



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0053652
(43) 공개일자 2021년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01L 1/18 (2006.01) G01L 9/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01L 1/18 (2013.01)
G01L 9/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0139531
(22) 출원일자 2019년11월04일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
경북대학교 산학협력단
대구광역시 북구 대학로 80 (산격동, 경북대학교)
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
김지식
대구광역시 달서구 월배로5길 76, 217동 2701호(유천동, 대구월배2차 아이파크)
티밀시나 수만
경상북도 상주시 가장오갈미길 19, 301호(가장동, 윤상원룸)
(74) 대리인
특허법인위더피플, 박종수, 남건필, 차상윤

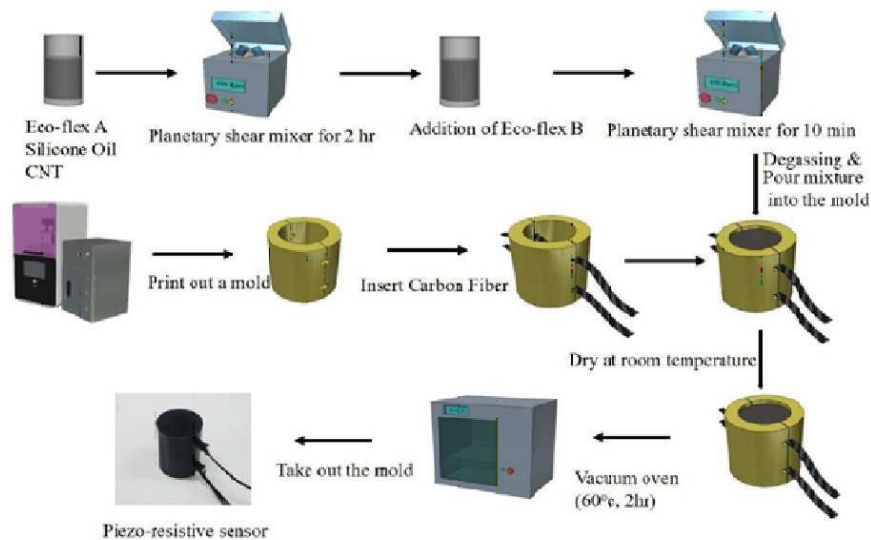
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 탄소 섬유 전극과 나노 복합체를 포함하는 피에조 저항 센서

(57) 요약

본 발명은 탄소 섬유 전극과 나노 복합체를 포함하는 피에조 저항 센서 및 이를 이용한 AI 히스테리시스 모델링에 대한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조민영

충청북도 청주시 흥덕구 봉명로219번길 10(봉명동)

최선두

경상남도 양산시 신명로 87, 205동 1401호(평산동, 봉우아파트)

안성연

부산광역시 사하구 다대낙조1길 42, 102동 2004호 (다대동, 성원아파트)

박태오

경상남도 창원시 성산구 대암로 253, 109동 103호 (성주동, 프리빌리지아파트)

신호근

대구광역시 수성구 범안로8길 35, 102동 1209호(범물동, 범물삼주타운)

손기선

서울특별시 강남구 언주로146길 18, 4동 302호(논현동, 동원아파트)

권용남

경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79, 108동 103호(성주동, 유니온빌리지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711092682
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	휴리스틱스 전산기반 기능성 무기소재 창제 연구
기 여 율	43/100
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2019.02.04 ~ 2020.01.03

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711087825
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	압광기반 동적 파괴역학의 새로운 지평
기 여 율	42/100
과제수행기관명	경북대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	POC3330
부처명	지식경제부(구 산업자원부)
과제관리(전문)기관명	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구사업명	민간수탁활성화지원사업
연구과제명	기계 발광 소재를 이용한 피로균열길이 정량화 기법 개발
기 여 율	15/100
과제수행기관명	재료연구소 항공재료연구센터
연구기간	2019.04.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 섬유 전극; 및

나노 복합체를 포함하고,

상기 나노 복합체는 폴리머, 탄소 나노 튜브 및 실리콘 시너를 포함하는 것을 특징으로 하는,

피에조 저항 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소 섬유 전극과 나노 복합체를 포함하는 피에조 저항 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 몇 년간 기능성 나노 충전재를 결합한 플렉시블 엘라스토머 폴리머로 제조된 압력 및 스트레인 센서에 관한 연구가 증가하였다. 이런 종류의 센서들은 외부로부터 가해진 힘을 읽을 수 있는 전자적 신호로 전환할 수 있고, 따라서 생체 의료 기기, 인공 스킨 및 로봇의 터치 어플리케이션 부분에서의 요청이 증가하여왔다. 이런 센서들은 각각의 기능에 따라, 피에조 저항, 피에조 전기, 마찰 전기, 또는 용감 감지로 구분될 수 있다. 이 중 제품의 가격, 제조 용이성, 큰 측정 범위 및 출력 정보의 간단한 평가를 고려할 때, 피에조 저항 센서의 장점은 다른 타입이 제공하는 것보다 뛰어나기 때문에 피에조 저항 센서가 광범위하게 연구되고 있다.

[0003] 대부분의 연구들은 감도, 선형성 및 대량 생산의 증가에 초점을 맞춰 적용 분야를 넓히고 있다. 그러나, 피에조 저항 나노 복합체 및 데이터 수집(DAQ) 시스템을 연결해줄 수 있는 전극에 대한 연구는 피에조 저항 재료 그 자체보다는 그다지 주목받지 못하고 있다. 많은 연구에서 구리 같은 금속 전극이 은 페이스트를 이용하여 나노 복합체에 연결하거나 직접 나노 복합체 안에 삽입하여 사용되고 있다.

[0004] 플렉시블 피에조 저항 센서는 하중이 변하는 조건에서도 기능하도록 설계되었기 때문에, 이에 사용된 나노 복합체 및 전극의 계면은 높은 강도로 스트레인이 반복하여 가해진다. 그러므로 계면의 전도성 및 결합 강도가 센서의 성능과 내구성을 충분히 향상시켜야 한다. 따라서 금속 와이어는 표면 장력이 높아 엘라스토머와 계면 결합이 약하고, 또한 금속 와이어의 강성은 압력 및 스트레인 센서로 이용하기에는 부적합하다. 예를 들어 구리 선은 유연성, 내구성 및 전도성이 제한되었다. 전도성이 좋지 않기 때문에, 전기적 계면 신호는 노이즈에 의해 영향을 받았다. 이런 단점을 극복하기 위해, 유연성과 신축성 있는 전극의 개발에 초점이 맞춰졌고, 전도성 있는 나노필름으로 코팅된 엘라스토머 뿐 아니라 전도성 있는 단일 충전재와 혼합된 엘라스토머가 개발되었다. 그러나 스트레인이 가해지는 조건에서 비선형 전도성, 온도 효과, 복잡한 제조 공정, 높은 부식성 및 비용 문제들의 어려움이 있다.

[0005] 이런 문제를 해결하기 위해 본질적으로 유연하고 신축성 있는 전도성 폴리머가 중요한 대체 전극이 될 수 있다. 그 중 하나인 PEDOT:PSS이고, PEDOT:PSS는 이온성 첨가제와 가소제를 결합시켜 신축성과 전도성을 매우 향상시켜 다음 세대의 전극으로 주목받았다.

[0006] 그러나 각각의 분야별로 선호되는 전극의 종류는 다르다. 엘라스토머 피에조 저항 압력 및 스트레인 센서의 기본 구성 요소와 높은 스트레인이 적용될 수 있는 물리적 특성을 고려할 때, 최상의 전극은 매우 유연하고 동시에 나노 복합체 필러와 접촉할 수 있는 큰 표면적을 제공할 수 있는 것이어야 한다.

