



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0080780
(43) 공개일자 2023년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C09D 11/00 (2014.01)
G03F 7/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0043 (2013.01)
C09D 11/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0168251
(22) 출원일자 2021년11월30일
심사청구일자 2021년11월30일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
손재성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
백성현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
반형우
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

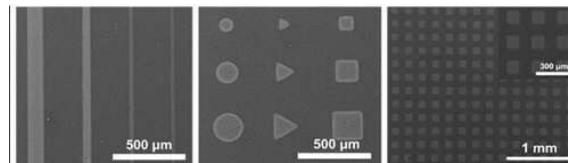
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 광경화성 잉크 조성물 및 이를 이용한 광학 프린팅 방법

(57) 요약

본 발명은 광경화성 잉크 조성물 및 이를 이용한 광학 프린팅 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 광경화성 잉크 조성물은, 메탈 칼코게나이드(ChM)계 무기물 잉크를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 메탈 칼코게나이드계 무기물 잉크는 선택적으로 침전 가능하기 때문에 고해상도의 패터닝 또는 아키텍처에 활용 가능하다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류
G03F 7/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711133322
과제번호	2018M3A7B8060697
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	광감응 전-무기 나노블록 개발을 통한 무기소재 광학적 3D 아키텍처링
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

메탈 칼코게나이드계 무기물 잉크; 및
용매;를 포함하는,
광경화성 잉크 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 무기물 잉크는, 음전하를 띠는 것인,
광경화성 잉크 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 무기물 잉크는, $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$, $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$, MoS_4^{2-} , PtS_{15}^{2-} , $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$, $\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}$, $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$, $\text{Sb}_4\text{Se}_7^{2-}$ 및 $\text{Cu}_6\text{S}_4^{2-}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,
광경화성 잉크 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 용매는, 2-머캅토에탄올(2-mercaptoethanol), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide, NMF), 디메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 포름아마이드(formamide, FA), 알킬티올, 알킬디티올, 알킬아민 및 알킬디아민으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,
광경화성 잉크 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,
트리아진계 광산발생제;를 더 포함하는 것인,
광경화성 잉크 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 트리아진계 광산발생제는, 365 nm 내지 405 nm 파장 영역의 자외선과 반응하는 것인,

광경화성 잉크 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 트리아진계 광산발생제는, 1,2,3-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,3,5-트리아진, 2-[2-(5-메틸퓨란-2-일)비닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진(2-[2-(5-methylfuran-2-yl)vinyl]-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine), N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)-1,8-나프탈이미드(N-(trifluoromethylsulfonyloxy)-1,8-naphthalimide), 멜라민, 염화사이아누르(cyanuric chloride) 및 2-히드록실-4,6-디아릴트리아진(2-hydroxyl-4,6-diaryltriazine)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

광경화성 잉크 조성물.

청구항 8

잉크 조성물을 기판 상에 도포하는 단계; 및

상기 도포된 잉크 조성물 중 적어도 일부에 광을 조사하는 단계;를 포함하고,

상기 잉크 조성물은,

메탈 칼코게나이드계 무기물 잉크를 포함하는 것인,

광학 프린팅 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 광을 조사하는 단계 이후에, 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것인,

광학 프린팅 방법.

청구항 10

제1 전극부 및 제2 전극부; 및

상기 제1 전극부와 상기 제2 전극부 사이에 교대로 형성되는, 하나 이상의 N형 열전레그 및 하나 이상의 P형 열전레그;를 포함하고,

상기 N형 열전레그 및 상기 P형 열전레그는, 각각, 메탈 칼코게나이드계 무기물을 포함하는 것인,

마이크로 열전소자.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 N형 열전레그 및 상기 P형 열전레그는, 각각, 폭이 300 μm 이하인 것인,

마이크로 열전소자.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 N형 열전레그 및 상기 P형 열전레그는, 각각, Sb, Sn, Cu, Mo 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

마이크로 열전소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광경화성 잉크 조성물 및 이를 이용하는 광학 프린팅 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 원하는 물질을 선택적으로 패터닝하는 공정은 전자, 광전자, 에너지 소자를 제작하기 위한 필수적인 요소일 수 있다. 패터닝 공정으로서 포토리소그래피(photolithography), 임프린트 리소그래피(imprint lithography), 마이크로 컨택트 프린팅(micro contact printing), 레이저 라이팅(laser writing) 등 고해상도로 패터닝된 구조를 만들 수 있는 다양한 공정들이 개발 및 연구되고 있다.

