

고분자 기반 전자피부 제조 및 웨어러블 센서 응용

Polymer-Based Electronic Skins and Wearable Sensors

박종화 · 하민정 · 이영오 · 고현협 | Jonghwa Park · Minjeong Ha · Youngoh Lee · Hyunhyub Ko

School of Energy and Chemical Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology,
50 UNIST-gil, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan 44919 Korea

E-mail: hyunhko@unist.ac.kr

1. 서론

최근 인간과 전자기기간 상호작용의 증가에 따라, 그 매개체 역할을 할 수 있는 센서 기술 개발에 대한 요구가 증가하고 있다. 고성능 센서 기술은 인간의 편의를 제공하고 새로운 서비스를 창출할 수 있는 원격관리 제어, 스마트 기기, 보안 및 공공 안전, 환경 감시, 의료 및 헬스케어 분야에 적용될 수 있는데, 이를 위한 센서의 특성 향상 및 실생활 적용 기술에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 최근에는 유연성과 신축성을 가지고, 사람의 피부나 몸 혹은 굴곡진 부분에 부착이 가능한 인공전자피부 및 웨어러블 센서 응용에 대한 관심이 급증하고 있다. 인공전자피부는 사람의 피부와 같이 촉각, 온도, 습도, 진동과 같은 물리 및 화학적 자극을 전기적 신호로 변환하여 외부신호를 감지하고 구분할 수 있는 플렉서블 전자소자이다. 이러한 전기적 신호 변환 방식은 사용되는 소재에 따라 압저항(piezoresistive), 압전(piezoelectric), 마찰전기(triboelectric), 커패시턴스(capacitive) 방식으로 동작이 가능하다.

기존의 MEMS(microelectromechanical systems) 기반 센서 소재는 대부분 휘어질 수 없고 작은 변형에도 쉽게 파괴될 수 있기 때문에 플렉서블 전자피부 및 웨어러블 센서로 응용되기 어려운 점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해, 최근에는 높은 유연성과 신축성을 지니면서 가공이 용이한 기능성 고분자 소재를 이용한 센서들이 보고 되고 있다. 대부분의 고분자 기반 물리 센서는 외부에서 가해지는 압력에 따라서 압저항, 압전, 마찰전기, 커패시턴스 특성이 바뀌는 고분자를 필름 형태로 제작하거나 능동소자와의 집적을 통해 구현되고 있다. 인공전자피부 및 웨어러블 센서 소자로의 응용을 위해서 높은 민감도, 빠른 반응 및 회복 속도, 높은 내구성 등을 가지는 고분자 기반의 고성능 센서 제작이 필요하다. 센서 기술의 비약적인 발전을 통해 이러한 요구 조건들을 충족하면서 실제 피부와 같이 정적/동적 촉각, 온도, 습도 등 다양한 신호를 정확하게 감지하고 구분하는 인

Author



박종화

2012
2012-현재
부산대학교 나노소재공학 (학사)
울산과학기술대학교 에너지 및
화학공학부 (석박 통합과정)



하민정

2013
2013-현재
울산과학기술대학교 화학공학
(학사)
울산과학기술대학교 에너지 및
화학공학부 (석박 통합과정)



이영오

2014
2014-현재
울산과학기술대학교 화학공학
(학사)
울산과학기술대학교 에너지 및
화학공학부 (석박 통합과정)



고현협

1999
2001
2001-2002
2004
2008
2008-2010
2010-현재
중앙대학교 화학공학과 (학사)
연세대학교 화학공학과 (석사)
효성 화학연구소 (연구원)
Iowa State Univ, 재료공학과 (석사)
Georgia Tech, 재료공학과 (박사)
UC Berkeley 전자공학과 (박사후연구원)
울산과학기술대학교 에너지 및
화학공학부 (부교수)



그림 1. 고분자 기반의 촉각 감지 소재를 이용한 인공전자피부 및 다양한 분야로의 응용.

공전자피부에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 다양한 고분자를 기반으로 외부 압력에 따라서 각기 다른 전기적 신호 변환 방식을 구현하는 연구가 진행되고 있으며 특정한 자극에 대하여 보다 최적화된 감지 특성을 구현할 수 있는 센서 개발이 보고되고 있다.

본 총설에서는 다양한 전기적 신호 변환 방식을 이용하는 고분자를 소개하고, 이를 통해 제작된 자극 감지 소재의 특성 및 그 활용 분야에 대하여 소개하고자 한다. 특히, 촉각감지 인공전자피부 및 웨어러블 센서에 응용될 수 있는 고분자 기반 고성능 센서 개발의 최근 동향을 기술하고자 한다. 고분자 기반의 인공전자피부 및 웨어러블 센서 제조는 그림 1과 같이 압저항, 압전, 마찰전기 특성을 갖는 기능성 고분자 및 복합소재를 이용하여 각각의 다른 전기적 신호 변환 방식을 통해 구현될 수 있다. 이와 같이 제작된 인공전자피부 및 웨어러블 센서는 로봇, 헬스케어 모니터링, 플렉서블 소자 등 다양한 응용분야에 적용될 수 있다.

2. 본론

2.1 압저항 고분자 소재

2.1.1 전도성 고분자 기반 인공전자피부

전도성 고분자는 금속 전도체와 비슷한 수준의 전기전도도와 낮은 밀도, 높은 유연성 및 가공이 용이한 이점이 있기 때문에 인공전자피부 및 웨어러블 센서 소재로 많이 응용되고 있다. 대표적으로 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), polypyrrole(PPy)와 같은 고분자들은 기계적 변형 및 온도, 습도와 같은 환경 변화에 따라 전기적 특성이 변화하는데, 이를 이용하여 촉각감지 인공전자피부로 응용이 가능할 뿐만 아니라 주위 환경 변화 감지 웨어러블 소자로도 이용될 수 있다. 또한, PEDOT: PSS, PPy와 같은 고분자는 전기전도도에 따라 색

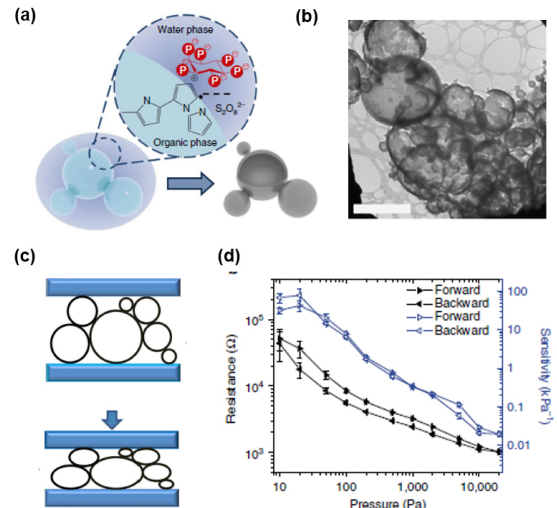


그림 2. 전도성 고분자 기반 촉각 감지 소재. (a) 속이 빈 마이크로 구조의 PPy 하이드로겔 소재 제작 방법, (b) 속이 빈 마이크로 구조의 PPy 하이드로겔 SEM 이미지, (c) 속이 빈 마이크로 구조의 PPy 하이드로겔 기반 압력 감지 소재의 작동 원리, (d) 압력 감지 소재의 압력에 대한 전기적 저항 및 민감도 변화.

