

MXene 기반의 웨어러블 센서 제작 및 평가

윤영삼^{1,*} · 이호진^{2,*} · 차고은³ · 김태욱^{2,+} · 박종성^{2,3,+}

Fabrication and Evaluation of the MXene-Based Wearable Sensor

Yongsam Yoon^{1,*}, Hojin Lee^{2,*}, Go Eun Cha³, Tae Wook Kim^{2,+}, and Jongsung Park^{2,3,+}

Abstract

Herein, we propose a simple fabrication method for MXene-coated V-groove sensors for applications. To enhance the sensitivity of this sensor, we applied MXene particles, instead of conventional metal layers, as a sensing material on the sensor's surface. This allows for an easier fabrication, as well as higher sensitivity of the sensor compared to those of our previously demonstrated metal-based V-groove sensor. Additionally, polyurethane-acrylate, a UV-curable liquid polymer, can be easily applied using micro-electromechanical systems-based surface-texture micromachining. The sensor sensitivity is approximately 0.08 /mm, and it can be improved by increasing the number of V-grooves. We believe that the proposed MXene-based wearable sensor offers a great potential in detecting various types of motions characteristic of human activities.

Keywords: Strain sensors, MXene, Semiconductor Fabrication, Crack sensor

1. 서 론

웨어러블 센서(Wearable sensor)는 블루투스 (Bluetooth), NFC (Near Field Communication) 등과 같은 통신 모듈과 연결되어 많은 연구 및 실용화 가능성에 대한 가능성을 보여준다[1-3]. 특히, 인체의 움직임을 감지하거나, 인간의 활동성을 대표하는 심박수, 혈압 및 체액 분석을 위한 웨어러블 센서는 금속 기반의 스트레인 센서[1,3], 체액을 효과적으로 분석하기 위한 화학 센서[2] 등이 융합되어 인간의 활동성 및 질병진단 수단으로 많은 연구가 되고 있다. 이러한 웨어러블 센서의 중요한 부분은 센싱 기법으로 금속 기반의 스트레인 센서가 주로 사용된다. 금속 스트레인 센서는 외부 힘이 가해질 때, 얇고 가는 금속선이 인장

또는 압축힘을 받아 도선 길이의 변화를 발생시키고, 이는 저항 값의 변화를 야기하여 외부 자극의 양을 정량적으로 측정할 수 있다. 하지만, 금속 기반의 스트레인 센서는 작은 변위 또는 작은 힘에 대해서는 민감하게 반응하지 않기 때문에 인체 정보를 수집하기 위한 웨어러블 센서로의 응용이 어려운 문제점을 가진다. 이러한 문제점은 금속이 가지는 낮은 GF (Gauge Factor) 값으로 인하여 발생되며, 이러한 단점은 보다 높은 게이지 값을 가지는 재료를 도선으로 채용하여 극복할 수 있다. 특히, 도핑 실리콘 (Doped silicon)의 경우 최대 2000 GF 값을 가질 수 있으며[4], 매우 작은 변화에도 민감하게 반응할 수 있는 장점을 가진다. 또한, 탄소나노튜브[5,6], 그래핀[7,8] 등과 같은 높은 게이지 값을 가지는 소재를 이용한 스트레인 기반의 웨어러블 센서 연구가 많이 보고되었다. 이러한 새로운 소재 기반의 센서는 높은 감도 등의 장점을 가져 웨어러블 센서뿐만 아니라, 압력센서 등과 같은 외부 힘을 측정하는 센서로 많은 응용이 되고 있다. 새로운 물질을 기반으로 하는 센서는 일반적인 기계가공 또는 반도체 공정 기법을 사용하지 않기 때문에 센서 제작이 어렵다는 한계를 가지고 있으며, 감도 불균일성 등의 한계점을 가져 주로 연구 수준에 머물고 있다.

이러한 단점을 보완하기 위해서 기존의 금속 도선을 이용한 크랙(Crack)센서가 개발되었고[9-12], 이는 생체모방공학 기법을 이용하여 기존 금속 스트레인 센서의 GF 한계를 극복한 연구가 보고되었다. 크랙 센서의 GF는 최대 20000 이상으로 감도가 매우 높고, 유연성을 가지는 필름을 사용하기 때문에 기존의 금속 스트레인 센서와 같은 넓은 활용성을 가진다. 이는 반도체

¹육군사관학교 전자공학과(Department of Electrical Engineering, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea)

²경북대학교 정밀기계공학과(Department of Precision Mechanical Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, Republic of Korea)

³경북대학교 대학원 미래과학기술융합학과(Department of Advanced Science and Technology Convergence, Graduate School, Kyungpook National University, Sangju 37224, Republic of Korea)

*These authors equally contributed to this work.

