(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 4 월 30 일 (30.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/085591 A1

(51) 국제특허분류:
G01L 1/20 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
G01L 1/14 (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/004045

(22) 국제출원일: 2019 년 4 월 5 일 (05.04.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0126098 2018 년 10 월 22 일 (22.10.2018) KR

(71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (**INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY**) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김도환 (**KIM, Do Hwan**); 14103 경기도 안양시 동안구 귀인로 208 105동 1004호, Gyeonggi-do (KR). 김주성 (**KIM, Joo Sung**); 16881 경기도 용인시 수지구 대지로 139 106동 1601호, Gyeonggi-do (KR). 아모리비핀 (**AMOLI, Vipin**); 16421 경기도 수원시 장안구 일월로 90번길 16-14, 2층, Gyeonggi-do (KR).

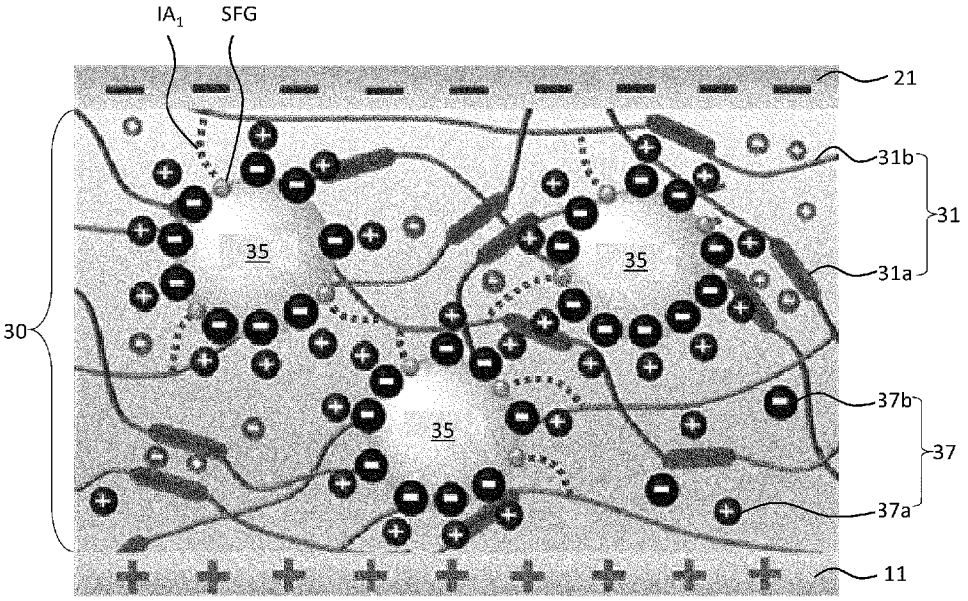
(74) 대리인: 특허법인 이상 (**E-SANG PATENT & TRADEMARK LAW FIRM**); 06747 서울시 서초구 바우뫼로 188, 3층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

(54) Title: COMPOSITE COMPRISING IONIC LIQUID, PRESSURE SENSOR COMPRISING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING PRESSURE SENSOR

(54) 발명의 명칭: 이온성 액체를 포함하는 복합체, 이를 구비하는 압력센서, 및 압력센서 제조방법



(57) Abstract: Provided are a composite comprising an ionic liquid, a pressure sensor comprising same, and a method for manufacturing the pressure sensor. The composite comprises an elastic polymer matrix, particles dispersed in the elastic polymer matrix, and an ionic liquid comprising cations and anions. The cations and the anions are restricted by intermolecular interactions on the surface of the particles, and thus an ionic double layer is formed.

(57) 요약서: 이온성 액체를 포함하는 복합체, 이를 구비하는 압력센서, 및 압력센서 제조방법을 제공한다. 상기 복합체는 탄성 고분자 매트릭스, 상기 탄성 고분자 매트릭스 내에 분산된 입자들, 및 양이온과 음이온을 구비하는 이온성 액체를 포함한다. 상기 양이온과 상기 음이온은 상기 입자의 표면 상에 분자간 상호작용에 의해 구속되어 이온성 이중층을 형성한다.

WO 2020/085591 A1

[다음 쪽 계속]

럼 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 이온성 액체를 포함하는 복합체, 이를 구비하는 압력센서, 및 압력센서 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 센서에 관한 것으로, 보다 상세하게는 압력센서에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 전자정보 소자의 급속한 발전으로 휴대용 정보통신 및 스마트 기기의 보급이 활성화되고 있다. 미래 전자시스템은 단순 휴대형에서 벗어나 사람의 몸에 부착하거나 인체 내부에 삽입이 가능한 형태로 까지 발전될 것으로 예상된다. 특히, 최근 구부리거나 늘릴 수 있으면서 사람의 피부나 몸 또는 관절부위와 같은 굴곡진 부분에 부착이 가능한 인공전자피부나 촉각 센서에 대한 관심이 증가하고 있다.

[3] 한편, 촉각센서에는 변형에 따른 저항변화(압저항 현상)를 이용한 센서와, 외부 압력에 의해 전극간의 간극의 변화에 의한 정전용량 변화를 이용한 센서가 있다. 일반적으로 촉각 센서는 실리콘 반도체 공정에 의해 제작되었다. 실리콘 반도체 공정은 미세한 채널을 제조 할 수 있어, 높은 공간분해능을 구현할 수 있으며, 센서 성능이 상대적으로 우수한 장점이 있다. 더욱이 잘 확립된 반도체 CMOS 기술을 같이 이용하면 증폭기와 디코더 등을 촉각 센서에 내장시킴으로써 복잡한 신호처리 문제를 해결할 수 있다. 이러한 장점에도 불구하고 CMOS 기술을 구현하기 위한 실리콘(silicon)은 내구성이 약하고, 유연하지 않은 특성을 갖기 때문에 곡면에 부착이 불가능한 단점이 있다.

[4] 전술한 문제점을 해결하고자, 다양한 소재를 도입하여 내구성을 높이고, 매우 미세한 압력 및 스트레인을 인식할 수 있는 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 소재의 개발은 인공전자피부, 촉각센서, 인공보철, 로보틱스, 의료용 기기 분야에 응용할 수 있는 핵심적인 기술로 자리 잡고 있다.

[5] 이와 관련하여 국제공개특허 WO 2013/044226 호(발명의 명칭: 인공 피부 및 탄성 스트레인 센서)는 지지 구조의 모션을 검출 및 추적할 수 있도록 스트레인 축과 2개 이상의 채널을 구비한 탄성 재료와 전극을 가지며, 탄성재료에 압력을 가했을 때, 채널들의 단면이 변형되며 이때의 변화된 전기 저항을 검출하는 기술을 개시하고 있다.

[6] 하지만, 이와 같은 인공 피부는 외부 압력에 의하여 발생된 탄성 재료의 변형만을 측정하기 때문에, 제한된 압력 범위 내에서만 민감하게 전기 저항을 검출한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 넓은 범위의 역학적 자극에 대응하여

물성이 변화할 수 있는 소재 및 이를 구비하여 감지할 수 있는 역학적 자극의 범위 증가와 민감도를 향상시킬 수 있는 압력 센서를 제공함에 있다.

[8] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

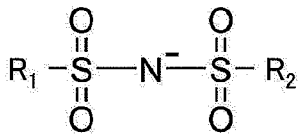
과제 해결 수단

[9] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 실시예는 복합체를 제공한다. 상기 복합체는 탄성 고분자 매트릭스, 상기 탄성 고분자 매트릭스 내에 분산된 입자들, 및 양이온과 음이온을 구비하는 이온성 액체를 포함한다. 상기 양이온과 상기 음이온은 상기 입자의 표면 상에 분자간 상호작용에 의해 구속되어 이온성 이중층을 형성한다. 상기 이온성 액체의 양이온과 음이온 중 어느 하나는 상기 입자의 표면 상에 수소결합에 의해 결합되고, 상기 이온성 액체의 양이온과 음이온 중 다른 하나는 상기 입자의 표면 상에 결합된 이온에 정전기적 인력에 의해 결합될 수 있다.

[10] 상기 입자는 금속, 금속산화물, 고분자, 탄소 또는 이들 중 둘 이상의 물질을 함유하는 입자일 수 있다. 상기 금속 산화물 입자는 실리카, 알루미나, 지르코니아, 또는 티타니아일 수 있다.

[11] 상기 이온성 액체의 양이온과 음이온 중 음이온이 분자 내에 N, O, S, 또는 F를 구비하여 상기 입자의 표면 상에 수소결합될 수 있다. 상기 음이온은 카복실레이트 (carboxylate), 카보네이트 (carbonate). 포스페이트 (phosphate), 설포네이트 (sulfonate), 설페이트 (sulfate), 시아네이트 (cyanate), 이미드 (imide), 비스(설포닐)이미드 (bis(sulfonyl)imide), 다이시안아미드 (dicyanamide), 헥사플루오로안티모네이트 (hexafluoroantimonate), 하이드록사이드 (hydroxide), 나이트라이트 (nitrite), 및 테트라플루오로보레이트 (tetrafluoroborate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 음이온일 수 있다. 상기 음이온은 하기 화학식 1로 나타낸 비스(설포닐)이미드일 수 있다.

[12] [화학식 1]

[13] 

[14] 상기 화학식 1에서, R_1과 R_2는 서로에 관계없이 불소 또는 탄소수 1 내지 4의 불화알킬기이다.

[15] 상기 양이온은 암모늄(ammonium), 콜린(choline), 이미다졸륨(imidazolium), 포스포늄(phosphonium), 피리디늄(pyridinium), 피라졸륨(pyrazolium), 피롤리디늄(pyrrolidinium), 피페리디늄(piperidinium), 몰폴리늄 (morpholinium), 및 설포늄(sulfonium)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 양이온일 수 있다.

[16] 상기 탄성 고분자 매트릭스는 하드세그먼트와 소프트세그먼트의 블록 코폴리머인 열가소성 탄성 고분자를 구비할 수 있다. 상기 하드세그먼트와 상기 소프트세그먼트 중 적어도 하나는 상기 입자의 표면 상에 수소결합을 형성할 수 있다. 상기 열가소성 탄성 고분자는 폴리에스터계, 폴리우레탄계, 또는 폴리아미드계일 수 있다.

[17] 상기 복합체는 이에 가해지는 자극에 의해 상기 이온성 액체의 유동성이 변화할 수 있다.

[18]

[19] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 실시예는 압력센서를 제공한다. 상기 압력센서는 하부 전극, 상부 전극, 및 상기 전극들 사이에 배치된 활성층을 포함한다. 상기 활성층은 탄성 고분자 매트릭스, 상기 탄성 고분자 매트릭스 내에 분산된 입자들, 및 양이온과 음이온을 구비하는 이온성 액체를 포함한다. 상기 양이온과 상기 음이온은 상기 입자의 표면 상에 분자간 상호작용에 의해 구속되어 이온성 이중층을 형성한다.

[20] 상기 이온성 액체의 양이온과 음이온 중 어느 하나는 상기 입자의 표면 상에 수소결합에 의해 결합되고, 상기 이온성 액체의 양이온과 음이온 중 다른 하나는 상기 입자의 표면 상에 결합된 이온에 정전기적 인력에 의해 결합될 수 있다.

[21] 상기 탄성 고분자 매트릭스는 열가소성 탄성 고분자를 구비하고, 상기 입자들은 적어도 일부가 상기 열가소성 탄성 고분자에 수소결합에 의해 결합될 수 있다. 상기 열가소성 탄성 고분자는 열가소성 폴리우레탄일 수 있다. 상기 입자는 마이크로 실리카 입자일 수 있다. 상기 이온성 액체는 탄소수 1 내지 4의 과불화알킬기를 구비하는 비스(과불화알킬설포닐)이미드인 음이온과, 이미다졸륨인 양이온을 구비할 수 있다.

[22] 상기 상부 전극과 상기 하부 전극은 서로에 관계없이 금속층, 전도성 금속 산화물층, 전도성 탄소층, 전도성 고분자층, 또는 반도체층일 수 있다. 상기 활성층이 상기 상부 전극에 인접한 표면은 평면, 곡면 혹은 다수의 철부를 구비할 수 있다. 상기 상부 전극의 상부면 상에 위치하는 상부 기판과 상기 하부 전극의 하부면 상에 위치하는 하부 기판을 더 포함할 수 있다. 이 때, 상기 상부 기판과 상기 하부 기판 중 적어도 하나의 유연기판이고, 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 중 상기 유연기판에 접하는 전극은 유연전극일 수 있다.

[23]

[24] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 실시예는 압력센서의 제조방법을 제공한다. 먼저, 입자들과 이온성 액체를 혼합하여, 상기 이온성 액체를 상기 입자의 표면 상에 분자간 상호작용 및 이온결합에 의해 구속시킨 상기 이온성 액체-입자 혼합물을 얻는다. 상기 이온성 액체-입자 혼합물과 탄성 고분자를 혼합하여 복합체를 제조한다. 상기 복합체를 상부전극과 하부전극 사이에 배치시킨다.

[25] 상기 입자가 금속 산화물 입자인 경우에, 상기 이온성 액체-입자 혼합물을 얻는

단계는 금속 산화물 전구체와 상기 이온성 액체를 혼합한 혼합액을 제공하는 단계, 및 상기 혼합액 내에서 상기 금속 산화물 전구체가 졸-겔 반응하여 금속 산화물 입자들을 생성하여 상기 이온성 액체를 상기 금속 산화물 입자의 표면 상에 수소결합 및 이온결합에 의해 구속시키는 단계를 포함한다. 상기 금속 산화물 전구체는 실리콘 알콕사이드, 티타늄(IV) 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드, 또는 지르코늄(IV) 알콕사이드일 수 있다.

발명의 효과

[26] 상술한 바와 같이 본 발명 실시예에 따른 복합체는 이에 가해지는 자극에 의해 입자에 이온성 액체를 구속하는 분자간 상호작용 및 결합력이 약해지거나 끊어져 이온의 유동성이 변화될 수 있고 이에 따라, 이를 활용한 다양한 센서의 제작이 가능해질 수 있다.

[27] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 압력센서는, 자극에 의해 이온의 유동성이 변화되는 상기 복합체를 활성층으로 구비하여, 압력이 가해지기 전과 후의 전기적 특성의 차이가 향상되어 높은 민감성을 가질 뿐 아니라 감지할 수 있는 역학적 자극의 범위가 넓어져 인간피부의 생리학적 역학자극에 대한 센싱능력 모사가 가능할 수 있다.

[28] 그러나, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 압력 센서의 단면을 도식적으로 나타낸 단면도이다.

[30] 도 2는 도 1에 나타낸 금속 산화물 입자를 확대하여 나타낸 개념적인 일부 파쇄단면도들이다.

[31] 도 3은 도 1에 도시된 압력센서에 역학적 자극이 가하졌을 때의 상태를 나타낸 단면도이다.

[32] 도 4는 도 3에 나타낸 입자의 일부 단면을 나타낸 단면도이다.

[33] 도 5 및 도 6은 본 발명의 다른 실시예들에 따른 압력 센서들를 나타낸 단면도들이다.

[34] 도 7a 내지 도 7c는 압력 센서 제조예 1에 따른 방법을 순차적으로 나타낸 개략도이다.

