

## 방향족 무수물 기반의 에폭시 변성 아크릴레이트 바인더 합성 및 SiO<sub>2</sub> 레지스트 제조에 관한 연구

김하림 · 김도현 · 김영운 · 이운영\* · 배진영<sup>†</sup>

성균관대학교 고분자공학과, \*한국생산기술연구원

(2017년 10월 16일 접수, 2018년 1월 25일 수정, 2018년 2월 5일 채택)

### Synthesis and Properties of Epoxy Modified Acrylate Binder Based on Aromatic Anhydride Forming Patternable Silica Resist

Ha-Rim Kim, Do-Hyun Kim, Young-Woon Kim, Woon-Young Lee\*, and Jin-Young Bae<sup>†</sup>

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

\*Surface R&D group, Korea Institute of Industrial Technology, 156 Gaetbeol-ro, Yeonsu-gu, Incheon 21999, Korea

(Received October 16, 2017; Revised January 25, 2018; Accepted February 5, 2018)

**초록:** 본 연구에서는 유기 절연막에 적용 가능한 새로운 광경화 에폭시 변성 아크릴레이트의 합성 및 그 특성에 대해 살펴보았다. 우선 다양한 에폭시 변성 아크릴레이트를 합성하기 위하여 산 무수물과 하이드록시 아크릴 단량체의 조합에 의해 diesteric acid(DA) 유도체를 반응시켰다. 합성된 diesteric acid(DA)에 에폭시 화합물인 글리시딜 메타아크릴레이트(glycidyl methacrylate)를 반응시켜 광경화 타입의 에폭시 변성 아크릴레이트를 합성하였다. 그리고 실리카 분산액인 NANOBYK-3650과의 호환성을 살펴보았다. 사용한 단량체의 구조에 기인하여 실리카와 최적의 바인더를 선정하고 이를 고투과율·저유전 실리카 레지스트에 적용시키고자 배합을 하여 유기 절연막을 제조하였다. 실리카 함량에 따른 투과율, 패턴성, 열 안정성 그리고 전기적 특성(유전 상수)을 확인하였다.

**Abstract:** In this study noble UV-curable epoxy modified acrylates binder was designed and synthesized to apply an organic insulating film. Firstly, diesteric acid (DA) derivatives were prepared from anhydrides and hydroxy acrylates to synthesize epoxy modified acrylates. UV-curable epoxy modified acrylates were prepared from synthesized diesteric acid (DA) and epoxy chemicals, glycidyl methacrylate (GMA). The miscibility with silica millbase 'NANOBYK-3650' was investigated. Appropriate binder with silica was chosen by considering the monomer chemical structure. To obtain an organic insulating film with high transmittance and low *k* silica resist, optimum composition of UV-curable epoxy modified acrylates was also formulated. Transmittance, patternability, and electrical properties (dielectric constant) was measured.

**Keywords:** silica resist, epoxy modified acrylate, binder, insulating thin film.

## 서 론

현재 디스플레이 시장 규모는 지속적으로 성장하고 있으며, 앞으로는 더욱 더 사실적인 시각 이미지를 요구하는 유비쿼터스(ubiquitous) 환경에 적합한 초고해상도, 대면적, 저전력, 유연성 등의 기술 개발이 요구되고 있다. 이러한 차세대 디스플레이의 개발을 위하여 디스플레이의 핵심 구동

소자인 박막 트랜지스터(thin film transistor, TFT)의 성능향상이 필수적이다.<sup>1</sup> 이러한 소자의 구동력을 높이기 위한 여러 방안 중 유기 절연막에 대하여 집중적으로 다루었다.

절연막 소재 개발의 초기에는 미세 유리, SiO<sub>2</sub>와 같은 무기 재료를 이용한 연구가 진행되었다. 무기 재료를 이용한 절연막은 유기 재료 기반 절연막에 비하여 높은 내화학성, 내열성, 내수성을 가지고 광학 특성이 좋지만, 고가의 공정으로 인하여 제조 단가가 높아지고, brittle한 특성으로 기계적 손상에 약한 단점이 있다.

이러한 이유 때문에 무기 재료 기반의 절연막의 대체용으로 benzocyclobutene(BCB), polyimide(PI), polytetrafluoroethylene

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
b521@skku.edu, ORCID<sup>®</sup>0000-0002-9269-0322  
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

(PTFE)와 같은 유기 재료에 대한 연구가 진행되고 있다.<sup>2,3</sup> 유기 소재 기반의 절연 박막은 우수한 유연성과 낮은 제조 비용을 가지고, 낮은 유전율인 장점이 있지만 무기 소재 기반의 박막에 비해 열 안정성과 투명성이 낮은 단점이 있다. 유기물과 무기물의 단점을 최소화하고, 장점을 이용하기 위해서 hydrogen silsesquioxane과 methyl silsesquioxane을 비롯한 실리콘 기반의 유-무기 하이브리드 소재의 연구가 진행되고 있다.<sup>4</sup> 그러나 졸-겔 공정을 통한 유-무기 하이브리드 소재는 높은 광학적 특성과 높은 내열성을 나타내지만 기계적 강도가 낮다는 단점으로 실제 공정에 적용하기 어려움이 있다.

저유전 박막의 제조 공정 방법에 대해서, 증착 공정 방법은 다양한 소재에 적용이 가능하며 형성된 박막의 전기적 특성이 좋다는 장점이 있지만, 높은 비용의 공정과 공정 수율이 낮다는 단점을 가지고 있다.<sup>5</sup> Spin-On 공정은 넓은 면적의 피막을 쉽게 형성하고, 공정 속도가 빠르고 다양한 재료를 이용할 수 있지만, 생성된 박막의 기계적 물성과 전기적 특성이 낮은 단점이 있다.<sup>6</sup>

일반적인 아크릴계 바인더는 단량체, 개시제, 시슬 전달제를 사용하는 라디칼 중합 방법으로 합성된다. 투과도, 내화학성, 내열성, 접착 성능 같이 전자 재료에서 요구되는 특성과 첨가제와의 혼화성을 만족시키기 위해 methyl methacrylate (MMA), benzyl methacrylate(BzMA), methacrylic acid(MAA) isobornyl methacrylate(IBMA)와 같은 다양한 단량체들을 공중합하여 사용하는 연구들, 또는 실란계 단량체와 BA나 MMA와 같은 아크릴계 단량체와 공중합을 하는 등 다양한 연구들이 진행되고 있다.<sup>7-9</sup>

