(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0150074
(43) 공개일자 2024년10월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 13/32 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 13/322 (2013.01)
H01B 1/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0045922
(22) 출원일자 2023년04월07일
심사청구일자 2023년04월07일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이병양
서울특별시 강남구 압구정로 401, 51동 903호 (압구정동, 한양아파트)
한동진
전라북도 전주시 덕진구 권삼득로 429 (덕진동2가)
하범길
부산광역시 서구 해돋이로 313, 102동 1801호(부민동3가, 부민 이 편한세상)
(74) 대리인
특허법인남촌

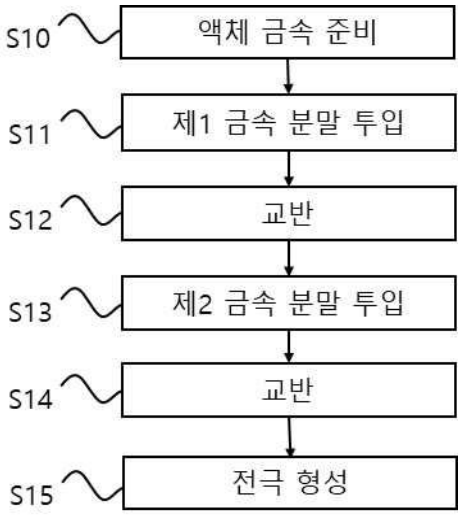
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법에 관한 것으로, 자력에 반응하는 나노 또는 마이크로 사이즈의 제1 금속 미세 입자를 액체 금속에 투입하여 교반하는 단계와; 상기 제1 금속 미세 입자가 투입된 상기 액체 금속에 전기 전도성을 갖는 나노 또는 마이크로 사이즈의 제2 금속 미세 입자를 투입하여 교반하는 단계와; 상기 제1 금속 미세 입자와 상기 제2 금속 미세 입자가 투입된 상기 액체 금속으로 전극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이에 따라, 전극의 인장 상태에서도 전류가 안정적으로 흐를 수 있고, 전극에 손상이 발생하는 경우, 자력에 의해 쉽게 전극의 손상 복구가 가능하게 된다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2103051
과제번호	2021R1AC20148811
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(이공)중견연구자지원(3억초과~5억이하)
연구과제명	음의 푸아송비를 가진 기계적 메타구조 기반 신축성디스플레이용 전극기판 소재 및 제작공정 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

자력에 반응하는 나노 또는 마이크로 사이즈의 제1 금속 미세 입자를 액체 금속에 투입하여 교반하는 단계와;

상기 제1 금속 미세 입자가 투입된 상기 액체 금속에 전기 전도성을 갖는 나노 또는 마이크로 사이즈의 제2 금속 미세 입자를 투입하여 교반하는 단계와;

상기 제1 금속 미세 입자와 상기 제2 금속 미세 입자가 투입된 상기 액체 금속으로 전극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 금속 미세 입자는 철 미세 입자를 포함하여;

상기 제2 금속 미세 입자는 구리 미세 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 철 미세 입자는 1wt% 내지 10wt%로 상기 액체 금속에 투입되며;

상기 구리 미세 입자는 0.7wt% 내지 1.3wt%로 상기 액체 금속에 투입되는 것을 특징으로 하는 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전극을 형성하는 단계에서는 상기 제1 금속 미세 입자와 상기 제2 금속 미세 입자가 투입된 상기 액체 금속을 베이스 기판 위에 전사하여 상기 전극을 형성하는 것을 특징으로 하는 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 전극이 손상되는 경우, 상기 전극에 자력을 인가하여 상기 철 미세 입자의 반응에 의해 손상된 상기 전극의 복구되는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 철 미세 입자와 상기 구리 미세 입자는 교반기를 통해 기 설정된 교반 시간동안 교반되는 것을 특징으로 하는 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전극의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장

가능 전극의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기물이 반도체 성질을 가질 수 있다는 사실이 밝혀지면서, 무기물에 의존하던 종래 전자산업의 패러다임이 유기물에 기반한 유기전자소자 개발로 변화하고 있다. 유기물은 무기물과 달리 다양한 종류의 신물질 개발에 용이하게 적용될 수 있고, 전도체와 반도체 절연체의 모든 성질을 가지고 있으며, 플렉시블(flexible) 소자로 구현 가능하기 때문에, 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다.

