



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월11일
(11) 등록번호 10-1527863
(24) 등록일자 2015년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01B 7/16 (2006.01) G01L 1/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0074870
(22) 출원일자 2013년06월27일
심사청구일자 2013년06월27일
(65) 공개번호 10-2015-0002972
(43) 공개일자 2015년01월08일
(56) 선행기술조사문헌
논문.2012.08*
논문.2010.02
JP2011527809 A
KR1020100128254 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
최원진
서울 은평구 갈현로15길 9, 102호 (역촌동, 위즈빌)
이정오
대전 유성구 배울1로 147, 208동 203호 (용산동, 대덕테크노밸리푸르지오하임2단지아파트)
(74) 대리인
손민
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 김려원

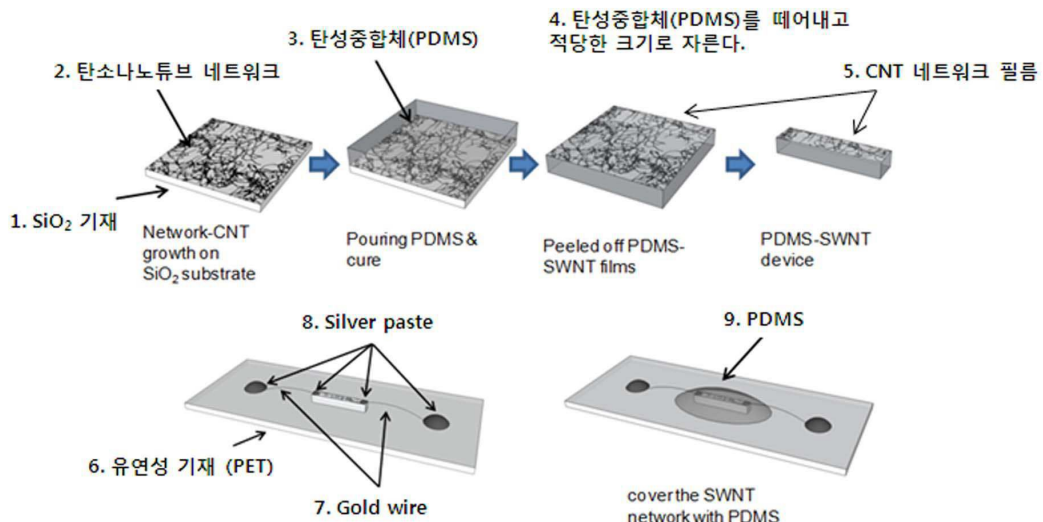
(54) 발명의 명칭 탄소나노튜브(CNT) 네트워크 필름을 구비하는 양극성 변형 센서

(57) 요약

본 발명은 유연성 기체에 탄소나노튜브(CNT) 네트워크 필름이 도입된 양극성 변형 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 양극성 변형 센서는 금속성 탄소나노튜브와 반도체성 탄소나노튜브가 무작위하게 배열 및 연결되어 유연성 기체의 일면에 도입됨으로써, 변형의 크기 및 방향성을 전기적으로 감지하여 측정할 수 있는 효과가 있다. 나아가 본 발명의 양극성 변형 센서는 단순하고 간단한 공정을 통하여 저비용으로 대량 생산이 가능한 이점이 있으며, 특정 화학물질의 유무 및 농도를 전기적으로 감지할 수 있는 화학 센서로 이용될 수도 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박동원

충북 청주시 흥덕구 천수로 20-1, (사창동)

박세린

대전 대덕구 계족로663번길 30, 12동 202호 (법동, 삼성하이츠타운)

양철수

경북 경산시 진량읍 해든길 11, 105동 1802호 (보국웰리치)

김범수

충북 청주시 상당구 중흥로 70, 303동 1503호 (용암동, 용암현대3차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1302-E0
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 산업기술연구회
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 다기능 그래핀 소재 및 소자화 기술 개발
 기여율 40/100
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012054969
 부처명 교육과학기술부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 과학기술국제화사업
 연구과제명 기능성 그래핀 소자 개발 및 응용
 기여율 30/100
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.12.01 ~ 2013.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012053504
 부처명 교육과학기술부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 원천기술개발사업
 연구과제명 고해상도 소프트 패터닝 공정기술
 기여율 30/100
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

유연성 기재(flexible substrate); 및 상기 유연성 기재의 일면 중 일부 또는 전부에 도입된 탄소나노튜브(CNT) 네트워크 필름을 구비하는 양극성 변형 센서로서,

상기 CNT 네트워크 필름은 1 이상의 금속성 탄소나노튜브(metallic CNT)와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브(semiconducting CNT)가 무작위하게 배열 및 연결되어 있고,

상기 CNT 네트워크 필름에 외력이 가해질 때 CNT 네트워크 필름 내 일부 또는 전부에서 CNT들 간의 연결되는(connect) 밀도가 변하여 CNT 네트워크 필름의 전기저항값이 변하고,

상기 유연성 기재 상 동일지점에 외력이 가해질 때, CNT 네트워크 필름이 위치한 제1방향에서 외력이 가해질 경우와 CNT 네트워크 필름이 위치하지 아니한 제2방향에서 외력이 가해질 경우 CNT 네트워크 필름의 전기저항값이 상이한 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유연성 기재 상 동일지점에 외력이 가해질 때, CNT 네트워크 필름의 전기저항값은 퍼콜레이션(percolation) 메커니즘에 의해 CNT 네트워크 필름이 위치한 제1방향에서 외력이 가해질 경우는 금속 특성을 발휘하고 CNT 네트워크 필름이 위치하지 아니한 제2방향에서 외력이 가해질 경우는 반도체 특성을 발휘하는 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유연성 기재의 변형시, CNT 네트워크 필름의 전기저항값이 변함으로써, 유연성 기재의 변형의 크기 및 변형의 방향성을 전기적으로 감지할 수 있는 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유연성 기재는 제1면 및 제2면을 갖는 편평한 기관인 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유연성 기재는 PDMS(polydimethylsiloxane), PET(polyethylene terephthalate), PVDF(polyvinylidene fluoride), PES(polyethersulfone), PS(polystyrene), PC(polycarbonate), PI(polyimide), PEN(polyethylene naphthalate), PAR(polyarylate) 또는 이의 혼합물로 제조된 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 CNT 네트워크 필름은 탄성중합체; 및 상기 탄성중합체 상에 형성된 탄소나노튜브를 포함하고,

상기 탄소나노튜브는 1 이상의 금속성 탄소나노튜브와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브가 무작위하게 배열 및 연결되어 있는 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 8

제1항에 있어서, CNT 네트워크 필름은 기재 상에 1 이상의 금속성 탄소나노튜브와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브를 무작위하게 배열시킨 후 탄성중합체를 함유하는 수지 조성물을 함침시켜 형성된 필름인 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 기재는 CNT 네트워크 필름으로부터 제거가능한 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 10

제1항에 있어서, CNT 네트워크 필름 중 이격된 2지점에 각각 전극이 연결되어 있는 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 탄성중합체는 PDMS(polydimethylsiloxane), PET(polyethylene terephthalate), PVDF(polyvinylidene fluoride), PES(polyethersulfone), PS(polystyrene), PC(polycarbonate), PI(polyimide), PEN(polyethylene naphthalate), PAR(polyarylate) 또는 이의 혼합물인 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 싱글-월(single-wall), 더블-월(double-wall) 또는 멀티-월(multi-wall) 구조를 가지는 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 13

제7항 또는 제8항에 있어서, CNT 네트워크 필름 내 상기 탄성중합체는 특정 화학물질을 흡수할 수 있고, 이로 인해 탄성중합체의 부피가 증가될 수 있고,

특정 화학물질 흡수시 CNT 네트워크 필름의 전기저항값이 변함으로써 특정 화학물질의 유무 및 농도를 전기적으로 감지할 수 있는 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 특정 화학물질은 탄성중합체에 흡수될 수 있으며, IPA(isopropyl alcohol), 아세톤(acetone), 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene), 클로로폼(chloroform), 클로로벤젠(chlorobenzene), DMF(dimethylformamide) 또는 이의 조합인 것이 특징인 양극성 변형 센서.

