creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:21031-200000370237

공 학 석 사 학 위 논 문

신축 전자 소자용 신축성 은 나노와이어 /바이오 고분자 복합 필름

2021년 2월

부경대학교 대학원

스마트그린기술융합공학과

박 성 빈

공 학 석 사 학 위 논 문

신축 전자 소자용 신축성 은 나노와이어 /바이오 고분자 복합 필름

지도교수 김 용 현

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2021년 2월

부경대학교 대학원

스마트그린기술융합공학과

박 성 빈

박성빈의 공학석사 학위논문을 인준함.

2021년 2월 19일

위 원 장 이학박사 임 권 택 (인)

위 원 이학박사 정 연 태 (인)

위 원 이학박사 김 용 현 (인)

목 차

목차 ····· i
표 목차 ····· ii
그림 목차 ····· iii
ABSTRACT ····· v
제 Ⅰ장 서 론 ····· 1
제 Ⅱ장 이 론 ····· 3
제 1절 신축성 투명 전극 ····· 3
1.1 투명 전극의 종류 ····· 3
1.1.1 투명 전도성 산화물 (Transparent Conductive Oxide, TCO) ····· 4
1.1.2 은 나노와이어 (Silver Nanowire) ····· 6
1.1.3 금속 메쉬 (Metal Mesh) ····· 7
1.1.4 전도성 고분자 (Conductive Polymer) ····· 8
1.1.5 그래핀 (Graphene) ····· 10
1.1.6 탄소 나노 튜브 (Carbon Nanotube) ····· 10
1.2 신축성 투명 전극 (Stretchable Transparent Electrode) ····· 11
제 2절 바이오 폴리머 (Biopolymer) ····· 14
2.1 바이오 폴리머의 개념 및 분류 ····· 14
2.2 키토산 (Chitosan) ····· 16
제 3절 신축성 전자 장치 ····· 17
3.1 투명 히터 (Transparent Heater) ····· 17
3.2 신축성 센서 (Stretchable Sensor) ····· 18
3.3 Alternating-Current Electroluminescent (ACEL) ····· 20
제 Ⅲ장 실 험 ····· 22
제 1절 은 나노와이어 기반 신축 전도성 필름 제작 ····· 22
1.1 키토산 및 2-아미노에탄올 용액 제작 ····· 22
1.2 신축 전도성 필름 제작 ····· 23

제 2절 신축 전도성 필름 기반 응용 소자 제작 ····· 24
2.1 신축성 투명 히터 및 센서 제작 ····· 24
2.2 신축성 ACEL 제작 ····· 24
제 Ⅳ장 결과 및 고찰 ····· 26
제 1절 신축 전도성 필름의 특성 ····· 26
1.1 표면 특성 ····· 26
1.2 광학적/전기적 특성 ····· 28
1.3 기계적 내구성 및 안정성 ····· 31
제 2절 신축 전도성 필름 기반 신축성 소자의 특성 ····· 33
2.1 신축성 투명 히터 특성 ····· 33
2.2 신축성 변형 센서 특성 ····· 35
2.3 신축성 ACEL 소자 특성 ····· 38
제 Ⅴ 장 결 론 ····· 42
제 Ⅵ 장 참고 문헌 ····· 43

표 목차

[표 1] 응용 소자에 대한 투명 전극의 요구 특성 ····· 4
[표 2] ACEL을 위한 Phosphor 종류와 발광 색 ····· 21
[표 3] 신축 전도성 필름의 투과율 ····· 29

그림 목차

[그림 1] 인장 시험된 ITO 전극의 균열 및 박리 ····· 5
[그림 2] 은 나노와이어 전사 기술의 모식도 ····· 7
[그림 3] 다양한 금속 메쉬 패턴의 SEM 이미지 ····· 8
[그림 4] 전도성 고분자 PEDOT:PSS의 분자 구조 ····· 9
[그림 5] 탄소 나노튜브의 SEM 이미지 ····· 11
[그림 6] 신축성 전자 장치를 위한 재료 기반 접근 방식의 도식 ····· 13
[그림 7] 바이오 폴리머의 기원과 분자 구조 ····· 15
[그림 8] 키틴과 키토산의 화학 구조 ····· 16
[그림 9] 신축성 히터의 사진 및 적외선 이미지 ····· 17
[그림 10] 인간의 활동 및 건강관리 모니터링을 위한 웨어러블 센서의 특성 ····· 19
[그림 11] 신축성 ACEL 소자의 구동 이미지 ····· 21
[그림 12] 신축 전도성 필름 제작 과정의 개략도 ····· 23
[그림 13] 신축 전도성 필름 기반 ACEL 소자의 구조 ····· 25
[그림 14] 키토산, 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 2-아미노에탄올의 화학 구조 ····· 26
[그림 15] 복합 필름의 개략도 및 나노와이어와 키토산 사이의 결합 메커니즘 ····· 27
[그림 16] 표면 개질 여부에 따른 키토산 필름의 소수성 비교 사진 ····· 27
[그림 17] 표면 개질 여부에 따른 신축 전도성 필름의 FE-SEM 이미지 ····· 28
[그림 18] 신축 전도성 필름의 투과 스펙트럼 ····· 29
[그림 19] 피부에 부착된 신축 전도성 필름의 사진 ····· 29
[그림 20] 신축 전도성 필름의 인장 전(0%)과 인장 후 (100%)의 사진 ····· 30
[그림 21] 신축 전도성 필름의 인장 변형에 따른 (a)면저항, (b)상대저항 변화 ····· 31
[그림 22] 신축 전도성 필름의 (a)굽힘 및 (b)테이프 부착-박리 시험에 따른 상대적 저항 변화 ····· 32
[그림 23] 비틀림 상태에서 투명 히터의 적외선 이미지 ····· 33
[그림 24] 복합 필름 기반 신축성 투명 히터의 실시간 온도 변화 ····· 34

[그림 25] 다양한 곡면에 부착된 신축 전도성 필름 기반 투명 히터의 적외선 이미지 ····· 34
[그림 26] 건전지로 구동한 투명 히터의 (a)전체 회로, (b) 적외선 이미지 ····· 35
[그림 27] 신축 전도성 필름 기반 변형 센서의 (a)터치, (b)압박에 의한 상대 저항 변화 ····· 36
[그림 28] 신축 전도성 필름 기반 변형 센서의 사람 움직임에 대한 변형 감지 ··· 37
[그림 29] 신축성 ACEL 소자의 단면 FE-SEM 이미지 ····· 38
[그림 30] 신축성 ACEL 소자의 (a)실제 이미지와 (b)반복 굽힘 시험에 따른 휘도 변화 ····· 39
[그림 31] (a)전압, (b)주파수에 따른 신축성 ACEL 소자의 휘도 변화 ····· 40
[그림 32] 신축성 ACEL 소자의 (a)인장 변형에 따른 휘도 변화와 (b)인장 변형 하에서 발광 이미지 ····· 41

Stretchable Silver Nanowire/Biopolymer Hybrid Films for Stretchable Electronics

Sung Bin Park

Department of Smart Green Technology Engineering,
The Graduate School Pukyong National University

Abstract

Stretchable organic electronics open opportunities for novel applications in next-generation intelligent electronics, such as human-friendly, skin-attachable, and implantable devices. Stretchable transparent electrodes with appropriate electrical, mechanical, and optical properties as well as high conformability to curved surfaces and human skin are key components of wearable and implantable devices. Herein, a silver nanowire (AgNW)-embedded chitosan biopolymer hybrid film is presented as a high-performance stretchable transparent electrode. The introduction of an organic surface modifier and embedding the AgNW network results in remarkably improved adhesion between the nanowires and substrate; consequently, the electrical properties and mechanical performance of the stretchable films are improved simultaneously. The fabricated hybrid films show high transmittance (89.0% at 550 nm), low sheet resistance (8.4 ohm·sq^{-1}), and limited resistance change under tensile strains. Moreover, these stretchable transparent electrodes with versatile applicability are integrated into multifunctional stretchable electronic devices such as heaters, strain sensors, and light-emitting devices, which show excellent thermal, strain sensing, and light-emitting properties, respectively. In addition, they conform to curved surfaces or human skin and maintain their mechanical robustness. The proposed strategy offers new opportunities for stretchable and biocompatible organic electronics, particularly for wearable, visually imperceptible thermal management devices, strain sensors, and light-emitting devices.

제 Ⅰ장 서 론

신축성 유기 전자 장치는 웨어러블 전자 센서, 전자 피부, 신축성 스마트 디스플레이, 신축성 보철 및 이식형 전자 장치에 잠재적인 응용 분야로 인해 상당한 관심을 받고 있다[1,2]. 신축성 투명 전극은 신축성 광전자 장치에서 가장 중요한 구성 요소로 우수한 전기적, 광학적, 기계적 특성과 더불어 높은 신축성이 요구된다. 또한, 인체에 적용하기 위해 인간 친화성, 생체 적합성 및 피부 순응성 등의 특성은 특히 중요하다.

생체 고분자 중의 일종인 키토산은 자연에서 발생하는 키틴에서 유래된 두 번째로 풍부한 다당류로 우수한 기계적 변형성과 무독성, 생체 적합성, 생분해성 및 광학적으로 투명한 특성을 갖고 있다. 키토산의 뛰어난 인체 친화적인 특성은 곡선형 인간 피부 및 생물학적 조직과 통합할 수 있는 차세대 인간 친화적인 웨어러블 전자 장치를 위한 이상적인 재료로 주목받고 있다[3].

신축성 기판의 개발과 함께 유·무기 광전자 장치를 위한 우수한 전도성과 투과도를 가진 전극을 생산하기 위한 노력이 기울여져 왔다. 은 나노와이어(Silver nanowires, AgNWs) 투명 전극은 뛰어난 전도성, 투과성 및 가공성의 특성으로 전도성 투명 소재로서 활발하게 연구되고 있으며, 기존의 ITO (Indium Tin Oxide) 투명 전극을 대체할 전극 소재로 많은 주목을 받고 있다[4]. ITO는 가장 일반적으로 사용되는 투명 전극이지만 고유의 취성, 높은 재료비용 및 고온 공정으로 인해 저가의 유연·신축성 투명 전극의 제작에 한계를 갖는다[5]. 은 나노와이어는 높은 전도도와 신축성의

장점을 제공하지만, 표면 에너지가 낮은 탄성 기판에 대한 접착력이 약하기 때문에 신축성 전자 장치에 사용하는 것이 매우 어려운 실정이다[6]. 은 나노와이어와 탄성 기판의 낮은 접합 특성을 해결하기 위해 자체 조립된 단층의 사용[7], UV/오존 처리[8], 반응성 화학 처리[9], 및 층별 자체 조립[10]과 같은 여러 접근 방식들이 사용되었다.

본 연구에서는 은 나노와이어가 내장된 키토산 바이오 폴리머 복합 필름을 기반으로 한 고성능 신축성 유·무기 복합 투명 전극을 구현하였다. 제작된 신축성 투명 전극은 유기 표면 개질제로써 2-아미노에탄올(2-Aminoethanol, 2-AE)을 도입하여 나노와이어와 기판 사이의 접착 특성을 향상시켰다. 표면 개질제의 도입과 나노와이어의 매립된 구조는 은 나노와이어 투명 전극의 전기적·기계적 특성을 크게 향상시켰으며, 550nm에서 약 89.0%의 높은 투과율과 8.4 ohm/sq의 낮은 면저항 및 인장 변형에 따른 제한된 저항 변화를 보여주었다. 제작된 신축성 투명 전극을 사용하여 투명 히터, 신축성 센서 및 발광 장치를 포함한 신축성 전자 장치를 준비하였다. 이 신축성 유기 장치는 기계적으로 견고하고 피부 및 곡면에 대한 뛰어난 적합성을 가지며 고성능을 보여준다. 특히, 발광 소자는 최대 100% 인장 변형률까지 안정적인 발광 특성을 보였으며, 연구의 결과는 키토산 바이오 기판을 기반으로 한 발광 장치에 대해 지금까지 보고된 최고의 성능이다.

제 Ⅱ장 이 론

제 1절 신축성 투명 전극

1.1 투명 전극의 종류

높은 전기 전도성과 광학 투명성을 가진 투명 전극은 터치 패널, 전자 종이, 유기 발광 다이오드 (OLED), 액정 디스플레이 (LCD), 태양 전지 등 많은 현대 장치에 매우 중요한 역할을 한다. 태양 전지의 경우, 투명 전극을 통해 빛이 통과하여 광활성층에 흡수되고, OLED의 경우, 소자 내에서 생성된 빛이 투명 전극을 통해 소자 외부로 추출된다. 차세대 전자 장치를 위한 투명 전극을 제작하기 위해 투과도와 전기 전도성의 최적화 및 여러 가지 특성을 제어하는 등의 수많은 연구가 활발하게 진행되고 있다.

연구 및 현재 산업 기술에서는 인듐 주석 산화물 (ITO), 플루오린 도핑 주석 산화물 (FTO), 알루미늄 도핑 산화물 (AZO) 필름과 같은 진공 공정으로 제작하는 투명 전도성 산화물 (TCO)이 주로 사용되고 있다. 차세대 전자 장치를 제작하기 위해서는 유연하고 저렴하며 대량 생산이 가능한 투명 전극이 요구된다. [표 1]에는 응용 소자에 요구되는 성능을 나타내는 세 가지 주요 기준이 제시되어 있다. 투명성, 전기 전도성 및 기계적 유연성은 차세대 투명 전극이 지녀야 할 필수 요소이며, 응용 소자에 따라 다른 규격의 성능이 필요하다.

[표 1] 응용 소자에 대한 투명 전극의 요구 특성

응용 소자	투명성	전기 전도성	기계적 유연성
Photovoltaics	+++	+++	+
OLED/PLED	++	++	+
Film heaters	+	+++	++
Touch screens	+++	++	++

일부 응용 소자에서 TCO가 활발하게 활용되고 있지만, 제작 공정 비용, 재료의 희소성 및 취성과 같은 제한적인 특성으로 인한 한계를 가지고 있다. 따라서 기존의 TCO를 대체하기 위해, 최근에는 탄소 나노튜브 (CNT), 그래핀, 전도성 고분자, 금속 메쉬 및 금속 나노와이어 등 다양한 재료들이 집중적으로 연구되고 있다. 응용 소자에 적합한 전극을 제조하기 위해 사용되는 재료 및 생산 비용, 제작 공정 등의 적절한 조건을 고려하는 것이 매우 중요하다[11].

