(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0140217
(43) 공개일자 2019년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/04 (2006.01) *C08L 25/18* (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01) *C08L 33/26* (2006.01)
C08L 49/00 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01) *G01N 33/497* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/048 (2013.01)
C08L 25/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0066728
(22) 출원일자 2018년06월11일
심사청구일자 2018년06월11일

(71) 출원인
한발대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
김민희
대전광역시 유성구 진잠로42번길 88, 206동 202호(원내동, 진잠타운아파트)
김성훈
대전광역시 중구 목동로 37, 110동 2001호(목동, 목양마을아파트)
안상현
대전광역시 동구 동산초교로 46, 106동 602호(홍도동, 신동아파밀리에아파트1단지)
(74) 대리인
특허법인충정

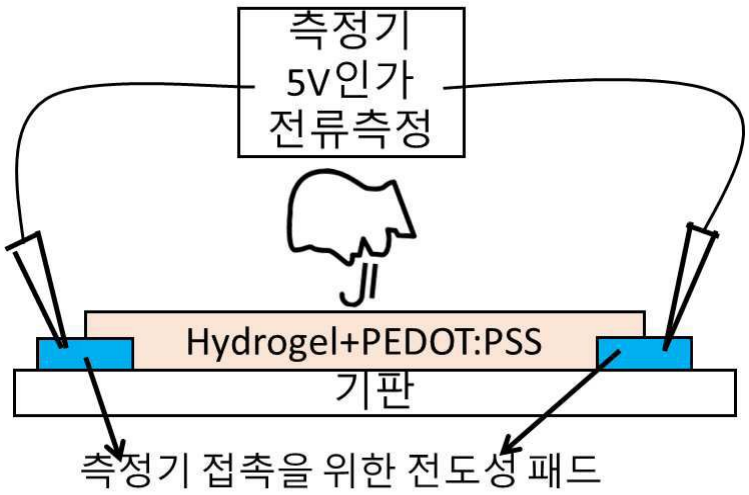
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **고속 호흡 습도 감지 소자와 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 고속 호흡 습도 감지 소자와 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전도성 고분자인 PEDOT:PSS 및 하이드로겔의 혼합액을 측정용 전극이 있는 기판 상에 코팅한 것이다. 본 발명은, 호흡으로 배출되는 수분과 빠르게 반응하면서도, 기존의 습도 감지 센서에 비해 넓은 온도 및 전도도 측정 범위를 갖는 고속 호흡 습도 감지 소자 및 그 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08L 33/14 (2013.01)
C08L 33/26 (2013.01)
C08L 49/00 (2013.01)
C08L 65/00 (2013.01)
C08L 71/02 (2013.01)
G01N 33/497 (2019.01)
G01N 2033/4975 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 117012-03
부처명 농림축산식품부
연구관리전문기관 농림수산식품기술기획평가원
연구사업명 첨단생산기술개발사업
연구과제명 신소재를 이용한 저가형 센서 소자 개발
기 여 율 1/1
주관기관 한밭대학교산학협력단
연구기간 2017.04.21 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판;

상기 기판 상에 서로 이격되어 적층된 두 개의 측정용 전극;

상기 측정용 전극에 연결된 측정기; 및

상기 기판 및 상기 측정용 전극 상에 적층된 박막;을 포함하고,

상기 박막은, 전도성 고분자 및 하이드로겔(hydrogel)이 혼합된 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 고속 호흡 습도 감지 소자.

청구항 2

청구항 제1항에 있어서,

상기 하이드로겔은,

친수성 고분자인 poly(N,N-dimethylacrylamide), poly(hydroxyethyl acrylate), Polyethylene glycol, poly(vinyl alcohol), 또는 poly(N-isopropylacrylamide)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고속 호흡 습도 감지 소자.

청구항 3

청구항 제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자는,

PEDOT(Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)):PSS(Polystyrene sulfonic acid), polyaniline, polyacetylene, 또는 polypyrrole인 것을 특징으로 하는, 고속 호흡 습도 감지 소자.

청구항 4

청구항 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전도성 고분자 및 하이드로겔이 혼합된 혼합물은,

상기 전도성 고분자 및 하이드로겔 100 중량% 기준으로, 상기 하이드로겔이 80 내지 96 중량%로 혼합된 것을 특징으로 하는, 고속 호흡 습도 감지 소자.

청구항 5

청구항 제4항에 있어서,

상기 하이드로겔은 85 내지 93 중량%로 혼합된 것을 특징으로 하는, 고속 호흡 습도 감지 소자.

청구항 6

기판 상에 두 개의 측정용 전극을 서로 이격하여 적층하는 단계;

상기 각 측정용 전극 및 상기 기판 상에 박막을 적층하는 단계; 및

상기 측정용 전극에 측정기를 연결하는 단계;를 포함하며,

상기 박막은, 전도성 고분자 및 하이드로겔이 혼합된 혼합물인, 고속 호흡 습도 감지 소자 제조 방법.

