



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0126885
(43) 공개일자 2023년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61B 5/00 (2021.01) G01N 27/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61B 5/443 (2013.01)
G01N 27/223 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0024278
(22) 출원일자 2022년02월24일
심사청구일자 2022년02월24일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
고현협
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
나상윤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인지원

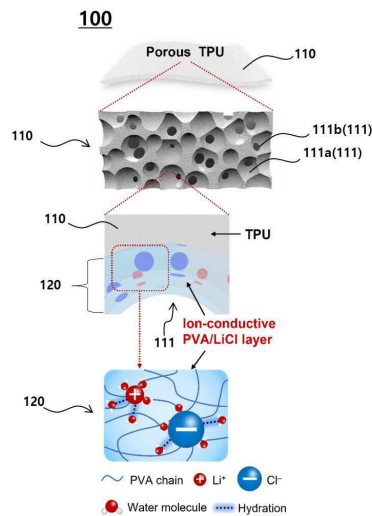
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 피부로부터 수분 손실을 감지하는 신축성 수분감지 센서 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 신축성 수분감지 센서에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 경피수분손실의 감지 및 비접촉 방식의 센서로 이용가능한 신축성 수분감지 센서에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
A61B 2562/12 (2013.01)
 (72) 발명자
권예주
 울산광역시 울주군

염정희

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130943
과제번호	2021R1A2C3009222
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	핵심연구(개인)
연구과제명	생체유래 강유전/이온 복합소재 기반 생분해성 시냅스 축삭 소자
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

신축가능한 다공성 고분자 프레임(frame); 및
상기 다공성 고분자 프레임의 기공에 형성되는 수증기 반응층을 포함하는,
신축성 수분감지 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 프레임은 계층적 기공 구조를 포함하는 것인,
신축성 수분감지 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 프레임은 다공성 열가소성 폴리우레탄 필름인 것인,
신축성 수분감지 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 수증기 반응층은 상기 다공성 고분자 프레임의 기공 벽(pore wall)에 형성되는 것인,
신축성 수분감지 센서.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 수증기 반응층은 폴리비닐알코올(PVA) 및 염화리튬(LiCl)을 포함하는 것인,
신축성 수분감지 센서.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 폴리비닐알코올(PVA)와 상기 염화리튬(LiCl)의 질량비는 6 : 0.5 내지 6 : 3인 것인,
신축성 수분감지 센서.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 프레임 상에 형성되는 전극을 더 포함하는 것인,
신축성 수분감지 센서.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 전극은 교차 전극(interdigitated electrode)인 것인,
신축성 수분감지 센서.

청구항 9

제7항에 있어서,
상기 전극은 금(Au)인 것인,
신축성 수분감지 센서.

청구항 10

고분자 용액으로부터 용매 교환법을 이용하여 다공성 고분자 프레임을 제조하는 단계; 및
상기 다공성 고분자 프레임을 이온 전도성 용액에 침지하여 수증기 반응층을 형성하는 단계;를 포함하는,
신축성 수분감지 센서의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 고분자 용액은 열가소성 폴리우레탄 용액인 것인,
신축성 수분감지 센서의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 이온 전도성 용액은 폴리비닐알코올(PVA) 및 염화리튬(LiCl)의 혼합용액인 것인,
신축성 수분감지 센서의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 폴리비닐알코올(PVA)와 상기 염화리튬(LiCl)의 질량비는 6 : 0.5 내지 6 : 3인 것인,
신축성 수분감지 센서의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 수증기 반응층이 형성된 상기 다공성 고분자 프레임 상에 전극층 형성시키는 단계를 더 포함하는,
신축성 수분감지 센서의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 전극은 교차 전극(interdigitated electrode)인 것인,
신축성 수분감지 센서의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 전극은 금(Au)인 것인,
신축성 수분감지 센서의 제조방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 신축성 수분감지 센서에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 경피수분손실의 감지 및 비접촉 방식의 센서로 이용가능한 신축성 수화센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 표피(epidermis)는 살아있는 표피와 죽은 조직 기반 각질층(stratum corneum)으로 구성된 다층 구조이다. 각질층은 피부의 가장 바깥 층으로서 과도한 문지름, 독성 화학물질의 노출, 자외선과 같은 외부 위험으로부터 생리학적인 시스템을 보호하는 주요 물리적, 화학적 장벽 역할을 한다. 또한, 표피는 능동적이고 수동적인 물 수송을 통해 피부의 수분 흐름과 수분을 조절한다. 땀(sweat)은 물의 능동적인 수송에서 비롯되고, 이는 체온을 조절할 수 있도록 한다. 땀을 통한 능동적인 물 수송에 비해 수동적인 물 수송은 피부를 가로지르는 물 구배(water gradient)를 통해 발생한다. 각질층은 살아있는 표피에 비해 10%~15% 적은 양의 물을 함유하고 있는 죽은 조직으로 구성되어 있기 때문에, 다층 전체에 걸쳐 물의 구배가 형성되어, 외부 조직으로의 수동적인 확산을 통해 물을 방출하게 되는데, 이를 경피수분손실(Transdermal water loss; TEWL)이라고 한다. 경피수분손실은 각질층의 물 유지능력과 관련이 높기 때문에 각질층의 손상 또는 제거는 경피수분손실을 현저하게 증가시킨다.

[0004] 경피수분손실은 물(water) 분자의 분산으로 유도된 피부로부터의 수분이 방출되는 것이다. 경피수분손실은 가장 바깥쪽 피부층의 손상에 민감하므로 피부 장벽 기능의 지표로서 활용되어 왔다. 경피수분손실과 피부 장벽 기능과의 관계에도 불구하고, 부피가 크고 경직된 장비로 경피수분손실 모니터링은 아직 초기단계에 머물러 있다.

[0005] 경피수분손실은 표피에서의 방출되는 수분의 양을 나타내는 것이므로, 경피수분손실을 모니터링하면 피부 장벽 기능을 평가할 수 있다. 그러나 피부 건강 모니터링의 경우, 피상피부층의 전도성을 측정하여 피부 수분 검출을 하는 것이 경피수분손실 검출보다 더 널리 사용되어 왔다. 피부 내 높은 수분 함량은 피부의 높은 전도도를 의미하는 것으로, 피부 수분은 피부 전도성을 호환되는 수분 값을 전환하여 피부 수분을 수치적으로 설명할 수 있다. 간단하고 직접적인 전극 접촉 방식으로 인하여 피부 수분 검출이 광범위하게 개발되었다. 다만 피부 수분 검출에 활용되는 전극은 피부와의 물리적 접촉으로 기계적 저하와 생리학적 체액(physiological fluids)이나 화장품에 의한 오염에 견딜 수 있어야 한다. 반대로, 지표로서의 경피수분손실은 피부 수분 값에 항상 비례하는 것이 아니라 피부 속에서의 수분 증발의 영향을 받기도 한다. 따라서, 경피수분손실 검출은 피부 주위의 증기

압력의 변화나 피부의 상대 습도(relative humidity; RH)를 검출하기 위해 피부 수분 검출보다 더 복잡한 장치 설계가 필요하므로 경피수분손실 모니터링 장치가 드문 실정이다. 또한, 상용화된 경피수분손실 모니터링 장치는 부피가 크고 비용이 고가이므로 임상 및 연구 목적으로 사용이 제한된다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) “Transepidermal water loss sensor based on fast dew point hygrometer”, R. Jachowicz, J. Wermczuk, G. Tarapata, Sens. Actuator A Phys. 2005, 123, 7.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 수분 등의 습도 감지가 가능하며, 신축이 가능하여 인체의 경피수분손실 검출 및 비접촉 방식의 센서로 이용가능한 신축성 수분감지 센서를 제공하는 것이다.
- [0009] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서는 신축가능한 다공성 고분자 프레임(frame); 및 상기 다공성 고분자 프레임의 기공에 형성되는 수증기 반응층을 포함한다.
- [0012] 상기 다공성 고분자 프레임은 계층적 기공 구조를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 상기 다공성 고분자 프레임은 다공성 열가소성 폴리우레탄 필름인 것일 수 있다.
- [0014] 상기 수증기 반응층은 상기 다공성 고분자 프레임의 기공 벽(pore wall)에 형성되는 것일 수 있다.
- [0015] 상기 수증기 반응층은 폴리비닐알코올(PVA) 및 염화리튬(LiCl)을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 폴리비닐알코올(PVA)와 상기 염화리튬(LiCl)의 질량비는 6 : 0.5 내지 6 : 3일 수 있다.
- [0016] 상기 다공성 고분자 프레임 상에 형성되는 전극을 더 포함하는 것일 수 있으며, 상기 전극은 교차 전극(interdigitated electrode)일 수 있으며, 상기 전극은 금(Au)일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 제조방법은 고분자 용액으로부터 용매 교환법을 이용하여 다공성 고분자 프레임을 제조하는 단계; 및 상기 다공성 고분자 프레임을 이온 전도성 용액에 침지하여 수증기 반응층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0019] 상기 고분자 용액은 열가소성 폴리우레탄 용액일 수 있다.
- [0020] 상기 이온 전도성 용액은 폴리비닐알코올(PVA) 및 염화리튬(LiCl)의 혼합용액일 수 있으며, 상기 폴리비닐알코올(PVA)와 상기 염화리튬(LiCl)의 질량비는 6 : 0.5 내지 6 : 3일 수 있다.
- [0021] 상기 수증기 반응층이 형성된 상기 다공성 고분자 프레임 상에 전극층 형성시키는 단계를 더 포함하는 것일 수 있으며, 상기 전극은 교차 전극(interdigitated electrode)일 수 있으며, 상기 전극은 금(Au)일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 신축성 수분감지 센서는 수분을 감지할 수 있는 것이며, 이에 따라 인체로부터 방출되는 수분의 손실을 감지를 통한 경피수분손실을 검출할 수 있는 효과가 있다.
- [0024] 또한, 본 발명의 신축성 수분감지 센서는 고 변형특성을 갖는 것이므로 곡면의 피부 표면으로부터 수분 방출을 감지할 수 있는 효과가 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 신축성 수분감지 센서는 직접적인 접촉 없이 수분을 감지할 수 있으며 센서 어레이(sensor array)를 통한 비접촉 손가락 위치 매핑(mapping) 및 동작 인식이 가능하여, 인간(human)과 기계(machine) 사이의 비접촉 상호작용이 가능하여 기존의 직접 접촉 방식의 센싱 장치를 대체할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 구성도 및 각 단위 구성의 세부도를 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 실시 구성도를 도시한 것이다.
- 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서를 이용하여, 인체의 표피층으로부터의 수분 방출을 검출하는 모식도는 도시한 것이다.
- 도 3b는 본 발명의 신축성 수분감지 센서 어레이(array)를 이용하여 인간과 기계의 비접촉 센싱(non-contact sensing)의 모식도를 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 제조방법 순서도를 도시한 것이다.
- 도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 단면 SEM 이미지를 도시한 것이다.
- 도 5b는 순수한 다공성 TPU 필름(pristine porous TPU)의 단면 SEM 이미지를 도시한 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 에너지분산형 분광기(energy dispersive spectroscopy)(EDS) 이미지를 도시한 것이다.
- 도 7는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서 및 대조군에 대한 영률(Young's modulus) 측정결과를 도시한 것이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 변형(deformable) 이미지를 도시한 것이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 이온전도도 분석을 위한 실험 장치 구성도를 도시한 것이다.
- 도 10은 이온전도도 분석을 위하여, 다공성 TPU 필름 및 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서에 적용된 전극 및 용매를 도시한 것이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서 및 순수한 다공성 TPU 필름을 이용하여 측정한 용매 종류에 따른 상대 전류 변화를 도시한 것이다.
- 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서에 대하여 1V 바이어스(bias)에서의 실시간 습도 전류 모니터링(real-time humidity-current monitoring) 결과를 도시한 것이다.
- 도 13, 도 14 및 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서에 대한 습도 민감도(humidity sensitivity)를 분석결과를 도시한 것이다.
- 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 사이클 반복에 따른 전류 변화 측정결과를 도시한 것이다.
- 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 수직 압력에 측정한 상대 전류 변화를 도시한 것이다.
- 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서에 대하여 사람의 호흡(breathing)으로부터 발생되는 수분(moisture)에 반응할 때, 굽힘(bendign) 변형에 따른 상대 전류 변화 측정결과를 도시한 것이다.
- 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 변형(strain)에 따른 상대 전류 변화 측정결과를

도시한 것이다.

도 20은 항온항습기(thermo-hydrostat)에서 30 ℃, 70% RH의 조건에서, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 사이클(cycle) 변형 시험에서의 상대 전류 변화 분석결과를 도시한 것이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서와 종래의 습도 센서와의 습도 감지범위, 상대 신호 변화율(상대 전류 변화) 및 신축성을 비교 분석결과를 도시한 것이다.

도 22는 경피에서의 수분 손실의 온도-민감 현상(temperature-sensitive phenomenon) 모식도를 도시한 것이다.

도 23은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서를 이용한 수분 손실 감지 장치 모식도를 도시한 것이다.

도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 온도 변화에 따른 수분 손실을 분석결과를 도시한 것이다.

도 25는 팔 피부(arm skin)에 문지르기(Scrub), 헤어드라이어로 건조하기(Drying) 및 화장품 오일(Oil) 사용하기의 피부에 다양한 처리를 시행한 후 상대 전류 변화를 모니터링 결과를 도시한 것이다.

도 26은 스크럽 타월(scrub towel)을 이용하여 팔 피부(arm skin)에 문지르기(Scrub), 헤어드라이어로 건조하기(Drying) 및 화장품 오일(Oil) 사용하기 등 피부에 다양한 처리를 시행한 후, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서를 이용하여 측정된 상대 전류 변화를 도시한 것이다.

도 27은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 제조시 각각의 혼합용매에서 혼합비 대비 상대 전류 변화 측정 결과를 도시한 것이다.

도 28은 에탄올(EtOH)-물(water) 혼합 용액에서의 염화리튬(LiCl)의 용해도를 도시한 것이다.

도 29는 사람의 피부에化妆품을 사용한 이후 시간에 따른 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서를 이용하여 측정된 상대적 전류 변화를 도식적으로 도시한 것이다.

