

비수계 나노 사이즈 실리카 분산을 통한 고투과율·저유전 박막 제조 응용

이창희 · 임용찬 · 배진영[†]

성균관대학교 고분자공학과

(2016년 7월 11일 접수, 2016년 8월 8일 수정, 2016년 8월 10일 채택)

Preparation of High Transparent and Low Dielectric Constants Resist by Non-aqueous Nano-sized Silica Dispersion for Fabrication of Thin Film

Changhee Lee, Yongchan Lim, and Jin-Young Bae[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 16419, Korea

(Received July 11, 2016; Revised August 8, 2016; Accepted August 10, 2016)

초록: 본 연구에서는 유기 시스템에 적합한 실리카 분산액을 나노 사이즈의 fumed silica를 기반으로 분산제 및 용매를 선택하여 적합한 process를 도입하여 균일한 크기의 입자를 분산, 제조하였다. 실리카 분산액의 안정성을 고려하여 우레탄계 및 실리콘계 분산제를 사용하였고, 그에 알맞은 용매를 선택적으로 단일 혹은 혼합하여 사용하였다. 실리카 분산체와 혼화성을 가지며 실리카 입자의 응집을 야기하지 않는 아크릴계 바인더를 제조하기 위하여 다양한 단량체를 사용하여 아크릴 바인더를 합성하였고, 실리카 분산체와의 혼합과정 후 혼합액의 안정성을 평가하였다. 우선적으로 TFT-LCD용 레지스트가 기본적으로 요구하는 광학적 특성에 기반하여 다양한 배합비율의 혼합액을 제조하였고, 제조된 혼합액의 투과도를 확인하였으며, 마지막으로 전기적 특성을 확인하였다.

Abstract: In this study, we prepared silica millbase in organic solvent system and acrylic-based binder to obtain an organic insulating film with high transmittance and low dielectric constant. Appropriate dispersion medium was chosen, type of dispersant and amount of dispersant was determined for well-dispersed silica millbase, to prevent silica particles from agglomerating, and a suitable acrylic-base binder was designed and synthesized. The organic insulating film had transmittance of at least about 90%, and had a dielectric constant of less than 2. The organic insulating film has potential application in TFT-LCD as well as other types of display.

Keywords: silica particle, dispersants, silica dispersion, acrylic binder, insulating thin film.

서 론

고도 정보화 사회에 있어서 디스플레이 산업은 반도체 산업과 더불어 무한한 가능성을 가진 최첨단 핵심 산업으로써 과거 Television, 모니터, 모바일, 그리고 현재의 웨어러블 디스플레이에 이르기까지 다방면으로 끊임없이 발전해왔다. 그 중 최근의 플렉서블 디스플레이와 함께 초고해상도 고품질 화질에 대한 고객들의 수요가 증가함에 따라 많은 기업들이 UHD TV, 4K 모바일을 비롯한 여러 분야에서 치열한 경쟁을 벌이고 있다.¹

이에 소자의 고집적화·고속화에 대한 연구 및 상업화가 중점적으로 이루어지고 있다. 이를 위해서는 무엇보다도 고집

적도에 따른 배선간의 커패시턴스(capacitance, C)와 배선의 저항(resistance, R)의 곱으로 표시되는 신호지연(RC delay)을 최소화하는 것이 최우선 과제이며 이를 위해 낮은 유전율을 갖는 소재를 통한 절연 박막의 개발이 요구된다.^{2,4} 저유전율 박막의 사용 시 배선간의 전과간섭을 감소시켜 TFT-LCD의 고품질화와 함께 소형화를 가능하게 한다. 저유전 특성 외에도 TFT용 유기 절연 박막이 요구하는 특성으로는 높은 투과율, 패턴화, 내화학적, 높은 기계적 물성 등을 들 수 있다. 이를 위해 TFT-LCD용 절연 박막 개발에 필요한 다양한 소재 및 공정 연구가 진행되어 왔다.^{5,6}

저유전 소재 개발에 있어서 초기에는 SiO_2 또는 SiNx 를 비롯한 무기물을 이용한 연구가 진행되었다. 무기소재 이용 유기소재 기반 절연막에 비하여 낮은 누설 전류와 높은 breakdown voltage 등 전기적 특성과 내화학적, 기계적 물성이 우수하지만, 높은 유전상수와 증착 공정, 패턴링을 위한

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: b521@skku.edu

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

추가 공정 등으로 인한 제조단가가 높다는 단점이 있다. 그로 인해 무기소재 대체용으로 polyimide(PI), benzocyclobutene(BCB), polynorbornene, polytetrafluoroethylene(PTFE) 등 유기 소재에 대한 연구가 진행되었다.^{7,8} 유기소재 기반 저유전 박막은 유기소재 고유의 낮은 유전 상수는 장점이지만 무기 소재에 비해 투명성과 열 안정성이 낮다는 치명적인 단점이 있다. 최근에는 무기소재와 유기소재의 단점을 각각 보완하기 위해 HSQ와 MSQ를 비롯한 실리콘 수지 기반의 유·무기 하이브리드 타입의 소재 연구가 진행되었다.⁴ 그러나 이와 같은 졸-겔 공정을 통한 올리고실록산 기반의 하이브리드 소재는 고 투명도와 높은 열 안정성을 가졌지만 유전상수가 다소 높아 절연 박막과 같은 전기적 용도에는 사용에 제한이 있다.

