



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0130349  
(43) 공개일자 2018년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/52 (2014.01) H01B 1/04 (2006.01)  
H01B 1/12 (2006.01) H01B 1/24 (2006.01)  
H01G 11/84 (2013.01)

(52) CPC특허분류

C09D 11/52 (2013.01)  
H01B 1/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0066340

(22) 출원일자 2017년05월29일

심사청구일자 2017년05월29일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김승욱

서울특별시 노원구 공릉로46길 32, 104동 905호

이희욱

경기도 고양시 일산서구 송산로 420-81

(74) 대리인

정은열

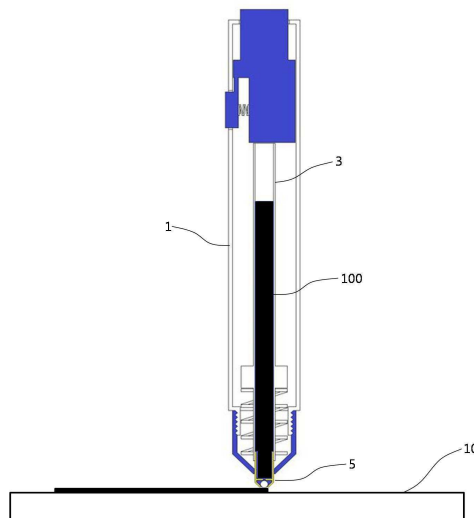
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 전기전도성 잉크, 및 이를 이용한 전기전도성 필름 및 마이크로슈퍼커패시터 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전기전도성 잉크, 및 이를 이용한 전기전도성 필름 및 마이크로슈퍼커패시터 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 전기전도성 잉크는 전기전도성 입자, 전기전도성 폴리머의 모노머, 및 휘발성 용매를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01B 1/125* (2013.01)

*H01B 1/127* (2013.01)

*H01B 1/128* (2013.01)

*H01B 1/24* (2013.01)

*H01G 11/84* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A2A01007321

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 효소 전극 모듈 개발을 통한 친환경 효소 연료전지 및 마이크로 바이오 센서 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전기전도성 입자;  
전기전도성 폴리머의 모노머; 및  
휘발성 용매;  
를 포함하는 전기전도성 잉크.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,  
상기 전기전도성 입자는  
전기전도성 플레이트, 전도성 나노입자, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 전기전도성 잉크.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,  
상기 전기전도성 입자는 그래핀(graphene)인 전기전도성 잉크.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,  
상기 전기전도성 폴리머는  
폴리아세틸렌, 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리티에노티오펜/폴리스티렌설펜산, 폴리티옥시티오펜/폴리스티렌설펜산, 폴리아닐린-고분자 산-콜로이드, PEDOT, PEDOT-고분자 산-콜로이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 전기전도성 잉크.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,  
상기 휘발성 용매는 부틸아세테이트(butyl acetate)인 전기전도성 잉크.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,  
상기 전기전도성 잉크는  
볼펜(ballpoint pen)의 카트리지 내부에 주입되어 사용되고, 상기 카트리지의 팁을 통해 외부로 배출된 상태에서, 상기 휘발성 용매가 증발하면서, 기판에 흡착되는 전기전도성 잉크.

#### 청구항 7

- (a) 청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 따른 전기전도성 잉크가 카트리지에 주입된 볼펜(ballpoint pen)을 준비하는 단계;
  - (b) 상기 볼펜을 이용해, 기관 상에, 상기 전기전도성 잉크로 소정의 형상의 필름을 형성하는 단계; 및
  - (c) 상기 필름으로 형성된 상기 전기전도성 잉크 내의 모노머를 전기전도성 폴리머로 중합시키는 단계;
- 를 포함하는 전기전도성 필름 제조방법.

#### 청구항 8

청구항 7에 있어서,  
상기 (a) 단계와 상기 (b) 단계 사이에, 상기 필름의 아웃라인(outline)을 인쇄하는 단계; 및  
상기 (c) 단계 이후에, 상기 아웃라인을 제거하는 단계;  
를 더 포함하는 전기전도성 필름 제조방법.

#### 청구항 9

청구항 7에 있어서,  
상기 (c) 단계는  
산화제를 상기 필름에 도포하여, 상기 모노머를 상기 폴리머로 중합하는 전기전도성 필름 제조방법.

#### 청구항 10

청구항 7에 있어서,  
상기 (b) 단계, 및 상기 (c) 단계를 순차적으로 반복하여, 다층 구조의 필름을 형성하는 전기전도성 필름 제조방법.

#### 청구항 11

청구항 7에 있어서,  
상기 기관은 플렉시블(flexible) 기관인 전기전도성 필름 제조방법.

#### 청구항 12

- (a) 청구항 7 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 따라, 전기전도성 필름으로 전극소자를 제조하는 단계; 및
  - (b) 상기 전극소자 상에 겔 전해질을 도포하는 단계;
- 를 포함하는 마이크로슈퍼커패시터 제조방법.

