

샌드위치 구조를 갖는 은 나노와이어 기반 고감도 저항성 압력 센서

이진영*·김기은*·신동균*·박종운**†

*† 한국기술교육대학교 창의융합공학협동과정

Sandwich-structured High-sensitivity Resistive Pressure Sensor based on Silver Nanowire

Jinyoung Lee*, Gieun Kim*, Dongkyun Shin* and Jongwoon Park**†

*† Interdisciplinary Program in Creative Engineering, Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

Elastic resistive pressure sensor is fabricated by a direct spray coating of silver nanowires (AgNWs) on uncured polydimethylsiloxane (PDMS) and an additional coating of a conductive polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS). To improve the sensitive and stability, we have fabricated sandwich-structured AgNW/polymer sensor where two AgNW/polymer-coated PDMS films are laminated with the conducting surfaces contacted by pressure lamination. It shows a resistance decrease upon loading due to the formation of dense network of AgNWs. It is demonstrated that the sandwich-structured AgNW/polymer sensor exhibits very high sensitivity (2.59 kPa^{-1}) and gauge factor (37.8) in the low pressure regime. It can also detect a subtle placement and removal of a weight as low as 3.4 mg, the corresponding pressure of which is about 5.4 Pa. It is shown that the protrusion of AgNWs from PDMS is suppressed substantially by the over-coated PEDOT:PSS layer, thereby reducing hysteresis and rendering the sensor more stable.

Key Words : Resistive Pressure Sensor, Silver Nanowire (AgNW), PEDOT:PSS, PDMS, Sandwich Structure

1. 서 론

센서를 터치 인터페이스, 건강 모니터링, 전자 피부 등 다양한 분야에 응용하기 위해서는 고감도, 유연성, 신축성, 빠른 응답성, 높은 안정성, 우수한 히스테리시스 성능, 비용 효율성 등의 다양한 특성이 요구된다[1]. 특히, 인체와의 밀접한 상호작용을 위해서는 휘거나 늘어나는 센서들이 필요하다[2]. Polydimethylsiloxane (PDMS)를 사용한 신축성 센서들의 경우, 제작 비용을 줄이기 위해 용액 공정을 주로 이용하며 전도성 고분자(conductive polymer), 그래핀(graphene), 탄소 나노튜브(carbon nanotubes,

CNT), 은 나노와이어(silver nanowires, AgNWs)와 같이 가격이 저렴하고 유연한 소재가 많이 사용된다[3-4]. 이 중 AgNWs는 인장 변형이 가해지면 높은 종횡비를 가지는 나노 와이어가 스스로 인장 변형에 정렬하기 때문에 스트레칭 시 전기적 연결이 쉽게 깨지지 않는 특성을 가져 신축성 센서 연구에 많은 관심을 받아왔다. 최근 용량성 압력 센서(capacitive pressure sensor)의 감도를 향상시키기 위해 AgNWs와 PDMS 혼합 막이 제작되었고 거친 표면을 가진 막이 일반적인 금속 필름을 사용하는 것 보다 3배의 감도를 향상시킨다는 것이 입증되었다[2]. 용량성 센서 성능을 예측할 수 있는 설계 툴에 대한 연구도 진행되었다 [5]. 일반적으로 용량성 압력 센서는 높은 감도와 안정성을 보이지만 제작 공정이 복잡하여 제조 비용이 높다[6].

†E-mail: pjwup@koreatech.ac.kr

이와 달리 저항성 압력 센서(resistive pressure sensor)는 구조가 간단하여 제조 비용이 낮다. 하지만 낮은 압력에서 감도가 매우 나쁜 특성을 보인다. 이를 극복하기 위하여 나일론 섬유에 그래핀을 코팅하여 센서를 제작하는 연구가 진행되었다[7]. 또한 미세 구조의 속이 빈 구형 고분자 필름을 이용하거나[8] 나노 섬유 형태의 구조[9]를 사용하여 미세한 압력을 측정할 수 있는 센서를 제작하는 연구가 진행되었다.

