

전도성 고분자를 이용한 마이크로 액츄에이터



이승기
단국대학교 전기공학과

제 1 절 개요

전도성 고분자 (conducting polymer)는 산화/환원 시에 부피의 변화를 수반한다. 이러한 부피의 변화를 액츄에이터의 구동 원리로 하고자 하는 것이 전도성 고분자 액츄에이터이다. 전도성 고분자 액츄에이터는 기존의 액츄에이터에 비해 저전압 구동 및 동작 시 열, 전자기파 등을 발생하지 않아 인공근육이나 의료용으로 관심이 모아지고 있다.

전도성 고분자를 액츄에이터로서 이용하는 방법에는 전자 전도성 고분자 (electron conducting polymer)를 이용하는 방법과 이온 전도성 고분자 (ion conducting polymer)를 이용하는 방법이 있다. 전자 전도성 고분자는 2차전지의 전극물질, 전기화학조, 전색화면, 센서 등으로 쓰이고 있으며 [1-3], 이온 전도성 고분자는 고분자 전해질로서 통상의 전해질과는 달리 고분자가 용매

로 작용하여 염을 해리, 이동시킬 수 있는 능력을 가지고 있다 [4,5]. Nafion은 대표적인 proton 전도체로서 이온교환 수지로 널리 이용된다.

본 연구에서는 전도성 고분자의 도전 원리, 제조방법, 액츄에이터로의 응용에 대해 알아보았으며, polypyrrole 및 Nafion®을 이용한 액츄에이터의 특성을 실험을 통해 알아보았다.

제 2 절 전도성 고분자

1. 전자 전도성 고분자

고분자는 본래 부도체로서 절연체의 대표적인 재료이다. 그러나 도핑을 통해 도전성을 띄게 할 수 있으며, 최근에는 구리와 비교할 수 있는 도전율을 지닌 전도성 고분자가 발표되어 있다 [2].

최초의 전도성 고분자는 1970년대 초 Shirakawa 연구소에서 처음 발견된 이후 현재 20여종이 발표되어 있다. 이들 고분자는 모두 기본적으로 탄소와 수소의 결합으로 이루어져 있으며 그림

1에서 보는 바와 같이 conjugate 구조를 가지고 있다 [2].

Conjugate 구조란 탄소원자가 단일 및 2중 결합의 교대구조로 이루어져, 탄소주쇄 (carbon backbone)를 따라 이들 결합이 연속적으로 자리를 교환할 수 있는 구조를 말한다.

이들 고분자는 기본적으로 도전성이 거의 없는 절연체 또는 반도체의 상태이나, 도핑에 의해 도전성을 가지게 된다. 도핑하기 전의 고분자는 charged carrier의 수가 적어 전도율이 작으며 도핑에 의해 charged carrier를 주입 시킴으로써 도전율을 증가시킬 수 있다. 전도성 고분자에서 도핑 처리란 고분자를 산화 또는 환원 처리하는 것을 말한다. 즉, 산화 처리 (p형 도핑)는 고분자에 (+)의 carrier를 주입하는 것이며, 환원 처리 (n형 도핑)는 (-)의 carrier를 주입하는 것이다.

반도체는 도핑에 의해 전도도가 증가한다. 즉, 도핑하기 전에는 그림 2와 같이 텅 비워진 conduction band와 완전히 채워진 valance band 구조로 도전성이 없으나 도핑에 의해 band가 부분적으로 채워지거나 (n형 도핑) 비워짐으로써 (p형 도핑) 도전성을 가지게 된다. 전도성 고분자 또한 도핑에 의해 전도도가 증가하나, 도전에 필요한 charged carrier가 일반적인 반도체에서 말하는 단순한 전자나 정공과는 달라 전도성 고분자의 도핑에 의한 도전원리는 위와 같은 일반적인 band theory로는 설명이 어렵

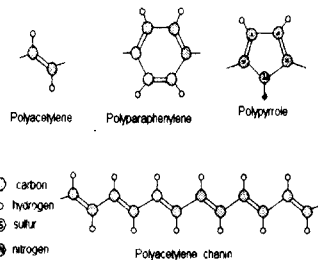


그림 1. Conjugated 고분자

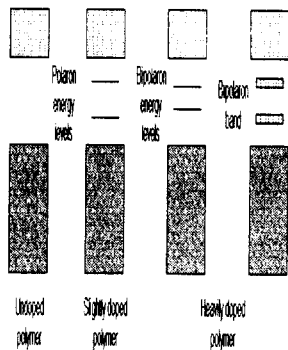


그림 2. 전도성 고분자의 에너지 밴드

다. 즉, 전도성 고분자는 부분적으로 채워지거나 비워져있는 band 없이 도전성을 가지며 charged carrier는 spin이 없다. 이와 같은 현상을 설명하기 위해 'soliton', 'polaron', 'bipolaron' 등의 개념을 도입하여 설명한다 [2,3].

전도성 고분자의 valence band에서 전자 한개를 전기화학적으로 제거하면 고분자 chain 상에는 radical cation이 형성되는데 이들은 silicon 반도체에서와 같이 비편재화되지 않고 단지 몇 개의 monomeric unit에서만 비편재화가 발생한다. 이러한 radical cation을 고체물리에서 polaron이라 하며, 한 번 더 산화시키면 이전에 발생한 polaron과는 독립된 polaron을 형성하거나 dication형태의 bipolaron이 형성된다. 그림 3에 나타나 있는 것과 같이 이때의 polaron은 1/2의 spin을 가지고 있지만, bipolaron은 spin이 없다. 전계가 가해지면 polaron과 bipolaron은 conjugate system의 단일 및 2중 결합의 재 배치를 통해 고분자 chain을 따라 움직임으로써 전기 전도가 일어난다.

그림 3은 polypyrrole (PPy)의 산화에 따른 polaron 및 bipolaron의 발생을 보여준다. 가장 구하기 쉽고 합성이 간단한

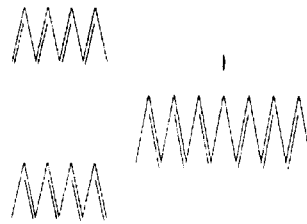


그림 3. Polyacrylylene의 공명상태 및 soliton의 발생

다른 전도성 고분자에 비해 관심을 받아 온 polyacetylene은 그림 4와 같이 두 개의 공명상태를 가지고 있기 때문에 두 구조간의 경계에 결합점을 형성하게 되는데 이 결합점을 soliton이라 한다. Soliton은 polyacetylene chain을 따라 자유롭게 움직이며, 전류 운반체로서의 작용을 하게 된다.