도 30은 수성 성분과 보습 성분 간의 비율에 따른 피부 장벽 기능을 조사하기 위해 다양한 상용의 화장품(토너(toner), 로션(lotion), 크림(cream))에 대하여 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서를 이용하여 측정된 상대 전류 변화를 도시한 것이다.

도 31은 에탄올(EtOH) 함량에 따른 상대 전류 변화를 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서를 이용하여 측정된 상대 전류 변화를 도시한 것이다.

도 32는 측정 대상물(탈이온수(DI water), 손가락(Finger), 장갑(Glove))에서 방출되는 수분의 양을 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서를 이용하여 측정된 상대 전류 변화를 도시한 것이다.

도 33은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서와 손가락 사이의 거리($d = 1, 3, 5 \text{ mm}$) 변화에 따른 상대 전류 변화 측정결과를 도시한 것이다.

도 34는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서를 이용하여 제작된 3 x 3 플렉서블 센서 어레이(3 X 3 flexible sensor array)의 사진 이미지를 도시한 것이다.

도 35 및 도 36은 도 34에 따른 센서 어레이에 대하여 손가락 접근에 따른 상대 전류 변화를 도시한 것이다.

도 37은 도 34의 센서 어레이에서의 대각선 방향으로 비접촉 손가락 움직임을 도시한 것이다.

도 38은 도 37에서와 같은 비접촉 손가락 움직임에 따른 상대 전류 변화를 도시한 것이다.

도 39은 도 37에서와 같은 비접촉 손가락 움직임에 따른 상대 전류 변화 강도의 모식도를 도시한 것이다.

도 40a 내지 도 40c는 도 34의 센서 어레이에서의 다양한 비접촉 손가락 움직임 패턴에 따른 감지 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028]

이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

- [0030] 이하, 본 발명의 일 실시예에 대하여 상세히 설명한다.
- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 구성도 및 각 단위 구성의 세부도를 도시한 것이다.
- [0032] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서(100)는 신축가능한 다공성 고분자 프레임(frame)(110); 및 다공성 고분자 프레임(110)의 기공(111)에 형성되는 수증기 반응층(120)을 포함한다.
- [0033] 다공성 고분자 프레임(110)은 계층적 기공 구조를 포함하는 것이며, 보다 상세하게는 크기가 상이한 다수 개의 기공(111)을 포함한다. 상기 계층적 기공 구조는 다수 개의 기공(111) 중 상대적으로 크기(size)가 큰 기공(111a) 내에 상대적으로 크기가 작은 기공(111b)이 분포하는 것일 수 있으며, 작은 기공(111b)이 전체 기공(111)들을 서로 연결하기 위하여 큰 기공(111a)들 사이의 관문으로서 기능하는 것일 수 있다. 상기 기공 구조는 수증기 반응층(120)이 형성되는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로 기공(111) 벽(pore wall)에 수증기 반응층(120)이 코팅되는 것일 수 있다.
- [0034] 다공성 고분자 프레임(110)은 표면적이 넓고 신축가능한 소재일 수 있으며, 보다 구체적으로 다공성 고분자 프레임(110)은 다공성 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane; TPU) 필름일 수 있다. 다공성 고분자 프레임(110)은 신축성을 갖는 것이므로, 신축성 수분감지 센서(100)는 전류의 변화 없이 높은 변형률(strain)에도 견딜 수 있는 것으로서 곡면의 인체 피부 표면에서의 웨어러블(wearable) 전자기기로서 이용할 수 있다.
- [0035] 수증기 반응층(120)은 물(water) 또는 수증기(water vapor)를 감지하는 것으로, 이온 전도성 및 친수성을 갖는 것일 수 있으며, 수증기 반응층(120)은 상기 다공성 고분자 프레임의 기공 벽(pore wall)에 형성되는 것일 수 있다.
- [0036] 보다 구체적으로, 수증기 반응층(120)은 폴리비닐알코올(PVA) 및 염화리튬(LiCl)을 포함하는 것일 수 있으며, 이때, 상기 폴리비닐알코올(PVA)와 상기 염화리튬(LiCl)의 질량비는 6 : 0.5 내지 6 : 3일 수 있다. 보다 상세하게는 상기 폴리비닐알코올(PVA) 및 염화리튬(LiCl)의 혼합층(PVA/LiCl 층)이 상기 다공성 고분자 프레임의 기공 벽(pore wall)에 코팅됨으로써 수증기 반응층(120)을 형성하며, 염화리튬(LiCl)의 수화(hydration) 및 이온화(ionization)를 통한 이온 전도도 변화를 통하여 신축성 수분감지 센서(100)가 물(water) 또는 수증기(water vapor)를 감지하는 것일 수 있다.
- [0038] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 실시 구성도를 도시한 것으로, 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서(100)는 다공성 고분자 프레임(110) 상에 형성되는 전극(130)을 더 포함할 수 있다. 전극(130)은 교차 전극(interdigitated electrode)으로 맞물린(interdigitated) 형태의 전극일 수 있으며, 전극(130)은 금(Au)일 수 있다.
- [0039] 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서(“hydration sensor”)를 이용하여, 인체의 표피층으로부터의 수분 방출을 검출하는 모식도를 도시한 것이며, 도 3a를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서(“hydration sensor”)는 이온 전도도를 감지함으로써 외부 피부 처치(열, 문지르기, 건조, 오일치료, 화장품 사용) 이후 경피수분손실(Transepidermal water loss; TEWL)의 변화를 정밀하게 인지할 수 있어 피부 장벽 기능 지표로 활용될 수 있다.
- [0040] 또한, 도 3b는 본 발명의 신축성 수분감지 센서 어레이(array)를 이용하여 인간과 기계의 비접촉 센싱(non-contact sensing)의 모식도를 도시한 것이며, 도 3b를 참조하면, 본 발명의 신축성 수분감지 센서의 수분 감지(“Hydration of the sensor”)를 통한 원격의 경피수분손실 검출은 손가락 위치와 움직임의 원격 검출을 실현하는 것이며, 기계장치의 기계적 마모 및 사용자 간 바이러스 교차 감염의 어려움을 갖는 직접 터치 센서의 대안으로 비접촉 인간-기계 인터페이스에 활용될 수 있다.
- [0042] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 제조방법 순서도를 도시한 것이다.
- [0043] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 신축성 수분감지 센서의 제조방법은 고분자 용액으로부터 용매교환법을 이용하여 다공성 고분자 프레임을 제조하는 단계(S100); 및 상기 다공성 고분자 프레임을 이온 전도성

용액에 침지하여 수증기 반응층을 형성하는 단계(S200);를 포함한다.

- [0044] S100은 상기 신축성 수분감지 센서의 다공성 고분자 프레임을 제조하는 단계로서, 상기 고분자 용액은 열가소성 폴리우레탄 용액일 수 있다. S100은 용매교환법(solvent exchange method)을 통하여 상기 다공성 고분자 프레임 상에 계층적 기공 구조를 형성하는 것일 수 있다. 상기 용매교환법은 N,N-디메틸포름아미드(DMF)와 탈이온수(DI water)를 이용하는 것일 수 있다.
- [0045] S200은 상기 다공성 고분자 프레임 상에 수증기 반응층을 형성하는 단계로서, 상기 이온 전도성 용액은 이온 전도성과 친수성을 갖는 용액일 수 있으며, 보다 구체적으로, 상기 이온 전도성 용액은 폴리비닐알코올(PVA) 및 염화리튬(LiCl)의 혼합용액일 수 있으며, 상기 폴리비닐알코올(PVA)와 상기 염화리튬(LiCl)의 질량비는 6 : 0.5 내지 6 : 3일 수 있다.
- [0046] S300은 상기 신축성 수분감지 센서 내 전류를 측정하기 위한 전극을 증착시키는 단계로서, 상기 수증기 반응층이 형성된 상기 다공성 고분자 프레임 상에 전극층 형성시키는 단계를 더 포함한다. 상기 전극은 교차 전극(interdigitated electrode)으로서 맞물린(interdigitated) 형태의 전극일 수 있으며, 상기 전극은 금(Au)일 수 있다.
- [0048] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 본 실시예는 본 발명의 이해를 위한 하나의 실시예일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0050] **제조예. 다공성 열가소성 폴리우레탄 필름의 제조**
- [0051] 열가소성 폴리우레탄(TPU)(Kolon Plastics, South Korea)를 40 °C 핫플레이트(hot plate) 상의 N,N-디메틸포름아미드(DMF)(Sigma-Aldrich, USA)에 분산(TPU : DMF 혼합비 = 15 wt% : 85 wt%)시켜 교반하여 열가소성 폴리우레탄(TPU) 용액을 제조하였다. TPU 용액을 PDMS(Polydimethylsiloxane; Sylgard 184, Dow Corning, USA) 몰드에 부은 후 24 시간(hr) 동안 습한 환경에 노출시켜, 탈이온수(DI water)와 DMF 사이의 용매 교환에 의해 최종적으로 흰색의 다공성 TPU 필름을 제작하였다. 제작된 다공성 TPU 필름 30 분 동안 에탄올에서 초음파처리하여 잔류 DMF를 제거하고, 상온에서 건조하였다.
- [0053] **실시예 1. 신축성 수분감지 센서의 제조**
- [0054] 본 발명의 신축성 수분감지 센서는 다공성 TPU 필름을 폴리비닐알코올(PVA; Mw 89,000-98,000, Sigma-Aldrich, USA)/LiCl (Sigma-Aldrich, USA))으로 딥코팅(dip-coating)하여 제작하였다.
- [0055] PVA/LiCl 용액을 제조하기 위하여, 5 wt% PVA용액과 LiCl 용액(3 g in 6 mL of DI water)을 미리 준비한다. 이후, PVA 용액 9g에 LiCl 용액 150 μ L을 첨가하여 30 분 동안 60 °C이하에서 교반한 후, 25 °C까지 냉각시켜 PVA와 LiCl의 중량비가 6 : 1(w:w)인 PVA/LiCl 혼합용액을 제조한다. 딥코팅 전에, 다공성 TPU 필름(12 X 15 mm²)을 산소 가스 플라즈마(15 W, 1 min)로 처리한 후, PVA/LiCl 혼합용액에 침지하여 교반한다. 침지한 후, 다공성 TPU 필름의 기공으로 PVA/LiCl 혼합용액의 침투를 위하여, 3분 동안 진공에서 처리되었다. 최종적으로, PVA/LiCl 혼합용액으로 코팅된 다공성 TPU 필름은 12 시간 동안 진공 조건 하에서 건조된다.
- [0057] **실시예 2. 신축성 수분감지 센서의 제조**
- [0058] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, PVA 용액 9g에 LiCl 용액 75 μ L을 첨가하여 30 분 동안 60 °C이하에서 교반한 후, 25 °C까지 냉각시켜 PVA와 LiCl의 중량비가 6 : 0.5(w:w)인 PVA/LiCl 혼합용액을 제조한다.
- [0060] **실시예 3. 신축성 수분감지 센서의 제조**
- [0061] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, PVA 용액 9g에 LiCl 용액 450 μ L을 첨가하여 30 분 동안 60 °C이하에서 교반한 후, 25 °C까지 냉각시켜 PVA와 LiCl의 중량비가 6 : 3(w:w)인 PVA/LiCl 혼합용액을 제조한다.

[0063] 상기 실시예 1 내지 3에서의 PVA/LiCl의 중량비를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0064]

	PVA : LiCl (w:w)
실시예 1	6 : 1
실시예 2	6 : 0.5
실시예 3	6 : 3

[0066] **비교예. PVA/LiCl 필름의 제조**

[0067] 5 wt% PVA 용액과 LiCl 용액(3 g in 6 mL of DI water)을 미리 준비한다. 이후, PVA 용액 9g에 LiCl 용액 150 μ L을 첨가하여 30 분 동안 60 $^{\circ}$ C에서 교반한 후, 25 $^{\circ}$ C까지 냉각시켜 PVA/LiCl 혼합용액을 제조한 후, PVA/LiCl 용액을 PDMS 몰드에 드롭 캐스팅(drop-casting) 하여 PVA/LiCl 필름을 제조하였다.

[0069] **분석예.**

[0070] 이하의 본 발명의 측정예 및 실험예는 다음과 같은 장치를 이용하여 수행하였다.

[0071] 신축성 수분감지 센서의 에너지 분산 X-선 분광법을 이용한 단면 모폴로지(cross-sectional morphology) 및 원소 맵핑(elemental mapping)은 주사전자현미경 (Nova NanoSEM, FEI)을 이용하여 분석하였다. 상대습도(RH) 값은 온도/습도 챔버(TH3-PE-025, Jeio Tech); 및 습도와 건조한 공기가 혼합된 아크릴 챔버를 이용하여 조절하였다. 전류는 소스미터(S-2450, Keithley)를 이용하여 측정하였다. 인장 응력-변형 곡선(Tensile stress-strain curves)은 인장 변형률 시험기(TXA-TM, Yeonjin Corp.)를 이용하여 획득하였다. 굽힘 안정성(bending stability)은 굴곡시험기(JIBT-200, Junil Tech.)를 이용하여 측정하였으며, 압력 테스트기(JIBT-100, Junil Tech.)를 이용하여 신축성 수분감지 센서에 압력을 가하였다. 사람의 피부 이미지는 휴대용 현미경(HA010, GASWORLD)을 이용하여 촬영하였으며, IR 이미지는 IR 카메라(Therm-App TH, Therm-App, Israel)를 이용하여 촬영하였다.

[0073] **측정예. 모폴로지 분석**

[0074] 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서의 단면 SEM 이미지를 도 5a에 도시하였다. 도 5a를 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서는 다공성 TPU 필름(프레임)과 다공성 TPU 필름의 기공(pore) 벽에 코팅된 PVA/LiCl 층(layers)으로 이루어진 것을 확인할 수 있다. 다공성 TPU 필름은 DMF(dimethylformamide)과 탈이온수(DI water) 사이의 용매교환법(solvent exchange method)으로 제조되는 것이며, 계층적 개방형(open) 기공 구조를 형성하고, 21 μ m의 큰 기공 내에 5 μ m의 작은 기공은 전체 기공들을 연결하기 위하여 큰 기공들 사이의 관문(door)으로서 기능한다. 한편, 상기 제조예에서 제조된 다공성 TPU 필름(pristine porous TPU)의 단면 SEM 이미지를 도 5b에 도시하였다. 도 5a 및 도 5b를 참고하면, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서(도 5a)는 PVA/LiCl 혼합용액으로 코팅 후에도 다공성 구조의 변화가 없음을 확인할 수 있다.