⁺Corresponding author: kimtw@knu.ac.kr, jpark40@knu.ac.kr

(Received: Aug. 28, 2023, Revised: Sep. 5, 2023, Accepted: Sep. 11, 2023)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

공정 장비 등을 이용하여 증착된 얇은 금속 표면에 인장력을 가하여 표면에 마이크로나노 수준의 미세한 크랙을 형성한다. 이러한 크랙 센서에 힘을 가하게 되면 마이크로나노 크기의 크랙이 벌어지거나 좁아지게 되고, 이때 금속 입자들 사이의 접촉점의 증가/감소에 따라 센서의 출력 값이 변화하게 된다. 금속 입자들의 접촉점 개수가 많으면 낮은 저항값을 가지고, 크랙이 벌어져 접촉점의 개수가 줄어들면 높은 저항값을 가지기 때문에 작은 스트레인 변화에도 높은 감도를 가진다. 이러한 특성을 이용하여 미세 진동 및 음파 측정에 활용할 수 있으며, 웨어러블 센서로서의 응용 가능성을 나타낸다. 하지만, 크랙 센서의 얇은 금속 박막을 형성하기 위하여 고가의 박막증착기(Sputter, Evaporator)가 요구되며, 미세한 크랙의 개수를 정량적으로 조절하기 어려운 단점들을 가지고 있다[13]. 이에 본 논문에서는 미세한 크랙의 개수를 정량적으로 조절할 수 있는 V-groove 패턴과 기관에 전도성 물질을 형성하는 딥코팅(Dip-coating) 방법을 활용한 고감도 크랙 센서를 제안하였다. 본 논문에서 사용한 전도성 물질은 맥신(MXene)을 사용하였으며, PET 필름을 기관으로 하여 웨어러블 센서로서의 활용 가능성을 확인하였다.

2. 연구 방법

2.1 센서 제작

Fig. 1은 센서 제작을 위한 공정 순서를 나타내었으며, 본 센서의 특이 구조물인 V-groove 패턴을 제작하고, PDMS

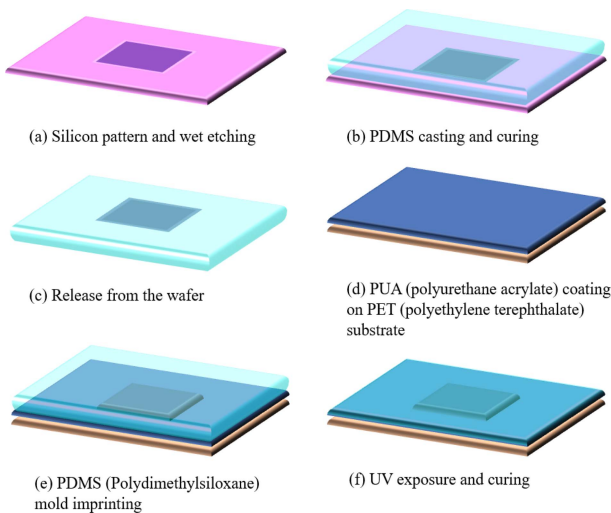


Fig. 1. Process flow of a MXene-based wearable sensor substrate. (a) V-groove pattern on the silicon wafer, (b) PDMS mold casting in silicon wafer with V-groove pattern, (c) After curing of the PDMS, detached from the silicon wafer, (d) PUA solution coating in the PET film, (e) PDMS with V-groove pattern mold imprinting on the PET film and (f) UV exposure about 12 hours and release the PDMS mold.

