



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0014346
(43) 공개일자 2019년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 41/29 (2013.01) H01L 41/09 (2006.01)
H01L 41/187 (2006.01) H01L 41/193 (2006.01)
H01L 41/35 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01L 41/29 (2013.01)
H01L 41/09 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0098029

(22) 출원일자 2017년08월02일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이병양

서울특별시 강남구 압구정로 401, 53동1202호 (압구정동, 한양아파트)

이예림

서울특별시 동작구 현충로 151, 114동 502호 (흑석동 한강현대아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인남춘

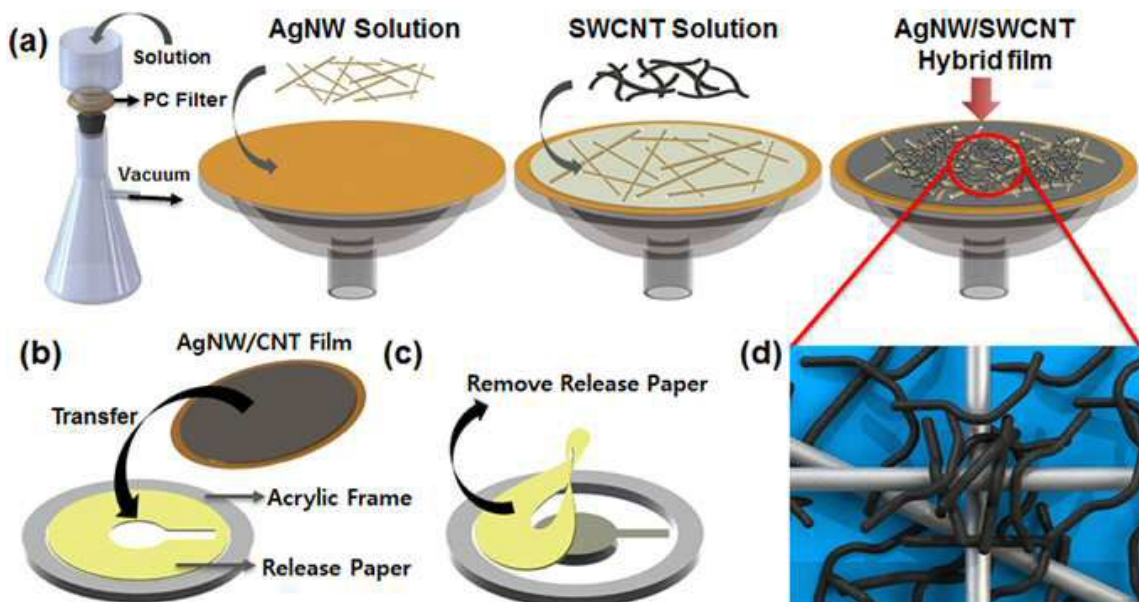
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 혼합 전극 제조 방법, 이를 이용한 유전성 탄성 중합체 액추에이터 제작방법 및 유전성 탄성 중합체 액추에이터

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에서, 혼합 전극을 만드는 방법은 은 나노선 용액을 진공 여과 후 카본 나노 튜브 용액을 진공 여과한다. 본 발명은 은 나노선과 탄소 나노 튜브의 용액을 진공여과 하는 매우 간단한 공정을 통해 전기적 및 기계적 성능이 우수한 전극을 제작하는 방법을 제공한다. 이를 통해 은 나노선 네트워크가 탄소 나노 튜브에 의해 보장되어 혼합 전극의 투과도에는 미미한 영향을 끼치면서도 전기 전도성과 신축성은 크게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 41/187 (2013.01)

H01L 41/193 (2013.01)

H01L 41/35 (2013.01)

(72) 발명자

이도훈

서울특별시 서초구 효령로67길 52, 101동 1103호
(서초동 두진한아름아파트)

권형호

경기도 광명시 안현로 36, 408동 1104호 (하안동
하안4단지고층주공아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016909647

부처명 연구지원부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (원천)나노소재원천기술개발사업

연구과제명 나노환경센서를 이용한 현장적용 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.08.01 ~ 2017.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017014023

부처명 연구지원부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (원천)나노소재원천기술개발사업

연구과제명 나노환경센서를 이용한 현장적용 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

은 나노선 용액을 진공 여과 후 카본 나노 튜브 용액을 진공 여과하여 혼합 전극을 만드는 방법.