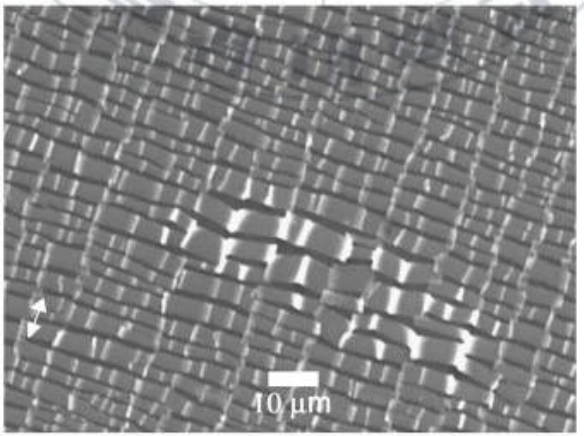
1.1.1 투명 전도성 산화물 (Transparent Conductive Oxide, TCO)

가장 널리 사용되는 투명 전도성 산화물 박막 중 하나인 인듐 주석 산화물 (Indium Tin Oxide, ITO)은 우수한 전기 전도성과 광학적으로 투명한 특성으로 대부분의 광전자 장치 개발을 위한 핵심적인 재료로 사용되고 있다. ITO는 산화 인듐(In_2O_3)과 산화 주석(SnO_2)을 혼합하여 생기는 산소의 빈자리를 통해 전자와 정공이 이동하여 전기가 흐르는 재료이다. 상업용 ITO 박막은 일반적으로 100~300nm 두께의 필름에 대해 20Ω/□ 이하의 면저항을 가지며 가시광선 범위에서 90% 정도의 투과율을 가진다. 광전자 소자에서는 ITO 투명 전극이 가장 일반적으로 사용되지만, 대량 생산에서

는 여전히 몇 가지 단점이 있다[12].

첫 번째로, 액정표시장치, 고체 조명, 태양광 패널 등의 수요 증가로 인해 ITO 투명 전극의 수요 또한 증가했지만, 인듐 자원의 희소성과 소비로 인한 가격 상승으로 문제에 직면한 실정이다. 다음으로, 고온의 증착 공정과 표면 처리 공정도 ITO 투명 전극의 비용을 증가시킨다. 일반적으로 상용화된 ITO 박막의 대부분은 스퍼터링, 열 증착 등에 의해 증착된다. 이러한 공정은 400~500℃ 이상의 높은 처리 온도와 고진공 공정을 필요하므로 ITO 가격이 더욱 높아지고 유기 광전자 소자에서 탑 전극으로 사용하거나 플라스틱 기판과 함께 사용하기에는 적합하지 않다. 마지막으로, ITO 박막의 취성 특성으로 인해 변형 시 균열이 쉽게 발생하여 2~2.5% 사이의 장력 상태에서 균열이 시작되고, 이로 인해 ITO 투명 전극의 전기 저항은 급격하게 증가한다[13].

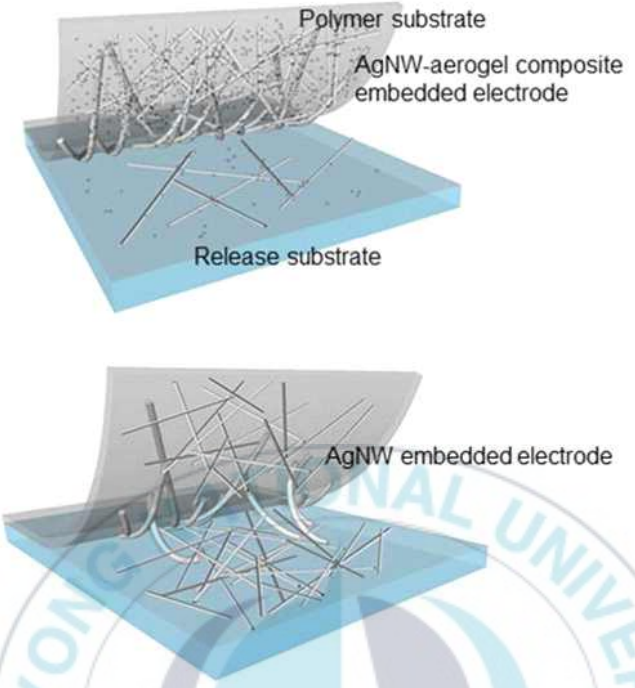
인듐 아연 산화물 (IZO), 플루오린 도핑 주석 산화물 (FTO), 알루미늄 도핑 산화물 (AZO) 등의 TCO 재료 후보가 조사되거나 이미 상용화되었으나 특정 응용 분야에 적용 범위가 제한되어 있다.



[그림 1] 인장 시험 된 ITO 전극의 균열 및 박리 [13]

1.1.2 은 나노와이어 (Silver Nanowire)

최근 뛰어난 기계적 특성, 유연성 및 높은 전기 전도성을 가진 구리, 금, 은 나노와이어와 같은 다양한 금속 나노와이어 투명 전극이 ITO 대체 투명 전극으로 주목받고 있다. 특히 은 나노와이어 (Silver Nanowire, AgNW)는 ITO의 성능을 능가하는 전기적, 광학적 특성과 유연성, 저온 및 용액 가공성의 많은 장점으로 최근 몇 년 동안 광범위하게 연구되었다. 차세대 투명 전극으로 유력한 은나노와이어 투명 전극은 뛰어난 성능과 우수한 기계적 안정성을 가지고 있는 반면, 아직 해결해야 하는 몇 가지 과제가 남아있다. 금속 나노와이어와 기판 사이의 열악한 접착 특성으로 여러 가지 기판과의 호환성이 제한되기 때문에 나노와이어와 기판 계면에 일부 접착층을 추가하거나 나노와이어 표면을 적절한 리간드로 처리하여 기판과의 접착성을 향상시키는 추가적인 방법이 요구된다[14]. 또한, 일부 금속 나노와이어는 산화와 같은 화학 반응을 통해 부식될 수 있으며, 이는 금속 나노와이어 및 관련 소자의 열화를 유발한다. 또한, 나노와이어 필름의 높은 표면 거칠기는 박막 유기 소자의 제조 시, 높은 누설 전류 또는 전기적 단락으로 유발하여 소자의 특성을 제한한다. 따라서 최근에는 매끄러운 전극 표면을 얻기 위해 은 나노와이어의 다양한 전사 방법이 개발되고 있다. 폴리머 매트릭스에 묻힌 은나노와이어 네트워크가 개발되었고, 은 나노와이어 필름의 root mean square (RMS) 거칠기는 매립된 구조를 사용했을 때, 75 nm에서 1 nm로 크게 감소되었다[15].

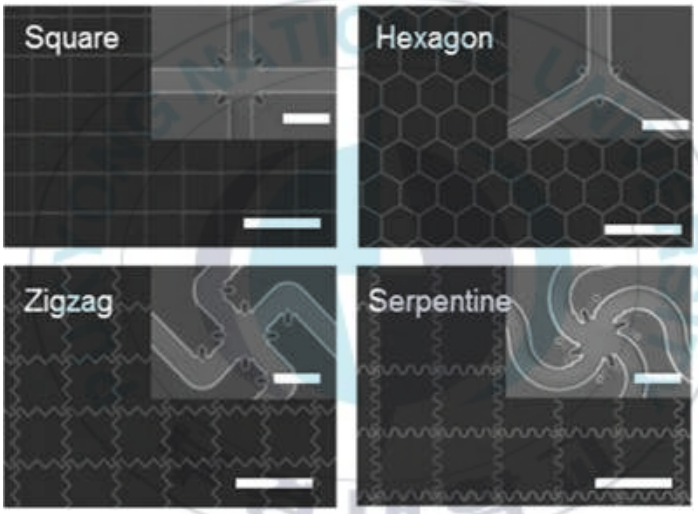


[그림 2] 은 나노와이어 전사 기술의 모식도 [16]

1.1.3 금속 메쉬 (Metal Mesh)

금속 메쉬는 1 um 미만의 폭으로 정돈된 금속 라인으로 구성되어 있고 금속 선 사이의 간격을 조절하여 높은 투명성을 확보할 수 있다는 장점을 갖고 있어 최근 유기 광전자 장치의 투명 전극으로 주목받고 있다. 금속 메쉬의 투과율은 필름의 빈 영역의 백분율로 결정되며, 이는 금속 선 너비, 선 사이의 간격 및 단위 영역 내의 선의 수와 관련이 있다. 금속 메쉬의 낮은 면저항은 두꺼운 금속 라인, 100nm 또는 더 두꺼운 금속 선을 사용하여 달성할 수 있지만, 이는 필름의 높은 표면 거칠기를 유발하기 때문에 한계가 있다[17]. 그러나, 금속 메쉬의 비어있는 영역은 낮은 전도도를 갖는 유기 물질과의 전기적 접촉이 저하되어 전극과 유기물의 계면에서 매우

비효율적인 전하 주입 또는 수집을 초래한다. 일반적으로 금속 메쉬의 표면을 평탄화하고 광전자 장치에 사용할 때 활성 물질과의 전기적 접촉을 개선하려면 전도성 고분자와 같은 버퍼층이 요구된다[18]. 또한, 금속 메쉬의 시인성 문제와 특히 디스플레이 응용에서 빛의 간섭으로 인한 모아레(Moire) 현상이 발생할 수 있다. 이러한 단점은 최근 지속된 연구로 기하학적 구조와 선폭 및 금속 두께를 마이크로미터 미만의 규모로 제어하여 사람의 눈에는 완전히 보이지 않게 할 수 있다[19].

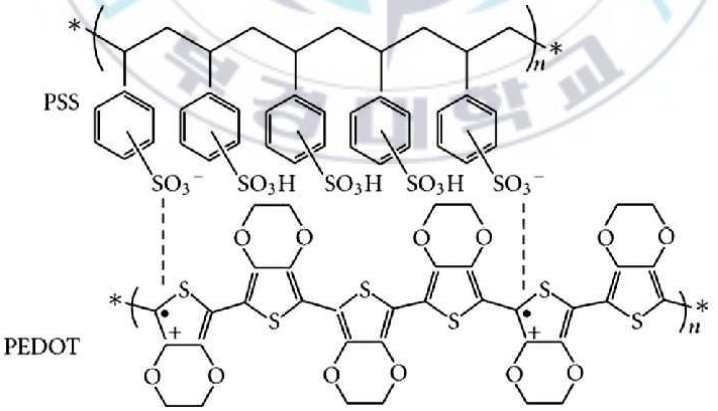


[그림 3] 다양한 금속 메쉬 패턴의 SEM 이미지 [20]

1.1.4 전도성 고분자 (Conductive Polymer)

1977년, 전도성 oxidized iodine-doped polyacetylene의 발견 이후로 전도성 고분자는 대체 전도체로서의 잠재력을 가지고 광범위하게 연구되었다[21]. 대표적인 전도성 고분자인 도핑된 폴리아세틸렌은 105 S/cm 이상의 전도도를 갖고 있으나, 주변 환경에서 강한 열화 작용과 열악한 가공성으

로 인한 문제점을 갖고 있다. 폴리아세틸렌 외에도 폴리아닐린 (Polyaniline), 폴리티오펜 (Polythiophene), 폴리피롤 (Polypyrrole) 등이 전도성 고분자로 조사되었다. 그러나 폴리아닐린은 독성으로 인해 안정성이 떨어지고, 폴리티오펜과 폴리피롤은 대부분의 용매에 용해되지 않는 단점이 있다[22]. 1988년 개발된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)은 높은 전도성과 투명성뿐만 아니라 뛰어난 열적, 화학적 안정성으로 실제 응용 분야에서 가장 유망한 전도성 고분자 중 하나로 간주되고 있다[23]. Ethylenedioxythiophene (EDOT) 모노머로 구성된 PEDOT은 대부분의 용매에는 녹지 않으며 중성 상태에서는 불안정하여 수용성 고분자 전해질인 poly(styrenesulfonate) (PSS)를 도입하여 용해도를 개선했다. PSS는 전하 균형 도펀트, 즉 산화제로서 중요한 역할을 하며 양(+)으로 하전 된 PEDOT은 산화 과정에 의해 음(-)으로 하전 된 PSS 매트릭스에 위치한다. 물에 분산된 용액으로 만들어진 PEDOT:PSS 박막은 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅 등의 기술로 증착할 수 있다[24,25].



[그림 4] 전도성 고분자 PEDOT:PSS의 분자 구조

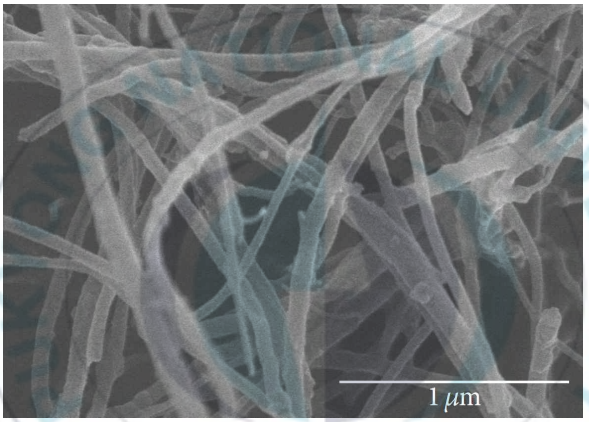
1.1.5 그래핀 (Graphene)

그래핀은 벌집 모양의 결정 격자가 있는 밀집된 탄소 원자의 2차원 물질로, 흑연의 단일 원자층으로 간주 될 수 있다. 2010년 노벨 물리학상을 받은 이래로 그래핀은 많은 관심을 끌었으며 다양한 분야에서 많은 응용 가능성을 제시했다[26]. 단일 그래핀 층의 이론적 투과율은 97.7%로 매우 우수한 광학적 특성을 보여줄 뿐만 아니라 뛰어난 열 및 화학적 안정성, 기계적 특성, 유기 물질과의 우수한 계면 접촉과 같은 특성을 나타내어 광전자 장치의 투명 전극으로 응용할 수 있다[27]. 투명 전극으로서 그래핀의 유망한 특성에도 불구하고 실제 장치에서의 응용에는 여전히 몇 가지 과제가 남아있다. 고품질의 그래핀 박막을 얻고, 필요한 기판에 그래핀을 전사하는 것이 가장 큰 과제 중 하나이다[28]. 대면적 상업용 응용 분야의 경우 그래핀 제조 및 전사 공정을 단순화하는 것과 함께 그래핀 층의 저항을 더욱 줄여야 한다. 따라서 산업적 응용을 위해 저비용 및 대면적 증착 방법으로 전도성이 높은 그래핀 필름을 얻기 위해서는 더 큰 노력이 필요하다.

