(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월10일
(11) 등록번호 10-1601830
(24) 등록일자 2016년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05B 3/38 (2006.01) *H05B 3/10* (2006.01)
H05B 3/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0194212
(22) 출원일자 2014년12월30일
심사청구일자 2014년12월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130128928 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박세근
서울특별시 서초구 반포대로 122 (서초동, 현대ESA2아파트)A-1004
김명수
경기 고양시 덕양구 충장로 118-30, 213동 706호 (행신동, 샘터마을2단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 장경태

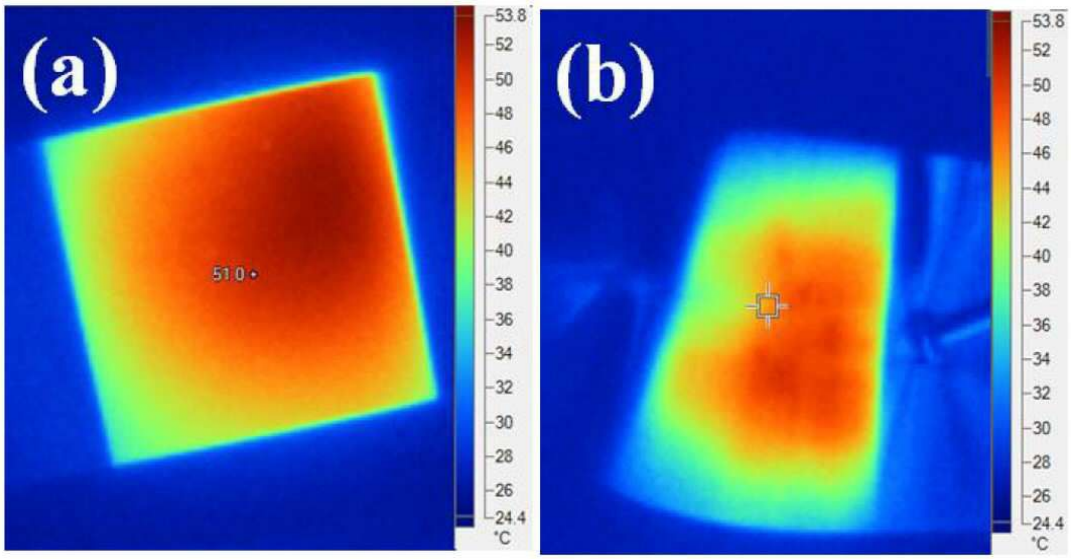
(54) 발명의 명칭 **발열 기판의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 발열 기판**

(57) 요 약

본 발명은 기판 상부에 과불소 중합체 패턴을 형성하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 패턴이 형성된 기판에 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질; 및 전도성 고분자, 탄소 나노 플레이트, 금속 나노 와이어, 금속 입자, 세라믹 입자, 그래핀 및 산화 그래핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 보조 물질;을 도

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도5



포하는 단계(단계 2); 상기 단계 2의 기판에 형성된 과불소 중합체 패턴을 제거하는 단계(단계 3);를 포함하는 발열 기판의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 발열 기판의 제조방법은 리프트-오프 방법으로 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질 패턴을 제조함에 있어서, 과불소 중합체를 사용하기 때문에 포토레지스트와 탄소 나노 튜브 등의 나노 물질을 도포할 때 사용되는 용매의 화학적 반응에 대한 문제가 없으며, 과불소 중합체 패턴을 제거하는 것이 용이한 효과가 있다. 이와 같이, 기판 및 탄소 나노 튜브를 포함하는 패턴에 손상을 가하지 않기 때문에 발열 기판으로서의 성능이 우수한 효과가 있다.

(72) 발명자

이진균

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30 (송도동, 송도금호어울림아파트) 102동 102호

정석헌

인천 남구 인하로91번길 134-1, 리더스캠프 301호 (용현동)

이다혁

서울 관악구 난곡로 55, 221동 402호 (신림동, 관악산휴먼시아2단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 49803-1

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업(기본연구)

연구과제명 다중 나노임프린트 리소그래피를 이용한 3차원 구조물 제작공정 개발과 이중마이크로렌즈 어레이 응용기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판 상부에 과불소 중합체 패턴을 형성하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 패턴이 형성된 기판에 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질; 및 전도성 고분자, 탄소 나노 플레이트, 금속 나노 와이어, 금속 입자, 세라믹 입자, 그래핀 및 산화 그래핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 보조 물질;을 도포하는 단계(단계 2);

상기 단계 2의 기판에 형성된 과불소 중합체 패턴을 플루오르계 용매를 사용하여 제거하는 단계(단계 3);를 포함하는 발열 기판의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1에서 패턴을 형성하는 방법은,

볼록부와 오목부가 형성된 고분자 몰드를 준비하는 단계(단계 a);

과불소 중합체를 포함하는 고분자 용액을 준비하는 단계(단계 b);

상기 단계 a에서 준비된 고분자 몰드에 상기 단계 b에서 준비된 고분자 용액을 도포하여 고분자 몰드의 볼록부 표면에 고분자 층을 형성하는 단계(단계 c); 및

