

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0171195

(43) 공개일자 2023년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01B 13/32 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01B 13/322 (2013.01)

H01B 1/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0071472

(22) 출원일자 2022년06월13일

심사청구일자 2022년06월13일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

정선호

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 공학실험동 111호(서천동)

조예진

경기도 안양시 동안구 동안로 11, 710동 1701호(호계동, 무궁화코오롱, 건영아파트)

홍석진

경기도 성남시 중원구 광명로300번길 5-15(금광동)

(74) 대리인

김연권

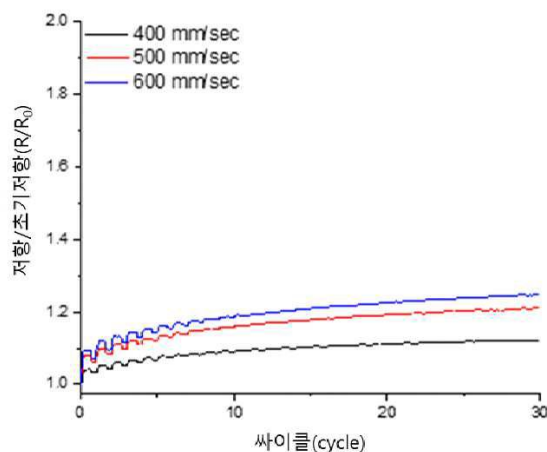
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 액체금속 기반의 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 광소결 공정을 이용한 액체금속 기반 전극의 제조방법에 관한 것으로, 액체금속 기반 전극의 제조방법은 금속 나노입자 용액을 준비하는 단계, 금속 나노입자 용액에 금속 마이크론 입자 및 표면 개질제를 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계, 혼합 용액에 액체금속을 첨가하여 표면 산화막이 형성된 액체금속을 포함하는 복합 잉크를 제조하는 단계, 복합 잉크를 기판에 도포하여 전극을 형성하는 단계 및 전극에 광조사하여 표면 산화막을 파괴하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711157400
과제번호	2019M3D1A2103916
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(혁신법) 원천기술개발사업/나노 및 소재/국가핵심소재연구단(특화형)
연구과제명	비트리머 화학 기반 형상기억 고분자 합성 및 3D/4D 프린팅 소재물성 제어기술 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2019.09.27 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711163667
과제번호	2020R1A2C2010067
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(혁신법)이공분야기초연구사업/중견연구자지원사업/(유형1-2)중견연구
연구과제명	[중견연구 유형1-2] 3차원 프린터블 core/shell 금속/합금 나노 소재를 이용한 전원 독립형 3차원 전자 회로 개발(2/3)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

금속 나노입자 용액을 준비하는 단계;

상기 금속 나노입자 용액에 금속 마이크론 입자 및 표면 개질제를 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 혼합 용액에 액체금속을 첨가하여 표면 산화막이 형성된 액체금속을 포함하는 복합 잉크를 제조하는 단계;

상기 복합 잉크를 기판에 도포하여 전극을 형성하는 단계; 및

상기 전극에 광조사하여 상기 표면 산화막을 파괴하는 단계;를 포함하는 액체금속 기반 전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전극을 형성하는 단계에서,

상기 도포는 상기 복합 잉크를 상기 기판에 프린팅하여 패턴층을 형성하는 것을 특징으로 하는 액체금속 기반 전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전극을 형성하는 단계에서,

상기 도포는 상기 복합 잉크를 상기 기판에 전면 코팅하여 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 하는 액체금속 기반 전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 금, 은, 구리, 니켈, 주석 및 이들의 합금 조성물 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 액체금속 기반 전극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자의 직경은 10nm 내지 200nm인 것을 특징으로 하는 액체금속 기반 전극의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 마이크론 입자는 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 둘 이상의 혼합 조성물인 것을 특징으로 하는 액체금속 기반 전극의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 표면 개질제는,

카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 싸이올기(thiol group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 유기분자이거나,

카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 싸이올기(thiol group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 고분자인 것을 특징으로 하는 액체금속 기반 전극의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노입자 및 상기 금속 마이크론 입자 : 상기 액체금속의 중량비가 1:9 내지 8:2이고, 상기 금속 나노입자 : 상기 금속 마이크론 입자의 중량비는 2:8 내지 8:2인 것을 특징으로 하는 액체금속 기반 전극의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 액체금속은 갈륨(Ga), 인듐(In) 및 주석(Sn)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 둘 이상의 합금 조성물인 것을 특징으로 하는 액체금속 기반 전극의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전극에 광조사하여 상기 표면 산화막을 파괴하는 단계에서,

상기 금속 나노입자는 광 에너지를 흡수하여 온도 변화를 통해 상기 표면 산화막에 크랙(crack)을 형성하여 상기 표면 산화막을 파괴시키는 것을 특징으로 하는 액체금속 기반 전극의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 광조사는 레이저를 사용할 수 있고,

