



2018년 10월 25일 (25.10.2018) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C23C 16/44 (2006.01)

H01L 29/49 (2006.01)

C23C 16/448 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/008697

(22) 국제출원일:

2017년 8월 10일 (10.08.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0050307 2017년 4월 19일 (19.04.2017) KR

(71) 출원인: 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 임성갑 (IM, Sung Gap); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 최준환 (CHOI, Junhwan); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 주문규 (JOO, Munkyu); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 이치영 등 (LEE, Cheo Young et al.); 06133 서울시 강남구 테헤란로 123 11층, Seoul (KR).

(81)

지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84)

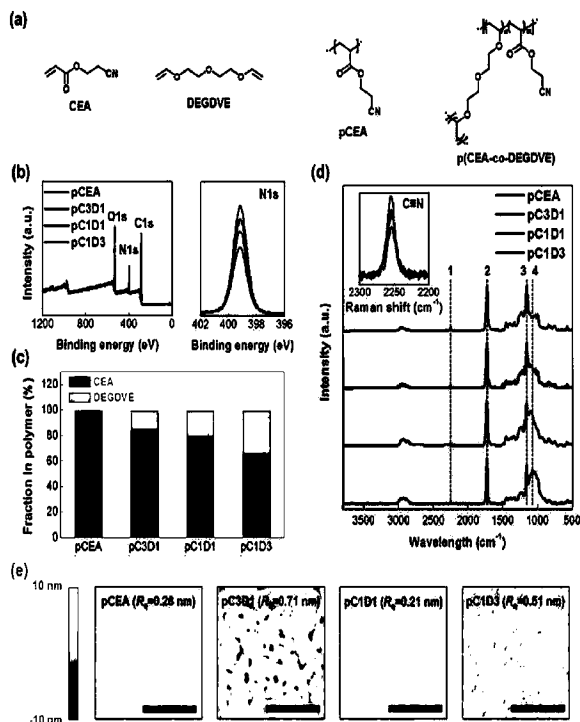
지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYMER DIELECTRIC LAYER FOR THIN-FILM TRANSISTOR

(54) 발명의 명칭: 박막 트랜지스터용 고분자 절연막의 제조방법



(57) Abstract: The present invention can increase the dielectric characteristics of a dielectric layer by using initiated chemical vapor deposition (iCVD) and cross-linking, by a cross-linking having a divinyl ether functional group, a monomer having a cyanide or hydroxyl functional group and exhibiting a high dielectric constant, and exhibits a very small leakage current even at a very small thickness of 20-100 nm so as to be applied to a TFT using an organic semiconductor and an oxide semiconductor, thereby enabling a high-performance TFT having a low driving voltage to be manufactured.

(57) 요약서: 본 발명은 개시제를 이용한 화학기상증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 이용하고 높은 유전상수를 나타내는 사이아나이드(cyanide) 또는 히드록시(hydroxyl) 작용기를 가진 단량체를 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제를 이용해 가교하여 절연막의 절연특성을 증가시킬 수 있으며, 20~100nm의 매우 얇은 두께에서도 매우 작은 누설전류만 나타내 유기반도체뿐만 아니라 산화물반도체를 이용한 TFT에 적용하여 낮은 구동전압을 가진 고성능 TFT를 제작할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 박막 트랜지스터용 고분자 절연막의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 박막 트랜지스터용 고분자 절연막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 높은 유전상수를 나타내는 사이아나이드(cyanide) 또는 히드록시(hydroxyl) 작용기를 가진 단량체를 디비닐에테르(divinyl ether) 작용기를 가진 가교제를 이용해 가교하여 절연막의 절연특성을 증가시킬 수 있는 개시제를 이용한 화학기상증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 이용한 박막 트랜지스터용 고분자 절연막의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 박막 트랜지스터(thin-film transistor, TFT)는 전자소자 구동에 핵심적인 역할을 하며 미래형 웨어러블 전자소자 구현을 위해 유기물, 고분자, 산화물 등의 다양한 새로운 물질들이 개발되고 있으며, 논리회로, 센서 등의 응용분야가 매우 활발히 연구되고 있다.
- [4] 게이트 절연막층(gate dielectric)은 게이트에서 소스/드레인 전극으로 직접적으로 흐르는 전류를 막아주고 반도체와의 계면에 전하를 축적하는 등 TFT 구동에 핵심적인 역할을 한다. TFT에서 포화영역(saturation region)에서의 드레인 전류(I_{DS})는 아래 식으로 표현된다.
- [5]
$$I_{DS} = (W/2L)\mu_{sat}C_i(V_G - V_T)^2$$
- [6] W 와 L 은 각각 채널의 폭, 길이이고, μ_{sat} 은 포화영역에서의 이동도이며 C_i 는 단위면적당 커패시턴스, V_G 와 V_T 는 각각 게이트에 가해진 전압과 문턱전압이다. 따라서 동일한 소자 구조에서 드레인 전류를 증가시키기 위해서는 단위면적당 커패시턴스를 올리는 것이 중요한데, 이는 아래의 식으로 표현된다.
- [7]
$$C_i = \epsilon_0(k/d)$$
- [8] ϵ_0 는 진공유전율로 상수이며 k 는 유전상수, d 는 절연막의 두께이다. 따라서 단위면적당 커패시턴스를 높이기 위해서는 유전상수 값을 증가시키거나 절연막의 두께를 낮춰야 한다. Al_2O_3 , HfO_2 와 같은 무기물 절연막은 유전상수가 높고 절연특성이 우수하여 절연막의 두께를 수십 나노미터 수준으로 낮추는 것이 가능하지만, 무기물은 유연하지 않기 때문에 웨어러블 전자소자로의 적용은 한계가 있다. 고분자 물질은 일반적으로 기계적인 유연성이 뛰어나기 때문에 유연소자에서 게이트 절연막으로 활용하는 연구가 활발히 진행되었다. 하지만 일반적으로 고분자 물질의 유전상수는 2~5 수준이며, 우수한 절연특성을 유지하기 위해서는 수백 나노미터의 두꺼운 절연막이 필요하다. 이러한 일반적인 고분자 물질의 단점을 극복하기 위해 유전상수를 증가시키거나 고분자를 가교하여 얇은 두께에서도 절연특성을 유지하는 두 방향의 연구가

진행되었다. 하지만 유전상수가 큰 이온젤이나 강유전체 고분자 물질은 일반적으로 소자에 적용하였을 때 히스테리시스를 일으킨다는 문제가 있고, 절연특성이 좋지 않기 때문에 두꺼운 두께의 절연막이 필요하다. 가교된 형태의 고분자는 수십 나노미터 두께에서도 절연특성을 유지할 수 있기 때문에 단위면적당 커패시턴스를 높이는 데 유리하지만, 이러한 물질들의 유전상수는 일반적인 고분자 절연막 물질처럼 낮은 수준이다. 따라서 유전상수가 큰 초박막 고분자 절연막의 합성은 매우 어려운 실정이다.

- [9] R. Parashkov *et al.*는 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan, CYEPL) 물질을 사용하여 높은 유전상수를 가진 박막을 게이트 절연체로 사용했지만 절연특성을 유지하기 위해서는 $1\mu\text{m}$ 이상의 매우 두꺼운 두께가 요구되므로 단위면적당 커패시턴스를 높이는 데에는 한계가 있다(R. Parashkov *et al.*, All-organic thin-film transistors made of poly(3-butylthiophene) semiconducting and various polymeric insulating layers, Journal of Applied Physics, 2004 Journal of Applied Physics, 2004, Volume 95, Issue 3).
- [10] H. Kawaguchi *et al.*는 2-시아노에틸 아크릴레이트 물질을 가교하여 사용했지만 절연강도가 약해 플라즈마를 이용한 산화알루미늄을 추가적으로 절연층으로 사용했으나 절연특성에 관한 내용이 개시되어 있지 않다(H. Kawaguchi *et al.*, voltage and hysteresis in organic field-effect transistors, Applied Physics Letters, 2009, Volume 94, Issue 9).
- [11] Y. Li *et al.*는 사이아나이드 작용기를 가진 새로운 고분자 물질을 합성하여 게이트 절연체로 사용했지만 절연특성을 유지하기 위해 600nm 이상의 매우 두꺼운 두께가 요구되어 상기 R. Parashkov *et al.* 문헌과 마찬가지로 단위면적당 커패시턴스를 높이기에는 한계가 있다(Y. Li *et al.*, Organic thin-film transistors with novel high-k polymers as dielectric layers, Polymer Chemistry, 2015, 6, 3685-3693).
- [12] Y.-S. Choe *et al.*는 CYEPL을 가교하여 향상된 절연특성의 게이트 절연체 물질을 개발하였으나, 충분한 절연강도를 유지하기 위해 60 nm 이상의 두께가 요구되어 단위면적당 커패시턴스를 높이는 데 한계가 있었고, 소자에 적용하였을 때 히스테리시스가 동반된 경우가 있다(Y.-S. Choe *et al.*, Crosslinked polymer-mixture gate insulator for high-performance organic thin-film transistors, Organic Electronics, 2016, 36, 171-176).
- [13] M.-H. Yoon *et al.*는 poly(vinyl phenol) (PVP) 가교된 형태의 고분자 블렌드를 게이트 절연체로 사용하여 높은 유전상수와 20 nm 수준의 얇은 두께에서의 절연특성을 확보하여 저전압 구동 TFT를 구현한 바 있으나 결함 없는 우수한 막 특성을 얻기 어려웠으며, 표면 거칠기 또한 크기 때문에 고성능 유기 박막 트랜지스터(OTFT)로의 응용으로는 한계가 있다. (M.-H. Yoon *et al.*, Low-voltage organic field-effect transistors and inverters enabled by ultrathin cross-linked polymers as gate dielectrics, Journal of the American Chemical Society, 2005, 127,

10388-10395).