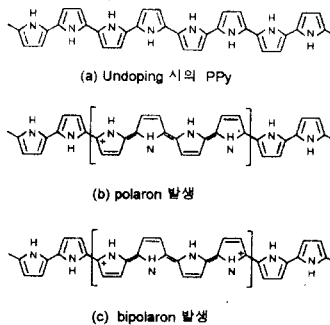


그림 4. p-doping에 의한 PPy의 구조 변화

Radical cation에 관련된 energy level은 불안정한 bonding orbital을 나타내며, 따라서 그림 2와 같이 valence band보다 높은 에너지를 가지게 된다. Polaron과 bipolaron의 energy level은 밴드 갭 내에 위치하며, high doping에 의해 매우 많은 bipolaron이 형성되어 그림 2와 같은 bipolaron band가 형성되어 원자가 밴드에서 전자들이 쉽게 갈

수 있는 곳에 전자를 이동시킨다.

반도체의 도핑과 마찬가지로 전도성 고분자에도 n-type과 p-type 도핑이 있다. 도핑에 의해 주입된 mobile charge carrier가 positive인 경우, 즉 고분자를 산화에 의해 전자를 제거한 경우가 p-type doping이며, 환원에 의해 mobile anion이 발생하는 경우가 n-type doping이다. 도핑 처리한 후의 전도성 고분자는 반도체에서와 같이 p형 또는 n형 재료가 되어 여러 가지 p-n 접합을 한 소자로서의 응용이 가능하다.

2. 이온 전도성 고분자

전형적인 전자 전도체는 고체(금속)이며, 이온 전도체는 액체(전해질 용액, 용융염 등)이다. 액체가 이온 전도성이 높은 이유는 전해질의 용매는 점성율이 낮아 계의 자유도가 높기 때문이다. 따라서 전형적인 전해질은 액체 전해질을 일컬었으나 최근에는 고분자를 용매 대신 이용하는 고체 전해질을 사용하려는 연구가 이루어지고 있다 [6]. 고분자 전해질이란 고분자가 용매로 작용하여 염을 해리시켜 고분자 착체의 형태로 이온을 안정하게 하는 작용을 하는 것으로 이온들의 움직임을 가능하게 한다.

고분자 물질은 유리전이온도(Tg) 이상의 온도영역에서 점탄성체로서의 특성을 현저히 보이는 영역인 고무영역이 존재한다. 고분자체는 국소적으로는 액체와 같은 운동을 하지만, 거시적 운동은 가교구조에 의해 동결되어 있다. 즉, 미시적 점성율은 낮지만 거시적 점성율은 높은 상태가 실현된다. 따라서 이온 전도성 고분자는 전해질을 용해, 해리하는 능력을 가진 일종의 유동하지 않는 액체라고 볼 수 있다. 고분자 쇄는 기본적인 매트릭스로서 작용하며 염에 대해 고체용매로서 작용하고, 이온 해리, 이온 이

동 등의 이온 전도성은 저분자 화합물에 의해 증가한다. 이들 저분자 화합물은 일반적으로 염의 양이온 부분에 약한 결합을 할 수 있는 전자 공여체 (염기), 배위점을 갖는다. 이렇게 거동하는데 있어서 고분자는 하나 또는 양쪽 이온 모두를 용해해서 이온 분리를 쉽게 한다. 만약 이온들이 잘 분리되지 않는다면, 이온들은 전하 운반체로 작용하지 못할 것이다. 이온이 용해하여 잘 분리되는 게라 할지라도 이온들이 쉽게 적당한 전극으로 이동할 만한 유동성이 없다면 나쁜 전기 전도성을 갖게 될 것이다. 그래서 호스트 고분자는 이온의 이동이 용이하도록 충분한 유연성과 충분한 자유부피를 갖고 있어야 한다. 실제로 이것은 고분자가 낮은 유리전이온도와 낮은 결정화도를 가져야 한다는 것을 의미한다 [4].

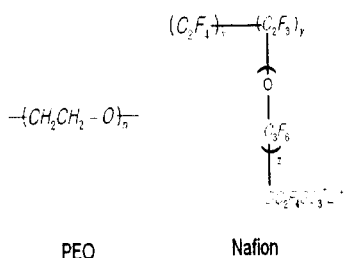


그림 5. Polyethyleneoxide와 Nafion

가장 흔히 알려진 proton 전도체는 Nafion이라 불리는 술포산기를 포함한 불소 고분자의 수화물이다. 이러한 술포산기를 포함한 고분자는 완전한 건조상태에서는 고분자 주쇄에 연결된 이온과 그에 따른 작고 움직일 수 있는 counter ion이 강한 쿨롱힘에 의해 결합되어 움직일 수 없어, 전도율은 실온에서 $10^{-14} S/cm$ 정도로 아주 낮으나 수화에 의해 이온들이 움직일 수 있어 전도율

이 현저히 증가한다. 예를 들면 Nafion의 경우 $10^{-2} S/cm$ 까지 증가한다. Nafion은 이온교환수지로서 널리 쓰인다. 이온교환수지는 고분자 전해질의 일종으로 고분자쇄 상에 고정된 양이온이나 음이온이 연결되어 있으며 그에 따른 작고 움직일 수 있는 counter ion이 있는 것으로 내부의 이온에 따라 양이온 교환수지 또는 음이온 교환수지로 나누어진다.

고체 전해질은 액체 전해질 보다 에너지 밀도가 높고 사용 온도 범위가 넓으며 누액의 염려가 없는 등의 여러 가지 장점을 가지고 있다. 고분자 전해질은 고성능 배터리의 전해질, 센서, ECD, onchip power source, 액츄에이터 등에 응용된다.

3. 전도성 고분자의 합성

가. 전자 전도성 고분자의 합성

전도성 고분자를 합성하는 방법으로는 화학적 방법과 전기화학적 방법이 있다 [1].

화학적 합성방법은 축매와 monomer를 사용하는 방법이며, 도전성을 가지게 하기 위해 합성된 고분자에 도핑 처리를 해주어야 한다. 대표적인 전도성 고분자인 polyacetylene의 경우를 보면, 유리로 된 용기에 축매를 바른 후 acetylene gas를 주입하면 5분 안에 유리표면에 종이 두께의 polyacetylene film이 형성된다. 이렇게 얻어진 polyacetylene은 도전성이 없어 도핑을 해주어야 하는데 p형 도핑인 경우 iodine 용액으로 처리하며, n형 도핑인 경우는 수은 내의 나트륨 용액으로 처리하는 방법으로 얻어진다 [3]. PPy의 경우 pyrrole을 화학적으로 산화하여 중합한다. Pyrrole 증기를 산화수소, 초산, 이산화납, 염화제이철, 오존 등의 산화제에 접촉시키면 중합된 polypyrrole이 얻어진다.

