



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0148644
(43) 공개일자 2022년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0035 (2013.01)
H01L 51/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0056006
(22) 출원일자 2021년04월29일
심사청구일자 2021년04월29일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
송실대학교산학협력단
서울특별시 동작구 상도로 369 (상도동)
(72) 발명자
이병훈
서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 101동 1507호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)
강범구
인천광역시 서구 완정로92번길 11, 101동 102호 (마전동, 검단 힐스테이트)
양희수
경기도 고양시 일산서구 대화1로 70, 705동 1306호 (대화동, 대화마을7단지아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

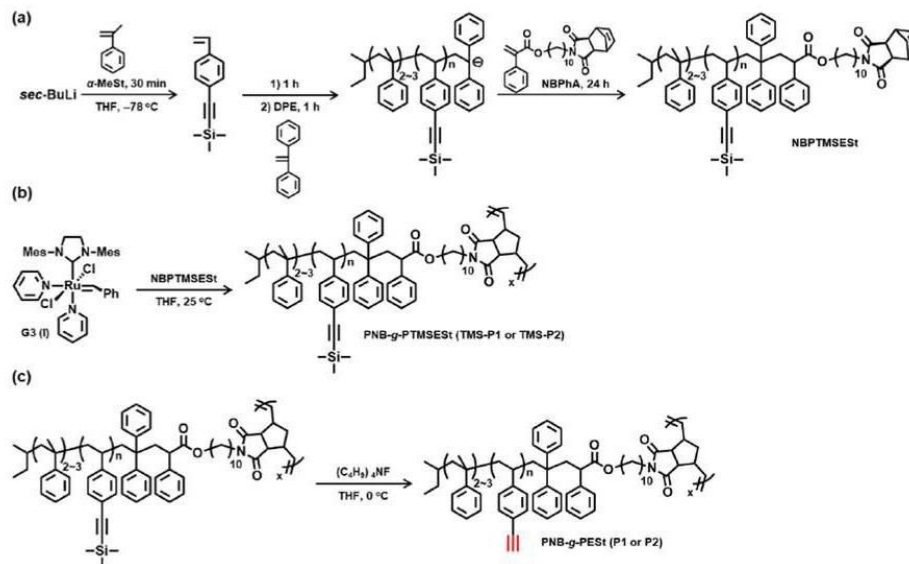
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **병술 고분자를 포함하는 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막 및 이를 포함하는 유기전계효과트랜지스터**

(57) 요약

본원은 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막 및 이를 포함하는 유기전계효과트랜지스터에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 51/0541 (2013.01)

H01L 51/0545 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128274
과제번호	2019R1C1C1010426
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	배향된 고분자 반도체의 전하 이동 특성 연구
기 여 율	50/100
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128953
과제번호	2019R1A4A1029052
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	엑시톤 나노구조의 양자 물성 제어 연구실
기 여 율	5/100
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711118799
과제번호	2020R1F1A1072048
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	음이온 중합을 이용한 지속 가능한 열가소성 탄성체 개발에 관한 연구
기 여 율	45/100
과제수행기관명	숭실대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

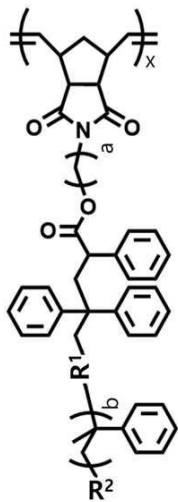
청구항 1

병술 고분자를 포함하는, 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막으로서,
 상기 병술 고분자는 단일중합체 또는 공중합체이고,
 상기 단일중합체 및 상기 공중합체는 사이드 체인 내에 가교 작용기를 포함하는,
 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막.

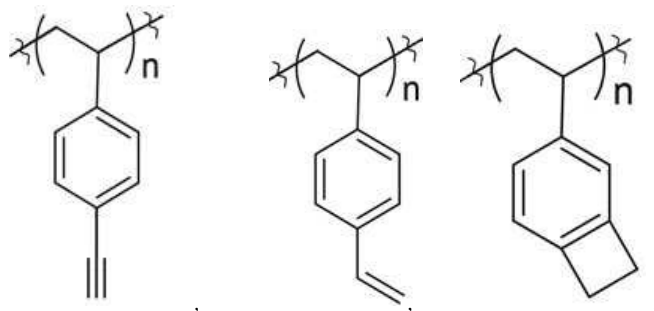
청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 단일중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막:

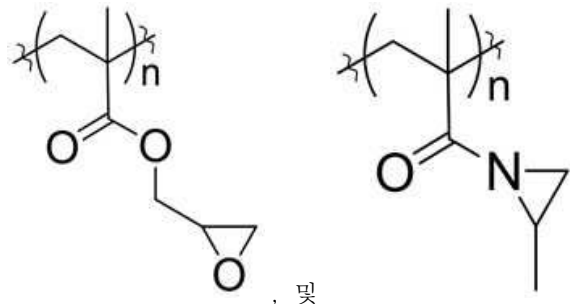
[화학식 1]



상기 화학식 1에서 x는 10 내지 500,
 a는 5 내지 20, b는 2 또는 3이고,



R¹은 가교 작용기를 포함하는 것으로서



40이고,

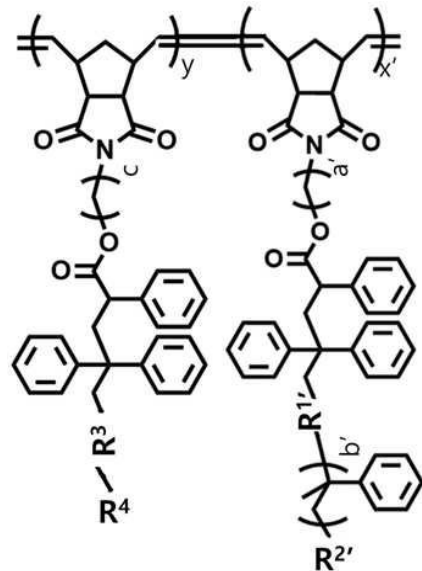
R^2 는 탄소수 1 내지 10의 분지형 또는 선형 알킬기임.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

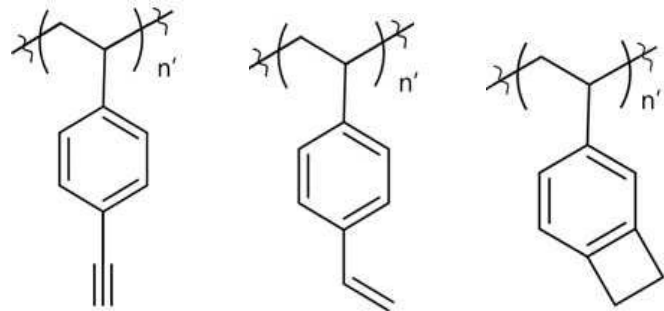
상기 공중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 것인, 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막:

[화학식 2]

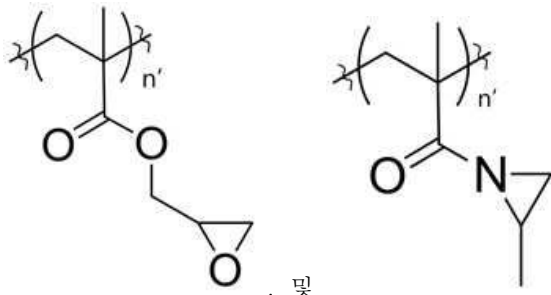


상기 화학식 2에서 x' 는 5 내지 200,

a' 는 5 내지 20, b' 는 2 또는 3이고,



R^1 은 가교 작용기를 포함하는 것으로서

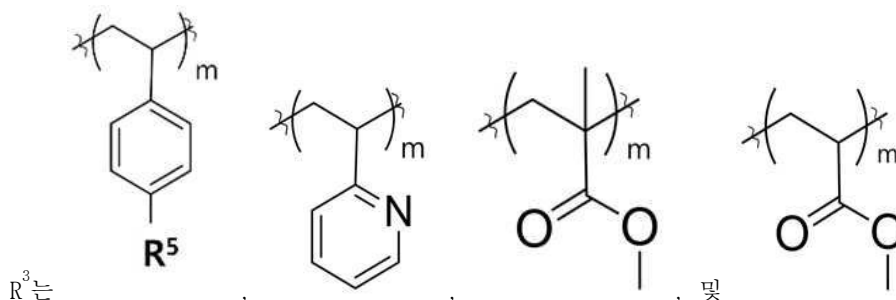


, 및 n' 은 5 내지 40이고,

$R^{2'}$ 는 탄소수 1 내지 10의 분지형 또는 선형 알킬기이고,

y 는 5 내지 200이고,

c 는 5 내지 20이고,



R^3 는 , , 및 m 은 5 내지 40이고,

R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 분지형 또는 선형 알킬기임.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단일중합체의 가교 작용기 밀도는 25 내지 7500이고,

상기 단일중합체의 가교 작용기 밀도는 상기 단일중합체의 1 반복 단위당 가교 작용기 수 및 중합도의 곱으로 표현되는 것인, 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체의 가교 작용기 밀도는 25 내지 6000이고,

상기 공중합체의 가교 작용기 밀도는 상기 공중합체의 1 반복 단위당 가교 작용기 수 및 중합도의 곱으로 표현되는 것인, 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 가교 작용기 밀도가 증가될수록 상기 단일중합체 또는 상기 공중합체의 열 가교 시간은 감소되는 것인, 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 병설 고분자 박막은 RMS(root-mean-square) 거칠기 값이 0.1 nm 내지 1000 nm인 것인, 트랜지스터 게이트 절연층용 고분자 박막.