상기 단계 c에서 고분자 층이 형성된 고분자 몰드를 기판에 접촉시켜 고분자 몰드의 볼록부 표면에 형성된 고분자 층을 전사하는 단계(단계 d);를 포함하는 발열 기판의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 단계 a의 고분자 몰드는 하드-폴리디메틸실록세인(h-PDMS) 몰드 또는 소프트-폴리디메틸실록세인(s-PDMS) 몰드인 것을 특징으로 하는 발열 기판의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 단계 b의 고분자 용액은 플루오르계 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 발열 기판의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 단계 b의 과불소 중합체의 함량은 전체 고분자 용액에 대하여 1 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 나노 물질 패턴의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 1에서 패턴을 형성하는 방법은 미세 인쇄 접촉 기술, 포토리소그래피법, 임프린트법, 잉크젯 프린팅 및 디스펜싱로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종의 방법인 것을 특징으로 하는 발열 기판의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 과불소 중합체는 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)를 포함하는 단일 중합체 또는 공중합체인 것을 특징으로 하는 발열 기판의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 기판은 실리콘 기판, 유리 기판, 폴리 메틸 메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA) 기판, 폴리 비닐 피롤리돈(Poly vinyl pirrolidone, PVP) 기판, 폴리스타이렌(Polystyrene, PS) 기판, 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC) 기판, 폴리에테르술폰(Polyethersulfone, PES) 기판, 고리형 올레핀 고분자(Cyclic olefin copolymer, COC) 기판, TAC(Triacetylcellulose) 기판, 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol) 기판, 폴리이미드(Polyimide, PI) 기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET) 기판 및 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate, PEN) 기판으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종인 것을 특징으로 하는 발열 기판의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 1에서 형성된 패턴의 두께는 50 ㎚ 내지 10 ㎛인 것을 특징으로 하는 발열 기판의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 나노 물질은 탄소 나노 튜브와, 금속 나노 와이어, 산화물 나노 와이어, 그래핀, 금속 나노 입자 및 산화물 나노 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 더 포함하는 물질;인 것을 특징으로 하는 발열 기판의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 전도성 고분자는 폴리에틸렌디옥시티오펜:폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS), 폴리티오펜(Polythiophene), 폴리파라페닐렌(Polyparaphenylene), 폴리아닐린(Polyaniline) 및 폴리셀레노펜(Polyselenophene)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 발열 기판의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 2를 반복하여 수행하는 것을 특징으로 하는 발열 기판의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 단계 3을 수행하고 난 후,

상기 기판에 봉지층을 형성하는 단계(단계 4);를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발열 기판의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 발열 기판의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 발열 기판에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 탄소 나노 튜브, 그래핀 등의 탄소(Carbon) 나노 물질들을 이용한 소자의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 특히, 탄소 물질 중, 탄소 나노 튜브(carbon nanotube, CNT)는 높은 전도도, 우수한 안정성 및 우수한 광투과율을 나타내기 때문에 다양한 응용 분야에 사용되고 있다.

[0003] 탄소 나노 튜브 등의 나노 물질을 포함하는 소자의 패터닝은 일반적으로 플라즈마 식각법(plasma etching method)에 의해 수행된다. 예를 들어, A. Behnam, Y. 등은 포토리소그래피에 의해 코팅된 탄소 나노 튜브 필름을 포함하는 기판에 산소(O_2) 플라즈마 식각을 통해 마스크되지 않은 패턴을 제거하여 식각된 탄소 나노 튜브 패턴을 형성하였다(J. Vac. Sci. Technol. B, 25, 2007, 348). 그러나, 상기와 같은 식각법은 오염 또는 식각된 탄소 나노 튜브의 언더컷(undercut) 문제가 있다.

[0004] 다른 방법으로, 탄소 나노 튜브 필름을 포함하는 소자의 패터닝은 리프트 오프(lift off) 기술을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, Shi-Woo Rhee 등은 기판에 포토레지스트를 코팅한 후, 광을 조사하여 패턴을 형성하고, 상기 패턴에 탄소 나노 튜브가 분산된 분산액을 도포하고 포토레지스트를 아세톤으로 제거하여 탄소 나노 튜브 패턴을 형성하였다(ACS Appl. Mater. Interfaces, 3, 2011, 43). 그러나, 상기와 같은 리프트 오프 기술에 유기 포토레지스트의 사용은 유기 포토레지스트를 제거하는 아세톤으로 인해 탄소 나노 튜브 층이 화학적으로 손상을 입어 전기적 성능이 감소되는 문제가 있다.

[0005] 이와 같이, 반도체 공정에서 흔히 쓰는 리프트-오프(lift-off) 방법은 기판 위에 포토리소그래피 방법으로 포토레지스트(photoresist) 패턴을 먼저 형성한 후, 패턴을 형성하려는 물질을 그 위에 코팅하여 포토레지스트를 제거하는 방법으로, 분산액을 도포하여 패턴을 제조하는 공정에 적용하기에는 다음과 같은 제한적인 사항이 있다.

[0006] 첫 번째로 유기 기판 위에 포토레지스트 패턴을 형성하는 것이 어려운 문제점이 있으며, 두 번째로 포토레지스트 패턴이 분산액으로 사용하는 특정 용매(예를 들어, IPA, 에탄올 등)에 의해서 제거되는 문제점이 있다. 설령, 포토레지스트 패턴이 제거되지 않더라도, 포토레지스트 패턴의 제거 공정 시 아세톤과 같은 용매에 의해 탄소 나노 튜브 등과 같은 나노 물질이 손상되는 문제점이 있다.

[0007] 따라서, 리프트-오프 방법으로 분산액에 들어있는 물질을 패턴화할 때에는, 분산액 용매가 유기 기판 위에 형성

되어 있는 중합체(polymer) 패턴을 제거시키면 안되며, 패턴화된 중합체를 제거하는 용매가 탄소 나노 튜브 등의 나노 물질과 반응하여 나노 물질이 기판으로부터 박리가 되면 안된다. 또한, 패턴화된 중합체를 제거하는 용매가 유기 기판에 영향을 주지 않아야 된다.