[0007] 본 발명에서 우리는 큰 표면적을 가진 전극으로써, 저렴하고 간단하고 유연한 탄소 섬유를 제안한다. 탄소섬유는 높은 강성(stiffness), 화학적 안정성, 압력과 습도에 대한 높은 저항, 우수한 내구성, 매우 낮은 온도 감도 및 낮은 밀도를 포함하는 특성을 가진다. 본 발명에서는 이러한 특성을 갖는 탄소 섬유와 매우 신축성 있고 부드러운 특성을 갖는 엘라스토머 나노 복합체를 사용하여 센서로서 우수한 성능을 가지고 LSTM RNN에도 이용 가

능한 피에조 저항 센서를 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 탄소 섬유 전극과 나노 복합체를 포함하는 피에조 저항 센서 및 이를 이용한 AI 히스테리시스 모델링을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 피에조 저항 센서는, 탄소 섬유 전극 및 나노 복합체를 포함하고, 상기 나노 복합체는 폴리머, 탄소 나노 튜브, 실리콘 시너로 이루어질 수 있다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 피에조 저항 센서는 실리콘 시너의 양을 조절하여 감도의 범위를 조절할 수 있고, 유연하고 신축성 있는 재료를 사용하여 반복되는 압력에도 우수한 센서 특성과 내구성을 가진다.

[0011] 또한 본 발명의 피에조 저항 센서는 AI 히스테리시스 모델링에 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 실시예의 제조 과정을 도식화한 것이다.
 도 2는 실리콘 시너의 함량에 따른 피에조 저항 응답 특성을 나타낸 것이다.
 도 3은 실리콘 시너의 함량에 대한 전도성을 나타낸 것이다.
 도 4는 스트레인에 대한 CNT의 배향을 도시한 것이다.
 도 5는 실시예들에 대한 FT-IR 결과이다.
 도 6은 피에조 저항의 응답과 ST-0의 스트레스를 도시한 것이다.
 도 7은 상기 도 6의 응답을 퍼센테이지로 변환한 것이다.
 도 8은 히스테리시스 거동을 모델링하기 위한 LSTM RNN의 구조 다이어그램이다.
 도 9는 상기 도 8의 모델링 결과이다.
 도 10은 탄소 섬유 전극과 구리선에 대한 풀-오프 테스트 결과이다.
 도 11은 탄소 섬유 전극의 저항을 구리선과 비교한 것이다.
 도 12는 탄소 섬유 전극의 SEM 및 AFM 이미지, 그리고 탄소 섬유 전극과 나노 복합체의 관계를 나타내는 모식도이다.
 도 13은 탄소 섬유 전극과 나노 복합체 사이의 화학적 결합을 알아보기 위한 FT-IR 결과이다.
 도 14는 탄소 섬유 전극의 접촉 저항을 알루미늄 전극과 비교한 것이다.
 도 15는 탄소 섬유 전극과 피에조 저항의 관계를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0014] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한

것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0015] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0017] 실시예 1

[0018] 나노 복합체와 탄소나노튜브를 포함하는 나노 복합체를 아크릴 성형기를 사용하여 제조하였고, 제조 과정은 도 1에 도식화하여 나타냈다.

[0019] 1. 센서의 성형을 위한 몰드를 3D 프린터를 이용하여 제작하였다. 몰드는 내경이 20mm인 대칭 형태의 반쪽자리 중공형, 원통형 용기를 2개 제작한 후 반원 부분을 소프트 글루(soft glue)로 접착하여 원통형으로 제작하였다. 반쪽자리 중공형, 원통형 용기의 길이 방향의 단면에는 $1.5\text{mm} \times 1\text{mm}$ (길이 $\times$ 폭) 크기의 직사각형 노치 4개를 포함하고 있어, 원통을 형성하면 원통의 마주보는 두 면에 직사각형의 홀이 4개 형성되게 하였다. 소프트 글루가 건조된 후, 전극인 플렉시블 탄소 섬유를 상기의 직사각형 홀을 통과시켜 삽입하였다. 그 후 용기의 바닥을 소프트 글루를 이용하여 아크릴 판에 부착시켰다.

[0020] 2. 엘라스토머로서 Ecoflex(Ecoflex 00-30, Smooth-On, Inc.)를 사용하였다. Ecoflex와 탄소나노튜브(CNT) 나노복합체를 구성하기 위해, 플라스틱 용기에서 Ecoflex A제에 0.2wt%의 CNT(Carbon Nano-Material Technology Co. Korea; multilayer wall, 지름 = 5~20 nm, 길이 = $\sim 10 \mu\text{m}$, 순도 = 90 wt %)를 첨가하였다. 여기에서 CNT의 양은 Ecoflex A제 및 B제의 양의 0.2wt%가 되어야 한다. 이 후 CNT가 균일하게 혼합되고 응집이 없게 하기 위하여, 지름이 10mm인 ZrO_2 를 첨가한 후 고점도 믹서(planetary mixer)로 2시간 동안 혼합하였다. 이어서, Ecoflex B제를 A제와 동일한 양으로 첨가하고 다시 고점도 믹서로 10시간 동안 혼합하였다. 균일하게 혼합된 복합체는 기포를 제거하기 위해 5분간 탈기되었다.

[0021] 3. 2에서 제조한 복합체를 1에서 제조한 몰드에 붓고 실온에서 1차적으로 응고시키고, 60°C 의 진공 오븐에서 2시간 동안 추가적으로 응고시켰다. 응고된 샘플을 몰드에서 꺼내 실시예 1의 센서를 얻었다.

[0023] 실시예 2

[0024] 실시예 1에 실리콘 시너(Silicon thinner, Smooth-On, Inc.)가 더 포함된 센서를 제조하였다. 실리콘 시너는 나노 복합체에 5wt% 또는 10wt% 첨가하여 두 가지 타입으로 제조하였다. 실리콘 시너는 실시예 1의 제2단계에서 2시간 동안 고점도 믹서로 혼합할 때 Ecoflex A제와 함께 첨가되었고, 나머지 공정들은 동일하게 하여 센서를 제조하였다.

[0026] 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 0wt%, 5wt% 및 10wt%의 실리콘 시너(ST, Silicon Thinner)를 포함하고 Ecoflex와 CNT가 포함된 나노 복합체(실리콘 시너의 함량에 따라 각각, ST-0, ST-5 및 ST-10)와 탄소 섬유 전극으로 이루어진 센서의 특성을 평가하였다.

[0028] 도 2는 각기 다른 실리콘 시너의 wt%를 포함한 센서의 피에조 저항 응답 특성을 1Hz에서 스트레인(strain) 강도를 변화시킨 결과를 사인과 스트레인 사이클에 적용한 것이고, 양압효과(positive-pressure effect, 압력이 증가함에 따라 저항이 증가함)가 나타났다. 피에조 저항은 스트레인에 의한 유효 전도 경로의 파괴 및 형성에 영향을 받았다. 스트레인이 가해져 압축되었을 때는 유효 전도 경로가 파괴되어 저항이 증가하나, 스트레인이 해제되면 유효 전도 경로가 다시 형성되어 저항이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 실리콘 시너의 함량에 따른 감도(sensitivity)의 변화도 나타났다. (a)는 8% 스트레인을 가한 경우이고, (b)는 23% 스트레인을 가한 경우이다. ST-10의 경우에는 23% 스트레인에서 피에조 저항이 3279%까지 증가하였지만, ST-5 및 ST-0에서는 각각 969%와 584% 정도의 피에조 저항 증가가 있었다. 이로 인해 실리콘 시너의 첨가량으로 감도를 조절할 수 있

는 것을 확인할 수 있다. 또한 (a) 및 (b)에서 명확한 응답 지연(delay response)이 관찰되는 것을 확인할 수 있다. (a)에서 ST-0 및 ST-5에 대한 숄더 피크(shoulder peak)는 8%의 스트레인을 가해준 후 이완하는 단계에서 나타났지만, ST-10에서는 숄더 피크가 나타나지 않았다. (b)에서 23%의 스트레인을 가해준 경우, 숄더 피크는 사라졌지만 모든 경우에서 응답 지연이 있었다. 또한 그래프에서 높은 압축 스트레인을 반복하여 주었을 때도 반복 응답성이 우수하게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 CNT와 Ecoflex 사이에 강한 결합이 있다는 것을 의미한다.

