



등록특허 10-2176764



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월10일
(11) 등록번호 10-2176764
(24) 등록일자 2020년11월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 13/32 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01B 13/322 (2013.01)
C08L 83/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0030280(분할)
- (22) 출원일자 2020년03월11일
심사청구일자 2020년03월11일
- (65) 공개번호 10-2020-0029432
- (43) 공개일자 2020년03월18일
- (62) 원출원 특허 10-2018-0065578
원출원일자 2018년06월07일
심사청구일자 2018년06월07일
- (30) 우선권주장
1020180001504 2018년01월05일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문현
KR1020160084715 A
KR1020180132202 A

- (73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
- (72) 발명자
박진우
서울특별시 서대문구 연세로 50, 제2공학관 B213
호(신촌동, 연세대학교)
- 김진훈
서울특별시 서대문구 연세로 50, 제2공학관 B119
호(신촌동, 연세대학교)
- (74) 대리인
김연권

전체 청구항 수 : 총 9 항

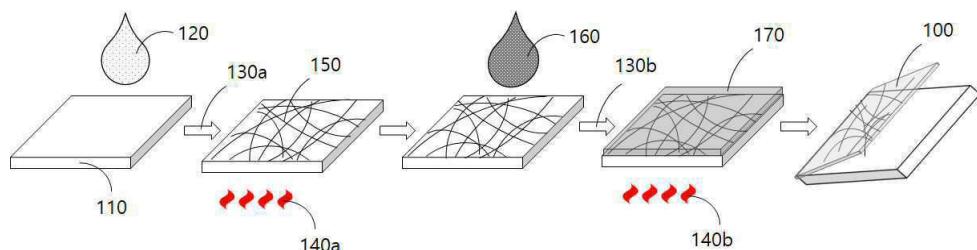
심사관 : 오주철

(54) 발명의 명칭 점착성 투명전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 점착성 투명전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극은 기판, 상기 기판 상에 증착되는 은(Ag) 나노와이어 네트워크가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산(PDMS) 매트릭스를 포함하고, 상기 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스는 폴리디메틸실록산 주제(basd) 및 폴리디메틸실록산 경화제를 포함하는 폴리디메틸실록산 및 비이온성 계면활성제를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 13/0016 (2013.01)

H01B 13/0026 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017078797

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 이공학개인기초연구지원사업

연구과제명 기계적 변형이 가능한 유기발광소자 개발(3/3)

기 예 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

기판; 및

상기 기판 상에 증착되는 은(Ag) 나노와이어 네트워크가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산(PDMS) 매트릭스를 포함하고,

상기 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스는 폴리디메틸실록산 주제(base) 및 폴리디메틸실록산 경화제를 포함하는 폴리디메틸실록산 및 비이온성 계면활성제를 포함하며,

상기 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스는 상기 비이온성 계면활성제에 의해 가교 및 비가교 폴리디메틸실록산으로 이루어져 이질적으로 가교 결합된 것을 특징으로 하고,

상기 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스는,

상기 은 나노와이어 네트워크가 코팅된 상기 기판 상에 분산액을 3 rpm 내지 400 rpm 으로 15 초 내지 30 초 동안 스핀 코팅을 통하여 코팅한 후 40 °C내지 50 °C에서 9 시간 내지 11 시간 동안 열경화하여 형성되고,

상기 분산액은 상기 폴리디메틸실록산 주제, 상기 폴리디메틸실록산 경화제 및 상기 비이온성 계면활성제로서 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐-폴리에틸렌 글리콜을 10 : 1 : 0.03 에서 10 : 1 : 0.05 의 중량비로 혼합하여 제조되고, 상기 폴리디메틸실록산 주제, 상기 폴리디메틸실록산 경화제는 10 : 1의 비율로 고정되는 것을 특징으로 하는 점착성 투명 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리디메틸실록산 경화제에 존재하는 백금(Pt) 촉매 및 상기 비이온성 계면활성제에 존재하는 극성 작용기의 상호 작용으로 인하여 상기 폴리디메틸실록산의 가교 반응(crosslinking reaction)이 저해(hindering)되고, 상기 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 기계적 특성이 향상되는 것을 특징으로 하는 점착성 투명전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제에 존재하는 극성 작용기 및 은 나노와이어 네트워크에 존재하는 극성 작용기 사이의 상호작용으로 인하여 상기 은 나노와이어 네트워크가 상기 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스에 임베디드 되는 것을 특징으로 하는 점착성 투명 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제는 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐-폴리에틸렌 글리콜, 지방 알코올-폴리옥시에틸렌 에테르(fatty alcohol-polyoxyethylene ether), 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르(polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters), 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르(polyoxyethylene fatty acid ester), 폴리옥시에틸렌 알킬에테르(polyoxyethylene alkyl ether), 소르비탄에스테르(sorbitan esters), 글리세릴 에스테르(glyceryl esters), 글리세롤 모노스테아레이트(glyceryl monostearate), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol), 폴리프로필렌 글리콜 에스테르(polypropylene glycol esters), 세틸 알코올(cetyl alcohol), 세토스테아릴 알코올(cetostearyl alcohol), 스테아릴 알코올(stearyl alcohol) 중 적어도 하나 이상인 것을 특징으로 하는 점착성 투명 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제는 0.3중량% 내지 0.4중량%의 중량비를 갖는 것을 특징으로 하는 점착성 투명 전극.

청구항 6

기판 상에 은 나노와이어 네트워크를 형성하는 단계;

상기 은 나노와이어 네트워크가 형성된 상기 기판 상에 폴리디메틸실록산 주체, 폴리디메틸실록산 경화제 및 비이온성 계면활성제를 포함하는 분산액을 코팅하는 단계; 및

상기 은 나노와이어 네트워크가 형성된 상기 기판 상에 코팅된 분산액을 열경화시켜 상기 은 나노와이어 네트워크가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스를 형성하는 단계

를 포함하며,

상기 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스는 상기 비이온성 계면활성제에 의해 가교 및 비가교 폴리디메틸실록산으로 이루어져 이질적으로 가교 결합되고,

상기 은 나노와이어 네트워크가 코팅된 상기 기판 상에 분산액을 3 rpm 내지 400 rpm 으로 15 초 내지 30 초 동안 스핀 코팅을 통하여 코팅한 후 40 °C내지 50 °C에서 9 시간 내지 11 시간 동안 열경화하여 형성되고,

상기 분산액은 상기 폴리디메틸실록산 주체, 상기 폴리디메틸실록산 경화제 및 상기 비이온성 계면활성제로서 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐-폴리에틸렌 글리콜을 10 : 1 : 0.03에서 10 : 1 : 0.05의 중량비로 혼합하여 제조되고, 상기 폴리디메틸실록산 주체, 상기 폴리디메틸실록산 경화제는 10 : 1의 비율로 고정되는 것을 특징으로 하는 점착성 투명전극의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 기판으로부터 상기 은 나노와이어 네트워크가 임베디드된 상기 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스를 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 점착성 투명 전극의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 기판 상에 나노와이어 네트워크를 형성하는 단계는

상기 기판 상에 은 나노와이어 용액을 코팅하는 단계; 및

상기 은 나노와이어 용액이 코팅된 상기 기판을 어닐링하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 점착성 투명전극의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 은 나노와이어 용액이 코팅된 상기 기판은 100 °C내지 180 °C에서 5분 내지 20분 동안 어닐링 하는 것을 특징으로 하는 점착성 투명전극의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 점착성 투명전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비이온성 계면활성제를 포함하는 점착성 폴리디메틸실록산(PDMS) 매트릭스에 은 나노 와이어 네트워크가 임베디드되어 순응성 및 점착성이 향상된 점착성 투명전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 들어 사물인터넷(IoT)의 발달과 웨어러블(wearable) 전자기기에 대한 관심과 연구가 증가하고 있다.
- [0003] 특히, 신체에 부착하여 신체의 움직임을 감지하거나 생체 신호를 감지하는 바이오센서의 경우, 신체에 잘 부착되어야하기 때문에 점착성이 있는 전극 재료의 개발이 매우 중요하다. 또한, 전기신호를 이용하는 바이오센서의 경우, 기관 상에 전극을 형성하는 공정이 필요한데, 이러한 추가 공정을 줄인다면 공정 상의 비용을 크게 절감할 수 있을 것이다.
- [0004] 한편, 폴리디메틸실록산에 첨가제를 섞어 폴리디메틸실록산을 점착성이 있고 높은 연성을 갖도록 물성을 제어하는 기술들이 보고되고 있다. 가장 많이 보고가 된 방법은 폴리디메틸실록산과 유사한 실리콘(silicone) 계열의 첨가제를 사용하는 방법이다. 그러나, 실리콘 계열의 첨가제를 사용할 경우 과량의 첨가제가 필요하며, 첨가제에 의해 용액의 점도가 높아져서 용액 공정 시 어려움이 발생하는 문제가 있다.
- [0005] 또한, 최근에는 아민(amine) 계열의 고분자인 에톡시화 폴리에틸렌아민(PEIE, ethoxylated polyethyleneimine)을 사용하여 폴리디메틸실록산을 점착성이 있고 높은 연성을 갖도록 물성을 제어하는 연구가 보고된 바 있다. 그러나, 에톡시화 폴리에틸렌아민을 사용할 경우 접착 후 분리 시 표면에 잔존물이 남아 있으며, 흡습성이 매우 높기 때문에 내부 수분으로 인해 광 투과도가 감소하는 문제가 있다.
- [0006] 또한, 상기에서 언급한 폴리디메틸실록산의 물성을 바꾸는 방법들은 모두 폴리디메틸실록산 재료의 물성만을 바꾸는 연구로써, 전자소자를 제작하기 위해 전극을 형성하기 위해서는 모두 추가로 코팅 혹은 증착 공정을 통해 전극을 형성하는 공정을 따로 거쳐야 한다.
- [0007] 따라서 소량의 첨가제로도 폴리디메틸실록산의 물성을 쉽게 제어할 수 있고, 기존 폴리디메틸실록산에 비해 투과도의 차이가 크지 않으며, 경화 전 액체의 점도가 높지 않아 공정이 용이한 새로운 기술 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 실시예들은 비이온성 계면활성제를 이용함으로써 극소량의 비이온성 계면활성제만으로도 폴리디메틸실록산의 물성을 쉽게 제어할 수 있는 점착성 투명전극 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0009] 본 발명의 실시예들은 본 발명의 실시예에 따른 투명전극의 점착성이 높아 추가 접착제 없이 피부에 부착할 수 있고, 여러 번 탈부착 후에도 점착성을 유지할 수 있는 점착성 투명전극 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0010] 본 발명의 실시예들은 경화된 고분자 기판 상에 다른 코팅 처리 등을 통해 전극을 형성하는 종래의 방법과 달리 폴리디메틸실록산의 경화와 동시에 투명전극을 제조할 수 있는 점착성 투명전극 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0011] 본 발명의 실시예들은 은 나노와이어 네트워크의 전기적 특성으로 인해 높은 연신율(strain)에서도 전기전도도를 유지할 수 있는 점착성 투명전극 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극은 기판 및 상기 기판 상에 증착되는 은(Ag) 나노와이어 네트워크가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스를 포함하고, 상기 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스는 폴리디메틸실록산 주체(base) 및 폴리디메틸실록산 경화제를 포함하는 폴리디메틸실록산 및 비이온성 계면활성제를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극은 상기 폴리디메틸실록산 경화제에 존재하는 백금(Pt) 촉매 및 상기 비이온성 계면활성제에 존재하는 극성 작용기의 상호 작용으로 인하여 상기 폴리디메틸실록산의 가교 반응(crosslinking reaction)이 저해(hindering)되고, 상기 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 기계적 특성이 향상될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극은 상기 비이온성 계면활성제에 존재하는 극성 작용기 및 은 나노와이어 네트워크에 존재하는 극성 작용기 사이의 상호작용으로 인하여 상기 은 나노와이어 네트워크가 상기 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스에 임베디드될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극은 상기 비이온성 계면활성제는 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐-폴리

에틸렌 글리콜일 수 있다.