전기화학적 합성방법은 전해

조 안에 dopant ion과 monomer의 용액을 넣은 후, metal 전극에 전류를 흘려 전극에 polymer를 합성하는 방법이며, 합성과 동시에 도핑이 된다 [3, 7-11]. 예로서 PPy를 전기화학적으로 합성하는 방법에 대해 알아보면 PPy는 monomer인 pyrrole을 전기화학적으로 산화시켜 만든다. 전해조에 전극으로서 백금을 사용하고, NaDS 또는 NaDBS 같은 전해질과 용매로서 acetonitrile이나 H_2O 등을 사용한다.

전극에 전압을 인가하면 음극에서는 pyrrole이 산화하여 라디칼 양이온이 발생하며 이들은 결합하여 음극 표면에 고분자를 형성한다. 전극에 고분자가 붙어도 도전성을 가지고 있기 때문에 중합은 계속 진행된다. 이때 음극에 형성되는 PPy는 자동적으로 도핑이 되며 - 예를 들면, 전해질로서 NaDS를 사용한 경우 (PPy'DS⁺) - 부드럽고 연속적인 흑색물질이다. 이러한 중합방법을 전극중합 (electropolymerization)이라 한다.

전극중합에서 사용하는 전해질에 따라 전도성 고분자 막의 전

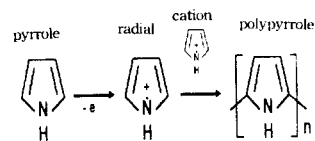


그림 6. PPy의 전기화학적 중합 메카니즘

기 화학적 특성에 결정적인 영향을 미친다. 중합할 때 사용하는 전해질로는

- ① radical pyrrolecation - Cl, -ClO₄, -BF₄ 등의 무기 음이온계 전해질,
- ② Sulfonate polystyrene, Nafion 같은 고분자 전해질,
- ③ NaDS 같은 긴 유기사슬을 가지는 계면 활성제,

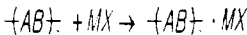
④ 복합전해질 (ex. NaDS + NaClO₄) 등이 있으며, 위와 같은 전해질을 중합에 사용하는 경우 중합된 전도성 고분자는 표 1과 같은 특징이 있다.

표 1. 전해질에 따른 중합된 전도성 고분자의 특성

| 사용된 전해질 | doping/dedoping 기구 | 특징 |
|---------|--------------------|---------------------------------|
| ① | 음이온 | |
| ② | 양이온 | 필름 특성 떨어짐 |
| ③ | 양이온 | 우수한 기계적 특성, 높은 전도도, 다공성 향상된 가역성 |
| ④ | 음이온·양이온 | doping level 높고, 전기화학적 속도 빠르다 |

나. 이온 전도성 고분자의 합성

고분자 전해질은 염을 해리시키는 용매역할을 하는 고분자와 염의 착체로서 이루어지며 고분자 전해질은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서, {AB}는 MX와 착체를 이룰 수 있는 중성극성 고분자로서 PEO, PPO, polyethylen-imide 등이 사용되며, M은 알칼리 금속이온으로서 Li⁺, Na⁺, Rb⁺, Cu⁺, Zn⁺ 등이 사용되며, X는 soft 음이온으로서 ClO₄⁻, I⁻, CF₃SO₃⁻, BF₄⁻ 등이 주로 이용된다. 고분자 전해질 즉, 고분자/전해질 복합체는 고분자와 전해질을 공유용매에 용해하여 casting 한 후 용매를 증발시키는 방법으로 얻는다. PEO의 경우 공유용매로서 아세토니트릴, 메탄올 등

이 많이 사용된다. PEO는 대표적인 이온전도성 고분자이며, 이 유도체를 포함하여 대부분의 연구가 진행되고 있다 [6].

제 3 절 전도성 고분자 액추에이터

1. 전도성 고분자 액추에이터

전도성 고분자는 전기화학적 산화 및 환원에 의해 부피의 변화를 보인다. 이러한 부피의 변화는 도핑 및 탈도핑 때에 전도성 고분자와 전해질 용액 사이의 전하 및 질량의 이동에 의해 발생하는 것이다. 이러한 과정을 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 보는 바와 같이 부피의 변화가 일어나기 위해서는 전해액과 전도성 고분자 사이에 이온의 교환이 이루어져야 하므로, 이러한 동작구조는 액추에이터로 사용할 때 문제점이 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 액체 전해질 대신 고체 전해질을 사용한 메카니즘이 구상되고 있다 [12].

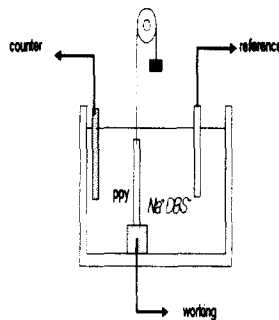


그림 7. 기본적인 전도성 고분자

마이크로 액추에이터는 근접 회로에 대한 영향을 고려하여, 큰 전자장, 온도의 변화가 없어야 한다. 그러나 기존의 정전력, PZT, 전자력 액추에이터 등은 큰 전장이나 자장을 필요로 하며, 초소형 구조에 적합하지 않은 경우가 많다. 또한 형상 기억

합금 액추에이터는 높은 에너지 밀도를 가지고 있어 초소형 액추에이터로 사용하고자 많은 연구가 진행되고 있으나, 커다란 열의 변화를 필요로 하여, 응답 지연, 안전성 등의 문제점을 가지고 있다. 반면 전도성 고분자를 이용한 액추에이터는 낮은 전압(수 V)에서 구동하며 동작하는데 전자장이나 열의 변화를 요구하지 않아 초소형 액추에이터로서 적합하다.

2. 전도성 고분자 액추에이터의 동작 원리

전도성 고분자의 산화/환원 시 발생하는 부피의 변화를 액추에이터의 기본 원리로 한다 [7-10, 13, 14]. 전도성 고분자 내에는 고정된 음이온이 존재하며 이러한 전도성 고분자를 전해질 용액 내에 넣은 후 전압을 인가하면 고분자 내의 극성의 중성을 위해 전해질 속의 금속 이온이 고분자 안으로 침투하여 고분자 내의 음이온의 counter ion으로 작용하게 되며, 이 과정에서 고분자는 팽창하게 된다. 이러한 부피 팽창이 전도성 고분자 액추에이터의 원리이다.

그림 7은 이러한 전도성 고분자 액추에이터의 동작원리를 나타낸 것이다. 전도성 고분자 액추에이터는 기본적으로 전해질 속에서 동작하며, 전도성 고분자(PPy)에 가해지는 전압의 극성에 따라 전해질 중의 Na⁺가 PPy 안으로 출입하면서 PPy의 부피를 변화시킨다. 다시 말해 작업전극 (working electrode)에 (-) 전압을 가하면, PPy의 전기적인 중성을 위해 전해질 속의 Na⁺가 PPy 안으로 확산해 들어가며, 이때 PPy의 부피가 증가한다. PPy는 표 1의 ③과 같은 긴 유기사슬을 가진 계면활성제로 중합한 것이며 따라서 중합에 사용한 전해질에 따른 고분자쇄 상에 고정된 음이온을 가지고 있다.

