

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2021-0119739
(43) 공개일자 2021년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) H01B 3/46 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2020.05)
H01B 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0036256
(22) 출원일자 2020년03월25일
심사청구일자 2020년03월25일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
조진한
서울특별시 서초구 신반포로23길 41, 108동 1001
호
이석민
서울특별시 중구 만리재로 175, 102동 1404호
(74) 대리인
정은열, 김태훈

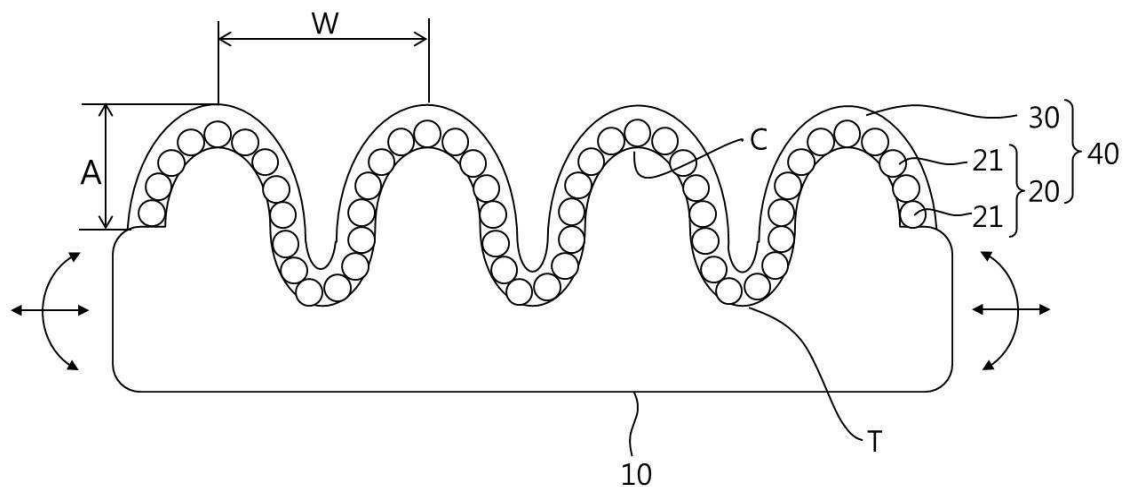
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 탄성 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄성 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극은 일면에 주름산(C)과 주름골(T)이 반복되는 주름 구조가 형성된 신축성 기판(10), 금속 나노입자(21)를 포함하고, 기판(10)의 주름을 따라 적층되어 형성된 주름 구조의 금속 나노입자층(20), 및 아민기(-NH₂)를 갖는 단분자 물질을 포함하고, 금속 나노입자층(20) 상에 적층되어 형성된 주름 구조의 단분자층(30)을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 13/0026 (2013.01)

H01B 3/46 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018R1A2A1A05019452
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업 > 중견연구자지원사업 > 도약연구지원사업 > 후속연구지원(도전)
연구과제명	고분자 직물 소재 및 탄성체 기반의 고성능 나노복합체 전극 플랫폼 개발 및 에너지 저장/발생 시스템 응용
기 여 율	50/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019R1A4A1027627
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업> 기초연구실지원사업> 기초연구실지원사업
연구과제명	전하초집속 피브릴 전극 설계 및 시스템 연구실
기 여 율	50/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.09.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

일면에 주름산과 주름골이 반복되는 주름 구조가 형성된 신축성 기관;
금속 나노입자를 포함하고, 상기 기관의 주름을 따라 적층되어 형성된 주름 구조의 금속 나노입자층; 및
아민기($-NH_2$)를 갖는 단분자 물질을 포함하고, 상기 금속 나노입자층 상에 적층되어 형성된 주름 구조의 단분자층;을 포함하는 탄성 전극.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 금속 나노입자의 표면 리간드 중 일부가, 상기 기관의 일면에 구비된 작용기로 치환되어 제거되는 탄성 전극.

청구항 3

청구항 2에 있어서,
상기 금속 나노입자의 표면 리간드 중 다른 일부가, 상기 단분자 물질의 상기 아민기로 치환되어 제거되는 탄성 전극.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 기관은, 티올기($-SH$)로 기능화된 폴리다이메틸실록세인(poly(dimethylsiloxane), PDMS) 기관이고,
상기 금속 나노입자는, 테트라옥틸암모늄 브로마이드(tetraoctylammonium bromide, TB)로 안정화된 금 나노입자(Au nanoparticle)이며,
상기 단분자 물질은, 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethyl)amine, TA), 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine, DETA), 하이드라진(hydrazine, Hyd), 및 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethyl)amine, TREN)으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 탄성 전극.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
상기 금속 나노입자층 상에 상기 단분자층이 적층된 이중층에 형성된 표면 주름은, 파장이 $1.0 \sim 2.2 \mu m$ 이고, 진폭이 $0.4 \sim 0.6 \mu m$ 인 탄성 전극.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 금속 나노입자층 상에 상기 단분자층이 적층된 이중층이, 다수 개 적층된 탄성 전극.

청구항 7

(a) 제1 유기 용매에 금속 나노입자가 분산된 제1 분산액에, 신축성 기판을 침지하여, 상기 기판을 팽윤시키고, 팽윤된 상기 기판 상에 금속 나노입자층을 형성하는 단계; 및

(b) 제2 유기 용매에 아민기($-NH_2$)를 갖는 단분자 물질이 분산된 제2 분산액에, 상기 금속 나노입자층이 형성되고 팽윤된 상기 기판을 침지하여, 상기 금속 나노입자층 상에 단분자층을 형성하고, 상기 기판을 수축시켜 상기 금속 나노입자층 상에 상기 단분자층이 적층된 이중층의 표면에 주름 구조를 형성하는 단계;를 포함하는 탄성 전극 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 기판은, 폴리다이메틸실록세인(poly(dimethylsiloxane), PDMS) 기판이고,

상기 제1 유기 용매는, 톨루엔(toluene)을 포함하며,

상기 제2 유기 용매는, 에탄올(ethanol)을 포함하는 탄성 전극 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 이중층이 다수 개가 적층되도록, 상기 (a) 단계 및 상기 (b) 단계를 순차적으로 다수 회 반복하는 탄성 전극 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄성 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄성체 상에 금속 나노입자가 고밀도로 패킹된 주름 구조의 탄성 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 전자기기들은 종래의 리지드(rigid) 형태에서 직접 입을 수 있는 웨어러블 형태나, 피부에 붙일 수 있는 형태 등으로 변화해가고 있다. 이러한 차세대 전자기기들은 외부 환경에 의한 벤딩(bending), 스트레칭(stretching), 컴프레션(compression) 등 다양한 형태의 변형에서도 안정적으로 구동되어야 하므로, 요구되는 가장 중요한 기술 중 하나가 기계적 변형 하에서도 안정적이고 높은 전기 전도성을 유지할 수 있는 신축성 전극을 형성하는 것이다.

[0004] 종래 신축성 전극은 벌크 금속의 구조적인 디자인을 통해 신축성을 부여하는 방식으로 제작되었으나, 금속 고유의 신축성이 낮아 높은 변형률을 달성하기에는 한계가 있다. 또한, 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 개시된 바와 같이, 탄소나노튜브 등과 같은 전도성 물질과 신축성을 가지는 탄성 고분자로 복합체를 형성하는 기술이 개발되었지만, 높은 전기 전도성을 구현하는 데에 어려움이 있다. 이러한 신축성 전극의 전기 전도도가 낮은 이유는 인접한 전도성 물질 간의 접촉 저항이 높거나, 탄소 기반 물질 고유의 전기 전도도가 낮기 때문이다. 접촉 저항은 열 어닐링이나 강한 기계적 압착으로 낮출 수 있지만, 이는 탄성체의 물리적 화학적 특성이 유지될 수 있는 제한적인 조건에서만 가능하다. 또한, 전도성 물질과 탄성체 사이의 불안정한 결합으로 인해 균열(crack)

이나 층간 박리(delamination)가 발생하므로 기계적 안정성이 떨어진다. 나아가, 다양한 형태 및 대면적의 기판에 적용하기도 곤란하다.

[0005] 이에 종래 신축성 전극의 문제점을 해결하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 10-2011-0097708 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 주름 구조를 가지는 신축성 탄성체 표면에 금속 나노입자가 고밀도로 코팅된 탄성 전극을 제조하는 데 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 측면은 유기 용매 내에서 탄성체를 팽윤시킴과 동시에 금속 나노입자를 코팅하고 주름 구조를 유도하여 탄성 전극을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극은 일면에 주름산과 주름골이 반복되는 주름 구조가 형성된 신축성 기판; 금속 나노입자를 포함하고, 상기 기판의 주름을 따라 적층되어 형성된 주름 구조의 금속 나노입자층; 및 아민기(-NH₂)를 갖는 단분자 물질을 포함하고, 상기 금속 나노입자층 상에 적층되어 형성된 주름 구조의 단분자층;을 포함한다.

[0012] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극에 있어서, 상기 금속 나노입자의 표면 리간드 중 일부가, 상기 기판의 일면에 구비된 작용기로 치환되어 제거될 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극에 있어서, 상기 금속 나노입자의 표면 리간드 중 다른 일부가, 상기 단분자 물질의 상기 아민기로 치환되어 제거될 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극에 있어서, 상기 기판은, 티올기(-SH)로 기능화된 폴리다이메틸실록세인(poly(dimethylsiloxane), PDMS) 기판이고, 상기 금속 나노입자는, 테트라옥틸암모늄 브로마이드(tetraoctylammonium bromide, TB)로 안정화된 금 나노입자(Au nanoparticle)이며, 상기 단분자 물질은, 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethyl)amine, TA), 디에틸렌트리아민 (Diethylenetriamine, DETA), 하이드라진(hydrazine, Hyd), 및 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethyl)amine, TREN)으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극에 있어서, 상기 금속 나노입자층 상에 상기 단분자층이 적층된 이중층에 형성된 표면 주름은, 파장이 1.0 ~ 2.2 μm 이고, 진폭이 0.4 ~ 0.6 μm 일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극에 있어서, 상기 금속 나노입자층 상에 상기 단분자층이 적층된 이중층이, 다수 개 적층될 수 있다.