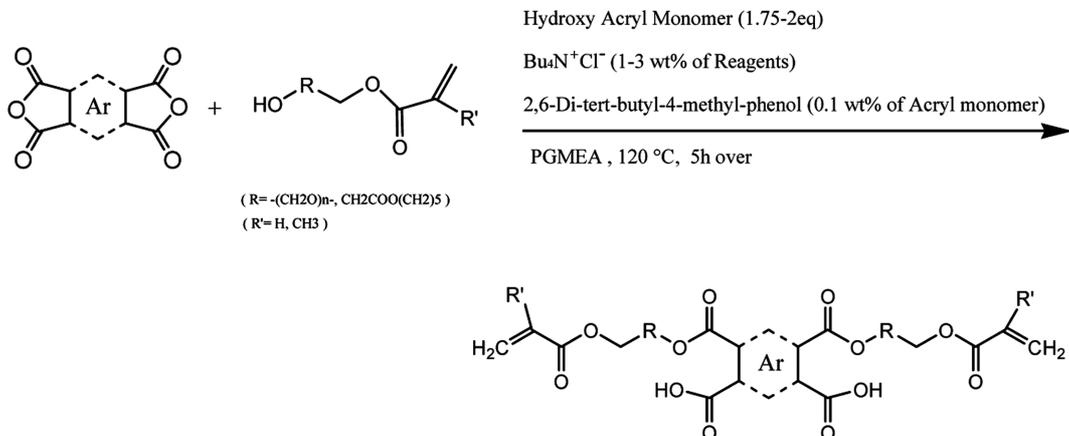
본 연구에서는 실리카 나노 입자를 사용하여 저유전 특성과 높은 기계적 물성, 높은 광학적 특성을 나타내면서 기존의 포토리소그래피(photo-lithography) 기술을 응용하여 패턴성 및 낮은 제조 단가를 가지며, patterning이 가능한 유-무기 하이브리드 실리카 레지스트(silica resist)를 제조하였다. 먼저

저유전 첨가 재료로 비수계에 적합한 분산액을 선정하였다. 그리고 분산액과 호환성이 높고 기계적 물성, 절연성, 접착성, 내열성 등의 특성을 가지는 에폭시 화합물을 이용하여 현상액에 용해 가능한 작용기를 갖는 에폭시 변성 아크릴레이트 바인더를 합성하였다. 실리카 분산액과 합성된 바인더를 다관능 단량체 및 광개시제와 혼합한 후 스핀 코팅과 포토 리소그래피 공정을 통하여 유기 절연막을 제조하였다.

## 실 험

**시약.** 실리카 레지스트 제조를 위해 저유전 필러로는 비수계 시스템에 적합한 Evonik degussa사의 NANOBYK-3650 (초기입자 사이즈:50 nm)을 구입하였다. 분산제는 실리카 친화 그룹을 가진 블록 공중합체로 이뤄진 아민 계열과 실리콘 계열이 사용되었으며, 분산 용매로 propylene glycol monomethyl ether acetate(PGMEA)와 methoxypropanol이 함께 사용되었다. 그리고 에폭시 변성 아크릴레이트 바인더 합성을 위해 우선 변성 에폭시의 전구체인 diesteric acid(DA)을 2종의 방향족 무수물인 pyromellic dianhydride(PMDA), 4,4'-bipthalic dianhydride(BPDA)와 2종의 하이드록시 아크릴 단량체인 poly(ethyleneglycol) methacrylate(PEGMA), caprolactone acrylate(CA)를 사용하여 합성하였다. 그리고 에폭시 화합물인 glycidyl methacrylate(GMA)를 적정 몰 비로 혼합하여 개환 반응을 진행하였으며 이때 일괄적으로 촉매로는 tetrabutylammonium chloride( $Bu_4N^+Cl^-$ )와 중합금지제로는 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenol을 사용하였다. 상기 합성 바인더에 사용된 시약은 Sigma Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

**기기.** 합성된 바인더의 화학적 구조 분석을 위해 푸리에 변환 적외선 분광 분석기(FTIR, IFS-66/S, Bruker Optics사)와 핵자기 공명 분광기( $^1H$  NMR, AVANCEIII 700, Bruker사), 젤 투과크로마토그래피(GPC, SD-200, Rainin Dynamax사)를



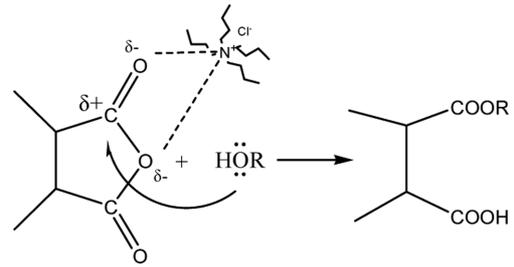
**Scheme 1.** Typical schematic description of the synthesis for diesteric acid (DA) derivatives based on aromatic dianhydrides by condensation.

사용하였다.

투과율 측정을 위해 자외선 분광기(UV-Spectrometer, S-4100, Scincot사)를 사용하였고, 현상 분석 및 표면 거칠기 분석을 위해 주사 전자 현미경(SEM, JSM-6510, JEOL사)과 반사식 광학 현미경(reflected light microscope, Eclipse 80i, Nikon사)을 사용하였다. 코팅 도막의 열안정성을 확인하기 위해 열중량 분석기(TGA, Q50, TA사)를 사용하였다.

그리고 마지막으로 코팅 도막의 유전 상수를 측정하기 위해 ITO glass 위에 스핀 코팅한 후 aluminum을 200 nm 이내 두께로 증착한 샘플을 impedance analyzer(RDMS-200, 세심광사)를 사용하여 frequency에 따른 resistance와 capacitance를 측정하고 이를 이용하여 유전 상수 값을 계산하였다.

