(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0045704
(43) 공개일자 2023년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/08 (2006.01) *C08L 101/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/08 (2013.01)
C08L 101/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0127656
(22) 출원일자 2021년09월28일
심사청구일자 2021년09월28일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
구자현
서울특별시 서초구 방배로30길 84 프리우스아파트 504호
강승균
서울특별시 관악구 관악로 1, 122A, 104호 (신림동)
김경섭
서울특별시 관악구 신림로7가길 34, 305호
(74) 대리인
최훈식

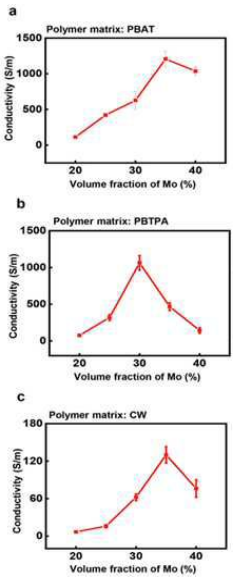
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체**

(57) 요 약

본 발명은 생분해성 고분자; 및 금속입자;를 포함하고, 상기 금속입자는 평균입경이 500 nm 내지 200 ㎛이되 100 ㎍/㎖ 이하의 함량으로 포함되고, 전기전도도가 500 S/m 내지 6000 S/m인 것인 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08K 2201/001 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711138258
과제번호 KMDF_PR_20200901_0137-2021-01
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 (재단)범부처전주기의료기기연구개발사업단
연구사업명 범부처전주기의료기기연구개발사업(R&D)
연구과제명 (주관)뇌혈관질환 환자의 두개내압 실시간 감시를 위한 시한성 무선 뇌압센서 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 9991006810
과제번호 202012D29-01
부처명 다부처
과제관리(전문)기관명 (재단)범부처전주기의료기기연구개발사업단
연구사업명 범부처전주기의료기기연구개발사업(R&D)
연구과제명 (주관)뇌혈관질환 환자의 두개내압 실시간 감시를 위한 시한성 무선 뇌압센서 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2020.09.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

생분해성 고분자; 및 금속입자;를 포함하고,

상기 금속입자는 평균입경이 500 nm 내지 200 ㎛이되 100 ㎍/㎖ 이하의 함량으로 포함되고, 전기전도도가 500 S/m 내지 6000 S/m인 것인 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속입자는 몰리브덴 (Mo), 텅스텐 (W), 마그네슘 (Mg) 및 아연 (Zn) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속입자는 평균입경이 10 ㎛ 내지 50 ㎛이고, 0.1 ㎍/㎖ 이하의 함량으로 포함되는 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속입자는 상기 생분해성 고분자 및 금속입자의 전체 부피에 대해서 20 부피% 내지 40 부피%로 포함되는 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 생분해성 고분자는 폴리부틸렌 에디페이트 테라프탈레이트 (polybutylene adipate terephthalate), 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide, PEO), 부탄디티올 1,3,5-트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 펜텐산 무수물 (butanedithiol 1,3,5-triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione pentenoic anhydride, PBTPA), 천연왁스 (natural wax), 폴리락트산 (polylactic acid), 폴리글리콜산 (polyglycolic acid) 폴리카프로락톤 (polycaprolactone), 폴리락틱-코-글리콜산 (poly lactic-co-glycolic acid, PLGA), 폴리비닐필롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 및 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol, PVA) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 생분해성 고분자 복합체는 윤활제를 더 포함하고,

상기 윤활제는 테트라글리콜 (tetraglycol), 폴리이소부틸렌 (polyisobutylene) 및 미네랄오일 (mineral oil) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 윤활제는 상기 생분해성 고분자와 상기 금속입자의 전체 부피에 대해서 6.5 부피% 내지 19.5 부피%로 포함하는 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 생분해성 고분자 복합체는 용매를 더 포함하고,

상기 용매가 첨가된 생분해성 고분자 복합체는 페이스트 용액 상태로 구비되며, 상기 페이스트 용액은 상온에서 건조되어 플랙서블한 고체 형태로 구비되는 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 용매는 클로로포름, 아세톤, 에탄올, 헥산 및 에틸아세테이트 (ethyl acetate) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 용매는 상기 생분해성 고분자에 대해서 중량비로 3배 내지 5배로 포함되는 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 페이스트 용액의 점도는 1 Pa·s 내지 10 Pa·s인 것을 포함하는 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 12

제1항에 있어서,

인장강도는 1 MPa 내지 7 MPa이고, 연신율은 20 % 내지 200 %인 것인 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 금속입자는 몰리브덴 (Mo)을 포함하고,

상기 생분해성 고분자 복합체는 35 ℃ 내지 40 ℃의 인산완충생리식염수 (phosphate-buffered saline, PBS) 중에 2일 동안 함침시킨 후, XPS 분광법에 의해 조사될 때, 225 내지 240 eV 범위의 결합 에너지 (binding energy)에서 3개 이상의 흡수 밴드를 갖는 것인 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 금속입자는 몰리브덴 (Mo)을 포함하고,

상기 생분해성 고분자 복합체는 35 ℃ 내지 40 ℃의 인산완충생리식염수 (phosphate-buffered saline, PBS) 중에 2일 동안 함침시킨 후, 상기 몰리브덴 (Mo)는 Mo, Mo^{4+}, Mo^{5+} 및 Mo^{6+} 중 3개 이상으로 구비되는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 전기전도도는 1000 S/m 내지 1800 S/m인 것인 생분해성 고분자 복합체.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 금속입자는 상기 생분해성 고분자에 혼합하기 전, 산용액에 함침시켜 상기 금속입자의 표면에 구비되는 산화물을 제거하는 것을 더 포함하는 생분해성 고분자 복합체.

청구항 17

제1항에 있어서,

변형센서, 저항성 히터, RF 코일, 일회용 바이오 패치, 전자 스킨 및 이식형 의료 전자 장치 중 적어도 어느 하나 이상에 적용되는 것인 생분해성 고분자 복합체.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어는 한 항에 따른 생분해성 고분자 복합체의 제조방법으로,

생분해성 고분자와 보조용매를 20 ℃ 내지 30 ℃에서 혼합하여 점도성 용액을 제조하는 단계; 및

상기 점도성 용액에 금속입자를 첨가하고, 교반하여 제1 혼합물을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 보조용매는 상기 생분해성 고분자에 대해서 중량비로 3배 내지 5배로 첨가되고, 상기 점도성 용액의 점도는 상온에서 1 Pa·s 내지 10 Pa·s인 것을 포함하는 생분해성 고분자 복합체 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 제1 혼합물을 제조하는 단계 이후에,

상기 제1 혼합물에 윤활제를 첨가하여 제2 혼합물을 제조하는 단계를 더 포함하고, 상기 생분해성 고분자 복합체는 상온에서 건조되어 고무상태 (rubber-like properties)로 구비되고, 전기전도도가 500 S/m 내지 6000 S/m로 구비되는 생분해성 고분자 복합체 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 윤활제는 테트라글리콜 (tetraglycol), 폴리이소부틸렌 (polyisobutylene) 및 미네랄오일 (mineral oil) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함하고,

상기 윤활제는 상기 생분해성 고분자와 상기 금속입자의 전체 부피에 대해서 6.5 부피% 내지 19.5 부피%로 포함하는 생분해성 고분자 복합체 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기계적 신축성과 유연성, 전도성을 갖는 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 소프트 및 플렉서블 전자 분야의 급속한 발전은 피부, 조직, 장기 등의 생물학적 인터페이스 또는 기계, 로봇 등의 인공 인터페이스의 장치의 통합을 가능하게 하는 유비쿼터스 전자 장치의 발전으로 이어졌다.

[0003] 스킨/바이오 패치 및 일회용 필름과 같은 개인화된 전자 장치의 개발은 의료 분야에서 임포매틱스(informatics)의 통합을 촉진하였다. 반면, 이와 같은 전자 제품은 다양한 구성으로 이루어지고, 작은 크기의 복잡한 구조로 형성되어 재활용을 위한 처리과정이 복잡하다는 문제가 있다. 특히 헬스케어용 모니터링 기기는 병원균의 감염 위험에 의하여 재활용에는 적합하고, 이에 부수적으로 발생하는 전자 폐기물 (e-waste)의 처리와

재활용 (recycling)에 관한 관심이 높아지고 있다.

[0004] 의료용 전자기기 발생을 줄일 수 있는 대안책으로 생분해성 트렌지언트 전자기기 (transient electronic)가 관심을 받고 있다. 트렌지언트 전자기기는 생분해성 전도성 고분자 페이스트를 포함하며, 인체 내에 존재했다가 기능을 다 한 후 용해되어 흡수 또는 분해된다. 이에, 인체 내에 삽입 후 제거 수술이 불필요하며, 일정기간 동안 기능을 다한 후 분해되도록 제어할 수 있다는 장점이 있다.

[0005] 상업용으로 개발된 전도성 고분자 페이스트의 제품군 대다수가 휘발성 (VOC) 화학물질을 사용하여 인체에 유해하다는 문제가 있고, 생체 적합성이 상대적으로 유리한 식물성 왁스 기반 전도성 페이스트는 기계적 강도가 낮아, 유연성과 신축성이 요구되는 전자소재에 적용에는 한계가 있다.

[0006] 이에 따라, 트렌지언트 전자기기를 이루는 생분해성 고분자 페이스트의 기계적 전기적 내구성을 높이고, 인체 내에서 일정기간 동안 기능을 지속시킬 수 특성에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0008] 선행특허

[0009] 한국특허출원 제10-2010-0131244호 (2010년 12월 15일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 신축성과 유연성이 낮은 식물성 왁스 또는 종래의 생분해성 고분자를 대체할 수 있는 신규한 생분해성 고분자를 이용한 생분해성 고분자 복합체를 개발하기 위한 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은 소량 첨가시 물에 쉽게 용해되어 전기전도도를 증가시킬 수 있는 금속입자를 포함하는 생분해성 고분자 복합체를 개발하기 위한 것이다.

[0013] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 금속입자의 균일하게 분포되어 높은 기계적 강도와 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체를 개발하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 전기전도성을 갖는 생분해성 고분자 복합체 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 금속입자는 평균입경이 500 nm 내지 200 ㎛이되 100㎍/㎖ 이하의 함량으로 포함되고, 전기전도도가 500 S/m 내지 6000 S/m일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 금속입자는 몰리브덴 (Mo), 텅스텐 (W), 마그네슘 (Mg) 및 아연 (Zn) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 금속입자는 평균입경이 10 ㎛ 내지 50 ㎛이고, 0.1㎍/㎖ 이하의 함량으로 포함될 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 금속입자는 상기 생분해성 고분자 및 금속입자의 전체 부피에 대해서 20부피% 내지 40부피%로 포함될 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 생분해성 고분자는 폴리부틸렌 에디페이트 테라프탈레이트 (polybutylene adipate terephthalate), 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide, PEO), 부탄디티올 1,3,5-트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 펜텐산 무수물 (butanedithiol 1,3,5-triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione pentenoic anhydride, PBTPA), 천연왁스 (natural wax), 폴리락트산 (polylactic acid), 폴리글리콜산 (polyglycolic acid), 폴리카프로락톤 (polycaprolactone), 폴리락틱-코-글리콜산 (poly lactic-co-glycolic acid, PLGA), 폴리비닐필롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP), 및 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol, PVA) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기 생분해성 고분자 복합체는 윤활제를 더 포함하고, 상기 윤활제는 테트라글리콜

(tetraglycol), 폴리이소부틸렌(polyisobutylene), 및 미네랄오일 (mineral oil) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0021] 일 실시예에 있어서, 상기 윤활제는 상기 생분해성 고분자와 상기 금속입자의 전체 부피에 대해서 6.5 부피% 내지 19.5 부피%로 포함할 수 있다.

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 생분해성 고분자 복합체는 용매를 더 포함하고, 상기 용매가 첨가된 생분해성 고분자 복합체는 페이스트 용액 상태로 구비되며, 상기 페이스트 용액은 상온에서 건조되어 플랙서블한 고체 형태로 구비될 수 있다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 용매는 클로로포름, 아세톤, 에탄올 헥산 및 에틸아세테이트 (ethyl acetate) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 용매는 상기 생분해성 고분자에 대해서 중량비로 3배 내지 5배로 포함될 수 있다.

[0025] 일 실시예에 있어서, 상기 페이스트 용액의 점도는 1 Pa·s 내지 10 Pa·s인 것을 포함할 수 있다.

[0026] 일 실시예에 있어서, 인장강도는 1 MPa 내지 7 MPa이고, 연신율은 20 % 내지 200 %일 수 있다.

[0027] 일 실시예에 있어서, 상기 금속입자는 몰리브덴 (Mo)을 포함하고, 상기 생분해성 고분자 복합체는 35 ℃ 내지 40 ℃의 인산완충생리식염수 (phosphate-buffered saline, PBS) 중에 2일 동안 함침시킨 후, XPS 분광법에 의해 조사될 때, 225 내지 240 eV 범위의 결합 에너지 (binding energy)에서 3개 이상의 흡수 밴드를 갖을 수 있다.

[0028] 일 실시예에 있어서, 상기 금속입자는 몰리브덴 (Mo)을 포함하고, 상기 생분해성 고분자 복합체는 35 ℃ 내지 40 ℃의 인산완충생리식염수 (phosphate-buffered saline, PBS) 중에 2일 동안 함침시킨 후, 상기 몰리브덴 (Mo)는 Mo, Mo^{4+}, Mo^{5+} 및 Mo^{6+} 중 3개 이상으로 구비될 수 있다.

[0029] 일 실시예에 있어서, 상기 전기전도도는 1000 S/m 내지 1800 S/m일 수 있다.

[0030] 일 실시예에 있어서, 상기 금속입자는 상기 생분해성 고분자에 혼합하기 전, 산용액에 함침시켜 상기 금속입자의 표면에 구비되는 산화물을 제거하는 것을 더 포함할 수 있다.

[0031] 일 실시예에 있어서, 변형센서, 저항성 히터, RF 코일, 일회용 바이오 패치, 전자 스킨 및 이식형 의료 전자 장치에 적용될 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 전술한 생분해성 고분자 복합체의 제조방법으로, 생분해성 고분자와 보조용매를 20 ℃ 내지 30 ℃에서 혼합하여 점도성 용액을 제조하는 단계; 및 상기 점도성 용액에 금속입자를 첨가하고, 교반하여 제1 혼합물을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 보조용매는 상기 생분해성 고분자에 대해서 중량비로 3배 내지 5배로 첨가되고, 상기 점도성 용액의 점도는 상온에서 1 Pa·s 내지 10 Pa·s인 것을 포함할 수 있다.

[0033] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계 이후에, 상기 제1 혼합물에 윤활제를 첨가하여 제2 혼합물을 제조하는 단계를 더 포함하고, 상기 생분해성 고분자 복합체는 상온에서 건조되어 고무상태 (rubber-like properties)로 구비되고, 전기전도도가 500 S/m 내지 6000 S/m로 구비될 수 있다.

