(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0110392
(43) 공개일자 2024년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 3/12 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H05K 3/125 (2019.01)
H05K 1/0306 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0002409
(22) 출원일자 2023년01월06일
심사청구일자 2023년01월06일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이제욱
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732(서천동)
(74) 대리인
특허법인 천지

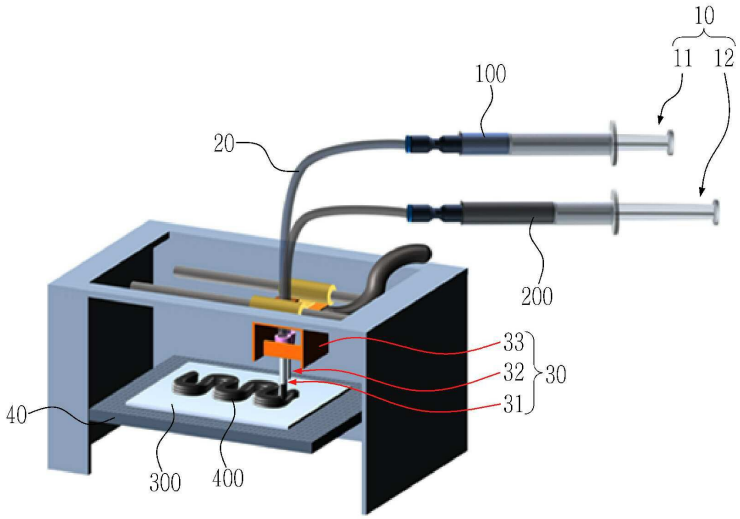
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **복합 전극의 연속 인쇄 방법**

(57) 요 약

본 발명은 기판 상에 PEDOT:PSS를 포함하는 제1 잉크 및 탄소 재료를 포함하는 제2 잉크로 이루어진 군에서 선택된 1차 잉크로 인쇄하여 전극을 형성하는 단계; 및 미리 정해진 시간 이후, 상기 전극의 적어도 일부를 덮도록 상기 군에서 선택된 2차 잉크로 인쇄하여 복합 전극을 형성하는 단계를 포함하는 복합 전극의 연속 인쇄 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H05K 1/092 (2019.01)
H05K 2203/11 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179516
과제번호 20006820
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 탄소산업기반조성
연구과제명 인조흑연 생산 부산물의 전기화학 박리공정을 위한 자동화 연속시스템 구축 및 난연 절연방열 복합소재 개발
기 여 율 30/100
과제수행기관명 지오네이션 주식회사
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415178563
과제번호 20014316
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 우수기업연구소육성사업(ATC+)
연구과제명 탄소 나노소재를 이용한 방열 및 유해전자파 차폐 기능성 제품 개발
기 여 율 30/100
과제수행기관명 글로텍
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 9991007849
과제번호 R202101100
부처명 다부처
과제관리(전문)기관명 (재단)나노융합2020사업단
연구사업명 나노융합2020+(Plus)(R&D)
연구과제명 나노산화아연, 그래핀이 고정화된 돌기형 나노 기공 실리카 합성 및 천연고무 나노 분산 복합재료 사업화
기 여 율 40/100
과제수행기관명 (주)비티씨
연구기간 2021.07.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판 상에 PEDOT:PSS를 포함하는 제1 잉크 및 탄소 재료를 포함하는 제2 잉크로 이루어진 군에서 선택된 1차 잉크로 인쇄하여 전극을 형성하는 단계; 및

미리 정해진 시간 이후, 상기 전극의 적어도 일부를 덮도록 상기 군에서 선택된 2차 잉크로 인쇄하여 복합 전극을 형성하는 단계를 포함하는 복합 전극의 연속 인쇄 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 인쇄는,

3 내지 10 mL/min의 유량으로 잉크를 잉크젯 분사하는 것인, 복합 전극의 연속 인쇄 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 미리 정해진 시간은 상기 1차 잉크 인쇄 시작 시점으로부터 5 분 이하인, 복합 전극의 연속 인쇄 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 잉크는,

상기 PEDOT:PSS를 3 내지 5 중량%로 포함하는 분산액인, 복합 전극의 연속 인쇄 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소 재료는,

탄소나노튜브, 탄소나노플레이트, 그래파이트, 그래핀 및 그래핀옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,

상기 제2 잉크는,

상기 탄소 재료를 3 내지 5 중량%로 포함하는 분산액인, 복합 전극의 연속 인쇄 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 기판은 유리 또는 세라믹으로 이루어진 것이며,

상기 1차 잉크는 상기 제1 잉크인, 복합 전극의 연속 인쇄 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기판은 고분자 기재이며,

상기 1차 잉크는 상기 제2 잉크인, 복합 전극의 연속 인쇄 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기판을 55 내지 75℃로 가열하는 단계를 더 포함하는, 복합 전극의 연속 인쇄 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전자 소자로 사용하기 위한 복합 전극을 인쇄하기 위한 잉크 조성물과 이를 이용하여 상기 복합 전극을 연속적으로 인쇄하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 복합 전극은 전극 기판 위에 전도성 물질을 코팅하여 전극의 기계적 강도, 화학적 강도 및 안정성을 모두 향상시킨 것으로, 전극을 필요로 하는 디스플레이, 전기화학소자, 트랜지스터, 센서, 히팅 패널 등의 소자에 활용되어 왔다. 최근에는 상기 소자들의 투명화, 박막화, 평판화에 대한 수요가 증가하고, 폴더블 전자 기기가 개발되면서 이에 적용될 수 있는 복합 전극의 개발이 이루어지고 있다.

[0003] 특히, 폴더블 전자 기기는 수천 내지 수만 회의 폴딩 이후에도 안정적인 성능을 유지해야 하므로, 상기 전자 기기에 사용하기 위한 복합 전극은 높은 전도성, 유연성, 내구성, 환경 안정성과 같이 서로 양립하기 어려운 요구조건들을 충족해야 한다. 종래에는 전도성 물질로 금속 박막이나 인듐 주석 산화물(ITO; Indium Tin Oxide)을 사용하여 왔으나, 상기 물질들은 항복 변형률이 낮고 취성(brittleness)이 있어 폴딩과 같은 반복적인 급속 변형에 따라 미세 균열이 발생하여 전기 저항이 증가하는 문제가 있었다. 최근에는 전기 전도도가 우수한 은 나노와이어를 이용한 연구가 이루어졌으나, 은 나노 와이어는 변형 이후 복원력이 약하고 폴리이미드와 같은 연성 인쇄 회로 기판(FPCB)에 대한 결합력이 낮은 한계가 있었다.

[0004] 이에, 폴더블 전자 기기에 적합한 유연성과 구성 재료 간의 견고한 계면 결합을 제공하며, 반복적인 변형에도 균열이 발생하지 않고 전기적 특성이 유지되는 복합 전극의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 반복적인 변형에도 전기적 특성이 우수한 복합 전극을 제조하기 위한 잉크 조성물, 및 상기 잉크 조성물을 이용하는 연속적 잉크 쓰기 방법(CIW; Consecutive Ink Writing)으로서 복합 전극의 연속 인쇄 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면은 기판 상에 PEDOT:PSS를 포함하는 제1 잉크 및 탄소 재료를 포함하는 제2 잉크로 이루어진 군에서 선택된 1차 잉크로 인쇄하여 전극을 형성하는 단계, 및 미리 정해진 시간 이후, 상기 전극의 적어도 일부를 덮도록 상기 군에서 선택된 2차 잉크로 인쇄하여 복합 전극을 형성하는 단계를 포함하는 복합 전극의 연속 인쇄 방법을 제공한다.

[0007] 상기 인쇄는, 3 내지 10 mL/min의 유량으로 잉크를 잉크젯 분사할 수 있다.

[0008] 상기 미리 정해진 시간은 상기 1차 잉크 인쇄시작 시점으로부터 5 분 이하일 수 있다.

[0009] 상기 제1 잉크는, 상기 PEDOT:PSS를 3 내지 5 중량%로 포함하는 분산액일 수 있다.

[0010] 상기 탄소 재료는, 탄소나노튜브, 탄소나노플레이트, 그래파이트, 그래핀 및 그래핀옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 상기 제2 잉크는, 상기 탄소 재료를 3 내지 5 중량%로 포함하는 분산액일 수 있다.

[0011] 상기 기판은 유리 또는 세라믹으로 이루어진 것이며, 상기 1차 잉크는 상기 제1 잉크일 수 있다.

[0012] 상기 기판은 고분자 기재이며, 상기 1차 잉크는 상기 제2 잉크일 수 있다.

[0013] 상기 인쇄 방법은, 상기 기판을 55 내지 75℃로 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 일 측면에 따른 복합 전극의 연속 인쇄 방법은 압출을 통한 별도의 필라멘트 준비 과정을 필요로 하지 않는 잉크 조성물을 사용하여 연속적으로 2차원 또는 3차원 인쇄가 가능하다. 상기 연속 인쇄 방법은 복합 전극을 구성하는 재료 간의 계면 접착이 우수하고, 유연성과 전도성이 우수하며 반복적인 변형 후에도 전기적 특성이 유지되는 복합 전극을 빠르게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 구체례에 따른 복합 전극 연속 인쇄 장치에 관한 개념도이다.

