스 특성에 대한 악영향이 염려된다. 또, Mw = 18, 44 에 서도, 160°C 부근에 피크를 갖는 탈가스가 관측되었다. 특히 Mw = 18 에서 나타나는 H<sub>2</sub>O 는 유기 반도체층의 열화를 촉진하는 것으로 생각되는 점에서, PI-4 는 유기 트랜지스터의 장기 신뢰성 및 열 안정성에 있어서, 문제를 일으킬 가능성이 매우 높다고 생각된다.

[0192] 실시예 4

[0193] 본 실시예에 있어서, 폴리이미드의 막 두께는, 커터 나이프로 막의 일부를 박리하고, 전자동 (全自動) 미세 형상 측정기 (ET4000A, 고사카 연구소사 제조) 를 사용하고, 측정력을 10 μN, 소인 (掃引) 속도를 0.05mm/s 로 하여, 단차를 측정함으로써 구하였다.

[0194] <PI-1 (실시예) 의 내용제성>

[0195] 합성예 1 에서 합성한 PI-1 의 내용제성을 조사하기 위해, 유기 반도체 폴리머를 용해시키는 데 일반적으로 사

용되고 있는 자일렌, 트리클로로벤젠, 트리메틸벤젠을 사용하여, 이하의 조건에서 실험을 실시하였다.

[0196] ITO 가 부착된 유리 기판 (가로 세로 2.5cm, 두께 0.7mm) 에, 합성예 1 에서 조제한 PI-1 의 용액을 0.2 $\mu$ m 구멍 필터를 부착한 시린지로 적하시켜 스핀 코트법에 의해 도포하였다. 그 후, 대기하에서, 80 $^{\circ}$ C 의 핫 플레이트로 5 분간 가열하여 유기 용제를 휘발시키고, 이어서 150 $^{\circ}$ C 의 핫 플레이트로 60 분 소성함으로써, 막 두께 250nm 의 폴리이미드 막을 얻었다. 다음으로, 자일렌, 트리클로로벤젠, 트리메틸벤젠 중 어느 하나의 용매를 비커에 100ml 넣고, 액온이 80 $^{\circ}$ C 가 되도록 오일 배스를 사용하여 가열하고, 방금 전의 폴리이미드 기판을 이 용매 중에 30 분간 침지시켰다. 그 후, 폴리이미드 박막 기판을 에어 블로어를 사용하여 건조시켜 잔막률을 평가하였다.

[0197] 잔막률은, 용매 처리를 하기 전의 막 두께와, 용매 처리를 한 후의 막 두께의 비로부터 계산하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0198] PI-1 의 잔막률은 자일렌에 대해서는 104% 가 되어, 약간 팽윤이 보였지만, 실용상 문제가 되지 않는 레벨이다. 한편, 트리클로로벤젠, 트리메틸벤젠에 대해서는 잔막률 101%, 100% 가 되어, 전혀 영향을 받지 않는 것으로 판명되었다. 또, 어느 용매에 대해서도 용해는 보이지 않았다. 이 점에서, 본 발명의 유기 트랜지스터용 게이트 절연막은, 우수한 내용제성을 가지고 있는 것이 분명해졌다.

[0199] <PI-2 (실시예) 의 내용제성>

[0200] 합성예 2 에서 합성한 PI-2 의 내용제성을 조사하기 위해, 폴리이미드의 막 두께를 300nm 로 한 것 이외에는 상기와 동일한 조건으로 실험을 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0201] PI-2 의 잔막률은 자일렌에 대해서는 102% 가 되어, 약간 팽윤이 보였지만, 실용상 문제가 되지 않는 레벨이다. 트리클로로벤젠, 트리메틸벤젠에 대해서는 잔막률 101%, 100% 가 되어, 전혀 영향 없는 것으로 판명되었다. 또, 어느 용매에 대해서도 용해는 보이지 않았다. 이 점에서, 본 발명의 유기 트랜지스터용 게이트 절연막은, 우수한 내용제성을 갖고 있는 것이 분명해졌다.

[0202] <PI-3 (실시예) 의 내용제성>

[0203] 합성예 3 에서 합성한 PI-3 의 내용제성을 조사하기 위해, 폴리이미드의 막 두께를 230nm 로 한 것 이외에는 상기와 동일한 조건으로 실험을 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0204] PI-3 의 잔막률은 자일렌과 트리클로로벤젠에 대해서는 105%, 106% 가 되어, 약간 팽윤이 보였지만, 실용상 문제가 되지 않는 레벨이다. 한편, 트리메틸벤젠에 대해서는 잔막률 100% 가 되어, 전혀 영향 없는 것으로 판명되었다. 또, 어느 용매에 대해서도 용해는 보이지 않았다. 이 점에서, 본 발명의 유기 트랜지스터용 게이트 절연막은 우수한 내용제성을 가지고 있는 것이 분명해졌다.