- [14] M.E. Roberts *et al.*는 PVP 고분자를 가교시켜 상기 M.-H. Yoon *et al.* 문헌에서와 마찬가지로 20 nm 수준의 얇은 두께에서도 절연특성을 유지하는 게이트 절연체를 개발한 바 있다. 하지만 유전상수가 비교적 작고, 일부 반도체를 이용한 TFT에서 히스테리시스가 동반된 바 있다. (M.E. Roberts *et al.*, Cross-linked polymer gate dielectric films for low-voltage organic transistors, Chemistry of Materials, 2009, 21, 2292-2299).

[15]

- [16] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 개시제를 이용한 화학기상증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 이용하고 높은 유전상수를 가진 사이아나이드(cyanide) 또는 히드록시(hydroxyl) 작용기를 가진 단량체를 디비닐에테르(divinyl ether) 작용기를 가진 가교제를 이용해 가교하여 유전상수 손실을 최소화함과 동시에 절연막의 절연특성을 증가시켜 20nm의 매우 얇은 두께에서도 매우 작은 누설전류만 나타내 유기반도체뿐만 아니라 산화물반도체를 이용한 TFT에 적용하여 낮은 구동전압을 가진 고성능 TFT를 제작할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[17]

[18] **발명의 요약**

- [19] 본 발명의 목적은 개시제를 사용한 화학기상증착법(iCVD)을 이용한 유전상수 및 절연특성이 모두 우수한 박막 트랜지스터용 고분자 절연막의 제조방법을 제공하는데 있다.

- [20] 본 발명의 상기 목적은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[21]

- [22] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 사이아나이드 또는 히드록시 작용기를 가진 단량체 및 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제를 iCVD 반응기 내로 유입시키면서 기판 상에 사이아나이드 또는 히드록시 작용기를 가진 단량체 및 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제의 공중합체를 형성하는 단계를 포함하는 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD)을 이용한 고분자 절연막의 제조방법을 제공한다.

- [23] 본 발명은 기판 위에 2-시아노에틸 아크릴레이트 (2-cyanoethyl acrylate, CEA)와 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르 (di(ethylene glycol) divinyl ether, DEGDVE)의 공중합체가 20~200nm의 두께로 증착되고 5.6~13의 유전상수, 0.2~4 MV/cm의 파괴전압 및 30~300nF/cm²의 단위면적당 커패시턴스를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 절연막을 제공한다.

- [24] 본 발명은 기판 위에 2-히드록시에틸 아크릴레이트 (2-hydroxyethyl acrylate, HEA)와 DEGDVE의 공중합체가 20~200nm의 두께로 증착되고 6.2~14의 유전상수, 0.1~4.8 MV/cm의 파괴전압 및 30~300nF/cm²의 단위면적당

커패시턴스를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 절연막을 제공한다.

- [25] 본 발명은 또한 상기 고분자 절연막을 포함하는 박막 트랜지스터 소자를 제공한다.

[26]

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 본 발명에 따라 개시체를 사용하는 화학기상증착법을 이용하여 절연막을 증착하는 과정에서 (a) 사용하는 단량체 및 합성된 중합체의 화학구조식의 예시; (b) 합성된 고분자의 XPS 스펙트럼과 고해상도 N1s 스펙트럼; (c) 합성된 중합체의 CEA와 DEGDVE 조성비; (d) 합성된 고분자의 FTIR 스펙트럼; 및 (e) 합성된 고분자의 표면 AFM 이미지이다.
- [28] 도 2는 본 발명에 따라 개시체를 이용한 화학기상증착법을 이용하여 (a) 합성된 고분자의 유전상수 산출을 위한 C_i vs. $1/\text{두께(thickness)}$ 그래프; (b) 합성된 고분자의 누설전류 특성 평가; 및 (c) 유전상수 및 파괴전압 그래프이다.
- [29] 도 3은 본 발명에 따른 (a) 20nm 두께의 pC1D1을 이용한 MIM 소자의 TEM 이미지; (b) 서로 다른 세 두께 스케일의 pC1D1을 이용한 MIM 소자의 C_i -f, C_i -E; (c) J -E 특성; 및 (d) Al_2O_3 를 이용한 MIM 소자와 비교한 pC1D1 MIM 소자의 유연성 평가에 관한 그래프이다.
- [30] 도 4는 본 발명에 따라 개시체를 사용하는 화학기상증착법을 이용하여 절연막을 증착하는 과정에서 (a) 사용하는 단량체 및 합성된 중합체의 화학구조식의 예시; (b) 합성된 고분자의 유전상수 산출을 위한 C_i vs. $1/\text{두께(thickness)}$ 그래프; (c) 합성된 고분자의 누설전류 특성 평가; 및 (d) 유전상수 및 파괴전압 그래프이다.
- [31] 도 5는 본 발명에 따른 (a) 바텀-게이트(Bottom-gate) C8-BTBT TFT 소자 구조; (b) 트랜스퍼(transfer) 특성 그래프; (c) 아웃풋(output) 특성 그래프; (d) 탑-게이트(top-gate) IGZO TFT 소자 구조; (e) 트랜스퍼(transfer) 특성 그래프; 및 (f) 아웃풋(output) 특성 그래프이다.
- [32] 도 6는 본 발명에 따른 (a) PEN 기판에 제작된 C8-BTBT TFT 사진; (b) 인장 변형에 따른 트랜스퍼(transfer) 특성; 및 (c) 추출된 소자 파라미터 그래프이다.
- [33]
- [34] 발명의 상세한 설명 및 구체적인 구현예
- [35] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [36]
- [37] 본 발명에서는 개시체를 이용한 화학기상증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 이용하고 높은 유전상수를 나타내는 사이아나이드(cyanide)

또는 히드록시(hydroxyl) 작용기를 가진 단량체를 디비닐에테르(divinyl ether) 작용기를 가진 가교제를 이용해 가교하여 절연막의 절연특성을 증가시킬 수 있으며, 이렇게 제조된 절연막은 유기 반도체뿐만 아니라 산화물 반도체를 이용한 TFT에 적용하여 고성능 TFT를 제작할 수 있는 것을 확인하였다.

[38]

[39] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 사이아나이드 또는 히드록시 작용기를 가진 단량체 및 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제를 iCVD 반응기 내로 유입시키면서 기판 상에 사이아나이드 또는 히드록시 작용기를 가진 단량체 및 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제의 공중합체를 형성하는 단계를 포함하는 개시제를 사용한 화학기상증착(iCVD)을 이용한 고분자 절연막의 제조방법에 관한 것이다.

[40] 본 발명은 사이아나이드 작용기나 히드록시기를 포함하는 기존의 고유전상수 절연체는 일반적으로 절연 특성이 좋지 않기 때문에 충분한 절연 강도를 위해서는 두꺼운 두께가 필요한데, 이를 해결하기 위해 디비닐에테르 계열의 가교제의 공중합만 가능한 특성을 이용하여 가교에 따른 유전상수 손실을 최소화하고, 우수한 절연특성을 부여하여 얇은 두께에서도 강한 절연 강도를 갖도록 제조하는 것을 특징으로 한다. 이는 여러 고유전을 단량체 물질에 적용할 수 있다.

[41]

[42] 상기 기판은 특별히 제한되지 않으나, 이용목적에 따라서, 유리, 금속, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁, 실리콘 웨이퍼 등을 이용할 수 있다. 상기 플라스틱으로는 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리아미드(polyamides, PA), 폴리에스터(polyester, PES), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC), 폴리우레탄(polyurethanes, PU), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride, PVDC), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK), 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI) 등을 사용할 수 있다.