도 2는 실시예 1에서 제1 잉크의 PEDOT:PSS 함량((a) 3 중량%, (b) 4 중량%, (c) 5 중량%, (d) 6 중량%, (e) 7 중량%)에 따라 인쇄된 전극의 모습을 확인한 사진이다.

도 3은 비교예 1의 복합 전극의 (a) 사진, (b) SEM 이미지, (c) 탄소 EDS 매핑 이미지 및 (d) 황 EDS 매핑 이미지이다.

도 4(a)는 비교예 1의 복합 전극에서 PEDOT:PSS 전극과 EEG 전극의 접촉면을 확대한 SEM 이미지이고, (b)는 상기 (a)의 표시 영역(EEG 전극 영역)을 추가로 확대한 SEM 이미지이다.

도 5는 실시예 2의 복합 전극의 (a) 사진, (b) SEM 이미지와, 실시예 3의 복합 전극의 (c) 사진 및 (d) SEM 이미지이다.

도 6은 실시예 4의 복합 전극의 (a) 사진, (b) 표면 SEM 이미지, (c) 단면 SEM 이미지와, 실시예 5의 복합 전극의 (d) 사진, (e) 표면 SEM 이미지, (f) 단면 SEM 이미지이다.

도 7은 비교예 2 내지 3 및 실시예 7 내지 8의 복합 전극의 (a) 사진 및 (b) 전극 표면의 전기 저항 평균 값과 표준 편차를 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 8의 복합 전극 표면의 (a) SEM 이미지, (b) 탄소 EDS 매핑 이미지, (c) 황 EDS 매핑 이미지이고, 비교예 3 복합 전극 표면의 (d) SEM 이미지, (e) 탄소 EDS 매핑 이미지, (f) 황 EDS 매핑 이미지이다.

도 9는 실시예 7의 복합 전극을 1000 회 폴딩하면서 100 회마다 표면의 전기 저항을 측정하여 그 값을 나타낸 그래프이고, 삽도는 실험예 4의 폴딩 실험을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 각 구성을 보다 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.

[0017] 본 명세서에 사용된 "포함한다"는 용어는 본 발명에 유용한 재료, 조성물, 장치, 및 방법들을 나열할 때 사용되며 그 나열된 예에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 본 명세서에 사용된 "쓰기" 및 "인쇄(printing)"라는 용어는 잉크 조성물로 미리 정해진 2차원 또는 3차원의 전극 또는 복합 전극 형상을 형성하는 것을 의미하며, 서로 혼용되어 사용될 수 있다.

[0019] 본 명세서에 사용된 "연속 인쇄"라는 용어는 쓰기 또는 인쇄가 시작된 후 미리 정해진 형상을 완성할 때까지 쓰기 또는 인쇄가 중지되지 않는 것을 의미한다.

[0020] 이하에서, "복합 전극"은 기판 상에 전도성 재료를 인쇄하여 형성한 것일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 예를 들어, "복합 전극"은 기판 상에 전도성 재료를 인쇄한 뒤, 상기 기판으로부터 상기 전도성 재료의 인쇄물을 박리한 것을 지칭할 수 있으며, 상기 박리된 인쇄물을 상기 기판과는 상이한 다른 가요성 재료에 다시 접착시킨 전극을 포괄하여 의미한다.

[0022] 본 발명의 일 구체례는 복합 전극을 인쇄하기 위한 2액형 잉크 조성물로서, PEDOT:PSS 및 극성 분산매를 포함하는 제1 잉크, 및 탄소 재료 및 극성 분산매를 포함하는 제2 잉크를 포함하는 조성물을 제공한다. 상기 2액형 잉

크 조성물을 이용한 인쇄는 잉크젯 프린팅, 스프레이 코팅, 스핀 코팅 또는 드랍 캐스팅일 수 있으나, 바람직하게는 잉크젯 프린팅일 수 있다.

[0023] 상기 2액형 잉크 조성물은 사용 전에 상기 제1 잉크와 상기 제2 잉크가 혼합되지 않는 것이다. 상기 2액형 잉크 조성물은 상기 제1 잉크 및 상기 제2 잉크를 별도의 용기 또는 격벽이 마련된 단일 용기 내에 보관하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 잉크 및 상기 제2 잉크는 각각 주사기 내에 보관되었다가, 복합 전극 인쇄시 각각 토출되는 것일 수 있다.

[0024] 상기 복합 전극은 상기 제1 잉크에 의해 인쇄되는 제1 층과 상기 제2 잉크에 의해 인쇄되는 제2 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 미리 준비된 기판에 상기 제1 잉크(제2 잉크)를 이용하여 먼저 인쇄하고, 건조하여 제1 층(제2 층)을 형성한 뒤, 상기 제1 층(제2 층)의 적어도 일부를 덮도록 상기 제2 잉크(제1 잉크)를 인쇄하여 제2 층(제1 층)을 형성할 수 있다. 또는, 상기 기판에 상기 제1 잉크(제2 잉크)를 먼저 인쇄하고, 미리 정해진 시간 간격을 두고 제2 잉크(제1 잉크)를 인쇄하고 건조하여 제1 층 및 제2 층이 포함된 복합 전극을 형성할 수 있다. 또는, 상기 기판에 상기 제1 잉크와 상기 제2 잉크를 동시에 인쇄하고, 건조하여 제1 층 및 제2 층이 포함된 복합 전극을 형성할 수 있다. 상기 제1 잉크 및 상기 제2 잉크는 구체적인 방법에 따라 미리 정해진 시간 간격을 두고 분사되거나, 동시에 분사되는 방식으로 기판 상에서 잉크 중 적어도 일부가 혼합될 수 있지만, 사용 전부터 제1 잉크와 제2 잉크가 혼합되는 것이 아님이 이해될 것이다. 바람직하게는, 상기 복합 전극은 미리 정해진 시간 간격을 두고 기판에 제1 잉크(제2 잉크) 및 제2 잉크(제1 잉크)를 순서대로 잉크젯 분사하고 건조하여 제조되는 것일 수 있다.

[0025] 상기 제1 잉크는 PEDOT:PSS와 극성 분산매를 포함하는 PEDOT:PSS의 분산액일 수 있다. PEDOT:PSS는 양전하를 띤 고전도성 PEDOT과 음전하를 띤 수용성 PSS를 통합한 전도성 고분자로서, 가시광선 영역에서 광 투과도가 우수하고, 유연성이 높다는 장점이 있다.

[0026] PEDOT:PSS는 폴리스티렌 설포네이트(PSS)와 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT)를 혼합한 뒤 산화 중합하여 제조되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, PEDOT:PSS는 폴리스티렌 설포네이트 수용액에 3,4-에틸렌디옥시티오펜 단량체를 첨가하고, 과황산나트륨과 황산철(Ⅲ) 용액을 혼합하여 제조한 것, 또는 수분산액 상태로 시판되는 것을 사용할 수 있다.

[0027] 상기 극성 분산매는 물, 알코올, 아세톤, 글리세롤, 에틸렌글리콜, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 에틸아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 알코올은, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올일 수 있다. 바람직하게는 상기 극성 분산매는 물을 사용할 수 있다. 상기 극성 분산매는 PEDOT:PSS를 분산시키며, 제1 잉크가 인쇄된 이후에는 자연 증발되거나 건조되어 복합 전극으로부터 제거되는 것일 수 있다.

[0028] 상기 제1 잉크는 PEDOT:PSS를 3 내지 5 중량%로 포함할 수 있다. 구체적으로, 제1 잉크 중의 PEDOT:PSS 함량은 3 내지 4 중량%, 4 내지 5 중량% 또는 3.5 내지 4.5 중량%일 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1 잉크에 대한 PEDOT:PSS의 함량은 4 내지 5 중량%일 수 있다. 상술한 범위에서 PEDOT:PSS의 피브릴들이 가역적인 물리적 네트워크를 형성하여 상기 제1 잉크가 요변성의 2차원 및 3차원 형상으로 인쇄 가능한 물성을 가질 수 있다. PEDOT:PSS의 함량이 3 중량% 미만이면, 제1 잉크의 점도와 항복 응력이 낮아, 기판 상에서 제1 잉크 인쇄물의 측면 확산이 유발되어 복합 전극을 형성할 수 없다. PEDOT:PSS의 함량이 5 중량%를 초과하면, 제1 잉크 중에 포함된 PEDOT:PSS가 응집되면서 상기 제1 잉크를 이용한 연속적 인쇄가 어려워진다.

[0029] 상기 제1 잉크는 금속 나노입자, 금속 산화물 나노입자를 더 포함할 수 있다. 상기 나노입자는 PEDOT:PSS의 전기 전도성을 향상시키기 위해 첨가되는 것이나, 상기 PEDOT:PSS보다는 적은 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 잉크에서 PEDOT:PSS와 상기 나노입자는 10:1 내지 1000:1의 중량 비율로 포함될 수 있다. 상기 나노입자가 상술한 범위보다 과량으로 포함되면 상기 제1 잉크로 복합 전극을 제조한 직후에는 전기 전도성이 높게 나타나지만, 유연성이 낮고 반복 변형에 따라 균열이 나타나 전기 전도성이 다시 증가하는 문제가 발생한다.

