



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월22일

(11) 등록번호 10-2158220

(24) 등록일자 2020년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/30 (2013.01) H01G 11/18 (2013.01)

H01G 11/22 (2013.01) H01G 11/26 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/30 (2013.01)

H01G 11/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0119338

(22) 출원일자 2019년09월27일

심사청구일자 2019년09월27일

(56) 선행기술조사문헌

K. J. De France et al., 'Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose' Chem. Mater. 2017, 29, 4609~4631 (2017.04.16) 1부.*

X. Yan et al., 'Quadruple H-Bonding Cross-Linked Supramolecular Polymeric Materials as Substrates for Stretchable, Antitearing, and Self-Healable Thin Film Electrodes', J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 5280~5289 (2018.03.29.) 1부.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

하정숙

서울특별시 강남구 언주로30길 21, A동 3102호(도곡동, 아카데미스위트)

김정욱

서울특별시 강남구 영동대로 220, 8동 509호 (대치동, 쌍용아파트)

(74) 대리인

백두진, 김정연, 유광철, 강일신

전체 청구항 수 : 총 6 항

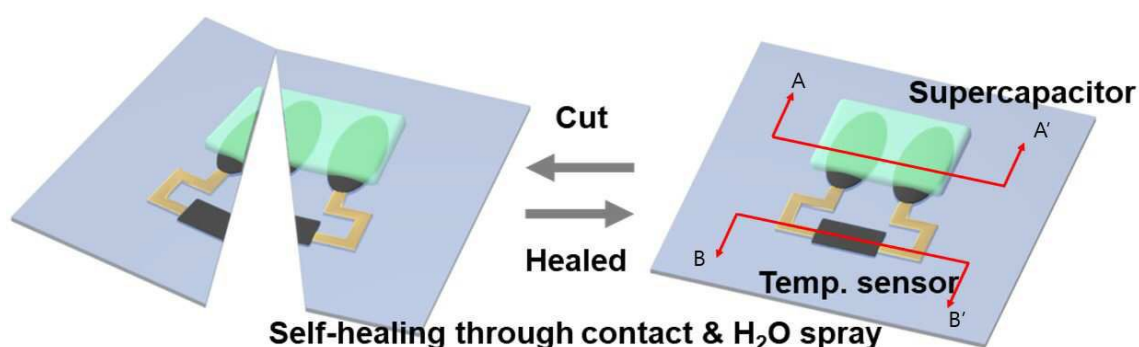
심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자

(57) 요약

본 발명은 고분자 복합체를 포함하는 기관; 상기 기관 상에 배치된 전도성 패턴; 및 상기 전도성 패턴 상에 배치된 전극;을 포함하고, 상기 고분자 복합체는 서로 다른 제1고분자 및 제2고분자의 합성물을 포함하고, 상기 제1고분자는 고분자 사슬 사이에 수소결합 형성이 가능한 제1작용기를 포함하고, 상기 제2고분자는 고분자 사슬 사이에 수소결합 형성이 가능한 제2작용기를 포함하는 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자를 개시한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01G 11/22 (2013.01)

H01G 11/26 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711095595
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견후속연구(연평균연구비 2억원~4억원 이내)
연구과제명	Power dressing을 위한 슈퍼커패시터가 내장된 3차원 스트레처블 소자 공정 기술
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.02.29

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 복합체를 포함하는 기관;

상기 기관 상에 배치된 전도성 패턴; 및

상기 전도성 패턴 상에 배치된 전극; 을 포함하고,

상기 고분자 복합체는 서로 다른 제1고분자 및 제2고분자의 합성물을 포함하고,

상기 제1고분자는 고분자 사슬 사이에 수소결합 형성이 가능한 제1작용기를 포함하고,

상기 제2고분자는 고분자 사슬 사이에 수소결합 형성이 가능한 제2작용기를 포함하고,

상기 기관은 물리적으로 분리된 제1기관 및 제2기관을 포함하고,

상기 제1기관과 상기 제2기관은 접촉되고 물(H_2O)이 도포되는 경우, 물리적으로 결합하는 자가 치유 특성을 갖고,

상기 전도성 패턴은 상기 기관 상에서 전기적 배선 역할을 수행하고,

상기 전극은 상기 전도성 패턴 상에 배치되며 폴리아닐린/탄소나노 튜브(PANI/MWCNT) 복합체를 포함하고,

상기 전도성 패턴 및 상기 전극은 물리적으로 분리된 후, 상기 기관의 자가 치유 과정에서 퍼콜레이션 네트워크를 재형성하고,

상기 물은 35℃ 내지 45℃의 온도 범위를 가지고,

상기 고분자 복합체는 10wt% 내지 15wt%의 제2고분자를 포함하는 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 기관은

물(H_2O)이 도포되는 경우, 하이드로겔 상태로 상전이되는 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 제1기관의 제1작용기 및 제2작용기 각각은 상기 제2기관의 제1작용기 또는 제2작용기와 동적 수소 결합을 형성하는 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제1고분자는 폴리비닐알코올, 폴리비닐 포말 및 폴리비닐 아세탈을 포함하는 폴리비닐계, 폴리에틸렌테레

프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르계, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀계, 폴리아크릴산, 폴리메타아크릴산 및 폴리크로토닉산을 포함하는 불포화 폴리카르복실산계 및 폴리아크릴아마이드계로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나를 포함하고,

상기 제2고분자는 셀룰로오스 나노 크리스탈을 포함하는 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 물(H₂O)은 중성인 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 기관의 두께는 90 μm 내지 110 μm이고,

상기 전도성 패턴의 두께는 15 μm 내지 25 μm이고,

상기 전극의 두께는 60 μm 내지 80 μm인 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 피부 또는 의복 등에 부착한 채로 구동이 가능한 웨어러블 소자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 하지만, 지속적으로 움직임을 일으키는 신체의 특성 상 늘임 혹은 구부림이 가능한 소자임에도 불구하고 반복된 변형에 의해 소자의 열화가 일어나게 되는 문제점이 있다.

[0003] 또한, 외력에 의한 소자의 손상은 휴대용 기기에서 매우 빈번히 발생하는 문제이며, 이로 인해 버려지는 소자들이 일으키는 경제적, 환경적 문제에 대한 해결책의 필요성이 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 자가 치유 물질을 도입하여 소자의 수명을 연장시킬 수 있는 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0005] 또한, 본 발명은 자가 치유가 가능한 소재의 자가 치유 특성을 특정 자극을 통해 발현되도록 조절하여, 자기 치유의 특성을 선택적으로 제어하는 것이 가능한 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에

게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 실시예에 따른 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자는 고분자 복합체를 포함하는 기관; 상기 기관 상에 배치된 전도성 패턴; 및 상기 전도성 패턴 상에 배치된 전극; 을 포함하고, 상기 고분자 복합체는 서로 다른 제1고분자 및 제2고분자의 합성물을 포함하고, 상기 제1고분자는 고분자 사슬 사이에 수소결합 형성이 가능한 제1작용기를 포함하고, 상기 제2고분자는 고분자 사슬 사이에 수소결합 형성이 가능한 제2작용기를 포함한다.
- [0008] 상기 기관은 물리적으로 분리된 제1기관 및 제2기관을 포함하고, 상기 제1기관과 상기 제2기관은 접촉되고 물(H_2O)이 도포되는 경우, 물리적으로 결합할 수 있다.
- [0009] 상기 기관은 물(H_2O)이 도포되는 경우, 하이드로겔 상태로 상전이될 수 있다.
- [0010] 상기 제1기관의 제1작용기 및 제2작용기 각각은 상기 제2기관의 제1작용기 또는 제2작용기와 동적 수소 결합을 형성할 수 있다.
- [0011] 상기 제1고분자는 폴리비닐알코올, 폴리비닐 포말 및 폴리비닐 아세탈을 포함하는 폴리비닐계, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르계, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 폴리오레핀계, 폴리아크릴산, 폴리메타아크릴산 및 폴리크로토닉산을 포함하는 불포화 폴리카르복실산계 및 폴리아크릴아마이드계로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나를 포함하고, 상기 제2고분자는 셀룰로오스 나노 크리스탈을 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 고분자 복합체는 5wt% 내지 15wt%의 제2고분자를 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 제1기관과 상기 제2기관이 물리적으로 결합하면, 상기 제1기관 상의 전도성 패턴과 상기 제2기관 상의 전도성 패턴은 전기적으로 연결되고, 상기 제1기관 상의 전극과 상기 제2기관 상의 전극은 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0014] 상기 물(H_2O)은 중성이고, 35℃ 내지 45℃의 온도 범위를 가질 수 있다.
- [0015] 상기 기관의 두께는 90 μm 내지 110 μm 이고, 상기 전도성 패턴의 두께는 15 μm 내지 25 μm 이고, 상기 전극의 두께는 60 μm 내지 80 μm 일 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 실시예에 따르면, 자가 치유 물질을 도입하여 소자의 수명을 연장시킬 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 자가 치유가 가능한 소재의 자가 치유 특성을 특정 자극을 통해 발현되도록 조절하여, 자기 치유의 특성을 선택적으로 제어하는 것이 가능한 자가 치유 특성을 갖는 전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0018] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 예시도.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자 및 자가 치유 과정을 개략적으로 나타낸 예시도.
- 도 3은 도 2의 A-A' 선을 기준으로 절취한 단면도.
- 도 4는 도 2의 B-B' 선을 기준으로 절취한 단면도.
- 도 5는 본 발명의 실시예에서 물(H_2O)이 도포되는 경우, 기관의 자가 치유 과정을 나타낸 예시도
- 도 6은 도 3의 단면을 나타낸 SEM 이미지.
- 도 7은 본 발명의 실시예에서 다른 색으로 염색된 기관의 자가 치유 특성을 나타낸 이미지.

