유연성/신축성 전극의 제조 및 특성

이기쁨·나창운[†]

전북대학교 고분자·나노공학과

접수일(2012년 10월 23일), 수정일(2012년 11월 5일), 게재확정일(2012년 11월 9일)

Preparation and Property of Flexible/Stretchable Electrodes

Gi-Bbeum Lee and Changwoon Nah[†]

Department of Polymer-Nano Science and Technology, Chonbuk National University, Jeonju, 561-756, Korea

(Received October 23, 2012, Revised November 5, 2012, Accepted November 9, 2012)

요약 : 최근 주목을 받고 있는 유연성/신축성 전극소재는 유연디스플레이, 센서, 유전탄성고분자 액추에이터 및 제너레이터, 스마트 수술도구 등과 같은 다양한 분야에서 활용이 가능하다. 유연성/신축성 전극소재는 다양한 형태의 기계적인 변형을 받게 되는데 이때 기계적인 변형에 맞춰 함께 변형될 뿐만 아니라 신축되어야 한다. 따라서 기계적 변형에서도 전극으로써 기능을 유지해야 하기 때문에 대단히 어려운 연구분야라 할 수 있다. 본 총설에서는 최근까지 연구된 유연성/신축성 전극소재의 제조와 특성을 소개하고자 한다.

ABSTRACT : Flexible/stretchable electronics have recently focused, since their applications extend to emerging flexible displays, sensors, dielectric elastomer actuator and generators, and smart surgical tools. Flexible/stretchable electrodes should be synchronized with employing mechanical deformations of either flexing or stretching modes. Thus, the research area is one of the tough subjects, since the electrodes should keep their basic functions of electrodes under various mode of mechanical deformations. In this review, we discuss the recent development in the preparation and properties of such flexible/stretchable electrodes.

Keywords : flexible, stretchable, electrode, vapor deposition, polymer composites, wrinkle structure

I. 서 론

오늘날 전자기기들의 기능이 보다 진보하면서 유연성을 지닌 전자기기에 관한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 유연전자기기는 유연디스플레이, 스마트 수술도구, 스마트 의류, 유전탄성고분자 액추에이터 및 제너레이터 (Dielectric elastomer actuator (DEA) and generator (DEG)), 사람의 몸 상태를 체크하고 자동으로 그에 따른 처방이 이루어지는 착용형 치료 센서 시스템 등 다양한 분야에 활용이 가능하다.¹⁻⁶ 유연전자기기에 사용되는 회로들은 응용 분야에 따라 다양한 형태와 크기의 기계적인 변형을 받게 된다. 예를 들어 유연디스플레이 경우는 10-30%, DEA의 경우는 100% 이상의 변형이 가해진다.⁷ 이때 회로에 사용되는 전극이 기계적인 변형에 따라 함께 변형 될 수 있어야 기기의 전기전달에 문제가 발생하지 않고 기기가 잘 작동할 수 있게 된다. 따라서 이러한 유연전자기기의 기계적인 파손 및 전기적 손상을 막기 위해서는 유연성/신

축성 전극에 관한 연구가 필수적이다.

유연성/신축성 전극은 낮은 크리프(creep) 특성, 마모저항성, 박리저항성, 낮은 가격, 쉬운 공정방법 등 다양한 조건이 요구되지만 가장 중요한 2가지 요구조건은 금속과 같은 높은 전기 전도성과 다양한 형태와 크기의 변형에서도 견딜 수 있는 높은 유연성 및 신축성이다. 일반적으로 많이 사용되는 금속 전극은 높은 전기 전도성을 가지고 있지만 유연성 및 신축성이 매우 낮다. 반면 고분자나 탄성체와 같이 유연한 기질의 경우에는 높은 유연성을 가지고 있으나 전기 전도성이 매우 낮다. 따라서 높은 유연성을 갖는 기질과 높은 전기 전도성을 갖는 금속을 병용하여 유연전극을 제작하는 다양한 방법들이 시도되어 왔다. 그 중에 한가지 방법은 유연한 기질 표면에 금속을 증착 시키는 것으로 PDMS, 실리콘 고무, 아크릴 고무와 같은 유연기질 표면에 Au, Ag, Pt, Pd 등과 같은 금속을 증기상태로 증착하거나 금속성 이온 주입을 통하여 유연전극을 제작하고있다.⁸⁻¹⁰ 그러나 이렇게 제작된 전극들은 굽힘변형 하에서는 안정적인 전기적 성질을 보이나 10% 이상의 인장변형 하에서는 금속 층이 유연기질에서 박리되어 전기 전도성이 저하되는 문제점이 있으며, 금속증착 기술을 사용하기

