



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

웨어러블 기기에 적용 가능한 그래핀
기반의 유연한 변형률 센서 연구

**Graphene based flexible strain sensor
for wearable device**

2019년 2월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

권 오 준

웨어러블 기기에 적용 가능한 그래핀
기반의 유연한 변형률 센서 연구

**Graphene based flexible strain sensor
for wearable device**

지도교수 이 정 훈

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2018년 11월

서울대학교 대학원
기계항공공학부
권 오 준

권오준의 공학석사 학위논문을 인준함
2018년 11월

위 원 장 _____ 최만수 (인)

부위원장 _____ 이정훈 (인)

위 원 _____ 전누리 (인)

국문초록

최근 로봇틱스와 웨어러블 기기, 헬스케어 관련 분야에서의 높은 활용 가능성으로 인해 변형률 센서 연구가 활발히 이루어지고 있다. 나노와이어, 나노 입자, 탄소나노튜브 및 그래핀을 비롯한 다양한 소재로 유연하고 민감한 변형률 센서에 대한 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 그래핀은 높은 전도성, 유연성 및 기계적 강도로 인해 많은 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 그래핀 기반 유연한 변형률 센서의 친환경적 공정 및 패터닝 방법에 대해 다룬다. 그리고 제작된 센서를 이용하여 물체와의 거리를 인식하고 물체의 표면 형상을 재구성하는 실험을 수행하였다.

주요어 : 그래핀, 변형률 센서, 유연한 센서, 공정, 표면 형상 재구성
학 번 : 2015-20696

목 차

국문초록	i
목차	ii
그림 목차	iii
제 1 장 서론	1
제 1 절 연구배경	1
제 2 절 작동 원리	5
제 2 장 Graphene coating	7
제 1 절 Stencil method	7
제 2 절 Layer by Layer coating method	12
제 1 절 Inkjet printing method	14
제 3 장 Reduction process	19
제 1 절 Flash reduction	19
제 2 절 Chemical reduction	20
제 4 장 Discussion	21
제 1 절 Fabrication protocol	21
제 2 절 Result	23
제 5 장 Conclusion	26
참고문헌	27
Abstract	29

그림 목 차

[그림 1] 손가락의 움직임을 측정할 수 있는 유연한 변형률 센서 연구	2
[그림 2] 다양한 graphene 용매들의 특성	4
[그림 3] graphene flake가 코팅된 모습의 SEM 이미지	6
[그림 4] strain에 따른 graphene flake의 접촉 면적 변화	6
[그림 5] Stencil method 공정의 도식과 제작된 샘플의 모습	8
[그림 6] 디지털 크래프트 커터에 이용한 변형률 센서 패턴	8
[그림 7] PDMS 표면의 플라즈마 처리에 사용한 플라즈마 챔버	10
[그림 8] 플라즈마 처리 전, 후의 PDMS 표면 구성	10
[그림 9] 플라즈마 처리 후 APTES 코팅	11
[그림 10] LBL 코팅	13
[그림 11] DLS 측정 결과	15
[그림 12] Sonication 시간에 따른 graphene flake의 SEM 이미지 ·	15
[그림 13] HP psc 750으로 graphene oxide를 inkjet printing한 사진	16
[그림 14] Super Inkjet Printer로 인쇄한 샘플의 SEM 사진	17
[그림 15] GO와 rGO의 Raman spectroscopy 결과	19
[그림 16] Ascorbic acid의 분자구조	20
[그림 17] 제작된 샘플 사진	24
[그림 18] 거리 측정 실험 결과	24
[그림 19] 물체 재구성 실험결과	25

제 1 장 서론

제 1 절 연구 배경

최근 로봇틱스와 웨어러블 기기, 헬스케어 관련 필드에서의 높은 활용 가능성으로 인해 변형률 센서 연구가 활발히 이루어지고 있다.[1, 2] 맞춤형 건강 모니터링, 사람의 움직임 감지, 소프트 로봇 등의 분야에서는 기존의 변형률 센서와 달리 높은 유연성을 가지고 가벼우면서도 민감한 고성능 변형률 센서가 요구되고 있다. 많은 연구진들은 이러한 유연하면서도 민감한 변형률 센서를 제작하기 위해 나노 와이어, 나노 파티클, Carbon Nanotube(CNT), 그래핀 등 다양한 재료를 연구하고 있다. 그 중에서 그래핀은 높은 전도성과 유연성, 기계적 강도로 인해 많은 주목을 받고 있다[3]. 하지만 그래핀을 증착하거나 패터닝하는 과정에 있어서 위험한 화학물질을 사용해야하는 경우가 많고 제작 비용 측면에서도 그래핀 변형률 센서의 상용화에 큰 제약이 되었다. 본 연구에 앞선 사전 연구에서 그래핀을 안전하게 다루기 위해 그래핀을 산화시켜 물에 희석한 Graphene Oxide solution(GO solution)을 사용하여 제작한 그래핀 센서를 연구하던 중 그래핀 flake가 층층이 쌓인 구조에서 변형률이 발생할 때 flake 간의 접촉면적이 달라짐에 따라 저항이 달라지는 현상을 발견하였다. 본 연구에서는 인체에 무해한 제작 방식과 간편한 패터닝 과정을 연구함으로써 그래핀 기반 변형률 센서의 장점을 극대화하고자 하였다. 또한 제작한 그래핀 기반 변형률 센서를 활용하여 물체와의 거리를 인식하고 신호를 분석하여 물체의 형태를 재구성하는 실험을 진행하였다.

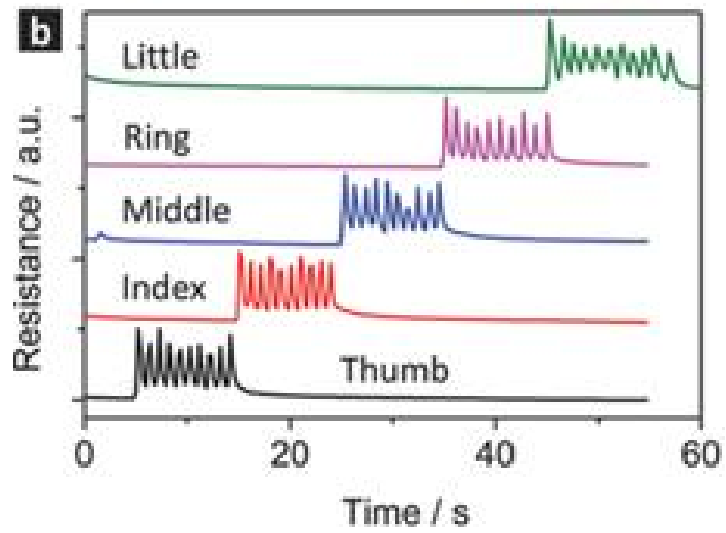


그림 1 손가락의 움직임을 측정할 수 있는 유연한 변형률 센서 연구[4].

