

형상 기억 유연 소자의 내구성 평가에 관한 연구

Durability of the Flexible Shape Memory Device

양희경*, 김해진*, 김대은†

Hee-Kyung Yang, Hae-Jin Kim and Dae-Eun Kim

Abstract

The demand for flexible devices including solar cells, memories and batteries has increased rapidly over the past decades. In most flexible devices, polymer-based materials are used to enable the mechanical deformations such as bending or folding. Shape Memory Polymers (SMPs) is a high molecular compound polymer with flexibility and shape recovery characteristics. In this work, flexible shape memory device was fabricated by simply coating the conducting material, carbon nano-tube (CNT), on a shape memory polymer. Furthermore, durability of the device under various type of mechanical deformations was assessed. It is believed that the result of this work will aid in realization of a stretchable and wearable electronic device for practical applications.

Key Words: Shape memory polymer, CNT, flexible device, durability

1. 서 론

형상 기억 폴리머 (Shape Memory Polymers, SMPs)는 형상 기억의 특성을 지니는 고분자 화합물이다. 형상 기억 폴리머는 외부 변형에 의하여 외형적으로 고분자의 구조적 변형이 일어나더라도 유리전이온도 (glass transition temperature, T_g) 이상의 온도를 가하면 폴리머 체인의 구조적 재배열 현상으로 인하여 원래의 형상으로 돌아간다는 특징이 있다 [1].

형상기억 폴리머는 형상 기억 합금 (Shape Memory Alloys)보다 회복 변형률이 우수하고 밀도가 낮아 가공이 쉬우며, 가격이 저렴하다는 장점을 지니고 있다 [2]. 이러한 장점 외에도 형상 기억 폴리머는 박막으로 제작이 가능하고, 가공 방법에 따라 T_g 를 다르게 형성할 수 있다는 점에서 응용 가능 분야가 매우 광범위하다. 이에 형상 기억 폴리머를 다양한 분야에서 활용하고자 하는 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다 [3].

현재 형상 기억 폴리머는 의료용품에 장착이 가능한 전자기기나 접착제에 활용될 뿐 아니라, 혈관 내 스텐트, 로봇의 flexible joint, 우주 구조물 응용에 대하여 연구가 활발하게 진행되고 있다 [4-6].

형상 기억 폴리머의 비교적 낮은 강성과 강도는 구조적 응용에 어려움이 있어 탄소섬유를 활용한 복합재료 (Shape memory polymer composites, SMPCs)에 대한 연구도 진행되고 있다 [7]. 이러한 복합재료는 형상 회복율과 반복적인 형상 회복에 대해 형상 기억 폴리머보다 비교적 안정적인 것으로 알려져 있다 [8].

형상 기억 폴리머는 외부의 열원으로부터 대류 열전달에 의해 변형이 되는 것으로 보고되고 있다 [9]. 이에 따라 재료의 정밀 제어가 어렵다는 문제가 제기되었는데, 최근 문제 해결을 위해 형상 기억 폴리머에 탄소나노튜브 (Carbon Nano Tube, CNT)를 혼합한 전도성 형상 기억 폴리우레탄 (Conducting shape memory polyurethane, CSMPu)을 개발하여 보고된 사례도 있다 [9]. 즉, 전기적 전도성이 향상되면 공급된 전력이 재료에 직접적인 발열을 일으켜 능동적인 변형 제어를 할 수 있다고 보고되었다 [9].

본 연구에서는 형상 기억 능력을 지니는 형상

† School of Mechanical Engineering, Yonsei Univ.

E-mail : kimde@yonsei.ac.kr

TEL : (02)2123-2822

* School of Mechanical Engineering, Yonsei Univ.

기억 폴리머에 CNT 박막을 증착하고 이를 활용하여 전기적 특성을 지니는 소자를 제작하였다. 또한, 본 소자에 대한 내구성을 평가하기 위하여 반복되는 외부 힘에 의한 구조적 변형에 따라 형상 기억 소자에 나타나는 전기적 특성을 분석하였다. 외부 변형에 따른 전기적 특성 변화에 대한 소자의 구동 메커니즘을 규명하기 위하여 다양한 외부 변형 형태에 따른 CNT 박막 표면 변화를 3D laser microscope으로 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 형상 기억 소자 시편을 제작하고 전도성 물질 CNT 박막을 증착하여 전도성 형상 기억 소자를 제작하였다. 형상 기억 폴리머의 재료로는 폴리우레탄계열의 광학접착제로 상용화 되어 있는 NOA-63 (Norland Optical Adhesive)를 사용하였다. NOA-63는 무색, 투명의 액체 폴리머로 자외선에 노출되었을 경우 경화되는 특징이 있으며, 경화 시간과 온도 등 다양한 변수에 따라 형상 기억 특성이 바뀌는 것으로 보고되고 있다. 또한, 표면에 친수성을 띄고 있어 박막 제작이 용이하다는 장점이 있다 [10]. 본 연구에서는 형상 기억 폴리머에 전도성 특성을 부여하기 위하여 수용액 분산 상태의 CNT를 폴리머 위에 도포하고자 하였다.