[0003] 최근 3차원 적층 방식을 통한 DLP(digital light processing)와 스테레오 리소그래피(stereolithography, SLA)와 같은 간단하고 저비용의 직접 광학 프린팅 기술이 개발되고 있다. 이러한 직접 광학 프린팅 기술은 다양한 물질을 2차원 또는 3차원의 형상으로 제작할 수 있고, 여러 응용 분야, 예를 들어 전자 소자, 에너지 소자, MEMS 소자, 메타구조 제작 등에 사용될 수 있다.

[0004] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 종래의 패터닝 공정은 마스크 또는 몰드를 제작해야 하고, 진공 공정, 에칭 공정 등의 여러 공정을 반복 수행하여야 하는 점에 의해 제조 비용 및 시간이 상승하는 문제가 발생할 수 있다. 이를 위해 직접 광학 프린팅 기술이 다수 연구되고 있으나, 프린팅이 가능한 물질 군이 고분자 계열의 물질로 한정되어 있어 고기능성이 필요한 분야에 응용되기 어려울 수 있다.

[0006] 상술한 문제를 해결하기 위해, 본 발명은 무기물 잉크를 포함하는 광경화성 잉크 조성물을 제공하고자 한다.

[0007] 본 발명에 따르면, 무기물 잉크는 메탈 칼코게나이드계 무기물을 포함하는 것으로서 광경화되어 마이크로 수준의 다양한 크기와 모양을 가지는 패턴 및 아키텍처를 구현하고자 한다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 광경화성 잉크 조성물은, 메탈 칼코게나이드계 무기물 잉크, 및 용매를 포함할 수 있다.

[0010] 일 실시예에 따르면, 무기물 잉크는, 음전하를 띠는 것일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 따르면, 무기물 잉크는, $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$, $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$, MoS_4^{2-} , PtS_{15}^{2-} , $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$, $\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}$, $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$, $\text{Sb}_4\text{Se}_7^{2-}$ 및 $\text{Cu}_6\text{S}_4^{2-}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 따르면, 용매는, 2-머캅토에탄올(2-mercaptoethanol), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide, NMF), 디메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF),

