

종이접기 기반 자극 반응성 하이드젤 온도 센서 연구

나준희⁺

Origami inspired Temperature Sensor based on Stimuli-Responsive Hydrogel

Jun-Hee Na⁺

Abstract

A thermally responsive hydrogel has reversibility with temperature during swelling. Here, we proposed origami inspired temperature sensor by using multi-layered hydrogel film. The formation of patterned stripes on microscale film drives bending to an angle that can be controlled linearly. Although temperature range was not wide, measured sensitivity of sensors has high resolution and accuracy. It providing a powerful platform for the design of sensitive sensors and that easily adapt other type of sensors in microscale.

Keywords: Origami, Temperature sensors, Hydrogel

1. 서 론

고도화된 과학기술 및 다양한 산업환경에서는 단시간에도 다양한 데이터들이 전송되고 이중 필요한 각종 정보의 감지 및 이의 변환 기술은 매우 중요하다. 아울러 이런 정보를 감지하는 센서 기술은 점차 고도화, 소형화 되고 있으며, 특히 감지된 정보를 구분하고, 해석하는데 기본이 되는 정보의 시인성은 무엇보다 중요하다. 기존 온도센서의 경우[1-4] 중 대표적인 열전대 온도센서 (thermocouple) 와 저항 온도계 (thermistor) 의 경우 온도의 변화가 발생하는 특정시점에서 전기적 신호 변화를 감지하여 센서로 구동하게 되는 특징을 가지지만 변화율이 비선형적이고, 전기적 신호를 구동/해석하기 위한 추가적인 구동 회로가 필요한 것이 단점이다. 또한 비접촉식 온도센서의 대표인 적외선 센서는 피사체에서 방사하는 열 복사를 통해 온도를 측정하지만, 기존 접촉식 센서에 비해 정확도에 한계가 있고, 역시 복사열 해석을 위한 추가 요소가 필요한 센서이다.

또한 온도계로 대표되는 액체 팽창 온도센서는 간단한 구동 원리와 저렴한 가격으로 활용도가 높지만 외부 환경에 따른 변

화가 커서 미세 온도 제어에는 적합하지 않다.

최근 많은 분야에서 활용되고 있는 빛이나 온도에 의하여 색상이 변하는 chromic fiber 역시 온도 센서로의 활용 가치가 높다. 섬유에 포함된 마이크로 캡슐의 색소가 변화하는 것으로 온도에 의해 반응하는 섬유 (thermochromic fiber) [5]가 대표적이다. 하지만 색깔을 정보로 하는 센서의 경우 휘도와 같은 외부 환경에 따라 감지되는 정량적 해석에 어려움이 있다. 이에 본 연구에서는 기존 온도 센서의 응용 확장 한계 요인으로 지적되는 외부 구동 회로가 필요 없고, 미세한 온도 변화도 감지할 수 있는 온도 센서를 제안하고자 한다.

본 논문에서는 외부 온도변화에 자발적으로 팽창과 수축이 가능한 하이드로젤 고분자를 능동층 (active material) 으로 사용하고, 종이접기 (origami) 원리를 활용한 온도센서에 대해 연구하였다. 하이드로젤 필름의 상부와 하부에 상대적으로 Young's modulus 가 높고, 온도 변화에 민감하지 않은 polystyrene 계열 물질을 도포한 다중 박막형태의 구조를 제작하고, 이에 미세 패턴을 형성함으로써 온도 변화에 따른 하이드로젤 필름의 swelling 을 필름의 휨 혹은 접힘과 같은 기계적 변화로 구현하였다.

또한 시뮬레이션을 통해 다양한 형태의 온도 센서로의 응용 가능성도 함께 제안한다.