상기 레이저의 스캔 속도는 200 mm/sec 내지 1,000 mm/sec 인 것을 특징으로 하는 액체금속 기반 전극의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 금속 마이크론 입자는 상기 전극의 초기 전도도를 향상시키고, 상기 향상된 초기 전도도는 500 S/cm 내지 10,000 S/cm 인 것을 특징으로 하는 액체금속 기반 전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액체금속 기반의 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 차세대 전자기기로서 웨어러블 디바이스, 플렉서블 디바이스 등이 주목받고 있다. 갈륨을 포함하는 액체 금속은 고전도성 및 액체 특성으로 인해 유연/연신 전극의 구현을 가능하게 한다. 하지만, 액체금속은 높은 표면장력으로 인해 코팅 및 프린팅 공정이 불가능하다는 한계점이 있다. 이를 해결하기 위해 액체금속에 표면 산화막을 형성하여 표면장력을 낮춤으로써 액체금속을 코팅 및 프린팅 공정의 잉크로 적용할 수 있다. 하지만, 이와 같이 제조된 액체금속 잉크는 표면 산화막으로 인해 전도성이 확보되지 못하는 근본적인 한계점을 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2016-0068083호, " 액체 금속이 분사되는 잉크젯 프린터 카트리지 및 잉크젯 프린터 시스템"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 액체 금속의 표면 산화막을 제거하기 위해 광에너지 흡수율이 높은 금속 나노입자를 도입한 액체금속 기반의 복합 잉크를 제조하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 액체금속 및 금속 마이크론 입자를 포함하는 복합 잉크로 전극을 제작하여 고전도성을 확보하기 위한 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 액체금속 기반의 금속 패턴층 또는 코팅층이 형성된 전극을 제조하여 유연/연신 전극의 구현을 가능하게 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 액체금속 기반 전극의 제조방법은 금속 나노입자 용액을 준비하는 단계, 금속 나노입자 용액에 금속 마이크론 입자 및 표면 개질제를 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계, 혼합 용액에 액체금속을 첨가하여 표면 산화막이 형성된 액체금속을 포함하는 복합 잉크를 제조하는 단계, 복합 잉크를 기판에 도포하여 전극을 형성하는 단계 및 전극에 광조사하여 표면 산화막을 파괴하는 단계를 포함한다.

[0011] 일 실시형태에 따르면, 전극을 형성하는 단계에서, 도포는 복합 잉크를 기판에 프린팅하여 패턴층을 형성할 수 있다.

[0012] 일 실시형태에 따르면, 전극을 형성하는 단계에서, 도포는 복합 잉크를 기판에 전면 코팅하여 코팅층을 형성할 수 있다.

[0013] 일 실시형태에 따르면, 금속 나노입자는 금, 은, 구리, 니켈, 주석 및 이들의 합금 조성물 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 따르면, 금속 나노입자의 직경은 10nm 내지 200nm일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 따르면, 금속 마이크론 입자는 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으

로부터 선택되는 어느 둘 이상의 혼합 조성물일 수 있다.

- [0016] 일 실시형태에 따르면, 표면 개질제는 카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 싸이올기(thiol group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 유기분자이거나, 카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 싸이올기(thiol group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 고분자일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 따라서는, 금속 나노입자 및 금속 마이크론 입자 : 액체금속의 중량비가 1:9 내지 8:2이고, 금속 나노입자 : 금속 마이크론 입자의 중량비는 2:8 내지 8:2일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 따르면, 액체금속은 갈륨(Ga), 인듐(In) 및 주석(Sn)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 둘 이상의 합금 조성물일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 따르면, 전극에 광조사하여 표면 산화막을 파괴하는 단계에서, 금속 나노입자는 광 에너지를 흡수하여 온도 변화를 통해 상기 표면 산화막에 크랙(crack)을 형성하여 상기 표면 산화막을 파괴할 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따르면, 레이저의 스캔 속도는 200 mm/sec 내지 1,000 mm/sec 일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 금속 마이크론 입자는 상기 금속 패턴층의 초기 전도도를 향상시키고, 상기 향상된 초기 전도도는 500 S/cm 내지 10,000 S/cm일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 광 에너지 흡수율이 높은 금속 나노입자를 도입하여 액체 금속의 표면 산화막을 제거할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 액체금속 및 금속 마이크론 입자를 사용하여 금속 패턴층의 고전도성을 확보할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 액체금속 기반의 금속 패턴층을 제조하여 유연/연신 전극의 구현을 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 준비예 1의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다.
- 도 2는 실시예 1의 벤딩 시험(bending test)에 따른 결과 그래프이다.
- 도 3은 실시예 2의 벤딩 시험(bending test)에 따른 결과 그래프이다.
- 도 4는 비교예 2의 벤딩 시험(bending test)에 따른 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0030] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0031] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현

은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0032] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0033] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0035] 액체금속은 일반적으로 표면장력이 크기 때문에 기관에 코팅 또는 패턴을 형성하는 것이 불가능하다. 본 발명에서는 액체금속으로 고전도성을 나타내는 전극을 제조하기 위해 표면 산화막이 형성된 액체금속을 포함하는 복합 잉크를 사용하였다. 액체금속의 표면 산화막을 제거하기 위해 광에너지 흡수율이 높은 금속 나노입자를 도입하였으며 고전도성을 확보하기 위해 금속 마이크론 입자를 첨가하였다. 액체금속과 금속 나노입자가 포함된 복합 잉크를 코팅 및 프린팅함으로써 박막을 형성하고, 광조사 공정을 통해 액체금속의 표면 산화막을 제거하였다. 제조된 전극은 고전도성을 가지면서 벤딩(bending) 조건 하에서 안정적인 저항 변화 특성을 나타내었다.

[0037] 본 명세서에서는 상기와 같은 액체금속을 함유하는 복합 잉크를 사용하여 기관 상에 패턴층 또는 코팅층을 형성하여 제조한 전극을 '액체금속 기반 전극'으로 지칭한다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 액체금속 기반 전극의 제조방법은 금속 나노입자 용액을 준비하는 단계, 금속 나노입자 용액에 금속 마이크론 입자 및 표면 개질제를 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계, 혼합 용액에 액체금속을 첨가하여 표면 산화막이 형성된 액체금속을 포함하는 복합 잉크를 제조하는 단계, 복합 잉크를 기관에 도포하여 전극을 형성하는 단계 및 전극에 광조사하여 표면 산화막을 파괴하는 단계를 포함한다.

