



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월19일

(11) 등록번호 10-2112480

(24) 등록일자 2020년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H05K 3/12 (2006.01) H05K 1/02 (2006.01)(52) CPC특허분류  
H05K 3/1225 (2019.01)  
B41M 1/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0062901

(22) 출원일자 2019년05월29일

심사청구일자 2019년05월29일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180098770 A

KR1020170035417 A

KR1020160057226 A

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

하정숙

서울특별시 강남구 언주로30길 21, A동 3102호(도곡동, 아카데미스위트)

정유라

서울특별시 종로구 사직로8길 4, 103동 905호(사직동, 광화문풍림스페이스본)

(74) 대리인

백두진, 김정연, 유광철, 강일신

전체 청구항 수 : 총 8 항

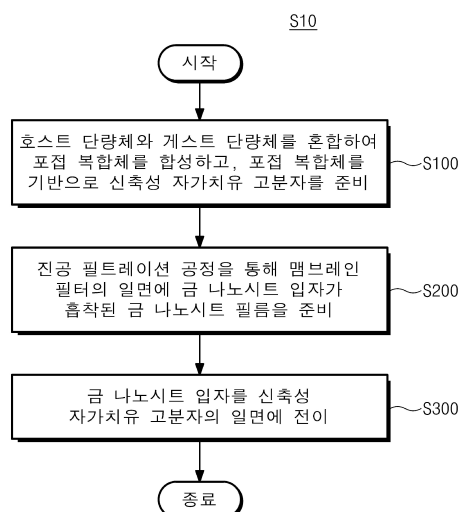
심사관 : 최미숙

(54) 발명의 명칭 신축성 자가치유 전극의 제조방법

## (57) 요약

본 발명의 신축성 자가치유 전극 제조방법은 호스트 단량체와 게스트 단량체를 혼합하여 포접 복합체를 합성하고, 상기 포접 복합체를 기반으로 신축성 자가치유 고분자를 준비하는 단계; 진공 필트레이션 공정을 통해 멤브레인 필터의 일면에 금 나노시트 입자가 흡착된 금 나노시트 필름을 준비하는 단계; 및 스태일 패터닝 공정을 통해 상기 금 나노시트 입자를 상기 신축성 자가치유 고분자의 일면에 전이시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08B 37/0015* (2013.01)

*C08F 220/20* (2013.01)

*C08F 251/00* (2013.01)

*C08L 5/00* (2013.01)

*H01B 5/14* (2020.05)

*H05K 1/0283* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A2A1A05004935

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공)중견연구자지원)도약연구

연구과제명 power dressing을 위한 슈퍼커패시터가 내장된 3차원 스트레처블 소자 공정기술

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2018.06.01 ~ 2019.05.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

호스트 단량체와 게스트 단량체를 혼합하여 포접 복합체를 합성하고, 상기 포접 복합체를 기반으로 신축성 자가치유 고분자를 준비하는 단계;

진공 필터레이션 공정을 통해 멤브레인 필터의 일면에 금 나노시트 입자가 흡착된 금 나노시트 필름을 준비하는 단계; 및

스탠실 패터닝 공정을 통해 상기 금 나노시트 입자를 상기 신축성 자가치유 고분자의 일면에 전이시키는 단계를 포함하는 신축성 자가치유 전극 제조방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 신축성 자가치유 고분자를 준비하는 단계는:

호스트 단량체와 게스트 단량체를 물에 혼합하여 단량체 현탁액을 제조하는 단계;

상기 단량체 현탁액을 교반하여 호스트 분자와 게스트 분자가 결합된 포접 복합체를 합성하는 단계;

교반된 단량체 현탁액에 필터레이션 공정을 수행하여, 합성된 포접 복합체를 제외한 현탁액을 제거하는 단계;

상기 합성된 포접 복합체, 하이드록시에틸 메타 크릴 레이트 단량체(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA), 크로스링커 및 광 개시제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물을 용기에 담아 UV 라디칼 중합 반응을 통해 혼성 중합을 수행하는 단계를 포함하는 신축성 자가치유 전극 제조방법.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 호스트 단량체는 모노 메타크릴레이트화된 베타 시클로 텍스트린(mono-methacrylated  $\beta$ -CD(GMA- $\beta$ -CD))을 포함하고,

상기 게스트 단량체는 히드록시화된 아다만테인(Adamantane Modified HEMA (AD-HEMA))을 포함하는 신축성 자가치유 전극 제조방법.

#### 청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 혼합물은 합성된 포접 복합체 100중량부에 대하여 1500 ~ 2500중량부의 하이드록시에틸 메타 크릴 레이트 단량체, 50 ~ 150중량부의 크로스링커 및 40 ~ 120중량부의 광 개시제로 구성되는 신축성 자가치유 전극 제조방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금 나노시트 필름을 준비하는 단계는:

아르기닌 용액(L-arginine)을 가열하는 단계;

가열된 아르기닌 용액에 염화금산(HAuCl<sub>4</sub>) 수용액을 첨가하고, 1 ~ 3 시간 동안 합성하여 금 나노시트 현탁액을 제조하는 단계;

상기 금 나노시트 현탁액을 상온까지 냉각시키고, 침전된 금 나노시트 입자를 제외한 현탁액을 에탄올로 교체하는 단계;

진공 필터레이션 공정을 통해 멤브레인 필터의 일면에 상기 금 나노시트 입자가 흡착된 금 나노시트 필름을 제조하는 단계; 및

제조된 금 나노시트 필름을 건조하는 단계를 포함하는 신축성 자가치유 전극 제조방법.

## 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 금 나노시트 필름을 제조하는 단계는:

상기 멤브레인 필터의 일면에 기 설정된 형태의 폴리디메틸실록산 마스크(polydimethylsiloxane mask)를 배치하여 상기 금 나노시트 입자가 기 설정된 형태로 흡착된 금 나노시트 필름을 제조하는 단계를 더 포함하는 신축성 자가치유 전극 제조방법.

## 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금 나노시트 입자를 전이시키는 단계는:

기 설정된 형태의 스텐실 마스크(Stencil Mask)를 상기 신축성 자가치유 고분자의 일면에 배치하는 단계;

상기 금 나노시트 필름을 상기 스텐실 마스크 상에 배치하여 가압하는 단계; 및

상기 스텐실 마스크와 멤브레인 필터를 제거하는 단계를 포함하는 신축성 자가치유 전극 제조방법.

## 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 가압하는 단계는:

상기 금 나노시트 필름 상에 흡착된 금 나노시트 입자가 상기 스텐실 마스크와 접촉하도록 배치하는 단계를 더 포함하는 신축성 자가치유 전극 제조방법.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 신축성 자가치유 전극의 제조방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 자가치유 고분자는 인체 피부 조직과 같이 기계적 손상에 반응하여 자발적으로 손상부위를 치유하고 원래의 특성을 회복하는 기능을 가진다.