한편 graphene은 소수성 물질로 물에 잘 녹지 않는다. 아래의 [그림 2]는 graphene을 녹일 수 있는 다양한 용매들의 특성을 정리한 것이다. 대부분의 용매들이 인체의 피부, 호흡기를 통하여 접촉하면 위험하고 인화성 물질도 있어서 웨어러블 기기에 적용하기 위한 친환경적 물질들과는 거리가 멀다. graphene의 높은 전도성과 유연성, 기계적 강도를 이용하면서도 친환경적인 공법을 적용하기 위해 개발된 것이 graphene을 산화시켜 친수성 물질인 graphene oxide로 만든 후 물에 녹여서 사용하는 방법이다. graphene oxide solution은 Hummers' method를 통해 제작되며 인체에 무해하게 graphene을 다룰 수 있도록 도와준다[5]. 이렇게 제작된 graphene oxide는 전도성을 잃기 때문에 추가적으로 환원 과정을 거쳐야 한다. 이에 대한 내용은 제 3장에서 다루도록 한다.











solvent	surface tension	viscosity	B.P.	etc
water	71.98 mN/m	0.8905 mPa.s	100 °C	
with ethyl cellulose in cyclohexanone and terpineol	30 mN/m	8-15 mPa.s (30 °C)	213-218 °C (Terpineol)	 inkjet printable (sigma - aldrich)
with ethyl cellulose in terpineol	30-35 mN/m	0.75-3 Pa.s (25 °C)	213-218 °C (Terpineol)	 gravure printable (sigma - aldrich)
with ethyl cellulose in terpineol	not indicated	5-50 Pa.s (25 °C)	213-218 °C (Terpineol)	 screen printable (sigma - aldrich)
N-methylpyrrolidone (NMP)	40.8 mN/m (25 °C)	1.65 mPa.s (25 °C)	202 °C	
N,N-dimethylformamide (DMF)	36.42 mN/m (25 °C)	0.802 mPa.s (25 °C)	153 °C	
tetrahydrofuran (THF)	26.68 mN/m (25 °C)	0.48 mPa.s (25 °C)	66 °C	
tetramethylurea (TMU)	30.1 mN/m	1.4 mPa.s (25 °C)	175.2 °C	
formamide	59.1 mN/m	3.302 mPa.s	210.5 °C	
dimethyl sulfoxide (DMSO)	43.54 mN/m (20 °C)	1.99 mPa.s (25 °C)	189 °C	
gamma-butyrolactone (GBL)	35.4 mN/m	1.7 mPa.s (25 °C)	204 °C	

그림 2 다양한 graphene 용매들의 특성.

제 2 절 작동 원리

본 연구에서는 크기 5 μ m, 두께 1nm 이하의 graphene oxide flake를 D.I. water에 녹인 Highly Concentrated Graphene Oxide(UniNanoTech, 5g/ml)을 사용하였다. 본 연구에 앞선 사전 연구에서 graphene oxide solution(GO solution)을 코팅하여 제작한 변형률 센서는 piezoresistive한 성질을 보였으며 종이 기반에서 gauge factor(G.F) 약 60, PDMS 기반에서 약 200~1000 가량의 높은 G.F를 보였다[6]. 그래핀 기반 변형률 센서의 piezoresistive한 성질은 얇은 flake가 코팅 단계에서 substrate 위에 겹겹이 쌓이고, 변형률이 발생할 때 flake간의 접촉 면적이 달라지면서 발행하는 것으로 추정된다. [그림 3]는 graphene oxide를 종이 위에 코팅한 후 SEM으로 관찰한 사진이고 [그림 4]은 graphene flake의 접촉 면적이 달라짐을 표현한 도식이다. graphene이 코팅된 면에 tensile strain이 가해지면 flake간의 접촉 면적이 좁아지면서 저항이 증가하고, compressive strain이 가해지면 flake간의 접촉 면적이 넓어지면서 저항이 감소하는 원리이다. 종이 substrate의 경우 두께가 얇기 때문에 굽힘을 가했을 때 strain에 상대적으로 덜 민감하여 상용 Si 기반의 변형률 센서보다 조금 높은 G.F를 보이지만 측정 범위는 180°로 매우 크다는 장점을 지닌다. 또한 종이 기반으로 제작 시 센서를 접을 수도 있으며 이는 기존 센서에 비해 높은 응용 가능성을 시사한다. PDMS substrate의 경우 두께가 있기 때문에 굽힘을 가했을 때 strain에 매우 민감하여 높은 G.F를 보이며 측정 범위는 40~60°로 측정 회로와 두께를 조절하며 조정이 가능하다.

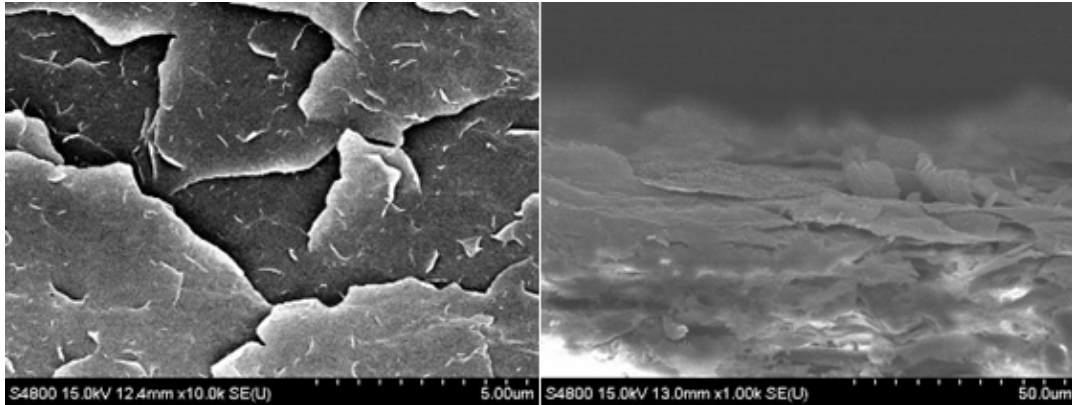


그림 3 graphene flake가 코팅된 모습의 SEM 이미지.

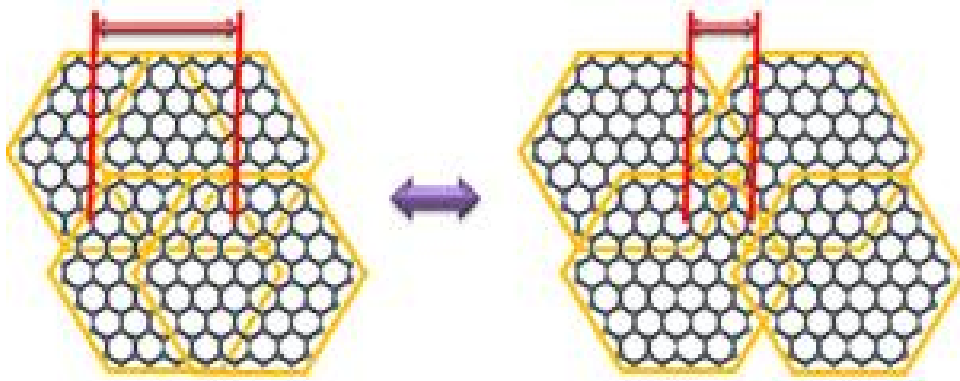


그림 4 strain에 따른 graphene flake의 접촉 면적 변화. (좌) compressive strain. (우) tensile strain.

제 2 장 Graphene coating

제 1 절 Stencil method

스텐실 방법(Stencil method)은 두 장의 A4 종이를 스프레이형 접착제 (75Graphic Arts, 3M)로 접착시킨 후 아래의 종이를 substrate로, 위의 종이를 디지털 크래프트 커터(Silhouette CaMEO2)를 이용해 패터닝하여 마스크로 사용하는 방법이다. 두 장의 종이를 접착시킨 후 디지털 크래프트 커터로 윗면의 종이만을 자를 수 있게 세팅한다. 원하는 패턴을 디자인하고 디지털 크래프트 커터로 패턴을 전사한 후 잘린 부분을 제거하여 종이 마스크를 완성한다. 마스크 위에 GO solution을 드랍 코팅하여 상온에서 완전히 건조시킨 후 마스크를 제거하여 GO 패터닝하였다. 디지털 크래프트 커터를 이용해 디자인을 수정하는 것이 용이하다. 패터닝 디자인은 AutoCAD 2015를 사용하였다. Substrate를 PDMS(Polydimethylsiloxane)를 사용하여 같은 방법을 사용할 수 있다. 패터닝 후 flash reduction 또는 chemical reduction 방법을 사용하여 GO를 rGO(reduced Graphene Oxide)로 환원하여 전도성을 갖게 하였다. 환원 처리 후 silver paste와 구리 테이프를 이용하여 rGO 센서의 전극 부분에 전선을 연결하였다. [그림 5]는 stencil method를 도식으로 나타낸 것과 제작된 샘플의 모습이다. 제작된 샘플의 저항값을 측정해본 결과 평균 30.2kOhm, 표준편차 2.7kOhm으로 약 9%의 오차율을 보였다. 센서의 대량 생산을 위해 필요한 신뢰성을 확보하기 위해서 sample to sample repeatability를 오차율 5% 이내로 목표하고 공정 최적화 연구를 진행하였다.