[0008] 한편, 탄소 나노 튜브 등의 나노 물질과 더불어 전도성 고분자를 도포하는 경우에도, 용매를 사용하는 것이 일반적이며, 이러한 용매의 사용으로 인해 포토레지스트를 사용하는 경우 포토레지스트와 화학적 반응으로 인해 문제가 발생할 수 있다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있는 탄소 나노 튜브 등의 나노 물질 패턴을 형성하여 발열 기판을 제조하는 방법에 대하여 연구하던 중, 기판에 과불소 중합체를 사용하여 중합체 패턴을 형성하며, 상기 형성된 중합체 패턴에 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질 및 전도성 고분자, 탄소 나노 플레이트, 금속 나노 와이어, 금속 입자, 세라믹 입자, 그래핀 및 산화 그래핀 등의 보조 물질을 도포하여 패턴화시켜 발열 기판을 제조하는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 발열 기판의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 발열 기판을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0012] 기판 상부에 과불소 중합체 패턴을 형성하는 단계(단계 1);

[0013] 상기 단계 1에서 패턴이 형성된 기판에 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질; 및 전도성 고분자, 탄소 나노 플레이트, 금속 나노 와이어, 금속 입자, 세라믹 입자, 그래핀 및 산화 그래핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 보조 물질;을 도포하는 단계(단계 2);

[0014] 상기 단계 2의 기판에 형성된 과불소 중합체 패턴을 제거하는 단계(단계 3);를 포함하는 발열 기판의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 발열 기판의 제조방법은 리프트-오프 방법으로 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질 패턴을 제조함에 있어서, 과불소 중합체를 사용하기 때문에 포토레지스트와 탄소 나노 튜브 등의 나노 물질을 도포할 때 사용되는 용매의 화학적 반응에 대한 문제가 없으며, 과불소 중합체 패턴을 제거하는 것이 용이한 효과가 있다. 이와 같이, 기판 및 탄소 나노 튜브를 포함하는 패턴에 손상을 가하지 않기 때문에 발열 기판으로서의 성능이 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 및 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 2 및 실시예 2의 단계 2에서 탄소 나노 튜브 패턴만 형성하고난 후의 기판과 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 발열 기판을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 사진이고;

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 2에서 탄소 나노 튜브 패턴만 형성하고난 후의 기판과 실시예 1에서 제조된 발열 기판을 원자 힘 현미경(AFM)으로 관찰한 사진이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 발열 기판의 면저항(sheet resistance)을 측정한 그래프이고;

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 발열 기판에 30 V의 전압을 인가하여 분석한 서모그래피 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은

[0018] 기판 상부에 과불소 중합체 패턴을 형성하는 단계(단계 1);

[0019] 상기 단계 1에서 패턴이 형성된 기판에 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질; 및 전도성 고분자, 탄소 나노 플레이트, 금속 나노 와이어, 금속 입자, 세라믹 입자, 그래핀 및 산화 그래핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 보조 물질;을 도포하는 단계(단계 2);

[0020] 상기 단계 2의 기판에 형성된 과불소 중합체 패턴을 제거하는 단계(단계 3);를 포함하는 발열 기판의 제조방법을 제공한다.

[0021] 이하, 본 발명에 따른 발열 기판의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0022] 먼저, 본 발명에 따른 발열 기판의 제조방법에 있어서, 단계 1은 기판 상부에 과불소 중합체 패턴을 형성하는 단계이다.

[0023] 구체적으로, 상기 단계 1의 과불소 중합체는 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)를 포함하는 단일 중합체 또는 공중합체를 사용할 수 있다. 이때, 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate) 또는 폴리(퍼플루오로알킬 아크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl acrylate)에서 알킬은 C_3 내지 C_{20}의 직쇄 또는 측쇄 알킬일 수 있으며, 바람직하게는 C_6 내지 C_{12}의 직쇄 또는 측쇄 알킬일 수 있다. 또한, 플루오르기(-F)를 6 개 이상 포함할 수 있다. 나아가, 적정량의 비불소화 단량체를 폴리(퍼플루오로알킬 메타크릴레이트)(Poly(perfluoroalkyl methacrylate)와 공중합하여 고불소화 용제와의 용해성을 확보한 공중합체, 상용화되어 있는 비결정성 고분자 재료인 CYTOP, TEFLOON AF 등일 수 있다. 일례로써, 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트)(Poly(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate, PFDMA))일 수 있다.

[0024] 또한, 상기 단계 1의 기판은 과불소 중합체와의 접착력이 우수한 기판이면 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 일례로써 실리콘 기판, 유리 기판, 폴리 메틸 메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA) 기판, 폴리 비닐 피롤리돈(Poly vinyl pirrolidone, PVP) 기판, 폴리스타이렌(Polystyrene, PS) 기판, 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC) 기판, 폴리에테르술폰(Polyethersulfone, PES) 기판, 고리형 올레핀 고분자(Cyclic olefin copolymer, COC) 기판, TAC(Triacetylcellulose) 기판, 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol) 기판, 폴리이미드(Polyimide, PI) 기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET) 기판 및 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate, PEN) 기판 등을 사용할 수 있다.

[0025] 나아가, 상기 단계 1에서 패턴을 형성하는 방법은 미세 인쇄 접촉 기술, 포토리소그래피법, 임프린트법, 잉크젯 프린팅 및 디스펜싱 등 다양한 방법을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0026] 이때, 상기 단계 1에서 패턴을 형성하는 방법은, 일례로써

[0027] 볼록부와 오목부가 형성된 고분자 몰드를 준비하는 단계(단계 a);

[0028] 과불소 중합체를 포함하는 고분자 용액을 준비하는 단계(단계 b);

[0029] 상기 단계 a에서 준비된 고분자 몰드에 상기 단계 b에서 준비된 고분자 용액을 도포하여 고분자 몰드의 볼록부 표면에 고분자 층을 형성하는 단계(단계 c); 및

[0030] 상기 단계 c에서 고분자 층이 형성된 고분자 몰드를 기판에 접촉시켜 고분자 몰드의 볼록부 표면에 형성된 고분자 층을 전사하는 단계(단계 d);를 포함하는 방법을 사용할 수 있다.

[0031] 먼저, 상기 단계 a는 볼록부와 오목부가 형성된 고분자 몰드를 준비하는 단계이다.

