

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-B.2009.33.10.773

카본나노튜브 스트레인 센서 제작 기술

장원석[†] · 송선아^{*} · 김재현^{*} · 한창수^{*}

(2009년 7월 28일 접수, 2009년 9월 21일 수정, 2009년 9월 23일 심사완료)

Fabrication of Carbon Nanotube Strain Sensors

Won-Seok Chang, Sun-Ah Song, Jae-Hyun Kim and Chang-Soo Han

Key Words: Carbon Nanotube(탄소나노튜브), Strain Sensor(스트레인 센서), Polymer Film(폴리머 필름), Spray(스프레이)

Abstract

In this study, the strain sensing characteristics of single-wall carbon nanotubes(SWCNTs) networks were investigated to develop a film sensor for strain sensing. The SWCNTs film are formed on flexible substrates of poly(ethylene terephthalate) (PET) using spray process. In this manner we could control the transparency and obtain excellent uniformity of the networked SWCNT film. The carbon nanotube film is isotropic due to randomly oriented bundles of SWCNTs. Using experimental results it is shown that there is a nearly linear change in resistance across the film when it is subjected to tensile stress. The results presented in this study indicate the potential of such films for high sensitive transparent strain sensors on macro scale.

1. 서 론

탄소나노튜브는 초기 발견된 이후로 탄소나노튜브가 갖는 뛰어난 기계적, 전기적 특성 때문에 많은 연구자들의 관심을 받았다. 특히 나노기술의 발전과 함께 매우 다양한 응용분야의 연구가 발표되었으며, 나노센서, 나노구동체 등의 응용뿐만 아니라 최근에는 나노 기전시스템으로의 연구가 진행되었다. 탄소나노튜브에 관한 실험적 연구에서 기계적 변형이 가해질 때 전도도가 변화되는 특성이 관찰되었고 이러한 특성은 고감도 기전센서로서의 응용 가능성을 보여주었다.

그러나 대부분의 관련 연구들^(1,2)은 한 가닥의 개별적인 탄소나노튜브에 기계적 하중이 가해질 때 전기적 특성 변화를 관찰하거나 라만신호를 관찰하여 탄소나노튜브의 밴드 갭(Band gap) 변화를 관찰 하였다. 최근의 연구⁽³⁾에서 단일벽 탄소나노튜브 필름을 vacuum filtration 방법으로 필름을 제작하여 스트레인 센서의 가능성을 보인바 있다. 본 연구에서는 고감도 스트레인 센서를 제작하기 위하여 정제된 단일벽 탄소나노튜브를 스프레이 도포 방법으로 필름을 제작하고 그 성능을 평가 하였다. 스프레이로 제작된 탄소나노튜브 필름은 대면적으로 제작이 가능하며 필름의 투명도와 전기저항 조절이 용이한 장점이 있어 다양한 기판에 센서제작이 가능하여 향후 스트레인 센서의 대량생산에 적용이 가능한 장점이 있다. 또한 최근의 센서가 RFID 등과 결합한 무선센서화 되고 있고, 필름에 인쇄하는 방식으로 제작되고 있어 본 기술에서 적용한 나노튜브 용액을 이용한 필름형 센서는 향후 유연기판, 인쇄방식의 센서 제작 기술 등의 비

[이 논문은 2009년도 마이크로/나노공학부문 춘계학술대회 (2009. 5. 28.-29., 서울대 호암교수회관) 발표논문임]

[†] 한국기계연구원, 나노융합기계연구본부
E-mail: paul@kimm.re.kr
TEL: (042)868-7134 FAX: (042)868-7123

^{*} 한국기계연구원, 나노융합기계연구본부

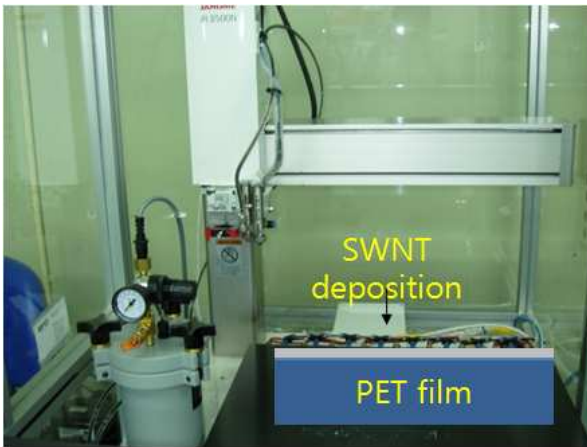


Fig. 1 Spray coating system for SWCNT film deposition

반도체 방식의 제작공정과 결합하여 보다 많은 과급효과를 기대할 수 있는 방식이다.

