



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0059203
(43) 공개일자 2019년05월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01) C08K 3/30 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0121196
(22) 출원일자 2018년10월11일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
1020170156606 2017년11월22일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
- (72) 발명자
김승원
경기도 화성시 효행로 1337-23, 109동 2303호(반월동, e편한세상 신동탄)
한준원
서울특별시 용산구 이촌로 174, 102동 2503호(이촌동, 동부센트레빌아파트)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

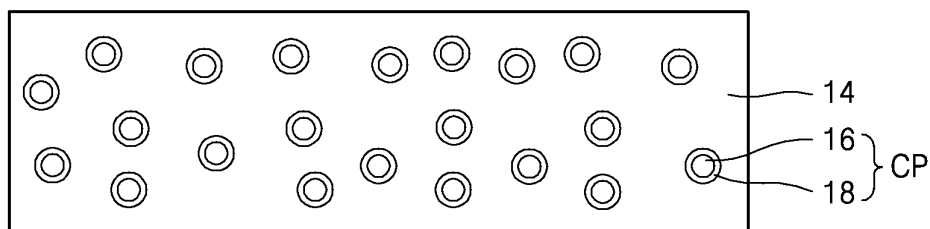
(54) 발명의 명칭 하이브리드 복합체 필름 및 그 제조 방법과 하이브리드 복합체 필름을 포함하는 집적회로 소자

(57) 요약

하이브리드 복합체 필름은 폴리머 필름과, 상기 폴리머 필름 내에 분산된 복수의 유기-무기 복합 입자를 포함한다. 상기 복수의 유기-무기 복합 입자는 각각 무기 입자와, 히드록실 기로 종결된 말단을 가지는 유기 캡핑층을 포함한다. 상기 하이브리드 복합체 필름의 제조 방법에서는 복수의 무기 입자 각각의 표면에 히드록실 기로 종결된 말단을 가지는 유기 캡핑층을 형성하여 복수의 유기-무기 복합 입자를 형성한 후, 이를 용매에 분산시켜 유기-무기 복합 입자 분산액을 형성하고, 상기 유기-무기 복합 입자 분산액과 폴리머 전구체 조성물과의 혼합액을 형성하고, 상기 혼합액으로부터 코팅막을 형성하고, 상기 코팅막을 경화시킨다. 집적회로 소자는 반도체 소자와, 상기 반도체 소자를 덮는 상기 하이브리드 복합체 필름을 포함한다.

대표도 - 도1

10



(52) CPC특허분류

C08K 3/28 (2013.01)

C08K 3/30 (2013.01)

C08K 3/38 (2013.01)

C08K 9/06 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

(72) 발명자

김연우

경기도 화성시 동탄원천로 354-11, B-1230호(능동)

박혜윤

경기도 화성시 병점3로 51, 102동 701호(병점동)

이강택

서울특별시 양천구 목동서로 221, 1011호(목동)

윤철상

서울특별시 서대문구 신촌로7길 12, 202호(창천동)

전형준

서울특별시 동작구 동작대로35차길 17-6, 302호(사당동)

송영건

서울특별시 서대문구 연희로5길 14, 312호(연희동, 연희자이엘라)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리머 필름과,

상기 폴리머 필름 내에 분산된 복수의 유기-무기 복합 입자를 포함하고,

상기 복수의 유기-무기 복합 입자는 각각 무기 입자와, 상기 무기 입자를 포위하고 히드록실 기(hydroxyl group)로 종결된 말단을 가지는 유기 캡핑층을 포함하는 하이브리드 복합체 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 무기 입자는 1 ~ 900 nm의 범위 내에서 선택되는 입자 크기를 가지는 하이브리드 복합체 필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기 캡핑층은 실록산 결합(siloxane linkage)을 포함하는 하이브리드 복합체 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기 캡핑층은 실란올 기를 포함하는 하이브리드 복합체 필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 캡핑층은 C1 ~ C10의 알킬렌 기를 포함하는 하이브리드 복합체 필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무기 입자는 무기 황화물, 무기 질화물, 무기 산화물, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 하이브리드 복합체 필름.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 무기 입자는 ZnS, AlN, BN, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 하이브리드 복합체 필름.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리머 필름은 폴리이미드를 포함하고, 상기 무기 입자는 ZnS를 포함하는 하이브리드 복합체 필름.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 무기 입자의 함량은 상기 폴리머 필름과 상기 무기 입자의 총 중량을 기준으로 1 ~ 25 wt%인 하이브리드 복합체 필름.

청구항 10

복수의 무기 입자를 형성하는 단계와,

상기 복수의 무기 입자 각각의 표면에 히드록실 기로 종결된 말단을 가지는 유기 캡핑층을 형성하여 복수의 유기-무기 복합 입자를 형성하는 단계와,

상기 복수의 유기-무기 복합 입자를 용매에 분산시켜 유기-무기 복합 입자 분산액을 형성하는 단계와,

상기 유기-무기 복합 입자 분산액과 폴리머 전구체 조성물과의 혼합액을 형성하는 단계와,

상기 혼합액으로부터 코팅막을 형성하는 단계와,

상기 코팅막을 경화시키는 단계를 포함하는 하이브리드 복합체 필름의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 복수의 무기 입자는 ZnS, AlN, BN, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 하이브리드 복합체 필름의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 복수의 유기-무기 복합 입자를 형성하는 단계는 상기 복수의 무기 입자와 유기 실란 화합물을 액상(aqueous phase)에서 혼합하는 단계를 포함하는 하이브리드 복합체 필름의 제조 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 복수의 유기-무기 복합 입자를 형성하는 단계는

상기 복수의 무기 입자가 분산된 용액 내에 MPTMS((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane)를 첨가하는 단계와,

상기 MPTMS가 첨가된 용액을 교반하여 상기 복수의 유기-무기 복합 입자를 형성하는 단계와,

상기 교반된 용액으로부터 상기 복수의 유기-무기 복합 입자를 분리하는 단계를 포함하는 하이브리드 복합체 필름의 제조 방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 복수의 무기 입자는 각각 1 ~ 900 nm의 범위 내에서 선택되는 입자 크기를 가지는 하이브리드 복합체 필름의 제조 방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 폴리머 전구체 조성물은 폴리아믹산을 포함하는 하이브리드 복합체 필름의 제조 방법.

청구항 16

반도체 소자와, 상기 반도체 소자를 덮는 하이브리드 복합체 필름을 포함하고,

상기 하이브리드 복합체 필름은 폴리머 필름과, 상기 폴리머 필름 내에 분산된 복수의 유기-무기 복합 입자를 포함하고, 상기 복수의 유기-무기 복합 입자는 각각 무기 입자와, 상기 무기 입자를 포위하고 히드록실 기로 종결된 말단을 가지는 유기 캡핑층을 포함하는 집적회로 소자.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 무기 입자는 1 ~ 900 nm의 범위 내에서 선택되는 입자 크기를 가지는 집적회로 소자.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 유기 캡핑층은 실록산 결합을 포함하는 집적회로 소자.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 유기 캡핑층은 실란올 기와, C1 ~ C10의 알킬렌 기를 포함하는 집적회로 소자.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 무기 입자는 무기 황화물, 무기 질화물, 무기 산화물, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 집적회로 소자.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명의 기술적 사상은 하이브리드 복합체 필름 및 그 제조 방법과 하이브리드 복합체 필름을 포함하는 집적 회로 소자에 관한 것으로, 특히 폴리머를 포함하는 하이브리드 복합체 필름 및 그 제조 방법과 상기 하이브리드 복합체 필름을 포함하는 집적회로 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 집적 회로 소자는 실리콘을 기반으로 하는 복잡하고 미세한 다층 박막 구조를 포함하며, 이와 같은 집적 회로 소자를 외부 환경으로부터 보호하기 위하여 폴리머 절연막이 사용되어 왔다. 그러나, 지금까지 널리 사용되어 온 폴리머 절연막은 실리콘 함유막 또는 금속 함유막과의 열 팽창률 차이로 인해 크랙 또는 박리 등의 불량을 초래할 수 있어 신뢰성 확보가 점차 어려워지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 비교적 낮은 열팽창 계수와 비교적 높은 열전도도를 가지는 하이브리드 복합체 필름 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

- [0004] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 크랙 또는 박리 등의 불량을 초래하지 않고 신뢰성을 확보할 수 있는 집적회로 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명의 기술적 사상에 의한 일 양태에 따른 하이브리드 복합체 필름은 폴리머 필름과, 상기 폴리머 필름 내에 분산된 복수의 유기-무기 복합 입자를 포함하고, 상기 복수의 유기-무기 복합 입자는 각각 무기 입자와, 상기 무기 입자를 포위하고 히드록실 기(hydroxyl group)로 종결된 말단을 가지는 유기 캡핑층을 포함한다.

- [0006] 본 발명의 기술적 사상에 의한 일 양태에 따른 하이브리드 복합체 필름의 제조 방법에서는 복수의 무기 입자를 형성한다. 상기 복수의 무기 입자 각각의 표면에 히드록실 기로 종결된 말단을 가지는 유기 캡핑층을 형성하여 복수의 유기-무기 복합 입자를 형성한다. 상기 복수의 유기-무기 복합 입자를 용매에 분산시켜 유기-무기 복합 입자 분산액을 형성한다. 상기 유기-무기 복합 입자 분산액과 폴리머 전구체 조성물과의 혼합액을 형성한다. 상기 혼합액으로부터 코팅막을 형성한다. 상기 코팅막을 경화시킨다.

- [0007] 본 발명의 기술적 사상에 의한 일 양태에 따른 집적회로 소자는 반도체 소자와, 상기 반도체 소자를 덮는 하이브리드 복합체 필름을 포함하고, 상기 하이브리드 복합체 필름은 폴리머 필름과, 상기 폴리머 필름 내에 분산된

복수의 유기-무기 복합 입자를 포함하고, 상기 복수의 유기-무기 복합 입자는 각각 무기 입자와, 상기 무기 입자를 포위하고 히드록실 기로 종결된 말단을 가지는 유기 캡핑층을 포함한다.

발명의 효과

[0008]

본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름은 비교적 낮은 열팽창 계수와 비교적 높은 열전도도를 가지는 유기-무기 복합 입자를 포함한다. 하이브리드 복합체 필름에 포함된 유기-무기 복합 입자는 폴리머 필름의 열팽창 계수를 낮추는 역할을 할 수 있다. 따라서, 유기-무기 복합 입자들을 이용하여 하이브리드 복합체 필름에 포함되는 폴리머 필름의 열팽창 계수를 제어할 수 있다. 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름을 다양한 집적회로 소자에 적용함으로써 집적회로 소자에서 열팽창 계수의 차이에 의한 계면 크랙, 박리 등과 같은 문제를 해소할 수 있으며, 집적회로 소자의 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009]

도 1은 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름을 설명하기 위한 개략적인 부분 단면도이다.

도 2는 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름에 포함되는 유기-무기 복합 입자의 일 예를 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름에 포함되는 유기-무기 복합 입자의 다른 예를 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 하이브리드 복합체 필름의 제조 방법을 설명하기 위한 플로차트이다.

도 5는 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 집적회로 소자의 개략적인 단면도이다.

도 6a 내지 도 6d는 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 집적회로 소자의 제조 방법을 설명하기 위하여 공정 순서에 따라 도시한 단면도들이다.

도 7은 본 발명의 기술적 사상에 의한 다른 실시예들에 따른 집적회로 소자의 개략적인 단면도이다.

도 8a 내지 도 8e는 본 발명의 기술적 사상에 의한 다른 실시예들에 따른 집적회로 소자의 제조 방법을 설명하기 위하여 공정 순서에 따라 도시한 단면도들이다.

도 9는 제조예 1에서 얻어진 ZnS 입자를 X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD)로 분석하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 제조예 1에서 얻어진 ZnS 입자를 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)으로 분석하여 그 결과를 나타낸 사진이다.

도 11a 및 도 11b는 비교예, 실시예 1, 및 실시예 2에서 얻어진 필름들의 SEM 분석 결과를 나타낸 사진들이다.

도 12는 비교예, 실시예 1, 및 실시예 2에서 얻어진 필름들 각각에 대한 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion: CTE)를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 13은 비교예, 실시예 1, 및 실시예 2에서 얻어진 필름들 각각의 열 확산도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 14a 내지 도 14c는 각각 비교예, 실시예 1, 및 실시예 2에서 얻어진 필름들 각각의 기계적 물성을 평가한 결과를 나타낸 그래프들이다.

도 15는 비교예 및 실시예 2에서 얻어진 필름들 각각의 투과도를 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 16은 제조예 1, 제조예 4, 및 제조예 5에서 얻어진 입자들 각각의 TEM 이미지이다.

도 17은 비교예와 실시예 1 내지 실시예 4에서 얻어진 필름들의 CTE를 나타낸 표이다.

도 18은 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 하이브리드 복합체 필름들 각각의 CTE의 계산치 및 실험치를 비교한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 19는 ZnS 입자들 및 하이브리드 복합체 필름의 TL 글로우 커브들(glow curves)이다.

도 20은 다양한 하이브리드 복합체 필름들의 열 확산도를 비교예의 경우와 함께 나타낸 그래프이다.

도 21은 하이브리드 복합체 필름들에서 ZnS 입자의 분산 상태를 비교한 결과를 나타낸 SEM 이미지이다.