표 3

폴리이미드	처리 용매	폴리이미드막두께 (nm)		잔막률
		처리전	처리후	
(PI-1)	자일렌	244.2	253.3	104%
	트리클로로벤젠	245.5	248.9	101%
	트리메틸벤젠	246.8	247.2	100%
(PI-2)	자일렌	293.1	299.3	102%
	트리클로로벤젠	296.9	300.9	101%
	트리메틸벤젠	297.9	298.4	100%
(PI-3)	자일렌	229.6	241.9	105%
	트리클로로벤젠	228.8	242.3	106%
	트리메틸벤젠	229.8	230.3	100%

[0205] 실시예 5

[0206] 본 실시예에 있어서, 폴리이미드 막 (게이트 절연막) 의 비저항은, HP4156C (아지렌트사 제조) 를 사용하고, 비유전율은, 100KHz, 1V 에서 AG-4311B (안도 전기사 제조) 를 사용하고, 주변의 습도 및 활성 물질의 영향을 제

거하기 위해서, 소자 완성 후, 신속하게 질소 가스 분위기 중으로 옮겨, 분위기가 안정될 때까지 10 분 정도 방치시킨 후 측정하였다.

- [0208] <PI-1 (실시예)의 절연성의 평가>
- [0209] 합성예 1 에서 합성한 PI-1 의 절연성을 조사하기 위해, 폴리이미드 및 폴리아미드산으로 이루어지는 박막의 비저항을 이하의 실험 순서로 측정하였다.
- [0210] ITO 가 부착된 유리 기판 (가로 세로 2.5cm, 두께 0.7mm) 에, 합성예 1 에서 조제한 PI-1 의 용액을, 0.2 $\mu$ m 구멍 필터를 부착한 시린지로 적하시켜 스핀 코트법에 의해 도포하였다. 그 후 대기하에서, 80 $^{\circ}$ C 의 핫 플레이트로 5 분간 가열하여 유기 용제를 휘발시키고, 이어서 150 $^{\circ}$ C 의 핫 플레이트로 60 분 소성함으로써, 막 두께 약 220nm 의 폴리이미드 막을 얻었다. 다음으로 ITO 전극과 탐침의 양호한 컨택트를 얻기 위해, 폴리이미드 막의 일부분을 깎아내어 ITO 를 노출시킨 후, 진공 증착 장치를 사용하여 폴리이미드 막 상 및 ITO 상에 직경 0.5mm, 막 두께 100nm 의 알루미늄 전극을 적층시켰다. 이 때의 진공 증착의 조건은, 실온, 진공도  $3 \times 10^{-3}$  Pa 이하, 알루미늄 증착 속도 0.3nm/sec 이하로 하였다. 이와 같이 하여 폴리이미드 박막의 상하에 전극을 형성함으로써, 폴리이미드 박막의 비저항 측정용 샘플을 제작하였다.
- [0211] 비저항의 측정은 질소 분위기 중에서 실시하고, 인가 전계가 1MV/cm 가 되도록 전압을 19V 로 설정하고, 전압을 가하고 나서 60초 경과 후에 전류 밀도를 측정한 결과, 전류치는 0.029pA ~ 0.070pA 가 되었다. 그것으로부터 비저항을 계산한 결과, 비저항은  $6.2 \times 10^{15} \sim 1.5 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  가 되어, 150 $^{\circ}$ C 에서 소성한 경우에도, 유기 트랜지스터의 게이트 절연막으로서 사용하기에 충분한 절연성을 나타내었다.