[†]Corresponding Author. E-mail: cnah@jbnu.ac.kr

때문에 공정비가 비싸다는 단점이 있다.^{11,12} 또 다른 방법으로 전기 전도성이 높은 금속이나 카본블랙, CNT, 그래파이트(graphite) 등을 연질 재료들과 혼합하여 전도성 복합체를 이용하면 금속 층과 유연기질 사이의 박리문제를 해결할 수 있다.¹³⁻¹⁸ 이러한 유연전극은 100% 이상의 인장변형에서도 안정적인 전기적 성질을 보였다. 그러나 금속 필름을 사용했을 때보다 전기 전도성이 비교적 낮은 단점이 있다. 최근 많은 연구가 진행되고 있는 유연성/신축성 전극 제작방법은 유연기질을 예비변형 시킨 후 그 표면에 얇은 금속 필름이나 리본, CNT 등을 접합시킨 후 가해진 예비변형을 제거하였을 때 표면에 생성되는 금속 패턴이나 주름 구조를 이용하는 방법이다. 이렇게 제작된 전극은 주름 구조에 의해 높은 변형 하에서도 안정적인 전기적 성질을 나타내며 반복적인 변형 하에서도 전기 전도성이 저하되지 않는다.^{7,19-27} S 형태나 Z 형태의 금속 패턴을 이용하였을 경우, 약 60%의 인장변형까지 전기 전도성의 저하 없이 사용이 가능하며, 주름 구조를 이용하였을 경우, 최대 300% 인장변형까지 안정적인 전기적 성질을 나타낸다.^{26,28,29} 이외에도 유연기질 표면에 CNT를 수직방향으로 성장시켜 CNT forest 구조를 형성하도록 하는 방법,^{30,31} 신축성을 가지고 있는 직물에 CNT를 코팅시키는 방법,³² 전기 전도성이 매우 뛰어난 그래핀 페이퍼(graphene paper)를 이용하는 방법³³ 등이 있다. 본 특집에서는 유연전자기에 사용되는 유연전극을 소개하고 최근까지 연구된 다양한 유연전극 제작방법에 대해 논의하고자 한다.

II. 금속 코팅된 유연기질을 이용한 유연성/신축성 전극

전도성이 높은 유연전극을 제작하기 위해 가장 많이 사용하는 방법은 유연성 및 신축성이 우수한 유연기질의 표면에 전도성이 높은 금속이나 전도성 물질들을 증착하는 것이다.⁸⁻¹² 보통 PDMS, 실리콘 고무, 아크릴 고무와 같은 유연기질 표면

에 Au, Ag, Pt, Pd 등과 같은 금속물질들을 증기증착하여 제작하며 높은 전기 전도성이 나타난다. 그러나 금속 층과 유연기질의 접착성이 좋지 않아 1-2%의 작은 변형에서도 금속 층이 박리되어 전기적 성질이 저하되는 문제점이 나타난다. Graz와 Akogwu 연구그룹은 Cr과 Ti를 접착 증진제로 이용하거나 산소 플라즈마를 통해 PDMS 표면을 개질하여 금속 층의 박리문제를 개선하였으나 유연전극의 회복력이 저하되는 문제점을 보고하였다.^{8,10} 금속의 증기증착을 이용하는 방법은 금속 층의 박리뿐만 아니라 공정비용이 비싸다는 단점도 가지고 있다. 증기증착의 문제점들을 보완하기 위해 증기증착 대신 무전해 도금(Electroless deposition, ELD)이나 금속성 이온주입이 사용된다. 무전해 도금은 전기를 사용하지 않고 화학반응을 통해 금속을 도금하는 방법으로 전기가 통하지 않는 고분자나 탄성체 등에 금속을 도금할 때 사용하는 방법이다. Lau 연구그룹은 무전해 도금을 이용하여 아크릴 고무 위에 Ag를 코팅하여 전극을 제작하였다(Figure 1).¹¹

EDL을 통하여 Ag 금속 입자들이 아크릴 고무 표면에 일정한 두께로 코팅되었으며, 10% 인장변형까지 안정적인 전기 전도성을 보였다. 금속성 이온 주입은 유연기질에 금속 이온을 주입시키는 방법으로 금속 층과 기질 사이에 금속-고분자 복합체가 형성되어 금속 층의 박리 문제가 개선되었다.^{9,10} 그러나 이 경우, 절연 고분자 기질의 charging과 탄화가 발생하는 문제가 나타났다. 이 문제를 개선하기 위해 Supersonic Cluster Beam Implantation(SCBI)이 사용되었다(Figure 2).⁶

SCBI는 supersonic expansion을 통해 공기역학적으로 가속된 중성 금속 클러스터를 유연기질에 주입하는 방법으로 열가소성 고분자를 기질로 하는 회로를 제조할 때 효과적이다.³⁴ 또한 재료의 가열 없이 실온에서 공정이 진행되며 절연 고분자 기질의 charging이나 탄화가 발생하지 않는다. 유연기질에 금속을 코팅하는 방법으로 전기방사를 이용할 수도 있다.³⁵ 전기방사는 고분자용액을 모세관 팁이 달린 주사기에 담아

Figure 1. Flexible/stretchable electrodes based on electroless deposition (ELD).¹¹

Figure 2. Process of supersonic cluster beam implantation (SCBI).⁶

Figure 3. (a) Process of Cu nanofibers: Step 1: Electrospinning of precursor (CuAc₂/PVA), Step 2: Fabrication of CuO nanofibers, Step 3: Preparation of Cu nanofibers by deoxidization., (b) SEM image of Cu nanofibers.³⁵

(+) 전하나 (-) 전하를 가하고 집적판(collector)에 반대 전하를 가하여 형성된 전기장에 의해 섬유를 제조하는 방법으로 나노 섬유를 제조할 수 있는 가장 유용한 방법이다. 또한 전기방사는 고분자뿐만 아니라 산화물, 탄소, 금속 등 공정상 방사하기 어려운 다른 여러 물질도 고분자용액에 혼합 방사함으로써 손쉽게 섬유 웹 형태의 제조가 가능하며 매우 적은 양의 고분자용액으로도 방사가 가능하다는 장점을 가지고 있다.³⁶⁻⁴⁰ Wu 그룹은 구리를 전기 방사하여 구리 나노섬유를 제조하고 이를 PDMS에 접합시켜 유연성 전극을 제조하였는데 이렇게 생성된 전극은 스퍼터링(sputtering)을 통하여 제작된 구리 필름 전극보다 더 높은 유연성과 신축성을 보였다(Figure 3).³⁵