1.1.6 탄소 나노튜브 (Carbon Nanotube, CNT)

1990년대 초 Iijima의 CNT에 대한 첫 번째 보고 이후 CNT는 독특하고 유망한 기계적 및 전기적 특성으로 인해 광범위한 학술 및 산업적 관심을 끌었다[29]. 탄소 나노튜브는 원통형으로 배열된 그래핀의 시트라고 설명할 수 있으며, 단일 벽 탄소 나노튜브 (Single-Walled Carbon NanoTube, SWCNT)와 다중 벽 탄소 나노튜브 (Multi-Walled Carbon NanoTube, MWCNT)로 구분된다[30]. 탄소 나노튜브 필름은 유연성과 높은 광학적 투명성, 전도성 때문에 광전자 분야에서 응용하기에 이상적인 후보로 여겨

져 왔다. 탄소 나노튜브가 광전자 응용 분야에서 ITO를 대체할 수 있는 큰 잠재력을 보였지만, 탄소 나노튜브의 합성, 정제 및 필름 공정을 포함한 몇 가지 문제점이 상업적인 사용을 제한했다. 현재 탄소 나노튜브에 기반한 유연한 투명 전극을 제작하는 방법에는 스핀 코팅을 이용한 직접 증착, 분무 또는 배양, 진공 여과 등에 의한 증착 등 다양한 옵션과 바 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅 등 간접적인 방법이 있다. 그러나 이러한 방법은 기판과 탄소 나노튜브 사이의 약한 접착이라는 주요 공통 문제를 보여준다[31].

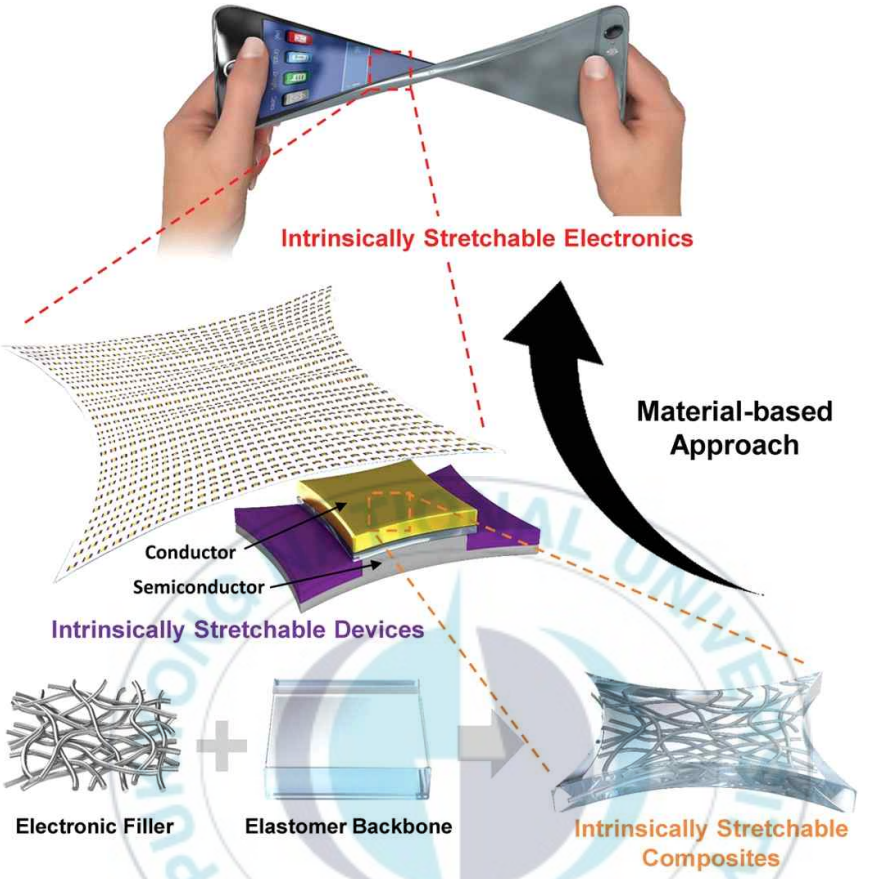


[그림 5] 탄소 나노튜브의 SEM 이미지 [31]

1.2 신축성 투명 전극

복잡한 곡선 표면에 적합하고 인체와 상호작용할 수 있는 신축성 유기 전자 장치는 건강 모니터링을 위한 인공 전자 피부에서 다른 복합 전자 장치의 저장 및 전원 공급을 위한 에너지 장치에 이르기까지 광범위한 잠재적 응용 분야를 가지고 있다. 신축성 투명 전극은 작동 중 전자 장치의 기계적 변형을 수용할 수 있어야 하며, 개인화된 의료 시스템, 웨어러블 스마트

디스플레이, 보철 및 이식형 전자 장치 등 기계적으로 변형이 필요한 응용 분야에 대해 높은 잠재력을 보인다[2]. 신축성 투명 전극은 신축성 광전자 장치에서 가장 중요한 구성 요소이며, 우수한 전기적, 광학적, 기계적 특성과 높은 신축성이 필수적으로 요구된다[32]. 특히 On-Body 전자 장치 응용에서는 인체 친화성, 생체 적합성, 인체에 대한 순응성 등의 특성이 중요하다. 신축성 전자 재료의 제작은 주로 (1) 신축성이 없는 구성 요소의 기하학적 구조, (2) 탄성 매트릭스에 내장된 전도성 필러 복합 재료의 두 가지 접근 방식에 의존한다. 첫 번째 접근 방식을 이용하여, 신축성이 없는 실리콘 리본의 기하학적 구조를 물결 모양 또는 버클형으로 구성하면 신축성을 부여할 수 있음을 확인했다[33]. 이러한 구성은 재료 자체보다는 물결 모양의 구조를 곧게 펴서 변형 에너지를 분산시키는 데 도움이 된다. 그러나, 구조적 전략을 통해 향상된 변형 내성에도 불구하고 기존 전자 재료의 고유한 강성은 기계적 불일치를 초래할 수 있다. 또 다른 접근 방식인 재료 기반 접근 방식은 재료 합성, 패터닝 등을 포함한 재료 처리 기술로 개별 장치 구성 요소와 통합 시스템에 신축성을 부여한다. 많은 후보 중에서 전자 필러와 탄성체로 구성된 나노 복합체는 우수한 전기적, 기계적 특성으로 기존 전자 재료를 대체할 수 있는 유망한 소재로 여겨지고 있다. 탄성체 매트릭스 내부에 통합된 전도성 네트워크는 변형 가능한 캐리어 이송 경로를 제공하여 늘어나도 원활한 캐리어 이동을 가능하게 한다[34]. 최근 나노 물질과 그 합성물의 개발을 통해 두 번째 접근 방식을 초점을 두고 연구를 진행하고 있다. 실제로 신축성 있는 전자 장치는 금속 나노와이어, 나노 파티클, 탄소 나노튜브, 그래핀과 같은 유기 전자 재료를 탄성 매트릭스에 통합함으로써 달성되었다[35].



[그림 6] 신축성 전자 장치를 위한 재료 기반 접근 방식의 도식[2]

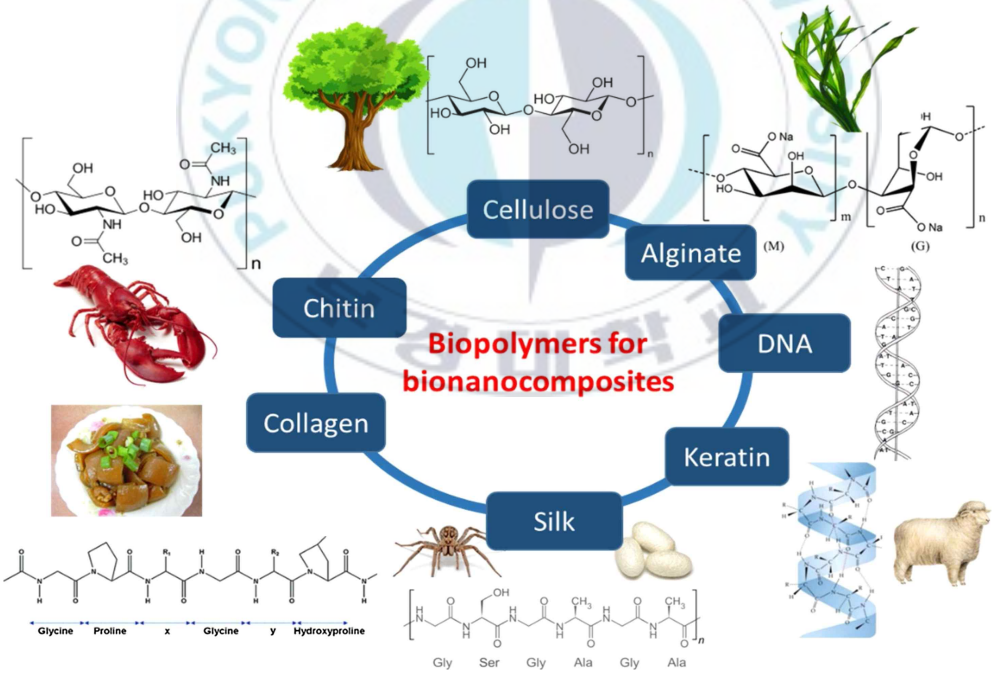
제 2절 바이오 폴리머 (Biopolymer)

최근 몇 년 동안 깨끗하고 오염이 없는 환경과 화석 연료를 최소화하려는 분명한 목표에 따라 바이오 폴리머에 대한 수요와 관심이 증가하는 추세이다. 이에 따라, 석유 기반의 범용 플라스틱을 재생 가능한 자원에서 발생하는 생분해성 물질로 대체하기 위한 연구가 많은 주목을 받고 있다. 생물학적 물질로부터 화학적 처리로 생성되거나 살아있는 유기체에 의해 생합성된 천연 공급원으로부터 생성되는 다양한 바이오 폴리머는 우수한 장벽 성능, 생분해 능력 및 낮은 중량을 포함한 뛰어난 특성으로 기존 석유 기반의 범용 플라스틱을 대체하기 위한 적절한 대체체로 여겨지고 있다. 그러나 바이오 폴리머의 기계적 특성, 짧은 피로 수명, 낮은 내화학성, 열악한 장기 내구성 및 제한된 처리 능력 등의 문제점을 해결하는 방안이 필요한 실정이며, 문제점을 해결하는 방안으로 바이오 폴리머를 나노 필러 등으로 강화시킨 바이오 복합체를 형성하는 방법이 있다. 특히, 나노 구조물은 기존의 마이크로 필러에 비해 특정 표면적, 표면 에너지, 밀도가 높을 수 있으며 단순한 혼합 법칙에서 발생하는 것보다 시너지 효과가 뛰어나므로 새롭고 개선된 특성을 가진 재료를 만들 수 있다[36].

2.1 바이오 폴리머의 개념 및 분류

바이오 폴리머는 자연에서 합성된 재료로, 재생성, 환경 친화성, 가공성, 지속 가능성 및 기능성 등의 장점으로 최근 석유 기반 폴리머의 이상적인 대체물로 연구 관심을 얻고 있다. 다른 고분자와 마찬가지로 바이오 폴리머는 매우 긴 길이의 반복적인 화학 블록으로 구성된 사슬 모양의 분자이

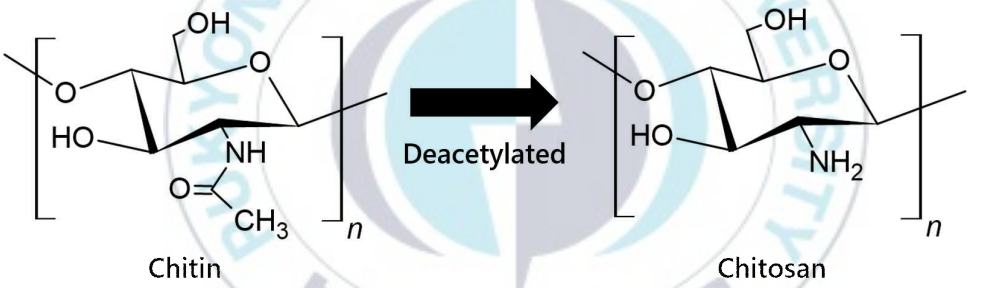
다. 접두사 “Bio”는 살아있는 유기체에 의해 생성되므로 생분해됨을 나타낸다. 셀룰로오스, 키토산, 녹말, 콜라겐, 단백질 등과 같은 일반적인 바이오 폴리머는 다양한 응용 분야에서 사용되고 있다 [37]. [그림 7]은 바이오 폴리머의 종류와 기원, 분자 구조를 나타낸다. 바이오 폴리머는 반복 단위의 특성에 따라 다당류, 아미노산 단백질, 뉴클레오타이드 핵산 등으로 분류할 수 있다. 다당류에는 셀룰로오스, 키틴과 같은 식물 및 일부 고등 유기체의 구조 재료와 녹말, 글리코겐 같은 에너지 저장 물질 등의 역할을 하는 재료가 있고, 단백질은 효소, 인슐린과 같은 생물학적 촉매 및 호르몬과 실크, 모발, 결합 조직과 같은 생물의 구조 재료, 그리고 핵산은 DNA의 저장과 유전 정보를 RNA로 변환하는 데 관여하는 재료가 있다[38].



[그림 7] 바이오 폴리머의 종류와 기원, 분자 구조 [39]

2.2 키토산 (Chitosan)

자연에서 두 번째로 풍부한 다당류인 키틴의 탈 아세틸화를 통해 얻은 키토산은 갑각류의 껍데기와 같은 해양 폐기물을 통해 얻을 수 있으므로 고갈될 위험이 현저히 낮은 재료이다[3,40]. 키틴은 본래의 형태로는 불용성이지만, 탈 아세틸화 과정을 통해 얻은 키토산은 수용성이다. 키토산은 우수한 기계적 변형성, 무독성, 생체 적합성, 생분해성, 우수한 성형성, 항균 작용 및 광학적으로 투명한 특성을 가지고 있고, 이러한 특성으로 키토산은 곡선형 인간 피부 및 생물학적 조직과 통합 할 수 있는 차세대 인간 친화적인 웨어러블 전자 장치를 위한 이상적인 재료로 여겨지고 있다[41].