도 8은 본 발명의 실시예에서 절단 또는 표면 흠집에 대한 기관의 자가 치유 특성을 10분 간격으로 나타낸 광학 이미지.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 자가 치유 특성을 나타낸 SEM 이미지.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 물질을 나타낸 그래프.

도 11은 본 발명의 실시예에서 기관의 특성을 나타낸 그래프.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 절단 및 자가 치유 사이클에 따른 전극의 저항 변화 및 자가 치유를 진행한 전극의 구부림에 따른 저항 변화를 나타낸 그래프.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 특성을 나타낸 그래프.

도 14은 본 발명의 실시예에 따른 온도 센서의 특성을 나타낸 그래프.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터 및 온도 센서의 접기에 따른 특성을 나타낸 그래프.

도 16은 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터 및 온도 센서의 자가 치유에 따른 특성을 나타낸 그래프.

도 17은 본 발명의 실시예에서 직렬로 연결된 3개의 슈퍼커패시터로 구성된 전자 소자의 자가 치유 특성을 확인할 수 있는 이미지.

도 18은 도 17의 전자 소자에서 자가 치유 이전 및 이후의 LED 구동을 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.
- [0021] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에서 다른 전자 소자는 자가 치유 특성을 가진 폴리비닐알콜(PVA)을 셀룰로오스 나노결정(Cellulose nanocrystal)과 혼합한 복합체를 제작하여 자가 치유 필름(기관)을 제작하고, 이 필름에 폴리아닐린/탄소나노튜브(PANI/MWCNT) 복합체 및 골드나노시트(AuNS)를 진공 여과 공정을 통해 소자를 패터닝 및 전이하여 제작하였다.
- [0023] 본 발명에서는 이러한 제작방식을 통해 에너지 저장장치인 슈퍼커패시터 및 외부 자극을 감지할 수 있는 온도센서를 제작하였다. 제작된 필름형 전자소자는 반복된 구부림에도 문제없이 구동하였으며, 수 차례의 절단 이후에도 자가 치유 과정을 통해 전기적 특성을 수복하였다.
- [0024] 본 발명은 자가 치유 특성을 확보하기 위하여 PVA 및 CNC의 복합체를 제작하고, 이를 수분 함유량이 적은 필름 형태로 제작할 수 있다. 기존의 수소 결합 재형성을 통한 자가 치유 고분자는 대부분 하이드로겔의 형태로 제작되어 상시 자가 치유 특성이 활성화되어 있지만, 본 발명의 전자 소자는 수분 함유량이 낮은 필름 형태로 제작되어 평소에는 자가 치유 특성을 보유하고 있지 않으나, 충분한 양의 수분(물(H₂O))을 가함으로써 자가 치유가 가능할 수 있어, 선택적인 자가 치유 특성을 가질 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은 PDMS 마스크를 사용한 진공 여과 공정을 이용하여 전도성 나노물질을 패터닝하고 이를 서로 연결하여 2차원 전자소자의 전극으로써 이용할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은 위의 두가지 방법을 이용하여 전자 소자를 제작하고, 기계적 안정성과 자가 치유 특성을 확보하도록 할 수 있다.
- [0027] 이하에서는 도 1을 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 제조 과정에 대해 설명한다.
- [0028] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 예시도이다.

- [0029] 우선, 도 1을 참조하면, 셀룰로오스 나노결정(CNC)을 합성하고, PVA/CNC 복합체를 제작하고, 폴리아닐린/탄소나노튜브(PANI/MWCNT) 복합체를 합성하고, 골드나노시트(AuNS)를 합성한 후, 자가 치유 가능한 전자 소자를 패터닝 및 제작하여 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자를 제조한다.
- [0030] 이에 대해 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0031] **황산 가수분해를 통한 셀룰로오스 나노결정 합성**
- [0032] microfibril 셀룰로오스 파우더 4 g 과 60% 황산 70 ml를 함께 넣어 잘 섞어주며 뒤 45도에서 45 분간 가수분해를 진행한다.
- [0033] 45 분 후 뿌연 노란색의 액체가 형성되면, DI water로 희석시킨 뒤, 셀룰로오스 에스터 여과지를 이용한 진공 여과방식으로 산을 제거한다.
- [0034] 이후, 3회의 진공 여과를 반복한 후, 삼투 여과 방식으로 pH가 7에 가까워지도록 중화한다. 그 후, 제작된 CNC 분산액은 ultrasonication을 통해 CNC가 서로 잘 분리되도록 한다. 모든 공정이 끝난 후, 진공 여과를 통해 분리한 CNC를 DI water에 분산시켜 5 w/v% CNC 분산액을 제작한다.
- [0036] **PVA/CNC 복합체 제작**
- [0037] 제작한 CNC 분산액 2 ml와 폴리비닐알콜 (PVA) 파우더 1g, DI water 8 ml를 서로 혼합한 뒤 약 120도 에서 2 시간동안 강하게 교반하며 가열하여 PVA/CNC 복합체 용액을 제작한다.
- [0038] PVA/CNC 복합체 필름은 위의 제작된 PVA/CNC 용액 1 ml 를 3X3 cm² 의 Si/SiO₂ 기판에 도포한 뒤, 약 12 시간 동안 공기 중에 노출시켜 필름 형태로 제작한다. 이렇게 제작된 필름은 약 100 μm의 두께를 가질 수 있다.
- [0039] 여기서, PVA/CNC 복합체 필름은 전자 소자의 기판에 적용될 수 있어, 이하에서 필름과 기판은 혼용될 수 있다.
- [0041] **골드나노시트 (AuNS) 합성**
- [0043] 골드나노시트는 L-arginine를 이용한 환원을 통해 제작하였다. 0.78 mM의 L-arginine 10ml와 17 mM의 HAuCl₄ · H₂O 4 ml를 바이알에 주입하여 서로 혼합한 뒤, 95도에서 24 시간동안 가열하여 제작하였다.
- [0044] 바이알 바닥에 AuNS가 형성되었고, 마이크로피펫을 사용하여 용매와 AuNS를 분리한 뒤 5 ml의 에탄올에 분산하여 사용하였다.
- [0046] **자가 치유 가능한 전자 소자의 패터닝 및 제작**
- [0047] 자가 치유 전자 소자는 PDMS패터닝 마스크를 이용한 진공 여과방식을 통해 제작되었다. Base와 curing agent가 15:1의 질량비로 혼합된 PDMS (Slygard 184) 3g을 직경 50 mm의 페트리 디쉬에 부어 65도 오븐에서 20 분 동안 경화시켜 분리하였다.
- [0048] 전자소자의 패턴은 원하는 모양으로 미리 절단하여 형성하며, 위 방법으로 제작된 PDMS 마스크는 PTFE-T (pore size 0.2 μm, 현대마이크로) 여과지 위에 부착되었다.
- [0049] 여기서, 분산액의 용매에 따른 여과지의 종류 및 나노물질의 크기에 따른 여과지의 pore size는 조정될 수 있다.
- [0050] 예컨대, [Cellulose ester, hydrophilic PTFE filter paper], [pore size 0.1 μm, 0.2 μm] 등으로 설정될 수 있다.
- [0051] 진공 여과 방식을 통한 소자를 패터닝하였고, 슈퍼커패시터의 각 전극에는 2 ml의 PANI/MWCNT 분산액과 0.5ml의 AuNS 분산액을 순서대로 도포하였다. 온도센서의 경우 PANI/MWCNT 용액을 0.5 ml 도포하여 제작하였다. 전극 패터닝이 완료된 후, 마스크를 제거한 뒤, 진공 펌프는 켜진 채로 AuNS patch (AuNS를 진공 여과하여 미리 제작)를 각 전극과 연결선에 부착하여 전기적으로 연결한다. 패터닝이 완료된 소자는 Si/SiO₂ 에 도포된 PVA/CNC 용액의 상단에 여과지를 뒤집어 올리는 방식으로 전이한다. 약 12 시간이 지난 후 경화가 끝나면 여과지를 벗겨내어 제거함으로써, 본 발명의 실시예에 따른 전자소자를 제조할 수 있다.
- [0052] 이러한 제조 과정을 통해, 도 2 내지 도 5에 도시된 전자소자를 제조할 수 있다.
- [0054] 이하에서는 도 2 내지 도 9를 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자에 대해 설명한다.