단축 방향으로 10% 인장변형 시켰을 때 구리 섬유 전극의 경우는 저항 변화가 거의 없이 안정적인 전기적 성질을 보였으나 구리 필름 전극의 경우는 저항 값이 급격하게 증가하였으며 구리 나노섬유 전극보다 약 100배 정도 큰 저항 값을 나타냈다.³⁵

위와 같이 유연기질에 금속을 코팅하여 제작된 유연전극들의 경우 높은 전기 전도성을 갖지만 안정적인 전기 전도성을 유지하는 최대 인장변형이 10-20%로 낮은 단점이 있다. 또한

Figure 4. Structure and actuation behavior of unimorph actuator.¹¹

반복적인 변형이 가해졌을 때 처음 변형 후의 저항 값은 매우 높았으나 변형횟수가 증가할수록 저항 값이 감소하는 경향을 보였다.⁶ 이는 반복적인 변형이 가해지면서 금속 입자들이 연결 기질로 점점 침투하여 서로 얹히면서 채배열, 재조직되면서 변형에 영향을 받지 않는 침투망상구조를 형성하기 때문이다. 최대 인장변형이 10-20%인 이 전극들은 100% 이상의 대변형이 요구되는 DEA에는 사용할 수 없지만, Figure 4와 같이 여러 장의 전극을 적층하여 제작한 유니몰프(unimorph) 액추에이터에 사용했을 때 4 kV에서 74°의 높은 밴딩변형을 보였

으며 과전압이 걸려서 절연파괴가 발생해도 self-clearing이 되어 액추에이터 거동이 지속됐다.³⁵

III. 전도성 고분자복합체 유연성/신축성 전극

고분자에 충전제를 혼합하면 첨가한 충전제의 종류에 따라 고분자의 물성이 달라진다. 이러한 혼합물을 고분자복합체라고 하는데 이를 이용하여 유연성/신축성 전극을 제작하는 연구들이 많이 이루어지고 있다. 일반적으로 유연성과 신축성이 높은 PDMS, 실리콘 고무, 아크릴 고무 등에 전도성이 높은 충전제 입자 및 전도성 고분자들을 혼합하여 전도성 고분자복합체 전극을 제작한다(Figure 5).^{13,16-18}

이때 전극들의 유연성과 전기전도성은 첨가된 충전제의 양에 의해 결정된다. 고분자의 양에 비해 전도성 충전제의 양이 너무 적으면 전도성이 낮아서 전극의 역할을 하지 못하며, 충전제의 양이 너무 많으면 충전제에 의한 보강 효과가 커져서 강도가 증가하고 유연성이 저하되는 결과가 나타난다. 때문에 전도성 고분자복합체 전극에서는 전도성 충전제의 양과 고분자의 양을 잘 조절 할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 전도성 충전제의 함량에 따라 전도도가 급격히 증가는 임계점(percolation threshold)을 아는 것이 중요하다. 임계점이 낮을수록 적은 양의 충전제로도 높은 전기 전도성을 나타낼 수 있으며 이를 위해서는 충전제의 분산성이 높아야 한다. 전도성 충전제 입자들이 서로 연결되어 있을 때 전하가 이동하는 통로(conducting pathway)가 만들어지며 그로 인해 높은 전기 전도성을 나타내게 된다. 그러나 충전제의 분산성이 낮을 경우, 충전제 입자들이 서로 연결되기 위해서 요구되는 충전제의 양이 증가하므로 고분자복합체의 강도가 증가하여 유연성이 저하된다. 따라서 적은 양의 충전제로 높은 전도성을 갖는 고분자복합체를 얻기 위해서는 충전제의 분산성이 좋아야 한다. 전도성 고분자복합체의 충전제로 카본블랙,^{41,42} 카본 섬유,⁴³

그래파이트,^{44,45} CNT⁴⁶⁻⁴⁹ 등이 사용된다. 그러나 카본블랙과 카본 섬유의 경우는 전도성이 낮기 때문에 보통 전도성이 뛰어난 MWNT, SWNT, 그래파이트를 많이 사용한다. CNT는 높은 유연성과 강성, 높은 종횡비(aspect ratio)를 가지고 있기 때문에 크랙이 발생하여도 CNT 입자들이 서로 연결되어 conducting pathway가 유지되기 때문에 대변형에서도 전도성이 저하되지 않는 장점을 가지고 있다.^{43,49,50} 또한 CNT의 percolation threshold는 카본블랙보다 낮기 때문에 적은 양으로도 높은 전도성을 나타낼 수 있다. 그래파이트는 얻기 쉽고 상대적으로 가격이 낮기 때문에 고분자복합체에서 충전제로 많이 사용되었다.^{44,45,51-53} 그래파이트는 그래핀 시트들이 여러 층으로 적층되어 있는 구조로 층들끼리는 비교적 힘이 약한 반대

Figure 6. Electric conductivity change under repeated tensile strain of electrode based on SWNT-filled silicone rubber composite.¹⁶

Figure 5. (a) Electrode based on SWNT-reinforced fluoroelastomer composite,¹³ (b) Electrode based on composite of urethane elastomer and PEDOT,¹⁷ (c) Electrode based on SWNT-reinforced silicone rubber composite.¹⁸

르발스 힘에 의해 서로 포개져 있는 형태이기 때문에 층간 박리가 쉽게 일어난다. 이런 성질에 의해 그래이트는 고분자 매트릭스 내에서 높은 분산성을 갖게 되어 적은 양의 충전제로도 높은 전기 전도성을 나타낼 수 있다. Kujawski 등은 그래파이트를 microwave irradiation을 통해 박리시킨 후 PDMS와 혼합하여 전도성 고분자복합체 전극을 제작하였는데 이때 그래파이트의 percolation threshold가 3 wt%로 매우 낮게 나왔으며 반복적인 변형 하에서 안정적인 전기 전도성을 나타냈다.¹⁶ 처음 변형이 일어났을 때 충전제 입자들 사이의 접촉이 끊어지게 되어 전도성이 떨어지지만 반복적인 하중이 주어지면서 충전제 입자들이 채배열을 통해 서로 연결되면서 conducting pathway를 만들기 때문에 안정적인 전기 전도성을 나타내는 것이다. 대부분의 전도성 고분자복합체를 이용한 유연전극들은 모두 이러한 거동을 보인다(Figure 6).