청구항 15

하기의 단계를 포함하는, 제1항, 제3항 내지 제10항, 및 제12항 중 어느 한 항에 기재된 양극성 변형 센서의 제

조 방법:

제거가능한 기재 상에 1 이상의 금속성 탄소나노튜브(metallic CNT)와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브(semiconducting CNT)를 무작위하게 배열시키는 제1단계;

선택적으로, 상기 기재 상에 탄성중합체를 함유하는 수지 조성물을 함침시키는 제2단계; 및

상기 제1단계 또는 제2단계로부터 형성된 CNT 네트워크 필름을 유연성 기재 상에 위치시키는 제3단계.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 제거가능한 기재는 산화 실리콘, 질화 실리콘, 사파이어 및 퀴즈 중에서 선택된 어느 하나로 이루어지며, 절연성 재질의 기판인 것이 특징인 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 제1단계는 표면에 옥사이드가 형성된 기재 상에 촉매를 코팅하고 탄소나노튜브를 화학증착(CVD)하는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 기재 상에 코팅된 촉매는 금속이온을 포함하는 단백질, 금속 나노 파티클 또는 이의 조합이며,

상기 금속 나노 파티클은 2 내지 10nm의 직경을 가지며, Au, Pt, Al, Cu, Fe, Mo, Co, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃ 또는 이의 조합인 것이 특징인 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유연성 기재에 탄소나노튜브(CNT) 네트워크 필름이 도입된 양극성 변형 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1985년에 크로토와 스몰리에 의해 탄소의 동소체(allotrope)의 하나인 풀러린(Fullerene, 탄소 원자 60개가 모인 것: C₆₀)이 처음으로 발견된 이후, 이 물질에 대한 연구가 지속되었다. 1991년에는 이지마 박사(일본전기회사(NEC) 부설 연구소)가 전기방전법을 사용하여 흑연 음극 상에 형성시킨 탄소 덩어리를 투과전자현미경(TEM)으로 분석하는 도중, 결정상태가 매우 규칙적이면서 순수 탄소로만 구성된 가늘고 긴 막대 형태들이 서로 안쪽으로 겹쳐져 있는 구조를 발견하고 이를 Nature journal에 발표하였다. 최초로 발견된 이 물질은 멀티-월 탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotube)로 알려지게 되었으며, 그로부터 2년 후인 1993년에 이지마 박사는 멀티-월 탄소나노튜브(MWCNT)의 초기 구조라 할 수 있는 싱글-월 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube)를 Nature journal에 또다시 소개하였다. 그 후, 탄소나노튜브(CNT)는 그 겹벽 (wall)의 수가 하나, 둘 혹은 그 이상에 따라 싱글-월(single-wall), 더블-월(double-wall), 멀티-월(multi-wall)의 종류로 구분한다.

[0003] 이러한 탄소나노튜브는 탄소 원자가 육각형으로 구성되어 있는 튜브 모양을 이루고 있는 신소재이며, 그 두께는 수 나노미터이고 길이는 수 마이크로미터에서 수 밀리미터인 1차원적 구조를 띄고 있다. 탄소나노튜브의 전기 전도도는 구리와 비슷하고, 열전도율은 다이아몬드와 같으며, 강도는 철강보다 뛰어난 특성을 지니기 때문에 현존하는 물질 중 결함이 거의 없는 완벽한 신소재로 알려져 있다.

[0004] 이러한 우수한 전기적, 열적, 기계적 특성들 때문에 탄소나노튜브는 에미터(emitter), 백색광원, 전계 방출 디스플레이(field emission display, FED), 나노와이어, 진공 형광 디스플레이(Vacuum Fluorescent Display, VFD), 원자력현미경(atomic force microscope, AFM) 팁(tip), 단전자 소자, 가스센서(gas sensor), 의공학용 미세부품, 고기능복합체, 및 에너지저장소자로 2차 전지, 연료전지 또는 초고용량 커패시터의 전극 등에서 무한한 응용 가능성이 있다. 하지만 탄소나노튜브의 전자장치(일종의 electronic device)로의 응용 기술에 있어서 근본적인 어려움 중에 하나는 탄소나노튜브를 합성할 때, 전체양의 약 1/3(약 33%)에 해당하는 금속성 탄소나노튜브(metallic CNT)와 약 2/3(약 66%)에 해당하는 반도체성 탄소나노튜브(semiconducting CNT)가 함께 혼재되어 합성된다는 것이다. 아직 현재의 기술로는 금속성 탄소나노튜브와 반도체성 탄소나노튜브를 분리하기 어려운 문제점이 있다.

[0005] 나아가 탄소나노튜브의 상기 특성을 이용하여 압력센서 내지 변형센서에 응용하는 연구가 활발히 진행 중에 있다. 이들 연구는 주로 폴리머(polymer)와 CNTs를 결합시킨 복합체 형태이며, polymer안에서 CNT 네트워크 전도 특성을 이용하고 있다. 즉, 압력 또는 변형(strain) 등의 외부 변화를 주었을 때, 탄소나노튜브들 사이의 연결(connection) 개수가 감소 또는 증가됨으로서 나타나는 CNT 네트워크 전도도 변화를 활용한다. 하지만 복합체 형태로 만든 탄소나노튜브 압력 센서는 CNT 네트워크를 통한 전도도의 형성이 불안정하고, 일정 전도도가 형성된 후에는 투명성이 매우 떨어지고, 압력 또는 변형의 크기를 감지할 수 있는 감도가 매우 낮으며, 무엇보다도 압력 또는 변형에 전기적 양극성으로 반응하지 못한다.

[0006] 한편 탄소나노튜브 네트워크 필름은 투명하면서 유연하고, 전기가 잘 통하는 성질이 있기 때문에 다양한 응용 범위를 가지고 있다. 특히 탄소나노튜브 네트워크 필름은 우수한 전기전도도뿐만 아니라 화학적으로도 안정하여 공기 중의 산소와 반응하지 않고, 액체 상에서도 산이나 염기에 반응하지 않기 때문에 센서로의 응용에 많은 주목을 받고 있다. 그러나 현재까지의 탄소나노튜브 네트워크 필름의 압력 또는 변형 센서로의 응용은, 길이 변화에 의한 저항 변화를 측정하는 기존 압력 센서 소자 기술인 메탈 스트레인 게이지(metal strain gauge)의 원리와 동일하고, 단지 유연성과 투명성을 갖는다는 기계적인 관점 및 심미적인 관점의 차이뿐이었다. 탄소나노튜브 네트워크 필름을 이용한 변형 센서로, 센서가 늘어나는 변형 방향에 수직한 방향으로 배열된 탄소나노튜브 변형 센서가 보고된바 있는데(Nature Nanotechnology, Vol. 6, pp.296-301 (2011)), 이는 상당히 큰 변형 범위를 커버할 수 있어 측정 범위가 넓다는 장점은 있으나, 탄소나노튜브의 일정 방향성 배열을 위한 정밀한 나노 조작 기술이 필요하며, 고비용의 문제 및 대량생산의 한계가 있다. 특히, 상기 탄소나노튜브 네트워크 필름 변형 센서에 있어서, 폴리머와 탄소나노튜브를 결합시킨 복합체 형태의 센서와 마찬가지로, 압력 또는 변형에 전기적 양극성으로 반응하는 센서에 대해서는 보고된 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 금속성 탄소나노튜브와 반도체성 탄소나노튜브가 무작위하게 배열 및 연결되어 있는 탄소나노튜브 네트워크 필름을 유연성 기체의 일면에 도입시킴으로써, 단순히 변형 정도에 따른 일차원적 변형 센서가 아닌, 변형의 방향성까지 측정가능한 이차원적 양극성 변형 센서로 기능할 수 있음을 확인하였다. 본 발명은 이에 기초한 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 제1양태는 유연성 기재(flexible substrate); 및 상기 유연성 기재의 일면 중 일부 또는 전부에 도입된 탄소나노튜브(CNT) 네트워크 필름을 구비하는 양극성 변형 센서로서, 상기 CNT 네트워크 필름은 1 이상의 금속성 탄소나노튜브(metallic CNT)와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브(semiconducting CNT)가 무작위하게 배열 및 연결되어 있고, 상기 CNT 네트워크 필름에 외력이 가해질 때 CNT 네트워크 필름 내 일부 또는 전부에서 CNT들 간의 연결되는(connect) 밀도가 변하여 CNT 네트워크 필름의 전기저항값이 변하는 것이 특징인 양극성 변형 센서를 제공한다.

