(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0117361
(43) 공개일자 2022년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61F 2/50 (2006.01) *A61B 5/00* (2021.01)
A61B 5/01 (2021.01) *A61B 5/0205* (2006.01)
A61B 5/024 (2006.01) *A61F 2/76* (2006.01)
A61L 27/14 (2006.01) *A61L 27/22* (2006.01)
A61L 27/58 (2006.01) *A61L 27/60* (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61F 2/50 (2013.01)
A61B 5/01 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0019818
(22) 출원일자 2021년02월15일
심사청구일자 2021년02월15일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
고현협
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
박종화
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
나상윤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(74) 대리인
특허법인지원

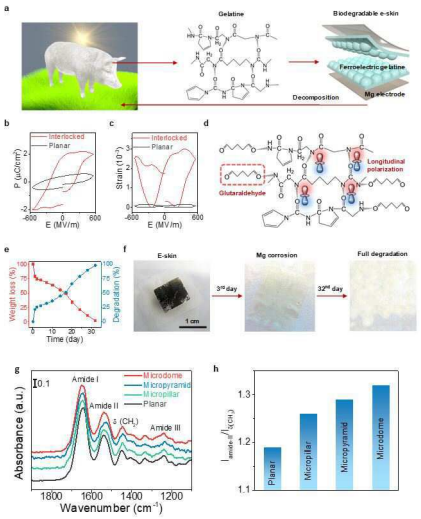
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **강유전성 생분해 고분자층을 포함하는 전자 피부**

(57) 요 약

본 발명은 일측면에 반구 형상의 마이크로돔을 포함하고, 상기 마이크로돔이 서로 마주하도록 복수의 생분해성 고분자 필름이 맞물려진 생분해성 고분자층을 포함하는 전자 피부에 관한 것으로, 상기 생분해성 고분자층은 온도, 압력 및 표면 질감 변화를 동시에 감지할 수 있는 강유전 특성을 갖는다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
A61B 5/02055 (2013.01)
A61B 5/02438 (2013.01)
A61B 5/683 (2013.01)
A61F 2/76 (2013.01)
A61L 27/14 (2013.01)
A61L 27/222 (2013.01)
A61L 27/58 (2013.01)
A61L 27/60 (2013.01)
A61F 2002/7665 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711108830
과제번호	2018R1A2A1A05079100
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	도약연구
연구과제명	지문패턴 whisker 어레이 기반 촉각인지 인터페이스 소자 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

일측면에 반구 형상의 마이크로돔을 포함하고, 상기 마이크로돔이 서로 마주하도록 복수의 생분해성 고분자 필름이 맞물려진 생분해성 고분자층을 포함하는 전자 피부.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 생분해성 고분자는 제니핀(genipin), 글루타르알데히드(glutaraldehyde), 에틸디메틸아미노프로필카르보디이미드(1-ethyl-3(3-dimethyl aminopropyl) carbodiimide, EDC) 및 N-하이드록시숙신이미드(N-hydroxysuccinimide, NHS)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 가교제에 의하여 가교된 전자 피부. (10-1778386)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 생분해성 고분자는 PHB[poly(β-hydroxy butyrate)]; PHBV(3-hydroxy butyrate-co-3-hydroxy valerate); PGA[poly(glycolic acid)]; PLA[poly(lactic acid)]; PLGA(polylactic-co-glycolic acid); PCL[poly(ε-caprolactone)]; 폴리다이옥사논(polydioxanone); 폴리오르소에스테르(polyorthoester); 폴리아하이드라이드(polyanhydride); 키토산(chitosan); 젤라틴(gelatin); 실크(silk); 콜라겐(collagen); 셀룰로오스(cellulose); 알긴산(alginic acid) 및 히알루론산(hyaluronic acid)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상인 전자 피부.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 맞물려진 생분해성 고분자층은 강유전 특성을 갖는 전자 피부.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 생분해성 고분자층은 반구 형상의 마이크로돔을 포함하지 않는 생분해성 고분자층에 비하여 높은 결정도(degree of crystallinity)를 갖는 전자 피부.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 생분해성 고분자층은 온도 또는 압력 조건에서 분극 구배가 일어나고, 맞물려진 생분해성 고분자 필름 사이의 계면에서 최대 분극을 나타내는 전자 피부.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 생분해성 고분자층 양 측면에 적층된 전극층을 더 포함하는 전자 피부.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 전극층은 Mg, Zn, Fe, Na, K, Ca, Mo, W 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 생분해성 금속인 전자 피부.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전자 피부는 온도, 압력 또는 표면 질감을 동시에 검출할 수 있는 전자 피부.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전자 피부의 최소 온도 검출 한계(ΔT)는 0.04K인 전자 피부.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전자 피부의 최소 압력 검출 한계는 0.005 Pa인 전자 피부.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 전극층 양측에 비분극 생분해성 고분자층을 더 포함하는 전자 피부.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 전자 피부를 포함하는 생체 신호 측정 장치.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 생체 신호는 온도 또는 압력에 의하여 유발되는 생체 신호 측정 장치.

청구항 15

일측면에 반구 형상의 마이크로돔이 형성된 생분해성 고분자 필름을 제조하는 단계;

상기 생분해성 고분자 필름을 가교제에 의하여 가교시키는 단계;

마이크로돔 형상이 서로 마주보도록 상기 생분해성 고분자 필름을 배치하는 단계;

생분해성 고분자 필름의 타측면에 전극층을 증착하는 단계를 포함하는 전자 피부 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일측면에 반구 형상의 마이크로돔을 포함하고, 상기 마이크로돔이 서로 마주하도록 복수의 생분해성 고분자 필름이 맞물려진 생분해성 고분자층을 포함하는 전자 피부에 관한 것으로, 상기 생분해성 고분자층은 온도, 압력 및 표면 질감 변화를 동시에 감지할 수 있는 강유전 특성을 갖는다.

배 경 기 술

[0002] 강유전성(ferroelectricity)을 갖는 물질은 메모리 장치, 온도 및 촉각 센서, 변환기, 액추에이터 및 에너지 수확기 등 다양한 적용을 가능하게 한다. 그러나 생체 적합성, 생분해성 등을 고려하면, 기존의 무기 및 유기 강유전성 재료는 차세대 전자 제품의 요구 사항을 거의 충족하지 못하였다.

[0003] 따라서 친환경적이고 지속 가능한 기술 개발이 필요하다.

[0004] 젤라틴은 고유한 생분해성, 저온 가공성, 저비용 및 유연성을 갖춘 천연 생물학적 소재로, 전자 시스템 개발을 위한 가장 유망한 후보로 간주된다. 젤라틴은 약물 전달 시스템의 식용 재료로 광범위하게 사용되었으며 최근에는 전자 및 소프트 로봇 공학에서 사용되었다.

[0005] 전자 피부(electronic skin, e-skin) 분야에서, 젤라틴의 주요 단점은 낮은 초전기/압전기 계수와 습한 환경에서의 불안정성이었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1790558호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 맞물려진(interlocked) 미세 구조 내에서 젤라틴의 분자 구조를 물리적으로 구속하여, 높은 강유전 특성을 나타내고, 온도 및 압력 자극에 매우 민감하며 생분해 가능한 젤라틴-기반 물질을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서, 일측면에 반구 형상의 마이크로돔을 포함하고, 상기 마이크로돔이 서로 마주하도록 복수의 생분해성 고분자 필름이 맞물려진 생분해성 고분자층을 포함하는 전자 피부를 제공한다.

[0009] 상기 생분해성 고분자는 제니핀(genipin), 글루타르알데히드(glutaraldehyde), 에틸디메틸아미노프로필카르보디이미드(1-ethyl-3(3-dimethyl aminopropyl) carbodiimide, EDC) 및 N-하이드록시숙신이미드(N-hydroxysuccinimide, NHS)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 가교제에 의하여 가교될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0010] 상기 생분해성 고분자는 PHB[poly(β-hydroxy butyrate)]; PHBV(3-hydroxy butyrate-co-3-hydroxy valerate); PGA[poly(glycolic acid)]; PLA[poly(lactic acid)]; PLGA(polylactic-co-glycolic acid); PCL[poly(ε-

caprolactone)]; 폴리다이옥사논(polydioxanone); 폴리오르소에스테르(polyorthoester); 폴리아하이드라이드(polyanhydride); 키토산(chitosan); 젤라틴(gelatin); 실크(silk); 콜라겐(collagen); 셀룰로오스(cellulose); 알긴산(alginic acid) 및 히알루론산(hyaluronic acid)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0011] 상기 맞물려진 생분해성 고분자층은 강유전 특성을 갖는다.

[0012] 상기 생분해성 고분자층은 반구 형상의 마이크로돔을 포함하지 않는 생분해성 고분자층에 비하여 높은 결정도(degree of crystallinity)를 갖는다.

[0013] 상기 생분해성 고분자층은 온도 또는 압력 조건에서 분극 구배가 일어나고, 맞물려진 생분해성 고분자 필름 사이의 계면에서 최대 분극을 나타낸다.

[0014] 상기 생분해성 고분자층 양 측면에 적층된 전극층을 더 포함할 수 있다.

[0015] 상기 전극층은 Mg, Zn, Fe, Na, K, Ca, Mo, W 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 상기 전자 피부는 온도와 압력을 동시에 검출할 수 있다.

[0017] 상기 전자 피부의 최소 온도 검출 한계(ΔT)는 0.04K이다.

[0018] 상기 전자 피부의 최소 압력 검출 한계는 0.005 Pa이다.

[0019] 상기 전극층 양측에 비분극 생분해성 고분자층을 더 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 전자 피부를 포함하는 생체 신호 측정 장치를 제공할 수 있으며, 상기 생체 신호는 온도 또는 압력에 의하여 유발될 수 있다.

[0021] 또한 상기 전자 피부는 로봇, 의수 또는 의족 피복용으로 사용될 수 있다.

[0022] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 일측면에 반구 형상의 마이크로돔이 형성된 생분해성 고분자 필름을 제조하는 단계; 상기 생분해성 고분자 필름을 가교제에 의하여 가교시키는 단계; 마이크로돔 형상이 서로 마주보도록 상기 생분해성 고분자 필름을 배치하는 단계 및 생분해성 고분자 필름의 타측면에 전극층을 증착하는 단계를 포함하는 전자 피부 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 전자 피부는 생분해성 고분자를 포함하고 있어, 완전한 생분해가 가능하고, 온도, 압력 및 표면 질감 변화를 동시에 감지할 수 있는 강유전 특성을 갖는다. 본 발명의 전자 피부는 반구 형상의 마이크로돔을 포함하고, 상기 마이크로돔이 서로 마주하도록 복수의 생분해성 고분자 필름이 맞물려진 구조로, 상기 마이크로돔 구조로 인하여 분극 및 강유전 특성이 크게 향상된 것을 확인하였다.

