(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0067280
(43) 공개일자 2023년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08J 7/044 (2020.01) *C08K 5/3417* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2020.05)
C08J 5/18 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2021-0153199
(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

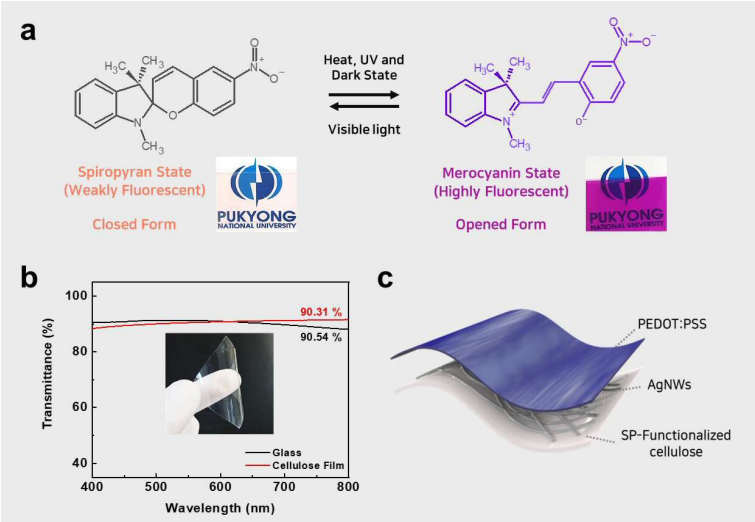
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **광변색성 및 열변색성을 갖는 유연 전도성 필름 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 광변색성 및 열변색성을 갖는 물질을 포함하는 유연성 기판, 상기 유연성 기판 상에 형성된 금속 나노와이어 층, 및 상기 금속 나노와이어 층 상에 형성된 전도성 고분자 층을 포함하는, 광변색성 및 열변색성을 갖는 유연 전도성 필름 및 이의 제조방법에 대한 것으로서, 본 발명에 따른 광변색성 및 열변색성을 갖는 유연 전도성 필름은, 효율적인 광변색 및 열변색 효과를 나타내며, 전도성이 높고 유연하며 투명한 특징을 가져 유연한 투명 가열 장치, 비색 온도계 및 압력 응답 센서 등 유연성 전자 소자의 소재로서 광범위하고 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08J 7/044 (2022.01)
C08K 5/3417 (2013.01)
C08J 2301/02 (2013.01)
C08J 2465/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

광변색성 및 열변색성을 갖는 물질을 포함하는 유연성 기판;

상기 유연성 기판 상에 형성된 금속 나노와이어 층; 및

상기 금속 나노와이어 층 상에 형성된 전도성 고분자 층;을 포함하는,

광변색성 및 열변색성을 갖는 유연 전도성 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광변색성 및 열변색성을 갖는 물질은,

스파이로피란(spiropyran; 1′ ,3′ -Dihydro-1′ ,3′ ,3′ -trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2′ -(2H)-indole])인 것을 특징으로 하는 유연 전도성 필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유연성 기판은 셀룰로오스 에스테르계 고분자 기판, 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 기판, 키토산(chitosan) 기판, 유리 기판, 플라스틱 기판, 실리콘 기판, 실리콘 옥사이드 기판, 테프론 필름 기판, 사파이어 기판, 질화물 기판, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유연 전도성 필름.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 셀룰로오스 에스테르계 고분자는,

셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 디아세테이트(cellulose diacetate), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate), 셀룰로오스 포메이트(cellulose formate), 셀룰로오스 프로피오네이트(cellulose propionate), 셀룰로오스 부티레이트(cellulose butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트(cellulose acetate butyrate) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유연 전도성 필름.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 플라스틱 기판은 폴리에테르술폰(PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌테레프타레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌(PE) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 소재로 이루어진 것을 특징으로 하는 유연 전도성 필름.

청구항 6

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 유연 전도성 필름.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트) (PEDOT:PSS), 폴리에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리p-페닐렌, 폴리p-페닐렌비닐렌, 폴리아세틸렌, 폴리디아세틸렌, 폴리티오펜비닐렌, 폴리플러렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유연 전도성 필름.

청구항 8

(a) 광변색성 및 열변색성을 갖는 물질과 유연성 고분자의 혼합 용액을 경화시켜, 광변색성 및 열변색성을 갖는 물질을 포함하는 유연성 기판을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 유연성 기판 상에, 금속 나노와이어 층 및 전도성 고분자 층에서 선택되는 하나 이상의 전도층을 형성하는 단계;를 포함하는,

광변색성 및 열변색성을 갖는 유연 전도성 필름의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 금속 나노와이어 분산액을 상기 유연성 기판 상에 코팅해 금속 나노와이어 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 유연 전도성 필름의 제조방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 전도성 고분자 용액을 상기 유연성 기판 또는 상기 금속 나노와이어 층 상에 코팅해 전도성 고분자 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 유연 전도성 필름의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 유연 전도성 필름을 포함하는 유연 전자 소자.

청구항 12

제11항에 있어서,

히터, 압력, 유연, 스트레인 센서 또는 비색 온도계인 것을 특징으로 하는 유연 전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광 또는 열에 반응해 색 전환(color switching) 현상을 나타내는 유연 전도성 필름 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 열변색성(thermochromism)는 물질을 가열하여 일정 온도에 도달하면 그 색에 변화가 일어나는 현상을 일컬으며, 가열에 의해 일단 변색되면 온도가 내려가도 원래의 색으로 돌아가지 않는 비가역적인 물질도 있고, 원래 색으로 돌아가는 가역적인 물질도 있다. 또한, 광변색성(photochromism)는 자외선 또는 적외선 등의 빛에 의해 색깔이 변화하는 현상을 말한다.

