



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0098623
(43) 공개일자 2025년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) C08K 3/24 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/21 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
C08L 25/18 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
H01B 5/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)
C08K 3/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0190157

(22) 출원일자 2023년12월22일

심사청구일자 2023년12월22일

(71) 출원인

국립부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)

(72) 발명자

김용현

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

(74) 대리인

김정수

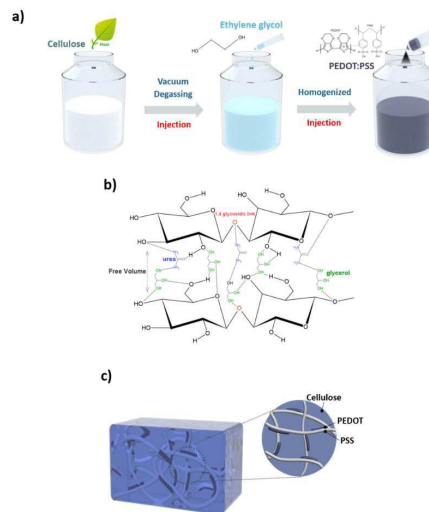
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 신축 전도성 복합체 필름의 제조방법 및 이에 의해 제조된 재활용이 가능한 신축 전도성 복합체 필름

(57) 요약

본 발명은 (a) 셀룰로오스계 고분자 및 제1 첨가제를 포함하는 용액을 제조하는 단계, (b) 제2 첨가제를 포함하는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS)를 합성하는 단계 및 (c) 상기 단계 (a)에서 제조한 용액, 상기 단계 (b)에서 제조한 PEDOT:PSS 및 제3 첨가제를 혼합 및 교반한 후 건조시키고 필름 형상으로 성형하는 단계를 포함하는 신축 전도성 필름의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 신축 전도성 필름으로서 셀룰로오스계 고분자로 이루어진 매트릭스 내에 PEDOT:PSS으로 이루어진 3차원 전도성 네트워크가 도메인으로 분산된 구조를 가지는 셀룰로오스계 고분자/전도성 고분자 복합체 필름에 대한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 5/053 (2013.01)
 C08K 5/09 (2013.01)
 C08K 5/21 (2013.01)
 C08L 1/02 (2013.01)
 C08L 25/18 (2013.01)
 C08L 65/00 (2013.01)
 H01B 5/16 (2013.01)
 C08K 2201/011 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711195522
 과제번호 2023M3H4A3088860
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 국가핵심소재연구단(플랫폼형)
 연구과제명 롤러블 광전소자를 위한 유연 투명전극 소재 및 필름 기술 개발
 기 여 율 25/100
 과제수행기관명 AH머티리얼즈
 연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345361162
 과제번호 대학산학협력단지조성-05
 부처명 교육부
 과제관리(전문)기관명 산학연협력단지조성사업단
 연구사업명 산학융합R&BD과제(기업단독형)
 연구과제명 웨어러블 전자 소자용 전도성 고분자/바이오 고분자 하이브리드 소재 개발
 기 여 율 25/100
 과제수행기관명 AH머티리얼즈
 연구기간 2023.09.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711184761
 과제번호 2021R1A2C1094308
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 (유형1-1)중견연구
 연구과제명 전도성 고분자 및 유기반도체 소재 기반 고신축성 웨어러블 다기능 센서 구현 및 특성 연구
 기 여 율 40/100
 과제수행기관명 부경대학교
 연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345371526
 과제번호 2021R1A6A3A01087030
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 박사후국내외연수사업
 연구과제명 바이오 및 토양 센서용 맞춤형 전도성 고분자 소재 기술 개발
 기 여 율 10/100
 과제수행기관명 부경대학교
 연구기간 2021.09.01 ~ 2024.08.30

