

Cyano acrylate terpolymer 박막의 제작과 전기적 특성

서정열, 김진운*, 이범중**, 권영수
 동아대학교 전기공학과, *Korea Advanced Material Co. Ltd, **인제대학교 화학과

Fabrication and Electrical Properties of Cyano Acrylate Terpolymer Thin Film

J.Y. Seo, J.U. Kim, B.J. Lee and Y.S. Kwon
 Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.,
 *Korea Advanced Material Co. Ltd and
 **Dept. of Chemistry, Inje Univ.,

Abstract - In this study, the electrical properties of polymer thin film layered by spin-coating method was investigated, and this polymer is one of the polymer applied to insulation layer for display. this polymer has relatively high dielectric constant, hygroscopic property and easy to make thin film by spin-coating. That is, in this study use the polymer that is cyano acrylate terpolymer, and the MIM(Metal/Insulator/Metal) structures were fabricated to measure the electrical properties such as Voltage-Current characteristics and dielectric characteristics. Also the conductivity and dielectric constant has been calculated. As a result, the conductivity in room temperature was $0.85 \times 10^{-14} \sim 1.35 \times 10^{-14}$ [S/cm]. The fact that this polymer be acted as insulator can be supported by this result. The dielectric constant was calculated as 10.39~12.05 higher than Dupont Inc., this make it possible to accumulate more charges in insulation layer under same condition.

이루며 급속히 발전하여 왔다. 특히 유기·고분자물질은 가격이 저렴하고, 제조·가공성이 용이하며, 우수한 물리적·화학적 특성들을 가지므로 산업전반에 널리 이용되어 왔다. 특히 반도체 산업에 있어서, 전자소자의 구성요소 중 절연막으로 사용되고 있는 물질은 유기·고분자이다. 이러한 고분자는 응용되어지는 소자의 목적에 따라 저유전율이나 고유전율의 특성을 이용하게 된다. 사용 목적에 따라 구분하여 보면

첫째, 절연막으로 고분자를 사용하는 이유는 반도체 분야에 있어선, 신호선 사이의 정전용량과 소자의 저항에 의해 RC 시간지연, 전력손실(power dissipation), 누화(cross talk)등의 문제점을 해결하기 위해서이고¹⁾

둘째, 절연막으로 고유전율 고분자를 사용하는 이유는 디스플레이 분야에 있어선 소자의 두께 감소와 전하 축적의 증가에 따른 소비전력을 감소시키기 위해서이다.²⁾

디스플레이 소자 중 Electroluminescence(EL) 디스플레이 소자는 능동형 고체표시소자라써 표시면적이 크고 휘도, 색대비, 시야각 등이 우수하여 주목을 받고 있으며 또한, 자체 발광이 없는 LCD에 후면 광원(backlight)을 제공해 줄 수 있다. 이러한 EL 디스플레이 소자에 있어, 절연막으로 사용되는 고분자가 가져야 할 특성은 다음과 같다.

첫째, 유전율이 높아야 한다. 유전율이 높아야 하는 이유는 전하 축적량이 많을수록 소비전력이 감소하기 때문이다.

둘째, 대량생산이 쉬워야 한다. 셋째, 내습습성이 우수해야 한다. 내습습성이 좋지 않으면 소자 내부에서 short가 잘 일어나기 때문이다.

현재 EL 소자의 유전막 고분자로서 Dupont사의 절연막이 주로 이용되고 있는데 이것은 유전 특성이 좋기 때문이다. 하지만 가격면에 있어 고가이라는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 EL 소자의 절연막으로 사용하기 위해 저가이며 높은 유전율과 파괴전압을 가진 cyano계의 cyano acrylate terpolymer²⁾를 사용하여 절연막으로서의 활용 가능성을 확인 하고자 하였다.

박막형 절연막의 제작을 위한 박막 제작 기술로는 고분자 재료의 경우에는 현재 spin-coating법, PVD법, CVD법, Sputtering법이 이용되고 있다. 이러한 박막 제작방법 중에서 EL 소자등 디스플레이 소자를 제작함에 있어 널리 쓰이고 있는 Spin-Coating법을 이용하여 박막을 제작하였다.³⁾