저유전 소재에 대한 연구와 동시에 저유전 박막 제조 공정에 대한 연구로 증착 공정은 다양한 소재에 적용가능하며 생성된 박막의 전기적 특성이 높다는 장점이 있지만, 공정상의 높은 제조단가와 낮은 공정 수율의 단점을 갖고 있다.⁹ 이에 반해 Spin-on 공정은 제조단가가 낮고 대량생산에 유리하며 편리성은 돋보이나, 생성된 도막의 전기적 특성과 기계적 물성이 낮다는 단점이 있다.^{8,10}

본 연구에서는 실리카(SiO₂) 나노 입자를 이용하여 높은 전기적 특성과 기계적 물성, 고투과율을 가지면서 Spin-on 공정으로 인한 편리성 및 공정상의 낮은 제조단가를 갖는 패턴화가 가능한 유무기 하이브리드 타입의 TFT-LCD용 저유전 포토레지스트(photoresist)를 제조하였다. 먼저 표면 처리된 나노 사이즈의 Fumed Silica를 혼합용매를 이용하여 높은 투명성과 저장 안정성을 갖는 실리카 분산액(millbase)을 제조하였다. 그 후 실리카 분산액과 호환성을 가지며 현상 가능한 작용기를 포함한 아크릴 바인더를 합성하였다. 나노 실리카 분산액과 합성 아크릴 바인더를 다관능 단량체 및 광개시제 등과 혼합하여 스핀 코팅 후 현상 가능한 유기 절연막을 구성하였다.

실 험

시약. 나노 실리카 분산액을 제조하기 위한 fumed silica powder는 Evonik degussa사의 Aerosil RX200(초기입자 사이즈: 12 nm)을 구입하였다. 분산제는 제넨칩사에서 Gendisseries 각각의 아민가 57, 13 mg KOH/g을 갖는 실리카 친화 그룹을 가진 블록 공중합체 Gendisper-201과 Gendisper-202를 구입 후 사용하였으며, silicone 계열의 Gendisper-601을 구입하여 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. Gendisper-201과 Gendisper-202는 폴리우레탄계 분산제로서 용매 methoxypropylacetate 하에 각각 52, 38%의 고형분비를 가지며 단위 구조 내 urethane 결합을 통해 아민기를 함유하고 있다. 실리콘계 분산제인 Gendisper-601의 경우 무용제형 분산제이다.

분산용매로는 propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)와 toluene을 Sigma Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 아크릴 바인더 합성에 사용된 단량체로 methacrylic acid(MAA), benzyl methacrylate(BzMA), maleic anhydride(MA), isobornyl methacrylate(IBMA), styrene(St)을 적정 몰비율로 혼합하여 공중합하였으며 개시제로 AIBN을 사용하였다. Chain transfer agent로 1-dodecanethiol을 사용하여 분자량을 조절하였다. 아크릴 바인더 합성재료는 Sigma Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

기기. 실리카 분산액의 평가는 particle-size analyzer(ELSZ-1000, OTSUKA Electronics사)를 이용하여 실리카 분산액 내의 실리카 입자의 사이즈를 측정하였고, 점도는 rotational rheometer(LVDV-II+Pro, Brookfield사)를 이용하여 측정하였다.

합성된 아크릴계 바인더의 구조 분석을 위해 푸리에 변환 적외선 분광 분석기(FTIR, IFS-66/S, Bruker Optics사)와 핵자기 공명 분광기(¹H NMR, AVANCEIII700, Bruker사)를 사용하였다.

포토레지스트 코팅 도막의 투과율 확인을 위해 자외선 영역 분광기(UV-Spectrometer, S-4100, Scincot사)를 이용하였고, 표면 거칠기 및 현상 분석을 위해 반사식 광학 현미경(reflected light microscope, Eclipse 80i, Nikon사)과 주사 전자 현미경(SEM, JSM-6510, JEOL사)을 사용하였다.

코팅 도막의 유전 상수 측정을 위해 ITO glass에 spin coating 후 aluminum을 100 nm 두께로 스퍼터링한 샘플을 impedance analyzer(RDMS-200, 세심광사)를 이용하여 frequency에 따른 capacitance와 resistance를 측정된 뒤 이를 이용하여 K 값을 계산하였다.

실리카 분산액의 제조. 균일한 크기의 단분산된 실리카 분산액을 제조하기 위해 HMDS(hexamethyl disilazane) 표면처리된 Fumed Silica Aerosil RX200을 선정하여 분산하였다. 구입한 파우더 형태의 실리카를 60 °C에서 24시간 동안 진공 오븐에서 건조시킨 후, 분산 직전 100 °C에서 1시간 동안 보관 후 사용하였다. 실리카와 분산매를 Mixer용 용기에 투입한 후, 공-자전 paste mixer(PDM-300, DAE WHA TECH사)를 이용하여 rotation-1500 rpm, revolution-1500 rpm, 3분의 조건으로 wetting하였다. 분산제를 투입한 후 rotation-500 rpm, revolution-500 rpm, 1분 30초간 mixing 및 탈포 과정을 거친 뒤, 바닥이 둥근 실린더 형 용기에 제조액을 투입과 동시에 ultra sonicator(Bandelin SONOPLUS HD2200)를 이용하여 20% power로 1시간, 30% power로 1시간 작동시켜 분산하였다. 그 후 pore size 6 μm의 syringe filter를 이용하여 여과하여 실리카 분산액을 제조하였다.

아크릴계 바인더의 합성. 본 연구에 사용된 아크릴계 바인더는 하기 나열된 단량체를 이용한 라디칼 중합을 통하여 합성하였다. 불포화 탄소를 포함한 5종의 단량체와 중합금지제

인 1-dodecanethiol을 삼구 플라스크에 투입한 뒤, 최종 중량비가 30.9%되도록 PGMEA를 용매로 투입하였다. 40 °C, 질소조건 하에 magnetic stirring bar를 이용해 300 rpm으로 30 분간 교반하여 단량체를 용해시켰다. 개시제인 AIBN(2 mol%)을 투여한 뒤, 80 °C, 질소조건 하에 800 rpm으로 5시간 교반하여 반응하였다. 단량체 완전 소진 후 상온에서 약 1시간 100 rpm로 교반하여 냉각 후, pore size 0.2 μm의 syringe filter를 이용하여 여과하였다(수율: 100%). 합성된 바인더는 평상시 5 °C에서 냉장 보관을 하고 실험 시 상온에서 30분 동안 보관 후 사용하였다. 본 실험에서 사용된 단량체의 몰비율은 styrene 40%, BzMA 10%, IBMA 20%, MA 30%이다.

