



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0078190
(43) 공개일자 2024년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 7/044 (2020.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08J 7/04 (2020.01) C08J 7/06 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01) C08K 5/1545 (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 7/044 (2022.01)
C08J 5/18 (2021.05)

(21) 출원번호 10-2022-0160906

(22) 출원일자 2022년11월25일

심사청구일자 2022년11월25일

(71) 출원인

국립부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)

김용현

서울특별시 광진구 아차산로70길 62, 현대아파트 301동 303호 (광장동)

(72) 발명자

김용현

서울특별시 광진구 아차산로70길 62, 현대아파트 301동 303호 (광장동)

(74) 대리인

김정수

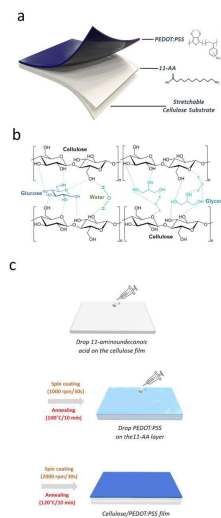
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 신축 전도성 하이브리드 필름 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 셀룰로오스계 신축성 기관 및 상기 셀룰로오스계 신축성 기관 상에 형성된 전도성 고분자 층을 포함하는 신축 전도성 하이브리드 필름, 이의 제조방법, 상기 신축 전도성 하이브리드 필름을 포함하는 신축성 전자 소자에 대한 것으로서, 본 발명에 따른 신축성 전도성 필름은 뛰어난 신축성, 물리적 안정성 및 전기적 특성을 가져 고성능 신축성 웨어러블 센서 등의 신축성 전자 소자의 구현에 매우 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 7/0423 (2022.01)
C08J 7/06 (2022.01)
C08K 5/053 (2013.01)
C08K 5/1545 (2013.01)
C08L 1/02 (2013.01)
H01B 13/0026 (2013.01)
H01B 5/14 (2020.05)
C08J 2301/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711169301
과제번호	2021R1A2C1094308
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구
연구과제명	전도성 고분자 및 유기반도체 소재 기반 고신축성 웨어러블 다기능 센서 구현 및 특성 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	부경대학교
연구기간	2021.09.01 ~ 2026.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425166290
과제번호	S3248216
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	중소기업 산학협력사업-산학협력(예비연구)
연구과제명	광전자소자를 위한 3차원 표면 코팅용 고전도도 투명 전도성 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	에이에이치(AH)머티리얼즈
연구기간	2022.05.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스계 신축성 기관; 및
상기 셀룰로오스계 신축성 기관 상에 형성된 전도성 고분자 층;을 포함하는,
신축 전도성 하이브리드 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 셀룰로오스계 신축성 기관은 신축성 향상을 위한 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 신축 전도성 하이브리드 필름.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 신축성 향상을 위한 첨가제는 글리세롤(glycerol) 및 D-글루코스(D-glucose)인 것을 특징으로 하는 신축 전도성 하이브리드 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 셀룰로오스계 신축성 기관의 표면이, 일단에 아민기를 가지는 지방산으로 표면 개질된 것을 특징으로 하는 신축 전도성 하이브리드 필름.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 일단에 아민기를 가지는 지방산은 11-아미노운데카논산(11-Aminoundecanoic acid, 11-AA)인 것을 특징으로 하는 신축 전도성 하이브리드 필름.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 셀룰로오스계 신축성 기관은,
하이드록시메틸 셀룰로오스(hydroxymethyl cellulose), 하이드록시에틸 셀룰로오스(hydroxyethyl cellulose), 하이드록시프로필 셀룰로오스(hydroxypropyl cellulose), 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스(hydroxypropylmethyl cellulose), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 디아세테이트(cellulose diacetate), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate), 셀룰로오스 포메이트(cellulose formate), 셀룰로오스 프로피오네이트(cellulose propionate), 셀룰로오스 부티레이트(cellulose butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트(cellulose acetate butyrate) 및 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 신축 전도성 하이브리드 필름.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 전도성 고분자 층은 전기 전도성 증가를 위한 첨가제 및 비이온성 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 신축 전도성 하이브리드 필름.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 전기 전도성 증가를 위한 첨가제는 에틸렌글리콜(ethylene glycol)인 것을 특징으로 하는 신축 전도성 하이브리드 필름.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제는 비이온성 불소계면활성제(nonionic fluorosurfactant)인 것을 특징으로 하는 신축 전도성 하이브리드 필름.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자 층은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트) (PEDOT:PSS), 폴리에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리p-페닐렌, 폴리p-페닐렌비닐렌, 폴리아세틸렌, 폴리디아세틸렌, 폴리티오펜비닐렌, 폴리플러렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 신축 전도성 하이브리드 필름.

청구항 11

(a) 셀룰로오스계 고분자, 글리세롤(glycerol) 및 D-글루코스(D-glucose)을 포함하는 용액을 경화시켜 셀룰로오스계 신축성 기판을 제조하는 단계;

(b) 상기 셀룰로오스계 신축성 기판 상에 11-아미노운데카논산(11-Aminoundecanoic acid, 11-AA) 용액을 코팅하여 표면 개질된 셀룰로오스계 신축성 기판을 제조하는 단계; 및

(c) 전도성 고분자 용액을 상기 셀룰로오스계 신축성 기판 상에 코팅해 전도성 고분자 층을 형성하는 단계;를 포함하는,

신축 전도성 하이브리드 필름의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 신축 전도성 하이브리드 필름을 포함하는 신축성 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신축 전도성 필름 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 웨어러블 전자 소자를 포함한 신축성(stretchable) 전자 소자 구현을 위한 소재 개발 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히, 신축성 전자 소자의 전극 및 도선 등을 이루는 유연/신축성 소재의 개발 및 차세대 웨어러블 센서 개발에 대한 연구가 주목받고 있다.

[0003] 하지만, 폴리디메틸실록산(PDMS)을 탄성체 내에 전기 전도성 소재로서 금속 나노와이어, 탄소나노튜브 등이 내장된 구조를 가지는 기존의 유연/신축성 소재는 반복적인 신축 과정에서 금속 나노와이어 또는 탄소나노튜브의 접합 부분에서 균열이 발생하는 문제점 뿐만 아니라, 일정 이상의 인장 응력이 작용하는 경우 저항이 급격히 증가하는 문제점을 가진다.

[0004] 이에, 상기한 종래 기술의 문제점을 극복한 신축성 전자 소자용 신규 고성능 전도성 소재의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 유럽 공개특허 EP 3851563 A1 (공개일: 2021.07.21.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 우수한 신축성 및 물리적 안정성, 전기적 특성 등 종래 기술에 비해 향상된 특성을 가지는 신축 전도성 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 셀룰로오스계 신축성 기관 및 상기 셀룰로오스계 신축성 기관 상에 형성된 전도성 고분자 층을 포함하는 신축 전도성 하이브리드 필름을 제안한다.