[0003] 열변색성 및/또는 광변색성을 나타내는 소재는 다양한 광소자에 적용이 가능하여 그 필요성이 점차 커지고 있다. 그에 따라, 기존 유연성 전극에 광변색 및/또는 열변색 기능을 부여한 스마트 전도성 소재의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2015-0143258호 (공개일: 2015.12.23)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 광변색성 및 열변색성을 가지며 높은 전기전도성을 가져 다양한 광소자에 적용이 가능한 신규한 스마트 전도성 소재 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 광변색성 및 열변색성을 갖는 물질을 포함하는 유연성 기판, 상기 유연성 기판 상에 형성된 금속 나노와이어 층, 및 상기 금속 나노와이어 층 상에 형성된 전도성 고분자 층을 포함하는, 광변색성 및 열변색성을 갖는 유연 전도성 필름을 제안한다.

[0007] 이때, 상기 광변색성 및 열변색성을 갖는 물질은, 스파이로피란(spiropyran; 1′,3′-Dihydro-1′,3′,3′-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2′-(2H)-indole])일 수 있다.

[0008] 또한, 상기 유연성 기판은 셀룰로오스 에스테르계 고분자 기판, 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 기판, 키토산(chitosan) 기판, 플라스틱 기판 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0009] 여기서, 상기 유연성 기판을 이루는 셀룰로오스 에스테르계 고분자는, 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 디아세테이트(cellulose diacetate), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate), 셀룰로오스 포메이트(cellulose formate), 셀룰로오스 프로피오네이트(cellulose propionate), 셀룰로오스 부티레이트(cellulose butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트(cellulose acetate butyrate) 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0010] 또한, 상기 유연성 기판 상에 형성된 금속 나노와이어 층을 구성하는 금속 나노와이어는 Au, Ag, Pt, Al, Cu, Cr, V, Mg, Ti, Sn, Pb, Pd, W, 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함해 이루어질 수 있다.

[0011] 또한, 상기 금속 나노와이어 층 상에 형성된 전도성 고분자 층은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트) (PEDOT:PSS), 폴리에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리p-페닐렌, 폴리p-페닐렌비닐렌, 폴리아세틸렌, 폴리디아세틸렌, 폴리티오펜비닐렌, 폴리플러렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전도성 고분자를 포함할 수 있다.

[0012] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 광변색성 및 열변색성을 갖는 유연 전도성 필름의 제조방법으로서, (a) 광변색성 및 열변색성을 갖는 물질과 유연성 고분자의 혼합 용액을 경화시켜, 광변색성 및 열변색성을 갖는 물질을 포함하는 유연성 기판을 제조하는 단계 및 (b) 상기 유연성 기판 상에, 금속 나노와이어 층 및 전도성 고분자 층에서 선택되는 하나 이상의 전도층을 형성하는 단계를 포함하는, 광변색성 및 열변색성을 갖는 유연 전도성 필름의 제조방법을 제안한다.

[0013] 이때, 상기 단계 (b)에서 전도층으로서 금속 나노와이어 층을 형성할 경우에는 금속 나노와이어 분산액을 상기 유연성 기판 상에 코팅해 금속 나노와이어 층을 형성할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 단계 (b)에서 전도층으로서 전도성 고분자 층을 형성할 경우에는, 상기 유연성 기판 또는 이미 형성된 또 다른 전도층인 금속 나노와이어 층 상에 전도성 고분자 용액을 코팅해 전도성 고분자 층을 형성할 수 있다.

[0015] 나아가, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서 상기 유연 전도성 필름을 포함하는 유연 전자 소자를 제안하며, 그 예로서 투명 히터, 압력 센서 또는 비색 온도계 등을 들 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 광변색성 및 열변색성을 갖는 유연 전도성 필름은, 효율적인 광변색 및 열변색 효과를 나타내며, 전도성이 높고 유연하며 투명한 특징을 가져 유연한 투명 가열 장치, 비색 온도계 및 압력 응답 센서

등 유연성 전자 소자의 소재로서 광범위하고 유용하게 사용될 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 광변색성 및 열변색성을 갖는 유연 전도성 필름의 일례로서, 스파이로피란(spiropyran)이 포함된 셀룰로오스 아세테이트 필름(셀룰로오스/스파이로피란 필름)은 은 나노와이어(AgNW) 및 전도성 고분자 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트) (PEDOT:PSS)와 결합되어 높은 전기 전도성을 제공한다. PEDOT:PSS를 오버 코팅하면 전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름의 저항을 크게 줄이고 주기적 굽힘, 물리적 접착, 화학적 열화 하에서 필름의 기계적 내구성을 향상시킨다. AgNW/PEDOT:PSS 기반 전도성 색상 전환 필름은 1000번의 굽힘 사이클 후에도 6.7 ohm/sq의 낮은 면저항을 나타낸다. 정보를 시각화할 수 있는 가역적 스위칭 능력을 가진 유연한 전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름은 유연한 투명 가열 장치, 비색 온도계 및 압력 응답 센서로 사용될 수 있다. 전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름은 감지 및 시각화가 동시에 이루어지는 특성을 가져 다양한 기능을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1a는 가역적인 광변색 및 열변색을 가능하게 하는 스파이로피란(spiropyran)의 분자 구조를 보여주며, 도 1b는 셀룰로오스 필름 및 유리 기판의 투과 스펙트럼이며, 도 1c는 본원 실시예서 제조한 유연 전도성 셀룰로오스/스피로피란 필름의 개념도이다.

도 2는 기설계된 패턴을 가지는 새도우 마스크를 통해 셀룰로오스/스피로피란 필름에 자외선(UV)을 조사해 포토패터닝을 실시한 결과를 보여준다.