[0003] 특히, 현재 응용 가능성이 높은 유기 반도체 분야로는 유기태양전지, 유기 전계효과 트랜지스터(OTFT), 유기전기발광소자(OLED), 유기 센서, 메모리 소자 등이 있다.

[0004] 그러나 유기전자소자 개발에서 공통적으로 겪는 두가지 문제가 있다. 첫째, 유기박막 위에 전극을 배치할 때에 고에너지 조건이 요구되므로, 유기박막이 손상된다는 것이다. 둘째는, 플렉시블 전자소자의 경우, 무기물(실리콘) 전극을 사용하면, 반복적인 굽힘 응력(bending stress)에 의해 크랙(crack)이 발생하는 것이다. 이는 결국 소자의 성능 저하로 이어진다.

[0005] 이에 대한 대안으로 제시되고 있는 기술이 액체 금속이다.

[0006] 기존의 인장 가능한 액체 금속의 경우 갈륨과 인듐의 합성 금속을 주로 사용하였다. 이는 기본 저항의 값이 일반적으로 많이 사용되는 전도성 금속에 비하여 높기 때문에 여러 문제가 있다. 이를 해결하기 위하여, 전극의 모양 변화를 통하여 저항 변화값을 낮추려 하였다. 그러나 이러한 방법은 재료의 소모량이 많아지는 문제점이 있다. 또한, 200% 이상의 인장시의 저항변화 값이 너무 높아 전자기기 등에 사용하기에 효율이 좋지 않을 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해소하기 위해 안출된 것으로서, 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0008] 또한, 본 발명은 전극의 인장 상태에서도 전류가 안정적으로 흐를 수 있는 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

[0009] 그리고, 본 발명은 전극에 손상이 발생하는 경우, 쉽게 전극의 손상 복구가 가능한 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적은 본 발명에 따라, 자력에 반응하는 나노 또는 마이크로 사이즈의 제1 금속 미세 입자를 액체 금속에 투입하여 교반하는 단계와; 상기 제1 금속 미세 입자가 투입된 상기 액체 금속에 전기 전도성을 갖는 나노 또는 마이크로 사이즈의 제2 금속 미세 입자를 투입하여 교반하는 단계와; 상기 제1 금속 미세 입자와 상기 제2 금속 미세 입자가 투입된 상기 액체 금속으로 전극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법에 의해서 달성된다.

[0011] 여기서, 상기 제1 금속 미세 입자는 철 미세 입자를 포함하여; 상기 제2 금속 미세 입자는 구리 미세 입자를 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 철 미세 입자는 1wt% 내지 10wt%로 상기 액체 금속에 투입되며; 상기 구리 미세 입자는 0.7wt% 내지 1.3wt%로 상기 액체 금속에 투입될 수 있다.

[0013] 그리고, 상기 전극을 형성하는 단계에서는 상기 제1 금속 미세 입자와 상기 제2 금속 미세 입자가 투입된 상기 액체 금속을 베이스 기판 위에 전사하여 상기 전극을 형성할 수 있다.

[0014] 그리고, 상기 전극이 손상되는 경우, 상기 전극에 자력을 인가하여 상기 철 미세 입자의 반응에 의해 손상된 상기 전극의 복구되는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0015] 그리고, 상기 철 미세 입자와 상기 구리 미세 입자는 교반기를 통해 기 설정된 교반 시간동안 교반될 수 있다.

발명의 효과

[0016] 상기와 같은 구성에 따라, 본 발명에 따르면, 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법이 제공된다.

[0017] 또한, 전극의 인장 상태에서도 전류가 안정적으로 흐를 수 있는 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법이 제공된다.

[0018] 그리고, 전극에 손상이 발생하는 경우, 자력에 의해 쉽게 전극의 손상 복구가 가능한 액체 금속 기반의 유연하고 복원 가능한 인장 가능 전극의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 액체 금속 기반의 전극의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이고,

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 액체 금속 기반의 전극의 SEM 이미지이고,

도 3 내지 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 액체 금속 기반의 전극의 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 제한되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 기술자에게 본 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0021] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다. 명세서 전체에 걸쳐 동일한 도면 부호는 동일한 구성 요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 구성요소들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다. 비록 "제1", "제2" 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.