예를 들면 NaDS로 중합한 경우 PPy 내에는 고정된 음이온으로서 DS⁻를 가지고 있다.

중합에 사용된 전해질에 따라 표 1에서 언급했던 바와 같이 counter ion으로 작용하는 이온의 종류가 달라지게 되며 부피 변화 특성 또한 달라지게 된다.

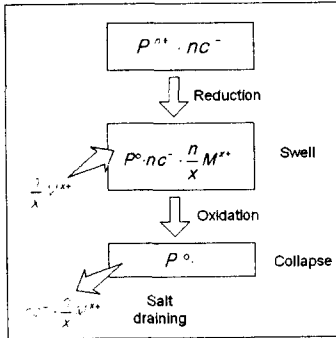


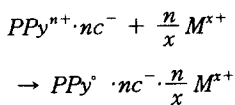
그림 8. 전도성 고분자의 부피 변화 메카니즘 (II)

이러한 전도성 고분자 액츄에이터를 동작 시키기 위해 사용하는 전해질에 따라 부피변화 특성이 달라지며 다음과 같은 3가지의 부피변화 구조를 가진다 [15].

① Small electrolyte cation - salt draining

전해질 속의 양이온이 작고 salt draining이 일어나는 경우이다. PPy/*p*Ts (paratoluene sulphonate로 도핑된 PPy)와 전해질로서 LiClO₄가 사용된 경우 이러한 현상이 발생한다. 산화 및 환원은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

1. 환원 :



(c: *p*Ts, M^{x+}: Li⁺)

전해질 중의 양이온이 환원 과정 중에 고분자 내로 침투하여 고분자의 부피가 팽창한다.

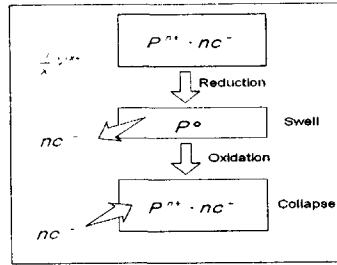
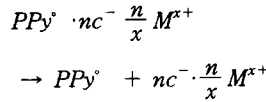


그림 9. 전도성 고분자의 부피 변화 메카니즘 (I)

2. Salt draining :

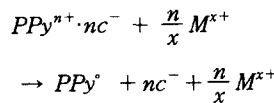


고분자 내의 음이온과 전해질의 양이온이 결합한 염이 시간이 경과함에 따라 고분자로부터 분리되어 나감으로써 고분자는 점차 부피가 감소하게 된다.

② large electrolyte cation - mobile counter ion

PPy/Cl (chloride로 도핑된 PPy)와 전해질로서 Et₄NCl (tetraethyl-ammonium chloride)가 사용된 경우와 같이 전해질 중의 양이온 (Et₄N⁺)이 크고 고분자 내의 이온이 작아서 mobile counter ion으로 작용하는 경우이다.

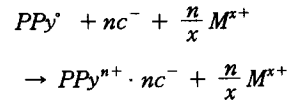
1. 환원 :



전해질 내의 커다란 양이온 ($\frac{n}{x} M^{x+}$: Et₄NCl)은 고분자 내로 들어갈 수 없고 고분자 내의 이온(nc⁻ : Cl)이 mobile counter ion으로 작용하여 고분자로부터 분리되어 빠져 나오며 부피가 수축한다. 이때 부피수축은 환원이 끝난 후에도 계속 진

행되는데 이는 counter ion이 빠져나간 공간을 채우기 위해서이다.

2. 산화 :



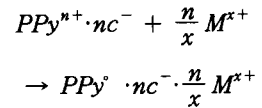
전해질 내의 mobile counter ion이 고분자내로 들어가면서 부피가 팽창한다.

③ small electrolyte cation - immobile counter ion

PPy/DBS (dodecyl benzene sulphonate으로 도핑된 PPy)와 전해질로서 NaDBS가 사용된 경우와 같이 전해질 중의 양이온 (Na⁺)이 작아 mobile counter

ion으로 작용하는 경우이다.

1. 환원 :



고분자 내의 음이온 (DBS⁻)

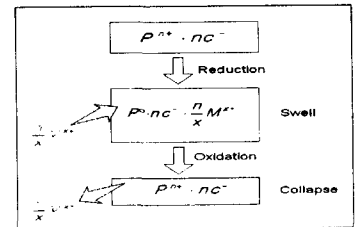
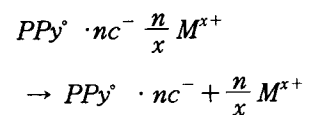


그림 10. 전도성 고분자의 부피 변화 메카니즘 (III)

은 부피가 크기 때문에 고분자 내에 고정되어 있고 전해질 중의 양이온이 환원 과정 중에 고분자 내로 침투하여 고분자의 부피가 팽창한다.

2. 산화 :



Mobile counter ion인 Na^+ 가 고분자로부터 분리되어 전해질 속으로 빠져나감으로서 고분자의 부피가 감소한다.

그림 11은 전해질로서 액체 전해질 대신 고체 고분자 전해질 (poly-electrolyte)을 사용한 것이다. 기본적인 원리는 그림 7의 PPy의 경우와 같이 counter ion의 출입으로 인해 부피의 팽창 및 수축이 발생한다. 고분자 전해질이란 액체 전해질과는 달리 고분자를 용매 대신 사용하여 염을 해리시켜 이온이 이동할 수 있는 고체 상태의 물질을 말하는데 이러한 고체 전해질을 사용할 경우 액체 전해질을 사용할 때와는 달리 액체 누출현상이 없으며 사용온도 범위가 넓고 가볍고 취급이 용이한 장점이 있다.

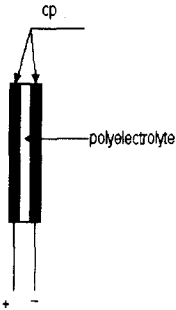


그림 11. 고체 전해질을 이용한 bending 액츄에이터

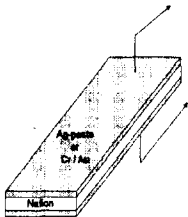


그림 12. 이온 전도성 고분자 막을 이용한 액츄에이터

그림 12는 이온 전도성 고분자

막을 이용한 것이다. 이온 전도성 고분자 액츄에이터에 관해서는 4절에서 설명하기로 한다.

3. 액츄에이터로서의 응용 예

액츄에이터로 사용되는 고분자로는 polyacetylene, polyphenylene, polyaniline, polypyrrole, polythiophene 등 20 여종이 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 위의 고분자를 이용하는 여러 가지 형태의 액츄에이터에 대해 조사하였다.

