2 프린팅이 가능한 연신 전극용 액체 금속 잉크 개발 현황

글_조예진 박사과정 · 최영민 책임연구원 | 한국화학연구원 화학소재연구본부
정선호 교수 | 경희대학교 정보전자신소재공학과

1. 서론

최근 4차 산업혁명의 영향으로 웨어러블 디바이스, 소프트 로보틱스에 대한 관심이 커지고 있으며, 신축성 전극 소재에 대한 필요성 역시 증대되고 있다.

신축성 전극을 개발하기 위한 대표적인 방법은 주름무늬 및 serpentine 구조화를 이용하여 전극 소재에 신축성을 부여하는 내용이다 [1,2]. 패턴의 기하학적 형태에 따라 전극의 신축성이 결정되며, 부가적인 패턴화 공정이 필수적으로 요구된다. 다른 방법은 금속 나노입자 [3], 금속 나노와이어 [4], 카본 나노튜브 [5]를 포함하는 전도성 재료를 신축성 있는 고분자 매트릭스에 복합화하여, 소재 자체에 신축성을 부여하는 방식이다. 전도성 소재의 부피분율이 증가함에 따라 전기적 특성이 향상될 수 있다. 하지만, 그에 따라 신축성이 저하되는 전도성-신축성 특성 딜레마가 있다. 액체 금속의 경우, 녹는점이 낮아 상온에서 액체 상태를 유지할 수 있으며, 금속이기 때문에 높은 전기 전도성을 가지는 특징적인 장점을 가지고 있다. 따라서, 탄성계수가 높은 전도성 소재 대신 액체 금속을 사용할 경우, 우수한 신축성 및 높은 전기 전도성을 가지는 전극 소재 개발을 기대할 수 있다. 본고에서는 액체 금속 기반 연신 전극에 대한 최근 연구 동향을 살펴보고자 한다.

2. 프린팅이 가능한 연신 전극용 액체 금속

갈륨 기반의 액체 금속은 대표적으로 EGaIn (Ga 75%, In 25%)과 Galinstan (Ga 68%, In 22%, Sn 10%)을 포함한다. 두 액체 금속은 녹는점이 상온 이하이며 (EGaIn: 15.5℃, Galin-

stan: -19℃), 3×10^4 S/cm 정도의 높은 전기 전도성을 가지고 있다. 특히, 비독성 원소들로 구성되어 있으며, 낮은 증기압 특성으로 인해 수은 및 세슘과 같은 다른 액체 금속에 비해 사용 안정성이 우수하다. 또한, 순간적으로 표면에 형성되는 수 나노미터의 갈륨 산화막은 액체 금속의 높은 표면 장력을 낮추게 되고, 이로 인해 액체 금속의 젖음성(wetting)을 향상시킨다 [6]. 갈륨 기반 액체 금속을 패턴화하는 방법으로 초기에는 마이크로 유체 채널에 액체 금속을 주입하는 방법이 제시되었다. 표면 산화막층의 존재로 인해 다른 액체 금속에 비해 원활한 주입이 가능하고, 주입된 액체 금속 전극은 외부 형태 변형 조건하에서 전기 전도성을 유지할 수 있다 [7]. 하지만, 마이크로 유체 채널은 복잡한 패턴 형성이 어렵고 한 평면상에만 제조가 가능하다는 제약이 있다.

액체 금속은 기본적으로 낮은 점도 특성을 가지고 있다. 하지만, 표면에 생성되는 산화막은 프린팅 구조물에 기계적 강도를 부여하여 3차원 프린팅을 가능케 한다. 다양한 3차원 구조 패턴화가 가능하다 (그림 1). 또한, 표면에 생성된 산화막은 두께가 매우 얇기 때문에 3차원 구조물의 전기 전도성에는 큰 영향을 주지 않는다 [8]. 하지만, 액체상이기 때문에 반복 연신하에서 구조의 안정성이 부족하다. 이를 보완하기 위해 프린팅 후 탄성체와 같은 신축성 고분자로 보호층을 도입하는 연구가 제안되고 있다. 하지만, 산화막이 존재함에도 불구하고 높은 표면장력을 가지고 있기 때문에, 보호층 소재 선정시 제약점이 있다.

