



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0067530
(43) 공개일자 2019년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B41K 1/38 (2006.01) *C08L 23/06* (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01) *C08L 25/06* (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01) *C08L 27/14* (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B41K 1/38 (2013.01)
C08L 23/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0167559

(22) 출원일자 2017년12월07일

심사청구일자 2017년12월07일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자

이근형

인천광역시 남구 노적산로 43 (학익동, 인천학익두산위브) 101동 1301호

김현지

인천광역시 남구 소성로 120 (학익동, 동아풍림아파트) 106동 603호

박중혁

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 11 항

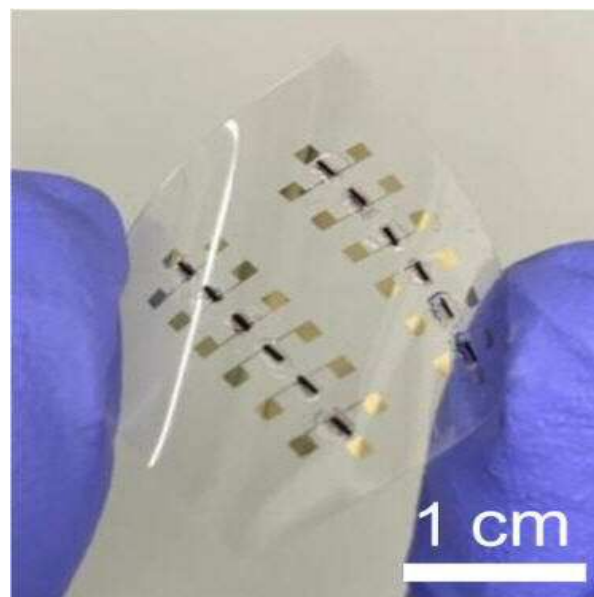
(54) 발명의 명칭 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 녹는점을 이용한 스탬핑 전사방법 및 이에 의하여 전사된 비닐계 호모폴리머 이온성 젤

(57) 요약

본 발명의 목적은 녹는점을 이용한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 전사방법 및 이에 의하여 전사되는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 제공하는데 있다. 이를 위하여 본 발명은 결정질과 비정질의 분리된 상을 가지는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 스탬프에 코팅하는 단계; 상기 코팅된 스탬프와 기판을 접촉시키는 단계; 상기 스탬프에

(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



코팅된 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하여, 상기 이온성 젤 중 기관과 접촉한 부분을 녹여 상기 이온성 젤과 상기 기관의 접촉을 향상시키는 단계; 및 상기 이온성 젤을 냉각시킨 후, 상기 기관으로부터 상기 스탬프를 분리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 녹는점을 이용한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 스탬핑 전사방법을 제공하고, 또한, 이 방법으로 전사된 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 제공한다. 본 발명에 따르면, 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 녹는점을 이용하여 별도의 전사 대상 물질에 대한 엔지니어링 없이도 간단하게 스탬핑 공정을 통하여 전사가 가능한 장점이 있다. 또한, 이 방법을 트랜지스터 제조공정에 적용하는 경우 제조공정이 매우 간단해지는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류

C08L 23/12 (2013.01)

C08L 25/06 (2013.01)

C08L 27/06 (2013.01)

C08L 27/14 (2013.01)

C08L 27/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1D1A1B04935156

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구(교육부)

연구과제명 [Ezbaro] 신축성 자가치유 젤타입 고분자전해질 소재 및 발광소자 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

결정질과 비정질의 분리된 상을 가지는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 스탬프에 코팅하는 단계;

상기 코팅된 스탬프와 기관을 접촉시키는 단계;

상기 스탬프에 코팅된 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하여, 상기 이온성 젤 중 기관과 접촉한 부분을 녹여 상기 이온성 젤과 상기 기관의 접촉을 향상시키는 단계; 및

상기 이온성 젤을 냉각시킨 후, 상기 기관으로부터 상기 스탬프를 분리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 녹는점을 이용한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 스탬핑 전사방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비닐계 호모폴리머 이온성 젤은 물리 가교된 이온성 젤인 것을 특징으로 하는 녹는점을 이용한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 스탬핑 전사방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 비닐계 호모폴리머는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드 (PVF), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스티렌(PS)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 녹는점을 이용한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 스탬핑 전사방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하는 단계는 상기 코팅된 스탬프와 접촉된 기관을 가열하는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 녹는점을 이용한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 스탬핑 전사방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코팅된 스탬프와 기관을 접촉시키기 이전에 스탬프에 코팅된 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 성형하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 녹는점을 이용한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 스탬핑 전사방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 스탬핑 전사방법은 트랜지스터 제조시 성막 공정에서 사용되는 것을 특징으로 하는 녹는점을 이용한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 스탬핑 전사방법.