[0009] 본 발명의 제2양태는 본 발명에 따른 양극성 변형 센서의 제조 방법으로서, 제거 가능한 기재 상에 1 이상의 금

속성 탄소나노튜브(metallic CNT)와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브(semiconducting CNT)를 무작위하게 배열시키는 제1단계; 선택적으로, 상기 기재 상에 탄성중합체를 함유하는 수지 조성물을 함침시키는 제2단계; 및 CNT 네트워크 필름을 유연성 기재 상에 위치시키는 제3단계를 포함하는 제조 방법을 제공한다.

[0010]

이하 본 발명을 설명한다.

[0011]

기존의 탄소나노튜브 네트워크 필름을 이용한 압력 또는 변형센서는 압력 또는 변형에 비례하여 전기저항값이 증가하는 원리를 이용하여 단순히 압력의 크기 또는 변형의 정도만을 측정하는 일차원적 센서임에 반해, 본 발명은 변형의 방향에 따라 탄소나노튜브 네트워크 필름의 전기저항값이 반대의 양상으로 변하는 양극성을 이용하여 변형의 크기 및 방향성까지 측정가능한 이차원적 양극성 변형 센서임에 특징이 있다. 이러한 특징은 금속성 탄소나노튜브와 반도체성 탄소나노튜브가 무작위하게 배열 및 연결되어 있는 네트워크 필름이 유연성 기재의 일면에 도입됨으로써 발휘될 수 있음을 확인하였다.

[0012]

나아가 본 발명은 금속성 탄소나노튜브와 반도체성 탄소나노튜브를 분리하기 위한 특별한 노력 및 탄소나노튜브가 일정 방향성을 갖기 위한 특별한 조작을 추가적으로 필요로 하지 않기 때문에, 저비용 및 간단한 공정으로 대량 생산할 수 있다.

[0013]

또한 본 발명에 따른 탄소나노튜브 네트워크 필름을 이용한 양극성 변형 센서는 높은 유연성, 투명성(400nm~700nm 가시광선 파장에서 80%이상의 투과도), 및 전기전도도(0.83 S/cm)를 가질 수 있다.

[0014]

앞서 설명한 본 발명의 양극성 특징을 응용하여, 특정 화학물질이 CNT 네트워크 필름 내 탄성중합체로 흡수됨으로써 탄성중합체의 부피가 증가되고, 이로 인한 CNT 네트워크 필름에 가해지는 변형을 전기저항값의 변화로 측정하여, 특정 화학물질의 유무 및 농도를 전기적으로 감지할 수 있는 화학 센서로 이용될 수 있다.

[0015]

본 발명의 양극성 변형 센서는 탄소나노튜브(CNT) 네트워크 필름이 유연성 기재의 일면 중 일부 또는 전부에 도입되어 있으며, 외력에 의해 유연성 기재와 함께 다양한 형태로 변형 내지 휘어질 수 있다. 이와 같이 CNT 네트워크 필름이 변형 내지 휘어짐으로 인하여 CNT 네트워크 필름 내 일부 또는 전부에서 탄소나노튜브들 간의 연결되는 밀도가 변할 수 있고, 이러한 밀도 변화에 따른 CNT 네트워크 필름의 전기저항값이 변하며, 나아가 변형되지 않은(bare) 상태의 밀도(D_0)보다 크거나 작을 때 전기저항값이 반대의 양상으로 변하는 양극성을 발휘한다.

[0016]

일반적으로 탄소나노튜브는 합성시 금속성 탄소나노튜브와 반도체성 탄소나노튜브가 혼재되어 합성되는데, 이들이 무작위하게 배열 및 연결되어 탄소나노튜브 네트워크 필름으로 구성될 수 있다. 이처럼 수많은 금속성 탄소나노튜브와 반도체성 탄소나노튜브가 서로 무작위하게 겹쳐가며 네트워크를 형성함으로써, 이중 일부 특정 네트워크는 금속성 탄소나노튜브로 연결됨으로써, 금속성 전도 경로(metallic conduction path)가 생성될 수 있다. 따라서, 반도체성 탄소나노튜브가 혼재하였다 하더라도, 확률적으로 CNT 네트워크 필름은 측정할 수 있는 충분한 전기전도도(conductivity)를 가진다.

[0017]

본 발명의 CNT 네트워크 필름은 CNT의 규칙적인 배열이 아닌, 무질서(무질서)한 배열을 이용한 것에 특징이 있고, 이를 통한 양극성의 원리를 퍼콜레이션(percolation) 이론을 통해 설명할 수 있다. 퍼콜레이션(percolation) 메커니즘은 무질서(random state)를 설명하는 이론 가운데 가장 기본이 되는 개념으로서, 일정 공간 안에서 무질서하게 존재하는 물질들에 대한 확률 값으로 표시된다. 무질서하게 섞여 있는 전도성 물질이 특정 조건 이상에서 전도가 일어나기 시작할 때, 이러한 조건을 퍼콜레이션 문턱(percolation threshold)이라 한다. 이러한 퍼콜레이션 이론중에 탄소나노튜브와 같은 막대기 모양의 연구 결과도 있으며, 이에 대한 핵심적인 관계식은 아래 수학적 식 1과 같다.

[0018]

[수학적 식 1]

[0019]

$$\sigma \propto (D - D_c)^a$$

[0020]

여기서 σ 는 관 전기 전도력을 의미하고, D 는 막대기 모양의 전도성 물질의 밀도를 의미하고, D_c 는 퍼콜레이션 문턱을 넘어 전도가 일어나기 시작하는 임계 밀도를 의미한다. 즉, CNT 네트워크 필름의 밀도(density)가 퍼콜레이션 문턱보다 작으면 필름 내에 금속성 탄소나노튜브로 연결된 경로가 존재할 확률은 매우 작아진다. 따라서 전체적인 CNT 네트워크의 구조는 반도체(semiconductor)로서의 성질을 나타내며, 반도체의 역할을 수행할 수 있

다. 나아가 CNT 네트워크 필름의 밀도가 퍼콜레이션 문턱보다 크면 필름 내에 금속성 탄소나노튜브로 연결된 경로가 다수 존재할 수 있고, 따라서 전체적인 CNT 네트워크의 구조는 금속성을 나타내며, 전기전도성을 갖는다.

[0021]

정리하면, 본 발명에 따른 CNT 네트워크 필름은 1개 이상의 금속성 탄소나노튜브(metallic CNT)와 1개 이상의 반도체성 탄소나노튜브(semiconducting CNT)가 무작위하게 배열 및 연결되어 있고, 필름이 아무런 변형이 없을 때의 밀도(D_0) 하에서 금속성 CNT로 이루어진 금속성 전도 경로로 인해 일정 전기전도도를 나타낼 수 있다. 이때 필름에 외력이 가해짐으로 인해 CNT 네트워크 필름 일부 또는 전부의 밀도가 증가하게 되는 경우, 확률적으로 금속성 CNT로 이루어진 금속성 전도 경로가 더 많이 생성되어 금속성이 커지게 되며, 증가된 전기전도도로 인해 전기저항값은 감소한다. 반면, 앞서와는 반대되는 방향으로 외력이 가해짐으로 인해 CNT 네트워크 필름 일부 또는 전부의 밀도가 감소하는 경우, 확률적으로 금속성 CNT로 이루어진 금속성 전도 경로가 더 줄어들게 되어 반도체성이 커지게 되며, 감소된 전기전도도로 인해 전기저항값은 증가한다. 따라서, 필름이 아무런 변형이 없을 때의 밀도(D_0)에서 R_0 의 전기저항값을 가질때, 외력으로 인한 변형으로 밀도가 증가하면($D > D_0$), 전기저항값은 R_0 보다 작아지는($R < R_0$) 음(negative)의 변화를 나타내고, 반대로 외력으로 인한 변형으로 밀도가 감소하면($D < D_0$), 전기저항값은 R_0 보다 커지는($R > R_0$) 양(positive)의 변화를 나타낼 수 있다. 즉, 본 발명에 있어서 "양극성"이란 앞서 설명한 CNT 네트워크 필름의 상반된 변형에 따른 상반된 전기저항값의 변화를 보이는 특성을 의미한다. 이로써 본 발명에 따른 양극성 변형 센서는 변형의 크기뿐만 아니라 방향성까지 측정가능할 수 있다.