[0024] 본 발명의 전자 피부는 지금까지 보고된 가장 낮은 검출 한계로 온도 및 압력 변화를 동시에 감지하고 구별할 수 있는 탁월한 감지 기능을 보여주었으며, 이는 헬스 케어 모니터링, 웨어러블 센서, 로봇 피부 및 의수족에 용이하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명 전자피부의 생분해성 강유전성 특성을 나타낸다; (a) 생합성에서 분해까지 젤라틴 기반의 일시적인 “그린” 전자 장치 개념의 개략도. (b) P-E 히스테리시스 루프. (c) 스트레인 대 전기장 히스테리시스 루프. (d) 글루타르알데히드에 의한 가교 중 전하 불균형 메커니즘. PBS 용액에서 분해되는 전자 피부의 (e) 중량 감소, 분해 속도 및 (f) 해당 사진을 보여주는 체외 생분해 테스트를 사용하여 입증된 완전한 생분해성. 다른 미세 구조 젤라틴 필름의 (g) FT-IR 스펙트럼 및 (h) δ(CH_2) 밴드에 대한 아미드 II의 흡수 강도 비율.

도 2는 마이크로 돔(a, b), 마이크로 피라미드(c, d) 및 마이크로필라(e, f) 패턴의 젤라틴 필름의 평면도 및 기울어진 시각의 SEM 이미지 및 맞물려진 (g) 마이크로 돔, (h) 마이크로 피라미드, (i) 마이크로필라 패턴의 젤라틴 필름의 단면 SEM 이미지이다.

도 3은 (a) 가교 및 (b) 비가교 젤라틴 필름의 팽윤도(%), (c) 물에 2개월 담근 후 가교된 젤라틴 필름의 이미지, (d) 가교된(~92.97°) 및 (f) 비가교된(~0°) 젤라틴 필름의 접촉각을 나타내는 이미지이다.

도 4는 30-80%의 습도에서의 (a, b) 가교 및 (c, d) 비가교 젤라틴 필름의 피크 대 피크 출력 전류를 도시한다.

도 5는 본 발명 전자 피부의 에너지 수확 성능을 나타낸다; (a) ΔT ~1.8 K, dT/dt ~0.4 K/s의 열 변동 하에서 (상부 패널) 평면 및 맞물려진 장치(하부 패널)의 초전기 출력 전류 비교; (b) ~113kPa의 스트레스 σ에 대한 압전 개방 회로 전압(V_{oc}) 및 단락 전류(I_{sc}); (c) 동시 ΔT ~1.8K 및 σ ~113kPa에서 맞물려진 전자 피부의 동기식 초/압전 출력 전류; (d) 온도, 압력 및 동시 온도-압력 자극 하에서 분극 분포의 FEM 기반 이론적 시뮬레이션; (e) 3D 편광 전자구름 전위 우물 모델의 개략도와 맞물려진 마이크로돔 측에서 두 개의 계면 원자의 2D 위치 에너지 프로파일: (i) 자극 없음 또는 (ii) 온도 자극 포함, (iii) 압력 자극 및 (iii) 동시 온도-압력 자극.

도 6은 본 발명 전자 피부의 온도 및 압력 감지 성능을 나타낸다; (a) 다양한 생분해성 및 비생분해성(유기 및 무기) 물질과 맞물려진 마이크로돔 젤라틴의 압전 변형 계수(d_{ij}) 비교; (b) ΔT-의존 초전기 출력 전류; (c) 맞물려진 마이크로돔 장치에 적용되는 ΔT ~0.04 K의 시간에 따른 온도 프로파일(상단 패널)과 해당 초전기 출력 전류(하단 패널); (d) 다양한 생분해성 및 비생분해성(유기 및 무기) 물질과 맞물려진 마이크로돔 젤라틴의 초전기 계수 비교; HA: hydroxyapatite (e) 0.005 ~ 2Pa 범위 내의 기능 압력으로서의 압전 출력 전압. (f) 40Pa ~ 113kPa 범위에 걸쳐 압력을 가한 압전 출력 전류. (g) 동시 압력(40Pa-113kPa) 및 ΔT (0.04 ~ 1.8 K) 하에서 맞물려진 전자 피부의 출력 전류 응답; (h) 온도에 따른 압전 반응 시간; (i) 0 ~ 1.8K의 ΔT 범위에서 측정된 압력-의존 압전 이완 시간.

도 7은 본 발명 전자 피부의 생리신호 모니터링 결과를 나타낸다; (a) 본 발명의 전자 피부를 사용하여 건강 상태 모니터링 가능성을 설명하는 회로도. (b) 호흡 중 전자 피부의 출력 반응(흡입 및 호기). (c) 휴식 상태에서 그리고 온수 또는 냉수를 마신 후 동맥 맥박 측정, (d) 각 맥박 주기에 대한 확대. (e) 해당 단일주기의 확대 (f) 휴식, (g) 운동 및 (h) 땀을 흘리는 상태와 함께 다양한 생리적 조건에서 손목 맥박 신호. 각주기는 수축기 특성을 가진 4개의 파동으로 구성된다: A 파(초기 양수), B 파(초기 음수), C 파(재증가), D 파(늦은 재감소) 그리고 이완기 특징의 한 파동: 전자파(양성). (i) 경동맥 맥박 신호 측정 및 (j) 전형적인 형태학적 특성을 보여주는 한 주기의 확대도. (k) PWV 측정을 위한 경동맥 및 요골 동맥 맥박 신호의 동시 측정 (l) 한 주기의 확대도.

도 8은 (a) 스프레이 붕대를 사용하여 전자 피부를 목에 매끄럽게 부착하는 이미지; 갑상선 동맥 맥파 매개 변수는 정상 조건에서, 그리고 온수 또는 냉수를 마신 후 측정된 (b) 심박수, (c) 반사 지수 및 (d) 증가 지수; (e) 다양한 신체 활동 중 갑상선 동맥 맥박 신호 측정 결과: (f) 휴식 상태, (g) 타액 삼키기, (h) 기침 및 (i) 식수.

도 9는 의수 팔 및 질감 인식 응용 프로그램에 대한 전자 피부의 개념 증명을 나타낸다, (a) 유연한 5x5 픽셀 센서 어레이 매트릭스의 개략도; (b) 접촉시 압력(P) 및 온도(T)의 공간적 분포(c)를 매핑하기 위해 불규칙한 물체가 배치된 센서 네트워크의 이미지; (d) 다른 사람의 손으로 만지는 웨어러블 센서 네트워크 패치(의수 팔을 나타냄)의 (e) 압력 및 온도 분포; (f) 텍스처 인식 설정의 개략도; (i) 및 (j)에 표시된 각각의 FFT 패턴을 사용하여 (g) 피치 크기 및 (h) 높이가 다른 마이크로 기둥 표면을 스캔하여 얻은 전자 피부의 시간-종속 출력 전류 표면 텍스처 변화; (k) 표면 평활도 인식에 사용되는 상용 섬유 직물(스케일 막대 : 500 μm)의 SEM 이미지 (l) 전자 피부를 스캔하여 생성된 출력 전류의 STFT 패턴.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 일측면에 반구 형상의 마이크로돔을 포함하고, 상기 마이크로돔이 서로 마주하도록 복수의 생분해성 고분자 필름이 맞물려진 생분해성 고분자층을 포함하는 전자 피부에 관한 것이다. 물리적으로 한정된 분자 구조가 분극 한정(polarisation confinement)을 유도하고 젤라틴의 강유전성 특성을 향상시키기 위해, 맞물려진(interlocked) 젤라틴 미세 구조는 맞물려진 구조에서 서로 마주보는 미세 구조화된 표면을 배열하여 제작되었다.(도 1a).

[0027] 상기 생분해성 고분자는 PHB[poly(β-hydroxy butyrate)]; PHBV(3-hydroxy butyrate-co-3-hydroxy valerate); PGA[poly(glycolic acid)]; PLA[poly(lactic acid)]; PLGA(polylactic-co-glycolic acid); PCL[poly(ε-caprolactone)]; 폴리다이옥사논(polydioxanone); 폴리오르소에스테르(polyorthoester); 폴리아하이드라이드(polyanhydride); 키토산(chitosan); 젤라틴(gelatin); 실크(silk); 콜라겐(collagen); 셀룰로오스(cellulose); 알긴산(alginic acid) 및 히알루론산(hyaluronic acid)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상일

수 있고, 바람직하게는 젤라틴이다.

[0028] 도 1a는 폐기물 풋 프린트가 없는 분해 가능한 트랜션트(transient) 전자 장치의 이상적인 재활용 프로세스를 보여준다. 상기 프로세스의 어떤 부분에도 유해한 용매나 화학 물질이 포함되지 않는다.

[0029] 상기 생분해성 고분자는 제니핀(genipin), 글루타르알데히드(glutaraldehyde), 에틸디메틸아미노프로필카르보디이미드(1-ethyl-3(3-dimethyl aminopropyl) carbodiimide, EDC) 및 N-하이드록시숙신이미드(N-hydroxysuccinimide, NHS)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 가교제에 의하여 가교될 수 있으며, 바람직하게는 글루타르알데히드에 의하여 가교된다.

[0030] 상기 가교제에 의하여 가교된 생분해성 고분자는 수평 방향의 극성이 감소되고, 수직 방향의 극성을 향상시켜 생분해성 고분자의 이방성(anisotropic)을 향상시킬 수 있고, 가교제를 통한 가교에 의하여 이방성이 향상되면 생분해성 고분자층에 높은 강유전성을 제공할 수 있다.

[0031] 상기 전자 피부는 생분해성 고분자층 양 측면에 전극층이 더 적층될 수 있으며, 구체적으로 상기 전극층은 마이크로돔이 형성되지 않는 일측면에 적층될 수 있다.

[0032] 상기 전극층은 Mg, Zn, Fe, Na, K, Ca, Mo, W 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 바람직하게는 Mg이다.

