



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월31일
 (11) 등록번호 10-1862936
 (24) 등록일자 2018년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01G 11/36 (2013.01) H01G 11/46 (2013.01)
 H01G 11/70 (2013.01) H01G 11/78 (2013.01)
 H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류
 H01G 11/36 (2013.01)
 H01G 11/46 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0142268
 (22) 출원일자 2016년10월28일
 심사청구일자 2016년10월28일
 (65) 공개번호 10-2018-0046731
 (43) 공개일자 2018년05월09일

(56) 선행기술조사문헌
 KR101561961 B1*
 KR101582768 B1*
 D. Kim, et al., 'Fabrication of a Stretchable Solid-State Micro-Supercapacitor Array,' ACS NANO, 7(9), 2013, 7975-7982 (Online: 2013.08.16.)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 고려대학교 산학협력단
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자
 하정숙
 서울특별시 강남구 언주로30길 21, A동 1302호
 윤준영
 서울특별시 동대문구 무학로47길 28, 205호

(74) 대리인
 정은열

전체 청구항 수 : 총 6 항

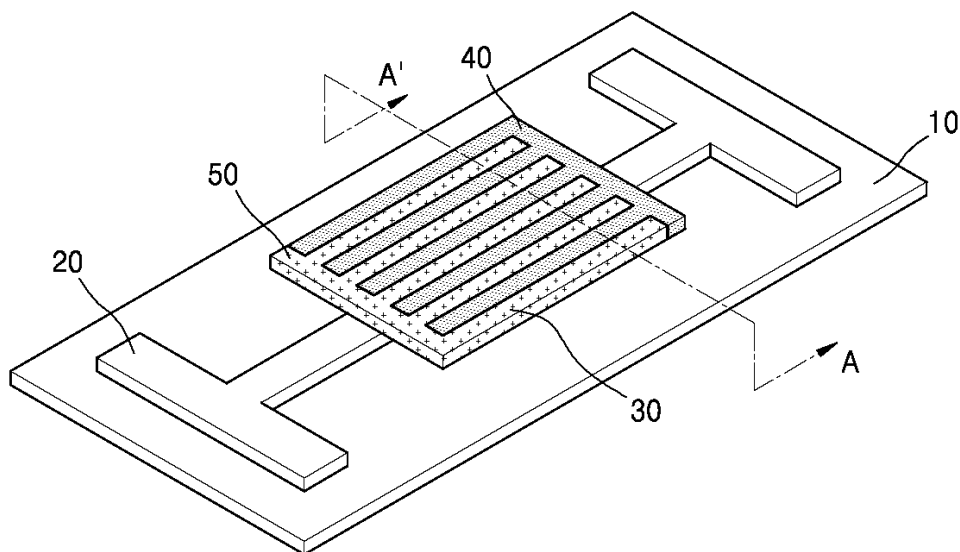
심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 마이크로 슈퍼커패시터, 마이크로 슈퍼커패시터 어레이, 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 마이크로 슈퍼커패시터, 마이크로 슈퍼커패시터 어레이, 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터는 유연 기판(10), 유연 기판(10) 상(on)에 형성된 금속 집전체(20), 금속 집전체(20) 상에, 카르복실기로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브에 제1 산화금속이 흡착되어 형성된 제1 전극(30); 및 금속 집전체(20) 상에, 카르복실기로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브에 제1 산화금속과 다른 제2 산화금속이 흡착되어 형성된 제2 전극(40)을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/70 (2013.01)

H01G 11/78 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013016165

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공)중견연구자지원_도약연구

연구과제명 Power dressing을 위한 슈퍼커패시터가 내장된 3차원 스트레처블 소자 공정 기술

기여율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

접을 수 있는 집적기판;

상기 집적기판의 상면에 배열되는 적어도 2개 이상의 마이크로 슈퍼커패시터; 및

적어도 2개 이상의 상기 마이크로 슈퍼커패시터를 전기적으로 연결하는 액체금속;

을 포함하고,

상기 마이크로 슈퍼커패시터는,

유연 기판;

상기 유연 기판 상에 형성된 금속 집전체;

상기 금속 집전체 상에, 카르복실기로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브에 제1 산화금속이 흡착되어 형성된 제1 전극; 및

상기 금속 집전체 상에, 카르복실기로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브에 상기 제1 산화금속과 다른 제2 산화금속이 흡착되어 형성된 제2 전극;

을 포함하며,

상기 집적기판은 2개 이상의 상기 마이크로 슈퍼커패시터의 금속 집전체에 대응되는 비아 홀을 구비하고,

상기 액체금속은 상기 비아 홀을 통과하여, 상기 금속 집전체를 관통하는 마이크로 슈퍼커패시터 어레이.

청구항 6

삭제

청구항 7

청구항 5에 있어서,

외부로 노출된 상기 액체금속을 피복하는 방지재;

를 더 포함하는 마이크로 슈퍼커패시터 어레이.