[43]

본 발명에 있어서, 상기 사이아나이드 또는 히드록시 작용기를 가진 단량체는 2-시아노에틸 아크릴레이트(2-cyanoethyl acrylate), 시아노메틸 아크릴레이트(cyanomethyl acrylate), 비닐벤질 사이아나이드(vinylbenzyl cyanide), 2-히드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate), 2-히드록시프로필 아크릴레이트(2-hydroxypropyl acrylate), 2-히드록시부틸 아크릴레이트(2-hydroxybutyl acrylate) 및 2-히드록시에틸 메타아크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate)로 구성된 군에서 선택되는 1종

이상일 수 있으며, 바람직하게는 2-시아노에틸 아크릴레이트 또는 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 비닐에테르 작용기를 가진 가교제는 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르(di(ethylene glycol) divinyl ether), 1,4-부탄다이올 디비닐에테르(1,4-butanediol divinyl ether), 트리(에틸렌글리콜)디비닐에테르(tri(ethylene glycol) divinyl ether) 및 테트라(에틸렌글리콜)디비닐에테르(tetra(ethylene glycol) divinyl ether)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[44]

[45] 상기 사이아나이드 작용기를 가진 단량체와 상기 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제의 투입량(몰비)은 1:0.11~0.67, 바람직하게는 1:0.25~0.50일 수 있다.

[46] 상기 히드록시 작용기를 가진 단량체와 상기 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제의 투입량(몰비)은 1:0.11~0.67, 바람직하게는 1:0.50~0.60일 수 있다.

[47] 상기 단량체의 투입량(몰비)의 범위에서 충분한 가교가 일어나 높은 유전상수를 유지하면서 얇은 두께에서도 우수한 절연강도를 유지하는 효과가 있다.

[48] iCVD 공정을 이용하여 사이아나이드 또는 히드록시 작용기를 가진 단량체와 상기 비닐에테르 작용기를 가진 가교제의 도입유량을 조절하면 다양한 조성을 갖는 공중합체를 만들 수 있다. 상기 사이아나이드 작용기를 가진 단량체와 상기 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제의 투입속도(유량)는 1:0.25~4, 바람직하게는 1:1~3일 수 있다. 또한 상기 히드록시 작용기를 가진 단량체와 상기 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제의 투입속도(유량)는 1:2~8, 바람직하게는 1:4~6일 수 있다.

[49] 상기 단량체의 투입속도(유량)의 범위에서 위에 기술한 바람직한 투입량을 갖는 공중합체를 합성하여 충분한 가교를 통해 절연강도를 향상시키는 효과가 있다.

[50]

[51] 본 발명에서는 개시제를 이용한 화학기상증착법(iCVD)을 도입하여 공중합체 절연막을 합성할 수 있다. 이 공정은 기상으로부터 중합이 일어나기 때문에 고순도의 박막을 매우 균일한 두께로 합성할 수 있고, 가교된 형태의 고분자를 후처리 공정 없이 증착할 수 있다. 또한 액상에서 섞이지 않는 서로 다른 두 단량체를 기상에서 혼합하여 균일한 공중합체를 합성 가능하다. 본 발명에서는 절연막의 유전상수를 높이기 위해 2-시아노에틸 아크릴레이트(2-cyanoethyl acrylate, CEA) 또는 2-히드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate, HEA)와 같은 강한 극성을 가진 사이아나이드 또는 히드록시 작용기를 가진 단량체를 도입하고, 박막의 절연특성을 향상시키기 위해 디(에틸렌 글리콜)디비닐 에테르(di(ethylene glycol) divinyl ether, DEGDVE)와 같은

디비닐에테르 작용기를 가진 가교제를 도입하며 높은 유전상수와 우수한 절연특성 모두를 위해 두 단량체의 상대적인 조성을 두 단량체의 상대적인 유량비를 통해 조절할 수 있다.

- [52] CEA와 DEGDVE, pCEA 호모폴리머(homopolymer) 및 p(CEA-co-DEGDVE) 공중합체의 화학적 구조를 도 1(a)에 나타내었고, HEA와 pHEA 호모폴리머(homopolymer) 및 p(HEA-co-DEGDVE) 공중합체의 화학적 구조를 도 4(a)에 나타내었다. 강한 극성을 나타내는 사이아나이드(cyanide) 작용기를 가진 CEA 단량체와 히드록시(hydroxyl) 작용기를 가진 HEA 단량체는 iCVD를 이용하여 쉽게 중합될 수 있다. 하지만 DEGDVE 단량체는 비닐에테르(vinyl ether) 작용기의 전자주개 특성(electron donating property)으로 인해 라디칼 중합으로는 단독으로 중합이 불가능하다. 따라서 DEGDVE는 공중합의 형태로만 중합이 가능하다. 이러한 특성으로 인해 DEGDVE는 오직 CEA 또는 HEA에만 결합하여 중합될 수 있기 때문에 공중합체 내에 DEGDVE의 양이 최소화될 수 있다. 박막의 절연특성을 향상시키기 위해서는 가교(crosslinking)가 필요하지만 가교제가 추가되면 강한 극성을 가진 사이아나이드 작용기를 희석하기 때문에 유전상수는 감소하게 된다. 따라서 가교제는 필요하지만 박막의 유전상수를 높이려면 그 양이 최소화되어야 한다. 이러한 관점에서 디비닐에테르 계열의 가교제는 공중합체의 높은 유전상수를 유지하면서 박막을 가교시킬 수 있는 단량체이다.

[53]

- [54] iCVD 공정은 가열된 필라멘트 열원이나 UV 등의 에너지 공급으로 박막의 증착이 일어나기 때문에 기존의 무기박막 증착용 CVD 공정과 크게 다를 것이 없어 보이지만, iCVD 공정은 100°C에서 300°C사이의 낮은 필라멘트 온도에서 공정이 이루어지며, 중합체 박막이 증착되는 기판 표면의 온도가 10~50°C로 낮게 유지될 수 있다. 이런 낮은 표면 온도로 인해, iCVD는 종이나 옷감 같은 기계적 화학적 충격에 약한 여러 기판 위에 중합체 박막을 입히는 데에 유용하게 쓰일 수 있다. 그리고, 50mTorr에서 1000mTorr 사이의 진공상태에서 공정이 이루어지기 때문에 고진공 장비가 필요하지 않으며, 단량체의 양은 주입밸브에서 조절된다.

- [55] 본 발명에 의한 공중합체의 iCVD 증착에서 단량체의 투입속도, 증착기 압력 그리고 기판 온도 등이 iCVD 고분자 증착에 변수로 작용한다. 공중합체의 경우 단량체들의 증기압이 공중합체 조성을 결정하는 중요한 역할을 한다. 두 단량체의 증기압 차이는 증착기 압력에 영향을 주며, 기판의 온도 또한 iCVD 고분자 증착에 변수로 작용한다.

- [56] 상기 (a) 단계에서 기판의 온도를 25~40°C, 반응기내 압력을 50~100mTorr로 유지하면서 10~100분 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 기판의 온도가 25°C 미만인 경우 흐릿(foggy)하게 증착될 수 있고, 40°C를 초과할 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있으며, 상기 반응기내 챔버의 압력이 50mTorr 미만이거나

100mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 그리고, 상기 증착시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 증착시간이 10~100분을 벗어날 경우 증착두께가 얇거나 두꺼워지게 되는 문제점이 있다.

[57]

[58] 또한, 본 발명은 다른 관점에서 기판 위에 2-시아노에틸 아크릴레이트와 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르의 공중합체 또는 2-히드록시에틸 아크릴레이트와 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르의 공중합체가 20~200nm의 두께로 증착되고 5.6~14의 유전상수, 0.1~5MV/cm의 파괴전압 및 30~300nF/cm²의 단위면적당 커패시턴스를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 절연막에 관한 것이다.

[59] 본 발명에 의한 고분자 절연막은 바람직하게는 25~40nm의 두께 및 5.5~6.5의 유전상수, 3~4MV/cm의 파괴전압 및 120~280nF/cm²의 단위면적당 커패시턴스를 가질 수 있다. 또한, 2-시아노에틸 아크릴레이트와 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르의 몰비율이 1:0.25~0.50일 수 있으며, 2-히드록시에틸 아크릴레이트와 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르의 몰비율이 1:0.50~0.60일 수 있다.

[60]

[61] 또한, 본 발명은 또 다른 관점에서 상기 고분자 절연막을 포함하는 박막 트랜지스터 소자에 관한 것이다.

[62] 상기 박막 트랜지스터 소자는 바텀 게이트(bottom gate) 박막 트랜지스터 소자, 탑 게이트(top gate) 박막 트랜지스터 소자 또는 IGZO 박막 트랜지스터 소자인 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 소자일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[63]

[64] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[65]

[66] [실시예]

[67] 제조예 1: iCVD 공정을 이용하여 공중합체 p(CEA-co-DEGDVE)의 제조

[68] 공중합체(p(CEA-co-DEGDVE))의 화학적 조성은 iCVD 반응기 내에 주입되는 단량체 간의 상대적인 유량비를 바꿔서 조절하였다. pCEA 호모폴리머와 서로 다른 세 조성(각각 CEA:DEGDVE=3:1, 1:1, 1:3의 유량비)의 공중합체를 합성하였고, 공중합체를 유량비에 따라 pC3D1, pC1D1, pC1D3로 명명하였다. 유량에 관한 정보는 표 1에 나타내었으며, 반응기의 압력은 60mTorr, 기판 온도는 30°C로 유지하였으며, 개시제를 라디칼로 분해하기 위해 필라멘트

온도는 130°C로 가열하였다.