포름아마이드(formamide, FA), 알킬티올, 알킬디티올, 알킬아민 및 알킬디아민으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0013] 일 실시예에 따른 광경화성 잉크 조성물은, 트리아진계 광산발생제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 따르면, 트리아진계 광산발생제는, 365 nm 내지 405 nm 파장 영역의 자외선과 반응하는 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 따르면, 트리아진계 광산발생제는, 1,2,3-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,3,5-트리아진, 2-[2-(5-메틸퓨란-2-일)비닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진(2-[2-(5-methylfuran-2-yl)vinyl]-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine), N-(트리플루오로메틸설포닐록시)-1,8-나프탈이미드(N-(trifluoromethylsulfonyloxy)-1,8-naphthalimide), 멜라민, 염화사이아누르(cyanuric chloride) 및 2-히드록실-4,6-디아릴트리아진(2-hydroxyl-4,6-diaryltriazine)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 광학 프린팅 방법은, 잉크 조성물을 기판 상에 도포하는 단계, 및 상기 도포된 잉크 조성물 중 적어도 일부에 광을 조사하는 단계를 포함하고, 상기 잉크 조성물은, 메탈 칼코게나이드계 무기물 잉크를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 따르면, 상기 광을 조사하는 단계 이후에, 열처리하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 마이크로 열전소자는, 제1 전극부 및 제2 전극부, 및 상기 제1 전극부와 상기 제2 전극부 사이에 교대로 형성되는, 하나 이상의 N형 열전레그 및 하나 이상의 P형 열전레그를 포함하고, 상기 N형 열전레그 및 상기 P형 열전레그는, 각각, 메탈 칼코게나이드계 무기물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 따르면, 상기 N형 열전레그 및 상기 P형 열전레그는, 각각, 폭이 300 μm 이하인 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 따르면, 상기 N형 열전레그 및 상기 P형 열전레그는, 각각, Sb, Sn, Cu, Mo 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명은 무기물 잉크를 포함하는 광경화성 잉크 조성물을 제공할 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따르면, 무기물 잉크는 메탈 칼코게나이드계 무기물을 포함하는 것으로서 광경화되어 마이크로 수준의 다양한 크기와 모양을 가지는 패턴 및 아키텍처를 구현하는 무기물 잉크를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실험예에 따른 광경화성 잉크 조성물의 UV 흡광 스펙트럼 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실험예에 따른 광경화성 잉크 조성물의 분산도 평가 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실험예에 따른 광경화성 잉크 조성물의 패턴 이미지이다.
- 도 4 및 도 5는 본 발명의 실험예에 따른 광경화성 잉크 조성물 패턴의 (a) 전기전도도, (b) 제백계수, (c) 파워팩터를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실험예에 따른 열전소자의 전압-전류, 전력 그래프 및 출력 전압 및 전력 밀도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0026] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0027] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0028] 또한, 실시예의 구성요소를 설명하는 데 있어서, 제1, 제2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 또 다른 구성요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0029] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 광경화성 잉크 조성물은, 메탈 칼코게나이드계 무기물 잉크 및 용매를 포함할 수 있다.
- [0031] 일 실시예에 따르면, 칼코게나이드란 산소 이외의 적어도 하나의 16족(칼코젠) 원소를 포함하는 화합물로서, 결정질 상태 및 비정질 상태로 쉽게 변화하는 특성이 있다. 본 발명에 따른 광경화성 잉크 조성물은, 금속과 칼코젠 원소가 결합한 메탈 칼코게나이드계 무기물 잉크를 이용하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0032] 일 실시예에 따르면, 메탈 칼코게나이드계 무기물 잉크는, 빛과 반응하여 광경화 가능한 것으로서, 음전하를 띠는 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 무기물 잉크는, 메탈 칼코게나이드 음이온(chalcogenidometallate, ChaM)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0033] 일 실시예에 따르면, 무기물 잉크의 메탈 칼코게나이드는, 메탈 칼코게나이드 음이온(ChaM)의 형태인 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 메탈 칼코게나이드 음이온은 아민-티올 용액을 이용하여 메탈 칼코게나이드 반도체 파우더를 용액화하여 음전하를 띠는 분자상 형태로 합성되는 것일 수 있다. 구체적으로, 아민-티올 혼합 용액에 금속 칼코게나이드를 용해시키면, 티올의 탈양성자화(deprotonation)가 일어나고, 반대 이온인 암모늄 이온이 형성될 수 있다. 이후, 칼코젠 류의 환원 반응이 일어나며 금속 칼코게나이드의 용해가 일어날 수 있다.
- [0034] 일 실시예에 따르면, 무기물 잉크는, $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$, $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$, MoS_4^{2-} , PtS_{15}^{2-} , $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$, $\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}$, $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$, $\text{Sb}_4\text{Se}_7^{2-}$ 및 $\text{Cu}_6\text{S}_4^{2-}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0035] 일 실시예에 따르면, 무기물 잉크는, 음전하를 띠는 메탈 칼코게나이드를 포함할 수 있고, 이는 양성자와 반응하여 침전할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 메탈 칼코게나이드계 무기물 잉크를 포함하는 잉크 조성물을 이용함으로써, 선택적인 침전 및 패터닝을 유도할 수 있다.
- [0036] 일 실시예에 따르면, 용매는, 2-머캅토에탄올(2-mercaptoethanol), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide, NMF), 디메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 포름아마이드(formamide, FA), 알킬티올, 알킬디티올, 알킬아민 및 알킬디아민으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0037] 일 실시예에 따르면, 광경화성 잉크 조성물은, 광산발생제(photoacid generator, PAG)를 더 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 광산발생제는, 트리아진계 광산발생제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0038] 일 실시예에 따르면, 광산발생제는, 빛과 반응하여 양성자를 형성할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 메탈 칼코게나이드계 무기물 잉크와 광산발생제에서 형성되는 양성자가 반응하여 결정질의 메탈 칼코게나이드가 형성될 수 있다.
- [0039] 일 실시예에 따르면, 광산발생제는, 365 nm 내지 405 nm 파장 영역의 자외선과 반응하는 것일 수 있다. 일 실

