



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월03일

(11) 등록번호 10-1457304

(24) 등록일자 2014년10월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 3/10 (2006.01) *H01B 17/56* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0119237
 (22) 출원일자 2013년10월07일
 심사청구일자 2013년10월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2011517468 A
 JP2010534739 A
 KR1019990081803 A
 KR1020070096255 A

- (73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
- (72) 발명자
이진균
인천 연수구 해돋이로84번길 30, 102동 102호 (송도동, 송도금호어울림)
- 지중회**
서울 양천구 신목로16길 30, 104동 1302호 (신정동, 목동현대아파트)
- (74) 대리인
특허법인대백

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 윤여민

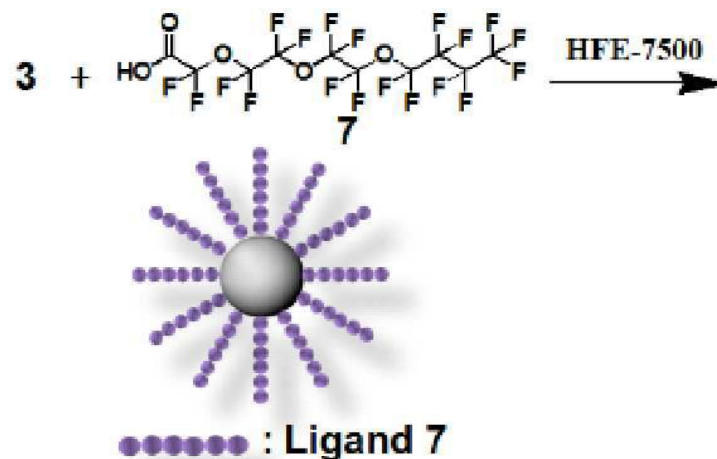
(54) 발명의 명칭 **고유전을 절연재료의 제조방법 및 상기 고유전을 절연재료를 이용한 절연소자**

(57) 요약

본 발명은 고불소계 용제에 고유전을 나노입자 및 고불소계 카르복실산 리간드를 넣고 반응시키는 단계(제1단계); 상기 반응 종료 후 아세톤으로 고불소계 카르복실산 리간드로 치환된 고유전을 나노입자를 회수하는 단계(제2단계); 및 잔여 아세톤을 제거하는 단계(제3단계)를 포함하는, 고유전을 절연재료의 제조방법을 제공한다.

따라서 고불소계 용제에서 용액공정이 가능한 고유전을 절연재료를 제공한다. 고불소계 용제에 용해된 용액 상태의 고유전을 절연재료는 다양한 인쇄기법을 통하여 트랜지스터, 태양전지 등의 절연소자로 이용할 수 있다. 또한 유전체층 하부에 형성되는 유기 반도체 층에 고불소계 용제가 화학적, 물리적, 전기적 손상을 입히지 않으므로 고품질의 층을 적층할 수 있다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415125077

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 부품소재산업경쟁력향상(소재부품기술개발)

연구과제명 유연 전자 소자 적용을 위한 용액 공정용 고불소계 고유전율 절연 복합재료 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2012.12.01 ~ 2013.11.30

특허청구의 범위

청구항 1

고불소계 용제에 고유전을 나노입자 및 고불소계 카르복실산 리간드를 넣고 반응시키는 단계(제1단계);

상기 반응 종료 후 아세톤으로 고불소계 카르복실산 리간드로 치환된 고유전을 나노입자를 회수하는 단계(제2단계); 및

잔여 아세톤을 제거하는 단계(제3단계)

를 포함하는, 고유전을 절연재료의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 고불소계 용제 100 중량부에 대하여, 고유전을 나노입자 10 내지 20 중량부 및 고불소계 카르복실산 리간드 30 내지 60 중량부를 넣고 반응시키는 것을 특징으로 하는, 고유전을 절연재료의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 고불소계 용제는 하이드로플로로에테르, (hydrofluoroethers), 과불소화 탄소(Perfluorocarbon), 수불화탄소(hydrofluorocarbons) 및 불소화 방향족 용제(fluorinated aromatic solvents)로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는, 고유전을 절연재료의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

고유전을 나노입자는, 산화하프늄(Hafnium oxide), 산화지르코늄(Zirconium oxide) 및 타이타늄산바륨(Barium titanate)에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 고유전을 절연재료의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 고불소계 카르복실산 리간드는, 에테르기를 가지며 불소 함량이 60 내지 64%인 것을 특징으로 하는, 고유전을 절연재료의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 고불소계 카르복실산 리간드는,