청구항 2

제 1항으로 만들어진 혼합 전극을 유전성 탄성 중합체에 전사하여 만든 유전성 탄성 중합체 액추에이터 제작방법.

청구항 3

은 나노선 네트워크에 카본 나노 튜브를 첨가한 유전성 탄성 중합체 액추에이터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신축성 혼합 전극 제조 방법 및 이를 이용한 유전성 탄성 중합체 액추에이터에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 은 나노선과 탄소 나노 튜브를 이용한 신축성 전극 제작 방법 및 상기 혼합 전극을 이용한 유전성 탄성 중합체 액추에이터의 제작 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유전성 탄성 중합체 액추에이터는 전기 에너지로부터 기계적 변형을 얻을 수 있다는 이점으로 인해 소프트 로봇, 인공근육 및 트랜지스터와 같은 전자장치와 같이 다양한 미래 응용 분야로 광범위하게 연구되어지고 있다.

[0003] 이 액추에이터의 최적의 성능을 위해 전극은 반복적인 팽창 및 수축 하에서 높은 전도성을 유지하면서 탄성 중합체에 잘 부착된 채로 유지될 필요가 있다. 또한, 전극은 탄성 중합체의 강성 저하를 최소화시켜야 한다. 따라서 최근에는 높은 전도성 및 투과도를 부여함으로써 액추에이터의 성능을 증가시키기 위해 새로운 재료 및 복합 나노 구조를 사용하는 전극이 연구되고 있다. 특히 은 나노선과 단일 벽 탄소 나노 튜브가 높은 자체 신축성 및 전기 전도성으로 인해 향후 유전성 탄성 중합체 액추에이터의 전극에 매우 유망한 재료이다.

[0004] 이에 따라, 은 나노선 전극과 탄소 나노 튜브 전극을 이용해 액추에이터를 만든 연구가 된 바 있다. 하지만 탄소 나노 튜브의 전기 전도성은 매우 높고 은 나노선의 투과도는 매우 낮았으며, 두 전극을 이용한 액추에이터의 최대 변형률은 100%를 넘지 못했다. 따라서 향후 소프트 전기 장치에 적용되기 위해선 그 성능이 현저히 부족하다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 종래 기술로 만들어진 전극을 이용한 유전성 탄성 중합체 액추에이터는 최대 변형률이 100 %를 넘지 못했으며, 각 전극은 전기 전도성이 높거나 투과도가 낮은 등 각자의 단점을 가지고 있다. 따라서, 본 발명에서는 간단한 공정을 통하여 은 나노선과 탄소 나노 튜브의 혼합 전극을 제작하여 신축성과 전기 전도성이 매우 높고 투과도 또한 높게 유지하며 제작할 수 있는 방법을 제공한다. 또한, 이 전극을 이용하여 최대 변형률과 파괴 전기장 값이 종래 기술보다 더 높은 유전성 탄성 중합체 액추에이터를 제작하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시예에서, 혼합 전극을 만드는 방법은 은 나노선 용액을 진공 여과 후 카본 나노 튜브 용액을 진공 여과한다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에서, 유전성 탄성 중합체 액추에이터 제작방법은 혼합 전극을 만드는 방법으로 만들어진 혼합 전극을 유전성 탄성 중합체에 전사하여 만든다.

[0008] 그리고, 유전성 탄성 중합체 액추에이터는 은 나노선 네트워크에 카본 나노 튜브를 첨가한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명은 은 나노선과 탄소 나노 튜브의 용액을 진공여과 하는 매우 간단한 공정을 통해 전기적 및 기계적 성능이 우수한 전극을 제작하는 방법을 제공한다. 이를 통해 은 나노선 네트워크가 탄소 나노 튜브에 의해 보장되어 혼합 전극의 투과도에는 미미한 영향을 끼치면서도 전기 전도성과 신축성은 크게 향상시킬 수 있다.

