

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0067798

(43) 공개일자 2023년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01B 5/14 (2006.01) A61B 5/00 (2021.01)

H05B 3/03 (2006.01) H05B 3/34 (2006.01)

H05B 3/84 (2006.01) H05B 33/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01B 5/14 (2020.05)

A61B 5/256 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2021-0153198

(22) 출원일자 2021년11월09일

심사청구일자 2021년11월09일

(71) 출원인

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)

김용현

서울특별시 광진구 아차산로70길 62, 현대아파트 301동 303호 (광장동)

(72) 발명자

김용현

서울특별시 광진구 아차산로70길 62, 현대아파트 301동 303호 (광장동)

(74) 대리인

김정수

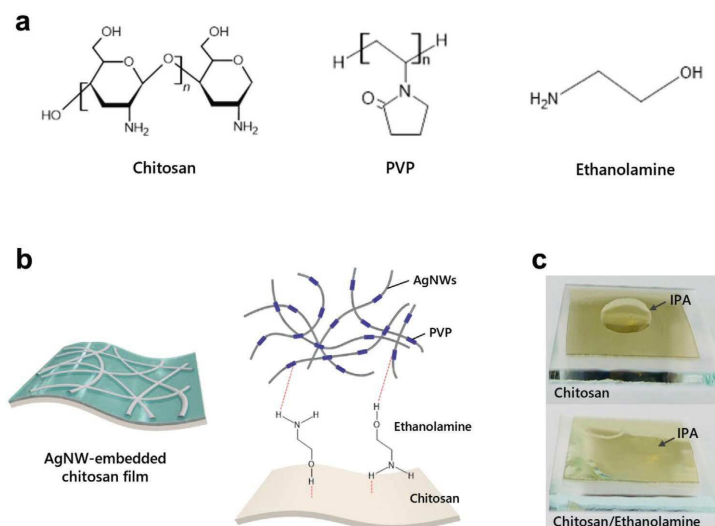
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 생체 고분자를 포함하는 신축성 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄성 고분자 기판 키토산(chitosan) 기판 및 상기 키토산 기판 내에 매립된 금속 나노와이어를 포함하되, 상기 금속 나노와이어는 에탄올아민(ethanolamine)을 매개로 탄성 고분자와 결합된 것을 특징으로 하는 신축성 전극, 및 이의 제조방법으로서 (a) 희생 기판 상에 금속 나노와이어 분산 용액을 코팅하여 금속 나노와이어 네트워크 층(network layer)을 형성하는 단계, (b) 상기 금속 나노와이어 네트워크 층에 에탄올아민(ethanolamine) 용액을 코팅하여 금속 나노와이어 표면을 에탄올아민으로 개질하는 단계, (c) 상기 에탄올아민으로 표면 개질된 금속 나노와이어 네트워크 층 상에 탄성 고분자 용액을 코팅하여 금속 나노와이어가 매립된 탄성 고분자 층을 형성하는 단계, 및 (d) 상기 희생 기판을 제거하는 단계를 포함하는 신축성 전극의 제조방법에 대한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61B 5/263 (2021.01)

A61B 5/6801 (2013.01)

H01B 1/02 (2013.01)

H01B 13/0026 (2013.01)

H05B 3/03 (2018.08)

H05B 3/34 (2013.01)

H05B 3/84 (2013.01)

H05B 33/26 (2013.01)

A61B 2562/164 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

탄성 고분자 기판 키토산(chitosan) 기판; 및 상기 키토산 기판 내에 매립된 금속 나노와이어;를 포함하며, 상기 금속 나노와이어는 에탄올아민(ethanolamine)을 매개로 탄성 고분자와 결합된 것을 특징으로 하는 신축성 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄성 고분자 기판은,

키토산(chitosan), 히알루론산(hyaluronic acid), 알긴산(alginic acid), 알지네이트(alginate), 콜라겐(collagen), 덱스트란(dextran), 글리코겐(glycogen), 전분(starch) 및 펙틴(pectin)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 생체 고분자(biopolymer)를 포함하는 것을 특징으로 하는 신축성 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 나노와이어는 Au, Ag, Pt, Al, Cu, Cr, V, Mg, Ti, Sn, Pb, Pd, W, 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 신축성 전극.

청구항 4

(a) 희생 기판 상에 금속 나노와이어 분산 용액을 코팅하여 금속 나노와이어 네트워크 층(network layer)을 형성하는 단계;

(b) 상기 금속 나노와이어 네트워크 층에 에탄올아민(ethanolamine) 용액을 코팅하여 금속 나노와이어 표면을 에탄올아민으로 개질하는 단계;

(c) 상기 에탄올아민으로 표면 개질된 금속 나노와이어 네트워크 층 상에 탄성 고분자 용액을 코팅하여 금속 나노와이어가 매립된 탄성 고분자 층을 형성하는 단계; 및

(d) 상기 희생 기판을 제거하는 단계;를 포함하는

신축성 전극의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 탄성 고분자는,

키토산(chitosan), 히알루론산(hyaluronic acid), 알긴산(alginic acid), 알지네이트(alginate), 콜라겐(collagen), 덱스트란(dextran), 글리코겐(glycogen), 전분(starch) 및 펙틴(pectin)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 생체 고분자(biopolymer)를 포함하는 것을 특징으로 하는 신축성 전극의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 금속 나노와이어는 Au, Ag, Pt, Al, Cu, Cr, V, Mg, Ti, Sn, Pb, Pd, W, 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 신축성 전극의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 희생 기관은 플라스틱, 유리, 실리콘, 실리콘옥사이드, 사파이어, 질화물 또는 금속으로 이루어진 것을 특징으로 하는 신축성 전극의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 신축성 전극을 포함하는 신축성 소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