[0076] 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서의 에너지분산형 분광기(energy dispersive spectroscopy)(EDS) 이미지를 도 6에 도시하였다. 도 6을 참조하면, 도 6의 (a)에서 Cl 원소의 분포를 통하여 확인할 수 있으며, 도 6의 (b)에서 탄소(C) 원소는 TPU와 PVA의 골격(backbone)으로부터 확인되며, 도 6의 (c)에서 산소(O) 원소는 TPU와 PVA의 하이드록시기(hydroxyl group)으로부터 확인된다.

[0078] 측정예. 물성 확인

[0079] 상기 준비예에서 제조된 다공성 TPU 필름(Pristine porous TPU), 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서(Stretchable hydration sensor), 상기 비교예에서 제조된 PVA/LiCl 필름(PVA/LiCl film)에 대한 영률(Young's modulus)을 측정하여 도 7에 도시하였으며, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서를 폴딩(Fold), 신축(Stretch), 비틀림(Twist) 및 구김(Crumple)의 사진 이미지(scale bar: 1 cm)를 도 8에 도시하였다.

[0080] 도 7를 참조하면, 상기 준비예에서 제조된 다공성 TPU 필름(“Pristine porous TPU”)은 고분자 사슬에서의 단단하고 부드러운 분절(segments) 때문에 낮은 영률(Young's modulus)(2.97 kPa)을 갖는다. 따라서, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서(“Stretchable hydration sensor”)는 PVA/LiCl 층 코팅 이후에도 상기 비교예의 단독의 PVA/LiCl 필름(“PVA/LiCl 필름”)(22.7.7kPa)보다 낮은 매우 낮은 영률 값(15.0 kPa)을 갖는다. 그 결과, 도 8을 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서는 변형성이 높고 다양한 물리적 변형에도 견딜수 있다.

[0082] 실험예. 이온전도도 분석

[0083] 상기 준비예에서 제조된 다공성 TPU 필름과 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 신축성 수분감지 센서의 이온전도도를 분석하였다. 도 9는 본 발명에서의 이온전도도 분석을 위한 신축성 수분감지 센서(Stretchable hydration sensor)를 적용한 실험 장치 구성도를 도시한 것이며, 다공성 TPU 필름에 대한 이온전도도 분석의 경우에는 도 9의 신축성 수분감지 센서를 상기 제조예에서 제조된 다공성 TPU 필름으로 교체한 것이다. 도 9를 참조하면, 샘플(sample)(다공성 TPU 필름(제조예) 또는 신축성 수분감지 센서(실시예))를 증발된 용매에 노출시키기 위하여, 용매 상부 1 cm에 위치시키고, 파라필름(parafilm)으로 밀봉하여 샘플과 용매 사이의 빈 공간을 용매 증기로 포화시킨다. 빈 공간은 용매 증기에 의해 포화되어 샘플 표면에 용매 분자가 액화될 수 있도록 충분히 작은 것이다.

[0084] 도 10은 본 발명에서의 이온전도도 분석을 위하여, 다공성 TPU 필름 및 신축성 수분감지 센서에 적용된 전극 및 용매를 도시한 것으로, 도 10에서와 같이, 이온 전류(ionic current) 측정을 위하여 맞물린(interdigitated) 금 전극(Au electrode)을 직접 다공성 TPU 필름 및 신축성 수분감지 센서에 각각 증착하였다.

[0085] 도 11의 (a)는 이온전도성 PVA/LiCl 층(layers)이 존재하지 않는 상기 제조예에서 제조된 다공성 TPU 필름(“Pristine porous TPU”)의 상대 전류 변화($\Delta I/I_0$)를 도시한 것이다. 도 11의 (a)를 참조하면, 다른 유기 용매(표 2)에 비해 전기전도도가 상당히 높은 탈이온수(DI water)를 제외하고는, 증기압력이 더 높은 용매(표 3)는 순수한 다공성 TPU 필름에서 더 큰 전류를 증가시킨다.

표 2

[0086]

	Conductivity (μ S/cm)
DI water	236.34
IPA	0.39
EtOH	0.55
EA	0.13
Acetone	0.13 (unit is μ S)

표 3

[0087]

	Vapor pressure (kPa, at 20 °C)
DI water	2.3
IPA	4.2
EtOH	5.9

EA	10.4
Acetone	24.6

[0088] 도 11의 (b)는 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서(“Porous TPU with PVA/LiCl layer”)의 상대 전류 변화($\Delta I/I_0$)를 도시한 것이다. 도 11의 (b)를 참조하면, 순수한 TPU 필름 상에 이온 전도성 PVA/LiCl 층이 추가된 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서는 탈이온수(DI water), EtOH 및 아세톤에서 보다 높은 전류 증가를 보였다. 이러한 용매들 사이에서, 탈이온수(DI water)는 PVA와 LiCl 모두에 대하여 가장 높은 용해도(표 4)를 보이며, 가장 높은 전류 증가로 이어졌다. 탈이온수(DI water)에 비해 EtOH와 아세톤은 PVA와 LiCl의 용해도가 낮으므로, 상기 제조예에서 제조된 다공성 TPU 필름과 비교하여 전류 변화 증가가 탈이온수(DI water) 보다 작았으며(도 11의 (a)), 이러한 용매의 증기 압력의 경향을 따른다. IPA와 EA의 경우, 두 용매 모두 극도로 낮은 PVA와 LiCl 용해도를 보이기 때문에, PVA/LiCl 층에 의한 이온 전도도의 영향을 미비하며, 상기 제조예에서 제조된 순수한 다공성 TPU 필름(도 11의 (a))과 유사한 수준으로 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서(도 11의 (b))는 낮은 감도를 보인다.

표 4

[0089]

	PVA solubility	LiCl solubility (g/100 mL)
DI water	Good	79.00
IPA	–	–
EtOH	Slightly	19.74
EA	–	–
Acetone	Insoluble	0.93

[0090] 본 발명의 신축성 수분감지 센서의 이온전도도 특성은 습도 조건에 따라 달라지는 것을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서에 대하여 1V 바이어스(bias)에서의 실시간 습도 전류 모니터링(real-time humidity-current monitoring) 결과를 도 12에 도시하였다. 도 12를 참조하면, 높은 습도 조건에서, PVA/LiCl 층의 물(water) 분자의 흡수는 용이한 이온 흐름을 위한 LiCl의 수화(hydration) 및 이온화(ionization)을 유도하며, 이에 따라 습도변화에 즉각적인 전류변화를 초래하는 것을 확인할 수 있다.

[0091] 습도 민감도(humidity sensitivity)는 1V 바이어스(bias)에서 상대습도(RH)가 10%에서 95%로 변화할 때 상대전

류 변화 $\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{I_{95\%RH} - I_{10\%RH}}{I_{10\%RH}}$ 로 정의될 수 있다. 도 13에서 x 축의 'LiCl mass ratio'의 “0.5”은 상기 실시예 2에서 제조된 신축성 수분감지 센서이며, “1”은 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서이며, “3”은 상기 실시예 3에서 제조된 신축성 수분감지 센서이다. 도 13을 참조하면, 민감도는 LiCl 전해질의 양에 의해 임계적으로 결정될 수 있음을 확인할 수 있다. 보다 구체적으로, 도 14는 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서의 습도 민감도를 도시한 것으로, 도 14를 참조하면, 낮은 I_0 및 높은 I 값을 보이며, 10% RH에서 57 pA로부터 95%에서 5.2 μ A로의 급격한 전류 증가와 10% 부터 95% 까지의 상대습도(RH) 변화에 선형적으로 응답하는 최대 민감도($\Delta I/I_0 = 1.0 \times 10^5$, 61.5 mA/%RH)(도 13)를 보여주는 것을 확인할 수 있다. 이에 비하여, 도 15의 (a)를 참조하면, 상기 실시예 2에서 제조된 신축성 수분감지 센서는 I 및 I_0 값이 낮으며, 이는 낮은 민감도($\Delta I/I_0 = 2.0 \times 10^4$, 55.8 mA/%RH)를 보인다. 또한, 도 15의 (b)를 참조하면, 상기 실시예 3에서 제조된 신축성 수분감지 센서는 높은 I 및 I_0 값을 보이며, 그 결과 낮은 민감도($\Delta I/I_0 = 4.6 \times 10^4$, 34.5 mA/%RH)를 보인다.

[0093] 또한, 도 16은 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서의 1V 바이어스(bias)에서의 사이클 반복에 따른 전류 변화를 측정한 것으로, 도 16을 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서는 30% 내지 80% 사이의 반복적인(10 cycles) 상대습도(RH) 변화에서 안정적인 전류를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0095] 실험예. 기계적 안정성 분석

[0096] 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서에 대하여 정상 압력(normal pressure), 굽힘(bending) 및 신축(stretching)을 포함한 다양한 기계적 변형 하에서 안정성 평가를 분석하였다.

[0097] 도 17은 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서의 0.1 내지 100 kPa 범위의 수직 압력에서 상대 전류 변화($\Delta I/I_0$)를 분석한 것이다. 도 17을 참조하면, 본 발명의 신축성 수분감지 센서의 전도도는 PVA/LiCl 층의 수화(hydration)에 의해 결정되므로, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서는 0.1 내지 100 kPa 범위의 수직 압력에서 미세한 전류 변화를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0098] 도 18은 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서에 대하여 사람의 호흡(breathing)으로부터 발생하는 수분(moisture)에 반응할 때, 굽힘(bendign) 변형에 따른 전류 측정 결과를 도시한 것으로, 굽힘 반경(bending radius) 3.5 mm인 평탄한(flat)(black line) 상태와 굽힘(bending)(red line) 상태에서의 전류변화를 나타낸 것이다. 도 18을 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서는 굽힘에 영향을 받지 않고 수분의 감지가 가능함(bending-independent sensing capability)을 확인할 수 있다.

[0099] 도 19는 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서의 변형(strain)에 따른 상대 전류 변화($\Delta I/I_0$)를 분석한 것이다. 도 19를 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서는 전류 변화 없이 최대 50%의 변형(strain)/이완(release)을 견딜 수 있다.

[0100] 도 20은 항온항습기(thermo-hydrostat)에서 30 ℃, 70% RH의 조건에서, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서의 10회 사이클(cycle) 변형 시험에서의 상대 전류 변화($\Delta I/I_0$)를 분석한 것이다. 도 20을 참조하면, 0% 내지 30% 변형률(strain)의 10 사이클(cycle) 시험에서 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서의 상대전류 변화에 영향을 미치지 않았으며, 이는 변형률 변화에서의 기계적 안정성을 확인할 수 있다.

[0102] 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서와 종래의 습도 센서와의 습도 감지범위, 상대 신호 변화율(상대 전류 변화) 및 신축성을 비교하여 도 21에 도시하고 하기 표 5에 정리하였다.

[0103] 도 21 및 표 5를 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서(“This work”)는 가장 높은 전류 변화($\Delta I/I_0 \sim 10^5$)와 신축능력(stretchability)(50% strain)을 보인다. 한편, 종래의 습도 센서 중 높은 습도 민감성과 신축능력을 동시에 달성한 습도 센서를 확인되지 않는다. 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서는 흡습성(hygroscopic)과 이온 전도성을 갖는 PVA/LiCl 층으로 코팅된 다공성 TPU 필름을 이용하는 것이므로, 높은 습도 민감성 및 신축능력을 보인다. 다공성 TPU 필름 표면적을 증가시키고 센서에 신축능력을 부여하는 반면, PVA/LiCl 층은 LiCl 이온의 용이한 수송을 위하여 물 분자를 흡수하여 광범위한 습도 범위에서 상당 전류 변화를 초래한다.

표 5

Sensing type	Component	Sensing range(%RH)	Relative signal change ($\Delta S/S_0$, %)	Stretchability	도 21 표시
Current	실시예 1	10-95	10000000	50 %	This work
Capacitance	CNT yarn/Ecoflex	48-75	2.5	-	[13]
Resistance	Pt-nitrogen-doped rGO fiber	6.1-66.4	4.5	-	[14]
Resistance	MXene/AgNW Textiles	0-90	50	-	[15]
Current	Cellulose/MWCNT	11-95	70	-	[16]
Current	PVA/KOH film	10.89-81.75	7000	-	[17]
Resistance	(PNIPAm)/AuNP aerogel	30-80	5000	-	[18]
Resistance	PEG/AuNP Inkjet printing	1.8-95	1000000	-	[19]
Resistance	MoS ₂ FET	0-35	1000000	-	[20]
Capacitance	GO	20-90	2750	3%	[21]

Resistance	PVA yarn/SWCNT	60-100	2400	8%	[22]
Resistance	MoS ₂ /PDMS	30-90	2700	50%	[23]
Resistance	WS ₂ /PDMS	20-90	235700	40%	[24]

[0106] 실험예. 경피수분손실(Transepidermal water loss; TEWL) 분석

[0107] 상기 실시예 1에 따른 신축성 수분감지 센서를 이용하여 경피수분손실 검출에 이용하였으며, 피부가 외부 자극에 노출되었을 때 인체 피부의 수동적 수분 방출을 조사하고 피부 장벽 기능을 모니터링하였다. 이를 통하여, 피부로부터의 수분 손실이 항상 피부 수분과 비례하는 것이 아니라, 오히려 피부의 수분 보존 능력에 의존하는 점에서 경피수분손실 검출을 통해 피부 장벽 기능 평가가 가능함을 확인하였다.

[0108] 수분 손실은 온도-민감 현상(temperature-sensitive phenomenon)이므로 이용하여 온도 변화에 따른 수분 손실을 조사에 앞서, 도 22를 참조하면, 가장 바깥쪽 피부층인 각질층(stratum corneum)은 죽은 조직(dead tissues)로 구성되어 있으며, 살아있는 표피(epidermis)와 공기에 노출된 면 사이에 물 구배(gradient)가 발생하여 피부 밖으로 물이 확산된다. 각질층에서 물 확산의 온도 의존성은 하기 식 1에서와 같은 픽스 법칙(Fick's law)으로 설명될 수 있다.

[0109] [식 1]

$$J = -D \frac{dc}{dz}$$

[0111] 식 1의 픽스 제1 법칙(Fick's first law)은 확산 유량(diffusion flux)과 농도 구배(concentration gradient) 사이의 관계를 설명하며, 식 1에서, J는 확산 유량, D는 확산 계수(diffusion coefficient), c는 농도(concentration), z는 위치(position)이다.