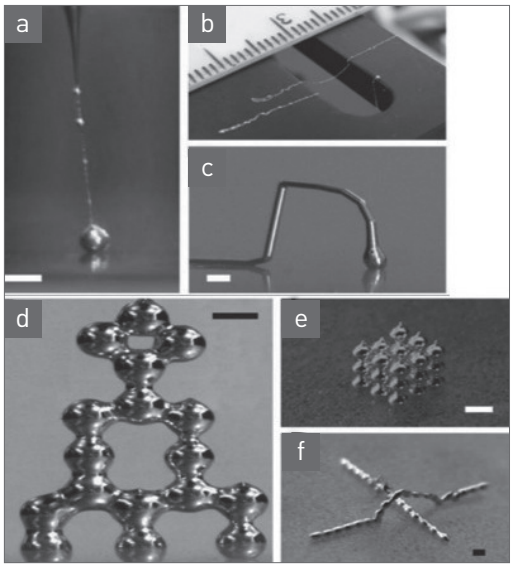

그림 1 ▸ Photograps of (a) a thin wire, (b) a suspending wire, (c) a free standing liquid metal arch, (d) a tower of liquid metal droplets, (e) a 3D cubic array, and (f) a metal wire and an arch composed [8].

3. 프린팅이 가능한 연신 전극용 액체 금속 잉크

갈륨 기반 액체금속을 에탄올, 아세톤 등의 용매에 혼합한 후, 초음파 또는 교반과정을 통해 수십 마이크로미터에서 수백 나노미터의 직경을 가지는 액체 금속 입자를 제조할 수 있다. 액체 금속 입자를 포함하는 분산액은 표면장력이 감소하여 마이크로 유체 채널 내부로의 주액이 용이하며, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 등의 다양한 프린팅 공정 적용이 가능하다 [10]. 액체금속 입자는 갈륨 산화물(Ga_2O_3) 표면층을 기본적으로 가지고 있으며, 내부에는 액체 금속이 채워져 있는 코어/

쉘 구조이다. 갈륨 산화물 표면층은 부도체 특성을 갖고 있지만, 항복응력(200 MPa) 이상의 힘을 인가하면 플라스틱 소성 거동으로 인해 표면층이 깨지면서 내부의 액체 금속이 흘러나와 전도성을 띄게 된다 [9,11].

금속 입자의 경우, 소결 거동을 유도하기 위해 특수 장비가 필요한 열소성, 광소성, 레이저 소성 공정이 요구된다. 하지만, 액체 금속 입자는 상온에서 소결 거동 유도가 가능하며, 특별한 장비 없이 손쉽게 압력 인가만으로 소결 거동을 최적화할 수 있는 장점을 가지고 있다. PDMS (polydimethylsiloxane)는 약 2 Mpa의 낮은 탄성계수를 가지는 탄성체로서 많은 분야에서 유연/연신 기판으로 사용되고 있다. 에탄올에 분산된 EGaIn 입자를 PDMS기판에 코팅하고, 용매를 건조시킨 뒤 추가적인 PDMS 층을 형성하여 샌드위치형 EGaIn 기판을 제조할 수 있다. 원하는 부분에 국부적으로 압력을 인가하는 경우, 선택적으로 갈륨 산화막이 깨지고 EGaIn이 흘러나와 전도성 경로를 형성하게 된다. 9.6×10^2 S/cm의 전기 전도도를 가지는 액체 금속 전극을 제작할 수 있으며, 간단한 방법으로 전자 회로를 형성할 수 있다 (그림 2). 기존 PCB 제작 방법에 비해 공정이 단순하며, 유연하면서 연신이 가능하다는 특징적인 장점을 가지고 있다 [10]. 하지만, 액체 금속 입자를 기판 전면에 코팅하고 국부적으로 소결하는 경우, 원하지 않는 부분에 압력이 인가되는 한계점을 가지고 있다. 또한, 전체 기판 연신시 인가되는 응력에 의해 원하지 않는 부분에서 소결 거동이 유도될 수 있는 단점이 있다.