[0010] 또한, 이 전극을 이용해 유전성 탄성 중합체 액추에이터를 제작했을 시 최대 변형률 및 파괴전기장 값 향상 등 액추에이터의 성능을 크게 향상시킬 수 있고, 향후 다양한 소프트 액추에이터의 전극개발에 효과적인 접근법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 AgNW/CNT 혼합 필름 제작 방법의 단계별 순서를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 AgNW/CNT 혼합 필름 제작 방법에 의해 제작된 혼합 필름의 SEM 이미지로서, 도 2(a)는 은 나노 선 필름 이미지이고, 도 2(b)는 은 나노 선 네트워크에 탄소 나노 튜브를 추가한 필름의 이미지이다.

도 3(a)는 탄소 나노 튜브를 추가하기 전(검정)과 추가한 후(빨강)의 면 밀도량에 따른 전극의 면저항에 대한 그래프이고, 도 3(b)는 은 나노선 네트워크에 첨가한 카본 나노 튜브의 면 밀도량에 따른 광학 투과도의 변화 그래프이다.

도 4(a)는 유전성 탄성 중합체 액추에이터의 구성과 구동 도면이고, 도 4(b)는 실제 제작된 혼합 전극을 이용한 액추에이터의 사진이다.

도 5는 신축성 유전성 탄성 중합체 액추에이터의 구동 성능으로서, 도 5(a)는 전기장에 따른 면적변형률 그래프이고, 도 5(b)는 탄소 나노 튜브 첨가량에 따른 면적 변형률 그래프이다.

도 6(a)는 탄소 나노 튜브 첨가하기 전(검정)과 후(빨강)의 혼합 전극의 면저항 그래프이고, 도 6(b)는 전기장에 따른 면적 변형률 그래프이다.

도 7은 각 회석 농도에 따른 은나노선 전극을 이용한 액추에이터의 변형률 그래프이다.

도 8은 카본 나노 튜브 전극을 이용한 액추에이터의 변형률 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다.

[0014] 1) 은 나노선 및 단일 벽 카본 나노 튜브 혼합 전극 제작 방법

[0015] 도 1에는 AgNW/CNT 혼합 필름 제작 방법이 도시된다.

[0016] 도 1(a)에 도시된 바와 같이, 폴리카보네이트 필터를 이용해 은 나노 선 용액과 탄소 나노 튜브 용액을 각각 차례로 진공여과 시킨다. 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0017] 0.5 wt% 의 은 나노선 IPA 분산액을 10 ug/mL의 농도로 희석시킨다. 이 농도는 해당 공정법을 통해 만든 혼합 전극이 유전성 탄성 중합체에 안정적으로 완전히 전사될 수 있는 최소 농도이다. 또한, 카본 나노 튜브는 5 wt% 의 도데실 황산나트륨 용액에 0.01 mg/mL 의 농도로 분산시킨다.

[0018] 그 후 0.08um pore size를 가진 폴리카보네이트 멤브레인 필터를 이용하여 45mL의 은 나노선 용액과 카본 나노 튜브 용액을 순서대로 진공여과 시킨다. 카본 나노 튜브 용액은 상기 제작된 용액을 소량 추출하여 초순수물 45mL와 섞어준 후 여과 시킨다.

[0019] 본 과정을 통해 제작된 전극을 현미경으로 본 모습은 도 2(b)에 도시된 바와 같다. 은 나노선 전극인 도2(a)와 비교하였을 때, 카본 나노 튜브가 은 나노선 그물망 사이사이에 위치하고 은 나노선 접합 부분을 감싸는 것을

알 수 있다.

[0021] 2) 상기 전극을 이용한 유전성 탄성중합체 액추에이터 제작 방법

[0022] 도 1(b)에 도시된 바와 같이, 이형지로 마스킹 된 유전성 탄성 중합체에 혼합 필름을 전사한다.

