

유연 복합재료 전극 제조 및 표면조도에 따른 접착 특성에 대한 연구

이한영* · 정경채* · 한민구* · 장승환*†

A Study on the Fabrication of Flexible Composite Electrodes and Its Bonding Characteristics According to Surface Roughness

Han-Young Lee*, Kyung-Chae Jung*, Min-Gu Han*, Seung-Hwan Chang*†

ABSTRACT: The fabrication of flexible electrodes coated on the surface of a dielectric elastomer film, which is a type of electroactive polymer (EAP), was carried out. Controlled amounts of Xylitol powder were added (10, 30, 50 and 70 wt%) to the commercial conductive polymer (PEDOT:PSS) to enhance resilience of the electrode. To check resilience of the fabricated composite electrodes, tensile tests were carried out using silicone films coated with the polymer electrodes. From the test results, it was found that 70 wt% Xylitol containing conductive polymer had excellent elongation and high failure strains. Furthermore, surface of the silicone film was uniformly polished with various abrading papers to enhance the wettability of the conductive polymers on the surface of the silicone film. It was found that the silicone film polished with #120 abrading paper had the best wettability and guaranteed excellent bonding behavior.

초 록: 전기활성고분자의 종류 중 하나인 유전성 탄성체의 거동에 대응할 수 있는 유연전극 제조에 대한 연구를 수행하였다. 전도성 고분자(PEDOT:PSS)에 가소제 역할을 하는 자이리톨(Xylitol)을 첨가하여 기계적 특성을 평가하였다. 자이리톨을 첨가한 전극의 유연성을 확인하기 위해 실리콘 시편에 전극을 도포하여 인장시험을 수행하였다. 자이리톨을 70 wt% 첨가한 조건에서 연신률이 크게 증가함을 확인하였고 실리콘 거동에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다. 또한, 전극과 실리콘의 접착성을 향상시키기 위해 표면조도가 다른 실리콘 필름을 제작하였으며 사포 #120으로 처리한 시편에서 실리콘 필름과 전극의 접착성이 향상됨을 확인하였다.

Key Words: 전기활성고분자(Electroactive polymer), 유전성 탄성중합체(Dielectric elastomer), 유연전극(Flexible electrode), 표면처리(Surface treatment)

1. 서 론

전기활성고분자(Electroactive Polymer: EAP)는 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환시킬 수 있는 재료이다. 전기적 자극에 반응하여 상당한 대변형을 발생시키고(수~수백%), 반대로 기계적 변위를 전기활성고분자에 가하면 순간적으로 전기적 에너지를 발생시킨다. 이렇게 에너지 교환

이 가능한 스마트 소재는 대표적으로 세라믹, 형상기억합금 등이 있다. 하지만 전기활성고분자는 빠른 응답속도, 높은 에너지 밀도, 넓은 작동범위, 유연성 등 유사 소재에 비해 우수한 기계-전기적 특성을 가진다. 또한, 전기활성고분자는 형상에 따라 인장과 수축, 굽힘 등의 변형을 구현할 수 있으며 생체학적 근육과 유사한 방식으로 거동하기 때문에 인공근육이라고도 불린다. 이 재료의 원리를 이용하여

Received 18 December 2014, accepted 24 December 2014

*School of Mechanical Engineering, Chung-Ang University

*School of Mechanical Engineering, Chung-Ang University, Corresponding author (E-mail: phigs4@cau.ac.kr)

구동기, 센서, 에너지 수확기(Energy harvester) 등 기계 시스템에서부터 생체 모방 기술에 이르기 까지 많은 연구들이 이루어지고 있다[1-5].

전기활성고분자는 크게 이온성(Ionic) 작동방식과 전자성(Electronic) 작동방식으로 나뉜다. 이온이동에 의해 변형을 일으키는 이온성 전기활성고분자는 낮은 구동전압에서 사용가능 하지만 작동을 위해서는 전해액이 존재하는 습윤환경이 필요하며, 전기적 신호에 대한 반응속도가 느리다. 그에 반해 전자 분극 형상에 의해 변형을 일으키는 전자성 전기활성고분자는 이온성 전기활성고분자보다 높은 구동전압이 필요하나 습윤환경이 필요하지 않으며, 전기적 신호에 대한 빠른 응답속도, 변형범위, 높은 에너지 밀도를 가진다. 그리고 직류전압이 부가 될 때, 변형을 유지할 수 있는 이점을 가지기 때문에 구동기의 응용 소재로 더욱 적합한 것으로 알려져 있다[1]. 특히 전자성 전기활성고분자의 종류 중 하나인 유전성 탄성중합체(Dielectric elastomer)는 응용 가능성이 많아 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다[6].

