

Piezoresistive, gedruckte Schichten auf Basis eines Kohlenstoffnanoröhren-Elastomer-Komposits

Carina Gerlach¹, Olfa Kanoun²

Technische Universität Chemnitz, Professur Mess- und Sensortechnik
Reichenhainer Straße 70, 09126 Chemnitz

¹ Tel.: +49 371 531 39177, carina.gerlach@etit.tu-chemnitz.de

² Tel.: +49 371 531 36931, olfa.kanoun@etit.tu-chemnitz.de

Abstract

Ein Kraftsensor auf Basis eines piezoresistiven, leitfähigen Elastomer-Komposits mit Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes, CNT) als Füllpartikel wurde hergestellt und in Druckversuchen charakterisiert. Als Sensorprinzip wurde das der Force Sensing Resistors (FSR) mit Interdigitalelektroden angewendet. Es wurde gezeigt, dass das hergestellte CNT-Elastomer-Komposit ein kraftabhängiges Widerstandsverhalten aufweist. Der exponentielle Zusammenhang zwischen Kraft und Widerstand ist bei geringerem Füllgrad an leitfähigen Partikeln vergleichbar mit typischen Carbon Black basierten FSR-Sensoren.

Schlagwörter:

Drucksensor, CNT-Polymer-Komposit, Piezoresistivität, Perkolation, Force Sensing Resistor (FSR)

Motivation

Für die Messung mechanischer Belastungen sind piezoresistive, leitfähige Schichten auf Polymerbasis aufgrund ihrer Flexibilität vielversprechend. Dabei sind in einer nichtleitfähigen Polymermatrix leitfähige Füllpartikel enthalten, welche ein Widerstandsnetzwerk bilden. Mit zunehmender mechanischer Belastung ändern sich die Abstände benachbarter Füllpartikel, welches eine Widerstandsänderung zur Folge hat. Als leitfähige Füllpartikel für die Herstellung piezoresistiver mechanischer Sensoren werden maßgeblich Leitruße wie Carbon Black eingesetzt. Für diese sphärischen Partikel sind Füllgrade im zweistelligen Bereich nötig, um ein perkolierendes und damit leitfähiges Netzwerk zu erzielen [1, 2]. So werden nach [3] für Polymerkomposite mit sphärischen Füllpartikeln Volumenfüllgrade von 16 Vol.-% benötigt, um eine Perkolation zu erzielen. Perkolation bei deutlich geringeren Füllgraden für einen geringeren Materialeinsatz an Füllpartikeln kann mit der Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren (engl. carbon nanotubes, CNTs) erreicht werden. Aufgrund des sehr hohen, je nach Herstellungsverfahren einstellbaren Aspektverhältnisses in einer Größenordnung bis 10^7 , werden mit CNT-Polymer-Kompositen schon bei sehr kleinen Füllgraden von 0,4 Vol.-% und weniger perkolierende Netzwerke realisiert [4, 5]. Es wird erwartet, dass unter Verwendung von CNTs in Polymerkompositen mit weniger Materialeinsatz an leitfähigen Füllpartikeln ein vergleichbares Kraftsensorverhalten wie der von Carbon Black basierten Kraftsensoren erreicht wird. Dies soll am Beispiel des Sensorprinzips der etablierten Force Sensing Resistor (FSR) mit Interdigitalelektroden gezeigt werden. Die piezoresistiven Schichten können durch Applikation von dispergierten Kohlenstoffnanoröhren unter Zuhilfenahme von Druckverfahren außerdem großflächig, flexibel und kostengünstig realisiert werden.

Methode

Ein typischer Kraftsensoraufbau ist der des FSR [6]. Auf jeweils einer Kunststoffolie sind Interdigitalelektroden respektive ein leitfähiges Polymerkomposit auf Carbon Black-Basis appliziert. Elektrisch voneinander isoliert, wird die Elektrodenstruktur auf dem leitfähigen Kunststoff befestigt. Im unbelasteten Zustand liegt der Widerstand des Kraftsensors bei mehreren M Ω . Mit zunehmender mechanischer Belastung entstehen Perkulationspfade im Komposit, wobei gleichzeitig leitfähige Partikel in die Interdigitalstruktur gedrückt werden. Die resultierende Widerstandsabnahme erfolgt mit zunehmender Krafteinwirkung exponentiell bis eine Sättigung im k Ω -Bereich eintritt [6]. Für die Anwendung der polymerbasierten Kraftsensoren in kleinen Kraftbereichen werden Elastomere eingesetzt.

