



고무 복합재료의 압저항 효과

정준호 · 윤주호* · 김일** · 심상은†

인하대학교 화학공학과 · *자동차부품연구원 · **부산대학교 고분자공학과
접수일(2013년 1월 10일), 수정일(2013년 1월 18일), 게재확정일(2013년 1월 23일)

Rubber Composites with Piezoresistive Effects

Joonhoo Jung, Ju Ho Yun*, Il Kim**, and Sang Eun Shim†

Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyundong, Namgu, Incheon, S. Korea 402-751

*Environmental Materials & Components R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, 74 Youngjung-Ri, Pungse-Myun, Dongnam-Gu, Chonan-Si, Chungnam 330-912, S. Korea

**The WCU Center for Synthetic Polymer Bioconjugate Hybrid Materials, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, S. Korea
(Received January 10, 2013, Revised January 18, 2013, Accepted January 23, 2013)

요약 : 압저항 효과(piezoresistive effect)는 가해진 외부 압력이나 힘에 의해 전기적 저항이 변하는 것을 말한다. 이러한 압저항 효과는 압력, 진동, 가속 등을 탐지하는 센서에 많이 이용되고 있다. 압저항 효과를 갖는 재료가 많지만 그 중에서도 특히, 전도성 충전제를 첨가한 고무 복합체는 충전제의 종류, 입자 크기, 입자 모양, 입자 종횡비(aspect ratio), 그리고 입자의 양 등을 조절하여 다양한 압력 범위에서의 압저항 효과를 발현할 수 있고, 고무를 기질로 사용함으로써 복합체에 탄성과 유연성을 줄 수 있기 때문에 많은 관심을 받고 있다. 본 논문에서는 압저항 효과의 기본원리 및 다양한 고무 복합체의 압저항 효과에 대해 알아본다.

ABSTRACT : The term ' Piezoresistive effect ' describes a change in the electrical resistance of the material from deformed to its original shape by the external pressure, e.g., elongation, compression, etc. This phenomenon has various applications of sensors for monitoring pressure, vibration, and acceleration. Although there are many materials which have the piezoresistive effect, rubber (nano)composites with conductive fillers have attracted a great deal of attention because the piezoresistive effect appears at the various range of pressure by controlling the type of filler, particle size, particle shape, aspect ratio of particles, and filler content. Especially one can obtain the composites with elasticity and flexibility by using the rubber as a matrix. This paper aims to review the piezoresistive effect itself, their basic principles, and the various conductive rubber-composites with piezoresistive effect.

Keywords : piezoresistive effect, rubbers, composites, pressure, resistance

I. 압저항 효과 소개

압저항 효과(Piezoresistive effect)란 외부의 압력이나 힘에 의해 재료의 전기 저항이 변화되는 것을 말한다. 이것은 전기 저항의 변화만 야기시키기 때문에 압저항 효과는 전기적 포텐셜(electrical potential)의 변화를 야기시키는 압전 효과(piezoelectric effect)와는 구분되어야 한다.

1856년, William Thomson (Lord Kelvin)이 철(iron)과 구리(copper)를 인장시킬 때 저항이 변화되는 것을 관찰하였고¹, 1935년에 Cookson은 압저항 효과라는 용어를 처음으로 사용하였는데², piezo는 누른다는 의미의 그리스어 “piezein” 에서

유래되었다.

압저항 효과는 압력 변환기(pressure transducer)나 압력센서(pressure sensor)에 가장 많이 사용되는데, 압저항 센서(piezoresistive sensor)는 초기 Micro-Electro-Mechanical-System (MEMS) 장치들 중의 하나이고 오늘날 MEMS 센서 시장에서 상당한 점유율을 갖고 있다. 하지만 전체 시스템의 안전성을 확보해야 하는 산업장비의 구부러진 표면에서는 기존의 딱딱한 압력센서들이 그 기능을 제대로 수행하지 못한다. 그리고 생체역학, 생리학, 신체운동 등과 같은 연구에서도, 생물조직의 구부러진 표면을 확인해야 하고 또한 그것들과 관련하여 큰 변형을 견디어 낼 수 있는 장치가 필요하지만 보통의 변형계기들은 그러한 용도에는 적합하지 않다. 또한 자동차, 서비스 로봇, 우주 로봇과 관련된 산업에서, 상호접촉작용은 물

† Corresponding Author. E-mail: seshim@inha.ac.kr

리적 조작 시스템의 기본적인 특징이어서 촉감 센서 기술은 큰 관심을 갖고 있다. 표면에 촉감장치를 도입하기 위해 연속적인 smart sensing skin으로 감싸는 아이디어에도 유연하지 못한 재료들은 사용하기에 적합하지 않다³.

압저항 효과를 갖는 재료로는 금속(metal), 반도체(semiconductor), 전도성 고분자(conductive polymer), 또는 전도성 복합재료(conductive composite) 등이 있다. 그 중에서도 고무(rubber)를 기질로 한 전도성 고무 복합체는 위에서 언급한 문제점들을 해결해줄 수 있는 아주 적합한 특성을 지닌 재료이다. Table 1에 복합체에 사용할 수 있는 고분자들의 영률(Young's modulus) 값을 나타내었다. 고무는 다른 재료들에 비해 영률이 낮아서 복합체의 기질로서 사용하면, 복합체에 고무의 가장 큰 특징인 유연성을 나타낼 수 있기 때문에 굴곡이 있는 압력센서에서도 충분히 사용할 수 있고, 고무의 탄성은 동적인 제품의 반복적인 사용에도 큰 변형 없이 다시 원래 형태로 돌아올 수 있게 해 준다. 또한 실리콘 고무(silicone rubber)의 경우에는 내열성, 내한성, 내후성, 내수성 등이 뛰어난 재료이면서 특히 사람에게 해롭지 않고 사람 피부와 가장 비슷한 촉감을 주기 때문에 압저항 효과 연구에 기질로서 많이 쓰여지고 있고, 그 외의 이용 분야에서 매우 좋은 재료 중에 하나로 사용될 수 있을 것이다.