히터, 센서 또는 교류 구동 전계발광 소자인 것을 특징으로 하는 신축성 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유연성 전자 소자 등의 전극으로 사용할 수 있는 신축성 전극 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 신축성 유기 전자 장치는 웨어러블 센서, 전자 피부(electronic skin), 신축성 스마트 디스플레이, 신축성 보철(prosthetics) 및 이식 가능한(implantable) 전자 장치의 잠재적 응용으로 인해 상당한 주목을 받고 있다.

[0003] 신축성 투명전극은 우수한 전기적, 광학적, 기계적 특성과 더불어 높은 신축성을 요구하는 집적 신축성 광전자 소자에서 가장 중요한 부품이다. 특히, 인체 친화성, 생체 적합성 및 인체 순응성과 같은 특성은 온바디(on-body) 애플리케이션에 중요하다.

[0004] 이에, 기존 유연성 소자의 한계를 뛰어넘는 신축성(stretchable) 소자용 고성능 신축성 전극의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2014-0090971호 (공개일: 2014.07.18)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 종래 기술과 대비해 전기적, 광학적, 화학적 특성이 현저히 향상된 신축성 전극 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 탄성 고분자 기관 키토산(chitosan) 기관 및 상기 키토산 기관 내에 매립된 금속 나노와이어를 포함하되, 상기 금속 나노와이어는 에탄올아민(ethanolamine)을 매개로 탄성 고분자와 결합된 것을 특징으로 하는 신축성 전극을 제안한다.

[0008] 이때, 상기 탄성 고분자 기관은, 키토산(chitosan), 히알루론산(hyaluronic acid), 알긴산(alginic acid), 알지네이트(alginate), 콜라겐(collagen), 덱스트란(dextran), 글리코젠(glycogen), 전분(starch) 및 펙틴(pectin)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 생체 고분자(biopolymer)를 포함해 이루어질 수 있다.

[0009] 또한, 상기 탄성 고분자 기관은 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxan, PDMS), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리아크릴레이트(polyacrylates), 폴리카보네이트(polycarbonates), 폴리스일릭올레핀(polycyclic olefins), 폴리이미드(polyimides), 폴리스티렌(polystyrene), 셀룰로오스아세

테이트(cellulose acetate), 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 클로로프렌 고무, 부틸고무, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴 고무, 에틸렌 프로필렌 고무, 에틸렌 프로필렌 다이엔 고무, 에피클로로하이드린 고무, 폴리아크릴 고무, 실리콘 고무, 플루오로실리콘 고무, 플루오로 탄성중합체, 클로로술폰화 폴리 에틸렌, 에틸렌-비닐 아세테이트 및 폴리우레탄으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0010]

[0011]

또한, 상기 금속 나노와이어는 Au, Ag, Pt, Al, Cu, Cr, V, Mg, Ti, Sn, Pb, Pd, W, 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012]

그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 신축성 전극을 제조하는 방법으로서, (a) 희생 기관 상에 금속 나노와이어 분산 용액을 코팅하여 금속 나노와이어 네트워크 층(network layer)을 형성하는 단계, (b) 상기 금속 나노와이어 네트워크 층에 에탄올아민(ethanolamine) 용액을 코팅하여 금속 나노와이어 표면을 에탄올아민으로 개질하는 단계, (c) 상기 에탄올아민으로 표면 개질된 금속 나노와이어 네트워크 층 상에 탄성 고분자 용액을 코팅하여 금속 나노와이어가 매립된 탄성 고분자 층을 형성하는 단계, 및 (d) 상기 희생 기관을 제거하는 단계를 포함하는 신축성 전극의 제조방법을 제안한다.

[0013]

상기 제조방법에서 탄성 고분자 및 금속 나노와이어는 전술한 바와 동일하며, 상기 희생 기관은 플라스틱, 유리 또는 금속으로 이루어질 수 있다.

[0014]

그리고, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서 상기 신축성 전극을 구비하는 소자를 제안하며, 상기 소자는 일례로 투명 히터 또는 교류 구동 전계발광(ACEL) 소자일 수 있다.

발명의 효과

[0015]

본 발명에 따른 신축성 전극은, 키토산 등으로 이루어진 탄성 고분자 기관과 은 나노와이어(AgNW) 등의 금속 나노와이어가 에탄올아민(ethanolamine)을 매개로 견고하게 결합되고, 상기 금속 나노와이어가 상기 탄성 고분자 기관 내에 매립된(embedded) 구조를 가짐으로써, 종래 기술과 대비해 전기적, 광학적, 화학적 안정성이 크게 향상되고 우수한 신축성 및 물리적 특성을 나타내 신축성 웨어러블 전자 소자, 전자 피부(electronic skin), 신축성 스마트 디스플레이, 신축성 보철(prosthetics) 및 이식 가능한(implantable) 전자 장치 등의 다양한 신축성 소자의 구현을 위해 유용하게 사용할 수 있다.

