(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 12 월 23 일 (23.12.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/256715 A1

(51) 국제특허분류:
C09D 181/06 (2006.01) *B05D 1/00* (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/006486

(22) 국제출원일: 2021 년 5 월 25 일 (25.05.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0072422 2020 년 6 월 15 일 (15.06.2020) KR

(71) 출원인: 서강대학교산학협력단 (**SOGANG UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION**) [KR/KR]; 04107 서울시 마포구 백범로 35, Seoul (KR).

(72) 발명자: 신관우 (**SHIN, Kwan Woo**); 06276 서울시 강남구 선릉로 221 404동 1204호, Seoul (KR). 베스나소움 (**VEASNA, Soum**); 04106 서울시 마포구 고산16길 36 301호, Seoul (KR). 권오선 (**KWON, Oh-Sun**); 16813 경기도 용인시 수지구 신봉2로 72 221동 504호, Gyeonggi-do (KR). 김창호 (**KIM, Chang Ho**); 01821 서울시 노원구 노원로 29 2동 605호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 윤대웅 (**YOON, Dae Woong**); 08793 서울시 관악구 남부순환로 1922 603호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

WO 2021/256715 A1

(54) **Title:** COMPOSITION FOR SURFACE MODIFICATION OF SUBSTRATE COMPRISING POLYETHERSULFONE AND SURFACE MODIFICATION METHOD USING SAME

(54) **발명의 명칭:** 폴리에테르설폰을 포함하는 기판 표면 개질용 조성물 및 이를 이용한 표면 개질 방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a composition for surface modification of a substrate comprising polyethersulfone (PES) and a surface modification method using same, wherein when surface modification is performed according to the present invention, an effect of increasing thermal stability for a flexible substrate is significantly excellent and a high-conductivity high-resolution printing pattern can be realized, and therefore, the present invention can be effectively used for surface modification of a substrate for electrode printing.

[다음 쪽 계속]

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES)을 포함하는 기판 표면 개질용 조성물 및 이를 이용한 표면 개질 방법에 관한 것으로서, 상기 본 발명에 따라 표면 개질을 수행하였을 경우 가요성(flexible) 기판에 대하여 열안정성을 증대시키는 효과가 월등히 우수하게 나타나 전도성 높은 고해상도 인쇄 패턴을 구현할 수 있으므로, 이를 효과적으로 전극 인쇄를 위한 기판의 표면 개질에 이용할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 폴리에테르설폰을 포함하는 기판 표면 개질용 조성물 및 이를 이용한 표면 개질 방법

기술분야

[1] 본 발명은 교육부의 지원 하에서 과제고유번호 1345315497, 세부과제번호 2018R1A6A1A03024940에 의해 이루어진 것으로서, 상기 과제의 연구관리전문기관은 한국연구재단, 연구사업명은 "이공학학술연구기반구축(R&D)", 연구과제명은 "분자 자가 조립 기반 기능성 인공세포 구현 (바이오계면연구소)", 주관기관은 서강대학교 산학협력단, 연구기간은 2020.03.01~2021.02.28이다.

[2] 또한 본 발명은 과학기술정보통신부의 지원 하에서 과제고유번호 1711110551, 세부과제번호 2019R1A2C2084638에 의해 이루어진 것으로서, 상기 과제의 연구관리전문기관은 한국연구재단, 연구사업명은 "개인기초연구(과기정통부)(R&D)", 연구과제명은 "바이오 분자 소재의 다차원 계층 구조 연구", 주관기관은 서강대학교 산학협력단, 연구기간은 2020.03.01~2021.02.28이다.

[3] 또한 본 발명은 환경부의 지원 하에서 과제고유번호 1485017114, 세부과제번호 ARQ202002024001에 의해 이루어진 것으로서, 상기 과제의 연구관리전문기관은 한국환경산업기술원, 연구사업명은 "수생태계 건강성 확보 기술개발사업(R&D)", 연구과제명은 " 분자생물학 기술 기반 유해 남조류 및 독소물질 동시 측정장치 개발", 주관기관은 광운대학교 산학협력단, 연구기간은 2020.04.22~2020.12.31이다.

[4] 본 특허출원은 2020년 6월 15일에 대한민국 특허청에 제출된 대한민국 특허출원 제10-2020-0072422호에 대하여 우선권을 주장하며, 상기 특허출원의 개시 사항은 본 명세서에 참조로서 삽입된다.

[5] 본 발명은 폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES)을 포함하는 기판 표면 개질용 조성물 및 이를 이용한 표면 개질 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 PES를 포함하는 표면 개질용 조성물을 제조하고 이를 스핀 코팅 및 상 전환(Phase inversion)하여 기판의 기질 특성에 관계없이 표면을 개질하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[6] 전도성 나노물질 잉크를 이용한 인쇄에 있어서, 전도성 나노물질 잉크의 특성은 나노 물질의 지름, 점성(Viscosity), 표면 장력 및 용매 타입에 의해 결정된다. 전도성 잉크는 은 나노로드, 은 나노입자 및 탄소 나노튜브 등을 포함하여 전기전도성의 나노물질 잉크로 제조될 수 있다.

[7] 최근에 이러한 전도성 잉크는 가요성(flexible) 디스플레이와 웨어러블

디바이스(Wearable device), 가요성 센서(flexible sensor) 또는 태양전지(solar cell)에 기반한 전도성 회로 및 기판을 손쉽게 프린팅 기법을 통하여 만드는 데 폭넓게 쓰여지는 추세이다.

[8] 프린팅 기법을 통해서 인쇄된 전도성 잉크의 경우 용매 및 점성을 부여하는 첨가제 때문에 바로 전도성을 나타낼 수는 없고, 프린팅 후 용매 및 첨가제를 제거하는 작업이 필요하며 온도를 가하여 이런 물질들을 제거하는 것이 가장 간단한 방법이다.

[9] 전통적인 열 소결에 있어서, 유기 함량을 분해하고 원자 상호 확산을 촉진하여 금속 충전제 사이에 금속 결합을 형성하기 위해서는 200℃ 이상의 고온 조건이 필요하다. 이러한 고온 조건은 폴리이미드(Polyimide; PI, Tm > 288℃)만이 견딜 수 있는 조건이나, 가요성 기판은 일반적으로 이러한 고온을 견딜 수 없다. 따라서, 가요성 기판을 이용할 때에는 소결 온도가 특히 중요하며, 기판의 기계적 또는 열적 열화를 피하기 위해서는 저온 소결이 필수적이다.

[10] 이런 전도성 잉크에 의한 프린팅 기법으로 회로를 만드는 경우에 있어서는 전도성 잉크 자체의 특성도 중요하지만, 잉크가 인쇄되는 기질에 의해서 인쇄 해상도 및 전도성 여부에 큰 영향을 주게 된다. 기질 상에 인쇄된 잉크를 수용하기 위한 흡수층이 없을 경우, 고해상도 또는 높은 전도성의 인쇄 패턴을 구현하기 어렵기 때문이다.

[11] 이러한 전도성 잉크가 인쇄되는 인쇄 기질의 특성은 낮은 표면 거칠기, 흡수층, 열 저항성, 습윤성 표면, 잉크 용매에 대한 안정성 및 가요성(flexible)에 의해 결정된다. 특히 인쇄 기질의 표면 거칠기가 높을 경우 프린팅 인쇄면에서 전도성 물질이 서로 연결되지 못하게 되어 전자가 이동함에 있어서 저항이 커지게 되는 방해물로 작용하여 회로의 단선이 발생되게 되는 원인이 된다.

[12] 따라서 전도성 잉크를 끊기지 않게 잘 프린팅하는 것도 중요하지만 또한 프린팅 이후 온도를 올려 잉크 솔벤트를 소결(sintering)시킴으로써 인쇄된 잉크가 전도성을 갖게 해야 한다. 나노물질 잉크를 사용한 프린팅 기법을 사용하여 효율적인 전기전도성을 확보하기 위해서는 인쇄 기질의 표면 거칠기를 낮출 필요가 있다.

[13] 그리고 이러한 가요성 필름은 불활성이고 고도로 소수성인 표면을 특징으로 한다. 친수성(예: 수성) 유체(용액, 서스펜션, 잉크 등)는 이러한 표면에서 "로터스 효과"로 인해 튀어 오른다. 그러나, 전체 전자 장치의 제조를 위해, 또한 일반적으로 동일한 기판 표면 상에 기능성 재료를 증착시키기 위해서는 유기용매계 및 수계 유체가 필요하다.

[14] 결과적으로, 고유의 표면 소수성 및/또는 불활성을 감소시키기 위한 표면 개질이 필요하며 폴리이미드 기판은 일반적으로 유기용매계 및 수계 유체 모두와의 연속적이고 균일한 증착을 허용하기 위해 필요하다. 전통적으로, 폴리이미드 기판은 플라즈마 및 이온 빔 에칭, UV/오존 노출, 산 및/또는 베이스 처리, 및 레이저 삭마(ablation)을 포함하는 다수의 방법으로 표면 개질될 수

있으나 복잡한 장비가 추가적으로 필요하고 혹은 위험한 산 염기 등의 화학약품 반응 공정이 필요하다는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 이에 본 발명자들은 폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES)을 포함하는 기판 표면 개질용 조성물을 이용하여 표면 개질을 수행하였을 경우 가요성(flexible) 기판에 대하여 열안정성을 증대시키는 효과가 월등히 우수한 것을 확인하였다.

[16] 이에, 본 발명의 목적은 PES 및 유기용매를 10:90 내지 30:70의 중량비로 포함하는 기판 표면 개질용 조성물을 제공하는 것이다.

[17] 본 발명의 다른 목적은 PES 및 유기용매를 10:90 내지 30:70의 중량비로 포함하는 기판 표면 개질용 조성물로 표면 개질된 기판을 제공하는 것이다.

[18] 본 발명의 또 다른 목적은 다음의 단계를 포함하는 기판 표면 개질 방법을 제공하는 것이다:

[19] PES를 유기용매에 10 내지 30 wt%로 용해시키는 PES 용액 준비 단계;

[20] PES 용액을 기판에 코팅하는 코팅 단계; 및

[21] 코팅된 기판을 물에 침지시켜 상 전환(Phase inversion)시키는 상 전환 단계.

[22] 본 발명의 또 다른 목적은 PES 및 유기용매의 기판 표면 개질 용도에 관한 것이다.

기술적 해결방법

[23] 본 발명은 폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES)을 포함하는 기판 표면 개질용 조성물 및 이를 이용한 표면 개질 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따라 표면 개질을 수행하였을 경우 가요성(flexible) 기판에 대하여 열안정성을 증대시키는 효과가 월등히 우수하게 나타난다.

[24] 본 발명자들은 PES를 이용하는 표면 개질 방법을 이용할 시 기질에 상관없이 스핀 코팅 방식을 이용하여 간단히 코팅하는 방법만으로 나노 다공성을 가지는 친수성 표면 개질이 가능하므로, 전도성 잉크를 사용한 프린팅에 있어서 최적의 기질 조건을 만들어 주는 기술임을 확인하였다. 또한 PES 폴리머(polymer)는 높은 열안정성(Tg(glass transition temperature): 190~230℃, Tm(melting points): 520℃)을 가지고 내화학성 특성을 보여주기 때문에, 가요성 필름에 적용하면 열안정성을 증대시켜줄 수 있으므로 이를 이용한 표면 개질을 통하여 고온 소결에 있어서 어느 정도 안정성을 부여할 수 있었다.