II. 특허 분석을 통한 압저항 고무 재료 개발 분석

문헌 정보 분석은 “piezoresist rubber composite' or 'piezoresist elastomer composite”을 주제로 수행하여 총 155건의 검색 결과를 얻었으며 이를 토대로 하여 나라별, 연도별 특허와 논문에 관한 객관적인 결과를 도출하였다. Figure 1에 연도별, 국가별 압저항 효과를 가진 고무 복합체에 대한 특허와 논문의 발표 수를 나타내었다. 압저항 효과를 가진 고무복합체에 대한 연구 결과는 1974년을 시작으로 그리 길지 않은 역사를 가지고 있다. Figure 1에서 보는 바와 같이 압저항 효과를 가진 고무 복합체에 대한 특허와 논문은 1974년도 2건을 시작으로

하여 1978년 10건을 제외하여 별다른 진전을 보이지 못하고 있다가 21세기를 맞으며 이에 대한 더 많은 연구발표가 시작되었다. 압저항을 가진 고무 복합체분야에서 중국은 48건으로 약 31%를 차지하여 1위를 지키고 있으며 일본이 2위, 그리고 미국이 3위를 차지하고 있다. 한국을 비롯한 나머지 국가들이 조금씩 특허와 논문을 발표하고 있는 상황이다. 한국은 전체 특허 및 논문의 2% 점유율을 가지고 있어 한국에서 압저항을 가진 고무에 대한 관심이 저조하다는 것을 알 수 있다. 중국의 경우 많은 연구 기관에서 다양한 특허를 확보하여 기술 저변이 강하고 일본의 경우는 대기업에 의한 기술 확보가 되고 있지만 일본은 거기에 더해 수많은 연구기관과 학계에서도 상당한 양의 특허기술과 연구성과를 보유하고 있다. 미국의 경우는 세계적인 선진국으로서 과학기반이 튼튼하고 기초 과학에 투자하는 양이 한국과 비교가 되지 않을 정도로 많아 기술 선진도가 상당하다고 볼 수 있다.

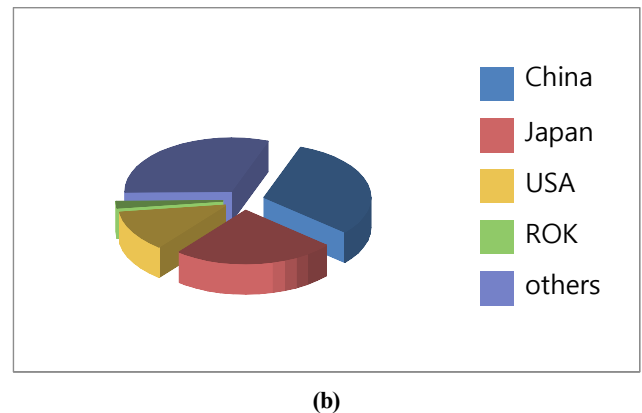
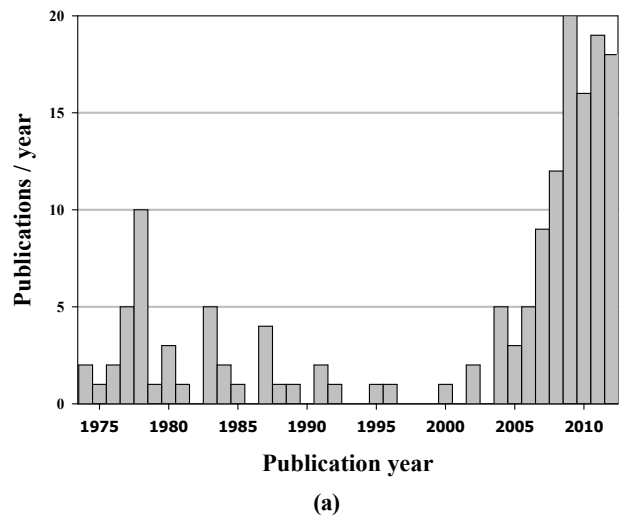


Table 1. Young's modulus of polymers

Material	Young's Modulus (GPa)
Polycarbonate	2.6
Polyethylene, HDPE	0.8
Polyethylene, LDPE	0.238
Polyethylene Terephthalate, PET	2 - 2.7
Polyimide	2.5
Polypropylene	1.5 - 2
Polystyrene	3 - 3.5
Rubber	0.01 - 0.1

Figure 1. (a) Publication history of rubber composites with piezoresistive effect from 1974 to 2012 and (b) publication sorted by country.

III. 압저항 효과의 기본 이론

반도체 재료에서 변형에 의한 원자간의 거리변화는 밴드갭 (bandgap)에 영향을 준다. 그것은 전자들이 전도띠(conduction band)로 쉽게 또는 어렵게 올라가게 하는데 재료와 변형에 따라 다르다. 그 결과 비저항에 변화가 생기고 압저항 효과를 갖게 되는 것이다.

단일상에서 전기적 저항(R)은 크기(a)와 비저항(ρ)의 함수이다.

$$R = \frac{\rho l}{a} \quad (1)$$

l은 길이이고 a는 단면의 넓이다. 가해진 응력에 의한 전기적 저항의 변화는 기하학적인 구조(geometry)와 비저항(resistivity)의 변화에 대한 함수이다. 부피를 갖는 재료의 면적은 길이변형에 비례하여 포아송 비(Poisson's ratio, ν)만큼 감소한다. 대부분 금속의 포아송 비는 0.20에서 0.35정도이다. 비등방성 실리콘(silicon)의 경우는 0.06에서 0.36 정도의 포아송 비를 갖는다^{4,5}. 등방성은 -1.0에서 0.5사이의 포아송 비 값을 갖는다⁶.