[0041] 일 실시예에 따르면, 전극을 형성하는 단계에서, 도포는 복합 잉크를 기관에 프린팅하여 패턴층을 형성하는 것일 수 있다. 이는 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 리버스 오프셋 프린팅, 디스펜싱 프린팅 등을 통해 특정 패턴을 따라 복합 잉크를 프린팅하는 것으로 기관의 일부분에 금속 패턴층을 형성하여 전극을 제조하는 것을 의미한다.

[0043] 일 실시예에 따르면, 전극을 형성하는 단계에서, 도포는 복합 잉크를 기관에 전면 코팅하여 코팅층을 형성하는 것일 수 있다. 이는 바코팅, 스핀코팅, 스프레이 코팅 슬롯다이 코팅 등을 통해 기관을 복합 잉크로 전체적으로 코팅하여 전극을 제조하는 것을 의미한다.

[0045] 액체금속을 혼합 용액에 첨가하여 액체금속과 금속 나노입자 사이에 계면을 형성하고, 계면에서는 산화막이 형성되어 복합 잉크는 표면장력이 감소된다. 프린팅 공정 (패턴층 제조) 및 코팅 공정 (전면 코팅층 제조) 후 금속 나노입자에 의한 광 흡수, 열 발생 및 열 전달 과정을 통해 계면의 표면 산화막이 제거되며 액체금속과 금속 나노입자, 금속 마이크론 입자들이 상호 연결된 유연/연신 전극 제조가 가능해진다.

[0046] 보다 구체적으로는, 액체금속과 금속 나노입자가 계면을 형성하기 위해 액체금속 및 금속 나노입자와 물리적 결합이 가능한 표면 개질제를 첨가하여 혼합 용액을 제조한다.

[0047] 이후 광조사를 통해 산화막을 고온으로 금속 열처리한 후 온도를 급격하게 감소시키는데, 이때 열충격 즉, 단시간동안 가해진 급격한 온도변화로 인해 산화막 껍질층이 충격을 받아 손상되어 크랙(crack)이 발생한다. 이러한 크랙이 형성되면 표면 산화막이 깨져 내부의 액체금속이 흘러나온다. 이때, 일부는 고체상을 형성하고, 금속 마이크론 입자가 부분적인 네트워크 구조를 형성함으로써 복합 잉크의 형상이 유지된다. 고체상의 조성은 액체금속의 원소, 금속 나노입자의 원소, 금속 마이크론 입자의 원소 간의 합금상이다.

[0048] 온도가 급격하게 감소되는 과정은 순간적인 광조사에 의한 것으로, 자연 냉각으로 인한 온도 감소이다. 후술되

는 실험 결과를 참고하면 수초 이내의 시간에서 냉각이 완료된다.

- [0050] 광조사 시 광원으로는 금속 고온 열처리가 가능한 레이저 또는 백생광 램프를 사용하는 것이 바람직하다. 산을 이용하여 산화막을 제거하는 경우에는 회로 전극으로 사용하기 위해 형성한 패턴층 또는 코팅층에서 다른 기능성 층에 대한 화학적 손상이 불가피하게 발생한다는 문제점이 있다.
- [0052] 일 실시예에 따라서는, 금속 나노입자는 금, 은, 구리, 니켈, 주석 및 이들의 합금 조성물 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0054] 일 실시예에 따라서는, 금속 나노입자의 직경은 10nm 내지 200nm일 수 있다. 바람직하게는 금속 나노입자의 직경은 20nm 내지 150nm일 수 있다.
- [0055] 금속 나노입자의 직경은 상기 범위일 때, 광조사 시 금속 나노입자가 광자를 최대 흡수할 수 있다. 금속 나노입자의 직경이 상기 범위를 초과하면, 금속 나노입자의 광 흡수율이 감소할 수 있다. 금속 나노입자의 직경이 상기 범위 미만이면 금속 나노입자의 비표면적이 증가하여 금속 나노입자의 표면에 산화막이 형성될 수 있고, 이로 인해 열 발생 및 열 전달 효과가 제한될 수 있다.
- [0057] 일 실시예에 따라서는, 금속 마이크론 입자는 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 둘 이상의 혼합 조성물일 수 있다.
- [0058] 금속 마이크론 입자는 바람직하게는 구형보다 디스크 형태의 금속 마이크론 입자를 사용할 수 있다. 구형의 마이크론 입자의 경우 입자 간 접촉이 점으로 한정되지만, 디스크 형태의 마이크론 입자의 경우 접촉이 면으로 형성됨. 따라서, 입자의 연결에 의한 전도성 네트워크 형성함에 있어서 디스크 형태의 마이크론 입자가 장점을 가진다. 디스크 형태의 금속 마이크론 입자로는 금속 플레이트를 사용할 수 있다.
- [0060] 고체 금속은 액체 금속에 비해 전기 전도성이 높다. 하지만 금속 나노입자를 첨가하는 경우 다수의 계면이 존재하기 때문에 잉크의 전기 전도성이 저하된다. 따라서, 계면 저항을 줄일 수 있는 마이크론 크기의 금속 입자를 추가로 첨가하여 전기 전도성의 저하를 최소화시킬 수 있다.
- [0061] 본 발명의 복합 잉크에서 금속 나노입자의 주요 역할은 광 흡수, 열 발생 및 열 전달에 있고, 금속 마이크론 입자의 역할은 전기 전도성을 최대화시키는 것에 있다.
- [0063] 일 실시예에 따라서는, 표면 개질제는 카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 싸이올기(thiol group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 유기분자이거나, 카르복실기(carboxyl group), 아민기(amine group), 이민기(imine group), 싸이올기(thiol group), 하이드록실기(hydroxyl group) 및 카르보닐기(carbonyl group)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 고분자일 수 있다.
- [0064] 보다 상세하게는, 표면 개질제는 시트르산(Citric acid, CA), 아미노벤조산(Aminobenzoic acid), 아미노사이클로헥세인카르복실산(Aminocyclohexanecarboxylic acid), 아미노뷰티르산(Aminobutyric acid), 에틸렌디아민테트라아세트산(Ethylene-diamine-tetraacetic acid), 머캅토벤조익산(4-Mercaptobenzoic acid), 벤젠다이싸이올(Benzene-1,4-dithiol), 에틸렌다이아민(Ethylenediamine), 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine) 및 아세틸아세톤(Acetylacetone)으로 이루어진 유기분자 군으로 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0065] 또한, 표면 개질제는 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine), 폴리알릴아민(Polyallylamine), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid), 폴리프로필렌 글리콜(Polypropylene glycol), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol), 폴리에틸렌글리콜메틸에싸이올(Poly(ethylene glycol)methyl ether thiol), 아세토아세탄에틸(Ethylacetoacetate) 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)으로 이루어진 고분자 군으로 선택되는