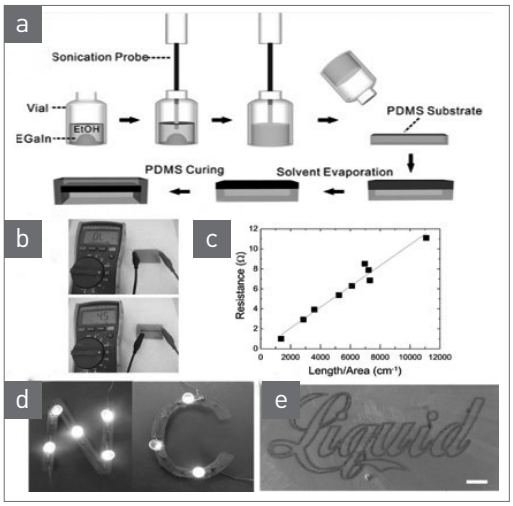

그림 2 ▸ (a) Schematic of the soft circuit board, (b) a rectangle circuit board, (c) linear plot for the resistivity data of the soft circuit board, (d) a "NC" soft circuit board with LEDs, and (e) a laser sintered sample with a conductive "Liquid" pattern [10].

이를 해결하기 위해, 액체 금속 입자 분산액을 특정 기판위에 원하는 패턴으로 프린팅하고, 패턴층 상부에 탄성체를 코팅하는 방법이 제시되었다. 상부 탄성체가 PDMS일 경우, 액체 금속 패턴층을 기판으로부터 탈착하는 과정에서 인가되는 Tresca 등가 응력은 4,500 MPa 정도이다. 이는 갈륨 산화막의 항복응력(200 MPa)보다 훨씬 크기 때문에, 기판에서 액체 금속 패턴층을 띄어내는 과정에서 액체 금속이 방출되어 고전도성 전극을 형성할 수 있다 (그림 3). 8×10^3 S/cm의 고전도성이 보고되었으며, 50% 연신율 및 10,000번 반복 연신 조건하에서 안정적인 특성 발현이 가능함을 보고하였다 [11]. 하지만, 액체 금속 입자 기반 패턴층을 이용하기 때문에 누액을 막기 위해 탄성체로 표면을 덮는 샌드위치 구조 제작이 필수적으로 요구되는 단점이 있다.

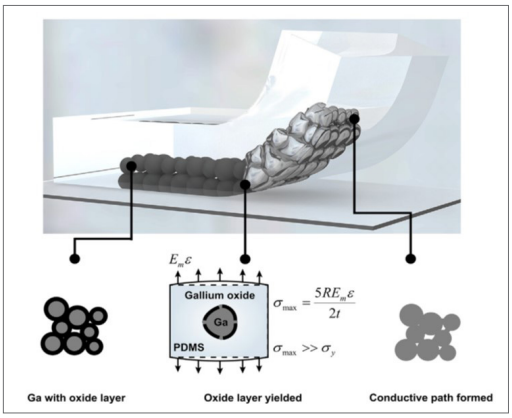

그림 3 ▸ The oxide layer of liquid metal particles(LMPs) will yield and form conductive paths after peeling off PDMS from the LMP-patterned substrate [11].

