(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0006897
(43) 공개일자 2025년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/037 (2014.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) *C08K 9/02* (2006.01)
C09D 11/322 (2014.01) *C09D 11/52* (2014.01)
C09D 5/24 (2006.01) *C09D 7/62* (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/037 (2013.01)
C08K 3/042 (2017.05)
(21) 출원번호 10-2024-7038105
(22) 출원일자(국제) 2023년04월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월15일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2023/054321
(87) 국제공개번호 WO 2023/209608
국제공개일자 2023년11월02일
(30) 우선권주장
117930 2022년04월26일 포르투칼(PT)

(71) 출원인
우니베르시다드 드 코임브라
포르투칼 코임브라 피-3004-531 리토리아 파소 다스 에스콜라스
(72) 발명자
타바콜리, 마흐무드
포르투갈, 코임브라 3004-531, 파소 다스 에스콜라스
알하이스 로페즈, 페드로 필리프
포르투갈, 코임브라 3004-531, 파소 다스 에스콜라스
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최덕규

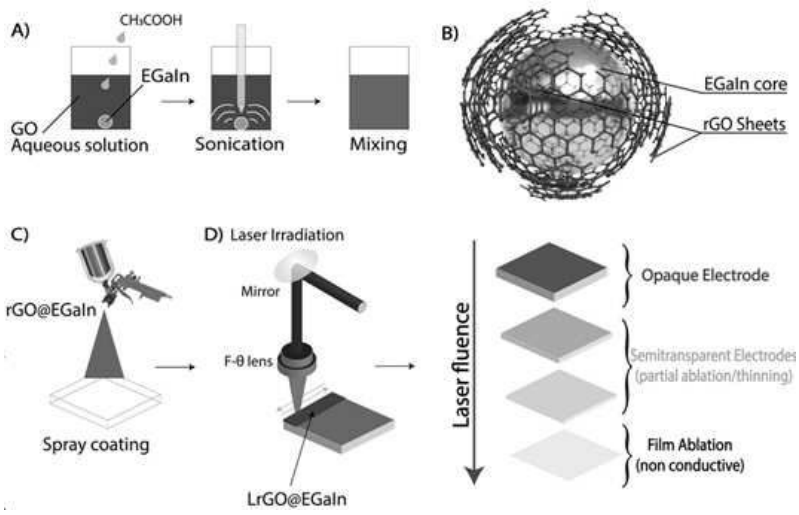
전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 기반 입자와 결합된 액체 금속 액적을 포함하는 현탁액, 콜로이드 또는 네트워크, 각각의 잉크, 투명한 신축성 전도체 및 이의 수득 공정**

(57) 요 약

그래핀 기반 입자와 결합된 액체 금속 액적을 포함하는 현탁액 또는 콜로이드로서, 여기서 액체 금속은 갈륨 또는 갈륨 합금이고, 그래핀 기반 입자는 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 양자점, 탄소 나노튜브, 또는 이들의 조합의 목록에서 선택됨; 각각의 잉크, 투명 신축성 전도체 및 이들의 수득 공정; 또한 기판 위에 이전 청구항 중 어느 한 항에 따라 현탁액, 콜로이드, 네트워크, 또는 잉크의 코팅을 도포하고, 상기 코팅을 레이저 소결하여 수득할 수 있는 전도체, 특히 전도체는 전극 또는 회로 트레이스 또는 회로임. 응용 분야에는 광전자 장치, 압력 또는 변형에 민감한 압전 저항성 복합, 압력 또는 변형 센서, 온도 센서, 전계 발광 소자, 광전지 장치, 메모리 장치 또는 에너지 저장 장치용 전극이 포함된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08K 3/08 (2013.01)
C08K 9/02 (2013.01)
C09D 11/322 (2013.01)
C09D 11/52 (2013.01)
C09D 5/24 (2013.01)
C09D 7/62 (2018.01)
(72) 발명자
샹벨, 알렉산드르
포르투갈, 코임브라 3004-531, 파소 다스 에스콜라스
칼리스토 프레이타스, 마르타 소피아
포르투갈, 코임브라 3004-531, 파소 다스 에스콜라스
랄사나티, 아프사네
포르투갈, 코임브라 3004-531, 파소 다스 에스콜라스

명 세 서

청구범위

청구항 1

그래핀 기반 입자와 결합된 액체 금속 액적을 포함하는 현탁액 또는 콜로이드로서, 상기 액체 금속이 갈륨 또는 갈륨 합금이고, 상기 그래핀 기반 입자가 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 양자점, 탄소 나노튜브, 또는 이들의 조합의 목록에서 선택되는 것을 특징으로 하는 현탁액 또는 콜로이드.

청구항 2

그래핀 기반 입자와 결합된 액체 금속 액적의 네트워크로서, 상기 액체 금속이 갈륨 또는 갈륨 합금이고, 상기 그래핀 기반 입자가 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 양자점, 탄소 나노튜브, 또는 이들의 조합의 목록에서 선택되는 것을 특징으로 하는 네트워크.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 액체 금속 액적이 그래핀 기반 입자로 코팅되는 것을 특징으로 하는 현탁액, 콜로이드, 또는 네트워크.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 기반 입자 대 액체 금속 액적 사이의 중량비가 0.0001 - 0.5%, 바람직하게는 0.001 - 0.1%인 것을 특징으로 하는 현탁액, 콜로이드, 또는 네트워크.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 농축된 네트워크를 포함하는 잉크로서, 상기 잉크가 제1항에 따른 콜로이드 또는 현탁액에서 상기 네트워크를 분리하여 수득할 수 있는 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 잉크가

그래핀 기반 입자를 제1 매질에 현탁하여 제1 현탁액을 수득하고, 액체 금속을 상기 제1 현탁액에 혼합하여 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 상기 네트워크가 있는 혼합물을 수득하고, 그리고 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 상기 농축된 네트워크를 상기 혼합물에서 분리하거나, 또는

액체 금속 액적을 제2 매질에 현탁하여 제2 현탁액을 수득하고, 그래핀 기반 입자를 상기 제2 현탁액에 혼합하여 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 상기 네트워크가 있는 혼합물을 수득하고, 그리고 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 상기 농축된 네트워크를 상기 혼합물에서 분리하여 수득할 수 있는 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 잉크가 그래핀 기반 입자를 제1 매질에 현탁하여 제1 현탁액을 수득하고, 액체 금속 액적을 제2 매질에 현탁하여 제2 현탁액을 수득하고, 상기 제1 현탁액 및 제2 현탁액을 혼합하고 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 상기 농축된 네트워크를 상기 혼합물에서 분리하여 수득할 수 있고, 여기서 상기 제1 매질과 제2 매질이 혼합 가능한 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분리가 침전, 원심분리, 및/또는 여과에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 매질이 물 또는 수성 용매이고, 특히 제1 매질과 제2 매질이 모두 물 또는 수성 용매인 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 매질이 에탄올 또는 알코올 기반 용매인 것을 특징으로 하는 잉크.

청구항 11

제5항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 인쇄 가능한 잉크로서, 상기 인쇄 가능한 잉크가 잉크 접착력 및/또는 점도를 개선하기 위한, 특히 노즐 압출 또는 스크린 인쇄를 위한 잉크 접착력 및/또는 점도를 개선하기 위한 바인더를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 인쇄 가능한 잉크.

청구항 12

기판 위에 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 현탁액, 콜로이드, 네트워크, 또는 잉크의 코팅을 도포하고, 그리고 상기 코팅을 레이저 소결하여 수득할 수 있는 전도체로서, 특히 상기 전도체가 전극 또는 회로 트레이스 또는 회로인 것을 특징으로 하는 전도체.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 전도체가 투명하거나 반투명한 것을 특징으로 하는 전도체.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 전도체가 유연하거나 신축성이 있는 것을 특징으로 하는 전도체.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅이 분무, 막대 코팅, 슬롯-다이, 잉크젯 인쇄, 에어로졸 제트 인쇄, 또는 블레이드 코팅에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 전도체.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전도체가 레이저 패터닝(laser patterning) 또는 리소그래피에 의해 수득할 수 있는 전도성 패턴을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도체.

청구항 17

그래핀 기반 입자와 액체 금속 액적을 결합하는 단계를 포함하는 현탁액 또는 콜로이드를 수득하는 공정으로서, 상기 액체 금속이 갈륨 또는 갈륨 합금이고, 그리고 상기 그래핀 기반 입자가 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 양자점, 탄소 나노튜브, 또는 이들의 조합의 목록에서 선택되는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 18

그래핀 기반 입자와 액체 금속 액적을 결합하는 단계를 포함하는 그래핀 기반 입자와 결합된 액체 금속 액적의 네트워크를 수득하는 공정으로서, 상기 액체 금속이 갈륨 또는 갈륨 합금이고, 그리고 상기 그래핀 기반 입자가 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 양자점, 탄소 나노튜브, 또는 이들의 조합의 목록에서 선택되는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 19

그래핀 기반 입자로 액체 금속 액적을 코팅하여 제17항 또는 제18항에 따른 현탁액, 콜로이드, 또는 네트워크를 수득하는 공정.

청구항 20

콜로이드 또는 현탁액에서 제18항 또는 제19항에 따른 농축된 네트워크를 분리하여 상기 네트워크를 포함하는

잉크를 수득하는 공정.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 공정이

그래핀 기반 입자를 제1 매질에 현탁하여 제1 현탁액을 수득하고, 액체 금속을 상기 제1 현탁액에 혼합하여 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 상기 네트워크가 있는 혼합물을 수득하고, 그리고 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 상기 농축된 네트워크를 상기 혼합물에서 분리하거나,

액체 금속 액적을 제2 매질에 현탁하여 제2 현탁액을 수득하고, 그래핀 기반 입자를 상기 제2 현탁액에 혼합하여 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 상기 네트워크가 있는 혼합물을 수득하고, 그리고 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 상기 농축된 네트워크를 상기 혼합물에서 분리하거나, 또는

그래핀 기반 입자를 제1 매질에 현탁하여 제1 현탁액을 수득하고 액체 금속 액적을 제2 매질에 현탁하여 제2 현탁액을 수득하고, 상기 제1 현탁액 및 제2 현탁액을 혼합하고 그리고 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 상기 농축된 네트워크를 상기 혼합물에서 분리(여기서 상기 제1 매질과 제2 매질이 혼합 가능함)하는 것을 특징으로 하는 잉크를 수득하는 공정.

청구항 22

제20항 또는 제21항에 있어서, 상기 공정이 침전, 원심분리, 및/또는 여과에 의한 분리를 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크를 수득하는 공정.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 상기 제1 매질이 물 또는 수성 용매이고, 특히 제1 매질과 제2 매질이 모두 물 또는 수성 용매이고, 특히 그래핀 기반 입자를 함유하는 수용액의 pH가 1 내지 6, 바람직하게는 2 내지 3.5인 것을 특징으로 하는 잉크를 수득하는 공정.

청구항 24

제21항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 매질이 에탄올 또는 알코올 기반 용매이고, 특히 상기 액체 금속이 0.5~10%(w/w)의 에탄올 또는 알코올 기반 용매인 것을 특징으로 하는 잉크를 수득하는 공정.

청구항 25

기판 위에 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 현탁액, 콜로이드, 네트워크, 또는 잉크의 코팅을 도포하고, 그리고 상기 코팅을 레이저 소결하여 투명하거나 반투명한 전도체를 수득하는 공정으로서, 특히 상기 전도체가 전극 또는 회로 트레이스 또는 회로인 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 코팅이 분무, 막대 코팅, 슬롯-다이, 잉크젯 인쇄, 에어로졸 제트 인쇄, 또는 블레이드 코팅에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 27

제25항 또는 제26항에 있어서, 상기 레이저가 UV에서 IR까지의 파장 범위를 갖는 섬유 레이저인 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 28

제25항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정이 레이저 패터닝 또는 리소그래피에 의해 전도성 패턴을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 29

제25항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 갈륨 합금이 갈륨-인듐 또는 갈륨-인듐-주석 또는 공융 갈륨-인듐의 합금인 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 30

제17항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그래핀 기반 입자 대 액체 금속 액적 사이의 중량비가 0.0001 - 0.5%, 바람직하게는 0.001 - 0.1%인 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 31

액체 금속과 첨가된 입자 사이의 결합을 촉진하기 위해 상기 액체 금속의 제타 전위와 반대되는 제타 전위의 입자를 함유하는 액체 현탁액을 첨가하여 현탁액에서 액체 금속 입자를 수집하는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 32

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 현탁액, 콜로이드 또는 네트워크, 제5항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 잉크, 또는 제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 전도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 장치가 광전자 장치, 압력 또는 변형에 민감한 압전 저항 복합재, 압력 또는 변형 센서, 온도 센서, 전계 발광 소자, 광전지 장치, 메모리 장치 또는 에너지 저장 장치용 전극인 것을 특징으로 하는 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] [0001] 본 개시는 신축성 전자 장치, 디스플레이 및 광전지와 같은 신축성 및 유연한 신축성 및 유연성 광전자 장치, 신축성 및 유연성 에너지 저장 장치, 센서, 및 메모리 장치에 적용하기 위한 그래핀 산화물 코팅 액체 금속 나노 입자의 합성, 증착, 및 레이저 가공을 위한 재료, 방법, 및 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] [0002] 디스플레이 및 광전지와 같은 광전자 장치를 포함한 차세대 전자 장치는 얇고, 구부릴 수 있고, 신축성이 있는 것이 바람직하다. 이를 통해 기존 표면을 에너지를 수확하고 정보를 표시하는 활성 표면으로 변환할 수 있다. 예를 들어, 집의 지붕이나 자동차의 창문 또는 대시보드, 또는 섬유 표면을 기능이 있는 스마트 표면으로 변환한다. 신축성 박막 디스플레이, 로봇 전자 스킨, 및 대화형 전자 섬유와 같은 새로운 종류의 광전자 장치를 위해 신축성 투명 전도성 막(Transparent conductive film; TCF)을 구현하는 데 대한 관심이 증가하고 있다. 그러나, 일반적인 유연한 TCF와 달리, 신축성 투명 전도체(Stretchable Transparent Conductor, STC)를 제조하는 것은 여전히 큰 과제이다.

[0003] [0003] 최근 투명 TCF를 제조하기 위한 노력은 이온 전도체 또는 은 나노 와이어(AgNW), 또는 탄소 나노 튜브(Carbon Nano Tube, CNT)와 같은 고종횡비 전도성 필러의 사용에 집중되었다. 이온 전도체는 신축성이 높지만, 전기 전도도가 매우 낮고, 수분 증발로 인해 장기 안정성이 부족하다.