변형 게이지(strain gauge)에서 게이지율(gauge factor, GF)은 다음과 같이 정의된다.

$$GF = \frac{\Delta R/R}{\epsilon} \quad (2)$$

ϵ 은 변형, $\Delta R/R$ 은 변형에 의한 부분적인 저항의 변화이다. 저항의 변화는 재료의 변형에 의한 기하학적 효과($1+2\nu$)와 비저항의 부분적인 변화($\Delta\rho/\rho$) 때문이고⁷,

$$\frac{\Delta R}{R} = (1+2\nu)\epsilon + \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (3)$$

기하학적인 효과는 게이지율에 약 1.4에서 2.0, 금속의 비저항의 변화, 그리고 $\Delta\rho/\rho$,는 0.3이다. 하지만 실리콘과 게르마늄(germanium)의 경우, 어떤 특정한 방향에서는 $\Delta\rho/\rho$ 가 기하학적인 효과보다 50에서 100배 정도 크다. 반도체의 경우, 특정한 방향의 응력이나 변형 그리고 포텐셜장(potential field)과 전류장(current field)에서 탄성과 압저항성은 방향의존성을 갖는다.

전도성 입자와 부도체 기질 복합체의 경우에 총 전기저항은 각각의 저항에 대한 함수이다. 전도성 충전제의 현미경 사진

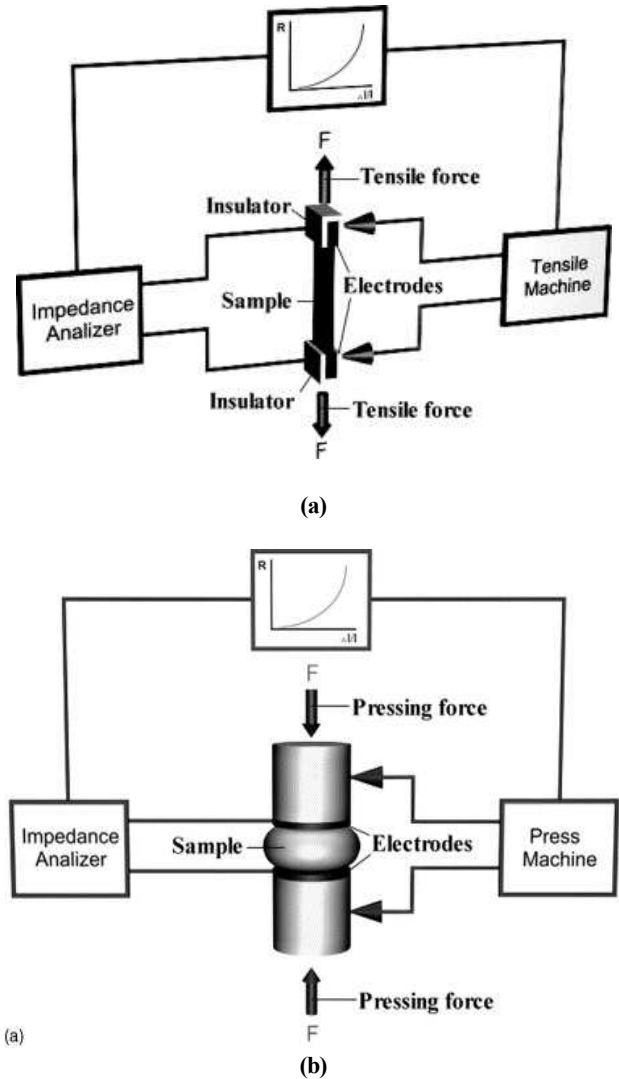


Figure 2. Experimental set-up for measurements of electrical resistance R of the nanocomposite as function of (a) tensile strain and (b) compressive strain.¹⁵

연구로부터 입자들이 많이 응집되지 않은 것을 알 수 있고, Figure 2처럼 복합체의 미세구조(microstructure)를 간소화시킬 수 있다⁸. 기질의 저항이 일정하다면 전류흐름에 수직방향으로의 저항은 무시할 수 있고 따라서 전극 사이의 전도성 입자들과 전류흐름 통로의 수가 중요한 요소가 된다. 전류흐름 통로를 형성하는 입자들의 수가 증가할수록 총 저항은 다음과 같이 기술할 수 있다⁹.

$$R = \frac{(L-1)R_m + LR_c}{S} = \frac{L(R_m + R_c)}{S} \quad (4)$$

R은 복합체의 저항, R_m은 인접한 두 입자들 사이의 저항, R_c는 하나의 입자를 가로지르는 저항, L은 하나의 전류흐름 통로를 생성하는 입자들의 수이고 S는 전류흐름 통로이다.

만약 입자들간의 거리가 매우 멀다면, 전류는 흐르지 않는다. 하지만 거리가 적당히 가까워지면, 터널링 전류(tunneling current)가 입자간격을 통해 흐를 것이다¹⁰. Simmons의 분석에 의하면¹¹⁻¹⁴. 낮은 전압에서 터널링 전류, J, 는 다음과 같이 주어진다.

$$J = \frac{3\sqrt{2m\phi}}{2s} \left(\frac{e}{h}\right)^2 V \cdot \exp\left(-\frac{4\pi s}{h} \sqrt{2m\phi}\right) \quad (5)$$

m과 e는 각각 전자의 무게(mass)와 전하(charge), h는 플랑크 상수(Plank constant), V는 적용된 전압, s는 두 인접한 입자들의 표면 사이의 거리, 그리고 ϕ 는 근접한 입자들 사이의 height of the potential barrier이다.

a^2 을 전도성 입자들의 효과적인 면적이라고 가정하면 R_m은 다음과 같이 주어진다.

$$R_m = \frac{V}{a^2 J} = \frac{8\pi hs}{3a^2 \gamma e^2} \exp(\gamma s) \quad (6)$$

여기서,

$$\gamma = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\phi} \quad (7)$$

전도성 입자의 전도도가 부도체의 저항보다 매우 크기 때문에 입자를 가로지르는 저항은 무시될 수 있다(R_c ≈ 0). 그럼 식(6)을 식(4)에 대입하면 다음 식을 얻을 수가 있다.

$$R = \frac{L}{S} \left[\frac{8\pi hs}{3a^2 \gamma e^2} \exp(\gamma s) \right] \quad (8)$$

식(8)은 복합체의 저항을 예측하는 데 사용할 수 있다. 샘플에 응력(stress)을 가한다면, 입자들과 기질 사이의 압축성 차이로 인해 입자들 사이의 거리 변화가 생기기 때문에 저항이 변하게 된다.