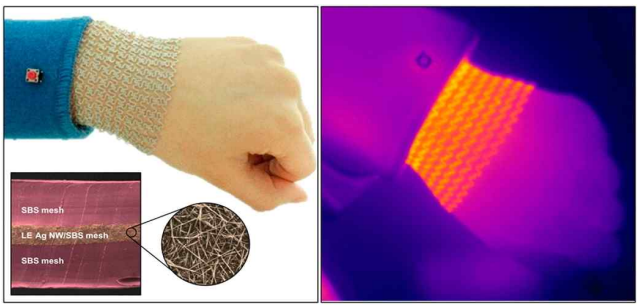
[그림 8] 키틴과 키토산의 화학 구조

키토산의 물리적 및 화학적 특성은 주로 분자량과 탈 아세틸화 정도에 따라 달라진다. 키토산의 1차 아민 그룹($-NH_2$)은 산성 조건에서 아미노 양이온화 후 물에 용해되어 양전하, 겔화 및 필름 형성 특성을 부여할 수 있다. $-NH_2$ 그룹, -OH 그룹과 같은 작용기의 존재는 수소 결합을 증가시키고 화학적 결합의 형성을 용이하게 한다. 이러한 특성으로 키토산과 그 유도체는 수 처리, 식품 산업, 화장품, 농업, 생물 의학 등 산업 전반에 걸친 다양한 분야에서 활용될 수 있다.

제 3절 신축성 전자 장치

3.1 투명 히터 (Transparent Heater)

투명 히터는 전압 인가에 의해 가열되는 투명한 전도성 장치로, 작동 원리는 Joule's law를 기초로 한다. Joule's law는 전류가 투명 도체를 통해 흐를 때 전기 에너지가 재료의 저항 손실을 통해 열로 변환되는 법칙이다. 대표적으로 높은 고도에서 비행하는 항공기의 유리창을 해동하는 것[42], 차량의 성에 또는 김 서림 제거[43], 실외 패널 디스플레이 및 온도 변화에 노출되는 장치[44]가 있다. 대부분의 투명 히터는 ITO 투명 전극을 기반으로 제작되고 있으나, ITO는 기계적 변형에 대한 내성이 좋지 않기 때문에 유연한 표면에 투명 히터를 적용하는 것은 어려움이 있다. 유연·신축성을 갖는 웨어러블 투명 히터를 제작하기 위해서는 뛰어난 전기적 특성 및 열 안정, 기계적 내구성 및 접착성 등의 특성을 가진 전극 소재가 필요한 실정이다. 웨어러블 히터는 주로 인체 보온 유지와 온열 요법을 제공하는 등의 응용 분야에 사용되며, 인체에 적용하기 위해 구부림, 비틀림, 스트레칭과 같은 기계적 변형에 강하며, 인간 친화적인 소재가 요구되고 있다.



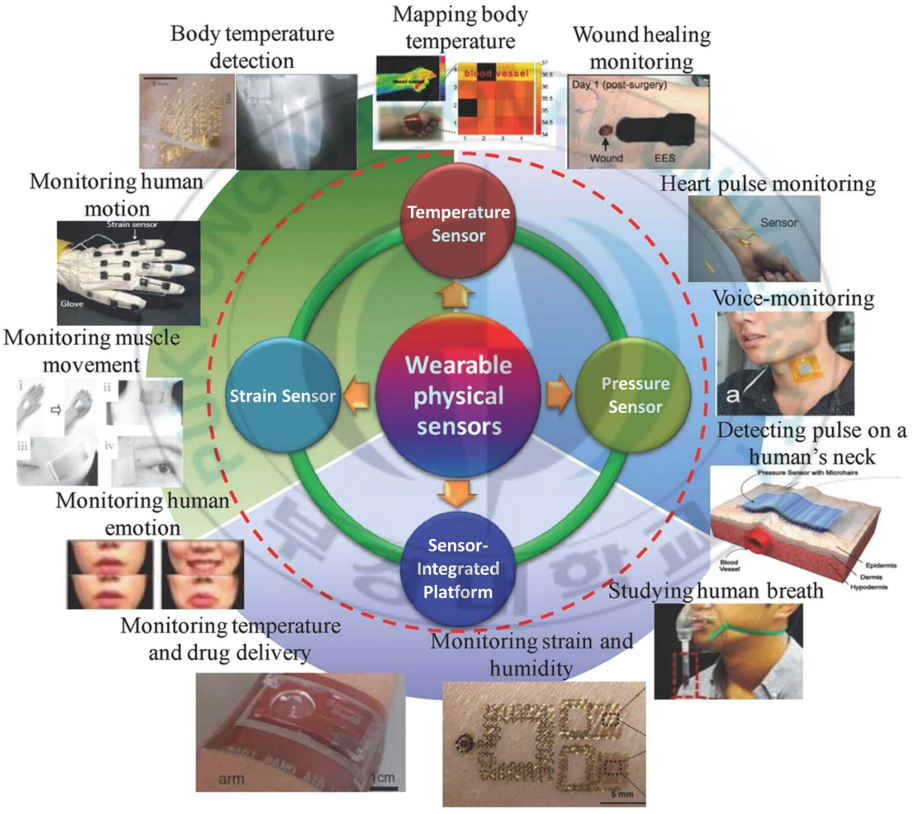
[그림 9] 신축성 히터의 사진 및 적외선 이미지 [45]

3.2 신축성 센서 (Stretchable Sensor)

스트레인 센서는 기계적 변형을 전기 신호로 변환하는 센서로, 크게 resistive-type 센서와 capacitive-type 센서로 분류할 수 있다. FBG (Fiber Bragg grating), Raman shift, 액체 금속, 마찰 전기 및 압전 기반 스트레인 센서를 비롯한 여러 유형의 스트레인 센서가 있다. 스트레인 센서는 복잡한 측정 장비, 낮은 해상도 및 열악한 동적 성능 등의 문제점으로 피부 장착 및 웨어러블 소자를 위한 스트레인 센서로 구현하기 위해서는 여전히 어려움이 있다. 반면, resistive-type과 capacitive-type 센서는 비교적 단순한 판독 시스템이 필요하며 높은 유연성과 신축성을 제공한다. resistive-type 센서는 일반적으로 전기 전도성 감지 필름과 유연성 기판으로 구성된다. 복합 구조가 늘어나면 감지 필름의 미세 구조 변화는 적용된 변형률의 함수로 전기 저항을 변화시킨다. 변형이 해제된 후 감지 필름을 원래 상태로 다시 설정하면 센서의 전기 저항이 회복된다. Capacitive-type 센서는 신축성 전극 사이에 끼워져 있는 호환성 높은 유전층을 사용한다. 인장 변형은 두 전극을 더 가깝게 만들어 커패시턴스를 증가시킨다[46].

인간의 피부, 생물학적 조직 등 곡선과 역동적인 표면에 부착할 수 있는 유연하고 신축성 있는 센서로 생리적, 환경적 지표를 지속적으로 모니터링 할 수 있다. 활동 추적 및 인간과 기계의 상호 작용 등 이러한 정보를 효과적으로 측정하고 분석하는 것은 개인 건강관리에서 중대한 패러다임 변화를 나타낸다. 이러한 전자 장치를 실현하기 위해서는 적절한 전기적, 기계적 특성을 가진 재료를 선택해야 하며, 이를 다른 구성 요소와 통합해야 한다. 나노 물질은 이러한 장치와 시스템의 요구 사항을 충족하는데 특히 적합하다. 나노 물질의 지속적인 개발과 변형 가능한 구조 및 제조 기술의 혁신으로, 나노 물질이 포함된 전자 장치는 지난 10년 동안 큰 발전이 이

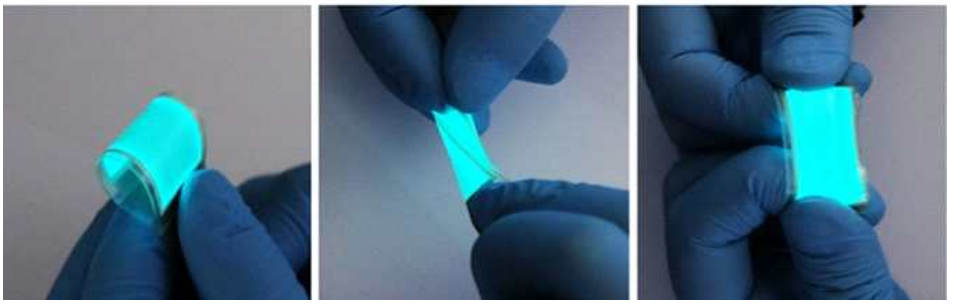
루어졌다[1]. 인체 부착형 전자 장치의 경우, 높은 효율성 외에도 높은 신축성, 유연성, 내구성, 낮은 전력 소비량, 생체 적합성 및 경량화를 포함한 몇 가지 최소 요구 사항을 충족해야 한다. 이러한 혁신적인 센서의 예로는 변형 센서[47], 압력 센서[48] 및 전자 피부[49] 등이 있다. 특히, 개인 건강 모니터링, 움직임 감지 등의 분야에서 다양한 인체 부착 및 웨어러블 변형 센서가 개발되었다.



[그림 10] 인간의 활동 및 건강관리 모니터링을 위한 웨어러블 센서의 특성 [50]

3.3 Alternating-Current Electroluminescent (ACEL)

신축성 전계 발광 (Electroluminescent, EL) 장치는 장식용 조명, 액정 백라이트, 전자 피부, 로봇 공학, 내부 조직 이미지 처리 및 감광성 약물 활성화 장치와 통합되는 생체 의학 장치의 새로운 응용 분야로 인해 많은 관심을 받고 있다[51]. 이러한 응용 분야의 경우 장치의 기계적 변형은 단순한 신축성 동작을 넘어서 구부림, 롤링, 접힘, 뒤틀림을 견뎌야 하며 곡면에 부착되어야 한다. ACEL 소자는 두 전극 사이에 삽입된 Phosphor 발광층 및 유전체가 있는 단순한 구조와 균일한 발광으로 인해 특정 경우에 다른 전계 발광 소자보다 더 매력적이다. 더 중요한 것은, 이들은 고전압 작동 범위로 인해 전극의 전도도 및 작업 기능에 대한 가혹한 요구 사항을 갖지 않는다. ACEL 소자에서 빛의 방출은 Donor 에너지 레벨에서 Acceptor 에너지 레벨로 전자가 떨어지면서 빛을 방출한다. Donor 에너지 레벨과 Acceptor 에너지 레벨의 차이는 Host 재료에서 Doping 재료를 선택하여 결정한다. [표2]와 같이 다양한 종류의 Phosphor가 서로 다른 Donor와 Acceptor를 가지고 있으며 다른 색의 방출을 나타낸다. 그러나 ACEL 응용을 위한 신축성 투명 전극은 아직 초기 단계에 있으며, 투명성, 전도성, 신축성과 인장 시 높고 균일한 성능이 요구되고 있다. 인가된 전계의 잦은 전복으로 인해 전하 축적을 효과적으로 방지할 수 있어 전력 효율과 작동 수명을 향상시킬 수 있다. 절연 유전체는 직류 주입을 효과적으로 제거하고 발광층과 전극 사이의 전기 화학 반응을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 대기 중의 외부 수분 및 산소에 의한 발광층의 열화를 방지할 수 있다[52]. 이러한 ACEL 장치는 고가의 복잡한 추가적인 회로가 필요하지 않으므로 에너지를 절약하고 비용 효율적이다.



[그림 11] 신축성 ACEL 소자의 구동 이미지 [53]

[표 2] ACEL을 위한 Phosphor 종류와 발광 색

구성 성분	발광 색
ZnSe:Cu, Cl	Yellow
ZnS:Cu, Mn	Yellow-White
ZnS:Cu, Cl	Green
ZnS:Cu	Blue-Green
ZnS:Cu, YAG	Blue-White
ZnS:Cu, Al	Dark Blue

제 Ⅲ장 실 험

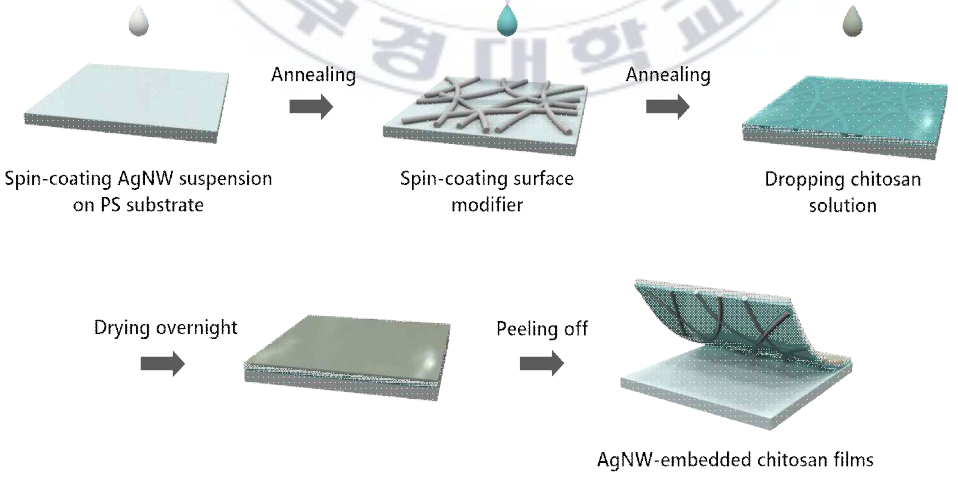
제 1절 은 나노와이어 기반 신축 전도성 필름 제작

1.1 키토산 및 2-아미노에탄올 용액 제작

본 연구에서는 신축성 투명 전극을 구현하기 위해 은 나노와이어, 2-AE 유기 용매와 키토산 바이오 폴리머를 이용하여 은 나노와이어가 매립된 키토산 필름을 제작하였다. 키토산 용액을 제조하기 위해, 아세트산 (Acetic acid, glacial)을 탈이온수에 1 v/v% 농도로 희석하여 아세트산 용액을 제작한다. 1 w/w%의 키토산 파우더를 아세트산 용액에 혼합한 다음, 60℃의 온도에서 2시간 동안 교반한 후, 혼합 용액에 글리세롤 (키토산:글리세롤 =1:0.4, 중량비)을 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 용액을 5000rpm에서 30분 동안 원심 분리한 후, 멤브레인 필터(pore size: ~0.1 ㎛)를 사용한 진공 여과 장치를 통해 잔류 키틴을 제거하여 키토산 용액을 완성하였다. 키토산 필름 표면의 강한 소수성 특성을 줄이기 위해 유기 표면 개질제로써 0.2 v/v%의 2-아미노에탄올을 에탄올에 혼합한 2-아미노에탄올 (2-Aminoethanol, 2-AE)을 사용하였다. 0.2 v/v%의 2-아미노에탄올을 에탄올에 혼합한 다음, 15분간 ultrasonication을 통해 혼합하여 2-AE 용액을 제작하였다.