- [0003] 이러한, 자가치유 고분자를 활용한 제품은 소재의 우수한 물성을 오래 유지할 수 있을 것으로 기대되고 있으며, 다양한 제품의 외장코팅 및 전자 소자의 재료로도 사용될 수 있는 폭넓은 활용성을 가지고 있다.
- [0004] 또한, 최근 자가치유 고분자를 적용한 부드럽고 신축 가능한 전자기기는 웨어러블, 인공 보철 및 생체 이식용 장비를 포함하는 사람-기계 인터페이스 분야의 적용을 위해 꾸준히 개발되고 있다.
- [0005] 그런데, 상기와 같은 기술은 다음과 같은 문제가 있다.
- [0006] 신축 가능한 자가치유 고분자의 개발에 상당한 진전이 있음에도 불구하고, 손상 후 치유된 소자에 다양한 변형을 가했을 때 전기적 안정성을 유지하는 전극의 개발은 아직 미진한 실정이다.
- [0007] 또한, 종래의 전기적 안정성을 확보하고 자가치유가 가능한 고분자는 마이크로 또는 나노 크기의 금속 전도체를 고분자와 혼합하여 복합체를 제작하므로, 전기적 연결을 위한 퍼컬레이션 네트워크를 형성하기 위해 많은 양의 금속 전도체를 사용해야하는 문제점이 있었다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 실시예들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 우수한 전기전도도를 가지며 상온에서 자발적으로 자가치유가 가능한 신축성 자가치유 전극의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0009] 또한, 소량의 금속 전도체를 사용하고, 자가치유 이후에 변형을 가했을 때에도 전기적 안정성을 유지하는 신축성 자가치유 전극의 제조방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 제조방법은 호스트 단량체와 게스트 단량체를 혼합하여 포접 복합체를 합성하고, 상기 포접 복합체를 기반으로 신축성 자가치유 고분자를 준비하는 단계; 진공 필터레이션 공정을 통해 멤브레인 필터의 일면에 금 나노시트 입자가 흡착된 금 나노시트 필름을 준비하는 단계; 및 스텐실 패터닝 공정을 통해 상기 금 나노시트 입자를 상기 신축성 자가치유 고분자의 일면에 전이시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0011] 또한, 상기 신축성 자가치유 고분자를 준비하는 단계는 호스트 단량체와 게스트 단량체를 물에 혼합하여 단량체 현탁액을 제조하는 단계; 상기 단량체 현탁액을 교반하여 호스트 분자와 게스트 분자가 결합된 포접 복합체를 합성하는 단계; 교반된 단량체 현탁액에 필터레이션 공정을 수행하여, 합성된 포접 복합체를 제외한 현탁액을 제거하는 단계; 합성된 포접 복합체, 하이드록시에틸 메타 크릴 레이트 단량체(2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA), 크로스링커 및 광 개시제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 용기에 담아 UV 라디칼 중합 반응을 통해 혼성 중합을 수행하는 단계를 포함한다.
- [0012] 또한, 상기 호스트 단량체는 모노 메타크릴레이트화된 베타 시클로 텍스트린(mono-methacrylated  $\beta$ -CD(GMA- $\beta$ -CD))을 포함하고, 상기 게스트 단량체는 히드록시화된 아다만테인(Adamantane Modified HEMA (AD-HEMA))을 포함할 수 있다.
- [0013] 또한, 상기 혼합물은 합성된 포접 복합체 100중량부에 대하여 1500 ~ 2500중량부의 하이드록시에틸 메타 크릴 레이트 단량체, 50 ~ 150중량부의 크로스링커 및 40 ~ 120중량부의 광 개시제로 구성된다.
- [0014] 또한, 상기 금 나노시트 필름을 준비하는 단계는 아르기닌 용액(L-arginine)을 가열하는 단계; 가열된 아르기닌 용액에 염화금산(HAuCl<sub>4</sub>) 수용액을 첨가하고, 1 ~ 3 시간 동안 합성하여 금 나노시트 현탁액을 제조하는 단계; 상기 금 나노시트 현탁액을 상온까지 냉각시키고, 침전된 금 나노시트 입자를 제외한 현탁액을 에탄올로 교체하는 단계; 진공 필터레이션 공정을 통해 멤브레인 필터의 일면에 상기 금 나노시트 입자가 흡착된 금 나노시트 필름을 제조하는 단계; 및 제조된 금 나노시트 필름을 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 금 나노시트 필름을 제조하는 단계는 상기 멤브레인 필터의 일면에 기 설정된 형태의 폴리디메틸실록산 마스크(polydimethylsiloxane mask)를 배치하여 상기 금 나노시트 입자가 기 설정된 형태로 흡착된 금 나노시트 필름을 제조하는 단계를 더 포함한다.
- [0016] 또한, 상기 금 나노시트 입자를 전이시키는 단계는 기 설정된 형태의 스텐실 마스크(Stencil Mask)를 상기 신축성 자가치유 고분자의 일면에 배치하는 단계; 상기 금 나노시트 필름을 상기 스텐실 마스크에 배치하여 가압하

는 단계; 및 상기 스텐실 마스크와 멤브레인 필터를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 가압하는 단계는 상기 금 나노시트 필름 상에 흡착된 금 나노시트 입자가 상기 스텐실 마스크와 접촉하도록 배치하는 단계를 더 포함한다.

### 발명의 효과

[0018] 본 발명의 실시예들에 따른 신축성 자가치유 전극의 제조방법은 우수한 전기전도도를 가지며 상온에서 자발적으로 자가치유가 가능한 신축성 자가치유 전극을 제조할 수 있다.

[0019] 또한, 신축성 자가치유 전극의 제조방법은 소량의 금속 전도체를 사용하고, 자가치유 이후에 변형을 가했을 때에도 전기적 안정성을 유지할 수 있는 신축성 자가치유 전극을 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.  
 도 2는 본 발명에 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 고분자를 준비하는방법을 설명하기 위한 순서도이다.  
 도 3은 본 발명에 일 실시예에 따른 금 나노시트 필름을 준비하는 방법을 설명하기 위한 순서도이다.  
 도 4는 본 발명에 일 실시예에 따른 금 나노시트 입자를 신축성 자가치유 고분자의 일면에 전이하는 방법을 설명하기 위한 순서도이다.  
 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 고분자를 준비하는 방법을 개략적으로 표현한 도면이다.  
 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 금 나노시트 필름을 준비하는 방법을 개략적으로 표현한 도면이다.  
 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 금 나노시트 입자를 신축성 자가치유 고분자의 일면에 전이하는 방법을 개략적으로 표현한 도면이다.  
 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 가역적인 호스트-게스트 상호 작용을 설명하기 위한 도면이다.  
 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 접착 특성을설명하기 위한 도면이다.  
 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 특성을 나타내는 도면이다.  
 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 절단 후에 자가치유 과정을 거친 신축성 자가치유 전극의 특성을 나타내는 도면이다.  
 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극을 활용한 LED 도트 매트릭스 디스플레이를 나타낸 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0022] 아울러 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0023] 또한, 본 발명에서 사용되는 "금 나노시트 입자(Au Nanosheet particle)"는 일정범위의 폭과 두께를 가지는 2차원 구조의 물질로 해석되며, 높은 전기전도도를 가진다.