- [0016] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극은 상기 폴리디메틸실록산 주제, 상기 폴리디메틸실록산 경화제 및 상기 비이온성 계면활성제가 10:1:0.01 내지 10:1:0.08의 중량비를 가질 수 있다.
- [0017] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극의 제조 방법은 기판 상에 은 나노와이어 네트워크를 형성하는 단계, 상기 은 나노와이어 네트워크가 형성된 상기 기판 상에 폴리디메틸실록산 주제, 폴리디메틸실록산 경화제 및 비이온성 계면활성제를 포함하는 분산액을 코팅하는 단계 및 상기 은 나노와이어 네트워크가 형성된 상기 기판 상에 코팅된 분산액을 열경화시켜 상기 은 나노와이어 네트워크가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0018] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극의 제조 방법은 상기 기판으로부터 상기 은 나노와이어 네트워크가 임베디드된 상기 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스를 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극의 제조 방법에 있어서, 상기 기판 상에 나노와이어 네트워크를 형성하는 단계는 상기 기판 상에 은 나노와이어 용액을 코팅하는 단계; 및 상기 은 나노와이어 용액이 코팅된 상기 기판을 어닐링하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극의 제조 방법은 상기 은 나노와이어 용액이 코팅된 상기 기판이 100 °C 내지 180 °C에서 5분 내지 20 분 동안 어닐링될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극의 제조 방법은 상기 은 나노와이어 네트워크가 형성된 상기 기판 상에 코팅된 분산액은 40 °C 내지 80 °C에서 열경화될 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 실시예에 따르면, 비이온성 계면활성제를 이용함으로써 극소량의 비이온성 계면활성제만으로도 폴리디메틸실록산의 물성을 쉽게 제어할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 본 발명의 실시예에 따른 투명전극의 점착성이 높아 추가 접착제 없이 피부에 부착할 수 있고, 여러 번 탈부착 후에도 점착성을 유지할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 경화된 고분자 기판 상에 다른 코팅 처리 등을 통해 전극을 형성하는 종래의 방법과 달리 폴리디메틸실록산의 열경화와 동시에 투명전극을 제조할 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 은 나노와이어 네트워크의 전기적 특성으로 인해 높은 연신율(strain)에서도 전기전도도를 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극의 제조방법을 나타낸 도면이다.
- 도 2a 내지 도 2e는 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 내의 트리톤 x-100 함량에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 이미지를 도시한 것이고, 도 2f는 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 내의 트리톤 x-100 함량에 따른 광투과율을 도시한 그래프이다.
- 도 3a는 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 응력-변형률 선도(stress-strain curve)를 도시한 그래프이고, 도 3b는 a4-PDMS_40의 1축 인장 시험(uniaxial stretching test) 동안의 사진을 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 접탄성(viscoelasticities)을 도시한 그래프이다.
- 도 5a는 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 필 테스트(peel test)에 의해 측정한 접착력(adhesion force)을 도시한 그래프이고, 도 5b 내지 도 5h는 필 테스트에 의해 측정한 접착력을 도시한 그래프이며, 도 5i는 다양한 무게를 지지하는 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 이미지를 도시한 것이다.
- 도 6a 및 도 6b는 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 팽창비(Swelling ratio)를 도시한 그래프이고, 도 6c 및 도 6d는 겔분율(Gel fraction)을 도시한 그래프이다.
- 도 7a 및 도 7b는 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 생체 적합성을 측정하기 위한

세포 생존력을 도시한 그래프 및 센유 아세포의 광학 현미경 이미지를 도시한 것이고, 도 7c는 센유 아세포의 흡광도를 도시한 그래프이다.

도 8는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 점착성 투명전극의 광투과율을 도시한 그래프이다.

도 9a는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 점착성 투명전극의 신축성을 평가하기 위하여 신축성 테스트를 수행한 결과를 도시한 그래프이고, 도 9b 내지 도 9e는 스트레칭 전후의 전계방사형-주사전자현미경(FE-SEM, Field Emission-Scanning Electron Microscopy) 이미지를 도시한 것이다.

도 10a는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명전극(a4-PDMS_40NW)을 적용한 변형 센서를 손목에 부착하였을 경우의 사진을 도시한 것이고, 도 10b는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 점착성 투명전극(PDMS_40NW)을 적용한 변형 센서를 손목에 부착하였을 경우의 사진을 도시한 것이다. 도 10c는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명전극(a4-PDMS_40NW) 및 은 나노와이어가 임베디드된 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 점착성 투명전극(PDMS_40NW)을 적용한 변형 센서의 상태 저항 변화를 도시한 그래프이다.

도 11a 내지 도 11c는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명전극(a4-PDMS_40NW) 및 은 나노와이어가 임베디드된 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 점착성 투명전극(PDMS_40NW)을 적용한 ECG 센서를 각각 팔에 부착하였을 경우의 사진을 도시한 것이고, 도 11d는 ECG 센서를 이용하여 측정한 피부 임피던스(Impedance)를 도시한 그래프이다.

도 12a는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명전극(a4-PDMS_40NW)을 적용한 ECG 센서의 전극 위치를 도시한 것이고, 도 12b 내지 도 12e는 ECG 센서로 측정한 심전도 신호를 도시한 그래프이다.

도 13a 내지 도 13d는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명전극(a4-PDMS_40NW)을 적용한 ECG 센서의 전극 위치를 도시한 것이고, 도 13b 내지 도 13d는 ECG 센서로 측정한 심전도 신호를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027]

이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0028]

본 명세서에서 이용되는 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0029]

본 명세서에서 이용되는 "포함하다", "가지다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0030]

또한, 본 명세서에서 이용되는 "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, 본 명세서에서 이용되는 "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 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0032]

또한, 본 명세서에서 이용되는 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, 본 명세서에서 막, 층, 영역, 구성요소 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0034]

또한, 본 명세서에서 "제1" 또는 "제2" 등의 용어를 다양한 구성요소들을 설명하는데 이용될 수 있지만, 상기

구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만, 예를 들어 본 발명의 개념에 따른 권리범위로부터 이탈되지 않은 채, 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소는 제1 구성요소로도 명명될 수 있다.

[0035] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 이용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로 이용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 명세서에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0036] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명의 구체적인 실시예를 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 사상이 그와 같은 실시예에 제한되지 않고, 본 발명의 사상은 실시예를 이루는 구성요소의 부가, 변경 및 삭제 등에 의해서 다르게 제안될 수 있을 것이다, 이 또한 발명의 사상에 포함되는 것이다.

[0037] 본 발명은 점착성 투명전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 폴리디메틸실록산에 첨가제(비이온성 계면활성제)가 추가되어 연성이 뛰어나고 점착성이 있는 투명전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0038] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극의 제조방법을 나타낸 도면이다.

[0039] 도 1을 참조하면, 기판, 폴리디메틸실록산, 비이온성 계면활성제 및 은 나노와이어 네트워크를 이용하여 본 발명의 실시예에 따른 점착성 투명전극을 제조할 수 있다.

[0040] 기판(110) 상에 은 나노와이어 용액(120)을 코팅(130a)한 후 어닐링(140a)을 통하여 기판(110) 상에 은 나노와이어 네트워크(150)를 형성할 수 있다.

[0041] 기판(110)은 광을 투과시킬 수 있는 투명한 물질을 포함할 수 있고, 예를들면, 실리콘 기판, 유리 기판, 또는 고분자 기판을 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 상기 실리콘 기판은 단일 실리콘 기판 또는 p-Si 기판을 포함할 수 있고, 상기 유리 기판은, 규산알칼리계 유리, 무알칼리계 유리, 또는 석영 유리 중 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되지 않고, 다양한 물질로 이루어질 수 있다.

[0043] 상기 고분자 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphtalate, PEN), 폴리이미드(polyimide, PI), 및 폴리우레탄(polyurethane) 중 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되지 않고, 다양한 물질로 이루어질 수 있다. 다만, 고분자 기판은 투명한 플렉서블 디스플레이에 사용될 있을 정도의 투명성과 유연성을 가지는 한 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 은 나노와이어 용액(120)은 상기 기판 상에 스판 코팅(Spin-coating) 방식으로 코팅할 수 있으며 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 회전속도와 시간을 다르게 할 수 있으며, 다른 공지의 코팅 방식을 이용할 수도 있다.

[0045] 구체적으로, 스판코팅(spin coating), 스프레이코팅(spray coating), 잉크젯코팅(inkjet coating), 슬릿코팅(slit coating) 또는 딥코팅(deep coating) 등의 방법을 사용할 수 있으나, 그 방법을 특별하게 한정하는 것은 아니다.

[0046] 기판(110) 상에 은 나노와이어 용액(120)을 400 rpm 내지 1000 rpm 으로 30 초 내지 60 초 동안 스판 코팅을 통하여 코팅한 후(130a) 용매를 증발 건조시키기 위해서 어닐링(140a)을 수행한다.

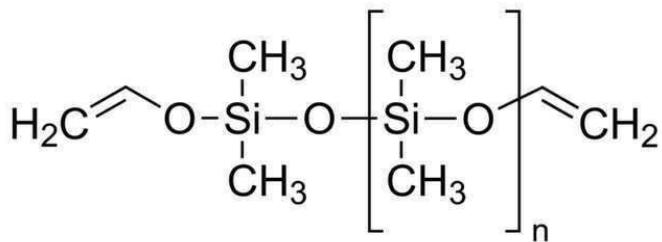
[0047] 구체적으로, 100 °C 내지 180 °C에서 5 분 내지 20 분간 어닐링하여 은 나노와이어 네트워크(150)를 형성할 수 있다.

[0048] 이후, 은 나노와이어 네트워크(150)가 코팅된 기판(110) 상에 폴리디메틸실록산 주체(base), 폴리디메틸실록산 경화제(cross-linker) 및 비이온성 계면활성제를 포함하는 분산액(160)을 코팅한다.

[0049] 분산액(160)은 폴리디메틸실록산 주체, 폴리디메틸실록산 경화제 및 비이온성 계면활성제는 10:1:0.01 내지 10:1:0.08의 중량비로 혼합하여 제조할 수 있고 바람직하게는 10:1:0.03 내지 10:1:0.05의 중량비로 혼합하여 제조할 수 있다.

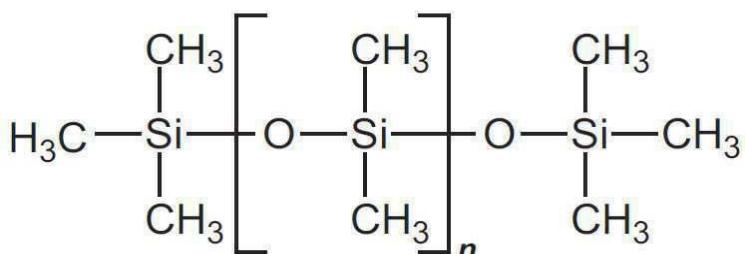
[0050] 폴리디메틸실록산 주체는 상용화된 제품일 수 있고, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[화학식 1]



폴리디메틸실록산 경화제는 하기 화학식 2로 표시되는 물질일 수 있다.

[화학식 2]



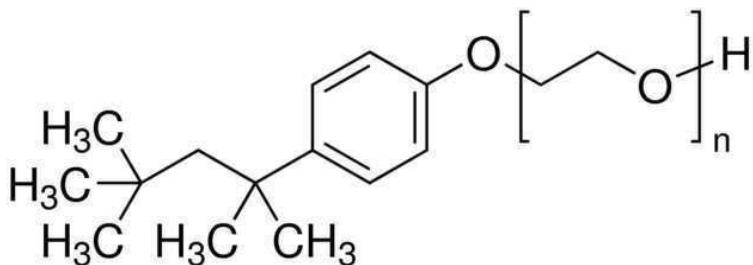
poly(dimethyl)siloxane

[0055]

[0056] 비이온성 계면활성제는 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐-폴리에틸렌 글리콜(4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol), 지방 알코올-폴리옥시에틸렌 에테르(fatty alcohol-polyoxyethylene ether), 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르(polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters), 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르(polyoxyethylene fatty acid ester), 폴리옥시에틸렌 알킬에테르(polyoxyethylene alkylether), 소르비탄에스테르(sorbitan esters), 글리세릴 에스테르(glyceryl esters), 글리세롤 모노스테아레이트(glyceryl monostearate), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol), 폴리프로필렌 글리콜 에스테르(polypropylene glycol esters), 세틸 알코올(cetyl alcohol), 세토스테아릴 알코올(cetostearyl alcohol), 스테아릴 알코올(stearyl alcohol) 중 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되지 않고, 다양한 물질로 이루어질 수 있다.

[0057] 바람직하게는, 비이온성 계면활성제는 하기 화학식 3으로 표시되는 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐-폴리에틸렌 글리콜 [4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol] 일 수 있다.