청구항 7

청구항 제6항에 있어서,

상기 전도성 고분자 및 하이드로겔이 혼합된 혼합물은,

상기 전도성 고분자 및 하이드로겔 100 중량% 기준으로, 상기 하이드로겔이 80 내지 96 중량%로 혼합된 것을 특징으로 하는, 고속 호흡 습도 감지 소자 제조 방법.

청구항 8

청구항 제7항에 있어서,

상기 하이드로겔은 85 내지 93 중량%로 혼합된 것을 특징으로 하는, 고속 호흡 습도 감지 소자 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 고속 호흡 습도 감지 소자와 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 호흡으로 배출되는 수분을 직접적으로 신속하게 측정하여 헬스케어 분야에 사용하기 위한 고속 호흡 습도 감지 소자와 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 기존 의료 분야에서는 환자의 호흡 상태를 모니터링 하기 위해 맥박, 산소포화도, 흉부의 움직임 등의 간접적인 방법을 사용하였다. 그러나 이는 정확도가 떨어지는 문제점이 있다. 따라서, 생명체의 날숨을 통해 필수적으로 수분이 배출됨에 착안하여, 직접적으로 습도를 측정하는 센서가 개발되었다. 이 중 일부는, 하이드로겔(hydrogel)이 interpenetrating polymer network(IPN)을 가져 수분에 민감하게 반응하고 이를 박막으로 형성했을 시 빠른 응답속도를 가지는 성질을 이용하여, 습도를 센싱한다. 그러나, 습도 센서를 위해 일반적으로 사용되는 하이드로겔은 온도 감응성 고분자(temperature-responsive polymer)에 해당하며, 체온보다 낮은 상전이온도(phase transition temperature)를 가지므로 헬스케어 산업에 적용하기 부적합하다. 특히 하이드로겔을 사용하여 제작한 호흡센서는 지속적인 호흡을 측정할 때 하이드로젤 박막 내 수분이 축적되어 off상태의 전류가 점점 높아지고 결국 호흡에 따른 반응이 점점 작아지는 문제점이 있었다. 또한, 기존에 개발된 호흡 센서는 추가적으로 재료를 합성하거나 공정을 부가해야하며, 때로는 광학적 방법을 동원해야 하는 등 그 제조 방법이 복잡한 문제점이 있었다.

[0004] 기존의 습도 감지 소자로 Photopatternable PEDOT:PSS/PEG hybrid thin film with moisture stability and sensitivity에 공개된 바에 의하면, 기존에 PEDOT:PSS을 박막으로 제조하는 것에 기술적 어려움이 있어 이를 해결하기 위해, PEDOT:PSS 필름을 플렉시블 기판상의 하이브리드 박막 구조로 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 층에 패턴화하여 습도 감지 소자를 제조하는 것을 제공한다. 구체적으로, 이는 PEDOT:PSS가 코팅된 유리기판 및 PDMS 기판의 두 가지 기판을 사용하며, 이러한 기판을 PEG가 용해되어 있는 용액에 담근 후 두 기판을 겹쳐, 구조상 PDMS-PEG-PEDOT:PSS 세가지 층으로 이루어진 소자를 제공한다. 그러나 이는 제조방법이 복잡하며 정밀도가 떨어지고, 반복으로 반응 시 off current가 점점 높아져 지속적인 측정이 불가능한 문제점이 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Zijie Zhu, Photopatternable PEDOT:PSS/PEG hybrid thin film with moisture stability and sensitivity, Microsystems & Nanoengineering, vol 3, 17004 (2017)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 전도성 고분자 및 하이드로겔이 혼합된 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막을 이용하여, 정확도 및 반응속도를 향상시키고 측정 방법 및 제조 방법을 단순화한 고속 호흡 습도 감지 소자 및 그 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 호흡으로 배출되는 수분과 빠르게 반응하면서도, 기존의 습도 감지 센서에 비해 넓은 온도 및 전도도 측정 범위를 갖는 고속 호흡 습도 감지 소자 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것으로서, 본 발명은 기판, 측정용 전극, 코팅 박막 및 측정기를 포함하는 고속 호흡 습도 감지 소자를 제공한다.

[0010] 구체적으로 본 발명은, 기판; 상기 기판 상에 서로 이격되어 적층된 두 개의 측정용 전극; 상기 측정용 전극에 연결된 측정기; 및 상기 기판 및 상기 측정용 전극 상에 적층된 박막;을 포함하고, 상기 박막은, 전도성 고분자 및 하이드로겔(hydrogel)이 혼합된 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 고속 호흡 습도 감지 소자를 제공한다.

[0011] 상기 하이드로겔은 친수성 고분자인 poly(N,N-dimethylacrylamide), poly(hydroxyethyl acrylate), Polyethylene glycol, poly(vinyl alcohol), 또는 poly(N-isopropylacrylamide)를 포함할 수 있으며, 상기 전도성 고분자는 PEDOT(Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)):PSS(Polystyrene sulfonic acid), polyaniline, polyacetylene, 또는 polypyrrole일 수 있다.