[0023] 유전성 탄성 중합체는 3M사의 VHB 4910 테이프를 이용한다. 해당 중합체를 원형 아크릴 프레임에 반경방향으로 3배의 선변형을 가해 고정한다. 이형지를 이용해 중합체를 마스킹 한 후, 상기 1 제작 방법에서 만들어진 혼합 전극 필름을 붙인다. 테이프의 표면이 끈적하기 때문에 중합체에 붙인 혼합 전극 필름의 뒷면을 살살 긁어주면 전사 된다. 폴리카보네이트 필터가 중합체에 붙어 떨어지지 않을 시에는 에탄올을 몇 방울 떨어뜨려준 후 떼어낸다.

[0024] 그 후, 도 1(c)에 도시된 바와 같이 이형지는 제거한다. 마스킹을 위해 붙였던 이형지를 떼어내면 액추에이터가 완성된다.

[0025] 한편, 도 1(d)는 은 나노 선 네트워크를 CNT 가 전기적, 기계적으로 보강하는 것을 표현한 것이다. 도 2(b)에는 나노 선 네트워크에 탄소 나노 튜브를 추가한 필름이 도시되어 있다.

[0027] 3) 특성화 방법

[0028] Quanta 250 FEG, FEI를 통해 혼합 필름의 형태를 관찰.

[0029] 광학적 투과도는 UV-Vis spectrophotometer (Cary 5000, Agilent Technologies, USA) 를 통해 관찰.

[0030] 면저항은 sourcemeter (2636A, Keithley, USA) 와 digital multimeter (34401A, Agilent Technologies, USA) 를 사용해 4-probe 시스템으로 측정.

[0032] 4) 유전성 탄성 중합체 액추에이터의 액추에이션 실험 방법

[0033] 액추에이터의 두 전극에 DC power supply (PL 3005D, Protek, USA)와 전압 증폭기 (MP-A100, FTLAB, Korea) 를 이용해 높은 전압을 가해준다. 파워 서플라이를 통해 가해지는 인풋 전압은 0부터 10 V까지 10초에 0.5V씩 증가시키며 가해주었으며, 이때 증폭기에 의해 해당 전압은 606배 증폭된다. 전극의 직경 변화는 USB 카메라를 통해 촬영되었다. 각 실험은 전극이 첫 번째 전기과파가 일어날때까지 관찰하였다.

[0036] [실시에]

[0037] 혼합 전극 제작 시, 사용한 은 나노 선은 평균 길이가 35um, 직경이 115nm이었으며 종횡비가 더 큰 은 나노 선을 사용할 시 더 큰 투과도의 전극을 만들 수 있다. 해당 실시예 제작시 사용된 은나노와이어의 종횡비는 304였으며, 큰 종횡비를 가진 은나노선을 사용하면 전극의 투과도가 크게 향상될 것이다. 필터링된 은나노선의 양은 45ug 이고 필터의 면적이 1734mm² 인 것을 통해 필름상의 은나노선 면밀도는 26 mg/m² 인 것을 알 수 있다.

[0039] 카본 나노 튜브 용액은 1, 3, 5, 7 mL 씩 추출하여 사용했고 각 농도마다 각각의 액추에이터를 제작하였다. 이때, 해당 카본 나노 튜브의 양을 초과시켰을 시 전극 내 카본 나노 튜브의 면 밀도는 각각 5, 15, 25, 35 ng/mm² 이다. 아크릴 프레임의 바깥지름은 60mm, 안쪽 지름은 48mm로 레이저 절단기를 이용하여 제작하였다. 이형지 마스크는 직경이 15mm 인 원형 전극을 전사할 수 있게 하였고, 액추에이터 작동 시 전원 공급기와 수월한 연결을 위해 원형에 직사각형 팔이 달린 형태로 제작하였다. 이때, 혼합 전극 필름은 엘라스토머에 완전히 전사된다. 도 1(b)에 도시된 바와 같이, 전원 공급기와 연결 시에는 직사각형 팔에 구리 테이프를 부착하여 연결한다.

[0040] 상기 혼합 필름을 전극으로 이용해 제작된 유전성 탄성 중합체 액추에이터의 전기적 특성은 다음과 같다.