유전성 탄성체를 이용한 구동기의 기본 구조는 유전성 탄성체 위아래에 전기적 신호에 따라 탄성체와 함께 변형 가능한 전극이 존재하는 샌드위치 구조를 가진다. 양단 전극에 전압을 부가하면 맥스웰 응력이 발생하여 두께방향으로 압축변형이 일어나게 되고 면내방향으로 팽창하는 변형이 일어나게 된다[7].

유전성 탄성체의 대표적 재료에는 아크릴(Acrylic)과 실리콘(Silicone)이 있다. 아크릴은 최대 380%의 대변형이 가능하나 점탄성 특성이 높고, 전기-기계적 응답특성이 히스테리시스와 진동수에 종속적인 결정적 단점이 있다[8]. 실리콘은 아크릴에 비해 낮은 변형범위를 가지지만(최대 63%) 온도환경에 안정적이고 전기적 자극에 대응되는 빠른 응답속도를 가진다. 이런 특성으로 실리콘은 아크릴에 비해 센서나 구동기의 소재로 더욱 적합한 재료이다[1,9]. 또한, 실리콘은 아크릴에 비해 주변 온도에 대한 영향이 크지 않고 에너지 효율이 높으며 아크릴 보다 전기적 신호에 대한 응답속도가 우수하여 상대적으로 제어가 용이하다고 알려져 있다[9,10]. 본 연구에서는 전기활성고분자를 이용한 구동기 개발에 대변형을 일으킬 수 있는 유전성 탄성체 종류 중 하나인 실리콘을 소재로 선택하였다.

유전성 탄성체가 구동기로서 사용될 때, 탄성체의 변형 속도에 대응할 수 있는 유연 전극은 시스템 구축에 있어 가장 중요한 요소 중 하나이다. 전극 본연의 역할을 하기 위해 높은 전기 전도도를 가져야 하는 동시에 탄성체의 거동에 대응되는 충분한 유연성이 있어야 한다.

전도성 고분자의 종류 중 하나인 PEDOT:PSS는 전기화학적 안전성과 높은 전기 전도도를 가지며, 유연성으로 인해 유연 장치(Flexible device)에 활용될 가능성을 가진 재료이다[11,12]. 본 연구에서는 유연한 전기활성고분자 재료의

대변형 거동에 적절히 대응할 수 있도록 PEDOT:PSS를 전극으로 사용하였다. PEDOT:PSS의 경우 친수성의 성질을 가지고 있으나 본 연구에 사용된 유전성 탄성체인 실리콘 계열의 물질은 소수성(Hydrophobic)이 강한 성질을 가지기 때문에 상호간의 젖음성(Wettability)이 좋지 않다. 따라서, 일반적인 PEDOT:PSS는 실리콘 표면으로의 균일한 도포가 불가능하다[13]. 전극으로서의 역할을 제대로 수행하기 위해서는 실리콘 표면에 적절한 표면처리가 반드시 선행되어야 한다.

일반적으로 액상과 고상의 젖음성을 향상시키기 위해 고체표면 에너지(Solid surface energy)를 증가시키는 방법을 사용한다. 플라즈마 처리나 사포질과 같은 기계적 처리로 표면조도를 변화시키면 표면에너지가 높아져 젖음성의 향상을 유도하는 것으로 알려져 있다[14].

PEDOT:PSS의 균일한 도포를 위해 실리콘 필름에 플라즈마 처리를 하였으며, 구동기의 대변형에 의해 실리콘과 전극이 분리될 가능성이 존재함으로 기계적 표면처리를 통해 실리콘과 PEDOT:PSS의 접착성을 보다 향상시키고자 하였다. 더불어, 전극의 유연성을 더욱 증가시키기 위해 일정 비율의 자일리톨을 첨가하였다.