청구항 7

제1항의 방법으로 전사되는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 비닐계 호모폴리머 이온성 젤은 물리 가교된 이온성 젤인 것을 특징으로 하는 열가소성 물질.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 비닐계 호모폴리머는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드 (PVF), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스티렌(PS)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 열가소성 물질.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 이온성 젤은 이온성 액체를 포함하고,

상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([BMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ([BMI][PF₆]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ([BMI][BF₄]), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 [BMPYR][TFSI], 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 트리소(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트([BMPYR][FAP]), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리소(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 [EMI][FAP], 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드([EMI][FSI]) 및 에틸-디메틸-프로필암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EDMPA][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이온 성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 물질.

청구항 11

제7항의 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 포함하는 것을 특징으로 하는 트랜지스터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 결정질과 비정질의 분리된 상을 가지는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 이의 녹는점을 이용하여 스탬핑 전사하는 방법 및 이에 의하여 전사된 비닐계 호모폴리머 이온성 젤에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 고화된 이온성 액상 기초 전해질(이하 '이온성 젤'이라고 함)은 이온의 모빌리티, 비정전용량, 화학적 및 전기 화학적 안정성, 및 고형에서의 무시할 수 있을 정도의 증기압과 같은 매우 우수한 장점을 가지고 있기 때문에

최근 많은 연구가 진행되고 있다.

- [0005] 이와 같은 젤 전해질의 특징들로 인하여, 다양한 종류의 에너지 저장장치, 액츄에이터, 전기변색소자/발광 디스플레이 및 프린트드 일렉트로닉스와 같은 다양한 응용분야에서 큰 관심을 보이고 있다.
- [0007] 고상 이온 젤을 얻기 위하여, 무기 나노입자, 카본나노튜브, 액상 크리스탈, 바이오폴리머, 및 합성 폴리머와 같은 다양한 종류의 지지체를 이온성 액체에 첨가하는 방법이 제안되고 있다. 이들 중, 기계적 특성, 젤 구조, 및 이온 전달을 포함하는 특성이 네트워크 고분자의 화학특성, 분자량 및 농도 등을 간단히 조절함으로써 미세하게 조절될 수 있는 고분자 기반의 이온성 젤이 특히 주목된다.
- [0009] 고분자 이온성 젤은 이들의 호스트 네트워크의 가교 특성에 따라 화학적 이온성 젤과 물리적 이온성 젤로 구분된다. 화학적 이온성 젤, 또는 화학 가교된 이온성 젤은 고분자 체인들 사이의 공유결합에 의하여 형성된다. 반면, 물리적 이온성 젤, 또는 물리 가교된 이온성 젤은 수소결합 및 결정화와 같은 비공유결합에 의하여 상호 결합된다. 최초의 화학적 이온성 젤은 이미다졸륨 및 피리디늄 양이온 기반 이온성 액체 내에서 비닐계 모노머를 직접 중합함에 의하여 형성되었다. 화학적 고분자 네트워크는 텔레킬릭 고분자와 가교제를 공유결합시켜 얻을 수도 있다. 반면, 초기 물리적 젤은 원하는 이온성 액체 내에서 가용성인 부분과 불용성인 부분을 갖는 성분 블록을 포함하는 ABA 및 ABC와 같은 트라이블록 코폴리머에 기초하여 제조되었다. 랜덤 코폴리머 호스트를 사용한 물리적 젤 또한 보고된 바 있다.
- [0011] 이와 같은 물리적 이온성 젤을 박막 장치에 적용하기 위하여, 다양한 종류의 공정기술이 사용되고 있다. 구체적인 예로, 스핀코팅, 적층공정, 에어로졸-젯 프린팅, 잉크-젯 프린팅 등의 방법이 사용되고 있다. 또한, 카본 물질, 금속, 쿼텟닷, 고분자 및 무기 반도체의 다양한 기능층 증착을 위하여 사용되는 소프트-리소그래피 전사 스탬핑 공정이 사용된 바 있다. 상기 공정은 이온성 액체 가용성 B 중간 블록과 이온성 액체 불용성 A 말단 블록으로 이루어진 ABA 형태의 블록 코폴리머 기반 이온성 젤의 전사에 사용된 바 있다.
- [0013] 그러나, 블록 코폴리머를 대상으로 하는 스탬핑 방식은 성공적인 전사를 위하여 매우 섬세한 블록 길이 조절이 필요하다는 점에서 쉽게 적용할 수 있는 방식이 아니다. 예를 들어, 짧은 A 말단 블록을 갖는 이온성 젤은 전사 가능하나, 긴 A 블록을 갖는 이온성 젤은 전사가 불가능하는 등의 문제점이 있다.
- [0015] 이와 관련하여 한국 공개특허 제10-2013-0035957호는 박막 트랜지스터를 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 포토리소그래피 공정을 이용하여 패턴을 전사하고 있고, 한국 공개특허 제10-2009-0028167호 또한 박막트랜지스터를 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 스핀코팅, 잉크젯 및 레이저 열 전사법을 이용하여 성막하고 있다.
- [0017] 이에 본 발명의 발명자들은 스탬핑 공정을 통하여 간단히 전사를 하되 가압하지 않고 가열을 통하여 전사가 가능하게 하기 위하여, 결정질과 비정질의 분리된 상을 가지는 비닐계 호모폴리머 기반 이온성 젤의 녹는점을 이용하여 스탬핑 전사하는 방법을 연구하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) KR 10-2013-0035957

