

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. *H01L 51/00* (2006.01) (45) 공고일자 2006년09월11일
 (11) 등록번호 10-0623237
 (24) 등록일자 2006년09월05일

(21) 출원번호	10-2000-0026889	(65) 공개번호	10-2001-0020856
(22) 출원일자	2000년05월19일	(43) 공개일자	2001년03월15일

(30) 우선권주장 99201645.1 1999년05월20일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 아그파-게바에르트
 벨기에 비-2640 모르트셀 셉테스트라트 27

(72) 발명자 클루츠탄
 벨기에,비2640모첼,셉테스트라트27,씨/오아그파-게바에르트엔.브이.

반덴보가에르트로저
 벨기에,비2640모첼,셉테스트라트27,씨/오아그파-게바에르트엔.브이.

타흔장-피에르
 벨기에,비2640모첼,셉테스트라트27,씨/오아그파-게바에르트엔.브이.

루베프랑크
 벨기에,비2640모첼,셉테스트라트27,씨/오아그파-게바에르트엔.브이.

(74) 대리인 목영동
 리엔목특허법인
 목선영

심사관 : 구본재

(54) 전도성 중합체 층을 패턴화하는 방법

요약

본 발명은

- i) 10 내지 5000mg/m²의 전도성 중합체를 함유하는 층을 도포하여 전도성 층을 제조하는 단계; 및
 - ii) ClO⁻, BrO⁻, MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻ 및 H₂O₂로 이루어진 그룹에서 선택된 산화제를 함유하는 프린팅 용액을 사용하여 상기 층에 전극 패턴을 프린팅하는 단계
- 를 포함하는, 기판 상 전도성 중합체 내에 전극 패턴을 생성하는 방법에 관한 것이다.

색인어

전극 패턴

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내재성 전도성 중합체에 관한 것이다. 특히 이러한 중합체로 된 층을 패턴화하여 상기 층 상에 전극을 형성하는 것에 관한 것이다.

회는 LCD, 전자발광 장치등의 제조에 있어, 투명 ITO(인듐-탄온사이드) 전극대신 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜등과 같은 내재적 전도성 중합체로 제조한 투명 전극을 사용하는 것이 업계에 공지되어 있다. 이러한 대체 사용의 잇점은 주로 전도성 중합체로 제조된 전극이 ITO 전극보다 훨씬 더 유연하고 부서짐이 덜하여 매우 유연한 전극이 필요한 경우, 특히 터치 스크린의 제조에서 장치의 수명이 연장될 수 있다는 것이다.

내재성 전도성 중합체로부터 제조한 전극의 트랙을 생성하는 상이한 방법들이 기술되어 왔다. 제WO-A-97 18944호에서는 전도성 중합체 연속층을 기판 상에 도포하고 상기 층 위에 마스크를 도포한 다음 마스크가 없는 부분을 에칭시킨다. 마스크를 세척하여 제거하면 전극 패턴이 생성된다. 제US-A-5 561 030호에는 전도성이 아닌 예비중합체의 연속층을 생성시키고 마스크를 세척하여 제거하고 남은 예비중합체를 산화시켜서 전도성이 되게 한다는 것을 제외하고 기본적으로 동일한 절차를 사용하여 패턴을 생성시킨다.

제US-A-4 699 804호에서는 기판에 중합 촉매로 된 패턴을 도포하고 이 패턴 위에 중합가능한 화합물을 도포하는 것에 대하여 기술하고 있다. 중합 촉매와 중합가능한 화합물간의 반응후 전도성 중합체 패턴이 생성된다.

상기 모든 방법들은 전형적인 PCB 제조법으로부터 알려져 있는 리소그래피법과 에칭법중 몇종의 방법을 사용하며 여러단계에 걸쳐 실시되어야만 한다. 따라서, 공정수를 줄인 간단한 방법으로 전극 패턴을 갖는 기판을 제조해야 할 필요성이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 제1의 목적은 몇가지 공정 단계만을 요하는 내재성 전도성 중합체로 이루어지는 전극의 트랙을 기판 상에 생성시키는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 제2의 목적은 내재성 전도성 중합체로 이루어지는 전극의 트랙으로서 디지털 프린팅 수단에 의하여 생성되는 트랙을 기판 상에 생성시키는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적 및 이점은 이후 본원 명세서로부터 명백해질 것이다.

