



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0004261
(43) 공개일자 2010년01월13일

(51) Int. Cl.

C07F 7/08 (2006.01) C07F 7/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0064344

(22) 출원일자 2008년07월03일

심사청구일자 2008년07월03일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

권용구

서울시 동작구 대방동 508 대림e편한세상아파트 104-2002

이종민

서울특별시 강서구 가양3동 주공아파트 108동 1309호

(74) 대리인

김홍균

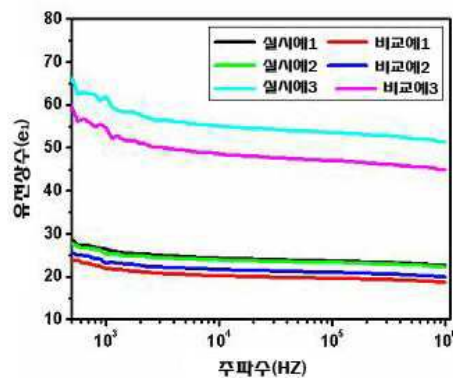
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 고유전성 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 적은 양의 무기산화물 입자와 실리콘계 가교형 고분자 전구체를 이용하여 고유전성 유기-무기 하이브리드 나노복합재료를 제조하는 방법에 관한 것으로, 새로운 유전특성을 지닌 반도체 소자용 유기-무기 하이브리드 나노복합재료를 합성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 알콕시실란 및 다이올을 반응시켜 유기-무기 혼성 복합재료의 제조 방법에 있어서, 디에틸(3-메톡시실릴)프로필포스포네이트를 사용하여 바륨 타이타네이트의 표면을 개질하는 단계; 상기 표면 개질된 바륨 타이타네이트, (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란 및 4,4-(헥사플루오로이소프로필리딘)디페놀을 촉매 존재 하에 졸-겔 반응시켜 유기-무기 혼성 전구체를 제조하는 단계; 및 유기-무기 혼성 전구체에 UV개시제를 첨가하여 스핀코팅하고 그리고 UV를 조사하여 가교시키는 단계를 포함하는 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

알콕시실란 및 다이올을 반응시켜 유기-무기 혼성 복합재료의 제조 방법에 있어서,

디에틸(3-메톡시실릴)프로필포스포네이트를 사용하여 바륨 타이타네이트의 표면을 개질하는 단계;

상기 표면 개질된 바륨 타이타네이트, (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란 및 4,4-(헥사플루오로이소프로필리딘)디페놀을 촉매 존재 하에 졸-겔 반응시켜 유기-무기 혼성 전구체를 제조하는 단계; 및