[0058]



[0059]

분산액(160)은 탈기(degassing)를 통해 조성물 내 기포가 제거될 수 있고, 분산액(160)에 포함되어 있는 비이온성 계면활성제를 통하여 분산액(160)의 물성을 제어할 수 있다.

[0061]

분산액(160)은 은 나노와이어 네트워크(150)가 코팅된 기판(110) 상에 스판 코팅(Spin-coating) 방식으로 코팅 할 수 있으며 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 회전속도와 시간을 다르게 할 수 있고, 다른 공지의 코팅 방식을 이용할 수도 있다.

[0062]

구체적으로, 스판 코팅(spin coating), 스프레이 코팅(spray coating), 잉크젯 코팅(inkjet coating), 슬리브 코팅

(slit coating) 또는 딥코팅(deep coating) 등의 방법을 사용할 수 있으나, 그 방법을 특별하게 한정하는 것은 아니다.

[0063] 은 나노와이어 네트워크(150)가 코팅된 기판(110) 상에 분산액(160)을 3 rpm 내지 400 rpm 으로 15 초 내지 30 초 동안 스핀 코팅을 통하여 코팅한 후(130b) 열경화(140b)을 수행한다.

[0064] 구체적으로, 40 °C 내지 80 °C에서 9 시간 내지 11 시간 동안 열경화하여 은 나노와이어 네트워크(150)가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스(170)를 형성할 수 있다.

[0065] 이후, 기판(110)으로부터 열경화된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스(170)를 떼어내면 은 나노와이어 네트워크가 임베디드되어 있는 점착성이 있는 투명전극(100)이 형성된다.

[0066] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스를 기반으로 하는 점착성 투명전극은 열경화된 고분자 기판 상에 다른 코팅 처리 등을 통해 전극을 형성하는 종래의 방법과 달리, 폴리디메틸실록산을 열경화한 후 기판에서 분리하면 은 나노와이어 네트워크가 폴리디메틸실록산 매트릭스의 표면에 존재하기 때문에, 전기전도성 물질을 형성하는 추가적인 공정이 없이 간단하게 형성할 수 있다.

[0067] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 및 이를 기반으로 하는 점착성 투명전극의 특성에 대하여 설명하기로 한다.

[0068] (실시예)

[0069] (분산액의 제조)

[0070] 분산액은 폴리디메틸실록산 주제, 폴리디메틸실록산 경화제 및 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐-폴리에틸렌 글리콜(이하, 트리톤 x-100(Triton x-100) 이라 칭한다.)을 10 : 1 : 0 에서 10 : 1 : 0.08 의 다양한 중량비로 혼합하여 제조하였다.

[0071] 폴리디메틸실록산 주제, 폴리디메틸실록산 경화제의 중량비는 10 : 1로 고정하였다.

[0072] (점착성 투명전극의 제조)

[0073] 기판으로 사용할 슬라이드 글라스(Paul Marienfeld GmbH & Co. KG, Germany)를 아세톤, 2-프로판올 및 탈이온수를 이용하여 각각 10분동안 순차적으로 초음파 처리 욕조에서 세척한 후 공기총을 이용하여 건조시켰다.

[0074] 평균 길이가 30nm 및 직경이 30nm인 0.65 중량%의 은 나노와이어 용액(Novarials社) 을 500rpm에서 60초 동안 상기 기판 상에 스핀-코팅한 후, 용매를 증발시키기 위하여 100 °C에서 5분동안 어닐링하였다.

[0075] 분산액을 상기 은 나노와이어 용액이 코팅된 기판 상에 300rpm에서 15초 동안 스핀-코팅한 후, 40 °C내지 80 °C의 온도에서 11 시간 동안 열경화시켰다.

[0076] 이후 경화된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스를 실온에서 5분 동안 탈이온수 욕조에 침지시킨 후 탈 이온수에 잠긴 상태에서 기판으로부터 은 나노와이어 네트워크가 임베디드되어 있는 점착성 투명전극을 제거 하였다.

[0077] (비교예)

[0078] (분산액의 제조)

[0079] 분산액은 폴리디메틸실록산 주제, 폴리디메틸실록산 경화제를 10 : 1의 중량비로 혼합하여 제조하였다.

[0080] (투명전극의 제조)

[0081] 기판으로 사용할 슬라이드 글라스(Paul Marienfeld GmbH & Co. KG, Germany)를 아세톤, 2-프로판올 및 탈이온수를 이용하여 각각 10분동안 순차적으로 초음파 처리 욕조에서 세척한 후 공기총을 이용하여 건조시켰다.

[0082] 평균 길이가 30nm 및 직경이 30nm인 0.65 중량%의 은 나노와이어 용액(Novarials社) 을 500rpm에서 60초 동안 상기 기판 상에 스핀-코팅한 후, 용매를 증발시키기 위하여 100 °C에서 5분동안 어닐링하였다.

[0083] 분산액을 상기 은 나노와이어 용액이 코팅된 기판 상에 300rpm에서 15초 동안 스핀-코팅한 후, 40 °C내지 80 °C의 온도에서 11 시간 동안 열경화시켰다.

[0084] 이후 열경화된 폴리디메틸실록산 매트릭스를 실온에서 5분 동안 탈이온수 욕조에 침지시킨 후 탈 이온수에 잠긴 상태에서 기판으로부터 은 나노와이어 네트워크가 임베디드되어 있는 폴리디메틸실록산 매트릭스를 제거

하였다.

[0085] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 특성을 살펴보기 위하여 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 내의 트리톤 x-100의 중량% 및 경화온도(T_c)를 변화시켰으며, 사용된 샘플은 하기 [표 1]과 같다.

표 1

샘플 이름	점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 내의 트리톤 x-100의 중량%(%)	열경화온도(T_c) (°C)
PDMS_40	0	40
PDMS_70		70
a3-PDMS_40	0.3	40
a3-PDMS_50		50
a3-PDMS_70		70
a4-PDMS_40	0.4	40
a4-PDMS_50		50
a4-PDMS_70		70
a5-PDMS_40	0.5	40
a8-PDMS_40	0.8	40

[0087] 도 2a 내지 도 2e는 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 내의 트리톤 x-100 함량에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 이미지를 도시한 것이고, 도 2f는 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 내의 트리톤 x-100 함량에 따른 광투과율을 도시한 그래프이다. 도 2a 내지 도 2e를 참조하면 열경화온도가 40 °C일 때 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 내의 트리톤 x-100의 함량을 각각 0%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 및 0.8%로 증가시켰으며, 트리톤 x-100의 함량이 증가함에 따라 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 광 산란이 심해짐을 알 수 있다.

[0088] 도 2f를 참조하면, 트리톤 x-100의 함량이 증가함에 따라 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 광투과율(T)은 감소하는 것을 알 수 있고, 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 광투과율에 대한 열경화온도(T_c)의 영향은 거의 무시할 수 있음을 알 수 있다.

[0089] 트리톤 x-100을 혼합하지 않은 폴리디메틸실록산 매트릭스(PDMS_40)는 550 nm 파장에서 94.3%의 값으로 가장 높은 광투과율 값을 갖는다. 0.3 중량%의 트리톤 x-100(이하, a3-PDMS_40로 칭한다.) 및 0.4 중량%의 트리톤 x-100(이하, a4-PDMS_40로 칭한다.)를 혼합한 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 광투과율은 각각 91.4 % 및 84.7 %로 PDMS_40보다 광투과율이 감소함을 알 수 있다.

[0090] 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스에 기초한 투명 전극을 제조하기 위해서는 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 광투과율이 80% 이상이어야 한다. 따라서 추후 분석을 위해 a3-PDMS_40과 a4-PDMS_40을 선택했다.

[0091] 트리톤 x-100의 함량이 증가함에 따라 광투과율이 감소하는 이유는 트리톤 x-100을 혼합한 폴리디메틸실록산 매트릭스에 형성된 미셀 구조에 의한 빛의 산란 때문이다. 폴리디메틸실록산 매트릭스는 매우 소수성이기 때문에 트리톤 x-100 사슬의 알킬(alkyl)은 셀(shell)을 형성하는 반면, 상응하는 폴리에틸렌글리콜(PEG) 부분은 미셀(micelle) 구조의 코어(core)를 형성한다.

[0092] 또한, 광산란강도는 계면 활성제의 농도가 증가함에 따라 미셀의 크기가 증가하기 때문에 광산란강도 또한 증가하는 것으로 알려져있다.

[0093] 도 3a는 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 응력-변형률 선도(stress-strain curve)를 도시한 그래프이고, 도 3b는 a4-PDMS_40의 1축 인장 시험(uniaxial stretching test) 동안의 사진을 도시한 것이다.

[0094] 폴리디메틸실록산 매트릭스 및 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 영의 계수(Young's modulus) 및 파단 변형률(failure strain)은 열경화온도를 각각 40 °C, 50 °C 및 70 °C로 변화시켜 제조된 0.3 중량%의 트리톤 x-100 및 0.4 중량%의 트리톤 x-100을 포함하는 샘플만 측정하였다.

[0095] 또한, 인장 속도는 $1 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ 로 고정하였고, 온도는 20°C로 유지 하였으며, 영의 계수는 0 %에서 100 %까지의 변형률로 계산되었다.

폴리디메틸실록산 매트릭스 및 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 영의 계수 및 과단 변형률을 측정하기 위한 샘플 및 그 측정 결과는 하기 [표 2]와 같다.

豆 2

샘플	영의 계수(kPa)	과단 변형률 (%)
PDMS_40	480 ± 30	230
a3-PDMS_40	38 ± 6.3	> 400
a4-PDMS_40	40 ± 5	> 400
a3-PDMS_50	194 ± 7.2	> 300
a4-PDMS_50	162 ± 20	> 300
a3-PDMS_70	1000 ± 50	220
a4-PDMS_70	810 ± 20	210

도 3a 및 [표2]를 참조하면, a3-PDMS_40 및 a4-PDMS_40은 모든 샘플 중에서 가장 낮은 영의 계수 및 가장 큰 파단 변형률을 나타냄을 알 수 있다. PDMS_40의 영의 계수 및 파단 변형률은 각각 500 kPa 및 230 %였고, 대조적으로, a3-PDMS_40 및 a4-PDMS_40의 영의 계수는 각각 38 kPa 및 40 kPa이며, 두 필름 모두 400 % 이상의 파단 변형률을 보였다.

a3-PDMS_40 및 a4-PDMS_40의 영의 계수는 인간의 피부의 영의 계수인 500 kPa 내지 1 MPa 보다 훨씬 낮았으며, 이로부터 a3-PDMS_40 및 a4-PDMS_40가 표피 전자 공학에 적합함을 알 수 있다.

고분자 매트릭스의 영의 계수가 감소함에 따라 전극의 순응성(conformability)이 증가하게되는데, 접착성 폴리디메틸실록산 매트릭스가 피부보다 낮은 영의 계수를 가질 때, 전극과 피부 사이의 접촉 영역이 확대되고 사용자는 불쾌감을 덜 느낄 수 있다.

또한, 도 3a를 참조하면, 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 열경화온도가 증가함에 따라 영의 계수가 증가함을 알 수 있다. 종래에는 폴리디메틸실록산 경화제의 양을 줄임으로써 폴리디메틸실록산의 탄성 계수를 낮췄지만, 이에 따라 폴리디메틸실록산의 파단 변형도 낮아지는 단점이 존재하였다.

대조적으로, a3-PDMS_40 및 a4-PDMS_40는 고도로 강화된 파단 변형률을 보여 주며, 이로부터 a3-PDMS_40 및 a4-PDMS_40는 표피 전자의 투명하고 신축성 있는 폴리머 매트릭스로서 적용하기에 적합한 후보 물질임을 알 수 있다.

도 3b를 참조하면, a4-PDMS_40는 400% 이상의 변형에도 파단이 발생하지 않을 수 있다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 점탄성(viscoelasticities)을 도시한 그 래프이다.

폴리디메틸실록산 매트릭스 및 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 점탄성은 동적 기계 분석기를 사용하여 측정되었다. 또한, 폴리디메틸실록산 매트릭스 및 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 점탄성은 다음 식 (1)과 같이 정의된다.

$\tan \delta$ 는 손실 탄젠트이고, E' 는 탄성체의 탄성을 나타내며, E'' 는 탄성체의 점탄성을 나타낸다. 따라서 탄성체는 높은 손실 탄젠트($\tan \delta$) 값을 가질 수록 점탄성 거동을 더 많이 나타낸다.

