



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 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](#) 

공학석사학위논문

하이드로젤 기반 이온닉 디바이스와
초음파를 이용한 터프 하이드로젤의
힐링 현상 연구

**Hydrogel based ionic devices and fast healing of
ionically-crosslinked hydrogel by sonication**

2017년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부

이현희

초 록

최근 신축성 있고, 구부러지는 전자기기, 그리고 인체와 연동하는 디바이스에 대한 개발이 이슈가 되고 있다. 그중 스마트 폰이나 패드를 포함한 전자 장치의 수요가 가장 많기 때문에 신축성이 있고 구부러지는 디스플레이나 터치패널에 대한 연구가 중점적으로 행해지고 있다. 그러나 현재 대부분의 터치 패널은 강하고 부서지기 쉬운 일반 전극을 기반으로 개발되었기 때문에, 기존 터치 패널로는 인체와 연동하는 생체적합성이나 조건을 만족시키기 힘들었다. 따라서 본 연구에서는 LiCl 이온을 함유 한 Poly acrylamide(PAAm) 하이드로 젤을 기반으로 한 이온 터치 패널을 구현하였다. 하이드로 젤은 고분자 네트워크와 물 용매의 혼합물로, 수분 함량으로 인해 생체 적합성과 기계적 특성면에서 더 많은 장점을 가지고 있다. 이 때문에 다양한 하이드로 젤에 대한 연구가 진행되었다. 그 결과 하이드로 젤은 다양한 부분에서 각광받는 재료 중 하나가 되었고 최근에는 하이드로 젤이 스피커, 스트레인 센서와 같은 장치에도 적용된 경우도 있었다. 구현된 이온 터치 패널은 부드럽고 신축성이 있어 기능 저하 없이 큰 변형을 견딜 수 있었을 뿐만 아니라 99 %의 투명도를 가져 디스플레이와 함께 사용이 가능하고, 신축성도 커 1000 % 이상의 높은 변형률에서도 작동 될 수 있었다. 피부 위에 바로 붙여서 사용하는 터치 패널도 구현이 가능해 이를 통해 단어 쓰기, 피아노 연주 및 게임 등을 시연할 수 있었다.

하이드로 젤의 이용도가 높아지면서 그 물성에 대한 연구도 지속적으로 진행되었다. 그 중 PAAm / alginate 하이브리드 하이드로 젤은 신축성이 높고 강도와 인성이 높은 하이드로 젤로 알려져 있으며 이에 대한

다양한 연구가 진행되었다. 하이브리드 젤은 두 가지 유형의 가교 결합 네트워크, PAAm의 공유 가교 결합 네트워크 및 alginate의 이온 가교 결합 네트워크를 통해 그 구조를 유지하는데, 특히 물리적 힘에 의해 변형되면 이중 가교 시스템에 의해 응력을 효과적으로 분산시킨다. 물리적 힘이 가해지면 PAAm 네트워크는 결합 파괴 없이 늘어나는 반면 이온 가교된 alginate 네트워크의 이온 결합은 결합이 파괴 되어 에너지를 분산시키기 때문에 하이브리드 젤은 기존의 젤보다 월등히 높은 물리적 성질을 가지는 것으로 알려졌다. 이런 하이브리드 젤에서 가장 큰 쟁점 중 하나는 부서진 이온 결합의 빠른 회복에 대한 부분이다. 이 해리된 이온 결합의 회복은 열 확산 기반 공정이므로 시간과 열에너지가 필요한데, 본 연구에서는 초음파 처리를 이용하여 장시간의 회복 공정 시간을 매우 크게 단축하였다. 초음파 처리는 손상된 alginate 체인의 이동성 향상제의 역할을 하는데, 실험결과 손상된 젤이 24 시간 동안 실온에서 인성의 45 %가 열적으로 회복된 반면, 초음파 처리를 통해서는 1 시간 동안 인성을 72 % 회복하였다. 또한 이온 가교제 인 칼슘 이온을 첨가하면 회복 속도가 현저히 빨라지는 것을 확인하였다. 그리고 분자 역학 시뮬레이션 프로그램 (gromacs 16)에 의해 초음파 처리 효과를 계산하였고 그 결과, 초음파 처리는 초음파 처리를 통해 물 분자의 속도를 6 배 이상 가속된다는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 시뮬레이션 분석결과 실험 데이터와 일치함을 확인 할 수 있었다.

주요어 : 하이드로젤, 터치패널, 인장성 이온 전도체, 이온 소자, 하이드로젤 힐링, 초음파

학번 : 2015-22756

Abstract

Hydrogel based ionic devices & Fast Healing of Ionically-Crosslinked Hydrogel by sonication.

Hyun-Hee Lee

Material Science and Engineering

The graduate school

Seoul National University

Hydrogel is a mixture of polymer networks and water solvent. Due to its water content, it has more benefit properties in bio-compatibility and mechanical properties. Thus diverse hydrogel was studied for decades and hydrogels became one of promising materials in various parts. Recently, usages of hydrogel have been spread to even devices such as speaker or strain sensor. Among these application, a touch panel has become one of important gear in human daily life. Since the integration of devices and human become more significant, next model of electronic devices, including smart phone or pad, are requiring stretchability and bio-

compatibility to be integrated to a human body. However, because the most of touch panels were developed based on stiff and brittle ordinary electrodes, electronic touch panels had difficulties to meet the requirements. here I have firstly demonstrated an ionic touch panel based on polyacrylamide hydrogel containing LiCl ions. The touch panel is soft and stretchable, so that it could be sustain a large deformation without any falls in functionality. The panel can freely transmit a light information through it, because the hydrogel has 99 % of transmittance visible light. The ionic touch panel could be operated under high deformation more than 1000% of areal strain. Furthermore, an epidermal touch panel onto the skin was developed through writing a word, playing a piano and playing a game.

PAAm/alginate hybrid hydrogel is recently synthesized highly stretchable and tough hydrogel. The gel sustain its structure through two types of crosslinking networks, covalent crosslinking network of poly acrylamide and ionic crosslinking network of alginate. When the gel is deformed, the dual crosslinking system effectively disperses the stress. While covalently crosslinked PAAm network stretches without destruction of bond, ionic bonds of ionically crosslinked alginate network is dissociated with deformation. Since the ionic crosslinking takes charge of toughness, one of main issues of the gel is fast recovery of dissociated ionic bonds, which results in fast recovery of toughness. However, the recovery of dissociated ionic bonds is thermal diffusion-based process, thus it takes time and thermal energy. Here I report the fast recovery of the hybrid gel using sonication. Sonication was used as a role of mobility enhancer of dissociated alginate chains. While damaged

gel was thermally recovered 45 % of toughness in room temperature for 24 hours, we have achieved 72 % recovery of toughness of damaged gel with sonication for 1 hour. Furthermore, addition of calcium ions, an ionic crosslinker, increases recovery speed remarkably. Several minutes sonication in CaCl_2 solution recovered toughness of damaged gel entirely. In addition, the sonication effect was investigated by molecular dynamic simulation program (gromacs 16). The simulation result showed that the sonication accelerates the linear velocity of water molecules more than 6 times, under sonication. The simulation result corresponded to the experiment data which showed marked improvement in healing behavior.

keywords: Hydrogel, touch panel, Stretchable ionic conductor, ionic devices, Healing of hydrogel, Sonication.

student number: 2015-22756

Contents

초록	i
Abstract(영문).....	iii
Figure set	viii
1. Introduction	
1.1 Hydrogel	1
1.2 Ionics	3
1.3 Tough hydrogel and its mechanism	9
1.4 Touch panel	11
2. Hydrogel based ionic devices - Ionic touch panel	
2.1 hydrogel panel synthesis	16
2.2 Ionic touch panel system building	18
2.3 Sensing mechanism of ionic touch panel	21
2.4 Result & Discussion	24
2.5 Supplementary data	32
3. Fast healing of ionically crosslinked tough hydrogel by ultra sound	

3.1 Preparation of the hybrid gel	52
3.2 Mechanical test & healing by sonication	54
3.3 Simulation	55
3.4 Result & Discussion	57
4. Conclusion	71
5. Reference	73

Figure set

- 1.1 polyelectrolyte 하이드로젤 기반 이온닉 다이오드와 거동
- 1.2 하이드로 젤을 이용하여 이온닉 전도체를 구현, 투명 전극을 제작한 모습
- 1.3 하이드로 젤을 이용하여 ionic skin(strain sensor)를 제작
- 1.4 ionics 를 통하여 여러 디바이스를 구현한 예시(review paper)
- 1.5 dual crosslinking 을 활용해 물리적 성질을 크게 향상 시킨 tough 하이드로 젤 구조
- 1.6 Fe ion 을 통해 물리적 성질을 극대화 시킨 하이드로 젤의 구조와 stress-strain curve
- 1.7 pH 변화를 통해 rapid self-healing 하이드로젤에 관한 연구
- 2.1 1-D 막대 형태 하이드로 젤 패널의 개략도와 전류값 측정
- 2.2 2-D 이온닉 터치 패널의 개략도와 측정 데이터, 시뮬레이션 결과값
- 2.3 단축 인장을 했을 때 이온닉 터치 패널의 구동과 전류값, 그리고 터치패널의 기계적 물성과 내구성 데이터
- 2.4 Epidermal 형태의 이온닉 터치 패널과 시그널 값
- 2.5 이온 터치 패널의 응답 시간

2.6 각각 (A) 두께 = 3mm, (B) 두께 = 1mm, (C) 두께 = 0.5mm 및 (D) 두께 = 0.1mm. 일때의 응답속도

2.7 capacitive 터치 패널 및 관련 회로 다이어그램의 parasitic capacitance 및 전류 흐름 그림

2.8 이온닉 터치패널의 분해능 데이터

2.9 이방성 변형 하에서 이온 터치 패널의 작동

2.10 절연 층에 따른 터치패널 전류 데이터

2.11 (A) 다양한 몰농도에서 PAAm 하이드로 젤의 저항값과 (B) 전류값

2.12 3 가지 종류의 하이드로 젤 (LiCl, NaCl 함유 젤, 탈 이온수로만 이루어진 젤)의 휘발성 시험

2.13 PAAm 젤을 통과하는 빛의 투과율

3.1 하이브리드 하이드로 젤의 에너지 분산 과정과 초음파 처리를 했을 때 힐링이 일어나는 현상의 모식도

3.2 파괴된 하이브리드 젤의 재인장 실험 (초음파 처리의 유무에 따라)

3.3 초음파 처리를 가했을 때 초음파의 에너지에 의한 힐링 효과와 수온 상승에 의한 힐링 효과의 비교

3.4 CaCl₂ 농도와 하이드로젤의 힐링 속도 분석

3.5 시뮬레이션을 통한 초음파 처리시 Alginate 분자의 이동도변화 분석

Chapter 1. Introduction

1.1 Hydrogel

하이드로젤은 고분자 네트워크와 물 분자 그룹으로 구성된 고분자 결합체이다. 하이드로 젤이 가진 친 수성 체인은 많은 양의 물을 포함할 수 있기 때문에 다양한 부분에서 큰 장점을 가지는데, 특히 많은 물을 포함하고 있기 때문에 생체와 연동하는 생체 적합성 부분에서 큰 장점을 지닌다. 따라서 대표적인 예인 렌즈 등에 하이드로젤이 사용될 수 있었던 이유가 바로 이 때문이었다. 하이드로 젤은 그 체인의 구조, 혹은 체인 종류에 따라서 그 물리적 성질의 편차가 매우 커 다른 고분자 들과 다르게 하이드로젤은 기계적 성질을 여러 상황에 맞게 설계하는 것이 가능하다. 그래서 이에 관한 연구도 최근 여러 방향에서 진행이 되었다[1-4]. 더욱이 하이드로 젤이 잘 사용되지 않았던 부분인 전도체나[5], 신호전달[6], 디바이스[7-8]에 대한 적용에서도 새로이 연구가 진행되면서 하이드로젤에 대한 연구의 중요성이 점점 커지고 있다.

하이드로 젤이 가지는 특징인 생체 적합성, 이온 전도성, 물리적 특성, 점탄성 등은 모두 하이드로젤의 높은 물 함량 때문에 보이는 특성이다. 하지만 특수한 목적 없이 일반적으로 합성되는 하이드로젤의 경우 elastic modulus는 10~100kPa의 낮은 값을 보이고 stretchability 1.0~1.4, toughness 10~1000J/m²의 낮은

값을 가진다[9]. 그래서 이러한 물리적 특성을 강화한 젤들이 계속 연구 되었고 J-Y. Sun *et al.* 연구진이 보고한 acrylamide/alginate touch hydrogel의 경우 100 kPa의 elastic modulus, 21 배의 stretchability 그리고 9000 J/m^2 로 젤의 물성을 강화 하였다 [1]. 또한 Peng Lin *et al.* 연구진의 경우 3.5 MPa의 elastic modulus, 25 MJ/m^3 의 toughness의 healing이 가능한 젤을 합성하였다. 계속적으로 젤이 사용되는데 한계였던 물성을 여러 연구들이 각각의 mechanism을 가지고 개선하였으며, 이를 통해서 후속 연구들이 여러 방향으로 진행되었다.

또한 하이드로젤은 이온전도도를 가지고 있기 때문에 물리적 변화를 견뎌 내면서도 전기적 신호를 전달해야 할 때에 큰 강점을 지닌다. 특히 전력 자체를 전달하는 경우가 아니라 전기적 신호로 외부의 자극을 감지하고 이를 신호로 전달하는 경우 하이드로젤이 가지는 이온전도도로도 충분할 것이라 예상 되기 때문에 기존 전도체들의 재료적 한계로 극복하지 못하였던 여러 신축성 있는 디바이스 혹은 접을 수 있는 디바이스 등 여러가지가 구현이 가능할 것이라 예상된다.

1.2 Ionics & Hydrogel devices

Ionics (Iontronics)는 이온을 사용하여 신호전달, 혹은 이온 신호를 검출하는 등을 이루려는 것이 목적인 연구 분야이다. 간단히 말해 기존의 전자로 이루어 지던 신호 전달, 혹은 감지 등을 이온을 통해 구현해 내는 것이라고 할 수 있다. 자연에서 Ionics는 정교한 이온 제어를 통하여 고체 상태의 전자 장치와 생물 시스템을 연결하는 신호 전달체 역할을 담당하는데, 예를 들면 생체에서 정보 전달과 뇌의 사고 처리 등이 뉴런을 통해 이루어 지는 것 등을 들 수 있다. 뉴런이 이온 수송을 통해 분극, 탈분극을 반복하여 신호 전달 하는 것과 같은 원리를 사용하는 ionics 시스템은 물을 기반으로 하기 때문에 하이드로 젤이라는 재료에 매우 쉽게 적용이 가능하다. 특히 하이드로 젤이 가지는 높은 생체적합성, 생분해성은 체내 혹은 인체 와 접촉하여 논리 회로, 혹은 모니터링 장치로 역할을 할 수 있을 것이라고 예상된다. 따라서 Ionics 연구분야는 최신 연구분야로서 미래의 생체 모방 정보처리 시스템 연구부터 전자기기의 대체가 필요한 부분에서 그 가치가 매우 전도유망한 분야이다.

세부 연구내용을 살펴보면 하이드로젤을 이용하여 Han, Ji-Hyung, *et al.* 연구진은 polyelectrolyte 하이드로젤을 이용하여 다이오드를 구현하였고[10], Kalman *et al.* 연구팀은 이온 소자를 통한 이오닉 트랜지스터를 구현하였다.[11] 이외에도 하이드로젤을 이용하여 이오닉 소자를 구성하여 실제 전자기기처럼 구현하고자 하는 여러 연구도 계속되고 있다.[12]

또한 Polyelectrolyte를 이용한 논리 소자 이외에도 하이드로젤을 투명전극으로 사용하여 전기적 신호와 이온 신호의 경계를 잘 연결한 stretchable transparent actuator를 J-Y. Sun et al 연구팀이 개발하였으며 [5], 하이드로 젤 기반 이온 신호 전달을 이용한 센서 등과 관련된 연구 [8]도 계속 되고 있어 하이드로 젤을 이용한 이온 신호 전달에 관한 연구는 여러 분야에서 계속 되고 있는 상황이다.