[0033] 본 발명의 실시예에 따르면, 전자 피부 제조를 위해 Mg는 생분해성 및 생체 적합성을 갖기 때문에 전극용 금속으로 사용되었다. Mg는 생분해성 스텐트에 일반적으로 사용되며 필수 영양소로 간주된다.

[0034] 상기 전자 피부는 전극층 양 측면에 비분극 생분해성 고분자층을 더 포함할 수 있으며, 최종적으로 제조된 경량($2.75\ mg/cm^2$) 및 얇은(42.2 μm) 젤라틴 전자 피부는 인체의 곡선 표면에 적합하게 부착될 수 있다.

[0035] 상기 맞물려진 생분해성 고분자층은 강유전 특성을 나타내고, 초전성(pyroelectric) 및 압전성(piezoelectric) 거동을 모두 갖는 강유전성 젤라틴 전자 피부는 주변의 온도 변화를 감지하고 터치에 반응하여 물체를 능숙하게 조작할 수 있다.

[0036] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 전자 피부를 포함하는 생체 신호 측정 장치를 제공할 수 있으며, 상기 생체 신호는 온도 또는 압력에 의하여 유발될 수 있고, 또한 상기 전자 피부는 로봇, 의수 또는 의족 피복용으로 사용될 수 있다.

[0037] 본 발명은 상기 전자 피부의 제조방법을 제공하며, 일측면에 반구 형상의 마이크로돔이 형성된 생분해성 고분자 필름을 제조하는 단계; 상기 생분해성 고분자 필름을 가교제에 의하여 가교시키는 단계; 마이크로돔 형상이 서로 마주보도록 상기 생분해성 고분자 필름을 배치하는 단계; 생분해성 고분자 필름의 타측면에 전극층을 증착하는 단계를 포함할 수 있다.

[0038] 상기 전극층 증착 단계 이후에, 전원 공급 장치를 사용하여 전기적으로 폴링하는 단계를 더 포함할 수 있고, 이후 상기 생분해성 고분자 필름을 마이크로돔이 형성되지 않은 비분극 평면 젤라틴 필름으로 적층할 수 있다.

[0039] 상기 제조방법의 구체적인 구성요소는 상기 전자 피부에 대한 구성 요소와 일치하는 것으로, 중복 기재를 피하기 위하여 제조 방법의 구체적인 구성 요소에 대한 설명은 생략하고, 상기 전자 피부에 대한 설명을 참조한다.

[0041] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0043] **<실시예>**

[0044] **1. 필름 제조**

[0045] 젤라틴 분말(Type A, 돼지 피부, 겔 강도 ~300g Bloom; Sigma-Aldrich)을 탈이온수(DI)와 혼합하여 30 (w/v) 젤라틴 용액을 제조하고 60℃에서 24시간 동안 교반하였다.

[0046] 마이크로패턴 젤라틴 필름을 제작하기 위해, 역 폴리디메틸실록산(PDMS) 몰드는 건식 에칭 공정을 사용하여 기

존의 포토리소그래피 기술로 생산된 Si 몰드로 사전 제작되었으며, 계층적 미세 패턴 PDMS의 용이한 탈형을 위해 접착 방지층으로 FOTS(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltrichlorosilane) (AVC-150M, SORONA, Korea)의 자체 조립된 단층(SAM, self-assembled monolayer)으로 코팅되었다. 그런 다음 상기 젤라틴 용액을 산소 플라즈마 처리된(~3초) 역(inverse) 마이크로 패턴 PDMS 기판에 스핀 코팅(90초 동안 ~1000rpm)하였다. 다음 젤라틴을 다양한 습도 조건(40 ~ 80%) 하에서 24시간 동안 40℃ 온도로 건조하여 젤라틴 필름(마이크로돔, 마이크로필라, 마이크로피라미드형 미세구조)을 제조하였다(도 2).

[0047] 그런 다음 젤라틴 필름을 기판에서 벗겨 내고 글루타르알데히드(GA) 용액(H_2O 중 25%, Sigma-Aldrich)과 가교결합했다. 가교는 GA 용액의 포화 증기압과 함께 진공 챔버에서 24시간 동안 수행되었다. 마지막으로, 가교된 젤라틴 필름은 특성화 및 장치 제작에 사용되었다. 참고로 마이크로 패턴이 없는 평면 젤라틴 필름도 동일한 절차를 사용하여 준비했다.

[0049] **2. 디바이스 제조**

[0050] 맞물려진(interlocked) 마이크로 패턴 장치는 두 개의 필름을 준비하고 상기 필름의 패턴화된 면이 서로 마주보도록 위치시킨 후 간격을 두지 않고 두 패턴화된 면이 서로 맞닿도록 포개어 제작되었다. Mg 전극은 DC 스퍼터링(SRN-120, SORONA)을 사용하여 젤라틴 필름의 패턴화되지 않은 면에 증착되었다.

[0051] 이어서, Cu-Ni 도금된 접착 전도성 직물을 은 페이스트로 전극 가장자리에 부착하고 실온에서 건조시켰다.

[0052] 제작된 장치는 고전압 전원 공급 장치(PS350, Stanford Research System)와 함께 3시간 동안 100 MVm^{-1}의 전기장을 사용하여 전기적으로 폴링(poled)되었다. 그런 다음, 맞물려진 필름을 스프레이 붕대를 사용하여 평면 젤라틴 필름으로 캡슐화했다.

[0054] **<실험예>**

[0055] **1. 젤라틴 필름의 강유전 특징**

[0056] 맞물려진 젤라틴의 분극(P) 수준은 전기장(E)-유도 히스테리시스 루프를 사용하여 조사되었다. 맞물려진 젤라틴 마이크로돔 필름은 좋은 전환 가능한 편광 루프를 보였지만, 평면 젤라틴 필름에서는 손실 히스테리시스 루프가 관찰되었다(도 1b).

[0057] 또한, 맞물려진 마이크로돔 필름은 전기장 하에서 쌍극자 반전(dipole reversal)으로 인해 전류 밀도(J=(dP(t))/dt) 히스테리시스 루프(J-E)에서 전환 가능한 피크를 나타냈으며 이는 평면 젤라틴에서는 관찰되지 않았다.

[0058] 맞물려진 마이크로돔 필름은 평면 젤라틴 필름(~0.4 $\mu C/cm^2$)보다 4.5배 더 높은 잔류 분극(remnant polarisation)(P_r ~1.8 $\mu C/cm^2$)을 나타냈다. 또한 상기 맞물려진 젤라틴 필름의 d_{33} 값은 ~24 pC/N으로 평면 젤라틴 필름(d_{33} ~4 pC/N)보다 6배 더 높다.

[0059] 스트레인 히스테리시스 루프는 전기장에 의존하고 나비 모양을 가졌으며(도 1c), 이는 압전의 역효과(converse effect of piezoelectricity)를 의미한다.

[0060] 맞물려진 구조에서의 압전 유도 변형(piezoelectricity-induced strain)(~3×10^{-3})은 평면 필름의 전기 변형 유도 변형(~0.16×10^{-3})보다 높았다. 그 결과 맞물려진 구조는 평면 젤라틴(Q ~$4.7 m^4/C^2$)보다 1.3배 높은 전기 변형 계수(Q ~$6.3\ m^4/C^2$)를 나타냈다.

[0062] **2. 젤라틴 필름의 구조적 특성**

[0063] 젤라틴 마이크로돔 필름의 고도로 강화된 강유전성은 상기 마이크로돔 구조 내의 공간적 집중에 의해 강화된 분자 패킹에 기인한다. 상기 맞물려진 젤라틴 마이크로돔 필름은 평면 필름의 결정도(15%) 보다 높은 결정도(29

%)를 나타낸다.

[0064] 흥미롭게도, X-선 회절 패턴(XRD)에서 더 높은 각도를 향한 결정 피크의 이동이 관찰되었다; 평면 필름의 경우 2Θ ~7°, 마이크로돔 필름의 경우 7.64°.

[0065] 상기 이동은 마이크로돔 필름이 평면(d ~1.26 nm) 및 기타 미세 구조 필름(각각 micropillar 및 micropyramid의 경우 d ~1.24 및 1.20 nm)보다 1.15 nm의 낮은 간격(lower spacing)(d)으로 더 높은 분자간 패킹 구조를 가짐을 나타낸다.

[0066] 마이크로돔 구조 내의 이러한 강화된 패킹은 스핀 코팅에 의한 필름 제조 동안 다른 구조의 필름과 비교하여 역 마이크로돔 구조 내의 스피닝 젤라틴 용액(spinning gelatine solution)의 더 높은 와류(vorticity)에서 기인한다

[0067] FEM 시뮬레이션은 또한 방사 용액에 대한 점성 응력이 역 마이크로돔 구조 내에서 가장 높은 것으로 나타났으며, 이는 마이크로돔 구조 내에서 폴리머 사슬의 가장 큰 신장 및 구속(confinement)을 나타낸다.

[0068] 추가로, 점성 응력(viscous stress)은 미세 구조의 높이 방향을 따라 전달되어 폴리펩타이드 사슬이 신장되고 구속된다. FT-IR 스펙트럼에서 아미드 그룹의 신축 진동 밴드의 이동 및 흡수 비율은 다른 구조에 비해 마이크로돔에서 배향된 폴리펩타이드 사슬의 더 큰 신축 및 공간적 구속을 입증한다.

[0069] 도 1g, h를 참고하면, 아미드 II 밴드:δ(CH_2)의 흡수 강도 비율은 다른 구조에 비하여 마이크로돔 구조에서 가장 높은 것을 확인할 수 있고, 이는 강한 나선형 구조(helical structure)가 형성되어 있는 것을 의미하고, 나아가 폴리머 사슬의 높은 공간적 구속을 형성하고 있는 것을 나타낸다.

[0071] **3. 글루타르알데히드에 의한 가교 특성**

[0072] 일반적으로 콜라겐성 폴리펩티드 사슬은 준-육각형 대칭(C_6)을 형성하는 N(-NH_2) 및 C(-COOH) 말단 텔로펩티드에 의한 전단 압전성을 나타낸다. 마이크로돔 구조에서 감소된 분자간 d-간격은 폴리펩티드 사슬 간의 분자간 반데르발스 상호 작용을 향상시켜 더 큰 이방성(anisotropic) 콜라겐 구조를 생성한다.