신축성 투명전극(electrode)은 strain이 가해졌을 때 저항 변화가 적어야 하지만 신축성 센서는 반대로 커야 하며 무엇보다 압력 해제 후 저항이 초기 저항으로 완전히 복구되어야 한다. 이전 연구에서 우리는 PDMS 기판위에 AgNW와 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)를 이용하여 이중층(bilayer) non-sandwiched 센서를 제작하였다[10]. 이 센서는 초기 저항이 매우 낮아 중간 압력 감지에 적합하다. 따라서 저압에서의 감도가 매우 낮으며 압력/해제 사이클 후 저항이 초기값으로 완전히 복구되지 않은 문제점을 보인다. 본 연구에서는 bilayer 구조 (AgNW/polymer)를 사용하여 특히 저압 영역에서 민감하고 안정적인 저항성 압력 센서를 제작하였다. 두 개의 AgNW/polymer가 코팅된 PDMS 필름을 합착하여 sandwich 구조로 제작함으로써 저압 영역에서 감도가 크게 향상되고 히스테리시스 특성이 개선됨을 입증하였다. 또한 감지하기 힘들 정도로 매우 낮은 무게를 가진 물질을 실제 감지할 수 있음을 실험을 통해 검증하였다.

2. 실험

Sandwich-structured AgNW/polymer 센서를 제작하기 위하여 Fig. 1과 같은 순서로 공정을 진행하였다. 먼저, IPA 용매에 분산되어 있는 AgNWs(지름: 32 ± 5 nm, 길이: 25 ± 5 μ m)를 미경화(uncured) 상태의 PDMS 기판에 스프레이 코팅하였다. 이때 AgNWs는 노즐 압력에 의해 미경화된 PDMS에 침투하게 되어 AgNWs와 PDMS 사이의 접착력이 향상된다. 다음으로 AgNW층의 평탄화를 위하여 100 °C에서 4분간 부분 건조한 뒤 AgNWs가 코팅된 표면에 평탄한 유리를 붙이고 코팅 면을 아래 방향으로 향한 상태로 80 °C에서 2시간 동안 완전 경화하였다. 완전 경화가 끝난 뒤 평탄한 유리를 떼고 AgNWs가 코팅된 표면에 PEDOT:PSS를 2,000 rpm 속도로 스핀코팅하고 80 °C에서 20분간 건조하여 이중층 막을 제작하였다.

마지막으로 건조가 완료된 두 개의 이중층 막을 서로 마주 겹치게 놓은 뒤 20 kPa 정도의 압력에서 합착하여 sandwich-structured AgNW/polymer 센서를 제작하였다. 이렇게 압력을 주는 이유는 두 막들 사이에 존재하는 공기층

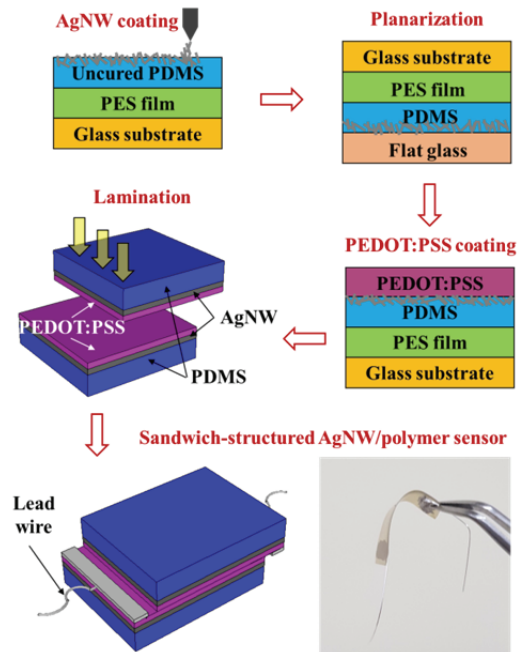


Fig. 1. Schematic view of fabrication process of resistive pressure sensor based on solution process and image of flexible and stretchable AgNW sensor picked up by a pincette.