전도성 고분자를 액츄에이터로 사용하는 기본 구조는 2층 구조를 사용하거나 fiber형태의 고분자를 사용하는 데 2층 구조를 사용하는 경우가 많다. 2층 구조를 사용하는 데에는 1개 층의 부피변화를 이용하는 방법, 2개 층의 부피변화를 이용하는 방법이 있다.

전도성 고분자는 gel 액츄에이터에 비해 부피변화가 작다 [9]. 작은 부피의 변화를 효과적으로 나타내기 위해 bending beam method를 사용하는 것이 전도성 고분자 액츄에이터의 기본 구조이다. Bending beam method란 그림 13과 같이 부피변화를 하는 active 층과 부피변화가 없는 passive 층을 접합하여 strip 형태로 가공한 구조를 이용한다.

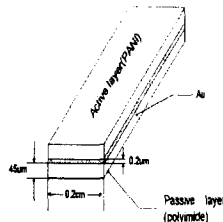


그림 13. Bending beam method

가. Single morph type

◆ Bending beam 액츄에이터 (I)

PANi (polyaniline)와 같은 전

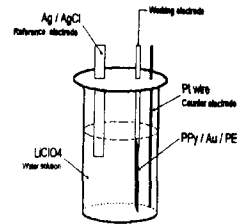


그림 14. 동작환경

도성 고분자는 외부의 자극에 대해 1~100 % 정도의 부피변화를 가진다. 그림 13과 같이 이러한 부피변화를 가지는 PANi를 active layer로 하여 bending 액츄에이터를 구현한다. PI (polyimide)는 전기적 활성이 없어 passive layer로 사용된다 [13].

① 구조

② 제조방법

1) PI film에 매우 얇은 Cr 층을 형성시킨다.

- 이것은 전극으로 쓰이는 Au가 polymer와의 접합 특성이 좋지 못해 Cr 층을 형성시켜 그 위에 Au 층을 형성시키고자 하기 위함이다.

2) Cr 층 위에 Au를 진공 증착한다.

3) Au/PI film에 PANi를 casting의 방법으로 형성시킨다.

③ 동작

동작환경은 그림 7과 같은 전해조에서 전해질로서 1M HCl을 사용한 수용액 안에서 동작한다. 기준전극으로는 Ag/AgCl 을 사용하였으며, 상대전극으로는 Pt foil을 사용하였다. PANi/PI 사이의 Au는 작업전극으로 사용된다.

동작방법은 액츄에이터의 한쪽 끝을 고정한 후 기준전극을 통해 전압을 인가한다. PANi에 (-)의 전압이 인가되면 PANi의 전기적인 중성을 위해 전해질 중의 H^+ 가 PANi 속으로 확산해 들어가 counter ion으로 작용한다. 이때 PANi의 부피는 팽창하게 되며, 전압을 인가한 후에도 PI는 전기적인 활성이 없기 때문에

부피의 변화가 없다. 결국 시료는 PANi의 팽창으로 인해 PI 쪽으로 구부러지게 된다.

◆ Bending beam 액츄에이터 (II)
그림 15는 bending method를 사용한 점은 그림 13과 동일하나 passive layer로써 사용되는 고분자가 없는 점이 특이하다 [10]. 여기에서는 Au가 전극 및 passive layer로써 작용한다.

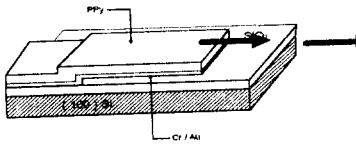


그림 15. Bending beam method (II)

① 구조

② 제조방법

1) 절연층으로서 SiO_2 를 Si의 (100) 면에 습식방법으로 $1 \mu m$ 형성시킨다.

2) 전극으로서 Au를 진공증착의 방법으로 3000Å 증착한다. 이때 Cu shadow mask를 이용하여 기판에 원하는 액츄에이터 모양으로 Au를 입힐 수 있다.

3) 회생층으로 S1818을 spin coat한 후 나머지 부분을 에칭한다. 이 회생층은 액츄에이터가 Si 기판과 붙는 것을

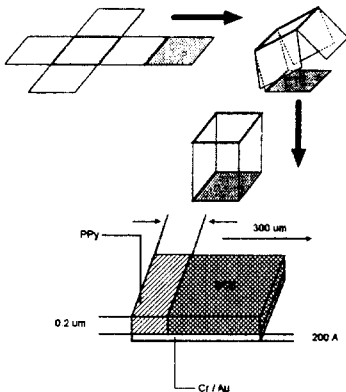


그림 16. Multi-hinged folding 액츄에이터

방지한다.

4) PPy를 전기화학적인 중합방법을 사용하여 Au film 위에 4500Å 형성시킨다.

③ 동작

전해질로서 0.1 M의 DBS·Na 수용액을 사용하였으며, 3 전극법을 사용하였다. 액츄에이터를 동작시키기 위해 $+0.85 V / -0.3 V$ 를 작업전극인 Au / PPy와 기준전극인 Ag / AgCl 사이에 인가하였다. (-) 전압을 인가하면

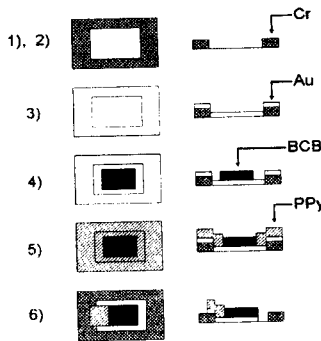


그림 17. 관절의 제작과정

전해질 내의 Na^+ 가 PPy 안으로 유입되어 PPy는 팽창하며, (+) 전압을 인가하면 PPy 내의 Na^+ 가 전해질 속으로 방출되어 PPy는 수축하며, 5초가 지난 후에는 최대변위에 도달하였다.

◆ Multi-Hinged Folding 액츄에이터

① 구조 및 동작

전해질로서 NaDBS (sodium salt of dodecylbenzene-sulfonate) 0.1 M, 용매로서 deionized water를 사용하였다.

실리콘 기판이 작업전극으로 작용하며, 기준전극으로 Ag/AgCl을, 상대전극으로는 ITO covered glass plate를 사용하였다 [7,11].

-1 V를 가하면 PPy는 탈도핑되며 전해질 중의 Na^+ 가 PPy 안으로 확산되어 들어온다. 이때 PPy는 부피팽창을 하며 2층 구조의 관절은 퍼진다.

+0.35 [V]를 가하면 PPy는 도

핑되고 Na^+ 가 밖으로 빠져나오며, PPy의 부피가 줄어들어 관절이 구부러져 판을 들게 된다.

② 제조방법

1) Silicon wafer에 접착층인 Cr 층을 30Å 두께로 증착한다.

2) Cr 층을 열려지는 부분의 Si이 노출될 수 있도록 패터닝한다.

3) 패터닝된 Cr 층에 bilayer hinge의 첫번째 층으로써 Au를 200Å 증착한다.