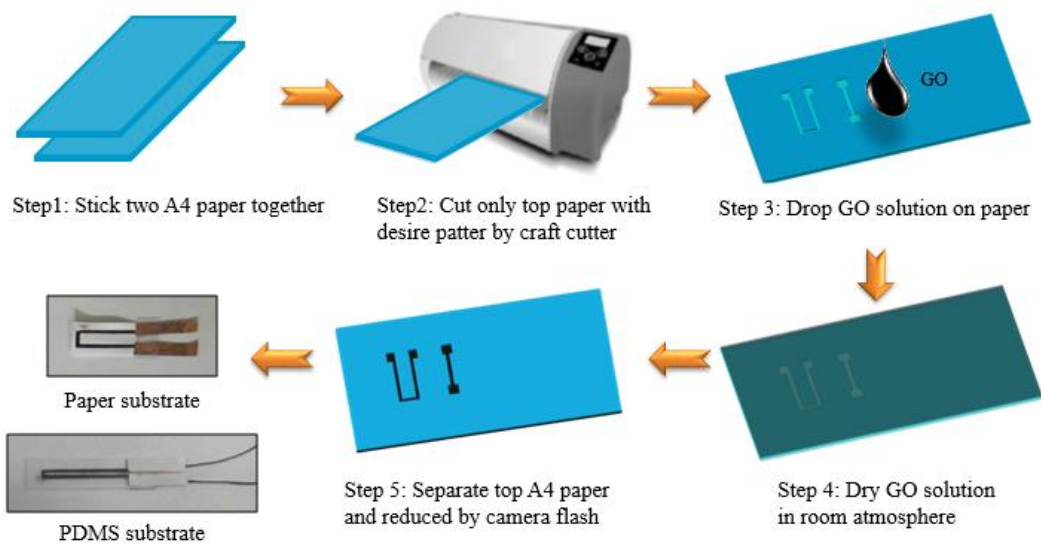


그림 5 Stencil method 공정의 도식과 제작된 샘플의 모습. reproduced from Biswajit Saha(2017)[5].

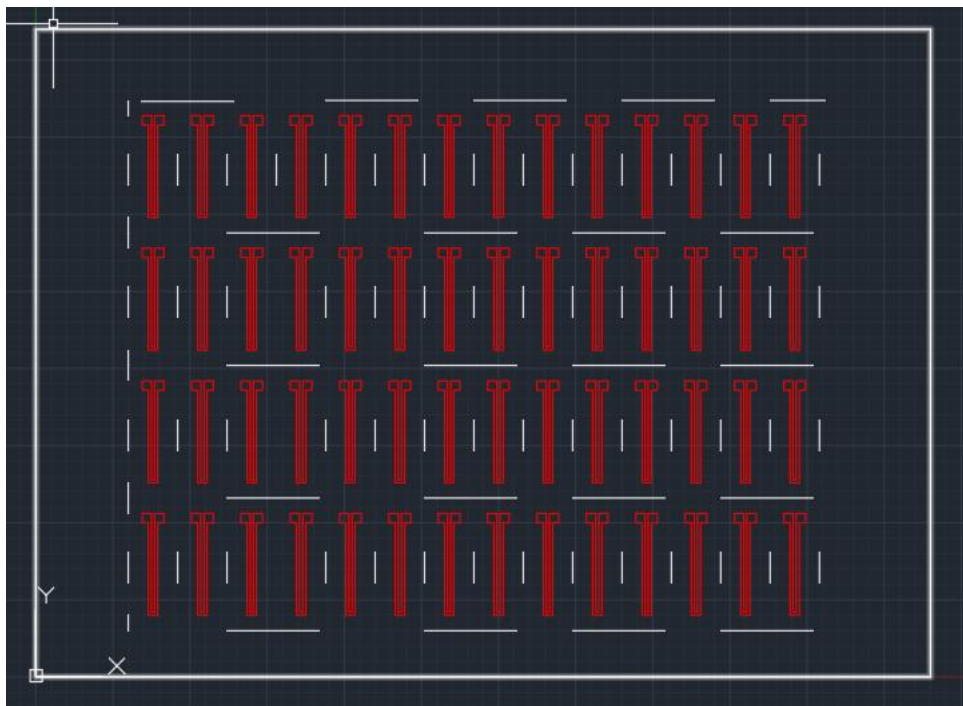


그림 6 디지털 크래프트 커터에 이용한 변형률 센서 패턴.

먼저 센서의 내구성 향상을 위해 substrate를 종이에서 PDMS로 변경하였다. 기존 연구에서 종이 기반 graphene 변형률 센서는 약 700번의 반복 동작에서 저항값이 약 10% 증가하는 결과를 보였다. 종이 기반의 센서는 제작에 용이하다는 장점이 있지만 닳거나 찢어질 가능성이 있고 수분에 취약하여 내구성이 떨어진다. 한편 PDMS는 Si 기반의 유기 폴리머 계열로 유연성, 투명한 광학적 특성, 낮은 반응성, 기체만 투과시키고 액체는 투과시키지 않는 특성들로 인해 의학과 공학 분야 연구에서 많이 사용되는 폴리머이다. 또한 종지와 달리 두께를 조절할 수 있으므로 추후 센서의 옆면에도 graphene을 패터닝하여 여러 방향의 굽힘 반응을 감지할 수 있는 센서를 제작할 수 있는 가능성을 가진다.

PDMS는 표면이 CH_3 -로 이루어져 있어서 소수성 성질을 지닌다. GO solution은 친수성 용액이므로 PDMS 표면에 바로 코팅하기가 힘들다. 따라서 PDMS의 표면을 플라즈마 처리하여 표면을 OH -로 치환하는 공정을 선행하였다. 사용한 장비는 Femtoscience사의 Plasma chamber이고 공정 조건은 60W 파워, 2분, O_2 gas 20sccm을 사용하였다.



그림 7 PDMS 표면의 플라즈마 처리에 사용한 플라즈마 챔버.

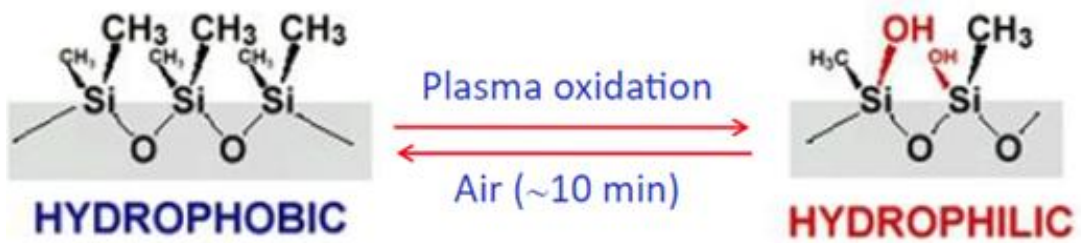


그림 8 플라즈마 처리 전, 후의 PDMS 표면 구성.

PDMS는 표면이 CH₃-로 이루어져 있어서 소수성 성질을 지닌다. GO solution은 친수성 용액이므로 PDMS 표면에 바로 코팅하기가 힘들다. 따라서 PDMS의 표면을 플라즈마 처리하여 표면을 OH-로 치환하는 공정을 선행하였다. 사용한 장비는 Femtoscience사의 Plasma chamber이고 공정 조건은 60W 파워, 2분, O₂ gas 20sccm을 사용하였다.