어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

- [0067] 표면 개질제를 사용하여 금속 나노입자, 금속 마이크론 입자 및 액체금속이 균질 혼합된 복합 잉크를 제조할 수 있다.
- [0068] 표면 개질제를 사용하지 않으면 액체금속과 금속 나노입자들이 혼합되지 않으므로 액체금속의 높은 표면장력 특성이 해결되지 않는다. 따라서, 균질 혼합을 통해 많은 계면을 형성함으로써 액체금속 표면에 산화막을 형성시키고 금속 나노입자가 물리적으로 계면에 결합되는 형상을 유도한다.
- [0070] 일 실시예에 따라서는, 금속 나노입자 및 금속 마이크론 입자 : 액체금속의 중량비가 1:9 내지 8:2이고, 금속 나노입자 : 금속 마이크론 입자의 중량비는 2:8 내지 8:2일 수 있다.
- [0071] 상기 금속 나노입자 및 금속 마이크론 입자는 금속 나노입자와 금속 마이크론 입자의 중량을 합한 값을 의미한다.
- [0072] 상기 금속 나노입자 및 금속 마이크론 입자 : 액체금속의 중량비에서 액체금속의 중량이 상기 범위를 초과하면 광조사 후 과도한 액체상의 존재로 인해 형상을 유지 못하는 문제가 있고, 액체금속의 중량이 상기 범위 미만이면 전극의 저항 변화율이 증가하여 안정적인 전기적 특성을 나타내지 못한다는 문제점이 있다.
- [0073] 상기 금속 나노입자 : 금속 마이크론 입자의 중량비에서 금속 나노입자의 중량이 상기 범위를 초과하면 광조사 후 과도한 수축으로 인해 전극의 갈라지기 때문에 전극의 전기 전도성이 저하되는 문제가 있고, 금속 나노입자의 중량이 상기 범위 미만이면, 액체금속의 산화막이 파괴될만큼 금속 나노입자가 광을 충분히 흡수하지 못하여 전극의 전기 전도성이 저하되는 문제가 있다.
- [0075] 일 실시예에 따라서는, 액체금속은 갈륨(Ga), 인듐(In) 및 주석(Sn)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 둘 이상의 합금 조성물일 수 있다.
- [0077] 일 실시예에 따라서는, 패턴층 또는 전면 코팅층에 광조사하여 표면 산화막을 파괴하는 단계에서, 금속 나노입자는 광 에너지를 흡수하여 급격한 온도 변화를 통해 상기 표면 산화막에 크랙(crack)을 형성하여 상기 표면 산화막을 파괴할 수 있다.
- [0078] 액체금속 표면에 존재하는 산화막을 제거하기 위한 열처리 공정은 전자회로 기판에 적용될 수 없는 고온 열처리를 포함한다. 산화막을 순간적으로 고온으로 열처리 한 후 온도를 급격하게 냉각시키면 열충격으로 크랙(crack)이 발생하며, 발생한 열은 기판으로 전달되지 않기 때문에 기판의 열손상을 억제할 수 있다. 일반적으로 레이저 등의 광을 조사하면 광 에너지의 일부가 열 에너지로 변환되며, 본 발명에서는 레이저 조사를 통해 금속 고온 열처리를 진행함으로써 산화막 껍질층에 크랙을 형성하고 크랙을 따라 산화막 껍질층이 깨지며 내부의 액체금속이 흘러온다. 이때 일부 고체 합금상이 형성되고, 금속 마이크론 입자가 부분적인 네트워크를 형성함으로써 패턴층 또는 코팅층의 형상을 유지할 수 있으며, 고전도성 및 유연/연신 특성을 확보할 수 있다.
- [0080] 금속 나노입자에 광처리를 하면 광 에너지가 열 에너지로 전환됨으로써 열처리를 한 것과 같은 효과를 나타낸다. 다만, 같은 정도의 효과를 나타내기 위해 열조사를 30분 이상 처리하는 것과 달리 광조사는 단시간 동안만 수행되어도 된다. 일반 대기 조건(산소가 21 v/v% 이고, 압력이 1atm)에서 광이 아닌 열을 0.5 msec 내지 800 msec로 조사할 경우에는 산화막을 파괴시킬 만큼 열 에너지를 충분히 흡수하지 못한다. 따라서 열처리 시에는 상대적으로 긴 시간동안 열에너지를 가하기 때문에 금속 입자가 산화되어 전기 전도성 등 원하는 금속 소재의 특성을 잃는 것을 방지하고자 비활성 기체 조건에서 열처리 공정을 수행한다. 하지만 광조사 시에는 금속 나노입자에 0.5 msec 내지 800 msec의 짧은 시간만 광 에너지를 조사하기 때문에 일반 대기 조건에서 공정을 진행해도 금속 나노입자 등이 산화되지 않는다. 바람직하게는 1 msec 내지 300msec 동안 광소성 공정을 진행한다.
- [0081] 상기 범위 미만으로 짧게 광조사 하는 경우에는 광 에너지가 부족하여 산화막에 크랙이 발생하지 않아 산화막이