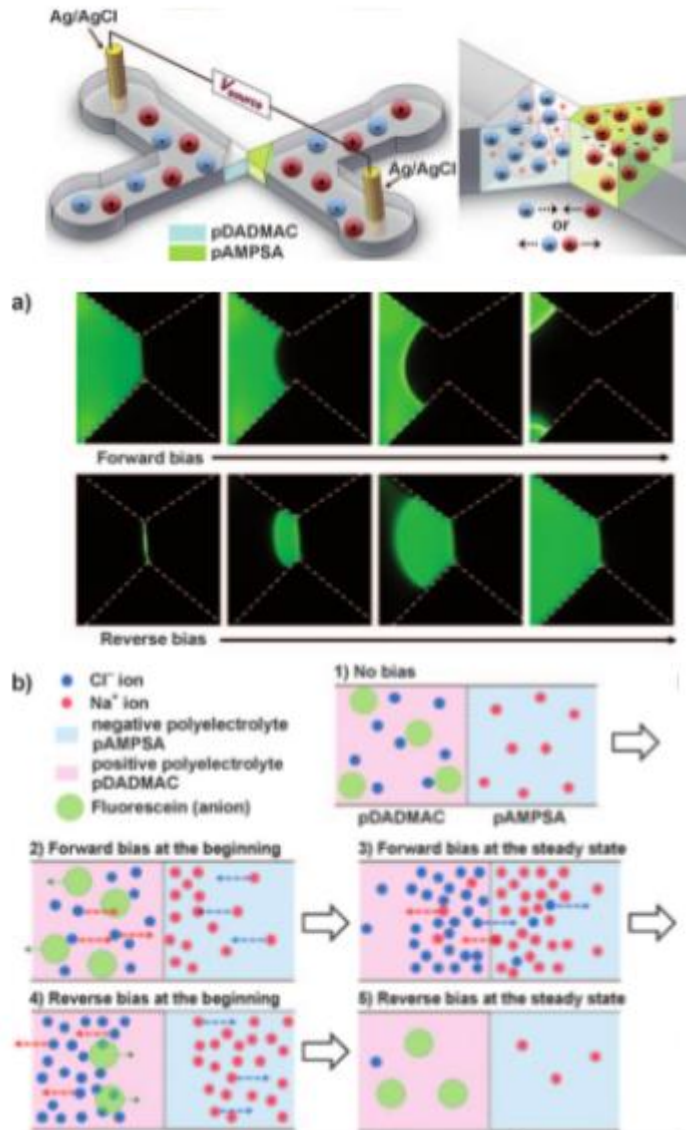


그림 1.1 polyelectrolyte 하이드로젤 기반 이온닉 다이오드와 거동 [10]

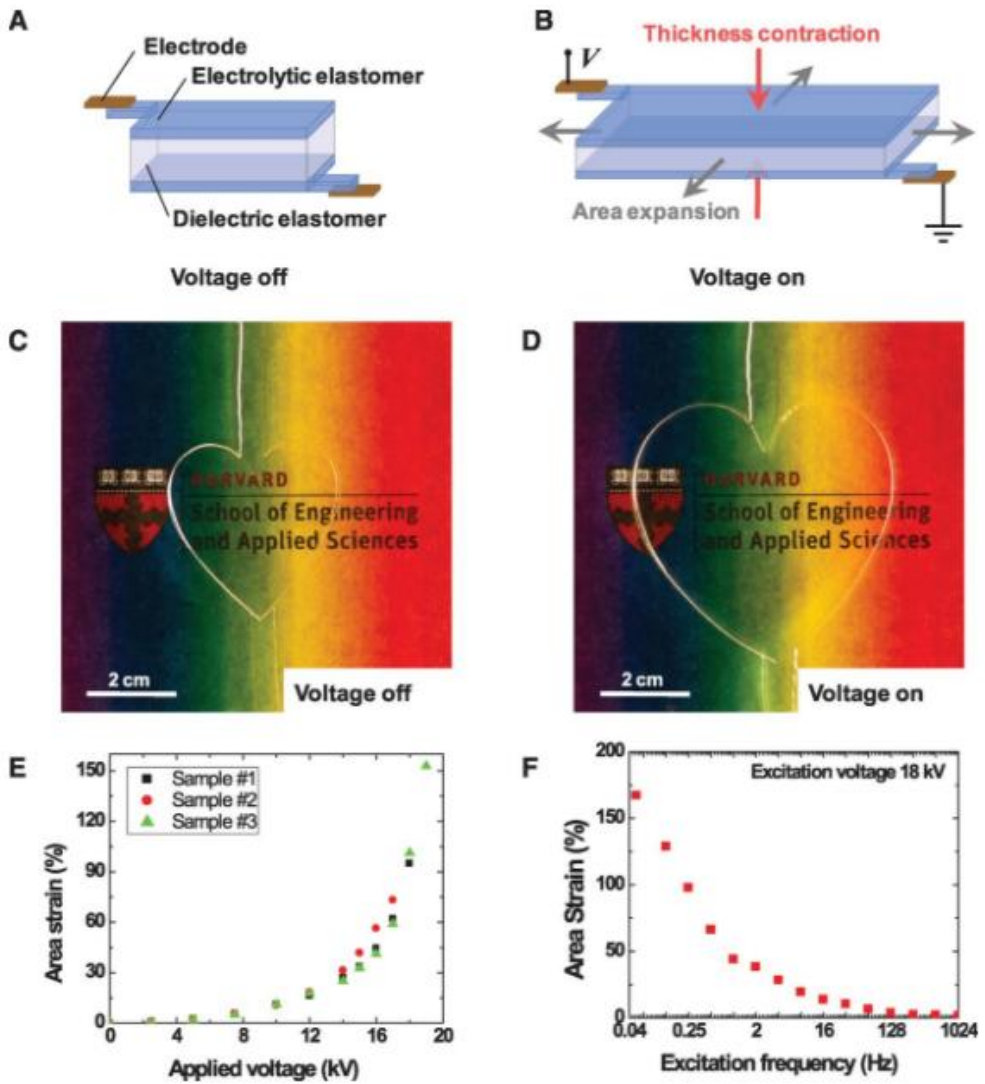


그림 1.2 하이드로 젤을 이용하여 이온성 전도체를 구현, 투명 전극을 제작한 모습 [8]

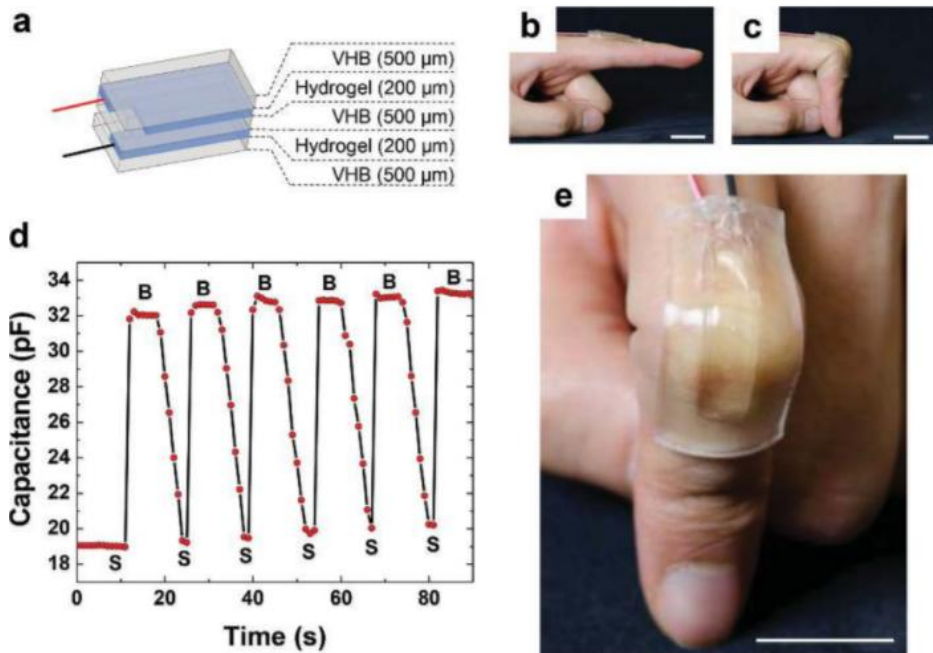


그림 1.3 하이드로 젤을 이용하여 ionic skin(strain sensor)를 제작[8]

Table 1 Structures and rectification mechanisms of the ionic devices

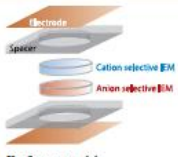
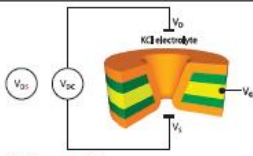
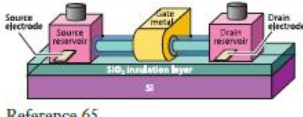
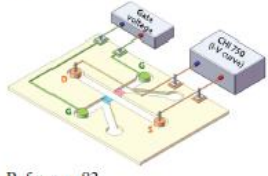
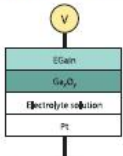
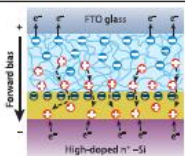
Structure	Representative figure	Function	
		Diode	Transistor
One-dimensional polymer membrane	 <p>Reference 44</p>	Bipolar membrane (9, 11, 28, 29, 31-37, 43, 44, 46, 93, 105)	NA
Nanopore	 <p>Reference 63</p>	Asymmetric nanopore (51-54, 109, 110) Asymmetric nanopore with patterned surface charge (55) Asymmetric nanopore grafted with charged polymer (56) Asymmetric nanopore grafted with pH-tunable surface charge (57, 58)	Gate electrode potential control (63) Electrically tunable <i>p-n</i> semiconductor membrane nanopore (62) Heterogeneous surface charge (61)
Nanochannel	 <p>Reference 65</p>	Heterogeneous surface charge (59, 60, 66, 111)	Gate electrode potential control (64, 65, 101) Heterogeneous surface charge (66, 111)
Microfabricated polyelectrolyte	 <p>Reference 82</p>	Ion-permselective membrane (97, 100, 112) Bipolar membrane (45, 81) Electrolyte diode (83-85, 87, 89-92)	Junction field-effect transistor (82) Ion bipolar junction transistor (94, 95, 98) Electrolyte transistor (85, 88, 89)
Electrochemical reaction	 <p>Reference 50</p>	Oxide skin-depth control of liquid metal electrode (50, 106)	NA
Nanofilm	 <p>Reference 49</p>	Electrolyte/SiO ₂ nanofilm interface (49, 68)	Gate electrode potential control of mesoporous silica films (69)

그림 1.4 ionics를 통하여 여러 디바이스를 구현한 예시(review paper) [12]

1.3 Touch panel

터치 패널은 디스플레이와 상호 작용을 통한 입력장치로써 사용자에게 직관적인 방법으로 입력을 가능하게 해준 인터페이스 장치로 개발되었고 이제는 실생활에서 떼어 놓기 힘들 정도로 광범위하게 사용되고 있다. 이런 터치 패널은 크게 4가지 방식을 통해서 구동이 가능한데 각각의 방식은 resistive [13, 14], capacitive [15, 16], surface acoustic wave [17], and infrared [18] 4가지의 방식이다. 이 4가지 방식 중 acoustic과 infrared는 상용화가 쉽지 않아, resistive 와 capacitive 방식이 가장 개발이 많이 진행되어 휴대 전화와 같은 일반적인 전자 장치부터 컴퓨터, 발권기, POS 단말기, 정보 키오스크 [19, 20]까지 여러 단말기에 적용되었다.

이러한 터치 패널은 대부분 투명하면서도 전기전도도가 높은 필름 형태의 인듐 산화 주석 (ITO)으로 만들어 진다. ITO는 충분히 낮은 sheet resistance (<200 ohms per square)을 가지고 또한 높은 투명도를 가져 터치 패널로써 가장 적합한 재료로 사용되어 왔다. 하지만 최근 flexible, stretchable 기기에 대한 기대가 커지고 있고 수요 또한 늘어나리라 생각되는 추세에서는 매우 뻣뻣하고 쉽게 부서지는 ITO로써는 이에 대한 해결책이 될 수 없었다. 게다가 최근 입력장치들은 생체 적합성과 같은 인체와의 인터페이스 또한 중요한 요소가 되었기 때문에 ITO가 해결하지 못하는 문제를 기반으로 여러가지 연구가 행해져 왔었다. 전도성

고분자 [21, 22], 탄소 나노 튜브 (CNTs) [23, 24], graphene [25, 26] 및 금속 나노 와이어 [27, 28] 등은 신축성과 투명도 부분에서는 어느정도 ITO의 문제를 해결 하였으나, 인장상태에서는 면 저항이 증가했고, 이것들은 반복적으로 재료에 응력이 가해졌을 때 피로 파괴를 보였다. [29]. 또한, 생체 적합성에 대한 측면도 아직 연구가 더 필요한 상태이다 [30-31]

이런 이유 때문에 본 연구에서는 먼저 하이드로 젤이 가지는 높은 신축성, 생체 적합성, 투명도 등을 통해 기존 터치 패널의 문제점을 재료적 관점에서 해결하고자 하였다.

1.4 Dual Crosslinked Tough Hydrogel & Healing

위에서 언급한 일반적인 하이드로젤은 그 물성의 한계가 뚜렷하기 때문에 이를 극복하고자 하이드로젤의 물성을 강화한 연구가 많이 진행되었다. 이런 물성이 강화된 하이드로 젤 같은 대부분 2가지 가교 결합을 복합적으로 적용하여 물성을 강화하였는데 이 두가지 가교 결합이란 공유 가교 결합과 이온 성 결합을 이용한 물리적 가교 결합이다. 이 두 가교 결합은 각각의 결합 구조와 들의 한계 응력이 다르기 때문에 하이드로 젤에 응력이 가해졌을 때 서로 다른 역할을 한다. 먼저 공유 가교 결합은 버티는 힘이 더 강해 하이드로 젤이 형태를 유지할 수 있게 해주고, 반대로 이온 가교 결합은 상대적으로 적은 힘에도 파괴가 되어 공유 가교 결합보다 먼저 파괴가 진행되어 에너지를 분산시킨다. 따라서 이 에너지의 분산 때문에 더 높은 힘에서도 형태를 유지하고 더 높은 toughness를 가질 수 있게 된다. 하지만, 한번 인장이 이루어진 이 같은 하이브리드 젤은 공유 가교 결합이 파괴가 이루어 지지 않았더라도, 물리적 가교 결합인 이온 가교 결합은 파괴가 되어 처음과 같은 물성을 가지지는 못하는 단점을 가진다.

이 때문에 여러 하이브리드 젤 연구에서 큰 화제 중 하나는 파괴되거나 손상된 젤의 회복에 관한 이슈이다. 손상이 간 하이브리드 젤의 이온 결합을 회복시킨다면, 원래 물성을 가지는 젤을 다시 얻을 수 있기 때문인데, 이를 위해 파괴된 결합은 본래의 결합처럼 잘 회복시키거나, 혹은 시간을 매우 단축하는 경우에 대한

연구가 활발하게 진행되었고, 또한 자연적으로 self-healing이 되는 하이드로젤에 대한 연구도 많이 진행되었다.[32-33]

하지만 하이브리드 젤의 경우 공유 가교 결합이 파괴되었을 때는 회복이 불가능 하다. 그래서 + polyelectrolyte 와 - polyelectrolyte chain을 이용하여 물리적 가교 결합으로만 결합이 된 tough 하이드로젤을 합성한 연구도 진행되었고[34], 이외에도 상대적으로 회복이 쉬운 다른 시스템에 관해서도 계속적으로 연구가 진행되고 있다.

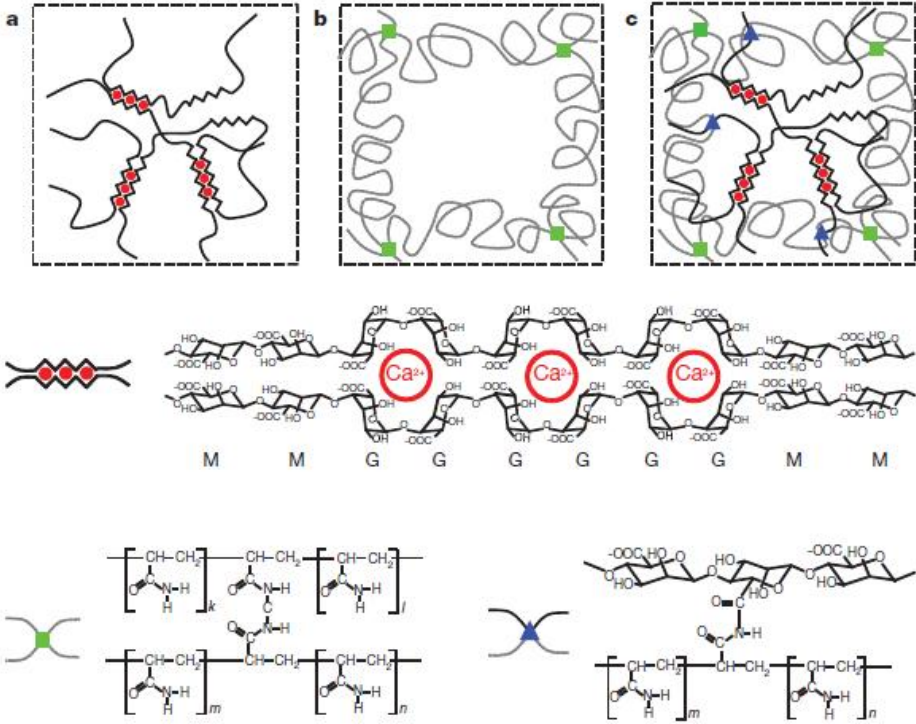


그림 1.5 dual crosslinking 을 활용해 물리적 성질을 크게 향상 시킨 tough 하이드로 젤 구조 [1]

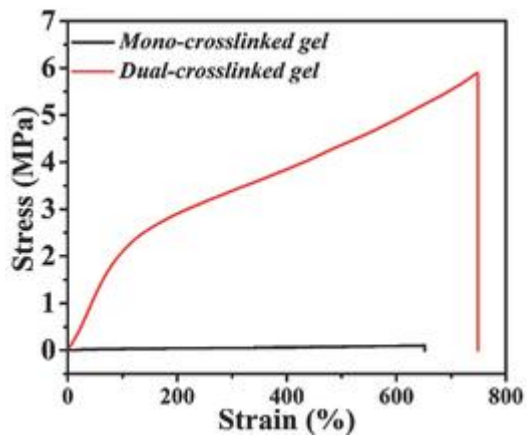
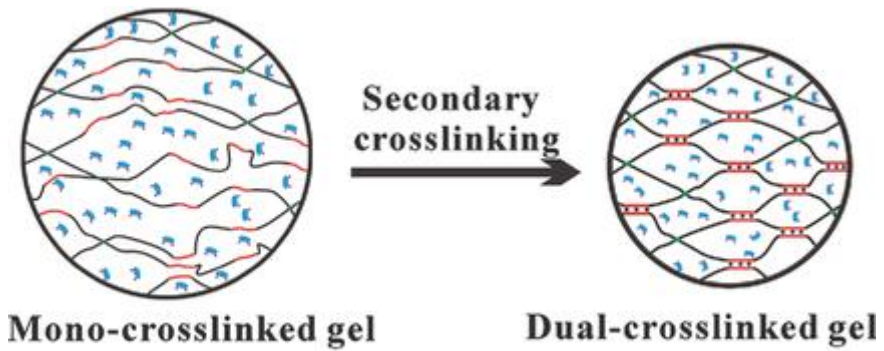


그림 1.6 Fe ion 을 통해 물리적 성질을 극대화 시킨 하이드로 젤의 구조와 stress-strain curve.[34]

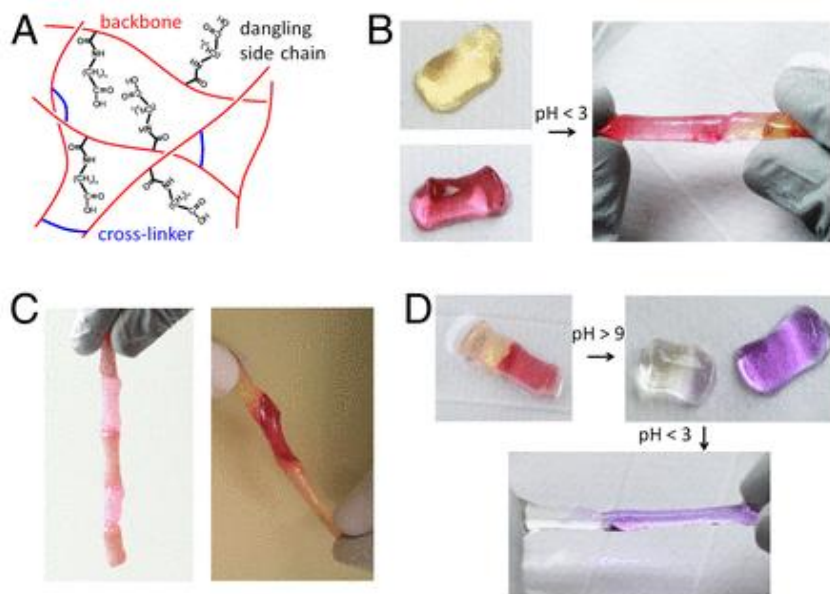


그림 1.7 pH 변화를 통해 rapid self-healing 하이드로젤에 관한 연구[32]

Chapter 2. Hydrogel based ionic device – Ionic touch panel

2.1 Hydrogel panel synthesis

Materials & Method

본 연구에서는 이온성 터치 패널은 LiCl을 함유 poly acrylamide hydrogel로 제작하였다. 하이드로 젤과 이온 전하 운반체의 기본 물질은 아크릴 아미드 (AAm; Sigma, A8887)와 염화 리튬 (LiCl; 시그마, L4408)을 사용하였고, N,N-methylenebisacrylamide (MBAA, Sigma, M7279)를 AAm 젤의 가교제로 사용 하였다. 또한 N,N,N',N' -tetramethylethylenediamine (TEMED; Sigma, T7024)을 각각 중합 반응을 위한 열 개시 제 및 촉진제로 사용 하였다. VHB 4905/4910 (3M)을 유연성 elastomer로 사용 하였고. Pt 전극과 Cu 와이어는 회로를 구성하는데 사용하였다.

