

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 5월 6일 (06.05.2021)



(10) 국제공개번호

WO 2021/085877 A1

(51) 국제특허분류:

H01B 5/14 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

H01B 5/16 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/013441

(22) 국제출원일:

2020년 10월 5일 (05.10.2020)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0135233 2019년 10월 29일 (29.10.2019) KR

(71) 출원인: 포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH RESEARCH AND BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: 정운룡 (JEONG, Unyong); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 9동 2202호, Gyeongsangbuk-do (KR). 문성민 (MOON, Sungmin); 41443 대구시 북구 칠곡중앙대로95길 12, 106동 810호, Daegu (KR).

(74) 대리인: 특허법인 무한 (MUHANN PATENT & LAW FIRM); 06144 서울시 강남구 언주로 560, 8층 (역삼동, 화물재단빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

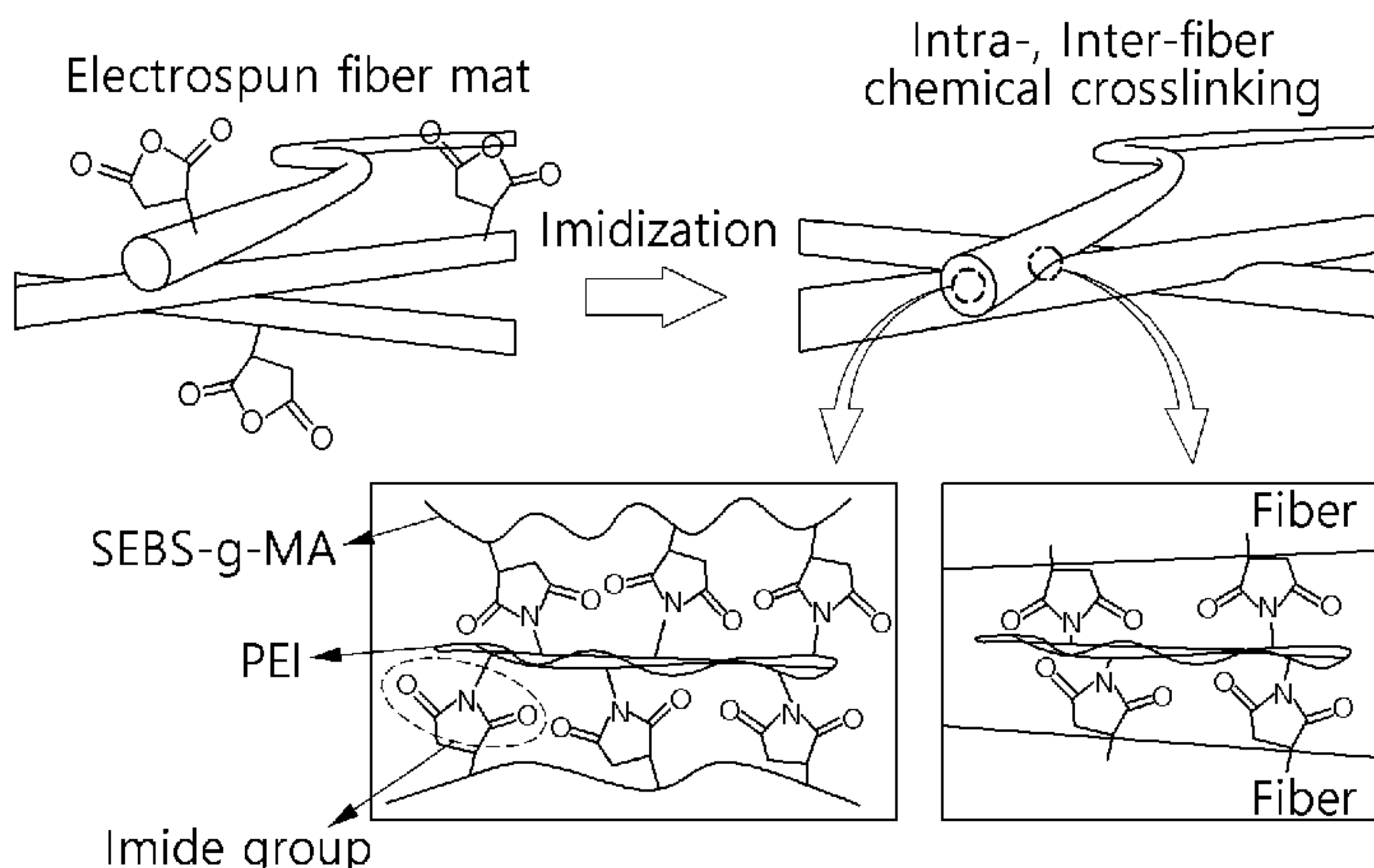
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: METAL DEPOSITION-BASED STRECHABLE ELECTRODE USING ELECTROSPUN MAT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 전기방사 매트를 이용한 금속 증착 기반 연신성 전극 및 그의 제조방법



(57) Abstract: A metal deposition-based stretchable electrode using an electrospun mat and a manufacturing method therefor are disclosed. The stretchable electrode is a stretchable electrode comprising a conductive mat, wherein the conductive mat comprises: nanofibers including a polymer; and a conductive layer formed on the surface of the nanofibers and including a conductor. The stretchable electrode has air/fluid permeability and may have conductivity that exhibits a stable change even in a biaxial deformation environment.

(57) 요약서: 전기방사 매트를 이용한 금속 증착 기반 연신성 전극 및 그의 제조방법이 개시된다. 상기 연신성 전극은 전도성 매트를 포함하는 연신성 전극이고, 상기 전도성 매트는 고분자를 포함하는 나노파이버; 및 상기 나노파이버 표면에 형성되고, 전도체를 포함하는 전도층; 을 포함한다. 상기 연신성 전극은 공기/유체 투과성을 가지고, 이축 변형환경에서도 안정적인 변화를 나타내는 전도도를 가질 수 있다.

WO 2021/085877 A1

명세서

발명의 명칭: 전기방사 매트를 이용한 금속 증착 기반 연신성 전극 및 그의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 웨어러블 전자기기 소재나 신체 부착형, 신체 장기 부착형 전극 소재로 활용할 수 있는 연신성 전극 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 스트레처블(Stretchable) 전자 기기가 유망한 차세대 전자 기기로 지난 10년간 주목 받았으며 인공 피부, 건강 모니터링 및 이식 의료 기기는 스트레처블 전자 기기의 가장 유망한 응용 분야이다. 상기 응용 분야는 다축 신체 운동(피부 비틀림, 관절 회전, 장기의 수축 및 팽창) 및 공기/유체 투과성을 수용하여 피부 자극을 방지하고 장기간 사용을 보장하기 위해 이축 인장성(biaxial stretchability)을 요구한다.
- [3] 다양한 장치 구성 요소 중에서 연신성 전극은 스트레처블 전자 장치의 기본 구성 요소이다. 기존의 연신성 전극은 필름 형태의 연신성 엘라스토머 기판에 금속 잉크의 인쇄 공법을 이용하여 전도층을 형성해 제조되었다. 그러나 이러한 방법은 부착형 소자에 활용하기에는 공기/유체의 투과를 제한하기 때문에 그 활용처가 제한적이다.
- [4] 따라서, 이축 변형환경에서도 초기 저항 대비 안정적인 변화를 나타내는 전도도를 가지고, 공기/유체의 투과성을 확보한 연신성 전극 및 그를 제조하는 방법에 관한 연구가 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 목적은 상기 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 공기/유체 투과성을 가지고, 이축 변형환경에서도 안정적인 변화를 나타내는 전도도를 가지는 연신성 전극을 제공하는데 있다.
- [6] 또한, 공기/유체 투과성을 통해 웨어러블 전자소자로 활용할 때 이물감, 피부 발진 등을 예방할 수 있는 연신성 전극 및 그의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [7] 또한, 체내의 전해액, 혈액 등 다양한 유체의 투과가 가능하고 심장, 방광 등 부피가 변하는 장기에 부착하여도 전극의 변형 가능성으로 인해 높은 내구성을 가지는 연신성 전극 및 그의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일 측면에 따르면, 전도성 매트를 포함하는 연신성 전극이고, 상기 전도성 매트는 고분자를 포함하는 나노파이버; 및 상기 나노파이버 표면에 형성되고, 전도체를 포함하는 전도층;을 포함하는 것인 포함하는 연신성 전극이 제공된다.

- [9] 또한, 상기 연신성 전극이 상기 전도성 매트 상에 베이스 매트를 추가로 포함하고, 상기 베이스 매트가 고분자를 포함하는 나노파이버를 포함할 수 있다.
- [10] 또한, 상기 전도성 매트 및 상기 베이스 매트가 각각 독립적으로 상기 고분자를 가교(crosslinking)시킨 폴리알킬렌이민(polyalkyleneimine);을 추가로 포함할 수 있다.
- [11] 또한, 상기 가교가 각각 독립적으로 나노파이버들의 표면을 서로 가교하는 교차가교(inter-crosslinking) 및 단일의 나노파이버 내에서 상기 고분자를 가교하는 내부가교(intra-crosslinking)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [12] 또한, 상기 전도성 매트와 상기 베이스 매트가 결합되고, 상기 결합은 상기 전도성 매트의 고분자의 일부와 베이스 매트의 고분자 일부의 공유 및 상기 전도성 매트의 고분자와 상기 베이스 매트의 고분자 사이의 가교로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상에 의한 것일 수 있다.
- [13] 또한, 상기 폴리알킬렌이민이 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 선형(linear) 폴리알킬렌이민, 빗형(comb) 폴리알킬렌이민, 가지형(brached) 폴리알킬렌이민 및 덴드리머형(dendrimer) 폴리알킬렌이민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [14] 또한, 상기 폴리알킬렌이민이 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine) 및 폴리프로필렌이민(polypropyleneimine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [15] 또한, 상기 고분자가 탄성체일 수 있다.
- [16] 또한, 상기 고분자는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-부타디엔 블록 공중합체(SBR), 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEPS), 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체(PSMMA), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(PSAN), 폴리우레탄, 실리콘 고무 및 부타디엔 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [17] 또한, 상기 고분자는 주사슬에 그래프팅된 유기산 무수물(organic acid anhydride)을 추가로 포함할 수 있다.
- [18] 또한, 상기 유기산 무수물이 무수말레산(maleic anhydride), 무수석신산(succinic anhydride), 무수아세트산(acetic anhydride), 나프탈렌테트라카보실릭 디안하이드리드(Naphthalenetetracarboxylic dianhydride) 및 에타노익안하이드리드(ethanoic anhydride)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [19] 또한, 상기 전도체가 금, 은, 구리, 백금 팔라듐, 니켈, 인듐, 알루미늄, 철, 로듐, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 몰리브덴, 아연, 바나듐, 텅스텐, 티타늄, 망간, 크롬,

그래핀(graphene) 및 탄소나노튜브(CNT)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[20] 또한, 상기 전도성 매트와 상기 베이스 매트와 각각의 두께가 0.01 내지 100 μm 이고, 상기 베이스 매트와 상기 전도성 매트와 각각의 두께가 0.1 내지 1000 μm 일 수 있다.

[21] 또한, 상기 전도성 매트 및 상기 베이스 매트와 각각 다공성일 수 있다.

[22] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면, (a) 고분자를 포함하는 나노파이버를 포함하는 다공성 매트와 폴리아킬렌이민 용액에 담지하여 스웰링하고 가교 반응시켜 폴리아킬렌이민으로 가교된 고분자를 포함하는 다공성 매트와 제조하는 단계; 및 (b) 상기 다공성 매트와 소정 깊이까지 전도체를 증착하여 나노파이버 표면에 전도층을 형성하는 단계;를 포함하는 연신성 전극의 제조방법이 제공된다.

[23] 또한, 상기 연신성 전극의 제조방법이 단계 (a) 전에, 상기 고분자를 포함하는 고분자 용액을 전기방사하여 상기 나노파이버를 포함하는 다공성 매트와 제조하는 단계(a')를 추가로 포함할 수 있다.

[24] 또한, 상기 고분자 용액이 비양성자성 극성용매 및 비극성 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[25] 또한, 상기 폴리아킬렌이민 용액이 양성자성 극성용매를 추가로 포함할 수 있다.

[26] 또한, 상기 증착이 스퍼터링(sputtering), 열증발법(thermal evaporation), 전자빔증발법(e-beam evaporation), 열화학기상증착(thermal chemical vapor deposition), 플라즈마화학기상증착(plasma enhanced chemical vapor deposition), 상압화학기상증착(atmospheric pressure chemical vapor deposition) 및 저압화학기상증착(low pressure chemical vapor deposition)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상에 의해 수행될 수 있다.

[27] 또한, 상기 소정 깊이는 증착시간을 조절함에 의해 제어될 수 있다.

[28] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, 상기 연신성 전극을 포함하는 연신성 전자소자가 제공된다.

발명의 효과

[29] 본 발명의 연신성 전극은 공기/유체 투과성을 가지고, 이축 변형환경에서도 안정적인 변화를 나타내는 전도도를 가질 수 있다.

[30] 또한, 본 발명의 연신성 전극은 공기/유체 투과성을 통해 웨어러블 전자소자로 활용할 때 이물감, 피부 발진 등을 예방할 수 있다.

[31] 또한, 본 발명의 연신성 전극은 체내의 전해액, 혈액등 다양한 유체의 투과가 가능하고 심장, 방광 등 부피가 변하는 장기에 부착하여도 전극의 변형 가능성으로 인해 높은 내구성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[32] 이 도면들은 본 발명의 예시적인 실시예를 설명하는데 참조하기 위함으로,

본 발명의 기술적 사상을 첨부한 도면에 한정해서 해석하여서는 아니 된다.

[33] 도 1a는 본 발명 하나의 실시예에 따른 나노파이버 매트 of 가교와 이미드화 과정을 나타낸 것이다.

[34] 도 1b는 제조예 1 및 제조예 5의 분자량 측정 결과를 나타낸 것이다.

[35] 도 1c는 제조예 1 및 제조예 2의 일축 인장 시 Stress-Strain 그래프를 나타낸 것이다.

[36] 도 1d는 제조예 5 및 제조예 6의 일축 인장 시 Stress-Strain 그래프를 나타낸 것이다.

[37] 도 2a는 제조예 1의 나노파이버 매트에서 나노파이버의 평균 지름을 나타낸 것이다.

[38] 도 2b는 제조예 5의 나노파이버 매트에서 나노파이버의 평균 지름을 나타낸 것이다.

[39] 도 3은 제조예 1, 제조예 5 및 PEI의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

[40] 도 4는 제조예 1 내지 8의 Young's modulus 값을 그래프로 나타낸 것이다.

[41] 도 5a는 제조예 1의 FEM 시뮬레이션을 통한 기계적 거동 분석 결과를 나타낸 것이다.

[42] 도 5b는 제조예 5의 FEM 시뮬레이션을 통한 기계적 거동 분석 결과를 나타낸 것이다.

[43] 도 6a는 비교예 1의 이축 인장 시 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[44] 도 6b는 실시예 1의 이축 인장 시 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[45] 도 6c는 비교예 1의 이축 인장 시 Au cracking을 모사한 것이다.

[46] 도 6d는 실시예 1의 이축 인장 시 Au cracking을 모사한 것이다.

[47] 도 7a는 실시예 1의 단면 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[48] 도 7b는 실시예 2의 단면 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[49] 도 7c는 비교예 1을 스카치 테이프로 박리 시켰을 때 결과 이미지를 나타낸 것이다.

[50] 도 7d는 실시예 1을 스카치 테이프로 박리 시켰을 때 결과 이미지를 나타낸 것이다.

[51] 도 8a는 실시예 3 및 실시예 4의 이미지를 나타낸 것이다.

[52] 도 8b는 실시예 3 및 실시예 4의 이축 인장 시 이미지를 나타낸 것이다.

[53] 도 8c는 실시예 3의 이축 인장 동안의 전도도 변화 측정 결과를 나타낸 것이다.

[54] 도 8d는 실시예 4의 이축 인장 동안의 전도도 변화 측정 결과를 나타낸 것이다.

[55] 도 8e는 실시예 3의 이축 인장을 1,000회 반복하여 변형하였을 때 전도도 변화 측정 결과를 나타낸 것이다.