#### 청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 겔 전해질은  $H_2SO_4$ , 및 PVA를 포함하는 마이크로슈퍼커패시터 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 본 발명은 전기전도성 잉크, 및 이를 이용한 전기전도성 필름 및 마이크로슈퍼커패시터 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 볼펜에 적용 가능한 전기전도성 잉크, 이를 이용해 펜 리스그래피 방식으로 패터닝되어 형성되는 전기전도성 필름의 제조방법, 및 상기 전기전도성 필름이 전극소자로 제공되어 다양한 전자기기의 전력 공급원으로 사용되는 마이크로슈퍼커패시터의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0003] 최근 들어 친환경 전자자동차, 노트북, 컴퓨터 등 다양한 전자 기기의 발달로 인해 보다 고성능을 가지는 에너지 저장 장치에 대한 개발의 필요성이 대두 되고 급성장을 보이고 있는 추세이다. 현재 에너지 저장 장치에 대표적으로 적용되고 있는 것은 이차전지와 슈퍼커패시터이다.
- [0004] 그 중, 슈퍼커패시터는 에너지를 저장한 후, 높은 전류를 순간적으로 빠르게 방출하기 때문에 높은 출력밀도를 가지며, 전해질 이온이 전극 표면에 흡착과 탈착을 하면서 충전과 방전이 이루어지므로 급속 충/방전이 가능하다. 또한 충/방전을 여러 번 반복하여도 그 성능이 유지되는 점에서 반영구적으로 사용할 수 있다는 장점이 있다. 슈퍼커패시터에 관하여는 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 개시된 것과 같이 다양한 형태가 제안되고 있다.
- [0005] 최근에는, 슈퍼커패시터의 성능 향상을 위해 손가락이 깎지 끼고 있는 모양처럼 전극을 제작한 평면형 마이크로슈퍼커패시터가 개발되었다. 이러한 마이크로슈퍼커패시터의 전극은 이온들의 확산이 효과적으로 이루어지게 하여, 평면상에서 내부저항을 최소한으로 유지할 수 있게 한다.
- [0006] 마이크로슈퍼커패시터는 기본적으로 집전체, 전극층, 및 전해질층으로 구성되는데, 전극 및 활성물질로는 높은 전기전도성과 표면/부피비를 가지는 그래핀이 널리 사용되고 있다. 그러나 그래핀 기반의 마이크로슈퍼커패시터는 제조공정이 복잡하고 고비용이 소모되는 문제가 있다. 또한, 마이크로슈퍼커패시터의 집전체 및 전극층을 각기 따로 사용할 경우, 비용 및 시간, 출력 및 에너지 밀도 등의 효율성과 성능이 크게 떨어진다.
- [0007] 이에, 종래 마이크로슈퍼커패시터의 문제점을 해결하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) KR 10-2012-0032286 A

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 볼펜에 주입되어 펜 리스그래피 방식으로 기판에 전도성 필름을 패터닝할 수 있는 전기전도성 잉크를 제공하고자 하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 측면은 상기 전기전도성 잉크 내의 모노머를 중합하여 집전체와 전극층으로 사용 가능한 전극소자를 구현하고, 이에 고체전해질을 공급하여 마이크로슈퍼커패시터를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

## 과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명에 따른 전기전도성 잉크는 전기전도성 입자; 전기전도성 폴리머의 모노머; 및 휘발성 용매;를 포함한다.
- [0015] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 잉크에 있어서, 상기 전기전도성 입자는 전기전도성 플레이크, 전도성 나노 입자, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함한다.
- [0016] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 잉크에 있어서, 상기 전기전도성 입자는 그래핀(graphene)이다.
- [0017] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 잉크에 있어서, 상기 전기전도성 폴리머는 폴리아세틸렌, 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리티에노티오펜/폴리스티렌설포산, 폴리디옥시티오펜/폴리스티렌설포산, 폴리아닐린-고분자 산-콜로이드, PEDOT, PEDOT-고분자 산-콜로이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함한다.
- [0018] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 잉크에 있어서, 상기 휘발성 용매는 부틸아세테이트(butyl acetate)이다.
- [0019] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 잉크에 있어서, 상기 전기전도성 잉크는 볼펜(ballpoint pen)의 카트리지 내부에 주입되어 사용되고, 상기 카트리지의 팁을 통해 외부로 배출된 상태에서, 상기 휘발성 용매가 증발하면서, 기관에 흡착된다.
- [0020] 한편, 본 발명에 따른 전기전도성 필름 제조방법은 (a) 전기전도성 잉크가 카트리지에 주입된 볼펜(ballpoint pen)을 준비하는 단계; b) 상기 볼펜을 이용해, 기관 상에, 상기 전기전도성 잉크로 소정의 형상의 필름을 형성하는 단계; 및 c) 상기 필름으로 형성된 상기 전기전도성 잉크 내의 모노머를 전기전도성 폴리머로 중합시키는 단계;를 포함한다.
- [0021] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 필름의 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계와 상기 (b) 단계 사이에, 상기 필름의 아웃라인(outline)을 인쇄하는 단계; 및 기 (c) 단계 이후에, 상기 아웃라인을 제거하는 단계;를 더 포함한다.
- [0022] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 필름의 제조방법에 있어서, 상기 (c) 단계는 화제를 상기 필름에 도포하여, 상기 모노머를 상기 폴리머로 중합한다.
- [0023] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 필름의 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계, 및 상기 (c) 단계를 순차적으로 반복하여, 다층 구조의 필름을 형성한다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 전기전도성 필름의 제조방법에 있어서, 상기 기관은 플렉시블(flexible) 기관이다.
- [0025] 한편, 본 발명에 따른 마이크로슈퍼커패시터 제조방법은 (a) 전기전도성 필름으로 전극소자를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 전극소자 상에 겔 전해질을 도포하는 단계;를 포함한다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따른 마이크로슈퍼커패시터에 있어서, 상기 겔 전해질은  $H_2SO_4$ , 및 PVA를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.
- [0029] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

## 발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따르면, 전기전도성 잉크를 통상의 볼펜에 주입하여 펜 리소그래피 방식으로 전도성 필름을 형성하고, 그 전도성 필름이 마이크로슈퍼커패시터의 집전체 및 전극층으로 사용 가능한 전극소자로 제공되어, 단순공정으로 저렴하게 마이크로슈퍼커패시터를 제조할 수 있다. 또한, 집전체 및 전극층이 별도 형성되지 않고 통합적으로 생성되므로, 마이크로슈퍼커패시터의 출력 및 에너지 밀도 등과 같은 효율성과 성능이 제고된다.

[0033] 나아가, 전기전도성 잉크에 의해 유연성을 가지는 플렉시블 기판 상에 전극소자 및 마이크로슈퍼커패시터가 구현됨으로써, 웨어러블 디바이스 또는 센서 시스템 등과 같이 유연하고 평판형의 소형 전원공급장치가 필요한 다양한 전자기기 분야에 활용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전기전도성 잉크가 카트리지에 주입된 볼펜의 단면도이다.  
 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전기전도성 필름 제조방법을 나타내는 공정도이다.  
 도 3a는 본 발명의 실시예에 따른 전극소자 및 마이크로슈퍼커패시터 제조방법을 나타내는 공정도이다.  
 도 3b는 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 전극소자 및 마이크로슈퍼커패시터의 사진이다.  
 도 4 내지 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 전기전도성 잉크 및 전극소자의 화학적 성분 분석 및 물리적 특성을 나타내는 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 그래프이다.  
 도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따른 다층 전극소자의 성능을 나타내는 그래프이다.  
 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 마이크로슈퍼커패시터의 성능을 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0038] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0040] 본 발명의 실시예에 따른 전기전도성 잉크는 전기전도성 입자, 전기전도성 폴리머의 모노머, 및 휘발성 용매를 포함한다.