[69]

[70] [표1]

단량체 유량 조건과 증착된 고분자의 XPS를 이용해 분석된 원소 백분율 및 CEA와 DEGDVE의 조성비

Name	Flow rate (sccm)			CEA:DEGDVE flow rate ratio	Atomic %			CEA:DEGDVE (in polymer film)
	CEA	DEGDVE	TBPO		C	N	O	
pCEA	0.47		0.48		68.0	10.2	21.8	
pC ₂ D ₁	0.49	0.17	0.48	3:1	68.0	9.1	22.9	84:16
pC ₁ D ₁	0.28	0.29	0.48	1:1	68.3	8.4	23.3	79:21
pC ₁ D ₃	0.14	0.44	0.48	1:3	68.8	6.8	24.4	66:34

[71]

[72] 실시예 1: 공중합체의 화학적 조성 및 표면 특성 분석

[73] 호모폴리머 및 공중합체의 표면의 화학적 조성비를 확인하기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 진행하였다. 결합 에너지(binding energy survey scan)와 N1s 고해상도 스펙트럼(high-resolution spectra)을 도 1(b)에 나타내었고 상기 데이터를 통해 정량화된 원소 백분율을 표 1에 요약하였다. 공중합체 내에 N은 CEA 단량체에만 존재하기 때문에 이를 통해 공중합체의 조성 변화를 관찰할 수 있다. 도 1(b)의 N1s 고해상도 스펙트럼에 나타낸 바와 같이 DEGDVE의 유량비가 증가할수록 N의 피크 강도(peak intensity)가 감소함을 확인할 수 있었다. XPS 원소 분석을 통해 공중합체를 구성하는 CEA와 DEGDVE의 조성비를 계산하였고, 이는 도 1(c)와 표 1에 나타낸 바와 같다. 도 1(d)에 나타낸 바와 같이 pCEA 호모폴리머와 공중합체의 FTIR(Fourier transform infrared) 분석을 진행하였다. 모든 고분자는 2250cm⁻¹의 파장에서 C≡N 스트레칭 모드 피크(stretching mode peak)를 보였고, 이 피크 강도(peak intensity)는 DEGDVE의 상대적인 유량이 증가할수록 감소하였다. 다른 특징적인 피크(peak), 예를 들어 2900에서 3000cm⁻¹에서의 CH₂ 스트레칭 피크(stretching peak), 1730cm⁻¹에서의 C=O 스트레칭 피크(stretching peak) 등은 p(CEA-co-DEGDVE)의 화학적 구조와 일치하였다. 특히 DEGDVE의 유량이 증가함에 따라 1160cm⁻¹에서의 에스테르기 피크(ester group peak)는 감소하였고, 1090cm⁻¹에서의 C-O-C 에테르 피크(ether peak)는 증가하였다. 이를 통해 공중합체 내에 화학적 조성이 조절되었고, 단량체의 다양한 기능성 작용기가 iCVD 공정을 통해 손상 받지 않았음을 확인할 수 있었다.

[74] 도 1(e)에 증착된 고분자들의 원자간력 현미경(atomic force microscope, AFM) 이미지를 나타내었다. 모든 박막은 iCVD의 표면성장 메커니즘으로 인한 등각 커버리지(conformal coverage) 특성 덕분에 20nm의 얇은 두께에서도 핀홀이나 디젯팅(dewetting)과 같은 결함(defect)을 나타내지 않았다. 또한 서로 다른 두

단량체간의 상 분리(phase segregation)를 보이지 않았고, 제곱루트제곱근(root-mean-square) 거칠기 또한 1nm 이하의 매우 낮은 수준을 나타내었으며, 이는 TFT로의 적용에 있어서 매우 중요한 이점으로 작용한다.

[75]

[76]

[77] 실시예 2: 공중합체 p(CEA-co-DEGDVE)의 전기적 특성 분석

[78] 합성된 고분자의 전기적인 특성을 분석하기 위해

금속-절연체-금속(metal-insulator-metal, MIM) 소자를 50nm 두께의 알루미늄 전극을 이용하여 제작하였다. 도 2(a)에 나타낸 바와 같이 각 고분자의 서로 다른 3개의 두께 스케일에서의 단위면적당 커패시턴스를 이용하여 유전상수를 계산하였고, 도 2(b)에 나타낸 바와 같이 25~30nm 두께의 고분자 박막의 전기장(electric field)에 따른 누설전류를 분석하였다. pCEA 호모폴리머의 유전상수는 12.8로 매우 높지만 누설전류가 매우 크고 파괴전압(breakdown field) 또한 0.2 MV/cm로 매우 낮은 수준이기 때문에 게이트 절연막으로의 활용을 기대하기 어렵다. pC1D3는 4MV/cm의 강한 전기장에서도 누설전류가 10^{-8} A/cm²로 매우 낮았지만 유전상수가 5.6으로 상대적으로 작은 수준이었다. 도 2(c)에 나타낸 바와 같이 가교제(DEGDVE)의 함량이 많아질수록 유전상수는 감소하지만 파괴전압은 증가함을 확인할 수 있었다. 이 중 특히, pC1D1은 6.2의 높은 유전상수와 3MV/cm 이상의 높은 파괴전압을 가진 최적의 조성이었으며, 이러한 높은 유전상수와 얇은 두께에서의 절연특성은 일반적인 고분자 물질로 얻기 매우 어려운 특성이다.

[79] pC1D1을 이용한 MIM 소자의 단면 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 이미지를 도 3(a)에 나타내었다. TEM 이미지를 통해 20nm 두께의 초박막 고분자 절연막은 거친 알루미늄 전극 표면에도 매우 균일하게 증착되었음을 확인할 수 있었다. 50, 30, 20nm 두께 수준의 pC1D1을 이용한 MIM 소자의 단위면적당 커패시턴스 vs. 주파수(frequency, f)와 전기장(electric field, E) 특성과 누설전류(J) vs. E 특성을 도 3(b)와 (c)에 나타내었다. 모든 소자는 pC1D1의 높은 유전상수로 인해 100nF/cm² 이상의 단위면적당 커패시턴스 값을 나타내었고, 특히 20nm 두께의 pC1D1을 이용한 소자에서는 270nF/cm² 정도의 높은 단위면적당 커패시턴스를 보였으며 이는 고분자 단일 절연막으로는 얻기 매우 어려운 수준이다. 모든 pC1D1 박막은 ± 2 MV/cm의 전기장 범위 내에서 3.2×10^{-8} A/cm² 이하의 매우 작은 누설전류를 보였는데, 이는 DEGDVE에 의한 충분한 가교 때문이다. 또한 용액공정을 이용하여 가교된 형태의 절연막을 합성하기 위해서는 보통 100°C 이상의 고온의 후처리 공정이 요구되는데 비해 본 발명에서는 iCVD를 이용하여 후처리 공정 없이 가교된 고분자 박막을 원-스텝(one-step)으로 합성이 가능하기 때문에 공정 또한 단순화할 수 있다.

[80]

[81] 실시예 3: 공중합체 p(CEA-co-DEGDVE) 절연막을 포함한 MIM 소자의 기계적

유연성 분석

- [82] 기계적인 유연성 확인을 위해 MIM 소자를 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN) 기판 위에 제작하였다. 유연성은 절연막에 1.5MV/cm의 전기장을 지속적으로 가한 상태에서 소자에 인장변형(tensile strain)을 가하는 방식으로 테스트하였다. 그 결과 pC1D1을 이용한 MIM 소자는 2.22%의 인장 변형에서도 절연특성을 유지하였다. 반면에 pC1D1과 비슷한 유전상수와 절연특성을 가진 Al_2O_3 무기물 절연막은 1.33%의 인장 변형을 가했을 때 절연특성을 잃어버리는 것이 관찰할 수 있었다.

[83]

- [84] 제조예 2: iCVD 공정을 이용하여 공중합체 p(HEA-co-DEGDVE)의 제조

- [85] 제조예 1에서와 마찬가지로, p(HEA-co-DEGDVE)의 화학적 조성은 iCVD 반응기 내에 주입되는 단량체 간의 상대적인 유량비를 바꿔서 조절하였다. pHEA 호모폴리머와 서로 다른 세 조성(각각 약 HEA:DEGDVE=1:2, 1:4, 1:6의 유량비)의 공중합체를 합성하였고, 공중합체를 유량비에 따라 pH1D2, pH1D4, pH1D6로 명명하였다. 유량에 관한 정보는 표 2에 나타내었으며, 반응기의 압력은 70mTorr, 기판 온도는 30°C로 유지하였으며, 개시제를 라디칼로 분해하기 위해 필라멘트 온도는 130°C로 가열하였다.