퍼플로오로-3,6,9-트리옥사트리데케노익애시드(perfluoro-3,6,9-trioxatridecanoic acid), 퍼플로오로 포스포닉 애시드(perfluoro phosphonic acid), (7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-헵타데카플루오로테트라데카노익애시드(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptafluorotetradecanoic acid), 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)말로닉애시드(2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heptafluorododecyl)malonic acid), 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,14,14,14-헥사데카플루오로-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)테트라데카노익애시드(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,14,14,14-hexafluoro-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heptafluorododecyl)tetradecanoic acid), 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,12,12,12-헥사데카플루오로도데실)말로닉 애시드 (2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heptafluorododecyl)-2-

(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,12,12,12-hexadecafluorododecyl)malonic acid), 퍼플로오로데카오닉 애시드(perfluorodecanoic acid) 및 퍼플로오로옥타데카오닉 애시드(perfluorooctadecanoic acid)로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는, 고유전율 절연재료의 제조방법.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 따른 고유전율 절연재료를 고분소계 용제에 용해시키고 박막성형하여 얻어진 절연소자.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 절연소자는 트랜지스터, 태양전지, 코팅제, 비휘발성 메모리, 플렉시블 디스플레이의 백플레인, 2차전지 전해질, 유연집적회로, 유연전자종이 디스플레이 및 유연 스마트폰용 디스플레이로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상에 적용되는 것을 특징으로 하는 절연소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고유전율 절연재료에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 화학적 안정성이 뛰어난 용제에서 용액공정이 가능한 고유전율 절연재료의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로, 반도체소자 또는 다층배선판 미세화, 고집적화, 고밀도화가 진행됨에 따라, 고유전율 절연재료가 요구되고 있다. 반도체소자 버퍼코트막, 또는 다층배선판 층간절연막으로 넓게 사용되는 것은, 실리콘 산화막, 실리콘 질화막, 폴리이미드 수지 등이 사용되며 비유전율을 각각 4 ~ 5, 7 ~ 9, 3.5 ~ 4 정도이다.

[0003] 특히, 불소수지는, 고내열성, 고내약품성 등이 우수한 특성을 갖기 때문에, 불소 수지를 이용한 절연재료의 개발이 활발하다. 그러나 반도체소자 또는 다층배선판은, 배선금속이나 다른 무기계 절연막과의 복합체로, 그 제조공정 및 실장공정에서, 200 ~ 450℃의 고온에 켜이므로, 불소수지가 낮은 유리전이온도, 고온에서의 유동성 또는 작은 탄성율, 및 높은 선팅창계수는, 소자 또는 배선판의 신뢰성저하를 일으키므로 절연재료의 사용이 어렵다.

[0004] 일본 공개특허공보 평6-340710에는, 트리아진고리 함유 불소계 중합체가 기재되어 있는데, 이 중합체의 박막을 갖는 전자물품이나 절연재료는 개시되어 있지 않다.

[0005] 한편 대한민국 공개특허공보 제10-2006-0025788호에 따르면 상기한 바와 같은 불소 수지 또는 불소계 용제를 이용하여 주형산화막 및 회생산화막 패턴을 제거하고 린스 및 건조 공정을 진행하므로써, 하부전극들의 쓰러짐을 방지할 수 있으며, 보다 깨끗하고 빠르게 공정들을 진행할 수 있는 커패시터의 제조 방법에 대하여 개시하고 있다.

[0006] 그러나 전자기기의 대면적화 및 유연화에 대한 요구를 만족시키기 위해, 화학적 안정성이 뛰어난 불소계 용제를 사용하여 용액공정으로 제조되는 고유전율 절연재료는 개시된 바가 없으며, 불소계 용제에 용해되어 용액 상으로 다양한 전자재료에 인쇄 기법을 통하여 제조될 수 있는 가능한 고유전율 절연재료를 개발이 여전히 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 고분소계 용제에서 용액공정이 가능한 고유전율 절연재료의 제조방법을 제공하며, 고유전율 절연재료를 이용한 절연소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 고분소계 용제에 고유전율 나노입자 및 고분소계 카르복실산 리간드를 넣고 반응시키는 단계(제1단