2.1 형상기억 소자 시편 제작

형상기억 소자 시편을 박막형태로 제작하기 위하여 Spin-coater를 이용하여 액체 형태의 NOA-63을 $25 \times 25 \text{ mm}^2$ 크기의 Silicon-wafer의 뒷면에 균일하게 도포하였다. 증착 과정에서 점성이 큰 액체 폴리머의 균일한 점착력을 위해서 Surface roughness가 상대적으로 큰 Silicon-wafer의 뒷면을 이용하였다. 코팅이 된 폴리머는 자외선에 20분 정도 노출시켜 경화하였다. 폴리머 박막에 수용액 분산상태의 CNT를 Doctor-blade 방법을 이용하여 균일하게 도포하였다. $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 핫플레이트에서 물만 증발시켜 CNT 박막을 형성하였다. Fig. 1은 완성된 소자의 사진이다.

시편은 크기는 $25 \times 25 \text{ mm}^2$, NOA-63의 도포량은 $500 \mu\text{L}$ 그리고 CNT 수용액은 각각 $80 \mu\text{L}$ 로 통일 하였다.



Fig. 1 Optical images of front (left) and back (right) sides of shape memory device

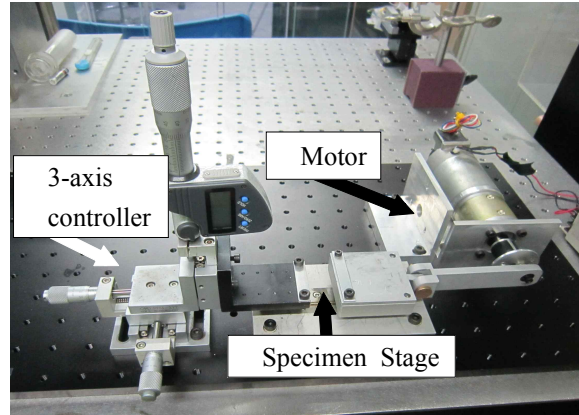


Fig. 2 Durability test equipment

이렇게 제작한 폴리머 필름은 Fig.1에서 볼 수 있듯이 불투명하며 CNT 도포 부위에서만 전기적 전도성을 띠게 된다. 폴리머의 두께는 3D laser microscope (VX-2000, Japan)으로 확인한 결과, 약 $120 \mu\text{m}$ 이고 위에 도포된 CNT의 두께는 약 $2 \mu\text{m}$ 로 측정되었다.

2.2 형상기억 소자의 Bending 실험

Bending 실험은 Fig. 2의 사진으로 나타난 바와 같이 내구성 테스트 장비를 활용하여 다양한 외부 변형 형태에 대한 내구성을 알아보하고자 하였다. 테스트 장비는 Fig. 2의 3축 컨트롤러와 시편을 장착할 수 있는 스테이지 그리고 반복 변형을 실행할 수 있는 모터로 이루어져 있다. 이 장비를 활용하여 \cap 방향 (인장), \cup 방향 (압축) 그리고 트위스트 bending 형태에 대한 내구성 평가를 실시하였다.

이를 위하여 스테이지에 시편을 장착한 뒤에 인장, 압축, 트위스트 변형실험을 반복하였으며, 저항 값이 측정이 가능한 반복횟수까지 진행하였다. 측정된 저항 값은 bending을 실시하기 전의 저항 값으로 나누어 결과 값으로 나누어 상대적 값으로 도출하고자 하였다.

또한, 인장, 압축실험의 경우 곡률반경을 3 mm로 하여 90 rpm의 속도로 진행했으며 실험실의 온도는 26 ℃, 상대 습도는 40 %로 일정하도록 유지하였다. 또한, bending 실험 때 100회를 주기로 전기 전도도 측정을 하였으며, probe의 저항 측정 거리는 10 mm로 일정하게 유지하도록 하였다.