[0004] [0004] AgNW와 같은 고종횡비 전도체를 기반으로 하는 투명 전도체는 지난 몇 년 동안 여러 그룹에서 조사되었다. 고종횡비 전도체는 낮은 비율의 금속에 침투하여, 큰 빈 공간이 있는 전도성 박막을 형성할 수 있다. AgNW는 유망하지만 매우 비용이 많이 들고 증착이 어렵고 기판에 대한 접착력이 낮고 와이어-와이어 접합부에서 접촉이 좋지 않다. 이러한 문제는 확장 가능한 제조에 대한 장애물이 되고, 기계적 변형에 대한 성능에 영향을 미친다. 변형 및 변형 주기에 대한 허용 오차는 일반적으로 제한적이다. 이는 나노 와이어 접합부의 취성 및 높은 접촉 저항과 관련이 있다.

[0005] [0005] 현재, 공융 갈륨 인듐(Eutectic Gallium Indium; EGaIn)과 같은 액체 금속(liquid metal; LM)은 높은 전기 전도도, 극한의 신축성, 우수한 순환 성능, 자가 치유 특성, 및 낮은 게이지 계수(Gauge Factor; GF)를 조합하기 때문에, 신축성 전자 장치에서 주요 선택으로 받아들여지고 있다. 따라서, EGaIn LM을 기반으로 하는 투명 전도체의 개발이 매우 바람직하다. 그러나, EGaIn은 본질적으로 반사성이 있고, 초박막으로 도포하더라도 불투명한 초박막(< 3 nm) 산화물 쉘을 빠르게 형성한다.

[0006] [0006] 이러한 사실은 본 개시에서 다루는 기술적 문제를 설명하기 위해 개시된다.

발명의 내용

[0007] [0007] 한 구현예에서, 특별히 설계된 액체 금속 나노 액적을 기반으로 하는 신축성 투명 전도체의 저렴하고 확장 가능한 제조를 위한 재료 및 방법이 제시된다. 이는 액체 금속 액적이 그래핀 산화물(Graphene Oxide; GO)과 같은 고종횡비 탄소 기반 시트에 결합된 그래핀 산화물 시트나 엔지니어링 복합재를 사용하여 액체 금속 액적의 표면을 개질한 다음, 후방 레이저 보조 소결을 통해 수행된다. 합성 기술을 설계하고, 제형의 그래핀 산화물의 양, 증착 기술 및 후방 소결 매개변수를 변경함으로써, 투명도, 전도도, 기계적 및 화학적 회복력이 상이한 다양한 복합재를 수득한다. 또한, 분무 코팅 및 롤 코팅 또는 블레이드 코팅을 통한 박막 도포를 포함한 다양한 도포 방법을 통해 적용 가능하도록 설계되었다. 또한, 레이저 가공을 통해 증착 후 막의 다양한 매개변수를 조정할 수 있는 기술이 개발되었다. 여기에는 막 전도도, 3D 침투 네트워크의 밀도 및 투명도가 포함된다.

[0008] [0008] 한 구현예에서, 잉크를 고도의 전도성, 신축성 및 투명성 막으로 소결하기 위해 적외선 섬유 레이저를 사용하였다. 레이저 소결은 일반적으로 비전도성 또는 매우 낮은 전도성 전극(예: 메가 옴/cm^2 정도)을 높은 전도성 전극(옴/cm^2 범위)으로 만든다.

[0009] [0009] 기능화되지 않은 LM 나노 액적의 막 위에 레이저를 적용하면 동일한 결과가 나타나지 않고 막은 투명성이나 신축성이 없다. 이는 그래핀 산화물 층이 기존 산화 갈륨의 양과 이러한 입자의 기계적, 열적, 및 화학적 안정성 측면에서 LM 나노 액적의 표면 특성을 변경하기 때문이다.

[0010] [0010] 실제로, EGaIn 미세 및 나노 재료의 적용은 소프트 전자 장치에 대해 입증되었다. 산화 갈륨 쉘과 액체 코어 조립체를 갖춘 EGaIn 나노 입자(nanoparticle; NP)는 레이저에 민감한 재료로 보고되었고, PDMS(polydimethylsiloxane; 폴리디메틸실록산)와 같은 부드러운 기판에 전도성 패턴을 생성하도록 유도한다. 레이저는 EGaIn 입자 주변의 나노미터 Ga_2O_3 반도체 쉘을 파괴하여 전도성 EGaIn 미세 경로를 형성한다[7,8]. 그러나, 전기적 투명성을 얻는 것은 EGaIn 나노 입자의 표면 개질에 의해서만 가능한 고유한 특징이다. 게다가, 이전 연구의 액체 금속 액적은 pH에 매우 민감하고, 고산성 또는 고염기성 용액에서 더 큰 구형으로 빠르게 응집되어, 에너지 저장 또는 센서 전극과 같은 많은 응용 분야에 제한을 준다.

[0011] [0011] 본원에서 그래핀 산화물(GO)은 표면 개질의 목적으로 사용되지만, 전반적인 개념은 갈바닉 대체 또는 표면 전하를 통해 산화 갈륨에 결합할 수 있는 다른 재료로 확장될 수 있다. 그런 다음 이 재료를 기판 위에 박막으로 도포하고 레이저로 소결한다.

[0012] [0012] 출력 및 속도와 같은 레이저 매개변수를 변경하여, 막을 소결하거나 절삭하여 투명도와 전도도를 조정할 수 있다. 또 다른 구현예에서는, CO_2 레이저를 사용하여 반도체 복합재를 생성하였고, 이를 전류를 인가하여 프로그래밍할 수 있는 멤리스터로 사용할 수 있으며, 기계적 압력을 가하면 전기 저항이 변하는 감압 막으로도 사용할 수 있다.

[0013] [0013] 투명 전도체를 제조하기 위해, EGaIn 나노 입자를 3D 침투 네트워크로 레이저 보조 자가 조립하여 빛 투과가 가능한 3D 다공성 미세 구조를 형성하는 것을 시연하였다. 액체 금속의 표면 개질은 일반적으로 액체 금속의 미세 또는 나노 액적이 들어 있는 용액에 GO 시트를 첨가하여 수행된다. 표면 개질에는 미량의 GO(0.001%wt 내지 0.1 wt%)만 있으면 충분하다. GO를 첨가하면 잉크 합성과 투명 전도체 형성에 두 가지 급진적인 효과가 나타난다. 첫째, GO 시트를 첨가하면 액체 금속 액적이 그래핀 산화물의 큰 시트로 둘러싸인 응집체 네트워크로 사전 조립된다. 이를 통해 기판 위에 수집하여 코팅할 수 있는 고농축 잉크가 침전되는 반면, 그래핀이 없는 LM 나노 액적은 분무 코팅을 해야 한다. 둘째, 레이저 소결 시, GO-EGaIn 나노 복합재가 다공성 3D 구조로 자가 조립되는데, 이는 그래핀이 없는 LM 나노 액적에서는 관찰되지 않는 현상이다(도 5 및 7). 이러한 3D 구조를 형성하는 것은 기존의 리소그래피 기술로는 불가능한 일이지만, GO 시트를 사용하면 간단한 레이저 보조 자가 조립을 통해 가능해졌다.

[0014] [0014] 레이저 소결 없이도, 도포된 막은 GO 시트의 치수를 조정하여 약간 투명하게 만들 수 있지만, 투명도가 제한되고, 게다가 샘플은 전도성이 없거나 매우 낮은 전도체이다. 레이저 소결은 다양한 메커니즘을 통해 투명도와 전도도를 크게 개선한다. 이에는 그래핀 산화물을 부분적으로 환원하고, 그래핀 산화물 시트를 얇게 만들고, 그리고 액체 금속 입자를 응집하고 소결하는 것이 포함된다. 레이저 보조 응집은 전도도와 투명도를 크게 개선한다. 전도도는 메가 옴에서 옴까지 6단계로 개선된다. 이는 실제로 비전도성 샘플이 전도성이 됨을 의미한

다. 투명도는 더 작은 입자가 더 큰 응집체로 응집되어 점유된 표면과 부피가 감소함에 따라 개선된다. 모든 경우 그래핀 산화물 시트가 액체 금속 액적이 결합되는 가이드 역할을 한다는 점에 유의한다. 따라서, 그들의 기하학적 구조, 크기 및 농도는 투명 전도체를 수득하는 데 중요한 역할을 한다.

[0015] [0015] 레이저의 유형과 적용된 출력에 따라 다양한 시나리오가 발생하여 막의 특성을 조정할 수 있다. 본원에서는 레이저 소결이 설명되지만, 이는 열 또는 광열 소결과 같은 다른 소결 기술로 확장될 수 있다.

[0016] [0016] 본 개시는 최초로 투명 전도체를 수득하기 위한 재료 및 방법에 관한 것이다. 여기에는 3D 침투 네트워크를 형성하기 위해 클러스터로 자가 조립할 수 있는 저농도 및 고농도 GO-EGaIn 잉크를 포함한 새로운 잉크 제형 및 합성 기술이 포함된다. 또한 막 증착 기술이 개시되고 이러한 복합재의 레이저 가공도 처음으로 제시되며, 레이저 유형과 출력을 조정하여 부분 소결(킬로 옴 전도도 범위), 완전 소결(옴 범위), 및 절삭을 통해 복합재를 수득한다. 이를 통해 투명 또는 반투명, 유연성 또는 신축성 전극, 센서, 멤리스터, 및 에너지 저장 장치를 제조할 수 있다.

[0017] [0017] 최신 기술 문서(예: 나노 튜브, 은 나노 와이어)에 제시된 신축성 투명 전도체에 대한 이전 재료 및 방법과 비교할 때, 개시된 발명은 전도도와 신축성 모두에서 상당한 개선을 가능하게 한다(최고 기록과 비교하여 6배 초과의 개선).

[0018] [0018] 그래핀으로 장식된 EGaIn 입자는 그래핀의 장점, 즉 높은 표면적, 우수한 기계적 및 화학적 저항성을 액체 금속의 우수한 전기 기계적 특성, 즉 높은 전기 전도도와 조합할 수 있다. 게다가, 그래핀과 액체 금속 사이의 고체-액체 계면은 복합재 내의 전하 이동을 향상시킬 수 있다.

[0019] [0019] 또한, EGaIn 나노 입자 위에 GO를 코팅함으로써 화학적으로 안정된 박막을 개발할 수 있다는 것도 개시되어 있다. 이를 통해 에너지 저장 장치에서 EGaIn 나노 입자를 사용할 수 있다. EGaInNP의 안정성은 초박형(약 0.5-3 nm) Ga_2O_3 쉘에 따라 달라진다는 것이 알려져 있다. 배터리와 슈퍼 커패시터에 사용되는 고알칼리성 전해질에 노출되면, EGaInNP는 산화물 쉘을 잃고 더 큰 LM 액적으로 합쳐져 구조와 표면적을 잃는다. 이러한 이유로, 이전에 EGaIn을 슈퍼 커패시터 전극으로 사용한 시도는 액체 금속을 벌크 형태로 사용하는 것으로 제한되었다[11-13]. 이러한 EGaIn 기반 SC는 신축성이 있는 것으로 나타났지만, 이러한 장치의 면적 정전 용량은 SC 에너지 저장 애플리케이션에 일반적인 것보다 낮은 10-30 mF/cm^2 정도로 유지되었다. 알칼리 용액에서 액체 금속 나노 액적으로 박막을 안정시키는 것은 에너지 저장 용량을 개선하는 데 중요하다.

[0020] [0020] 또한 이 재료를 기반으로 한 회로의 증착 및 패터닝 기술이 본원에 개시된다. 약 1400%의 신축성과 약 2X10^6 S/m의 전도도의 전례 없는 조합을 갖는 신축성 투명 전도체(STC)가 시연된다. 복잡한 합성 및 증착 단계가 필요한 AgNW 기반 STC와 달리, 본원에서는 STC가 몇 분 안에 형성된다. 잉크 합성, 코팅, 및 레이저 소결을 포함한 모든 제조 단계는 저렴하고 쉽게 접근할 수 있는 장비와 확장 가능한 공정을 사용하여 달성된다. 또한, GO@EGaIn(그래핀 산화물-EGaIn) 복합재로 코팅된 박막의 동시 레이저 감소, 패터닝, 및 절삭을 사용하여 제조할 수 있는 복잡한 기하학적 구조와 마이크로미터 특징을 갖는 대형 전극, 신축성 디스플레이, 및 감지 장치의 레이저 보조 제조가 개시된다.

[0021] [0021] 전반적으로, 이 기술은 몇 초 안에 미크론 크기의 특징을 갖는 레이저 환원 GO@EGaIn(그래핀 산화물-EGaIn) 전극의 신속한 프로토타입 제조 및 확장 가능한 제조를 위한 다목적 방법으로 사용될 수 있다. CVD(Chemical Vapor Deposition; 화학 기상 증착), 스핀 코팅과 같은 그래핀 및 GO의 이전 증착 방법과 달리, 이 시험에서 사용하는 분무 코팅, 박막 도포, 또는 직접 라이팅(direct writing)과 같은 간단한 코팅 기술은 대면적 전도체의 증착을 가능하게 한다. 이러한 코팅 기술 중 일부는 수동으로 수행되지만, 레이저 처리 후 생성된 전극은 마이크로미터 범위의 전기 저항 및 표면 거칠기 측면에서 허용 가능한 반복성을 나타낸다. 따라서, 이러한 재료 구성과 개발된 제조 방법은 그래핀 기반 대면적 전극, 투명 신축성 전도체, 에너지 저장 전극, 감지 장치 등을 확장 가능하고 저비용으로 제조할 수 있는 데 한 걸음 다가간 것이다.

[0022] [0022] 그래핀 기반 입자와 결합된 액체 금속 액적을 포함하는 현탁액 또는 콜로이드가 개시되고, 여기서 액체 금속은 갈륨 또는 갈륨 합금이고, 그래핀 기반 입자는 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 양자점, 탄소 나노튜브, 또는 이들의 조합의 목록에서 선택된다.

[0023] [0023] 한 구현예에서, 액체 금속은 갈륨 또는 갈륨 합금이고, 그래핀 기반 입자는 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 양자점, 탄소 나노튜브, 또는 이들의 조합의 목록에서 선택된다[즉, 필라멘트의 그물 모양 조합].

[0024] [0024] 또한, 액체 금속 액적이 그래핀 기반 입자로 코팅된 현탁액, 콜로이드, 또는 네트워크가 개시된다.

[0025] [0025] 한 구현예에서, 그래핀 기반 입자 대 액체 금속 액적 사이의 중량비는 0.0001 - 0.5%, 바람직하게는 0.001 - 0.1%이다.

[0026] [0026] 또한 청구항 2-4 중 어느 하나에 따른 농축된 네트워크를 포함하는 잉크가 개시되고, 이는 청구항 1에 따른 콜로이드 또는 현탁액에서 상기 네트워크를 분리하여 수득할 수 있다.