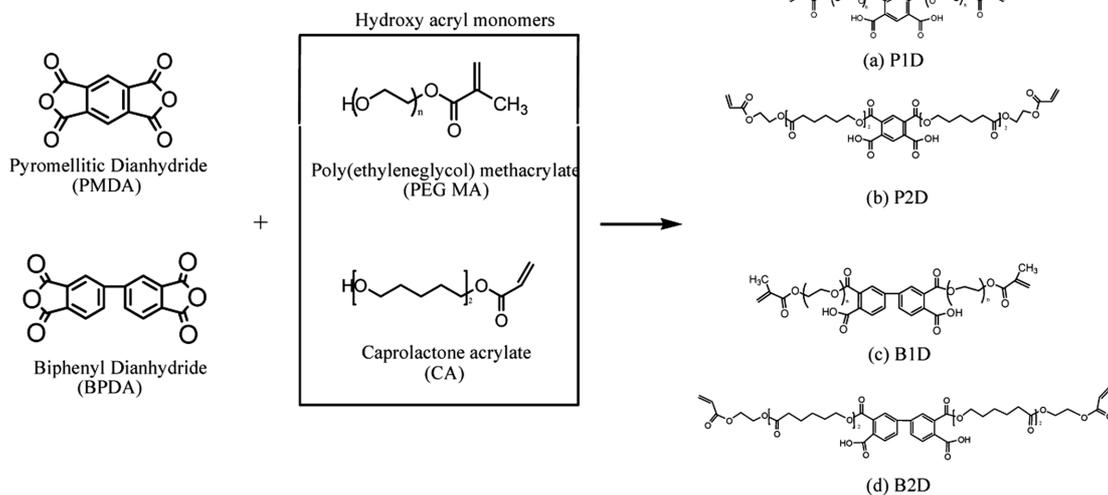
**다이에스터 산의 합성.** Scheme 1, 3에 나타난 것과 같이 2종의 산 무수물과 3종의 하이드록시 아크릴 단량체를 이용하여 축합 반응을 통하여 합성하였다. 방향족 무수물을 삼구 플라스크에 투입한 뒤, 중량비가 30% 되도록 PGMEA를 용매로 투입하였다. 그리고 40 °C, magnetic stirring bar를 사용해 300 rpm으로 30분 동안 교반시키고 촉매인 Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>(1 mol%)을 이용하여 Scheme 2와 같이 반응 site를 활성화시키고 난 후에 하이드록시 아크릴 단량체와 중합금지제인 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenol(0.01 mol%)를 각각 투여하였다.



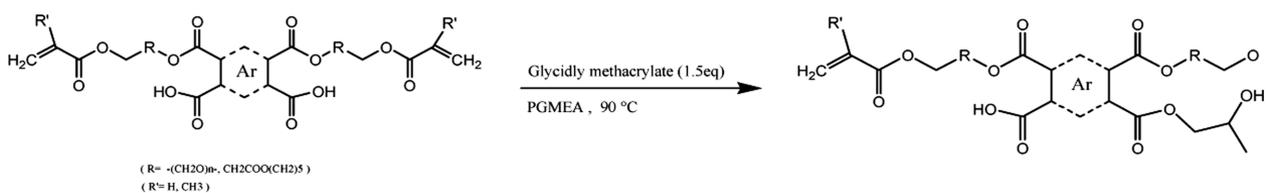
**Scheme 2.** Mechanism of the synthesis for diesteric acid (DA) derivatives based on aromatic dianhydries by using electrophile (Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>).

120 °C, 700 rpm으로 교반하여 반응하였다. FTIR을 이용하여 무수산의 흡수 띠가 없어짐을 확인 후 반응을 종결시켜 총 4종의 유도체를 얻었다(수율: >95%).

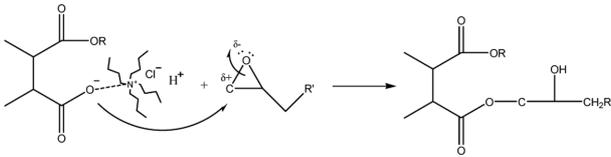
**에폭시 변성 아크릴레이트의 합성.** 상기 합성 전구체 내의 카복실산과 glycidyl methacrylate(GMA)를 이용하여 개환 반응을 통하여 합성하였다(Scheme 4, 5). 합성 후에는 syringe filter(pore size 0.2 μm)를 이용하여 여과하였다(수율: >98%). 합성된 바인더는 평상 시에는 냉장 보관(2-5 °C)을 하고 실험 시에는 상온에서 30분 유지한 후 사용하였다.



**Scheme 3.** Preparation of diesteric acid (DA) derivatives based on aromatic dianhydries: (a) P1D; (b) P2D; (c) B1D; (d) B2D.



**Scheme 4.** Preparation of the synthesis for epoxy modified acrylates using GMA.



**Scheme 5.** Mechanism of the synthesis for epoxy modified acrylates.

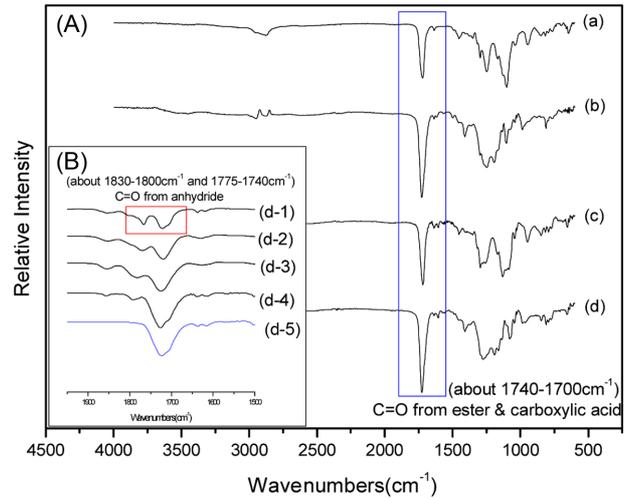
**에폭시 변성 아크릴레이트 바인더를 이용한 실리카 레지스트 제조.** 에폭시 변성 아크릴레이트 바인더를 이용하여 NANOBYK-3650과 적합성을 판단한 후 적정 바인더 한 종을 선정하여 실리카 함량에 따른 코팅액을 제조하였다. 다관능 아크릴계 단량체인 DPHA(dipentaerythritol hexaacrylate)를 바인더 대비 7:3으로 투입하고 실리카 분산액을 투입하였다. 이때, 제조된 코팅액의 고형분에 포함된 실리카 함량을 다양하게 조절하였으며, 전체 고형분이 20%가 되도록 PGMEA를 추가로 투입하여 혼합액을 완성하였다. 제조된 혼합액을 3시간 동안 Orbital Shaker를 이용하여 혼합하였고, syringe filter(pore size 6 μm)로 여과하여 코팅액을 제조하였다.

