



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0024494
(43) 공개일자 2020년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 13/008 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 13/008 (2013.01)
H01B 1/127 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0101243
(22) 출원일자 2018년08월28일
심사청구일자 2018년08월28일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
하정숙
서울특별시 강남구 언주로30길 21, A동 3102호(도곡동, 아카데미스위트)
이진호
서울특별시 양천구 신목로2길 11, 105동 1708호 (신정동, 청구아파트)
정유라
서울특별시 종로구 사직로8길 4, 103동 905호 (광화문풍림스페이스본아파트)
(74) 대리인
백두진, 김정연, 강일신

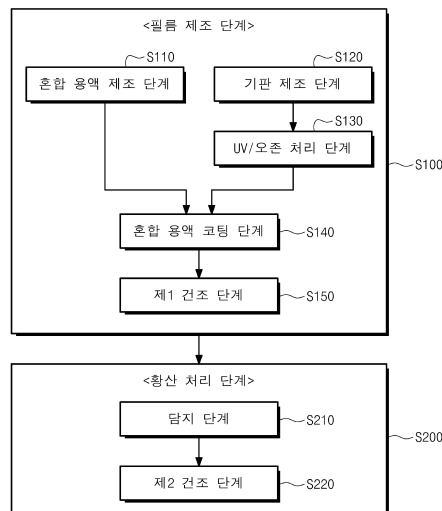
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 PEDOT:PSS 및 P123이 혼합된 재질의 신축성 투명 전극 및 이를 제조하는 투명 전극 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 투명 전극 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시 예에 따른 투명 전극 제조 방법은, PEDOT:PSS 및 P123(Poly(ethylene glycol)₂₀-block-poly(propylene glycol)₇₀-block-poly(ethylene glycol)₂₀)을 혼합하여 필름을 제조하는 필름 제조 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 13/0016 (2013.01)

H01B 5/14 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A2A1A05004935

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 후속연구지원(도전)

연구과제명 Power dressing을 위한 슈퍼커패시터가 내장된 3차원 스트레처블 소자 공정 기술

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

PEDOT:PSS 및 P123(Poly(ethylene glycol)₂₀-block-poly(propylene glycol)₇₀-block-poly(ethylene glycol)₂₀)을 혼합하여 필름을 제조하는 필름 제조 단계를 포함하는 투명 전극 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 필름 제조 단계에서 제조된 필름을 황산(H₂SO₄) 용액으로 처리하는 황산 처리 단계를 더 포함하는 투명 전극 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 필름 제조 단계는,

PEDOT:PSS 및 P123이 혼합된 혼합 용액을 제조하는 혼합 용액 제조 단계와;

이 후, 상기 혼합 용액을 기판 상에 코팅하는 혼합 용액 코팅 단계를 포함하는 투명 전극 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 기판은 SEBS(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene) 기판으로 제공되는 투명 전극 제조 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 혼합 용액 제조 단계에서 상기 P123은 상기 PEDOT:PSS에 5 내지 25 wt.% 비율로 첨가되는 투명 전극 제조 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 필름 제조 단계는, 상기 혼합 용액 코팅 단계 이전에 상기 기판을 제조하는 기판 제조 단계를 더 포함하되,

상기 기판 제조 단계는,

SEBS를 톨루엔(Toluene)에 용해시킨 SEBS 용액을 유리 기판 상에 코팅시키는 SEBS 용액 코팅 단계와;

이 후, 상기 SEBS 용액이 코팅된 유리 기판을 가열하여 열처리하는 열처리 단계를 포함하는 투명 전극 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 SEBS 용액 코팅 단계에서는 상기 유리 기판을 회전시키고, 회전되는 상기 유리 기판 상에 상기 SEBS 용액을 공급하여 스핀 코팅을 수행하는 투명 전극 제조 방법.

청구항 8

제 3 항에 있어서,
상기 혼합 용액 제조 단계는,
PEDOT:PSS 및 P123을 혼합하는 혼합 단계와;
상기 혼합 단계에서 혼합된 용액을 냉각시키는 냉각 단계를 포함하는 투명 전극 제조 방법.

청구항 9

제 4 에 있어서,
상기 필름 제조 단계는, 상기 SEBS 기판을 UV/오존 처리하는 UV/오존 처리 단계를 더 포함하되,
상기 UV/오존 처리 단계는 상기 기판 제조 단계 및 상기 혼합 용액 코팅 단계의 사이에 수행되는 투명 전극 제조 방법.

청구항 10

제 3 항에 있어서,
상기 혼합 용액 코팅 단계에서는, 상기 기판을 회전시키고, 회전되는 상기 기판 상에 상기 혼합 용액을 공급하여 스핀 코팅을 수행하는 투명 전극 제조 방법.

청구항 11

제 3 항에 있어서,
상기 필름 제조 단계는, 상기 혼합 용액 코팅 단계가 완료된 상기 필름을 건조시키는 제1 건조 단계를 더 포함하는 투명 전극 제조 방법.

청구항 12

제 2 항에 있어서,
상기 황산 처리 단계는,
상기 필름을 황산에 일정시간 동안 담지시키는 담지 단계와;
상기 담지 단계가 완료된 상기 필름을 건조시키는 제2 건조 단계를 포함하는 투명 전극 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 하나의 방법에 의해 제조되는 투명 전극.

청구항 14

PEDOT:PSS 및 P123이 혼합된 재질로 제공된 필름을 포함하되,
상기 필름은 황산 용액에 의해 처리된 투명 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 PEDOT:PSS 및 P123이 혼합된 재질의 투명 전극 및 이를 제조하는 투명 전극 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어, 헬스케어에 대한 관심이 증가함에 딸, 신체의 다양한 변화를 감지할 수 있는 디바이스에 대한 요구가 증가하고 있다. 이에 따라 스트레인(Strain), 온도(Temperature), 압력(Pressure) 및 바이오 센서(Biosensor) 등 다양한 센서 제작에 필요한 신축성 전자 장치(Stretchable Electronics)의 발전이 이루어지게

되었고, 사람과 기계 간의 연결이 더욱 긴밀해졌다. 다양한 종류의 센서를 통하여 사용자의 상태를 진단을 하기 위한 시도가 이루어졌고, 이러한 센서들은 주로 사람의 몸에 부착하여 변화를 측정하기 때문에 다양한 종류의 센서가 집적된 센서 집합체와 전원 공급장치, 그리고 사용자에게 신호를 전송하는 기능을 갖춘 피부 부착형 디바이스가 필요하게 되었다. 이러한 피부 부착형 디바이스에서 필수적으로 요구되는 것이 반복되는 변형에도 저항변화가 없는 전극의 개발이다. 이는 몸의 굴곡진 부분이나 관절 부위에서의 장치의 안정적인 동작을 보장할 수 있기 때문이다. 더 나아가 이러한 전극을 투명하게 제작할 경우, 투명한 피부 부착형 장치의 제작을 통해 사용자에게 심미적 만족감을 제공할 수 있다. 현재, 신축성 투명전극을 제작하기 위해서 다양한 물질들이 사용되고 있다. 그 중에서도 특히 PEDOT:PSS는 가장 널리 상용화 된 전도성 고분자로 전도성 고분자인 PEDOT을 수용성 고분자인 PSS를 통해 수용액으로 제작하여 간단한 코팅 공정을 통해서도 전기 전도성을 가지는 필름을 제작할 수 있고, 그 투명도가 높아 투명한 변형센서, 히터, 태양전지, 그리고 발광소자에 널리 사용되어진다. 그러나 PEDOT:PSS만으로 제공된 필름으로는 그 전기 전도성이 매우 낮고 (10 S/cm 미만), 신축성이 매우 낮아(6% 미만) 그대로 사용하기에는 한계가 있다.

[0003] 따라서, 종래에는 PEDOT:PSS의 전기전도성을 향상시키기 위해 다양한 첨가제를 첨가하거나, PEDOT:PSS 필름 제작 후 알코올 등의 다양한 용액으로 처리하여 PEDOT:PSS 필름의 구조 및 조성을 변경시키는 방법이 사용되어 왔다.