(특허문헌 0002) KR 10-2009-0028167

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 녹는점을 이용한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 전사방법 및 이에 의하여 전사되는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0022] 이를 위하여 본 발명은

[0023] 결정질과 비정질의 분리된 상을 가지는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 스탬프에 코팅하는 단계;

[0024] 상기 코팅된 스탬프와 기판을 접촉시키는 단계;

[0025] 상기 스탬프에 코팅된 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하여, 상기 이온성 젤 중 기판과 접촉한 부분을 녹여 상기 이온성 젤과 상기 기판의 접촉을 향상시키는 단계; 및

[0026] 상기 이온성 젤을 냉각시킨 후, 상기 기판으로부터 상기 스탬프를 분리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 녹는점을 이용한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 스탬핑 전사방법을 제공하고,

[0027] 또한, 이 방법으로 전사된 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 제공한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따르면, 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 녹는점을 이용하여 별도의 전사 대상 물질에 대한 엔지니어링 없이도 간단하게 스탬핑 공정을 통하여 전사가 가능한 장점이 있다. 또한, 이 방법을 트랜지스터 제조공정에 적용하는 경우 제조공정이 매우 간단해지는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1(a)는 PVDF 고분자 및 [EMI][TFSI] 이온성 액체의 도식화된 그림이고, 도1(b)는 호모폴리머 이온성 젤 형성을 보여주는 도식화된 그림이고,

도 2는 본 발명에 따른 트랜지스터 제조 공정을 도식적으로 보여주는 그림이고,

도 3(a)는 DSC 결과를 나타내는 그래프이고, 도 3(b)는 비정전 용량을 나타내는 그래프이고, 및

도 4는 본 발명의 방법으로 제조된 트랜지스터들의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명에서 '물리적 이온성 젤', '물리적 젤', '물리 가교된 이온성 젤', '물리 가교된 젤'은 모두 동일한 의미로 사용된다. 또한, '화학적 이온성 젤', '화학적 젤', '화학 가교된 이온성 젤', '화학 가교된 젤'은 모두 동일한 의미로 사용된다. 또한, '이온성 젤'과 '이온젤'은 동일한 의미로 사용된다.

[0034] 본 발명은

[0035] 결정질과 비정질의 분리된 상을 가지는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 스탬프에 코팅하는 단계;

[0036] 상기 코팅된 스탬프와 기판을 접촉시키는 단계;

[0037] 상기 스탬프에 코팅된 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하여, 상기 이온성 젤 중 기판과 접촉한 부분을 녹

여 상기 이온성 젤과 상기 기관의 접촉을 향상시키는 단계; 및

[0038] 상기 이온성 젤을 냉각시킨 후, 상기 기관으로부터 상기 스탬프를 분리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 녹는점을 이용한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 스탬핑 전사방법을 제공한다.

[0040] 이하, 본 발명의 전사방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0042] 본 발명에 따른 결정질과 비정질의 분리된 상을 가지는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 스탬프에 코팅하는 단계는 전사 대상물질을 스탬핑 전사 공정에 사용되는 스탬프에 성막하는 단계이다.