[0029] 또한 실리콘 시너의 함량에 따른 전도성에 대한 그래프인 도 3에 따르면, 실리콘 시너의 함량이 증가할수록 센서의 전도성이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0030] 도 2의 응답 지연 및 도 3에서 나타나는 특성은 실리콘 시너에 의한 것으로 설명할 수 있다. 우선 도 3의 전도성은 첫째로 실리콘 시너의 첨가로 인해 액체 Ecoflex의 점도가 낮아졌기 때문이다. 실리콘 시너는 CNT 네트워크를 쉽게 통과하여 Ecoflex에 영향을 미칠 수 있고, 점도가 낮아질수록 CNT 사이의 거리가 멀어져 유효 전도 경로의 수를 감소시키는 결과가 된다. 둘째로는 폴리머 체인이 팽창하여 연속적으로 CNT의 네트워크를 깨뜨리기 때문이다. 도 2에서의 응답 지연은 실리콘 시너가 첨가되면서 감소한 유효 전도 경로가 완전히 회복되지 못하여 일어나는 것이고, 스트레인의 강도에 따라 회복 정도가 달라진다. 유효 전도 경로가 완전히 회복되지 못하는 것은 Ecoflex의 점탄성(viscoelasticity)을 가지기 때문이다.

[0031] 상기의 유효 전도 경로는 이웃한 CNT와의 터널링 효과(tunneling effect)로 형성된다. 실시예에서 유효 전도 경로가 터널링 효과에 의해서만 형성되는 것은, CNT를 0.2wt%로 적게 첨가했기 때문이다. 도 4는 스트레인이 가해졌을 때, 나노 복합체 내에서 CNT의 움직임을 도시한 것이다. 이를 참조하면 정상 상태에서는 Ecoflex에서 CNT가 무작위적으로 분포되어 있으나, 압축 스트레인이 가해지면 CNT가 Ecoflex와 함께 가해진 스트레인에 수직 방향으로 잡아당겨진다. 결국 CNT는 가해진 스트레인의 수직 방향으로 배향(orientation)이 변하고, 도면에 나타난 것처럼 스트레인의 강도에 따라 배향의 강도가 달라진다. CNT 배향의 다양화는 이웃한 CNT 사이의 거리를 급격하게 변화시켜 터널링 메커니즘을 발생시킨다. 또한 터널링 효과는 이웃한 CNT 사이의 거리에 지수적으로 영향을 받아 비선형 반응을 초래한다. 스트레인이 사라지지더라도 유효 전도 경로는 Ecoflex의 점탄성 때문에 완전히 회복되지 않고, 따라서 지연 응답이 발생한다.

[0032] 도 5는 FT-IR 분광 결과이고 실리콘 시너의 wt%에 의한 효과를 명확하게 하기 위하여 시험되었다. “CNT”는 탄소나노튜브에 대한 피크이고, “ST-0”은 실리콘 시너와 CNT가 첨가되지 않은 Ecoflex에 대한 피크이고, “CNT, ST-0”은 실리콘 시너 없이 CNT만 첨가된 Ecoflex의 피크이고, “CNT, ST-5”는 CNT와 ST-5가 첨가된 Ecoflex의 피크이고, “CNT, ST-10”은 CNT와 ST-10이 첨가된 Ecoflex의 피크이다. 피크는 나노 복합체 자체의 특성보다는 실리콘 시너의 wt%에 따라 강도가 변했다. 이런 강도의 변화는 이완된 폴리머 체인과 실리콘 시너의 공유 결합의 정도 및 팽창된 폴리머 체인에 의해 야기되는 구조적 장애로 인해 나타나고, 이는 실리콘 시너의 양에 따라 달라졌다. 또한 도 5에서 CNT와 실리콘 시너가 모두 첨가된 경우에도 특이한 피크의 변화가 없는 것을 확인할 수 있는데, 이는 CNT와 Ecoflex 사이에 어떤 화학적 결합이 없는 것을 의미한다. 도 2에서 CNT와 Ecoflex 사이에 강한 결합이 있는 것이 확인되었으나, 도 5에서 화학적 결합이 없는 것으로 확인되었다는 것은, CNT와 Ecoflex 사이에 견고한 부착 계면에 형성되는 것을 의미하고, 이는 기계적 연동, 반데르발스 결합 및 정전기력 같은 비공유 결합을 하고 있는 것을 의미한다.

[0033] 또한 실리콘 시너의 첨가는 나노 복합체의 연성(softness)도 변화시켰다. 본 실시예의 피에조 저항 센서는 사람 같은 기계(예를 들어, AI(artificial intelligence))에 이용될 수 있기 때문에 낮은 스트레인에서도 높은 감도를 가지는 특성이 요구되고, 실리콘 시너는 감도와 연성을 모두 조절할 수 있는 물질로 유용하다. 연성은 패킹 밀도(packing density)에 대한 팽창 효과 및 낮아진 점도에 의한 효과이고, 실리콘 시너가 폴리머 체인으로 이동할 수 있게 해준다.

[0034] 상기의 실험 결과들을 종합하면, 실리콘 시너를 첨가하면 센서의 감도가 상당히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 실리콘 시너는 앞서 설명한 바와 같이 센서의 전도성을 감소시켜 터널링 저항을 향상시키고, 결과적으로 센서의 감도가 증가된다. 이는 도 2 및 3에서 나타난 실리콘 시너의 함량에 따른 특성 변화를 뒷받침한다.

[0035] 표 1은 실시예 1 및 2에서 제조된 센서와 비교예들의 감도를 게이지 인자(gauge factor)를 계산하여 비교한 것이다. 표 1에서 실시예들을 압축 스트레인 도한 게이지 인자에 영향을 주는 것을 고려하여, 압축시킨 상태에서 시험되었다.

표 1

[0036]

	센서 소재	게이지 인자 [(R-R ₀)/R ₀ divided by strain]
비교예	Ecoflex-carbon black	1.62~3.37
	Ecoflex-carbon grease	3.8
	Ecoflex-CNT	1.75
	Ecoflex-ionic liquid	1.75~3.75
실시예	Ecoflex-CNT-thinner(10wt%)	142
	Ecoflex-CNT-thinner(5wt%)	42
	Ecoflex-CNT-thinner(0wt%)	25

[0037]

실시예에 대한 게이지 인자는 도 2(b)의 결과를 고려하여 계산되었다. 실리콘 시너를 첨가하지 않은 비교예들에 비해 실시예의 게이지 인자가 월등히 큰 값을 가지고, 실시예에서 실리콘 시너의 함량이 높아질수록 게이지 인자가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 실리콘 시너의 함량이 피에조 저항 센서의 감도를 조절하는데 중요한 역할을 한다는 것을 뒷받침한다.

[0038]

도 4에 나타난 바와 같이, CNT는 가해진 스트레인의 수직 방향으로 배향되나, 인장(tension)이 가해지면 가해진 방향의 수평 방향으로 배향된다. 일반적인 엘라스토머의 강성(stiffness)은 인장 조건보다 압축 조건에 더 크게 나타난다. 이로 인해 터널링 경로는 인장 조건보다 압축 조건에서 더 잘 파괴되고, 게이지 인자가 크게 나타난다. 또한 경질 폴리머 복합체의 경우에는, 센서의 감도는 인장 조건보다 압축 조건에서 더 낮게 나타나는데, 이는 경질 폴리머 복합체는 압축 조건에서 CNT의 배향이 많이 변하지 않고 오히려 음압 효과 신호(예를 들어 압력 증가에 대한 저항 감소)가 나타나고, 감도의 감소로 인해 이웃한 CNT의 거리가 감소하기 때문이다. 그러나 본 발명의 실시예에서는, 실리콘 시너의 첨가로 인해 Ecoflex 내에서 CNT 배향이 급격하게 변화하고, 이로 인해 인장 조건과 압축조건 모두에서 양압효과가 발생하며, 압축 조건에서의 감도는 훨씬 높게 나타났다.