[0034] 일 실시예에 있어서, 상기 윤활제는 테트라글리콜 (tetraglycol), 폴리이소부틸렌 (polyisobutylene), 및 미네랄오일 (mineral oil) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 윤활제는 상기 생분해성 고분자와 상기 금속입자의 전체 부피에 대해서 6.5 부피% 내지 19.5 부피%로 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0035] 이상 살펴본 바와 같은 본 발명에 따르면, 생분해성 고분자와 금속입자를 혼합하여 우수한 전기전도성 및 기계적 특성을 갖는 생분해성 고분자 복합체를 제공할 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 따르면 다양한 형상으로 패턴화가 용이하고, 전기전도성이 우수하며 미센 전류제어가 가능한 생분해성 고분자 복합체를 제공하고자 한다.

[0037] 또한 본 발명에 따르면, 생체 적합성 윤활제를 이용하여 금속입자의 균일한 분포를 향상시키고, 복수회 굽힘 평가를 수행한 이후에도 우수한 전기전도성 및 기계적 특성을 유지할 수 있는 생분해성 고분자 복합체를 제공하고

자 한다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 각 제조예에 따른 페이스트의 전기전도도를 평가한 그래프이다.

도 2는 제조예 5의 페이스트의 시간에 따른 전기전도도 및 Mo 금속입자의 변화를 평가한 그래프이다.

도 3은 제조예 5-1의 페이스트의 시간에 따른 전기전도도 및 Mo 금속입자의 변화를 평가한 그래프이다.

도 4는 제조예 5의 페이스트의 시간에 표면형태의 변화를 나타낸 SEM 이미지이다.

도 5는 각 제조예에 따른 페이스트의 기계적 특성을 확인한 그래프이다.

도 6은 고분자 종류에 따른 페이스트의 기계적 특성을 비교한 그래프이다.

도 7은 고분자 종류에 따른 페이스트의 인장응력-변형률을 나타낸 그래프이다.

도 8은 고분자 종류에 따른 페이스트의 SEM 이미지 및 광학현미경 이미지를 나타낸 도면이다.

도 9는 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)의 굽힘 평가를 나타낸 도면이다.

도 10은 고분자 종류에 따른 페이스트의 굽힘 평가를 나타낸 도면이다.

도 11은 일축 연신을 평가한 방법 및 결과를 나타낸 도면이다.

도 12는 고분자 종류에 따른 페이스트의 인장응력-변형율을 나타낸 그래프이다.

도 13은 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)의 전기전도도-연신 사이클 평가를 나타낸 그래프이다.

도 14는 Mo/PBAT 와이어 및 Mo/PBTPA 와이어의 변형률에 따른 저항을 나타낸 그래프이다.

도 15는 윤활제의 종류 및 함량에 따른 전기전도성 및 기계적특성을 나타낸 그래프이다.

도 16은 Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 6.5vol%)의 시간에 따른 PBS 중에서의 전기전도도 변화를 평가한 결과이다.

도 17은 TG 첨가에 따른 페이스트의 인장평가 결과를 나타낸 광학현미경 이미지이다.

도 18은 TG 첨가에 따른 페이스트의 인장피로 사이클 평가를 나타낸 그래프이다.

도 19는 TG 첨가에 따른 페이스트의 굽힘피로 사이클 평가를 나타낸 그래프이다.

도 20은 Mo/PBAT/TG 페이스트를 이용한 다양한 어플리케이션 및 이의 평가결과를 나타낸 도면이다.

도 21은 Mo/PBAT/TG 페이스트를 이용한 회로연결과, 레이저 절단에 의하여 형성된 다양한 패턴을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

[0040] 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 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 이하의 설명에서 달리 명시되지 않는 한, 본 발명에 성분, 반응 조건, 성분의 함량을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다

[0041] 또한, 본 발명에서 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값

도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30% 까지를 포함하는 모든 정수들 뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0042] 본 발명의 일 실시예 따른 생분해성 고분자 복합체는 생분해성 고분자; 및 금속입자;를 포함하고, 상기 금속입자는 평균입경이 500 nm 내지 200 ㎛이되 100㎍/㎖ 이하의 함량으로 포함되고, 전기전도도가 500 S/m 내지 6000 S/m일 수 있다.

[0043] 종래, 상업용으로 사용되는 전도성 고분자의 대부분은 휘발성 (VOC) 화학물질을 포함하고, 이에 생체적합성이 낮다는 문제가 있다. 또한, 생체 내에 이식을 해서 장기간 사용시 기계적 특성 및 전기적 특성이 유지되지 않고 쉽게 변화된다는 문제가 있었다.

[0044] 반면, 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 고분자 복합체는 신규한 생분해성 고분자와, 금속입자를 이용하고, 이들 사이의 최적 함량범위를 제시함으로써 우수한 전기전도성과 기계적 특성을 구비한다. 또한, 상기 생분해성 고분자 복합체는 윤활제를 더 포함할 수 있는데, 상기 윤활제를 소정 범위내로 포함시켜 금속입자의 분포성을 보다 향상시키되 상기 생분해성 고분자 사슬의 풀림 정도를 소정 범위로 제한시켜 전기전도성과 기계적 특성을 보다 더 향상시킬 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 고분자 복합체는 전기전도도가 500 S/m 내지 6000 S/m일 수 있는데, 500 S/m 미만이면 전류의 흐름이 약해서 전자기기로서의 역할을 충분히 할 수 없고, 상기 전기전도도가 6000 S/m을 초과하면 금속입자의 함량이 과도하게 증가되어 응집현상에 의해 응력이 집중되는 등 기계적 특성이 저하되어 문제될 수 있다. 구체적으로, 상기 전기전도도는 500 S/m 내지 1800 S/m일 수 있고, 보다 구체적으로는, 상기 전기전도도는 1000 S/m 내지 1800 S/m일 수 있다.

[0046] 상기 금속입자는 몰리브데늄 (Mo), 텅스텐 (W), 마그네슘 (Mg) 및 아연 (Zn) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 금속입자는 생분해성으로, 물과 같은 극성 용매에 용해되어 이온화되는 금속입자일 수 있다

[0047] 예컨대, 상기 금속입자인 몰리브덴(Mo)은 하기 화학식 1과 같은 방법으로 물 및 산소와 반응할 수 있다.

[0048] (화학식 1)

[0049] $2Mo + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 2H_2MoO_4$

[0050] 상대적인 반응성을 나타내는 파울의 전기음성도에 따르면, 상기 금속입자인 몰리브데늄, 텅스텐, 마그네슘 및 아연은 각각 2.16, 2.36, 1.31 및 1.65의 전기음성도 값을 가질 수 있다. 반면, 본 실시예에 따른 금속입자는 전술한 전기음성도를 가짐으로써, 저렴한 재료비와 높은 반응성을 갖고, 다양하게 상용화할 수 있는 장점을 가질 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 금속입자는 평균입경이 500 nm 내지 200 ㎛일 수 있다. 상기 금속입자의 평균입경이 500 nm 미만인 경우에는 금속입자 크기가 너무 작아서 세포독성에 문제될 수 있고, 생분해성 고분자 중에 상기 금속입자가 균일하게 혼합되기 어려운 문제점을 가지고 있다. 또한, 200 ㎛ 초과인 경우에는 큰 금속입자끼리 응집효과를 일으켜 생분해성 고분자 복합체의 기계적 특성을 저하시킬 수 있다. 또한, 상기 금속입자는 상기 생분해성 고분자 복합체 중에 100㎍/㎖ 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 금속입자의 함량이 100 ㎍/㎖ 초과인 경우에는 인체내 독성으로 작용하여 문제될 수 있다. 구체적으로, 상기 금속입자는 평균입경이 10 ㎛ 내지 50 ㎛일 수 있으며, 보다 구체적으로는 20 ㎛ 내지 50 ㎛인 몰리브데늄 (Mo)일 수 있다.

[0052] 상기 금속입자는 상기 생분해성 고분자 및 금속입자의 전체부피에 대해서 20 부피% 내지 40 부피%로 포함될 수 있다. 상기 금속입자가 20 부피% 미만으로 포함되는 경우, 금속입자 사이의 간격이 너무 멀어 전류의 흐름패스가 단절되는 영역이 형성되고 이에 의하여 전기전도도가 낮아지고, 40 부피%를 초과하면 금속입자들이 서로 응집되거나 혹은 뭉쳐서 생분해성 고분자 복합체의 기계적 특성을 저하시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 금속입자는 25 부피% 내지 40 부피%로 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 금속입자는 30 부피% 내지 35 부피%로 포함될 수 있다.

[0053] 상기 생분해성 고분자는 폴리부틸렌 에디페이트 테라프탈레이트 (polybutylene adipate terephthalate), 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide, PEO), 부탄디티올 1,3,5-트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 펜텐산 무수물 (butanedithiol 1,3,5-triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione pentenoic

anhydride, PBTPA), 천연왁스 (natural wax), 폴리락트산 (polylactic acid), 폴리글리콜산 (polyglycolic acid), 폴리카프로락톤 (polycaprolactone), 폴리락틱-코-글리콜산 (polylactic-co-glycolic acid, PLGA), 폴리비닐필롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 및 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol, PVA) 중 어느 하나 이상일 수 있다.

[0054] 본 발명에 있어서, 상기 생분해성 고분자 복합체는 윤활제를 더 포함하고, 상기 윤활제는 테트라글리콜 (tetraglycol), 폴리알파올레핀 (polyalpalolefin), 및 폴리이소부틸렌 (polyisobutylene) 및 미네랄오일 (mineral oil) 중 적어도 어느 하나 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 윤활제는 생분성으로 생체적합성이 있는 테트라글리콜 (tetraglycol)을 포함할 수 있다. 상기 윤활제는 생분해성 고분자 복합체 중에 소정의 비율로 포함됨으로써, 금속입자의 균일한 분포를 보다 향상시킴으로써 전기적 특성 및 기계적 특성 등을 보다 향상시킬 수 있다.

[0055] 상기 윤활제는 상기 생분해성 고분자와 상기 금속입자의 전체 부피에 대해서 6.5 부피% 내지 19.5 부피%로 포함할 수 있고, 구제척으로, 상기 윤활제는 6.5 부피% 내지 13 부피%일 수 있다.

[0056] 상기 윤활제의 함량이 6.5 부피% 미만이면 상기 금속입자가 상기 생분해성 고분자 중에 균일하게 분포되는 효과가 충분하지 않아 전기전도성의 향성정도가 미비하고, 19.5 부피% 초과인 경우 금속입자 사이가 과도하게 멀어지고 생분해성 고분자 사슬의 풀림현상에 의하여 전류의 흐름을 방해할 수 있다.

[0057] 본 발명에 있어서 상기 생분해성 고분자 복합체는 용매를 더 포함하고, 상기 용매가 첨가된 생분해성 고분자 복합체는 페이스트 용액 상태로 구비될 수 있다. 상기 페이스트 용액은 상온에서 쉽게 증발될 수 있으며, 건조되어 플랙서블한 고체 형태로 구비되는 금속입자가 첨가된 고분자 복합체가 될 수 있다. 상기 용매는 클로로포름, 아세톤, 에탄올, 헥산 및 에틸아세테이트 (ethyl acetate) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 용매는 클로로포름을 포함할 수 있다. 본 실시예에 따르면, 상기 용매는 추가의 드라이 오븐 등을 이용한 건조공정을 필요로 하지 않고, 단순히 상온에서 일정시간 유지시킴으로써 상기 용매를 용이하게 제거할 수 있다.

[0058] 상기 용매는 상기 생분해성 고분자 복합체 중에 포함되어, 유동성 및 성형성을 향상시킬 수 있다. 예컨대, 상기 용매는 상기 생분해성 고분자에 대해서 중량비로 3배 내지 5배로 구비될 수 있는데, 상기 용매가 3배 미만으로 포함되는 경우에는, 상기 생분해성 고분자의 점도가 높아서 성형성이 낮아 원하는 형태의 패턴으로 형성하기 어렵고, 5배를 초과하는 경우에는 추후 용매 제거를 위한 추가 공정이 필요할 수 있다. 또한, 상기 페이스트 용액의 점도는 1 Pa·s 내지 10 Pa·s인 것을 포함할 수 있는데, 전술한 범위 내의 점도로 구비됨으로써, 나뭇잎과 같은 플렉서블한 기판에서도 나뭇잎의 변형없이 용이하게 원하는 형태의 미세패턴을 형성할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 고분자 복합체는 인장강도는 1 MPa 내지 7 MPa이고, 연신율은 20 % 내지 200 %일 수 있다. 상기 생분해성 고분자 복합체는 전술한 범위의 인장강도 및 연신율을 구비함으로써 다양한 어플리케이션에 향상된 기계적 특성을 갖도록 적용될 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 고분자 복합체에서, 상기 금속입자는 몰리브덴 (Mo)을 포함하고, 상기 생분해성 고분자 복합체는 35 ℃ 내지 40 ℃의 인산완충생리식염수 (phosphate-buffered saline, PBS) 중에 2일 동안 함침시킨 후, XPS 분광법에 의해 조사될 때, 225 내지 240 eV 범위의 결합 에너지 (binding energy)에서 3개 이상의 흡수 밴드를 갖을 수 있다.

[0061] 또한, 상기 생분해성 고분자 복합체는 35 ℃ 내지 40 ℃의 인산완충생리식염수 (Phosphate-buffered saline, PBS) 중에 2일 동안 함침시킨 후, 상기 몰리브덴(Mo)는 Mo, Mo^{4+}, Mo^{5+} 및 Mo^{6+} 중 3개 이상으로 구비될 수 있다.

[0062] 본 실시예에 따른 상기 금속입자는 상기 생분해성 고분자에 혼합하기 전, 산용액에 함침시켜 상기 금속입자의 표면에 구비되는 산화물을 제거하는 것을 더 포함할 수 있다. 상기 금속입자 표면에 자연산화층으로 형성된 산화물은 전기전도도를 저하시키는 기능을 할 수 있는데, 상기 생분해성 고분자에 혼합하기 전 희석된 아세트산과 같은 약산을 이용하여 함침시킴으로써 산화물을 제거할 수 있다.

[0063] 본 발명의 실시예에 따른 생분해성 고분자 복합체는, 변형센서, 저항성 히터, RF 코일, 일회용 바이오 패치, 전자 스킨 및 이식형 의료 전자 장치 등 다양하게 적용될 수 있다.

[0064] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 전술한 생분해성 고분자 복합체의 제조방법으로, 생분해성 고분자와 보조용매를 20 ℃ 내지 30 ℃에서 혼합하여 점도성 용액을 제조하는 단계; 및 상기 점도성 용액에 금속입자를 첨가하고, 교반하여 제1 혼합물을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 보조용매는 상기 생분해성 고분자에 대해서

중량비로 3배 내지 5배로 첨가되고, 상기 점도성 용액의 점도는 상온에서 1 Pa·s 내지 10 Pa·s인 것을 포함하는 생분해성 고분자 복합체 제조방법을 포함한다. 구체적으로, 상기 생분해성 고분자와 보조용매는 상온에서 혼합할 수 있다.