[25] 이하 본 발명을 더욱 자세히 설명하고자 한다.

[26] 본 발명의 일 양태는 PES 및 유기용매를 10:90 내지 30:70, 10:90 내지 25:75 또는 10:90 내지 20:80, 예를 들어, 10:90 내지 15:85의 중량비로 포함하는 기판 표면 개질용 조성물이다.

[27] PES의 농도가 낮으면 표면 개질된 기판에 형성되는 다공성 층의 기공이 커지고, PES의 농도가 높으면 기공이 작아진다.

[28] 유기용매는 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide; DMF) 및 에탄올을 99:1 내지 95:5, 98:2 내지 95:5 또는 97:3 내지 95:5, 예를 들어, 96:4 내지 95:5의 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

[29] 에탄올은 공용매로 사용될 수 있다. 에탄올의 함량이 높아지면 표면 개질된 기판에 형성되는 다공성 층의 기공이 작아진다.

[30] 기판은 종이, 폴리이미드(polyimide; PI), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate; PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate; PEN), 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane; PDMS) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기질인 것일 수 있다.

[31] 본 발명의 다른 양태는 PES 및 유기용매를 10:90 내지 30:70, 10:90 내지 25:75 또는 10:90 내지 20:80, 예를 들어, 10:90 내지 15:85의 중량비로 포함하는 기판 표면 개질용 조성물로 표면 개질된 기판이다.

[32] 유기용매는 DMF 및 에탄올을 99:1 내지 95:5, 98:2 내지 95:5 또는 97:3 내지 95:5, 예를 들어, 96:4 내지 95:5의 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

[33] 표면 개질된 기판은 표면에 다공성 층이 형성된 것일 수 있고, 상기 다공성 층의 두께는 5 내지 20 um인 것일 수 있고, 예를 들어, 10 내지 15 um인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[34] 기판은 종이, PI, PET, PEN, PDMS 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기질인 것일 수 있다.

[35] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 방법에 따라 표면 개질된 기판은 표면에 전도성 잉크를 이용하여 인쇄된 전극으로서 사용될 수 있다.

[36] 본 발명의 또 다른 양태는 다음의 단계를 포함하는 기판 표면 개질 방법이다:

[37] PES를 유기용매에 10 내지 30 wt%로 용해시키는 PES 용액 준비 단계;

[38] PES 용액을 기판에 코팅하는 코팅 단계; 및

[39] 코팅된 기판을 물에 침지시켜 상 전환(Phase inversion)시키는 상 전환 단계.

[40] 상기 코팅 단계는 스핀 코팅 또는 바 코팅 방식으로 수행될 수 있다. 스핀 코팅 방식은 넓은 면적, 또는 실리콘 웨이퍼의 크기가 10 cm 이상인 경우에 코팅하기에는 적합하지 않다. 바 코팅 방식을 이용하는 경우, 바의 높이를 조정함으로써 코팅의 두께를 제어할 수 있다.

[41] PES 용액 준비 단계는 PES를 유기용매에 10 내지 25 wt% 또는 10 내지 20 wt%, 예를 들어, 10 내지 15 wt%로 용해시키는 것일 수 있다.

[42] 유기용매는 DMF 및 에탄올을 99:1 내지 95:5, 98:2 내지 95:5 또는 97:3 내지 95:5, 예를 들어, 96:4 내지 95:5의 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

[43] 스핀 코팅 방식을 이용할 경우, 상기 코팅 단계는 다음 단계를 포함하는 것일 수 있다:

[44] 200 내지 500 rpm으로 5 내지 15초 동안 스핀 코팅하는 제1 스핀 코팅 단계; 및

[45] 500 내지 2,000 rpm으로 50 내지 100초 동안 스핀 코팅하는 제2 스핀 코팅 단계.

[46] 제1 스핀 코팅 단계는 적하된 물질을 넓게 퍼지도록 하는 단계이고, 제2 스핀 코팅 단계는 적하되어 넓게 퍼진 물질이 일정한 두께를 갖도록 조절하는 단계로서 이를 위하여 제1 스핀 코팅 단계와 회전 속도 조건을 달리하여 수행할 수 있다.

[47] 제1 스핀 코팅 단계는 예를 들어, 200 rpm으로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[48] 제1 스핀 코팅 단계는 예를 들어, 10초 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[49] 제2 스핀 코팅 단계에서 1,000 rpm 이상으로 속도를 높여 회전 시 코팅되는 두께는 약 10 um 미만으로 형성되고, 속도를 낮추어 회전 시 코팅되는 두께는 더 두꺼워진다. 예를 들어, 1,000 rpm으로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[50] 제2 스핀 코팅 단계는 예를 들어, 60초 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[51] 상 전환 단계는 20 내지 25℃ 조건인 실온에서 수행되는 것일 수 있고, 예를 들어, 25℃ 조건에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[52] 기판은 종이, PI, PET, PEN, PDMS 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기질인 것일 수 있다.

발명의 효과

[53] 본 발명은 폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES)을 포함하는 기판 표면 개질용 조성물 및 이를 이용한 표면 개질 방법에 관한 것으로서, 상기 본 발명에 따라 표면 개질을 수행하였을 경우 가요성(flexible) 기판에 대하여 열안정성을 증대시키는 효과가 월등히 우수하게 나타나 전도성 높은 고해상도 인쇄 패턴을 구현할 수 있으므로, 이를 효과적으로 전극 인쇄를 위한 기판의 표면 개질에 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[54] 도 1은 폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES) 코팅 기판의 제조 과정을 보여주는 모식도이다.

[55] 도 2a는 기질 없이 제조된 PES 코팅 필름을 나타낸 사진이다.

[56] 도 2b는 기질을 유리로 하여 제조된 PES 코팅 기판을 나타낸 사진이다.

[57] 도 2c는 기질을 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane; PDMS)로 하여 제조된 PES 코팅 기판을 나타낸 사진이다.

[58] 도 3a는 인쇄용지 기반으로 제조된 PES 코팅 기판이다.

[59] 도 3b는 모조지 기반으로 제조된 PES 코팅 기판이다.

[60] 도 3c는 인쇄용 색지 기반으로 제조된 PES 코팅 기판이다.

[61] 도 4a는 인쇄용지에 PES 코팅을 수행하기 전의 표면 거칠기를 관찰한 주사전자현미경(Scanning electron microscopy; SEM) 사진이다.

[62] 도 4b는 인쇄용지에 PES 코팅을 수행하여 제조된 PES 코팅 기판의 표면을 배율 x 1,000으로 관찰한 SEM 사진이다.

[63] 도 4c는 인쇄용지에 PES 코팅을 수행하여 제조된 PES 코팅 기판의 표면을 배율 x 60,000으로 관찰한 SEM 사진이다.

[64] 도 5는 인쇄용지에 PES 코팅을 수행하여 제조된 PES 코팅 기판의 표면에서 증류수 및 은 나노입자(nanoparticle; AgNP) 잉크의 접촉각을 나타낸 사진이다.

[65] 도 6a는 인쇄용지에 PES 코팅을 수행하여 제조된 PES 코팅 기판의 단면을 배율 x 1,000으로 관찰한 SEM 사진이다.

[66] 도 6b는 인쇄용지에 PES 코팅을 수행하여 제조된 PES 코팅 기판의 단면을 배율 x 4,000으로 관찰한 SEM 사진이다.

[67] 도 6c는 인쇄용지에 PES 코팅을 수행하여 제조된 PES 코팅 기판의 단면을 배율 x 25,000으로 관찰한 SEM 사진이다.

[68] 도 7은 PES 코팅 기판에 AgNP 잉크로 인쇄된 패턴을 나타낸 사진이다.

[69] 도 8은 PES 코팅 기판에 AgNP 잉크로 인쇄한 후의 단면을 촬영한 SEM 사진이다.

[70] 도 9는 PES 코팅 기판에 AgNP 잉크로 인쇄한 후 소결함에 따른 전기 저항 측정 결과 그래프이다.

[71] 도 10은 (a) 인쇄용지, (b) PES 펠릿, (c) 인쇄용지에 PES 코팅하여 제조된 상 전환(Phase inversion) 이전의 기판, (d) 상 전환시킨 후 소결(sintering) 전의 기판, 및 (e) 상 전환 후 40분 동안 170℃에서 가열한 기판에 대한 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR) 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[72] 본 발명은 폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES) 및 유기용매를 10:90 내지 30:70의 중량비로 포함하는 기판 표면 개질용 조성물에 관한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[73] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[74] 본 명세서 전체에 걸쳐, 특정 물질의 농도를 나타내기 위하여 사용되는 "%"는 별도의 언급이 없는 경우, 고체/고체는 (중량/중량)%, 고체/액체는 (중량/부피)%, 그리고 액체/액체는 (부피/부피)%이다.

[75]

[76] **실시예 1: PES/종이 인쇄 기질의 제조**

[77] 용매로 사용하기 위하여 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide; 이하 DMF) 및 에탄올을 96:4의 중량비로 하는 유기용매를 제조하였다. 상기 유기용매를 기반으로 하여, 폴리에테르설폰(polyethersulfone; 이하 PES)을 15

wt% 포함하는 PES 용액을 교반기에서 500 rpm으로 혼합하는 오버나이트 조건으로 제조하였다.

[78] 도 1과 같이 제조된 PES 용액을 종이, 유리 기판 또는 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane; PDMS) 위에 적하하고, 스핀 코터(spin coater)를 이용하여 200 rpm/10 s(1st step), 1000 rpm/60 s(2nd step) 조건으로 한 번에 스핀 코팅하였다.

[79] 이후 용제 없이 증류수(distilled water; DI)가 담긴 수조(bath)에 침지시켜 25℃에서 상 전환(Phase inversion)하여 박막 코팅에 의한 기판의 표면 개질 및 유기용매 제거를 수행함으로써 PES 코팅 기판을 제조하였다. 제조된 PES 코팅 기판은 건조될 때까지 실온에서 보관하였다.

[80] 도 2a 내지 2c에서 확인할 수 있듯이, 유리 및 PDMS로 기질을 달리한 PES 코팅 기판은 높은 가요성을 나타내었다.

[81]

[82] **실시예 2: 제조된 PES 코팅 기판의 표면 거칠기 및 습윤성 확인**

[83] 실시예 1의 방법에 따라 인쇄용지, 모조지 및 인쇄용 색지 등 다양한 종류의 종이에 PES를 코팅하여 도 3a 내지 3c로 나타내었다. 이 중 인쇄용지에 PES 코팅을 수행하기 전후에 해당하는 표면 거칠기를 주사전자현미경(Scanning electron microscopy; SEM)을 통해 관찰하였다.