한편 PDMS는 사슬 구조로 이루어져있는데 완전히 굳은 이후로도 표면의 사슬 구조가 이동하면서 플라즈마 처리 이후 존재하던 표면의 OH-기가 감소하고 점차 친수성을 잃는다[7]. 따라서 PDMS의 친수성 성질을 유지하기 위하여 플라즈마 처리 이후 (3-Aminopropyl) triethoxysilane(APTES)(Sigma-Aldrich, 99%)를 추가적으로 코팅하였다. APTES는 플라즈마 처리된 PDMS 표면의 OH-기와 공유결합하여 APTES monolayer를 이루고 표면은 아민기로 덮인다[8]. OH-기에 비해 상대적으로 긴 APTES의 분자구조는 PDMS 표면 사슬이 시간이 지남에 따라 움직이면서 친수성을 잃는 것을 방지할 수 있다. APTES의 아민기는 추후 graphene oxide의 OH-기와 COOH기와 전기적 인력을 통해 graphene oxide를 PDMS 위에 graphene oxide를 코팅하는 것을 돕는다. APTES는 D.I에 1:9로 희석한 후 70° 오븐에서 2시간 반응하여 충분히 공유결합시킨 후 D.I로 3차례 씻어냈다.

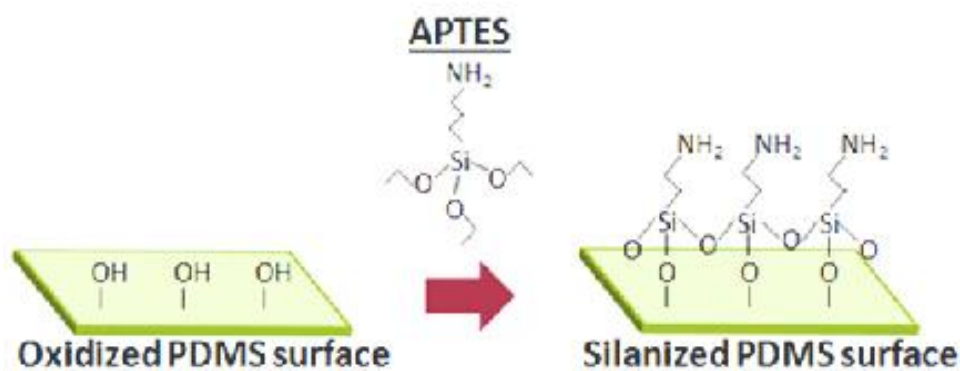


그림 9 플라즈마 처리 후 APTES 코팅[8].

제 2 절 Layer by Layer coating method

Layer by Layer(LBL) 코팅은 negative charge를 가진 graphene oxide layer와 positive charge를 가진 폴리머 - 본문에서는 Polyethyleneimine(PEI)를 사용하였다 - layer를 번갈아 코팅하는 방법이다. 전기적 힘에 의해 GO 층과 PEI층이 단단히 결합하고 있기 때문에 코팅의 안정성이 증가한다는 장점이 있다. 단순히 graphene oxide만 코팅할 경우 두께 방향에 수평한 방향으로 힘이 작용할 때 내구성이 매우 떨어지는데 LBL 코팅은 이를 보완해줄 수 있다. 코팅을 1회(1 cycle) 진행할 때마다 약 두께 50nm의 GO-PEI 층이 만들어졌다. 사용한 GO solution의 graphene flake 너비는 약 5 μ m, 두께는 그래핀 3~5겹으로 약 10nm이다. [그림 10]의 SEM 사진을 보면 graphene flake들이 겹겹이 쌓인 모습을 확인할 수 있으며 단면을 찍은 사진은 graphene이 코팅면에 수평으로 나란히 정렬되어 있음을 확인할 수 있다. graphene 사이사이에 폴리머가 결합되어 있지만 flash reduction 과정에 방해되지 않음을 저항 측정을 통해 확인하였다. [그림 10]의 (a)와 (b)는 각각 reduction 과정 전, 후의 사진이며 reduction 과정 후 샘플의 색이 진한 검정색에서 회색으로 변한 것을 관찰할 수 있다. 코팅 프로토콜은 아래와 같다.

1. PDMS 표면의 플라즈마 처리
2. 1% PEI 용액에 5분간 담가둔 후 D.I.로 30초간 씻는다.
3. 5g/L GO solution에 5분간 담가둔 후 D.I.로 30초간 씻는다.
4. 2~3과정이 1회(1 cycle) 코팅이며 이를 10회 반복한다.

위 방법으로 제작된 샘플의 평균 저항값은 53.46kOhm, 표준편차는 3.3kOhm으로 오차율 6%를 보였다. Stencil method와 비교하여 낮은 오차율을 가지며 이는 LBL 코팅의 높은 repeatability를 보여준다.

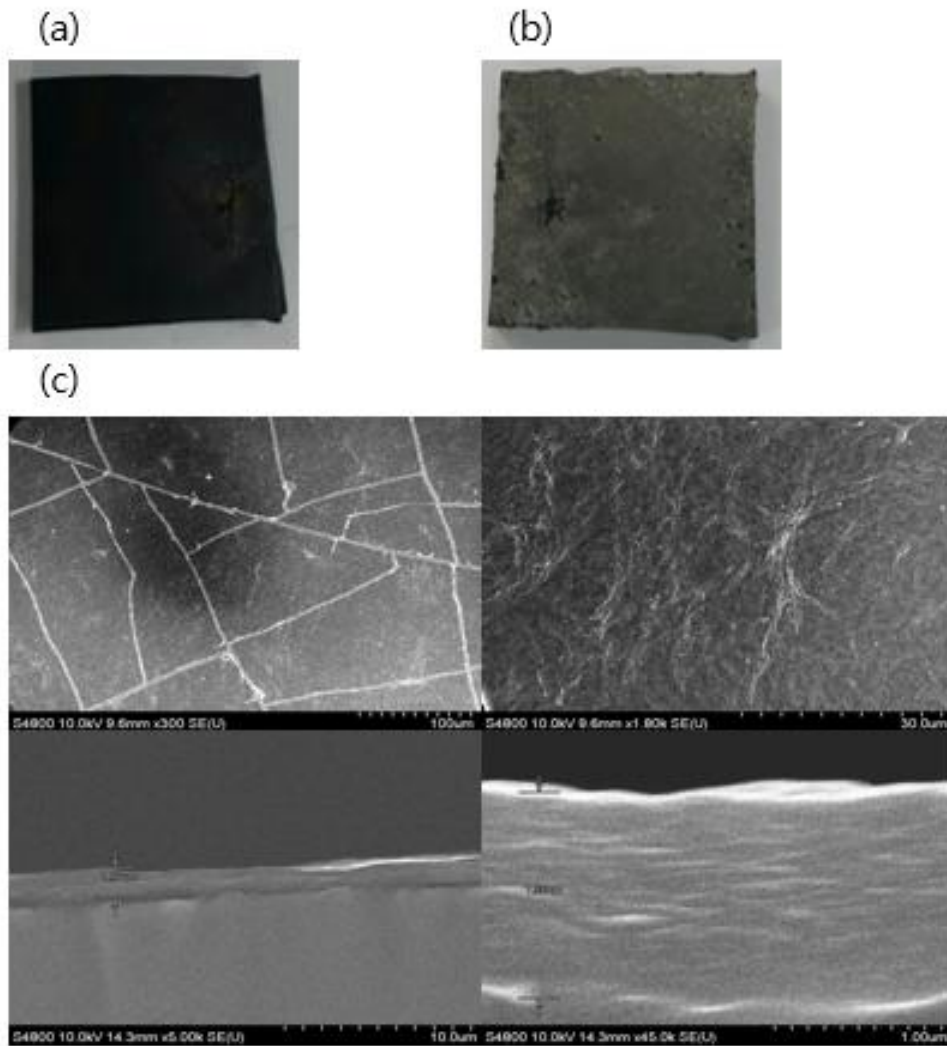


그림 10 LBL 코팅. (a) PDMS 표면에 LBL 방식으로 코팅한 샘플 사진. (b) reduction 과정 후 사진. (c) SEM 사진.