실리카 분산액 및 아크릴 바인더를 이용한 유기 절연막 제조. 상기 제조 실리카 분산액과 아크릴 바인더를 이용하여 유기 절연막을 형성하기 위하여 분산액의 실리카 함량을 조절하여 코팅액을 제조하였다. 아크릴계 바인더의 중량비를 고려하여 다관능 아크릴계 단량체인 dipentaerythritol hexaacrylate(DPHA)를 고형분 질량 대비 1:1로 투입하였고, 그 뒤 실리카 분산액을 투여하였다. 이때, 제조된 코팅액의 고형분에 포함된 실리카 함량을 다양하게 조절하였으며, 전체 고형분 비가 20%로 동일하도록 알맞은 양의 toluene을 추가 투입하여 혼합액을 완성하였다. 제조된 혼합액을 3시간 동안 orbital shaker(Vision scientific 사)를 이용하여 mixing하였고, pore size 6 μm의 syringe filter를 이용하여 여과하여 코팅액을 완성하였다.

제조된 코팅액은 spin coater(YA 101 유일엔지니어링사)를 이용하여 1000 rpm에서 7초간 코팅하였다. Substrate는 LCD 용 glass를 사용하였다. Spin coating 후 상온에서 30초간 용매를 건조한 후, hot plate를 이용하여 100 °C에서 2분간 pre-baking하였다. 그 후, furnace를 이용하여 200 °C에서 20분 동안 post-baking을 하여 절연 코팅막을 제조하였다.

결과 및 토론

분산제, 용매 종류 및 함량에 따른 실리카 분산액의 제조 및 평가. 분산체의 유전상수는 분산 입자와 분산매 사이의 부피분율로써 Lichtenecker's Equation을 통해 얻을 수 있으므로 분산체의 코팅을 통한 저 유전 절연막을 얻기 위해서는 낮은 유전율을 갖는 입자의 함량이 높을수록 유리하다.¹¹ 이 때문에 최대한의 실리카 입자를 고루 분산시키는 것이 우선 목표이며 실리카 분산체의 분산용매 선정에 있어 우선적으로 분산체의 점도 및 투과도를 고려하였다. 분산용매와 실리카 입자간의 wettability(젖음성)을 확인하기 위하여 분산제를 투입하지 않고 용매와 실리카 입자만을 섞어 교반하였다. 그리고, 초기점도 및 투과도를 측정하여 Table 1에 각각 나타내었다.

Table 1에서 보는 것과 같이 toluene과 PGMEA가 4/6에서 6/4 범위에서 혼합한 혼합용매에서 가장 높은 89와 84%의 투과율을 보였으며 toluene의 비율이 높아질수록 초기점도가 상당량 감소하는 경향 또한 Table 1을 통해 확인할 수 있다. 상기 toluene 비율의 증가로 인한 초기점도의 감소 결과는 본 연구에서 사용한 HMDS 표면처리된 실리카가 높은 소수성을 보이는 것에 기인되는 것으로 추정된다. 또한 혼합용매의 초기 투과율이 4/6에서 6/4 혼합비 범위에서 가장 높은 수치를 가진 후 toluene의 비가 높아짐에 따라 다시 감소하는 것은 혼합용매의 굴절률이 4/6에서 6/4 범위에서 실리카와 가장 유사한 수치를 갖다가 점차 용매와 실리카의 굴절률 차이가 증가함에 따라 혼합용매의 투과율이 감소함을 시사한다. 이에 본 실험에서는 PGMEA/toluene이 6/4로 혼합된 용매시스템을 최종 선택하였고, 이를 비교적 높은 함량의 silica를 포함하는 분산액 제조에 사용하였다.

혼합 용매를 통한 실리카의 wetting 과정 후 silicone계 분

Table 1. Initial Transmittance & Viscosity of Silica Millbase Containing 20 wt% Silica in Co-solvent

Co-solvent ratio (Toluene/PGMEA)	Transmittance (%)	Viscosity (cps)
0/10	34	-
2/8	67	127.3
4/6	89	97.6
6/4	84	76.5
8/2	78	66
10/0	65	53.4

Table 2. Wettability of Dispersants with Silica Millbase & Primary Particle Size of Silica Millbase Containing 20 wt% Silica in Co-solvent

Sample	Gendsiper -601 (%)	Gendsiper -202 (%)	Gendsiper -201 (%)	Wetting	Particle Size (nm)
A	0	15	0	X	-
B	0	30	0	X	-
C	2.5	15	0	X	-
D	2.5	30	0	O	177.5
E	5	15	0	X	-
F	5	30	0	O	179.8
G	0	0	15	X	-
H	0	0	30	X	-
I	2.5	0	15	O	138.2
J	2.5	0	30	O	145.3
K	5	0	15	O	143.8
L	5	0	30	O	158.9

산제(Gendipser-601)를 1종 선택하여 실리카 대비 0, 2.5, 5%를 각각 투여하고 mixing한 뒤 실리카 친화그룹을 포함한 분산제 1종을 선택하여 실리카 무게대비 15, 30%를 각각 투여 후 분산하였다. 하나 혹은 그 이상의 분산제를 조성을 달리 하여 투입 후 분산 실험을 진행하였다. 본 실험에서 사용한 분산제의 조성과 분산된 입자의 크기를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 silicone계 분산제(Gendipser-601)를 투입하지 않을 시 실리카 입자가 충분히 wetting되지 않고 쉽게 응집된다. 또한 Gendisper-601 단독으로 사용하였을 경우에도 분산 효과는 미미하였고, Gendisper-201와 Gendisper-202를 비롯한 염기성 안료친화그룹을 포함한 분산제를 Gendisper-601와 혼용하여 사용한 경우, 조성에 따라 다른 결과를 나타내었다. Silicone계 분산제의 유무에 따라 확연하게 실리카의 wetting에서의 차이를 보이는 데, HMDS 표면처리 실리카의 경우 직접적으로 분산매와 접하여 wetting되는 것보다 유사 작용기를 포함하는 silicone계 분산제를 이용하여 우선적으로 실리카에 흡착시켜 용매에 wetting하는 것이 유리하다. 습윤 과정에서의 습윤제에 해당하는 역할을 silicone계 분산제가 하고 있음을 알 수 있다. Gendisper-601와 같이 Gendisper-202(13 mg KOH/g)을 실리카 질량 대비 15% 투입 시에는 효과가 없었지만 30% 투입 시 wettability가 크게 향상되었음을 확인할 수 있다.