[56] 도 8f는 실시예 4의 이축 인장을 1,000회 반복하여 변형하였을 때 전도도 변화 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [57] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [58] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [59] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [60] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [61] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [62] 이하, 본 발명의 전기방사 매트를 이용한 금속 증착 기반 연신성 전극 및 그의 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [63]
- [64] 본 발명은 전도성 매트를 포함하는 연신성 전극이고, 상기 전도성 매트는 고분자를 포함하는 나노파이버; 및 상기 나노파이버 표면에 형성되고, 전도체를 포함하는 전도층;을 포함하는 것인 포함하는 연신성 전극을 제공한다.
- [65] 또한, 상기 연신성 전극이 상기 전도성 매트 상에 베이스 매트를 추가로 포함하고, 상기 베이스 매트가 고분자를 포함하는 나노파이버를 포함할 수 있다.
- [66] 또한, 상기 전도성 매트 및 상기 베이스 매트가 각각 독립적으로 상기 고분자를 가교(crosslinking)시킨 폴리알킬렌이민(polyalkyleneimine);을 추가로 포함할 수 있다.
- [67] 또한, 상기 가교가 각각 독립적으로 나노파이버들의 표면을 서로 가교하는 교차가교(inter-crosslinking) 및 단일의 나노파이버 내에서 상기 고분자를

가교하는 내부가교(intra-crosslinking)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [68] 또한, 상기 전도성 매트와 상기 베이스 매트가 결합되고, 상기 결합은 상기 전도성 매트의 고분자의 일부와 베이스 매트의 고분자 일부의 공유 및 상기 전도성 매트의 고분자와 상기 베이스 매트의 고분자 사이의 가교로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상에 의한 것일 수 있다.
- [69] 또한, 상기 폴리알킬렌이민이 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 선형(linear) 폴리알킬렌이민, 빗형(comb) 폴리알킬렌이민, 가지형(brached) 폴리알킬렌이민 및 덴드리머형(dendrimer) 폴리알킬렌이민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 가지형(brached) 폴리알킬렌이민을 포함할 수 있다.
- [70] 또한, 상기 폴리알킬렌이민이 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine) 및 폴리프로필렌이민(polypropyleneimine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine)을 포함할 수 있다.
- [71] 또한, 상기 고분자가 탄성체일 수 있다.
- [72] 또한, 상기 고분자는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-부타디엔 블록 공중합체(SBR), 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌 블록 공중합체(SEPS), 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체(PSMMA), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(PSAN), 폴리우레탄, 실리콘 고무 및 부타디엔 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS)를 포함할 수 있다.
- [73] 또한, 상기 고분자는 주사슬에 그래프팅된 유기산 무수물(organic acid anhydride)을 추가로 포함할 수 있다.
- [74] 또한, 상기 유기산 무수물이 무수말레산(maleic anhydride), 무수석신산(succinic anhydride), 무수아세트산(acetic anhydride), 나프탈렌테트라카보실릭 디안하이드리드(Naphthalenetetracarboxylic dianhydride) 및 에타노익안하이드리드(ethanoic anhydride)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 무수말레산(maleic anhydride)을 포함할 수 있다.
- [75] 또한, 상기 전도체가 금, 은, 구리, 백금 팔라듐, 니켈, 인듐, 알루미늄, 철, 로듐, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 몰리브덴, 아연, 바나듐, 텅스텐, 티타늄, 망간, 크롬, 그래핀(graphene) 및 탄소나노튜브(CNT)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 금을 포함할 수 있다.
- [76] 한편, 상기 그래핀 및 탄소나노튜브의 표면이 NH_2 작용기로

기능화(functionalization) 되어 있으면 상기 유기산 무수물과 결합하여 안정적인 전도층을 형성할 수 있다.

[77] 또한, 상기 전도성 매트와 두께가 0.01 내지 100 μm 일 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 50 μm 일 수 있고, 보다 바람직하게는 0.7 내지 10 μm 일 수 있다. 상기 전도성 매트의 두께가 0.01 μm 미만일 경우, 얇은 전도층의 두께로 인해 전도도 확보가 어려워 바람직하지 않고, 100 μm 초과일 경우, 전도층의 두꺼운 두께로 매트의 전체적인 탄성을 저해하여 바람직하지 않다.

[78]

[79] 또한, 상기 베이스 매트의 두께가 0.1 내지 1,000 μm 일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 500 μm 일 수 있고, 보다 바람직하게는 50 내지 100 μm 일 수 있다. 상기 베이스 매트의 두께가 0.1 μm 미만일 경우, 양성자성 극성용매(에탄올)에 의한 팽윤 과정에서 파이버가 손상을 받아 매트의 형상을 유지하기 힘들어 바람직하지 않고, 1,000 μm 초과일 경우, 과도하게 두꺼운 두께로 인해 양성자성 극성용매가 매트 내부로 깊숙이 침투하지 못해 매트를 충분히 팽윤시키지 못하여 바람직하지 않다.

[80] 또한, 상기 전도성 매트 및 상기 베이스 매트가 각각 다공성일 수 있다. 전도성 매트 및 베이스 매트가 각각 다공성임에 따라 공기/유체의 투과성이 존재하는 연신성 전극을 제조할 수 있다.

[81]

[82] 본 발명은 (a) 고분자를 포함하는 나노파이버를 포함하는 다공성 매트를 폴리알킬렌이민 용액에 담지하여 스웰링(swelling)하고 가교 반응시켜 폴리알킬렌이민으로 가교된 고분자를 포함하는 다공성 매트를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 다공성 매트의 소정 깊이까지 전도체를 증착하여 나노파이버 표면에 전도층을 형성하는 단계;를 포함하는 연신성 전극의 제조방법을 제공한다.

[83] 도 1a는 상기 단계 (a)에서 나노파이버를 포함하는 다공성 매트를 폴리알킬렌이민 용액에 담지했을 때 나노파이버 매트의 가교와 이미드화 과정을 나타낸 것이다. 상기 과정 동안 고분자를 포함하는 나노파이버를 포함하는 다공성 매트가 팽윤되고 내부로 폴리알킬렌이민이 침투할 수 있게 되어 나노파이버 매트의 가교와 이미드화가 발생한다.

[84] 또한, 상기 연신성 전극의 제조방법이 단계 (a) 전에, 상기 고분자를 포함하는 고분자 용액을 전기방사하여 상기 나노파이버를 포함하는 다공성 매트를 제조하는 단계(a')를 추가로 포함할 수 있다.

[85] 또한, 상기 고분자 용액이 비양성자성 극성용매 및 비극성 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[86] 또한, 상기 폴리알킬렌이민 용액이 양성자성 극성용매를 추가로 포함할 수 있다.

[87] 또한, 상기 증착은 스퍼터링(sputtering), 열증발법(thermal evaporation), 전자빔증발법(e-beam evaporation), 열화학기상증착(thermal chemical vapor

deposition), 플라즈마화학기상증착(plasma enhanced chemical vapor deposition), 상압화학기상증착(atmospheric pressure chemical vapor deposition), 또는 저압화학기상증착(low pressure chemical vapor deposition), 바람직하게는 스퍼터링, 열증발법 또는 전자빔증발법을 단독 또는 병행하여 사용함에 의해 수행될 수 있고, 보다 바람직하게는 스퍼터링에 의해 수행될 수 있다,

[88] 또한, 상기 소정 깊이는 증착시간을 조절함에 의해 제어될 수 있다.

[89]

[90] 본 발명은 상기 연신성 전극을 포함하는 연신성 전자소자를 제공한다.

[91] 또한, 상기 연신성 전자소자가 연신성 디스플레이 소자, 연신성 발광전자소자, 연신성 전자 피부, 연신성 압력센서, 연신성 화학센서, 및 연신성 웨어러블 전자소자를 포함할 수 있다.

[92] 또한, 상기 연신성 전자소자가 신체에 부착 가능한 소자 및 체내에 이식 가능한 소자를 포함할 수 있다.

[93]

[94] [실시예]

[95] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[96]

[97] 제조예 1: 나노파이버 매트(nanofiber mat)

[98] 말레익 안하이드라이드가 그래프트 된 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(polystyrene-block-poly(ethylene butylene)-block-polystyrene grafted with maleic anhydrides)(SEBS-g-MA)를 시클로헥산 / 테트라하이드로퓨란(THF) / 디메틸포름아마이드(DMF)(wt / wt / wt = 7 : 2 : 1)의 용매 혼합물에 용해시켰다. 이때 고분자 용액의 농도는 10 wt%로 사용하였다.

[99] 상기 고분자 용액을 고정 공급 속도 20 $\mu\text{L}/\text{min}$, 전압 18.0 kV로 실리콘 웨이퍼 상에 전기 방사하였다. 이때 노즐-수집기(nozzle-collector) 간의 거리는 15cm이고, 25G 노즐을 사용하였다. 전기 방사하여 80 μm 의 두께를 수집한 후 실리콘 웨이퍼로부터 박리하여 나노파이버의 평균 직경이 4 μm 인 나노파이버 매트를 제조하였다.

[100]

[101] 제조예 2: 나노파이버 매트(nanofiber mat)

[102] 고분자 용액의 농도를 10 wt%로 사용하여 나노파이버의 평균 직경을 4 μm 로 한 것 대신에, 고분자 용액의 농도를 7 wt%로 사용하여 나노파이버의 평균 직경을 750 nm로 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 나노파이버 매트를 제조하였다.

[103]

[104] 제조예 3: 나노파이버 매트(nanofiber mat)

[105] 고분자 용액의 농도를 10 wt%로 사용하여 나노파이버의 평균 직경을 4 μm 로

한 것 대신에, 고분자 용액의 농도를 15wt%로 사용하여 파이버의 평균 직경을 9 μm 로 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 나노파이버 매트를 제조하였다.

[106]

[107] 제조예 4: 벌크 필름(bulk film)

[108] 말레익 안하이드라이드가 그래프트 된 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(polystyrene-block-poly(ethylene butylene)-block-polystyrene grafted with maleic anhydrides)(SEBS-g-MA)를 시클로헥산 / 테트라하이드로퓨란(THF) / 디메틸포름아마이드(DMF)(wt / wt / wt = 7 : 2 : 1)의 용매 혼합물에 용해시켰다. 이때 고분자 용액의 농도는 10 wt%로 사용하였다.

[109] 상기 고분자 용액을 300 rpm, 30초 조건으로 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀 코팅하여 500 μm 두께의 bulk film을 제조하였다.

[110]

[111] 제조예 5: 이미드화 나노파이버 매트(imidized nanofiber mat)

[112] 도 1a는 나노파이버 매트의 가교와 이미드화 과정을 나타낸 것이다.

[113] 도 1a를 참고하면, 제조예 1에 따라 제조된 나노파이버 매트를 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, PEI) 10 wt%의 에탄올 용액에서 실온으로 1시간 및 70°C에서 3시간 동안 침지시켰다. 이후, 상기 용액에서 나노파이버 매트를 꺼내 증류수에서 30분 동안 초음파 처리하여 미반응 폴리에틸렌이민을 제거하고 최종적으로 실온에서 건조시켜 이미드화 나노파이버 매트를 제조하였다.

[114]

[115] 제조예 6: 이미드화 나노파이버 매트(imidized nanofiber mat)

[116] 제조예 1에 따라 제조된 나노파이버 매트를 사용한 것 대신에 제조예 2에 따라 제조된 나노파이버 매트를 사용한 것을 제외하고는 제조예 5와 동일한 방법으로 이미드화 나노파이버 매트를 제조하였다.

[117]

[118] 제조예 7: 이미드화 나노파이버 매트(imidized nanofiber mat)

[119] 제조예 1에 따라 제조된 나노파이버 매트를 사용한 것 대신에 제조예 3에 따라 제조된 나노파이버 매트를 사용한 것을 제외하고는 제조예 5와 동일한 방법으로 이미드화 나노파이버 매트를 제조하였다.

[120]

[121] 제조예 8: 이미드화 벌크 필름(imidized bulk film)

[122] 제조예 1에 따라 제조된 나노파이버 매트를 사용한 것 대신에 제조예 4에 따라 제조된 벌크 필름을 사용한 것을 제외하고는 제조예 5와 동일한 방법으로 이미드화 벌크 필름을 제조하였다.

[123]

[124] 표 1은 제조예 1 내지 8에 따라 제조된 나노파이버 매트 및 벌크 필름을

정리하여 나타낸 것이다.

[125]

[표 1]

구분	SEBS-g-MA 농도 (wt%)	제조방법	나노파이버 평균 직경 (μm)	두께 (μm)	이미드화 여부
제조예 1	10	전기방사	4	80	-
제조예 2	7	전기방사	0.75	80	-
제조예 3	15	전기방사	9	80	-
제조예 4	10	스핀 코팅	-	500	-
제조예 5	10	전기방사	4	80	○
제조예 6	7	전기방사	0.75	80	○
제조예 7	15	전기방사	9	80	○
제조예 8	10	스핀 코팅	-	500	○

[126]

실시예 1: 연신성 전극

[127]

제조예 5에 따라 제조된 이미드화 나노파이버 매트를 DC magnetron sputter(Cressington, 108 Auto)에 의해 Au로 스퍼터링 하였다. 증착 조건은 20 mA, 50초였으며 이에 따라 1 μm 두께의 Au가 나노파이버 매트에 침투된 연신성 전극을 제조하였다.

[128]

[129]

실시예 2: 연신성 전극

[130]

20 mA, 50초의 증착 조건으로 Au를 증착한 것 대신에 20 mA, 500초의 증착 조건으로 Au를 증착한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 8 μm 두께의 Au가 나노파이버 매트에 침투된 연신성 전극을 제조하였다.

[131]

[132]

실시예 3: dog bone 형태의 연신성 전극

[133]

제조예 5에 따라 제조된 이미드화 나노파이버 매트를 DC magnetron sputter(Cressington, 108 Auto)에 의해 Au로 스퍼터링 하였다. 증착 조건은 20 mA, 50초였으며 2개의 3 cm $\times$ 3 cm 고 전도성 패드 및 폭 1 mm, 길이 1cm로 증착한 독 본(dog bone) 형태의 웨도우 마스크를 이용하여 1 μm 두께의 Au가 나노파이버 매트에 침투된 dog bone 형태의 연신성 전극을 제조하였다.

[134]

[135]

실시예 4: dog bone 형태의 연신성 전극

[136]

제조예 5에 따라 제조된 이미드화 나노파이버 매트를 DC magnetron sputter(Cressington, 108 Auto)에 의해 Au로 스퍼터링 하였다. 증착 조건은 20 mA, 500초였으며 2개의 3 cm $\times$ 3 cm 고 전도성 패드 및 폭 0.2 mm, 길이 1cm로 증착한 독 본(dog bone) 형태의 웨도우 마스크를 이용하여 8 μm 두께의 Au가 나노파이버 매트에 침투된 dog bone 형태의 연신성 전극을 제조하였다.

[137]

[138]

비교예 1: 전극

[139]

제조예 5에 따라 제조된 이미드화 나노파이버 매트를 사용한 것 대신에 제조예 1에 따라 제조된 나노파이버 매트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다.

[140]

[141] [시험예]

[142] 시험예 1: 나노파이버 매트에서 나노파이버의 평균 지름

[143] 도 2a는 제조예 1의 나노파이버 매트에서 나노파이버의 평균 지름을 나타낸 것이고, 도 2b는 제조예 5의 나노파이버 매트에서 나노파이버의 평균 지름을 나타낸 것이다.

[144] 도 2a 및 도 2b를 참고하면, 전기방사 시 용매 혼합물에 말레익 안하이드라이드가 그래프트 된 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(SEBS-g-MA)가 7 wt%의 농도로 존재할 경우 750 nm의 평균 지름을 가지는 나노파이버가 제조되었고, 10 wt%의 농도로 존재할 경우 4.0 μm 의 평균 지름을 가지는 나노파이버가 제조된 것을 확인할 수 있다.

[145]

[146] 시험예 2: SEBS-g-MA와 PEI의 반응 확인

[147] 도 1b는 제조예 1 및 제조예 5의 분자량 측정 결과를 나타낸 것이고, 도 3은 제조예 1, 제조예 5 및 PEI의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

[148] 도 1b를 참고하면, 제조예 1(SEBS-g-MA)에 비해 제조예 5(SEBS-g-MA + PEI)에서 peak이 추가로 발생한 것을 확인할 수 있고, (a)로 표시된 peak은 $M_w = 257,000$, Poly diversity index(PDI) = 1.05, (b)로 표시된 peak은 $M_w = 134,000$, PDI = 1.03, 반응되지 않은 SEBS-g-MA는 $M_w = 59,000$ 의 값을 가지는 것으로 나타난다. 따라서, PEI와 반응을 거친 SEBS-g-MA는 반응 전에 비해 분자량이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[149] 도 3을 참고하면, 제조예 1(SEBS-g-MA)은 1716 cm^{-1} 에서 검출된 carboxyl group의 peak이 제조예 5(SEBS-g-MA + PEI)는 1703 cm^{-1} 에서 검출된 것을 확인할 수 있다. 이는, SEBS-g-MA가 PEI와 반응함에 따라 carboxyl group의 peak이 shift하여 imide group에 해당하는 peak으로 변화한 것을 나타낸다.

[150]

[151] 시험예 3: 나노파이버 매트의 인장강도 시험

[152] 도 1c는 제조예 1 및 제조예 2의 일축(uniaxial) 인장 시 Stress-Strain 그래프를 나타낸 것이고, 도 1d는 제조예 5 및 제조예 6의 일축(uniaxial) 인장 시 Stress-Strain 그래프를 나타낸 것이다.

[153] 도 4는 제조예 1 내지 8의 Young's modulus 값을 그래프로 나타낸 것이다.

[154] 도 1c 및 도 1d를 참고하면, 이미드화와 관계 없이 나노파이버 매트가 일축 인장시 변형률(Strain, ϵ) 100%까지 탄성 거동을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[155] 도 4를 참고하면, 제조예 1($d_{\text{fiber}} = 4 \mu\text{m}$)의 Young's modulus(E_0)은 1.63 MPa인 반면에 제조예 2($d_{\text{fiber}} = 750 \text{ nm}$)의 Young's modulus(E_0)은 2.27 MPa인 것을 확인할 수 있다. 또한, 이미드화 된 나노파이버 매트의 Young's modulus(E_0)은 각각 제조예 5($d_{\text{fiber}} = 4 \mu\text{m}$) 4.11 MPa, 제조예 6($d_{\text{fiber}} = 750 \text{ nm}$) 5.42 MPa인 것을 확인할 수 있다. 또한, bulk film인 제조예 4와 제조예 8의 경우 각각 12.35 MPa,

17.89 MPa로 나타난 것을 확인할 수 있다.

[156] 따라서, 나노파이버 매트가 이미드화 후 Young's modulus(E_0)가 증가한 것을 확인할 수 있다.

[157]

[158] 시험예 4: 나노파이버 매트의 기계적 거동 분석

[159] 도 5a는 제조예 1의 FEM 시뮬레이션을 통해 기계적 거동 분석 결과를 나타낸 것이고, 도 5b는 제조예 5의 FEM 시뮬레이션을 통한 기계적 거동 분석 결과를 나타낸 것이다. 상세하게는 일축 인장에서 50% 인장 상태($\epsilon_x = 50\%$)의 strain 분포를 나타낸 것이다.

[160] 도 5a 및 도 5b를 참고하면, 이미드화 되지 않은 제조예 1은 섬유 간의 화학적 가교결합(chemical crosslinking)이 일어나지 않아 섬유들끼리 결합이 되지 않은 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 인장에 따라 섬유들이 인장방향으로 정렬되고 변형에 의한 strain이 섬유에 균일하게 분포하는 것을 확인할 수 있다.