(Polydimethylsiloxane) 임프린팅(Imprinting) 기법으로 패턴을 전사할 수 있도록 하였다. 이는 다량의 센서를 제작할 때 재현성 있고, 쉬운 제작을 위해 제안되었다 [9]. Fig. 1 (a)는 습식 식각 기법을 이용하여 V-groove 패턴을 제작하였으며, 실리콘 웨이퍼의 결정 방향에 따른 이방성 식각 특징을 이용하여 음각의 V-groove 패턴을 제작하였다. 이때 제작된 음각의 V-groove는 약 13 mm의 깊이로 식각 하였다. 식각된 실리콘 웨이퍼에 PDMS를 캐스팅 후 (Fig. 1 (b)), 경화 과정을 거쳐 실리콘 웨이퍼와 PDMS몰드를 분리하였다 (Fig. 1 (c)). 이렇게 분리된 PDMS 몰드는 양각의 V-groove 패턴을 가지게 되며, 이후 웨어러블 센서로 활용될 PET 필름의 패턴 전사체로 쓰이게 된다. 양각의 PDMS 몰드에 PUA (Polyurethane acrylate)를 코팅하고 100 mm 두께의 PET 필름을 덮은 후 UV에 노출시켜 완전 경화하였다 (Fig. 1 (d)-(e)). PUA는 UV 경화성 물질로 마이크로 나노 구조물의 형상을 잘 전사할 수 있으며, PET 필름에 화학적으로 완전결합하여 사용할 수 있는 장점을 가진다. 경화가 완료된 PUA 필름에서 PDMS 몰드를 분리하여 센서의 필름 제작을 완료하였다.

2.2 맥신의 특성 및 합성법

높은 전기 전도성과 우수한 전자과 차폐율의 특징을 가진 맥신은 그래핀과 같은 2차원 평면물질로 알려져 있으며, 비교적 쉬운 합성 방법을 가지고 있다. 맥신은 $M_{n+1}X_n$ 인 전이금속 탄화물과 탄화물 및 질화물로 구성되어 있으며 M은 3족부터 7족사이의 전이금속(Ti, Hf, Cr, etc), X는 탄소 또는 질소로 구성되어 있다. 일반적인 맥신은 $M_{n+1}AX_n$ (n=1,2,3)상으로부터 얻어지며 M-X결합은 혼합된 공유, 금속, 이온 특성으로 강하지만 반면에 M-A는 금속결합으로 결합력이 상대적으로 낮아 A층을 선택적으로 식각하여 $M_{n+1}X_n$ 의 구성으로 제작 가능하며, 식각과정에서 -O(옥시), -F(플루오르) 및 -H(하이드록시)와 같은 표면 기능성을 추가 가능하여 다양한 응용 가능성을 가지고 있다[14,15].

본 논문에서는 Ti_3AlC_2 맥스 파우더를 선택하였으며 A층을 선택적으로 식각하기 위해 LiF 용액을 이용하였다. 제작 공정은 A층의 화학적 식각 공정, 식각된 맥신을 분리하기 위한 원심분리 공정 및 여과 순으로 진행하였다.

먼저 맥스파우더에서 A층을 선택적으로 식각하기 위하여, LiF(1g) + HCl(20 mL(37% HCl 15 mL+DIW 5 mL)), Ti_3AlC_2

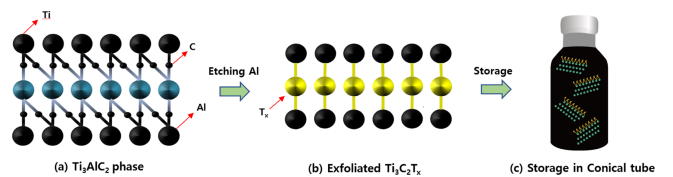


Fig. 2. Fabrication methods of the MXene solution. (a) crystal structure of the MAX powder (Ti_3AlC_2), (b) Crystal structure of the MXene after 'A' phase selective etching and (c) water based MXene solution.

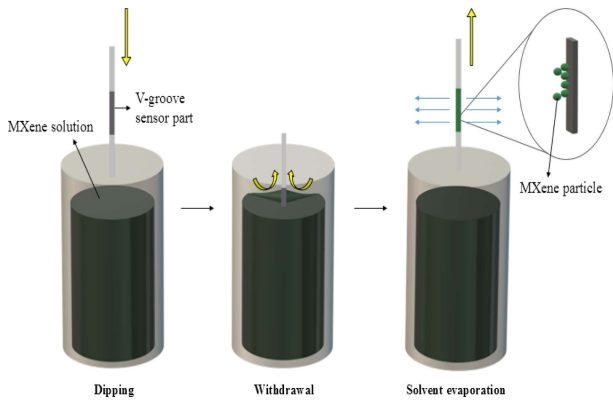


Fig. 3. MXene coating on the PET wearable sensor substrate by using a dip coating method

(1g)의 비율로 합성 후 맥신 제작을 진행하였다. 식각 공정은 가열 교반기에서 약 50°C, 300 rpm으로 설정하고, LiF, HCl, 맥스 파우더 순으로 투입하였다. 이후 24시간 교반하고 원심분리기를 이용하여 상분리를 진행하였다. 이와 같은 공정 과정에서 맥신과 용액층이 분리되며, 용액의 pH가 6~8이 나올 때까지 위의 과정을 반복한다. 이후 맥신 용액을 20 mm 포어(Pore) 크기의 멤브레인 필터를 이용하여 여과 공정을 거친 후 탈이온화수(Deionized Water)를 맥신의 농도에 맞게 추가하여 맥신 용액 제작을 완료하였다.

