

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 9월 1일 (01.09.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/105837 A2

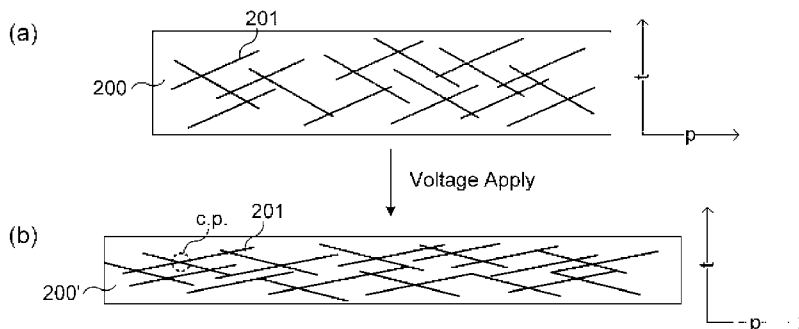
- (51) 국제특허분류: H01L 41/08 (2006.01) H02N 2/00 (2006.01) [KR/KR]; 서울특별시 서초구 서초 4 동 삼호아파트 10-206, 137-074 Seoul (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/001305
- (22) 국제출원일: 2011년 2월 24일 (24.02.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2010-0016628 2010년 2월 24일 (24.02.2010) KR
10-2011-0016279 2011년 2월 24일 (24.02.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): (주) 씨아이제이 (CIJ. COLTD) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 장동 59-2 아이티플렉스빌딩 101 호, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 백종태 (BAEK, Jong Tae) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 117 동 1503 호, 305-755 Daejeon (KR). 박문평 (PARK, Moon Pyung) [KR/KR]; 충청남도 아산시 송악면 외암리 429-13, 336-921 Chungcheongnam-do (KR). 박형호 (PARK, Hyung Ho) [KR/KR]; 서울특별시 강남구 압구정동 현대아파트 208 동 402 호, 135-789 Seoul (KR). 김현철 (KIM, Hyun Cheol) [KR/KR]; 서울특별시 중랑구 면목동 1527 신성미소지움 101-1507, 131-200 Seoul (KR). 이진석 (LEE, Jin Seok)
- (74) 대리인: 권오식 (KWON, Oh-Sig) 등; 대전광역시 서구 둔산동 921 주은리더스텔 4 층, 302-120 Daejeon (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SOFT ELECTRODE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

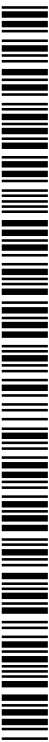
(54) 발명의 명칭 : 연성 전극소재 및 그 제조방법

[Fig. 2]



(57) Abstract: The present invention relates to a soft electrode material which includes an electrode layer that contains a mixture having at least one of the following: carbon black, carbon nanotube, or graphene, wherein various physical transformations, such as bending, extending, and the like of the electrodes, are made convenient, the flexibility and the elasticity are maintained in such transformations, sudden degradation of the electric conductivity of the electrodes are prevented, and displays excellent reliability. Therefore, the electric-mechanical energy transformation efficiency of soft electronic parts such as actuators that contain the present invention increases and at the same time, the electric conductivity of the electrode layer is also enhanced as the electric-mechanical energy transformation efficiency increases.

(57) 요약서: 본 발명은 카본 블랙과 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1 종의 것과의 혼합물을 함유하는 전극층을 포함하는 연성 전극소재를 개시하는바, 이는 휨 또는 신장 등 전극의 물리적 변형에 대하여 다양한 변형이 용이하고, 또한 이러한 변형시 유연성 내지 신축성이 유지되면서도 전극의 급격한 전기전도도 저하가 방지되며 신뢰성이 우수하여 이를 포함하는 액추에이터 등과 같은 연성 전자부품의 전기적-기계적 에너지 변환 효율이 증가함과 동시에, 전기적-기계적 에너지 변환 효율이 증가할수록 오히려 전극층의 전기전도도가 향상될 수 있다.



WO 2011/105837 A2

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 연성 전극소재 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 연성 전극소재에 관한 것으로, 상세하게는 유연성 및 신축성을 요구하는 디스플레이 장치 및 액추에이터 등 연성 전자부품에 유용한 연성 전극소재 및 이를 포함하는 연성 액추에이터 등과 같은 연성 전자부품에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 카본 또는 나노 메탈을 이용한 전극 형성기술에 대한 관심이 고조되고 있다. 이러한 전극 형성기술은 태양전지, 디스플레이장치 및 액추에이터 등에 활용되고 있으며, 기술과 시장의 발전으로 요구되고 있는 연성 전자제품으로의 활용이 급증할 것으로 전망되고 있다.
- [3] 특히, 터치-스크린을 이용한 햅틱 폰(haptic phone)과 같이 신축성이 중요한 연성 전자부품으로의 활용을 위해서는 신축성 내지 유연성 기재의 상/하면에 전극이 형성되어야 하며, 액추에이터 제작을 통한 터치-스크린으로의 적용을 위해서는 신축성이 유지되면서도 우수한 전기적 특성을 갖는 폴리머 기반 액추에이터(actuator)의 기술 개발이 시급한 실정이다.
- [4] 알려진 바와 같이, 액추에이터(actuator)는 거시레벨 또는 미시레벨에서 전기적 에너지와 기계적 일이 변환되는 장치를 의미하며, 폴리머를 기반으로 한 전기기계적 액추에이터들이 수십 년간 연구되어져 왔다.
- [5] 일례로 액추에이터의 전극 물질로 ITO(Indium Tin Oxide)와 같은 전도성 산화물, 금속 입자와 같은 도전성 입자, 전도성 폴리머 등이 사용되나, 도전성 입자들로 막을 형성하는 경우 액추에이터의 신장에 의해 전극의 전기적 특성이 크게 저하되는 문제점이 발생하며, 전도성 폴리머로 막을 형성하는 경우 전극의 열화가 심하고 전극 자체의 면저항이 높은 단점이 있으며, 전도성 산화물로 막을 형성하는 경우 전극의 유연성이 떨어지고 고온공정이 필수적으로 수행되어 폴리머 기반 액추에이터 자체가 열변형되는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 목적은 휨 또는 신장 등 전극의 물리적 변형에 대하여 다양한 변형이 용이하고, 또한 이러한 변형시 유연성 내지 신축성이 유지되면서도 전극의 급격한 전기전도도 저하 또는 급격한 전기저항의 증가가 방지되며 신뢰성이 우수한 연성 전극소재를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 구현예에서는 신축성 내지 유연성 기재; 및 기재의 적어도 일면에 형성되며, 카본 블랙과 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종의