[0044] 이때 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 스탬프에 코팅하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들어 스핀코팅을 통하여 수행될 수 있다. 또한, 사용되는 스탬프는 스탬핑 전사 공정에서 사용되는 공지의 물질로 형성되는 스탬프를 사용할 수 있고, 예를 들어, 폴리다이메틸실록산(PDMS) 스탬프를 사용할 수 있다.

[0046] 본 발명의 전사방법에서 사용되는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤은 물리 가교된 이온성 젤일 수 있다. 상기한 바와 같이 물리 가교된 이온성 젤은 고분자 체인들 사이의 공유결합에 의하여 형성되는 화학 가교된 이온성 젤과는 달리, 수소 결합 및 결정화와 같은 비공유 결합에 의하여 상호 결합되어 있는 형태를 의미한다. 비닐계 호모폴리머 이온성 젤은 열가소성 물질이기 때문에 가하여지는 온도에 따라 고상 및 액상으로 가역적으로 변화할 수 있고, 따라서, 녹는점을 이용하여 가압 없이도 스탬핑 전사가 가능하게 된다.

[0048] 상기 비닐계 호모폴리머 이온성 젤은 비닐계 호모 폴리머와 이온성 액체를 포함할 수 있고, 이때 물리 가교된 이온성 젤은 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함한다. 비닐계 호모 폴리머를 포함하는 물리 가교된 이온성 젤은 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하고 있으며, 가하여지는 열에 따라 결정화가 가역적으로 이루어질 수 있다. 구체적으로 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤의 열에 의한 가역적 결정화는 기관에 대한 물리적 접촉 및 결합을 가능하게 함으로써, 가열에 의한 스탬핑 전사가 가능하게 한다.

[0050] 본 발명의 전사방법에서 상기 비닐계 호모 폴리머는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드(PVF), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스티렌(PS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종일 수 있으나, 이온성 액체와 함께 이온성 젤을 형성하였을 때, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리를 얻을 수 있는 비닐계 호모폴리머라면 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명의 전사방법에서 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([EMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([BMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ([BMI][PF₆]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ([BMI][BF₄]), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 [BMPYR][TFSI], 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트([BMPYR][FAP]), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 [EMI][FAP], 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드 ([EMI][FSI]) 및 에틸-디메틸-프로필암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EDMPA][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이온 성분으로 포함할 수 있으나, 상기 비닐계 호모폴리머와 함께 이온성 젤을 형성하였을 때, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리를 얻을 수 있는 이온성 액체의 이온 성분이라면 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 본 발명의 전사방법은 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 스탬프에 코팅한 후, 코팅된 스탬프와 전사를 위한 기관

을 접촉시키는 단계를 포함한다.