- [0055] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자 및 자가 치유 과정을 개략적으로 나타낸 예시도이고, 도 3은 도 2의 A-A' 선을 기준으로 절취한 단면도이고, 도 4는 도 2의 B-B' 선을 기준으로 절취한 단면도이고, 도 5는 본 발명의 실시예에서 물(H₂O)이 도포되는 경우, 기관의 자가 치유 과정을 나타낸 예시도이고, 도 6은 도 3의 단면을 나타낸 SEM 이미지이고, 도 7은 본 발명의 실시예에서 다른 색으로 염색된 기관의 자가 치유 특성을 나타낸 이미지이고, 도 8은 본 발명의 실시예에서 절단 또는 표면 흠집에 대한 기관의 자가 치유 특성을 10분 간격으로 나타낸 광학 이미지이고, 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 자가 치유 특성을 나타낸 SEM 이미지이다.
- [0056] 실시예에서는 하나의 기관(100) 상에 슈퍼커패시터 및 온도 센서를 함께 구현할 수 있다.
- [0057] 우선, 도 2 내지 도 4를 참조하면, 슈퍼커패시터 및 온도 센서를 포함하는 전자 소자는 기관(100), 기관(100) 상에 배치된 전도성 패턴(200) 및 전도성 패턴(200) 상에 배치된 한 쌍의 전극(300)을 포함할 수 있다.
- [0058] 또한, 전자 소자가 슈퍼커패시터인 경우, 한 쌍의 전극(300) 상에 배치되며 이를 연결하는 전해질(400)을 더 포함할 수 있다.
- [0059] 한편, 기관(100)은 고분자 복합체로 구성될 수 있으며, 서로 다른 제1고분자 및 제2고분자의 합성물을 포함할 수 있다. 여기서, 제1고분자는 고분자 사슬 사이에 수소결합 형성이 가능한 제1작용기를 포함하고, 제2고분자는 고분자 사슬 사이에 수소결합 형성이 가능한 제2작용기를 포함할 수 있다.
- [0060] 즉, 제1고분자는 작용기를 통해 이웃한 제2고분자 또는 제1고분자와 수소 결합을 형성할 수 있다.
- [0061] 일 예로, 제1고분자는 폴리비닐알코올, 폴리비닐 포말 및 폴리비닐 아세탈을 포함하는 폴리비닐계, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트를 포함하는 폴리에스테르계, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 폴리오레핀계, 폴리아크릴산, 폴리메타아크릴산 및 폴리크로토닉산을 포함하는 불포화 폴리카르복실산계 및 폴리아크릴아마이드계로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나를 포함하고, 제2고분자는 셀룰로오스 나노 크리스탈을 포함할 수 있다.
- [0062] 한편, 도 5를 참조하면, 기관(100)은 물(H₂O)이 도포되면 하이드로겔 상태로 상전이될 수 있으며, 하이드로겔 상태에서 이웃한 기관(100) 또는 절단된 기관(100)의 제1고분자 및 제2고분자 내에 포함된 작용기 사이의 동적 수소결합을 형성(dynamic hydrogen bond regeneration)함으로써 자가 치유 특성을 가질 수 있다.
- [0063] 즉, 이러한 기관(100)은 건조된 상태에서는 절단되어도 자가 치유 특성을 발현하지 않지만, 물(H₂O)이 도포됨에 따라 일시적 하이드로겔 형태로 전이되어 자가 치유 특성을 발현할 수 있다.
- [0064] 전도성 패턴(200)은 기관(100) 상에 배치되며, 전기적 배선 역할을 수행할 수 있다.
- [0065] 상술한 바와 같이 전도성 패턴(200)은 진공 여과 공정을 통해 기관(100) 상에 배치될 수 있으나, 이러한 공정으로 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [0066] 전도성 패턴(200)은 전도성 시트로 구성될 수 있으며, 은(Ag), 금(Au), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 주석(Sn), 산화지르코늄, 산화주석, 산화안티몬, 산화니켈, 산화알루미늄, ITO(Indium Tin Oxide) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 전도성 금속일 수 있다.
- [0067] 전극(300)은 전도성 패턴(200) 상에 배치되며, 폴리아닐린/탄소나노튜브 (PANI/MWCNT) 복합체를 포함할 수 있다.
- [0068] 한편, 이러한 전극(300)은 전자 소자의 특징에 따라 drop-casting 하는 나노물질의 종류가 변경될 수 있으며, Carbon nanotube (CNT), Silver nanowire (AgNW), TiO₂ MoO₃ nanorod 등의 금속 산화물 나노구조체를 포함할 수 있다.
- [0069] 한편, 전해질(400)은 유기 전해질 물질을 포함할 수 있고, 유기 전해질의 예로는, 알킬계 염 및 아세토니트릴 (acetonitrile; ACN) 유기 용매로 이루어질 수 있다.
- [0070] 예컨대, 알킬계 염은 양이온으로 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄 또는 테트라메틸암모늄을 포함할 수 있다. 특히, 알킬계 염의 예로서 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEABF₄)를 들 수 있다.
- [0071] 이러한 전자 소자는 도 6에 도시된 것과 같이, 기관의 두께가 90 μm 내지 110 μm이고, 전도성 패턴의 두께가

15 μm 내지 25 μm 이고, 전극의 두께가 60 μm 내지 80 μm 일 수 있다.

- [0072] 즉, 기관, 전도성 패턴 및 전극을 갖는 하나의 박막형 전자소자의 두께가 200 μm 이내 또는 220 μm 이내로 구현 가능함을 확인할 수 있다.
- [0073] 한편, 도 7을 참조하면, 동일한 고분자 복합체(PVA/CNC)로 구성된 제1기관과 제2기관을 각각 다른 색으로 염색하고, 제1기관과 제2기관의 자가 치유 특성을 확인할 수 있다.
- [0074] 이를 상세히 살펴보면, 도 8에 나타난 바와 같이, 고분자 복합체(PVA/CNC) 기관의 표면에 흠집을 낸 후, 물(H_2O)을 도포하고 10분 간격으로 살펴보면 기관의 표면에 형성된 손상 영역이 자가 치유를 통해 원상태로 복원됨을 확인할 수 있다.
- [0075] 또한, 도 8 및 도 9에 나타난 바와 같이, 하나의 기관을 제1기관 및 제2기관으로 분리(cut)하고 이를 접촉시킨 후, 물(H_2O)을 도포하고 10분 간격으로 살펴보면 절단된 기관 간 경계에서 자가 치유를 통해 기계적으로 결합됨을 확인할 수 있다.
- [0076] 또한, 도 9를 참조하면, 분리된 고분자 복합체(PVA/CNC) 기관은 기계적으로 결합되며, 더불어 기관 상의 전도성 패턴도 기계적으로 결합되어 전기적으로 연결됨을 확인할 수 있다.
- [0077] 여기서, 전도성 패턴 및 전극은 물리적으로 결합하지 않으나, 전도성 패턴 및 전극은 기관의 자가 치유 과정에서 퍼콜레이션 네트워크(전도성 물질들이 거미줄처럼 서로 엮기설기 얽혀 전기적 연결을 이룬 상태)가 재형성된다.
- [0078] 이는 손상을 입은 전극을 서로 맞닿게 한 뒤, 도포된 물(H_2O)이 분리된 전도성 패턴 및 전극의 네트워크 사이에 스며들어 기관에 접촉하게 되고, 이를 통해 기관이 자가 치유됨으로써, 분리된 전자 소자의 물리적 결합이 진행될 수 있다.
- [0079] 이를 통해, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자는 대략 200 μm 정도의 두께로 구현 가능하며, 외부 충격에 손상을 입거나 전달되는 경우에도 물(H_2O)을 도포할 경우 기관의 고분자 간 동적 수소 결합을 통해 결합할 수 있어 자가 치유 특성을 가져, 기계적 및 전기적으로 복원됨을 확인할 수 있다.
- [0081] 이하에서는 도 11 내지 도 18을 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 특성에 대해 설명한다.
- [0082] 도 11은 본 발명의 실시예에서 기관의 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0083] 도 11a를 참조하면, Strain-stress curve 측정을 통해 기계적 자가 치유 특성이 있음을 확인할 수 있다.
- [0084] 또한, 도 11b 및 도 11c를 참조하면, 기관은 PVA/CNC의 질량비에 따라 자가 치유 특성 변화함을 확인할 수 있고, CNC의 질량 비가 5% 내지 15%에서 높은 자가 치유 효율을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0085] 또한, 기관에 CNC의 질량 비가 10%인 경우에 가장 높은 자가 치유 효율(67.4 %)을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0086] 또한, 도 11d를 참조하면, 기관의 자가 치유 시 도포되는 용액의 온도에 따라 자가 치유 효율이 변화함을 확인할 수 있고, 이중 용액의 온도가 35도 내지 45도에서 높은 자가 치유 효율을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0087] 또한, 용액의 온도가 45도인 경우에 가장 높은 자가 치유 효율(79.9%)을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0088] 또한, 도 11e를 참조하면, 기관의 자가 치유 시 도포되는 용액의 pH에 따라 자가 치유 효율이 변화함을 확인할 수 있고, 이중 용액의 pH가 4 내지 10에서 높은 자가 치유 효율을 나타냄을 확인할 수 있고, 이중 용액의 pH가 중성(pH 7)인 경우에 가장 높은 자가 치유 효율을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0089] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 절단 및 자가 치유 사이클에 따른 전극의 저항 변화 및 자가 치유를 진행한 전극의 구부림에 따른 저항 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0090] 도 12의 상부 영역을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 절단 및 자가 치유 사이클에 따른 전극의 저항 변화를 확인할 수 있다.
- [0091] 이를 통해, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자는 절단 및 자가 치유 사이클이 증가하더라도 전극의 저항이 크게 변화하지 않음을 확인할 수 있다.
- [0092] 또한, 도 12의 하부 영역을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 구부림 강도 및 구부림 사이클에