[84] 도 4a 내지 4c에서 확인할 수 있듯이, PES 코팅 전 인쇄용지 표면에 나타나는 섬유질로부터 발생하는 요철이 PES 코팅 이후에는 현저하게 감소하였다. 특히, 도 4c에서는 PES 코팅 기판이 나노 다공성 구조의 표면을 포함하는 것을 확인할 수 있었다.

[85] 또한, PES 코팅 표면에 액적을 위치시키고 접촉면에서 코팅 표면과 액적이 형성하는 접촉각(contact angle; CA)을 측정하여 습윤성을 확인하고자 하였다.

[86] 도 5에서 확인할 수 있듯이, PES로 코팅된 표면에서 증류수(distilled water, DI)는 CA 값이 75°AgNP 잉크는 약 15°이상으로 나타나 친수성 표면의 성질을 나타내었고, 습윤성이 높은 것으로 판단할 수 있었다.

[87]

[88] **실시예 3: 제조된 코팅 기판의 단면 확인**

[89] 실시예 2에서 제조된 PES 코팅 기판의 단면 중 특히 PES 매트릭스 영역을 배율 x 1,000, 4,000 및 25,000으로 하여 SEM으로 관찰하였다.

[90] 도 6a 내지 6c에서 확인할 수 있듯이, PES 매트릭스의 두께는 약 15 um 정도이고, 내부가 마이크로 기공 및 나노 기공으로 이루어진 다공성 특성을 나타내므로 나노물질 잉크를 흡수시키기 위한 용매 흡수층으로 사용하기에 용이할 것으로 예상되었다.

[91]

[92] **실시예 4: 제조된 코팅 기판의 인쇄성 및 전기전도성 확인**

[93] 실시예 2에서 제조된 PES 코팅 기판 위에, 디지털 플로터(digital plotter)로

구현된 1.0 mm 볼펜을 사용하여 AgNP 잉크((Silver jet ink, DGP 40LT-15C) was purchased from ANP (Advanced Nano Products com.). AgNP content: 30-35%. Solvent: TGME (Triethylene glycol monoethyl ether))를 실루엣 형태로 인쇄하였다. 잉크는 은 나노 입자 및 탄소 나노 튜브를 사용하여 비접촉 및 접촉 인쇄 모드를 사용하여 기판 상에 인쇄하였다.

[94] 도 7에서 확인할 수 있듯이, 인쇄된 패턴은 허용가능한 해상도를 나타내었다.

[95] 도 8에서 확인할 수 있듯이, PES 코팅 기판에 AgNP 잉크로 인쇄가 이루어진 후, 기판 표면에 존재하는 마이크로 기공이 붕괴된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 잉크의 용매가 다공성 층의 마이크로 기공으로 흡수되었기 때문인 것으로 판단되었다.

[96] 잉크에 함유된 은나노입자는 PES 표면의 기공보다 입자가 크기 때문에 다공성 층의 표면에 응집되어 있는 형태를 관찰할 수 있다. 이러한 이유에서 인쇄된 잉크가 전도성 특성을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

[97] 이어서 PES 코팅 기판에 AgNP 잉크로 인쇄된 실루엣에 대하여, 170℃에서 40분 동안 소결(sintering)하면서 인쇄된 패턴의 전기저항을 측정하여 전기전도성을 측정하였다. 전기저항 측정은 Keithey 사의 2400 SourceMeter를 장비를 이용하였다.

[98] 두 전극탐침(probes)을 이용하여 인쇄된 패턴(실루엣)의 양 끝에서 저항을 측정한 후, 측정된 길이(패턴의 길이)로 나누어 저항 값을 측정하였다. 수차례 측정하여 그래프 Y 값인 평균값을 취하였다(Avg.(평균) line resistance (Ω/cm)).

[99] 도 9에서 확인할 수 있듯이, 소결 시간(sintering time)은 매우 짧았으며 1분의 매우 짧은 시간안에 저항 값이 전도성을 가질 수 있는 정도의 15 (Ω/cm) 이내로 낮아졌으며 10 내지 20분 정도 경과한 후에는 전기 저항이 감소한 일정한 지점인 5 내지 10(Ω/cm) 범위의 저항(반도체 정도의 전도성)에 해당하는 전기전도도를 나타내었다. 이 값은 시간이 더 경과되어도 변화 없이 일정하였다.

[100] 고온 조건에서의 경화 이후에도 PES 코팅 기판의 표면이 손상되지 않았고, 이로부터 PES 코팅이 고온에서 안정적인 구조를 유지함을 입증할 수 있었다.

[101]

[102] **실시예 5: 제조된 코팅 기판의 분광 스펙트럼 분석**

[103] 앞선 실시예에서 제시된 방법에 따라 준비된 (a) 인쇄용지, (b) PES 펠릿, (c) 인쇄용지에 PES 코팅하여 제조된 상 전환 이전의 기판, (d) 상 전환시킨 후 소결 전의 기판, 및 (e) 상 전환 후 40분 동안 170℃에서 가열한 기판을 준비하여 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR) 스펙트럼 분석을 수행하였다.

[104] FT-IR 분광 스펙트럼은 현미경을 포함한 반사형 FT-IR 모드에서 샘플 표면에 입사된 적외선 광원이 표면에서 반사되는 적외선 분광 스펙트럼 (FT-IR spectrum)을 측정하는 방식으로 분석하였고, 이로부터 샘플 표면의 작용기 변화에 대한 특성을 확인하였다.

[105] 도 10에서 확인할 수 있듯이, (a)에서는 인쇄용지에 의해서 적외선 흡수되는 스펙트럼 모양을 확인할 수 있고, (b)에서는 상용으로 판매되는 PES 펠릿에 대한 적외선 흡수 스펙트럼을 확인할 수 있으며, PES에 해당하는 C=C 탄소 더블 결합에 의해 나타나는 흡수피크를 볼 수 있다.

[106] 다음 흡수스펙트럼은 PES 코팅된 표면과 비교하여 PES 코팅여부 및 PES 유무 확인을 비교할 수 있는 대조군 스펙트럼으로 볼 수 있다. (c)의 경우는 인쇄용지에 PES와 DMF(EtOH) 유기용매를 포함한 상태에서 코팅한 후, 상 전환 이전의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 나타내고 있으며 PES 흡수스펙트럼인 C=C 작용기와 함께 유기용매 DMF에서 나타나는 C=O 작용기 흡수스펙트럼과 에탄올의 -OH 작용기 스펙트럼을 같이 볼 수 있다. 이는 코팅 직후 코팅 표면에 PES 폴리머(polymer)와 함께 유기용매도 같이 존재함을 알 수 있다.

[107] 그러나 (d) 상 전환 이후 상온에서 건조시킨 상태에서는 유기용매가 씻겨 없어진 상태의 PES 코팅만의 흡수 스펙트럼을 볼 수 있으며, 이것은 대조군 (b) PES 펠릿의 PES 흡수스펙트럼과 비교하여 비슷한 흡수스펙트럼 위치와 스펙트럼 패턴을 보여주고 있음을 알 수 있다.

[108] 그리고 (e)의 경우는 상 전환후 40분 동안 170℃에서 소결한 후의 흡수스펙트럼을 측정한 결과로, 170℃의 열처리 후에도 (d)의 PES 스펙트럼과 유의한 차이가 없음을 확인할 수 있고, 이와 같이 열에 의해 PES의 손상 및 변형이 없이 표면의 코팅된 상태로 유지됨을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[109] 본 발명은 폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES)을 포함하는 기판 표면 개질용 조성물 및 이를 이용한 표면 개질 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 PES를 포함하는 표면 개질용 조성물을 제조하고 이를 스핀 코팅 및 상 전환(Phase inversion)하여 기판의 기질 특성에 관계없이 표면을 개질하는 방법에 관한 것이다.

청구범위

[청구항 1] 폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES) 및 유기용매를 10:90 내지 30:70의 중량비로 포함하는 기판 표면 개질용 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 유기용매는
N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide; DMF) 및 에탄올을 99:1 내지 95:5의 중량비로 포함하는 것인, 기판 표면 개질용 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 기판은 종이, 폴리이미드(polyimide; PI), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate; PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate; PEN),
폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane; PDMS) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기질인 것인, 기판 표면 개질용 조성물.

[청구항 4] 폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES) 및 유기용매를 10:90 내지 30:70의 중량비로 포함하는 기판 표면 개질용 조성물로 표면 개질된 기판.

[청구항 5] 제4항에 있어서, 유기용매는
N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide; DMF) 및 에탄올을 99:1 내지 95:5의 중량비로 포함하는 것인, 기판.

[청구항 6] 제4항에 있어서, 표면 개질된 기판은 표면에 다공성 층이 형성된 것인, 기판.

[청구항 7] 제6항에 있어서, 다공성 층의 두께는 5 내지 20 um인 것인, 기판.

[청구항 8] 제4항에 있어서, 기판은 종이, 폴리이미드(polyimide; PI), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate; PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate; PEN),
폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane; PDMS) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기질인 것인, 기판.

[청구항 9] 다음의 단계를 포함하는 기판 표면 개질 방법:
폴리에테르설폰(polyethersulfone; PES)을 유기용매에 10 내지 30 wt%로 용해시키는 PES 용액 준비 단계;
PES 용액을 기판에 코팅하는 코팅 단계; 및
코팅된 기판을 물에 침지시켜 상 전환(Phase inversion)시키는 상 전환 단계.

[청구항 10] 제9항에 있어서, 유기용매는
N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide; DMF) 및 에탄올을 99:1 내지 95:5의 중량비로 포함하는 것인, 기판 표면 개질 방법.

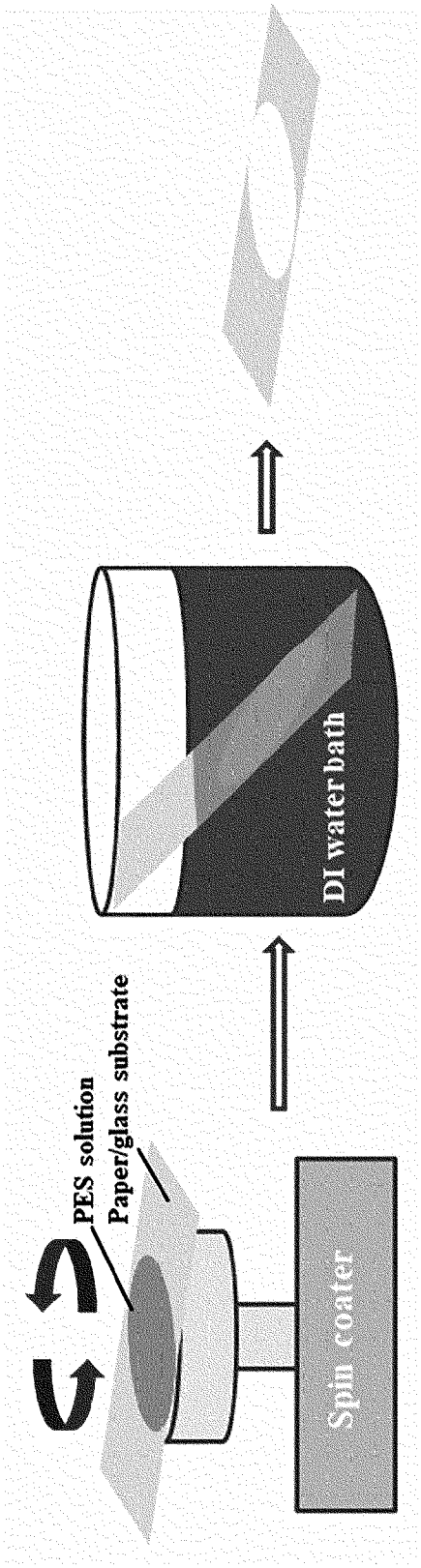
[청구항 11] 제9항에 있어서, 코팅 단계는 다음 단계를 포함하는 것인, 기판 표면 개질 방법:
200 내지 500 rpm으로 5 내지 15초 동안 스핀 코팅하는 제1 스핀 코팅 단계; 및

500 내지 2,000 rpm으로 50 내지 100초 동안 스핀 코팅하는 제2 스핀 코팅 단계.