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 셀룰로오스계 고분자 및 제1 첨가제를 포함하는 용액을 제조하는 단계;
 (b) 제2 첨가제를 포함하는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS)을 합성하는 단계;
 및
 (c) 상기 단계 (a)에서 제조한 용액, 상기 단계 (b)에서 합성한 PEDOT:PSS 및 제3 첨가제를 혼합 및 교반하고 건조시킨 후, 필름 형상으로 성형하는 단계;를 포함하는
 신축 전도성 필름의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 셀룰로오스계 고분자는 하이드록시에틸셀룰로오스(hydroxyethylcellulose, HEC), , 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록실프로필셀룰로오스(hydroxylpropylcellulose, HPC), 셀룰로오스 니트레이트, 카복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose, CMC), 카복시에틸셀룰로오스, 카복시프로필셀룰로오스, 카복시이소프로필셀룰로오스, 소듐 셀룰로오스, 소듐 셀룰로오스 니트레이트 및 소듐 카복시알킬셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 신축 전도성 필름의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 제1 첨가제는 신축성 증진제로서 글리세롤(glycerol) 및 우레아(urea)를 포함하는 것을 특징으로 하는 신축 전도성 필름의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 단계 (b)는 하기 단계 (b-1) 및 (b-2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 신축 전도성 필름의 제조방법:
 (b-1) 폴리(스티렌술폰산) (Poly(styrene sulfonic acid), PSS)를 포함하는 PSS 분산액을 제조하는 단계; 및
 (b-2) 상기 PSS 분산액, 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 단량체, 제2 첨가제 및 산화제를 포함하는 혼합물을 반응시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS)을 포함하는 전도성 고분자를 제조하는 단계.

청구항 5

제4항에 있어서,
 제2 첨가제는 전도성 및 신축성 증진제로서 산 및 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 신축 전도성 필름의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 산은,

황산, 질산, 염산 및 아세트산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 신축 전도성 필름의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 계면활성제는,

플루오르기를 포함하는 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 음이온 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 신축 전도성 필름의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 제2 첨가제는,

에틸렌 글리콜, 소르비톨, 글리세롤, 디메틸설폭사이드, N,N-디메틸포름아미드, 에리트리톨, 2-니트로에탄올, 메톡시페놀, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 석신이미드 및 프로필렌 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 신축 전도성 필름의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 산화제는,

산화철, 암모늄퍼설페이트($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), 포타슘퍼설페이트($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 소듐퍼설페이트($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 포타슘퍼옥소다이설페이트($\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$), 삼염화철(Ferric Chloride; FeCl_3), 삼브롬화철(FeBr_3), 이염화구리(CuCl_2), 이브롬화구리(CuBr_2), 시안화철칼륨($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), 황산철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), 과염소산철($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$), 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), 염화몰리브덴(MoCl_5), 염화루테튬(RuCl_3), 과산화수소(H_2O_2), 황산(H_2SO_4), 페릭 토실레이트($\text{Fe}(\text{OTs})_3$) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 신축 전도성 필름의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제3 첨가제는 안정제 및 전도성 증진제로서 에틸렌글리콜(ethylene glycol)을 포함하는 것을 특징으로 하는 신축 전도성 필름의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 신축 전도성 필름.

청구항 12

제11항에 있어서,

셀룰로오스계 고분자로 이루어진 매트릭스 내에 PEDOT:PSS로 이루어진 3차원 전도성 네트워크를 포함하는 것을 특징으로 하는 신축 전도성 필름.

청구항 13

제11항의 신축 전도성 필름을 센싱부로 구비한 온-스킨(on-skin) 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신축성 및 전도성을 가지는 복합체 필름의 제조방법 및 이에 의해 제조된 신축성 및 전도성을 가지는 복합체 필름에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 신축성이 뛰어난 피부 센서(on-skin sensor)는 다기능성과 인체 적합성으로 인해 인간-기계 인터페이스(human-machine interface), 소프트 로봇공학(soft robotics), 의료 모니터링(healthcare monitoring), 웨어러블 생체 전자공학 분야(wearable bioelectronics) 등 다양한 분야에 응용할 수 있는 상당한 잠재력을 가지고 있다.

[0003] 우수한 신뢰성을 가지는 웨어러블 센서를 구현하기 위해서는, 인간의 피부를 모방해 설계된 피부 센서용 소재에 뛰어난 신축성, 인체 피부에 대한 순응성, 장기 내구성 및 수분 투과성 등의 특성이 요구된다.