[0065] 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계 이후에, 상기 제1 혼합물에 윤활제를 첨가하여 제2 혼합물을 제조하는 단계를 더 포함하고, 상기 생분해성 고분자 복합체는 상온에서 건조되어 고무상태 (rubber-like properties)로 구비되고, 전기전도도가 500 S/m 내지 6000 S/m로 구비될 수 있다.

[0066] 상기 보조용매는 클로로포름, 아세톤, 에탄올, 헥산 및 에틸아세테이트 (ethyl acetate) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있는데, 상기 보조용매의 함량이 상기 생분해성 고분자에 대해서 3배 내지 5배로 첨가될 수 있는데 3배 미만이면 생분해성 고분자의 유동성이 낮아 첨가되는 금속입자가 균일하게 분포되지 않아 문제되고, 5배 초과이면 불필요한 보조용매를 낭비하고, 상기 보조용매를 제거하기 위한 추가 건조공정을 더 필요로 할 수 있다. 구체적으로, 상기 보조용매는 클로로포름일 수 있다.

[0067] 상기 윤활제는 테트라글리콜 (tetraglycol), 폴리이소부틸렌 (polyisobutylene) 및 미네랄오일 (mineral oil) 중 적어도 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 윤활제는 상기 생분해성 고분자와 상기 금속입자의 전체 부피에 대해서 6.5 부피% 내지 19.5 부피%로 포함될 수 있다.

[0069] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0071] 1. 페이스트 제조

[0073] 제조예 1 (PBAT 페이스트)

[0074] PBAT (S-EnPol, Korea)와 클로로포름을 1:3.75의 중량비로 혼합한 후, 점성 용매가 될 때까지 교반하여 PBAT 페이스트로 표 1과 같이 제조하였다. 제조된 PBAT 페이스트를 Si 웨이퍼 기판 상에 캐스팅하고 실온에서 3시간 이상 건조시켜 PBAT 필름 (필름 두께는 0.5 내지 1 mm임)으로 제조하였다.

[0076] 제조예 2 (Mo/PBAT 페이스트)

[0077] PBAT (S-EnPol, Korea)와 클로로포름을 1:3.75의 중량비로 혼합한 후, 점성 용매가 될 때까지 교반하였다. Mo 금속입자 (5-100 μm, Aladdin, USA)를 점성 용액에 20 %부피 비율로 첨가한 다음 원심 혼합기 (centrifugal mixer, ARE-310, Thinky, Japan)를 사용하여 기계적 혼합하여 최종적으로 Mo/PBAT (20:80 부피비) 페이스트로 표 1과 같이 제조하였다. 이 후, 제조된 Mo/PBAT 페이스트를 Si 웨이퍼 기판 상에 캐스팅하고 실온에서 3시간 이상 건조시켜 Mo/PBAT 필름 (필름 두께는 0.5 내지 1 mm임)을 제조하였다.

[0079] 제조예 3 내지 7 (Mo/PBAT 페이스트)

[0080] 제조예 2에서 표 1과 같이 Mo 금속입자의 함량만을 다르게 하여 제조예 3 내지 7에 따른 Mo/PBAT 페이스트로 제조하였다.

[0082] 제조예 5-1 (산처리 Mo/PBAT 페이스트)

[0083] Mo 금속입자를 희석된 아세트산 중에 함침시켜 상온에서 30분 동안 유지시켜 준비하였다. 산처리된 Mo 금속입자를 제조예 2에서 표 1과 같이 Mo 금속입자의 함량만을 다르게 하여 제조예 5-1에 따른 Mo/PBAT 페이스트로 제조하였다.

[0085] 제조예 8 (Mo/PBTPA 페이스트)

[0086] 4-펜텐산 무수물 (4-pentenoic anhydride, 4PA,Sigma Aldrich, USA)과, 1,3,5-트리알릴-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 (1,3,5-triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione, TTT, Sigma Aldrich, USA) 및 1,4-부탄디티올 (1,4-butanedithiol, Sigma Aldrich, USA)을 각각 1:4:7 몰비로 혼합하여 화학반응에 의하여 부탄디티올 1,3,5-트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 펜텐산 무수물 (butanedithiol 1,3,5-triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione pentenoic anhydride) 화합물 (PBTPA 1:4:7)을 제조하였다. 제조된 화합물에 광개시제인 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논 (2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, Sigma Aldrich, USA)을 첨가하고, 30분 동안 자외선 (UV) 광 (364 nm)으로 조사하였다. 이 단계에서는 광개시제에 의하여 중합 반응을 개시하여 PBTPA 혼합물을 제조하였고, Mo 금속입자 (5-100 μm, Aladdin, USA)를 PBTPA 혼합물에 20% 부피 비율로 첨가하여 PBTPA 혼합물 중에 Mo 금속입자를 분산시켰다. 이어서, UV 조명으로 형성된 부분 경화 반응을 보완하고자, PBTPA 혼합물을 200 ℃의 핫플레이트에서 열처리하여 Mo/PBTPA (20:80 부피비) 페이스트로 표 1과 같이 제조하였다. 제조된 Mo/PBTPA 페이스트를 Si 웨이퍼 기판 상에 캐스팅하고 실온에서 3시간 이상 건조시켜 Mo/PBTPA 필름 (필름 두께는 0.5 내지 1 mm임)을 제조하였다.

[0088] 제조예 9 내지 13 (Mo/PBTPA 페이스트)

[0089] 제조예 8에서 표 1과 같이 Mo 금속입자의 함량만을 다르게 하여 제조예 3 내지 7에 따른 Mo/PBTPA 페이스트로 제조하였다.

[0091] 제조예 14 (Mo/CW 페이스트)

[0092] CW (candelilla wax, KoreaSimilac, Korea)를 130 ℃의 핫플레이트에서 용융시킨 후, Mo 금속입자 (5-100 μm, Aladdin, USA) 20 vol%를 첨가한 후 물리적으로 혼합하여 Mo/CW (20:80 부피비) 페이스트로 표 1과 같이 제조하였다. 제조된 Mo/CW 페이스트를 Si 웨이퍼 기판 상에 캐스팅한 후 실온에서 30분 동안 경화시켜 필름형태로 제조하였다.

[0094] 제조예 15 내지 18 (Mo/PBTPA 페이스트)

[0095] 제조예 14에서 표 1과 같이 Mo 금속입자의 함량만을 다르게 하여 제조예 3 내지 7에 따른 Mo/CW 페이스트로 제조하였다. 제조된 Mo/CW 페이스트를 Si 웨이퍼 기판 상에 캐스팅한 후 실온에서 30분 동안 경화시켜 필름형태로 제조하였다.

표 1

[0096]

구분	금속입자	고분자	고분자:금속입자 함량비 (부피비)
제조예 1	-	PBAT	0:100
제조예 2	Mo	PBAT	20:80
제조예 3	Mo	PBAT	25:75
제조예 4	Mo	PBAT	30:70
제조예 5	Mo	PBAT	35:65
제조예 5-1	Mo	PBAT	35:65
제조예 6	Mo	PBAT	40:60
제조예 7	Mo	PBAT	50:50
제조예 8	Mo	PBTPA	20:80
제조예 9	Mo	PBTPA	25:75
제조예 10	Mo	PBTPA	30:70
제조예 11	Mo	PBTPA	35:65
제조예 12	Mo	PBTPA	40:60
제조예 13	Mo	PBTPA	50:50
제조예 14	Mo	CW	20:80
제조예 15	Mo	CW	25:75
제조예 16	Mo	CW	30:70
제조예 17	Mo	CW	35:65

제조예 18	Mo	CW	40:60

[0098] 제조예 11 (Mo/PBAT/TG 페이스트)

[0099] PBAT (S-EnPol, Korea)와 클로로포름을 1:3.75의 중량비로 혼합한 후, 점성 용매가 될 때까지 교반하였다. Mo 금속입자 (5-100 μm, Aladdin, USA)를 점성 용액에 35% 부피 비율로 첨가한 다음 원심 혼합기 (centrifugal mixer, ARE-310, Thinky, Japan)를 사용하여 기계적 혼합하여 Mo/PBAT (35:65 부피비) 페이스트로 제조하였다. 제조된 Mo/PBAT 페이스트에 상온에서 테트라글리콜 (tetraglycol, TG)을 6.5 vol %로 첨가한 후 대략 5분간 기계적으로 교반하여 균일하게 혼합하였고, 표 2와 같이 Mo/PBAT/TG 페이스트를 제조하였다. 여기서 첨가된 윤활제인 TG의 부피분율은 Mo 금속입자, PBAT 및 TG를 전체 100 vol%로 한 경우의 함량이다.

[0101] 제조예 12 내지 제조예 18 (Mo/PBAT/TG 페이스트 또는 Mo/PBAT/PAO 페이스트)

[0102] 제조예 11에서 표 2과 같이 윤활제의 종류 및 첨가량만을 다르게 하여 제조예 12 내지 18에 따른 Mo/PBAT/TG 페이스트 또는 Mo/PBAT/PAO 페이스트 로 제조하였다. 여기서, TG는 테트라글리콜 (tetraglycol, TG), PAO는 폴리알파올레핀 (polyalphaolefin, PAO) 오일을 이용하였다. 하기 표 2에서, 윤활제의 함량 vol%는 Mo 금속입자, PBAT 및 윤활제를 전체 100 vol%로 한 경우를 기준으로 한 함량이다.

표 2

[0103]

구분	금속입자	고분자	고분자:금속입자 함량비 (부피비)	윤활제	윤활제 (vol %)
제조예 5	Mo	PBAT	35:65	-	0
제조예 11	Mo	PBAT	35:65	TG	6.5
제조예 12	Mo	PBAT	35:65	TG	13
제조예 13	Mo	PBAT	35:65	TG	19.5
제조예 14	Mo	PBAT	35:65	TG	26
제조예 15	Mo	PBAT	35:65	PAO	6.5
제조예 16	Mo	PBAT	35:65	PAO	13
제조예 17	Mo	PBAT	35:65	PAO	19.5
제조예 18	Mo	PBAT	35:65	PAO	26

[0105] 2. 페이스트 및 필름 평가 방법

[0107] 전기전도도 및 용해성 평가

[0108] 면저항은 4점 프로브 시스템 (CMT-SR1000N, AIT)을 사용하여 측정하였다. 제조예 1 내지 제조예 18에 따라 제조된 페이스트는 전도성에 대한 시트 저항을 완전히 전환하도록 두께를 조정하였다.

[0109] 용해도는 인산완충생리식염수 (phosphate-buffered saline, PBS) (1 X, 37 ℃)를 사용하여 확인하였다. 제조된 페이스트를 PBS 중에 24시간 동안 침지한 후, 탈이온수 (DI water)로 세척하고, 측정하기 전에 3시간 이상 진공 펌프에서 건조시켰다. X선 광전자분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo VG Scientific K-alpha, England) 및 주사전자현미경 (SEM, Hitachi SU5000, 일본)을 사용하여 Mo 금속입자의 결합 에너지와 페이스트의 모폴로지 (morphology)를 확인하였다.

[0111] 기계적 특성 평가

[0112] Mo/PBAT 페이스트 및 Mo/PBTPA 페이스트에 대한 일축인장평가 (uniaxial tensile test)는 동적기계분석기 (Dynamic Mechanical Analysis, DMA)를 이용하여 수행하였다. 레자날 (razor blade)을 이용하여 솔벤트 캐스트

페이스트 시트를 절단하여 별도의 샘플 (0.5-1 mm 두께, 5-6 mm 너비 및 30 mm 길이)을 준비하였다.

[0113] Mo/CW 페이스트에 대한 일축인장평가는 만능인장시험기 (universal tensile machine, ElectroPuls E3000, Instron, USA)를 이용하여 수행하였다. Mo/CW 페이스트의 인장강도 확인용 Mo/CW 샘플 (0.5-1 mm 두께, 2 mm 너비 및 30 mm 길이)은 100℃에서 Mo/CW 페이스트를 용융 및 성형하고, Mo/CW의 취성을 고려하여 평가 중 파단되는 것을 방지하고자, Mo/CW 샘플의 양 말단을 캡톤 테이프 (Kapton tape)로 감싼 OHP 필름을 사용하여 고정하였다.

[0114] Mo/PBAT 페이스트 및 Mo/PBTPA 페이스트의 인장평가 속도는 0.4 mm/min이고 Mo/CW 페이스트의 인장평가 속도는 0.1 mm/min로 수행하였다. Mo/CW 페이스트는 다른 페이스트에 비해 더 낮은 변형률에서 파단을 나타내기 시작하므로, Mo/CW 페이스트에 적용된 연신 속도는 거동 측정 중 고해상도 데이터 수집이 용이하고자 더 낮은 속도로 수행하였다.

[0116] 연신시험 중 전기전도도 평가

[0117] 일축연신평가 (universal tensile machine, ElectroPuls E3000, Instron, USA) 및 굽힘평가 (bending test, 맞춤형 연신 지그 이용)를 수행하는 과정에서, 각 페이스트의 전기 저항 변동을 디지털 멀티미터 (NI USB-4065, National Instruments, USA)를 사용하여 모니터링하였다. 각각의 샘플 (두께 0.5-1 mm, 너비 1.5-2 mm, 길이 30 mm)의 모서리를 Cu 테이프와 OHP 필름으로 접착하여 응력이 집중되는 것을 분산시켰고, 이에 기계적으로 안정적인 전기적 상호연결이 되도록 하였다 (하기 도 10 참조). 일축연신평가 중 변형률 속도는 Mo/PBAT 페이스트 및 Mo/PBTPA 페이스트의 경우는 1 mm/min이고, Mo/CW 페이스트의 경우는 0.1 mm/min이다. 응력과 저항이 계산되는 일정한 단면적을 가정하여 수행하였다. 다중모드 피로시험기 (CKMF-12P, CKSI, 한국)를 이용하여 각 피로평가 싸이클의 각각 0 % 변형률에서 모니터링하였다. 반복인장 및 굽힘피로평가는 각각 120 mm/min 및 50 cycle/min의 속도로 수행되었다 (굽힘평가는 4.2 mm 굽힘반경으로 수행).

[0119] 3. 페이스트를 이용한 전자소자 제조

[0121] 13% 부피분율의 테트라글리콜 (tetraglycol, TG)과 20 %w/v의 PBAT/클로로포름 혼합물을 포함하는 TG 첨가 Mo/PBAT 페이스트를 실린지를 이용하여 나뭇잎에 직접 인젝션하여 전기트레이스 (electrical trace)를 형성하였다. Mg 포일 (두께 100 μm)(MD-U1000C, Keyence, Japan)을 레이저 절단 (3 W, 속도 50 mm/s, 50 kHz)하여 온도센서의 금속전극를 제조하였다. TG 첨가 Mo/PBAT 페이스트를 미리 패터닝된 Mg 포일 상에 드롭 캐스팅(drop-casting)하여 열저항 영역(4mm × 4.25mm)을 제조하였다.