1.2 신축 전도성 필름 제작

신축 전도성 필름 제작 과정은 [그림 12]와 같다. 페트리 디쉬에 은 나노와이어 (직경: ~21 ㎚, 길이: ~22㎛) 분산액을 1000 rpm, 30초 스핀 코팅한 후, 80℃의 온도에서 열처리하여 건조하였고 동일한 절차를 추가로 2회 반복하였다. 2-AE 용액을 은 나노와이어가 코팅된 페트리 디쉬에 1000rpm, 30초 스핀 코팅한 후, 80℃의 온도에서 열처리하여 건조하였다. 다음으로, 키토산 용액을 은 나노와이어 또는 2-AE 처리된 은 나노와이어 위에 붓고 하루 동안 실온에서 건조한 후, 건조된 필름을 페트리 디쉬에서 분리하여 은 나노와이어가 매립된 키토산 필름을 얻었다. 제작된 신축 전도성 필름의 면저항은 소스 미터 장치 (Keithley 2401)를 사용하여 van der Pauw 방법으로 측정되었고, 투과율은 UV-Vis-NIR 분광 광도계 (Agilent Technologies)로 측정하였다. 표면 특성은 FE-SEM (Field emission - scanning electron microscopy, MIRA3 TESCAN)을 통해 확인하였고, 인장 변형 하에서 저항 변화율은 소스 미터 장치와 맞춤형 x축 스테이지를 통해 확인하였다.



[그림 12] 신축 전도성 필름 제작 과정의 개략도

제 2절 신축 전도성 필름 기반 응용 소자 제작

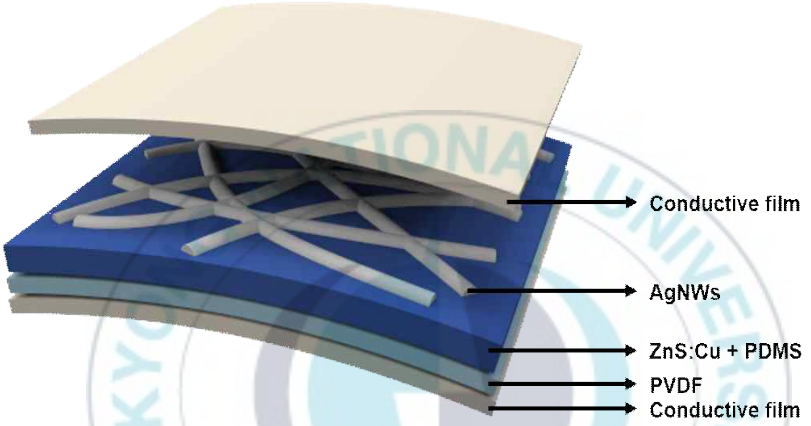
2.1 신축성 투명 히터 및 센서 제작

투명 히터 및 변형 센서 제작을 위해 신축 전도성 필름의 양쪽 끝에 구리 테이프를 부착하고 소스 미터 장치 (Keithley 2401)를 통해 DC 전원 공급 장치에 연결하였다. 적외선 이미지와 투명 히터의 온도 분포는 IR 카메라 (TiS45, Fluke)를 사용하여 측정하였다. 신축성 센서의 전기적 특성은 소스 미터 장치 (Keithley 2401)를 통해 확인하였다.

2.2 신축성 ACEL 제작

제작된 신축성 ACEL의 구조는 [그림 13]과 같으며, 모든 과정은 대기 중에서 진행되었다. 제작된 신축 전도성 필름은 ACEL 소자의 하부 전극 및 상부 전극으로 사용되었다. 유전층으로 Polyvinylidene fluoride (PVDF)을 N,N-Dimethylmethanamide (DMF)에 10 w/w % 농도로 용해한 용액을 하부 전극에 2000rpm, 30초 동안 스핀 코팅한 다음, 100℃ 오븐에서 15분간 열처리하여 건조하였다. 발광층으로 ZnS:Cu 형광체를 PDMS (Polydimethylsiloxane, Sylgard 184, Dow Corning)와 2:1의 중량비로 혼합하여 PVDF 층에 1500rpm, 1분 동안 스핀 코팅하고 80℃의 오븐에서 2시간 동안 경화하였다. 다음으로, 발광층에 플라즈마 처리를 하여 친수성 표면으로 만든 후, 은 나노와이어를 플라즈마 처리된 발광층에 3000rpm, 30초 동안 스핀 코팅하고 80℃에서 10분 동안 열처리하여 건조하였다. 마지

막으로, 신축 전도성 필름을 상부 전극으로 lamination 하여 신축성 ACEL 소자를 완성하였다. 제작된 ACEL 소자의 성능은 AC 전원 공급 장치 (APS-7050, Gwinstek)와 분광 광도계 (HS-1000, Otsuka Electronics)를 통해 확인하였다.



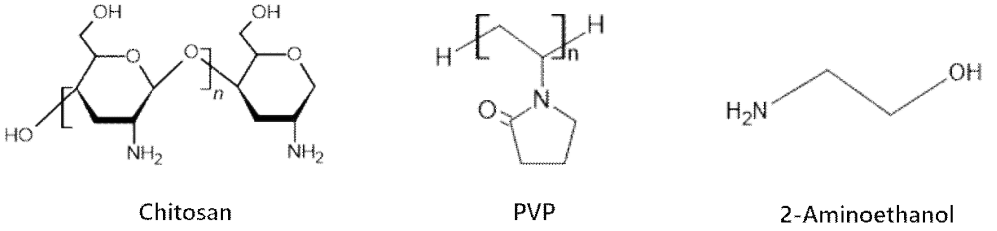
[그림 13] 신축 전도성 필름 기반 ACEL 소자의 구조

제 Ⅳ장 결과 및 고찰

제 1절 신축 전도성 필름의 특성

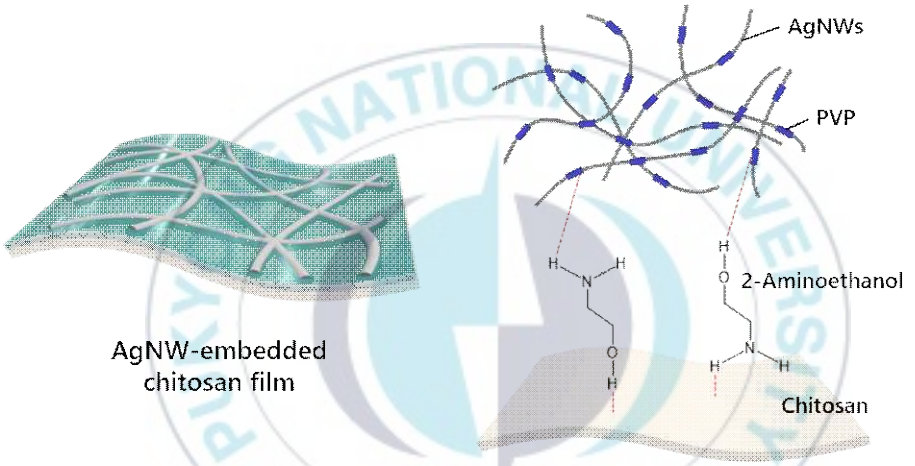
1.1 표면 특성

신축성 기판과 은 나노와이어 네트워크 사이의 접합 특성은 은 나노와이어를 기반으로 하는 신축성이 높은 전도체를 제작하는 데에 매우 중요하다. 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone, PVP)으로 둘러싸인 은 나노와이어와 키토산 기판 사이의 열악한 접착력은 키토산 표면의 부분적 비극성 불순물 또는 세그먼트의 높은 표면 에너지에서 비롯된 것이므로 유기 개질제로 2-아미노에탄올을 사용하여 계면을 기능화하였다. 키토산, 폴리비닐피롤리돈 및 2-아미노에탄올의 화학 구조는 [그림 14]과 같다.

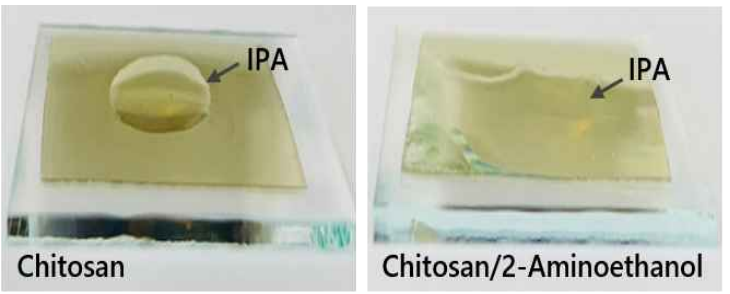


[그림 14] 키토산, 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 2-아미노에탄올의 화학 구조

표면 개질된 키토산과 은 나노와이어 네트워크 사이의 결합 메커니즘은 [그림 15]와 같으며, 2-아미노에탄올의 1차 아민기 ($-NH_2$)와 -OH기는 키토산 표면에서 표면 에너지를 증가시키는 비극성 영역과 강하게 연결되어 있다. 따라서 키토산 표면은 2-아미노에탄올에 의해 유도된 극성 그룹으로 밀집되어 키토산과 나노와이어 사이의 결합 강도가 크게 향상 될 수 있다. 2-AE 처리 키토산 필름의 표면 에너지 증가는 [그림 16]에서 볼 수 있다.

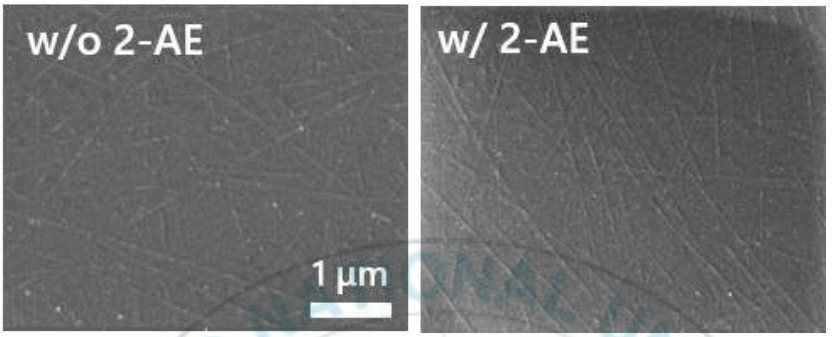


[그림 15] 복합 필름의 개략도 및 나노와이어와 키토산 사이의 결합 메커니즘



[그림 16] 표면 개질 여부에 따른 키토산 필름의 소수성 비교 사진

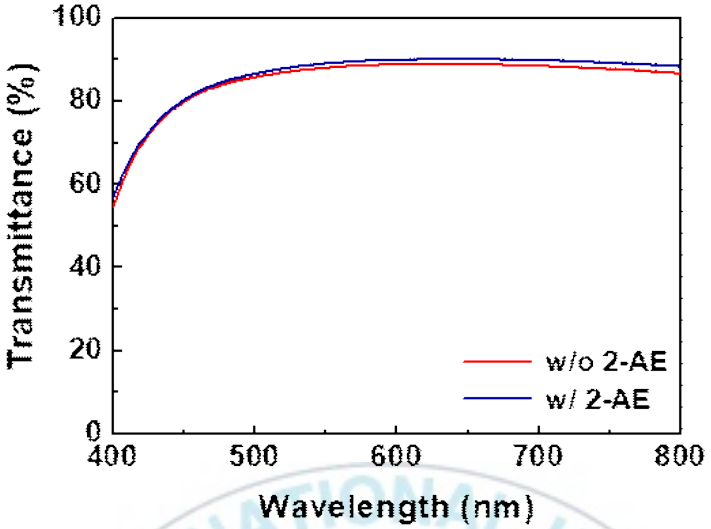
[그림 17]의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지에서는 은 나노와이어 네트워크가 표면 개질제의 유무와 관계없이 키토산 필름에 잘 매몰되어 있음을 확인할 수 있다.



[그림 17] 표면 개질 여부에 따른 신축 전도성 필름의 FE-SEM 이미지

1.2 광학적/전기적 특성

2-아미노에탄올로 표면 개질을 하거나 하지 않은 은나노와이어가 내장된 키토산 필름의 투과율 스펙트럼과 값은 각각 [그림 18]과 [표 3]에 나와 있다. 두 필름 모두 400~800nm 파장에서 약 84~85%의 거의 동일한 평균 투과율을 나타내며, 550nm에서 약 89.0%의 높은 투과율이 2-AE 처리된 복합 필름에서 관찰된다. 이 값은 은 나노와이어가 내장된 키토산 필름을 신축성 전자 장치의 투명 전극으로 사용하기에 적합한 수준이다. 피부에 부착된 매우 투명하고 시각적으로 인식할 수 없는 필름이 [그림 19]에 나와 있다.