[0039]

감도는 유효 전도 경로의 수와 관련이 있고, 유효 전도 경로의 수가 줄어들면 감도가 좋아진다. 실시예는 CNT의 양을 고정하고, 감도는 실리콘 시너의 결합에 의해 조절하였다. 실리콘 시너의 양을 조절하여 감도를 조절하는 것은 나노복합체 필러의 wt%를 조절하는 것보다 훨씬 더 간단한 방법이다.

[0041]

실시예의 센서를 실제 조건에서 테스트하기 위해 시뮬레이션을 수행하였다.

[0042]

도 6은 피에조 저항의 전체적인 응답과 ST-0의 스트레인을 도시한 것이다. 동적 스트레인을 시뮬레이션하기 위해, ST-0 센서를 16%의 스트레인으로 압축하였고, 그 후 $\pm 8\%$ 의 사인파 응력 사이클(+8%는 압축, -8%는 이완의 응력 주기)이 1 내지 21Hz의 다양한 주파수로 적용되었다. 사이클이 몇 번 적용된 후 각 변형률에 대해 안정적인 응답이 발생하는 것을 볼 수 있다. 이는 유효 전도 경로가 재활성화된 결과이고, 피에조 저항 재료에서 공통되는 현상이다. 1, 9, 및 21Hz에서 안정된 응답은 이미 스트레인이 가해진 상태를 기준점으로 하여 퍼센테이지로 변환한 후 도 7(a)에 도시하였다. 기준점에서의 피크 진동의 변화는 각기 다른 변형률에도 불구하고 일관된 응답을 나타냈다. ST-5와 ST-10에 대하여도 동일한 실험 조건으로 실험하였고, ST-0, ST-5, 및 ST-10에 대한 표준화된 히스테리시스 곡선을 도 7(b) 내지 (d)까지 도시하였다. 도 2에서 나타났던 지연 응답은 히스테리시스 곡선에서도 나타났다. 히스테리시스 곡선의 모양은 변형률의 변화에 따라 달라지고, 이는 터널링 효과에 대한 주파수의 영향을 의미하지만, 전체적인 피에조 저항의 응답은 실리콘 시너의 wt%와 상관없이 동일하였다. 도 6에서 나타나는 피에조 저항의 응답에 대한 히스테리시스 곡선의 특성은, 엘라스토머(여기서는 Ecoflex) 복합체의 특성으로 인한 엘라스토머 피에조 저항 재료, 감소, 비선형, 양압 효과, 지연 응답, 및 연성의 전형적인 피에조 저항 반응이다. 이는 실시예에서 탄소 섬유가 스트레인을 받는 나노 복합체와 DAQ(data acquisition) 시스템을 연결하는 중간체 역할을 수행할 수 있을 의미한다.

[0043]

도 7(b) 내지 (d)는, 스트레인-저항 관계가 Ecoflex의 점탄성으로부터 발생한 속도-의존 비대칭 비선형 히스테리시스 효과를 갖는 것을 보여준다. 공학적으로 엘라스토머(여기서는 Ecoflex) 피에조 저항 센서를 적용하기 위해서는, 히스테리시스 효과가 탄성 엘라스토머를 사용함으로써 인해 최소화되어야 하지만, 도면에서 선형적인 거동의 엘라스토머의 수치는 관찰되지 않는다.

[0044]

엘라스토머 피에조 저항 센서를 실현하기 위한 다른 분야는 AI 기반 히스테리시스 모델링에 의한 비선형 히스테

리시스 거동의 모델링일 수 있으며, 따라서 본 발명에서는 LSTM RNN(long short-term memory recurrent neural network)를 사용하여 모델링하였다. 도 8은 히스테리시스 거동을 모델링하기 위해 설계된 LSTM RNN의 구조 다이어그램을 나타낸다. 입력 변수로는 스트레스, 스트레인, 스트레스 레이트(stress rate), 및 스트레인 레이트(strain rate)를 고려하고, 저항은 출력 변수로 고려되었다. 이 모델링의 결과는 도 9에 나타났다. 도 9(a)는 실제 데이터를 나타내고, 도 9(b)는 1Hz의 히스테리시스 모델링에 의해 예측된 데이터를 나타낸다. 도 9(c), (d)는 각각 3 내지 21Hz에서의 실제 데이터 및 예측된 데이터를 비교한 것이다. 도면에서 확인할 수 있듯이, 높은 정밀도로 입력 스트레인과 출력 저항 사이의 관계를 설명하는 히스테리시스 모델이 나타난다. 다른 스트레인 레이트에도 불구하고, 실제 데이터와 예측된 데이터는 거의 차이가 없었다. 모든 주파수에서 훈련 정확도와 테스트 정확도는 표 2에서 확인할 수 있다.

표 2

Frequency (Hz)	예측된 데이터(%)	실제 데이터(%)
1	97.647	97.484
3	98.715	98.355
6	98.283	98.307
9	98.639	98.665
12	97.948	97.854
15	97.644	97.627
21	98.103	97.825

결과는 긍정적이었고, 실시예들을 AI 기반의 히스테리시스 모델링과 결합시킴으로써, 속도-의존(rate-dependent), 비선형, 및 엘라스토머 나노 복합체 센서의 지연 응답에 대한 문제를 풀 수 있었다. 따라서 AI는 엘라스토머 나노 복합체를 실제 센서로 사용하는데 있어 단점을 극복하고 보완하는 역할을 한다.

실시예에서 제조된 센서의 탄소 섬유 전극 및 나노 복합체의 계면에서 기계적, 전기적 특성을 알아보기 위한 시험을 수행하였다.

탄소 섬유 전극과 나노 복합체 사이 계면의 견고함을 알아보기 위하여, ST-0에서 풀-오프(pull-off) 테스트를 수행하였다. 전극 중 하나를 0.1mm/s의 크로스-헤드 속도로 당겨서 떼어내고, 두 전극 사이의 저항 변화를 측정하였다. 비교를 위해 구리선 케이블 전극(단면적 = 0.75mm^2)이 내장된 센서에서도 풀-오프 테스트를 수행하였다. 도 10은 각각 탄소 섬유와 구리선에 대한 테스트 결과를 나타내고, 최대 강도, 최대 강도에 도달하는 변위, 최고 강도 이후 길이의 신장, 및 무한 저항의 개시 등에 관련된 독특한 탈결합 메커니즘을 도시하였다. 최대 강도는 계면 결합 강도를 나타내고, 탄소 섬유(19N)에서 구리선(12N)보다 높은 값을 나타냈다. 또한 탄소 섬유의 최대 강도에 도달하는 변위(~19mm)는 구리선(~7.5mm)보다 더 높았다. 이것들은 구리선 보다 탄소 섬유와 나노 복합체 계면의 결합이 우수하다는 것을 증명한다. 도 11은 탄소 섬유에서 나타나는 센서 저항(스트레인 없이)이 구리 선에서 나타나는 센서 저항보다 40배 더 작은 것을 보여주는 것으로, 탄소 섬유와 나노 복합체의 계면이 더 높은 전도성을 가지는 것을 증명한다.

높은 계면 강도는 액체 Ecoflex가 가지는 매우 낮은 점도와 함께 탄소 섬유 필라멘트 사이에서 나노 복합체의 기계적 연동(mechanical interlocking)을 일으킬 수 있다. 탄소 섬유 필라멘트의 기계적 연동을 증명하기 위하여, 센서로부터 분리한 후 표면(도 12(a))과 전극의 단면(도 12(b))를 SEM으로 촬영하였다. 도 12(b)에 나타난 바와 같이 나노 복합체가 탄소 섬유 필라멘트를 통과하고 이에 의해 기계적 연동이 향상된다. 도 12(c)는 탄소 섬유 필라멘트에 대한 AFM 이미지이고, 도면에 보이는 울퉁 불퉁한 표면(grooved surface) 또한 기계적 연동을 향상시킨다. SEM 이미지에서 나노 복합체가 탄소 섬유 필라멘트 안으로 이동했기 때문에, 나노 복합체 안의 CNT는 도 12(d)에 도시된 바와 같이 탄소 섬유 필라멘트와 접촉할 수 있고, 이로 인해 계면 강도 뿐 아니라 실질적인 계면 전도도도 증가된다.