[0012] 상기 전도성 고분자 및 하이드로겔(hydrogel)이 혼합된 혼합물은, 혼합물 중 하이드로겔 및 전도성 고분자를 100 중량% 기준으로, 하이드로겔이 80 내지 96 중량%, 바람직하게는 85 내지 93 중량%, 더욱 바람직하게는 87 내지 91 중량%, 또는 89 중량%로 혼합될 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 기판, 측정용 전극, 코팅 박막 및 측정기를 포함하는 고속 호흡 습도 감지 소자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0014] 구체적으로 본 발명은, 기판 상에 두 개의 측정용 전극을 서로 이격하여 적층하는 단계; 상기 각 측정용 전극 및 상기 기판 상에 박막을 적층하는 단계; 및 상기 측정용 전극에 측정기를 연결하는 단계;를 포함하며, 상기 박막은, 전도성 고분자 및 하이드로겔이 혼합된 혼합물인 것을 특징으로 하는, 고속 호흡 습도 감지 소자 제조 방법을 제공한다.

[0015] 또한, 상기 제조 방법에서 전도성 고분자 및 하이드로겔(hydrogel)이 혼합된 혼합물은, 혼합물 중 하이드로겔 및 전도성 고분자를 100 중량% 기준으로, 하이드로겔이 80 내지 96 중량%, 바람직하게는 85 내지 93 중량%, 더욱 바람직하게는 87 내지 91 중량%, 또는 89 중량%로 혼합될 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 고속 호흡 습도 감지 소자 및 그 제조 방법은, 전도성 고분자인 PEDOT:PSS 및 하이드로겔의 혼합물을 포함하는 박막을 사용함으로써, 기존의 습도 감지 센서에 비해 향상된 정확도 및 반응속도를 가지며, 측정 방법 및 제조 방법을 단순화한 것을 특징으로 한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명 일 실시예의 호흡 습도 감지 소자의 개략도이다.

도 2는 PEDOT:PSS 및 하이드로겔(hydrogel) 혼합물을 포함하는 박막에서, 하이드로겔 함량을 달리하여 제조한 센서의 호흡 반복에 따른 전류 변화를 측정한 그래프이다.

도 3은 PEDOT:PSS 및 하이드로겔 혼합물을 포함하는 박막에서, 하이드로겔 함량을 달리하여 제조한 센서의 각 온도별(28, 32, 36, 40 ℃) 호흡 반복에 따른 전류 변화를 측정한 그래프이다.

도 4는 PEDOT:PSS 및 하이드로겔 혼합물을 포함하는 박막에서, 하이드로겔 함량 및 온도에 따른 반응성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 PEDOT:PSS 및 하이드로겔 혼합물을 포함하는 박막에서, 하이드로겔 함량 및 온도에 따른 base 전류(off current)의 값을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 호흡 습도 감지 소자와 비교하기 위해, 다양한 형태의 박막을 갖는 센서를 제조하여 호흡 반복에 따른 전류 변화를 측정한 그래프이다. 구체적으로 (a)는 단일층 박막을 갖되 hydrogel 100 중량%, PEDOT:PSS 0 중량%(a-1), PEDOT:PSS 100 중량%, hydrogel 0 중량%(a-2)인 센서, (b)는 위층이 PEDOT:PSS이고 아래층이 하이드로겔인 이중층 박막을 갖는 센서, (c) 위층이 하이드로겔, 아래층이 PEDOT:PSS인 이중층 박막을 갖는 센서를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정하여 해석되어서는 아니되며, 본 발명의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0021] 이하에서는, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 호흡 습도 감지 소자 및 이의 제조 방법을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 해당하는 호흡 습도 감지 소자의 개략도이다. 본 발명의 호흡 감지 소자는 저항형으로, 날숨 내의 수분에 의해 변화하는 전류 반응을 측정하여 호흡을 센싱할 수 있다. 본 발명의 호흡 습도 감지 소자는, 기판, 측정용 전극(전도성 패드), 코팅 박막, 측정기를 포함하는 구조로 이루어져있다. 본 발명의 기판 상에는 두 개의 측정용 전극이 서로 이격되어 적층되며, 측정용 전극에 측정기가 연결된다.

[0024] 본 발명의 코팅 박막은, 전도성 고분자 및 하이드로겔을 포함하는 혼합물을 코팅하여 형성되며, 측정용 전극의 전부 또는 일부, 및 기판을 덮도록 적층된다. 즉, 측정용 전극 전부와 기판을 덮도록 코팅 박막이 적층되는 경우 측정기는 비교적 경도가 약한 고분자 박막을 관통하여 측정용 전극과 연결되므로 전극을 반드시 노출시킬 필요는 없으나, 코팅 박막이 측정용 전극의 일부와 기판을 덮도록 적층되어 박막이 적층되지 않아 노출된 일부의 측정용 전극에 측정기를 연결할 수도 있다.

[0026] 본 발명에서 사용되는 기판은 유리 또는 플라스틱과 같이 일반적으로 소자 등에서 기판으로 사용되는 소재라면 제한되지 않으며, 측정용 전극은 ITO(Indium Tin Oxide), Al(Aluminum), Cu(Copper), Ag(Silver, argentum), Au(Gold, Aurum) 등을 사용할 수 있다.