[0004] 그러나, PEDOT:PSS 필름 제조시, 종래의 첨가제를 첨가하는 경우 스트레인에 따른 저항 변화는 감소하나 전기전도성의 증가 폭이 작았으며(일반적으로 1000 S/cm 이하), 제조된 PEDOT:PSS 필름에 상기 용액 처리를 수행하는 경우 전기전도성의 증가폭은 크나, PSS의 소실 및 PEDOT의 결정화로 인해 신축성이 급격히 감소하며, 스트레인에 따른 저항 변화가 급격히 증가하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 신축성을 증대시킬 수 있는 투명 전극 및 이를 제조하는 투명 전극 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 또한, 본 발명은 전기전도성을 개선시킬 수 있는 투명 전극 및 이를 제조하는 투명 전극 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0007] 또한, 본 발명은 스트레인에 대한 저항 변화를 감소시킬 수 있는 투명 전극 및 이를 제조하는 투명 전극 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 여기에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 투명 전극 제조 방법을 제공한다. 일 실시 예에 따르면, 투명 전극 제조 방법은, PEDOT:PSS 및 P123(Poly(ethylene glycol)₂₀-block-poly(propylene glycol)₇₀-block-poly(ethylene glycol)₂₀)을 혼합하여 필름을 제조하는 필름 제조 단계를 포함한다.

[0010] 상기 필름 제조 단계에서 제조된 필름을 황산(H₂SO₄) 용액으로 처리하는 황산 처리 단계를 더 포함할 수 있다.

[0011] 상기 필름 제조 단계는, PEDOT:PSS 및 P123이 혼합된 혼합 용액을 제조하는 혼합 용액 제조 단계와; 이 후, 상기 혼합 용액을 기판 상에 코팅하는 혼합 용액 코팅 단계를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 기판은 SEBS(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene) 기판으로 제공될 수 있다.

[0013] 상기 혼합 용액 제조 단계에서 상기 P123은 상기 PEDOT:PSS에 5 내지 25 wt.% 비율로 첨가될 수 있다.

[0014] 상기 필름 제조 단계는, 상기 혼합 용액 코팅 단계 이전에 상기 기판을 제조하는 기판 제조 단계를 더 포함하되, 상기 기판 제조 단계는, SEBS를 톨루엔(Toluene)에 용해시킨 SEBS 용액을 유리 기판 상에 코팅시키는 SEBS 용액 코팅 단계와; 이 후, 상기 SEBS 용액이 코팅된 유리 기판을 가열하여 열처리하는 열처리 단계를 포함할 수 있다.

- [0015] 상기 SEBS 용액 코팅 단계에서는 상기 유리 기판을 회전시키고, 회전되는 상기 유리 기판 상에 상기 SEBS 용액을 공급하여 스핀 코팅을 수행할 수 있다.
- [0016] 상기 혼합 용액 제조 단계는, PEDOT:PSS 및 P123을 혼합하는 혼합 단계와; 상기 혼합 단계에서 혼합된 용액을 냉각시키는 냉각 단계를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 필름 제조 단계는, 상기 SEBS 기판을 UV/오존 처리하는 UV/오존 처리 단계를 더 포함하되, 상기 UV/오존 처리 단계는 상기 기판 제조 단계 및 상기 혼합 용액 코팅 단계의 사이에 수행된다.
- [0018] 상기 혼합 용액 코팅 단계에서는, 상기 기판을 회전시키고, 회전되는 상기 기판 상에 상기 혼합 용액을 공급하여 스핀 코팅을 수행할 수 있다.
- [0019] 상기 필름 제조 단계는, 상기 혼합 용액 코팅 단계가 완료된 상기 필름을 건조시키는 제1 건조 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 황산 처리 단계는, 상기 필름을 황산에 일정시간 동안 담지시키는 담지 단계와; 상기 담지 단계가 완료된 상기 필름을 건조시키는 제2 건조 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상술한 투명 전극 제조 방법에 의해 제조되는 투명 전극을 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은 투명 전극을 제공한다. 일 실시 예에 따르면, 투명 전극은, PEDOT:PSS 및 P123이 혼합된 재질로 제공된 필름을 포함하되, 상기 필름은 황산 용액에 의해 처리된다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 일 실시 예에 따른 투명 전극 제조 방법에 의해 제조되는 투명 전극은 신축성을 증대시킬 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따른 투명 전극 제조 방법에 의해 제조되는 투명 전극은 전기전도성을 개선시킬 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따른 투명 전극 제조 방법에 의해 제조되는 투명 전극은 스트레인에 대한 저항 변화를 감소시킬 수 있다.
- [0026] 본 발명의 실시 예에 따른 투명 전극 제조 방법에 의해 제조되는 투명 전극은 스트레인에 대한 저항 변화를 감소시키고, 전기전도성을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 투명 전극 제조 방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 도 1의 투명 전극 제조 방법을 간략히 나타낸 도면이다.
- 도 3은 도 1의 혼합 용액 제조 단계를 나타낸 순서도이다.
- 도 4는 도 1의 기판 제조 단계를 나타낸 순서도이다.
- 도 5의 a는 도 1의 투명 전극 제조 방법에서 스핀 코팅에 의해 제조되는 필름을 간략히 나타낸 모식도, 도 1의 투명 전극 제조 방법에 의해 제조된 투명 전극의 사진 그리고, PEDOT:PSS 및 P123의 분자구조를 나타낸 도면이다.
- 도 5의 b는 P123의 혼합 및 황산에 의한 처리가 수행되지 않은 경우, 20 wt.%의 P123이 혼합된 경우 그리고 20 wt.20%의 P123이 혼합되고 황산에 의해 처리된 경우의 PEDOT:PSS의 투명도를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 P123의 혼합 및 황산 처리 여부에 따른 PEDOT:PSS의 AFM(Atomic Force Microscopy) 이미지이다.
- 도 7은 P123의 혼합과 황산 처리가 PEDOT:PSS의 전기전도성을 향상시키는 메커니즘을 확인하기 위한 FTIR(Fourier-transform infrared spectroscopy) 스펙트럼 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 데이터이다.
- 도 8은 도면 2는 P123이 혼합된 비율이 서로 상이한 PEDOT:PSS 용액으로 제작한 전극의 황산 처리 단계 전 후 전기전도성과 안정화 이후 스트레인에 따른 저항의 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 황산 처리 전후 P123 및 PEDOT:PSS의 혼합용액으로 제작된 투명 전극에 40% 스트레인을 가하며 스트레칭

(Stretching)과 릴리징(Releasing)을 반복하였을 때의 저항변화를 나타낸 그래프이다.

도 10은 도 1의 투명 전극 제조 방법에 의해 제조된 전극의 저항 변화가 작다는 것을 LED로 시각화하고, 이를 이용하여 제작한 신축성 투명 터치 센서를 나타낸 도면이다.