도 22는 비교예 및 실시예 2에 따른 필름들의 기계적 특성을 나타낸 표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 도면상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고, 이들에 대한 중복된 설명은 생략한다.
- [0011] 본 명세서에서 사용되는 용어 "상온"은 약 20 ~ 28 °C이며, 계절에 따라 다를 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "나노입자"는 약 1 ~ 900 nm의 직경을 가지는 입자를 의미한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "나노복합체"는 나노입자가 포함된 고분자 기반 복합체를 의미한다.
- [0012] 도 1은 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름을 설명하기 위한 개략적인 부분 단면도이다.
- [0013] 도 1을 참조하면, 하이브리드 복합체 필름(10)은 폴리머 필름(14)과, 폴리머 필름(14) 내에 분산된 복수의 유기-무기 복합 입자(CP)를 포함한다. 복수의 유기-무기 복합 입자(CP)는 각각 무기 입자(16)와, 무기 입자(16)를 포위하는 유기 캡핑층(18)을 포함한다.
- [0014] 폴리머 필름(14)은 유기 폴리머(organic polymer), 무기 폴리머(inorganic polymer), 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 유기 폴리머는 폴리이미드(polyimide), 노볼락 수지(novolac resin), 폴리히드록시스티렌(polyhydroxystyrene), 폴리벤조자졸(polybenzoxazole), 또는 벤조시클로부텐 수지(benzocyclobutene resin)로 이루어질 수 있으나, 상기 예시한 바에 한정되는 것은 아니다. 상기 무기 폴리머는 폴리실라잔(polysilazane), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리실란(polysilane), 또는 폴리카르보실란(polycarbosilane)으로 이루어질 수 있으나, 상기 예시한 바에 한정되는 것은 아니다.
- [0015] 하이브리드 복합체 필름(10) 내에서 무기 입자(16)의 함량은 폴리머 필름(14) 및 무기 입자(16)의 총 중량을 기준으로 1 ~ 25 wt%일 수 있다.
- [0016] 유기-무기 복합 입자(CP)에서 유기 캡핑층(18)은 상호작용(interaction)에 의해 무기 입자(16)의 표면에 결합된 상태로 유지될 수 있다.
- [0017] 일부 실시예들에서, 무기 입자(16)는 약 1 ~ 900 nm의 범위 내에서 선택되는 입자 크기를 가질 수 있다. 예를 들면, 무기 입자(16)는 약 1 ~ 300 nm의 범위 내에서 선택되는 입자 크기를 가질 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "입자 크기"는 대상 입자의 최대 길이를 의미한다.
- [0018] 무기 입자(16)는 무기 황화물, 무기 질화물, 무기 산화물, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 예를 들면, 무기 입자(16)는 ZnS, AlN, BN, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있으나, 상기 예시한 바에 한정되는 것은 아니다.
- [0019] 유기-무기 복합 입자(CP)에 포함된 유기 캡핑층(18)은 복수의 무기 입자(16)가 상호 응집되는 것을 억제하는 역할을 할 수 있다.
- [0020] 도 2는 도 1에 예시한 유기-무기 복합 입자(CP)의 일 예를 설명하기 위한 도면이다. 도 2에는 도 1에 예시한 유기-무기 복합 입자(CP)로서 사용 가능한 유기-무기 복합 입자(CPA)의 일부 구성이 예시되어 있다.
- [0021] 유기-무기 복합 입자(CPA)는 무기 입자(16A)와, 무기 입자(16A)를 포위하는 유기 캡핑층(18A)을 포함한다. 무기 입자(16A)에 대한 상세한 설명은 도 1을 참조하여 무기 입자(16)에 대하여 설명한 바와 같다.
- [0022] 일부 실시예들에서, 유기 캡핑층(18A)은 무기 입자(16A)를 포위하는 유기 모노레이어(organic monolayer)로 이루어질 수 있다. 유기 캡핑층(18A)은 티올(thiol) 유도체를 정착기로 하여 무기 입자(16A)의 표면에 결합될 수 있다. 유기 캡핑층(18A)은 유기-무기 복합 입자(CPA)의 외측 표면을 제공할 수 있으며, 히드록실 기(hydroxyl group)로 종결된 말단을 가질 수 있다. 이와 같이, 유기 캡핑층(18A)이 히드록실 기로 종결된 말단을 가짐에 따라 유기-무기 복합 입자(CPA)의 외측 표면에서 히드록실기가 노출될 수 있으며, 유기-무기 복합 입자(CPA)는 히드록실 기로 종결된 외측 표면을 가질 수 있다.
- [0023] 유기 캡핑층(18A)은 실록산 결합(siloxane linkage)을 포함할 수 있다. 유기 캡핑층(18A)은 실란올기를 포함할 수 있다. 유기 캡핑층(18A)은 C1 ~ C10의 알킬렌기를 포함할 수 있다. 도 2에는 유기 캡핑층(18A)이 상기 알

킬렌 기로서 C3의 트리메틸렌 기를 포함하는 경우를 예시하였으나, 본 발명의 기술적 사상은 도 2에 예시한 바에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 다양한 변형 및 변경이 가능하다.

- [0024] 도 2에 예시한 바와 같이, 유기 캡핑층(18A)은 티올 유도체를 정착기로 하여 무기 입자(16A)의 표면에 결합될 수 있으며, 실록산 결합($-Si-O-Si-$)을 주 골격으로 하는 3 차원 망상 구조를 가질 수 있다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상은 도 2에 예시한 바에 한정되지 않는다. 도 1에 예시한 유기-무기 복합 입자(CP)에서 유기 캡핑층(18)은 무기 입자(16)의 표면에 다양한 방식으로 결합될 수 있으며, 유기 캡핑층(18)은 3 차원 망상 구조를 가지지 않을 수 있다.
- [0025] 도 3은 도 1에 예시한 유기-무기 복합 입자(CP)의 다른 예를 설명하기 위한 도면이다. 도 3에는 도 1에 예시한 유기-무기 복합 입자(CP)로서 사용 가능한 유기-무기 복합 입자(CPB)의 일부 구성이 예시되어 있다.
- [0026] 유기-무기 복합 입자(CPB)는 무기 입자(16B)와, 무기 입자(16B)를 포위하는 유기 캡핑층(18B)을 포함한다. 무기 입자(16B)에 대한 상세한 설명은 도 1을 참조하여 무기 입자(16)에 대하여 설명한 바와 같다.
- [0027] 일부 실시예들에서, 유기 캡핑층(18B)은 도 2를 참조하여 유기 캡핑층(18A)에 대하여 설명한 바와 유사하게 티올 유도체를 정착기로 하여 무기 입자(16B)의 표면에 결합될 수 있다. 단, 유기 캡핑층(18B)은 3 차원 망상 구조를 가지지 않는다. 유기 캡핑층(18B)은 무기 입자(16B)를 포위하는 유기 모노레이어로 이루어질 수 있다. 유기 캡핑층(18B)을 구성하는 유기 모노레이어는 말단에 히드록실 기로 종결된 친수성 리간드(L)를 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 친수성 리간드(L)는 실란올 기를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 다시 도 1을 참조하면, 하이브리드 복합체 필름(10)은 지금까지 집적회로 소자에서 채용되어 왔던 유기 절연막을 대체할 수 있다. 하이브리드 복합체 필름(10)에 포함된 유기-무기 복합 입자(CP)는 비교적 낮은 열팽창 계수와 비교적 높은 열전도도를 가지는 복수의 무기 입자(16)를 포함함으로써 폴리머 필름(14)을 포함하는 하이브리드 복합체 필름(10)의 열팽창 계수를 낮추는 역할을 할 수 있다. 따라서, 하이브리드 복합체 필름(10)에 포함되는 복수의 무기 입자(16)의 함량을 제어함으로써 폴리머 필름(14)을 포함하는 하이브리드 복합체 필름(10)의 열팽창 계수를 제어할 수 있다.
- [0029] 하이브리드 복합체 필름(10)은 다양한 형태 및 다양한 기능을 가지는 집적회로 소자에서 다양한 용도의 절연막으로서 사용될 수 있다. 예를 들면, 하이브리드 복합체 필름(10)은 집적회로 소자의 회로 기판을 보호하기 위한 보호막, 상기 회로 기판의 베이스 필름, 상기 회로 기판의 절연층, 또는 집적회로 소자의 층간 절연막을 구성할 수 있다. 또한, 하이브리드 복합체 필름(10)을 웨이퍼 레벨 패키지에서 절연막으로 사용함으로써 상기 웨이퍼 레벨 패키지에서 열팽창에 의한 계면 크랙, 박리 등과 같은 문제가 발생하는 것을 방지할 수 있다.
- [0030] 도 4는 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 하이브리드 복합체 필름의 제조 방법을 설명하기 위한 플로차트이다. 도 1 및 도 4를 참조하여 도 1에 예시한 하이브리드 복합체 필름(10)의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0031] 도 4의 공정 30A에서, 복수의 무기 입자(16)를 형성한다.
- [0032] 일부 실시예들에서, 복수의 무기 입자(16)는 각각 약 1 ~ 900 nm의 범위 내에서 선택되는 입자 크기, 예를 들면 약 1 ~ 300 nm의 범위 내에서 선택되는 입자 크기를 가지도록 형성될 수 있다.
- [0033] 도 4의 공정 30B에서, 복수의 무기 입자(16) 각각의 표면에 히드록실 기로 종결된 말단을 가지는 유기 캡핑층(18)을 형성하여 복수의 유기-무기 복합 입자(CP)를 형성한다.
- [0034] 일부 실시예들에서, 복수의 유기-무기 복합 입자(CP)를 형성하는 공정은 상기 복수의 무기 입자(16)와 유기 실란 화합물을 액상(aqueous phase)에서 혼합하는 공정을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 유기 실란 화합물은 트리알콕시실란 화합물, 디알콕시실란 화합물, 및 비스-타입 트리알콕시실란 화합물 중에서 선택될 수 있다.
- [0036] 상기 트리알콕시실란 화합물은 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 (3-mercaptopropyltrimethoxysilane), 3-메르캅토프로필트리에톡시실란 (3-mercaptopropyltriethoxysilane), (3-아크릴옥시프로필)트리메톡시실란 ((3-acryloxypropyl)trimethoxysilane), 3-아미노프로필트리에톡시실란 (3-aminopropyltriethoxysilane), 3-아미노프로필트리메톡시실란 (3-aminopropyltrimethoxysilane), 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (3-glycidoxypropyltrimethoxysilane), 3-이소시아나토프로필트리메톡시실란 (3-isocyanatopropyltriethoxysilane), 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 (3-

methacryloxypropyltrimethoxysilane), 메틸트리에톡시실란 (methyltriethoxysilane), 메틸트리메톡시실란 (methyltrimethoxysilane), 또는 비닐트리에톡시실란 (vinyltriethoxysilane)으로 이루어질 수 있으나, 상기 예시한 바에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 상기 디알콕시실란 화합물은 3-메르캅토프로필메틸디에톡시실란 (3-mercaptopropylmethyldiethoxysilane), (3-아크릴옥시프로필)메틸디메톡시실란 ((3-acryloxypropyl)methyldimethoxysilane), (3-아미노프로필)메틸디에톡시실란 ((3-aminopropyl)methyldiethoxysilane), 디메틸디에톡시실란 (dimethyldiethoxysilane), 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란 (3-glycidoxypropylmethyldimethoxysilane), 3-이소시아네이트프로필메틸디에톡시실란 (3-isocyanatopropylmethyldiethoxysilane), 메타크릴옥시메틸디에톡시실란 (methacryloxymethyldiethoxysilane), 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 (3-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane), 또는 비닐메틸디에톡시실란 (vinylmethyldiethoxysilane)으로 이루어질 수 있으나, 상기 예시한 바에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 상기 비스-타입 트리알콕시실란 화합물은 비스-[3-(트리에톡시실릴)프로필]테트라설파이드 (bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide), 비스-[3-(트리에톡시실릴)프로필]아민 (bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]amine), 또는 비스-[3-(트리에톡시실릴)프로필]에탄 (bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]ethane)으로 이루어질 수 있으나, 상기 예시한 바에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 일부 실시예들에서, 공정 30B에 따라 복수의 유기-무기 복합 입자(CP)를 형성하기 위하여, 먼저 복수의 무기 입자(16)가 분산된 용액 내에 3-메르캅토프로필트리메톡시실란(이하, "MPTMS"라 함)을 첨가할 수 있다. 일부 실시예들에서, 상기 복수의 무기 입자(16)가 분산된 용액은 순수(deionized water)를 포함할 수 있다. 그 후, 상기 MPTMS가 첨가된 용액을 교반하여 복수의 유기-무기 복합 입자(CP)를 형성하고, 상기 교반된 용액으로부터 복수의 유기-무기 복합 입자(CP)를 분리할 수 있다.

[0040] 도 4의 공정 30C에서, 복수의 유기-무기 복합 입자(CP)를 용매에 분산시켜 유기-무기 복합 입자 분산액을 형성한다.

[0041] 일부 실시예들에서, 상기 용매는 유기 용매일 수 있다. 상기 유기 용매는 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone), DMF (dimethylformamide), DMAc (dimethylacetamide), GBL (γ -butyrolactone), 또는 DMSO (dimethyl sulfoxide)로 이루어질 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 유기 용매는 1 종의 유기 용매를 단독으로, 또는 2 종 이상의 유기 용매를 혼합물로서 사용할 수 있다.

[0042] 도 4의 공정 30D에서, 공정 30C에서 얻어진 상기 유기-무기 복합 입자 분산액과 폴리머 전구체 조성물과의 혼합액을 형성한다.

[0043] 상기 폴리머 전구체 조성물은 폴리아믹산 및 유기 용매를 포함할 수 있다.

[0044] 일부 실시예들에서, 상기 폴리머 전구체 조성물 내에서 상기 폴리아믹산은 상기 폴리머 전구체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 ~ 90 wt%의 양으로 포함될 수 있다.

[0045] 상기 폴리아믹산은 약 5,000 ~ 200,000의 중량평균분자량을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 폴리머 전구체 조성물에 포함되는 유기 용매는 NMP, DMF, DMAc, GBL, 또는 DMSO로 이루어질 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 일부 실시예들에서, 상기 폴리머 전구체 조성물은 PAG(photoacid generator)를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 최종 산물로서 얻어지는 하이브리드 복합체 필름(10)은 포지티브형의 감광성을 가질 수 있다. 상기 PAG는 트리아릴술포늄염 (triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄염 (diaryliodonium salts), 술포네이트 (sulfonates) 또는 그 혼합물로 이루어질 수 있다. 상기 PAG는 상기 폴리머 전구체 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 ~ 20 wt%의 양으로 포함될 수 있다.