청구항 8

유연 기판 상에 금속을 증착하여 집전체를 형성하는 단계;
 상기 집전체 상에 산처리하여 카르복실기로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브를 코팅하는 단계;
 상기 다중벽 탄소나노튜브 상의 일측에, V_2O_5 합성 용액을 지그재그 형태로 합성하여 제1 전극을 형성하는 단계;
 및
 상기 다중벽 탄소나노튜브 상의 타측에, MnO_2 합성 용액을 지그재그 형태로 합성하여 제2 전극을 형성하여, 마이크로 슈퍼커패시터를 제조하는 단계;
 를 포함하고,
 접을 수 있는 집적기판의 하면에 액체금속을 패터닝하는 단계;
 상기 집적기판의 상면에 적어도 2개 이상의 상기 마이크로 슈퍼커패시터를 배열하는 단계;
 상기 마이크로 슈퍼커패시터 각각의 금속 집전체에서부터 상기 집적기판을 관통하여 비아 홀을 형성하는 단계;
 및
 패터닝된 상기 액체금속과 연결되도록, 상기 비아 홀에 액체금속을 주입하는 단계;
 를 더 포함하는 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

청구항 8에 있어서,
 패터닝된 상기 액체금속에 봉지재를 피복하는 단계;
 를 더 포함하는 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 제조방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,
 폴리카보네이트(PC)가 용해된 $LiClO_4$ 에 PMMA를 주입하여 형성된 유기 전해질을, 상기 집적기판에 배열된 상기 마이크로 슈퍼커패시터의 제1 전극, 및 제2 전극 상에 증착하는 단계;
 를 더 포함하는 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,
 상기 유기 전해질이 상기 제1 전극 및 제2 전극에 증착되어 형성된 유기 전해질층에, 봉지재를 피복하는 단계;
 를 더 포함하는 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 마이크로 슈퍼커패시터, 마이크로 슈퍼커패시터 어레이, 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 비대칭 마이크로 슈퍼커패시터, 접을 수 있는 방수 마이크로 슈퍼커패시터 어레이, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 친환경 전기자동차, 노트북, 컴퓨터 등 다양한 전자 기기의 발달로 인해 보다 고성능을 가지는 에너지 저장 장치에 대한 개발의 필요성이 대두 되고 급성장을 보이고 있는 추세이다. 현재 에너지 저장 장치에 대표적으로 적용되고 있는 것은 이차전지와 슈퍼커패시터이다.

[0004] 이중, 슈퍼커패시터는 에너지를 저장한 후, 높은 전류를 순간적으로 빠르게 방출하기 때문에 높은 출력밀도를 가지며, 전해질 이온이 전극 표면에 흡착과 탈착을 하면서 충전과 방전이 이루어지므로 급속 충/방전이 가능하다. 또한 충/방전을 여러 번 반복하여도 그 성능이 유지되는 점에서 반영구적으로 사용할 수 있다는 장점이 있다.

[0005] 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 개시된 바와 같이, 종래 슈퍼커패시터는 기본적으로 집전체, 전극물질, 전해질, 및 분리막으로 구성되고, 그 전기화학적 특성을 평가하기 위해서는 충전용량, 에너지 밀도, 출력 밀도 등을 사용한다.

[0006] 최근에는 종래 슈퍼커패시터와 배터리에 비해 몇 배나 높은 출력밀도를 제공하는 마이크로 슈퍼커패시터가 개발되었다. 마이크로 슈퍼커패시터는 이온 확산 거리가 짧기 때문에 그 출력밀도가 높는데, 더 중요한 것은 마이크로 배터리나 마이크로 에너지 하베스팅 시스템과 같은 다른 소자와의 직접적인 집적이 가능하고, 변형이 가능한 형태로 제작이 가능하며, 크기와 부피가 작으므로 마이크로 로봇이나 입을 수 있는 전자 직물 등에도 응용할 수 있다.

[0007] 그러나 종래 마이크로 슈퍼커패시터는 에너지 밀도가 상대적으로 낮은 편이다. 에너지 밀도는 전압범위 또는 용량의 향상을 통해 증가시킬 수 있다. 여기서, 전압범위는 전해질에 사용되는 용매에 의해서 결정되는데, 물 기반 전해질은 환경적으로 안정하고 다루기 쉬운 장점이 있으나, 1 V 보다 낮은 전압범위로 인하여 그 사용이 제한적이다.

[0008] 이에, 종래 마이크로 슈퍼커패시터의 문제점을 해결하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다. 나아가, 최근 입을 수 있고 휴대 가능한 전자기기에 대한 수요 증가로 인해 휘어지고 접을 수 있는 특성이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) KR 2011-0000099 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 탄소기반 물질에 서로 다른 산화금속이 합성되어 전압범위를 향상시키는 비대칭 마이크로 슈퍼커패시터를 제공하는 것이다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 측면은 다수의 비대칭 마이크로 슈퍼커패시터가 접을 수 있는 방수기판에 배열됨으로써, 입을 수 있고 휴대 가능한 전자기기에 활용될 수 있는 마이크로 슈퍼커패시터 어레이를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터는 유연 기판; 상기 유연 기판 상에 형성된 금속 집전체; 상기 금속 집전체 상에, 카르복실기로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브에 제1 산화금속이 흡착되어 형성된 제1 전극; 및 상기 금속 집전체 상에, 카르복실기로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브에 상기 제1 산화금속과 다른 제2 산화금속이 흡착되어 형성된 제2 전극;을 포함한다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터에 있어서, 상기 제1 산화금속은 MnO₂이고, 상기 제2 산화금속은

V_2O_5 이다.