- [0212] 또, 리크 전류와 전계의 관계를 보다 상세하게 조사하기 위해, 전압을 0V 내지 50V 까지 10 초간의 유지 시간을 설정한 후 2V 씩 증가시켰을 때의 전류 밀도와 전계의 관계를 플랫폼하였다 (도 6). 50V (2.3MV/cm) 의 고전압을 인가해도 전류 밀도는  $10^{-10}$  A/cm $^2$  이하 밖에 흐르지 않는 것으로 나타나, 150 $^{\circ}$ C 에서 소성한 경우에도, 유기 트랜지스터용 게이트 절연막으로서 매우 우수한 특성을 나타내었다. 또, 이 폴리이미드 막의 비유전율은 3.0 이었다.
- [0213] <PI-2 (실시예)의 절연성의 평가>
- [0214] 합성예 2 에서 합성한 PI-2 의 용액을 사용하고, 막 두께를 210nm 로 한 것 이외에는 상기와 동일한 방법으로 폴리이미드 막을 성막하여, 비저항 측정용의 소자를 제작하였다. PI-2 로 이루어지는 박막에 1MV/cm 의 전계가 인가되도록 전압을 21V 로 설정한 것 이외에는 상기와 동일한 조건에서 비저항을 측정하였다. PI-2 의 용액에 의해 얻어진 폴리이미드 및 폴리아미드산으로 이루어지는 절연막에 흐른 전류는 0.024pA ~ 0.066pA 가 되고, 그것으로부터 계산한 비저항은  $7.6 \times 10^{15} \sim 2.1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  가 되었다. 150 $^{\circ}$ C 에서 소성한 경우에도, 유기 트랜지스터의 게이트 절연막으로서 사용하기에 충분한 절연성을 나타내었다.
- [0215] 또, 상기와 동일하게 전류 밀도와 전계의 관계를 플랫폼한 결과 (도 6), 고전압을 인가해도 전류 밀도는  $10^{-10}$  A/cm $^2$  이하 밖에 흐르지 않는 것으로 나타나, 150 $^{\circ}$ C 에서 소성한 경우에도, 유기 트랜지스터용 게이트 절연막으로서 매우 우수한 특성을 나타내었다.
- [0216] <PI-3 (실시예)의 절연성의 평가>
- [0217] 합성예 3 에서 합성한 PI-3 의 용액을 사용하고, 막 두께를 220nm 로 한 것 이외에는 상기와 동일한 방법으로 폴리이미드 막을 성막하여, 비저항 측정용의 소자를 제작하였다. PI-3 으로 이루어지는 박막에 1MV/cm 의 전계가 인가되도록 전압을 22V 로 설정한 것 이외에는 상기와 동일한 조건으로 비저항을 측정하였다. PI-2 의 용액에 의해 얻어진 폴리이미드 및 폴리아미드산으로 이루어지는 절연막에 흐른 전류는 0.020pA ~ 0.086pA 가 되고, 그것으로부터 계산한 비저항은  $5.7 \times 10^{15} \sim 2.4 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  가 되었다. 150 $^{\circ}$ C 에서 소성한 경우에도, 유기 트랜지스터용 게이트 절연막으로서 매우 우수한 특성을 나타내었다.
- [0218] 또, 상기와 동일하게 전류 밀도와 전압의 관계를 플랫폼한 결과 (도 6), 고전압을 인가해도 전류 밀도는  $10^{-10}$  A/cm $^2$  이하 밖에 흐르지 않는 것으로 나타나, 150 $^{\circ}$ C 에서 소성한 경우에도, 유기 트랜지스터용 게이트 절연막으로서 매우 우수한 특성을 나타내었다.
- [0219] <PI-4 (비교예)의 절연성의 평가>