[0073] 글루타르알데히드에 의한 가교 이전에는 수평 방향, 수직 방향 모두 극성을 가지지만, 글루타르알데히드에 의한 가교 이후에는 사이드 아미노산 그룹의 비활성화되면서 수평 방향의 극성은 사라지고, 수직 방향의 극성이 극대화(향상)되는 것을 확인할 수 있다(도 1d)

[0074] 글루타르알데히드에 의한 가교를 통해 이방성을 추가로 도입하면 준-육각 대칭(C_6)에 비해 대칭이 낮아져 젤라틴 마이크로돔에 높은 강유전성을 제공할 수 있다.

[0075] 글루타르알데히드에 의한 젤라틴의 가교는 광학 투명도를 손상시키지 않고, 수분 안정성을 증가시켰는데, 이는 젤라틴의 낮은 수준의 팽창과 소수성에 의해 입증되었다(도 3).

[0076] 그 결과, 가교된 평면 젤라틴 전자 피부는 최대 70%의 상대 습도까지 안정적인 출력 전압과 전류를 보였으나, 가교되지 않은 것은 30-80%의 상대 습도 값에서 안정적인 출력 응답을 보여주지 않았다(도 4). 80% 습도에서 가교된 평면 젤라틴 필름의 출력 성능이 약간 감소한 것은 젤라틴 필름이 높은 습도에서 다량의 수분을 흡수하여 가교 과정에서 필름의 구겨짐을 유발했기 때문이다. 따라서 본 발명의 젤라틴 필름은 70% 이하의 습도에서 제작하는 것이 바람직하다.

[0078] **4. 젤라틴 필름의 생분해 특성**

[0079] 젤라틴 전자 피부는 생분해성이 있으며 한 달 이내에 분해되어 일시적인 장치 적용에 유리하다. 체외 분해 연구에서 젤라틴 전자 피부는 체액 환경을 시뮬레이션하기 위해 37℃에서 pH 7.4 인산염 완충 식염수(PBS) 용액에 담그고 100 rpm에서 교반했다.

[0080] 중량 감소율과 분해율(degradation rate)은 전자 피부가 32일 동안 침수되는 동안 완전히 분해되었음을 나타낸다(도 1e).

[0081] 젤라틴 전자 피부의 구조적 일체성(structural integrity)은 17일 동안 지속된 반면, Mg 전극은 Mg와 물 사이의

빠른 반응으로 인해 3일 이내에 완전히 부식되었다. 20일 후, 전자 피부의 통합 구조는 폴리머 백본의 파단(fracturing)으로 인해 팽창했다. 그런 다음 24일까지 급속 자가 촉매 가수 분해(rapid autocatalytic hydrolysis)와 벌크 분해가 발생했으며, 그 후 전자 피부의 통합 구조가 파열되고 32일에 완전히 분해되었다(도 1f).

[0083] **5. 젤라틴 필름의 온도 및 압력의 검출 특성**

[0084] 도 5a는 1.8K의 온도차(ΔT)와 0.4K/s의 시간적 온도 변화(dT/dt)에 맞물려진 젤라틴 필름은 ~0.46 nA/cm^2의 초전류(pyroelectric current)를 생성했음을 나타내고, 이는 평면 필름(0.04 nA/cm^2)보다 11배 더 높다.

[0085] 초전기 출력 전류는 마이크로돔 > 마이크로피라미드(micropyramid) > 마이크로필라(micropillar) > 평면 구조의 순서로 미세 구조의 기하학적 구조에 따라 달라진다.

[0086] 맞물려진 마이크로돔 필름은 113kPa의 스트레스 하에서 평면 필름(V_{oc} ~0.2V; I_{sc} ~0.5nA/cm^2)보다 더 높은 압전 출력을 나타냈다(개방 전압, V_{oc} ~ 2.3V 및 단락 전류, I_{sc} ~8.9 nA/cm^2)(도 5b).

[0087] 맞물려진 젤라틴 필름의 압전 성능은 일반적으로 생분해성이 높지 않은 최첨단 생체 재료 기반 장치보다 우수했다. 뛰어난 초전기 및 압전 성능으로 인해 맞물려진 젤라틴 전자 피부는 온도(T ~1.8K) 및 압력(σ ~113kPa)의 동시 변화에서 온도와 압력을 동시에 감지할 수 있다(도 5c). 흥미롭게도, 초전기 커플링(pyroelectric coupling)은 냉각 중(~8nA/cm^2)에서보다 가열 중에서 더 높은 압전 전류 출력(~15nA/cm^2)을 초래했다. 이 결과는 열 유도 변형-결합 압전성(thermally induced strain-coupled piezoelectricity)을 나타낸다.

[0088] 본 발명의 맞물려진 젤라틴 필름은 개별 온도 또는 압력 자극 조건에 비해 동시 온도 및 압력 자극 하에서 더 큰 분극을 나타냈다(도 5d). 흥미롭게도, 맞물려진 계면(interface)에서 열 변형과 기계적 응력의 집중(confinement)을 통한 분극 증폭(polarisation amplification)으로 인해 맞물려진 영역의 계면 영역에서 최대 분극이 관찰되었다. 중요한 것은 이러한 스트레인과 응력 집중이 맞물려진 마이크로돔 구조에서 가장 높았고, 그 다음으로 마이크로 피라미드 > 마이크로필라 순서로 높았으며, 평면 장치에서는 이러한 집중이 관찰되지 않았다. 이러한 기계적 응력의 집중 효과는 동시 초/압전 상태에서 전하 캐리어 밀도를 향상시킨다.

[0089] 젤라틴의 초/압전성에 대한 맞물려진 미세 구조의 영향을 이해하기 위해, 현상을 설명하기 위한 분극화된 전자-구름-전위-웰 모델(polarised electron-cloud-potential-well model)이 제안되었다(도 5e). 여기에서 분극화된 전자구름은 젤라틴의 사슬 간 및 사슬 내 폴리펩티드 결합 모두에 존재하는 수소 결합에서 공간적으로 국한된 전자에 의해 형성된다. 양자 기계적으로 수소 결합 시스템은 비대칭 이중-웰 전위(asymmetric double-well potential)를 가지고 있다(도 5e(i)). 여기서 E_A는 상부 및 하부 마이크로돔에 존재하는 전자의 점유 에너지 수준이고 E_B는 맞물려진 영역 내에서 전자가 진동하는데 필요한 에너지이다.

[0090] 온도(도 5e(ii)) 및 압력(도 5e(iii))과 같은 외부 자극 하에서, 맞물려진 영역의 경계면에 있는 분극화된 전자구름은 두 시스템의 상호 전위(interaction potential)에서 반발력 영역 내에서 매우 근접해 있으며, 이는 상호 분극화(mutual polarisation)와 분극 구배(polarisation gradient)의 발전을 초래한다. 상기 수소 결합 시스템을 갖는 젤라틴은 펩타이드 내에 이온 특성을 가지고 있다.

[0091] 따라서 매우 근접 상태에서, 즉 적어도 해당 지역에서, 압력과 온도 변화에 따라 원자 규모의 접촉이 발생하는 경우 이온, 쌍극자 및 유도 쌍극자 간의 상호 작용이 두드러진다. 이 경우 이온-이온(~1/r^2, 여기서 r은 중간 거리), 이온-쌍극자(~1/r^4) 및 이온-유도 쌍극자 상호 작용은 이온의 전하가 쌍극자보다 훨씬 높기 때문에, 쌍극자-쌍극자, 쌍극자-유도 쌍극자 및 유도 쌍극자-유도 쌍극자 상호 작용(~1/r^6)보다 훨씬 강하다. 따라서 이러한 비공유 분자 간 및 분자 내 힘의 상승 효과에 의해 추가 전자구름 분극이 유도된다. 이러한 비공유 힘은 인접한 원자의 전하 분포를 변화시켜 활성화 장벽에 크게 영향을 미칠 수 있다. 따라서 두 전자구름 시스템의 중첩이 발생한다.

[0092] 이 전자구름 중첩은 터널링 역학(tunnelling dynamics)을 시작하기 위해 두 시스템 사이의 잠재적 장벽을 낮춘다. 또한 분극 구배는 폭을 늘리고 전위 웰(potential well)의 깊이를 감소시킨다. 따라서 전자는 웰-간 운동

(inter-well motion)을 달성하기 위해 전위 장벽을 쉽게 통과한다. 고유 분극 전자구름의 열유도 비고조파 진동(thermally induced non-harmonic oscillation)으로 인해, 온도-유도 분극 구배는 FEM 결과에서 알 수 있듯이 압력 유도 구배보다 낮았다(도 5d).

[0093] 따라서 열에 의한 전위 장벽의 쉐도잉(shallowing)(도 5e(ii))은 압력에 의한 것보다 적었다(도 5e(iii)). 그 결과, 초전 상태에서의 출력 전류는 압전 상태에서의 출력 전류보다 낮았다.

[0094] 그러나 세 개의 전위 웰과 두 개의 전위 장벽의 경우, 전자가 압력과 온도로 인해 두 개의 외부 전위 웰 중 하나에 갇힐 가능성이 있다. 따라서 이러한 갇힌 전자는 전극 사이에서 진동하기 위해 더 높은 여기 에너지가 필요하다.

[0095] 대조적으로, 동시 온도 및 압력 자극 하에서(도 5e(iv)), 큰 전위 구배(도 5d)가 생성되면 세 개의 전위 웰 모두의 깊이가 비슷하다. 따라서 세 개의 전위 웰 중 하나에서 전자 진동의 확률은 비슷하며 전자가 웰 사이를 쉽게 이동할 수 있다. 일반적으로 인터페이스의 전위 장벽이 낮기 때문에, 맞물려진 젤라틴 장치는 낮은 압력 및 온도 변화에서 그러한 분극 구배 또는 구속 효과가 발생하지 않는 평면 장치보다 훨씬 더 높은 감도를 갖는다.