[0016]

또한, 본 발명에 따른 신축성 전극 제조방법은, 기관 표면처리 방법이 매우 간단하고 저렴하며, 다양한 종류의 신축성 기관(키토산, PDMS 등)과 전극 소재(금속 나노와이어, 전도성 고분자 등)에 적용이 가능한 고성능 신축성 전극의 구현이 가능한 매우 혁신적인 기술이다.

도면의 간단한 설명

[0017]

도 1a는 키토산(chitosan), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 에탄올아민(EA)의 화학 구조식이고, 도 1b는 은 나노와이어(AgNW) 매립 키토산 필름 및 AgNW와 키토산 기관 사이의 계면 기능화 메커니즘의 개략도이며, 도 1c는 EA로 처리되지 않은 키토산 필름 및 EA 처리된 키토산 필름 각각에서의 이소프로판올(IPA) 액적의 거동을 보여주는 이미지이다.

도 2는 AgNW 매립 키토산 필름을 제조하는 절차의 개략도이다.

도 3a 및 도 3b는 각각 AgNW 포함 키토산 필름의 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 투과율 스펙트럼이며, 도 3c는 인장 변형 하에서 필름의 상대 저항 변화를 보여주는 그래프이고, 도 3d는 굽힘 주기에 따른 필름의 상대 저항 변화(굽힘 반경: 4mm)를 보여주는 그래프이다. 도 3e는 신장-이완(stretching-releasing) 사이클(변형률: 30%)의 함수로서 필름의 상대 저항 변화를 보여주는 그래프이고(도 3e의 내삽도: 스트레칭 테스트 중의 필름의 이미지), 도 3f는 테이프 부착-분리 테스트의 횟수에 따른 필름의 상대 저항 변화를 보여주는 그래프이다.

도 4a는 AgNW 포함 키토산 필름을 기반으로 하는 신축성 히터의 시간에 따른 온도 변화를 보여주는 그래프이고, 도 4b는 손목과 손가락에 착용되거나 유리 바이알에 부착된 신축성 히터의 줄 가열 중의 광학 이미지 및 적외선 이미지이다.

도 5a는 AgNW가 매립된 키토산 필름을 기반으로 하는 스트레인 센서의 사진이고, 도 5b 내지 도 5e는 각각 부드러운 터치, 압축, 피부 터치 및 손가락 굽힘에 의해 유도되는 실시간 상대 저항 변화를 보여주는 결과이다.

도 6a는 AgNW가 매립된 키토산 필름을 기반으로 하는 신축성 유무기 하이브리드 발광소자의 소자 구조 개략도이

고, 도 6b는 구부리고 절단하는 중에 발광하는 소자를 보여주는 사진이다. 도 6c 내지 도 6f는 각각 굽힘 주기 (300V 및 500Hz), 전압(주파수: 500Hz), 주파수(전압: 300V), 및 인장 변형률(300V 및 500Hz)의 변화에 따른 발광 소자의 휘도 변화를 보여주는 결과이다. 도 6g는 다양한 인장 변형 하에서 발광 소자를 보여주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0019] 본 발명의 개념에 따른 실시 예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0021] 이하, 실시 예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0022] 본 명세서에 따른 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시 예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시 예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0023] **<실시예>**
- [0024] (1) 키토산 용액의 제조
- [0025] 탈이온수로 아세트산을 1 부피%의 농도로 희석시켰다. 아세트산 용액에 고분자량 탈아세틸화 키토산(deacetylated chitin)을 상온에서 2시간 동안 교반하여 1 중량%의 농도로 녹였다. 그런 다음, 글리세롤(키토산:글리세롤 중량비 1:0.4)을 용액에 첨가하고 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 용액을 5000 rpm에서 30분 동안 원심분리한 후 진공 하에 멤브레인 필터(기공 크기: ~0.1 μm)를 통해 여과하여 잔류 고형물을 제거하였다.
- [0026] (2) AgNW가 포함된 키토산 필름의 제작
- [0027] 제조 공정의 개략도는 도 1에 도시되어 있다. 이소프로판올에 분산된 AgNW (직경: ~21 nm, 길이: ~22 μm) 현탁액을 1000 rpm에서 30초 동안 폴리스티렌 기판에 스핀 코팅한 후에 80°C에서 10분 동안 어닐링하였다. 하이브리드 필름의 전도성을 향상시키기 위해 상기 과정을 반복하였다. EA(> 99.0%)를 에탄올로 0.2 부피%의 농도로 희석하였다. 표면 기능화를 위해 EA 용액을 AgNW 코팅된 폴리스티렌 기판에 1000 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅한 후 80°C에서 15분 동안 어닐링했다. 키토산 용액(12 mL)을 AgNW 코팅된 폴리스티렌 기판에 드롭 캐스팅하고 실온에서 밤새 건조했다. 마지막으로, 건조된 AgNW가 포함된 키토산 필름을 폴리스티렌 기판에서 벗겨냈다. 생성된 EA 처리 투명 전극은 높은 투과율(> 90%) 및 높은 연신율(최대 130%)과 함께 낮은 면저항(< 10 ohm/sq)을 나타냈다.
- [0028] (3) 신축성 히터 및 센서의 제작
- [0029] 줄(Joule) 발열체 역할을 하는 AgNW 매립 키토산 필름의 양단에 DC 전원을 연결하고, 적외선 카메라(TiS45, Fluke)를 이용하여 발열체의 적외선 이미지와 온도 분포를 조사하였다.
- [0030] 센서 애플리케이션의 경우, 소스 미터(Keithley 2401)에 연결된 구리 테이프를 AgNW 매립 키토산 필름의 양단에 부착했다. 변형에 따른 전기적 특성 변화는 소스 미터를 사용하여 조사하였다.
- [0031] (4) 신축성 있는 발광 소자의 제작
- [0032] 교류 구동 발광 소자를 대기 중에서 제작하였다. 먼저, N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide) 중 PVDF 용액(10 wt.%)을 AgNW가 매립된 키토산 전극에 스핀 캐스팅(2000rpm, 30초)하여 유전층을 제조했다. ZnS:Cu 형광체 미립자와 폴리(디메틸실록산) (PDMS)을 2:1의 중량비로 혼합해 제조된 ZnS:Cu/PDMS 용액을 PVDF 층에 스핀