유기-무기 혼성 전구체에 UV개시제를 첨가하여 스핀코팅하고 그리고 UV를 조사하여 가교시키는 단계를 포함하는 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 디에틸(3-메톡시실릴)프로필포스포네이트는 (3-클로로프로필)트리메톡시실란 및 트리에틸포스파이트를 반응시켜서 제조하는 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 바륨 타이타네이트의 직경은 30nm~3 μ m인 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매는 바륨 하이드록사이드 모노하이드레이트인 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 적은 양의 무기산화물 입자와 실리콘계 가교형 고분자 전구체를 이용하여 고유전성 유기-무기 하이브리드 나노복합재료를 제조하는 방법에 관한 것으로, 새로운 유전특성을 지닌 반도체 소자용 유기-무기 하이브리드 나노복합재료를 합성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 현재 높은 유전특성을 갖는 물질은 커패시터, 게이트 유전체, 기억소자, 전력 저장 매체 등 여러 가지 전자적 요소 분야에서 중요한 물질로 각광받고 있다. 전형적인 고유전성 무기 물질인 바륨 타이타네이트는 화학적 용액 증착법을 통해 높은 유전 상수와 낮은 유전손실을 갖는 박막형태로 제조할 수 있지만, 고온의 열가공 과정을 가지기 때문에 많은 다른 기판 물질들과 혼용하기가 힘들다. 유기 고분자를 기반으로 하는 고유전체는 좋은 가공성과 높은 유전강도를 가지지만, 상대적으로 낮은 유전상수를 갖기 때문에 고에너지밀도 커패시터로 적합하지 않다. 따라서 세계적으로 이러한 금속산화물 입자와 유기재료의 장점만을 결합한 유기-무기 혼성 복합재료를 제조하기 위한 다양한 접근이 이루어지고 있다.
- <3> 한국등록특허 제763936호에서는 (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실린과 4,4-(헥사플루오로이소프로필리딘)디페놀을 졸-겔 반응 촉매 존재하에서 졸-겔 반응시켜 유기-무기 하이브리드를 제조하는 방법을 개시하고 있다.
- <4> 일반적으로 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법은 다음과 같다. 우선, 고유전성 금속 산화물 나노입자를 높은 유전강도를 갖는 유기 고분자 주인 물질에 고르게 잘 분산시켜 가공성이 있는 높은 성능의 유전재료를 얻는다. 이와 같은 간단한 방법으로 혼합하는 가공 과정은 결과적으로 품질이 좋지 못한 박막을 형성하고 금속 산화물 입자가 응집하여 비단일화를 가지므로 성능이 저하된다. 따라서 본 발명은 고유전성 금속 산화물입자를 고유전강도의 유기재료인 주인 물질에 고르게 잘 분산시키기 위한 방법을 제공한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <5> 본 발명은 새로운 반도체 소자용 고유전성 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 무기 금속 산화물 입자, 유기 다이올 및 무기비금속산화물을 졸-겔 반응에 의하여 반응시켜서 가공성이 좋고, 높은 유전상수 및 유전강도, 낮은 유전 손실을 갖는 반도체 소자용 고유전성 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- <6> 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 알콕시실란 및 다이올을 반응시켜 유기-무기 혼성 복합재료의 제조 방법에 있어서, 디에틸(3-메톡시실릴)프로필포스포네이트를 사용하여 바륨 타이타네이트의 표면을 개질하는 단계, 상기 표면 개질된 바륨 타이타네이트, (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란 및 4,4-(헥사플루오로이소프로필리딘)디페놀을 촉매 존재 하에 졸-겔 반응시켜 유기-무기 혼성 전구체를 제조하는 단계, 및 유기-무기 혼성 전구체에 UV개시제를 첨가하여 스핀코팅하고 그리고 UV를 조사하여 가교시키는 단계를 포함하는 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법을 제공한다.
- <7> 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 디에틸(3-메톡시실릴)프로필포스포네이트는 (3-클로로프로필)트리메톡시실란 및 트리에틸포스페이트를 반응시켜서 제조하는 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법을 제공한다.
- <8> 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 바륨 타이타네이트의 직경은 30nm~3 μ m인 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법을 제공한다.
- <9> 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 촉매는 바륨 하이드록사이드 모노하이드레이트인 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 복합재료의 제조방법을 제공한다.

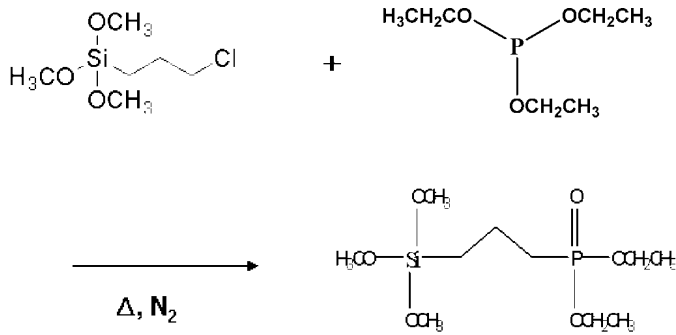
효 과

- <10> 본 발명에 따른 유기-무기 혼성 복합재료는 높은 유전상수, 높은 유전강도와 낮은 유전손실을 가지며 무기 금속 산화물 입자의 크기의 변화에 따라 그 특성을 조절할 수 있어 전자 재료 중 커패시터, 기억소자, 게이트 유전체 등 다양한 반도체 소자용 재료로 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <11> 본 발명에 따른 반도체 소자용 유기-무기 혼성 복합재료는 무기비금속산화물을 이용하여 표면을 개질한 무기 금속 산화물 입자, 알콕시실란 및 다이올을 촉매 존재 하에서 물을 사용하지 않는 졸-겔 반응으로 합성된다.
- <12> 무기 금속 산화물은 바륨 타이타네이트 나노입자(Barium Titanate, 이하 "BTO"라 한다.)이고, BTO 입자의 크기는 30nm ~ 3 μ m인 것이 바람직하다.
- <13> 무기 비금속 산화물은 (3-클로로프로필)트리메톡시실란([3-Chloropropyl]trimethoxysilane, 이하 "CTMS"라 한다.) 또는 (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란([3-acryloxypropyl]trimethoxysilane, 이하 "ATMS"라 한다.)을 포함할 수 있다.
- <14> 무기 금속 산화물은 표면에 다수의 하이드록시 그룹을 가지고 있으며, 이와 같은 하이드록시 그룹은 인산 그룹과 반응하여 결합할 수 있다. 상기 반응을 이용하기 위하여 무기 비금속 산화물인 (3-클로로프로필)트리메톡시실란을 트리에틸포스페이트(Triethylphosphate, 이하 "TEP"라 한다.)과 반응시켜 디에틸(3-메톡시실릴)프로필포스포네이트(Diethyl 3-(trimethoxysilyl)propylphosphonate)(이하 "TMSP"라 한다.)를 제조한다.
- <15> TMSP는 미하엘리스 아르부조프(Michaelis - Arbuzov) 반응을 통해 제조되며 하기 반응식 1로 나타낸다.