[0032] 구체적으로, 상기 단계 a는 원하는 패턴을 형성하기 위하여 볼록부와 오목부가 형성된 고분자 몰드를 준비하는 단계이다. 이때, 고분자 몰드는 주형(Template)을 사용하여 준비할 수 있으며, 상기 주형(Template)의 볼록부 및 오목부의 간격, 폭, 깊이 등을 조절하여 원하는 패턴을 가지는 고분자 몰드를 준비할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 단계 a의 고분자 몰드의 준비는 예를 들어, 패턴이 형성된 주형인 마스터(Master)에 고분자를 도포하여 형성할 수 있다. 이때, 형성되는 고분자 몰드의 패턴은 0.5 내지 50 ㎛의 간격으로 0.1 내지 20 ㎛의 두께의 선이 균일하게 형성될 수 있으며, 상기 선은 0.1 내지 10 ㎛의 높이를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않고 주형인 마스터의 패턴에 따라 다양한 패턴을 가지는 고분자 몰드를 준비하여 사용할 수 있다.

[0034] 나아가, 상기 단계 a의 고분자 몰드는 하드-폴리디메틸실록세인(h-PDMS) 몰드 또는 소프트-폴리디메틸실록세인(s-PDMS) 몰드일 수 있으며, 바람직하게는 하드-폴리디메틸실록세인 몰드일 수 있다.

[0035] 다음으로, 상기 단계 b는 과불소 중합체를 포함하는 고분자 용액을 준비하는 단계이다.

[0036] 구체적으로, 상기 단계 b는 과불소 중합체를 용매에 녹여 상기 단계 a에서 준비된 몰드에 고분자 층을 형성하기 위하여 고분자 용액을 준비하는 단계이다.

[0037] 이때, 상기 단계 b의 고분자 용액은 플루오르계 용매를 포함할 수 있으며, 상기 플루오르계 용매는 하이드로플루오로에테르(Hydrofluoroether, HFE), 하이드로플루오로카본(Hydrofluorocarbon), 퍼플루오로카본(Perfluorocarbon) 및 고불소화 방향족 용매(Highly fluorinated aromatic solvent)를 사용할 수 있으나, 과불소 중합체를 용해시킬 수 있는 용매이면 이에 제한되지 않고 사용할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 단계 b의 과불소 중합체의 함량은 전체 고분자 용액에 대하여 1 내지 50 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 b에서 과불소 중합체의 함량이 전체 고분자 용액에 대하여 1 중량% 미만일 경우에는 상기 고분자 용액을 고분자 몰드에 도포하여 고분자 층을 형성할 때, 고분자 몰드 볼록부 표면에 고르게 형성하기 어려우며, 수 nm의 두께로 형성되기 때문에 형성되는 패턴을 마스크로 사용하기 어려운 문제가 있으며, 50 중량%를 초과하는 경우에도 과량의 고분자 함량으로 인하여 고르게 도포하기 어려운 문제가 있다.

[0039] 다음으로, 상기 단계 c는 상기 단계 a에서 준비된 고분자 몰드에 상기 단계 b에서 준비된 고분자 용액을 도포하여 고분자 몰드의 볼록부 표면에 고분자 층을 형성하는 단계이다.

[0040] 미세 접촉 인쇄 기술은 각각의 물질들(고분자 몰드, 패턴을 형성할 고분자 및 기판) 사이의 접착력(adhesion force)의 차이에 의해 수행되는 것으로, 몰드(mold)와 고분자 사이의 접착력과 고분자와 기판(substrate) 사이의 접착력의 차이가 큰 경우에 전사를 수행할 수 있다. 상기 접착력은 각각의 물질들의 표면 에너지와 관련이 있으며, 이러한 표면 에너지를 변화시키기 위하여 일례로써, 몰드에 산소 플라즈마 처리를 하거나, 특정 화학 용액을 코팅하기도 한다. 그러나, 유기 기판이 필요한 소자의 경우, 이러한 표면 처리가 유기 기판에 영향을 주어 소자의 특성 저하를 발생시킬 수 있는 문제가 있다.

[0041] 상기 방법은 별도의 표면 처리 없이 패턴을 형성할 수 있으며, 이를 위해 상기 단계 c에서는 상기 단계 a에서 준비된 고분자 몰드와 접착력이 약한 과불소 중합체를 사용하여 고분자 몰드의 볼록부 표면에 고분자 층을 형성

한다.

[0042] 구체적으로, 상기 단계 c에서 도포하는 방법은 균일하게 고분자 층을 형성할 수 있는 방법이면 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 스핀 코팅(Spin coating)을 사용하여 수행할 수 있다. 이때, 상기 스핀 코팅은 500 내지 3,000 rpm으로 10 내지 120 초 동안 수행할 수 있다.

[0043] 다음으로, 상기 단계 d는 상기 단계 c에서 고분자 층이 형성된 고분자 몰드를 기판에 접촉시켜 고분자 몰드의 볼록부 표면에 형성된 고분자 층을 전사하는 단계이다.

[0044] 상기 단계 d에서는 미세 접촉 인쇄 기술을 사용하여 과불소 중합체로 이루어진 고분자 층이 형성된 고분자 몰드를 기판에 접촉시켜 고분자 몰드 볼록부 표면에 형성된 고분자 층을 기판에 전사시킴으로써 패턴을 형성한다.

[0045] 구체적으로, 상기 단계 d의 기판은 과불소 중합체와의 접착력이 우수한 기판이면 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 일례로써 실리콘 기판, 유리 기판, 폴리 메틸 메타크릴레이트(Poly methyl methacrylate, PMMA) 기판, 폴리 비닐 피롤리돈(Poly vinyl pirrolidone, PVP) 기판, 폴리스타이렌(Polystyrene, PS) 기판, 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC) 기판, 폴리에테르술폰(Polyethersulfone, PES) 기판, 고리형 올레핀 고분자(Cyclic olefin copolymer, COC) 기판, TAC(Triacetylcellulose) 기판, 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol) 기판, 폴리이미드(Polyimide, PI) 기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET) 기판 및 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylenenaphthalate, PEN) 기판 등을 사용할 수 있다.

