



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0078449  
(43) 공개일자 2020년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01B 5/00 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)  
H01B 13/008 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01B 5/00 (2013.01)  
H01B 1/127 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0076256(분할)  
(22) 출원일자 2020년06월23일  
심사청구일자 없음  
(62) 원출원 특허 10-2018-0084105  
원출원일자 2018년07월19일  
심사청구일자 2018년07월19일

(71) 출원인  
서울대학교산학협력단  
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)  
(72) 발명자  
주영창  
서울특별시 강남구 선릉로 120, 15동 505호  
최광목  
서울특별시 관악구 승방3가길 61, 101호  
(74) 대리인  
이인행, 김한, 김남식

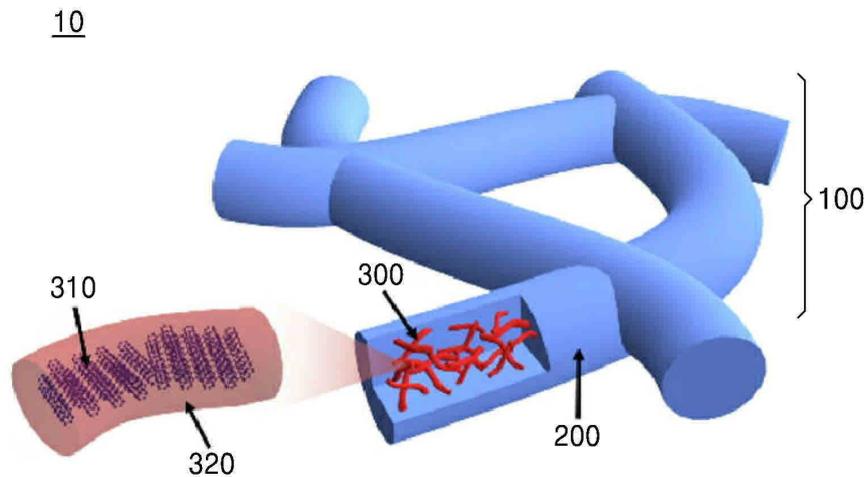
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 나노웹 신축성 전도체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나노웹 신축성 전도체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 두께가 나노미터 크기인 매트릭스 고분자 섬유를 포함하고, 상기 매트릭스 고분자 섬유가 그물형 구조를 형성한 나노웹(nanoweb) 구조체 및 결정형의 코어(Core)부와 이를 감싸도록 형성된 셸(Shell)부를 포함하는 전도성 고분자를 포함하고, 상기 전도성 고분자는 상기 매트릭스 고분자 섬유 내에 분산되어 전도성 경로를 형성하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01B 1/128* (2013.01)

*H01B 13/0036* (2013.01)

*H01B 13/008* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

매트릭스 고분자 섬유가 그물형 구조를 형성한 나노웹 구조체; 및  
 상기 나노웹 구조체 내에 분산되어 전도성 경로를 형성하는 전도성 고분자;를 포함하는,  
 나노웹 신축성 전도체.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
 상기 전도성 고분자는 결정형의 코어(Core)부와 이를 감싸도록 형성된 셸(Shell)부를 포함하는,  
 나노웹 신축성 전도체.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
 상기 전도성 고분자는 polypyrrole, polythiophene, polyphenylene vinylene, polyphenylene 및 PEDOT:PSS 중  
 에서 선택되는 어느 하나인,  
 나노웹 신축성 전도체.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
 상기 매트릭스 고분자 섬유는 폴리아크릴아마이드를 포함하는,  
 나노웹 신축성 전도체.

#### 청구항 5

제 2 항에 있어서,  
 상기 전도성 고분자의 코어부는 유기용매에 의해 도핑된 것인,  
 나노웹 신축성 전도체.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,  
 상기 나노웹 구조체가 일정한 방향으로 복수의 층으로 적층된 구조를 가지는,  
 나노웹 신축성 전도체.

#### 청구항 7

- (a) 매트릭스 고분자 섬유와 전도성 고분자를 포함하는 혼합용액을 준비하는 단계;
- (b) 상기 혼합용액을 전기 방사하여 상기 전도성 고분자가 분산된 상기 매트릭스 고분자 섬유가 그물형 구조를  
 형성하는 나노웹 구조체를 제조하는 단계;
- (c) 상기 나노웹 구조체를 열처리하여 상기 매트릭스 고분자 섬유를 응축시키는 단계;
- (d) 상기 열처리된 나노웹 구조체를 유기용매에 담지하여 도핑(dopping)하는 단계; 및

(e) 상기 나노웹 구조체에 담지된 유기용매를 물로 치환시키는 단계;  
를 포함하는,

나노웹 신축성 전도체의 제조방법.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

상기 매트릭스 고분자 섬유는 상기 열처리에 의해 응축되어 상기 분산된 전도성 고분자를 고정시키는,

나노웹 신축성 전도체의 제조방법.

#### 청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 결정형의 코어(Core)부와 이를 감싸도록 형성된 셸(Shell)부를 포함하는,

나노웹 신축성 전도체의 제조방법.

#### 청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 polypyrrole, polythiophene, polyphenylene vinylene, polyphenylene 및 PEDOT:PSS 중  
에서 선택되는 어느 하나인,

나노웹 신축성 전도체의 제조방법.

#### 청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 매트릭스 고분자 섬유는 폴리아크릴아마이드를 포함하는,

나노웹 신축성 전도체의 제조방법.

#### 청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 (d) 단계에서,

상기 유기용매는 dimethyl sulfoxide(DMSO), dimethylformamide(DMF), ethylene glycol(EG), glycerol 및  
sorbitol 중에서 선택되는 어느 하나를 포함하는,

나노웹 신축성 전도체의 제조방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 신축성을 가지며 전도성 고분자를 포함하는 그물형 구조의 나노웹 구조체 및 이를 제조하는 방법에  
대한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 최근 전자기기는 우수한 신축성을 가지는 소재를 이용하여, 사용자의 정보를 실시간으로 얻고 적절한 기능을 구  
현할 수 있는 인체 친화형 전자소자가 각광받고 있다. 신축성이 우수한 소재는 의류의 형태로 제조될 수 있고,

인체피부, 장기 등과 같이 곡면을 가지는 대상물에 잘 부착될 수 있다.

[0003] 그러나, 기존의 실리콘 기반의 전자소자의 경우, 인체와 기계적 특성에서 큰 차이를 가지므로, 사용자가 착용이 어렵고 움직임에 제약이 발생할 수 밖에 없다. 또한, 신체의 복잡한 곡률과 변형률을 고려하여 제작하는 것이 매우 어렵기 때문에, 생체 부착을 통한 정보획득 및 정보전달이 매우 불안정하다. 따라서, 인체와 유사한 기계적 특성을 가지며, 동시에 안정적인 전도가 가능한 신축성 전자소자의 개발이 매우 중요하다.

[0004] 신축성 전자소자의 개발에서 가장 중요한 요소는 변형시에도 안정적으로 전류를 전달할 수 있는 신축성 전도체라 할 수 있다. 기존의 연구들은 신축성 전도체의 금속 배선의 형태를 물결모양 또는 말발굽모양으로 형성하거나, 미리 신축된 탄성기판 위에 금속을 증착하여 신축성 전도체를 개발하였다. 그러나, 금속 기반 신축성 전도체의 경우, 신축가능범위와 신축가능방향이 제한되므로 복잡한 변형특성을 가진 생체에 적용하기에는 한계가 있다. 이에 인체에 적합한 기계적 특성을 가진 전도성 젤이 기존 금속 기반의 신축성 전도체의 대체재로 주목받았다. 그러나, 내부에 존재하는 전도성 고분자 간의 연결이 불안정하여 전도도가 낮고, 불안정한 전류가 흐른다는 단점이 존재한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 문제점들을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 전도성 고분자 젤을 구성하는 재료를 이용하여 전기 전도도와 환경 안정성이 향상된 새로운 형태의 신축성 전도체를 개발하는 것을 목적으로 한다. 또한 전도성 고분자 젤의 신축 및 생체적합 특성을 유지하면서도 전도성 고분자의 불안정성을 해결하기 위해 전도성 고분자간의 연결을 안정화하고 동시에 결정화도를 높여 전도도를 향상시키는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, 매트릭스 고분자 섬유가 그물형 구조를 형성한 나노웹 구조체; 및 상기 나노웹 구조체 내에 분산되어 전도성 경로를 형성하는 전도성 고분자;를 포함하는, 나노웹 신축성 전도체가 제공된다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전도성 고분자는 결정형의 코어(Core)부와 이를 감싸도록 형성된 셸(Shell)부를 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전도성 고분자는 polypyrrole, polythiophene, polyphenylene vinylene, polyphenylene 및 PEDOT:PSS 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 매트릭스 고분자 섬유는 폴리아크릴아마이드를 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전도성 고분자의 코어부는 유기용매에 의해 도핑된 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 나노웹 구조체가 일정한 방향으로 복수의 층으로 적층된 구조를 가질 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 관점에 의하면, (a) 매트릭스 고분자 섬유와 전도성 고분자를 포함하는 혼합용액을 준비하는 단계; (b) 상기 혼합용액을 전기 방사하여 상기 전도성 고분자가 분산된 상기 매트릭스 고분자 섬유가 그물형 구조를 형성하는 나노웹 구조체를 제조하는 단계; (c) 상기 나노웹 구조체를 열처리하여 상기 매트릭스 고분자 섬유를 응축시키는 단계; (d) 상기 열처리된 나노웹 구조체를 유기용매에 담지하여 도핑(doping)하는 단계; 및 (e) 상기 나노웹 구조체에 담지된 유기용매를 물로 치환시켜 전도체를 형성하는 단계; 를 포함하는, 나노웹 신축성 전도체의 제조방법이 제공된다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 매트릭스 고분자 섬유는 상기 열처리에 의해 응축되어 상기 분산된 전도성 고분자를 고정시킬 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전도성 고분자는 결정형의 코어(Core)부와 이를 감싸도록 형성된 셸(Shell)부를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전도성 고분자는 polypyrrole, polythiophene, polyphenylene vinylene, polyphenylene 및 PEDOT:PSS 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 매트릭스 고분자 섬유는 폴리아크릴아마이드를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (d) 단계에서, 상기 유기용매는 dimethyl sulfoxide(DMSO), dimethylformamide(DMF)) ethylene glycol(EG), glycerol 및 sorbitol 중에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

**발명의 효과**

[0018] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전도성 고분자가 분산된 매트릭스 고분자 섬유를 전기방사법을 통해 그물형 구조를 형성하는 나노웹 구조체를 제조하여, 신축성과 전기적 기계적 안정성을 가지는 나노웹 신축성 전도체를 제공할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 열처리 공정을 통해 매트릭스 고분자 섬유를 응축시켜 기계적 변형에 대한 저항성을 증가시키고, 유기용매를 이용한 도핑을 통해 전도성 고분자의 결정화도를 증가시킴으로써 전도체의 전기 전도도를 향상시키는 효과가 있다.

[0020] 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

**도면의 간단한 설명**

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노웹 신축성 전도체를 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기방사법을 나타내는 모식도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노웹 신축성 전도체의 제조방법의 순서도이다.