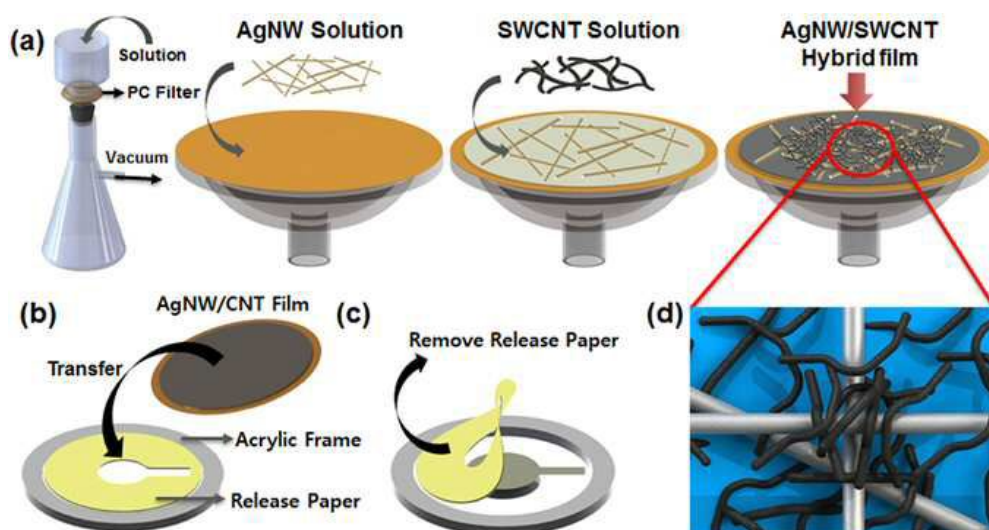
- [0041] 은 나노선 네트워크에 첨가한 카본 나노 튜브의 면 밀도량에 따른 전극의 면저항 및 투과도 변화는 도 3에 도시된 바와 같다.
- [0042] 도 3(a)는 탄소 나노 튜브를 추가하기 전(검정)과 추가한 후(빨강)의 면 밀도량에 따른 전극의 면저항에 대한 그래프이고, 도 3(b)는 은 나노선 네트워크에 첨가한 카본 나노 튜브의 면 밀도량에 따른 광학 투과도의 변화 그래프이다.
- [0043] 도 3(a)에 도시된 바와 같이, 카본 나노 튜브를 첨가하기 전의 은 나노선 전극의 면저항은 $\sim 10^4 \Omega/\text{sq}$ 내외이었으나, 카본 나노 튜브를 첨가했을 시 그 양에 상관없이 면저항이 $\sim$ 수 Ω/sq 대로 크게 감소한 것을 알 수 있다. 이전 연구들과 비교하였을 때, 은나노 네트워크의 저항을 낮추기 위해서는 높은 온도의 열처리, 어닐링, welding 등의 과정이 필요하였으나 본 과정을 통해 제작할 시 그러한 복잡하고 높은 비용의 공정이 필요없음을 알 수 있다. 도 3(a)에 도시된 바와 같이, 카본나노튜브를 극미량($5\text{ng}/\text{mm}^2$)을 넣어도 면저항이 약 3 Ω/sq 로 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 면저항은 매우 적은 양의 탄소 나노 튜브를 첨가로 크게 감소함을 알 수 있다.
- [0044] 도 3(b)에 도시된 바와 같이, 카본 나노 튜브 첨가량이 증가하면 전극의 투과도 감소량은 증가하는 추세를 보이지만, 투과도 변화는 11% 이내로 매우 작은 것을 알 수 있다. 특히, 카본 나노 튜브 첨가량이 5, 15 ng/mm^2 일 때는 투과도 감소량이 1% 이하로 매우 미미한 것을 알 수 있다. 즉, 카본 나노 튜브를 미량 첨가했을 시 투과도 감소는 미미하면서도 전극의 전기 전도성은 크게 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0046] 도 4(a)는 유전성 탄성 중합체 액추에이터의 구성과 구동 도면이다. 탄성중합체에 양단의 전극에 의해 전기장이 가해지면 중합체가 팽창하게 된다.
- [0047] 실제 제작한 액추에이터의 작동 모습은 도 4(b)에 도시된 바와 같다. 차례로 0, 4.9, 5.8 kV를 양단의 전극에 인가해줬으며 각각 0, 131, 146 %의 면적변형률을 보였다. 도 4(b)에 도시된 바와 같이, 실제 제작된 혼합 전극을 이용한 액추에이터의 사진에서, 왼쪽부터 차례대로 변형률이 0, 131, 146 % 이다. 도 4(b)는 실제 제작된 혼합 전극을 이용한 액추에이터의 사진이다.