[86]

- [87] [표2]

단량체 (HEA, DEGDVE) 유량 조건과 중합된 고분자의 XPS를 이용해 분석된 원소 백분율

Name	Flowrate (sccm)			CEA:DEGDVE flowrate ratio	Atomic %	
	CEA	DEGDVE	TBPO		C	O
pCEA	0.73		0.48		64.1	35.9
pH1D2	0.48	0.87	0.48	1:2	67.0	33.0
pH1D4	0.36	1.31	0.48	1:4	67.5	32.5
pH1D6	0.24	1.35	0.48	1:6	67.6	32.4

[88]

- [89] 실시예 4: 제조된 공중합체 p(HEA-co-DEGDVE)의 전기적 특성 분석

- [90] 합성된 p(HEA-co-DEGDVE)를 실시예 2에서와 마찬가지로 50 nm 두께의 알루미늄 전극을 이용한 MIM 소자를 통해 전기적 절연 특성을 분석하였다. 도 4(b)와 도 4(c)에 나타낸 바와 같이 각 고분자의 유전상수와 40 nm 두께에서의 누설전류 특성을 분석한 결과, pHEA 호모폴리머는 실시예 2의 pCEA 호모폴리머와 마찬가지로 유전상수는 14로 높은 수준이었지만 누설전류가 매우 크고 파괴전압(breakdown field) 또한 0.1 MV/cm로 매우 낮은 수준이었다. 가교제(DEGDVE)가 첨가되면 유전상수는 상대적으로 감소하지만 얇은 두께에서의 절연강도가 크게 증가하였고, 특히 pH1D6은 파괴전압이 4.8

MV/cm로 매우 강한 절연강도를 나타내었다. 도 4(d)에 나타낸 바와 같이 DEGDVE의 함량이 많아질수록 유전상수는 감소하지만 파괴전압은 증가하였다. 이는 실시예 2에서 같은 경향으로, 이러한 높은 유전상수와 얇은 두께에서의 절연특성은 일반적인 고분자 물질로 얻기 매우 어려운 특성이다.

[91]

[92] 실시예 5: 공중합체 p(CEA-co-DEGDVE) 절연막의 소자 특성 분석

[93] pC1D1 절연막을 p-형(p-type)

2,7-디옥틸[1]벤조티에노[3,2-b][1]벤조티오펜(2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene, C8-BTBT)을 반도체로 이용하는 바텀-게이트 TFT(bottom-gate TFT)와 n-형(n-type) 인듐-갈륨-징크-옥사이드(indium-gallium-zinc-oxide, IGZO)를 반도체로 이용하는 탑-게이트 TFT(top-gate TFT)에 적용하였고, 소자 구조는 각각 도 5(a)와 도 5(d)에 나타내었다. 저전압 구동을 위해 C8-BTBT TFT의 경우 34nm, IGZO TFT의 경우 27nm의 매우 얇은 두께의 pC1D1 게이트 절연막을 이용하였고, 소자의 각 파라미터는 표 3에 나타내었다. C8-BTBT TFT의 트랜스퍼 곡선(transfer curve)(도 5(b))에 나타냈듯이, TFT는 -5V이내의 매우 낮은 전압 범위에서 구동되었고 문턱전압(threshold voltage, V_T) 또한 -2V로 매우 낮았다. 소자에서 히스테리시스(히스테리시스)는 관찰되지 않았고, 높은 이동도, 매우 작은 문턱전압 이하에서의 기울기(subthreshold swing) (S.S.), 높은 온/오프 비율(on/off ratio) (I_{on}/I_{off})가 관찰되었다. 이러한 고성능의 소자 특성과 높은 단위면적당 커패시턴스로 인해 높은 수준의 드레인 전류를 저전압에서도 얻을 수 있었고 (도 5(c)의 아웃풋 곡선(output curve)), 이는 유기발광다이오드의 구동 회로와 같은 높은 드레인 전류가 요구되는 분야에 적합할 것으로 기대된다.

바텀-게이트(bottom-gate) 형태의 TFT 소자 외에도 iCVD는 용매를 사용하지 않기 때문에 아래에 있는 층(underlying layer)에 손상을 주지 않아 pC1D1 절연막은 탑-게이트(top-gate) 형태의 TFT 소자에도 적합하다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 고성능의 IGZO TFT를 저전압에서 구동할 수 있었다. C8-BTBT 소자와 유사하게 pC1D1의 높은 단위면적당 커패시턴스로 인해 IGZO TFT는 $\pm 3V$ 이내에 구동이 가능했고, 이동도와 I_{on}/I_{off} 또한 30, 10^7 이상으로 매우 높았다(표 3).

[94]

[95] [표3]

	C_i (nF/cm ²)	V_T (V)	μ_{eff} (cm ² /Vs)	S.S. (mV/decade)	I_{on}/I_{off}
C8-BTBT (bottom-gate)	160.6	-2.0 (± 0.1)	1.82 (± 0.02)	98.5 (± 8.3)	$> 10^6$
IGZO (top-gate)	203.9	-1.6 (± 0.3)	30.5 (± 0.5)	200.9 (± 2.2)	$> 10^7$

[96]

[97] 마지막으로, 도 5(a)에 나타난 TFT에 인장 변형을 가하지 않았을 때(pristine)와 인장 변형을 가했을 때의 트랜스퍼 곡선(transfer curve)을 도 6(b)에 나타내었다. 소자에 인장 변형을 가했을 때 도 6(b)에 점선으로 나타난 게이트 누설 전류는 낮은 수준으로 유지되었다. 2.1%까지 인장 변형을 가했을 때 V_T 와 $S.S.$ 변화량은 각각 $-0.2V$, $\pm 9.0mV/decade$ 로 무시할 수 있을 만큼 낮은 수준이었고, C8-BTBT 반도체의 다결정 특성으로 인해 이동도만 소폭 감소하였으나, 여전히 $1.2cm^2/Vs$ 이상으로 높은 수준이 유지되었다.

[98]

[99] 본 발명의 실시예를 통하여 기상 증착 공정인 iCVD를 이용하여 고유전율의 초박막 고분자 절연막을 제조하는 데에 있어서, CEA, HEA 단량체의 강한 극성을 가진 사이아나이드, 히드록시 작용기로 인해 유전상수를 증가시켰고, DEGDVE를 이용한 가교를 통해 절연특성을 향상시켰으며, 공중합체 박막의 유전상수와 절연특성은 가교제의 함량에 따라 조절하였다. 공중합체내의 CEA와 DEGDVE 함량 또는 HEA와 DEGDVE 함량은 합성된 박막이 높은 유전상수와 우수한 절연특성 모두를 가질 수 있도록 최적화되었고, 최적화된 박막은 높은 유전상수와 50nm 이하의 매우 얇은 두께에서도 매우 작은 누설전류만 나타내었다. 이를 유기반도체뿐만 아니라 산화물반도체를 이용한 TFT에 적용하여 고성능 TFT를 제작할 수 있었고, 유기반도체를 이용한 TFT는 유연기판에 적용하여 인장 변형을 가했을 때도 TFT의 높은 성능을 유지하였다. 본 발명에서 합성된 고유전율의 초박막 게이트 절연막은 미래 유연전자소자에서 구동전압을 낮추는 데 핵심적인 역할을 할 것으로 기대된다.

[100]

산업상 이용가능성

[101] 본 발명에 따른 기상 증착 공정인 iCVD를 이용하여 고유전율의 초박막 고분자 절연막을 제조하는 데에 있어서, CEA, HEA 단량체와 같이 강한 극성을 가진 사이아나이드 또는 히드록시 작용기를 포함한 단량체를 첨가함으로써 유전상수를 증가시키고, DEGDVE와 같이 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제를 통해 절연특성을 향상시킬 수 있다. 상기 단량체의 함량을 조절하여 합성된 박막이 높은 유전상수와 우수한 절연특성을 가짐과 동시에 매우 얇은 두께에서도 매우 작은 누설전류를 나타낼 수 있는 효과가 있다.

[102]

또한, 상기 절연막을 유기반도체뿐만 아니라 산화물반도체를 이용한 TFT에 적용하여 고성능 TFT를 제작할 수 있고, 유기반도체를 이용한 TFT는 유연기판에 적용하여 인장 변형을 가했을 때도 TFT의 높은 성능을 유지하여, 미래 유연전자소자에서 구동전압을 낮추는 데 핵심적인 역할을 할 수 있다.