2. 연구 방법

2.1 하이드로젤 고분자

본 논문에서 사용한 물질은 온도 반응성 하이드로젤, poly(N-isopropyl acrylamide-co-sodium acrylate; PNIPAM) 으로 lower

충남대학교 전기전자통신공학교육과 (Department of Electrical, Electronic and Communication Engineering Education, Chungnam National University)

99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

⁺Corresponding author: junhee.na@cnu.ac.kr

(Received: Sep. 27, 2016, Revised: Dec. 22, 2016, Accepted: Jan. 24, 2017)

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

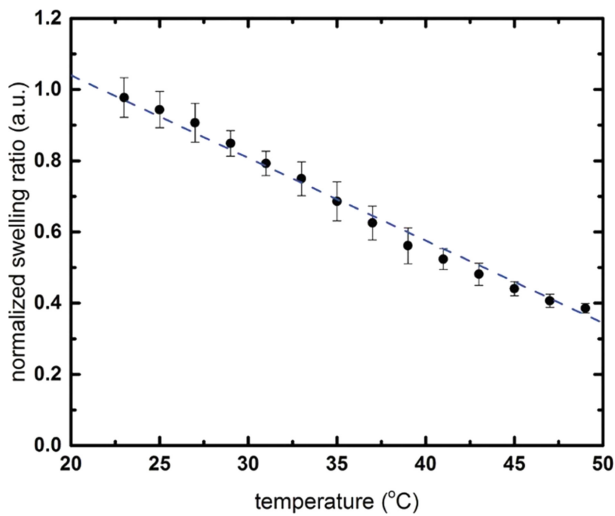


Fig. 1. Normalized swelling behavior of poly(N-isopropyl acrylamide-co-sodium acrylate) as a function of temperature.

critical solution temperature (LCST)를 갖는 것을 특성으로 온도에 따라 swelling 정도가 변화한다. Fig. 1은 온도에 따른 부피의 변화를 관찰한 것이다. 하이드로젤이 상온($\sim 22^\circ\text{C}$)에서 최대로 swell 된 상태이고, 온도가 증가함에 따라 deswell 되면서 부피가 감소하게 되며, 고온($\sim 50^\circ\text{C}$)에서 초기 대비 약 40%까지 감소한다. 이는 원형의 디스크(disk)로 제작된 PNIPAM 필름을 버퍼용액에서 정밀 온도 조절기를 활용하여 $\sim 2^\circ\text{C}$ 씩 온도를 변화시키며 관찰하였다. 또한 측정의 정확도를 높이기 위해 온도 변화 후 ~ 30 분의 안정화 시간이 지나고 부피의 변화를 관찰하였다.

물론 온도 변화의 폭이 30°C 로 상대적으로 넓지 않을 수 있지만, 20°C 에서 50°C 도 사이에서 온도에 따른 부피의 변화가 선형적임을 확인할 수 있었고, 이는 온도 센서로 사용하기에 적합하다. 참고로 그 외의 온도구간에서는 부피 변화가 상대적으로 비선형적으로 변화하며, 변화율이 감소하여 포화 됨을 확인할 수 있었다[6,7].

2.2 종이접기 패턴 제작 공정

본 연구에서는 온도 반응성 하이드로젤 고분자 물질에 종이접기를 접목하여 외부자극(온도)을 기계적 변화로 변환하는 센서를 제안하였다. 이를 구현하기 위해 본 연구에서는 다중 고분자 박막에 미세패턴을 형성하였고, 자세한 제작 공정은 다음과 같다[8].

다중 고분자 박막 상하부에 사용된 poly(p-methystyrene; PpMS) 물질을 polyacrylic acid sacrificial layer가 형성된 실리콘 기판에 spin coating을 통해 도포한다[6,7]. 이때 코팅의 속도나 농도에 의해 두께 조절이 가능하고 본 연구에서는 10-100 nm 정도의 두께를 사용하였다. 이후 종이접기와 같은 folding을 구현하기 위한 미세패턴은 마이크로 미러어레이(Digital micromirror

array device (DMD), DLP Discovery 4100, 0.7 XGA, Texas Instruments)를 기반으로 한 maskless lithography 공정을 적용하였다. 이때 광원은 365 nm 파장의 LED type UV 램프(pE-100, CoolLED)를 사용하였으며, inverted 타입의 광학현미경(Nikon ECLIPSE Ti)에 dichroic mirror와 같은 광학 부품을 활용하였다. 아울러 crosslinking density 차이에 따른 swelling 오차를 줄이기 위해 fully crosslink된 필름을 사용하였고 이때의 조사량은 $\sim 16 \text{ J/cm}^2$ 이다. DMD 패턴대로 충분히 조사된 필름은 현상액(toluene:hexane = 1:0.6)을 통해 경화되지 않은 부분을 제거한다.