2.3 맥신 코팅 및 나노 크랙 생성

제작된 센서 기판에 맥신 코팅을 위하여 본 논문에서는 딥코팅(Dip-coating)방법을 이용하였다. 일반적인 폴리머 필름은 소수성 특성을 가지고 있으며, 이를 위해서 맥신 코팅 전 O₂ 플라즈마를 이용하여 OH-를 필름 표면에 형성 후 코팅하였다. 본 논문에서 제작된 맥신은 5 wt% 농도를 가지며 총 3회에 걸쳐 딥코팅 방법을 통해 Fig. 3과 같이 코팅 하였다. V-groove 필름을 5 wt% 맥신이 담긴 튜브에 10초간 담그고 천천히 빼낸다. 이후 표면의 수분을 건조시킨 후, 동일 과정을 3회 반복하여 코팅을 완료하였다. 이후, 맥신 코팅된 V-groove 센서에 약 90° 굽힘 응력을 인가하였으며, groove에 응력이 집중되어 마이크로-나노 크랙을 형성하였다. 크랙은 V-groove를 따라 형성되기에 크랙의 방향성과 개수를 정확하게 조절할 수 있어, 센서의 초기 저항 값 및 변위에 따른 저항 변화량을 정량적으로 평가할 수 있다는 장점을 가진다.

3. 결과 및 고찰

3.1 센서 평가

Fig. 4는 제작된 맥신 기반의 웨어러블 센서의 이미지를 나타

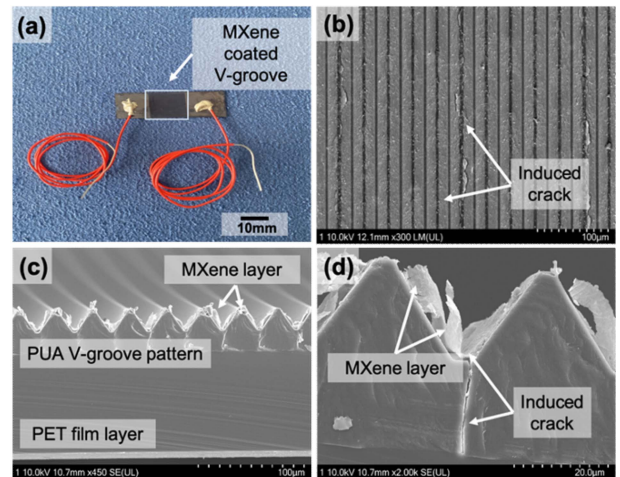


Fig. 4. Photographs of the MXene-based wearable sensor. (a) Fabricated the MXene-based wearable sensor, (b) SEM top view image of the MXene coated V-groove part, (c) the cross-section views of the sensor and (d) zoom focused V-groove.

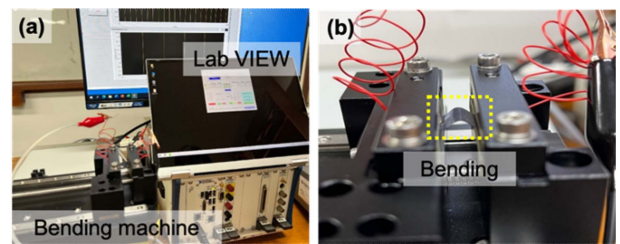


Fig. 5. (a) Measurement set up photograph of the sensor evaluation by using a Lab VIEW and tensile machine and (b) Applied maximum stress to strain sensor at 1mm every 5 seconds up to 3 mm.