2. 스트레인 센서

2.1 단일벽 탄소나노튜브 필름 제작

단일벽 탄소나노튜브는 아크 방전법으로 합성되었으며 스프레이 도포를 위한 잉크 제작을 위하여 원심분리, 산처리, 막 필터링 등의 방법을 통하여 정제하였다. 정제공정을 거친 후 1 wt%의 SDS(dosium dodecyl sulfate)를 이용하여 분산하고, 여러 차례의 초음파 분산을 수행하였다. 이렇게 만들어진 탄소나노튜브 용액을 이용하여 Fig. 1과 같은 스프레이 시스템을 이용하여 PET 필름 위에 20회 반복 분사 방식으로 도포되었다. 이 방식으로 제작된 탄소나노튜브 필름의 두께는 100 nm이며 PET와 탄소나노튜브의 접착성을 좋게 하기 위하여 0.5 mm PET 필름에 200 nm 두께의 접착층이 도포된 것을 사용하였다. 접착층의 활성을 높여 접착력을 향상 시키기 위하여 할로젠 히터로 110 °C로 5분간 열처리 하였다. 필름에 스트레인이 인가될 때 저항을 측정하기 위하여 필름의 양끝에 백금 전극을 도포하였다. 탄소나노튜브 필름의 구성이 방향성이 없는 그물망을 형성하는지 관찰하기 위하여 Fig. 2와 같이 FE-SEM으로 측정하여 도시하였다.

2.2 기계적 전기적 특성평가

제작된 탄소나노튜브 필름의 전기적 기계적 특성을 평가하기 위하여 마이크로 하중 테스트기

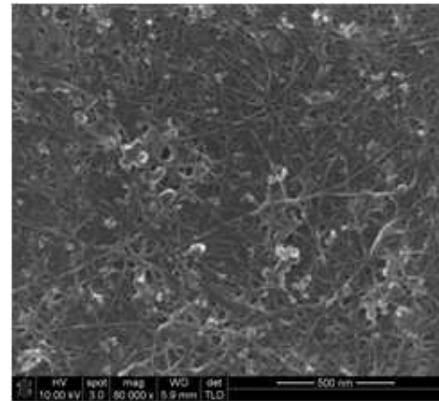


Fig. 2 SEM image of sprayed SWCNT film

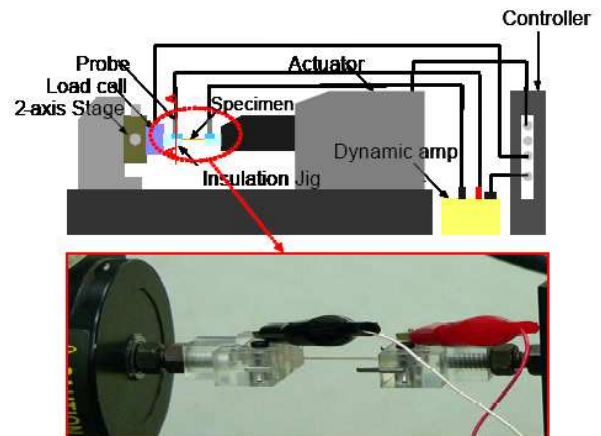


Fig. 3 Experimental setup for micro tensile test and measurement of electromechanical properties of SWCNT film

(Tyron 250, MTS Co.)를 사용 하였다. 시편은 그립퍼로 고정하고 250N의 동일한 하중이 인가되었다. 하중이 인가될 때 저항의 변화를 측정하기 위하여 정전류가 인가되었으며, 전압의 변화를 측정하여 저항값의 변화를 계산하였다. 실험은 상온의 습도 35% 환경에서 이루어졌다. 사용된 실험장치도는 Fig. 3과 같다.

3. 결과 및 고찰

전술한 바와 같이 제작된 스트레인 센서시편의 성능을 마이크로 인장-피로 하중기를 사용하여 측정 하였다. PET/SWCNT 시편에 하중이 인가될 때 저항을 측정하기 위하여 그립퍼(gripper)와 백금 전극의

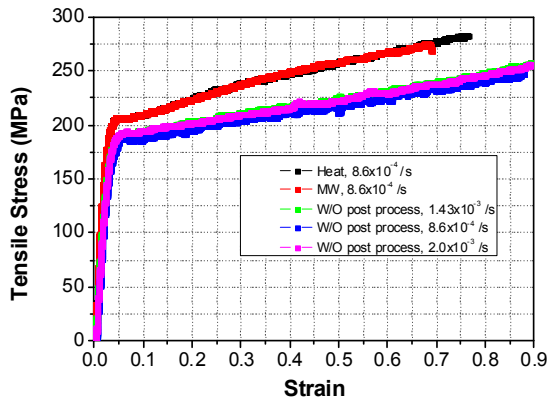


Fig. 4 Stress-strain curves of SWCNT/PET specimen w/ and w/o post process

접촉저항 문제를 피하기 위하여 전압이 일정한 값이 나오도록 조정하였으며, 하중이 증가되고 이 전압의 변화 값이 안정화가 될 때까지 시간을 두면서 실험을 진행하였다. 시편에 가해진 변형률과 인장응력의 측정된 결과를 Fig. 4에 도시하였다.