따른 전극의 저항 변화를 확인할 수 있다.

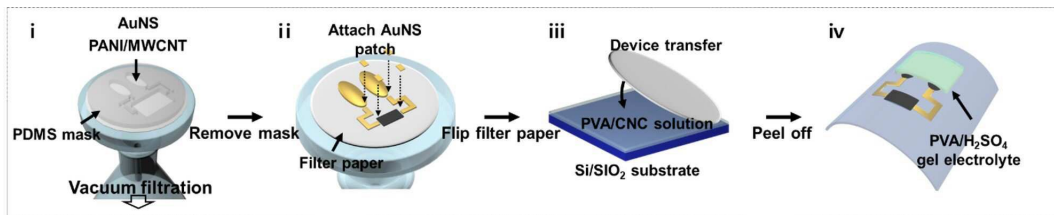
- [0093] 이를 통해, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자는 구부림 강도 및 구부림 사이클이 증가하더라도 전극의 저항이 크게 변화하지 않음을 확인할 수 있다.
- [0094] 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0095] 도 13을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 일반적으로 제조된 슈퍼커패시터에 유사한 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0096] 여기서, 도 13a는 순환 전압전류법(Cyclic voltammetry), 도 13b는 나이퀴스트 선도(nyquist plot), 도 13c는 정전류 충/방전법(Galvanostatic charge-discharge)를 통해 측정된 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이고, 도 13d는 구동전류에 따른 슈퍼커패시터의 면적당 정전용량 및 충/방전 효율, 도 13e는 슈퍼커패시터의 에너지 효율-전력 효율을 도시한 라곤 그래프(ragone plot)이고, 도 13f는 슈퍼커패시터를 3직렬, 3병렬 연결 및 구동하여 정전 용량 및 구동 전압을 조절할 수 있음을 확인한 그래프다.
- [0097] 도 14은 본 발명의 실시예에 따른 온도 센서의 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0098] 도 14a는 온도에 따른 온도센서의 전압-전류 선도 및 각 온도에서의 소자의 상대 저항(섭씨 25° C에서의 저항 기준)을 나타낸 그래프이고, 도 14b는 1V의 일정 전압을 가하였을 때 섭씨 15° C에서 45° C 까지 온도센서에 흐르는 전류량을 25° C 에서의 전류량 기준으로 정규화한 그래프이다.
- [0099] 도 14a 및 도 14b를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 온도 센서는 0.67 %/K 의 민감도를 가지며, R square값이 0.999를 보여 온도에 따른 왜곡 없이 매우 선형적으로 구동 가능한 것을 확인할 수 있다.
- [0100] 도 14c는 1V의 일정 전압을 가하며 15° C 및 45° C 의 자극을 각각 1분씩 가하였을 때 시간에 따른 전류의 변화량 및 이를 온도로 환산한 것을 보인 그래프이고, 도 14d는 15° C로 고정된 항온조에 온도 센서를 부착하고, 1V의 일정 전압을 가하며 30초간 손가락을 터치, 60초간 분리를 반복하였을 때의 전류량 변화 및 환산온도를 시간에 따라 나타낸 온도 분포도 및 그래프이다.
- [0101] 도 14c 및 도 14d를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 온도 센서는 실제 온도계에서 측정된 온도(thermometer)와 1.5° C 이하의 오차를 보이며, 실시간으로 온도를 측정 가능한 것을 확인할 수 있다.
- [0102] 도 15는 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터 및 온도 센서의 접기에 따른 특성을 나타낸 그래프이고, 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터 및 온도 센서의 자가 치유에 따른 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0103] 여기서, 도 15a는 제작된 소자를 구김 및 편 상태를 촬영한 사진이고, 도 15b는 슈퍼커패시터를 총 100회 구김 반복하였을 때 20회마다 정전류 충방전법 및 용량 변화를 측정한 그래프고, 도 15c는 온도센서를 총 100회 구김 반복하였을 때 20회마다 온도에 따른 전류 변화량 및 민감도 변화를 측정한 그래프이다.
- [0104] 도 15b 내지 도 15c를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자는 구김에 따른 안정성을 보인 것을 확인할 수 있다.
- [0105] 또한, 도 16a는 제작된 소자를 절단 및 자가 치유공정을 거친 상태를 촬영한 사진이고, 도 16b는 슈퍼커패시터를 총 5회 자가 치유하였을 때 각 자가 치유 사이클에 따른 정전류 충방전법 및 용량 변화를 측정한 그래프고, 도 16c는 온도센서를 총 5회 자가 치유하였을 때 각 사이클마다 온도에 따른 전류 변화량 및 민감도 변화를 측정한 그래프다.
- [0106] 도 16a 내지 도 16c를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자는 절단에 의한 손상에 대해 자가 치유 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0107] 도 17은 본 발명의 실시예에서 직렬로 연결된 3개의 슈퍼커패시터로 구성된 전자 소자의 자가 치유 특성을 확인할 수 있는 이미지이고, 도 18은 도 17의 전자 소자에서 자가 치유 이전 및 이후의 LED 구동을 나타낸 그래프이다.
- [0108] 도 17을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자는 분리될 시, 물(H₂O)을 도포하면 물리적 및 전기적으로 연결되어 분리되기 전의 상태로 자가 치유됨을 확인할 수 있다.
- [0109] 또한, 도 18을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자에서 자가 치유를 겪지 않은 전자 소자와 분리된 후 자가 치유가 진행된 전자 소자의 전기적 특성을 비교하면, 매우 유사함을 확인할 수 있다.

[0110] 두 전자 소자 모두 충전 중 전압이 증가하였다가, 방전되면서 LED를 밝힐 수 있고, 대략 10분 정도까지 LED에 전압 인가가 가능함을 확인할 수 있다.