도 4 는 PEDOT:PSS의 코어부 및 셸부의 구조를 나타낸 모식도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기용매에 의해 결정화도가 증가되는 PEDOT:PSS의 코어부(310)를 나타내는 모식도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 PEDOT:PSS/PAA 나노웹 신축성 전도체의 제조방법을 나타내는 개략도이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 PEDOT:PSS/PAA 나노웹 신축성 전도체의 구조 및 이를 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 결과이다.

도 8은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 나노웹 신축성 전도체의 미세구조를 나타내는 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM) 결과 이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 매트릭스 고분자인 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide, PAA)의 겔 투과성 크로마토그래피(Gel permeation Chromatography, GPC) 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 PAA 고분자와 PEDOT:PSS 고분자의 결정화도 분석 결과를 나타내는 소각 X선 산란(Small angle x-ray Scattering, SAXS) 및 X선 회절분석법(X-ray diffraction, XRD) 결과 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실험예에 따른 인장 특성 평가 결과를 나타내는 응력-변형률 곡선(Stress-Strain curve)이다.

도 12는 본 발명의 실험예에 따른 탄성 특성 평가의 결과를 나타내는 응력-변형률 곡선(Stress-Strain curve)이다.

도 13은 본 발명의 일 실험예에 따른 제조된 시편들의 전기적 특성을 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일 실험예에 따른 나노웹 신축성 전도체 시편의 인장시 비저항 변화를 나타내는 그래프이다.

도 15은 본 발명의 일 실험예에 따른 나노웹 신축성 전도체 시편의 반복변형에 따른 비저항 변화를 나타내는 그래프이다.

도 16은 본 발명의 실험예에 따른 나노웹 신축성 전도체의 수중 안정성 평가 결과를 나타내는 사진 및 그래프이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노웹 신축성 전도체를 이용한 전기회로 작동실험 결과를 나타내는 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭하며, 길이 및 면적, 두께 등과 그 형태는 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다.
- [0023] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 설명된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함으로 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.
- [0024] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노웹 신축성 전도체를 나타내는 개략도이다.
- [0026] 도 1을 참조하면, 나노웹 신축성 전도체는 매트릭스 고분자 섬유(200)가 그물형 구조를 형성한 나노웹(nanoweb) 구조체(100)를 포함한다. 나노웹 구조체(100)를 구성하는 매트릭스 고분자 섬유(200) 내에는 전도성 고분자(300)가 분산되어 전도성 경로를 형성한다.
- [0027] 매트릭스 고분자 섬유(200)는 굵기(또는 직경)가 수십 내지 수백 나노미터의 두께를 가지는 나노섬유로서, 비표면적이 크고 작은 세공이 존재하여 흡착성이 우수한 특성을 가진다. 또한 매트릭스 고분자 섬유(200)는 그 내부에 전도성 고분자(300)를 분산 수용하는 매트릭스(matrix)의 기능을 수행한다. 따라서 매트릭스 고분자 섬유(200)은 전도성 고분자(300)를 서로 접합시키는 접합체이면서 전도성 고분자(300)를 보호하기 위한 보호층의 역할을 수행할 수 있다. 이러한 매트릭스 고분자 섬유(200)로는 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide, PAM)가 사용될 수 있다. Polyacrylamide (PAM)는 acrylamide를 단위체로 중합한 고분자이다. PAM은 하나의 긴 사슬 형태로 중합되기도 하지만, 일반적으로 교차결합을 통해 젤 형태로 제작된다.
- [0028] 나노웹 구조체(100)는 매트릭스 고분자 섬유(200)가 그물형 구조를 가지고 서로 엉켜 형성된 구조체를 의미한다. 매트릭스 고분자 섬유(200) 가닥 사이사이에 빈 공간을 형성함과 동시에 서로 엉켜있기 때문에 신축성이 우수하고 기계적 전기적 안정성이 뛰어나다.
- [0029] 전도성 고분자는 polypyrrole, polythiophene, polyphenylene vinylene, polyphenylene 및 PEDOT:PSS 중에서 선택되는 어느 하나 일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 나노웹 구조체(100)를 포함하는 나노웹 신축성 전도체는 전기방사법을 통해 제조할 수 있다. 전기방사는 점탄성을 가진 용액을 대전시켜 전기력을 통해 수십 내지 수백 나노미터의 굵기(혹은 직경)를 가진 섬유를 사출하는 방식이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기방사장치를 나타내는 모식도이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 점탄성을 가진 용액을 이용하여 나노미터 수준의 굵기를 가지는 섬유를 사출하여 나노섬유를 제작할 수 있다.
- [0031] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노웹 신축성 전도체의 제조방법의 순서도이다.
- [0032] 도 3을 참조하면, 나노웹 신축성 전도체의 제조방법은 (a) 매트릭스 고분자 섬유(200)와 전도성 고분자(300)를 포함하는 혼합용액을 준비하는 단계(S100), (b) 혼합용액을 전기 방사하여 전도성 고분자(300)가 분산된 매트릭스 고분자 섬유(200)가 그물형 구조를 형성하는 나노웹 구조체(100)를 제조하는 단계(S100), (c) 나노웹 구조체(100)를 열처리하여 매트릭스 고분자 섬유(200)를 응축시키는 단계(S300), (d) 열처리된 나노웹 구조체(100)를 유기용매에 담지하여 도핑(doping)하는 단계(S400) 및 (e) 나노웹 구조체(100)에 담지된 유기용매를 물로 치환시키는 단계(S500)를 포함할 수 있다.
- [0033] 먼저, 전기방사법을 이용하여 나노웹 신축성 전도체(10)를 제조하기 위해, 매트릭스 고분자 섬유(200)와 전도성

고분자(300)를 포함하는 혼합용액을 준비(S100)한다. 전기방사를 위해 나노섬유의 구조를 유지하는 매트릭스 고분자 섬유(200)를 준비한다. 매트릭스 고분자 섬유(200)는 절연특성을 가지기 때문에, 전도성 고분자(300)를 포함하여 혼합용액을 준비할 때 나노웹 구조체(100)의 구조를 유지할 수 있도록 매트릭스 고분자 섬유(200)의 양을 최소화한다. 또한, 전기방사가 가능한 점성을 가지면서 구조가 무너지지 않고 유지될 정도의 최적화된 분자량을 갖도록 할 수 있다.

- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 매트릭스 고분자 섬유(200)는 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide, PAA)를 포함할 수 있고, 전도성 고분자(300)는 PEDOT:PSS를 포함할 수 있다.
- [0035] 폴리아크릴아마이드는 절연특성을 가진 고분자로 신축성이 우수하다. 나노웹 구조체(100)의 그물형 구조를 형성하는 매트릭스 고분자 섬유(200)로 수십 내지 수백 나노미터 크기의 굵기를 가지는 폴리아크릴아마이드 섬유를 준비할 수 있다.
- [0036] 전도성 고분자가 PEDOT:PSS일 경우에는, 도 1에 도시된 것과 같이, PEDOT의 양이 상대적으로 많은 결정형의 코어(crystallized core)부(310)와 이를 감싸도록 형성된 PSS 셸(Shell)부(320)로 이루어진다. PEDOT:PSS는 전자이동을 통해 전류가 흐르는 전도성 고분자이다. PEDOT 사슬 내 thiophene 고리간의  $\pi$ 결합에 존재하는 홀전자가 전하전달체 역할을 수행하며, 음으로 대전된 PSS는 PEDOT이 안정적으로 양전하를 유지할 수 있도록 도펀트 역할을 수행한다.
- [0037] 다음, 혼합용액을 전기방사하여 전도성 고분자(300)가 분산된 매트릭스 고분자 섬유가 그물형 구조를 형성하는 나노웹 구조체(100)를 제조(S200)한다. 도 2에 도시된 바와 같이, 전기방사법은 두께가 나노미터 단위를 가지는 고분자 섬유를 사출하여 방사하기 때문에, 그물형 구조를 형성할 수 있다.
- [0038] 이때, 형성된 나노웹 구조체(100)는 그물형 구조를 가지는 얇은 단층이 적어도 한층 적층된 구조를 가질 수 있다. 전기방사법에 의해 사출된 매트릭스 고분자 섬유(200)는 방사에 의해 그물형 구조를 가지고, 방사되는 범위의 영역에서 단층의 구조를 형성한다. 그리고 상기 형성된 단층의 구조 상에 방사가 연속적으로 이루어져 적층된 구조를 형성할 수도 있다. 이렇게 형성되는 나노웹 구조체(100)는 개개의 단층도 그물형 구조를 가지지만 상기 단층이 적층된 구조체도 그물형 구조를 가질 수 있다.
- [0039] 한편, 혼합용액에 포함된 전도성 고분자(300)는 전기방사에 의해 매트릭스 고분자 섬유(200) 내에 분산될 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 전도성 고분자(300)는 나노웹 구조체(100)를 형성하는 매트릭스 고분자 섬유(200) 내에 분산된다. 분산된 전도성 고분자(300)는 일정 간격을 두고 서로 연결되어 전도성 경로를 형성할 수 있다.
- [0040] 다음, 나노웹 구조체(100)를 열처리하여 매트릭스 고분자 섬유(200)를 응축(S300)시킨다. 기존의 전도성 고분자를 포함한 전도체의 경우, 친수성 특성을 가지는 전도성 고분자가 물과 같은 수용성 용매에 의해 용해되어 특성이 저하되는 문제가 있었다. 그리고, 신축성을 가지는 매트릭스 고분자가 물을 흡수하여 팽윤되는 문제가 있었다. 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 나노웹 구조체(100)를 형성하고 열처리 공정을 수행하여 물에 대한 팽윤 저항성을 향상시킬 수 있다. 이는 응축에 의해 전도성 고분자(300)가 고정되기 때문에 전도성 고분자(300)가 용해되는 것을 방해하기 때문이다. 상기 제조된 나노웹 구조체(100)를 열처리할 경우, 그물형 구조를 형성한 매트릭스 고분자 섬유(200)가 응축된다. 응축된 매트릭스 고분자 섬유(200)는 나노웹 구조체(100)의 그물형 구조를 단단하게 고정시켜 물을 흡수하더라도 팽윤되는 정도를 감소시킨다. 이는 그물형 구조의 기계적 강도를 향상시켜 신축성이 증가하고 외부 변형에 대한 안정성을 가질 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 나노웹 구조체(100)를 열처리하는 단계에서, 매트릭스 고분자 섬유(200)는 열처리에 의해 응축되어 전도성 고분자(300)를 고정시킬 수 있다. 매트릭스 고분자 섬유(200)내에 분산된 전도성 고분자(300)가 고정되면, 물과 같은 친수성 용매에 용해되는 현상을 억제할 수 있다. 전술한 바와 같이 기계적 안정성도 향상되기 때문에, 열처리 공정을 수행함에 따라 물속에서 또는 기계적 변형시 전기적 특성의 변화를 최소화시키는 효과가 있다.
- [0042] 다음으로, 열처리된 나노웹 구조체(100)를 유기용매에 담지하여 도핑(S400)한다. 전도성 고분자(300)가 매트릭스 고분자 섬유(200) 내에서 분산되어 연결됨으로써 전도성 경로를 형성할 수 있다. 이때 전도성을 향상시키기 위해서 유기용매와 같은 도펀트를 첨가하여 도핑할 수 있다. 일 예로 도펀트로 첨가되는 높은 유전율을 가지고 있는 유기용매인 dimethyl sulfoxide(DMSO), dimethylformamide(DMF))나 또는 극성 유기용매인 ethylene glycol(EG), glycerol, sorbitol 등을 포함할 수 있다.
- [0043] 한편, 전도성 고분자(300)가 PEDOT:PSS일 경우에는, 전술한 바와 같이, PEDOT의 양이 상대적으로 많은 결정형의

코어부(310)와 이를 감싸도록 형성되는 PSS 셀부(320)를 포함한다. 이때, 코어부(310)는 홀이 형성되어 전도성 경로를 형성할 수 있는데, 코어부(310)의 결정형 구조가 일 배향을 가지도록 정렬될 때 전도성이 향상될 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 도핑 단계에서 유기용매에 의해 전도성 고분자의 결정화도가 증가하여 매트릭스 고분자 섬유 내에서 전도성 경로를 형성할 수 있다. 코어부(310)의 결정형 구조가 일 방향으로 배열될 경우, 코어부(310)의 홀 이동도가 증가하여 전도성 고분자(300)의 전도도가 증가될 수 있다.