청구항 8

제 1 항에 따른 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막

을 포함하는, 유기전계효과트랜지스터.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 유기전계효과트랜지스터는 하부-게이트 하부-전극 형, 하부-게이트 상부-전극 형, 상부-게이트 하부-전극 형, 및 상부-게이트 하부-전극 형 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 유기전계효과트랜지스터.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 유기전계효과트랜지스터의 평균 전하 이동도는 $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 인 것인, 유기전계효과트랜지스터.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 유기전계효과트랜지스터는 상기 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막의 보호막 효과로 인하여 수명이 증가된 것인, 유기전계효과트랜지스터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막 및 이를 포함하는 유기전계효과트랜지스터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기전계효과트랜지스터(Organic field-effect transistors, OFET)는 가볍고 유연하며 저비용 용액 제작 공정 등의 바람직한 특성을 가진다. 따라서 다양한 유형의 OFET가 무선주파수인식(radio frequency identification, RFID), 센서 및 스마트 카드와 같은 여러 첨단 전자 장비의 기본 전자 부품으로 사용되어왔다. OFET의 높은 전하 이동도를 달성하기 위하여 지난 수십년 동안 고품질 유기반도체 개발에 관한 많은 연구가 진행되어왔으며, 현재 유기 반도체의 전하 이동도는 약 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 에 달한다. 그러나, 이러한 고성능 OFET는, 반도체/절연층 계면의 전하 트랩을 최소화하고 필름 제작 공정 동안 유기 반도체의 결정성을 증가시키는, 고품질 게이트절연층을 통해서만 달성할 수 있다. 이산화규소, 산화알루미늄, 및 산화하프늄 등과 같은 무기 재료가 고성능 OFET를 개발하기 위한 게이트절연층으로 주로 사용되어 왔다. 그러나, 무기 재료는 고진공 및 고온(일반적으로 300°C 이상)을 요하는 정교하고 값비싼 제조 공정을 통해 제작된다. 또한, 상기 무기 재료는 부서지기 쉽고 가혹한 공정 조건으로 인해 유기반도체 및 유연 기판에 적용할 수 없다는 문제점이 있다.

[0003] 고분자 게이트절연층은 손쉬운 용액 공정(스핀 캐스팅 등)으로 제조할 수 있고 적당한 공정 온도 범위(300℃ 미만)를 갖기 때문에 무기 재료의 훌륭한 대안이 될 수 있다. 또한, 고분자 게이트절연층은 유연성이 우수하고 인접한 유기반도체와의 호환성이 우수하므로 휘지 않는 기판 및 유연 기판에 모두에 적용하여 고성능 OFET을 제작할 수 있다. 충분히 낮은 누설 전류 및 우수한 소자 성능을 보장하기 위하여, 고분자 게이트절연층은 열 경화, 광 조사, 및/또는 가교제에 의해 완전히 가교되어야 한다. 그 중, 열적 가교가 가능한 수많은 고분자 재료가 개발되어 고성능 OFET의 제조에 사용되어왔다. 그러나, 현재까지 개발된 열 가교 가능한 고분자 게이트절연층은 30 분 이상의 긴 처리 시간이 필요하여 연속 및 높은 공정 속도를 갖는 롤-투-롤(roll-to-roll) 제조 공정에는 적용할 수 없었다. 또한, 가공 시간을 줄이기 위해 열적 가교 고분자를 가교제와 함께 사용하면 고분자와 가교제의 불일치율로 인하여 가교 결합 반응 과정에서 엄청난 수의 편향 또는 불순물을 생성할 수 있다. 상기 편향 및 불순물은 소자 오작동으로 이어질 수 있기 때문에 쉽고 대량처리 가능한 제조 방식을 통한 고성능 OFET을 위해서는 가교제 없이 충분히 빠른 시간(1 분 미만)내에 열적 가교될 수 있는 고분자 재료의 개발이 시급하다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0004] (비특허문헌 0001) 논문 Recent progress in printable organic field effect transistors, Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7, 790.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막 및 이를 포함하는 유기전계효과트랜지스터를 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 병설 고분자를 포함하는, 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막으로서, 상기 병설 고분자는 단일중합체 또는 공중합체이고, 상기 단일중합체 및 상기 공중합체는 사이드 체인 내에 가교 작용기를 포함하는, 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막을 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막을 포함하는, 유기전계효과트랜지스터를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원의 구현예들에 따른 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막은, 병설 고분자를 포함하는 것으로서 상기 병설 고분자의 사이드 체인 내에 다중의 가교 작용기로 인하여 병설 고분자 간의 가교 반응이 효과적으로 일어날 수 있는 특징이 있다.

[0010] 본원의 구현예들에 따른 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막은, 상기 가교 작용기의 밀도를 증가시킴으로써 상기 가교 반응의 반응 시간을 감소시킬 수 있는 특징이 있다.

[0011] 본원의 구현예들에 따른 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막은, 상기 가교 작용기의 밀도를 조절함으로써 거칠기 정도가 낮고 편향이 없는 형태를 가질 수 있는 특징이 있다.

[0012] 본원의 구현예들에 따른 유기전계효과트랜지스터는, 게이트절연층으로서 상기 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막을 포함하는 것으로서, 상기 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막의 짧은 열 가교 시간 및 중온대의 낮은 경화 온도로 인하여, 저비용의 신속 대량처리 공정을 통한 제작이 가능한 특징이 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 유기전계효과트랜지스터는, 게이트절연층으로서 상기 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막을 포함하는 것으로서, 상기 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막이 전하 수송층을 보호하는 보호막 효과로 인하여, 소자의 수명이 증가하는 특징이 있다.

[0014] 본원의 구현예들에 따른 유기전계효과트랜지스터는, 게이트절연층으로서 상기 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막을 포함하는 것으로서, 상기 고분자 박막은 리빙 음이온 중합법(living anionic polymerization, LAP) 및 고리 열기 메타시스 중합법(ring opening metathesis polymerization, ROMP)에 의해 중합도를 세밀하게 조절할 수 있어 우수한 재현성을 보이며 이에 따라 소자의 신뢰도가 향상되는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 병술 고분자 단일중합체의 합성 경로를 나타낸 모식도이다.

도 2a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 병술 고분자 단일중합체의 ^1H NMR 측정 결과이다.

도 2b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 병술 고분자 단일중합체의 ^1H NMR 측정 결과이다.

도 3의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 병술 고분자 단일중합체 및 공중합체의 화학 구조이다.

도 3의 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 병술 고분자 단일중합체 및 공중합체의 시차주사열량측정법(differential scanning calorimetry, DSC) 측정 결과이다.

도 3의 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 열경화된 병술 고분자 단일중합체 및 공중합체의 용매 린싱(rinsing) 전 후 UV-Vis 투과도 그래프이다.

도 3의 d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 병술 고분자 단일중합체 및 공중합체의 반복 단위 당 알카인 작용기의 수, 가교 시간, 및 가교 온도를 나타낸 그래프이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 열경화된 병술 고분자 단일중합체 및 공중합체의 용매 린싱(rinsing) 전 후 표면 원자힘현미경(atomic force microscope, AFM) 사진이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 병술 고분자 단일중합체 및 공중합체를 게이트절연층으로서 포함하는 상부-게이트 하부-전극(top-gate/bottom-contact, TGBC) 유기전계효과트랜지스터(organic field effect transistors, OFETs)의 구조(a), 커패시턴스(capacitance) 그래프(b), 수송 특성(transfer characteristics) 그래프(c), 전하 이동도(carrier mobility) 그래프(d) 및 소자 특성(device parameters) 그래프(e)이다

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 병술 고분자 공중합체를 게이트절연층으로서 포함하는 하부-게이트 상부-전극(bottom-gate/top-contact, BGTC) 유기전계효과트랜지스터의 구조(a), 열경화된 병술 고분자 공중합체의 클로로벤젠(CB, chlorobenzene) 용매 린싱 전 후 UV-Vis 투과도 그래프(b), 열경화된 병술 고분자 공중합체의 표면 AFM 사진(c), 및 상기 BGTC 유기전계효과트랜지스터의 수송 특성 그래프(d)이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 상기 상부-게이트 하부-전극 유기전계효과트랜지스터의 대기 노출 시간에 따른 소자 수명 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0020] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인

수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0021] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

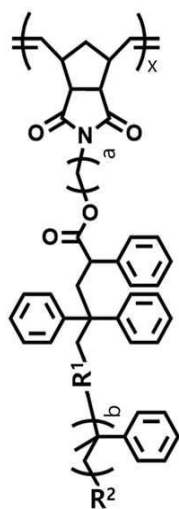
[0024] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는, 1 내지 12 개의 탄소 원자, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 8 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기 및 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬 또는 알킬기는 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(ⁿPr), iso-프로필기(ⁱPr), n-부틸기(ⁿBu), iso-부틸기(ⁱBu), tert-부틸기(tert-Bu, ^tBu), sec-부틸기(sec-Bu, ^{sec}Bu), n-펜틸기(ⁿPe), iso-펜틸기(^{iso}Pe), sec-펜틸기(^{sec}Pe), tert-펜틸기(^tPe), neo-펜틸기(^{neo}Pe), 3-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기, 헵틸기, 4,4-디메틸펜틸기, 옥틸기, 2,2,4-트리메틸펜틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 및 이들의 이성질체들 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 본원의 제 1 측면은, 병술 고분자를 포함하는, 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막으로서, 상기 병술 고분자는 단일중합체 또는 공중합체이고, 상기 단일중합체 및 상기 공중합체는 사이드 체인 내에 가교 작용기를 포함하는, 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막을 제공한다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다:

[0030] [화학식 1]

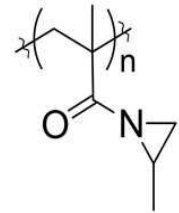
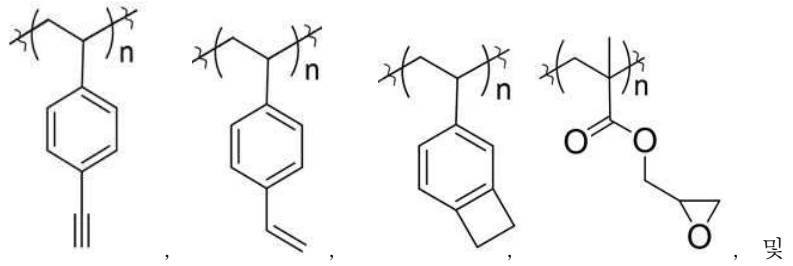


[0031] ,

[0032] 상기 화학식 1에서 x는 10 내지 500, a는 5 내지 20, b는 2 또는 3이고,

[0033]

R^1 은 가교 작용기를 포함하는 것으로서



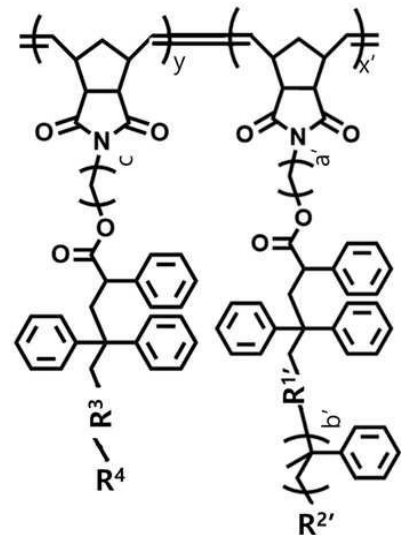
중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, n 은 5 내지 40이고, R^2 는 탄소수 1 내지 10의 분지형 또는 선형 알킬기임.