[0030] 상기 제2 잉크는 탄소 재료와 극성 분산매를 포함하는 탄소 재료의 분산액일 수 있다. PEDOT:PSS는 금속 대비 전기 전도도가 낮고 단독 사용시 공기 중에서 산화되는 문제가 있었기 때문에, 본 발명에서는 탄소 재료를 포함하는 제2 잉크를 함께 사용하여, 유연성과 전기 전도성이 모두 우수한 복합 전극을 제공한다.

[0031] 상기 탄소 재료는 탄소나노튜브, 탄소나노플레이트, 그래파이트, 그래핀 및 그래핀옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 그래핀옥사이드(GO)는 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)를 포함할 수

있다. 바람직하게는, 상기 탄소 재료는 그래핀일 수 있다. 상기 그래핀은 열처리, 물리적 박리, 화학적 박리 등을 통해 제조된 것을 모두 포함하나, 가장 바람직하게는 전기화학적으로 박리된 그래핀(EEG; Electrochemically Exfoliated Graphene)을 사용할 수 있다. 상기 전기화학적으로 박리된 그래핀은 금속 전극과 흑연 전극이 교호적으로 배치된 멀티 전극 시스템을 전해질 용액에 침지한 상태로 전극에 전류를 흘려 상기 흑연으로부터 분리된 것을 의미한다. 상기 전기화학적으로 박리된 그래핀은 상기 멀티 전극 시스템으로부터 수득한 것을 별도의 산처리 공정 없이 사용할 수 있다. 이에 따라, 탄소 재료의 정제 후 환원 처리가 필요한 다른 탄소 재료 대비 준비 시간 및 경제적 효율이 우수하고, 환원 처리 효율에 따른 전기 전도성 저하 없이 우수한 전도성 재료로서 복합 전극의 제조에 사용할 수 있다.

[0032] 상기 극성 분산매는 물, 알코올, 아세톤, 글리세롤, 에틸렌글리콜, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 에틸아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 알코올은, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올일 수 있다. 바람직하게는 상기 극성 분산매는 물을 사용할 수 있다. 가장 바람직하게는, 상기 제2 잉크의 극성 분산매는 제1 잉크에서 사용한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다. 상기 극성 분산매는 탄소 재료를 분산시키며, 제2 잉크가 인쇄된 이후에는 자연 증발되거나 건조되어 복합 전극으로부터 제거되는 것일 수 있다.

[0033] 상기 제2 잉크는 탄소 재료를 3 내지 5 중량%로 포함할 수 있다. 구체적으로, 제2 잉크 중의 탄소 재료의 함량은 3 내지 4 중량%, 4 내지 5 중량% 또는 3.5 내지 4.5 중량%일 수 있다. 바람직하게는, 상기 제2 잉크에 대한 탄소 재료의 함량은 3 내지 4 중량%일 수 있다. 상술한 범위에서 제1 잉크와 함께 인쇄되어 형성되는 복합 전극에서 유연성의 저하를 방지하면서 우수한 전기 전도성을 확보할 수 있다.

[0034] 본 발명에서는 상기 제1 잉크와 상기 제2 잉크를 포함하는 2액형 잉크 조성물을 구성하여 단일 제제형 잉크 조성물 대비 잉크의 구성을 단순화할 수 있다. PEDOT:PSS와 탄소 재료를 모두 포함하는 단일 제제형 잉크 조성물에서는 PEDOT:PSS와 탄소 재료의 응집과 침전이 일어날 수 있어 분산제를 필수적으로 요구하나, 상기 2액형 잉크 조성물은 분산제, 유화제, 소포제, 침강 방지제 등의 첨가제 없이 우수한 보관성을 유지할 수 있다.

[0035] 또한, 상기 2액형 잉크 조성물은 PEDOT:PSS에 대한 탄소 재료의 상대적 함량이 증가된 복합 전극을 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 2액형 잉크 조성물에서, 상기 제1 잉크 중에 포함된 PEDOT:PSS와 상기 제2 잉크 중에 포함된 탄소 재료의 중량 비율은 3:2 내지 3:1일 수 있다. 바람직하게는 상기 PEDOT:PSS와 탄소 재료의 중량 비율은 5:3 내지 7:3일 수 있다. 단일 제제형 잉크 조성물을 이용하여 3D 인쇄를 하는 경우, 고분자 매트릭스 내에 탄소 재료를 필러로 균일하게 침투시켜 토출하거나 필라멘트의 형태로 먼저 제조하여야 하며, 이러한 경우 탄소 재료의 최종 함량이 25 중량%를 초과하기 어렵다. 상기 2액형 잉크 조성물은 제1 잉크와 제2 잉크를 따로 준비하고, 미리 정해진 시간 간격을 두고 순차적인 인쇄를 하여 복합 전극 내의 탄소 재료의 함량 비율을 조절하기에 용이하며, 복합 전극의 유연성을 유지하는 범위 내에서 상기 단일 제제형 잉크 조성물 대비 높은 함량의 탄소 재료를 포함시켜 전기 전도성이 우수한 복합 전극을 제조할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 구체례는 복합 전극의 연속 인쇄 방법으로서, 기판 상에 PEDOT:PSS를 포함하는 제1 잉크 및 탄소 재료를 포함하는 제2 잉크로 이루어진 군에서 선택된 1차 잉크로 인쇄하여 전극을 형성하는 단계, 및 미리 정해진 시간 이후, 상기 전극의 적어도 일부를 덮도록 상기 군에서 선택된 2차 잉크로 인쇄하여 복합 전극을 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 상기 제1 잉크 및 상기 제2 잉크는 전술한 구체례에서 언급한 것을 사용하며, 앞선 구체례와 동일한 것은 앞선 구체례의 설명으로 갈음한다.

[0038] 상기 복합 전극의 연속 인쇄 방법은 기판 상에 상기 제1 잉크 및 상기 제2 잉크를 각각 인쇄하여 복합 전극을 형성하는 것으로, 상기 인쇄는 잉크젯 프린팅, 스프레이 코팅, 스핀 코팅 또는 드랍 캐스팅일 수 있으나, 바람직하게는 잉크젯 프린팅일 수 있다. 상기 기판은 유리, 세라믹과 같이 가요성이 없는 재료이거나, 폴리이미드와 같이 가요성이 있는 고분자 기재일 수 있다. 이하에서는, 잉크젯 프린팅을 중심으로 구체례를 설명한다.

[0039] 상기 1차 잉크로 인쇄하여 전극을 형성하는 단계는, 상기 기판 상에 제1 잉크와 제2 잉크 중 선택된 어느 한 잉크를 이용하여 미리 정해진 형상으로 인쇄하여 전극을 형성하는 것을 의미한다. 상기 전극은 1차 잉크를 이용하여 미리 정해진 평면 또는 입체 형상으로 제조된 인쇄물을 의미하며, 1차 잉크에 포함된 분산매의 증발 전후를 포괄하여 의미한다. 상기 1차 잉크로 인쇄하여 전극을 형성하는 단계는 1차 잉크의 인쇄 후 1차 잉크를 실온에서 또는 가열하여 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0040] 상기 1차 잉크는 상기 제1 잉크와 상기 제2 잉크 중 어느 하나를 의미하되, 제1 잉크와 제2 잉크가 혼합된 것은

아니다. 바람직하게는, 1차 잉크의 종류는 각 잉크의 표면 장력과 상기 기판의 종류에 따른 표면 에너지에 따라 결정될 수 있다. 예를 들어, 상기 기판이 유리 또는 세라믹인 경우 상기 1차 잉크는 상기 제1 잉크를 사용할 수 있고, 2차 잉크로 상기 제2 잉크를 사용할 수 있다. 상기 기판이 폴리이미드와 같은 고분자 기재일 때, 상기 1차 잉크로 상기 제1 잉크를 사용하면 기판 상에서 상기 제1 잉크가 옆으로 퍼져 상기 1차 잉크로 원하는 형상의 전극을 제조할 수 없게 된다. 같은 원인으로, 상기 기판이 폴리이미드와 같은 고분자 기재인 경우 상기 1차 잉크는 상기 제2 잉크를 사용할 수 있고, 2차 잉크로 상기 제1 잉크를 사용할 수 있다.

[0041] 상기 2차 잉크로 인쇄하여 복합 전극을 형성하는 단계는, 상기 기판 상에 제1 잉크와 제2 잉크 중 1차 잉크로 사용되지 않은 나머지 잉크를 이용하여 미리 정해진 형상으로 인쇄하여 복합 전극을 형성하는 것을 의미한다. 이때, 상기 2차 잉크는 상기 기판 상에 1차 잉크로 형성된 전극의 적어도 일부를 덮도록, 2차 잉크를 인쇄하는 것이다. 상기 2차 잉크로 상기 전극을 덮는 방법에 따라 2차원 또는 3차원 구조의 복합 전극을 형성할 수 있음이 이해될 것이다.

