

Fabrication of flexible sponge electrodes using Ag nanowires

Kyoung Ryeol Park, Sehoon Yoo*, Jeong Ho Ryu**† and Sungwook Mhin***†

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 21999, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

***Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

(Received July 31, 2020)

(Revised August 20, 2020)

(Accepted August 21, 2020)

Abstract Recently, various methods for preparing a flexible electrode for implementing a wearable sensor have been introduced. Wearable sensors show similar tendency to use various polymer substrates, which provides elasticity suitable to the motion of human body. In this paper, a highly elastic silver nanowire based electrode was prepared on a sponge-based stretchable substrate, and electrical properties were evaluated. Silver nanowires were grown using a wet chemical synthesis, impregnated into a plasma-treated sponge, and then heat treated at a low temperature. In particular, the plasma surface treatment of the sponge enables uniform coating of silver nanowires. The flexible sponge electrode showed reliable electrical resistance changes over 160 repeated tensile-compression cycles.

Key words Ag nanowire, Sponge, Flexible substrate, Electrodes, Plasma treatment

은나노와이어 함침 유연 스펀지 전극 제조

박경렬, 유세훈*, 류정호**†, 민성욱***†

한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

*한국생산기술연구원 부품기능연구부, 인천, 21999

**한국교통대학교 화공신소재고분자공학부, 충주, 27469

***경기대학교 신소재공학과, 수원, 16227

(2020년 7월 31일 접수)

(2020년 8월 20일 심사완료)

(2020년 8월 21일 게재확정)

요약 최근 웨어러블 센서를 구현하기 위한 유연전극을 제조하기 위한 다양한 방법들이 논의되고 있다. 현재 개발되고 있는 웨어러블 센서기는 피부의 신축성에 따라 잘 늘어나야 하고, 신축성을 부여하기 위해, 다양한 고분자 기판이 사용되어지고 있다. 따라서, 본 논문에서는 스펀지 기반 신축성 기판에 고탄성의 은나노와이어 전극을 형성하고 신축의 정도에 따른 전기적 특성 평가를 진행하였다. 제조 방법은 습식합성법을 이용하여 은나노와이어를 성장시켰고 플라즈마 표면처리된 폴리우레탄 기반의 스펀지에 함침시킨 후 저온에서 열처리를 하였다. 특히, 스펀지의 플라즈마 표면처리는 은나노와이어의 균일한 코팅을 가능케 하였다. 유연 스펀지 전극은 160회 이상의 반복 인장-수축 사이클에서 신뢰성있는 전기 저항 변화를 보여주었다.

1. 서론

최근에 각광받고 있는 웨어러블 센서는 사용자의 건강 신호와 환경정보(온도, 습도 등)를 사용자 또는 서비스 제공자에게 전달, 피드백을 이뤄지게 하는 장치로서 현

재산업화된 웨어러블 기기는 시계 형태의 휘지 않는 형태이지만, 향후 피부에 바로 붙여 사용하는 형태로 전환 될 것으로 보인다. 이러한 웨어러블 기기의 시장규모는 2018년 126억 달러에 이르고 있으며, 2014년부터 4년 동안 44.1%의 연평균 성장률(CAGR)을 보여주고 있다 [1-4]. 특히, 애플, 구글, 삼성전자 등의 IT기업을 중심으로 성숙기에 접어든 스마트폰 시장을 대체할 신성장 동력으로 웨어러블 기기 시장에 주목하고 있으며 웨어러블

†Corresponding author

E-mail: jhryu@ut.ac.kr, swmhin@kgu.ac.kr

기기의 블루오션 전략으로 헬스케어 기기로의 전환이 대두되고 있으며, 이는 향후 의료 산업과 융합하여 시너지를 낼 것으로 기대되고 있다. 이러한 웨어러블 기기에 대한 잠재적 발전가능성은 지식재산권 현황에서도 잘 알 수 있다. 1994년부터 2013년까지 출원공개(등록)된 한국, 미국, 일본, 유럽 공개(등록)특허를 분석 대상으로 하여, 웨어러블 디바이스 기반의 모바일 헬스케어 기술의 주요 응용분야를 분석한 결과, 1994년부터 2013년까지 전구간에서 출원건수와 출원인수가 함께 증가하는 전형적인 성장단계에 있으며, 기술개발 및 관심도가 지속적으로 높아지는 경향임을 확인할 수 있으며 특히, 한국과 미국은 전형적인 성장단계에 있으며, 한국은 4구간(2006년~2009년), 미국은 최근 5구간(2010년~2013년)을 기점으로 출원건수와 출원인수가 급격히 증가하고 있음을 확인할 수 있다[1,5].