[0044] 도 4를 참조하면, 유기용매를 처리하기 전, 전도성 고분자(300)의 코어부(310)가 무작위적으로 배열되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 PEDOT이 얹혀있는 PSS 사슬과 전기적 결합을 이루고 있기 때문이다. 이 때 이차 도핑용 유기용매를 첨가하게 되면, 이러한 전기적 결합력이 유기용매에 의해 약화되고 PEDOT은 비교적 자유롭게 움직일 수 있게 되어  $\pi-\pi$  결합에 의한 결정화가 일어나게 된다.

[0045] 도 5를 참조하면, 유기용매인 도펀트(DMSO 혹은 EG)의 도핑시, 코어부(310)의 결정형 구조들이 일방향으로 배열된 것을 알 수 있다. 따라서, 나노웹 구조체(100)를 형성한 후 유기용매로 도핑하여 전도성 고분자(300)의 결정화도를 증가시켜 전도성 경로를 형성할 수 있다.

[0046] 마지막으로, 나노웹 구조체(100)에 담지된 유기용매를 물로 치환시키는 단계를 수행한다(S500). 유기용매로 도핑된 나노웹 구조체(100)는 고분자 매트릭스 섬유(200) 내에 유기용매가 스며들어 고정될 수도 있다. 이는 나노웹 구조체(100)를 건조시키고 신축성을 감소시켜 기계적 특성을 저해할 수 있다. 따라서, 나노웹 구조체(100)를 응축시키는 열처리 공정과 전도성 고분자(300)의 결정화도를 증가시키는 도핑처리 이후, 신축성을 향상시키기 위해 유기용매를 물로 치환하는 단계를 수행한다. 유기용매가 물로 치환되어 형성된 전도체는 부드러운 촉감을 가지고 신축성이 향상된다.

[0047] 상기의 과정을 통해, 전도성 고분자(300)가 분산된 매트릭스 고분자 섬유(200)가 그물형 구조를 형성하는 나노웹 구조체(100)를 포함한 나노웹 신축성 전도체(10)를 제조할 수 있다. 나노웹 신축성 전도체(10)는 후술할 바와 같이, 재료 자체 및 구조적 특성에 의해 신축성이 우수하고 외부 변형에 대한 기계적 전기적 안정성이 뛰어나다.

[0048] 본 발명의 일 실시예를 따르는 나노웹 신축성 전도체는 나노웹 구조체가 변형에 의한 결합이 형성될 때 매트릭스 고분자 섬유가 재배열될 수 있다. 외부의 기계적 변형에 의해 나노웹 구조체에 일부 손상이 가해질 수 있다. 보통의 구조체에서 외부 변형에 대한 손상은 구조체 자체의 파손의 원인이 된다. 그러나, 본 발명에 따른 나노웹 신축성 전도체는 나노웹 구조체에 일부 결합이 형성되면 매트릭스 고분자 섬유가 재배열되어 손상에 대한 저항성을 가진다. 이는 나노웹 구조체의 초기 변형시에 재료 자체의 변형이 비교적 작고 구조적 정렬에 의해 변형이 이루어지기 때문이다. 이는, 재료 자체의 변형이 작기 때문에 전기전도도, 전기적 저항과 같은 특성 변화가 작다는 것을 의미한다. 반복 변형시에도 저항 변화율이 작고 전기적 이력현상 및 노이즈가 없어 전기적 안정성이 우수하다.

[0049] 또한, 본 발명의 일 실시예를 따르는 나노웹 신축성 전도체는 초기 길이 대비 400 % 내지 600 %까지 신장할 수 있다. 본 명세서에서 신장은 일 방향으로 늘어나거나 줄어드는 것뿐만 아니라, 굽힘(bending), 휨 등과 같이 여러 방향으로 이루어지는 것까지 포함하는 것으로 이해될 수 있다.

[0050] 그물형 구조를 가지는 나노웹 구조체는 전술한 바와 같이 일부의 손상에도 매트릭스 고분자 섬유의 재배열을 통해 구조적 정렬이 가능하다. 기계적 변형에 있어서 구조적 정렬에 의한 변형이 많은 비중을 차지하기 때문에 신축성이 우수하고 기계적 전기적 안정성을 가진다. 일 예로 나노웹 신축성 전도체는 초기 길이 대비 500 %까지 신장할 수 있다.

[0051] 이하에서는, 본 발명의 이해를 돕기 위한 실시예 및 실험예들을 설명한다. 다만, 하기의 실시예 및 실험예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 실시예 및 실험예들이 아래의 실시예 및 실험예들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0052] 실시예1: PEDOT:PSS/Polyacrylamide 나노웹(NanoWeb) 신축성 전도체의 제조

[0053] 1) 전기방사용 고분자 혼합 용액(PEDOT:PSS/PAA 용액)의 제조

[0054] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 PEDOT:PSS/PAA 나노웹 신축성 전도체의 제조방법을 나타내는 개략도이다. 도 6에 도시된 바와 같이, 매트릭스 고분자로 PAA를, 전도성 고분자로 PEDOT:PSS를 이용하여 본 발명에 따른 나노웹 신축성 전도체를 제조한다.

[0055] 먼저, 전도성 고분자를 포함하는 나노웹 구조체를 형성하기 위해, 전도성 고분자와 매트릭스 고분자 혼합 용액

을 제조한다. 전도성 고분자로 PEDOT:PSS를 전도성 고분자로, 매트릭스 고분자는 폴리아크릴아마이드 (Polyacrylamide, PAA)를 사용한다.

- [0056] 먼저, 1M의 아크릴아마이드(Acrylamide) 용액 9mL에 0.2M의 암모늄퍼설페이트(Ammoinum persulfate, APS) 40 μL를 개시제로, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, TMEDA) 3.4 μL를 촉진제로 첨가하고, 이를 70 °C에서 2시간동안 중합시켜 매트릭스 고분자로 폴리아크릴아마이드 용액을 제조하였다. 중합반응동안 응집현상을 억제하기 위해 휘저으며 교반시켜 중합한다.
- [0057] 그리고, 동결건조된 PEDOT:PSS 고분자를 준비하고 이를 증류수에 용해시킨다. 동결건조된 PEDOT:PSS는 폴리아크릴아마이드 용액에서 균일하게 섞이지 못하기 때문에, 증류수에 용해시킨 후 상기 폴리아크릴아마이드 용액과 혼합한다. 동결 건조된 PEDOT:PSS 고분자 0.133g을 증류수에 용해시킨 용액 10.8mL를 상기 폴리아크릴아마이드 용액에 첨가한다. 이때, 폴리아크릴아마이드 나노 섬유 내 PEDOT:PSS는 약 23 중량부 포함하도록 함량을 조절한다. 상기의 방법으로 전기방사에 사용된 PEDOT:PSS/PAA 용액을 제조한다.
- [0058] 2) 전기방사를 통한 나노웹(NanoWeb) 구조체의 제조
- [0059] 상기 제조된 PEDOT:PSS/PAA 용액을 전기방사하여 나노웹 구조체를 제조한다. 전기방사 조건으로는, 전압은20 kV, 분사속도는0.3 mL/h, 바늘과 콜렉터(Collector) 사이의 거리는 18cm, 온도는25 °C, 습도는30 %이다. 용액의 점성이 크기 때문에 분사속도를 느리게 조절하고, 불순물이 혼합되지 않도록 일정한 습도 하에서 전기방사를 수행하였다.
- [0060] 상기의 조건하에서 전기방사방법을 통해 제조된 PEDOT:PSS/PAA 나노웹 구조체에서 매트릭스 고분자인 PAA의 결합력을 향상시키기 위해 열처리 공정을 수행한다. 열처리공정은 120°C에서 24시간 동안 수행하였다. 이를 통해 PAA의 결정화도가 상승하고, 분자간 결합력을 강하게 하여 극성용매에도 용해되지 않는 구조를 유지하도록 한다.
- [0061] 3) PEDOT:PSS 전도성 경로 형성을 위한 유기용매 도핑
- [0062] 상기 제조된 나노웹 구조체 내의 전도성 고분자인 PEDOT:PSS의 전도성 경로를 형성하기 위해 유기용매 도핑을 수행한다. 이때 상기 유기용매는 DMSO를 사용한다.
- [0063] DMSO 유기용매를 이용하여 상기 제조된 PEDOT:PSS/PAA 나노웹 구조체가 모두 젖을수 있을만큼 적신다. 유기용매에 의해 적셔진 PEDOT:PSS에서 코어 고분자인 PEDOT의 면적이 넓어지고, 결정화도가 커진다. 이를 통해 PEDOT 코어 고분자간의 연결된 면적이 넓어지고 전도성 경로를 형성할 수 있다.
- [0064] 4) 유기용매를 물로 치환
- [0065] 상기 유기용매로 도핑된 나노웹 구조체를 증류수에 적셔 DMSO를 물로 치환시킨다. 매트릭스 고분자인 PAA가 물을 흡수하여 젤과 같은 신축성을 가지게 된다. 상기의 1) 내지 4)의 공정을 수행하여 PEDOT:PSS/PAA 나노웹 신축성 전도체를 제조하고, 이를 이하 "실시에 1"이라 지칭한다.
- [0066] 비교예 1: PEDOT:PSS/PAA hydrogel 신축성 전도체의 제조
- [0067] 상기 실시예 1에서 준비된 전도성 고분자인 PEDOT:PSS/PAA를 수화겔(Hydrogel)에 분산시켜 유사한 구조의 신축성 전도체(PEDOT:PSS/PAA hydrogel)를 제조하고, 이를 "비교예 1"이라 지칭한다.
- [0069] 도 7 내지 10을 참조하여, 상기 제조된 실시예 1의 나노웹 신축성 전도체의 구조적 특성에 대하여 설명한다.
- [0070] 실시예 1의 그물형 구조를 보존하면서 미세구조를 관찰하기 위해 동결건조 방식을 이용하였다. 실시예 1을 영하 20°C에서 냉동시킨 후, 동결건조장치를 이용하여 고진공 상태에서 승화 건조시키고, 미세구조를 관찰하였다. 전기방사시 증착면의 미세구조와 증착면에 수직인 단면의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하고 그 결과를 도 6에 도시하였다.
- [0071] 도 7은 실시예 1의 PEDOT:PSS/PAA 나노웹 신축성 전도체의 구조를 나타내는 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM) 사진 및 개략도이다.
- [0072] 도 7을 참조하면, 실시예 1의 나노웹 신축성 구조체는 매트릭스 고분자 섬유가 그물형 구조를 이루고 있으며, 전기방사에 따라 나노섬유가 적층된 층상형 구조를 가지는 것을 알 수 있다. 나노웹 구조체의 제조시 매트릭스 고분자인 PAA의 긴 고분자 사슬과 열처리 공정에 의한 밀집화로 인해, DMSO 용매처리 이후에도 녹지않고 구조를