을 제거하여 센서가 안정적인 동작을 하도록 하기 위함이다. 이런 샌드위치 구조에서 두 PDMS 필름은 보호층(encapsulation) 역할을 한다. Fig. 1과 같이 실버 페이스트(silver paste)를 이용하여 리드선을 센서의 각 막에 부착한 후 압력을 가하여 저항의 변화를 측정하였다. 압력을 가하지 않은 sandwich-structured AgNW/polymer 센서의 초기 저항은 1,003 Ω 으로 측정되었다. 인장 및 압축 테스트 장비를 사용하여 센서에 압력을 주고 센서의 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 분석

평탄화 공정을 거친 이중층 막을 기본으로 하여 제작된 sandwich-structured AgNW/polymer 센서의 정적 특성인 감도(sensitivity), 히스테리시스(hysteresis)와 동적 특성인 시간 응답(time response)을 측정/분석하였다. 보통 샌드위치 구조를 갖지 않는 AgNW 단일층 센서의 경우 압력이 가해지면 저항이 증가한다. 이는 압력이 가해지는 접촉 영역에서 AgNW간의 접촉이 소실되기 때문이다. 하지만 Fig. 2에 나타난 것과 같이 sandwich-structured 센서는 압력이 가해졌을 때 저항이 감소하게 된다. 압력이 가해지기 전에는 이중층 막 간의 접촉이 약하여 전극 간 연결이 조밀하지 않

기 때문에 저항이 크게 나타난다. 하지만 압력이 가해지면 이중층 막 간의 접촉 면적이 커지고 강해져 훨씬 더 조밀한 AgNWs 네트워크가 형성됨으로써 저항이 감소하게 된다.

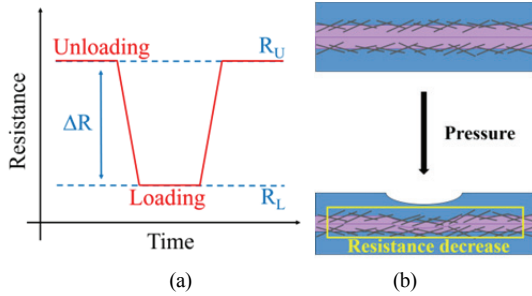


Fig. 2. (a) Recording of resistance change of sandwich-structured AgNW/polymer sensor and (b) schematic view of its deformation under pressure.

Fig 3은 압력이 가해질 때 센서의 상대적인 저항 변화 ($\Delta R/R_0$)를 측정 한 결과이다. ΔR 은 압력(P)을 받았을 때의 저항 변화를 나타내고 R_0 은 압력이 없을 때의 센서의 초기 저항을 의미한다. 센서의 감도를 정량화 하기 위하여 선형 영역(저압 영역)에서의 기울기($\delta(\Delta R/R_0)/\delta P$)로 정의되는 센서의 감도를 계산하였다[2]. Sandwich-structured AgNW/polymer 센서는 2.59 kPa^{-1} 의 높은 감도를 보이는데 이는 기존에 보고되었던 샌드위치 구조를 갖지 않는 센서[10]의 감도(AgNW sensor: 0.02 kPa^{-1} , AgNW/polymer sensor: 0.13 kPa^{-1})에 비해 월등히 높다. 또한 센서 특성을 나타내는 gauge factor($GF=(\Delta R/R_0)/\epsilon$)를 계산하였다. 여기서 ϵ 은 가해진 compressive strain을 나타낸다. 센서의 GF는 37.8로 높게 나타났으며 최근에 보고된 스트레인 게이지의 값(11.45)보다