[0027] 본 발명에서 하이드로겔(hydrogel)은, 친수성 고분자로 이루어질 수 있으며, 용매에 녹여 사용하거나, 이외의 친수성 물질을 추가적으로 포함할 수 있다. 일 예로서, 본 발명의 하이드로겔은 poly(N,N-dimethylacrylamide), poly(hydroxyethyl acrylate), Polyethylene glycol, poly(vinyl alcohol), poly(N-isopropylacrylamide) 등과 같은 친수성 고분자를 에탄올(Ethanol)과 같은 용매에 녹여 사용할 수 있다. 이 중 친수성 고분자는 poly(N,N-dimethylacrylamide) (PDMAA)가 사용되는 것이 바람직하다. 이러한 친수성 고분자는 날숨 내의 수분과 쉽게 결합하여 빠른 습도 감지를 용이하게 한다.

[0028] 또한 상기 전도성 고분자는, PEDOT:PSS, polyaniline, polyacetylene, polypyrrole 등을 DI water(탈이온수)에 용해시켜 사용할 수 있으며, PEDOT(Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)):PSS(Polystyrene sulfonic acid)가 사용되는 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명은 전도성 고분자 및 하이드로겔이 혼합된 혼합물을 기판상에 도포하여, 제조 방법을 간소화하고 생체 온도 범위에서 속도, 민감도가 빠르며 직접적인 호흡 측정이 가능한 호흡 습도 감지 소자를 제공한다. 전도성 고분자 및 하이드로겔이 혼합된 혼합물을 포함하는 코팅 박막을 사용하는 본 발명의 호흡 습도 감지 소자는, 생체의 온도, 즉 36 ℃ 전후에서 충분한 전도도와 변화량을 가지며, 날숨에 포함된 수증기에 의해 전류가 급격히 감소하였다가 회복되는 것을 관측할 수 있어 호흡 습도 감지 목적으로 사용하기에 적합하다.

[0030] 본 발명의 혼합물은, 코팅이 용이하도록 전도성 고분자 용액과 하이드로겔 용액을 혼합하여 제조되는 혼합액의 형태이나, 이에 한정되지 않는다. 본 명세서에 기재된 하이드로겔의 함량은, 친수성 고분자의 함량을 의미하는 것으로 해석된다. 본 발명의 혼합물은, 혼합물 중 전도성 고분자 및 하이드로겔을 100 중량% 기준으로 하였을 때 하이드로겔이 80 내지 96 중량%, 바람직하게는 85 내지 93 중량%, 더욱 바람직하게는 87 내지 91 중량%, 또는 89 중량%로 혼합된다. 하이드로겔 함량이 80 중량% 미만인 경우, 전류 변화량이 작아 반응성이 떨어지며, 96 중량%를 초과하는 경우, off current가 높아져 지속적인 측정이 불가능하다. 전류 변화량을 고려할때 85 내지 93 중량%가 더욱 바람직할 수 있으며, 본 발명의 실시예와 같이 89 중량% 일 때 우수한 측정율, 반응성, 지속 측정 가능성 등을 보여 가장 바람직할 수 있다.

[0032] 도 2를 참조하면, 코팅 박막을 구성하는 혼합물의 100 중량%가 하이드로겔인 습도 감지 소자는, 측정 초반에는 큰 반응폭을 유지하지만 지속적인 호흡 공급 시 off current가 점점 높아서 일정한 반응을 보이지 않는 문제점이 있다. Off current란, 각 호흡 시 나타나는 전류의 최저점을 의미하는데, off current가 점점 증가하면 전류 변화량이 감소하게 되므로 지속적인 측정이 불가하게 된다. 하이드로겔은 빠르게 호흡 내 수분을 흡수하여 빠른 동작 속도를 제공하지만, 하이드로겔의 망상 구조 내 잔류 수분이 남아있어 충분히 건조되지 못하여 지속적인 반응이 어려우므로 이러한 현상이 나타난다. 도 2에서 하이드로겔 함량이 89 중량%인 호흡 센서의 경우, 하이드로겔을 단독으로 사용할 때(하이드로겔 100 중량%)와 큰 차이 없이 빠른 동작 속도를 제공하면서도, 낮은 off current가 일정하게 유지되어 안정적인 측정이 가능하다. 하이드로겔의 함량비가 이보다 낮아지게 되면 전도도가 좋은 PEDOT:PSS의 함량이 높아지게 되므로, 전도도에 의해 off current가 상당히 높아지게 되고(하이드로겔 함량 89 중량% 소자의 off current,는 하이드로겔 함량이 73 중량%로 감소하는 경우 약 10^3배 이상 높아짐, 28 ° C 기준) 이에 따라 전류가 반응하는 비율이 줄어들게 된다. 즉, 혼합물 중 하이드로겔이 80 내지 96 중량%, 바람직하게는 85 내지 93 중량%, 더욱 바람직하게는 87 내지 91 중량%, 또는 89 중량%일 때, 높은 sensitivity와 stability를 가지는 호흡센서의 제작이 가능하다. 즉, 본 발명과 같이 적은 비율로 섞인 PEDOT:PSS는 지나친 하이드로겔의 수분 흡수를 막아주고, PEDOT:PSS는 수분 흡수시 전류가 줄어드는 반응을 보이기 때문에 하이드로겔의 수분 반응성에 관한 보상효과를 보인다.