[0047] 다른 일부 실시예들에서, 최종 산물로서 얻어지는 하이브리드 복합체 필름(10)은 네가티브형의 감광성을 가질 수 있다. 이 경우, 상기 폴리머 전구체 조성물은 상기 PAG를 포함하지 않을 수 있다. 최종 산물로서 얻어지는 하이브리드 복합체 필름(10)이 네가티브형의 감광성을 가지는 경우, 상기 폴리아믹산은 메타크릴산에틸기, 아크릴산에틸기, 메타크릴산프로필기, 아크릴산프로필기, 에틸메타크릴아미드기, 프로필메타크릴아미드기, 에틸아크릴아미드기, 프로필아크릴아미드기 등과 같이 불포화 이중 결합을 갖는 기를 포함할 수 있다.

[0048] 또 다른 일부 실시예들에서, 최종 산물로서 얻어지는 하이브리드 복합체 필름(10)에 네가티브형의 감광성을 부여하기 위하여 상기 폴리머 전구체 조성물은 광중합성 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 광중합성 화합물은 2-

히드록시에틸메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 메틸렌비스메타크릴아미드, 메틸렌비스아크릴아미드 등으로 이루어질 수 있으나, 상기 예시한 바에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 일부 실시예들에서, 상기 폴리머 전구체 조성물은 필요에 따라 계면활성제, 열가교제(thermal crosslinking agent), 경화 촉진제(curing accelerator), 광가교 증감제(photocrosslinking sensitizer), 인 함유 난연제(phosphorus flame retardant), 소포제(antifoaming agent), 레벨링제(leveling agent), 겔 방지제(antigelling agent), 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0050] 도 4의 공정 30E에서, 공정 30D에서 형성한 혼합액으로부터 코팅막을 형성한다.

[0051] 일부 실시예들에서, 상기 코팅막을 형성하기 위하여 지지체 상에 공정 30D에서 형성한 혼합액을 코팅할 수 있다. 일부 실시예들에서, 상기 지지체는 웨이퍼일 수 있다. 다른 일부 실시예들에서, 상기 지지체는 집적회로 소자의 중간 생성물일 수 있다. 상기 집적회로 소자의 중간 생성물은 반도체 소자 또는 반도체 패키지를 포함할 수 있다.

[0052] 상기 코팅막을 형성하기 위하여 스프레이(spray), 롤 코팅(roll coating), 회전 코팅(rotation coating), 슬릿 코팅(slit coating), 압출 코팅(extrusion coating), 커튼 코팅(curtain coating), 다이 코팅(die coating), 와이어 바 코팅(wire bar coating), 또는 나이프 코팅(knife coating) 방법을 이용할 수 있으나, 이들 방법에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 도 4의 공정 30F에서, 공정 30E에서 형성한 코팅막을 경화하여 도 1에 예시한 바와 같은 하이브리드 복합체 필름(10)을 형성한다.

[0054] 상기 코팅막을 경화하기 위하여 열 경화 또는 광 경화 공정을 이용할 수 있다. 일부 실시예들에서, 상기 코팅막을 경화하기 위한 온도 및 시간은 상기 폴리머 전구체 조성물에 포함된 구성 성분들의 종류 및 함량에 따라 다양하게 선택될 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅막의 경화 공정은 약 60 ~ 400 °C의 온도에서 약 30 초 내지 약 3 시간 동안 수행될 수 있다.

[0055] 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름(10)의 제조 방법에 의하면, 비교적 낮은 열팽창 계수와 비교적 높은 열전도도를 가지는 하이브리드 복합체 필름(10)을 단순하고 경제적인 방법으로 용이하게 형성할 수 있다.

[0056] 도 5는 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 집적회로 소자(100)의 개략적인 단면도이다.

[0057] 집적회로 소자(100)는 반도체 소자(102)와, 반도체 소자(102)의 도전 영역(104)에 연결된 복수의 도전 라인(114)과, 복수의 도전 라인(114)을 덮는 패시베이션막(120)과, 패시베이션막(120)을 사이에 두고 복수의 도전 라인(114)을 덮는 하이브리드 복합체 필름(140)을 포함한다.

[0058] 반도체 소자(102)는 반도체 웨이퍼와, 상기 반도체 웨이퍼 상에 배치되어 다양한 회로 기능을 수행하도록 구성된 개별 단위 소자들을 포함하는 회로부를 포함하고, 도전 영역(104)은 상기 회로부의 일부일 수 있다. 반도체 소자(102)는 트랜지스터, 저항, 커패시터, 복수의 배선, 및 이들을 상호 절연하기 위한 절연막들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 반도체 소자(102)는 메모리 소자, 마이크로 컨트롤러 등의 로직 소자, 아날로그 소자, 디지털 시그널 프로세서 소자, 시스템 온 칩 소자, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 메모리 소자는 DRAM (dynamic random access memory), MRAM (magnetic RAM), SRAM (static RAM), PRAM (phase change RAM), RRAM (resistance RAM), FRAM (ferroelectric RAM), 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다.

[0059] 도전 영역(104)과 복수의 도전 라인(114)과의 사이에 중간절연막(110)이 개재되고, 복수의 도전 라인(114) 중 적어도 일부는 중간절연막(110)을 관통하는 콘택 플러그(112)를 통해 반도체 소자(102)의 도전 영역(104)에 연결될 수 있다. 일부 실시예들에서, 복수의 도전 라인(114)은 반도체 소자(102)에 포함된 회로를 외부 장치에 전기적으로 연결하기 위한 패드 역할을 할 수 있다.

[0060] 중간절연막(110)은 실리콘 산화막으로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 콘택 플러그(112) 및 복수의 도전 라인(114)은 각각 금속, 도전성 금속 질화물, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 예를 들면, 콘택 플러그(112) 및 복수의 도전 라인(114)은 각각 Cu, Ti, TiW, TiN, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

- [0061] 패시베이션막(120)은 제1 절연막(122) 및 제2 절연막(124)을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 제1 절연막(122)은 실리콘 산화막으로 이루어지고, 제2 절연막(124)은 실리콘 질화막으로 이루어질 수 있다. 본 예에서, 패시베이션막(120)이 이중막 구조를 가지는 것으로 예시하였으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 패시베이션막(120)은 실리콘 산화막, 실리콘 질화막, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 단일막 또는 다중막으로 이루어질 수 있다. 일부 실시예들에서, 패시베이션막(120)은 생략 가능하다.
- [0062] 하이브리드 복합체 필름(140)은 도 1을 참조하여 설명한 하이브리드 복합체 필름(10)에 대하여 설명한 바와 같은 구성을 가질 수 있다.
- [0063] 집적회로 소자(100)는 패시베이션막(120) 및 하이브리드 복합체 필름(140)을 관통하여 도전 라인(114)에 연결되는 접속 구조물(150)을 포함할 수 있다. 접속 구조물(150)은 도전 라인(114)에 연결된 제1 도전층(152)과, 제1 도전층(152)에 연결된 접속 단자(154)를 포함할 수 있다. 제1 도전층(152)은 Cr, W, Ti, Cu, Ni, Al, Pd, Au, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 접속 단자(154)는 솔더 범프 또는 솔더 볼일 수 있다.
- [0064] 집적회로 소자(100)는 비교적 낮은 열팽창 계수와 비교적 높은 열전도도를 가지는 하이브리드 복합체 필름(140)을 포함함으로써 집적회로 소자(100)에서 열팽창 계수의 차이에 의한 계면 크랙, 박리 등과 같은 문제를 해소할 수 있으며, 집적회로 소자(100)의 신뢰성이 향상될 수 있다.
- [0065] 도 6a 내지 도 6d는 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 집적회로 소자의 제조 방법을 설명하기 위하여 공정 순서에 따라 도시한 단면도들이다. 도 6a 내지 도 6d를 참조하여 도 5에 예시한 집적회로 소자(100)의 예시적인 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0066] 도 6a를 참조하면, 도전 영역(104)을 포함하는 반도체 소자(102) 위에 층간절연막(110)과, 층간절연막(110)을 관통하여 도전 영역(104)에 연결되는 콘택 플러그(112)와, 복수의 도전 라인(114)을 형성하고, 층간절연막(110) 및 복수의 도전 라인(114)을 덮는 패시베이션막(120)을 형성한다. 일부 실시예들에서, 패시베이션막(120) 형성 공정은 생략 가능하다.
- [0067] 도 6b를 참조하면, 패시베이션막(120) 상에 하이브리드 복합체 필름(140)을 형성한다.
- [0068] 하이브리드 복합체 필름(140)을 형성하기 위하여 도 4를 참조하여 설명한 하이브리드 복합체 필름(10) 형성 방법과 같은 방법을 이용할 수 있다.
- [0069] 도 6c를 참조하면, 포토리소그래피 공정을 이용하여 하이브리드 복합체 필름(140)을 패터닝하여 하이브리드 복합체 필름(140)에 패시베이션막(120)을 노출시키는 홀(140H)을 형성한다.
- [0070] 도 6d를 참조하면, 홀(140H)이 형성된 하이브리드 복합체 필름(140)을 식각 마스크로 이용하여 패시베이션막(120)을 이방성 식각하여 패시베이션막(120)에 도전 라인(114)을 노출시키는 홀(120H)을 형성한다.
- [0071] 그 후, 홀(120H)을 통해 도전 라인(114)에 연결되는 제1 도전층(152) 및 접속 단자(154)를 형성하여 도 5에 예시한 집적회로 소자(100)를 형성할 수 있다.
- [0072] 도 6a의 공정에서 패시베이션막(120) 형성 공정을 생략한 경우, 패시베이션막(120)을 이방성 식각하는 공정도 생략될 수 있으며, 이 경우 하이브리드 복합체 필름(140)에 형성된 홀(140H) 내에 도전 라인(114)에 연결되는 제1 도전층(152) 및 접속 단자(154)를 형성할 수 있다.
- [0073] 도 7은 본 발명의 기술적 사상에 의한 다른 실시예들에 따른 집적회로 소자(200)의 개략적인 단면도이다.
- [0074] 도 7을 참조하면, 집적회로 소자(200)는 반도체 칩 패키지로 이루어질 수 있다. 집적회로 소자(200)는 반도체 칩(210)과, 반도체 칩(210)에 대면하는 재배선층(260)을 포함할 수 있다.
- [0075] 반도체 칩(210)은 메모리 칩 또는 로직 칩일 수 있다. 반도체 칩(210)은 도전 패드(212)를 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 반도체 칩(210)의 일면은 칩 보호막(214)으로 덮이고, 도전 패드(212)는 칩 보호막(214)을 통해 반도체 칩(210)의 외부로 노출될 수 있다.
- [0076] 칩 보호막(214)은 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름을 포함할 수 있다. 칩 보호막(214)에 포함되는 하이브리드 복합체 필름은 도 1을 참조하여 하이브리드 복합체 필름(10)에 대하여 설명한 바와 같은 구성을 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 칩 보호막(214)은 도 1을 참조하여 설명한 하이브리드 복합체 필름(10)과 무기 절연막을 포함할 수 있다. 상기 무기 절연막은 실리콘 산화막, 실리콘 질화막, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다.