[0034]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 공중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다:

[0035]

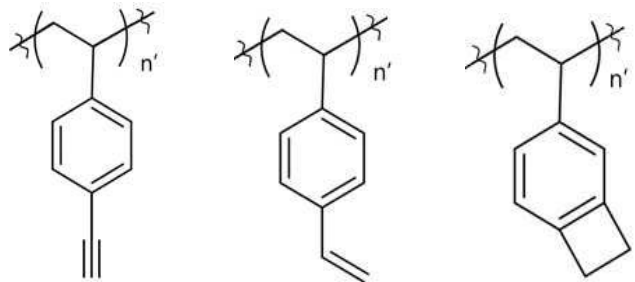
[화학식 2]



[0036]

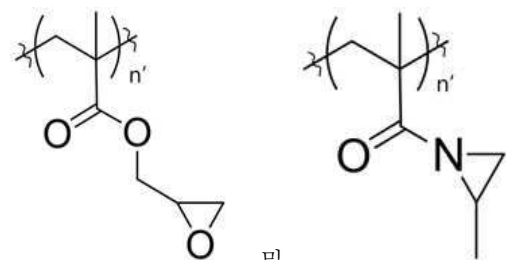
[0037]

상기 화학식 2에서 x '는 5 내지 200, a '는 5 내지 20, b '는 2 또는 3이고,



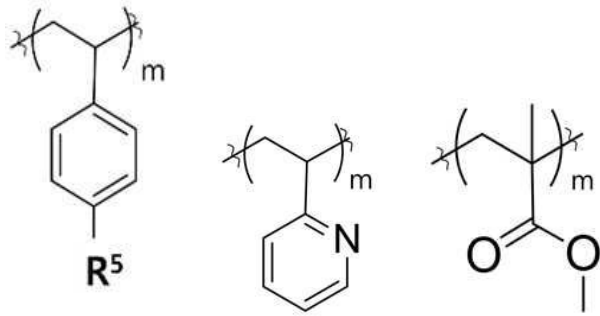
[0038]

R^1 '은 가교 작용기를 포함하는 것으로서

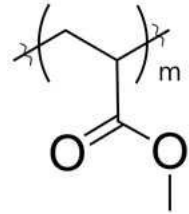


중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, n' 은 5 내지 40이

고, R^2 '는 탄소수 1 내지 10의 분지형 또는 선형 알킬기이고,



y는 5 내지 200이고, c는 5 내지 20이고, R^3 는



중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, m은 5 내지 40이고, R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 분지형 또는 선형 알킬기임.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일 중합체 및 상기 공중합체는 폴리[10-(5-노보넨-엑소-2,3-디카복사마이드)-1-(2-페닐프로파노에이트)]-그래프트-폴리(4-에티닐)스티렌, ((poly[10-(5-norbornene-exo-2,3-dicarboximido)-1-(2-phenylpropanoate)]-graft-poly(4-ethynyl)styrene, PNB-g-PESt)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 PNB-g-PESt는 매크로-단량체(macro-monomer)인 노보네닐 작용기화된 폴리(4-((트리메틸실릴)에티닐)스티렌)(norbornenyl end-functionalized poly(4-((trimethylsilyl)ethynyl)styrene, NBPTMSESt) 및 트리메틸실릴(trimethylsilyl, TMS) 보호화된 알카인 작용기(TMS-protected alkyne groups)를 포함하는 병솔 단일중합체(bottlebrush homo-polymers)인 폴리[10-(5-노보넨-엑소-다이카복사마이드)-1-(2-페닐프로파노에이트)]-그래프트-폴리(4-((트리메틸실릴)에티닐)스티렌))((poly[10-(5-norbornene-exo-2,3-dicarboximido)-1-(2-phenylpropanoate)]-graft-poly(4-((trimethylsilyl)ethynyl)styrene)), PNB-g-PTMSESt)을 리빙 음이온중합법 및 고리 열기 메타테시스 중합법을 사용하여 제조한 후, PNB-g-PTMSESt의 알카인기 작용기를 탈보호화하여 제조되는 것일 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막은, 상기 병솔 고분자가 리빙 음이온 중합법(living anionic polymerization, LAP) 및 고리 열기 메타테시스 중합법(ring opening metathesis polymerization, ROMP)으로 제조됨에 따라 중합도가 세밀하게 조절될 수 있으므로, 반복되는 공정마다 박막의 유전 성질이 일관되게 구현되는 것일 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가교 작용기는 알카인(alkyne)기, 벤조시클로부텐(benzocyclobutene)기, 스타이렌(styrenes)기, 글리시딜 메타크릴레이트(Glycidyl methacrylate, GMA) 및 N-메타크릴로일-2-메틸아지리딘(N-Methacryloyl-2-methylaziridine) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일중합체 및 상기 공중합체는 각각 1 반복 단위(repeat unit) 당 가교 작용기 수가 2.5 내지 15인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일중합체는 중합도가 10 내지 500인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 단일중합체의 중합도는 상기 화학식 1의 x로서 표시될 수 있음에 따라 상기 단일중합체의 중합도는 10 내지 500일 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 공중합체는 중합도가 10 내지 400인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 공중합체의 중합도는 상기 화학식 2의 x' 및 y의 합으로써 표시될 수 있음에 따라 상기 공중합체의 중합도는 10 내지 400일 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단일중합체의 가교 작용기 밀도는 25 내지 7500인 것일 수 있고, 상기 단일중합체의 가교 작용기 밀도는 상기 단일중합체의 1 반복 단위당 가교 작용기 수 및 중합도의 곱으로 표현되는 것일 수 있다. 상기 단일중합체의 가교 작용기 밀도가 25 미만일 경우 가교 반응이 제대로 일어나지 않을 수

있고, 7500 초과일 경우 과도한 가교 반응으로 인하여 고분자 박막 내에 핀홀이 발생될 수 있다.

- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 공중합체의 가교 작용기 밀도는 25 내지 6000인 것일 수 있고, 상기 공중합체의 가교 작용기 밀도는 상기 공중합체의 1 반복 단위당 가교 작용기 수 및 중합도의 곱으로 표현되는 것일 수 있다. 상기 공중합체의 가교 작용기 밀도가 25 미만일 경우 가교 반응이 제대로 일어나지 않을 수 있고, 6000 초과일 경우 과도한 가교 반응으로 인하여 고분자 박막 내에 핀홀이 발생될 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가교 작용기 밀도가 증가될수록, 상기 단일중합체 또는 상기 공중합체의 열 가교 시간은 감소되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 열 가교 시간은 약 0.2 분 내지 약 100 분, 약 0.2 분 내지 약 90 분, 약 0.2 분 내지 약 80 분, 약 0.2 분 내지 약 70 분, 약 0.2 분 내지 약 60 분, 약 0.2 분 내지 약 50 분, 약 0.2 분 내지 약 40 분, 약 0.2 분 내지 약 30 분, 약 0.4 분 내지 약 100 분, 약 0.4 분 내지 약 90 분, 약 0.4 분 내지 약 80 분, 약 0.4 분 내지 약 70 분, 약 0.4 분 내지 약 60 분, 약 0.4 분 내지 약 50 분, 약 0.4 분 내지 약 40 분, 약 0.4 분 내지 약 30 분, 약 0.6 분 내지 약 100 분, 약 0.6 분 내지 약 90 분, 약 0.6 분 내지 약 80 분, 약 0.6 분 내지 약 70 분, 약 0.6 분 내지 약 60 분, 약 0.6 분 내지 약 50 분, 약 0.6 분 내지 약 40 분, 또는 약 0.6 분 내지 약 30 분인 것일 수 있다. 상기 열 가교 시간은 종래의 고분자 게이트절연층의 열 가교 시간인 120 분 보다 현저히 작은 값이다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 병설 고분자의 열 가교는 약 80℃ 내지 약 250℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 열 가교 온도는 종래의 이산화규소, 산화알루미늄, 및 산화하프늄 등과 같은 게이트절연층용 무기 재료의 300℃ 이상의 처리 온도보다 현저히 낮은 온도 범위이다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 병설 고분자 박막은 RMS(root-mean-square) 거칠기 값이 약 0.1 nm 내지 약 1000 nm인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 거칠기 값은 약 0.1 nm 내지 약 1000 nm, 약 0.1 nm 내지 약 100 nm, 약 0.1 nm 내지 약 10 nm, 약 0.1 nm 내지 약 9 nm, 약 0.1 nm 내지 약 8 nm, 약 0.1 nm 내지 약 7 nm, 약 0.1 nm 내지 약 6 nm, 또는 약 0.1 nm 내지 약 5 nm일 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 병설 고분자 박막은 가교제를 포함하지 않음으로써 핀홀 및 불순물을 포함하지 않는 매끄러운 박막 형태를 가질 수 있으며, 상기 매끄러운 박막 형태로 인하여 트랜지스터의 게이트절연층으로 사용하였을 때 소자의 성능이 향상될 수 있다.
- [0053] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막을 포함하는, 유기전계효과트랜지스터를 제공한다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기전계효과트랜지스터는 하부-게이트 하부-전극 형, 하부-게이트 상부-전극 형, 상부-게이트 하부-전극 형, 및 상부-게이트 하부-전극 형 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기전계효과트랜지스터는 상부-게이트 하부-전극(top-gate/bottom-contact, TGBC) 형으로서, 기판 상에 형성된 소스 전극 및 드레인 전극, 상기 소스 전극 및 드레인 전극 상에 형성된 전하 수송층, 상기 전하 수송층 상에 형성된 상기 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막, 및 상기 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막 상에 형성된 게이트 전극을 포함하는 것일 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기전계효과트랜지스터는 하부-게이트 상부-전극(bottom-gate/top-contact, BGTC) 형으로서, 기판 상에 형성된 게이트 전극, 상기 게이트 전극 상에 형성된 상기 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막, 상기 게이트절연층용 고분자 박막 상에 형성된 전하 수송층, 및 상기 전하 수송층 상에 형성된 소스 전극 및 드레인 전극을 포함하는 것일 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기판은 실리콘, 유리, 석영, 고분자, 금속, 및 종이 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 기판은 $n^+ \text{Si}/\text{SiO}_2$ 일 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소스 전극은 Cr, Ti, 및 Ni 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 드레인 전극은 Au, Al, Pt, 및 Cu 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전하 수송층은 폴리(다이케토피롤로피롤-테르티오펜)(poly(diketopyrrolopyrrole-terthiophene), PDPP3T), 폴리(2,5-비스(2-옥틸도데실)-3-(5-(티에노[3,2-b]티오펜-2,5-yl)티오펜-2-일)-6-(티오펜-2,5-일)피롤로[3,4-c]피롤-1,4 (2H,5H)-디오네)(poly(2,5-bis(2-octyldodecyl)-3-(5-(thieno[3,2-b]thiophen-2,5-yl)thiophen-2-yl)-6-(thiophen-2,5-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4 (2H,5H)-dione), PDPPT-TT), 폴리(디케토피롤로피롤-사이클로펜타디사이오펜)(poly(diketopyrrolopyrrole-cyclopentadithiophene), PDPPTT-CPDT), 폴리(디케토피롤로피롤벤조[1,2-b:4,5-b']디사이오펜)(poly(diketopyrrolopyrrolebenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene), PDPPTT-BDT), 폴리[N-9'-헵타디캐닐-2, 7-카바졸-alt-5, 5-(4', 7'-di-2-티에닐-2', 1', 3'-벤조티아디아졸)](poly[N-9'-heptadecan-2, 7-carbazole-alt-5, 5-(4', 7'-di-2-thienyl-2', 1', 3'-benzothiadiazole], PCDTBT), 폴리[4-(4,4-디헥사데실-4H-사이클로펜타[1,2-b:5,4-b']디사이오펜-2-일)-알트-[1,2,5]시아디아졸로-[3,4-c]피리딘](poly[4-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-yl)-alt-[1,2,5]thiadiazolo-[3,4-c]pyridine], PCDTPT), 폴리[(5-플루오로-2,1,3-벤조시아디아졸-4, 7-다이일)(4,4-디헥사데실-4H-사이클로펜타[2,1-b:3,4-b']디사이오펜-2,6-다이일) (6-플루오로-2,1,3-벤조시아디아졸-4,7-다이일)(4,4-디헥사데실-4H-사이클로펜타[2,1-b:3,4-b']디사이오펜-2,6-다이일)](poly[(5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4, 7-diyl)(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl) (6-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl)], PCDTFBT), 폴리(3-헥실사이오펜)(poly(3-hexylthiophene), P3HT), 2,7-디옥틸[1]벤조티에노[3,2-b][1]벤조시아이오펜(2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene, C8-BTBT), 폴리([N,N'-비스(2-옥틸도데실)-나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카복시이미드)-2,6-다이일]-알트-5,5'-(2,2'-비사이오펜))(poly([N,N'-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)), P(NDI20D-T2)), 폴리{[N,N'-비스(2-헥실데실)나프탈렌-1,4,5,8-비스(디카복시이미드)-2,6-다이일]-알트-5,5'-(2,2'-비사이오펜)}([poly{[N,N'-bis(2-hexyldecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)}, P(NDI2HD-T2)), [6,6]-페닐-C-71-부티르산메틸에스터([6,6]-phenyl-C-71-butyric acid methyl ester, PC70BM), 벤조[b]나프타센(Benzo[b]naphthacene, pentacene), 및 5,6,11,12-테트라페닐나프타센(5,6,11,12-tetraphenyl-naphthacene, rubrene) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 게이트 전극은 Al, Ag, Pt, 및 Cu 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한 되지 않을 수 있다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기전계효과트랜지스터의 평균 전하 이동도는 약 $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 일 수 있다. 구체적으로, 상기 평균 전하 이동도는 약 $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 약 $0.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 또는 약 $0.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 내지 약 $0.13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 일 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기전계효과트랜지스터의 온/오프 비율(on/off ratio)은 약 10 내지 약 10^{10} 일 수 있다. 구체적으로, 상기 온/오프 비율은 약 10 내지 약 10^{10} , 약 10 내지 약 10^9 , 약 10 내지 약 10^8 , 약 10 내지 약 10^7 , 약 10 내지 약 10^6 , 또는 약 10 내지 약 10^5 일 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기전계효과트랜지스터는 상기 제 1 측면에 따른 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막의 짧은 열 가교 시간 및 중온대의 열 가교 온도로 인하여, 저비용의 신속 대량처리 공정을 통해 제작될 수 있다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기전계효과트랜지스터는 상기 제 1 측면에 따른 트랜지스터 게이트절연층용

고분자 박막의 보호막 효과로 인하여 수명이 증가된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 유기전계효과트랜지스터의 소자 수명은 대기 중에 노출된 소자의 전하 이동도 값 변화를 통해 추정될 수 있으며, 120 시간 이상 노출된 경우에도 초기 전하 이동도 값의 50%를 유지하며, 긴 소자 수명 시간을 갖는 것일 수 있다. 상기 보호막 효과는 상기 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막이 대기 중의 산소 및 수분으로부터 상기 전하 수송층을 보호하여 상기 전하 수송층의 산화를 방지함으로써 상기 트랜지스터의 수명이 증가된 것일 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기전계효과트랜지스터에서, 상기 제 1 측면에 따른 트랜지스터 게이트절연층용 고분자 박막이 리빙 음이온 중합법(living anionic polymerization, LAP) 및 고리 열기 메타시스 중합법(ring opening metathesis polymerization, ROMP)으로 제조됨에 따라 중합도가 세밀하고 재현성 있게 조절될 수 있으므로 반복되는 공정마다 상기 박막의 유전 성질이 일관되게 구현되어 소자의 신뢰도가 향상될 수 있다.

[0068] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다하더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0069] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0072] <실시예 1: 병술 고분자의 설계 및 합성>

[0073] 병술 고분자의 반복 단위(repeat unit, RU) 당 알카인기 수가 최소 가교(경화) 시간(t_c)(병술 고분자가 내화학성을 갖기까지 필요한 최소 시간)에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 알카인 펜던트 그룹(pendant group)을 포함하는 중합도(degree of polymerization, DoP) 값 400 및 50의 두 개의 병술 단일중합체(bottlebrush homopolymer) (이하, P1 및 P2라 칭함)를 설계하고 합성하였다. 또한, 좀 더 효과적으로 알카인 작용기(alkyne groups)의 밀도를 조절하기 위하여, 두번째 블록에 알카인 그룹을 포함하는 DoP 값 50 및 10의 병술 블록 공중합체(bottlebrush block copolymer)(이하, P3 및 P4라 칭함)를 합성하였다. RU 당 알카인 작용기의 수는 P1, P2, P3, 및 P4 각각 15, 15, 7.5, 및 2.5로 추정할 수 있다.

[0074] 1) NBPTMSESt 및 PNB-g-PTMSESt의 합성

[0075] 먼저, 종래의 합성 절차를 참고하여, 매크로-단량체(macro-monomer)인 노보네닐 작용기화된 폴리(4-((트리메틸실릴)에틸닐)스티렌)(norbornenyl end-functionalized poly(4-((trimethylsilyl)ethynyl)styrene, NBPTMSESt) 및 트리메틸실릴(trimethylsilyl, TMS) 보호된 알카인 작용기(TMS-protected alkyne groups)를 포함하는 병술 단일-중합체(bottlebrush homo-polymers)인 폴리[10-(5-노보넨-엑소-다이카복사마이드)-1-(2-페닐프로파노에이트)]-그래프트-폴리(4-((트리메틸실릴)에틸닐)스티렌)(poly[10-(5-norbornene-*exo*-2,3-dicarboximido)-1-(2-phenylpropanoate)]-graft-poly(4-((trimethylsilyl)ethynyl)styrene)), PNB-g-PTMSESt (이하, TMS-P1 또는 TMS-P2로 칭함)을 리빙 음이온 중합법(living anionic polymerization, LAP) 및 고리 열기 메타테시스 중합법(ring opening metathesis polymerization, ROMP)으로 제조하였다 (도 1). 바이알에 NBPTMSESt (0.050 g, 0.012 mmol) 및 교반 막대 하나를 넣고 가스를 제거한 후, 질소 분위기에서 anhydrous THF을 주사기를 이용하여 주입하였다. 분리된 바이알에서 G3를 anhydrous THF에 녹인 저장 용액(stock solution)을 제조하였다. 0.01 M 농도의 적절한 양의 G3를 NBPTMSESt 용액에 주입하고, 상온, 질소 분위기에서 반응 혼합물을 교반하였다. 중합은 과량의 에틸바이닐에테르(ethyl vinyl ether)를 추가하여 종결시켰다. MeOH에 침전시킨 후, 여과 및 진공 건조를 통하여 흰색 고체 상의 최종 중합체(PNB-g-PTMSESt, TMS-P1 및 TMS-P2)를 수득하였다.