웨어러블 센서는 피부에 붙여 사용하기 때문에 기본적으로 신축성이 필요하며, 이를 위한 유연전극 기술이 요구되고 있는 실정이다. 따라서 피부의 신축성에 따라 잘 늘어나야 하기 때문에 신축성을 부여하기 위해, 다양한 고분자 기관을 이용한 유연전극 기술개발이 활발히 진행되고 있다. 특히, 미국, 일본, 중국 등을 중심으로 신축성이 있는 배선에 대한 설계, 소재기술이 개발 중에 있으며 일례로, 배선 디자인 설계를 통해 기존 대비 32% 이상 신축성을 가진 전극 개발 및 플렉서블 기관과 배선 접착력 개선을 위한 나노기반 페이스트의 점도 및 조성 최적화 연구가 진행 중에 있다. 또한, 환경요인(인성, 구부림, 압력 등)에 안정적인 유연전극 기술개발을 통해 센서 감지 민감도의 개선 연구 역시 진행 중에 있다[6-10].

따라서, 본 연구에서는 은나노와이어가 균일하게 코팅된 신축성 스펀지 전극을 개발하고자 한다. 일반적으로 잘 알려진 습식화학합성법을 이용하여 은나노와이어를 제조하였고 플라즈마 표면처리가 된 스펀지에 함침 후 저온 열처리 공정을 통해 폴리우레탄 기반의 스펀지를 구성하는 3차원 네트워크에 코팅하였다. 플라즈마 표면 개질된 스펀지는 은나노와이어의 균일한 코팅을 형성하

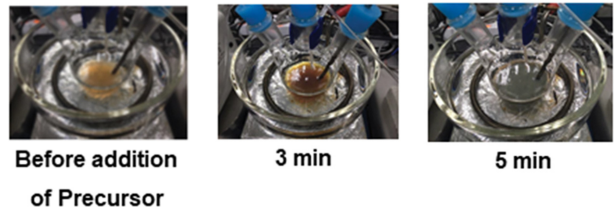
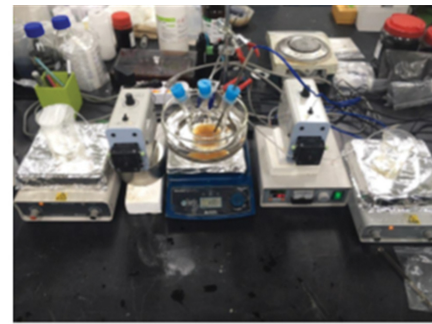


Fig. 1. Experimental setup of wet chemical method for preparation of Ag nanowires, and color change of the solution during processing.

는데 중요한 역할을 한다는 것을 확인하였으며 제조된 유연 스펀지 전극은 인장 및 수축에 따른 전기적 저항 변화가 관찰되었으나 기계적 반복 평가를 통해 신뢰성 있는 전기적 저항 변화를 보여주고 있음을 확인하였다.

2. 실험 방법

습식화학합성법을 이용하여 은나노와이어를 제조하였다. 에틸렌 글리콜(EG)과 1폴리비닐피롤리돈(PVP) 용액을 160°C를 유지시킨 상태에서 100, 200 rpm에서 교반시키면서 시린지 펌프를 이용하여 $AgNO_3$ 와 EG가 혼합된 용액을 정해진 속도로 $AgNO_3$ 가 모두 환원될 때까지 투입했다. 교반 속도를 유지하면서, $PtCl_2$ 을 첨가하였고 이 때, 반응시간별로 소량 샘플링하여 광학현미경을 이용하여 나노와이어의 성장을 관찰했다. 또한, 전공정에서 PVP와 Ag의 비율을 4:1로 고정했다. 일반적으로 반응과정 동안 $AgNO_3$ 용액의 지속적인 첨가로, 균일한 핵생

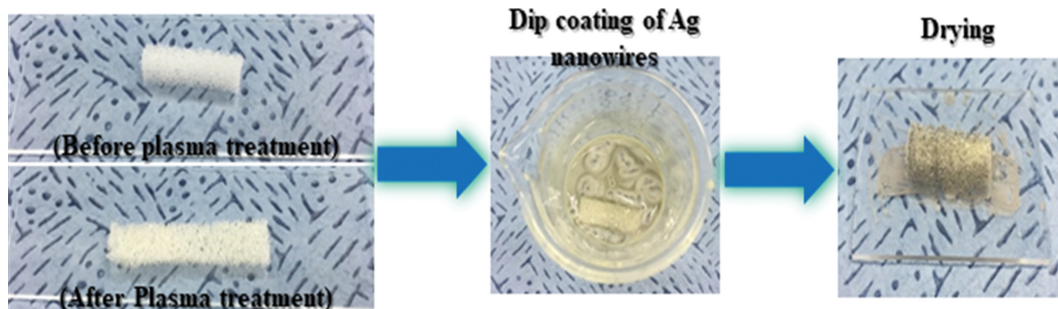


Fig. 2. Fabrication of flexible sponge with Ag nanowires.