- [0220] 비교 합성예 1 에서 합성한 PI-4 의 용액을 사용하고, 막 두께를 210nm 로 한 것 이외에는 상기와 동일한 방법으로 폴리이미드 막을 성막하여, 비저항 측정용의 소자를 제작하였다. PI-4 로 이루어지는 박막에 1MV/cm 의 전계가 인가되도록 전압을 22V 로 설정한 것 이외에는 상기와 동일한 조건으로 비저항을 측정하였다. PI-4 의 용액으로부터 얻어진 폴리이미드 및 폴리이미드산으로 이루어지는 절연막에 흐른 전류는 7.0pA 가 되고, 그것으로부터 계산한 비저항은  $7.2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  가 되었다. PI-4 의 용액으로부터 얻어진 폴리이미드 및 폴리이미드산으로 이루어지는 절연막은 150℃ 에서 소성한 경우, 유기 트랜지스터의 게이트 절연막으로서 사용하기에는, 현저하게 비저항이 열등한 것으로 나타났다. 또, 이 폴리이미드 막의 비유전율은 3.6 이었다.
- [0221] 실시예 6
- [0222] 유기 트랜지스터의 전기 특성은, HP4156C (아지렌트사 제조) 에 의해, 주변의 습도 및 활성 물질의 영향을 제거하기 위해서, 소자 완성 후, 신속하게 진공 중 (진공도  $5 \times 10^{-9}$  Pa 이하) 으로 옮겨, 30 분 방치시킨 후 측정하였다.
- [0223] <유기 트랜지스터 (실시예) 의 전기 특성의 평가>
- [0224] 폴리이미드의 게이트 절연막으로서의 특성을 평가하기 위해, 유기 트랜지스터를 제작하였다. ITO 가 부착된 유리 기판 (가로 세로 2.5cm, 두께 0.7mm) 에, 합성예 1 에서 조제한 PI-1 의 용액을, 0.2 $\mu\text{m}$  구멍 필터를 부착한 시린지로 적하시켜 스핀 코트법에 의해 도포하였다. 그 후 대기하에서, 80℃ 의 핫 플레이트로 5 분간 가열하여 유기 용제를 휘발시키고, 이어서 150℃ 의 핫 플레이트로 60 분 소성함으로써, 막 두께 약 425nm 의 폴리이미드 막을 얻었다. 또, 이 절연막의 정전 용량 C 는, 비유전율과 폴리이미드의 막 두께로부터 계산한 결과,  $6.25 \times 10^{-9}$  (F/cm<sup>2</sup>) 가 되었다. 다음으로, 시그마 알도리치사 제조의 HT 결합을 98.5% 이상 함유하는 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일) (이후, P3HT 로 약기한다) 를 충분히 정제한 후, 자일렌에 1 질량% 용해시켜, P3HT 의 도포 용액을 조제한 후, 이 도포 용액을 폴리이미드 상에 도포하여 P3HT 박막을 형성하였다. 성막 방법은 스핀 코트법을 사용하고, 산소 농도 0.5ppm 이하의 질소 분위기하에서 실시하였다. 다음으로 용매를 완전히 휘발시키기 위해, 진공 상태에서 100℃, 90 분간 가열 처리하였다. 다음으로, 진공 증착 장치를 사용하여 P3HT 막 상에 금을 약 60nm 적층시켜, 채널 길이 L 이 90 $\mu\text{m}$ , 채널 폭 W 가 2mm 인 소스 드레인 전극을 형성하였다. 또, 진공 증착시의 조건은, 실온, 진공도  $3 \times 10^{-3}$  Pa 이하, 금의 증착 속도 0.1nm/sec 이하로 하였다. 이와 같이 제작한 유기 트랜지스터를 산소 농도 0.5ppm 이하의 질소 분위기하에서 하룻밤 방치한 후, 측정 장치에 설치하기 위해서, 한 번 대기에 노출시키고 나서 전기 특성의 평가를 실시하였다.
- [0225] 전기 특성은 진공 챔버를 사용하여,  $5 \times 10^{-2}$  Pa 이하의 진공도를 유지한 채로 측정하였다. 게이트 전압에 대한 드레인 전류의 변조를 측정하기 위해, 소스·드레인 전압 ( $V_D$ ) 을 -60V 로 하고, 게이트 전압 ( $V_G$ ) 을 +20V 내지 -60V 까지, 2V 단계로 변화시켜, 전류가 충분히 안정될 때까지 3 초간 전압을 유지한 후의 값을 드레인 전류의 측정치로 하였다. 이와 같이 하여 측정한 게이트 전압에 대한 드레인 전류의 특성 ( $V_G$ - $I_D$  특성) 을 도 7 에 나타낸다. 게이트 전압을 마이너스 방향으로 인가함으로써, 드레인 전류  $I_D$  의 대폭적인 증가가 보이고 있고, P3HT 는 p 형 반도체로서 동작하고 있는 것을 확인하였다. 일반적으로, 포화 상태에 있어서의 드레인 전류  $I_D$  는 하기 식으로 나타낼 수 있다. 즉, 유기 반도체의 이동도  $\mu$  는, 드레인 전류  $I_D$  의 절대치의 평방근을 세로 축으로, 게이트 전압  $V_G$  를 가로 축으로 플롯했을 때의 그래프의 기울기로부터 구할 수 있다.
- [0226] 
$$I_D = WC\mu (V_G - V_T)^2 / 2L$$
- [0227] 상기 식에 있어서, W 는 트랜지스터의 채널 폭, L 은 트랜지스터의 채널 길이, C 는 게이트 절연막의 정전 용량,  $V_T$  는 트랜지스터의 임계치 전압,  $\mu$  는 이동도이다. CP3HT 의 이동도  $\mu$  를 이 식을 바탕으로 계산한 결과,  $9.1 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs 가 되었다. 또, 임계치 전압  $V_T$  는 15V, 유기 트랜지스터가 오프 상태일 때에 흐르는 전류, 오프 전류는 0.65nA, 온 상태와 오프 상태의 비 (온/오프비) 는 580 이 되었다 (표 4).
- [0228] 이와 같이, 본 발명의 게이트 절연막은, 유기 트랜지스터로서 충분히 우수한 특성을 나타내었다.