도 3a 내지 도 3c 각각은 비전도성 또는 전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름에 대한 광 조사시 광변색 현상을 보여주는 사진, 흡광도 스펙트럼 및 광 조사 사이클에 따른 흡광도 변화를 보여주며, 도 3d 내지 도 3f 각각은 비전도성 또는 전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름의 가열시 열변색 현상을 보여주는 사진, 흡광도 스펙트럼 및 광 조사 사이클에 따른 흡광도 변화를 보여준다.

도 4a는 AgNW 기반 필름 및 AgNW/PEDOT:PSS 기반 필름의 상대 저항 변화를 각기 다른 굽힘 반경에서 굽힘 사이클의 함수로서 나타낸 그래프이고, 도 4b는 테이프 부착-분리 테스트 횟수에 따른 필름의 상대 저항 변화를 나타낸 그래프이며, 도 4c 및 도 4d는 각각 에탄올 및 톨루엔에 담근 필름의 상대 저항 변화를 보여주는 그래프이다.

도 5a 및 도 5b는 AgNW 기반 필름 포함 유연성 히터 및 AgNW/PEDOT:PSS 기반 필름 포함 유연성 히터 각각의 사진 및 적외선 이미지이고, 도 5c 및 도 5d 각각은 최대 3회의 온-오프 사이클에서 작동시킨 AgNW 기반 필름 포함 유연성 히터 및 AgNW/PEDOT:PSS 기반 필름의 시간에 따른 저항 및 온도 변화를 보여주는 결과이다.

도 6a 및 도 6b 각각은 손가락 터치에 의해 유도된 AgNW 기반 필름 포함 센서 및 AgNW/PEDOT:PSS 기반 필름 포함 센서의 실시간 전류 변화를 보여주는 결과이고, 도 6c는 유연 전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름을 구비한 압력 센서의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] 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 설시된 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.

[0022] 이하, 실시 예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0023] 본 명세서에 따른 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하

는 실시 예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시 예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0024] **<실시예>**

[0025] (1) 셀룰로오스/스파이로피란 필름 제조

[0026] 셀룰로오스 용액의 제조를 위해, 셀룰로오스 아세테이트(평균 Mn ~ 30.000) 0.8g을 디클로로메탄(9ml) 및 에탄올(1ml)의 혼합 용액에 용해시켰다. 셀룰로오스 용액을 실온에서 1000 rpm의 회전 속도로 10분 동안 핫 플레이트 상에서 교반하였다. 이어서, 1',3'-디하이드로-1',3',3'-트리메틸-6-니트로스피로[2H-1-벤조피란-2,2'-(2H)-인돌] (1′, 3′-dihydro-1′, 3 ′, 3′-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2′-(2H)-indole](spiropyran))을 색이 완전히 변할 때까지 10mg 농도로 셀룰로오스 용액에 용해시켰다. 용액을 페트리 접시에 붓고 실온에서 16시간 동안 경화시켰다.

[0027] (2) 전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름 제조

[0028] 셀룰로오스/스파이로피란 기판과 이소프로판올에 분산된 은 나노와이어(AgNW, 직경 ~25nm, 길이 ~25㎛) 사이의 결합 강도를 향상시키기 위해 기판을 15분 동안 산소 플라즈마로 전처리하고, 표면 개질제로 에탄올아민을 기판에 스핀 코팅하였다. AgNW 용액을 1500 rpm로 3회 스핀 코팅한 다음 100 ℃에서 10분 동안 어닐링했다. 10 ml의 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌 설포네이트) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS))를 8분 동안 팁 초음파 처리(tip sonication)를 사용하여 균질화했다. PEDOT:PSS 용액에 전도성 증가제로서 에틸렌글리콜 0.6 ml와 불소계면활성제(Capstone FS-31) 10 μL를 혼합했다. PEDOT:PSS 용액을 AgNW 코팅된 셀룰로오스/스파이로피란에 3000 rpm으로 스핀 코팅하고 120 ℃에서 어닐링했다.

[0029] **<실험예>**

[0030] 도 1a는 가역적인 광 및 열 전환을 가능하게 하는 스파이로피란(spiropyran)의 분자 구조를 보여준다. 본 발명에서는 스파이로피란의 광변색 및 열변색 기능을 활용하기 위해 스파이로피란을 셀룰로오스 기판에 결합시켰다. 본 실시예에서 사용된 순수 셀룰로오스 필름은 도 1b에 도시한 바와 같이 가시광선 파장(400-800nm)에서 평균 투과율이 90.3%로 매우 투명하다. 자외선(UV) 조사 또는 상승된 온도는 스파이로피란 상태(투명한 연분홍색)에서 메로시아닌 상태(투명한 짙은 보라색)로 스파이로피란의 시스-트랜스(cis-trans) 변환을 개시시킨다. 또한, AgNW 네트워크 및 오버코팅된 PEDOT:PSS 층은 셀룰로오스/스파이로피란 필름과 결합되어 전도성이 높고 광/열 변환 가능한 다기능 복합 필름을 구현한다(도 1c).

[0031] 광변환 셀룰로오스/스파이로피란 필름은 기설계된 패턴을 가지는 섀도우 마스크로 정의되는 자외선(UV) 유도 광패턴을 주문형(on-demand)으로 필름화할 수 있다. 문자, 캐릭터, 임의의 패턴 등 다양한 패턴을 제작할 수 있다. 자외선에 의해 조사된 영역은 국부적 광이성질화(photoisomerization)로 인한 색상 변화에 의해 명확하게 시각화된다(도 2).