IV. 주름 구조를 이용한 유연성/신축성 전극

고무(탄성체), 고분자, 젤, 생체 조직과 같은 연질 재료들은 유연성 및 신축성이 높기 때문에 기계적인 힘, 온도, 습도, 자기장과 같은 외부자극에 의해 대변형이 가해져도 쉽게 건널 수 있다.^{54,64} 연질 재료에 변형이 가해지면 낮은 탄성 모듈러스

와 외부자극에 대한 민감성 때문에 재료 표면 불안정이 유도되어 재료가 휘어진다. 이러한 거동은 재료의 성능 및 응용에 제한을 줄 수 있으나 패턴 조질,^{65,67} 기능성 표면 제작,^{68,70} 유연 전자기기 디자인⁷¹⁻⁷³ 등에 매우 유용하게 사용된다. 연질 재료들의 형태학적 표면 불안정성은 Figure 7과 같이 주름(wrinkling), 접힘(folding), 구김(creasing) 세가지 타입으로 나타난다.

주름은 평평한 표면 위에 주기적이거나 비주기적인 표면 기복이 나타나는 것으로 보통 얇은 연질 재료들이 휘어지면서 발생한다. 연질 기질 위에 단단한 필름을 고정시키고 압축력을 가해주면 주름이 생성되는데 이때 필름과 기질의 탄성 모듈러스, Poisson's ratio(포아송 비), 필름의 두께 등에 따라 다양한 패턴으로 주름이 생성된다(Figure 8).⁶⁴ 최근 이런 주름을 이용한 유연전극 제작이 많이 연구되고 있다(Figure 9).

주름 구조를 이용한 유연전극은 유연기질의 예비변형에 의

Figure 7. Three types of surface instability: wrinkling, folding, and creasing.⁶⁴

Figure 8. Various patterns of wrinkles.⁶⁴

Figure 9. (a) Wrinkle electrode based on PDMS and Cu,²⁶ (b) Wrinkle electrode based on PDMS and SWNT,²⁷ and (c) Wrinkle electrode based on PDMS and Ag.⁷

해 생성된다. 유연기질을 단축방향으로 예비변형 시킨 후 그 표면에 금속이나 전도성 충전제를 코팅시키고 가해진 예비변형을 제거하면 유연기질이 처음 상태로 회복되면서 표면에 주름 구조가 생성된다. 생성되는 주름의 형태는 예비변형에 따라 달라지는데 예비변형의 크기가 증가할수록 생성된 주름의 진폭은 증가하며 파장은 감소한다. 연질 기질 표면에 금속을 코팅시킨 유연전극의 경우 주름이 없을 때 안정적인 전기적 성질을 나타내는 최대 변형은 10-20%이지만 주름이 있을 때에는 100% 이상의 변형에서도 높은 전기 전도도를 나타낸다. Wang 그룹은 연질 재료 표면에 ployelectrolyte nanopaltform을 만들고 예비변형 시킨 후 무전해 도금(ELD)을 사용하여 구리를 코팅하였다.²⁶ 그 후 가해진 예비변형을 제거하여 주름을 갖는 유연 전극을 제작하였다(Figure 9a). 이렇게 제작된 전극은 300% 이상의 변형에서도 1.5×10^5 S/cm의 높은 전기 전도도를 나타냈다. 주름 구조 유연전극 제작에서 연질 재료 표면에 전도성을 갖는 전도성 충전제를 코팅시키는 방법도 많이 사용되고 있다. Yu 그룹은 PDMS를 예비변형 시킨 후 표면을 UV를 이용하여 개질 시킨 후 전도성 충전제인 SWNT를 코팅하여 주름 구조 유연전극을 제작하였다(Figure 9b).²⁷ UV는 PDMS 표면을 소수성에서 친수성으로 변화시키므로 PDMS와 SWNT 사이에 강한 화학적 결합이 일어나면서 연질 기질과 전극 사이의 접합성이 개선되었다. 전북대학교 본 연구그룹도 상호침투 고분자 망상구조(interpenetrating polymer network, IPN)를 이용한 주름 구조 유연전극에 관한 연구를 진행하였다. 연질 재료인 아크릴 고무를 실리콘 고무 용액에 팽윤시키면 실리콘 고무가 아크릴 고무 속에 침투하여 IPN 구조가 형성된다. 이 고무 시트를 건조시킨 후 예비변형을 가해진 상태에서 SWNT 용액을 고무 시트 표면에 분사시킨다. 실리콘을 열가교시킨 후 가해진 예비변형을 제거해주면 표면에 주름이 생성된다(Figure 10, 11).