[0027] [0027] 한 구현예에서, 잉크는 다음에 의해 수득할 수 있다:

[0028] 그래핀 기반 입자를 제1 매질에 현탁하여 제1 현탁액을 수득하고, 액체 금속을 제1 현탁액에 혼합하여 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 네트워크가 있는 혼합물을 수득하고, 그리고 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 농축된 네트워크를 혼합물에서 분리하거나, 또는

[0029] 액체 금속 액적을 제2 매질에 현탁하여 제2 현탁액을 수득하고, 그래핀 기반 입자를 제2 현탁액에 혼합하여 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 네트워크가 있는 혼합물을 수득하고, 그리고 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 농축된 네트워크를 혼합물에서 분리함.

[0030] [0028] 한 구현예에서, 잉크는 그래핀 기반 입자를 제1 매질에 현탁하여 제1 현탁액을 수득하고, 액체 금속 액적을 제2 매질에 현탁하여 제2 현탁액을 수득하고, 상기 제1 현탁액 및 제2 현탁액을 혼합하고, 액체 금속 액적과 그래핀 기반 입자의 농축된 네트워크를 혼합물에서 분리함으로써 수득할 수 있으며, 여기서 제1 매질과 제2 매질은 혼합 가능하다[제1 매질과 제2 매질은 공용매로 볼 수 있음].

[0031] [0029] 한 구현예에서, 분리는 침전, 원심분리, 및/또는 여과에 의해 수행된다.

[0032] [0030] 한 구현예에서, 제1 매질은 물 또는 수성 용매이고, 특히 제1 매질과 제2 매질은 모두 물 또는 수성 용매이다.

[0033] [0031] 한 구현예에서, 제2 매질은 에탄올 또는 알코올 기반 용매이다.

[0034] [0032] 또한 잉크 접착력 및/또는 점도를 개선하기 위한 바인더를 더 포함하는 인쇄 가능한 잉크, 특히 노즐 압출 또는 스크린 인쇄를 위한 잉크 접착력 및/또는 점도를 개선하기 위한 바인더가 개시된다.

[0035] [0033] 또한 기판 위에 개시된 구현예 중 어느 하나에 따른 현탁액, 콜로이드, 네트워크, 또는 잉크의 코팅을 도포하고, 상기 코팅을 레이저 소결하여 수득할 수 있는 전도체가 개시되고, 특히 전도체는 전극 또는 회로 트레이스 또는 회로이다.

[0036] [0034] 한 구현예에서, 전도체는 투명하거나 반투명하다.

[0037] [0035] 한 구현예에서, 전도체는 유연하거나 신축성이 있다.

[0038] [0036] 한 구현예에서, 코팅은 분무, 막대 코팅, 슬롯-다이, 잉크젯 인쇄, 에어로졸 제트 인쇄, 또는 블레이드 코팅에 의해 수행된다.

[0039] [0037] 한 구현예에서, 전도체는 레이저 패터닝 또는 리소그래피에 의해 수득할 수 있는 전도성 패턴을 포함한다.

[0040] [0038] 한 구현예에서, 갈륨 합금은 갈륨-인듐 또는 갈륨-인듐-주석 또는 공융 갈륨-인듐의 합금이다.

[0041] [0039] 또한, 그래핀 기반 입자와 액체 금속 액적을 결합하는 단계를 포함하는 현탁액 또는 콜로이드를 수득하는 공정이 개시되고, 여기서 액체 금속은 갈륨 또는 갈륨 합금이고, 그래핀 기반 입자는 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 양자점, 탄소 나노튜브, 또는 이들의 조합의 목록에서 선택된다.

[0042] [0040] 또한, 그래핀 기반 입자와 액체 금속 액적을 결합하는 단계를 포함하는 그래핀 기반 입자와 결합된 액체 금속 액적의 네트워크를 수득하는 공정이 개시되고, 여기서 액체 금속은 갈륨 또는 갈륨 합금이고, 그래핀 기반 입자는 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 양자점, 탄소 나노튜브, 또는 이들의 조합의 목록에서 선택된다.

[0043] [0041] 한 구현예에서, 현탁액, 콜로이드, 또는 네트워크를 수득하는 공정은 그래핀 기반 입자로 액체 금속 액적을 코팅하는 단계를 포함한다.

[0044] [0042] 한 구현예에서, 제1 매질은 물 또는 수성 용매이고, 특히 제1 매질과 제2 매질은 모두 물 또는 수성 용

매이고, 특히 그래핀 기반 입자를 함유하는 수용액의 pH는 1 내지 6, 바람직하게는 2 내지 3.5이다.

[0045] [0043] 한 구현예에서, 제2 매질은 에탄올 또는 알코올 기반 용매이고, 특히 액체 금속은 0.5~10%(w/w)의 에탄올 또는 알코올 기반 용매이다.

[0046] [0044] 한 구현예에서, 레이저는 UV에서 IR까지의 파장 범위를 갖는 섬유 레이저이다.

[0047] [0045] 한 구현예에서, 전도체는 레이저 패터닝 또는 리소그래피에 의해 수득할 수 있는 전도성 패턴을 포함한다.

[0048] [0046] 또한 액체 금속과 첨가된 입자 사이의 결합을 촉진하기 위해 액체 금속의 제타 전위와 반대되는 제타 전위의 입자를 포함하는 액체 현탁액을 첨가하여 현탁액에서 액체 금속 입자를 수집하는 공정이 개시된다.

[0049] [0047] 또한 개시된 구현예 중 어느 하나에 따른 현탁액, 콜로이드 또는 네트워크, 개시된 구현예 중 어느 하나에 따른 잉크, 또는 개시된 구현예 중 어느 하나에 따른 전도체를 포함하는 장치가 개시된다.

[0050] [0048] 한 구현예에서, 장치는 광전자 장치, 압력 또는 변형에 민감한 압전 저항 복합재, 압력 또는 변형 센서, 온도 센서, 전계 발광 소자, 광전지 장치, 메모리 장치 또는 에너지 저장 장치용 전극이다.

도면의 간단한 설명

[0051] [0049] 다음 도면은 본 개시 내용을 설명하기 위한 바람직한 구현예를 제공하고 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다.

[0050] 도 1: rGO@EGaIn 복합재 제조, 증착 및 레이저 가공의 구현예의 개략적 표현: A) 초음파 처리 및 혼합을 통한 복합재 합성; B) 단일 rGO@EGaIn 입자의 코어-캡슐 구조; C) 유리 기판상의 분무 코팅; D) rGO@EGaIn 막의 레이저 조사: 레이저 환원에서 전체 막 절삭까지.

[0051] 도 2: 분무 코팅된 rGO@EGaIn 막에 대한 레이저 매개변수화의 구현예 결과의 도시: A-i) 상이한 펄스 폭에서 가공된 막의 시트 저항; B-i) 상이한 레이저 출력에서 가공된 막의 시트 저항; A-ii) 상이한 펄스 폭에서 만들어진 상이한 레이저 마크를 보여주는 샘플; B-ii) 상이한 레이저 출력에서 만들어진 상이한 레이저 마크를 보여주는 샘플; C) 상이한 레이저 속도에서 가공된 막의 시트 저항; D) 상이한 레이저 출력에서 가공된 상이한 막의 투과율.

[0052] 도 3: A) 각 샘플에 대해 검출된 비정질 및 결정질 피크와 함께 분무 코팅 및 레이저 가공된 GO@EGaIn 막의 XRD 회절 패턴 결과의 도시. B) 최대값 위치 및 밴드 할당과 함께 1000-1800 cm^{-1} 스펙트럼 범위에서 조사된 샘플의 획득된 라만 스펙트럼의 일반적인 프로필. 검은색 굵은 스펙트럼은 실험 데이터이고, 5개의 회색 곡선은 합 곡선이 빨간색 선에 해당하는 적합된 밴드이다. 레이저의 출력에 따른 시험 샘플의 스펙트럼에 대한 I_{2D}/I_G(C) 및 of I_D/I_G(D)의 플롯과 D 밴드의 반치전폭(E)이다. 막대는 예상 오차를 나타내고 통계적 구성요소와 밴드 강도 및 대역폭을 측정하는 실험 오차를 포함한다.

[0053] 도 4: GO-EGaIn 잉크 합성, 증착 및 활성화의 개략적 표현.

[0054] 도 5: 그래핀 산화물 장식이 없는(위) 액체 금속 나노 입자와 그래핀 산화물 장식이 있는(아래) 액체 금속 나노 입자에 대한 레이저 가공을 비교하는 SEM 이미징.

[0055] 도 6: 증착 후 및 레이저 가공 후 GO@EGaIn(그래핀 산화물-EGaIn) 네트워크의 개략도.

[0056] 도 6b: GO의 양을 증가시키면(I에서 III으로) 레이저 소결 후 전극의 투명도가 증가함을 보여준다.

[0057] 도 7: 레이저 가공 액체 금속 나노 입자의 광학적 투명도를 비교한 도시. 불투명한 GO 장식이 없는 액체 금속 나노 입자(아래), 반투명한 GO-EGaIn 네트워크 막(가운데), 및 투명도와 전도도가 크게 개선된 동일 막의 GO-EGaIn 네트워크 막(위).

[0058] 도 8: 레이저 가공 전극(약 50-70%)의 광학적 투명도 결과, 동일한 전극을 레이저로 벌집 구조로 추가로 패터닝하여 광학적 투명도를 약 90%까지 더욱 증가시켰다.

[0059] 도 9: 이 시험에서 개시된 재료 및 방법을 사용하여 만든 투명 전도체에 대한 전기 저항 대 변형률의 결과.

[0060] 도 10: 100%의 5000회 반복 사이클에서 샘플의 전기 저항 결과의 도시.

[0061] 도 11: 양면에 레이저 소결 GO-EGaIn 잉크를 사용하는 전기 발광 소자의 제시.

[0062] 도 12: 600% 변형률에서 전계 발광 소자의 제시.

[0063] 도 13: GO-EGaIn 네트워크의 레이저 소결 및 레이저 패터닝을 통해 제조된 전기 전도성 및 신축성 전극 행과 열 사이에 샌드위치된 발광 복합재로 구성된 다중/픽셀 전계 발광 소자의 사진 제시.

[0064] 도 14: 본 시험/개시와 비교한 최신 기술의 다양한 전기 전도도와 광학적 투명도를 비교하기 위한 구현예의 결과 표현.

[0065] 도 15: 본 시험/개시와 비교한 최신 기술의 다양한 전기 전도도와 최대 신축성을 비교한 구현예의 결과 도시.

[0066] 도 16: A)가 GO@EGaIn 나노 복합재의 합성을 나타내는 구현예의 결과 도시. B) KOH 드롭에 노출되었을 때의 B-i) 소결되지 않은 EGaIn B-ii) 소결된 EGaIn B-iii) GO@EGaIn 및 B-iv) 레이저 처리된 rGO@EGaIn의 SEM 및 광학 이미지. C) KOH 히드로겔에 노출된 C-i) EGaIn C-ii) GO@EGaIn 박막의 거동에 대한 개략도. D) GO@EGaIn 박막의 개략도 및 SEM 이미지. 왼쪽) 레이저 전, 오른쪽) 레이저 후. E) 슈퍼 커패시터 구성 단계: 기판에 3개 층을 놓고 패터닝하고 GO를 rGO로 환원시킨다. F) 다양한 변형된 모양의 슈퍼 커패시터의 광학 이미지.

[0067] 도 17: 다음의 구현예 표현: A) 다양한 주사 속도에 대한 대칭 제안된 슈퍼 커패시터의 순환 전압 전류 그래프. B) 3 μm 두께에 대한 다양한 전류 밀도에서 연성 물질 슈퍼 커패시터의 GCD 그래프. C) 다양한 두께의 활성 재료로 얻은 면적 비정전 용량의 막대 그래프. D) 최대 1000회 사이클 동안 변형 없이 슈퍼 커패시터에 대한 충전/방전 사이클에 따른 정전 용량 유지. E) 20회 및 300회의 충전/방전 사이클에 여러 번의 변형 사이클(10회, 30%)을 적용하여 최대 500회의 충전/방전 사이클을 거친 슈퍼 커패시터의 충전/방전 사이클에 따른 정전 용량 유지. F) 제안된 슈퍼 커패시터의 2전극 시스템에서 충전 및 방전 중에 발생하는 메커니즘에 대한 도시.

[0068] 도 18: 전기화학적 사이클링 과정을 보여주는 결과의 도시 A) 충전 및 방전 중에 얻은 슈퍼 커패시터의 다이어그램(표시된 점은 샘플링 위치를 나타냄). B) 위의 다이어그램에 표시된 대로 상이한 단계의 SEM 이미지. 삽입) SEM의 동일한 위치에 있는 BSE 이미지.

[0069] 도 19: 다음을 포함하는 구현예의 표현: (왼쪽) 에너지 수확 안테나, 파워 캐스트 송신기, 및 전자 부품을 결합한 무선 충전 슈퍼 커패시터의 개략도; (오른쪽) 다양한 변형된 모양의 통합 슈퍼 커패시터 및 안테나의 광학 이미지.

[0070] 도 20: MEMRISTOR 복합재로서 GO 코팅된 액체 금속 액적을 사용하여 제조된 멤리스터 소자 및 소결 전극의 표현

[0071] 도 21: GO 코팅된 액체 금속 복합재에서 관찰된 멤리스터 거동의 표현

[0072] 도 22: 액체 금속으로 채워진 투명 전도체로 구성된 압력 감지 스크린의 표현.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] [0073] 본 발명은 그래핀 기반 입자로 코팅된 액체 금속 액적을 포함하는 콜로이드에 관한 것으로, 여기서 액체 금속은 갈륨 또는 갈륨 합금이고, 그래핀 기반 입자는 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 그래핀 양자점, 탄소 나노튜브, 또는 이들의 조합의 목록에서 선택된다.

[0053] [0074] 한 구현예에서, 그래핀 산화물(graphene oxide; GO) 액체 금속(liquid metal; LM)(이하 GO@LM) 복합재 또는 투명 전도체를 제조하였다. 이 복합재는 GO로 장식된 EGaIn LM 액적 또는 GO로 코팅된 LM 액적이라고도 불린다.

[0054] [0075] 한 기술에서는, 물에 GO 현탁액, 벌크 EGaIn 및 아세트산을 사용하여 GO@LM(GO로 코팅된 LM 액적) 복합재를 제조하였다. 혼합 시, GO@LM(본원에서는 GO@EGaIn이라고도 함)은 용액과 PH에 따라 rGO@LM(환원된 그래핀 산화물 코팅 액체 금속)으로 전환될 수 있다. 도 1A)를 참조하면, rGO@EGaIn 콜로이드 용액은 1g의 EGaIn을 0.4%(중량) 그래핀 산화물 수용액(Graphenea) 20ml에 초음파 처리(약 20분)한 다음, 중간에 1ml의 아세트산(0.1M)을 첨가하여 수득하였다. GO/EGaIn 중량비는 0.08에 불과하다. 그런 다음 용액을 플랜터리 믹서(Thinky ARE-250)를 사용하여 2000rpm에서 3분 동안 혼합하였다. 그 결과 부분적으로 환원된 GO 코팅된 EGaIn 입자의 현탁액이 생성된다(도 1B)). 그런 다음 용액을 분무 건을 사용하여 기판(예: 유리 또는 폴리(메틸

메타크릴레이트), PMMA) 위에 분무 코팅하였다. 레이저 환원 전 분무 코팅된 샘플의 시트 저항은 ~(30 ± 5)kΩ/sq로 측정되었는데, 이는 레이저 환원 전 분무 코팅된 EGaIn 입자의 시트 저항보다 약 3배 정도 낮다. 마지막으로, 분무 코팅된 샘플을 20W MOPA 레이저(JPT)를 사용하여 추가로 환원하였다.