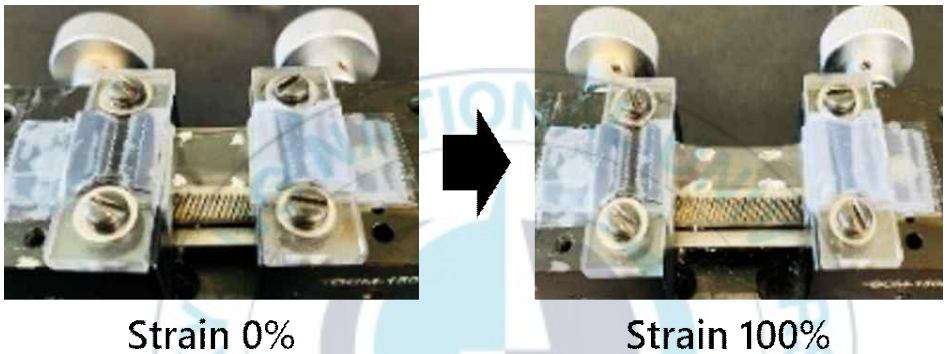
[그림 18] 신축 전도성 필름의 투과 스펙트럼

[그림 19] 피부에 부착된 신축
전도성 필름의 사진

[표 3] 신축 전도성 필름의 투과율

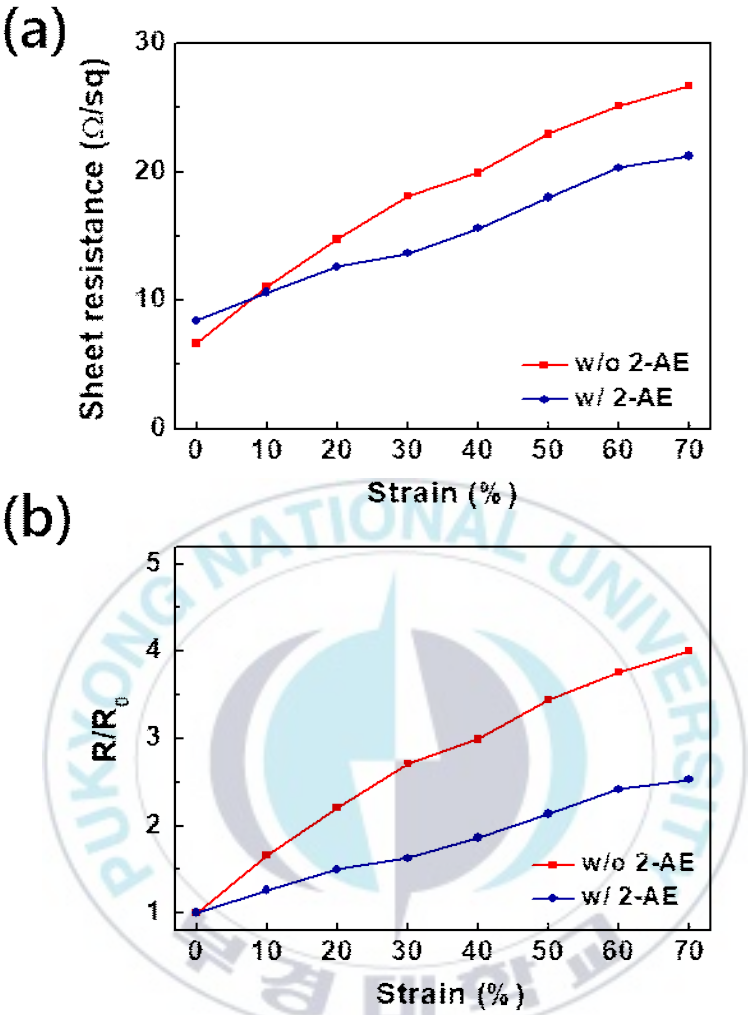
Transmittance / Chitosan film	@ 550nm	Avg. (@ 400~800nm)
Without 2-Aminoethanol	87.9 %	84.1 %
With 2-Aminoethanol	89.0 %	85.2 %

[그림 20]은 은나노와이어가 내장된 키토산 필름의 인장 전(0%)과 인장 후 (100%)의 사진이며, 인장 변형 하에서 은 나노와이어가 내장된 키토산 필름의 면저항 변화는 [그림 21]과 같다. 2-아미노에탄올 처리 여부와 관계없이 두 필름 모두 인장 변형률이 증가함에 따라 저항이 거의 선형으로 증가하는 것으로 나타났다. 2-아미노에탄올로 표면 개질되지 않은 또는 처리된 신축 전도성 필름의 초기 면저항은 각각 6.7 및 8.4 ohm/sq이다.



[그림 20] 신축 전도성 필름의 인장 전(0%)과 인장 후(100%)의 사진

표면 개질되지 않은 신축 전도성 필름은 70%의 변형률에서 저항이 초기 저항 대비, 4.0배 (26.7 ohm/sq) 크게 증가하였다. 반면에 2-아미노에탄올로 표면 개질된 신축 전도성 필름은 70% 인장 시, 저항 변화가 2.5배 (21.2 ohm/sq)에 불과했다. 저항 변화율의 감소는 2-아미노에탄올 표면 개질에 의해 유도된 키토산과 은나노와이어 사이의 강한 계면 결합 특성에 기인하며, 이는 외부 변형하에서 은나노와이어 네트워크가 깨지거나 은나노와이어가 끊어지는 것을 방지할 수 있다. 또한, 필름은 찢어지지 않고 최대 130%의 높은 연신율을 나타냈다.

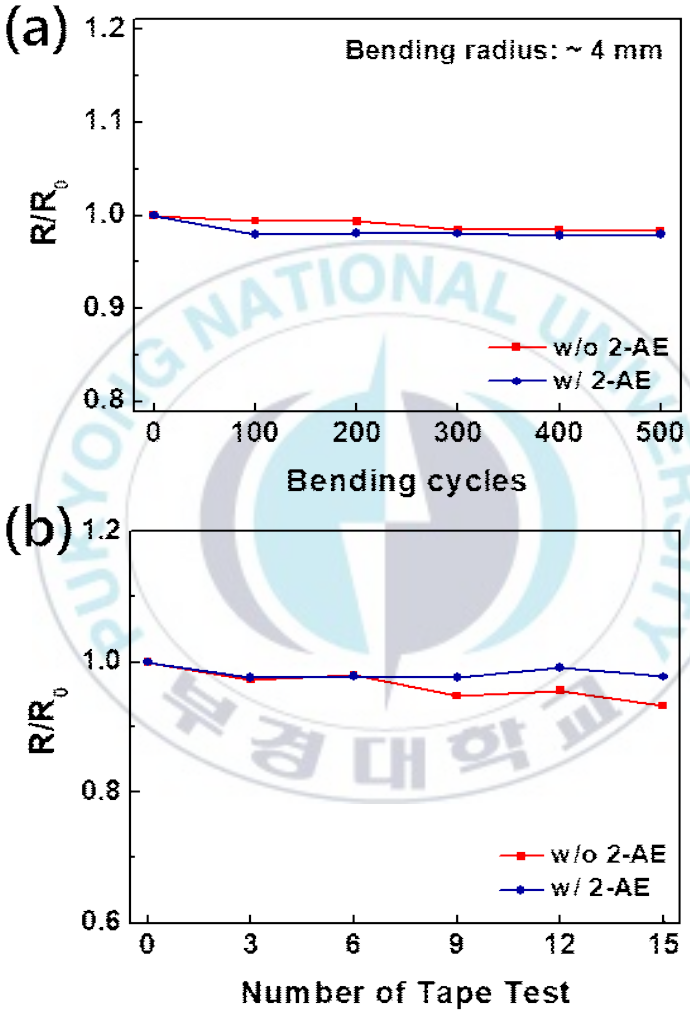


[그림 21] 신축 전도성 필름의 인장 변형에 따른
(a) 면저항, (b) 상대 저항 변화

1.3 기계적 내구성 및 안정성

필름의 접착 내구성 및 안정성을 확인하기 위해 굽힘 및 테이프 부착-박리 시험을 수행하였다 [그림 22]. 4mm의 굽힘 반경에서 500회의 굽힘 테스트 및 15회의 테이프 테스트와 같은 가혹한 조건에도 불구하고 두 필름

모두 초기 저항을 유지하였다. 은 나노와이어가 매립된 키토산 필름은 주변 키토산 매트릭스에 가해진 응력을 효율적으로 방출하는 내장 구조의 특성으로 인해 뛰어난 기계적 내구성을 제공한다.

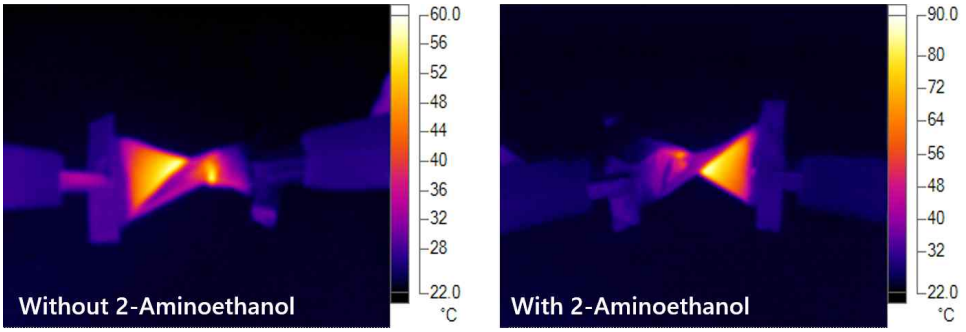


[그림 22] 신축 전도성 필름의 (a) 굽힘 및 (b) 테이프 부착-박리 시험에 따른 상대적 저항 변화

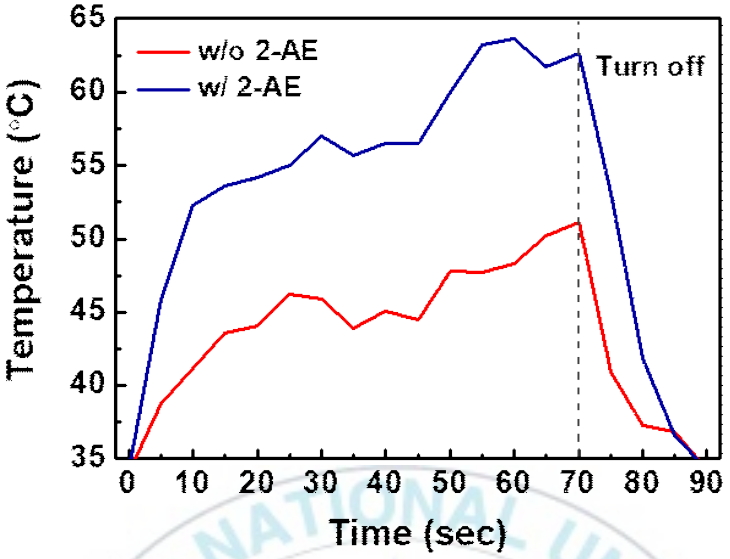
제 2절 신축 전도성 필름 기반 신축성 소자의 특성

2.1 신축성 투명 히터 특성

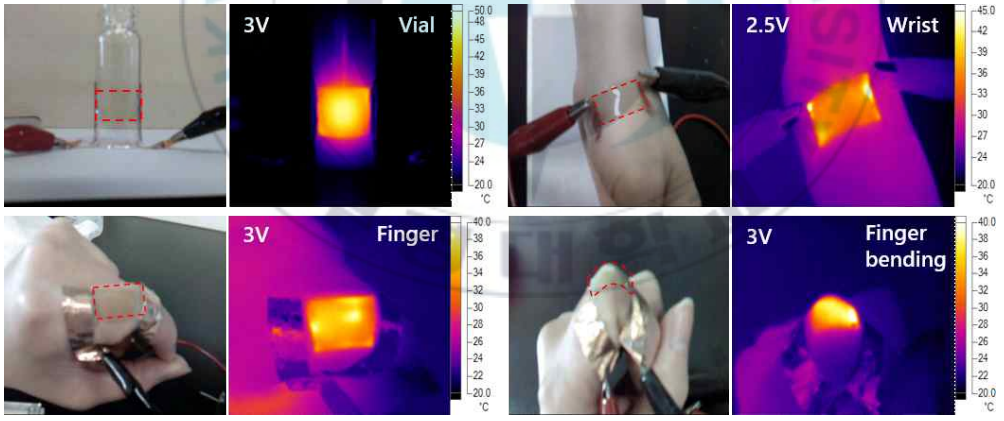
은 나노와이어가 매립된 키토산 필름을 기반으로 신축성 투명 히터를 제작하였고, 투명 히터는 직류 전압에 의해 발생하는 줄 발열 (Joule heating)으로 동작한다. [그림 24]는 70초 동안 2.5V의 전압을 인가한 투명 히터의 온도 변화를 보여준다. 2-아미노에탄올 처리된 전도성 필름 기반의 히터는 작동하는 동안 2-아미노에탄올로 처리되지 않은 소자보다 높은 온도를 유지하였으며, 최대 온도는 63.6℃로 2-아미노에탄올 처리되지 않은 소자(51.1℃)보다 약 1.24배 높은 수준을 보였다. 2-아미노에탄올 처리한 신축 전도성 필름의 적외선 (IR) 이미지는 [그림 25]와 같다. 제작된 투명 히터는 바이알, 손목, 손가락과 같은 다양한 곡면에 적용되어 균일한 온도 분포와 높은 피부 적합성을 보여주었다. 또한, 신축성 히터는 낮은 구동 전압이 필요하므로, 직렬로 연결된 2개의 1.5V AA 건전지 사용하여 동작하는 것을 확인하였다 [그림 26].