표 4

절연막	이동도	On/Off	V <sub>T</sub>	Off전류(nA)	nF/cm <sup>2</sup>
실시에	9.1 × 10 <sup>-4</sup>	580	15	0.65	6.25
비교예	8.7 × 10 <sup>-4</sup>	15	측정불능	38.9	8.56

[0229]

[0230]

<유기 트랜지스터 (비교예) 의 전기 특성의 평가>

[0231]

비교 합성에 1 에서 합성한 PI-4 의 용액을 사용하고, 막 두께를 370nm 으로한 것 이외에는 상기와 동일한 방법으로 유기 트랜지스터를 제작하여 전기 특성을 측정하였다. 결과를 도 7 에 나타낸다. 이 절연막의 정전 용량 C 는, 비유전율과 폴리이미드의 막 두께로부터 계산한 결과, 8.56 × 10<sup>-9</sup>(F/cm<sup>2</sup>) 이 되었다. P3HT 의 이동도는 8.7 × 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/Vs, 오프 전류는 38.9nA, 온/오프비는 15 가 되었다. 또, 임계치 전압은 유기 트랜지스터가 완전한 오프 상태를 취하는 경우가 없었기 때문에, 측정 불능하였다 (표 4).

[0232]

이와 같이, PI-4 를 사용한 유기 트랜지스터는, 리크 전류가 매우 크고, 또 정상적인 오프 상태를 취하지 않은 점에서, 유기 트랜지스터로서 사용할 수 없는 것으로 나타났다.

[0233]

실시예 7

[0234]

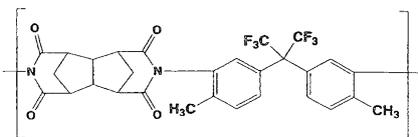
<합성에 4> 가용성 폴리이미드 (PI-5) 의 합성

[0235]

질소 기류하 중에서, 200ml 의 4 구 플라스크에 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판 5.435g (0.015mol) 을 넣고, NMP 36.75g 에 용해시킨 후, 비스클로[3.3.0]-옥탄-2,4,6,8-테트라카르복실산2무수물 3.753g (0.015mol) 을 첨가하고, 이것을 80℃ 에서 48 시간 교반하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리이미드산의 용액을 NMP 에 의해 8 질량% 로 희석하였다. 이 용액에 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 19.55g, 피리딘 9.09g 을 첨가하고, 100℃ 에서 3 시간 반응시켜 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 물과 메탄올의 혼합 용액 중에 투입하고, 얻어진 백색 침전을 여과 분리, 건조시켜 하기 식으로 나타내는 반복 단위를 포함하는 백색의 폴리이미드 분말을 얻었다. 이 폴리이미드 분말은 <sup>1</sup>H-NMR 로부터 90% 이미드화되어 있는 것이 확인되었다. 이 폴리이미드 분말의 수평균 분자량 (Mn) 과 중량 평균 분자량 (Mw) 은 각각 Mn = 11,400, Mw = 18,000 이었다.

[0236]

[화학식 20]



[0237]

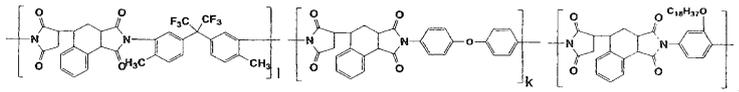
[0238]

<합성에 5> 가용성 폴리이미드 (PI-6) 의 합성

[0239]

질소 기류하 중에서, 200ml 의 4 구 플라스크에 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판 2.029g (0.0056mol) 을 넣고, NMP 24.67g 에 용해시킨 후, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산2무수물 3.36g (0.0112mol) 을 첨가하고, 이것을 50℃ 에서 15 시간 교반한 후, NMP 37.0g 을 첨가하고, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산2무수물 5.045g (0.0168mol), 4,4-디아미노디페닐에테르 3.925g (0.0196mol), 1-옥타데실옥시-2,4-디아미노벤젠 1.055g (0.0028mol) 을 첨가하고, 이것을 50℃ 에서 24 시간 교반하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리이미드산의 용액을 NMP 에서 8 질량% 로 희석하였다. 이 용액에 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 28.55g, 피리딘 13.28g 을 첨가하고, 50℃ 에서 3 시간 반응시켜 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 메탄올 중에 투입하고, 얻어진 백색 침전을 여과 분리, 건조시켜 하기 식으로 나타내는 반복 단위를 포함하는 백색의 폴리이미드 분말을 얻었다. 이 폴리이미드 분말은 <sup>1</sup>H-NMR 로부터 95% 이미드화되어 있는 것이 확인되었다. 이 폴리이미드 분말의 수평균 분자량 (Mn) 과 중량 평균 분자량 (Mw) 은 각각 Mn = 13,500, Mw = 28,200 이었다.