[0055] [0076] 본원에서 용어 rGO@EGaIn은 레이저 가공 전의 환원된 그래핀 장식된 EGaIn 입자를 지칭한다. 초음파 처리 동안 GO가 부분적으로 환원된다는 점에 유의한다. 구별하기 위해, 레이저 환원된 후의 재료를 지칭하기 위해 LrGO@EGaIn을 사용하였다.

[0056] [0077] LrGO@EGaIn 막에 대한 다양한 레이저 매개변수(펄스 폭, 출력 및 속도)의 영향을 평가하기 위해, MOPA 레이저를 사용하여 각각 $3mm^2$의 40개 사각형으로 레이저 환원된 유리 위에 스분무 코팅된 rGO@EGaIn 막을 준비하였다. 각 4개 사각형은 도 2 B-i)에서 입증된 것처럼 동일한 매개변수의 반복이다. 도 2 A-i) 및 도 2 A-ii)를 참조하여, 먼저 레이저 펄스 폭의 역할을 평가하였다. 이를 위해, 레이저 출력과 속도는 각각 85% 및 50mm/s로 고정되었고, 펄스 폭은 레이저 제조업체에서 제공한 펄스 폭/주파수 의존성 표에 따라 주파수와 함께 변경되었다. 이런 방식으로, 펄스 폭은 6ns에서 250ns로 증가했고, 주파수는 350kHz와 40kHz 사이에서 점진적으로 감소했다. 30ns(펄스 폭) 이상에서 가공된 막의 경우 전도도는 측정되지 않았고, 이는 입자가 너무 강하게 제거되어 상당한 재료가 남지 않았을 가능성이 높기 때문이다. 9ns 펄스 폭 샘플은 전도도와 투명도 사이에서 최상의 균형을 제공할 수 있었다. 또한 도 2 A-i) 및 2 B-i)에서 샘플을 수동으로 분무 코팅했지만, 레이저 환원 후 최종 등록된 전기 저항은 반복 가능한 결과를 나타낸다.

[0057] [0078] 레이저 출력을 평가한 후 - 도 2 B-i) 및 2 B-ii) - 펄스 폭을 9ns, 주파수를 240kHz, 그리고 레이저 속도를 50mm/s로 고정하였다. 출력을 변화시켰다. 시트 저항은 재료의 과도한 층 박막화로 인해 발생하는 적용된 플루언스와 함께 증가했다. 그럼에도 불구하고, 불투명 및 반투명 전도성 사각형을 모두 수득할 수 있었다. 따라서, 다음 샘플에 70% 출력을 선택했다. 이 시험에서 목표는 투명도와 전도도 사이에서 최상의 균형을 이루는 것이었다.

[0058] [0079] 마지막으로, 도 2 C)에 표시된 것처럼 레이저 속도를 10mm/s와 100mm/s 사이에서 변경하였다. 볼 수 있듯이, 투명도가 중요하지 않은 경우, 낮은 레이저 플루언스로 샘플을 환원시키고 1kΩ/sq 미만의 시트 저항을 달성하기에 충분하다. 레이저 플루언스의 증가는 시트 저항을 약간 증가시키지만 투명도를 크게 개선시킨다. 도 2 D)는 투과율과 레이저 출력 간의 종속성을 보여준다. 100% 출력에서, 광학 투명도는 50% 초과에 도달한다. 시트 저항이 증가했다고 해서 재료의 실제 전기 전도도도 감소하는 것은 아니라는 점에 유의한다. 대신, 이는 재료가 얇아지고 있다는 것을 나타낼 뿐이고, 이로 인해 시트 저항이 높아진다.

[0059] [0080] 약 7 내지 약 45º의 2Θ각도 범위에서 X선 회절(X-Ray diffraction; XRD) 분석이 합성된 복합재의 결정상을 더 잘 이해하기 위해 레이저 가공 여부에 관계없이 분무된 막에서 수행되었다. 이런 방식으로, 세 가지 유형의 샘플을 분석하였다: 레이저 조사가 없는 샘플은 원래 샘플이라고 지칭하고, 50% 및 75% 레이저 출력으로 가공된 두 가지 샘플은 각각 불투명 및 반투명 샘플에 해당한다. 결과는 도 3A에 나와 있다. 원래 샘플의 XRD 패턴에서, 2Θ ≈ 9.89º에서 GO의 날카로운 피크가 (0 0 1) 결정 평면과 관련이 있는 것이 명백하다. 또한, 이 샘플에서는 β_2O_3의 (1 1 1) 평면과 관련된 2Θ ≈ 34.16º에서 넓은 피크가 하나 보인다.

[0060] [0081] 레이저 가공된 샘플에서, 결정질 재료와 관련된 피크가 더 잘 보이고, 특히 50% 레이저 출력으로 가공된 샘플(불투명 막)의 경우 더욱 그러하다. 모든 그래핀 산화물은 레이저 처리를 적용하여 환원된 그래핀 산화물로 전환되었다. 따라서, 2Θ ≈ 9.89º의 피크가 완전히 사라지고 GO에 비해 강도가 낮은 2Θ ≈ 25.47º의 넓은 피크가 나타나며, 이는 rGO의 (0 0 2) 평면과 관련이 있다.

[0061] [0082] 50% 레이저 출력 회절 패턴에서, 2Θ값이 18.88, 30.1, 30.4, 31.7, 33.4, 35.1, 37.5 및 38.4º인 단사정계 β_2O_3(JCPDS No. 01-087-1901.) 피크를 검출하였고, 이는 각각 (-2 0 1); (4 0 0); (-4 0 1); (-2 0 2); (-1 1 1); (1 1 1); (4 0 1) 및 (-3 1 1) 평면에 해당하며, 또한 2Θ값이 33º, 36.4º 및 39.2º인 정방정계 인듐(JCPDS No. 00-005-0642) 피크도 검출하였고, 이는 각각 (1 0 1); (0 0 2); (1 1 0) 평면과 상관관계가 있다.

[0062] [0083] 레이저 출력을 75%로 증가시키면, 이전 샘플에서 명확하게 관찰되었던 피크의 대부분이 층이 얇아져서 사라진다. 이 회절 패턴에서, 2Θ ≈ 35.1º에서 단사정계 β_2O_3(1 1 1)의 주 평면 하나만 검출하였고, 2Θ ≈ 33º와 39.2º에서 정방정계 인듐 (1 0 1)과 (1 1 0)의 주 평면 두 개를 각각 검출하였다.

[0063] [0084] 놀랍게도 MOPA 레이저는 분무 코팅된 막에 국부적인 고온을 유도하여, Ga_2O_3의 결정성을 더욱 유도한다. 이전에는, 300° C 초과의 열 소결만이 분무 코팅된 EGaIn 나노 입자에서 Ga_2O_3의 결정성을 유도하는 것으로 보고되었고, 레이저 소결된 EGaIn은 비정질을 유지하였다[9].

[0064] [0085] 한 구현예에서, 라만 분광법은 또한 레이저 가공의 효과를 추가로 조사하는 데 사용되었다. 도 3 B)는 조사된 샘플의 획득된 라만 스펙트럼의 일반적인 프로필을 보여준다. 도 3 C)-E)는 레이저의 출력에 따른 시험된 샘플의 스펙트럼에 대한 I_{2D}/I_G 및 I_D/I_G의 플롯과 D 밴드의 반치전폭을 나타낸다. 도 3C)에서, I_{2D}/I_G 비율이 약 60%의 레이저 출력에서 최대치에 도달하는 것을 볼 수 있는데, 이는 GO의 환원이 레이저의 출력과 함께 증가함을 나타낸다. 이 레이저 출력 값 이후에는 무질서(더 높은 양의 결함)의 영향으로 인해 I_{2D}/I_G 비율이 감소하기 시작하고, 이는 강도 비율을 증가시키는 경향이 있다. 60% 출력은 샘플이 약간의 투명성을 보이기 시작하는 임계값임에 유의한다. 약 80% 이상의 레이저 출력의 경우 I_{2D}/I_G 비율은 거의 일정한 값에 도달하고, 도 3D) 및 3E) 에 표시된 데이터와 결합하면 약 80% 이상의 레이저 출력의 경우 GO의 환원과 무질서의 정도가 크게 상이하지 않음을 나타내는 것으로 보인다. 본원에서 언급된 레이저 출력은 단지 지표일 뿐이고 레이저 유형에 상대적이라는 점에 유의한다. 레이저 유형, 렌즈, 또는 기타 특성을 변경하면 레이저 출력이 변경될 것이다. 예를 들어, 더 낮거나 더 높은 출력 레이저를 사용하면 필요한 매개변수도 변경되고, 이러한 매개변수는 사용된 레이저에 따라 조정해야 한다.

[0065] [0086] 이어서, 신축성 투명 전도체용 그래핀 액체 금속 네트워크가 설명된다.

[0066] [0087] 한 구현예에서, 위에 언급된 재료 및 방법은 유연한 투명 전도체를 제조하기 위해 사용되었다. 본원에서는 신축성이 높고 전도성이 높은 투명 전도체를 허용하는 또 다른 신규한 제형, 합성, 증착, 및 레이저 가공 공정이 개시된다. 이 새로운 합성은 용매에서 불안정하도록 의도적으로 설계되어, GO-EGaIn 네트워크가 정착되도록 한다. 분무 코팅을 위한 저농도 용액과 달리, 이 새로운 GO-EGaIn 나노 복합재 네트워크는 일반적인 박막 도포 기술을 통해 적용할 수 있는 고농축 물질로 수집할 수 있다.

[0067] [0088] 일반적으로, EGaIn 입자를 생성하는 과정에서의 핵심 과제는 인접한 액적이 결합하도록 하는 높은 표면 장력을 극복하는 것이다. 이를 극복하기 위해, 액적 표면에 물리적 장벽을 만들어야 한다. 대부분의 시험에서 이는 EGaIn 액적 표면에 자연적으로 형성되는 산화 갈륨 층에 의해 수행된다. pH가 3 내지 11인 물 매질의 경우, 수동화 산화물이 안정적이다[10]. 그러나, 물에서 액체 금속을 초음파 처리하기만 하면 불안정한 콜로이드 현탁액이 생성되어, 현탁액이 일반적으로 수십 분 이내에 침전된다. 매질을 물 대신 에탄올로 바꾸면, 형성된 EGaIn 입자가 최대 몇 주 동안 현탁 상태를 유지하였다. 높은 콜로이드 안정성은 초음파 처리 중 흑연 탄소 코팅 형성에 기인할 수 있다. 산화 갈륨 외에도 이러한 안정화 외부 쉘은 액체 액적이 합쳐지고, 그에 따라 성장하고, 그리고 용기 바닥에 LMP의 큰 침전물이 형성되는 것을 방지한다. 또한, 초음파 처리 시간을 늘리면 평균 입자 직경을 줄일 수 있지만, 초음파 처리 시간이 길면 갈륨을 선택적으로 제거하여 인듐이 풍부한 나노 입자를 형성할 수 있으며, 이는 액체에서 고체로의 상 전이를 유도한다. 이러한 분산은 분무 또는 잉크젯 [1] 인쇄 방법을 사용하여 전자 제품을 제조하는 데 사용할 수 있지만, 초음파 처리 중에 에탄올/EGaIn의 높은 비율을 사용해야 하므로, 잉크 증착이 더 어려워지고, 특히 균일한 막을 생성하는 데 어려움이 있다.

[0068] [0089] 그래핀 액체 금속 네트워크의 합성을 위한 구현예에서: 동기는 막대 코팅/박막 도포기 또는 다른 유사한 기술을 사용하여 적용할 수 있는 초음파 처리로 생성된 입자의 고농축 잉크를 갖는 데 있다. 인쇄 시간은 일반적인 저농도 LMP 현탁액과 비교하여 상당히 단축된다. 합성 방법은 EGaIn 입자가 더 큰 액적으로 다시 합쳐지는 것을 방지하면서도, 네트워크로 클러스터링되도록 배합되었다. 이 배합은 산화 갈륨 쉘의 두께가 감소된 액체 코어를 갖는 구형 EGaIn 입자로 채워진 잉크를 생산할 수 있도록 설계되었다. 산화 갈륨 쉘은 액체 금속 입자에 결합하는 고종횡비 시트이다.

[0069] [0090] 이러한 시트는 더 작은 시트로 절단할 수 있지만, 일반적으로 투명 전도체를 형성하기 위해 큰 시트를 유지하는 것이 바람직하다. 이는 이러한 큰 시트가 액체 금속 액적이 빛을 투과할 수 있는 구멍을 남기는 침투 네트워크로 자가 조립되는 방식을 결정하기 때문이다. 즉, 액체 금속 입자가 표면 전위 또는 갈바닉 대체에 의해 이러한 GO 시트에 결합함에 따라, 고종횡비 시트의 크기를 설계할 수 있으므로, 이 잉크로부터 막을 증착한 후, 기판의 전체 표면을 완전히 덮지 않고 빛을 투과하기 위한 몇 개의 구멍을 남길 수 있다는 것을 의미한다.