[35] 도 8은 압력 센서 제조예 1의 단계 4에서 얻어진 IL-실리카-TPU 복합필름을 전계효과 주사전자현미경(FE-SEM)과 에너지분사형 분광분석법(EDS)을 통해 분석한 결과를 나타낸다.

[36] 도 9a 및 도 9b는 각각 압력센서 제조예 1과 압력센서 비교예에 따른 압력센서들에 가해진 압력에 대한 상대적 커패시턴스 변화량을 나타낸 그래프이다.

[37] 도 10, 도 11, 및 도 12는 각각 압력센서 제조예 1에 따른 압력센서의 반응시간, 재현성, 및 내구성을 보여주는 그래프들이다.

[38] 도 13은 압력센서 제조예 2에 따른 압력센서 9개를 3 x 3 센싱 어레이 패치형 압력센서로 구성하여 더미 핸드에 붙인 사진(a), 인간 피부의 다양한 압력 수용체의 압력인지범위를 나타낸 그래프(b), 및 상기 3 x 3 센싱 어레이 패치형 압력센서에 가해진 압력에 대한 상대적 커패시턴스 변화량을 나타낸 그래프(c)이다.

[39] 도 14는 압력센서 제조예 1 및 압력센서 비교예에 따른 압력센서에 대한 전기화학 임피던스 분석결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[40] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 층이 다른 층 또는 기판 "상"에 있다고 언급되어지는 경우에 그것은 다른 층 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다.

[41]

[42] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 압력 센서의 단면을 도식적으로 나타낸 단면도이다.

[43] 도 1을 참조하면, 압력 센서는 하부 전극(11), 상부 전극(21), 및 이들 사이에 배치된 활성층(30)을 포함한다.

[44] 하부 전극(11)과 상부 전극(21)은 서로에 관계없이 금속층, 전도성 금속 산화물층, 전도성 탄소층, 전도성 고분자층, 또는 반도체층일 수 있다. 하부 전극(11)과 상부 전극(21) 중 적어도 하나는 유연 전극, 일 예로서 금속 나노 와이어 네트워크층, 그래핀층, 그래파이트층, 또는 전도성 고분자층일 수 있다. 상기 상부 전극(21)의 상부에 상부 기판(미도시)이 배치되고, 상기 하부 전극(11)의 하부에 하부 기판(미도시)이 배치될 수 있다. 이들 기판들은 지지체로서의 역할을 할 수 있으며, 유리기판 또는 고분자 기판일 수 있다. 상기 상부 기판(미도시)과 상기 하부 기판(미도시) 중 적어도 하나의 유연기판이고, 상기 상부 전극(21)과 상기 하부 전극(11) 중 상기 유연기판에 접하는 전극은 유연전극일 수 있다. 다른 예에서, 상기 기판들이 고분자 기판 등의 유연기판들이고 상기 전극들(11, 21)이 유연전극들인 경우, 상기 압력센서는 곡면을 가지는 물체의 표면 상에도 배치될 수 있는 장점이 있다.

[45] 상기 활성층(30)은 탄성 고분자 매트릭스 내에 분산된 입자(35)와 양이온(37a)과 음이온(37b)을 구비하는 이온성 액체(37)를 포함할 수 있으며, 복합체, 유전체, 혹은 고체 전해질로 불리워질 수도 있다.

[46] 상기 탄성 고분자 매트릭스는 탄성 고분자(31)를 함유하여 상기 활성층(30)에

점탄성을 부여할 수 있다. 상기 탄성 고분자는 일 예로서, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리이소부틸렌, 또는 폴리우레탄일 수 있다. 바람직하게는 상기 탄성 고분자는 하드세그먼트(31a)와 소프트세그먼트(31b)의 블록 코폴리머인 열가소성 탄성 고분자일 수 있다. 이러한 열가소성 탄성 고분자(thermoplastic elastomer, TPE)는 하드세그먼트의 종류에 따라 구분되는 폴리스티렌계, 폴리올레핀계, 폴리에스터계, 폴리우레탄계, 또는 폴리아미드계 TPE일 수 있다. 일 예로서, 폴리스티렌계 TPE 즉, 열가소성 폴리스티렌은 하드세그먼트가 폴리스티렌이고 소프트 세그먼트가 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리에틸렌/폴리부틸렌인 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS), 스티렌-폴리이소프렌-스티렌(SIS), 또는 스티렌-폴리에틸렌/폴리부티렌-스티렌(SEBS)일 수 있다. 폴리에스터계는 하드세그먼트가 방향족 폴리에스터이고 소프트세그먼트가 지방족 폴리에테르 또는 지방족 폴리에스터일 수 있다. 폴리우레탄계 TPE는 하드세그먼트가 방향족 폴리우레탄이고, 소프트세그먼트가 지방족 폴리에테르 또는 지방족 폴리에스터일 수 있다. 폴리아미드계 TPE는 하드세그먼트가 방향족 폴리아미드이고, 소프트세그먼트가 지방족 폴리에테르 또는 지방족 폴리에스터일 수 있다. 상기 열가소성 탄성 고분자 중에서도 소프트 세그먼트에 수소 결합이 가능한 작용기를 구비하는 폴리에스터계, 폴리우레탄계, 또는 폴리아미드계 TPE를 사용할 수 있다.

[47] 상기 입자(35)는 표면 상에 표면 작용기(SFG) 예를 들어 수소결합이 가능한 표면 작용기 일 예로서 O, S, N, 또는 F를 구비하는 작용기를 구비할 수 있다. 상기 표면 작용기(SFG)는 예를 들어, -OH, -COOH, $-NH_2$, -F, -CN, -SH 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 입자(35)는 유기입자, 무기입자, 또는 유무기 복합입자일 수 있고, 상기 표면 작용기(SFG)를 자연적으로 구비하거나 혹은 이를 구비하기 위한 표면 개질 공정을 거친 입자일 수 있다.

[48] 일 예로서, 상기 입자(35)는 금속, 금속산화물, 고분자, 탄소 또는 이들 중 둘 이상의 물질을 함유하는 입자일 수 있다. 경우에 따라서는 상기 입자(35)는 코어-쉘의 형태를 가질 수도 있다. 상기 입자(35)는 나노 또는 마이크로 사이즈의 직경을 갖는 입자로서, 일 예로서 구형의 형태를 가질 수 있으나 구형으로만 한정되지 않는다. 또한, 입자 간 집합체로 구성될 수 있다. 구체적으로, 상기 입자(35)는 수십 나노미터 내지 수백 마이크로미터의 직경 예를 들어 수 내지 수십 ㎛, 구체적으로 약 1 내지 20 ㎛, 더 구체적으로는 약 5 내지 10㎛의 직경을 가질 수 있다.

[49] 상기 금속입자는 금, 은, 구리, 백금, 팔라듐, 루테늄일 수 있고, 상기 금속입자의 표면개질에 사용되는 리간드는 금속입자과 배위 결합이 가능한 싸이올(-SH), 카복실기(-COOH) 등을 구비하면서 또한 수소결합이 가능한 표면 작용기(SFG)로서 N, O, S, 또는 F를 구비할 수 있다.

[50] 일 예에서, 상기 입자(35)는 표면 작용기(SFG)로서 하이드록시기를 갖는 금속

산화물 입자일 수 있다. 도 2는 금속 산화물 입자를 확대하여 나타낸 개념적인 일부 파쇄단면도들이다. 도 2의 (a)에 도시된 금속 산화물 입자는 일부가 잘라져 있고 (a)에 도시된 금속 산화물 입자로부터 잘라진 조각의 예시적인 단면을 (b)로 나타내었다.

[51] 도 2를 참조하면, 상기 금속 산화물 입자는 M-O-M 결합을 주골격으로 하는 망상 구조(network)를 가질 수 있고, 일 예로서, 실리카, 티타니아, 알루미나, 또는 지르코니아일 수 있다. 상기 금속 산화물 입자는 다공성을 가질 수도 있고, 이 경우 상기 다공성 금속 산화물 입자의 기공 내의 표면 상에도 하이드록시기가 위치할 수 있다. 상기 금속 산화물 입자들은 마이크로미터의 직경, 예를 들어 약 수 내지 수십 ㎛, 구체적으로 약 1 내지 20 ㎛, 더 구체적으로는 약 5 내지 10㎛의 직경을 가질 수 있다.

[52] 다시 도 1을 참조하면, 상기 탄성 고분자(31)의 일부분은 상기 입자(35)의 표면 작용기(SFG)와 상호작용(IA_1) 즉, 분자간 상호작용(intermolecular interaction) 일 예로서, 수소결합에 의해 결합될 수 있다. 상기 탄성 고분자(31)가 하드세그먼트(31a)와 소프트세그먼트(31b)의 블록 코폴리머인 열가소성 탄성 고분자인 경우에, 상기 입자(35) 표면의 표면 작용기(SFG)는 상기 하드세그먼트(31a)와 상기 소프트세그먼트(31b) 중 적어도 하나, 일 예로서 상기 소프트세그먼트(31b) 에 수소결합(IA_1)될 수 있다. 따라서, 상기 입자들(35)은 상기 탄성 고분자(31)에 부착될 수 있다. 또한, 상기 입자들(35)은 탄성 고분자 매트릭스 내에 거의 균일하게 분산될 수 있다.

[53] 상기 이온성 액체(37)는 양이온(37a)과 음이온(37b)이 이온결합에 의해 결합된 염으로, 약 100℃ 이하 구체적으로 상온에서 액체 상태로 유동성을 갖는 물질을 의미할 수 있다.

[54] 이러한 이온성 액체(37)의 양이온(37a)과 음이온(37b) 중 어느 하나는 상기 입자(35)의 표면 작용기(SFG)와 상호작용(IA_2) 즉, 분자간 상호작용에 의해 구속 또는 고정될 수 있다. 또한, 상기 이온성 액체(37)의 양이온(37a)과 음이온(37b) 중 다른 하나는 상기 입자(35)의 표면 상에 구속 또는 고정된 이온에 이온결합에 의해 구속될 수 있다. 그 결과, 상기 입자(35)의 표면 상에 양이온(37a)과 음이온(37b)의 쌍들이 구속되어 이온 이중층을 형성할 수 있다.

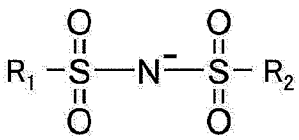
[55] 상기 표면 작용기(SFG)가 수소결합이 가능한 표면 작용기 예를 들어 O, S, N, 또는 F를 구비하는 작용기인 경우, 상기 상호작용(IA_2)은 수소결합일 수 있다. 구체적으로, 양이온(37a)과 음이온(37b) 중 어느 하나는 분자 내에 N, O, S, 또는 F를 구비하여, 상기 입자(35) 표면에 위치하는 표면 작용기(SFG)에 수소결합(IA_2)하여 상기 입자(35)의 표면 상에 구속 또는 고정될 수 있다. 일 예로서, 양이온(37a)과 음이온(37b) 중 음이온(37b)은 N, O, S, 또는 F를 분자 내에 구비하여 수소결합(IA_2)에 의해 상기 입자(35)의 표면 상에 구속되고, 양이온(37a)은 이온결합에 의해 상기 음이온(37b)에 이온결합에 의해 구속되어, 상기 입자(35)의 표면 상에 이온 이중층을 형성할 수 있다.

[56] 한편, 상기 입자(35)의 표면 상에 고정화 또는 구속되지 않은 이온성 액체(37) 즉, 양이온(37a)과 음이온(37b)들 중 일부는 상기 탄성 고분자(31)의 인접하는 하드세그먼트(31a)들 사이에 배치되거나 다른 일부는 상기 활성층(30) 내에서 유동성을 유지할 수 있다. 그러나, 양이온(37a)과 음이온(37b) 중 거의 대부분은 상기 입자(35)의 표면 상에 구속된 상태에 있고, 이들 대비 하드세그먼트(31a)들 사이에 배치되거나 상기 활성층(30) 내에서 유동성을 유지하는 양이온(37a)과 음이온(37b) 매우 소량일 수 있다.

[57] 분자 내에 N, O, S, 또는 F를 구비하는 음이온(37b) 카복실레이트 (carboxylate), 카보네이트 (carbonate). 포스페이트 (phosphate), 설포네이트 (sulfonate), 설페이트 (sulfate), 시아네이트 (cyanate), 이미드 (imide), 비스(설포닐)이미드 (bis(sulfonyl)imide), 다이시안아미드 (dicyanamide), 헥사플루오로안티모네이트 (hexafluoroantimonate), 하이드록사이드 (hydroxide), 나이트라이트 (nitrite), 및 테트라플루오로보레이트 (tetrafluoroborate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 음이온일 수 있다. 나아가, 상기 음이온은 분자 내에 불소를 포함하는 불소화된 음이온일 수있다.

[58] 상기 카복실레이트 음이온은 아세테이트(acetate), 아미노아세테이트(aminoacetate), 벤조에이트(benzoate), 락테이트(lactate), 티오살리실레이트 (thiosalicylate), 또는 트라이플루오로아세테이트(trifluoroacetate)일 수 있고; 상기 카보네이트 음이온은 하이드로젠 카보네이트 (hydrogen carbonate) 또는 메틸 카보네이트 (methyl carbonate)일 수 있고; 상기 포스페이트 음이온은 다이부틸 포스페이트(dibutyl phosphate) 또는 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate)일 수 있고; 상기 설포네이트 음이온은 헵타데카플루오로옥탄설포네이트 (heptadecafluorooctanesulfonate), 메탄설포네이트 (methanesulfonate), 노나플루오로부탄설포네이트 (nonafluorobutanesulfonate), 트라이플루오로메탄설포네이트 (trifluoromethanesulfonate), 또는 토실레이트 (tosylate)일 수 있고; 상기 설페이트 음이온은 하이드로젠 설페이트 (hydrogen sulfate), 2-(2-메톡시에톡시)에틸 설페이트 (2-(2-methoxyethoxy)ethyl sulfate), 메닐 설페이트 (methyl sulfate), 또는 옥틸 설페이트 (octyl sulfate)일 수 있고; 상기 시아네이트 음이온은 티오시아네이트 (thiocyanate) 일 수 있고, 상기 이미드 음이온은 숙신이미드(succinimide)일 수 있다. 상기 비스(설포닐)이미드는 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

[59] [화학식 1]

[60] 

[61] 상기 화학식 1에서, R_1과 R_2는 서로에 관계없이 불소 또는 탄소수 1 내지 4의

불화알킬기일 수 있다. 상기 불화알킬기는 과불화알킬기일 수 있다.

[62] 상기 비스(설포닐)이미드는 탄소수 1 내지 4의 과불화알킬기를 구비하는 비스(과불화알킬설포닐)이미드, 일 예로서,
비스(플루오로메틸설포닐)이미드(bis(fluoromethylsulfonyl)imide, FSI),
비스(트라이플루오로메틸설포닐)이미드(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, TFSI),
비스(퍼플루오로에틸설포닐)이미드(bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide, BETI),
또는 (퍼플루오로부틸설포닐)(트라이플루오로메틸설포닐)이미드
((nonafluorobutylsulfonyl) (trifluoromethylsulfonyl) imide, IM14)일 수 있다.