[0042] 상기 1차 잉크와 상기 2차 잉크는 동시에 또는 미리 정해진 시간 간격을 두고 인쇄되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 2차 잉크는 상기 1차 잉크 인쇄 후 5분 이내, 4분 이내, 3분 이내, 1분 이내, 50초 이내, 40초 이내, 30초 이내, 20초 이내, 10초 이내, 5초 이내 또는 3초 이내에 인쇄하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 2차 잉크는 상기 1차 잉크의 인쇄 후 1분 이내에 인쇄하는 것일 수 있다. 상술한 범위에서 복합 전극에서 PEDOT:PSS와 탄소 재료의 위상 분리가 발생하지 않고, 균일한 계면 접착이 달성될 수 있다. 가장 바람직하게는, 상기 2차 잉크는 상기 1차 잉크의 인쇄 후 3초 이내에 인쇄하는 것일 수 있다. 각 잉크에 포함된 분산매가 증발되지 않은 시점에서는 PEDOT:PSS의 PSS 모이어티가 탄소 재료를 균일하게 분산되도록 하여 PEDOT:PSS와 탄소 재료의 균일한 분산이 달성될 수 있다. 상기 1차 잉크 인쇄 후 5분이 초과한 시점에서 2차 잉크를 인쇄하면, 탄소 재료가 응집하면서 PEDOT:PSS와 구분되는 상 분리가 나타나면서 상대적으로 열위한 계면 접착을 나타내며 이는 반복적인 변형시 안정성 저하로 나타나게 된다.

[0043] 상기 1차 잉크로 인쇄하여 전극을 형성하는 단계, 및 상기 2차 잉크로 인쇄하여 복합 전극을 형성하는 단계는 각각 연속 인쇄되는 것일 수 있다. 상기 2차 잉크는 상기 1차 잉크의 인쇄 시작 시점을 기준으로 미리 정해진 시간이 지난 후 연속적으로 인쇄되는 것일 수 있다. 즉, 1차 잉크의 연속적 인쇄와 2차 잉크의 연속적 인쇄가 미리 정해진 시간 간격을 두고 이루어지는 것일 수 있다. 연속 인쇄 방법 전체 관점에서 볼 때, 상기 방법은 1차 잉크와 2차 잉크의 인쇄가 동시에 이루어지는 구간을 포함하되, 상기 1차 잉크와 상기 2차 잉크가 인쇄하는 위치에 차이가 있을 수 있는 것이다.

[0044] 상기 1차 잉크와 상기 2차 잉크의 인쇄는 3 내지 10 mL/min의 유량으로 잉크를 분사하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 잉크의 인쇄는 4 내지 9 mL/min, 5 내지 8 mL/min 또는 6 내지 7 mL/min의 유량으로 잉크를 분사하는 것일 수 있다. 상기 1차 잉크와 상기 2차 잉크의 인쇄는 10 내지 200 mm/s의 속도로 잉크를 분사하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 잉크의 인쇄는 50 내지 150 mm/s의 속도로 잉크를 분사하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 1차 잉크와 상기 2차 잉크는 서로 동일한 유량으로 분사되는 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 잉크는 6 내지 7 mL/min의 유량 및 80 내지 120 mm/s의 속도로 잉크를 분사하여 인쇄할 수 있다. 상술한 범위는 전술한 구체례에서 설명한 2액형 잉크 조성물에서 PEDOT:PSS와 탄소 재료 각각의 함량 범위에서 전기 소자의 적용에 적합한 크기 및 형상의 복합 전극 연속 인쇄에 부합하는 것이다.

[0045] 상기 복합 전극의 연속 인쇄 방법은 2차 잉크로 인쇄하는 단계 이후에, n차 잉크(n은 3 이상의 자연수)로 인쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 단계에서 n은 4 이상의 짝수이며, 서로 상이한 잉크를 교호적으로 인쇄하는 것일 수 있다. 예를 들어, 복합 전극 연속 인쇄 방법은 제1 잉크를 1차 및 3차 잉크로 사용하고, 제2 잉크를 2차 및 4차 잉크로 사용하여, 상기 제1 잉크와 상기 제2 잉크를 교호적으로 인쇄하는 것일 수 있다. n차 잉크의 인쇄는 복합 전극의 형상을 3차원으로 구성할 수 있으며, 전기 전도성을 추가로 향상시킬 수 있다.

[0046] 상기 복합 전극의 연속 인쇄 방법은 상기 기판을 55 내지 75℃로 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 복합 전극의 제조 방법에서 상기 기판을 가열하는 단계의 순서는 한정되지 않으나, 상기 기판 상에 1차 잉크를 인쇄하는 단계 이전에 수행되는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 기판을 가열하는 단계는 상기 기판을 60 내지 65℃로 가열하는 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 복합 전극의 연속 인쇄 방법은 상기 기판을 60 내지 65℃로 가열하고 온도를 유지한 상태에서 1차 잉크 및 2차 잉크를 순차적으로 인쇄하는 것일 수 있다. 상술한 온도 범위 내에서 PEDOT:PSS와 탄소 재료가 적층되는 과정에서 상기 탄소 재료가 PEDOT:PSS의 매트릭스 내에 고르게 분산되어 위상 분리 없는 복합 전극이 형성될 수 있다. 위상 분리 없는 복합 전극은 측정 위치에 따른 전기 저항

의 표준 편차 값이 낮게 나타나는 것으로, 신뢰도 있는 복합 전극을 형성할 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 상술한 온도 범위 내에서 상기 복합 전극의 전기 저항의 표준 편차는 1 미만으로 나타날 수 있다.

[0047] 예를 들어, 상기 복합 전극의 연속 인쇄 방법은 폴리이미드 기판 상에 탄소 재료를 포함하는 제2 잉크를 1차 잉크로 하여 인쇄하되, 상기 기판은 60℃로 가열된 것을 사용할 수 있다. 1차 잉크로 형성한 전극 위에 PEDOT:PSS를 포함하는 제1 잉크를 2차 잉크로 하여 인쇄함에 따라, 1차 잉크에 포함된 탄소 재료가 대류에 의해 2차 잉크의 표면까지 이동하는 과정에서 상기 탄소 재료의 PEDOT:PSS 매트릭스에 대한 균일한 분산이 달성될 수 있다.

[0048] 상기 복합 전극의 연속 인쇄 방법은 2차 잉크의 인쇄 후에 형성된 복합 전극을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 단계는 1차 잉크 및 2차 잉크에 포함된 극성 분산매를 증발시키고 PEDOT:PSS 매트릭스 내에 분산된 탄소 재료를 포함하는 복합 재료를 형성하는 것일 수 있다. 상기 건조하는 단계는 복합 전극을 상온에 방치하거나, 30℃ 이상의 온도로 가열하여 건조하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 발명의 일 구체례는 복합 전극의 연속 인쇄 장치로서, 잉크 주입부, 토출부, 베드부를 포함하는 장치를 제공한다. 도 1은 상기 복합 전극의 연속 인쇄 장치(1)를 나타낸 개념도이다. 이하에서는 도 1을 참조하여 상기 연속 인쇄 장치(1)를 상세히 설명한다.

[0051] 복합 전극의 연속 인쇄 장치(1)는 잉크 주입부(10), 토출부(30), 상기 잉크 주입부(10)와 상기 토출부(30)를 연결하는 주입관(20) 및 베드부(40)를 포함한다. 도시하지 않았으나, 상기 연속 인쇄 장치(1)는 전술한 구성들을 고정하기 위한 하우징과 상기 잉크 주입부(10) 및 상기 토출부(30)의 구동을 제어하는 제어부를 더 포함할 수 있다.

[0052] 상기 잉크 주입부(10)는 제1 잉크(100)를 저장하였다가 상기 토출부(30)로 공급하는 제1 잉크 주입부(11)와 제2 잉크(200)를 저장하였다가 상기 토출부(30)로 공급하는 제2 잉크 주입부(12)를 포함한다. 도 1을 참조하면 각 잉크 주입부(11, 12)는 주사기와 같이 마련되어 실린더를 가압하여 내부에 저장된 잉크를 토출시키는 것일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 예를 들어, 상기 제1 잉크 주입부(11) 및 상기 제2 잉크 주입부(12)는 각각 펌프가 마련된 저장 탱크로서, 각 잉크를 상기 토출부(30)로 공급하는 것일 수 있다. 상기 제1 잉크 및 상기 제2 잉크는 전술한 구체례에서 언급한 것을 사용하며, 앞선 구체례와 동일한 것은 앞선 구체례의 설명으로 갈음한다.

[0053] 상기 제1 잉크 주입부(11)는 주입관(20)을 통해 토출부(30)의 제1 노즐(31)로 제1 잉크를 공급할 수 있다. 상기 제2 잉크 주입부(12)는 주입관(20)을 통해 토출부(30)의 제2 노즐(32)로 제2 잉크를 공급할 수 있다. 상기 주입관(20)은 잉크 주입부(10)와 토출부(30)를 연결하는 것으로서, 제1 잉크와 제2 잉크를 혼합하지 않는 것이면 그 소재와 형상, 개수는 한정되지 않는다.

[0054] 상기 토출부(30)는 제1 잉크를 분사하는 제1 노즐(31), 제2 잉크를 분사하는 제2 노즐(32) 및 상기 노즐들이 고정된 토출 헤드(33)를 포함할 수 있다. 도시하지 않았으나, 상기 토출 헤드(33)는 상기 연속 인쇄 장치(1) 내에서 2축 또는 3축 이동하며 상기 베드부(40)에 배치된 기판(300) 위에 상기 노즐로 잉크를 분사시킬 수 있다. 도시하지 않았으나, 상기 토출 헤드(33)는 둘 이상으로 마련되고 하나 이상의 노즐을 구비하여 잉크를 분사시킬 수 있다.