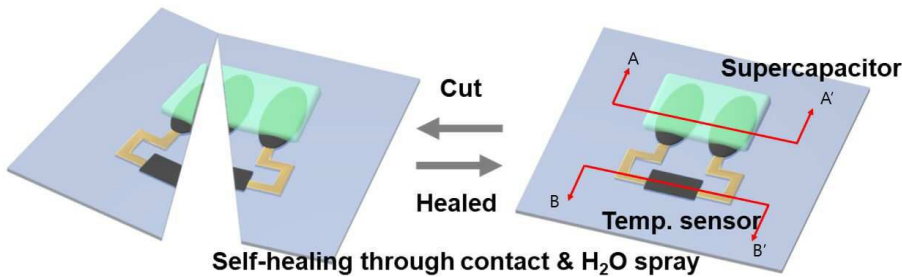
[0112] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

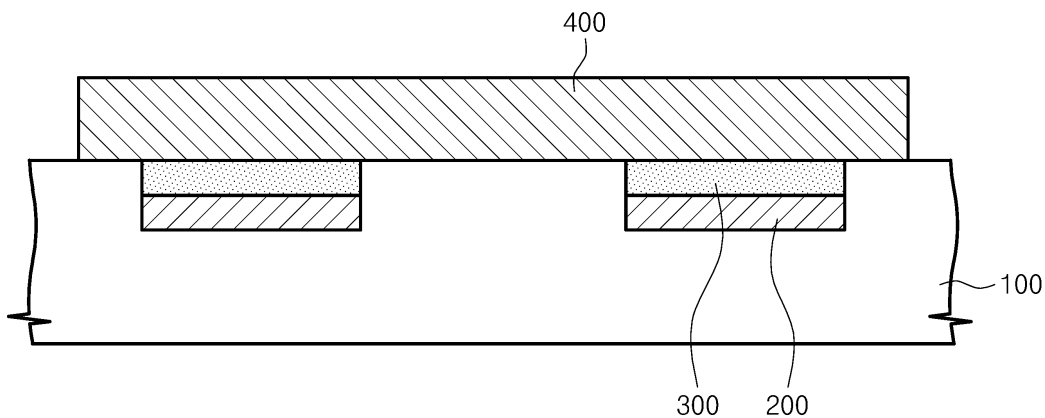
도면1



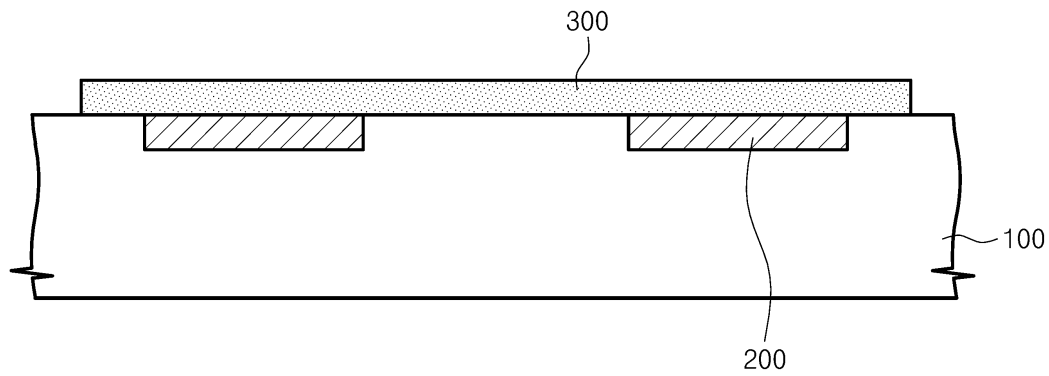
도면2



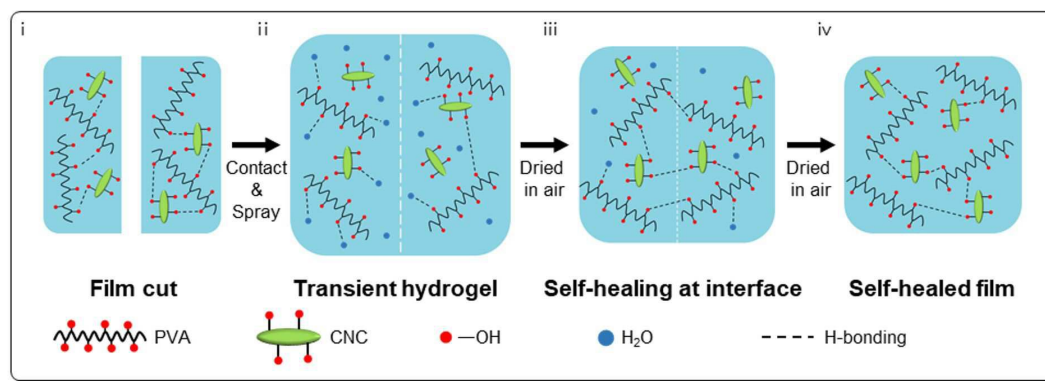
도면3



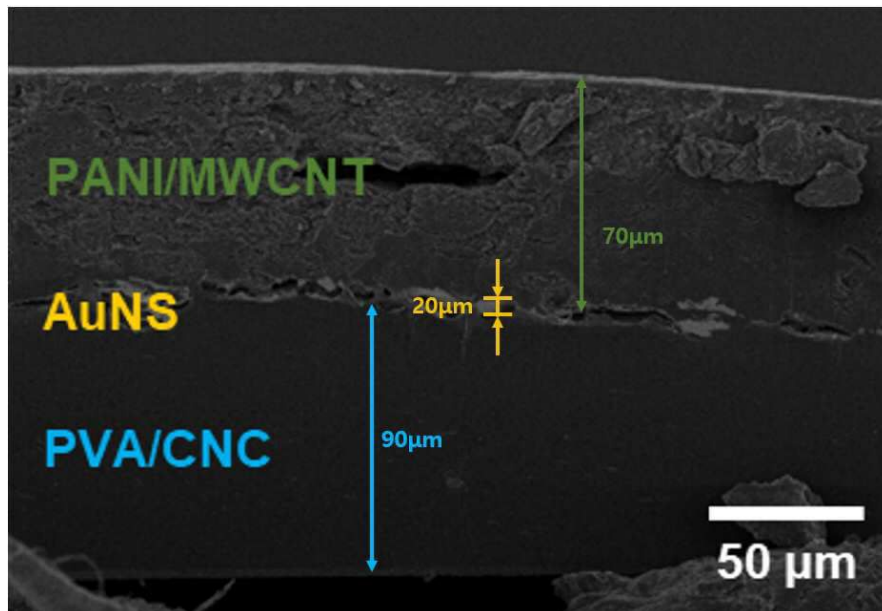
도면4



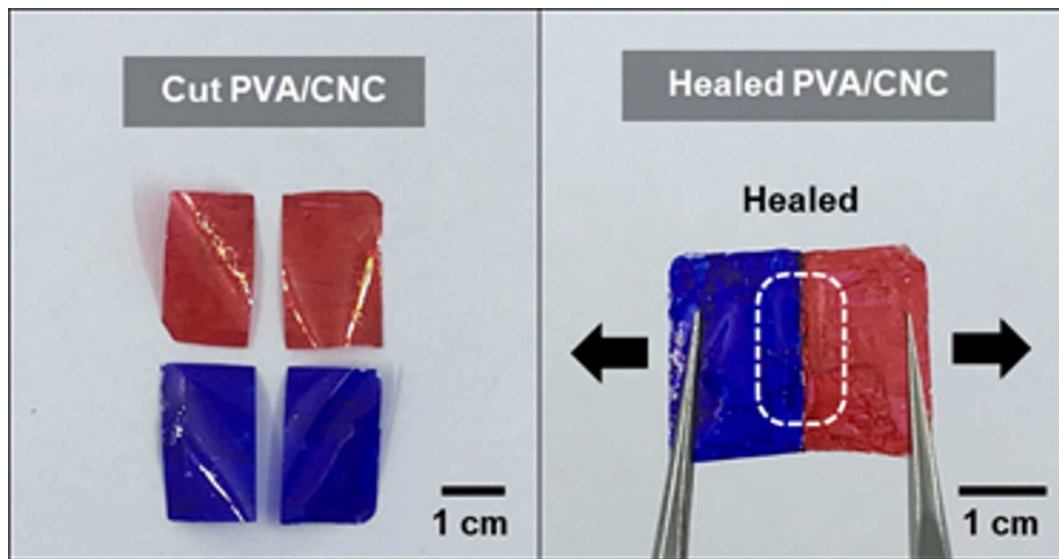
도면5