- [0048] 카본 나노 튜브 첨가량에 따른 변형률의 변화는 도 5에 도시된 바와 같다. 카본 나노 튜브 첨가량이 증가할수록 액추에이터의 최대변형률과 파괴전기장 값이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 카본 나노 튜브 첨가량 증가 시 모든 전기장 값에서의 변형률도 모두 증가하는 것을 알 수 있다. 이때, 전극의 면적변형률은 $S = (A - A_0)/A_0(\%)$ 로 정의 되며 A_0 는 전극의 초기 면적, A는 전극에 고전압이 가해졌을 때 변형된 면적이다.
- [0049] 도 5(a)는 전기장에 따른 액추에이터의 변형률 그래프이다. 도 5(a)에 도시된 바와 같이, 탄소 나노 튜브 첨가량이 증가함에 따라 변형률과 파괴전기장 값이 커진다.
- [0050] 전극에 가해진 전기장 E의 크기는 $E = V \cdot A/(A_0 \cdot t_0)(\text{V}/\text{um})$ 로 정의되며 t_0 는 탄성 중합체의 초기 두께 (0.11mm)이다. 여기에서 CNT 면적 농도를 5에서 35 ng/mm^2 로 증가 시켰을 때 모든 전기장 범위에서 전체적으로 변형률이 증가한 것을 알 수 있다
- [0051] 또한, 도 5(b)에 도시된 바와 같이, 최대 변형률과 50, 65, 80 V/um 의 전기장 하에서의 변형률을 나타내고, 탄소 나노 튜브 첨가량이 증가함에 따라 파괴전기장 값과 최대 변형률 및 각 전기장 값에서의 변형률이 모두 증가함을 알 수 있다. 즉, 최대 변형률이 증가함과 동시에 파괴 전기장 값이 증가함을 알 수 있다.
- [0052] 카본 나노 튜브를 첨가한 후는 전에 비해 최대 변형률이 35 % 증가해 146% 가 되었으며($35\text{ng}/\text{mm}^2$ 넣었을 때), 파괴 전기장 값은 70에서 128 V/um 로 증가했다. 즉, 카본 나노 튜브 첨가에 의해 최대 변형률이 4 배, 파괴 전기장 값이 1.8배로 증가한 것이다.
- [0053] 비교를 위해, 도 7 및 도 8에 도시된 바와 같이, 카본나노튜브 전극과 은나노선 전극의 액추에이터를 만들었으며, 카본나노튜브 전극($35\text{ng}/\text{mm}^2$)의 최대 변형률은 88.5%, 은나노선 전극의 최대변형률은 103% 였다.
- [0054] 도 7은 각 희석 농도에 따른 은나노선 전극을 이용한 액추에이터의 변형률 그래프이다. 도 7에 도시된 바와 같이, 최대 변형률은 약 100 % 이며 최대 파괴 전기장값은 104 V/um 이다. 도 8은 카본 나노 튜브 전극을 이용한