[0032] 도 3은 광조사 시 비전도성 및 전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름에 대한 가역적 비색 전환을 보여준다. 자외선에 노출되면 필름에서 스파이로피란의 분자 구조가 변화를 일으켜 무색 스파이로피란 상태에서 유색 메로시아닌 상태로 전환되며, 자외선 노출 시간이 증가함에 따라 필름의 색상이 어두워진다. 역과정(reverse process)에서 필름은 가시광선에 노출되어 원래의 무색 상태로 돌아간다. 스파이로피란 기반 물질은 특정 파장의 빛을 흡수하고 그 분자 구조를 변형시키기 때문에, 450-650 nm 파장에서 필름의 흡광도(light absorbance)는 자외선 또는 가시광선 조사에 의해 역으로 변화한다(도 3b). 인돌린(indoline)과 벤조피란(benzopyran) 부분 사이의 π-접합(π-conjugation)의 확장으로 인해 피크 강도는 약 560nm에서 발생하며, 이는 광이성질화를 나타내는 열린 고리 구조의 메로시아닌 상태로부터 π-π 전이의 존재를 나타낸다. 반면에 닫힌 고리 형태(스파이로피란 상태)에서는 가시광선 범위에 피크 강도가 없다. 자외선 광자 흡수로 인해 들뜬 상태로 에너지가 전달되어 시소이드 스파이로피란(cisoid spiropyran)에서 트랜소이드 메로시아닌(transoid merocyanine) 상태로 분자 전환이 일어난다. 여기 상태에서 C_{spiro}-O 결합의 해리(dissociation)는 광화학 반응을 일으킨다. 페리시클릭 배열(pericyclic arrangement)을 가진 시소이드 메로시아닌은 바닥 상태로 돌아갈 수 있다. 불안정한 시소이드 메로시아닌과 열역학적으로 안정적인 트랜소이드 메로시아닌 상태의 형성은 바닥 상태로의 이완(relaxation) 과정에 의해 유발된다. 색변환 과정은 필름의 색온도를 변화시킨다(비전도성 필름의 경우 60.5%, AgNW 기반 필름의 경우 45.7%, PEDOT: PSS 기판 필름의 경우 44.8%).

[0033] 가열 또한 필름의 가역적인 색상 변화를 유도한다(도 3d 및 3e). 가역적 광변색에서 메로시아닌 상태는 시소이

드 스파이로피란 상태에서 트랜소이드 메로시아닌 상태로의 전환과 함께 열역학적으로 더 안정적인 이성질체를 가진다. 열변색(thermochromism) 현상은 온도가 40℃ 근처로 상승하고 100℃까지 가열된 짙은 보라색 필름이 실온으로 냉각되어 탈색(스파이로피란 상태)될 때 발생한다. 비전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름은 55.6%, AgNW 처리 필름에서 52.1%, PEDOT:PSS 처리 필름에서 45.2%의 색온도 감소를 나타낸다.

[0034] 빛이나 온도의 반복적인 자극에 대한 필름의 장기적인 안정성을 살펴보기 위해 주기적인(cyclic) 광변색 및 열변색 전환 실험을 실시하였다(도 3c 및 3f). 자외선 및 백색광의 반복적인 조사에 의한 주기적인 스파이로피란-메로시아닌 전이는, 560 nm의 파장에서 흡광도 스펙트럼의 뚜렷한 변화로부터 확인된다. 주기적 광변색 작용은 닫힌 스피로 형태와 열린 메로시아닌 형태 사이의 흡광도 차이의 감소를 나타낸다. 상대 흡광도의 변화는 다음 식으로 주어집니다.

[0035] $$\eta_n = [1 - (A_{MC} - A_{SP}) / (A_{MC} - A_{SP})] \text{ X } 100\ \%$$

[0036] 상기 식에서, η는 상대 흡광도(relative absorbance)를 나타내고 A는 필름의 흡광도를 나타낸다. 30회의 사이클 동안의 광학 분자 전환은 비전도성, AgNW 기반 및 AgNW//PEDOT: PSS 기반 필름 각각에 대해 약 22.0, 26.6 및 24.3%의흡광도 변화를 가져왔다. 스파이로피란 상태에서 메로시아닌 상태로의 상태 전환을 보존하는 PEDOT:PSS를 오버코팅하여 향상된 광 가역성을 보여주는 PEDOT:PSS 기능화 필름의 광학적 변화는 확실히 제한적이었다.

[0037] 100℃로 가열하고 25℃로 냉각하는 열변색 전환은 주기적 광변색 스위칭과 유사한 거동을 나타냈다. 열 이성질화(thermal isomerization)는 분자 전환에 의해 분자의 바닥 상태와 여기 상태 사이의 에너지 갭의 변화를 일으킨다. 이로서, 뛰어난 광 및 열 전환 성능을 나타낸다. 30회의 열 전환 사이클 후, 필름의 흡광도 변화는 비전도성, AgNW 기반 및 AgNW/PEDOT:PSS 기반 필름에 대해 각각 약 22.2, 19.7 및 14.6%이었다. 이러한 결과는 PEDOT:PSS의 도입을 통해 필름의 전환 안정성을 향상시킨다는 것을 시사한다.

[0038] 본 발명에 따른 전도성 셀룰로오스 필름은, 전도성 고분자 및 AgNW 네트워크를 포함한 높은 전도성 재료가 결합되기 때문에 투명 전극으로 사용할 수 있다. AgNW 기반 및 AgNW/PEDOT:PSS 기반 필름은 각각 10.3 및 6.7 ohm/sq의 낮은 면저항 값을 보여준다.