하이드로 젤은 AAm 단 분자 분말과 LiCl을 탈 이온수에 용해시켜 합성 하였다. AAm 및 LiCl 수용액의 몰 농도는 각각 2.17M 및 2M로 설정하였고 가교제 MBAA는 전체 중량 대비 0.006 wt-%로, 개시제 APS 의 양은 AAm에 상대적 중량비 0.16 wt-%로 설정 되었다. 다음으로 진공 챔버에서 혼합물을 초음파 처리하고 탈기 시킨 후, AAm 단량체의 중량에 대하여 0.25wt-%의 TEMED를 촉진제로서 첨가 하였다. 이 후 처리된 용액을

터치 패널의 모양에 맞춘 아크릴 몰드에 부어 합성을 진행하였다. 전체 중합 이 완료되는 시간은 1시간 내외가 걸렸다.

먼저 1-Dimension일 때 터치 감지 매커니즘을 확인하기 위해 막대 형태의 하이드로 젤 패널을 만들었다. 1-D 패널 시스템은 2M LiCl 수용액을 함유 한 PAAm 하이드로 젤과 전자 (전극 내의 전자)와 이온 (하이드로 젤에서의 전해질) 사이의 전기 화학 반응을 방지하는 전극 용 Pt 와이어로 제작되었다. Pt 와이어는 터치 스트립에 부착되었으며, 터치 스트립의 각 측면에 위치한 전류계 (Multi meter, Model 34461A, Agilent)에 연결되었다. 또한 Function Generator (Model 33612A, Agilent)를 앞서 양쪽에 설치한 두 개의 전류 측정기에 같이 연결하여 젤 패널 양 측면에 동일한 위상의 AC 전압을 가하였다.

2.2 Ionic touch panel system building

1-D Strip Model

15 cm 길이의 막대 모양 젤은 전극으로부터 접촉 된 위치 사이의 거리와 전류 사이의 상관 관계를 알아 내기 위해 제작되었다. 실험에서는 막대 모양 젤 패널을 터치하였고 각 접촉점에서의 전류 값을(그림 2.1)에서 전류계로 기록하였다. 또한 젤 패널이 늘어난 상태에서도 동작하는지 확인하기 위하여 늘린 상태에서도 각 위치에 따른 전류 값을 측정하였다. 이를 위해 젤 패널을 원래 길이의 2 배로 늘려서 고정하였고, 변형되지 않은 경우와 마찬가지로 측정 된 전류는 접촉 점에 따라 기록되었다. Function generator의 AC 전압은 $-0.6 \sim 0.6V$ 로 설정하였고 주파수는 $10 \sim 100kHz$ 값 중 하나로 설정하였다. 전압 값은 전압이 1V 이하로 유지되면 전기 화학 반응이 방지되기 때문에 1V이하의 값을 적용하였다[13, 14]. 실험 전, 터치 스트립을 탈이온수로 세척하여 불순물을 제거 하였고, 실험 중간에도 불순물 제거와 습기가 제거되지 않도록 하기 위해 세척을 진행하였다. 건조한 상태의 하이드로젤 패널은 매우 끈적거리는 성질을 가지는데 반해, 세척 후 일정량의 물기가 있는 경우 이온성 터치 패널을 다루고 조작하는 데 매우 용이하였다.

2-D panel model

2-D에서도 위치 감지 매커니즘을 검증하기 위해 2가지 모양의 이온 터치 패널을 아크릴 몰드에서 중합하였다. 이온 터치 패널의 두께는 터치 스트립과 동일하게 3mm로 설정하였고, 하나는 2 차원 위치 매커니즘 검증과 시뮬레이션 데이터와 비교하기 위해 제작된 직사각형모양 이었고, 다른 하나는 biaxial stretching 상황을 위해 원형으로 제작하였다.

이온 터치 패널의 전류 값 데이터를 얻기 위해서 1-D 막대 모양과 비슷한 구조로 Function generator와 전류계를 연결하여 위치에 따른 전류를 측정하였다. 전압 값과 주파수는 동일하게 적용을 하였고 터치 위치는 4곳을 임의로 지정하여 그 지점을 터치했을 때 전류값을 얻었다. 그 결과 값은 그림 2.2 에 나타내었다. 2-D 모델의 경우 컨트롤러 보드를 통해서 바로 입력장치로 동작이 가능하기 때문에 이를 시연하였다. 하지만 처음 작동 할 때는 보정이 되지 않았기 때문에 위치 감지가 일정하지 않았으며 터치가 되지 않는 곳도 있음을 확인하였고, 이를 해결하기 위해 컨트롤러 보드 (3M) 제조업체에서 정확도의 보정을 위해 보정 도구로 제공한 툴(MT 7, 버전 7.14.4)을 통해 보정을 하였다. 이온 터치 패널의 작동은 동영상으로도 촬영 되었으며, 링크 <http://science.sciencemag.org/content/353/6300/682> 에서 확인할 수 있다. 본 동영상은 Digital Single Lens Reflex 모델 (Nikon D3200)로 50cm 거리에서 촬영되었다.

Epidermal model

본 연구에서는 인체에 부착한 형태로 사용이 가능한 패널을 제작하였으며 이를 Epidermal touch panel 이라고 명명하였다. 이를 위해 젤 패널은 VHB 필름 위에 고정시켰고, 4개의 전극은 터치 패널의 4개 모서리에 각각 연결하였다. 접착 테이프로 시판되는 VHB (3M)는 전류가 몸으로 흐르지 않도록 하는 절연체 역할을 위해 추가되었다. 완성된 Epidermal touch panel은 사람의 피부에 성공적으로 동작하였으며, 부착 된 상태에서 완전히 투명하기 때문에 터치 패널 아래에 사람의 피부나 여러 동작 하에서도 입력장치로서 매우 잘 동작하였다. 2-D 모델과 마찬가지로 조작하는 장면을 포함한 비디오가 촬영되었으며, 이를 통해 하이드로젤 패널이 매우 다양한 용도로 활용 될 수 있다는 것을 보였다.

2.3 Sensing mechanism of Ionic touch panel in 1-D model.

1-D 모델은 2-D 모델을 고려 하기 전 매커니즘 검증과, 반응속도, 투명도 등 여러가지 물성 측정을 쉽게 하기 위해 사용되었다. 특히 1-D 모델에서는 하나의 축에서만 위치 감지를 하기 때문에 구조가 간단해, 본 연구에서는 단순화 된 1-D 모델을 통하여 감지 매커니즘의 원리를 이론적으로 검증하였다. 1-D 모델에서 이온성 패널은 Resistor 부분과 Capacitor 부분으로 구성되어 있다고 가정하였다(그림 2.1B). 막대형 하이드로 젤 패널은 접촉 된 지점에 의해 두 개의 저항성 부분으로 나뉘어지는데(그림 2.1A), 전류는 이 2 개의 분할 된 경로를 통해 흐르게 된다. 이 각 부분은 분할 된 길이와 저항이 선형 관계를 갖기 때문에 위치에 따라서 저항 값이 달라서, 각 경로로 흐르는 전류 값이 달라지게 된다. 한편, Capacitor 부분은 전기 이중층과 손가락에 의해 결정되기 때문에 일정한 값을 갖는다. 따라서 터치 된 위치를 계산하기 위하여 이온 터치 스트립의 저항과 전기 이중층, 손가락의 축전 용량을 고려 하였다.

손가락이 하이드로 젤 패널에 닿게 되면 전류는 이온 터치 패널과 전극 사이의 capacitor(C_{EDL})을 지나 젤 패널의 저항 부분을 통과한 후 손가락의 capacitor(C_{finger})를 지나게 된다. 이에 대응하는 회로는 그림 2.2 B 에 나타내었다. 그렇기 때문에 전류계에서 측정된 전류값은 주로 젤 패널의 저항, C_{EDL} 및 C_{finger} 에 의해 결정이 된다고 근사 할 수 있었다.

Capacitor 값들은 고정값이기 때문에 위치에 따른 저항값을 살펴보면, α 라는 위치를 터치했을 때 1-D 젤 패널이 2 부분으로 나뉘게 되고 이에 해당하는 저항 값은 다음과 같은 값을 가진다.

$$R_1 = \alpha R, \quad (\text{식 1})$$

$$R_2 = (1-\alpha)R \quad (\text{식 2})$$

그리고 각 EDL 을 고려하였을 때 각 부분의 Impedance 값인 Z 값도 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$Z_1 = R_1 + \frac{1}{i2\pi f C_{EDL}}, \quad Z_2 = R_2 + \frac{1}{i2\pi f C_{EDL}} \quad (\text{식 3})$$

각 경로의 Impedance 값에 있는 C_{EDL} 은 대략적으로 10^{-1}F/m^2 (4) 정도의 값을 가지고, 각 C_{EDL} 에 해당하는 reactance 는 $\frac{1}{i2\pi f C} \approx -1\sim 10i$ 으로 근사할 수 있었는데, 이 C_{EDL} 에 해당하는 reactance 는 이온성 터치 패널의 resistance($R \approx 200\Omega$)보다 매우 작기 때문에, Impedance Z 는 resistance 값과 거의 같다고 가정할 수 있었다. ($Z \approx R, Z = 200\Omega - 10i \approx 200.25 \angle -2.85$) 이 때문에 전류값의 비와 저항의 비를 연결 시킬 수 있었다. (식 4~8) 또한 손가락의 capacitor (C_{finger})를 회로에 추가했을 때 값도 고려하여 전체 전류값을 계산하였고, 이를 통하여 터치 위치와 전류값, 저항값의 관계를 식으로 표현하였다.

$$I_{total} = \frac{V}{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} + \frac{1}{i2\pi f C_{finger}}} \quad (\text{식 4})$$

$$I_1 \approx I_{total} \times \frac{R_2}{R_1 + R_2} = (1 - \alpha)I_t \quad (\text{식 5})$$

$$I_2 \approx I_{\text{total}} \times \frac{R_1}{R_1 + R_2} = \alpha I_t \quad (\text{식 6})$$

위 식 5 와 6 은 R_1 과 R_2 을 식 1 and 식 2 를 통해 단순화 할 수 있기 때문에 식 7 과 8 로 다시 쓸 수 있었다.

$$(1 - \alpha) = \frac{I_1}{I_t} \quad (\text{식 7})$$

$$\alpha = \frac{I_2}{I_t} \quad (\text{식 8})$$

따라서 터치가 될 때 해당하는 위치 정보는 I_1 과 I_2 두 전류값을 통해 구할 수 있다는 것을 이론적으로 증명하였다.

2.4 Result & Discussion

1-D 이온성 패널은 막대 형태로 그림 2.1.1A 와 같이 제작되었다(2.1 참조). LiCl 염 (2M)을 포함한 PAAm 하이드로젤이 이온 전도체로 사용되었고 2.2 에서 서술한 것과 같이 Pt 전극을 통하여 양쪽 부분에 같은 위상의 교류 전압을 가하여 전기신호를 주었다. 그리고 전류값을 양쪽에 각각 2 대의 전류계를 설치하여 측정하였다. 이 1-D 이온성 패널이 터치 되었을 때 회로는 그림 2.1.B 에서와 같이 나타낼 수 있다. 1-D 에서 터치 위치에 따라 나뉘는 2 개의 경로에 흐르는 전류값은 2.3 에서 계산한 것처럼 위치 α 에 따라서 표현이 가능하였고 본 연구에서는 각 위치에 따른 전류 값을 두개의 전류계를 통하여 측정하였다.

그림 2.1C 에서는 각 이온성 터치 패널의 1/4, 2/4, 3/4 위치를 터치 했을 때 검출되는 전류 값을 그래프로 나타내었다. 하지만 이 전류값은 2.3 에서 유도한 다음 식과 다른 값을 보였다.

$$I_1 \approx I_{\text{total}} \times \frac{R_2}{R_1+R_2} = (1 - \alpha)I_t, I_2 \approx I_{\text{total}} \times \frac{R_1}{R_1+R_2} = \alpha I_t$$

식에 따르면 I_1, I_2 값이 위 식과 같이 나타나, 터치가 이루어 지지 않을 때는 전류값이 0 으로 검출돼야 한다. 하지만 실제로는 터치가 이루어 지지 않은 상황에서도 그림 2.1C~E 와 같이 0 이 아닌 값이 측정되 이론값과 다른 결과를 보였다. 원래 이론에 따르면 터치 패널에 터치가 이루어지지 않은 상태에서는 패널 위에 전위 차가 존재하지 않으므로 전류가 흐르지 않아야 하는데, 실제로는 parasitic capacitance 라 불리는 주변 환경과 터치 패널 사이에

형성되는 capacitance 때문에 접지되어 전류가 그 경로를 따라 흐르게 된다. 따라서 leakage current 라고도 부르는 이 전류값을 baseline current 라 본 연구에서는 명명하였고, parasitic capacitance 가 이온성 터치 패널 시스템에서도 존재하는 것이라 결론 내렸다. (그림 2.7).

Baseline current 는 본질적으로 노이즈라 간주 할 수 있기 때문에 이 baseline current 를 줄인다면 이온성 터치 패널의 성능을 향상시킬 수 있을 것이라는 것도 예상 할 수 있었다. 여러 실험 결과 parasitic capacitance 는 그림 2.1 D,E 와 2.3A-D 에서와 같이 표면적과 두께가 변하면 영향을 받는 다는 것 또한 확인 할 수 있었다.

노이즈로 간주되는 Baseline current 이외에 터치가 이루어졌을 때 증가하는 전류는 touching current 라고 명명하였다. 따라서 touching current 의 경우는 그림 2.1 C~E 에서와 같이 위에서 유도한 식과 같이 거리와 음의 상관관계를 가진다는 것을 확인하였고, 그림 2.1D~E 에서는 A1 과 A2 전류계에서 측정된 2 개의 전류 값의 합이 위 식에서 I_1 , I_2 전류값의 합이 상수인 것과 같이 일정하다는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 2 배로 늘어난 상태에서도 문제없이 위치를 감지 할 수 있다는 것을 그림 2.1.E 를 통하여 확인 할 수 있었다.

다음 단계에서는 2-D 하이드로젤 이온성 터치 패널을 제작하여 입력장치로 기능이 가능한지 확인해보고자 하였다. 그림 2.2A 와 C 에서 확인할 수 있듯이 하이드로젤을 이용하여 얇은 판 형태의

이온성 터치패널을 제작하였고, 각 4 개의 모서리에 4 개의 전류계 Pt 전극을 통하여 연결하였다. 또한 터치 된 위치를 잘 감지하는지를 확인하고 표현을 쉽게 하기 위하여 임의적으로 가로, 세로 축에 해당하는 2 개의 축을 설정하였고 왼쪽 아래 모서리를 $(\alpha, \beta) = (0, 0)$ 으로 오른쪽 위 모서리를 $(\alpha, \beta) = (1, 1)$ 로 설정해 좌표화하였다.

손으로 2-D 터치패널을 터치하게 되면 1-D 막대형태 패널에서 고려한 것과 같이 사람의 손을 통해 터치패널이 접지가 된다. 이 접지된 패널은 그림 2.2A 에서와 같이 표현이 되고 이를 회로도로 단순화 시키면 그림 2.2B 와 같은 그림을 얻을 수 있다. 4 개의 병렬로 연결된 이온성 터치패널의 저항 부분 값이 터치 위치에 따라서 달라지기 때문에 각 모서리에 설치된 A1~A4 전류계에서 검출되는 전류 값이 달라지게 된다. 본 연구에서는 2-D 에서도 이 바뀐 전류 값으로 터치 위치를 찾을 수 있는지 검증하고자 그림 2.2.C 에서와 같이 TP#1 (0.25, 0.75), TP#2 (0.75, 0.75), TP#3 (0.75, 0.25), TP#4 (0.25, 0.25) 4 곳을 각각 순차적으로 터치하였다. 그리고 4 개의 위치를 순차적으로 터치하는 동안 전류계 4 개에서 검출된 전류 값을 그래프로 그림 2.2D 에 나타낼 수 있었다. 그림 2.2D 에서 보면 TP#1 이 터치 되었을 때 터치 위치에서 가장 가까운 전류계인 A1 에서 가장 큰 값을 읽을 수 있었고 가장 먼 곳에 있는 전류계인 A3 에서 가장 작은 값이 검출된 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 2D 시스템에서도 4 개의 전류계에서 얻은 touching current 값의 비율을 통하여 터치가 이루어진 위치를 찾을 수 있었다.