- [0056] 이때 일반적인 스탬핑 전사방법에서는 전사를 위하여 전사 대상을 기관에 대하여 가압하나, 본 발명에서는 이의 단계에서와 같이 가열만을 하고, 코팅된 스탬프와 전사를 위한 기관을 접촉시키는 단계 및 그 이후의 단계에서 가압을 수행하지 않는다. 오히려 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 가열하는 과정에서 가압을 수행하는 경우 전사 대상 물질의 기계적 강도가 낮은 경우에 형상이 변하거나 두께가 변하는 등의 문제가 발생하여 바람직하지 않다.
- [0058] 본 발명의 전사방법은 상기 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하여, 상기 이온성 젤 중 기관과 접촉한 부분을 녹여 상기 이온성 젤과 상기 기관의 접촉을 향상시키는 단계를 포함한다. 코팅된 스탬프를 기관에 접촉시킴에 따라, 스탬프와 기관 사이에 위치하게 되는 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하되, 이온성 젤 전체가 액화될 정도가 아니라, 그 중 기관과 접촉한 부분이 녹을 정도로 가열하여 이온성 젤과 기관 사이의 젖음성(wetting)을 향상시킨다.
- [0060] 본 발명의 전사방법에서 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으나, 상기 코팅된 스탬프와 접촉된 기관을 가열하는 방법으로 수행되는 것이 바람직하다. 본 발명의 가열 단계에서 이온성 젤이 전체적으로 액화되는 경우에는 그 형상을 유지할 수 없고, 원하는 전사를 수행하기 어려우므로, 이온성 젤 중 기관과 접촉하고 있는 부분만 녹도록 가열을 수행한다. 이를 위하여 상기 코팅된 스탬프와 접촉하고 있는 기관을 가열하여 이온성 젤의 일부, 즉 이온성 젤 중 기관과 접하고 있는 부분만 액화되도록 가열한다.
- [0062] 본 발명의 전사방법은 상기한 바와 같이, 전사 대상 물질인 결정질과 비정질의 분리된 상을 가지는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 가열할 뿐, 일반적인 스탬핑 전사방법과는 달리 전사 대상 물질에 압력을 가하지 않는다. 본 발명의 전사방법은 전사를 위하여 가열만을 수행할 뿐, 압력을 가하지 않기 때문에 전사 대상 물질의 기계적 강도가 낮은 경우에도 형상을 그대로 유지한 상태로 전사가 가능하다는 장점이 있다.
- [0064] 한편, 본 발명에 따른 전사방법에서 상기 코팅된 스탬프와 기관을 접촉시키기 이전에 스탬프에 코팅된 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 성형하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 성형은 다양한 목적을 위하여 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들어, 코팅된 스탬프를 면도칼 등으로 원하는 형태로 절단하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0066] 본 발명의 전사방법은 상기 가열하는 단계 이후에, 상기 이온성 젤을 냉각시킨 후, 기관으로부터 상기 스탬프를 분리하는 단계를 포함한다. 상기의 가열을 통하여 이온성 젤 중 특히 기관에 접한 부분이 일부 액화되어 기관과의 젖음성이 향상된 상태에서, 이온성 젤을 냉각하여 다시 결정화한다. 그 후, 기관으로부터 스탬프를 물리적으로 분리하게 되면, 스탬프에 코팅되어 있던 이온성 젤은 기관상에 전사된다.
- [0068] 본 발명의 전사방법에 따르면, 간단한 방법으로 결정질과 비정질의 분리된 상을 가지는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 전사할 수 있으며, 특히 전사 과정에서 압력을 가하지 않기 때문에, 전사 전 이온성 젤의 형상을 그대로 유지할 수 있고, 또한, 압력에 민감하고 기계적 강도가 약한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 전사하기에 바람직한 방법이다.
- [0070] 한편, 본 발명에 따른 녹는점을 이용한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤의 스탬핑 전사방법은 트랜지스터 제조시 성막 공정에서 사용되는 경우, 간단한 방법으로 각각의 층을 형성할 수 있다는 점에서 바람직하다. 예를 들어 박막 트랜지스터 제조시 각 층들은 다양한 방법으로 형성될 수 있으나, 각 층들 중 비닐계 호모폴리머 이온성 젤로 이루어지는 층의 경우, 이들의 녹는점을 이용하여 스탬핑 전사를 통하여 간단한 방법을 적층을 수행할 수

있기 때문에 박막 트랜지스터 제조 공정이 간단해지고, 이에 따라 제조비용 및 시간이 절감되는 장점이 있다.

[0072] 또한, 본 발명은 상기의 전사방법으로 전사되는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 제공한다. 본 발명의 방법으로 전사되는 비닐계 호모폴리머 이온성 젤은 간단한 방법으로 전사될 뿐만 아니라, 압력이 가하여지지 않는 환경에서 전사가 수행되기 때문에 전사 이전의 형상을 그대로 유지할 수 있는 장점이 있다.

[0074] 이때 본 발명의 비닐계 호모폴리머 이온성 젤은 물리 가교된 이온성 젤인 것이 바람직하다. 상기한 바와 같이 물리 가교된 이온성 젤은 고분자 체인들 사이의 공유결합에 의하여 형성되는 화학 가교된 이온성 젤과는 달리, 수소 결합 및 결정화와 같은 비공유 결합에 의하여 상호 결합되어 있는 형태를 의미한다. 비닐계 호모폴리머 이온성 젤은 열가소성으로, 가하여지는 온도에 따라 고상 및 액상으로 가역적으로 변화할 수 있기 때문에, 녹는 점을 이용하여 가압 없이도 스탬핑 전사가 가능하게 된다.

[0076] 상기 물리 가교된 이온성 젤은 비닐계 호모 폴리머와 이온성 액체를 포함할 수 있고, 이때 물리 가교된 이온성 젤은 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함한다. 비닐계 호모 폴리머를 포함하는 물리 가교된 이온성 젤은 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하고 있으며, 가하여지는 열에 따라 결정화가 가역적으로 이루어질 수 있다. 구체적으로 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤의 열에 의한 가역적 결정화는 기관에 대한 물리적 접촉 및 결합을 가능하게 함으로써, 가열에 의한 스탬핑 전사가 가능하게 한다.