참고로, a3-PDMS_40 및 a4-PDMS_40은 일축 인장 시험에서 유사한 결과를 나타내었으므로, 폴리디메틸실록산 매트릭스 및 0.4 층량%의 트리톤 x-100을 포함하는 접착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 접착성만 분석하였다.

도 4를 참조하면, PDMS_40, a4-PDMS_40, a4-PDMS_50 및 a4-PDMS_70의 경화온도가 감소함에 따라 손실 탄젠트가 감소함을 알 수 있다. 또한, a4-PDMS_40은 0.1 Hz의 낮은 주파수에서도 약 0.5의 높은 손실 탄젠트 값을 보임을 알 수 있다.

종래 연구에서 실리콘 고무의 손실 탄젠트 값은 0.4 미만 또는 0.1 보다 작은 것으로 나타났으며, 이로부터, a4-PDMS 40이 다른 실리콘 기반 탄성체와 비교하여 매우 높은 절탄성을 나타낸을 알 수 있다.

$$\text{Gel fraction} = \frac{\text{weight of deswollen sample}}{\text{weight of initial sample}} \dots \dots \dots \quad (3)$$

- [0126] 도 6a 및 도 6b에서 살펴본 바와 같이 a4-PDMS_40의 팽창비는 클로로포름 및 톨루엔을 사용했을 때 PDMS_40의 팽창비보다 각각 2.5배, 2배 높다. 따라서, 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 팽창비는 열경화온도가 높아짐에 따라 감소하고 열경화온도가 70 °C 이상일 때 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 팽창비와 비슷해진다.

- [0127] 또한, 도 6c 및 도 6d에서 살펴본 바와 같이 a4-PDMS_40의 겔분율은 클로로포름 및 톨루엔에서 각각 0.8 및 0.77 이고, PDMS_40은 클로로포름 및 톨루엔에서 각각 0.95 및 1.0의 값을 나타냈으며, 팽창비와 유사하게, 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 겔분율은 열경화온도가 높아짐에 따라 증가하고 열경화온도가 70 °C 이상일 때 폴리디메틸실록산 매트릭스과 유사하게 된다.
- [0128] 폴리디메틸실록산의 가교는 백금(Pt) 촉매를 사용한 하이드로실릴화(hydrosilylation)를 통해 발생한다. 백금 촉매는 가교 결합 반응을 완료하기 위해 폴리디메틸실록산 매트릭스를 통해 확산된다. 백금 촉매는 배위적으로 불포화되기 때문에 트리톤 x-100의 PEG 사슬과 같은 다른 극성 작용기와 복합체를 형성한다.
- [0129] 또한 트리톤 x-100는 폴리디메틸실록산 매트릭스 내부에 코어-쉘 구조를 형성한다. 따라서, 비극성 작용기가 폴리디메틸실록산 매트릭스 내부의 트리톤 x-100 코어-쉘 구조의 백금 상호 작용 극성 그룹을 둘러싸는 경우, 폴리디메틸실록산 매트릭스에 존재하는 활성 백금 촉매의 양이 고갈된다.
- [0130] 따라서 가교 결합 반응은 폴리디메틸실록산에서 이질적으로 가교 결합 된 네트워크를 형성하기 위한 주 메커니즘인 백금 촉매의 비활성화를 통해 폴리디메틸실록산 혼합물에 소량의 트리톤 x-100을 첨가함으로써 저해된다. 트리톤 x-100 분자에 의해, 가교 및 비가교 폴리디메틸실록산으로 구성된 이질적으로 가교 결합 된 네트워크가 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스에 형성된다.
- [0131] 이러한 복합체형 구조는 영의 계수, 파단 변형률, 점탄성 및 접착력과 같은 기계적 성질을 조절하여 연성(soft) 및 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스를 형성하게된다.
- [0132]
- [0133] 도 7a 및 도 7b는 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 생체 적합성을 측정하기 위한 세포 생존력을 도시한 그래프 및 섬유 아세포의 광학 현미경 이미지를 도시한 것이고, 도 7c는 섬유 아세포의 흡광도를 도시한 그래프이다.
- [0134] 본 발명의 실시예에 따른 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스(사용된 샘플은 a4-PDMS_40 및 a4-PDMS_70) 및 폴리디메틸실록산 매트릭스(사용된 샘플은 PDMS_40 및 PDMS_70)의 생체 적합성을 측정하기 위한 세포 생존율 및 증식속도는 간접적인 방법으로 분석하였다. 섬유 아세포(L929)를 37 °C에서 5 % CO₂ 대기 배양기에서 성장시켰다. 샘플을 에탄올 및 UV 노출로 세정 하였다. 이어서, 샘플을 24-웰(24-well) 플레이트에 넣고, 섬유 아세포 세포를 함유하는 용액 1 ml를 샘플에 뿌렸다.
- [0135] 용액의 세포 밀도는 105 cells · ml⁻¹ 이었고, 세포 생존력은 CCK-8 키트를 통해 분석하였으며, 흡광도는 마이크로 플레이트 판독기 (VersaMax, Molecular Devices LLC)를 사용하여 450 nm에서 측정 하였다.
- [0136] 시료의 세포 생존율은 시료 표면에서 성장한 세포의 수와 대조 시료(최상의 조건에서 세포가 자라는 환경)에서 성장한 세포의 수의 비율로 정의되고, 세포 생존율이 80 % 이상이면 표본은 생체 적합성으로 간주된다.
- [0137] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 4개의 샘플 즉, 40 °C에서 열경화된 PDMS_40 및 a4-PDMS_40, 70 °C에서 열경화된 PDMS_70 및 a4-PDMS_70 모두 80% 이상의 세포 생존율을 가지며 이로부터 트리톤 x-100은 폴리디메틸실록산 매트릭스의 생체 적합성에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.
- [0138] 시료의 세포 생존율은 시료 표면에서 성장한 세포의 수와 대조 시료 (최상의 조건에서 세포가 자라는 환경)에서 성장한 세포의 수의 비율로 정의되고, 세포 생존율이 80 % 이상이면 표본은 생체 적합성으로 간주된다.
- [0139] 도 7c를 참조하면, 트리톤 x-100의 첨가 및 열경화온도를 낮췄을 경우 흡광도가 낮아짐을 알 수 있다. 흡광도는 CCK-8 키트를 사용하여 측정하고, CCK-8 키트가 살아있는 세포의 신호를 감지하기 때문에 세포의 증식 속도에 비례한다.
- [0140] 따라서, 트리톤 x-100의 첨가 및 낮은 열경화온도는 각각 독립적으로 세포의 증식 속도의 감소를 유도하며, 특히 a4-PDMS_40는 다른 샘플보다 세포 증식 속도가 현저하게 낮음을 알 수 있다. 세포가 증식하기 위하여 세포가 성장할 수 있을 만큼 표면이 부드러워야 하는데, a4-PDMS_40는 표면 거칠기가 높아서 낮은 세포 증식 속도를 갖는다.
- [0141] 도 8는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 점착성 투명전극의 광투과율을 도시한 그래프이다.
- [0142] 도 8을 참조하면, 은 나노와이어가 임베디드 되어 있고, 40 °C에서 열경화된 0.4 중량%의 트리톤 x-100을 포함

하는 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스를 기반으로 하는 점착성 투명전극은 표면 저항(R_s)이 $35 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 이고, 광투과율은 약 75%인 것을 알 수 있다.

[0143] 도 9a는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 점착성 투명전극의 신축성을 평가하기 위하여 신축성 테스트를 수행한 결과를 도시한 그래프이고, 도 9b 내지 도 9e는 스트레칭 전후의 전계방사형-주사전자현미경(FE-SEM, Field Emission-Scanning Electron Microscopy) 이미지를 도시한 것이다.

[0144] 신축성 테스트를 수행하기 위하여 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명 전극(PDMS_40NW) 및 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스인 a4-PDMS_40 기반의 투명 전극(a4-PDMS_40NW) 샘플을 사용하였고, 12.5%의 변형률로 500 사이클(cycle) 동안 수행되었다.

[0145] a3-PDMS_40 기반의 투명 전극(a3-PDMS_40NW) 샘플은 표면 저항이 투명 전극에 적용하기에는 너무 높기 때문에 a4-PDMS_40NW 샘플만 사용하였다.

[0146] 도 9a를 참조하면, a4-PDMS_40NW의 표면 저항의 비(R/R_0)는 100 사이클 후에 0.8로 감소하고, 500 사이클 후에는 0.94에 도달함을 알 수 있다. 반면에, PDMS_40NW의 표면 저항의 비는 계속 증가하다가, 500 사이클 후에 1.5에 도달함을 알 수 있다.

[0147] 도 9b를 참조하면, PDMS_40NW는 주기적인 신축성 테스트 전에도 은 나노와이어의 박리가 심함을 관찰할 수 있고, 도 9c를 참조하면, 은 나노와이어가 주기적인 신축성 테스트 후(도 9c)에 파단된 것을 알 수 있다(붉은 점선). 이로부터, 폴리디메틸실록산 매트릭스와 은 나노와이어 사이의 접착력이 낮기 때문에 은 나노와이어가 폴리디메틸실록산 매트릭스에 잘 매립되지 않음을 알 수 있다.

[0148] 반면에, 도 9d를 참조하면, a4-PDMS_40NW는 AgNW의 박리를 보이지 않음을 알 수 있고, 도 9e를 참조하면, 주기적인 신축성 테스트 후 골절되지 않았으며 이로부터 a4-PDMS_40NW는 AgNW와 PDMS_40NW보다 접착력이 우수함을 나타낸다.

[0149] 트리톤 x-100의 PEG사슬이 은 나노와이어와의 정전기적 상호작용에 참여할 수 있기 때문에, a4-PDMS_40과 은 나노와이어 사이의 접착력은 PDMS_40과 은 나노와이어 사이의 접착력보다 높다.

[0150] a4-PDMS_40과 은 나노와이어 사이의 접착성이 좋기 때문에 a4-PDMS_40NW 전극의 신축성이 향상되었다. 100 회 연신 후 표면 저항의 비가 감소한 다른 이유는 연신 방향을 따라 은 나노와이어의 정렬이 변화했기 때문이다. 다른 연구자들의 이전 연구에 따르면, 은 나노와이어 기계적 스트레칭중에 신축 방향을 따라 정렬될 수 있다.

[0151] 은 나노와이어 및 a4-PDMS_40 사이의 접착력은 트리톤 x-100 으로 인해 강하기 때문에 a4-PDMS_40에 삽입된 은 나노와이어는 주기적 스트레칭 중에 연신 방향을 따라 정렬 할 수 있다.

[0152] 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 점착성 투명전극을 변형센서 및 ECG 센서에 적용하였을 경우의 특성에 대하여 설명하도록 한다.

[0153] 도 10a는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명 전극(a4-PDMS_40NW)을 적용한 변형 센서를 손목에 부착하였을 경우의 사진을 도시한 것이고, 도 10b는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 점착성 투명전극(PDMS_40NW)을 적용한 변형 센서를 손목에 부착하였을 경우의 사진을 도시한 것이다.

[0154] 도 10a 및 도 10b를 참조하면, a4-PDMS_40NW는 피부와 완벽하게 컨포멀(conformal)한 접촉을 보여주었으며, 10 회의 손목의 반복적인 굽힘(bent) 운동(도 10a의 세 번째 이미지)에 의하여도 박리되지 않음을 알 수 있다. 그러나, PDMS_40NW는 첫 번째 굽힘 운동(도 10b의 두 번째 이미지)시에도 변형 센서가 피부에서 박리됨을 알 수 있다.

[0155] 도 10c는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명 전극(a4-PDMS_40NW) 및 은 나노와이어가 임베디드된 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 점착성 투명전극(PDMS_40NW)을 적용한 변형 센서의 상대 저항 변화를 도시한 그래프이다.

[0156] 도 10c를 참조하면, a4-PDMS_40NW는 동일하게 적용된 변형에 대해 PDMS_40NW보다 큰 전기 저항 변화를 나타냄을 알 수 있고, 이것은 a4-PDMS_40NW의 감도가 고정된 변형에서 PDMS_40NW의 감도보다 상당히 높다는 것을 알 수 있다. 이 차이는 PDMS_40NW에 비해 a4-PDMS_40NW의 피부에 대한 높은 순응성과 신축성으로 인하여 발생한 것이

다.