제조된 코팅액을 LCD용 glass에서 500 rpm으로 5초간 스프인 코팅하였다. 그 후 상온에서 30초 동안 leveling한 후, convection oven을 이용하여 100 °C에서 3분간 pre-baking하였다. 그 후, 노광기(Exposure, MDA, -400M-E, Midas사)를 이용하여 10여 초간 노광을 하고 현상하여 convection oven을 이용하여 220 °C에서 30분간 post-baking을 하여 코팅 도막을 제조하였다.

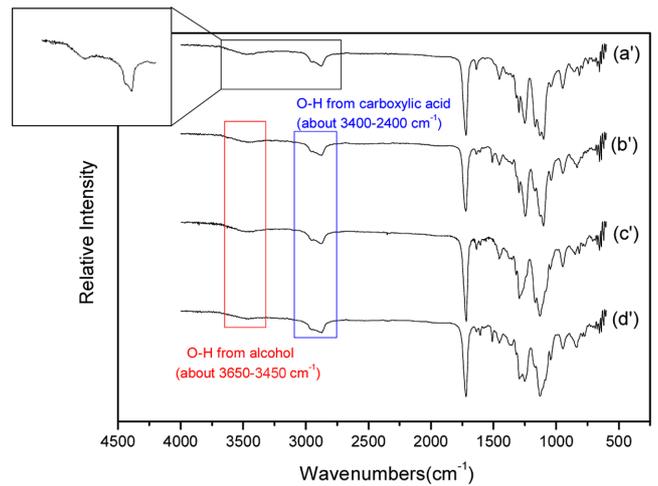
**결과 및 토론**

**실리카 레지스트용 바인더의 합성.** 네거티브 타입의 시스템에서 사용되는 기존의 바인더의 경우, 염기성 현상액에 대한 용해성을 위해 단위 구조 내 carboxyl group이 도입이 된다. 그러나 이 경우, 코팅 시 바인더가 가지는 carboxylic acid의 작용기가 실리카 분산체와 혼합하였을 때, 분산체와 경쟁적으로 화학작용하거나 흡착된 분산체의 탈락을 일으킬 수 있으며, 이로 인하여 혼합 시 높은 점도 상승을 보이고, 실리카 입자의 재응집을 야기시킨다. 때문에, 기존의 바인더로 코팅도막을 형성하였을 때, 도막 표면에서 실리카 입자가 재응집된 현상이 관측된다.

실리카 입자의 재응집은 투과도 감소로 이어지며, 이는 높은 투과도를 필요로 하는 디스플레이용 유기 절연막에서 치명적인 단점으로 작용한다. 이를 보완하기 위해서 본 연구에서는 다이에스터 산을 이용하여 에폭시로 개질 및 변성시켜 바인더를 합성하였다. 변성 에폭시의 경우 Scheme 4와 같이 적정 산가 도입 조절이 유용할 뿐만 아니라 접착성 및 전기적 특성에 영향을 미칠 수 있다.



**Figure 1.** FTIR spectra of diesteric acid (DA) derivatives (A) and the change of anhydride characteristic peak (B) as reaction time for (d-1) 0 h; (d-2) 0.5 h; (d-3) 1 h; (d-4) 1.5 h; (d-5) end.

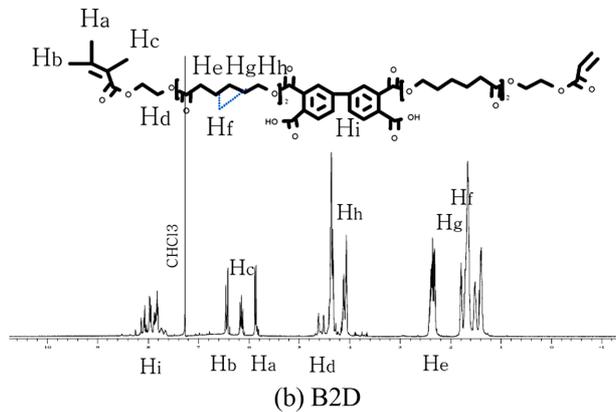
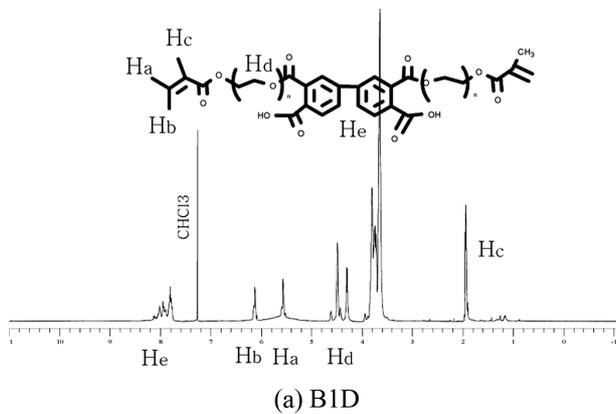


**Figure 2.** FTIR spectra of epoxy modified acrylates.

Figure 1과 Figure 2는 각각 에폭시 변성 아크릴레이트의 합성 과정 및 합성한 바인더의 FTIR 스펙트럼이다. Figure 1을 통하여 변성 에폭시의 전구체인 diesteric acid(DA)을 확인하였다. 반응 전에 관찰되었던 C=O 무수물의 특성 피크인 1800과 1721 cm<sup>-1</sup>가 축합 반응에 의해 1710 cm<sup>-1</sup>에서 ester, carboxylic acid의 C=O 피크를 확인할 수 있었다. Figure 2의 FTIR 스펙트럼에서는 전구체 내의 carboxyl 기에 의하여 에폭시의 고리가 열리면서 형성된 O-H 피크를 3480 cm<sup>-1</sup>에서 확인할 수 있었다. 그리고 대략 3000 cm<sup>-1</sup> 부근에서 carboxylic acid의 O-H 피크의 intensity가 약해짐을 확인함으로써 에폭시화 반응이 잘 이뤄졌음을 확인하였고 산가도 낮아졌을 것이라고 추측하였다. 이는 Table 2에 명시한 산가 데이터와 직결된다. Table 1을 통하여 합성한 총 8종의 조성비, 분자량,