- [0017] 또한, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터에 있어서, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극을 커버하는 유기 전해질층;을 더 포함한다.
- [0018] 또한, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터에 있어서, 상기 유기 전해질층을 피복하는 봉지층;을 더 포함한다.
- [0019] 한편, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이는 접을 수 있는 집적기판; 상기 집적기판의 상면에 배열되는 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 따른 적어도 2개 이상의 마이크로 슈퍼커패시터; 및 적어도 2개 이상의 상기 마이크로 슈퍼커패시터를 전기적으로 연결하는 액체금속;을 포함한다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이에 있어서, 상기 집적기판은 2개 이상의 상기 마이크로 슈퍼커패시터의 금속 집전체에 대응되는 비아 홀을 구비하고, 상기 액체금속은 상기 비아 홀을 통과하여, 상기 금속 집전체를 관통한다.
- [0021] 또한, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이에 있어서, 외부로 노출된 상기 액체금속을 피복하는 봉지재;를 더 포함한다.
- [0022] 한편, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 제조방법은 유연 기판 상에 금속을 증착하여 집전체를 형성하는 단계; 상기 집전체 상에 산처리하여 카르복실기로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브를 코팅하는 단계; 상기 다중벽 탄소나노튜브 상의 일측에, V_2O_5 합성 용액을 지그재그 형태로 합성하여 제1 전극을 형성하는 단계; 및 상기 다중벽 탄소나노튜브 상의 타측에, MnO_2 합성 용액을 지그재그 형태로 합성하여 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하여, 마이크로 슈퍼커패시터를 제조한다.
- [0023] 또한, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 제조방법에 있어서, 접을 수 있는 집적기판의 하면에 액체금속을 패터닝하는 단계; 상기 집적기판의 상면에 적어도 2개 이상의 상기 마이크로 슈퍼커패시터를 배열하는 단계; 상기 마이크로 슈퍼커패시터 각각의 금속 집전체에서부터 상기 집적기판을 관통하여 비아 홀을 형성하는 단계; 및 패터닝된 상기 액체금속과 연결되도록, 상기 비아 홀에 액체금속을 주입하는 단계;를 포함한다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 제조방법에 있어서, 패터닝된 상기 액체금속에 봉지재를 피복하는 단계;를 더 포함한다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 제조방법에 있어서, 폴리카보네이트(PC)가 용해된 $LiClO_4$ 에 PMMA를 주입하여 형성된 유기 전해질을, 상기 집적기판에 배열된 상기 마이크로 슈퍼커패시터의 제1 전극, 및 제2 전극 상에 증착하는 단계;를 더 포함한다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 제조방법에 있어서, 상기 유기 전해질이 상기 제1 전극 및 제2 전극에 증착되어 형성된 유기 전해질층에, 봉지재를 피복하는 단계;를 더 포함한다.
- [0028] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.
- [0030] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따르면, 다중벽 탄소나노튜브에 제1 산화금속을 흡착하여 제1 전극을 형성하고, 다중벽 탄소나노튜브에 제1 산화금속과 다른 제2 산화금속을 흡착하여 제2 전극을 형성함으로써, 탄소기반 물질에 의해 비표면적이 넓고, 전도성이 낮으며, 기계적 안정성이 우수하다.
- [0034] 나이가, 양극과 음극이 서로 다른 비대칭이고, 유기물 기반 전해질을 사용하므로, 전압범위가 향상되어 에너지 밀도가 증가한다.
- [0036] 또한, 미네랄 종이 위에서 액체금속이 패터닝되어, 다수의 마이크로 슈퍼커패시터가 집적된 슈퍼커패시터 어레이를 구성할 수 있고, LCD 또는 LED 등과 같은 전자소자와 함께 집적되어 물 속에서 안정적으로 구동 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 마이크로 슈퍼커패시터를 도시한 사시도이다.
- 도 2는 도 1에 도시된 A-A' 라인에 따른 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이를 도시한 사시도이다.
- 도 4는 도 3에 도시된 B-B' 라인에 따른 단면도이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 제조과정을 도시한 공정도이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 집적기판의 접합에 따른 안정성을 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 접합에 따른 안정성을 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이와 집적된 LED 구동 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [0041] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.
- [0043] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 마이크로 슈퍼커패시터를 도시한 사시도이고, 도 2는 도 1에 도시된 A-A' 라인에 따른 단면도이다.
- [0044] 도 1 내지 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터는 유연 기판(10), 유연 기판(10) 상(on)에 형성된 금속 집전체(20), 금속 집전체(20) 상에, 카르복실기로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브에 제1 산화금속이 흡착되어 형성된 제1 전극(30); 및 금속 집전체(20) 상에, 카르복실기로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브에 제1 산화금속과 다른 제2 산화금속이 흡착되어 형성된 제2 전극(40)을 포함한다.
- [0046] 최근에는 고성능 에너지 저장 장치인 슈퍼커패시터 보다 몇 배나 높은 출력밀도를 가지는 마이크로 슈퍼커패시터가 개발되었다. 마이크로 슈퍼커패시터는 이온 확산 거리가 짧기 때문에 그 출력밀도가 높는데, 다른 소자와의 직접적인 접착이 가능하고, 크기와 부피가 작으므로 마이크로 로봇이나 입을 수 있는 전자 식물 등에도 응용할 수 있다. 그러나 종래 마이크로 슈퍼커패시터는 에너지 밀도가 상대적으로 낮다. 또한, 최근 입을 수 있고 휴대 가능한 전자기기에 대한 수요 증가로 인해 요구되는 휘어지고 접을 수 있는 특성을 충족할 수도 없다. 이에 종래 마이크로 슈퍼커패시터에 대한 문제점을 해결하기 위해서 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터가 안출되었다.
- [0048] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터는 유연 기판(10), 금속 집전체(20), 제1 전극(30), 및 제2 전극(40)을 포함한다.
- [0049] 여기서, 유연 기판(10)은 휘어짐이나 늘임 가능한 기판으로서, PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트), PS(폴리스티렌), PI(폴리이미드), PVC(폴리염화비닐), PVP(poly vinyl pyrrolidone), PE(폴리에틸렌), PES(polyether sulfone) 등의 투명한 유기물 기판, 또는 PDMS(폴리디메틸실록세인), Ecoflex(에코플렉스), PDMS와 Ecoflex의 유연한 고분자 혼합물 등을 사용할 수 있다. 다만, 유연 기판(10)이 반드시 상술한 소재의 기판에 한정되는 것은 아니고, 기판으로 제조될 때에 휘어지거나 늘어나는 성질을 가지는한 공지의 모든 소재로 이루어질 수 있다. 이러한 유연 기판(10)의 일면에는 금속 집전체(20)가 형성된다.
- [0051] 금속 집전체(20)는 유연 기판(10) 상에 금속으로 형성된다. 이때, 금속은 금(Au)일 수 있고, 금을 포토리소그래피 공정을 통해 유연 기판(10) 상에 증착하여 금속 집전체(20)를 형성할 수 있다. 다만, 여기서의 금속이 반드시 금에 한정되는 것은 아니고, 전도성을 가지는 모든 금속을 포함할 수 있다. 금속 집전체(20) 상에는 제1 전극(30), 및 제2 전극(40)이 형성된다.
- [0053] 여기서, 제1 전극(30)과 제2 전극(40)(양극과 음극)은 모두 금속 집전체(20)의 일면에 배치되어, 서로 마주보도록 배치된다. 또한, 제1 전극(30) 및 제2 전극(40)은 탄소기반 물질과 산화금속의 혼합물로 이루어진다. 이때, 탄소기반 물질은 카르복실기로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브이고, 산화금속은 RuO₂, MnO₂, SnO₂ 또는 V₂O₅일 수