시에에 따르면, 트리아진계 광산발생제는, 365 nm 내지 405 nm 파장 영역의 자외선과 반응하는 것일 수 있다.

- [0040] 일 실시예에 따르면, 트리아진계 광산발생제는, 1,2,3-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,3,5-트리아진, 2-[2-(5-메틸퓨란-2-일)비닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진(2-[2-(5-methylfuran-2-yl)vinyl]-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine), N-(트리플루오로메틸설포닐록시)-1,8-나프탈이미드(N-(trifluoromethylsulfonyloxy)-1,8-naphthalimide), 펠라민, 염화사이아누르(cyanuric chloride) 및 2-히드록실-4,6-디아릴트리아진(2-hydroxyl-4,6-diaryltriazine)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0041] 일 실시예에 따르면, 광경화성 잉크 조성물 내에서 트리아진계 광산발생제는, 10 중량% 내지 50 중량%로 함유되는 것일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 다른 실시예에 따른 광학 프린팅 방법은, 잉크 조성물을 기판 상에 도포하는 단계, 및 도포된 잉크 조성물 중 적어도 일부에 광을 조사하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0043] 일 실시예에 따르면, 도포된 잉크 조성물 상의 패턴을 따라 광을 조사할 수 있고, 상기 패턴 상의 잉크 조성물이 광에 의해 경화될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 잉크 조성물은 메탈 칼코게나이드계 무기물 잉크를 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 메탈 칼코게나이드계 무기물 잉크는, 광에 의해 경화되는 것일 수 있다.
- [0044] 일 실시예에 따르면, 상기 도포되는 잉크 조성물은, 음전하를 띠는 것일 수 있다. 구체적으로, 잉크 조성물은 음전하를 띠는 메탈 칼코게나이드계 무기물을 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 무기물 잉크는, $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$, $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$, MoS_4^{2-} , PtS_{15}^{2-} , Sb 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0045] 일 실시예에 따르면, 무기물 잉크 조성물은, 용매로서, 2-머캅토에탄올(2-mercaptoethanol), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide, NMF), 디메틸 설펡사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 포름아마이드(formamide, FA), 알킬티올, 알킬디티올, 알킬아민 및 알킬디아민으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 용매는, 메탈 칼코게나이드계 무기물이 용해되는 것일 수 있다.
- [0046] 일 실시예에 따르면, 상기 잉크 조성물은, 트리아진계 광산발생제를 더 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 트리아진계 광산발생제는, 1,2,3-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,3,5-트리아진, 2-[2-(5-메틸퓨란-2-일)비닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진(2-[2-(5-methylfuran-2-yl)vinyl]-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine), N-(트리플루오로메틸설포닐록시)-1,8-나프탈이미드(N-(trifluoromethylsulfonyloxy)-1,8-naphthalimide), 펠라민, 염화사이아누르(cyanuric chloride) 및 2-히드록실-4,6-디아릴트리아진(2-hydroxyl-4,6-diaryltriazine)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0047] 일 실시예에 따르면, 광산발생제는, 광에 의해 양성자(proton)를 형성하는 것으로서, 상기 트리아진계 광산발생제는, 365 nm 내지 405 nm 영역의 자외선에 의해 반응하는 것일 수 있다.
- [0048] 일 실시예에 따르면, 무기물 잉크는, 광산발생제에 의해 형성되는 양성자와 음전하를 띠는 메탈 칼코게나이드(ChAM)계 잉크가 반응 가능한 것일 수 있다.
- [0049] 일 실시예에 따르면, 잉크 조성물 중 적어도 일부에 광을 조사하는 단계를 통해, 광이 조사된 영역에서 상기 광산발생제에서 형성되는 양성자와 메탈 칼코게나이드 음이온이 반응할 수 있다.
- [0050] 일 실시예에 따르면, 잉크 조성물이 도포된 영역 중 패턴을 따라 광이 조사될 수 있고, 광이 조사된 영역에서 광산발생제에서 형성되는 양성자와 메탈 칼코게나이드 음이온이 반응할 수 있다.
- [0051] 일 실시예에 따른 광학 프린팅 방법은, 광을 조사하는 단계 이후에, 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 마이크로 열전소자는, 제1 전극부 및 제2 전극부, 및 제1 전극부와 제2 전극부 사이에 교대로 형성되는, 하나 이상의 N형 열전레그 및 하나 이상의 P형 열전레그를 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, N형 열전레그 및 P형 열전레그는, 각각, 메탈 칼코게나이드계 무기물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0053] 일 실시예에 따르면, N형 열전레그 및 P형 열전레그는, 각각, 폭이 300 μm 이하인 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, N형 열전레그 및 P형 열전레그의 폭은, 각각, 폭이 300 μm 이하이거나, 250 μm 이하이거나, 200 μm 이하이거나, 150 μm 이하일 수 있다. 그러나, 이에 제한되는 것은 아니고, 광학 프린팅 장비 또는 기법에 의해