**Table 1. Molecular Weight and PDI of Binder with Different Monomer Feed Ratio**

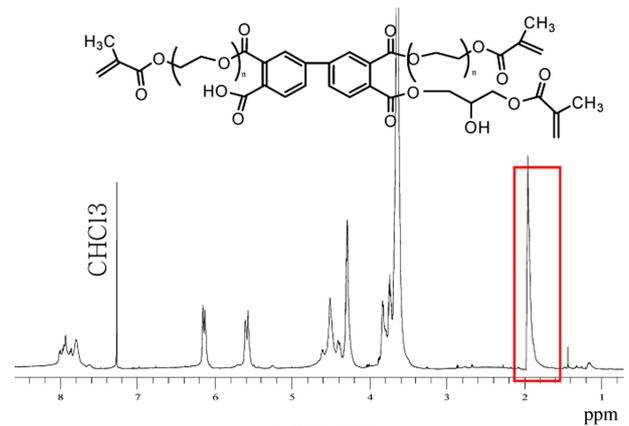
Sample	Composition (eq)			Yield (%)	M <sub>n</sub>	PDI
	Anhydride	PEG MA (CA)	GMA			
P1D	PM	1.75	-	>99	944	1.3
P2D	DA	(1.75)	-	>99	916	1.3
P1DG	1	1.75	1.5	>99	1201	1.3
P2DG		(1.75)	1.5	>99	1388	1.3
B1D	BP	2	-	>98	1030	1.3
B2D	DA	(2)	-	>98	999	1.3
B1DG	1	2	1.5	>98	1410	1.3
B2DG		(2)	1.5	>98	1501	1.3



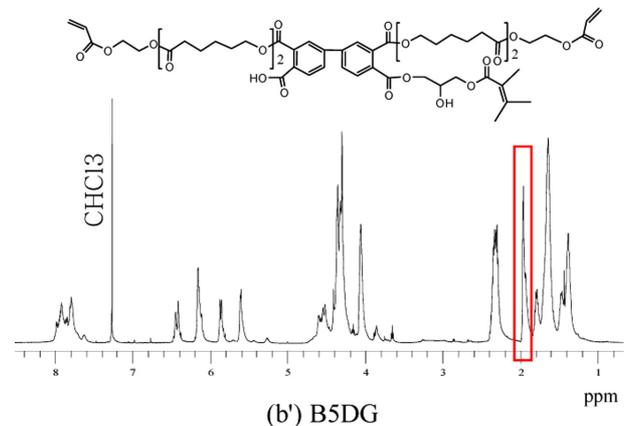
**Figure 3.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of diesteric acid (DA) derivatives based on BPDA.

PDI 값을 나타내었다.

Figure 3, 4에서는 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼을 나타내었다. Figure 3에서는 BPDA 기반의 diesteric acid(DA) 유도체에 대한 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼을 나타내었다. 합성화 화합물의 구조 자체가 기본적으로 대칭 구조를 이루고 있어 aromatic anhydride에서 기인한 He의 수소는 약 8.2 ppm 부근에서, 아크릴 단량체에



(a') B4DG



(b) B5DG

**Figure 4.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of epoxy modified acrylates based on BPDA.

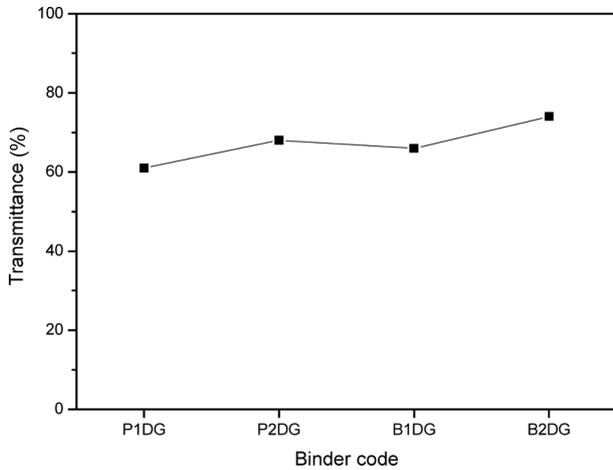
서 기인한 Hd는 4.5 ppm에서, vinyl기의 Hb와 Ha 그리고 Hc는 각각 6.2, 5.9, 6.1에서 나타남을 확인하였다. M-position 여부에 따라 6에서 관찰되었던 피크가 약 2 ppm down shift 되어 나타났다. 그리고 Figure 4에서는 이를 변성 에폭시 반응으로 carboxyl 기와 epoxide 기가 반응하여 형성된 O-H 피크를 약 2 ppm 부근에서 singlet으로 확인하였다.

**실리카 분산액과의 호환성 평가.** 실리카와의 호환성 평가를 위해 NANOBYK-3650과 상기 합성 바인더를 고형분 대비 1:1로 포함하는 혼합액을 충분히 mixing하여 코팅액을 제조하였다. 그리고 스핀 코팅을 통하여 도막을 형성 시킨 후 PR공정의 마지막 공정 단계인 post-baking 조건인 220 °C 오븐에서 30분 동안 완전히 경화시켜 샘플을 준비하였다. Table 2에는 합성한 바인더의 산가와 이에 따른 실리카 밀베이스와의 호환성에 대해 정리하였다. 이를 통해 diesteric acid(DA) 유도체는 산가가 비교적 높기 때문에 분산된 실리카 입자를 탈착시키기 충분하며 에폭시로 개질시킴으로써 완화됨을 확인할 수 있었다.