[0240] [화학식 21]



[0241]

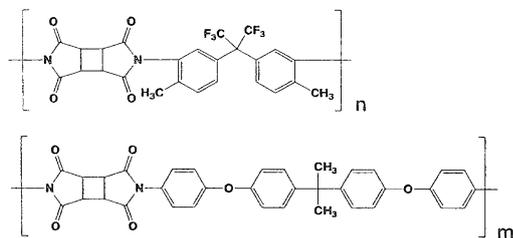
[0242] (여기에서, 1, k, j 의 비율은, 다음 식으로 나타낸다.  $1/(1+k+j) = 0.2$ ,  $k/(1+k+j) = 0.7$ )

[0243] <합성에 6> 가용성 폴리이미드 (PI-7) 의 합성

[0244] 질소 기류하 중에서, 200ml 의 4 구 플라스크에 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판 2.79g (0.00689mol), 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판 9.85g (0.0272mol) 을 넣고, NMP 76.48g 에 용해시킨 후, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산2무수물 6.59g (0.0337mol) 을 첨가하고, 이것을 실온에서 8 시간 교반하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리이미드산의 용액을 NMP 에 의해 5 질량% 로 희석하였다. 이 용액에 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 12.8g, 피리딘 9.9g 을 첨가하고, 50℃ 에서 3 시간 반응시켜 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 메탄올과 물의 혼합 용액 중에 투입하고, 얻어진 백색 침전을 여과 분리, 건조시켜 하기 식으로 나타내는 반복 단위를 포함한 백색의 폴리이미드 분말을 얻었다.

이 폴리이미드 분말은 <sup>1</sup>H-NMR 로부터 95% 이미드화되어 있는 것이 확인되었다. 이 폴리이미드 분말의 수평균 분자량 (Mn) 과 중량 평균 분자량 (Mw) 은 각각 Mn = 24,000, Mw = 42,000 이었다.

[0245] [화학식 22]



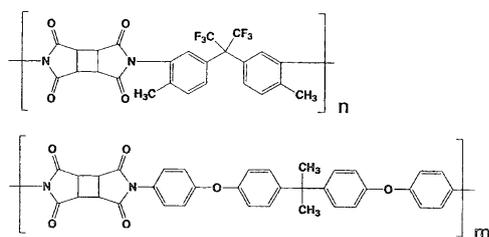
[0246]

[0247] (여기에서, n, m 의 비율은 다음 식으로 나타낸다.  $n/(n+m) = 0.8$ )

[0248] <비교 합성에 2> 가용성 폴리이미드 (PI-8) 의 합성

[0249] 질소 기류하 중에서, 200ml 의 4 구 플라스크에 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판 2.79g (0.00689mol), 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판 9.85g (0.0272mol) 을 넣고, NMP 76.48g 에 용해시킨 후, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산2무수물 6.67g (0.034mol) 을 첨가하고, 이것을 실온에서 8 시간 교반하여 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리이미드산의 용액을 NMP 에 의해 5 질량% 로 희석하였다. 이 용액에 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 12.8g, 피리딘 9.9g 을 첨가하고, 50℃ 에서 3 시간 반응시켜 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 용액을 대량의 메탄올과 물의 혼합 용액 중에 투입하고, 얻어진 백색 침전을 여과 분리, 건조시켜 하기 식으로 나타내는 백색의 폴리이미드 분말을 얻었다. 이 폴리이미드 분말은 <sup>1</sup>H-NMR 로부터 95% 이미드화되어 있는 것이 확인되었다. 이 폴리이미드 분말의 수평균 분자량 (Mn) 과 중량 평균 분자량 (Mw) 은 각각 Mn = 29,000, Mw = 60,000 이었다.