상이 변화하는 특성이 있기 때문에, 전기변색(electrochromic) 특성을 이용한 신축성 electronic textile(e-textile)과 같은 웨어러블 소재로 응용될 수 있다.¹

전도성 고분자 기반 인공전자피부의 예로써, 그림 2는 PPY 하이드로겔을 속이 빈 구(hollow sphere) 형태로 제어하여 높은 민감도의 인공전자피부를 구현한 예를 보여준다.² 그림 2c와 같이 속이 비어진 마이크로 구조는 높은 유연성과 낮은 탄성률을 지닐 수 있기 때문에 매우 작은 세기의 자극에도 쉽게 전기적 특성이 변화할 수 있고 높은 회복력을 가질 수 있다(그림 2d). 이 이외에 최근에는 PEDOT: PSS 고분자와 탄소나노튜브 기반의 복합 필름을 제조하여 투명하고 고민감도의 스트레인 센서로 응용한 연구 결과도 보고되고 있다.³ 인공전자피부는 외부의 물리적, 화학적 자극을 감지하는 특성 이외에 실제 피부와 같이 자가치유 특성을 가지는 연구가 보고되고 있는데, poly(*N,N*-dimethylacrylamide) (PDMAA)⁴ 및 니켈 입자와 고분자의 복합화를 통해 제작된 전도성 고분자⁵는 균열이 발생한 후 시간이 지나면서 전기적, 기계적 특성을 회복하는 특성을 보여주고 있다.

2.1.2 전도성 복합 소재 기반 인공전자피부

최근에는 유연하고 신축성이 있는 인공전자피부를 구현하기 위하여, 높은 전기적, 기계적 특성을 지닌 탄소소재(탄소나노튜브, 그래핀) 및 금속 나노소재(은 나노와이어, 금 나노입자 등)와 높은 유연성 및 신축성을 부여할 수 있는 탄성 고분자와의 복합화를 통해 제작된 전도성 복합 소재에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다(그림 3a). Polydimethylsiloxane(PDMS), polyurethane(PU), nitrile

butadiene rubber(NBR), ecoflex 와 같이 높은 탄성력을 지닌 탄성 고분자들은 외부 물리적 자극에 대하여 쉽게 변형이 일어나기 때문에 고성능의 촉각 감지 소재를 제작할 수 있고, 또한 온도와 습도에 탄성 고분자의 부피가 팽창 및 수축하는 것을 이용하여 온도 및 습도 센서로도 응용이 가능하다. 전도성 복합 소재의 물리적, 화학적 변화에 반응하는 주요 메커니즘은 내부 전도성 필러의 접촉 저항 변화를 통해 전기전도도가 바뀌는 것을 이용하는 것이다.

기존의 탄성 고분자와 전도성 나노소재의 복합화를 통해 제작된 필름 형태의 고분자 기반 촉각 소재는 전기전도도 변화를 보기 위하여 높은 수준의 압력을 요구하며, 점탄성 특성으로 인한 반응 및 회복 시간의 지연 등의 단점이 존재한다. 이러한 점을 보완하기 위해 최근에는 전도성 복합 소재를 다양한 마이크로/나노 구조로 제어하여 높은 성능의 촉각 감지 소재를 구현하는 연구들이 보고되고 있다. 외부압력을 받으면 높은 접촉면적 변화율을 제공할 수 있는 마이크로/나노구조는 대표적으로 두 마이크로 구조물이 맞물려진 상태로 배열되는 맞물려진 마이크로 구조와 마이크로 다공성 구조를 지닌 전도성 복합 소재로 나누어 질 수 있다(그림 3b).

실제 사람 손가락 피부의 표피와 진피 사이에는 맞물려진 마이크로 구조가 있는데, 맞물려진 구조는 외부 물리신호를 뽀족한 부분에 집중시키고 촉각을 효율적으로 전달하는 역할을 한다.⁶ 이를 모사하여 제작된 맞물려진 구조는 외부 자극에 대한 응력을 집중시킬 수 있고, 수직 압력 이외에 전단력, 회전력에 대하여 각기 다른 접촉 면적 변화율을 보이기 때문에 힘의 방향성을 구분할 수 있는 이점이 존재한다. 따라서, 맞물려진 구조를 모사한 전도성 복합소재 기반 인공전자피부는 매우 민감하면서 힘의 방향을 정확하

게 감지할 수 있게 된다. 대표적인 예로써, 그림 4는 다중벽 탄소나노튜브와 PDMS의 복합화를 통해 제작된 전도성 복합 소재를 맞물려진 마이크로돔(microdome) 어레이 형태로 배열하여 제작한 고성능 촉각감지 인공전자피부를 보여 준다.^{7,8} 그림 4a와 같이 수직 압력이 가해질 경우, 맞물려진 마이크로돔 구조의 변형이 일어나고 접촉면적이 증가한다. 또한, 마이크로돔 구조의 변형으로 내부 탄소나노튜브 간의 거리가 좁아지면서 터널링 전류가 흐르게 되는데, 이로 인해 압력에 따라 전체 전자피부의 저항이 감소하게 된다. 맞물려진 마이크로 구조는 특히 초기 접촉면적이 아주 작고 작은 압력에도 민감하게 접촉면적이 증가하기 때문에 고민감도를 가지는데, 0.2 Pa의 최소압력과 59 kPa의 최대 압력 감지 성능을 지닐 수 있다. 그림 4c의 시뮬레이션 결과는 압력이 증가함에 따라서 맞물려진 마이크로 돔 구조 사이에 응력이 집중되고 접촉면적이 커지는 현상을 보여준다. 또한, 높은 유연성과 신축성을 지닌 탄소나노튜브 복합 소재 기반의 맞물려진 마이크로돔 구조는 그림 4d와 같이 수직 압력, 전단력, 스트레인, 굽힘 등의 다양한 방향의 힘이 작용하였을 때, 접촉하는 두 전도성 마이크로돔 구조간의 접촉 면적이 힘의 방향에 따라서 전기적 신호의 변화패턴이 다르다. 따라서, 방향성이 다른 힘에 대하여 독립적인 신호패턴을 형성할 수 있기 때문에 다방향성 힘을 정확하게 감지하고 구분할 수 있다. 이 외에, 금속 코팅된 PU 마이크로 필라, 탄소나노튜브가 코팅된 textile 표면패턴 PDMS 필름을 맞물려진 구조로 배열함으로써 높은 다방향성, 고민감도 인공전자피부¹¹를 구현한 연구들도 보고된 바