계); 상기 반응 종료 후 아세톤으로 고불소계 카르복실산 리간드로 치환된 고유전을 나노입자를 회수하는 단계(제2단계); 및 잔여 아세톤을 제거하는 단계(제3단계)를 포함하는, 고유전을 절연재료의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한 상기 고불소계 용제 100 중량부에 대하여, 고유전을 나노입자 10 내지 20 중량부 및 고불소계 카르복실산 리간드 30 내지 60 중량부를 넣고 반응시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0010] 또한 상기 고불소계 용제는 하이드로플로로에테르(hydrofluoroethers), 과불소화 탄소(Perfluorocarbon), 수불화탄소(hydrofluorocarbons) 및 불소화 방향족 용제(fluorinated aromatic solvents)로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0011] 또한 고유전을 나노입자는, 산화하프늄(Hafnium oxide), 산화지르코늄(Zirconium oxide) 및 타이타늄산바륨(Barium titanate)에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0012] 또한 상기 고불소계 카르복실산 리간드는, 에테르기를 가지며 불소 함량이 60 내지 64% 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0013] 또한 상기 고불소계 카르복실산 리간드는, 퍼플로오로-3,6,9-트리옥사트리데칸오익애시드(perfluoro-3,6,9-trioxatridecanoic acid), 퍼플로오로 포스포닉 애시드(perfluoro phosphonic acid), (7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-헵타데카플루오로테트라데카노익애시드(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-heptadecafluorotetradecanoic acid), 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)말로닉애시드(2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heptadecafluorododecyl)malonic acid), 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,14,14,14-헥사데카플루오로-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)테트라데카노익애시드(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,14,14,14-hexadecafluoro-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heptadecafluorododecyl)tetradecanoic acid), 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,12,12,12-헥사데카플루오로도데실)말로닉 애시드 (2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heptadecafluorododecyl)-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,12,12,12-hexadecafluorododecyl)malonic acid), 퍼플로오로데카오닉 애시드(perfluorodecanoic acid) 및 퍼플로오로옥타데카오닉 애시드(perfluorooctadecanoic acid)로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0014] 또한 고유전을 절연재료를 고불소계 용제에 용해시키고 박막성형하여 얻어진 절연소자를 제공한다.

[0015] 또한 상기 절연소자는 트랜지스터, 태양전지, 코팅제, 비휘발성 메모리, 플렉시블 디스플레이의 백플레인, 2차 전지 전해질, 유연집적회로, 유연전자종이 디스플레이(display) 및 유연 스마트폰용 디스플레이로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상에 적용되는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 고유전을 절연재료의 제조방법에 의하면, 고불소계 용제에서 용액공정이 가능한 고유전을 절연재료를 제공한다. 고불소계 용제에 용해된 용액 상태의 고유전을 절연재료는 다양한 인쇄기법을 통하여 트랜지스터, 태양전지 등의 절연소자로 이용할 수 있다. 또한 유전체층 하부에 형성되는 유기 반도체 층에 고불소계 용제가 화학적, 물리적, 전기적 손상을 입히지 않으므로 고품질의 층을 적층할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 박막 트랜지스터의 구성도,

도 2a는 하프늄 이소프로폭사이드 이소프로판올(hafnium isopropoxide isopropanol)과 하프늄 클로라이드(hafnium chloride)에 트리옥틸포스파인 옥사이드(trioctylphosphine oxide, TOPO)를 첨가하여 TOPO가 캡핑된 산화하프늄 나노입자를 합성하는 과정을 나타내는 모식도,

도 2b는 지르코늄 이소프로폭사이드 이소프로판올(Zirconium isopropoxide isopropanol)과 지르코늄 클로라이드(zirconium chloride) 첨가하여 TOPO가 캡핑된 산화지르코늄 나노입자를 합성하는 과정을 나타내는 모식도,

도 3은 산화하프늄 나노입자를 고불소계 용제에 분산시킨 고유전을 절연재료의 TEM 이미지,

도 4는 산화지르코늄 나노입자를 고불소계 용제에 분산시킨 고유전을 절연재료의 TEM 이미지,

도 5는 고불소계 용제에서 산화하프늄 나노입자를 둘러싸고 있는 리간드가 고불소계 카르복실산 리간드로 치환되는 과정을 나타내는 모식도,

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 고불소계 용제의 선-결합 구조식,

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 산화하프늄 나노입자로 제조된 고유전을 절연재료를 고불소계 용제 분산시킨 사진,

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 산화지르코늄 나노입자로 제조된 고유전을 절연재료를 고불소계 용제 분산시킨 사진,