[0122] 13% 부피분율의 테트라글리콜과 20%w/v의 PBAT/클로로포름 혼합물을 포함하는 TG 첨가 Mo/PBAT 페이스트을 순차적으로 성형 및 전사인쇄하여, 변형센서를 제조하였다. PLA 몰드 구조는 유리 기판에 FDM (Fused Deposition Modeling, 3D 프린터, DP200, Sindoh, Korea)을 이용하여 인쇄하여 제조되었다. PLA/유리 기판에 에코플렉스 00-30 (Ecoflex 00-30)을 붓고 60 ℃에서 2시간 동안 경화한 후 PLA 구조를 제거하여 소프트한 에코플렉스 몰드를 제조하였다. 이어서, 13 %부피분율의 테트라글리콜과 20 %w/v의 PBAT/클로로포름을 포함하는 TG가 첨가된 Mo/PBAT 페이스트을 소프트한 에코플렉스 몰드에 채운 후 용매-센서티브 생분해성인 PGS 기판으로 옮겼다. 용매가 완전히 건조되는 과정에서 PGS 기판에는 용매에 의하여 독특한 전기적 패턴이 형성되었다. 여기에서 사용된 PGS 기판은 선행연구 (Y. Wang, G. Ameer, B. Sheppard, R. Langer, Nat. Biotechnol. 2002, 20, 602.)에 따라 제조하였다. 줄 히터 (joule heater), RF 파워 수신 코일, 서펜타인 (serpentine) 구조의 자립형 와이어 및 가변형 안테나 (tunable antenna)의 구성은 레이저 커터 (MD-U1000C, Keyence, Japan)로 패턴화하여 제조되었다. TG가 첨가된 Mo/PBAT 페이스트(13 %vol 테트라글리콜 및 20 %w/v PBAT/클로로포름 포함)을 유리 기판에 캐스팅하고, 용매를 상온에서 24시간 동안 건조시켜 필름의 Mo/PBAT/TG 페이스트 필름을 제조하였다. Mo/PBAT/TG 페이스트 필름은 레이저 절단 (3 W, 50 mm/s, 50 kHz)을 이용하여 전자 장치와 유사하도록 패턴화되었다. 전자소자가 되지 않는 영역을 제거한 후, 전자소자는 접착제의 기능을 하는 클로로포름과 함께 PBAT 기판으로 옮겨졌다. 열방출 테이프는 120 ℃에서 대략 5초 동안 가열하여 제거하였다.

[0124] 4. 전자소자 (Mo/PBAT/TG 전자소자) 평가 방법

[0126] 손목굽힘 사이클 평가 (cyclic wrist bending tests) (굽힘 각도: 30°, 60°, 90°)를 수행하기 위하여, 디지털 멀티미터 (NI USB-4065, National Instruments, USA)를 이용하여 손목에 부착된 변형센서의 저항 변동을 측정하였다. 적외선 카메라 (LIR A600-Series, FLIR, Sweden)를 사용하여 10 V (DC)의 전압을 인가하는 과정에서의 Mo/PBAT/TG 전자소자의 줄 히터 (joule heater) 온도변화를 모니터링하였다. 가변형 안테나는 전자기특성에서 편차를 나타냈으며, 네트워크 분석기 (network analyzer, TTR503A, Tektronix, USA)를 이용하여 하기 식 1에 따라 Q-팩터를 계산하여 분수 대역폭 (FBW) 변화를 확인하였다.

[0127] (식 1)

[0128] $$Q = (v-1)/(FBW \cdot \sqrt{v})$$

[0129] 여기서 FBW는 부분 대역폭 (fractional bandwidth)이고, v는 VSWR 임계값이다. FBW는 안테나 대역폭을 중심주파수로 나눈 값으로 정의되며, 대역폭은 VSWR 값이 지정된 임계값 미만으로 유지되는 주파수 범위를 의미하며, VSWR 임계값은 절반 전력 대역폭에 해당하며 값은 5.828이다.

[0131] 5. 평가 결과

[0133] 페이스트의 전기적 특성 평가

[0134] 도 1은 각 제조예에 따른 페이스트의 전기전도도를 평가한 그래프이다. 도 2는 제조예 5의 페이스트의 시간에 따른 전기전도도 및 Mo 금속입자의 변화를 평가한 그래프이다. 도 3은 제조예 5-1의 페이스트의 시간에 따른 전기전도도 및 Mo 금속입자의 변화를 평가한 그래프이다. 도 4는 제조예 5의 페이스트의 시간에 표면형태의 변화를 나타낸 SEM 이미지이다.

[0135] 도 1은 제조예 1 내지 제조예 18에서, 각 고분자 종류 및 Mo 금속입자 (5-100 μm) 함량에 따른 전기전도도를 확인한 결과로, (a) PBAT 매트릭스, (b) PBTPA 매트릭스, (c) CW 매트릭스에서의 전기전도도 변화를 확인하였다. 도 2는 37 ℃의 인산완충생리식염수 (phosphate-buffered saline, PBS)에서 용해되는 과정에서, 제조예 5인 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)의 전도도 변화를 확인한 결과 (a), 및 37 ℃의 PBS에서 2일 동안 용해실험을 하기 전 및 후의 XPS로 분석한 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)의 Mo 산화 상태를 나타낸 결과 (b)이다. 도 3은 37 ℃의 PBS에서 다양한 용해 단계에서 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)의 표면 형태에 대한 SEM 이미지(a), 및 패턴화된 Mo/PBAT 페이스트(Mo 35 vol %) 50℃의 완충 용액(pH 10)에서의 SEM 이미지 (b)이다.

[0136] 금속입자를 이용하여 다양한 생분해성 고분자와 혼합하여 수많은 종류의 생분해성 전도성 페이스트를 제조할 수 있다. 예컨대, 전도성이 각각 1000 S/m 및 3500 S/m인 소수성 폴리머 매트릭스로 제작된 Mo/PBTPA 페이스트 및 W/CW 페이스트는 기계적 특성이 좋지 않음을 확인할 수 있었다.

[0137] 반면, PBAT는 PBTPA 또는 CW 대신에 고분자 매트릭스로 대체될 수 있고, PBAT를 이용하여 제조된 전도성 페이스트의 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 여기서 사용된, Mo 금속입자는 입자크기분석기 (Beckman, LS230)로 확인된 평균크기가 25 ㎛이고, 5 ㎛ 내지 100 ㎛ 범위의 분포를 갖는 것을 이용하였다. Mo 35, 30 및 35 vol%에서 Mo/PBAT 페이스트, Mo/PBTPA 페이스트 및 Mo/CW 페이스트에서, 하기 식 2에 따른 최대 전기전도도(σ)는 각각 1200, 1000 및 130 S/m임을 확인할 수 있었다 (표 3 참조).

[0138] (식 2)

[0139] $$\sigma = \sigma_0(\emptyset - \emptyset_c)^t$$

[0140] 여기서 σ, σ_0, ϕ 및 ϕ_c는 각각 전기전도도, 스케일링 계수, 부피분율 및 임계 부피분율 (percolation threshold)이고, t는 침투 임계값 이상의 전기전도도와 관련된 지수 (Mo/PBAT 페이스트의 경우 0.9, Mo/PBTPA 페이스트의 경우 1.5, Mo/CW 페이스트의 경우 1.5)이다.

[0141] Mo/PBAT 페이스트와 같이 낮은 t값을 갖는 경우에는, 금속입자가 고분자 매트릭스 내에 균일하게 혼합되고, Mo/PBTPA 페이스트 및 Mo/CW 페이스트에 비하여 금속입자가 적게 포함되어도 높은 전도도를 가짐을 의미한다. 하기 표 3은 고분자 종류 및 Mo 금속입자 함량에 따른 전기전도도를 확인한 결과이다.

표 3

[0142]

구분	고분자	Mo 함량	전기전도도 (S/m)
제조예 2	PBAT	20	112
제조예 3	PBAT	25	420
제조예 4	PBAT	30	627
제조예 5	PBAT	35	1200
제조예 6	PBAT	40	1037
제조예 8	PBTPA	20	77
제조예 9	PBTPA	25	319
제조예 10	PBTPA	30	1000
제조예 11	PBTPA	35	468
제조예 12	PBTPA	40	143
제조예 14	CW	20	7
제조예 15	CW	25	16
제조예 16	CW	30	62
제조예 17	CW	35	130
제조예 18	CW	40	76

[0143] Mo 금속입자의 함량이 30-35 %를 초과하는 경우, 전기전도도가 감소하기 시작하였다. 이는 각각의 페이스트 샘플에서 고분자의 상대적인 양 (Mo 금속입자에 대한)의 감소는 치수수축 (dimensional shrinkage)에 따른 영향을 감소시킴과 동시에, 고분자 매트릭스에서 Mo 금속입자가 불균일하게 분산되어, 전기전도도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

[0144] 도 2의 (a)에서 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)의 전기전도도는 1일 이후 1400 S/m에서 6000 S/m으로 크게 증가한 후, 248 S/m · day의 비율로 점차적으로 감소함을 확인할 수 있었다. 전기전도도가 1일 이후 크게 증가된 이유는, Mo 금속입자의 자연산화에 의하여 MoO_3의 산화물이 형성되었기 때문으로 판단된다.

[0145] 도 2의 (b), (c)에서 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)로 측정한 원자결합에너지에서, PBS에서 용해하기 전 (0 day)에서 Mo^{6+} (232.2 eV) 피크가 나타남을 확인할 수 있는데, 이는 초기 Mo 금속입자의 표면에 산화물이 존재함을 의미한다. PBS에 2일 동안 용해한 후, Mo 금속성 피크 (228.1 eV)와 Mo 산화물 피크 (Mo^{4+}, Mo^{5+} 및 Mo^{6+})가 함께 나타남을 확인할 수 있었다. 이 결과는 자연산화에 의하여 형성된 MoO_3의 산화물 ($MoO_3 + H_2O \rightarrow 2H^+ + [MoO_4]^{2-}$)이 용해됨을 의미하며, Mo 금속입자의 표면에 추가적인 금속성 Mo 부분을 생성함으로써 1일 이후 감소된 전기전도도를 향상시킨 것으로 판단된다. 이어서, Mo 금속입자의 표면이 산화 ($Mo + 2H_2O \rightarrow MoO_2 + 4H^+$)되어 Mo 금속성 피크 (228.1 eV)가 사라지고 Mo^{4+} (229.0 eV)에서 Mo^{5+} (230.0 eV)로의 추가 산화가 촉진됨을 확인할 수 있었다.

[0146] 도 3는 희석된 아세트산으로 처리하여 제조된 무산화물 Mo 금속입자를 이용한 Mo/PBAT 페이스트의 전기전도도를 나타낸 것이다. 표면에 산화물이 제거된 무산화물 Mo 금속입자를 이용한 Mo/PBAT 페이스트는 첫날 최대 전도도 (4000 S/m)를 나타내었고, 용해가 진행됨에 따라 점차적으로 감소함을 확인할 수 있었다. Mo 금속성 피크(228.1 eV)는 초기 단계에서 존재하다가 용해 과정이 시작된 후 사라짐을 확인할 수 있었는데, 이러한 결과는 고유 산화물 MoO_3층이 제거됨에 따라 Mo/PBAT 페이스트의 전기전도도가 감소됨을 의미한다.

[0147] 도 4의 (a)는 용해 과정에서 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%) 표면의 형태변화를, 0일, 6일, 20일 및 30일 각각에서 SEM (scanning electron microscopy)으로 확인한 결과이다. 용해가 진행됨에 따라, Mo/PBAT 페이스트(Mo 35 vol%) 표면의 기공의 수 및 크기가 증가함을 확인할 수 있었다. 도 4의 (b)는 Mo/PBAT 페이스트를 필름형태로 캐스팅한 후 레이저로 절단으로 형성된 구불구불한 나무형태의 패턴으로, 나무형태의 패턴을 완충용액 (pH = 10, 50℃) 중에 함침시켜 용해가 가속화되는 것을 나타낸다. 나무형태의 패턴의 용해는 가장자리부터 시작되고,

대략 8일 만에 용해가 완료됨을 확인할 수 있었다. 선행연구에 따르면 Mo 금속입자의 세포독성은 소량(대략 100 ㎍/㎖)으로 사용되는 경우, 무시할 수 있는 수준임이 확인되어 있다. 본 발명의 실시예에서 사용된 Mo 금속입자는 대략 0.1㎍/㎖으로 세포독성에 무해한 수준으로 이용하며, 또한 표면적과 세포활동이 상대적으로 적은 큰 직경의 큰 Mo 금속입자 (대략 25㎛)를 이용함으로써, 생체 내에 이용하는 과정에서 MoO_3의 세포독성을 방지할 수 있다.

[0149] 페이스트의 기계적 특성 평가

[0150] 도 5는 각 제조예에 따른 페이스트의 기계적 특성을 확인한 그래프이다. 도 6은 고분자 종류에 따른 페이스트의 기계적 특성을 비교한 그래프이다. 도 7은 고분자 종류에 따른 페이스트의 인장응력-변형률을 나타낸 그래프이다. 도 8은 고분자 종류에 따른 페이스트의 SEM 이미지 및 광학현미경 이미지를 나타낸 도면이다. 도 9는 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)의 굽힘 평가를 나타낸 도면이다. 도 10은 고분자 종류에 따른 페이스트의 굽힘 평가를 나타낸 도면이다. 도 11은 일축 연신을 평가한 방법 및 결과를 나타낸 도면이다. 도 12는 고분자 종류에 따른 페이스트의 인장응력-변형율을 나타낸 그래프이다. 도 13은 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)의 전기전도도-연신 사이클 평가를 나타낸 그래프이다. 도 14는 Mo/PBAT 와이어 및 Mo/PBTPA 와이어의 변형률에 따른 저항을 나타낸 그래프이다.

[0151] 도 5는 Mo 금속입자 (5-100 ㎛)의 농도를 다르게 한 Mo/PBAT 페이스트의 일축 인장응력-변형률을 나타낸 그래프 (a), Mo 금속입 자(5-100 ㎛)의 농도를 다르게 한 Mo/PBAT 페이스트의 일축 연신 과정에서의 전기전도도 변화를 나타낸 그래프 (b)이다.