[0017] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극 제조방법은 (a) 제1 유기 용매에 금속 나노입자가 분산된 제1 분산액에, 신축성 기판을 침지하여, 상기 기판을 팽윤시키고, 팽윤된 상기 기판 상에 금속 나노입자층을 형성하는 단계; 및 (b) 제2 유기 용매에 아민기(-NH₂)를 갖는 단분자 물질이 분산된 제2 분산액에, 상기 금속 나노입자층이 형성되고 팽윤된 상기 기판을 침지하여, 상기 금속 나노입자층 상에 단분자층을 형성하고, 상기 기판을 수축시켜 상기 금속 나노입자층 상에 상기 단분자층이 적층된 이중층의 표면에 주름 구조를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극 제조방법에 있어서, 상기 기관은, 폴리다이메틸실록세인(poly(dimethylsiloxane), PDMS) 기관이고, 상기 제1 유기 용매는, 톨루엔(toluene)을 포함하며, 상기 제2 유기 용매는, 에탄올(ethanol)을 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극 제조방법에 있어서, 상기 이중층이 다수 개가 적층되도록, 상기 (a) 단계 및 상기 (b) 단계를 순차적으로 다수 회 반복할 수 있다.

[0021] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0022] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따르면, 유기 용매 내에서 신축성 탄성체의 표면에 금속 나노입자를 코팅함으로써 고밀도로 입자를 패킹하여, 탄성 전극에 높은 전기 전도성을 부여할 수 있다.
- [0025] 또한, 유기 용매에서 팽윤된 탄성체의 표면에 높은 결합력을 이용해 금속 나노입자를 코팅하고, 원래의 크기로 수축될 때에 유도되는 주름 구조를 통해 탄성 전극에 기계적 안정성 및 높은 표면적을 부여할 수 있다.
- [0026] 나아가, 본 발명은 간단한 용액공정을 기반으로 하므로, 다양한 형태의 기관 및 대면적 기관에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극을 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄성 전극을 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극 제조방법의 순서도이다.
- 도 4는 실험예에 따른 PDMS 기관 상에 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층이 적층되는 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n-PDMS 탄성 전극 제조 공정을 도시한 모식도이다.
- 도 5는 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층의 푸리에 변환 적외선(FTIR) 스펙트럼이다.
- 도 6은 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층(n=1 및 5)의 전계방출 주사현미경(fieldemission scanning electron microscopy, FE-SEM)의 이미지이다.
- 도 7은 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층에서 수직으로 인접한 Au NP 사이의 이격 거리를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층이 생성되는 동안의 사진 및 레이저 회절 패턴(laser diffraction pattern) 이미지이다.
- 도 9는 실험예에 따른 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층이 건조된 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n-PDMS 탄성 전극의 전계방출 주사현미경(fieldemission scanning electron microscopy, FE-SEM) 이미지 및 에너지 분산형 X-선 분광분석(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 이미지이다.
- 도 10은 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)₁-PDMS 탄성 전극의 원자력 현미경(atomic force microscopy, AFM) 이미지, 및 단면 프로파일이다.
- 도 11은 실험예에 따른 주름 구조 탄성 전극의 이중층 적층 수(n)에 따른 시트 저항(sheet resistance) 및 전기 전도도를 나타내는 그래프이다.
- 도 12는 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)₁₅-PDMS 탄성 전극의 온도에 따른 저항 변화(resistance

change, $R_{(T)}/R_{(0)}$)를 나타내는 그래프이다.

도 13은 실험예에 따른 LED를 연결한 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n-PDMS 탄성 전극의 스트레칭 전·후 사진이다.

도 14는 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n-PDMS 탄성 전극의 변형률(strain)에 따른 전기 전도도를 나타내는 그래프이다.

도 15는 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)₁₅-PDMS 탄성 전극과 종래 탄성 전극의 변형률(strain)에 따른 전기 전도도를 비교한 그래프이다.

도 16은 실험예에 따른 나선 구조의 PDMS 섬유 상에 (TB-Au NP/TA)₁₅가 적층된 나선 구조 (TB-Au NP/TA)₁₅-PDMS 탄성 전극, 및 이에 LED를 연결하고 700% 변형률(strain)을 가하기 전·후 사진이다.

도 17은 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)₁₅-PDMS 탄성 전극에 대한 박리 테스트 결과(박리 사이클에 따른 저항 변화)를 나타내는 그래프이다.

도 18은 도 17의 1000 박리 사이클 후 주름 구조 (TB-Au NP/TA)₁₅-PDMS 탄성 전극의 전계방출 주사현미경(fieldemission scanning electron microscopy, FE-SEM) 이미지이다.

도 19는 실험예에 따른 3가지 유형의 전극(Flat PDMS/Rigid Electrode, Flat PDMS/Elastomer Electrode, Embossed PDMS/Elastomer Electrode)이 적용된 마찰전기 나노발전기(triboelectric nanogenerator, TENG)를 개략적으로 나타내는 모식도이다.

도 20은 도 19에 따른 TENG 기기의 압축력에 따른 전류 밀도(current density) 그래프이다.

도 21은 도 19에 따른 Embossed PDMS/Elastomer Electrode-TENG 기기의 안정성 테스트 결과이다.

도 22는 태핑(tapping), 굽힘(bending), 및 비틀림(twisting) 하에서의 도 19에 따른 PDMS/Elastomer Electrode-TENG 기기의 사진, 및 출력 전압 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시 예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0032] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극을 개략적으로 도시한 단면도이다.

[0033] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극은 일면에 주름산(C)과 주름골(T)이 반복되는 주름 구조가 형성된 신축성 기판(10), 금속 나노입자(21)를 포함하고, 기판(10)의 주름을 따라 적층되어 형성된 주름 구조의 금속 나노입자층(20), 및 아민기(-NH₂)를 갖는 단분자 물질을 포함하고, 금속 나노입자층(20) 상에 적층되어 형성된 주름 구조의 단분자층(30)을 포함한다.

[0035] 본 발명은 반복적으로 휘어지고 늘어나며 압축되는 등의 기계적 변형 하에서도 안정적으로 금속과 유사한 전기 전도성을 유지할 수 있는 탄성 전극에 관한 것이다. 직접 입거나 피부에 붙이는 형태의 차세대 전자기기들의 출현으로 인해 기계적 변형 하에서도 안정적이고 높은 전기 전도성을 유지할 수 있는 신축성 전극에 대한 관심이 증대되고 있다. 종래 신축성 전극은 벌크 금속의 구조적인 디자인을 통해 신축성을 부여하거나, 탄소 기반 전도성 물질과 탄성체로 복합체를 형성하여 제조된다. 그러나 금속이 가지는 고유한 신축성이 낮아 높은 변형율을 달성할 수 없고, 전도성 물질 간의 접촉 저항이 높거나 탄소 기반 물질 자체의 전기 전도도가 낮아 높은 전기 전도성을 구현할 수 없으며, 전도성 물질과 탄성체 사이의 불안정한 결합으로 인해 기계적 안정성이 떨어질 뿐

만 아니라, 다양한 형태 내지 대면적의 기관에 적용하기 어렵다는 한계가 있다. 이에 종래 신축성 전극의 문제점을 해결하기 위한 방안으로서 본 발명이 안출되었다.

[0036] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극은, 기관(10), 금속 나노입자층(20), 및 단분자층(30)을 포함한다.

[0038] 여기서, 기관(10)은 금속 나노입자층(20)과 단분자층(30)을 지지하는 지지부재이다. 이러한 기관(10)은 신축성을 가지므로, 외부에서 외력이 가해질 때에 굽혀지고, 늘어나며, 비틀리는 등 형태가 변형되었다가, 그 외력이 제거되면 원래 형태로 복귀될 수 있다. 신축성을 가지는 기관(10)의 일례로 신축성이 우수한 폴리다이메틸실록세인(poly(dimethylsiloxane), PDMS) 기관을 들 수 있다. 다만, 기관(10)의 소재가 반드시 PDMS에 한정되는 것은 아니고, 신축성을 가지는 소재로서 후술하는 제조방법에 의해 표면에 주름 구조가 생성될 수 있지만 하면 특별한 제한이 없다.

[0039] 기관(10)의 표면, 적어도 어느 하나의 일면에는 주름 구조가 형성된다. 주름 구조는 소정의 높이의 주름산(C)과 소정의 깊이의 주름골(T)이 반복되는 형태로서, 다수의 주름산(C)과 주름골(T)은 길이 방향을 따라 지그 재그형으로 배열된다. 여기서, 다수의 주름산(C)과 주름골(T)의 배열은 불규칙적일 수 있다. 다만, 어느 하나의 주름산(C)과 인접하는 다른 주름산(C) 사이의 거리인 파장, 및/또는 주름산(C)의 높이인 진폭은 일정한 범위 내로 유지될 수 있다.

[0040] 이러한 기관(10)의 주름 표면에 금속 나노입자층(20)이 적층되는데, 기관(10)과 금속 나노입자층(20) 사이의 계면에 안정적인 결합을 유도하기 위해, 금속 나노입자(21)의 표면 리간드와 치환될 수 있는 작용기로 기관(10)의 표면이 개질될 수 있다.