있다.

- [0054] 구체적으로, 제1 전극(30)은 다중벽 탄소나노튜브와 제1 산화금속의 혼합물로, 제2 전극(40)은 다중벽 탄소나노튜브와 제2 산화금속의 혼합물로 이루어지는데, 금속 집전체(20) 상에 다중벽 탄소나노튜브를 스프레이 코팅법으로 증착하여 탄소나노튜브층을 형성한 후에, 제1 전극(30)은 탄소나노튜브층 일부분에 제1 산화금속을 합성하여, 제2 전극(40)은 그 탄소나노튜브층의 다른 부분에 제2 산화금속을 합성하여 형성된다.
- [0055] 이때, 제1 산화금속과 제2 산화금속은 서로 다른 산화금속이다. 예를 들어, 제1 산화금속은 MnO_2 이고, 제2 산화금속은 V_2O_5 일 수 있다. 이렇게 양극과 음극이 서로 다르게 사용됨에 따라서 에너지 밀도가 향상된다. 에너지 밀도는 전압범위와 용량에 비례하는데, 양극과 음극이 서로 다른 본 발명에 따른 비대칭 마이크로 슈퍼커패시터의 경우에 전압범위가 향상되어 높은 출력밀도의 손실 없이 에너지 밀도를 증가시킬 수 있다.
- [0056] 산화금속의 intrinsic semiconducting nature는 비대칭 슈퍼커패시터의 출력밀도 감소를 야기하여 단독으로 사용하기 어렵지만, 다중벽 탄소나노튜브의 탄소기반 물질과 함께 사용되어, 넓은 비표면적, 낮은 전도성, 및 기계적 안정성을 보장할 수 있다.
- [0058] 한편, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터는 유기 전해질층(50)을 더 포함할 수 있다. 투명한 겔 상태의 전해질층으로서, 예를 들어 폴리카보네이트(PC)가 용해된 $LiClO_4$ 에 PMMA를 주입하고, 핫 플레이트(hot plate)에서 교반한 후, 이를 상온에서 식혀서 제조할 수 있다. 이러한 유기 전해질층(50)은 제1 전극(30) 및 제2 전극(40)을 커버하는데, 겔 상태의 유기 전해질층(50)은 액체 전해질을 사용할 때 염려되는 누설 위험이 없고, 나아가 비대칭 슈퍼커패시터에 사용되어 1 V 이상의 전압범위를 제공함으로써 에너지 밀도 향상에 기여할 수 있다. 한편, 유기 전해질층(50) 위에는 봉지층(60)이 배치될 수 있다.
- [0060] 여기서, 봉지층(60)은 유기 전해질층(50)을 피복하는 층이다. 따라서, 유기 전해질층(50)의 하부에 배치되는 제1 전극(30) 및 제2 전극(40)도 봉지층(60)에 의해 커버되므로, 대기 중의 산소와 수분으로부터 유기 전해질층(50)과 제1 및 제2 전극(40)을 보호한다. 여기서, 봉지층(60)은 유연성이 있는 Ecoflex 등을 도포하여 형성할 수 있는데, 이때 그 소재가 반드시 Ecoflex에 한정되어야 하는 것은 아니다.
- [0062] 이하에서는 본 발명에 따른 다수의 마이크로 슈퍼커패시터가 일정하게 배열된 마이크로 슈퍼커패시터 어레이에 관해 설명한다.
- [0063] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이를 도시한 사시도이고, 도 4는 도 3에 도시된 B-B' 라인에 따른 단면도이다.
- [0064] 도 3 내지 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이는 집적기판(100), 적어도 2개 이상의 마이크로 슈퍼커패시터(200), 및 액체금속(300)을 포함한다.
- [0065] 여기서, 집적기판(100)은 접을 수 있는 기판으로서, 미네랄 종이를 사용할 수 있다. 이러한 집적기판(100)의 상면에는 적어도 2개 이상의 마이크로 슈퍼커패시터(200)가 배열된다.
- [0067] 마이크로 슈퍼커패시터(200)는 상술한 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터인바, 마이크로 슈퍼커패시터(200) 자체에 관해서는 구체적인 설명은 생략한다. 이때, 2 개 이상의 마이크로 슈퍼커패시터(200)는 액체금속(300)에 의해 전기적으로 연결된다.
- [0069] 액체금속(300)은 전도성뿐만 아니라, 휘어지거나 늘어지는 성질을 가지므로, 접히고 늘어나는 집적기판(100) 상의 마이크로 슈퍼커패시터(200)를 전기적으로 연결하기에 바람직하다. 이때, 액체금속(300)은 갈린스탄(galinstan)일 수 있다. 다만, 액체금속(300)이 반드시 갈린스탄에 한정되는 것은 아니고, 상온에서 액체 상태를 유지하는 공지의 금속을 모두 포함한다.
- [0070] 이러한 액체금속(300)은 집적기판(100)의 하면에서 일정한 패턴을 형성하고, 집적기판(100) 및 마이크로 슈퍼커패시터(200)의 금속 집전체(20)를 관통하여, 서로 다른 마이크로 슈퍼커패시터(200)를 전기적으로 연결한다. 구체적으로, 집적기판(100)에 2개 이상의 마이크로 슈퍼커패시터(200)의 금속 집전체(20)에 대응하는 비아 홀(via hole)이 형성되고, 상기 액체금속(300)이 그 비아 홀(via hole)을 통과하여, 대응되는 마이크로 슈퍼커패시터(200)의 금속 집전체(20)를 관통함으로써 연결될 수 있다.
- [0071] 이때, 마이크로 슈퍼커패시터(200)의 금속 집전체(20)를 관통하여 외부로 노출된 액체금속(300)은 은 페이스트(silver paste)를 이용해 금속 집전체(20)와 연결되고, 그 부분은 봉지재(400)에 의해 피복된다. 또한, 집적기판(100)의 하면에 패턴닝되어 외부로 노출된 액체금속(300)도 봉지재(400)에 의해 피복되어, 대기 중의 산소와

수분으로부터 보호된다. 이때, 봉지재(400)는 예를 들어, Ecoflex 등을 사용할 수 있다.