[0076] 매크로-단량체 및 병술 고분자의 수평균 분자량(number-average molecular weight, M_n) 및 다분산 지수(dispersity index, $\mathcal{D}$)를 (Size exclusion chromatography-multiangle laser light scattering, SEC-MALLS)을 이용하여 얻었다. NBPTMSESt의 M_n and $\mathcal{D}$ 는 각각 3.0 kDa 및 1.08였다. 예상한 바와 같이, TMS-P1의 수평균 분자량은 TMS-P2의 136 kDa에 비해 향상된 값인 760 kDa를 나타냈다.

[0077] 2) PNB-g-PTMSESt 의 탈보호화를 통한 PNB-g-PESt의 제조

[0078] 열적 가교 가능한 병술 고분자 (폴리[10-(5-노보넨-엑소-2,3-디카복사마이드)-1-(2-페닐프로파노에이트)]-그

래프트-폴리(4-에티닐)스티렌, ((poly[10-(5-norbornene-exo-2,3-dicarboximido)-1-(2-phenylpropanoate)]-graft-poly(4-ethynyl)styrene, PNB-g-PESt)을 제조하기 위하여, $(C_4H_9)_4NF$ 를 사용하여 TMS-P1 및 TMS-P2으로부터 TMS가 제거된 P1 및 P2를 제조하였다. 아르곤 분위기에서 25 mL anhydrous THF 안에서 PNB-g-PTMSESt(0.1 g)를 교반하였다. 테트라-*n*-부틸암모늄플로라이드(tetra-*n*-butylammonium fluoride, $((C_4H_9)_4NF)$) THF 용액을 0 °C 용액에 첨가한 후, 반응 혼합물을 0°C에서 3 시간 동안 교반하였다. 고분자를 침전시키기 위하여, 반응 용액을 메탄올에 부었다. 중합체를 THF/MeOH으로 재침전한 후 진공에서 건조하여 정제하였다. 최종 고분자는 SEC-MALLS 및 1H NMR spectroscopy로 분석하였다 (도 2a 및 도 2b).

[0079] 3) ROMP을 통한 NBPS 및 NBPTMSESt의 블록 공중합화

[0080] 글로브박스 내에서 두 개의 10 mL 바이알에 NBPS(0.560 g, 0.280 mmol) 및 NBPTMSESt(0.980 g, 0.280 mmol)을 각각 넣고, 적절한 양의 THF(5.6 mL, $[NBPS]_0 = 0.05$ M 및 5.6 mL, $[NBPTMSESt]_0 = 0.05$ M)를 주입한 용액을 제조하였다. NBPS의 ROMP는 미리 제조한 상기 NBPS 용액에 G3 용액(0.560 μ mol, 0.01 M in THF)을 빠르게 첨가한 후, 상온에서 3 분 동안 실시하였다. PNB-g-PS의 분석을 위해 중합 용액으로부터 소량을 추출하였다. 그 후, NBPTMSESt 용액을 리빙(living) PNB-g-PS 용액에 첨가하고, 상온에서 1시간 동안 블록 공중합화를 실시하였다. 에틸비닐에테르(ethyl vinyl ether)로 반응을 종결시킨 뒤, (PNB-g-PS)-b-(PNB-g-PTMSESt)를 과량의 메탄올에 침전시켜 흰색 고체(1.40 g, ~99%)의 병술 공중합체((PNB-g-PS)-b-(PNB-g-PTMSESt))를 수득하였다.

[0081] 4) (PNB-g-PS)-b-(PNB-g-PTMSESt)의 탈보호화를 통한 (PNB-g-PS)-b-(PNB-g-PESt)의 제조

[0082] 아르곤 분위기에서 (PNB-g-PS)-b-(PNB-g-PTMSESt)(0.60 g)을 anhydrous THF(25 mL)과 혼합하였다. 0°C 에서 $((C_4H_9)_4NF)$ THF 용액(1.0 M, 7 mL, 3.0 equ.)을 첨가한 후, 3 시간 동안 교반하였다. 반응 용액을 메탄올에 침전시켜 중합체를 얻은 후, THF/MeOH으로 재침전하고 진공에서 건조하였다. 병술 고분자의 열적 성질을 이해하기 위하여, 시차주사열량측정법(Differential scanning calorimetry, DSC) 실험을 수행하였다. 각각의 병술 고분자의 가교 온도는 DSC 서모그램(thermogram)의 첫번째 열사이클에서의 발열성 피크(exothermic peak)로 추산되었다 (도 3의 b). 발열성 피크는 P1 및 P2는 약 210°C, P3 및 P4는 약 220°C로 명백히 관찰되었으며, 이것은 알카인 가교 반응은 P1 및 P2의 경우 210°C 이상, P3 및 P4의 경우 220°C 이상의 온도 범위에서 진행될 수 있다는 것을 나타냈다. 흥미롭게도, P1 및 P2 (단일중합체)는 P3 및 P4(공중합체)에 비하여 상대적으로 낮은 가교 온도 및 큰 피크 면적을 나타냈으며, 상기 결과는 P1 및 P2 박막의 상대적으로 더 큰 알카인기 밀도에 의한 것으로 추정할 수 있다.

[0083] t_c 값은 가교된 P1 내지 P4 박막의 부틸아세테이트(butylacetate, BA) 용매 린싱(rinsing) 전 후의 UV-Vis 파장 영역에서의 광학 투과도를 측정함으로써 결정되었다 (도 3의 c 및 도 3의 d). P1 내지 P4 박막을 BA 용액에서 건진 후 퀴즈 기판(quartz substrate)상에서 최적의 온도(P1 및 P2의 경우 210°C, P3 및 P4의 경우 220°C)에서 여러 시간대 동안 열처리하였다. 도 5의 c 및 d를 참조하여 설명하면, 가교된 P1 내지 P4 박막의 용매 린싱 전 후의 UV-Vis 투과도 스펙트럼으로부터 t_c 을 얻었고 (t_c 는 박막의 광학 투과도를 유지하는데 필요한 최소 시간을 나타냄), 알카인기의 밀도가 증가함에 따라 t_c 값은 감소하였다. 결과적으로, t_c 값은 가장 높은 알카인기 밀도를 가진 P1(15/RU with $x = 400$)이 가장 낮은 값인 0.6 분을 나타냈고, 0.8 분(15/RU with $x = 50$; P2), 1 분(7.5/RU with $x = 50$; P3) 및 30 분(2.5/RU with $x = 50$; P4)으로 점차 증가하였다. 흥미롭게도, 단일중합체(P1 및 P2)는 더 큰 알카인기 밀도로 인하여 블록 공중합체(P3 및 P4)에 비해 상대적으로 낮은 t_c 를 나타냈다. P3는 단일중합체의 가교 시간(P1 및 P2 각각 0.6 분 및 0.8 분)과 유사한 1 분의 충분히 짧은 t_c 를 나타냈다. 상기 결과로부터 병술 고분자(단일중합체 및 공중합체 모두)는 대량 신속 처리(high-throughput) 제조법에 의한 저비용 유기 트랜지스터의 개발을 위한 충분한 가치가 있음을 확인하였다.

[0084] 또한, 용매 린싱 후 일어날 수 있는 가교된 병술 고분자 박막의 표면 형태 변화를 조사하기 위하여, 가교된 P1 내지 P4 박막의 BA 용매 린싱 전 후 원자힘현미경(atomic force microscopy, AFM)을 측정하였다 (도 4). AFM 측정은 P1 내지 P4 박막을 BA 용액에서 미리 세척된 석영 기판으로 옮긴 다음, 상기 각 박막의 최소 경화 시간(t_c)(0.6 분 (P1), 0.8 분 (P2), 1 분(P3), 30 분 (P4)) 동안 최적의 온도에서 열경화 하였다. RMS(root-mean-square) 거칠기 값은 0.39 nm (P1), 0.27 nm (P2), 0.37 nm (P3) 및 0.41 nm (P4)로 나타났으며, 모두 편홀이 없는 매끄러운 박막 형태를 나타냈다. BA 린싱 후 RMS 값이 약간 변경되었지만, BA 용매로 린싱된 P1 내지 P4 박막 또한 가교된 P1 내지 P4 박막과 유사한 매끄러운 표면 형태를 나타냈다. 이러한 AFM 결과는 UV-Vis 투과도

측정 결과와 잘 일치하며, 매우 짧은 가교 시간에 알카인 작용기가 효율적으로 가교 반응하였음을 나타냈다.

[0086] <실시예 2: 병술 고분자 게이트절연층을 포함하는 상부-게이트 하부-전극 OFET의 제조>

[0087] 가교된 병술 고분자의 게이트절연층으로의 사용 가능성을 평가하기 위해, 가교된 P1 내지 P4 박막으로 TGBC(top-gate/bottom-contact) OFET를 제작하였다 (도 5의 a). Cr/Au 및 Al은 각각 소스/드레인(source/drain) 및 게이트 전극으로 사용하였다. [N,N'-비스(2-옥틸도데실)-나프탈렌-1,4,5,8-비스(다이카복사마이드)-2,6-다이일]-알트-5,5'-(2,2'-비티오펜)([N,N'-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene), (P(NDI2OD-T2))) 고분자 박막을 전하 수송층으로 사용하였다. n⁺⁺ Si/SiO₂ 기판에 소스/드레인 전극, 전하 수송층, 게이트절연층, 및 게이트 전극을 순차적으로 쌓아 제조하였다.