[0022] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 기술자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또한, 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0023] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 실시예들을 상세히 설명한다.

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 액체 금속 기반의 전극의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.

[0025] 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발명의 실시예에 따른 전극의 제조 방법은 먼저, 액체 금속을 준비한다(S10). 일 실시예로 액체 금속은 갈륨-인듐 합성체로 구성되는 액체 금속을 이용하는 것을 예로 한다.

[0026] 그런 다음, 액체 금속에 제1 금속 미세 입자를 투입한다(S11). 본 발명의 실시예에서는 제1 금속 미세 입자가 자력에 반응하는 금속 재질로 마련되는 것을 예로 하는데, 일 실시예로 철 미세 입자가 적용되는 것을 예로 한다.

[0027] 또한, 제1 금속 미세 입자로 적용되는 철 미세 입자는 나노 또는 마이크로 사이즈의 미세 입자가 적용되는 것을 예로 한다.

[0028] 상기와 같이 제1 금속 미세 입자로 철 미세 입자가 투입되면, 교반 과정(S12)을 거치 철 미세 입자를 액체 금속을 고르게 분포시킨다. 일 실시예로, 철 미세 입자의 교반 과정은 물리적으로 교반기를 통해 10분 동안 교반하는 것을 예로 한다.

[0029] 상기와 같이, 철 미세 입자의 교반이 완료되면, 제2 금속 미세 입자를 액체 금속에 투입한다(S13). 제2 금속 미

세 입자는 전기 전도성의 높은 금속 미세 입자가 적용되는 것을 예로 하는데, 본 발명에서는 구리 미세 입자가 적용되는 것을 예로 한다.

[0030] 제1 금속 미세 입자와 동일하게, 제2 금속 미세 입자 또한 나노 또는 마이크로 사이즈로 마련되는 것을 예로 하며, 교반기를 통해 10분 동안 교반하는 것을 예로 한다.

[0031] 본 발명의 실시예에서는 철 미세 입자가 1wt% 내지 10wt%로 액체 금속에 투입되고, 상기 구리 미세 입자는 0.7wt% 내지 1.3wt%로 액체 금속에 투입되는 것을 예로 하는데, 이에 대한 상세한 설명은 후술한다.

[0032] 상기와 같이 제1 금속 미세 입자과, 제2 금속 미세 입자가 투입되어 교반된 액체 금속으로 전극을 형성한다(S15). 본 발명의 실시예에서는 제1 금속 미세 입자와 제2 금속 미세 입자가 투입되어 교반된 액체 금속을 베이스 기판 위에 전사하여 전극을 형성하는 것을 예로 한다.

[0033] 상기와 같이, 액체 금속에 철 미세 입자와 구리 미세 입자를 포함시켜, 전극의 전도성을 높이면서도, 전극의 신축에 대한 저항의 변화를 최소화할 수 있다. 또한, 철 미세 입자를 통해, 전극에 단절 등의 손상이 발생할 때 자력을 이용하여 쉽게 복구가 가능하게 된다.

[0034] 도 2는 상기 과정을 통해 제조된 전극에 대한 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 액체 금속 내부에 철 미세 입자(FeMP)와 구리 미세 입자(CuNP)가 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

[0035] 도 2에 도시된 실시예에서는 철 미세 입자를 마이크로 사이즈로 형성하고, 구리 미세 입자를 나노 사이즈로 형성하는 것을 예로 하였다.

[0036] 이하에서는, 상기 과정을 통해 제조된 전극에 따른 효과를, 도 3 내지 도 10을 참조하여 설명한다.

[0037] 도 3은 액체 금속 기반 전극의 전기 전도도를 실험한 그래프이다. 실험은 갈륨-인듐 합성체로만으로 구성된 액체 금속(E-Gain), 철 미세 입자 만을 투입한 액체 금속(EGain+Fe), 그리고 본 발명의 실시예에 따른 철 미세 입자와 구리 미세 입자를 포함하는 액체 금속(EGain+Fe+CuNP)으로 형성된 전극의 전기 전도도(Conductivity)를 나타낸 것이다.