4. 프린팅이 가능한 연신 전극용 액체 금속 복합체 잉크

액체 금속 복합체는 연신 가능한 탄성체와 액체 금속을 단순히 혼합함으로서 간단히 제조할 수 있으며, 프린팅 기법을 이용하여 간편한 방법으로 패턴화 할 수 있다. PDMS와 Galinstan을 같은 부피비로 혼합한 뒤, 패턴을 형성하고 PDMS 탄성체를 경화시키면 20~30 μm 크기의 Galinstan 입자가 PDMS 매트릭스 내부에 캡슐화 된다. 초기에는 PDMS가 절연체 역할을 하여 전도성을 나타내지 않지만, 기계적 하중을 인가하면 Galinstan 입자 표면층이 깨지면서 연속적인 전도성 네트워크 형성하게 된다 (그림 4). 패턴 복합체의 전도도는 1.0×10^2 S/cm로 보고 되었다. 기존 금속 플레이크 복합체의 경우, 전도성 필러의 부피 분율이 증가할수록 복합체의 탄성 계수는 증가하는 경향이 있다. 하지만, 전도성 필러로 Galinstan 입자를 사용한 복합체는 1.3 MPa의 탄성 계수를 가지며, 이는 PDMS 탄성체의 탄성 계수인 2.6 MPa 보다 낮은 값이다. 특히, Galinstan 입자 표면층이 깨지면서 복합체의 내부 구조가 변형될 경우, 탄성 계수가 더 감소하여 0.90 MPa의 낮은 값을 갖게 된다 [12]. 액체 금속 복합체의 경우, 이러한 낮은 탄성 계수 특성으로 인해 반복 연신 조건하에서 안정적인 기계적/전기적 특성 발현이 가능하다. 하지만, 탄성체의 높은 저항 특성으로 인해 복합체의 전기 전도성을 향상시키는 데는 제약점이 있다.

최근, 이에 대한 대안으로 은 플레이크를 제1 전도성 필러로 사용하고 EGaIn 입자를 제2전도성 필러로 사용하는 연구가 보고되었다. EVA (ethylene vinyl acetate) copolymer가 탄성체로 사용될 경우, 반복 연신 조건하에서도 전기 전도성이 안정적으로 유지되었으며 8×10^3 S/cm의 높은 전기 전도도 구현이 가능함을 보고하였다. EGaIn 입자가 포함되지 않을 경우, 700% 연신 후 저항은 600배 변한다. 하지만, EGaIn

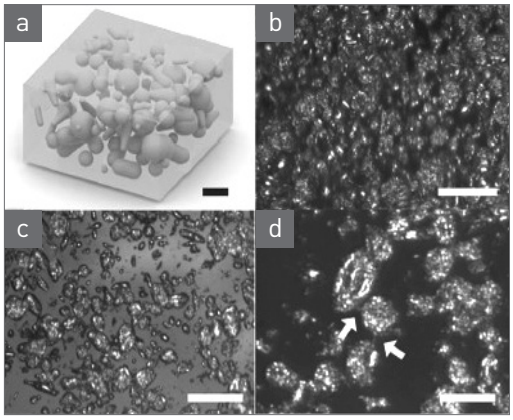

그림 4 ▸ (a) Illustration of composite, (b) microscope image of the PDMS-galinstan material, (c) monolayer of galinstan droplets, and (d) compression is believed to cause droplets to rupture and form electrical connections [12].

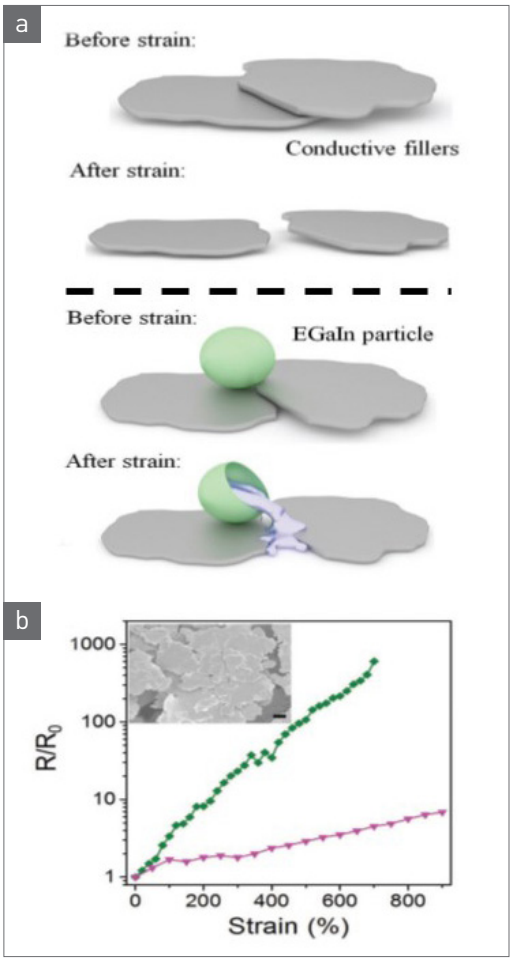

그림 5 ▸ (a) Schematic of the elastic conductor without (top) and with EGaInPs, and (b) resistance change of the elastic conductors with (pink) and without (green) EGaInPs [13].