[0024] 더하여, 본 발명은 용액 상태에서 멤브레인 필터를 통과하면서 추출된 금나노시트 입자를 자가치유 고분자에 전이시키는 방식으로 자가치유 전극을 제조한다.

[0025] 따라서, 본 발명에 따른 금 나노시트 입자는 용액에 분산될 수 있는 용액 기반의 물질이고, 멤브레인 필터의 기공을 통과하지 못하여 멤브레인 필터에 여과물 형태로 흡착될 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명은 멤브레인 필터에 물리적으로 흡착된 금 나노시트 입자를 자가치유 고분자로 옮기는 전이방식을 사용함에 따라, 사용자는 자가치유 고분자에 금 나노시트 입자가 흡착된 멤브레인 필터를 물리적 방식으로 가압할 수 있다.

- [0027] 도 1 내지 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 제조방법은 아래와 같다.
- [0028] 상기 신축성 자가치유 전극의 제조방법(S10)은 호스트 단량체와 게스트 단량체를 혼합하여 포접 복합체를 합성하고, 포접 복합체를 기반으로 신축성 자가치유 고분자를 준비한다(S100).
- [0029] 그런 후, 진공 필트레이션(Vacuum Filtration) 공정을 통해 맴브레인 필터의 일면에 금 나노시트 입자가 흡착된 금 나노시트 필름을 준비한다(S200).
- [0030] 마지막으로, 스텐실 패터닝(Stencil Patterning) 공정을 통해 나노시트 입자를 신축성 자가치유 고분자의 일면에 전이시킨다(S300).
- [0032] 1. 신축성 자가치유 고분자의 준비(S100)
- [0033] 상기 신축성 자가치유 고분자를 준비하는 방법은 다음과 같다.
- [0034] 먼저, 호스트 단량체와 게스트 단량체를 물을 혼합하여 단량체 현탁액을 제조한다(S110).
- [0035] 이때, 호스트 단량체와 게스트 단량체는 기능화된 단량체이며, 각각 모노 메타크릴레이트화 및 히드록시화가 될 수 있다.
- [0036] 더 구체적으로, 호스트 단량체는 모노 메타크릴레이트화된 베타 시클로 텍스트린(mono-methacrylated  $\beta$ -CD(GMA- $\beta$ -CD))을 포함하고, 게스트 단량체는 히드록시화된 아다만테인(Adamantane Modified HEMA(AD-HEMA))을 포함하는 것이 바람직하나, 호스트 단량체와 게스트 단량체 간의 호스트-게스트 분자 결합이 가능한 것이면 이에 제한되지 않는다.
- [0037] 현탁액이 제조된 후, 상기 단량체 현탁액을 48시간 동안 교반하여 호스트분자와 게이트 분자가 결합된 포접 복합체를 합성한다(S120).
- [0038] 합성 후, 교반된 단량체 현탁액에 필트레이션 공정을 수행하여, 합성된 포접 복합체를 제외한 현탁액을 제거한다(S130).
- [0039] 그런 후, 하이드록시에틸 메타크릴레이트 단량체(2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA))를 용매로 사용하여 합성된 포접 복합체, 크로스링커 및 광 개시제를 혼합한 혼합물을 제조한다(S140).
- [0040] 이 때, 상기 혼합물은 합성된 포접 복합체 100중량부에 대하여 1500 ~ 2500중량부의 하이드록시에틸 메타 크릴레이트 단량체, 50 ~ 150중량부의 크로스링커 및 40 ~ 120중량부의 광 개시제로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 크로스링커는 비스페놀 A 에톡시레이트 디 메타크릴레이트(bisphenol A ethoxylate dimethacrylate)를 포함하고, 상기 광 개시제는 하이드록시 메틸프로피오펜(2-Hydroxy-2-methylpropiophenone)를 포함하는 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0042] 제조 후, 1mL의 상기 혼합물을 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE) 용기에 담아 UV 라디칼 중합 반응을 통해 혼성 중합을 수행한다(S150).
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따르면, UV 라디칼 중합 반응 시 UV 라이트의 파장은 365nm 인 것이 바람직하다.
- [0044] 이에 따라, 호스트 단량체와 게스트 단량체를 혼합하여 포접 복합체를 합성하고, 포접 복합체를 기반으로 신축성 자가치유 고분자가 준비될 수 있다.
- [0045] 또한, 기능화된 호스트 단량체 및 게이트 단량체 간의 호스트-게스트 상호작용 원리에 기반하여 자가치유 기능을 가진 신축성 자가치유 고분자가 준비될 수 있다.
- [0046] 더하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 신축성 자가치유 고분자는 외부의 손상으로부터 원래의 형태 및 성질을 쉽게 회복할 수 있으며, 높은 접착특성을 포함할 수 있다.
- [0047] 또한, 혼성 중합을 수행할 때 물이 아닌 하이드록시에틸 메타 크릴레이트 단량체를 용매로 사용하므로, 히드로젤의 수분 증발로 인한 신축성 자가치유 고분자의 성능 열화를 감소시킬 수 있다.
- [0049] 2. 금 나노시트 필름을 준비(S200)
- [0050] 상기 금 나노시트 필름을 준비하는 방법은 다음과 같다.
- [0051] 먼저, 10mL의 아르기닌(L-arginine) 용액을 95 도까지 가열한다(S210).