유지하였다. 나노웹 구조체 각 층의 평균 두께는 약 40 $\mu\text{m}$ 이며, 각 층마다 그물형 구조를 가지는 것을 알 수 있다. 한편, 나노웹 구조체의 표면은 나노섬유가 뭉쳐서 피막을 형성하여 패시베이션(Passivation)되어 있는데, 이 막을 제거하면 투명한 단층 막을 수득할 수 있다. 상기 단층 막은 압축힘에 대해서는 구겨지지만, 인장힘에 대해서는 탄성 변형의 거동을 갖는다.

[0073] 도 8의 (a) 및 (b)는 각각 본 발명의 비교예 1 및 실시예 1의 신축성 전도체의 미세구조를 나타내는 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM) 관찰 결과이다.

[0074] 도 8의 (a) 및 (b)를 참조하면, 비교예 1은 평균적으로 약 20  $\mu\text{m}$ 의 크기를 가지는 기공들이 고르게 분포된 구조를 가지지만, 실시예 1은 그물형의 구조를 가진다. 이는 매트릭스 고분자인 PAA 나노섬유가 엉켜서 서로 붙어있는 형태로 그물형 구조를 형성하였기 때문이다. 또한, 비교예 1은 각 기공이 PAA 막으로 둘러싸여 갇힌 구조를 가지지만, 실시예 1의 경우, PAA 나노섬유로 엉켜있는 구조로서 비교적 열린 구조이며 기공간의 연결이 원활하다. 상기의 구조를 가지는 실시예 1은 신축시 재료 자체의 신축과 구조적 정렬에 의한 신축이 형성되기 때문에 더 우수한 신축성을 가질 수 있다. 또한, 그물형 구조는 정렬을 통해 힘이 분산되어 파손 저항성도 우수하다.

[0075] 실시예 1의 나노웹 신축성 전도체에서, 직접 합성한 PAA 고분자의 분자량을 확인하기 위해 겔 투과성 크로마토그래피(Gel permeation Chromatography, GPC)를 이용하여 분석을 수행하였다. 이때 PAA 고분자는 PEDOT:PSS를 혼합하지 않은 상태로 분석한다. 기존의 분자량을 알고 있는 PAA분자를 이용하여 직접 합성한 PAA 고분자의 분산도(Polydispersity)를 측정하고, 그 결과를 도 9에 도시하였다.

[0076] 도 9은 본 발명의 일 실시예에 따른 매트릭스 고분자인 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide, PAA)의 겔 투과성 크로마토그래피(Gel permeation Chromatography, GPC) 분석 결과를 나타내는 그래프이다. 고분자의 분자량( $M_w$ )에 따른 정체시간(retention time)이 도시되어 있다. 먼저 분자량을 아는 40 kDa, 150 kDa, 5,000~6,000 kDa인 PAA의 GPC 분석 결과, 40 kDa의 정체시간은 19.87분, 150 kDa의 정체시간은 18.09분, 5,000~6,000 kDa의 정체시간은 15.57분으로 측정되었다. 반면 직접 합성한 PAA의 경우 정체시간이 16.53분으로 측정되었다. Mark-Houwink 식에 의거하여 분자량을 아는 세 PAA의 정체시간과 분자량의 크기를 calibration하여 합성한 PAA의 분자량을 계산한 결과, 분자량은 약 2,250 kDa, polydispersity는 9.37로 측정되었다. 따라서 분자량 분포는 비교적 넓게 형성되었으나, 전체적으로 합성된 고분자의 크기가 매우 큰 것을 확인하였다.

[0077] 실시예 1의 PAA의 열처리 전 후의 결정화도를 분석하기 위해 소각 X선 산란(Small angle x-ray Scattering, SAXS) 분석을 수행하고, PEDOT:PSS 고분자의 DMSO 용매처리 전 후의 결정화도를 분석하기 위해 X선 회절분석법(X-ray diffraction, XRD)을 수행하였다. 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 PAA 고분자와 PEDOT:PSS 고분자의 결정화도 분석 결과를 나타내는 소각 X선 산란(Small angle x-ray Scattering, SAXS) 및 X선 회절분석법(X-ray diffraction, XRD) 결과 그래프이다.

[0078] 먼저, 도 10를 참조하면, 실시예 1에서 합성된 PAA는 열처리 후 X 선 산란이 많이 일어나는 것을 알 수 있다. 산란된 X선은 회절각  $2\theta = 0.4^\circ$  에서 많이 검출되는데, 열처리 후 X선의 피크가 더 세진 것을 알 수 있다. 즉, 열처리 공정에 의해 PAA의 결정화도가 커진 것을 의미한다.

[0079] 이하에서는 도 11 내지 19를 참조하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따른 신축성 전도체의 기계적, 전기적 특성을 평가한 실험에 대하여 설명한다.

[0080] 실험예 1: 신축성 전도체의 인장 특성 평가

[0081] 상기 실시예 1을 인장장비 Instron 3343을 이용하여 인장 특성을 평가하였다. 인장특성 평가를 위해, 10 mm x 40 mm x 1 mm 규격으로 신축성 전도체를 제단하여 시편을 제조한다. 그리고, 상기 시편의 양 끝을 아크릴 클램프에 접착제를 이용하여 고정시킨다. 그 다음, 인장장비의 상하 지그에 각각 아크릴 클램프를 고정시킨 후, 5 mm/min 의 속도로 신축성 전도체 시편을 파손이 일어날 때까지 인장하고 이때의 응력-변형률 곡선을 측정하였다.

[0082] 도 11은 본 발명의 실험예에 따른 인장 특성 평가 결과를 나타내는 응력-변형률 곡선(Stress-Strain curve)이다. 도 11을 참조하면, 실시예 1의 평균 탄성 계수는 25 kPa 이고, 500 % 이상의 인장이 가능한 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1의 최대 인장률은 660%이다. 특히, 실시예 1의 시편은 결합이 형성된 후에도 일정부분 응력을 견뎌내 파손이 늦게 일어나는 것을 알 수 있다. 약 180 % 의 변형시 응력-변형률 곡선이 미세하게 요동치는 것을 알 수 있는데, 이는 실시예 1의 나노웹 구조체 내부에 존재하는 나노섬유가 끊어지거나 소성변형이 일어나는 등 결합이 생겼기 때문이다. 그러나, 응력이 크게 변하지 않고 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있는

데, 이는 실시예 1이 가지는 그물형 구조에 기인한 것이다. 나노웹 구조체에서 일부가 인장변형으로 인해 결함이 생겼을 때, 나머지 잔존 나노섬유들이 응력을 잘 견디는 방향으로 재배열하게 되고, 이로 인해 균열 진전 (Crack propagation)과 같은 현상이 억제된다. 즉, 실시예 1은 결함이 형성되더라도 곧바로 파손되지 않고 일정 수준의 응력을 견딜 수 있다.

[0084] 실험예 2: 신축성 전도체의 탄성 피로 특성 평가

[0085] 상기 "실험예 1"과 동일한 시편을 이용하여 반복변형실험을 통해 탄성 피로 특성 평가를 수행하였다. 시편들을 단축방향으로 변형률 0 % 에서 100 %로, 그리고 다시 초기 상태로 회복시키는 것을 1 회로 하여, 총 10회 반복하였다. 반복변형 속도는 5 mm/min으로 수행하였다. 이때 상기 시편들의 응력-변형률 곡선을 측정하여 도 12에 도시하였다.

[0086] 도 12는 본 발명의 실험예에 따른 탄성 특성 평가의 결과를 나타내는 응력-변형률 곡선(Stress-Strain curve)이다. 도 12를 참조하면, 1회 주기에서는 기계적 이력현상이 나타나는 것을 알 수 있다. 반면에, 1회 이후의 9회의 주기동안 이력현상이 거의 없이 동일한 응력-변형률 곡선을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 그물형 구조의 정렬에 기인한 것으로, 처음 제조된 나노웹 구조체에서 엉켜진 나노섬유가 특정 방향성 없이 임의적으로 엉켜붙게 된다. 처음 1회의 인장시 엉켜진 나노섬유가 응력이 가해진 방향으로 정렬하게 되고, 완화시 초기상태로 되돌아가지 않기 때문에, 이력현상이 생기게 된다. 반면에 이후의 주기에서는 나노섬유가 정렬되어 변형이 유리한 구조를 가지게 되었기 때문에, 큰 구조적 변화없이 인장이 가능하다.

[0087] 또한, 1회의 주기 이후에 응력-변형률 곡선의 곡률이 더 커진 것을 알 수 있다. 이는 변형률이 커질수록 응력의 증가율, 즉 탄성계수가 증가하는 것을 의미한다. 이러한 탄성계수의 증가도 그물형 구조에 의한 효과이다. 초기에는 나노섬유들의 재정렬에 의한 인장이 일어나지만, 변형률이 커질수록 재료 자체의 인장이 일어나기 때문에 탄성계수가 점차 커지게 된다.

[0089] 실험예 3: 신축성 전도체의 전기적 특성 평가

[0090] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 전기적 특성을 평가하기 위해 전기 전도도와 전하밀도 및 전하 전달체의 속도를 측정하였다. 이때 상기의 파라미터들을 측정하기 위해 Hall effect 측정 장치인 HL5500PC 를 이용하였다. 10 mm x 10 mm x 0.3 mm 의 시편을 제조하여, 각각의 모서리에 은(Ag) 페이스트를 바르고, 각각 전류가 흐르는 전극과 전압을 인가하는 전극으로 사용하였다. 인가되는 전기장의 세기는 0.51T이고, 전류가 흐르는 방향으로 20 mV의 전압이 인가되었다. 본 실험은 상기 비교예 1에서 PEDOT:PSS가 12 중량부, 실시예 1에서 PEDOT:PSS가 12 중량부, 20 중량부 포함하는 시편을 제조하여 수행하였다. 상기 시편들을 각각 제조예 1(12 wt%, hydrogel), 2(12 wt%, nanoweb) 및 3(20 wt%, nanoweb)이라 지칭한다. 제조된 시편을 이용하여 전기적 특성평가를 수행한 결과를 하기의 [표 1] 및 도 13에 도시하였다.