본 발명 목적들은

- i) 10 내지 5000mg/m²의 전도성 중합체를 함유하는 층을 도포하여 전도성 층을 제조하는 단계; 및
- ii) ClO^- , BrO^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 및 H_2O_2 로 이루어진 그룹에서 선택된 산화제를 함유하는 프린팅 용액을 사용하여 상기 층에 전극 패턴을 프린팅하는 단계를 포함하는, 기판 상 전도성 중합체 내에 전극 패턴을 생성하는 방법에 의하여 실현된다.

발명의 구성 및 작용

기판에 전도성 층을 도포한 다음 산화제를 함유하는 프린팅 용액을 사용하여 상기 층에 패턴을 프린팅함으로써 전도성 중합체에 의하여 제조되는 전극의 패턴을 기판에 생성할 수 있음을 발견하였다. 산화제를 함유하는 용액을 프린팅함으로써 층의 두께를 변화시키지 않고도 중합체 층의 전도성이 10^3 - 10^{11} 만큼 변화(감소)시킬 수 있음을 발견하였다. 이에 의하면 이격 입자(spacing particles)를 더 적게 사용할 수 있으므로 이러한 전극 패턴은 특히 LDC와 같은 디스플레이에서 사용하기에 유용하다.

ClO^- , BrO^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 및 H_2O_2 로 구성된 그룹에서 선택된 산화제를 사용하는 것이 바람직하다. 산화제로서 ClO^- 또는 MnO_4^- 를 사용하는 것이 매우 바람직하다. MnO_4^- 를 사용하는 이점은, 3-10의 pH 범위에서는 전도성 중합체의 도전율에 미치는 영향이 MnO_4^- 이온을 함유하는 프린팅 용액의 pH와 거의 무관하여 프린팅 용액의 노화에 따른 문제점이 없다는 것이다. 산화제로서 ClO^- 를 사용하는 이점은 프린팅 용액을 저농도로 사용하거나 매우 높은 농도의 프린팅 용액의 경우 소량의 프린팅 용액을 사용할 수 있어 용액의 건조 및 확산에 따른 문제점을 회피함으로써 $5\mu\text{m}$ 폭의 라인을 프린트할 수 있다는 것이다. 따라서 ClO^- 의 사용이 가장 바람직하다.

오프셋 프린팅, 스크린-프린팅 또는 잉크-젯 프린팅에 의하여 프린팅할 수 있다.

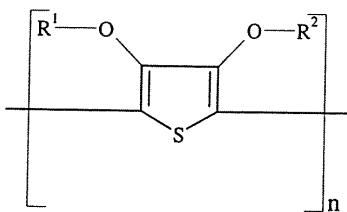
산화제로서 저농도의 ClO^- 를 함유하는 프린팅 용액을 사용하여 전도성 층의 전도성 변화에 대하여 충분한 산화력을 가지나 잉크 젯 프린팅 장치에 사용할 수 없을 정도로 부식성이 아닌 잉크를 제조할 수 있다. 잉크-젯 프린팅 장치를 이용하면 스크린이 필요치 않고 전도성 층 상의 컴퓨터로부터 직접 전극 레이아웃을 프린트할 수 있다는 이점이 있다.

용액의 점도를 조절하기 위하여 실리카, 실리케이트, 점토, 합성 점토(예를 들어 상표명 LAPONITE로 시판되는 점토) 및 고분자 증점제(polymeric thickner)로 이루어지는 그룹에서 선택된 증점제를 가한다.

용이한 프린팅을 위하여 임의로 프린팅 용액은 계면활성제를 포함할 수 있을 것이다.

예를 들어 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜등과 같은 업계에 공지된 임의의 내재성 전도성 중합체를 함유하는 층으로 프린팅되기는 하지만,

(a) 다음 화학식을 가지는 폴리티오펜



[식중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-4} 의 알킬 그룹을 나타내거나 또는 함께 임의로 치환된 C_{1-4} 의 알킬렌 그룹 또는 시클로알킬렌 그룹, 바람직하게는 에틸렌 그룹, 임의로 알킬-치환된 메틸렌 그룹, 임의로 C_{1-12} 의 알킬- 또는 페닐-치환된 1,2-에틸렌 그룹, 1,3-프로필렌 그룹 또는 1,2-시클로헥실렌 그룹을 나타냄.