4) passive 층으로서 BCB (Benzocyclobutene)를 spin-coat의 방법으로 형성시킨다.

5) Bilayer의 두 번째 층으로써 PPy를 형성시킨다.

6) 필요 없는 부분의 PPy와 Au를 에칭한다.

나. Bimorph Type

그림 11과 같이 2개의 전도성 고분자를 사용하여 두 고분자 사이의 부피변화의 차를 이용한다. 그림 11의 액츄에이터는 액체 전해질 대신 고체 전해질을 사용한 점이 특이하다. 고체 전해질을 사용할 경우에는 액체 전해질을 사용할 때보다 이온 전도도가 낮은 단점이 있지만 취급이 용이한 장점을 가져 액츄에이터로 사용하기에는 액체 전해질보다 적합한 것으로 보인다. Bimorph type의 액츄에이터는 두 개의 전도성 고분자 막이 모두 부피의 변화를 수반한다. 따라서 anode strip과 cathod strip의 부피변화가 달라야 하는데 이것을 해결하는 가장 손쉬운 방법은 anode strip과 cathod strip을 동일한 전도성 고분자를 사용하여 두 전극에서의 부피변화가 서로 반대로 일어나게 하는 것이다. 그림 18은 bimorph type 액츄에이터로서 micro tweezer에 응용된 예이다.

다. fiber type

구조는 그림 7과 같은 구조로 되어있으며, 사용된 전도성 고분자는 BS^- (benzenesulfonate anion)

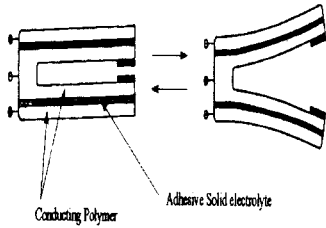


그림 18. Microtweezer

이 도핑된 두께 32 μm 의 PPy strip이다. 전해질로서 NaDS (sodiumbenzensulfonate) 0.01 M 과 용매로서 acetonitrile (95%) 과 deionised distilled water (5%)를 사용하였다 [14].

◆ Optical fiber switching actuator

그림 19는 광섬유를 움직이는 액츄에이터를 나타낸 것이다. 광섬유에 4개의 전도성 고분자를 부착하여 광섬유를 임의의 방향으로 bending시킨다 [12].

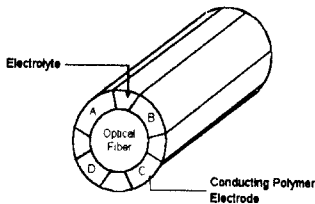


그림 19. Optical fiber switching 액츄에이터

제 4 절 이온 전도성 고분자 막을 이용한 bending 액츄에이터의 제작

1. 이온 전도성 고분자 막의 부피 변화 mechanism

Gel은 cross-linked network 고분자로서 일반적으로 액체에 의해 부피팽창을 하며, environment sensitive gel은 외부의 자극, 즉 온도, pH, 기계적 strain, 전계, 빛 등에 의해 자신의 부피를 변화시킨다 [16]. 이러한 gel

은 외부의 자극에 의해 부피의 변화를 제어할 수 있기 때문에 인공근육으로 사용하고자 하는 연구가 진행되고 있다 [17-20]. 또한 온도/pH sensitive gel은 인체 부위의 온도 및 pH에 따라 약물을 방출하는 약물 전달 시스템으로도 사용 가능하다.

고분자 전해질 gel은 전압을 인가하면 물을 방출 하며 수축하는 성질을 가지며, 수축한 gel을 물에 담그면 팽윤하여 본래의 중량과 부피로 돌아간다. 전기수축의 성질을 가지는 고분자 전해 gel로는 내부에 음전하를 가지고 있는 가교 고분자 (cross linked polymer) gel - poly anion gel, 내부에 양전하를 가지고 있는 가교 고분자 gel - poly cation gel, 천연 고분자 gel 등이 있다. 내부에 음전하를 가지는 gel로는 AMPS 공중합체 gel, PAA (폴리 아크릴산) gel 등이 있다. Polymer anion gel에 전압을 인가하면 양극에서 수축하며, 음극에서 물을 방출하고, 반대로 cation gel은 음극에서 수축하며, 양극에서는 물을 방출한다 [16].

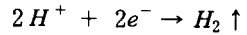
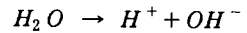
이온교환수지는 내부에 양이온 또는 음이온을 가지고 있는 고분자 전해질이다. 따라서 전압을 인가하면 양극에서 수축하는 현상을 보인다. 그림 20은 poly-anion gel의 수축구조를 나타내는 그림이다.

Perfluorosulfonic acid film (Nafion[®] 117, Du-pont)은 이온교환수지로서 내부에 음이온을 가지고 있는 poly anion gel이다. Nafion[®]을 bending 액츄에이터로서 사용하고자 하는 연구사례가 발표된 적이 있다 [17,18].

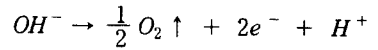
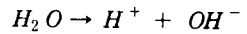
Nafion[®]은 고분자쇄 상에 고정된 음이온으로서 sulfonic acid를 가지고 있으며, 이 음이온은 수화된 금속염의 양이온과 쌍이온을 형성하고 있다. 이러한 형태의 Nafion[®]에 전압을 인가하면 각 전극에서는 다음과 같은 반응

이 일어난다

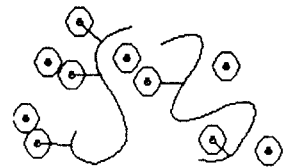
음극 :



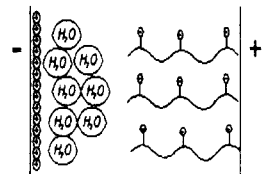
양극 :



음극에서 발생한 OH^- 는 양극 쪽의 고분자 상에 고정된 음이온들로 인하여 양극으로 이동하지 못하고 음극 근처에 쌓이게 된다. 한편, 고분자쇄 상의 음이온과 쌍이온을 이루고 있던 수화된 금속염의 양이온은 음극으로 이동한 후 음극 근처의 OH^- 와 결합하면서 탈수화하며, 양이온의 이동에 의해 비게된 자리는 H^+ 가 대체하게 된다. 결국 물분자들은 그림 20 (a)와 같이 음극 쪽에 쌓이게 되며 양극 쪽에서는 수축하게 된다. 만일 그림 20 (b)와 같이 strip



(a) 초기 고분자



(b) 전압인가 후의 고분자

그림 20. Poly anion gel의 collapse mechanism

형태로 가공된 Nafion[®]에 전압을 인가하면, 이러한 수축기구

에 의해 양극 쪽으로 휘어지게 될 것이다.