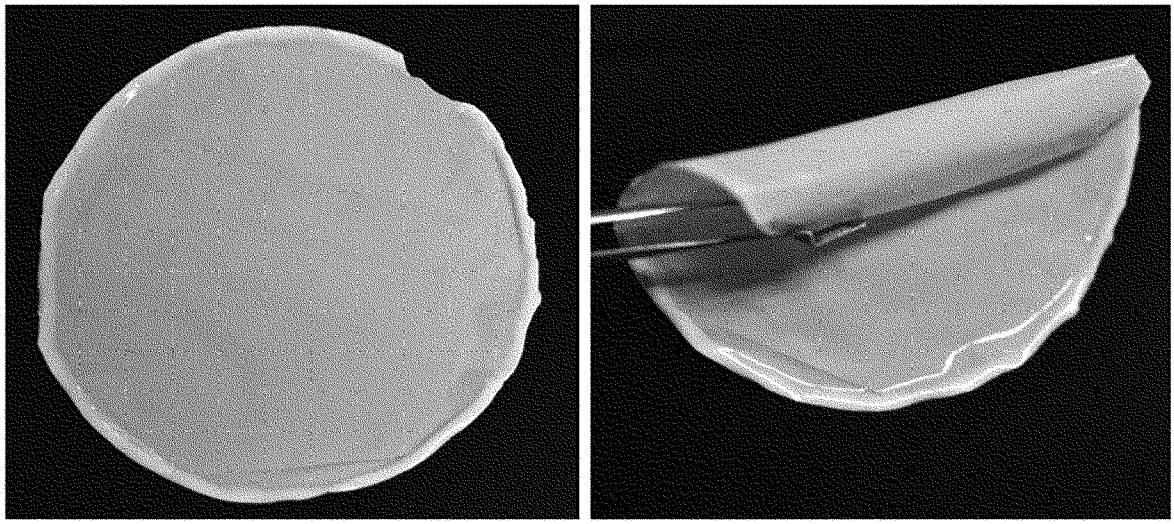
[청구항 12] 제9항에 있어서, 상 전환 단계는 20 내지 25℃ 조건에서 수행되는 것인, 기판 표면 개질 방법.

[청구항 13] 제9항에 있어서, 기판은 종이, 폴리이미드(polyimide; PI), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate; PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate; PEN), 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane; PDMS) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 기질인 것인, 기판 표면 개질 방법.

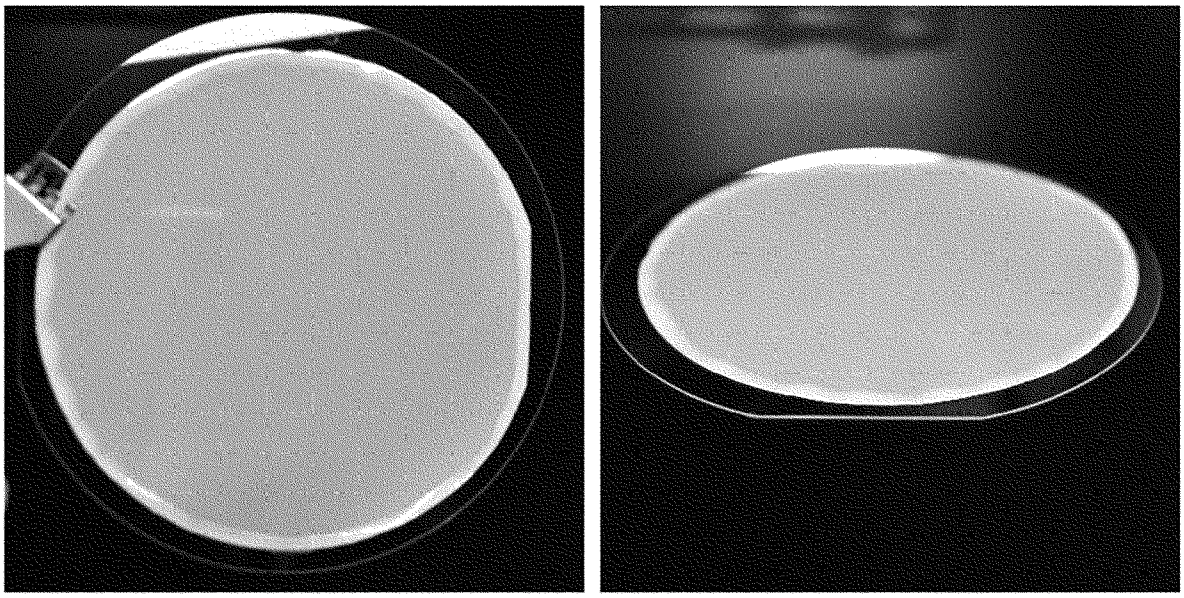
[도1]


PES solution
Paper/glass substrate
Spin coater
DI water bath

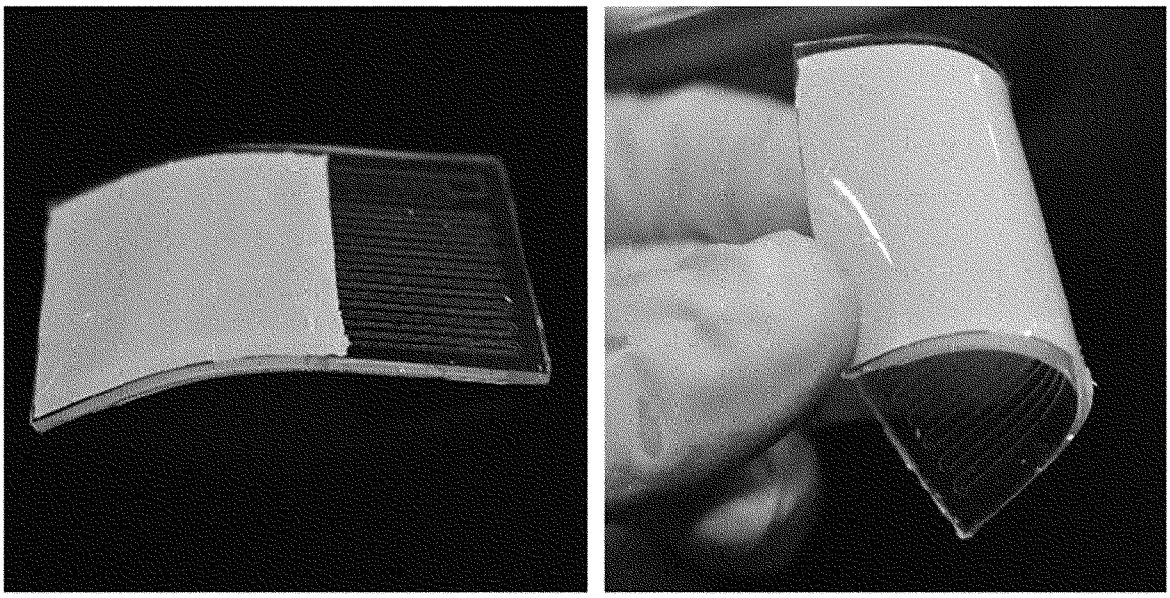
[도2a]



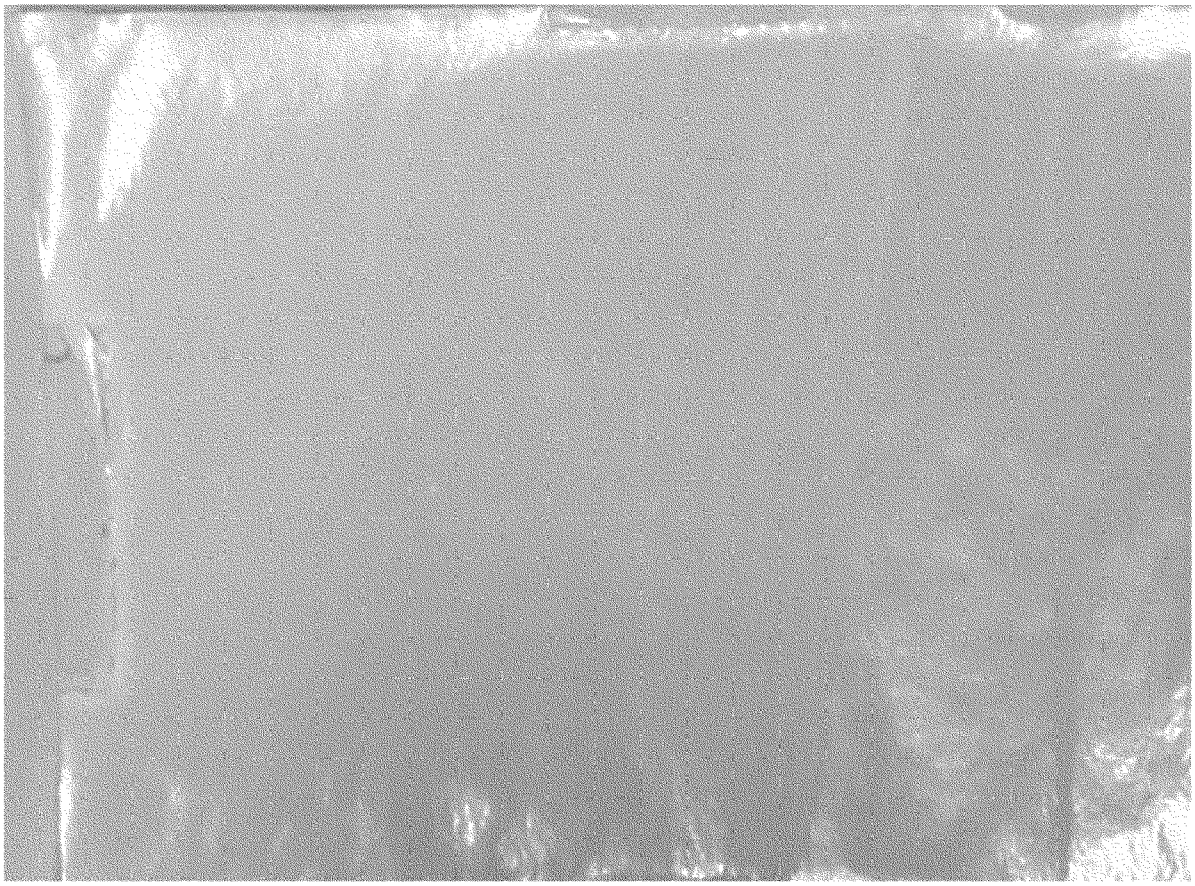
[도2b]