인장응력에 따른 시편의 특성을 평가하기 위하여 변형률의 변화, 열처리 전후의 특성을 평가 비교하였다. 시편에 인가되는 하중은 고정하고 변형률을 8.6×10^{-4} , 1.43×10^{-3} , 그리고 2.0×10^{-3} /s 로 변화시켜 측정하였을 때, 변형률의 변화에 대하여 인장-변형률의 특성은 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이를 바탕으로 변형률을 8.6×10^{-4} /s 로 고정하고 열처리 전후의 결과를 비교하였을 때 인장강도의 탄성력이 30%이상 증가되는 것이 관찰되었다. 이것은 PET 폴리머의 열처리에 의한 경화현상과 탄소나노튜브 필름의 폴리머 시편과의 결합력 증가, 또한 탄소나노튜브 필름에서 나노튜브간의 결합력 증가에 기인하는 것으로 보여진다. 하중이 인가될 때 0.01 mA의 전류를 인가하면서 시편의 기전특성을 측정하기 위하여 그리퍼 사이의 전압변화를 동시에 측정하였다. 저항의 변화율은 $R_N = (R - R_0) / R_0$ 의 수식을 사용하여 측정하였다. 변형률에 따른 저항의 변화를 열처리 전후에 대한 시편에 대해 실험을 수행하고 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에서 변형률에 따른 저항값 변화율의 기울기가 만들어진 PET/SWCNT시편의 스트레인 변화에 따른 센서특성을 나타낸다. 스트레

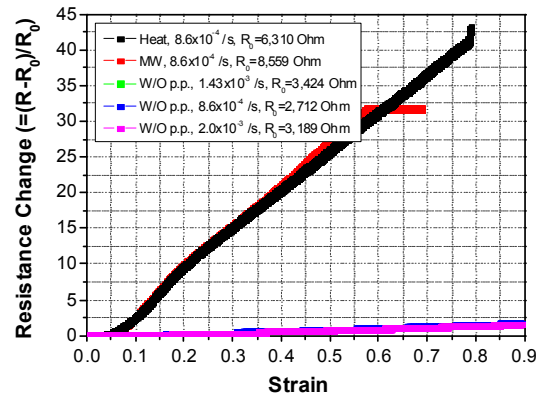


Fig. 5 Change of electrical resistance of SWCNT/PET specimen w/ and w/o post processes as a function of strain in the specimen

인 게이지의 성능특성을 나타내는 gage factor를 기울기로부터 계산하였을 때 열처리 전의 gage factor는 1.3으로 일반적인 스트레인 게이지의 성능특성치를 주었으나 열처리 후 5.8로 상승하여 300% 이상의 성능이 향상된 것을 보여주고 있다.

이것은 기존의 vacuum filtration 방법을 사용하여 제작된 약 10um 두께의 탄소나노튜브 필름의 경우보다 매우 우수한 성능 특성을 보고 있으며, 스프레이를 사용하여 두께 조절이 용이하여 1 um 이하의 균일한 필름의 성형으로 고감도의 투명 스트레인 센서를 제작할 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 또한 이러한 방법으로 최근 이슈가 되고 있는 다 방향성의 고저항 스트레인 게이지 제작이 가능함을 보여주고 있다. 또한 기존의 스트레인 게이지는 스트레인 0.5%이하의 작은 스트레인에 맞춰져 있어 본 실험에서 같은 탄성영역 이상의 실험에서 측정은 불가능한 부분이다. 탄소나노 튜브 스트레인 센서는 고무, 폴리머와 같은 매우 큰 스트레인을 갖는 시편의 측정과 파단이후의 측정할 수 있는 시편의 측정시 기존의 스트레인센서와 확실한 차별성을 보여 줄 수 있다.

스프레이 횟수의 변화에 따른 시편 거동과 저항변화를 측정하기 위하여 스프레이 도포를 10회 한 시편과 40회 한 시편을 준비하고 반복실험을 수행하였다. 스프레이의 도포회수에 따른 면저항 측정 결과는 10회

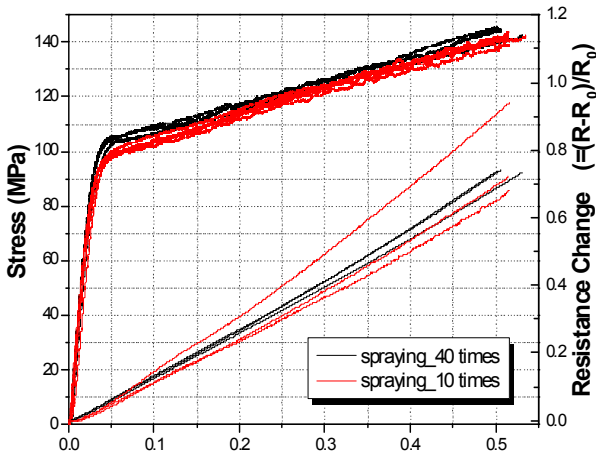


Fig. 6 Stress-strain curve and change of electrical resistance of SWCNT/PET specimen for varying spray time