Der Fokus liegt auf der Herstellung eines piezoresistiven CNT-Elastomer-Komposits im Interdigitalelektroden-Aufbau sowie auf dem Nachweis des kraftabhängigen Widerstandsverhaltens des hergestellten Komposits im Drucktest.

Der Schichtaufbau des CNT-Elastomer-Sensors ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Kohlenstoffnanoröhren werden in einer Polymer-Lösung dispergiert, welche anschließend auf einem flexiblen Trägersubstrat mittels Druckverfahren appliziert wird. Die Nanoröhren bilden, in der Polymermatrix eingebettet, ein ungerichtetes Widerstandsnetzwerk. Auf einem weiteren Folien-Trägersubstrat werden auf Basis einer verdruckbaren Silberleitpaste Interdigitalelektroden hergestellt. Nach dem Aushärten wird die Folie mit dem CNT-Polymer-Komposit auf die Elektrodenstruktur aufgebracht und mittels einseitig klebender Kunststoffolie befestigt.

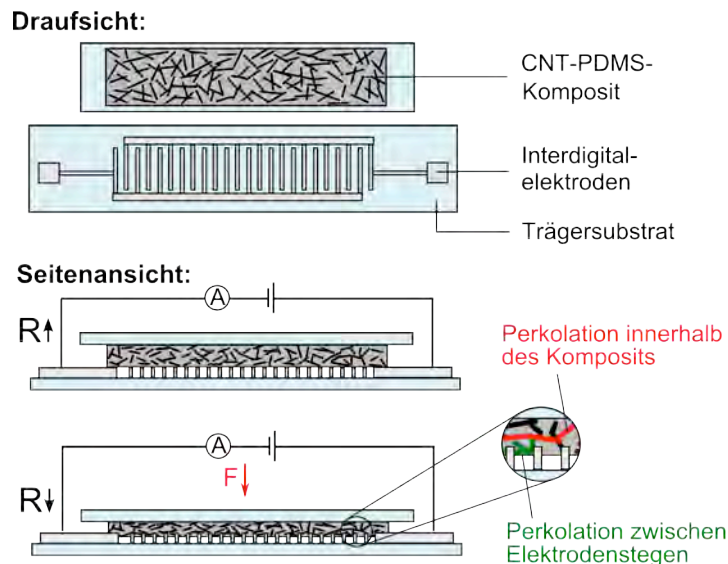


Abbildung 1: Sensoraufbau und Funktionsweise

Im unbelasteten Ausgangszustand bestehen innerhalb des CNT-Elastomer-Komposits nur wenige Leitpfade, so dass der Ausgangswiderstand des Sensors im Bereich von $M\Omega$ liegt. Mit zunehmender Kraft wird die viskoelastische Schicht eingestaucht. Einerseits verringern sich dabei die Abstände zwischen den enthaltenen leitfähigen Kohlenstoffnanoröhren, so dass Tunneleffekte zum Tragen kommen oder sich die CNTs kontaktieren. Somit bilden sich mehrere Perkolationspfade, wodurch der Gesamtwiderstand der Schicht sinkt. Andererseits werden die leitfähigen Füllpartikel durch die anliegende Kraft zwischen die Elektrodenstege der Interdigitalelektrodenstruktur gedrückt, wodurch der Gesamtwiderstand ebenfalls mit zunehmender Kraft abnimmt.

Um zu gewährleisten, dass unter mechanischer Belastung eine Widerstandsänderung des Komposits eintritt, muss eine ausreichende Änderung des Widerstandsnetzwerks erfolgen. Dies wird einerseits erreicht durch eine CNT-Konzentration nahe der Perkolationsgrenze und andererseits durch die Wahl eines weichen Polymermatrix-Materials.