아울러 실제 swelling에 관여하는 PNIPAM 필름과 그 위에 다시 형성하게 되는 상부 PpMS 필름 역시 유사한 과정을 거쳐서 필름을 형성하게 되고, PNIPAM의 경우 10 J/cm^2 의 조사량으로 내부 패턴이 없는 균일한 박막을 형성하고, 상부 PpMS는 하부와 동일한 양의 UV 조사를 진행하여, 설계한 패턴을 형성해 준다. 또한 PNIPAM 필름의 현상액은 에탄올과 물이 2:1의 비율로 혼합된 용액을 사용하고, 이때의 필름 두께는 약 $1-2 \mu\text{m}$ 이다.

참고로 각 필름간의 정렬(alignment)는 400 nm 파장의 빛을 시편에 반사시켜 확인하였고, 본 공정의 해상도는 $3 \mu\text{m}$, 정렬 정확도는 $\pm 2 \mu\text{m}$ 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 다중 필름의 휨 현상

본 연구에서는 3개의 박막을 적층한 다중 박막 구조의 필름을 종이접기에 활용하였고, 이 접는 현상 내부에는 열팽창 계수가 다른 두 물질간의 mismatch strain이 있음을 간과할 수 없다. PpMS는 상대적으로 Young's modulus가 높고, 온도 변화에 따른 swelling은 매우 작은 반면, PNIPAM 물질의 경우 modulus 관점에서 약 10^3 정도 작고, 온도에 따른 swelling 정도가 매우 크기 때문에 이 두 물질을 접합할 경우 strain 차이가 발생한다. 따라서 Fig. 1과 같이 온도에 따른 swelling 차이를 바탕으로 PpMS와 PNIPAM 필름간의 두께비율을 조절하게 되면, 같은 물질이라 할지라도 bending mechanics의 변화를 관찰할 수 있고, 이는 Timoshenko's solution 혹은 Stoney's equation의 모델과 매우 유사함을 실험을 통해 확인할 수 있었다[9,10].

$$R/t_1 = 1 + 4TM + 6T^2M + 4T^3M + T^4M^2 / (6\epsilon_m TM(1 + T))$$

위 수식은 Timoshenko's solution을 간소화한 것으로, 각 기호는 곡률반경(R), 두께비율(T), Young's modulus 비율(M), 그리고 두 물질의 mismatch strain(ϵ_m)의 의미이다. 즉 동일한 재료에서도 두께 비율에 따라 필름의 휨이 달라질 수 있음을 확인할 수 있다. 이에 대한 보다 자세한 실험 결과는 Adv. Mater., DOI: 10.1002/adma.201403510 [7]의 논문에 보다 구체적으로 언급되어 있다.

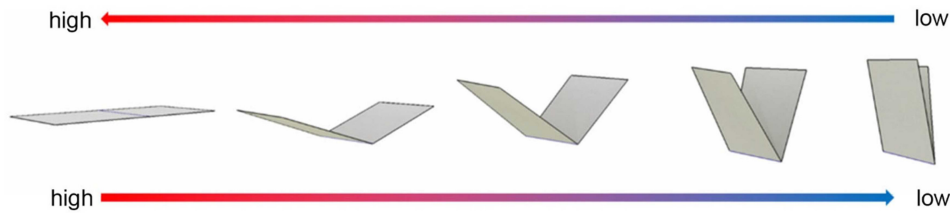


Fig. 2. Numerical calculation of single folding device with temperature.