[0112] 도 23에서와 같이, 픽스 제1법칙은 1차원 표피층(epidermis layer)에 적용될 수 있으며, 하기 식 2로 표시될 수 있다.

[0113] [식 2]

$$J = -D \frac{dc}{dz} = D \frac{C_1 - C_2}{L_{sc}}$$

[0115] 식 2에서, C₁는 살아있는 표피층(Living epidermis layer)과 접하는 각질층(Stratum Corneum)의 수분함량이며, C₂는 공기(air)와 접하는 각질층(Stratum Corneum)의 수분함량이며, L_{sc}는 각질층의 두께이다. 확산계수(D)는 온도와 관련이 있으므로, $D = D_0 \exp(-\frac{E_A}{RT})$, 여기서 D₀은 무한 온도에서 최대 확산계수이며, E_A는 확산을 위한 활성화에너지이며, R은 기체 상수, T는 절대온도이다. 또한, 표피에 걸친 확산 유량은 온도에 영향을 받는다.

[0117] 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서의 온도 의존적 수분 손실(temperature-dependent water loss)은 손목에 신축성 수분감지 센서(실시예 1)를 부착하고 피부 표면의 온도 변화에 따른 전류를 측정하여 하였으며, 주변 온도를 조절하여 이를 제어할 수 있음을 실험적으로 관찰하였다. 도 23을 참조하면, 피부 방출 수증기(수분)의 효율적인 검출을 위해, 맞물린(interdigitated) 금 전극(Au electrode)이 증착된 신축성 수분감지 센서(상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서)의 가장자리에 에코플렉스 스페이서(Ecoflex spacer)(thickness ~1 mm)를 부착하여 피부와 센서 간의 직접적인 접촉을 방지하고, 좁은 공간 내에서 피부 방출되는 수증기(수분)의 포화를 용이하게 하였다. 또한, 피부에서 방출되는 수증기(물 분자)의 양을 정확하게 검출하기 위하여, 각 전류 측정 후 실리카 겔 챔버에서 20분(min) 동안 센서의 물 제거 과정을 수행하였다. 이를 통해, 상기 실시예 1에 따른 신축성 수분감지 센서의 온도 변화에 따른 수분 손실을 분석결과를 도 24에 도시하였다.

[0118] 도 24를 참조하면, 피부 상에 위치하는 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서("On skin")는 피부로부터의 수동적인 수분 확산이 증가함에 따라 피부 온도 상승시 상대 전류 변화($\Delta I/I_0$)가 증가하는 것을 확인할

수 있다. 한편, 도 24에서, 대조군(Control test)(black line)으로서 가열판(heating plate)에 신축성 수분감지 센서(실시예 1)를 부착한 경우보다 손목(On skin)에서의 신축성 수분감지 센서(실시예 1)의 전류가 보다 빠르게 증가하며, 이러한 전류 증가는 가열 뿐만 아니라 피부로부터의 수동적인 수분 손실이 가열에 의해 증가한 것임을 입증한다.

[0120] 경피수분손실을 증가시키는 또 다른 요인은 각질층의 물리적 손상 또는 제거이다. 피부 손상과 경피수분손실의 관계를 조사하기 위하여, 스크럽 타월(scrub towel)을 이용하여 팔 피부(arm skin)에 문지르기(Scrub), 헤어드라이어로 건조하기(Drying) 및 화장품 오일(Oil) 사용하기를 통한, 피부에 다양한 처리를 시행한 후 상대 전류 변화를 모니터링 하였다. 모니터링 결과로 각 피부 처리 이후의 피부 표면의 광학 현미경 이미지를 도 25에 도시하였다. 도 25를 참조하면, 피부 손상(Damaging)("Scrub", "Drying")은 피부가 붉게(Redness) 물들었으며, 피부 보호(Protectoin)("Oil")로 인해 피부에 유분장벽(Oily)이 형성되었으며, 모두 30 분(min) 후 사라졌다.

[0121] 스크럽 타월(scrub towel)을 이용하여 팔 피부(arm skin)에 문지르기(Scrub), 헤어드라이어로 건조하기(Drying) 및 화장품 오일(Oil) 사용하기 등 피부에 다양한 처리를 시행한 후 상대 전류 변화를 도 26에 도시하였다. 도 26을 참조하면, 손상된 각질층("Scrub", "Drying")은 수분 손실을 증가시키고 상대 전류 변화의 증가를 야기하며, 피부 회복으로 인해 상대 전류 변화가 점진적으로 감소함을 확인할 수 있다. 또한, 오일("Oil")은 추가적인 오일 장벽으로 피부 장벽 기능을 개선하면서 수분 방출량을 감소하였으며, 그 결과 최종적으로 신축성 수분감지 센서(실시예 1)의 상대 전류 변화가 감소함을 확인할 수 있다. 한편, 피부 손상("Scrub", "Drying") 또는 치료("Oil")와 대비하여 손상 또는 치료를 실시하지 않은 대조군(Control)에서는 상대 전류에 거의 변화가 없었다.

[0123] 화장품을 피부에 사용하여 피부에 수분(moisture)을 공급할 뿐만 아니라 수분 손실을 방지하여 경피수분손실이 감소함을 확인하기 위하여, 다양한 보습 크림(moisturizing creams)을 인체 피부에 사용한 후 전류 변화를 모니터링하여 피부 장벽 기능의 강화를 평가하였다. 도 9와 같은 동일한 실험 장치를 이용하여 화장품 성분(ingredients)이 신축성 수분감지 센서의 전류변화에 미치는 영향을 조사하였다. 화장품 성분 중 대표적인 보습 성분인 글리세롤(glycerol)과 휘발성분이 에탄올을 용매로서 각각 글리세롤(glycerol)-탈이온수(DI water) 혼합용매, 에탄올(EtOH)-탈이온수(DI water) 혼합용매의 형태로 이용하였다. 도 27은 각각의 혼합용매에서 혼합비 대비 전류 측정 결과를 도시한 것이다. 도 28은 에탄올(EtOH)-물(water) 혼합 용액에서의 에탄올(EtOH)의 혼합비에 따른 염화리튬(LiCl)의 용해도를 도시한 것이다.

[0124] 도 27의 (a)를 참조하면, 탈이온수(DI water) 대비 글리세롤 비율이 높아질수록 전류가 감소하였으며, 이는 보습성분이 높은 화장품이 수성 요소(aqueous part)의 증발을 감소시키는 것을 의미한다. 이와 대조적으로, 도 27의 (b)를 참조하면, 탈이온수(DI water)에 비하여 에탄올의 증기압이 높기 때문에 탈이온수(DI water)에 비해 에탄올 비율이 증가할수록 전류는 증가하였다. 한편, 6 v/v% 이상의 에탄올이 첨가되면 전류가 감소하였으며, 이는 도 28을 참조하면 에탄올의 부피비(volume ratio)가 더 높은 용액에서 증기압의 증가와 LiCl 용해도 감소 사이의 절충(trade-off)에 기인한 것일 수 있다.

[0126] 화장품 성분(글리세롤 및 에탄올)이 신축성 수분감지 센서의 전류 변화에 미치는 영향을 바탕으로 상업용 화장품이 피부 장벽 기능 향상에 미치는 효과를 평가할 수 있다.

[0127] 도 29는 사람의 피부에 화장품을 사용한 이후 시간에 따른 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서("Strechable hydration sensor")의 상대적 전류 변화를 도식적으로 도시한 것이다. 화장품을 사용하기 전(Before)에 맨 피부로부터의 수분 손실이 센서의 전류 값을 결정하며, 이는 I_0 으로 정의된다. 이후, 화장품에서 수성 성분(aqueous ingredients)이 증발하기 때문에 화장품을 사용한 이후 전류가 급격히 증가하며(도 29의 i), 수성 성분(aqueous components)이 감소함에 따라 점차적으로 전류가 감소한다(도 29의 ii). 마지막으로, 수성 성분이 공기중으로 완전히 증발하거나 피부로 스며들어 수분 손실을 방지하기 위해 피부장벽을 형성하는 보습 성분은 피부에 잔류한다(도 29의 iii).

[0129] 수성 성분과 보습 성분 간의 비율에 따른 피부 장벽 기능에 미치는 영향을 조사하기 위해 다양한 상용의 화장품

(토너(toner), 로션(lotion), 크림(cream))을 이용하여 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서를 이용하여 상대 전류 변화를 측정하였으며, 측정결과를 도 30에 도시하였다. 도 30의 (a)는 화장품 사용 직후부터의 시간 경과에 따른 상대 전류 변화 모니터링 결과를 도시한 것이며, 도 30의 (b)는 화장품 사용 이후 180분 경과 이후의 상대 전류 변화를 도시한 것이다. 토너는 세가지 화장품 종류 중 수분 함량이 가장 높기 때문에 피부에 사용한 빠르게 증발하여 초기 상대 전류 변화가 가장 높았으며, 로션과 크림이 그 뒤를 이었다(도 30의 (a)). 초기 전류 증가는 화장품 내 수용 성분 증발로 인해 발생하므로, 토너로 처리된 피부는 적외선(IR) 이미지에서 관찰된 바와 같이, 로션과 크림에 비해 각각 1.0 °C와 2.1 °C의 감소를 보였다(도 30의 (a), inset). 화장품을 사용한 180 분 동안 양(positive)의 상대적 전류 변화는 음(negative)의 값으로 변화하였으며(도 30의 (b)), 이는 피부 장벽 기능이 강화되고 수분 손실이 감소하였기 때문이다. 시간 의존 전류 모니터링(time-dependent current monitoring) 결과, 크림은 180분 이후 가장 낮은 상대적 전류 변화(-0.18)를 보였으며, 로션(-0.03)과 토너(+0.0001)가 뒤를 이으며, 수성 성분 대비 높은 보습 성분으로 기부 장벽 기능을 강화시키는 크림의 능력을 입증하였다.

[0131] 또한, 에탄올(EtOH) 함량에 따른 상대 전류 변화는 두 종류의 크림을 피부에 사용하여 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서를 이용하여 상대 전류 변화를 측정하였으며, 측정결과를 도 31에 도시하였다. 도 31의 (a)는 크림 사용 직후부터의 시간 경과에 따른 상대 전류 변화 모니터링 결과를 도시한 것이며, 도 31의 (b)는 크림 사용 이후 180분 경과 이후의 상대 전류 변화를 도시한 것이다. 하나는 지성 피부(oily skin)에서 냉각감을 제공하는 EtOH를 함유하며("Cream containing EtOH"), 다른 하나는 건성 피부(dry skin)에서 수분 손실 방지를 위한 에탄올(EtOH)을 포함하지 않는 것("Cream without EtOH")이다(도 31의 (a)). EtOH가 함유된 크림("Cream containing EtOH")은 피부에 사용한 직후 EtOH를 포함하지 않는 크림 보다 높은 전류 변화를 보였으며, EtOH 증발 결과 4.0 °C의 감소가 나타났다(도 31의 (a), inset). 180분 이후, EtOH를 포함하지 않는 크림("Cream without EtOH")은 EtOH가 함유된 크림(-0.01) 보다 음의 민감도(negative sensitivity)(-0.03)를 보였으며(도 31의 (b)), 이는 각 크림의 건성 피부를 위한 집중 수분 손실 방지(EtOH가 없는 크림)와 지성 피부를 위한 강화된 피부 장벽 기능(EtOH가 함유된 크림)이라는 특수 기능과 일치한다.

[0133] 실험예. 인간-기계 인터페이스 분석

[0134] 본 발명의 신축성 수분감지 센서는 피부로부터 방출되는 물 분자를 고감도로 검출할 수 있으며, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서에 대하여 비접촉 손가락 동작 인식을 기반으로 하는 비접촉 인간-기계 인터페이스로의 이용가능성을 분석하였다.

[0135] 도 32는 측정 대상물(탈이온수(DI water), 손가락(Finger), 장갑(Glove))에서 방출되는 수분의 양을 측정하기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서를 각각의 측정 대상물과 5 mm의 간격을 두고, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서를 이용하여 상대 전류 변화를 측정한 결과를 도시한 것이다. 도 32를 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서가 수분 방출 대상물의 상부 5 mm에 3 초(s) 동안 위치하는 경우 신축성 수분감지 센서(실시예1)의 전류가 증가한다. 탈이온수(DI water)는 3개의 대상물 사이에서 물 분자가 가장 많이 배출되는 것으로 나타나 전류 증가가 가장 컸으며, 손가락(Finger)과 장갑(Glove finger)이 뒤를 이었다.

[0136] 도 33은 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서와 손가락 사이의 거리($d = 1, 3, 5 \text{ mm}$) 변화에 따른 상대 전류 변화 측정 결과를 도시한 것이다. 도 33을 참조하면, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서는 손가락과 센서 사이의 거리를 구별할 수 있으며, 손가락의 접근과 이탈에 대한 즉각적인 실시간 응답을 보여준다.