[0038] 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전극의 전기 전도도가 나머지 두 케이스에 대비할 때 높다는 것을 쉽게 확인할 수 있다.

[0039] 도 4는 액체 금속 기반 전극의 비저항성(Resistivity)을 실험한 그래프이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 제조된 전극의 비저항성이 월등히 향상됨을 확인할 수 있다.

[0040] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 액체 금속 기반 전극에서, 철 미세 입자 및 구리 미세 입자의 비율에 따른 전기 전도도의 변화를 나타낸 것이다.

[0041] 도 5의 (a)는 철 미세 입자만을 투입한 액체 금속의 전기 전도도를 나타낸 것으로, 철 미세 입자가 5wt%일 때 가장 높은 전기 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0042] 도 5의 (b)는 철 미세 입자 5wt%를 투입하고, 구리 미세 입자를 각각 0.7wt%, 1.0wt%, 그리고 1.3wt% 투입하였을 때 전기 전도도를 실험한 결과를 나타낸 것이다. 실험에서 구리 미세 입자 1.0wt%가 투입되었을 때 상대적으로 높은 전기 전도도가 나타남을 확인하였다.

[0043] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 액체 금속 기반 전극의 인장 실험의 결과를 타나낸 도면이다. 도 6의 (a)는 전극을 300% 인장하였을 때의 저항값(ohm)과 저항 변화($\Delta R/R_0$)을 나타낸 도면이다. 그리고, 도 6의 (b)는 전극의 인장 비율에 따른 저항 변화($\Delta R/R_0$)를 나타낸 도면이다.

[0044] 도 6의 (a)에 도시된 바와 같이, 전극을 300%까지 인정하더라도 저항 및 저항 변화가 적음을 확인할 수 있다. 또한, 도 6의 (b)에 도시된 바와 같이, 인장 비율이 증가함에 따라 저항 변화 또한 증가하는 것을 확인할 수 있으나, 300% 인장에서도 저항 변화가 0.1 이하임을 확인할 수 있다.

[0045] 이와 같은 특성은, 도 7에 도시된 바와 같이, 종래의 액체 금속 기반 전극과의 비교를 통해 확인할 수 있다.

[0046] 도 7에 도시된 바와 같이, 종래의 액체 금속 기반 전극의 경우, 인장율이 100% 이하에서 대부분 절단되거나 최대 150%까지 인장이 가능하였으나, 본 발명의 경우 저항의 변화가 크지 않은 상태에서 300%의 인장까지도 손상 없이 유지됨을 확인할 수 있다.

[0047] 한편, 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 액체 금속 기반 전극의 손상 및 복구 실험 결과를 나타낸 도면이다.

[0048] 도 8의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시예에 따른 액체 금속 기반 전극을 통한 전구의 온/오프 상태를 나타낸 도면이다.

[0049] 여기서, 도 8의 (c)에 도시된 바와 같이, 액체 금속 기반 전극을 인위적으로 손상시켜 단락시킨 후, 자석을 이용하여 이를 복구한 후 전원을 인가하면 도 8의 (d)에 도시된 바와 같이, 쉽게 복구되어 전류가 흐르는 것을 확인할 수 있다.

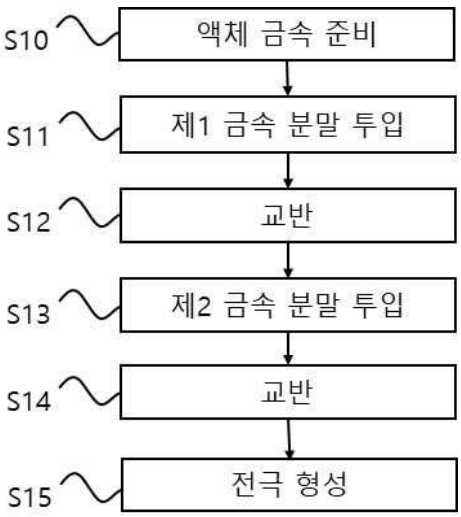
[0050] 한편, 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 액체 금속 기반 전극과 종래의 액체 금속 전극, 즉 갈륨-인듐 합성체로만으로 구성된 액체 금속(E-Gain)의 인장에 따른 저항 변화를 비교한 그래프이다. 도 9의 (a)에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 액체 금속 기반 전극의 경우, 인장 거리에 따른 저항의 변화가 일정함을 확인할 수 있다. 반면, 종래의 액체 금속 전극의 경우, 인장시 저항값이 급등하는 현상이 나타나며, 인장 거리에 따라 저항이 변화하지 않고 절대값이 변화하는 양상을 보임을 확인할 수 있다.