(b) 다가 음이온 화합물 및

(c) 2이상의 OH 및/또는 COOH 그룹 또는 아미드 또는 락탐 그룹을 함유하는 유기 화합물

을 함유하는 혼합물을 도포하여 제조한 층을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 층은 제EP-A-686 662호에 기술되어 있다.

10-5000mg/ m^2 의 폴리티오펜이 존재하는 폴리에틸렌-디-옥시티오펜, 폴리스티렌설폰산을 포함하는 층 상에서 프린팅 시킬 수 있고, 바람직하게는 50-1000mg/ m^2 의 폴리티오펜이 존재하는 층, 더 바람직하게는 75-500mg/ m^2 의 폴리티오펜

이 존재하는 층을 사용한다. 전도성 중합체를 포함하고 본 발명 방법으로 프린트된 층들은 임의의 전도성을 가질 수 있다. 본 발명 방법은 예를 들어 $1-10^5$ S/cm의 전도성을 가지는 층을 패턴화하는데 사용할 수 있다. 본 발명 방법으로 패턴화된 전도성 층은 바람직하게는 $5-10^4$ S/cm, 더 바람직하게는 $10-1000$ S/cm의 전도성을 가진다.

[실시예]

1. 폴리티오펜 분산액(PT)의 제조법 (이하, "분산액 PT"라고 함)

a) 40,000의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 14g의 폴리스티렌 살포산 (218mmol의 SO_3H 그룹)의 수용액 1000ml 안에 12.9g의 포타슘 퍼옥소디설페이트($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 0.1g의 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 및 5.68g의 3,4-에틸렌디옥시-티오펜을 가하였다. 이렇게 얻어진 반응 혼합물을 20°C 에서 24시간 동안 교반하여 탈염화하였다.

b) 500ml의 상기 제조된 반응 혼합물을 500ml의 물로 희석하고 그레뉼화된 약염기 이온 교환 수지 LEWATIT H 600(독일, 레베르쿠센, Bayer AG의 상표명) 및 강산 이온 교환기 LEWATIT S 100(독일, 레베르쿠센, Bayer AG의 상표명)의 존재하에 실온에서 6시간 동안 교반시켰다. 상기 처리 후, 이온 교환 수지를 여과하여 제거하고, 포타슘 이온 및 설페이트 이온 함량을 측정하였더니 각각 리터 당 0.4g의 K^+ 및 0.1g의 $(\text{SO}_4)^{2-}$ 이었다.

실시예 1

417ml의 분산액 PT 및 50g의 메틸페롤리돈(화합물 A)을 결합제(코(비닐리덴클로라이드:메틸아크릴레이트:이타콘산 88:10:2)의 30% 분산액, 8.5ml) 및 계면활성제 (0.5ml의 FLUORAD FC430 (3M의 상표명))와 혼합하고 이 혼합물을 중류수를 넣어 1000ml로 하였다.

이 혼합물을 $100\mu\text{m}$ 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 막(하위 층(통상적으로 사진 물질을 위해 지원됨)이 존재함)에 코팅하였다. 혼합물은 $40\mu\text{m}$ 의 덜 마른 두께로 코팅되며, 35°C 의 온도에서 건조된다.

건조된 층은 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 의 폴리티오펜을 함유한다.

상술한 바와 같이 저항성($\Omega/\text{스퀘어}$)을 측정하였더니 그 값은 $680\Omega/\text{스퀘어}$ 이었다.

프린팅 실시예 1

ClO^- 을 함유하는 프린팅 용액을 사용하여 스크린 프린팅으로 층 위에 패턴을 프린팅하였더니 $25\text{mg}/\text{m}^2$ 의 NaClO 가 존재하였다. 프린팅한 후, 상기 프린팅 용액을 세척하였다. 프린팅된 패턴의 전도도는 전도성 층의 전도도 보다 10^{11} 배 낮았다.

프린팅 실시예 2

MnO_4^- 을 함유하는 프린팅 용액을 사용하여 pH 3에서 스크린 프린팅으로 층 위에 패턴을 프린팅하였더니 $667\text{mg}/\text{m}^2$ 의 KMnO_4 가 존재하였다. 프린팅한 후, 상기 프린팅 용액을 세척하여 제거하였다. 프린팅된 패턴의 전도도는 전도성 층의 전도도 보다 10^7 배 낮았다.