또한 컴퓨터와 터치패널을 연결하여 입력장치로 작동할 수 있게 하기 위해서 컨트롤러 보드를 디자인 하였다. 이에 해당하는 block diagram 은 그림 2.2E 에 나타내었다. 컨트롤러 보드는 전류계와 Function generator 가와 동일한 전압을 가해주고 전류값의 변화를 읽었고, 또한 읽은 전류값을 가지고 이온성 터치패널에서 어느 부분에서 터치가 이루어 졌는 지를 계산하고 계산된 결과를 디지털 신호로 변환하여 컴퓨터에 전송하는 것까지 가능하도록 하였다. 컨트롤러에서는 모서리부터 터치 위치까지의 거리와 전류값이 음의 상관관계를 가지기 때문에 다음과 같은 식을 적용하여 위치를 계산하였다[35].

$$\alpha \propto \frac{I_1+I_4}{I_1+I_2+I_3+I_4}, \quad \beta \propto \frac{I_1+I_2}{I_1+I_2+I_3+I_4},$$

이 컨트롤러의 매커니즘을 검증하기 위하여 그림 2.2F~H 에서와 같이 컨트롤러 보드와 컴퓨터 그리고 모니터 2 대를 이용하여 터치패널에서 입력이 실제로 어떻게 되는지 확인하였다. 왼쪽모니터는 단순한 그림만 출력해주는 모니터로 사용하였고, 왼쪽모니터에 나온 그림을 이온성 터치 패널 위에 따라 그려 오른쪽 모니터와 연결된 컴퓨터에 입력하였다. 결과는 그림 2.2G 에 나타난 사람 모양의 그림과 2.2H 모양의 사각형 모양을 그린 그림에서 확인할 수 있었는데, 두 경우 모두 왼쪽 모니터와 완전히 동일한 그림을 그리지는 못하였다. 특히 이온성 터치패널의 가장자리로 갈수록 왜곡이 심해지는데 왜곡 현상을 그림 2.2H 와 I 에서 비교를 통해 확인할 수 있었다. 이런 결과가 나온 이유는 컨트롤러에 적용한 식 때문일 것이라 예상하여 실제 식을 사용하여

시뮬레이션을 통해 왜곡현상이 어떻게 일어나는지 검증하였다. 시뮬레이션은 electrical finite element method(FEM) 방식으로 진행하였고 경계 조건은 그림 2.2J 에서와 같이 설정하였다. 전류값은 각 4 개의 모서리에서 측정되었다. 또한 패널은 모든 부분에서 1S/m 의 전기전도도를 가지는 것으로 설정하였고, 전압은 실험과 마찬가지로 패널 각 4 개의 모서리에 1V 의 전위차를 가지는 것으로 설정하였다. 패널은 10 개의 gird 를 각각 행, 열이 가지는 것으로 설정하였으며 각각의 교차점이 터치 위치라고 가정하였다. 100 개의 터치 포인트에서 계산된 $(I_1 + I_2)/(I_1 + I_2 + I_3 + I_4)$, $(I_2 + I_3)/(I_1 + I_2 + I_3 + I_4)$ 값을 각각 그림 2.2K 의 그래프의 결과로 얻을 수 있었으며, 실험결과와 매우 비슷하게 모서리 부분에서 왜곡이 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 식을 수정하여 좀 더 모서리 부분의 값을 보정할 수 있다면 정확한 터치 위치를 감지할 수 있을 것이라 결론을 내릴 수 있었다.

이온성 터치패널이 가지는 큰 장점 중 하나는 바로 쉽게 늘어나고 응력이 가해져서 변형이 일어나도 쉽게 원래 상태로 회복이 가능하다는 점이다. 따라서 본 이온성 터치패널에서 늘어난 경우에도 실제 위치 감지가 되는지, 그리고 어느 정도의 물리적 한계를 가지는지 실험하였다. 이를 위해 원형 형태의 하이드로젤 패널을 제작하였고 이를 biaxial stretcher 로 당겨 면적이 증가할 때 터치 감지가 정상적으로 이루어 지는지를 확인하였다. 원형 형태의 패널은 단면적이 1000%까지 증가했음에도 정상적으로 동작하였고, 입력장치로서 기능을 하였다(그림 2.3A~C). 그리고 parasitic capacitance 가 면적에 따라 변화해 baseline current 가

증가하지만 터치가 이루어졌을 때 touch current 값이 계속 측정이 가능해 변형이 된 상태에서도 터치 감지가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다(그림 2.3D). 결과를 보면 상대적 면적이 각각 1, 4, 9 일 때, baseline current 가 $6.5\mu\text{A}$, $8.0\mu\text{A}$, $9.4\mu\text{A}$ 로 증가하는 것을 확인하였고, 각각의 상황에서 touch current 는 모두 $0.8\mu\text{A}$ 내외로 비슷하게 측정되었다. 또 늘어난 상태에서 TP#1~4 인 지점을 순차적으로 터치했을 때 A1 전류계에서 측정된 전류값을 그래프로 그림 2.3E 에 나타내었다. 이를 통해 패널이 늘어났음에도 같은 매커니즘으로 위치 감지가 가능하다는 것도 확인하였다.

하이드로젤 패널의 경우 늘어난 상황에서도 안정적으로 구동이 가능하여야 하고, 반복적으로 인장이 되어도 그 기능을 잃지 않아야 하기 때문에 이를 검증하고자 하이드로젤의 인장 실험과 사이클 테스트를 진행하였다. 그림 2.3F 와 같이 인스트론 장비를 사용하여 인장실험을 진행하여서 그림 2.3I 와 같은 그래프를 얻었고 최대 10 배까지 안정적으로 늘어날 수 있다는 것을 확인하였다. 사이클 테스트를 통해서는 100 회넘게 인장과 회복을 반복했음에도 불구하고 저항 변화가 거의 없다는 것을 확인 할 수 있었다(그림 2.3H).

Epidermal 모드 터치 패널은 그림 2.4A 와 같은 형태로 제작되었다. VHB 로 이루어진 유전체 위에 하이드로젤로 이루어진 이온성 패널을 고정하였고, 4 개의 꼭지점 부분에 Pt 전극 부착하여 패널과 컨트롤러를 연결하였다. 실제로 제작하여 손에 부착한 형태는 그림 2.4B 와 같은데 그림에서와 같이 실제 패널 밑부분이 다 보일 정도로 투명하여, 여러 용도로 활용이 가능할 것이라

생각되었다. Epidermal 모드의 터치패널에서도 baseline current 와 touch current 측정을 통해 터치패널로서 기능을 할 수 있는지 검증을 하였다. 그림 2.4C 에서는 팔에 패널을 부착하였을 때 전류값이 어떤 변화를 보이는지, 터치를 하였을 때 감지를 할 수 있는 지를 확인하였다. 부착이 되면 baseline current 값이 증가하고 touch current 값이 감소하는 결과를 보였는데, 이는 상대적으로 절연이 완벽하게 되지 않아 일어나는 결과로 전류가 부착된 팔을 통해 계속 타고 빠져나가 baseline current 가 증가하고, 상대적으로 touch current 는 감소하는 것이라 해석할 수 있었다. 따라서 절연이 완벽하게 될수록 baseline current 증가량과 touch current 감소량이 감소하는 결과를 보였다. 또한 왼쪽 위 꼭지점에 설치된 전류계 A1 을 통해 TP#1~4 를 터치하였을 때 전류값을 측정해 본 결과, 부착된 경우에도 터치 위치를 감지하는 것이 문제 없음을 확인할 수 있었다. Epidermal 모드의 경우에도 실제 사용이 가능한지 실제 입력장치로 이용하여 검증하였고, 글씨를 쓰는 경우부터 피아노, 체스와 같은 게임을 위한 입력장치로도 문제없이 기능하였다(그림 2.4E~G).

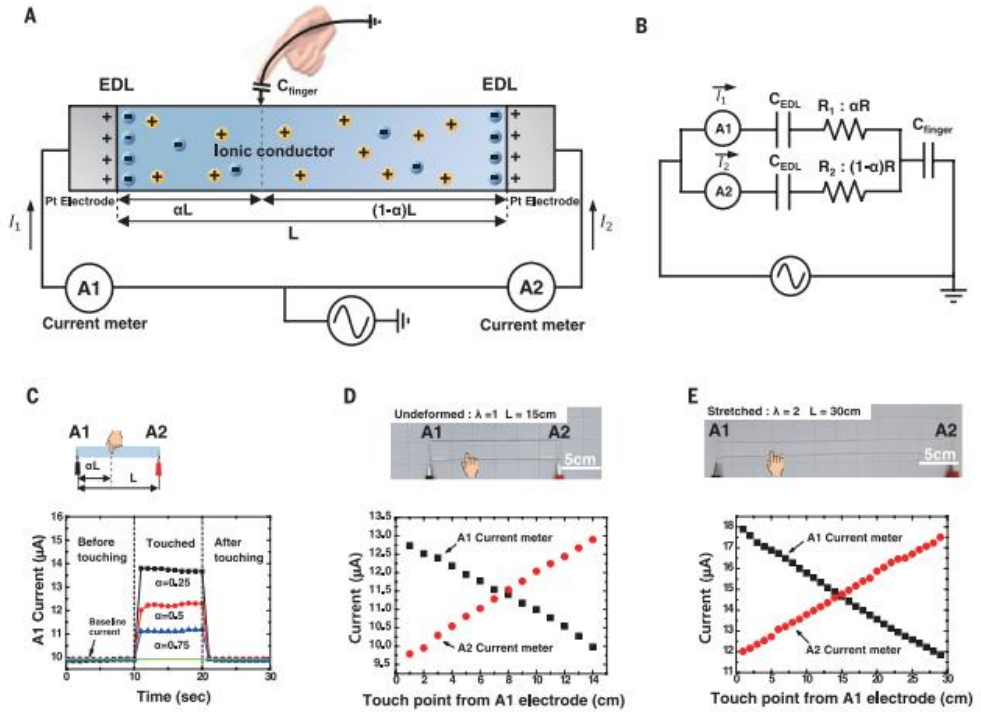


그림 2.1 1-D 막대 형태 하이드로 젤 패널의 개략도와 전류값 측정.

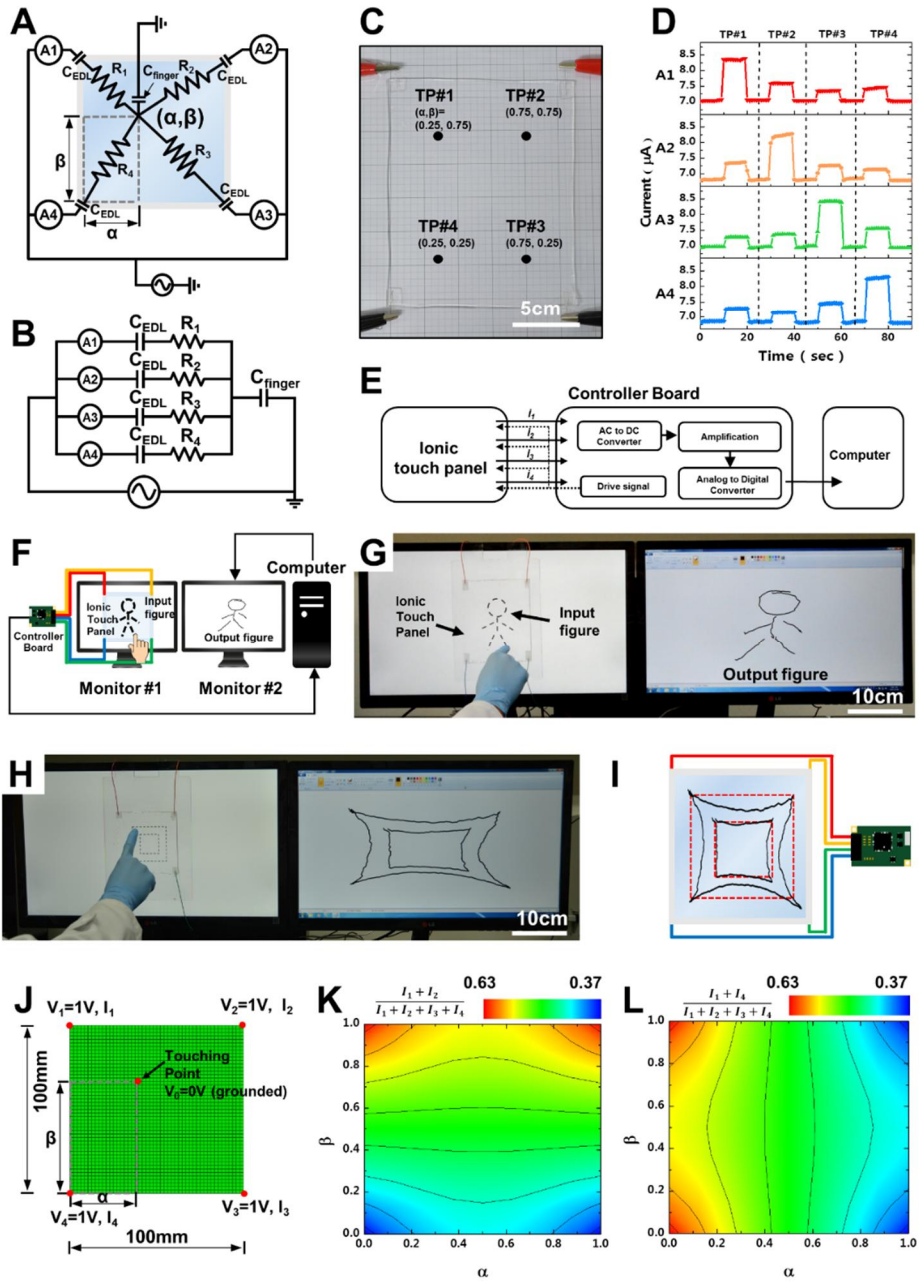


그림 2.2 2-D 이온닉 터치 패널의 개략도와 측정 데이터,
시뮬레이션 결과값

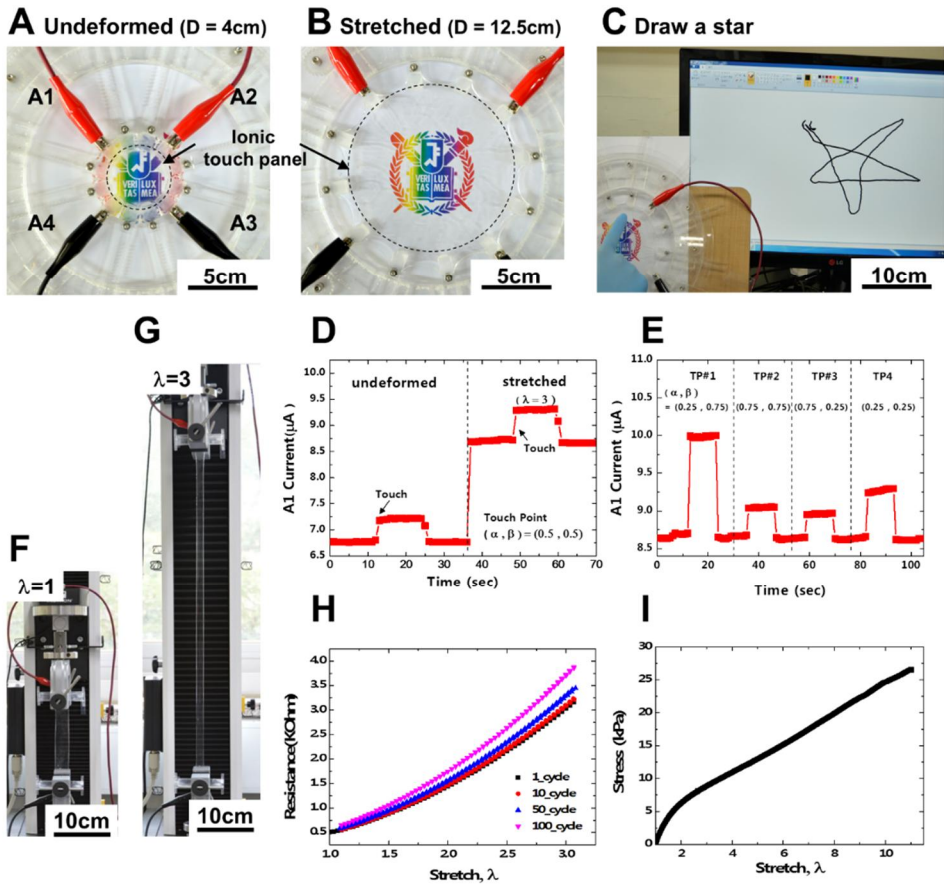


그림 2.3 단축 인장을 했을 때 이오닉 터치 패널의 구동과 전류값.

그리고 터치패널의 기계적 물성과 내구성 데이터.