[0004] 한편, 전자 산업의 발달과 함께 각종 전자 디바이스로부터 발생하는 대량의 폐기물이 재활용되지 못하고 그대로 버려져 환경 오염을 일으킴에 따라 전자 폐기물 관리 문제를 해결하기 위해 친환경 전자 디바이스와 재활용 가능한 소재에 대한 개발의 중요성이 증대되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2022-0042532호 (공개일: 2022.04.05)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 종래 기술과 대비해 우수한 신축성 및 전도성을 가질 뿐만 아니라 재활용이 가능한 복합체 필름의 제조방법 및 이에 의해 제조된 신축 전도성 복합체 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 (a) 셀룰로오스계 고분자 및 제1 첨가제를 포함하는 용액을 제조하는 단계, (b) 제2 첨가제를 포함하는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS)을 합성하는 단계 및 (c) 상기 단계 (a)에서 제조한 용액, 상기 단계 (b)에서 합성한 PEDOT:PSS 및 제3 첨가제를 혼합 및 교반한 후 건조시키고 필름 형상으로 성형하는 단계를 포함하는 제조방법에 따라 제조되는 신축 전도성 필름으로서 셀룰로오스계 고분자로 이루어진 매트릭스 내에 PEDOT:PSS로 이루어진 3차원 전도성 네트워크가 도메인으로 분산된 구조를 가지는 셀룰로오스계 고분자/전도성 고분자 복합체 필름의 제조방법을 제안한다.

[0008] 이때, 상기 셀룰로오스계 고분자는 하이드록시에틸셀룰로오스(hydroxyethylcellulose, HEC), 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록실프로필셀룰로오스(hydroxypropylcellulose, HPC), 셀룰로오스 니트레이트, 카복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose, CMC), 카복시에틸셀룰로오스, 카

복시프로필셀룰로오스, 카복시이소프로필셀룰로오스, 소듐 셀룰로오스, 소듐 셀룰로오스 니트레이트 및 소듐 카복시알킬셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0009] 또한, 상기 제1 첨가제는 본 발명에 따라 제조되는 셀룰로오스계 고분자/전도성 고분자 복합체 필름의 신축성을 향상시키기 위한 신축성 증진제로서 글리세롤(glycerol) 및 우레아(urea)를 포함할 수 있다.

[0010]

[0011] 한편, 상기 단계 (b)에서 제2 첨가제를 포함하는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS)를 합성하는 단계는, (b-1) 폴리(스티렌술폰산) (Poly(styrene sulfonic acid), PSS)를 포함하는 PSS 분산액을 제조하는 단계 및 (b-2) 상기 PSS 분산액, 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 단량체, 제2 첨가제 및 산화제를 포함하는 혼합물을 반응시켜 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술폰산) (PEDOT:PSS)를 포함하는 전도성 고분자를 제조하는 단계를 포함해 이루어질 수 있다.

[0012] 이때, 상기 단계 (b-2)에서 PEDOT:PSS의 합성을 위한 혼합물에 포함되는 제2 첨가제는 본 발명에 따라 제조되는 셀룰로오스계 고분자/전도성 고분자 복합체 필름의 전도성 및 신축성을 향상시키기 첨가제로서 산 및 계면활성제를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 제2 첨가제에 포함된 산은, 황산, 질산, 염산 및 아세트산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0014] 또한, 상기 제2 첨가제에 포함된 계면활성제는 플루오르기를 포함하는 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 음이온 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0015] 또한, 상기 제2 첨가제는 산과 계면활성제 이외에 에틸렌 글리콜, 소르비톨, 글리세롤, 디메틸설폭사이드, N,N-디메틸포름아미드, 에리트ρί톨, 2-니트로에탄올, 메톡시페놀, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 석신이미드 및 프로필렌 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 단계 (b-2)에서 PEDOT:PSS의 합성을 위한 혼합물에 포함되는 산화제는 제2 첨가제는 산화철, 암모늄 퍼셀레이트($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), 포타슘퍼셀레이트($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 소듐퍼셀레이트($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 포타슘퍼옥소다이셀레이트($\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$), 삼염화철(Ferric Chloride; FeCl_3), 삼브롬화철(FeBr_3), 이염화구리(CuCl_2), 이브롬화구리(CuBr_2), 시안화철칼륨($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), 황산철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), 과염소산철($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$), 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), 염화몰리브덴(MoCl_5), 염화루테튬(RuCl_3), 과산화수소(H_2O_2), 황산(H_2SO_4), 페릭 토실레이트($\text{Fe}(\text{OTs})_3$) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.