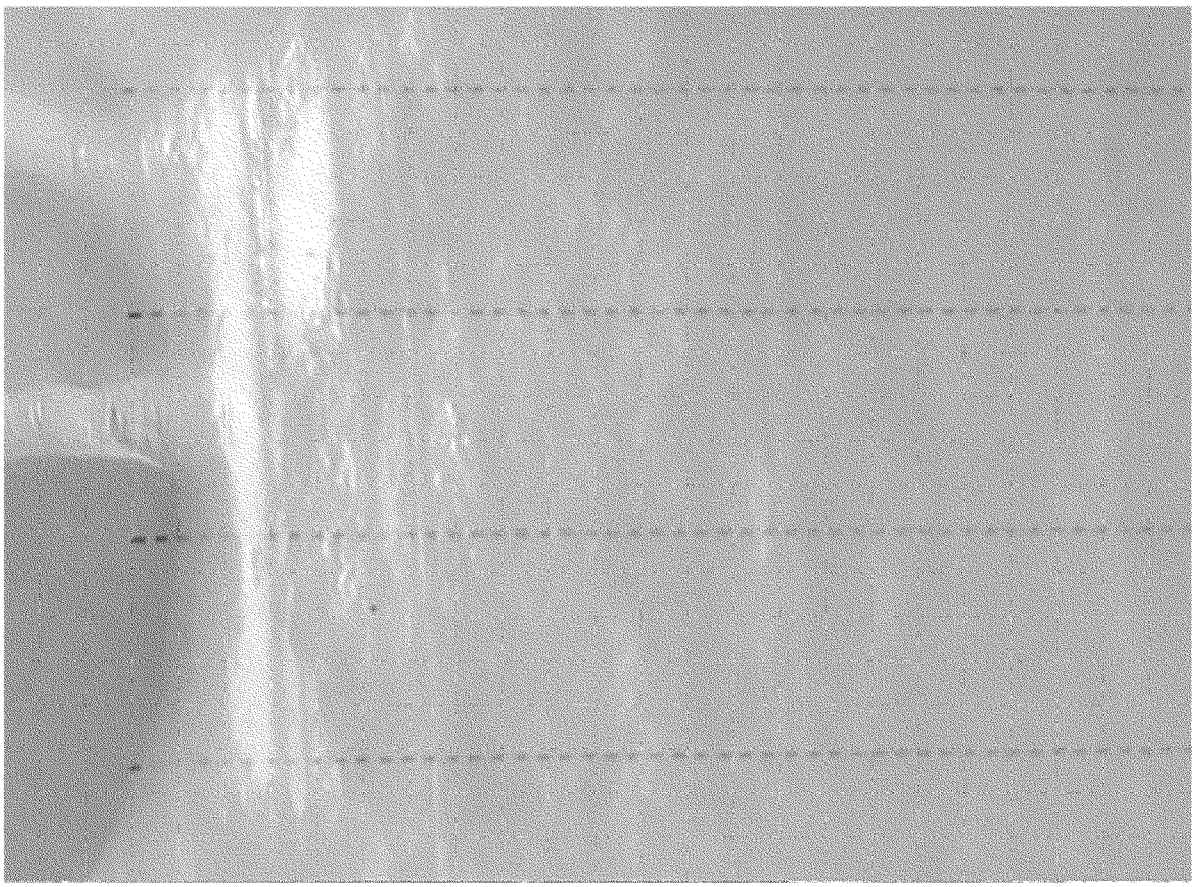
[도2c]



[도3a]



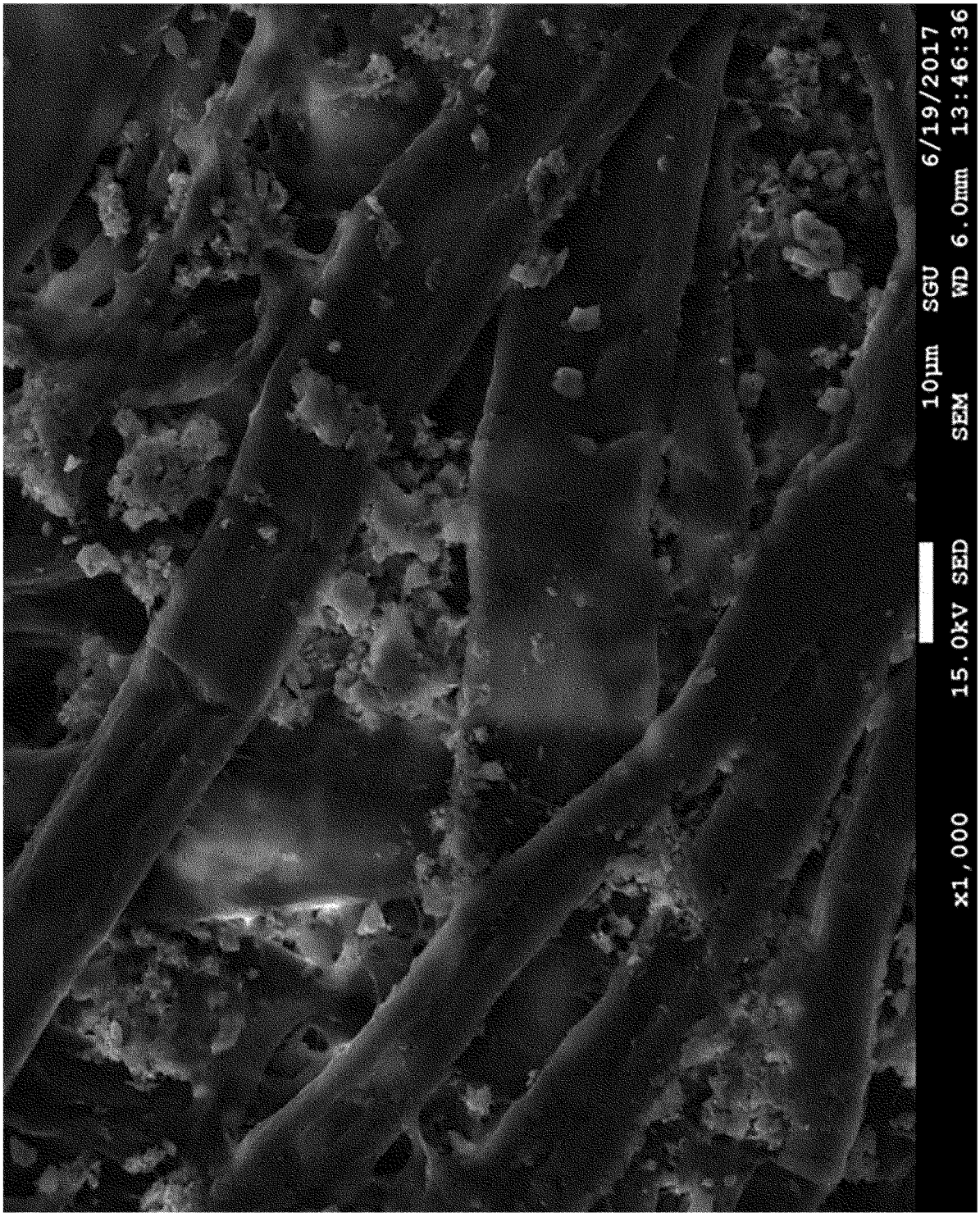
[도3b]



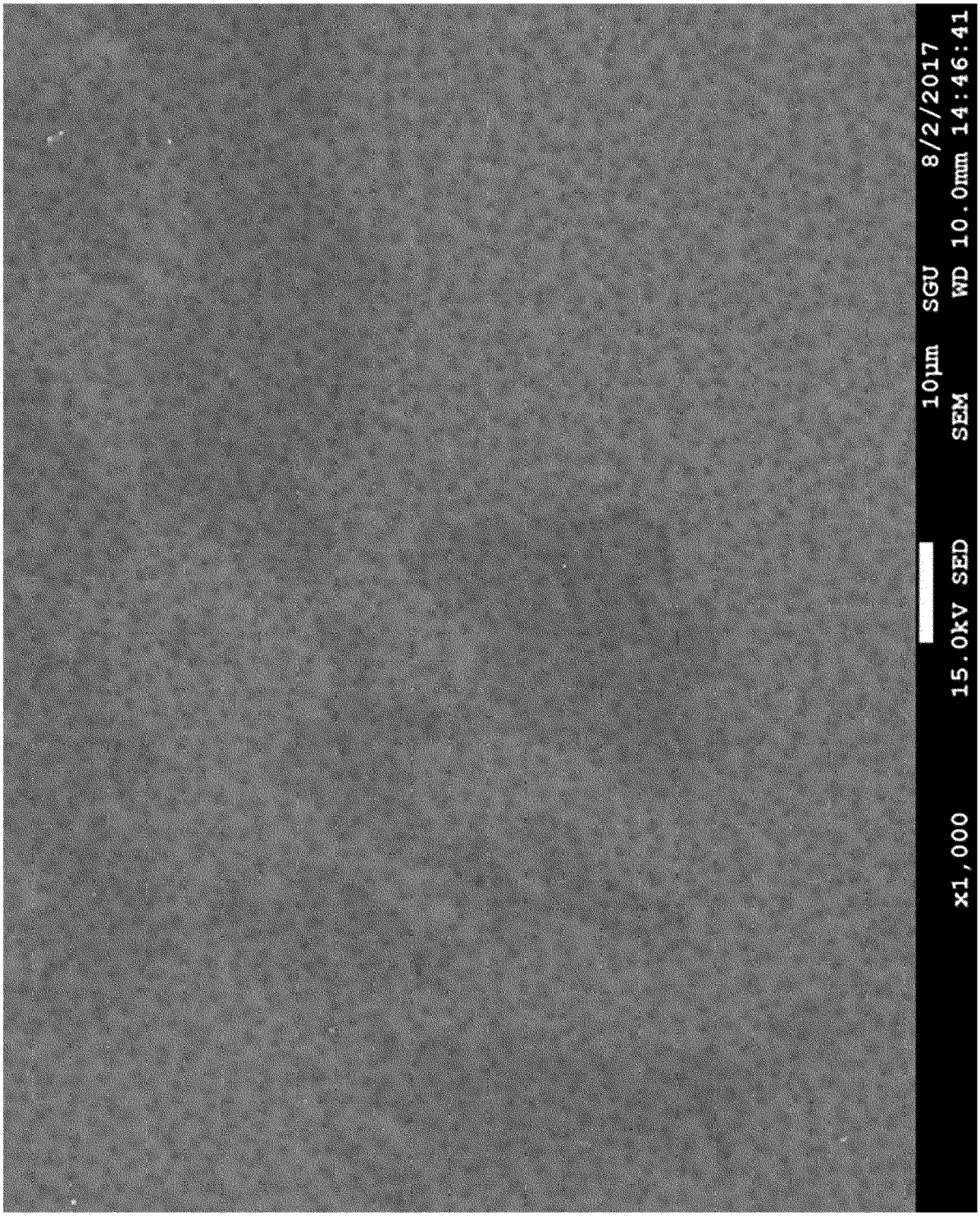
[도3c]