[0055] 상기 베드부(40)는 기판(300)을 배치할 수 있는 공간을 제공하며, 기판(300)에는 토출부(30)에서 토출되는 잉크가 적층될 수 있다. 도시하지 않았으나, 상기 베드부(40)가 상기 연속 인쇄 장치(1) 내에서 2축 또는 3축 이동하며 고정 또는 이동 가능한 토출 헤드(33)와의 간격을 조절할 수도 있다.

[0056] 상기 베드부(40)는 내부에 열선을 더 포함하여, 상기 베드부(40) 상에 배치되는 기판(300)을 미리 정해진 온도로 가열할 수 있다.

[0057] 도시하지 않았으나, 제어부는 각 잉크의 주입 유량, 토출 헤드(33)와 베드부(40)의 이동 속도, 원하는 복합 전극의 형상 및 크기, 베드부(40)의 가열 온도 등을 입력하는 입력부, 상기 입력부의 입력 신호를 받아 상기 연속 인쇄 장치(1)의 개별 구성의 움직임을 제어하는 구동부 및 상기 복합 전극의 제조 과정에 대한 정보를 사용자에게 제공하는 표시부를 포함할 수 있다.

[0058] 예를 들어, 사용자는 상기 연속 인쇄 장치(1)에 마련된 입력부를 통해 미리 결정된 잉크 주입 유량 및 토출 헤드(33) 이동 속도 및 복합 전극의 최종 형상에 대한 정보를 입력할 수 있다. 구동부는 잉크 주입부(10)에서 잉크 주입 유량을 조절하며 토출 헤드(33)를 구동하여 상기 형상으로 제1 잉크(100) 및 제2 잉크(200)를 미리 정

해진 시간 간격으로 토출하여 복합 전극(400)을 형성할 수 있다. 표시부는 상기 복합 전극(400)의 완성도, 남은 잉크 용량 등의 정보를 디스플레이로 사용자에게 제공할 수 있다.

[0059] 완성된 복합 전극(400)은 기판(300)과 함께 베드부(40)로부터 제거되어 회수될 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 구체례에 따라 제조되는 복합 전극은 휴대용 모바일 기기, 노트북 PC, 태블릿 PC, TV 등 다양한 플렉서블 디스플레이 장치들에 적용될 수 있으며, 센서, 반도체, 네비게이션, 비디오 카메라, TV, 빔 프로젝터 등 다양한 형상의 전자 기기에 대한 소자로 사용될 수 있다.

[0063] 이하에서는, 구체적인 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0064] 복합 전극 연속 인쇄 장치의 준비

[0065] 3D 프린터(Ghost 5, Flying Bear)를 개조하여, 기존의 노즐 제거 후 멸균 바늘(Kovax-needle, 동양기계(주))을 노즐로 설치하였다. 상기 노즐에 잉크를 공급하기 위한 수단으로 주사기 펌프(NE-1000, NewEra), 주사기(Henke-ject 3ml, Henke Sass Wolf) 및 테플론 튜브를 사용하였다. 테플론 튜브와 주사기 사이 접점은 공기 원터치 피팅(GPUC 400)으로 연결하여 밀봉하였다.

[0066] **실시예 1. 복합 전극의 연속 인쇄를 위한 잉크 조건 결정**

[0067] PEDOT:PSS를 포함하는 제1 잉크의 제조

[0068] PEDOT:PSS(1.3 중량% 수분산액, Sigma-Aldrich(USA))을 핫 플레이트에서 90℃로 가열하거나, 물을 더 첨가하여 PEDOT:PSS의 함량이 각각 1 내지 7 중량%인 분산액을 각각 준비하였다.

[0069] 각 분산액을 상기 복합 전극 연속 인쇄 장치의 주사기에 투입하고, 슬라이드 글라스(Microscope Slides 76×26mm, SciLab) 기판 상에 주사기 펌핑 속도 6 mL/min, 토출 헤드의 이동 속도 100 mm/s로 설정하여 구불구불한 형상을 인쇄하였다. 인쇄 직후의 전극 형상을 도 2에 나타내었다.

[0070] 도 2의 (a)를 참조하면, PEDOT:PSS의 함량이 3 중량%인 분산액을 사용하였을 때, 분산액이 유리 기판 상에서 좌우로 퍼져 나가기 시작하였으나 전극의 형상은 유지되었다. 도시하지 않았으나, PEDOT:PSS의 함량이 1 또는 2 중량%인 분산액을 사용하였을 때, 분산액은 더 이상 구불구불한 형상을 유지하지 못하고 하나 이상의 거대한 액적을 이루었다. 도 2의 (b) 및 (c)를 참조하면, PEDOT:PSS의 함량이 증가함에 따라 인쇄된 전극의 경계가 뚜렷해지고 비교적 균일한 폭으로 연속 인쇄가 가능하였다. 반면 도 2의 (d) 및 (e)에 나타난 바와 같이, PEDOT:PSS의 함량이 5 중량%를 초과하면 PEDOT:PSS가 응집되면서 불균일한 폭으로 단선이 유발된 전극이 형성되었다.

[0071] 이하의 실시예 및 비교예에서는, PEDOT:PSS의 함량이 5 중량%인 수분산액을 제1 잉크로 사용하였다.

[0072] 그래핀을 포함하는 제2 잉크의 제조

[0073] EEG를 물에 분산시켜, EEG의 함량이 각각 1 내지 7 중량%인 분산액을 각각 준비하였다. 상기 제1 잉크에서와 동일한 방법으로 EEG 분산액을 유리 기판 상에 인쇄하여 전극의 상태를 확인하였다.

[0074] 도시하지 않았으나, 그래핀의 함량이 3 내지 5 중량%일 때 인쇄된 전극의 경계가 뚜렷하고 비교적 균일한 폭으로 연속 인쇄가 가능하였으나, 그래핀의 함량이 3 중량% 미만이면 인쇄 형상을 유지하지 못하였고, 그래핀의 함량이 5 중량%를 초과하면 단선이 유발된 전극이 형성되었다.

[0075] 이하의 실시예 및 비교예에서는, 그래핀의 함량이 3 중량%인 수분산액을 제2 잉크로 사용하였다.

[0076] **비교예 1. 복합 전극의 제조**

[0077] 실시예 1에서와 동일한 조건으로, 복합 전극 연속 인쇄 장치를 이용하여 유리 기판에 PEDOT:PSS의 함량이 5 중량%인 제1 잉크로 구불구불한 형상의 전극을 인쇄하고, 상온에서 30분 동안 건조시켰다.

[0078] 이후, 실시예 1에서와 동일한 조건으로, 상기 전극 표면에 EEG의 함량이 3 중량%인 제2 잉크로 인쇄하고 30분 동안 건조하여 복합 전극을 제조하였다.

[0079] **실시예 2. 복합 전극의 연속 인쇄**

[0080] 유리 기판 상에 제1 잉크를 인쇄하고, 5분 뒤에 제2 잉크를 인쇄한 뒤 30분 동안 건조한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 같은 방법으로 복합 전극을 연속 인쇄하였다.

[0081] **실시예 3. 복합 전극의 연속 인쇄**

[0082] 유리 기판 상에 제1 잉크를 인쇄하고, 3초 뒤에 제2 잉크를 인쇄한 뒤 30분 동안 건조한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 같은 방법으로 복합 전극을 연속 인쇄하였다.

[0083] **실시예 4. 다층 구조의 복합 전극 연속 인쇄**

[0084] 유리 기판 상에 제1 잉크를 인쇄하고, 3초 뒤에 제2 잉크를 인쇄하고, 3초 뒤에 제1 잉크를 인쇄한 뒤 30분 동안 건조한 것을 제외하고는, 상기 비교에 1과 같은 방법으로 3층 구조의 복합 전극을 연속 인쇄하였다.

[0085] **실시예 5. 다층 구조의 복합 전극 연속 인쇄**

[0086] 유리 기판 상에 제1 잉크를 인쇄하고, 3초 뒤에 제2 잉크를 인쇄하고, 3초 뒤에 제1 잉크를 인쇄하고, 3초 뒤에 제2 잉크를 인쇄한 뒤 30분 동안 건조한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 같은 방법으로 4층 구조의 복합 전극을 연속 인쇄하였다.

[0087] **비교예 2 내지 3 및 실시예 7 내지 8. 기판 가열을 이용한 복합 전극 제조**

[0088] 비교예 2

[0089] 기판으로 두께 25 mm의 폴리이미드 필름(Polyimide Kapton film, In Science)을 사용하였다. 상기 기판을 실시예 1에서 사용한 것과 같은 복합 전극 제조 장치의 베드부에 올리고, 기판 표면 온도가 50℃가 되도록 가열하였다.

[0090] 상기 기판에 EEG의 함량이 3 중량%인 제2 잉크를 주사기 펌핑 속도 6 mL/min, 토출 헤드의 이동 속도 100 mm/s로 설정하여 구불구불한 형상으로 인쇄하고, 3초 후 PEDOT:PSS의 함량이 5 중량%인 제1 잉크를 상기 제2 잉크와 동일한 펌핑 속도 및 이동 속도로 인쇄하고, 상온에서 30분 동안 건조하여 복합 전극을 제조하였다.

[0091] 실시예 7

[0092] 상기 기판을 60℃로 가열한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 같은 방법으로 복합 전극을 연속 인쇄하였다.

[0093] 실시예 8

[0094] 상기 기판을 70℃로 가열한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 같은 방법으로 복합 전극을 연속 인쇄하였다.