[0034] 또한, 하이드로겔은 온도 반응성 물질이므로 약 30 ℃ 이상에서는 흡수한 물을 급격히 뱉어내어 생체 내 온도에서는 센서로 사용하기 어렵다. 그러나 이를 본 발명과 같이 혼합액으로 구성된 코팅 박막을 이용하는 경우, 호흡 감지 용도로 사용할 수 있다. 도 3을 참조하면, 하이드로겔의 성질로 인해 온도가 올라감에 따라(28, 32, 36, 40 ℃ 순) 전체적으로 반응성, 즉 전류 변화량이 줄어드는 현상을 보이지만, 본 발명의 호흡 감지 소자는 반응속도가 매우 빨라지고, off current 또한 낮게 유지되어 축적현상이 발생하지 않는 것을 볼 수 있다. 반면, 하이드로겔 함량비가 낮은(도 3에서 하이드로겔 73 중량%)경우, 온도가 올라감에 따라 반응성을 거의 보이지 않는다.

[0035] 도 4는 PEDOT:PSS 및 하이드로겔 혼합물을 포함하는 박막에서, 하이드로겔 함량 및 온도에 따른 반응성을 나타낸 것이며, 도 5는 하이드로겔 함량 및 온도에 따른 base 전류(off current)의 값을 나타낸 것이다. 이를 통해 코팅 박막을 구성하는 혼합물 중 하이드로겔이 80 내지 96 중량%인 경우 반응성이 높고, 또한 base 전류 값이 측정용 소자에 사용하기에 적합한 것을 알 수 있다. 하이드로겔 함량이 본 범위를 초과하는 경우에는 base 전류 값이 급격히 증가하여 전류 변화량이 작아 측정용 소자로 사용하기에 부적합하다.

[0037] 한편, 코팅 박막의 성분으로 혼합물이 아닌 PEDOT:PSS 만을 사용하는 경우, 반응성을 보이기는 하나 전류 변화

량이 약 2% 이내로 매우 미미하여 센서로 사용하기에는 부적합하다. 또한, 전도성 고분자인 PEDOT:PSS 층과 하이드로겔 층을 적층하여 이중층 구조로 호흡 습도 감지 소자를 제작한 경우, 생체 온도에서 적절히 작동하지 않으며, 호흡에 따른 전류 변화량도 매우 작아 센서로 사용되기 어렵다.

[0038] 도 6은, (a)는 단일층 박막을 갖되 하이드로겔(hydrogel) 100 중량%, PEDOT:PSS 0 중량%(a-1), PEDOT:PSS 100 중량%, 하이드로겔(hydrogel) 0 중량%(a-2)인 센서, (b)는 위층이 PEDOT:PSS이고 아래층이 하이드로겔인 이중층 박막을 갖는 센서, (c) 위층이 하이드로겔, 아래층이 PEDOT:PSS인 이중층 박막을 갖는 센서를 나타낸다. 전류 측정 그래프에 나타난 바와 같이, 박막이 하이드로겔만으로 구성된 경우(도 6(a-1)), 호흡 측정을 반복함에 따라 off current가 증가하여 지속적인 호흡 측정이 불가능하며, 박막이 PEDOT:PSS만으로 구성된 경우(도 6(a-2)), 반응성이 매우 낮아 센서로 사용할 수 없다. 또한, PEDOT:PSS 및 하이드로겔을 각각 별개의 층으로 적층한 이중층 구조를 갖는 경우, 호흡 측정을 반복함에 따라 off current가 증가하여 지속적인 호흡 측정이 불가능하거나(도 6(b)), 반응성이 매우 낮아 센서로 사용할 수 없다(도 6(c)).

[0039] 결론적으로, 본 발명은 박막에 높은 함량으로 포함되어 있는 하이드로겔이 빠른 수분 흡수 성질을 가져 빠른 동작 속도를 나타내고, PEDOT:PSS와의 보상 효과에 의해 높은 정확도로 지속적인 호흡 측정이 가능하며, 박막을 통해 빠르게 수분을 방출하므로, 고속 호흡 습도 감지 소자로서 매우 적합한 성질을 갖는다. 또한, 이를 각각의 층으로 구성하지 않고, 혼합액으로 제조하여 코팅함으로써 상기의 우수한 효과를 가지며, 제조 방법을 간편화할 수 있다. 또한, 본 발명의 호흡 습도 감지 소자는 소형 제작이 가능하여 웨어러블 센서로도 사용 가능하다.