제 3 절 Inkjet printing method

Inkjet printing method는 Inkjet printer에 GO solution을 잉크로 사용하여 직접 인쇄하는 방식이다. 따로 패터닝 과정이 필요가 없다는 제작 과정의 편의성에 주목받아 최근 많은 연구가 진행되었으며 LBL 방식과 혼합하여 화학 센서를 제작한 연구도 보고된 바 있다[9][10]. 본 연구에는 상용 프린터 HP psc 750과 서울대학교 반도체공동연구소의 Super Inkjet Printer를 사용하여 실험하였다.

Inkjet printing에서 가장 중요한 요소는 GO flake의 크기이다. 실험에 사용한 HP psc 750과 Super Inkjet Printer의 노즐 사이즈는 약30um이고 실험에 사용한 GO flake의 크기는 약 2~5um이다. 시간이 지남에 따라 flake 간에 aggregation이 발생하거나 노즐 끝에서 증발이 발생하며 노즐을 막는 현상이 발생한다. 일반적으로 노즐 막힘 현상을 완벽히 방지하기 위해서는 노즐 크기의 20분의 1 이하로 flake의 크기를 줄여야 한다고 알려져있다. [그림 11]은 Dynamic Light Scattering(DLS) 방법을 통해 GO solution에 존재하는 flake의 사이즈를 sonication 처리 유무에 따라 측정한 결과이다. Sonication 과정 전에는 평균 크기 2.7um로 노즐 사이즈 30um와 비교했을 때 노즐 막힘 현상을 완벽히 방지하기 어려운 것을 알 수 있으며, 특히 aggregation이 발생하여 평균 사이즈보다 큰 5.9um flake들이 DLS 측정을 통해 발견되었다. Sonication을 약 30분 진행한 결과 aggregation 현상을 해결할 수 있었고, 평균 flake 크기는 약 1.4um로 노즐 사이즈 30um의 20분의 1 이하였다. Sonication은 30분 이후 1시간, 2시간 추가 처리를 하여도 평균 flake 크기는 1.4um 범위에서 크게 벗어나지 않았으므로 inkjet printing에 사용할 GO solution ink 제작에는 30분의 sonication 처리만 하였다.

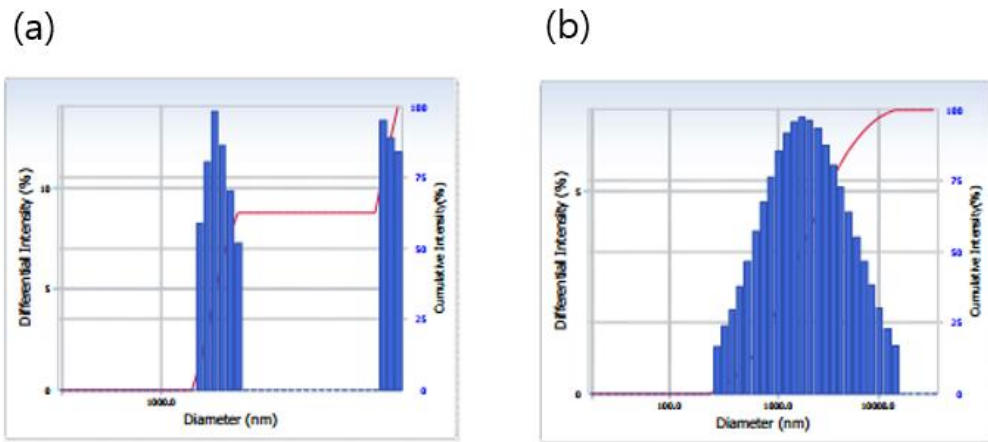


그림 11 DLS 측정 결과. (a) Sonication 전. (b) Sonication 30분 처리

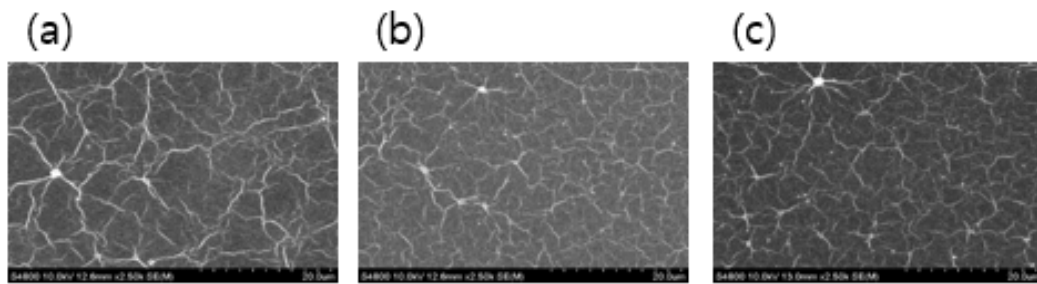


그림 12 Sonication 시간에 따른 graphene flake의 SEM 이미지. (a) Sonication 전. (b) Sonication 30분 처리. (c) Sonication 150분 처리.

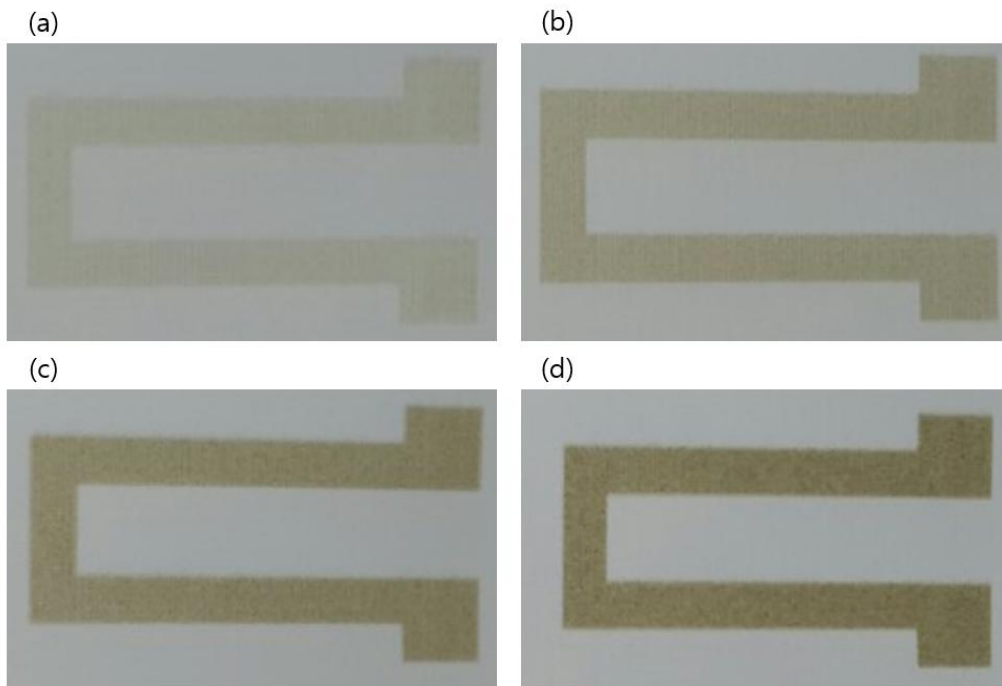


그림 13 HP psc 750으로 graphene oxide를 inkjet printing 한 사진. (a) 1회. (b) 3회. (c) 5회. (d)10회.