[0042] 금속 나노입자층(20)은, 금속 나노입자(21)가 기관(10)의 주름 표면을 따라 코팅되어 형성된 층이다. 따라서, 금속 나노입자층(20)은 기관(10)의 표면 주름 구조에 대응되는 주름 구조로 적층된다. 여기서, 금속 나노입자(21)의 표면 리간드 중 일부는, 표면 개질된 기관(10)의 작용기에 의해 치환될 수 있다. 다수의 금속 나노입자(21)는 용액공정에 따라 기관(10) 상에 박막 형태로 배열되어 금속 나노입자층(20)을 형성할 수 있다. 금속 나노입자(21)의 일례로서, 금 나노입자(Au nanoparticle, Au NP)를 사용할 수 있다. 이때, 금 나노입자는 합성 과정에서 테트라옥틸암모늄 브로마이드(tetraoctylammonium bromide, TB)로 안정화될 수 있는데, 티올기(-SH)로 기능화된 기관(10)을 사용함으로써 금 나노입자의 TB 리간드 중 일부가 티올기로 치환 제거될 수 있다.

[0044] 단분자층(30)은, 금속 나노입자층(20) 위에 적층되는 층으로서, 아민기를 갖는 단분자 물질을 포함한다. 여기서, 단분자 물질은 용액공정에 기반한 층상자기조립법(layer-by-layer assembly, LBL)에 의해 금속 나노입자층(20)의 외면에 코팅되어 단분자층(30)을 형성한다. 벌크 금속은 전기 저항이 낮지만, 금속 입자로 구성된 금속 막(film)인 경우에는 길이가 긴 유기 리간드에 의해 금속 입자의 표면이 둘러싸이므로 절연성을 가진다. 일례로, TB 리간드에 의해 표면이 캡핑된 금 나노입자로 이루어진 박막은 전기 전도도가 매우 낮다. 이에 본 발명에서는 아민기를 갖는 단분자 물질이 금속 나노입자층(20)에 코팅되어, 금속 나노입자(21)의 절연성 표면 리간드 중, 기관(10)의 작용기에 의해 치환되지 않은 다른 일부가 아민기로 치환 제거된다. 따라서, 금속 나노입자층(20) 상에 단분자층(30)이 적층되어 이중층(bilayer, 40)을 형성하고, 금속 나노입자(21)와 단분자 물질 사이의 연속적인 리간드 치환 반응을 통해, 이웃하는 금속 나노입자(21) 간의 접촉 저항을 감소시키므로, 이중층(40)은 높은 전기 전도성을 가질 수 있다.

[0045] 이러한 링커로서 사용되는 단분자 물질은 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethyl)amine, TA), 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine, DETA), 하이드라진(hydrazine, Hyd), 및 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethyl)amine, TREN)으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 다만, 단분자 물질이 반드시 이에 한정되어야 하는 것은 아니다.

[0046] 한편, 단분자층(30)은 주름 구조의 금속 나노입자층(20) 상에 코팅되므로, 금속 나노입자층(20)의 주름에 대응되는 형태의 주름 구조로 형성될 수 있다. 결국, 기관(10) 상에 코팅된 이중층(40)에 표면 주름이 형성될 수 있다. 여기서, 이중층(40)의 표면 주름의 파장(W)은 1.0 ~ 2.2 μm 이고, 그 진폭(A)은 0.4 ~ 0.6 μm 일 수 있다.

- [0048] 결국, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극은, 신축성 기판(10)과 금속 나노입자층(20) 사이에 리간드 치환에 의해 안정적인 계면 결합이 형성되고, 금속 나노입자층(20)과 단분자층(30)에서의 리간드 치환에 의해 금속과 유사한 높은 전기 전도성이 부여되며, 주름 구조에서 기계적 응력이 주름산(C)에 집중되므로, 외부의 기계적 자극 하에서도 기판(10)과 이중층(40) 간의 층간 박리나 이중층(40)의 균열 없이 안정적으로 우수한 전기적 성능을 유지할 수 있다.
- [0050] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄성 전극을 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0051] 도 2를 참고로, 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄성 전극은, 금속 나노입자층(20) 상에 단분자층(30)이 적층된 이중층(40)이 다수 개로, 순차적으로 적층될 수 있다. 즉, 기판(10) 상에 코팅된 주름 구조 금속 나노입자층/단분자층의 제1 이중층(40a) 위에, 다른 주름 구조 금속 나노입자층/단분자층의 제2 이중층(40b)이 적층되는 방식으로, 다수 개의 이중층(40)이 적층될 수 있다. 이렇게 다수의 이중층(40)이 적층된 다중 이중층의 경우, 이중층(40)의 적층 수가 증가함에 따라서, 기판(10) 위에 패킹되는 금속 나노입자(21)의 단위면적당 밀도가 증가하고, 금속 나노입자(21) 사이에 부분적으로 금속 융합이 발생하여 보다 높은 전기 전도도를 가질 수 있다.
- [0053] 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극의 제조방법에 대해 설명한다. 여기서, 탄성 전극에 대해서는 전술하였는바, 중복되는 사항에 대해서는 설명을 생략하거나 간단하게만 기술한다.
- [0054] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극 제조방법의 순서도이다.
- [0055] 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극 제조방법은 (a) 제1 유기 용매에 금속 나노입자가 분산된 제1 분산액에, 신축성 기판을 침지하여, 기판을 팽윤시키고, 팽윤된 기판 상에 금속 나노입자층을 형성하는 단계(S100), 및 (b) 제2 유기 용매에 아민기(-NH₂)를 갖는 단분자 물질이 분산된 제2 분산액에, 금속 나노입자층이 형성되고 팽윤된 기판을 침지하여, 금속 나노입자층 상에 단분자층을 형성하고, 기판을 수축시켜, 금속 나노입자층 상에 단분자층이 적층된 이중층의 표면에 주름 구조를 형성하는 단계(S200)를 포함한다.
- [0057] 주름 구조의 탄성 전극은 단축(uniaxial) 또는 이축(biaxial) 방향으로 미리 인장된 탄성체 기판 상에 금속을 증착하는 방식으로 제조될 수 있다. 그러나 이러한 방식에 의해 제조된 탄성 전극은 기계적 변형 하에서 금속 박막에 연속적인 균열/분리가 일어나거나, 탄성체 기판과 금속 박막 사이에 층간 분리가 발생하여 높은 전기 전도성을 유지할 수 없다. 또한, 상기 탄성 전극의 제조 방법은 대면적 기판에 적용하기도 어렵다. 미리 인장된 탄성체 기판 상에 금속 나노와이어 내지 탄소나노튜브 등과 같은 전도성 물질을 전사 또는 증착하여 탄성 전극을 제조하는 방법을 고려할 수 있지만, 상기 문제점이 여전히 존재하므로 기계적 자극 하에서 안정적으로 높은 전기 전도성을 갖는 탄성 전극을 제조하는 데에 한계가 있다. 또한, 곡률 구조와 같은 소정의 형상을 구현하기도 어렵다. 이에 안정적이고 높은 전기 전도성이 보장되며, 의도된 형태의 주름 구조가 형성되는 탄성 전극을 제조하기 위한 방안으로서 본 발명이 안출되었다.
- [0058] 종래 탄성 전극은 인접한 전도성 물질 간의 접촉 저항이 높기 때문에 열 어닐링이나 강한 기계적 압착을 통해 접촉 저항을 낮추었으나, 이는 탄성체 기판의 물리적 화학적 설정이 유지될 수 있는 제한적인 조건에서만 가능하다. 이에 반해, 본 발명은 탄성체를 미리 인장하는 공정 없이 용액 공정을 통해 탄성체 상에 금속 물질을 안정적으로 흡착시키고, 어닐링이나 기계적 압착 등과 같은 처리 공정을 수행하지 않고도 금속 물질들 사이의 접촉 저항을 최소화할 수 있다. 용매 내에서의 탄성체 팽윤과 금속 나노입자의 코팅을 통해, 다른 추가적인 공정 없이, 벌크 금속과 유사한 전기 전도성과 높은 전기적 안정성, 그리고 넓은 표면적을 갖는 주름 구조의 탄성 전극을 제조할 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 탄성 전극 제조방법은, 제1 기판 침지 단계(S100), 및 제2 기판 침지 단계(S200)를 포함한다.
- [0061] 제1 기판 침지 단계(S100)는 제1 분산액에 신축성 기판을 침지하는 공정이다. 여기서, 제1 분산액은 제1 유기

용매에 금속 나노입자가 분산된 용액이고, 신축성 기판은 제1 유기 용매 내에서 팽윤되는 특성을 가진다. 따라서, 제1 분산액에 기판이 침지되면, 기판은 팽윤되고, 동시에 팽윤된 기판 상에 금속 나노입자가 코팅되어 금속 나노입자층을 형성한다. 여기서, 기판은 금속 나노입자의 표면 리간드와 치환될 수 있는 작용기로 표면이 개질될 수 있다. 일실시예로, 톨루엔(toluene)에 금 나노입자를 분산시켜 제1 분산액을 준비하고, 티올기(-SH)로 표면 개질된 폴리다이메틸실록세인(poly(dimethylsiloxane), PDMS) 기판을 그 제1 분산액에 침지할 수 있다. 다만, 제1 유기 용매가 톨루엔에 한정되거나, 또는 금속 나노입자가 금 나노입자에 한정되거나, 기판이 티올기로 기능화된 PDMS 기판에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 제2 기판 침지 단계(S200)는 제2 분산액에, 기판을 침지하는 공정이다. 이때, 침지되는 기판은 제1 기판 침지 단계(S100)에서 팽윤되고 표면에 금속 나노입자층이 형성된 기판이다. 여기서, 제2 분산액은 제2 유기 용매에 아민기를 갖는 단분자 물질이 분산된 용액이다. 이러한 제2 분산액에 상기 기판이 침지되면, 층상자기조립(LBL)에 의해 금속 나노입자층 상에 단분자층이 형성되는데, 이때 금속 나노입자의 표면 리간드 중 기판의 작용기에 의해 제거되지 않은 일부가 단분자 물질의 아민기에 의해 치환 제거된다. 또한, 기판은 제2 유기 용매에서 수축되므로, 그 과정에서 기판 상에 코팅된 금속 나노입자층/단분자층의 이중층도 수축되어 표면에 주름 구조가 형성된다. 일실시예로, 팽윤된 PDMS 기판은 에탄올(ethanol)에서 수축되므로, 제2 유기 용매로서 에탄올을 사용할 수 있다. 다만, 제2 유기 용매가 반드시 에탄올에 한정되는 것은 아니다. 결국, 기판이 제1 유기 용매에서 팽윤되고, 팽윤된 기판이 제2 유기 용매에서 수축되는 메커니즘에 따라 주름 구조가 구현될 수 있지만 하면, 기판, 제1 유기 용매, 및 제2 유기 용매를 적절하게 선택할 수 있다.