성을 통해 Ag 나노 입자가 우선적으로 형성된다. Ag 나노 입자의 표면에 PVP의 화학적 흡착이 입자 특정면의 성장을 도모하여 나노와이어를 성장시킨다. 일련의 화학반응 종료 후 반응기 내 용액 표면에 존재하는 물질을 피펫을 이용하여 제거하고 20% 아세톤을 첨가 후 원심분리를 하여 침전물을 수거했다. 일반적으로 노란색을 띠는 침전물은 은나노입자이기 때문에 침전물의 색상이 무색이 될 때까지 여러번의 원심분리를 수행하였다. 침전물은 건조 후 주사전자현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

Figure 2에서 보는 바와 같이 수거된 용액에 플라즈마 처리된 폴리우레탄 기반의 스펀지를 담그었다. 스펀지의 플라즈마 공정은 O₂ 플라즈마 발생기를 이용하여 수행하였다. 용액에 함침되어있던 스펀지를 꺼내 오븐을 이용하여 80°C에서 10분간 저온 열처리를 수행하였다. 열처리가 끝난 스펀지의 미세구조는 광학현미경을 통해 확인하였고 자체적으로 제작한 인장실험기를 이용하여 100% 인장 조건으로 160회 반복 인장 평가를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 은나노와이어의 미세구조가 Fig. 3에 나타나있다. 나노와이어의 길이는 5~10 μm였으며, 직경은 100 nm 내외였다. EDS mapping 결과 합성된 나노와이어는 Ag로 구성됨(보라색으로 표시)을 알 수 있었다. 이를 통해 본 논문에서 제시하고 있는 실험방법을 통해 은나노와이어가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

준비된 은나노와이어 용액에 스펀지를 넣은 후 꺼내어 오븐에서 건조 후 외관을 살펴본 결과 Fig. 4에서와 같이 불균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 이는 폴리우레탄 기반의 스펀지가 가지는 표면의 소수성으로 인해 은나노와이어의 젖음성이 떨어져 이와 같은 결과가 도출된 것으로 생각해볼 수 있다. 또한, 은나노와이어 용액의 높은 점도로 인해 전반적 코팅은 가능하나 tensile

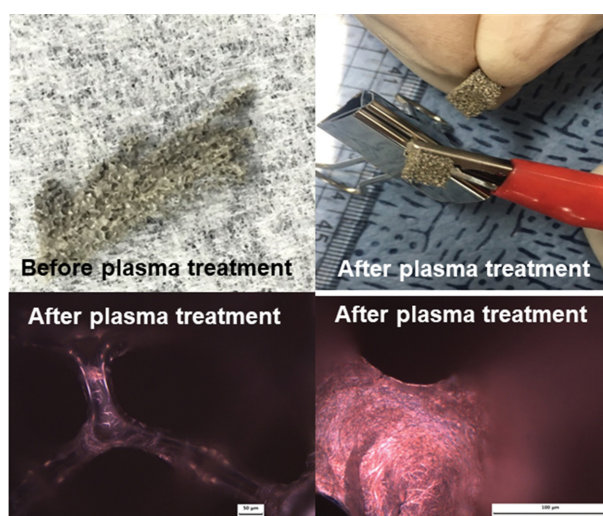


Fig. 4. Coating of Ag nanowires on sponge before and after plasma treatment.

stress 인가시 코팅층이 찢어지는 현상을 관찰했다. 이는 스펀지의 기공을 구성하는 외벽 네트워크를 코팅하는 것이 아닌 점도로 인해 기공을 막으면서 발생하기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 스펀지에 플라즈마 처리를 수행하였다. 이는 산소 플라즈마 처리를 통해 스펀지 표면의 화학적 결합구조를 변화시켜 친수성으로 만들 수 있기 때문이다. 플라즈마 처리한 스펀지에는 외관상으로 은나노와이어가 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 광학현미경을 통한 미세구조 관찰을 통해서도 은나노와이어가 서로 네트워크를 이루며 코팅되어있음을 알 수 있었다. 또한, 플라즈마 표면처리 전과 비교했을 때 기공을 둘러싼 프레임에만 은나노와이어가 코팅되어 있고 기공의 막힘 현상은 관찰되지 않았다. 이를 통해 유연 스펀지 전극에 인장 및 수축을 가하였을 때 스펀지의 신축성과 더불어, 은나노와이어의 3차원적 네트워크 구조를 통해 기계적 파괴를 방지할 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