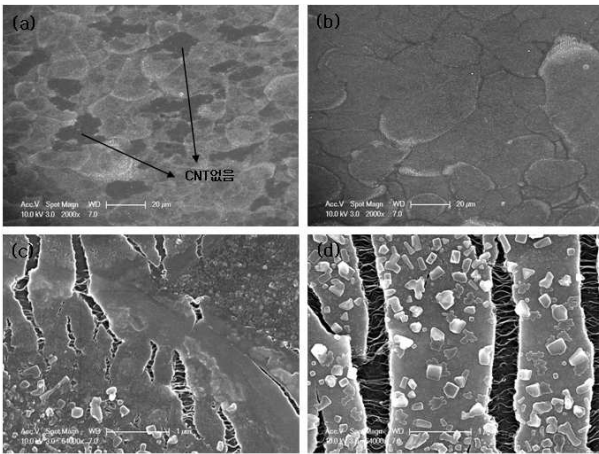


Fig. 7 SEM images of SWCNT/PET specimen of spraying time 10((a), (c)) and 40((b), (d)), before((a), (b)) and after((c), (d)) fracture

시 400Ω/□, 20회시 200Ω/□, 40회시 100Ω/□의 값에서 10%이내의 값을 나타내었다. 이렇게 제작된 시편을 이용하여 기계적 전기적 특성을 측정한 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 스프레이의 횟수가 증가할수록 시편의 응력 레벨이 조금 증가하는 거동을 보인다. 스프레이의 횟수가 증가될수록 탄소나노튜브 필름의 전자를 통과시키는 경로가 많아져 필름의 저항은 낮아지나 저항의 변화율은 큰 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 각각의 시편을 Fig. 7에서와 같이 파단 전후로 SEM 사진을 찍어 관찰하였다.

스프레이 횟수에 따른 미소구조는 10회 스프레이

의 경우, 탄소나노튜브가 증착되지 않은 빈 공간이 있음을 알 수 있고 횟수가 증가할수록 탄소나노튜브가 촘촘히 채워져 있음을 알 수 있다. 인장 시험 후 미소구조의 변화는 일부는 그물망의 네트워크 구조를 유지하고 있으며, 파단 부에서는 모재의 파단이 일어나도 탄소나노튜브는 끊어지지 않고 연결되어 있는 형태를 보였다. 이러한 구조적 특징 때문에 폴리머 시편이 파단이 일어나도 전기 저항은 안정적 변화를 보이는 것으로 판단된다. 이러한 특성을 이용하면 탄성범위 이상의 변형을 측정할 수 있는 탄소나노튜브 필름 센서로 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소나노튜브의 기전특성을 이용하여 폴리머 필름 위에 탄소나노튜브 스프레이 증착법을 이용하여 스트레인 센서를 제작하였다. 열처리 공정을 통하여 시편과 탄소나노튜브의 접착력을 증가시켜 시편의 변화에 따른 기전특성이 향상 되는 것을 보여주었다. 이를 통하여 시편에 직접 인쇄방식으로 부착 가능한 스트레인 센서 제작가능성을 보였다. 이는 향후 탄소나노튜브 필름의 도포 두께를 조절함으로써 센서의 저항을 조절함으로써 저전력 소모의 스트레인 센서 제작이 가능하고 또한 빠른 시간에 대량생산이 가능한 제작기술의 가능성을 보였다. 향후 보다 다각적인 노력을 통하여 다 방향성, 고저항, 고민감도의 스트레인 센서 연구 개발이 가능할 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 나노메카트로닉스 기술개발사업단의 연구비 지원(M102KN010001-02K1401-00723)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

(1) Zhao, Q., Wood, J. R. and Wagner, H. D., 2001,

- "Stress Fields around Defects and Fibers in a Polymer Using Carbon Nanotubes as Sensors," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 78, pp. 1748~1750.
- (2) Hadjiev, V. G., Lliev, M. N., Arepalli, S., Nikolaev, P. and Files, B. S., 2001, "Raman Scattering Test of Single Wall Carbon Nanotube Composites," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 78, pp. 3193~3195.
- (3) Dharap, P., Li, Z. L., Nagarajaiah, S. and Barrera, E. V., 2004, "Nanotube Film Based on Single Wall Carbon Nanotubes for Strain Sensing," *Nanotechnology* Vol. 15, pp. 379~ 382.