표 1

[0091]

	제조예 1	제조예 2	제조예 3
홀 밀도(Charge density, $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	$2.63 \times 10^{20}$	$0.453 \times 10^{20}$	$0.711 \times 10^{20}$
홀 이동도(Mobility, $\text{cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$6.17 \times 10^{-6}$	$4.19 \times 10^{-4}$	0.273
전기 전도도(Conductivity, $\text{S cm}^{-1}$ )	0.026	0.304	3.11

[0092] 도 13은 본 발명의 일 실험예에 따른 제조된 시편들의 전기적 특성을 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0093] 상기 [표 1] 및 도 13을 참조하면, 홀 밀도(Charge density)는 제조예 1이 제조예 2 및 3에 비해 큰 값을 가진다. 제조예 1의 홀 밀도는  $2.63 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이고, 제조예 2는  $0.453 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 제조예 3은  $0.711 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 이는 긴 사슬을 가진 PAA를 열처리하여, 나노웹 구조체 내에서 뻗뻗한 배열을 가지는 제조예 2 및 3의

PEDOT:PSS가 고립되어 있기 때문이다.

[0094] 반면에, 홀 이동도(Mobility)의 경우, 제조에 1은  $6.17 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 제조에 2는  $4.19 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 제조에 3은  $0.273 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 값을 가진다. 제조에 2 및 3은 제조에 1에 비해 각각 67.7배, 441배 큰 홀 이동도를 가진다. 그리고, 홀 이동도와 홀 밀도를 곱한 값과 비례하는 전기전도도(Conductivity)의 경우, 제조에 1, 2 및 3은 각각  $0.026 \text{ S cm}^{-1}$ ,  $0.304 \text{ S cm}^{-1}$ ,  $3.11 \text{ S cm}^{-1}$ 의 값을 가진다. 이는 제조에 2 및 3의 시편은 PAA에 의해 PEDOT:PSS가 응축되어 있으며, DMSO처리 이후에 결정화도가 향상됨에 따라 응축된 PEDOT:PSS 간의 전도성 경로가 형성되어 홀 이동도가 향상되었기 때문이다. 제조에 1과 같이, 수화겔을 포함하는 시편은 PEDOT:PSS를 고정하고 응축하는 접합체가 존재하지 않아, 전도성 경로가 불안정하여 홀 이동도가 저하된다.

[0096] 실험예 4: 신축성 전도체의 변형에 대한 전기적 안정성 평가

[0097] 상기 실시예 1의 기계적 변형에 따른 전기적 안정성 평가를 위해, 인장시 또는 반복변형시 비저항값 변화를 측정하였다.

[0098] 먼저, 인장에 따른 비저항값 변화측정을 위해, 실시예 1에서 PEDOT:PSS를 12중량부(12 wt%), 17중량부(17 wt%) 및 20 중량부(20 wt%) 포함하는 시편들을 준비하였다. 상기 시편들의 인장할 방향의 양 끝에 컨택트를 만들고 은(Ag) 페이스트로 고정시킨 뒤 인장방향의 양끝에 아크릴 클램프를 붙였다. 이렇게 제조된 시편을 이용하여 3 mm/min의 속도로 인장시키며, 전기 저항 변화를 측정하고, 그 결과를 도 14에 도시하였다.

[0099] 도 14는 본 발명의 일 실험예에 따른 나노웹 신축성 전도체 시편의 인장시 비저항 변화를 나타내는 그래프이다.

[0100] 도 14를 참조하면, 상기 시편들은 변형률이 100%(Strain = 1)까지 비저항값 변화가 거의 일어나지 않는다. 그러나, 100% 이후부터는 점진적으로 비저항값이 증가하다가, 260%에서는 비저항값이 갑자기 커진다. 이는 변형률이 260% 이상에서는 나노웹 구조체가 끊어지는 변형은 일어나지 않지만, 내부의 PEDOT:PSS의 전도성 경로가 끊어질 수 있기 때문이다. 이는 PEDOT:PSS의 농도를 증가시킴으로써 해결할 수 있다. 도 14에 도시된 바와 같이, PEDOT:PSS가 20 중량부 포함하는 시편(20 wt%)는 변형률이 증가하더라도 비저항값 변화가 작다. 20 wt% 시편은 400%의 변형률에도 비저항 값 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다. 이는, PEDOT:PSS의 농도가 증가할수록, PEDOT:PSS 간의 연결이 조밀해져 큰 변형에도 전도성 경로가 유지될 수 있음을 의미한다.

[0101] 반복 변형에 따른 비저항값 변화를 측정하기 위해, 실시예 1에서 20 중량부의 PEDOT:PSS를 포함하는 시편을 제조하고, 변형률을 50 % 변형시킨 뒤 회복시키는 과정을 1회로 하여, 총 10000 회 시행하였다. 변형 속도는 5 mm/sec로 하여 한 회당 10초가 소요되도록 한다. 그리고, PEDOT:PSS 자체의 기계적 변형에 따른 비저항값 변화 측정을 위해, PEDOT:PSS 겔 시편을 제작하여 동일한 실험을 수행한다. 상기 반복 변형에 따른 비저항값 변화 측정 결과를 도 15의 (a) 내지 (c)에 도시하였다.

[0102] PEDOT:PSS는 비교적 단단한 고분자이기 때문에 변형에 의해 파손이 일어날 수 있다. 도 15의 (a)에 도시된 바와 같이, 50 %의 변형률을 가지고 반복 변형을 1000회 반복한 경우, PEDOT:PSS 겔의 비저항값 변화는 57 %이다. 반면에, 실시예 1에 따른 PEDOT:PSS/PAA 나노웹 신축성 전도체의 경우, 1000회 반복시 13 %의 비저항값 변화를 보인다.

[0103] 도 15의 (b) 및 (c)를 참조하면, 실시예 1에 따른 시편의 반복변형시 비저항값 변화를 알 수 있는데, 10000회의 반복시까지 전기적 이력현상이나 노이즈가 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 특히, 주기별 비저항값 변화-변형률 그래프를 도시하는 도 15의 (c)에 따르면, 변형횟수가 증가함에 따라 비저항값 변화 비율( $R/R_0$ )의 기울기가 점차 증가하지만, 2000회 반복시까지는 기울기가 거의 변하지 않는 것을 알 수 있다. 또한, 10000회의 반복시에도 탄성 전도체의 저항에 비해서는 비교적 안정적인 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0104] 이는, PEDOT:PSS를 감싸고있는 PAA에 의한 효과이다. 응축된 PAA 나노섬유에 PEDOT:PSS가 분산되어 있기 때문에, PEDOT:PSS가 PAA의 나노섬유방향으로 부분적인 결정형을 이루게 되므로, 기계적으로 유연함과 동시에 전도성 경로를 형성할 수 있기 때문이다. 따라서, 실시예 1의 시편은 상기의 구조적 특성을 가지기 때문에 기계적 변형에 대한 전기적 안정성이 우수하였다.

[0106] 실험예 5: 신축성 전도체의 수중 안정성 평가

- [0107] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 시편의 물속에서 전기적 안정성 및 팽윤 저항성을 확인하기 위해 수중 안정성을 평가하였다. 10 mm x 20 mm x 1 mm 규격의 시편을 제조하고, 증류수에 담근 후, 30분, 1시간 및 2시간 간격으로 시편의 비저항을 측정하였다. 비저항을 측정하기 위해, 시편의 양 끝과 중간 두 지점에 은(Ag)을 이용하여 음 콘택트(Ohmic contact)를 형성하고, 시편의 양 끝에 전류가 흐를 때 중간의 두 지점에서 전압차를 측정하였다. 또한, 각 시간 간격마다 시편의 팽윤 현상을 측정하기 위해 무게도 함께 측정하였다. 상기 실험의 결과를 도 16에 도시하였다.
- [0108] 도 16은 본 발명의 실험예에 따른 신축성 전도체의 수중 안정성 평가 결과를 나타내는 사진 및 그래프이다. 도 16의 (a)는 수중 안정성 평가에 따른 시편의 형태 변화를, 도 16의 (b) 및 (c)는 각각 시편의 비저항 변화 및 무게 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0109] 도 16를 참조하면, 비교예 1의 시편의 경우, 수중 안정성 평가에 의해 크기가 매우 커졌으며, 비저항 및 무게 변화가 큰 것을 알 수 있다. 2시간 경과 후, 비저항은 383 % 증가하고, 무게는 623 % 증가하였다.
- [0110] 반면에, 실시예 1의 시편은 2시간 후에도 형태가 거의 변하지 않았으며, 비저항 및 무게 변화는 각각 27 % 및 15 % 증가한 것을 알 수 있다. 이는, 본 발명에 따른 실시예 1이 수분에 대한 팽윤 저항성이 뛰어나며, 이에 따라 비저항 변화가 작은 것을 의미한다. 이러한 팽윤 저항성은 긴 고분자 사슬을 가지고 열처리 공정을 수행하여 밀착된 PAA에 의한 효과이며, 물과 같은 극성 용매에서도 풀리지 않고 구조를 유지할 수 있기 때문이다.
- [0112] 실험예 6: 신축성 전도체를 이용한 전기회로
- [0113] 상기 실시예 1 및 비교예 2의 신축성 전도체를 소자 회로로 구성하여 소자의 전기적 구동을 실험하였다. 실시예 1 및 비교예 1의 신축성 전도체를 이용하여 LED 소자 및 전기 프로펠러의 회로를 구성하고, 신축성 전도체에 외부 변형을 가하여 LED 소자 및 전기 프로펠러의 작동 변화를 관찰하였다.
- [0114] 실시예 1의 신축성 전도체를 이용하여 제조된 LED 소자 회로의 구성을 도시하고 있다. 실시예 1의 신축성 전도체는 전도성이 우수하여 LED 소자에 붙이 들어오는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 90 ° 인장이나 720 °의 비틀림 변형에도 안정적으로 작동하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0115] 실시예 1에 55 %의 인장 변형이 가해진 후에도, 전류가 약 5 % 내외의 변한 것을 제외하고는 초기의 프로펠러 회전수와 유사한 수준을 유지하고 있음을 확인하였다. 이는 전술한 바와 같이 실시예 1의 기계적 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.
- [0116] 또한, 도 17의 (a) 및 (b)는 각각 비교예 1 및 실시예 1을 이용한 LED 소자 회로를 물에 담겨서 24 시간동안 작동시킨 결과를 도시하고 있다. 도 17을 참조하면, 비교예 1의 경우 24 시간이 지났을 때 LED 소자에 빛이 약해지지만, 실시예 1의 경우 24 시간 후에도 LED 소자에 빛이 선명한 것을 알 수 있다. 또한, 24 시간이 지난 후에도 실시예 1의 신축성 전도체를 비틀거나 인장시켜도 큰 변화없이 작동함을 확인하였다. 이에 비해 비교예 1의 경우, 물 속에서 24 시간동안 작동된 경우, 팽윤으로 인해 저항이 급격히 상승하여 LED 소자의 빛이 약해지고, 기계적 특성이 퇴화되어 쉽게 찢어지는 것을 확인하였다. 도 17의 (a)에 도시된 것과 같이, 24 시간이 지난 후, 비교예 1은 표면에 크랙이 많이 형성되고 거칠어진 반면(우측 마지막 사진), 실시예 1은 초기의 상태와 거의 유사한 매끄러운 표면을 가진다(우측 마지막 사진). 이는 상기 실험예들에서 증명된 바와 같이, 본 발명의 실시예 1은 수중안정성이 뛰어난 것을 의미한다.
- [0117] 이상의 실험예 1 내지 6에 서술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 PEDOT:PSS/PAA 나노웍 신축성 전도체는 기계적, 전기적 특성 및 안정성이 우수한 것을 알 수 있다. 이는 PEDOT:PSS가 분산되어 전도성 경로를 형성하고, PAA가 그물형의 구조를 가짐에 따라 신축성과 안정성이 향상되기 때문이다. 또한, 제조과정에서 수행된 열처리 공정과 DMSO 처리에 의해 상기 고분자들의 결정화도가 증가하여 나노웍 신축성 전도체의 특성이 향상된 것을 알 수 있다.
- [0118] 이상과 같이, 본 발명에 따른 나노웍 신축성 전도체는, 결정형의 코어부 및 셸부를 포함하는 전도성 고분자가 매트릭스 고분자 나노 섬유 내에서 안정적인 전도성 경로를 형성하여 신축성이 우수한 전도체를 구성할 수 있다. 또한, 신축성 특성을 가지는 매트릭스 고분자의 그물형 구조에 의해 신축성 및 안정성이 극대화되는 효과가 있다.
- [0119] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해