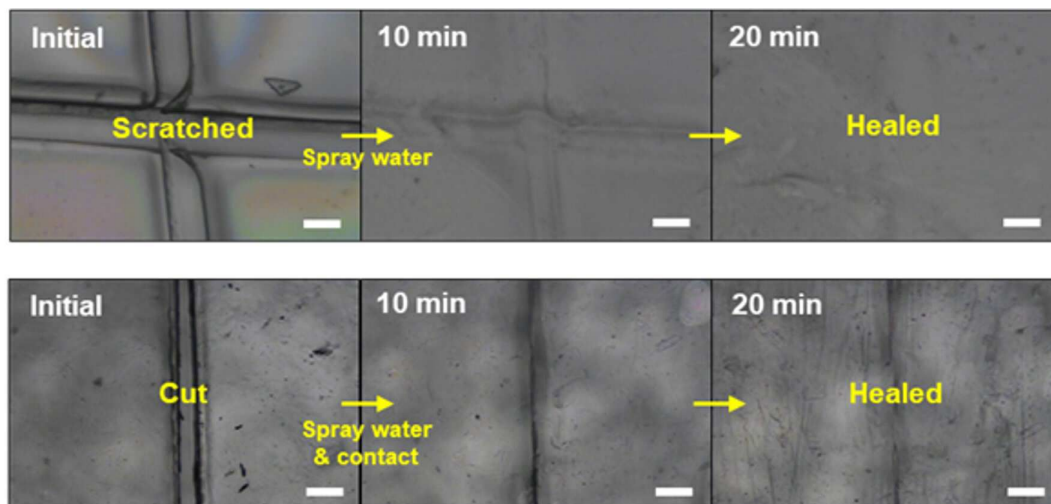
도면6



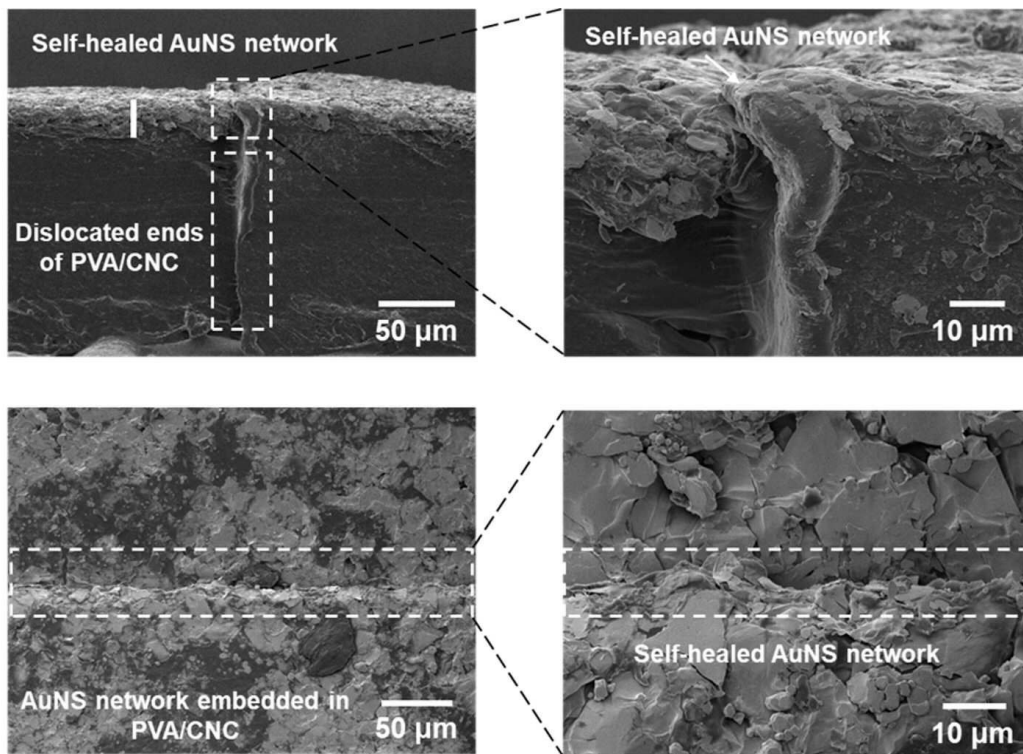
도면7



도면8

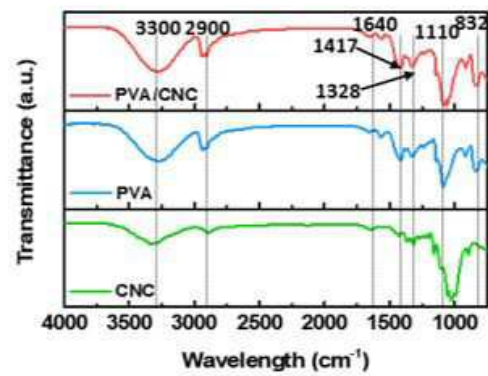
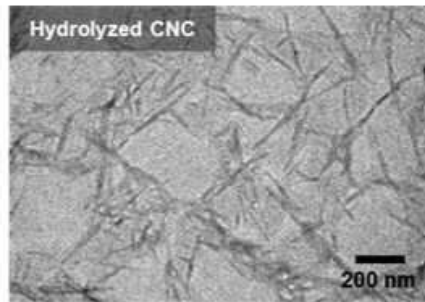


도면9

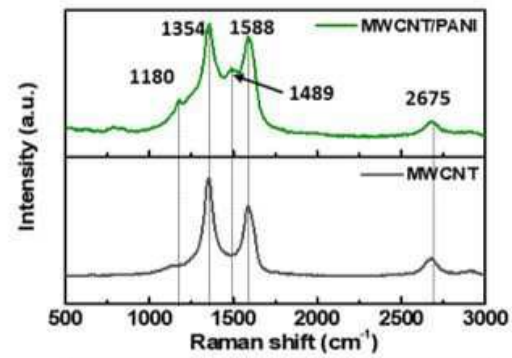
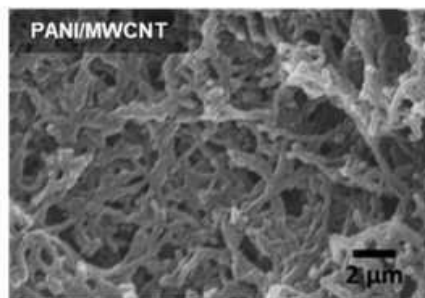


도면10

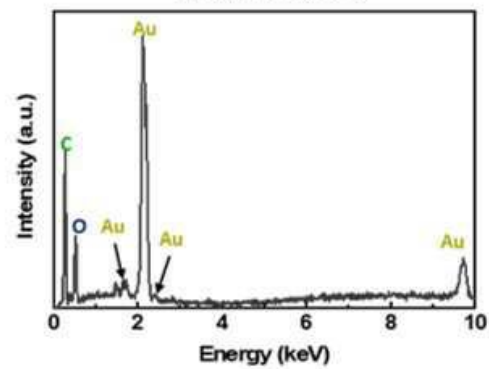
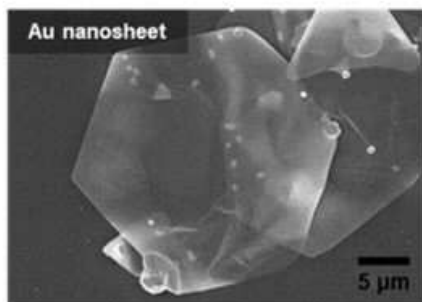
* PVA/CNC