[0096] 다른 미세 구조에서보다 맞물려진 마이크로돔에서 더 높은 수준의 분극 구속(polarisation confinement)은 마이크로돔 구조의 구불구불한 맞물려진 영역이 다른 맞물려진 미세 구조(마이크로필라 및 마이크로피라미드)보다 분극을 향상시키는데 더 유리하다는 것을 나타내며, 분자간 패킹에서 더 높은 d-간격으로 인해 약한 반데르발스 힘이 전자구름 분극을 구속한다. 그 결과 맞물려진 마이크로돔 젤라틴 필름은 다른 구조화 소자에 비해 우수한 압전성을 보였다. 에너지 수확 과정에 기여하는 효과적인 압전 계수는 $|d_{eff}| = \frac{Q}{F}$와 같은 준 정적 방법(quasi-static method)을 사용하여 평가할 수 있다; 여기서 생성된 전하(Q)는 11.3N(즉, 113kPa)의 푸싱력(pushing force)(F) 하에서 출력 전류 프로파일을 통합하여 추정되었다. 맞물려진 마이크로돔 전자 피부의 d_{eff}는 19.6 ± 0.2 pC/N으로, 에너지 수확 과정에서 ~24 pC/N의 역(converse) d_{33}의 ~82% 사용을 나타낸다. 상기 맞물려진 젤라틴 마이크로돔의 d_{33} 값은 현재까지 보고된 여러 생분해성, 심지어 비생분해성 유기물 및 무기 물질보다 높았다(도 6a).

[0097] 또한 맞물려진 마이크로돔 젤라틴 필름은 평면(도 6b) 및 기타 미세 구조 장치보다 훨씬 높은 수준의 초전기성(pyroelectricity)을 가졌다. 상기 맞물려진 마이크로돔 장치는 0.04K의 매우 작은 ΔT에 응답하여 ~0.03nA/cm^2의 출력 전류를 생성했다(도 6c). 이는 PZT(lead zirconate titanate) 마이크로/나노 와이어의 최소 온도 감지 한계(~0.4K)보다 10배 더 작다. ΔT = 0.04K의 이 최소 검출 한계는 최소 ΔT가 0.3K인 평면 또는 기타 미세 구조 장치에서는 달성할 수 없었다.

[0098] 맞물려진 젤라틴 필름은 ~2.6 μA/m^2K의 온도 감도를 가졌으며, 이는 평면형(~0.2 μA/m^2K)보다 13배 더 높다. 중요한 것은 1300회 반복되는 주기 동안 안정적인 초전류 생성이 더 높은 ΔT ~1.8K 및 dT/dt ~0.4K/s에서도 장치의 안정적이고 안정적인 열 감지 성능을 입증했다는 것이다.

[0099] 맞물려진 전자 피부의 우수한 초전기 계수는 이전의 생분해성 및 심지어 비생분해성 유기 및 무기 초전 소자에 비해 뛰어나다(도 6d).

[0100] 초전 온도 감지 외에도, 맞물려진 젤라틴 마이크로돔 필름은 40-100 Pa 및 100Pa ~ 100kPa의 압력 범위에서 각각 1 mV/Pa 및 0.026 mV/Pa의 압전 압력 감도를 나타냈으며, 이는 다른 미세 구조보다 높다. 특히 0.005 ~ 1.7Pa의 초저압 범위에서 맞물려진 마이크로돔 필름은 41mV/Pa의 우수한 감도를 나타냈다(도 6e).

[0101] 또한 젤라틴 마이크로돔 필름은 0.005 Pa(검출 한계)만큼 낮은 압력을 감지할 수 있었으며, 이는 다른 장치에서는 감지할 수 없었고 심지어 인간 피부의 일반적인 감도를 초과하는 것이다. 본 발명의 생분해성 젤라틴 장치는 감지 한계(~ 0.005 Pa, 압전 센서에 의해 가능한 가장 낮은 감지 한계)와 압력 감도(약 0.82 μV/Pa 및 80 μV/Pa) 측면에서 최첨단 PZT 센서와 비슷했다.

[0102] 맞물려진 마이크로돔 젤라틴 전자 피부는 꽃(~85mg), 잎(~7mg), 심지어 머리카락(~0.5mg)과 같은 매우 가벼운 자연 물체를 감지할 수 있다. 또한 맞물려진 마이크로돔 젤라틴 필름의 압전 출력 전류는 평면 및 기타 미세 구조보다 우수했다(도 6f).

[0103] ΔT(~0 ~ 1.8K) 및 σ(~40Pa ~ 113kPa) 조건의 범위에서 초전-결합 압전 출력 전류(pyroelectric-coupled piezoelectric output curren)는 도 6g에 도시되어 있다. 초전기 커플링의 이점으로 인해, 압전 출력 전류는 T

가 증가함에 따라 증가하여 압력 감도가 향상되었다.

[0104] 온도와 압력을 동시에 감지하는 동안, 압전 응답 시간은 초전 결합(pyroelectric coupling)으로 인해 ΔT ~0.04 ~ 1.8K가 증가함에 따라 비선형적으로 증가했다(도 6h). 또한 압력 반응의 이완/붕괴(relaxation/decay) 시간은 압력이 증가함에 따라 점근적으로(asymptotically) 감소한다(도 6i). 이는 압전 전하가 더 높은 온도에서 서서히 감소한다는 것을 의미하며 이는 이전 관찰과 일치한다.

[0106] **6. 젤라틴 필름의 생체신호 모니터링**

[0107] 압전 및 초전기 신호의 위의 분리 기능을 통해 젤라틴 전자 피부는 체온과 맥압을 포함한 생체 신호를 동시에 모니터링할 수 있다(도 7a). 전자 피부가 인간 얼굴의 인중에 부착되었을 때, 심박수(분당 62회 박동(BPM))를 모니터링하고 흡입(음의 피크) 및 호기(양의 피크) 과정을 식별할 수 있었다(도 7b).

[0108] 또한 전자 피부는 심혈 관계에 영향을 미치는 다양한 신체 활동을 구별할 수 있었다. 예를 들어, 목에 부착된 전자 피부는 갑상선 맥박 파형을 표시했으며, 추위와 열 스트레스에 의해 유발된 혈관의 혈관 수축과 혈관 확장으로 인해 온수와 냉수를 마신 후 심박수, 증강 지수(augmentation index) 및 반사 지수(reflection index) 값의 상당한 변화가 관찰되었다(도 7c, 도 8).

[0109] 맥박 감지 외에도 건강한 청년의 타액 삼키기, 기침, 음주 행위는 후두 융기(laryngeal prominence)가 움직이는 동안 성문(glottis)을 열고 닫는 과정을 통해 정확하게 식별되었다.

[0110] 중요한 것은 젤라틴 전자 피부의 생체 적합성으로 인해 6시간 동안 지속적으로 부착한 후에도 피부에 손상, 알레르기 반응 또는 발적을 일으키지 않았다.

[0111] 이를 통해 동맥 맥박 파형을 모니터링하기 위해 손목에 전자 피부를 지속적으로 부착할 수 있어 휴식, 운동(5분 동안 조깅) 및 발한 상태를 구별할 수 있다(도 7e-h). 전자 피부는 인공 땀에 노출된 상태에서도 맥박 파형을 정확하게 재현할 수 있었으며 땀이 많은 환자에게 사용할 수 있는 다재다능 함을 보여주었다.

[0112] 본 발명의 장치에서 최외각에 위치하는 가교 젤라틴 박막은 상단 및 하단 기판으로 사용되며 땀이나 기타 습한 환경에 의한 부식으로부터 Mg 전극 층을 효과적으로 보호한다.

[0113] 전자 피부는 또한 지원자의 목에 부착했을 때 전형적인 형태학적 특징을 가진 경동맥(carotid artery) 맥파를 감지할 수 있었다(도 7i).

[0114] 맥파 속도(PWV, pulse wave velocity)는 손목과 경동맥을 포함한 여러 동맥 부위에 동시에 여러 개의 e-스킨을 부착하여 측정했다(도 7k). 단일 맥박주기의 확대 보기는 요골(radial) 맥파와 경동맥 맥파의 중첩을 입증한다(도 7l). 경동맥 맥파(메인 파, Ps)는 요골 동맥 맥파(A-wave)보다 100ms 일찍 검출되어, 결과적으로 PWV는 $5.8ms^{-1}$이고, 이는 기존의 임상 기기 및 최첨단 자체 전원 센서로 얻은 일반적인 대동맥 PWV와 일치한다.

[0116] **7. 젤라틴 필름의 촉각 장치의 적용**

[0117] 동시 압력 및 온도 감지 기능이 필요한 웨어러블 촉각 장치의 적용을 위해 젤라틴 센서 어레이(5x5 픽셀)가 제작되었다(도 9a). 물체와 접촉했을 때(도 9b), 상기 센서 어레이는 접촉 압력(0 ~ 1.2 kPa)과 온도(25 ~ 26℃, ΔT=1℃)의 뛰어난 매핑을 보여주었다(도 9c).

[0118] 순응성(conformability)과 유연성으로 인해, 상기 센서 어레이는 손에 착용할 수 있으며(도 9d) 다른 손이 센서 어레이에 닿을 때 압력(0 ~ 7 kPa) 및 온도(25 ~ 31℃) 분포를 수집하고 매핑할 수 있다(도 9e).

[0119] 이 증명은 이중 기능 젤라틴 센서 어레이(bi-functional gelatine sensor array)를 사용하여 동시 온도 및 압력 측정의 탁월한 공간 분해능(spatial resolution)을 보여주었으며, 이는 로봇 피부와 의족 응용 분야에 사용될 수 있다. 인간의 손가락 끝 피부는 터치 및 측면 슬라이딩(lateral sliding)으로 표면 질감을 구분할 수 있다. 유사하게, 본 발명의 젤라틴 전자 피부는 측면 슬라이딩(스캔 속도 ~1mm/s, 힘 ~0.098 N)에 의한 표면 질감 인식을 위한 햅틱 인식(haptic perception)에 사용되었다(도 9f).

[0120] 500 μm의 격자 간격(grating period)을 가진 지문과 유사한 패턴은 텍스처 증폭기로 젤라틴 전자 피부의 상부층으로 사용되었다. 전자 피부의 출력 전류(도 9g, h)의 고속 푸리에 변환(FFT)은 피치 사이즈와 높이가 서로

다른 3D 프린팅된 마이크로필라 어레이의 텍스처 변화를 쉽게 구별할 수 있다(도 9i, j).