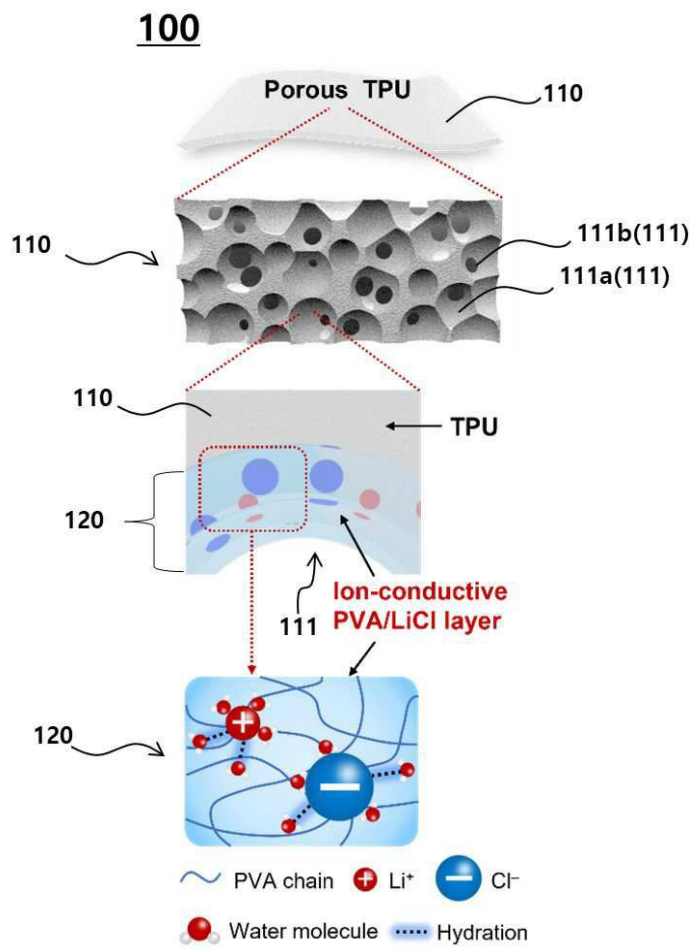
[0137] 또한, 도 34에서와 같이, 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서를 이용하여 3 x 3 플렉서블 센서 어레이(3 X 3 flexible sensor array)(각각의 센서 구성의 크기 5 mm x 12 mm)를 제작하였으며, 제작된 센서 어레이를 사용하여 비접촉 손가락 맵핑(mapping)을 확인하였다. 세 손가락이 개개의 센서로부터 다른 거리에 위치하는 센서 어레이(sensor array)에 접근하는 경우(도 34), 손가락 접근 이후의 3초 동안의 상대 전류 변화를 도 35 및 도 36에 도시하였다. 도 35를 참조하면, 센서 어레이는 30% RH에서 세 손가락의 정확한 비접촉 손가락 위치 맵핑이 가능하다. 또한, 도 36을 참조하면, 습도가 높은 환경(65% RH)에서 동일한 측정을 수행한 경우, 센서 어레이는 손가락 위치를 정확하게 감지하였다. 낮은 습도 조건에서의 결과와 비교하여 상대 전류 변화가 다소

낮은 것은 높은 습도 환경에서 센서의 높은 초기 전류(I_0)가 원인일 수 있다.

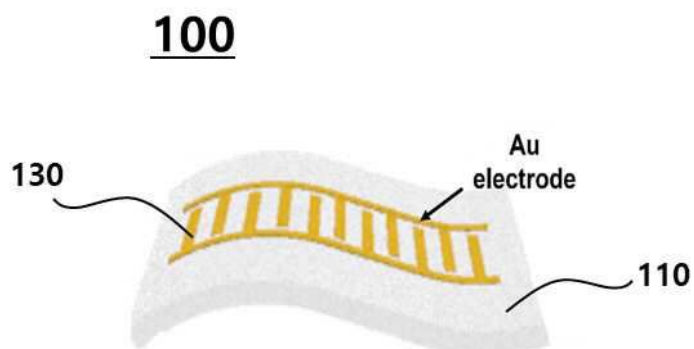
- [0138] 고정된(static) 손가락 위치의 감지외에도, 본 발명의 높은 민감도 및 빠른 응답의 센서(상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서)는 동적인 손가락 움직임의 비접촉 시공간(spatiotemporal) 인식을 가능하게 한다. 도 37은 센서 어레이(도 34)에서 대각선 방향으로의 비접촉 손가락 움직임의 모식도를 도시한 것이다. 도 37와 같이, 센서 어레이에서 대각선 방향으로의 비접촉 손가락 움직임에 따른 센서 어레이의 상대 전류 변화를 측정하여 도 38에 도시하였으며, 도 38에서의 'i' 단계(0.5 s), 'ii' 단계(1.4 s) 및 'iii' 단계(2.6 s)에서의 상대 전류 변화 강도의 모식도를 도 39에 도시하였다.
- [0139] 도 38을 참조하면, 센서 어레이의 "1"번 센서, "5"번 센서, 및 "9"번 센서의 순서로 해당 센서의 실시간 전류 증가를 초래한다. 도 39를 참조하면, 대각선 손가락 움직임 동안, 센서 1, 5 및 9에서 손가락의 다양한 시간 위치(0.5, 1.4, 2.6초)는 각각, 전류가 일시적으로 증가하고 이후 손가락 움직임에 따라 전류가 점진적으로 감소한다.
- [0140] 또한, 도 40a 내지 도 40c는 상기 실시예 1에서 제조된 신축성 수분감지 센서를 이용하여 제조된 센서 어레이(도 34)에서의 다양한 비접촉 손가락 움직임 패턴에 따른 감지 결과를 도시한 것이다. 도 40a 내지 도 40c를 참조하면, 센서 어레이에 의한 손가락 움직임의 민감도가 높은 비접촉 시공간 검출은 아래 방향으로 움직임(도 40a), 반전 문자 "L"(도 40b) 및 문자 "Z"(도 40c) 등의 다양한 손가락 움직임 패턴의 감지가 가증하고, 전류 맵핑(current mappings)에서 정확하게 확인할 수 있다.
- [0142] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

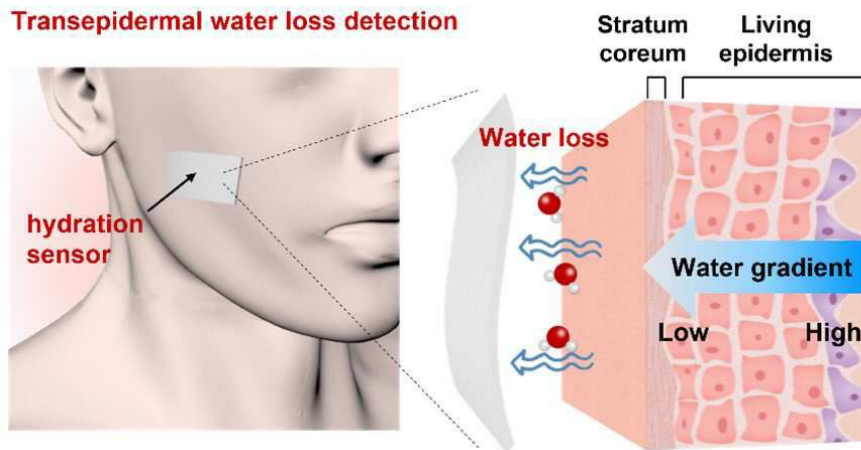
도면1



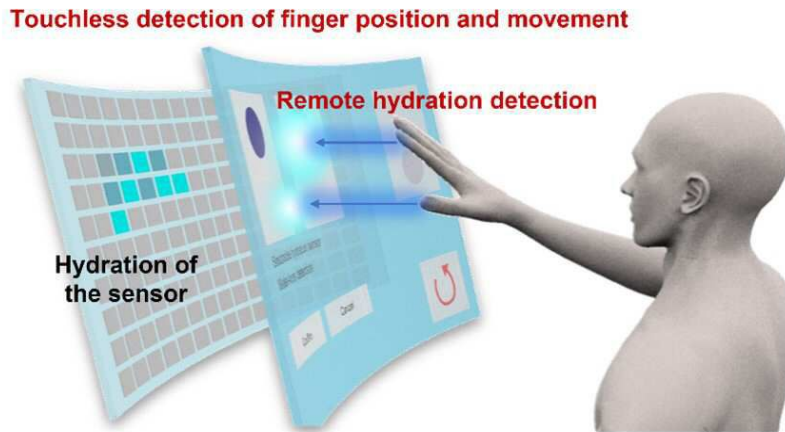
도면2



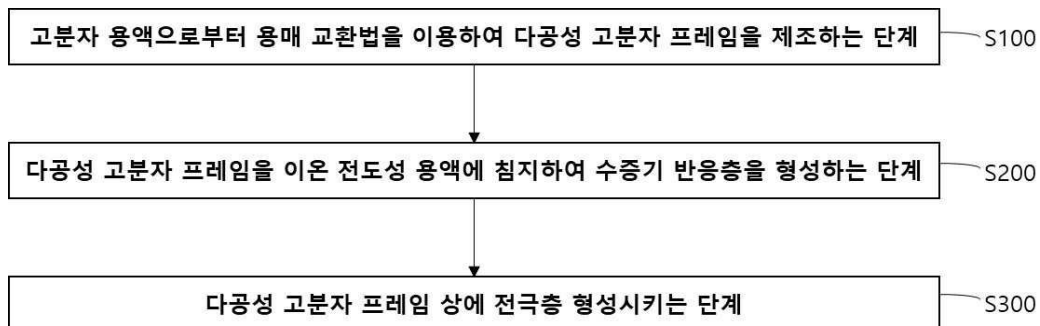
도면3a



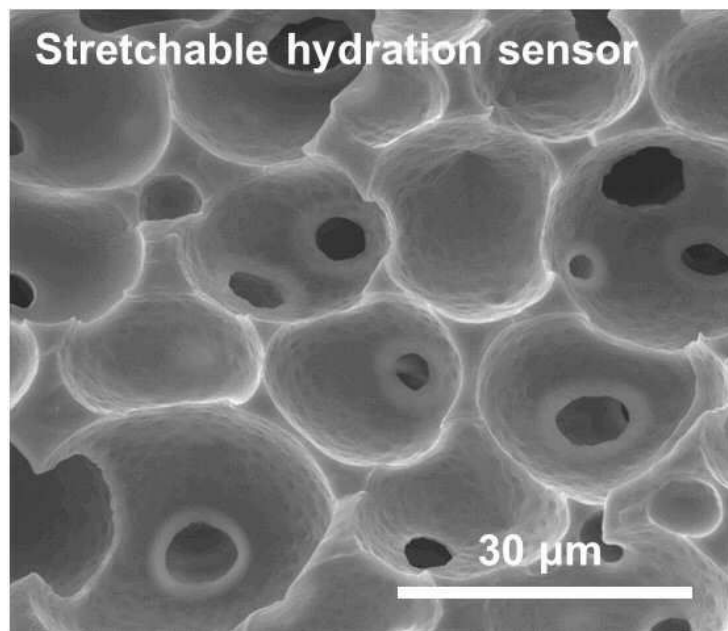
도면3b



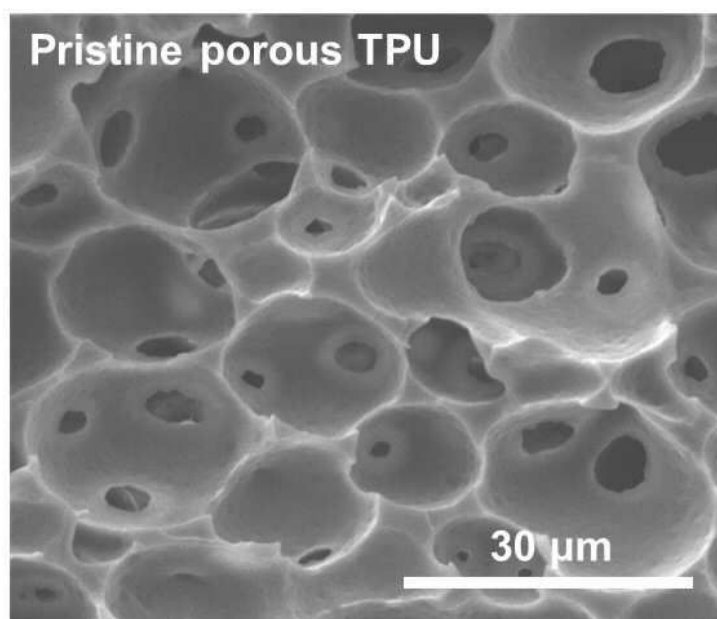
도면4



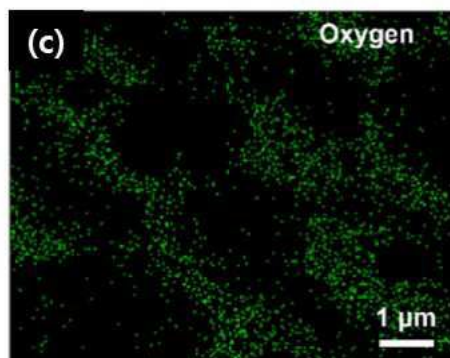
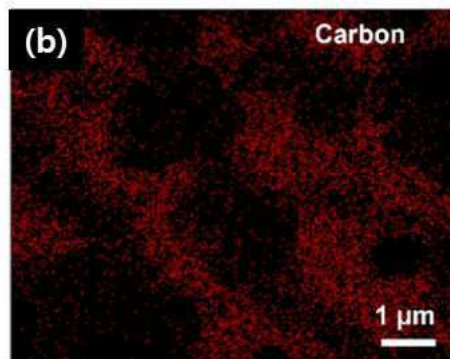
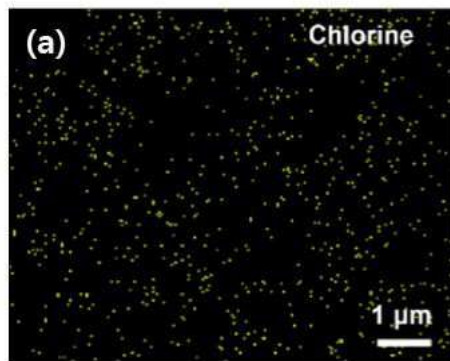
도면5a