[0039] 필름의 기계적 안정성을 조사하기 위해 주기적 굽힘 테스트(cyclic bending test)를 수행한 결과, 9, 7.5 및 6mm의 다양한 굽힘 반경으로 수행한 1000번의 굽힘 사이클에서 두 필름 모두 제한된 저항 변화를 보여, 표면 개질제 및 산소 플라즈마 처리에 의해 셀룰로오스 필름을 전도성 층과 효과적으로 결합시키는 강력한 계면 결합 특성을 얻는 것으로 나타났다(도 4a). 또한, AgNW/PEDOT:PSS 기반 필름은 AgNW 기반 필름에 비해 우수한 안정성과 내구성을 가지는 것으로 나타났다. AgNW/PEDOT:PSS 기반 키토산 필름은 1000회의 굽힘 사이클과 6mm의 굽힘 반경에서 저항이 6.87 ohm/sq로서 1.02배 증가했다. 이와 대조적으로, AgNW 기반 필름의 저항은 동일한 조건에서 10.98 ohm/sq로서 1.06배 증가했다. 또한, AgNW/PEDOT:PSS 기반 필름은 테이프 부착-분리 테스트에서 전도성 손실이 미미하여 뛰어난 기계적 견고성을 나타냈다(도 4b). PEDOT:PSS 오버코팅 필름의 기계적 특성 향상은 PEDOT:PSS 층이 나노와이어의 분리를 효과적으로 억제하고 기계적 변형 하에서 접착 특성을 향상시킨다는 것을 나타낸다. 또한, 무질서하고 불균일하게 배열된 AgNW 네트워크로 인한 필름 표면의 불균일한 전기적 분포는 PEDOT:PSS 층에 의해 방지될 수 있다.

[0040] 필름의 화학적 안정성을 조사하기 위해 필름을 에탄올과 톨루엔에 침지시켰다(도 4c 및 4d). 에탄올 또는 톨루엔에 1시간 동안 담궜던 AgNW/PEDOT:PSS 기반 필름은 저항이 각각 1.05배 및 1.15배 증가하여 뛰어난 화학적 안정성을 나타냈다. 반면, PEDOT:PSS 오버코팅을 하지 않은 AgNW계 필름은 AgNW/PEDOT:PSS계 필름에 비해 저항 증가가 더 컸다. 이로부터, PEDOT:PSS 층이 화학 물질의 침투를 방지하는 능력이 뛰어나 전기 손실을 최소화한다는 것을 알 수 있다.

[0041] 전도성 셀룰로오스 필름을 활용하여 유연한 투명 가열 장치를 설계했다. 장치는 3V(전류 1A)의 DC 전압으로 줄(Joule) 가열에 의해 작동된다. 전압을 인가하면 가열 장치의 온도가 상승하고 장치는 열변색 전환에 의한 착색(coloration)을 동반했다(도 5a 및 5b). AgNW/PEDOT:PSS 기반 필름은 최대 70.8 ℃의 온도를 달성하는 반면, PEDOT:PSS 오버코팅 층이 없으면 불과 55.6 ℃에 도달했다. 이러한 결과는 PEDOT:PSS 오버코팅층이 전도 경로의 균일성을 증가시킬 뿐만 아니라 전도성을 향상시켜 결과적으로 가열 장치의 가열 성능을 향상시킨다는 것을 시사한다. 도 5c 및 5d는 최대 3회의 온-오프 사이클에서 작동하는 가열 장치의 실시간 저항 및 온도 변화를 보여준다. 두 히터 모두 가열 및 냉각 과정에 따라 안정적인 저항과 온도 변화를 보여줬다.

[0042] 비색 온도계(colorimetric thermometer)로서의 성능을 살펴보기 위해, 셀룰로오스/스파이로피란 필름을 끓는 물로 채워진 컵에 적용하였다. 셀룰로오스/스파이로피란 필름에 충분한 열을 가하면 열리 고리 형태(메로시아닌 상태)를 유도하여 강렬한 보라색(메로시아닌 상태)으로 색이 변하여 물체의 국부 열원을 가시화할 수 있는 우수한 비색 응답을 나타냈다.

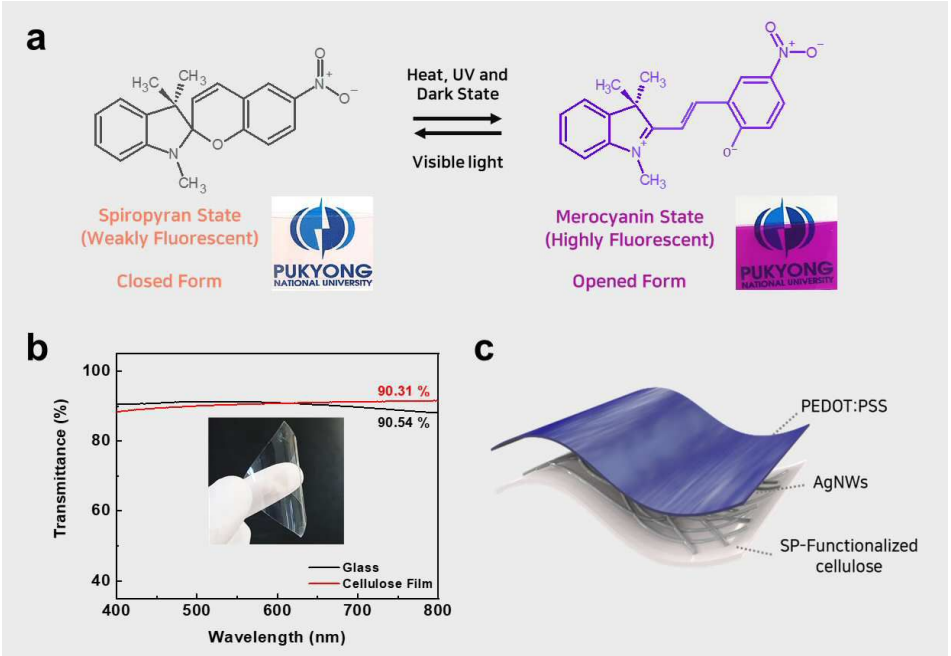
[0043] 전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름의 압력 감지 기능은 도 6에 도시하였다. 압력 센서는 두 개의 평행한 전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름 사이에 에어갭(air gap)이 있으며 다양한 전압에서 작동한다. 센서의 표면은 반복적으로 터치되어도 뛰어난 압력 응답 특성을 보여줬다. 상기 센서는 다중 사이클에서 안정적인 복구 가능성, 높은 감도 및 빠른 신호 응답을 보여줬다. 더 높은 전도성을 가지는 AgNW/PEDOT:PSS 기반 필름을 포함하는 센서는 PEDOT:PSS 오버코팅층이 없는 필름을 포함하는 센서에 비해 더 높은 전류 신호를 나타냈다.