그에 반해 Gendisper-201(57 mg KOH/g)의 경우 15%만 사용하여도 wettability와 분산체 내의 실리카 입자의 크기 면에서도 큰 효과를 나타낸다. 최적화된 실리카 분산체를 이용

하여 상온에서 밀봉, 보관 후 최초 일주간 매일 점도 변화를 측정정한 후 1주차부터 4주차까지 1주 간격으로 점도 변화를 측정하여 실리카 분산체의 저장안정성을 측정하였다. 그리고 최종 4주가 지난 뒤 입자의 크기를 재측정하여 Figure 1에 나타내었고 분산 직후의 초기 입자의 크기와 비교하였을 때 다소 증가함을 확인할 수 있다. 그리고 3일간의 점도변화와 4주간의 점도변화를 Figure 2와 Figure 3에 각각 나타내었다. Figure 2에서 알 수 있듯이 분산 후 초기 점도와 약 3일간의 점도 변화를 살펴보면, 특징적으로 샘플 D와 F의 조합의 경우 급격하게 점도가 상승하고, 4일 후부터 측정할 수 없을 정도로 젤과 같은 형상을 띤다.

Gendisper-202의 과량 사용으로 인한 증점 효과로 추정된다. 그 외의 Gendisper-202와 601을 혼용한 샘플 I, J, K 및 L의 경우 비교적 적은 양의 점도 변화를 보이고, 약 일주일 후부터는 대체적으로 안정적인 점도를 보였다. 특히 샘플 I와 K의 조합의 경우 점도 상승폭이 샘플 J, L에 비해 낮으며, 또한 샘플 J와 K를 비교하였을 때 초기의 점도는 샘플 J가 낮

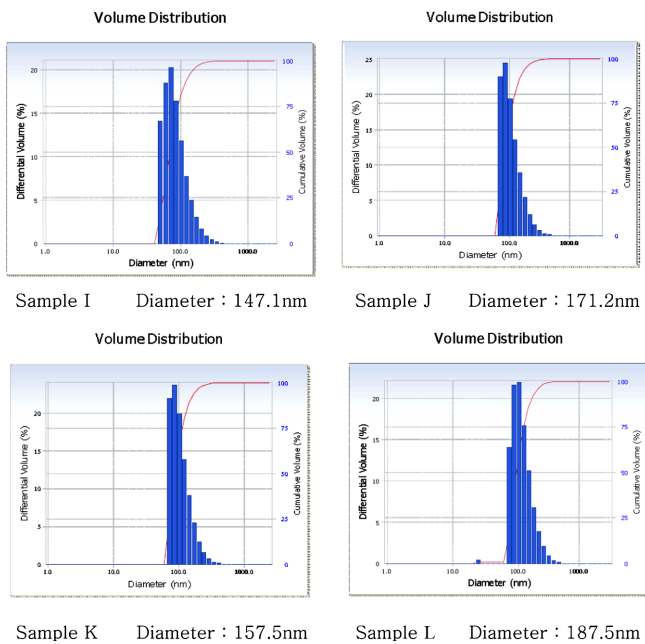


Figure 1. Particle size distribution of sample I, J, K, L after 28 days storage.

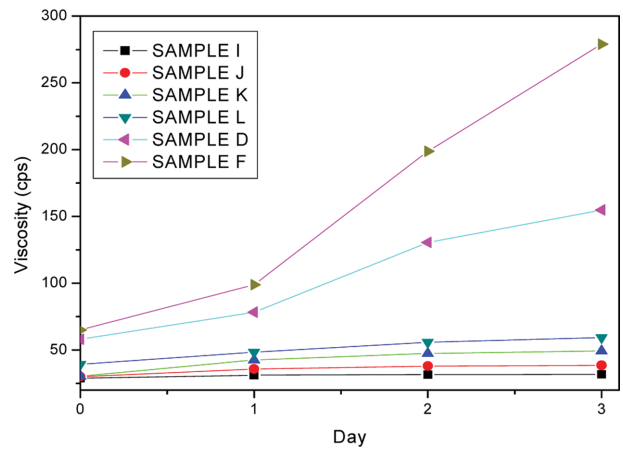


Figure 2. Viscosity change of samples with lapse of 3 days.

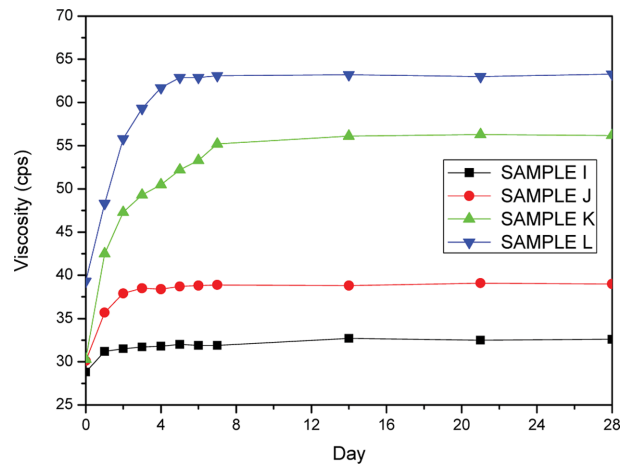


Figure 3. Viscosity change of samples with lapse of 28 days.