[0041] 본 발명의 호흡 습도 감지 소자는, 기판 상에 두 개의 측정용 전극을 서로 이격하여 적층하는 단계; 상기 각 측정용 전극의 전부 또는 일부 및 상기 기판 상에 박막을 적층하는 단계; 및 상기 측정용 전극에 측정기를 연결하는 단계;를 통해 제조된다. 본 발명의 박막은, 전도성 고분자 및 하이드로겔을 혼합한 혼합물을 코팅하여 제조된다. i) 박막이 측정용 전극의 전부 및 기판을 덮도록 적층된 경우, 비교적 경도가 약한 고분자 박막을 관통하여 측정용 전극과 측정기가 연결될 수 있으며, ii) 박막이 측정용 전극의 일부 및 기판을 덮도록 적층된 경우, 박막이 적층되지 않은 노출된 일부의 측정용 전극에 측정기가 연결될 수 있다.

[0043] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0044] [실시예]

[0045] 1. 습도 감지 소자 제조

[0046] 1.1 본 발명의 습도 감지 소자 제조

[0047] 유리 기판 상에 측정용 전극인 ITO(Indium Tin Oxide, 인듐 주석 화합물) 두 개를 서로 이격하여 적층한 뒤, 적층할 박막 혼합물을 제조한다. 혼합물은 하이드로겔 용액과 PEDOT:PSS 용액을 혼합한 것이며, 혼합물 중 전도성 고분자인 PEDOT:PSS 및 하이드로겔 성분인 친수성 고분자 PDMAA을 100 중량% 기준으로 하여 하이드로겔 89 중량%와, PEDOT:PSS를 11 중량% 혼합한 것이다. 이 때 사용하는 하이드로겔 용액은 Ehtanol 97.5 중량%에 PDMAA(poly(N,N-dimethylacrylamide)) 2.5중량%를 녹인 것이다. PEDOT:PSS 용액은 DI water(탈이온수) 99 중량%에 PEDOT:PSS 1 중량%를 녹인 것이다.

[0048] 상기 방법으로 제조된 혼합물을 상기 기판 및 측정용 전극에 도포한다. 도포는 스핀코팅을 이용하여 1000rpm으로 20초 동안 분사하여 박막을 코팅하고, 상온에서 1시간동안 건조 한 뒤, 자외선에 10분 동안 노출시켜, 습도 감지 소자를 제조하였다. 이후, 박막을 뚫고 측정용 전극에 측정기를 연결한다. 측정 시, 5V의 전압을 인가하여 날숨 내의 수분에 의해 변화하는 전류 반응을 측정한다.

[0049] 1.2 비교예에 해당하는 습도 감지 소자 제조

[0050] 1.2.1 하이드로겔 함량을 변화하여 제조

[0051] 하이드로겔 함량에 따른 반복 호흡 시 전류 변화량 측정을 위해, 하이드로겔 함량을 0, 47, 73, 100 중량%로 다양하게 하여 코팅 박막을 제조하고, 이를 포함하는 습도 감지 소자를 제조하였다.

[0052] 1.2.2 이중층 박막 제조

[0053] PEDOT:PSS 및 하이드로겔이 각각 단일층으로 적층되어 이중층 박막을 갖는 습도 감지 소자를 제조하였다. 구체적으로, 위층이 PEDOT:PSS이고 아래층이 하이드로겔인 이중층 박막을 갖는 센서(도 6(b))와, 위층이 하이드로겔, 아래층이 PEDOT:PSS인 이중층 박막을 갖는 센서(도 6(c))를 제조하였다.

[0055] 2. 비교 평가

[0056] 2.1. 하이드로겔 함량에 따른, 반복 호흡 시 전류 변화량 측정

[0057] 하이드로겔이 0, 47, 73, 89, 100 중량% 함유된 다양한 조성의 코팅 박막을 포함하는 습도 감지 소자를 제조하여, 28 ℃에서 반복 호흡에 따른 전류 변화량을 측정하였다(도 2 참조). 그 결과, 하이드로겔 함량이 너무 높은 경우(100 중량%) 호흡 반복에 따른 off current가 높아져 지속적인 측정이 불가능하고, 하이드로겔 함량이 너무 낮은 경우(0 중량%, 47 중량%)에는 전류 변화량이 매우 적어 측정용으로 사용 불가능한 결과를 나타내었다.