도 13는 FT-IR 결과이고, “CF”는 탄소 섬유, “CF and ST-10”은 ST-10 나노 복합체로부터 분리한 탄소 섬유의 표면, “ST-10”은 ST-10 나노 복합체에 대한 결과이다. 도면의 결과에서 피크의 이동이 관찰되지 않는데,

이는 탄소 섬유 전극과 나노 복합체 사이에 어떤 화학적 결합이 없는 것을 나타내고, 높은 계면 강도(robustness)는 기계적 연동에 영향을 받는 것을 의미한다. 기계적 연동은 CNT, 탄소 섬유 및 Ecoflex 사이의 반데르발스 결합과 정전기력을 더 향상시킬 수 있으며, 이로 인해 계면 강도가 증가한다. 이렇게 강한 전도성 계면 강도에 의해 CNT의 wt%를 0.2wt%까지 낮추는 것이 가능하며, 실리콘 시너를 첨가하여 감도를 조절하는 것이 가능해진다. 구리선을 이용하는 경우에는, 실리콘 시너를 첨가하여 감도를 조절하여도 계면에서 발생하는 무한 저항 때문에 신호가 발생하지 않는다. 이는 탄소 섬유와 엘라스토머 나노 복합체 피에조 저항 재료 사이에 상보적인 특성을 가지는 것을 증명한다.

[0053] 계면 결합 강도는 인 시투(in situ) 저항 프로파일로 확인하였다. 피크에서 전도도가 급락하는 것은 완전히 탈결합(debonding)되는 것을 의미한다. 하중이 가해지기 시작한 후 저항이 지수적으로 증가하는 것은 전단 계면 스트레인(interfacial shear strain)의 병합과 계면에서의 균열이 형성되었기 때문이다. 피크 이후의 신장(extension)은 전극에서 탈결합된 표면과 나노 복합체 사이의 마찰력에 의한 것이다. 짧은 신장은 높은 마찰력에 의한 것이고, 긴 신장은 낮은 마찰력에 의한 것이다. 마찰력에서 이렇게 완만하게 점점 감소하는 유형은 구리선의 탈결합 표면과 파괴된 나노 복합체 표면 사이의 마찰에 의한 것이다. 반면에, 탄소 섬유에 대한 피크 이후 급강하는, 마찰이 탈결합된 탄소 섬유의 표면과 파괴된 나노 복합체 사이에서도 발생하고 탄소 섬유에서 기계적 연동된 나노 복합체와 파괴된 나노 복합체 사이에서도 발생한다는 것을 의미한다. 탄소 섬유에서 기계적 연동된 나노 복합체와 나노 복합체 사이의 접촉 효과는 저항 프로파일에서도 확인할 수 있고, 이는 전도성이 빈번하게 사라졌다가 다시 나타나는 곳이다. 그러나 구리선에서는 기계적 연동된 나노 복합체가 부족하여 탈결합 이후에 전도성이 완전히 사라졌다. 구리는 매우 높은 표면 장력을 가지기 때문에 구리 표면과 엘라스토머 사이의 접촉이 매우 약하고, 따라서 나노 복합체에서 기계적 연동이 잘 일어나지 않게된다.

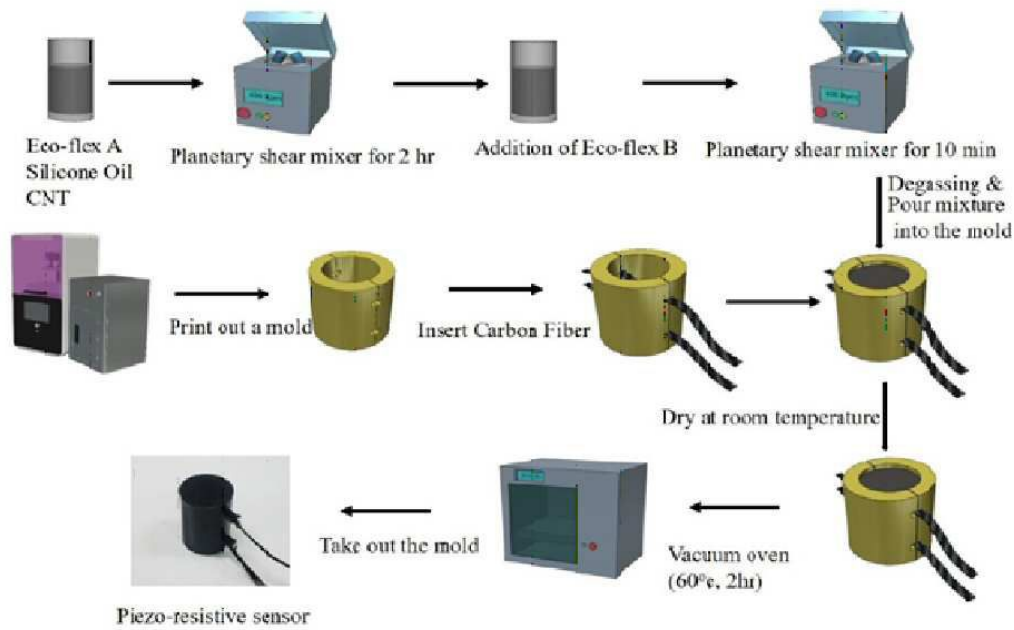
[0054] 전극과 나노 복합체 사이의 강력한 전도성 계면은 접촉 저항의 중첩 없이 신호를 수신하는데 있어서 매우 중요하다. 도 14는, 접촉 저항이 시작되는 지점을 입증하고 센서의 피에조 저항과 비교하기 위하여 ST-0에서 실험을 수행한 결과이다. 도 14(a)는 탄소 섬유 전극을 실장하여 실험한 것이고, 양압 효과가 나타났다. 도 14(b)는 알루미늄 전극을 같은 스트레인 조건에서 실험한 것이고, 알루미늄 전극은 실장되거나 전도성 접촉제로 접촉하지 않고 센서의 표면에 접촉만 시켜 실험하였다. 도 14(b)에 도시된 신호는 음압 효과(압력이 증가하면 저항이 감소)를 나타낸다. 신호를 관찰해보면, 전극은 더 높은 스트레인 강도에서는 일정하게 최소한의 저항을 나타내지만, 탄소 섬유에서 나타나는 피에조 저항은 같은 스트레인 강도의 알루미늄 전극과 비교하여 기하학적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 다른 차이점은 스트레인이 가해지는 시작 부분에서 탄소 섬유는 감도가 매우 낮지만, 알루미늄 전극은 스트레인이 가해지는 즉시 우수한 감도는 보여준다. 스트레인의 시작점에서 감도가 낮은 것과 압축 조건에서 저항의 지수적인 증가는 전형적인 엘라스토머 피에조 저항 재료(여기서는 Ecoflex)에서 나타나는 현상이다. 그러나, 스트레인의 시작점에서 유난히 우수한 감도 및 주어진 스트레인 강도에 대해 일정한 최소 저항 레벨의 달성은 전극과 나노 복합체의 접촉 메카니즘으로 인한 전형적인 피에조 저항 반응이다. 접촉에 의해 저항 신호가 다양해지는 것은 전극과 나노 복합체 사이의 접촉점의 수와 관련이 있다. 따라서 가해지는 스트레인이 증가할수록 표면에서 CNT와 전극 사이의 접촉점이 증가하고, 결과적으로 저항이 감소된다. 가해지는 스트레인 강도에서의 접촉점의 수가 최대가 되면, 일정한 최소 저항 레벨이 형성된다. 나노 복합체와 전극 사이 계면의 전도성이 좋지 않으면, 피에조 저항 신호는 항상 접촉에 의한 신호에 의해서만 영향을 받을 것이다. 그러므로, 전도성 계면이 잘 유지되는 것은 양압 효과를 유지하고, 음압 효과를 배제하기 위해 꼭 필요한 것이다. 본 발명의 실시예에 의해 제조된 센서는 표면에서 CNT의 분포가 낮아 표면 저항이 내부 나노 복합체의 저항보다 몇 배는 더 높았다. 대부분의 CNT는 Ecoflex의 얇은 막 바로 아래에 존재하여 액체 Ecoflex의 응집에 영향을 주고, 이는 표면에서의 전도성이 더 낮아지게 한다. 따라서, 나노 복합체에 탄소 섬유 전극을 삽입하면 표면의 전도도가 낮아지는 것을 방지할 수 있으며, 여기에서 나노 복합체는 전극이 접촉하는 것을 보조하고, 전극과 나노 복합체의 계면에 이물질(예를 들어, 나노 복합체의 재료와 호환되지 않는 기계적 특성을 갖는 재료를 이용하여 제조된 전도성 접착제)이 삽입되는 것을 방지한다. 이로 인해 음압 효과를 배제하고 내구성을 향상시키고 더 명확한 응답이 보장된다.