[0046] 이때, 상기 단계 d에서 고분자 층의 전사는 고분자 몰드와 고분자 층 사이의 접착력과 고분자 층과 기판 사이의 접착력 차이로 인하여 수행될 수 있으며, 접착력 차이가 큰 경우에 전사가 수행되어 상기 기판에 패턴이 형성된다.

[0047] 또한, 상기 단계 d에서 전사되어 형성된 고분자 패턴의 두께는 50 nm 내지 10 ㎛일 수 있으며, 100 nm 내지 1 ㎛일 수 있다. 상기 단계 d에서 전사되어 형성된 패턴은 고분자 몰드 볼록부 표면에 도포된 고분자 층의 두께와 동일하며, 약 50 내지 10 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0048] 다음으로, 본 발명에 따른 발열 기판의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 패턴이 형성된 기판에 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질; 및 전도성 고분자, 탄소 나노 플레이트, 금속 나노 와이어, 금속 입자, 세라믹 입자, 그래핀 및 산화 그래핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 보조 물질;을 도포하는 단계이다.

[0049] 상기 단계 2에서는 상기 단계 1에서 형성된 과불소 중합체 패턴이 형성된 기판에 탄소 나노 튜브를 포함하는 전도성 고분자, 탄소 나노 플레이트, 금속 나노 와이어, 금속 입자, 세라믹 입자, 그래핀 및 산화 그래핀 등의 보조 물질을 도포한다.

[0050] 이때, 상기 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질 및 보조 물질을 동시에 도포할 수도 있고, 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질을 먼저 도포하고, 이후에 보조 물질을 도포할 수도 있다. 이와 같이, 상기 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질 및 전도성 고분자를 과불소 중합체 패턴이 형성되어 있지 않은 부분에 도포한다.

[0051] 구체적으로, 상기 단계 2의 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질은 탄소 나노 튜브를 단독으로 사용하거나, 탄소 나노 튜브와 함께 금속 나노 와이어, 산화물 나노 와이어, 그래핀, 금속 나노 입자 및 산화물 나노 입자 등을 포함하는 물질일 수 있다.

[0052] 또한, 상기 단계 2의 전도성 고분자는 폴리에틸렌디옥시티오펜:폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS), 폴리티오펜(Polythiophene), 폴리파라페닐렌(Polyparaphenylene), 폴리아닐린(Polyaniline) 및 폴리셀레노펜

(Polyselenophene) 등일 수 있다. 상기 전도성 고분자는 탄소 나노 튜브 네트워크 간의 접촉을 도와주는 접합 재료로 사용될 수 있다.

[0053] 나아가, 상기 단계 2의 보조 물질은 전도성 고분자 외에도 탄소 나노 플레이트, 금속 나노 와이어, 금속 입자, 세라믹 입자, 그래핀 및 산화 그래핀 등일 수 있다.

[0054] 나아가, 상기 단계 2의 도포는 스핀 코팅 등의 방법을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 상기 단계 2의 도포를 위해 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질 및 전도성 고분자를 포함하는 분산액을 제조할 수 있다. 이때, 상기 분산액은 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질을 분산시킬 수 있는 용매이면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 알콜류 용매를 사용할 수 있다. 구체적인 일례로써, 아이소프로필알콜(IPA), 에탄올 등을 사용할 수 있다. 상기에서 분산액에 사용되는 용매는 과불소 중합체 패턴을 용해시키지 않는 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0055] 구체적인 일례로써, 상기 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질과 전도성 고분자 등의 보조 물질의 도포는 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질과 보조 물질을 모두 포함하는 분산액을 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질이 분산되어 있는 분산액을 도포하고난 후, 보조 물질을 도포하는 방법을 통해 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질/보조 물질의 순서로 적층될 수 있으며, 상기 보조 물질을 도포하고난 후, 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질이 분산되어 있는 분산액을 도포하는 방법을 통해 보조 물질/탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질의 순서로 적층될 수 있다.

[0056] 또한, 상기 단계 2를 반복하여 수행함으로써, 상기 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질을 도포하고난 후, 전도성 고분자, 탄소 나노 플레이트, 금속 나노 와이어, 금속 입자, 세라믹 입자, 그래핀 및 산화 그래핀 등의 보조 물질을 도포하고, 보조 물질 층 상부에 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질을 도포하고, 상기 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질 층 상부에 보조 물질을 도포하여, 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질/보조 물질/탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질/보조 물질의 순서로 적층될 수 있다.

[0057] 나아가, 상기 단계 2에서 보조 물질을 도포한 후, UV 처리 또는 열 처리와 같은 후처리를 진행할 수 있다.

[0058] 다음으로, 본 발명에 따른 발열 기판의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2의 기판에 형성된 과불소 중합체 패턴을 제거하는 단계이다.

[0059] 종래에 리프트-오프 방법으로 탄소 나노 튜브 등 나노 물질의 패턴을 형성하기 위해서는 아세톤과 같은 용매를 사용하여 포토레지스트를 제거하게 되는데, 아세톤과 같은 용매는 나노 물질을 박리시키는 문제가 있었다.

[0060] 이에, 본 발명에서는 과불소 중합체 패턴을 통해 나노 물질 패턴을 박리시키지 않는 용매를 사용하여 과불소 중합체 패턴을 제거함으로써 나노 물질 패턴을 형성한다. 이에, 우수한 나노 물질 패턴을 형성할 수 있다.

[0061] 구체적으로, 상기 단계 3에서 과불소 중합체 패턴의 제거는 용매를 사용하여 제거할 수 있으며, 상기 용매는 플루오르계 용매를 사용할 수 있으며, 상기 플루오르계 용매는 하이드로플루오로에테르(Hydrofluoroether, HFE), 하이드로플루오로카본(Hydrofluorocarbon), 퍼플루오로카본(Perfluorocarbon) 및 고불소화 방향족 용매(Highly fluorinated aromatic solvent)를 사용할 수 있으나, 과불소 중합체를 용해시킬 수 있는 용매이면 이에 제한되지 않고 사용할 수 있다.