내었다. 센서 크기는 약 30 mm의 크기를 가지며, 중앙부에 V-groove와 표면에 맥신이 코팅된 형태로 구성되었다. 센서의 양 끝단은 전도성 에폭시를 이용하여 도선을 연결하였으며, 계측기와 연결된다. Fig. 4. (b), (c)는 센서의 SEM 이미지를 보여주고 있으며, 센서의 기판으로 사용된 PET 필름, V-groove 패턴을 포함하는 PUA 및 표면에 코팅된 맥신 레이어를 확인할 수 있다. 또한, 약 90°의 굽힘 응력에 의한 맥신 및 PUA의 크랙이 형성된 것을 확인할 수 있다. 특히, V-groove에 마이크로-나노 크랙이 집중적으로 발생한 것을 확인할 수 있으며, 이는 인가된 응력이 홈 부분에 집중되어 발생 한 것을 확인할 수 있다. 이는 웨어러블 센서에 외부 힘 또는 자극이 인가될 때 크랙 부분에 힘이 작용하게 되며, 이는 맥신 코팅 레이어의 연결 및 단락으로 유도될 수 있다.

크랙 생성이 완료된 센서들 중에서 9개의 샘플 선정하여 인장 및 압축에 따른 센서의 출력 변화를 관찰하였다. Fig. 5는 계측기와 센서 분석을 위한 인장 시험기 사진을 볼 수 있으며, 인장 시험기를 이용한 인장, 압축을 정량적으로 분석 할 수 있다. 센서의 분석은 Lab VIEW 프로그램을 이용하였으며, 2-point

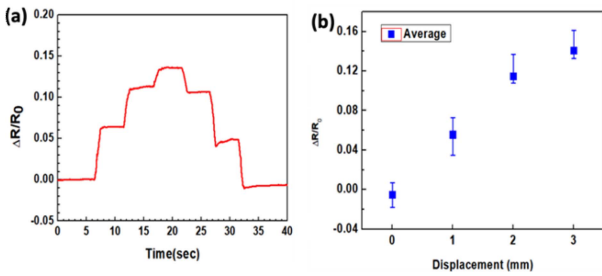


Fig. 6. (a) The performance of MXene-based sensor following bending motion: displacement 1mm by every 5 second, up to 3 mm and relax in reverse order. (b) $\Delta R/R_0$ value average value according to displacement by 9 sensors.

방식의 저항 분석을 통해 분석하였다.

센서 분석은 웨어러블 센서로 활용될 것을 예상하고, 센서 부분의 인장에 대한 감도 변화를 분석하였다. Fig. 5 (b)와 같이 0~3 mm 까지 1 mm 간격으로 인장하였다. 이에 대한 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, 3 mm 변화까지 평균 저항 변화율은 약 0.14의 변화를 보여 주었다. 이는 정량적인 센서의 저항 변화 값의 약 10% 변화율을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 총 9개의 센서에 대한 평균 변화 값을 Fig. 6 (b)에 나타내었으며, 선형적인 변화($R^2 \geq 0.98$)를 확인할 수 있었다. 이러한 변화는 쉬운 계측 방법인 저항 변화로 확인할 수 있으며, V-groove 개수 또는 센서를 직렬 배열할 경우 큰 변화율 등을 감지할 수 있을 것으로 사료된다. 이러한 결과는 웨어러블 센서로 활용할 경우 센서가 부착되는 피부 또는 관절 부분에서 정량적인 변화를 측정할 수 있을 것으로 사료된다. 또한, 미세한 움직임과 같은 변형을 효과적으로 모니터링 할 수 있다는 결과를 도출할 수 있었다.

4. 결 론

본 논문에서는 기존의 스트레인 센서의 단점을 극복하고, 높은 감도 및 쉬운 제작을 위한 맥신 기반의 웨어러블 센서를 제안하고 이에 대한 평가를 완료하였다. 다양한 장점을 가지는 맥신 소재를 V-groove 패턴에 딥코팅 방법을 이용하여 코팅하였으며, 딥코팅 기법을 이용하여 기존 센서대비 쉬운 제작 기법을 제안하였다. 센서의 감도는 약 $0.08 \Omega/\text{mm}$ 을 가지는 것을 확인하였으며, 웨어러블 센서로의 응용 가능성을 확인하였다. 개발된 웨어러블 센서는 미세 진동 또는 높은 감도를 통해 피부 또는 관절 부분에 부착하여 대상체의 움직임 등을 효과적으로 모니터링 할 수 있을 것으로 사료되며, 추후 추가적인 센서의 배열 및 측정 방법의 고도화를 통해 웨어러블 센서 분야에서 핵심적인 역할을 수행할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 정부 (과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2022R1C1C1009200).