Bezüglich des Matrix-Materials wird für eine ausreichende Änderung des Netzwerks bei relativ kleinen Belastungen um etwa 1 N ein Elastomer mit einem geringen Elastizitätsmodul von etwa 10 N/mm^2 benötigt. Aufgrund der Unpolarität, der hohen Affinität zwischen Polydimethylsiloxan (PDMS) und den Kohlenstoffnanoröhren und der hohen Mobilität der Siloxanketten, welche sich für eine optimierte Dispergierung um die Kohlenstoffnanoröhren wickeln können, wurde PDMS (Sylgard 184, Dow Corning Corp.) als Matrixmaterial gewählt [7]. Weitere Vorteile von PDMS sind außerdem, dass es transparent, biokompatibel, geruchlos und bis ca. 300°C temperaturstabil ist. Die Herstellung von Polydimethylsiloxan erfolgt durch die Quervernetzung von zwei Komponenten. Die erste Komponente ist ein lineares Basispolymer, welches Vinyl-Endgruppen trägt und mit der zweiten Komponente, dem Vernetzer, das PDMS-Netzwerk bildet.

Unter den idealen Annahmen, dass die CNTs ohne jegliche Bündelbildung vereinzelt und ohne Verkrümmungen in einer Polymermatrix vorliegen, liegt die Perkolationsgrenze des Komposits bei einem Aspektverhältnis von 8000 bei einem Volumenfüllgrad von 0,4 Vol.-% [5]. Die reelle Perkolationsgrenze

ist höher zu erwarten, da CNTs aufgrund von Defekten nach der Herstellung gekrümmt sind und aufgrund der hohen Oberfläche starke Anziehungskräfte zwischen den CNTs wirken, wodurch Bündel mit geringerem Aspektverhältnis entstehen. Um ein perkolierendes Netzwerk zu gewährleisten, wurden CNT-Polymer-Komposite mit 1 Gew.-% CNTs hergestellt. Der Volumenfüllgrad der Füllpartikel V_F , welcher maßgeblich die Perkolation beeinflusst, wurde nach Gleichung (1) berechnet und beträgt 0,68 Vol.-%. Der Volumenfüllgrad berechnet sich mit dem prozentualen Massenanteil der CNTs in der Schicht m_F , der Dichte des Komposits ρ_K und der Dichte der Matrix ρ_M nach [8]:

$$V_F = 1 - \frac{(1 - m_F) \cdot \rho_K}{\rho_M} \quad (1)$$

Der prozentuale Massenanteil der CNTs m_F betrug 1 Gew.-%, die Dichte der PDMS-Matrix $\rho_M = 0,98 \text{ g/cm}^3$ und die Dichte der CNTs wurde mit $\rho_F = 1,3 \text{ g/cm}^3$ angenommen. Die Dichte des Komposits wurde berechnet nach:

$$\rho_K = \rho_F \cdot m_F + \rho_M \cdot m_M \quad (2)$$

Experimentelle Untersuchungen

Herstellungsprozess

Für die Herstellung des CNT-Elastomer-Komposits wurde eine CNT-Dispersion der Firma Future Carbon GmbH verwendet. Mehrwandige CNTs (MWCNTs) mit einem Gewichtsanteil von 2 Gew.-% waren in einer Isopropanol-Lösung vordispersiert.