상기 N형 열전레그 및 P형 열전레그 각각의 폭이 결정될 수 있다.

[0054] 일 실시예에 따르면, N형 열전레그 및 P형 열전레그는, 각각, Sb, Sn, Cu, Mo 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0055] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0056] 단, 하기 실시예에는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0057] **제조예 1: Sb₂S₃ 칼코게나이드 용액**

[0058] 33.97 mg의 Sb₂S₃ 파우더를 에틸렌디아민 1 mL 및 에탄디티올 0.1 mL 혼합물(amine/thiol alkahest solvent)에 첨가하였다. 상기 혼합물을 50 °C에서 2시간 30분 동안 교반하여 완전히 용해시킨 뒤 아세토니트릴(acetonitrile)을 첨가하여 정제된 Sb ChaM 전구체를 제조하였다. 이후 석출된 Sb ChaM 전구체를 DMSO 1 mL에 재분산시켜 Sb₂S₃ ChaM 전구체 용액을 준비하였다.

[0059] **제조예 2: Sb₂Se₃ 칼코게나이드 용액**

[0060] 56.15 mg의 Sb₂Se₃ 파우더를 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 DMSO 1 mL에 재분산시켜 정제시킨 뒤 Sb₂Se₃ ChaM 전구체 용액을 준비하였다.

[0061] **제조예 3: SnS 칼코게나이드 용액**

[0062] 110 mg의 Sn 파우더 및 30 mg의 에틸렌디아민 1 mL 및 에탄디티올 0.1 mL 혼합물(amine/thiol alkahest solvent)에 첨가하였다. 이후 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 정제시킨 뒤 DMSO 1 mL에 재분산시켜 SnS ChaM 전구체 용액을 준비하였다.

[0063] **제조예 4: SnSe 칼코게나이드 용액**

[0064] 90 mg의 Sn 파우더 및 60 mg의 Se를 에틸렌디아민 1 mL 및 에탄디티올 0.1 mL 혼합물(amine/thiol alkahest solvent)에 첨가하였다. 이후 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 정제시킨 뒤 NMF 2 mL에 재분산시켜 SnSe ChaM 전구체 용액을 준비하였다.