[63] 상기 이온성 액체(37)의 양이온은 암모늄(ammonium), 콜린(choline), 이미다졸륨(imidazolium), 포스포늄(phosphonium), 피리디늄(pyridinium), 피라졸륨(pyrazolium), 피롤리디늄(pyrrolidinium), 피페리디늄(piperidinium), 몰폴리늄 (morpholinium), 및 설포늄(sulfonium)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 양이온일 수 있다. 상기 양이온이 파이 결합을 분자내에 구비하는 이미다졸륨, 피리디늄, 피라졸륨 등인 경우, 상기 양이온들 사이에 파이-파이 결합에 의한 구속력이 존재할 수 있다.

[64] 상기 암모늄은 4차 암모늄으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중 서로에 관계없이 4개를 구비하는 암모늄, 일 예로서, 부틸트라이메틸암모늄,
트라이부틸메틸암모늄, 트라이에틸메틸암모늄, 에틸다이메틸프로필암모늄,
2-하이드록시에틸-트라이메틸암모늄, 트라이(2-하이드록시에틸)메틸암모늄,
메틸트라이옥타데실암모늄, 메틸트라이옥틸암모늄, 테트라메틸암모늄,
테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄,
테트라헵틸암모늄, 테트라옥틸암모늄, 테트라데실암모늄, 테트라도데실암모늄,
또는 테트라헥사데실암모늄일 수 있다.

[65] 상기 이미다졸륨은 1-알릴-3-메틸이미다졸륨, 1-벤질-3-메틸이미다졸륨,
1,3-비스(시아노메틸)이미다졸륨, 1,3-비스(시아노프로필)이미다졸륨,
1-부틸-2,3-다이메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨,
1-부틸-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로옥틸)이미다졸륨,
1-(3-시아노프로필)-3-메틸이미다졸륨, 1-데실-3-메틸이미다졸륨,
1,3-다이에톡시이미다졸륨, 1,3-다이메톡시이미다졸륨,
1,3-다이하이드록시이미다졸륨, 1,3-다이하이드록시-2-메톡시이미다졸륨,
1,3-다이메톡시-2-메틸이미다졸륨, 1,3-다이메틸이미다졸륨,
1,2-다이메틸-3-프로필이미다졸륨, 1-도데실-3-메틸이미다졸륨,
1-에틸-2,3-다이메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨,
1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-(2-하이드록시에틸)-3-메틸이미다졸륨,
1-메틸이미다졸륨, 1-메틸-3-옥틸이미다졸륨, 1-메틸-3-프로필이미다졸륨,
1-메틸-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로옥틸)이미다졸륨,
1-메틸-3-비닐이미다졸륨, 또는 1,2,3-트라이메틸이미다졸륨일 수 있다.

[66] 상기 포스포늄은 테트라부틸포스포늄, 트라이부틸메틸포스포늄,

트라이에틸메틸포스포늄, 또는 트라이헥실테트라데실포스포늄일 수 있다. 상기 피리디늄은 1-부틸-3-메틸피리디늄, 1-부틸-4-메틸피리디늄, 1-부틸피리디늄, 1-(3-시아노프로필)피리디늄, 1-에틸피리디늄, 또는 3-메틸-1-프로필피리디늄일 수 있다. 상기 피롤리디늄은 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 또는 1-에틸-1-메틸피롤리디늄일 수 있다. 상기 피라졸륨은 1,2,4-트라이메틸피라졸륨일 수 있다. 상기 설포늄은 트라이에틸설포늄일 수 있다. 상기 피페리디늄은 1-부틸-1-메틸피페리디늄 또는 1-에틸-1-메틸피페리디늄일 수 있다. 상기 몰폴리늄은 4-에틸-4-메틸몰폴리늄일 수 있다.

[67] 일 구체예에서 상기 이온성 액체(37)는 $[EMIM]^+[TFSI]^-$ (1-Ethyl-3-MethylIMidazolium bis(TriFluoromethylSulfonyl)Imide)일 수 있다.

[68]

[69] 본 실시예에 따른 압력센서는 생체의 촉각수용체를 일부 모사한 것일 수 있다. 구체적으로, 생체의 촉각수용체로서 메르켈 세포(merkel cell), 마이스너 소체(meissner's corpuscle), 파치니 소체(pacinian corpuscle) 등이 있는데, 이들은 세포외 기질(extracellular matrix)과 함께 진피 내에 위치할 수 있다. 본 실시예에 따른 압력센서의 활성층(30)은 생체의 진피에 해당하고, 탄성 고분자(31)는 점탄성을 갖는 세포외 기질 구체적으로 네트워크 구조(reticular)와 유연한 성질(elastic)의 콜라겐 섬유에 해당할 수 있고, 입자(35)는 촉각 수용체 또는 촉각 세포에 해당할 수 있으며, 탄성 고분자(31)와 입자(35) 사이의 상호작용(IA_1) 혹은 이를 유도하는 입자(35) 표면 상의 표면작용기(SFG)는 촉각 세포를 세포외 기질 구체적으로 콜라겐 섬유에 부착시키는 인테그린(integrin)에 해당할 수 있고, 입자(35)의 표면 상에 위치하는 음이온과 양이온의 이온 이중층은 촉각 세포의 플라즈마 멤브레인의 내외부에 위치하여 막전위를 형성하는 음이온과 양이온에 해당할 수 있다.

[70]

[71] 이하에서는 본 실시예에 따른 압력센서의 동작발명을 설명하기로 한다.

[72] 도 1을 다시 참조하면, 압력센서의 상기 전극들(21, 11)에 전압이 인가될 수 있다. 이 전압은 상기 압력센서가 동작하는 동안 동일하게 유지될 수 있다. 일 예로서, 상기 상부 전극(21)에는 음의 전압이 상기 하부 전극(11)에는 양의 전압이 인가될 수 있다.

[73] 상기 전극들(21, 11)에 인가된 전압으로 인해, 활성층(30) 내의 존재하는 음이온(37b)과 양이온(37a) 중 입자(35)의 표면 상에 구속되지 않고 또한 탄성 고분자(31)의 서로 인접하는 하드세그먼트(31a)들 사이에 배치되지 않은 유동성을 갖는 음이온(37b)과 양이온(37a)은 상기 전극들(21, 11)의 표면 상으로 끌려가 정전기적 이중층을 형성할 수도 있기는 하지만, 상기 활성층(30) 내에 유동성을 갖는 음이온(37b)과 양이온(37a)의 량은 극히 적어 상기 압력센서는 거의 0에 가까운 초기 커패시턴스를 나타낼 수 있다.

[74]

[75] 도 3은 도 1에 도시된 압력센서에 역학적 자극이 가하졌을 때의 상태를 나타낸 단면도이고, 도 4는 도 3에 나타낸 입자의 일부 단면을 나타낸 단면도이다.

[76] 도 3 및 도 4를 참조하면, 압력센서의 전극들(11, 21)에 도 1과 같은 전압이 인가되는 상태에서 압력센서에 역학적 자극 일 예로서 제1 압력(F)이 가해지면 활성층(30)은 압축변형되어 제1 스트레인(ε)이 생성될 수 있다. 이 때, 상기 활성층(30)의 압축변형으로 인해 일부 영역에서 전극들(11, 21)의 사이가 가까워지고 이에 따라 이들 사이의 전기장의 세기가 세질 수 있다. 이와 동시에, 활성층(30)의 압축변형은 탄성 고분자(31)의 고분자 사슬들의 위치 이동 등을 유발하고, 이로 인해 상기 입자(35)의 표면과 음이온(37b) 사이의 상호작용 일 예로서 수소결합 그리고 음이온(37b)과 양이온(37a) 사이의 이온결합, 나아가 양이온(37a)들이 파이 본드를 갖는 물질인 경우 이들 사이의 파이-파이 결합은 약해지거나 아예 끊어질 수 있다. 이에 따라, 상기 입자(35)의 표면에 국부적으로 구속되어 있던 음이온(37b)과 양이온(37a) 중 일부는 유동성을 다시 확보할 수 있고, 전압이 인가된 전극들(11, 21) 사이의 전기장에 의해 전극들(11, 21)로 이동될 수 있다. 그 결과, 각 전극(11, 21)과 활성층(30) 사이에 발생된 전기 이중층에 축적되는 전하의 밀도는 더 커지게 되고, 이는 상기 전극들(11, 21) 사이의 커패시턴스의 증가로 나타나게 된다.

[77] 이 후, 압력센서의 전극들(11, 21)에 도 1 및 도 3과 같은 전압이 인가되는 상태에서, 압력센서에 가해진 제1 압력(도 3의 F_1)에 비해 더 큰 제2 압력이 가해지면 활성층(30)은 상기 제1 스트레인(ε)에 비해 더 큰 제2 스트레인을 생성하면서 압축변형될 수 있다. 이 경우, 전극들(11, 21)의 사이가 더 가까워짐에 따라 이들 사이의 전기장의 세기는 더 세질 수 있고, 이와 동시에, 활성층(30)의 압축변형은 탄성 고분자(31)의 고분자 사슬들의 위치 이동과 더불어서 나아가 상기 입자(35)의 위치 이동도 유발할 수 있고, 이로 인해 상기 입자(35)의 표면과 음이온(37b) 사이의 상호작용 일 예로서 수소결합 그리고 음이온(37b)과 양이온(37a) 사이의 이온결합이 약해지거나 아예 끊겨질 확률이 증가하게 된다. 이에 따라, 도 3에서와 같이 제1 압력이 가해진 상태에서도 상기 입자(35)의 표면에 구속되어 있던 음이온(37b)과 양이온(37a) 중 일부는 상기 제2 압력이 가해질 때 유동성을 확보할 수 있고, 전압이 인가된 전극들(11, 21) 사이의 전기장에 의해 전극들(11, 21)로 이동될 수 있다. 그 결과, 각 전극(11, 21)과 활성층(30) 사이에 발생된 전기 이중층에 축적되는 전하의 밀도는 도 3을 참조하여 설명한 경우 대비 더 커지게 되고, 이는 상기 전극들(11, 21) 사이의 커패시턴스의 증가로 나타나게 된다.

[78] 이와 같이 압력센서에 가해진 압력이 증가함에 따라, 전극들(11, 21) 사이의 전기장의 세기는 더 세질 수 있고, 이와 동시에, 활성층(30)의 압축변형은 더 커져 탄성 고분자(31)의 고분자 사슬들의 위치 이동의 정도와 이에 더한 상기 금속 산화물 입자(35)의 위치 이동의 정도가 커져, 그 결과 압력이 가해질수록

유동성을 확보하는 이온의 수는 서서히 증가할 수 있다. 이는 본 실시예에 따른 압력센서가 감지할 수 있는 역학적 자극의 범위 일 예로서, 압력의 범위를 크게 증가시키는 결과로 나타날 수 있다.

[79] 또한, 압력센서에 가해진 압력(ex. 도 3의 F)을 제거하면, 상기 탄성 고분자(31)의 점탄성 거동으로 인해 활성층(30)에 생성된 스트레인(ex. 도 3의 ε)이 제거될 수 있고 이에 따라 각 전극(11, 21)과 활성층(30) 사이의 전기 이중층에 축적되었던 음이온(37b)와 양이온(37a)는 활성층(30) 내의 농도 평형을 형성하기 위해 활성층(30) 내로 다시 분산되면서 입자들(35)에 상호작용 일 예로서, 수소결합 및 이온결합에 의해 구속되게 된다. 그 결과, 압력센서가 도 1에 도시된 바와 유사한 초기 상태로 환원될 수 있다.

[80]

[81] 상기 활성층(30) 즉, 복합체, 유전체, 혹은 고체전해질은 이에 가해진 자극의 정도에 따라 이온 유동성이 변화될 수 있다. 다시 말해서, 상기 활성층(30)은 이에 가해지는 자극에 의해 입자에 이온성 액체를 구속하는 분자간 상호작용 및 결합력이 약해지거나 끊어져 이온의 유동성이 변화될 수 있다. 한편, 앞서 도 1 및 도 4를 참조하여 압력센서에 대해 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정되지 않고 상기 활성층(30) 또는 상기 활성층을 구성하는 복합체의 외부자극에 의한 이온 유동성의 변화를 다양한 방법으로 센싱하는 여러 종류의 센서를 구성할 수도 있다.

[82] 아래에서는 상기 압력센서의 제조방법을 설명하기로 한다.

[83] 먼저, 입자들과 이온성 액체를 혼합하여, 상기 이온성 액체를 상기 입자의 표면 상에 분자간 상호작용 및 이온결합에 의해 구속시킨 상기 이온성 액체-입자 혼합물을 얻을 수 있다.

[84] 상기 입자가 금속 산화물 입자인 경우, 상기 입자들과 이온성 액체를 혼합하는 단계는, 금속 산화물 전구체와 상기 이온성 액체를 혼합한 혼합액을 제공하는 단계 및 상기 혼합액 내에서 상기 금속 산화물 전구체가 졸-겔 반응하여 금속 산화물 입자들을 생성하여 상기 이온성 액체를 상기 금속 산화물 입자의 표면 상에 분자간 상호작용 및 이온결합에 의해 구속시키는 단계를 포함할 수 있다.

[85] 이 때, 금속 산화물 전구체는 하이드록시기(hydroxyl group), 탄소수 1, 2 또는 3의 알콕시기(alkoxy group), 할로기(halo group), 또는 이들 중 둘 이상의 조합에 해당하는 작용기들을 구비하는 실리콘, 티타늄, 알루미늄, 또는 지르코늄일 수 있다. 일 예로서, 상기 금속 산화물 전구체는 실리콘 알콕사이드, 티타늄(IV) 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드, 또는 지르코늄(IV) 알콕사이드일 수 있다. 구체예에서, 상기 금속 산화물 전구체는 TEOS (Tetraethyl orthosilicate)일 수 있다. 또한, 상기 금속 산화물 전구체는 수용액의 형태로 제공될 수 있고, 거의 중성의 pH를 가질 수 있다. 상기 이온성 액체는 도 1을 참조하여 설명한 바와 같이 양이온과 음이온을 구비하며 100도 이하에서 액체의 형태를 가질 수 있다.

[86] 상기 혼합액 내에 졸-겔 반응이 발생하여 금속 산화물 입자들이 생성하기 위해,

상기 혼합액 내에 촉매 일 예로서, 산촉매 구체적으로, 염산 혹은 염산 수용액을 추가할 수 있다. 상기 금속 산화물 입자들은 M-O-M 결합으로 이루어진 망목구조를 갖는 마이크로 입자들일 수 있다. 상기 졸-겔 반응에서는 금속 산화물 전구체의 가수분해(hydrolysis) 및 그 이후 가수분해된 금속 산화물 전구체들 사이의 축합반응이 발생하게 되는데, 가수분해속도를 축합반응속도에 비해 더 크게 하는 경우 형성된 금속 산화물 입자의 다공도는 감소될 수 있다. 본 실시예에서는 가수분해속도를 축합반응속도에 비해 더 크게 하기 위해 상기 촉매를 산촉매 나아가 강산성을 나타낼 수 있는 염산수용액을 사용하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는 축합반응속도를 가수분해속도에 비해 크게 하여 금속산화물 입자의 다공도를 증가시킬 수도 있다.