도 9 및 도 10은 본 발명에 따른 절연소자의 유전율을 각각 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명은 고불소계 용제에 고유전을 나노입자 및 고불소계 카르복실산 리간드를 넣고 반응시키는 단계(제1단계); 상기 반응 종료 후 아세톤으로 고불소계 카르복실산 리간드로 치환된 고유전을 나노입자를 회수하는 단계(제2단계); 및 잔여 아세톤을 제거하는 단계(제3단계)를 포함하는, 고유전을 절연재료의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 상기 고유전을 절연재료는 화학적 안정성이 뛰어난 고불소계 용제에서 용액공정이 가능하여 다양한 인쇄 기법을 통해 트랜지스터에 적용되는 절연소자를 제공할 수 있다.
- [0020] 상기 고불소계 용제 100 중량부에 대하여, 고유전을 나노입자 10 내지 20 중량부 및 고불소계 카르복실산 리간드 30 내지 60 중량부를 넣고 반응시킬 수 있다.
- [0021] 상기 고불소계용제는 하이드로플로로에테르(hydrofluoroethers), 과불소화 탄소(Perfluorocarbon), 수불화탄소(hydrofluorocarbons) 및 불소화 방향족 용제 (fluorinated aromatic solvents)로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0022] 상기 HFE는 복합 유기 용제로써 낮은 점성, 높은 분자량 덕분에 상온에서 액체이고 따라서 고유전을 절연재료를 용액공정에 사용하기 위하여 상기 고유전을 절연재료의 용해성을 높이는 경우에는 상기 고유전을 절연재료를 상기 고불소계용제에 용해시켜 액상으로 제조할 수 있다.
- [0023] 상기 고유전을 나노입자는 산화하프늄(Hafnium oxide), 산화지르코늄(Zirconium oxide) 및 타이타늄산바륨(Barium titanate)에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0024] 상기 산화하프늄(Hafnium oxide)은 하프늄 이소프로폭사이드 이소프로판올(hafnium isopropoxide isopropanol)과 하프늄 클로라이드(hafnium chloride)에 트리옥틸포스파인 옥사이드(trioctylphosphine oxide, TOPO)를 첨가하여 트리옥틸포스핀 옥사이드가 캡핑된 산화하프늄 나노입자를 합성할 수 있다.
- [0025] 상기 산화지르코늄(Zirconium oxide)은 지르코늄 이소프로폭사이드 이소프로판올(Zirconium isopropoxide isopropanol)과 지르코늄 클로라이드(zirconium chloride) 첨가하여 TOPO가 캡핑된 산화지르코늄 나노입자를 합성할 수 있다.
- [0026] 또한 상기 고불소계 카르복실산 리간드는 에테르기를 가지며 불소 함량이 60 내지 64% 인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0027] 상기 고불소계 카르복실산 리간드는, 퍼플루오로-3,6,9-트리옥사트리데카노익엑시드, 퍼플루오로 포스포닉 애시드, 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-헵타데카플루오로테트라데카노익엑시드, 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)말로닉엑시드, 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,14,14,14-헥사데카플루오로-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)테트라데카노익엑시드, 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,12,12,12-헥사데카플루오로도데실)말로닉 애시드, 퍼플루오로데카오닉 애시드 및 퍼플루오로옥타데카오닉 애시드로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0028] 상기 고유전을 나노입자 및 고불소계 카르복실산 리간드를 넣고 반응시키는 단계(제1단계)에서 상기 고유전을

나노입자와 상기 고분소재 리간드의 비율은 1 : 2 ~ 3 이며 바람직하게는 3인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0029] 상기 고유전율 나노입자 및 고분소재 카르복실산 리간드를 넣고 반응시키는 단계(제1단계)에서는 상기 고유전율 나노입자 및 고분소재 카르복실산 리간드를 반응기에 넣고 질소 조건하에서 교반하여 진행할 수 있으며, 120 내지 130 °C 승온시키고, 3 내지 4 시간 동안 반응시킬 수 있다.

[0030] 상기 아세톤으로 고분소재 카르복실산 리간드로 치환된 고유전율 나노입자를 회수하는 단계는 상기 고분소재 카르복실산 리간드로 치환된 고유전율 나노입자를 회수한 이후에 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0031] 상기 고유전율 절연재료를 고분소재 용제에 용해시키고 박막성형하여 절연소자를 제조할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 트랜지스터의 구성도를 도 1에 나타내었다. 액상으로 제조된 상기 고유전율 절연소자는 용액 공정이 가능하므로 전자 기기의 대면적화 및 유연화에 대응할 수 있으며, HFE와 같은 용제는 유전체층 하부에 형성되는 유기 반도체 층에 화학적, 물리적, 전기적 손상을 입히지 않으므로 고품질의 다층으로 적층 공정을 수행할 수 있다.

[0032] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0033] <실시예 1> 고유전율 나노입자 제조

[0034] 1. 산화하프늄(Hafnium oxide) 나노입자의 제조

[0035] 하프늄 이소프로폭사이드 이소프로판올(Hafnium isopropoxide isopropanol, 2 mmol, 0.95 g), 하프늄 클로라이드(hafnium chloride, 2 mmol, 0.65 g) 및 트리옥틸포스파인 옥사이드(trioctylphosphine oxide, TOPO, 26 mmol, 10.0 g)를 반응용기에 투입하고 질소 조건하에 교반시켰다.

[0036] 반응용기를 빠르게 360°C까지 올리고 2시간 동안 빠르게 교반시켰다. 반응이 끝난 후에 60°C까지 온도를 낮추고 과량의 아세톤으로 하프니아(hafnia) 나노입자를 회수한 이후에 미반응 TOPO를 원심분리기를 통해 세척하였다.

[0037] 산화하프늄 입자는 헥산에 분산되지 않으므로 TOPO를 첨가하여 반응을 진행하여, TOPO 캡핑된 산화하프늄 나노입자를 제조하였다. 상기 TOPO 캡핑된 산화하프늄 나노입자는 헥산에 분산이 가능하였다.