으나, 시간이 지남에 따라서도 그 경향이 유지되었다.

상기 wettability에서의 분산제 차이 및 점도 변화, 분산제 내 실리카 입자의 크기 변화를 고려하였을 때, 우선 13 mg KOH/g 로 비교적 낮은 아민가를 가지는 Gendisiper-202를 사용할 경우 초기 wetting에서 아민가 57 mg KOH/g를 가지는 Gendisiper-201에 비해 적은 효과가 있음을 확인할 수 있다. 이는 비교적 소수성인 Gendisiper-202의 경우 Gendisiper-201와 비교하여 분산매와 분산제간의 친화도가 높기 때문에 분산매와의 경쟁을 통하여 효과적으로 실리카 입자에 흡착될 수 없음을 시사한다.

최적의 실리카 분산체는 샘플 I로서 실리카 고형분 대비 Gendisiper-601/Gendisiper-201을 2.5/15 비로 사용한 분산제 배합으로 초기 입자 사이즈는 138 nm이다.

아크릴계 바인더의 합성. 기존의 실리카 분산액을 이용한 코팅 시스템에서 사용되는 아크릴 바인더의 경우, AA(acrylic acid)나 MAA(methacrylic acid)를 비롯한 단위 구조 내 COOH 작용기를 포함하는 단량체 성분을 포함한다. 이 경우, 코팅 시 바인더가 가지는 carboxylic acid의 작용기가 염기성을 가지는 현상액에 대해 부분적으로 해리, 박리되어 패턴을 형성할 수 있다.

하지만, 구조단위 대비 비교적 높은 비율의 COOH 작용기를 갖는 아크릴 바인더의 경우 실리카 분산체와 혼합 시 실리카 입자의 분산제와 경쟁적으로 화학작용하거나 흡착된 분산제의 탈락을 야기시킬 수 있으며, 이로 인하여 혼합 시 높은 점도 상승을 보이고, 실리카 입자의 재응집을 일으킨다. 이로 인해 코팅도막 형성 시, 도막 표면에서의 실리카 입자의 재응집된 덩어리가 관측된다. Table 3에 전체 바인더 구조에서 MAA가 포함된 물 비율을 30, 15, 0%로 조절 후 각각 J-1, J-2, J-3으로 명명 후, 중합한 바인더의 특성을 나타내었다. 합성된 바인더가 포함하는 MAA 단량체의 물 비율이 줄어들수록 실리카 응집영향이 감소하는 경향을 보인다.

이를 반사식 광학 현미경을 통해 Figure 4에 나타내었다. 높은 광학적 투과도를 요구로 하는 TFT-LCD용 유기 절연막에 있어서 코팅도막에서의 실리카 입자 재응집은 투과도 저하로 직결되며, 이를 보완하기 위해 본 연구에서는 MA(maleic anhydride)를 포함하는 바인더를 합성하였다. MA의 경우 포

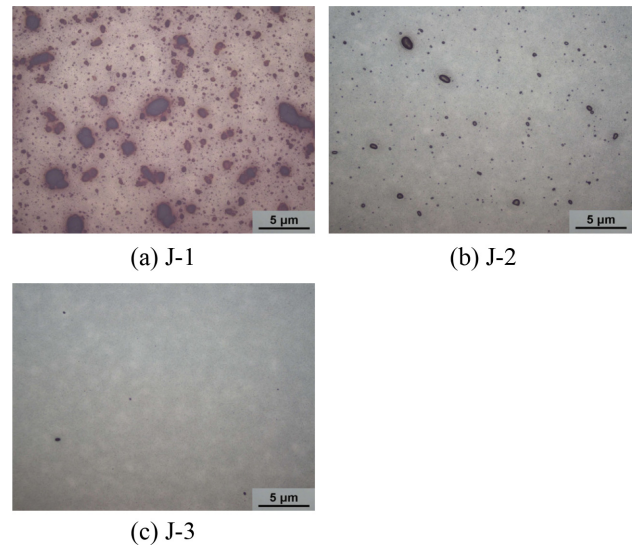


Figure 4. Microscope images of coated surface containing 1/1 contents weight ratio of binder/silica millbase.

합하는 anhydride 작용기가 carboxylic acid와는 달리 구조적으로 닫혀 있으며, 이는 실리카 분산체와 혼합 시 충돌을 적게하여 입자 재응집을 방지할 수 있다. 또한 현상 과정에서 KOH 수용액에 의해 가수 분해와 동시에 생성되는 carboxylic acid에 의해 현상이 가능할 수도 있다.

Figure 5와 Figure 6은 각각 물 비율 30%의 MAA를 포함한 J-1 바인더와 물 비율 30%의 MA를 포함한 J-3 바인더의 FTIR 스펙트럼이다. Figure 5를 통하여 3300-2500 cm⁻¹에서 carboxylic acid에 근거한 O-H 피크를 확인할 수 있다. Figure 6의 FTIR 스펙트럼에서는 동일한 위치에서 carboxylic acid에 근거한 O-H 피크가 Figure 5에 비해 매우 근소함을 알 수 있다. 이는 MA의 anhydride 작용기가 다른 단량체에 포함된

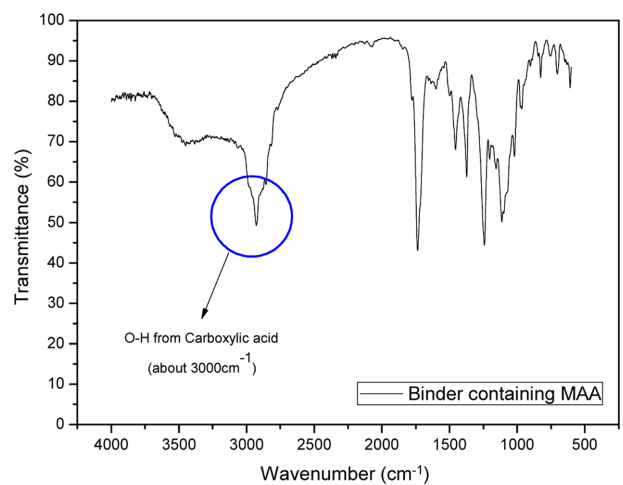


Figure 5. FTIR spectrum of J-1 acrylic binder with MAA.