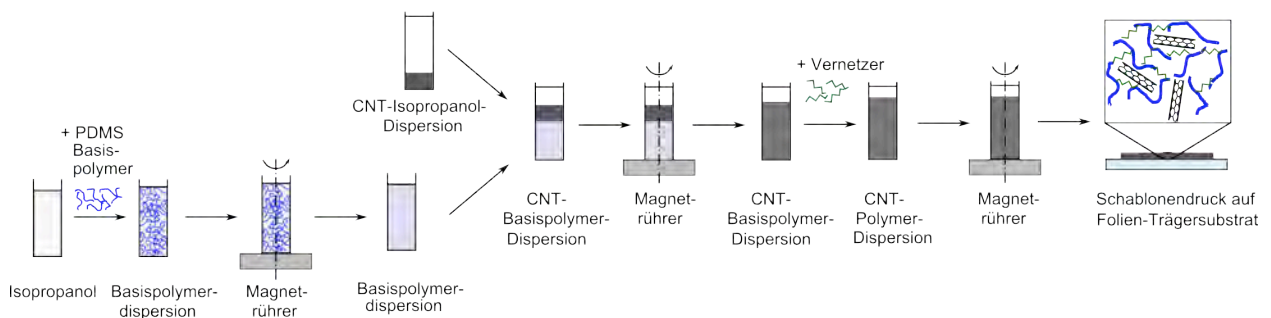


Abbildung 2: Herstellung des CNT-PDMS-Komposits

Zur Herstellung des CNT-PDMS-Komposits (Abbildung 2) wurde das PDMS-Basispolymer in Isopropanol verdünnt, um die Polymerketten für eine bessere Anlagerung der CNTs im Netzwerk aufzuweiten. Für eine gleichmäßige Vermengung erfolgte eine Behandlung im Magnetrührer bei 500 min^{-1} für 15 min. Der PDMS-Basispolymer-Dispersion wurde die Isopropanol basierte CNT-Dispersion in dem Gewichtsanteil beigemischt, dass unter der Annahme, dass das enthaltene Lösungsmittel restlos verdampft, im endgültigen Komposit 1 Gew.-% MWCNTs vorliegen. Das CNT-PDMS-Basispolymer-Gemisch wurde für weitere 15 min bei 500 min^{-1} im Magnetrührer durchmischt. Anschließend wurde der Vernetzer im Verhältnis 1:10 zum Basispolymer hinzugegeben. Zur gleichmäßigen Verteilung des Vernetzers wurde die Dispersion für 2 h bei 500 min^{-1} im Magnetrührer behandelt. Die Dispersion wurde danach mittels Schablonendruckverfahren auf eine Polyethylenterephthalat (PET)-Kunststoffolie mit einer Schichtdicke von $100 \mu\text{m}$ appliziert. Die Dicke der Schablone betrug $100 \mu\text{m}$. Nach der Trocknung in einer Temperaturkammer für 2,5 h bei 115°C wurde eine Trockenfilmdicke des CNT-PDMS-Komposits von $60 \mu\text{m}$ bis $70 \mu\text{m}$ erzielt.

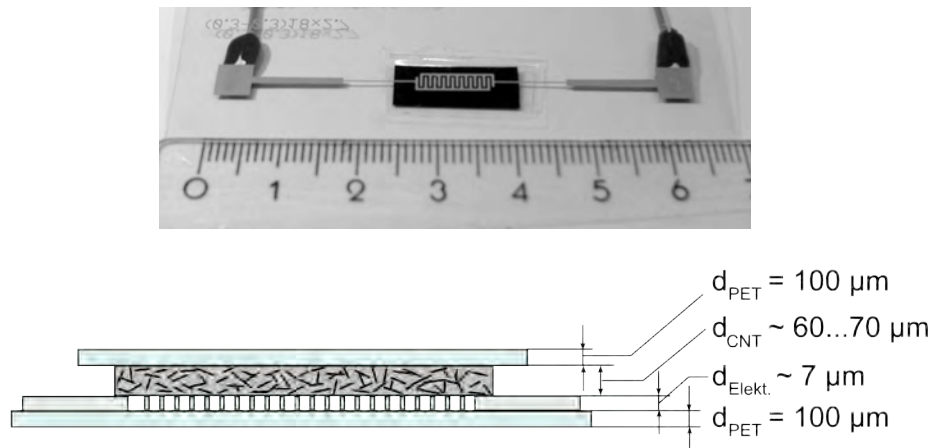


Abbildung 3: oben: CNT-PDMS-Drucksensor; unten: Schichtaufbau

Auf einer zweiten 100 µm dicken PET-Folie wurden die Interdigital-Elektroden mit den Abmessungen der Kammstruktur von 11 mm x 2,5 mm x 0,007 mm (L x B x H) im Siebdruckverfahren verdruckt. Als Elektrodenmaterial wurde das Leitsilber DuPont 5028 verwendet. Die Folie wurde mit der Elektrodenfläche auf das CNT-PDMS-Komposit appliziert und mit einer einseitig klebenden Kunststoffolie befestigt. Die Elektrodenpads wurden mittels Silberleitlack mit einem Kupfer-Draht elektrisch verbunden und mit einem Epoxid-Harz befestigt (Abbildung 3).