[0042] 본 발명에 따른 전기전도성 잉크는 전기전도성 입자, 및 전기전도성 폴리머의 모노머가 휘발성 용매에 분산된 상태로 존재하고, 기판 상(on)에서 휘발성 용매가 증발되면, 기판 위에 전기전도성 입자 및 전기전도성 폴리머의 모노머가 흡착되어 전기전도성 필름을 형성하게 된다. 이러한 전기전도성 잉크는 전기전도성 입자에 의해 전기전도도를 가지는데, 기판에 흡착된 후 모노머가 전기전도성 폴리머로 중합됨에 따라 더욱더 우수한 전기전도도를 확보하게 된다. 따라서, 전기전도도가 요구되는 소자 제작에 본 발명에 따른 전기전도성 잉크가 적용할 수 있다. 이하에서는 본 발명에 따른 전기전도성 잉크의 조성물에 대해 자세히 설명한다.

[0044] 우선, 전기전도성 입자는 전기화학적으로 안정적이고 높은 전기전도성을 요하기 때문에, 예를 들어 탄소나노튜브, 그래핀 등을 사용할 수 있다. 특히, 그래핀은 구리보다 100배 이상 전기가 잘 통하고, 반도체로 쓰이는 실리콘보다 빠른 전자 이동성을 가지므로, 전기전도성 입자로서 적합하다. 또한, 그래핀은 투명하고 신축성도 뛰어나기 때문에 유연성 있는 플렉시블(flexible) 기판에 적용되어 유연한 전기소자 제작에도 활용 가능하다. 다만, 전기전도성 입자가 반드시 그래핀에 한정되어야 하는 것은 아니다.

[0045] 따라서, 전기전도성 입자는 전기전도성 플레이크, 전도성 나노입자, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수도 있다.

[0046] 여기서, 전기전도성 플레이크로서, 예를 들어 그래핀 플레이크를 사용할 수 있다. 그래핀의 크기는 나노미터 정

도로 매우 얇아서, 전기전도성 플레이크의 크기는 수십에서 수백 나노미터일 수 있다. 다만, 그 크기에 특별한 제한을 두는 것은 아니다.

[0047] 한편, 전도성 나노입자는 나노크기의 전도성 입자로서, 구형, 로드형, 튜브형, 불규칙하고 각진 형태 등으로 다양하게 형성될 수 있고, 전기전도성 플레이크와 전도성 나노입자를 혼합하여 사용하는 경우에는 적절한 함량비를 선택하는데, 그 함량비가 특별히 한정되는 것은 아니고, 종류와 사용 조건을 고려하여 정할 수 있다.

[0048] 이러한 전기전도성 플레이크와 전도성 나노입자를 포함하는 전기전도성 입자로는, 예를 들어, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 및 Au 로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 사용할 수 있다.

[0050] 한편, 본 발명에 따른 전기전도성 잉크에는 전기전도성 입자 이외에, 전기전도성 폴리머의 모노머가 함유된다.

[0051] 전기전도성 폴리머의 모노머는 전기가 잘 통하는 고형의 고분자를 이루는 단량체이다. 여기서, 모노머는 그 자체로서는 전기전도성이 없지만, 폴리머로 중합되는 경우에 전기전도성 잉크에 전도성을 부여한다. 전기전도성 폴리머는 금속 입자에 비해 원재료가 저렴하고, 경량이면서도 유연성이 크기 때문에 다양한 전기소자에 응용될 수 있다.

[0052] 이러한 전기전도성 폴리머로는, 예를 들어 폴리아세틸렌, 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리티오펜/폴리스티렌설포산, 폴리디옥시티오펜/폴리스티렌설포산, 폴리아닐린-고분자 산-콜로이드, PEDOT, PEDOT-고분자 산-콜로이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 특히, PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene))는 높은 내열성 및 전도성을 가지고, 매우 우수한 코팅 평활도/균일도 그리고 높은 투명도를 얻을 수 있으므로, 바람직한 소재에 해당한다. 다만, 본 발명에 따른 전기전도성 폴리머가 반드시 PEDOT를 포함한 상기 폴리머에 한정되는 것은 아니고, 전기전도성을 가지는 한 그 종류가 제한되지 않는다.

[0053] 한편, 본 발명에 따른 전기전도성 잉크에 함유되는 것은 상술한 전기전도성 폴리머 그 자체가 아니고, 모노머를 사용한다. 따라서, PEDOT를 전도성 소자에 적용하고자 하는 경우, 전기전도성 잉크에는 EDOT가 함유되고, 기관에 전기전도성 입자와 함께 흡착된 EDOT를 PEDOT로 중합한다. 따라서, 본 발명에 따른 전기전도성 잉크에 의해 형성되는 전기전도성 필름은 전기전도성 입자와 폴리머에 의해 우수한 전기전도성을 가지게 된다.

[0055] 본 발명에 따른 전기전도성 잉크에 있어서, 상기 전기전도성 입자 및 모노머는 휘발성 용매에 분산된 상태로 존재하게 된다. 여기서, 휘발성 용매는 전기전도성 잉크의 점도 및 물성 등을 조절하기 위한 것으로, 상기 모노머와 잘 혼합될 수 있는 것이어야 한다. 또한, 전기전도성 잉크가 기관에 도포되는 경우에 상온에서도 건조될 수 있을 정도의 휘발성을 가져야 한다. 이러한 성질을 가지는 휘발성 용매로는, 부틸아세테이트(butyl acetate)가 적합하다. 다만, 그 휘발성 용매가 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 모노머와 혼합되고 휘발성을 가지는 한 모든 공지의 용제를 포함한다.

[0057] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전기전도성 잉크가 카트리지에 주입된 볼펜의 단면도이다.