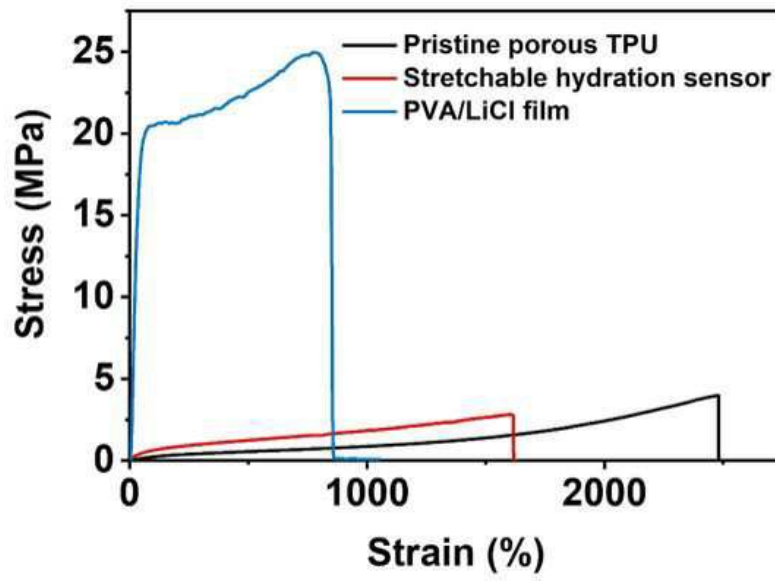
도면5b



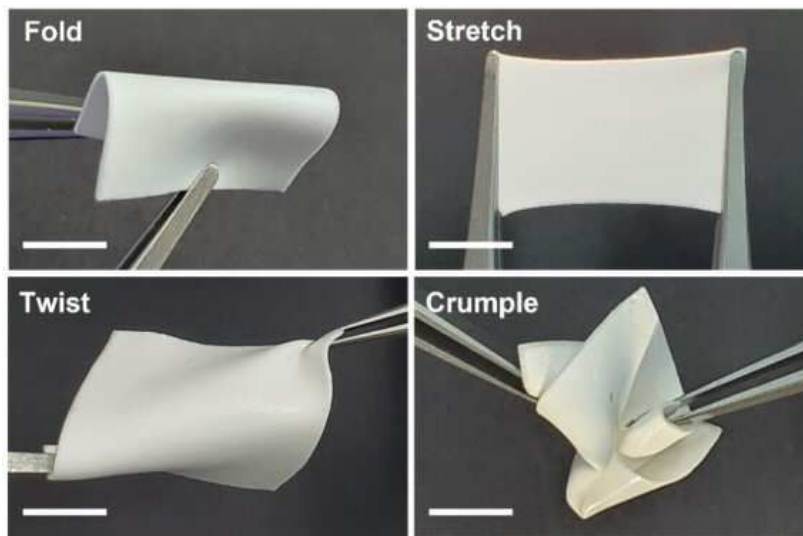
도면6



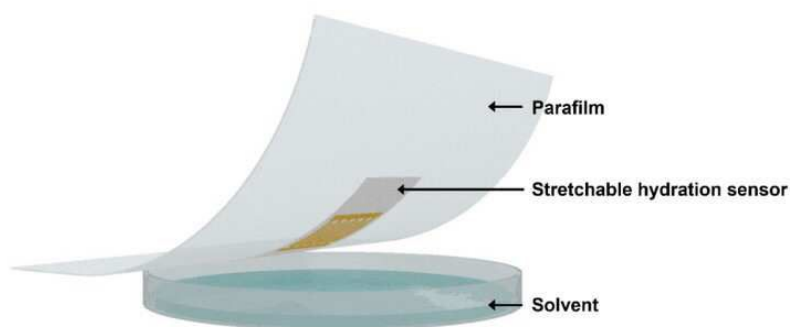
도면7



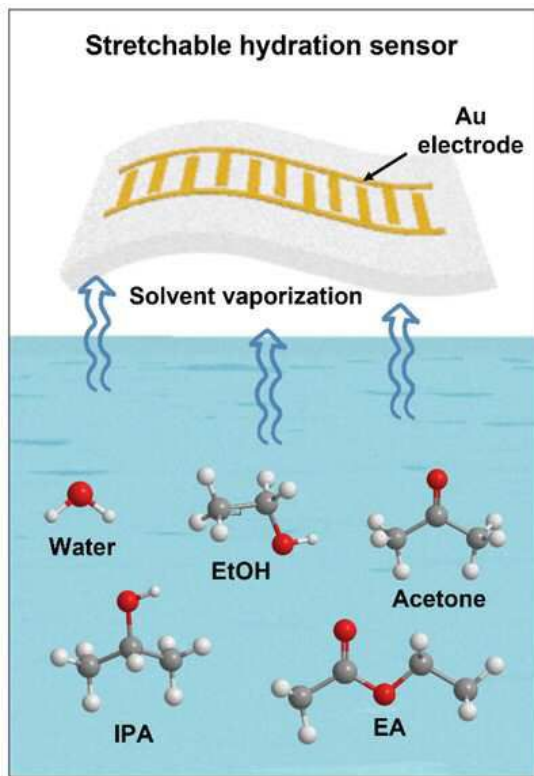
도면8



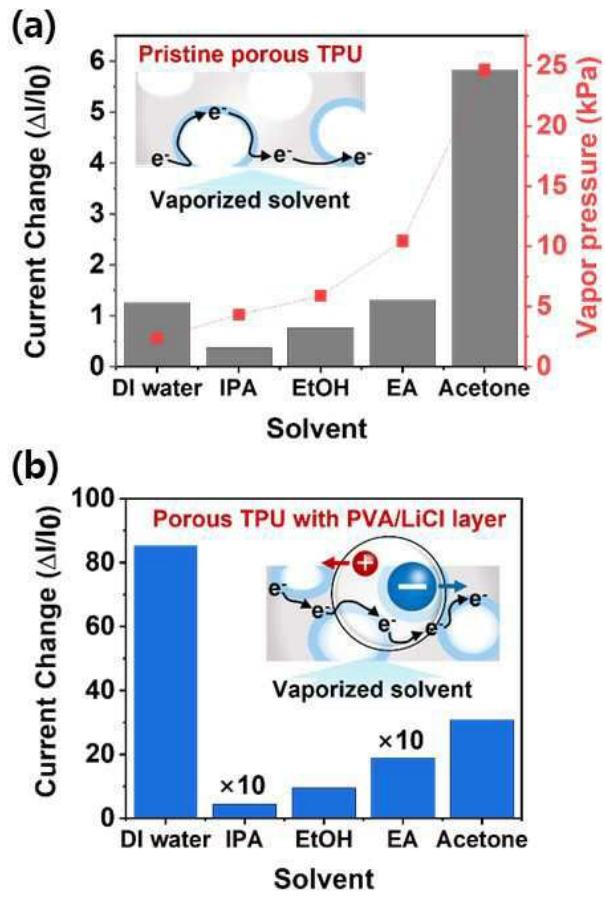
도면9



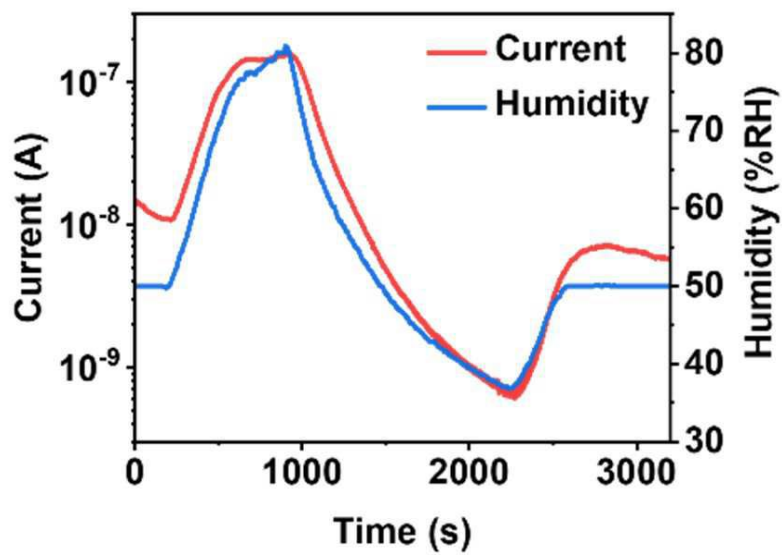
도면10



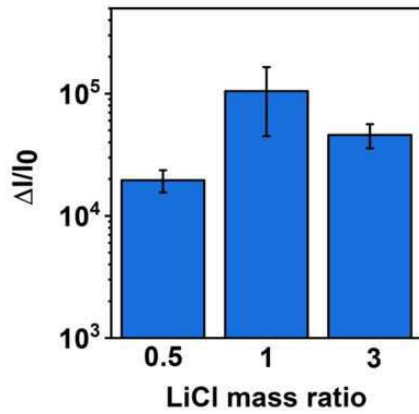
도면11



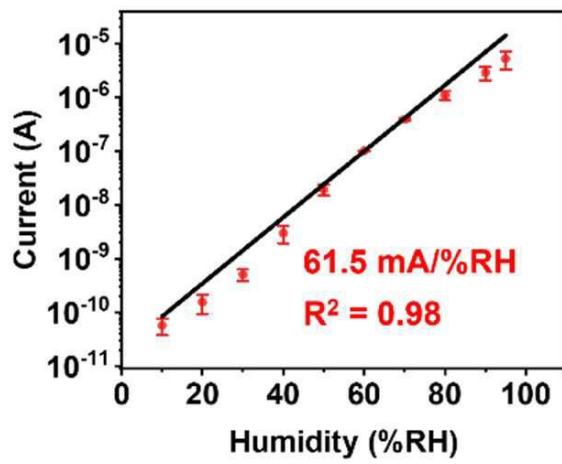
도면12



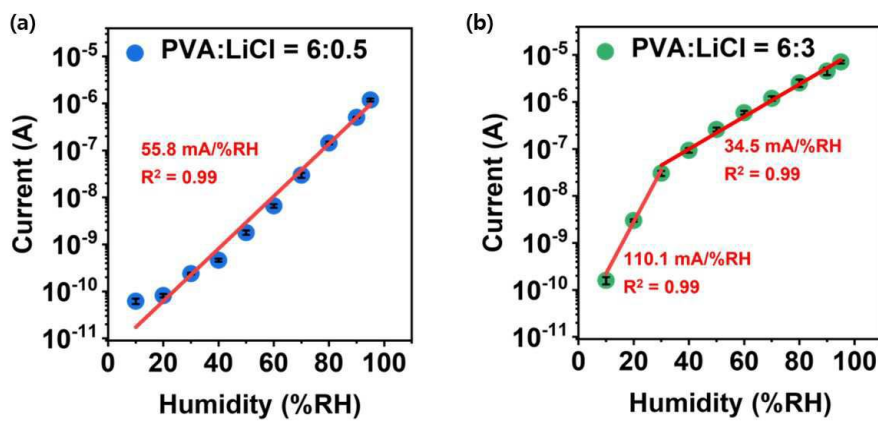
도면13



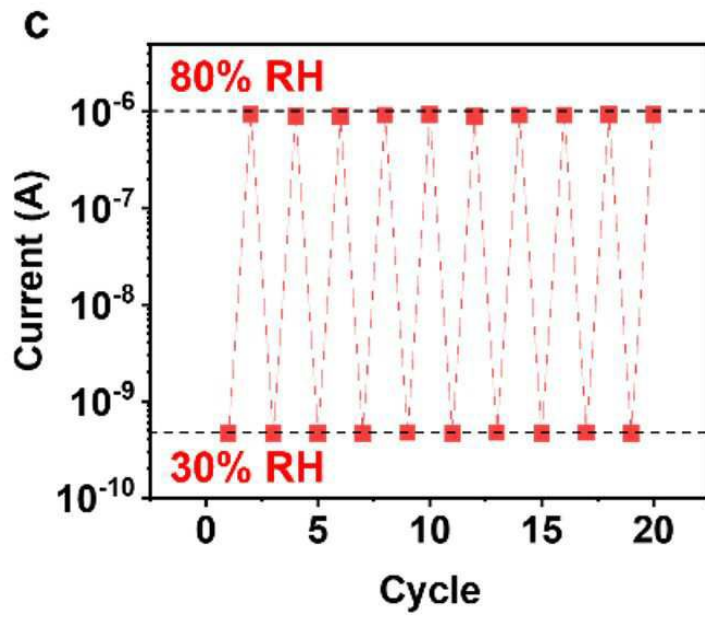
도면14