[87] 또한, 졸-겔 반응을 진행하기 전에 금속 산화물 전구체와 이온성 액체를 혼합함에 따라, 이온성 액체에 구비된 양이온과 음이온은 상기 금속 산화물 입자의 표면 상에 구속된 비교적 고밀도의 이온성 이중층을 형성할 수 있다. 상기 이온성 이중층은 앞서 설명한 바와 같이, 이온성 액체 중 수소결합이 가능한 작용기를 갖는 이온 일 예로서, 음이온이 상기 금속 산화물 입자들의 표면 상의 하이드록시기와 수소결합을 이루어 상기 금속 산화물 입자의 표면 상에 구속될 수 있고 또한 상기 음이온의 상대이온인 양이온은 이온결합에 의해 상기 음이온에 구속됨에 따라 형성될 수 있다.

[88] 이 후, 상기 금속 산화물 입자들 그리고 이의 표면 상에 구속된 이온성 액체를 구비하는 혼합물 즉, 겔 상태의 이온성 액체-금속 산화물 입자 혼합물을 탄성 고분자 구체적으로는 탄성 고분자 겔과 섞어 복합체를 얻은 후, 이를 성형하여 활성층을 제조할 수 있다. 이 때, 상기 이온성 액체는 계면활성제의 역할 그리고 가소제의 역할을 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 이온성 액체는 친수성 금속 산화물 입자 표면 상에 이온성 이중층을 형성하여 친수성 금속 산화물 입자의 표면을 소수성을 개질할 수 있고, 이에 따라 소수성 탄성 고분자 겔과 혼합하여 형성된 활성층 내에서 상기 금속 산화물 입자의 균질한 분산을 유도할 수 있다. 상기 복합체 또는 활성층 내의 잔존 용매를 건조시킬 수도 있다.

[89] 이 후, 상기 활성층을 전극을 구비하는 기판들 사이에 배치시켜 압력 센서를 제조할 수 있다.

[90]

[91] 도 5 및 도 6은 본 발명의 다른 실시예들에 따른 압력 센서들를 나타낸 단면도들이다.

[92] 도 5를 참조하면, 도 1을 참조하여 나타낸 활성층의 상부면은 평면인 것과는 달리 활성층의 상부면은 곡면을 가질 수 있다. 이 경우, 역학적 자극이 가해지기 전 전극과 활성층 사이의 접촉면적은 역학적 자극이 가해진 후에 비해 작을 수 있고 역학적 자극의 크기가 커질수록 전극과 활성층 사이의 접촉면적은 점차로 커질 수 있다. 이로 인해 압력 센서의 민감도는 더욱 향상될 수 있다.

[93] 도 6을 참조하면, 활성층의 상부면은 곡선형 철부를 다수개 구비할 수 있다. 이

경우에도 도 5에서 설명한 것과 마찬가지로 압력 센서의 민감도가 향상될 수 있다.

[94]

[95] 본 발명의 실시예들에서 제시된 압력센서는 압력/터치센서, 특히 형태가변형 디스플레이용 소프트 압력/터치센서; 생체모니터링용 패치형 센서; 웨어러블 햅틱 소자의 압력센서; 로봇 피부, 보철 의료기기 등의 전자피부 등에 사용할 수 있다.

[96]

[97] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[98]

[99] <압력 센서 제조예 1>

[100] 도 7a 내지 도 7c는 압력 센서 제조예 1에 따른 방법을 순차적으로 나타낸 개략도이다.

[101]

[102] 단계 1 : 졸-겔을 통한 IL- 실리카 입자의 제조

[103] 도 7a를 참고하면, TEOS (Tetraethyl orthosilicate, Sigma-Aldrich)와 물을 1 : 6의 몰비로 혼합하고 40℃에서 10분 동안 교반하여 TEOS 수용액을 얻었다(pH=7). 이온성 액체(Ioinc Liquid, IL)인 $[EMIM]^+[TFSI]^-$ (1-Ethyl-3-MethylIMidazolium bis(TriFluoromethylSulfonyl)Imide)의 적당량을 상기 TEOS 수용액에 적하하고 10분 동안 교반하였다. TEOS : 물 : IL의 몰비는 1 : 6 : 0.9 이었다. 이를 연속적으로 교반하면서 염산 수용액(0.06M) 0.05 ㎖를 적하하고, 얻어진 용액(pH=2)을 40℃에서 2 시간 동안 연속 교반하여, 균일한 IL- 실리카 입자 분산액을 수득하였다.

[104] 단계 2 : 열가소성 폴리 우레탄 용액의 제조

[105] 도 7b를 참조하면, TPU 비드 (thermoplastic polyurethane, KA-480, Kolon Industries, Inc.)를 N,N- 디메틸 포름아미드 (DMF, 시그마 - 알드리치)에 1 : 5의 질량비로 넣고, 80℃에서 3 시간 동안 연속 교반하여 용해시켜 TPU 용액을 제조하였다.

[106] 단계 3 : IL-실리카-TPU 3 성분 용액의 제조

[107] 도 7c를 참조하면, 단계 2에서 얻은 TPU 용액을 80℃에서 연속 교반하면서 여기에 단계 1에서 얻은 IL-실리카 입자 분산액을 방울방울 추가하고, 생성된 투명 현탁액을 80℃에서 20시간 더 교반하였다.

[108] 단계 4 : IL-실리카-TPU 3 성분의 복합필름 제조

[109] 도 7c를 여전히 참조하면, 단계 3에서 얻어진 소정 양의 IL-실리카-TPU 용액을 40℃의 테프론 용기(Teflon dish)에 붓고 시간당 10℃ 씩 온도를 올려 80℃에서 72 시간 동안 열처리하여 약 170 ㎛의 복합필름을 제조하였다.

[110] 단계 5 : 압력 센서 제조

[111] 표면 상에 ITO (Indium Tin Oxide) 전극이 코팅된 유리 기판들 사이에 단계 4에서 얻은 복합 필름(170 ㎛의 두께, 0.7 cm^2의 면적)을 배치시키고, 상기 ITO 전극들에 은 전선을 (Nilaco 사, 직경 : 50μm)을 연결하여 압력 센서를 제조하였다.

[112] <압력 센서 제조예 2>

[113] 상기 압력 센서 제조예 1의 단계 5를 하기와 같이 진행한 것을 제외하고는 압력 센서 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 압력 센서를 제조하였다.

[114] 먼저, 상기 Ag 나노와이어 전극층은 하기와 같은 방법으로 제조하였다. Ag 나노와이어 서스펜션 (Nanopyxis 사, 이소프로필알콜 중 0.5 중량 %, Ag 나노와이어의 직경은 약 32 ± 5 nm이고 길이는 25 ± 5 ㎛)를 희석하여 희석된 Ag 나노와이어 용액 (이소프로필 알콜과 함께 0.25mg/ml의 농도)을 준비하였다. PDMS 기판은 플라스틱 페트리 접시에서 베이스 수지 및 가교제 (질량비 10 : 1, Dow corning corp., Sylgard 184)의 혼합물을 경화시킴으로써 제조하였다. 탈기 및 80 ℃의 오븐에서 2 시간 동안 경화시킨 후, PDMS 기판을 원하는 크기로 절단하였다. 희석된 Ag 나노와이어 용액을 약 1 시간동안 초음파 처리한 후, Ag 나노와이어 용액을을 100℃로 가열된 패턴화된 PDMS 기판 상에 스프레이 코팅 (SRC-200 VT, E-FLEX Korea, 노즐 0.05 mm, 분사 압력 200 mbar)한 후 120 ℃에서 1 시간 동안 어닐링처리하여, Ag 나노 와이어 전극층이 코팅된 기판(0.5 cm × 0.5 cm)을 제조하였다.

[115] 상기 제조된 Ag 나노 와이어 전극층이 코팅된 기판들 2개 사이에 단계 4에서 얻은 복합 필름(170 ㎛의 두께, 0.5 cm × 0.5 cm)을 배치시키고, 상기 전극들에 은 전선을 (Nilaco 사, 직경 : 50μm)을 연결하여 압력 센서를 제조하였다.

[116]

[117] <압력 센서 비교예>

[118] 상기 압력 센서 제조예 1의 단계 2에서, 단계 1에서 얻어진 IL- 실리카 입자 분산액을 사용하는 대신에, 실리카 입자 없이 단계 1에서 사용된 양과 동일한 양의 이온성 액체(Ioinc Liquid, IL)인 $[EMIM]^+[TFSI]^-$ (1-Ethyl-3-MethylIMidazolium bis(TriFluoromethylSulfonyl)Imide)을 사용하는 것을 제외하고는 압력 센서 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 압력 센서를 제조하였다.

[119]

[120] 도 8은 압력 센서 제조예 1의 단계 4에서 얻어진 IL-실리카-TPU 복합필름을 전계효과 주사전자현미경(FE-SEM)과 에너지분사형 분광분석법(EDS)을 통해 분석한 결과를 나타낸다. 구체적으로, (a)와 (c)는 각각 저배율과 고배율에서 촬영한 FE-SEM (JSM-6700F, JEOL)이미지들이고, (b)는 (a)의 FE-SEM 이미지에서 보여지는 입자들의 직경 분포를 나타낸 그래프이다. (c) 내의 삽도, (d), (e), 및 (f)는 각각 (c)에서 촬영된 시료에 함유된 원소들 즉, 탄소(C),

실리콘(Si), 불소(F), 및 질소(N)을 검출하여 나타낸 EDS (QUANTAX EDX)이미지들이다. (g), (h), 및 (i)는 (c)의 라인(L)을 따라 스캔한 것으로, 상기 라인(L)에 위치하는 시료에 함유된 원소들 즉, 실리콘(Si), 불소(F), 및 질소(N)의 상대적 함량을 나타낸 그래프들이다.

[121] 도 8을 참조하면, IL-실리카-TPU 복합필름 내의 입자들 즉, 실리카 입자들은 은 필름 내에서 균일하게 분산되어 있는 것을 알 수 있고(a), 약 2 내지 14 ㎛ 구체적으로는 7.2 ± 1.5 ㎛의 직경을 갖는 것을 알 수 있다(b).

[122] 또한, IL-실리카-TPU 복합필름 내의 입자들은 Si, F, 및 N을 함유하고, 입자들 외의 매트릭스는 C, F, 및 N을 함유하는 것으로 나타났다 ((c) 내의 삽도, (d), (e), 및 (f) 참조). 여기서, 매트릭스 내에 함유된 C는 폴리우레탄으로부터, N은 폴리우레탄과 $[EMIM]^+$로부터, F는 $[TFSI]^-$ 로부터 유래하는 것으로 추정되었고, 입자 표면에 함유된 Si는 실리카로부터, N은 폴리우레탄과 $[EMIM]^+$로부터, F는 $[TFSI]^-$ 로부터 유래하는 것으로 추정되었다.

[123]

[124] 도 9a는 압력센서 제조예 1에 따른 압력센서에 가해진 압력에 대한 상대적 커패시턴스 변화량을 나타낸 그래프이고, 도 9b는 비교예에 따른 압력센서에 가해진 압력에 대한 상대적 커패시턴스 변화량을 다시 나타낸 그래프이다. 이 커패시턴스는 실온에서 측정되었다.

[125] 도 9a 및 도 9b를 참조하면, 압력센서 제조예 1에 따른 압력센서는 압력센서 비교예에 따른 압력센서에 비해 동일한 압력에서 더 큰 상대적 커패시턴스 변화량($\Delta C/C^0$)을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, 이 그래프에서 기울기($S=\delta(\Delta C/C^0)/\delta P$)는 압력센서의 민감도를 나타내는데, 이를 살펴보면 압력센서 제조예 1에 따른 압력센서는 압력센서 비교예에 따른 압력센서에 비해 유사한 압력범위에서 더 큰 기울기 즉, 민감도를 나타내는 것을 알 수 있다.

[126]

[127] 도 10, 도 11, 및 도 12는 각각 압력센서 제조예 1에 따른 압력센서의 반응시간, 재현성, 및 내구성을 보여주는 그래프들이다.

[128] 도 10을 참조하면, 압력센서 제조예 1에 따른 압력센서는 가해진 초기 압력이 170 Pa인 상태에서 340 Pa로 증가시킬 때 상대적 커패시턴스의 변화가 약 60 ms 내에 나타나고, 또한 가해진 압력을 340 Pa에서 170 Pa로 감소시킬 때에도 상대적 커패시턴스의 변화가 약 70 ms 내에 나타나는 등 매우 짧은 반응시간 내에 반응함을 알 수 있다.

[129] 도 11을 참조하면, 압력센서 제조예 1에 따른 압력센서는 1.5kPa, 12.4kPa, 61.9kPa, 및 100.1kPa 각각에서 5번의 반복실험에서 동일한 형태의 상대적 커패시턴스 변화를 나타내어, 1 내지 100 kPa의 압력범위에서 재현성이 매우 우수한 것을 알 수 있다.

[130] 도 12를 참조하면, 압력센서 제조예 1에 따른 압력센서는 4.6kPa에서 100회 사이클을 수행하는 경우 그리고 12.1kPa에서 100회 사이클을 수행하는 경우

모두에서 양호한 내구성을 나타냄을 알 수 있다. 이 때, 단위 사이클은 도 10에 나타낸 바와 같이, 압력을 가하고 10 초 동안 유지한 후 압력을 제거한 상태에서 10 초 유지하도록 구성하였다.

[131]

[132] 도 13은 압력센서 제조예 2에 따른 압력센서 9개를 3 x 3 센싱 어레이 패치형 압력센서로 구성하여 더미 핸드에 붙인 사진(a), 인간 피부의 다양한 압력 수용체의 압력인지범위를 나타낸 그래프(b), 및 상기 3 x 3 센싱 어레이 패치형 압력센서에 가해진 압력에 대한 상대적 커패시턴스 변화량을 나타낸 그래프(c)이다.

[133] 도 13을 참조하면, 인간 피부 내 다양한 촉각 수용체들 즉, 머켈 세포(Merkel cell), 마이스너 소체(Meissner corpuscle), 파시니안 소체(Pacinian corpuscle)는 인지할 수 있는 압력의 범위가 서로 다른 반면, 압력센서 제조예 2에 따른 단위 압력센서는 상기 촉각 수용체들이 인지할 수 있는 모든 압력범위 내의 압력을 효과적으로 센싱하는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 인간 피부 내 다양한 촉각 수용체들이 협력하여 센싱할 수 있는 광대역 역학자극을 본 발명의 일 실시예에 따른 압력센서 한 종류로 효과적으로 센싱함에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 압력센서 한 종류로도 인간피부의 생리학적 역학자극에 대한 센싱능력 모사가 가능함을 알 수 있다.