[0065] 한편, 이중층이 다수 개 적층된 다중 이중층을 형성하기 위해서는, 상기 제1 기판 침지 단계(S100), 및 상기 제2 기판 침지 단계(S200)를 순차적으로 다수 회 반복할 수 있다.

[0067] 종합적으로, 본 발명에 따르면, 유기 용매 내에서 신축성 탄성체의 표면에 금속 나노입자를 코팅함으로써 고밀도로 입자를 패킹하여, 탄성 전극에 높은 전기 전도성을 부여할 수 있다. 또한, 유기 용매에서 팽윤된 탄성체의 표면에 높은 결합력을 이용해 금속 나노입자를 코팅하고, 원래의 크기로 수축될 때에 유도되는 주름 구조를 통해 탄성 전극에 기계적 안정성 및 높은 표면적을 부여할 수 있다. 나아가, 본 발명은 간단한 용액공정을 기반으로 하므로, 다양한 형태의 기판 및 대면적 기판에 적용될 수 있다.

[0069] 이하에서는 실험예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0071] 1. 주름 구조 탄성 전극 제조

[0072] 도 4는 실험예에 따른 PDMS 기판 상에 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층이 적층되는 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n-PDMS 탄성 전극 제조 공정을 도시한 모식도이다. 도 4를 참고로, 톨루엔에 TB로 안정화된 직경 4 ~ 10 nm의 금 나노입자(TB-Au NP)를 분산시켜 금 나노입자 용액을 준비했다. 금 나노입자 용액에 티올기(-SH)로 기능화된 PDMS 기판을 담지했다. 이때, PDMS 기판은 팽윤되고, 팽윤된 PDMS 기판 상에 TB-Au NP가 적층되고, Au NP 표면의 TB 리간드 중 일부가 PDMS의 티올기로 치환된다. 이후에, 에탄올에 트리스(2-아미노에틸)아민(tris(2-aminoethyl)amine, TA)이 분산된 아민기 단분자 용액에, TB-Au NP가 적층된 PDMS 기판을 담지했다. 이때, 팽윤된 PDMS 기판은 수축되고, 동시에 TB-Au NP와 TA는 층상자기조립(LBL)되었다. 여기서, Au NP 표면의 TB 리간드들 중 다른 일부가 TA 링커의 아민기로 치환된다. 이러한 리간드 치환은 TA 링커의 아민기가 TB 리간드의 암모늄기(ammonium group)보다, Au NP의 표면에 대한 친화력(공유결합)이 더 높기 때문에 일어난다.

[0073] 상기 과정을 반복하여, 금속 나노입자층/단분자층이 적층된 이중층이 n(n은 2 이상의 자연수)개 적층된 다중 이중층을 가지는 주름 구조의 탄성 전극을 제조할 수 있다.

[0075] 2. 탄성 전극의 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층 구조 분석

[0076] 도 5는 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층의 푸리에 변환 적외선(FTIR) 스펙트럼이다. 도 5를 참고로, TB-Au NP와 TA가 순차적으로 반복 적층됨에 따라서 Au NP 표면에 결합된 TB 리간드가 거의 완벽하게 제거됨을 알 수 있다(C-H 스트레칭 피크의 반복 생성 및 소멸 참고). 이러한 FTIR 결과는 다중 이중층 내에서 수직으로 인접한 Au NP가 TB 리간드 없이 단지 하나의 TA 층에 의해 연결되었음을 나타낸다.

[0078] 이와 같은 고밀도 패키징은 전계방출 주사현미경(fieldemission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 통해서도 확인될 수 있다. 도 6은 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층(n=1 및 5)의 전계방출 주사현미경(fieldemission scanning electron microscopy, FE-SEM)의 이미지이다. 도 6을 참고로, 이중층이 5개 적층된 경우, 1개의 단일 이중층을 구성하는 직경 4 ~ 10 nm 구형 Au NP와 비교할 때에, 부분적으로 입자가 융합되어 입자 경계가 커진 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면, 이웃하는 Au NP간의 이격 거리(접촉 저항)를 최소화하고, 어닐링이나 기계적 압착 등과 같은 추가적인 처리 없이도 부분적인 금속 융합을 유도할 수 있다. 이러한 현상은 TA(분자량 146)보다 분자량이 작은 아민으로 기능화된 디에틸렌트리아민(aminefunctionalized diethylenetriamine, 분자량은 약 104)을 유기 링커로 사용했을 때에 더욱 분명하게 관찰된다. 반면, 분자량이 큰 고분자 링커(예를 들어, 폴리에틸렌이민(PEI), 분자량 약 50,000)를 사용하면 인접한 Au NP 사이의 금속 융합이 방해될 수 있다.

[0080] 도 7은 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층에서 수직으로 인접한 Au NP 사이의 이격 거리를 나타내는 그래프이다. 다중 이중층 내에서 수직으로 인접한 Au NP 사이의 이격 거리를 계산하기 위해서 금 나노입자층 사이의 TA에 대한 모델 시스템의 원자 분자 동역학 시뮬레이션(atomistic molecular dynamics simulation)을 사용하였다. 흡착된 Au NP들이 차지하는 표면적 대비 흡착된 TA 링커들이 차지하는 표면적의 비(S_{TA}/S_{Au})가 거의 1에 가깝고(도 7의 (ii)), Au NP가 평평한 형태의 TA 단분자 층에 의해 덮여있을 때에, Au NP 사이의 수직 이격 거리는 대략 5.6 ~ 5.7 Å로 계산된다. 이렇게 낮은 응집 에너지(원자 당 3.81 eV)로 인접하는 Au NP 사이의 입자간 거리가 최소화되므로 층상자기조립된 Au NP 내에 상호 원자 확산(reciprocal atom diffusion)이 촉진될 수 있고, 이로써 전기 전도성 향상에 긍정적인 영향을 줄 수 있다.

[0082] PDMS 기판 상에 흡착된 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층의 총 두께를 분석하였다. 단일 이중층, 즉 (TB-Au NP/TA)₁의 두께는 대략 98 nm인데 반해, 다중 이중층 내 평균 이중층의 두께는 대략 13 nm로 측정되었다. 즉, 첫 번째 TB-Au NP 층을 형성하기 위해 PDMS 기판을 TB-Au NP-톨루엔 용액에 침지할 때에, 인접하는 TB-Au NP 사이에 반발력이 없기 때문에 팽윤된 PDMS 기판 상에 고밀도로 패킹된다. 이는 대전된 나노입자들이 수성 매질(aqueous media)에서 층상자기조립되는 종래 정전기적 층상자기조립의 패킹밀도가 30% 미만인 것과 비교된다. 실제, 음이온성 Au NP/양이온성 TA의 다중 이중층이 PDMS 기판 상에 적층될 때에, 형성된 Au NP 어레이는 금속 융합 없이 낮은 표면 덮임률(surface coverage)를 나타낸다. PDMS 기판 상의 단일 이중층, 즉 (TB-Au NP/TA)₁의 평면변형탄성계수(plane-strain modulus)는 대략 133 MPa로 계산되었고, 이는 100 nm 두께의 Au 막(약 53 GPa)과 벌크 Au 박막(82 GPa)에 비해 훨씬 낮다. 이러한 결과는 상기 TB-Au NP가 코팅된 PDMS 기판의 경우, 외부의 기계적 자극 하에서도 PDMS 기판 상의 Au NP 어레이가 파괴되거나 박리될 가능성이 낮다는 것을 의미한다. 또한, 건조된 상태에서 PDMS 기판 상에 코팅된 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층의 신축성은 순수(bare) PDMS 기판에 비해 감소된다. 즉, PDMS 기판 상에 코팅된 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층의 신축성은 흡착된 Au NP 다중층의 기계적 성질에 의존적이다.

[0084] 3. 탄성 전극의 주름 구조 평가

[0085] 도 8은 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층이 생성되는 동안의 사진 및 레이저 회절 패턴(laser diffraction pattern) 이미지이다. (TB-Au NP/TA)_n-PDMS 탄성 전극(n=0.5, 1, 1.5, 및 2)의 표면 토폴로지(surface topologies)를 LBL 적층 주기 동안 리플렉션 셋업(reflection setup)에서 얻은 사진 및 광 회절 패턴으로부터 파악하였다. 여기서, n=0.5는 PDMS 기판 상에 TB-Au NP 층만 적층된 상태를, n=1.5는 상기 1개의 이중층(TB-Au NP/TA) 상에 TB-Au NP 층 1개가 적층된 상태를 각각 나타낸다.