[0038] 소량의 헥산으로 분산된 나노입자를 회수 후 다시 아세톤으로 나노입자 회수 정제 과정을 실시하였다.

[0039] 잔여 용제를 제거하여 산화하프늄(HfO₂) 나노입자를 회수하였으며, 산화하프늄 나노입자의 수득율은 75 내지 80%이었다.

[0040] 2. 산화지르코늄(Hafnium oxide) 나노입자의 제조

[0041] 지르코늄 이소프로폭사이드 이소프로판올(Zirconium isopropoxide isopropanol, 2 mmol, 0.78 g), 지르코늄 클로라이드(zirconium chloride, 2.5 mmol, 0.583 g) 및 트리옥틸포스파인 옥사이드(trioctylphosphine oxide, 26mmol, 10.0g)를 반응용기에 투입하고 질소 조건하에 교반시켰다.

[0042] 반응용기를 빠르게 340°C까지 올리고 2시간 동안 빠르게 교반시켰다. 반응이 끝난 후에 60°C까지 온도를 낮추었다.

[0043] 과량의 아세톤으로 지르코니아(Zirconia) 나노입자를 회수하였다. 미반응 TOPO를 원심분리기를 통해 씻어주었다.

[0044] 산화지르코늄 나노입자는 헥산에 분산되지 않으므로 TOPO를 첨가하여 반응을 진행하여, TOPO 캡핑된 산화지르코늄 나노입자를 제조하였다. 상기 TOPO 캡핑된 산화지르코늄 나노입자는 헥산에 분산이 가능하였다.

[0045] 소량의 헥산으로 분산된 나노입자를 회수 후 다시 아세톤으로 나노입자 회수 정제 과정을 실시하였다. 잔여 용제를 제거하여 산화지르코늄(ZrO₂) 나노입자를 회수하였다.

[0046] 산화지르코늄 나노입자의 수득율은 75 내지 80%이었다.

[0047] <실시예 2> 고불소계 카르복실산 리간드의 선정

[0048] 1. 리간드의 준비

[0049] 1) 퍼플로오로-3,6,9-트리옥사트리데카노익애시드

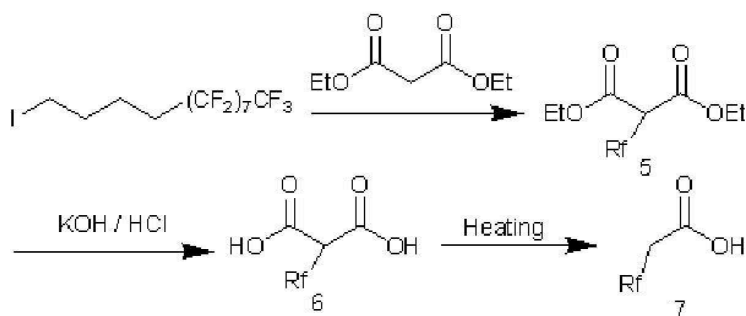
[0050] 고유전율 나노입자의 리간드를 고불소계 카르복실산 리간드로 치환하기 위하여 리간드로 고불소계 카르복실산 리간드인 퍼플로오로-3,6,9-트리옥사트리데카노익애시드(perfluoro-3,6,9-trioxatridecanoic acid)를 플로오로캠(Fluorochem)에서 구매하여 사용하였다.

[0051] 리간드의 분산 안정성을 비교하기 위하여 추가적으로 다음의 리간드를 제조하였다.

[0052] 2) 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)말론익애시드(리간드 6)

[0053] 다음 반응식 1과 같이 리간드 6을 합성하였다. 즉, 100 cm³ 둥근바닥 플라스크에 디에틸 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)말로네이트(0.391 g, 0.6166 mmol), 10 cm³ 증류된 에탄올(absolute EtOH)에 KOH (0.138g, 2.46 mmol)를 녹인 용액을 넣어 주었다. 질소 조건하에 80℃에서 약 6시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 상온으로 온도를 낮추었다. 36% HCl 용액을 천천히 적가하여 pH를 2로 만든 후 증류수 30 cm³를 넣고, 에틸아세테이트를 넣어 추출한 후 Na₂SO₄를 통해 남아 있는 수분을 제거하여 리간드 6을 합성하였다.