[0055] 탄소 섬유 전극은 도 15에 도시된 바와 같이, 가해진 스트레스에 대응한 필라멘트 접촉각으로부터 고유한 피에조 저항이 발생하는 특성이 있다. 탄소 섬유 필라멘트는 나노 복합체에서 분산이 잘 이루어지나, 탄소 섬유 필라멘트가 서로 접촉하는 부분이 있을 수 있다. 가해진 스트레인이 증가할수록 탄소 섬유 필라멘트의 접촉각이 증가하고, 전극의 유효 저항은 감소하게 된다. 이러한 탄소 섬유 전극의 고유 피에조 저항은 센서 신호에 영향을 줄 수 있다. 그러나 도 15에서 볼 수 있는 바와 같이 본 발명의 센서들은 탄소 섬유의 전도성이 나노 복합체의 전도성과 비슷하여 탄소 섬유 고유의 피에조 저항이 무시된다.

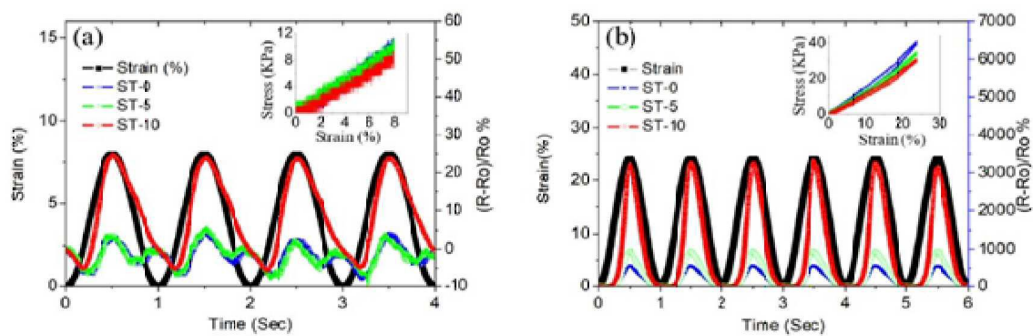
[0057] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