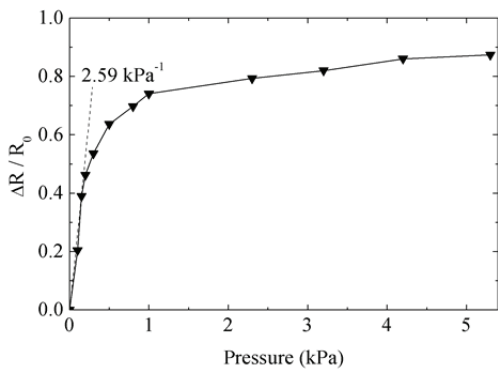


Fig. 3. Measured resistance change of sandwich-structured AgNW/polymer sensor as a function of the applied pressure.

더 높았다 [9]. 이를 통해 압력 센서가 저압에서 높은 감도를 갖기 위해서는 높은 초기 저항을 가져야 하며 이는 샌드위치 구조를 통하여 가능함을 알 수 있다.

다음으로 sandwich-structured AgNW/polymer 센서의 장기 안정성을 조사하였다. 이를 위해 1 kPa의 압력에서 시간 응답(time response)을 측정하여 Fig. 4에 보였다. 예상대로 sandwich-structured AgNW/polymer 센서는 매우 안정적인 과도 응답을 나타내었다. 샌드위치 구조를 갖지 않는 AgNW 단일층 센서는 압력이 가해졌다 회복하는 사이클을 반복할 때 원래의 저항 값으로 회복되지 않는데 이는 PDMS 표면에 박혀있는 AgNWs가 표면으로부터 돌출되는 현상이 나타나기 때문이다. 즉 AgNWs간에 돌이킬 수 없는 접촉 소실 현상이 증가한다. 이때 PEODT:PSS층을 AgNW층 위에 덮어줌으로써 돌출 현상을 억제시킬 수 있으며 또한 샌드위치 구조를 가질 경우 PDMS층이 버퍼층 역할을 하기 때문에 센서의 전극층에 파손을 줄여 샌드위치 구조가 아닌 경우 보다 안정적인 응답특성을 얻을 수 있다.

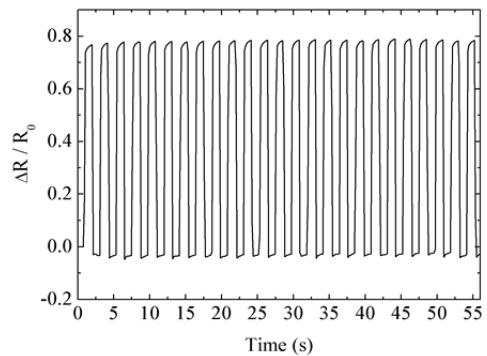


Fig. 4. Transient response of sandwich-structured AgNW/polymer sensor upon loading of 1 kPa for every 1 second.

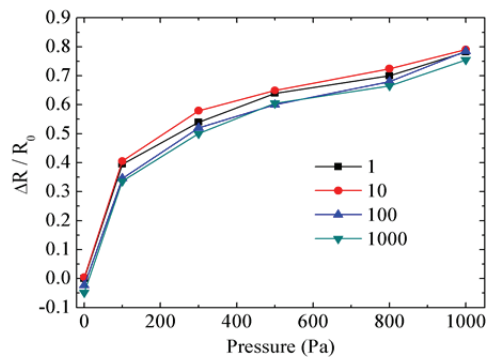


Fig. 5. Change in resistance $\Delta R/R_0$ versus applied pressure for different pressure(1 kPa)/release cycles.