- [0077] 반도체 칩(210)의 측벽들 및 상면은 몰딩부(230)로 덮일 수 있다. 복수의 접속 비아(240)가 몰딩부(230)를 관통하여 재배선층(260)까지 연장될 수 있다. 접속 비아(240)는 반도체 칩(210)으로부터 이격되어 배치될 수 있다. 몰딩부(230)는 EMC(epoxy mold compound) 등과 같은 절연 물질로 이루어질 수 있다.
- [0078] 재배선층(260)은 복수의 재배선 패턴(262), 복수의 재배선 플러그(264), 및 재배선 절연층(266)을 포함할 수 있다.
- [0079] 재배선 절연층(266)은 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름을 포함할 수 있다. 재배선 절연층(266)에 포함되는 하이브리드 복합체 필름은 도 1을 참조하여 하이브리드 복합체 필름(10)에 대하여 설명한 바와 같은 구성을 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 재배선 절연층(266)은 상기 하이브리드 복합체 필름과 무기 절연막을 포함할 수 있다. 상기 무기 절연막은 실리콘 산화막, 실리콘 질화막, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다.
- [0080] 복수의 재배선 플러그(264) 중 일부는 도전 패드(212)에 연결되고, 다른 일부는 접속 비아(240)에 연결될 수 있다. 재배선 패턴(262)은 재배선 플러그(264)를 통해 도전 패드(212) 또는 접속 비아(240)에 전기적으로 연결될 수 있다. 일부 실시예들에서, 재배선 패턴(262) 및 재배선 플러그(264)는 Cu, Al, W, Ni, Ti, TiN, Ta, TaN, Au, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 재배선층(260) 위에 UBM(under bump metal) 층(272)이 형성될 수 있다. UBM 층(272)은 재배선 패턴(262) 또는 재배선 플러그(264)에 연결될 수 있다. UBM 층(272)은 Cr, W, Ti, Cu, Ni, Al, Pd, Au 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. UBM 층(272) 상에는 외부 장치와의 연결을 위한 접속 단자(274)가 배치될 수 있다. 접속 단자(274)는 솔더 범프 또는 솔더 볼일 수 있다.
- [0082] 집적회로 소자(200)는 비교적 낮은 열팽창 계수와 비교적 높은 열전도도를 가지는 하이브리드 복합체 필름을 포함하는 칩 보호막(214) 및/또는 재배선 절연층(266)을 포함한다. 따라서, 집적회로 소자(200)에서 열팽창 계수의 차이에 의한 계면 크랙, 박리 등과 같은 문제를 해소할 수 있으며, 집적회로 소자(200)의 신뢰성이 향상될 수 있다.
- [0083] 도 8a 내지 도 8e는 본 발명의 기술적 사상에 의한 다른 실시예들에 따른 집적회로 소자의 제조 방법을 설명하기 위하여 공정 순서에 따라 도시한 단면도들이다. 도 8a 내지 도 8e를 참조하여 도 7에 예시한 집적회로 소자(200)의 예시적인 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0084] 도 8a를 참조하면, 제1 캐리어 기판(202) 및 제1 접착층(204)을 포함하는 적층 구조를 준비한다. 제1 캐리어 기판(202)은 복수의 단위 영역(UA)을 포함할 수 있다. 복수의 단위 영역(UA)은 각각 1 개의 반도체 칩(210)을 실장하기 위한 영역일 수 있다. 제1 접착층(204)은 레이저 조사에 의한 광 에너지를 열 에너지로 변환시키는 광열 변환 물질을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 제1 접착층(204)은 레이저 흡수 물질을 함유하는 유기 물질을 포함할 수 있다. 다른 일부 실시예들에서, 제1 접착층(204)은 아크릴 수지 등과 같은 열가소성 물질, 또는 UV 감응성(UV sensitive) 물질을 포함할 수 있다.
- [0085] 제1 접착층(204) 상에 복수의 반도체 칩(210)이 부착될 수 있다. 복수의 반도체 칩(210)은 각각 복수의 도전 패드(212)를 포함하고, 반도체 칩(210)의 일면은 칩 보호막(214)으로 덮일 수 있다. 도전 패드(212)는 칩 보호막(214)을 통해 반도체 칩(210)의 외부로 노출될 수 있다. 도전 패드(212) 및 칩 보호막(214)은 제1 접착층(204)에 직접 접할 수 있다.
- [0086] 도 8b를 참조하면, 제1 접착층(204) 상에서 복수의 반도체 칩(210)을 덮는 몰딩부(230)와, 몰딩부(230)를 관통하는 복수의 접속 비아(240)를 형성한다.
- [0087] 도 8c를 참조하면, 몰딩부(230) 위에 제2 캐리어 기판(252)을 부착한다. 제2 캐리어 기판(252)은 제2 접착층(254)을 이용하여 몰딩부(230) 위에 부착될 수 있다. 제1 캐리어 기판(202) 및 제2 캐리어 기판(252)은 몰딩부(230)를 사이에 두고 서로 대면할 수 있다. 제2 캐리어 기판(252) 및 제2 접착층(254)은 각각 도 8a를 참조하여 제1 캐리어 기판(202) 및 제1 접착층(204)에 대하여 설명한 바와 같은 구성을 가질 수 있다.
- [0088] 도 8d를 참조하면, 도 8c의 결과물에서 제1 캐리어 기판(202) 및 제1 접착층(204)을 제거한다.
- [0089] 일부 실시예들에서, 제1 접착층(204)이 레이저 흡수 물질을 함유하는 유기 물질을 포함하는 경우 제1 캐리어 기판(202) 및 제1 접착층(204)을 제거하기 위하여 도 8c의 결과물에 레이저를 조사하여 제1 접착층(204)을 부분적으로 용융시킨 후, 제1 캐리어 기판(202)을 몰딩부(230) 및 반도체 칩(210)으로부터 분리시킬 수 있다. 다른 일부 실시예들에서, 제1 캐리어 기판(202) 및 제1 접착층(204)을 제거하기 위하여 제1 캐리어 기판(202) 상부에

UV를 조사하거나, 제1 캐리어 기판(202) 상부를 가열할 수 있다. 일부 실시예들에서, 제1 캐리어 기판(202)이 제거된 도 8d의 결과물을 세정할 수 있다.

[0090] 제1 캐리어 기판(202) 및 제1 접착층(204)이 제거된 후, 몰딩부(230)와, 복수의 접속 비아(240) 각각의 일단과, 반도체 칩(210)의 도전 패드(212)와, 칩 보호막(214)이 외부로 노출될 수 있다.

[0091] 그 후, 몰딩부(230)와, 복수의 접속 비아(240) 각각의 일단과, 반도체 칩(210)의 도전 패드(212)와, 칩 보호막(214)을 덮는 재배선층(260)을 형성한다.

[0092] 재배선층(260)을 형성하기 위한 예시적인 공정에서, 몰딩부(230), 반도체 칩(210), 및 접속 비아(240) 위에 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름을 형성하고, 상기 하이브리드 복합체 필름에 복수의 홀을 형성하고, 상기 복수의 홀을 채우는 도전 패턴들을 형성하는 공정들을 적어도 1 회 수행할 수 있다. 재배선층(260)을 형성하는 데 있어서, 상기 하이브리드 복합체 필름을 형성하기 위하여 도 4를 참조하여 설명한 하이브리드 복합체 필름 형성 방법을 이용할 수 있다.

[0093] 도 8e를 참조하면, 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름으로 이루어지는 재배선 절연층(266) 일부를 제거하여 재배선 패턴(262)의 일부를 노출시키고, 상기 노출된 재배선 패턴(262) 위에 UBM 층(272)을 형성하고, UBM 층(272) 위에 접속 단자(274)를 형성할 수 있다.

[0094] 그 후, 접속 단자(274)가 부착된 도 8e의 결과물을 단위 영역(UA)으로 개별화하여 도 7에 예시한 집적회로 소자(200)를 제조할 수 있다. 그 후, 집적회로 소자(200)로부터 제2 캐리어 기판(252) 및 제2 접착층(254)을 제거할 수 있다.

[0095] 이상, 도 5 내지 도 8e를 참조하여 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름을 포함하는 집적회로 소자의 예시적인 구성들 및 이들의 제조 방법에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 기술적 사상은 본 명세서에 예시한 바에 한정되지 않다. 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름은 반도체 소자, 디스플레이 소자 등과 같은 다양한 집적회로 소자의 구성 요소로서 적용될 수 있다.

[0096] 다음에, 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 하이브리드 복합체 필름의 제조 및 평가를 위한 다양한 실험예들을 설명한다.

[0097] 먼저, 본 명세서에 기재된 실험예들에서 사용된 재료 및 기구에 대하여 설명하면 다음과 같다.

[0098] 황산아연 1 수화물 ($ZnSO_4 \cdot H_2O$, 99.9%, 분말), 황화 나트륨 9수화물 ($Na_2S \cdot 9H_2O$, 98%), TEOS (tetraethylorthosilicate), 지르코늄옥시클로라이드 8수화물 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 99.5%), 메타 텅스텐산 암모늄 수화물 ($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, 99.99%), 수산화 암모늄 (NH_4OH , 5 M), 에틸렌다이아민테트라아세트산 (ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA, 99.95%, 분말), 3-머캅토프로필트리메톡시실란 ((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane, MPTMS, 95%), NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone, 99.5%), 4,4'-옥시디아닐린 (4,4'-oxydianiline, ODA, 97%, 분말), 및 피로멜리트산 이무수물 (pyromellitic dianhydride, PMDA, 97%, 분말)는 시그마-알드리치에서 구입하고, 염산 (HCl, 35%) 및 에탄올은 덕산과학에서 구입하였다. 구입된 시약들은 추가 정제 없이 그대로 사용하였다. 순수(deionized water)는 정수 시스템 (Millipore water purification (18 M $\Omega \cdot cm$) system)으로 제조된 것을 사용하였다.

[0099] (제조예 1: ZnS 입자의 합성)

[0100] 0.4 M $ZnSO_4 \cdot H_2O$ 용액 10 mL와 0.1 M EDTA 용액 10 mL를 순수 26 mL에 넣고 2 시간동안 상온에서 교반한 후, 0.5 M $Na_2S \cdot 9H_2O$ 용액 10 mL를 적가(dropwise)법을 이용하여 첨가하고 상온에서 24 시간동안 교반하여 ZnS 입자를 수득하였다. 수득된 ZnS 입자를 에탄올에 재분산시키고 수차례 원심분리하여 ZnS 입자 최종 산물을 얻었다.

[0101] (제조예 2: ZnS 입자를 포함하는 유기-무기 복합 입자의 합성)

[0102] 0.4 M $ZnSO_4 \cdot H_2O$ 용액 10 mL와 0.1 M EDTA 용액 10 mL를 순수 26 mL에 넣고 2 시간 동안 상온에서 교반시킨 후, 0.5 M $Na_2S \cdot 9H_2O$ 용액 10 mL를 적가법을 이용하여 첨가하였다. 2 시간 뒤 표면 처리를 위해 15 μl 의 MPTMS를 첨가하고 상온에서 20 시간 동안 교반하여 MPTMS로 표면 개질된 ZnS 입자들로 이루어지는 유기-무기 복합 입자들을 수득하였다. 수득된 유기-무기 복합 입자들을 수차례 원심분리한 뒤 에탄올에 재분산하여, 유기-무

기 복합 입자(이하, "ZnS-MPTMS 입자"라 함) 최종 산물을 얻었다.

[0103] (제조예 3: PMDA-ODA 폴리아믹산 용액의 합성)

[0104] PMDA-ODA 기반의 폴리아믹산을 다음의 조건으로 합성하였다.

[0105] 100 mL 플라스크에 ODA 0.01 mol과 NMP 용매 36.6 mL를 넣고 상온에서 교반한 후, ODA가 완전히 용해된 직후에 PDMA 0.01 mol을 추가하여 상온에서 24 시간 교반하여 폴리아믹산을 합성하였다. 이때, 결과물 용액 내 고분자의 함량을 10 wt%로 조절하였다.

[0106] (제조예 4: 실리카 입자의 합성)

[0107] 스토버 방법(Stober method)을 이용하여 실리카 입자를 합성하였다. 구체적으로, 2.68 mL의 TEOS, 8.4 mL의 순수, 및 1.44 mL의 NH_4OH 를 7.78 mL의 에탄올과 혼합한 후, 상온에서 24 시간동안 교반하였다. 얻어진 실리카 입자에 대하여 원심분리 및 회전 증발 농축기를 이용하여 NMP에서 재분산시키는 과정을 수차례 행하여 세척하였다.

[0108] (제조예 5: 텅스텐산 지르코늄(zirconium tungstate) 입자의 합성)

[0109] 수열법(hydrothermal route)에 의해 텅스텐산 지르코늄을 합성하였다. 구체적으로, 806 mg의 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 및 1325 mg의 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 10 mL 및 20 mL의 순수에 용해시킨 후, 얻어진 두 용액을 10 mL의 순수에 자력 교반(magnetic stirring)을 수반하면서 천천히 가하였다. 30 분동안 교반한 후, 얻어진 혼합물에 10 mL의 12 M HCl 용액을 가하였다. 1 시간 후, 얻어진 균일한 용액을 180 °C에서 24 시간동안 가열하였다. 얻어진 백색 침전물 $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 8000 rpm에서의 원심분리 및 순수에서의 재분산 과정을 수차례 행하여 세척하였다. $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 630 °C에서 30 분동안 하소(calcination)하고 회전 증발 농축기를 이용하여 NMP에서 재분산하여 ZrW_2O_8 입자를 얻었다.

[0110] (실시예 1: ZnS 입자들이 분산된 폴리이미드를 포함하는 하이브리드 복합체 필름 제조)

[0111] 제조예 1에서 얻어진 ZnS 입자를 회전 증발 농축기를 이용하여 NMP 용매에 재분산시킨 후, 목표로 하는 함량에 따라 제조예 3에서 얻어진 폴리아믹산과 함께 12 시간동안 교반하였다. 본 예에서, ZnS 입자들의 함량은 ZnS 입자들 및 폴리아믹산의 총 중량을 기준으로 1 ~ 25 wt%의 범위 내에서 선택되는 다양한 함량을 가지도록 준비하였다.

[0112] 교반 후 준비된 용액을 기판에 도포하고 경화 과정을 거쳐 ZnS 입자들이 분산된 폴리이미드를 포함하는 하이브리드 복합체 필름을 제조하였다. 상기 경화를 위하여 100 °C에서 1 시간 경화, 200 °C에서 1 시간 경화, 및 300 °C에서 1 시간 경화하는 과정을 순차적으로 진행하였다.

[0113] (실시예 2: ZnS-MPTMS 입자들이 분산된 폴리이미드를 포함하는 하이브리드 복합체 필름 제조)

[0114] 실시예 1에서와 유사한 방법으로 제조예 2에서 얻어진 ZnS-MPTMS 입자들을 회전 증발 농축기를 이용하여 NMP 용매에 재분산시킨 후, ZnS-MPTMS 입자들의 목표로 하는 함량에 따라 제조예 3에서 얻어진 폴리아믹산 용액과 함께 12 시간동안 교반하였다. 본 예에서, ZnS-MPTMS 입자들의 함량은 ZnS 입자들 및 폴리아믹산의 총 중량을 기준으로 1 ~ 25 wt%의 범위 내에서 선택되는 다양한 함량을 가지도록 준비하였다. 여기서, ZnS-MPTMS 입자들 중 ZnS 입자들을 포위하는 MPTMS 기반 유기 캡핑층의 함량(wt%)은 무시할만한 수준이다.

[0115] 교반 후 준비된 용액을 기판에 도포하고 경화 과정을 거쳐 ZnS-MPTMS 입자들이 분산된 폴리이미드를 포함하는 하이브리드 복합체 필름을 제조하였다. 상기 경화를 위하여 100 °C에서 1 시간 경화, 200 °C에서 1 시간 경화, 및 300 °C에서 1 시간 경화하는 과정을 순차적으로 진행하였다.