- [0073] 이렇게 형성된 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이에 따르면, 집적기판(100)으로 사용되는 미네랄 종이 접을 수 있고 방수 기능이 있으며, 액체금속(300)이 늘어나므로, 입을 수 있고 휴대 가능한 전자장치의 에너지 저장 장치로서 사용할 수 있고, LCD 또는 LED 등과 같은 전자소자와 함께 집적 가능하며, 물속에서도 안정적으로 구동될 수 있다.
- [0075] 이하에서는 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터의 제조방법에 대해 설명한다.
- [0076] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 제조과정을 도시한 공정도이다.
- [0077] 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 제조방법은 집전체를 형성하는 단계, 다중벽 탄소나노튜브를 코팅하는 단계, 제1 전극을 형성하는 단계, 및 제2 전극을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0079] 상기 단계는 마이크로 슈퍼커패시터를 제조하는 것으로서, 포토리소그래피 공정을 이용하여 유연 기판 상에 금속(예를 들어, 금)을 증착함으로써, 금속 집전체를 증착한다.
- [0080] 이후, 금속 집전체 위에 산처리하여 카르복실기로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브를 스프레이코팅한다. 다음으로 전기화학 증착을 위해서 V_2O_5 합성 용액을 준비한다. 0.05 M $VOSO_4$ (pH 1.8, H_2SO_4 용액으로 적정)의 합성 용액을 55 °C로 만들어 합성을 진행한다. 0.555 ~ 1.155 V의 전압범위에서 Scan rate 20 mV/s로 5회 합성하여 다중벽 탄소나노튜브에 V_2O_5 를 지그재그 형태로 합성하여 제1 전극을 형성한다. 합성이 끝나면 탈이온수로 세척하고 200 °C의 오븐에서 12 시간 동안 어닐링한다.
- [0081] 다음은, MnO_2 합성 용액을 준비한다. 2 mM $MnSO_4$ 와 0.1 M Na_2SO_4 의 혼합 용액에서 합성을 진행하고, 0.4 ~ 1.3 V의 전압범위에서 Scan rate 20 mV/s로 5회 합성하여 다중벽 탄소나노튜브에 MnO_2 를 지그재그 형태로 합성하여 제2 전극을 형성한다. 합성이 완료되면, 탈이온수로 세척한 뒤에 공기 중에서 건조한다.
- [0082] 이러한 과정을 거쳐 마이크로 슈퍼커패시터가 제조되면, 집적기판에 적어도 2개 이상의 상기 마이크로 슈퍼커패시터를 배열하여 마이크로 슈퍼커패시터 어레이를 형성한다.
- [0084] 우선, 접을 수 있는 집적기판의 하면에 액체금속(예를 들어 갈린스탄)을 패터닝하는데, 구체적으로, 집적기판이 미네랄 종이 위에 가이드 라인을 잉크젯 프린터에서 인쇄한다. 그 후에 갈린스탄과 마이크로 슈퍼커패시터의 연결을 위한 직경 2 mm 정도의 구멍을 천공하고, 가이드 라인을 따라 두께 5 μm 의 매직 테이프 (3M company 제조)를 접착시킨다. 그 다음 매직 테이프 위에 갈린스탄을 도포함으로써, 패터닝된 갈린스탄을 얻을 수 있다. 이때, 갈린스탄 위에 Ecoflex를 도포하여 300 rpm으로 30초간 스펀코팅하고, 100 °C 핫플레이트에서 3 분간 큐어링(curing)하여 봉지재에 피복된 갈린스탄 패턴을 형성할 수 있다.
- [0085] 갈린스탄 패턴이 형성되면, 집적기판에 적어도 2개 이상의 상기 마이크로 슈퍼커패시터를 배열한다. 그 후에 마이크로 슈퍼커패시터 각각의 금속 집전체에서부터 집적기판을 관통하는 비아 홀을 형성하고, 그 비아 홀에 액체금속, 예를 들어 갈린스탄을 주입함으로써, 집적기판 하면의 갈린스탄 패턴과 전기적으로 연결시킨다. 이때, 은 페이스트(silver paste)를 이용해 마이크로 슈퍼커패시터의 금속 집전체를 관통하여 외부로 노출된 갈린스탄을 금속 집전체와 연결시키고, 그 부분은 예를 들어 Ecoflex 기반의 봉지재로 피복한다.
- [0087] 한편, 유기 전해질층을 마이크로 슈퍼커패시터의 제1 및 제2 전극에 증착해야 하는데, 20 ml의 폴리카보네이트(PC)에 2.13 g의 $LiClO_4$ 를 첨가하고 교반한 후에, $LiClO_4$ 가 완전 용해되면, 2.0 g의 PMMA를 주입하여 넣고, 100 °C의 핫플레이트 위에서 교반하여 투명한 젤 형태의 유기 전해질을 생성한다. 이렇게 생성된 유기 전해질을 상온에서 식힌 후에 마이크로 슈퍼커패시터의 제1 및 제2 전극에 증착하고, 그 위에 봉지재를 피복하여 마이크로 슈퍼커패시터 어레이를 제조할 수 있다.
- [0089] 이하에서는 상기 방법으로 제조된 마이크로 슈퍼커패시터의 효과를 실험을 통해 설명한다.
- [0090] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 집적기판의 접힘에 따른 안정성을 나타내는 그래프이고, 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 접힘에 따른 안정성을 나타내는 그래프이며, 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이와 집적된 LED 구동 사진이다.
- [0091] 도 6에서는 본 발명에 따른 평판형 집적기판을 10여 차례 접은 후의 전기적 안정성을 실험하였다(도 6의 (A) 및 (B)). 그 결과, 전압에 비례하여 전류가 증가하고, 저항에는 변화가 없으므로, 집적기판이 접힘에 대해 매우 우

수한 안정성을 보이는 것을 확인하였다.

[0092] 도 7에서는 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이의 접힘에 대한 안정성을 확인하기 위해 접힘 테스트를 실행하였다. 마이크로 슈퍼커패시터 어레이를 3 회 접고, 전압과 전류와의 관계, 전압범위 등을 측정 한 결과, 접힘 횟수가 1, 2, 3으로 증가하여도 전기화학적 특성의 안정적 유지가 가능함을 확인하였다. 뿐만 아니라, 2000 번의 반복되는 접힘 테스트 후에도 물리적으로 안정적인 특성을 보였으며, 2000 번의 반복 접힘 테스트 후에도 초기용량의 손실이 없음을 확인했다.

[0093] 도 8은 본 발명에 따른 마이크로 슈퍼커패시터 어레이에 LED 소자를 집적하고, 물속에서도 작동하는지를 확인하였다. 이에 의해, 다른 소자와의 집적이 용이하고, 방수 기능이 있음을 알 수 있었다.