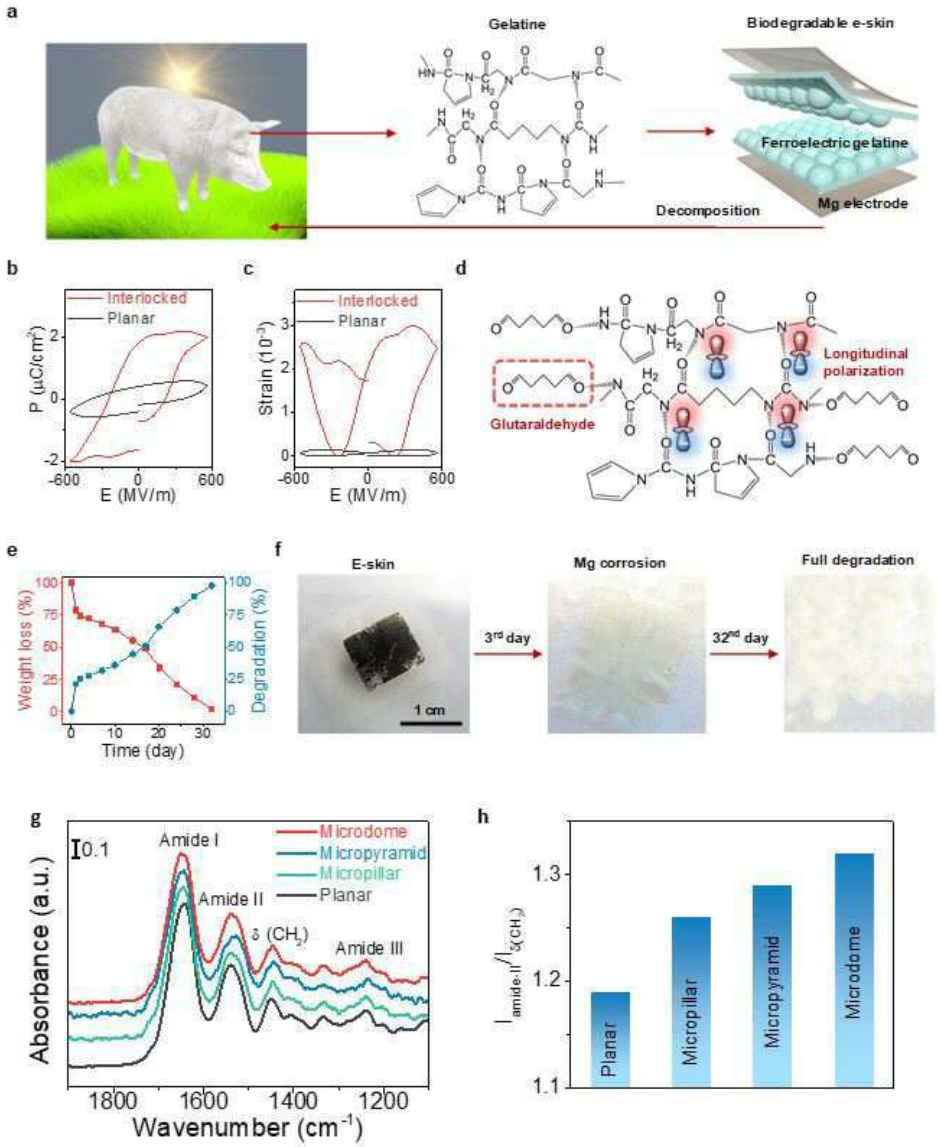
[0121] 피치 사이즈가 증가함에 따라 FFT 피크 위치는 동일한 위치에 기본 주파수가 있는 저주파 영역으로 이동했다(도 9i). 이동된 피크는 피치 사이즈와 잘 일치하며 스캔 속도와 주파수로 계산할 수 있다. 기본 주파수($f=v/\lambda$ =2Hz)는 텍스처 증폭기 격자주기(λ)와 스캔 속도(v)에서 계산되었다. 또한, FFT에서 f의 피크 강도는 표면 필라의 유효 계수가 감소하기 때문에 필라 높이가 증가함에 따라 감소한다(도 9j). 대조적으로, 텍스쳐 증폭 층을 포함하는 평면 젤라틴 전자 피부는 표면 텍스쳐 변화를 구별할 수 없었다.

[0122] 젤라틴 전자 피부는 폴리에스터, 면, 실크 및 나일론과 같은 상업용 편직 직물의 표면 부드러움을 인식하는데 더 사용되었다(도 9k). 출력 전류의 단시간 푸리에 변환(STFT) 패턴을 사용하여 서로 다른 직물에 대한 시간-의존 거칠기 특징(time-dependent roughness features)을 구별했다(도 9l). 예를 들어, 거친 표면은 30Hz 미만의 모든 주파수에서 고강도 신호를 생성했다. 따라서 직물의 평활도는 나일론 > 실크 > 면> 폴리에스터 순으로 검출되었다.

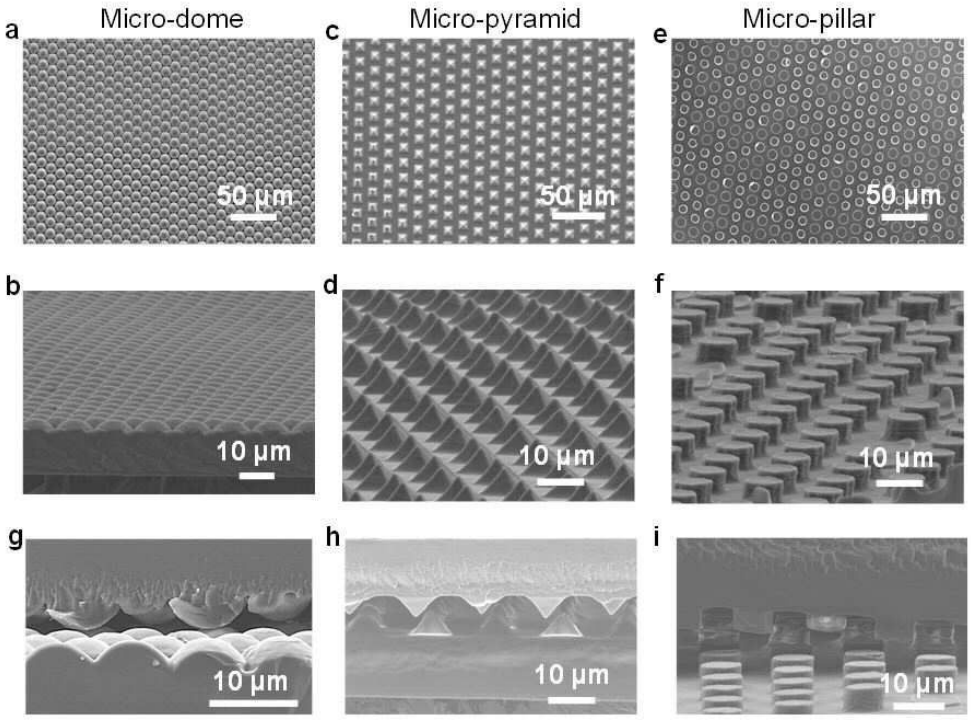
[0123]

도면

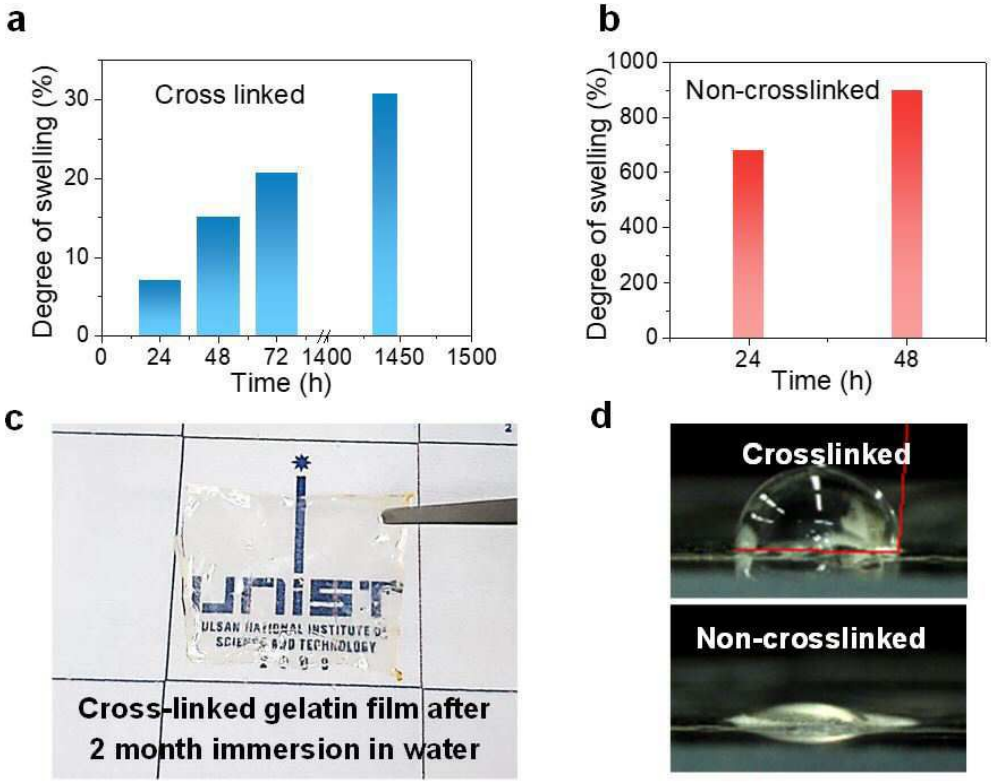
도면1


a
Gelatine
Biodegradable e-skin
Ferroelectric gelatine
Mg electrode
Decomposition
b
Interlocked
Planar
P (μC/cm²)
E (MV/m)
c
Interlocked
Planar
Strain (10⁻³)
E (MV/m)
d
Longitudinal polarization
Glutaraldehyde
e
Weight loss (%)
Degradation (%)
Time (day)
f
E-skin
Mg corrosion
Full degradation
3rd day
32nd day
1 cm
g
Amide I
Amide II
δ (CH2)
Amide III
Microdome
Micropyramid
Micropillar
Planar
Absorbance (a.u.)
Wavenumber (cm⁻¹)
h
Planar
Micropillar
Micropyramid
Microdome