[103]

[104] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의

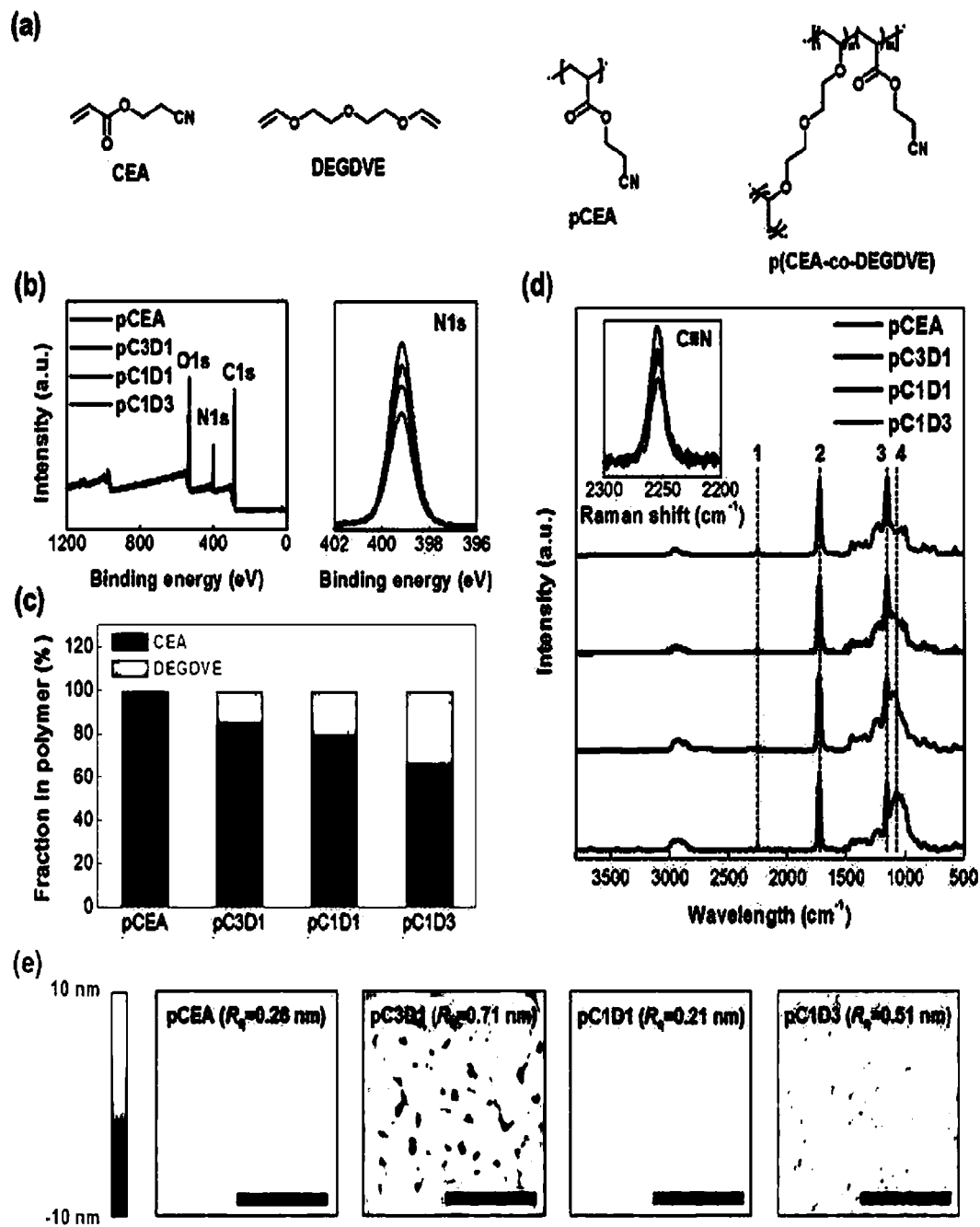
통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

청구범위

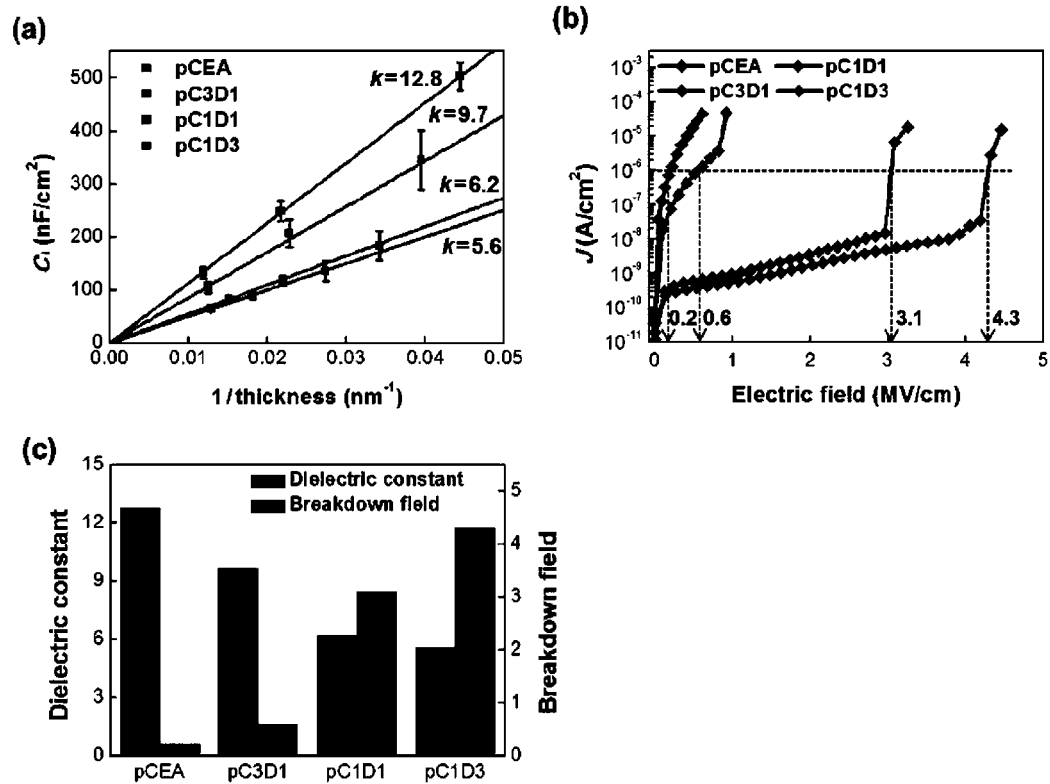
- [청구항 1] 사이아나이드 또는 히드록시 작용기를 가진 단량체 및 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제를 iCVD 반응기 내로 유입시키면서 기판 상에 사이아나이드 또는 히드록시 작용기를 가진 단량체 및 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제의 공중합체를 형성하는 단계를 포함하는 개시체를 사용한 화학기상증착(iCVD)을 이용한 고분자 절연막의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 사이아나이드 또는 히드록시 작용기를 가진 단량체는 2-시아노에틸 아크릴레이트(2-cyanoethyl acrylate), 시아노메틸 아크릴레이트(cyanomethyl acrylate), 비닐벤질 사이아나이드(vinylbenzyl cyanide), 2-히드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate), 2-히드록시프로필 아크릴레이트(2-hydroxypropyl acrylate), 2-히드록시부틸 아크릴레이트(2-hydroxybutyl acrylate) 및 2-히드록시에틸 메타아크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 절연막의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제는 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르(di(ethylene glycol) divinyl ether, DEGDVE), 1,4-부탄다이올 디비닐에테르(1,4-butanediol divinyl ether), 트리(에틸렌글리콜)디비닐에테르(tri(ethylene glycol) divinyl ether) 및 테트라(에틸렌글리콜)디비닐에테르(tetra(ethylene glycol) divinyl ether)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 절연막의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 사이아나이드 또는 히드록시 작용기를 가진 단량체와 상기 디비닐에테르 작용기를 가진 가교제의 투입량(몰비)은 1:0.11~0.67인 것을 특징으로 하는 고분자 절연막의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 기판은 유리, 금속, 금속산화물, 목재, 종이, 섬유, 플라스틱, 고무, 피혁 및 실리콘으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 고분자 절연막의 제조방법.
- [청구항 6] 기판 위에 2-시아노에틸 아크릴레이트와 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르의 공중합체가 20~200nm의 두께로 증착되고 5.6~13의 유전상수, 0.2~4MV/cm의 파괴전압 및 30~300nF/cm²의 단위면적당 커패시턴스를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 절연막.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트와 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르의 몰비율이 1:0.25~0.50인 것을 특징으로 하는 고분자 절연막.
- [청구항 8] 기판 위에 2-히드록시에틸 아크릴레이트와 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르의 공중합체가 20~200nm의 두께로 증착되고 6.2~14의 유전상수, 0.1~4.8MV/cm의 파괴전압 및 30~300nF/cm²

- 의 단위면적당 커패시턴스를 가지는 것을 특징으로 하는 고분자 절연막.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 2-히드록시에틸 아크릴레이트와 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르의 몰비율이 1:0.50~0.60인 것을 특징으로 하는 고분자 절연막.
- [청구항 10] 제6항 또는 제8항의 고분자 절연막을 포함하는 박막 트랜지스터 소자.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 박막 트랜지스터 소자는 바텀 게이트(bottom gate) 박막 트랜지스터 소자, 탑 게이트(top gate) 박막 트랜지스터 소자 또는 IGZO 박막 트랜지스터 소자인 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 소자.