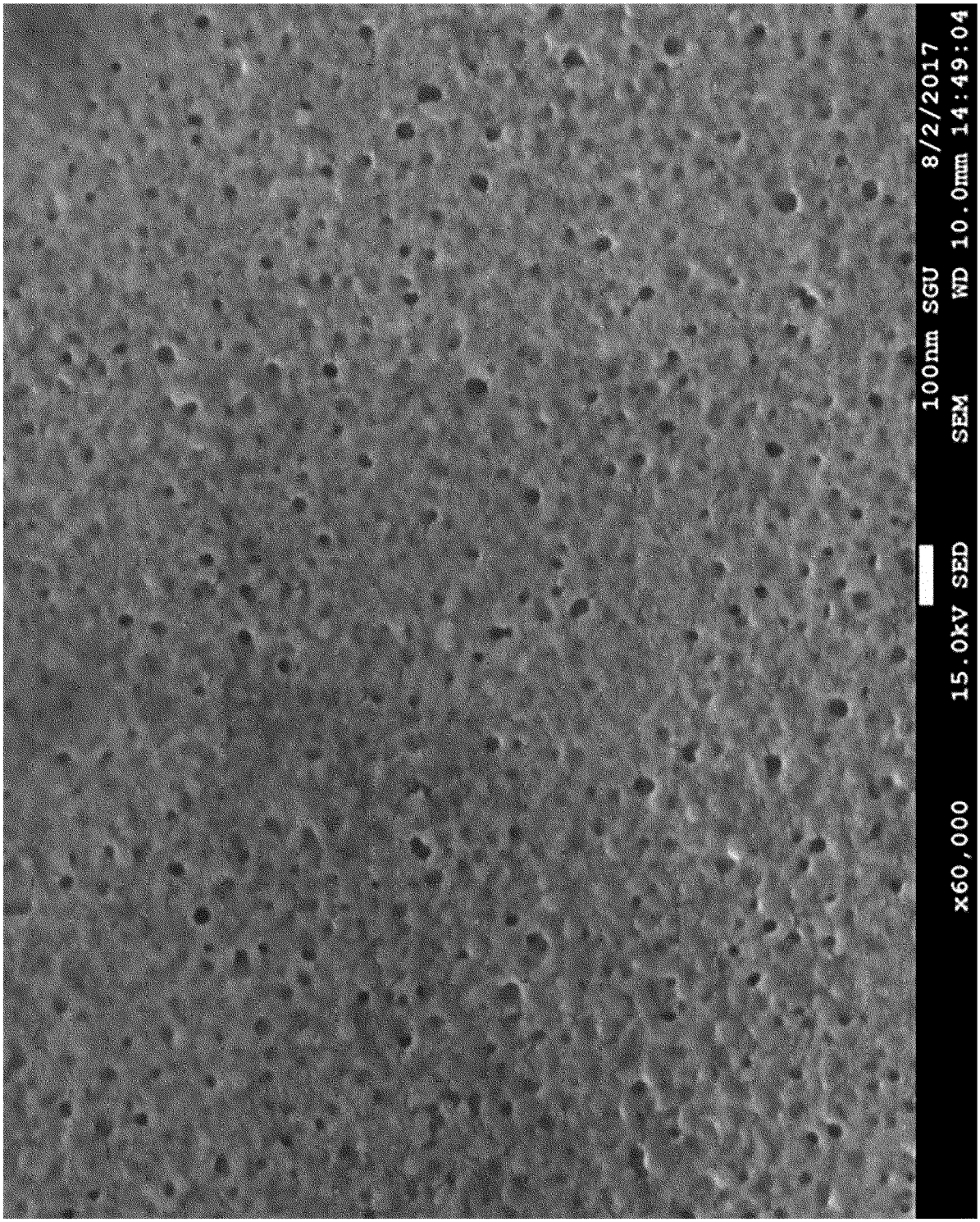
[도4a]



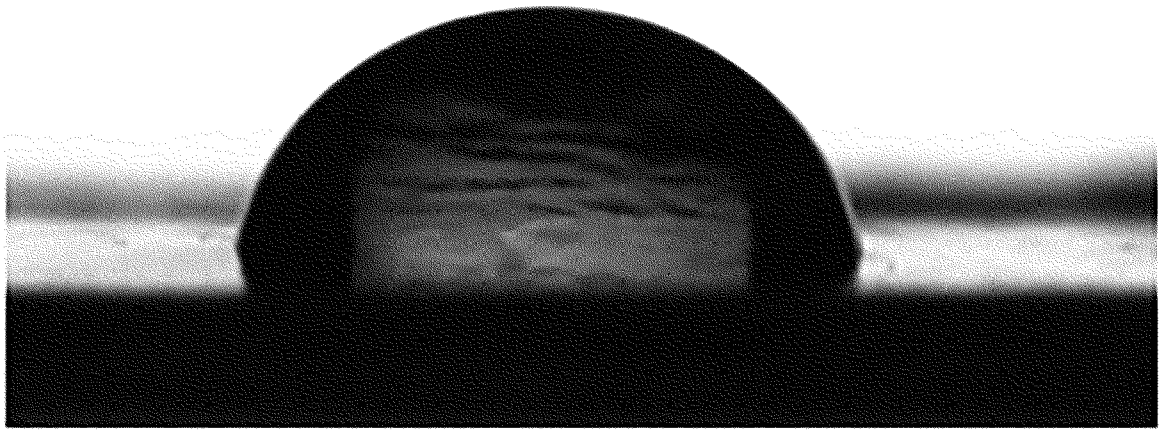
[도4b]



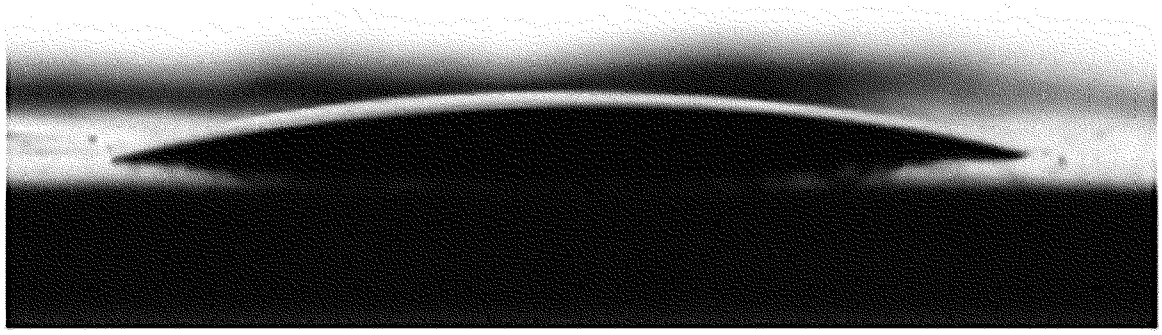
[도4c]



[도5]