[0070] [0091] 이를 위해, 에탄올을 매질로 하여 EGaIn을 분산시키고 초음파 처리 시간을 몇 분으로 줄였다. 예를 들어, 한 구현예에서 초음파 처리 시간은 이전 연구의 1시간 초과에 비해 10분에 불과하였다. 이 구현예에서,

인듐이 풍부한 입자의 형성과 산화 갈륨 쉘의 성장을 방지하기 위해 얼음 욕조에서 20g 에탄올에 0.4g EGaIn을 초음파 처리하였다. 에탄올을 매질로 사용하면 물에 비해 입자의 재결합이 줄어든다. 그러나 입자에 탄소가 코팅될 수 있다. 입자를 수집하기 위해, 에탄올과 GO 물 분산의 공용매 시스템을 배합하여, GO 시트와 LMP 간의 상호 작용을 탐구하였다. 그래핀 산화물(GO)[2, 10]과 환원된 GO(rGO)[11,12]를 사용한 EGaIn 액체 금속 나노입자(liquid metal nanoparticle; LMNP)의 캡슐화는 LMNP 표면 특성을 변경하는 데 사용되었다. 물을 용매로 사용하는 경우, GO를 추가하면 GO가 분산된 액체 금속 액적 표면에 정형 캡슐화 층을 형성하기에 충분하다. 그러나, 에탄올에서는 이러한 캡슐화가 발생하지 않는다[3]. 이러한 단점을 극복하기 위해, 에탄올과 GO 물 분산액(pH 2.2~2.5)의 공용매 시스템을 배합하였다. 에탄올과 혼합하면, 공용매의 pH가 증가한다. 생성된 공용매 산성 처리로 산화 갈륨 쉘이 용해되어 LMP의 맨 금속이 노출되고[11,12], GO 시트와 LMP의 상호 작용이 가능해진다. 이 공정은 LMNP의 양의 제타 전위와 음전하를 띤 GO 시트에 의해 제어된다. GO는 전하를 균형 잡기 위해 LMP 표면에 결합하는 경향이 있다. LMP 응집은 여러 LMP와 더 큰 GO 시트 사이의 정전기적 상호 작용으로 인해 발생한다. 결과적으로, 그래핀 산화물의 고종횡비 시트에 장착된 작은 LMP 클러스터가 형성된다. LMP는 노출된 표면 GO 클러스터의 고정점 역할을 한다. 한 GO 시트에 부착된 표면 LMNP는 다른 더 가까운 LMNP가 없는 GO 시트 표면과 상호 작용하여, 중력에 의해 최종적으로 침전되는 더 큰 GO-LMNP 네트워크가 형성된다. GO와 LMP 간의 최적화된 관계를 사용하면, LMP와 그래핀의 침전이 균형을 이루므로, 이는 GO가 침전 메커니즘을 확립하는 데 필요한 특정 양을 갖고 있음을 의미한다. GO가 너무 많으면 각 GO 시트에 부착된 LMP가 훨씬 적어 다른 LMP 고갈 클러스터에 결합할 고정점이 줄어들기 때문에 공정이 저하된다. 또한 GO가 너무 많으면 공용매 점도가 증가하여, 침전 공정이 저하된다. 반대로, GO 양이 너무 적으면 매질의 부피에 상호 작용을 촉진할 만큼 가까운 클러스터가 충분하지 않다(클러스터가 서로 밀집되어 있지 않음). 그러나, 모든 분산 입자를 모으는 데 필요한 GO 양은 입자 표면적에 따라 달라지고, 예를 들어, 같은 양의 LM을 10분 대신 2시간 동안 초음파 처리하는 경우 침전을 유발하기 위해 필요한 GO 양은 7배 더 높아야 한다.

[0071] [0092] 이전에 개시된 기술과 비교했을 때, GO 대 EGaIn 비율이 약 50배 감소했다(0.08%에서 약 0.0015). 또한 합성 과정과 용액도 변경하였다. 한 사례에서는, 에탄올 20g, 그래핀 산화물(GO) 50mg, 및 EGaIn 0.4g을 90% 출력으로 10분 동안 초음파 처리하여 GO-EGaIn 잉크를 제조하였다. 그런 다음, GO 100-150mg(ml당 4mg)을 용액에 적하(3방울)하고 수동으로 혼합하였다. 그 결과 플라스크 바닥에 입자가 침전되었다. 입자는 표면에서 정전기적 흡착으로 인해 정착되었다. 이 경우, 플라스크 상단에서 과도한 에탄올을 제거하여 고농축 잉크를 분리할 수 있다. 이는 분무 코팅 또는 유사한 방법을 사용하여 도포해야 하는 액체 금속 EGaIn 액적이 있는 저점도 잉크보다 유리하다. GO 분산액에서 산성 PH와 에탄올을 조합하여 사용하면 Ga 산화와 GO 코팅을 방지하는 데 중요한 역할을 한다. 유사한 공정에서, 그래핀 양자점, 탄소 입자, 또는 튜브와 같은 다른 탄소 제품도 GO를 대체하는 데 사용할 수 있다.

[0072] [0093] 신축성 투명 전도체를 제조하기 위해, 농축된 GO-EGaIn 네트워크를 박막 도포기 또는 막대를 사용하여 스티렌-이소프렌 블록 공중합체 또는 PDMS와 같은 투명한 탄성 고분자 위에 도포한다.

[0073] [0094] GO의 양은 레이저 가공 전과 후에 복합재의 특성을 변경하는 데 중요한 역할을 한다. GO는 나노 입자의 기계적 및 화학적 특성을 개선한다. 그러나 과도한 GO는 샘플의 전도도를 감소시킬 수 있다.

[0074] [0095] 건조 후, 잉크를 "활성화"하기 위해 적외선 파장을 사용하는 MOPA(master oscillator power amplifier; 마스터 오실레이터 전력 증폭기) 레이저를 사용하였다. 직사각형(20x50mm)은 20% 전력을 사용하여 0.01mm의 줄 간격으로 해칭되었다. 레이저 소결 후 샘플의 저항은 약 4Ω이다. 이는 전기 저항이 500Ω를 넘는 이 특허에 개시된 이전 배합과 비교하여 100배 초과 개선되었다. 레이저 "활성화"는 GO의 추가 환원 및 얇아짐을 유발할 뿐만 아니라, GO 시트 주위에 액체 금속 액적이 자가 조립되는 결과로 발생하는 산화 갈륨을 제거하여, 전도도를 높이고 투명도를 향상시킨다. 도 4는 합성, 증착, 및 레이저 가공에서 공정의 요약을 보여준다. 레이저 소결 후, 잉크는 EGaIn의 침투 네트워크로 자가 조립된다.

[0075] [0096] GO로 기능화되지 않은 LM 나노 액적 막 위에 레이저 소결을 수행하는 경우, 막이 투명해지지 않는다는 점에 유의한다.

[0076] [0097] 한 구현예에서, 도 5는 그래핀 산화물 장식이 없는 액체 금속 나노 입자(위)와 그래핀 산화물 장식이 있는 액체 금속 나노 입자(아래)에 대한 레이저 가공을 비교하는 SEM 이미징을 보여준다. 볼 수 있듯이, GO가 없는 결과적인 장치는 빛 투과를 차단하는 표면을 덮는다.

[0077] [0098] 한 구현예에서, 도 6은 증착 후 및 레이저 가공 후 GO@EGaIn 네트워크의 개략도를 보여준다. 볼 수 있듯이, 부분적으로 환원된 GO 시트는 EGaIn 액적 부착을 위한 가이드라인 역할을 한다. 레이저가 전극을 주사하면,

이러한 EGaIn 액적은 레이저 가공 전 샘플에 비해 적은 부피를 차지하는 전도성 라인으로 합쳐진다. 따라서, 이들은 빛 투과를 가능하게 하는 빈 자리를 남긴다. GO가 없는 경우에는 동일한 결과가 나타나지 않는다는 점에 유의한다.

[0078] [0099] 한 구현예에서, 도 6B는 GO 양이 증가(I에서 III으로)하여 그 결과 투명도가 증가한 3개 전극의 광학 이미지를 보여준다.

[0079] [00100] 한 구현예에서, 도 7은 GO가 없는 레이저 소결 EGAIN 액적의 불투명한 막(아래)과 투명한 기판 위에 증착된 GO-EGaIn 막(가운데)을 보여주고, 이 막은 GO 농도와 막 두께에 따라 약간 투명하고 비전도성이거나 매우 낮은 전도성(킬로Ω- 메가Ω)을 보인다. 위 이미지는 레이저 가공 후의 동일한 막을 보여주는데, 이는 투명하고 전도성이 높다(10Ω 미만).

[0080] [00101] 한 구현예에서, 도 8은 레이저 소결 샘플(약 55-70% 투과율)의 광학적 투명도와 레이저 소결되고 벌집 구조로 레이저 패터닝된 또 다른 전극(약 90% 투과율)을 보여준다. 레이저 패터닝은 막에서 재료를 선택적으로 제거하여 투과율을 높일 수 있다. 그러나, 대부분의 응용 분야에서는 필요하지 않다.

[0081] [00102] 한 구현예에서, 도 9는 전도성 반투명 장치와 샘플의 전기 기계적 특징의 예를 보여준다. 샘플은 큰 기계적 변형을 받더라도 높은 전기 전도도를 유지한다. 볼 수 있듯이 투명 전도체는 1300%의 변형을 견뎌내고, 그 전기 저항은 150%의 변형에서도 10Ω 미만으로 유지된다. 도 10은 100%의 5000 변형 사이클을 보여준다. 샘플은 이러한 엄격한 조건에서도 안정적인 거동을 유지할 수 있다.

[0082] [00103] 한 구현예에서, 도 11은 전도체의 양쪽이 GO-EGaIn 잉크인 신축성 전계 발광 소자의 예를 보여준다. 이 전계 발광 소자에서, 중간 층은 탄성 재료와 전계 발광 분말의 복합재를 포함한다. 상단 및 하단 층은 동일한 GO-EGaIn 잉크로 구성된다. 이 구성은 전계 발광 소자에서 일반적인 높은 유전 상수를 갖는 유전체 층을 추가하지 않고도 기능한다. 따라서, 제조가 더 간단하다. 또한, 전계 발광 소자의 양쪽에서 전계 발광 빛을 균등하게 볼 수 있다.

[0083] [00104] 한 구현예에서, 도 12는 극한 변형 조건하의 전계 발광 소자를 보여준다.

[0084] [00105] 한 구현예에서, 도 13은 앞서 개시된 기술을 사용하여 GO-EGaIn 네트워크로 제조되고 레이저 소결 및 레이저 패터닝된 전도성 행과 열 전극으로 구성된 다중 픽셀 전계 발광 소자를 보여준다.

[0085] [00106] 한 구현예에서, 도 14 및 15는 이 방법으로 제조된 투명 전도체의 광 투과율, 전기 저항, 및 변형 허용 오차를 이전 연구와 비교하여 보여주고, 이는 최신 기술에 비해 명확하고 상당한 개선을 보여준다. 본 발명은 투명 전도체의 전기 전도도 및 최대 변형 허용 오차를 상당히 개선할 수 있다. 은 나노 와이어를 기반으로 한 투명 전도체와 비교할 때, 액체 금속은 그 유체적 특성으로 인해 더 나은 변형 허용 오차를 제공한다. 그러나, 지금까지는 그래핀 산화물 시트에 의해 결합된 액체 금속 액적의 자가 조립을 기반으로 하는 액체 금속 기반 투명 전도체를 제조하는 것은 불가능했다.

[0086] [00107] 그래핀 산화물 시트는 액체 금속 액적에 대한 가이드라인 역할을 한다. 액체 금속 액적은 이러한 시트에 선택적으로 결합되므로, 표면 전체에 퍼지지 않아 약간의 빛 투과가 가능하게 한다. 레이저 소결은 이러한 입자를 더욱 압축된 형태로 결합하여 빛 투과율을 높이는 추가 공간을 생성한다.

[0087] [00108] GO 코팅이 없는 액체 금속 액적은 만지면 잘 번진다. GO@EGaIn은 또한 입자의 파열에 대한 기계적 저항성을 개선하고 번짐 거동을 개선한다.

[0088] [00109] 이하에서 에너지 저장을 위한 그래핀 액체 금속 전극을 개시한다.

[0089] [00110] 기계적 변형성, 높은 전기 전도도, 수지상 없는 작동 및 LM의 자가 치유로 인해 배터리 및 에너지 저장 장치에서 전극으로 EGaIn을 사용하는 것이 유망하다.

[0090] [00111] 한 구현예에서, 고성능 EGaIn 기반 SC 및 배터리는 GO 코팅된 EGaIn 나노 입자(nano particle; NP)를 사용하여 형성될 수 있다. 이 복합재로 제조한 박막 전극은 GO가 없는 EGaInNP에 비해 화학적 안정성이 매우 높다. 이를 통해 처음으로 EGaInNP를 고도로 산성 또는 알칼리성 전해질이 있는 상태에서 안정적인 에너지 저장 전극으로 사용할 수 있음을 입증하였다. 또한 GO@EGaIn의 단일 단계 레이저 가공을 기반으로 하는 쉽고 빠르며 저렴하고 확장 가능한 제조 기술이 개시된다. 이를 통해 몇 분 안에 사전 코팅된 막에서 전도성의 서로 맞물린 기하학적 구조를 제조할 수 있다. GO@EGaIn을 환원된 그래핀 산화물(본원에서는 LrGO@EGaIn이라고 함) 나노 복합재로 변환하는 접근 가능한 1064nm 파장 적외선 레이저(Infrared Laser; IR)를 사용한다. 더 높은 출력의 이

레이저는 전체 또는 부분적 절삭을 통해 동시에 막을 원하는 기하학적 패턴으로 만들 수 있다.

[0091] [00112] 도 16A를 참조하면, GO 코팅된 EGaIn 나노 액적은 먼저 20ml의 물 기반 GO 용액에서 1g의 벌크 EGaIn을 초음파 처리하여 합성하였다. 문헌을 통해 EGaIn 나노 액적의 안정성은 초박형(< 3nm) Ga_2O_3 쉘에 따라 달라진다는 사실이 알려져 있다(도 16B-i). 섬유 레이저 방사선을 통해, Ga_2O_3 쉘을 제거하여 전도도를 크게 개선할 수 있다(도 16B-ii). 안타깝게도, EGaInNP나 레이저 소결 LM 스캐폴드는 모두 고알칼리 용액에 노출되면 안정적이지 않다. 도 16B-i 및 ii의 광학 이미지는 6M KOH 수용액 한 방울에 노출된 후 몇 초 후에 LM 액적/스캐폴드가 표면에서 이슬이 맺히고 벌크 LM으로 응집되어 코팅된 유리의 배경이 보이게 됨을 보여준다. 대조적으로, GO로 캡슐화된 EGaIn 복합재가 있는 막은 동일한 6M KOH 수용액에 노출된 후에도 그대로 유지된다(도 16B-iii, iv). 이 접근 방식은 산화환원 반응에서 활성 전극으로 EGaIn 나노 액적을 활용할 수 있게 한다. 도 16C-i 및 ii는 GO 시트가 화학적 부식으로부터 EGaIn을 보호하는 역할을 개략적으로 보여준다.

[0092] [00113] 한 구현예에서, 간단한 수동 분무 코팅 건을 사용하여 핫플레이트에서 다양한 기판 위에 GO@EGaIn 박막을 형성하였다. 그런 다음 IR MOPA 레이저(1064nm)를 사용하여, 코팅된 재료를 막에서 완전히 절삭하여 원하는 기하학적 구조를 패터닝하고(예: 상호 맞물린 구조 형성) GO 층을 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide; rGO)로 추가로 환원하였다. 에너지 저장 전극의 경우, 레이저 처리를 통해 표면적(도 16D)과 에너지 저장 용량을 개선할 수 있지만, 레이저 환원 없이도 장치가 작동한다. 에너지 저장의 특정한 경우, 레이저 환원은 다른 파장 및 CO_2 레이저와 같은 다른 유형의 레이저에 의해서도 수행될 수 있다. 레이저 환원은 시트 저항을 약 30KΩ/□에서 약 1KΩ/□로 더욱 감소시켰다.