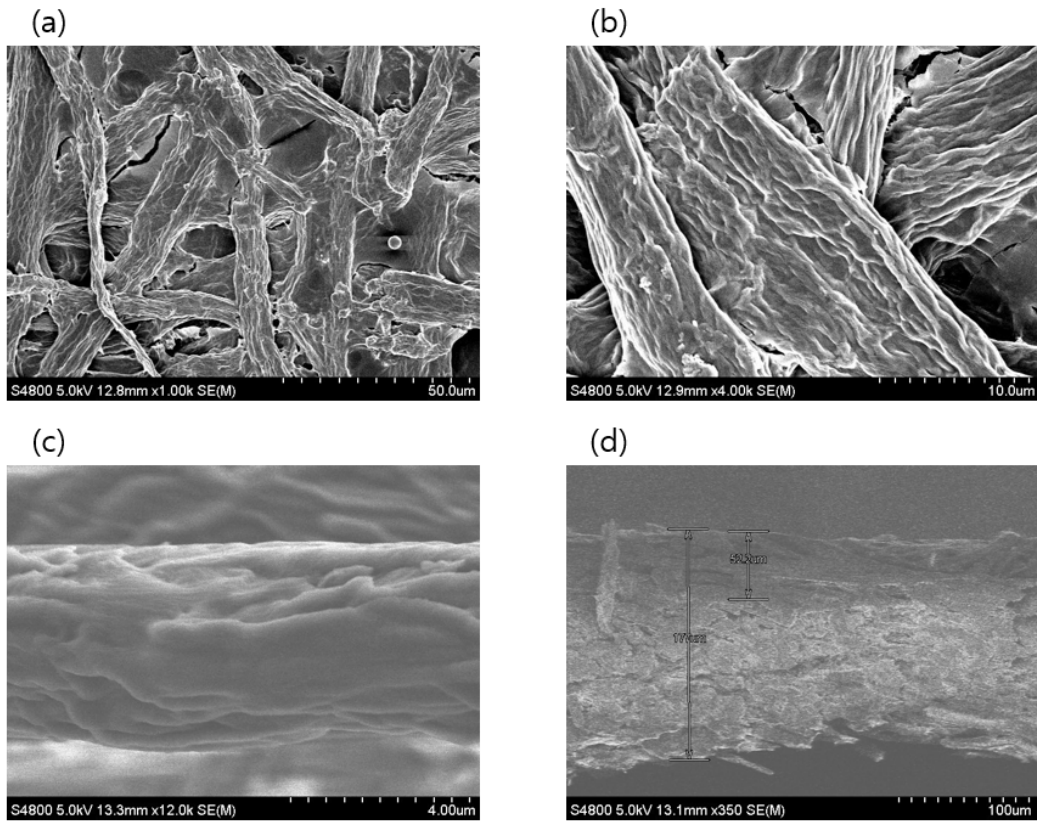


그림 14 Super Inkjet Printer로 인쇄한 샘플의 SEM 사진.

[그림 13]은 상용 프린터(HP psc750)를 사용해 GO를 inkjet printing 한 사진이다. 노즐에서 1회 분사시 약 30pl의 droplet을 방출하는데 [그림 11 (a)] 결과를 보면 1회 인쇄만으로는 적절한 두께를 패터닝할 수 없음을 알 수 있다. 약 3회 이상의 인쇄 후 reduction 과정을 통해 전도성을 가짐을 확인하였으며 5~10회 인쇄한 샘플의 경우 flash reduction을 거치면서 GO layer가 박피되는 현상이 나타났다. GO에서 rGO로 환원되는 과정에서 부피가 증가하는데 두께가 너무 두꺼우면 부피 팽창에 의해 박피가 일어나는 것으로 추정된다. 상용 프린터를 사용하는 경우 인쇄 속도와 편의성 측면에서는 장점을 가지지만 노즐의 관리 측면과 인쇄 해상도 측면에서는 다소 부족한 점이 있다. GO solution을 sonication하여 사용한다 하더라도 약 일주일 이상 사용을 하지 않으면 aggregation 및 증발에 의해 노즐이 막히는 현상이 자주 발생하였고 인쇄 해상도도 sub-mm 수준에 그쳤다. 이를 해결하기 위해 노즐의 관리가 쉬운 서울대 반도체공동연구소의 Super Inkjet Printer로 graphene을 인쇄해보았다. 잉크의 surface tension을 조절하기 위해 GO solution과 Ethylene glycol을 1:1 비율로 섞어 사용하였다. 장비의 line width는 'large nozzle'에서 20um이고 종이 substrate로 실험한 결과 종이가 잉크를 흡수하는 현상으로 인해 line width는 약간 증가한 100um로 나타났다. Reduction 후 저항값을 측정했을 때 120.7kOhm, 표준편차 7.0kOhm을 보였고 면저항은 8kOhm으로 다른 연구진들의 결과와 비교했을 때 약 1/3로 높은 전도성을 보이는 것을 확인했다[12].

제 3 장 Reduction process

제 1 절 Flash reduction

Flash reduction은 Thermal reduction의 일종으로 빛을 순간적으로 방사하여 가한 열을 통해 GO를 reduction시키는 방식이다. Flash reduction 방법은 플래시 카메라를 사용하여 값싸고 빠르며 간편하게 수행할 수 있는 reduction 방법이다. 사용한 장비는 Style RX1200(Elinchrom) 이며 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 의 파워를 가진다. graphene 층의 두께가 두꺼우면 높은 파워를 사용할 시 reduction 과정에서 순간적인 부피 팽창을 이기지 못하고 표면에서 박피되는 현상이 발생한다. 따라서 낮은 파워 조건에서 시작하여 서서히 파워를 올려 reduction을 점차적으로 진행하는 방식을 사용하였다. 또한 열을 이용한 원리를 사용하기 때문에 제작의 반복성을 높이기 위해서는 사용할수록 높아지는 챔퍼 내부의 온도를 잘 조절해주어야 한다. 같은 파워 조건 하에서도 사용 시간에 따라 달라지는 챔버 내부 온도로 인해 reduction의 효율이 달라짐을 주의해야 한다.

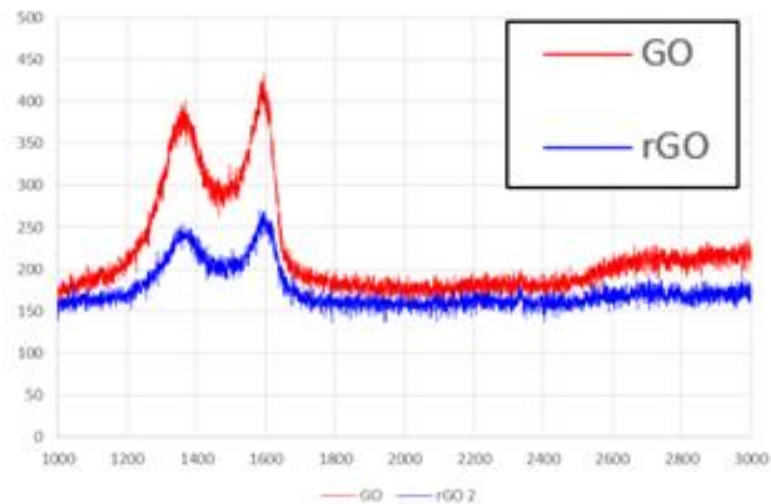


그림 15 GO와 rGO의 Raman spectroscopy 결과[6]

제 2 절 Chemical reduction

Chemical reduction은 환원제를 GO와 반응시켜 rGO로 환원시키는 방식이다. 본 연구에서는 강력한 환원제로 알려진 Ascorbic acid를 환원제로 사용하였다. Ascorbic acid는 vitamin C로도 알려진 물질이며 인체에 무해하다. Ascorbic acid reduction은 친환경 reduction 방법 중에서 가장 높은 효율을 지닌 것으로 보고된 바 있다[13]. Ascorbic acid의 농도와 반응 온도에 따라 reduction time이 달라진다. 본 실험에서는 Ascorbic acid를 D.I. water에 1mMol 농도로 용해시켜 환원제로 사용하였고 상온에서 약 48시간 후 샘플이 완전히 환원됨을 확인했다. 고온에서 반응할 수록 반응 시간이 급격히 떨어지기 때문에 센서 제작 시간을 감소시키기 위하여 본 연구에서는 graphene layer의 부피 팽창에 따른 박피 현상이 발생하지 않는 70° 오븐에서 2시간 반응시켰다.