추가적으로 1,000회의 반복적인 압력(1 kPa)을 가하여 반복 사이클 실험을 진행하였다. Fig. 5에서 보듯이 1,000회의 압력이 가해진 후에도 sandwich-structured AgNW/polymer 센서는 뚜렷한 저항 변화가 나타나지 않았으며 이를 통해 sandwich-structured AgNW/polymer 센서가 안정적인 응답 특성을 가질 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 0 kPa에서 20 kPa까지 압력을 가하여 측정한 sandwich-structured AgNW/polymer 센서의 히스테리시스 곡선을 보여준다. Sandwich-structured AgNW/polymer 센서의 초기 저항은 압력을 가하고 해제할 때 거의 동일한 값으로 회복하지만 저압 영역에서 히스테리시스가 나타났다. 또한 압력이 가해지는 시간이 빨라질수록 히스테리시스가 커지는 경향을 보였다. 이와 같은 히스테리시스는 넓은 압력(20 kPa) 영역에서 PDMS필름의 점탄성 효과(viscoelastic effects)에 의해 발생할 수 있다[9], [11].

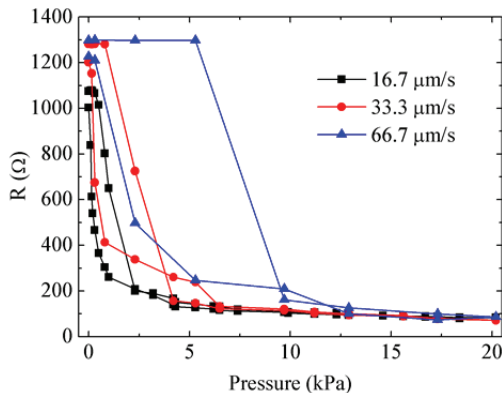


Fig. 6. Measured resistance of sandwich-structured AgNW/polymer sensor under the applied pressure of 20 kPa for different loading speeds.

마지막으로 sandwich-structured AgNW/polymer 센서의 감지 능력 (최소 검출 가능 압력)을 조사하였다. 이를 위하여 35.4 mg (0.45 cm × 0.52 cm)의 무게를 갖는 작은 유리 또는 3.4 mg (0.23 cm × 0.27 cm)의 작은 PES 필름을 센서 위에 배치하였다. Fig. 7에서 알 수 있듯이, sandwich-structured AgNW/polymer 센서는 감지하기 어려울 만큼 매우 낮은 무게(3.4 mg, 상응 압력 5.4 Pa)의 배치 및 제거를 신뢰성 있게 감지할 수 있다. 이 결과는 interlocking된 나노 섬유 기반 스트레인 게이지의 특성(5 Pa에 상응하는 5 mg 물질 감지)에 필적한다[9]. 이 압력에서 저항은 13.6 Ω (1.38 % 변화) 변화하였으며 이는 샌드위치 구조의 AgNW/polymer 센서가 매우 낮은 압력에서 높은 감도를 갖는 센서로 사용될 수 있음을 보여준다.

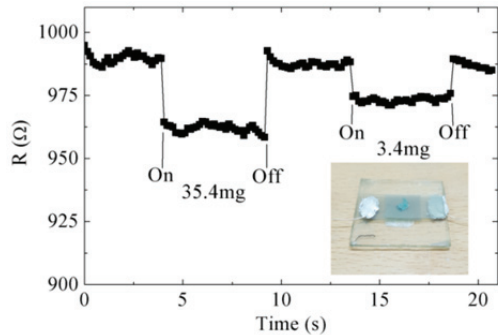


Fig. 7. Transient response of the sandwich-structured AgNW/polymer sensor upon placement and removal of a tiny glass (35.4 mg) and PES film (3.4 mg).