본 논문에서는 유전성 탄성체 구동기에 사용될 수 있는 유연 복합재료 전극을 제조하여 그 특성을 확인하고 실리콘의 표면조도를 변화시켜 실리콘과 전극의 접착성을 보다 향상시키기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 재료

유전성 탄성체 필름의 제조를 위해 액상의 실리콘(DC 3481, Dow Corning, USA)과 용매인 테트라히드로푸란 및 경화제(81F NW)를 사용하였다.

전극으로 전도성 고분자인 PEDOT: PSS(EL-P3145, Agfa, Germany)를 사용하였으며 유연 전극 제조를 위해 증류수, 자일리톨($\geq 99\%$)을 사용하였다. 본 실험에서 사용된 실리콘과 PEDOT:PSS의 기본 물성을 Table 1에 나타내었다[15,16].

Table 1. Material properties

| Elastomer | Dielectric Constant, ϵ (evaluated at 1 Hz) | Young's modulus [MPa] |
|---------------------------|--|--------------------------|
| Silicone (DC 3481) | 3.3-3.7 | 0.35-0.56 |
| Electrode | SER (Ohm/square) | Viscosity, 25°C |
| PEDOT: PSS (EL-P 3145) | 240 | 12 |

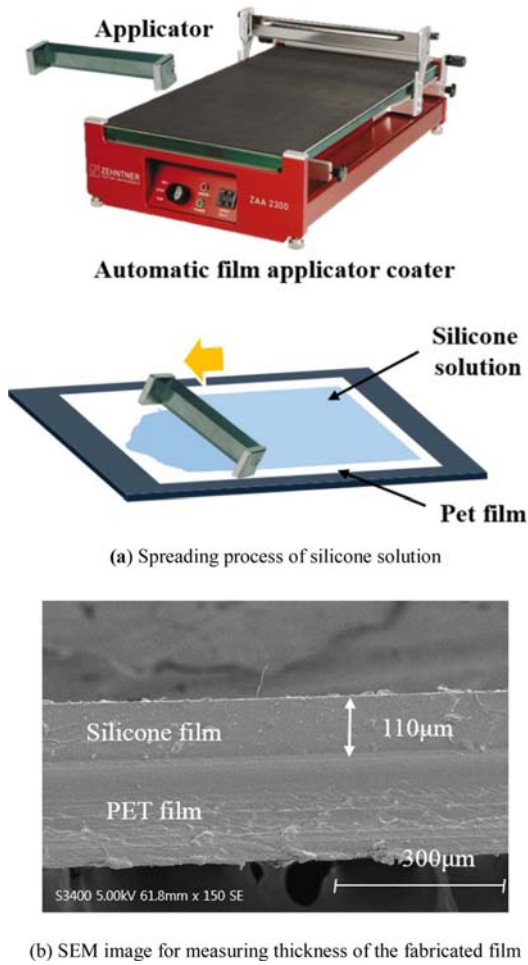


Fig. 1. Fabrication process of the silicone film

2.2 실리콘 필름 제작

실리콘과 용매를 상온에서 30분 동안 1000 rpm으로 섞은 용액에 경화제를 첨가하고, 자동 박막제조기(ZAA 2300)를 이용해 일반 실리콘 필름을 제작하였으며, SEM 촬영을 통해 실리콘 필름의 두께를 측정하였다. 제조된 박막의 두께는 약 110 μm이다(Fig. 1 참조).

전극과 유연성 탄성체(실리콘)의 젖음성 및 접착성을 보다 향상시키기 위해 표면조도를 달리한 실리콘 필름도 제작하였다. 경면으로 가공된 강철 평판을 네 가지 사포(#120, #400, #800, #1000)로 표면 처리하여 준비한 후, 일반 시편을 제작하는 방식과 마찬가지로 용액을 제조하고 가공된 평판 위에 실리콘 필름을 제작하였다. 평판 표면이 실리콘 표면에 완전히 전사될 수 있도록 오토클레이브 내에서 0.3 MPa의 공기압력을 가하여 제작하였다.