[134]

[135] 도 14는 압력센서 제조예 1 및 압력센서 비교예에 따른 압력센서에 대한 전기화학 임피던스 분석결과를 나타낸 그래프이다. (NP : 압력 인가 전 (No Pressure), UP : 압력 인가 중 (Under Pressure), AP: 압력 인가 후 (After Pressure)

[136] 도 14를 참조하면, 압력이 가해지기 전의 상태에서 압력센서 비교예에 따른 압력센서 대비 압력센서 제조예 1에 따른 압력센서는 마이크로 실리카 입자에 양이온과 음이온이 구속되어 있어 이온 이동도가 매우 낮음을 알 수 있다. 또한, 압력센서 비교예에 따른 압력센서 대비 압력센서 제조예 1에 따른 압력센서는, 압력이 가해지기 전 상태와 압력이 가해진 상태에서의 이온 이동도의 차이가 더 큰 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, 압력센서 제조예 1에 따른 압력센서 내에 구비된 마이크로 실리카 입자가 국부적 이온 구속을 유도하는 것을 알 수 있으며, 압력 인가 전후에 명확한 이온 이동도의 차이를 보여줌으로써 압력에 의해 수소결합, 이온결합, 파이결합이 약해지거나 끊어져 이온 유동성이 변화되는 것을 알 수 있다.

[137]

[138] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

청구범위

[청구항 1] 탄성 고분자 매트릭스;
상기 탄성 고분자 매트릭스 내에 분산된 입자들; 및
양이온과 음이온을 구비하는 이온성 액체를 포함하되, 상기 양이온과 상기 음이온은 상기 입자의 표면 상에 분자간 상호작용에 의해 구속되어 이온성 이중층을 형성하는 복합체.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 이온성 액체의 양이온과 음이온 중 어느 하나는 상기 입자의 표면 상에 수소결합에 의해 결합되고, 상기 이온성 액체의 양이온과 음이온 중 다른 하나는 상기 입자의 표면 상에 결합된 이온에 정전기적 인력에 의해 결합된 복합체.

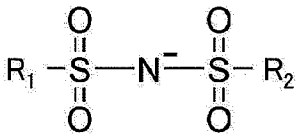
[청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 입자는 금속, 금속산화물, 고분자, 탄소 또는 이들 중 둘 이상의 물질을 함유하는 입자인 복합체.

[청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 금속 산화물 입자는 실리카, 알루미나, 지르코니아, 또는 티타니아인 복합체.

[청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 이온성 액체의 양이온과 음이온 중 음이온이 분자 내에 N, O, S, 또는 F를 구비하여 상기 입자의 표면 상에 수소결합되는 복합체.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 음이온은 카복실레이트 (carboxylate), 카보네이트 (carbonate). 포스페이트 (phosphate), 설포네이트 (sulfonate), 설페이트 (sulfate), 시아네이트 (cyanate), 이미드 (imide), 비스(설포닐)이미드 (bis(sulfonyl)imide), 다이시안아미드 (dicyanamide), 헥사플루오로안티모네이트 (hexafluoroantimonate), 하이드록사이드 (hydroxide), 나이트라이트 (nitrite), 및 테트라플루오로보레이트 (tetrafluoroborate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 음이온인 복합체.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 음이온은 하기 화학식 1로 나타낸 비스(설포닐)이미드인 복합체:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1과 R_2는 서로에 관계없이 불소 또는 탄소수 1 내지 4의 불화알킬기이다.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 양이온은 암모늄(ammonium), 콜린(choline),
이미다졸륨(imidazolium), 포스포늄(phosphonium), 피리디늄(pyridinium),
피라졸륨(pyrazolium), 피롤리디늄(pyrrolidinium),
피페리디늄(piperidinium), 몰폴리늄 (morpholinium), 및
설포늄(sulfonium)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의
양이온인 복합체.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 탄성 고분자 매트릭스는 하드세그먼트와 소프트세그먼트의 블록
코폴리머인 열가소성 탄성 고분자를 구비하는 복합체.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 하드세그먼트와 소프트세그먼트 중 적어도 어느 하나는 상기
입자의 표면 상에 수소결합을 형성하는 복합체.

[청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 열가소성 탄성 고분자는 폴리에스터계, 폴리우레탄계, 또는
폴리아미드계인 복합체.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 복합체는 이에 가해지는 자극에 의해 상기 이온성 액체의 유동성이
변화하는 복합체.

[청구항 13] 하부 전극;
상부 전극; 및
상기 전극들 사이에 배치되고, 탄성 고분자 매트릭스, 상기 탄성 고분자
매트릭스 내에 분산된 입자들, 및 양이온과 음이온을 구비하는 이온성
액체를 포함하되, 상기 양이온과 상기 음이온은 상기 입자의 표면 상에
분자간 상호작용에 의해 구속되어 이온성 이중층을 형성하는 활성층을
포함하는 압력센서.

[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 이온성 액체의 양이온과 음이온 중 어느 하나는 상기 입자의 표면
상에 수소결합에 의해 결합되고, 상기 이온성 액체의 양이온과 음이온 중
다른 하나는 상기 입자의 표면 상에 결합된 이온에 정전기적 인력에 의해
결합된 압력센서.

[청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 탄성 고분자 매트릭스는 열가소성 탄성 고분자를 구비하고,
상기 입자들은 적어도 일부가 상기 열가소성 탄성 고분자에 수소결합에
의해 결합된 압력센서.

[청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 열가소성 탄성 고분자는 열가소성 폴리우레탄인 압력센서.

[청구항 17] 제13항에 있어서,

상기 입자는 마이크로 실리카 입자인 압력센서.

[청구항 18] 제13항에 있어서,
상기 이온성 액체는 탄소수 1 내지 4의 과불화알킬기를 구비하는 비스(과불화알킬설포닐)이미드인 음이온과, 이미다졸륨인 양이온을 구비하는 압력센서.

[청구항 19] 제13항에 있어서,
상기 상부 전극과 상기 하부 전극은 서로에 관계없이 금속층, 전도성 금속 산화물층, 전도성 탄소층, 전도성 고분자층, 또는 반도체층인 압력센서.

[청구항 20] 제13항에 있어서,
상기 활성층이 상기 상부 전극에 인접한 표면은 평면, 곡면 혹은 다수의 철부를 구비하는 압력센서.

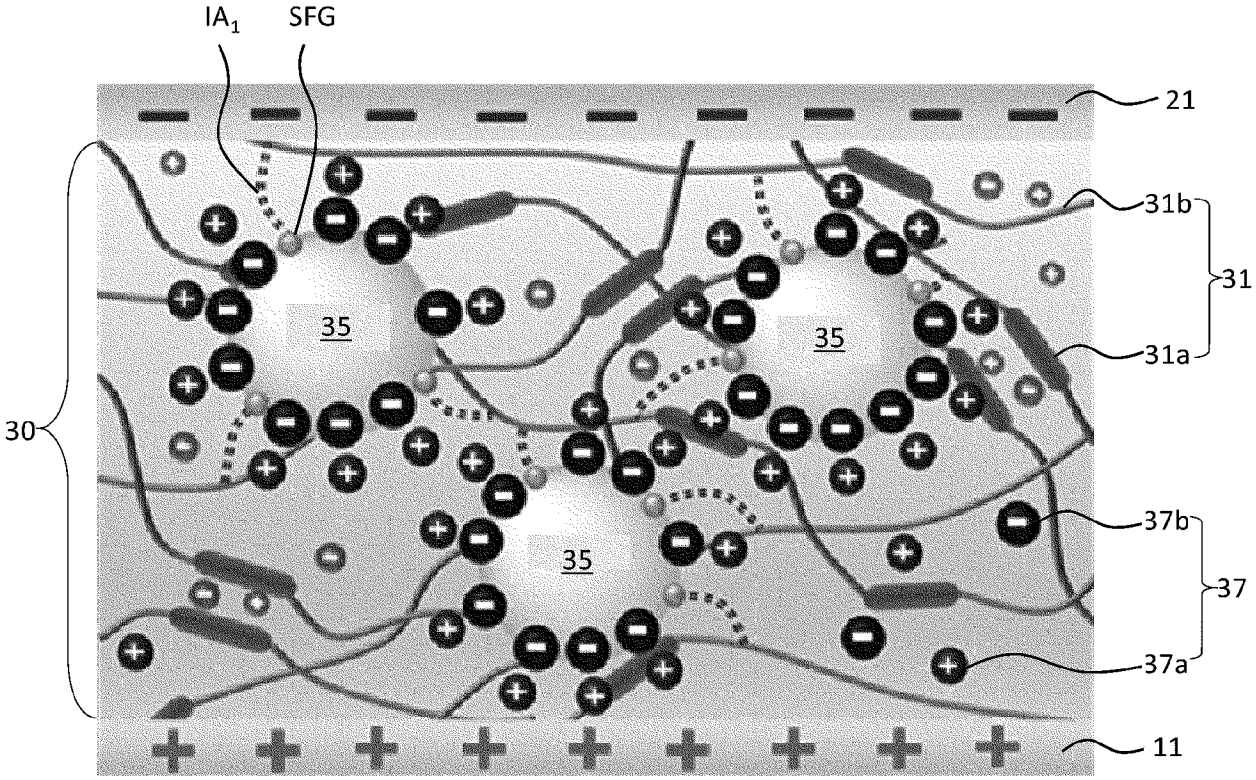
[청구항 21] 제13항에 있어서,
상기 상부 전극의 상부면 상에 위치하는 상부 기판과 상기 하부 전극의 하부면 상에 위치하는 하부 기판을 더 포함하고,
상기 상부 기판과 상기 하부 기판 중 적어도 하나의 유연기판이고,
상기 상부 전극과 상기 하부 전극 중 상기 유연기판에 접하는 전극은 유연전극인 압력센서.

[청구항 22] 입자들과 이온성 액체를 혼합하여, 상기 이온성 액체를 상기 입자의 표면 상에 분자간 상호작용 및 이온결합에 의해 구속시킨 상기 이온성 액체-입자 혼합물을 얻는 단계;
상기 이온성 액체-입자 혼합물과 탄성 고분자를 혼합하여 복합체를 제조하는 단계; 및
상기 복합체를 상부전극과 하부전극 사이에 배치시키는 단계를 포함하는 압력센서 제조방법.

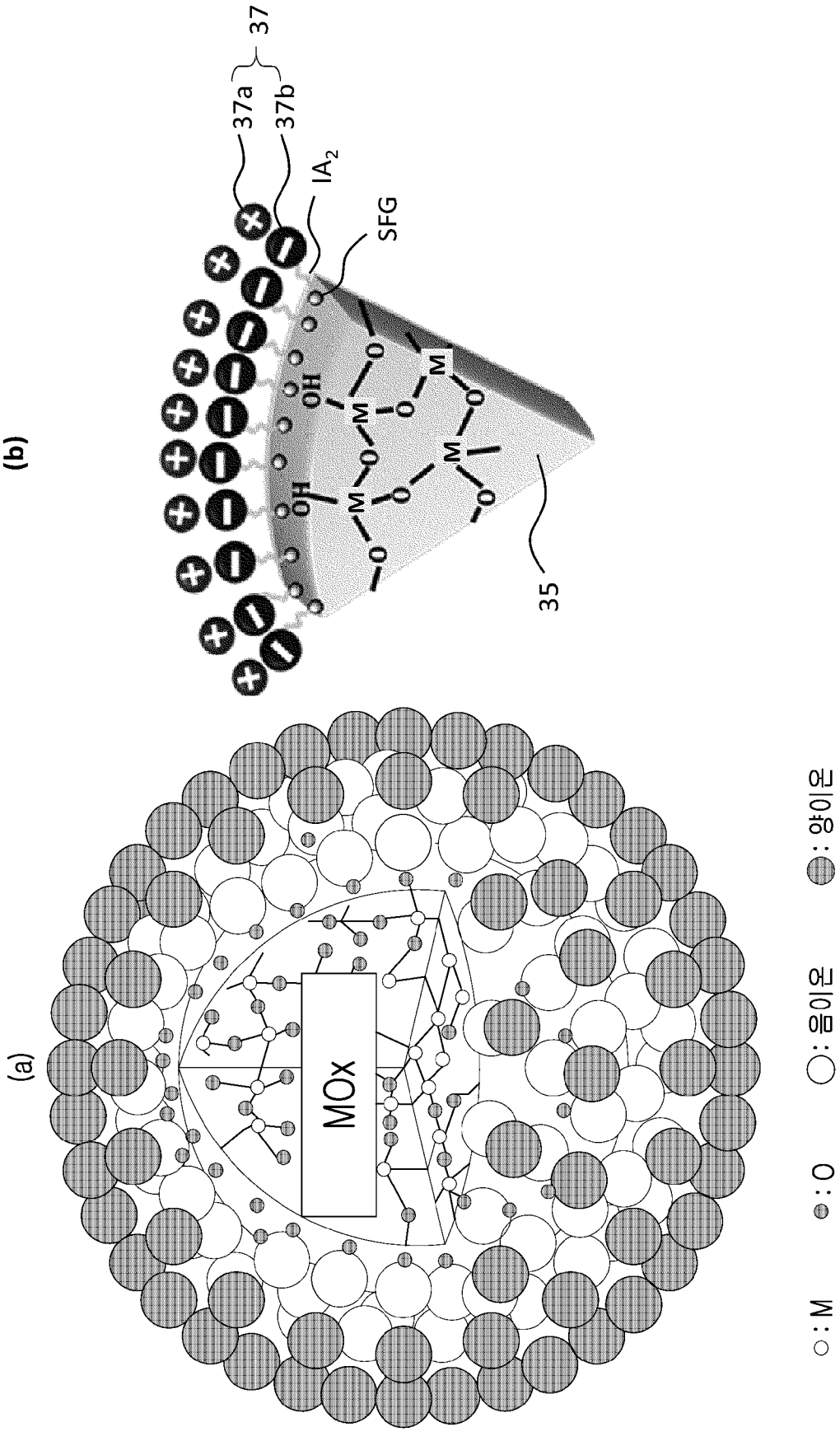
[청구항 23] 제22항에 있어서,
상기 이온성 액체-입자 혼합물을 얻는 단계는
금속 산화물 전구체와 상기 이온성 액체를 혼합한 혼합액을 제공하는 단계; 및
상기 혼합액 내에서 상기 금속 산화물 전구체가 졸-겔 반응하여 금속 산화물 입자들을 생성하여 상기 이온성 액체를 상기 금속 산화물 입자의 표면 상에 수소결합 및 이온결합에 의해 구속시키는 단계를 포함하는 압력센서 제조방법.

[청구항 24] 제23항에 있어서,
상기 금속 산화물 전구체는 실리콘 알콕사이드, 티타늄(IV) 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드, 또는 지르코늄(IV) 알콕사이드인 압력센서 제조방법.