코팅(1500rpm, 1분)한 후 80±5°C의 오븐에서 2시간 동안 경화시켰다. 그리고, AgNW 현탁액을 ZnS:Cu/PDMS 발광층에 스핀 코팅(3000rpm, 30초)하고 100°C에서 10분 동안 가열하였다. 또한, AgNW 매립 키토산 전극을 상부에 적층하였다. PDMS로 소자를 봉지화(encapsulation)하여 기계적 변형에 대한 장치 안정성을 향상시켰다(도 6b). 봉지화하지 않은 샘플을 사용하여 휘도 특성을 조사했다.

[0033] <실험예>

[0034] 기관과 나노와이어 네트워크 사이의 접착은 AgNW를 기반으로 하는 고신축성 전도체의 제조에 있어서 중요하다. 폴리비닐피롤리돈(PVP)으로 코팅된 AgNW와 키토산 기질 사이의 불량한 접착력은 키토산 표면의 부분 비극성 불순물 또는 세그먼트의 낮은 표면 에너지에서 비롯되기 때문에 본 발명에서는 유기 개질제인 에탄올아민(ethanolamine, EA)을 사용하여 계면을 기능화했다. 키토산, PVP 및 EA의 화학 구조는 도 1a에 도시하였고, 계면 기능화 메커니즘의 개략도는 도 1b에 도시하였다. EA의 1차 아민기(-NH₂)와 -OH기는 키토산 표면에서 비극성 영역과 강하게 연결된다. 따라서, 키토산의 표면은 EA에 의해 유도된 극성기로 촘촘하게 피복될 수 있고, 이는 키토산과 나노와이어 사이의 결합 강도를 현저히 향상시킬 수 있다. EA 처리된 키토산 기질의 표면 에너지 증가 현상을 보여주는 사진은 도 1c에 도시하였다.

[0035] 도 2는 신축성 있는 투명 전극으로서 AgNW 매립 키토산 필름의 제조 개략도를 보여준다.

[0036] 먼저, 이소프로판올(isopropanol)에 AgNW를 분산시킨 현탁액을 폴리스티렌 기관에 스핀 코팅하여 AgNW 네트워크를 형성했다. 이어서, EA를 AgNW 필름에 스핀 코팅하고 키토산 용액을 EA 처리된 AgNW 네트워크 상에 도포하고 밤새 건조시킨 후, AgNW가 포함된 키토산 필름을 폴리스티렌 기관에서 박리하였다. 이에 의해, AgNW 네트워크는 EA 기능화된 키토산 기질에 직접 매립되었다.

[0037] 도 3a의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지는 AgNW 네트워크가 키토산 필름의 표면에 잘 매립되어 있음을 보여준다. 도 3b는 표면 개질제 EA로 처리 또는 처리되지 않은 AgNW가 포함된 키토산 필름 각각의 투과율 스펙트럼을 나타낸다. 두 필름 모두 400-800 nm의 파장 범위에서 약 85-86%의 거의 동일한 평균 투과율을 나타낸다. EA 처리된 AgNW 매립 키토산 필름(8.4 ohm/sq)에서는 550nm에서 ~89.0%의 높은 투과율이 관찰되었다.

[0038] 피부에 부착된 매우 투명하고 시각적으로 눈에 띄지 않는 필름은 도 3b의 내삽도에 도시했다.