[0152] 본 발명에서, 각각의 제조예에 따른 페이스트의 기계적특성은 첨가된 금속입자의 부피분율과 고분자 패트릭스의 특성에 의하여 영향을 받는다. 도 5를 참조하면, 일축 인장평가 과정에서 Mo 금속입자의 부피분율 (0, 20, 30, 35, 40, 50 vol%)에 따른 연신율과 인장강도는 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0153]

구분	고분자	Mo 함량	연신율 (%)	인장강도 (Mpa)
제조예 1	PBAT	0	750	12.7
제조예 2	PBAT	20	177.1	6.4
제조예 4	PBAT	30	57.7	4.1
제조예 5	PBAT	35	36.4	2.8
제조예 6	PBAT	40	32.2	2
제조예 7	PBAT	50	23.5	1.1

[0154] 표 4를 참조하면, Mo 금속입자의 함량이 증가할수록 연신율과 인장강도 감소함을 확인할 수 있었다. 종래 다양한 다른 생분해성 고분자인 PHB (polyhydroxybutyrate), PLA 및 PLGA에서도 유사한 경향을 나타냄이 보고된 바 있는데, 본 발명에서도 유사한 경향을 나타냄을 확인할 수 있었다. 표 3에서 연신율의 거동은 Mo 금속입자가 PBAT 고분자 사슬의 이동에 장해물로 작용하기 때문이다.

[0155] 도 5의 (a)에서, Mo/PBAT 페이스트 내에서 PBAT 고분자와 Mo 금속입자 사이는 약한 결합으로 이루어져 있고, 이들 계면은 쉽게 분리되어 Mo 금속입자 주변에 캐비티 (cavity)이 형성될 수 있다. 캐비티의 가장자리에서의 응력이 집중되는 경우, 페이스트의 균열 형성이 가속화되고 이는 인장강도 감소의 원인이 된다.

[0156] 도 5의 (b)에서, 일축 연신과정에서 Mo 금속입자 사이의 거리가 증가하기 때문에, 전기전도도가 감소함을 확인할 수 있었다. Mo/PBAT 페이스트 중에서 Mo 35 vol% 농도의 페이스트는 모든 변형 범위에서 가장 높은 전도도 수준을 나타내었다. Mo 50 vol% 농도의 Mo/PBAT 페이스트는 변형률이 증가함에 따라 전도도가 급격히 감소한 반면 Mo 20 vol%, 30 vol%, 40 vol% 농도의 Mo/PBAT 페이스트는 Mo 35 vol% 페이스트와 유사한 감소 경향을 나타내었다. Mo 50 vol% 농도의 Mo/PBAT 페이스트는 PBAT 고분자와 Mo 금속입자 사이의 결합 해제에 의하여 큰 크기의 보이드 (void)가 형성되고 이에 의하여 페이스트의 균열이 형성되므로, 낮은 변형률 범위에서 전도도가 급격히 감소됨을 확인할 수 있었다.

[0157] 도 6은 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%), Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%), Mo/CW 페이스트 (Mo 35 vol%)의 일축 응력-변형률을 나타낸 그래프 (a), Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%), Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%)의

전기전도도-굽힘을 나타낸 그래프 (b), Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%), Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%), Mo/CW 페이스트 (Mo 35 vol%)의 전기전도도-변형률을 나타낸 그래프 (c)이다. 도 7의 (a)는 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%), Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%) 및 Mo/CW 페이스트 (Mo 35 vol%)의 각각에 대한 인장응력-변형률을 나타낸 그래프이고, (b)는 (a)의 60 % 이하 변형률 부분의 확대도이다.

[0158] 도 6의 (a) 내지 (c) 및 도 7에서는, 각각의 고분자 중에서 가장 높은 전기전도도를 나타낸 제조예인, Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%), Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%) 및 Mo/CW 페이스트 (Mo 35 vol%)에 대해서 확인하였다. Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)는 대략 20 %의 항복 변형률과 대략 750 %의 연신율로 항복 변형률은 적당한 수준이고 연신률은 매우 높게 나타났다. Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%)는 대략 52%의 항복 변형률과 대략 56 %의 연신율로, 연신율은 적당한 수준이나 항복 변형률은 비교적 높은 수준으로 나타났다. Mo/CW 페이스트 (Mo 35 vol%)는 대략 1.9 %의 낮은 연신율을 갖고, 항복평가 직후 취성파괴가 발생하였다.

[0159] 도 8를 참조하면, Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%), Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%) 및 Mo/CW 페이스트 (Mo 35 vol%)는 각각의 순수한 고분자와 유사한 상대적 경향을 나타내고, 전기전도도 연신율 및 항복 변형률은 하기 표 5와 같다. Mo/CW 페이스트 (Mo 35 vol%)는 Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%) 및 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)에 비하여 상대적으로 부서지기 쉬운 단면으로 나타난다.

표 5

[0160]

구분	고분자	Mo 함량	전기전도도 (S/m)	연신율 (%)	항복 변형률 (%)
제조예 5	PBAT	35	1200	36.4	4.5
제조예 10	PBTPA	30	1000	15.7	13
제조예 17	CW	35	130	0.65	0.6

[0161] 도 9는 곡률을 다르게 하여 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)의 굽힘 정도를 평가한 결과를 나타낸 도면이고, 도 10에서는 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%), Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%) 및 Mo/CW 페이스트 (Mo 35 vol%)의 각각에 대하여 굽힘 평가를 수행한 후, 파손되는 시점을 확인하였다.

[0162] 고분자 매트릭스의 우수한 연신율로 인하여, Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)는 Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%) 및 Mo/CW 페이스트 (Mo 35 vol%)보다 더 큰 변형률과 높은 전기전도도, 및 전도성 유연성을 나타냄을 확인할 수 있었다. Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)는 파손되지 않고 최대 3.7 mm^{-1}의 곡률 전도도를 유지한 반면, Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%)는 1.25 mm^{-1} 미만의 곡률에서 파손됨을 확인할 수 있었다 (도 10 참조).

[0163] 전기전도도에서, Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)는 894.9 S/m (곡률, κ = 0 mm^{-1})에서 478.9 S/m (κ = 3.7 mm^{-1})로 감소하였고, Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%)는 727.1 S/m (κ = 0 mm^{-1})에서 83.4 S/m (κ = 0.909 mm^{-1})로 감소하였다.

[0164] 도 11을 참조하면, 일축 연신 평가에서 로딩 중 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%) 및 Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%)의 전기전도도는 9.5 % 및 24.7 %이고, 연신 평가 후에 각각 10 S/m 미만으로 감소되었다. Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)의 전기전도도는 일축 변형률 8 %의 곡률 0.375 mm^{-1}를 도달할 때까지 점차적으로 감소함을 나타내었고, 일축 변형률 8 %의 곡률 0.375 mm^{-1} 이후부터는 급격하게 감소됨을 확인할 수 있었다.

[0165] PBTPA 고분자의 경우, 엘라스토머 변형의 마지막 단계에서 형성되는 느슨한 고분자 사슬과 보이드에서 Mo 금속 입자의 이동성이 증가되고, 이에 전도성 경로가 급격하게 감소된 것으로 판단된다 Mo/CW 페이스트 (Mo 35 vol%)는 0.375 mm^{-1} 미만의 곡률에서 전도도 변화를 측정하였는데, Mo/CW 페이스트 (Mo 35 vol%)는 높은 취약성과 한계 연신율로 인하여 0.6 %의 일축 변형률에서 전도도가 급격히 감소함을 확인할 수 있었다.

[0166] 도 12는 5 %, 10 %, 20 % 각각의 변형 (strain)을 적용한 경우 최대 10,000번의 반복된 사이클로 평가한 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)의 전기전도도-연신을 나타낸 결과로, Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)의 5 %, 10 %, 및 20 %의 변형률에서 각각의 상대 전도도 변화 (S/S_0)는 1 (1013.6 S/m)에서 0.3 (306.4 S/m)로 감소되고, 1 (1231.8 S/m)에서 0.14 (172.5 S/m)로 감소되고, 1 (1050.9 S/m)에서 0.016 (17.3 S/m)로 초기 소성변형으로 인하여 크게 감소됨을 확인할 수 있었다. 반면, 이와 같은 변화는 대략 0.22~0.33, 대략 0.08~0.14, 대략

0.012~0.040와 같은 특정 범위 내에서만 감소되었으며, 5 %, 10 % 및 20 %의 변형률은 10,000회 주기 후 각각 0.241 (244.4 S/m), 0.085 (104.6 S/m), 0.016 (16.4 S/m)로 나타났다. 각 사이클에서의 전도도는 사이클이 끝날 때 부하를 해제한 후 측정하였다. Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)는 사이클 피로도에서도 전도성에 대한 우수한 연신율을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0167] 도 13은 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%), Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%)를 이용하여 제조된 서펜타인 (serpentine) 구조의 자립형 와이어의 신축성을 확인한 사진이다.

[0168] 평면 내 변형을 평면 외 변형으로 변환하는 기하학적 신축성의 효과를 고유 연신율과 결합시킴으로써, 전체 전도성 신축성을 향상시켰다. 도 12를 참조하면, 일축 연신 평가 동안에서, 2.3V DC (직류)가 적용된 발광 다이오드 (LED)와 연결된 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%), Mo/PBTPA 페이스트 (Mo 30 vol%) 각각을 서펜타인 구조의 자립형 와이어 (두께, 0.5 mm, 너비, 1 mm)로 준비하였다. Mo/PBTPA 와이어의 경우 126 % 변형률에서 와이어 파단 직후 LED가 꺼진 반면 Mo/PBAT 와이어는 최대 245% 변형률에서 LED가 안정적으로 작동함을 확인할 수 있었다.

[0169] 도 14에서는 Mo/PBAT 와이어 및 Mo/PBTPA 와이어에 대해서 디지털 멀티미터를 이용하여 각 와이어의 변형률에 따른 저항값을 모니터링한 결과로, Mo/PBTPA 와이어의 저항은 120 % 변형률에서 두배가 된 반면 Mo/PBAT 와이어의 저항은 200 % 변형률에서 두배가 됨을 확인할 수 있었다.

[0170] 즉, Mo/PBAT 페이스트는 Mo 35 vol%에서 최대 전기전도도를 나타내었고, Mo/PBTPA 페이스트에서는 Mo 30 vol%에서 최대 전기전도도를 나타내었는데, 서로 다른 고분자를 이용한 경우에 가장 높은 전기전도도를 나타낸 페이스트의 변형률에서 Mo/PBAT 페이스트가 Mo/PBTPA 페이스트보다 대략 2배 정도의 우수한 기계적 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0172] 윤활제에 따른 페이스트의 기계적 및 전기적 특성 평가

[0173] 도 15는 윤활제의 종류 및 함량에 따른 전기전도성 및 기계적특성을 나타낸 그래프이다. 도 16은 Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 6.5vol%)의 시간에 따른 PBS 중에서의 전기전도도 변화를 평가한 결과이다. 도 17은 TG 첨가에 따른 페이스트의 인장평가 결과를 나타낸 광학현미경 이미지이다. 도 18은 TG 첨가에 따른 페이스트의 인장피로 사이클 평가를 나타낸 그래프이다. 도 19는 TG 첨가에 따른 페이스트의 굽힘피로 사이클 평가를 나타낸 그래프이다.

[0174] 도 15에서, 윤활제로 TG (테트라클리콜) 및 PAO (폴리알파올레핀)을 각각 이용하여, 전기전도도 및 기계적특성이 우수한 Mo/PBAT 페이스트 (Mo 35 vol%)에 첨가량을 달리하여 첨가한 후, 전기전도도 (a), 일축 응력-변형률 (b), 전기전도도-변형률 (c)을 확인하였다. 하기 표 6은 윤활제 종류 및 첨가량에 따른 전기전도도를 나타낸 표이다.

표 6

[0175]

구분	윤활제	윤활제 (vol%)	전기전도도 (S/m)
제조예 5	-	0	1200
제조예 11	TG	6.5	1428
제조예 12	TG	13	1800
제조예 13	TG	19.5	1600
제조예 14	TG	26	1488
제조예 15	PAO	6.5	344
제조예 16	PAO	13	111
제조예 17	PAO	19.5	40
제조예 18	PAO	26	6

[0176] 윤활제로 사용된 TG (테트라클리콜)는 주사액으로도 사용이 가능한 생체적합성 물질로 알려져 있으며, 소량의 TG 첨가는 Mo 금속입자의 균일한 분산을 유도하여 Mo/PBAT/TG 페이스트의 전기전도성을 효과적으로 향상시킴을 확인할 수 있었다. 구체적으로, Mo/PBAT 페이스트에 윤활제를 첨가함으로써, Mo 금속입자는 보다 균일하게 분산될 수 있고, 이에 페이스트에 가해지는 응력이 집중되는 것을 완화하여 전기전도도 및 연신율을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, TG 13 vol%이 첨가된 제조예 12에서 전기전도도는 1800 S/m로 최대값을 나타내었으며, 윤활제가

첨가되지 않은 Mo/PBAT 페이스트에 비하여 대략 50 % 정도 증가함을 확인할 수 있었다. 반면, TG 함량이 증가하는 경우에는 전기전도도가 약간 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 TG의 첨가에 의하여 Mo 금속입자가 광범위하게 분산되어 전도성 경로의 형성의 제한으로 작용한 것으로 판단된다. 또한, 윤활제로 PAO 오일을 첨가하는 경우, PAO의 부피분율의 증가에 따라 전기전도도가 감소함을 확인할 수 있었다.

[0177] 도 15의 (c)에서, 일축 인장 평가과정에서 Mo/PBAT 페이스트 및 Mo/PBAT/TG 페이스트의 전기전도도 변화를 나타내었다. TG 13 vol%가 첨가된 Mo/PBAT/TG 페이스트는 모든 변형률 범위에서 가장 높은 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있었고, TG 19.5 vol%이 첨가된 Mo/PBAT/TG 페이스트는 Mo/PBAT 페이스트와 유사한 경향을 나타내다가 급격한 전도도 강하가 나타남을 확인할 수 있었다. TG 19.5 vol%이 첨가된 Mo/PBAT/TG 페이스트는 TG 윤활제에 의하여 Mo 금속입자와 PBAT 고분자 사이의 물리적이 결합이 낮고, 이에 따라 급격한 전도도 강하가 나타난 것으로 판단된다.

[0178] 도 16은 Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 6.5 vol%)를 37 ℃의 PBS 중에 함침시킨 후 시간에 따라 Mo/PBAT/TG 페이스트가 용해되는 과정에서 전기전도도가 감소함을 확인할 수 있었다. Mo/PBAT/TG 페이스트의 전기전도도는 Mo 금속입자와 Mo 금속입자의 천연 산화물 (MoO_3) 층에 의하여 1Day 후 1800에서 2000 S/m로 증가하였고, 이후 천연 산화물 (MoO_3) 층이 완전히 용해된 후, Mo/PBAT/TG 페이스트의 전기전도도는 248 S/m · day로 점차 감소함을 확인할 수 있었다. 이는, Mo 금속입자가 이온으로 용해되고, PBAT 고분자도 용해되기 때문으로 판단된다. 하기 표 6은 TG 첨가량에 따른 연신율 및 인장강도를 나타낸 표이다.