REFERENCES

- [1] H. R. Lim, H. S. Kim, R. Qazi, Y. T. Kwon, J. W. Jeong, and W. H. Yeo, "Advanced soft materials, sensor integrations, and applications of wearable flexible hybrid electronics in healthcare, energy, and environment", *Adv Mater.*, Vol. 32, No. 15, p. 1901924, 2020.
- [2] Y. Zhou, C. Wan, Y. Yang, H. Yang, S. Wang, Z. Dai, K. Ji, H. Jiang, X. Chen, and Y. Long, "Highly Stretchable, Elastic, and Ionic Conductive Hydrogel for Artificial Soft Electronics", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 29, No. 1, p. 1806220, 2019.
- [3] M. Zhong, L. Zhang, X. Liu, Y. Zhou, M. Zhang, Y. Wang, L. Yang, and D. Wei, "Wide linear range and highly sensitive flexible pressure sensor based on multistage sensing process for health monitoring and human-machine interfaces", *Chem. Eng. J.*, Vol. 412, p. 128649, 2021.
- [4] T. C. Duc, J. F. Creemer, and P. M. Sarro, "Piezoresistive cantilever beam for force sensing in two dimensions", *IEEE Sen. J.*, Vol. 7, No. 1, pp. 96-104, 2006.
- [5] J. Lee, S. Kim, J. Lee, D. Yang, B. C. Park, S. Ryu, and I. Park, "A stretchable strain sensor based on a metal nanoparticle thin film for human motion detection", *Nanoscale*, Vol. 6, No. 20, pp. 11932-11939, 2014.
- [6] M. Go, X. Qi, P. Matteini, B. Hwang, and S. Lim, "High resolution screen-printing of carbon black/carbon nanotube composite for stretchable and wearable strain sensor with controllable sensitivity", *Sens. Actuators A Phys.*, Vol. 332, p. 113098, 2011.
- [7] S. H. Ha, S. H. Ha, M. B. Jeon, J. H. Cho, and J. M. Kim, "Highly sensitive and selective multidimensional resistive strain sensors based on a stiffness-variant stretchable substrate", *Nanoscale*, Vol. 10, No. 11, pp. 5105-5113, 2018.
- [8] Z. Tang, S. Jia, F. Wang, C. Bian, Y. Chen, Y. Wang, and B. Li, "Highly stretchable core-sheath fibers via wet-spinning for wearable strain sensors", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 10, No. 7, pp. 6624-6635, 2018.
- [9] J. Park, D. S. Kim, Y. Yoon, A. Shanmugasundaram, and D. W. Lee, "Crack-based sensor by using the UV curable polyurethane-acrylate coated film with V-Groove arrays", *Micromachines*, Vol. 14, No. 1, pp. 62(1)-62(10), 2022.
- [10] B. Park, J. Kim, D. Kang, C. Jeong, K. S. Kim, J. U. Kim, P. J. Yoo, and T. I. Kim, "Dramatically enhanced mechanosensitivity and signal-to-noise ratio of nanoscale crack-based sensors: effect of crack depth", *Adv. Mater.*, Vol. 28, No. 37, pp. 8130-8137, 2016.
- [11] D. Kang, P.V. Pikhitsa, Y.W. Choi, C. Lee, S.S. Shin, L. Piao, B. Park, K.-Y. Suh, T.-I. Kim, and M. Choi, "Ultra-sensitive mechanical crack-based sensor inspired by the spider sensory system", *Nature*, Vol. 516, No. 7530, pp.

- 222-226, 2014.
- [12] Z. Han, L. Liu, J. Zhang, Q. Han, K. Wang, H. Song, Z. Wang, Z. Jiao, S. Niu, and L. Ren, "High-performance flexible strain sensor with bio-inspired crack arrays", *Nanoscale*, Vol. 10, No. 32, pp. 15178-151786, 2018.
- [13] T. Lee, Y.W. Choi, G. Lee, P.V. Pikhitsa, D. Kang, S.M. Kim, and M. Choi, "Transparent ITO mechanical crack-based pressure and strain sensor", *J. Mater. Chem. C.*, Vol. 4, No. 42, pp. 9947-9953, 2016.
- [14] Q. Zhong, Y. Li, and G. Zhang, "Two-dimensional MXene-based and MXene-derived photocatalysts: Recent developments and perspectives", *Chem. Eng. J.*, Vol. 409, p. 128099, 2021.
- [15] K. R. G. Lim, M. Shekhirev, B. C. Wyatt, B. Anasori, Y. Gogotsi, and Z. W. Seh, "Fundamentals of MXene synthesis", *Nat. Synth.*, Vol. 1, No. 8, pp. 601-614, 2022.