응력이 가해졌을 때, 입자 사이 떨어짐의 변화가 s₀에서 s로 변한다고 가정한다면 부분저항변화(-ΔR/R₀)는 다음과 같이 예측될 수 있다.

$$-\frac{\Delta R}{R_0} = -\frac{R - R_0}{R_0} = 1 - \frac{s}{s_0} \exp[-\gamma(s_0 - s)] \quad (9)$$

ΔR은 저항변화, R₀는 초기 저항, 그리고 s₀는 초기 입자 사이 분리상태이다.

연구에 사용되는 고분자는 전도성 입자들보다 훨씬 낮은 압축계수를 갖고 있기 때문에 전도성 입자들의 변형에 대해서는 무시할 수 있다. 결과적으로 전류흐름 통로에서 입자들 사이의 거리변화는 부도체 기질의 변형 때문에 일어나는 것이다. 만약 응력이 단축방향으로 적용된다면, 분리된 상태 S는 다음 식으로부터 계산 될 수 있다.

$$S = S_0 (1 - \epsilon) = S_0 \left(1 - \frac{\sigma}{M}\right) \quad (10)$$

ε은 부도체 기질의 변형률, σ는 가해진 응력, 그리고 M은 부도체 기질의 압축계수이다.

계산을 간단히 하기 위해서 전도성 입자는 구형이고 모두 같은 크기, 그리고 등방격자 안에 정렬되어 있다고 가정한다면 s₀는 다음과 같이 주어진다.

$$s_0 = D \left[\left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} \theta^{-\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (11)$$

D는 입자의 직경, 그리고 θ는 충전제의 부피 분율이다. 이 식은 복합체의 기계적 특성을 평가하는 데 효과적이라고 증명되었다. 등방격자 가정이 유효하다는 것이다.

식(10)과 식(11)을 식(9)에 대입해주면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{R}{R_0} = \left(1 - \frac{\sigma}{M}\right) \exp\left\{-\gamma D \left[\left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} \theta^{-\frac{1}{3}} - 1\right] \frac{\sigma}{M}\right\} = f(\sigma, M, D, \theta, \phi) \quad (12)$$

그럼 식(12)로부터 저항변화분율, 압저항에서 가장 중요한 인자들을 예측할 수 있다. 그리고 이 식을 분석함으로써 적용된 응력, 기질의 압축계수, 충전입자의 직경, 충전제의 부피분율, 그리고 압저항에서 potential barrier height를 양적으로 해석해낼 수 있다.

Table 2. The standard deviations of the former five cycles and the latter five cycles for the four experiment stages¹⁷

Stage	Maximum Pressure		Standard Deviation		Standard Deviation (M Ω)
	(MPa)	Cycle	(M Ω)	Cycle	
1	0.05	1st - 5th	0.0062	6th - 10th	0.0040
1	0.10	1st - 5th	0.0069	6th - 10th	0.0043
1	0.15	1st - 5th	0.0075	6th - 10th	0.0047
2	0.05	11th - 15th	0.0105	16th - 20th	0.0066
2	0.10	11th - 15th	0.0111	16th - 20th	0.0070
2	0.15	11th - 15th	0.0117	16th - 20th	0.0075
2	0.20	11th - 15th	0.0124	16th - 20th	0.0079
2	0.25	11th - 15th	0.0131	16th - 20th	0.0085
2	0.30	11th - 15th	0.0139	16th - 20th	0.0090
2	0.35	11th - 15th	0.0148	16th - 20th	0.0096
3	0.05	21st - 25th	0.0163	26th - 30th	0.0107
3	0.10	21st - 25th	0.0171	26th - 30th	0.0113
3	0.15	21st - 25th	0.0179	26th - 30th	0.0119
3	0.20	21st - 25th	0.0189	26th - 30th	0.0125
3	0.25	21st - 25th	0.0199	26th - 30th	0.0133
3	0.30	21st - 25th	0.0211	26th - 30th	0.0140
3	0.35	21st - 25th	0.0223	26th - 30th	0.0149
3	0.40	21st - 25th	0.0237	26th - 30th	0.0158
3	0.45	21st - 25th	0.0251	26th - 30th	0.0168
3	0.50	21st - 25th	0.0267	26th - 30th	0.0179
4	0.05	31st - 35th	0.0221	36th - 40th	0.0152
4	0.10	31st - 35th	0.0233	36th - 40th	0.0160
4	0.15	31st - 35th	0.0246	36th - 40th	0.0168
4	0.20	31st - 35th	0.0259	36th - 40th	0.0178
4	0.25	31st - 35th	0.0274	36th - 40th	0.0188
4	0.30	31st - 35th	0.0291	36th - 40th	0.0199
4	0.35	31st - 35th	0.0309	36th - 40th	0.0211
4	0.40	31st - 35th	0.0328	36th - 40th	0.0225
4	0.45	31st - 35th	0.0350	36th - 40th	0.0239
4	0.50	31st - 35th	0.0373	36th - 40th	0.0255
4	0.55	31st - 35th	0.0398	36th - 40th	0.0272
4	0.60	31st - 35th	0.0425	36th - 40th	0.0291
4	0.65	31st - 35th	0.0455	36th - 40th	0.0311
4	0.70	31st - 35th	0.0487	36th - 40th	0.0333

IV. 압저항 효과를 갖는 고무 복합재료 연구 동향

고무는 앞에서 언급한 여러 가지 장점들을 갖고 있는 매우 좋은 재료임에 틀림없지만 전기가 통하지 않는 성질로 인해 압저항 효과를 이용하는 분야에는 사용될 수 없다. 따라서 고무에 압저항 효과가 나타나게 하려면 전도성 충전제와 함께 복합체를 만들어서 사용해야 한다. 일반적으로 고분자 기질에 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 알루미늄(Al), 그리고 철(Fe) 등과 같은 금속, 산화바나듐(V₂O₅), 티타늄산화물(TiO)와 같은 반도체 금속 산화물, 그리고 카본블랙(carbon black), 흑연(graphite), 그래핀(graphene), 탄소나노튜브(CNT)와 같은 탄소재료처럼 전기 전도성을 가진 충전제를 고분자에 충전함으로써 압저항 효과를 갖게 할 수 있다.