프린팅 실시예 3

MnO_4^- 을 함유하는 프린팅 용액을 사용하여 pH 10에서 스크린 프린팅으로 층 위에 패턴을 프린팅하였더니 $667\text{mg}/\text{m}^2$ 의 KMnO_4 가 존재하였다. 프린팅한 후, 상기 프린팅 용액을 세척하여 제거하였다. 프린팅된 패턴의 전도도는 전도성 층의 전도도 보다 10^7 배 낮았다.

프린팅 실시예 4

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 함유하는 프린팅 용액을 사용하여 pH 10에서 스크린 프린팅으로 층 위에 패턴을 프린팅하였더니 $125\text{mg}/\text{m}^2$ 의 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 가 존재하였다. 프린팅한 후, 상기 프린팅 용액을 세척하여 제거하였다. 프린팅된 패턴의 전도도는 전도성 층의 전도도 보다 10^6 배 낮았다.

프린팅 실시 예 5

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 함유하는 프린팅 용액을 사용하여 pH 2.6에서 스크린 프린팅으로 층 위에 패턴을 프린팅하였더니 $125\text{mg}/\text{m}^2$ 의 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 가 존재하였다. 프린팅한 후, 상기 프린팅 용액을 세척하여 제거하였다. 프린팅된 패턴의 전도도는 전도성 층의 전도도 보다 10^3 배 낮았다.

프린팅 실시 예 6

KIO_3 을 함유하는 프린팅 용액을 사용하여 pH 2에서 스크린 프린팅으로 층 위에 패턴을 프린팅하였더니 $1250\text{mg}/\text{m}^2$ 의 KIO_3 가 존재하였다. 프린팅한 후, 상기 프린팅 용액을 세척하여 제거하였다. 프린팅된 패턴의 전도도는 전도성 층의 전도도 보다 단지 4배 낮았다. 따라서, 이 산화제는 본 발명의 방법에 유용하지 않다.

발명의 효과

기판에 전도성 층을 도포한 다음, 산화제를 함유하는 프린팅 용액을 사용하여 상기 층에 패턴을 프린팅함으로써 전도성 중합체에 의해 제조되는 전극의 패턴을 생성할 수 있는데, 이 방법에 의하면 층의 두께를 변화시키지 않고도 중합체 층의 전도성을 변화(감소)시킬 수 있다. 또한, 이격 입자(spacing particles)를 더 적게 사용할 수 있으므로, 이렇게 만들어진 전극 패턴은 LCD와 같은 디스플레이에 특히 유용하게 사용될 수 있다.

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

(57) 청구의 범위

청구항 1.

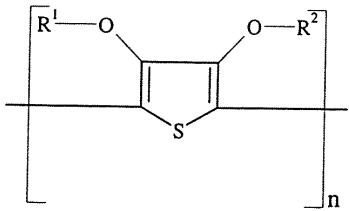
- i) 10 내지 $5000\text{mg}/\text{m}^2$ 의 전도성 중합체를 함유하는 층을 도포하여 전도성 층을 제조하는 단계; 및
- ii) ClO^- , BrO^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 및 H_2O_2 로 이루어진 그룹에서 선택된 산화제를 함유하는 프린팅 용액을 사용하여 상기 층에 전극 패턴을 프린팅하는 단계를 포함하는, 기판 상 전도성 중합체 내에 전극 패턴을 생성하는 하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 전도성 층이 1 내지 $10^5 \text{ S}/\text{cm}$ 의 전도도를 갖는 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 전도성 중합체가 하기 화학식을 갖는 방법.



[식중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1~4}의 알킬 그룹을 나타내거나 또는 함께 임의로 치환된 C_{1~4}의 알킬렌 그룹 또는 시클로알킬렌 그룹, 바람직하게는 에틸렌 그룹, 임의로 알킬-치환된 메틸렌 그룹, 임의로 C_{1~12}의 알킬- 또는 페닐-치환된 1,2-에틸렌 그룹, 1,3-프로필렌 그룹 또는 1,2-시클로헥실렌 그룹을 나타냄.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 프린팅이 오프셋 프린팅, 스크린 프린팅 및 잉크-젯 프린팅으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 프린팅 방법으로 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제