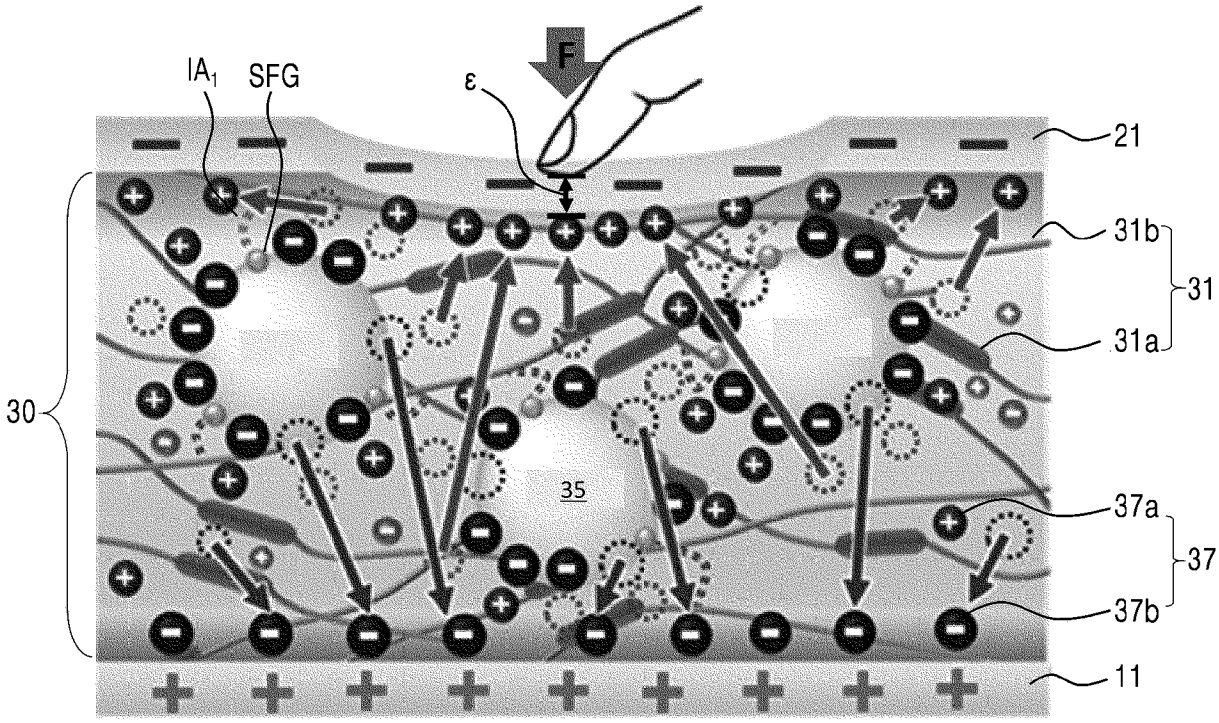
[도1]



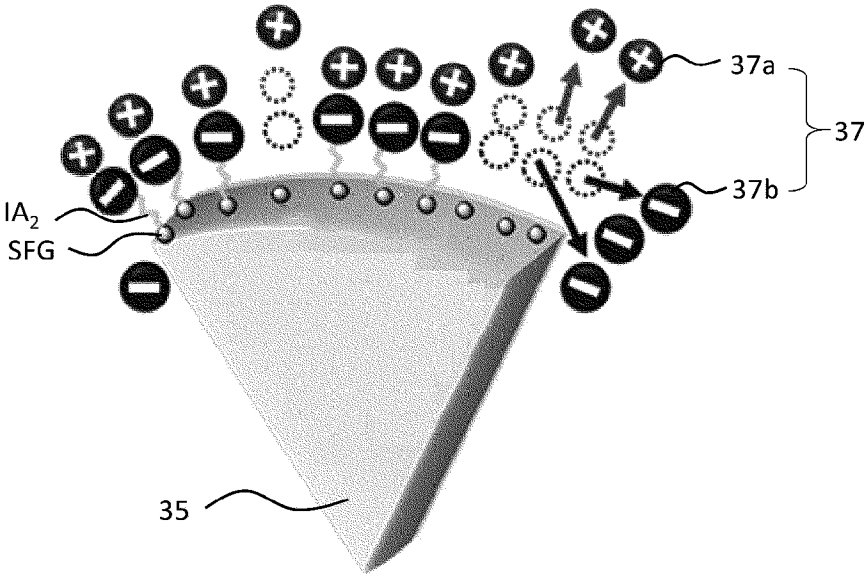
[도2]



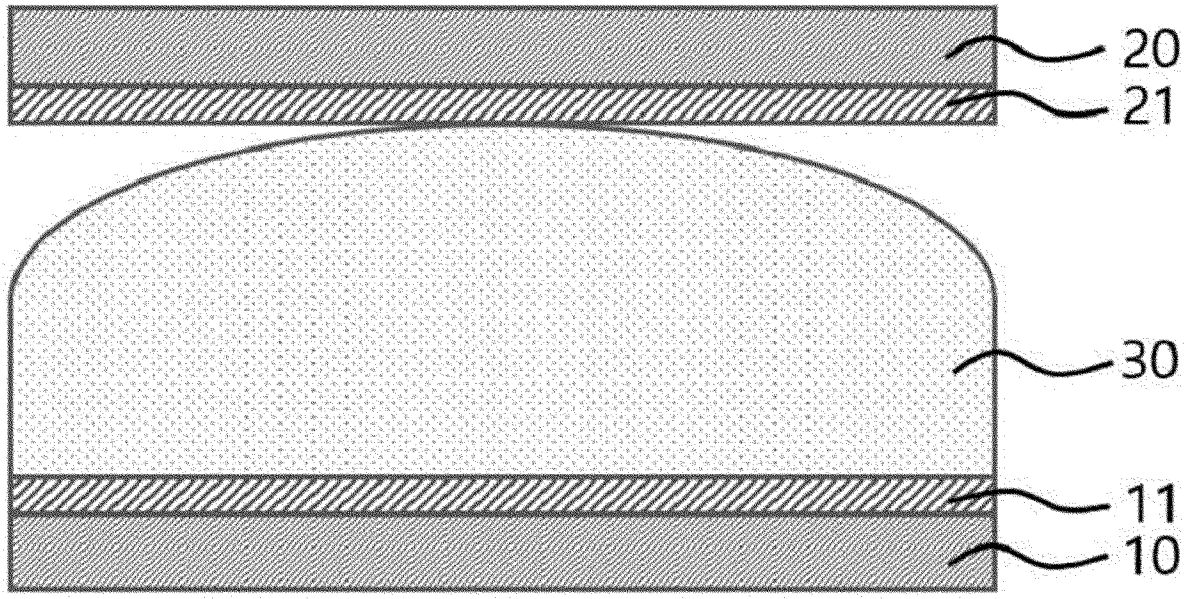
[도3]



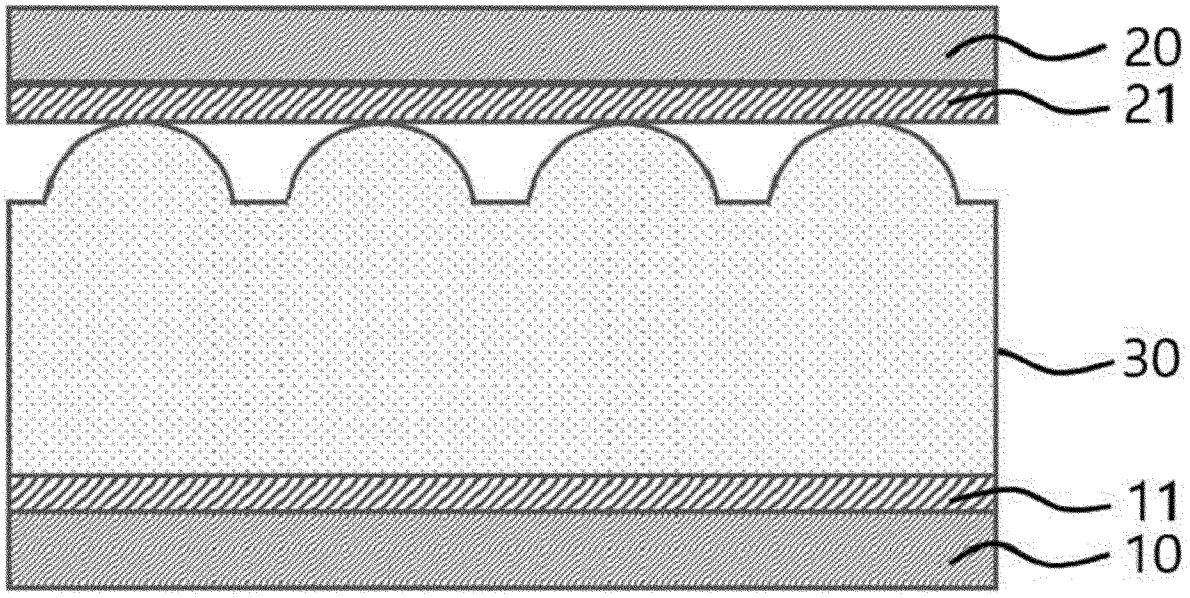
[도4]



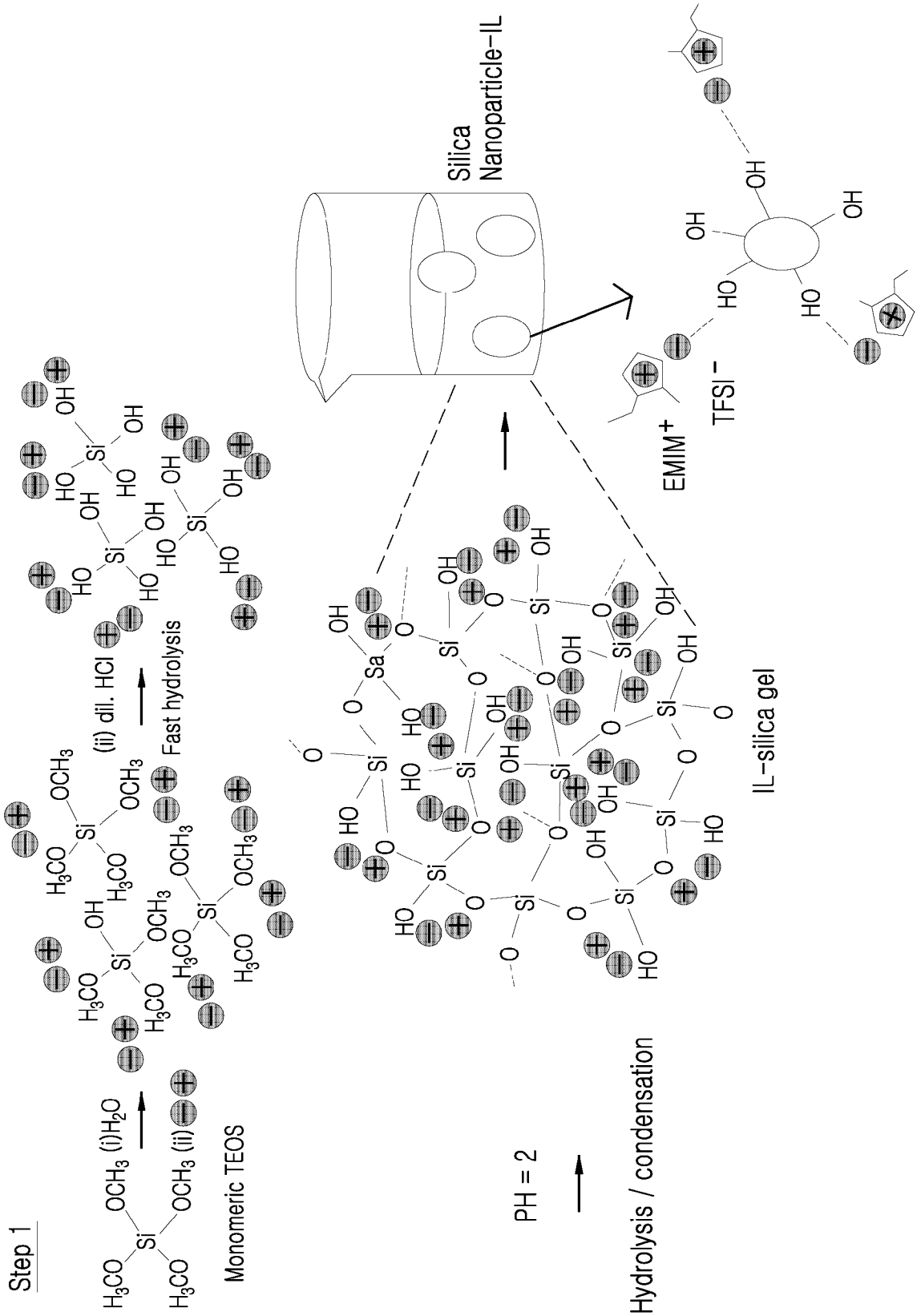
[도5]



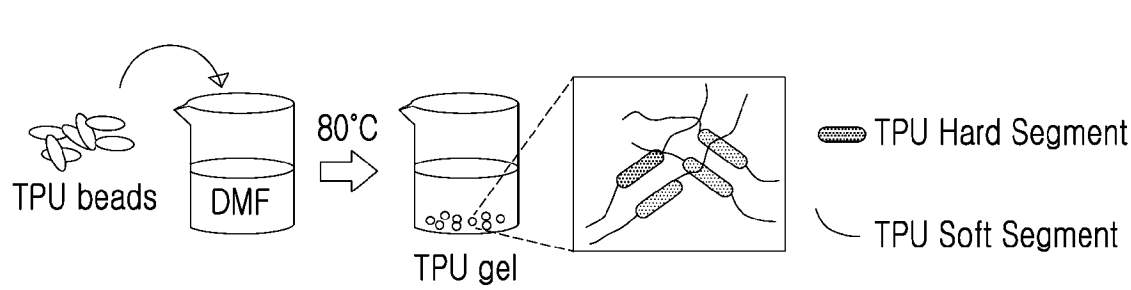
[도6]



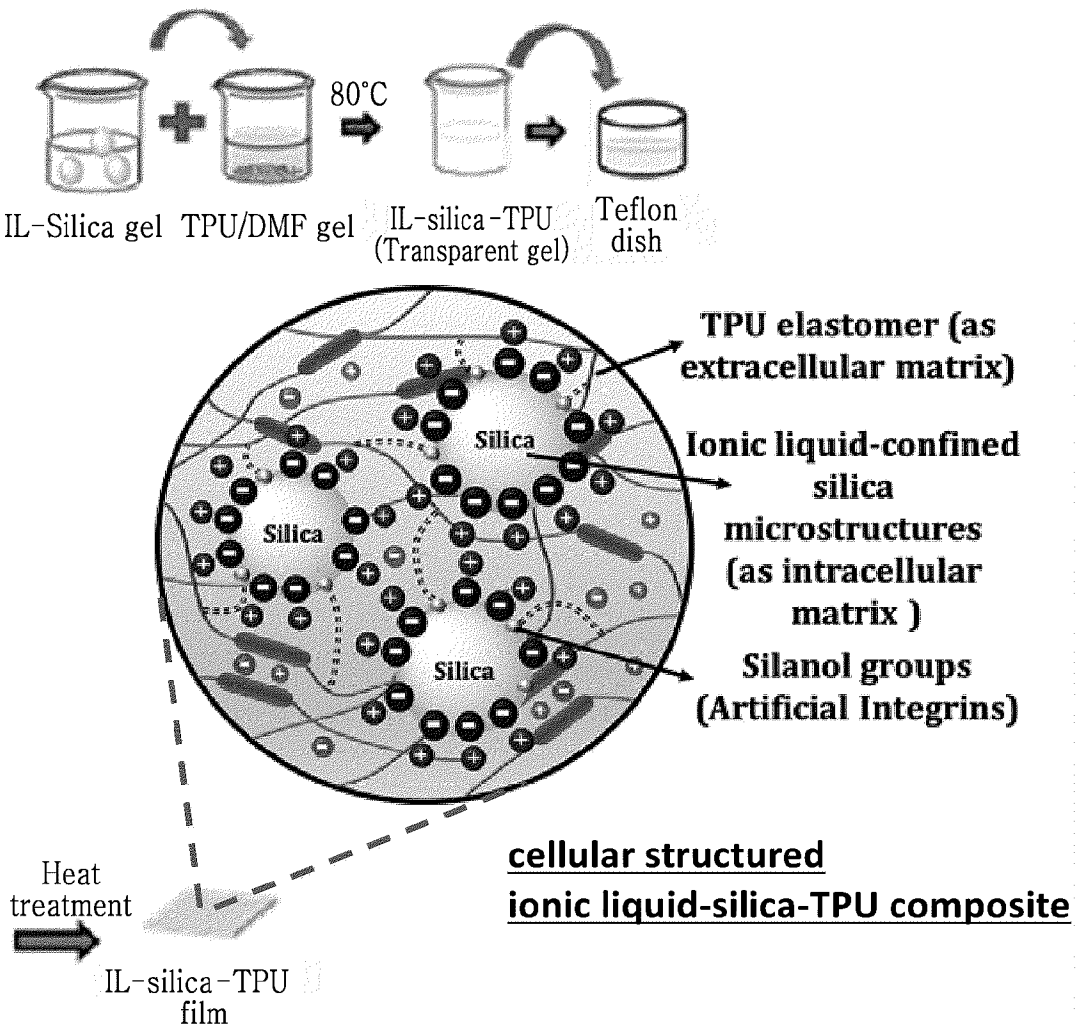
[도7a]