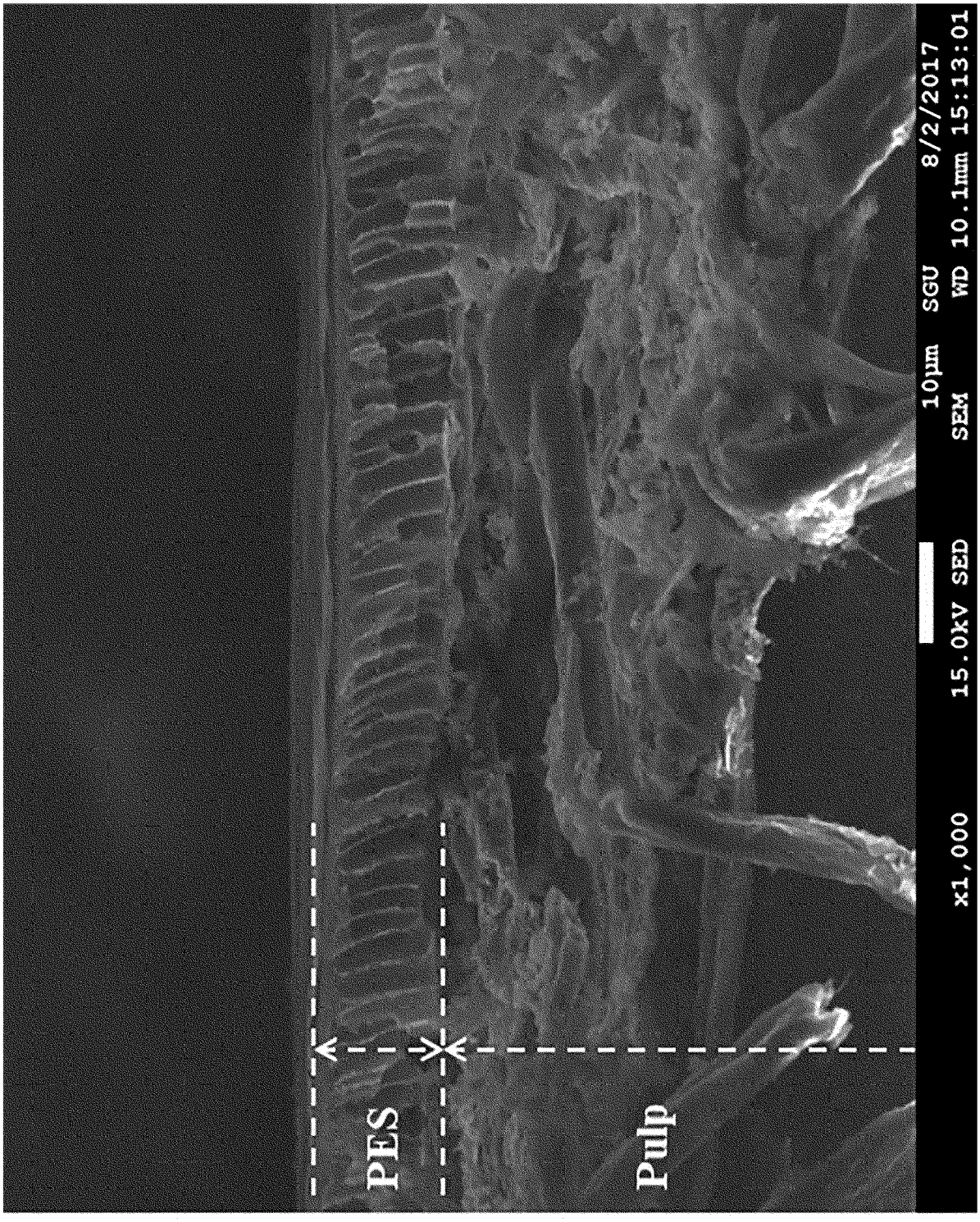


DI water, CA= 75°



AgNPs ink, CA= ≥15°

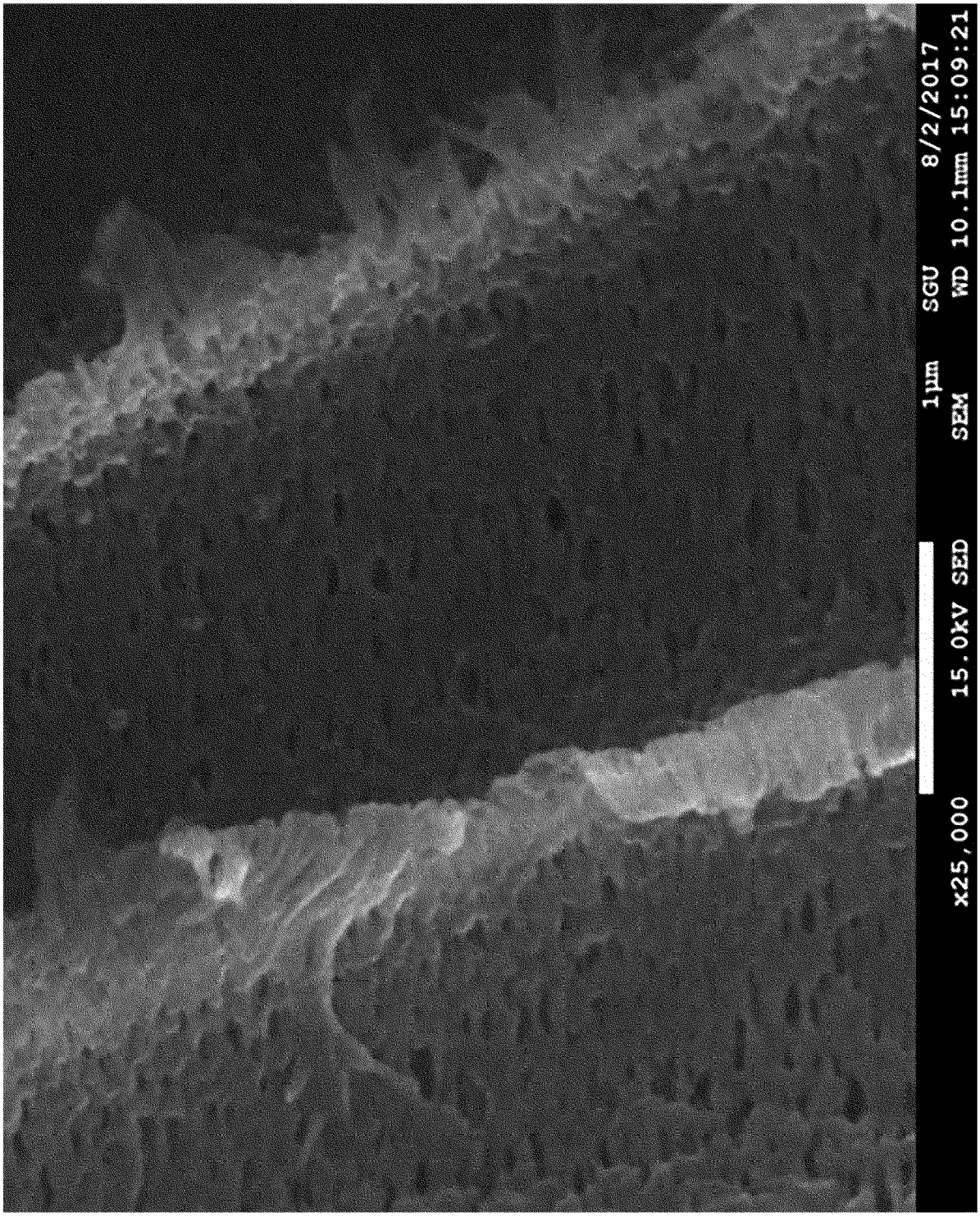
[도6a]



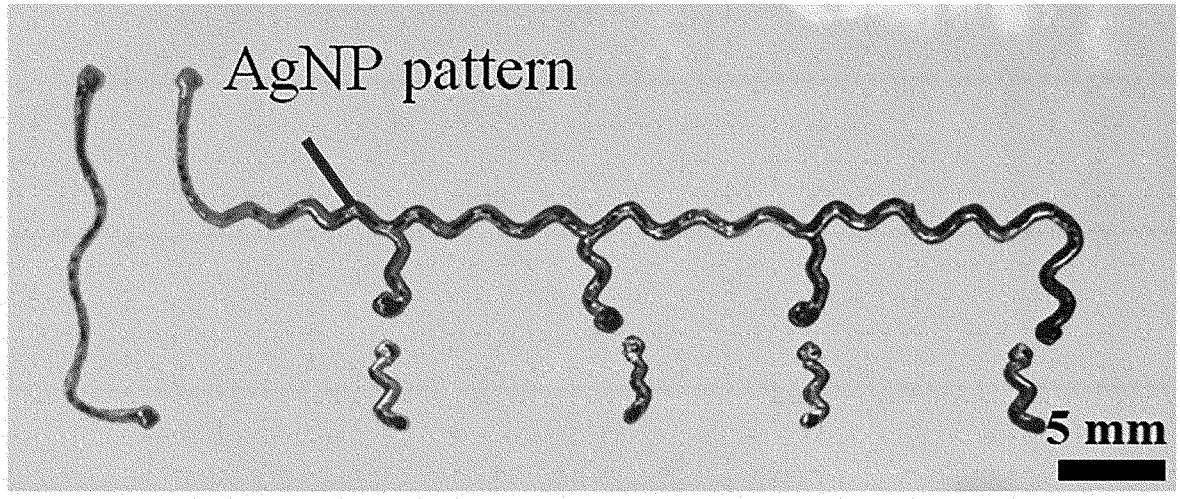
[도6b]



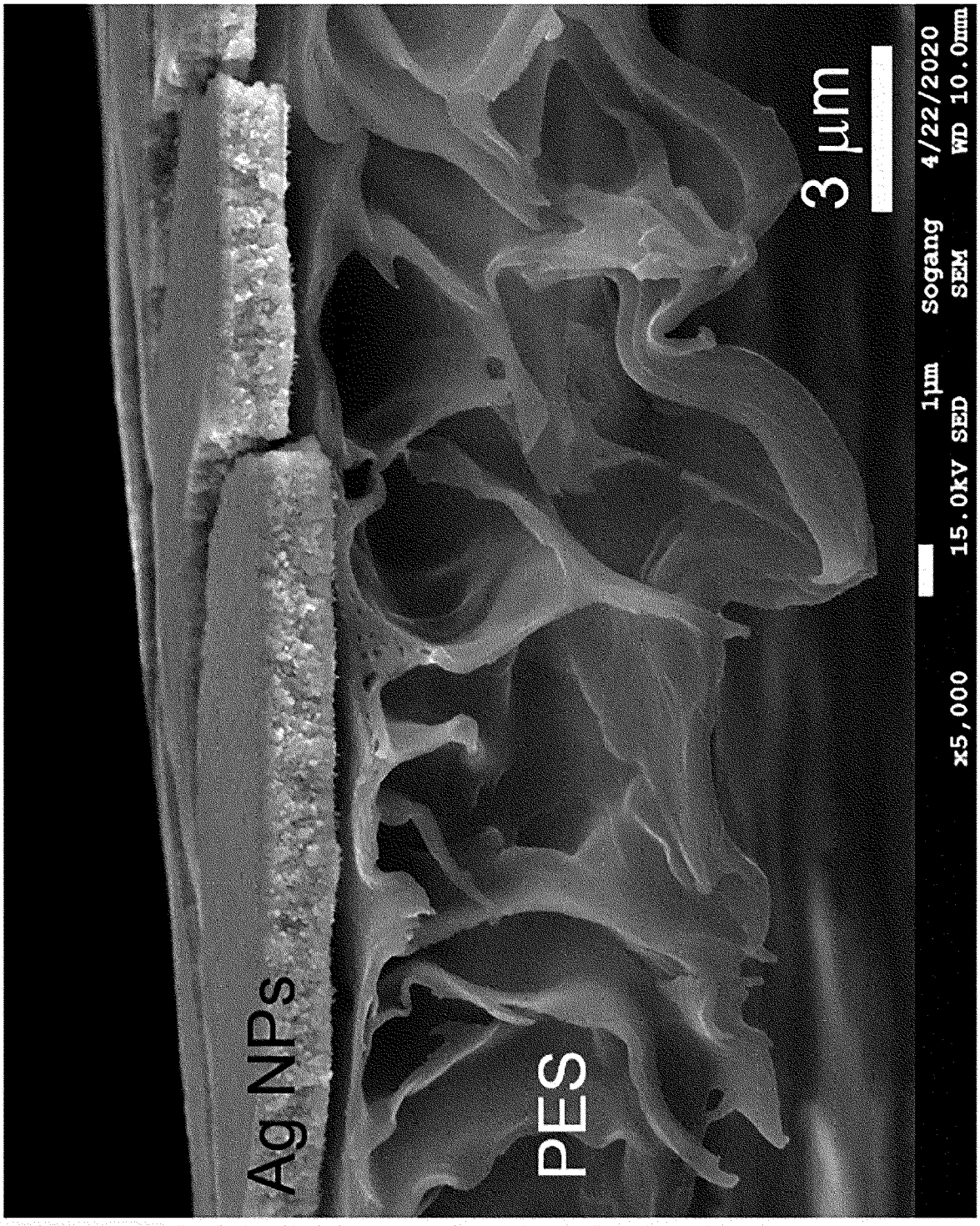
[도6c]