[0008] 이때, 상기 셀룰로오스계 신축성 기관은, 기관의 신축성을 보다 향상시키기 위해 글리세롤(glycerol) 및 D-글루코스(D-glucose)과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0009] 또한, 본 발명에 따른 신축 전도성 하이브리드 필름의 전기적, 기계적, 광학적 특성 등을 개선하기 위해, 상기 셀룰로오스계 신축성 기관 표면에 11-아미노운데카논산(11-Aminoundecanoic acid, 11-AA)과 같이 일단에 아민기를 가지는 지방산을 도입할 수 있다.

[0010] 한편, 상기 셀룰로오스계 신축성 기관을 구성하는 셀룰로오스계 소재는 하이드록시메틸 셀룰로오스(hydroxymethyl cellulose), 하이드록시에틸 셀룰로오스(hydroxyethyl cellulose), 하이드록시프로필 셀룰로오스(hydroxypropyl cellulose), 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스(hydroxypropylmethyl cellulose), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 디아세테이트(cellulose diacetate), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate), 셀룰로오스 포메이트(cellulose formate), 셀룰로오스 프로피오네이트(cellulose propionate), 셀룰로오스 부티레이트(cellulose butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트(cellulose acetate butyrate) 및 이들의 조합일 수 있다.

[0011] 또한, 상기 전도성 고분자 층은, 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 등의 전기 전도성 증가를 위한 첨가제 및 비이온성 불소계면활성제(nonionic fluorosurfactant) 등의 비이온성 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 전도성 고분자 층은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트) (PEDOT:PSS), 폴리에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리p-페닐렌, 폴리p-페닐렌비닐렌, 폴리아세틸렌, 폴리디아세틸렌, 폴리티오펜비닐렌, 폴리플러렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전도성 고분자로 이루어질 수 있다.

[0013] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 신축 전도성 하이브리드 필름의 제조방법의 일례로서, (a) 셀룰로오스계 고분자, 글리세롤(glycerol) 및 D-글루코스(D-glucose)을 포함하는 용액을 경화시켜 셀룰로오스계 신축성 기관을 제조하는 단계, (b) 상기 셀룰로오스계 신축성 기관 상에 11-아미노운데카논산(11-Aminoundecanoic acid, 11-AA) 용액을 코팅하여 표면 개질된 셀룰로오스계 신축성 기관을 제조하는 단계, 및 (c) 전도성 고분자 용액을 상기 셀룰로오스계 신축성 기관 상에 코팅해 전도성 고분자 층을 형성하는 단계를 포함하는 신축 전도성 하이브리드 필름의 제조방법을 제안한다.

[0014] 나아가, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서 상기 신축성 전도성 필름을 포함하는 웨어러블 센서 등의 신축성 전자 소자를 제안한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 신축성 전도성 필름은 뛰어난 신축성, 물리적 안정성 및 전기적 특성을 가져 고성능 신축성 웨어러블 센서 등의 신축성 전자 소자의 구현에 매우 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1a는 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름의 모식도이고, 도 1b는 글리세롤과 글루코스가 첨가된 하이드록시에틸 셀룰로오스(hydroxyethyl cellulose, HEC) 필름의 화학 구조식이고, 도 1c는 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름 제조 공정의 모식도이다.

도 2a는 글리세롤 함량에 따른 셀룰로오스 필름의 최대 변형률을 측정한 결과이고, 도 2b는 글리세롤 함량 및 인장 변형률에 대한 셀룰로오스 필름의 탄성 회복율을 측정한 결과이며, 도 2c는 셀룰로오스 필름을 피부에 부착하고 300%까지 신장시킨 사진이며, 도 2d는 10 wt.% 글리세롤을 함유하는 셀룰로오스 필름의 최대 변형률을 글루코스 함량의 함수로서 측정한 결과이며, 도 2e는 글루코스 함량 및 인장 변형률에 대한 셀룰로오스 필름의 연신율을 측정한 결과이며, 도 2f는 유리 기판과 셀룰로오스 필름의 투과 스펙트럼이다.

도 3a는 다이메틸 설펝사이드(DMSO) 및 에틸렌글리콜(EG) 도핑 농도에 따른 PEDOT:PSS의 면저항을 측정한 결과이고, 도 3b는 다양한 계면활성제를 포함하는 6 wt.% EG 도핑된 PEDOT:PSS의 면저항을 측정한 결과이고, 도 3c 및 도 3d는 표면 개질제(surface modifier)가 11-AA, EA 또는 PEI인 셀룰로오스/PEDOT:PSS (6 vol.% EG 및 0.1 vol.% Capstone FS-31) 하이브리드 필름의 투과율 및 면저항을 각각 측정한 결과이다.

도 4a 내지 도 4e는 테이프 부착-탈착 사이클 수, 연신/이완 사이클 수(변형률 30%), 인장 변형, 점진적으로 상승 또는 감소시킨 변형, 게이지 계수(gauge factor) 계산값 각각에 대한 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름의 상대 저항 변화를 측정한 결과이며, 도 4f는 연신(stretching), 이완(releasing), 비틀림(twisting) 및 굽힘(bending)이 가해진 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름에 연결된 LED 회로의 사진이다.

도 5a 및 도 5b는 각각 셀룰로오스 필름 및 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름을 물에 담갔을 때 물에 닿은 셀룰로오스 부분이 선택적으로 용해되는 것을 보여주는 사진이다.

도 6a는 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름 기반 피부 센서가 부착된 손가락을 구부리는 동안 실시간 상대 저항 응답을 측정한 결과이고, 도 6b는 손가락에 부착된 센서의 인장 변형률과 늘어난 길이의 계산법을 보여주는 사진이고, 도 6c 및 6d는 각각 손목을 굽히는 동안의 센서의 응답 곡선 및 피부에 주름을 만드는 동안의 센서의 응답 곡선이고, 도 6e 및 도 6f는 각각 물을 마실 때 목의 움직임에 따른 센서의 실시간 모니터링 결과 및 센서의 응답 시간 곡선이며, 도 6g 및 6h는 각각 호흡에 대한 미묘한 생체 신호 감지 결과 및 센서의 응답 시간 곡선이다.