[0088] 먼저, n⁺⁺ Si/SiO₂ 기판은 아세톤 및 이소프로판올로 각각 10 분 동안 세정한 후, 100℃ 드라이 오븐에서 밤새 건조하였다. 그 후, Cr(5 nm)/Au(50 nm)의 소스/드레인 전극을 웨도우 마스크를 사용하여 열증착기에서 증착하였다. 그 후, P(NDI2OD-T2) 박막을 5 mg/mL의 다이클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene) 용액으로부터 형성한 후, 고분자 게이트절연층과 Al 게이트 전극을 증착하기 전에 P(NDI2OD-T2)의 결정질 및 소자 성능 향상을 위한 필수적 과정인 200℃, 5 분의 어닐링을 실시하였다. 상기 병술 고분자 및 PMMA를 P(NDI2OD-T2) 박막 상에 스핀 코팅을 이용하여 형성한 후, 최적의 온도에서 열경화 하였다. Al(50 nm) 게이트 전극은 고진공(약 2X10⁻⁶ Torr)에서 웨도우 마스크를 사용하여 열증착기에서 증착하였다.

[0090] <실시예 3: 병술 고분자 게이트절연층을 포함하는 하부-게이트 상부-전극(bottom-Gate) OFET의 제조>

[0091] 완전히 가교된 병술 고분자의 장점을 활용하기 위해, 일반적인 유기 용매에 대한 저항성이 높은 게이트 유전체가 필요한 BGTC(bottom-gate/top-contact) OFET를 제작하였다 (도 6의 a). 실시예 2와 마찬가지로 Al 게이트 전극 및 P(NDI2OD-T2) 전하 수송층을 사용하였으며, 게이트절연층은 TGBC OFET의 가장 높은 소자 성능을 이끌어낸 P3 박막을 사용하였다.

[0092] 클로로벤젠(chlorobenzene, CB)은 종래의 대부분의 고분자 반도체에서 널리 사용되는 유기 용매 중 하나이기 때문에, 유기 용매로 클로로벤젠(CB)을 선택하였다. BGTC OFET의 제조를 위해 TGBC OFET의 가장 높은 소자 성능을 이끌어낸 P3 박막을 CB 용액을 이용하여 제작한 후 220℃에서 30 분 동안 경화하였다. CB 처리한 P3 박막의 t_c는 30 분으로 나타났으며 이것은 BA 처리한 박막(t_c = 1 분)보다 증가한 값이지만, CB 처리 및 가교된 P3 박막도 30 분 이하의 합리적인 경화 시간으로 완전히 가교되었다. 도 6의 b를 참조하면, P3는 CB 용매 린싱 전 후 거의 동일한 광학 투과도 스펙트럼을 나타냈음을 확인하였다. 본 발명자는 t_c의 변화를, CB 처리된 P3 고상 박막의 나노 형태의 변화 및 알카인 작용기의 가교 반응 효율의 변화에 기인한 것이라고 추정하였다. CB로 헹군 후의 가교된 P3 박막의 내화학성을 AFM 표면 형태를 조사하여 확인하였다 (도 6의 c). 가교된 P3 박막의 AFM 표면 형태는 CB 헹군 후에도 거의 변하지 않은 표면 형태를 보였으며, 이는 P3 박막이 30 분의 가교 시간 내에 열경화에 의해 완전히 가교 되었음을 나타낸다. 표면 형태가 반도체/유전체 계면에서 전하 수송 특성에 미치는 영향을 고려할 때, 상기 결과는 본 발명에 따른 하부-게이트 OFET의 소자 성능 또한 우수함을 나타냈다.

[0093] 먼저, 미리 세정한 n⁺⁺ Si/SiO₂ 기판에 Al(50 nm)의 게이트 전극을 증착하였다. 그 후, 클로로벤젠으로부터 형성한 P3 게이트절연층 박막을 질소 분위기의 글로브 박스에서 220℃, 30 분 동안 어닐링하였다. 그 후, P(NDI2OD-T2)를 스핀코팅으로 형성한 후, 실시예 2에서와 마찬가지로 열 어닐링 하였다. 마지막으로, P(NDI2OD-T2) 박막 상에 Au(50 nm)의 소스/드레인 전극을 증착하였다.

[0095] <실험예 1: 병술 고분자 게이트절연층을 포함하는 상부-게이트 하부-전극(top-gate) OFET의 특성평가>

[0096] 상기 실시예 2에서 제조된 병술 고분자 게이트절연층 포함하는 TGBC OFET의 소자 특성을 평가하였다. 가교된 P1 내지 P4 박막(두께 400 내지 950 nm)의 단위 면적당 유전 커패시턴스(C) 값을 주파수의 함수로 측정하였으며

(도 5의 b), 하기 식 1을 바탕으로 포화 영역에서의 전하 이동도를 계산하였다.

[식 1]

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

I_{DS} 은 드레인 전류(drain current), W 은 채널 폭(channel width), L 은 채널길이(channel length), μ 은 saturation regime의 전하 이동도, V_{GS} 는 인가된 게이트 바이어스, 및 V_T 는 문턱 전압(threshold voltage)이다. 또한, 비교를 위하여 PMMA 박막(두께 500 nm)의 C 값을 측정하였다. 비록 가교된 P4 박막은 가교된 P1, P2, 및 P3 박막의 두께 (400 nm)와 비교하여 다소 두꺼운 두께(950 nm)로 인하여 상대적으로 낮은 C 값 2.3 nF/cm^2 을 나타냈지만, 본 발명에서 사용된 모든 게이트 유전체는 비슷한 유전 상수(dielectric constants)를 나타냈다. 가교된 P4 박막의 필름 두께 증가는 높은 분자량에 따른 P4 용액의 높은 점도에 의한 것으로 추정되었다.

도 5의 c는 병솔 고분자를 게이트절연층으로서 사용하여 제작된 최고 성능의 OFET의 대표적인 수송 특성을 나타낸 것으로, 모든 OFET는 히스테리시스가 없는 수송 곡선을 가진 n형 트랜지스터의 전형적인 특성을 나타냈다.

표 1

Device Structure	Gate Dielectric	μ_{max} (cm ² /V-s)	μ_{ave} (cm ² /V-s)	V_T (V)	On/Off Ratio	SS (V/decade)	N_{tr} (/eV-cm ²)
TGTC	P1	0.01	0.01	6.5	6.19×10^4	2.9	3.36×10^{12}
	P2	0.06	0.04	4.7	8.68×10^3	6.6	7.74×10^{12}
	P3	0.16	0.13	4.9	6.18×10^5	1.9	2.18×10^{12}
	P4	0.02	0.01	5.0	6.96×10^4	1.9	2.18×10^{12}
	PMMA	0.18	0.11	10.7	2.70×10^5	2.1	2.41×10^{12}
BGTC	P3	0.07	0.06	3.0	2.08×10^5	2.3	2.65×10^{12}

가교된 P3 게이트절연층을 가진 OFET는 $0.13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 가장 높은 평균 전하 이동도(μ_{ave})를 나타냈으며, 이는 P1, P2, 및 P4을 게이트절연층으로서 포함하는 OFET 소자의 값(각각 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $0.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 및 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)에 비해 약 3 배 내지 13 배 높은 값이다. 특히, P3 소자의 μ_{ave} 는 PMMA 게이트절연층으로 제작된 소자의 μ_{ave} ($0.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)보다 훨씬 높게 나타났다. 무엇보다도, 도 5의 d를 참조하여 설명하면, P3 소자는 V_{GS} 인가된 더 넓은 범위에서 거의 일정한 전하 이동도를 나타내고, 이것은 OFET가 향상된 이상 계수(ideality factor)를 나타냄을 의미한다. PMMA 기반 소자의 상대적으로 낮은 이상 계수를 고려할 때, 병솔 고분자 게이트 유전체는 신뢰할 수 있는 OFET 기반 유기 전자 소자에 유용함을 확인하였다.

P3 소자는 전하 캐리어 이동도뿐만 아니라, 다른 소자 파라미터도 크게 증가하였다 (도 5의 e 및 표 1). 특히 P3 장치의 온오프 비율(on/off ratio)은 6.2×10^5 로 추정되었는데, 이는 P1 (6.2×10^4), P2 (8.7×10^3) 소자보다 약 1 배 내지 2 배 정도 높은 값이며, P4 (7.0×10^4), PMMA 소자(2.7×10^5)보다 3 배 높은 값이다. 또한, 표 1을 참조하여 설명하면, P3 디바이스의 V_T 값(4.9 V)은 P1, P2, P4로 제작된 다른 디바이스의 V_T 값(각각, 6.5 V, 4.7 V, 5.0 V) 보다 약간 낮거나 비슷하며, PMMA 소자의 V_T 값(10.7 V)보다 2 배 작다. P3 소자의 충분히 낮은 오프 전류 및 V_T 는 소자의 전하 수송 채널내의 낮은 전자 트랩 밀도를 분명하게 입증하였다.

[0104] P(NDI2OD-T2)/P3 계면에서의 감소된 전자 트랩 밀도를 확인하기 위하여, 하기 식 2에 따라 소자의 깊은 트랩 밀도(deep trap densities, N_{tr})를 얻었다.

[0105] [식 2]

$$N_{tr} = \frac{C}{e^2} \left(\frac{eSS}{kT \ln 10} - 1 \right)$$

[0106]

[0107] e 는 기본 전하(elementary charge), SS 는 문턱전압 이하 스윙(subthreshold swing), k 는 볼츠만 상수, 및 T 는 측정온도이다. 표 1을 참조하여 설명하면, P3 소자는 1.9 V/decade의 가장 낮은 SS 및 2.18×10^{12} /eVcm²의 가장 낮은 N_{tr} 값을 나타냈다. SS 및 N_{tr} 값은 P4 소자와 유사했으며, P1, P2, 및 PMMA의 게이트절연층 소자보다 상대적으로 더 낮았다. P3 및 P4(공중합체)의 감소된 SS 및 N_{tr} 값은 P3 및 P4의 핀홀이 없는 더 매끈한 표면 형태로부터 기인한 것으로 추정하였다.