Chemical reduction은 flash reduction과 비교하여 코팅부 전 부분의 반응 온도를 일정하게 유지할 수 있기 때문에 높은 repeatability를 가진다. 따라서 본 연구에서는 reduction 방법으로 ascorbic acid를 이용한 chemical reduction을 선택하였다.

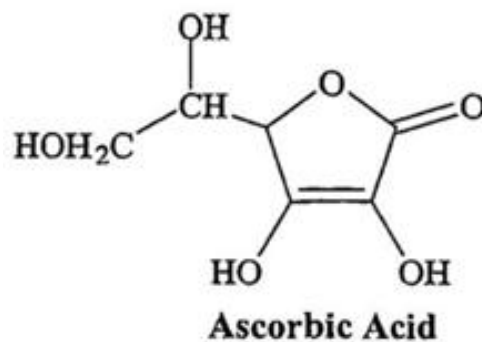


그림 16 Ascorbic acid의 분자구조

제 4 장 Discussion

제 1 절 Fabrication protocol

앞서 2장과 3장에서 각각 graphene coating과 reduction 과정의 여러 방법들을 시도한 결과를 살펴보았다. 본 연구에서는 graphene coating 방법 중 최종적으로 stencil method를 이용한 마스크 패터닝 방식을 선택하고 reduction 과정으로는 ascorbic acid를 통한 chemical reduction을 선택하였다.

Stencil method는 LBL coating과 Inkjet printing에 비해 낮은 sample to sample repeatability를 보이고 약 200um의 상대적으로 낮은 resolution을 가진다는 단점이 있다. 하지만 LBL coating은 패터닝 공정이 추가되어야 한다는 이슈가 있다. 또한 Inkjet printing은 한번의 패터닝으로 충분한 전도성을 가질 만큼의 graphene을 코팅하기 힘들기 때문에 반복적인 패터닝이 필요하고 따라서 센서의 제작 시간에 있어서 큰 단점을 가진다. 대신 Stencil method의 단점을 보완하기 위하여 PDMS의 plasma 처리 및 APTES monolayer 코팅을 통해 graphene oxide 층을 균일하게 코팅하였다. 또한 ascorbic acid를 이용한 chemical reduction의 도움으로 stencil method로도 충분한 sample to sample repeatability를 확보할 수 있었다. 최종 제작 과정은 다음과 같고 평균 저항값은 22.3kOhm, 표준편차는 1.1kOhm으로 오차율 4.9%를 보였다.

[Fabricion process]

1. PDMS base : curing agent 10:1 비율로 섞고 vacuum chamber에서 공기방울을 30분간 제거한다.
2. PDMS를 70° 오븐에서 20분간 baking하여 완전히 굳힌다.
3. PDMS의 표면을 플라즈마 처리한다.
4. APTES : D.I. water 1:9 비율로 희석하고 70° 오븐에서 2시간 반응, D.I로 3회 세척한다.
5. Graphene oxide solution을 30분간 sonication 처리한다.
6. 디지털 크래프트 커터로 제작한 마스크를 substrate에 붙인다.
7. Graphene oxide solution을 PDMS-APTES 위에 얇게 코팅하고 상온에서 완전히 건조시킨다.
8. 1mM ascorbic acid에 코팅면을 충분히 담그고 70° 오븐에서 2시간 반응시킨다.
9. silver conductive epoxy와 Cu tape로 전극을 연결한다.

제 2 절 Result

[그림 18]은 제작한 센서가 휘어짐에 따라 저항이 변하는 것을 나타낸 그래프이다. 센서를 고정시킨 후 일정 거리 떨어진 곳에서 장애물을 일정한 속도로 센서와 수직한 방향으로 움직이게 하였다. 센서의 gauge factor는 약 100으로 상용 센서들보다 높게 나타났으며 측정 범위는 약 30°이다. 저항값을 측정하면 센서가 어느 정도로 휘어진 상태인지를 계산할 수 있다. 한편 센서와의 거리가 가까워질수록 센서의 저항이 증가하는 양상을 보인다. 이를 그래프로 정리하면 약 99%의 정확도를 가지고 선형적으로 비례함을 알 수 있다. 다시 말하면 장애물과 센서의 상대 속도를 안다는 가정 하에서 센서 저항값의 변화율을 측정하면 센서와 장애물과의 거리를 계산할 수 있다. 이에 착안하여 3D printer를 이용해 다양한 형태의 구조물을 제작하고 변형률 센서에 일정한 속도로 스캔하면서 얻은 저항값 신호를 바탕으로 구조물의 형태를 재구성하는 실험을 진행하였다. [그림 19]는 스캔한 물체를 재구성한 실험 결과이다. 3D printer로 제작한 임의의 위치와 높이를 가진 장애물을 제작한 센서를 이용해 스캔하였다. 센서의 저항값이 증가하는 순간을 통해 물체의 위치를 인식하고 저항값이 증가하는 기울기를 통해 물체의 높이(물체와의 거리)를 인식하였다. 물체 재구성 프로그래밍은 MATLAB을 사용하여 자동화하였다. [그림 19 (b)] 그래프에서 노란색이 신호를 분석하여 계산한 추정값이고 빨간 점선이 실제 스캔한 장애물의 형태이다. 위치 오차는 최대 1% 이내를 보였고 거리 오차는 최대 1.6mm 이내를 보였다.

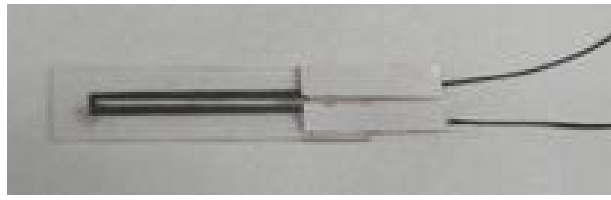
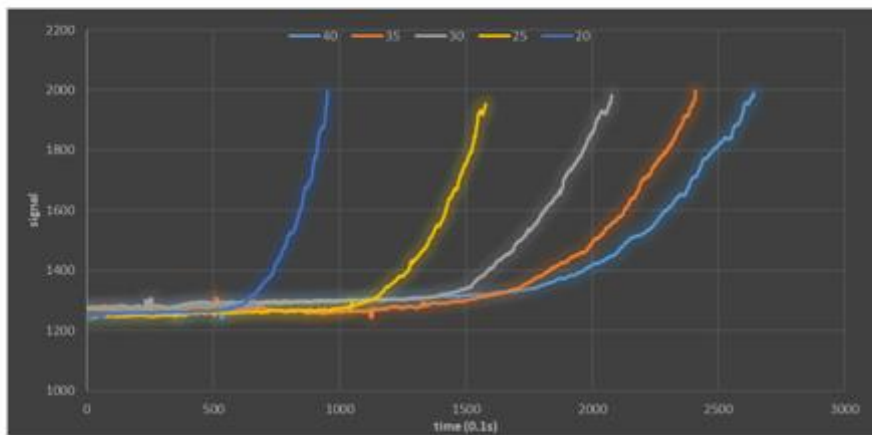


그림 17 제작된 샘플 사진

(a)



(b)