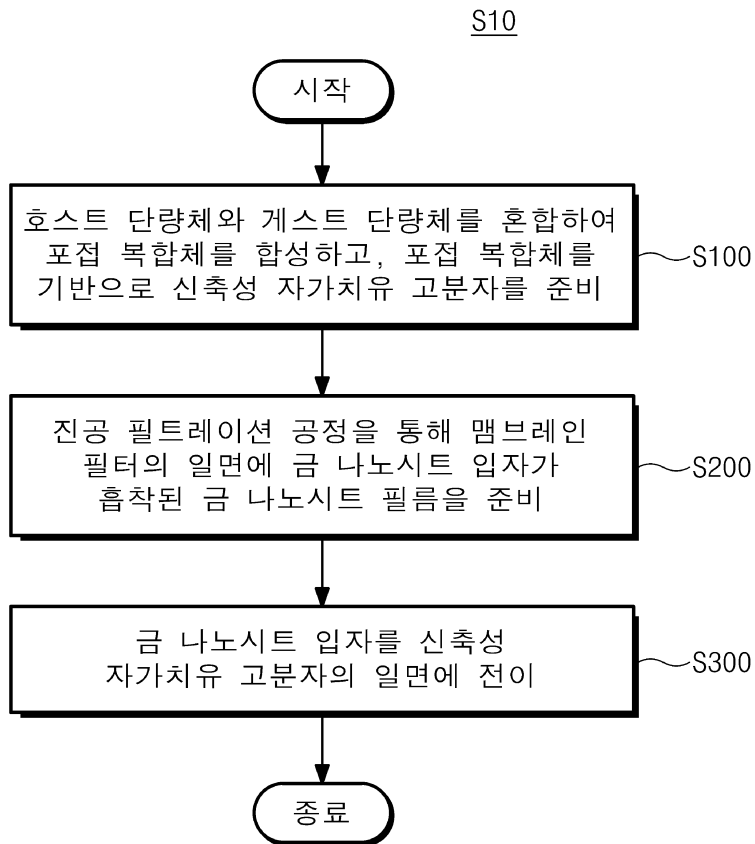
- [0052] 그런 후, 상기 가열된 아르기닌 용액에 4mL의 금화염산(HAuCl<sub>4</sub>) 수용액을 첨가하고, 1 ~ 3 시간 동안 합성을 진행하여 금 나노시트 현탁액을 제조한다(S220).
- [0053] 이때, 아르기닌은 금 나노시트 입자의 합성 시, 염화금화 수용액에서 이온상태로 존재하는 금 이온을 환원하여 금 나노시트 입자를 형성하는 역할을 수행하며, 현탁액 상태에서 아르기닌 사이의 작용하는 반발력으로 인해 서로 다른 금 나노시트 입자가 서로 응집되지 않고 현탁액 및 용매에 분산되도록 할 수 있다.
- [0054] 현탁액 제조 후, 금 나노시트 현탁액을 상온까지 냉각시키고, 침전된 금 나노시트 입자를 제외한 현탁액을 에탄올로 교체한다(S230).
- [0055] 교체 후, 진공 필터레이션(Vacuum Filtration) 공정을 통해 맴브레인 필터의 일면에 침전된 금 나노시트 입자가 흡착된 금 나노시트 필름을 제조한다(S240).
- [0056] 이후, 제조된 금 나노시트 필름을 오븐에서 65 도의 온도로 2 시간 동안 건조한다(S250).
- [0057] 또한, 상기 S240 단계에서, 상기 맴브레인 필터의 일면에 기 설정된 형태의 폴리디메틸실록산 마스크(Polydimethylsiloxane mask, PDMS Mask)를 배치하여 상기 금 나노시트 입자가 기 설정된 형태로 흡착된 금 나노시트 필름을 제조할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 맴브레인 필터는 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE) 필터를 포함하는 것이 바람직하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0059] 이에 따라, 진공 필터레이션 공정을 통해 맴브레인 필터의 일면에 금 나노시트 입자가 흡착된 금 나노시트 필름이 준비될 수 있다.
- [0060] 본 발명에 일 실시예에 따르면, 금 나노시트 입자는 폭이 20 ~ 60  $\mu\text{m}$ 이고, 두께는 60 ~ 90nm인 것이 바람직하며, 상기 금 나노시트 입자는 안정적이고 높은 전기전도도를 제공할 수 있는 효과가 있다.
- [0061] 더하여, 금 나노시트 입자는 상기 신축성 자가치유 고분자에 강하게 접촉되고, 입자 간의 경계면에서 발생하는 미끄러짐 현상으로 인하여 변형된 전극의 전도성을 회복하는 데 기여할 수 있다.
- [0063] 3.금 나노시트 입자를 신축성 자가치유 고분자의 일면에 전이(S300)
- [0064] 상기 금 나노시트 입자를 신축성 자가치유 고분자의 일면에 전이시키는 방법은 다음과 같다.
- [0065] 먼저, 기 설정된 형태 스텐실 마스크(Stencil Mask)를 준비된 신축성 자가치유 고분자의 일면에 배치한다(S310).
- [0066] 배치된 후, 준비된 금 나노시트 필름을 상기 스텐실 마스크에 배치하여 가압한다(S320).
- [0067] 그런 후, 스텐실 마스크와 맴브레인 필터를 제거한다(S330).
- [0068] 또한, S320 단계에서, 금 나노시트의 필름 상에 흡착된 금 나노시트 입자가 스텐실 마스크와 접촉하도록 배치하는 것이 바람직하다.
- [0069] 이에 따라, 스텐실 패터닝 공정을 통해 금 나노시트 입자를 신축성 자가치유 고분자의 일면에 전이시킬 수 있다.
- [0070] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 제조방법(S10)은 상온에서 자발적인 자가치유 기능을 가지는 신축성 자가치유 전극을 제조할 수 있다.
- [0071] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극은 금 나노시트 입자를 이용하므로, 어닐링과 같은 별도의 열처리 과정없이 높은 전기전도도를 확보하고 안정적인 전기적 특성을 유지할 수 있다.
- [0072] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 고분자를 준비하는 방법을 개략적으로 표현한 도면이고, 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 금 나노시트 필름을 준비하는 방법을 개략적으로 표현한 도면이고, 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 금 나노시트 입자를 신축성 자가치유 고분자의 일면에 전이하는 방법을 개략적으로 표현한 도면이고, 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 가역적인 호스트-게스트 상호 작용을 설명하기 위한 도면이다.
- [0073] 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명은 신축성 자가치유 고분자를 준비하기 위하여, 호스트 단량체와 게스트 단량체를 혼합하여 합성된 포접 복합체, 용매, 크로스링커 및 광 개시제를 포함하는 혼합물을 제조한다.