깨지지 않고, 전기 전도성도 얻을 수 없으며, 상기 범위를 초과하여 길게 광소성 하는 경우에는 복합 잉크의 내의 금속 나노입자 및 금속 마이크론 입자가 산화되어 전기전도도를 잃을 수 있다.

[0083] 일 실시예에 따라서는, 상기 레이저의 스캔 속도는 200 mm/sec 내지 1,000 mm/sec일 수 있다. 레이저 스캔 속도가 상기 범위 미만이면 과도한 광조사 및 열발생으로 인해 부반응이 발생하여 전기 전도성이 낮아지며, 상기 범위를 초과하면 부족한 광조사 및 열발생으로 인해 전극의 전기 전도성이 감소하고 저항 변화율이 증가하는 문제점이 있다.

[0085] 금속 나노입자가 없는 경우 복합 잉크는 산화막의 크랙을 형성하기에 충분한 광 에너지를 흡수할 수 없다. 또한, 금속 마이크론 입자를 함유하지 않은 복합 잉크는 충분한 전기 전도성을 나타내지 못한다는 한계점이 있다.

[0087] 금속 나노입자, 금속 마이크론 입자 및 액체금속을 포함하는 복합 잉크는 기판에 상기 복합 잉크를 특정 부분에 프린팅하여 패턴층을 형성한 후, 광조사하여 액체금속 표면의 산화막을 파괴하거나, 기판에 상기 복합 잉크를 전체적으로 도포하여 전면 코팅층을 형성한 후, 광조사하여 액체금속 표면의 산화막을 파괴할 수 있다.

[0089] 금속 나노입자는 특정한 파장의 광자에 대한 흡수율이 매우 높다. 금속 나노입자는 광조사 공정 시 광 에너지를 흡수하고 이를 열 에너지로 전환시킨다. 전환된 열 에너지는 액체금속 표면에서 산화막을 제거하는 역할을 한다. 산화막이 제거되어 액체금속이 흘러나오게 되며, 이로 인해 광조사된 금속 패턴층 또는 코팅층은 금속 마이크론 입자로 인해 우수한 전기 전도성을 나타내고, 액체금속으로 인해 유연(flexible) 특성 및 연신(stretchable) 특성을 확보할 수 있게 된다.

[0090] 또한, 금속 마이크론 입자와 액체금속 사이에 존재하는 금속 나노입자는 광소결 반응을 통해 금속 소재 간 연결도를 향상시킴으로써 전기 전도성을 향상시킬 수 있다.

[0092] 일 실시예에 따라서는, 금속 마이크론 입자는 전극의 초기 전도도를 향상시키고, 향상된 초기 전기 전도도는 500 S/cm 내지 10,000 S/cm일 수 있다.

[0094] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0096] [준비예 1] 구리 나노입자 용액

[0097] 디에틸렌글리콜(Diethyleneglycol) 280 mL에 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, 분자량: 58,000) 12 g을 첨가한 후 90 °C에서 30분 간 교반하여 용해시킨다. 교반한 용액을 상온까지 식히고, 차아인산나트륨 1수화물 (Sodium Phosphinate Monohydrate, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 2.35 g을 첨가 후, 교반하며 130°C까지 가열한다. CuSO_4 7g을 투입 후 1시간 동안 130°C에서 교반하며 반응시킨 후, 상온으로 냉각한다. 7000 rpm에서 15 분 동안 원심분리하여 침전물을 얻는다. 침전물은 입자 평균 크기가 90 nm인 구리 나노입자이다.

[0098] 에탄올(EtOH)에 형성된 구리 나노입자를 15 wt% 농도로 분산시켜 구리 나노입자 용액을 제조한다.

[0100] [실시예 1] 전극 (Cu 나노입자: Cu 플레이크: EGaIn 액체금속= 1: 4: 1.25)

[0101] 구리 나노입자 용액 2.635 g과 구리 플레이크 1.60 g을 20 ml 플라스틱 바이알(plastic vial)에 첨가한 후, 내부 초음파를 이용하여 분산시켜준다. 이 용액에 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, 분자량: 360,000)을 에탄올에 10 중량%로 녹인 용액을 2.5 g 첨가한 뒤 분산시킨다. 이후 EGaIn(eutectic gallium and indium) 0.5

g, 에틸렌글리콜(EG) 1.556 g 첨가하고 THINKY 믹서를 이용하여 각 물질이 균일하게 분산되도록 혼합하면 Cu 나노입자, Cu 플레이트, EGaIn 액체금속으로 이루어진 복합 잉크가 제조된다. 복합 잉크를 구성하는 Cu 나노입자, Cu 플레이트 및 EGaIn 액체금속의 중량비는 1: 4: 1.25이다.

[0102] 두께 75 μm 의 폴리이미드(polyimide, PI) 기판에 복합 잉크를 26 μm 두께로 바코팅하고 80℃에서 건조한다.