[0054] [반응식 1]



[0055]

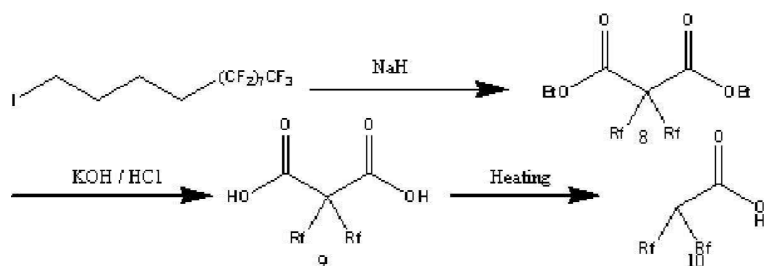
[0056] 3) 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-헵타데카플루오로테트라데카노익애시드(리간드 7)

[0057] 상기 반응식 1과 같이, 100 cm³ 둥근 바닥 플라스크에 리간드 6을 디메틸포름아마이드(DMF)에 녹여 150℃의 온도에서 증류하여 갈색의 왁스 산물인 리간드 7을 합성하였다.

[0058] 4) 2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)말로익애시드-(2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)말로익애시드(리간드 9))

[0059] 다음 반응식 2와 같이 리간드 9를 합성하였다. 즉, 100 cm³ 둥근 바닥 플라스크에 디에틸 2,2-비스(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실) 말로네이트(1.393 g), 13 cm³ 증류된 에탄올(absolute EtOH)에 50% 수산화칼륨(KOH) 13 cm³를 녹인 용액을 넣어 주었다. 질소 조건하에 80℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 상온으로 온도를 낮추었다. 36% HCl 용액을 천천히 적가하여 pH 2로 만든 후 증류수 100 cm³ 넣고, 에틸 아세테이트 100 ml를 넣어 리간드를 수득한 이후에 황산나트륨(Na₂SO₄)을 통해 남아 있는 수분을 제거하였다.

[0060] [반응식 2]



[0061]

[0062]

5) 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,14,14,14-헥사데카플루오로-2-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실)테트라데카노익엑시드(리간드 10)

[0063]

상기 반응식 2와 같이, 100 cm³ 둥근 바닥 플라스크에 리간드 9를 디메틸포름아마이드(DMF)에 녹여 150℃의 온도에서 증류하여 갈색의 왁스 산물인 리간드 10을 합성하였다.

[0064]

<실시예 3> 고유전율 나노입자의 고불소계 카르복실산 리간드로 치환

[0065]

1. 산화하프늄 표면개질

[0066]

고불소계 카르복실산 리간드인 퍼플루오로-3,6,9-트리옥사트리데카노익엑시드(perfluoro-3,6,9-trioxatridecanoic acid) 3g 에 산화하프늄(HfO₂) 나노입자 1g 을 투입하고, 고불소계 용제 HFE-7500(Hydrofluoro ether, 3M) 2ml를 첨가하여 질소 조건하에서 반응시켰다. 이때, 반응 온도는 130℃로 유지하였으며, 4시간 동안 반응 시켰다.

[0067]

반응 종료 후 상온으로 냉각하고, 원심분리기를 사용하여 과량의 아세톤으로 고불소계 카르복실산 리간드로 치환된 고유전율 나노재료(HfO₂)를 회수하였다.

[0068]

원심분리기를 사용하여 잔여 용제인 아세톤을 제거하고 고불소계 카르복실산 리간드로 치환된 산화하프늄(HfO₂) 나노입자를 회수하였다. 이때 산화하프늄 나노입자의 수득율을 90 내지 95%이었다.

[0069]

2. 산화지르코늄 표면개질

[0070]

고불소계 리간드(perfluoro-3,6,9-trioxatridecanoic acid) 3g에 산화지르코늄(ZrO₂) 나노입자 1g을 투입하고, 고불소계 용제 HFE-7500(Hydrofluoro ether, 3M) 2ml를 첨가하여 질소 조건하에서 반응시켰다. 이때, 반응 온도는 130℃로 유지하였고, 4시간 동안 반응시켰다.

[0071]

반응 종료 후 상온까지 냉각한 이후에 과량의 아세톤으로 고불소계로 치환된 고유전율 나노입자(ZrO₂)를 회수하였다.

[0072]

원심분리기를 잔여 용제인 아세톤을 제거하고 고불소계로 치환된 산화지르코늄(ZrO₂)를 수득하였다. 이때 산화지르코늄 나노입자의 수득율을 90 내지 95%이었다.

[0073]

<실시예 3> 박막성형된 절연소자의 제조

[0074]

제조된 고유전율 절연재료 0.1g을 고불소계 용제 HFE-7500 1ml에 분산시켰다. 분산된 고유전율 절연재료는 액상으로 형성하였으며, 박막트랜지스터의 절연층으로 사용 가능 여부를 확인하기 위하여 유전율 측정용 절연소자를 제조하였다.

[0075]

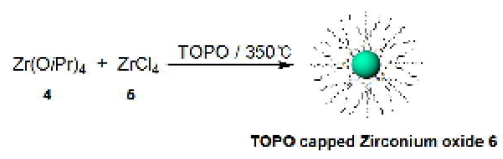
용액공정으로 스핀코팅(Spin coating)을 실시하였으며, 가속시간을 1500rpm 으로 20초로 하고 1500rpm에서 20초 동안 스핀코팅을 실시하였다.