[0017] 또한, 상기 단계 (c)에서 셀룰로오스계 고분자/전도성 고분자 복합체 필름을 제조하기 위한 혼합물에 포함시키는 제3 첨가제는 안정제 및 전도성 증진제로서 에틸렌글리콜(ethylene glycol)을 포함할 수 있다.

[0018] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 제조방법에 따라 제조된 신축 전도성 필름으로서 셀룰로오스계 고분자로 이루어진 매트릭스 내에 PEDOT:PSS로 이루어진 3차원 전도성 네트워크가 도메인으로 분산된 구조를 가지는 셀룰로오스계 고분자/전도성 고분자 복합체 필름을 제안한다.

[0019] 나아가, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서 상기 신축 전도성 필름을 센싱부로 구비한 온-스킨(on-skin) 센서를 제안한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 제조방법을 통해 필름의 신축성 및 전도성을 향상시키는 첨가제를 포함시켜 셀룰로오스계 고분자와 전도성 고분자(PEDOT:PSS)를 복합화시켜 제조한 신축 전도성 복합체 필름은, 뛰어난 신축성, 전도성 및 투수성을 가질 뿐만 아니라 재활용이 가능해 각종 생체 신호를 측정하기 위한 피부 센서(on-skin sensor) 등 다양한 고성능 신축성 센서의 소재로서 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1(a)는 본원 실시예에서 재활용 가능한 HEC/L-PEDOT:PSS 복합체 필름을 제조하는 공정을 보여주는 모식도이고, 도 1(b)는 가소제(plasticizing agent)를 포함한 신축성 셀룰로오스의 화학 구조이며, 도 1(c)는 HEC/L-PEDOT:PSS 복합체 필름의 셀룰로오스 매트릭스 내부의 PEDOT:PSS의 3D 네트워크를 보여주는 모식도이다.

도 2(a)는 우레아(urea) 함량에 따른 하이드록시에틸셀룰로오스(HEC)의 신축성 변화를 측정한 결과이고, 도 2(b) 순환 하중(cyclical load) 인가 시 HEC 기관의 기계적 인성을 측정한 결과이고, 도 2(c)는 HEC/가소제의 FTIR 스펙트럼이며, 도 2(d)는 HEC 및 HEC/L-PEDOT:PSS 복합체의 라만 스펙트럼이다.

도 3(a)는 HEC/PH1000 필름 및 HEC/PEDOT:PSS 필름 각각의 변형률에 따른 면저항 변화를 측정한 결과이고(삽입도는 변형률에 따른 게이지 인자(gauge factor) 값의 변화를 측정한 결과), 도 3(b)는 100% 변형률에서 히스테리시스 거동을 평가한 결과이고(삽입도는 50% 변형률에서 히스테리시스 거동을 평가한 결과), 도 3(c) 종래 연구 결과와 본 실시예의 히스테리시스 정도(degree of hysteresis, DH)를 비교한 결과이고, 도 3(d)는 HEC/PEDOT:PSS 필름에 50% 및 100% 변형률로 연신-이완을 사이클을 반복할 때 상대 저항 변화를 측정한 결과이고, 도 3(e)는 HEC/PH1000 필름 및 HEC/PEDOT:PSS 필름 각각에 대해 HEC 필름에 50% 및 100% 변형률로 연신-이완을 사이클을 반복할 때 상대 저항 변화를 측정한 결과이고, 도 3(f)는 HEC/PH1000 필름 및 HEC/PEDOT:PSS 필름 각각에 대해 1000 사이클의 연신/이완을 실시할 경우 상대 저항 변화를 측정한 결과이다.