[0058] 2.2 하이드로겔 함량 및 온도에 따른, 반복 호흡 시 전류 변화량 측정

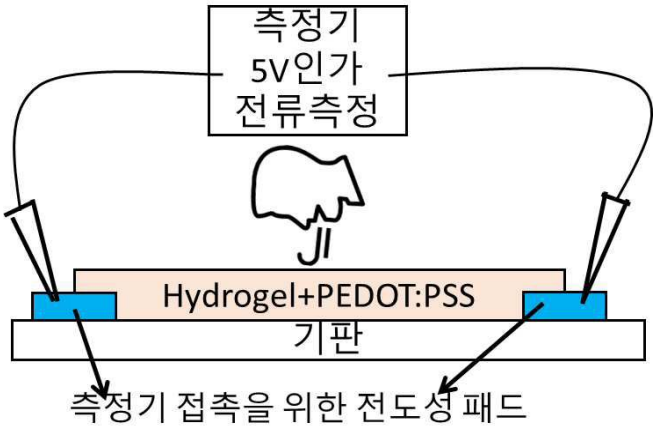
[0059] 상기와 같은 하이드로겔 0, 47, 73, 89, 100 중량% 함량의 코팅 박막을 포함하는 다양한 습도 감지 소자에, 각 온도 28, 32, 36, 40 ℃에서 반복 호흡에 따른 전류 변화를 측정하였다(도 3 참조). 그 결과, 하이드로겔 함량이 비교적 낮은 경우(73 중량%)에는 온도가 증가함에 따라 전류 변화량이 적어져 생체를 대상으로 사용하기에 부적합한 결과를 나타내었다.

[0060] 2.3. PEDOT:PSS 및 하이드로겔이 이중층 박막으로 구성된 경우, 반복 호흡 시 전류 변화량 측정

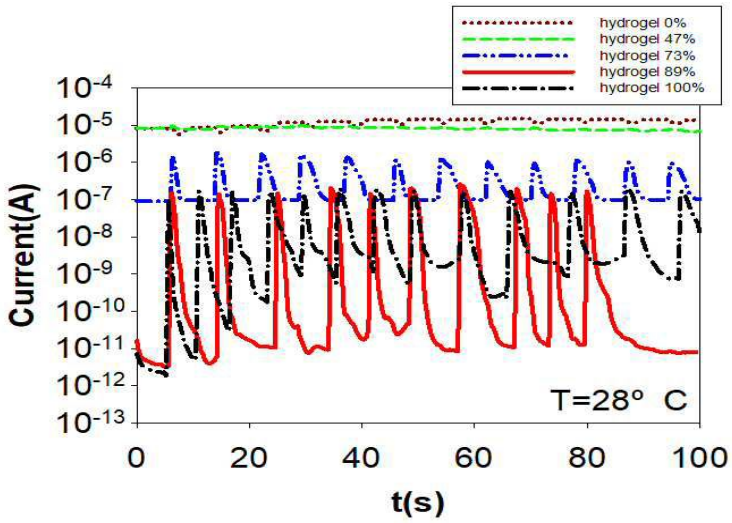
[0061] 위층이 PEDOT:PSS이고 아래층이 하이드로겔인 이중층 박막을 갖는 센서(도 6(b))와, 위층이 하이드로겔, 아래층이 PEDOT:PSS인 이중층 박막을 갖는 센서(도 6(c))에 대하여, 반복 호흡에 따른 전류 변화를 측정하였다(도 6(b), (c) 참조). 그 결과, 위층이 PEDOT:PSS이고 아래층이 하이드로겔인 이중층 박막을 갖는 센서의 경우 호흡 측정을 반복함에 따라 off current가 증가하여 지속적인 호흡 측정이 불가능하며(도 6(b)), 위층이 하이드로겔, 아래층이 PEDOT:PSS인 이중층 박막을 갖는 센서의 경우 반응성이 매우 낮아 센서로 사용하기에 부적합한 결과를 나타내었다(도 6(c)).