3. 실험 결과

3.1 Bending에 따른 소자의 저항 특성 변화

본 연구에서는 앞서 언급한 바와 같이 전도성을 유지하기 위하여 CNT 박막을 사용하였다. 이에 사용된 전도성 CNT 박막의 외부 변형에 대한 내구성에 따라 소자의 전기적 전도성이 크게 달라진다고 볼 수 있다. 우선, 본 소자에 대해서 bending에 따른 내구성을 평가하기 위하여 소자를 \cap 형태로 bending하여 인장 실험을 100회 단위로 10번 실행 하였다. 외부 힘을 가하지 않았을 때 시편의 저항은 거리가 10 mm일 때 약 65 Ω 으로 측정되었다. 반복 실험 후 나타난 저항의 변화 값을 상대적인 수치를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 두 번의 실험값에서 비슷한 양상을 보이며, 사이클이 증가함에 따라 저항이 증가하고, 400회 일 때 초기 값에 비해 저항이 평균 5배 정도 증가한 것을 알 수 있었다. 또한, 500회 이상의 bending cycle에서는 CNT 박막의 균열 현상으로 인하여 저항이 측정되지 않는 것으로 나타났다. Bending 실험을 반복함에 따라 육안으로 CNT에 균열이 나타났음에도 불구하고 전기 전도성이 바로 없어지는 것이 아니라 저항이 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 균열이 점차적으로 증가한다는 것으로 추측할 수 있다.

압축 실험 역시 인장 실험과 마찬가지로 실험을 진행하고 매 100회 저항을 측정하였으며, 결과는 Fig. 3(b) 그래프에 나타내었다. 두 번의 반복 실험 중 한 번은 변형 반복 200회 만에 전기 전도성이 측정되지 않았다. 나머지 한 번의 실험 역시 100회에서 300회 사이에서 급격하게 전기 저항이 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 인장 실험과 비교했을 때 압축 실험이 CNT 박막에 보다 치명적인 손상을 주었다는 것을 알 수 있다.

트위스트 실험의 경우, 시편의 끝을 편평하게 잡고 약 120° 반대 방향으로 휘도록 하여 이에

나타나는 저항 특성을 관찰하였다. Fig. 3(c)에 나타내었듯이, 150회까지는 비교적 큰 저항 변화를 관찰 할 수 없었으나, 두 실험 모두 200회 부근에서 급격한 저항 값의 변화를 확인할 수 있었다.

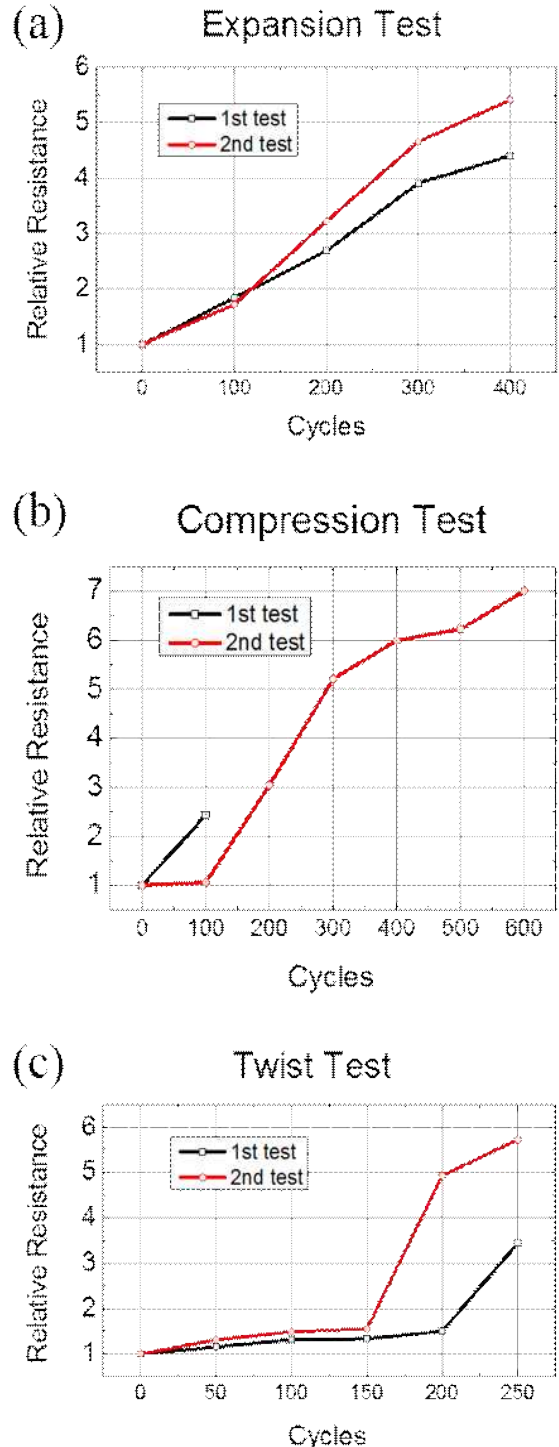


Fig. 3 Relative resistance with respect to bending cycles after (a) expansion test (b) compression test and (c) twist test