[0022]

보다 구체적으로, 본 발명의 양극성 변형 센서에 있어서, 상기 유연성 기재 상 동일지점에 외력이 가해질 때, CNT 네트워크 필름이 위치한 제1방향에서 외력이 가해질 경우와 CNT 네트워크 필름이 위치하지 아니한 제2방향에서 외력이 가해질 경우 CNT 네트워크 필름의 전기저항값이 상이할 수 있다. 즉, 제1방향에서 외력이 가해질 경우와 제2방향에서 외력이 가해질 경우의 전기저항값이 반대의 양상으로 변하는 양극성을 발휘한다. 제1방향의 외력과 제2방향의 외력에 의한 전기저항값의 변화 원리를 도 6에 나타내었다.

[0023]

상기 제1방향이란 변형 센서 외부로부터 CNT 네트워크 필름이 위치한 유연성 기재의 일면으로 향하는 방향을 의미한다(도 6). 제1방향에서 외력이 가해질 경우 필름 및 유연성 기재는 그 방향에 대응하는 방향으로 변형을 일으키게 되며, 이에 따라 상기 일면에 위치한 CNT 네트워크 필름의 밀도가 증가할 수 있다. 나아가 필름의 밀도 증가로 인하여, 전기저항값이 변형이 없을 때의 전기저항값보다 감소하는 특성이 나타날 수 있다. 예를 들어, CNT 네트워크 필름이 유연성 기재의 상부면에 위치하는 경우, 제1방향은 유연성 기재의 위쪽에서 유연성 기재의 상부면으로 수직하게 작용하는 방향일 수 있으며, 이러한 제1방향으로 외력이 가해지는 경우 필름 및 유연성 기재는 아래 방향으로 휘어지는 변형을 겪을 수 있다. 이때 CNT 네트워크 필름은 유연성 기재의 상부면에만 위치하고 있기 때문에, 휘어진 부분에서의 필름 내 탄소나노튜브는 더 밀집되어 배치되며, 이에 따라 CNT의 밀도가 증가하는 현상이 나타날 수 있다. 나아가 필름 내에 금속성 전도 경로가 더 많이 형성되어 필름의 전기저항값이 감소하는, R_0 를 기준으로 음(negative)의 변화를 나타낼 수 있다.

[0024]

상기 제2방향이란 변형 센서 외부로부터 CNT 네트워크 필름이 위치하지 아니한 다른 일면으로 향하는 방향을 의미하며, 상기 제1방향의 반대 방향을 의미한다(도 6). 따라서, 앞서 설명한 제1방향에서 외력이 가해질 경우와 반대의 양상이 나타날 수 있다. 예를 들어, CNT 네트워크 필름이 유연성 기재의 상부면에 위치하는 경우, 제2방향은 유연성 기재의 아래쪽에서 유연성 기재의 하부면으로 수직하게 작용하는 방향일 수 있으며, 이러한 제2방향으로 외력이 가해지는 경우 필름 및 유연성 기재는 위쪽 방향으로 휘어지는 변형을 겪을 수 있다. 이때 CNT 네트워크 필름은 유연성 기재의 상부면에만 위치하고 있기 때문에, 휘어진 부분에서의 필름 내 탄소나노튜브는 상호간에 더 멀어지게 배치되며, 이에 따라 CNT의 밀도가 감소하는 현상이 나타날 수 있다. 나아가 필름 내에 금속성 전도 경로가 더 줄어들게 되어 필름의 전기저항값이 증가하는, R_0 를 기준으로 양(negative)의 변화를 나타낼 수 있다.

[0025]

보다 나아가서, 본 발명의 양극성 변형 센서에 있어서, 상기 유연성 기재 상 동일지점에 외력이 가해질 때, CNT 네트워크 필름의 전기저항값은 퍼콜레이션(percolation) 메커니즘에 의해 CNT 네트워크 필름이 위치한 제1방향에서 외력이 가해질 경우는 금속 특성을 발휘하고 CNT 네트워크 필름이 위치하지 아니한 제2방향에서 외력이 가해질 경우는 반도체 특성을 발휘할 수 있다.

[0026]

본 발명의 위와 같은 특성은 앞서 설명한 원리와 동일선상에 있다. 즉, 제1방향에서 외력이 가해지는 경우, CNT 네트워크 필름의 밀도가 증가하는 현상으로 인해 금속성 탄소나노튜브의 연결로 이루어진 금속성 전도 경로가 다수 형성됨으로써, 필름은 높은 전기전도도를 갖는 금속 특성을 발휘할 수 있다.

- [0027] 반면, 제2방향에서 외력이 가해지는 경우, CNT 네트워크 필름의 밀도가 감소하는 현상으로 인해 금속성 탄소나노튜브의 연결로 이루어진 금속성 전도 경로가 줄어들게 되고, 나아가 밀도 감소가 퍼콜레이션 문턱인 임계 밀도(D_c)보다 감소하게 되면, 전기전도도가 거의 없는 반도체 특성을 발휘할 수 있다.
- [0028] 또한 본 발명의 양극성 변형 센서는 상기 유연성 기재의 변형시, CNT 네트워크 필름의 전기저항값이 변함으로써, 유연성 기재의 변형의 크기 및 변형의 방향성을 전기적으로 감지할 수 있다. 특히 다양한 외력(힘의 크기 및 방향)에 따른 유연성 기재의 전기저항값을 표준데이터로 준비해놓고, 실제 센서에 작용한 외력을 표준데이터와 비교함으로써, 유연성 기재의 변형의 크기 및 변형의 방향성을 측정할 수 있다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 탄소나노튜브(CNT) 네트워크 필름은 탄성중합체; 및 상기 탄성중합체 상에 형성된 탄소나노튜브를 포함할 수 있고, 상기 탄소나노튜브는 1 이상의 금속성 탄소나노튜브와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브가 무작위하게 배열 및 연결되어 있는 네트워크를 형성하고 있을 수 있다. 나아가 상기 필름은 높은 유연성과 투명성을 갖는 얇은 필름일 수 있다.
- [0030] 상기 탄성중합체(예를 들어, PDMS)는 매우 유연(flexible)하고 투명한(transparent) 특성이 있으며, 높은 영률(Young's modulus)값으로 인해 충격과 진동과 같은 스트레스를 흡수 또는 완화 시킬 수 있는 기계적 기능을 가지고 있다. 따라서 상기 CNT 네트워크 필름은, 필름 내 탄소나노튜브를 고정하고 기계적 기능을 향상시키기 위하여 탄성중합체를 포함함이 바람직하다. 상기 탄성중합체는 PDMS(polydimethylsiloxane), PET(polyethylene terephthalate), PVDF(polyvinylidene fluoride), PES(polyethersulfone), PS(polystyrene), PC(polycarbonate), PI(polyimide), PEN(polyethylene naphthalate), PAR(polyarylate) 또는 이의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 탄소나노튜브(CNT) 네트워크 필름은 기재 상에 1 이상의 금속성 탄소나노튜브와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브를 무작위하게 배열시킨 후 탄성중합체를 함유하는 수지 조성물을 함침시켜 형성시킬 수 있다.
- [0032] 상기 금속성 및 반도체성 탄소나노튜브의 배열 및 연결은 특별한 조작 없이 탄소나노튜브를 합성 또는 기재상에 도입할 수 있으며, 인위적으로 조절할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 기재는 CNT 네트워크 필름으로부터 제거가능한 것으로, 기재 상에 형성된 CNT 네트워크 필름이 기재로부터 분리될 수 있는 것을 의미한다. 이로써 기재 상에 형성 및 배열된 탄소나노튜브는 탄성중합체 필름으로 전사될 수 있다.
- [0034] 본 발명에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 싱글-월(single-wall), 더블-월(double-wall) 또는 멀티-월(multi-wall) 구조를 가질 수 있고, 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 상기 유연성 기재는 제1면 및 제2면을 갖는 편평한 기관일 수 있다. 여기서 제1면은 유연성 기재의 상부면일 수 있으며, 이 경우 제2면은 하부면에 해당될 수 있다. 상기 CNT 네트워크 필름은 상기 제1면 또는 제2면 중 어느 하나 상의 일부 또는 전부에 거쳐 도입될 수 있다.
- [0036] 나아가, 상기 유연성 기재는 PDMS(polydimethylsiloxane), PET(polyethylene terephthalate), PVDF(polyvinylidene fluoride), PES(polyethersulfone), PS(polystyrene), PC(polycarbonate), PI(polyimide), PEN(polyethylene naphthalate), PAR(polyarylate) 또는 이의 혼합물로 제조될 수 있으며, 이에 제한되지 않고 유연성을 갖는 소재로 통상적으로 기재에 사용되는 소재들이 사용될 수 있다. 특히 PET는 화학적으로 안정하고, 내수성 및 내한성이 우수한 열가소성 수지로서, 투명성과 유연성까지 겸비할 수 있어 본 발명에 따른 유연성 기재의 소재로 바람직할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 유연성 기재; 및 상기 유연성 기재의 일면 중 일부 또는 전부에 도입된 탄소나노튜브(CNT) 네트워크 필름에 있어서, 소자화를 통해 양극성 변형 센서로 사용될 수 있다. 이는 상기 CNT 네트워크 필름 중 이격된 2지점에 각각 전극이 연결됨으로써 소자화가 가능할 수 있으나, 해당 기술분야에서 센서를 제작하기 위한 일반적인 소자화의 방법이 제한 없이 사용될 수 있다.