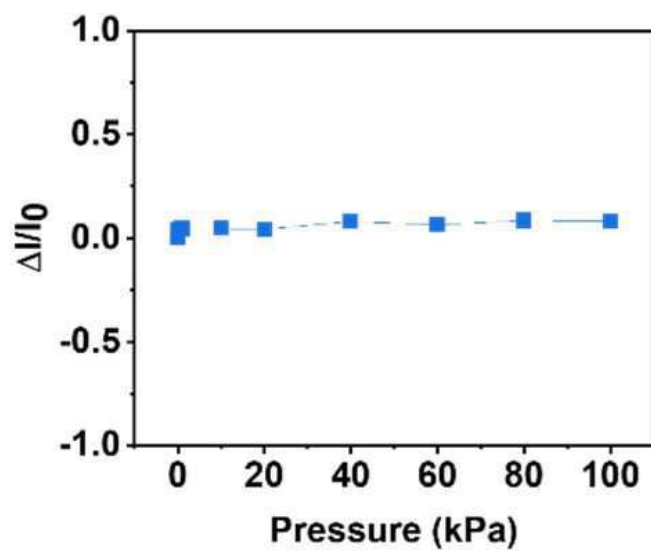
도면15



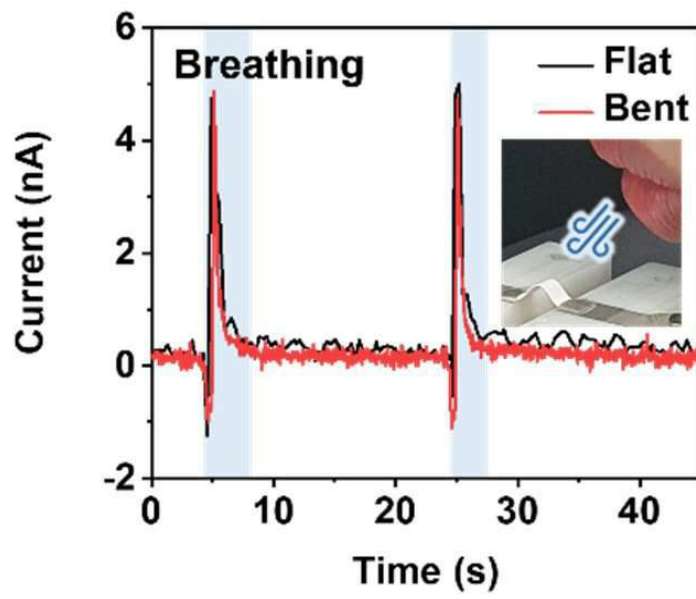
도면16



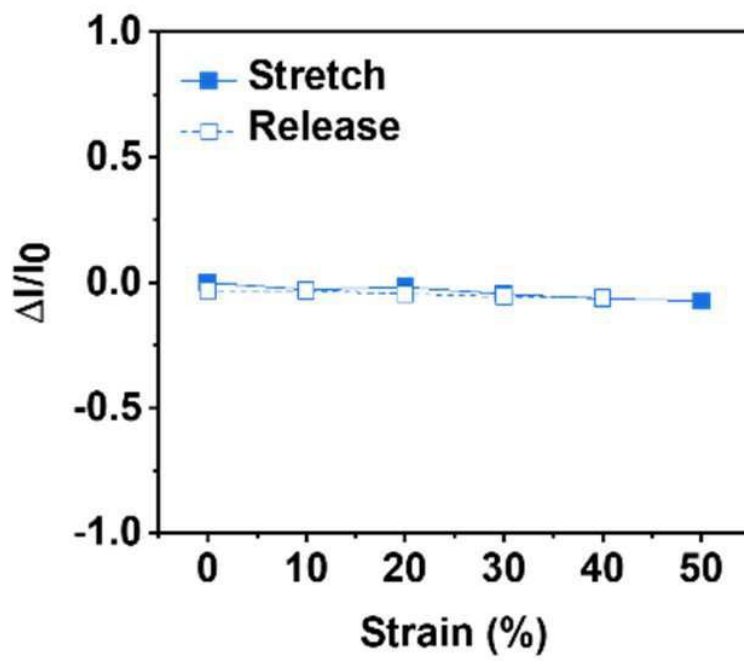
도면17



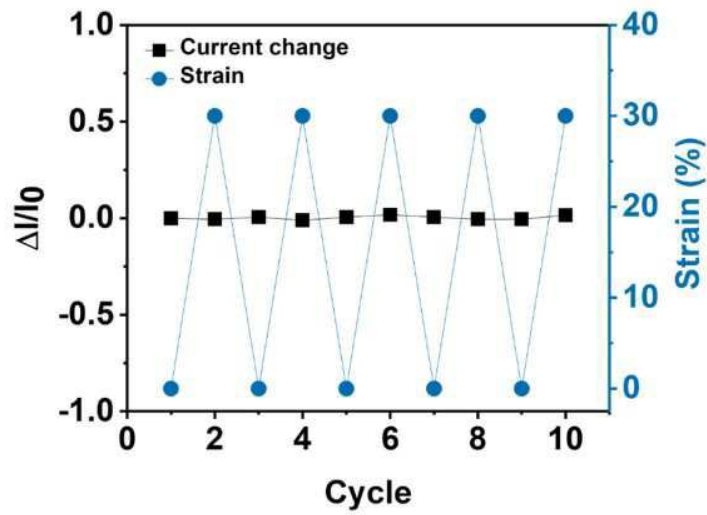
도면18



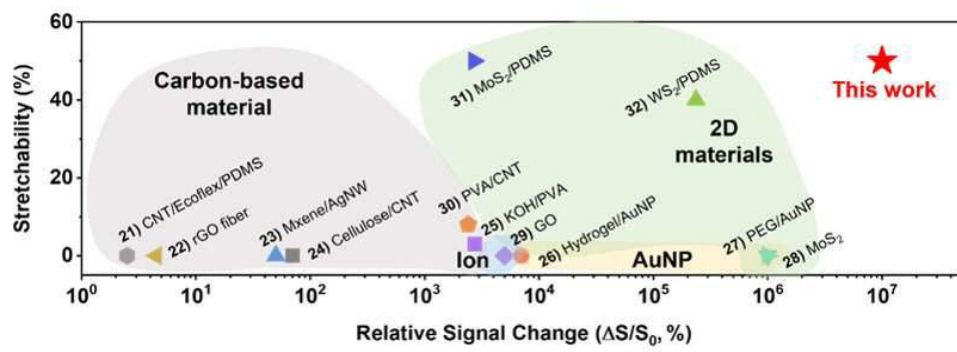
도면19



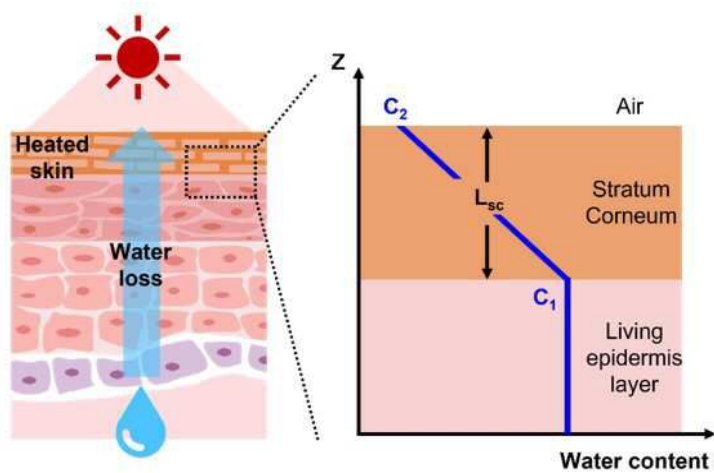
도면20



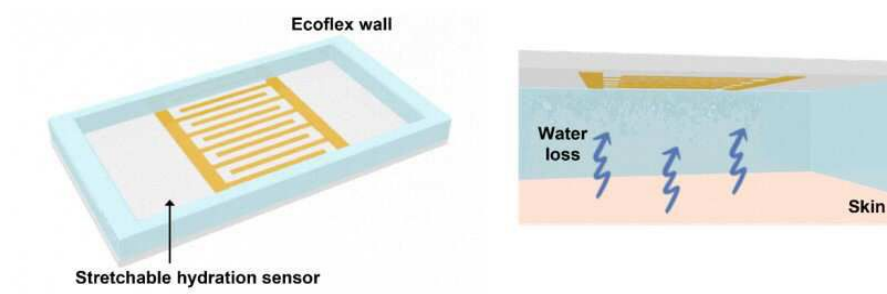
도면21



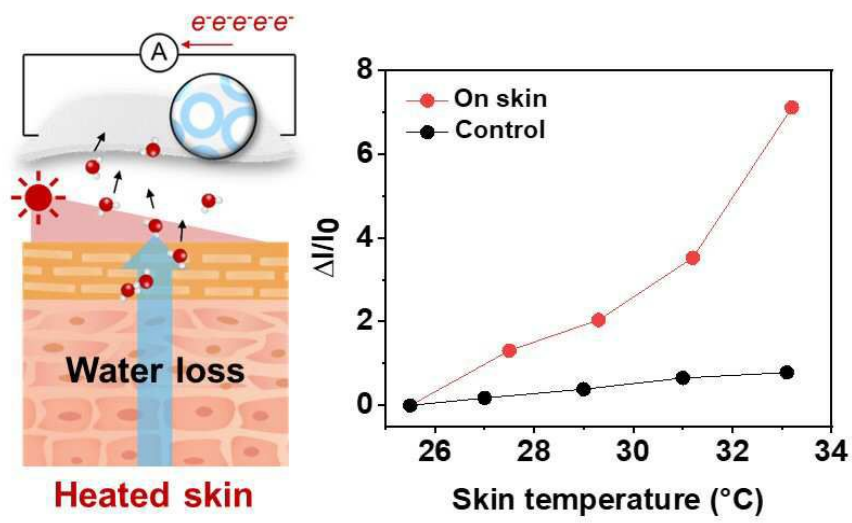
도면22



도면23



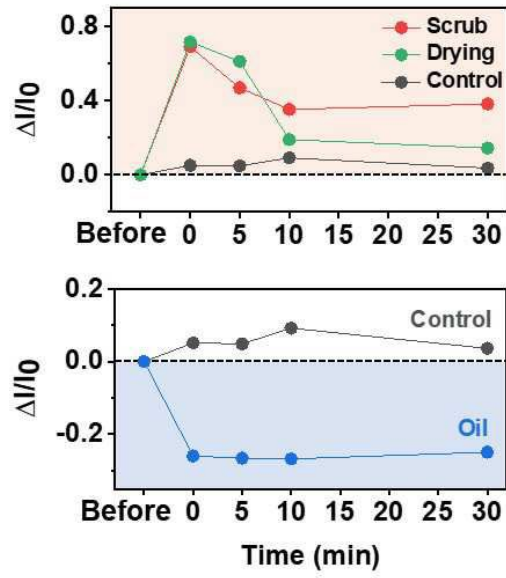
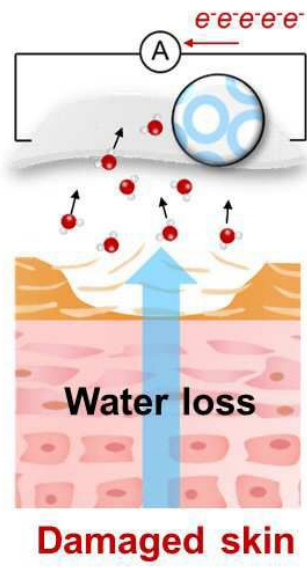
도면24