[0078] 본 발명에 따른 비닐계 호모폴리머 이온성 젤에서 상기 비닐계 호모 폴리머는 폴리 비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 폴리비닐 플루오라이드 (PVF), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스티렌(PS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종일 수 있으나, 이온성 액체와 함께 이온성 젤을 형성하였을 때, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리를 얻을 수 있는 비닐계 호모폴리머라면 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0080] 본 발명의 비닐계 호모폴리머 이온성 젤은 이온성 액체를 포함할 수 있고, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([EMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([BMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ([BMI][PF₆]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ([BMI][BF₄]), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 [BMPYR][TFSI], 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트([BMPYR][FAP]), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 [EMI][FAP], 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드([EMI][FSI]) 및 에틸-디메틸-프로필암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([EDMPA][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이온 성분으로 포함할 수 있으나, 상기 비닐계 호모폴리머와 함께 이온성 젤을 형성하였을 때, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리를 얻을 수 있는 이온성 액체의 이온 성분이라면 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 나아가 본 발명은 상기 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 포함하는 트랜지스터를 제공한다. 트랜지스터를 제조하는 공정에서 본 발명의 방법으로 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 포함하는 층들을 형성하는 경우, 간단한 방법으로 신속하게 적층을 수행할 수 있게 되어, 제조공정이 간단하게 되고, 또한 제조비용이 절감되는 효과가 있다.

[0084] 이하 본 발명을 구체적인 제조예, 실시예 및 실험예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 이하의 예들에 개시하고 있는 사항들은 본 발명의 구체적 설명을 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위가 이하의 관련 기재 사항에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0086] <원료물질>

[0087] 중량평균 분자량(M_w) 530,000 g/mol인 PVDF 호모 폴리머, 아세톤, 클로로폼은 Sigma-Aldrich 사로부터 구입하였다. [EMI][TFSI](electronic grade)는 Merck 사로부터 구입하였다. Regioregular P3HT(Rieke Metals, 4002-EE)와 폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜):폴리스티렌 설포네이트(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS))(Heraeus, Clevios PH 1000)가 각각 유기 반도체 및 게이트 전극 형성을 위하여 사용되었다.

[0089] <이온성 젤의 제조 및 특성 분석>

[0090] PVDF 고분자는 50 °C에서 아세톤에 용해시켰다. 균일한 용액이 얻어진 후, [EMI][TFSI]를 PDVF/아세톤 용액에 도입하였다. 이온성 젤 내의 PVDF의 농도는 5 wt%로 유지되었다. 호스트 고분자의 이와 같은 낮은 함량을 통하여 젤은 전기적 특성을 유지하면서도 고형 유사 기계적 강도를 보여주었다. 특히 전기적으로는 이의 이온 전도도 및 비정전용량은 순수 이온성 액체의 이온 전도도 및 비정전용량과 유사하였다. 시차주사 열량측정법(DSC) 테이터는 10 °C/분의 램프 속도로 JADE 칼로리미터(Perkin Elmer)를 사용하여 두번째 가열 및 냉각 스캔 동안 수집되었다. 전기적 임피던스 측정은 AUTOLAB 스펙트로미터(Echem-Technology)에 의하여 수행되었다.

[0092] <트랜지스터 제조 및 특성 분석>

[0093] 소스전극 및드레인전극은 패터닝이 형성된 스테인리스 스틸 스텐실 마스크를 사용하여 5 nm의 Cr과 45 nm의 Au를 가열 기화시켜 투명한 플라스틱 PET 기판상에 형성시켰다. 소스전극과 드레인전극의 채널 폭 및 길이는 각각 1000 μ m 및 100 μ m였다. 상기 기판은 차례로 아세톤, 이소프로필 알콜 및 메틸 알콜에서 5 분간 초음파처리되었고, 메틸 알콜로 세척되고, 유기 활성층 스탬핑 이전에 가압 질소 로 건조되었다.