도 7a는 습도 감지용 마스크 내부에 부착된 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름의 사진이고, 도 7b는 호흡 중 PEDOT:PSS 표면에서 물 분자의 흡착/탈착 과정의 모식도이고, 도 7c 및 7d는 점진적으로 증가되는 호흡에 노출된 습도 센서의 상대 저항 응답 및 응답 시간을 측정한 결과이고, 도 7e는 음성 신호 모니터링을 위한 센서의 응답 곡선이며, 도 7(f)는 주기적 온도 변화시 온도 센서의 상대 저항 응답 곡선이고, 도 7g는 끓는 물 또는 찬 물이 채워진 머그컵 또는 물이 없는 머그컵에 부착된 센서를 이용해 온도 변화를 실시간으로 모니터링한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0018] 본 발명의 개념에 따른 실시 예는 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정된 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 이하, 실시 예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0021] 본 명세서에 따른 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시 예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시 예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진

자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0022] <실시예>

[0023] 1. 신축성 셀룰로오스 필름의 제조

[0024] 하이드록시에틸 셀룰로오스(hydroxyethyl cellulose, HEC) 분말(2g)을 100mL의 탈이온수에 실온에서 60분 동안 용해시켰다. 글리세롤(Mw: 92.09g/mol) 10 vol.%를 HEC 용액에 첨가하고 30분 동안 교반하였다. 그 다음으로, 용액을 80 ° C에서 4시간 동안 가열했다. 신축성 증진제(stretchability enhancer)로서 D-글루코스(Mw: 180.16g/mol) 3 wt.%를 HEC 용액에 첨가하고 10분간 교반하였다. 준비된 HEC 용액을 기포가 모두 사라질 때까지 진공 데시케이터에 넣어 두었다. 마지막으로, 용액을 유리 기판에 붓고 80 ° C의 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다.

[0025] 2. PEDOT:PSS 용액 제조

[0026] PEDOT:PSS(10 mL)를 0.6 mL의 에틸렌글리콜 및 10 μ L의 비이온성 계면활성제(Capstone FS-31)와 혼합했다. 준비된 PEDOT:PSS 용액은 스핀 코팅 전에 0.45 μ m 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF)를 사용하여 여과하였다.

[0027] 3. 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름의 제작

[0028] 셀룰로오스 필름을 UV 플라즈마로 10분 동안 전처리하였다. 분말화된 11-아미노운데카논산(11-Aminoundecanoic acid, 11-AA)를 탈이온수에 0.2 wt.% 농도로 용해시켜 얻어진 11-AA 용액을 셀룰로오스 필름 상에 30초 동안 1000 rpm으로 스핀 코팅하였다. 11-AA 코팅된 셀룰로오스 필름을 10분 동안 100 ° C에서 어닐링하였다. 11-AA 코팅된 셀룰로오스 필름 위에 PEDOT:PSS 용액을 2000 rpm으로 30초 동안 스핀 코팅한 다음 120 ° C에서 10분 동안 어닐링했다. 높은 전도성을 얻기 위해 PEDOT:PSS 층을 3회 코팅하였다.

[0029] <실험예>

[0030] 셀룰로오스 유도체인 HEC ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)는 일반적으로 겔화제(gelling agent)로 사용된다. 일반적으로, 셀룰로오스 필름은 신축성이 제한적이며 20% 이상 늘어날 수 없다. 셀룰로오스 필름에 신축성과 추가적인 접합 특성을 제공하기 위해 요소, 글리세롤 또는 폴리비닐 알코올과 같은 가소제(plasticizer)가 도입될 수 있다. 본 실시예에서는 가소제로 글리세롤과 글루코스를 첨가하여 신축성이 뛰어난 HEC 필름을 제작하여 최대 약 450%의 높은 신축성을 얻었다. 도 1에 해당 HEC 필름 레이아웃의 모식도, HEC의 결합 구조, 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름의 제조 공정을 도시하였다.

[0031] 셀룰로오스 필름의 최대 신축성은 글리세롤 농도가 증가함에 따라 함께 증가한다(도 2a). 그러나, 글리세롤 함량이 높을수록 필름이 더 뭉고 끈적거리며 인장 변형에 대한 회복 특성이 떨어진다. 필름의 탄성 회복률

(elastic recovery ratio),
$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) \times 100\%$$
는 셀룰로오스가 최대 300% 변형된 후 원래 상태로 회복하는 능력을 나타낸다(도 2b). 셀룰로오스에 10 wt.%의 글리세롤을 첨가하면 변형성이 가장 낮아져 100%의 탄성 회복율을 나타내며, 이는 필름이 초기 길이로 완전히 회복됨을 의미한다. 글루코스 함량을 높이면 필름의 신축성이 최대 약 450%까지 증가되고 변형 회복 성능이 향상된다. 필름은 3 ~ 4 wt.%의 글루코스를 포함할 경우에 완전한 회복을 나타낸다(도 2c 및 2d). 글리세롤과 글루코스는 수소 결합을 통해 셀룰로오스 사슬과 효과적으로 상호 작용하여 초분자 사슬(supramolecular chain)의 동적 거동을 나타낸다. 이는 결합 이동성(bond mobility)을 향상시키고 중합체의 자유 부피를 증가시켜 셀룰로오스에 고강도 및 개선된 기계적 특성을 부여한다. 신축성 셀룰로오스 필름은 우수한 피부 순응성(skin conformability), 신축성 및 높은 광투과율을 나타낸다(도 2e 및 2f).

[0032] 도 3a는 PEDOT:PSS에 첨가된 에틸렌글리콜(EG) 및 디메틸 설펍사이드(DMSO) 등의 전도성 증진제(conductivity enhancer)의 농도 변화에 따른, 유리 기판 위에 형성된 PEDOT:PSS 필름의 면저항 변화를 보여준다. PEDOT:PSS에 첨가된 EG 및 DMSO와 같은 고비점 용매는 필름이 건조될 때 증발하면서 PEDOT:PSS에서 전도성 PEDOT 입자를 둘러싼 절연성 PSS 셸이 분절화(fragmentation)되는 구조적 변화를 일으켜 PEDOT 입자의 전도성 경로를 증가시키고 필름의 전도성을 향상시킨다. 6 vol.%의 농도로 EG 또는 DMSO가 도핑된 PEDOT:PSS에서 가장 낮은 면저항이 관찰되었으며, 6 vol.% EG로 도핑된 PEDOT:PSS 필름은 6 vol.% DMSO로 도핑된 PEDOT:PSS 필름보다 낮은 면저항(158.6 ohm/sq)을 나타냈다. (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란 ((3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane, GPTMS), Triton X-100, Capstone FS-31 등의 계면활성제가 유리 기판 위에 형성된 6 vol.% EG로 도핑된 PEDOT:PSS 필름의 면저항에 미치는 영향을 살펴보았다(도 3b). 비이온성 불소 계면활성제 Capstone FS-31은

PEDOT:PSS 층과 기판 사이의 접착력을 강력히 향상시키기 때문에, Capstone FS-31 (0.1 vol.%)로 도핑된 필름이 가장 낮은 면저항을 나타냈다. 또한, Capstone FS-31가 도핑된 PEDOT:PSS 필름은 표면 장력 감소 및 향상된 습윤 특성으로 인해 계면활성제로 처리하지 않은 PEDOT:PSS 필름에 비해 현저히 감소된 접촉각을 나타냈다(도 3b의 삽입도).