3.2 수치해석

Fig. 2는 종이접기 simulator (freeform origami, <http://www.tsg.ne.jp/TT/software/>) [11] 를 활용한 계산 결과이다. 본 실험에서 사용한 샘플은 중앙에 single crease 를 갖고 있으며, PpMS/PNIPAM/PpMS 와 같은 삼중 박막 형태로 구성되어 있다. 아울러 하부 PpMS 필름에만 패턴이 형성되어 있어서 온도 변화 시 중앙하부에서만 자유로운 swelling 이 발생할 수 있다. 우선 샘플이 저온에 있을 때, 전체적으로 PNIPAM 에서 swelling 이 발생하지만, 대부분의 영역이 단단한 PpMS 와의 결합으로 부피 팽창의 어려움이 있는 반면 중앙하부에는 PpMS 의 패턴 형성을 통해 PNIPAM 이 드러나 있고, 이 부분을 통해 대부분의 부피 팽창 stress 가 해소되게 된다. 또한 샘플이 고온에 위치할 때에는 하이드로젤 고분자 박막이 가지고 있던 수분을 대부분 배출하기 때문에 원래의 형태로 되돌아가게 된다. 이 때 접히는 각도 (folding angle) 는 온도에 비선형적으로 변화하게 되며, 재료의 mismatch strain 과 두께 비율, 그리고 패턴의 크기에 따른 swelling vs. folding angle 은 각 샘플 조건에 따라 확인이 필요하고, 같은 조건의 샘플의 경우 look up table (LUT) 을 통해 변환이 가능할 것으로 예상된다.

이 swell-deswell 현상은 온도에 따라 가역적으로 변화한다. 단 실제 샘플에서는 단단한 필름 PpMS 에서 발생하는 plastic deformation 을 고려해야 한다. 즉 polystyrene 계열의 PpMS 의 경우 swelling 에 의해 필름이 변형되게 되면, deswelling 이후에도 그 차이는 크지 않지만 초기 조건과 같은 형태로 완벽하게 되돌아 오기는 어렵다.

Fig. 3는 앞서 살펴본 수치해석과 기초 실험을 바탕으로 PpMS/PNIPAM/PpMS 의 3층 구조를 활용한 구조물의 온도 반응 특성을 살펴보았다. Fig. 3(a) 에서와 같은 mountain (아래쪽으로 접히는) 과 valley (위쪽으로 접히는) 패턴을 그림과 같이 적용한 square twist 를 활용하였다. 아울러 본 실험에서는 접힌 정도를 정량화하기 위해 opening length (δ)을 도입하였으며, δ 는 그림에서와 같이 두 지점의 길이를 나타낸다. 좀 더 구체적으로 PpMS 와 PNIPAM 박막은 Fig. 3(b) 에서와 같이 3 층 구조를 가지고 있으며, 각 층의 두께는 50 nm 와 1.5 μm 이다. Fig. 3(c) 는 상온에서의 서로 다른 plane angle 을 가진 square twist 샘플의 3차원 사진이다. 그림에서와 같이 서로 다른 plane angle (ϕ) 을 가진 샘플은 접힌 상태에서 중앙부가 다르지만, 상온에서 완벽하게 접힌 것을 확인할 수 있다. 참고로, 3차원 사진은