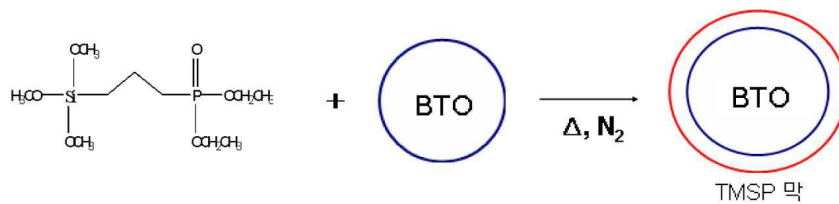
<16> [반응식 1]



<17>

<18> 금속 산화물 입자의 표면에서 입자들의 응집이 일어나지 않도록 개질하기 위해 상기 반응식과 같이 제조된 TMSP를 이용하여 BTO를 개질할 수 있는데 이를 반응식 2로 나타내었다.

<19> [반응식 2]



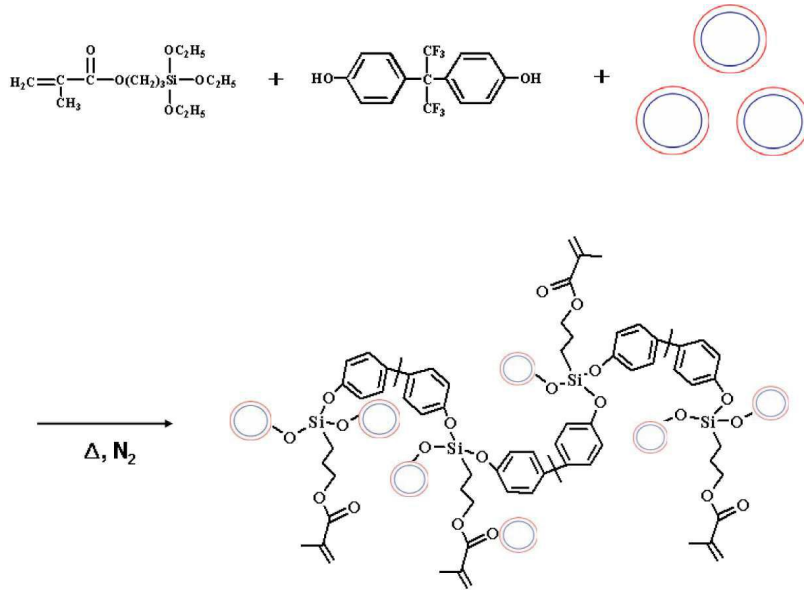
<20>

<21> 상기 제조된 ATMS, 다이올인 4,4-(헥사플루오로이소프로필리딘)디페놀(이하 “CF₃-BPA”라 한다.) 및 표면 개질된 BTO를 졸-겔 반응에 의하여 본 발명의 유기-무기 하이브리드 복합재료로 합성할 수 있다. CF₃-BPA 대신에 다이올인 비스페놀 에이(bisphenol A)를 사용할 수 있지만, CF₃-BPA를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 졸-겔 반응은 실리콘이나 금속 알콕사이드 단위 전구체(monomer precursor)로부터 다양한 종류의 무기질 망상 조직(network)을 만드는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 졸-겔 반응 과정은 가수분해(hydrolysis), 물축합, 알코올 축합의 과정으로 나타나며 많은 양의 물을 필요로 한다. 그러나 본 발명에 따른 졸-겔 반응은 가수분해가 필요하지 않은 다이올을 반응물로 사용함으로써 물을 사용하지 않는 졸-겔법을 이용하였다.