[0076]

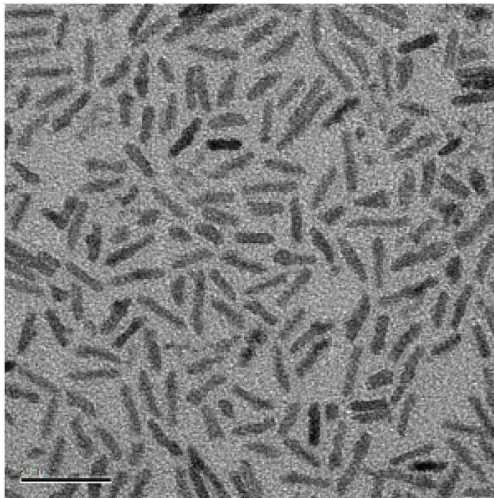
<실험예 1> 고유전율 나노입자의 구조

- [0077] 도 2a는 출발물질인 하프늄 이소프로폭사이드 이소프로판올(hafnium isopropoxide isopropanol)과 하프늄 클로라이드(hafnium chloride)에 TOPO를 첨가하여 TOPO가 캡핑된 산화하프늄 나노입자를 합성하는 과정을 나타내는 모식도이고, 도 2b는 지르코늄 이소프로폭사이드 이소프로판올(Zirconium isopropoxide isopropanol)과 지르코늄 클로라이드(zirconium chloride)에 TOPO를 첨가하여 TOPO가 캡핑된 산화지르코늄 나노입자를 합성하는 과정을 나타내는 모식도이다.
- [0078] 앞서 실시예에서 제조된 산화하프늄 나노입자와 산화지르코늄 나노입자를 확인하면 산화하프늄 및 산화지르코늄 인 코어를 고분소계 리간드가 둘러싸고 있는 것을 확인하였다.
- [0079] **<실험예 2> 고분소계 리간드의 분산안정성 검토**
- [0080] 고분소계 리간드의 종류를 달리하는 경우에 고분소계 용제에 대한 분산안정성을 측정하였다.
- [0081] 입도분석기(ELS-Z)를 사용하여 나노입자 크기를 측정하고 10 내지 15nm 크기의 나노입자의 분포를 확인하였다.
- [0082] 그 결과, 고분소계 체인이 1개 및 카르복실기 1개인 리간드 6과 리간드 7, 고분소계 체인이 2개 및 카르복실기 2개인 리간드 9와 고분소계 체인이 2개 및 카르복실기 1개인 리간드 10은 모두 시간이 지남에 따라 흰색 침전이 생성되었다.
- [0083] 상기 리간드 6, 리간드 7, 리간드9 및 리간드 10은 분산안정성이 떨어지는 것으로 나타난 반면, 퍼플로오로-3,6,9-트리옥사트리데카노익엑시드는 3개월 이상 침전이 생성되지 않았으므로, 분산안정성이 증가하는 것으로 확인되었다.
- [0084] 고분소계 리간드로서 퍼플로오로-3,6,9-트리옥사트리데카노익엑시드가 분산안정성이 높은 것으로 확인되었다.
- [0085] **<실험예 3> 고분소계 카르복실산 리간드로 치환된 고유전율 절연재료의 특성**
- [0086] 고유전율 나노입자의 다층 박막의 전체적인 층 구조 및 성분 분포를 확인하기 위하여 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM, Philips-CM200)을 사용하여 제조된 고유전율 절연재료를 분석하였다.
- [0087] 도 3은 산화하프늄 나노입자를 고분소계 용제에 분산시킨 고유전율 절연재료의 TEM 이미지이고, 도 4는 산화지르코늄 나노입자를 고분소계 용제에 분산시킨 고유전율 절연재료의 TEM 이미지로서, 이러한 도면을 통해 나노입자는 고분소계 용제에서 고르게 분산된 것을 확인하였다.
- [0088] 도 5는 고분소계 용제에서 산화하프늄 나노입자를 둘러싸고 있는 리간드가 고분소계 카르복실산 리간드로 치환되는 과정을 나타내는 모식도이다. 산화하프늄 나노입자에 고분소계 카르복실산 리간드를 치환하면 상기 나노입자를 둘러싸고 있는 리간드는 에테르기를 가지면서 불소함량은 60 내지 64%로 증가되었다.
- [0089] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 고분소계 용제의 선-결합 구조식이다.
- [0090] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 산화하프늄 나노입자로 제조된 고유전율 절연재료를 고분소계 용제 분산시킨 사진이고, 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 산화지르코늄 나노입자로 제조된 고유전율 절연재료를 고분소계 용제 분산시킨 사진이다.
- [0091] 따라서, 고분소계 카르복실산 리간드로 치환되어 불소함량이 증가된 고유전율 나노입자는 고분소계 용제(HFE)에서 용해성이 증가되었다.
- [0092] **<실험예 4> 절연소자의 유전율 측정**
- [0093] 앞서 실시예에서 제조된 절연소자의 유전율을 측정하기 위하여 엘씨알 미터(LCR meter, Agilent 4284A)와 연결된 프로브(probe)를 양단 플레이트 전극에 연결하고 일정 레벨 이상(1V)의 전압을 걸어 주파수 대역별로 측정되는 캐피시턴스(capacitance)값을 기록하였다. Alpha-step(KLA-Tenco)을 이용해 절연소자의 박막두께를 측정하였으며, 마이트로스코프(microscope)를 이용해 적층구조로 만들어진 소자의 최상단부 전극의 면적을 실측하였다.