유연 기질인 아크릴 고무와 전도성 물질인 SWNT 사이에 놓여진 실리콘 고무는 아크릴 고무와 SWNT가 잘 접합될 수 있도록 해주는 접착증진제 역할을 하여 유연 기질과 전도성 물질 층의 박리가 일어나지 않도록 해준다. 이렇게 제작된 유연전극은 최대 140% 인장변형까지 안정적인 전기 전도성을 나타냈으며 그때 전기 전도도는 1.6×10^2 S/cm로 비교적 높은 전도성을 나타냈다. 연질기질의 주름 구조를 이용하는 또 다른 방법으로 유연기질의 주름을 이용하여 전극 물질을 패터닝시켜 유연전극을 제작하는 방법이 있다.^{7,19,28,74-79} 이때 연질기질의 주름 구조에 따라서 S형, Z형 등 다양한 형태의 전극 패터닝이 생성되며 패터닝 형태에 따라 성능이 달라진다. 연세대학교 현동춘 연구팀은 PS가 코팅된 PDMS 기질에 기계적 변형이나 열 변형을 통해 주름 구조를 만들고 생성된 주름 사이에 PEG-DA/Ag 전구체 혼합물을 넣고 UV 조사하였다.⁷ UV를 통해서 Ag의 금속전구체가 환원되고 겔화(gelation)가 일어나면서 주름 구조 형태로 패터닝 된 PEG/Ag 전극이 생성되며 이

Figure 10. Wrinkle formation based on IPN network.

Figure 11. Wrinkle electrode based on IPN network of acrylate(host) and silicone rubber(guest) filled with SWNT.

전극을 새로운 연질 재료에 부착시키면 유연전극이 만들어진 다(그림 9(c)). 이 때 등방형 주름 구조로 패터닝 된 전극보다 지그재그 주름 구조로 패터닝 된 전극이 더 높은 변형까지 안정적인 전기적 성질을 나타냈으며 지그재그로 패터닝 된 전극을 새로운 연질기질 표면에 재배열하였을 때 40%의 이축 인장변형까지 안정적인 전기적 성질을 나타냈다.

V. CNT forest를 이용한 유연성/신축성 전극

CNT는 높은 전기 전도성, 높은 유연성과 강성 및 높은 종횡 비(aspect ratio)를 가지고 있기 때문에 전도성 충전제로 많이 사용되고 있으며 유연전극 제작에도 많이 사용된다. CNT를 이용한 유연전극 제작은 유연성이 높은 탄소고분자들을 CNT와 혼합한 전도성 나노복합체를 이용하거나 유연기질 표면에 CNT를 코팅하는 방법이 주로 연구되어 왔다. Shin, Kozinda 두 연구 그룹은 CNT forest를 이용하여 유연전극을 제작하는 새로운 방법을 이용하였다.^{30,31} CNT forest는 CNT를 수직방향

으로 성장시켜 만든 3D 구조 CNT를 말하며 이 CNT forest를 유연기질 위에 결합하면 유연전극이 만들어 진다. Shin 연구 그룹은 CNT forest/Polyurethane(PU) 복합체를 제작하여 유연 전극으로 사용하였다.³⁰ 실리콘 wafer 위에 화학증기증착 (Chemical Vapor Deposition, CVD)을 이용하여 CNT를 성장시켜 CNT forest를 만들고 CNT forest 위에 PU 용액을 첨가한 후 용매를 증발시킨다. 그 후 실리콘 wafer를 제거해주면 CNT forest/PU 복합체가 형성된다(Figure 12a). 이렇게 제작된 전극은 CNT forest와 PU의 구조가 Figure 13과 같이 아코디언과 같은 구조를 나타내며 유연성을 갖게 되는 것이다. 이 전극은 10-20%의 인장변형에서 안정적인 전기적 성질을 나타냈으며 반복적인 밴딩 및 트위스팅 변형에서도 안정적인 전기적 성질을 보였다. 이때 전기 전도도는 50-100 S/cm로 어느 정도 높은 전도성을 나타냈다. Kozinda 연구그룹은 조금 다른 형태의 CNT forest를 이용하였다.³¹ CVD를 이용하여 CNT forest를 만들고 이를 유연기질 위에 결합하여 유연전극을 제작하였는데 이 경우에는 CNT forest에 수직방향으로 압력을 가해 Figure 12b와 같이 휘어진 형태의 CNT forest를 제작하였다. 이렇게 제작된 유연전극은 밴딩이 매우 잘 이루어지며 반복적인 밴딩 변형 하에서도 안정적인 전기적 성질이 유지되었다.

VI. 결론 및 제언

지금까지 살펴본 유연성/신축성 전극의 가장 중요한 요구조건 2가지는 높은 전기 전도성과 높은 유연성 및 신축성을 갖는 것이다. 이 두 가지 조건을 만족시키기 위해서 주로 전기 전도성이 높은 금속 및 전도성 충전체들과 높은 유연성을 갖는

연질 재료들을 함께 이용하여 유연전극을 제작하는 연구가 많이 진행되었다. 연질 재료로는 PDMS, 실리콘 고무, 아크릴 고무들이 주로 사용되었으며, 전도성 물질로는 Au, Ag, Cu과 전도성이 높은 CNT 충전체가 많이 사용되었다. 본 특집에서는 유연성/신축성 전극을 제작하는 방법에 따라 금속코팅 된 연질기질을 이용하는 방법, 전도성 고분자복합체를 이용하는 방법, 연질기질의 주름 구조를 이용하는 방법, CNT forest를 이용하는 방법들에 대해 논의하였다. 금속코팅 된 연질기질을 이용하여 제작된 유연 전극의 경우, 전기 전도도는 매우 높으나 안정적인 전기 전도성을 유지할 수 있는 인장변형이 10-20%로 낮게 나타나며, CNT forest를 이용하여 제작된 유연 전극의 경우, 굽힘 변형 하에서는 안정적인 전기 전도성이 유지되나 최대 인장 변형은 10-20%로 낮게 나타났다. 반면, 전도성 고분자복합체와 연질기질의 주름 구조를 이용하여 제작된 유연 전극들은 100% 이상의 인장 변형 하에서도 안정적인 전기 전도성을 보였다. 특히 연질기질의 주름 구조에 금속을 코팅하여 제작된 유연 전극들은 매우 높은 전기 전도도를 갖을 뿐만 아니라 높은 인장변형에서의 전기적 안정성도 뛰어나며, 주름 구조에 따라 다양한 패턴의 전극을 제작할 수 있기 때문에 연질기질과 금속 층의 박리 문제만 잘 해결된다면 뛰어난 성능을 갖는 유연성/신축성 전극이 제작될 수 있을 것이라 생각된다.