2.3 유연 전극의 제작

전도성 고분자의 젖음성 향상을 위해 실리콘의 표면을 플라즈마 클리너(PDC-32G)로 2분간 처리하였다. 플라즈마 처리는 최장 2시간까지 효과가 지속되나 표면처리 후부

터 효과가 저하되는 점을 고려하여 플라즈마 처리 후 곧바로 고분자 전극을 도포하였다. 애토마이저(QA40)를 이용하여 PEDOT:PSS 전극을 균일한 양으로 분사한 후 온도 챔버에서 130°C 환경으로 1시간동안 경화시켰다.

선행 연구를 참고하여 PEDOT:PSS에 자이리톨을 첨가하여 고분자 전극의 유연성을 극대화 하기 위한 실험을 수행하였다[17]. PEDOT:PSS에 자이리톨을 0, 10, 30, 50, 70 wt%을 첨가하고 점도 조절을 위해 증류수를 1:1 비율로 사용하였다. 제조된 전극의 유연성을 비교하기 위해 실리콘 필름으로 인장 시편을 제작하고 시편 표면에 고분자 전극을 도포하여 경화시킨 후 만능 재료 시험기(Instron 5565)를 이용하여 인장시험을 수행하였다.

3. 결과 및 토의

제조된 전극의 유연성 확인을 위해 실리콘 박막과 그 위에 도포된 전극이 병렬연결 된 스프링 구조라고 가정한 후, 인장시험을 수행하였다. 변형률-응력 그래프에서 전극이 도포된 시편의 기울기가 급격하게 저하될 때, 육안으로 확인 불가능 한 곳에서 전극이 파손되어 실리콘 필름이 하중을 지지하게 된다고 가정하였으며, 기울기가 감소한 직후 더 이상 전극으로서 사용할 수 없다고 판단하여 시험을 종료하였다(Fig. 2 참조). 또한 보다 더 정밀한 데이터 획득을 위해 초정밀 로드셀 (Honeywell, 31)을 사용하였다.

대표적인 전극 파손 모드를 Fig. 3에 제시하였으며, 인장 실험을 통해 얻은 모든 조건의 응력-변형률 곡선을 Fig. 4에 제시하였다. Fig. 4에서 보이는 바와 같이 자이리톨 함량 0 wt%, 10 wt%는 큰 차이를 보이지 않았으며, 30 wt%부터 인장강도와 파단 변형률이 유의미하게 증가하는 것을 확인