[0033] 이어서, 11-AA, 에탄올아민(ethanolamine, EA) 및 폴리에틸렌아민(polyethylenimine, PEI) 등의 표면 유기 개질제(surface organic modifier)가, 신축성 셀룰로오스 필름 위에 형성되며 6 vol.% EG 및 0.1 vol.% Capstone FS-31로 도핑된 PEDOT:PSS 필름의 전기적 및 광학적 특성에 미치는 영향을 조사했다. 각 표면 유기 개질제는 서로 다른 화학 구조, 표면 에너지 및 계면 상호 작용 특성을 가지며, PEDOT:PSS와 기판 사이의 계면에 도입되어 필름의 투과율과 면저항을 변화시킨다. 11-AA 표면 개질제는 27.32%의 가장 높은 투과율을 나타내는 반면, 표면 개질제가 포함되지 않은 PEDOT:PSS는 23.24%의 투과율을 나타냈다(도 3c). 투명 필름은 측정 및 실시간 센싱 작동 중에 인간 피부의 타겟 표면을 시각적으로 관찰할 수 있게 함으로써 임상 시험에서 전기생리학적 센서로서 유용성을 제공한다.

[0034] 또한, 11-AA 표면 개질제는 주어진 인장 변형 하에서 셀룰로오스 필름 위의 신축성 PEDOT:PSS의 면저항과 저항 변화를 현저히 감소시킨다(도 3d). 11-AA를 함유한 PEDOT:PSS 필름은 초기 면저항이 156 Ω/sq 로 가장 낮은 반면, 표면 개질제를 첨가하지 않은 PEDOT:PSS 필름은 564 Ω/sq 의 초기 면저항을 보였다. 변형률 150%에서 표면 개질제가 없는 PEDOT:PSS 필름, 11-AA, EA 또는 PEI가 첨가된 PEDOT:PSS 필름 각각의 면저항은 41, 112, 5641, 14287 및 30440 Ω/sq 이었다. 11-AA를 표면 개질제로 사용하면 셀룰로오스와 PEDOT:PSS 사이에 강력한 화학적 결합을 생성한다. 11-AA의 1차 아민기($-\text{NH}_2$)와 카르복실기($-\text{COOH}$)는 셀룰로오스 기판의 하이드록실기 또는 비극성 영역에 연결된다. 또한, 양전하를 띤 PEDOT는 11-AA의 아민기 및 카르복실기와 각각 S-N 및 S-O 결합을 형성한다. 이러한 계면 결합은 PEDOT:PSS와 셀룰로오스 기판 사이에 강한 결합을 유도한다. 결합 다리(bond bridge)로서의 역할을 하는 표면 개질제는 셀룰로오스 기판의 표면 에너지를 증가시키고 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름의 전기적 및 기계적 특성을 향상시킨다.

[0035] 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름의 기계적 특성을 조사하기 위해 테이프 부착-탈착(attachment-detachment) 및 연신-이완(stretch-release) 테스트를 실시했다. 11-AA로 처리된 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름은 10회 테이프 테스트를 실시한 후에 저항이 2.2배 증가했다(도 4a). 그러나, 11-AA로 처리하지 않은 필름의 저항은 동일한 조건에서 4.3배로 크게 증가했다. 11-AA 처리 필름은 주기적인 연신-이완 테스트에서 미처리 필름에 비해 우수한 기계적 안정성을 나타냈다(도 4b). 또한, 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름은 PEDOT:PSS 필름의 어닐링 온도가 80 °C에서 120 °C로 증가함에 따라 더 낮은 저항 변화를 나타냈다. 120 °C에서 어닐링된 11-AA 처리된 PEDOT:PSS 필름은 100회의 연신-이완 사이클(30% 변형) 후에 겨우 1.21배의 저항 증가를 기록해 현저하게 낮은 저항 변화를 보였다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 필름이 다양한 신축성 전자 장치의 신축성 전극으로 보편적으로 활용될 수 있음을 시사한다. 이에 비해 80 및 120 °C에서 어닐링된 미처리 PEDOT:PSS 필름은 저항이 각각 12.66배 및 6.07배 증가하는 큰 저항 변화를 나타냈다. 또한, 11-AA로 처리된 셀룰로오스/PEDOT:PSS 필름(120 °C에서 어닐링됨)은 100%까지 연신될 때 저항 히스테리시스가 억제되어 높은 변형 안정성을 보여줬다(도 4c). PEDOT:PSS의 어닐링 온도는 하이브리드 필름의 수축 감수성(shrinkage susceptibility)에 영향을 미치고, 이는 다시 필름의 변형성과 신축성에 영향을 주는 것으로 예상된다. 인장 변형 조건에서 신축성 필름의 드리프트 특성(drift characteristics)도 조사했다(도 4d). 최적화된 필름은 변형률 100%로 늘어났다가 변형률 0%로 원상 복귀되고, 각 변형률에 대한 저항 변화가 단계별로 기록되어 변형률에 따른 저항 변화의 상승 및 하강 거동을 보여줬는데, 연신 상태와 이완 상태에서 저항 변화가 거의 동일하다는 점에 주목할 필요가 있다. 이는 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름의 뛰어난 기계적 안정성을 의미한다.

[0036] 도 4e에서 하이브리드 필름의 감도는 게이지 계수($\text{GF} = (\Delta R/R_0)/\epsilon$, [ΔR 은 저항 변화, R_0 은 0% 변형률에서 필름 초기 저항, ϵ 인장 변형률])를 사용하여 평가했다. 게이지 계수는 인장 변형률이 20%에서 100%로 증가함에 따라 1.76에서 3.34로 증가했다. 변형률이 증가함에 따라 하이브리드 필름의 감지 성능이 향상되었다.

[0037] 발광 다이오드(LED) 회로에 연결된 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름에 연신(stretching), 이완(releasing), 비틀림(twisting) 및 굽힘(bending) 등의 기계적 변형을 가하는 경우에도 LED를 성공적으로 발광시켜 큰 기계적 변형이 가해져도 안정적인 전도성을 가짐을 확인할 수 있었다(도 4f).