[0062] 또한, 상기 단계 3을 수행하고 난 후, 상기 기판에 봉지층을 형성하는 단계(단계 4);를 더 포함할 수 있다. 발열 기판에 봉지층을 형성함으로써 안전성을 향상시킬 수 있다. 이때, 상기 봉지층은 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 물질을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0063] 본 발명에 따른 발열 기판의 제조방법은 리프트-오프 방법으로 탄소 나노 튜브를 포함하는 나노 물질 패턴을 제조함에 있어서, 과불소 중합체를 사용하기 때문에 포토레지스트와 탄소 나노 튜브 등의 나노 물질을 도포할 때 사용되는 용매의 화학적 반응에 대한 문제가 없으며, 과불소 중합체 패턴을 제거하는 용매로 사용되는 물질은 탄소 나노 튜브에 손상을 가하지 않기 때문에 중합체 패턴의 제거가 용이하다.

[0064] 또한, 상기와 같이, 기판 및 탄소 나노 튜브를 포함하는 패턴에 손상을 가하지 않기 때문에 발열 기판으로서의 성능이 우수한 효과가 있다.

[0065] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0066] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0067] <실시예 1> 발열 기판의 제조 1

[0068] 단계 1: 실리콘 기판 위에 포토레지스터 마스터(Photoresist, AZ 7220)를 형성하고 폴리디메틸실록세인(Poly(dimethylsiloxane, PDMS)을 스핀 코팅 후, 120 ℃의 온도에서 경화하여 고분자 몰드(Mold)를 제조하였다.

[0069] 이때, 상기 고분자 몰드의 패턴은 15 ㎛의 폭을 가지고, 볼록부와 오목부의 높이 차는 1.6 ㎛이다.

[0070] 이후, 하이드로플루오로에테르(Hydrofluoroether)에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate, FDMA)를 용해시켜 상기 고분자의 함량이 전체 용액에 대하여 11 중량%인 혼합 용액을 제조하였다.

[0071] 상기에서 제조된 고분자 몰드 위에 상기 혼합 용액을 도포하고 1,000 rpm으로 30 초 동안 스핀 코팅하여 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트)(Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate), PFDMA)를 형성시킨다.

[0072] 이후, 상기에서 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트)가 형성된 고분자 몰드의 볼록부를 폴리에틸렌 나프탈레이트 기판(PEN substrate, Q65HA-125, Teijin Dupont Films) 위에 접촉시켜 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트) 15 ㎛의 폭을 갖는 과불소 중합체 패턴을 제조하였다.

[0073] 단계 2: 아이소프로필알콜(IPA) 용매에 탄소 나노 튜브를 전체 용액에 대하여 0.3 중량% 첨가하여 분산시킨 분산액 2.5 mL를 상기 단계 1에서 준비된 과불소 중합체 패턴에 스프레이 코팅하여 탄소 나노 튜브 패턴을 형성하였다.

[0074] 그 후, 아이소프로필알콜(IPA) 용매에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜:폴리스타이렌 설포네이트)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS)를 전체 용액에 대하여 0.65 중량% 첨가하여 분산시킨 전도성 고분자 분산액 2.0 mL를 상기 탄소 나노 튜브가 도포된 기판 상부에 도포하여 PEDOT:PSS 층을 형성하였다.

[0075] 단계 3: 상기 단계 2에서 탄소 나노 튜브 및 PEDOT:PSS가 형성된 기판의 과불소 중합체 패턴을 플루오르계 용매인 하이드로플루오로이써(hydrofluoroether, HFE 7300, 3M) 용매로 제거하여 15 ㎛의 폭을 갖는 탄소 나노 튜브/PEDOT:PSS 패턴을 포함하는 발열 기판을 제조하였다.

[0076] <실시예 2> 발열 기판의 제조 2

[0077] 단계 1: 실리콘 기판 위에 포토레지스터 마스터(Photoresist, AZ 7220)를 형성하고 폴리디메틸실록세인

(Poly(dimethylsiloxane, PDMS)을 스핀 코팅 후, 120 ℃의 온도에서 경화하여 고분자 몰드(Mold)를 제조하였다.

[0078] 이때, 상기 고분자 몰드의 패턴은 10 ㎛의 폭을 가지고, 볼록부와 오목부의 높이 차는 1.6 ㎛이다.

[0079] 이후, 하이드로플루오로에테르(Hydrofluoroether)에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate, FDMA)를 용해시켜 상기 고분자의 함량이 전체 용액에 대하여 11 중량%인 혼합 용액을 제조하였다.

[0080] 상기에서 제조된 고분자 몰드 위에 상기 혼합 용액을 도포하고 1,000 rpm으로 30 초 동안 스핀 코팅하여 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트)(Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate), PFDMA)를 형성시킨다.

[0081] 이후, 상기에서 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트)가 형성된 고분자 몰드의 볼록부를 폴리에틸렌 나프탈레이트 기판(PEN substrate, Q65HA-125, Teijin Dupont Films) 위에 접촉시켜 폴리(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 메타크릴레이트) 10 ㎛의 폭을 갖는 과불소 중합체 패턴을 제조하였다.

[0082] 단계 2: 아이소프로필알콜(IPA) 용매에 탄소 나노 튜브를 전체 용액에 대하여 0.3 중량% 첨가하여 분산시킨 분산액 2.0 mL를 상기 단계 1에서 준비된 과불소 중합체 패턴에 스프레이 코팅하여 탄소 나노 튜브 패턴을 형성하였다.

[0083] 그 후, 아이소프로필알콜(IPA) 용매에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜:폴리스타이렌 설포네이트)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS)를 전체 용액에 대하여 0.65 중량% 첨가하여 분산시킨 전도성 고분자 분산액 2.0 mL를 상기 탄소 나노 튜브가 도포된 기판 상부에 도포하여 PEDOT:PSS 층을 형성하였다.