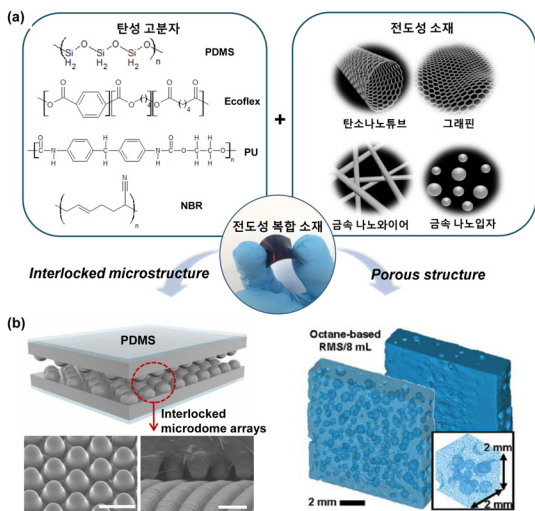


그림 3. (a) 탄성 고분자 및 전도성 소재 기반 복합소재. (b) 전도성 복합소재 민감도 특성을 향상시키기 위한 마이크로/나노 구조 제어.

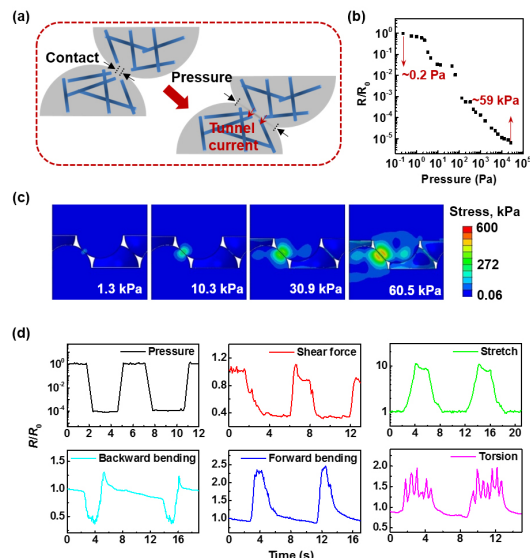


그림 4. 맞물려진 마이크로돔 구조를 지닌 CNT/PDMS 복합 소재 기반 인공전자피부. (a) 맞물려진 마이크로돔 간의 터널링 전류를 이용한 고민감도 인공전자피부 감지 원리, (b) 수직 압력에 따른 저항 변화율, (c) 수직 압력에 따른 응력 집중 분포 시뮬레이션 결과, (d) 다양한 물리적 자극에 따라 다른 패턴의 전기적 특성 변화 그래프.

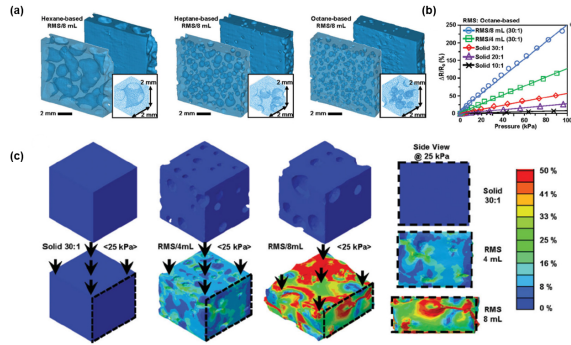


그림 5. 다공성 구조를 지닌 전도성 복합 소재 기반 압력 감지 소재. (a) Reverse micelle 용액 내 유기 용매 종류에 따라 다른 크기의 다공성 구조를 지닌 전도성 복합 소재 기반 압력 감지 소재, (b) 다공성 압력 감지 소재의 압력에 따른 상대적인 저항 변화율, (c) 압력 감지 소재의 구조에 따른 동일 압력 대비 스트레인 분포 시뮬레이션 결과.

있다.

마이크로/나노 다공성 구조는 높은 변형률과 빠른 회복 속도 그리고 접촉 면적의 증가를 통해 고민감도 압력 감지 소재를 구현할 수 있다. 대표적인 예로 그림 5는 reverse micelle 용액의 첨가를 통해 다공성 탄소나노튜브/PDMS 복합재료 기반 고민감도 압력 감지 필름을 보여준다.¹² 그림 5a와 같이 reverse micelle 용액에 포함된 유기 용매는 필름 제조 후 다시 제거되면서 다공 구조가 형성되는데, 이때 끓는점이 높을수록 미세한 다공 구조를 가진 다공성 압력 감지 소재를 구현할 수 있다. 그림 5b의 압력에 따른 전기적 저항 변화 그래프에서 볼 수 있듯이, 첨가된 reverse micelle 용액의 양이 많고, PDMS 대비 curing agent의 양이 적을수록 높은 민감도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 낮은 탄성 계수로 인해 압력에 따른 변형률이 높아져서 탄소나노튜브 간의 접촉 면적이 확대되기 때문으로 설명될 수 있다. 그림 5c는 압력 감지 소재의 구조에 따른 동일 압력 대비 스트레인 분포 시뮬레이션을 보여주는데, 높은 다공성 밀도를 가질수록 변형에 의한 접촉면적이 증가하면서 스트레인이 집중되는 부분이 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 다공성 구조를 지닌 소재는 기존의 평면 구조의 압력 감지 소재에 비해 우수한 민감도 및 높은 회복력을 가질 수 있기 때문에, 산화 그래핀이 코팅된 PU 스펀지 구조⁹, PPy 은나노와이어 복합을 통한 스펀지 구조¹³와 같이 다공성 구조 제어를 통한 압력 및 스트레인 감지 소재들이 보고되고 있다.