참 고 문 헌

1. R. H. Reuss, B. R. Chalamala, A. Moussessian, M. G. Kane, A. Kumar, D. C. Zhang, J. A. Rogers, M. Hatalis, D. Temple,

Figure 13. (a) 3D accordion structure based on CNT forest electrode, (b) Operation principle of CNT forest electrode.³⁰

- G. Moddel, B. J. Eliasson, M. J. Estes, J. Kunz, E. Handy, E. S. Harmon, D. B. Salzman, J. M. Woodall, M. A. Alam, J. Murthi, S. C. Jacobson, M. Olivier, D. Markus, P. M. Cambell, and E. Snow, "Macroelectronics: Perspectives on Technology and Applications", *Proc. IEEE*, **93**, 1239 (2005).
2. T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, "A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **101**, 9966 (2004).
3. X. Lu, Y. Xia, "Electronic materials: Buckling down for flexible electronics", *Nat. Nanotechnol.*, **1**, 163 (2006).
4. D. -H. Kim, J. -H. Ahn, W. M. Choi, H. -S. Kim, T. -H. Kim, J. Song, Y. Y. Huang, Z. Liu, C. Lu, and J. A. Rogers, "Stretchable and Foldable Silicon Integrated Circuits", *Science*, **320**, 507 (2008).
5. M. B. Schubert and J. H. Werner, "Flexible Solar Cells for Clothing", *Mater. Today*, **9**, 42 (2006).
6. G. Corbelli, C. Ghisleri, M. Marelli, P. Milani, and L. Ravagnan, "Highly Deformable Nanostructured Elastomeric Electrodes With Improving Conductivity Upon Cyclical Stretching", *Adv. Mater.*, **23**, 4504 (2011).
7. D. C. Hyun, M. Park, C. Park, Bongsoo Kim, Younan Xia, Jae Hyun Hur, Jong Min Kim, Jong Jin Park, and Unyong Jeong, "Ordered Zigzag Stripes of Polymer Gel/Metal Nanoparticle Composites for Highly Stretchable Conductive Electrodes", *Adv. Mater.*, **23**, 2946 (2011).
8. I. M. Graz, D. P. J. Cotton, and S. P. Lacour, "Extended cyclic uniaxial loading of stretchable gold thin-films on elastomeric substrates", *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 071902 (2009).
9. S. Rosset, M. Niklaus, P. Dubois, and H. R. Shea, "Metal Ion Implantation for the Fabrication of Stretchable Electrodes on Elastomers", *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 470 (2009).
10. G. Maggioni, A. Vomiero, S. Carturan, C. Scian, G. Mattei, M. Bazzan, C. d. J. Fernández, P. Mazzoldi, A. Quaranta, and G. D. Mea, "Structure and optical properties of Au-polyimide nanocomposite films prepared by ion implantation", *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5712 (2004).
11. G. -K. Lau, S. Chun-Kiat Goh, and Li-Lynn Shiau, "Dielectric elastomer unimorph using flexible electrodes of electrolessly deposited (ELD) silver", *Sensor. Actuat. A-Phys.*, **169**, 234 (2011).
12. S. P. Lacour, J. Jones, S. Wagner, T. Li, and Z. Suo, "Stretchable interconnects for elastic electronic surfaces", *Proc. IEEE*, **93**, 1459 (2005).
13. T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, and T. Someya, "A rubberlike stretchable active matrix using elastic conductors", *Science*, **321**, 1468 (2008).
14. Y. Li and H. Shimizu, "Toward a Stretchable, Elastic, and Electrically Conductive Nanocomposite: Morphology and Properties of Poly[styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene]/Multiwalled Carbon Nanotube Composites Fabricated by High-Shear Processing", *Macromolecules*, **42**, 2587 (2009).
15. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, **457**, 706 (2009).
16. M. Kujawski, J. D. Pearce, and E. Smela, "Elastomers filled with exfoliated graphite as compliant electrodes", *Carbon*, **48**, 2409 (2010).
17. T. S. Hansen, K. West, O. Hassager, and N. B. Larsen, "Highly Stretchable and Conductive Polymer Material Made from Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Polyurethane Elastomers", *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3069 (2007).
18. T. A. Kim, H. S. Kim, S. S. Lee, and M. Park, "Single-walled carbon nanotube/silicone rubber composites for compliant electrodes", *Carbon*, **50**, 444 (2012).
19. D. S. Gray, J. Tien, and C. S. Chen, "High conductivity elastomeric electronics", *Adv. Mater.*, **16**, 393 (2004).
20. S. Befahy, S. Yunus, T. Pardoen, P. Bertrand, and M. Troosters, "Stretchable helical gold conductor on silicone rubber microwire", *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 141911 (2007).
21. T. Li, Z. Huang, Z. Suo, S. P. Lacour, and S. Wagner, "Stretchability of thin metal films on elastomer substrates", *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3435 (2004).
22. S. P. Lacour, S. Wagner, Z. Huang, and Z. Suo, "Stretchable gold conductors on elastomeric substrates", *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2404 (2003).
23. S. P. Lacour, J. Jones, S. Wagner, T. Li, and Z. Suo, "Stretchable Interconnects for Elastic Electronic Surfaces", *Proc. IEEE*, **93**, 1459 (2005).
24. D. Y. Khang, H. Jiang, Y. Huang, and J. A. Rogers, "A Stretchable Form of Single-Crystal Silicon for High-Performance Electronics on Rubber Substrates", *Science*, **311**, 208 (2006).
25. C. Yu and H. Jiang, "Forming wrinkled stiff films on polymeric substrates at room temperature for stretchable interconnects applications", *Thin Solid Films*, **519**, 818 (2010).
26. X. Wang, H. Hu, Y. Shen, X. Zhou, and Z. Zheng, "Stretchable Conductors with Ultrahigh Tensile Strain and Stable Metallic Conductance Enabled by Prestrained Polyelectrolyte Nanoplateforms", *Adv. Mater.*, **23**, 3090 (2011).
27. C. Yu, C. Masarapu, J. Rong, B. Wei, and H. Jiang, "Stretchable Supercapacitors Based on Buckled Single-Walled Carbon Nanotube Macrofilms", *Adv. Mater.*, **21**, 4793 (2009).
28. M. Gonzalez, F. Axisa, M. V. Bulcke, D. Brosteaux, B. Vandevelde, and J. Vanfleteren, "Design of metal interconnects for stretchable electronic circuits", *Microelectron. Reliab.*, **48**, 825 (2008).
29. R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, and S. Chiba, *Mater. Sci. Eng. C*, **11**, 89 (2000).