[0157] 또한 도 10c에 도시된 바와 같이 a4-PDMS_40NW을 적용한 변형 센서는 낮은 히스테리시스를 나타내며 상대 저항 변화 ($\Delta R \cdot R_0^{-1}$)가 손목의 주기적 굽힘 동안 0으로 유지된다.

[0158] 그러나 PDMS_40NW을 적용한 변형 센서는 변형률 센서의 성능을 크게 저하시키는 높은 히스테리시스 특성을 나타내고, 스트레이트(straight) 상태의 $\Delta R \cdot R_0^{-1}$ 비는 손목의 다중 벤딩 사이클 동안 연속적으로 증가한다.

[0159] 도 11a 내지 도 11c는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 접착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명전극(a4-PDMS_40NW) 및 은 나노와이어가 임베디드된 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 접착성 투명전극(PDMS_40NW)을 적용한 ECG 센서를 각각 팔에 부착하였을 경우의 사진을 도시한 것이고, 도 11d는 ECG 센서를 이용하여 측정한 피부 임피던스(impedance)를 도시한 그래프이다.

[0160] 도 11a를 참조하면 피부 임피던스를 측정하기 위하여 a4-PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서를 3cm의 간격을 두고 팔에 부착하였으며 센서가 들뜸이 없이 팔에 잘 부착되어 있음을 알 수 있다. 또한 아래에 도시된 이미지를 살펴보면, 다른 각도에서 살펴보았을 때 센서가 들뜸이 없이 팔에 잘 부착되어 있음을 알 수 있다.

[0161] 반면, 도 11b를 참조하면, PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서를 접착 테이프 없이 부착한 경우에는 피부와의 접착이 좋지 않아 쉽게 박리됨을 알 수 있다. 따라서 피부와의 접착력을 향상시키기 위하여 도 11c와 같이 PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서를 접착 테이프를 이용하여 부착하였다.

[0162] 도 11d를 참조하면, PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서의 경우는, 피부와의 접착력이 좋지 않아 낮은 순응도가 나타남에 따라 피부 임피던스가 매우 높게 나타남을 알 수 있다.

[0163] 따라서, 피부와의 접착력이 좋지 않은 PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서를 접착 테이프를 이용하여 부착한 경우에는 피부와의 접착력이 높아지게 되므로, 접착 테이프를 이용하지 않은 경우보다 피부 임피던스가 낮게 나타남을 알 수 있다.

[0164] 또한, a4-PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서의 경우는, PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서 및 접착 테이프를 이용하여 부착한 ECG 센서보다 피부 임피던스가 낮게 나타남을 알 수 있다.

[0165] 이로부터, ECG 신호를 기록할 경우, 피부와의 접착력이 매우 중요함을 알 수 있다.

[0166] 도 11e는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 접착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명전극(a4-PDMS_40NW)을 피부에서 분리한 경우의 사진을 도시한 것이다.

[0167] 도 11e를 참조하면, a4-PDMS_40NW를 피부에서 분리한 후에도 피부 상에 잔류물이 남아있지 않음을 알 수 있고, 피부 상의 잔류물로 인한 피부 자극이나 알레르기 반응을 일으키지 않아 ECG 센서의 적용시 유리함을 알 수 있다.

[0168] 도 12a는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 접착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명전극(a4-PDMS_40NW)을 적용한 ECG 센서의 전극 위치를 도시한 것이고, 도 12b 내지 도 12e는 ECG 센서로 측정한 심전도 신호를 도시한 그래프이다.

[0169] 심전도 신호를 측정하기 위하여, 상용 젤(gel), 은 나노와이어가 임베디드된 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 접착성 투명전극(PDMS_40NW) 및 은 나노와이어가 임베디드된 접착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명전극(a4-PDMS_40NW)을 적용한 ECG 센서를 사용하였다.

[0170] 도 12a에 도시된 바와 같이 가슴의 오른쪽, 가슴의 왼쪽 및 흉곽의 오른쪽 아래에 3개의 전극을 부착하여 심전도를 측정하였다.

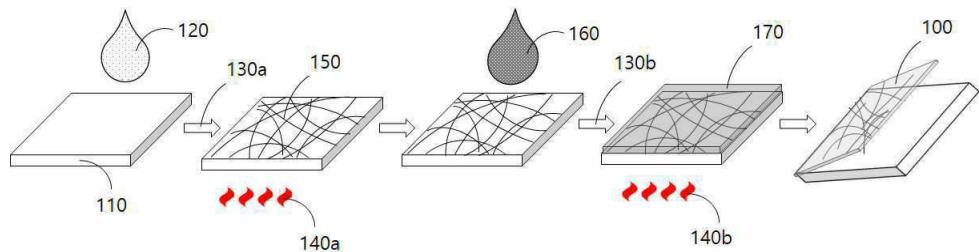
[0171] 도 12b 및 도 12c를 참조하면, 도 12b에 도시된 바와 같이 상용 젤 기반의 투명전극을 적용한 ECG 센서를 사용한 경우와 비교하였을 때, 도 12c에 도시된 바와 같이 PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서의 경우 일부 신호에서 낮은 신호 잡음 및 구별 가능한 P파가 관찰되지 않을 정도로 심각한 노이즈를 나타냄을 알 수 있다.

[0172] 도 12d를 참조하면, PDMS_40NW 및 피부의 접촉을 개선하기 위하여 부착 테이프를 사용한 ECG 센서의 경우 도 12c에 도시된 PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서와 비교하였을 때보다 ECG 신호의 노이즈가 약간 줄어들었으나, 여전히 신호 잡음이 있음을 알 수 있다.

- [0173] 도 12e를 참조하면, a4-PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서는 도 12b에 도시된 상용 젤 기반의 투명 전극을 적용한 ECG 센서와 비교하였을 때 ECG 신호의 노이즈가 훨씬 적게 나타남을 알 수 있다.
- [0174] 도 13a 내지 도 13d는 본 발명의 실시예에 따른 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명전극(a4-PDMS_40NW)을 적용한 ECG 센서의 전극 위치를 도시한 것이고, 도 13b 내지 도 13d는 ECG 센서로 측정한 심전도 신호를 도시한 그래프이다.
- [0175] 심전도 신호를 측정하기 위하여, 상용 젤(gel), 은 나노와이어가 임베디드된 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 점착성 투명전극(PDMS_40NW) 및 은 나노와이어가 임베디드된 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스 기반의 투명전극(a4-PDMS_40NW)을 적용한 ECG 센서를 사용하였다.
- [0176] 또한, PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서의 경우 피부와의 접촉을 개선하기 위하여 부착 테이프를 사용하였다.
- [0177] 도 13a에 도시된 바와 같이 양 팔 및 왼쪽 발목에 3개의 전극을 부착하여 심전도를 측정하였다.
- [0178] 도 13b 내지 도 13d를 참조하면, 전극과 심장 사이의 거리로 인하여, ECG센서가 가슴에 부착된 경우(도 12b 내지 도 12e 참조)보다 ECG 신호의 노이즈가 크게 나타남을 알 수 있다.
- [0179] 도 13c를 참조하면, PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서는 피부와의 접촉력을 개선하기 위하여 접촉 테이프를 사용하였음에도 불구하고 ECG 신호의 노이즈가 매우 심하게 나타났으며, 이는 팔 피부와의 접촉이 매우 약하다는 것을 알 수 있다.
- [0180] 도 13d를 참조하면, a4-PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서는 상용 젤 기반의 투명전극을 적용한 ECG 센서와 유사하게 명확하고 안정적인 ECG 신호를 나타낼 수 있다.
- [0181] a4-PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서의 경우 피부와의 높은 순응성 및 임베디드 되어있는 은 나노와이어의 높은 전기 전도도 때문에 신호의 노이즈가 낮게 나타남을 알 수 있다.
- [0182] a4-PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서는 PDMS_40NW를 적용한 ECG 센서보다 피부에 대한 접착력이 높으며, 상용 젤 기반의 투명전극을 적용한 ECG 센서보다 생체 적합성이 상당히 향상되었음을 알 수 있다.
- [0183] 상기에서 살펴본 바와 같이 비이온성 계면활성제를 포함하는 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스에 은 나노 와이어 네트워크가 임베디드 되어있는 투명전극은 표피 바이오 센서로 응용하기 위하여 순응성이 매우 높음을 알 수 있다.
- [0184] 이는, 점착성 폴리디메틸실록산 매트릭스의 접착성, 컴플라이언스(compliance) 및 점탄성 등과 같은 기계적 특성을 향상시킴으로서 전극의 순응성이 향상되었음을 알 수 있다.
- [0185] 상기와 같은 기계적 특성은 경화온도 조절 및 비이온성 계면활성제인 트리톤 x-100을 첨가함으로써, 폴리디메틸실록산 경화제에 존재하는 백금(Pt) 촉매 및 트리톤 x-100에 존재하는 극성 작용기의 상호 작용으로 인하여 폴리디메틸실록산의 가교 반응(crosslinking reaction)이 저해(hindering)됨에 따라 향상될 수 있다.
- [0186] 또한, 본 발명에 따른 투명 전극을 적용한 센서의 경우 EMG, EEG 및 포도당과 같이 다양한 생체 신호의 검출 감도를 크게 향상시킬 수 있으며, 바이오 센서 외에도 마찰 전기 나노 발전기, 광전자 장치, 투명 박막 히터 및 무선 안테나와 같은 다양한 착용형 전자 장치의 전극 재료로 사용될 수 있다.
- [0187] 이와 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청 구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