[161] 반면에, 이미드화 된 제조예 5는 인장 초기에는 섬유들이 인장방향으로 정렬되다가 섬유의 결합부분이 정렬을 방해하는 deformation constraint로 작용하며 이 부분에서 높은 strain이 집중하게 된다. 따라서, 변형에 따른 strain이 섬유 결합부분에서는 높게, 그 외 부분에서는 상대적으로 낮게 분포하는 결과를 나타낸다.

[162]

[163] 시험예 5: 이미드화 여부에 따른 금속 증착에 대한 변형시 금속층 파괴거동

[164] 도 6a는 비교예 1의 이축 인장 시 SEM 이미지를 나타낸 것이고, 도 6b는 실시예 1의 이축 인장 시 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 6c는 비교예 1의 이축 인장 시 Au cracking을 모사한 것이고, 도 6d는 실시예 1의 이축 인장 시 Au cracking을 모사한 것이다. 이때 이축 인장은 $\epsilon_x = \epsilon_y = 50\%$ 으로 진행하였다.

[165] 도 6a 내지 도 6d를 참고하면, 이미드화 하지 않은 비교예 1의 경우 앞서 설명하였듯이 strain이 균일하게 분포하기 때문에 이러한 변형률이 금속층에 전달되어 섬유 상에서 넓은 영역의 균열층을 형성하게 되는 것을 확인할 수 있다. 이와 달리 이미드화 한 실시예 1의 경우 섬유 결합부위에 변형률이 높게 분포함으로 이 영역에 위치하는 금속층에서 균열이 선택적으로 일어나는 것을 확인할 수 있다. 균열이 집중되어 일어난 영역은 그렇지 않은 영역에 비해 상대적으로 낮은 modulus를 나타나게 됨으로 추가적인 변형에 대해 변형이 집중되게 되는데 이 영역에서 fiber yielding이 진행되고 이외의 영역의 금속층은 그 형태가 유지되므로 금속층은 연속적인 네트워크 구조를 유지할 수 있다. 이러한 나노파이버 매트는 서로 적층되어 있는 상태이므로 3차원의 연속적인 전도 네트워크를 형성할 수 있다.

[166]

[167] 시험예 6: 나노파이버 매트의 금속 증착 특성

[168] 도 7a는 실시예 1의 단면 SEM 이미지를 나타낸 것이고, 도 7b는 실시예 2의

단면 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 7c는 비교예 1을 스카치 테이프로 박리 시켰을 때 결과 이미지를 나타낸 것이고, 도 7d는 실시예 1을 스카치 테이프로 박리 시켰을 때 결과 이미지를 나타낸 것이다.

[169] 도 7a 및 도 7b를 참고하면, 금속 증착 시간에 따라 나노파이버 매트와 깊이 방향으로 금속층이 침투된 것을 확인할 수 있다. 상세하게는 50초 증착 조건인 실시예 1에서는 나노파이버 매트와 침투 두께(t_{Au})가 1 μm 이고, 500초 증착 조건인 실시예 2에서는 나노파이버 매트와 침투 두께(t_{Au})가 8 μm 인 것을 확인할 수 있다.

[170] 도 7c 및 도 7d를 참고하면, 이미드화를 거치지 않은 비교예 1은 스카치 테이프의 접착층에 금속층이 떨어져 나오는 것을 확인할 수 있다. 반면에 이미드화를 거친 실시예 1은 스카치 테이프를 반복 접착해도 금속층이 떨어져 나오지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 SEBS-g-MA와 결합한 PEI의 결합하지 않은 amine 그룹과 금속층(Au)간의 높은 정전기적 인력으로 인해 금속층이 나노파이버 매트와 잘 부착되어 있기 때문이다.

[171]

[172] 시험예 7: 열가소성 고분자 필름을 포함함에 따른 특성

[173] 도 8a는 실시예 3 및 실시예 4의 이미지를 나타낸 것이고, 도 8b는 실시예 3 및 실시예 4의 이축 인장($\epsilon_x = \epsilon_y = 100\%$) 시 이미지를 나타낸 것이다. 도 8c는 실시예 3의 이축 인장($\epsilon_x = \epsilon_y = 50\%$) 동안의 전도도 변화 측정 결과를 나타낸 것이고, 도 8d는 실시예 4의 이축 인장($\epsilon_x = \epsilon_y = 100\%$) 동안의 전도도 변화 측정 결과를 나타낸 것이다. 도 8e는 실시예 3의 이축 인장($\epsilon_x = \epsilon_y = 50\%$)을 1,000회 반복하여 변형하였을 때 전도도 변화 측정 결과를 나타낸 것이고, 도 8f는 실시예 4의 이축 인장($\epsilon_x = \epsilon_y = 100\%$)을 1,000회 반복하여 변형하였을 때 전도도 변화 측정 결과를 나타낸 것이다.

[174] 도 8c를 참고하면, 실시예 3이 변형 전/후 동안 같은 변화 곡선을 따르며 나노파이버 매트와 탄성도가 반복성 있는 전도도 변화에 기여함을 알 수 있다.

[175] 도 8d를 참고하면, 실시예 4가 깊은 증착 두께로 인해 저항 변화가 변형에 의해 상대적으로 둔감하게 변화하는 것을 알 수 있으며, 실시예 3과 마찬가지로 높은 탄성도를 가지는 나노파이버 매트와 인하여 변형동안 같은 저항 변화곡선을 따르며 반복적인 변형이 일어남을 알 수 있다.

[176] 도 8e와 도 8f를 참고하면, 실시예 3 및 실시예 4 모두 일정한 초기 저항값을 유지하며 최대 변형 상태에서도 비슷한 저항값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 연신성 전극이 높은 내구도와 신뢰성을 가지는 전도체의 특성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[177]

[178] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로

해석되어야 한다.

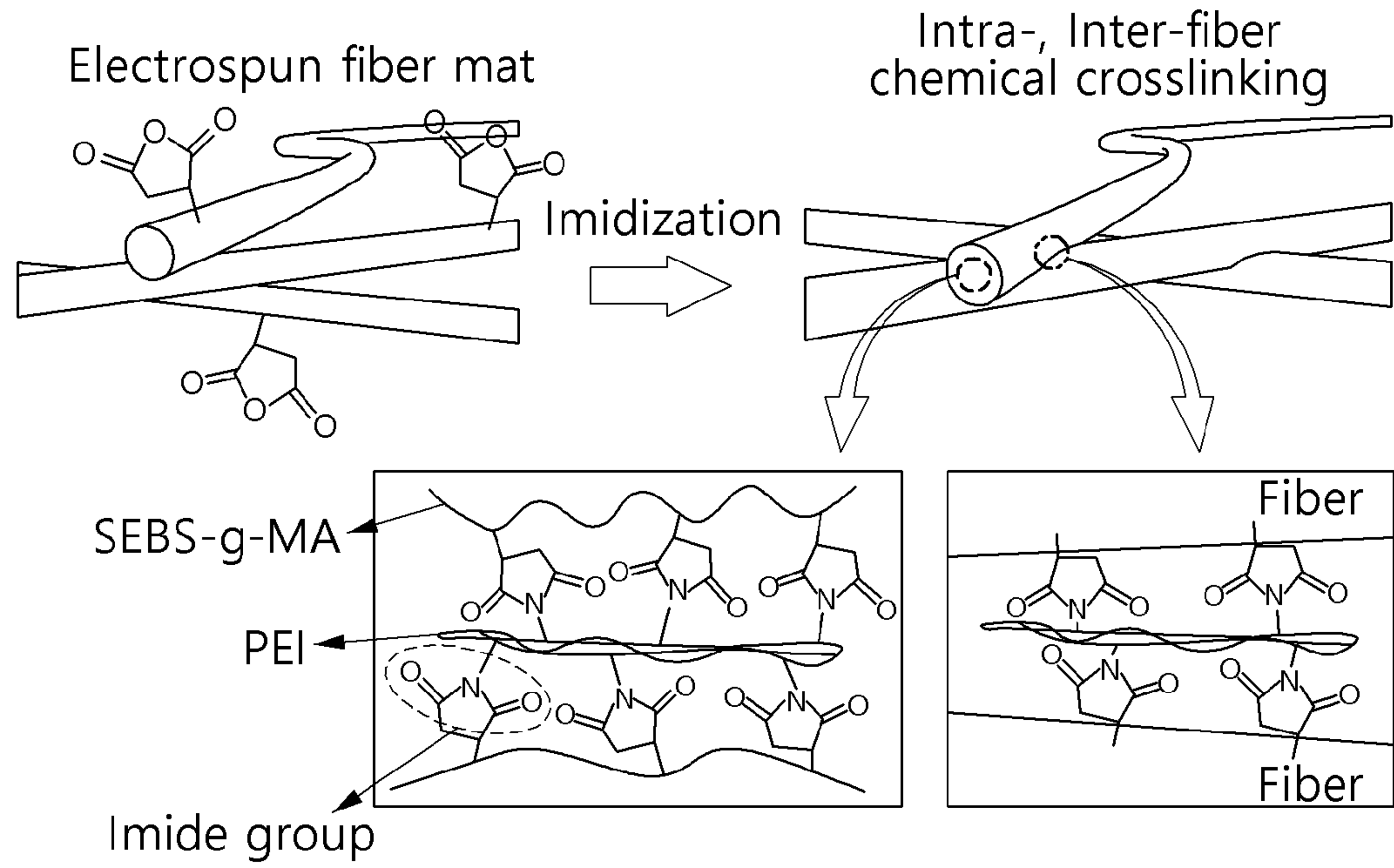
청구범위

- [청구항 1] 전도성 매트를 포함하는 연신성 전극이고,
상기 전도성 매트는
고분자를 포함하는 나노파이버; 및
상기 나노파이버 표면에 형성되고, 전도체를 포함하는 전도층; 을
포함하는 것인 포함하는 연신성 전극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 연신성 전극이 상기 전도성 매트 상에 베이스 매트를 추가로
포함하고,
상기 베이스 매트가 고분자를 포함하는 나노파이버를 포함하는 것을
특징으로 하는 연신성 전극.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 전도성 매트 및 상기 베이스 매트가 각각 독립적으로 상기 고분자를
가교(crosslinking)시킨 폴리알킬렌이민(polyalkyleneimine);을 추가로
포함하는 것을 특징으로 하는 연신성 전극.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 가교가 각각 독립적으로 나노파이버들의 표면을 서로 가교하는
교차가교(inter-crosslinking) 및 단일의 나노파이버 내에서 상기 고분자를
가교하는 내부가교(intra-crosslinking)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종
이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 연신성 전극,
- [청구항 5] 제3항에 있어서,
상기 전도성 매트와 상기 베이스 매트가 결합되고,
상기 결합은 상기 전도성 매트의 고분자의 일부와 베이스 매트의 고분자
일부의 공유 및 상기 전도성 매트의 고분자와 상기 베이스 매트의 고분자
사이의 가교로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상에 의한 것을
특징으로 하는 연신성 전극.
- [청구항 6] 제3항에 있어서,
상기 폴리알킬렌이민이 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로
선형(linear) 폴리알킬렌이민, 빗형(comb) 폴리알킬렌이민,
가지형(brached) 폴리알킬렌이민 및 덴드리머형 (dendrimer)
폴리알킬렌이민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는
것을 특징으로 하는 연신성 전극.
- [청구항 7] 제3항에 있어서,
상기 폴리알킬렌이민이 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로
폴리에틸렌이민(polyethyleneimine) 및
폴리프로필렌이민(polypropyleneimine)으로 이루어진 군으로부터 선택된
1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 연신성 전극.

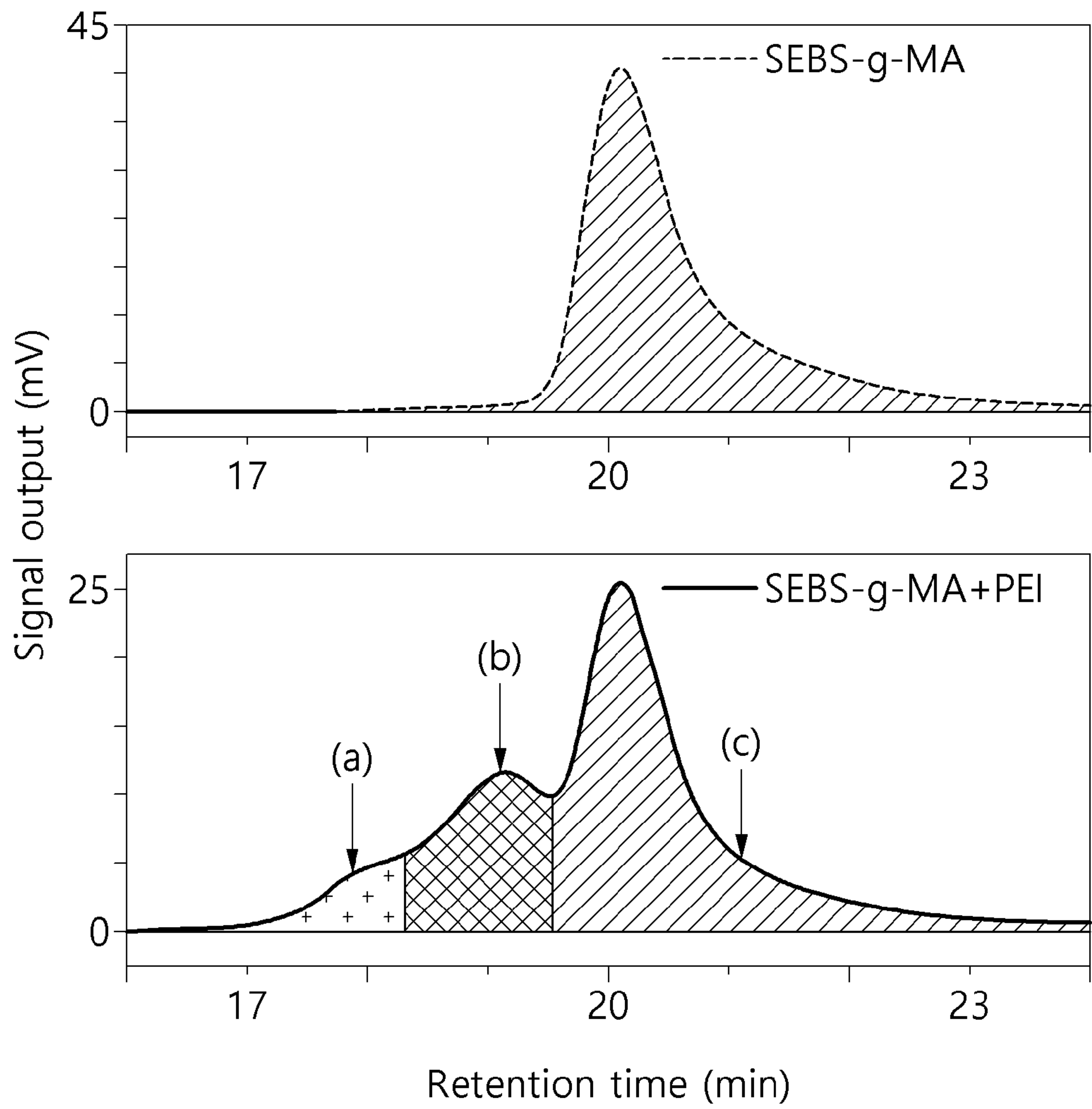
- [청구항 8] 제2항에 있어서,
상기 고분자가 탄성체인 것을 특징으로 하는 연신성 전극.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 고분자는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로
스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS), 스티렌-이소프렌-스티렌
블록 공중합체(SIS), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 블록 공중합체(SEBS),
스티렌-부타디엔 블록 공중합체(SBR), 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌
블록 공중합체(SEPS), 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체(PSMMA),
스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(PAN), 폴리우레탄, 실리콘 고무 및
부타디엔 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을
특징으로 하는 연신성 전극.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 고분자는 주사슬에 그래프팅된 유기산 무수물(organic acid
anhydride)을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 연신성 전극.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 유기산 무수물이 무수말레산(maleic anhydride), 무수석신산(succinic
anhydride), 무수아세트산(acetic anhydride), 나프탈렌테트라카보실릭
디안하이드리드(Naphthalenetetracarboxylic dianhydride) 및
에타노익안하이드리드(ethanoic anhydride)로 이루어진 군으로부터
선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 연신성 전극.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 전도체가 금, 은, 구리, 백금 팔라듐, 니켈, 인듐, 알루미늄, 철, 로듐,
루테튬, 오스뮴, 코발트, 몰리브덴, 아연, 바나듐, 텅스텐, 티타늄, 망간,
크롬, 그래핀(graphene) 및 탄소나노튜브(CNT)로 이루어진 군으로부터
선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 연신성 전극.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 전도성 매트와 베이스 매트 각각의 두께가 0.01 내지 100 μm 이고, 상기 베이스 매트와 전도성 매트 각각의 두께가 0.1 내지 1000 μm 인 것을 특징으로 하는 연신성 전극
- [청구항 14] 제2항에 있어서,
상기 전도성 매트 및 상기 베이스 매트 각각이 다공성인 것을 특징으로
하는 연신성 전극.
- [청구항 15] (a) 고분자를 포함하는 나노파이버를 포함하는 다공성 매트를
폴리알킬렌이민 용액에 담지하여 스웰링하고 가교 반응시켜
폴리알킬렌이민으로 가교된 고분자를 포함하는 다공성 매트를 제조하는
단계; 및
(b) 상기 다공성 매트의 소정 깊이까지 전도체를 증착하여 나노파이버
표면에 전도층을 형성하는 단계;를
포함하는 연신성 전극의 제조방법.

- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 연신성 전극의 제조방법이
단계 (a) 전에, 상기 고분자를 포함하는 고분자 용액을 전기방사하여 상기 나노파이버를 포함하는 다공성 매트를 제조하는 단계(a')를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 연신성 전극의 제조방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 고분자 용액이 비양성자성 극성용매 및 비극성 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 연신성 전극의 제조방법.
- [청구항 18] 제15항에 있어서,
상기 폴리알킬렌이민 용액이 양성자성 극성용매를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 연신성 전극의 제조방법.
- [청구항 19] 제15항에 있어서,
상기 소정 깊이는 증착시간을 조절함에 의해 제어되는 것을 특징으로 하는 연신성 전극의 제조방법.
- [청구항 20] 제1항의 연신성 전극을 포함하는 연신성 전자소자.

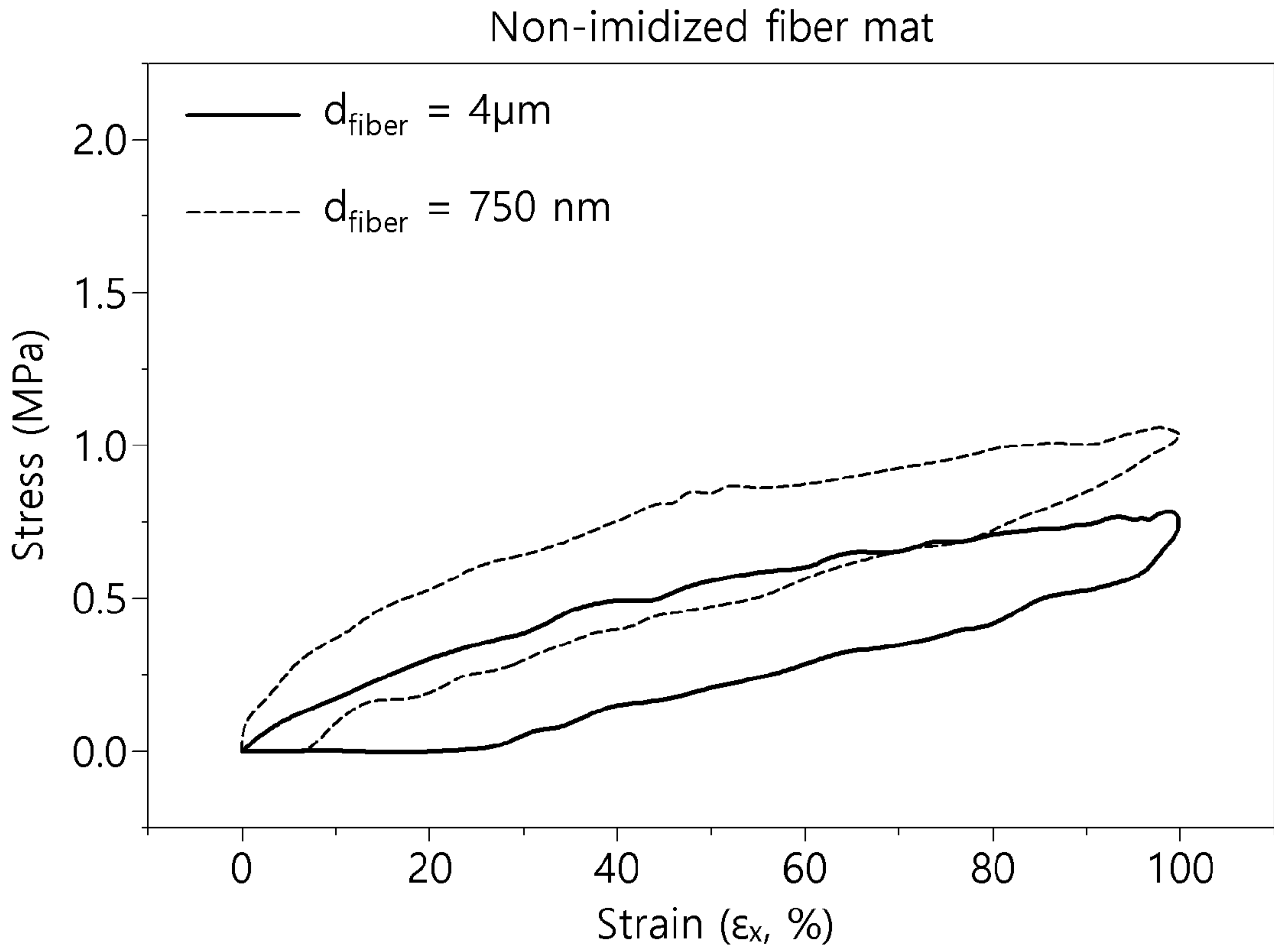
[도1a]



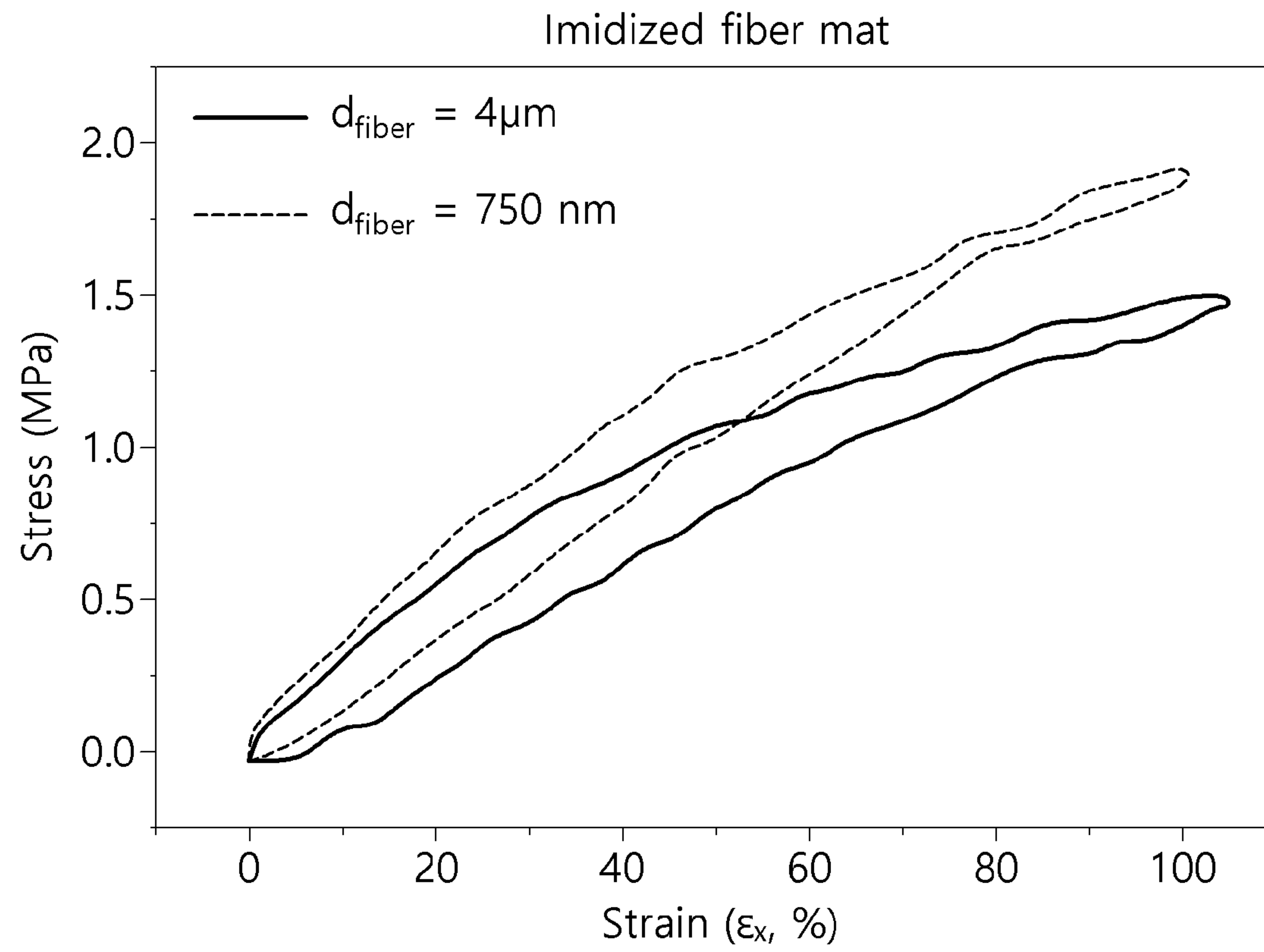
[도1b]



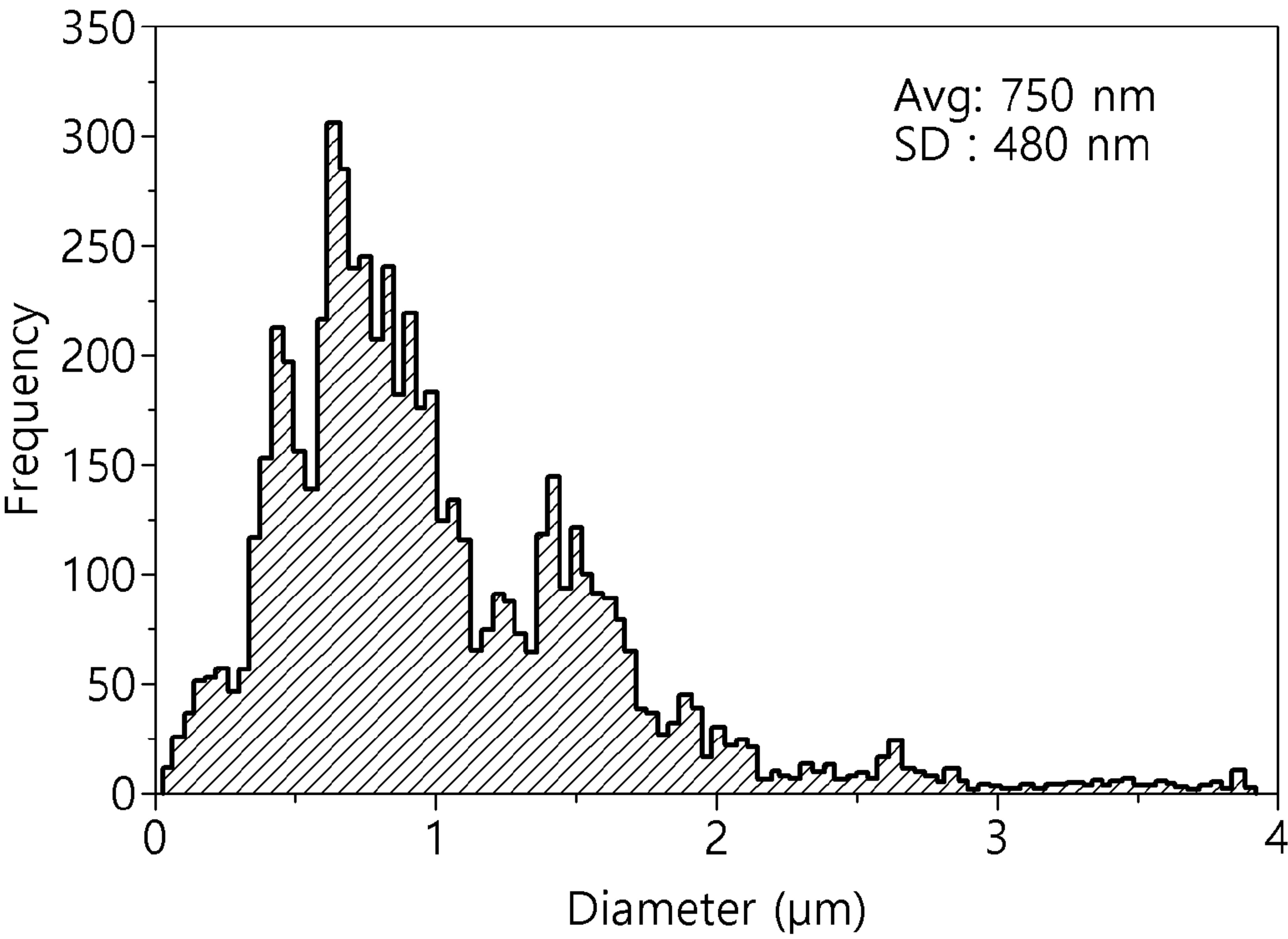
[도1c]



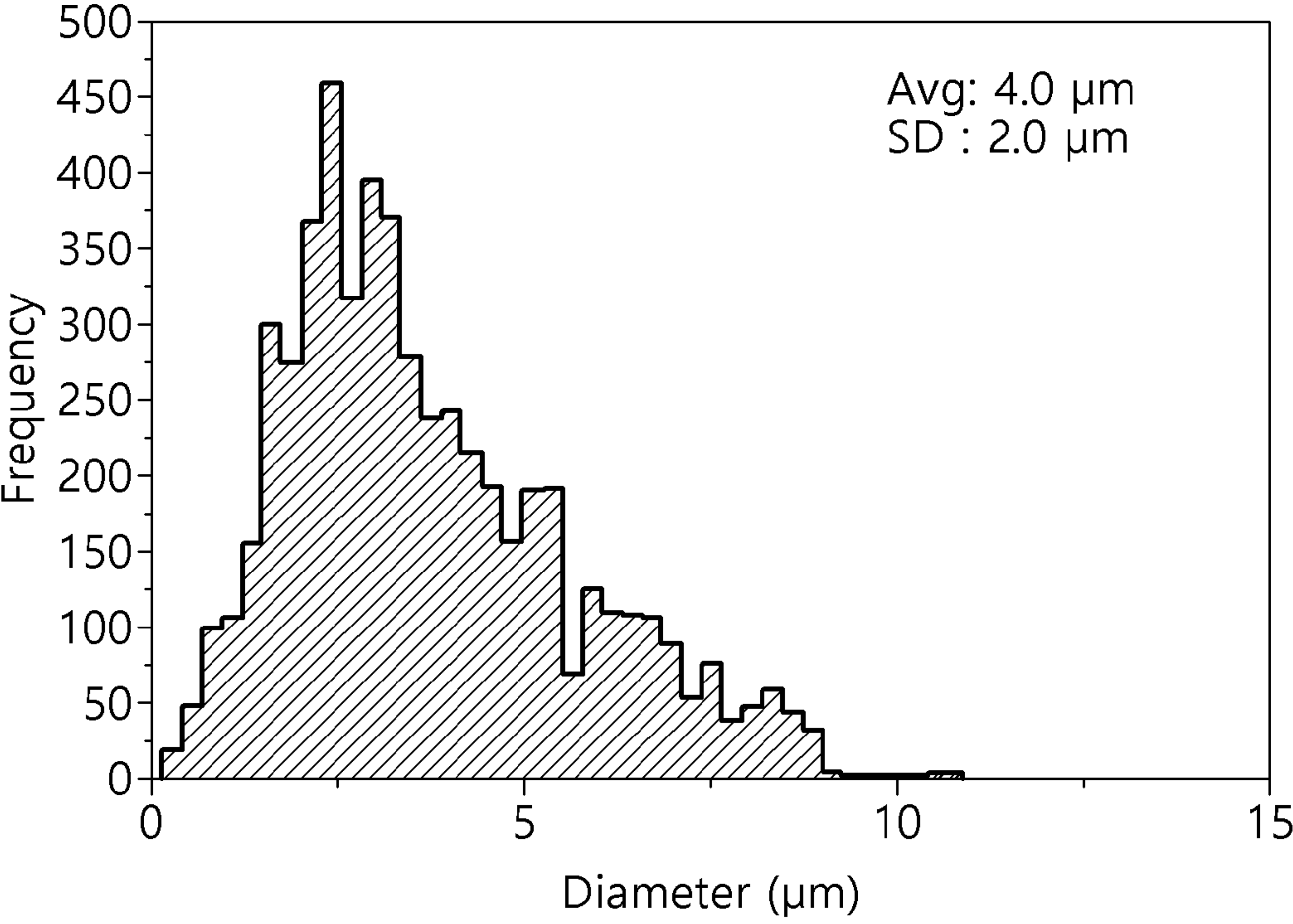
[도1d]



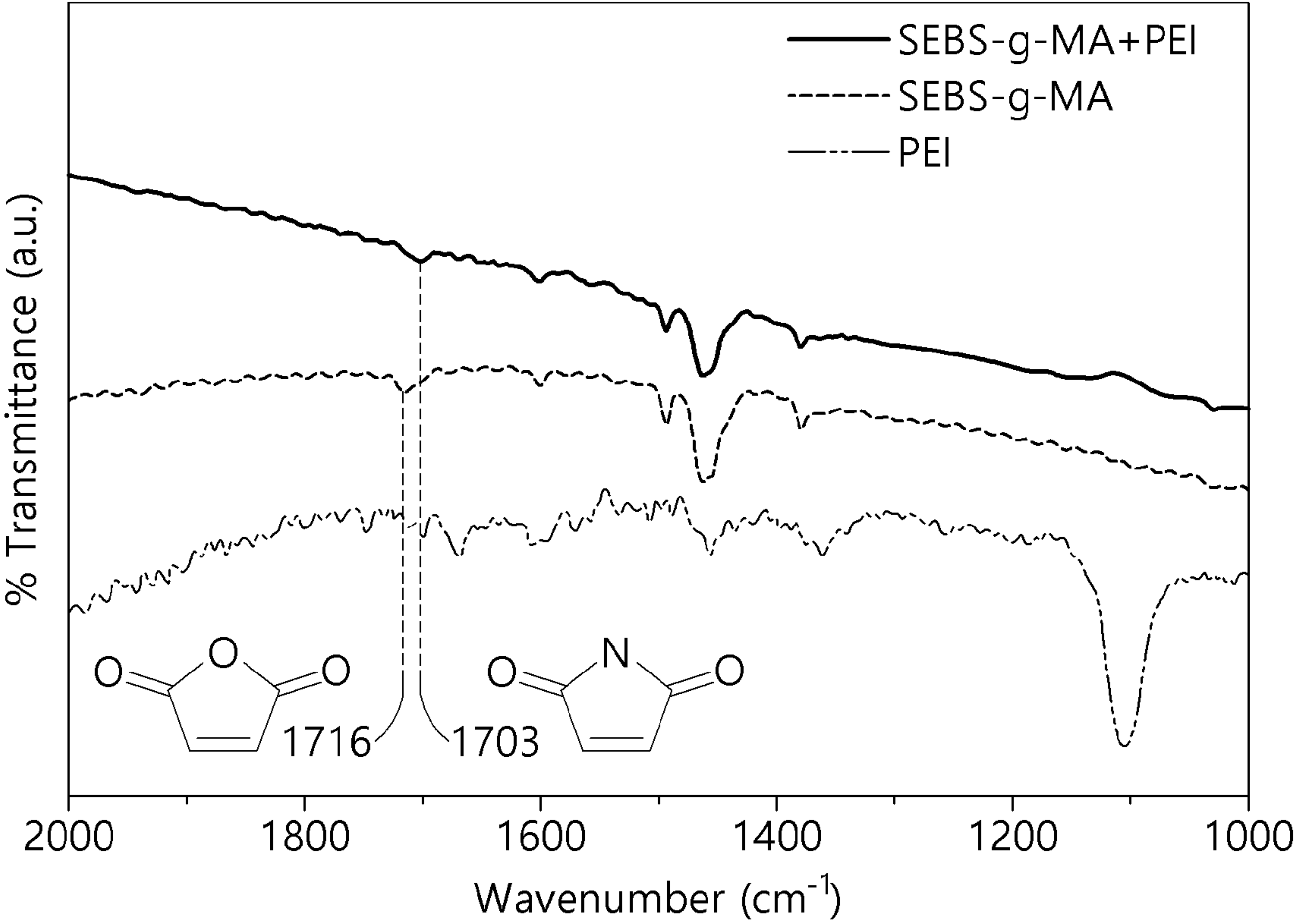
[도2a]