[0084] 단계 3: 상기 단계 2에서 탄소 나노 튜브 및 PEDOT:PSS가 형성된 기판의 과불소 중합체 패턴을 플루오르계 용매인 HFE 7300 용매로 제거하여 10 ㎛의 폭을 갖는 탄소 나노 튜브/PEDOT:PSS 패턴을 포함하는 발열 기판을 제조하였다.

[0085] <실험예 1> 주사 전자 현미경(SEM) 분석

[0086] 본 발명에 따른 발열 기판의 표면 형상을 관찰하기 위하여, 상기 실시예 1의 단계 2 및 실시예 2의 단계 2에서 탄소 나노 튜브 패턴만 형성하고난 후의 기판과 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 발열 기판을 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0087] 도 1(a)에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 발열 기판의 제조방법으로 실시예 1의 단계 2에서 탄소 나노 튜브 패턴만 형성하고난 후의 기판의 표면 형상을 살펴보면, 탄소 나노 튜브 패턴이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있으며, 도 1(b)를 살펴보면 탄소 나노 튜브 패턴의 두께가 과불소 중합체 패턴의 두께와 유사한 것을 알 수 있었다. 도 1(c)에 나타낸 바와 같이, 10 ㎛의 폭의 패턴으로 형성된 실시예 2 또한 탄소 나노 튜브 패턴이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0088] 또한, 도 2에 나타낸 바와 같이, 탄소 나노 튜브만 도포한 경우 탄소 나노 튜브의 형상을 확인할 수 있었으며, 탄소 나노 튜브에 PEDOT:PSS 층을 형성시킨 경우에는 부드러운 표면을 확인할 수 있었다.

[0089] <실험예 2> 원자 힘 현미경(AFM) 분석

[0090] 본 발명에 따른 발열 기판의 표면 형상을 관찰하기 위하여, 상기 실시예 1의 단계 2에서 탄소 나노 튜브 패턴만 형성하고난 후의 기판과 실시예 1에서 제조된 발열 기판을 원자 힘 현미경(atomic force microscope, AFM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0091] 도 3에 나타낸 바와 같이, 탄소 나노 튜브만 도포한 경우 탄소 나노 튜브의 거친 표면으로 인해 평균 거칠기(roughness average, Ra) 값은 49.5 nm를 나타내었다. 반면, 실시예 1에서 PEDOT:PSS 층까지 코팅되어 제조된 발열 기판의 경우에는 평균 거칠기 값이 24.5 nm를 나타내었다. 이와 같이, 전도성 고분자로 PEDOT:PSS를 코팅함으로써 더욱 부드러운 표면을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0092] <실험예 3> 면저항 분석

[0093] 본 발명에 따른 발열 기판의 전기적 특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 발열 기판의 면저항(sheet resistance)을 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0094] 도 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실시예 1의 발열 기판의 경우에는 1.8 kΩ/sq의 낮은 면저항 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0095] <실험예 4> 서모그래피(thermography) 분석

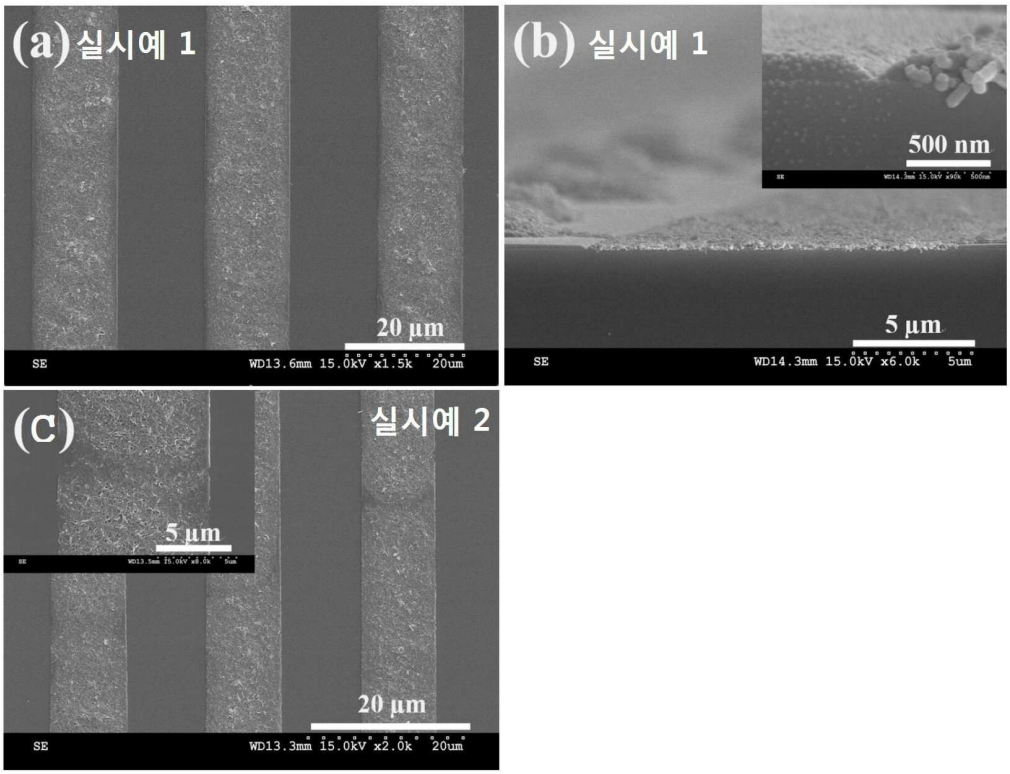
[0096] 본 발명에 따른 발열 기판의 열적 특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 발열 기판에 30 V의 전압을 인가하여 서모그래피 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0097] 도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실시예 1의 발열 기판은 30 V를 인가하였을 때, 53 ℃의 온도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 5(b)를 살펴보면, 상기 실시예 1의 발열 기판은 탄소 나노 튜브/PEDOT:PSS 복합층으로 인해 플렉서블 기판에서도 열을 발생시킬 수 있다.