도면1



도면2a



도면2b



도면2c



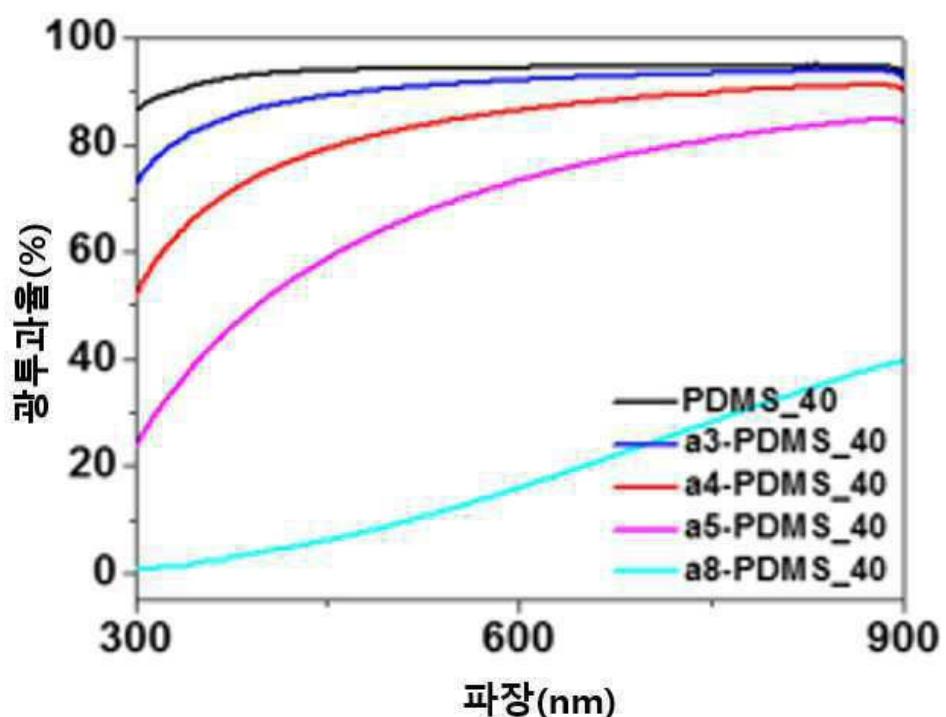
도면2d



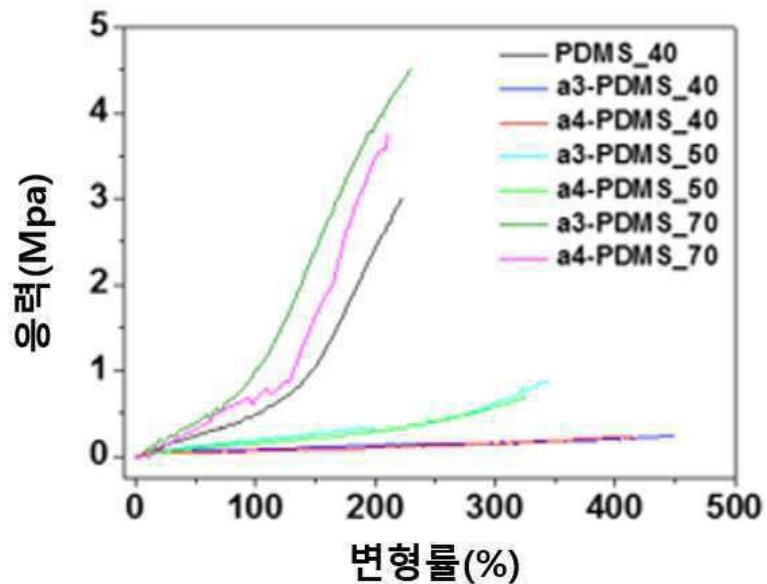
도면2e



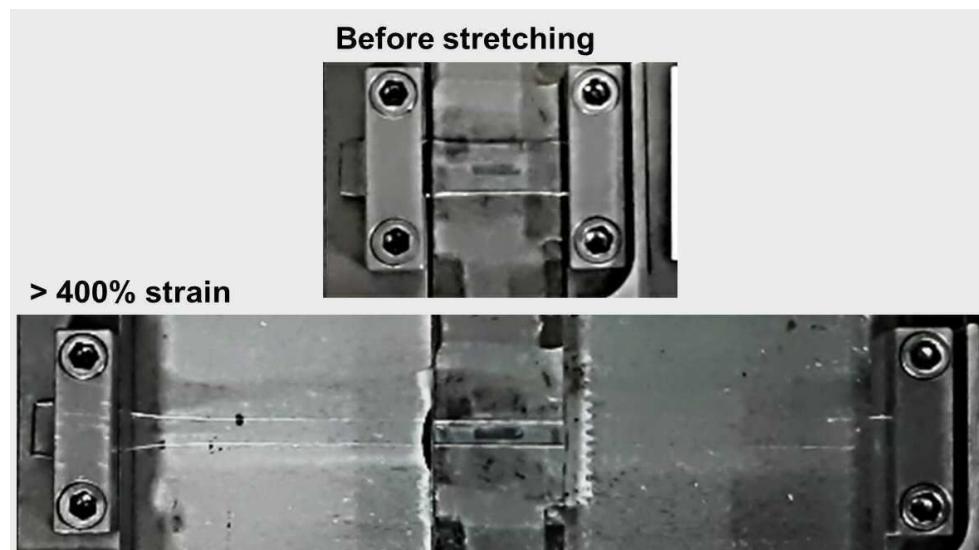
도면2f



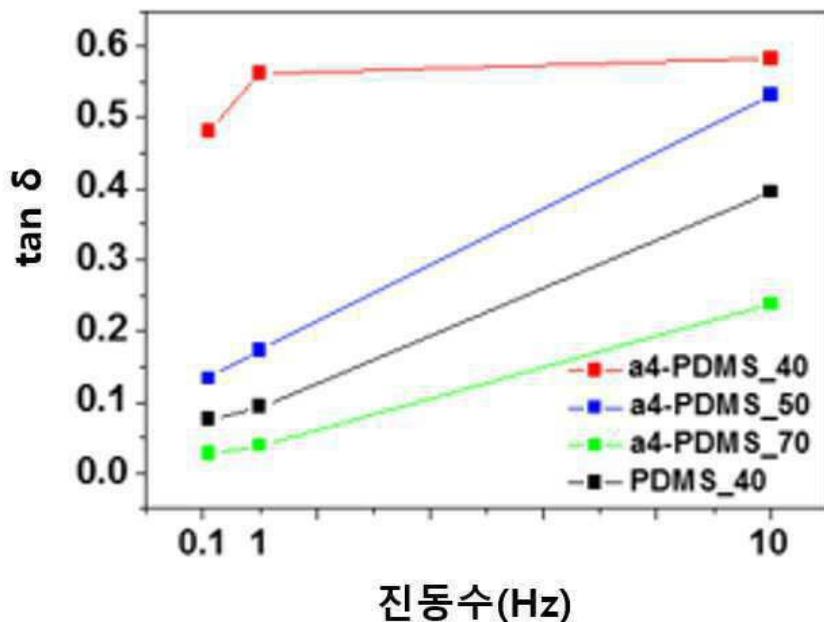
도면3a



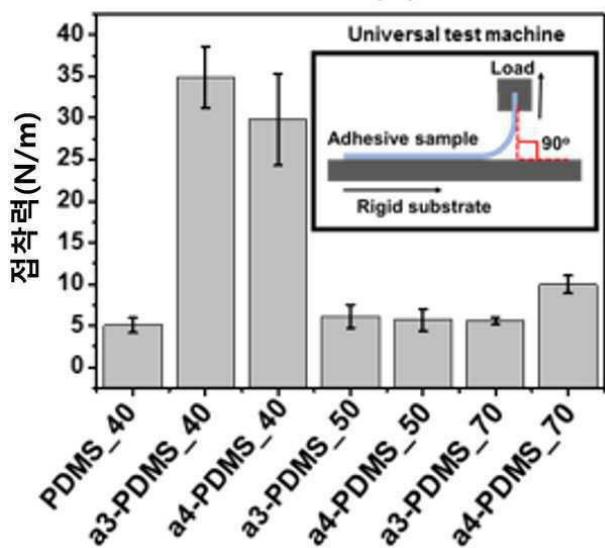
도면3b



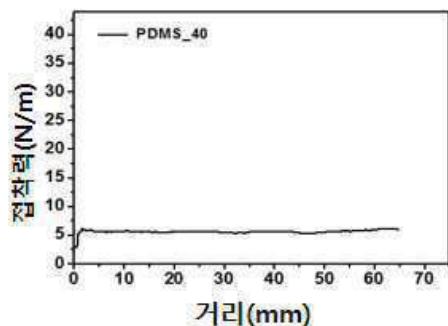
도면4



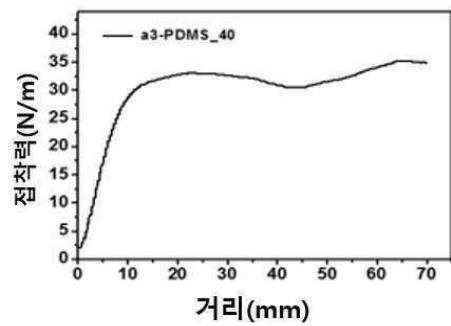
도면5a



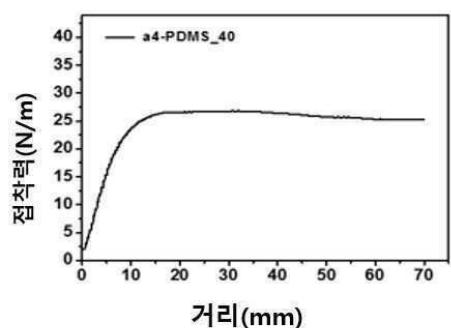
도면5b



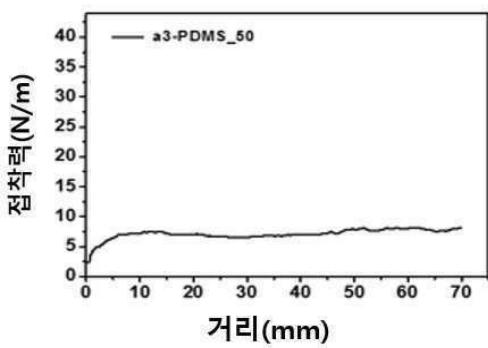
도면5c



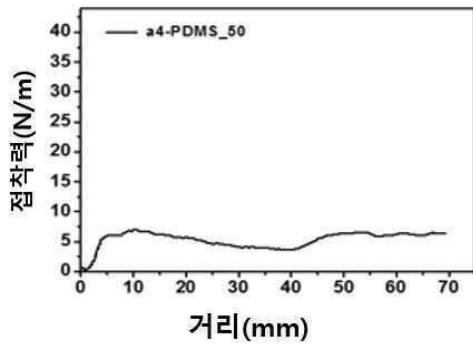
도면5d



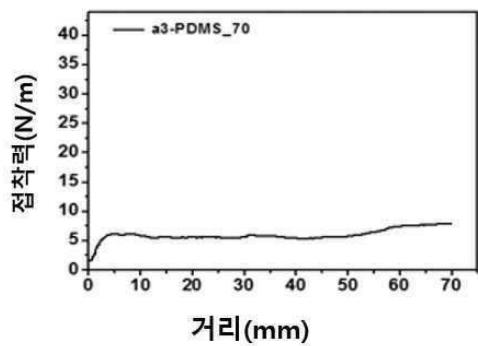
도면5e



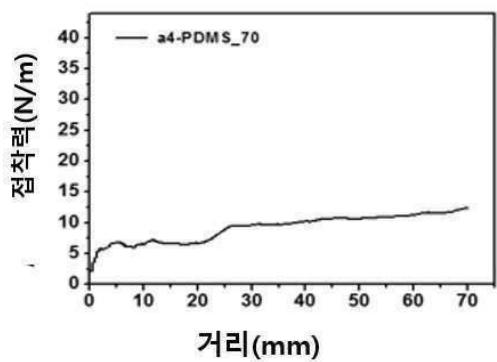
도면5f



도면5g



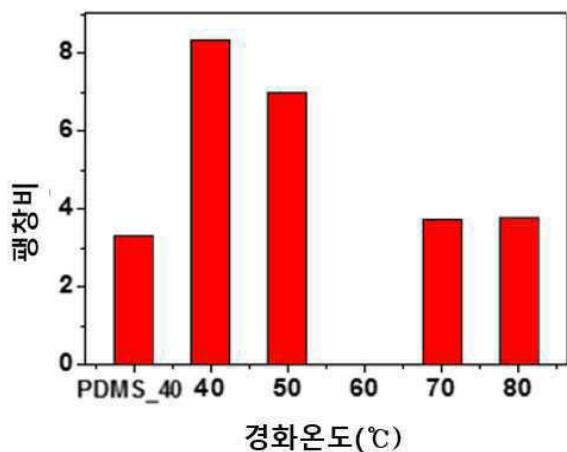
도면5h



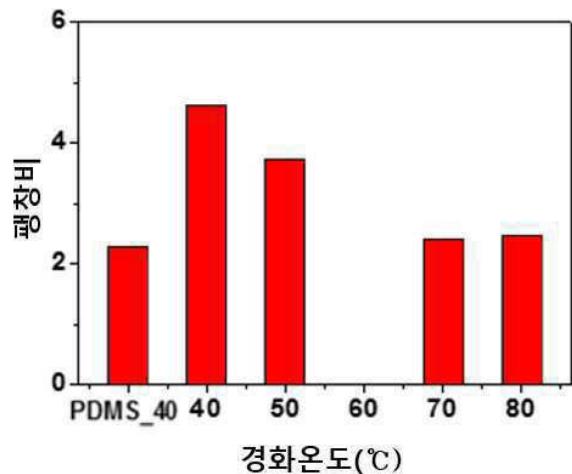