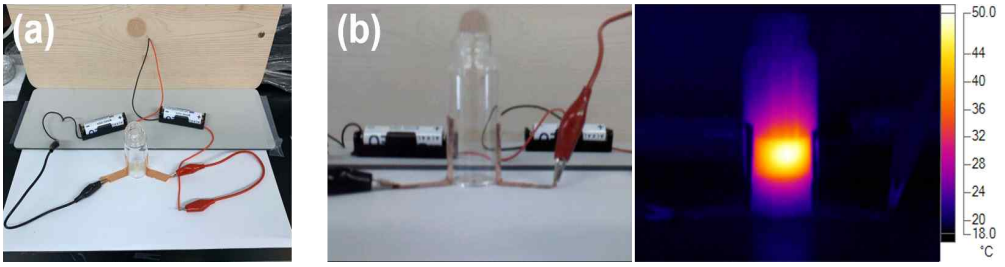
[그림 23] 비틀림 상태에서 투명 히터의 적외선 이미지



[그림 24] 복합 필름 기반 신축성 투명 히터의 실시간 온도 변화



[그림 25] 다양한 곡면에 부착된 신축 전도성 필름 기반 투명 히터의 적외선 이미지

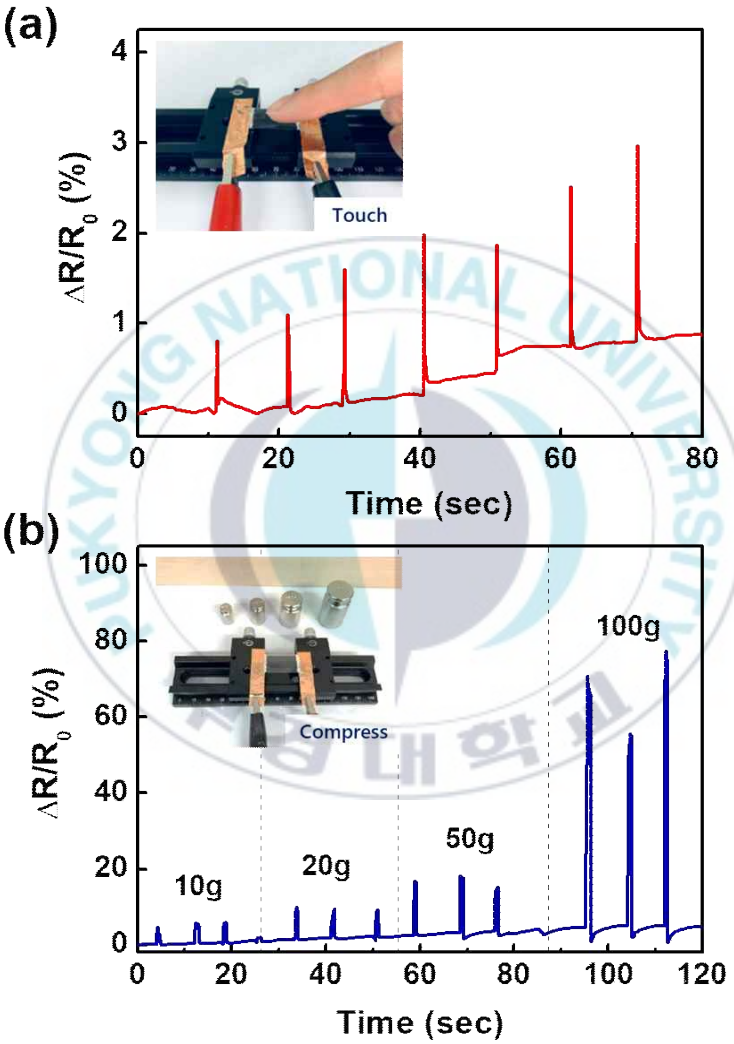


[그림 26] 건전지로 구동한 투명 히터의 (a) 전체 회로, (b) 적외선 이미지

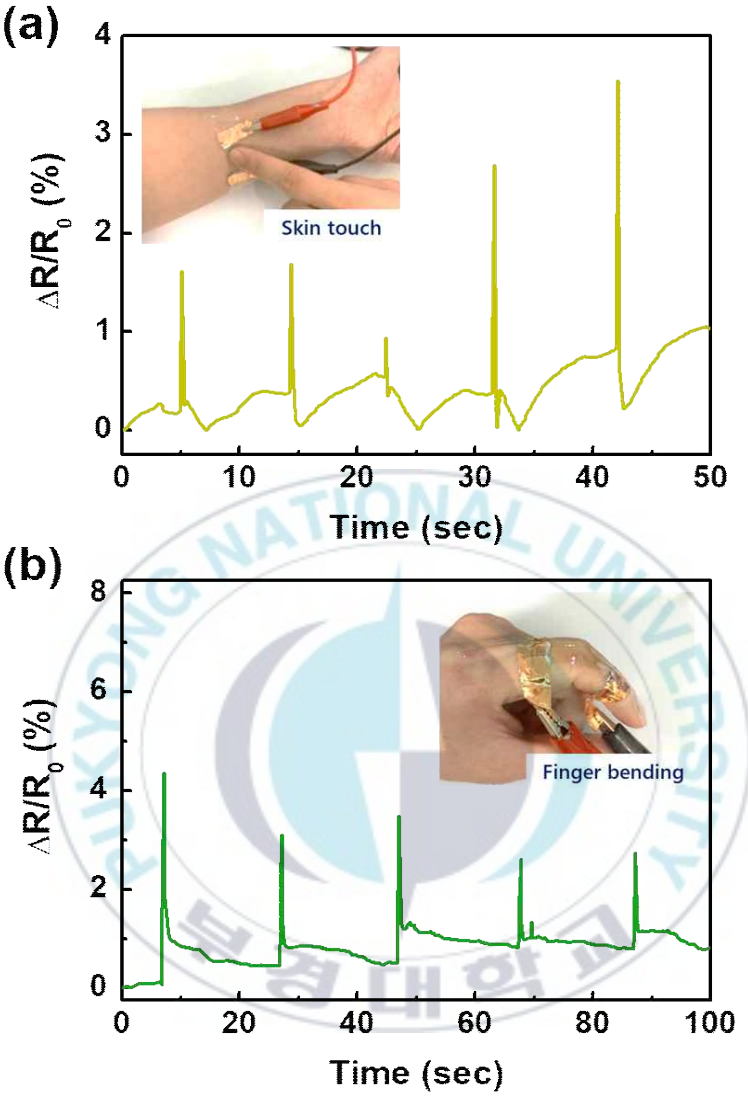
2.2 신축성 변형 센서 특성

신축 전도성 복합 필름의 적용 범위를 변형 센서로 더욱 확장하였고 그 성능을 확인해보았다. 여러 가지 조건에서 작동하는 변형 센서의 저항 변화율($\Delta R/R_0$)은 [그림 27] 및 [그림 28]와 같다. [그림 27a]는 필름의 표면을 10초의 주기로 터치하였을 때의 저항 변화율로, 변형 센서의 $\Delta R/R_0$ 값은 필름 표면을 터치할 때 증가했다가 이전 상태로 복구되는 경향을 보였다. 그러나 필름은 마찰로 인한 변형으로 인해 초기 저항을 완전히 회복하지 못했다. 다음으로, 10 ~ 100g의 서로 다른 무게를 가진 분동을 신축 전도성 필름에 놓았다. 센서는 입력 부하에 따라 명확한 저항 변화를 보였으며, 초기 저항으로 복구하는 뛰어난 능력을 확인하였다[그림 27b]. 이는 센서 필름이 어떤 물체에도 지지되지 않았음에도 불구하고, 센서가 외부 신호의 작은 차이에도 높은 감도를 가지고 있으며 큰 변형 없이 빠르게 복구할 수 있음을 확인하였다. 또한, 변형 센서를 인간의 피부에 적용하기 위해 손목과 손가락에 센서를 부착하여 인간의 움직임에 따른 저항 변화를 확인하였다[그림 28]. 손목과 손가락에 부착된 센서를 부드럽게 터치하거나 구부렸을 때, 저항 변화에 대한 출력 신호는 안정적이고 외부 자극에 따라 명확

하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 뛰어난 감도, 주기적 안정성 및 내구성을 가진 신축 전도성 필름 기반의 변형 센서는 차세대 웨어러블 전자 장치를 구현하기 위해 필수적인 기술이 될 것으로 생각된다.



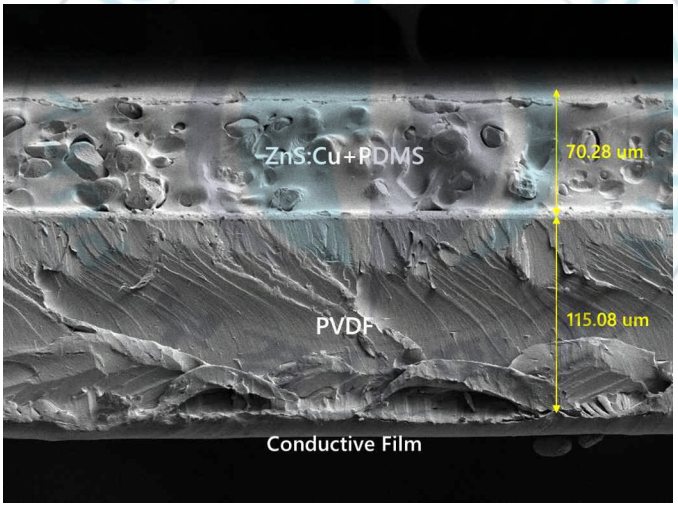
[그림 27] 신축 전도성 필름 기반 변형 센서의 (a) 터치, (b) 압박에 의한 상대 저항 변화



[그림 28] 신축 전도성 필름 기반 변형 센서의 사람 움직임에 대한 변형 감지

2.3 신축성 ACEL 소자 특성

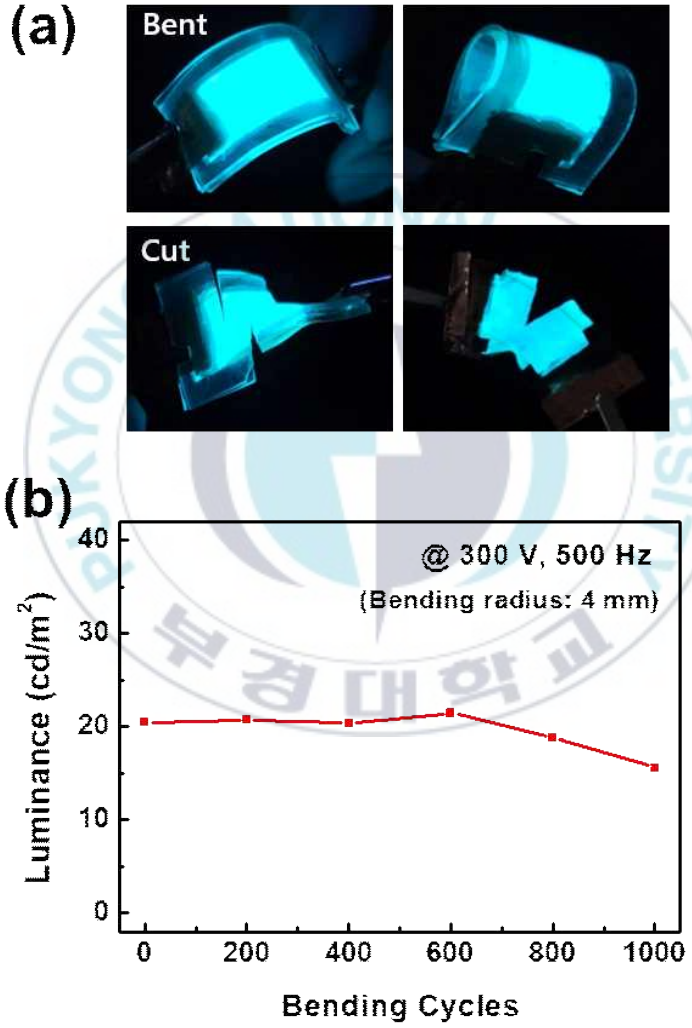
신축성 히터와 스트레인 센서 외에도 은 나노와이어가 내장된 키토산 필름을 사용하여 신축성 유·무기 복합 Alternating current-driven electroluminescent (ACEL) 발광 장치를 제작하였다. 유·무기 복합 신축성 발광 장치는 신축 전도성 복합 필름, Polyvinylidene fluoride(PVDF) 유전체 층, ZnS:Cu 발광층 및 은 나노와이어 및 신축 전도성 복합 필름의 적층된 구조로 구성된다. 제작한 신축성 ACEL 소자의 단면 FE-SEM 이미지 및 두께는 [그림 29]에 나와 있다.



[그림 29] 신축성 ACEL 소자의 단면 FE-SEM 이미지

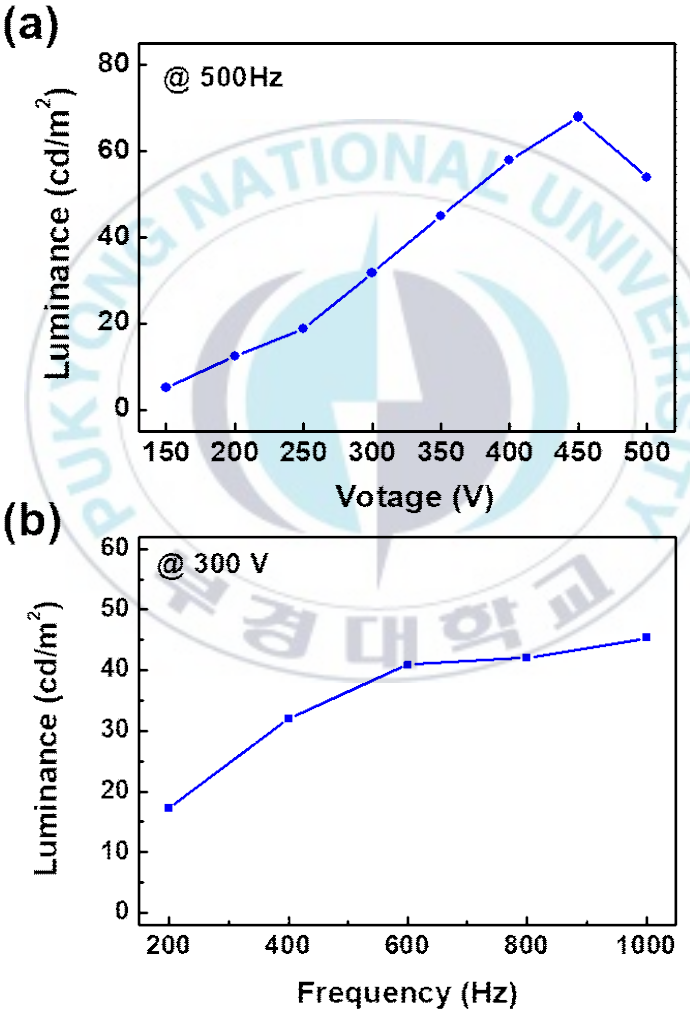
발광 장치는 우수한 탄성으로 인해 절단, 굽힘, 비틀림 및 스트레칭과 같은 큰 기계적 변형 상태에서도 안정적으로 빛을 방출할 수 있다. [그림 30a]는 구부리거나 절단된 ACEL 소자의 발광 사진을 보여주며, 발광 면의 손상

없이 균일하게 발광 되는 것을 확인하였다. 반경 4mm의 굽힘 상태에서도 안정적으로 작동할 수 있었고 초기 휘도는 최대 600번 굽힘 주기까지 유지되었다. 1000번의 굽힘주기 후에도 24% 미만의 변동으로 휘도를 보여주었다. (초기 휘도: 20.44 cd/m^2, 1000회 : 15.57 cd/m^2) [그림 30b].