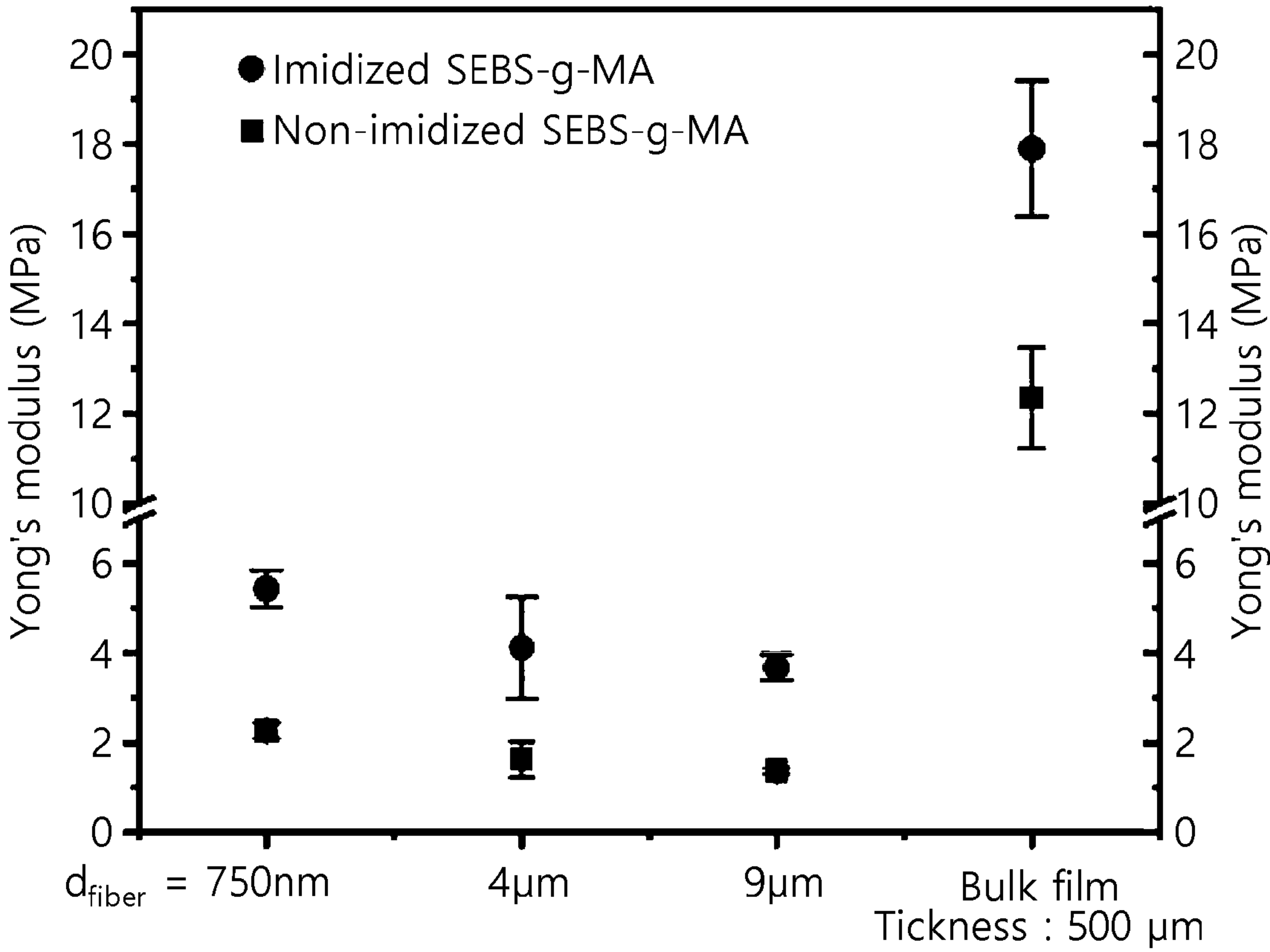
[도2b]



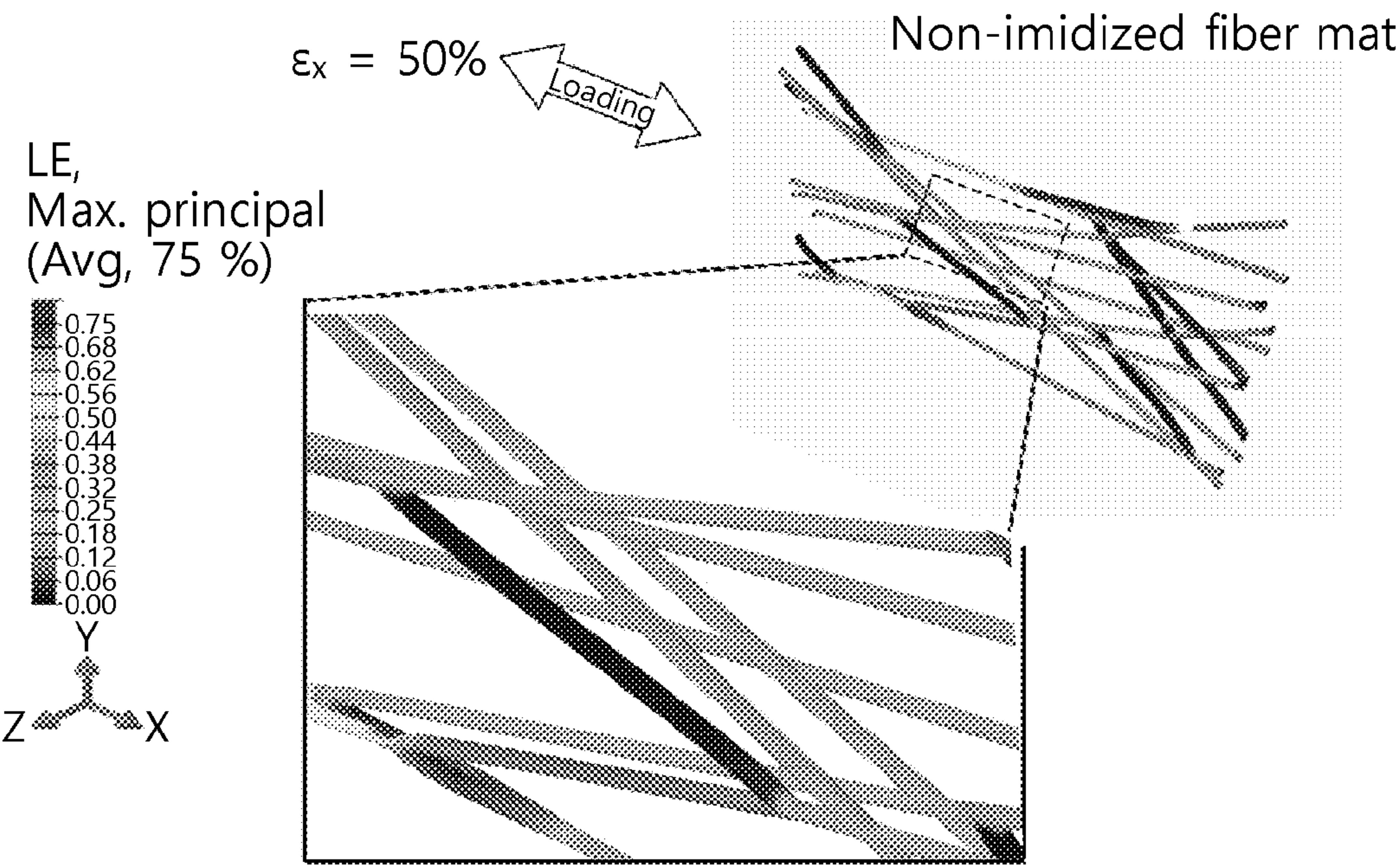
[도3]



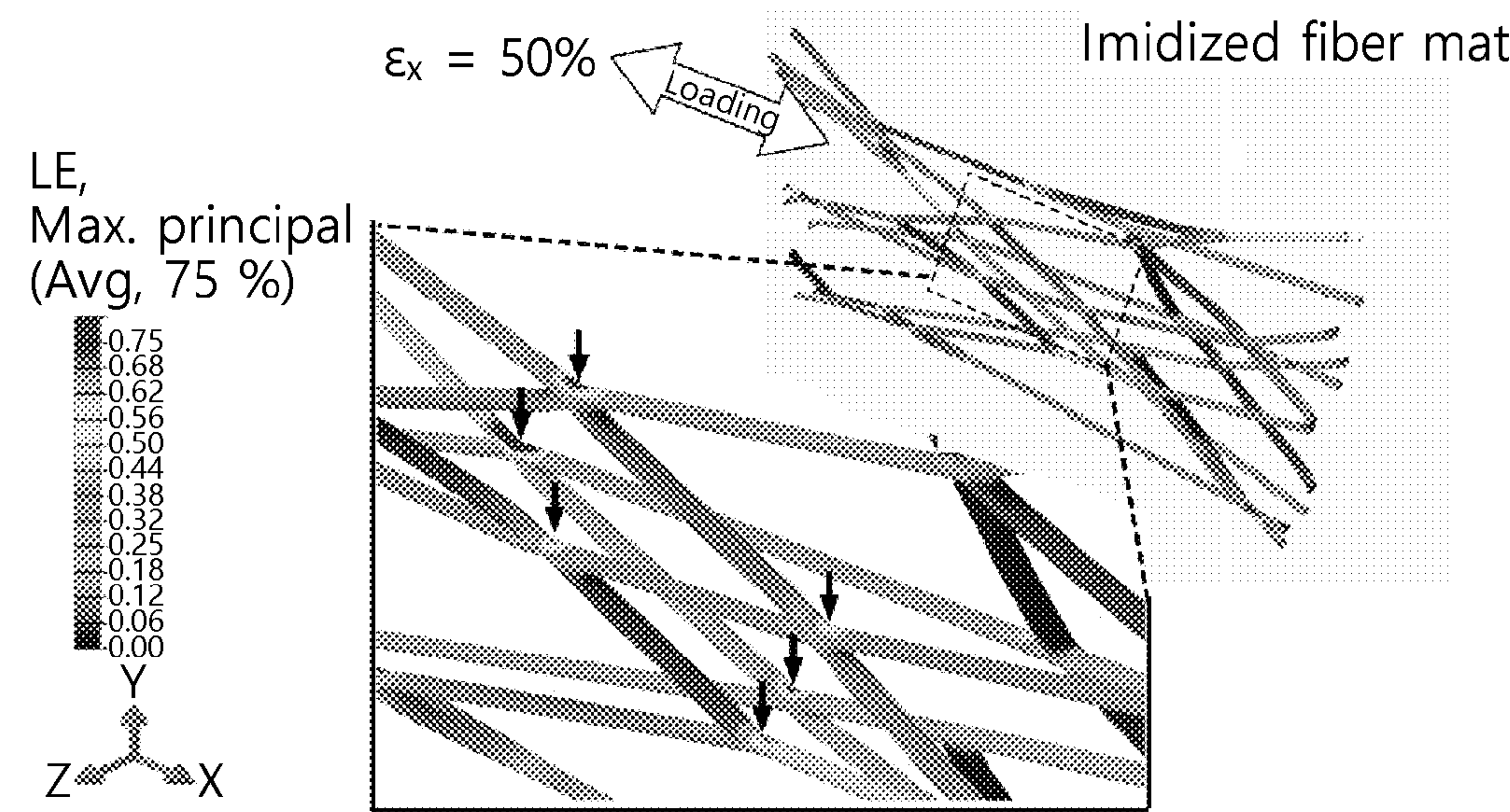
[도4]



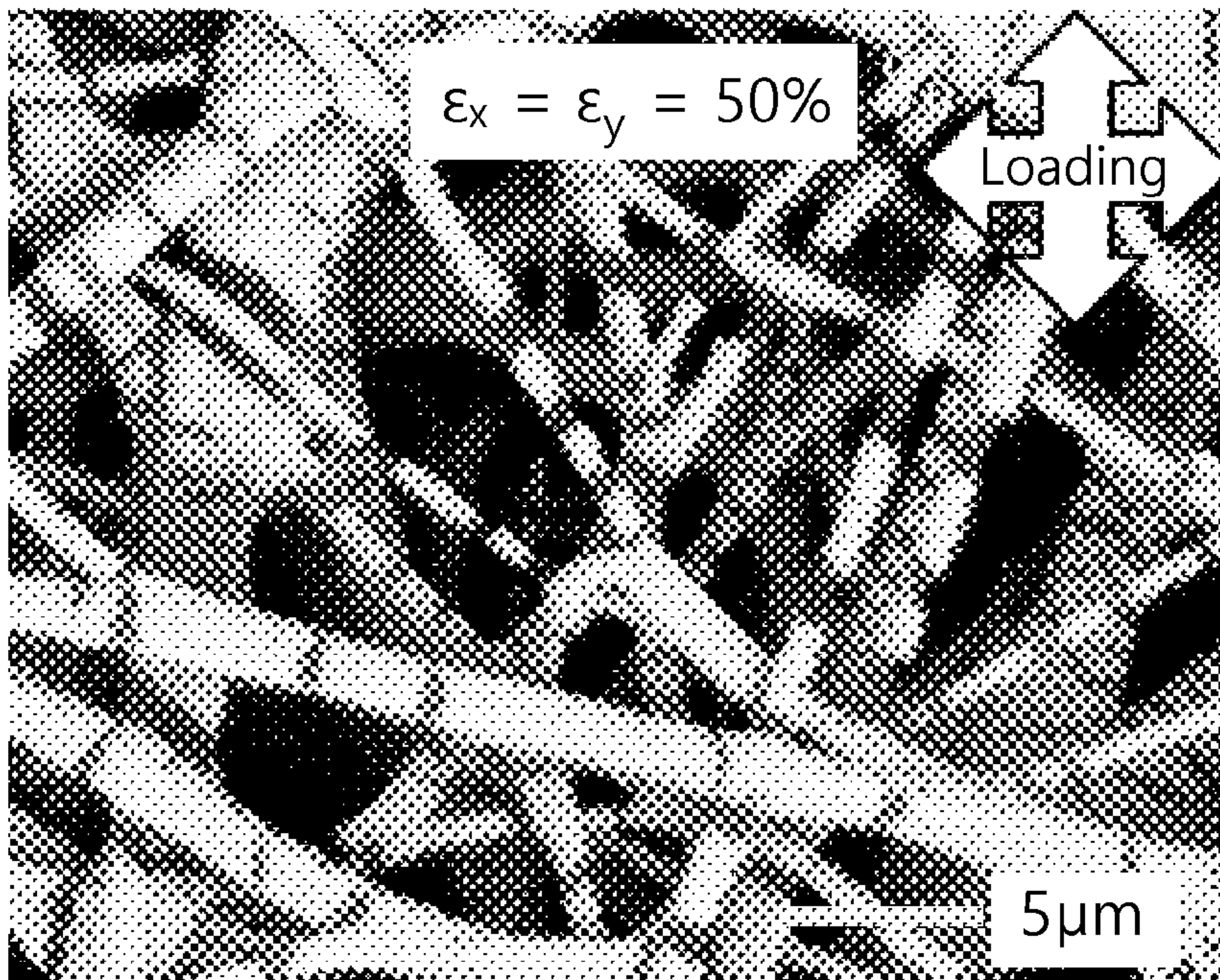
[도5a]