[0038] 생분해성(biodegradability)은 환경 친화적이고 생체 적합성이 요구되는 녹색 전자 장치 및 피부 센서에 중요한 요소이다. 필름의 생분해성을 조사하기 위해 셀룰로오스 및 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름을 실온에서 물에 담갔다(도 5). 각 필름에서 물에 잠긴 셀룰로오스 부분은 단 15분만에 선택적으로 용해되어 셀룰로오스의

생분해성을 명확히 보여줬다. 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름의 경우, 물 분자와 셀룰로오스의 반응으로 셀룰로오스가 용해되면서 PEDOT:PSS 층이 벗겨져 분해된다. 셀룰로오스 필름의 글루코스 함량이 증가할수록 더 효과적으로 분해되었다. 높은 친화력(affinity)과 친수성(hydrophilicity)을 가지는 셀룰로오스는 물 분자와 상호 작용하여 분해 과정이 촉진된다. 또한, 작은 물 분자는 셀룰로오스 사슬과 쉽게 반응하여 모세관 힘을 통해 수소 결합을 생성하여 셀룰로오스 사슬을 끊는다.

[0039] 다기능 피부 센서로서 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름의 성능을 평가하기 위해 필름을 인체의 다양한 부위에 적용했다(도 6). 11-AA 처리된 셀룰로오스/PEDOT:PSS 필름(120° C에서 어닐링됨)을 기반으로 하는 하이브리드 필름은 인체에서 발생하는 기계적 에너지에서 변환된 전기 신호를 감지하여 다양한 인간 활동을 성공적으로 모니터링할 수 있다. 인체의 움직임과 진동으로 인한 필름의 기계적 변형은 필름의 저항 변화로 이어진다. 11-AA 처리 셀룰로오스/PEDOT:PSS 필름(120° C에서 어닐링됨)의 초저 히스테리시스(ultralow hysteresis)는 다른 필름과 비교해 낮은 저항에도 불구하고 적절한 감도를 갖는 안정적이고 빠른 응답 센서를 구현하는데 매우 바람직하다. 손가락에 부착된 하이브리드 필름을 반복적으로 약 45° 또는 90° 로 구부렸다가 0° 로 곧게 폈다(도 6a). 피부 센서는 손가락 구부림에 대해 일관된 응답을 제공하며 평균 상대 저항 변화($\Delta R/R_0$)는 30% (45° 굽힘) 또는 60% (90° 굽힘)를 나타냈다. 도 6b에 도시된 바와 같이, 손가락 위 필름의 인장 변형률(ϵ_r) 및 연신 길이(l')는 각각 $2w\sin\theta/l$ 및 $2w\sin\theta$ 로 정의된다(여기서 l 은 초기 길이, w 는 손가락 폭, θ 는 곡률도(degree of curvature)). 약 45° 및 90° 로 구부러진 연신된 필름에 대해 계산된 ϵ_r 값은 각각 24% 및 40%이었다. 도 6c에서 손목에 부착된 센서는 손목 굴곡 시 $\Delta R/R_0$ 의 평균값이 18% (45° 굽힘) 및 26% (90° 굽힘)를 나타냈다. 도 6d는 주름으로 인해 피부가 변형될 때의 $\Delta R/R_0$ 를 보여준다. 셀룰로오스/PEDOT:PSS 필름은 피부에 잘 순응하기 때문에 반복적인 피부 왜곡(주름 및 폴립)은 $\Delta R/R_0$ 값이 20% ~ 30%인 충분한 전기적 반응을 발생시킨다. 본원 실시예에 따른 피부 셀룰로오스/PEDOT:PSS 센서는 후두(larynx)와 횡경막(diaphragm)의 미묘한 진동과 근육 움직임을 실시간으로 모니터링하는 데 뛰어난 감도를 가진다. 센서는 목에 부착되어 물을 마실 때 후두 활동으로 유발되는 실시간 진동을 모니터링한다(도 6e). $\Delta R/R_0$ 의 평균값은 약 15%이고, 연하(swallowing) 중 또는 연하 후의 반응 및 회복 시간은 각각 0.350 및 0.176초였다(도 6f). 횡경막에 부착된 센서는 미묘한 호흡 신호를 모니터링할 수 있었다(도 6g 및 6h). 또한, 센서는 서로 다른 호흡 강도와 호흡 속도를 명확하게 구별할 수 있었다. 다양한 진폭의 진동과 들숨과 날숨 과정의 리듬에 의해 약 16% (정상 호흡), 약 20%(빠른 호흡) 및 약 40%(심호흡 및 심호흡 후 몇 초 동안 유지)의 각기 다른 $\Delta R/R_0$ 의 평균값이 얻어졌다. 물을 마실 때 목의 움직임을 모니터링하는 센서는 24 μ W의 낮은 전력 소비를 보여줬다. 실험에서 모든 센서의 평균 전력 소비는 21 ~75 μ W로서 기존에 보고된 피부 센서보다 훨씬 낮은 것으로 확인되었다. 본 발명에 따른 센서는 PEDOT:PSS와 PEDOT:PSS와 셀룰로오스 기판 사이의 강력한 계면 결합으로 인해 매우 낮은 히스테리시스를 나타낸다는 것에 주목할 필요가 있다. 본 발명에 따른 센서가 보여주는 매우 낮은 히스테리시스, 뛰어난 감도 및 낮은 전력 소비는, 섭취/기침 또는 기타 호흡 및 생리 활동의 강도를 감지하는 것과 같은 헬스케어 모니터링 기능에 있어서 본 발명에 따른 센서가 큰 잠재력을 가짐을 시사한다.

[0040] 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름은 습도 센서로도 사용할 수 있다. 도 7a는 습도 감지용 마스크 내부에 부착된 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름의 사진이다. 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름 센서가 부착된 마스크를 착용한 상태에서 숨을 쉬면 PEDOT:PSS 표면에서 물 분자의 반복적인 흡착/탈착이 일어난다(도 7b). 습도 센서의 수분 흡착 과정에서 PSS 사슬의 수산기(-OH)가 해리되어 PSS의 음전하가 증가한다. 다음과 같이 H₂O가 PEDOT:PSS 안으로 확산되면 PEDOT:PSS 계면에서 SO₃H⁺ 기의 양성자화를 통해 H₃O⁺ + PSS(SO₃)⁻가 생성된다.