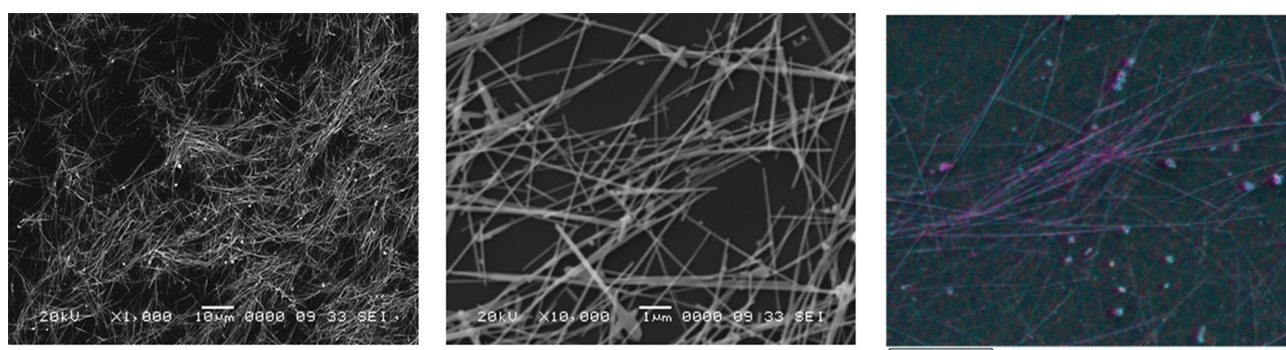


Fig. 3. Microstructure and EDS mapping of the Ag nanowire.

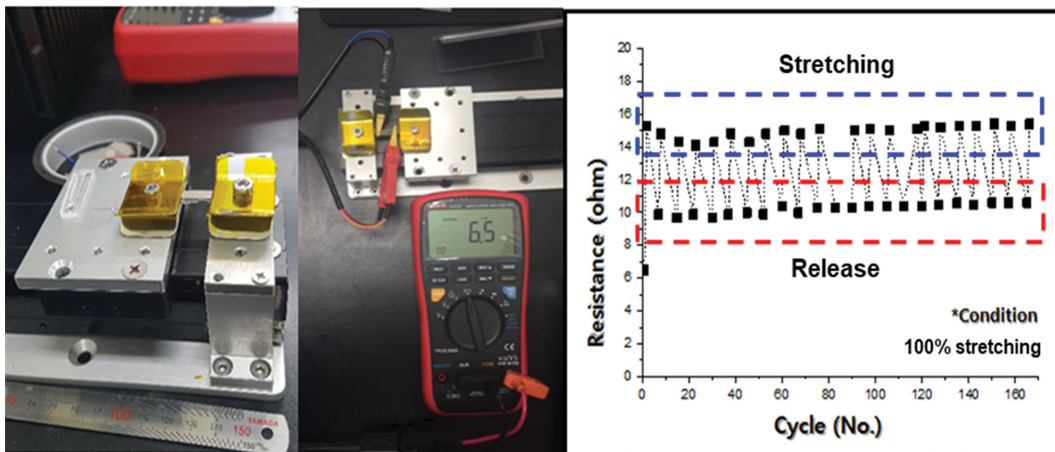


Fig. 5. In-house stretching machine and resistance change of the sponge electrodes under stretching-release cycle.

웨어러블 센서를 위한 유연전극 개발에 있어 중요한 요인 중의 하나는 인장과 수축시에 발생하는 전기저항의 변화이다. 인장과 수축시에 발생하는 전기저항이 일정하지 않을 경우 전극에 결합하는 소자들의 성능 신뢰성이 떨어질 수밖에 없다. Figure 5와 같이 인장을 100% 환경에서 인장-수축 사이클에 따른 유연 스펀지 전극의 전기저항 변화를 측정하였다.