2.1.3 전도성 복합소재 기반 인공전자피부의 응용

높은 유연성과 신축성을 지닌 전도성 복합소재 기반 고민감도 인공전자피부는 촉각 센서, 로보틱스, 휴먼 머신 인터페이스 의료 진단용 장비로 응용이 가능하다. 특히, 헬스케어 모니터링 분야는 원격화, 실시간 모니터링과 같은 기

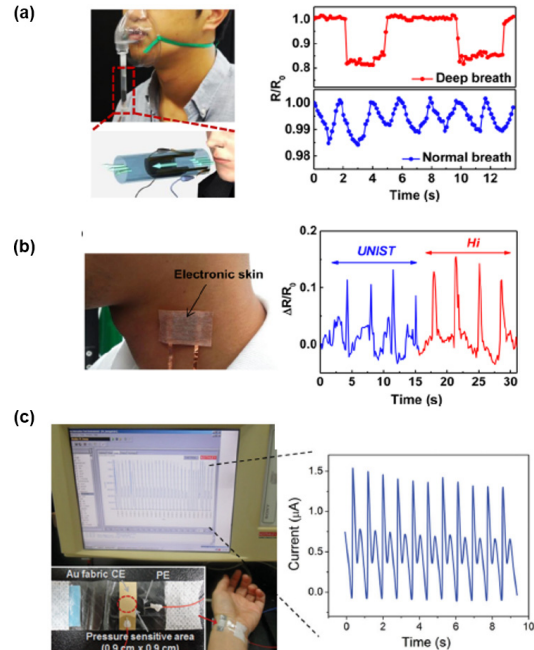


그림 6. 전도성 고분자 기반 인공전자피부의 헬스케어 모니터링 분야로의 응용. 맞춤형 마이크로돔 구조를 지닌 CNT/PDMS 복합 소재 기반 인공전자피부의 (a) 호흡 감지 센서, (b) 진동 기반 음성 감지 소재, (c) PEDOT:PSS 고분자가 코팅된 마이크로 구조 기반 인공전자피부를 이용한 맥박 감지 소재로의 응용.

술의 도입을 통해 최근 응용 범위가 확대되고 있어 인공전자피부를 이용한 응용 연구가 활발히 진행되고 있다. 전도성 고분자 기반의 복합소재는 다른 특성의 소재에 비하여 높은 유연성과 신축성을 지니고 있어서 굴곡진 신체 표면에 균일하게 부착하여 실시간 진단용 도구로 응용하기에 이점이 있다. 그림 6a는 탄소나노튜브 복합소재 인공전자피부를 이용하여 실시간으로 호흡을 체크할 수 있는 의료 진단용 장비로 응용을 보여주고 있다. 압저항 방식의 압력 감지 소재는 지속적 압력 변화에 대하여 안정적인 신호를 구현할 수 있기 때문에 실시간으로 환자의 건강 상태를 진단하기에 적합하다. 마이크로 구조를 지닌 인공전자피부는 높은 민감도와 빠른 반응 속도를 구현할 수 있기 때문에, 인체의 목, 손목, 가슴 부위에 부착시켜 미세한 떨림을 감지하여 음성을 인식할 수 있고(그림 6b) 신체의 맥박과 같은 생체신호를 감지할 수 있다(그림 6c).

2.2 압전 고분자 소재

2.2.1 압전 고분자 기반 웨어러블 센서

압전(piezoelectricity)이란 가해진 힘에 반응하여 전압을 발생하는 것을 말한다. 압전 물질에 압력, 스트레인 및 굽힘과 같은 힘을 가하면 물질의 쌍극자(dipole) 간의 간격이 바뀌게 되고, 이로 인해 보상 전하(compensating charges)가 전극에 쌓이게 되어 전압이 발생하게 되고, 가해진 힘이

사라지게 되면 전하 균형을 맞추기 위해 반대방향으로 전압이 발생하게 된다(그림 7).¹⁴ 이러한 특성으로 인해 압전 물질을 이용한 압력, 스트레인 및 굽힘 감지 전자피부에 관한 연구들이 많이 보고되고 있다. 대표적인 압전 물질로는 PZT(lead zirconate titanate),¹⁵ BaTiO₃¹⁶ 와 같은 무기 물질과 poly(vinylidene difluoride)(PVDF)¹⁷, parylene-C¹⁸ 와 같은 고분자 유기 물질이 있다. 무기 물질은 유기 고분자 물질보다 높은 압전 특성을 보이지만, 높은 가격, 구조의 경직성 그리고 복잡한 제조 과정으로 인해 웨어러블 센서로 응용하기에 어려움이 있는 반면, 유기 고분자 물질은 낮은 가격, 구조적 유연성, 쉬운 제조 과정 그리고 높은 화학적, 물리적 안정성으로 인해 웨어러블 센서로 널리 응용되고 있다.

PVDF는 분자 내에 존재하는 강한 쌍극자 모멘트로 인해 고분자 압전 재료 중 가장 큰 압전 특성과, 구조적 유연성으로 인해 센서 분야에서 가장 널리 쓰이는 압전 고분자 물질이다. 하지만, 무기 압전 재료에 비해 낮은 압전 특성 때문에 우수한 압전 특성의 확보가 필수적이며 이를 위한 방법으로는 다른 재료들과의 복합화를 통한 압전 특성의 향상과 마이크로/나노 구조화를 통한 표면적 확대 및 성능 향상이 대표적이다. 최근에는 PVDF의 압전 특성을 향상시키기 위해 BaTiO₃와 같은 높은 압전 특성을 가지는 무기 물질을 첨가한 PVDF 복합물질을 나노구조화한 센서 그리고 poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE))와 같은 PVDF 공중합체를 이용하여 압력 및 스트레인을 감지하는 센서에 관한 연구들이 보고되고 있다(그림 8).^{19,20} 그림 8a는 P(VDF-TrFE) 공중합체와 그래핀, 탄소나노튜브/PDMS 복합물질을 전극으로 사용한 웨어러블 센서의 모식도이다.¹³ 이 웨어러블 센서는 마이크로 크

기로 패턴화된 구조와 높은 신축성을 가진 복합물질을 사용함으로써, 30%까지 늘어날 수 있으며, 압전 특성을 통해 물리적 자극을 그리고 초전기성(pyroelectric) 특성을 통해 열을 감지할 수 있다(그림 8b). 그림 8c는 전기방사(electro spinning) 방법을 통해 유연하면서 잘 정렬된 P(VDF-TrFE) 공중합체 나노파이버 어레이의 사진이며, 그림 8d는 높은 압전 특성의 나노파이버 어레이를 굽힘의 정도가 커짐에 따라 압전 반응이 커지는 웨어러블 압력 센서로의 응용을 보여준다.²⁰ 그림 8e는 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene)(P(VDF-HFP)) 공중합체와 BaTiO₃ 나노입자로 구성된 복합 박막을 제조해 압력 및 굽힘 센서로 사용한 예이다.¹⁹ 이 센서에서는 P(VDF-HFP) 공중합체를 사용했을 뿐 아니라, 높은 압전 특성을 가지는 BaTiO₃를 함께 사용함으로써 높은 신호를 나타내는 초고감도 압력 센서를 구현했다(그림 8f).