Knite는 폴리이소프렌(polyisoprene)에 카본블랙을 충전제로 넣은 복합체를 인장변형센서와 압축센서재료로서 연구하였다¹⁵. 나노(nano) 크기의 카본 입자들이 10 %의 무게 비율 때 가장 좋은 결과를 나타내는데, 40 %의 인장변형실험에서 복합체의 저항은 10⁴ Wcm 정도가 변화되었고 0.4 MPa의 압축 실험에서는 10³ Wcm 정도가 변화되었다. Figure 2에 인장실험과 압축실험 장치를 도시하였다. Dang은 확연히 다른 종횡비(aspect ratio, AR)를 갖는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)와 메틸비닐실리콘(methylvinyl silicone) 고무 복합체에 대해 연구를 진행하였다¹⁶. 각각 종횡비 50과 500을 갖는 다중벽 탄소나노튜브를 사용하였고, 균일한 분산을 위해서 wet mixing을 하였다. 압력을 주지 않았을 때, 종횡비가 작은 것(AR=50)이 큰 것(AR=500) 보다 분산이 더 잘되고 전도도 역시 더 많이 향상

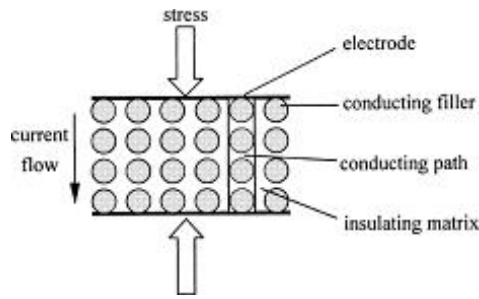


Figure 3. Schematic view of piezoresistance measurement and microstructure of conductor filled insulator composites.⁸

되었지만, 중횡비가 큰 것은 입자 자체가 엉키고 꼬여서 전도도 향상에 덜 효과적이었다. 하지만 압력을 주었을 때, Figure 3에서와 같이 중횡비가 작은 다중벽 탄소나노튜브가 형성하는 덩어리(cluster)가 작고 다중벽 탄소나노튜브들 사이의 거리도 멀어서 저항변화가 작고 압력에 대한 민감도(sensitivity)가 떨어진다. 반대로 중횡비가 큰 것은 저항의 변화가 크고 압력에 대한 민감도가 우수하였다. Wang은 카본블랙과 실리콘 고무 복합체를 이용하여 주기적인 압축과 사전 압축이 재료의 압저항성에 미치는 영향을 연구하였다¹⁷. 압축횟수가 증가할수록 압력을 주지 않은 상태로 돌아왔을 때에도 잔존 변형에 의해 전도성 네트워크가 회복되지 못하여 저항이 증가한다. 만약 사전 압축 후 가해주는 압력이 사전 압축의 압력보다

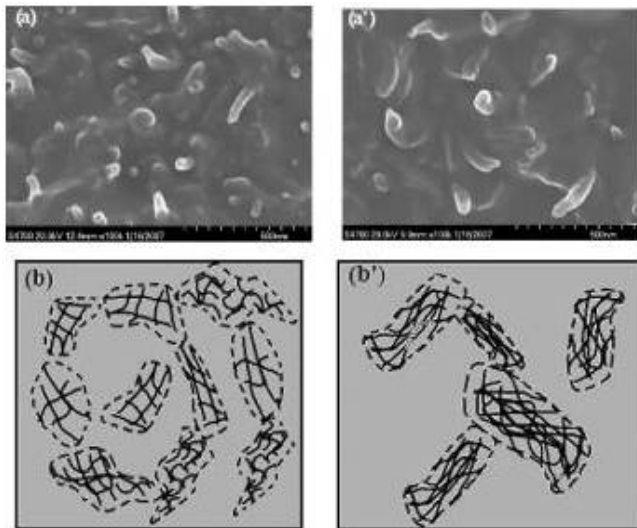


Figure 4. [(a) and (a')] Morphologies of the fracture surfaces of the MWCNTs/VMQ nanocomposites ($f_{MWCNTs}=0.013$ at AR=50 and AR=500, respectively). [(b) and (b')] Schematic distribution images of MWCNTs of the MWCNTs/VMQ nanocomposites at AR=50 and AR=500, respectively, the solid-black lines are MWCNTs, and the areas circled by short-black lines are clusters of MWCNTs, which are often from the convolution and tanglement themselves.¹⁶

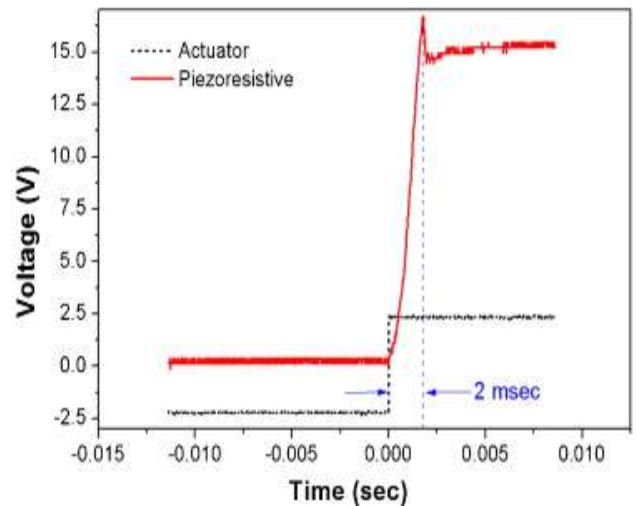
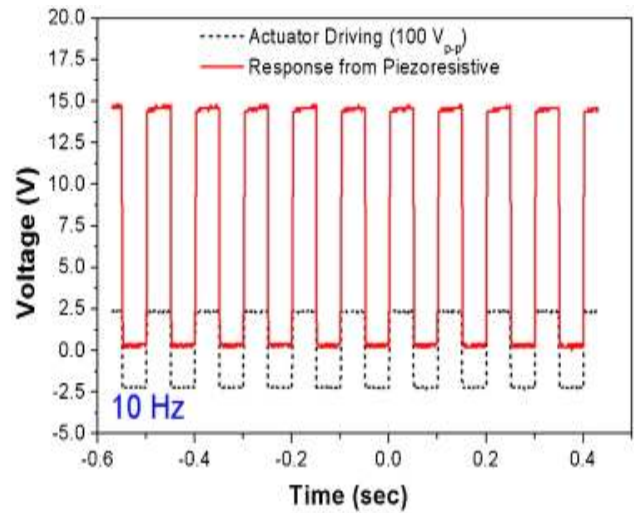


Figure 5. Response of the circuit breaker to the force applied by the multilayer actuator (the amplitude of the applied voltage for the multilayer actuator driving was $100V_{p-p}$. It is not labeled on the Y-axis).