다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형에 및 변경에는 본 발명과 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

**부호의 설명**

[0120]

10: 나노웹 신축성 전도체

100: 나노웹 구조체

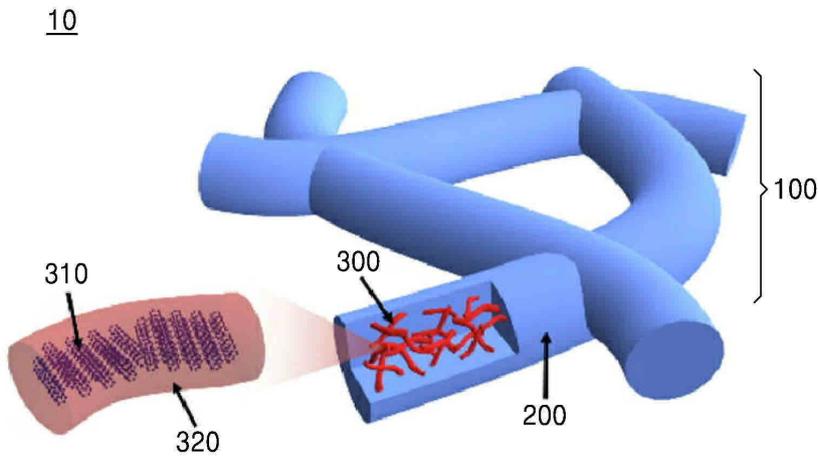
200: 매트릭스 고분자 섬유

300: 전도성 고분자

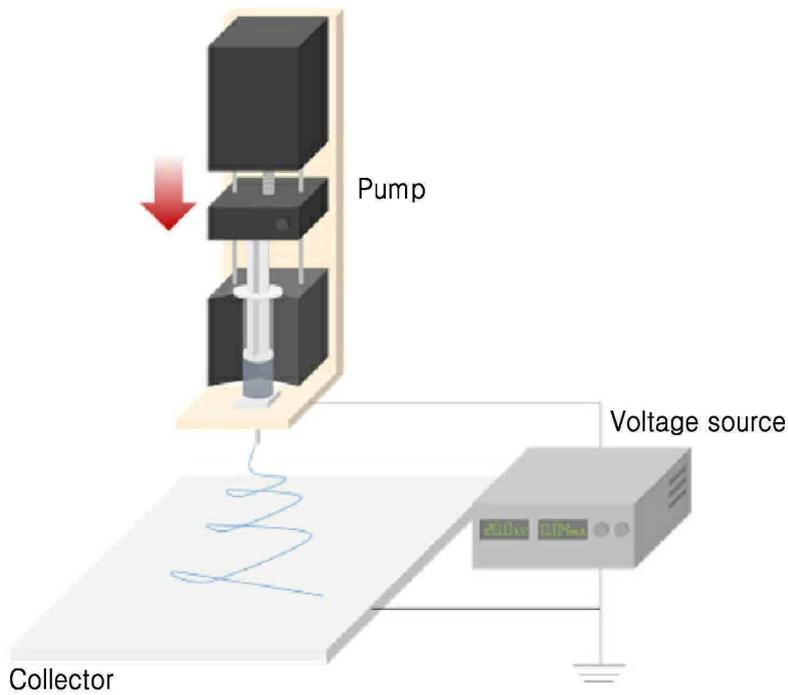
310: 코어부 320: 셸부

**도면**

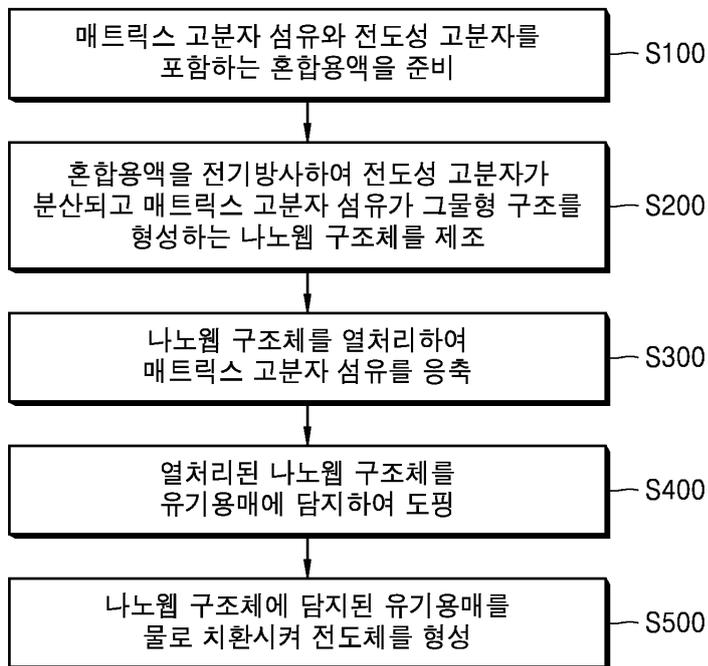
**도면1**



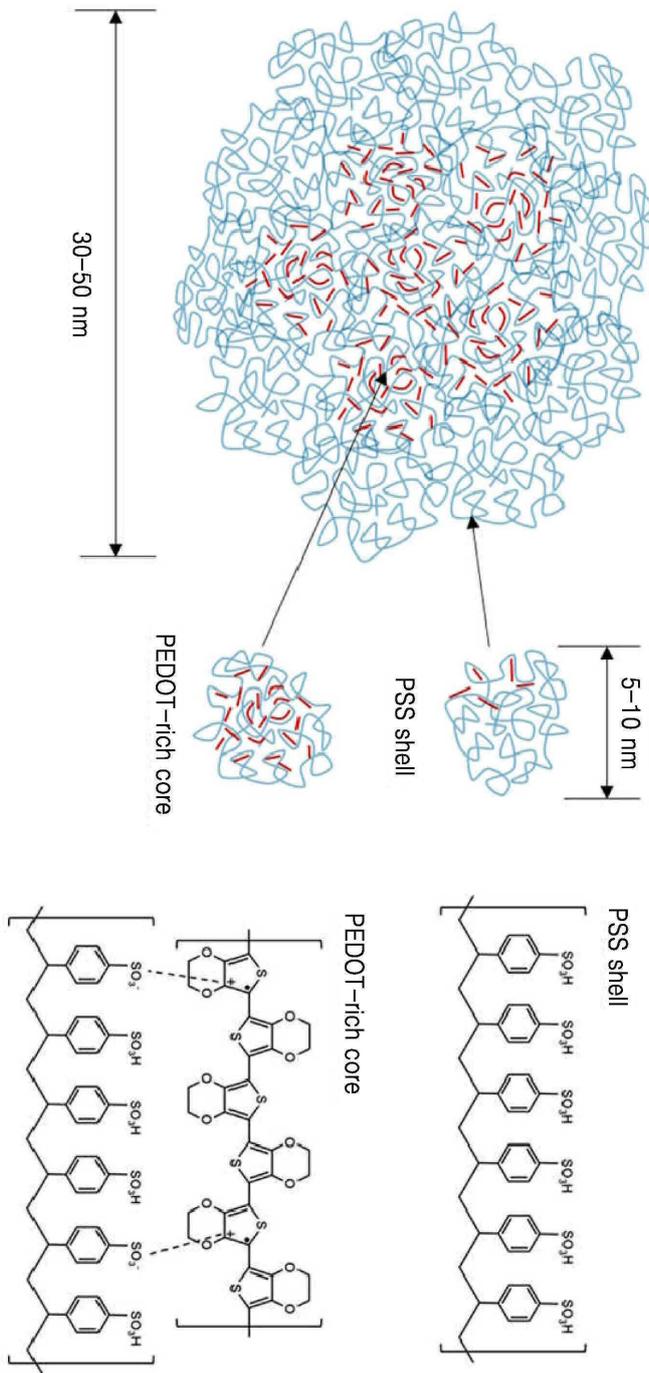