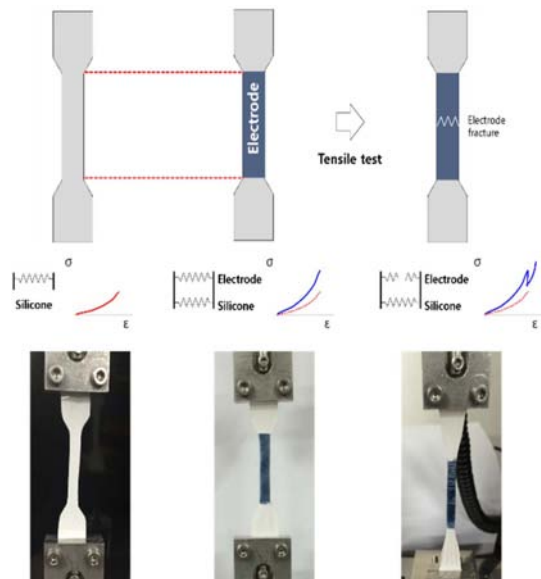


Fig. 2. Tensile test for checking resilience of the polymer electrodes

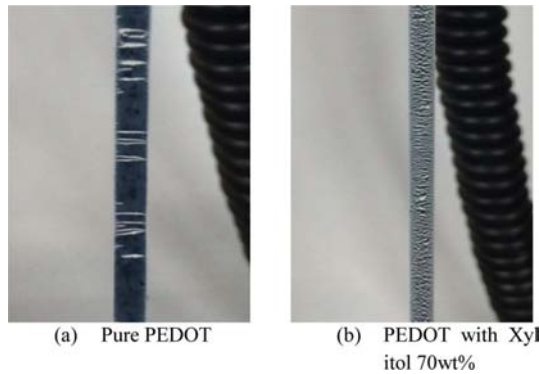


Fig. 3. Representative failure mode of flexible electrodes

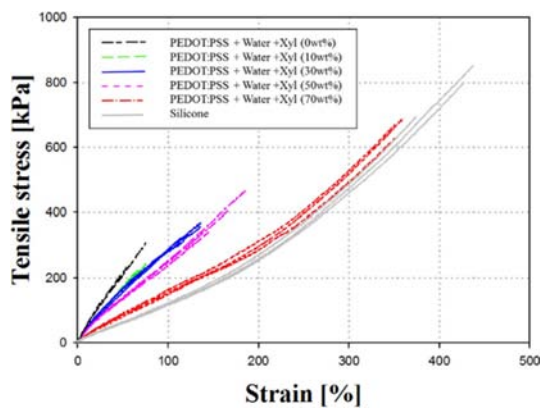


Fig. 4. Stress-strain curves of silicone specimens coated with various electrodes

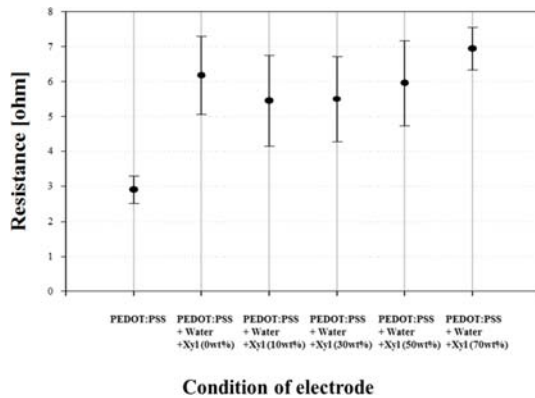
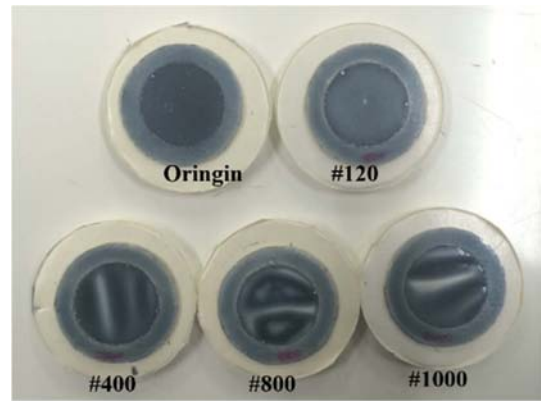


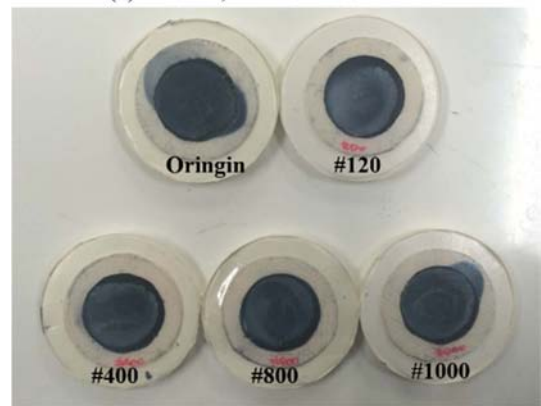
Fig. 5. Electric resistance of electrodes

할 수 있었으며, 자이리톨 함량 50wt%부터는 기존 전극과 기계적 특성에서 큰 차이가 있는 것을 확인 할 수 있었다. 자이리톨 70 wt%를 첨가한 경우 역시 전극이 파손되지만 다른 조건들과 달리 순간적인 파손은 관찰되지 않았으며, 그 결과 응력-변형률 그래프의 기울기가 비교적 완만한 변화를 나타내었고 파손 형태 또한 다른 조건과 구별됨을 확인하였다.

자이리톨 첨가로 인한 전극의 전기저항 변화를 확인하



(a) Plasma, PEDOT:PSS + Water



(b) Plasma, PEDOT:PSS + Water + Xylitol(70wt%)

Fig. 6. Wetting test of flexible electrodes on the mechanically abraded silicone surfaces

기 위해 4점 탐침(4 point probe)을 이용하여 각 전극의 저항을 측정하여 Fig. 5에 제시하였다. 점도조절을 위해 증류수를 섞은 PEDOT:PSS의 저항이 2배 정도 증가하였으나, 자이리톨 첨가로 인한 전기적 물성변화는 크게 나타나지 않았다. 이는 자이리톨이 PEDOT:PSS의 펼쳐진 형태의 고분자 사슬을 유도하며 가소제 역할 뿐 아니라 전자의 이동성을 증가시키는 역할을 하였기 때문이라 판단된다[17].