[0095] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

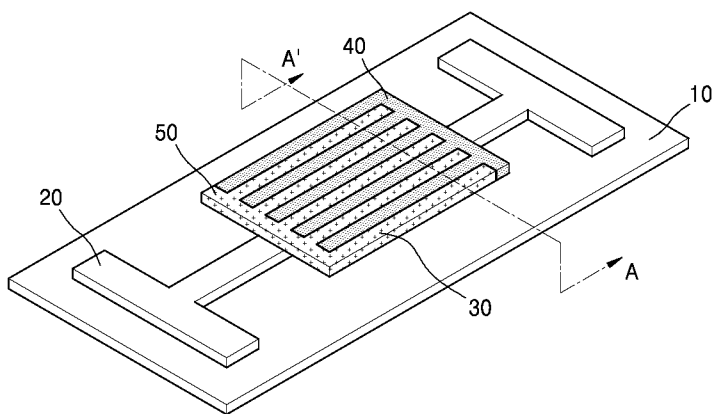
[0097] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

부호의 설명

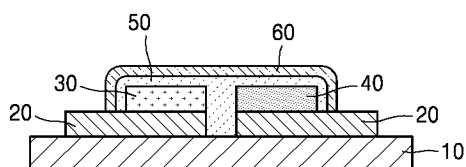
- | | | |
|--------|------------------|------------|
| [0099] | 10: 유연 기판 | 20: 금속 집전체 |
| | 30: 제1 전극 | 40: 제2 전극 |
| | 50: 유기 전해질층 | 60: 봉지층 |
| | 100: 집적기판 | 110: 비아 홀 |
| | 200: 마이크로 슈퍼커패시터 | 300: 액체금속 |
| | 400: 봉지재 | |