[0058] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 전기전도성 잉크(100)는 볼펜(ballpoint pen, 1) 주입되어 사용될 수 있다. 볼펜(1)의 카트리지(cartridge, 3) 내에 전기전도성 잉크(100)가 주입되고, 카트리지(3)의 팁(5)에 장착된 볼 베어링이 돌아가면서 전기전도성 잉크(100)가 기관(10)에 묻어나는 형태로 외부로 배출된다. 이때, 배출된 전기전도성 잉크(100)의 휘발성 용매가 증발하면서, 기관(10)에 전기전도성 입자 및 모노머가 흡착되어, 전기전도성 입자/모노머 층(layer)이 형성된다. 여기서, 전기전도성 입자/모노머 층은 층상자기조립법(layer-by-layer assembly)에 의해 형성된다. 이후에, 모노머가 중합되면, 최종적으로는 전기전도성 입자/폴리머 층이 형성되고, 그 층이 전기전도성 필름이 된다.

[0060] 이하에서는 본 발명에 따른 전기전도성 잉크를 이용하여 전기전도성 필름을 제조하고, 이를 전극소자로 사용하여 마이크로슈퍼커패시터를 제조하는 방법에 대해서 자세하게 설명한다.

- [0061] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전기전도성 필름 제조방법을 나타내는 공정도이고, 도 3a는 본 발명의 실시예에 따른 전극소자 및 마이크로슈퍼커패시터 제조방법을 나타내는 공정도이며, 도 3b는 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 전극소자 및 마이크로슈퍼커패시터의 사진이다.
- [0062] 도 2 내지 도 3b에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 전기전도성 필름 제조방법은 (a) 상술한 전기전도성 잉크가 카트리지에 주입된 볼펜(ballpoint pen)을 준비하는 단계(S100), (b) 볼펜을 이용해, 기판 상에, 전기전도성 잉크로 소정의 형상의 필름을 형성하는 단계(S200), 및 (c) 필름으로 형성된 전기전도성 잉크 내의 모노머를 전기전도성 폴리머로 중합시키는 단계(S300) 포함한다.
- [0064] 본 발명에 따른 전기전도성 필름은 상술한 전기전도성 잉크를 볼펜에 주입하여, 펜 리소그래피(pen-lithography) 방식으로 제조된다. 전기전도성 잉크에 대해서는 상술하였는바, 중복되는 설명은 생략하거나 간단하게만 기술한다. 또한, 도 3a 내지 도 3b에서 전기전도성 잉크는 그래핀 및 EDOT을 함유한 것으로 도시되었지만, 그 조성물이 반드시 이에 한정되어야 하는 것은 아니다.
- [0066] 본 발명에 따른 전기전도성 필름은 하기의 방법에 따라 제조된다.
- [0067] 우선, 전기전도성 잉크가 카트리지에 주입된 볼펜을 준비한다(S100). 휘발성 용매에 전기전도성 입자, 및 전기전도성 폴리머의 모노머를 분산시켜 전기전도성 잉크를 제조하고, 이렇게 제조된 전기전도성 잉크를 통상적인 볼펜의 카트리지에 주입함으로써, 펜 리소그래피에 이용할 볼펜을 준비할 수 있다.
- [0069] 볼펜이 준비되면, 펜 리소그래피 방식에 따라, 기판 상에 전기전도성 잉크로 소정의 형상을 갖는 필름을 형성한다(S200). 이때의 필름은 전기전도성 잉크의 조성물 중 휘발성 용매가 증발하고, 층상자기조립법(layer-by-layer assembly)에 따라 전기전도성 입자(그래핀)/모노머(EDOT) 층의 구조로 형성된다.
- [0070] 여기서, 기판은 표면에 필름이 증착되는 대상체로서, 플렉시블(flexible) 기판을 사용할 수 있다. 이때, 플렉시블 기판은 폴리머 기판으로서, 예를 들어, 폴리에테르술폰(PES), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI), 및 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN)으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있다. 다만, 기판이 반드시 플렉시블 기판에 한정되는 것도 아니므로, 글라스(glass), 실리콘(Si) 등으로 제조되어도 무방하다.
- [0072] 이때, 필름이 정교하게 형성되도록, 먼저 필름의 아웃라인(outline)을 인쇄한 후에, 그 아웃라인 내에 전기전도성 잉크를 칠하는 방식으로 필름을 형성할 수도 있다. 여기서, 아웃라인은 일반 프린터를 이용하여 인쇄되고, 그 프린트 잉크는 후속하는 폴리머 중합단계(S300) 이후에, 아세톤이나 THF 용매를 이용하여 제거될 수 있다.
- [0074] 기판 상에 전기전도성 입자(그래핀)/모노머(EDOT) 층의 필름이 형성된 다음에는, 필름 내의 모노머를 폴리머로 중합시킨다(S300). 이때의 중합반응은 산화제를 이용한 화학적 중합 방식으로, 산화제를 필름에 도포하여 그 모노머를 폴리머로 중합시킬 수 있다. 이로써, 최종적으로 전기전도성 입자(그래핀)/폴리머(PEDOT) 층의 구조로 이루어진 전기전도성 필름이 제조된다. 한편, 산화제는 전기전도성 폴리머의 중합반응을 유도할 수 있는 한 특별히 한정되지 않고, 이의 구체적인 예로는  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3$  등의 철(III)로 이루어진 염을 비롯하여 철(III)-무기산 염 및, 철(III)-톨루엔설퍼네이트, 철(III)-캠퍼설퍼네이트등의 철(III)-유기산 염이 있으며, 암모늄퍼설페이트  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ , 나트륨퍼설페이트  $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ , 포타슘퍼설페이트  $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 등의 퍼설페이트, 알칼리퍼보레이트, 포타슘 퍼망가네이트, 포타슘디크로메이트, 구리염, 과산화수소 등이 사용될 수 있다.
- [0076] 한편, 전기전도성 필름은 전기전도성 입자(그래핀)/폴리머(PEDOT) 층이 중첩적으로 배치되는 다층 구조로 제작할 수도 있다. 구체적으로, 상기 필름 형성단계(S200)와 중합단계(S300)를 순차적으로 반복 실행하여 다층 구조의 필름을 구현할 수 있다. 즉, 상술한 공정에 따라 전기전도성 입자(그래핀)/폴리머(PEDOT) 층(layer 1)을 형

성하고, 그 layer 1 위에, 전기전도성 잉크로 전기전도성 입자(그래핀)/모노머(EDOT) 층을 형성한 후 그 모노머를 중합하여 전기전도성 입자(그래핀)/폴리머(PEDOT) 층(layer 2)을 중첩하는 것이다. 이러한 방식에 따라 n층의 전기전도성 입자(그래핀)/폴리머(PEDOT)가 중첩된 필름을 형성할 수 있다.