작다면, 복합체의 저항은 압축횟수에 따라 조금씩 변하고, 반대로 사전압축의 압력보다 큰 압력을 준다면 이 전의 저항 데이터보다 저항의 변화가 크게 나타난다. 따라서 사전 압축보다 주어진 압력이 작을 때, 압저항 반복성이 향상된다는 것을 확인하였다. 그 결과 데이터를 Table 2에 나타내었다. Abyaneh와 Kulkarni는 폴리다이메틸실록산(PDMS)에 아연(zinc)을 충전제로 사용하여 만든 고무 복합체에 4 MPa의 압력을 가하여 약 107 Wcm 정도의 큰 저항변화를 관찰하였다¹⁸. Chen은 흑연 나노시트(graphite nanosheet)와 실리콘 고무 복합체에서 손가락 인식에 대한 압저항 거동에 대해 연구하였다¹⁹. 이 복합체는 1.36 vol%의 흑연 나노시트를 첨가하였을 때 손가락 압력 범위에 해당하는 낮은 압력에서 저항이 크게 변화

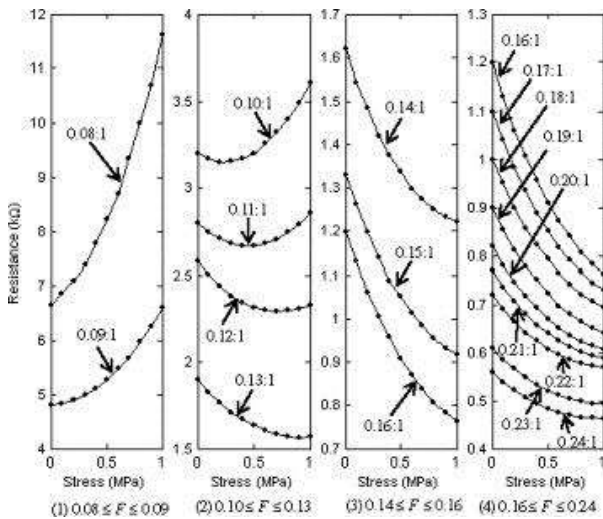


Figure 6. Piezoresistivities of the samples with different carbon black contents.

면서 매우 민감한 압저항성을 보였다. 그리고 고무의 좋은 탄성과, 흑연 나노시트들간의 응집보다 흑연 나노시트와 고분자 기질의 강한 접착성 때문에 반복 실험에서 압저항성의 변화가 적었다. Jeong은 자동차단기에 응용하기 위해 티타늄디보라이드(TiB₂) 세라믹 충전제를 실리콘 고무 복합체를 연구하였다²⁰. 70 vol%의 티타늄디보라이드를 넣은 복합체의 기계적 물성 저하가 거의 없었고, 14 Kgf의 응력에서 1.7 Ω의 저항값을 보였다. 이 복합체는 접촉 성능(switch performance)이 좋고 Figure 5에서 보여주듯이 약 2 ms 정도의 빠른 반응시간을 갖기 때문에 자동차단기에 응용할 복합체로서 충분한 가능성을 보였다. Del Castillo-Castro는 압력센서로서 응용하기 위해 hy-

drochloric polyaniline (PANI-Cl)와 가교된 hydroxyl-terminated polydimethyl siloxane (HO-PDMS)의 복합체를 연구하였다.²¹ 복합체의 압저항 특성은 샘플의 구성과 변형 속도에 영향을 받고, 20 wt%의 PANI-Cl을 충전시킨 복합체는 전기-기계적 변환기에 응용될 수 있는 가능성을 보여주었다. Wang과 Ding은 카본블랙의 함량에 따른 카본블랙을 충전제로 한 실리콘 고무 복합체의 압저항성에 대해 연구하였다²². 카본블랙과 실리콘의 무게비가 0.09보다 작을 때 전기저항은 단축 압력에 따라 증가하고, 무게비가 0.10과 0.13 사이에 있을 때 같은 압력 범위에서 전기 저항이 감소하다가 증가 한다. 이렇게 저항이 역으로 바뀌는 점을 임계점(critical point) 또는 임계압력(critical pressure)이라 하고 카본블랙의 함량에 따라 임계점도

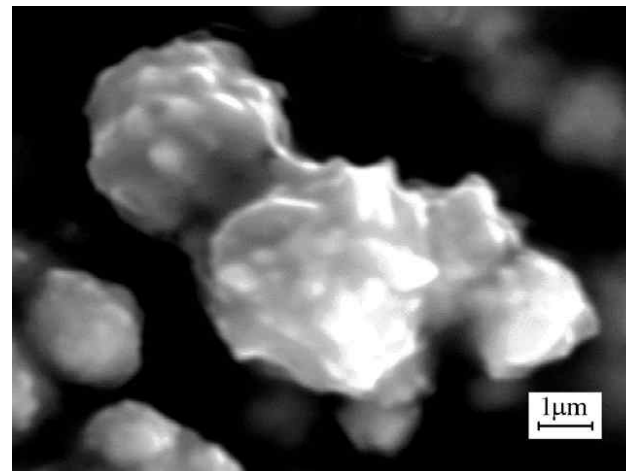
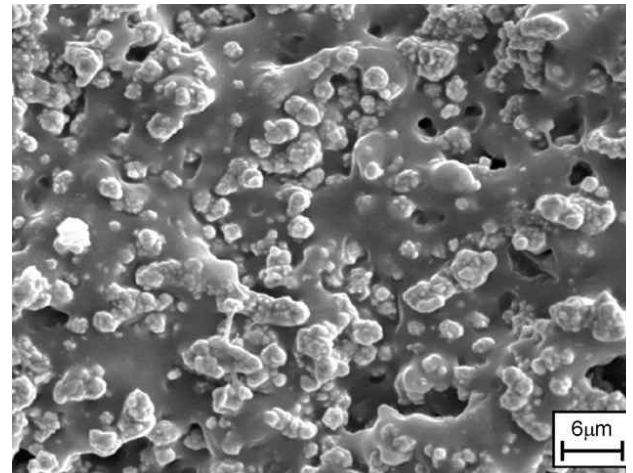