도 11은 담지 단계에서 황산에 담지되는 시간에 따라 전기전도성 및 스트레인에 따른 저항 변화가 어떻게 변하는지 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.
- [0029] 본 발명의 일 실시 예에 따른 투명 전극은 PEDOT:PSS 및 삼블럭 공중합체의 하나인 고분자성 계면활성제 P123(Pluronic[®] P123, Poly(ethylene glycol)₂₀-block-poly(propylene glycol)₇₀-block-poly(ethylene glycol)₂₀)이 혼합된 재질로 제공된 필름(10)을 포함한다. 예를 들면, 투명 전극은 필름(10)으로 제공될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 필름(10)은 황산 용액에 의해 처리된다. PEDOT:PSS에 P123이 첨가됨으로 인해, P123이 첨가되지 않은 PEDOT:PSS에 비해 전기전도성은 향상되되, 황산 처리 후에도 신축성이 급격히 감소하는 것을 방지하고, 스트레인(Strain)에 따른 저항 변화를 감소시키는 효과를 가질 수 있다.
- [0030] 이하, 상술한 투명 전극을 제조하는 본 발명의 일 실시 예에 따른 투명 전극 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 투명 전극 제조 방법을 나타낸 순서도이다. 도 2는 도 1의 투명 전극 제조 방법을 간략히 나타낸 도면이다. 도 1 및 도 2를 참조하면, 투명 전극 제조 방법은 필름 제조 단계(S100) 및 황산 처리 단계(S200)를 포함한다.
- [0032] 필름 제조 단계(S100)에서는 PEDOT:PSS 및 P123을 혼합하여 필름(10)을 제조한다. 일 실시 예에 따르면, 필름 제조 단계(S100)는 혼합 용액 제조 단계(S110) 및 기관 제조 단계(S120), UV/오존 처리 단계(S130), 혼합 용액 코팅 단계(S140) 및 제1 건조 단계(S150)를 포함한다.
- [0033] 도 3은 도 1의 혼합 용액 제조 단계(S110)를 나타낸 순서도이다. 도 2 및 도 3을 참조하면, 혼합 용액 제조 단계(S110)에서는 PEDOT:PSS 및 P123이 혼합된 혼합 용액(11)을 제조한다. 일 실시 예에 따르면, 혼합 용액 제조 단계(S110)는 혼합 단계(S111) 및 냉각 단계(S112)를 포함한다.
- [0034] 혼합 단계(S111)에서는 PEDOT:PSS 및 P123을 혼합한다. P123은 PEDOT:PSS 용액에 필요에 따라 요구되는 전기 전도도, 신축성 및 스트레인(Strain)에 따른 저항 변화 정도를 고려하여 다양한 농도로 혼합될 수 있다. P123이 5 wt.% 미만으로 첨가되는 경우, 후술될 황산 처리 단계(S200) 이후, 스트레인에 따른 저항 변화가 P123이 5 wt.% 이상으로 첨가되는 경우에 비해 크게 발생된다. 이에 대해서는 추후 상세히 설명한다. 또한, P123이 25 wt.%를 초과하여 첨가되는 경우, 혼합 용액(11)이 과도한 점성을 가지게 되어, 스핀 코팅이 어려운 문제점을 가질 수 있다. 따라서, P123은 PEDOT:PSS에 5 내지 25 wt.%로 첨가될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 혼합 단계(S111)에서는 PEDOT:PSS 용액에 P123을 20wt.% 농도를 가지도록 첨가하고, 800rpm으로 교반하여 혼합한다.
- [0035] 냉각 단계(S112)에서는 혼합 단계(S111)에서 혼합된 혼합 용액(11)을 냉각시킨다. 일 실시 예에 따르면, 냉각 단계(S112)에서는 혼합 단계(S111)에서 혼합된 혼합 용액(11)을 5℃로 냉각한다.
- [0036] 도 4는 도 1의 기관 제조 단계(S120)를 나타낸 순서도이다. 도 2 및 도 4를 참조하면, 기관 제조 단계(S120)에서는 아래에서 설명될 혼합 용액 코팅 단계(S140) 이전에 기관(20)을 제조한다. 일 실시 예에 따르면, 기관 제조 단계(S120)에서는 SEBS(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene) 재질의 기관을 제조할 수 있다. 예를 들면, 기관 제조 단계(S120)는 SEBS 용액 코팅 단계(S121) 및 열처리 단계(S122)를 포함한다.
- [0037] SEBS 용액 코팅 단계(S121)에서는 톨루엔(Toluene) 1 ml에 SEBS 200 mg를 80℃에서 교반하여 용해시킨 SEBS 용액을 유리 기관(30) 상에 코팅시킨다. 일 실시 예에 따르면, 유리 기관(30)을 300rpm으로 회전시키고, 상기 SEBS 용액을 회전되는 유리 기관(30) 상에 공급하여 3분간 스핀 코팅을 수행한다. 이와 달리, SEBS 용액의 농도, 유리 기관(30)의 회전 속도 및 스핀 코팅 수행 시간은 필요에 따라 상이할 수 있다. 예를 들면, 유리 기관(30)은 1000rpm으로 회전시키고, 스핀 코팅은 1분간 수행될 수 있다. 회전 속도가 높을수록 원심력이 증가하

여 SEBS 용액이 유리 기판 상에 확산되는 시간을 단축시킬 수 있다. 이와 달리, 회전 속도가 낮을수록 SEBS 용액이 유리 기판 상에 확산되는 정도가 감소되어 코팅되는 두께를 두껍게할 수 있다. 따라서, 1000rpm으로 회전시켜 스핀 코팅을 수행하는 경우 300rpm으로 회전시키는 경우에 비해 코팅 시간을 단축시킬 수 있다. 그리고, 300rpm으로 회전시켜 스핀 코팅을 수행하는 경우 1000rpm으로 회전시키는 경우에 비해 두껍게 코팅할 수 있으므로, 1000rpm으로 코팅한 경우에 비해 형성된 SEBS 기판을 파지하기가 용이하다.

- [0038] 유리 기판(30)은 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 으로 제공될 수 있다. 유리 기판(30)은 아세톤(Acetone), 탈이온수(DI water), 에탄올 및 이소프로판올(Isopropanol)로 세척된 상태로 제공될 수 있다.
- [0039] 열처리 단계(S122)에서는 SEBS 용액 코팅 단계(S121)에서 SEBS 용액이 코팅된 유리 기판(30)을 가열하여 열처리한다. 일 실시 예에 따르면, SEBS 용액 코팅 단계(S121)에서 SEBS 용액이 코팅된 유리 기판(30)은 80℃에서 30분간 열처리된다.
- [0040] 다시 도 1 및 도 2를 참조하면, UV/오존 처리 단계(S130)에서는 아래에서 설명될 혼합 용액 코팅 단계(S140) 이전에 기판 제조 단계(S120)에서 제조된 SEBS 기판(20)을 UV/오존 처리한다. 일 실시 예에 따르면, UV/오존 처리 단계(S130)는 30초 동안 수행될 수 있다.
- [0041] 상술한 바와 같이, 기판(20)이 스티렌(styrene) 계열의 SEBS 재료로 제공됨으로써, 황산에 의한 기판(20)의 손상을 방지할 수 있다. 따라서, 필름 제조 단계(S100) 후 필름(10)을 별도의 기판으로 전이하는 과정 없이, 황산 처리 단계(S200)를 수행할 수 있다.
- [0042] 혼합 용액 코팅 단계(S140)에서는 혼합 용액 제조 단계(S110)에서 혼합된 혼합 용액(11)을 기판(20) 상에 코팅한다. 일 실시 예에 따르면, 기판은 기판 제조 단계(S120)에서 제조된 SEBS(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene) 재료로 제공될 수 있다. 예를 들면, 혼합 용액 코팅 단계(S140)에서는 UV/오존 처리 단계(S130)가 완료된 SEBS 기판(20)을 2000rpm으로 회전시키고, 회전되는 SEBS 기판(20) 상에 혼합 용액(11)을 공급하여 1분 동안 스핀 코팅을 수행할 수 있다.
- [0043] 제1 건조 단계(S150)에서는 혼합 용액 코팅 단계(S140)가 완료된 SEBS 기판(20)을 건조시킨다. 일 실시 예에 따르면, 제1 건조 단계(S150)에서는 혼합 용액 코팅 단계(S140)가 완료된 SEBS 기판(20)을 120℃의 온도에서 15분간 가열하여 건조시킨다.
- [0044] 황산 처리 단계(S200)에서는 필름 제조 단계(S100)에서 제조된 필름(10)을 황산(H_2SO_4) 용액으로 처리한다. 일 실시 예에 따르면, 황산 처리 단계(S200)는 담지 단계(S210) 및 제2 건조 단계(S220)를 포함한다.
- [0045] 담지 단계(S210)에서는 필름 제조 단계(S100)에서 제조된 필름(10)을 황산에 일정시간 동안 담지시킨다. 일 실시 예에 따르면, 담지 단계(S210)에서는 필름 제조 단계(S100)에서 제조된 필름(10)을 98% 농도의 황산에 1분간 담지시킨다. 이 경우, 필름(10)은 필름 제조 단계(S100)에서 코팅된 SEBS 기판(20) 및 유리 기판(30)과 분리되지 않은 상태로 황산에 담지시킬 수 있다. 이와 달리, 필름(10)이 황산에 담지되는 시간은 요구되는 전기전도성 및 스트레인에 따른 저항 변화에 따라 다르게 설정할 수 있다. 이와 관련해서는 도 11을 참조하여 후술한다.
- [0046] 제2 건조 단계(S220)에서는 담지 단계(S210)가 완료된 필름(10)을 건조시킨다. 일 실시 예에 따르면, 담지 단계(S210)가 수행된 필름(10)은 탈이온수(DI water)에 의해 세척된 후, 90℃에서 10분간 건조될 수 있다. 이 경우, 필름(10)은 담지 단계(S210)에서와 마찬가지로 코팅된 SEBS 기판(20) 및 유리 기판(30)과 분리되지 않은 상태로 세척 및 건조될 수 있다.
- [0047] 상술한 투명 전극 제조 방법에 대한 설명에서 제시된 혼합 비율, 온도 및 회전 속도 등의 제시된 수치는 예시로서, 필요에 따라 상이하게 설정될 수 있다.
- [0048] 도 5의 a는 도 1의 투명 전극 제조 방법에서 스핀 코팅에 의해 제조되는 필름(10)을 간략히 나타낸 모식도, 도 1의 투명 전극 제조 방법에 의해 제조된 투명 전극(10)의 사진 그리고, PEDOT:PSS 및 P123의 분자구조를 나타낸 도면이다. 도 5의 b는 P123의 혼합 및 황산에 의한 처리가 수행되지 않은 경우, 20 wt.%의 P123이 혼합된 경우 그리고 20 wt.20%의 P123이 혼합되고 황산에 의해 처리된 경우의 PEDOT:PSS의 투명도를 나타낸 그래프이다. 도 6은 P123의 혼합 및 황산 처리 여부에 따른 PEDOT:PSS의 AFM(Atomic Force Microscopy) 이미지이다. 도 7은 P123의 혼합과 황산 처리가 PEDOT:PSS의 전기전도성을 향상시키는 메커니즘을 확인하기 위한 FTIR(Fourier-transform infrared spectroscopy) 스펙트럼 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 데이터이다.
- [0049] 도 7의 a 및 b는 P123과 황산의 반응을 확인하기 위한 FTIR 스펙트럼이다. 도 5의 a 그리고 도 7의 a 및 b를