[0051] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 액체 금속 기반 전극을 인장과 수축을 반복하는 과정에서 저항값의 변화를 나타낸 그래프이다. 인장과 수축은 0%에서 300% 사이에서 진행되었다. 도 10의 (b)는 도 10의 (a)의 사각 박스 영역을 확대한 도면으로, 짧은 시간의 인장과 수축에도 불구하고 저항값의 변화가 일정함을 확인할 수 있다.

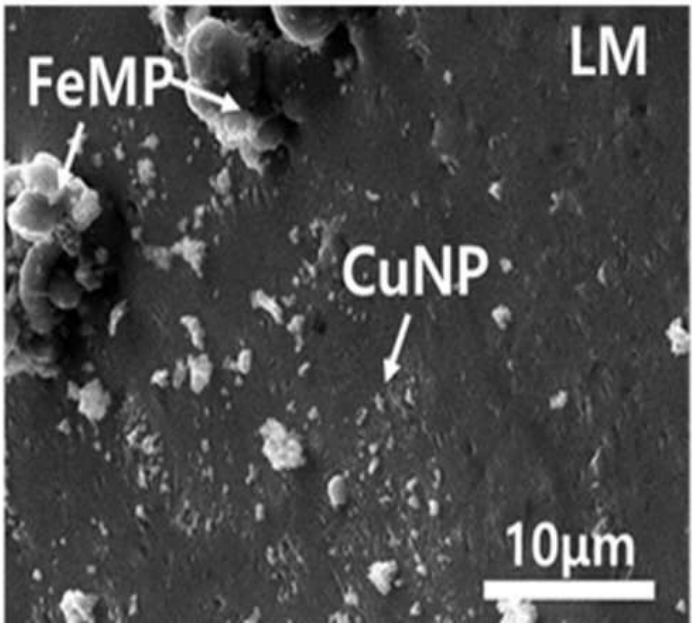
[0052] 비록 본 발명의 몇몇 실시예들이 도시되고 설명되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 당업자라면 본 발명의 원칙이나 정신에서 벗어나지 않으면서 본 실시예를 변형할 수 있음을 알 수 있을 것이다. 발명의 범위는 첨부된 청구항과 그 균등물에 의해 정해질 것이다.