[0250] [화학식 23]



[0251]

[0252] (여기에서, n, m 의 비율은 다음 식으로 나타낸다.  $n/(n+m) = 0.8$ )

- [0253] 실시예 8
- [0254] <PI-5 (실시예)의 용매 용해성>
- [0255] PI-5의 용매 용해성을 조사하기 위해, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME), 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 시클로헥사논,  $\gamma$ -부티로락톤을 사용하여, 이하의 조건에서 실험을 실시하였다.
- [0256] 환저 플라스크에 어느 하나의 저비점 용매를 넣고, 그것에 분말상의 PI-6을 10 질량% 분 넣고, 용매의 온도가 50°C가 되도록 오일 배스에서 가열하면서 3시간 교반하였다.
- [0257] PI-5는 어느 용매에 대해서도 양호한 용해성을 나타내었다.
- [0258] <PI-6 (실시예)의 용매 용해성>
- [0259] PI-6의 용매 용해성을 조사하기 위해, 시클로헥사논,  $\gamma$ -부티로락톤을 사용하여, 이하의 조건에서 실험을 실시하였다.
- [0260] 환저 플라스크에 어느 하나의 저비점 용매를 넣고, 그것에 분말상의 PI-6을 10 질량% 분 넣고, 용매의 온도가 50°C가 되도록 오일 배스에서 가열하면서 3시간 교반하였다.
- [0261] PI-6은 어느 용매에 대해서도 양호한 용해성을 나타내었다.
- [0262] <PI-7 (실시예)의 용매 용해성>
- [0263] PI-7의 용매 용해성을 조사하기 위해, 환저 플라스크에 시클로헥사논을 넣고, 그것에 분말상의 PI-7을 10 질량% 분 넣고, 용매의 온도가 50°C가 되도록 오일 배스에서 가열하면서 3시간 교반하였다.
- [0264] PI-7은 시클로헥사논에 대해 양호한 용해성을 나타내었다.
- [0265] <PI-8 (비교예)의 용매 용해성>
- [0266] PI-8의 용매 용해성을 조사하기 위해, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME), 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 시클로헥사논을 사용하여, 이하의 조건에서 실험을 실시하였다.
- [0267] 환저 플라스크에 어느 하나의 저비점 용매를 넣고, 그것에 분말상의 PI-8을 10 질량% 분 넣고, 용매의 온도가 50°C가 되도록 오일 배스에서 가열하면서 3시간 교반하였다.
- [0268] PI-8은 모든 용매에 용해되지 않았다.
- [0269] 상기의 용해성의 평가 결과를 표 5에 정리하여 나타낸다 (단, 공란은 미평가를 나타낸다.).

**표 5**

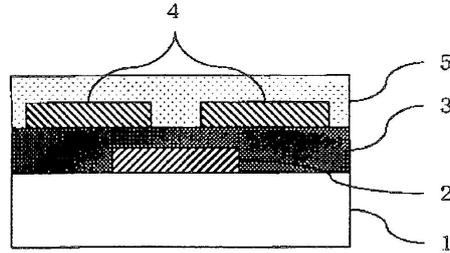
		PGME	PGMEA	CH	GBL	Mn	Mw	이미드화율
실시예	PI-5	○	○	○	○	11,400	18,000	90%
실시예	PI-6			○	○	13,500	28,200	95%
실시예	PI-7			○		24,000	42,000	95%
비교예	PI-8	×	×	×		29,000	60,000	95%

- [0270]
- [0271] 실시예 9
- [0272] <PI-5 (실시예)의 내용제성>
- [0273] PI-5의 자일렌에 대한 내용제성을 조사하기 위해, 실시예 4와 동일한 방법으로 막 두께 307nm의 폴리이미드 막을 성막하고, 50°C로 가열한 자일렌 용매 중에 5분간 침지시켰다. 다음으로 180°C의 핫 플레이트 상에서 용매를 건조시켜 잔막률을 측정하였다. PI-5로 이루어지는 폴리이미드 막의 잔막률은 100%가 되어, 양호한 내용제성을 나타내었다.
- [0274] **산업상이용가능성**
- [0275] 본 발명에 의한 게이트 절연막은, 유기 트랜지스터의 제조 프로세스의 저온화가 가능하고, 저렴하고 고성능인 유기 트랜지스터를 제공하는 것이 가능해진다.
- [0276] 또한, 2006년 5월 24일에 출원된 일본 특허 출원 2006-143716호의 명세서, 특허 청구의 범위, 도면 및 요약서의

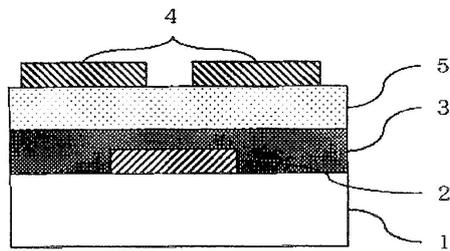
전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 도입하는 것이다.