[0044] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 광변색성 및 열변색성을 갖는 유연 전도성 필름의 일례로서, 스파이로피란(spiropyran)이 포함된 셀룰로오스 아세테이트 필름(셀룰로오스/스파이로피란 필름)은 은 나노와이어(AgNW) 및 전도성 고분자 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트) (PEDOT:PSS)와 결합되어 높은 전기 전도성을 제공한다. 상기 필름은 PEDOT:PSS 코팅층을 구비함으로써 전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름의 저항을 크게 줄이고 주기적 굽힘, 물리적 접착, 화학적 열화 하에서 필름의 기계적 내구성을 향상시킨다. 특히, AgNW/PEDOT:PSS 기반 전도성 색상 전환 필름은 1000번의 굽힘 사이클 후에도 6.7 ohm/sq의 낮은 면저항을 나타낸다. 정보를 시각화할 수 있는 가역적 스위칭 능력을 가진 본 발명에 따른 유연 전도성 셀룰로오스/스파이로피란 필름은 유연한 투명 가열 장치, 비색 온도계 및 압력 응답 센서 등 광범위한 분야에서 유용학게 사용될 수 있다.

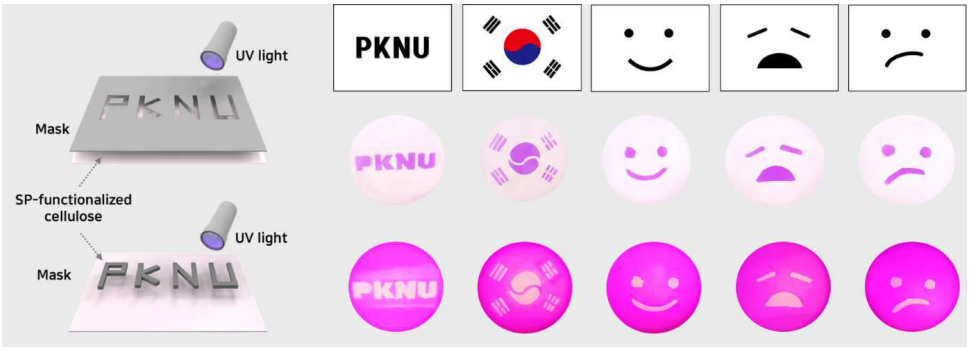
[0045] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