도면5i



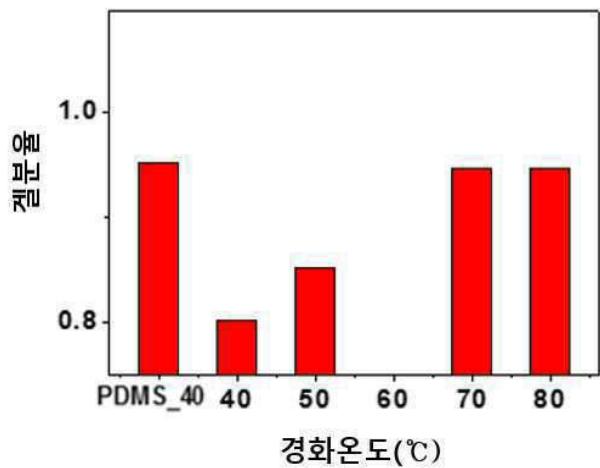
도면6a



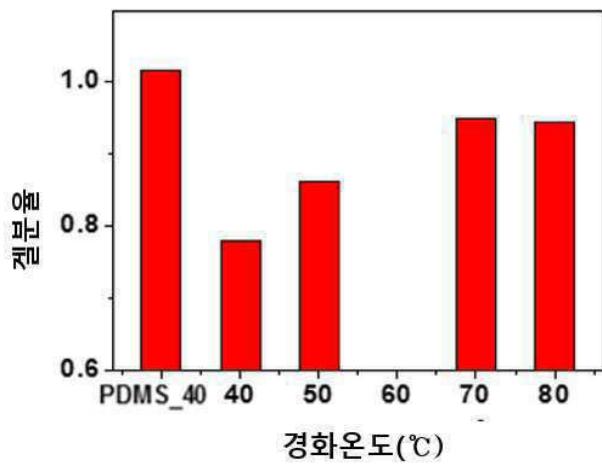
도면6b



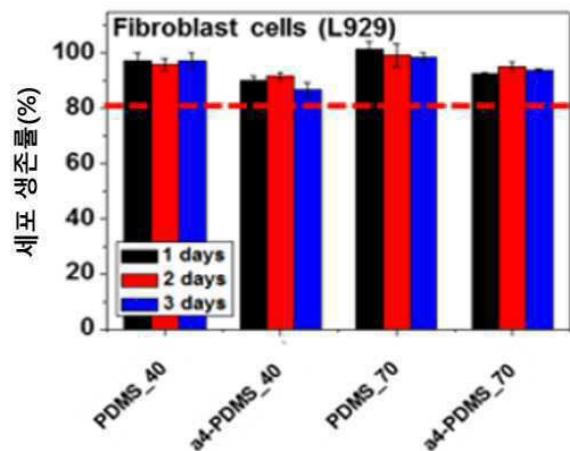
도면6c



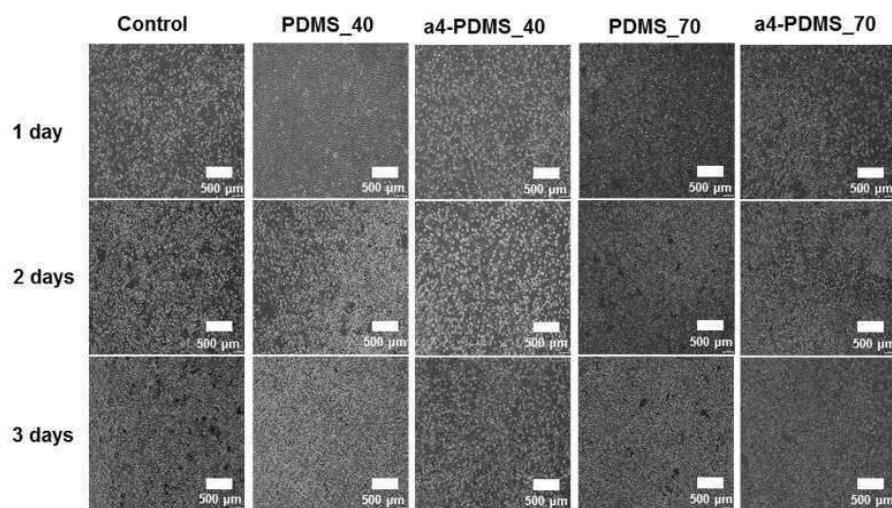
도면6d



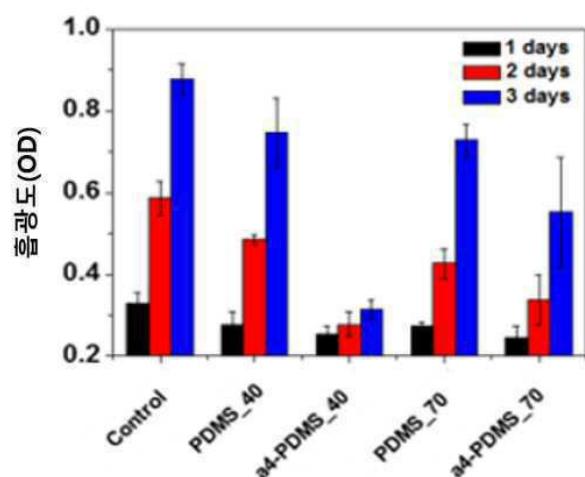
도면7a



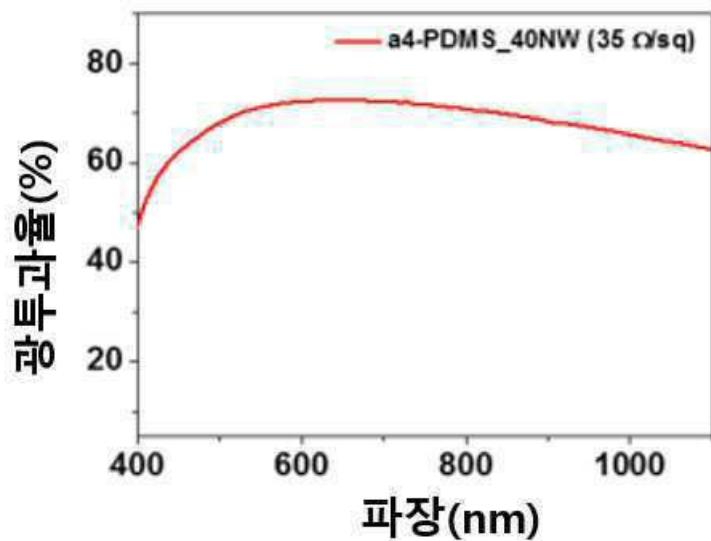
도면7b



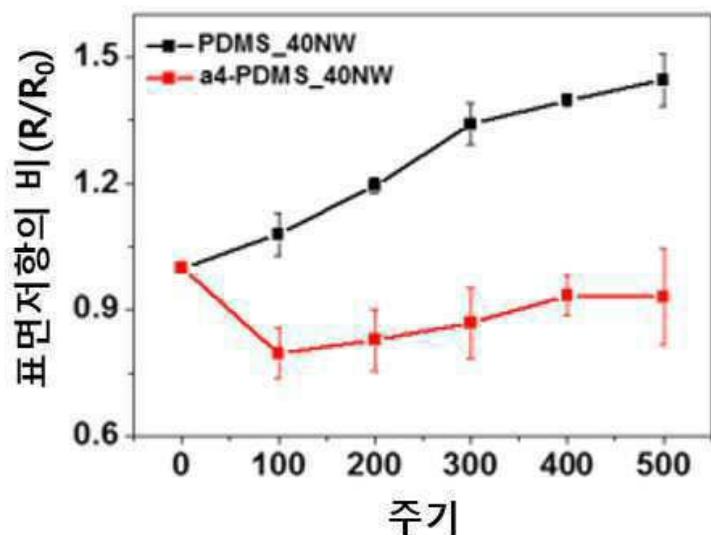
도면7c



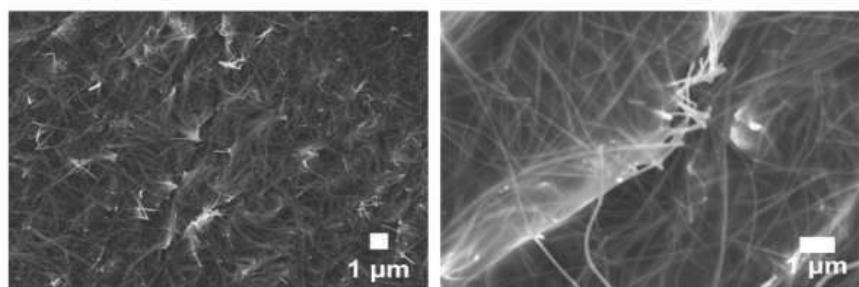
도면8



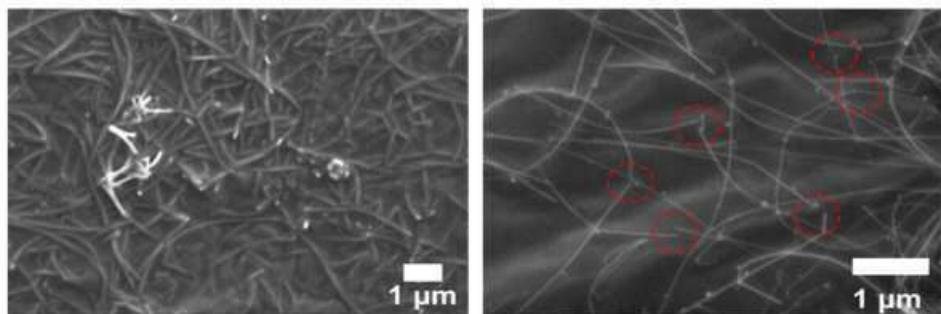
도면9a



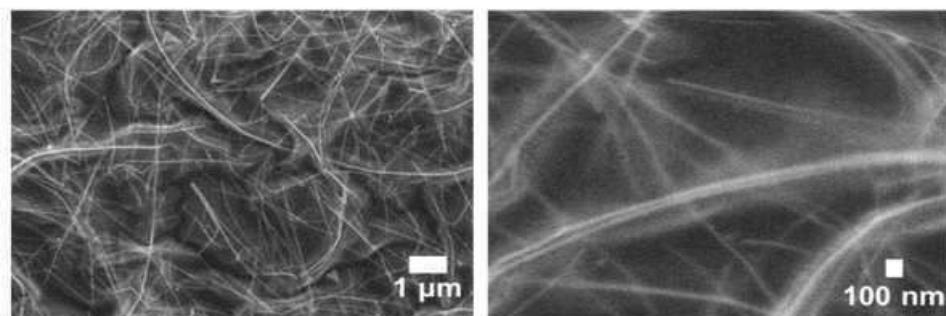
도면9b



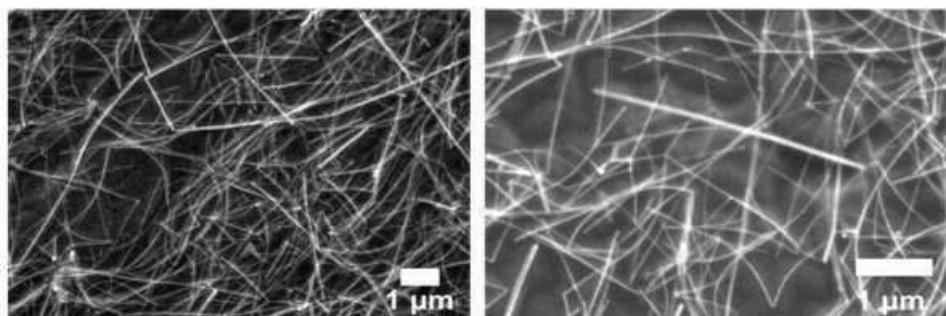
도면9c



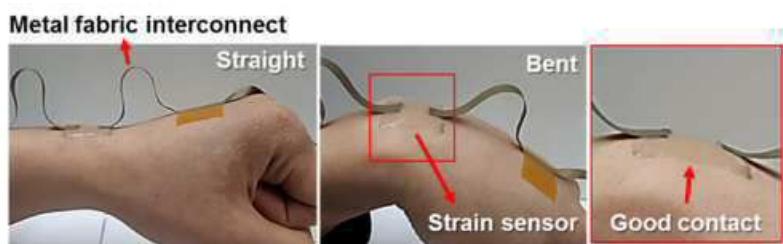
도면9d



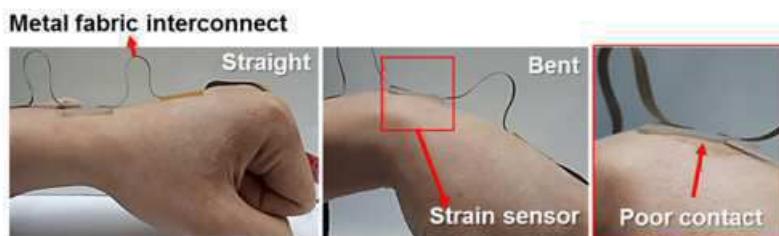
도면9e



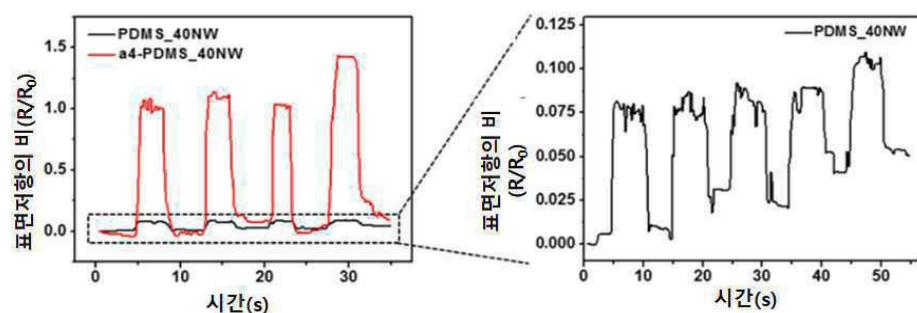