표 7

[0179]

구분	윤활제	윤활제 (vol %)	연신율 (%)	인장강도 (Mpa)
제조예 5	-	0	36.4	2.8
제조예 11	TG	6.5	67.8	1.7
제조예 12	TG	13	51.2	1.2
제조예 13	TG	19.5	48.2	1.1

[0180] 표 7을 참조하면, TG의 첨가량이 증가할수록 페이스트의 연신율 및 인장강도가 점점 변화함을 확인할 수 있었다. 이는 TG 첨가로 인하여 Mo 금속입자-Mo 금속입자, Mo 금속입자-PBAT 고분자, PBAT 고분자-PBAT 고분자 사이의 마찰이 감소되고 PBTA 고분자 사슬의 이동성이 향상되어 연신율 특성이 향상된 것으로 판단된다. 또한, PBTA 고분자 사슬의 이동성이 향상됨에 따라, 낮은 인장강도에서 페이스트가 변형됨을 확인할 수 있었다.

[0181] 이 중, TG 6.5 vol%는 대략 1.86배까지 연신율을 효과적으로 향상시켰고, TG 농도가 19.5 vol%로 증가함에 따라 연신율이 점차 감소하나, TG가 첨가되지 않은 페이스트와 비교했을 때 여전히 우수한 연신율 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0182] 도 17은 Mo/PBAT 페이스트 및 Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 13 vol%)를 각각 20% 일축 연신 평가를 수행한 후 광학현미경 이미지를 나타낸 것으로, Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 13 vol%)는 Mo/PBAT 페이스트에 비하여 Mo 금속입자의 분산성이 증가하였다. 또한, Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 13 vol%)는 상대적으로 작은 크기의 보이드가 균일하게 분포된 반면, Mo/PBAT 페이스트는 국부적으로 큰 크기의 크랙이 형성됨을 확인할 수 있었다. Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 13 vol%)는 보이드가 균일하게 분포되어 있어 연신 평가 과정에서 Mo 금속입자의 응집이 감소되고, 이에 따라 응력 집중이 감소되었기 때문으로 판단된다.

[0183] 도 18에서는, Mo/PBAT 페이스트 및 Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 6.5 vol%)에 대해서 10,000회 반복적으로 10 % 변형률로 인장 평가를 수행하였고, 각 사이클에서 전기전도도를 측정한 결과 (오른쪽), 및 이를 상대값으로 나타낸 결과 (왼쪽)을 그래프로 나타내었다.

[0184] Mo/PBAT 페이스트 및 Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 6.5 vol%)의 양측 모두 10,000회 사이클을 수행한 후 대략 10배 정도 전기전도도가 감소하였으나, Mo/PBAT/TG 페이스트(TG 6.5 vol%)는 Mo/PBAT 페이스트에 비하여 상대적으로 높은 전기전도도를 유지하였다.

[0185] 도 19에서는, TG의 함량에 따른 4.2 mm 굽힘 반경 ($R_{bending}$)으로 최대 10000 사이클로 굽힘 피로를 평가한 결과이다. 10000 사이클을 수행한 결과, Mo/PBAT 페이스트 (TG 0 vol%)는 1012에서 491로, Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 6.5 vol%)는 1797에서 983으로, Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 13 vol%)은 2028에서 891 S/m로 모두 전기전도도가 감소함을 확인할 수 있었다. 반면, 도 18의 오른쪽 도면과 같이 0에서 10000 사이클까지 전도도 (S/S_0)의 상

대 변화는, Mo/PBAT 페이스트 (TG 0 vol%)는 0.49, Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 6.5 vol%)는 0.54, Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 13 vol%)은 0.44로 나타났다.

[0186] 반복적으로 굽힘 피로를 평가한 결과에서, Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 6.5 vol%)는 다른 Mo/PBAT 페이스트 (TG 0 vol%) 및, Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 13 vol%)에 비하여 상대적으로 높은 전기전도성에 대한 내구성을 나타내었으며, 이는 TG의 첨가에 의하여 페이스트가 변형되는 과정에서 Mo 금속입자 사이의 마찰을 완화하고 응력이 분산되었기 때문으로 판단된다. 반면, Mo/PBAT/TG 페이스트 (TG 13 vol%)의 경우에는 TG가 첨가되었음에도 상대적으로 낮은 특성을 나타내었는데, 이는 TG가 과도하게 첨가되어 Mo 금속입자 사이의 마찰은 감소되었으나, PBAT 고분자 사슬의 풀림이 발생하였기 때문으로 판단된다. 즉, 높은 함량의 TG는 고분자 풀림 효과로 인하여 페이스트의 탄력성을 감소시키고, 이에 내구성을 저하시키는 것으로 나타난다.

[0188] 본 발명의 실시예에 따른 페이스트를 이용한 트랜션트 전자장치 (transient Electronics) 어플리케이션 평가

[0189] 도 20은 Mo/PBAT/TG 페이스트를 이용한 다양한 어플리케이션 및 이의 평가결과를 나타낸 도면이다. 도 21은 Mo/PBAT/TG 페이스트를 이용한 회로연결과, 레이저 절단에 의하여 형성된 다양한 패턴을 나타낸 도면이다.

[0190] 도 20의 (a)는 Mo/PBAT/TG 페이스트를 주사기를 이용하여 나뭇잎 표면에 직접 인젝션하여 형성된 전기전도성 트레이스 (electrically conductive trace)이고, (b)는 몰딩 및 전사 인쇄 공정을 이용하여 형성된 손등 위에 컨포멀 컨택 (conformal contact)되어 형성된 변형센서 (strain sensor)이고, (c)는 (b)의 변형센서를 이용하여 다양한 각도 (30°, 60°, 90°)에서 손목을 구부릴 때 변형에 의하여 발생하는 저항값을 나타낸 그래프이다. 도 20의 (d)는 패턴화된 Mg 금속박막 (foil) (왼쪽)과, 상기 패턴화된 Mg 금속박막 상에 Mo/PBAT/TG 페이스트를 드롭 캐스팅하여 형성된 저항성 온도센서 (오른쪽) 및 제조된 저항성 온도센서를 이용하여 측정한 온도에 대한 저항값을 나타낸 그래프이다. 도 20의 (e)는 Mo/PBAT/TG 페이스트를 이용하여 제조된 저항성 줄히터 (resistor-type joule heater)와, 이를 평가한 결과이다.

[0191] 도 21의 (a)는 200℃로 가열된 금속 팁을 이용하여 Mg 회로를 Mo/PBAT/TG 페이스트를 통해 상호 연결시킨 도면이고, 도 21의 (b)는 Mo/PBAT/TG 페이스트를 이용하여 Si 웨이퍼 기판 상에 캐스팅하고 실온에서 3시간 이상 건조시켜 필름형태로 제조하고, 이를 레이저 절단에 의하여 패턴화된 코일이다. 본 코일은 10.2MHz 공진 주파수를 갖는 무선 전력 수신기 코일로 이용되고, 근거리 무선 전력 전송으로 LED를 켜지게 할 수 있다. 도 21의 (c)는 무선 전력 수신기 코일을 이용한 전압 정재파비 (voltage standing-wave ratio, VSWR) 특성을 확인한 결과이다. 도 21의 (d)는 Mo/PBAT/TG 페이스트를 이용하여 Si 웨이퍼 기판 상에 캐스팅하고 실온에서 3시간 이상 건조시켜 필름형태로 제조하고, 이를 레이저 절단에 의해 패턴화된 안테나에 대한 것으로, 다양한 높이 (1, 2, 3 cm)에서 조정 가능한 안테나의 이미지를 나타내었다. 도 20 및 도 21에서, 모든 Mo/PBAT/TG 페이스트는 Mo 및 TG 부피 분율로 각각 35 % 및 13 %을 이용하였고, 모든 LED는 200 ℃에서 열 접합 방법으로 상호 연결시켰다.

[0192] 도 20의 (a)에서, 20 %w/v PBAT/클로로포름이 되도록 클로로포름이 포함된 Mo/PBAT/TG 페이스트 용액을 주사기를 이용하여 직접 인쇄한 전기전도성 트레이스를 나타낸 것으로, 전기전도성 트레이스는 처음 인쇄형태가 변형없이 그대로 유지되었으며, 나뭇잎의 형태도 변화되지 않고 원래 나뭇잎의 형태를 유지함을 확인할 수 있었다. 즉, 나뭇잎과 같은 플렉서블한 기판을 이용하는 경우에도, Mo/PBAT/TG 페이스트가 건조되는 과정에서 플렉서블한 기판을 변형시키지 않음을 확인할 수 있었다. 또한, 전기전도성 트레이스는 LED에 연결한 경우, LED가 안정적으로 작동함을 확인할 수 있었고, Mo/PBAT/TG 페이스트가 전기적으로 적절하게 기능하기 때문이다.

[0193] 도 20의 (b) 및 (c)에서, Mo/PBAT/TG 페이스트를 변형센서는 Mo/PBAT/TG 페이스트의 Mo 금속입자의 간격이 변화에 따라 매우 민감하게 저항이 변화함을 이용한 것으로, 손등에 변형센서를 부착하고, 손목을 다양한 각도로 움직이는 경우에 변형센서도 그에 따라 민감한 저항값을 나타냄을 확인할 수 있었다. 손목을 굽히는 사이클 동안 변형센서를 통하여 얻어진 피크 저항은 손목 각도가 30° 에서 90° 로 증가함에 따라 240 Ω에서 260 Ω으로 비례적으로 증가함을 확인하였고, 굽힘 사이클 평가가 종료된 후 초기 저항으로 복원됨을 확인할 수 있었다.

[0194] 도 20의 (d)는 패턴화된 Mg 금속박막 전극(0.5 mm 너비, 100㎛ 두께)을 이용한 저항성 온도센서로, Mo/PBAT/TG 페이스트를 4 x 4.25 mm 크기로 드롭 캐스팅하고, 이를 저항성 온도센서의 일부로 작동함을 확인하였다. 상기 저항성 온도센서는 실온에서 대략 90℃까지 온도가 증가함에 따라 저항은 대략 13 Ω에서 27 Ω으로 증가하였다. 가열 및 냉각하는 과정에서 온도변화에 따른 저항성 온도센서는 문제될 만한 히테리시스(hysteresis)없이 고분자의 열팽창에 기인하는 지수와 대략 유사한 거동을 나타냈다.

[0195] 도 20의 (e)는 줄 히터로, Mo/PBAT/TG 페이스트를 이용하여 제조된 필름형태로 레이저 절단에 의하여 형성시켰다. Mo/PBAT/TG 페이스트를 기판 상에 캐스팅한 후 건조하여 필름형태로 제조하고, 필름형태를 열방출 테이프를 이용하여 고정시킨 후 레이저(전력 3 W, 속도 50 mm/s, 주파수 50 kHz)를 이용하여 절단하여 패턴화된 디바이스로 제조하였다. 여기에, 기판과 패턴화된 디바이스 사이의 접착력을 향상시키기 위하여 소량의 클로로포름 용매를 가하였고, 열방출 테이프는 120 ℃에서 5초 정도 가열하여 제거하였다. 별도의 마스크 또는 몰드를 이용하지 않고 고해상도 패턴(선폭 1 mm, 선간격 1 mm)으로 직접 제조하였다. 이와 같이 제조된 줄 히터의 온도는 10 V DC를 적용하여 대략 20 ℃ 정도에서 44 ℃로 증가하였다. 줄 히터는 국소 온열 요법과 열확산 및 열 유량 센서용 액추에이터 등과 같이 미세한 온도변화를 요구하는 데 용이하게 적용할 수 있다.

[0196] 도 21의 (a)를 참조하면, Mo/PBAT/TG 페이스트는 트롭 캐스팅을 적용하여 회로를 쉽게 연결할 수 있는데, Mg 회로, LED 및 전원 공급 장치 간의 상호 전기적 연결시, Mo/PBAT/TG 페이스트를 이용할 수 있다. Mo/PBAT/TG 페이스트는 200 ℃의 금속 팁을 이용하여 가열하여 이들을 연결하였으며, LED는 전원 공급 장치와 연결한 후 안정적으로 빛을 방출하였다. 즉, Mo/PBAT/TG 페이스트는 다양한 회로의 인터커넥터의 기능에 충분한 수준의 전기전도성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0197] 도 21의 (b)에서는, Mo/PBAT/TG 페이스트를 이용하여 제조된 필름형태를 레이저로 절단하여 제조된 패턴화된 코일(1 mm 선 폭, 2.88 mm 줄간 간격, 30 mm x 30 mm 외부 코일 치수)로, 4회 회전한 형태의 무선 유도 코일을 나타낸다. 공진 주파수가 10.2 MHz인 무선 유도 코일은 외부 RF 소스로부터의 근거리장 에너지 전달을 통하여, 여기에 연결된 LED로 안정적으로 전원을 공급하였다.

[0198] 도 20의 (c) 및 (d)에서, Mo/PBAT/TG 페이스트를 이용하여 제조된 서펜타인 (serpentine) 구조의 가변형 안테나 (tunable antenna) (1 mm 선폭, 1.24 mm 선간 간격 및 27 mm 외부 코일 치수)로, 제조된 가변형 안테나로 주파수에 따른 전압 정재파 비율 (VSWR)을 확인하였다. 가변형 안테나의 전자기적 특성은 높이가 1 cm, 2 cm 및 3 cm가 되도록 밀어 올리면서 네트워크 분석기를 이용하여 측정하였다. 최대 안테나의 크기를 에워싸는 가상 구형태의 크기는 안테나의 높이가 증가함에 따라 확장되고, 표면을 통한 에너지 소산 (energy dissipation)이 증가한다. 따라서, 안테나의 높이가 증가할수록, Q값은 감소하고 대역폭은 증가하게 된다. 본 실시예에 따른 안테나의 높이가 1 cm에서 3 cm로 증가함에 따라 F_{ctr}값도 0.584 GHz에서 0.586 GHz로 점진적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

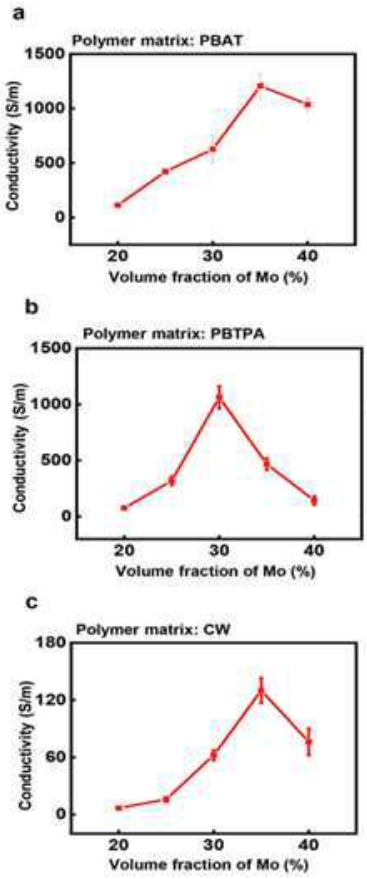
[0200] 전술한 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 페이스트는 특정 생분해성 고분자와 금속입자를 이용하여, 우수한 전기전도성 및 신축성 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, Mo/PBAT 페이스트는 PBTPA 및 CW 고분자를 매트릭스로 이용하는 경우보다, 우수한 연신율 특성을 나타내었다.