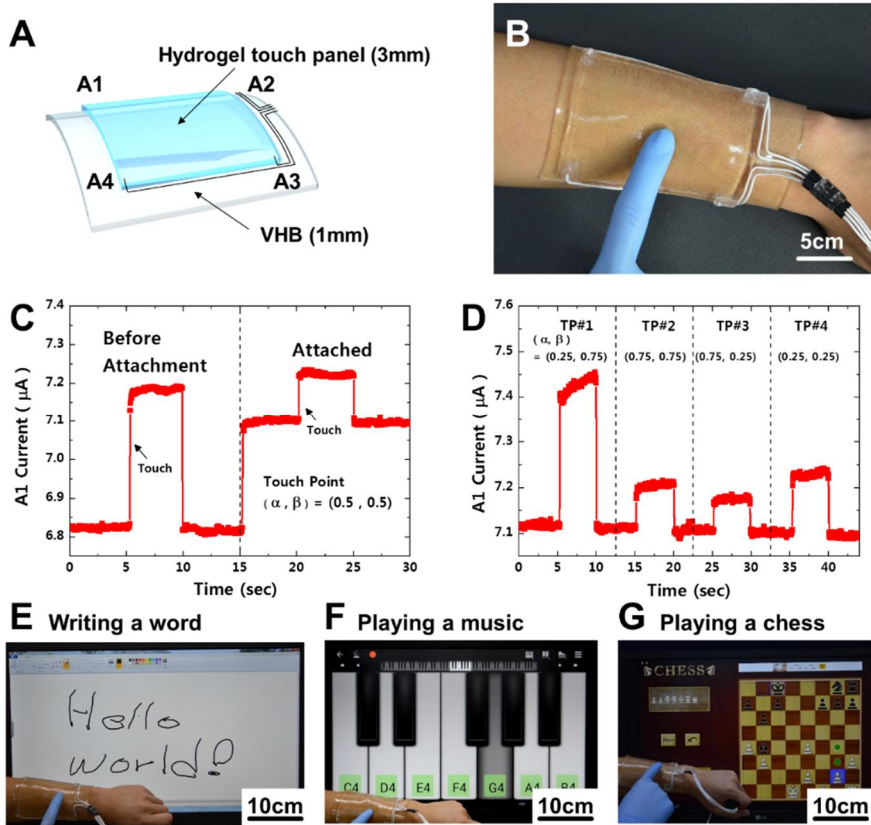


그림 2.4 Epidermal 형태의 이온닉 터치 패널과 시그널 값.

2.5 Supplementary data

Latency of the ionic touch panel

사용자가 실제로 터치패널을 사용할 때 가장 직접적으로 느끼는 성능은 바로 반응속도이다. 일반적인 터치 패널 시스템은 총 대기 시간이 약 100ms 정도이고, 터치 패널에서 0 ~ 30ms 의 대기시간을 가진다. 터치 된 지점을 감지하기 위해 컨트롤러 보드에서 전류가 스캔 되는데, 일반적인 모바일 장치의 스캔 속도는 60Hz 이므로 터치 한 지점을 감지하려면 최소 16.667ms (1/60 초)가 필요하다. 또한 터치 포인트의 위치를 노이즈로 인해 결정하지 못하는 경우도 있기 때문에 컨트롤러 보드가 패널을 다시 스캔하는데 필요한 시간이 있어 0 ~ 30ms 의 대기 시간이 터치 패널에서 발생하게 된다. 본 실험에서는 이를 확인하기 위해서 터치를 진행하면서 매 20ms 마다 전류계로 전류를 기록하였다. (최대 샘플링 속도는 50/sec). 그 결과 터치 스트립의 응답 시간은 40ms 미만임을 확인하였다(그림 2.5).

보통의 하이드로 젤에서 두께는 저항에 반비례하기 때문에 젤 패널의 두께는 패널의 응답 시간에 영향을 준다. 만약 매우 얇은 두께를 가진 패널을 사용한다면 패널이 높은 저항을 가져 회로에서 RC 지연 ($\tau = RC$) 을 증가 시키는데, 터치 패널의 반응속도는 사용자가 가장 민감하게 느끼는 부분이기 때문에 젤 패널의 적절한 두께를 결정하는 것이 중요하다. 이를 위하여 서로 다른 두께 (0.1mm, 0.5mm, 1mm 및 3mm)의 젤 스트립에서 대기 시간을

측정하였다(그림 2.5). 전류는 digital multi-meter (Agilent 34461A)로 측정되었으며, 최대 스캔 속도는 초당 50 샘플이었다.

실험결과 0.1mm 두께의 젤 스트립을 사용해도 이온 터치 스트립에서 시간 지연이 일어나지 않는 것을 확인 했다. 따라서 정확한 시간을 확인하기 위해 이론적으로 젤 스트립의 RC 지연을 계산하였다. 0.1 mm 두께 젤의 저항은 약 10 k Ω 이고 손가락의 커패시턴스는 약 100 pF 로 가정할 수 있는데[36], 이 경우 젤 스트립에서의 RC 지연은 $\sim 10^{-6}$ 초이며, 이는 현재 측정기에서 샘플링의 최소 간격보다 매우 작기 때문에 실제 사람이 감지할 수 있는 범위보다 적다고 결론 내릴 수 있었다.

Resolution of the ionic touch panel.

정확하고 신뢰성 있는 터치 패널은 고해상도가 필수적이다. 본 연구에서 사용한 Capacitive 터치 감지 시스템은 적외선 그리드 터치, 표면 음파 터치 등과 같은 다른 터치 감지 시스템보다 높은 해상도를 가질 수 있었다. 이 capacitive 터치 감지 시스템에는 두 가지 유형이 있는데, 일반적으로 스마트폰에 사용되는 정전 용량 터치 (PCT) 및 이온 터치 패널에 채택 된 표면 정전 용량 터치 (SCT)이다. PCT 패널은 유리 시트 위에 ITO (Indium Tin Oxide)의 그리드 패턴으로 구성되어 있는데, 그리드의 상호 축전용량 변화를 측정하여 접촉 지점을 감지 할 수 있다. 또한 PCT 의 해상도는 그리드 및 그리드 간격의 수와 관련이 있는데, 일반적으로 그리드 간격은 밀리미터 범위이며 컨트롤러는 그리드

사이의 공간에서 정확한 터치 좌표를 계산하고 보정하는 역할을 담당한다. 하지만 SCT 패널에는 그리드가 존재 하지 않고 대신 단 하나로 이루어진 전도성 물질로만 패널이 이루어져 있다. 전도성 물질이 균일하면 SCT 패널의 분해능은 전류 미터의 분해능에 의해 결정되는데, 실험에 사용 된 전류계는 10^{-4} m 정도의 터치 패널 해상도에 해당하는 nano-amp 범위의 분해능을 가지고 있었다. 그림 2.8 에서 젤 스트립을 한쪽 끝에서 다른 쪽 끝으로 순차적으로 터치했을 때 A1 전류 미터를 이용하여 전류를 연속적으로 기록하였다. 전류 신호는 접촉 지점에서 A1 전극까지의 거리가 증가함에 따라 선형 적으로 감소하는 경향을 띠었는데, (그림 2.8B). 그래프의 부분 확대가 C 에 도시 되었다. 그 결과 10^{-4} m 해상도에 해당하는 1mm 내에서 약 10 개의 터치 포인트가 감지되었고, 이를 통해 분해능을 알 수 있었다.

Operation of an ionic touch panel under an anisotropic deformation.

변형된 상태에서 이온 터치 패널을 작동 시켰을 때 안정성을 확인하기 위하여, 그림 2.9 에서와 같이, 패널의 한쪽 꼭지점을 당기거나 사다리꼴 형상으로 늘림을 통해 이방성 형상으로 변형시킨 상태에서 동작을 확인하였다. 실험은 금속으로 제작된 틀을 사용하여 이온 터치 패널을 인장 시켰는데, 패널부분은 VHB 필름을 붙여 금속 고정 틀로부터 절연 시켰다. 이후 패널에 동일한 중심을 갖지만 크기가 다른 두 개의 사각형을 그려서 왜곡이

일어나는지, 동일한 성능을 가지는지 확인 하였다. 이 출력 결과에 따르면 패널의 변형 후 변형되지 않은 모서리쪽으로 약간 출력 그림이 이동했는데, 이런 왜곡은 변형 후에 추가적인 위치 교정을 적용하면 해결이 가능 한 것을 확인하였다. 이를 통해 그림 2.9E 및 H 의 경우, 패널은 변형 하에서도 중심 근처에 비교적 정확하게 드로잉 신호를 포착 하여 출력 할 수 있었다. 이 가장자리 근처의 왜곡은 discussion 에서 언급 한 것처럼 패널의 소프트웨어 지원 또는 설계로 보정 할 수 있었다.

The insulation of the epidermal touch panel.

Epidermal 모드에서 팔과의 절연을 위해 VHB 를 절연체로 사용하였는데, 이 때 발상하는 누설 전류와 절연 층의 두께 사이의 관계를 알아보기 위한 실험이 필요했다. 위에서 언급했듯이 baseline current 는 특히 패널이 변형되거나, 부착이 됐을 때 접촉 위치를 왜곡할 수 있는 노이즈가 될 수 있다. 이론적으로 살펴보면 표피 터치 패널이 피부에 부착되면 추가 누설 전류가 사람의 피부를 통해 흐르게 되는데, 결과적으로 이 누설 전류의 증가는 baseline current 의 증가 및 touch current 감소를 유발하였다. 특히, touch current 의 감소는 Epidermal 터치 패널의 감도에 영향을 주기 때문에 감도를 향상시키기 위해서는 절연을 최대한 효과적으로 해야 이런 감도의 감소를 막을 수 있었다. 따라서 이를 검증하기 위해 유전체 절연 층으로서 아크릴 판 (1mm 두께)을 사용하여 절연 층의 두께와 누설 전류와의 관계를 실험하였다. 절연

층의 두께는 그림 2.10 에 도시 된 바와 같이 6mm 에서 1mm 로 1mm 로 감소되었다. 그리고 baseline current 는 1 mm 당 1 mm 당 0.02 μ A 정도 감소하는 경향을 보였다. 그 결과 1mm 두께의 VHB 절연체로 표피 터치 패널을 부착함으로써 유도 된 값은 0.25mA 였고 이를 통해 Epidermal 터치 패널의 터치 감도는 충분한 절연을 적용하였기 때문에 적절한 감도를 유지 할 수 있었다는 것을 확인 할 수 있었다.

Electrical properties measurement during the uniaxial tensile test.

인장과 회복을 반복하는 주기 동안 하이드로 젤 스트립의 저항 변화를 LCR 미터 (E4980AL-100, Agilent)로 측정 하였다. LCR 미터의 시험 전압은 1kHz 에서 1V 였다. 시편은 연신을 위해 2 cm x 15 cm x 3 mm 크기의 LiCl 염을 함유 한 poly(acrylamide) 하이드로 젤 스트립이었다. 젤의 상부 및 하부로부터 각각 5 mm 떨어진 2 개의 고정핀 (7 cm x 2 cm x 3 mm)를 하이드로 젤 스트립에 접촉시켰고, 하이드로 젤의 양단을 Pt 전극을 통해 LCR 미터에 연결 하였다. Pt 전극이 연결된 스트립의 상단 및 하단 부분은 반복 시험 중에 늘어나지 않도록 고정되었다. 2 개의 고정핀 사이의 젤의 유효 길이는 젤이 변형되지 않은 경우 12 cm 였고, 주기적인 인장 시험 동안 젤을 초기 길이의 3 배 ($\lambda = 3$) 까지 늘였다. 단축 인장 시험은 50N 용량의 Road cell (Instron model 3343)이 장착 된 인장 시험기를 사용하여 수행되었다.

Resistance of the ionic touch panel with various molarity.

하이드로 젤의 저항은 LCR 미터 (E4980AL-100, Agilent)를 통해 측정 하였다. 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 및 2M 의 LiCl 염을 함유하는 하이드로 젤을 샘플로서 제조 하였고. 표본 크기는 직사각형 모양의 150mm × 20mm × 3mm 로 제작하였다. 몰 농도가 증가 할 때, 하이드로 젤 스트립 R 의 저항이 감소되었는데, 이는 옴의 저항 식 :

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

과 같은 결과를 보였다. 여기서 S 는 하이드로 젤 스트립의 단면적이고, L 은 하이드로 젤 스트립의 길이 값이었다. 하이드로 젤의 저항 식에서 ρ 는 c / M 으로 대체 될 수 있는데, 여기서 c 는 일정한 값이고, M 은 LiCl 용액의 몰 농도이다. 따라서 위 식은 간략하게 다음과 같이 나타낼 수 있었다($R = cL / SM$). 저항 실험 결과는 그림 2.5.6 에 도시 되었는데, 이를 통해 하이드로 젤이 위 식을 따라 저항 성질을 가진다는 것을 확인하였다.

또한 전류 값도 몰 농도 M 의 변화에 따라서 측정 하였는데, (그림 2.11B). 이전의 저항과 몰 농도의 관계와는 다른 경향성을 보였다.

실험에서는 직사각형 150 mm × 20 mm × 3 mm 크기의 샘플을 전류 측정에 사용되었다. 일반적으로 저항과 전류는 옴의 법칙을 따르는 반면($I = V / R$) 이온 터치 패널 시스템의 경우에는 전류가 옴의 법칙을 따르지 않는 결과를 보였다. 그 결과 전류는

가장 낮은 몰 농도로 가장 큰 저항을 갖는 0.01M 에서의 최대 값을 가졌고, 최소 전류 값은 최대 몰 농도 이자 가장 저항이 낮은 2M 농도에서 측정되었다. 옴의 법칙과 반대되는 결과를 보였기 때문에, 전류가 단순히 이온 전도체를 통해 회로를 흐르는 것이 아닐 수도 있다는 것을 확인하였다.

The volatility of ionic touch panel.

하이드로 젤의 경우, 수분을 유지하는 것은 젤의 성능과 형태를 유지하는 데 중요한 요소이다. 하이드로 젤에서 이 문제를 해결하기 위한 몇 가지 시도가 있었다. 그 중에서 LiCl 염은 하이드로 젤의 휘발을 성공적으로 방지하는 것으로 알려져 있어[37] 본 연구에서는 LiCl 을 전하 캐리어로 사용하였다. 따라서 LiCl 의 효과를 확인하기 위해 LiCl, NaCl 을 염으로 포함하는 하이드로 젤과 염을 포함하지 않는 하이드로 젤, 세가지 유형의 샘플을 제작하여 실험을 진행하였다. 샘플은 반지름 2cm, 두께 3mm 로 제작하였으며 이를 위해 레이저 커터 (VLS3.50, 유니버설 레이저 시스템)를 사용하여 80 %의 출력과 3cm / sec 의 속도로 잘라 샘플을 만들었다. 휘발성은 vacuum desiccator 와 Diaphragm Vacuum pump (MZ 2C-NT, c)를 이용하여 측정 하였다. desiccator 내부의 압력은 0.02 기압 미만으로 설정하여 진공 수준을 유지하였다. 그 결과 염을 포함하지 않는 하이드로 젤과 비교하여 LiCl 과 NaCl 염을 함유 한 하이드로 젤은 진공 상태에서도 성공적으로 수분을 유지하는 것을 확인하였으며, LiCl 이

그 중 가장 효과적으로 휘발을 방지하는 것을 확인 할 수 있었다.
(그림 2.12)

A transmittance of the poly acrylamide gel with LiCl salts.

보통 투과율은 $T = I / I_0$ ($I =$ 투과광 세기, $I_0 =$ 입사광 세기)로 정의된다. LiCl 염을 함유 한 poly(acrylamide)의 광 투과율은 가시 광선의 전체 범위에 대해 조사되었는데, 아크릴 큐벳 안에 시편을 담아 UV-VIS 분광기 (Agilent, Cary-60)를 사용하여 측정되었다. 탈 이온수가 담겨있는 아크릴 큐벳을 기준 용액으로 사용하여 큐벳 및 용매로 인한 흡수 및 반사를 보정했으며, 투과율은 그림 2.5.8 에서와 같이 모든 가시 광선 범위 (380 ~ 750 nm)에 걸쳐 기록되었다. 이온 터치 패널의 두께를 증가 시키면 투과율은 감소하지만 상대적으로 두꺼운 (3mm) 하이드로 젤도 절대 투과율이 98 %이상이므로 투명한 상태에서 시야를 차단하지 않고 이온 터치 패널로 사용할 수 있었다(그림 2.13).

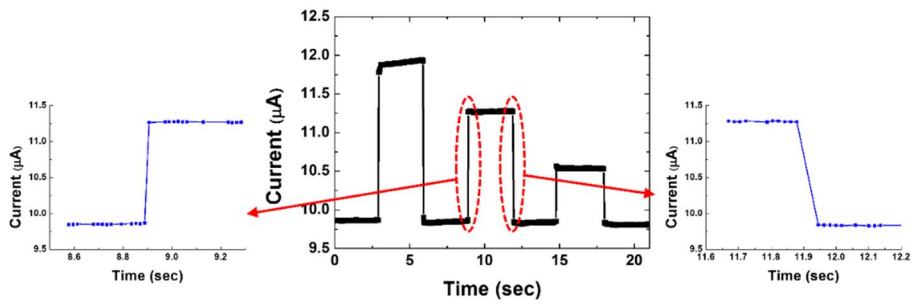


그림 2.5 이온 터치 패널의 응답 시간.

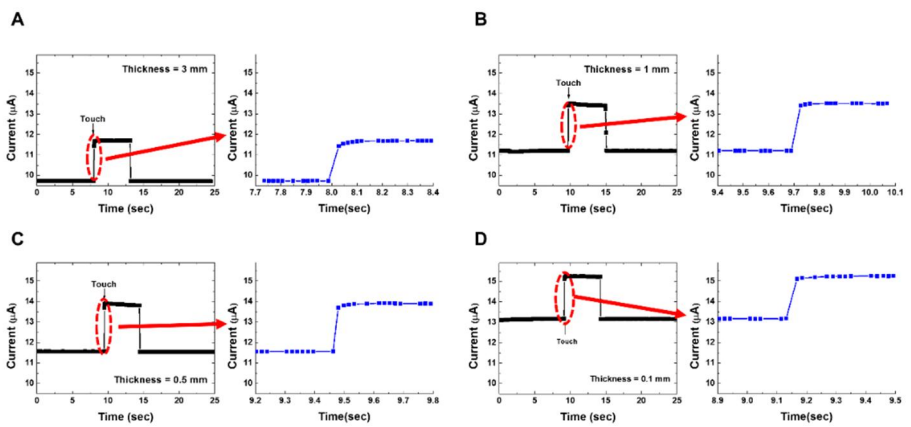


그림 2.6 각각 (A) 두께 = 3mm, (B) 두께 = 1mm, (C) 두께 = 0.5mm 및 (D) 두께 = 0.1mm. 일때의 응답속도.