도면2



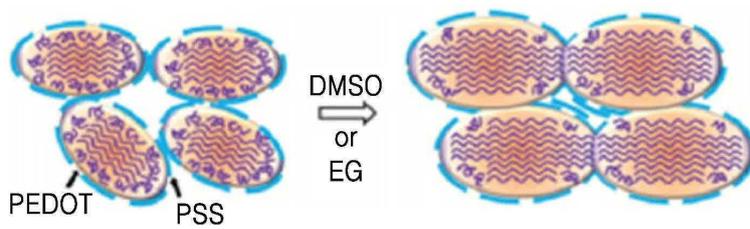
도면3



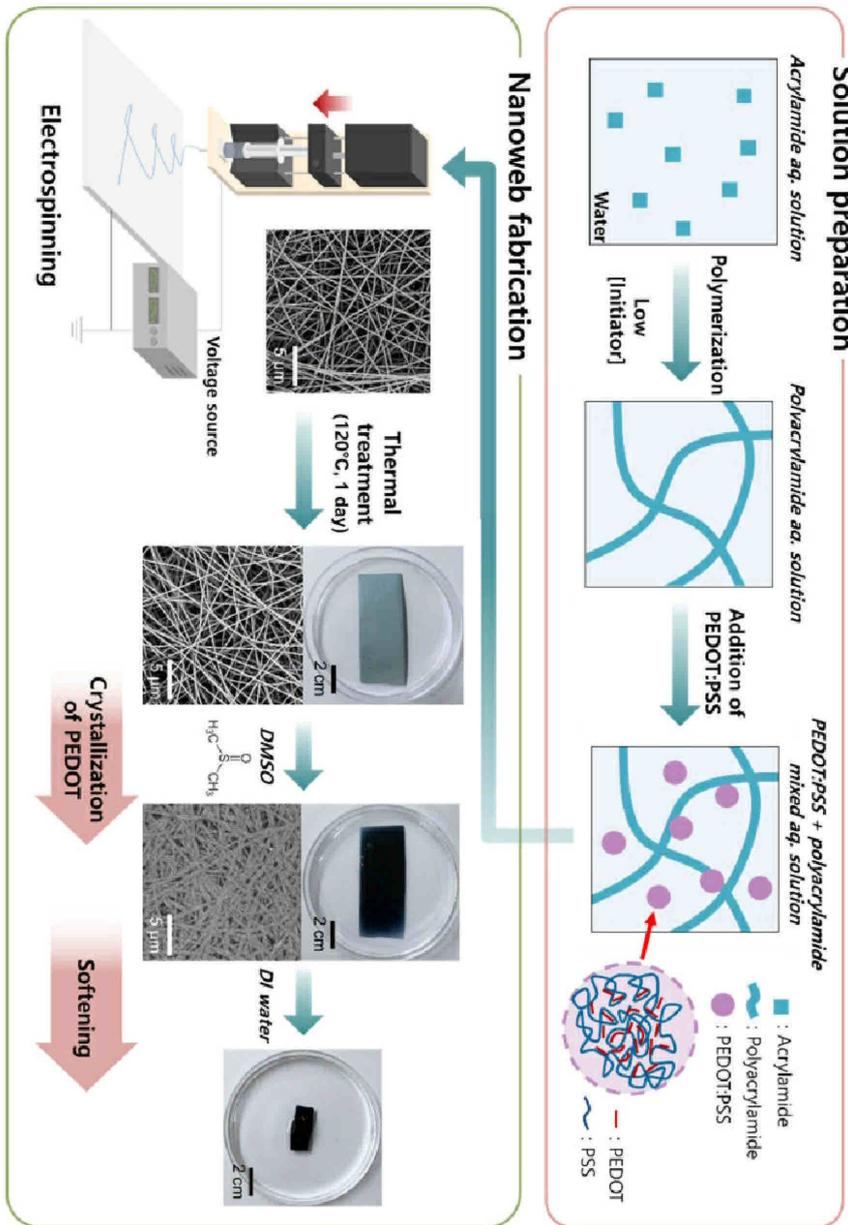
도면4



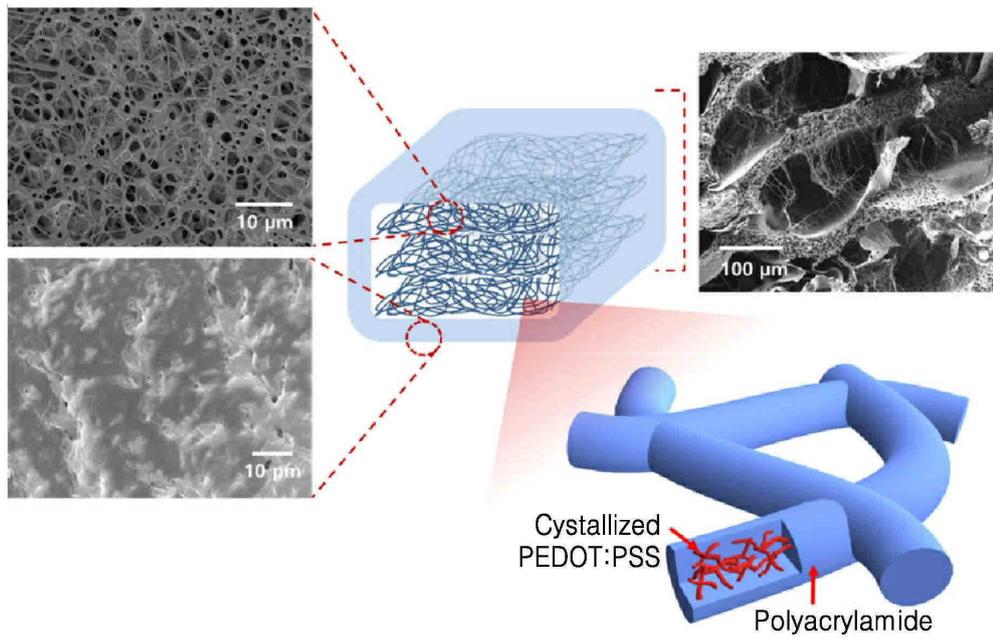
도면5



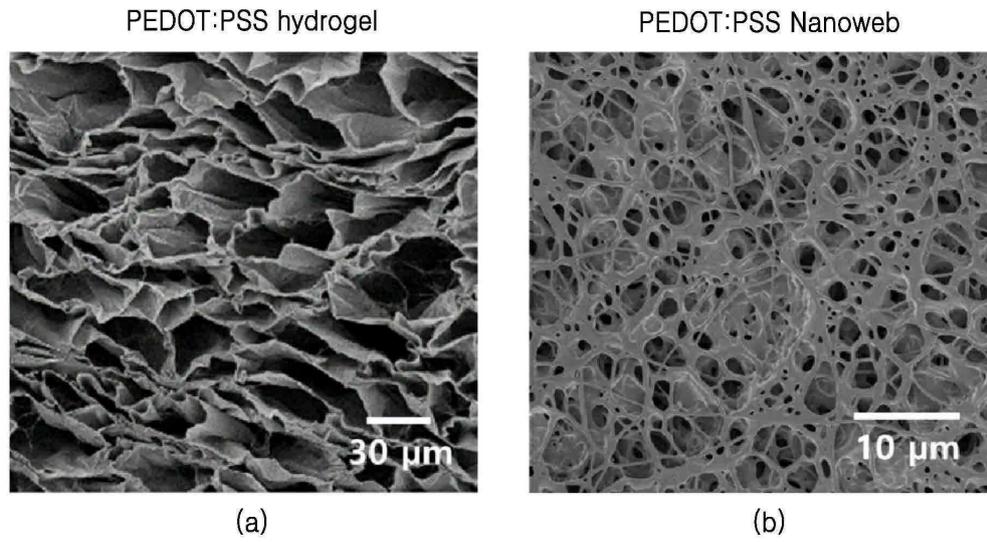
도면6



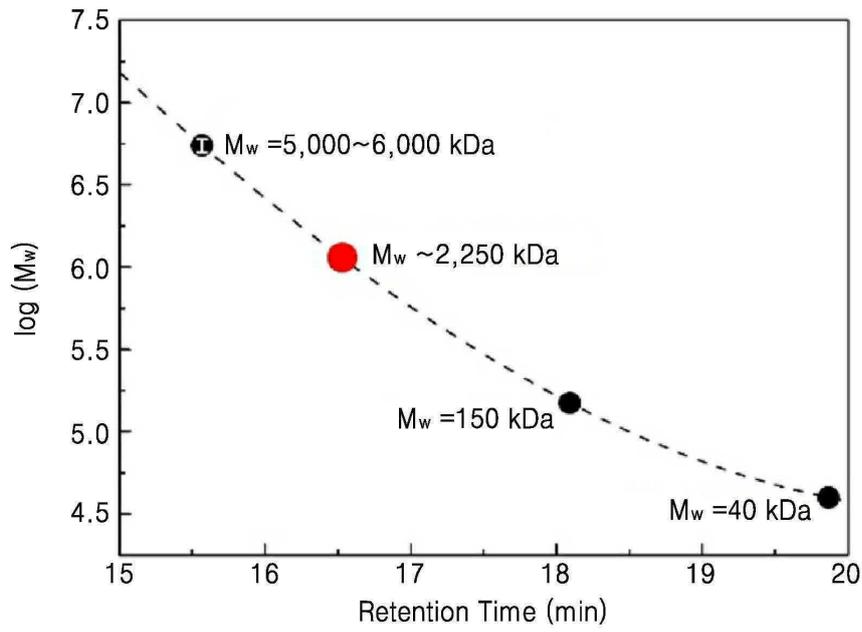
도면7



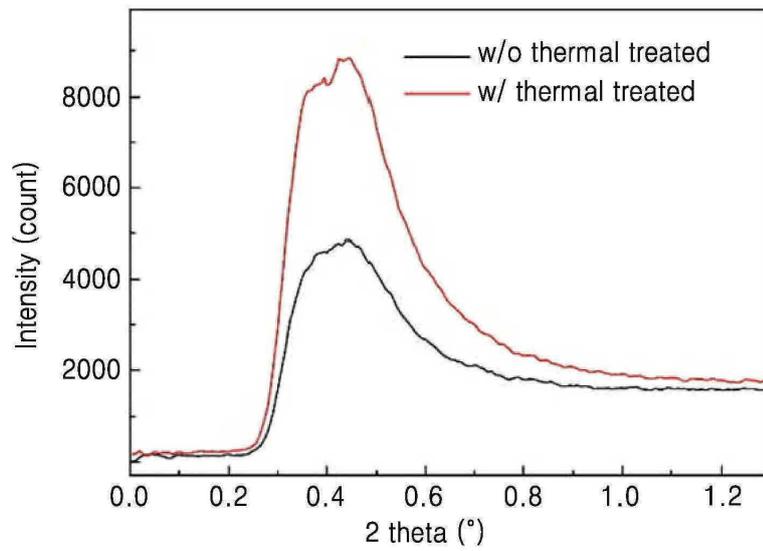
도면8



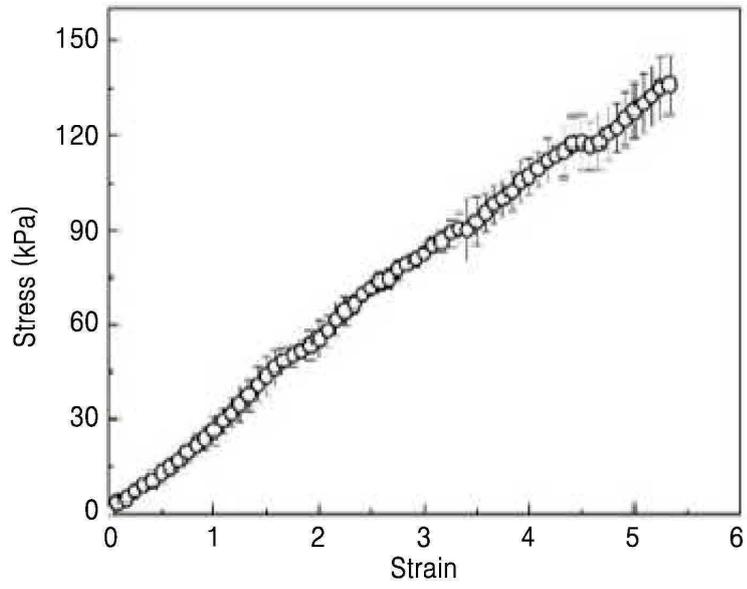
도면9



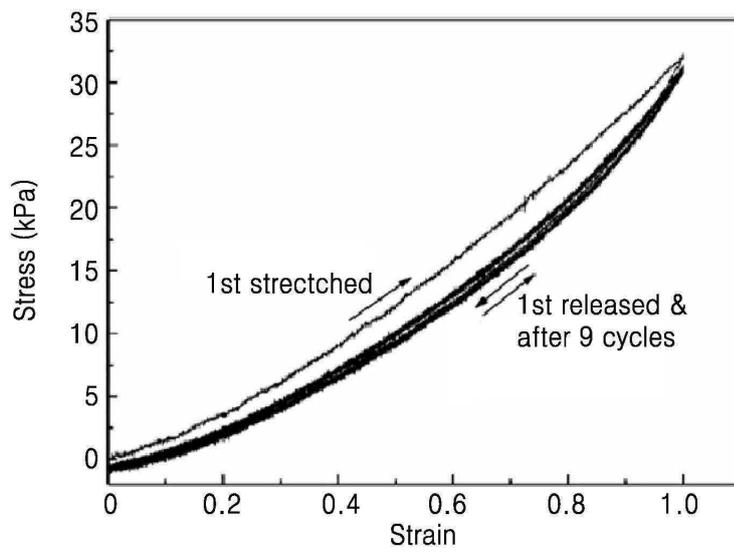