[0201] Mo/PBAT 페이스트에 TG를 더 첨가한 경우, Mo 금속입자의 분산이 보다 균일하게 할 수 있고, 이에 따라 전기전도도 및 신축성을 보다 향상시킬 수 있다. Mo/PBAT 페이스트 또는 Mo/PBAT/TG 페이스트는 다양한 형태로 제조가 가능하며, 레이저 절단, 몰딩, 캐스팅, 직접인쇄 등 다양한 방법이 제한없이 적용되어, 다양한 전자기기에 적용될 수 있다. 또한, Mo/PBAT 페이스트 또는 Mo/PBAT/TG 페이스트는 변형센서, 저항성 히터 및 RF 코일과 같은 다양한 장치뿐 아니라, 일회용 바이오 패치, 전자 스킨 및 이식형 의료 전자 장치로 다양하게 적용이 가능하다.

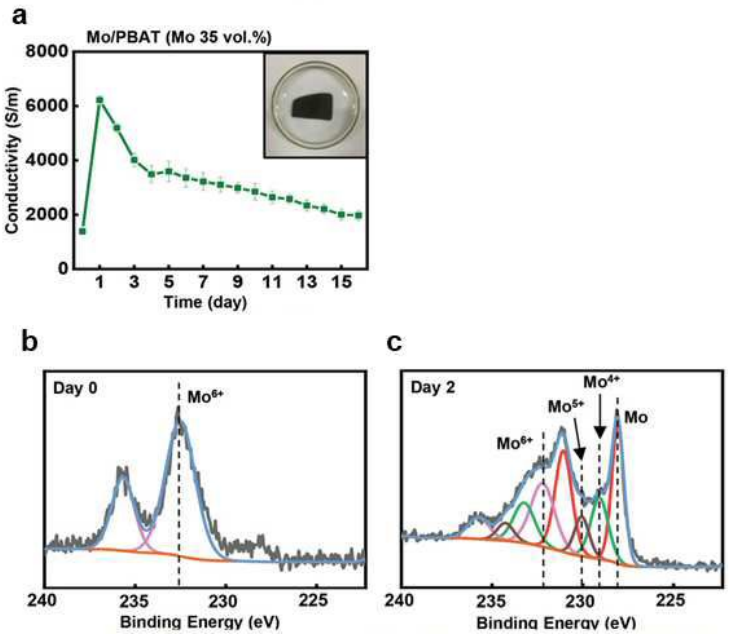
[0203] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

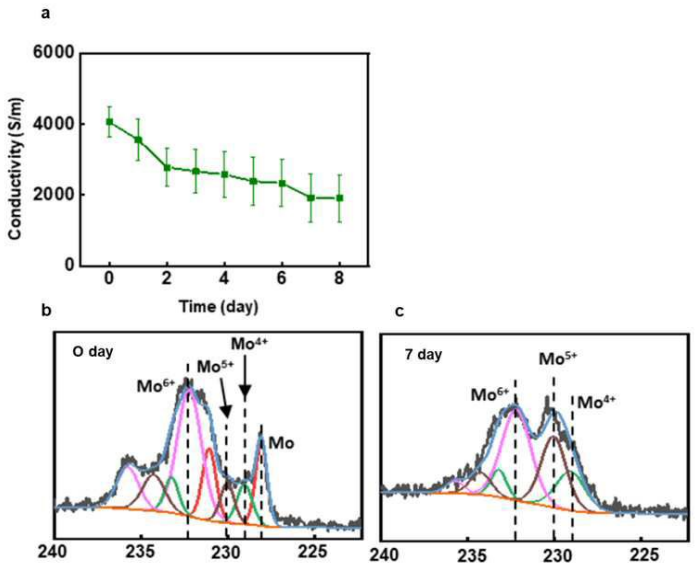
도면1


a
Polymer matrix: PBAT
Conductivity (S/m)
1500
1000
500
0
20
30
40
Volume fraction of Mo (%)
b
Polymer matrix: PBTPA
Conductivity (S/m)
1500
1000
500
0
20
30
40
Volume fraction of Mo (%)
c
Polymer matrix: CW
Conductivity (S/m)
180
120
60
0
20
30
40
Volume fraction of Mo (%)

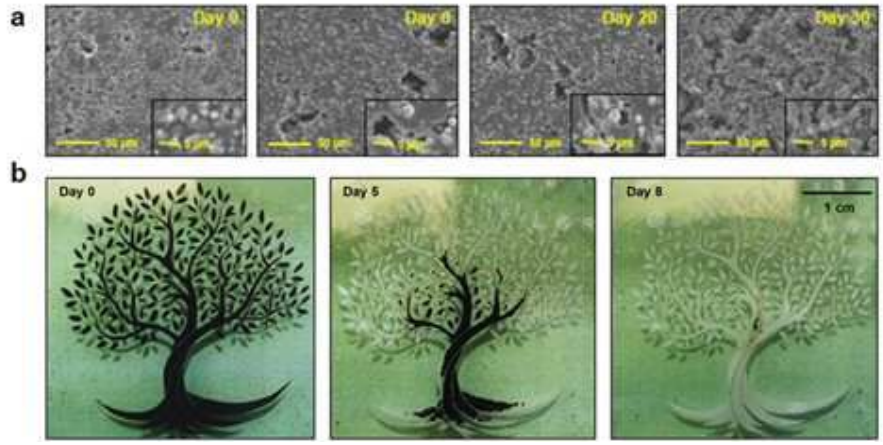
도면2


a
Mo/PBAT (Mo 35 vol.%)
Conductivity (S/m)
8000
6000
4000
2000
0
1
3
5
7
9
11
13
15
Time (day)
b
Day 0
Mo6+
240
235
230
225
Binding Energy (eV)
c
Day 2
Mo4+
Mo5+
Mo
Mo6+
240
235
230
225
Binding Energy (eV)

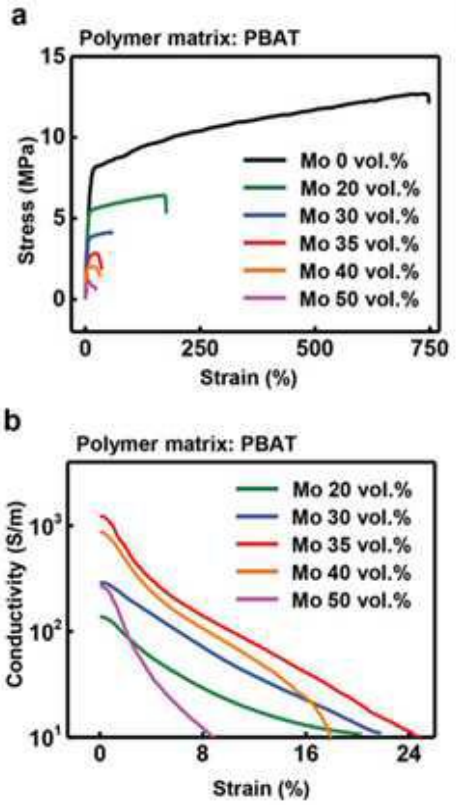
도면3


a
6000
4000
2000
0
Conductivity (S/m)
0
2
4
6
8
Time (day)
b
O day
Mo6+
Mo5+
Mo4+
Mo
240
235
230
225
c
7 day
Mo6+
Mo5+
Mo4+
240
235
230
225

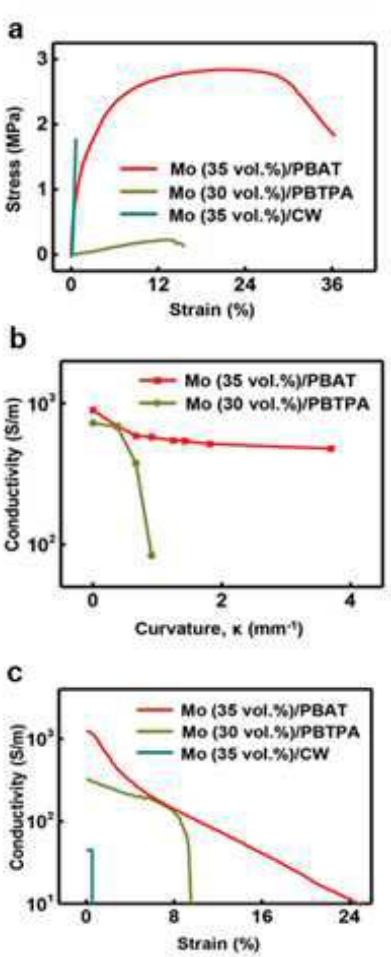
도면4


a
Day 0
Day 5
Day 20
Day 30
b
Day 0
Day 5
Day 8
1 cm

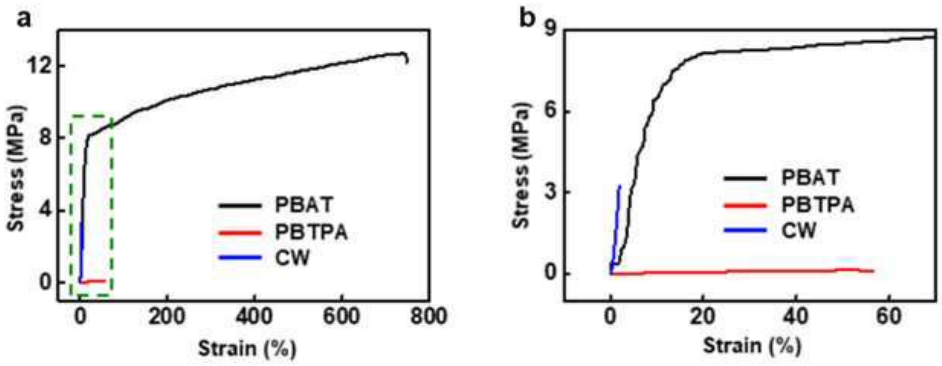
도면5


a
Polymer matrix: PBAT
Stress (MPa)
15
10
5
0
0
250
500
750
Strain (%)
Mo 0 vol.%
Mo 20 vol.%
Mo 30 vol.%
Mo 35 vol.%
Mo 40 vol.%
Mo 50 vol.%
b
Polymer matrix: PBAT
Conductivity (S/m)
10^3
10^2
10^1
0
8
16
24
Strain (%)
Mo 20 vol.%
Mo 30 vol.%
Mo 35 vol.%
Mo 40 vol.%
Mo 50 vol.%

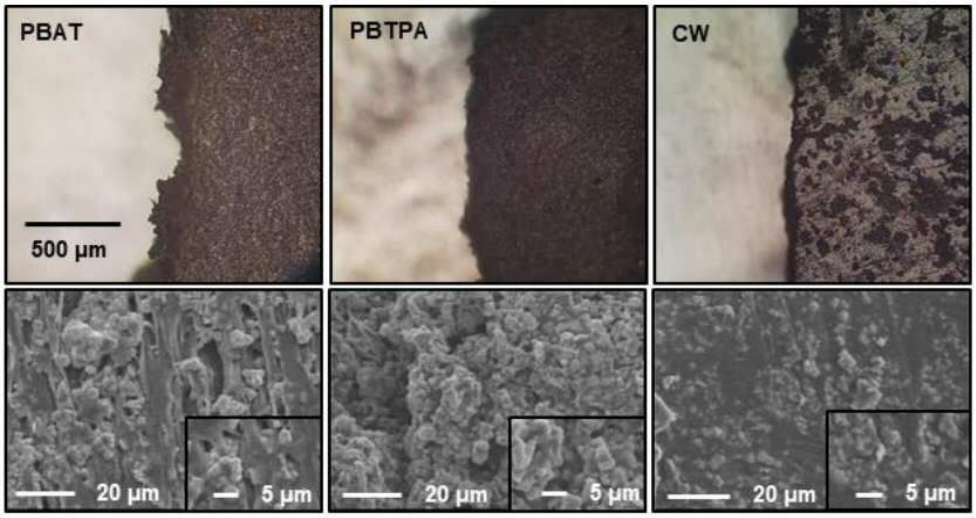
도면6


a
Stress (MPa)
Strain (%)
Mo (35 vol.%)/PBAT
Mo (30 vol.%)/PBTPA
Mo (35 vol.%)/CW
b
Conductivity (S/m)
Curvature, κ (mm⁻¹)
Mo (35 vol.%)/PBAT
Mo (30 vol.%)/PBTPA
c
Conductivity (S/m)
Strain (%)
Mo (35 vol.%)/PBAT
Mo (30 vol.%)/PBTPA
Mo (35 vol.%)/CW

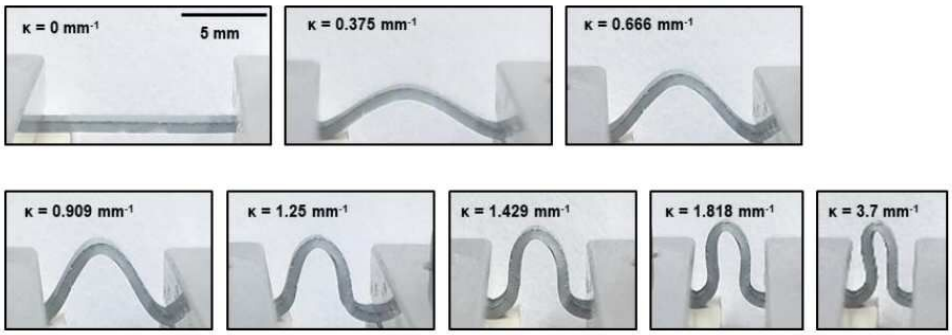
도면7


a
Stress (MPa)
Strain (%)
PBAT
PBTPA
CW
b
Stress (MPa)
Strain (%)
PBAT
PBTPA
CW

도면8


PBAT
PBTPA
CW
500 μm
20 μm
5 μm
20 μm
5 μm
20 μm
5 μm

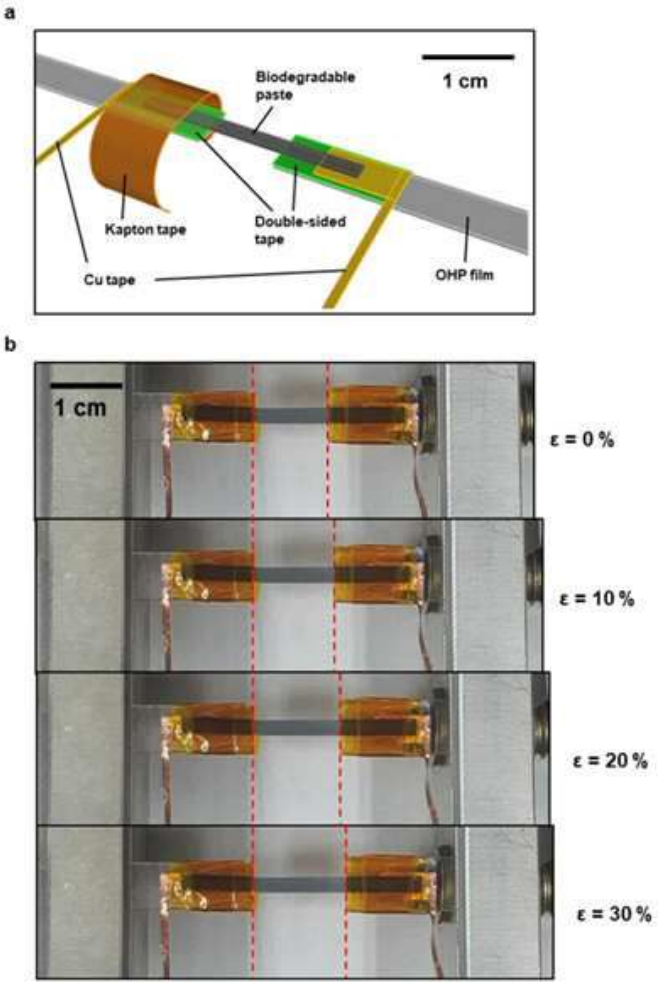
도면9


κ = 0 mm⁻¹
5 mm
κ = 0.375 mm⁻¹
κ = 0.666 mm⁻¹
κ = 0.909 mm⁻¹
κ = 1.25 mm⁻¹
κ = 1.429 mm⁻¹
κ = 1.818 mm⁻¹
κ = 3.7 mm⁻¹