[0103] 532 nm의 파장을 갖는 레이저로 1.7W의 전력(power) 조건에서 400 mm/sec, 500 mm/sec, 700 mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사한다. 400, 500, 700mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사함으로써 100mm 길이의 샘플을 250, 200, 140 msec의 짧은 시간동안 광소성할 수 있다.

[0105] **[실시예 2] 전극 (Cu 나노입자: Cu 플레이트: EGaIn 액체금속= 1: 4: 3.3)**

[0106] 구리 나노입자 용액 1.976 g과 구리 플레이트 1.20 g을 20 ml 플라스틱 바이알(plastic vial)에 첨가한 후, 내부 초음파를 이용하여 분산시켜준다. 이 용액에 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, 분자량: 360,000)을 에탄올에 10 중량%로 녹인 용액을 2.5 g 첨가한 뒤 분산시킨다. 이후 EGaIn(eutectic gallium and indium) 1 g, 에틸렌글리콜(EG) 1.46 g 첨가하고 THINKY 믹서를 이용하여 각 물질이 균일하게 분산되도록 혼합하면 Cu 나노입자, Cu 플레이트, EGaIn 액체금속으로 이루어진 복합 잉크가 제조된다. 복합 잉크를 구성하는 Cu 나노입자, Cu 플레이트 및 EGaIn 액체금속의 중량비는 1: 4: 3.3이다.

[0107] 두께 75 μm 의 폴리이미드(polyimide, PI) 기판에 제조된 복합 잉크를 26 μm 두께로 바코팅하고 80℃에서 건조한다.

[0108] 532 nm의 파장을 갖는 레이저로 1.7W의 전력(power) 조건에서 400 mm/sec, 500 mm/sec, 700 mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사한다. 400, 500, 700mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사함으로써 100mm 길이의 샘플을 250, 200, 140 msec의 짧은 시간동안 광소성할 수 있다.

[0110] **[비교예 1] 전극 (Cu 나노입자: Cu 플레이트: EGaIn 액체금속= 0: 1: 3)**

[0111] 구리 플레이트 0.62 g을 에탄올 (EtOH)과 함께 20 ml 플라스틱 바이알(plastic vial)에 첨가한 후, 내부 초음파를 이용하여 분산시켜준다. 이 용액에 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, 분자량: 360,000)을 에탄올에 10 중량%로 녹인 용액을 2.5 g 첨가한 뒤 분산시킨다. 이후 EGaIn(eutectic gallium and indium) 1.87 g, 에탄올(EtOH) 2.7 g 첨가하고 THINKY 믹서를 이용하여 각 물질이 균일하게 분산되도록 혼합하면 Cu 플레이트 및 EGaIn 액체금속으로 이루어진 잉크가 제조된다. 비교예 1의 잉크를 구성하는 Cu 플레이트 및 EGaIn 액체금속의 중량비는 1:3이다.

[0112] 두께 75 μm 의 폴리이미드(polyimide, PI) 기판에 제조된 복합 잉크를 26 μm 두께로 바코팅하고 80℃에서 건조한다.

[0113] 532 nm의 파장을 갖는 레이저로 1.7W의 전력(power) 조건에서 400 mm/sec, 500 mm/sec, 600 mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사한다. 400, 500, 600mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사함으로써 100mm 길이의 샘플을 250, 200, 160 msec의 짧은 시간동안 광소성할 수 있다. 스캔속도는 각 공정의 최적화 과정을 통해 설정되었다.

[0115] **[비교예 2] 전극 (Cu 나노입자: Cu 플레이트: EGaIn 액체금속= 1: 0: 4)**

[0116] 구리 나노입자 용액 3.3 g과 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, 분자량: 360,000)을 에탄올에 10 중량%로 녹인 용액 2.5 g을 20 ml 플라스틱 바이알(plastic vial)에 첨가한 후, 분산시켜준다. 이후 EGaIn(eutectic gallium and indium) 2 g과 에탄올(EtOH) 2.9 g을 첨가하고 THINKY 믹서를 이용하여 각 물질이 균일하게 분산되도록 혼합하면 Cu 나노입자 및 EGaIn(Ga-In) 액체금속으로 이루어진 잉크가 제조된다. 비교예 2의 잉크를 구성하는 Cu 나노입자와 EGaIn 액체금속의 중량비는 1:4이다.

[0117] 두께 75 μm 의 폴리이미드(polyimide, PI) 기판에 복합 잉크를 26 μm 두께로 바코팅하고 80℃에서 건조한다.

[0118] 532 nm의 파장을 갖는 레이저로 1.7W의 전력(power) 조건에서 400 mm/sec, 500 mm/sec, 600 mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사한다. 400, 500, 600mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사함으로써 100mm 길이의 샘플을 250,

200, 160 msec의 짧은 시간동안 광소성할 수 있다.

[비교예 3] 전극 (Cu 나노입자: Cu 플레이크: EGaIn 액체금속= 1: 3: 0)

구리 나노입자 용액 4.2 g과 구리 플레이크 1.87 g을 20 ml 플라스틱 바이알(plastic vial)에 첨가한 후, 내부 초음파를 이용하여 분산시켜준다. 이 용액에 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, 분자량: 360,000)을 에탄올에 10 중량%로 녹인 용액을 2.5 g 첨가한 뒤 분산시킨다. THINKY 믹서를 이용하여 각 물질이 균일하게 분산되도록 혼합하면 Cu 나노입자 및 Cu 플레이크로 이루어진 잉크가 제조된다. 비교예 3의 잉크를 구성하는 Cu 나노입자, Cu 플레이크의 중량비는 1:3 이다.