- 것과의 혼합물을 포함하는 전극층;을 포함하는 연성 전극소재를 제공한다.
- [8] 본 발명의 일 구현예에 의한 연성 전극소재에서, 전극층은 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종의 것을 카본블랙 중량 100중량부에 대하여 0.0001 내지 10중량부 되는 양으로 포함하는 것일 수 있다.
- [9] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 의한 연성 전극소재에서, 전극층은 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종의 것을 카본블랙 중량 100중량부에 대하여 0.001 내지 1중량부 되는 양으로 포함하는 것일 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 구현예에 의한 연성 전극소재는 다음과 같이 정의되는 신장에 따른 저항변화율이 30% 이하인 것일 수 있다.
- [11] 신장에 따른 저항변화율(%) = 면 방향에 대하여 신을 10%로 신장하였을 때의 면저항값 - 초기 면저항값 / 초기 면저항값 × 100
- [12] 구체적인 일 구현예에 의한 연성 전극소재는 신장에 따른 저항변화율이 3 내지 15%인 것일 수 있다.
- [13] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 의한 연성 전극소재에서, 탄소나노튜브는 탄소나노튜브의 장단축비(aspect ratio)의 분포를 기준으로 2형(bimodal), 3형(trimodal) 또는 그 이상의 분포모드를 갖는 것일 수 있다.
- [14] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 의한 연성 전극소재에서, 탄소나노튜브는 장단축비의 분포를 기준으로 10 내지 10²의 제1피크, 10³ 내지 10⁴의 제2피크 및 10⁵ 내지 10⁶의 제3피크에서 선택된 2 이상의 피크가 혼재된 형태인 것일 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 구현예에 의한 연성 전극소재에 있어서, 면저항이 0.01 내지 800kΩ/sq.인 것일 수 있다.
- [16] 본 발명의 다른 일 구현예에 의한 전극소재에 있어서, 신축성 내지 유연성 기제는 유전성(dielectric)인 것일 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 구현예에 의한 전극소재에 있어서, 신축성 내지 유연성 기제는 실리콘계 러버 또는 탄성중합체 필름일 수 있다.
- [18] 본 발명의 예시적인 일 구현예에서는 신축성 기제의 대향되는 양 면 각각에 전극층을 포함하는 상기 일 구현예들에 의한 전극소재를 포함하는 액추에이터를 제공한다.
- [19] 본 발명의 일 구현예에서는 카본블랙을 포함하는 제 1 분산용액을 준비하는 단계; 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종의 것을 포함하는 제 2 분산용액을 준비하는 단계; 제 1 분산용액과 제 2 분산용액을 혼합하여 전극형성용 분산용액을 준비하는 단계; 신축성 내지 유연성 기제의 적어도 일면에 전극형성용 분산용액을 도포하는 단계; 및 전 단계의 전극형성용 분산용액이 도포된 기제를 상온에서 건조하는 단계;를 포함하는 연성 전극소재의 제조방법을 제공한다.
- [20] 본 발명의 일 구현예에 의한 연성 전극소재의 제조방법에서, 분산용액을 준비하는 단계 이후로, 전극형성용 분산용액의 용매를 휘발시켜 분산용액의 점도를 조절하는 단계를 포함할 수 있다.

- [21] 다른 일례로 본 발명의 일 구현예에 의한 연성 전극소재의 제조방법에서는, 건조하는 단계 이후로, 상온 내지 150°C의 온도범위에서 1분 내지 2시간 동안 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [22] 본 발명에 따른 연성 전극소재는 휨 또는 신장 등과 같은 전극의 물리적 변형에 대하여 다양한 변형이 용이하고, 이러한 변형에 따른 전극의 전기전도도 감소가 보상되고 전극의 물리적 변형에 의한 전극의 급격한 전기전도도 저하가 방지됨으로써 안정적 전기전도도를 갖는 효과가 있고, 전극의 유연성 및 신축성이 유지되면서도 신뢰성이 우수하고 안전성이 있는 전기전도도를 갖는 효과가 있으며, 전극의 변형 정도와 무관하게 급격한 전기전도도 저하가 방지되는 효과가 있으며, 전극이 변형되고 있는 중에도 안정적 전기전도도가 유지되는 효과를 가지며, 이러한 전극은 액추에이터 등 연성 전자부품으로의 활용에 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명에 따른 전극소재의 일 예를 도시한 도면이며,
 [24] 도 2는 본 발명에 따른 전극소재에서 전극층의 일 예를 도시한 도면이며,
 [25] 도 3은 본 발명에 따른 전극소재에서 전극층에 함유된 탄소나노튜브의 장단축비 분포를 도시한 일 예이며,
 [26] 도 4는 본 발명에 따른 전극소재에서 전극층의 다른 예를 도시한 도면이다.
 [27] *도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명*
 [28] 100 : 신축성 내지 유연성 기재
 [29] 100' : 변형된 신축성 내지 유연성 기재
 [30] 210, 220, 200 : 전극층 210', 220', 200' : 변형된 전극층
 [31] 201 : 탄소나노튜브 203 : 그래핀

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 일 구현예에 의한 전극소재 및 액추에이터를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [33] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[34]