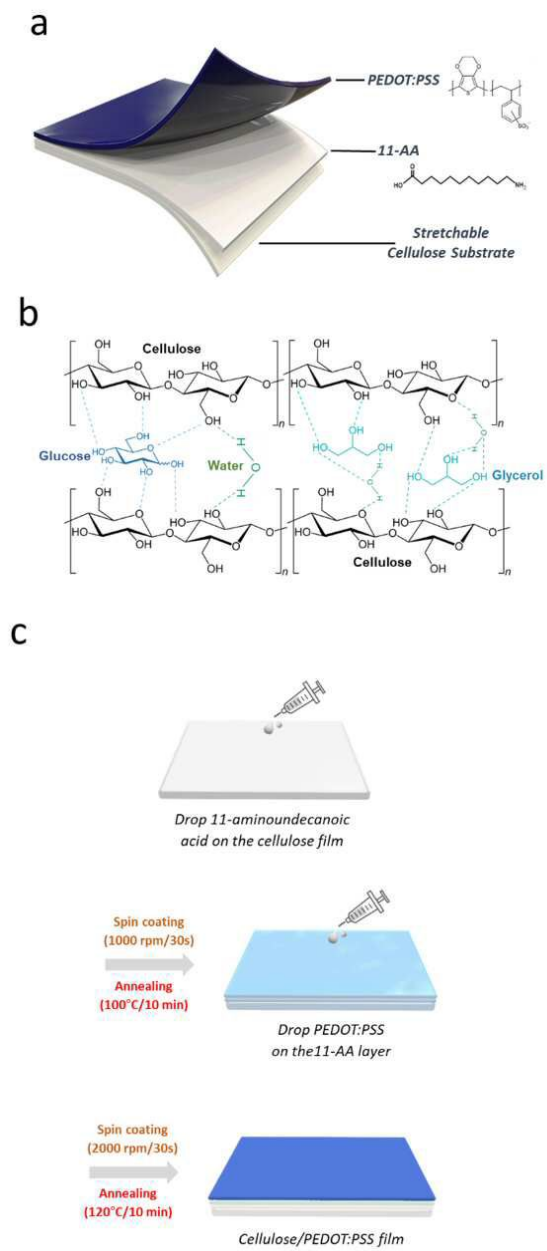
[0042] 이와 같은 프로세스는 양전하를 띤 PEDOT과 음전하를 띤 PSS 사이의 쿨롱 인력을 향상시켜 PEDOT 사슬의 양전하 밀도를 증가시키고 PEDOT와 PSS 사이의 거리를 감소시킨다. 또한, 하이드로늄 이온은 이온 전도를 촉진하고 PEDOT 사슬 내에서 향상된 전류 흐름을 생성한다. 수증기는 PEDOT:PSS의 동적 사슬의 추가 도핑을 유도하고 PEDOT:PSS에서 벤조이드 구조를 보다 곧은 구조의 퀴노이드 구조로 변환시켜 이온 전도도를 조절하고 PEDOT:PSS의 저항을 감소시킨다. 센서가 점진적으로 증가하는 호흡에 노출됨에 따라 필름의 상대 저항은 약 0.65배까지 감소했다(도 7c). 센서는 또한 호기/흡기 과정과 호흡 강도를 인식하고 구별할 수 있다. 숨을 내쉬는 동안과 숨을 내쉬는 후의 센서 응답 및 복구 시간은 각각 0.35 및 0.70초였다(도 7d).

[0043] 도 7e는 마스크 착용자가 "감사합니다"를 발음할 때 생성되는 후두의 실시간 준주기(quasi-periodic) 진동을 마스크 내부에 부착된 습도 센서가 성공적으로 모니터링할 수 있음을 보여준다. PEDOT:PSS는 각 음절의 습도 강도 변화를 감지한다. 도 7f는 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름으로 구현된 저항 온도 센서(resistive temperature sensor)의 온도 응답을 보여준다. 저항 온도 센서는 실온과 45° C까지의 가열 온도 사이에서 여러 사이클에 걸쳐 작동되었으며, 반복되는 열 사이클 동안 뛰어난 안정성과 재현성을 나타냈다. 또한, 셀룰로오스/PEDOT:PSS 하이브리드 필름을 세라믹 유리벽에 열 센서로 적용하였다. 도 7g는 머그컵에 차례대로 끓는 물, 찬 물이 채워졌다가 물이 비워졌을 때 저항의 상대적인 변화를 보여준다. 고온은 효율적인 전하 캐리어 호핑(charge-carrier hopping)을 위한 열 에너지를 제공하여 필름의 저항을 감소시킨다. 저온에서 필름의 전하 캐리어는 전하 캐리어 호핑의 에너지 장벽을 극복할 수 있을 정도로 완전히 활성화되지 않는다.

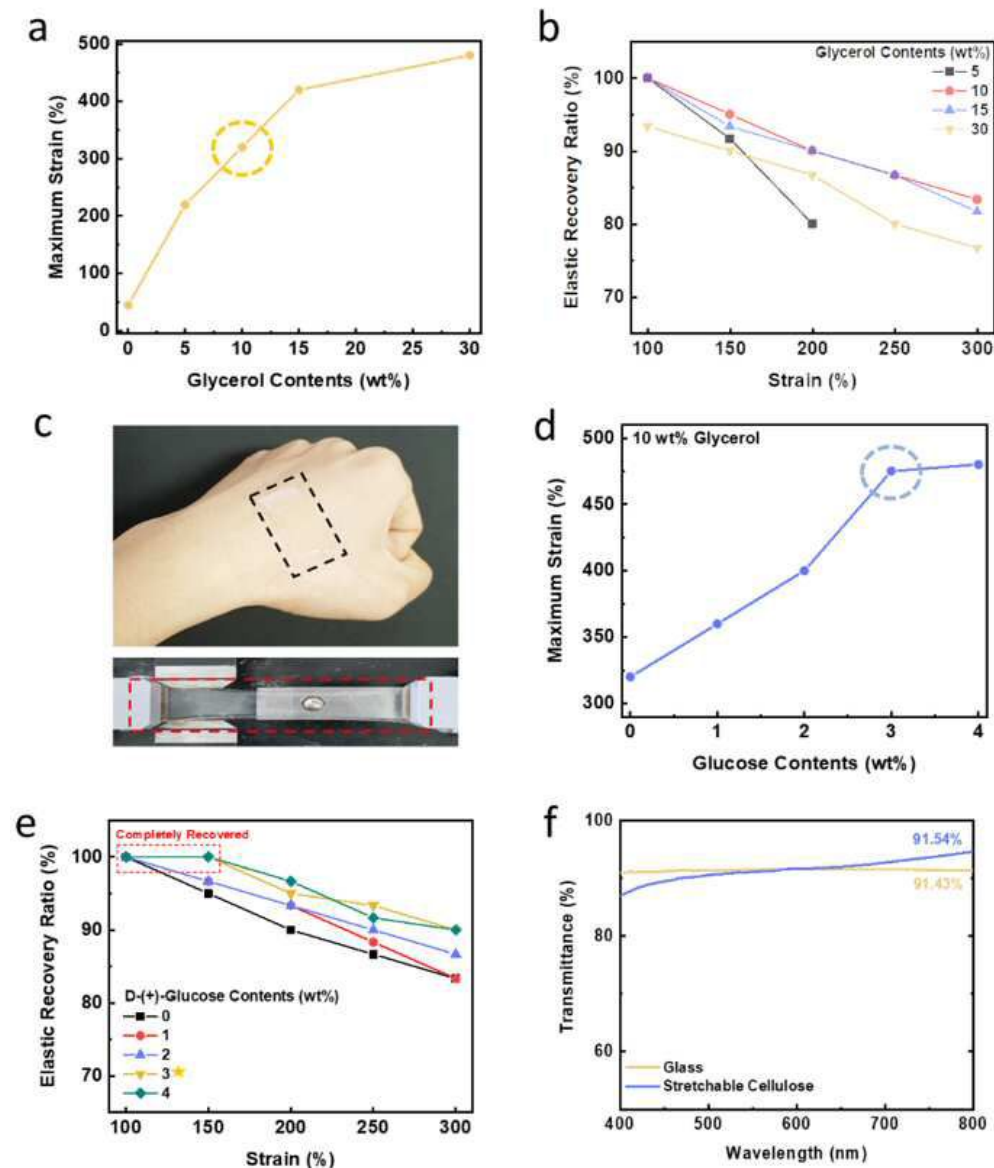
[0044] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