- [0074] 이때, 용매는 하이드록시에틸 메타크릴레이트 단량체, 크로스링커는 비스페놀 A 에톡시레이트 디 메타크릴레이트, 광 개시제는 하이드록시 메틸프로피오페논이다.
- [0075] 또한, 호스트 단량체와 게스트 단량체를 혼합하여 포접 복합체를 합성하기 위해, 호스트 단량체는 모노 메타크릴레이트화되고 게스트 단량체는 히드록시화된다.
- [0076] 이로써, 호스트 단량체와 게스트 단량체는 호스트-게스트 상호작용과 같은 물리적인 가교 매커니즘을 통해 비-공유 상호작용을 사용할 수 있으며, 이는 자가치유성 고분자에 보다 높은 안정성을 부여할 수 있다.
- [0077] 이후, 상기 혼합물은 UV 라디칼 중합 반응을 통해 결합되는데, 상기 하이드록시에틸 메타크릴레이트 단량체는 서로 교차되는 사슬을 형성하고, 상기 서로 교차되는 사슬은 크로스링커를 매개체로하여 결합된다. 또한, 포접 복합체는 상기 사슬에 연결될 수 있다.
- [0078] 이에 따라, 신축성 자가치유 고분자가 제조될 수 있으며, 자발적인 자가치유 특성과 높은 접착 특성을 가진다.
- [0079] 도 6을 참조하면, 금 나노시트(Au nanosheet, AuNS) 입자가 여과물 형태로 흡착된 금 나노시트 필름이 개시된다. 본 발명에 따른 금 나노시트 필름의 준비방법은 상기 멤브레인 필터의 기공을 통하여 진공 필터레이션 공정을 수행하며, 이에 따라 멤브레인 필터의 기공에 금 나노시트 입자가 강한 힘으로 밀착하게 된다.
- [0080] 본 발명의 일 실시예에서 따른 금 나노시트 입자는 폭이 20 ~ 60  $\mu\text{m}$ , 두께가 60 ~ 90 nm 이며, 상기 폭과 두께의 비율이 수 백배 이상 차이가 나는 2차원 구조의 물질이다.
- [0081] 이에 따라, 진공 필터레이션 공정을 수행할 때, 금 나노시트 입자의 형태학적인 특성으로 인해 상기 멤브레인 필터의 일면에 2차원 평면 형태로 흡착될 수 있으며, 상기 금 나노시트 입자를 제외한 용매가 외부로 추출되면서 상기 멤브레인 필터에 층층이 흡착된다.
- [0082] 또한, 상기 멤브레인 필터의 일면에 기 설정된 형태의 폴리디메틸실록산 마스크(polydimethylsiloxane mask)를 배치하여 흡착되는 금 나노시트 입자의 위치를 제한할 수 있다.
- [0083] 도 7에 도시된 바와 같이, 준비된 신축성 자가치유 고분자의 일면에 금 나노시트 입자가 전이된 신축성 자가치유 전극이 개시된다. 본 발명에 따른 금 나노시트 입자의 전이방법은 신축성 자가치유 고분자에 금 나노시트 패턴을 형성하기 위해 스텐실 마스크를 제작한다. 상기 스텐실 마스크는 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene(PTFE))이 코팅된 페이퍼를 자른 것이며, 기 설정된 형태의 기공을 포함하고 있다.
- [0084] 이후, 준비된 금 나노시트 필름을 상기 스텐실 마스크에 배치한다. 더 구체적으로, 상기 금 나노시트 필름 상에 흡착된 금 나노시트 입자가 상기 스텐실 마스크와 접촉하도록 배치한다.
- [0085] 더하여, 기계적인 방식으로 금 나노시트 필름을 가압하여 신축성 자가치유 고분자에 금 나노시트 입자를 전이시킨다.
- [0086] 마지막으로, 멤브레인 필름과 스텐실 마스크를 제거한다.
- [0087] 도 8을 참조하면, 금 나노시트 입자가 전이된 신축성 자가치유 전극이 개시된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극을 완전히 절단한 후 물리적으로 접촉시켰을 때, 서로 분리된 호스트 단량체와 게스트 단량체 간의 호스트-게스트 상호작용이 발생한다.
- [0088] 또한, 신축성 자가치유 고분자와 금 나노시트 입자의 강한 접착력과 함께 상기 금 나노시트 입자의 합성 시 사용되는 아르기닌이 금 나노시트 입자를 분리하도록 하는 역할을 수행하여 상기 신축성 자가치유 고분자에 신축 변형이 가해졌을 때, 금 나노시트 입자 간의 슬라이딩이 쉽게 발생한다.
- [0089] 이에 따라, 신축성 자가치유 고분자와 금 나노시트 입자는 강한 힘으로 밀착하게 되며, 이로써 절단된 신축성 자가치유 전극은 다시 하나의 전극으로 회복된다.
- [0090] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 접착 특성을 설명하기 위한 도면이고, 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 특성을 나타내는 도면이고, 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 절단 후에 자가치유 과정을 거친 신축성 자가치유 전극의 특성을 나타내는 도면이고, 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극을 활용한 LED 도트 매트릭스 디스플레이를 나타낸 도면이다.
- [0091] 도 9에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 금 나노시트 입자의 폭은 20 ~ 60  $\mu\text{m}$ 이고, 두께는 60 ~ 90nm 로 형성되는 것을 볼 수 있다.