자이리톨 70 wt%를 첨가한 경우, 전기적 물성에 큰 변화가 없고 유연 재료로서 기계적 성능이 우수하기 때문에 유연 전극으로서 사용 가치가 있다고 판단하였다.

Fig. 3(a)에서 제시된 전극의 파손형태를 살펴보면, 대변형이 일어났을 때, 전극이 실리콘에서 분리되는 현상을 확인할 수 있다. 이는 구동기의 대변형이나 전기적 신호에 의해 실리콘과 전극이 분리될 가능성이 있다는 사실을 의미한다. 이러한 잠재적 문제점을 해결하기 위해 실리콘과 전극의 접착성을 향상시키고자 기계적인 방법으로 실리콘의 표면조도를 달리하여 접착특성을 확인하였다.

일반 실리콘 필름과 #120, #400, #800, #1000으로 처리된 실리콘 표면에 PEDOT:PSS에 증류수만 섞은 전극, PEDOT:PSS에 증류수와 자이리톨을 70 wt%을 첨가한 전극을 도포

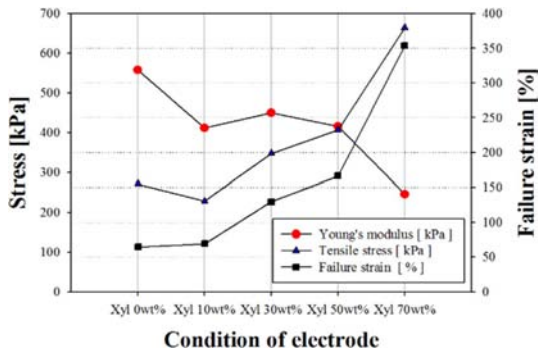


Fig. 7. Mechanical characteristics of silicone film for various conditions

하였다. 대표적인 도포결과를 Fig. 6에 제시하였다. 두 경우 모두 일반 실리콘 필름과 #120으로 처리된 실리콘 필름에서 균일한 도포가 되었음을 확인하였다.

4. 결 론

자이리톨을 70 wt% 첨가한 전극은 증류수만 배합한 전극보다 인장강도는 145.14% 증가하였고, 영계수는 87% 감소하였다(Fig. 7). 즉, 인장강도가 증가했다는 것은 유연성 탄성체의 대변형에서 전극이 변형을 견딜 수 있는 힘이 증가하여 전극파손의 위험이 감소하는 것을 의미하며 영계수의 감소는 자이리톨이 70 wt% 첨가된 전극이 0 wt%의 전극에 비해 실리콘 거동을 방해하지 않는다는 것을 의미한다. 이 결과를 통해 전도성 고분자인 PEDOT:PSS에 자이리톨을 첨가하여 전극의 유연성이 확보됨을 확인하였으며, 자이리톨 첨가가 전극의 전기적 특성에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였다. 또한, 플라즈마 처리 전, 표면조도를 조절한 실리콘 필름의 경우 전극과의 접촉특성이 향상됨을 확인하였다.

본 연구를 통해 대변형 구동기의 효과적인 사용을 위해 핵심적으로 필요한 유연 전극을 제시하였으며, 기계적/전기적 특성을 향상시키기 위해 자이리톨을 일정비율 첨가하였다. 이러한 유연 전극은 대변형 재료와의 접촉특성이 매우 중요하며, 이는 실리콘 표면의 개질이 필요함을 의미한다. 본 연구를 통해 제시된 적절한 유연전극은 실제 구동기의 동적 거동평가와 더불어 추가적인 개선이 필요할 것으로 판단된다. 하지만, 일반적으로 잘 알려진 플라즈마 표면처리와 더불어 비교적 간단한 기계적 표면처리를 병행함으로써 소수성 재료의 젖음성을 획기적으로 개선한 것에서 본 연구의 공학적 의미를 찾을 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

This research was supported by Basic Science Research

Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (2012R1A1A2041883).