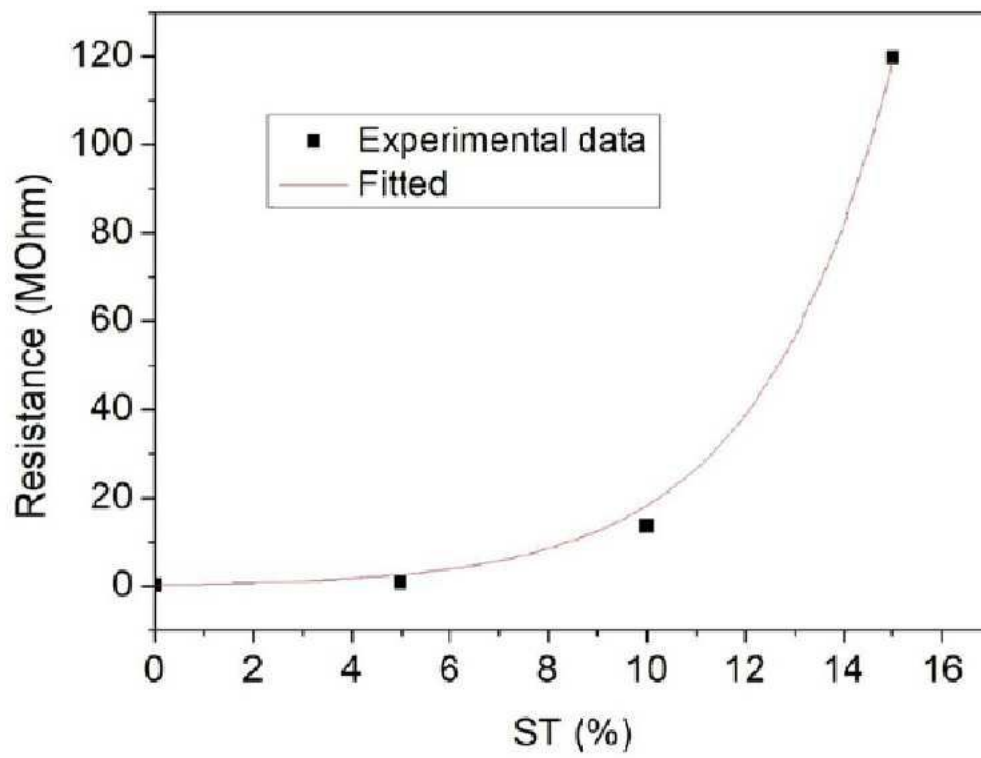
도면1



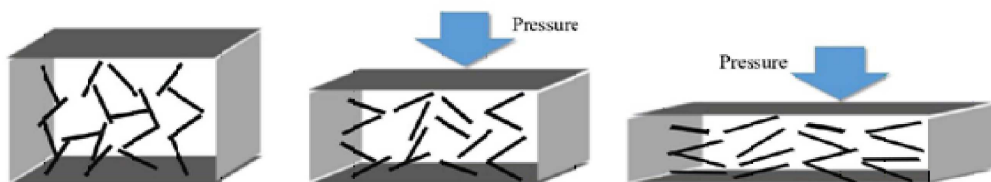
도면2



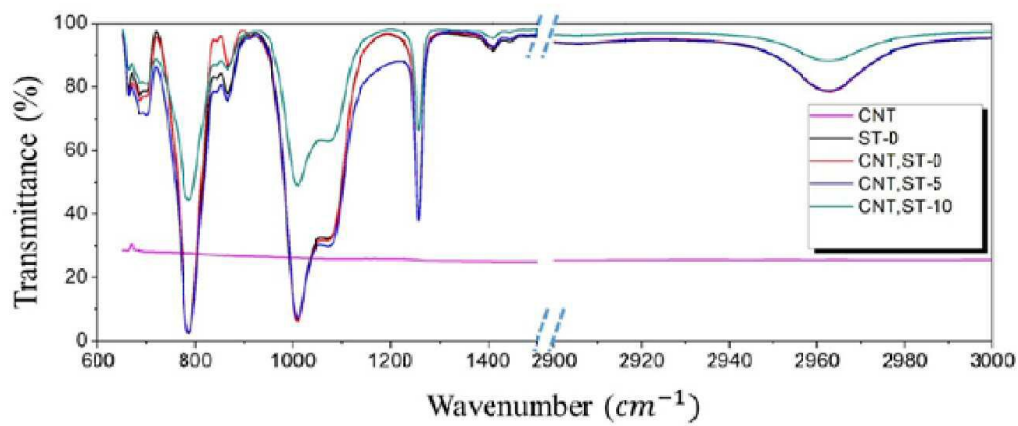
도면3



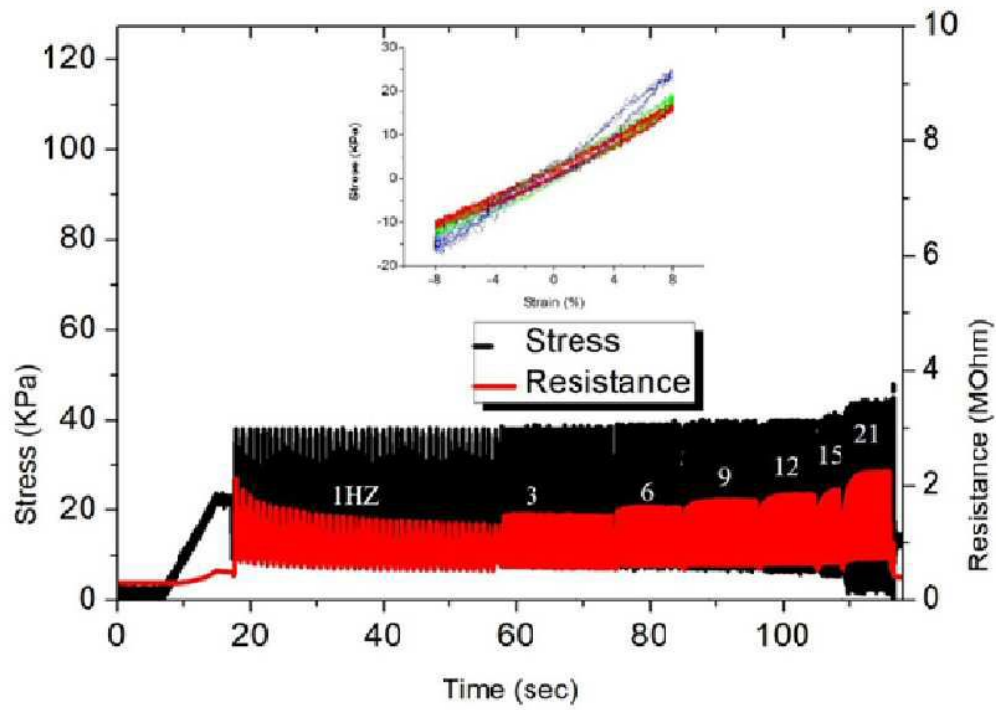
도면4



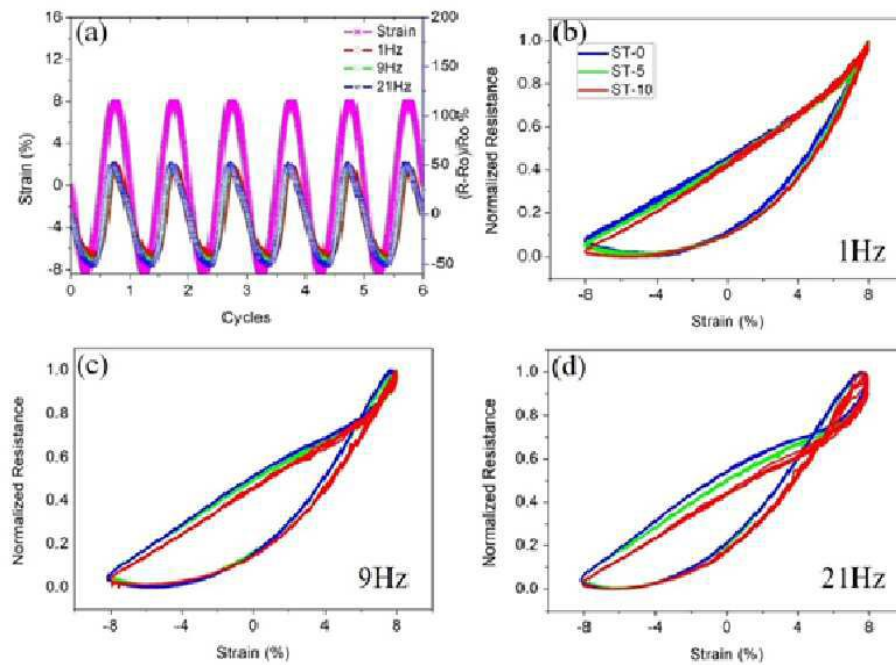
도면5



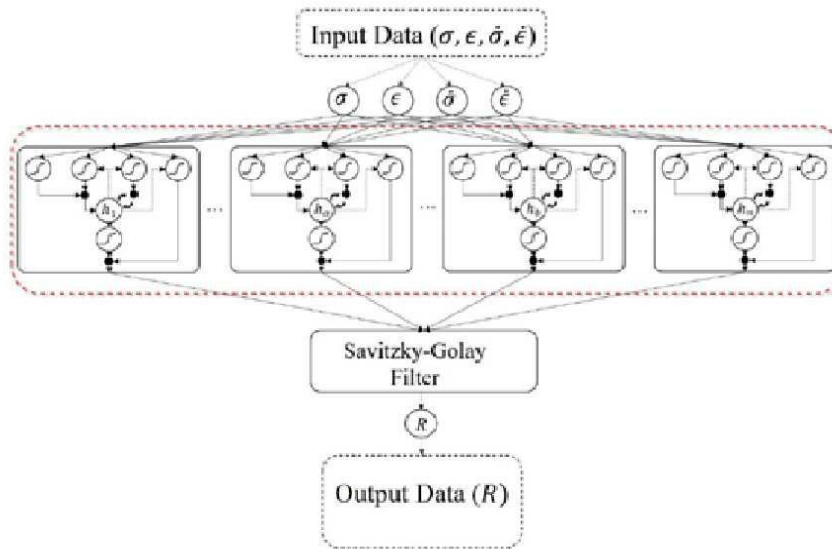
도면6