Figure 5에는 실리카와 적합한 바인더를 선정하기 위하여 상기 합성 에폭시 변성 아크릴레이트 바인더 종류에 따른 투

**Table 2. Acid Value of Synthetic Binder & Miscibility with Silica Millbase (NANOBYK-3650)**

Sample	Acid value (Theorial value)	Miscibility with silica millbase
P1D	102	X
P2D	106	X
P1DG	59.65625	O
P2DG	60.92787	O
B1D	111	Δ
B2D	121	Δ
B1DG	56.91505	O
B2DG	58.02258	O



**Figure 5.** Variation of transmittance with the specific wavelength (435.8 nm) as various binders.

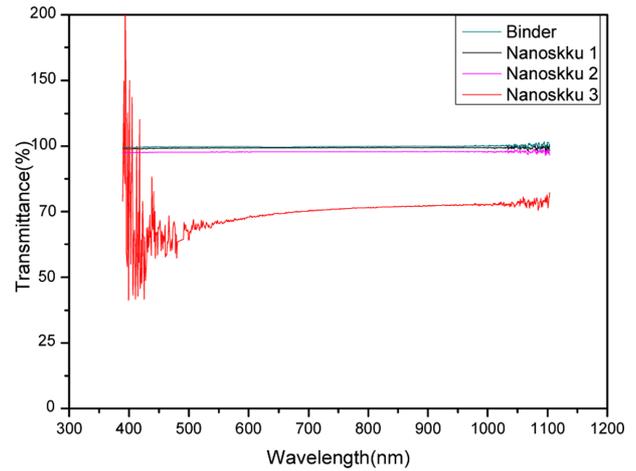
과도를 UV-spectrometer로 측정하여 나타내었다. 동일한 파장대인 435.8 nm에서 살펴보았다. Figure 5에서 보듯이 가장 높은 수치는 71.4%였으며 일괄적으로 낮은 투과도를 보이며, 고휘도 개선을 위한 고투과율이 요구되는 유기절연막에 부적합함을 알 수 있었다.

이에 가장 투과율이 좋았던 B2DG 바인더를 사용하여 저유전 유기 박막을 형성하기 위한 실리카 photoresist를 제조하였다. 220 °C 오븐에서 30분 동안 경화시킨 후 silica photoresist의 구성비를 Table 3에 나타내었다.

실리카 증량비에 따른 투과도는 Figure 6 및 Table 4에 나타내었다. Figure 6에서 투과도를 보게되면, 샘플 Nanoskku3의 경우, RGB 컬러의 파장대에서 낮은 투과도를 나타내어, 고투과율이 요구되는 유기절연막에 부적합하다. 반면, Nanoskku1의 코팅 도막은 실리카를 함유하지 않은 코팅도막에 상응하는 높은 투과도를 나타냈다. 샘플 Nanoskku2의 경우 샘플 Nanoskku1과 비교하여 크게 투과율이 감소하지 않았으며, 샘플 Nanoskku3과 비교하면 유기 절연막에 적용 가

**Table 3. Basic Composition Ratio of Silica Photoresist after Post-baking**

Sample	Silica contents	B2DG	DPHA
Nanoskku1	10%	63%	27%
Nanoskku2	20%	56%	24%
Nanoskku3	50%	35%	15%



**Figure 6.** Transmittance of silica resist according to silica content.

**Table 4. Transmittance of Silica Resist at Specific Wavelengths**

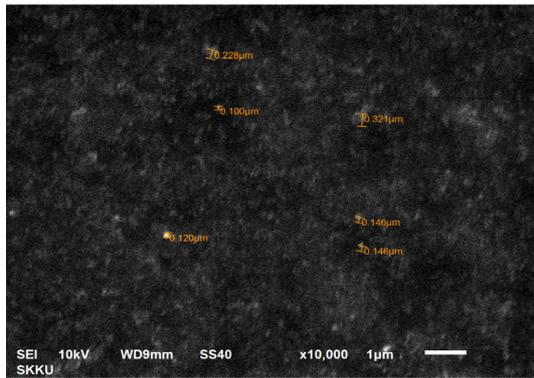
Sample	Red (700 nm)	Green (546 nm)	Blue (435 nm)
Binder	99.30%	97.72%	94.05%
Nanoskku1	99.40%	97.12%	94.67%
Nanoskku2	97.13%	95.90%	91.37%

능한 적정 실리카 수치를 확인할 수 있었다. 실리카의 비율이 임계점 이상이 된다면 실리카 입자가 응집되어, 투과도가 급격하게 하락하게 된다.

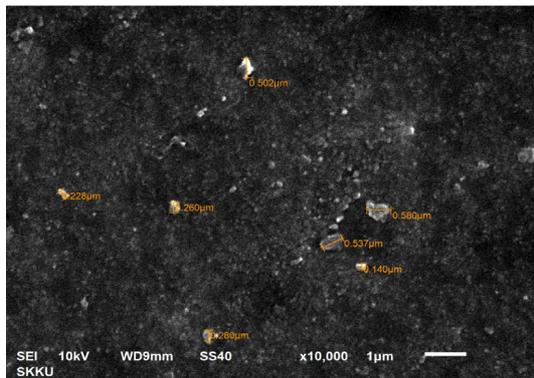
Figure 7의 SEM 사진을 통해 형성된 코팅 도막의 표면을 관찰하였다. Figure 7(a)는 상기 높은 투과율을 얻었던 Nanoskku1의 코팅도막 표면이다. 실리카 입자가 잘 분산된 상태를 확인할 수 있었고 실리카 입자의 응집이 거의 관찰되지 않았다. 하지만, Figure 7(b)를 보게 되면 Nanoskku2의 코팅 도막에서 미미하게 응집 현상이 관찰되었고, 크기 또한 Figure 7(a)의 Nanoskku1 대비 약 2배에서 4배 정도 증가되었으며, 이는 투과도 감소와 연관된다.

**실리카 함유 리소그래피 공정 및 열적 특성 평가.** 바인더를 이용하여 실리카 증량비에 따른 레지스트 용액을 제조하여 리소그래피 공정을 통해 패턴을 형성하였다. 광학 현미경을 이용하여 실리카가 10% 함유된 레지스트의 패턴 사진을 Figure 8에 나타내어 optical microscope image를 얻었다.