도면

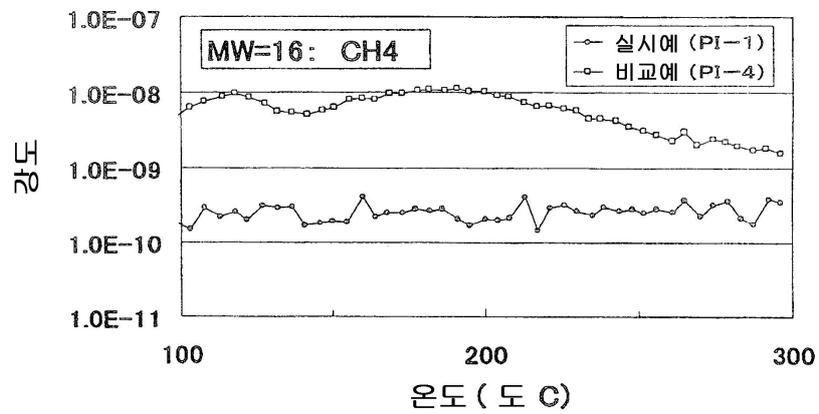
도면1



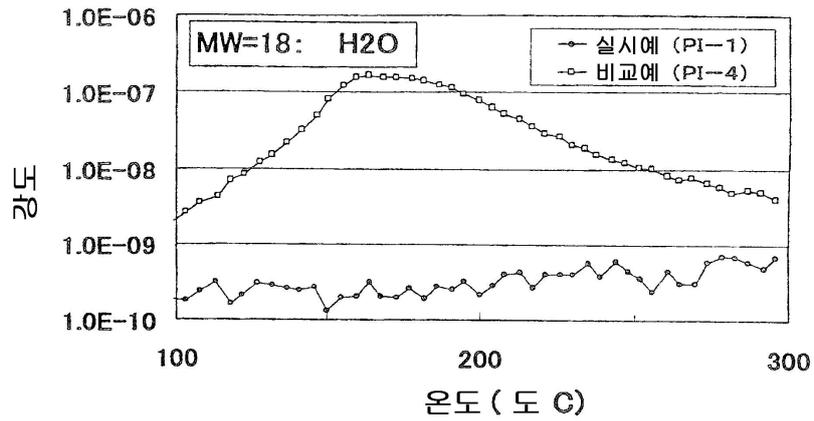
도면2



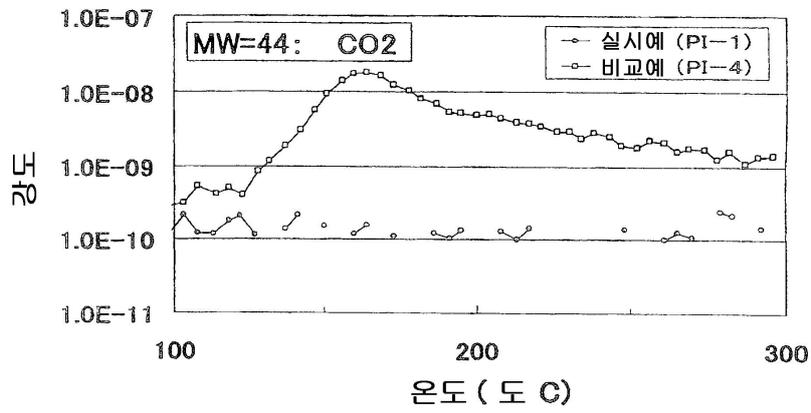
도면3



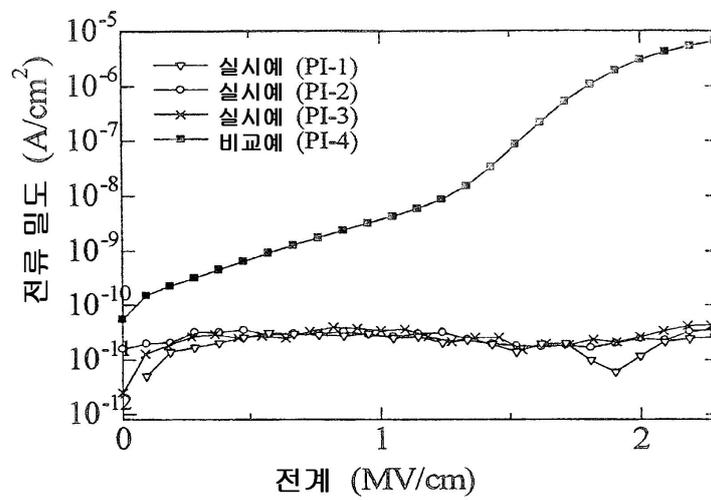
도면4



도면5



도면6



도면7