[0039] 도 3c는 인장 변형 하에서 AgNW 매립 키토산 필름의 상대 저항 변화를 보여준다. EA 처리 유무에 관계없이 두 필름 모두 변형률(strain)이 증가함에 따라 저항이 거의 선형으로 증가한다. EA로 처리 또는 미처리된 AgNW 매립 키토산 필름 각각의 초기 면저항은 각각 12.3 및 15.8 ohm/sq이었다. 또한, EA로 개질되지 않은 AgNW가 포함된 키토산 필름은 50%의 변형률에서 저항이 2.7배(43.1ohm/sq)로 증가했다. 대조적으로, EA로 기능화된 필름은 히스테리시스(hysteresis)를 거의 나타내지 않으며 현저히 낮은 저항 변화를 보여 최대 50%까지 늘릴 때 저항이 불과 1.4배(17.1ohm/sq)로 증가했다. 향상된 신축성은 EA 표면 처리에 의해 유도된 강한 계면 결합 특성에 기인하며, 이는 큰 변형을 받을 때 나노 와이어의 파단 또는 분해를 방지할 수 있다. 놀랍게도, EA로 처리된 필름은 전도성을 유지하면서 바람직한 변형성과 신축성을 보여줬다. 또한, 필름은 찢어짐 없이 최대 130%의 높은 연신율을 나타냈다. 필름의 접착 특성을 추가로 살펴보기 위해 주기적 굽힘(cyclic bending), 신장-이완(stretching-releasing) 및 테이프 부착-분리 테스트를 수행했다(도 3d-f). 4mm의 굽힘 반경에서 500번의 굽힘 주기와 같은 가혹한 테스트 조건에도 불구하고 두 필름 모두 테스트 후 초기 저항을 유지했다(도 3d). EA 기능화된 필름은 30%의 변형률에서 최대 100 사이클까지 신장-이완 테스트에서 EA로 처리되지 않은 필름에 비해 더 높은 안정성을 나타내는 것으로 관찰된다(도 3e). 또한, 필름은 테이프 부착-분리 테스트에서 작은 저항 변화로 강력한 성능을 나타낸다(도 3f). 계면 기능화는 높은 변형률 및 부착-분리 사이클에서 나노와이어 접합의 단선 및 나노와이어의 파손을 방지하여 필름의 내구성을 향상시키고 필름의 저항 증가를 효과적으로 억제한다. 이러한 요소는 높은 사이클링 내구성, 신축성 및 기계적 견고성을 갖춘 매우 안정적인 신축성 전자 장치 구현에 도움이 될 수 있다. 이러한 결과는 키토산 필름에 견고하게 매립된 AgNW 구조가 외부 변형력을 안정적으로 견딜 수 있음을 시사한다. AgNW 매립 키토산 필름은 주변 키토산 매트릭스에 가해진 응력을 효율적으로 완화하는 매립 구조의 특성으로 인해 뛰어난 기계적 견고성을 나타낸다.

[0040] 또한, DC 전압으로 줄 가열(Joule heating)에 의해 작동되는 AgNW가 포함된 키토산 필름을 기반으로 신축성 있고 투명한 가열 장치를 제작했다.

[0041] 도 4a는 70초 동안 2.5V의 인가 전압에서 히터의 실시간 온도 프로파일을 보여준다. EA 처리된 필름을 기반으로 한 히터는 최고 작동 온도가 63.6±5°C에 도달하여 EA로 처리되지 않은 장치(51.1±5°C)보다 1.24배 더 높은 작동 온도를 보여줬다. EA 처리된 필름의 향상된 가열 성능은 전자 전달 및 효과적인 열 전달을 위한 국부 전도 경로

를 개선하는 나노와이어 네트워크의 개선된 균일성과 감소된 와이어-와이어 접촉에 기인한다. EA로 처리된 AgNW 포함 키토산 필름의 적외선 이미지는 도 4b에 도시했다. 바이알(vial), 손목, 손가락 등 다양한 곡면(정상 및 굴곡 상태)에 적용된 히터는 균일한 온도 분포와 높은 피부 순응성을 나타냈다. 놀랍게도, 신축성 히터는 요구되는 구동 전압이 낮기 때문에 기존의 AA 크기 배터리를 사용하여 작동할 수 있었다.

[0042] 또한, AgNW가 포함된 키토산 필름을 스트레인 센서로 적용시켜 보았다. EA 처리된 필름을 기반으로 하는 스트레인 센서의 성능은 도 5에 도시했다. 도 5a는 부드러운 터치, 압축, 피부 터치 및 손가락 굽힘과 같은 다양한 물리적 조건에서 스트레인 센서의 사진을 보여준다. 다양한 조건에서 작동하는 스트레인 센서 저항의 상대적 변화 ($\Delta R/R_0$)는 도 5b 내지 도 5e에 도시되어 있다.

[0043] 필름의 표면을 10초마다 반복적으로 만지고 문지른 경우, 스트레인 센서의 $\Delta R/R_0$ 값은 필름 표면을 만지거나 문지르면 증가하였고, 센서는 다음 터치 이전에 원래 상태로 회복되는 경향이 있었다(도 5b). 그러나, 필름은 마찰에 의한 변형으로 인해 초기 저항을 완전히 회복하지는 못했다.

[0044] 다음으로, 10 - 100g의 서로 다른 무게를 가진 압력 물체가 센서에 하중을 가했을 때, 센서는 입력 부하에 따른 저항 변화가 뚜렷하고 원래 상태로 복구하는 능력이 뛰어났다(도 5c). 이는 센서 필름이 물체에 지지되지 않았음에도 외부 신호의 작은 차이에도 센서가 높은 감도를 가지며 큰 변형 없이 빠르게 복구할 수 있음을 확인시켜 준다.