[0095] 비교예 3

[0096] 상기 기판을 80℃로 가열한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 같은 방법으로 복합 전극을 연속 인쇄하였다.

[0098] **실험예 1. 복합 전극의 구조 확인**

[0099] 잉크 건조를 통해 제조한 복합 전극의 구조 확인(비교예 1)

[0100] 도 3은 상기 비교예 1의 복합 전극의 (a) 사진, (b) SEM 이미지, (c) 탄소 EDS 매핑 이미지, (d) 황 EDS 매핑 이미지를 나타낸 것이다.

[0101] 도 3(a) 및 (b)를 참조하면, PEDOT:PSS의 전극 표면에 그래핀이 인쇄된 뒤 응집된 것으로 확인되었다. 도 3(c) 및 (d)를 참조하면, 탄소가 많은 영역과 황이 많은 영역이 뚜렷하게 구분되어 PEDOT:PSS와 EEG는 혼합되지 않고 층상 구조를 형성함을 확인하였다.

[0102] 도 4(a)는 상기 비교예 1의 복합 전극에서 PEDOT:PSS 전극과 EEG 전극의 접촉면을 확대한 SEM 이미지이고, (b)는 EEG 전극 영역을 추가로 확대한 SEM 이미지이다.

[0103] 도 4(a)를 참조하면 PEDOT:PSS 영역에서 EEG의 분산이 이루어지지는 않았으며, 도 4(b)를 참조하면 EEG 시트는 인쇄 방향을 따라 정렬되어 조밀하게 응집 및 적층된 것으로 확인하였다.

[0104] 잉크 연속 쓰기를 통해 제조한 복합 전극의 구조 확인(실시예 2)

[0105] 도 5는 상기 실시예 2의 복합 전극의 (a) 사진, (b) SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0106] 도 5(a) 및 (b)를 참조하면, 두 잉크를 5분 간격으로 인쇄한 실시예 3은 육안으로는 두 전극의 경계가 구분되지 않았고, EEG의 SEM 이미지에서는 PEDOT:PSS 전극 영역과 그래핀 전극 영역이 일부 복합화된 것으로 확인되었으나, 여전히 경계가 나타나고 EEG가 일부 응집되는 것으로 확인되었다.

[0107] 잉크 연속 쓰기를 통해 제조한 복합 전극의 구조 확인(실시예 3)

[0108] 도 5는 상기 실시예 3의 복합 전극의 (c) 사진 및 (d) SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0109] 도 5(c) 및 (d)를 참조하면, 두 잉크를 3초 간격으로 인쇄한 실시예 3은 EEG의 응집 없이 EEG가 PEDOT:PSS에 균일하게 분산된 것으로 확인되었다.

[0110] 잉크 연속 쓰기를 통해 제조한 다층 복합 전극의 구조 확인(실시예 4)

[0111] 도 6은 상기 실시예 4의 복합 전극의 (a) 사진, (b) 표면 SEM 이미지, (c) 단면 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0112] 도 6(a) 내지 (c)를 참조하면, 잉크를 3회 인쇄한 경우에도 인쇄 라인 경로의 이탈 없이 뚜렷한 형상으로 복합 전극이 인쇄되었다. 또한, EEG는 응집 없이 EEG가 PEDOT:PSS에 균일하게 분산된 것으로 확인되었다.

[0113] 잉크 연속 쓰기를 통해 제조한 다층 복합 전극의 구조 확인(실시예 5)

[0114] 도 6은 상기 실시예 5의 복합 전극의 (d) 사진, (e) 표면 SEM 이미지, (f) 단면 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0115] 도 6(c) 및 (f)를 비교하면 잉크 인쇄 횟수가 증가하면서 복합 전극의 두께는 증가한 것으로 확인되었으나, 도 6(d) 및 (e)를 참조할 때 잉크를 4회 인쇄한 경우에도 인쇄 라인 경로의 이탈 없이 뚜렷한 형상으로 복합 전극이 형성되고, EEG는 응집 없이 EEG가 PEDOT:PSS에 균일하게 분산된 것으로 확인되었다.

[0116] **실험예 2. 복합 전극의 전기적 특성 확인**

[0117] 비교예 1 및 실시예 3 내지 5에서 제조한 복합 전극 각각에 10 mm 간격을 두고 전류를 흘려 전기 저항을 측정하여 하기 표 1에 정리하였다. 비교예 1은 전극의 층이 명확하게 구분됨에 따라 PEDOT:PSS 영역과 EEG 영역 각각에 전류를 흘려 전기 저항을 측정하였다.

표 1

[0118]

구분	측정 영역	전기 저항(kΩ)
비교예 1	PEDOT:PSS 영역	59.7
	EEG 영역	0.05
실시예 3	-	4.5
실시예 4	-	5.63
실시예 5	-	1.23

[0120] 상기 표 1을 참조하면, PEDOT:PSS와 EEG 층이 분리된 비교예 1의 복합 전극에서는 층별 전기 저항 차이가 크게 나타나 복합 전극으로서의 일정한 전기적 특성의 제공이 어려운 것으로 확인되었다.

[0121] 실시예 3 내지 5는 연속 쓰기를 통해 제조한 복합 전극으로서 PEDOT:PSS 영역 대비 매우 낮은 저항 값이 균일하게 나타나는 것으로 확인되었다. 실시예 4 및 5는 3층 이상 다층 구조의 복합 전극을 형성한 것으로 3차원 구조의 복합 전극에서도 저항 값이 균일하게 나타났음을 확인하였다. 실시예 4는 PEDOT:PSS 영역이 더 많은 구조로 전기 저항 값이 다소 증가하였으나, 실시예 5는 EEG 영역이 추가되어 다시 전기 저항 값이 감소한 것으로 확인된다.

[0122] **실험예 3. 기판 가열 온도에 따른 복합 전극의 구조 및 전기적 특성 확인**

[0123] 도 7은 비교예 2 내지 3 및 실시예 7 내지 8의 복합 전극의 (a) 사진과 (b) 전극 표면의 임의의 8개 지점에서 전류를 흘려 전기 저항을 측정한 평균 값과 표준 편차를 확인한 결과이다. 도 8은 실시예 8의 복합 전극 표면의 (a) SEM 이미지, (b) 탄소 EDS 매핑 이미지, (c) 황 EDS 매핑 이미지이고, 비교예 3 복합 전극 표면의 (d) SEM 이미지, (e) 탄소 EDS 매핑 이미지, (f) 황 EDS 매핑 이미지이다.

[0124] 도 7(a)를 참조하면, 폴리이미드 기판을 50℃로 가열하여 인쇄한 비교예 2에서는 복합 전극 가장자리에 EEG가 응집된 것이 확인되었다. 폴리이미드 기판을 80℃로 가열하여 인쇄한 비교예 3에서는 EEG를 포함하는 제2 잉크

가 PEDOT:PSS를 포함하는 제1 잉크로 떠오른 상태에서 건조되어 비교예 1(도 3)에서 확인한 것과 유사하게 두 개의 층이 분리된 구조를 나타내었다. 반면, 폴리이미드 기판을 각각 60℃ 및 70℃로 가열한 실시예 7 및 8에서는 EEG의 응집 없이 균일하게 혼합된 복합 전극을 형성한 것으로 확인되었다.

[0125] 하기 표 2는 도 7(b)의 전기 저항 평균 값과 표준 편차를 정리한 것이다.

표 2

[0126]

구분	기판 가열 온도(℃)	전기 저항	
		평균 값(kΩ)	표준 편차
비교예 2	50	4.96	1.55
실시예 7	60	3.83	0.40
실시예 8	70	3.06	0.63
비교예 3	80	0.98	0.82

[0128] 상기 표 2를 참조하면, 비교예 2는 EEG의 뭉침 현상에 의해 다른 복합 전극 대비 높은 전기 저항 평균 값과 표준 편차가 나타난 것으로 확인되었다. 비교예 3은 가장 높은 가열 온도에서 복합 전극을 제조함에 따라 저항 값은 가장 낮게 나타났지만, 이는 PEDOT:PSS 층과 EEG 층의 분리에 따른 것으로 복합 전극의 정확한 저항 값을 나타낸 것으로 해석할 수 없으며, 표준 편차가 1.55로 크게 나타나 신뢰도가 낮은 것으로 확인되었다.

[0129] 상기와 같은 결과는 비교예 3의 복합 전극 표면 상에 탄소가 많이 분포하는 것으로 확인된 도 8의 (e)와, 상대적으로 균일하게 탄소 및 황 분포가 확인되는 도 8의 (b) 및 (c)와 부합되는 것이다.

[0130] **실험예 4. 복합 전극의 폴딩 테스트**

[0131] 실시예 7의 복합 전극(길이 6.0 cm, 폭 2.5 cm)의 길이 방향 중심선을 접힘선으로 하여, 완전히 접히고 펴지도록(양단 사이의 각도가 180°에서 0°가 되도록 및 그 역이 되도록 반복) 초당 1회의 속도로, 총 1000 회 폴딩을 반복하면서, 100 회마다 표면의 전기 저항을 측정하여, 그 결과를 도 9에 도시하였다.