도면

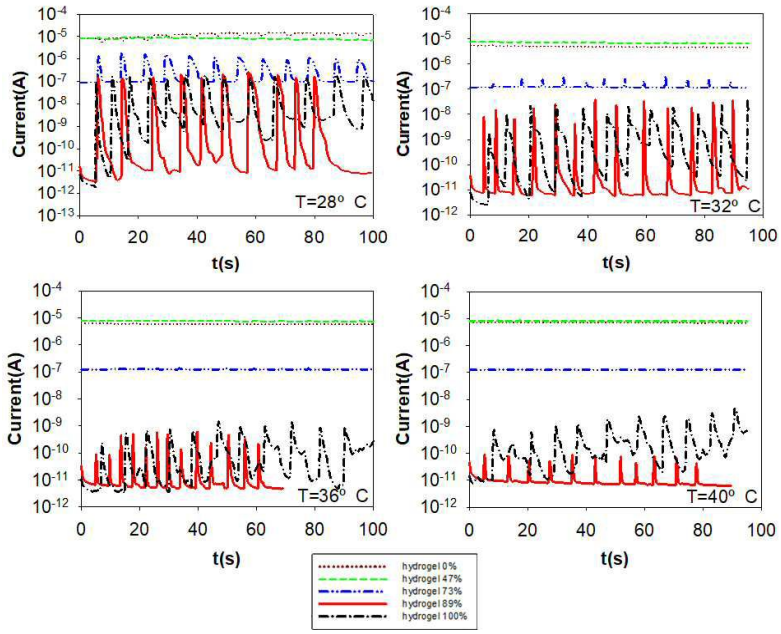
도면1



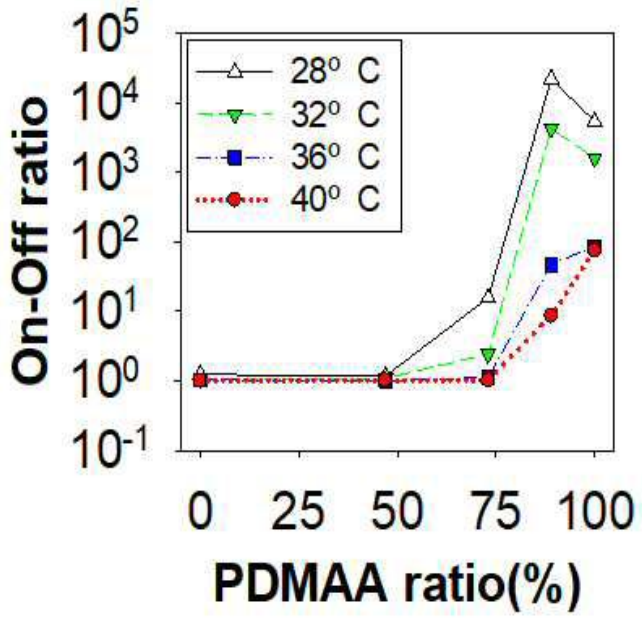
도면2


hydrogel 0%
hydrogel 47%
hydrogel 73%
hydrogel 89%
hydrogel 100%
Current(A)
t(s)
T=28° C

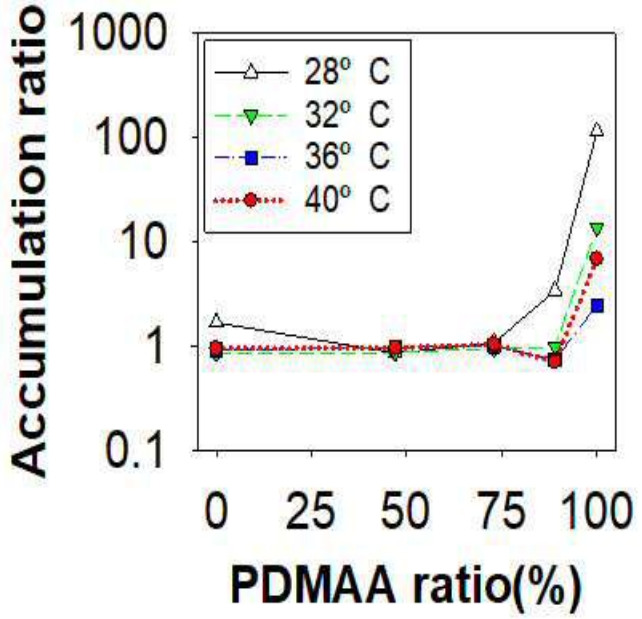
도면3


Current(A)
t(s)
T=28° C
T=32° C
T=36° C
T=40° C
hydrogel 0%
hydrogel 47%
hydrogel 73%
hydrogel 89%
hydrogel 100%

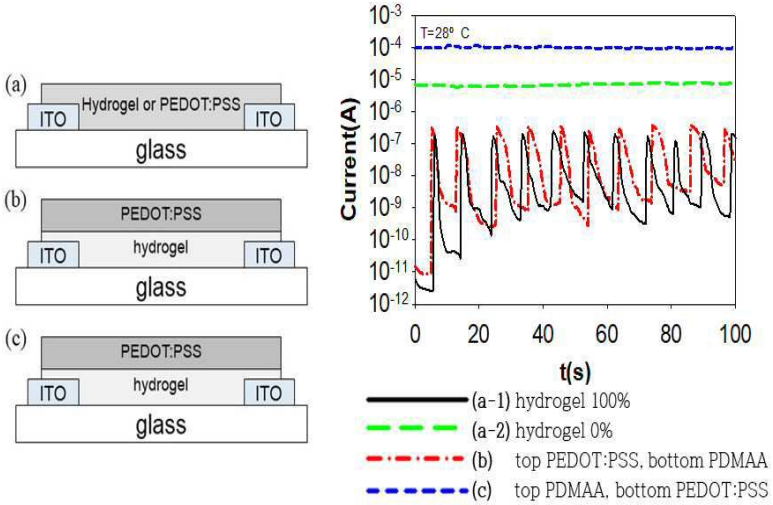
도면4


On-Off ratio
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
10^-1
28° C
32° C
36° C
40° C
0
25
50
75
100
PDMAA ratio(%)

도면5


Accumulation ratio
1000
100
10
1
0.1
28° C
32° C
36° C
40° C
0
25
50
75
100
PDMAA ratio(%)

도면6


(a)
Hydrogel or PEDOT:PSS
ITO
ITO
glass
(b)
PEDOT:PSS
hydrogel
ITO
ITO
glass
(c)
PEDOT:PSS
hydrogel
ITO
ITO
glass
T=28° C
Current(A)
10-3
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
10-9
10-10
10-11
10-12
0
20
40
60
80
100
t(s)
(a-1) hydrogel 100%
(a-2) hydrogel 0%
(b) top PEDOT:PSS, bottom PDMAA
(c) top PDMAA, bottom PEDOT:PSS