Table 3. Characteristic of Synthetic Acrylic Binder & Miscibility with Silica Millbase at Various MA/MAA Monomer Ratio

Sample	Monomer ratio of MA/MAA	Yield (%)	M _n	PDI	Miscibility with silica millbase
J-1	0/30	100	4107	2.14	X
J-2	15/15	100	4028	2.33	Δ
J-3	30/0	100	3976	2.27	O

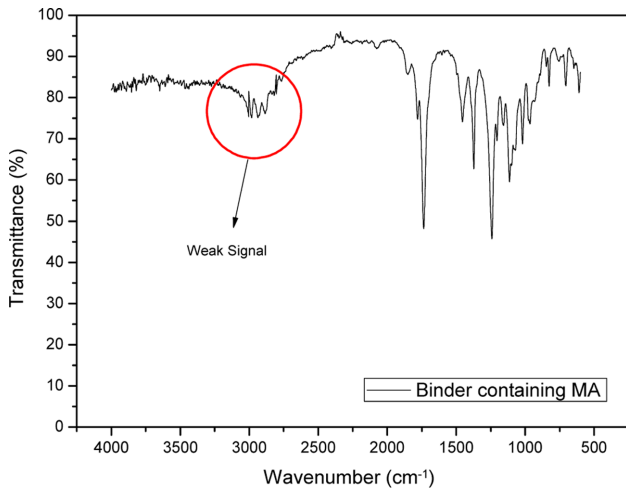


Figure 6. FTIR spectrum of J-3 acrylic binder with MA.

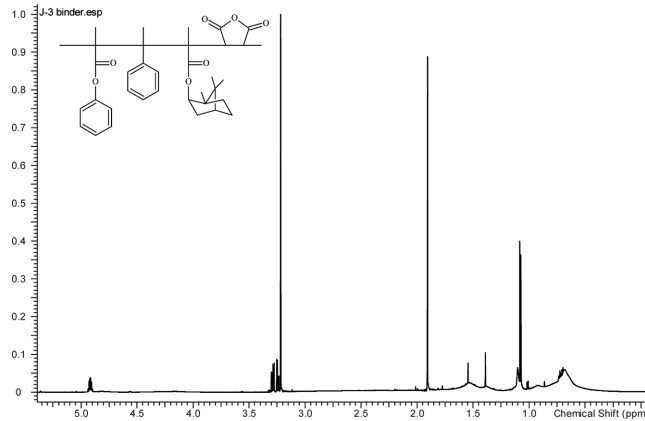


Figure 7. ¹H NMR spectrum of J-3 binder.

소량의 수분 등에 의하여 적은 양의 carboxylic acid 작용기로 가수분해되었음을 시사한다. Figure 7을 통하여 J-3 바인더의 ¹H NMR 스펙트럼을 확인하였다.

분산액과의 혼합액 제조 및 평가. 실리카 분산액과 상기 합성한 몰비율 30%의 MAA를 MA로 대체한 J-3 바인더 그리고 다관능 아크릴 단량체를 포함한 혼합액을 충분히 mixing 하여 유기 저유전 박막을 위한 실리카 photoresist를 제조하였다. 제조한 photoresist의 220 °C 오븐에서 30분 동안 완전히 경화시킨 후의 구성비는 Table 4에 나타내었다.

코팅도막이 포함하는 silica의 중량비에 따른 투과도를 UV-spectrometer를 이용하여 측정하여 Figure 8 및 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보듯이 샘플 Nanoskku 3, Nanoskku 4의 경우, RGB 컬러에서 낮은 투과도를 보여 고투과율을 요구하는 유기절연막에 부적합함을 알 수 있다. 반면, Nanoskku 1의 코팅도막의 경우 실리카를 포함하지 않은 바인더와 다관능 아크릴 단량체 조합의 코팅도막에 달하는 높은 투과도를 보였다. 샘플 Nanoskku 2의 경우 샘플 Nanoskku 1과 비교하

Table 4. Basic Composition Ratio of Silica Photoresist after Post-baking

Sample	Silica contents	J-3 Binder	DPHA
Nanoskku 1	30	35	35
Nanoskku 2	33	33	33
Nanoskku 3	40	30	30
Nanoskku 4	50	25	25

(unit: %)

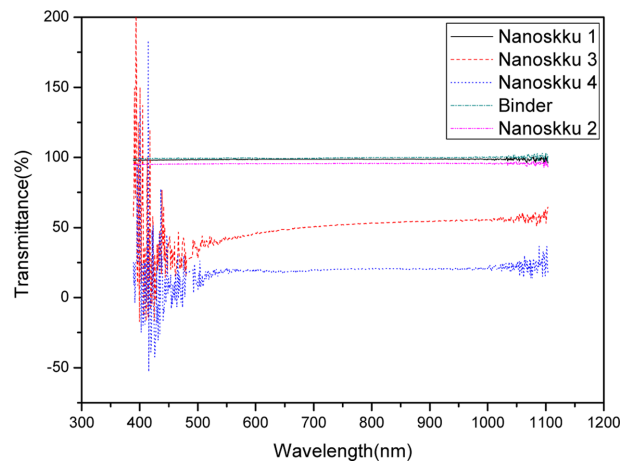


Figure 8. Variation of transmittance with wavelength at various silica contents.