- [0086] 도 8을 참고로, (TB-Au NP/TA)_{0.5}-PDMS에서는 금속성 황색(metallic yellowish color)를 띠고, 팽윤된 상태가 나타났다. 이때, PDMS 기관의 측면 크기(4.5cm)는 초기 크기(3.5cm)에 비해 약 130% 증가하였다. 여기서, 광 회절 패턴은 단일 중심점을 나타냈고, 이로부터 팽윤된 PDMS 기관 상에 고밀도로 균일하게 Au NP 층이 형성되어 강한 반사가 유도됨을 확인할 수 있다.
- [0087] TA를 적층하기 위해 팽윤된 (TB-Au NP/TA)_{0.5}-PDMS를 TA-에탄올 용액에 침지했을 때에, 팽윤된 PDMS 기관은 에탄올 내에서의 수축으로 인해 초기 크기로 회복되었다. 이때, PDMS 기관에 강한 압축력, 특히 측면 압축력이 가해지고, 이로 인해 팽창된 PDMS 기관이 수축되면서 그 표면에 주름 구조가 형성되었다. 리간드 치환을 수반한 TA의 적층 및 수축 후, PDMS 기관 상에 코팅된 (TB-Au NP/TA)₁ 표면에는 미세 주름이 형성되어, 흐릿한 황색을 띠었다. 주기적으로 형성된 표면 주름이 불규칙하게 배열됨에 따라 고리 형상의 광 회절 패턴이 나타났다. 이로써, PDMS 기관의 수축과 TA 적층으로 인해 TB-Au NP의 패킹밀도가 더욱 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0088] 다음번 TB-Au NP 층을 적층하는 경우에 PDMS 기관이 다시 팽윤되는데, 이때 높은 패킹밀도로 흡착된 Au NP 층은 매끄러운 표면으로 표면 형태가 변화되는 것을 방해한다. 보다 구체적으로, TA가 코팅된 기관 위에 TB-Au NP가 코팅되어 (TB-Au NP/TA)_{1.5}-PDMS를 형성하는 경우에, 그 PDMS 기관의 길이는 다시 증가한다. 또한, 고리 형상 광 회절 패턴의 직경은 감소하는데, 이는 표면 주름이 불규칙하게 배열되면서 팽창함을 나타낸다.
- [0089] TA 및 TB-Au NP의 추가적인 적층에 따라 이와 같은 팽윤-수축 현상이 반복되는데, 이러한 팽윤-수축 현상은 광 회절 패턴에서의 강도 프로파일(intensity profile) 피크의 가역적 쉬프트에 의해 확인된다.
- [0091] 도 9는 실험예에 따른 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층이 건조된 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n-PDMS 탄성 전극의 전계 방출 주사현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 이미지 및 에너지 분산형 X-선 분광분석(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 이미지이고, 도 10은 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)₁-PDMS 탄성 전극의 원자력 현미경(atomic force microscopy, AFM) 이미지, 및 단면 프로파일이다.
- [0092] 전술한 광학 분석 결과를 보완하기 위해서, 전계방출 주사현미경(FE-SEM), 및 원자력 현미경(atomic force microscopy, AFM)을 이용하여 PDMS 상에 건조된 상태로 코팅된 (TB-Au NP/TA)_n의 표면을 관찰하였다. 도 9를 참고로, 500 μm 두께의 PDMS 기관에 적층된 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층의 표면에는 등방성 주름 패턴이 형성된다. 특히, 그 주름 구조는 첫 번째 TB-Au NP/TA 이중층이 적층된 후에 생성되는데, 이는 도 8에 도시된 광학 이미지와 정확히 일치한다.
- [0093] 도 10을 참고로, 형성된 표면 주름의 파장 및 진폭은 대략 $1.6 \pm 0.6 \mu\text{m}$ 과 $0.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 로 각각 측정되었다. TB-Au NP/TA 이중층이 n개 적층되어 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층을 형성하는 경우에, (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층의 두께는 이중층의 적층 수(n)에 따라 점진적으로 증가하지만, 주름의 파장은 첫 번째 TB-Au NP/TA 이중층의 적층된 후에 거의 고정적으로 유지되었다. 이에 반해, PDMS 기관의 두께가 100 μm 일 때에는, 압축력이 감소하여 표면 주름의 파장이 $3.4 \pm 0.6 \mu\text{m}$ 까지 증가했다(이때, 진폭은 약 $1.1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 임).
- [0095] 4. 탄성 전극의 전기 전도성 및 기계적 안정성 평가
- [0096] 도 11은 실험예에 따른 주름 구조 탄성 전극의 이중층 적층 수(n)에 따른 시트 저항(sheet resistance) 및 전기 전도도를 나타내는 그래프이다. PDMS 기관 상의 (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층에 대한 전기 전도도와 시트 저항(sheet resistance)을 분석하였다. 도 11을 참고로, 이중층 수(n)가 1에서 15로 증가하는 경우에, (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층의 전기 전도도는 대략 0.02에서 $1.7 \times 10^5 \text{ S/cm}$ 로 증가하였고, 시트 저항은 약 10^7 에서 0.3 Ω/sq 로 감소하였다.
- [0098] 특히, (TB-Au NP/TA)₁₅ 코팅된 PDMS는 전자 호핑(electron hopping) 또는 터널링 전도(tunneling conduction)에서 나타나는 반도체 거동 대신에 전형적인 금속 전도(metallic conduction) 거동을 나타냈다. 도 12는 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)₁₅-PDMS 탄성 전극의 온도에 따른 저항 변화(resistance change, $R_{\text{T}}/R_{\text{(0)}}$)를 나타내는 그래프로서, 이를 참고로 (TB-Au NP/TA)₁₅의 저항은 온도가 300에서 2K로 감소함에 따라 선형적으로 감소하

는데, 이는 전형적인 금속 전도 거동에 해당한다. 여기서, PDMS 기판 상에 코팅된 다중 이중층의 온도 계수 (temperature coefficient)는 $1.09 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 이었다. 여기서, 온도 계수는 방정식 $\Delta R(T)/R(0) = \alpha \Delta T$ 로부터 얻어지고, $R(T)$ 는 온도 T 에서의 저항을, $R(0)$ 은 $T=2\text{K}$ 에서의 저항을, α 는 온도 계수를 각각 나타낸다. 측정된 온도 계수 값은 벌크 금속의 특성과 유사하다. 일례로, 벌크 Au의 온도 계수는 $3.71 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 이다.

[0100] 도 13은 실험예에 따른 LED를 연결한 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n-PDMS 탄성 전극의 스트레칭 전·후 사진이고, 도 14는 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)_n-PDMS 탄성 전극의 변형률(strain)에 따른 전기 전도도를 나타내는 그래프이며, 도 15는 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)₁₅-PDMS 탄성 전극과 종래 탄성 전극의 변형률(strain)에 따른 전기 전도도를 비교한 그래프이다.

[0101] 도 13 및 도 14를 참고로, (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층($n=5, 10, 15$)은 외부의 변형 하에서 매우 안정적인 전기 전도도를 유지한다. 특히, PDMS 상에 코팅된 (TB-Au NP/TA)₁₅는 100% 신장된 후에도 전기 전도도가 대략 $1.1 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 로 측정되어(도 14 참조), 종전 전도성 재료에 비해 우수한 전기 전도성을 나타냈다(도 15 참조).

[0102] 또한, 최소 2000회 사이클의 반복 변형 테스트 동안에 전기 전도도가 유지되었다. (TB-Au NP/TA)₁₅ 코팅된 PDMS를 대상으로 굽힘(bending) 및 정상 압축(normal compression)의 기계적 변형을 가하여 기계적 안정성을 확인하였다. 굽힘 테스트에서, 곡률 반경이 16 mm에서 2 mm로 감소할 때에, 전기 저항은 약 110%까지 증가하였다. 0 N에서 200 N까지 정상 압축력을 가한 경우에는 전기 저항에 유의미한 변화가 없었다.

[0104] 5. 나선 구조 탄성 전극 제조

[0105] 도 16은 실험예에 따른 나선 구조의 PDMS 섬유 상에 (TB-Au NP/TA)₁₅가 적층된 나선 구조 (TB-Au NP/TA)₁₅-PDMS 탄성 전극, 및 이에 LED를 연결하고 700% 변형률(strain)을 가하기 전·후 사진이다.

[0106] 도 16과 같이, 실험예 1의 2차원 PDMS 플레이트 대신에, 나선각 20° , 피치 2.5 mm 나선 구조의 PDMS 섬유(helical-structured PDMS fiber)를 사용하여, 실험예 1과 동일한 방식으로 나선 구조의 탄성 전극을 제조하였다. 제조된 나선 구조의 탄성 전극은 대략 700%까지 신장되고, 저항은 $0.7 \text{ }\Omega/\text{cm}$ 에서 $6.5 \text{ }\Omega/\text{cm}$ 까지 증가하였다. 미리 인장한 상태에서 전도성 박막을 형성하는 종래 공정이 대면적 및/또는 곡면의 탄성체에 직접 적용이 어려웠던 것과 비교하면, 본 발명은 음각(intaglio) 또는 엠보싱 PDMS과 같은 다양한 형태의 탄성 전도체에도 적용될 수 있다.

[0108] 6. 탄성 전극에 대한 박리 테스트

[0109] (TB-Au NP/TA)_n 다중 이중층이 코팅된 PDMS 기판에 형성된 계층적 주름 표면은 외부 자극에 대한 전기 전도도에 현저한 안정성을 부여한다. (TB-Au NP/TA)_n 전도성 다중 이중층은 주름진 PDMS의 주름산에서부터 주름골에 이르기까지 전 영역에 걸쳐 적층된다.