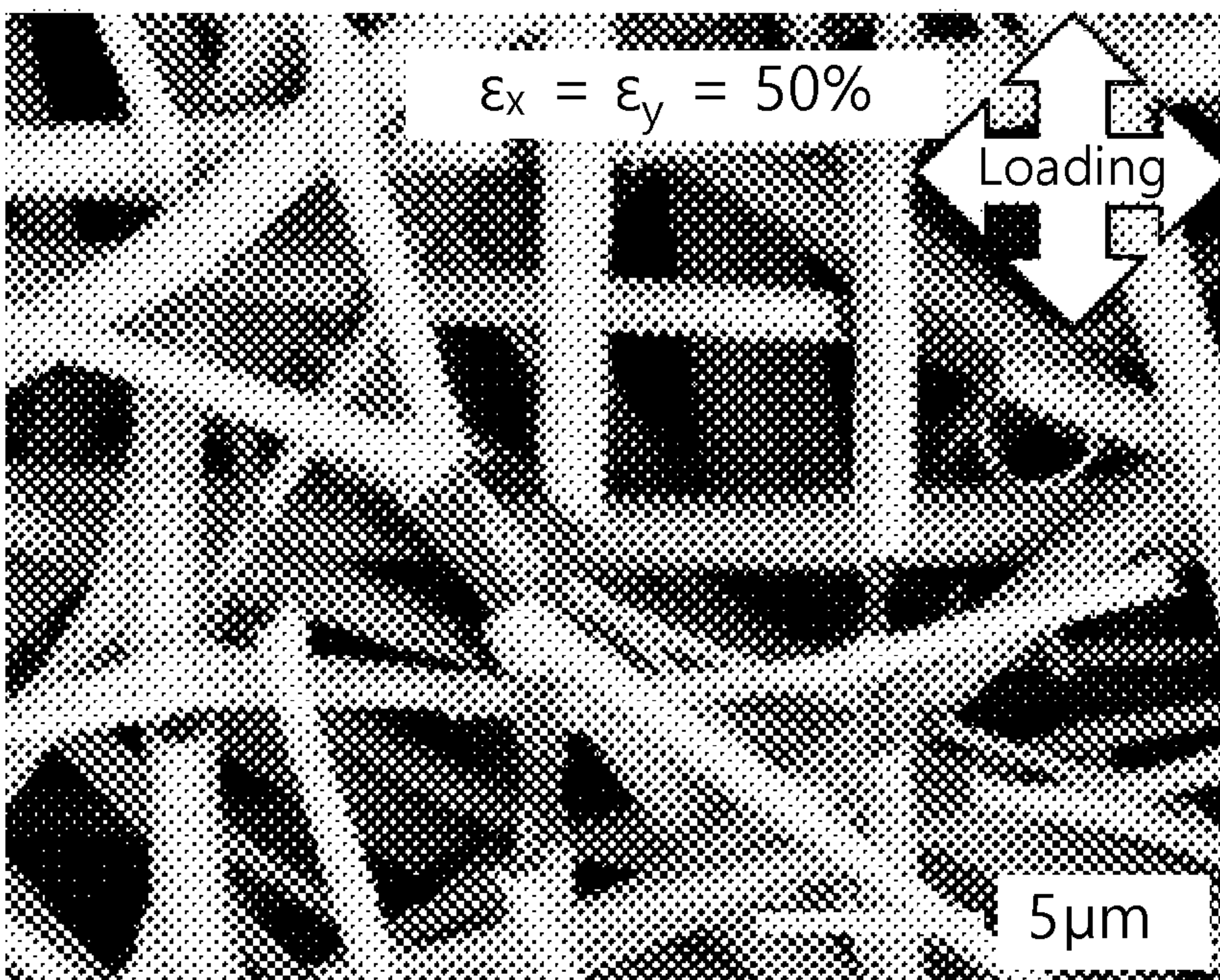
[도5b]



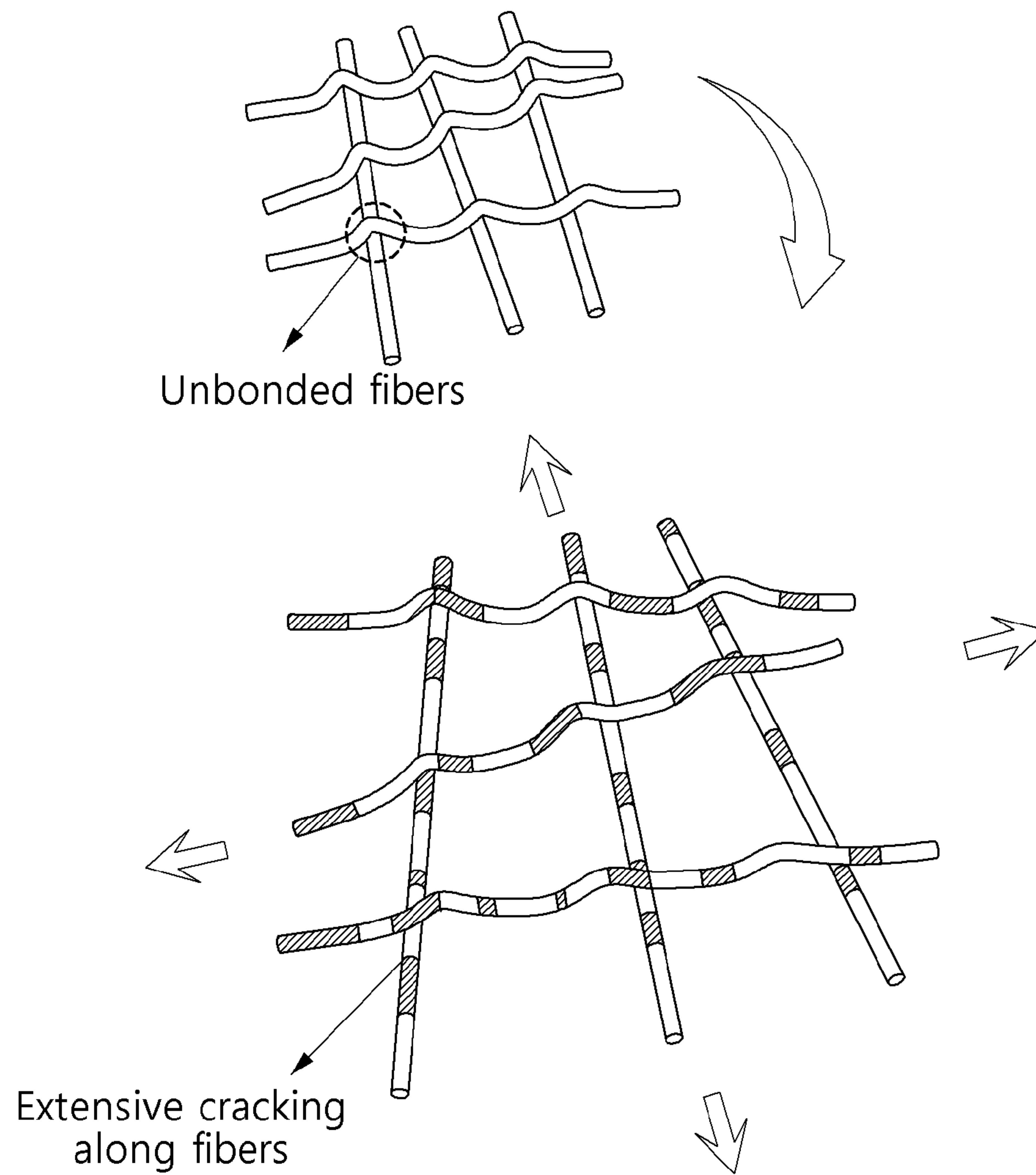
[도6a]



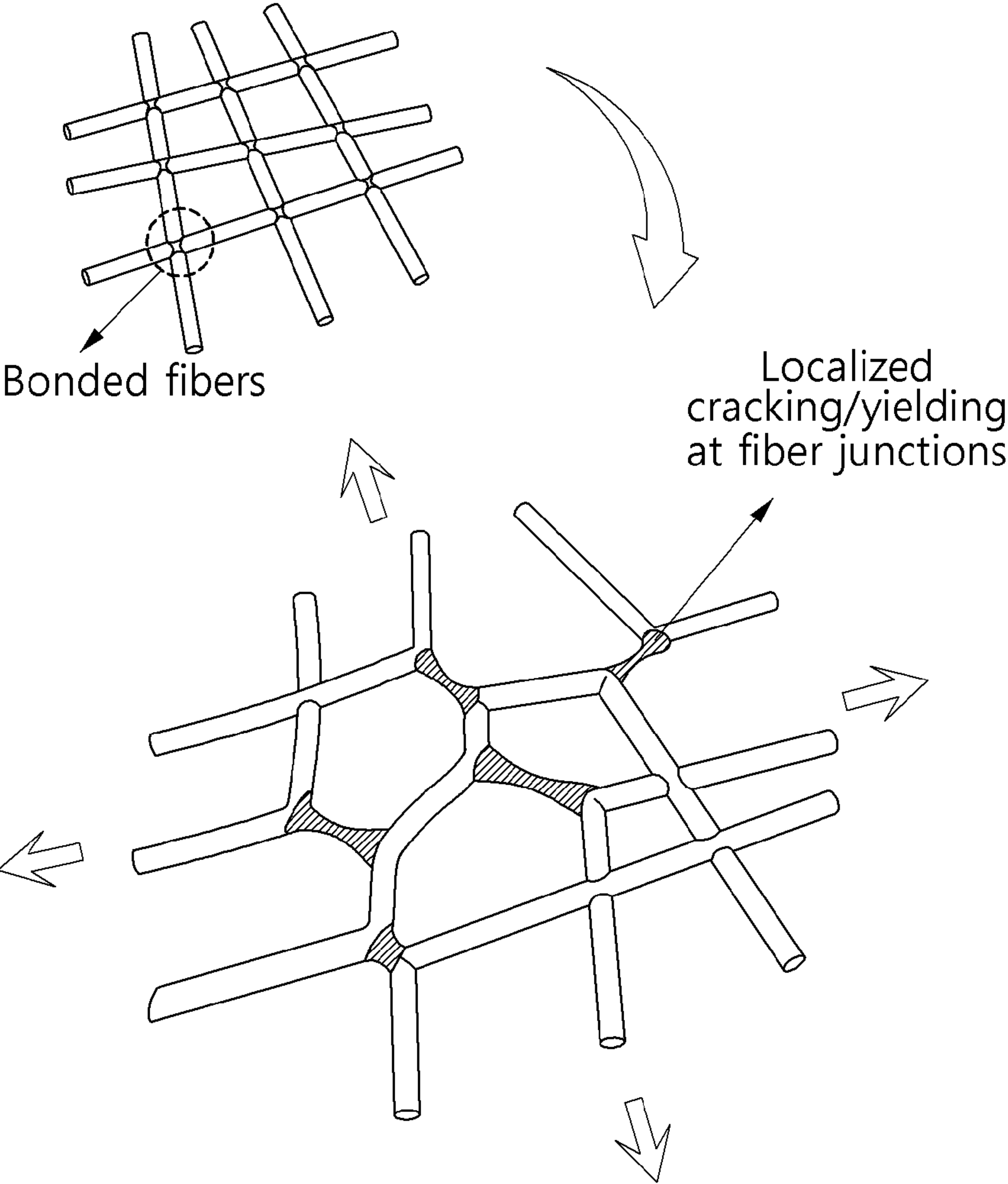
[도6b]



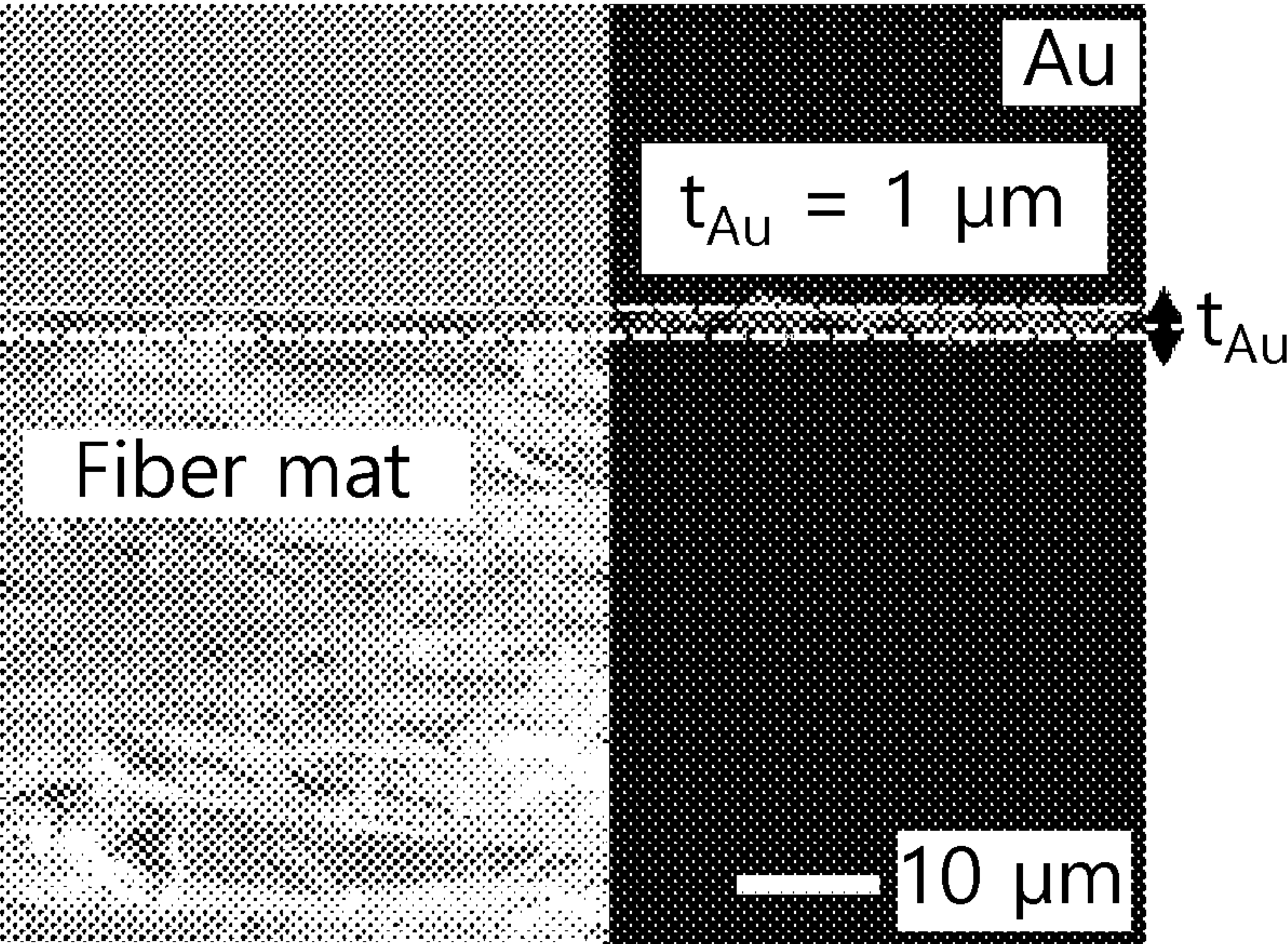
[도6c]



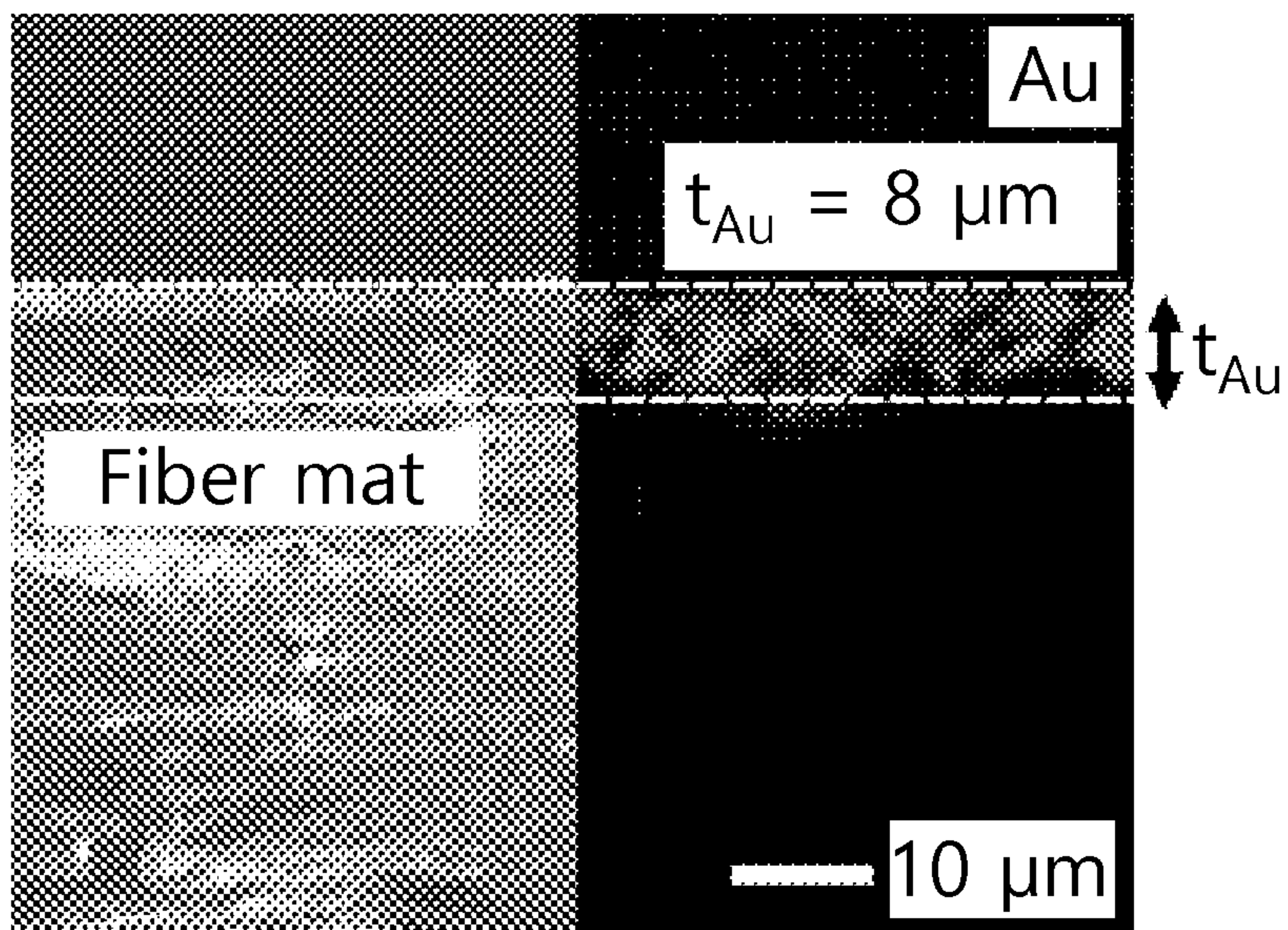
[도6d]