- [35] 본 발명의 일 구현예에 의한 연성 전극소재는 신축성 내지 유연성 기재; 및 상기 기재의 적어도 일면에 형성되며, 카본 블랙과 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종의 혼합물을 함유하는 전극층;을 포함한다.
- [36] 상세하게, 본 발명의 일 구현예에 의한 전극소재는 전극층에 인가된 전압에 의해 전극소재의 두께 방향으로 수축되고 전극층의 면 방향으로 인장되는 탄성 변형이 발생하며, 전극소재의 탄성 변형시 전극층에 포함되는 탄소나노튜브에 의해 탄소나노튜브와 탄소나노튜브간 또는 탄소나노튜브와 카본 블랙간의 접촉점(contact point)이 증가하여 전극소재의 면 방향 전기전도도의 급격한 감소가 방지될 수 있다. 한편, 그래핀은 원통형의 탄소나노튜브를 면의 형태로 형성시킨 탄소구조체를 의미하며, 표면의 π 결합에 의해 탄소나노튜브처럼 높은 전기적 특성을 갖는 재료이다. 이 또한 탄소나노튜브와 마찬가지로 접촉점(contact point)을 증가시켜 전기전도도의 급격한 감소를 방지할 수 있다.
- [37] 이러한 점에서 본 발명의 일 구현예에 의한 전극소재에서 전극층은 카본블랙 이외에, 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종의 것을 포함한다.
- [38] 도 1은 본 발명에 따른 전극소재의 일예를 도시한 일 예로, 도 1(a)에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 전극소재는 신축성 내지 유연성 기재(100) 및 신축성 내지 유연성 기재의 두 대향면에 각각 형성된 전극층(200)을 포함하여 구성된다.
- [39] 여기서는 신축성 내지 유연성 기재의 양면에 전극층을 포함하는 경우를 예시하고 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 기재의 일면에 전극층을 포함하는 경우도 이하에서 설명하는 것과 대등한 현상 및 효과를 발현함은 물론이다.
- [40] 상기 및 이하의 기재에서“신축성 내지 유연성 기재”는 신장, 구부리거나 휘는 등의 변화시 변형되었다가 본래대로 회복되는 특성을 갖는 기재로, 이는 그 재질에 각별히 한정이 있는 것은 아니다.
- [41] 다만 본 발명의 일 구현예에서는 연성 전자부품으로의 응용을 고려하여 그것이 탄성중합체 필름이거나 실리콘계 러버 등일 수 있으나, 그 폴리머 조성에 한정이 있는 것이 아님은 물론이다. 또한 본 발명의 일 구현예에서 “신축성 내지 유연성 기재”는 적용 용도를 고려하여 유연성을 갖거나 갖지 않을 수 있다.
- [42] 본 발명의 일 구현예에 의한 전극소재는 신축성 내지 유연성 기재(100)를 사이에 두고 상부 전극층(210) 및 하부 전극층(220)이 서로 대향하도록 형성됨에 따라, 도 1의 (b)에 도시한 바와 같이, 상부 전극층(210) 및 하부 전극층(220) 간에 전압(V)이 인가되면, 두 전극층(210, 220)에 유발되는 전하(charge)에 의해 정전기력(electrostatic force)이 발생한다.
- [43] 이러한 정전기력에 의해 신축성 내지 유연성 기재(100)는 두께방향(t)으로 기계적인 압력이 가해지게 되어, 도 1의 (b)의 화살표로 도시한 바와 같이, 신축성 내지 유연성 기재(100)는 두께방향(t)으로 수축되면서 신축성 내지 유연성 기재(100)의 전극층(200)이 적층된 면에 속하는 방향인 면방향(p)으로 인장된다.
- [44] 이때, 도 1의 (b)에 도시한 바와 같이 두께 방향(t)은 신축성 내지 유연성 기재 및 전극층(200)이 적층된 적층 방향으로, 신축성 내지 유연성 기재(100),

전극층(200) 또는 전극소재의 두께 방향이다. 한편 면방향은 상기 두께 방향과 수직인 면으로, 상기 신축성 내지 유연성 기재(100)에서 전극층(200)이 형성된 면에 속하는 방향(p1, p2, p)으로 상기 두께 방향과 수직인 임의의 방향을 의미한다.

- [45] 도 1의 (c) 및 (d)는 전압이 인가되기 전과 후 전극소재의 탄성 변형을 도시한 도 1의 (a) 및 (b)의 a-a 방향 단면도로, 도 1의 (d)에 도시한 바와 같이 두 전극층(200)에 인가된 전압에 의한 정전기력에 의해 신축성 내지 유연성 기재(100)가 변형되며 신축성 내지 유연성 기재(100)에 형성된 상부 전극층(210) 및 하부 전극층(220) 또한 신축성 내지 유연성 기재(100)와 함께 두께 방향(t)으로 수축되고, 면 방향(p)으로 인장되게 된다.
- [46] 본 발명의 일 구현예에 의한 전극소재에 있어, 전극층(200)은 상술한 바와 같이 카본 블랙(carbon black)과 탄소나노튜브 및 그래핀 중 선택되는 적어도 1종과의 혼합물을 함유하며, 이 경우 전극층(200)에 인가된 전압에 의해 신축성 내지 유연성 기재(100) 및 전극층(200)이 두께 방향(t)으로 수축되고 면 방향(p)으로 인장되어도, 탄소나노튜브에 의해 탄소나노튜브와 탄소나노튜브간 또는 탄소나노튜브와 카본 블랙간의 접촉점(contact point)이 증가하여 연성 전극소재의 면 방향 전기전도도의 급격한 감소를 방지할 수 있다. 그래핀 또한 탄소나노튜브와 마찬가지로 접촉점(contact point)을 증가시켜 전기전도도의 급격한 감소를 방지할 수 있다. 다시말해, 이러한 전극층은 휨 또는 신장 등 전극의 물리적 변형에 대하여 다양한 변형이 용이하면서도 또한 이러한 변형시 유연성 내지 신축성이 유지되며 변형에 따른 전극의 급격한 전기전도도 저하가 방지되며 신뢰성이 우수하다.
- [47] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 의한 전극소재에서 전극층(200)의 일예를 상세하게 도시한 일 예로, 도 2의 (a)에 도시한 바와 같이, 전극층(200)은 카본 블랙(도시하지 않음)과 함께 큰 종횡비(aspect ratio)를 갖는 탄소나노튜브(201)를 함유할 수 있다.
- [48] 전극층(200)의 변형에 따라 두께 방향(t)으로의 카본 블랙 밀도는 높아지고 면 방향(p)으로의 카본 블랙 밀도는 낮아져 결과적으로 연성 전극소재의 면방향으로의 전기전도도가 감소하게 되는데, 전극층(200)이 큰 종횡비를 갖는 탄소나노튜브(201)를 함유함에 따라, 탄소나노튜브(201)가 두께 방향(t)으로 압축 응력 및 면 방향(p)으로 인장 응력에 의해 비틀려, 임의의 방향을 갖는 탄소나노튜브(201)가 신축성 내지 유연성 기재(100)의 면 방향(p)과 평행하게 재배열되게 된다.
- [49] 도 2의 (b)에 도시한 바와 같이, 탄소나노튜브(201)가 전극층(200)에의 전압 인가에 의해 면 방향(p)과 평행하게 재배열됨에 따라, 면 방향으로의 탄소나노튜브와 탄소나노튜브간, 또는 탄소나노튜브와 카본 블랙간의 접촉점(contact point, 도 2(b)의 c.p.)이 증가하여, 전극소재가 변형되어도 신뢰성있고 매우 안정적인 전도도(면 방향으로의 전기전도도)를 얻을 수 있다.