액추에이터의 변형률 그래프이다. 도 8에서, 카본 나노 튜브의 면밀도는 $35\text{ng}/\text{mm}^2$ 이다. 최대 변형률은 89 % 이고 최대 파괴 전기장 값은 $88\text{V}/\mu\text{m}$ 이다.

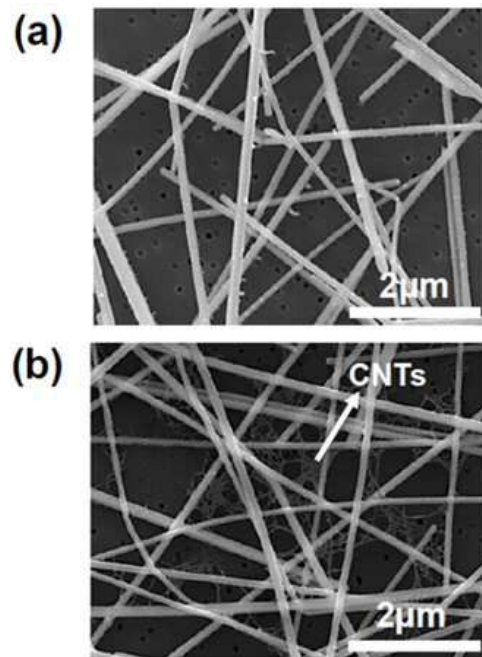
- [0056] 액추에이터의 성능을 향상시키기 위한 혼합 전극에서의 카본 나노 튜브의 주된 역할은 열 및 전기적 응력 분포 효과와 전극의 유효 면적 증가이다. 도 1(d) 및 도 2에서 볼 수 있듯이 카본 나노 튜브는 은 나노선간의 접합을 강화시킨다.
- [0057] 여기서, 카본 나노 튜브는 탄성중합체 내부에 열 및 전기적 응력을 분산시켜 전극에 고전압이 가해질 때 전자의 이동에 의한 응력을 줄이고 열적 전기적 응력을 전극 전체에 보다 균일하게 분포시킴으로써 파괴전기장 값을 증가시킨다.
- [0058] 또한, 카본 나노 튜브 첨가 시 탄성중합체를 실질적으로 덮는 면적이 증가해 중합체에 가해지는 실질적인 전기장 값이 증가되며 더 큰 변형률을 일으키게 된다. 이 두 가지 효과로 인해 액추에이터의 변형률 및 파괴 전기장 값은 증가하게 된다.
- [0059] 이것은 은 나노선에 카본 나노 튜브를 결합시키는 것이 전극의 높은 투과도를 유지시키면서 높은 변형률, 파괴 전기장 값을 가질 수 있는 액추에이터 제작에 결정적임을 알 수 있다.
- [0060] 이러한 효과는 은 나노선의 농도가 매우 높아 카본 나노 튜브를 첨가하기 전에 이미 충분히 전기 전도성이 높을 시에도 유효하다.
- [0061] 도 6(a)에 도시된 바와 같이, 나노선 전극이 이미 충분히 작은 저항을 가지고 있을 때 ($\sim 0.3\Omega/\text{sq}$) 위의 은 나노선 전극의 저항이 큰 경우와 동일하게 카본 나노 튜브를 첨가하면 저항이 더 감소하고 변형률 및 파괴전기장 값이 증가하는 것을 알 수 있다. 첨가하기 전의 최대 변형률은 44%, 파괴전기장 값은 $54\text{ V}/\mu\text{m}$ 이고 첨가 후의 최대 변형률은 91 %, 파괴전기장 값은 $84.3\text{ V}/\mu\text{m}$ 이다. 도 6(a)의 그래프로부터, 은 나노선이 이미 충분히 전도성이 높지만 탄소 나노 튜브를 첨가하면 전도성이 더욱 증가함을 알 수 있다.
- [0062] 그리고, 도 6(b)에 도시된 그래프로부터, 탄소 나노 튜브 첨가에 의해 최대 변형률 및 파괴전기장 값이 여전히 모두 증가함을 알 수 있다. 하지만, 은 나노선의 밀도가 너무 높으면 밀도가 작을 때에 비해 변형률이 전체적으로 매우 작음도 알 수 있다.