참조하면, 도 7의 b에서 표시한 1375 cm^{-1} 은 -OH 평면상 밴딩(in-plane bending)을 의미하며, 황산으로 처리하면 이 피크(Peak)의 높이가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 P123과 황산이 반응하여 P123 양 말단의 -OH기가 줄어드는 것을 예측할 수 있다.

[0050] 도 7의 c 및 d는 PEDOT과 PSS간 비율을 확인하기 위한 XPS 데이터이다. 도 5의 a, 도 6 그리고 도 7의 c 및 d를 참조하면, 황산 처리 전후의 P123이 혼합되지 않은 PEDOT:PSS와 황산처리한 P123가 혼합된 PEDOT:PSS에 대하여 XPS data를 얻었으며, 이를 도 7의 c에 나타내었다. 도 7의 c에서 노란색과 연두색으로 표시된 부분은 각각 PSS와 PEDOT의 S(2p)(: 황(Sulfur)의 2P 오비탈) 피크(Peak)이며 각 피크의 면적을 통해 PSS 대비 PEDOT의 비율을 계산하여 도 7의 d에 나타내었다. 이를 통하여 P123이 혼합되지 않은 PEDOT:PSS의 경우 황산처리, 즉, 상술한 황산 처리 단계(S210)와 같이 황산에 담지하거나 황산을 공급한 후, 세정 및 건조 공정을 수행하는 과정을 거치면 PSS에 대한 PEDOT의 비율이 급격히 증가하지만, P123을 첨가한 PEDOT:PSS의 경우 황산을 처리해도 P123이 혼합되지 않은 PEDOT:PSS와 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있다. 이는 도 6에서의 AFM 이미지에서 P123 및 PEDOT:PSS의 혼합 용액에 황산을 처리한 것이 PEDOT:PSS에 황산을 처리한 것 보다 더 큰 PSS 갭(Gap)을 가지는 것이 PSS의 절대량이 더 많기 때문이라는 것을 확인할 수 있다.

[0051] 도 7의 e는 도 6 및 도 7의 a 내지 d를 통하여 가능할 것으로 예상되는 메커니즘을 도식화한 도면이다. 도 7의 e를 참조하면, 상술한 도 7의 a 내지 d의 데이터를 고려하면, P123을 가하게 되면 이온성 상호작용(Ionic interaction)으로 연결되어있던 PEDOT과 PSS가 PSS와 P123간 수소결합으로 인해 분리되고, PEDOT끼리 뭉쳐 전기적 채널을 형성할 수 있게 되며, 여기에 황산을 가하게 되면 P123이 탈수축합반응을 통하여 서로 연결되고, 이것이 PEDOT과 엉기면서 더 큰 PEDOT core를 형성하게 될 것으로 예상합니다. 또한 이렇게 탈수축합반응을 통해서 연결된 P123은 황산 처리 이후 탈이온수로 황산 잔여물을 씻어낼 때 수용성 고분자인 PSS가 물에 녹는 것을 방해하여 P123이 첨가되지 않은 PEDOT:PSS에 황산 후처리 공정을 한 것 보다 더 높은 PSS 비율을 가지게 하는 것으로 추정된다. 이를 통하여 P123이 첨가되고 황산 처리된 PEDOT:PSS 필름(10)으로 제작된 전극은 기존의 P123이 첨가되지 않은 PEDOT:PSS에 황산을 처리한 전극에 비해 스트레인(Strain)에 의한 저항 변화가 적을 수 있다.

[0052] 도 5의 b는 자외선-가시광선 스펙트럼(UV-VIS spectrum)으로서 가시광선 영역대의 광 투과도를 나타낸다. 일반적으로 사용되는 투명도의 척도인 550 nm에서 P123첨가되지 않고, 황산처리가 수행되지 않은 PEDOT:PSS만 코팅한 전극은 91%의 광 투과도를 나타내며, P123을 첨가한 경우 황산 처리 전, 후에 모두 89%의 광 투과도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한 각 전극의 투명도를 확인하기 위해 각 전극을 글씨(Surface Nano Fabrication Lab)가 찍힌 종이 위에 두고 찍은 사진을 참고하면 P123을 첨가한 경우 황산 처리 전, 후에 모두 높은 광투과도를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0053] 도 6을 참조하면, P123의 첨가와 황산 처리가 PEDOT:PSS의 전기전도성을 향상시키는 메커니즘을 확인할 수 있다. 도 6의 AFM의 상(Phase) 이미지에서 밝게 나타나는 부분은 전기전도성을 가지는 PEDOT 코어(Core)이며, 어둡게 나타나는 부분은 전기전도성이 없는 PSS와 P123을 의미한다.

[0054] P123이 첨가되지 않은 PEDOT:PSS에 황산 처리 단계(S200)의 수행 전 후의 상 이미지 (도 6의 a 및 b)를 비교해 보면, 황산 처리 과정에서 PEDOT 코어의 크기가 증가하고, PSS의 비율이 줄어든 것을 확인할 수 있다. 이 경우, 전기전도성이 낮은 PSS의 비율이 감소하여 전기전도성은 급격히 높아질 수 있으나, PSS의 과도한 소실 및 PEDOT의 결정화로 인해 스트레인에 따른 저항 변화가 급격히 증가할 수 있음을 알 수 있다.