- [0038] 본 발명에 따른 양극성 변형 센서에 있어서, CNT 네트워크 필름 내 탄성중합체는 특정 화학물질을 흡수할 수 있고, 이로 인해 탄성중합체의 부피가 증가될 수 있고, 특정 화학물질 흡수시 CNT 네트워크 필름의 전기저항값이 변함으로써 특정 화학물질의 유무 및 농도를 전기적으로 감지할 수 있다.
- [0039] 따라서 본 발명에 따른 양극성 변형 센서가 물리적 압력(외력) 또는 변형에 따른 센서로서의 용도뿐만 아니라, 동일한 원리를 이용한 화학 센서로 응용될 수 있다. 보다 구체적으로 앞서 설명한 원리에 따르면, CNT 네트워크 필름의 저항값은 이의 밀도 변화와 밀접한 관련이 있다. 따라서 특정 화학물질이 상기 필름 내 탄성중합체로 흡수되는 경우, 탄성중합체의 부피는 흡수된 화학물질로 인해 팽윤되어 증가(swelling)하게 되고, 이로 인해 CNT 네트워크 필름의 밀도가 감소하여 이의 전기저항값이 변할 수 있다. 또는, 부피가 증가된 탄성중합체로 인해 필름 내 탄소나노튜브 네트워크가 탄성중합체로부터 힘을 받게되어, 네트워크간의 밀도가 변함으로써 이의 전기저항값이 변하는 것으로도 볼 수 있다. 예컨대 부피가 증가된 탄성중합체로부터 탄성 중합체 상부에 형성된 탄소나노튜브 네트워크에 힘이 가해질 수 있고, 이는 앞서 설명한 제2방향에서 외력이 가해질 때 탄소나노튜브 네트워크에서 발생하는 현상과 유사하다. 이에 따라 탄소나노튜브 네트워크의 전기저항값이 증가할 수 있다.
- [0040] 이러한 원리를 이용하여, CNT 네트워크 필름의 저항값의 변화를 통해 특정 화학물질의 유무를 전기적으로 감지할 수 있으며, 나아가 저항값의 변화 정도를 통해 특정 화학물질의 농도까지 전기적으로 감지할 수 있다(정량 및 정성적 감지).
- [0041] 상기 특정 화학물질은 탄성중합체에 흡수될 수 있으며, IPA(isopropyl alcohol), 아세톤(acetone), 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene), 클로로폼(chloroform), 클로로벤젠(chlorobenzene), DMF(dimethylformamide) 또는 이의 조합일 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니며, 탄성중합체에 흡수될 수 있는 일반적인 유기화합물이 포함될 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 양극성 변형 센서의 제조방법은 제거가능한 기재 상에 1 이상의 금속성 탄소나노튜브와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브를 무작위하게 배열시키는 제1단계; 선택적으로, 상기 기재 상에 탄성중합체를 함유하는 수지 조성물을 함침시키는 제2단계; 및 CNT 네트워크 필름을 유연성 기재 상에 위치시키는 제3단계를 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 제1단계는 탄소나노튜브 네트워크를 일차적으로 형성시키는 단계로서, 기재 상에 1 이상의 금속성 탄소나노튜브와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브를 무작위하게 배열시키는 단계이다.
- [0044] 기재 상에 탄소나노튜브를 형성시키는 방법으로는 기판에 촉매를 패터닝하여 직접 나노튜브를 성장시키는 방법, 자기조립이나 전기영동, 잉크젯 프린팅(inkjet printing) 등의 방법이 많이 사용되고 있다. 이중 기판 상에 직접 탄소나노튜브를 형성시키는 방법으로 화학 증착(CVD, chemical vapor deposition)법 및 탄소나노튜브 분산용액을 이용한 용액공정법(대표적으로 Langmuir-blodgett 방식)이 있다. 이들 양자의 방법은 각각의 장단점이 있다. 우선 CVD법의 경우, 탄소나노튜브의 성장온도가 고온(450~1000 ℃)이기 때문에, 사용할 수 있는 기판에 제약이 있으므로 현재는 대부분 고가의 실리콘 기판이나 수정 기판이 사용되고 있다. CVD법으로 성장된 나노튜브는 상대적으로 결함이 적어 다른 CNT 소자에 비해 우수한 전기적 특성을 보인다. 이에 비해 탄소나노튜브 분산용액을 이용하여 기판 상에 탄소나노튜브를 형성시키는 방법은, 기판에 제약을 거의 받지 않으므로 값싼 플라스틱 기판이나 유연한 기판 등 다양한 기판 소재에 적용 가능하다. 그러나 상기 방법은 파우더 형태의 탄소나노튜브를 용액상에 균일하게 분산시키는 과정이 반드시 필요하므로, 이 과정에서 튜브의 길이가 짧아지거나, 원하지 않는 기능기를 갖는 등 CVD법으로 성장된 탄소 나노튜브에 비해 결함이 많이 생긴다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 상기 기재 상에 탄소나노튜브 네트워크를 일차적으로 형성시키는 방법은 앞서 설명한 CVD법, 용액공정법 등 기존의 통상적인 탄소나노튜브 형성 방법을 이용할 수 있고 특별히 제한되는 것은 아니다. 그러나, 본 발명에 있어서 CNT 네트워크 필름이 보다 나은 전기적 특성을 발휘할 수 있도록 CVD법을 이용함이 바람직하며, 상기 기재 상에 무작위하게 배열된 1 이상의 금속성 탄소나노튜브와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브는 후속 단계에서 탄성중합체 상으로 전사될 수 있으므로, CVD법이 갖는 기재 선택의 한계에서 자유로울 수 있는 특징이 있다.
- [0046] 본 발명에 있어서, 일차적으로 탄소나노튜브 네트워크가 형성되는 상기 기재는 산화 실리콘, 질화 실리콘, 사파

이어 및 쿼츠 중에서 선택된 어느 하나로 이루어질 수 있으며, 절연성 재질의 기판일 수 있다. 나아가 상기 기재는 제거가능한 것으로, 이는 기재 상에 형성된 탄소나노튜브 네트워크가 기재로부터 분리될 수 있어야 함을 의미한다.

[0047] 본 발명에 있어서, 상기 제1단계는 표면에 옥사이드가 형성된 기재 상에 촉매를 코팅하고 탄소나노튜브를 화학 증착(CVD)하여 1 이상의 금속성 탄소나노튜브와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브를 무작위하게 배열시킬 수 있다. 여기서 표면에 옥사이드가 형성되었다 함은 상기 기재의 표면상의 소재가 산화된 무기물 또는 금속임을 의미한다.