<22> 졸-겔 반응시 사용되는 촉매는 스트론튬하이드록사이드 모노하이드레이트(strontium hydroxide monohydrate), 칼슘하이드록사이드 모노하이드레이트(calcium hydroxide monohydrate) 또는 바륨하이드록사이드 모노하이드레이트(barium hydroxide monohydrate, Ba(OH)₂·H₂O)를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 바륨하이드록사이드 모노하이드레이트를 사용할 수 있다.

<23> 반응식 3은 ATMS, CF₃-BPA 및 표면개질된 BTO를 졸-겔 반응에 의하여 유기-무기 하이브리드 복합재료로 합성하는 반응식을 나타낸 것이다. 이때 BTO의 양은 전체 복합재료의 양에 대하여 10~20wt%인 것이 바람직하다. BTO의 양이 10wt% 이하일 경우 무기재료의 양이 적어서 물성향상을 기대하기 어렵다.

<24> [반응식 3]



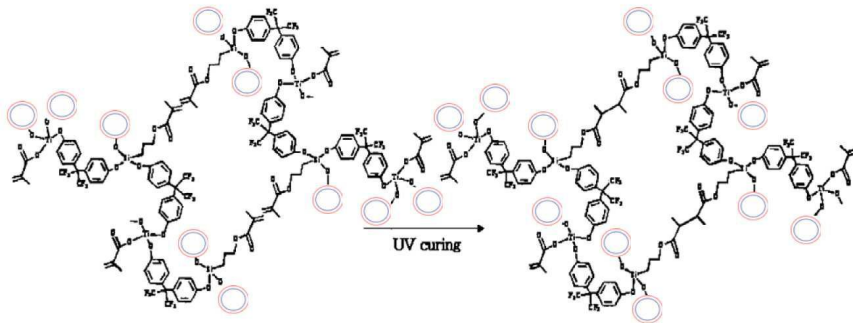
<25>

<26> 졸-겔 반응 후 생성물에 대해 진공 가열(vacuum heating)을 하여 반응 후 부산물인 알코올을 제거한다.

<27> 생성된 불투명한 흰색 용액 물질에 UV 개시제를 넣고 스핀코팅 한 후 UV를 조사하여 가교시킨다. UV 개시제는 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모르폴리노부티로페논(2-benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone) 또는 2,2-디메톡시-2-페닐-아세토페논(2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenone)을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 2,2-디메톡시-2-페닐-아세토페논을 사용할 수 있다. 이때 UV개시제의 양은 비금속 무기산화물의 1 내지 2mol/%이고 바람직하게는 1.5mol%이다.

<28> 스핀 코팅 후 UV를 조사하여 가교시킨 생성물을 이용하여 전체적으로 일정한 두께와 고른 표면을 갖는 필름을 제조할 수 있다. 반응식 4는 UV 조사에 의한 가교 반응을 나타낸 것이다.

<29> [반응식 4]



<30>

<31> 가교된 고유전성 유기-무기 혼성 복합재료를 이용하여 고유전성 필름을 제작하는 방법은 다음과 같다.

<32> 졸 상태의 생성물을 원하는 기판 위에 떨어뜨린 다음, PDMS 몰드로 덮은 후 UV를 조사하여 경화시키므로 다양한 패턴을 가진 고유전성 유기-무기 혼성 복합 필름을 제조할 수 있다.

<33> 본 발명에 따른 유기-무기 혼성 복합재료의 유전율은 LCR 미터를 이용하여 측정하였다. LCR 미터는 유전체의 유전상수와 같은 유전적 성질을 정확하게 측정하는 장비이다. 본 발명에서는 ITO(indium tin oxide) 기판위에 가교시킨 각각의 코팅필름을 1hz ~ 1Mhz 까지의 파장에서 측정하였다