[0116] (실시예 3: 실리카 입자들이 분산된 폴리이미드를 포함하는 하이브리드 복합체 필름 제조)

[0117] 제조예 4에서 얻어진 실리카 입자를 상온에서 자력 교반을 수반하면서 제조예 3에서 얻어진 폴리아믹산과 함께 균일하게 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 실리콘 웨이퍼상에 도포하고 대기중에서 24 시간동안 건조시킨 후, 경화 과정을 거쳐 폴리아믹산을 폴리이미드로 변환시킴으로써 실리카 입자들이 분산된 하이브리드 복합체 필름을 제조하였다. 상기 경화를 위하여 100 °C에서 1 시간 경화, 200 °C에서 1 시간 경화, 및 300 °C에서 1 시간 경화하는 과정을 순차적으로 진행하였다.

- [0118] (실시에 4: 텅스텐산 지르코늄 입자들이 분산된 폴리이미드를 포함하는 하이브리드 복합체 필름 제조)
- [0119] 제조예 4에서 얻어진 실리카 입자 대신 제조예 5에서 얻어진 텅스텐산 지르코늄 입자를 사용한 것을 제외하고 실시예 3에서와 동일한 과정을 수행하여 텅스텐산 지르코늄 입자들이 분산된 하이브리드 복합체 필름을 제조하였다.
- [0120] (비교예: 폴리이미드 필름 제조)
- [0121] 제조예 3에서 얻어진 폴리아미산 용액을 기판에 도포하고 경화 과정을 통해 폴리이미드 필름(이하, "PI 필름"이라 함)을 제조하였다. 상기 경화를 위하여 100 °C에서 1 시간 경화, 200 °C에서 1 시간 경화, 및 300 °C에서 1 시간 경화하는 과정을 순차적으로 진행하였다.
- [0122] (평가예 1: ZnS 입자의 XRD 분석)
- [0123] 도 9는 제조예 1에서 얻어진 ZnS 입자를 X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD)로 분석하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0124] 도 9에서, 피크들이 각각 28°, 48°, 57° 의 2θ 값에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이들은 각각 (111), (220), (311) 면(plane)을 대표하는 것이다. 도 9의 결과로부터 제조예 1에서 얻어진 ZnS 입자는 ZB(zinc blende) 구조를 가지는 ZnS 입자라는 것을 알 수 있다.
- [0125] 또한, 피크의 위치를 이용하여 단위 결정들의 평균 크기를 디바이-셰러(Debye-Scherrer) 식을 이용하여 계산하여, 제조예 1에서 얻어진 ZnS 단위 결정들의 평균 크기가 약 1 ~ 3 nm 임을 확인하였다.
- [0126] (평가예 2: ZnS 입자의 TEM 분석)
- [0127] 도 10은 제조예 1에서 얻어진 ZnS 입자를 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)으로 분석하여 그 결과를 나타낸 사진이다.
- [0128] 도 10을 참조하면, 상기 ZnS 입자가 평가예 1의 XRD 분석을 통해 계산된 바와 같이 수 nm 오더 수준의 작은 입자 크기로 합성되었지만, 복수의 ZnS 입자들이 서로 응집되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0129] (평가예 3: ZnS 입자의 표면 개질 여부 확인을 위한 제타전위(zeta-potential) 분석)
- [0130] 제조예 2에서 얻어진 ZnS-MPTMS 입자의 표면의 개질 여부를 확인하기 위해 제조예 1에서 얻어진 ZnS 입자와 제조예 2에서 얻어진 ZnS-MPTMS 입자 각각의 제타전위를 분석한 결과, 제조예 1에서 얻어진 ZnS 입자의 제타전위는 -5 mV로 측정되었고, 제조예 2에서 얻어진 ZnS-MPTMS 입자의 제타전위는 -20 mV로 측정되었다. 이 결과를 통해 ZnS-MPTMS 입자가 잘 합성되었음을 확인할 수 있다.
- [0131] (평가예 4: 하이브리드 복합체 필름의 SEM 분석)
- [0132] 폴리이미드 및 무기 입자를 포함하는 복합체 필름 내 무기 입자의 분산도에 따라 복합체 필름의 물성이 달라질 수 있다. 복합체 필름내 무기 입자의 분산도 분석을 위해, 비교예의 PI 필름과, 실시예 1 및 실시예 2에서 얻어진 하이브리드 복합체 필름들(ZnS 입자 함량 15 wt%) 각각에 대하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 의 표면 및 단면 분석을 하였다.
- [0133] 도 11a 및 도 11b는 비교예, 실시예 1, 및 실시예 2 각각의 SEM 분석 결과를 나타낸 사진들로서, 도 11a는 표면 사진들이고, 도 11b는 단면 사진들이다.
- [0134] 도 11a 및 도 11b의 결과로부터, 비교예의 PI 필름과, 실시예 1 및 실시예 2의 하이브리드 복합체 필름들 각각의 표면 및 단면을 비교할 수 있다. 도 11a 및 도 11b에서, 실시예 2 결과를 보면, 실시예 1과 달리 폴리이미드 필름 내에서 ZnS 입자들의 응집이 일어나지 않고 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있다. 이 결과로부터, ZnS 입자들의 표면 개질을 통해 얻어진 ZnS-MPTMS 입자들은 폴리이미드 필름 내에서의 분산도가 균일하게 제어된 것을 확인할 수 있다.
- [0135] (평가예 5: 하이브리드 복합체 필름의 열팽창 계수 분석)
- [0136] 도 12는 비교예의 PI 필름과, 실시예 1 및 실시예 2에서 얻어진 하이브리드 복합체 필름들(ZnS 입자 함량 15 wt%) 각각에 대하여 30 ~ 200 °C 온도 범위에서 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion: CTE)를 측정 한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0137] 도 12를 참조하면, 비교예에서 얻어진 PI 필름의 열팽창 계수는 39.0 ppm/K로서, 집적회로 소자의 배선층에 포

함될 수 있는 Cu, 또는 집적회로 소자의 절연막에 포함될 수 있는 Si에 비해 상대적으로 매우 큰 값을 가진다. 반면, 실시예 2에서 얻어진 하이브리드 복합체 필름의 열팽창 계수는 PI 필름의 열팽창 계수의 약 30 % 수준인 12.0 ppm/K로서 상당히 낮은 수준의 열팽창 계수를 보였다.

[0138] (평가예 6: 하이브리드 복합체 필름의 열 확산도(thermal diffusivity) 평가)

[0139] 도 13은 비교예의 PI 필름과, 실시예 1 및 실시예 2에서 얻어진 하이브리드 복합체 필름들(ZnS 입자 함량 15 wt%) 각각의 열 확산도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[0140] 도 13을 참조하면, 비교예의 PI 필름의 열 확산도는 $0.172 \text{ mm}^2/\text{s}$ 인 반면, 실시예 1에서 얻어진 ZnS 입자를 포함하는 하이브리드 복합체 필름의 열 확산도는 $0.200 \text{ mm}^2/\text{s}$ 이고, 실시예 2에서 얻어진 ZnS-MPTMS 입자를 포함하는 하이브리드 복합체 필름의 열 확산도는 $0.217 \text{ mm}^2/\text{s}$ 이었다. 즉, 실시예 1에 따른 하이브리드 복합체 필름의 열 확산도가 PI 필름의 열 확산도보다 더 크고, 실시예 2에 따른 하이브리드 복합체 필름의 열 확산도가 실시예 1에 따른 하이브리드 복합체 필름의 열 확산도보다 더 큰 것을 확인하였다. 도 13의 결과로부터, ZnS 입자의 표면 개질에 의해 얻어진 ZnS-MPTMS 입자가 ZnS 입자에 비해 폴리이미드 필름 내에서 분산도가 향상되어 ZnS-MPTMS 입자를 포함하는 하이브리드 복합체 필름의 열 확산도가 증가되고, 이를 통해 열 방출 능력이 증가하게 되며, 결과적으로 열팽창 계수를 감소시키는데 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

[0141] (평가예 7: 하이브리드 복합체 필름의 기계적 물성 평가)

[0142] 도 14a 내지 도 14c는 각각 비교예의 PI 필름과, 실시예 1 및 실시예 2에서 얻어진 하이브리드 복합체 필름들(ZnS 입자 함량 15 wt%) 각각의 기계적 물성을 평가한 결과를 나타낸 그래프들로서, 도 14a는 인장 강도(tensile strength)를 평가한 결과, 도 14b는 인장 탄성률(tensile modulus)을 평가한 결과, 그리고 도 14c는 연신율(elongation)을 평가한 결과를 나타낸다.

[0143] 도 14a 내지 도 14c를 참조하면, PI 필름의 경우와 비교할 때, ZnS-MPTMS 입자들을 포함하는 실시예 2에 따른 하이브리드 복합체 필름의 인장 강도는 약 1.6 배, 그리고 인장 탄성률은 약 1.8 배 증가하였으며, 연신율은 약 20 % 감소한 결과를 보였다. 또한, 비교예의 경우보다 실시예 2의 경우 기계적 물성의 오차(error bar)가 더 작은 것을 확인하였다. 도 14a 내지 도 14c의 기계적 물성 평가 결과들로부터, 실시예 2에 따른 하이브리드 복합체 필름의 경우 무기 입자들의 분산도가 균일하게 제어되었다는 것을 확인할 수 있다.

[0144] (평가예 8: 하이브리드 복합체 필름의 투과도 평가)

[0145] 도 15는 비교예의 PI 필름과, 실시예 2에서 얻어진 ZnS-MPTMS 입자를 포함하는 하이브리드 복합체 필름들(ZnS 입자 함량 5 wt%, 10 wt%, 및 15 wt%) 각각의 투과도를 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

[0146] 일반적으로, 폴리머 필름 내에서 무기 입자들의 균일한 분산도가 확보되지 않으면 광 산란(light scattering) 현상에 의해 하이브리드 복합체 필름의 투과도가 감소될 수 있다. 도 15의 결과에서는, 실시예 2의 하이브리드 복합체 필름의 경우에는 ZnS 입자의 함량이 증가하여도 비교예의 PI 필름에 비하여 투과도의 감소가 적은 것을 확인할 수 있다. 도 15의 결과로부터, 실시예 2에 따른 하이브리드 복합체 필름에서는 ZnS 입자들이 응집하지 않고 균일한 분산이 유지되었다는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 실시예 2에 따른 하이브리드 복합체 필름은 투과도가 확보될 수 있으므로 집적회로 소자의 제조 공정을 위한 포토리소그래피 공정에 적용이 가능하다는 것을 알 수 있다.

[0147] (평가예 9: 입자들의 크기 및 모폴로지 평가)

[0148] 제조예 1에서 얻어진 ZnS 입자들, 제조예 4에서 얻어진 실리카(SiO_2) 입자들, 및 제조예 5에서 얻어진 텅스텐산 지르코늄(ZrW_2O_8) 입자들 각각의 크기를 평가하기 위하여, NMP 내에서의 각 입자들의 평균 유체역학적 직경을 QELS (quasi-elastic light scattering, Malvern Nano-ZS)를 이용하여 측정하였다. 그 결과, ZnS 입자들, SiO_2 입자들, 및 ZrW_2O_8 입자들의 평균 직경은 각각 $250 \pm 50 \text{ nm}$, $120 \pm 20 \text{ nm}$, 및 $500 \pm 100 \text{ nm}$ 이었다.

[0149] 도 16은 제조예 1에서 얻어진 ZnS 입자들, 제조예 4에서 얻어진 실리카(SiO_2) 입자들, 및 제조예 5에서 얻어진 텅스텐산 지르코늄(ZrW_2O_8) 입자들 각각의 TEM 이미지이다. 도 16에서, (a)는 제조예 1에서 얻어진 ZnS 입자의 TEM 이미지이고, (b)는 제조예 4에서 얻어진 실리카(SiO_2) 입자의 TEM 이미지이고, (c)는 제조예 5에서 얻어진

텅스텐산 지르코늄(ZrW_2O_8) 입자의 TEM 이미지이다.