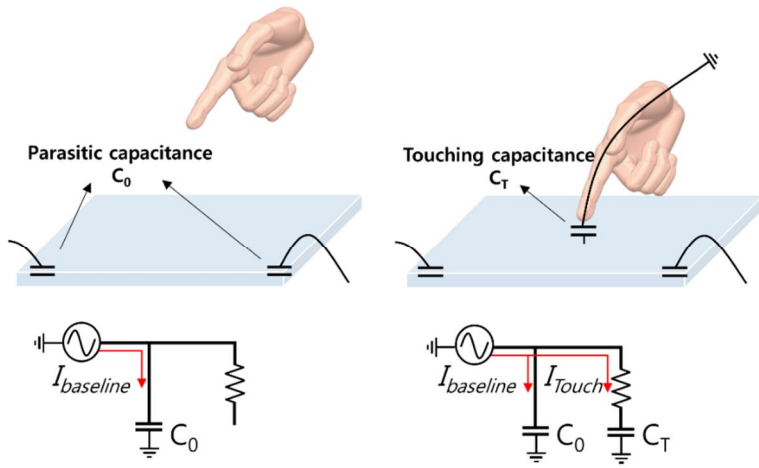


그림 2.7 capacitive 터치 패널 및 관련 회로 다이어그램의 parasitic capacitance 및 전류 흐름 그림

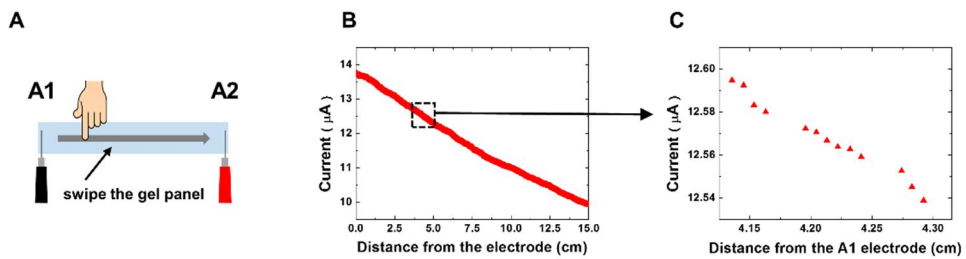


그림 2.8 이온닉 터치패널의 분해능 데이터.

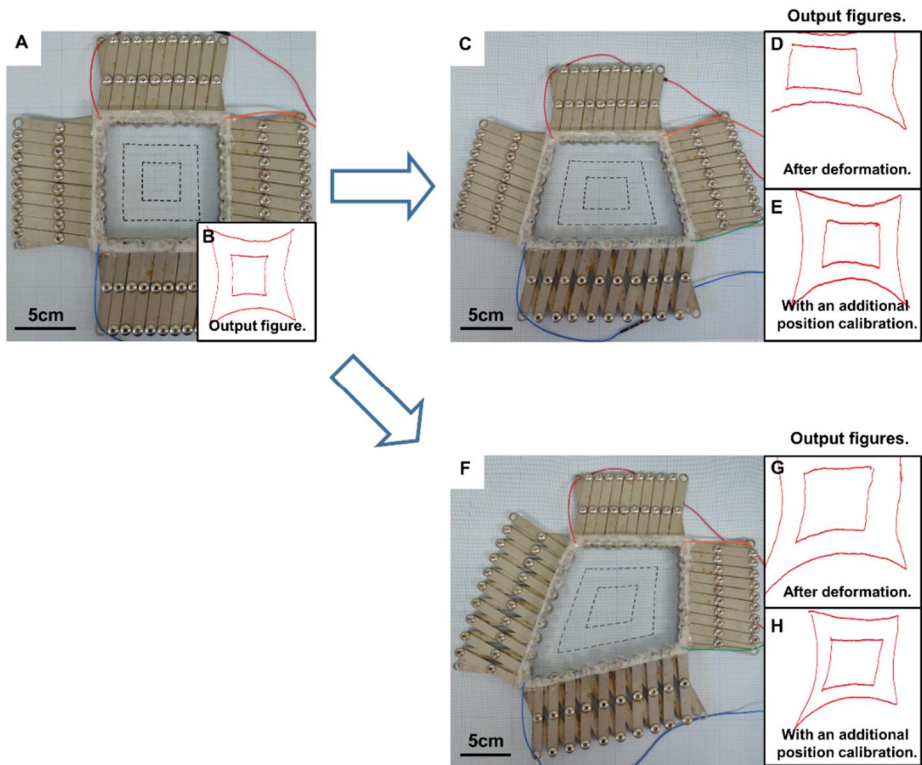


그림 2.9 이방성 변형 하에서 이온 터치 패널의 작동.

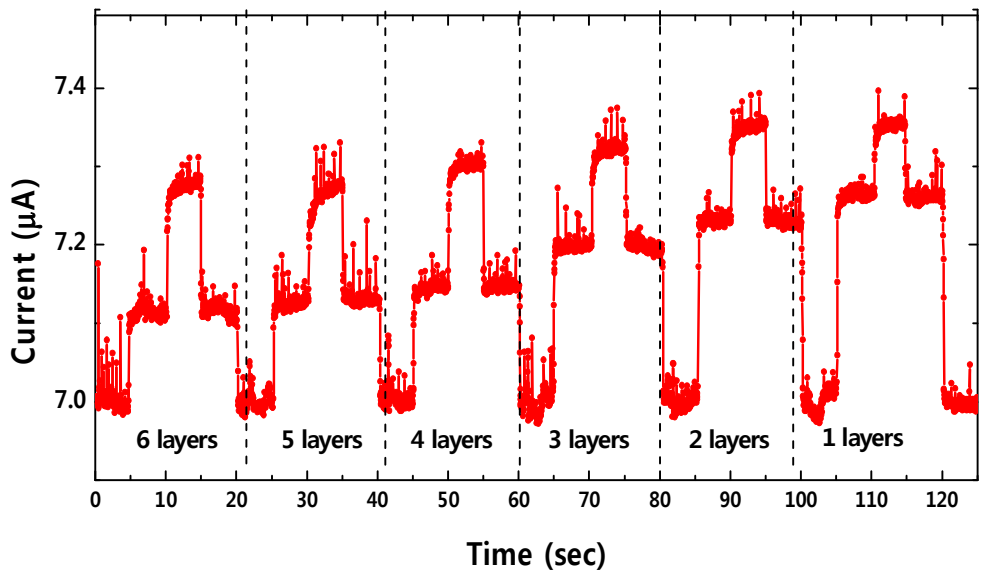


그림 2.10 절연 층에 따른 터치패널 전류 데이터

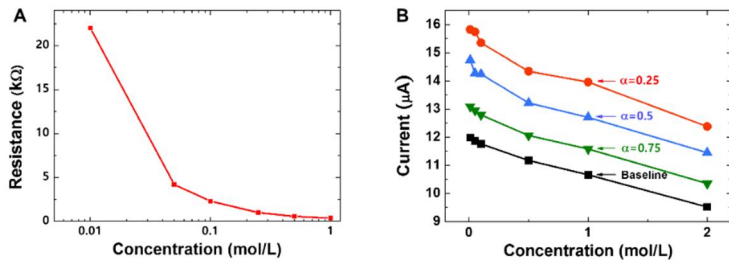


그림 2.11 (A) 다양한 몰농도에서 PAAm 하이드로 젤의 저항값과 (B) 전류값.

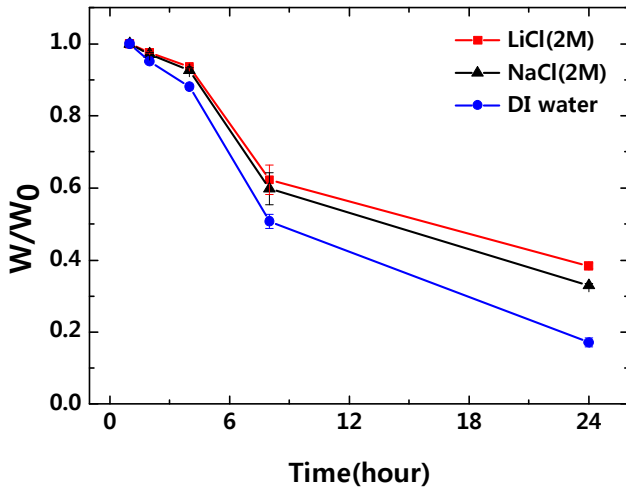


그림 2.12 3 가지 종류의 하이드로 젤 (LiCl, NaCl 함유 젤, 탈 이온수로만 이루어진 젤)의 휘발성 시험

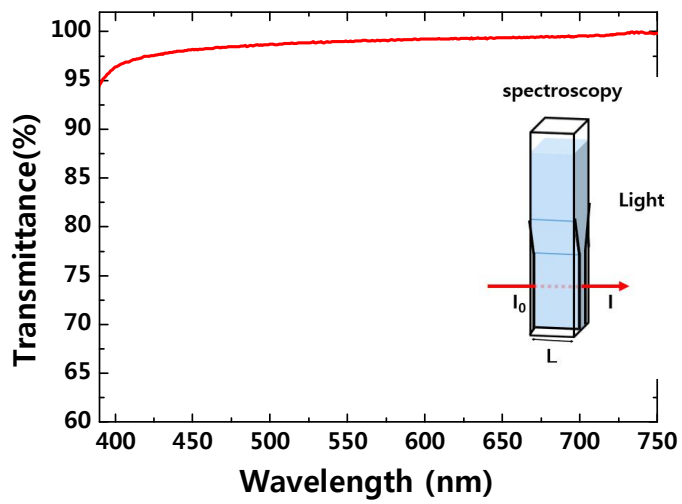


그림 2.13 PAAm 젤을 통과하는 빛의 투과율

3. Fast Healing of Ionically Crosslinked Tough Hydrogel by Ultra Sound

3.1 Preparation of the hybrid gel

본 연구에서는 hybrid gel의 빠른 회복에 대한 실험을 진행하기 위해 먼저 신축성이 높고 견고한 PAAm / Alginate hybrid 하이드로 젤을 두 종류의 가교 결합을 혼합 사용하여 합성하였다. Alginate 네트워크는 Ca^{2+} (2가 양이온)을 통한 Alginate의 이온 가교 결합에 의해 형성하였으며, 폴리 PAAm 사슬의 공유 가교를 통해 PAAm 네트워크를 만들었다. Gelation과정에서 Alginate 분말은 칼슘 이온의 첨가에 의해 이온 가교 결합되는 반면에, Acrylamide monomer는 radical 중합에 의해 중합 및 MBBA에 대한 가교 결합이 동시에 진행되었다. Alginate powder (FMC biopolymer, LF 20/40) 와 acrylamide monomer (AAm) (Sigma Aldrich, A8887)를 탈 이온수에 물과 상대비를 각각 0.0225와 0.1355로 맞추어 용해시켰다. 분말을 물에 완전히 용해시킨 후, Ammonium persulfate (APS) (Sigma Aldrich, A9164)을 PAAm의 중합을 위한 광 개시제로, PAAm 대비 0.0006의 비율로 N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) (Sigma Aldrich, T7024)를 PAAm polymerization의 가속제로 첨가하였고 calcium sulfate slurry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich,

31221)를 alginate의 이온 가교 결합제로 첨가하였고 그 후 용액을 유리 주형에 부은 뒤 유리 판으로 밀폐 시켰다. 그 시편을 파장 wavelength 254nm, power 8W의 Ultraviolet Crosslinker (UVP, UV crosslinker SW)에서 2 시간 동안 처리 한 후, humid box에서 실온에서 하루 동안 경화 단계를 수행 하였다. 후 처리로 탈이온수로 젤의 미 반응 화학 물질을 씻었고, 젤 표면에 N₂ 가스를 분사하여 남은 물을 제거 하였다.

3.2 Mechanical test & healing by sonication

Mechanical tests

PAAm / Alginate 하이브리드 젤의 기계적 특성은 500 N load cell, mechanical test apparatus (instron®, 3342 machine)를 사용하여 측정하였다. 압축 시험을 위해 젤을 $70 \times 70 \times 3 \text{ mm}^3$ 유리 틀에서 합성하였고 Laser Cutter (Universal Laser System, VLS3.50)로 절단하였다. 압축 시험은 직경 10mm 및 두께 3mm 인 디스크 형 하이브리드 젤을 사용하였다. 젤의 각 시편은 압축 변형률 90 %로 압축되었고 젤의 압축 속도는 1 mm / 분이였다. 또한 인장 시험을 위해 크기가 $40 \times 14 \times 7 \text{ mm}^3$ 인 하이브리드 젤을 제작하였다. 인장 시험을 위해 젤에 아크릴 판으로 만든 그립을 순간 접착제를 이용하여 (superglue) 접착 시켰다. $20 \times 14 \times 7 \text{ mm}^3$ 젤 샘플을 접착 후 일 축 방향으로 로딩 하였고 젤의 인장 스트레치 속도는 10 mm / 분이였다.

Healing by sonication

인장과정에서 손상된 하이브리드 젤의 끊어진 이온 가교를 초음파 처리를 통해 복구하고자 하였다. 초음파 처리 과정은 26 W의 출력과 20 kHz의 주파수를 가지는 Sonicator (Sonics & Materials, VCX-130)를 이용하여, 손상된 젤을 탈 이온수 또는 CaCl_2 수용액에 담그고 직경 6.4 mm의 초음파 처리 팁으로 진행하였다. Sonication 시간과 CaCl_2 솔루션의 농도는 각 실험 목적에 따라서 다양하게 설정하여 실험하였다.

3.3 Simulation

하이브리드 젤의 회복 현상에 대한 초음파 처리 효과를 Molecular Dynamic (MD) 시뮬레이션을 통해 계산하였다. 초음파에 의한 효과는 직접적으로 MD 시뮬레이션에 적용 할 수 없기 때문에 수용액에 초음파의 에너지에 해당하는 간접적인 방법을 적용시켜 시뮬레이션을 진행하였다. 하이드로젤을 포함한 용액이 약 20 kHz의 주파수로 초음파 처리 될 때, 여러 크기의 다수의 기포가 생성되는데, 이 각 기포는 초음파 처리가 적용될 때 반복적으로 수축하고 팽창하여 주변에 에너지를 전달한다. 이 기포의 반경은 Rayleigh-Plesset 방정식으로 나타낼 수 있었고, [38] 또한 주변의 물 분자의 속도는 기포 반경의 변화로부터 추정 될 수 있었다. 따라서 이에 해당하는 버블 반경을 계산하기 위해, 대응하는 조건하에서 Rayleigh-Plesset 방정식을 COMSOL 5을 통해 풀었다.

물의 표면 장력, 및 밀도 점도는 각각 $S = 72.8 \times 10^{-3} \text{ N/m}$,

$$\rho \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) = p_{gas}(t) - P_0 - P(t) - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} - \frac{2S}{R} + \frac{R}{c} \frac{dp_{gas}(t)}{dt} \quad (1)$$

$$P(t) = -P_a \sin(\omega t) \quad (2)$$

$$p_{gas}(t) = \left(P_0 + \frac{2S}{R} \right) \left(\frac{R_0^3 - h^3}{R^3 - h^3} \right)^\gamma \quad (3)$$

$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, 그리고 $\mu = 1.002 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ 로 가정하였고 단열 지수와 아르곤의 hard core value는 $\gamma = 5/3$ and $h = R_0/8.86$ 로 설정하였다. 기포는 아르곤으로 이루어 졌다고 가정하였는데, 그

이유는 실제 물 안에서 공기를 구성하는 기체 중 남아있는 기체는 거의 대부분 아르곤이기 때문이었다. [39] 소리와 관련된 상수들은 속도와 초음파의 진동수가 다음과 같이 각각 $c = 1500 \text{ m/s}$, $\omega = 2\pi f$, $f = 1/T = 26.5 \text{ kHz}$ 로 설정되었다.

다음으로 하이브리드 젤과 그 주변 시스템은 일반적인 MD 소프트웨어 GROMACS를 사용하여 모델링 하였다. 물, Ca^{2+} 및 Alginate 염 사슬 분자를 함유 한 cubic box 구조를 형성하였고, 시스템의 온도는 298K 및 318K로 설정하였다. Alginate 사슬의 길이는 G, M 블록의 8, 20, 40, 80, 160 단위로 설정하였고 각각의 단위에 대해서 시뮬레이션을 진행하였다. 초음파 처리 하에서 Alginate 체인의 이동성을 얻기 위해, 물 분자의 초기 속도는 이전 단계에서 계산된 값으로 설정되었다. 이에 반해 초음파 처리가 없는 경우는 물의 초기 속도가 온도에 따라 설정하였다. 시뮬레이션은 10ns까지의 시간 간격에서 진행되었다.

3.4 Result & Discussion

PAAm / Alginate 하이브리드 젤은 새로운 에너지 분산 메커니즘으로 인하여 매우 높은 인성과 신축성을 가진다. 그림 3.1a에 도시된 바와 같이, 이 하이브리드 젤은 2 가지 유형의 폴리머 네트워크로 이루어졌는데, 하이브리드 젤의 MBAA 공유 결합 가교 결합된 PAAm 네트워크는 골격을 형성하고, Ca^{2+} 를 통해 이루어진 이온 가교 Alginate 네트워크는 PAAm 네트워크와 교차하여 젤을 이룬다. 각각 가교결합 중 PAAm 네트워크는 신축성을 담당하고 알지네이트 네트워크는 강성을 담당하는데, 공유 결합으로 가교된 PAAm 네트워크는 기계적 하중 동안 가교 결합을 유지하는 반면, 변형이 발생하는 동안 Alginate 사슬과 칼슘 사이의 이온 가교는 변형 에너지에 의해 쉽게 해리되어 하중을 분산시킨다. (그림 3.1b). 그 결과 하중을 제거한 후 PAAm 네트워크는 원래의 구조로 돌아가는 반면, Alginate 네트워크는 느린 회복으로 인해 손상을 입은 이온 해리 상태로 존재하게 된다. (그림 3.1c). 따라서 젤은 PAAm 네트워크의 탄성으로 인해 하중 제거 후에도 초기 상태로 회복되지만 해리된 이온 결합은 끊어져 강성이 약해진 손상된 상태로 남게 된다.