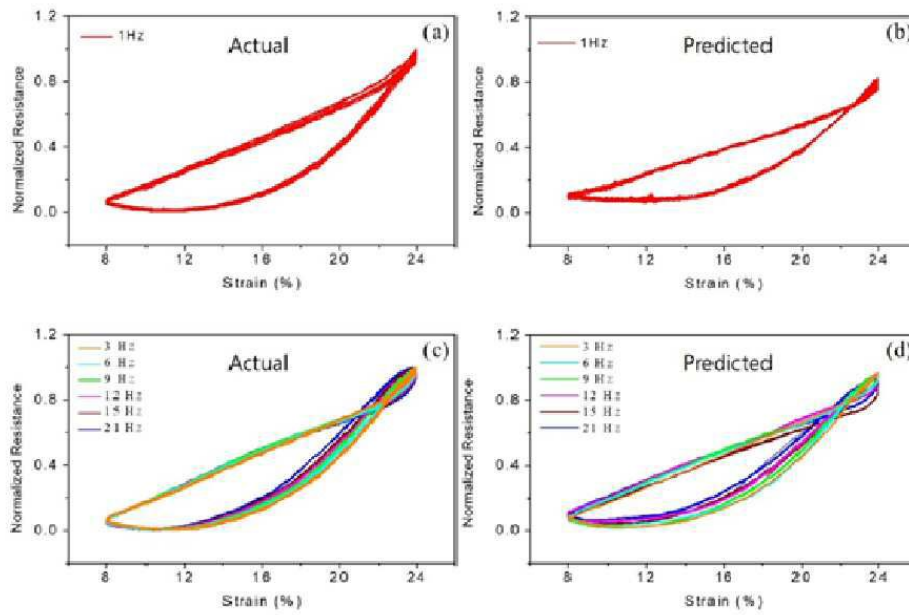
도면7



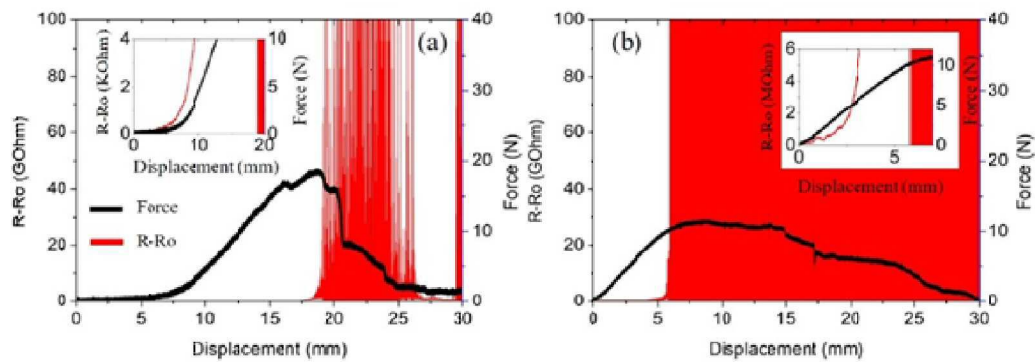
도면8



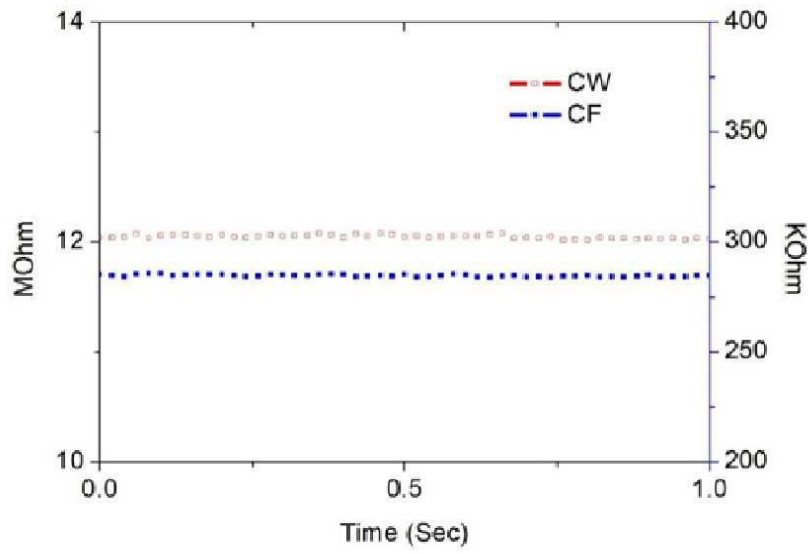
도면9



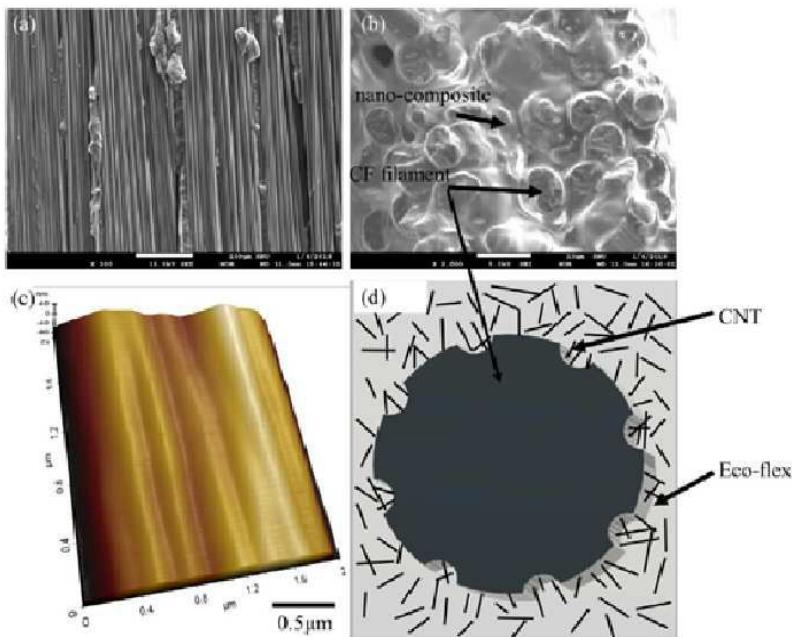
도면10



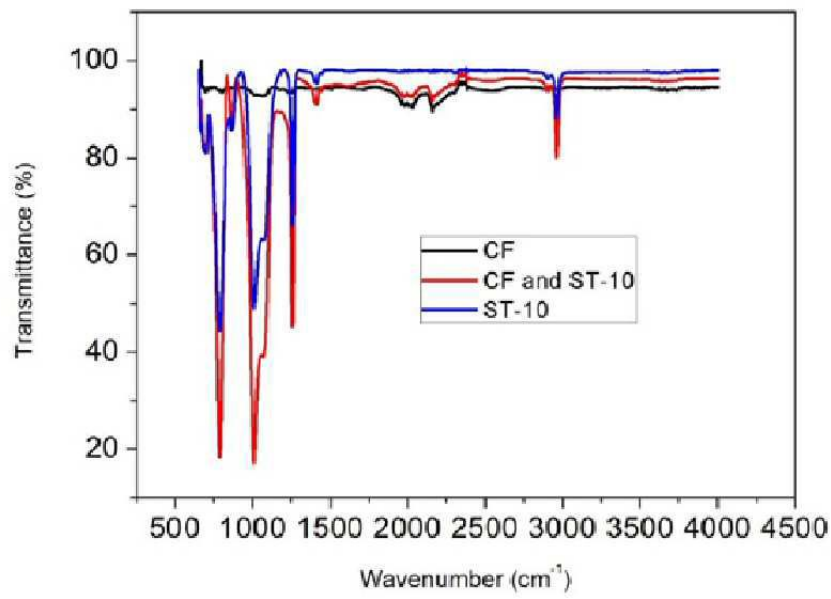
도면11



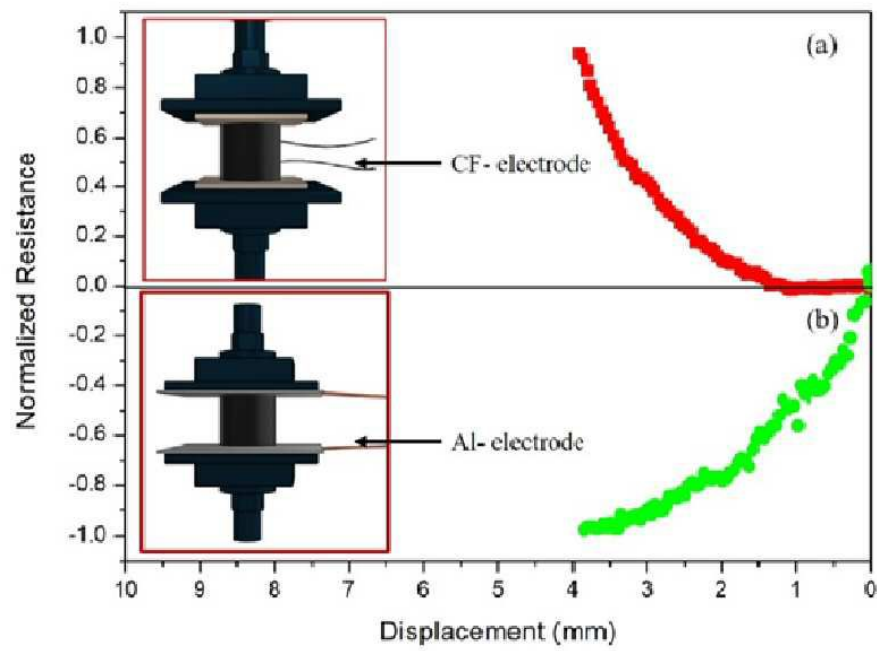
도면12



도면13



도면14



도면15