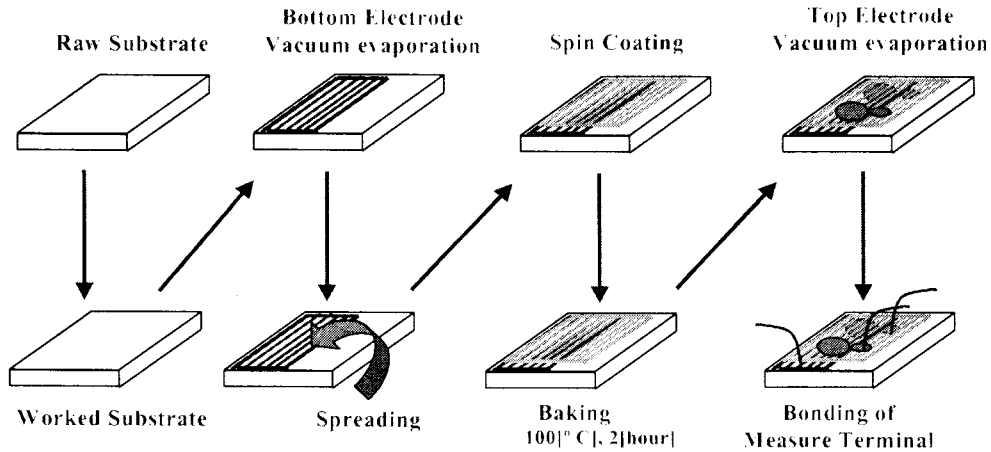
1. 서 론

지난 20세기에 우리들은 전자소자·정보기술의 큰 발전과 변화를 경험해 왔다. 이런 전자소자·정보기술들은 우리들이 접하는 컴퓨터, 전화기, 휴대폰 등 모든 산업 전 분야에서 응용되어 현대생활의 기본이 되어 왔다. 이러한 20세기의 뒤이은 현 21세기는 고도의 정보화 사회가 될 것으로 예상되며, 이에 따라 개개인은 언제 어디서나 많은 정보를 손쉽게 빠르게 얻을 필요가 갈수록 절실해지고 있다. 따라서, 이러한 정보화 사회에 응용될 수 있는 새로운 정보표시 기능을 발현 할 수 있는 새로운 재료의 연구와 개발이 가속화되고 있다. 이런 정보화 시대의 정보 전달 면에서, 시각적 정보에 의존하는 인간이 정보전달의 한 매개체로 사용할 할 수 있는 것이 전자 디스플레이 장치이다. 전자 디스플레이 장치는 그 역할로부터 정의하면, 일반적으로 인간-기계-인터페이스(man-machine-interface)로 일컬어지듯이 각종 전자 기기로부터 다양한 정보를 시각을 통해 인간에 전달하는 전자장치를 말한다. 즉, 전자기와 시각을 통해서 인간과의 정보교환을 위한 전자적 장치라고 말할 수 있다. 따라서 정보화 시대에 있어서 전자 디스플레이 장치의 역할은 매우 중요하며, 각종 전자 디스플레이 장치가 산업 분야와 민생 분야를 불문하고 다양한 응용 분야에 광범위하게 사용되고 있다.

20세기의 마이크로(micro : μm) 단위인 마이크로 일렉트로닉스 반도체 산업은 소자의 소형화, 집적화를

2. 시료 및 실험방법

Cyano acrylate terpolymer박막은 초순수 및 아세톤에 세척한 slide glass위에 Spin-Coating법을 이용하여 누적하였으며, 막의 두께를 제어하기 위해 전계량을 조절하였다. Spin-Coating법에 의한 막의 제작



Scheme 1. Cyano acrylate terpolymer 박막의 제작 과정

조건은 500[rpm]에서 10[sec], 1000[rpm]에서 60[sec], 6000[rpm]에서 20[sec] 동안 하였으며 100[°C]에서 두 시간동안 건조 및 열처리를 하였다.

막의 전기적 특성 조사를 위해 그림 1과 같이 상, 하부 전극에 Al을 9.9×10^{-6} [Torr]의 진공에서 증착하였고 spin-coating법으로 cyano acrylate terpolymer를 누적하여 Metal(Al)/Insulator(cyano acrylate terpolymer)/Metal(Al) 소자를 제작하였으며, 이때의 전극면적은 $0.2[\text{cm}^2]$ 이었다. 그리고 막의 전압-전류특성은 1[V]씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 전류값을 측정하였다. 그리고 유전특성은 Impedance Analyze를 이용하여 40[Hz]~110[MHz]의 주파수 변화에 따른 정전용량을 측정하였다. 이러한 전기, 유전 특성은 HP-VEE Programming을 이용하여 컴퓨터로 원격 제어, 측정하였다.⁴⁾ 온도에 따른 전류 의존성을 확인하기 위해 90[K]~290[K]까지 10[K]씩 온도를 변화 시켜 가며 조사하였다.