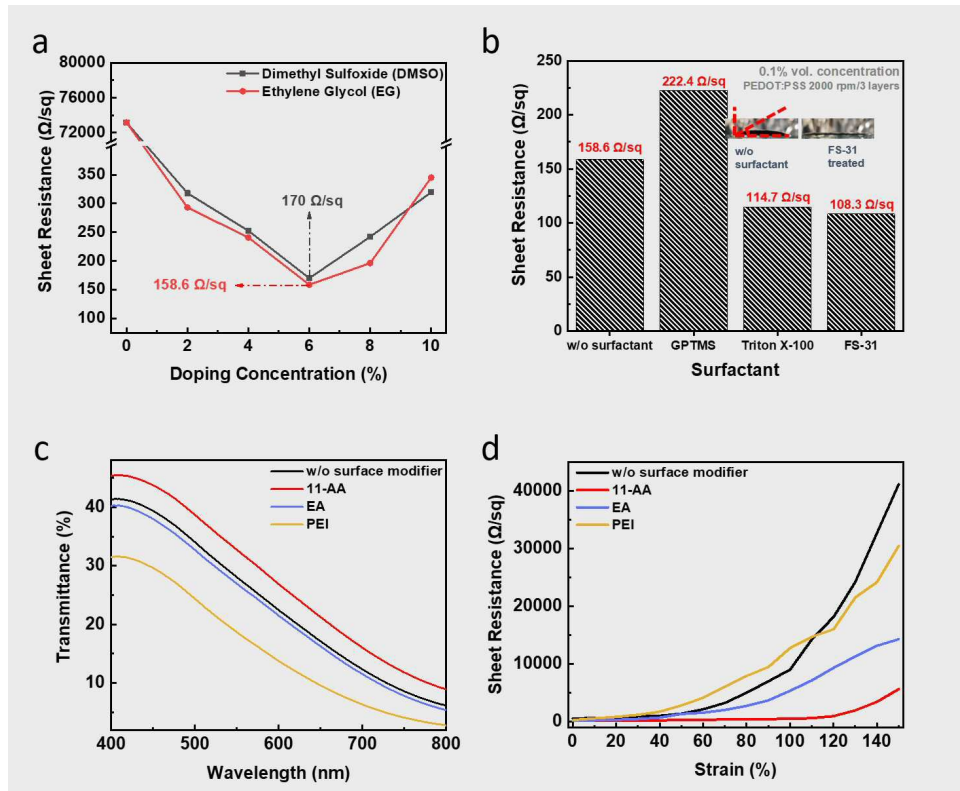
도면1



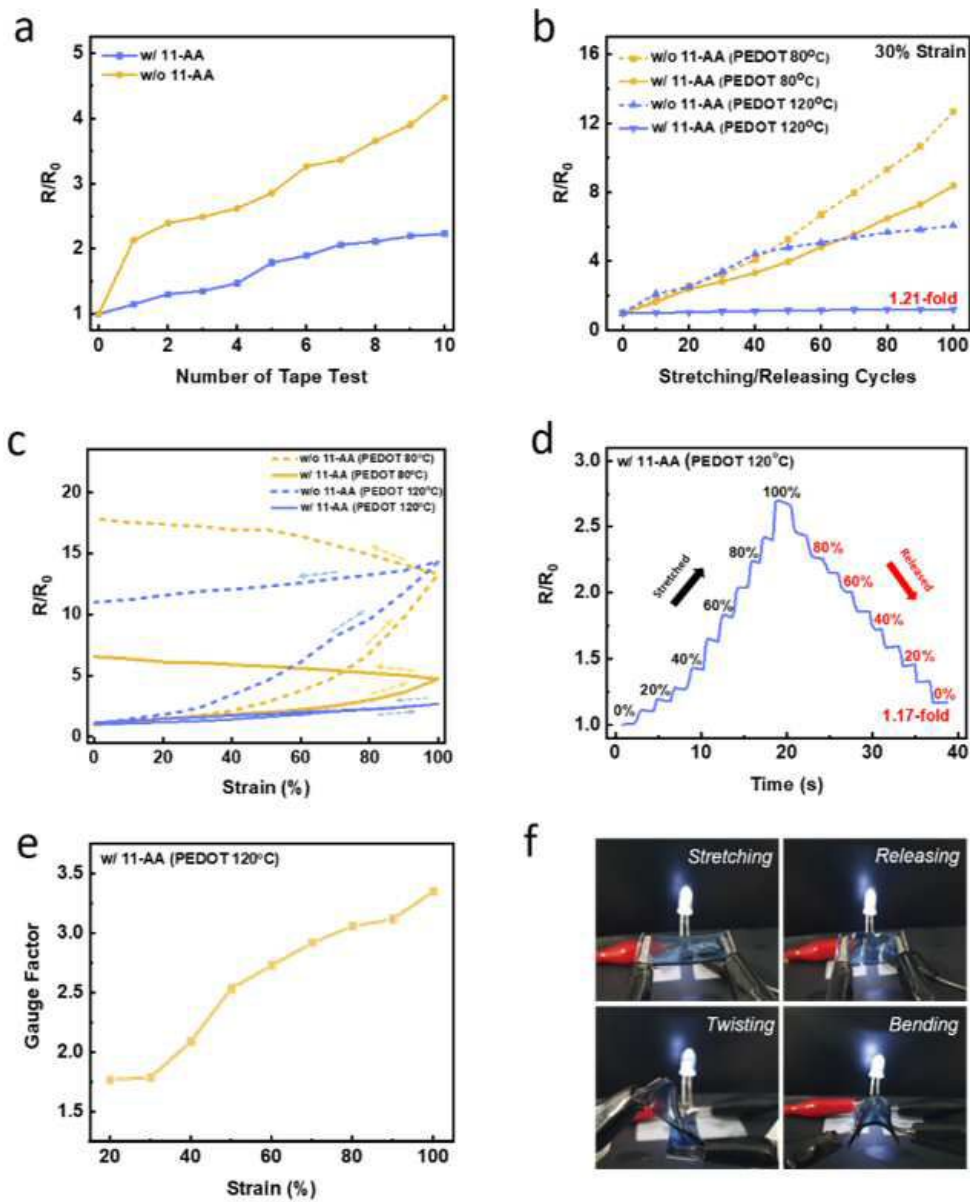
도면2