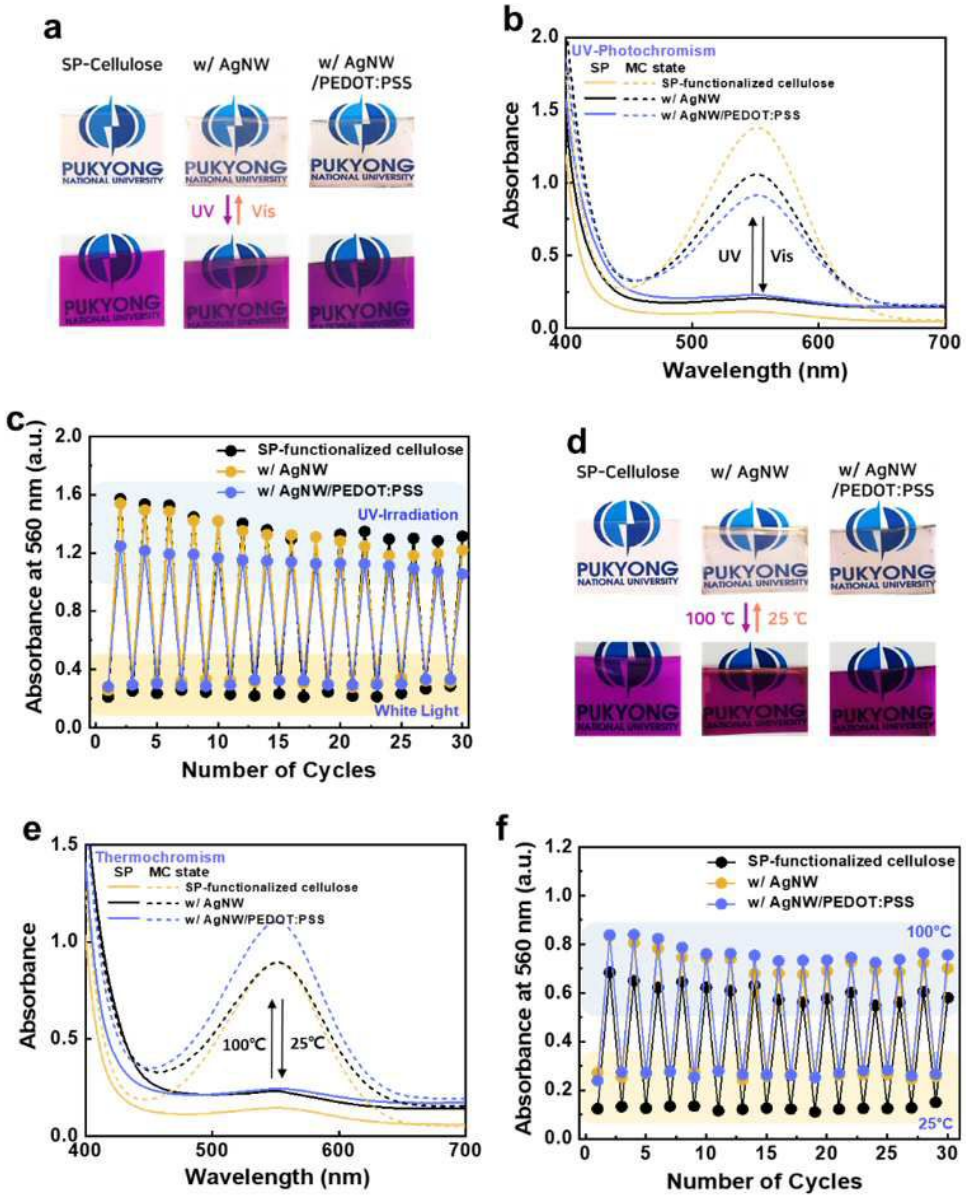
도면1



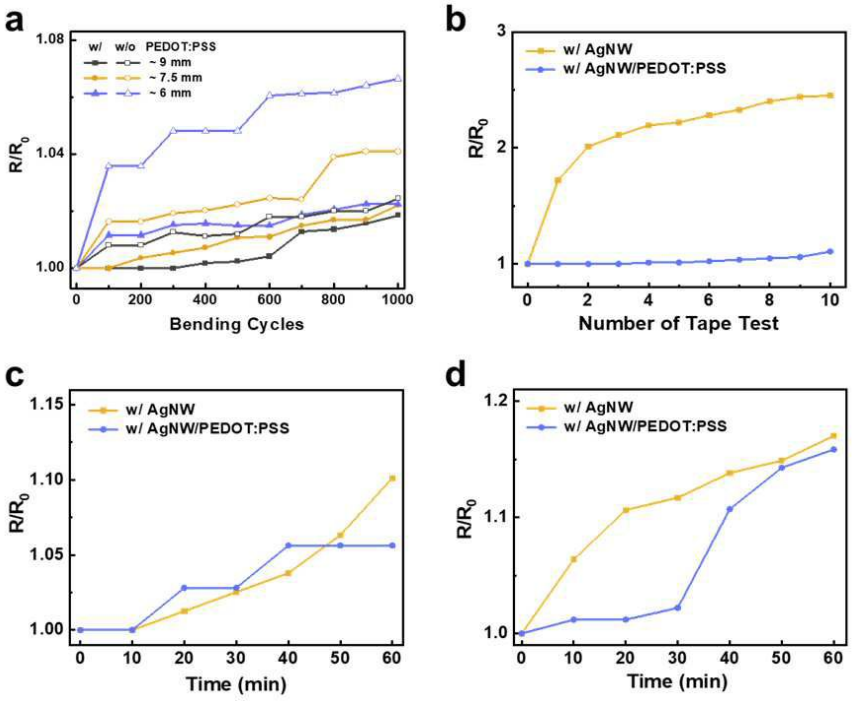
도면2


UV light
Mask
PKNU
SP-functionalized cellulose
UV light
Mask
PKNU
PKNU

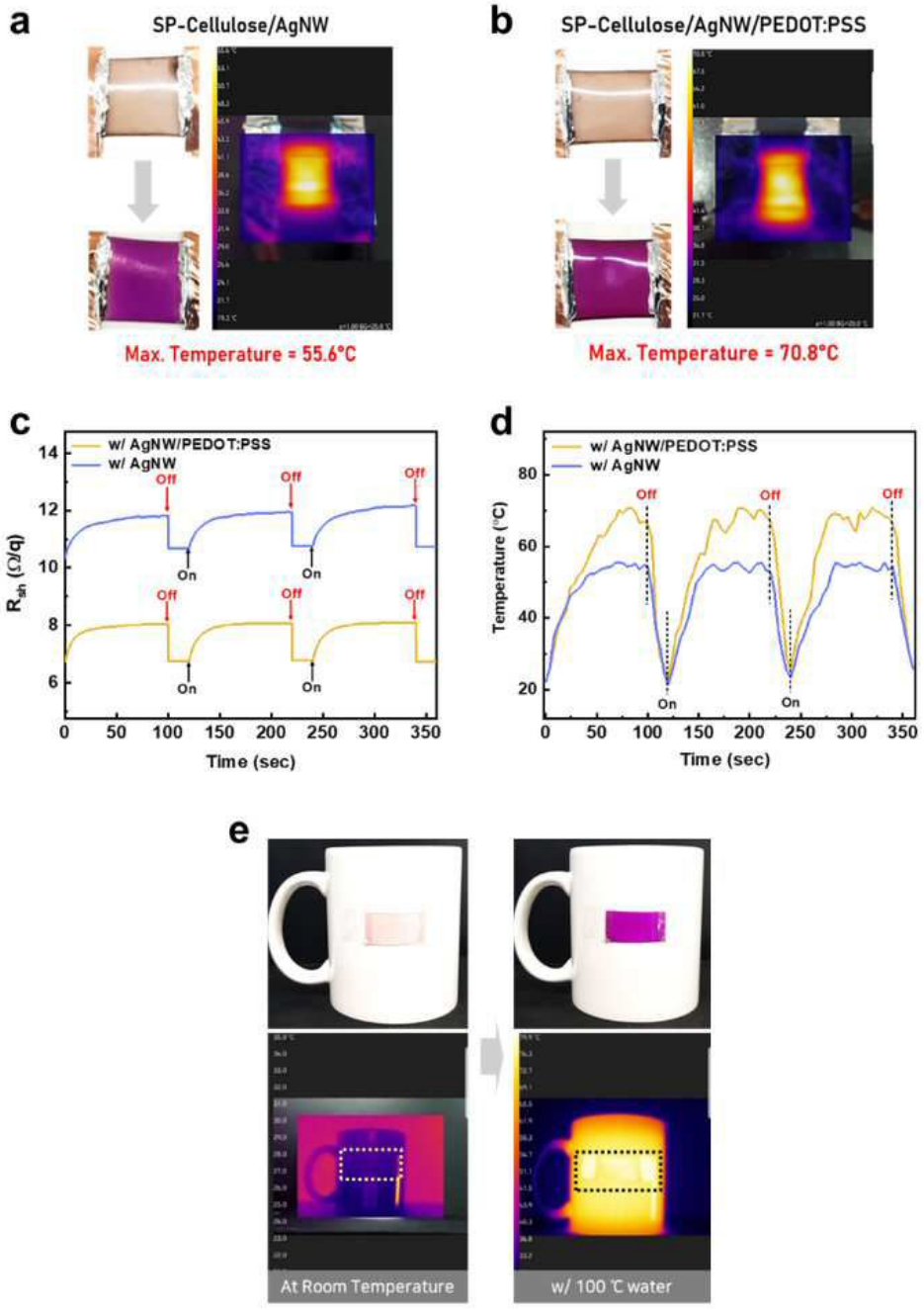
도면3


a
SP-Cellulose
w/ AgNW
w/ AgNW /PEDOT:PSS
UV
Vis
b
UV-Photochromism
SP MC state
SP-functionalized cellulose
w/ AgNW
w/ AgNW/PEDOT:PSS
Absorbance
UV
Vis
Wavelength (nm)
c
SP-functionalized cellulose
w/ AgNW
w/ AgNW/PEDOT:PSS
UV-Irradiation
White Light
Absorbance at 560 nm (a.u.)
Number of Cycles
d
SP-Cellulose
w/ AgNW
w/ AgNW /PEDOT:PSS
100 ℃
25 ℃
e
Thermochromism
SP MC state
SP-functionalized cellulose
w/ AgNW
w/ AgNW/PEDOT:PSS
100℃
25℃
Absorbance
Wavelength (nm)
f
SP-functionalized cellulose
w/ AgNW
w/ AgNW/PEDOT:PSS
100°C
25°C
Absorbance at 560 nm (a.u.)
Number of Cycles

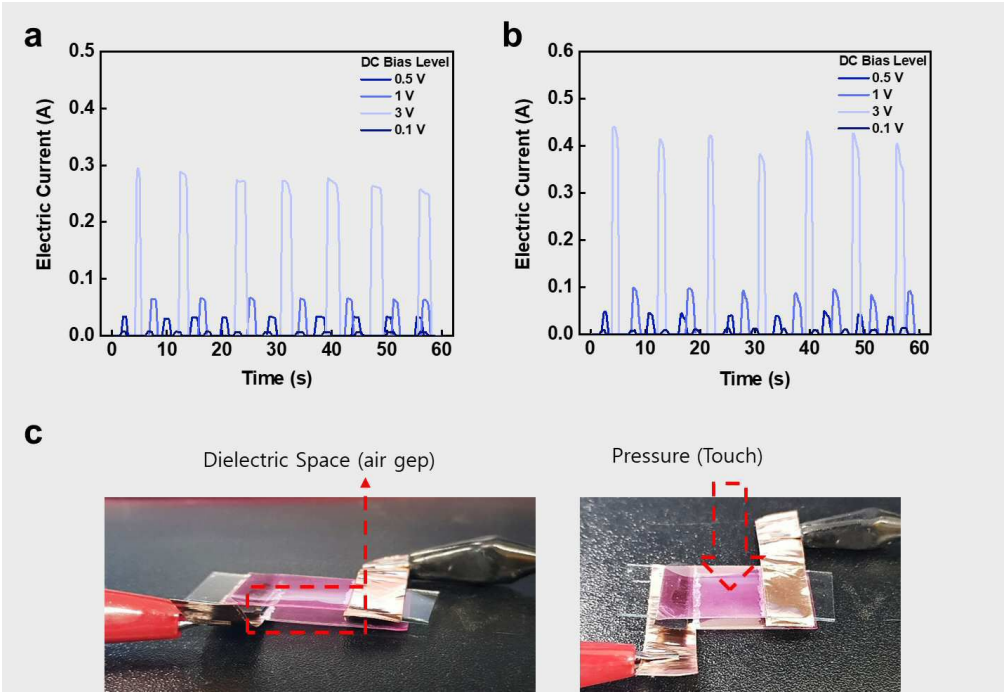