[0110] 일반적으로, 종래 전도성 물질은 PDMS에 대한 친화력이 낮기 때문에, PDMS 기판에서 쉽게 박리된다. 반면, 본 발명은 Au NP와 SH-PDMS 사이, 그리고 TA와 Au NP 사이의 안정적인 공유 결합에 나아가 PDMS의 표면 주름 구조에 의해, 외부의 기계적 자극 하에서도 안정적으로 전기 전도성을 유지할 수 있다.

[0111] 이를 입증하기 위해서, (TB-Au NP/TA)₁₅ 코팅된 PDMS 기판에 대해, 스카치 테이프를 이용하여 박리 테스트를 수행하였다. 도 17은 실험예에 따른 주름 구조 (TB-Au NP/TA)₁₅-PDMS 탄성 전극에 대한 박리 테스트 결과(박리 사이클에 따른 저항 변화)를 나타내는 그래프이고, 도 18은 도 17의 1000 박리 사이클 후 주름 구조 (TB-Au NP/TA)₁₅-PDMS 탄성 전극의 전계방출 주사현미경(fieldemission scanning electron microscopy, FE-SEM) 이미지이다.

[0112] 230 사이클 동안의 반복적인 박리에 의해 Au NP 다중층에 부분 균열이 발생하여 저항이 증가하였으나(도 17 참조), 그 이후부터는 PDMS의 주름골에 적층되어 있는 (TB-Au NP/TA)₁₅ 다중 이중층이 안정적으로 남아있으며, Au NP와 SH-PDMS 경계와, Au NP와 TA 경계 사이의 안정적인 공유결합으로 인해 추가적인 저항 증가가 관찰되지 않

았다(도 18 참조). 이러한 결과는 본 발명에 따른 탄성 전극이 기계적 변형 하에서 매우 안정적인 전기 전도성을 유지할 수 있음을 보여준다. 또한, 주름 구조의 표면, SH-PDMS와 Au NP 사이 및 Au NP와 TA 링커 계면에서의 높은 친화성 이외에도, 인접한 Au NP 사이의 부분적인 금속 융합에 의해 상기 효과가 구현되는 것으로 판단된다.

[0114] 7. 탄성 전극의 실용성 평가

[0115] 본 발명에 따른 탄성 전극의 효과와 실용성을 추가적으로 입증하기 위해서, 금속 유사 주름 구조의 탄성체를 기반으로 마찰전기 나노발전기(triboelectric nanogenerator, TENG)를 제작하였다. TENG 기기는 정전기 효과와 함께 마찰전기 효과를 이용해 기계적 에너지를 전기로 변환하는데, 전하 생성 및 전달은 서로 다른 마찰전기 재료의 주기적인 접촉과 분리에 의해 유도된다.

[0116] 도 19는 실험예에 따른 3가지 유형의 전극(Flat PDMS/Rigid Electrode, Flat PDMS/Elastomer Electrode, Embossed PDMS/Elastomer Electrode)이 적용된 마찰전기 나노발전기(triboelectric nanogenerator, TENG)를 개략적으로 나타내는 모식도이다.

[0117] 도 19에 도시된 바와 같이, 제작된 TENG 기기는 양극에 주름 구조의 탄성 접촉 전극(wrinkled elastomer electrode)을, 그 위에 음극으로 PDMS 필름을 배치하였다. 성능 비교를 위해서, 주름 구조의 탄성 전극 대신에 평평하고 리지드(flat and rigid)한 Au 전극(Si 웨이퍼 상에 Au를 스퍼터링함)을 구비한 TENG 기기도 제작하였다. 음극 PDMS 필름은 평면 형태(flate PDMS)와 엠보싱 형태(embossed PDMS)로 준비하였다.

[0118] 이러한 마찰전기 전극을 기반으로, 평평하고 리지드한 전극 기반 TENG 기기(Flat PDMS/Rigid Electrode-TENG), 및 탄성 전극 기반 TENG(Flat PDMS/Elastomer Electrode-TENG, 및 Embossed PDMS/Elastomer Electrode-TENG)의 전기 출력 변화를 상대습도 20%, 5Hz 주파수에서 반복 압축력의 함수로 평가하였다.

[0120] 도 20은 도 19에 따른 TENG 기기의 압축력에 따른 전류 밀도(current density) 그래프이고, 도 21은 도 19에 따른 Embossed PDMS/Elastomer Electrode-TENG 기기의 안정성 테스트 결과이다.

[0121] 도 20을 참고로, Flat PDMS/Rigid Electrode-TENG 기기에 30 N의 압축력이 가해졌을 때에, 전압 및 전류 출력은 각각 대략 18 V와 $2.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 였다. 압축력이 최대 90 N으로 증가할 때에, 전기 출력 또한 약 56 V와 $3.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 점진적으로 증가했다. 반면, Flat PDMS/Elastomer Electrode-TENG에서는 압축력이 30 N에서 90 N으로 증가함에 따라, 전기 출력은 53 V 및 $4.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 145 V 및 $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 크게 증가하였다. Embossed PDMS/Elastomer Electrode-TENG의 경우에는 18,000 사이클 동안 전기 출력이 대략 198 V 및 $17.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 크게 증가했다(도 21 참조).

[0122] 또한, 외부 부하 저항을 연결하여 Embossed PDMS/Elastomer Electrode-TENG의 유효 전력을 평가하였다. 그 결과, 부하 저항이 증가함에 따라 순시 전압 피크(instantaneous voltage peak)는 증가한 반면, 전류 피크 밀도는 저항 손실로 인해 감소하였다. 결과적으로, 순시 전력은 약 10 MΩ에서 최대값($W=I_{\text{peak}}^2 R=11 \text{ W}/\text{m}^2$)에 도달했다. 따라서, Embossed PDMS/Elastomer Electrode-TENG은 외부 저항 부하가 내부 저항보다 상당히 작을 때에, 내부 저항이 큰 전류원으로 취급될 수 있다.

[0123] 결과적으로, 본 발명에 따른 주름 구조의 탄성 접촉 전극을 사용하는 TENG 기기의 경우에 압축판 사이의 접촉 면적이 증가된다. 즉, 압축판은 서로 쉽게 변형되면서 그 사이의 공간을 채우므로 접촉 면적이 넓어지고, 이로 인해 탄성 전극 기반 TENG 기기의 전기 출력이 향상된다.

[0125] 또한, 태핑(tapping), 굽힘(bending), 및 비틀림(twisting)과 같은 다양한 변형 형태에서 TENG 기기의 성능을 측정하였다. 도 22는 태핑(tapping), 굽힘(bending), 및 비틀림(twisting) 하에서의 도 19에 따른 PDMS/Elastomer Electrode-TENG 기기의 사진, 및 출력 전압 그래프이다.

[0126] 본 발명에 기반한 TENG 기기는 오로지 탄성체로 구성되기 때문에, 자유롭게 변형 가능하고, 탄성 전극과 엠보싱 PDMS 간의 반복된 접촉 및 분리를 통해 전력을 생성할 수 있다. 도 22를 참고로, 손가락 태핑, 굽힘, 및 비틀림

하에서의 출력 전압 각각은 대략 100, 25, 및 20 V로 측정되었다. 이러한 변형 하에서도 TENG의 안정적인 전력 생성이 가능한 이유는 기계적 변형 하에서 탄성 전극이 높은 전기 전도도를 유지하면서 접촉과 분리를 반복하기 때문이다.

[0128] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

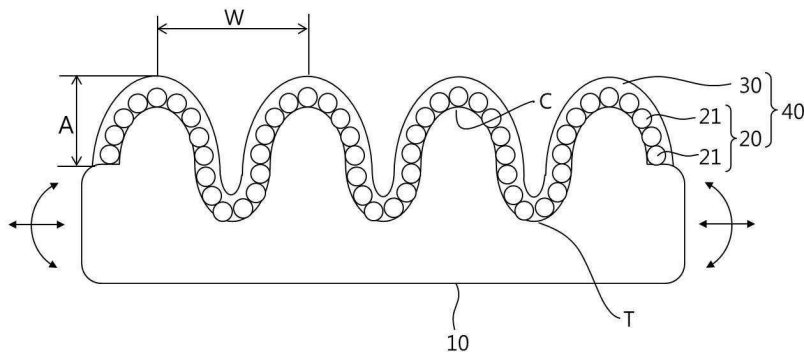
[0129] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

부호의 설명

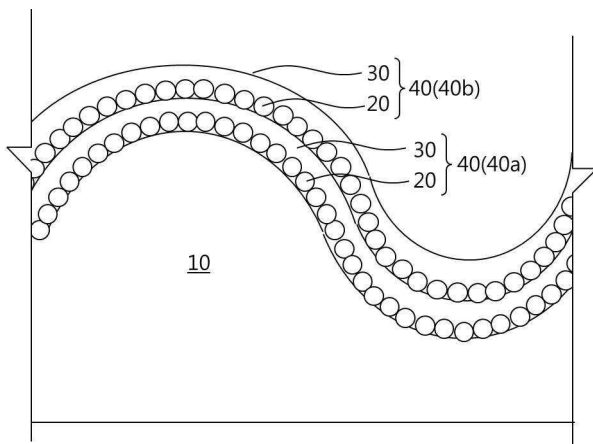
[0131] 10: 기판 20: 금속 나노입자층
21: 금속 나노입자 30: 단분자층
40: 이중층 C: 주름산
T: 주름골