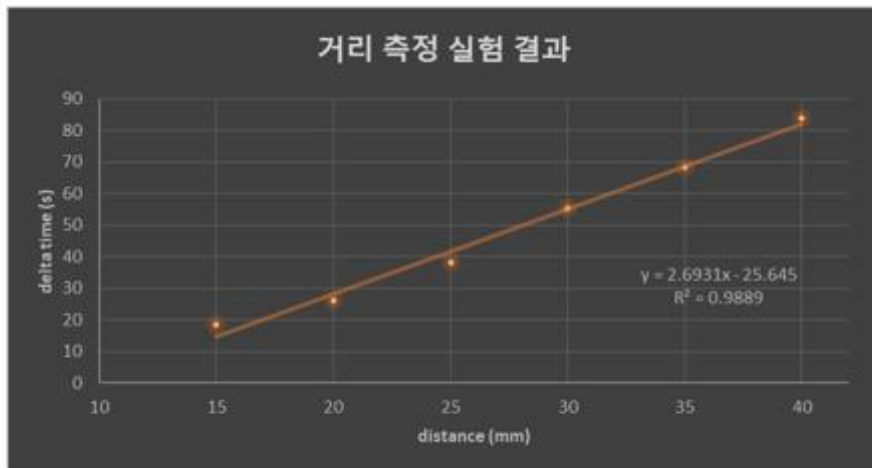
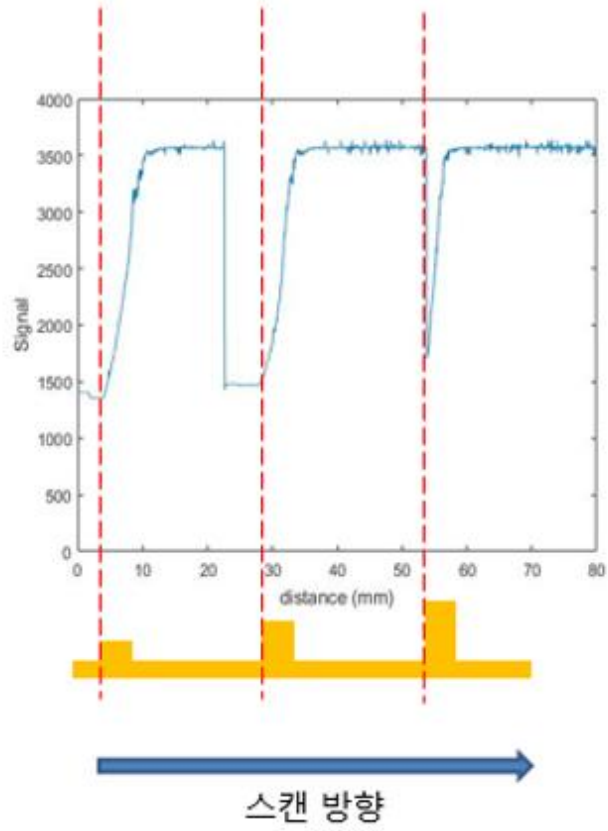


그림 18 거리 측정 실험 결과

(a)



(b)

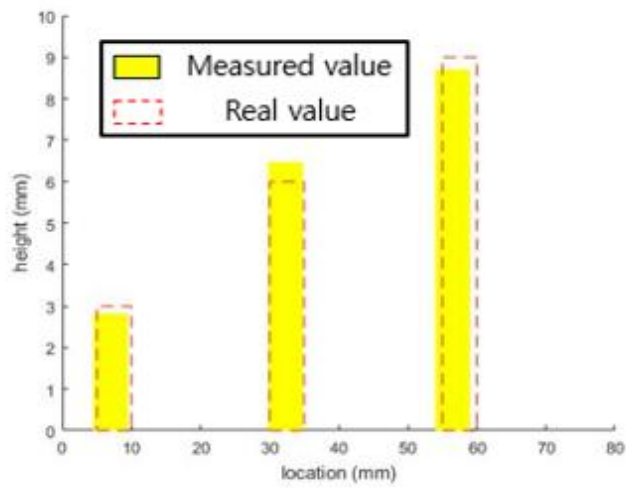


그림 19 물체 재구성 실험결과

제 5 장 Conclusion

본 연구에서는 graphene 기반 변형률 센서의 작동 원리 및 다양한 제작 방법을 연구하고 공정을 최적화하여 제작 프로토콜을 세웠다. 인체에 무해한 graphene oxide solution을 사용하고 reduction 방법은 친환경 방법 중 가장 효율적이라 알려진 ascorbic acid를 환원제로 이용하는 chemical reduction 과정을 선택하여 전체 제작 과정을 인체에 무해한 물질만으로 수행하였다. 센서의 유연성과 내구성을 위해 substrate로는 PDMS를 선택하고 제작의 용이성을 고려하여 stencil 방법으로 graphene을 패터닝하였다. Sample to sample repeatability를 높이기 위해 플라즈마와 APTES를 이용해 PDMS 표면처리를 하였다. 이를 토대로 유연한 고성능 변형률 센서를 실제로 제작 후 성능을 실험해보았다. Gauge factor는 약 200, 측정 범위는 약 30°를 보였다. 거리 측정 실험에서는 99%의 정확도를 가지는 선형 그래프를 확인하였으며, 저항값과 저항값의 변화율을 분석하여 스캔한 물체를 자동으로 재구성하는 실험을 위치 오차 1% 이내, 거리 오차 1.6mm 이내로 수행하였다.

참 고 문 헌

- [1] Amjadi, Morteza, et al. "Stretchable, skin mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: a review." *Advanced Functional Materials* 26.11 (2016): 1678-1698.
- [2] Lu, N.; Lu, C.; Yang, S.; Rogers, J. Highly Sensitive Skin-Mountable Strain Gauges Based Entirely on Elastomers. *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22 (19), 4044-4050.
- [3] Li, X.; Zhang, R.; Yu, W.; Wang, K.; Wei, J.; Wu, D.; Cao, A.; Li, Z.; Cheng, Y.; Zheng, Q.; Ruoff, R. S.; Zhu, H. Stretchable and Highly Sensitive Graphene-on-Polymer Strain Sensors. *Sci. Rep.* 2012, 2, 870.
- [4] Yan, C., Wang, J., Kang, W., Cui, M., Wang, X., Foo, C.Y., Chee, K.J., Lee, P.S.: Highly Stretchable Piezoresistive Graphene - Nanocellulose Nanopaper for Strain Sensors. *Adv. Mater.* 26, 2022 - 2027 (2014)
- [5] Hummers Jr, William S., and Richard E. Offeman. "Preparation of graphitic oxide." *Journal of the american chemical society* 80.6 (1958): 1339-1339.
- [6] Saha, Biswajit, Sangwoong Baek, and Junghoon Lee. "Highly sensitive bendable and foldable paper sensors based on reduced graphene oxide." *ACS applied materials & interfaces* 9.5 (2017): 4658-4666.
- [7] Eddington, David T., John P. Puccinelli, and David J. Beebe. "Thermal aging and reduced hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane." *Sensors and Actuators B: Chemical* 114.1 (2006): 170-172.
- [8] Beal, John HL, et al. "A rapid, inexpensive surface treatment for enhanced functionality of polydimethylsiloxane microfluidic channels." *Biomicrofluidics* 6.3 (2012): 036503.
- [9] Arapov, Kirill, Robert Abbel, and Heiner Friedrich. "Inkjet printing

of graphene." *Faraday discussions* 173 (2014): 323–336.

[10] Zhang, Hui, et al. "Layer-by-layer inkjet printing of fabricating reduced graphene-polyoxometalate composite film for chemical sensors." *Physical Chemistry Chemical Physics* 14.37 (2012): 12757–12763

[11] Hutchings, Ian M., and Graham D. Martin, eds. *Inkjet technology for digital fabrication*. John Wiley & Sons, 2012.

[12] Arapov, Kirill, Robert Abbel, and Heiner Friedrich. "Inkjet printing of graphene." *Faraday discussions* 173 (2014): 323–336.

Abstract

Graphene based flexible strain sensor for wearable device

Ohjun Gwon

Mechanical Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Recently, strain sensors have been actively studied due to their high utilization potential in robotics, wearable devices, and health care related fields. Many researchers are working on a variety of materials including nanowires, nanoparticles, carbon nanotubes(CNTs), and graphenes to fabricate these flexible and sensitive strain sensors. Among them, graphene is attracting much attention due to its high conductivity, flexibility and mechanical strength. In this study, we tried to maximize the advantages of graphene - based strain sensor by studying human - friendly manufacturing method and easy patterning process. Experiments were carried out to recognize the distances to objects and to reconstruct the shapes of the objects by analyzing the signals using the produced graphene - based strain sensors.

keywords : Graphene, Strain sensor, Fabrication, Flexible sensor, Reconstruction

Student Number : 2015-20696