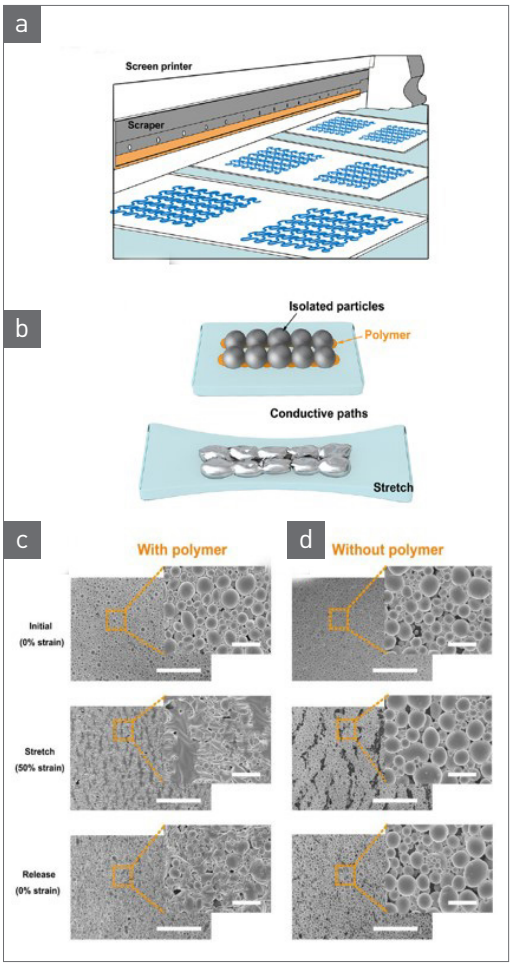

그림 6 ▸ (a) Printing liquid metal-polymer conductors on substrates in a large area and on a large scale, (b) A schematic shows the sintering of liquid metal particles by strain, SEM image of the patterns printed by ink with (c), and without (d) addition of polymers before, during, and after strains [14].

입자가 포함될 경우, 900% 연신 후 저항은 6.3 배만 변하는 것으로 보고되었다 (그림 5) [13].

액체 금속 복합체의 경우, 연신 조건하에서 갈륨 산화물 표면층이 쉽게 깨지고 내부에 있는 액체 금속이 흘러나와 전도성 경로를 형성하게 하는 것이 중요하다. 이를 위해, 액체 금속 입자 표면에 고분자를 결합시킴으로써 탄성체 기판과의 접착력을 향상시키는 것이 필요하다. 기판이 연신되는 과정에서 기계적 응력이 액체 금속에 인가되고 이로 인해 액체 금속 표면층이 손쉽게 깨지는 기구이다. 또한, 액체 금속 입자 표면에 결합된 고분자의 화학적 특성을 제어함으로서 젖음성(wetting)을 조절할 수 있다. 따라서, 다양한 표면 특성을 가지는 기판에 적용할 수 있으며, 스크린 프린팅 등의 대면적 공정을 적용할 수 있다 (그림 6) [14].