[도7a]

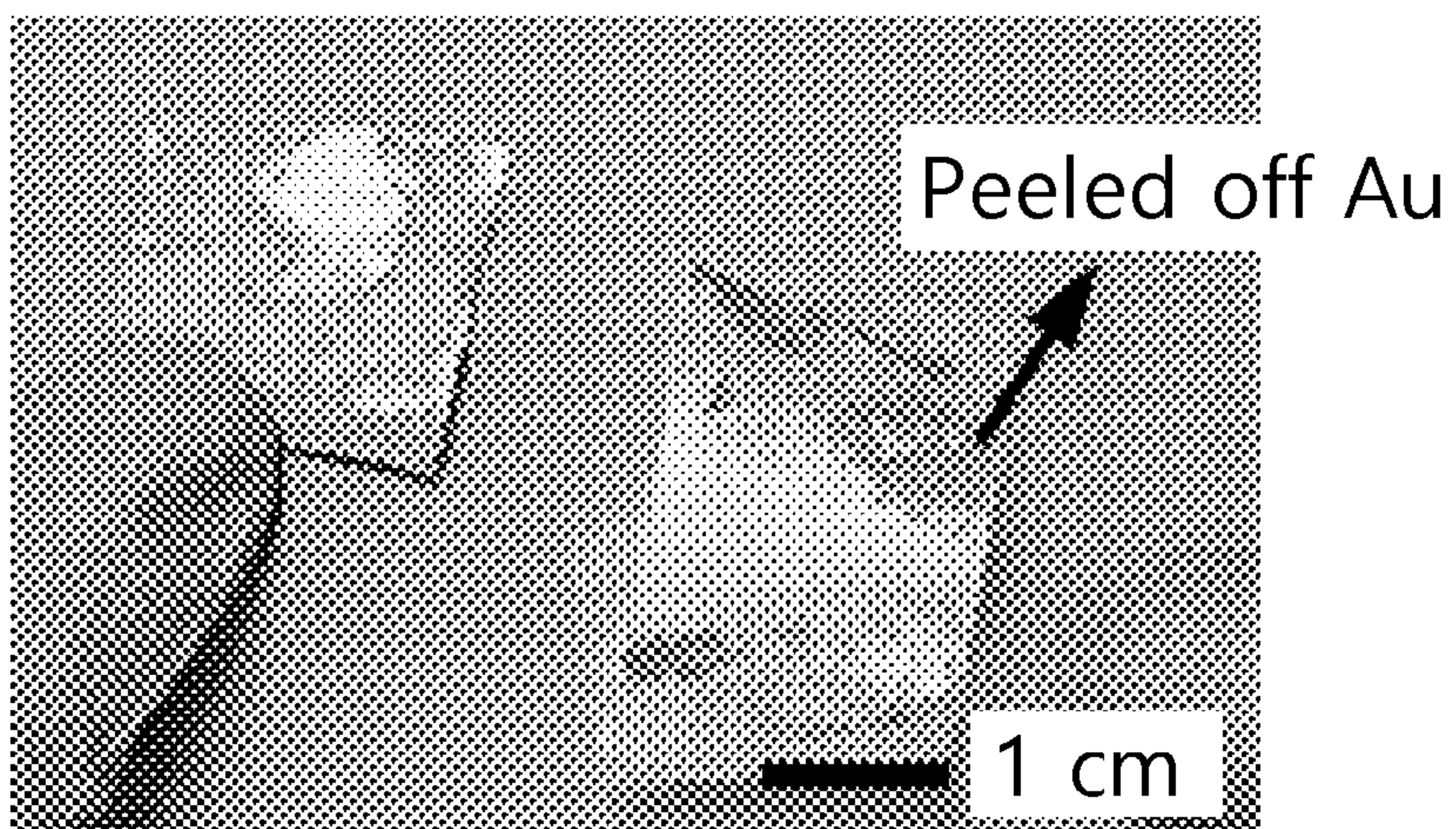


[도7b]



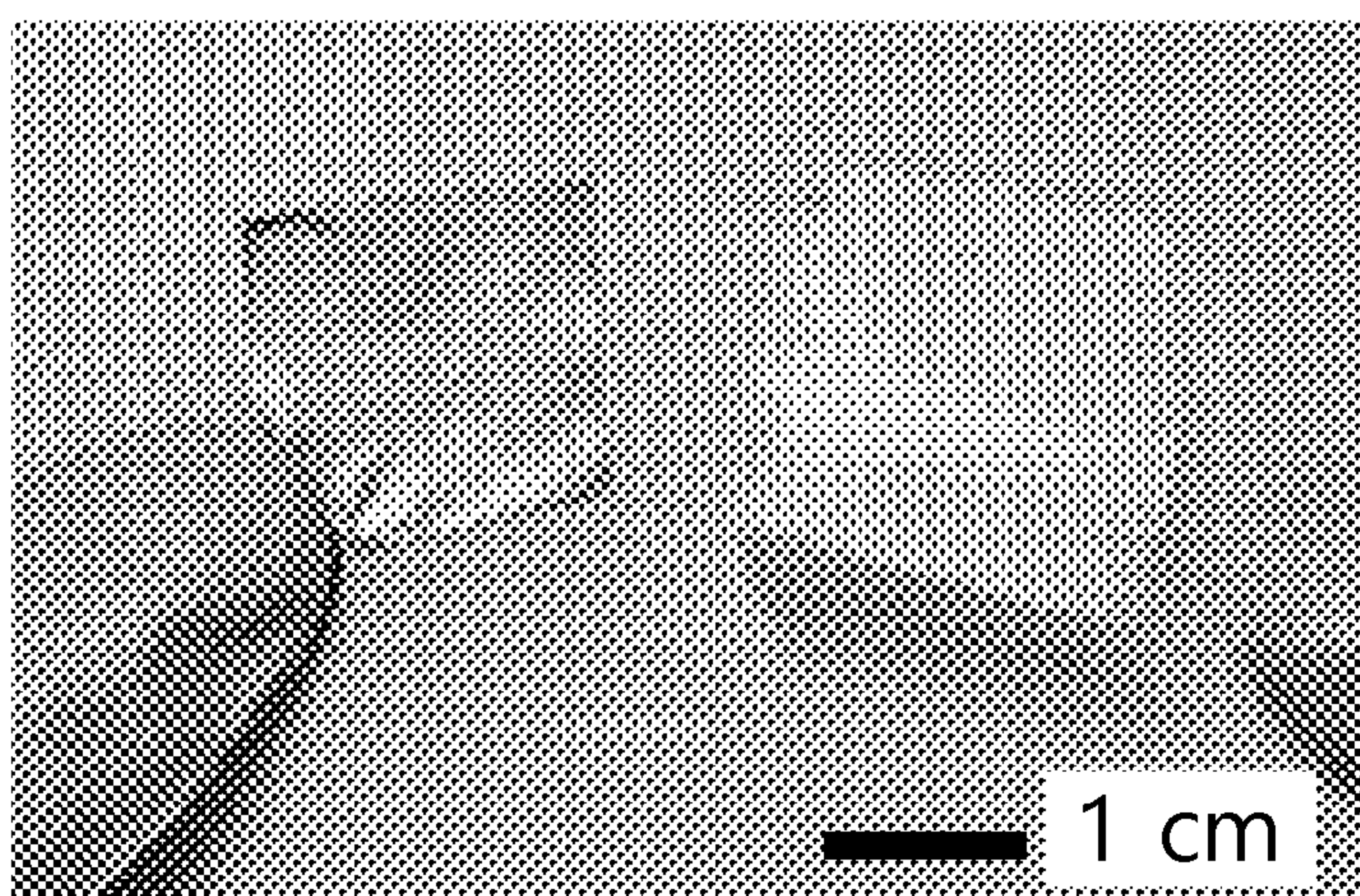
[도7c]

Non-imidized mat

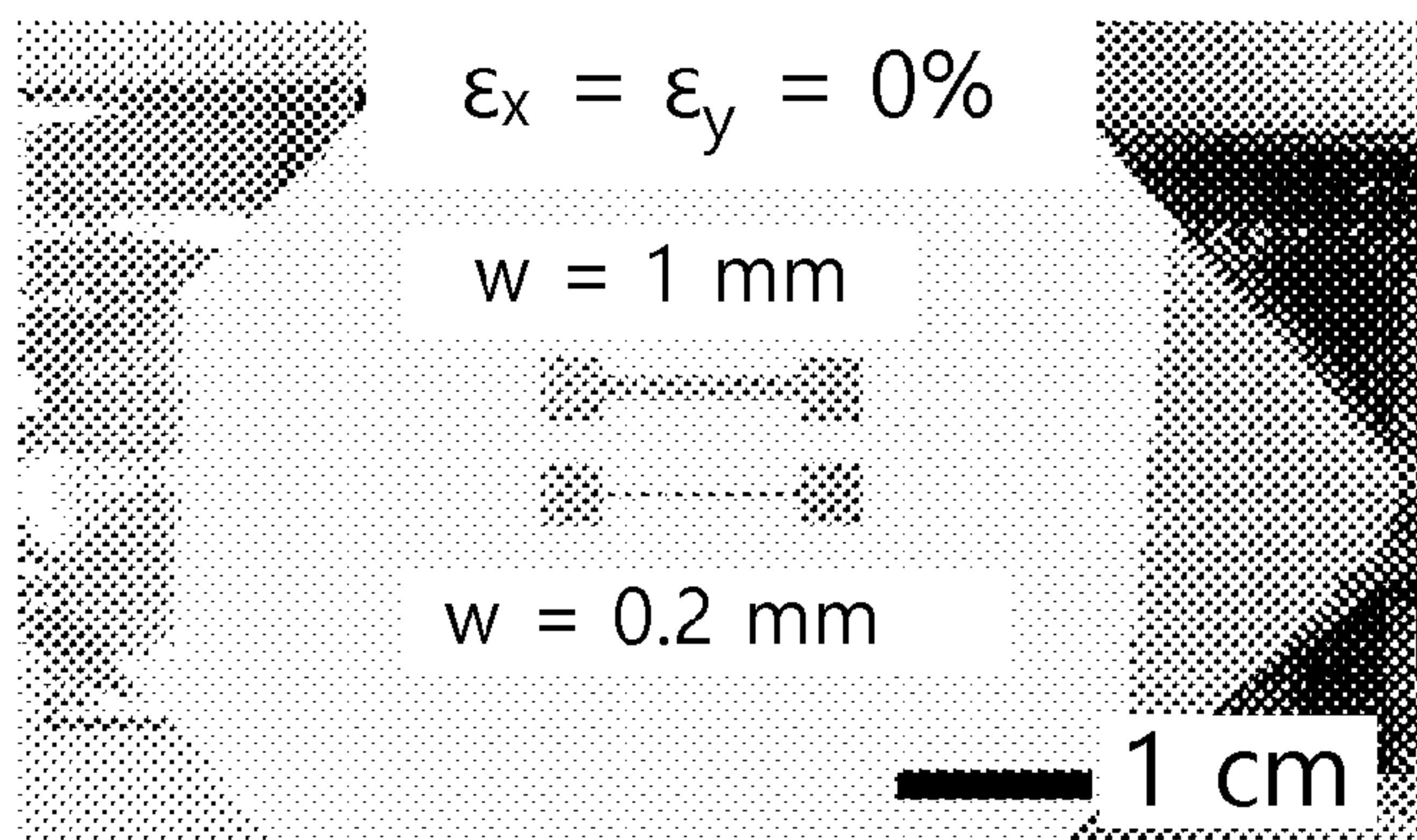


[도7d]

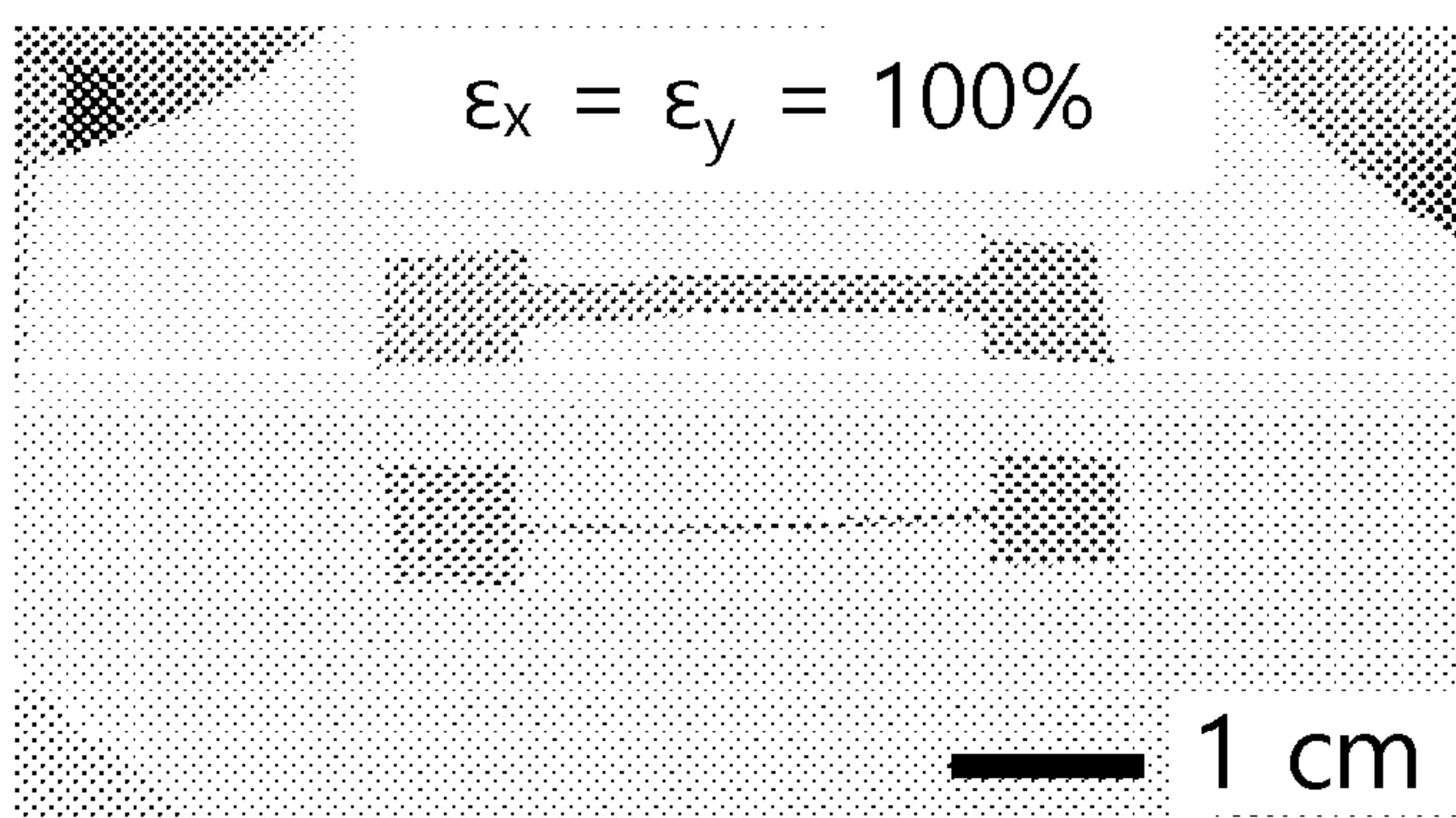
Imidized mat



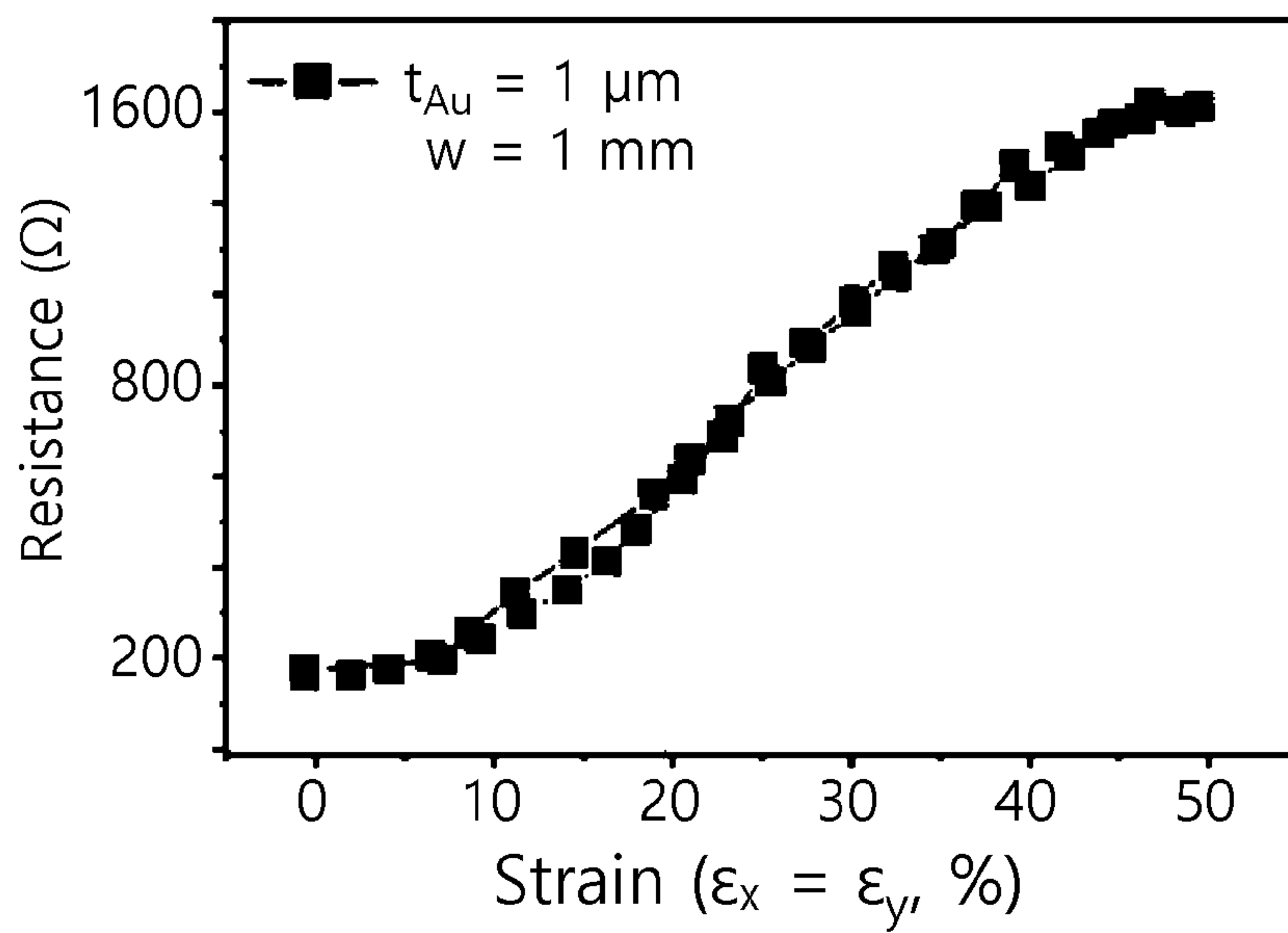
[도8a]