도면

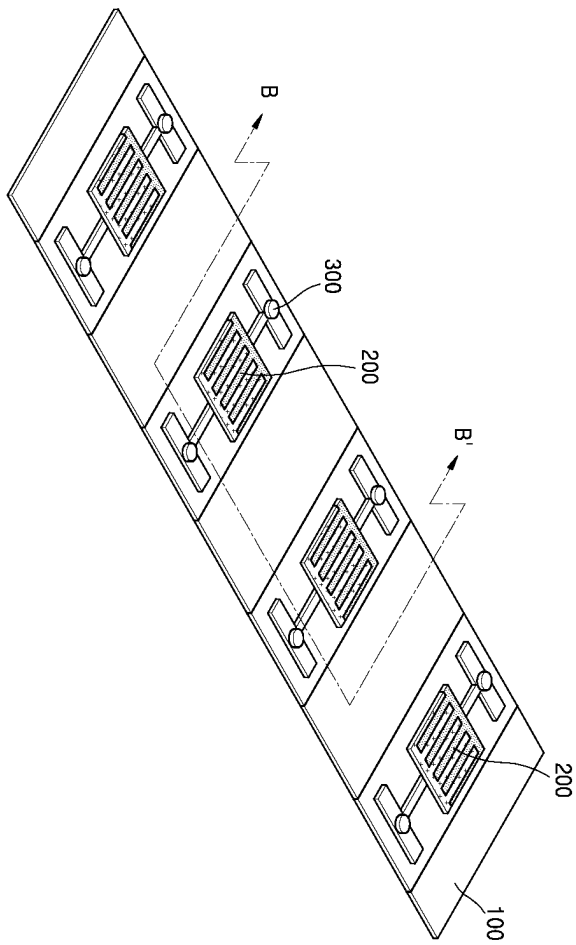
도면1



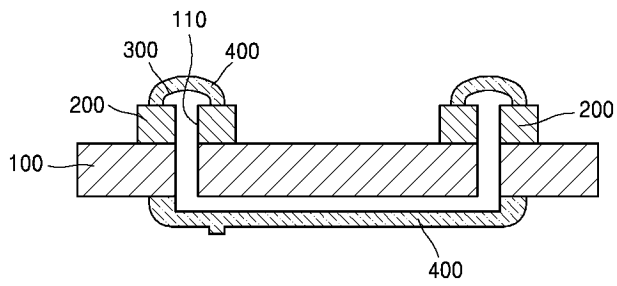
도면2



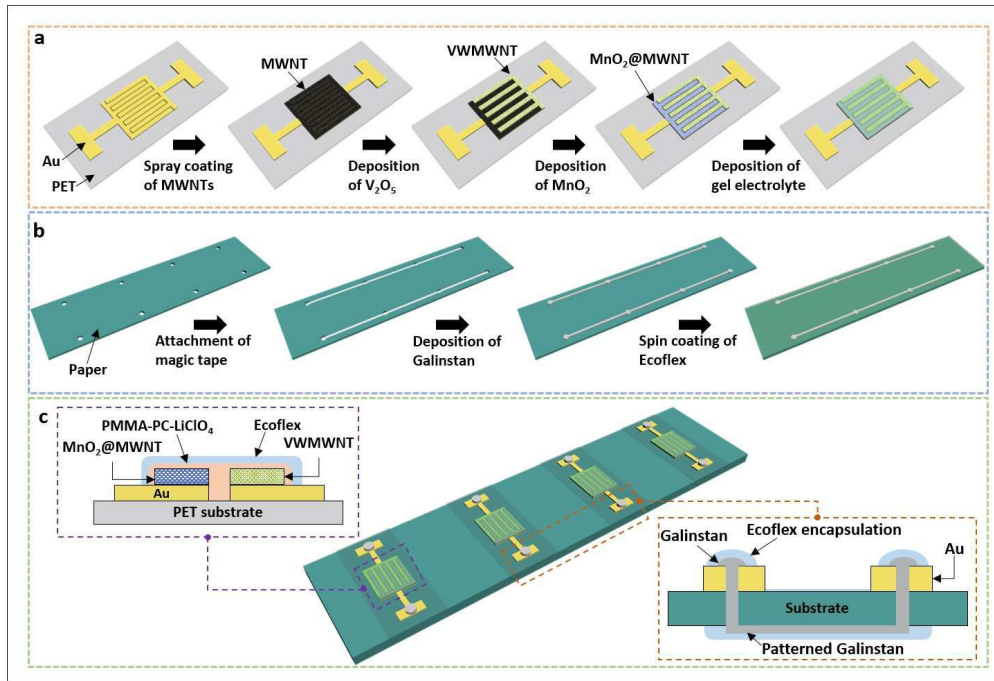