30. M. K. Shin, J. Oh, M. Lima, M. E. Kozlov, S. J. Kim, and R. H. Baughman, "Elastomeric Conductive Composites Based on Carbon Nanotube Forests", *Adv. Mater.*, **22**, 2663 (2010).
31. A. Kozinda, Y. Jiang, and L. Lin, "Flexible Energy Storage Devices Based on Lift-Off of CNT Films", *Proceedings of 25th IEEE Micro Electro Mechanical Systems Conference*, pp. 1233-1236, Paris, France, Jan. 2012
32. L. Hu, M. Pasta, F. L. Mantia, L. Cui† S. Jeong, H. D. Deshazer, J. W. Choi, S. M. Han, and Y. Cui, "Stretchable, Porous, and Conductive Energy Textiles", *Nano Lett.*, **10**, 708 (2010).
33. D. -W. Wang, F. Li, J. Zhao, W. Ren, Z. -G. Chen, J. Tan, Z. -S. Wu, I. Gentle, G. Q. Lu, and H. -M. Cheng, "Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode", *ACS Nano*, **3**, 1745 (2009).
34. L. Ravagnan, G. Divitini, S. Rebasti, M. Marelli, P. Piseri, and P. Milani, "Poly(methyl methacrylate)-palladium clusters nanocomposite formation by supersonic cluster beam deposition: a method for microstructured metallization of polymer surfaces", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 082002 (2009).
35. H. Wu, L. Hu, M. W. Rowell, D. Kong, J. J. Cha, J. R. McDonough, J. Zhu, Y. Yang, M. D. McGehee, and Y. Cui, "Electrospun Metal Nanofiber Webs as High-Performance Transparent Electrode", *Nano Lett.*, **10**, 4242 (2010).
36. D. Li and Y. Xia, "Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?", *Adv. Mater.*, **16**, 1151 (2004).
37. A. Greiner and J. H. Wendorff, "Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5670 (2007).
38. M. Bognitzki, M. Becker, M. Graeser, W. Massa, J. H. Wendorff, A. Schaper, D. Weber, A. Beyer, A. Golzhauser, and A. Greiner, "Preparation of Sub-micrometer Copper Fibers via Electrospinning", *Adv. Mater.*, **18**, 2384. (2006).
39. D. Li and Y. N. Xia, "Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning", *Nano Lett.*, **3**, 555 (2003).
40. H. Wu, R. Zhang, X. Liu, D. Lin, and W. Pan, "Electrospinning of Fe, Co, and Ni Nanofibers: Synthesis, Assembly, and Magnetic Properties", *Chem. Mater.*, **19**, 3506 (2007).
41. B. Kim, J. Lee, and I. Yu, "Electrical properties of singlewall carbon nanotube and epoxy composites", *J. Appl. Phys.*, **94**, 6724 (2003).
42. M. A. Valente, L. C. Costa, S. K. Mendiratta, F. Henry, and L. Ramanitra, "Structural and electrical properties of polystyrene-carbon composites", *Solid. State. Commun.*, **112**, 67 (1999).
43. L. Flandin, A. Chang, S. Nazarenko, A. Hiltner and E. Baer, "Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon fillers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 894 (2000).
44. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials", *Nature*, **442**, 282 (2006).
45. J. Yang, M. Tian, Q. -X. Jia, J. -H. Shi, L. -Q. Zhang, S. -H. Lim, Z. -Z Yu, and Y. -W. Mai, "Improved mechanical and functional properties of elastomer/graphite nanocomposites prepared by latex compounding", *Acta. Mater.*, **55**, 6372 (2007).
46. C. -X. Liu and J. -W. Choi, "Patterning conductive PDMS nanocomposite in an elastomer using microcontact printing", *J. Micromech. Microeng.*, **8**, 085019 (2009)..
47. R. hang, M. Baxendale, and T. Peijs. Universal resistivity-strain dependence of carbon nanotube/polymer composites", *Phys. Rev. B*, **76**, 195433 (2007).
48. L. Ji, M. Stevens, Y. Zhu, Q. Gong, J. Wu, and J. Liang, "Preparation and properties of multi-walled carbon nanotube/carbon/polystyrene composites", *Carbon*, **47**, 2733 (2009).
49. G. Wang, X. Tao, and R. Wang, "Flexible organic light-emitting diodes with a polymeric nanocomposite anode", *Nanotechnology*, **14**, 145201 (2008)..
50. S. Stankovich, R. Piner, X. Chen, N. Wu, S. Nguyen, and R. Ruoff, "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)", *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2005).
51. N. Srivastava and R. Mehra, "Study of structural, electrical, and dielectric properties of polystyrene/foiliated graphite nanocomposite developed via in situ polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3991 (2008).
52. G. Chen, W. Weng, D. Wu, and C. Wu, "PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties", *Eur. Polym. J.*, **39**, 2329 (2003).
53. A. Celzard, E. McRae, J. F. Mare^che', G. Furdin, M. Dufort, and C. Deleuze, "Composites based on micron-sized exfoliated graphite particles: electrical conduction, critical exponents and anisotropy", *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 715 (1996).
54. S. C. Cowin, "Tissue growth and remodeling", *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **6**, 77 (2004).
55. J. Kopecek, "Hydrogel biomaterials: A smart future?", *Biomaterials*, **28**, 5185 (2007).
56. J. Genzer and J. Groenewold, "Soft matter with hard skin: From skin wrinkles to templating and material characterization", *Soft Matter*, **2**, 310 (2006).
57. L. He and L. Qiao, "Pre-tension regulates buckling patterns of soft films with interactions", *Europhys. Lett.*, **80**, 14003 (2007).
58. W. Monch and S. Herminghaus, "Elastic instability of rubber