Table 5. Transmittance of Various Silica Resist at Specific Wavelengths

Sample	Red (700 nm)	Green (546.1 nm)	Blue (435.8 nm)
Binder	99.41	99.57	99.31
Nanoskku 1	98.65	98.56	98.24
Nanoskku 2	95.65	95.56	95.24
Nanoskku 3	50.47	40.84	30.19
Nanoskku 4	19.69	18.71	7.19

(unit: %)

여 크지 않은 실리카 함량의 차이에도 불구하고 투과율이 소폭 감소하였으며, 샘플 Nanoskku 3과 비교하면 매우 좁은 구간에서 급격하게 투과율 감소가 이루어짐을 알 수 있었다. 이는 바인더가 실리카 분산 입자간에 간격을 적정 유지하는데 필요한 적정량이 존재함을 의미한다. 임계점 이상의 실리카 입자가 존재한다면 도막이 포함하는 실리카 입자가 일정 크기 이상으로 뭉치게 되고, 그로 인한 급격한 투과도 하락을 불러일으킨다.

Figure 9의 SEM 사진을 통해 형성된 코팅도막의 표면 morphology를 관찰하였다. Figure 9(a)는 샘플 Nanoskku 1의 높은 투과율을 보이는 코팅도막으로 표면에서 실리카 입자의

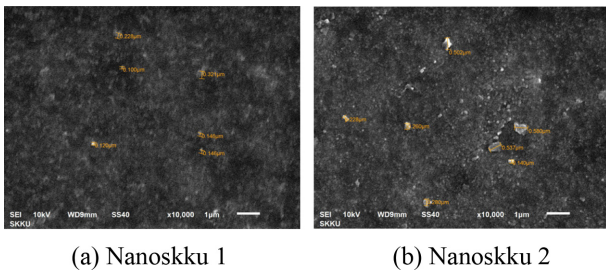


Figure 9. SEM images of coated surface with (a) Nanoskku 1; (b) Nanoskku 2.

응집을 관찰할 수 없다. 하지만, 샘플 Nanoskku 2의 코팅 도막은 사진 Figure 9(b)를 통해서 표면에서 보이는 응집입자의 수가 증가하며, 그 크기 또한 사진 Figure 9(a) 대비 작게는 2배에서 크게는 약 5배 정도로 커지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 투과도 하락과 직결된다.

바인더와 분산액을 통해 제조된 도막의 전기적 성질. TFT-LCD의 절연 박막은 신호지연(RC delay)을 최소화하기 위하여 낮은 capacitance를 필요로 한다. 이를 위해서는 capacitance와 유전율은 비례관계에 놓여져 있기 때문에 소재의 유전상수 값을 낮추거나 저유전 막의 두께를 높이는 방법이 있다. 그 외에도 저유전 박막이 요구하는 특성으로 낮은 loss tangent(또는 dissipation factor)를 필요로 한다. 이는 유전체를 통해 전자파가 전달될 때, 그 유전체 내부에서 열에너지 형태로 손실되는 전자파 에너지를 나타내는 소재 고유의 특성으로 낮을수록 TFT-LCD 절연 박막에 적합하다.

실리카 도입에 따른 유전상수 변화를 측정하기 위해 실리카 입자를 포함하지 않은 레지스트로 코팅한 도막과 UV-spectrometer를 통해 충분한 투과율을 보였던 샘플 Nanoskku 1와 샘플 Nanoskku 2의 코팅도막 총 3가지를 선정하여 형성된 코팅 도막의 유전상수를 측정하는 실험을 진행하였다. ITO glass 위에 스핀코팅을 통하여 도막을 형성한 뒤, 아세톤을 이용하여 일정부분 박리시킨 후, alpha-step(ASIQ, KLA-TENCOR사)을 이용하여 도막의 두께를 측정하였다. 도막의 두께는 실리카 미포함 시 3.40 μm, 샘플 Nanoskku 1의 경우 6.93 μm, 샘플 Nanoskku 2의 경우 6.82 μm이다.

코팅 도막 위를 순도 99.999%의 Al pellet을 ITASCO사에서 구입하여 스퍼터링 하였다. Electrode thickness는 100 nm, electrode area는 2 cm²이다. Impedance analyzer를 이용하여 voltage 값을 1로 고정 후 측정하였다. Impedance analyzer를 통해 frequency를 100 KHz에서 1 MHz로 변화시키며 도막의 capacitance와 resistance에 관한 값을 측정하였다.

측정된 값을 이용하여 유전상수를 각 frequency에 따라 계산하여 Figure 10에 나타내었다. 전체적으로 주파수 값이 증가할수록 유전상수 값이 감소하는 반비례 경향을 보인다. 실리카의 함량이 높을수록 2.3~2.4 범위의 낮은 유전상수를 가

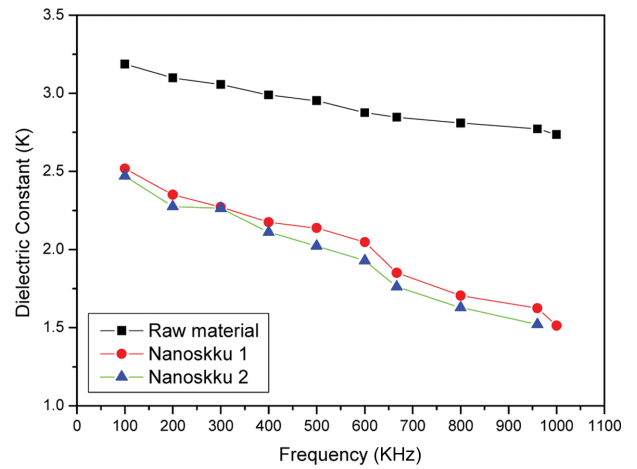


Figure 10. Variation of dielectric constants with frequency at various silica contents.