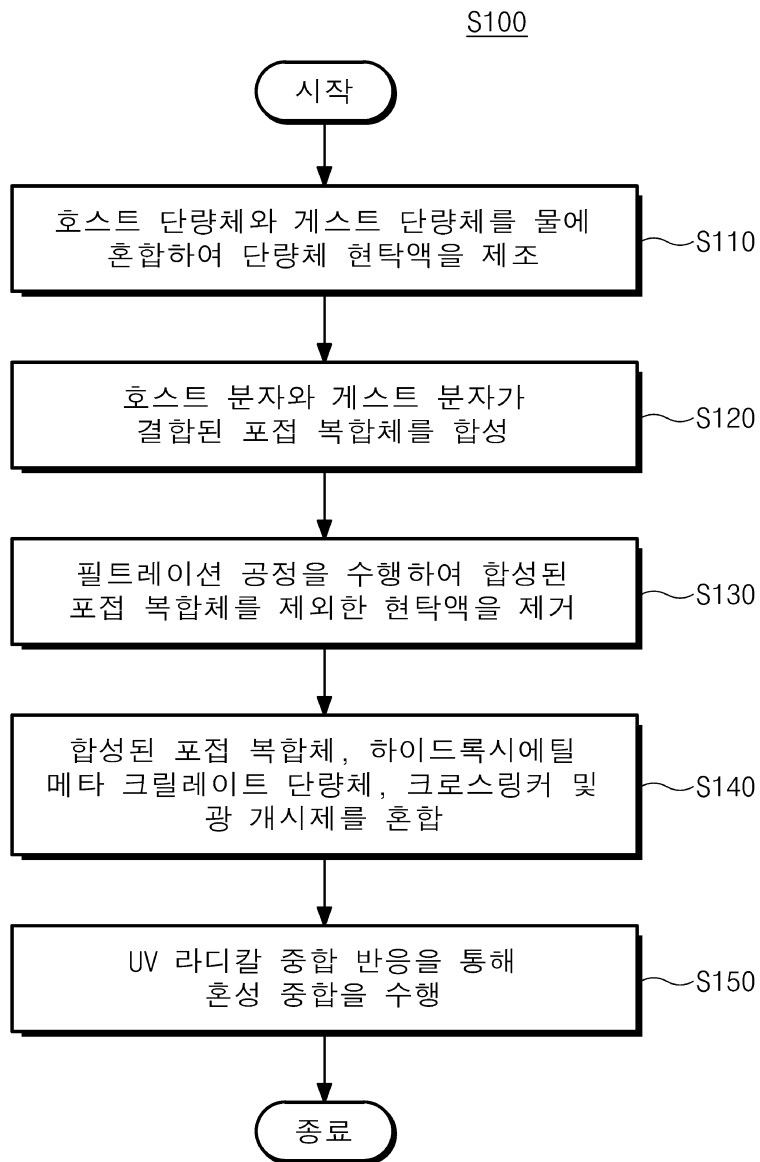
- [0092] 또한, 생분해성 합성수지인 에코플렉스(Ecoflex)와 접착 특성을 비교하였을 때, 준비된 신축성 자가치유 고분자의 접착력이 매우 높은 것을 확인할 수 있다. 이러한, 높은 접착력으로 인하여 금 나노시트 입자는 박리현상 없이 단순한 기계적인 가압방식으로 신축성 자가치유 고분자의 일면에 쉽고 균일하게 전이될 수 있다.
- [0093] 도 10을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 신축-변형률 곡선을 보면, 신축성 자가치유 전극에 67%, 100% 및 135%로 연속 신축 변형을 수행하여도 높은 신축성을 보이는 것을 볼 수 있다. 이는, 신축성 자가치유 고분자층이 소성변형을 완화시켜 주기 때문에 상기 신축성 자가치유 전극의 신축-변형 특성 향상에 매우 효과적인 것으로 볼 수 있다.
- [0094] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 밀도-전기전도도 그래프와 변형률-저항비율 그래프를 보면, 신축성 자가치유 전극은 상기 금 나노시트 입자의 밀도에 관계없이  $570\text{Scm}^{-1}$  이상의 높은 전기전도도를 가지며, 100% 이상의 인장 변형에도 안정된 전기전도도 특성을 가지고 있는 것으로 확인되었다.
- [0095] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극의 신축변형 횟수-전기저항 그래프를 보면, 40%까지 300회의 신축 변형에도 안정적인 전기적 특성을 가지는 것을 알 수 있다.
- [0096] 도 11에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 절단 후 신축성 자가치유 전극의 신축-변형률 곡선을 보면, 자가치유 과정을 거친 이후에도 호스트 단량체와 게스트 단량체 간의 호스트-게스트 상호작용으로 인하여 절단 전과 거의 차이가 없는 높은 신축성을 보이는 것으로 확인되었다.
- [0097] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 절단 후 신축성 자가치유 전극의 변형률-저항비율 그래프와 신축변형 횟수-전기저항 그래프를 보면, 자가치유 과정을 거친 이후에도 60%의 인장 변형 및 40%까지 300회의 신축 변형에도 안정적인 전기적 특성을 보이고 있다.
- [0098] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 절단 후 신축성 자가치유 전극은 직렬로 연결된 3V 전원 공급 장치로부터 전원을 공급받아 LED를 점등할 수 있는 것으로 확인되었다.
- [0099] 도 12를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 자가치유 전극은 LED 도트 매트릭스 어레이의 연결선에 적용할 수 있으며, 다양한 글자를 출력할 수 있는 신축성 자가치유 디스플레이를 구현할 수 있는 것을 보여준다.
- [0100] 또한, 신축성 자가치유 전극은 자가치유 후에도 30%까지 변형하여도 다양한 알파벳 문자를 표시할 수 있다.
- [0101] 이상 본 발명의 실시예를 구체적인 실시 형태로서 설명하였으나, 이는 예시에 불과한 것으로서, 본 발명은 이에 한정되지 않는 것이며, 본 명세서에 개시된 기초 사상에 따르는 최광의 범위를 갖는 것으로 해석되어야 한다. 당업자는 개시된 실시형태들을 조합, 치환하여 적시되지 않은 형상의 패턴을 실시할 수 있으나, 이 역시 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 것이다. 이외에도 당업자는 본 명세서에 기초하여 개시된 실시형태를 용이하게 변경 또는 변형할 수 있으며, 이러한 변경 또는 변형도 본 발명의 권리범위에 속함은 명백하다.