Step 1
Monomeric TEOS
(i)H2O
(ii) dil. HCl
Fast hydrolysis
PH = 2
Hydrolysis / condensation
Silica Nanoparticle-IL
IL-silica gel
EMIM+
TFSI-

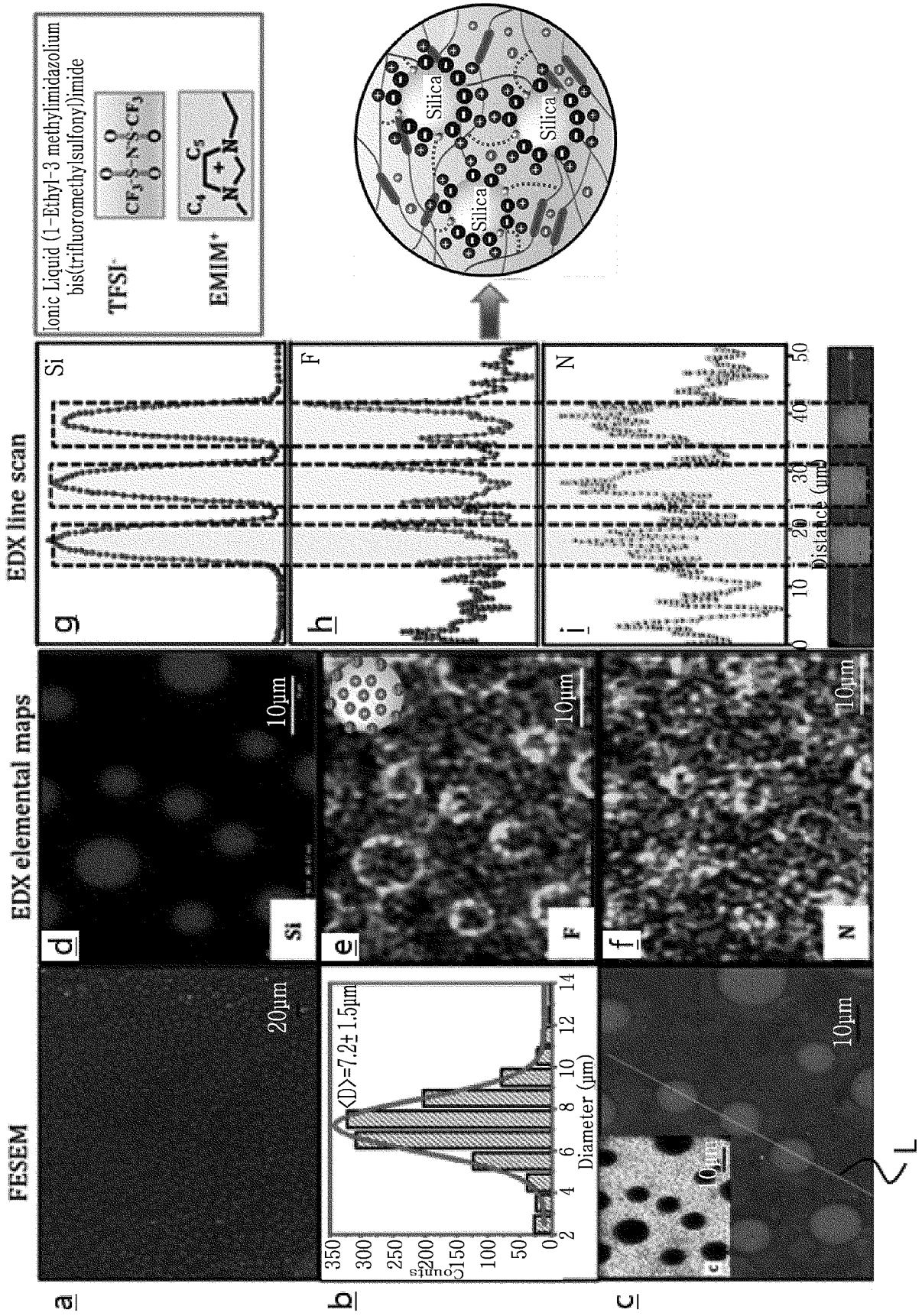
[도7b]


Step 2
TPU beads
DMF
80°C
TPU gel
TPU Hard Segment
TPU Soft Segment

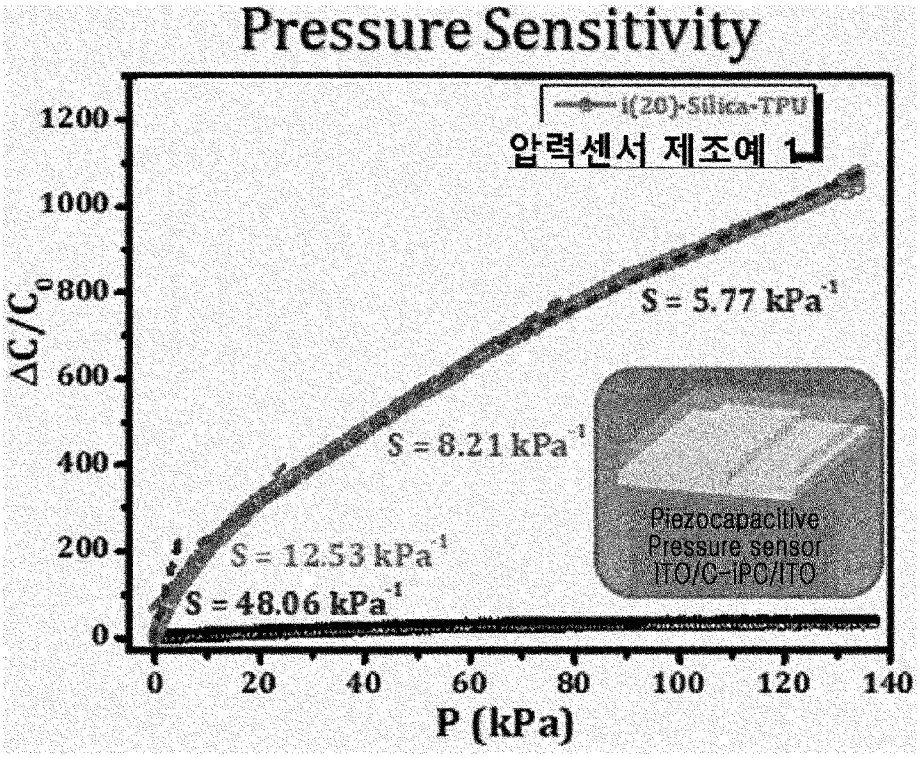
[도7c]


Step 3 – Step 4
80°C
IL-Silica gel
TPU/DMF gel
IL-silica-TPU (Transparent gel)
Teflon dish
TPU elastomer (as extracellular matrix)
Ionic liquid-confined silica microstructures (as intracellular matrix)
Silanol groups (Artificial Integrins)
Silica
Silica
Silica
Heat treatment
IL-silica-TPU film
cellular structured ionic liquid-silica-TPU composite

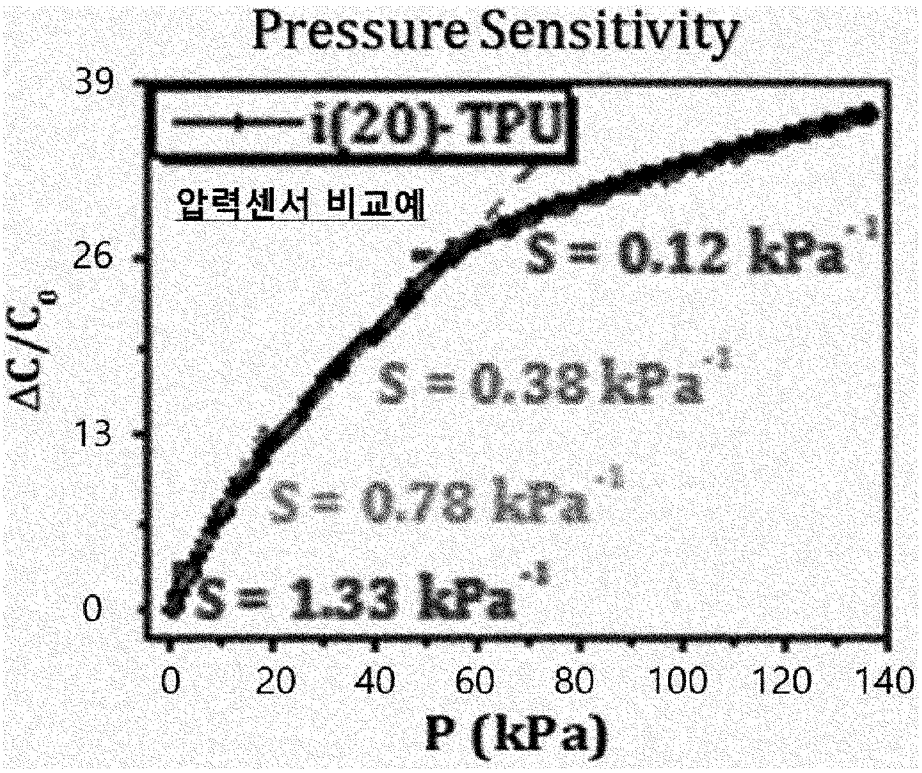
[도8]


FESEM
EDX elemental maps
EDX line scan
Ionic Liquid (1-Ethyl-3 methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
TFSI-
EMIM+
Silica
Si
F
N
20μm
10μm
<D>=7.2± 1.5μm
Diameter (μm)
counts
Distance (μm)
a
b
c
d
e
f
g
h
i
L

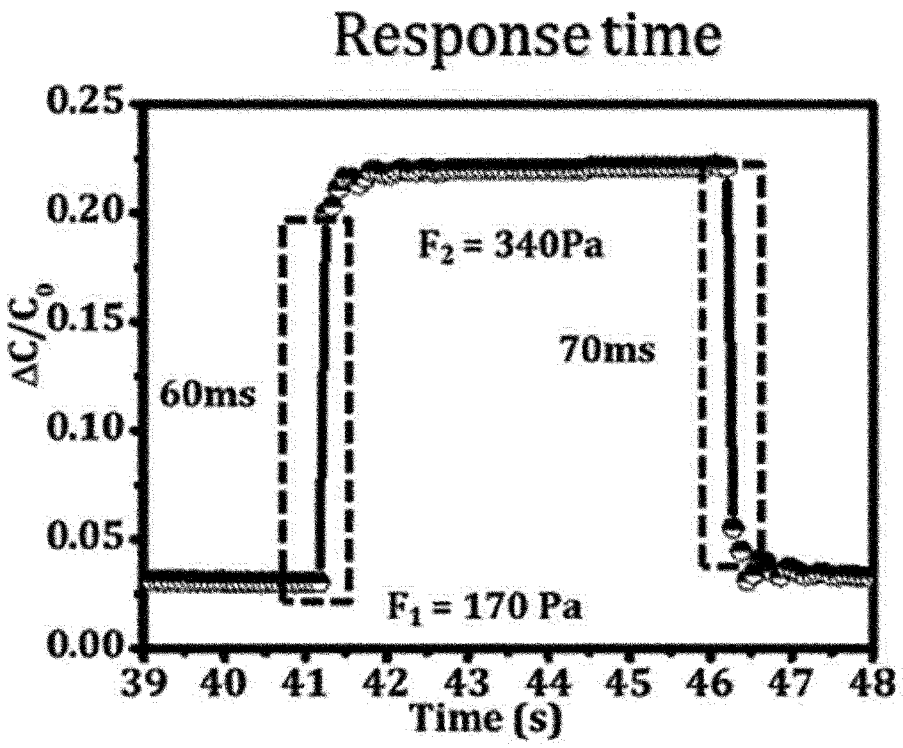
[도9a]


Pressure Sensitivity
i(20)-Silica-TPU
압력센서 제조예 1
S = 5.77 kPa-1
S = 8.21 kPa-1
S = 12.53 kPa-1
S = 48.06 kPa-1
Piezocapacitive
Pressure sensor
ITO/C-iPC/ITO
ΔC/C0
P (kPa)

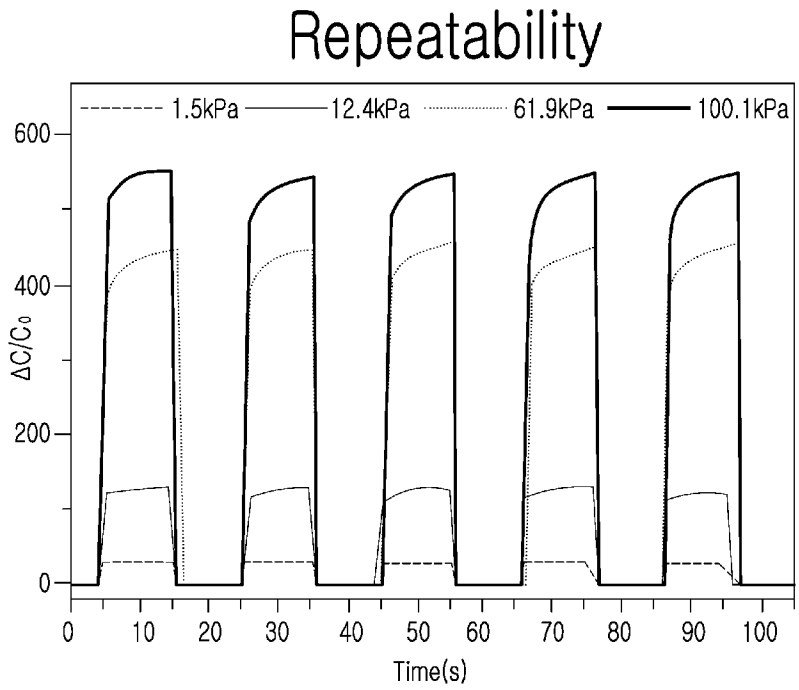
[도9b]