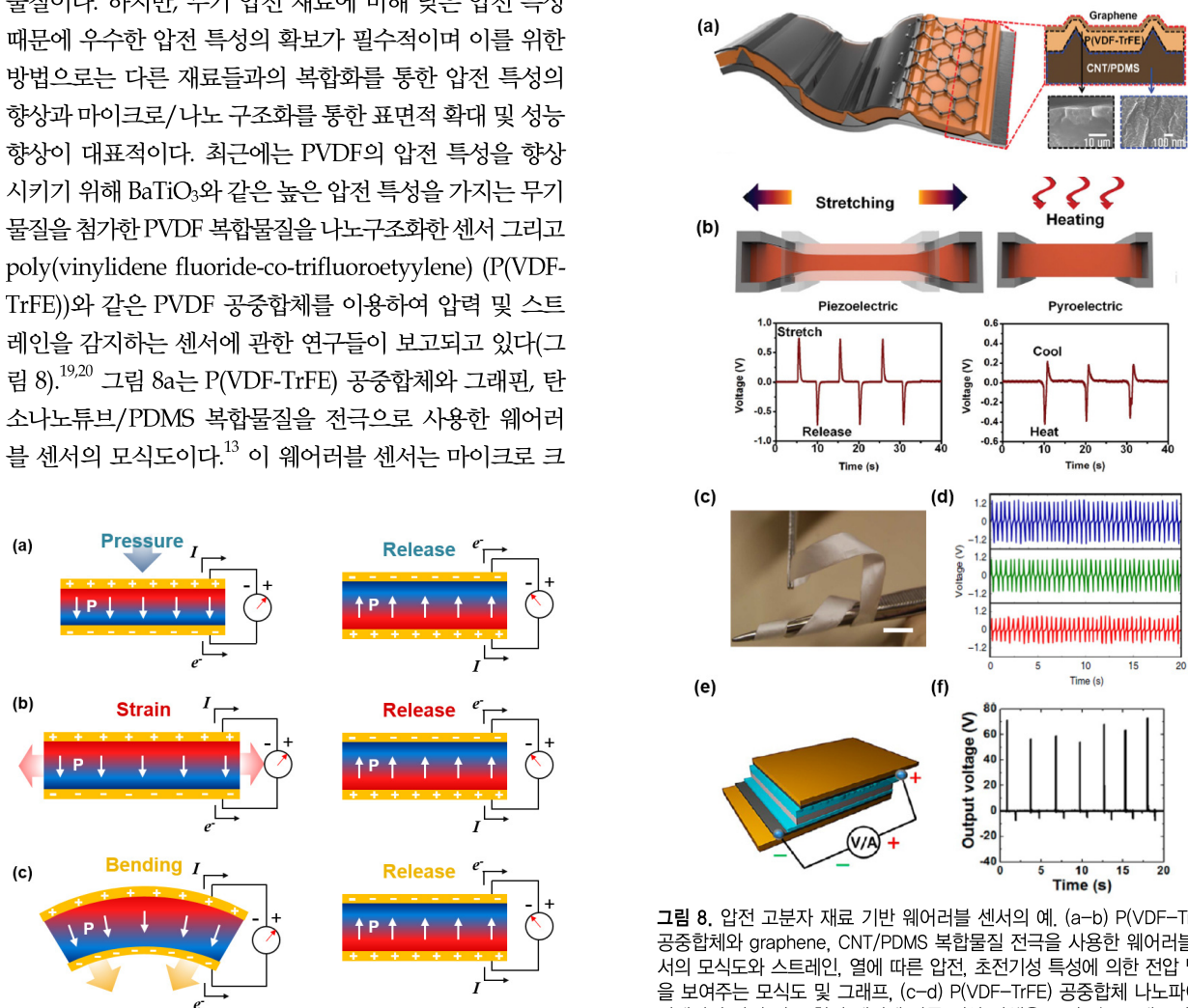


그림 7. 압전 기반 웨어러블 센서의 메커니즘. (a) 압력, (b) 스트레인, (c) 굽힘에 대한 전압 및 전류 발생 모식도.

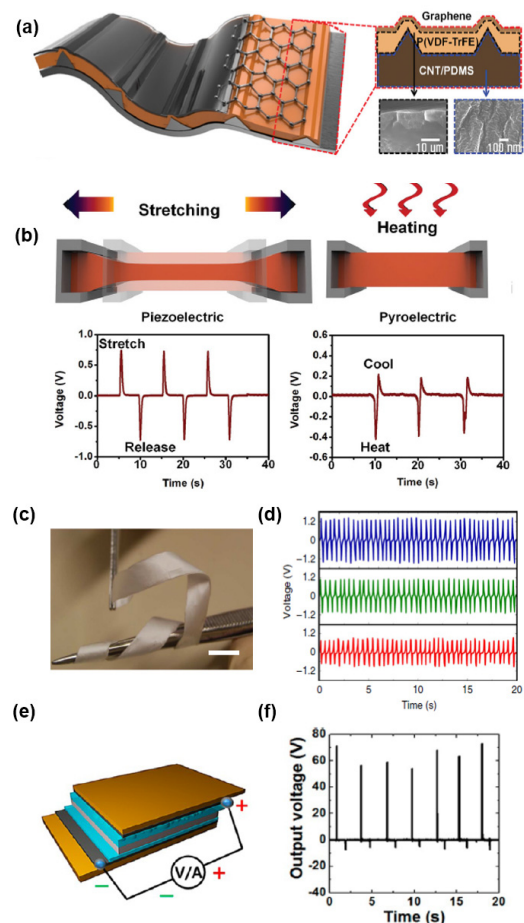


그림 8. 압전 고분자 재료 기반 웨어러블 센서의 예. (a-b) P(VDF-TrFE) 공중합체와 graphene, CNT/PDMS 복합물질 전극을 사용한 웨어러블 센서의 모식도와 스트레인, 열에 따른 압전, 초전기성 특성에 의한 전압 발생을 보여주는 모식도 및 그래프, (c-d) P(VDF-TrFE) 공중합체 나노파이버 어레이의 사진 및 굽힘의 세기에 따른 전압 발생을 보여주는 그래프, (e-f) P(VDF-HFP) 공중합체와 BaTiO₃ 나노입자로 구성된 복합재료 기반 압력 센서의 모식도 및 압력에 따른 전압 발생을 보여주는 그래프.