[0065] **제조예 5: Cu₂Se 칼코게나이드 용액**

[0066] 103 mg의 Cu₂Se 파우더를 볼밀링(ball-milling)하여 에틸렌디아민 1 mL 및 에탄디티올 0.1 mL 혼합물(amine/thiol alkahest solvent)에 첨가하였다. 이후 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 정제시킨 뒤 DMSO 1 mL에 재분산시켜 Cu₂Se ChaM 전구체 용액을 제조하였다.

[0067] **제조예 6: MoS₂ 칼코게나이드 용액**

[0068] 암모늄 테트라티오몰리브데이트(ammonium tetrathiomolybdate, (NH₄)₂MoS₄) 파우더 60 mg을 NMF 2 mL에 분산시켜 MoS₂ ChaM 전구체 용액을 제조하였다.

[0069] **제조예 7: PtS₂ 칼코게나이드 용액**

[0070] 황 파우더 3 g을 암모늄 설파이드(ammonium sulfide) 10 mL에 첨가한 뒤, H₂PtCl₆ 산 용액 1.25 mL과 혼합하여 원심분리를 통해 암모늄 티오플래티네이트(ammonium thioplatinate) 파우더를 제조하였다. 이를 NMF에 분산시켜 PtS₂ ChaM 전구체 용액을 제조하였다.

[0071] **광경화성 무기물 잉크 조성물의 제조**

[0072] 상기 제조예 1 내지 7에 따른 ChaM 전구체 용액을 하기 표 1에 따른 비율로 광산발생제(PAG)와 혼합하여 무기물 잉크 조성물을 제조하였다. 이 때, 광산발생제로서 2-[2-5(메틸퓨란-2-일)비닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진(2-[2-(5-methylfuran-2-yl)vinyl]-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, MFVT) 또는 N-(트리플루오로메틸설포닐록시)-1,8-나프탈이미드(N-(trifluoromethylsulfonyloxy)-1,8-naphthalimide, IM-NIT)를 이용하였다.

표 1

구분	ChaM 파우더 (용매)	광산발생제 (용매)	부피비	중량비
제조예 1	Sb ₂ S ₃ (DMSO)	MFVT (DMSO)	1 : 3	1 : 0.38
제조예 2	Sb ₂ Se ₃ (DMSO)	IM-NIT (DMSO)	1 : 1	1 : 0.125
제조예 3	SnS (DMSO)	MFVT (DMSO)	1 : 3	1 : 0.18
제조예 4	SnSe (NMF)	IM-NIT (DMSO)	1 : 1.25	1 : 0.23
제조예 5	Cu ₂ S (DMSO)	MFVT (DMSO)	1 : 3	1 : 0.25
제조예 6	MoS ₂ (NMF)	MFVT (CAN)	1 : 2	1 : 0.56
제조예 7	PtS ₂ (NMF)	MFVT (ACN)	1 : 1.25	1 : 0.87

상기 제조예 1 내지 7 중 어느 하나에 따른 광경화성 잉크 조성물을 기재 상에 도포하여 도 1과 같이 선형, 원형, 삼각형, 사각형과 같은 다양한 형태로 프린팅되도록 광을 조사하였다. 이 때, 광 조사는 405 nm 파장의 빛을 노출시킬 수 있는 DLP 3D 프린터(Nobel superfine, XYZprinting), 또는 365 nm 파장의 빛을 노출시킬 수 있는 DLP 장비(Luxbeam rapid system, Visiotech)를 이용하였다. 상기 광 조사에 의해 광산발생제(PAG)에서 형성된 양성자에 의해 선택적으로 DLP 패터닝을 하였다. 이후 후 열처리 공정을 수행하여 경화된 패턴을 제조하였다. 이는 300 °C 내지 600 °C의 온도에서 1분 내지 10분 동안 퍼니스 내에서 열처리를 수행하였다. 상기 열처리 공정의 온도 내지 열처리 시간은 금속 칼코게나이드 물질에 따라 정해질 수 있다.