[0109] <실험예 2: 병솔 고분자 게이트절연층을 포함하는 하부-게이트 상부-전극 OFET의 특성평가>

[0110] 도 6의 d는, 실시예 3에서 제조된 가교된 P3 게이트 절연층으로 제작된 BGTC OFET의 전송 특성 평가 결과이다. BGTC P3 소자의 평균 전하이동도는 TGBC P3 소자의 전하 이동도인 0.13 cm²/Vs에 비해 상대적으로 낮은 0.07 cm²/Vs를 나타냈지만, P3 기반 BGTC 소자는 높은 온오프 비율(2.1×10^5) 및 히스테리시스 없는 낮은 V_T (3.0 V)를 나타냈다. 상기 결과로부터 병솔 고분자가 다양한 소자 구성에서 고성능 OFET 및 회로를 위한 게이트절연층의 범용성 재료로 사용될 수 있음을 확인하였다.

[0112] <실험예 3: 병솔 고분자의 보호막 효과로 인한 OFET의 대기 안정성>

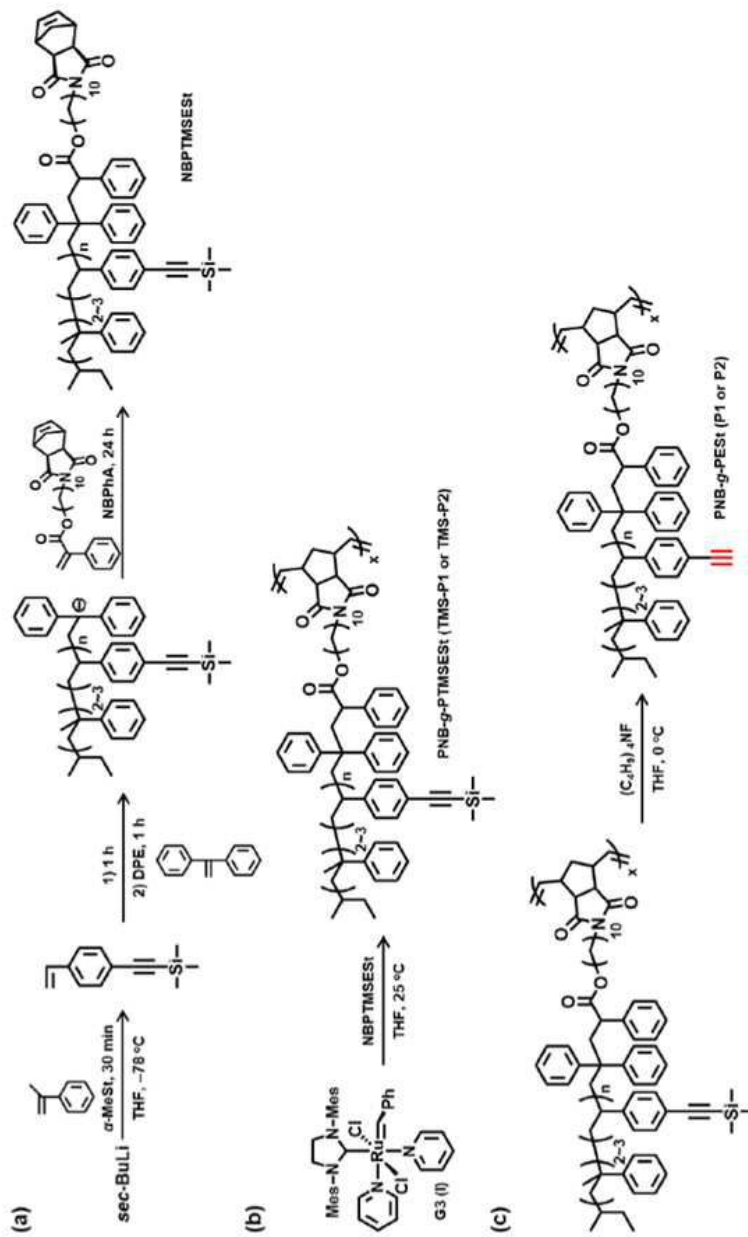
[0113] 병솔 고분자의 화학 구조가 TGBC OFET의 소자 수명에 미치는 영향을 조사하였다. OFET에서 병솔 고분자를 포함하는 게이트절연층의 보호막 효과를 확인하기 위하여, 가교된 병솔 고분자 박막 및 PMMA 박막을 게이트절연층으로 사용하여 제조된 TGBC OFET 소자의 대기 노출 시간에 따른 전하 이동도 변화를 추적하였다. 도 7은, 25℃, 45 %RH의 대기 환경에서 노출 시간에 따른 가교된 병솔 고분자(P1 내지 P4) 박막 및 PMMA 박막을 게이트절연층으로서 사용하여 제작된 다양한 TGBC OFET의 전하 이동도 변화를 나타낸다. 모든 소자는 P(NDI2OD-T2) 및 P(NDI2OD-T2)/전극 계면 모두 몇 시간 내에 전하 이동도가 점차 감소(번-인(burn-in) 손실)했다. 그러나, 가교 결합된 P3 게이트절연층 소자는 주변 공기에 노출된 최대 120시간의 초기 단계에서 충분히 높은 전하 이동도를 나타냈으며, 이는 P3 소자의 번인 손실이 크게 감소했음을 나타낸 것이다. P3 소자의 전하 이동도는 대기 중에 장기간(> 120 시간) 노출된 후 약 0.05 cm²/Vs(초기 전하 이동도의 약 50%)였다. 상기 P3 소자의 증가된 소자 수명은 P1(<5 시간), P2(<15 시간), P4(<15 시간), PMMA(<15 시간)뿐만 아니라 종래의 보고된 n-타입 OFET로 제작된 소자의 수명보다 분명하게 길어진 것이었다. P3 소자의 향상된 소자 수명은 다른 가교된 병솔 고분자에 비해 열가교 후에도 핀홀이 없는 연속적인(continuous) 박막 형태에 의한 것으로 추정되었다.

[0115] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

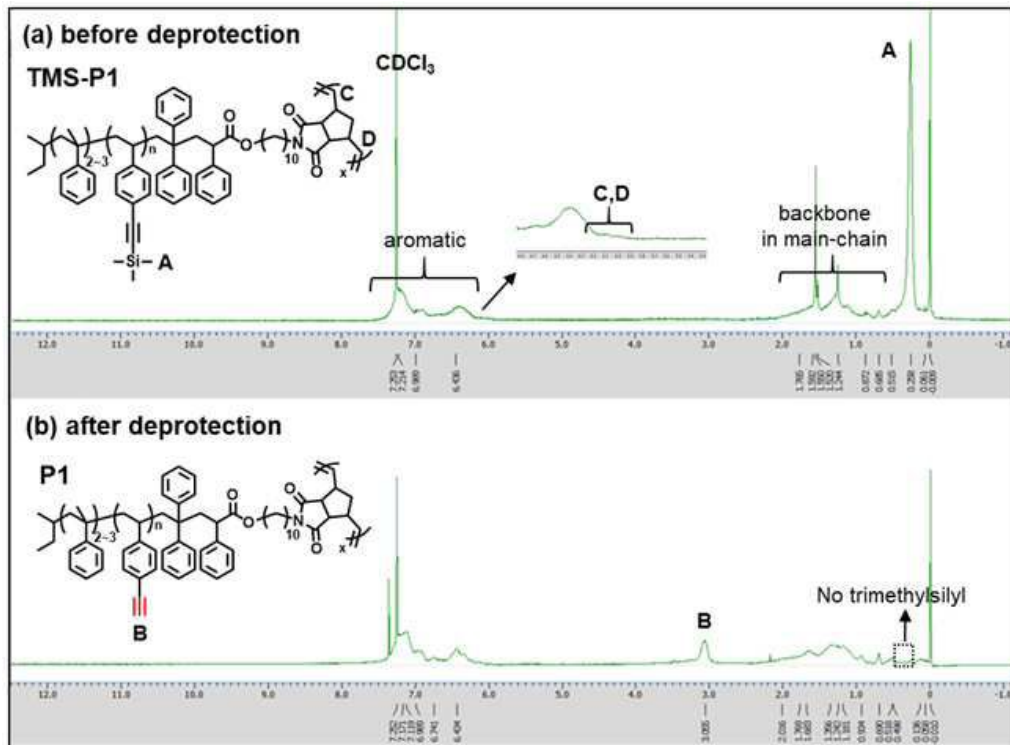
[0116] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