[0095] 박막 트랜지스터를 제조하기 위하여, P3HT(클로로폼 내 3 mg/mL)이 2000 rpm으로 60 초간 PDMS 스탬프 상에 스핀코팅되었다. 코팅된 스탬프는 먼도칼로 수작업으로 절단된 후, 소스/드레인 채널 상에 놓여졌고, P3HT와 PET 기판의 접촉성을 향상시키기 위하여 80 °C에서 60 초간 가열되었다. P3HT는 PDMS 스탬프를 서서히 기판으로부터 분리함에 의하여 트랜지스터 채널로 전사되었다. 열가소성 이온성 젤과 PEDOT:PSS의 스탬핑 전사 또한 상기 P3HT와 거의 동일한 방법으로 수행되었다.

[0097] 호모 폴리머 이온성 젤은 아세톤 용액으로부터 UV/O₃ 처리된 PDMS 스탬프에 1000 rpm으로 60 초간 스핀코팅으로 직접 코팅되었다. 그 후 코팅된 스탬프는 상기 P3HT 상에 놓여지고, 110 °C에서 15 초간 가열되었고, 그 후 15 초동안 상온에서 냉각되었다. 이온성 젤은 PDMS 스탬프를 서서히 분리함에 의하여 P3HT 상에 전사되었다. 게이트 전극을 위하여, PEDOT:PSS 액상 용액이 드롭 캐스팅 방법으로 UV/O₃ 처리된 PDMS 스탬프에 코팅되었고, 상기와 동일한 방법으로 이온성 젤 상에 전사되었다.

[0099] <DSC 분석>

[0100] 상기 방법으로 제조된 호모폴리머 이온성 젤과 PDVF 고분자에 대한 DSC 결과를 도 3(a)에 도시하였다. 도 3(a)에 따르면, 호모폴리머 기반 물리적 이온성 젤 내에 네트워크 가교로 기능을 하는 고분자 결정이 존재하고, 그 고분자 결정이 열가소성 특징을 갖는다는 것을 알 수 있다. 도 3(a)에 따르면 이온성 젤은 약 - 10 및 110 °C의 온도범위에서 흡열 피크를 보여주고 있고, 이는 각각 [EMI][TFSI]의 액상 구조 및 PVDF 결정의 용해 전이에서 비롯된 것으로 판단된다. 도 3(a)에 따르면, 이온성 젤 내에서의 PVDF 녹는점 온도는 순수 PVDF 고분자의 녹는점보다 현저히 낮고, 또한 그 피크 강도도 낮다는 것을 확인할 수 있고, 이는 결정의 수 및 크기가 감소하는 것을 의미하는 것이다.

[0102] <비정전용량의 분석>

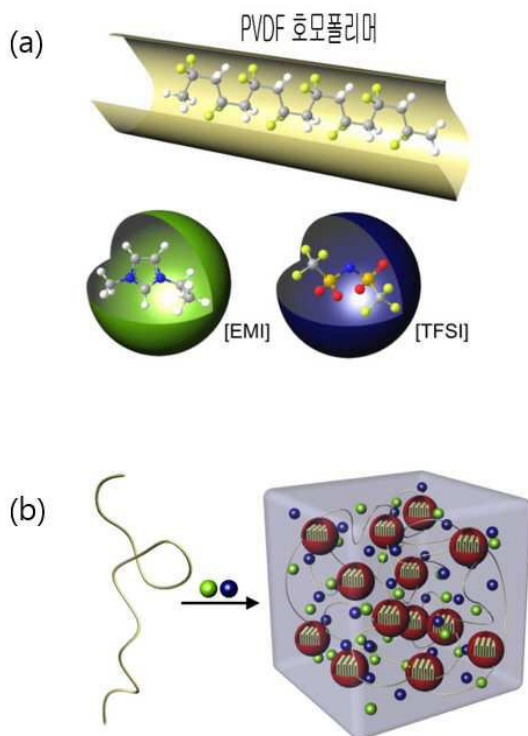
[0103] 적은 양의 네트워크 고분자(예를 들어, 5 중량%)를 도입하여, 기계적 강도를 향상시키면서 전기적 특성(이온 전도도, 비정전용량)은 순수 이온성 액체와 유사한 특성을 얻을 수 있었다. 열가소성 호모폴리머 이온성 젤의 비정전용량(C')은 샌드위치 형태의 SUS/이온성 젤/SUS 커패시터를 사용하여 여기 주파수의 함수로 임피던스 스펙트로스코피에 의하여 측정되었고, 그 결과를 도 3(b)에 나타내었다. 비정전용량은 $C' = 1/2\pi fZ''$ 의 식에 따라 계산되었다(여기서, f 는 주파수이고, Z'' 는 임피던스의 허수부이다.). 이온성 젤의 전기 전도도(σ)는 $\sigma = 1/Z'A$ (여기서, l 은 이온성 젤의 두께이고, A 는 전극의 면적이고, Z' 는 임피던스의 실수부이다.)의 식을 사용하여 고주파에서 플레투 Z' 으로부터 계산되었다. 고주파 플레투에서 임피던스의 실수부로부터 계산된 이온성 젤의 상온 이온 전도도는 9.1 ± 0.5 mS/cm였고, 이를 통하여 본 발명에 따른 이온성 젤이 전기화학 장치에서 고상 전해질로 사용되기에 바람직하다는 것을 알 수 있다. 순수한 [EMI][TFSI]의 이온 전도도는 27 °C에서 9.8 mS/cm였다.