[0048] 상기 기재 상에 코팅된 촉매는 금속이온을 포함하는 단백질, 금속 나노 파티클 또는 이의 조합일 수 있으며, 상기 금속 및 산화 금속 나노 파티클은 2 내지 10nm의 직경을 가지며, Au, Pt, Al, Cu, Fe, Mo, Co, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃ 또는 이의 조합일 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1단계는 옥사이드가 형성된 기재(기판, SiO₂) 상에 단백질 촉매 (ferritin)을 코팅하고, 메탄 가스와 수소 가스의 혼합 가스를 약 1000℃의 고온에서 투입하여 흘려보냄으로써, 탄소나노튜브를 화학 증착할 수 있다. 이로써 자연스럽게 상기 기재 상에 1 이상의 금속성 탄소나노튜브와 1 이상의 반도체성 탄소나노튜브를 무작위하게 배열시킬 수 있다.

[0050] 상기 제2단계는 생략할 수도 있으며, 앞서 일차적으로 형성된 탄소나노튜브 네트워크를 탄성중합체 상으로 도입시키기 위한(전사시키기 위한) 단계로서, 상기 기재 상에 탄성중합체를 함유하는 수지 조성물을 함침시키는 단계이다. 제2단계를 통하여 탄성중합체 상에 도입된 CNT 네트워크 필름을 형성시킬 수 있다.

[0051] 상기 제2단계는 탄성중합체를 함유하는 액체상태의 수지 조성물을 상기 기재 상에 직접 부어서 함침시키는 방법이 대표적일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 즉, 본 발명에 있어서 상기 "함침"이란 액체를 적용하여 일차적으로 기재 상에 형성된 탄소나노튜브 네트워크에 침투시키는 것 뿐만 아니라, 다양한 방식으로 침투시키는 것을 포함하며, 나아가 고체를 적용하여 침투시킬 수 있다. 구체적으로, 탄성중합체를 함유하는 고체상태의 수지 조성물을 상기 기재 상에 압착하여, 수지 조성물이 기재 상의 탄소나노튜브 네트워크에 침투될 수 있다. 즉, 상기 수지 조성물이 고체상태이긴 하나 탄성중합체의 특성상 일종의 반고체의 상태이므로 가능하다. 또는, 탄성중합체를 함유하는 액체상태의 수지 조성물(PMMA, PS)로 코팅하는 방식이 있을 수 있다.

[0052] 상기 제3단계는 상기 제1단계 또는 제2단계로부터 형성된 CNT 네트워크 필름을 유연성 기재 상에 위치시키는 단계로서, 상기 유연성 기재의 일면 중 일부 또는 전부에 CNT 네트워크 필름을 도입시키는 단계이다. 예컨대 제1단계의 기재 상에 형성된 탄소나노튜브 네트워크를 직접 유연성 기재로 전사하여 위치시키거나, 제2단계에서 탄소나노튜브 네트워크가 전사된 탄성중합체를 유연성 기재 상에 위치시킬 수 있다.

[0053] 상기 제2단계를 거치는 경우, 기재 상에 도입된 탄성중합체로 인해 탄성중합체와 탄소나노튜브 네트워크가 일체화된 필름을 형성할 수 있다.

[0054] 구체적으로, 제2단계에서 탄성중합체를 함유하는 액체상태의 수지 조성물을 상기 기재 상에 직접 부어서 함침시킨 경우, 이를 경화시켜 탄소나노튜브 네트워크와 일체화 시키고, 상기 제거가능한 기재로부터 분리하여, 분리된 CNT 네트워크 필름을 유연성 기재 상으로 위치시킬 수 있다.

[0055] 또는, 앞서 제2단계에서 탄성중합체를 함유하는 고체상태의 수지 조성물을 상기 기재 상에 압착하여 함침시킨 경우, 마치 도장처럼 찍어서 전사하는 방식으로 탄소나노튜브 네트워크와 탄성중합체를 일체화 시키고, 상기 제거가능한 기재로부터 분리하여 유연성 기재 상으로 위치시킬 수 있다.

[0056] 함침을 위한 탄성중합체로는 PDMS가 보다 바람직하다. 이는 액체상태의 PDMS를 기재 상의 CNT 네트워크 위에 부어서 함침시킨 후 이를 경화시킴으로써 PDMS와 CNT 네트워크를 일체화시킬 수 있고, 그 후 일체화된 CNT 네트워크 필름을 쉽게 기판과 분리할 수 있기 때문이다. 또한 가격이 저렴하고, 80℃ 정도의 낮은 열처리로도 경화가 되면서, 투명하고 잘 늘어날 수 있기 때문이다.

[0057] 나아가 앞서 제2단계에서 탄성중합체를 함유하는 액체상태의 수지 조성물(PMMA, PS)로 코팅하여 함침시킨 경우, 코팅된 수지 조성물과 상기 제거가능한 기재 사이의 산화막을 녹여 제거함으로써, 상기 제거가능한 기재로부터 탄소나노튜브 네트워크 필름을 분리하여 유연성 기재 상으로 위치시킬 수 있다. 이는 상기 PDMS로 형성된 CNT

네트워크 필름보다는 단단하여, CNT 네트워크 필름을 더 얇게 유지 할 수 있다는 점에서 유리하다. 그러나 함침 이후 형성된 CNT 네트워크 필름을 기재로부터 분리하기 위해서는 기재를 제거해야만 하는 문제점이 있다.

[0058] 또 다른 방법으로는, PDMS에 PMMA나 PS를 섞어, 앞서 언급한 각각의 물질들의 장점을 모두 이용하는 방법이 있을 수 있다.

[0059] 앞서 설명한 제1단계 내지 제3단계를 통해, 본 발명에 따른 CNT 네트워크 필름이 일면에 도입된 유연성 기재를 준비할 수 있다. 나아가, 양극성 변형 센서로 사용하기 위하여 추가적인 소자화가 더 필요할 수 있으며, 이는 해당 기술분야에서 통상적으로 이루어지는 방법으로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 적당한 크기로 CNT 네트워크 필름을 자르고, 이를 유연성 기재 상에 올린다. 그리고 유연성 기재 상의 CNT 네트워크 필름 중 이격된 2지점에 각각 전극을 연결한다. 예컨대 필름의 이격된 양쪽 말단을 각각의 전선으로 연결하고, 각각의 전선의 다른 끝은 접지 가능한 전극과 연결한다. 추가적으로, 완성된 소자를 외부적인 요소로부터 차단하고 기계적으로 내구성을 높이기 위하여 또 한번 탄성중합체를 함유하는 수지 조성물을 이용해 커버를 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0060] 본 발명의 양극성 변형 센서는 금속성 탄소나노튜브와 반도체성 탄소나노튜브가 무작위하게 배열 및 연결되어 유연성 기체의 일면에 도입됨으로써, 변형의 크기 및 방향성을 전기적으로 감지하여 측정할 수 있는 효과가 있다. 나아가 본 발명의 양극성 변형 센서는 단순하고 간단한 공정을 통하여 저비용으로 대량 생산이 가능한 이점이 있으며, 특정 화학물질의 유무 및 농도를 전기적으로 감지할 수 있는 화학 센서로 이용될 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0061] 도 1은 본 발명에 따른 탄소나노튜브(CNT) 네트워크 필름을 구비한 양극성 변형 센서의 제조과정을 나타낸 개요도이다.

도 2는 본 발명의 양극성 변형 센서 제조과정상 형성된 탄소나노튜브(CNT) 네트워크 필름의 주사전자현미경 사진이다. 도 2의 (a)는 SiO₂ 기재(1) 상에 일차적으로 형성된 CNT 네트워크 필름의 사진이며, 도 2의 (b)는 PDMS 탄성중합체 상에 전사된 CNT 네트워크 필름의 사진이다.

도 3은 본 발명에 따른 양극성 변형 센서의 압력 변화에 따른 전류의 변화 및 전기저항값의 변화를 나타낸 그래프이다. 도 3a는 압력이 작용하여 누르는 깊이의 변화(z축으로의 변형)에 따른 전류 값의 변화를 나타낸 그래프이며, 도 3b는 압력이 작용하여 누르는 깊이의 변화(z축으로의 변형)에 따른 저항값의 변화(민감도)를 나타낸 그래프이다. 도 3b에 있어서, ●는 누르는 깊이를 0 에서 500 μ m 까지 변화시킨 마크이고, □는 누르는 깊이를 0 에서 1000 μ m까지 변형한 마크를 의미한다.

도 4는 본 발명에 따른 양극성 변형 센서에 있어서, 유연성 기재 일면에 도입된 탄소나노튜브(CNT) 네트워크 필름의 저항값의 변화(민감도)를 퍼콜레이션 이론에 따른 밀도의 계산 값으로 나타낸 그래프이다.