[0132] 도 9를 참조하면, 초기 100 회 폴딩이 반복되면서 접히는 부분에 전도성 고분자 사슬이 국부적으로 신장되고 EEG가 결정화되어 전기 저항이 급격하게 감소하다가, 100회 이후 안정적인 저항 값을 유지하였다. 상기 복합 전극은 1000 회 폴딩 완료 후 2.70 kΩ을 나타내어 폴더블 전자 기기에 사용하기에 적합한 유연성과 장기 내구성을 가지는 것으로 확인되었다.

부호의 설명

[0133] 1: 복합 전극 연속 인쇄 장치

10: 주입부 11: 제1 잉크 주입부

12: 제2 잉크 주입부 20: 주입관

30: 토출부 31: 제1 노즐

32: 제2 노즐 33: 토출 헤드

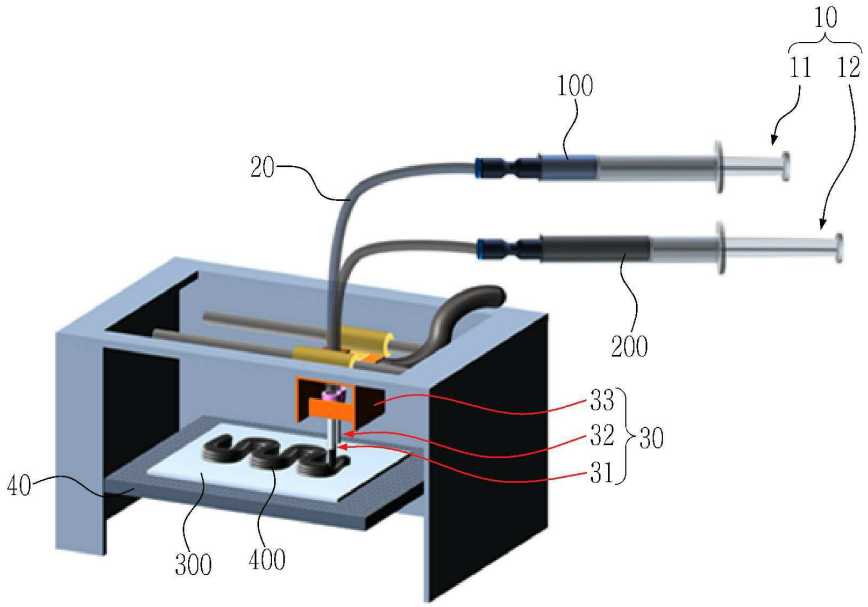
40: 베드부 100: 제1 잉크

200: 제2 잉크 300: 기판

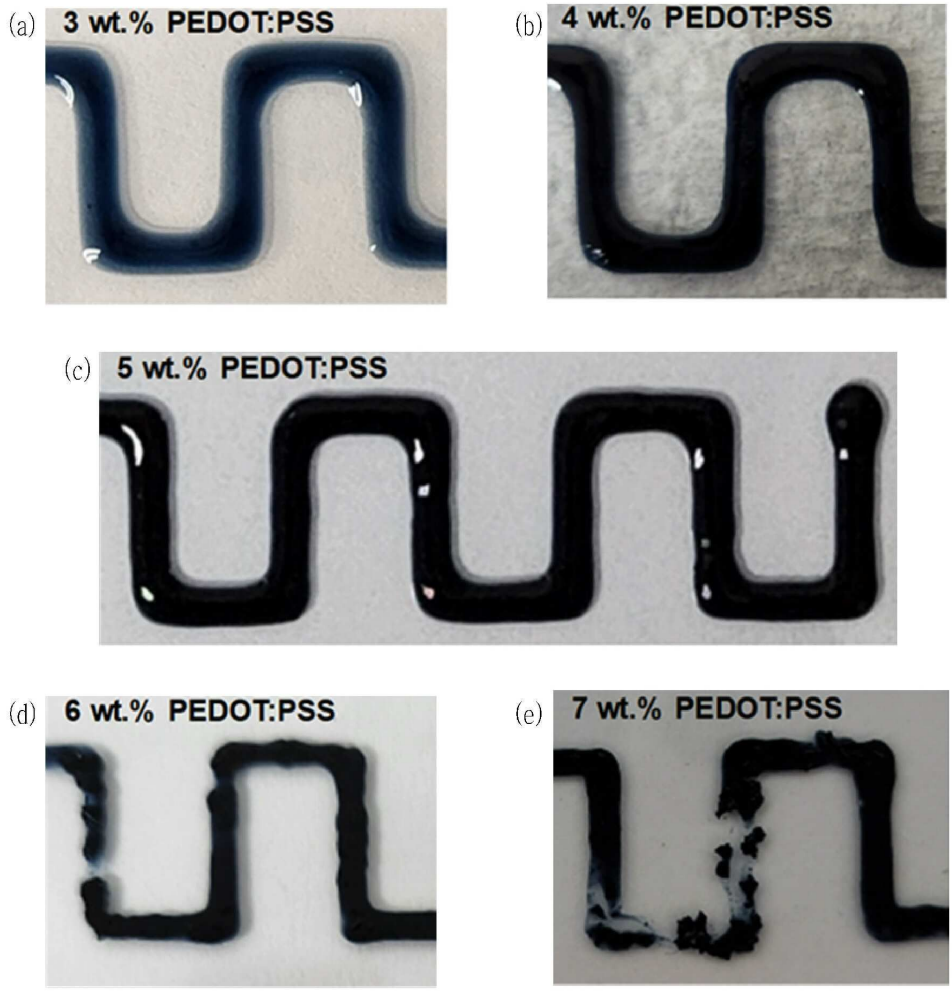
400: 복합 전극

도면

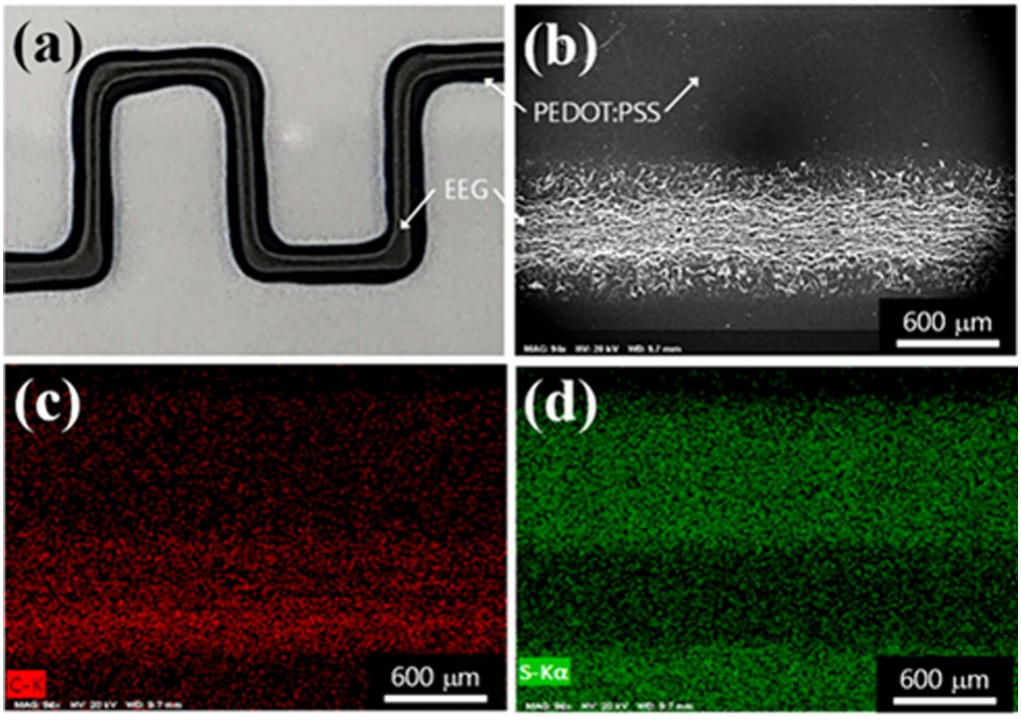
도면1



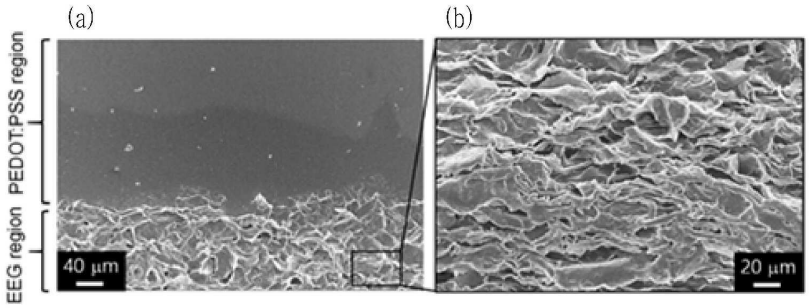
도면2


(a) 3 wt.% PEDOT:PSS
(b) 4 wt.% PEDOT:PSS
(c) 5 wt.% PEDOT:PSS
(d) 6 wt.% PEDOT:PSS
(e) 7 wt.% PEDOT:PSS