도면

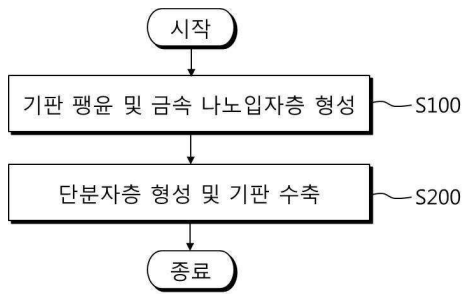
도면1



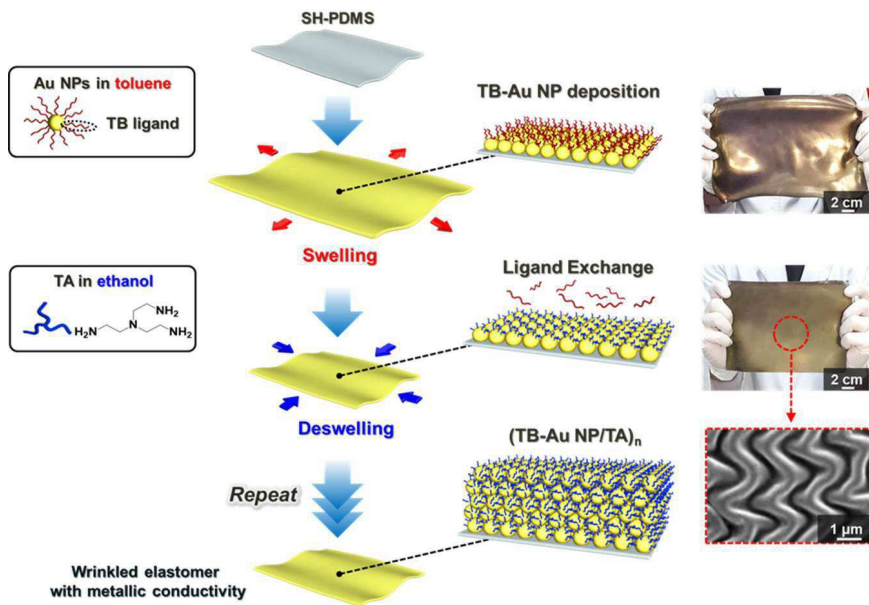
도면2



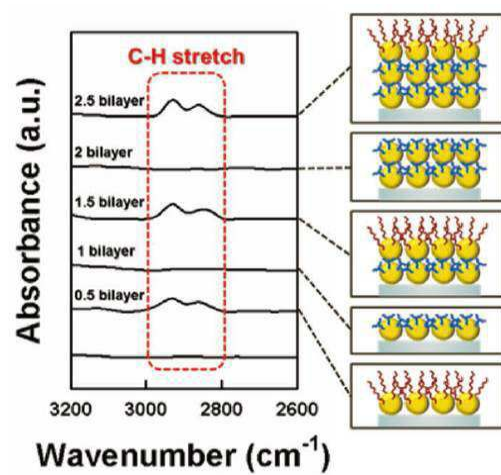
도면3



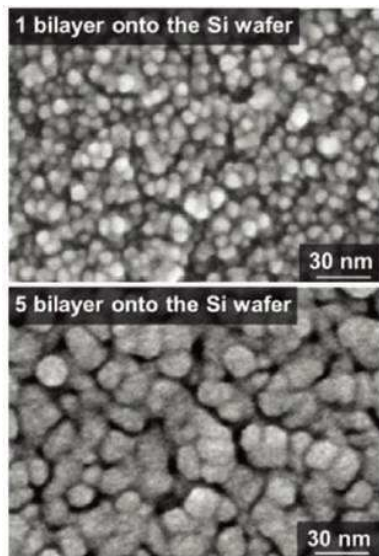
도면4



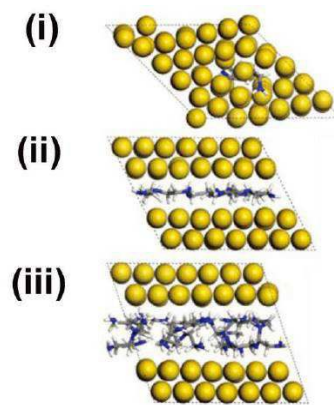
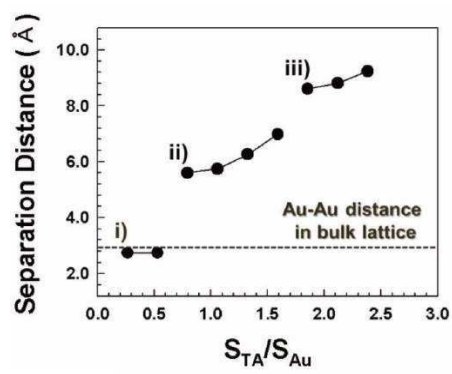
도면5