Charakterisierung

Die Untersuchung des kraftabhängigen Widerstandsverhaltens der Proben erfolgte mittels Druckversuchen in einem Prüfstand bei Raumtemperatur, wobei ein kreisrunder Werkzeugstempel auf die drucksensitiven Proben drückte. Es wurden innerhalb des Messbereichs von 0 – 6,5 N der Widerstandswert der jeweiligen CNT-PDMS-Schicht gemessen. Da aufgrund der rheologischen Eigenschaften des PDMS-Matrixmaterials mit einem nicht ideal-elastischen Verhalten, sondern mit einem zusätzlichen viskosen Anteil im Sensorsystem gerechnet werden muss, erfolgte die Widerstandsmessung unter mechanischer Belastung und Entlastung. Bei jeder Kraft wurden 10 Widerstandswerte gemessen, gemittelt und verarbeitet.

Die Widerstandsänderung der Probe unter wirkendem Druck wurde über die Kupferkabel mithilfe des Universal Messmoduls NI cDAQ 9219 (24 Bit) ausgewertet (Abbildung 4). Die Widerstandsmessung erfolgte in einer 2-Leiter-Messung, da bei Widerstandsmessungen im Bereich von kΩ bis MΩ ein Einfluss durch die Kabel vernachlässigt werden kann. In einem Labview-Programm wurden die wirkende Kraft sowie der Widerstand der Schicht eingelesen.

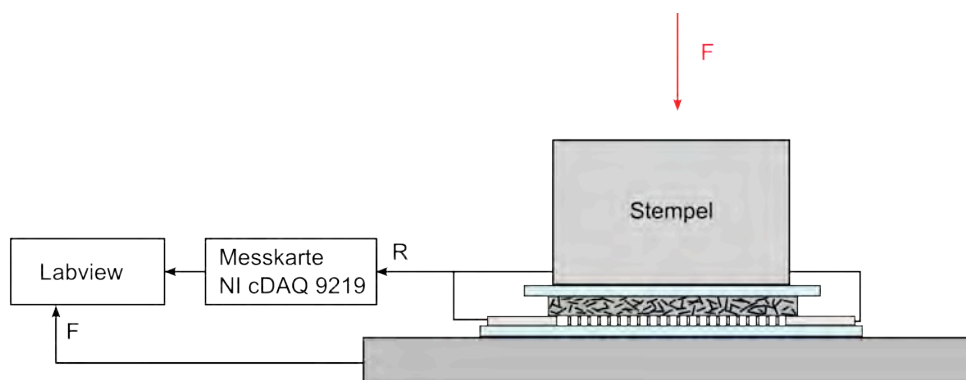


Abbildung 4: Prinzipdarstellung des Druckversuchs

Diskussion

Erste Messungen zeigen, dass der Widerstand des CNT-PDMS-Komposits mit zunehmender Druckkraft sinkt. Dieser Zusammenhang verläuft exponentiell und entspricht damit dem erwarteten Verhalten des

FSR-Sensorlayouts. In der doppellogarithmischen Darstellung des Widerstandsverhaltens einer ausgewählten Probe ist eine annähernd lineare Abhängigkeit von der Kraft erkennbar, welche in Abbildung 5 dargestellt ist.

Bei der schrittweisen Entlastung derselben Probe wird der Ausgangswiderstand nicht sofort wieder erreicht. Dies ist mit dem viskoelastischen Verhalten der PDMS-Matrix zu erklären. Da das PDMS aus einem Netzwerk aus ineinander verknäulten Polymerketten besteht, ist die Entknäulung bei Entlastung zeitabhängig und damit nicht ideal-elastisch.