- [50] 도 2에는 비록 전극층(200)에 카본블랙 이외에 탄소나노튜브를 포함하는 경우를 도시하고 있으나, 그래핀의 경우도 전압인가시 탄소나노튜브와 유사한 형태로 재배열되어 대등한 효과를 발현하는 것임은 물론이다.
- [51]
- [52] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 연성 전극소재는 전극층(200)이 카본 블랙과 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종의 것과의 혼합물을 함유함으로써, 전기전도도의 저하를 야기하는 전극소재의 물리적 변형을 이용하여 전극소재에 구비된 전극층(200)의 전기전도도를 향상시킬 수 있으며, 이에 의해 변형에 따른 급격한 전기전도도 저하가 방지됨에 따라 이를 포함하는 액추에이터 등과 같은 연성 전자부품의 경우 전기적-기계적 에너지 변환 효율 증가함과 동시에, 전기적-기계적 에너지 변환 효율이 증가할수록 오히려 전극층(200)의 전기전도도가 향상될 수 있다.
- [53] 전극층(200) 중에 탄소나노튜브를 포함하는 경우, 탄소나노튜브의 재배열에 의한 접촉점 증가를 위해 탄소나노튜브(201)의 장단축비는 10 내지 10^6 인 것이 바람직할 수 있다.
- [54] 보다 좋기로는, 탄소나노튜브의 재배열에 의한 면 방향으로의 접촉점을 보다 효과적으로 증가시키기 위해, 전극층에 함유되는 탄소나노튜브는 탄소나노튜브의 장단축비(aspect ratio)의 분포를 기준으로 2형(bimodal), 3형(trimodal) 또는 그 이상의 분포를 갖는 것이며, 더욱 구체적인 일례로 탄소나노튜브의 장단축비 분포는 10 내지 10^2 의 제1피크, 10^3 내지 10^4 의 제2피크 및 10^5 내지 10^6 의 제3피크에서 선택된 둘 이상의 피크가 혼재된 분포형태를 갖는 것일 수 있다. 그 일례로, 도 3에는 상기 전극층(200)의 상기 탄소나노튜브(201)는 탄소나노튜브의 장단축비(aspect ratio)의 분포를 기준으로 바이모달(bimodal) 또는 트라이모달(trimodal) 분포를 갖는 일례를 도시한다.
- [55] 도 3에 도시한 바와 같이, 상기 탄소나노튜브(201)의 장단축비의 분포가 둘 이상의 피크(peak)를 갖는 다중 분포를 가짐에 따라, 전극층(200)에 일정한 전압(V)이 인가되었을 때 탄소나노튜브의 재배열에 의해 효과적으로 매우 많은 접촉점이 새로이 형성되며, 상기 전극소재에 인가되는 전압(V)의 크기에 관계없이 면 방향(p)으로의 전기전도도 저하가 방지되며, 전극소재에 전압(V)이 인가되고 있는 중인 과도기 상태(transient state)에서도 면 방향(p)으로의 전기전도도가 안정적으로 유지되는 특징이 있다. 이에 따라, 이러한 전극소재를 액추에이터 등과 같은 연성 전자부품으로 활용시, 일정 파형의 전압이 가해지더라도 안정적이고 재현성있게 액추에이터의 변형이 발생하며, 변화되는 전압에 의한 액추에이터의 변형이 정밀하게 조절될 수 있다.
- [56] 특징적으로, 상기 탄소나노튜브(201)의 장단축비 분포는 평균 장단축비(도 3의 ar1)가 10 내지 10^2 인 제1피크(도 3의 peak1), 평균 장단축비(도 3의 ar2)가 10^3 내지 10^4 인 제2피크(도 3의 peak2) 및 평균 장단축비(도 3의 ar3)가 10^5 내지 10^6 인 제3피크(도 3의 peak3)에서 선택된 둘 이상의 피크를 갖는 분포인 것이