[0105] <스탬핑 전사를 이용한 박막 트랜지스터의 제조>

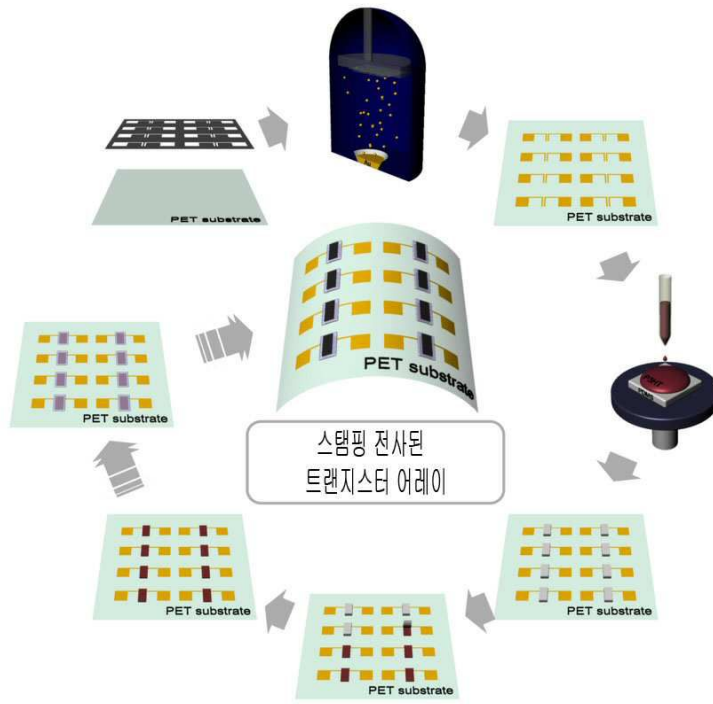
[0106] 상기한 방법을 통하여 투명한 플라스틱 PET 기판상에 박막 트랜지스터를 제조하였고, 그 결과물을 도 4에 나타내었다. 도 4를 통하여, 투명하고 가요성이 있는 플라스틱 PET 기판상에 스탬핑 전사방법을 이용하여 트랜지스터를 위한 각 층들이 적절히 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있다.

도면

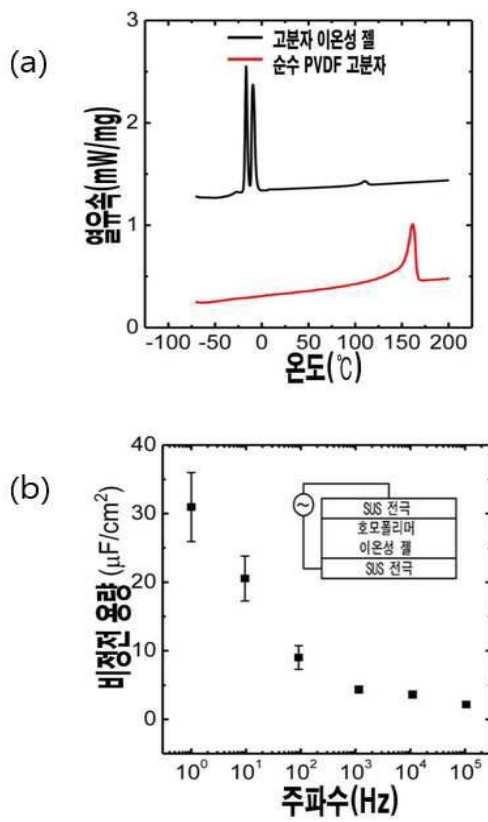
도면1



도면2



도면3



도면4