- films between solid bodies”, *Europhys. Lett.*, **53**, 525 (2001).
59. K. Li and L. He, “Deformation and buckling of a pre-stretched soft elastic film induced by spatially modulated electric fields”, *Int. J. Solids. Struct.*, **47**, 2784 (2010).
 60. S. Q. Huang, Q. Y. Li, X. Q. Feng, and S. W. Yu, “Pattern instability of a soft elastic thin film under van der Waals forces”, *Mech. Mater.*, **38**, 88 (2006).
 61. V. Shenoy and A. Sharma, “Pattern Formation in a Thin Solid Film with Interactions”, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 119 (2001).
 62. W. Hong, X. Zhao, J. Zhou, and Z. Suo, “A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels”, *J. Mech. Phys. Solids*, **56**, 1779 (2008).
 63. I. Tokarev and S. Minko, “Stimuli-responsive hydrogel thin films” *Soft Matter*, **5**, 511 (2009).
 64. B. Li, Y. -P. Cao, X. -Q. Feng, and H. Gao, “Mechanics of morphological instabilities and surface wrinkling in soft materials: a review”, *Soft Matter*, **8**, 5728 (2012).
 65. M. Guvendiren, S. Yang, and J. A. Burdick, “Hydrogel Patterning: (Swelling-Induced Surface Patterns in Hydrogels with Gradient Crosslinking Density)”, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3038 (2009).
 66. S. Singamaneni, M. E. McConney, and V. V. Tsukruk, “Spontaneous Self Folding in Confined Ultrathin Polymer Gel”, *Adv. Mater.*, **22**, 1263 (2010).
 67. P. J. Yoo, K. Y. Suh, S. Y. Park, and H. H. Lee, “Physical Self-Assembly of Microstructures by Anisotropic Buckling”, *Adv. Mater.*, **14**, 1383 (2002).
 68. E. P. Chan and A. J. Crosby, “Fabricating Microlens Arrays by Surface Wrinkling”, *Adv. Mater.*, **18**, 3238 (2006).
 69. D. Chandra, S. Yang, and P. C. Lin, “Strain responsive concave and convex microlens arrays”, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 251912 (2007).
 70. H. Mei, R. Huang, J. Y. Chung, C. M. Stafford, and H. -H. Yu, “Buckling modes of elastic thin films on elastic substrates”, *Appl Phys. Lett.*, **90**, 151902 (2007).
 71. D. H. Kim and J. A. Rogers, “Stretchable Electronics: Materials Strategies and Devices”, *Adv. Mater.*, **20**, 4887 (2008).
 72. A. J. Baca, J. H. Ahn, Y. Sun, M. A. Meitl, E. Menard, H. S. Kim, W. M. Choi, D. H. Kim, Y. Huang, and J. A. Rogers, “Semiconductor Wires and Ribbons for High-Performance Flexible Electronics”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5524 (2008).
 73. W. M. Choi, J. Song, D. Y. Khang, H. Jiang, Y. Y. Huang, and J. A. Rogers, “Biaxially Stretchable “Wavy” Silicon Nanomembranes”, *Nano Lett.*, **7**, 1655 (2007).
 74. N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, and G. M. Whitesides, “Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer”, *Nature*, **393**, 146 (1998).
 75. Y. Sun, W. M. Choi, H. Jiang, Y. Y. Huang, and J. A. Rogers, “Controlled buckling of semiconductor nanoribbons for stretchable electronics”, *Nature Nanotechnol.*, **1**, 201 (2006).
 76. D. -H. Kim, J. -H. Ahn, W. M. Choi, H. Kim, T. -H. Kim, J. Song, Y. Y. Huang, Z. Liu, C. Lu, and J. A. Rogers, “Stretchable and Foldable Silicon Integrated Circuits”, *Science*, **320**, 507 (2008).