도면3



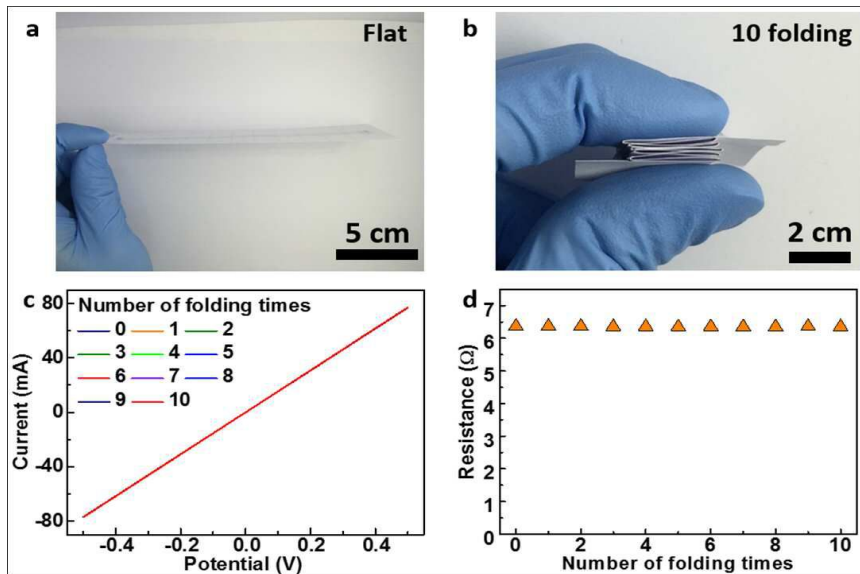
도면4



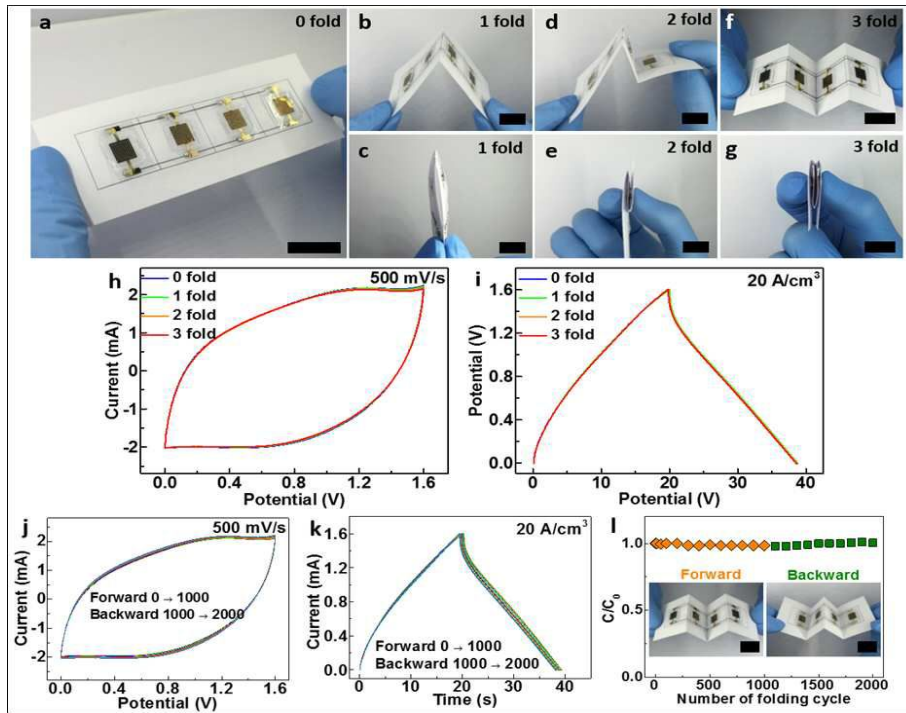
도면5



도면6



도면7



도면8