3. 실험결과 및 검토

그림 2는 전개량에 따른 박막의 두께를 나타낸 것으로서 전개량과 박막의 두께는 거의 선형적인 관계에 있음을 잘 보여 주고 있다. 박막의 두께를 제어 함에 있어 전개량을 변화 시키는 것만으로도 두께 제어가 가능하다는 것을 단편적으로 보여 주고 있다. 이 때 박막의 두께는 각각 $0.72[\mu\text{m}]$, $1.55[\mu\text{m}]$, $2.13[\mu\text{m}]$, $2.99[\mu\text{m}]$ 을 제작하였으며, 전개량에 따라 균일한 두께의 막이 형성함을 확인하였다.

그림 3은 Cyano acrylate terpolymer를 spin-coating법으로 누적을 한 후 2시간 동안 100[°C]에서 열처리한 박막에 대한 전류-전압 특성으로서 전압을 인가한 2분 후의 전류값을 polt한 것이다. 이 때, ohmic 영역의 기울기로부터 전기전도도 σ 를 식(1)에 의해 구하면 $0.62 \times 10^{-12} \sim 1.14 \times 10^{-12}[\text{S}/\text{cm}]$ 로써 본 실험에서 제작된 박막의 경우 절연체성을 나타내고 있다.

$$\sigma = \frac{d_{ox} + d}{R \cdot S_0} \quad (1)$$

여기서, S_0 는 전극 면적으로 $0.2[\text{cm}^2]$ 이다.⁵⁾

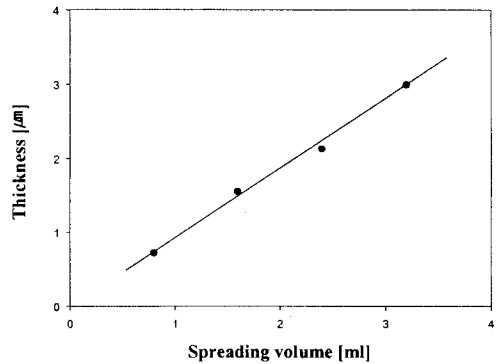


그림 2. Thickness vs. Spreading volume

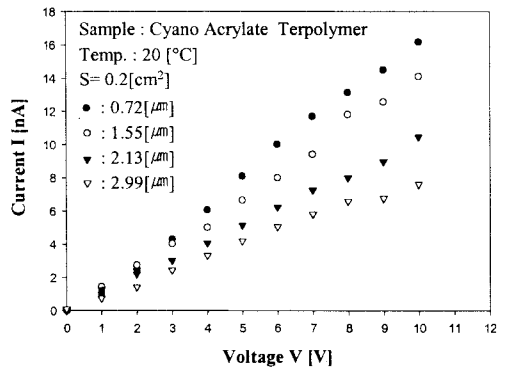


그림 3. I-V characteristics of Cyano acrylate terpolymer film

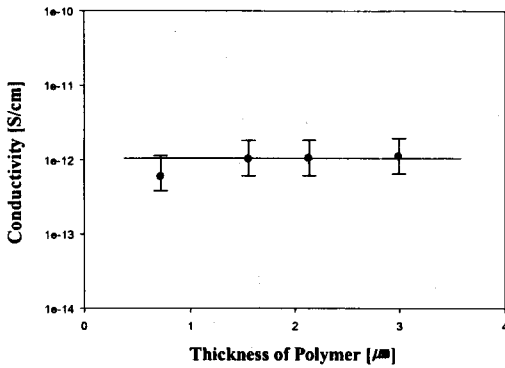


그림 4. Conductivity of Cyano acrylate terpolymer film

그림5는 일전전압을 인가 할때, 90~290(K)의 온도 영역에서 10(K)의 간격으로 전류값의 변화를 plot한 것으로써, 온도가 낮을수록 동일 전압에서 전류값은 감소함을 보여주고 있다. 그리고 210(K) 이하의 온도 영역에서는 전류값의 변화가 아주 미세한 점으로 보아 온도에 따른 전류의 의존성이 없는 것으로 보인다.

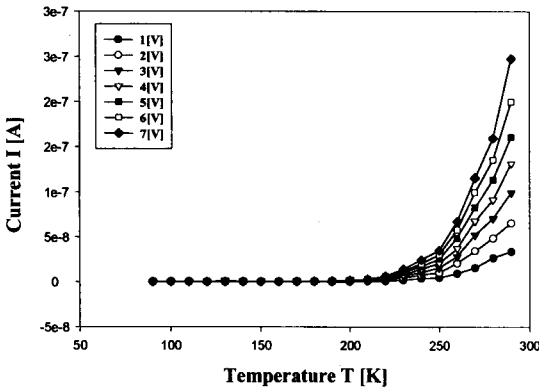


그림 5. Temperature dependence of current

그림 6은 실온에서 주파수에 따른 커패시턴스의 변화를 나타낸 것이다. Cyano acrylate terpolymer 박막의 주파수 변화에 따른 유전 현상을 알아보기 위해 Impedance Analyzer(HP-4294A)를 이용하여 주파수를 40(Hz)에서 110(MHz)까지 변화 시켜 가며 콘덕턴스 G와 서셉턴스 B를 구하였다. 다음의 식 (2)는 복소유전율(complex dielectric constant)을 나타내며 이는 식 (3), (4)에 의해 계산된다.