Figure 8. Scanning electron microscope images of freeze-fracture sections of QTC composites. (top) A normal image of a silicone-Ni type 123 QTC composite (6 : 1 Ni by weight in Alphasil 2000) and (bottom) a secondary electron image of a silicone-Ni type 287 QTC composite (4 : 1 Ni by weight in Alphasil 2000). The scale bars indicate the magnification.²⁷

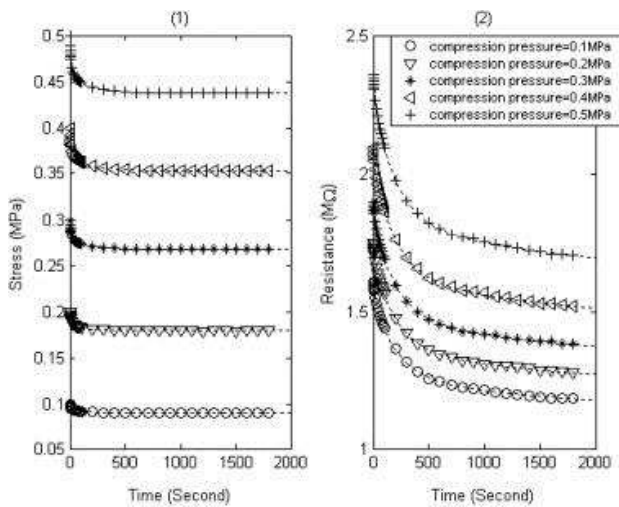


Figure 7. Experimental data of stress and resistance during the compressive stress relaxation with different instantaneous compression pressure.

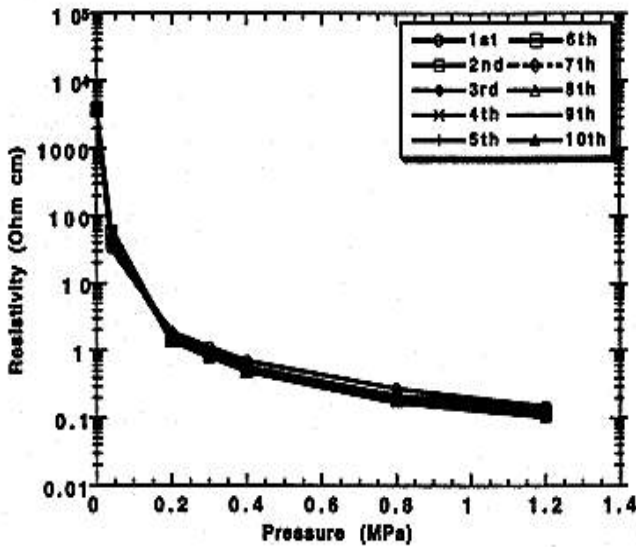


Figure 9. Resistivity of Al_2O_3 dispersed composites after 30 days.²⁸

같이 증가하는 것을 Figure 6에서 볼 수 있다. 그리고 응력완화(stress relaxation)가 일어날 때 시간에 따른 전기저항의 변화 또한 연구하였다²³⁻²⁵. Figure 7을 보면 압축 후에 응력을 유지할 때 응력 완화 현상과 함께 전기 저항 또한 응력의 변화와 비슷하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. Job은 천연고무(natural rubber)와 카본블랙 복합체를 연구하였다. 0 MPa에서 1.6 MPa범위내에서 이 복합체가 압력센서로서 응용이 가능하다는 연구 결과를 보여주었다²⁶. Bloor 연구팀은 실리콘 고무에 모가 난 표면(sharp surface)을 갖는 니켈 금속 입자를 충전제로 사용한 복합체를 연구하였다²⁷ (Figure 8).

실리콘 고무 기질과 섞어 주는 과정에서 충전제 입자 표면이 손상될 수 있기 때문에 섞어주는 강도에 따라서 저항의 변화를 관찰하였다. 가장 많이 손상된 니켈 충전제를 갖는 복합체가 가해진 힘에 대한 민감도가 떨어졌다. Hussain은 카본과 실리콘 고무복합체 제조방법과 그에 따른 전기적 거동을 연구하였다²⁸. 충전제를 균일하게 분산시키기 위해 용매를 사용하는 wet mixing을 하였다. 그리고 가해진 압력에 따라 저항이 너무 급격히 변하면 실용적으로 사용하기에 적합하지 않기 때문에 고무 분말과 다공성 고분자재료를 함께 사용하였다. 압축횟수에 따른 저항변화의 편차를 줄이기 위해 헥산(hexane)을 용매로 사용하였고 알루미늄 산화물(Al_2O_3)도 같이 충전하였다. Figure 9에 위의 방법으로 만들어진 복합체의 압저항 거동을 도시하였다.