[0055] P123을 혼합하기 전 후의 상 이미지 (도 6의 a 및 c)를 비교해 보면, PEDOT 코어와 PSS가 P123을 혼합한 이후에 더 잘 분리되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0056] P123 혼합 여부에 따른 황산 처리 이후의 PEDOT:PSS AFM 상 이미지(도 6의 b 및 d)를 비교해 보면, P123에 의해 탈이온수에 의한 PSS의 소실이 감소되어, 비록, PSS로 인한 PEDOT 코어 간 갭(Gap)이 더 증가하여 P123을 혼합한 PEDOT:PSS 용액으로 제작한 전극에 황산 처리한 것이 PEDOT:PSS만으로 제작한 전극에 황산 처리한 것 보다 더 낮은 전기전도성을 가질 수 있으나, PSS의 소실이 감소하고, P123을 혼합한 PEDOT:PSS에 황산 처리한 경우가 더 큰 PEDOT 코어를 가지므로 P123을 혼합하는 경우 황산 처리시 혼합하지 않은 경우에 비해 전기전도성이 과도하게 낮아지지 않으면서, 스트레인에 따른 저항 변화를 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0057] 도 8은 도면 2는 P123이 혼합된 비율이 서로 상이한 PEDOT:PSS 용액으로 제작한 전극의 황산 처리 단계(S200) 전 후 전기전도성과 안정화 이후 스트레인에 따른 저항의 변화를 나타낸 그래프이다. 여기서 안정화 이후라 함은 스트레인을 가하는 횟수에 따른 저항의 변동폭이 일정 범위 이내가 된 이후를 의미한다. 본 발명의 실시 예

에서는 10회의 스트레인을 가한 이후를 안정화 이후로 상정하였다.

- [0058] 도 8의 a와 b는 황산 처리 단계(S200) 이전의 P123 농도에 따른 전기전도성과 안정화 이후 스트레인에 따른 저항의 변화를 나타낸 것으로, P123이 5 wt.% 첨가 되었을 때, 가장 높은 전기전도도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 낮은 농도 (1 wt.%)의 P123/PEDOT:PSS 혼합용액을 제외하고는 안정화 이후에 40%까지 strain을 가해도 10% 미만의 낮은 저항 변화를 나타내는 것을 확인할 수 있습니다.
- [0059] 도 8의 c와 d는 황산 처리 단계(S200) 이후의 P123 농도에 따른 전기전도성과 안정화 이후 스트레인(strain)에 따른 저항의 변화를 나타낸 것으로, 도 8의 c 및 d를 참조하면, P123을 PEDOT:PSS에 첨가하고, 황산 처리한 경우, P123을 첨가하지 않은 경우에 비해 전기 전도성은 낮아지게 되나, 종래 다른 첨가제들이 첨가된 경우(일반적으로 1000 S/cm 미만)에 비해 전기전도성이 향상되는 것을 확인할 수 있다(1000 S/cm 이상). 또한, P123의 농도가 증가할수록 황산 처리 이전에 비해 스트레인에 대한 전기전도도의 재현성은 다소 떨어지지만, 평균적인 전기전도성은 점차 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 안정화 이후 스트레인(strain)에 의한 저항 변화는 대부분의 농도에서 황산 처리 이후 조금씩 증가하는 추세를 보였으나, 5 wt.% 이상의 P123이 첨가된 PEDOT:PSS의 경우에는 그 보다 적은 1wt.%의 P123이 첨가된 PEDOT:PSS의 경우에 비해 황산 처리 이전 및 이후 간에 스트레인에 따른 저항 변화의 차가 적은 것을 확인할 수 있다. 또한, 20 wt.%의 P123이 첨가된 PEDOT:PSS의 경우에는 황산 처리 이후에도 스트레인에 따른 저항 변화가 황산 처리 이전과 비슷하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0060] 또한, 도 8의 b 및 d를 참조하면 P123이 첨가된 PEDOT:PSS는 40%의 스트레인이 가능하여, P123이 첨가되지 않은 PEDOT:PSS(일반적으로 6% 미만의 신축성을 가짐)에 비해 신축성이 개선되었음을 알 수 있다.
- [0061] 도 9는 황산 처리 전후 P123 및 PEDOT:PSS의 혼합용액으로 제작된 투명 전극에 40% 스트레인을 가하며 스트레칭(Stretching)과 릴리징(Releasing)을 반복하였을 때의 저항변화를 나타낸 그래프이다.
- [0062] 도 9의 a는 40% 스트레인을 1000회의 사이클 반복 동안 0% 스트레인 하에서의 저항 변화를 나타낸 그래프이다. 도 9의 b 및 c는 각각 10번째 및 1000번째 사이클에서 스트레인 에 따른 저항 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0063] 도 9를 참조하면, PEDOT:PSS에 P123을 첨가하게 되면 황산 처리를 거처도 황산 처리를 하지 않은 P123이 첨가된 PEDOT:PSS 전극과 비슷한 수준의 저항 변화를 나타낸다는 것을 확인할 수 있으며, 안정화 이후에는 40% 스트레인을 가해도 약 4%정도로 저항 변화가 매우 작다는 것을 알 수 있다.
- [0064] 도 10은 도 1의 투명 전극 제조 방법에 의해 제조된 전극의 저항 변화가 작다는 것을 LED로 시각화하고, 이를 이용하여 제작한 신축성 투명 터치 센서를 나타낸 도면이다.
- [0065] 도면 10의 a와 b는 LED의 회로구성 및 LED의 밝기를 나타낸 것이다. 3 V 하에서 측정한 LED의 밝기는 황산 처리 단계(S200)를 수행한 경우가 수행하지 않은 경우에 비해 약 3배 더 밝으며, 40% 스트레인을 가했을 때, 두 전극 모두 LED의 밝기 변화가 3% 정도로 매우 작은 것을 알 수 있다.
- [0066] 도면 10의 c와 d는 도 1의 투명 전극 제조 방법에 의해 제조된 투명 전극의 이러한 특성을 이용하여 제작한 신축성 투명 터치 센서의 구조 및 실제 작동 모습을 나타낸 것이다. 도 10의 c 및 d를 참조하면, 투명 터치 센서는 도 1의 투명 전극 제조 방법에 의해 제조된 투명 전극으로 제공된 하부 전극(12) 및 상부 전극(13)의 사이에 PDMS(Polydimethylsiloxane)를 제공하여 하부 전극(12) 및 상부 전극(13)을 이격시켜 LED가 제공될 수 있는 공간을 형성하고, 하부 전극(12) 상에 투명 터치 센서에 요구되는 패턴을 형성함으로써 제작할 수 있다. 상부 전극(13) 및 하부 전극(12) 간에는 전원이 인가된다. 투명 터치 센서는 30% 스트레인을 가해도 LED 밝기 변화 없이 터치가 가해진 부분에서만 LED가 동작하는 것을 확인할 수 있다.
- [0067] 도 11은 담지 단계(S210)에서 황산에 담지되는 시간에 따라 전기전도성 및 스트레인에 따른 저항 변화가 어떻게 변하는지 나타낸 그래프이다. 담지 시간을 길게 하면 더 높은 전기전도성을 얻을 수 있으나, 첫번째 스트레칭 및 릴리징을 거치면 저항이 5배나 증가하여 사용이 어려울 것으로 판단된다. 또한 1분 보다 적은 시간동안 담지하는 경우, 황산에 의한 처리 효과가 미미할 수 있다. 따라서, 담지 단계(S210)에서 담지 시간은 1분으로부터 일정 범위 이내의 시간으로 설정될 수 있다.
- [0068] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설