도면

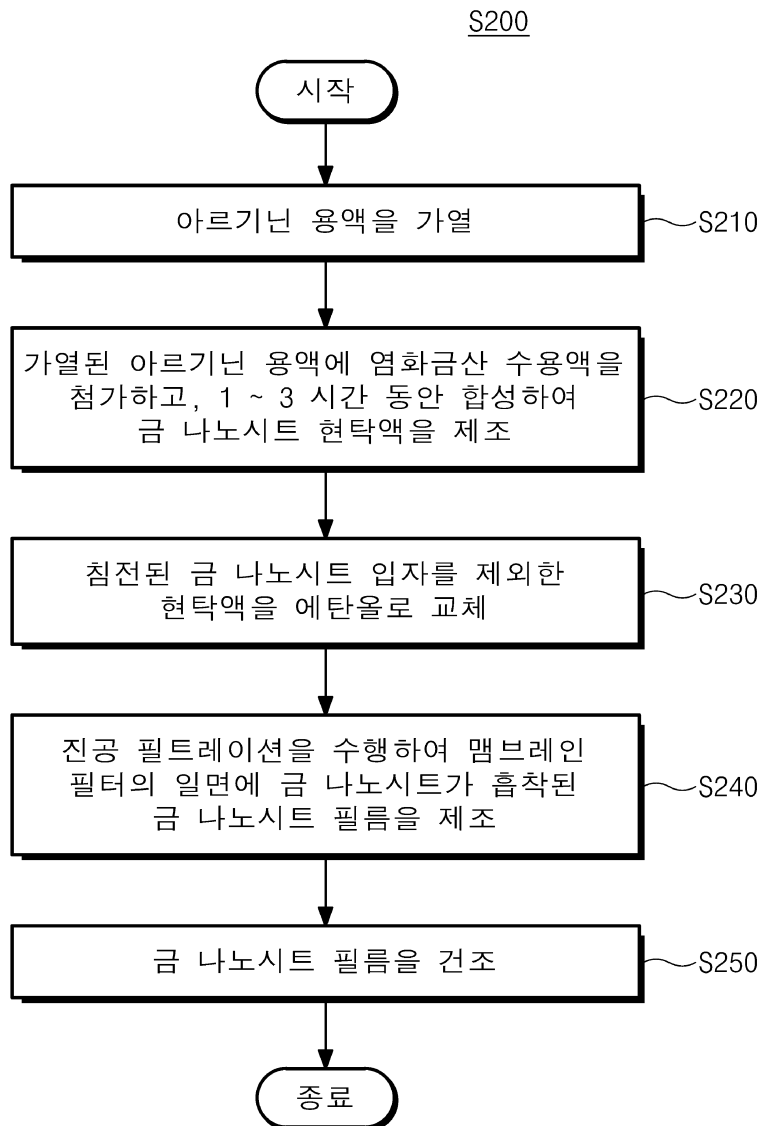
도면1



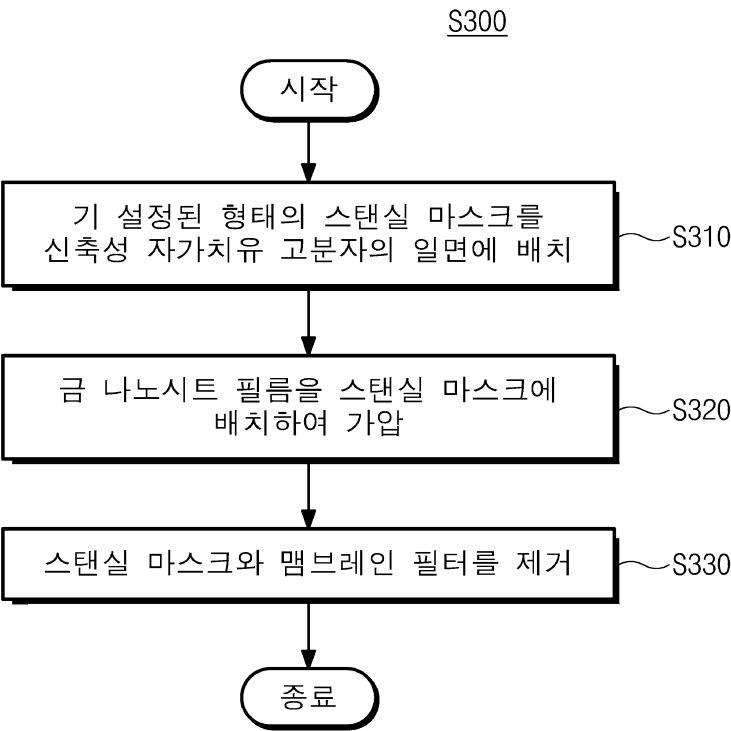
도면2



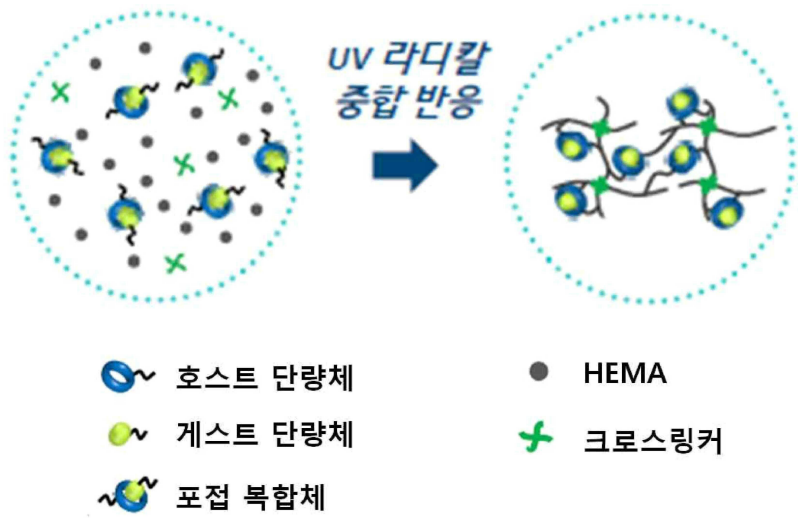
도면3



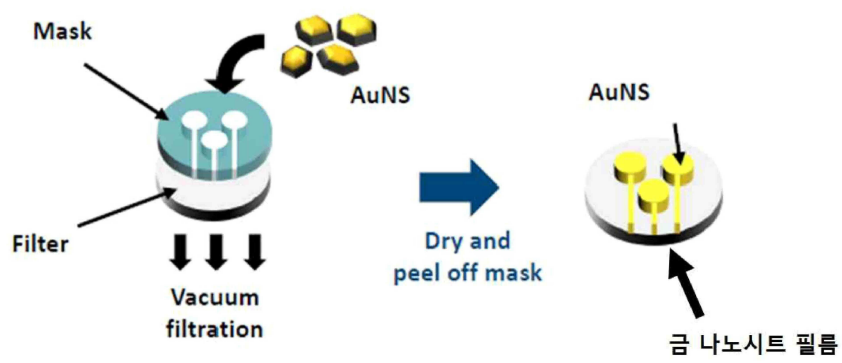
도면4



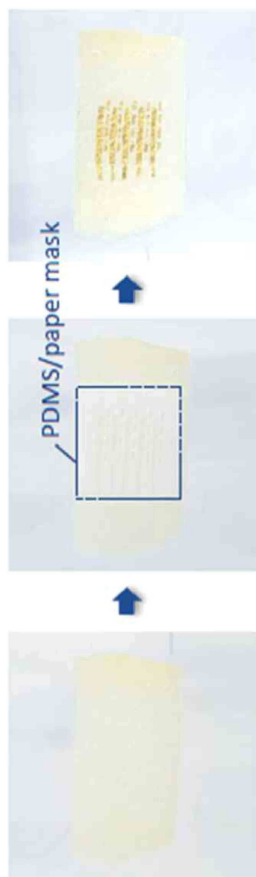