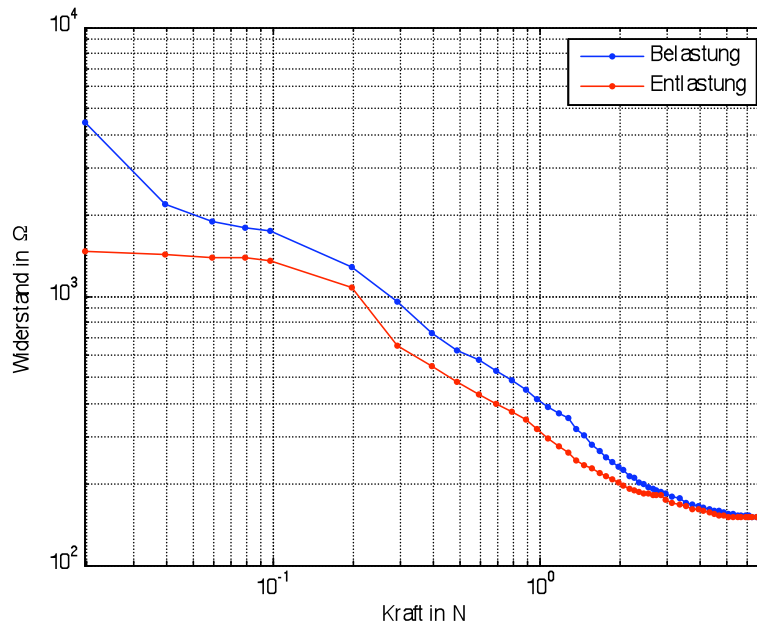


Abbildung 5: Kraftabhängige Widerstandsänderung eines CNT-PDMS-Drucksensors unter Be- und Entlastung

Der Stempeldurchmesser betrug 11 mm. Die gedrückte Fläche der CNT-PDMS-Schicht umfasst, wie in Abbildung 6 zu sehen ist, die Fläche der Interdigitalstruktur A_{Elekt} sowie die gedrückten Randbereiche A_{Rand} , mit welchen der Stempel Kontakt hat. Somit überlagern sich drei Effekte, welche die Widerstandsänderung bei kleinen Kräften verstärken. Einerseits werden die leitfähigen Nanoröhren zwischen die Elektrodenstege der Interdigitalstruktur gedrückt und andererseits bilden sich mit zunehmender Kraft mehrere Leitpfade innerhalb des Komposits, zum einen Teil über der Fläche der Elektrodenstruktur und zum anderen Teil in den Randbereichen. Der deutliche exponentielle Zusammenhang, welcher mit einer starken Änderung des Widerstands bei geringen Kräften bis 0,5 N einhergeht, ist damit zu erklären.

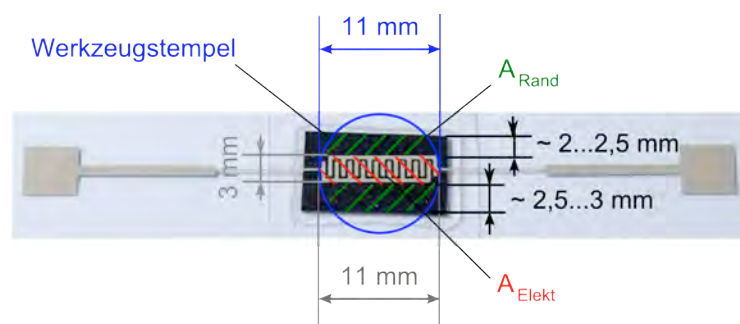


Abbildung 6: Wirkfläche im Drucktest

Für erste Aussagen zur Reproduzierbarkeit der CNT-PDMS-Schichten wurde eine repräsentative Probe, deren Einzelmessung in Abbildung 5 doppellogarithmisch dargestellt ist, in drei Messreihen im Druckversuch untersucht.

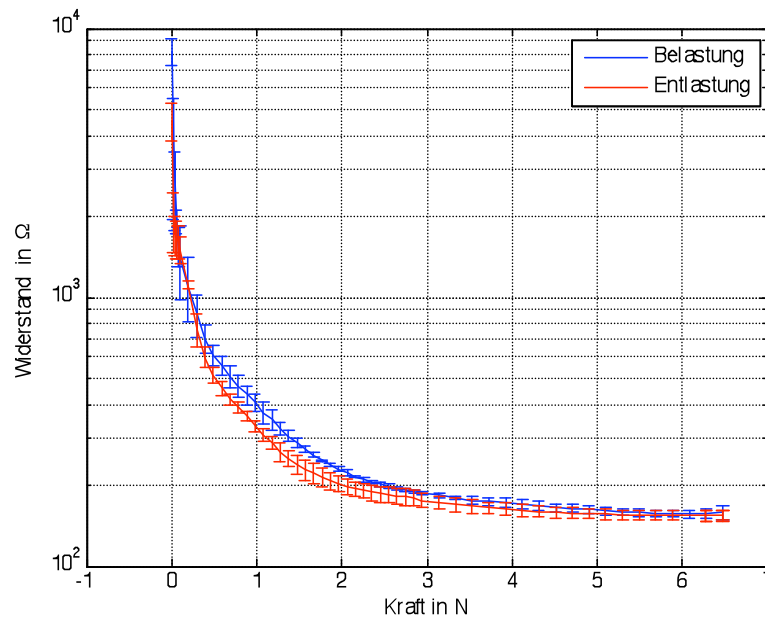


Abbildung 7: Reproduzierbarkeit des Widerstandsverhaltens eines CNT-PDMS-Drucksensors

Das Ergebnis in Abbildung 7 zeigt die Kurve des arithmetischen Mittelwerts des Widerstands mit dem Minimal- und Maximalwert als Fehlerbalken. Die relativ geringen Abweichungen zeigen, dass unter den gleichen Versuchsbedingungen die Widerstandsmessung reproduzierbar ist.