명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

10: 필름(투명 전극) 20: 기판

30: 유리 기판 S100: 필름 제조 단계

S110: 혼합 용액 제조 단계 S120: 기판 제조 단계

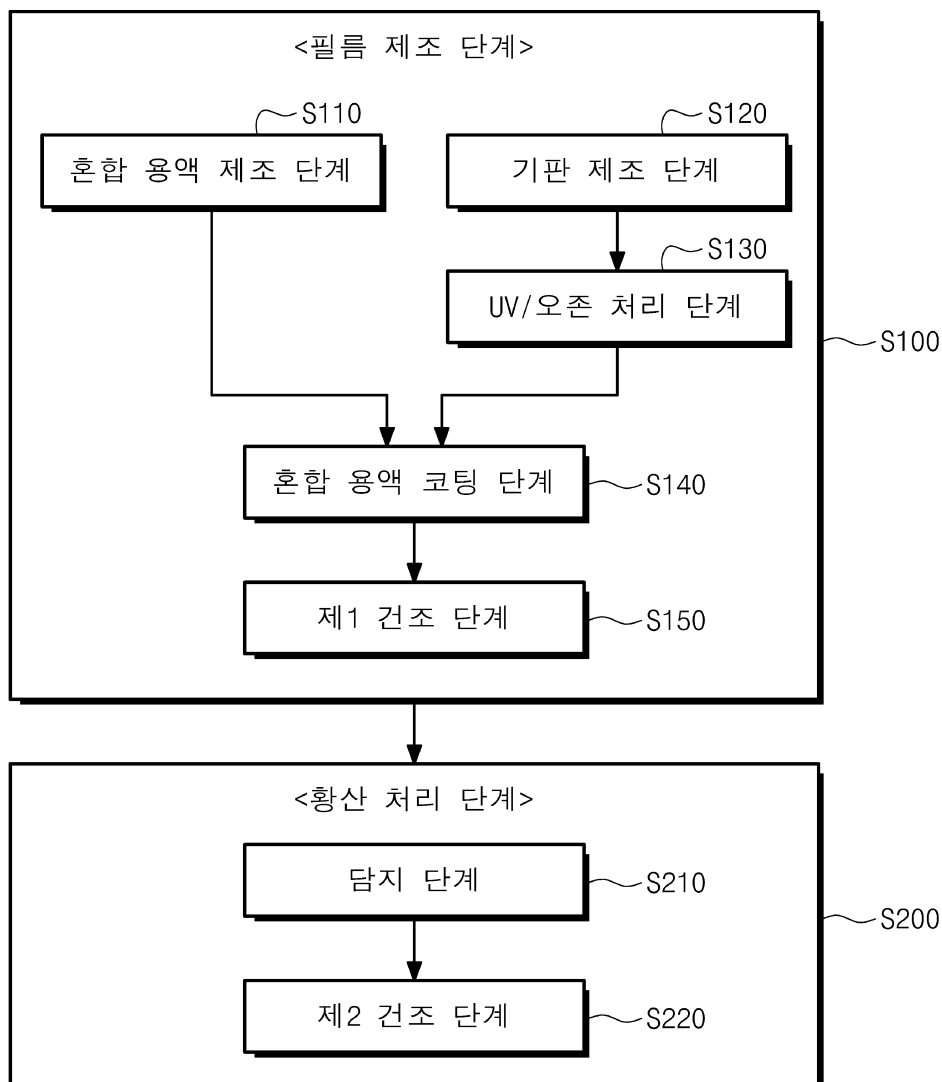
S130: UV/오존 처리 단계 S140: 혼합 용액 코팅 단계

S150: 제1 건조 단계 S200: 황산 처리 단계