도면

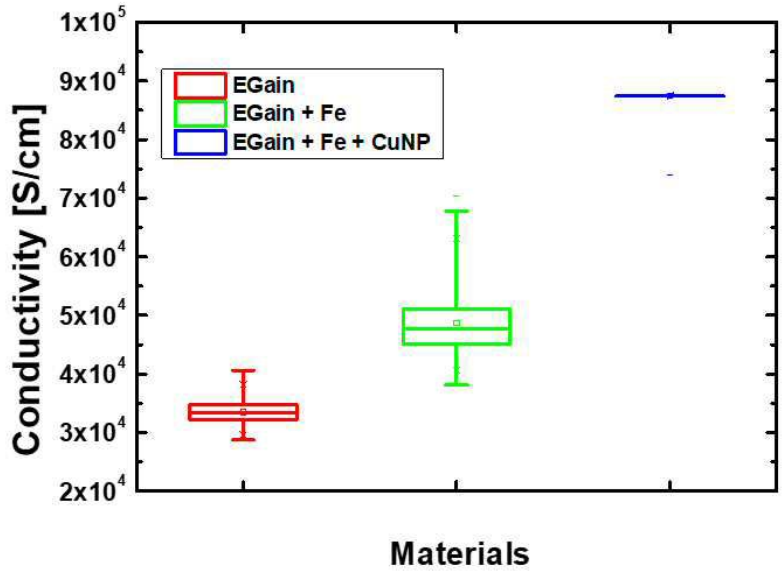
도면1



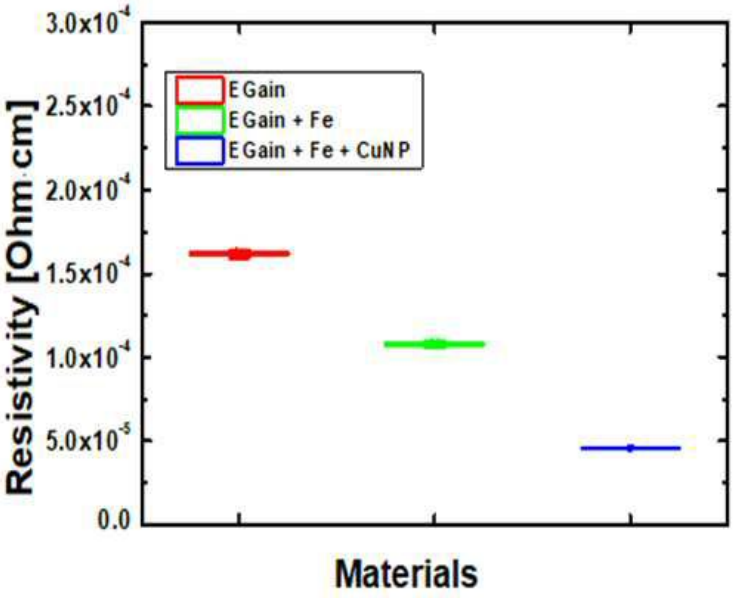
도면2


FeMP
LM
CuNP
10μm

도면3

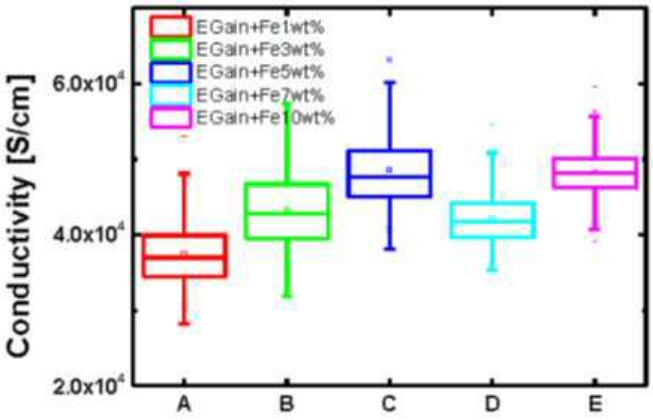

1x10^5
9x10^4
8x10^4
7x10^4
6x10^4
5x10^4
4x10^4
3x10^4
2x10^4
Conductivity [S/cm]
EGain
EGain + Fe
EGain + Fe + CuNP
Materials

도면4

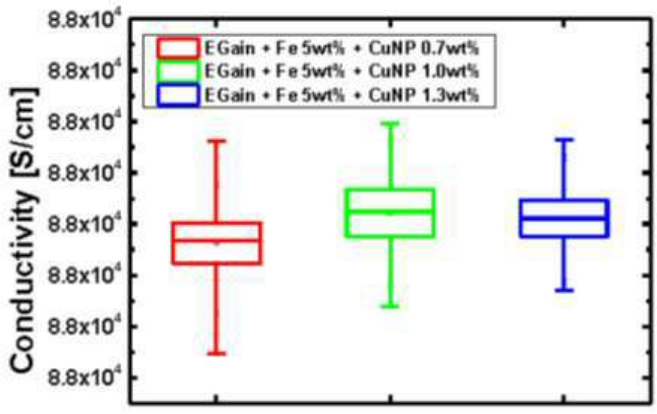

3.0x10-4
2.5x10-4
2.0x10-4
1.5x10-4
1.0x10-4
5.0x10-5
0.0
Resistivity [Ohm·cm]
EGain
EGain + Fe
EGain + Fe + CuNP
Materials