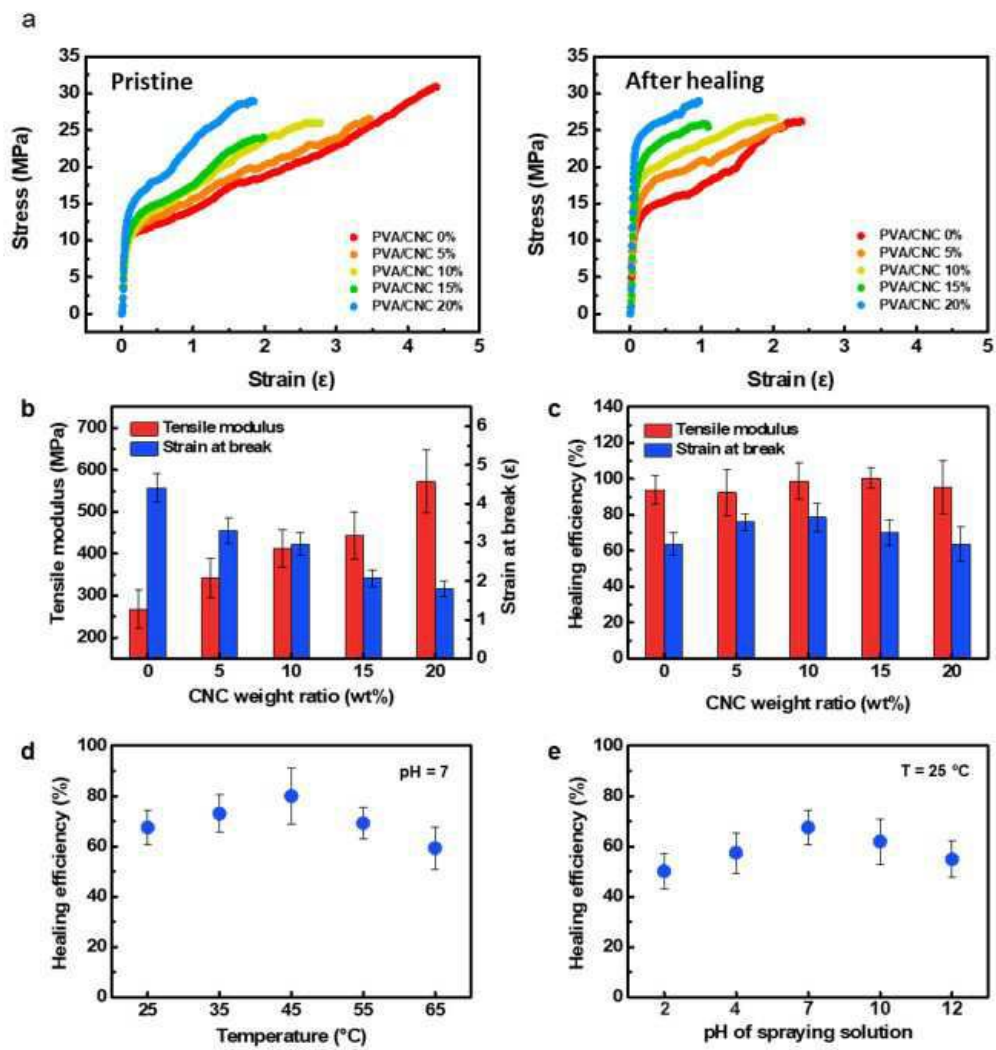
* PANI/MWCNT



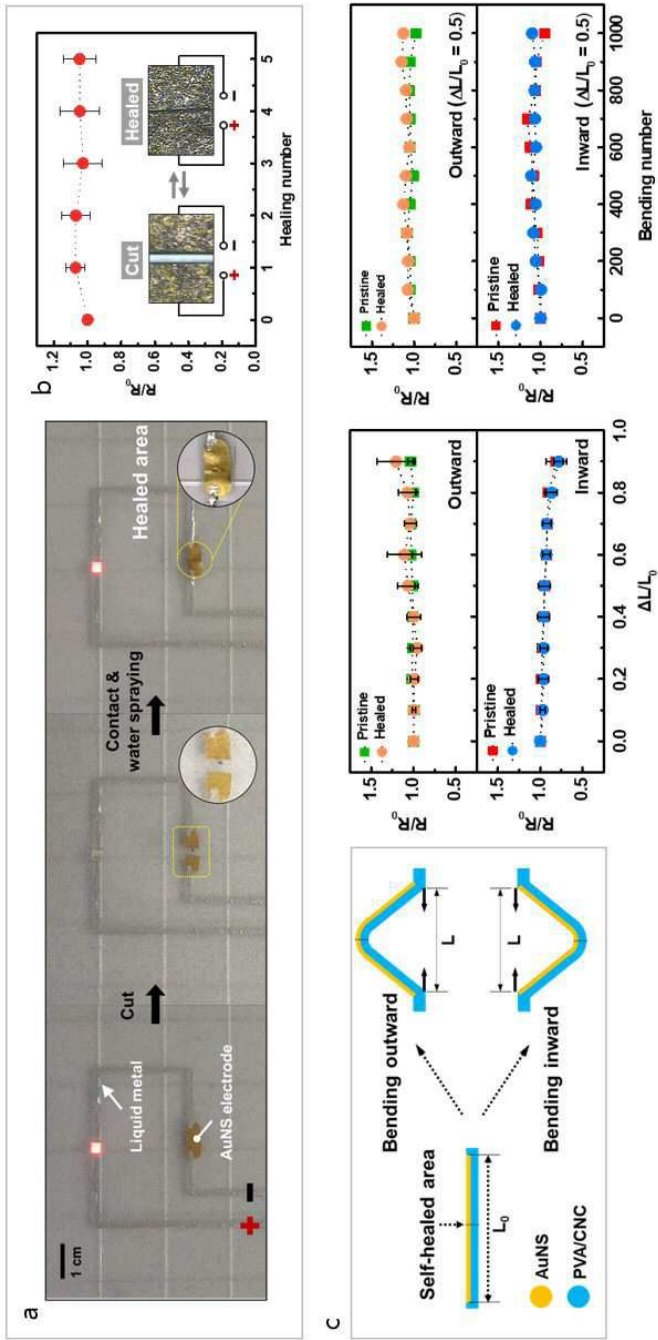
* AuNS



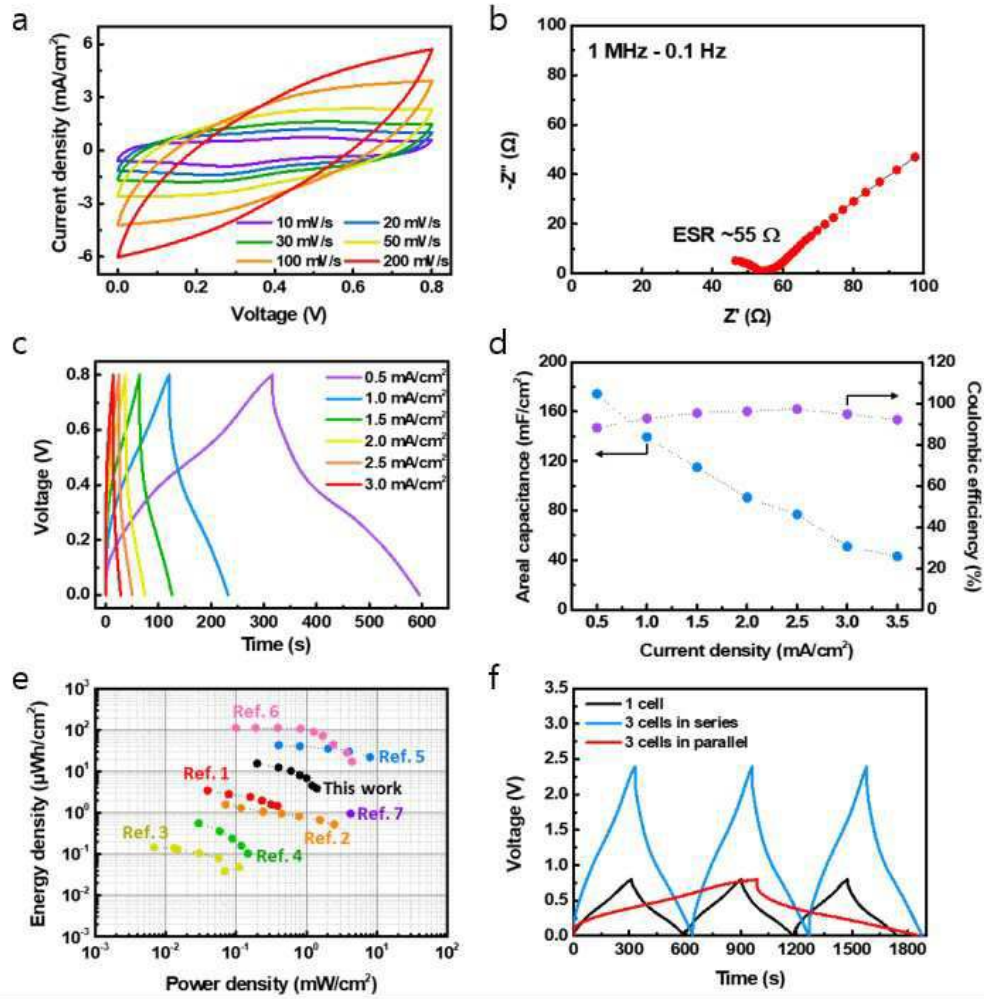
도면11