[0078] 이렇게 제조된 전기전도성 필름은 다양한 전자소자에 적용 가능한데, 그 일례로 마이크로슈퍼커패시터를 제조할 수 있다. 일반적으로, 마이크로슈퍼커패시터는 집전체, 전극층, 및 전해질층으로 구성되는데, 본 발명에 따른 전기전도성 필름은 집전체와 전극층을 동시에 형성하는 전극소자로 사용될 수 있다.

[0079] 따라서, 상술한 방식에 따라 기판 상에 전기전도성 필름으로 전극소자를 형성한 다음에, 그 전극소자 상에 겔 전해질을 도포함으로써, 마이크로슈퍼커패시터를 제조할 수 있다. 이때, 플렉시블 기판을 사용함으로써, 유연한 마이크로슈퍼커패시터를 제조할 수 있다.

[0081] 종합적으로, 본 발명에 따르면, 전기전도성 잉크를 통상의 볼펜에 주입하여 펜 리소그래피 방식으로 전도성 필름을 형성하고, 그 전도성 필름이 마이크로슈퍼커패시터의 집전체 및 전극층으로 사용 가능한 전극소자로 제공되어, 단순공정으로 저렴하게 마이크로슈퍼커패시터를 제조할 수 있다. 또한, 집전체 및 전극층이 별도 형성되지 않고 통합적으로 생성되므로, 마이크로슈퍼커패시터의 출력 및 에너지 밀도 등과 같은 효율성과 성능이 제고된다.

[0082] 나아가, 전기전도성 잉크에 의해 유연성을 가지는 플렉시블 기판 상에 전극소자 및 마이크로슈퍼커패시터가 구현됨으로써, 웨어러블 디바이스 또는 센서 시스템 등과 같이 유연하고 평판형의 소형 전원공급장치가 필요한 다양한 전자기기 분야에 활용될 수 있다.

[0084] 이하에서는 구체적인 실시예 및 평가예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0085] 실시예 1: 전기전도성 잉크 제조

[0086] 그래핀 플레이크를 부틸아세테이트 용매에 약 15 wt%를 섞은 후, EDOT 용액을 50  $\mu\text{l}/\text{ml}$ 를 넣고, 1시간 동안 초음파로 분산시켜 전기전도성 잉크를 제조하였다.

[0088] 실시예 2: 전기전도성 필름 제조

[0089] 시중에서 1mm의 롤-볼 형태의 볼펜을 구입하고, 그 볼펜의 카트리리지 내에 실시예 1에서 제조된 전기전도성 잉크를 주입하여, 펜 리소그래피에 사용 가능한 볼펜을 준비하였다. 그리고 PET 기판 상에 일반 프린터를 이용하여 전극 패턴의 아웃라인을 인쇄한 후, 볼펜을 이용해 패턴 모양대로 그래핀/EDOT 나노 혼합물로 전극 패턴을 형성하였다. 그 다음에,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  3.5 g을 5 ml의 3차 증류수에 녹인 용액을 그 전극 패턴 위에 뿌린 후, 1시간 동안 두었다. 그 과정에서 EDOT 모노머가 PEDOT 폴리머로 중합된다. 마지막으로, 에탄올로 세척한 후에 상온에서 30분 동안 건조시키고, 아세톤으로 아웃라인을 구성하는 프린트 잉크를 제거하여, 다중벽 그래핀/PEDOT 층의 전극 패턴을 가지는 전기전도성 필름을 제조하였다.

[0090] 한편, 패턴 형성 및 중합 과정을 각각 2회 및 3회 반복하여, 2층 구조의 전기전도성 필름과 3층 구조의 전기전도성 필름을 제조하였다.

[0092] 실시예 3: 마이크로슈퍼커패시터 제조

[0093] 상기 실시예 2에서 제조된 전극 패턴의 전기전도성 필름에 고체 전해질을 공급하여 마이크로슈퍼커패시터를 제조하였다. 여기서, 고체전해질은  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ 를 사용했는데, PVA 3 g을 3차 증류수 30 ml에 넣고, 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 용해시킨 후에,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 g을 첨가하여 제조하였다. 이렇게 제조된 겔 전해질을 전기전도성 필름에 뿌리고 12시간 동안 방치하여 최종적으로 마이크로슈퍼커패시터를 제조하였다.