도면5

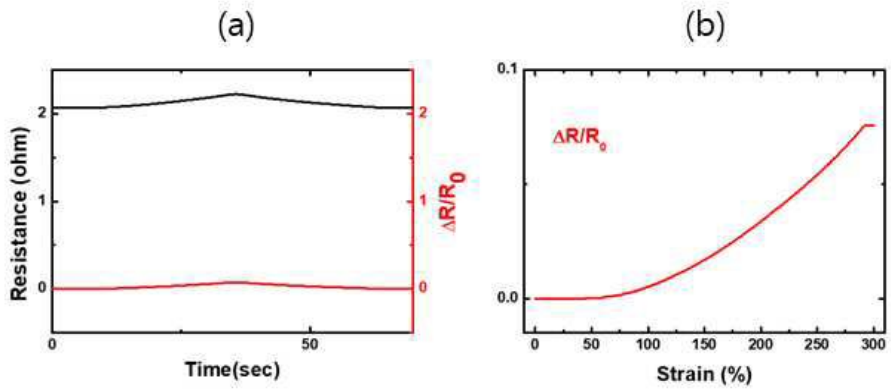
(a)


EGain+Fe1wt%
EGain+Fe3wt%
EGain+Fe5wt%
EGain+Fe7wt%
EGain+Fe10wt%
6.0x10-4
4.0x10-4
2.0x10-4
Conductivity [S/cm]
A
B
C
D
E

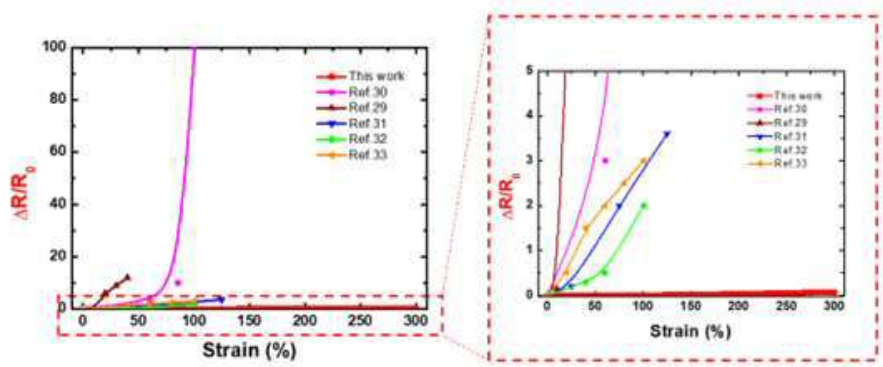
(b)


8.8x10-4
EGain + Fe 5wt% + CuNP 0.7wt%
EGain + Fe 5wt% + CuNP 1.0wt%
EGain + Fe 5wt% + CuNP 1.3wt%
Conductivity [S/cm]