파손된 PAAm / Alginate 하이브리드 젤에서 해리된 이온 결합의 빠른 복구를 위해 초음파 처리를 사용했다. 칼슘 이온과 Alginate 사슬 사이의 이온 가교 결합은 공유 가교 결합과 달리

가역적으로 일어날 수 있기 때문에, PAAm 네트워크가 손상되지 않으면 하이브리드 젤은 하중에 제거된 후에 회복이 가능하다. 그렇기 때문에 이를 회복시킨다면 하이브리드 젤의 손상된 강성을 회복시킬 수 있다. 하지만 이온 가교 결합의 회복, 재 형성은 시간에 따라 열적으로 발생하기 때문에 열 확산에는 열 에너지와 확산 시간이 필요해, 상온 조건에서 손상된 젤의 강성 회복에는 꽤 오랜 시간이 걸리는 문제점이 있었다. 따라서 이를 해결하기 위해 초음파 처리를 통해 Alginate 사슬의 이동도를 향상시켜 Alginate 네트워크의 재 가교 속도를 가속시키고자 하였다. (그림 3.1d-e).

그림 3.2는 초음파에 의한 PAAm / Alginate 하이브리드 젤의 강성 회복을 보여준다. 길이 20 mm, 단면적 98 mm^2 인 하이브리드 젤을 매달 았고 (그림 3.2a), 젤은 500g의 무게추를 사용하여 5.5 배 신장되었다. (그림 3.2b). 하역 후, 젤을 2 가지 상이한 조건으로 다시 인장 하였다. 먼저 1개의 젤을 하역 직후에 재 인장하였고, 다른 젤은 8 mM CaCl_2 수용액에서 8 분 동안 초음파 처리 한 후 재 인장 하였다. 하이브리드 젤은 이미 인장 중에 손상 되었기 때문에 젤은 초기보다 작은 100g의 사중을 다시 적재하였음에도 불구하고 젤이 3.1 배 정도 늘어나는 것을 확인하였다(그림 3.2c). 대조적으로, 8 mM CaCl_2 수용액에서 8 분 동안 초음파 처리 된 젤을 동일한 100g의 사중을 사용하였을 때는 작은 수치인 1.5 배로 늘어난 것을 확인 할 수 있었다. (그림 3.2d). 초음파 처리 후 회복된 젤의 스트레치 값(1.5)은 손상되지 않은 젤의 동일한 하중에서의 스트레치(1.3)과 매우 유사한 값을 보였다. 그림 3.2e에는 stress-stretch 그래프를 도시하였다. 다음으로

하이브리드 젤을 5.5 배 연신 하엿다가 원래 상태로 회복시키는 인장 실험을 진행하였다. 98mm^2 단면적의 손상된 젤에 100g의 사중을 달아 10kPa에 해당하는 스트레스 가하였고 그 결과 3.1 배의 인장이 일어났다. 이에 반해 초음파 처리를 통해 회복을 한 젤의 경우 상대적으로 적은 1.7 배가 늘어난 것을 확인하였다.

Alginate / PAAm 하이브리드 하이드로 젤의 복구는 gelation의 관점에서 이해할 수 있었다. Alginate 체인과 칼슘 이온 사이 파괴된 이온 결합은 서로 재결합과 가교 결합을 통하여 다시 젤의 구조를 이룬다. 그러나, 최초의 gelation과 젤의 회복 사이에는 상당한 소요시간 차이가 있는데, 하이브리드 젤의 경우, 단량체 혼합물 용액이 실온에서 gelation이 되는데 하루 정도가 걸리는 반면 이미 손상된 젤의 깨진 이온 결합은 하루 안에 회복이 거의 불가능하다. 그 이유 중 하나는 alginate 염 사슬의 이동을 이미 가교 결합 된 PAAm 사슬이 방해하기 때문이다. alginate 사슬과 칼슘 이온 사이의 이온 재 가교 결합이 원활하게 이루어 지려면, 사슬과 이온이 자유롭게 이동해야 하는데, 재 가교의 경우 alginate 사슬이 PAAm 사슬에 의해 어느 정도 고정 됐기 때문에 이러한 결과가 일어났다.

여러 선행연구[40-42]에서는 초음파 처리를 통해 입자가 지질 이중층 및 고분자 막과 같은 막을 통해 확산되는 속도를 증가시켰다. 초음파를 통해 무작위로 생성 된 기포는 지질 이중 층 및 고분자 막과 같은 막을 가로 질러 물리적으로 분자를 흔들어 막의 압력과 확산 속도를 향상시켰기 때문에 이와 같이 Sonication을 이용한다면, 유사한 메커니즘을 통해 alginate 체인의

재 가교를 도울 수 있을 것이라 예상하였다.

초음파 처리는 열처리 보다 빠르게 손상된 PAAm / alginate 젤의 회복 속도를 가속화시킨다. (그림 3.3). 젤의 인장 실험은 다음과 같이 진행되었다. (그림 3.3a). 직경 10mm, 두께 3mm의 원판 형상 하이브리드 젤을 초기 길이의 90 %까지 압축 후 다시 초기 길이로 가도록 하중을 제거하였고, 초음파 처리를 압축 후 손상된 젤에 하였다. 다음으로 초음파 처리 된 젤을 다시 90 %까지 압축 변형시켰다. 그림 3.3b는 각각 손상된 젤을 단순히 물 안에 넣은 경우, 45 °C에서의 열 처리 한 경우, 64 분 동안 초음파 처리를 한 경우 3가지 경우에서 첫 loding/unloding 곡선을 보여준다. 첫 Loding/unloding 후 아무 처리 없이 바로 re-loding된 하이브리드 젤은 첫 번째 unloding 곡선과 유사하게 약화된 강성을 보였다. 이 때 하이브리드 젤이 약화되는 이유는 alginate 사슬과 칼슘 이온 사이의 해리 된 이온 결합이 회복되지 않았기 때문이었고, 그래프를 보면 45 °C의 열처리 또는 물에 넣는 경우에는 이 결합이 매우 천천히 회복되어 조금 향상된 강성을 보였는데, 이와 대조적으로 초음파 처리가 이루어진 경우에는 손상된 하이브리드 젤의 강성을 크게 회복 시킨 것을 확인 할 수 있었다. 초음파 처리는 alginate 체인에 에너지를 제공하는 동시에 물의 온도를 상승시켰다. 이 결과는 이온 결합의 재 결합이 온도에 의해 크게 영향을 받는 확산 기반 프로세스 이었기 때문에 이 효과를 고려하기 위해 초음파 처리를 했을 때 물의 승온을 조사하였다. 그 결과 26 W의 초음파 처리를 가했을 때 수온은 45 °C까지 상승하는 것을 확인하였고, (그림 3.3c). 따라서

초음파에 의한 에너지 전달 효과와 열 효과를 분리하기 위해 비교군으로 45 °C의 열처리를 실시 하였다.

Strain energy의 회복률을 그림 3.4.3d에 나타내었다. 90 % 압축 하중으로 손상된 젤은 다른 처리 없이 바로 재 압축 시 strain energy를 하중의 약 35 % 정도만 저장할 수 있음을 확인하였다. 열에 기반한 확산 프로세스에 의한 복구 속도는 시간에 따라 지속적으로 증가하며 그 속도는 시간의 제곱근에 비례한다. 하지만 45 °C의 열처리 및 물 잠김에서 손상된 젤의 회복 속도는 매우 느렸기 때문에, 45 °C 정도의 낮은 온도에서의 열 에너지는 젤의 회복을 도왔으나 그 효과는 미미했다. 또한 손상된 젤은 45 °C에서 열처리했을 때 각각 47 %, 상온의 물에서 회복을 진행했을 때 40%의 회복률을 보였다. 이와 달리 초음파 처리는 회복 속도를 효과적으로 증가시켜 64 분 이내에 초기 energy density의 72 %를 회복한 것을 확인하였다.

또한 초음파 처리 용액에 칼슘 이온을 보충하면 치유 속도가 크게 향상되는 결과도 실험을 통해 확인하였다. Alginate 사슬과 칼슘 이온 사이의 이온 결합이 가역적인 과정이기 때문에, 이온 결합의 파괴가 일어나면 가교 결합 가능한 alginate 사슬의 수가 증가한다. 이 환경에서, 이온 가교제인 Ca^{2+} 의 존재는 회복 속도에 큰 영향을 주기 때문에 이 효과를 보기 위해 손상된 젤의 치유를 위한 초음파 처리를 탈 이온수 대신 8 mM $CaCl_2$ 수용액에서 진행하였다 (그림 3.4a). 그 결과 손상된 젤은 Ca^{2+} 환경에서 단 1 분만의 초음파 처리로 파괴된 이온 결합을 대부분 회복하였다. 손상된 젤의 stiffness 회복은 초음파 처리 시간이 계속 증가함에

따라 지속적으로 증가하는데, 실험 결과 Ca^{2+} 용액에서 32 분 초음파 처리 후, 젤은 90 % 압축 변형에서 손상된 상태보다 거의 두 배 하중을 견딜 수 있었다. Energy recovery에 대한 데이터는 그림 3.4b에서 도시 되었다. 그 결과 73 %의 에너지 회복이 2 분 내에 이루어져, 72 %의 회복률이 탈 이온수에서 초음파 처리 했을 때 64 분간의 이루어진 것을 고려할 때 Ca^{2+} 용액에서의 초음파 처리는 치유 속도 매우 빠르게 향상시켰다고 결론 내릴 수 있었다. 또한 Ca^{2+} 농도가 증가함에 따라 속도 향상률은 지속적으로 상승했고 젤이 8 mM Ca^{2+} 수용액에서 10 분간의 초음파 처리가 가해졌을 때에는 손상된 부분이 대부분 회복되는 것을 확인하였고, 회복 비율은 Ca^{2+} 조건에서 32 분 초음파 처리했을 때 초기 하중의 160 %에 달했다.

과량의 Ca^{2+} 의 존재가 회복 속도를 크게 증가 시킴에도 불구하고 손상된 젤의 회복에서 가장 중요한 요인은 초음파 처리이다. 다양한 농도의 CaCl_2 용액에서 4 분 초음파 처리를 가했을 때 의 결과는 다음과 같다(그림 3.4c). 데이터를 보면 일반적으로, Ca^{2+} 농도가 높을수록 강성이 더 많이 회복되는 결과를 보였지만, Ca^{2+} 8 mM 및 16 mM에서 이루어진 초음파 처리는 손상된 젤의 회복수치가 큰 차이가 없었다. 다시 말해 Ca^{2+} 가 충분히 존재하는 환경에서는 초음파 처리 시간이 Ca^{2+} 농도보다 지배적인 변수가 된다는 해석을 할 수 있었다. 또한, Ca^{2+} 공급에 따른 효과를 확인하기 위해 초음파 처리 후 회복된 젤을 탈 이온수에 저장하였고, 이전과 같이 90 % 압축하에서 손상된 젤을 8 mM CaCl_2 용액에서 4 분간 초음파 처리 한 후, 과량의 Ca^{2+} 에 의해 추가로 회복이 되는지

확인하기 위해 humid box에 보관했다(그림 3.4d). 결과적으로 습기 상자에 추가 저장 시간이 복구에 큰 영향이 없다는 것을 확인하였고, 0, 40, 240 및 1440 분의 humid box 처리는 그림 3.4.3b의 열 확산 과정만큼 느리게 젤을 회복 시킨다는 결과를 얻었다. 이 결과를 통해 솔루션에 존재하는 칼슘 이온의 존재는 초음파 처리에 의한 효과를 증폭시키는 보조제 역할을 한다고 결론 내릴 수 있었다. 또한 이를 통해 PAAm / alginate 하이브리드 젤의 빠른 회복의 주요 열쇠는 초음파 처리임을 결론지을 수 있었다.

Alginate 체인의 이동성에 대한 초음파 및 온도의 영향을 이론적으로 검증하기 위해 Molecular Dynamics 시뮬레이션을 진행하였다. 초음파 처리는 기포가 팽창과 수축을 반복하면서 인접한 물 분자에 에너지를 공급하는 것으로 알려져 있다[38]. 결과적으로 공동 근처의 물 분자들은 주로 기포의 팽창과 수축의 영향을 받아, 물 분자의 선 속도는 기포 반경의 변화 속도와 같다고 가정할 수 있었다(그림 3.5a). Rayleigh-Plesset 방정식은 초음파를 한번 가했을 때 생성되는 기포의 반지름을 시간에 따라 나타낸 식이다. 초음파에 의한 현상을 적용하기 위해 실험에 해당하는 조건을 적용하였고 Rayleigh-Plesset 방정식을 이용해 COMSOL 5을 통해 기포 반경을 계산하였다. 그림 3.5b에서는 초음파가 한번 발생했을 때의 시간에 따른 기포 반경이 도시되었다. 특히, 초음파 처리가 지속적으로 가해지면 팽창과 수축의 첫 번째 사이클이 반복되기 때문에, 이 첫번째 사이클에서 얻은 물 분자의 거동이 반복될 것이라 가정하였다. 따라서 물 분자의 속도는 기포 반경의 첫 번째 사이클의 기울기로부터 얻을 수 있었고(그림

3.5c), 그 결과 얻은 물 분자의 선 속도는 약 1nm / ps 였다.

일반적으로, 용액의 온도는 용액 내의 분자 이동도에 영향을 미친다. 그러나 본 연구의 실험 결과, 온도 변화는 하이브리드 젤의 치유에 유효한 효과가 없음을 알 수 있었다. 따라서 치유에 대한 두 가지 요인(온도, 초음파 처리)의 영향을 이론적을 검증하기 위해 실험에 상응하는 3 가지 조건의 MD 시뮬레이션이 수행되었다. 수온과 여러 가지 조건들은 실험상황과 동일하게 MD 시뮬레이션 프로그램 (gromacs16)에서 초기 조건으로 적용되었고, MD 시뮬레이션 결과는 그림 3.5d, e 및 f에 도시 되었다. 시뮬레이션 결과 alginate 체인의 이동성은 초음파 처리로 매우 향상되었다는 것을 알 수 있었고, 초음파 처리가 없는 경우와 비교하면 6 배 더 빠른 선 속도를 보였다. 반면, 실험 결과와 마찬가지로, alginate 체인의 이동도에 대한 온도 효과는 매우 미미하다는 결과도 얻을 수 있었다 (그림 3.5d 및 e). 또한, alginate 체인의 길이를 증가시키면서 여러 길이에 따라서 시뮬레이션을 진행하였는데, 흥미롭게도 초음파 처리는 사슬의 길이에 관계없이 alginate 분자의 이동성을 동일한 속도까지 향상시킨다는 결과를 얻었다. 그림 3.5f에 도시 된 바와 같이, 초음파 처리 하에서, 평균 속도는 모든 길이에서 약 0.6 nm / ps로 증가되는 것을 확인하였다. 그러나 초음파가 가해지지 않았을 때 alginate의 속도는 체인 길이가 증가함에 따라 자연스럽게 감소하기 때문에 체인 길이가 길수록 실제 상황과 유사하게 속도의 증가율이 커진다는 것도 확인할 수 있었다. 따라서, 실험과 시뮬레이션 결과 본 연구에서는 초음파 처리가 손상된 하이브리드 젤의 회복 시간을 효과적으로 단축

시킨다는 결론을 내릴 수 있었다.

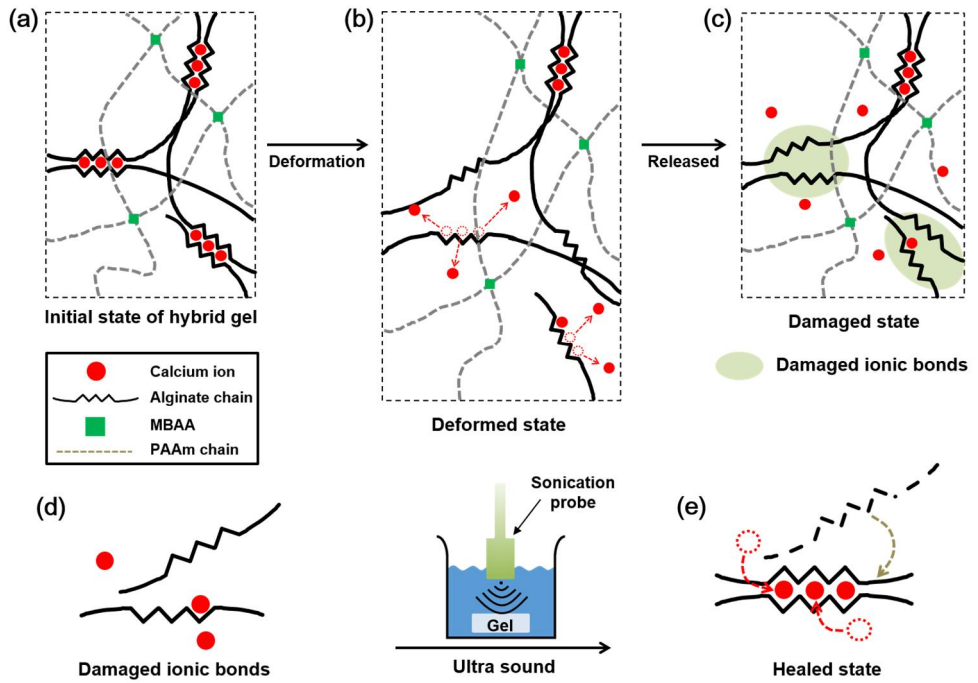


그림 3.1 하이브리드 하이드로 젤의 에너지 분산 과정과 초음파 처리를 했을 때 힐링이 일어나는 현상의 모식도.