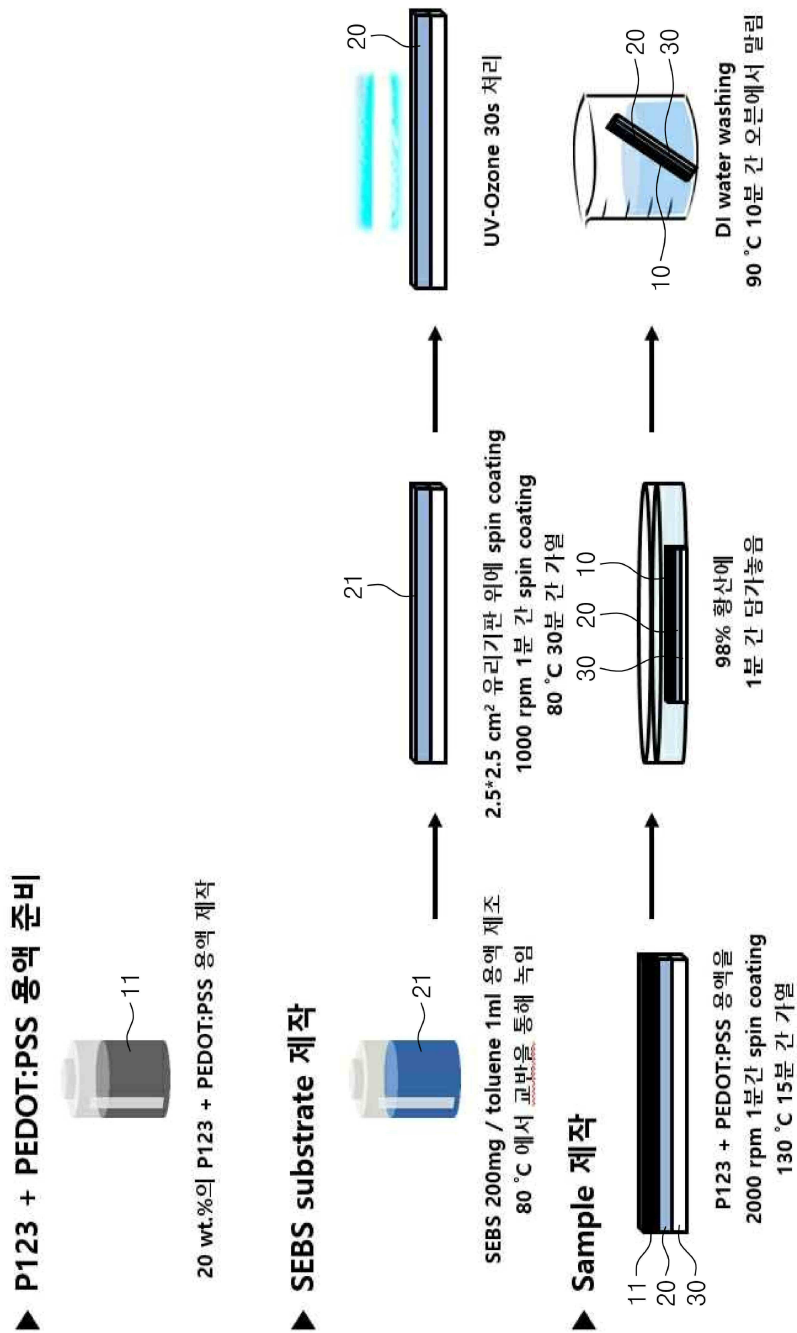
S210: 담지 단계 S220: 제2 건조 단계

도면

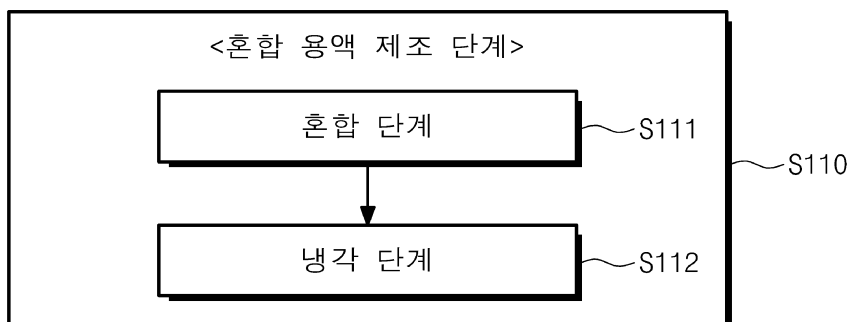
도면1



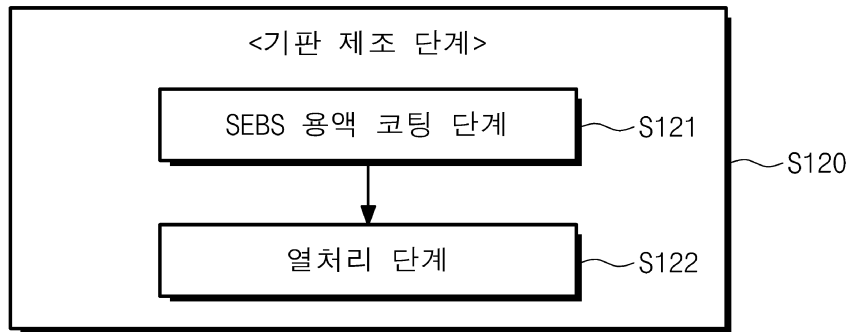
도면2



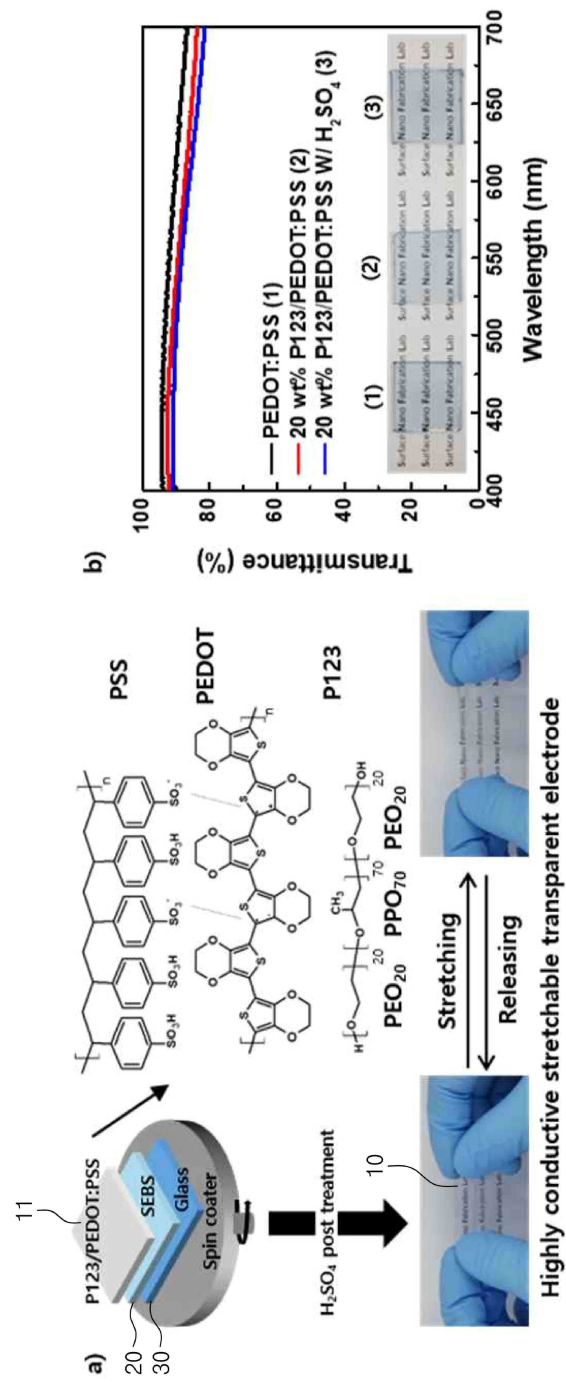
도면3