도면6

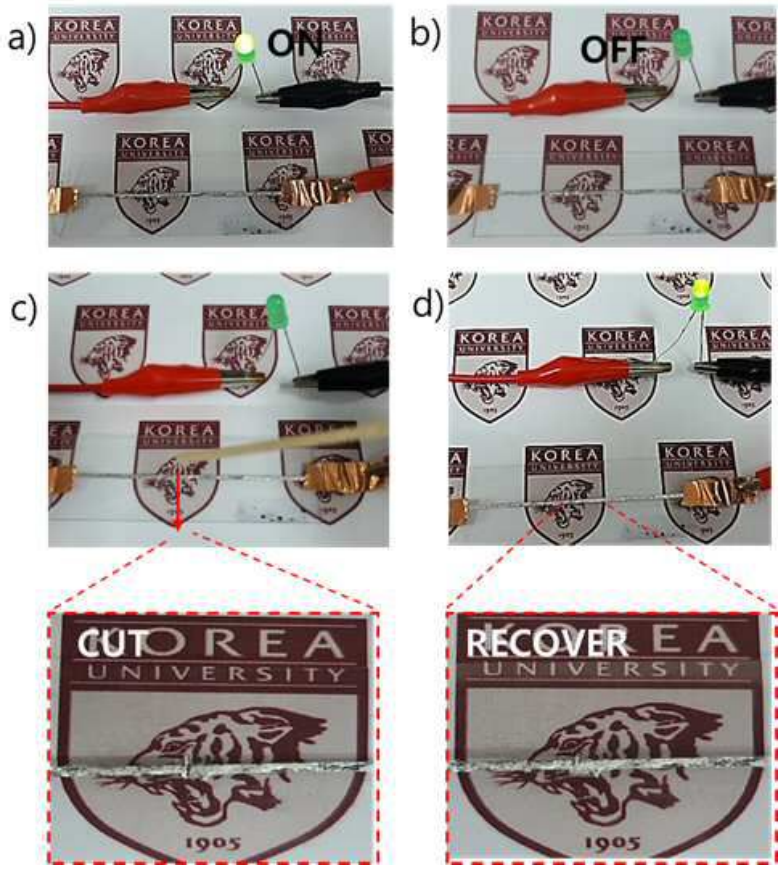


도면7

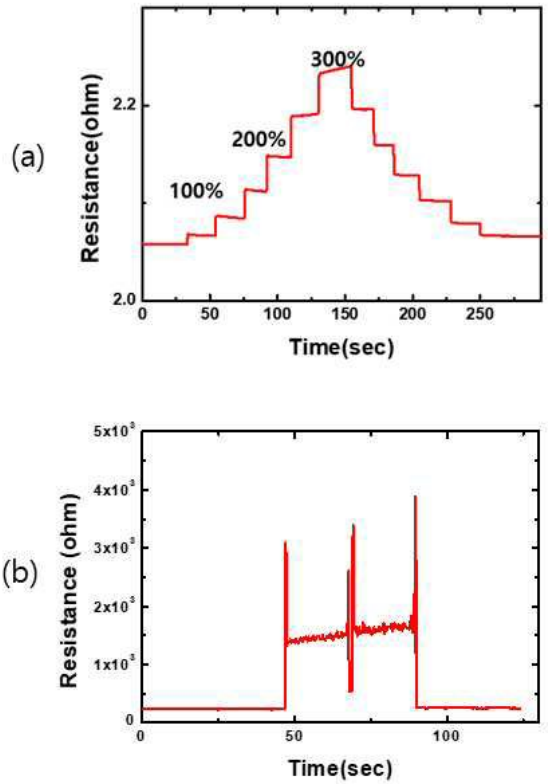


Red : this invention
Magenta (Ref.30) : ACSAMI (DOI: 10.1021/acsami.8b22135)
Wine (Ref.29) : ADFM (DOI: 10.1002/adfm.202204878)
Blue (Ref.31) : Nature (https://doi.org/10.1038/s41586-022-04400-1)
Green (Ref.32) : Scientific report (https://doi.org/10.1038/s41598-022-13167-4)
Orange (Ref.33) : Nature Communications (https://doi.org/10.1038/s41467-020-17301-6)

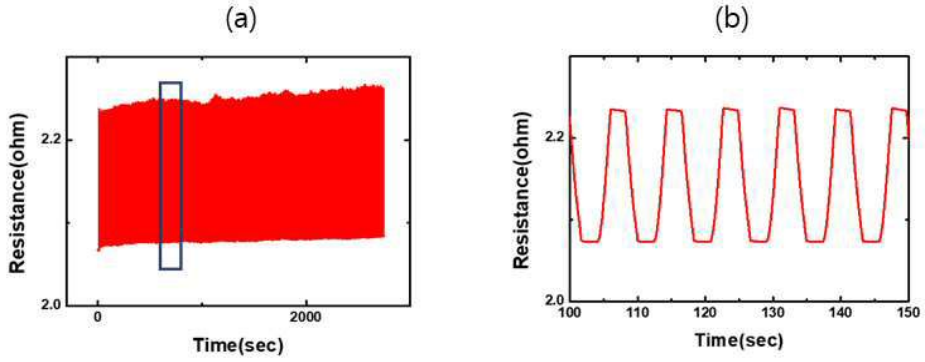
도면8


a)
ON
b)
OFF
c)
d)
CUT
RECOVER
KOREA
UNIVERSITY
1905

도면9


(a)
Resistance(ohm)
2.2
2.0
300%
200%
100%
0
50
100
150
200
250
Time(sec)
(b)
Resistance (ohm)
5x10³
4x10³
3x10³
2x10³
1x10³
0
50
100
Time(sec)

도면10


(a)
Resistance(ohm)
2.2
2.0
0
2000
Time(sec)
(b)
Resistance(ohm)
2.2
2.0
100
110
120
130
140
150
Time(sec)