5. 맺음말

지금까지 프린팅이 가능한 액체 금속 잉크에 대한 연구 동향을 간단히 기술하였다. 갈륨 기반 액체 금속은 높은 전기 전도성을 가지면서, 액체 특성으로 인해 전기 전도도 손실 없이 변형이 가능하다. 또한, 다른 액체 금속과 비교했을 때, 비독성 및 낮은 증기압 특성을 가진다. 이러한 특징적인 장점으로 신축성 전자 소자의 전극 물질로서 최근 많은 각광을 받고 있다. 특히, 탄성체와 혼합된 복합 소재로 연구되면서 다양한 공정 적용 가능성이 제시되고 있다. 최근 다양한 연구를 통해 액체 금속이 갖고 있는 한계점들이 해결되고 있으며, 지속적인 연구 개발을 통해 웨어러블 디바이스, 소프트 로보틱스 등 다양한 분야로의 확장적인 적용이 가능할 것으로 기대한다.

참/고/문/헌

[1] E. H. Ko, H. Y. Kim, S. M. Lee, T. W. Kim, and H. K. Kim, *Sci. Rep.*, 7, 46739 (2017).

[2] J. A. Fan, W. H. Yeo, Y. Su, Y. Hattori, W. Lee, S. Y. Jung, Y. Zhang, Z. Liu, H. Cheng, L. Falgout, M. Bajema, T. Coleman, D. Gregoire, R. J. Larsen, Y. Huang, and J. A. Rogers, *Nat. Commun.*, 5, 3266 (2014).

[3] Y. Kim, J. Zhu, B. Yeom, M. D. Prima, X. Su, J. G. Kim, S. J. Yoo, C. Uher, and N. A. Kotov, *Nature*, 500, 59 (2013).

[4] P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, *Adv. Mater.*, 24, 3326 (2012).

[5] Z. Yu, X. Niu, Z. Liu, and Q. Pei, *Adv. Mater.*, 23, 3989 (2011).

[6] N. Kazem, T. Hellebrekers, and C. Majidi, *Adv. Mater.*, 29, 1605985 (2017).

[7] J. H. So, J. Thelen, A. Qusba, G. J. Hayes, G. Lazzi, and M. D. Dickey, *Adv. Funct. Mater.*, 19, 3632 (2009).

[8] C. Ladd, J. H. So, J. Muth, and M. D. Dickey, *Adv. Mater.*, 25, 5081 (2013).

[9] J. W. Boley, E. L. White, and R. K. Kramer, *Adv. Mater.*, 27, 2355 (2015).

[10] Y. Lin, C. Cooper, M. Wang, J. J. Adams, J. Genzer, and M. D. Dickey, *Small*, 11, 6397 (2015).

[11] L. Tang, S. Cheng, L. Zhang, H. Mi, L. Mou, S. Yang, Z. Huang, X. Shi, and X. Jiang, *iScience*, 4, 302 (2018).

[12] A. Fassler and C. Majidi, *Adv. Mater.*, 27, 1928 (2015).

[13] J. Wang, G. Cai, S. Li, D. Gao, J. Xiong, and P. S. Lee, *Adv. Mater.*, 30, 1706157 (2018).

[14] L. Tang, L. Mou, W. Zhang, and X. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 7138 (2019).

저/자/약/력

성명 조 예 진

학력	2011년	공주대학교 화학과 이학사
	2013년	공주대학교 화학과 이학석사
	2017년 ~ 현재	과학기술연합대학원대학교 화학소재 및 공정과 박사과정
경력	2013년 ~ 2017년	한국화학연구원 위촉연구원

성명 최 영 민

학력	1989년	연세대학교 요업공학과 공학학사
	1991년	연세대학교 요업공학과 공학석사
	2003년	한국과학기술원 재료공학과 공학박사
경력	1991년 ~ 현재	한국화학연구원 책임연구원
	2007년 ~ 2011년	한국화학연구원 연구정책실장
	2016년 ~ 2018년	한국화학연구원 화학소재연구본부장
	2013년 ~ 현재	한국재료학회 부회장

성명 정 선 호

학력	2002년	연세대학교 신소재공학과 공학학사
	2007년	연세대학교 신소재공학과 공학박사
경력	2008년 ~ 2009년	Northwestern U. 박사 후 연구원
	2009년 ~ 2014년	한국화학연구원 선임연구원
	2014년 ~ 2019년	한국화학연구원 책임연구원
	2019년 ~ 현재	경희대학교 정보전자신소재공학과 부교수