도면10



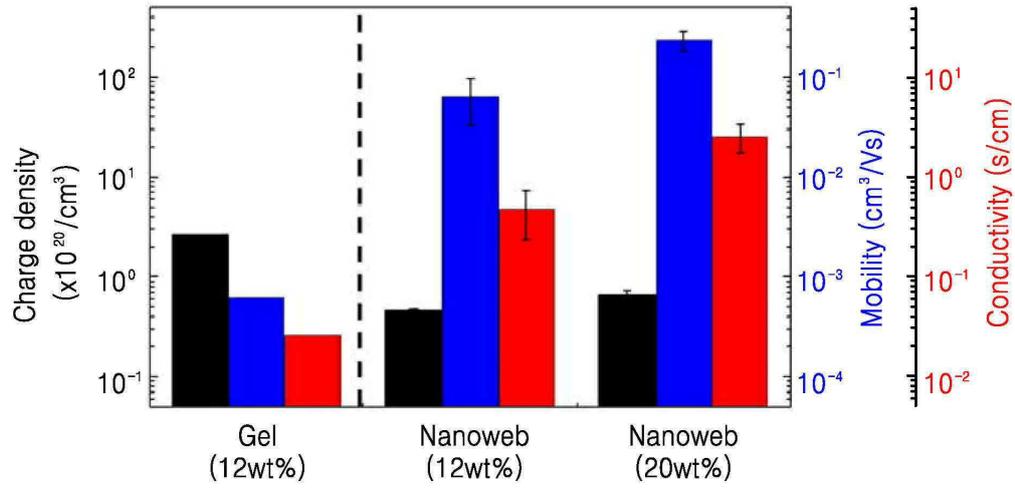
도면11



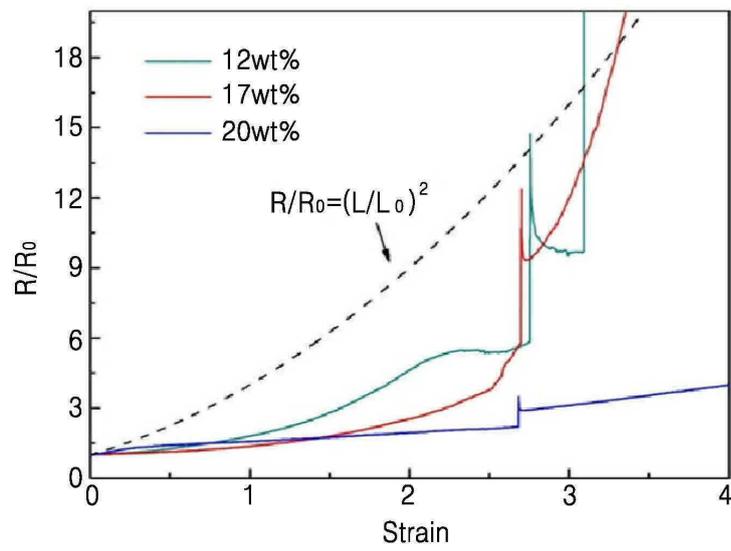
도면12



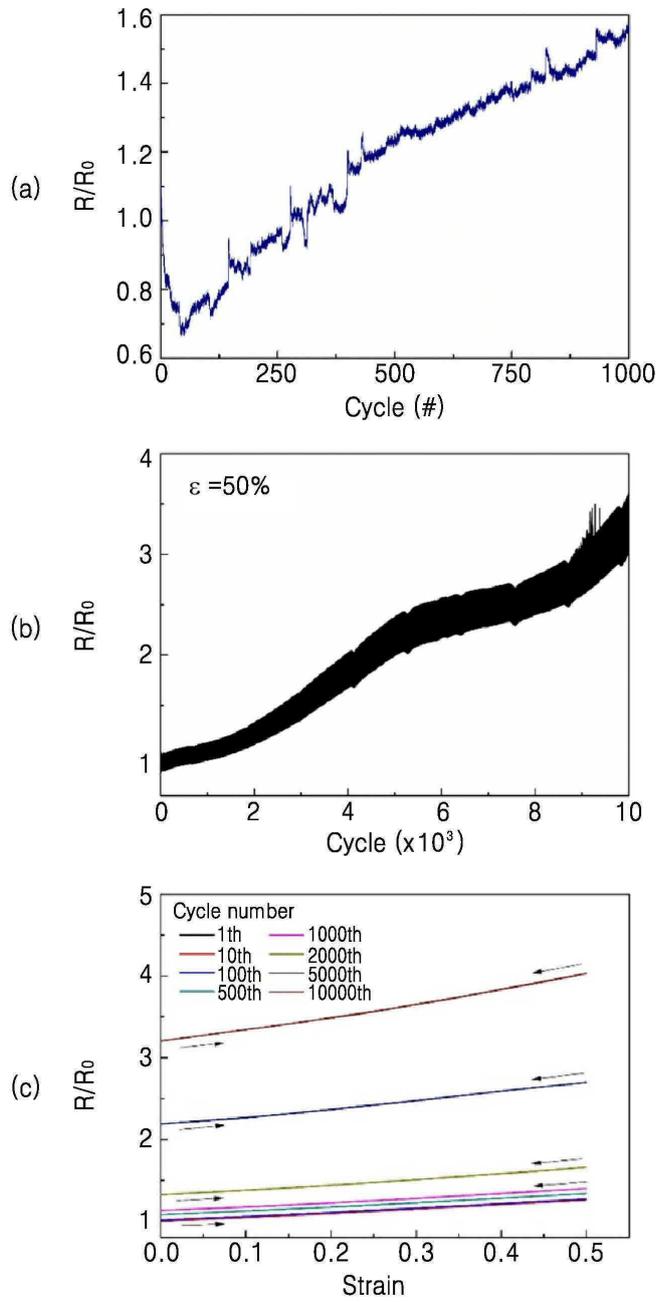
도면13



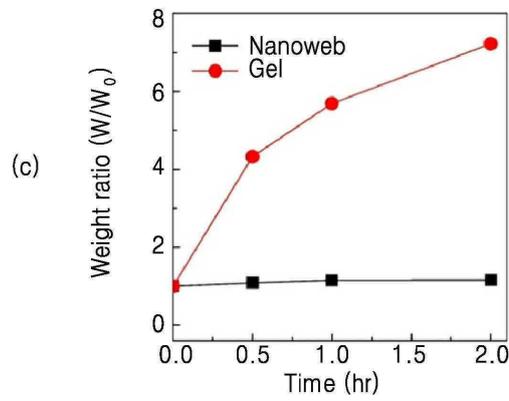
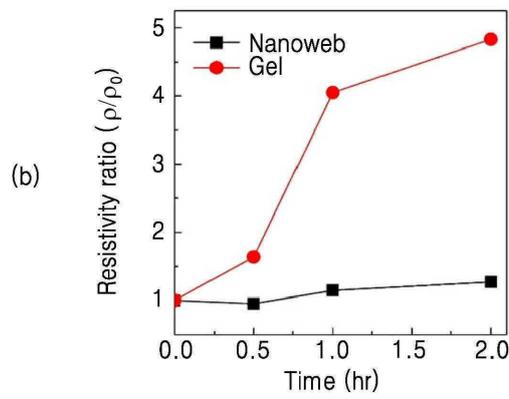
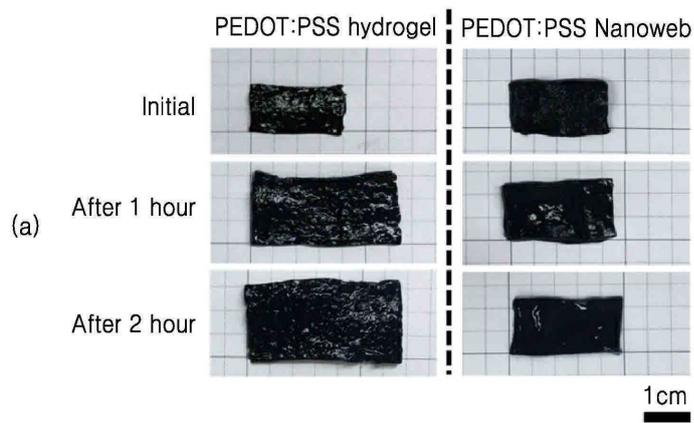
도면14



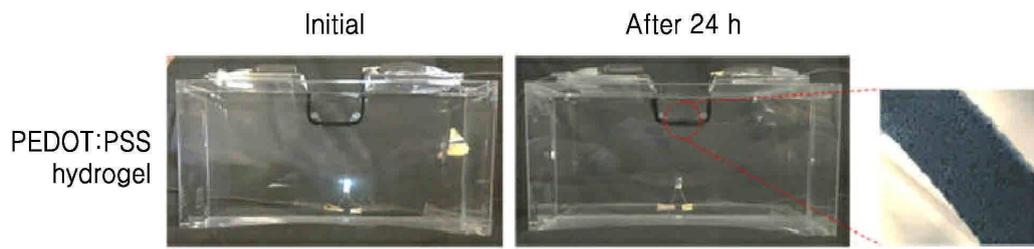
도면15



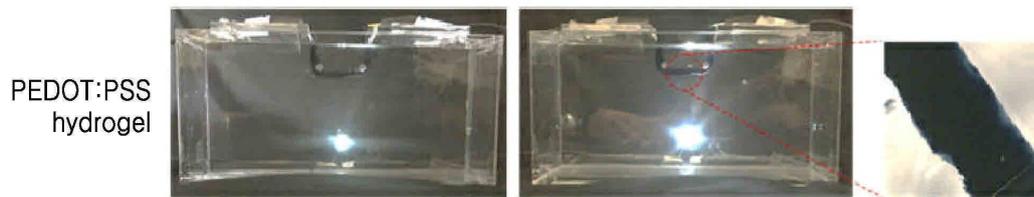
도면16



도면17



(a)



(b)