- [0095] 평가예 1: 전기전도성 잉크 및 전기전도성 필름의 화학적·물리적 평가
- [0096] 도 4 내지 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 전기전도성 잉크 및 전극소자의 화학적 성분 분석 및 물리적 특성을 나타내는 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 그래프이다. 하기 평가예 1에서 사용된 전기전도성 필름은 실시예 2에 의해 제조된 전극 패턴의 그래핀/PEDOT 나노 혼합물 전기전도성 필름이다.
- [0097] 도 4의 (a) 내지 (e)는 전기전도성 필름을, 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 측정하여 표면 및 단면에 그래핀 플레이크가 증착되고, PEDOT의 중합에 따른 입자들(약~30nm)이 그래핀 플레이크를 따라 배열된 것을 확인하였다.
- [0098] 도 4의 (f)는 다층으로 전기전도성 필름이 형성되었을 때, 각각의 그래핀/PEDOT의 두께를  $\alpha$ -step으로 측정한 결과, 단층 구조의 전기전도성 필름(1 layer)은  $9.3 \pm 2.6 \mu\text{m}$ , 2층 구조의 전기전도성 필름(2 layer)은  $14.6 \pm 4.2 \mu\text{m}$ , 3층 구조의 전기전도성 필름(3 layer)은  $20.7 \pm 4.4 \mu\text{m}$  으로 나타났다.
- [0099] 도 4의 (g)는 다층 구조에 따른 전기전도성 비교를 위하여 면저항 측정기로 그 면저항성을 측정하였다, 그 결과, 초기 그래핀 플레이크는  $14.8 \pm 0.6 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ , 1 layer는  $118 \pm 25 \Omega/\text{sq}$ , 2 layer는  $24 \pm 3 \Omega/\text{sq}$ , 3 layer는  $15 \pm 2 \Omega/\text{sq}$ 이었다. 이로써, 전기전도성 필름이 다층으로 형성됨에 따라서 저항이 감소하여 전기전도성이 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0101] 도 5의 (a)에서는 그래핀/PEDOT의 표면 구성요소를 확인하기 위하여 EDX(energy-dispersive X-ray spectroscopy) mapping 표면 분석을 통해 각 요소 성분 분석과 그 성분에 따라 색의 변화를 주었을 때, C, S, O, Cl이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0102] 도 5의 (b) 내지 (c)는 그래핀 플레이크, 그래핀/EDOT, 그래핀/PEDOT 각각의 존재 및 PEDOT의 중합 여부를 확인하였는데, Raman 스펙트럼 분석을 통해 532nm 파장에서 각 성분들의 파장에서 검출되는 것을 확인할 수 있었으며, PEDOT 고분자 중합 구조 사슬이 형성된 것도 확인하였다.
- [0103] 도 5의 (d) 내지 (f)에서는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)을 이용하여 그래핀/PEDOT의 전체 구성 성분이 C :  $60.3 \pm 0.3\%$ , O :  $33.9 \pm 0.7 \%$ , and S :  $5.8 \pm 0.7\%$ 인 것을 확인할 수 있고, 주요 성분인 C 1s의 결합 에너지는 293 - 280 eV, S 2p의 결합 에너지는 175 - 159 eV, O 1s의 결합에너지는 540 - 525 eV인 것을 확인할 수 있었다.
- [0105] 평가예 2: 마이크로슈퍼커패시터의 성능 평가
- [0106] 도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따른 다층 전극소자의 성능을 나타내는 그래프이고, 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 마이크로슈퍼커패시터의 성능을 나타내는 그래프이다. 본 평가예 2에서는 실시예 2에서 제조된 단층 및 다층 구조의 전극소자를 포함하고, 실시예 3에 따라 제조된 마이크로슈퍼커패시터를 사용했다.
- [0107] 도 6의 (a)에서는 1, 2, 및 3 layer의 단층 및 다층 구조의 전극소자로 각각 구성된 마이크로슈퍼커패시터에 대해 측정한 순환볼타모그램(Cyclic voltammogram)의 0 - 1.2 V 범위에서의 50 mV/s 실제 데이터이다.
- [0108] 도 6의 (b)는 1, 2, 및 3 layer의 단층 및 다층 구조의 전극소자로 각각 구성된 마이크로슈퍼커패시터에 대해 측정한 충방전 (charge-discharge curve)의 0 - 1.2 V 범위상에서  $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 실제 데이터이다.
- [0109] 도 6의 (c)는 1, 2, 및 3 layer의 단층 및 다층 구조의 전극소자로 각각 구성된 마이크로슈퍼커패시터에 대해 측정한 부피당 용량을 나타내는 그래프로, 각각의 마이크로슈퍼커패시터는 면적당 1 layer의 경우는  $1.63 \text{ mF}/\text{cm}^2$ , 2 layer의 경우는  $6.73 \text{ mF}/\text{cm}^2$ , 3 layer의 경우는  $15.3 \text{ mF}/\text{cm}^2$  용량을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0110] 도 6의 (d)는 1, 2, 및 3 layer의 단층 및 다층 구조의 전극소자로 각각 구성된 마이크로슈퍼커패시터를 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy)으로 분석한 결과로서, 1 layer의 경우는 61  $\Omega$ , 2 layer의 경우는 63  $\Omega$ , 3 layer의 경우는 64  $\Omega$ 을 갖는다.
- [0112] 도 7의 (a)는 마이크로슈퍼커패시터에 대해 측정한 순환볼타모그램(Cyclic voltammogram)의 0 - 1.2 V 범위상에

서 1-100 mV/s의 실제 데이터이다.

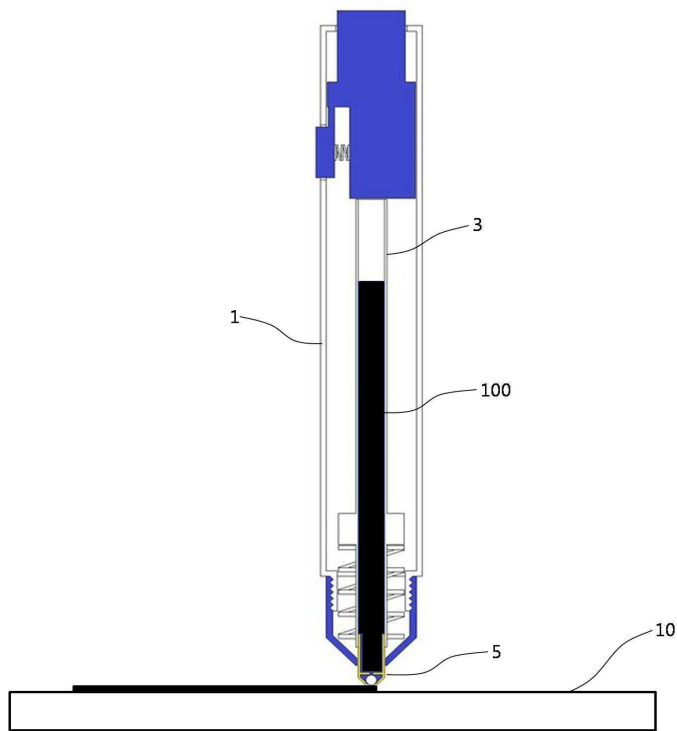
- [0113] 도 7의 (b)는 마이크로슈퍼커패시터를 이용하여 측정한 충방전 (charge-discharge curve)의 0 - 1.2 V 범위상에서  $0.02 \text{ A/cm}^3$  -  $0.2 \text{ A/cm}^3$ 의 실제 데이터이다.
- [0114] 도 7의 (c)는 마이크로슈퍼커패시터를 이용하여 측정한 부피당 용량을 나타내는 그래프로, 마이크로슈퍼커패시터는 부피당 3 layer의 경우에  $7.7 \text{ F/cm}^3$  용량을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0115] 도 7의 (d)는 충방전 횟수에 따른 마이크로슈퍼커패시터의 용량 변화를 나타내는 그래프로, 약 2500번의 충방전이 반복된 이후에도 마이크로슈퍼커패시터가 최초 용량의 81% 수준을 유지함을 확인할 수 있으며, 이를 통해 본 실시예에 따른 마이크로슈퍼커패시터가 높은 안정성(내구성 또는 반복재현성)을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0116] 도 7의 (e)는 마이크로슈퍼커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도의 관계를 단위부피로 표시한 라곤플롯(Ragone plot)을 나타내는 그래프로, 본 실시예에 따른 마이크로슈퍼커패시터가 높은 전압 범위를 가지며, 이를 통해 에너지 밀도 및 출력 밀도가 향상됨을 확인할 수 있다.
- [0118] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.
- [0120] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