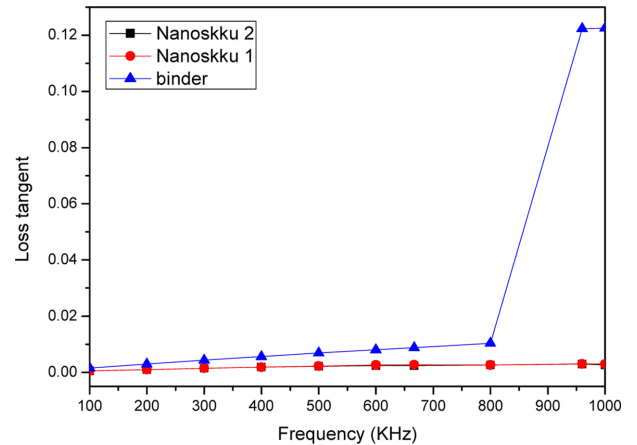


Figure 11. Variation of loss tangent with frequency at various silica contents.

지며, 이는 본 실험의 목표였던 초기에 가정한 레지스트 내 실리카 로딩에 따른 유전상수 하락과 부합한다. 또한 실리카를 포함한 도막의 경우가 그 외의 경우와 비교하여 주파수 증가에 따라 더욱 큰 폭으로 유전상수가 감소함을 확인할 수 있다.

전력 손실은 그 capacitance(C) 값과 주파수(f) 값에 비례한다. 도막에 따라 전력 손실을 비교하기 위해 impedance analyzer를 통해 구해진 capacitance를 이용하여 이 값을 위와 동일하게 주파수에 대해 Figure 11에 나타내었다. Figure 11에서 보듯이 Figure 10의 유전율보다 더욱 극적으로 그 값이 차이를 나타내는 것을 알 수 있으며, 이는 실리카의 존재로 인해 capacitance가 급격하게 낮아짐을 의미하며, 이는 무기 입자를 포함하지 않은 도막의 거동과 큰 차이를 보임을 시사한다.

또한 본 연구에 사용한 fumed silica의 경우 구조 내 잔류

-OH 작용기로 인해 높은 유전율을 갖는 산·염기 촉매를 이용한 졸·겔 공법의 실리카 및 구조 내 수많은 기공으로 인해 낮은 유전율을 가지나, 낮은 기계적 물성과 낮은 젖음성으로 인한 분산이 힘든 mesoporus 실리카에 비하여 소수성 HMDS를 통한 표면처리로 인하여 표면특성이 소수성이며, 낮은 표면적(BET<=115) 값으로 인해 수분 흡수율이 낮은 장점을 보여준다. 이는 더 안정적인 유기 절연막으로 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.

결 론

본 연구에서는 유기 시스템에 적합한 실리카 분산액을 HMDS 표면 처리 fumed silica를 기반으로 분산제 및 용매를 선택하여 균일한 크기로 분산하여 제조하였고, 그에 적합한 process를 도입하였다. 분산액의 안정성을 고려하여 우레탄계 및 실리콘계 분산제를 사용하였고, 그에 알맞은 용매를 혼합하여 사용하였다. 제조한 분산액을 점도 및 입자 사이즈 측정을 통해 안정성을 평가하였다. 실리카 분산체와의 혼화성을 갖는 아크릴계 바인더를 제조하기 위해 다양한 단량체를 사용하여 중합하였고, 실리카 분산액과의 혼합과정 후 혼합액의 안정성을 위해 기존에 사용되는 carboxylic acid기를 포함하는 아크릴계 바인더를 대체하여 anhydride를 포함하는 아크릴계 바인더를 합성하였으며 기존의 바인더 대비 실리카 분산액과의 안정성이 크게 증가함을 확인하였다. 실리카는 30% 이상 로딩 시 급격하게 투과도가 저하됨을 확인하였다. 마지막으로 실험을 통해 얻어진 유기 절연막 필름을 전기적 분석을 통해 유전 상수값을 확인하였고, 실리카를 포함한 코팅도막에서 더 낮은 유전상수를 가지는 것을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 미래창조과학부의 한국연구재단(NRF-2013M3C8A3075845)을 통한 연구 지원을 받았습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. C. Kim, Y. S. Kim, E. K-H. Yu, and J. Kanicki, *Solid State Electron.*, **111**, 67 (2015).
2. B. Lee, Y. H. Park, Y. T. Hwang, W. Oh, J. Yoon, and M. Ree, *Nat. Mater.*, **4**, 147 (2005).
3. H. J. Lee, E. K. Lin, H. Wang, W. L. Wu, W. Chen, and E. S. Moyer, *Chem. Mater.*, **14**, 1845 (2002).
4. T.-S. Chang, T.-C. Chang, P.-T. Liu, T.-S. Chang, C.-H. Tu, and F.-S. Yeh, *IEEE Electr. Device Lett.*, **27**, 902 (2006).
5. G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 3 (2001).
6. K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Lacopi, S. H. Brongersma, and Z. S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.*, **93**, 8793 (2003).
7. R. D. Miller, *Science*, **286**, 421 (1999).
8. C. C. Cedeno, J. Seekamp, A. P. Kam, T. Hoffmann, S. Zankovych, C. M. Sotomayor Torres, C. Menozzi, M. Cavallini, M. Murgia, G. Ruani, F. Biscarini, M. Behl, R. Zentel, and J. Ahopelto, *Microelectron. Eng.*, **25**, 61 (2002).
9. W. S. Hong, K. W. Jun, J. H. Choi, B. K. Hwang, and K. Chung, *IEEE Electr. Device Lett.*, **25**, 381 (2004).
10. A. Krishnamoorthy, R. Spear, A. Gebrebrhan, M. Stifanos, H. Bien, M. Lowe, D. Yellowaga, P. Smith, S. O'Rourke, D. Loy, J. Dailey, M. Marrs, and S. Ageno, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, **39**, 140 (2008).
11. T. P. Leao, E. Perfect, and J. S. Tyner, *ASABE*, **58**, 83 (2015).