도 4(a)는 HEC/PH1000 필름 및 HEC/PEDOT:PSS 필름의 온도에 따른 상대 저항 변화를 측정한 결과이고 도 4(b)는 HEC/PH1000 필름 및 HEC/PEDOT:PSS 필름의 온도에 따른 저항 온도 계수(temperature coefficient of resistance, TCR) 값을 측정한 결과이고, 도 4(c)는 실온과 40℃ 사이에서 HEC/L-PEDOT:PSS 필름의 열 사이클(thermal cycle)을 측정할 결과이다.

도 5(a)는 HEC/L-PEDOT:PSS 필름을 손가락에 부착하고 45°, 90° 또는 빠르게 90°로 손가락을 굽힐 때 HEC/L-PEDOT:PSS 필름의 상대 저항 변화율($\Delta R/R_0$)을 측정한 결과이고, 도 5(b) 및 도 5(c)는 HEC/L-PEDOT:PSS 필름이 부착된 피부가 늘어나고 줄어들에 따른 HEC/L-PEDOT:PSS 필름의 $\Delta R/R_0$ 을 측정한 결과와 응답/회복 시간 측정 결과이며, 도 5(d) 내지 도 5(f)는 HEC/L-PEDOT:PSS 필름이 부착된 손목(45° 또는 90° 굽힘), 뺨 및 발의 움직임에 따른 HEC/L-PEDOT:PSS 필름의 $\Delta R/R_0$ 을 측정한 결과이며, 도 5(g)는 HEC/L-PEDOT:PSS 필름으로 이루어진 센서에 물리적 변형이 가해질 때 PEDOT:PSS 도메인 및 셀룰로오스 매트릭스 간의 연결 상태를 보여주는 모식도이다.

도 6(a) 및 도 6(b)는 HEC/L-PEDOT:PSS 필름을 상복부에 부착한 상태에서 횡경막 호흡에 따라 HEC/L-PEDOT:PSS 필름의 상대 저항 변화율($\Delta R/R_0$)을 측정한 결과와 응답/회복 시간 측정 결과이며, 도 6(c) 및 도 6(d)는 각각 HEC/L-PEDOT:PSS 필름이 부착된 목 및 이마의 움직임에 따른 HEC/L-PEDOT:PSS 필름의 $\Delta R/R_0$ 을 측정한 결과이며, 도 6(e) 내지 도 6(f)는 HEC/L-PEDOT:PSS 필름을 손에 부착한 상태로 "PEDOT"이라는 단어를 쓰는 동안 HEC/L-PEDOT:PSS 필름의 $\Delta R/R_0$ 을 측정한 결과이며, 도 6(g)는 HEC/L-PEDOT:PSS 필름이 부착된 상태에서 호흡할 때 들숨과 날숨에 따른 HEC/L-PEDOT:PSS 필름의 $\Delta R/R_0$ 을 측정한 결과이다.

도 7(a) HEC/L-PEDOT:PSS의 재활용 공정 수명 주기를 나타낸 것이며, 도 7(b)는 재활용 전후의 HEC/L-PEDOT:PSS 필름의 신축성을 비교한 결과이고, 도 7(c)는 HEC/L-PEDOT:PSS 재활용 필름을 100% 변형률로 신장했다가 이완할 때 필름의 면저항 변화를 측정한 결과이고, 도 7(d)는 HEC/L-PEDOT:PSS 재활용 필름을 50% 변형률로 신장시켰다가 일정 시간 유지하는 사이클을 반복할 때 필름의 상대 저항 변화율($\Delta R/R_0$)을 측정한 결과이고, 도 7(e)는 HEC/L-PEDOT:PSS 재활용 필름에 대해 100 사이클의 신장/이완을 실시할 때 필름의 $\Delta R/R_0$ 을 측정한 결과이다.