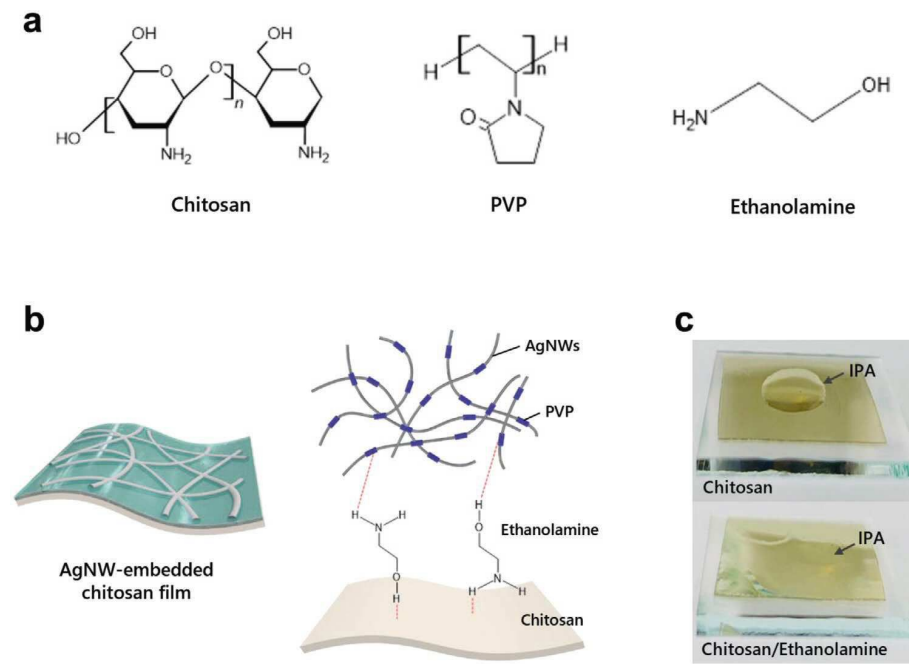
[0045] 또한, 도 5d 및 도 5e는 인간의 피부에 적용하기 위해 인간의 움직임에서 센서의 변형 감지 거동을 보여준다. 해당 평가를 위해 사람의 피부에 부착된 센서를 부드럽게 터치하고 센서가 부착된 손가락을 구부렸다. 저항 변화에 대한 출력 신호는 안정적으로 생성되었으며 인가된 외부 자극에 따라 명확하게 구별 가능하였다. 인장 변형 하에서, EA 처리된 필름의 저항 변화는 처리되지 않은 필름의 저항 변화보다 작을 수 있지만 EA 처리된 필름을 기반으로 하는 센서는 센서 응용 분야에서 충분한 감도를 보여준다. 전반적으로 EA 처리된 AgNW 매립 키토산 필름을 기반으로 하는 스트레인 센서의 뛰어난 감도, 사이클 안정성, 견고성 등으로 인해 본 발명에 따른 필름은 새로운 웨어러블 전자 제품 개발에 적합하다.

[0046] 진술한 신축성 발광 소자 및 스트레인 센서 외에 AgNW 매립 키토산 필름을 사용하여 신축성 유무기 하이브리드 발광 소자를 제작했다(도 6). 교류 전기장에서 빛을 방출하는 전계발광 형광체를 사용한 발광 장치의 구조는 도 6a에 도시했다. 유기-무기 하이브리드 소자는 EA 표면 개질제를 포함하는 AgNW 매립 키토산 필름, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 유전층, ZnS:Cu 발광층 및 AgNW 상부 전극이 적층된 구조를 가진다. 발광 소자는 우수한 탄성으로 인해 절단, 굽힘, 비틀림 및 신축과 같은 큰 기계적 변형 모드에서도 안정적으로 빛을 방출할 수 있었다(도 6b 및 도 6g). 반경 4mm의 굽힘에서 안정적으로 작동할 수 있었고 초기 휘도는 600 굽힘 사이클까지 유지되었다. 1000회의 굽힘 사이클 후에도 휘도 변화는 24% 미만으로 확인되었다. 신축성 발광 소자의 전계 의존적 휘도 거동은 도 6d에 도시했다. 500Hz의 고정 주파수에서 450V까지 전압을 증가시키면 휘도가 거의 선형으로 증가했다. 또한, 300V의 고정 전압에서 주파수가 증가하면 휘도가 증가했다(도 6e). 또한, 100% 연신율에서 신축성 발광 소자의 안정적인 발광 특성을 확인했다(도 6g). 이러한 신축성 발광 소자의 우수한 발광 성능과 기계적 견고성은 주로 계면 개질과 매립 구조의 시너지 효과에 의해 뒷받침되는 AgNW 매립 키토산 투명 전극의 뛰어난 전기적 및 기계적 특성에 기인하는 것으로 볼 수 있다. AgNW 매립 키토산 투명 전극은 인체에서 안전하게 작동하는 저전압 유기 전계 발광 소자에도 채택할 수 있다.