도 5a는 본 발명에 따른 양극성 변형 센서가 IPA 및 Aceton 가스에 노출되었을 때, 노출된 시간에 따른 전류 변화를 나타낸 그래프이다.

도 5b는 본 발명에 따른 양극성 변형 센서가 제1방향 및 제2방향에서 외력이 가해짐으로 인해 상반되게 변형됨에 있어서, 이에 따른 상반된 전류 변화를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 양극성 변형 센서가 제1방향 및 제2방향에서 외력이 가해짐으로 인해 상반되게 변형됨에 있어서, 이에 따른 금속성 및 반도체성 탄소나노튜브의 배열과 전류 흐름을 나타낸 개요도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

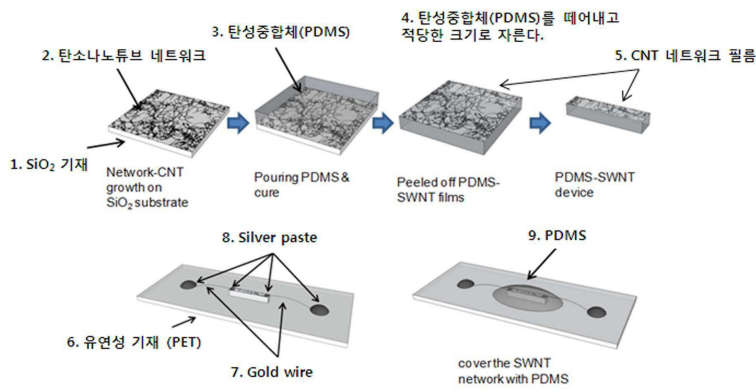
- [0063] **실시예 1: CNT 네트워크 필름을 구비한 양극성 변형 센서의 제조**
- [0064] 양극성 변형 센서를 도 1을 참고하여 더욱 상세하고 구체적으로 설명한다. 먼저 제거가능한 기재(1)로서, 탄소나노튜브 네트워크를 일차적으로 형성하기 위해, 촉매(ferritin)가 코팅되고 옥사이드가 형성된 실리콘 기판(SiO₂)을 준비하였다. 화학 증착(CVD)법을 이용하여 상기 기재(1)상에 일차적으로 탄소나노튜브 네트워크(2)를 형성시켰다. 이는 메탄 가스와 수소 가스의 혼합 가스를 약 1000℃의 고온에서 투입하여 흘려보냄으로써 수행하였다. 그 후 탄성중합체 PDMS를 함유하는 수지 조성물(3)을 액체 용액상태로 기재상에 부어 함침시키고, 이를 60℃에서 3시간 이상 처리하여 경화시켜 CNT 네트워크 필름(5)을 생성시켰다. 이를 (4)에 나타난 바와 같이, 상기 기재(1)로부터 CNT 네트워크 필름(5)을 분리시키고, 분리된 필름을 용도에 맞게 적당한 크기로 잘랐다. 상기 필름(5)을 PET로 이루어진 유연성 기재(6)상에 놓고, 은페이스트(8)를 형성하고, 필름의 양단을 얇은 금선(7)으로 연결하여 소자를 완성하였다. 추가적으로, 소자의 기계적 강도를 보완하고 외부 환경적인 요인으로부터 소자를 안정화하기 위해 또 한 번 PDMS를 이용해 커버(9)를 형성하였다.
- [0065] 상기 제조과정에 있어서, SiO₂ 기재(1) 상에 일차적으로 형성된 탄소나노튜브 네트워크(2)의 주사전자현미경 사진을 도 2의 (a)에 나타내었고, 그 후 PDMS 탄성중합체 상에 전사된 CNT 네트워크(2)의 주사전자현미경 사진을 도 2의 (b)에 나타내었다.
- [0066] **실시예 2: 양극성 변형 센서의 압력 변화에 따른 전기전도도 및 전기저항값의 변화**
- [0067] 실시예 1을 통해 준비된 CNT 네트워크 필름을 구비한 소자(양극성 변형 센서)를 이용하여, 제2방향(도 6 참조)을 z축의 방향으로 삼고, 소자에 z축 방향으로 외력(압력)이 작용함으로써 인해 기재가 눌리는 깊이의 변화(z축으로의 변형)에 따른 전기전도도 및 전기저항값의 변화를 도 3a 및 도 3b에 나타내었다. 즉, 외부에서 유연성 기재 상 CNT 네트워크 필름이 형성된 면으로 압력을 가하여, 기재를 누르는 깊이의 변화에 따라 소자를 흐르는 전류의 크기 및 CNT 네트워크 필름의 전기저항값의 변화를 측정하였다.
- [0068] 그 결과 도 3a에 나타난 바와 같이, z축 방향으로의 변형(Δz)이 커질수록(소자에 가해지는 압력이 증가할수록) CNT 네트워크 필름을 흐르는 전류의 양은 감소함을 확인할 수 있었다. 나아가 도 3b에 나타난 바와 같이, z축 방향으로의 변형(Δz)이 커질수록 이에 비례하여 전기저항값의 변화(ΔR)도 증가함을 확인할 수 있었다.
- [0069] **실시예 3: 양극성 변형 센서의 퍼콜레이션 이론에 따른 전기저항값과 밀도값의 관계**
- [0070] 본 발명의 변형 센서가 갖는 양극성의 주된 메커니즘은 퍼콜레이션 이론에 따른 것으로, 이를 명확하게 확인해 보기 위해 탄소나노튜브 네트워크 필름의 저항값의 변화(민감도)를 퍼콜레이션 이론에 따라 계산된 밀도값으로, 도 4에 나타내었다.
- [0071] 이를 통해 실시예 1에서 준비된 CNT 네트워크 필름을 구비한 소자는 저항값의 변화가 없는 기준상태의 밀도값을 기준으로 하여, 밀도가 이보다 감소하면 저항값이 소폭 증가하고, 이보다 높아지면 저항값이 소폭 감소함을 확인하여, 본 발명의 양극성 특성을 퍼콜레이션 이론으로 설명할 수 있음을 확인하였다.
- [0072] **실시예 4: IPA 또는 아세톤 가스 적용에 따른 양극성 변형 센서의 전기전도도**
- [0073] 실시예 1에서 준비된 양극성 소자를 IPA 가스에 노출시키면서 이의 전류 변화를 측정하였다. 또한, 아세톤(aceton) 가스에 노출시키면서 이의 전류 변화도 측정하였다. 그 결과를 각각 도 5a에 나타내었다.
- [0074] 도 5a에 나타난 바와 같이, IPA 가스 및 아세톤 가스 모두 필름 내 탄성중합체인 PDMS에 흡수되고, PDMS가 팽윤되어 부피가 증가하는데, 이로 인해 CNT 네트워크 필름이 변형됨으로써 전류가 점차 감소함을 확인할 수 있다. 이로써 상기 양극성 소자를 화학센서로 응용할 수 있음을 확인하였다.
- [0075] **실시예 5: 양극성 변형 센서의 상반된 변형에 따른 양극성 확인**
- [0076] 실시예 1에서 준비된 양극성 소자를 제1방향 및 제2방향으로 외력을 가하여 변형시킴으로써, 이러한 상반된 변

형에 따른 전류의 변화를 측정하였다. 그 결과를 도 5b에 나타내었다.

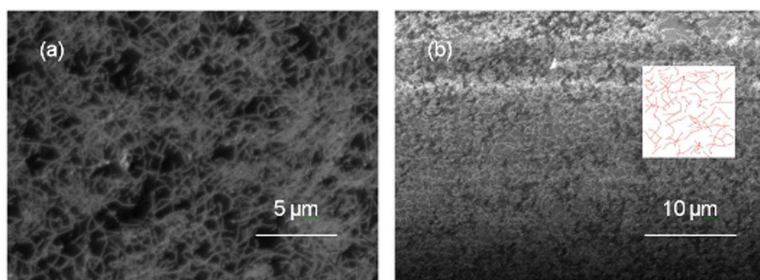
- [0077] 제1방향으로 외력을 가하여 소자가 아래쪽으로 휘어질 경우, CNT 필름의 밀도가 증가함에 따라 전류가 양(positive)의 변화를 나타내며 증가함을 확인할 수 있다. 이는 즉, 전기저항값의 경우는 음(negative)의 변화를 나타내며 감소함을 의미한다.
- [0078] 제2방향으로 외력을 가하여 소자가 위쪽으로 휘어질 경우, CNT 필름의 밀도가 감소함에 따라 전류가 음(negative)의 변화를 나타내며 감소함을 확인할 수 있다. 이는 즉, 전기저항값의 경우는 양(positive)의 변화를 나타내며 증가함을 의미한다.
- [0079] 이를 통해 본 발명에 따른 양극성 변형 센서는 변형의 크기(압력의 크기) 뿐만 아니라 변형의 방향(힘의 방향) 까지 측정가능함을 확인하였다.