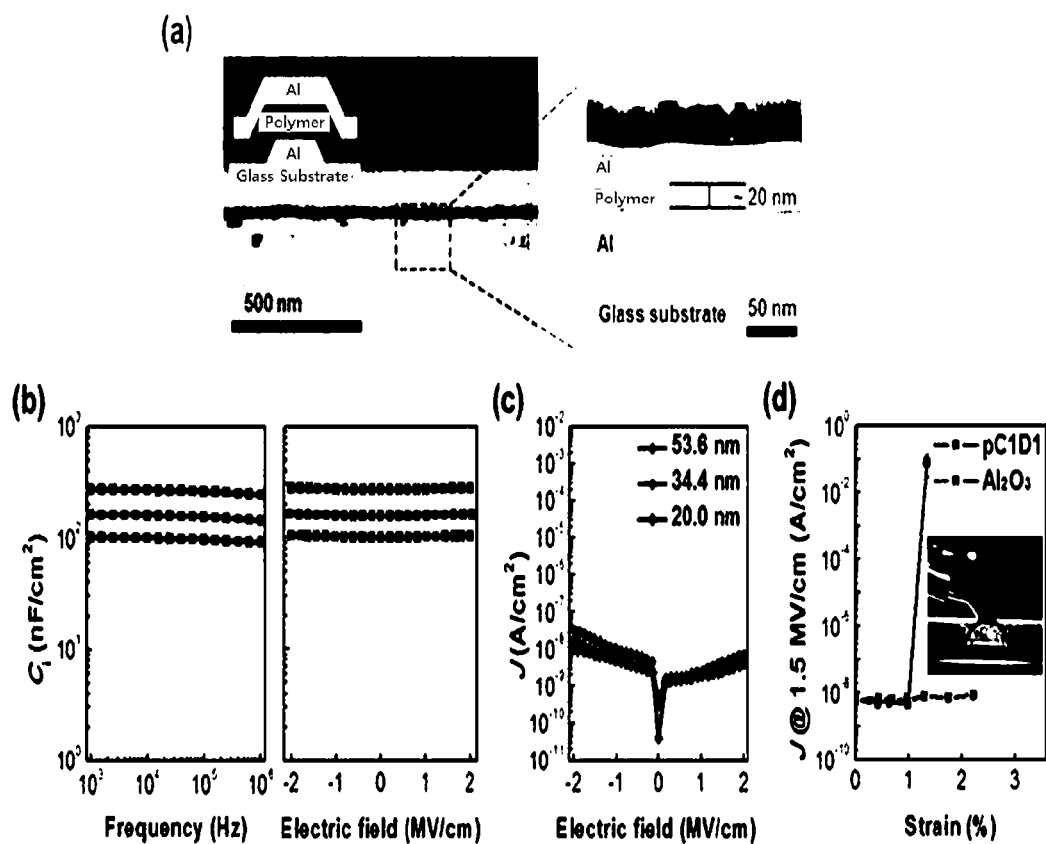
[도 1]



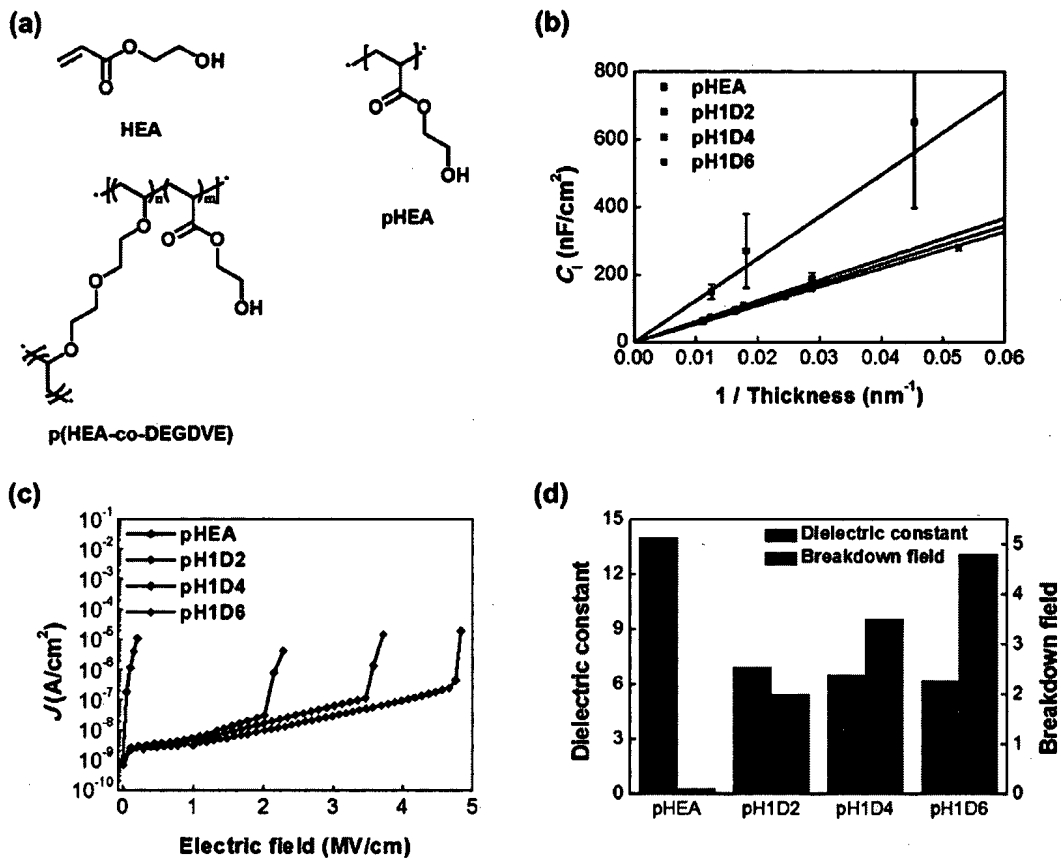
[도2]



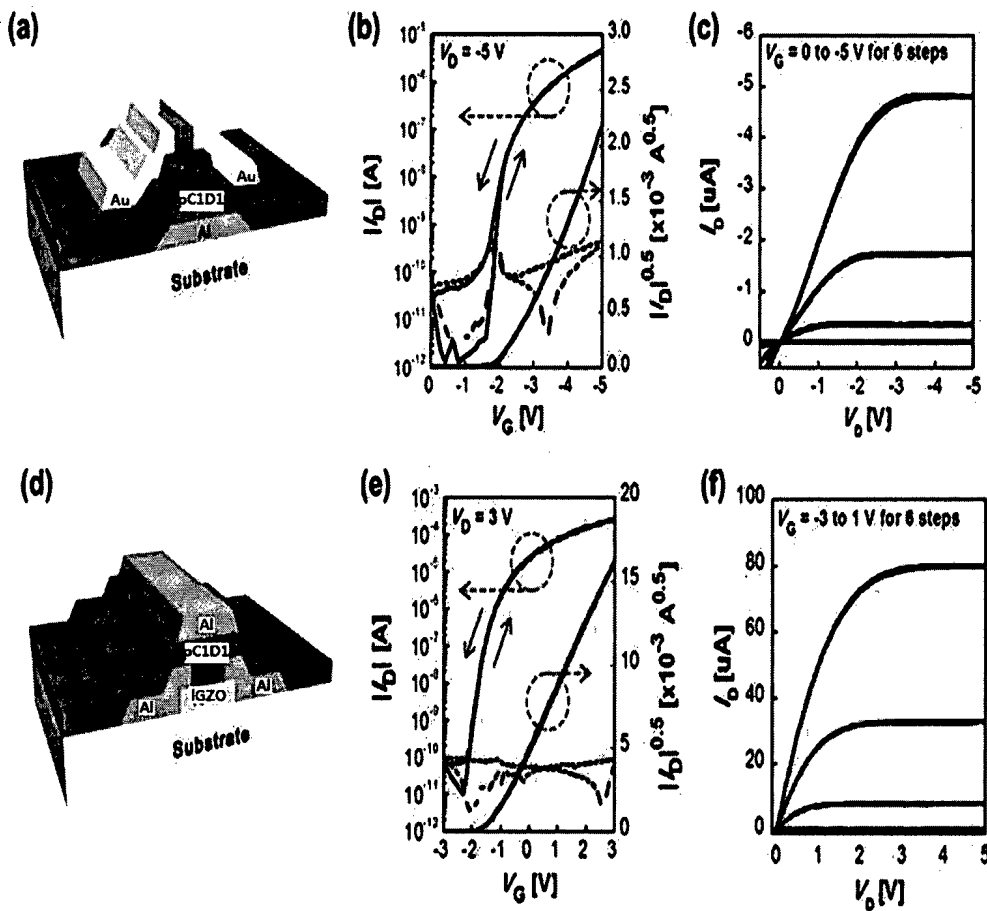
[도3]