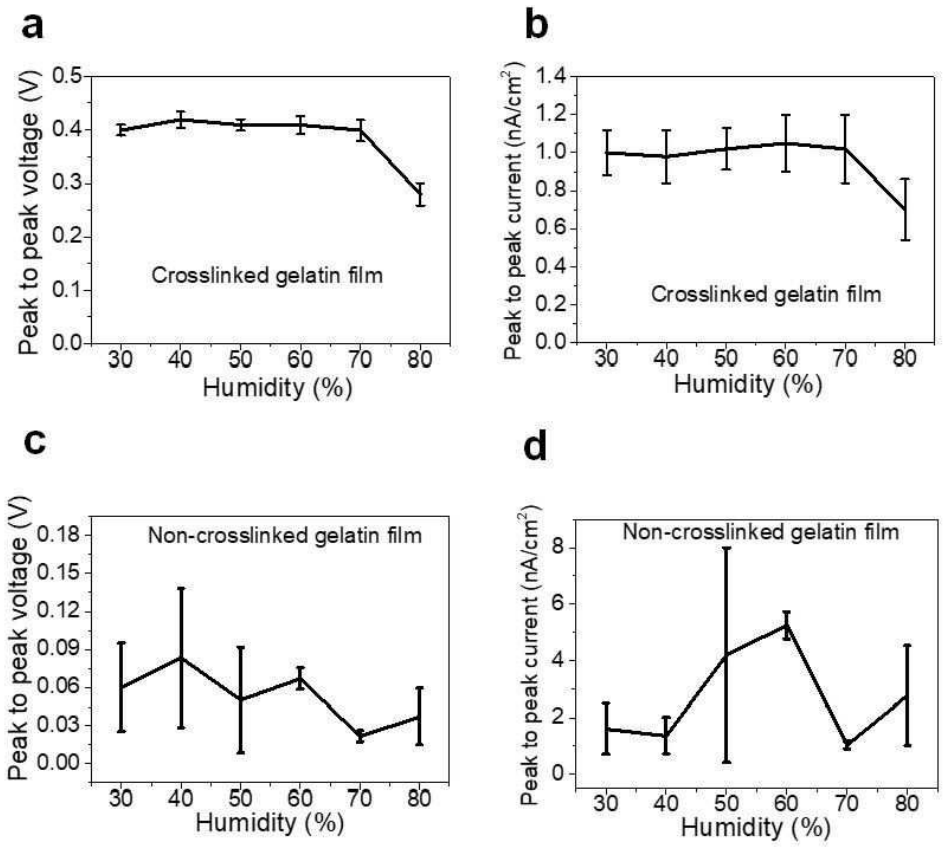
도면2


a
Micro-dome
c
Micro-pyramid
e
Micro-pillar
50 μm
50 μm
50 μm
b
d
f
10 μm
10 μm
10 μm
g
h
i
10 μm
10 μm
10 μm

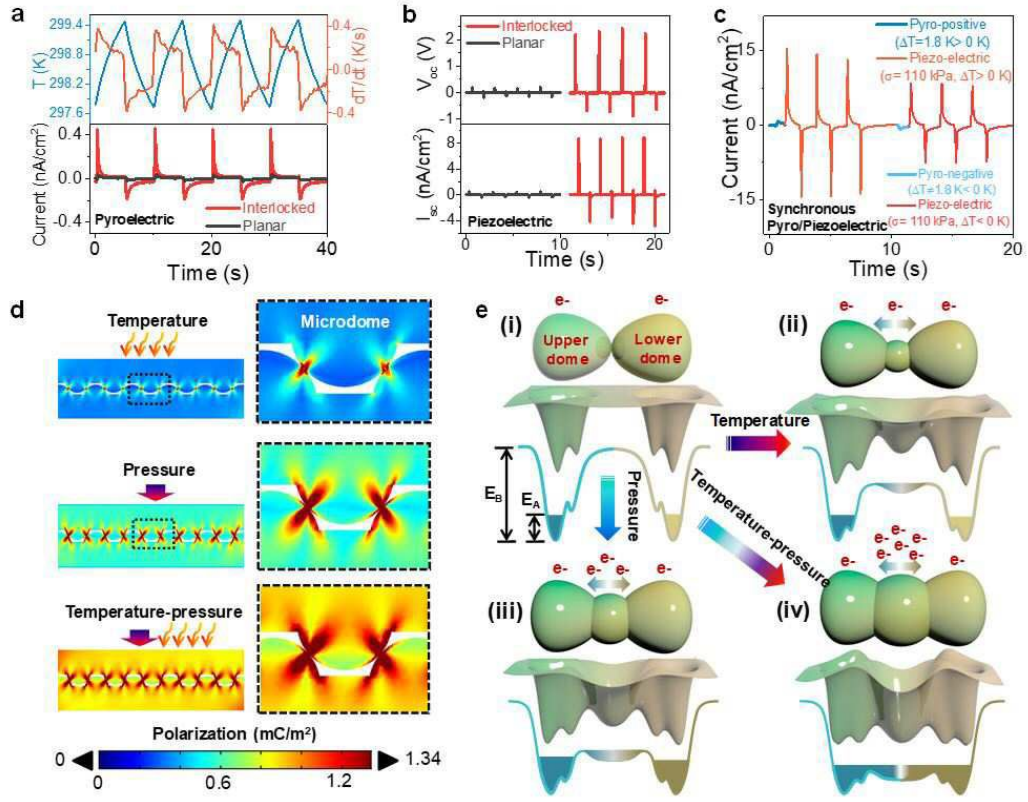
도면3


a
Cross linked
Degree of swelling (%)
0
10
20
30
0
24
48
72
1400
1450
1500
Time (h)
b
Non-crosslinked
Degree of swelling (%)
0
200
400
600
800
1000
24
48
Time (h)
c
Cross-linked gelatin film after
2 month immersion in water
d
Crosslinked
Non-crosslinked

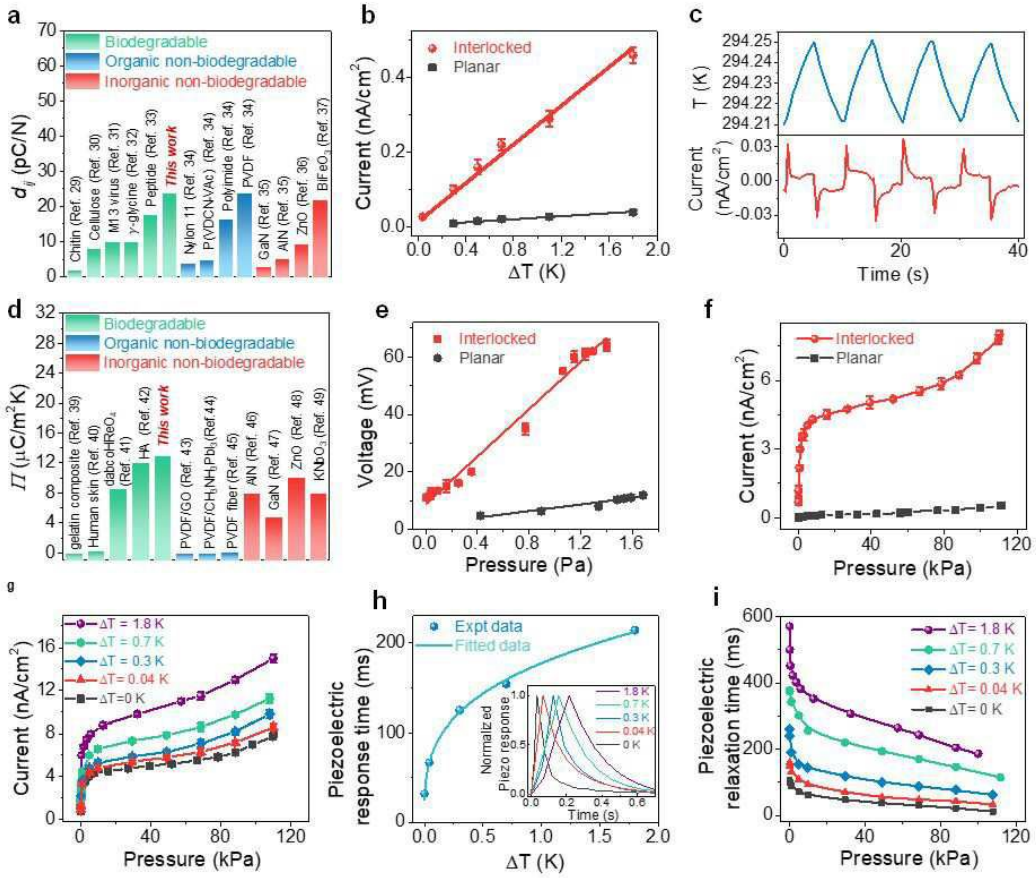
도면4


a
Peak to peak voltage (V)
Crosslinked gelatin film
Humidity (%)
b
Peak to peak current (nA/cm²)
Crosslinked gelatin film
Humidity (%)
c
Peak to peak voltage (V)
Non-crosslinked gelatin film
Humidity (%)
d
Peak to peak current (nA/cm²)
Non-crosslinked gelatin film
Humidity (%)