TGA를 이용하여 모든 공정 과정을 거친 샘플의 열 안정성

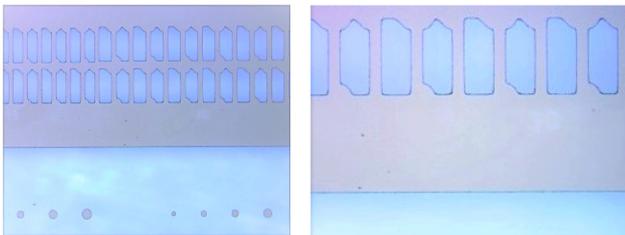


(a) Nanoskku 1



(b) Nanoskku 2

**Figure 7.** SEM images of coated surface with (a) Nanoskku1; (b) Nanoskku2.

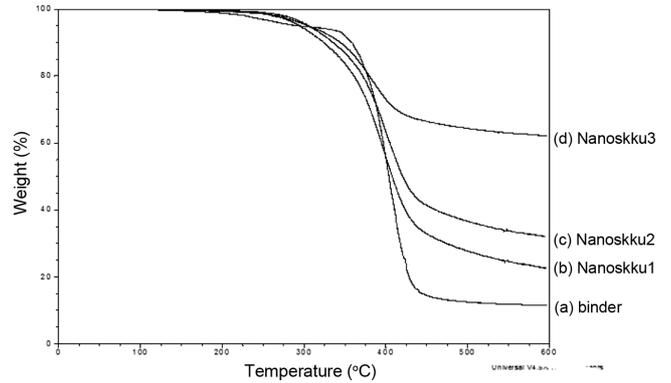


(a) Nanoskku2 X50

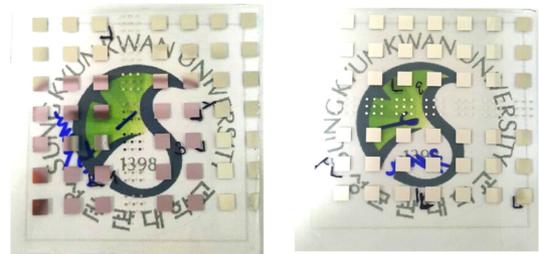
(b) Nanoskku2 X100

**Figure 8.** Optical microscopic images by photolithographic process using Nanoskku1.

을 살펴보았다. 실리카 중량비에 따른 샘플을 사용하여 중량 감소가 5 wt% 일어나는 구간의 온도를 기준으로 하였다. Figure 9에서 볼 수 있듯이 binder 자체만으로 254 °C 수치 값을 얻었으며 실리카가 함유되면서 온도가 소폭 상승함을 확인하였다. 실리카의 함량이 높아질수록 초기 5 wt% 열 분해에 대한 안정성을 확보함을 보였다. 하지만, 10 wt% loss가 발생하는 지점을 보면, 실리카가 함유되었을 때 더 낮은 온도를 나타냈는데, 이는 실리카가 바인더의 경화 반응을 조금 저해하는 것으로 보인다. 전체적으로 리소그래피 공정 중의

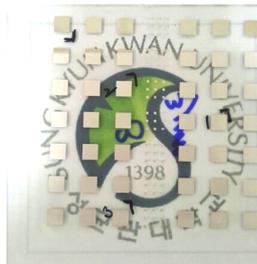


**Figure 9.** Thermo-stability of various silica resist.



(a) Binder

(b) Nanoskku1



(c) Nanoskku2

**Figure 10.** Sample image of silica resist coated on ITO-glass after Al electrode deposition.

마지막 공정 단계인 post-baking 공정 조건 220 °C, 30분에서 충분히 안정한 도막을 형성 가능함을 확인하였다.

**실리카 함유 레지스트의 유전 특성 평가.** TFT-LCD의 절연막은 신호 지연을 최소화하기 위해 낮은 capacitance가 요구된다. Capacitance와 비례관계에 있는 유전 상수를 측정하였다. 또한 유전체를 통하여 전자파가 이동할 때, 전자파 에너지의 손실을 나타내는 loss tangent를 측정하였다.

실리카 함량에 따른 유전 상수의 차이를 비교하기 위해 실리카를 포함하지 않은 레지스트로 코팅한 도막과 Nanoskku1와 Nanoskku2의 도막을 선정하여 유전 상수를 측정하였다 (Figure 10). 유전 상수를 계산하기 위해 먼저 도막의 두께를 측정하였다. ITO glass에 스핀 코팅을 하여 도막을 형성하고, 아세톤으로 일정 부분 박리시킨 다음, alpha-step으로 두께를 측정하였다.

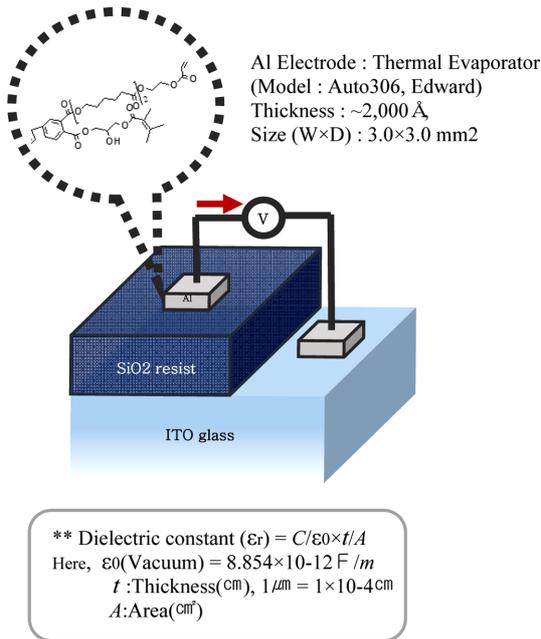


Figure 11. Sample diagram using impedance analyzer.