Pressure Sensitivity
i(20)-TPU
압력센서 비교예
S = 0.12 kPa-1
S = 0.38 kPa-1
S = 0.78 kPa-1
S = 1.33 kPa-1
ΔC/C0
P (kPa)

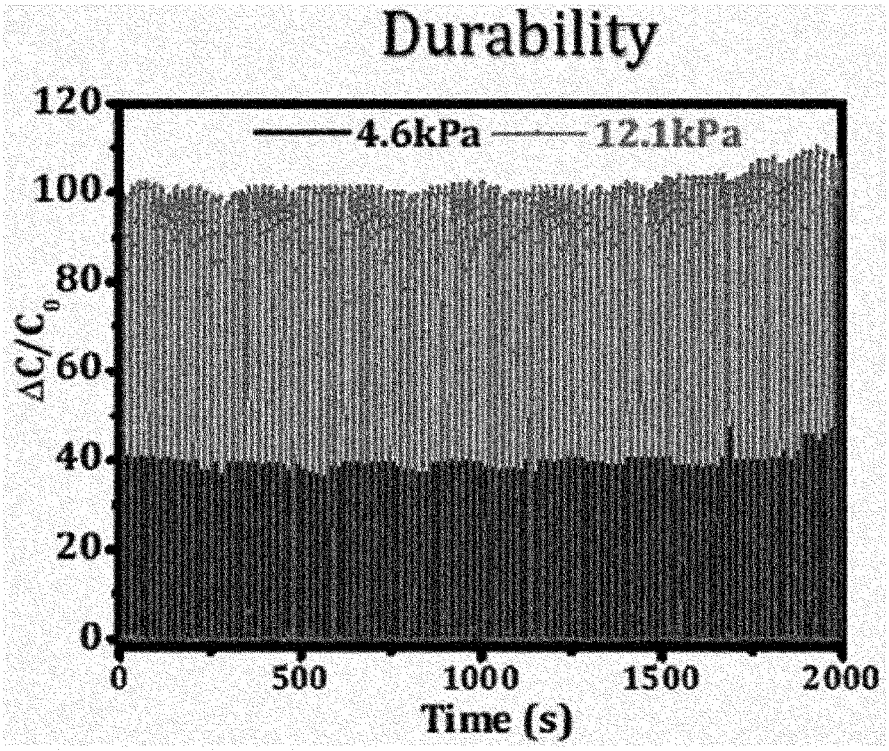
[도10]


Response time
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
ΔC/C0
F2 = 340Pa
70ms
60ms
F1 = 170 Pa
39 40 41 42 43 44 45 46 47 48
Time (s)

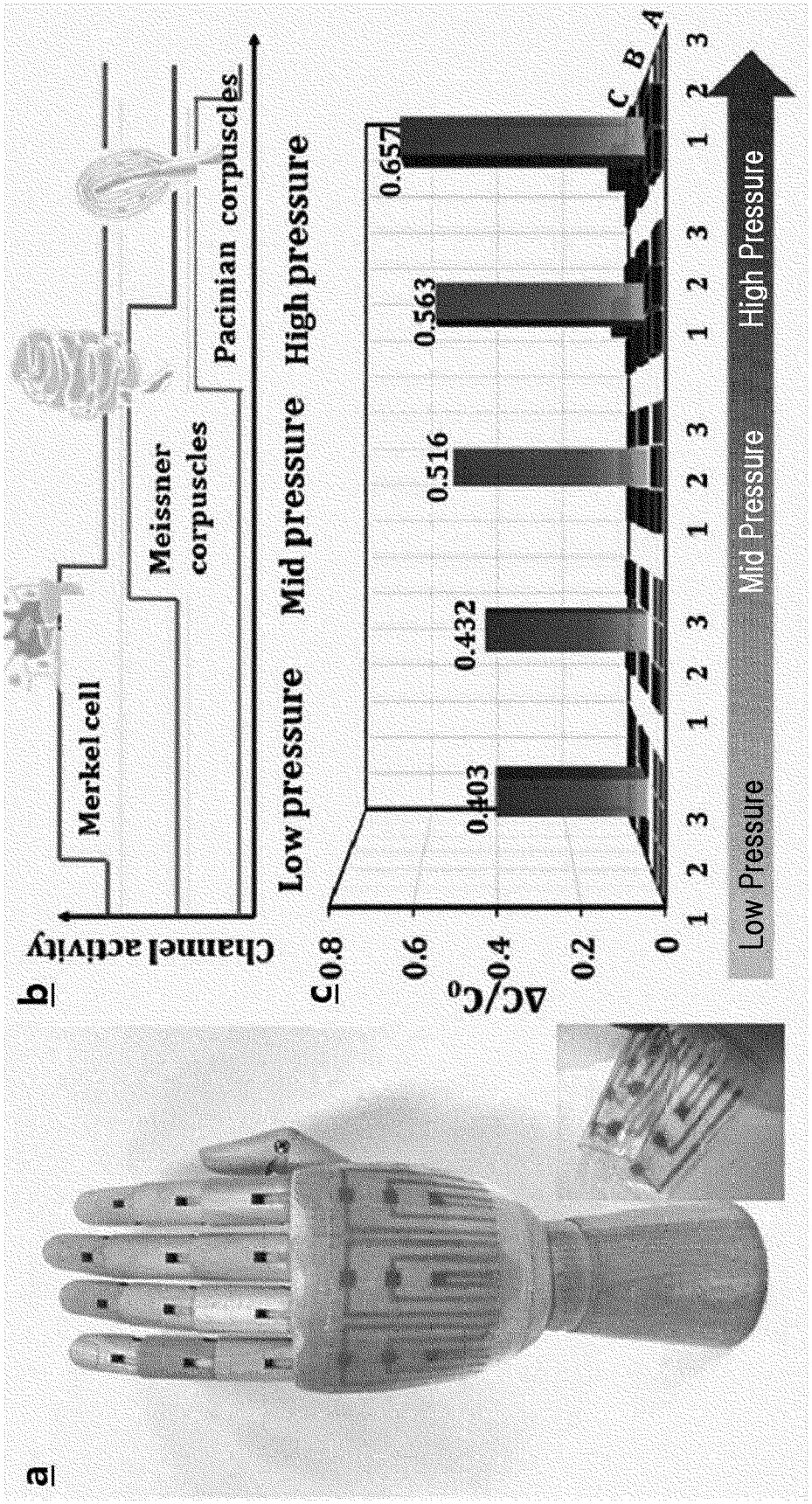
[도11]


Repeatability
1.5kPa
12.4kPa
61.9kPa
100.1kPa
600
400
200
0
ΔC/C0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Time(s)

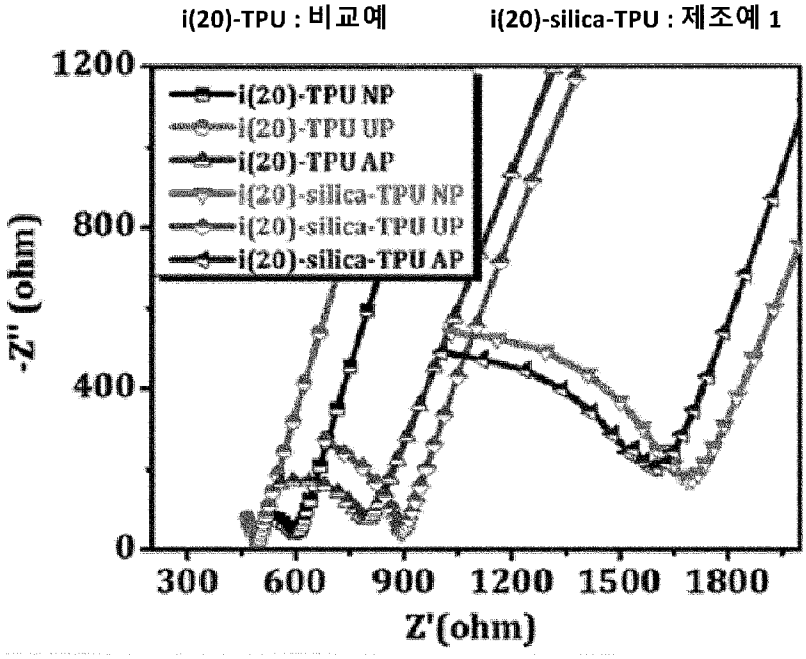
[도12]


Durability
4.6kPa
12.1kPa
120
100
80
60
40
20
0
ΔC/C0
0
500
1000
1500
2000
Time (s)

[도13]


a
b
Channel activity
Merkel cell
Meissner corpuscles
Pacinian corpuscles
Low pressure
Mid pressure
High pressure
c
$\Delta C/C_0$
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.403
0.432
0.516
0.563
0.657
A
B
C
1 2 3
Low Pressure
Mid Pressure
High Pressure

[도14]


i(20)-TPU : 비교예
i(20)-silica-TPU : 제조예 1
i(20)-TPU NP
i(20)-TPU UP
i(20)-TPU AP
i(20)-silica-TPU NP
i(20)-silica-TPU UP
i(20)-silica-TPU AP
-Z'' (ohm)
Z'(ohm)
0
400
800
1200
300
600
900
1200
1500
1800

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/004045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01L 1/20(2006.01)i, G01L 1/14(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08K 9/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01L 1/20; G01B 7/16; G01D 21/00; G01L 1/14; G01L 5/00; G01L 5/22; H01M 10/0565; H01M 4/86; H01M 8/10; C08K 3/22; C08K 9/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: pressure sensor, elastic polymeric matrix, ionic double layer, hydrogen bond, capacitance

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2016-0164137 A1 (NOHMS TECHNOLOGIES, INC.) 09 June 2016 See abstract, paragraphs [0053]-[0084] and figures 1-3.	1-12
A		13-24
A	KR 10-1876438 B1 (FOUNDATION OF SOONGSIL UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION) 10 July 2018 See paragraphs [0024]-[0030] and figure 1.	1-24
A	KR 10-2010-0116621 A (KURARAY CO., LTD.) 01 November 2010 See paragraphs [0101]-[0104] and figure 1.	1-24
A	KR 10-2017-0025694 A (FOUNDATION OF SOONGSIL UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION et al.) 08 March 2017 See paragraphs [0025]-[0037] and figures 1, 3.	1-24
A	KR 10-2008-0091455 A (HITACHI CHEMICAL RESEARCH CENTER, INC. et al.) 13 October 2008 See claims 1-4 and figure 1.	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 JULY 2019 (17.07.2019)	**17 JULY 2019 (17.07.2019)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/004045

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2016-0164137 A1	09/06/2016	US 9627713 B2	18/04/2017
KR 10-1876438 B1	10/07/2018	US 2019-0049321 A1	14/02/2019
KR 10-2010-0116621 A	01/11/2010	CN 101925793 A	22/12/2010
		EP 2239537 A1	13/10/2010
		JP WO2009-096419 A1	26/05/2011
		US 2010-0288635 A1	18/11/2010
		WO 2009-096419 A1	06/08/2009
KR 10-2017-0025694 A	08/03/2017	CN 106484201 A	08/03/2017
		EP 3139255 A1	08/03/2017
		US 10164632 B2	25/12/2018
		US 2017-0059417 A1	02/03/2017
KR 10-2008-0091455 A	13/10/2008	CN 101370858 A	18/02/2009
		CN 101942104 A	12/01/2011
		CN 101942104 B	01/05/2013
		EP 1991606 A2	19/11/2008
		EP 2273113 A2	12/01/2011
		JP 2009-523905 A	25/06/2009
		JP 2011-011549 A	20/01/2011
		JP 5048106 B2	17/10/2012
		KR 10-2011-0003270 A	11/01/2011
		US 2009-0032394 A1	05/02/2009
		US 2009-0301875 A1	10/12/2009
		US 2010-0141085 A1	10/06/2010
		US 8574716 B2	05/11/2013
		WO 2007-084796 A2	26/07/2007
		WO 2007-084796 A3	17/07/2008

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/004045

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01L 1/20(2006.01)i, G01L 1/14(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08K 9/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
G01L 1/20; G01B 7/16; G01D 21/00; G01L 1/14; G01L 5/00; G01L 5/22; H01M 10/0565; H01M 4/86; H01M 8/10; C08K 3/22; C08K 9/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 압력센서(pressure sensor), 탄성 고분자 매트릭스(elastic polymeric matrix), 이온성 이중층(ionic double layer), 수소결합(hydrogen bond), 커패시턴스(capacitance)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2016-0164137 A1 (NOHMS TECHNOLOGIES, INC.) 2016.06.09 요약, 단락 [0053]-[0084] 및 도면 1-3 참조.	1-12
A		13-24
A	KR 10-1876438 B1 (숭실대학교산학협력단) 2018.07.10 단락 [0024]-[0030] 및 도면 1 참조.	1-24
A	KR 10-2010-0116621 A (가부시키가이샤 구라레) 2010.11.01 단락 [0101]-[0104] 및 도면 1 참조.	1-24
A	KR 10-2017-0025694 A (숭실대학교산학협력단 등) 2017.03.08 단락 [0025]-[0037] 및 도면 1, 3 참조.	1-24
A	KR 10-2008-0091455 A (히타치케미컬 리서치센터 인코포레이티드 등) 2008.10.13 청구항 1-4 및 도면 1 참조.	1-24

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2019년 07월 17일 (17.07.2019)	2019년 07월 17일 (17.07.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이헌길
전화번호 +82-42-481-8525

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/004045

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2016-0164137 A1	2016/06/09	US 9627713 B2	2017/04/18
KR 10-1876438 B1	2018/07/10	US 2019-0049321 A1	2019/02/14
KR 10-2010-0116621 A	2010/11/01	CN 101925793 A	2010/12/22
		EP 2239537 A1	2010/10/13
		JP WO2009-096419 A1	2011/05/26
		US 2010-0288635 A1	2010/11/18
		WO 2009-096419 A1	2009/08/06
KR 10-2017-0025694 A	2017/03/08	CN 106484201 A	2017/03/08
		EP 3139255 A1	2017/03/08
		US 10164632 B2	2018/12/25
		US 2017-0059417 A1	2017/03/02
KR 10-2008-0091455 A	2008/10/13	CN 101370858 A	2009/02/18
		CN 101942104 A	2011/01/12
		CN 101942104 B	2013/05/01
		EP 1991606 A2	2008/11/19
		EP 2273113 A2	2011/01/12
		JP 2009-523905 A	2009/06/25
		JP 2011-011549 A	2011/01/20
		JP 5048106 B2	2012/10/17
		KR 10-2011-0003270 A	2011/01/11
		US 2009-0032394 A1	2009/02/05
		US 2009-0301875 A1	2009/12/10
		US 2010-0141085 A1	2010/06/10
		US 8574716 B2	2013/11/05
		WO 2007-084796 A2	2007/07/26
		WO 2007-084796 A3	2008/07/17