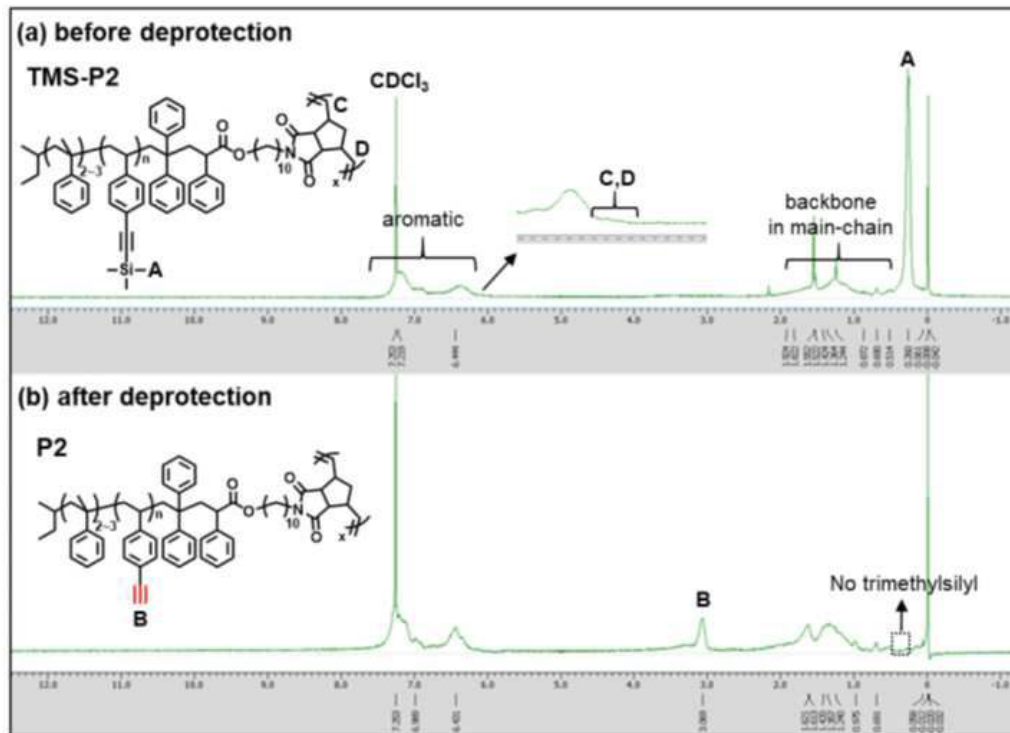
도면1



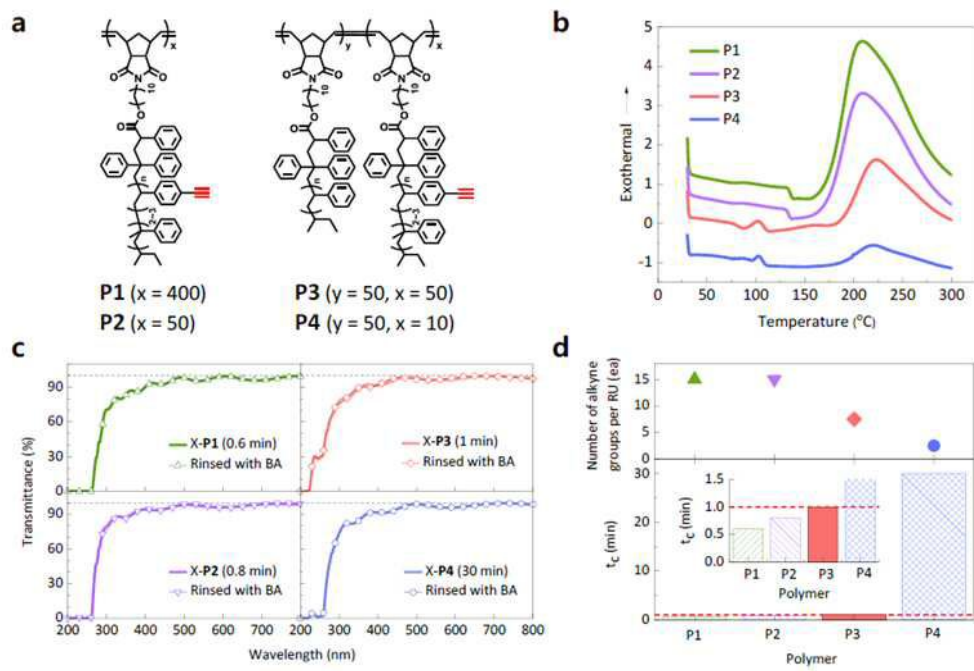
도면2a



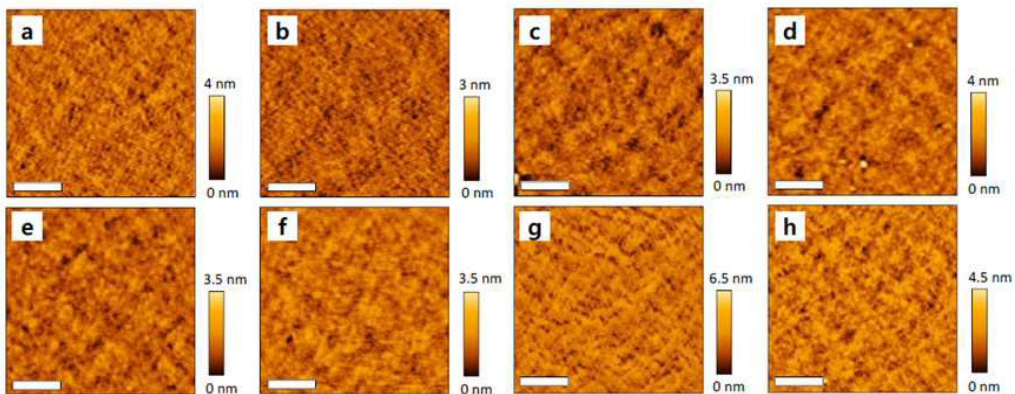
도면2b



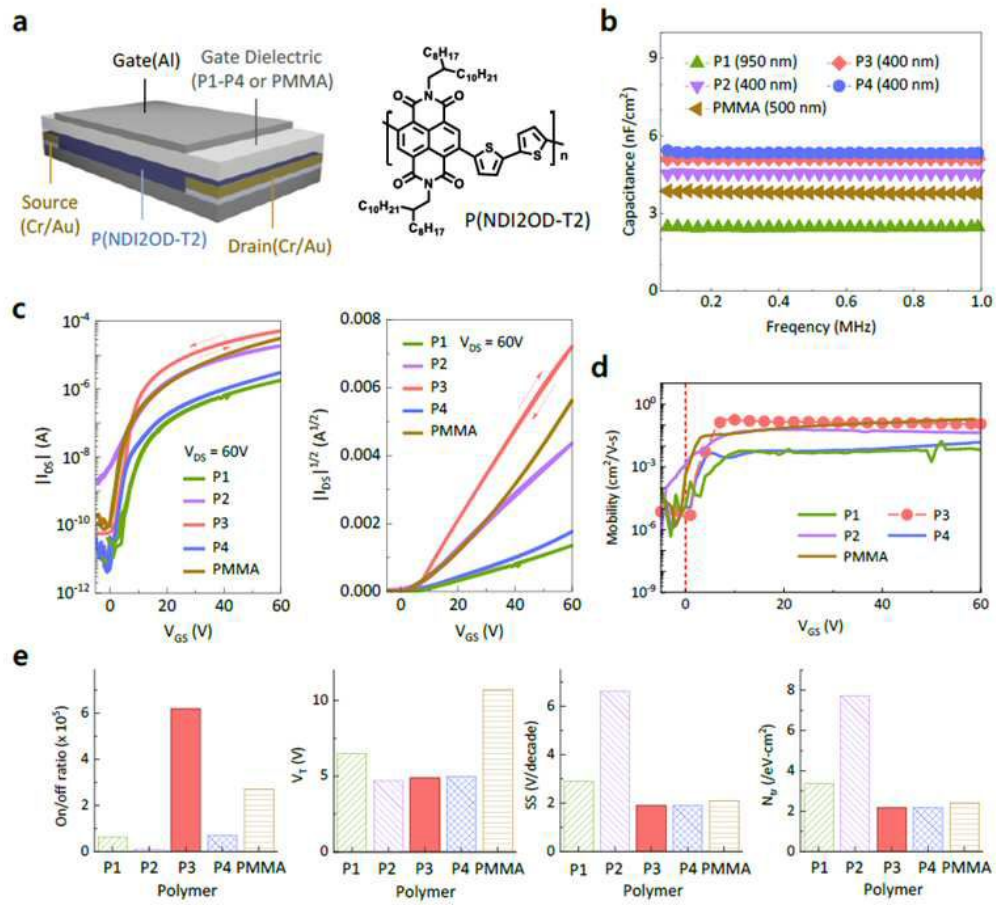
도면3



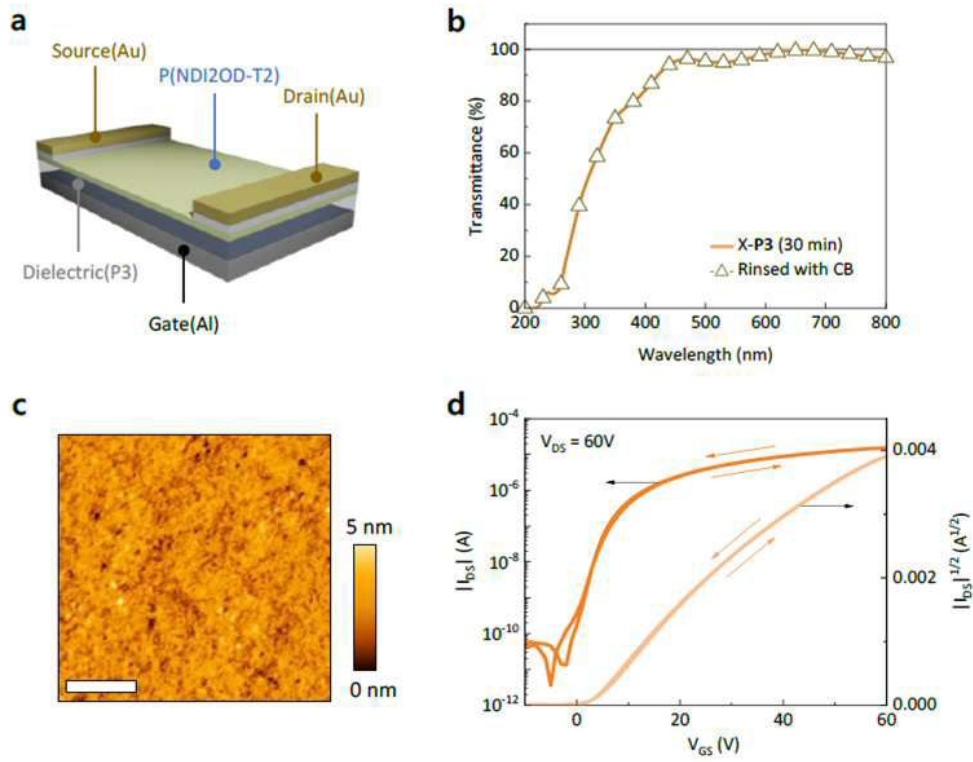
도면4



도면5



도면6



도면7