제조된 유연 스펀지 전극은 외부의 힘 인가가 없을 경우 평균적으로 10 ohm의 낮은 전기저항을 보여주고 있다. 100% 인장 적용시 전극의 저항값은 초기저항 대비 60%가 상승한 16 ohm을 보여주고 있으며, 외부 힘 제거시 다시 초기저항값인 10 ohm으로 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 측정 도중 어떠한 스펀지 전극의 느린 점탄성 현상은 관찰되지 않았기 때문에 외부힘에 대해 빠른 전기저항변화 역시 관찰할 수 있었다. 또한, 160회 이상의 반복 인장 사이클 측정 동안 스펀지 전극의 저항 변화는 매우 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 고분자 계열의 기관 위의 전극은 반복적인 인장으로 인해 1) 유연 기관의 점탄성, 2) 전도성 물질의 박리 또는 파괴 현상이 나타나 전기저항이 올라가는 것이 일반적인 반면, 본고에서 제시하고 있는 유연 스펀지 전극은 반복적인 인장 환경에서도 매우 일정한 전기저항을 보여줌으로서 기계적 물성뿐만 아니라, 전기적 물성 역시 뛰어나다는 것을 나타내고 있다. 제조된 유연 스펀지 전극은 또한 가공이 상대적으로 용이하기 때문에 복잡한 구조의 웨어러블 기기의 전극으로서의 응용도 기대해 볼 수 있다. 본고에서 직접적으로 논하고 있지는 않지만 스펀지의 골격에 전도성 소재(은나노와이어)가 균일하게 코팅됨으로서 웨어러블 기기 제작에 있어 다양한 소자들 손쉽게 접합할 수 있을 것으로 기대되기 때문에 향후 고분자 기관을 열화시키지 않는 저온접합 분야와 연계되어 많은 연구가 진행될 것으로 기대된다.

4. 결 론

폴리우레탄 계열의 스펀지 위에 은나노와이어의 균일한 코팅을 통해 유연 스펀지 전극 제조에 성공하였으며, 특히 은나노와이어의 균일한 코팅을 위해 스펀지에 적용한 O_2 플라즈마 처리가 매우 효과적이라는 것을 실험적으로 증명했다. 이를 통해 스펀지를 구성하는 기공의 막힘 현상을 방지하여 인장시에 발생할 수 있는 기계적 열화 현상을 개선하였다. 전도성 소재로 사용된 은나노와이어는 평균 10 μm 이상의 길이를 가지는 것으로 관찰되었고 나노와이어간 엉김 현상이 스펀지 골격에서 관찰되었다. 이러한 엉김 현상으로 인해 100% 인장시에도 3차원적인 percolation이 형성되어 매우 안정적인 전기저항 변화를 보여주었다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구교류지원사업(양자)임(No. NRF-2018K2A9A1A06073905).

References

- [1] S. Huang, Y. Liu, Y. Zhao, Z. Ren and C.F. Guo, "Flexible electronics: stretchable electrodes and their future", *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1805924.
- [2] J. Lee, B.L. Zambrano, J. Woo, K. Yoon and T. Lee, "Recent advances in 1D stretchable electrodes and devices for textile and wearable electronics: Materials, fabrications, and applications", *Adv. Mater.* 32 (2020) 1902532.
- [3] S. Hong, S. Lee and D.H. Kim, "Materials and design

- strategies of stretchable electrodes for electronic skin and its applications”, *Proceedings of the IEEE* 107 (2019) 2185.
- [4] Z. Chen, J. Xi, W. Huang and M.F. Yuen, “Stretchable conductive elastomer for wireless wearable communication applications”, *Sci. Rep.* 7 (2017) 10958.
- [5] D.R. Seshadri, R.T. Li, J.E. Voos, J.R. Rowbottom, C.M. Alfes, C.A. Zorman and C.K. Drummond, “Wearable sensors for monitoring the physiological and biochemical profile of the athlete”, *npj Digital Medicine* 2 (2019) 72.
- [6] D.F. Fernandes, C.M. Ajidib and M. Tavakoli, “Digitally printed stretchable electronics: a review”, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 14035.
- [7] A. Zhou, R. Sim, Y. Luo and X. Gao, “High-performance stretchable electrodes prepared from elastomeric current collectors and binders”, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 21550.
- [8] I. Jeerapan and S. Poorahong, “Review—flexible and stretchable electrochemical sensing systems: Materials, energy sources, and integrations”, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 037573.
- [9] J.E. Lim, S. Yoon, B.U. Hwang, N.E. Lee and H.K. Kim, “Self-connected Ag nanoporous sponge embedded in sputtered polytetrafluoroethylene for highly stretchable and semi-transparent electrode”, *Adv. Mater. Interfaces* (2019) 1801936.
- [10] H. Wu, Y. Li, L. Zhao, S. Wang, Y. Tian, Y. Si, J. Yu and B. Ding, “Stretchable and superelastic fibrous sponges tailored by “Stiff-Soft” bicomponent electrospun fibers for warmth retention”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 27562.