2. 이온 전도성 고분자 막 액츄에이터의 제작

실험에 사용된 bending 액츄에이터는 이온 전도성 고분자인 Nafion[®] film에

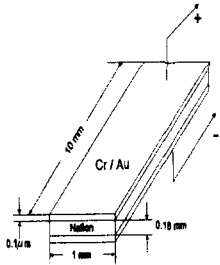


그림 21. 전도성 고분자 막 액츄에이터의 구조

금속 전극을 형성한 후 strip 형태로 만들어 사용하였다. 금속 전극은 Cr/Au를 열증착하는 방법, Ag-paste를 고분자에 바르는 방법 및 Pt 전극을 E-beam 증착하는 방법을 사용하였다. Ag-paste는 그림 21과 같이 0.1 mm, Cr/Au는 각각 30 Å 및 2000 Å의 두께로 열증착 하였으며 Pt는 2000 Å의 두께를 가지도록 고분자 film 상에 전극으로서 형성시켰다 [21].

3. 이온 전도성 고분자 막 액츄에이터의 특성분석

제작된 액츄에이터의 특성을 평가하기 위해 그림 22와 같은 장치를 사용하였다. 액츄에이터는 전해질로서 0.9 %의 생리식염수가 젖어 있는 상태에서 동작하며, function generator를 사용하여 인가전압 및 주파수를 변화시키며 측정하였다. 인가하는 전압은 0.6 V ~ 10 V 사이의 전압을 단계적으로 변화시키면서 전압에 따른 변위 및 전류를 측정하였으며, 액츄에이터의 주파수 특성을 알아보기 위해 0.5 Hz

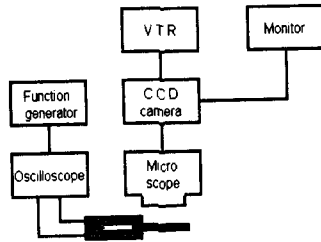


그림 22. 제작된 액츄에이터의 특성평가를 위한 장치도

~ 20 Hz 범위의 주파수를 갖는 구형파 형태의 전압을 인가하였다.

Nafion[®]이 위에서 언급한 바와 같은 부피변화 구조를 가진다면 양단에 전압을 인가한 후 흐르는 전류는 이온들의 이동에 의하는 것이므로 전류가 점점 감소하는 형태를 가지게 될 것이다. 즉, 전압을 인가하면 고분자 film 내의 양이온이 이동하기 시작하여 전류가 흐르다가 전하의 이동에 따라 전류가 서서히 감소하는, 콘덴서에 흐르는 전류와 유사한 양상을 보이게 된다. 이와 같은 사실을 확인하기 위해 구형파 형태의 전압을 인가하여 흐르는 전류를 측정된 결과가 그림 23에 나타나 있다.

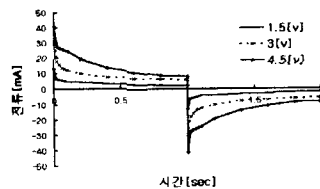


그림 23. 구형파 인가 시의 전류 변화

그림 23의 결과로부터 다음과 같이 전도성 고분자의 전기적 모델을 가정할 수 있다. 즉, 전류의 파형이 RC특성을 가지며, 잔류전류가 존재하므로 그림 24와 같은 모델을 가정할 수 있는 것이다.

측정한 전류를 시간에 대해 적

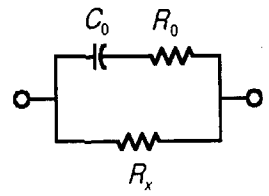


그림 24. 전도성 고분자의 전기적 모델

분함으로써 실제로 이동한 전하량을 계산할 수 있으며 그 결과가 그림 25와 그림 26에 나타나 있다. 인가하는 전압의 주기를 증가시키면 이동하는 전하량은 그림 25와 같이 감소하며 인가전

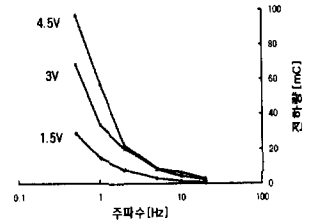


그림 25. 주파수 변화에 따른 이동 전하량의 변화

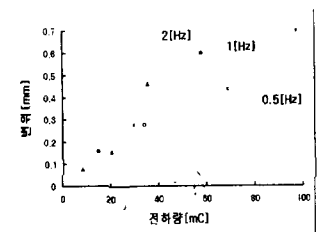


그림 26. 이동 전하량 변화에 따른 변위의 변화

압의 크기의 감소에 대해서도 이동하는 전하량은 감소한다. 이동 전하량의 양과 변위와의 직접적인 관계를 알아보기 위하여 그림 25의 결과와 각 경우의 변위 측정 결과로부터 그림 26과 같은 전하량에 따른 변위의 변화를 얻을 수 있다. 전체적으로 전하

량이 증가하면 이에 따라 변위도 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 주파수가 높을수록 전하량 증가에 따른 변위가 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 전도성 고분자의 부피변화에 의한 bending이 일반적인 탄성체와는 달리 점탄성을 띄고 있기 때문인 것으로 보인다. 즉, 주파수가 큰 경우는 부피의 변화속도가 빨라 bending을 일으키는 힘을 급격히 가하는 경우에 해당한다고 볼 수 있으며 이에 따라 변위의 변화가 매우 급격히 발생하고, 주파수가 작은 경우는 천천히 힘을 인가함으로써 그 힘에 대한 변위 변화가 지속적으로 나타나는 점탄성체의 특성을 보이고 있다.

제작된 액츄에이터에 전압을 인가하였을 때 발생하는 최대 변위는 그림 27과 같이 인가하는 전압에 비례하여 증가하는 것으로 나타났다. 0.5 V의 낮은 전압에서도 작은 변위가 발생하며, 10 V 정도에서는 2 mm 이상의 비교적 큰 변위가 발생하나, 전압을 증가시키면 전기분해에 의한 기포의 발생 및 전극이 손상되는 문제가 발생하였다.

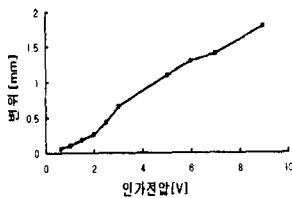


그림 27. 인가전압에 따른 변위의 변화

전극 물질로서 Ag-paste 및 Cr/Au 전극보다 Pt를 사용하는 경우가 전극이 벗겨지지 않는 강인함을 보였으나, Pt 전극을 고분자 막에 증착하는 경우에 발생하는 열로 인한 고분자의 손상으로 bending 특성이 좋지 않았다.

측정한 변위로부터 액츄에이터의 bending angle을 계산하기 위

해 그림 3-28과 같은 모델을 고려하였다. 전도성 고분자 막이 원의 형태로 구부러진다고 가정하면 주어진 변위에 대해 bending angle은

$$\frac{L}{\theta}(1 - \cos \theta) = a \quad (1)$$

의 식으로 주어지게 된다.