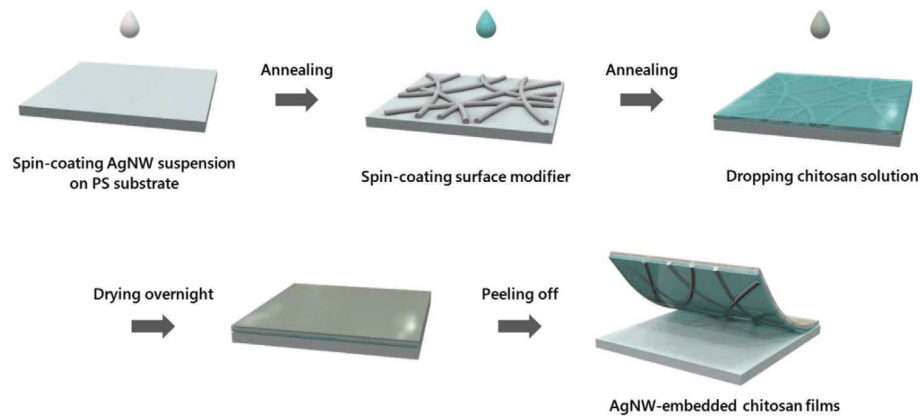
[0047] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

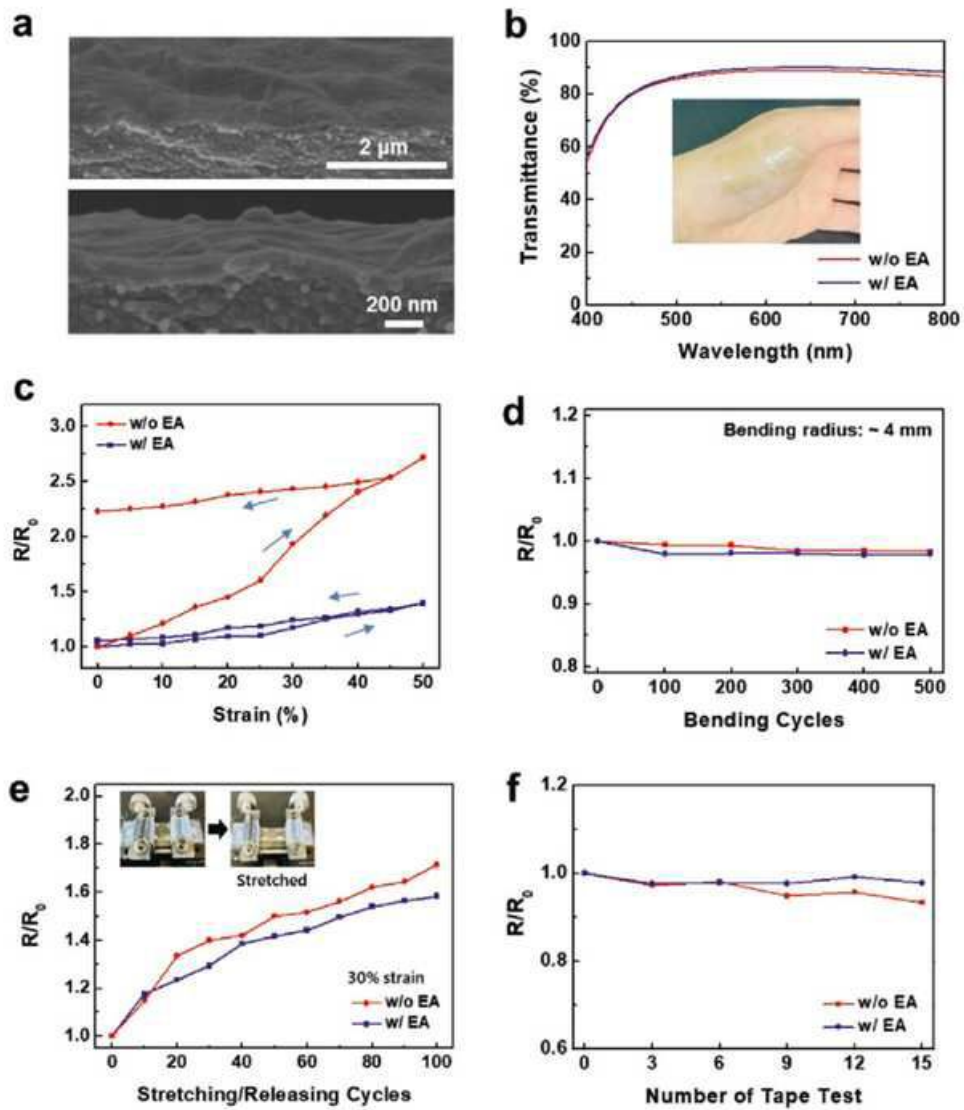