2.2.2 압전 고분자 기반 웨어러블 센서의 응용

압전 물질은 특유의 빠른 반응 시간으로 인해 높은 진동수의 진동과 같은 동적인 자극을 효과적으로 감지할 수 있으며 외부 전원의 공급 없이 전압을 발생시킬 수 있어, 이를 이용한 자가동력(self-powered) 웨어러블 센서들이 보고되고 있다.²¹ 그림 9a는 그래핀 전극으로 감싸진 P(VDF-TrFE) 공중합체를 이용한 압력 센서의 모식도이며, 자가동력 청각 센서로 응용한 예이다.²² 이 청각 센서는 그림 9b와 같이 1 - 3,000 Hz의 넓은 범위의 진동을 감지할 수 있으며, 그림 9c와 같이 500, 2,000 Hz의 특정한 진동수의 진동도 선택적으로 감지할 수 있다. 그림 9d-g는 전기방사 방법을 통해 제작된 P(VDF-TrFE) 공중합체 나노파이버 어레이를 이용한 압력 및 스트레인 센서를 응용한 예를 보여준다.²⁰ 그림 9d는 구멍을 뚫은 투명 박스 안에 센서를 동봉함으로써 진동 및 가속(accelerate on)을 감지할 수 있는 센서의 응용을 보여준다. 이 센서는 60 - 80 dB의 소리를 감지할 수 있는 청각센서(그림 9e), 웨어러블 센서(그림 9f),

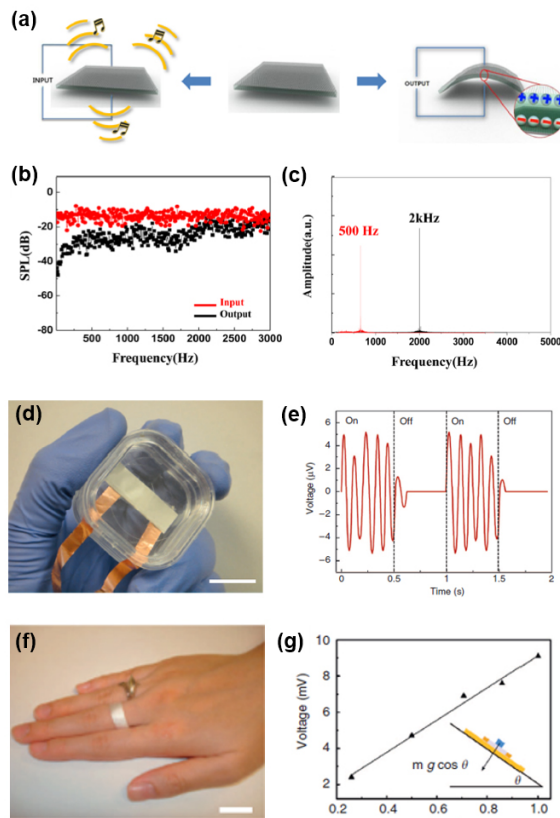


그림 9. 압전 고분자 재료 기반 센서의 응용분야. (a) graphene 전극으로 감싸진 P(VDF-TrFE) 공중합체를 이용한 자가 동력 압력 센서 및 청각 센서의 모식도, (b) 청각 센서를 이용해 1 - 3,000 Hz 범위의 소리를 감지한 그래프, (c) 특정 주파수의 소리의 감지를 보여주는 그래프, (d) P(VDF-TrFE) 공중합체를 이용한 진동, 가속 센서의 사진, (e) 60 - 80 dB의 소리의 감지를 보여주는 그래프, (f) 웨어러블 센서로의 응용을 보여주는 사진, (g) 오리엔테이션 센서로의 응용을 보여주는 그래프.

그리고 사물의 기울어진 각도를 감지할 수 있는 오리엔테이션 (orientation) 센서(그림 9g)로 응용될 수 있다.

2.3 마찰전기 고분자 소재

2.3.1 마찰전기(Triboelectric) 고분자 물질 기반 플렉서블 센서 응용

흔히 정전기 현상으로 알려진 접촉 대전(contact electrification) 효과는 서로 다른 두 물질간의 접촉과 분리가 일어날 때 나타나며, 이때 전하(charge)가 한 물질의 표면에서 다른 물질의 표면으로 이동하여 각 물질은 서로 상반된 극성의 표면 전하를 가지게 된다.^{23,24} 이러한 접촉 대전에 의해 생성되는 전하의 극성과 크기는 물질의 구성요소, 표면 특성 및 주변 환경에 의해 영향을 받는다. 현재까지 주로 고분자 물질 사이 또는 고분자 물질과 금속 사이의 접촉 대전에 관한 연구가 많이 진행되고 있으며, 접촉에 의한 물질들의 상대적인 마찰대전성(tribocharging)에 따라 양전하부터 음전하까지 그 경향성을 나열한 'triboelectric series'가 많이 보고되어있다.²⁴⁻²⁷ 그림 10a는 접촉 대전된 고분자 물질들의 상대적인 극성을 양전하부터 음전하까지 나열한 것으로 실생활에서 쉽게 접할 수 있는 고분자 물질부터 합성고분

(a) Triboelectric series of polymeric materials

Polymethyl methacrylate	 Positive charge
Nylon 6,6	
Wool	
Silk	
Paper (cellulose)	
Cotton	
Polyurethane elastomer	
Polystyrene	
Polyethylene terephthalate	
Natural rubber	
Polyacrylonitrile	
Polyethylene	
Polyvinylchloride	
Polytrifluorochloroethylene	
Polytetrafluoroethylene	

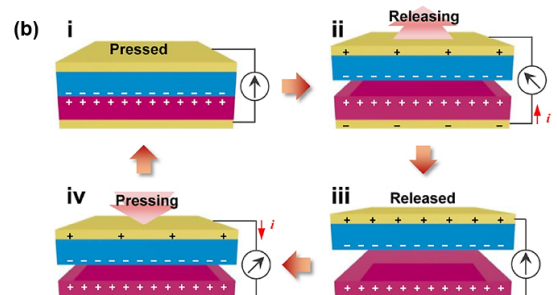


그림 10. (a) 마찰대전 경향성에 따른 고분자 물질 분류 도표, (b) 마찰전기 센서의 작동 메커니즘 모식도.

자 물질까지 다양한 고분자 물질의 상대적 마찰대전성을 알 수 있다.