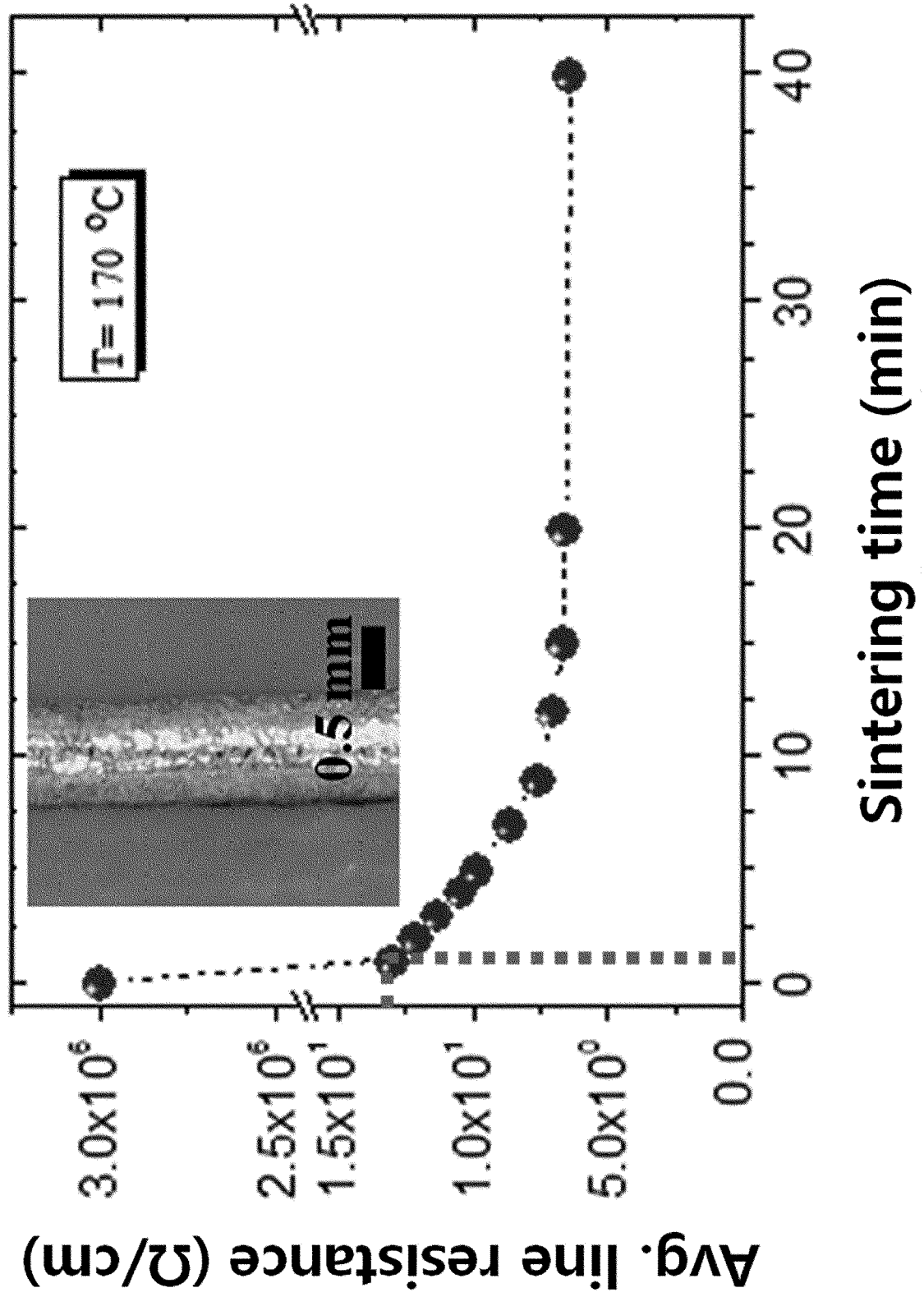
[도7]



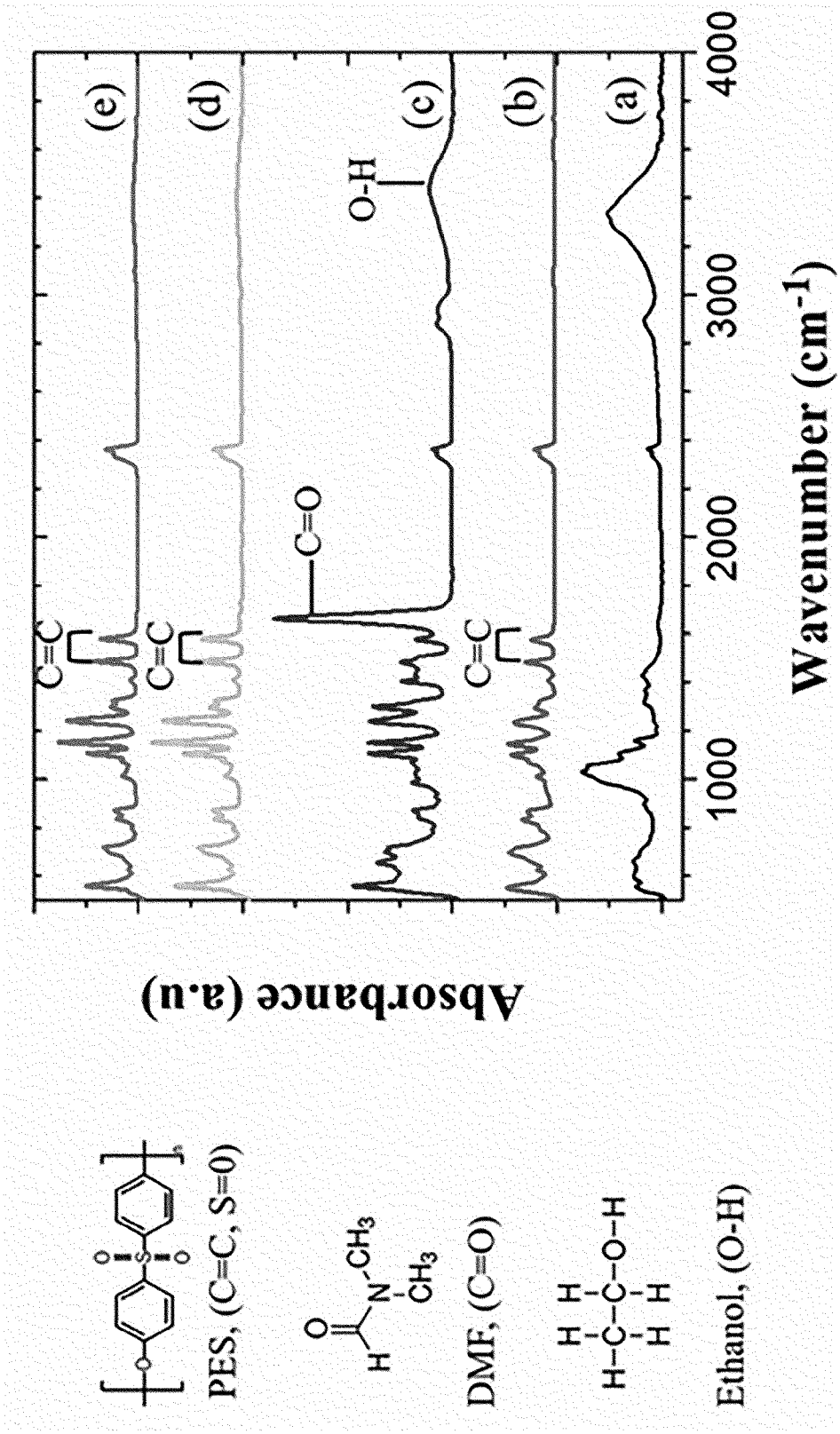
[도8]


Ag NPs
PES
3 μm
x5,000
15.0kV SED
1μm
Sogang
SEM
4/22/2020
WD 10.0mm

[도9]


Avg. line resistance (Ω/cm)
3.0x10^6
2.5x10^6
1.5x10^1
1.0x10^1
5.0x10^0
0.0
0
10
20
30
40
Sintering time (min)
T= 170 °C
0.5 mm

[도10]


Absorbance (a.u)
Wavenumber (cm-1)
1000
2000
3000
4000
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
C=C
C=O
O-H
PES, (C=C, S=O)
DMF, (C=O)
Ethanol, (O-H)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/006486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 181/06(2006.01)i; **C09D 7/20**(2018.01)i; **B05D 1/00**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D 181/06(2006.01); B01D 67/00(2006.01); B01D 69/02(2006.01); B01D 69/10(2006.01); B01D 69/12(2006.01); B01D 71/00(2006.01); B01D 71/06(2006.01); B01D 71/68(2006.01); B01D 71/82(2006.01); C08J 7/12(2006.01); D03D 1/00(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 유기용매(organic solvent), 표면 개질(surface modification), 상 전환(phase inversion), 스핀 코팅(spin coating)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0078826 A (WOONGJIN CHEMICAL CO., LTD.) 10 July 2013 (2013-07-10) See paragraphs [0016]-[0074].	1-8,13
A		9-12
X	KR 10-2015-0077061 A (TORAY CHEMICAL KOREA INC.) 07 July 2015 (2015-07-07) See paragraphs [0048]-[0057] and [0078].	9,11,12
Y		1-8,10,13
Y	KR 10-2011-0131681 A (WOONGJIN CHEMICAL CO., LTD.) 07 December 2011 (2011-12-07) See paragraphs [0014]-[0016].	2,5,10
A	KR 10-2013-0134844 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 10 December 2013 (2013-12-10) See paragraphs [0009]-[0022].	1-13

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 September 2021	**15 September 2021**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0122472 A (HANNAM UNIVERSITY INSTITUTE FOR INDUSTRY-ACADEMIA COOPERATION) 10 November 2011 (2011-11-10) See paragraph [0014].	1-13
A	JP 2000-169606 A (TOTO LTD.) 20 June 2000 (2000-06-20) See paragraphs [0003] and [0004].	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/006486

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2013-0078826 A	10 July 2013	KR 10-1391652 B1	07 May 2014
KR 10-2015-0077061 A	07 July 2015	KR 10-1577505 B1	14 December 2015
KR 10-2011-0131681 A	07 December 2011	KR 10-1198644 B1	07 November 2012
KR 10-2013-0134844 A	10 December 2013	KR 10-1938009 B1	11 January 2019
KR 10-2011-0122472 A	10 November 2011	KR 10-1135785 B1	24 April 2012
JP 2000-169606 A	20 June 2000	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/006486

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 181/06(2006.01)i; **C09D 7/20**(2018.01)i; **B05D 1/00**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 181/06(2006.01); B01D 67/00(2006.01); B01D 69/02(2006.01); B01D 69/10(2006.01); B01D 69/12(2006.01); B01D 71/00(2006.01); B01D 71/06(2006.01); B01D 71/68(2006.01); B01D 71/82(2006.01); C08J 7/12(2006.01); D03D 1/00(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 유기용매(organic solvent), 표면 개질(surface modification), 상 전환(phase inversion), 스핀 코팅(spin coating)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0078826 A (웅진케미칼 주식회사) 2013.07.10 단락 [0016]-[0074]	1-8,13
A		9-12
X	KR 10-2015-0077061 A (도레이케미칼 주식회사) 2015.07.07 단락 [0048]-[0057], [0078]	9,11,12
Y		1-8,10,13
Y	KR 10-2011-0131681 A (웅진케미칼 주식회사) 2011.12.07 단락 [0014]-[0016]	2,5,10
A	KR 10-2013-0134844 A (한양대학교 산학협력단) 2013.12.10 단락 [0009]-[0022]	1-13

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2021년09월15일(15.09.2021)	**2021년09월15일(15.09.2021)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	민인규
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-3326**

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/006486

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0122472 A (한남대학교 산학협력단) 2011.11.10 단락 [0014]	1-13
A	JP 2000-169606 A (TOTO LTD.) 2000.06.20 단락 [0003], [0004]	1-13

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/006486

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0078826 A	2013/07/10	KR 10-1391652 B1	2014/05/07
KR 10-2015-0077061 A	2015/07/07	KR 10-1577505 B1	2015/12/14
KR 10-2011-0131681 A	2011/12/07	KR 10-1198644 B1	2012/11/07
KR 10-2013-0134844 A	2013/12/10	KR 10-1938009 B1	2019/01/11
KR 10-2011-0122472 A	2011/11/10	KR 10-1135785 B1	2012/04/24
JP 2000-169606 A	2000/06/20	없음	