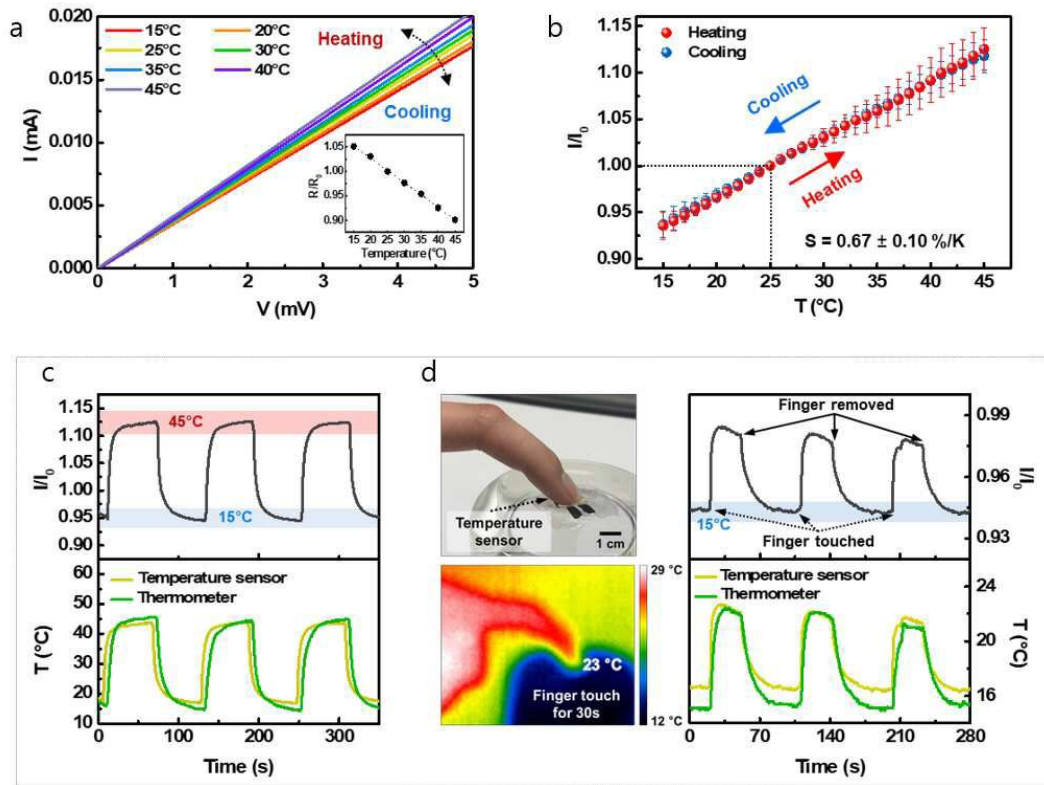
도면12



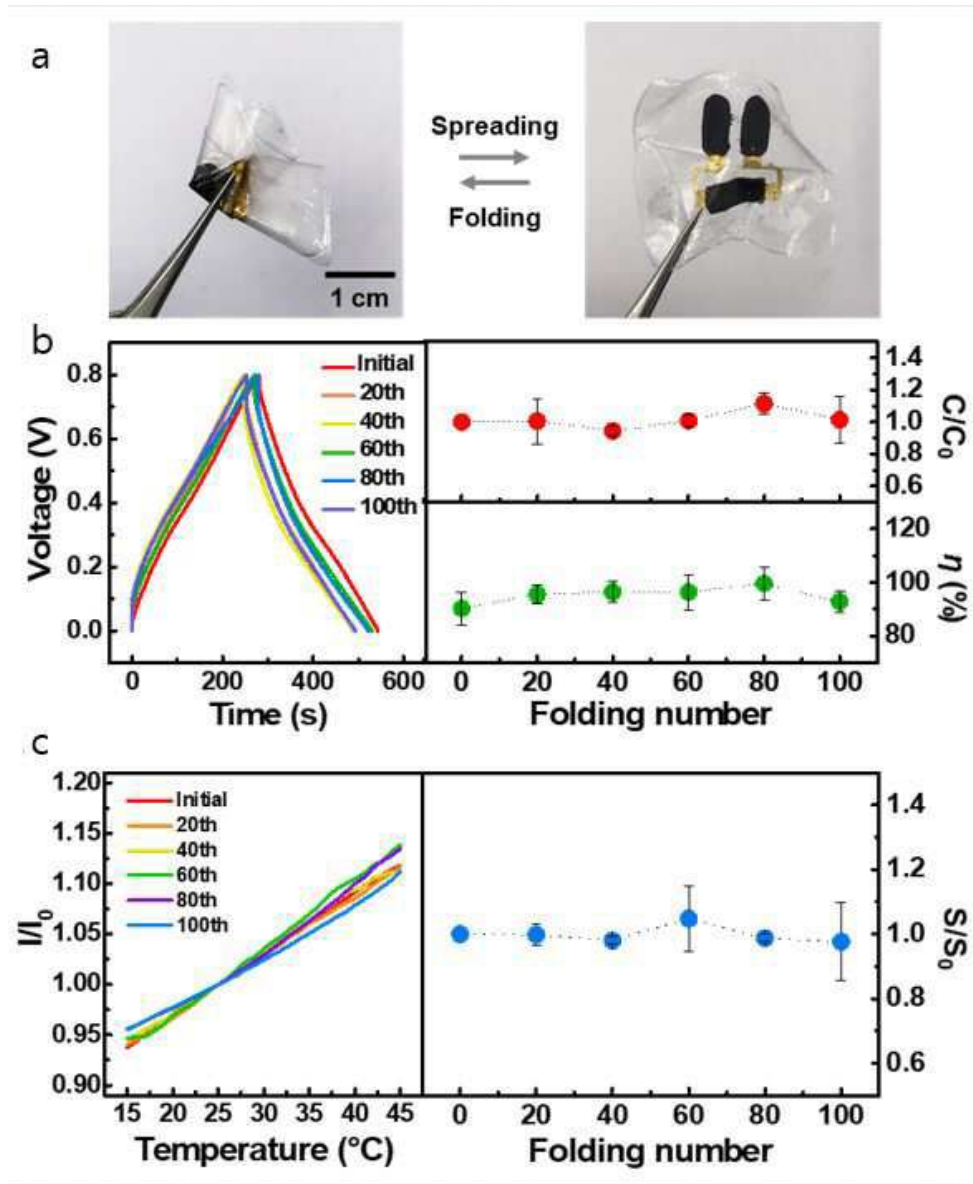
도면13



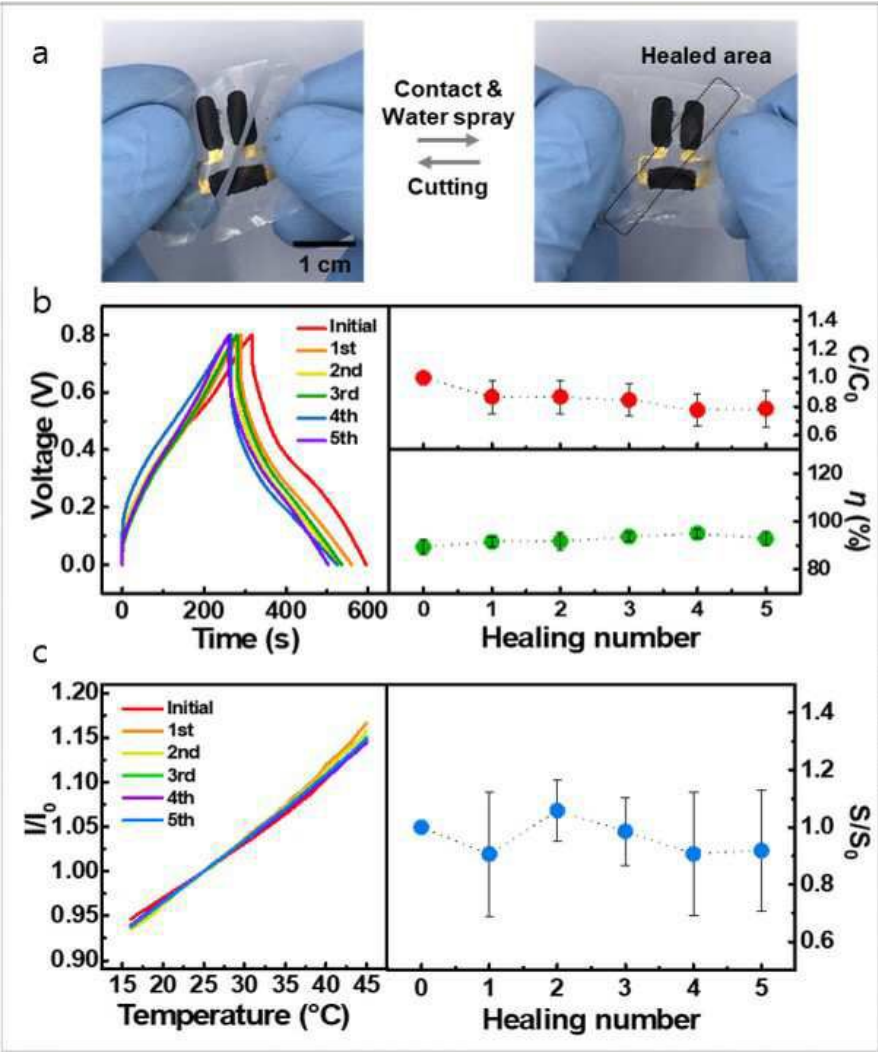
도면14



도면15



도면16



도면17



도면18