도면1



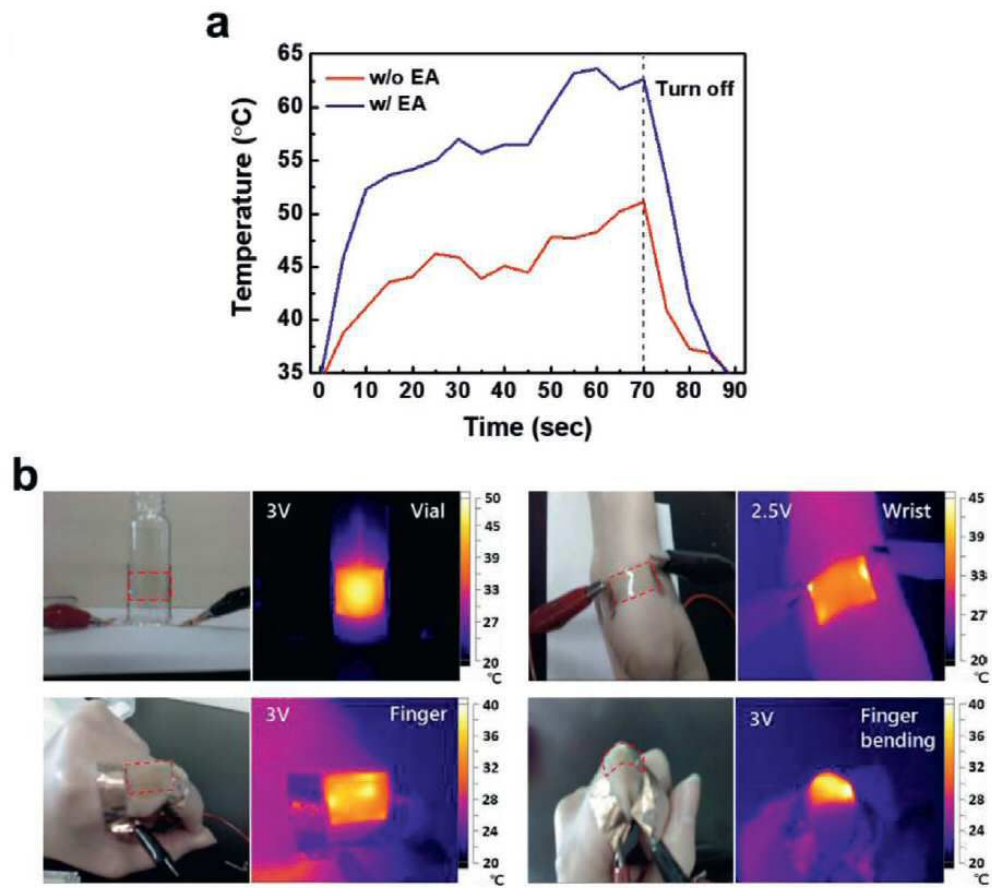
도면2



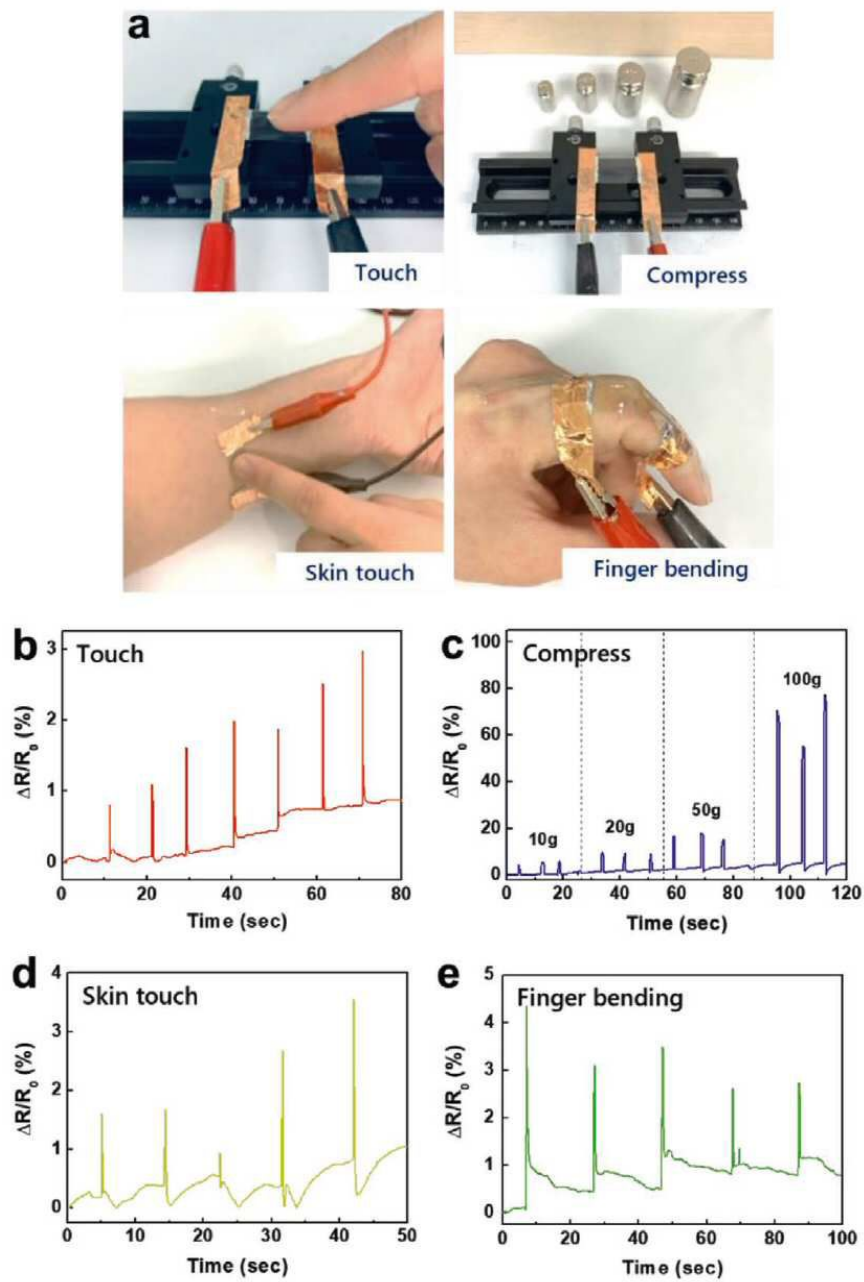
도면3



도면4



도면5



도면6