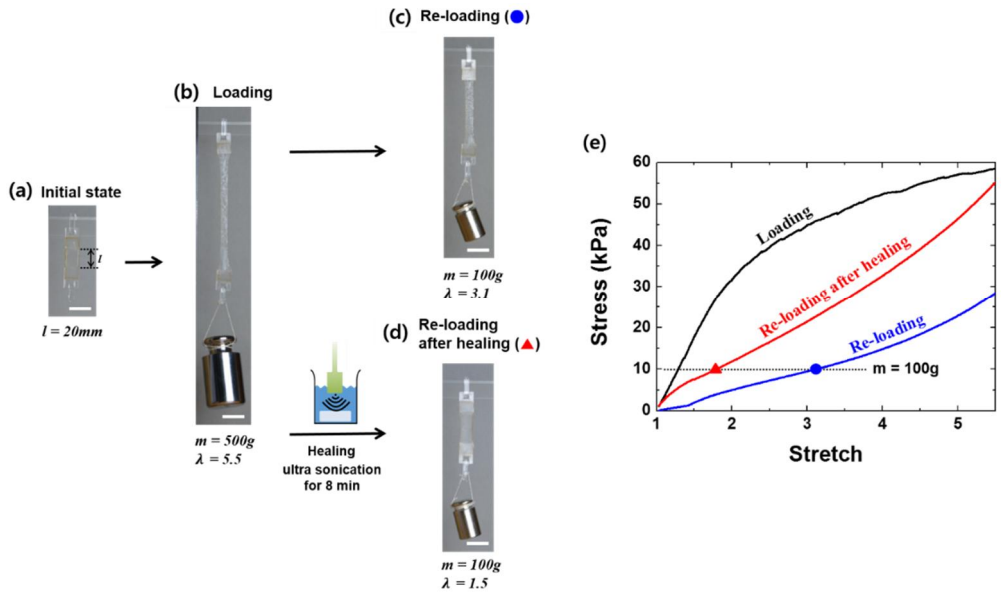


그림 3.2 파괴된 하이브리드 젤의 재인장 실험 (초음파 처리의 유무에 따라)

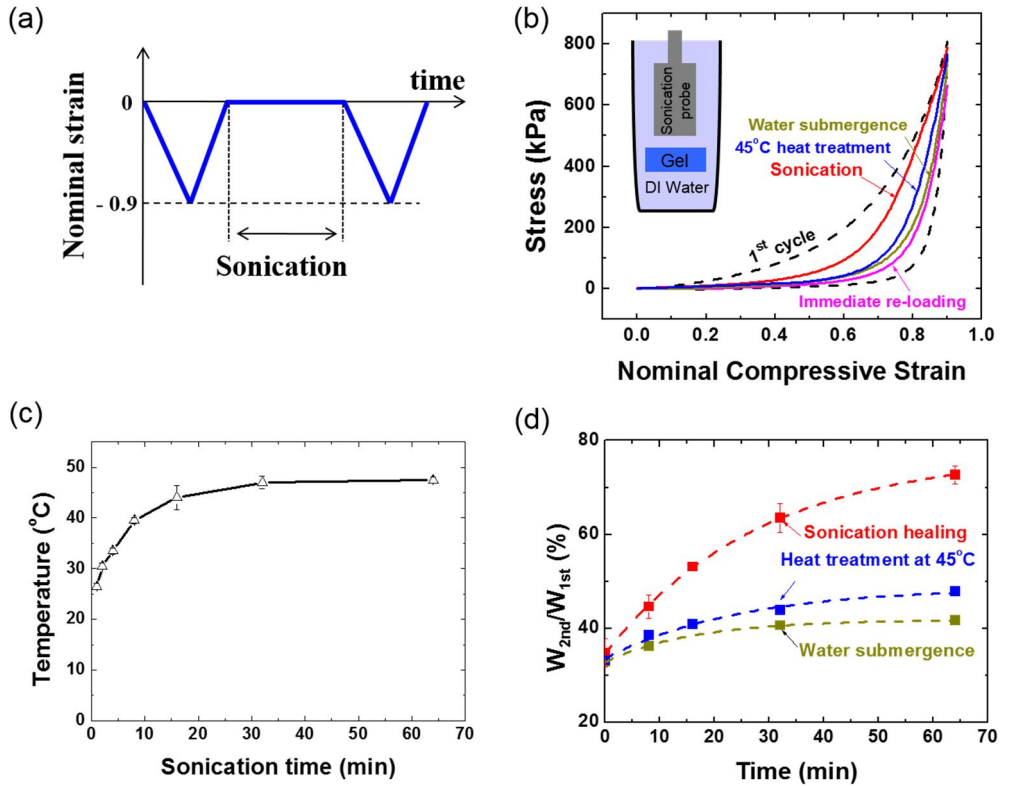


그림 3.3 초음파 처리를 가했을 때 초음파의 에너지에 의한 힐링 효과와 수온 상승에 의한 힐링 효과의 비교

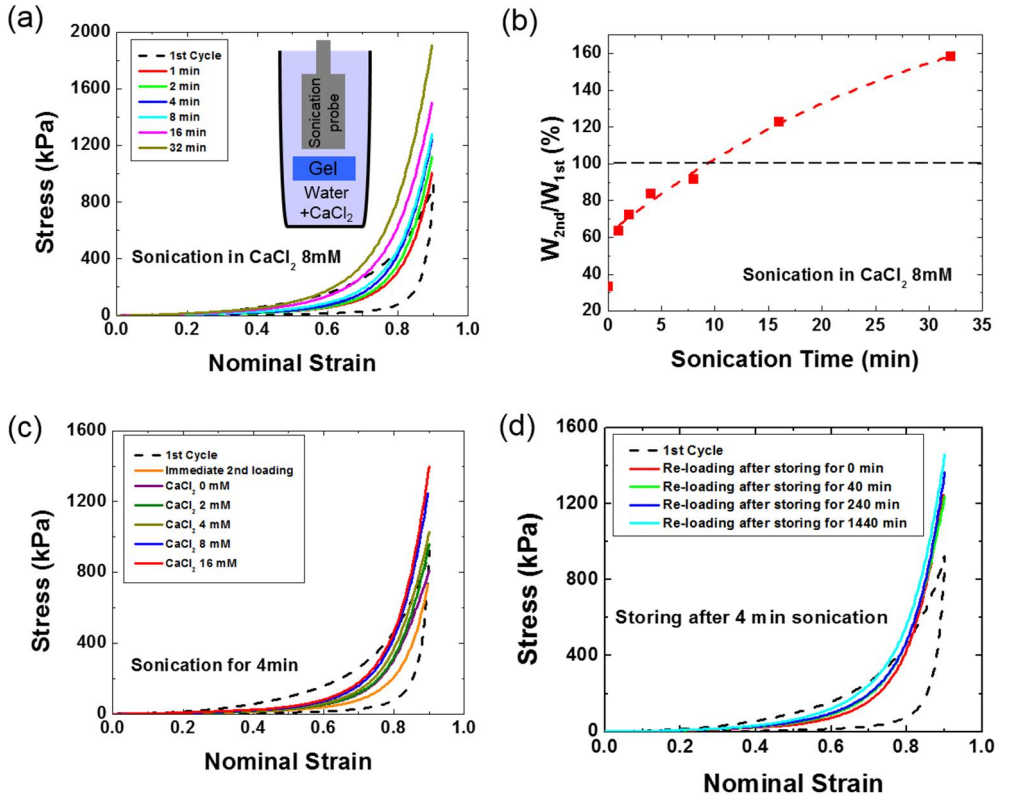


그림 3.4 CaCl₂농도와 하이드로젤의 힐링 속도 분석

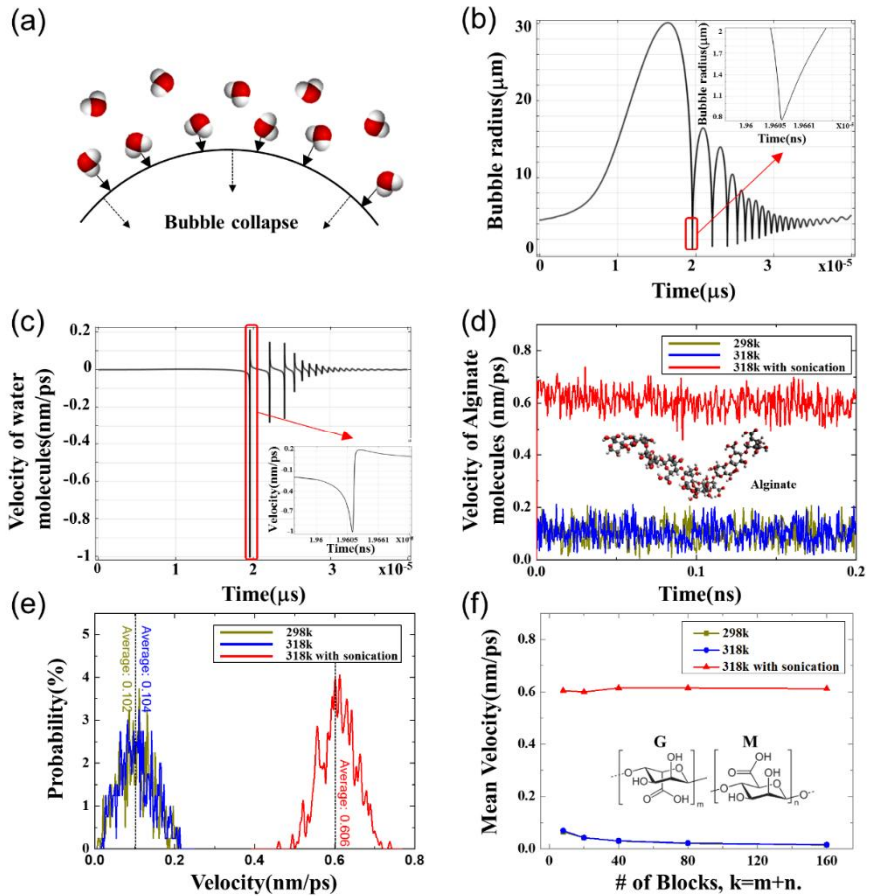


그림 3.5 시뮬레이션을 통한 초음파 처리시 Alginic acid 분자의 이동도변화 분석

4. Conclusion

본 연구에서는 하이드로 젤 기반의 이오닉 터치 패널을 처음으로 구현하였다. 이오닉 터치 패널은 electro-chemical 반응이 일어나지 않은 작동 전압 범위 ($-0.6V \sim 0.6V$)에서 작동하였고, surface capacitive touch 방식을 사용하여 위치를 계산하였다. 1차원과 2차원 하에서 위치 감지 매커니즘을 검증하였고, 늘어난 상태에서도 위치 실험을 진행하여 정상적으로 작동함을 확인하였다. 또한 터치 패널은 사람의 피부에 직접적으로 부착된 상태에서 사용이 가능하기 때문에, 입력 장치로 컴퓨터와 연결할 경우 피아노 연주와 글자 입력 등이 가능하였다. 현재 물리적으로 변형이 가능한 장치들이 각광 받고 있고, 장치와 생체가 연동하는 것도 중요해지고 있기 때문에 이오닉 터치 패널과 같은 하이드로 젤을 기반의 이오닉 장치가 이에 대한 대안이 될 수 있을 것이라 예상된다.

두번째 연구주제로는 손상된 하이브리드 젤의 힐링에 관한 실험에서는 기존연구에서 다루지 않았던 초음파 처리를 통한 이온 결합의 회복 현상을 다루었다. 초음파 처리는 alginate 체인과 칼슘 이온의 재 결합 속도를 크게 증가시켜 파괴된 젤의 인성과 강도를 빠르게 회복시키는데, 특히, 칼슘 이온이 과량으로 존재하는 환경에서는 손상된 젤의 이온 결합이 초음파 처리를 통해 몇 분 동안 파괴된 결합을 대부분 회복하는 결과를 보였다. 또한 MD 시뮬레이션을 통해 초음파 및 온도가 실제 가역적으로 일어나는 이온 결합에 주는 영향을 계산하였고, 그 결과 온도의 영향 보다는

초음파 처리가 alginate 분자의 이동도를 크게 향상시켜 파괴된 이온 결합을 빠르게 회복 시킬 수 있었다는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 제시한 초음파 처리를 통한 이온 결합의 회복은 alginate와 Ca^{2+} 의 경우 이외에도 활용 될 수 있을 것으로 예상되어, 앞으로 손상이 일어난 하이브리드 젤의 회복 시간을 효과적으로 단축 하는 대안이 되리라 기대한다.

6. Reference

- [1] Sun, Jeong-Yun, et al. "Highly stretchable and tough hydrogels." *Nature* 489.7414 (2012): 133–136.
- [2] Ma, Jinwoo, et al. "Highly Stretchable and Notch-Insensitive Hydrogel Based on Polyacrylamide and Milk Protein." *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.43 (2016): 29220–29226.
- [3] Gong, Jian Ping, et al. "Double- \square Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength." *Advanced Materials* 15.14 (2003): 1155–1158.
- [4] Sun, Tao Lin, et al. "Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity." *Nature materials* 12.10 (2013): 932–937.
- [5] Keplinger, Christoph, et al. "Stretchable, transparent, ionic conductors." *Science* 341.6149 (2013): 984–987.
- [6] Yang, Can Hui, et al. "Ionic cable." *Extreme Mechanics Letters* 3 (2015): 59–65.
- [7] Kim, Chong-Chan, et al. "Highly stretchable, transparent ionic touch panel." *Science* 353.6300 (2016): 682–687.
- [8] Sun, Jeong-Yun, et al. "Ionic skin." *Advanced Materials* 26.45 (2014): 7608–7614.

- [9] Tanaka, Toyochi, et al. "Collapse of gels in an electric field." *Science* 218.4571 (1982): 467–469.
- [10] Han, Ji-Hyung, et al. "Ionic circuits based on polyelectrolyte diodes on a microchip." *Angewandte Chemie International Edition* 48.21 (2009): 3830–3833.
- [11] Kalman, Eric B., Ivan Vlassiuk, and Zuzanna S. Siwy. "Nanofluidic bipolar transistors." *Advanced Materials* 20.2 (2008): 293–297.
- [12] Chun, Honggu, and Taek Dong Chung. "Iontronics." *Annual Review of Analytical Chemistry* 8 (2015): 441–462.
- [13] Young, Thomas. "Force sensitive touch panel." U.S. Patent No. 5,241,308. 31 Aug. 1993.
- [14] Aguilar, R. N., and G. C. M. Meijer. "Fast interface electronics for a resistive touch-screen." *Sensors*, 2002. *Proceedings of IEEE*. Vol. 2. IEEE, 2002.
- [15] Hotelling, Steve P., et al. "Proximity detector in handheld device." U.S. Patent No. 8,612,856. 17 Dec. 2013.
- [16] Krein, Philip T., and R. David Meadows. "The electroquasistatics of the capacitive touch panel." *IEEE Transactions on Industry Applications* 26.3 (1990): 529–534.
- [17] Adler, Robert, and Peter J. Desmares. "An economical touch panel using SAW absorption." *IEEE transactions on*

ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control 34.2 (1987): 195–201.

[18] Bhalla, Mudit Ratana, and Anand Vardhan Bhalla. "Comparative study of various touchscreen technologies." *International Journal of Computer Applications* 6.8 (2010): 12–18.

[19] Langley, Daniel, et al. "Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review." *Nanotechnology* 24.45 (2013): 452001.

[20] Bel Hadj Tahar, Radhouane, et al. "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties." *Journal of Applied Physics* 83.5 (1998): 2631–2645.

[21] Vosgueritchian, Michael, Darren J. Lipomi, and Zhenan Bao. "Highly conductive and transparent PEDOT: PSS films with a fluorosurfactant for stretchable and flexible transparent electrodes." *Advanced functional materials* 22.2 (2012): 421–428.

[22] Xia, Yijie, Kuan Sun, and Jianyong Ouyang. "Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices." *Advanced Materials* 24.18 (2012): 2436–2440.

- [23] Hu, Liangbing, et al. "Highly stretchable, conductive, and transparent nanotube thin films." *Applied Physics Letters* 94.16 (2009): 161108.
- [24] Wu, Zhuangchun, et al. "Transparent, conductive carbon nanotube films." *Science* 305.5688 (2004): 1273–1276.
- [25] Zang, Jianfeng, et al. "Multifunctionality and control of the crumpling and unfolding of large-area graphene." *Nature materials* 12.4 (2013): 321–325.
- [26] Bae, Sukang, et al. "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes." *Nature nanotechnology* 5.8 (2010): 574–578.
- [27] Hu, Liangbing, et al. "Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes." *ACS nano* 4.5 (2010): 2955–2963.
- [28] De, Sukanta, et al. "Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios." *ACS nano* 3.7 (2009): 1767–1774.
- [29] Guo, Chuan Fei, et al. "Fatigue-free, superstretchable, transparent, and biocompatible metal electrodes." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112.40 (2015): 12332–12337.

[30] Akhavan, Omid, and Elham Ghaderi. "Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria." *ACS nano* 4.10 (2010): 5731–5736.

[31] Ding, Lianghao, et al. "Molecular characterization of the cytotoxic mechanism of multiwall carbon nanotubes and nano-onions on human skin fibroblast." *Nano Letters* 5.12 (2005): 2448–2464.

[32] Kakuta, Takahiro, et al. "Preorganized Hydrogel: Self-Healing Properties of Supramolecular Hydrogels Formed by Polymerization of Host-Guest Monomers that Contain Cyclodextrins and Hydrophobic Guest Groups." *Advanced materials* 25.20 (2013): 2849–2853.

[33] Bastings, Maartje, et al. "A Fast pH-Switchable and Self-Healing Supramolecular Hydrogel Carrier for Guided, Local Catheter Injection in the Infarcted Myocardium." *Advanced healthcare materials* 3.1 (2014): 70–78.

[34] Lin, Peng, et al. "Molecularly Engineered Dual-Crosslinked Hydrogel with Ultrahigh Mechanical Strength, Toughness, and Good Self-Recovery." *Advanced Materials* 27.12 (2015): 2054–2059

[35] Pepper Jr, William. "Touch panel system and method." U.S. Patent No. 4,293,734. 6 Oct. 1981.

- [36] Tian, He, et al. "A novel flexible capacitive touch pad based on graphene oxide film." *Nanoscale* 5.3 (2013): 890–894.
- [37] Hotelling, Steve P., et al. "Proximity detector in handheld device." U.S. Patent No. 8,612,856. 17 Dec. 2013.
- [38] Vignoli, Lucas L., et al. Modeling the dynamics of single-bubble sonoluminescence. *European Journal of Physics*, 2013. 34(3): p. 679–6
- [39] Brenner, Michael P., Sascha Hilgenfeldt, and Detlef Lohse. Single-bubble sonoluminescence. *Reviews of modern physics* 2002 74(2): p. 425
- [40] Papahadjopoulos, D., et al., Studies on membrane fusion. 1. Interactions of pure phospholipid membranes and the effect of myristic acid, lysolecithin, proteins and dimethylsulfoxide. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)–Biomembranes*, 1976. 448(2): p. 245–264.
- [41] Sheetz, M.P. and S.I. Chan, Effect of sonication on the structure of lecithin bilayers. *Biochemistry*, 1972. 11(24): p. 4573–4581.
- [42] Floros, J.D. and H. Liang, Acoustically assisted diffusion through membranes and biomaterials. 1994.