도 8(a) 내지 도 8(e)는 HEC/L-PEDOT:PSS 재활용 필름이 부착된 상태에서 각각 손가락 터치, 손가락 굽힘(45°, 90° 또는 빠르게 90°로 굽힘), 손목 굽힘(45° 또는 90°로 굽힘), 피부의 늘어나고 줄어들, 웃음 및 기침에 따라 필름의 상대 저항 변화율($\Delta R/R_0$)을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0023] 본 발명의 개념에 따른 실시 예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0024] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 이하, 실시 예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0026] 본 명세서에 따른 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시 예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시 예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0027] **<실시예>**
- [0028] 1. 셀룰로오스 용액의 제조
- [0029] 하이드록시에틸셀룰로오스(Hydroxyethyl cellulose, HEC) 분말 1g, 글리세롤(M_n : 92.09 g/mol) 2.5g, 우레아(M_n : 60.06 g/mol) 0.75g을 탈이온수 50mL에 녹인 후 50℃에서 60분간 교반하였다. 글리세롤과 우레아는 HEC의 신축성 증진제(stretchability enhancer)로서 첨가했다. 수분을 줄이고 기포를 제거하기 위해 셀룰로오스 용액을 진공에서 건조시켰다.
- [0030] 2. L-PEDOT:PSS (lab-synthesized poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate))의 제조
- [0031] PSS(탈이온수 중 4.0wt%), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (EDOT : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 몰비 1 : 0.9), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, (EDOT : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 몰비 1 : 0.02) 및 탈이온수(400g)를 혼합하고 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 용액에 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 단량체 3.97g과 전도성/신축성 증진제인 CSE100 (AH Materials, Korea) 1 wt%를 첨가하였다. PEDOT과 PSS의 중량비는 1:2로 하였다. 제조된 용액을 실온에서 20시간 동안 계속 교반하여 균질한 용액을 형성하였다. 10mL의 PEDOT:PSS 용액을 0.6mL의 에틸렌 글리콜 및 10 μL 의 비이온성 계면활성제(Capstone FS-31)과 실온에서 천천히 혼합했다.
- [0032] 3. HEC/PEDOT:PSS 복합체 필름의 제조
- [0033] 준비된 셀룰로오스 용액 15mL를 Heraeus社에서 제조한 PEDOT:PSS(제품명 Clevis PH1000) 또는 상기 2.에서 합성한 L-PEDOT:PSS(13.3% v/v) 및 EG(3.3% v/v)와 혼합하고, 70℃에서 20분 동안 교반한 후 진공 데시케이터에 넣어 수분을 제거했다. 이어서, HEC/PEDOT:PSS 용액을 페트리 접시에 붓고 80℃ 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 그리고나서, 건조된 샘플을 원하는 모양으로 절단했다. HEC/PEDOT:PSS 복합필름의 두께는 약 0.66mm였다.
- [0034] **<실험예>**
- [0035] 안정제 및 전도성 증진제로서 에틸렌글리콜(EG)에 의해 셀룰로오스 사슬 내의 PEDOT:PSS 전도성 도메인 사이에 효과적인 전도성 경로가 형성된다(도 1).
- [0036] 셀룰로오스 필름에 신축성을 부여하기 위해 5 wt%의 글리세롤을 첨가하여 셀룰로오스의 얽힌 사슬이 확장되게 하고 사슬의 이동성을 향상시켜 106%의 신축성(인장 강도 = 3.2MPa)을 얻었다. 우레아를 첨가하면 추가적인 아민 결합과 수소 결합의 형성을 촉진하여 필름의 신축성이 향상된다. 1.5 wt%의 요소가 첨가된 HEC 필름(5 wt% 글리세롤)은 최대 197%(인장강도 = 0.9MPa)의 신축성과 최대 87%의 광투과도를 나타냈다(도 2a). 우레아 분자는 하이드록실기와 상호 작용하여 셀룰로오스의 강한 결정성의 수소 결합을 파괴하여 셀룰로오스 사슬 사이의 분자간 힘을 감소시키는 추가 수소 결합을 생성시킨다. 이러한 메커니즘으로 인해 셀룰로오스 구조가 결정성이 낮아지고 보다 비정질화되어 셀룰로오스의 사슬 이동성이 향상되고 신축성이 향상된다. 우레아를 첨가하면 필름의 인성(toughness)이 감소하는 동시에 신축성은 향상된다. 0 wt% 및 5.0 wt% 글리세롤로 처리된 HEC 필름의 인성은 각각 0.41 및 1.12 MJ/m³으로 나타났다. 그러나, 이들 필름은 인장 응력이 높고 신축성이 낮아 피부 센서로 적용하기에는 적합하지 않다. 우레아를 1.0, 1.5, 2.0wt% 첨가하면 인성 값은 각각 0.73, 0.80, 0.61MJ/m³으로 감소하며, 필름의 높은 신축성과 낮은 응력으로 인해 피부 센서에 적용하기에 적합하다. 그러나, 우레아의 첨가량이 2.0 wt%를 초과하면 필름이 지나치게 끈적거리고 사람 피부에 불편할 수 있다.
- [0037] HEC 필름을 물, 아세트산, 에탄올 등 일반적인 용매에 담가서 생분해성을 평가했다. 물에서는 담그고 15분 후에