3.2 Bending 실험에 따른 CNT 박막 균열 현상

앞서 나타난 소자의 외부 변형에 따른 전기 전도도 거동 메커니즘을 규명하기 위하여, 반복 변형 후 CNT 박막에 형성된 균열 현상을 관찰하였다. 인장 bending (\cap 형태의 bending) 실험 후 CNT 박막에 형성된 균열 형태를 3D laser microscope으로 관찰하였으며, 이를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 사진에서 볼 수 있듯이 폴리머나 CNT 박막 자체가 파열이 심하게 나타나지는 않았으나, CNT 박막이 폴리머로부터 박리현상이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 즉, CNT층 자체에 균열이 나타나지는 않은 것으로 보아 2회의 실험에서 걸쳐 저항이 비교적 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 소자의 경우 사이클이 500회가 넘어가면서 반복 인장 응력에 의한 피로파괴에 의해 전기 전도성이 사라지게 된 것으로 추측된다.

압축 bending (\cup 형태의 bending) 실험의 경우, 인장 실험에 비하여 보다 급격하게 저항이 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 Fig. 4(b)에서 볼 수 있듯이 CNT 박막의 균열양상이 다르게 나타났기 때문으로 해석될 수 있다. 즉, 압축 실험의 경우 CNT 박막을 받치고 있는 폴리머의 균열이 나타나고, 이러한 압축 힘에 의한 폴리머의 파괴가 CNT 박막의 균열을 촉진한 것으로 보인다. 이에 저항이 급격하게 증가하여 압축 변형 반복 횟수 200회 만에 전도성이 소실되었음을 알 수 있었다. 두 번째 압축 실험의 경우에는 Fig. 4(b)에 나타내었듯이, 압축 응력으로 인하여 CNT 박막에 작은 균열이 형성되었음을 알 수 있었다. 이에 따라 전기 저항이 급격하게 증가하지만 전도성은 유지 되는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 100회에서 300회 사이에 폴리머의 파열은 CNT층을 더 이상 받쳐주지 못함으로써 결국은 CNT층의 파열을 일으켜 저항이 급격하게 변한 것으로 유추할 수 있다.

트위스트 변형 실험은 압축, 인장 실험과는 달리 비교적 빨리 파괴되었다. 150회 부근까지는 비교적 안정된 저항 거동을 보이는데 이는 균열 양상을 보면 알 수 있다. Fig. 4(c)의 균열은 CNT 박막이 폴리머로부터 완전히 박리된 것을 보여주고 있다. 즉, 이러한 박리현상이 나타나기 전까지는 비교적 안정적인 저항 거동을 보이다가, 반복된 트위스트 변형으로 인하여 CNT 박막이 서서히 폴리머로부터 박리되어 저항