- 바람직하다.
- [57] 상기 탄소나노튜브(201)의 제1피크 내지 제3피크의 장단축비는 연성 전극소재의 신축성 내지 유연성 기재(100) 및 전극층(200)의 변형시 면 방향(p)의 전기전도도 저하가 발생하지 않을 수 있는 장단축비 분포이다.
- [58] 탄소나노튜브의 장단축비 분포의 제어는 서로 다른 장단축비 분포를 갖는 2종 이상의 탄소나노튜브를 혼용하여 2형(bimodal) 내지 그 이상의 분포를 갖도록 할 수 있다.
- [59] 상기 전극층(200)은 카본 블랙 100 중량부를 기준으로 0.0001 내지 10 중량부의 탄소나노튜브 또는 그래핀을 함유하는 것이 바람직하며, 더 좋기로는 0.001 내지 1 중량부인 것이다. 탄소나노튜브 또는 그래핀의 함량범위가 상기 범위 이내인 것이 탄소나노튜브 또는 그래핀의 재배열에 의해 탄소나노튜브(및/또는 그래핀)와 탄소나노튜브(및/또는 그래핀)간 및 탄소나노튜브(및/또는 그래핀)와 카본 블랙간의 접촉점을 증가시켜 연성 전극소재의 변형에 의한 면 방향(p) 전기전도도 저하를 방지하는데 있어서 바람직할 수 있다.
- [60] 도 4에는 전극층(200)에 카본 블랙 및 탄소나노튜브(201)와 함께 그래핀(graphene, 203)을 더 함유하는 경우의 일예를 도시한다. 그래핀(203)은 탄소나노튜브(201)와 함께, 상기 정전기력에 의해 야기되는 두께 방향(t)으로 압축 응력 및 면 방향(p)으로 인장 응력에 의해 임의의 방향을 갖는 그래핀(203)이 신축성 내지 유연성 기재(100)의 면 방향(p)과 평행하게 재배열되게 된다.
- [61] 탄소나노튜브와 그래핀을 카본블랙과 모두 혼용하는 경우, 탄소나노튜브(201)와 그래핀(203)의 재배열에 의해 면 방향(p)으로의 탄소나노튜브와 탄소나노튜브간, 탄소나노튜브와 카본 블랙간, 탄소나노튜브와 그래핀간, 그래핀과 그래핀간 및 그래핀과 카본 블랙간의 접촉점이 증가하여 연성 전극소재의 변형에 따른 면 방향(p)으로의 전기전도도 저하를 방지하게 된다.
- [62] 본 발명의 일 구현예에 의한 전극소재의 전기적 에너지 인가에 의해 발생하는 물리적 변형은 전극층(200)에 가해지는 전압의 크기, 신축성 내지 유연성 기재(100)의 유전상수 및 신축성 내지 유연성 기재(100)의 두께에 의해 주로 제어될 수 있으며, 상세하게는 하기의 관계식 1에 의해 제어된다.
- [63] (관계식 1)
- [64]
$$P_{el} = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot (U^2/z^2)$$
- [65] (P_{el} 는 정전기적 압력(electrostatic pressure)이며, ϵ 는 신축성 내지 유연성 기재의 유전상수이며, ϵ_0 는 진공의 유전상수이며, U는 전극층에 인가된 전압이며, z는 신축성 내지 유연성 기재의 두께이다)
- [66] 상술한 바와 같이, 본 발명은 액추에이터의 물리적 변형을 이용하여 액추에이터에 구비된 전극층(200)의 전기전도도를 향상시킴에 따라, 전극층(200)의 안정적이고 재현성 있는 전기전도도 유지를 위해, 상기 신축성

내지 유연성 기재의 두께는 하기의 관계식 2를 만족하는 특징이 있다.

[67] (관계식 2)

[68] $0.3 \times z \leq z' \leq 0.9 \times z$

[69] (z 는 전극층에 전압이 인가되지 않은 상태에서의 신축성 내지 유연성 기재 두께이며, z' 는 전극층에 전압이 인가된 상태에서의 신축성 내지 유연성 기재의 두께이다.)

[70] 상기 신축성 내지 유연성 기재(100)는 전극소재에 인가되는 일정한 전압의 크기에서 상기 관계식 1을 만족하며 전극소재에 통상적으로 사용되는 유전성 탄성중합체이거나 실리콘계 러버일 수 있다. 일례로, 상기 신축성 내지 유연성 기재(100)는 실리콘 고무계(silicon rubber) 또는 (메타)아크릴레이트계 중합체 동일 수 있다.

[71] 탄소나노튜브(201)는 금속성의 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 또는 다중벽 탄소나노튜브를 포함하며, 상기 그래핀(203)은 단일층 그래핀 또는 다층 그래핀을 포함하며, 상기 카본 블랙은 미세한 흑연 입자가 응집된 응집체를 포함한다.

[72] 상기 전극층은 카본 블랙과 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종 이상의 것과의 혼합물이 오일(oil) 또는 겔(gel)에 분산된 전극 페이스트를 이용하여 신축성 내지 유연성 기재의 적어도 일면에 전극 페이스트를 각각 도포한 후 건조하여 제조될 수 있으며, 상기 도포는 스프레이법, 스크린 프린팅법, 잉크젯법, 스핀코팅 등에 의해 수행될 수 있다.

[73] 좀 더 구체적인 전극층의 제조방법의 일례는 카본블랙을 포함하는 제 1 분산용액을 준비하는 단계; 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종의 것을 포함하는 제 2 분산용액을 준비하는 단계; 제 1 분산용액과 제 2 분산용액을 혼합하여 전극형성용 분산용액을 준비하는 단계; 신축성 내지 유연성 기재의 적어도 일면에 전극형성용 분산용액을 도포하는 단계; 및 전 단계의 기재를 상온에서 건조하는 단계;를 포함한다. 전극형성용 분산용액을 그대로 신축성 내지 유연성 기재에 도포할 수도 있으나, 공정의 효율성을 고려하여 전극형성용 분산용액의 용매를 휘발시켜 분산용액의 점도를 조절하는 단계를 더 거칠 수도 있다. 전극형성용 분산용액 중 포함되는 용매를 휘발시켜 점도를 조절하는데 있어서, 점도는 1,000 내지 20,000 mPa.s 정도 되도록 조절하는 경우 적절한 도포성을 유지하면서, 분산용액을 도포하고 상온에서 건조하는 것만으로도 전극층을 형성하는 것이 가능할 수 있다.

[74] 전극층 형성시 필요에 따라 열처리를 더 수행할 수 있는데, 그 조건은 각별히 한정되어 있는 것은 아니며 상온 내지 150°C의 온도범위에서 1분 내지 2시간 동안 열처리하면 신축성 내지 유연성 기재의 변형이 없는 범위 내에서 전극층을 형성할 수 있다.

[75] 이와 같은 제조공정에 의해, 상술한 탄소나노튜브의 종횡비 및 탄소나노튜브의 종횡비 분포 뿐만 아니라, 상기 전극 페이스트의 분산 매질에 함유되는 전도성

입자(카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀)의 양 등을 조절하여, 전극 형성용 분산용액 도포에 의해 형성되는 전극층의 카본 블랙, 탄소나노튜브 및 그래핀에서 선택된 두 전도성 입자간의 거리, 표면 밀도, 거리 분포를 조절하여 신축성 내지 유연성 기재의 변형에 따른 전도성 입자간의 접촉점 증가율을 제어할 수 있다.