V. 결론

본 논문에서는 연구된 자료를 통해 압저항 효과를 갖는 고무복합체에 관한 진행 상황을 알아보았다. 압저항 효과를 갖

는 고무 복합체는 다양한 종류의 전도성 충전제를 첨가하여 그 성능을 발휘할 수 있다. 외부 압력에 의해 고무 기질의 변형이 일어나 전도성 충전제들 사이의 거리가 변하면서 복합체의 저항이 변하게 되는 현상을 이용하게 된다. 압저항 효과를 갖는 고무 복합체는 접촉제어 스위치, 변형센서, 압력센서로서 적용 가능성이 많이 연구되고 있는데 이러한 적용은 기계의 구조적 안전성 확인, 손가락 감지, 자동 차단기, 가속도 감지 등이 있다. 고무를 기질로 사용함으로써 복합체에 고무의 탄성과 유연성 등의 독특한 특성을 갖게 해 주기 때문에 플라스틱 같이 딱딱한 재료와는 달리 기존의 센서가 사용되기 어려웠던 분야에 접근이 용이해 질 것이다. 그리고 센서뿐만 아니라 우리 생활에 큰 영향을 줄 수 있는 다양한 산업 분야에 관심을 두고 있기 때문에 여러 적용분야에서 압저항 효과를 갖는 고무가 사용될 것으로 보이며, 국내에서도 보다 많은 연구가 이루어지기를 바라는 바이다.

감사의 글

이 연구는 지식경제부 지원 소재원천기술개발사업 (10037176)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

1. W. Thomson, "On the electro-dynamic qualities of metals:--effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron", *Proc. R. Soc. Lond.*, **8**, 546 (1856).
2. J. W. Cookson, "Theory of the piezo-resistive effect", *Phys. Rev.*, **47**, 194 (1935).
3. G. Canavese, M. Lombardi, S. Stassi and C. F. Pirri, "Comprehensive characterization of large piezoresistive variation of Ni-PDMS composites", *Appl Mech Mater.*, **110**, 1336 (2012).
4. W. Brantley, "Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices", *J. Appl. Phys.*, **44**, 534 (1973).
5. D. França and A. Blouin, "All-optical measurement of in-plane and out-of-plane Young's modulus and Poisson's ratio in silicon wafers by means of vibration modes", *Meas. Sci. Technol.*, **15**, 859 (2004).
6. I. S. Sokolnikoff and R. D. Specht, 'Mathematical theory of elasticity'. McGraw-Hill New York 1956.
7. H. Rolnick, "Tension coefficient of resistance of metals", *Phys. Rev.*, **36**, 506 (1930).
8. X. W. Zhang, Y. Pan, Q. Zheng and X. S. Yi, "Piezoresistance of conductor filled insulator composites", *Polym. Int.*, **50**, 229 (2001).
9. G. Ruschau, S. Yoshikawa and R. Newnham, "Resistivities

- of conductive composites", *J. Appl. Phys.*, **72**, 953 (1992).
10. K. Ohe and Y. Naito, "A new resistor having an anomalously large positive temperature coefficient", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 99 (1971).
 11. J. G. Simmons, "Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film", *J. Appl. Phys.*, **34**, 2581 (1963).
 12. J. G. Simmons, "Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film", *J. Appl. Phys.*, **34**, 1793 (1963).
 13. J. G. Simmons, "Low-Voltage Current-Voltage Relationship of Tunnel Junctions", *J. Appl. Phys.*, **34**, 238 (1963).
 14. J. G. Simmons and G. J. Unterkofler, "Potential Barrier Shape Determination in Tunnel Junctions", *J. Appl. Phys.*, **34**, 1828 (1963).
 15. M. Knite, V. Teteris, A. Kiploka and J. Kaupuzs, "Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials", *Sens. Actuators A.*, **110**, 142 (2004).
 16. Z. M. Dang, M. J. Jiang, D. Xie, S. H. Yao, L. Q. Zhang and J. Bai, "Supersensitive linear piezoresistive property in carbon nanotubes/silicone rubber nanocomposites", *J. Appl. Phys.*, **104**, 024114 (2008).
 17. L. Wang, T. Ding and P. Wang, "Effects of compression cycles and precompression pressure on the repeatability of piezoresistivity for carbon black-filled silicone rubber composite", *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **46**, 1050 (2008).
 18. M. K. Abyaneh and S. K. Kulkarni, "Giant piezoresistive response in zinc-polydimethylsiloxane composites under uniaxial pressure", *J. Phys. D.*, **41**, 135405 (2008).
 19. L. Chen, G. Chen and L. Lu, "Piezoresistive Behavior Study on Finger-Sensing Silicone Rubber/Graphite Nanosheet Nanocomposites", *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 898 (2007).
 20. D. Y. Jeong, J. Ryu, Y. S. Lim, S. Dong and D. S. Park, "Piezoresistive TiB₂/silicone rubber composites for circuit breakers", *Sens. Actuators A.*, **149**, 246 (2009).
 21. T. del Castillo-Castro, M. Castillo-Ortega, J. Encinas, P. Herrera Franco and H. Carrillo-Escalante, "Piezo-resistance effect in composite based on cross-linked polydimethylsiloxane and polyaniline: potential pressure sensor application", *J. Mater. Sci.*, **47**, 1794 (2012).
 22. W. Luheng, D. Tianhuai and W. Peng, "Influence of carbon black concentration on piezoresistivity for carbon-black-filled silicone rubber composite", *Carbon*, **47**, 3151 (2009).
 23. T. Ding, L. Wang and P. Wang, "Changes in electrical resistance of carbon-black-filled silicone rubber composite during compression", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **45**, 2700 (2007).
 24. L. Wang, T. Ding and P. Wang, "Effects of instantaneous compression pressure on electrical resistance of carbon black filled silicone rubber composite during compressive stress relaxation", *Composites Sci. Technol.*, **68**, 3448 (2008).
 25. L. Wang, T. Ding and P. Wang, "Research on stress and electrical resistance of skin-sensing silicone rubber/carbon black nanocomposite during decompressive stress relaxation", *Smart Mater. Struct.*, **18**, 065002 (2009).
 26. A. Job, F. Oliveira, N. Alves, J. Giacometti and L. Mattoso, "Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors", *Synth. Met.*, **135**, 99 (2003).
 27. D. Bloor, K. Donnelly, P. Hands, P. Laughlin and D. Lussey, "A metal-polymer composite with unusual properties", *J. Phys. D.*, **38**, 2851 (2005).
 28. M. Hussain, Y. H. Choa and K. Niihara, "Fabrication process and electrical behavior of novel pressure-sensitive composites", *Composites. Part A.*, **32**, 1689 (2001).