[0093] [00114] 한 구현예에서, 도 16E를 참조하면, 연성 물질 슈퍼 커패시터는 동시 레이저 환원 및 패터닝(절삭)을 통해 몇 분 안에 사전 코팅된 막으로부터 생산될 수 있다. 막 자체는 첫 번째 전류 수집기(current collector; CC)로서 매우 신축성이 있는 Ag-EGaIn-SIS(스티렌-이소프렌 블록 공중합체)[16]를 포함하고, 이어서 두 번째 CC로서 카본 블랙-SIS(Carbon Black-SIS; CB-SIS) 막을 포함한다. 둘 다 박막 도포기로 도포되고 바인더가 없는 rGO@EGaIn 나노 복합재는 분무 코팅을 통해 도포된다. 도 16F는 이 기술로 생산된 박막 SC의 예를 보여주며, 늘어나거나, 구부러지거나, 꼬이거나, 말 수 있음을 보여준다.

[0094] [00115] 한 구현예에서, 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry; CV)은 6M KOH 히드로겔 전해질의 존재하에 2전극 대칭 rGO@EGaIn SC의 전기화학적 거동을 시험하기 위해 사용되었다. 도 17a를 참조하면, rGO@EGaIn의 CV 곡선은 10-200mVs^{1}의 주사 속도로 0-2V의 전위 창에서 나열되었다. rGO@EGaIn//rGO@EGaIn SC의 CV 플롯에서 산화환원 피크는 패러데이 산화환원 반응과 관련이 있고, SC의 의사용량성 거동을 나타낸다. 또한, CV 그래프의 전체 형태는 주사 속도가 증가하는 동안 거의 변하지 않는다. 이는 주사 속도를 증가시키면 이러한 전극의 물질 전달과 가역성이 개선됨을 보여준다. 도 17b는 다양한 전류 밀도와 0 내지 2V의 전위 창 범위에서 SC의 정전류 충전/방전(galvanostatic charge/discharge; GCD) 플롯을 보여준다. CV 플롯과 일치하게, GCD 플롯의 비선형 모양은 rGO@EGaIn 전극의 패러데이 거동을 나타낸다. 또한, 낮은 양의 IR 강하(약 0.17V)는 rGO@EGaIn 전극의 낮은 내부 저항을 보여준다. 도 17b 삽입도는 300μA/cm^2 충전/방전 전류의 경우 1.2 F/cm^{2}에서 3 mA/cm^{2}의 경우 85 mF/cm^{2}까지 다양한 전류 밀도에서 면적 정전 용량의 변화를 보여준다. 예상대로, 전류 밀도를 낮추면 면적 특정 정전 용량이 증가한다. 이러한 결과는 모두 전극 두께가 3μm인 SC를 기반으로 한다. 도 17C는 방전 전류 밀도가 1mA/cm^{2}일 때 약 0.5μm에서 약 15μm까지 다양한 전극 두께에 대한 면적 비정전 용량을 보여준다. 전극 두께가 약 0.5μm에서 약 3μm일 때 면적 정전 용량이 준선형적으로 증가하는 것을 관찰하였다(두께가 약 6배 증가하면 면적 정전 용량이 약 6배 증가함). 그러나, 이 범위 이후에는 약 15μm 두께 전극의 면적 용량이 약 3μm 두께 전극의 1.6배에 불과하기 때문에 이는 유지되지 않는다.

[0095] [00116] 도 17D는 사이클 수에 따른 면적 정전 용량과 초기 정전 용량의 비율을 보여준다. 커패시터는 사이클 안정성을 보이고, 3mA/cm^{2}에서 1000회 충전/방전 사이클을 거친 후에도 초기 정전 용량의 약 98.4%를 유지한다. 삽입도는 측정 시작 시(3시간 후)와 측정 종료 시(32시간 후)의 4개 사이클에서 확대 창을 보여준다.

[0096] [00117] 도 17E는 30% 기계적 변형을 받았을 때의 SC 거동을 보여준다. 도 17F는 각 전극에서 충전/방전 중 전기화학적 반응을 개략적으로 보여준다. 두 전극 모두 동일한 복합재로 만들어졌기 때문에, 처음에는 두 전극 사이에 전위차가 없다. 따라서, 산화환원 반응은 비자발적이고 반응을 시작하는 공급된 전기 에너지에 의해 활성화된다. 따라서, SC를 제조한 직후, 전극 간의 전위차를 생성하는 데 필요한 금속 이온을 형성하기 위해 일회성

활성화 단계를 수행한다. 충전 과정에서, KOH는 반대 전하(pH ~14)로 전극을 향해 이동하는 K^+ 및 OH^- 이온으로 전환된다. 산화/환원 반응 동안, 양극에서 Ga는 충전 과정 동안 GaO_3^{3-} 이온으로 전환되고(산화), 동시에 GaO_3^{3-} 이온은 음극에서 Ga^{2+} 이온으로 전환된다(환원). 방전 중에는 반대 과정이 발생한다. Pourbaix 다이어그램에 따르면 다음 반응이 발생한다:

[0097] $$Ga^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow GaO_3^{3-} + 6H^+ + e^-$$

[0098] $$E_a = 1.868 - 0.3546\ pH + 0.0591 \log \frac{[GaO_3^{3-}]}{[Ga^{2+}]}$$.

[0099] [00118] 한 구현예에서, 도 18은 전기화학적 사이클링 과정을 보여준다.

[0100] [00119] 도 18은 다음을 나타낸다. A) 충전 및 방전 중에 얻은 슈퍼 커패시터의 다이어그램(표시된 점은 샘플링 위치를 나타냄). B) 위의 다이어그램에 표시된 대로 상이한 단계의 SEM 이미지. 삽입) SEM의 동일한 위치에 있는 BSE 이미지.

[0101] [00120] 한 구현예에서, 도 18은 충전 과정 중에 인듐이 EGaIn 액적에서 이동하는 것으로 결과가 나타나는 것을 보여준다. 0.5볼트에서 평탄한 이유는 일부 입자에서 산화 갈륨(Ga_2O_3)의 보호 층이 제거되어 전해질과 산화물이 없는 액체 금속이 접촉할 수 있게 되어 갈륨 이온(GaO_3^{3-} 및 Ga^{2+})과 산화 인듐(In_2O_3) 입자가 형성되는 것과 관련이 있다. 0.5V에서 Ga_2O_3 층이 제거된 것은 액체 금속의 전환 가능한 표면 활성을 조사한 이전 시험과 일치한다[14].

[0102] [00121] 추가 충전으로 인해 더 많은 갈륨 이온이 방출되고 산화 인듐이 이차 생성물로 생성된다. 양극과 음극 주사 전자 현미경 이미지를 비교하면, 양극에 형성된 인듐 입자가 입방체인 반면 음극에서는 구형임을 알 수 있다. 이는 두 전극의 산소 양이 상이하기 때문이다. 사이클 수가 증가함에 따라, 합금 벌크 입자의 입자 크기가 감소하여, 더 많은 갈륨 이온이 방출되어 산화환원 과정에 참여함을 나타낸다. 전기화학적 사이클링 중에 일부 Ga_2O_3가 제거되지만 GO는 1000회 전기화학적 사이클 동안 EGaIn NP가 합쳐지는 것을 여전히 보호할 수 있다는 점도 흥미로운 점이다.

[0103] [00122] 한 구현예에서, 도 19는 원거리 에너지 수확을 위한 다이폴 안테나로 구성된 통합 패치를 도시하는데, 이는 에너지를 일정한 DC 전압으로 변환하기 위한 RF-DC(P1110B RF) 보드와 에너지용 GO@EGaIn 슈퍼 커패시터에 결합되어 있다. 회로는 부드럽고 신축성 있는 박막 SIS 엘라스토머 기판에 있다. 주목할 점은 모든 회로 구성요소, 즉 안테나, 전기적 상호 연결, 및 슈퍼 커패시터가 동일한 코팅 막에서 빠르게 패터닝되었다는 것이다. 먼저 송신기 안테나를 사용하여 슈퍼 커패시터를 충전한 다음, SC에 저장된 에너지를 사용하여 LED를 켰다.

[0104] [00123] 또한, GO 코팅 액체 금속 복합재를 기반으로 하는 멤리스터 및 감압 장치가 개시된다. GO 코팅 액체 금속 복합재도 멤리스터 거동을 보여준다. 본원에서는 도 19에 도시된 바와 같이 GO-EGaIn의 부분 레이저 소결 복합재로 구성된 장치를 제작하여 이러한 거동을 처음으로 보여준다. 본원에서는 CO_2 레이저를 사용하여 복합재를 부분적으로만 소결하였다. 이 단계를 통해 메모리 및 감지 장치가 있는 복합재를 만들 수 있다. 반면, 도 19에 표시된 상단 전극은 IR 레이저를 사용하여 완전히 소결하여 전도성이 높은 전극을 만들고, 멤리스터 복합재를 인터페이싱한다.

[0105] [00124] 한 구현예에서, 도 20은 장치의 멤리스터 거동을 보여준다.

[0106] [00125] 멤리스터 장치 외에도, 이 복합재는 감압 막으로, 압력이 가해지면 전기 전도도가 개선된다.

[0107] [00126] 따라서, 이 복합재와 두 가지 유형의 레이저를 조합하고 레이저 출력을 변경하여 복잡한 센서 또는 메모리 장치를 제작할 수 있다.

[0108] [00127] 한 구현예에서, 도 22는 GO-EGaIn 네트워크를 레이저 가공하고 패터닝하여 제조한 투명한 감압 전극을 보여준다. 이 막은 모바일 폰 화면 위에 도포되어 게임이나 다른 프로그램의 입력으로 사용자가 가한 압력에 반응할 수 있는 투명한 압력 센서를 만든다.

[0109] [00128] 본원에서 사용될 때마다 "포함하는"이라는 용어는 명시된 특징, 정수, 단계, 구성요소의 존재를 나타내

기 위한 것이지만, 하나 이상의 다른 특징, 정수, 단계, 구성요소 또는 이들의 군의 존재 또는 첨가를 배제하기 위한 것은 아니다.

[0110] [00129] 본 개시 내용은 기재된 구현예에 어떤 식으로든 제한되는 것으로 여겨져서는 안 되고, 당업자는 이를 변형할 수 있는 많은 가능성을 예상할 것이다. 위에 기재된 구현예는 조합할 수 있다.

[0111] [00130] 다음 청구범위는 본 개시 내용의 특정 구현예를 추가로 설명한다.

[0112] [00131] 참조문헌

[0113] 1. Liu, S. *et al.*Laser Sintering of Liquid Metal Nanoparticles for Scalable Manufacturing of Soft and Flexible Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces*10, 28232-28241 (2018).

[0114] 2. Liu, S., Reed, S. N., Higgins, M. J., Titus, M. S. & Kramer-Bottiglio, R. Oxide rupture-induced conductivity in liquid metal nanoparticles by laser and thermal sintering. *Nanoscale*(2019) doi:10.1039/c9nr03903a.

[0115] 3. Creighton, M. A., Yuen, M. C., Morris, N. J. & Tabor, C. E. Graphene-based encapsulation of liquid metal particles. *Nanoscale*12, 23995-24005 (2020).

[0116] 4. Wang, Y., Wang, S., Chang, H. & Rao, W. Galvanic Replacement of Liquid Metal/Reduced Graphene Oxide Frameworks. *Adv. Mater. Interfaces*7, 2000626 (2020).

[0117] 5. Saborio, M. G. *et al.* Liquid Metal Droplet and Graphene Co-Fillers for Electrically Conductive Flexible Composites. *Small*(2020) doi:10.1002/smll.201903753.

[0118] 6. Duan, M. *et al.*EGaIn Fiber Enabled Highly Flexible Supercapacitors. *ACS Omega*6, 24444-24449 (2021).

[0119] 7. So, J.-H. & Koo, H.-J. Study on the Electrochemical Characteristics of a EGaIn Liquid Metal Electrode for Supercapacitor Applications. *Trans. Korean Hydrog. new energy Soc.*27, 176-181 (2016).

[0120] 8. Kim, M. G. *et al.*All-Soft Supercapacitors Based on Liquid Metal Electrodes with Integrated Functionalized Carbon Nanotubes. *ACS Nano*14, (2020).

[0121] 9. Hynes Navasingh, R. J. *et al.*Graphene-based nano metal matrix composites: A review. in *Nanocarbon and its Composites: Preparation, Properties and Applications*(2018). doi:10.1016/B978-0-08-102509-3.00006-7.

[0122] 10. Alotaibi, F., Tung, T. T., Nine, M. J., Coghlan, C. J. & Losic, D. Silver Nanowires with Pristine Graphene Oxidation Barriers for Stable and High Performance Transparent Conductive Films. *ACS Appl. Nano Mater.*(2018) doi:10.1021/acsanm.8b00255.

[0123] 11. Abbasi, R. *et al.*Photolithography-enabled direct patterning of liquid metals. *J. Mater. Chem. C*8, 7805-7811 (2020).

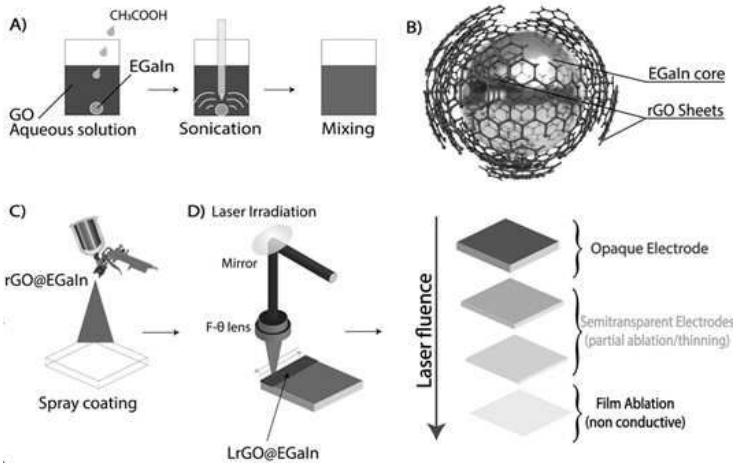
[0124] 12. Kim, M. gu, Brown, D. K. & Brand, O. Nanofabrication for all-soft and high-density electronic devices based on liquid metal. *Nat. Commun.*11, 1-11 (2020).

[0125] 13. Tavakoli, M., Paisana, H., De Almeida, A. T. & Majidi, C. Liquid metal fusion with conductive inks and pastes. (2020).