[76] 이러한 연성 전극소재에 있어서 전극층은 면저항이 0.01 내지 800kΩ/sq. 정도이면 전극소재로서 유용할 수 있다.

[77] 이러한 전극소재는 액추에이터 등 연성 전자부품으로 활용될 수 있는데, 특히 액추에이터로의 활용을 고려할 때 전극소재는 기재의 대향되는 양면 각각에 전극층이 형성된 것일 수 있다.

[78] 그밖에도 본 발명의 일 구현예에 따른 전극소재는 유연 PCB, 휘성 디스플레이, 두루말이 디스플레이, 또는 입는 컴퓨터, 기타 연성을 가지는 전자부품 등에 활용될 수 있음은 물론이다.

발명의 실시를 위한 형태

[79] 상기와 같은 공정을 통해 다중벽 탄소나노튜브를 사용하여 탄소 전극층을 제조하고 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)의 첨가가 탄소 전극층의 신장에 따른 저항변화에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[80]

[81] 구체적인 탄소 전극층 제조의 일예는, 카본블랙 페이스트(4g)을 분산시켜 카본블랙 분산용액을 제조하고, 이와는 별도로 다중벽 탄소나노튜브(탄소나노튜브가 종횡비 분포를 기준으로 하여 10 내지 10²의 피크와 10³ 내지 10⁴의 피크가 혼재된 것) 함유 분산용액을 초음파 처리하여 탄소나노튜브 분산용액을 제조하였다. 탄소나노튜브의 분포형태는 주사전자현미경을 통해 관찰할 수 있다.

[82] 이와 같이 얻어진 카본블랙 분산용액과 탄소나노튜브 분산용액을 교반하고, 얻어진 혼합용액을 신축성 내지 유연성 기재(라텍스 필름) 상에 스크린 프린팅하여 전극층을 형성(두께 7.5μm)하고, 이를 상온에서 건조하였다. 그 다음 상온 내지 150°C에서 1분 내지 2시간 동안 열처리하여 탄소 전극층이 형성된 라텍스 필름을 얻었다.

[83] 먼저, 이와 같이 상온 건조 및 열처리 공정을 거쳐 전극층을 형성하는 데 있어서, 전극층 중에 포함되는 다중벽 탄소나노튜브의 최적한 함량범위를 확인하기 위하여 다중벽 탄소나노튜브의 함량에 따른 전기저항의 감소 및 도포시 응집 등을 관찰하였으며 그 결과를 요약하면 다음 표 1과 같다.

[84] 표 1

[Table 1]

다중벽 탄소나노튜브 첨가량(g)	상온 건조 후 면저항치(kΩ/sq)	열처리 공정 후 면저항치(kΩ/sq)
0g	131.1	93
0.006	82.43	43
0.012	74.07	39.26
0.024	19.5	9.75

[85]

[86] 상기 표 1의 결과로부터, 전극층이 카본블랙만으로 되는 경우, 즉 다중벽 탄소나노튜브의 첨가량이 0g인 경우와 대비하여 다중벽 탄소나노튜브를 첨가함에 따라 면저항치가 낮아짐을 확인할 수 있다. 그러나 그 첨가량이 더욱 증가하게 되면 탄소나노튜브의 분산이 어려워지면서 응집이 발생될 수 있다.

[87] 이에 바람직한 탄소나노튜브의 함량은 카본블랙 100중량부에 대하여 0.0001 내지 10중량부, 더욱 좋기로는 0.001 내지 1중량부임을 확인할 수 있다.

[88] 다음으로, 상기의 실험을 토대로 하여 낮은 면저항을 나타내면서 응집을 발생하지 않는 함량인 0.001g 이상의 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 경우의 시편을 가지고, 탄소나노튜브의 첨가가 탄소 전극의 신장에 따른 저항 변화에 미치는 영향을 확인하기 위하여 신장에 따른 저항값을 측정하였다. 그 결과를 요약하면 다음 표 2와 같다.

[89] 이때 신장은 인장시험기를 이용하여 수행하였고, 저항값의 측정은 멀티테스터를 이용하여 측정하였다.

[90] 표 2의 기재에서 저항값은 면저항을 의미한다.

[91] 다음 표 2에서 대조구는 전극층이 카본블랙으로만 된 경우를 나타낸다.

[92] 표 2

[Table 2]

신장율(%)	대조구(kΩ)	본 발명(kΩ)
0	2.32	4.13
10	3.12	4.47
25	4.533	4.96
50	5.78	5.6
75	7.14	6.36
100	8.87	7.13

[93]

[94] 상기 표 2의 결과에서 신장 전 시편의 저항값은 본 발명의 경우가 더 높게

측정되었는데, 이는 전극층 조성적 영향이라기 보다는 대조구와 본 발명의 전극층 두께 차이에 기인한 것으로 볼 수 있다. 한편 신장율의 증가에 따라 측정된 저항값에서는 대조구의 경우 저항값이 현저히 증가되었으나 본 발명의 경우는 저항값의 변화가 대조구에 비하여 현저히 적음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 전극층에 탄소나노튜브를 포함함으로써 접촉점의 증가로 인해 기인한 것이라 하겠다.

[95]

[96] 이러한 결과로부터, 본 발명의 일 구현예에 의한 전극소재는 다음과 같이 정의되는 신장에 따른 저항변화율이 30% 이하의 값을 나타냄을 확인할 수 있다.

[97] 신장에 따른 저항변화율(%) = 면 방향에 대하여 신율 10%로 신장하였을 때의 면저항값 - 초기 면저항값 / 초기 면저항값 × 100

[98] 궁극적으로는 이러한 신장에 따른 저항변화율을 충족하도록 전극층 중에 포함되는 탄소나노튜브 또는 그래핀의 함량, 중형비 분포 등을 조절할 수 있다.

[99]

[100] 한편 본 실험에서 나타내지 않았으나 탄소나노튜브의 첨가량이 적은 경우 탄소 전극의 저항 변화율이 증가하고, 탄소나노튜브의 첨가량이 증가하는 경우라면 탄소 전극의 저항 변화율이 감소하는 양상을 보인다. 다만 탄소나노튜브의 첨가가 연성 전극소재의 신장에 따른 저항변화율을 낮추는 효과를 발현한다는 점에 있어서는 공히 동일하다.