<34> 아래에서 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

<35> 실시예

<36> 실시예 1

- <37> 트리넥 둥근 플라스크에 트리에틸포스페이트 120ml를 넣고 초기 온도를 130℃로 맞추고, (3-클로로프로필)트리메톡시실란 60ml를 90분간에 걸쳐서 조금씩 떨어뜨리면서 150℃~160℃까지 마그네틱 바를 이용하여 저어주며 승온시킨다. 추가적으로 12시간 동안은 동일 온도에서 환류시키고 진공증류법으로 100℃에서 증류하여 TMS를 얻는다. 이렇게 얻어진 TMS 0.88g에 BTO 0.88g을 넣고 초음파 발생장치를 통해서 10분간 분산시킨다. 이후 80℃에서 1시간에 걸쳐서 반응시키고, 얻어진 입자를 에탄올 씻어내고 원심분리기를 통해 분리해낸 후 동결건조기를 이용하여 건조시켜서 순수하게 개질된 입자를 얻는다. 이와 같이 개질된 입자의 결과를 도 4에 나타내었다.
- <38> ATMS 3g과 졸-겔 반응의 촉매인 바륨하이드록사이드 모노하이드레이트 0.00228g을 반응기에 넣고 80℃에서 10분간 먼저 교반한다. 교반 후 상분리와 자체 축합 반응을 막기 위해 개질된 BTO(입자크기 30~50nm) 0.6g과 CF₃-BPA 0.672g을 1시간 동안 연속하여 넣어 준 후 80℃에서 5시간 더 반응시켰다. 반응 후 부산물은 vacuum heating을 100℃에서 2시간 동안 시행하여 제거하였다.
- <39> 최종 용액에 UV 개시제로서 2,2-디메톡시-2-페닐-아세토페논을 0.0328g 넣고 스핀 코팅기를 이용하여 실리콘 기판 위에 코팅한 후 상온에서 UV를 15분간 조사하여 광가교시킨 후 150℃에서 3시간 동안 열처리하였다. 유전율 및 유전 손실을 측정하여 도 1 및 도 2에 나타내었다.
- <40> 실시예 2
- <41> 입자크기가 50~80nm인 BTO를 0.3g을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 유전율 및 유전 손실을 측정하여 도 1 및 도 2에 나타내었다.
- <42> 실시예 3
- <43> 입자크기가 3μm이하인 BTO를 0.3g을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 유전율 및 유전 손실을 측정하여 도 1 및 도 2에 나타내었다.
- <44> 실시예 4
- <45> 실시예 1~3 까지 실시하여 제조한 유기-무기 혼성 복합재료를 ITO 유리 위에 2ml 떨어뜨린 후 UV 램프(365nm)를 이용하여 5분간 경화시켰다. 이렇게 제작된 필름의 전자현미경 사진을 도 5에 나타내었다.
- <46> 비교예 1
- <47> 표면이 개질되지 않은 BTO(입자크기 30~50nm)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 유전율 및 유전 손실을 측정하여 도 1 및 도 2에 나타내었다.
- <48> 비교예 2
- <49> 표면이 개질되지 않은 BTO(입자크기 50~80nm)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 유전율 및 유전 손실을 측정하여 도 1 및 도 2에 나타내었다.
- <50> 비교예 3
- <51> 표면이 개질되지 않은 BTO(입자크기 3μm 이하)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 유전율 및 유전 손실을 측정하여 도 1 및 도 2에 나타내었다.
- <52> 도 1을 보면 BTO 입자의 크기가 증가함에 따라 복합재료의 유전상수가 상승하였다. 도 2를 보면 입자의 모든 크기에서 유전 손실은 1MHz에서 0.01이하로 매우 낮았다. 따라서 금속 산화물 입자의 크기를 증가시킴으로 고유전성을 조절할 수 있고, 입자를 개질함을 통해서 가공성이 좋고 균일한 필름을 제작할 수 있음을 알 수 있다.
- <53> 도 3은 본 발명의 고유전성 유기-무기 혼성 복합재료에서 인가 전류에 따른 유전 강도의 값을 그래프로 나타낸 것이다. 도 3은 실시예 1에서 제조된 필름에 전기장을 가하였을 때 전류가 얼마나 흐르는지를 측정한 것으로서, 도 3 내부의 작은 도면을 보면 초기값으로 전기장을 가하였을 때 초기에는 전류가 통하지 않으나, 전기장이 일정수준 이상 증가하면 전류가 통하는 것을 알 수 있다. 이를 통하여, 본 발명의 고유전성 유기-무기 혼성 복합재료가 캐퍼시티와 같은 역할을 하는 것을 알 수 있고, 스위치 등의 분야에 응용할 수 있을 것이다.
- <54> 본 발명은 구체적인 예에 대해서만 상세하게 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능한 것은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백한 것이고, 본 발명은 이러한 수정 및 변형 발명에 의하여 제한되지 않는다.