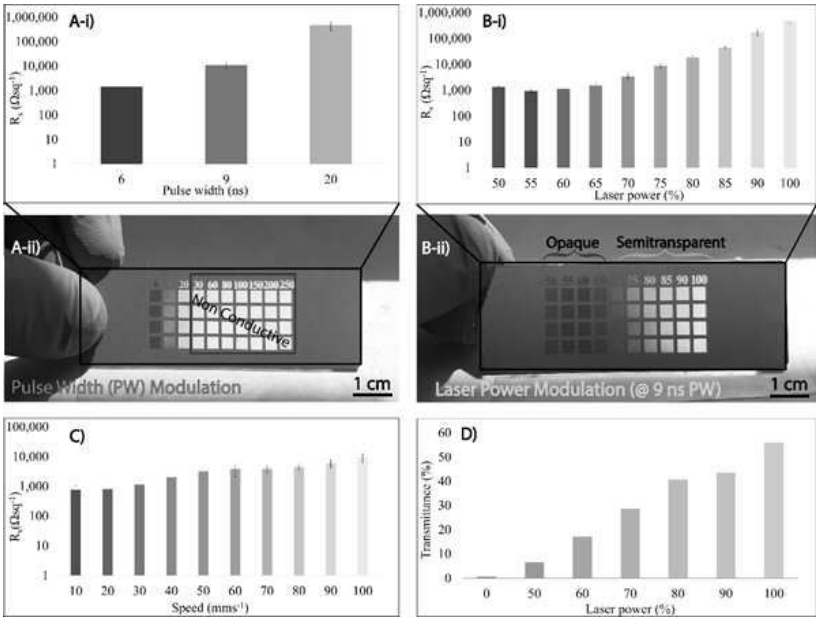
[0126] 14. Khan, M. R., Eaker, C. B., Bowden, E. F. & Dickey, M. D. Giant and switchable surface activity of liquid metal via surface oxidation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*111, 14047-14051 (2014).

도면

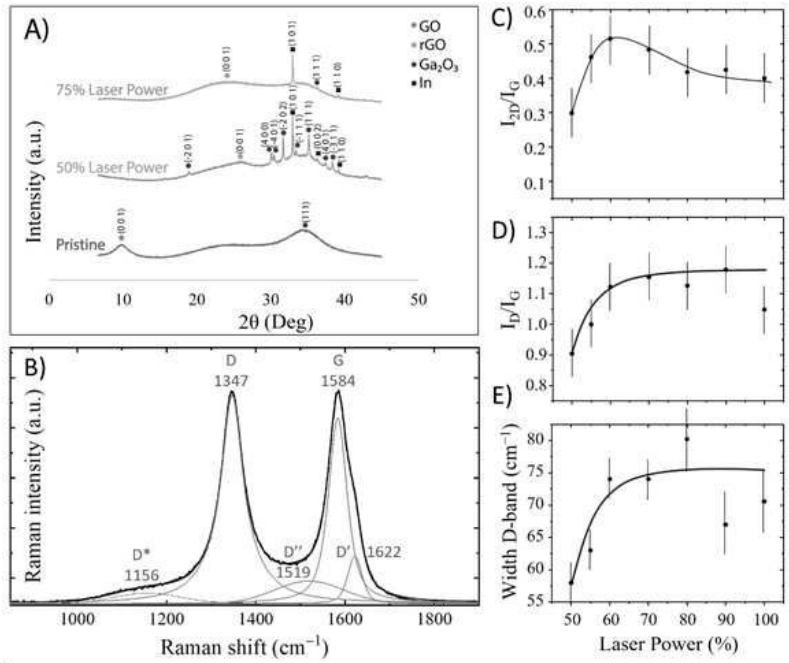
도면1


A)
CH3COOH
EGaIn
GO
Aqueous solution
Sonication
Mixing
B)
EGaIn core
rGO Sheets
C)
rGO@EGaIn
Spray coating
D) Laser Irradiation
Mirror
F-θ lens
LrGO@EGaIn
Laser fluence
Opaque Electrode
Semitransparent Electrodes
(partial ablation/thinning)
Film Ablation
(non conductive)

도면2


A-i)
Pulse width (ns)
B-i)
Laser power (%)
A-ii)
Non Conductive
Pulse Width (PW) Modulation
1 cm
B-ii)
Opaque
Semitransparent
Laser Power Modulation (@ 9 ns PW)
1 cm
C)
Speed (mms⁻¹)
D)
Transmittance (%)
Laser power (%)

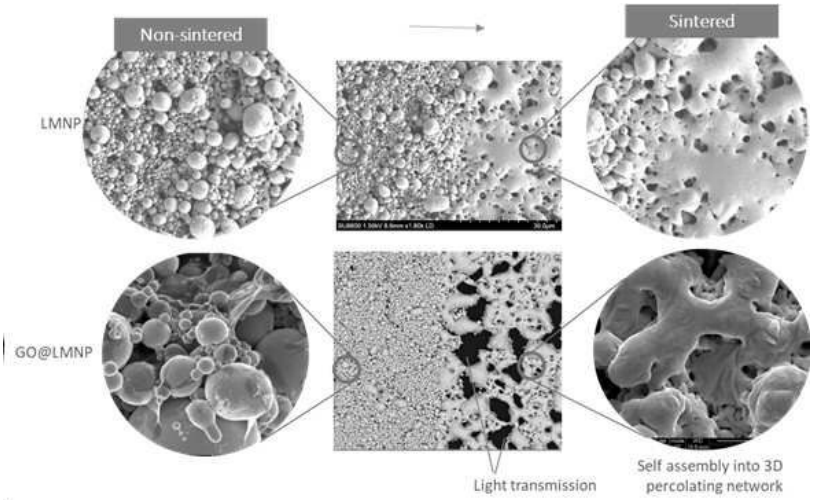
도면3


A)
GO
rGO
Ga_2O_3
In
75% Laser Power
50% Laser Power
Pristine
Intensity (a.u.)
2θ (Deg)
B)
D
1347
G
1584
D*
1156
D''
1519
D'
1622
Raman intensity (a.u.)
Raman shift (cm^{-1})
C)
I_{2D}/I_G
D)
I_D/I_G
E)
Width D-band (cm^{-1})
Laser Power (%)

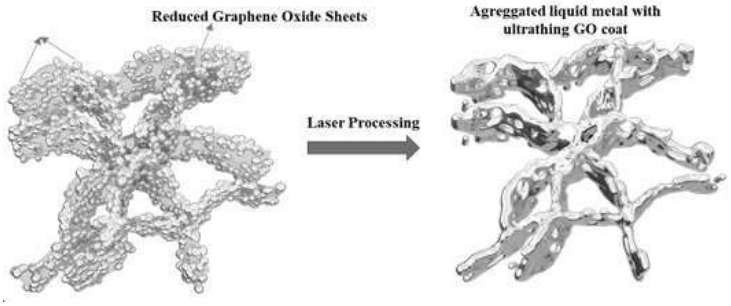
도면4


Sonication
Adding GO
Precipitation
Removing excess
Rod coating
Laser Sintering
Positively charged EGaIn
Negatively charged GO
Stacking

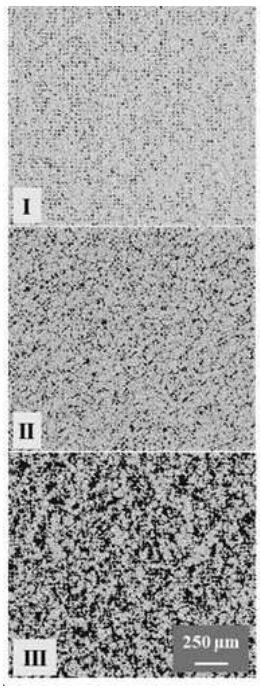
도면5



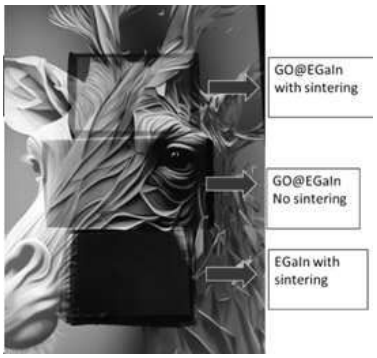
도면6a



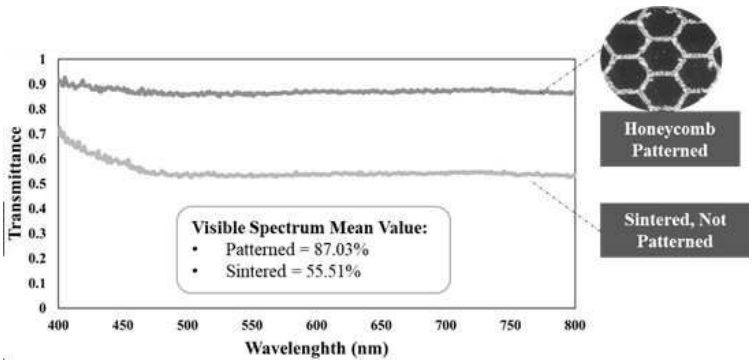
도면6b



도면7

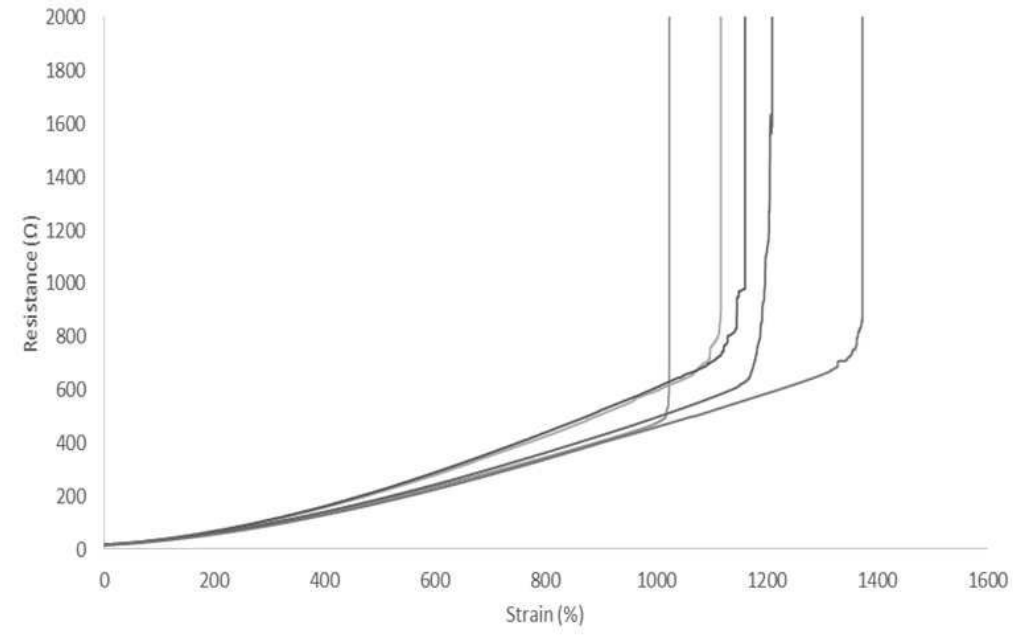

GO@EGaIn
with sintering
GO@EGaIn
No sintering
EGaIn with
sintering

도면8

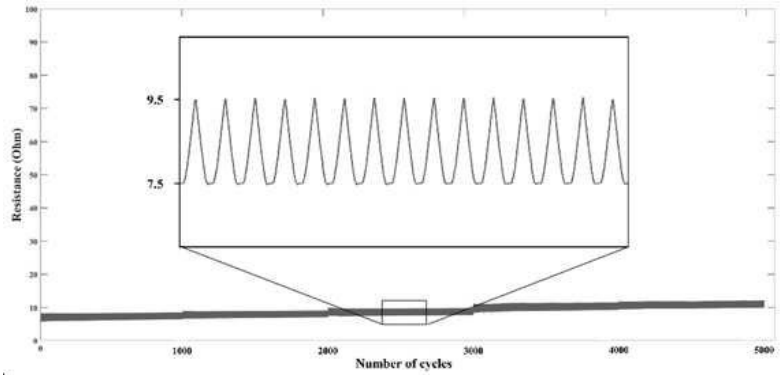

Transmittance
Wavelenghth (nm)
Visible Spectrum Mean Value:
Patterned = 87.03%
Sintered = 55.51%
Honeycomb
Patterned
Sintered, Not
Patterned

도면9

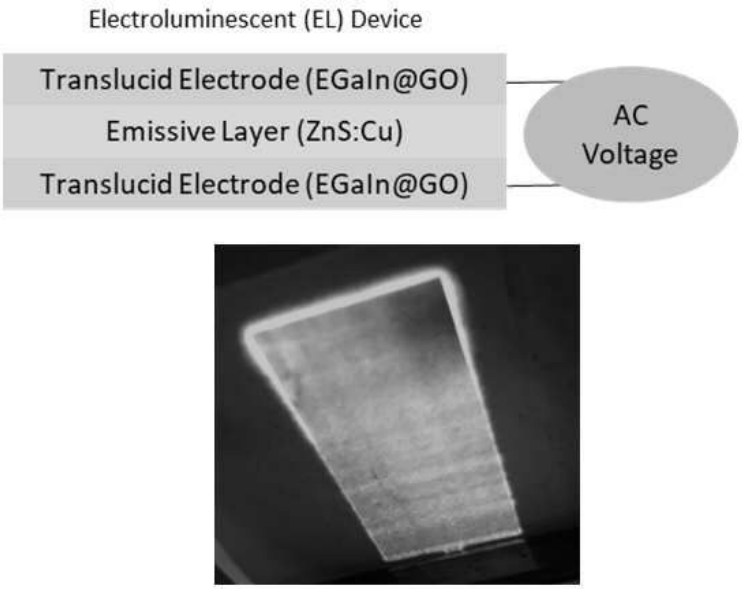

1380%


Resistance (Ω)
Strain (%)