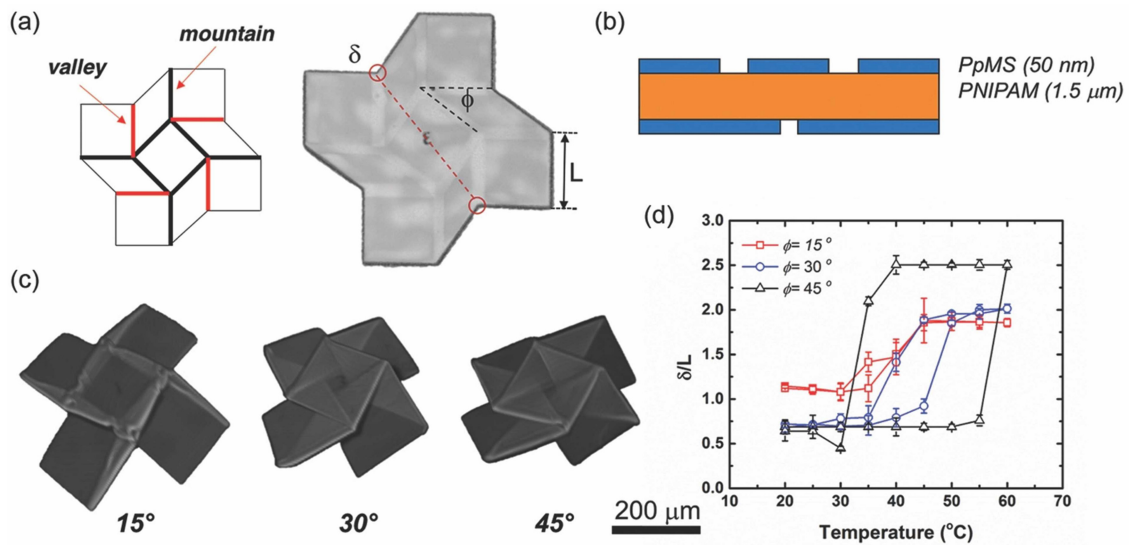


Fig. 3. Temperature responsive of square twist origami. (a) crease pattern and patterned sample of square twist. Here, $L = 200 \mu\text{m}$ and plane angle of ϕ are 15, 30, 45°. (b) cross-sectional structure of temperature responsive sample with PpMS and PNIPAM layers. (c) reconstructed 3D image from slices of confocal microscopic images with different ϕ of 15, 30, and 45°. (d) Opening length as a function of temperature in cases of plane angle.

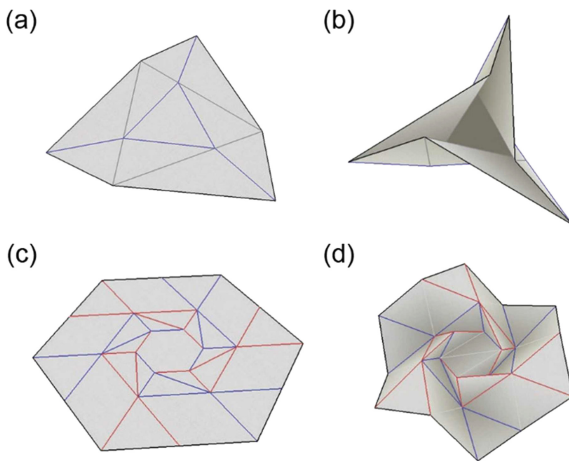


Fig. 4. Prospective shape of sample of temperature sensor: Triangular origami shape in (a) high and (b) low temperature and (c)-(d) shows the hexagonal shape origami.

Laser scanning confocal microscopy 이미지를 재구성하였다. Fig. 3(d)는 서로 다른 ϕ 에서 온도에 따른 정규화된 δ 을 관찰한 결과이다. 우선 ϕ 에 따라 서로 다른 접힘 특성을 보이는데 이는 기하학적으로 임계 각도 이상일 때에는 hysteric 경향을 갖는 것을 의미하고, 본 실험 결과를 통해 15° 와 30° 사이에 임계 각도가 있음을 확인할 수 있다.

실제 온도 센서로 활용하기 위해서는 hysteric 경향보다는 선형 특성을 갖는 것이 유리하기 때문에, ϕ 가 15° 인 샘플을 살펴보면 약 30 에서 45°C 사이에서 선형적 변형 특성을 갖음을 확인할 수 있다. 물론 선형 변형 구간이 약 15°C 로 매우 작은 것이 단점이지만, 이는 본 실험에서 사용한 온도 감응 물질, PNIPAM,의 고유 특성에서 기인한 것으로 소재측면에서 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

앞서 살펴본 간단한 접힘을 통해 확인한 온도 센서를 Fig. 4와 같은 다양한 형태로 응용이 가능하다. 기존의 온도 센서의 경우 대부분 색깔의 변화를 활용하였다. 이 경우 색깔은 외부 광량이 높거나, 매우 낮을 때 색 변화를 시인하기 어렵다. 미세한 온도 변화의 경우 사람이 구분할 수 있는 색 변화가 제한적이기 때문에 온도에 민감한 센서부의 경우 다른 대안이 필요하다.