- [0150] 도 16을 참조하면, ZnS 입자들은 약 3 nm의 비교적 작은 단위 결정들이 응집되어 있는 구조인 반면, SiO_2 입자들 및 ZrW_2O_8 입자들은 응집되어 있지 않았다. 또한, ZrW_2O_8 입자들은 전형적인 로드형 모폴로지(rod-like morphology)를 가지는 것으로 나타났다.
- [0151] 도 16의 (a)에 나타난 ZnS 입자들의 응집체를 구성하는 ZnS 단위 결정들 각각의 사이즈를 XRD를 이용하여 평가한 결과는 평가에 1에서 도 9를 참조하여 설명한 바와 같다.
- [0152] (평가에 10: 하이브리드 복합체 필름의 열팽창 계수 평가)
- [0153] PI 필름의 열팽창 계수(CTE)를 감소시키기 위하여 무기 입자 필러(filler)로서 ZnS 입자들을 사용할 수 있는 가능성을 테스트하기 위하여, 제조에 1에서 얻어진 ZnS 입자들을 포함하는 하이브리드 복합체 필름(ZnS 입자 함량 15 wt%)을 제조하여 CTE를 측정하고, 그 결과를 다른 무기 입자들(SiO_2 및 ZrW_2O_8)을 포함하는 하이브리드 복합체 필름들(무기 입자 함량 15 wt%) 각각의 CTE와 비교하였다.
- [0154] 도 17은 비교예와 실시예 1 내지 실시예 4에서 얻어진 필름들의 CTE를 나타낸 표이다.
- [0155] 도 17에 나타난 바와 같이, 무기 입자가 도입되지 않은 PI 필름의 CTE는 30 ~ 200 °C의 온도 범위에서 39.0 ppm/K인 반면, 제조에 1, 제조에 4, 및 제조에 5에서 각각 합성한 입자들 ZnS, SiO_2 , 및 ZrW_2O_8 을 포함하는 하이브리드 복합체 필름들 각각의 CTE는 PI 필름의 CTE보다 더 작았다.
- [0156] 도 17에서, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 ZnS 입자들을 포함하는 하이브리드 복합체 필름(ZnS 입자 함량 15 wt%)의 CTE가 실시예 3 및 실시예 4에 따라 다른 무기 입자들(SiO_2 및 ZrW_2O_8)을 함유하는 하이브리드 복합체 필름(무기 입자 함량 15 wt%)의 CTE보다 훨씬 낮은 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 2에 따라 ZnS-MPTMS 입자들을 포함하는 하이브리드 복합체 필름은 가장 낮은 CTE (12.0 ppm/K)를 나타내며, 이는 비교예에 따른 PI 필름의 CTE보다 약 67% 더 감소된 것이다.
- [0157] (평가에 11: 무기 입자들이 하이브리드 복합체 필름에 미치는 영향 평가)
- [0158] 도 18은 실시예 1 및 실시예 2에 따라 ZnS 입자들을 포함하는 하이브리드 복합체 필름들(ZnS 입자 함량 15 wt%)과, 실시예 3 및 실시예 4에 따라 다른 무기 입자들(SiO_2 및 ZrW_2O_8)을 함유하는 하이브리드 복합체 필름들(무기 입자 함량 15 wt%) 각각의 CTE의 계산치 및 실험치를 비교한 결과를 나타낸 그래프이다. 도 18에서, 실시예 1 내지 실시예 4 각각의 경우, 해당하는 2 개의 막대들 중 좌측의 막대는 CTE 계산치이고, 우측의 막대는 CTE 실험치이다.
- [0159] 도 18의 결과에서, 실시예 1 내지 실시예 4 각각의 경우 CTE 계산치들은 CTE 실험치들보다 더 높았다. 특히, 도 17을 참조하여 설명한 바와 같이 ZnS의 고유 CTE는 SiO_2 및 ZrW_2O_8 각각의 고유 CTE보다 더 높다는 점에도 불구하고, ZnS 입자들을 함유하는 실시예 1 및 실시예 2의 하이브리드 복합체 필름들은 CTE 계산치보다 월등히 낮은 CTE 실험치를 나타냈다. 이와 같은 결과로부터, ZnS 입자들의 고유 CTE는 하이브리드 복합체 필름의 CTE 감소의 주요 원인이 아니라는 것을 알 수 있다.
- [0160] (평가에 12: ZnS 입자들 및 하이브리드 복합체 필름의 열발광 특성 평가)
- [0161] ZnS 입자들을 함유하는 하이브리드 복합체 필름들의 CTE를 감소시킬 수 있는 다른 요인들로서 열발광(thermoluminescence: TL), 고유 열전도도(intrinsic thermal conductivity), 및 ZnS 입자들의 분산 상태를 들 수 있다.
- [0162] ZnS는 TL 현상, 즉 가열 중에 표면 상태 또는 결함 부위로부터 방출된 캐리어의 재결합(recombination)에 의한 발광 발생을 나타내는 무기 재료 중 하나이다. 보다 작은 입자들이 보다 큰 입자들에 비해 표면적과 체적과의 비율이 더 크기 때문에 액세스 가능한 TL 캐리어들(accessible TL carriers)을 더 많이 가질 수 있다. 본 예에서는 ZnS 단위 결정들의 응집체들인 ZnS 입자들이 열을 방사선으로 전환하여 하이브리드 복합체 필름의 CTE를 감소시킬 수 있는지 여부를 테스트하였다.
- [0163] 도 19는 ZnS 입자들 및 하이브리드 복합체 필름의 TL 글로우 커브들(glow curves)이다.
- [0164] 도 19에서 "ZnS(0)"는 β -방사선(β -radiation) 없이 ZnS 입자들의 TL 인텐시티(intensity)를 측정한 경우,

"ZnS(10)"은 β -방사선 도즈가 10 mGy인 경우, "ZnS(50)"은 β -방사선 도즈가 50 mGy인 경우, "ZnS(90)"은 β -방사선 도즈가 90 mGy인 경우, 그리고 "ZnS(300)/PI"는 300 mGy의 도즈로 β -방사된 ZnS 입자들을 포함하는 하이브리드 복합체 필름의 경우를 나타낸다.

[0165] 도 19에서 "ZnS(0)"의 경우는 인텐시티가 0(zero)이고, "ZnS(0)", "ZnS(10)", "ZnS(50)", 및 "ZnS(90)"의 경우들과 같이 β -방사선 도즈를 증가시키기에 따라 β -방사선 도즈 증가로 인해 ZnS 입자들 내부에서 새로운 결함 사이트 형성이 유도되고 그에 따라 전자 트랩이 추가로 이루어져서 TL 피크가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한, 도 19에서 및 "ZnS(300)/PI"의 경우에도 매우 낮은 TL 인텐시티를 보여, ZnS 입자들로부터의 TL은 무시할만하다는 것을 알 수 있다. 도 19의 결과로부터, ZnS/PI 복합체 필름의 CTE 감소는 ZnS 입자들의 TL 특성에 기인하는 것은 아니라는 것을 알 수 있다.

[0166] 다시 도 17을 참조하여 무기 입자들의 고유 열전도도가 CTE에 미치는 영향에 대하여 설명한다. 폴리머와 같은 비금속에서의 열전도 메커니즘은 통상적으로 포논(phonons) 또는 격자 진동 에너지의 흐름에 의해 설명되며, 폴리머와 무기 입자를 포함하는 하이브리드 복합체 필름 내에서 무기 입자는 열 전도 경로 또는 네트워크를 형성하여 하이브리드 복합체 필름을 구성하는 폴리머 매트릭스 내부의 포논 산란에 의해 생성된 열을 감소시킬 수 있다고 여겨진다. 따라서, 높은 고유 열전도도를 갖는 무기 입자들은 포논 산란을 감소시켜 하이브리드 복합체 필름의 열전도도를 증가시킬 수 있다. 하이브리드 복합체 필름 내에서 무기 입자들의 함량을 증가시키면 넬슨식(Nelsen equation)에 따라 하이브리드 복합체 필름의 열 전도도를 증가시킬 수 있다.

[0167] (평가예 13: 하이브리드 복합체 필름들의 열 확산도 평가)

[0168] 다양한 하이브리드 복합체 필름들의 열전달 현상을 비교하기 위해 다양한 무기 입자들을 동일한 함량(15 wt%)으로 포함하는 하이브리드 복합체 필름들의 열 확산도를 측정하였다.

[0169] 도 20은 다양한 하이브리드 복합체 필름들의 열 확산도를 비교예의 경우와 함께 나타낸 그래프이다.

[0170] 도 20에서, SiO₂ 입자들을 포함하는 실시예 3과 ZrW₂O₈ 입자들을 포함하는 실시예 4에 따른 하이브리드 복합체 필름들의 경우보다 ZnS 입자들을 포함하는 실시예 1 및 실시예 2에 따른 하이브리드 복합체 필름들의 경우가 더 높은 열 확산도 (0.2 ~ 0.217 mm²/s)를 갖는 것을 보여준다. 열전도도는 하이브리드 복합체 필름의 비열, 밀도, 및 열 확산도를 곱함으로써 얻어지기 때문에 하이브리드 복합체 필름들 각각의 열전도도의 차이는 열 확산도의 차이보다 더 클 수 있다. 이러한 결과에 기초하여 판단할 때, ZnS 입자들은 하이브리드 복합체 필름에서 열전도성 네트워크를 형성하여 열 분산 및 하이브리드 복합체 필름의 CTE 감소를 돕는 것으로 판단할 수 있으며, 이는 도 17의 결과와 일치한다.

[0171] 도 17에 나타낸 바와 같이 실시예 1에 따라 MPTMS로 개질되지 않은 ZnS 입자들과 실시예 2에 따라 MPTMS로 표면 개질된 ZnS 입자들이 각각 동일한 고유 열전도도를 갖더라도, 도 20에 나타낸 바와 같이 실시예 2에 따른 하이브리드 복합체 필름의 열 확산도는 실시예 1에 따른 하이브리드 복합체 필름의 열 확산도보다 더 높다는 것을 알 수 있다. 또한, 도 17의 결과로부터, 실시예 2에 따른 하이브리드 복합체 필름의 CTE는 실시예 1에 따른 하이브리드 복합체 필름의 CTE보다 더 낮다는 것을 알 수 있다.

[0172] (평가예 14: 하이브리드 복합체 필름 내에서의 무기 입자의 분산 상태 평가)

[0173] 하이브리드 복합체 필름의 제조에 있어서 용매와 폴리머 매트릭스 모두에서 무기 입자들의 분산도는 중요하며, 무기 입자들의 고유 열전도도뿐만 아니라 분산 상태도 하이브리드 복합체 필름의 CTE에 영향을 미칠 수 있다. 하이브리드 복합체 필름에서 ZnS 입자의 분산 상태를 비교하기 위하여, 단면 SEM을 사용하였다.

[0174] 도 21은 하이브리드 복합체 필름들에서 ZnS 입자의 분산 상태를 비교한 결과를 나타낸 SEM 이미지이다.

[0175] 도 21에서, (a)는 ZnS 입자들을 15 wt%의 함량으로 포함하는 실시예 1의 하이브리드 복합체 필름의 단면 SEM 이미지이고, (b)는 ZnS 입자들을 15 wt%의 함량으로 포함하는 실시예 2의 하이브리드 복합체 필름의 단면 SEM 이미지이다.

[0176] 도 21의 (a) 및 (b) 각각의 SEM 이미지에서, 실시예 2의 하이브리드 복합체 필름에서의 ZnS 입자의 분산 상태가 실시예 1의 하이브리드 복합체 필름에서의 ZnS 입자의 분산 상태보다 더 균일함을 명백히 보여준다.

[0177] 실시예 2의 하이브리드 복합체 필름에서는 MPTMS를 이용한 ZnS 입자의 표면 개질에 의해 NMP 중의 ZnS 입자의 분산 안정성이 향상되었기 때문에, MPTMS로 표면 개질된 ZnS 입자의 분산 상태가 MPTMS로 표면 개질되지 않은 ZnS 입자의 분산 상태보다 더 균일하게 될 수 있다. 또한, MPTMS로 표면 개질된 ZnS 입자 표면의 히드록실기와

PI 고분자 사슬 간의 수소 결합에 의해 PI 체인과 ZnS 입자들의 상용성(compatibility)이 향상되어 ZnS 입자들의 분산도가 향상될 수 있다. ZnS 입자들의 분산 상태가 개선됨으로써 ZnS 입자들과 폴리머 매트릭스 사이의 계면 면적이 증가되어 열 확산도를 증가시키고 CTE를 감소시킬 수 있다. 따라서, MPTMS로 표면 개질된 ZnS 입자의 고유 열전도도 및 분산 상태가 하이브리드 복합체 필름의 열팽창 계수를 현저하게 감소시키는 주요 원인이 될 수 있다.

[0178] (평가예 15: 하이브리드 복합체 필름의 기계적 특성 평가)

[0179] 도 22는 비교예에 따른 PI 필름과 실시예 2에 따라 MPTMS로 표면 개질된 ZnS 입자를 15 wt%의 함량으로 포함하는 하이브리드 복합체 필름의 기계적 특성을 나타낸 표이다.

[0180] 하이브리드 복합체 필름에서 무기 입자들과 폴리머 체인 간의 낮은 계면 상호 작용에 의해 유도된 상분리는 기계적 모듈러스를 열화시킬 수 있음은 잘 알려져 있다. 그러나, 실시예 2에 따른 하이브리드 복합체 필름에서는 도 21의 (b)에 나타낸 바와 같이 PI 필름 내에 MPTMS로 표면 개질된 ZnS 입자들이 균일하게 분산되어 있기 때문에 하이브리드 복합체 필름의 인장 강도(tensile strength) 및 인장 탄성률(tensile modulus)은 각각 비교예에 다른 PI 필름에 비해 약 1.6 배 및 1.9 배 증가하였다. 반면, 하이브리드 복합체 필름 내의 무기 입자들은 PI 필름이 신장되는 것을 방해할 수 있기 때문에 연신율(elongation)은 약간 감소하였다.

[0181] ZnS 입자들은 300 nm 이하 파장의 빛을 흡수할 수 있으며, 가시광선 파장대의 빛은 흡수할 수 없다. 따라서, 약 400 ~ 700 nm 파장 영역에서의 복합체 필름의 투과도 감소는 주로 ZnS 입자 투입에 의한 광산란에 의한 것일 수 있다.

[0182] 도 15에서 서로 다른 입자 함량에서 비교예에 따른 PI 필름과 실시예 2에 따라 MPTMS로 표면 개질된 ZnS 입자를 포함하는 하이브리드 복합체 필름의 투과도를 비교한 바와 같이, 하이브리드 복합체 필름에서 무기 입자들의 함량이 증가할수록 투과도는 점차 감소하지만, 무기 입자들의 함량 15 wt%까지는 투과도 감소가 현저하지는 않았으며, 실시예 2에 따른 하이브리드 복합체 필름은 비교예에 따른 PI 필름에 필적하는 광학적 및 기계적 특성을 보였다. 이와 같은 결과로부터 실시예 2에 따른 하이브리드 복합체 필름은 다양한 광전자 소자의 제조 공정에 적용될 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0183] 하이브리드 복합체 필름에 포함되는 유기-무기 복합 입자를 구성하는 무기 입자로서 ZnS 입자를 사용하는 경우, ZnS 입자는 고온에서 구조적으로 안정성이 우수하고 하이브리드 복합체 필름을 구성하는 폴리머 필름보다 더 낮은 열팽창 계수 및 더 높은 경도를 가지며, 화학적 안정성이 우수하다. 또한, ZnS 입자는 비교적 높은 열전도도를 가지므로 하이브리드 복합체 필름을 구성하는 폴리머 필름의 기계적 물성을 향상시킬 수 있을 뿐 만 아니라 하이브리드 복합체 필름의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상에 의한 하이브리드 복합체 필름에서 비교적 낮은 함량의 ZnS 입자를 포함하는 경우에도 폴리머 필름의 CTE를 제어함으로써 하이브리드 복합체 필름의 신뢰성을 확보할 수 있다.