산업이용 가능성

<55> 본 발명에 따른 유기-무기 혼성 복합재료는 높은 유전상수, 높은 유전강도와 낮은 유전손실을 가지며 무기 금속 산화물 입자의 크기의 변화에 따라 그 특성을 조절할 수 있어 전자 재료 중 커패시터, 기억소자, 게이트 유전체 등 다양한 반도체 소자용 재료로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<56> 도 1은 본 발명의 유기-무기 혼성 복합재료에서 바륨 타이타네이트 입자의 크기와 주파수의 변화에 대한 유전상수 값의 변화를 그래프로 나타낸 것이다.

<57> 도 2는 본 발명의 고유전성 유기-무기 혼성 복합재료에서 바륨 타이타네이트 입자의 크기와 주파수의 변화에 대한 유전 손실 값의 변화를 그래프로 나타낸 것이다.

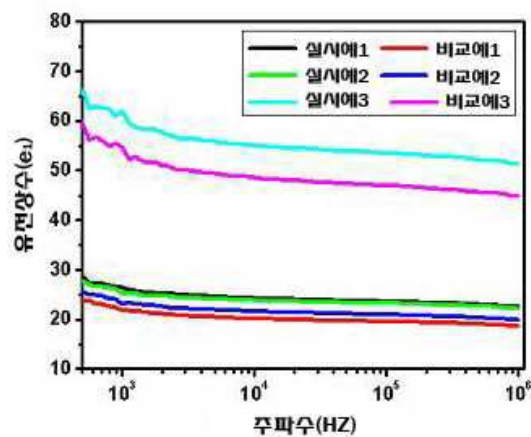
<58> 도 3은 본 발명의 고유전성 유기-무기 혼성 복합재료에서 인가 전류에 따른 유전 강도의 값을 그래프로 나타낸 것이다.

<59> 도 4는 디에틸(3-메톡시실릴)프로필포스포네이트를 이용하여 표면개질시킨 바륨 타이타네이트 입자의 주사전자현미경사진이다.

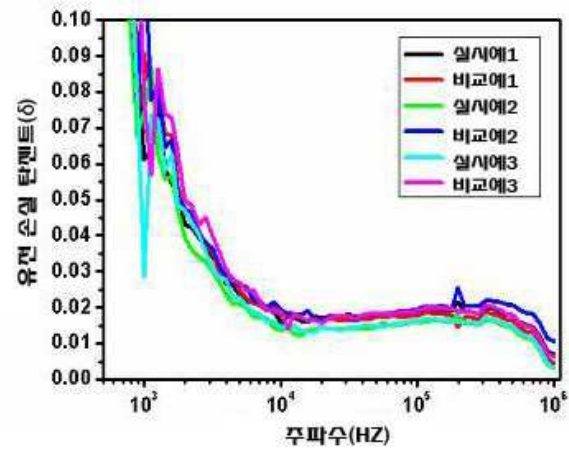
<60> 도 5는 실시예 4에서 제조된 필름의 주사전자현미경사진이다.

도면

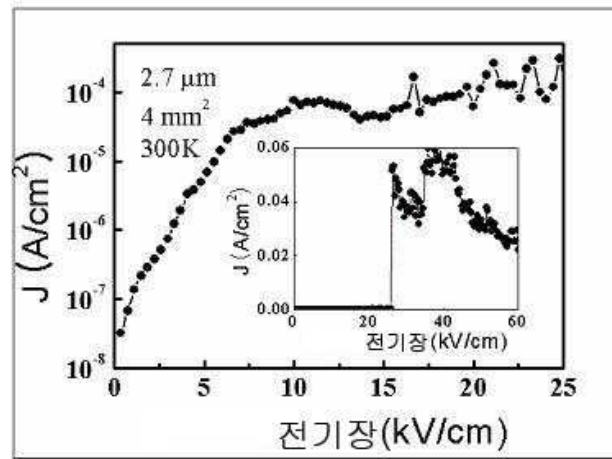
도면1



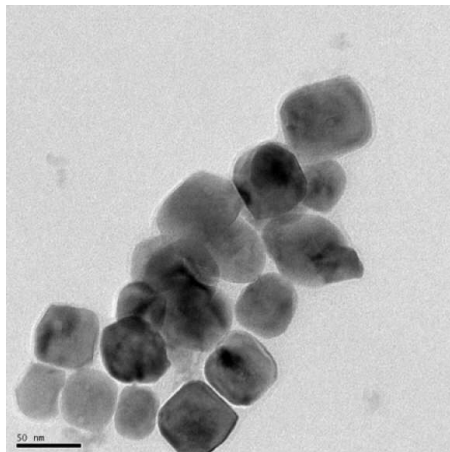
도면2



도면3



도면4



도면5