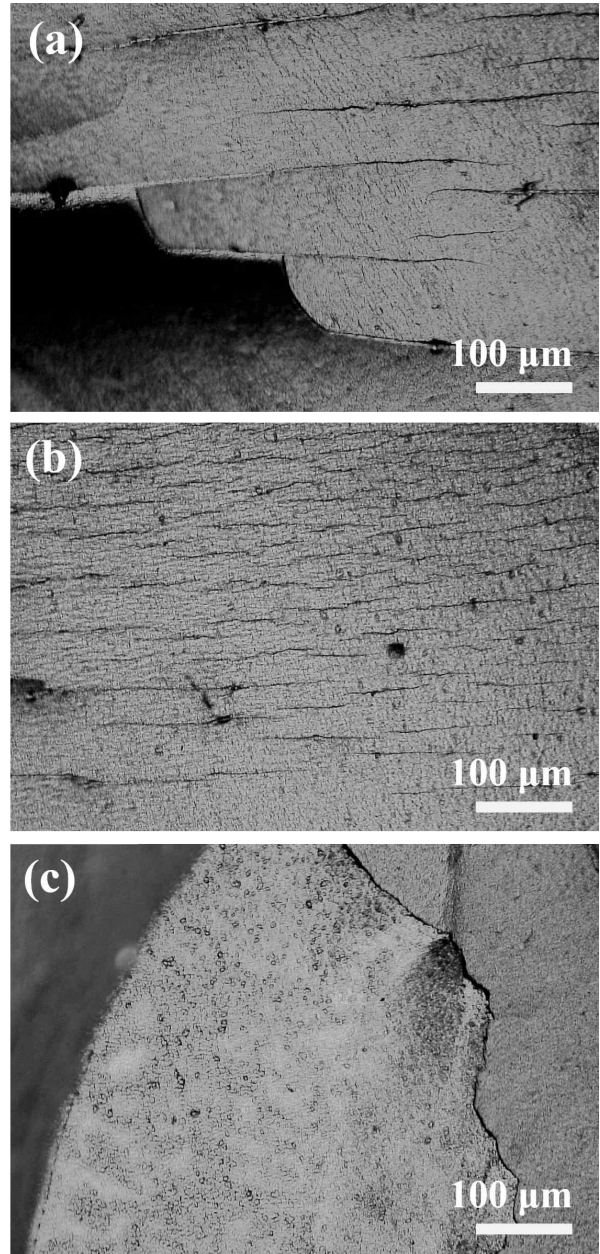


Fig. 4 Confocal laser microscopy images of CNT thin film after (a) expansion test (b) compression test and (c) twist test

값에 큰 변화가 없었던 것으로 추측할 수 있다. 200회에서 300회 사이에서 CNT 박막이 비교적 큰 조각으로 박리 되면서 전기 전도성이 완전히 소실된 것으로 추측할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 CNT 박막을 활용하여 전도성을 가지는 형상 기억 폴리머 소자를 제작하고, 다양한 형태의 bending 특성에 대한 소자의 내구성 평가를 수행하였다. 또한, 구동

메커니즘을 규명하고자 bending 후 나타나는 균열 양상을 3D laser microscope으로 관찰하였다.

서로 다른 변형 형태에 따른 내구성 평가 실험을 반복하면서 도출할 수 있었던 것은 폴리머와 CNT의 복층 구조에서 나타난 박리현상으로 인하여 압축 응력에 의하여 비교적 빠른 파손이 일어났다는 점이었다. 이는 전도성 박막의 박리 현상이 소자 내구성에 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 즉, 본 연구에서 수행된 비교적 간단한 구조의 소자임에도 불구하고 폴리머와 상층 CNT 박막의 계면 응착력이 매우 중요하다는 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 계면에 대한 연구는 필수적이며 이러한 결과는 형상기억소자로서의 발전에 크게 기여 할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

이 논문은 2015년도 정부 (미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2010-0018289).

REFERENCES

- [1] H. Tobushi, S. Hayashi, E. Pieczyska, K. Date, and Y. Nishimura, 2011, "Three-way actuation of shape memory composite", Archives of Mechanics, Vol.63, No.5-6, pp.443
- [2] H. Tobushi, S. Hayashi, A. Ikai and H. Hara, 1996, "Thermomechanical Properties of Shape Memory Polymers of Polyurethane Series and their Applications", 3rd ICIM/ECSSM, Vol.2779, pp.419-422
- [3] H. Tobushi, H. Hara, E. Yamada, S. hayashi, 1996, "Thermomechanical properties in a thin film of shape memory polymer of polyurethane series", SPIE, Vol.2716, pp.42-57
- [4] L. Hines, V. Arabagi, and M. Sitti, 2012, "Shape Memory Polymer-Based Flexure Stiffness Control in a Miniature Flapping-Wing Robot", IEEE Transactions on Robotics, Vol.28, No.4, pp.99
- [5] John A. Hilitz, 2002, "Shape Memory Polymers : Literature Review", DRDC Atlantic, TM2002-127
- [6] H. Kim, S. Jeong, J. Kim, H. Kim, J. Noh and et al, 2012, "Thermomechanical Behaviors of Shape

- Memory Polymers", The Korea Society for Aeronautical&space Science 2012 Fall Conference, Vol.11, pp.1682-1685
- [7] J. Leng, X. Lan, Y. Liu and S. Du, 2011, "Shape-memory Polymer and their Composites: Stimulus Methods and Applications", Progress in Materials Science, Vol.56, No.7, pp.1077-1135
- [8] J. Leng, S. Du, 2010, "Shape-Memory Polymers and Multifunctional Composites", CRC Press, pp.109-132
- [9] I. Paik, N. Goo, K. Yoon and J. Cho, 2004, "Development of Conducting Shape Memory Polymer Actuators", Journal of Institute of Control, Robotics and Systems, Vol.10, No.11, pp.976-980
- [10] E. P. Dupont, R. Luisier and M. A. M. Gijs, 2010, "NOA 63 as a UV-curable material for fabrication of microfluidic channels with native hydrophilicity", Microelectronic Engineering, Vol.87, pp.1253