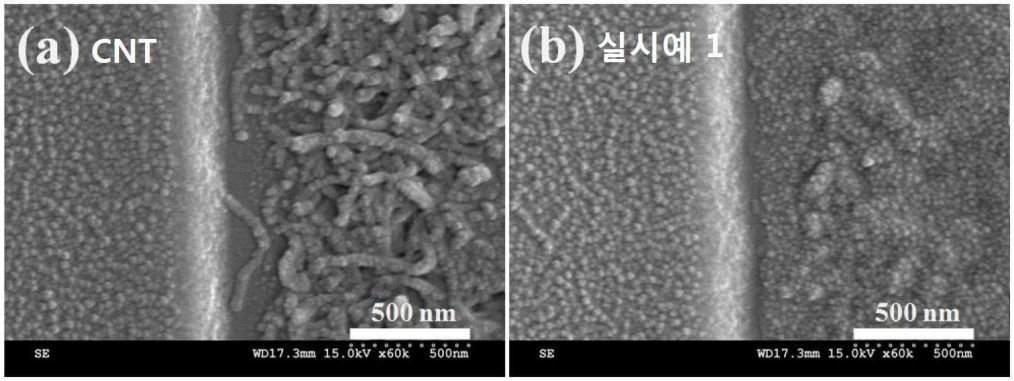
[0098] 이를 통해 본 발명에 따른 발열 기판의 제조방법은 기판 및 탄소 나노 튜브를 포함하는 패턴에 손상을 가하지 않기 때문에 발열 기판으로서의 성능이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

도면

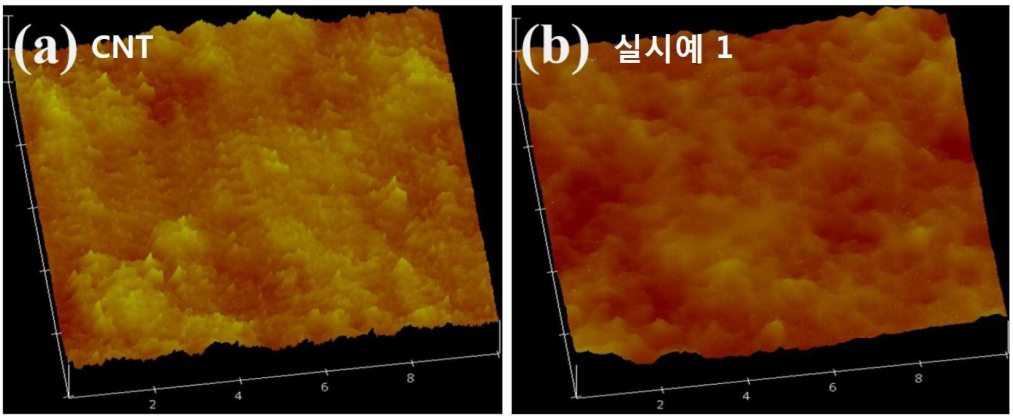
도면1


(a) 실시예 1
20 μm
SE
WD13.6mm 15.0kV x1.5k 20um
(b) 실시예 1
500 nm
5 μm
SE
WD14.3mm 15.0kV x6.0k 5um
(c)
실시예 2
5 μm
20 μm
SE
WD13.3mm 15.0kV x2.0k 20um

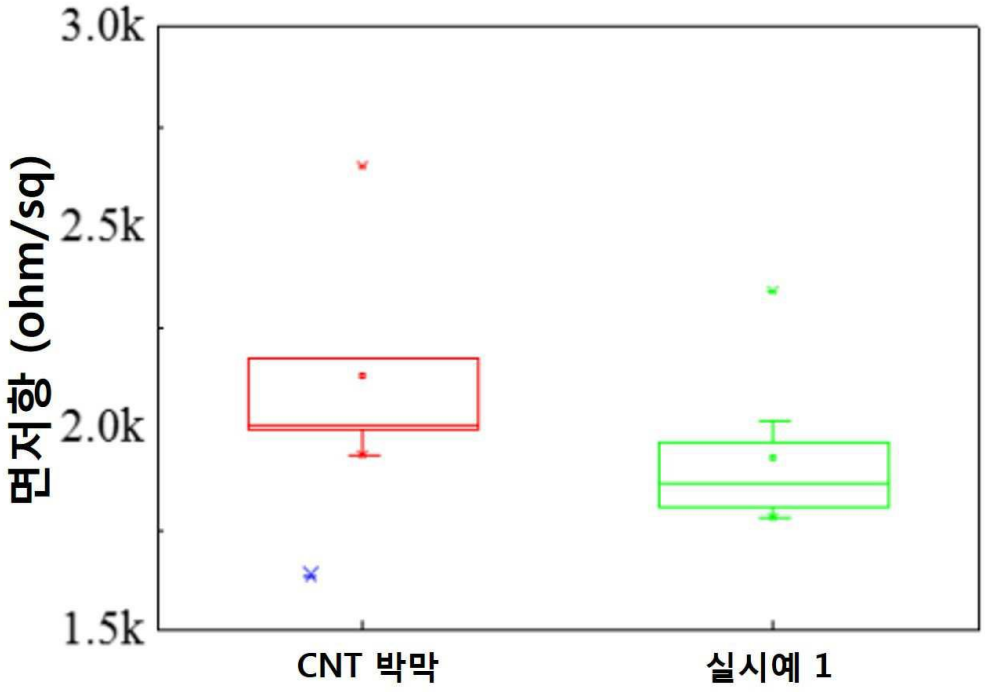
도면2


(a) CNT
500 nm
SE
WD17.3mm 15.0kV x60k 500nm
(b) 실시예 1
500 nm
SE
WD17.3mm 15.0kV x60k 500nm

도면3



도면4



도면5