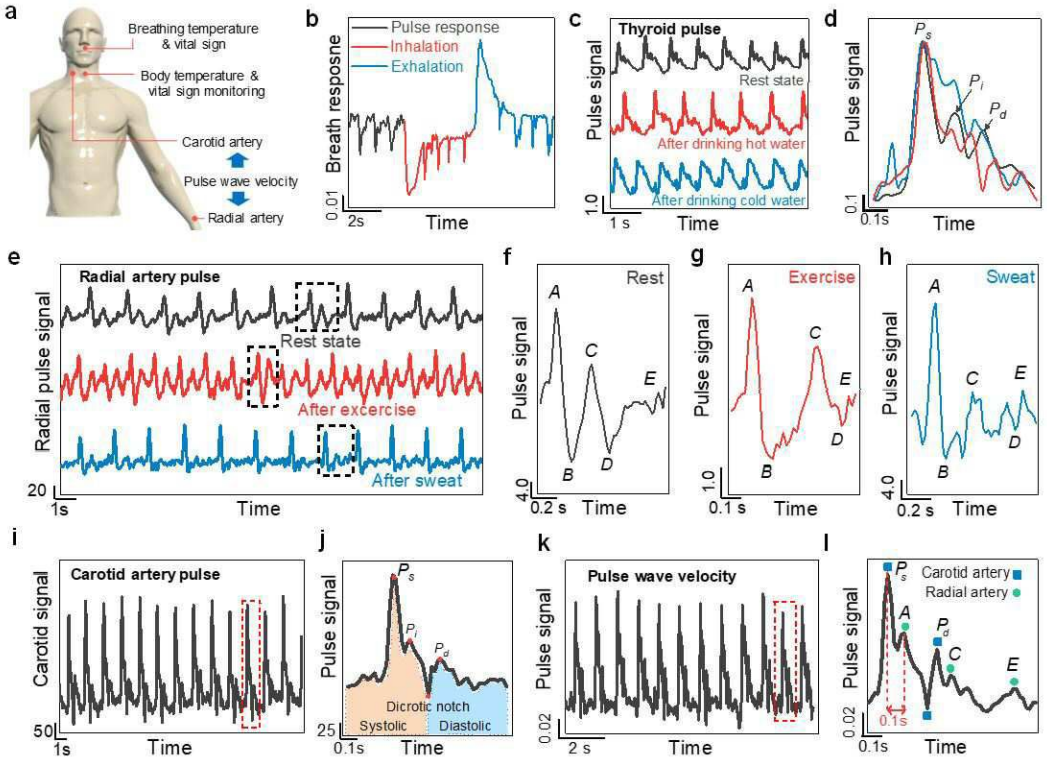
도면5


a
T (K)
dT/dt (K/s)
Current (nA/cm²)
Pyroelectric
Interlocked
Planar
Time (s)
b
Interlocked
Planar
Piezoelectric
Time (s)
c
Pyro-positive
(ΔT=1.8 K> 0 K)
Piezo-electric
(σ= 110 kPa, ΔT> 0 K)
Pyro-negative
(ΔT=1.8 K< 0 K)
Piezo-electric
(σ= 110 kPa, ΔT< 0 K)
Synchronous
Pyro/Piezoelectric
Current (nA/cm²)
Time (s)
d
Temperature
Microdome
Pressure
Temperature-pressure
Polarization (mC/m²)
e
(i)
Upper dome
Lower dome
(ii)
(iii)
(iv)
Temperature
Pressure
Temperature-pressure

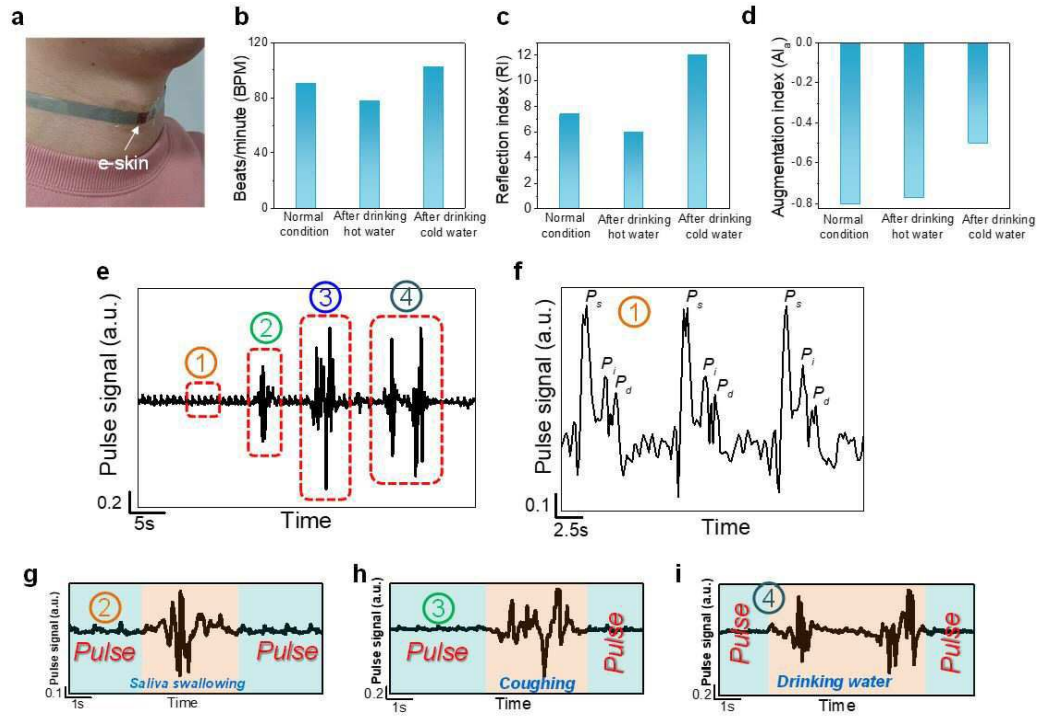
도면6


a
Biodegradable
Organic non-biodegradable
Inorganic non-biodegradable
d_{ij} (pC/N)
Chitin (Ref. 29)
Cellulose (Ref. 30)
M13 virus (Ref. 31)
γ-glycine (Ref. 32)
Peptide (Ref. 33)
This work
Nylon 11 (Ref. 34)
P(VDCN-VAc) (Ref. 34)
Polyimide (Ref. 34)
PVDF (Ref. 34)
GaN (Ref. 35)
AlN (Ref. 35)
ZnO (Ref. 36)
BiFeO3 (Ref. 37)
b
Interlocked
Planar
Current (nA/cm²)
ΔT (K)
c
T (K)
Current (nA/cm²)
Time (s)
d
Biodegradable
Organic non-biodegradable
Inorganic non-biodegradable
Π (μC/m²K)
gelatin composite (Ref. 39)
Human skin (Ref. 40)
dabcoHReO4 (Ref. 41)
HA (Ref. 42)
This work
PVDF/GO (Ref. 43)
PVDF/CH3NH3PbI3 (Ref.44)
PVDF fiber (Ref. 45)
AlN (Ref. 46)
GaN (Ref. 47)
ZnO (Ref. 48)
KNbO3 (Ref. 49)
e
Interlocked
Planar
Voltage (mV)
Pressure (Pa)
f
Interlocked
Planar
Current (nA/cm²)
Pressure (kPa)
g
ΔT = 1.8 K
ΔT = 0.7 K
ΔT = 0.3 K
ΔT= 0.04 K
ΔT=0 K
Current (nA/cm²)
Pressure (kPa)
h
Expt data
Fitted data
Piezoelectric response time (ms)
Normalized Piezo response
Time (s)
ΔT (K)
i
ΔT= 1.8 K
ΔT= 0.7 K
ΔT= 0.3 K
ΔT= 0.04 K
ΔT= 0 K
Piezoelectric relaxation time (ms)
Pressure (kPa)

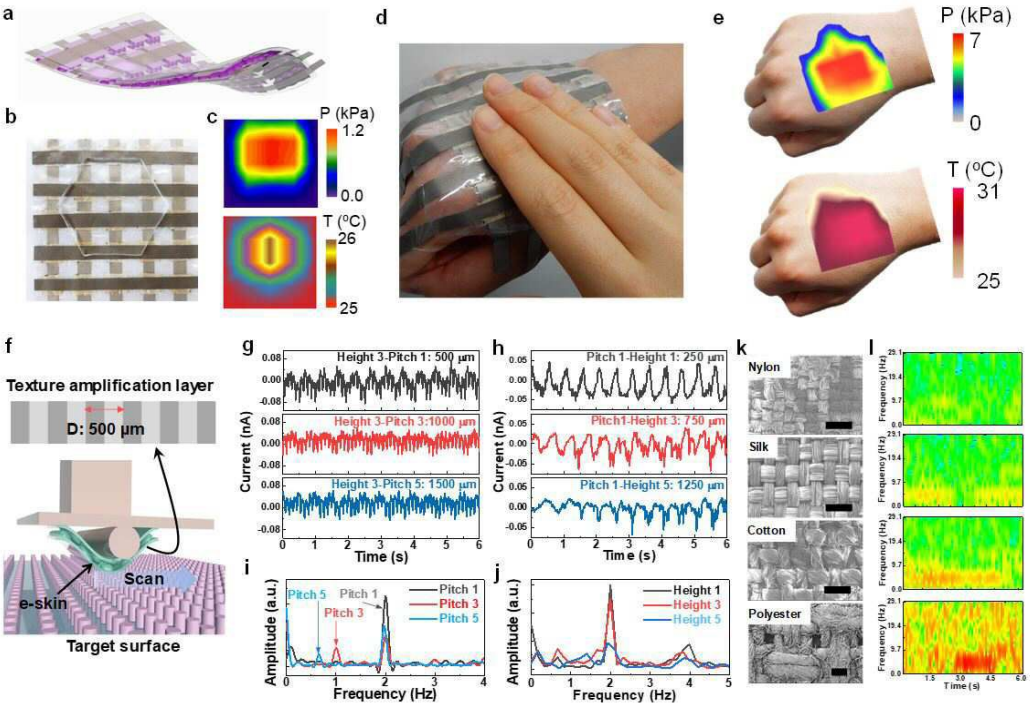
도면7


a
Breathing temperature & vital sign
Body temperature & vital sign monitoring
Carotid artery
Pulse wave velocity
Radial artery
b
Pulse response
Inhalation
Exhalation
Breath response
Time
c
Thyroid pulse
Rest state
After drinking hot water
After drinking cold water
Pulse signal
Time
d
P_s
P_i
P_d
Pulse signal
Time
e
Radial artery pulse
Rest state
After excercise
After sweat
Radial pulse signal
Time
f
Rest
A
B
C
D
E
Pulse signal
g
Exercise
Pulse signal
h
Sweat
Pulse signal
i
Carotid artery pulse
Carotid signal
Time
j
Dicrotic notch
Systolic
Diastolic
Pulse signal
Time
k
Pulse wave velocity
Pulse signal
Time
l
Carotid artery
Radial artery
Pulse signal
Time

도면8


a
e-skin
b
Beats/minute (BPM)
Normal condition
After drinking hot water
After drinking cold water
c
Reflection index (RI)
d
Augmentation index (AI)
e
Pulse signal (a.u.)
Time
f
Pulse signal (a.u.)
Time
g
Pulse
Saliva swallowing
h
Pulse
Coughing
i
Pulse
Drinking water

도면9


a
b
c
P (kPa)
T (°C)
d
e
f
Texture amplification layer
D: 500 μm
Scan
e-skin
Target surface
g
Height 3-Pitch 1: 500 μm
Height 3-Pitch 3:1000 μm
Height 3-Pitch 5: 1500 μm
Current (nA)
Time (s)
h
Pitch 1-Height 1: 250 μm
Pitch1-Height 3: 750 μm
Pitch 1-Height 5: 1250 μm
i
Amplitude (a.u.)
Frequency (Hz)
j
k
Nylon
Silk
Cotton
Polyester
l