서로 다른 마찰대전성을 가진 두 고분자 물질이 접촉하였을 때(그림 10b-i), 마찰전기 특성으로 인하여 전하는 한 물질에서 다른 물질의 표면으로 이동하게 되며 각 물질의 표면은 서로 다른 극성의 전하를 나타낸다.^{27,28} 자유전자가 존재하는 금속이나 밴드갭(band gaps)이 있는 반도체 물질의 경우 열역학적 안정성에 의해 마찰에 의한 전하의 이동을 설명할 수 있으나, 아직까지 고분자와 같은 절연 물질의 접촉 표면에서 대전 현상이 일어나는 정확한 메커니즘은 규명되지 않았다. 하지만 절연 물질에서 마찰전기 효과가 발생하는 원인으로서 이온 이동(ion-transfer)의 가능성이 제시되었으며, 이에 기반하여 고분자 물질의 이동성 이온(mobile ion) 전이에 의해 대전 현상이 나타나는 것으로 알려져 있다.²⁹ 이와 같이 대전된 두 물질 사이가 분리되면 그에 반하는 보상 전하(compensating charges)가 각 전극에 생기게 되며, 이러한 정전유도(electrostatic induction) 현상에 의해 전자 및 전류가 흐르게 된다(그림 10b-ii). 또한,

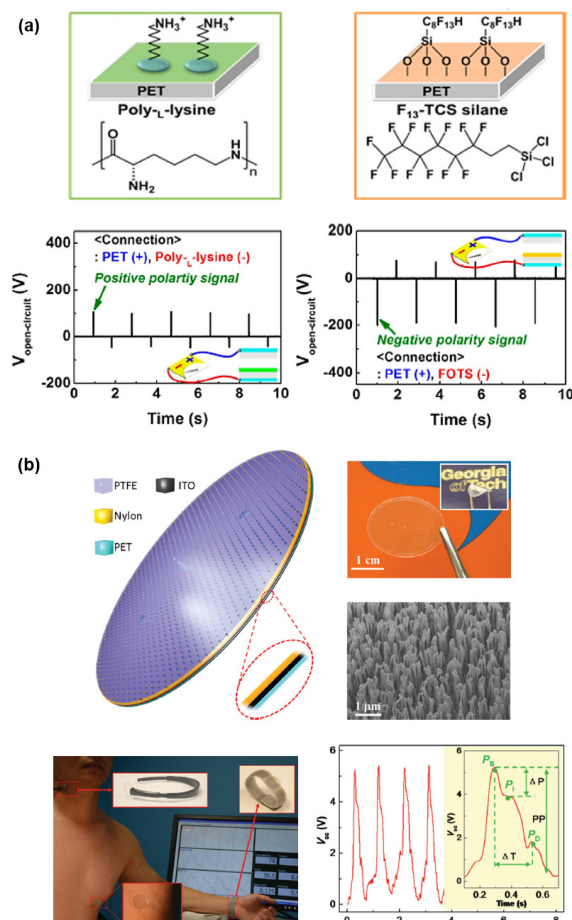


그림 11. 마찰전기 특성의 극대화를 위한 고분자 물질의 (a) 표면 물성 변화 및 (b) 나노단위의 표면 구조 변형.

유도전하에 의해 중성화된 상태의 두 물질(그림 10b-iii)을 다시 접촉시키게 되면 앞서 설명한 정전유도 현상에 의해 다시 반대방향으로 전자 및 전류의 흐름이 생긴다(그림 10b-iv). 이와 같은 마찰전기 원리를 이용하여 다양한 형태의 압력(수직 압력, 전단력)을 전류 및 전압의 신호로 인식하는 고분자 기반 압력센서를 제작 할 수 있으며, 유연성 및 내구성이 높은 고분자 물질을 사용함으로써 플렉서블/웨어러블 센서 개발에 응용할 수 있다.

앞서 설명한 마찰대전 효과를 기반으로 고분자 물질의 표면 물성 및 구조를 변화시켜 작은 압력에도 높은 전기적 특성과 민감도를 보이는 고성능 플렉서블/웨어러블 마찰전기 센서를 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 먼저, 더 높은 접촉 대전 효과를 위하여 서로 상이한 극성의 작용기를 가진 두 고분자를 이용하거나(그림 11a)³⁰ 유전체(dielectric material) 표면에 이온화된 기체(ionized air)를 흡착시켜 표면에너지를 극대화시킨³¹ 사례들이 보고되었는데, 이와 같이 표면에너지 차이가 큰 고분자 물질을 이용하면 표면 전하의 이동성이 증가하여 고출력의 마찰전기 센서를 제작할 수 있다. 또한, 고분자 물질의 접촉 표면에 구조적 변형을 주어 표면 거칠기를 향상시킴으로써 마찰전기 특성을 향상시킨 연구들이 보고되어있다. 그림 11b와 같이 고분자 나노와이어를 이용하여 표면 거칠기를 극도로 향상시킴으로써 작은 변형에도 높은 마찰전기를 일으킬 수 있는 웨어러블 센서를 제작하였으며, 이를 이용해 동맥의 파동 속도, 목소리 및 미세 움직임 인식과 같은 생체 신호 또한 감지할 수 있다.³² 마찬가지로 block copolymer의 자가조립 현상을 응용하여 나노단위의 미세 패턴을 제작할 수 있으며, 이를 이용해 접촉 표면적을 극도로 증가시켜 마찰대전 효과를 극대화시킬 수 있다.³³ 이와 같이 대전성이 높고 표면 물성이 서로 상이한 고분자 물질의 개발과 마이크로/나노단위의 표면 구조 변형을 통하여 간단하고 쉽게 고성능 마찰전기 센서를 제작할 수 있다.

마찰전기 현상은 센서로서의 측면뿐만 아니라 외부의 전력 공급 없이 전압 및 전류 생성이 가능하다는 장점이 있으며, 이를 이용하면 스스로 전력을 공급할 수 있는 자가전력 공급 센서의 개발이 가능하여 웨어러블 기기로 응용하기에 아주 적합할 것으로 보인다. 이러한 고민감도, 고출력

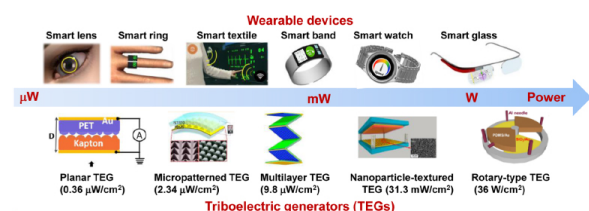


그림 12. 고성능 및 고출력 마찰전기 센서의 개발과 웨어러블 소자의 응용.

및 고성능 마찰전기 센서의 개발은 지금의 스마트 워치(smart watch), 스마트 밴드(smart band), 스마트 안경(smart glass)과 같은 웨어러블 일렉트로닉스(wearable electronics) 분야(그림 12)를 더 발전시킬 수 있으며,²⁷ 로봇 산업, 의족, 자가진단 센서, 스마트 헬스케어 등 여러 분야에 응용될 수 있을 것으로 보인다.