Zusammenfassung

Fokus der Untersuchung war die Herstellung und Charakterisierung eines Force Sensing Resistors mit Interdigitalstrukturen und einem leitfähigen Elastomer-Komposit auf Basis von Kohlenstoffnanoröhren. Für eine ausreichende Änderung des Widerstandsnetzwerks bei kleinen Kräften bis 10 N wurde ein Elastomer als Matrixmaterial gewählt. Aufgrund der hohen Affinität zwischen Polydimethylsiloxan (PDMS) und CNTs wurde PDMS als Elastomer-Matrix verwendet. Die Herstellung des Komposits erfolgte durch die Modifikation vordispersierter CNTs durch Zugabe einer PDMS-Isopropanol-Lösung. Die Applikation der viskosen CNT-PDMS-Dispersion auf PET-Kunststoffolie erfolgte mittels Schablonendruckverfahren. Nach der Kontaktierung des Polymer-Komposits wurden die CNT-PDMS-Schichten auf Piezoresistivität im Druckversuch überprüft. Mit zunehmender Druckkraft im Bereich zwischen 0 – 10 N konnte ein kraftabhängiges Widerstandsverhalten nachgewiesen werden. Die exponentielle Abhängigkeit zwischen Kraft und Widerstand ist vergleichbar mit typischen Carbon Black basierten FSR-Sensoren. Damit wurde ein vergleichbares kraftabhängiges Widerstandsverhalten von Carbon Black basierten FSRs mit CNT basierten Elastomer-Kompositen gezeigt, wobei mit CNT-Kompositen das gleiche Verhalten mit geringerem Volumenfüllgrad erreicht wurde als mit sphärischen Füllpartikeln.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Sächsischen Aufbaubank für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts PrinDASA (Printed Devices in Active and Sensory Applications). Großer Dank gilt auch Herrn Marko Illing für die Unterstützung bei der Durchführung der Druckversuche und Herrn Paul Büschel für die wertvollen Diskussionen.

Literatur

- [1] Yurekli, K.; Krishnamoorti, R.; Tse, M. F.; McElrath, K. O.; Tsou, A. H.; Wang, H. C.: Structure and Dynamics of Carbon Black-Filled Elastomers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 39, 256-275. (2001)

- [2] Knite, M.; Teteros. V.; Kiploka, A.; Kaupuzs, J.: Polyisoprene-Carbon Black Nanocomposites as Tensile Strain and Pressure Sensor Materials. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 110, 142-149. 2004.
- [3] Zallen, R.: *The Physics of Amorphous Solids*. Wiley, New York. 1983.
- [4] Jorio, A.; Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G. (Hrg.): *Carbon Nanotubes, Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer, Berlin, Heidelberg. 2008.
- [5] Nan, C. W.; Shen, Y.; Ma, J.: Physical Properties of Composites Near Percolation. *Annual Review of Materials Research*, 40, 131-151. 2010.
- [6] Ștefănescu, D. M.: *Handbook of Force Transducers. Principles and Components*. Springer, Berlin, Heidelberg. 2011.
- [7] Beigbeder, A.; Linares, M; Decalckenaere, M.; Degée, P.; Claes, M.; Beljonne, D.; Lazzaroni, R.; Dubois, P.: CH- π Interactions as the Driving Force for Silicone-Based Nanocomposites with Exceptional Properties. *Advanced Materials*, 20, 1003-1008. 2008.
- [8] Bradford, P. D.; Wan, X.; Zhao, H.; Maria, J.-P.; Jia, Q.; Zhu, Y.T.: A Novel Approach to fabricate High Volume Fraction Nanocomposites with Long Aligned Carbon Nanotubes. *Composites Science and Technology*, 70, 180-1985. 2010.