실험예 1: 광경화성 잉크 조성물의 UV 흡광 스펙트럼 분석

제조예 1 내지 5에 따른 ChaM 전구체 용액의 정제 전후 UV 흡광 스펙트럼을 분석하였다.

도 1은 본 발명의 일 실험예에 따른 광경화성 잉크 조성물의 UV 흡광 스펙트럼 그래프이다.

도 1을 참조하면, (a) 제조예 1에 따른 Sb₂S₃ ChaM 전구체, (b) 제조예 2에 따른 Sb₂Se₃ ChaM 전구체, (c) 제조예 3에 따른 SnS ChaM 전구체, (d) 제조예 4에 따른 SnSe ChaM 전구체, 및 (e) 제조예 5에 따른 Cu₂S ChaM 전구체의 정제 전후의 UV 흡광 스펙트럼을 확인할 수 있다.

도 1을 참조하면, 정제 전에 나타나는 500 nm 부근의 에틸렌디아민 또는 에틸렌디아민 피크가, 정제 이후에 나타나는 UV 흡광 스펙트럼에서 사라진 것을 확인할 수 있다.

실험예 2: 광경화성 잉크 조성물의 안정성

제조예에 따른 ChaM 전구체 용액의 안정성을 확인하였다.

도 2는 본 발명의 일 실험예에 따른 광경화성 잉크 조성물의 분산도 평가 이미지이다.

도 2를 참조하면, UV에 노출되지 않는 경우 2주 이상 분산도의 하락 없이 안정적인 상태를 유지하는 것을 확인할 수 있다.

실험예 3: 광경화성 잉크 조성물 패턴

도 3은 본 발명의 일 실험예에 따른 광경화성 잉크 조성물의 패턴 이미지이다.

도 3을 참조하면, 다양한 두께, 형태 및 모양으로 실시예에 따른 잉크 조성물을 인쇄할 수 있음을 확인할 수 있다.

실험예 4: 광경화성 잉크 조성물 패턴의 열전 특성 측정

도 4 및 도 5는 본 발명의 실험예에 따른 광경화성 잉크 조성물 패턴의 (a) 전기전도도, (b) 제백계수, (c) 파워팩터를 나타낸 그래프이다.

도 4는 실험예 5에 따른 광경화성 잉크 조성물 패턴의 300 °C 내지 600 °C 사이 온도 별 (a) 전기전도도, (b) 제백계수 및 (c) 파워팩터로서, 열처리 공정의 시간에 상관없이, 500 °C에서 전기전도도가 가장 높고, 온도가 높아질수록 제백계수, 파워팩터가 높아 우수한 열전 소재에 해당하는 것을 확인할 수 있다.

도 5는 실험예 4에 따른 광경화성 잉크 조성물 패턴의 300 °C 내지 600 °C 사이 온도 별 (a) 전기전도도, (b) 제백계수 및 (c) 파워팩터로서, 실험예 5에 따른 광경화성 잉크 조성물과 마찬가지로 제백계수, 파워팩터가 높

아 우수한 열전 소재에 해당하는 것을 확인할 수 있다.

[0091] 도 4 및 도 5를 참조하면, 제조예 5에 따른 광경화성 잉크 조성물 및 제조예 4에 따른 광경화성 잉크 조성물의 패턴을, 각각, P형 열전레그 및 N형 열전레그로 이용하여 열전소자를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0092] **실험예 5: 광경화성 잉크 조성물을 이용한 열전소자 제작**

[0093] 600 μL 의 제조예 5에 따른 광경화성 잉크 조성물을 프린팅하여 300 μm 의 P형 열전레그를 제조하였다. 이후 이를 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분 동안 열경화하였다. 마찬가지로 600 μL 의 제조예 4에 따른 광경화성 잉크 조성물을 프린팅하여 300 μm 의 N형 열전레그를 제조하고 이를 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분 동안 열경화하였다. P형 열전레그 및 N형 열전레그를 교차로 배치하여 열전소자를 제작하였다. 이 때, 냉각부를 30 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하고, 발열부의 온도를 변화시켜가면서 방출 전압을 측정하였다. 상기 열전소자의 발열부와 흡열부 사이의 온도 차이에 따라 전압-전류 그래프와 전력을 측정하여 하기 도 6에 나타내었다.