도면10a



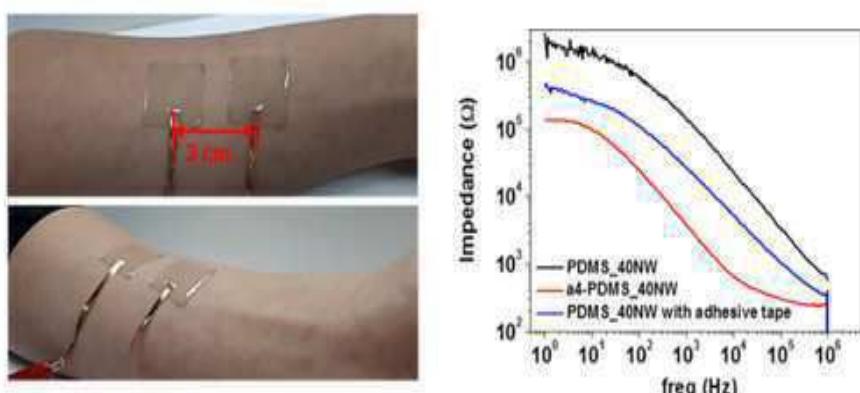
도면10b



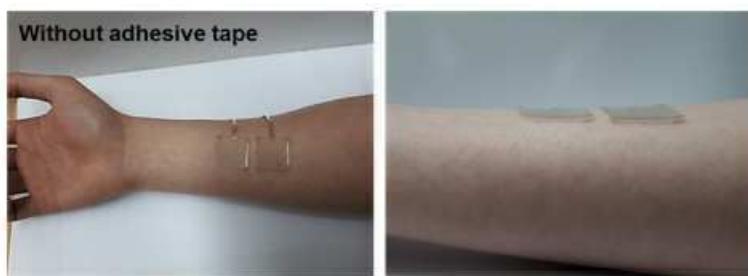
도면10c



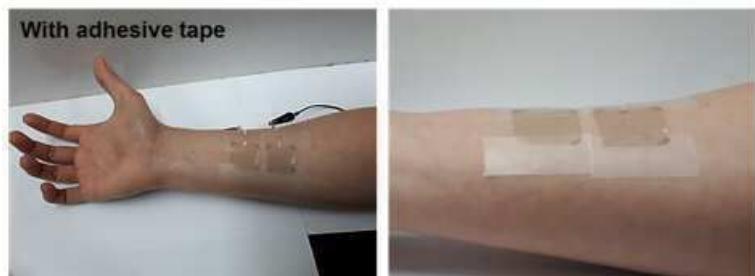
도면11a



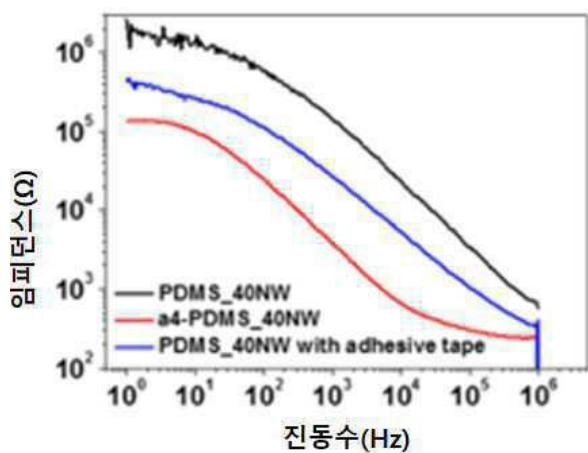
도면11b



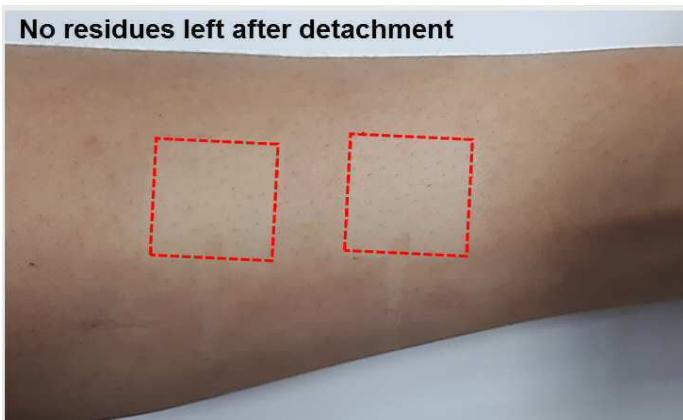
도면11c



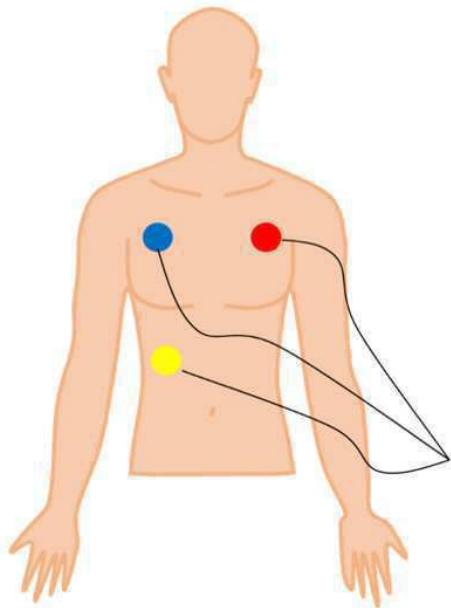
도면11d



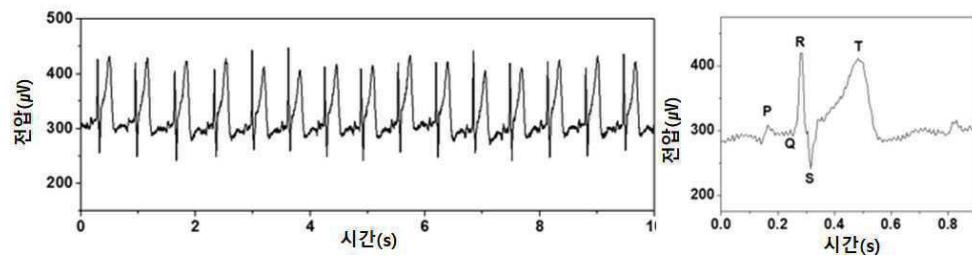
도면11e



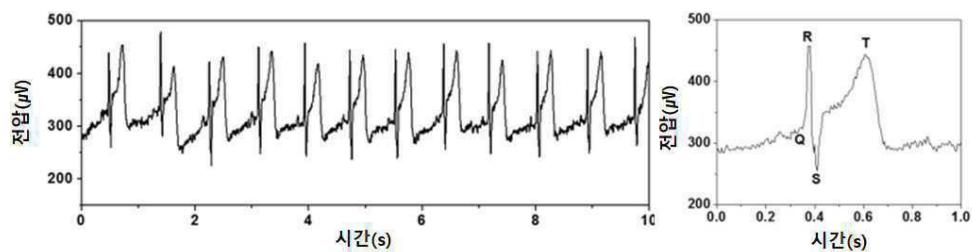
도면 12a



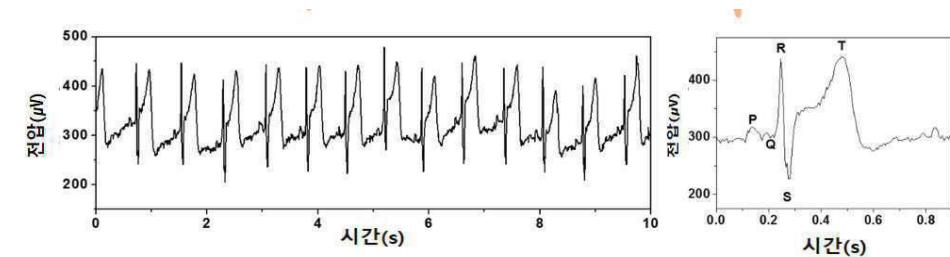
도면 12b



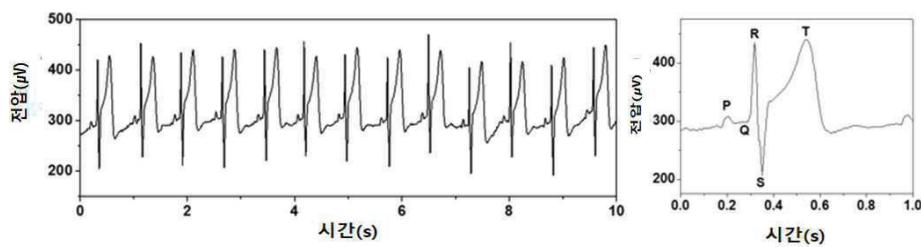
도면 12c



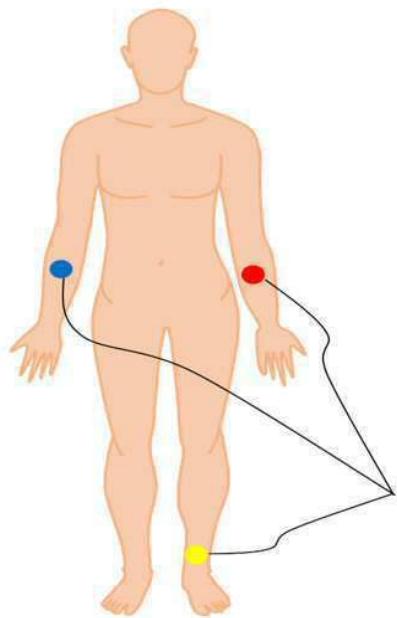
도면 12d



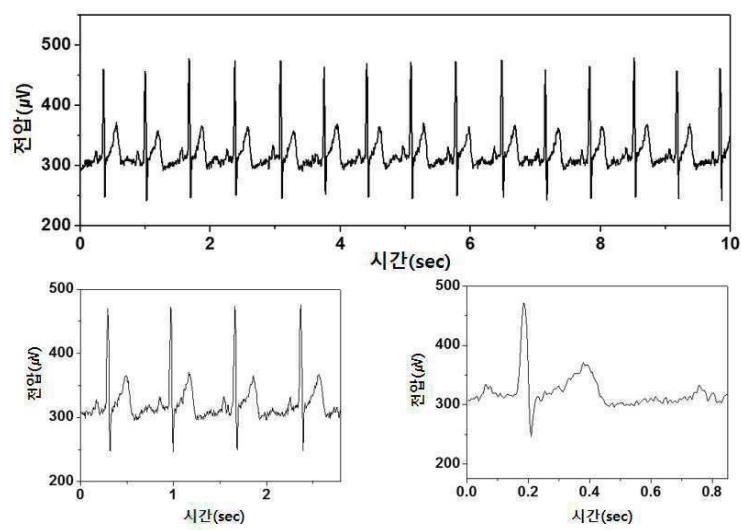
도면 12e



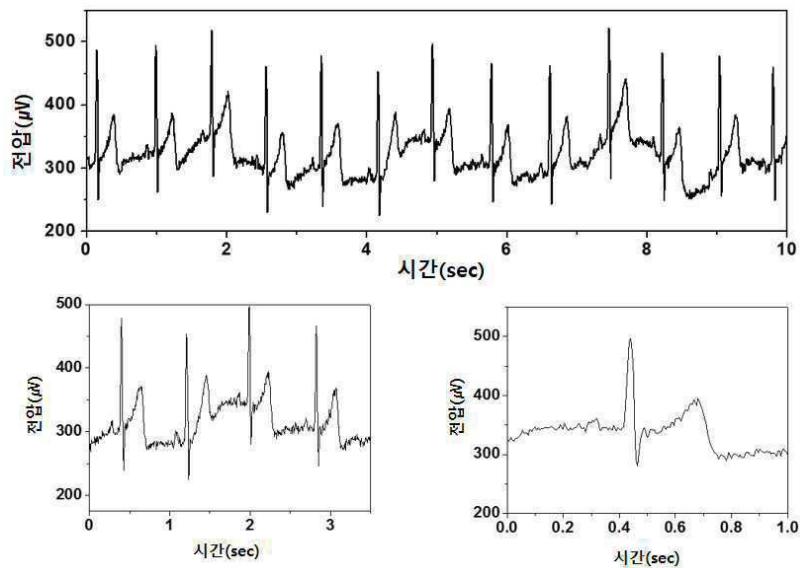
도면 13a



도면 13b



도면 13c



도면 13d