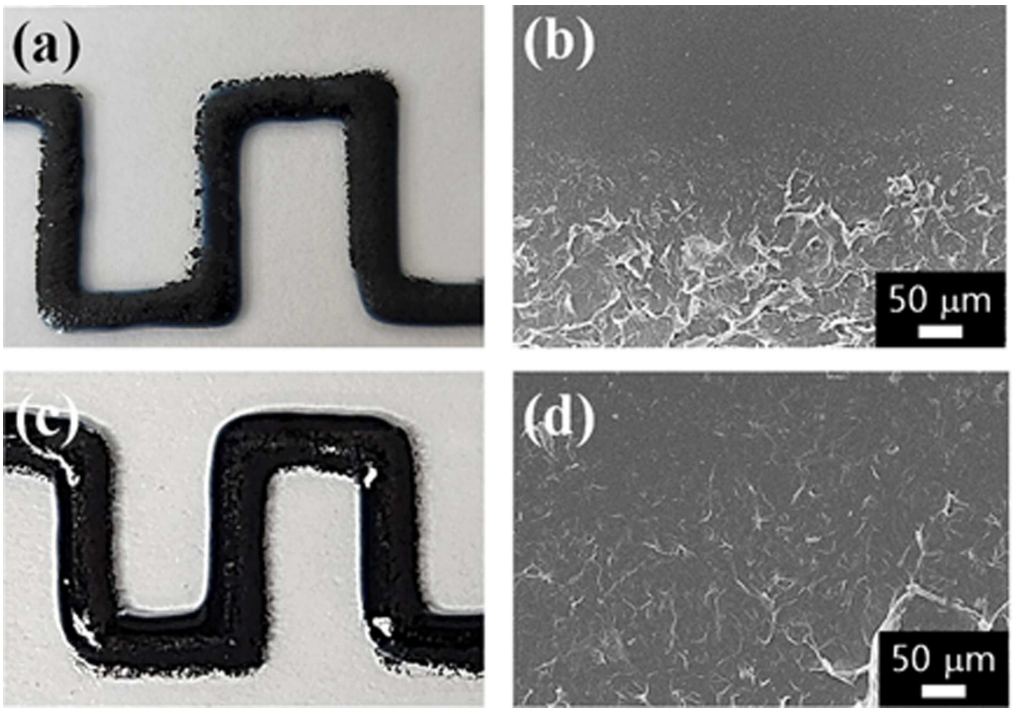
도면3


(a)
EEG
(b)
PEDOT:PSS
600 μm
(c)
C-K
600 μm
(d)
S-Kα
600 μm

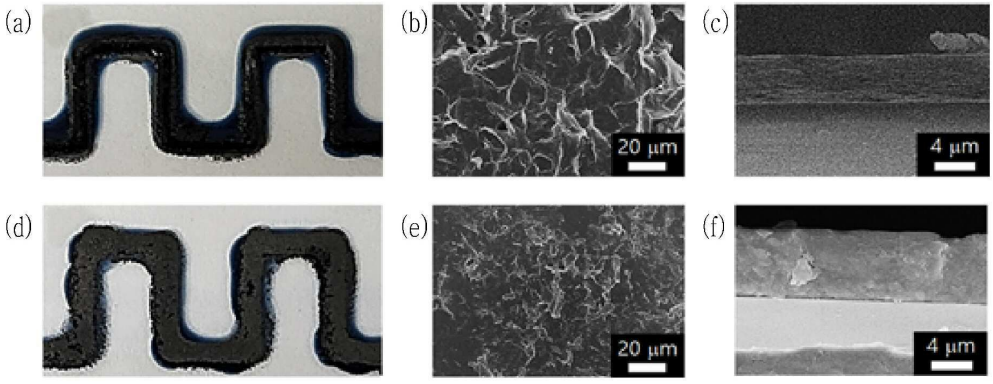
도면4


(a)
(b)
PEDOT:PSS region
EEG region
40 μm
20 μm

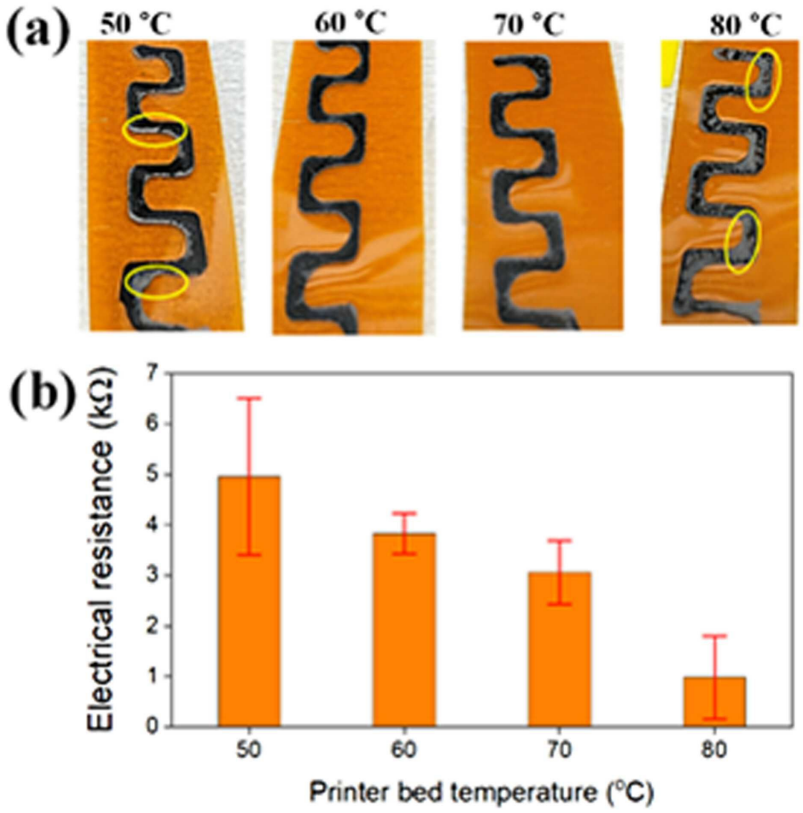
도면5


(a)
(b)
50 μm
(c)
(d)
50 μm

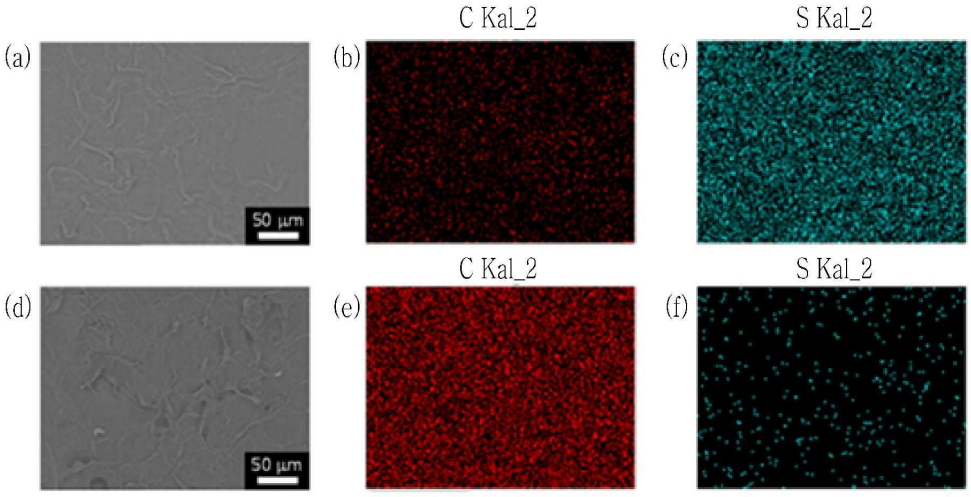
도면6


(a)
(b)
20 μm
(c)
4 μm
(d)
(e)
20 μm
(f)
4 μm

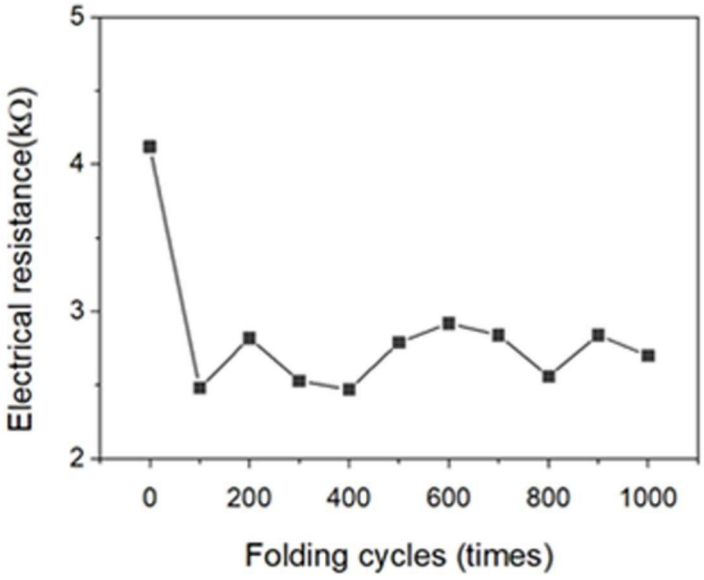
도면7


(a)
50 °C
60 °C
70 °C
80 °C
(b)
Electrical resistance (kΩ)
0
1
2
3
4
5
6
7
50
60
70
80
Printer bed temperature (°C)

도면8


(a)
(b)
C Kal_2
(c)
S Kal_2
50 μm
(d)
(e)
C Kal_2
(f)
S Kal_2
50 μm

도면9


Electrical resistance(kΩ)
5
4
3
2
0
200
400
600
800
1000
Folding cycles (times)