[0184] 집적회로 소자가 고집적화 및 소형화되어 감에 따라 집적회로 소자의 제조 공정에서 열 관리는 매우 중요하다. 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 하이브리드 복합체 필름은 무기 입자의 함량이 비교적 낮은 경우에도 폴리머 필름의 광학적 특성 및 기계적 특성을 저하시키지 않으면서 비교적 낮은 CTE를 제공할 수 있다. 이는 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 하이브리드 복합체 필름 내에 포함된 복수의 무기 입자의 고유 열전도도 및 향상된 분산 상태에 기인할 수 있다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 하이브리드 복합체 필름을 채용하는 집적회로 소자에서 열팽창 계수의 차이에 의한 계면 크랙, 박리 등과 같은 문제를 해소할 수 있다. 또한, 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 하이브리드 복합체 필름은 저팽창성 고분자를 포함함으로써 반도체 패키지에 적용될 때 반도체 패키지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 하이브리드 복합체 필름을 집적회로 소자의 제조 공정에 적용함으로써 집적회로 소자의 신뢰성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0185] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

부호의 설명

[0186] 10: 하이브리드 복합체 필름,

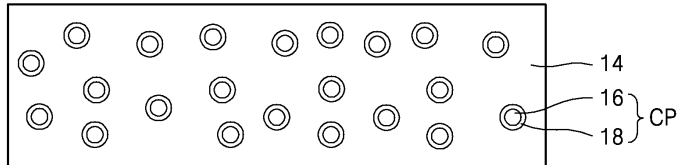
14: 폴리머 필름,

16, 16A, 16B: 무기 입자,
 18, 18A, 18B: 유기 캡핑층,
 CP, CPA, CPB: 유기-무기 복합 입자.