REFERENCES

- Yoseph, B.C., "Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles-Reality, Potential, and Challenges," *SPIE Press*, WA, USA, 2004.
- Bddiss, E., and Chau, T., "Electroactive Polymeric Sensors in Hand Prostheses: Bending Response of an Ionic Polymer Metal Composite," *Medical engineering and physics*, Vol. 28, No. 6, 2006, pp. 568-578.
- Ren, K., Liu, Y., Hofmann, H., Zhang, Q.M., and Blottman, J., "An Active Energy Harvesting Scheme with an Electroactive Polymer," *Applied Physics Letters*, Vol. 91, No. 1, 2007.
- Suo, Z.G., "Theory of Dielectric Elastomers," *Acta Mech Solida Sin*, Vol. 23, No. 6, 2010, pp. 549-78.
- Carpri, F., Chiarelli, P., Mazzoldi, A., and De Rossi D., "Electromechanical Characterisation of Dielectric Elastomer Planar Actuators: Comparative Evaluation of Different Electrode Materials and Different Counterloads," *Sensor Actuat a-Phys*, Vol. 107, No. 1, 2003, pp. 85-95.
- Ron, P., Roy, K., Qibing, P., and Jose, J., "High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100%," *Science Magazine*, Vol. 287, No. 5454, 2000, pp. 836-839.
- Pelrine, R., Kornbluh, R., Joseph, J., Heydt, R., Pei, Q., and Chiba, S., "High-field Deformation of Elastomeric Dielectrics for Actuators," *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 11, No. 2, 2000, pp. 89-100.
- Kofod, G., Sommer-Larsen P., Kornbluh, R., and Pelrine, R., "Actuation Response of Polyacrylate Dielectric Elastomers," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 14, No. 12, 2003, pp. 787-93.
- Silvain, M., Xuequn, Q.Z., Michael, W., Christiane, L., and Gabor, K., "A Comparison between Silicone and Acrylic Elastomers as Dielectric Materials in Electroactive Polymer Actuators," *Polymer International*, Vol. 59, No. 3, 2010, pp. 391-399.
- Carpri, F., and De Rossi, D., "Improvement of Electromechanical Actuating Performances of a Silicone Dielectric Elastomer by Dispersion of Titanium Dioxide Powder," *IEEE T Dielect El In*, Vol. 12, No. 4, 2005, pp. 835-843.
- Schindler, A., Brill, J., Fruehauf, N., Novak, J.P., and Yaniv, Z., "Solution-deposited Carbon Nanotube Layers for Flexible Display Applications," *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, Vol. 37, No. 1-2, 2007, pp. 119-123.
- Crispin, X., Jakobsson, F.L.E., Crispin, A., Grim, P.C.M., Andersson, P., Volodin, A., Van Haesendonck, C., Van der Auweraer, M., Salaneck, W.R., and Berggren, M., "The Origin of the High Conductivity of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-Poly(Styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) Plastic Electrodes," *Chemistry of Materials*, Vol. 18, No. 18, 2006, pp. 4354-4360.
- Ma, K., Rivera, J., Hirasaki, G.J., and Biswal, S.L., "Wettability Control and Patterning of PDMS Using UV-ozone and Water

- Immersion,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 363, 2011, pp.371-378.
14. Kubiak, K.J., Wilsona, M.C.T., Mathiab, T.G., and Carvalc, Ph., “Wettability Versus Roughness of Engineering Surfaces,” *Wear*, Vol. 271, No. 3-4, 2011, pp. 523-528.
 15. Zhang, X., Wissler, M., Jaehne, B., Breonnimann, R., and Kovacs, G., “Effects of Crosslinking, Prestrain, and Dielectric Filler on the Electromechanical Response of a New Silicone and Comparison with Acrylic Elastomer,” *Proceeding of Smart Structures and Materials 2004: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, Jul. 2004, pp. 78-86.
 16. Material Safety Data Sheet, EL-P 3145, Agfa.
 17. Li, Y., Masuda, Y., Iriyama, Y., and Okuzaki, H., “Stretchable and Highly Conductive Polymer Films,” *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol. 37, No. 2, 2012, pp. 303-306.