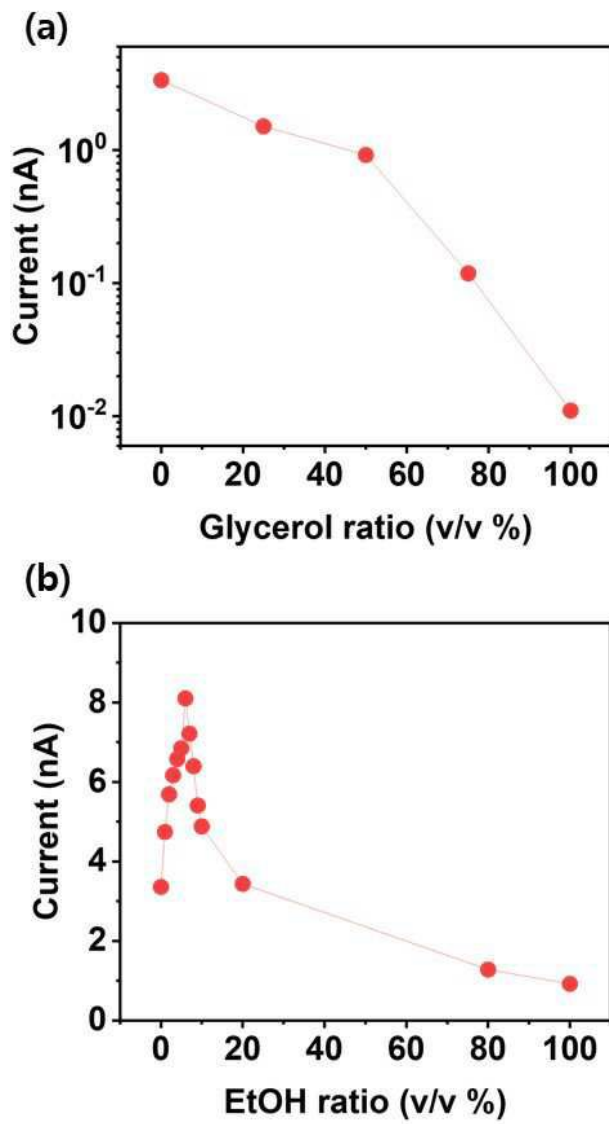
도면25



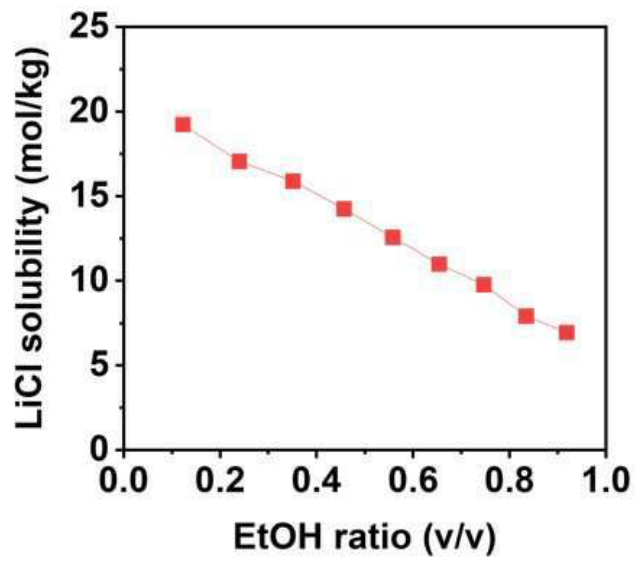
도면26



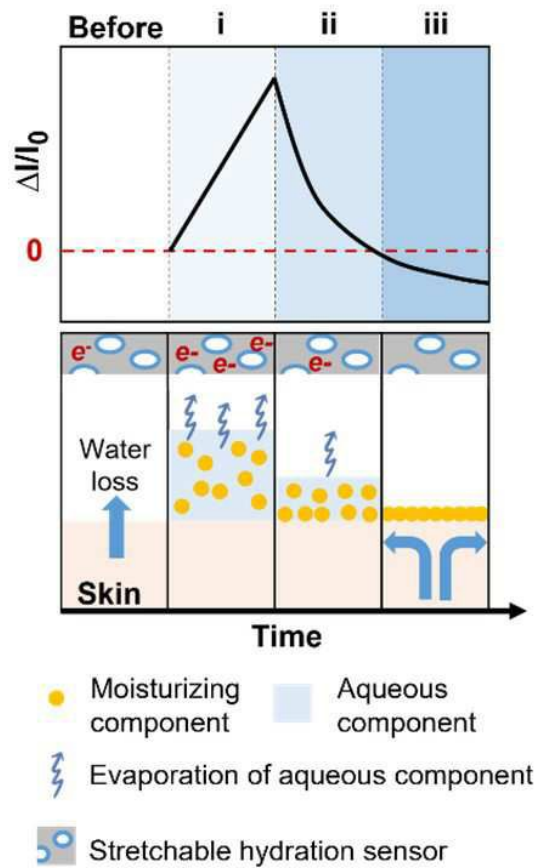
도면27



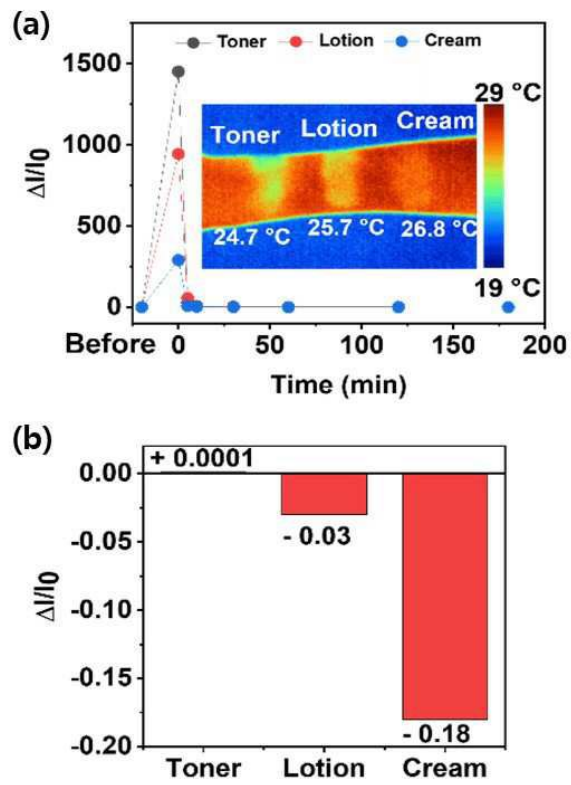
도면28



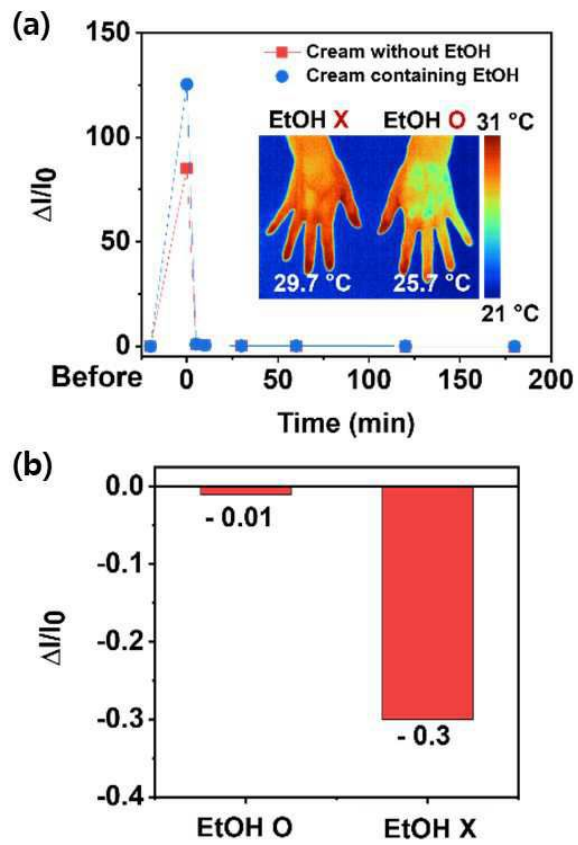
도면29



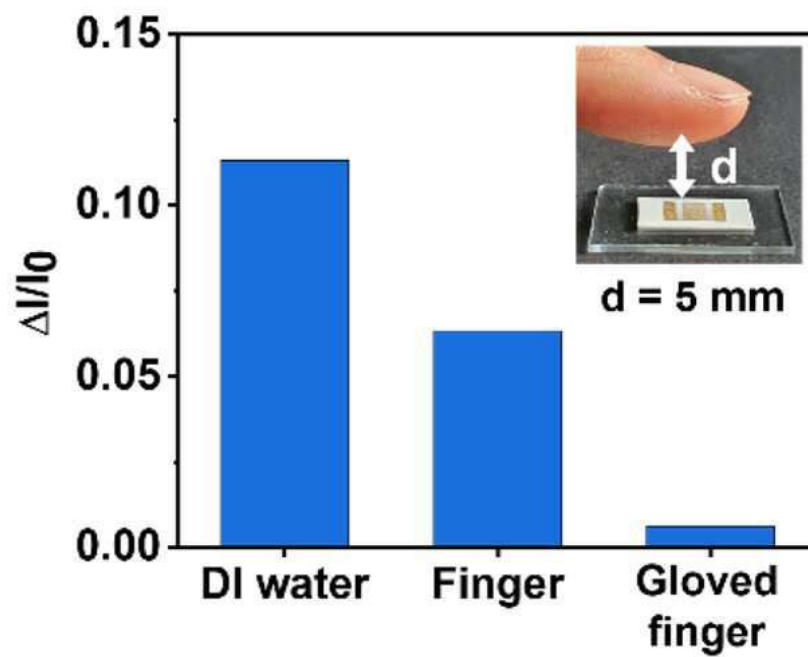
도면30



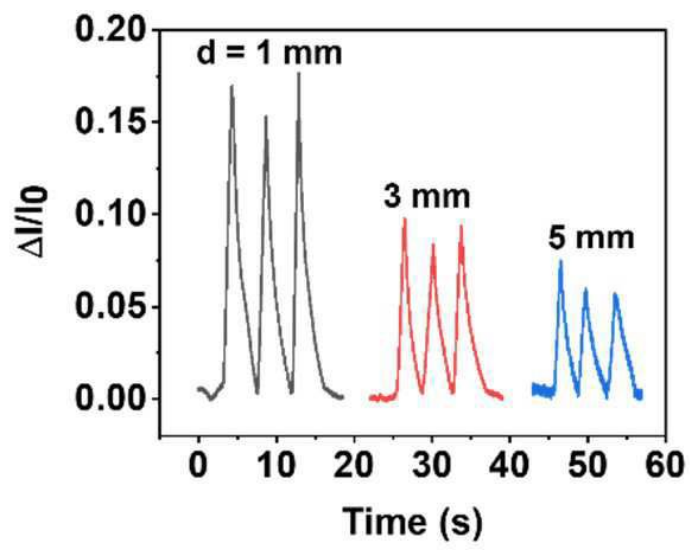
도면31



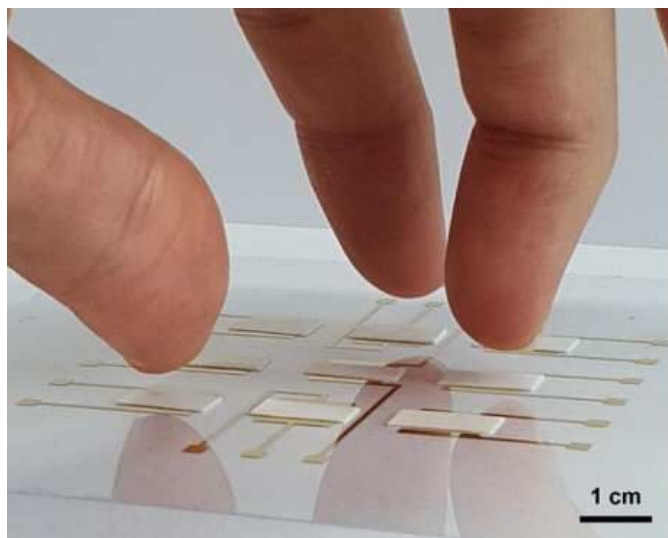
도면32



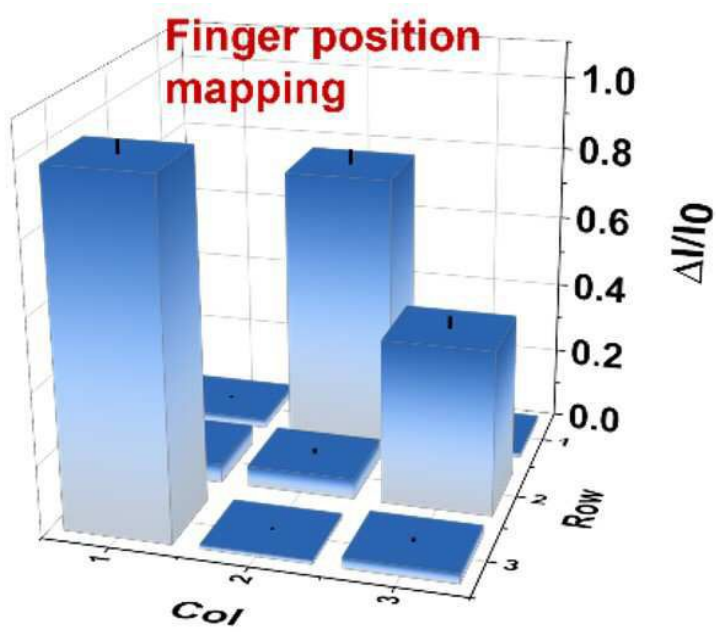
도면33



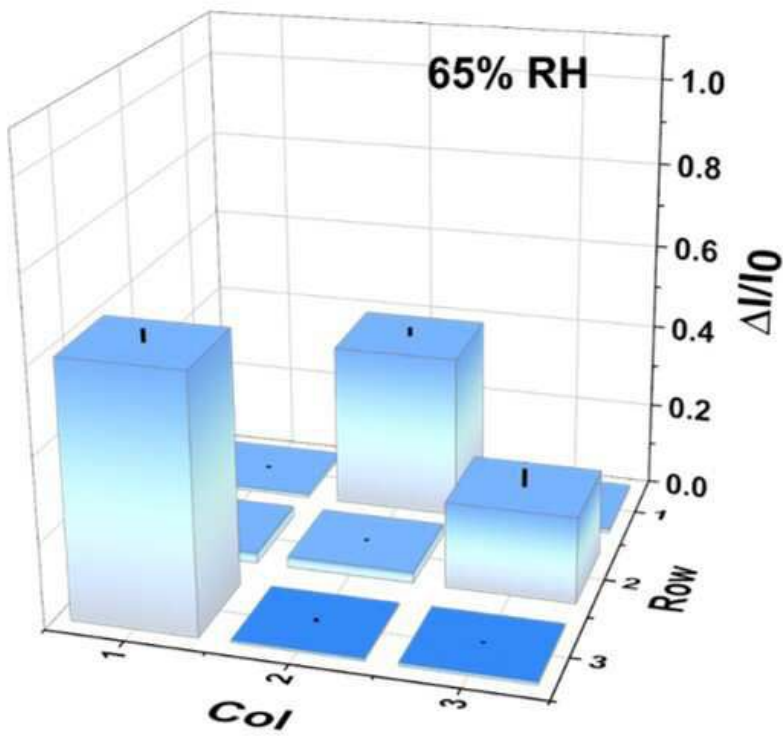
도면34



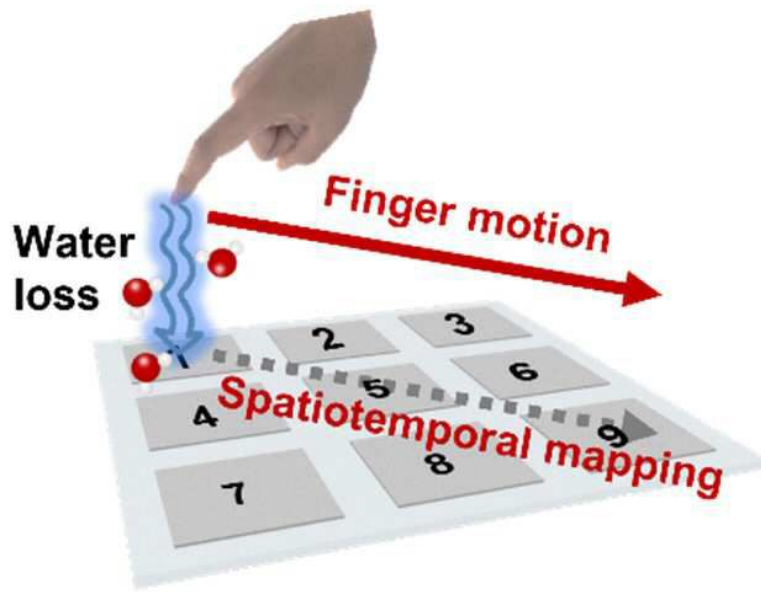
도면35



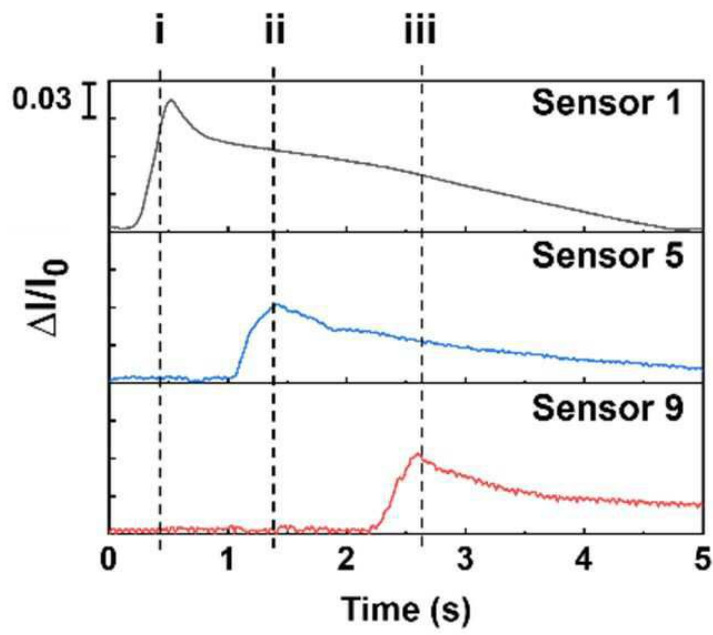
도면36



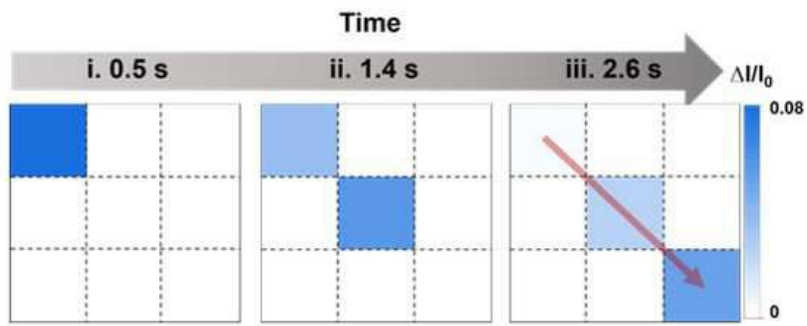
도면37



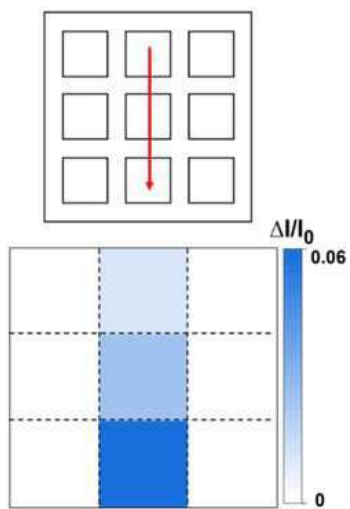
도면38



도면39



도면40a



도면40b