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{1}{\omega \epsilon_0} \left(\frac{d}{S_0} \right) B \quad (3)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega \epsilon_0} \left(\frac{d}{S_0} \right) G \quad (4)$$

여기서 ϵ_0 는 진공의 유전율, ω 는 각주파수, d 는 막의 두께, S_0 는 전극의 면적이다.⁵⁾

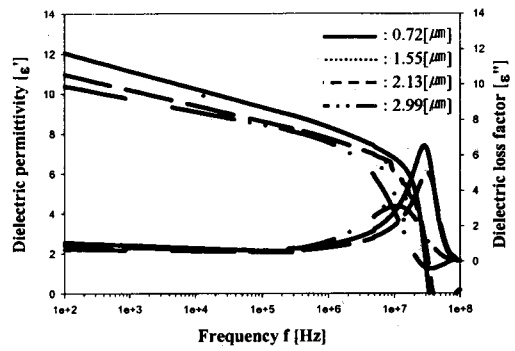


그림 6. Dielectric dispersion and absorption of Cyano acrylate terpolymer film

이 때 실수부 유전율(ϵ')은 주파수가 증가함에 따라 $10^6 \sim 10^8$ (Hz) 부근에서 급격히 감소하여 유전분산이 일어났다. 그리고 허수부 유전율(ϵ'')은 유전분산이 일어나는 10^7 (Hz)대역에서 피크를 이루며 유전흡수를 나타내고 있다. 따라서 이 실험에 사용된 Cyano acrylate terpolymer 박막의 유전 특성은 배향분극에 기인하는 것으로 추정된다. 또한 그림 6으로부터 구한 Cyano acrylate terpolymer의 비유전율은 10.39 ~ 12.05 정도으로써 현재 EL 소자의 절연막으로 사용중인 Du Pont사의 고분자 재료에 비해 상대적으로 2~4정도 높은 값을 나타내었다.

4. 결 론

본 논문에서는 무기 전계발광(electroluminescence, EL)의 binder로써 활용이 가능한 cyano계의 Cyano acrylate terpolymer를 사용하여 spin-coating법으로 박막을 제작하였으며, 이를 Metal/Insulator/Metal (MIM) 소자로 구성하여 전압-전류 특성, 전기전도도, 전류의 온도 의존성, 유전특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, spin-coating법에 의해 제작된 박막의 두께는 3(μm)이하로써, 박막의 두께를 제어함에 있어 전계량을 변화시키는 것만으로도 두께 제어가 가능하다는 것을 단편적으로 보여 주고 있다.

둘째, 전압-전류 특성으로부터 Cyano acrylate terpolymer 박막의 도전율(σ)을 구해 보면 $0.62 \times 10^{-12} \sim 1.14 \times 10^{-12}$ (S/cm)사이로 절연체성을 나타내고 있다.

셋째, 온도에 따른 전류의존성을 보면, 온도가 낮을수록 동일 전압에서 전류값은 감소함을 보여주고 있다. 그리고 210(K) 이하의 온도영역에서는 온도에 따른 전류값의 의존성이 없는 것으로 보인다.

넷째, 유전 분산·흡수에 의한 유전 특성으로부터 Cyano acrylate terpolymer 박막의 비유전율(ϵ_r)은 10.39 ~ 12.05 로써 디스플레이 소자의 절연층으로 사용중인 Du Pont사의 절연막과 비유전율을 비교하여 보면, 2 ~ 4정도 더 크게 나타나며, 이것은 동일한 전계를 인가시 더욱 더 많은 전하 축적이 가능하다는 것을 보여 주고 있다.

따라서, 박막형 절연막으로 응용가능성이 있을 것으로 생각된다.

(참 고 문 헌)

- [1] 차 혁진, "반도체용 유기·고분자 전자 재료", 고분자과학 기술, 7권 6호, pp.725-731 (1995)
- [2] 김 진 운 외3명, "무기 EL용 고유전율 고분자의 개발 및

- 전기적 특성", The Polymer Soc., P252, 2000.
- (3) A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press inc., San Deigo, 1991, pp.101-102.
 - (4) S. Y. Yoo et al., J. Korean Phys. Soc., 35, pS609., 1999.
 - (5) 유 승엽, 정 상범, 박 재철, 권 영수, "말레이에트제 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", 대한전기학회 논문지, 제46권, 8호, p. 1184, 1997.