[101]

[102] 한편, 상기에서 전극층 중에 탄소나노튜브를 포함하는 탄소 전극의 일예를 보여주고 있는데, 그래핀 또한 대등한 효과를 발휘할 수 있다.

[103] 그래핀은 원통형의 탄소나노튜브를 면의 형태로 형성시킨 탄소구조체로서, 표면의 π 결합에 의해 탄소나노튜브처럼 높은 전기적 특성을 갖는 재료이다. 이러한 그래핀 또한 탄소전극 중에 탄소나노튜브를 첨가하여 발현되는 접촉점 증가의 효과를 대등하게 발현하여, 궁극적으로 신장에 따른 저항변화율을 낮추는 효과를 발현할 수 있을 것임은 예측 가능한 정도라 할 것이다.

[104]

[105] 이상의 실험으로부터 본 발명의 전극소재는 휨 또는 신장 등 전극의 물리적 변형에 대하여 다양한 변형이 용이하고, 또한 이러한 변형시 유연성 내지 신축성이 유지되면서도 전극의 급격한 전기전도도 저하가 방지되며 신뢰성이 우수한 것임을 확인할 수 있다. 또한 전극의 변형 정도와 무관하게 급격한 전기전도도 저하가 방지될 수 있고, 전극이 변형되고 있는 중에도 안정적 전기전도도를 유지할 수 있음을 확인할 수 있다.

[106]

[107] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는

분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[108] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

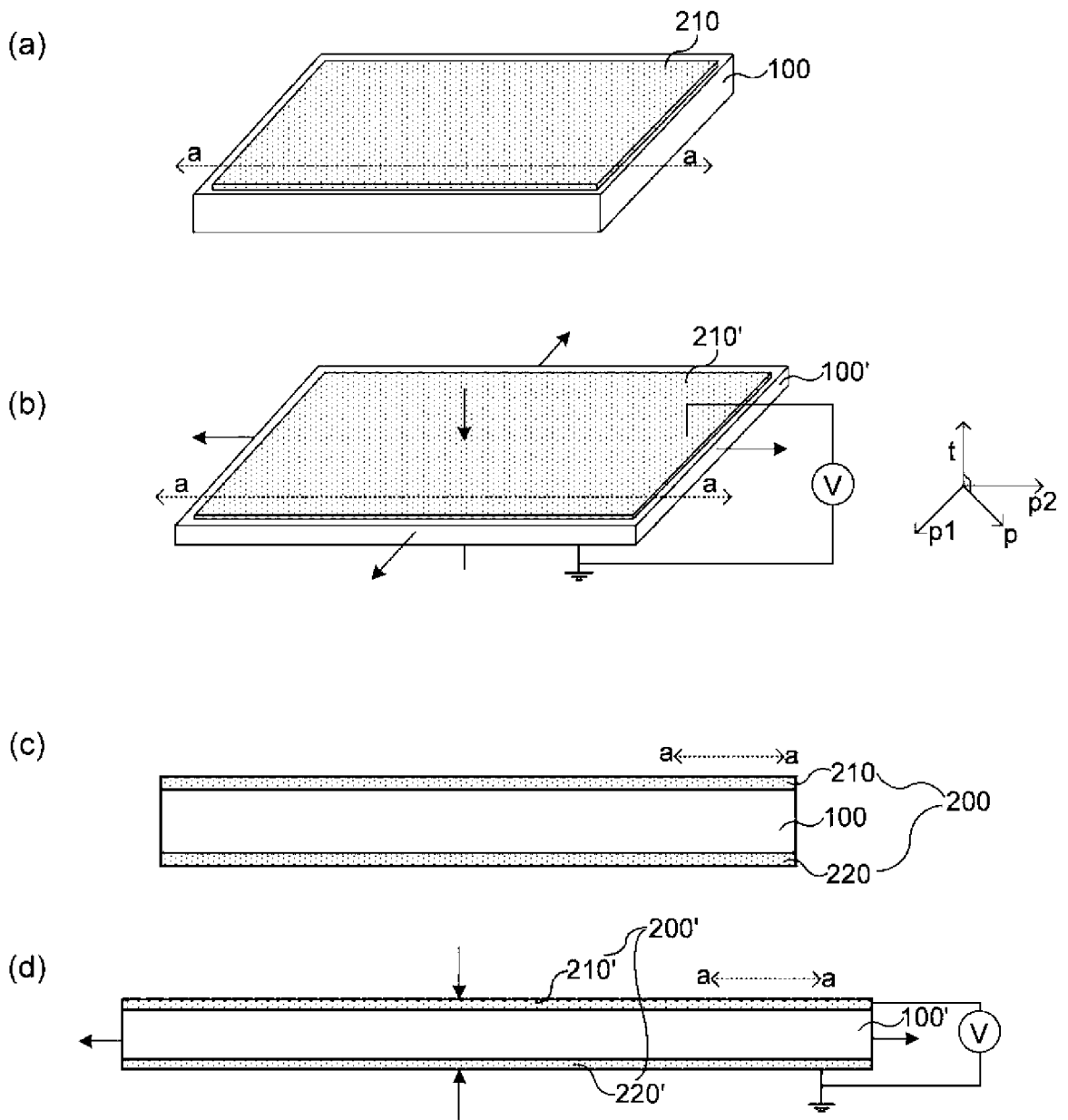
[109]