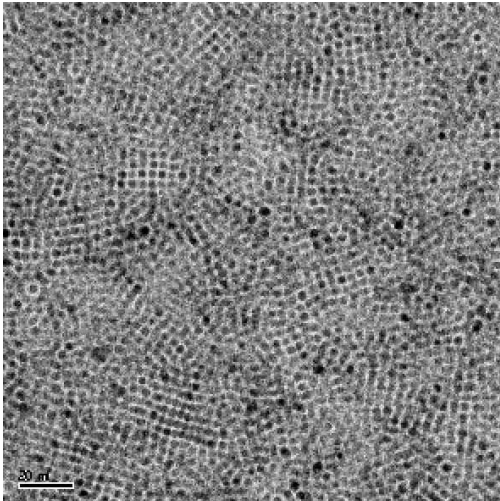
도면2b



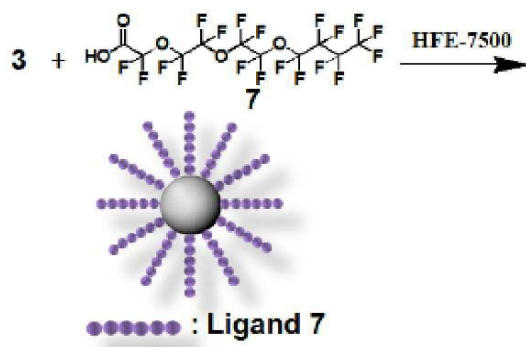
도면3



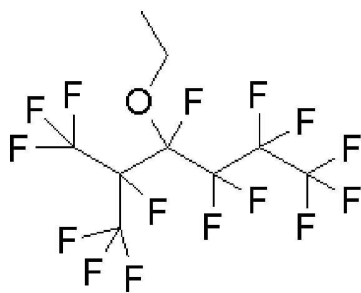
도면4



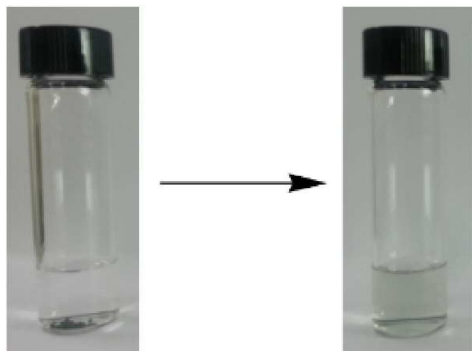
도면5



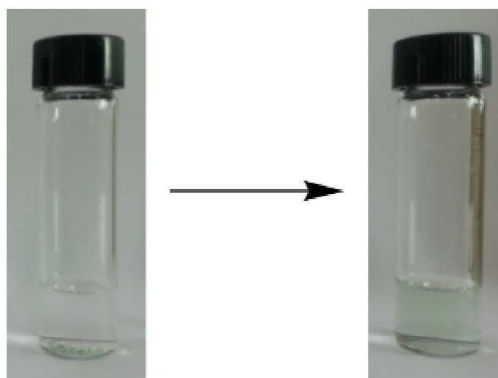
도면6



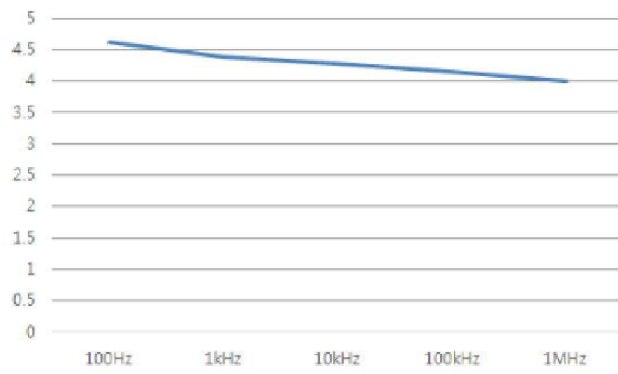
도면7



도면8



도면9



도면10