도면

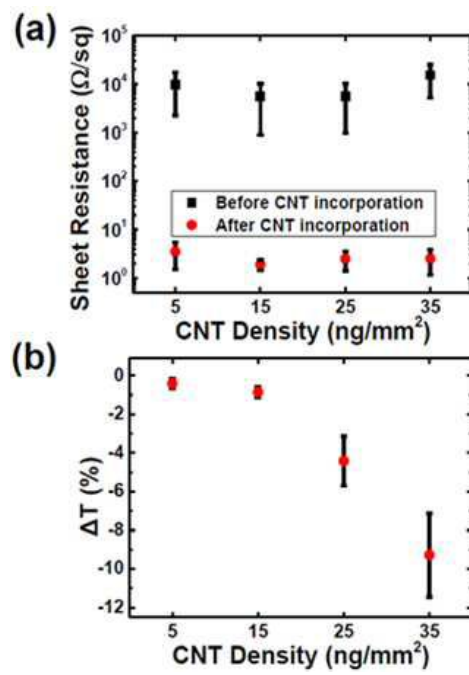
도면1



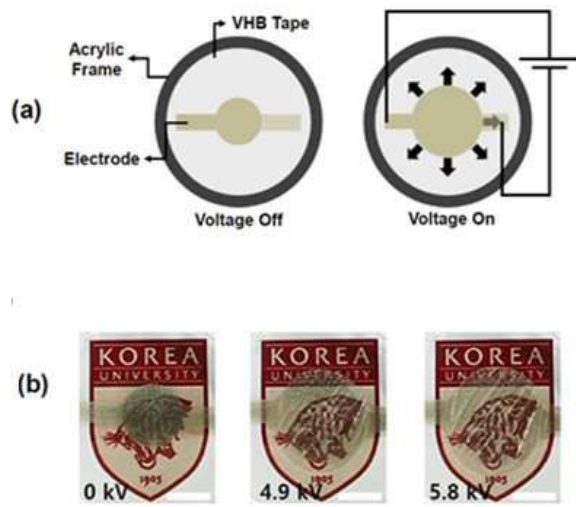
도면2



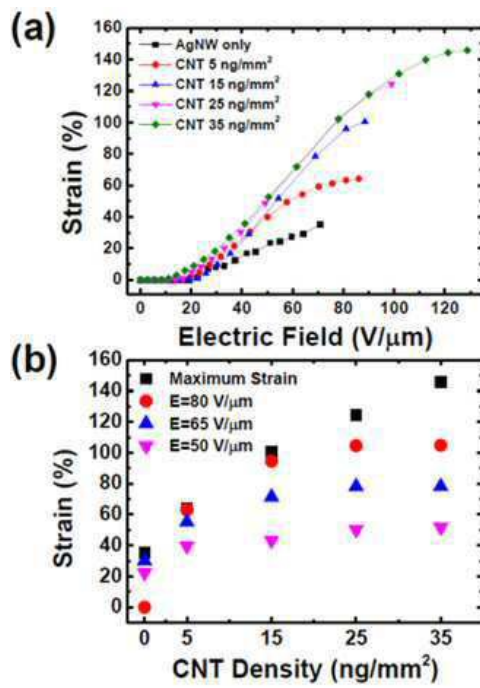
도면3



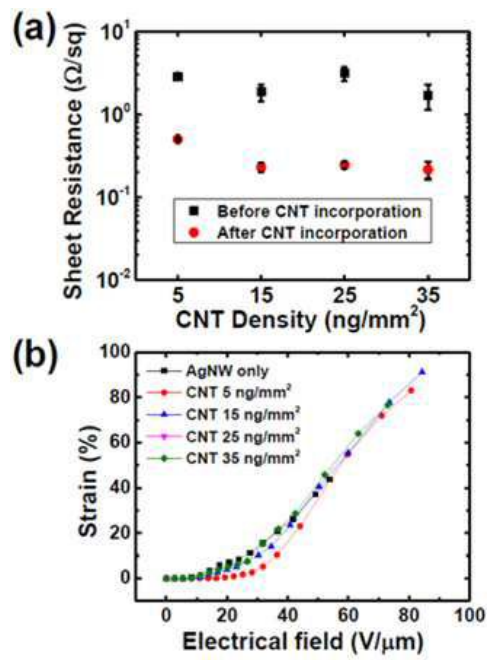
도면4



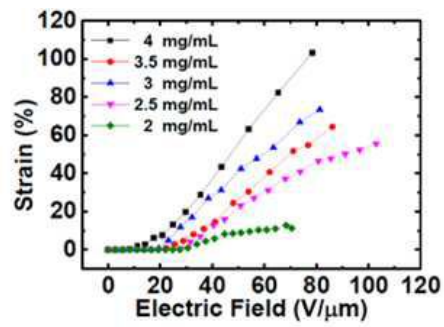
도면5



도면6



도면7



도면8