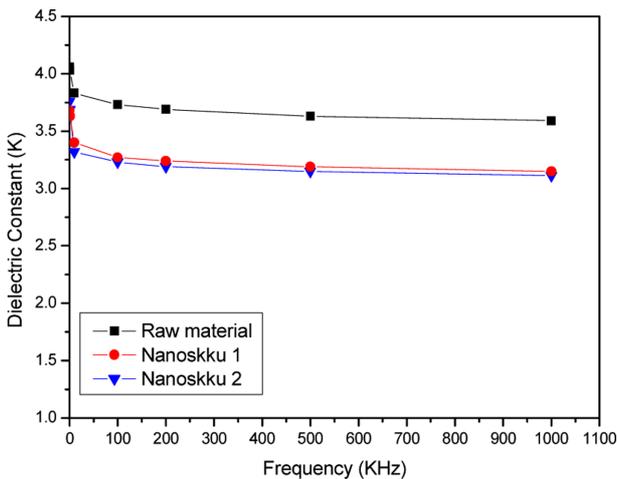


Figure 12. Variation of dielectric constants with frequency at various silica contents.

Figure 11에 유전 상수 측정 방법을 나타내었다. 코팅 도막 위에 Al을 스퍼터링하였다. Electrode thickness는 ~2000 Å, electrode area는 3.0×3.0 mm<sup>2</sup>이다.

Impedance analyzer를 이용하여 voltage 값을 1로 고정하고, frequency를 0.1 KHz에서 1000 KHz로 변화시키며 도막의 resistance와 capacitance에 관한 값을 측정하였다.

측정한 값을 통하여 유전 상수를 frequency에 따라 Figure 12에 나타내었다. 전체적으로 frequency가 높아질수록 유전 상수 값이 감소하였다. 실리카의 함량이 높아질수록 유전 상수가 낮아지는 경향을 나타냈으며, 이는 본 실험의 목표였던

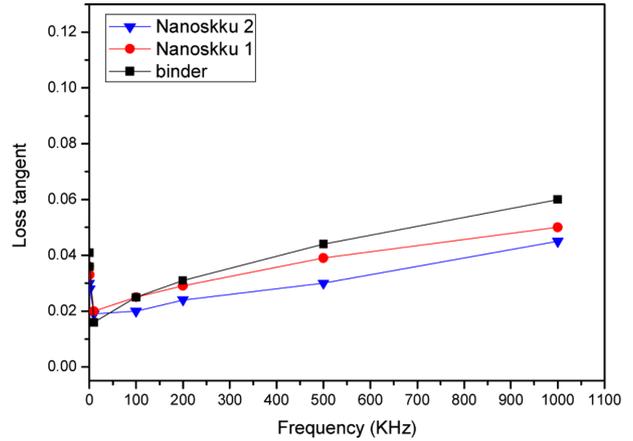


Figure 13. Variation of loss tangent with frequency at various silica contents.

레지스트 내 실리카 로딩으로 인한 유전 상수 감소와 일치한다. 그러나 실리카 함량에 따라서는 유전 상수의 변화가 적은 것을 확인하였다.

전력 손실은 그 capacitance값과 frequency값에 비례한다. Figure 13에 실리카 함량에 따른 loss tangent 값을 나타내었다. 0.1 kHz일때 약 0.041 정도에서 10 kHz일때 약 0.016 정도로 감소하였다가 1000 kHz일때 약 0.06 정도까지 상승하였다. 실리카가 포함된 샘플의 경도도 같은 경향으로 0.1 kHz일때 약 0.03-0.041 정도이며 10 kHz일때 0.019-0.020 정도도 감소하였다가 1000 kHz일때 약 0.045-0.05 정도로 증가하였다. 이는 필러의 첨가로 Si-O 또는 카보닐기로 인해 쌍극자가 생성되어 이들의 전계 내에서 회전하여 손실로 나타나 손실의 진폭이 커지는 것이다. 그러나 같은 frequency 영역에서 실리카 중량비 대비 유전 손실 진폭이 작아짐을 확인하였다.

## 결론

본 연구에서는 유기 절연막에 요구 특성인 낮은 유전 상수, 높은 열안정성, 고투과율을 만족하면서 포토 리소그래피 공정을 통해 패턴 형성이 가능 공정을 설계하였다. 실리카 함유 레지스트 제조를 위해 내스트래치성이 있고 유기계에 적합한 실리카 분산액인 NANOBK-3650을 이용하여 유전 상수를 낮추고 열안정성을 높이고자 하였다.

바인더로는 실리카 분산제와의 혼화성을 가지는 에폭시 변성 아크릴레이트 바인더를 제조하였다. Aromatic anhydride와 hydroxyl acrylate를 사용해 축합 반응하여 diesteric acid (DA)을 합성 후 실리카 분산액과 혼합 과정 후 혼합액의 안정성을 위해 변성 에폭시로 추가 반응하였다.

가장 호환성이 좋았던 B2DG 바인더를 선정하여 실리카 레지스트를 제조하였다. 그리고 코팅 도막의 투과율, 패턴성, 전기적 특성, 열 안정성을 확인하였다. 투과율면에서는 실리카

가 30% 이상 로딩되었을 때 투과도가 급격하게 저하됨을 확인하였다. 실리카 함량이 높아질수록 높은 열 안정성을 보였다. 마지막으로 실험을 통해 제조한 유기 절연막의 전기적 특성을 분석하여 유전 상수 값을 구하였고, 실리카를 함유한 코팅 도막에서 실리카가 함유되지 않은 코팅 도막에 비해 더 낮은 유전 상수 값을 가지는 것을 확인하였다.

**감사의 글:** 이 연구는 2016년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(과제고유번호: 10073170).

### 참 고 문 헌

1. G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 3 (2001).
2. R. D. Miller, *Science*, **286**, 421 (1999).
3. 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).
4. T.-S. Chang, T.-C. Chang, P.-T. Liu, C.-H. Tu, and F.-S. Yeh, *IEEE Electron. Device Lett.*, **27**, 902 (2006).
5. W. S. Hong, K. W. Jun, J. H. Choi, B. K. Hwang, and K. Chung, *IEEE Elect. Device Lett.*, **25**, 381 (2004).
6. 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, *Dig. Tech. Pap.*, **39**, 1, 140 (2008).
7. B. Mouanda, *Polymer*, **38**, 5301 (1997).
8. K. H. Wong, M. H. Stenzel, S. Duvall, and F. Ladouceur, *Chem. Mater.*, **22**, 1878 (2010).
9. S. H. Han, K. K. Park, and S. H. Lee, *Macromol. Res.*, **17**, 51 (2009).