[0094] 도 6은 본 발명의 실험예에 따른 열전소자의 전압-전류, 전력 그래프 및 출력 전압 및 전력 밀도 그래프이다.

[0095] 도 6을 참조하면, 본 발명의 실험예에 따른 열전소자의 (a) 전압-전류-전력 그래프 및 (b) 출력 전압 및 전력 밀도 그래프를 확인할 수 있다.

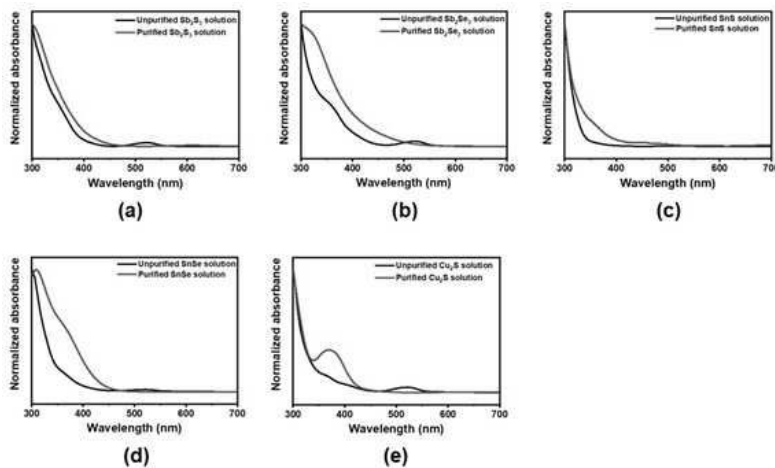
[0096] 도 6을 참조하면, 본 발명의 실험예에 따른 열전소자가 정상적으로 동작하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 온도 차이가 커짐에 따라 전압 및 전력이 커지는 것을 확인할 수 있다.

[0097] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[0098] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

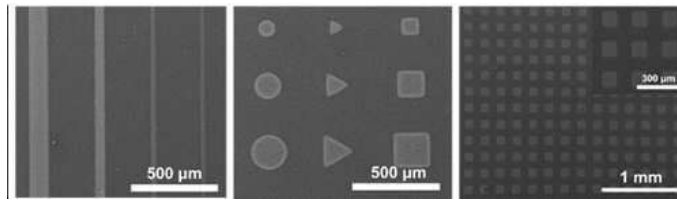
도면1



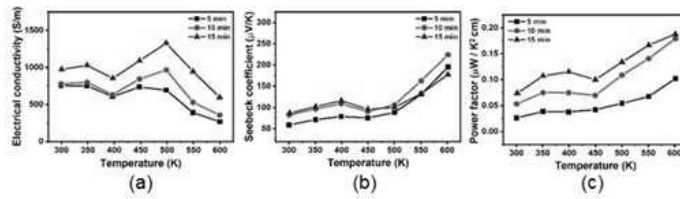
도면2



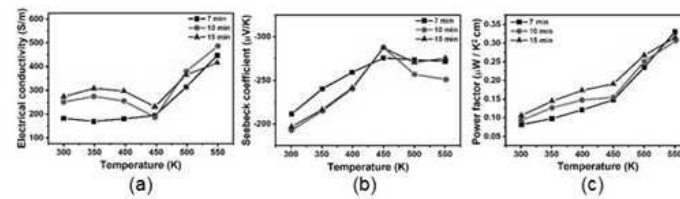
도면3



도면4



도면5



도면6