3. 결론

본 총설에서는 고분자 기반 인공전자피부 및 웨어러블 센서 소자로의 응용 분야를 살펴보았다. 특히, 인공전자피부 및 웨어러블 센서의 기본적인 구동원리인 압저항, 압전, 마찰전기 방식을 생성할 수 있는 고분자 소재를 위주로 최근 동향을 기술하였으며, 이를 이용하여 높은 특성의 인공 전자피부 및 웨어러블 센서를 제조한 연구들을 소개하였다. 현재까지는 기능성 고분자와 탄성 기판과의 결합을 통해 센서로의 응용 연구 및 다양한 표면 구조 제어를 통한 고민감도, 고성능의 인공전자피부를 개발하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 또한, 각각의 신호변환 방식에 적합한 응용 분야에 적용하는 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 향후에는 다양한 고분자와 기능성 나노소재의 복합화를 통한 고성능 센서 개발이 활발히 진행될 것으로 예상된다. 또한, 하나의 신호 변환 방식이 아닌 여러가지 신호를 동시에 측정하여 여러가지 물리 및 화학적 자극을 하나의 소자에서 종합적으로 감지하고 구분할 수 있는 인공전자피부를 개발하고자 하는 노력들이 진행될 것으로 예상된다. 더욱이 이러한 다양한 자극을 동시에 감지할 수 있는 인공 전자피부의 개발은 앞으로 디스플레이, 의료용 소자, 웨어러블 소자, 헬스케어 모니터링, 휴먼 머신 인터페이스 분야에 중요한 핵심기술이 될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Y. Ding, M. A. Invernale, and G. A. Sotzing, *ACS, Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1588 (2010).
2. L. Pan, A. Chortos, G. Yu, Y. Wang, S. Isaacson, R. Allen, Y. Shi, R. Dauskardt, and Z. Bao, *Nat. Commun.*, **5**, 3002 (2014).
3. E. Roh, B.-U. Hwang, D. Kim, B.-Y. Kim, and N.-E. Lee, *ACS Nano*, DOI:10.1021/acsnano.5b01613 (2015).
4. C. Hou, T. Huang, H. Wang, H. Yu, Q. Zhang, and Y. Li, *Sci. Rep.*, **3**, 3138 (2013).
5. B. C. Tee, C. Wang, R. Allen, and Z. Bao, *Nature nanotechnology*, **7**, 825 (2012).
6. N. Cauna, *Anat. Rec.*, **119**, 449 (1954).
7. J. Park, Y. Lee, J. Hong, M. Ha, Y.-D. Jung, H. Lim, S. Y. Kim, and H. Ko, *ACS Nano*, **8**, 4689 (2014).
8. J. Park, Y. Lee, J. Hong, Y. Lee, M. Ha, Y. Jung, H. Lim, S. Y. Kim, and H. Ko, *ACS Nano*, **8**, 12020 (2014).
9. H. B. Yao, J. Ge, C. F. Wang, X. Wang, W. Hu, Z. J. Zheng, Y. Ni, and S. H. Yu, *Adv. Mater.*, **25**, 6692 (2013).
10. C. Pang, G.-Y. Lee, T.-i. Kim, S. M. Kim, H. N. Kim, S.-H. Ahn, and K.-Y. Suh, *Nat. Mater.*, **11**, 795 (2012).
11. X. Wang, Y. Gu, Z. Xiong, Z. Cui, and T. Zhang, *Adv. Mater.*, **26**, 1336 (2014).
12. S. Jung, J. H. Kim, J. Kim, S. Choi, J. Lee, I. Park, T. Hyeon, and D. H. Kim, *Adv. Mater.*, **26**, 4825 (2014).
13. W. He, G. Li, S. Zhang, Y. Wei, J. Wang, Q. Li, and X. Zhang, *ACS Nano*, **9**, 4244 (2015).
14. J. H. Lee, K. Y. Lee, M. K. Gupta, T. Y. Kim, D. Y. Lee, J. Oh, C. Ryu, W. J. Yoo, C. Y. Kang, and S. J. Yoon, *Adv. Mater.*, **26**, 765 (2014).
15. T. R. Shrout, and S. J. Zhang, *J. Electroceram.*, **19**, 113 (2007).
16. K.-I. Park, S. Xu, Y. Liu, G.-T. Hwang, S.-J. L. Kang, Z. L. Wang, K. and J. Lee, *Nano Lett.*, **10**, 4939 (2010).
17. C. Chang, V. H. Tran, J. Wang, Y.-K. Fuh, and L. Lin, *Nano Lett.*, **10**, 726 (2010).
18. K. S. Ramadan, D. Sameoto, and S. Evoy, *Smart Mater. Struct.*, **23**, 033001 (2014).
19. S.-H. Shin, Y.-H. Kim, M. H. Lee, J.-Y. Jung, and J. Nah, *ACS Nano*, **8**, 2766 (2014).
20. L. Persano, C. Dagdeviren, Y. Su, Y. Zhang, S. Girardo, D. Pisignano, Y. Huang, and J. A. Rogers, *Nat. Commun.*, **4**, 1633 (2013).
21. M. Ha, S. Lim, J. Park, D. S. Um, Y. Lee, and H. Ko, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 2841 (2015).
22. S.-H. Bae, O. Kahya, B. K. Sharma, J. Kwon, H. J. Cho, B. Ozyilmaz, and J.-H. Ahn, *ACS Nano*, **7**, 3130 (2013).
23. D. Davies, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2**, 1533 (1969).
24. J. Henniker, *Nature*, **196**, 474 (1962).
25. S. Hersh and D. Montgomery, *Text. Res. J.*, **25**, 279 (1955).
26. A. Diaz and R. Felix-Navarro, *J. Electrostatics*, **62**, 277 (2004).
27. M. Ha, J. Park, Y. Lee, and H. Ko, *ACS Nano*, **9**, 3421 (2015).
28. G. Zhu, C. Pan, W. Guo, C.-Y. Chen, Y. Zhou, R. Yu, and Z. L. Wang, *Nano Lett.*, **12**, 4960 (2012).
29. L. S. McCarty and G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **47**, 2188 (2008).
30. S.-H. Shin, Y. H. Kwon, Y.-H. Kim, J.-Y. Jung, M. H. Lee, and J. Nah, *ACS Nano*, **9**, 4621 (2015).
31. S. Wang, Y. Xie, S. Niu, L. Lin, C. Liu, Y. S. Zhou, and Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **26**, 6720 (2014).
32. J. Yang, J. Chen, Y. Su, Q. Jing, Z. Li, F. Yi, X. Wen, Z. Wang, and Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **27**, 1316 (2015).
33. C. K. Jeong, K. M. Baek, S. Niu, T. W. Nam, Y. H. Hur, D. Y. Park, G.-T. Hwang, M. Byun, Z. L. Wang, and Y. S. Jung, *Nano Lett.*, **14**, 7031 (2014).