### 부호의 설명

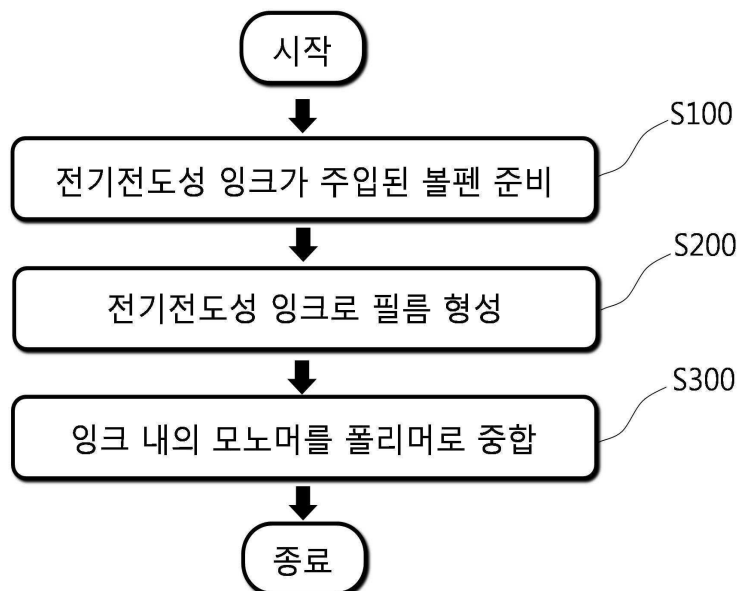
- [0122] 1: 볼펜            3: 카트리지
- 5: 팁            10: 기관
- 100: 전기전도성 잉크