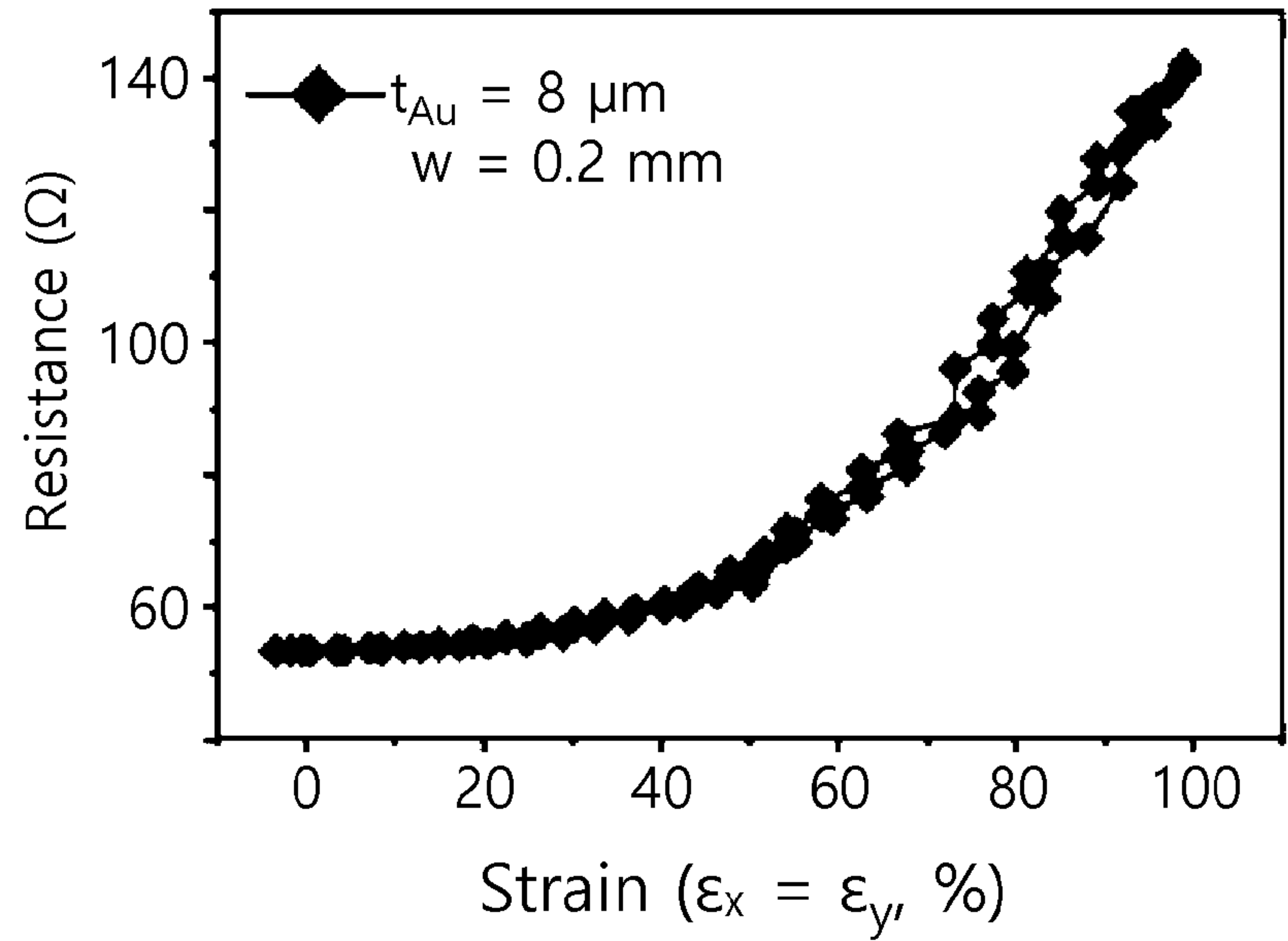
[도8b]



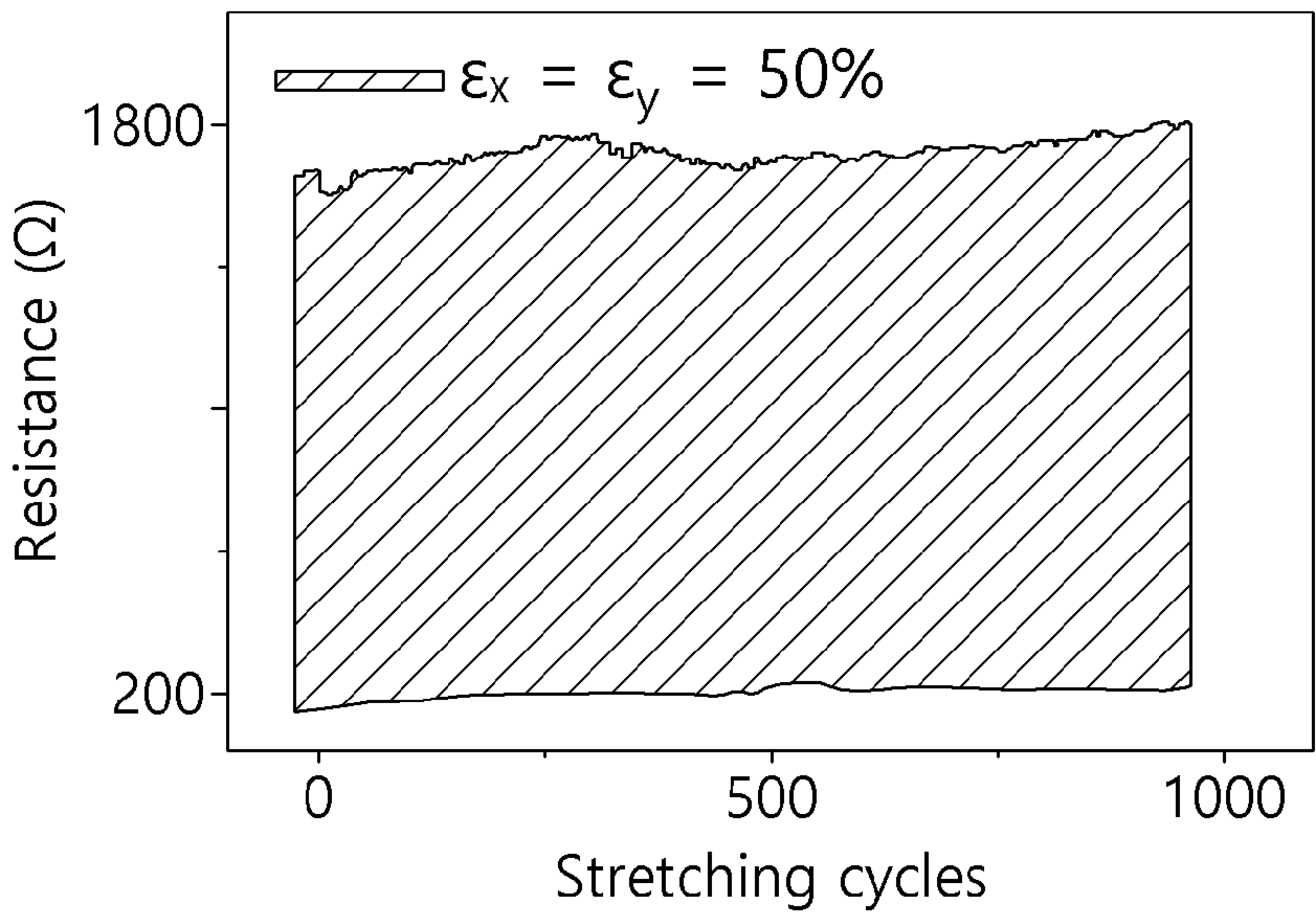
[도8c]



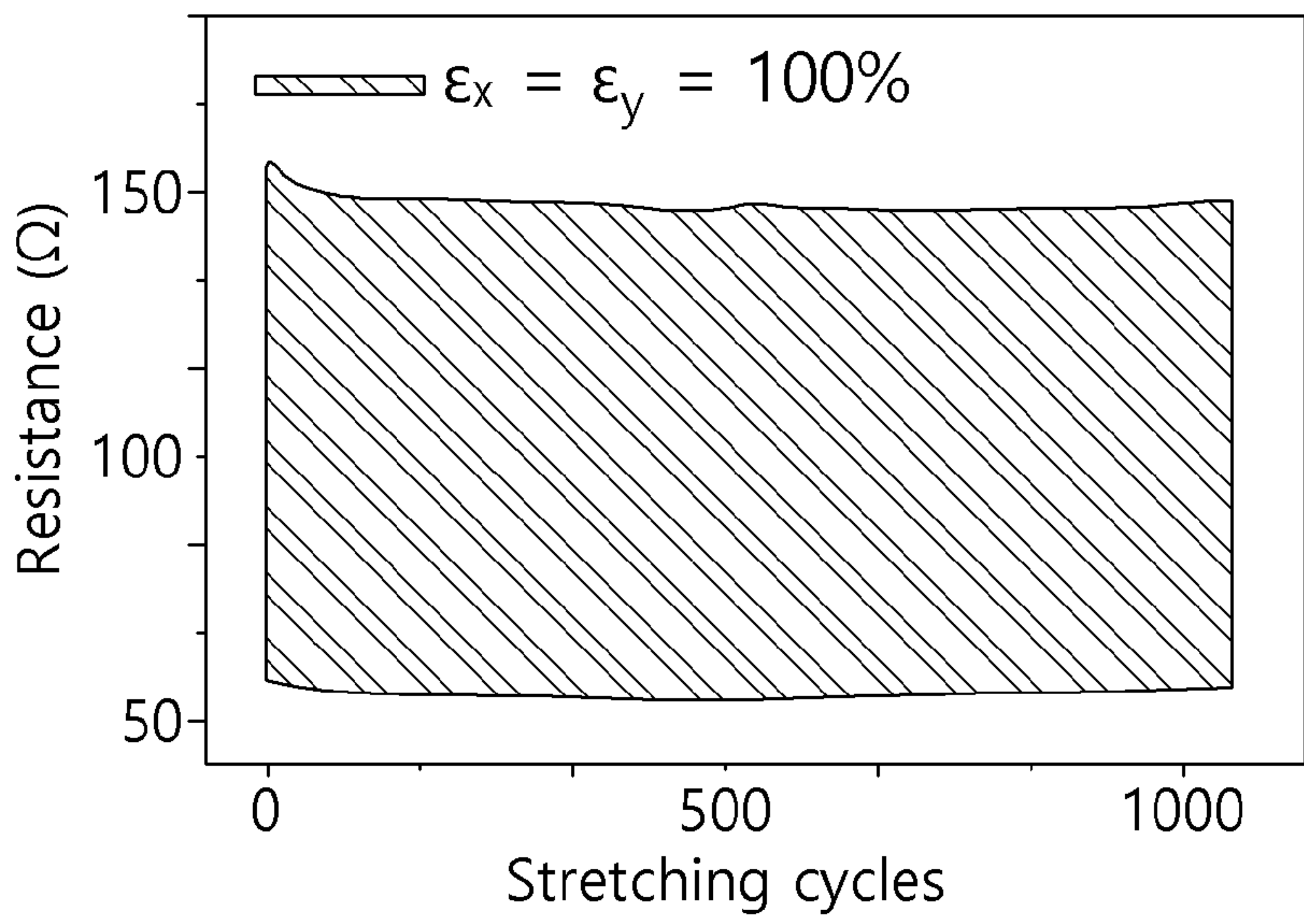
[도8d]



[도8e]



[도8f]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/013441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 5/14(2006.01)i; H01B 5/16(2006.01)i; C08L 79/02(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B 5/14(2006.01); B01D 67/00(2006.01); B01D 71/64(2006.01); C08J 5/18(2006.01); D01D 5/00(2006.01); D04H 1/70(2006.01); D06M 10/00(2006.01); D06M 11/83(2006.01); H01B 1/22(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 연신성 전극(stretchable electrode), 전기방사(electrospinning), 가교(crosslink)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	YOU, Insang et al. Block Copolymer Elastomers for Stretchable Electronics. Accounts of Chemical Research. 2019, 52, 1, 63-72, 26 December 2018. See pages 63-69.	1,12,20 2-11,13-19
Y	KR 10-1829174 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 February 2018 (2018-02-13) See paragraphs [0016]-[0068].	2-11,13-19
Y	KR 10-2012-0075454 A (EVONIK FIBRES GMBH) 06 July 2012 (2012-07-06) See paragraphs [0128]-[0138].	3-7,9-11,15-19
A	KR 10-2012-0111661 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 10 October 2012 (2012-10-10) See entire document.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search

24 March 2021

Date of mailing of the international search report

24 March 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/013441

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0133746 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 20 November 2014 (2014-11-20) See entire document.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/013441

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1829174	B1	13 February 2018	KR	10-1789935	B1	26 October 2017
KR	10-2012-0075454	A	06 July 2012	BR	112012001481	A2	15 March 2016
				BR	112012001481	B1	04 February 2020
				CA	2769033	A1	27 January 2011
				CA	2769033	C	03 September 2019
				CN	102470329	A	23 May 2012
				CN	102470329	B	24 June 2015
				EP	2456546	A1	30 May 2012
				EP	2456546	B1	22 April 2015
				HK	1169075	A1	18 January 2013
				JP	2012-533671	A	27 December 2012
				JP	2015-193852	A	05 November 2015
				JP	6125229	B2	10 May 2017
				MY	160267	A	28 February 2017
				RU	2012106081	A	27 August 2013
				RU	2566769	C2	27 October 2015
				RU	2566769	C9	10 July 2016
				US	10118136	B2	06 November 2018
				US	2012-0123079	A1	17 May 2012
				US	2016-0310912	A1	27 October 2016
				WO	2011-009919	A1	27 January 2011
KR	10-2012-0111661	A	10 October 2012	US	2012-0251824	A1	04 October 2012
KR	10-2014-0133746	A	20 November 2014	US	2014-0335459	A1	13 November 2014
				US	8975007	B2	10 March 2015

A.발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01B 5/14(2006.01)i; H01B 5/16(2006.01)i; C08L 79/02(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i

B.조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01B 5/14(2006.01); B01D 67/00(2006.01); B01D 71/64(2006.01); C08J 5/18(2006.01); D01D 5/00(2006.01); D04H 1/70(2006.01); D06M 10/00(2006.01); D06M 11/83(2006.01); H01B 1/22(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 연신성 전극(stretchable electrode), 전기방사(electrospinning), 가교(crosslink)

C.관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	INSANG YOU 등, ‘Block Copolymer Elastomers for Stretchable Electronics’, Accounts of Chemical Research. 2019, 52, 1, 63-72, 2018.12.26. 페이지 63-69 참조.	1,12,20 2-11,13-19
Y	KR 10-1829174 B1 (한국과학기술원) 2018.02.13 단락 [0016]-[0068] 참조.	2-11,13-19
Y	KR 10-2012-0075454 A (에보닉 피브레 게엠베하) 2012.07.06 단락 [0128]-[0138] 참조.	3-7,9-11,15-19
A	KR 10-2012-0111661 A (삼성전자주식회사 등) 2012.10.10 전체 문헌 참조.	1-20
A	KR 10-2014-0133746 A (삼성전자주식회사 등) 2014.11.20 전체 문헌 참조.	1-20

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2021년03월24일(24.03.2021)

국제조사보고서 발송일

2021년03월24일(24.03.2021)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

박혜련

전화번호 +82-42-481-3463

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1829174 B1	2018/02/13	KR 10-1789935 B1	2017/10/26
KR 10-2012-0075454 A	2012/07/06	BR 112012001481 A2	2016/03/15
		BR 112012001481 B1	2020/02/04
		CA 2769033 A1	2011/01/27
		CA 2769033 C	2019/09/03
		CN 102470329 A	2012/05/23
		CN 102470329 B	2015/06/24
		EP 2456546 A1	2012/05/30
		EP 2456546 B1	2015/04/22
		HK 1169075 A1	2013/01/18
		JP 2012-533671 A	2012/12/27
		JP 2015-193852 A	2015/11/05
		JP 6125229 B2	2017/05/10
		MY 160267 A	2017/02/28
		RU 2012106081 A	2013/08/27
		RU 2566769 C2	2015/10/27
		RU 2566769 C9	2016/07/10
		US 10118136 B2	2018/11/06
		US 2012-0123079 A1	2012/05/17
		US 2016-0310912 A1	2016/10/27
		WO 2011-009919 A1	2011/01/27
KR 10-2012-0111661 A	2012/10/10	US 2012-0251824 A1	2012/10/04
KR 10-2014-0133746 A	2014/11/20	US 2014-0335459 A1	2014/11/13
		US 8975007 B2	2015/03/10