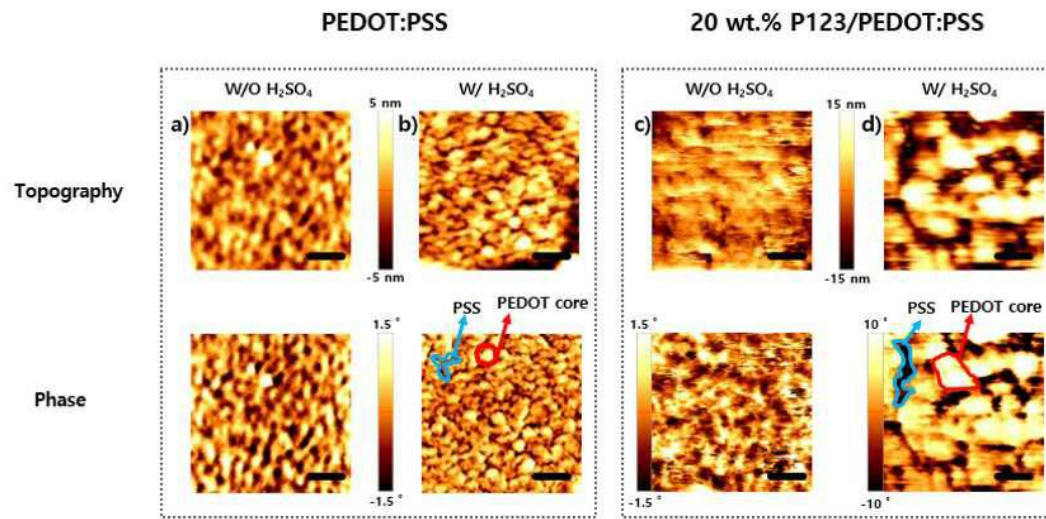
도면4



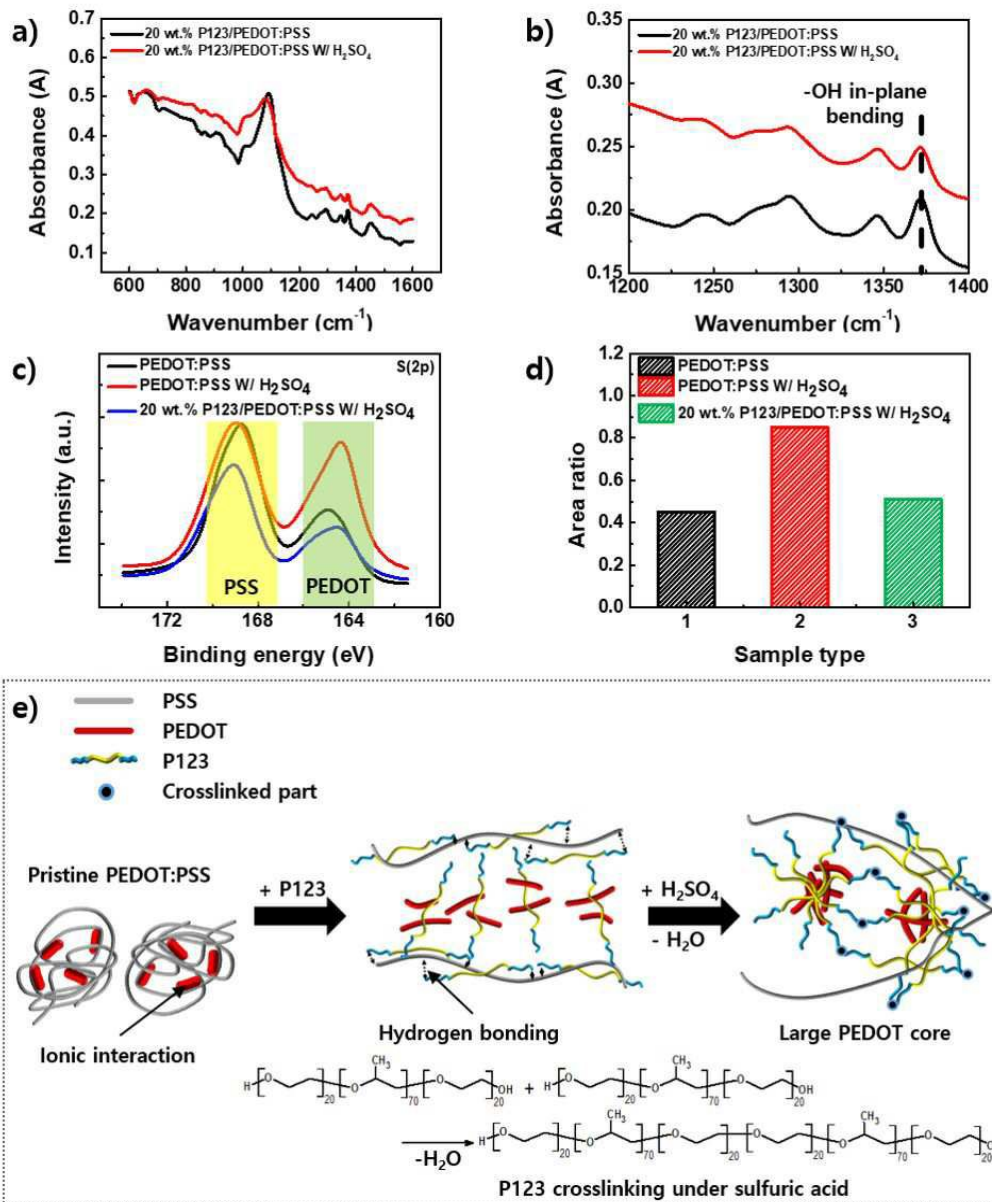
도면5



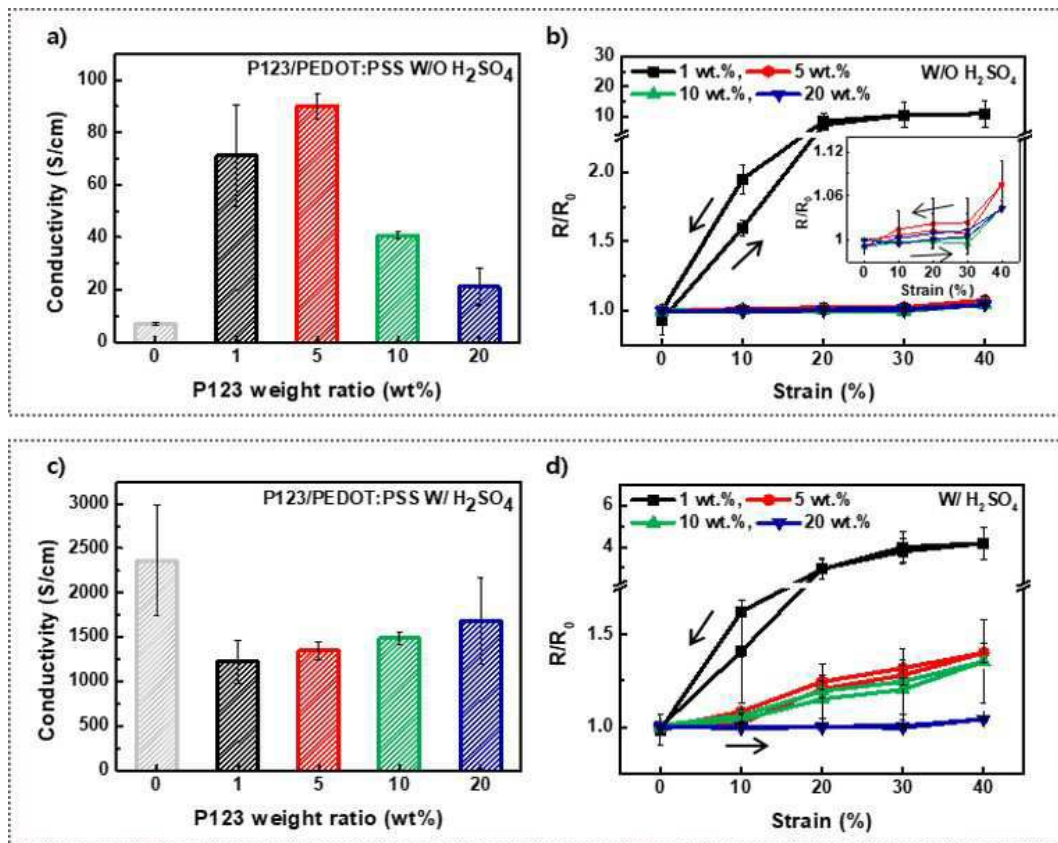
도면6



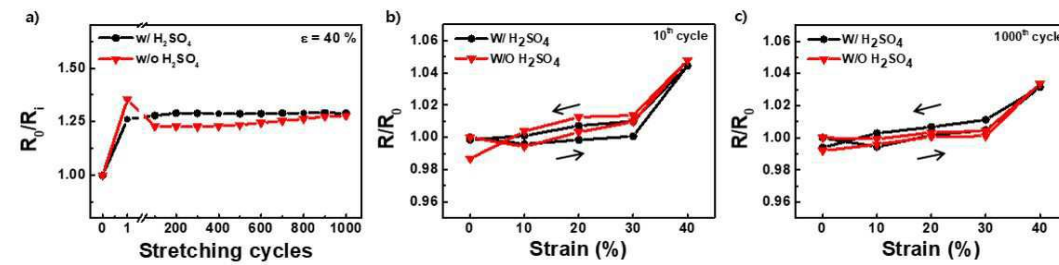
도면7



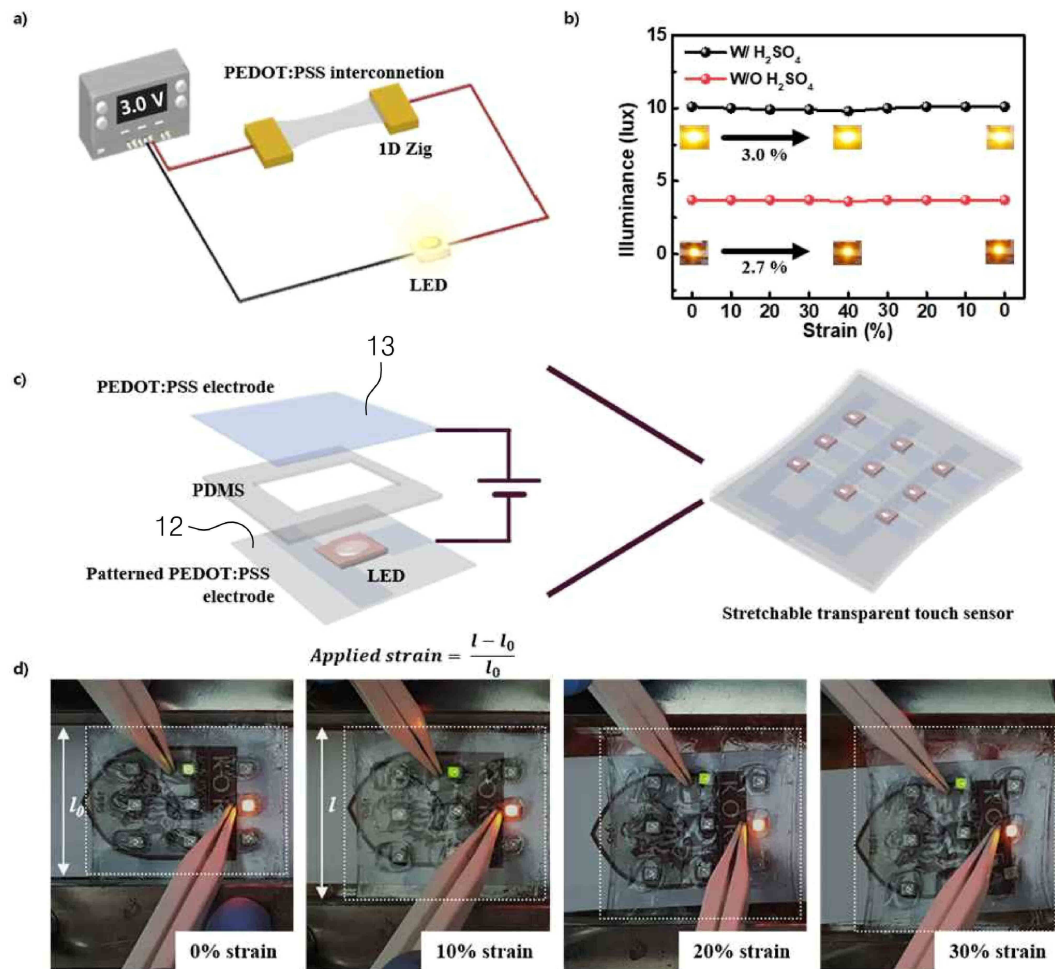
도면8



도면9



도면10



도면11