두께 75 μm 의 폴리이미드(polyimide, PI) 기판에 제조된 복합 잉크를 26 μm 두께로 바코팅하고 80℃에서 건조한다.

532 nm의 파장을 갖는 레이저로 1.7W의 전력(power) 조건에서 400 mm/sec, 500 mm/sec, 600 mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사한다. 400, 500, 600mm/sec의 스캔속도로 레이저를 조사함으로써 100mm 길이의 샘플을 250, 200, 160 msec의 짧은 시간동안 광소성할 수 있다.

도 1은 준비예 1의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다. 도 1을 참고하면, 준비예 1로부터 합성된 구리 나노입장의 직경은 약 90nm인 것을 알 수 있다.

[실험예 1] 벤딩 시험(bending test)

벤딩 시험은 굽힘 시험이라고도 하며, 벤딩(굽힘) 모멘트가 작용하였을 때의 변형 저항을 측정하기 위해 수행되었다.

폴리이미드(PI) 필름 위에 잉크를 대면적으로 바코팅하여 액체금속 기반의 복합체를 형성한 후 오븐에 건조하였다. 건조한 후, 복합체를 40 mm(가로) X 20 mm(세로) 크기로 잘라 레이저 공정을 진행하였다. 레이저 공정이 끝난 복합체는 40 mm(가로) X 2 mm(세로) 크기로 자르고 가로의 길이에서 10 mm간격을 두고 실버 에폭시로 복합체 사이에 와이어를 연결하여 벤딩 시험용 샘플을 제작하였다. 그 후, 소스미터 및 벤딩 머신을 이용하여 벤딩상황에서 복합체의 저항 특성을 비교하였다.

도 2는 실시예 1을 사용하여 30 사이클(cycle) 동안 벤딩 시험을 수행한 결과이다.

도 3는 실시예 2를 사용하여 30 사이클(cycle) 동안 벤딩 시험을 수행한 결과이다.

도 4는 비교예 2를 사용하여 30 사이클(cycle) 동안 벤딩 시험을 수행한 결과이다.

금속 나노입자와 금속 마이크론 입자만으로 복합 잉크를 제조하면 벤딩 시 인가되는 인장 응력에 의해 전극이 손상되어 전도성을 잃어버린다. 액체금속을 추가로 포함하는 복합 잉크는 벤딩 시 전기 전도성이 유지되며, 이는 액체금속의 액체적 특성으로 인하여 벤딩 시 인가되는 인장 응력에 의해서 전극이 손상되지 않기 때문이다. 즉, 액체금속으로 인해 유연하고 인장 특성이 있는 전극을 제조할 수 있다.

벤딩 시험 수행 결과를 아래 표로 정리하여 나타내었다.

표 1

스캔 속도에 따른 초기 전기 전도도

	400 mm/sec	500 mm/sec	600 mm/sec	700 mm/sec
실시예 1	5,500 S/cm	3,600 S/cm	-	2,600 S/cm

실시예 2	2,329 S/cm	1,550 S/cm	-	771 Ω /cm
비교예 1	전도성 발현되지 않음			
비교예 2	1,043 S/cm	847 S/cm	755 S/cm	-
비교예 3	15,000 S/cm	8,000 S/cm	4,200 S/cm	-

[0140] 표 1을 참고하면, 실시예 1 및 실시예 2에서 스캔 속도가 느릴수록 레이저에 의한 열처리 효과가 증대되기 때문에 전기 전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 전도성이 높은 금속 마이크론 입자의 비율이 높을수록 (비교예 2 < 실시예 2 < 실시예 1) 전기 전도도가 증가한다.

[0141] 금속 나노입자가 첨가되지 않은 경우 (비교예 1), 광 에너지 흡수 및 열 발생이 불가하기 때문에 전도성이 발현되지 않는다. 액체금속이 첨가되지 않은 경우 (비교예 3), 고체상으로만 금속 전극이 구성되기 때문에 높은 전도성을 가지지만, 표 2를 참고하면 벤딩 시 전도성이 없어지는 한계점이 있고, 이는 액체 상의 부재로 인해 유연성 및 연신 특성이 부족하기 때문이다.

표 2

[0143] 스캔 속도에 따른 R/R_0 (저항 변화율)

	400 mm/sec	500 mm/sec	600 mm/sec	700 mm/sec
실시예 1	1.42	1.64	-	1.67
실시예 2	1.25	1.32	-	1.52
비교예 2	1.12	1.21	1.25	-
비교예 3	저항 측정 불가			

[0145] 저항 변화율(R/R_0)은 초기 저항(R_0)에 대한 저항(R) 값이다.

[0146] 표 2를 참고하면, 실시예 1 및 실시예 2에서 스캔 속도가 느릴수록 레이저에 의한 열처리 효과가 증대되기 때문에 저항 변화율도 감소하는 것을 확인할 수 있다. 한편, 금속 마이크론 입자의 비율이 높을수록 (비교예 2 < 실시예 2 < 실시예 1) 저항 변화율이 증가한다.

[0148] 실시예 1에 사용된 복합 잉크는 Cu 나노입자: Cu 플레이크: EGaIn 액체금속= 1: 4: 1.25로, 금속 마이크론 입자의 비율은 전체 중량 대비 64 %, 액체금속의 비율이 전체 중량 대비 20 %이다.

[0149] 실시예 2에 사용된 복합 잉크는 Cu 나노입자: Cu 플레이크: EGaIn 액체금속=1: 4: 3.3로, 금속 마이크론 입자의 비율은 전체 중량 대비 약 48.2 %, 액체금속의 비율이 전체 중량 대비 약 40 %이다.