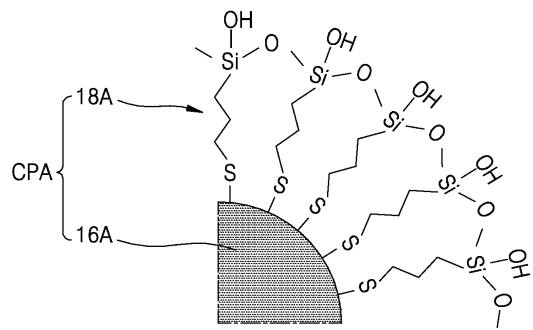
도면

도면1

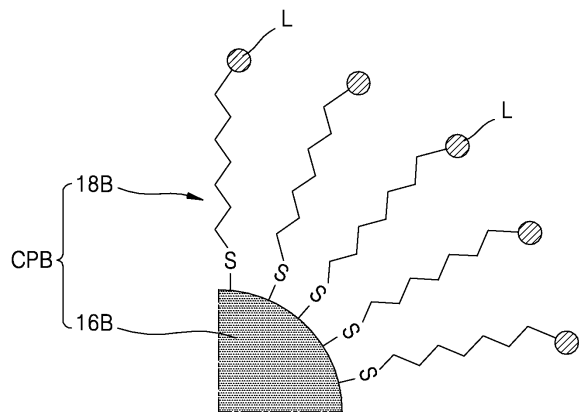
10



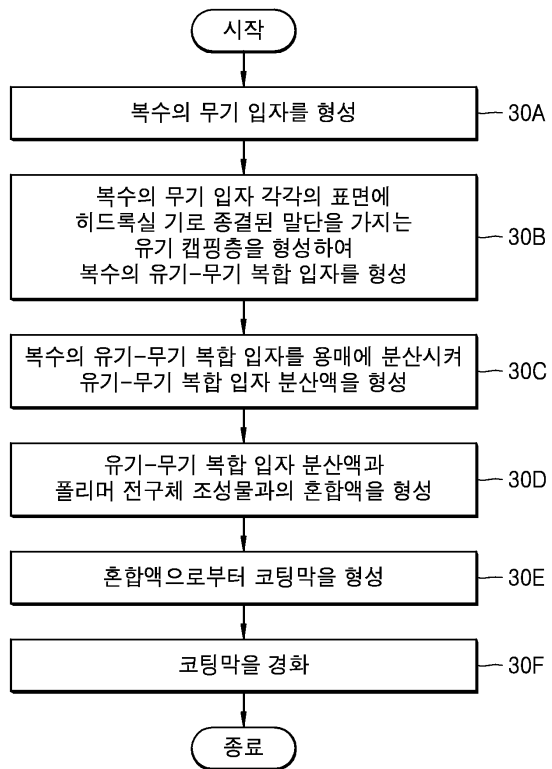
도면2



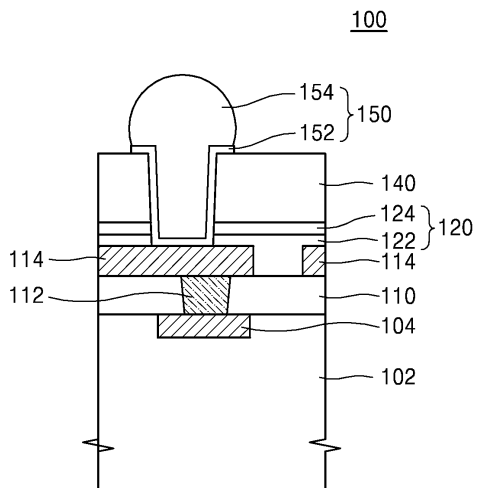
도면3



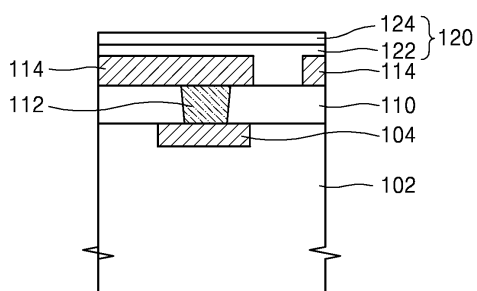
도면4



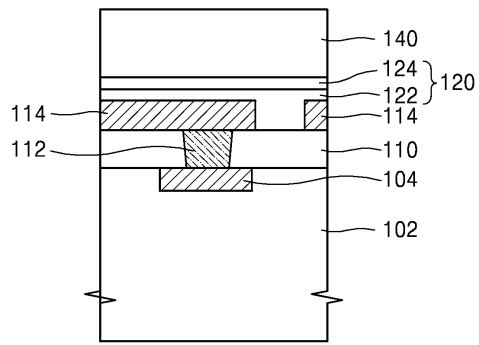
도면5



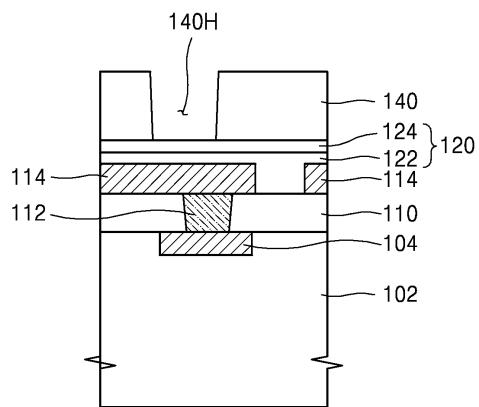
도면6a



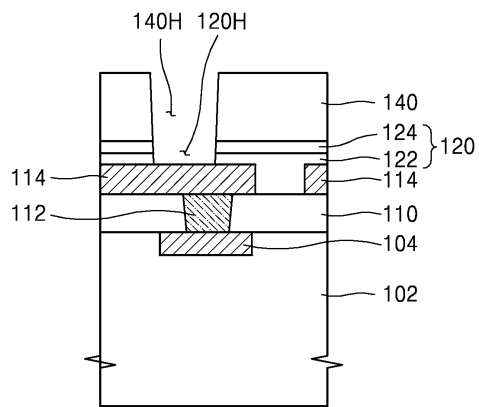
도면6b



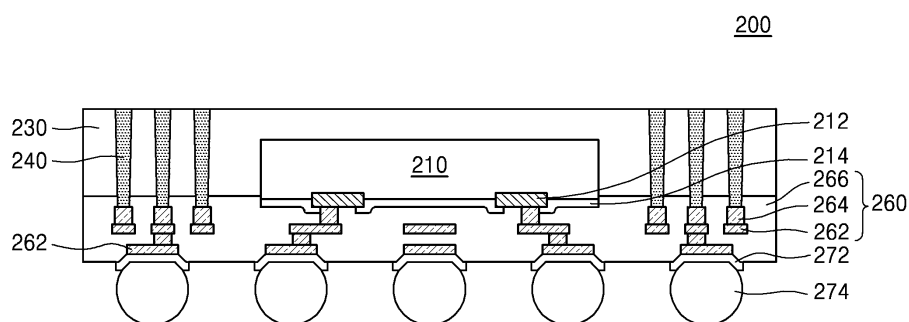
도면6c



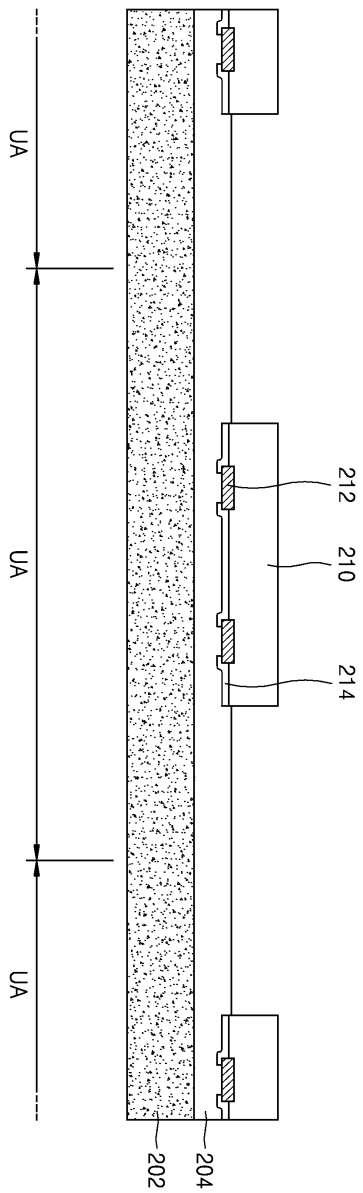
도면6d



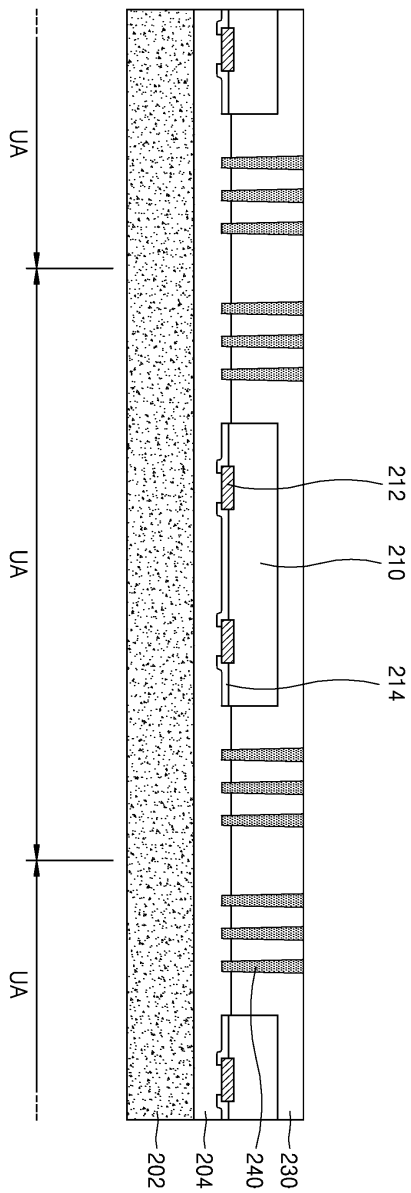
도면7



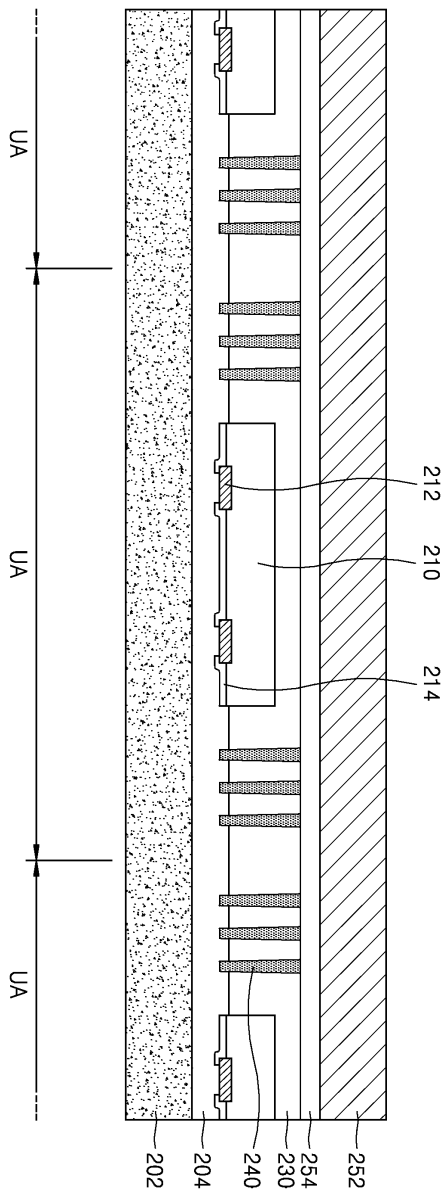
도면8a



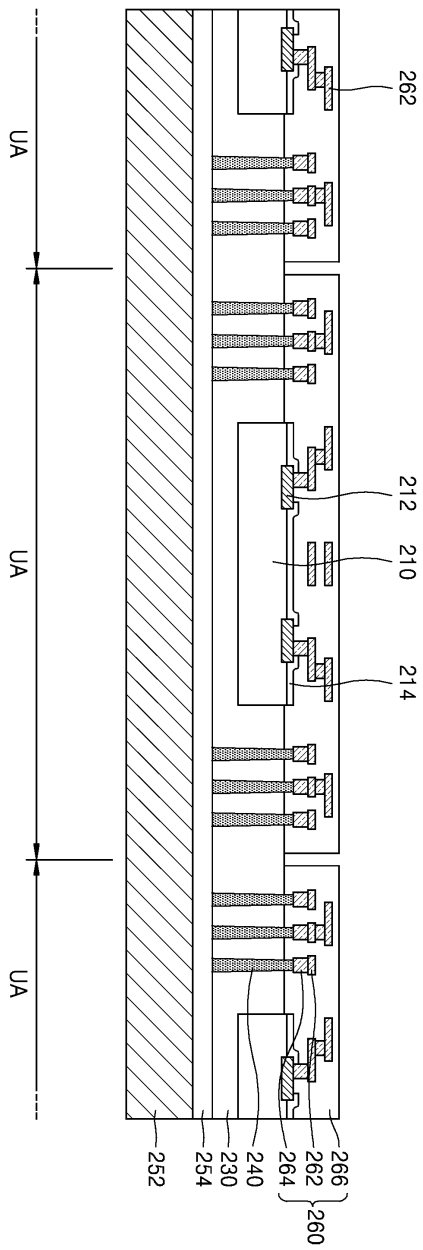
도면8b



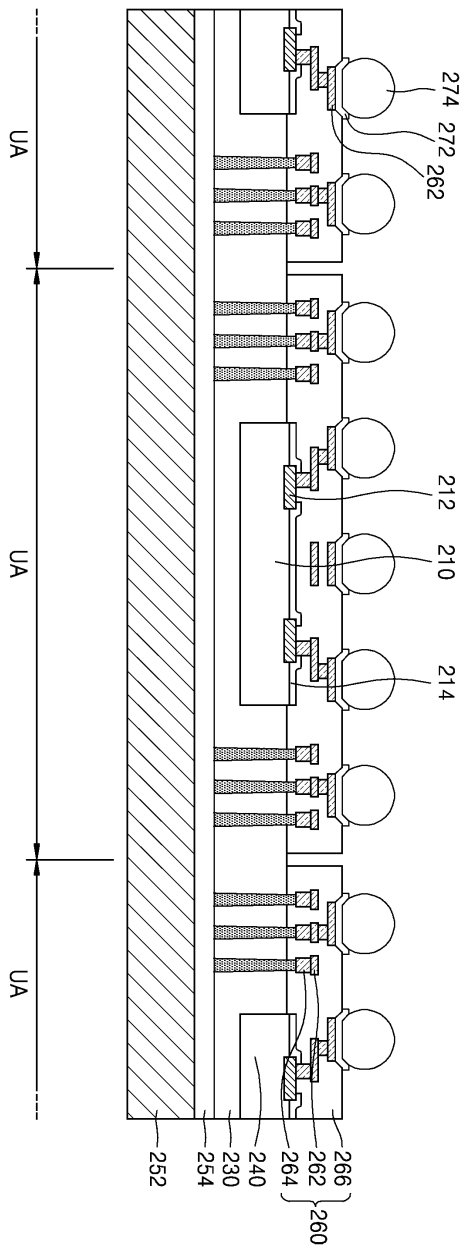
도면8c



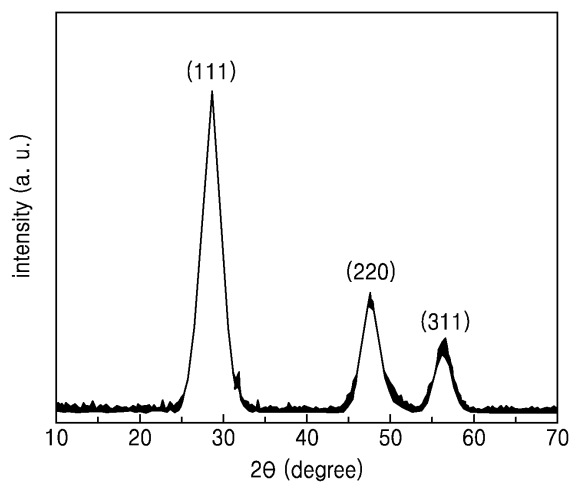
도면8d



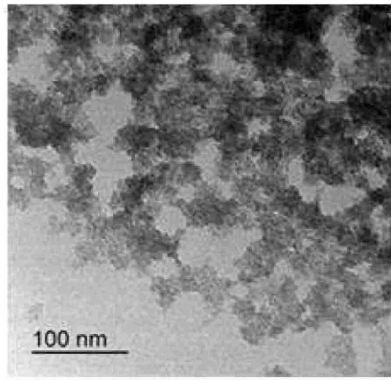
도면8e



도면9



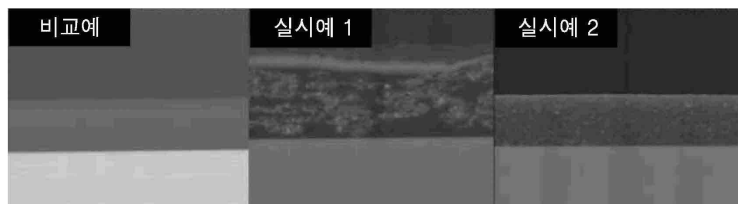
도면10



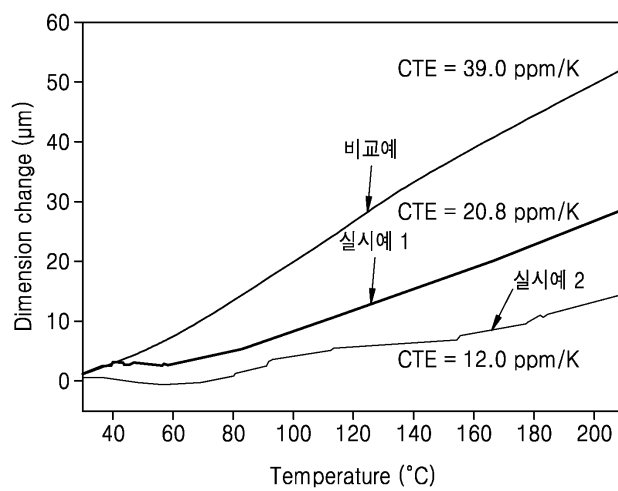
도면11a



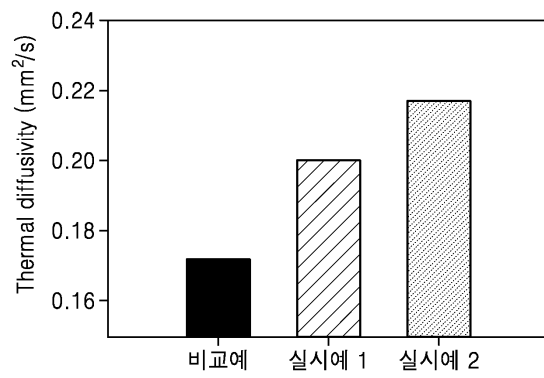
도면11b



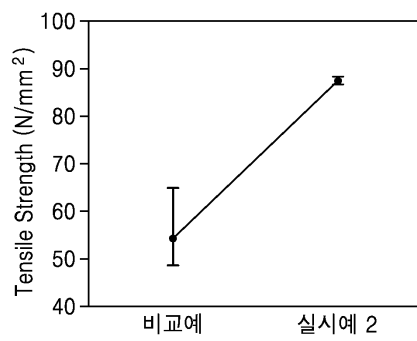
도면12



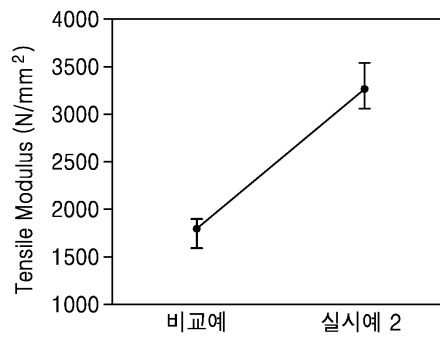
도면13



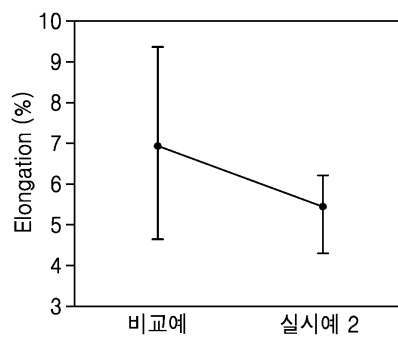
도면14a



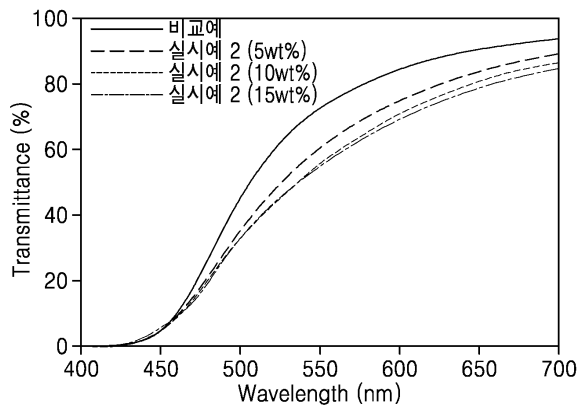
도면14b



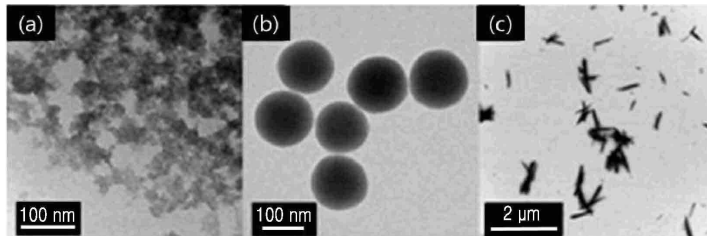
도면14c



도면15



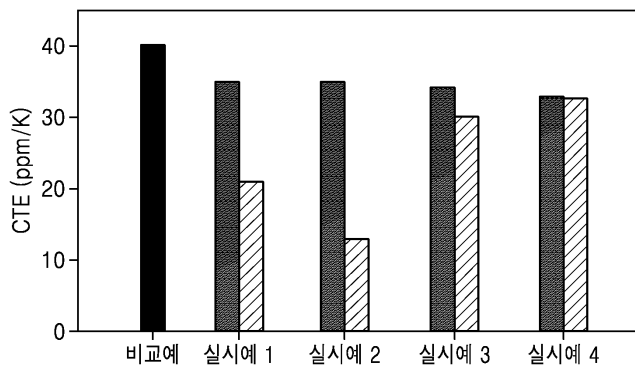
도면16



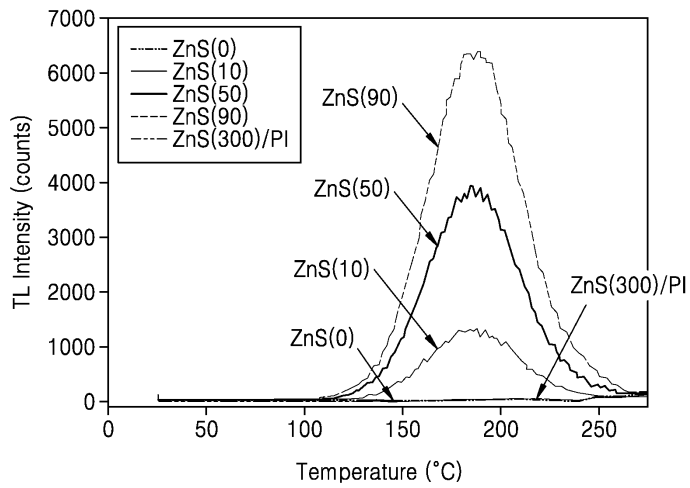
도면17

	비교예	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
고유 CTE (ppm/K)	39.0	6.36	6.36	0.55	-9.0
Thermal conductivity (W/m·K)	0.27	25.1	25.1	1.3~1.5	0.5
하이브리드 복합체 필름 CTE (ppm/K)	-	20.8	12.0	30.2	33.0

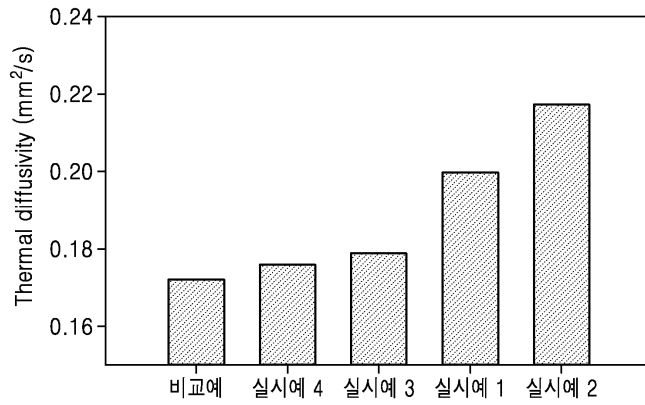
도면18



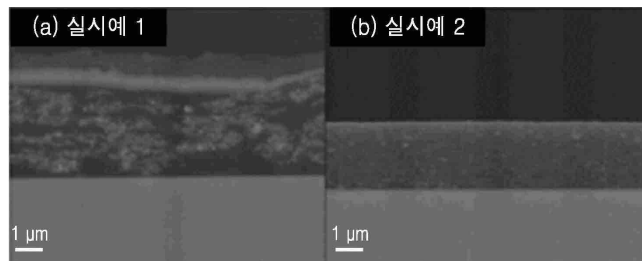
도면19



도면20



도면21



도면22

Sample	Tensile Strength (N/mm ²)	Tensile Modulus (N/mm ²)	Elongation (%)
비교예	56.31 ± 8.6	1756 ± 147	7.15 ± 2.6
실시예 2	87.69 ± 0.5	3306 ± 236	5.25 ± 0.9