도면5



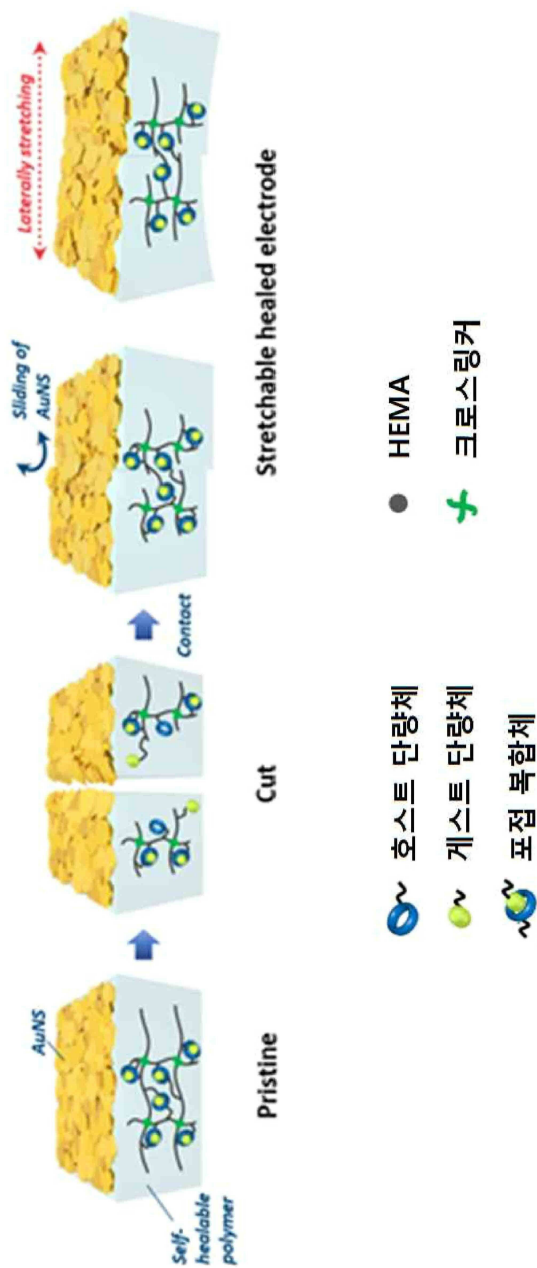
도면6



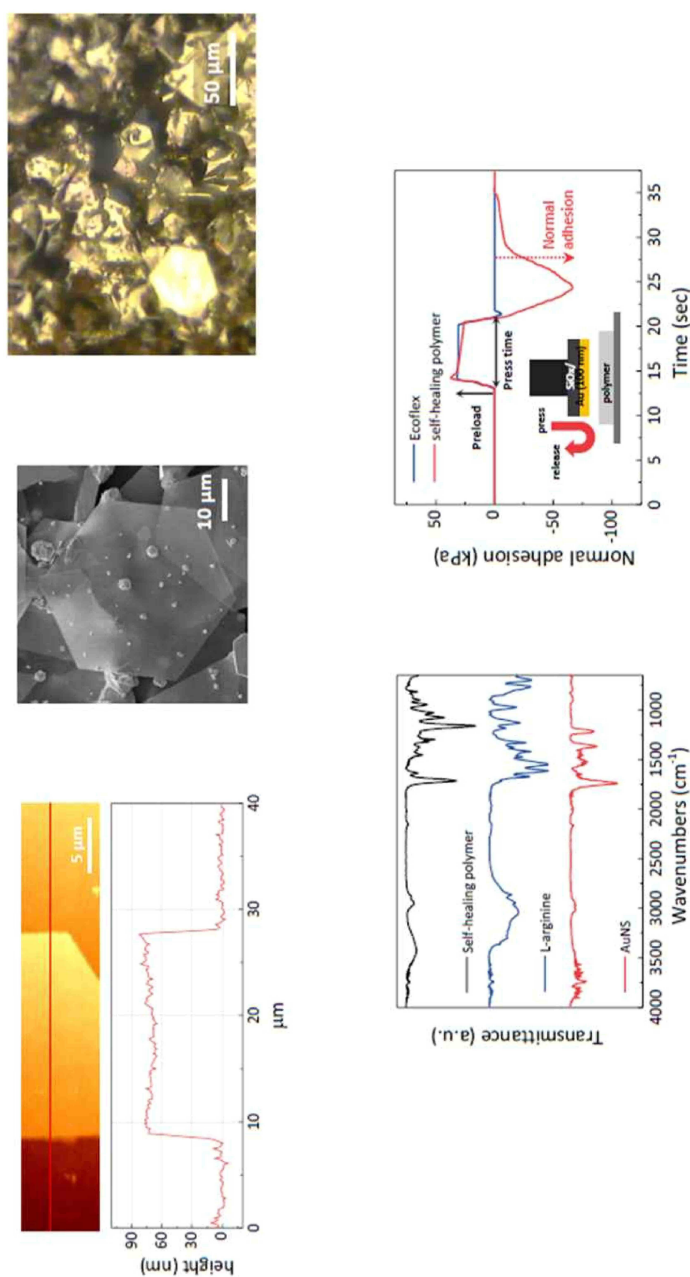
도면7



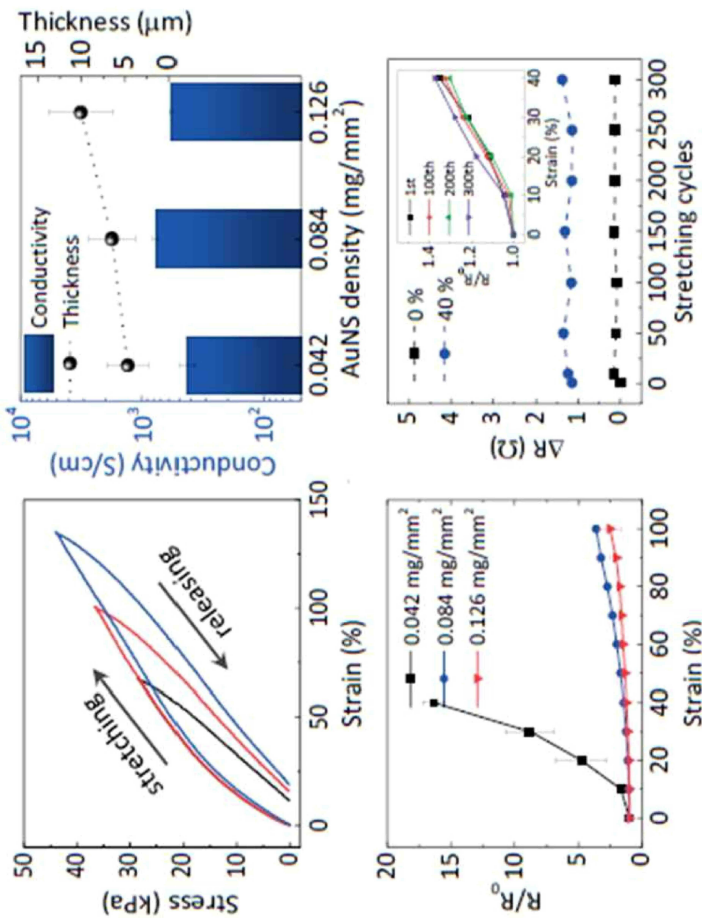
도면8



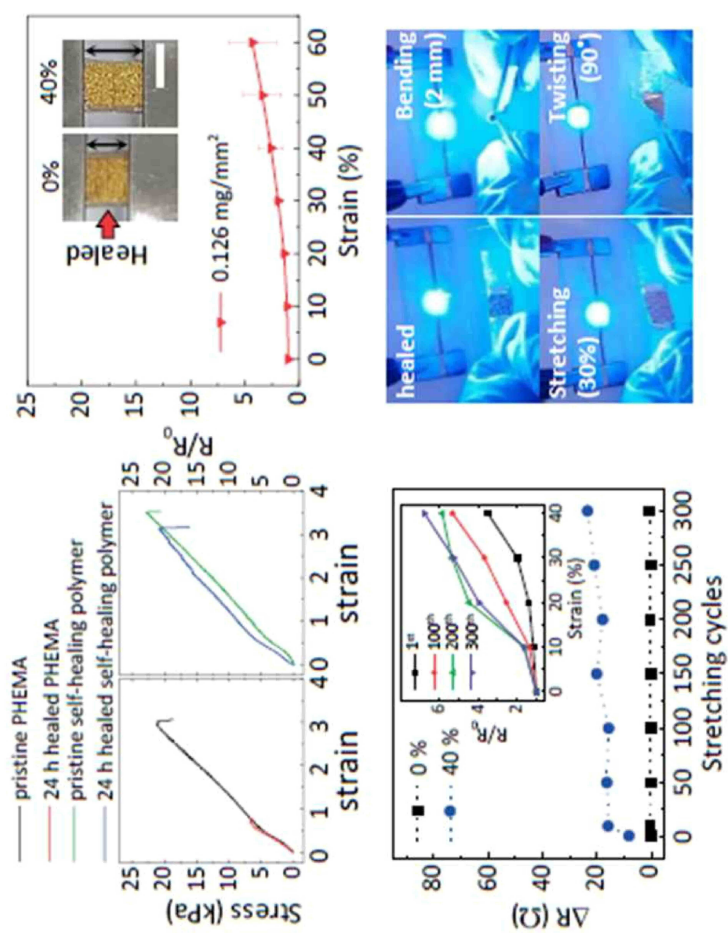
도면9



도면10



도면11



도면12