[0150] 비교예 2에 사용된 복합 잉크는 Cu 나노입자: EGaIn 액체금속= 1: 4로, 금속 마이크론 입자의 비율은 전체 중량 대비 0 %, 액체금속의 비율이 전체 중량 대비 80 %이다.

[0151] 표 1 및 표 2를 참고하면, 금속 마이크론 입자의 비율이 증가할수록 전기 전도도는 증가하지만 저항 변화율도 증가하고, 액체금속의 비율이 증가할수록 전기 전도도는 감소하지만, 저항 변화율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 금속 마이크론 입자 및 액체금속의 잉크 조성물 비율을 조절하여 전기 전도도 및 저항 변화율을 제어할 수 있다.

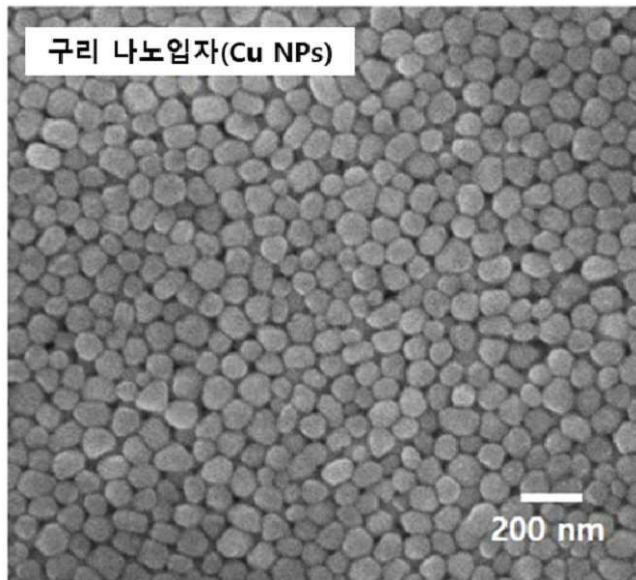
[0153] 본 발명의 실시예를 통해 액체금속을 기반으로 하는 복합 잉크를 사용하여 제조한 전극은 30회의 벤딩(bending)을 거쳐도 저항 변화율(R/R_0)이 1.0배 내지 1.5배로 유지되기 때문에 유연(flexible) 전극 또는 연신(stretchable) 전극으로 사용할 수 있다.

[0155] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는

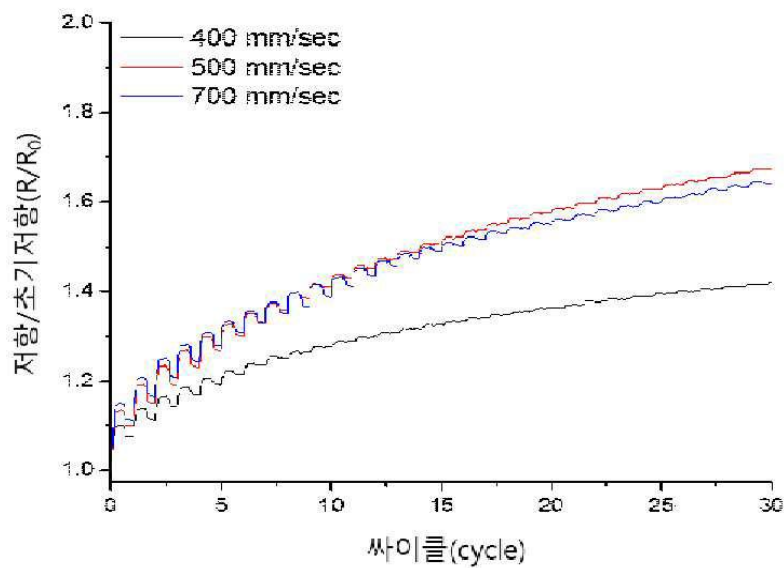
것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

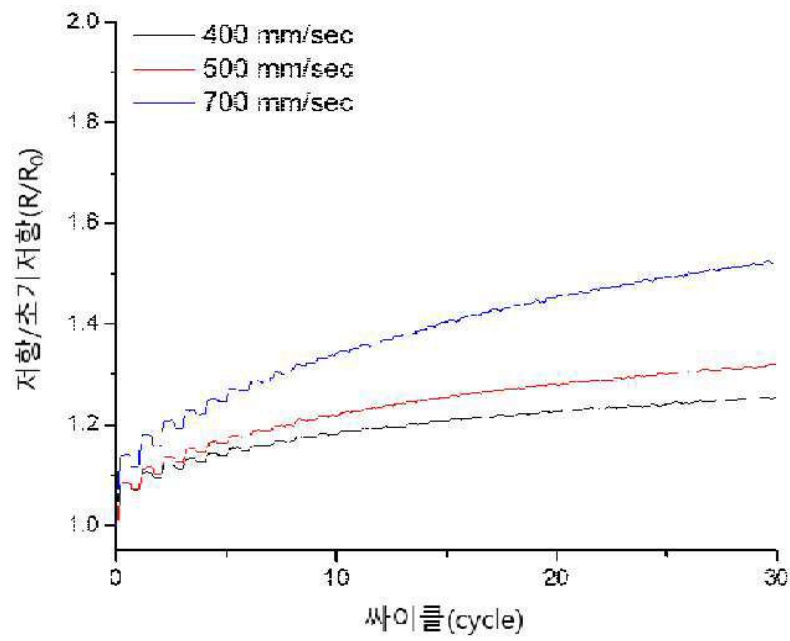
도면1



도면2



도면3



도면4