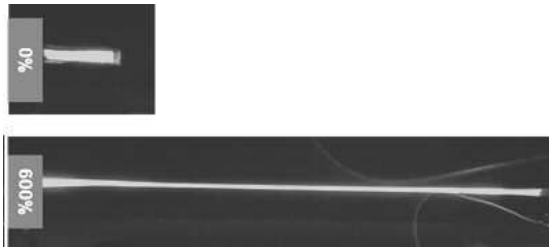
도면10



도면11



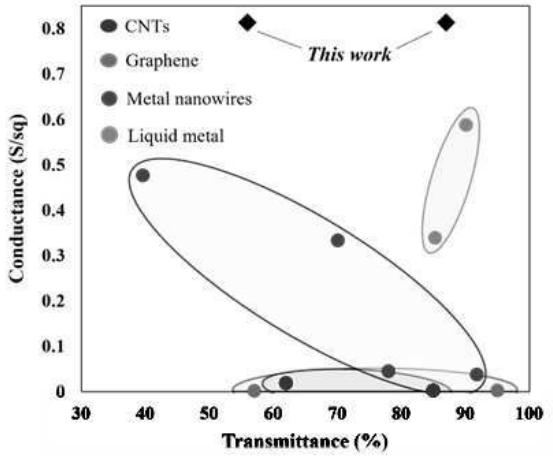
도면12



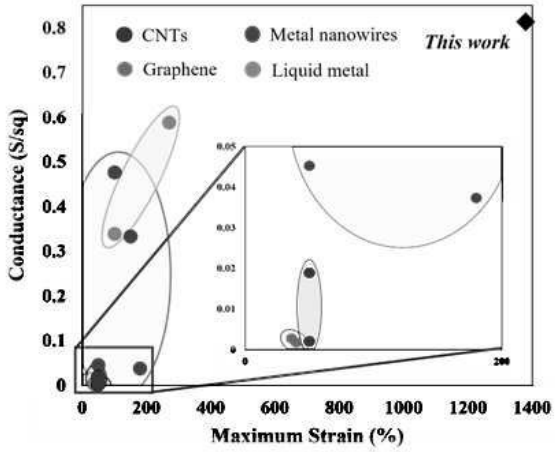
도면13



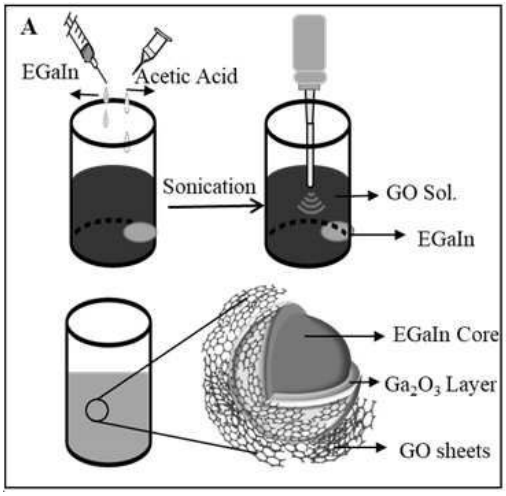
도면14



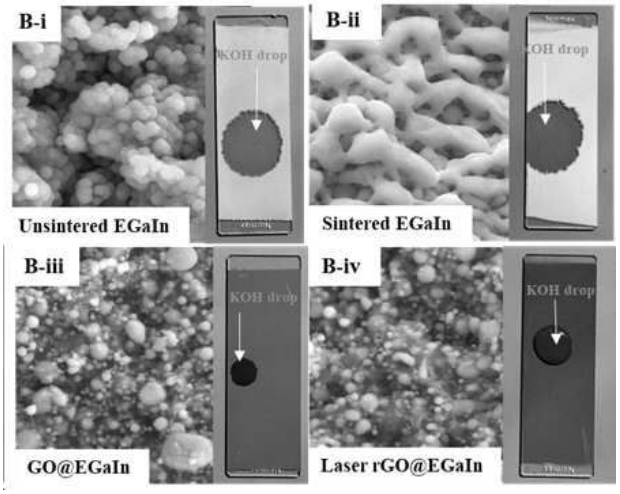
도면15



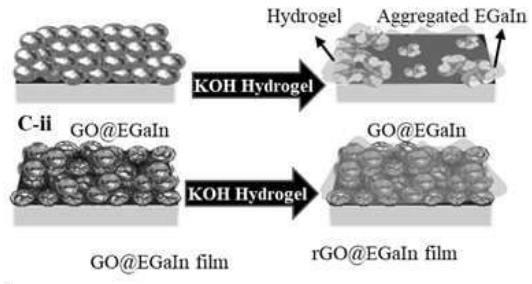
도면16a



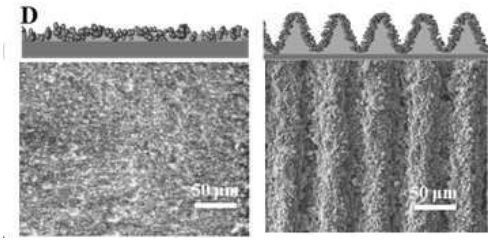
도면16b



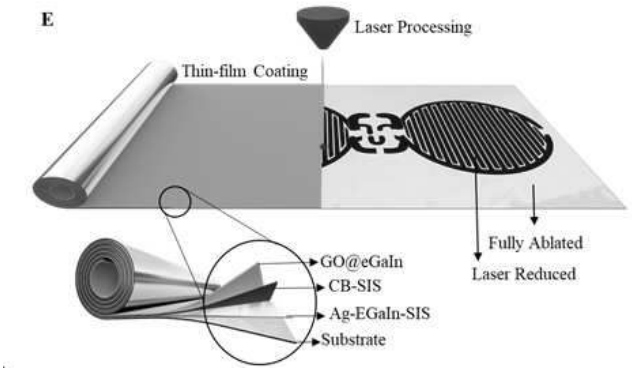
도면16c



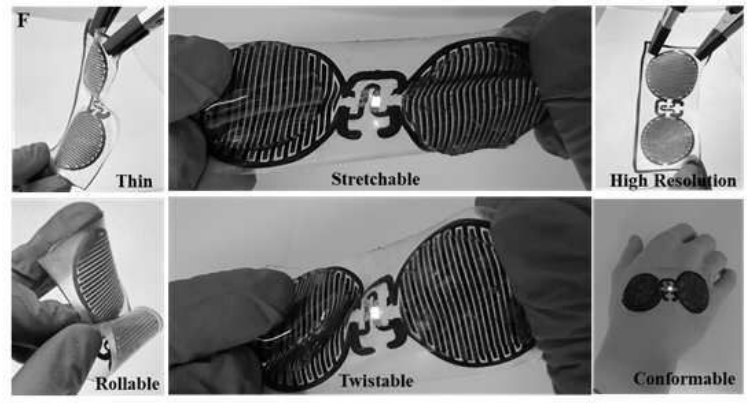
도면16d



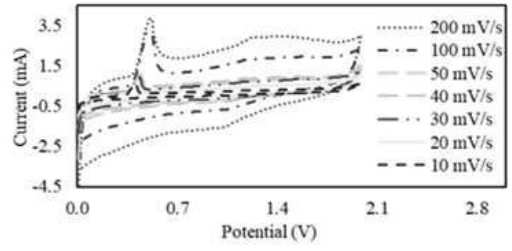
도면16e



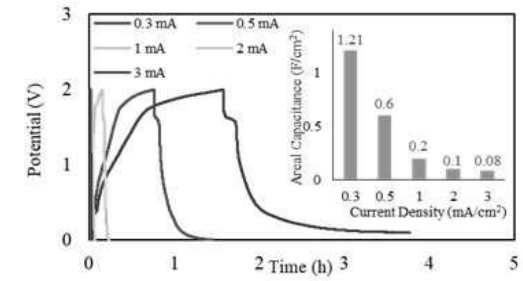
도면16f



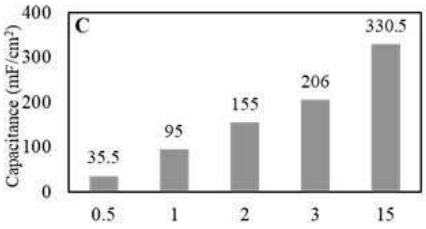
도면17a



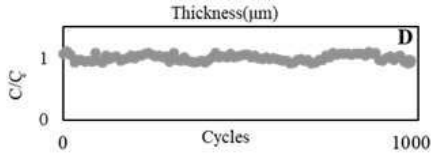
도면17b



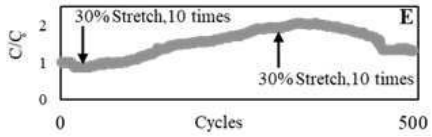
도면17c



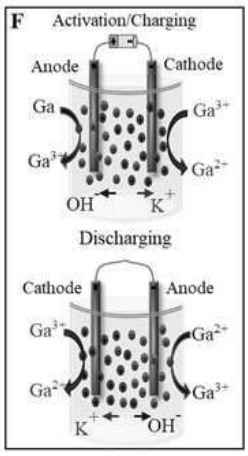
도면17d



도면17e

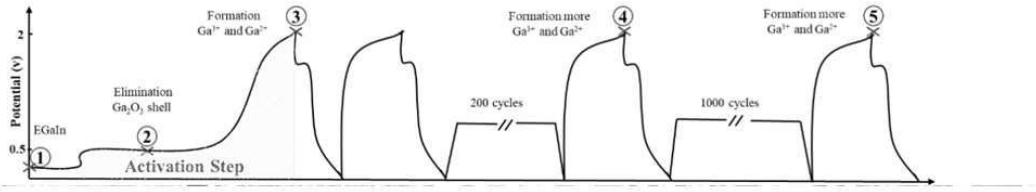


도면17f

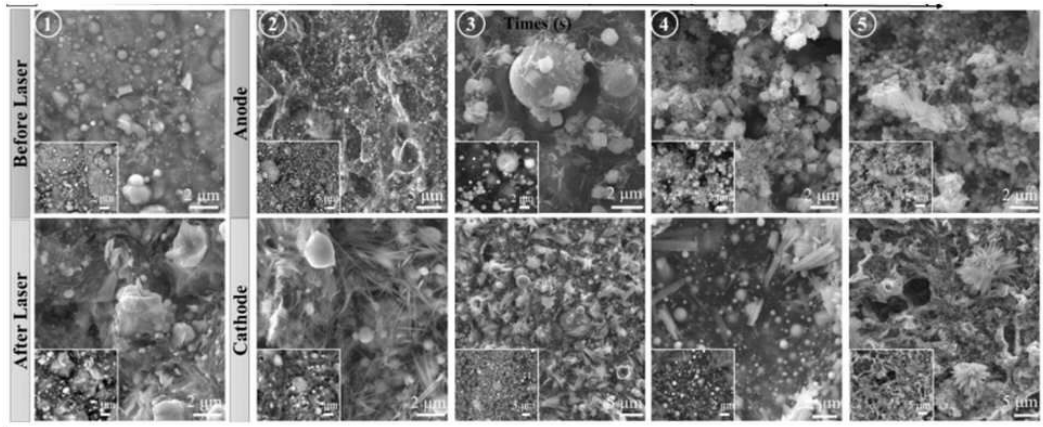


도면18

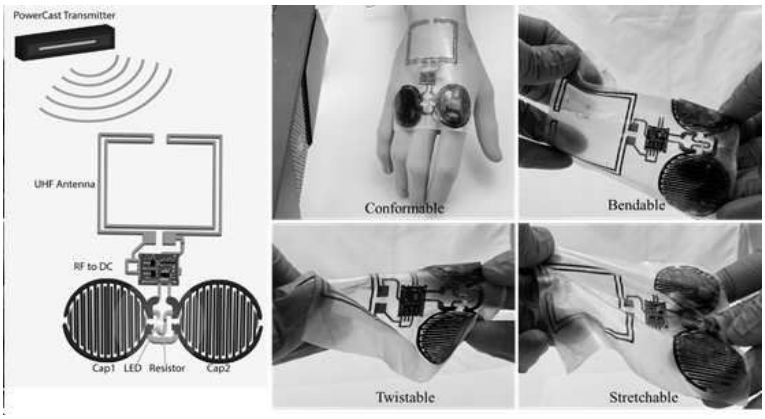
A)



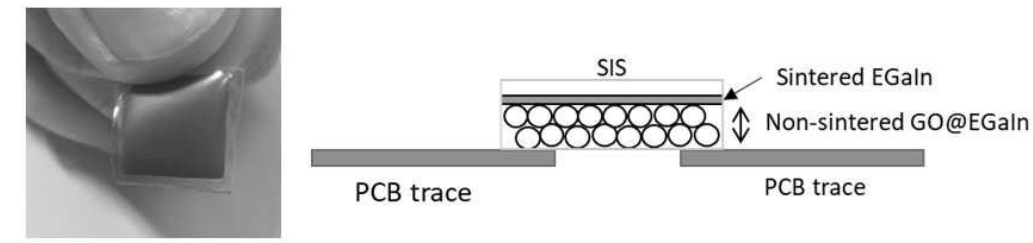
B)



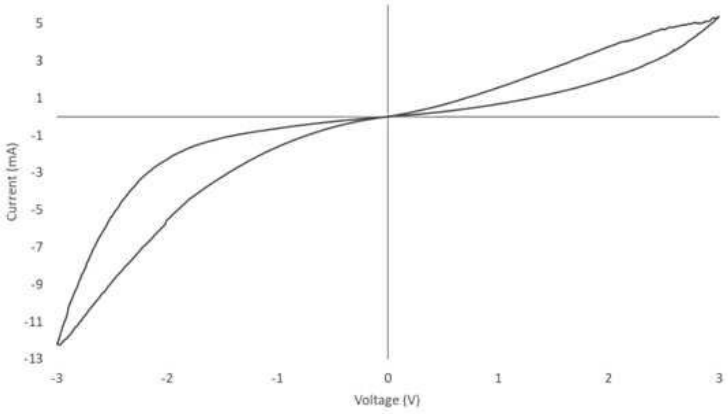
도면19

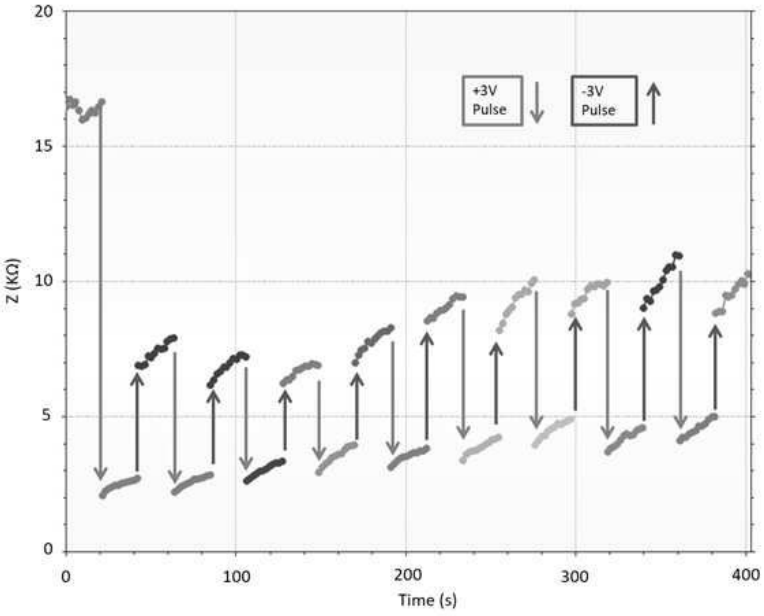


도면20

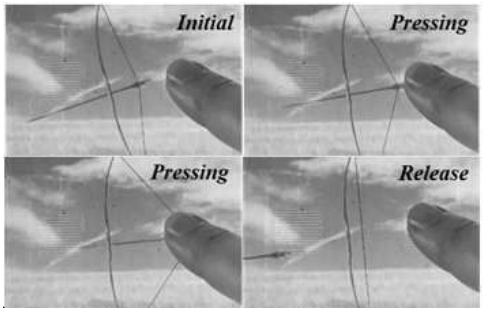


도면21


Current (mA)
Voltage (V)


+3V Pulse
-3V Pulse
Z (KΩ)
Time (s)

도면22


Initial
Pressing
Pressing
Release