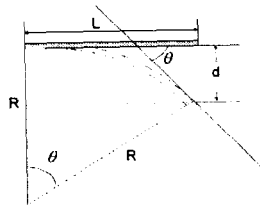


그림 28. 인가전압에 따른 bending angle의 계산
(d : 변위, θ : bending angle, R : 가상 원의 반경, L : 길이)

그림 29는 인가전압에 대하여 이와 같이 계산한 bending angle과의 관계를 도시한 것으로, 그림 27과 비교했을 때 bending angle과 변위는 선형의 관계를

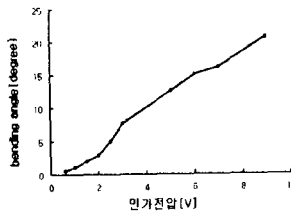


그림 29. 인가전압에 따른 bending angle

가지고 있으며 4 V 정도의 전

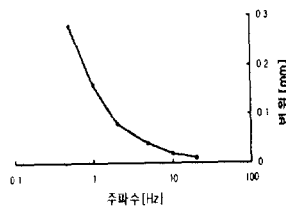
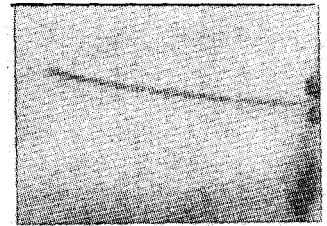


그림 30. 주파수에 따른 변위

압으로 $\pm 10^\circ$ 의 bending을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 인가하는 전압의 주기를 변화시켰을 때 발생하는 변위는 그림 30과 같이 감소하는 것으로 나타났으며, 제작된 액츄에이터가 20 Hz 정도까지는 인가하는 전압에 대응하여 양호하게 동작하는 것을 모니터 상에서의 직접 관찰 및 전류 측정을 통하여 확인할 수 있었다.



(a) 전압 인가 전



(b) 전압 인가 후

그림 31. 제작된 액츄에이터의 동작 모습

제 5 절 결론

본 연구에서는 전도성 고분자를 액츄에이터에 응용하는 방법에 대해 알아 보았다.

문헌 등의 기초 자료를 중심으로 지금까지 응용된 예, 제작 방법, 특성 등에 관해 알아 보았으며, 전자 전도성 고분자의 경우는 polypyrrole을 이용하여, 이온 전도성 고분자는 Nafion을 이용하여 bending 액츄에이터를 제작하고 그 특성을 분석하였다.

전도성 고분자는 구조 및 제작 방법이 비교적 간단하고 저전압에서 구동할 수 있다는 점과 구

동 시 열이나 전자기파 등이 발생하지 않는다는 점 등의 장점을 지니고 있다. 그러나 전도성 고분자를 이용한 액츄에이터가 실제 응용성을 갖기 위해서는 발생력에 관한 정량적 분석이 더 필요할 것으로 보이며, 보다 다양한 분야에의 응용 가능성을 고려해 보아야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] R. B. Kaner, "Plastics That Conduct Electricity," *Journal of Scientific American*, pp. 60-65, 1988.
- [2] J. R. Reynolds, "Electrically Conductive Polymers," *Journal of Chemtech*, pp. 440-447, 1988.
- [3] G. Mercourl, "Conductive Polymers," *Journal of C&EN*, pp. 36-54, 1990.
- [4] F. M. Gray, Solid Polymer Electrolytes, VCH, 1991.
- [5] 고분자 전해질의 개발 및 응용에 관한 연구, 한국과학기술처 1990.
- [6] 緒方直哉, "導電性 高分子", pp. 95-150, 講談社サイエンスティフィク, 1988.
- [7] E. Smela, O. Ingnas, I. Lundstrom, "Differential Adhesion Method for Microstructure Release : An Alternative to The Sacrificial Layer," *Transducers 95' Euroensors IX*, pp. 218-219, 1995.
- [8] Q. Pei, O. Ingnas, "Electrochemical Applications of the Bending Beam Method. 2. Electroshrinking and Slow Relaxation in Polypyrrole," *American Chemical Society*, pp. 6034-6041, 1993.
- [9] Q. Pei, O. Ingnas, "Conjugated Polymers and the Bending Cantilever Method : Electrica Muscles and Smart Devices," *Advanced Materials*, pp. 277-278, 1992.
- [10] E. Smela, O. Ingnas, Q. Pei, I. Lundstrom, "Electrochemical Muscles : Micromachining Fingers and Corkscrews," *Advanced Materials*, pp. 630-632, 1993.
- [11] E. Smela, O. Ingnas, I. Lundstrom, "Micro-Robots Controlled by Conducting Polymer Muscles : Multi-Hinged, Folding Actuators," *Proc. of Int. Symp. on Microsystems, Intelligent Materials and Robots*, pp. 79-82, 1995.
- [12] R. H. Baughman, L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, E. J. Plichta, C. Becht, "Micro Electro-mechanical Actuators based on Conducting Polymers," *Molecular Electronics*, pp. 267-289, 1991.
- [13] Q. Pei, O. Ingnas, "Bending Bilayer Strips Built From Polyaniline for Artificial Electrochemical Muscles," *Smart Materials and Structures*, vol. 2, pp. 1-6, 1993.
- [14] A. D. Santa, A. Mazzoldi, D. D. Rossi, A. Frediani, "Electromechanical Characterisation and Discrete Modelling of Conducting Polymer Actuators," *Proc. of Int. Symp. on Microsystems, Intelligent Materials and Robots*, pp. 470-473, 1995.
- [15] P. Murray, G. M. Spinks and G. G. Wallace, "Mechanism of electro-mechanical actuation in polypyrrole," (unpublished)
- [16] K. Dusek (ed.), *Responsive Gel : Volume Transitions I*, Springer-Verlag, 1993.
- [17] S. Guo, T. Fukuda, K. Kosuge, F. Arai, K. Oguro, M. Negoro, "Micro Catheter System with Active Guide Wire," *IEEE Int. Conf. Robotics and Automation*, pp. 79-84, 1995.
- [18] A. Torii, A. Ueda, "Biomietic Actuator Using Ion-Conducting Polymer Film," *Proc. of Int. Symp. on Microsystems, Intelligent Materials and Robots*, pp. 403-406, 1995.
- [19] A. Della, D. D. Rossi, A. Mazzoldi, M. Tiberi, "Conducting Polymer Actuating Structures for Steerable Microcatheters," *Proc. of Int. Symp. on Microsystems, Intelligent Materials and Robots*, pp. 275-278, 1995.
- [20] David L. Brock, "Review of Artificial Muscle based on Contractile Polymers," (unpublished)
- [21] 나승우, 김명순, 이승기, 이상훈, "전도성 고분자를 이용한 bending 액츄에이터," *대한전기학회 하계 학술대회 논문집*, vol. C, pp. 1997-2000, 1996.

< 이 천 위 원 >