도면

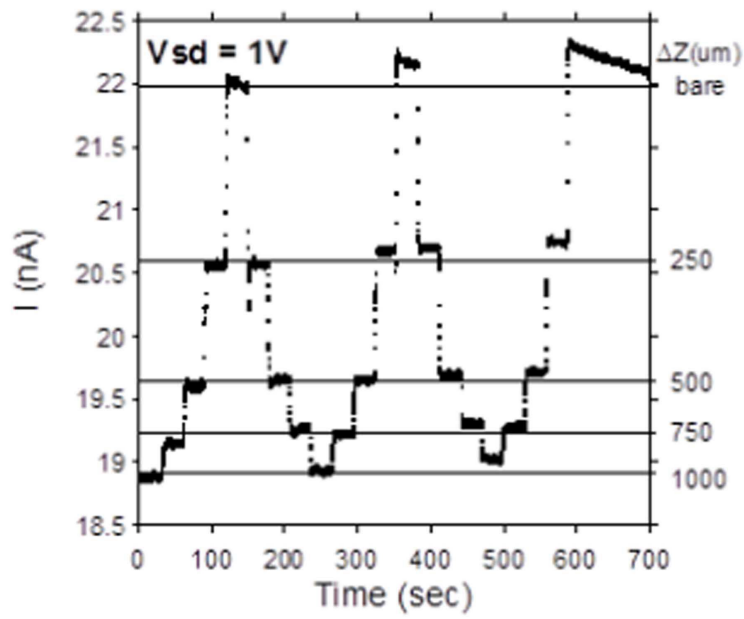
도면1



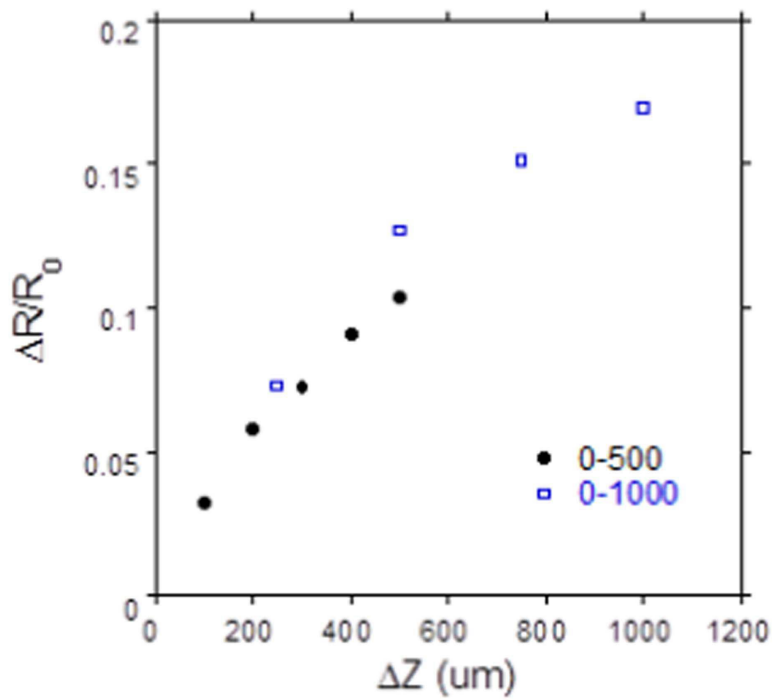
도면2



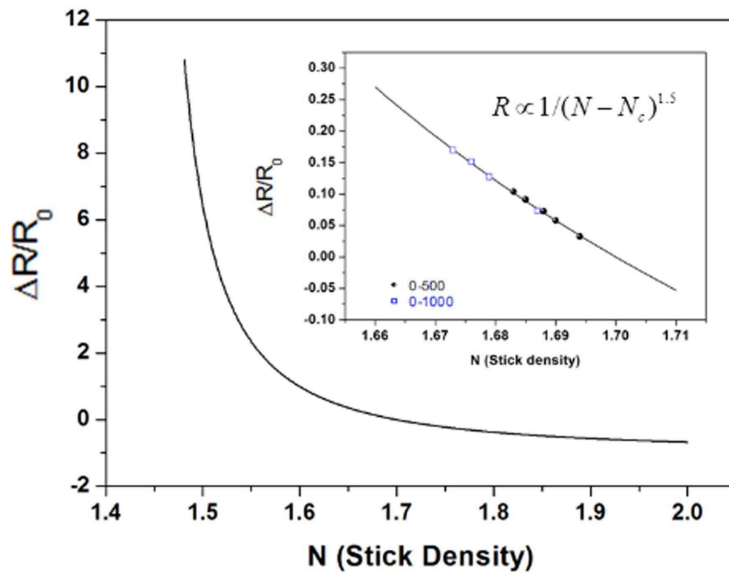
도면3a



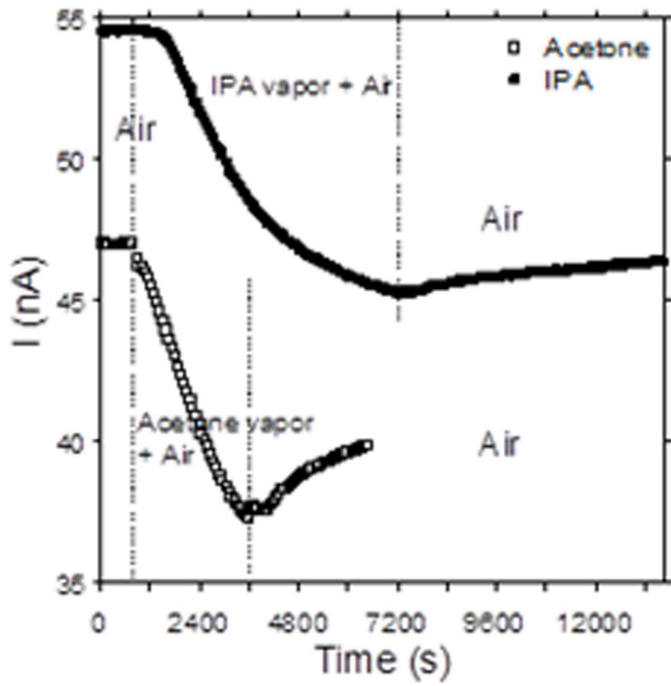
도면3b



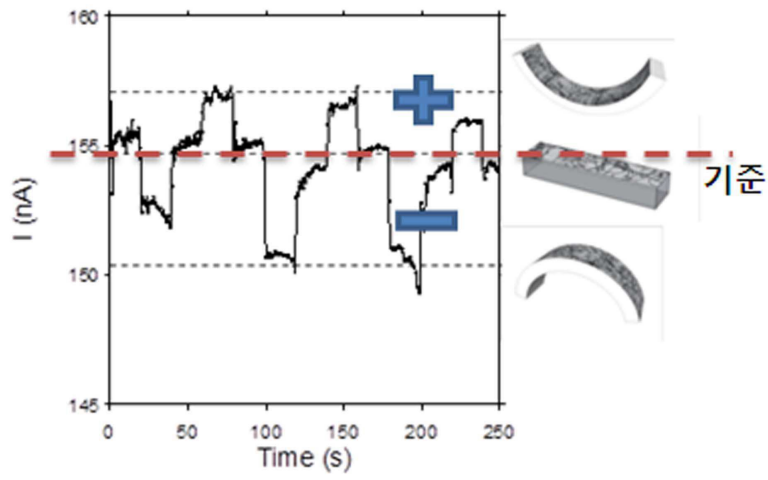
도면4



도면5a



도면5b



도면6