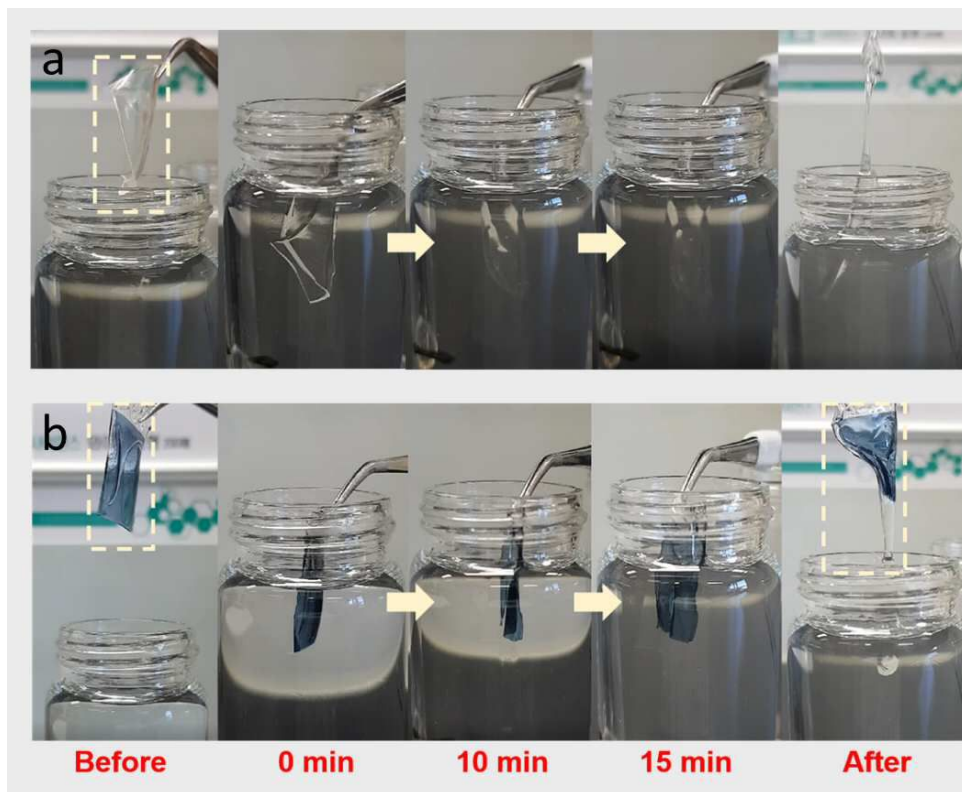
도면3



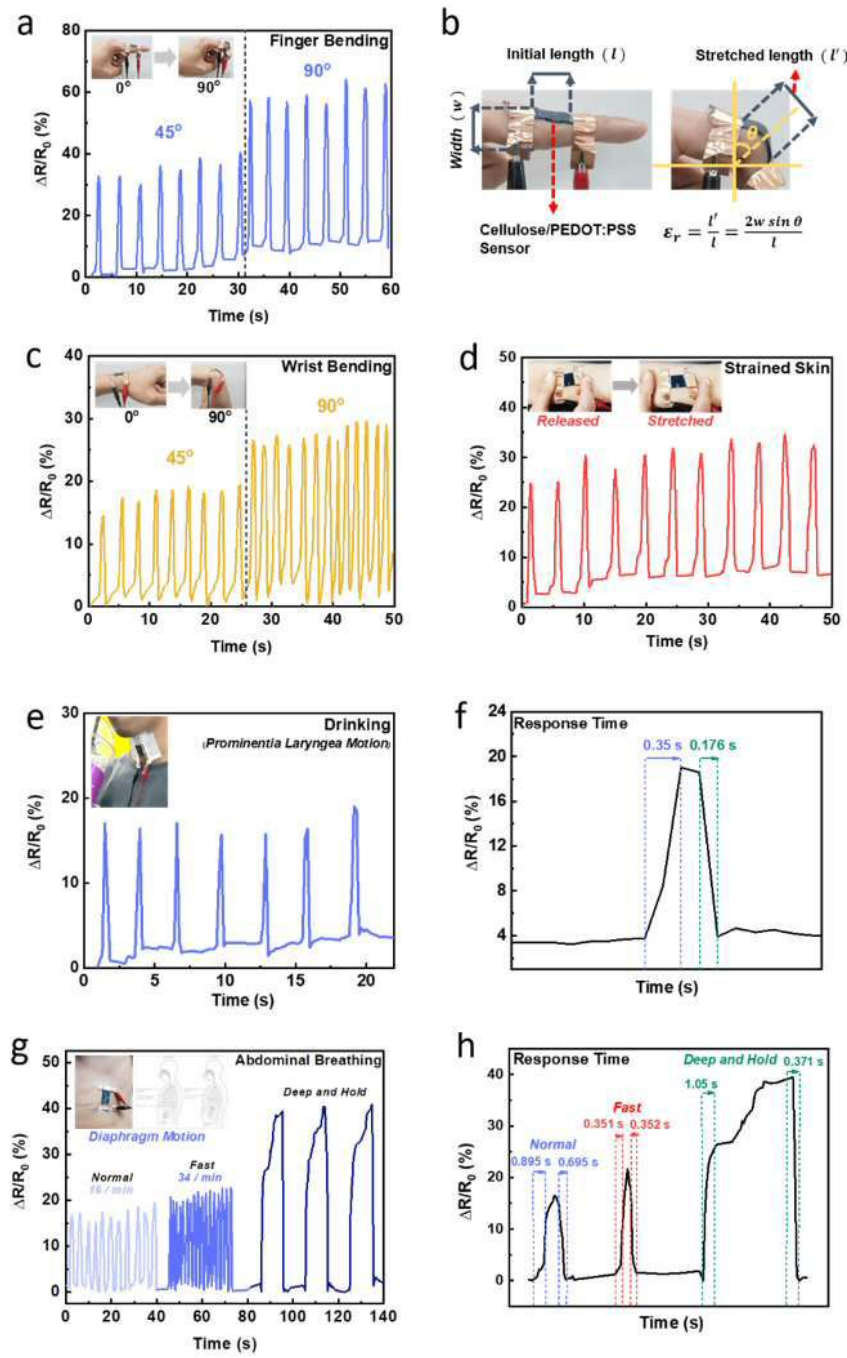
도면4



도면5



도면6



도면7