온도 변화를 접힘 각도 (folding angle) 또는 형태의 변화를 통해 보여줌으로써 시인성 향상을 기대할 수 있고, 아울러 다양한 종이접기 패턴으로 보여줄 경우 심미적 효과도 기대된다. Fig. 4(a),(b)는 삼각형 형태로 패턴된 다면체로 고온에서는 Fig. 4(a)에서와 같이 평면 상태를 유지하고, 상대적 저온에서 Fig. 4(b)와 같이 형태가 변화하게 된다. 이 역시 앞서 살펴 다중 박막 형태의 샘플로 제작할 수 있으며, 파란색 선은 하부 PpMS의 패턴 형성 그리고 빨간색 선은 상부 PpMS 필름의 패턴을 의미한다. 참고로 회색 선의 경우 상/하부 PpMS에 모두 패턴을 형성하여 자유롭게 swelling이 가능하지만, 접힘 방향이 없는 부분을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 온도에 자발적으로 부피 변화가 가능한 하이드로젤과 종이접기 원리를 접목한 온도 센서를 제안하였다. 하이드로젤 상/하부에 상대적으로 단단하고, 온도변화에 민감하지 않은 polystyrene 계열 물질의 패턴을 형성함으로써, 온도 변화시 방향성을 갖는 접힘을 구현하였다. 온도에 따른 부피변화를 기계적 각도 변화 혹은 형태 변화로 변환해 줌으로써, 기존 온도 센서가 가지고 있던 시인성 한계를 극복하고, 아울러 심미적 효과를 통해 디자인적 요소를 가미할 수 있으며, 건축물의 외장재와 같은 분야에서 활용 할 수 있을 것으로 기대된다.

REFERENCES

- [1] B. Lee, "Review of the present status of optical fiber sensors", *Opt. Fiber Technol.*, Vol. 9, No. 2, pp. 57-79, 2003.
- [2] R. C. Turner, P. A. Fuieler, R. E. Newnham, and T. R. Shrout, "Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: a review", *Appl. Acoust.*, Vol. 41, No. 4, pp.299-324, 1994.
- [3] J. B. Casady, and R. W. Johnson, "Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review", *Solid-State Electron.*, Vol. 39, No. 10, pp. 1409-1422, 1996.
- [4] C. K. Leung, K. T. Wan, D. Inaudi, X. Bao, W. Habel, Z. Zhou, J. Ou, M. Ghandehari, H. C. Wu, and M. Imai, "Review: optical fiber sensors for civil engineering applications", *Mater. Struct.*, Vol. 48, No. 4, pp. 871-906, 2015.
- [5] C. Fernandez-Valdivielso, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "Simultaneous measurement of strain and temperature using a fiber Bragg grating and a thermochromic material", *Sens. Actuators, A*, Vol. 101, No. 1, pp. 107-116, 2002.
- [6] J. Kim, J. A. Hanna, M. Byun, C. D. Santangelo, and R. C. Hayward, "Designing responsive buckled surfaces by half-tone gel lithography", *Science*, Vol. 335, No. 6073, pp. 1201-1205, 2012.
- [7] J.-H. Na, A. A. Evans, J. Bae, M. C. Chiappelli, C. D. Santangelo, R. J. Lang, T. C. Hull, and R. C. Hayward, "Programming reversibly self-folding origami with micropatterned photo-crosslinkable polymer trilayers", *Adv. Mater.*, Vol. 27, No. 1, pp. 79-85, 2015.
- [8] J.-H. Na, N. P. Bende, J. Bae, C. D. Santangelo, and R. C. Hayward, "Grayscale gel lithography for programmed buckling of non-Euclidean hydrogel plates", *Soft matter*, Vol. 12, No. 22, pp. 4985-4990, 2016.
- [9] G. G. Stoney, "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis", *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol. 82, No. 553, pp. 172-175, 1909.
- [10] L. B. Freund and S. Suresh, *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, Cambridge University Press, 2003.
- [11] <http://www.tsg.ne.jp/TT/software/> (retrieved on Aug. 25, 2016).