4. 결론

본 연구에서는 저비용의 솔루션 프로세스를 기반으로 이중층(AgNW/polymer) 및 샌드위치 구조에 의해 높은 감도와 안정성을 갖춘 새로운 유형의 저항성 압력 센서를 개발하였다. Sandwich-structured AgNW/polymer sensor는 저압 영역에서 안정적인 시간 응답과 높은 감도 (2.59 kPa⁻¹) 특성을 보였다. 또한, 5.4 Pa 압력에 상응하는 3.4 mg만큼 매우 낮은 무게의 미묘한 배치 및 제거를 신뢰성 있게 감지할 수 있었다. 샌드위치 구조의 sensor는 초기 저항이 크고 압력이 가해질 때 AgNW층의 밀도가 높아지기 때문에 높은 감도를 나타낼 수 있었다. 또한 PEDOT:PSS층에 의해 AgNW가 PDMS 표면으로부터 돌출되어 나오는 현상이 억제됨으로써 매우 안정적인 센서를 만들 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2018년도 한국기술교육대학교 교수 교육연구진흥과제 및 2017년도 대학원 연구프로젝트 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- Banseok, Y., Chuljon, H., Youngmin, K., Byeongkwon, J., Jongwoong, K., "A wearable piezocapacitive pressure sensor with a single layer of silver nanowire-based elastomeric composite electrodes," *J. Mater. Chem. A*, Vol. 4, pp. 10435-10443, 2016.
- Sujie, C., Xiaojun, G., "Improving the Sensitivity of Elastic Capacitive Pressure Sensors Using Silver Nanowire Mesh Electrodes," *IEEE Trans. Nanotechnol.*,

- Vol. 14, pp. 619-623, 2015.
3. Michela, B., Mauro, S., Emilio, S., Stefan, P., "Mechanical behavior of strain sensors based on PEDOT:PSS and silver nanoparticles inks deposited on polymer substrate by inkjet printing," *Sens. Actuators A-Phys.*, Vol. 243, pp. 71-80, 2016.
 4. Bo, Z., Zemin, X., Siwei, Z., Qiyi, H., Yuanzhi, C., Junwen, Z., Qize, Z., Bo, W., Yunsheng, F., Bin, H., Jun, Z., Zhonglin, W., "Dual functional transparent film for proximity and pressure sensing," *Nano Res.*, Vol. 7, pp. 1488-1496, 2014.
 5. Chang Yong, P., Hyun Kyu, K., Zhao Zhi, J., "Research for design and characteristic interpretation of capacitive pressure sensor structure," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 14, pp. 1-7, 2015.
 6. Yarjan, A. S., Kento, K., Daiji, Y., Yuanqing, L., Lianxi, Z., Saeed, M., A., Yoshiaki, N., Kin, L., "From sewing thread to sensor: Nylon fiber strain and pressure sensors," *Sens. Actuators B*, Vol. 240, pp. 1083-1090, 2017.
 7. He, T., Yi, S., Yalong, C., Wentian, M., Yi, Y., Dan, X., Tianling, R., "Scalable fabrication of high-performance and flexible graphene strain sensors," *Nanoscale*, Vol. 6, pp. 699-705, 2014.
 8. Lijia, P., Alex, C., Guihua, Y., Yaqun, W., Scott, I., Ranulfo, A., Yi, S., Reingold, D., Zhenan, B., "An ultra-sensitive resistive pressure sensor based on hollow-sphere microstructure induced elasticity in conducting polymer film," *Nat. Commun.*, Vol. 5, 3002, 2014.
 9. Changhyun, p., Gilyoung, L., Taeil, K., Sangmoon, K., Hongnam, K., Sunghoon, A., Kahpyang, S., "A flexible and highly sensitive strain-gauge sensor using reversible interlocking of nanofibers," *Nat. Mater.*, Vol. 11, pp. 795-801, 2012.
 10. Jinyoung, L., Dongkyun, S., Yuseok, S., Jongwoon, P., "A Hybrid Bilayer Pressure Sensor based on Silver Nanowire," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 16, pp. 1-5, 2017.
 11. Morteza, A., Aekachan, P., Sangjun, L., Seunghwa, R., Inkyu, P., "Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Silver Nanowire-Elastomer Nanocomposite," *ACS Nano*, Vol. 8, pp. 5154-5163, 2014.
-
- 접수일: 2018년 4월 26일, 심사일: 2018년 6월 18일,
 게재확정일: 2018년 6월 19일