도면

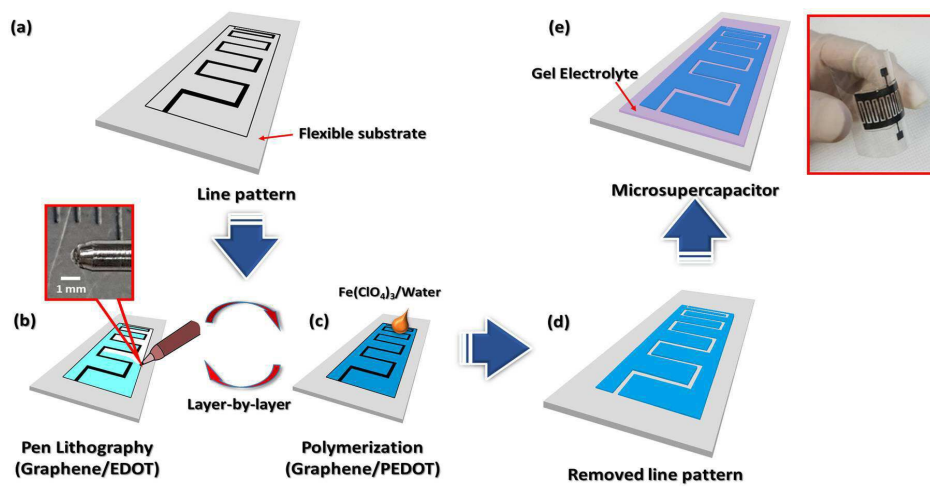
도면1



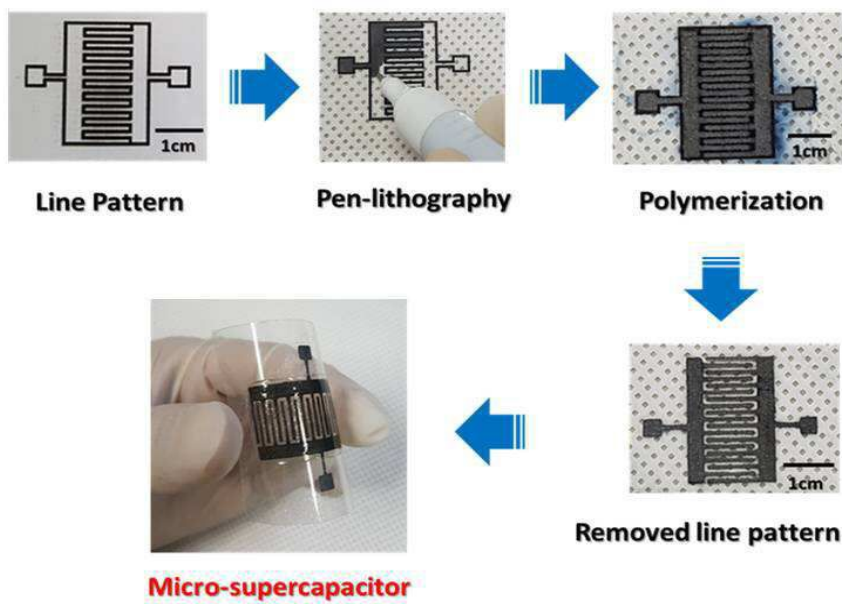
도면2



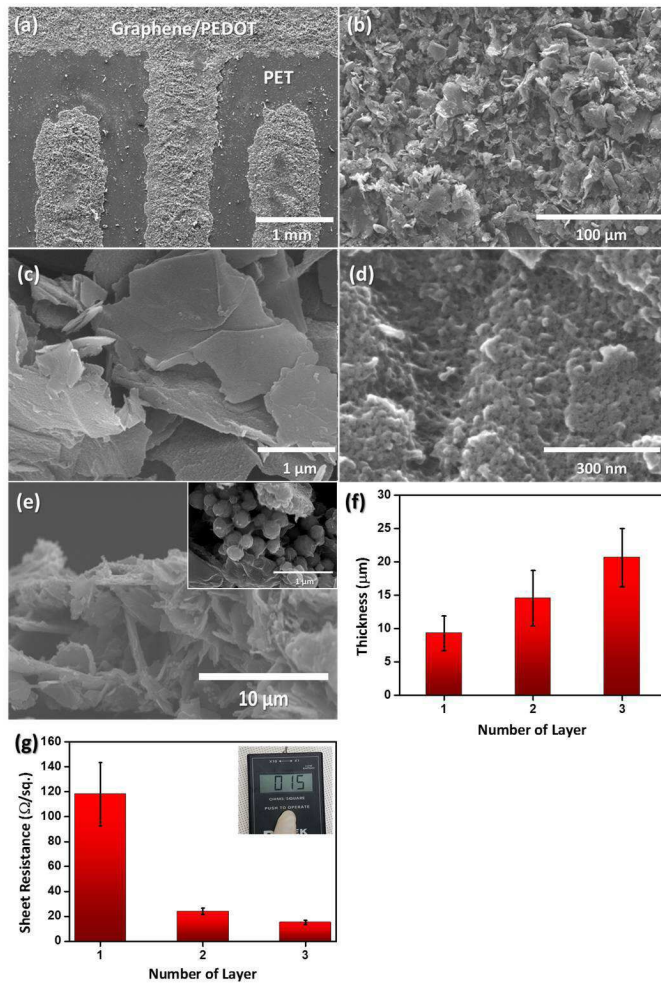
도면3a



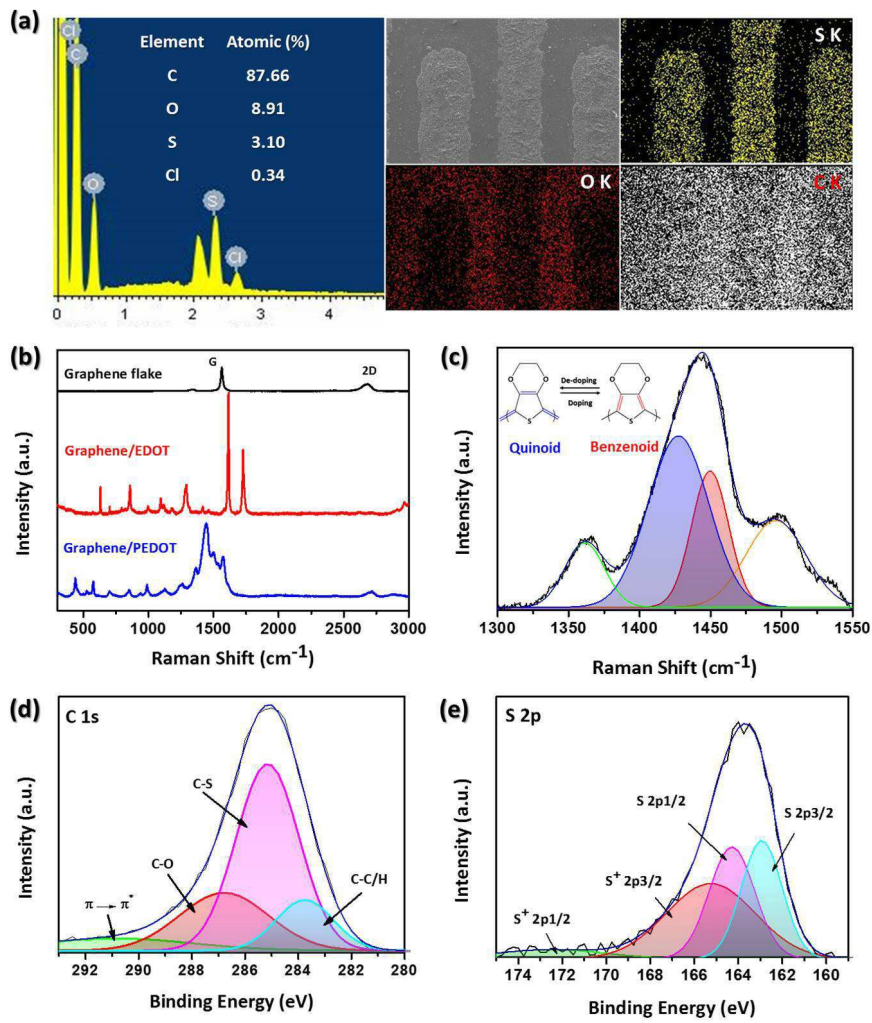
도면3b



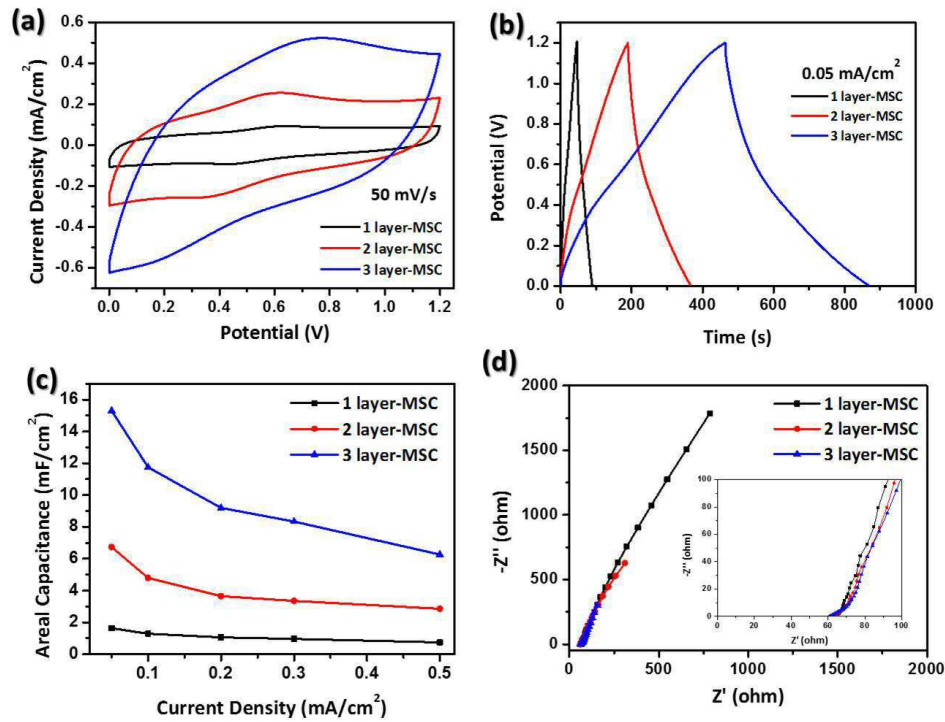
도면4



도면5



도면6



도면7