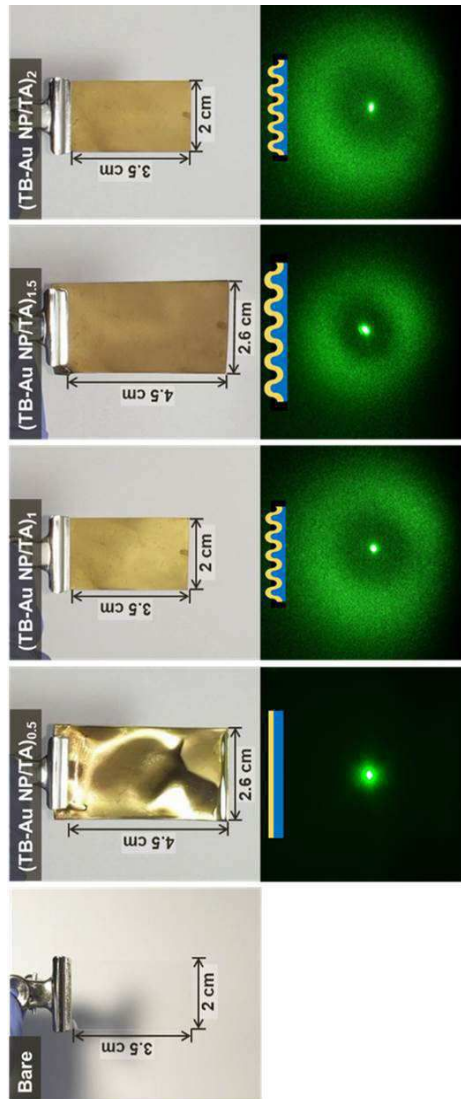
도면6



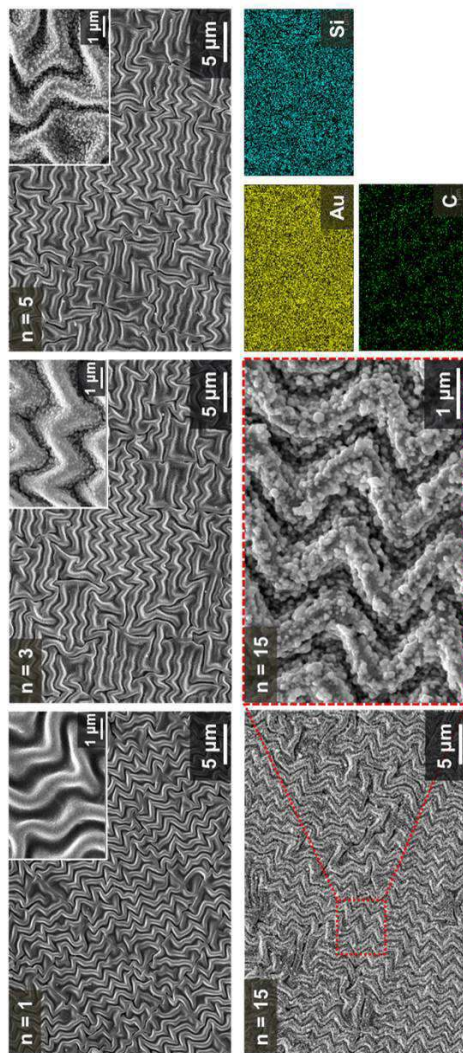
도면7



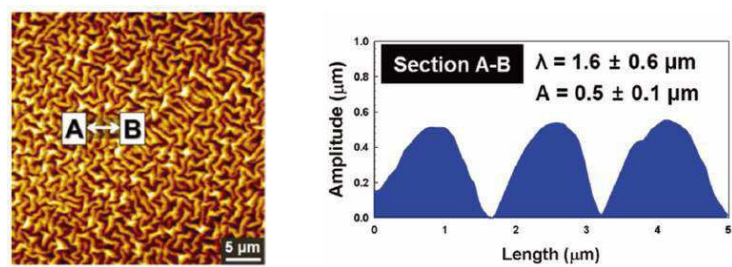
도면8



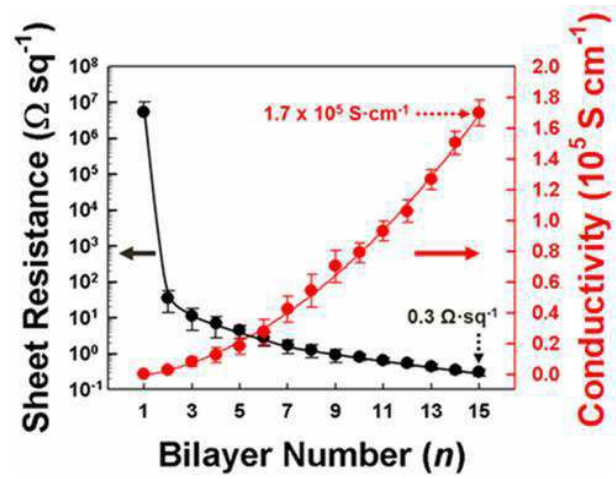
도면9



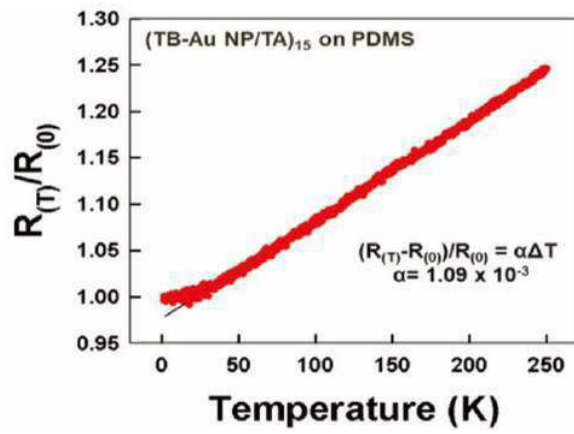
도면10



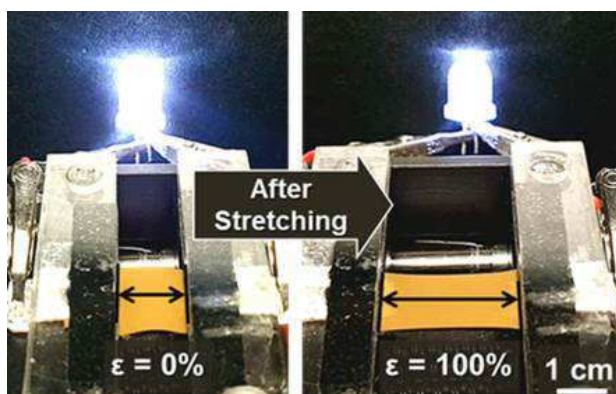
도면11



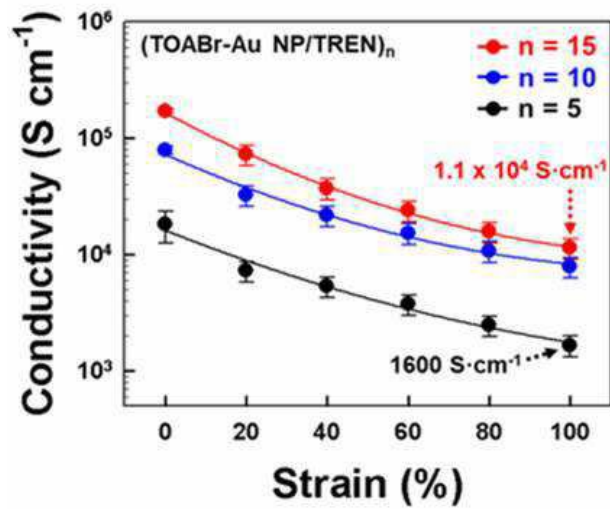
도면12



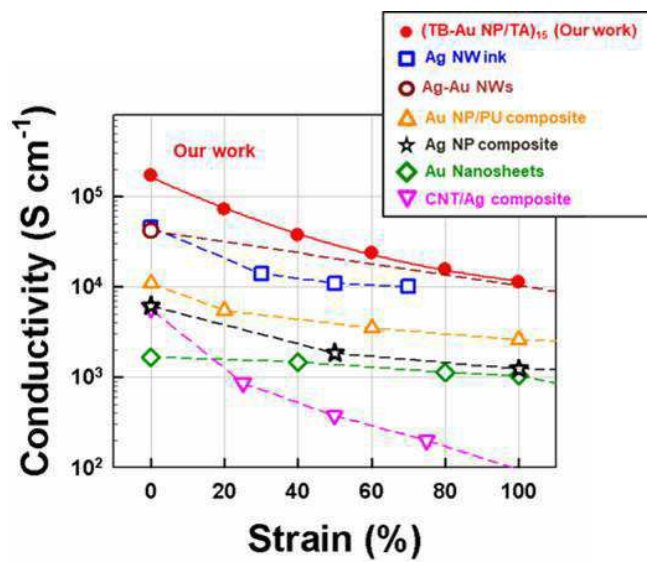
도면13



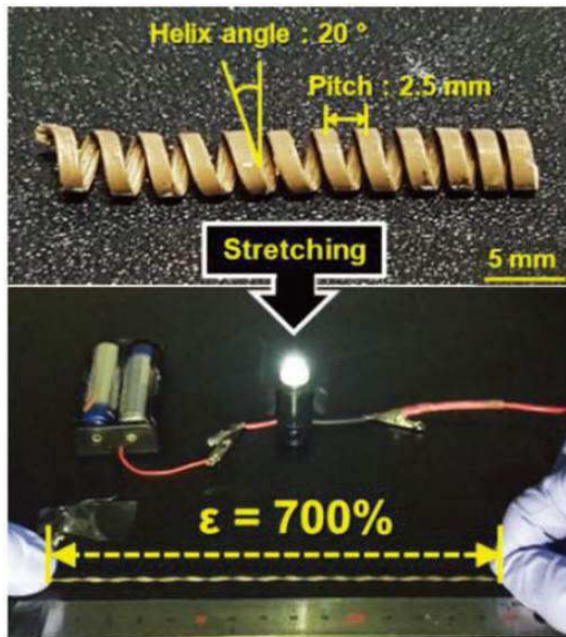
도면14



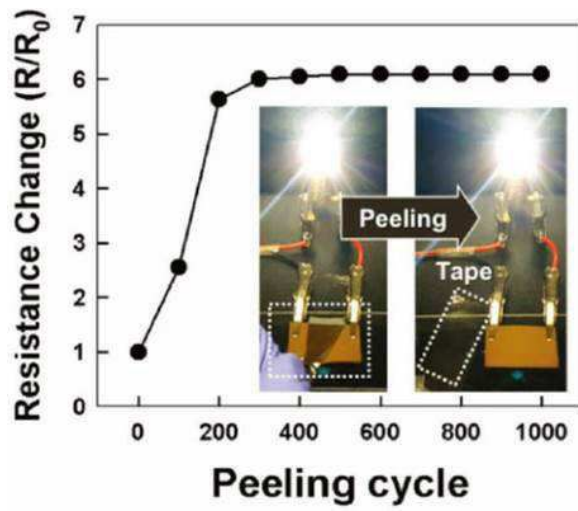
도면15



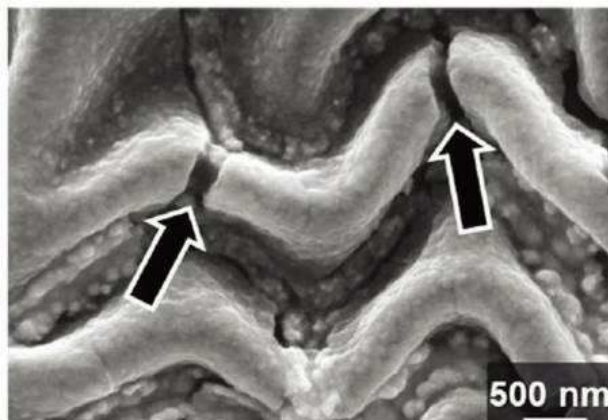
도면16



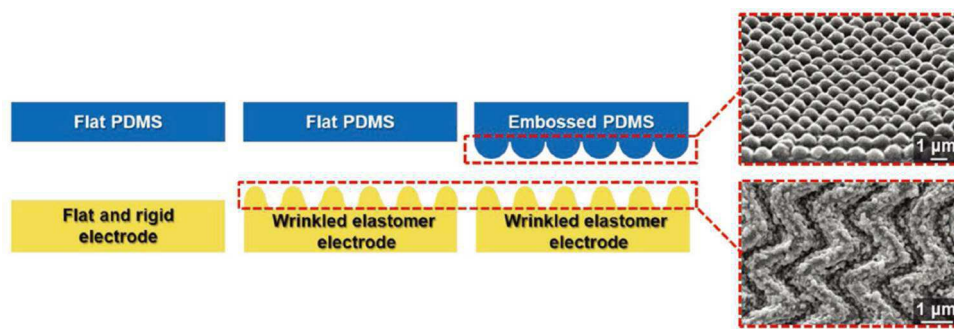
도면17



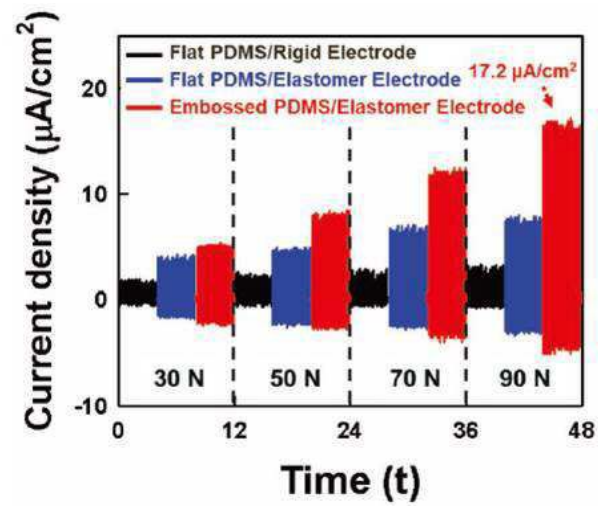
도면18



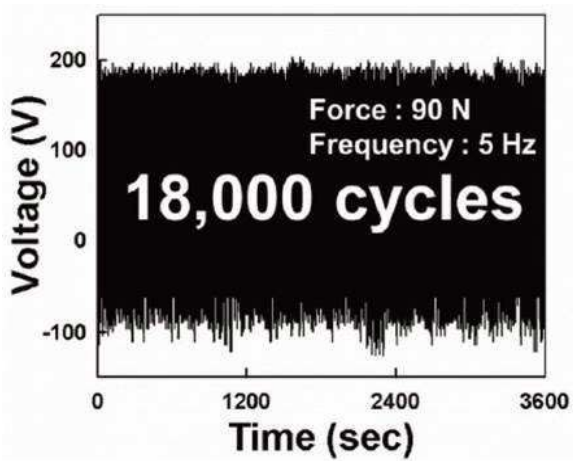
도면19



도면20



도면21



도면22