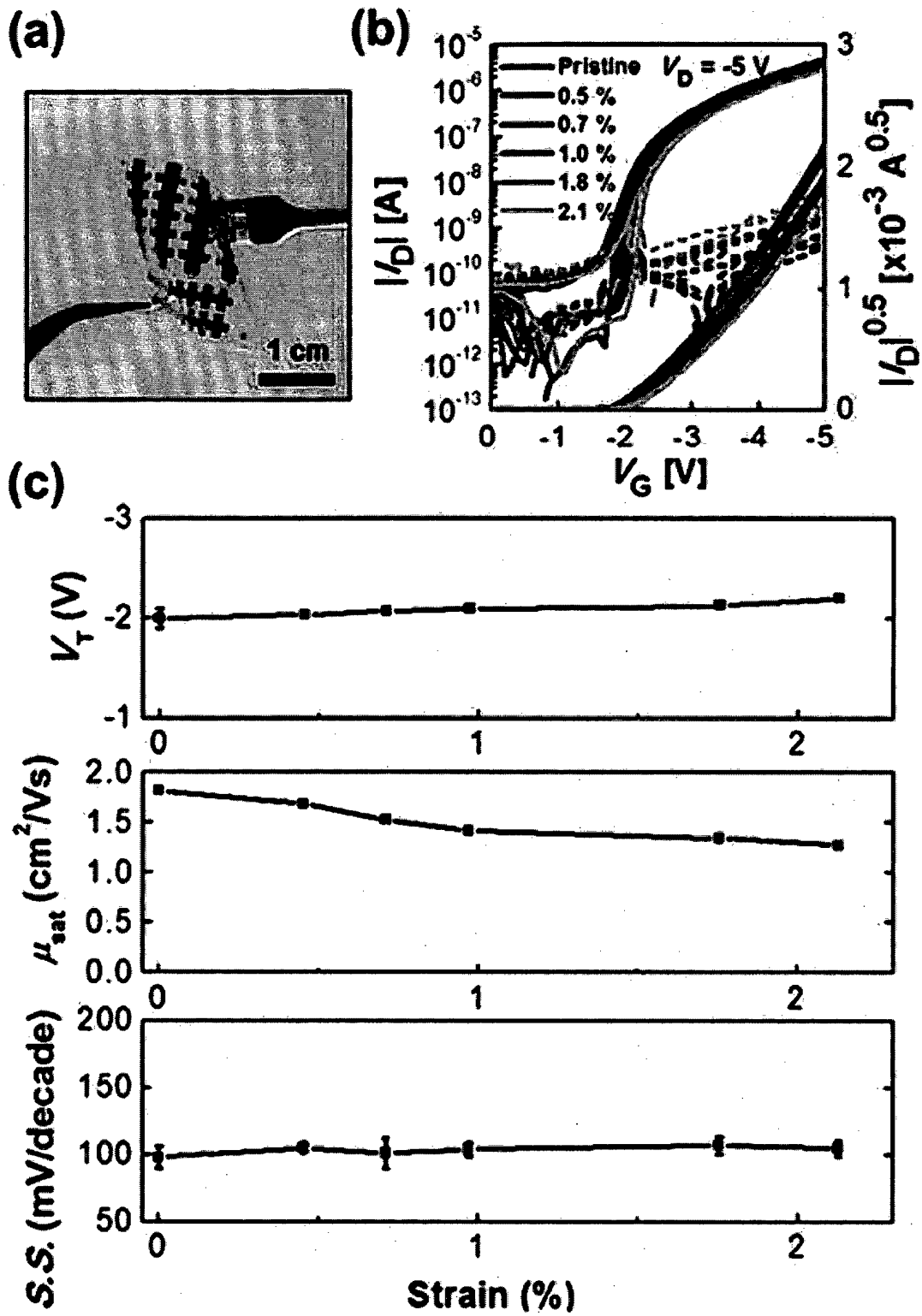
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/008697**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C23C 16/44(2006.01)i, C23C 16/448(2006.01)i, H01L 29/49(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 16/44; F28F 13/18; C23C 22/00; B05D 5/08; H01L 21/336; B05D 1/00; H01L 29/786; H01B 3/30; C07F 7/28; C07F 7/18; C23C 16/448; H01L 29/49

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: cyanogenation, hydroxy, iCVD, copolymer, insulation, transistor, divinyl ether

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0125666 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 09 November 2015 See paragraphs [0023], [0063], [0092] and claims 1-3, 16-18, 27, 44, 58, 59, 65, 66.	1-11
Y	KR 10-1001441 B1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 14 December 2010 See paragraphs [0060], [0070], [0089], claims 11, 12, 17, 21 and figure 1.	1-7,10,11
Y	KR 10-2012-0130981 A (LG DISPLAY CO., LTD.) 04 December 2012 See paragraphs [0049], [0060] and claims 1-3.	8,9
A	KR 10-2008-0102109 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 24 November 2008 See paragraph [0035] and claim 1.	1-11
A	EP 2028432 A1 (UNIVERSITE DE MONS-HAINAUT) 25 February 2009 See paragraphs [0059], [0064] and claim 6.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 JANUARY 2018 (15.01.2018)

Date of mailing of the international search report

16 JANUARY 2018 (16.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/008697

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0125666 A	09/11/2015	AU 2014-216079 A1	24/09/2015
		CA 2901023 A1	21/08/2014
		CN 105121036 A	02/12/2015
		EP 2956248 A1	23/12/2015
		JP 2016-516100 A	02/06/2016
		RU 2015139151 A	21/03/2017
		US 2014-0314982 A1	23/10/2014
		US 2016-0159038 A1	09/06/2016
		US 2017-0043373 A1	16/02/2017
		US 9498934 B2	22/11/2016
		WO 2014-127304 A1	21/08/2014
KR 10-1001441 B1	14/12/2010	CN 1916004 A	21/02/2007
		CN 1916627 A	21/02/2007
		JP 04791778 B2	12/10/2011
		JP 2006-070029 A	16/03/2006
		KR 10-2006-0016298 A	22/02/2006
		US 2006-0041096 A1	23/02/2006
		US 2009-0230388 A1	17/09/2009
		US 7560580 B2	14/07/2009
		US 8367771 B2	05/02/2013
KR 10-2012-0130981 A	04/12/2012	NONE	
KR 10-2008-0102109 A	24/11/2008	EP 1995799 A2	26/11/2008
		EP 1995799 A3	06/10/2010
		EP 2575188 A2	03/04/2013
		EP 2575188 A3	17/04/2013
		EP 2575188 B1	21/05/2014
		US 2008-0283829 A1	20/11/2008
		US 8003729 B2	23/08/2011
EP 2028432 A1	25/02/2009	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23C 16/44(2006.01)i, C23C 16/448(2006.01)i, H01L 29/49(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23C 16/44; F28F 13/18; C23C 22/00; B05D 5/08; H01L 21/336; B05D 1/00; H01L 29/786; H01B 3/30; C07F 7/28; C07F 7/18; C23C 16/448; H01L 29/49

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 사이아나이드, 히드록시, iCVD, 공중합체, 절연, 트랜지스터, 디비닐에테르

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0125666 A (메사주세즈 인스티튜트 오브 테크놀로지) 2015.11.09 단락 [0023], [0063], [0092] 및 청구항 1-3, 16-18, 27, 44, 58, 59, 65, 66 참조.	1-11
Y	KR 10-1001441 B1 (삼성전자주식회사) 2010.12.14 단락 [0060], [0070], [0089], 청구항 11, 12, 17, 21 및 도면 1 참조.	1-7, 10, 11
Y	KR 10-2012-0130981 A (엘지디스플레이 주식회사) 2012.12.04 단락 [0049], [0060] 및 청구항 1-3 참조.	8, 9
A	KR 10-2008-0102109 A (삼성전자주식회사) 2008.11.24 단락 [0035] 및 청구항 1 참조.	1-11
A	EP 2028432 A1 (UNIVERSITE DE MONS-HAINAUT) 2009.02.25 단락 [0059], [0064] 및 청구항 6 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 01월 15일 (15.01.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 01월 16일 (16.01.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

배근태

전화번호 +82-42-481-3547



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2015-0125666 A	2015/11/09	AU 2014-216079 A1	2015/09/24
		CA 2901023 A1	2014/08/21
		CN 105121036 A	2015/12/02
		EP 2956248 A1	2015/12/23
		JP 2016-516100 A	2016/06/02
		RU 2015139151 A	2017/03/21
		US 2014-0314982 A1	2014/10/23
		US 2016-0159038 A1	2016/06/09
		US 2017-0043373 A1	2017/02/16
		US 9498934 B2	2016/11/22
		WO 2014-127304 A1	2014/08/21
KR 10-1001441 B1	2010/12/14	CN 1916004 A	2007/02/21
		CN 1916627 A	2007/02/21
		JP 04791778 B2	2011/10/12
		JP 2006-070029 A	2006/03/16
		KR 10-2006-0016298 A	2006/02/22
		US 2006-0041096 A1	2006/02/23
		US 2009-0230388 A1	2009/09/17
		US 7560580 B2	2009/07/14
		US 8367771 B2	2013/02/05
KR 10-2012-0130981 A	2012/12/04	없음	
KR 10-2008-0102109 A	2008/11/24	EP 1995799 A2	2008/11/26
		EP 1995799 A3	2010/10/06
		EP 2575188 A2	2013/04/03
		EP 2575188 A3	2013/04/17
		EP 2575188 B1	2014/05/21
		US 2008-0283829 A1	2008/11/20
		US 8003729 B2	2011/08/23
EP 2028432 A1	2009/02/25	없음	