도면4


a
w/ w/o PEDOT:PSS
~ 9 mm
~ 7.5 mm
~ 6 mm
R/R0
Bending Cycles
b
w/ AgNW
w/ AgNW/PEDOT:PSS
R/R0
Number of Tape Test
c
w/ AgNW
w/ AgNW/PEDOT:PSS
R/R0
Time (min)
d
w/ AgNW
w/ AgNW/PEDOT:PSS
R/R0
Time (min)

도면5


a
SP-Cellulose/AgNW
Max. Temperature = 55.6°C
b
SP-Cellulose/AgNW/PEDOT:PSS
Max. Temperature = 70.8°C
c
w/ AgNW/PEDOT:PSS
w/ AgNW
Off
On
R_{sh} (Ω/q)
Time (sec)
d
w/ AgNW/PEDOT:PSS
w/ AgNW
Temperature (°C)
Time (sec)
e
At Room Temperature
w/ 100 ℃ water

도면6


a
Electric Current (A)
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0
10
20
30
40
50
60
Time (s)
DC Bias Level
0.5 V
1 V
3 V
0.1 V
b
Electric Current (A)
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0
10
20
30
40
50
60
Time (s)
DC Bias Level
0.5 V
1 V
3 V
0.1 V
c
Dielectric Space (air gep)
Pressure (Touch)