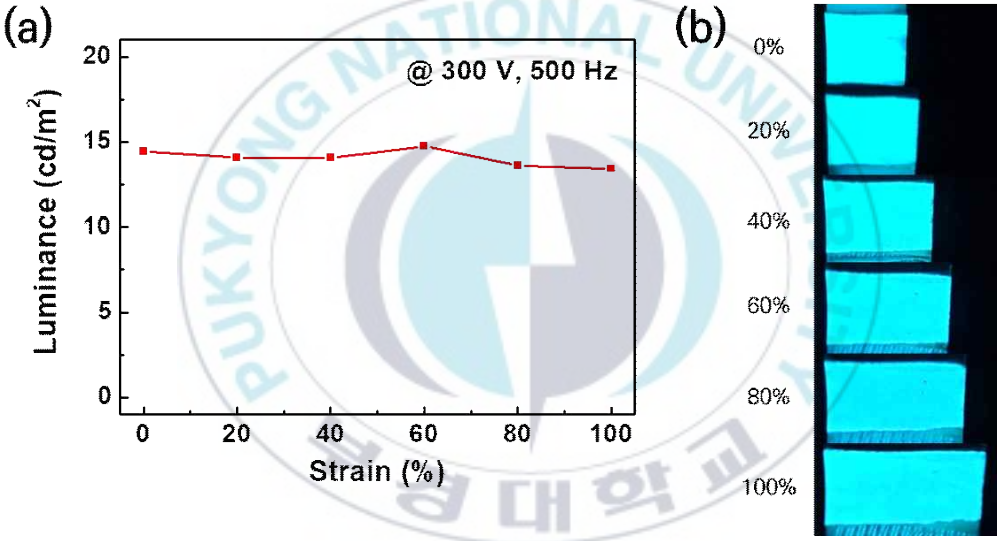
[그림 30] 신축성 ACEL 소자의 (a) 실제 이미지와
(b) 반복 굽힘 시험에 따른 휘도 변화

신축성 ACEL 소자의 전압 또는 주파수에 따른 휘도 변화는 [그림 31]과 같다. 500Hz의 고정 주파수에서 전압을 최대 500V까지 증가시키면 휘도는 선형적으로 증가하였고, 450V에서 67.83 cd/m^{2}으로 휘도가 가장 높았으며 (그림 31a), 300V의 전압에서 주파수를 증가시키면 휘도가 서서히 증가하여 1000Hz에서 45.29 cd/m^{2}으로 가장 높은 휘도를 보였다(그림 31b).



[그림 31] (a) 전압, (b) 주파수에 따른 신축성 ACEL 소자의 휘도 변화

또한, 100%의 연신율에서 신축 전도성 복합 필름을 기반으로 한 신축성 ACEL 소자의 안정적인 발광 특성을 확인하였다. 인장 변형률에 따른 휘도 및 발광 사진은 [그림 32]에 나와 있다. 최대 100%의 인장에서도 초기 휘도는 거의 변함없이 유지하는 것을 확인하였다. 신축성 발광 장치의 유망한 발광 성능과 기계적 견고성은 주로 계면 개질 및 매립된 구조의 시너지 효과에 의해 지원되는 신축 전도성 복합 필름의 뛰어난 전기적 및 기계적 특성에 기인한다.



[그림 32] 신축성 ACEL 소자의 (a) 인장 변형에 따른 휘도 변화와 (b) 인장 변형 하에서 발광 이미지

제 V 장 결 론

본 연구에서는 은 나노와이어가 매립된 키토산 바이오 폴리머 필름을 기반으로 하는 다기능 신축성 투명 전극을 시연하였다. 계면은 표면 개질제 2-AE로 기능화되어 은 나노와이어 네트워크와 키토산 필름 사이의 접착력이 현저하게 향상되었다. 또한, 신축성 키토산 필름에 전도성의 은 나노와이어 네트워크를 매립하는 접근 방식은 필름의 물리적 견고성을 크게 강화하고 뛰어난 전기적, 기계적 특성을 보여주었다. 표면 개질과 매립 구조의 결합 효과로 인해 2-AE로 처리된 은 나노와이어가 매립된 신축성 키토산 필름은 8.4 ohm/sq의 낮은 면저항, 89.0%의 높은 투과율을 보였으며, 기계적 변형 시에도 제한된 저항 변화를 나타내며 성능을 입증하였다. 개발된 고성능 신축성 투명 전극을 기반으로 투명 히터, 신축성 센서, ACEL 발광소자 등의 다양한 신축성 유기 전자 장치를 구현하였다. 제작된 소자들은 뛰어난 기계적 견고성, 신축성과 함께 우수한 열 특성, 변형 감지 능력 및 발광 성능을 보여주었다. 우리가 아는 한, 키토산 바이오 기판을 기반으로 한 발광 장치가 최대 100% 변형까지 높은 내구성을 제공한 것은 이번이 처음이다. 또한, 신축 전도성 복합 필름은 높은 광 투과율로 인해 시각적으로 인식할 수 없는 전자 시스템을 개발할 수 있다. 본 연구의 신축성이 높고 뛰어난 생체 적합성을 가진 신축성 투명 전극을 제작하기 위한 우리의 접근 방식은 차세대 생체 적합성 신축 유기 전자 장치의 개발에 기여할 것으로 기대한다.

제 Ⅵ 장 참고 문헌

1. S. Yao, P. Ren. R. Song, Y. Liu, Q.Huang, J. Dong, B. T. O'Connor, Y. Zhu, Nanomaterial-Enabled Flexible and Stretchable Sensing Systems: Processing, Integration, and Applications. *Adv. Mater.* **32,** 1902343 (2020).
2. D. C. Kim, H. J. Shim, W. Lee, J. H. Koo, D. Kim, Material-Based Approaches for the Fabrication of Stretchable Electronics. *Adv. Mater.* **32**, 1902743 (2019).
3. M. N. V. Ravi Kumar, A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.* ***46,*** 1 (2000).
4. Z. R. Ramadhan, J. W. Han, D. J. Lee, S. A. N. Entifar, J. Hong, C. Yun, Y. H. Kim, Surface-Functionalized Silvernanowires on Chitosan Biopolymers for Highly Robust and Stretchable Transparent Conductiong Films. *Mater. Res. Lett.* **7**, 124 (2019).
5. K. Ellmer, Past Achievements and Future Challenges in the Development of Optically Transparent Electrodes. *Nat. Photonics.* **6**, 809 (2012).
6. H. Lee, K. Lee, J. T. Park, W. C. Kim, H. Lee, Well-Ordered and High Density Coordination-Type Bonding to Strengthen Contact of Silver Nanowires on Highly Stretchable

Polydimethylsiloxane. *Adv. Funct. Mater.* ***24***, 3276 (2014).

7. I. Wong, C.-M. Ho, Surface molecular property modifications for poly(dimethylsiloxane) (PDMS) based microfluidic devices. *Microfluid. Nanofluid.* ***7***, 291 (2009).

8. K. Efimenko, W. E. Wallace, J. Genzer, Surface Modification of Sylgard-184 Poly(dimethylsiloxane) Networks by Ultraviolet and Ultraviolet/Ozone Treatment *J. Colloid Interface Sci.* ***254***, 306 (2002).

9. O. Cayre, V. N. Paunov, O. D. Velev, Fabrication of dipolar colloid particles by microcontact printing. *Chem. Commun.* 2296 (2003).

10. G. Decher, Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science.* ***277***, 1232 (1997).

11. D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, J.-P Simonato. Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review. *Nanotechnology*, 24, 452001 (2013).

12. W. Cao, J. Li, H. Chen, J. Xue, Transparent Electrodes for Organic Optoelectronic Devices: a Review. *J. Photonics Energy*, 4, 040990 (2014).

13. K. A. Sierros, N. J. Morris, K. Ramji, D. R. Cairns, Stress-Corrosion Cracking of Indium Tin Oxide Coated Polyethylene Terrephthalate for Flexible Optoelectronic Devices. *Thin Solid Films*, 517, 2590 (2009).

14. S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N.

Nirmalraj, W. J. Blau, J. J. Boland, J. N. Coleman. Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios. *ACS Nano* **3**, 1767 (2009).

15. X. Y. Zeng, Q. K. Zhang, R. M. Yu, C. Z. Lu, A New Transparent Conductor: Silver Nanowire Film Buried at the Surface of a Transparent Polymer. *Adv. Mater.* **22**, 4484 (2010).

16. J.-H. Kim, & J.-W. Park. Foldable Transparent Substrates with Embedded Electrodes for Flexible Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 18574 (2015).

17. J.-S. Yu, G. H. Jung, J. Jo, J. S. Kim, J. W. Kim, S.-W. Kwak, J.-L. Lee, I. Kim, D. Kim, Transparent conductive film with printable embedded patterns for organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **109**, 142 (2013).

18. J. Zou. H.-L. Yip, S. K. Hau, A. K.-Y. Jen,. Metal grid/conducting polymer hybrid transparent electrode for inverted polymer solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 203301 (2010).

19. C. F. Guo, T. Sun, Q. Liu, Z. Suo, Z. Ren, Highly stretchable and Transparent Nanomesh Electrodes made by Grain Boundary Lithography. *Nat. Commun.* **5**, 3121 (2014).

20. C. Zhang, A. Khan, J. Cai, C. Liang, Y. Liu, J. Deng, S. Huang, G. Li, W. D. Li, Stretchable Transparent Electrodes with Solution-Processed Regular Metal Mesh for an

Electroluminescent Light-Emitting Film. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 21009 (2018).

21. C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1472, (1978).
22. T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, (1998).
23. F. Jonas, L. Schrader, Conductive Modifications of Polymers with Polypyrroles and Polythiophenes. *Synth. Met.* **41**, 831, (1991).
24. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Adv. Mater.* **12**, 481, (2000).
25. S. Kirchmeyer, K. Reuter, Scientific Importance, Properties and Growing Applications of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem.* **15**, 2077, (2005).
26. M. S. Dresselhaus, P. T. Araujo, Perspectives on the 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene, *ACS Nano* **4**, 6297 (2010)
27. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **320**, 1308 (2008).
28. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, Large-scale

pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* 457, 706 (2009).

29. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **354,** 56 (1991).

30. L. Hu, D. S. Hecht, G. Gruner, Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications, *Chem. Rev.* **110**, 5790, (2010).

31. E. J. L. Naranjo, L. J. G. Ortiz, L. M. Apatiga, E. M. R. Munoz, A. M. Ramirez, Transparent Electrodes: A Review of the Use of Carbon-Based Nanomaterials. *J. Nanomater.* **2016**, 4928365, (2016).

32. T. Q. Trung, N. E. Lee, Materials and Devices for Transparent Stretchable Electronics. *J. Mater. Chem. C.* **5**, 2202, (2017).

33. D. H. Kim, J. H. Ahn, W. M. Choi, H. S. Kim, T. H. Kim, J. Z. Song, Y. G. Y. Huang, Z. J. Liu, C. Lu and J. A. Rogers, Stretchable and Foldable Silicon Integrated Circuits. *Science*, **320**, 507 (2008).

34. S. M. Bergin, Y. H. Chen, A. R. Rathmell, P. Charbonneau, Z. Y. Li, B. J. Wiley, The Effect of Nanowire Length and Diameter on the Properties of Transparent, Conducting Nanowire Films. *Nanoscale*, **4**, 1996, (2012).

35. M. Wang, P. Baek, A. Akbarinejad, D. Barker, J. T.-Sejdic, Conjugated polymers and composites for stretchable organic electronics. *J. Mater. Chem. C,* **7**, 5534 (2019).

36. A. M. D.-Pascual, Synthesis and Applications of Biopolymer

Composites. *Int. J. Mol. Sci,* **20**, 2321 (2019).

37. M. Mohiuddin, B. Kumar, S. Haque, Biopolymer Composites in Photovoltaics and Photodetectors. *Biopolymer Composites in Electronics*. **17**, 459, (2017).

38. S. A. Ashter, 2-Overview of Biodegradable Polymers. *Introduction to Bioplastics Engineering*, 19 (2016).

39. R. Xiong, A. M. Grant, R. Ma, S. Zhang, V. V. Tsukruk, Naturally-Derived Biopolymer Nanocomposites: Interfacial Design, Properties and Emerging Applications. *Mater. Sci. Eng. R-Rep*. **125**, 1, (2018).

40. M. Rinaudo, Chitin and Chitosan: Properties and Applications. *Prog. Polym. Sci*. **31**, 603, (2006).

41. J. Jin, D. Lee, H. G. Im, Y. C. Han, E. G. Jeong, M. Rolandi, K. C. Choi, B. S. Bae, Green Electronics: Chitin Nanofiber Transparent Paper for Flexible Green Electronics. *Adv. Mater*. **28**, 5141, (2016).

42. R. G. Gordon, Criteria for Choosing Transparent Conductors, *MRS Bull*. **25**, 52 (2000).

43. S. M. Lee, J. H. Lee, S. Bak, K. Lee, Y. Li, H. Lee, Hybrid Windshield-Glass Heater for Commercial Vehicles Fabricated via Enhanced Electrostatic Interactions Among a Substrate, Silver Nanowires, and an Over-Coating Layer. *Nano Res*. **8**, 1882, (2015).

44. P. Liu, L. Liu, K. Jiang, S. Fan, Carbon-Nanotube-Film Microheater on a Polyethylene Terephthalate Substrate and Its

Application in Thermochromic Displays. *Small*, **7**, 732, (2011).

45. S. Choi, J. Park, W. Hyun, J. Kim, J. Kim, Y. B. Lee, C. Song, H. J. Hwang, J. H. Kim, T. Hyeon, D. H. Kim, Stretchable Heater Using Ligand-Exchanged Silver Nanowire Nanocomposite for Wearable Articular Thermotherapy. *ACS Nano*. **9**, 6626, (2015).

46. M. Amjadi, K.-U. Kyung, I. Park, M. Sitti, Stretchable, Skin-Mountable, and Wearable Strain Sensors and Their Potential Applications: A Review. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 1678 (2016).

47. V. Arumugam, M. Naresh, R. Sanjeevi, Effect of Strain Rate on the Fracture Behavior of Skin. *J. Biosci*. **19**, 307, (1994).

48. S. Yao, Y. Zhu, Wearable Multifunctional Sensors using Printed Stretchable Conductors Made of Silver Nanowires. *Nanoscale*, **6**, 2345, (2014).

49. S. Yao, L. Vargas, X. Hu, Y. Zhu, A Novel Finger Kinematic Tracking Method Based on Skin-Like Wearable Strain Sensors. *IEEE Sens. J*. **18**, 3010, (2018).

50. T. Q. Trung, N. E. Lee, Flexible and Stretchable Physical Sensor Integrated Platforms for Wearable Human-Activity Monitoringand Personal Healthcare. *Adv. Mater*. **28**, 4338, (2016).

51. H. Shin, B. K. Sharma, S. W. Lee, J. B. Lee, M. Choi, L. Hu, C. Park, J. H. Choi, T. W. Kim, J. H. Ahn, Stretchable Electroluminescent Display Enabled by Graphene-Based

Hybrid Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **11**, 14222, (2019).

52. L. Wang, L. Xiao, H. Gu, H. Sun, Advances in Alternating Current Electroluminescent Devices. *Adv. Opt. Mater*. **7**, 1801154, (2019).

53. Y. Zhou, S. Cao, J. Wang, H. Zhu, J. Wang, S. Yang, X. Wang, D. Kong, Bright Stretchable Electroluminescent Devices based on Silver Nanowire Electrodes and High-k Thermoplastic Elastomers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **10**, 44760, (2018).

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교