청구범위

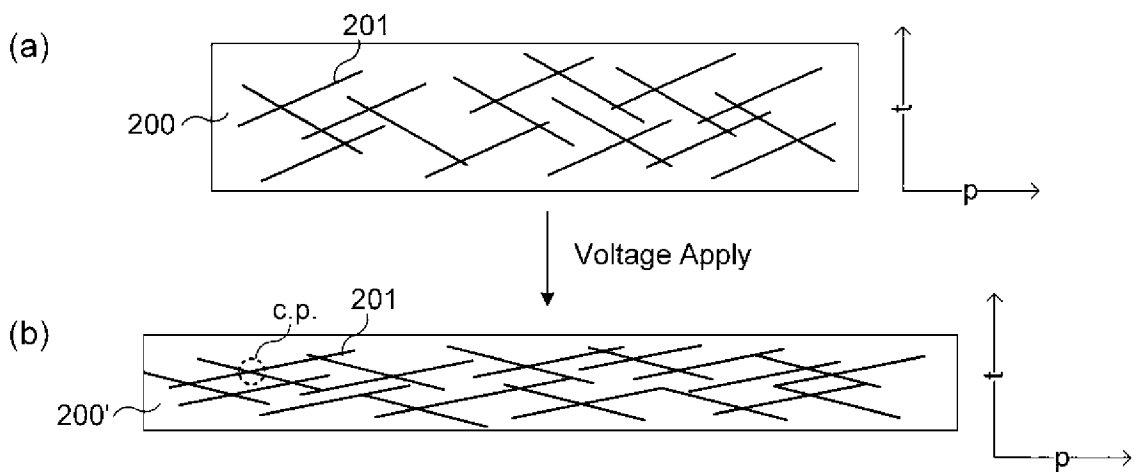
- [청구항 1] 신축성 내지 유연성 기재; 및
상기 기재의 적어도 일면에 형성되며, 카본 블랙과 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종의 것과의 혼합물을 함유하는 전극층;
을 포함하는 연성 전극소재.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
전극층은 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종의 것을 카본블랙 중량 100중량부에 대하여 0.0001 내지 10중량부 되는 양으로 포함하는 것인 연성 전극소재.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
전극층은 탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종의 것을 카본블랙 중량 100중량부에 대하여 0.001 내지 1중량부 되는 양으로 포함하는 것인 연성 전극소재.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
다음과 같이 정의되는 신장에 따른 저항변화율이 30% 이하인 연성 전극소재.
신장에 따른 저항변화율(%) = 면 방향에 대하여 신율 10%로 신장하였을 때의 면저항값 - 초기 면저항값 / 초기 면저항값 × 100
- [청구항 5] 제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,
신장에 따른 저항변화율이 3 내지 15%인 연성 전극소재.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
탄소나노튜브는 탄소나노튜브의 장단축비(aspect ratio)의 분포를 기준으로 2형(bimodal), 3형(trimodal) 또는 그 이상의 분포모드를 갖는 것인 연성 전극소재.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
탄소나노튜브는 장단축비의 분포를 기준으로 10 내지 10²의 제1피크, 10³ 내지 10⁴의 제2피크 및 10⁵ 내지 10⁶의 제3피크에서 선택된 2 이상의 피크가 혼재된 형태인 연성 전극소재.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
전극층은 면저항이 0.01 내지 800kΩ/sq.인 것인 연성 전극소재.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
신축성 내지 유연성 기재는 유전성(dielectric)인 연성 전극소재.
- [청구항 10] 제 1 항 또는 제 9 항에 있어서,
신축성 내지 유연성 기재는 실리콘계 리버 또는 탄성중합체 필름인 것인 연성 전극소재.
- [청구항 11] 신축성 내지 유연성 기재의 대향되는 양 면 각각에 전극층을

- 포함하는 제 1 항의 전극소재를 포함하는 액추에이터.
- [청구항 12] 카본블랙을 포함하는 제 1 분산용액을 준비하는 단계;
탄소나노튜브 및 그래핀 중에서 선택되는 적어도 1종의 것을 포함하는 제 2 분산용액을 준비하는 단계;
제 1 분산용액과 제 2 분산용액을 혼합하여 전극형성용 분산용액을 준비하는 단계;
신축성 내지 유연성 기재의 적어도 일면에 전극형성용 분산용액을 도포하는 단계; 및
전극형성용 분산액이 도포된 기재를 상온에서 건조하는 단계;를 포함하는 연성 전극소재의 제조방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서, 분산용액을 준비하는 단계 이후로, 전극형성용 분산용액의 용매를 휘발시켜 분산용액의 점도를 조절하는 단계를 포함하는 연성 전극소재의 제조방법.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서, 건조하는 단계 이후로, 상온 내지 150°C의 온도범위에서 1분 내지 2시간 동안 열처리하는 단계를 포함하는 연성 전극소재의 제조방법.

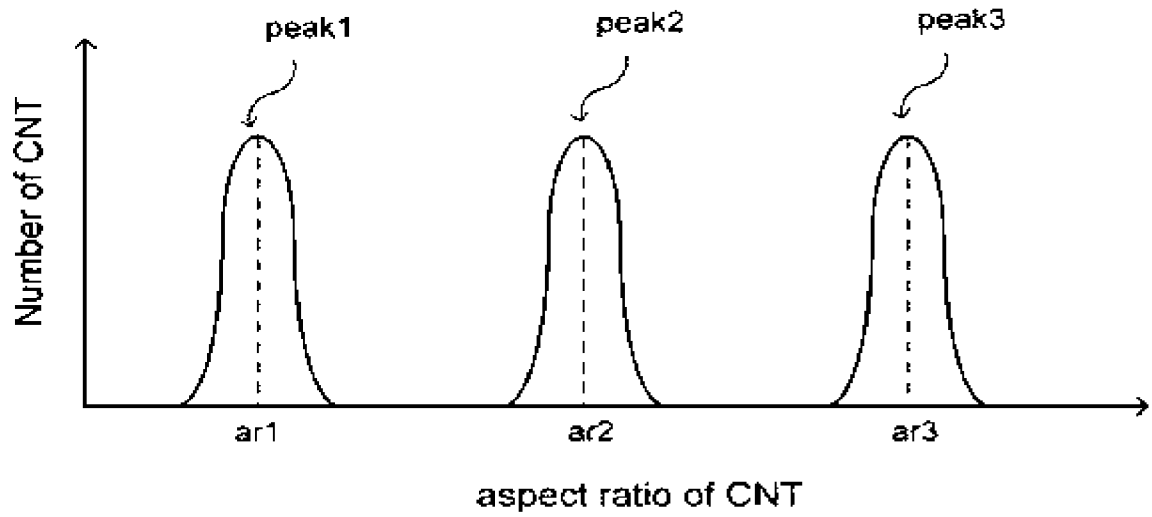
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