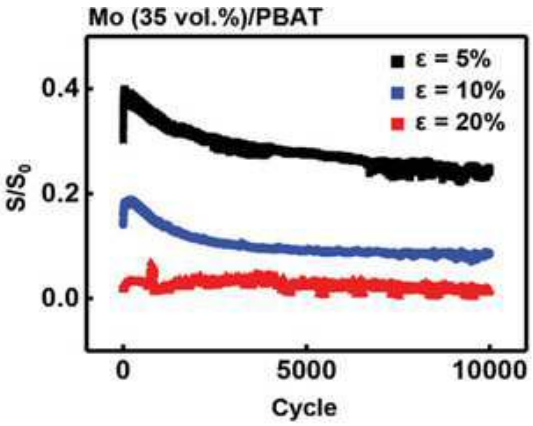
도면10


Mo/
CW
κ < 0.375
Mo/
PBTPA
κ < 1.25
Mo/
PBAT
κ = 3.7

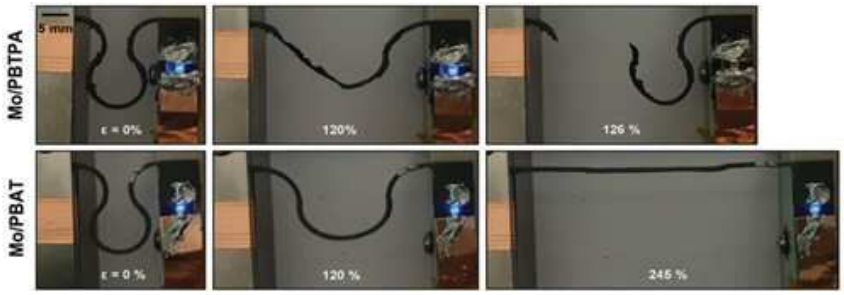
도면11


a
Biodegradable paste
1 cm
Kapton tape
Double-sided tape
Cu tape
OHP film
b
1 cm
ε = 0 %
ε = 10 %
ε = 20 %
ε = 30 %

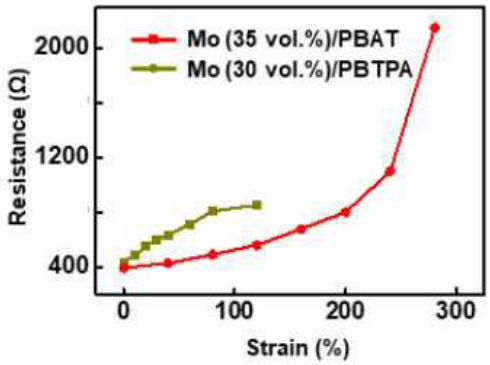
도면12


Mo (35 vol.%)/PBAT
ε = 5%
ε = 10%
ε = 20%
S/S0
0.4
0.2
0.0
0
5000
10000
Cycle

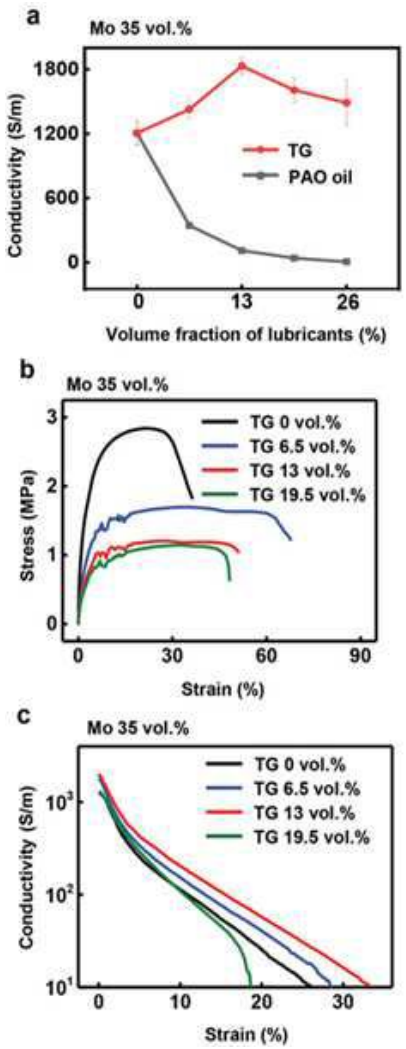
도면13


Mo/PBTPA
Mo/PBAT
5 mm
ε = 0%
120%
126 %
ε = 0 %
120 %
245 %

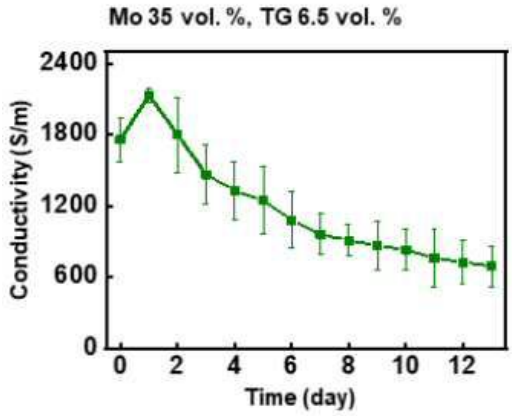
도면14


Mo (35 vol.%)/PBAT
Mo (30 vol.%)/PBTPA
Resistance (Ω)
2000
1200
400
0
100
200
300
Strain (%)

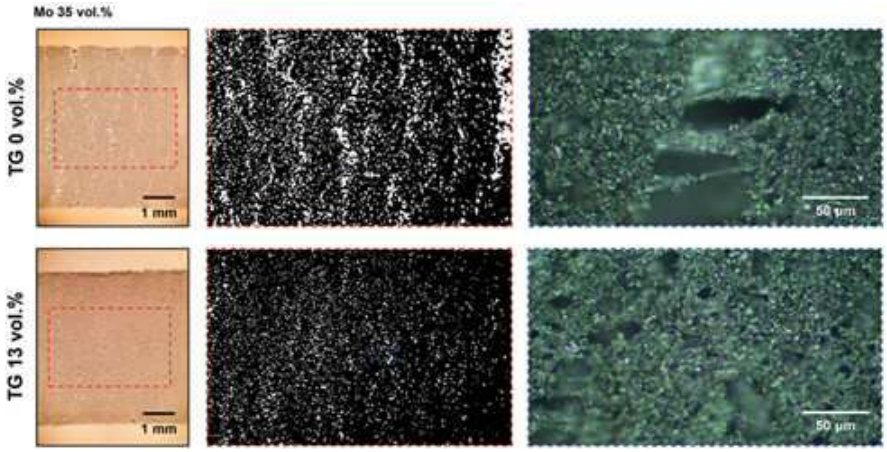
도면15


a
Mo 35 vol.%
Conductivity (S/m)
1800
1200
600
0
TG
PAO oil
0
13
26
Volume fraction of lubricants (%)
b
Mo 35 vol.%
Stress (MPa)
3
2
1
0
TG 0 vol.%
TG 6.5 vol.%
TG 13 vol.%
TG 19.5 vol.%
0
30
60
90
Strain (%)
c
Mo 35 vol.%
Conductivity (S/m)
10^3
10^2
10^1
TG 0 vol.%
TG 6.5 vol.%
TG 13 vol.%
TG 19.5 vol.%
0
10
20
30
Strain (%)

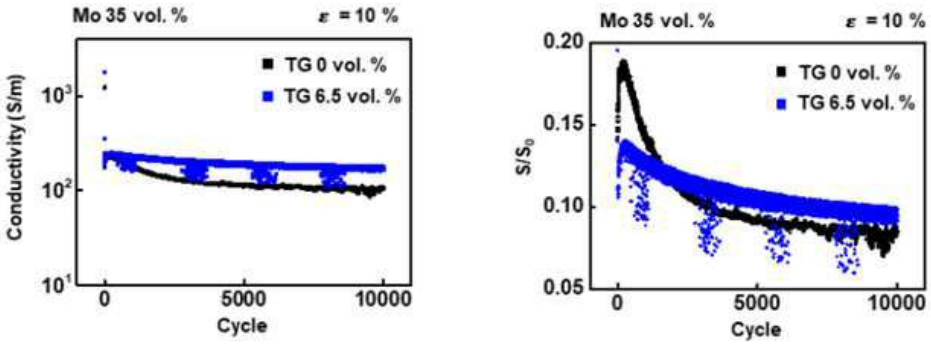
도면16


Mo 35 vol. %, TG 6.5 vol. %
Conductivity (S/m)
2400
1800
1200
600
0
0
2
4
6
8
10
12
Time (day)

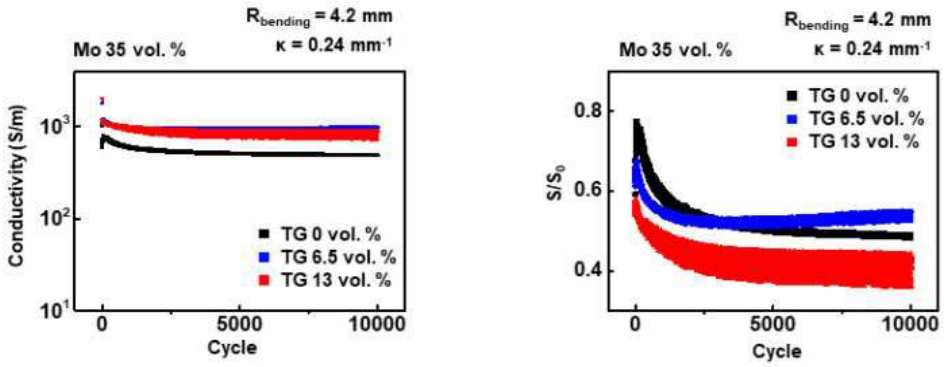
도면17



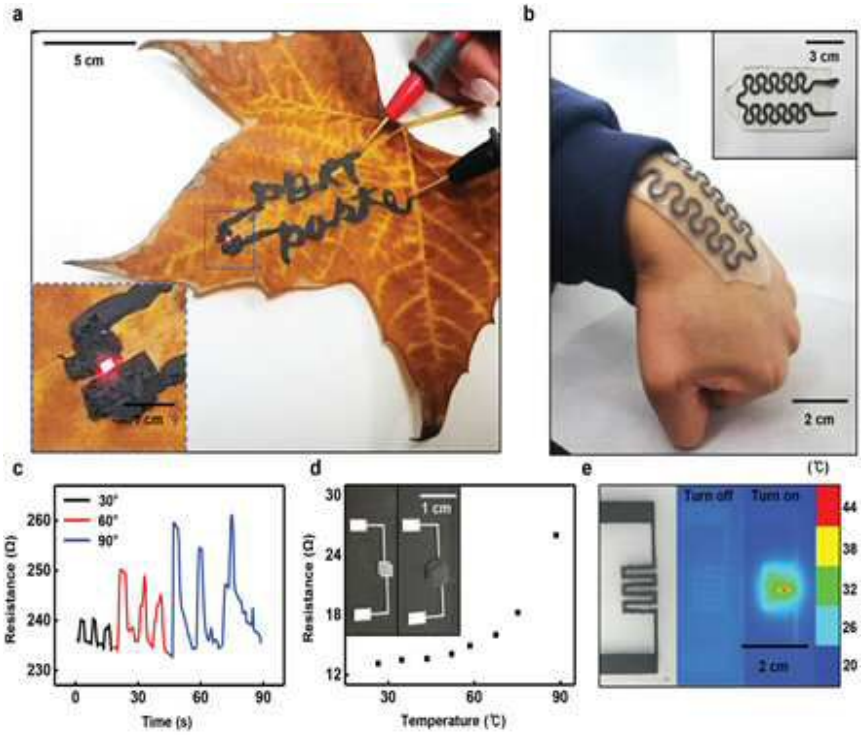
도면18



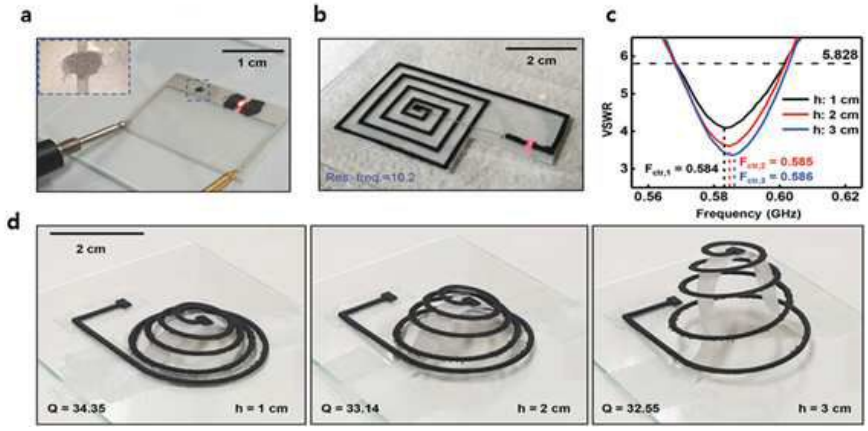
도면19



도면20


a
5 cm
b
3 cm
2 cm
c
30°
60°
90°
Resistance (Ω)
Time (s)
d
1 cm
Resistance (Ω)
Temperature (℃)
e
(℃)
Turn off
Turn on
2 cm

도면21


a
1 cm
b
2 cm
c
5.828
h: 1 cm
h: 2 cm
h: 3 cm
VSWR
Frequency (GHz)
d
2 cm
Q = 34.35
h = 1 cm
Q = 33.14
h = 2 cm
Q = 32.55
h = 3 cm