용해가 일어난 반면, 아세트산에서는 용해되기까지 3일이 소요되었다. 에탄올에서 HEC 필름은 3일 후에도 그대로 유지되었다. 도 2c는 다양한 가소제를 포함하는 HEC 필름의 푸리에 변환 적외선(FTIR) 스펙트럼을 보여준다. 우레아는 $1600 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ 에서 N-H 굽힘 및 C-N 신축 진동을 유발하고, 글리세롤은 1110 cm^{-1} 에서 2차 알코올 C-O 신축 진동과 $1330 - 1440 \text{ cm}^{-1}$, $3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ 에서 O-H 신축 진동으로 수소 결합 상호 작용을 유도한다. 또한, HEC와 PEDOT:PSS를 결합한 복합 필름의 라만 스펙트럼을 분석했다(도 2d). 셀룰로오스의 에테르 결합은 1000 cm^{-1} 에서 CH_2 굽힘 진동, 1031 cm^{-1} 에서 뚜렷한 C-O-C 굽힘 모드 및 1198 cm^{-1} 에서 비대칭 C-O 신축 모드에 기여한다. HEC 필름은 또한 1326 cm^{-1} 에서 CH_2 및 C-O-H 굽힘 진동, 1448 cm^{-1} 에서 하이드록시 메틸기(CH_2OH)의 가위질(scissoring) 및 굽힘 변형, 1601 cm^{-1} 에서 방향족 C=C 결합, 2852 cm^{-1} 에서 방향족 CH 신축 진동, 3054 cm^{-1} 에서 O-H 신축을 나타낸다. HEC/L-PEDOT:PSS 필름에 대한 라만 스펙트럼 분석을 통해 셀룰로오스 매트릭스 내 PEDOT 사슬의 형태와 관련된 주요 특성 피크가 드러났다. 이들 피크에는 438 cm^{-1} 에서 관찰된 C-O-C 굽힘 모드의 변형, 696 cm^{-1} 에서의 대칭 C-S-C 진동, 988 cm^{-1} 에서의 옥시에틸렌 고리 공명, 1251 cm^{-1} 에서의 $\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha$ 고리 간 신축 모드가 포함된다. 특히, PEDOT의 5원 고리 내 $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ 신축 및 대칭 신축 $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ 진동에 해당하는 강한 라만 활성 밴드가 각각 1367 cm^{-1} 및 1421 cm^{-1} 에서 나타났으며, PSS에 의한 진동 모드는 1095 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 이들 결과는 사슬 사이의 전자 이동을 촉진시키는데 중요한 역할을 하는 셀룰로오스 내 $\pi\text{-}\pi$ 적층된 PEDOT:PSS이 형성되었음을 보여주며, 셀룰로오스와 PEDOT:PSS 간의 복합화가 성공적으로 이루어졌음을 나타낸다.

[0038] 변형률(strain)에 따른 HEC/PEDOT:PSS 필름의 전자적 및 기계적 특성의 변화를 관찰했다. L-PEDOT:PSS를 사용한 HEC 필름의 초기 면저항(78.9 kW/sq)은 PH1000을 사용한 HEC 필름의 초기 면저항(94.2 kW/sq)에 비해 더 낮은 것으로 나타났다. 모든 HEC/PEDOT:PSS 복합 필름은 100%의 변형률로 신장 되더라도 2.2배의 낮은 저항 변화를 나타냈으며, 무시할 수 있는 정도의 히스테리시스 거동을 나타냈다(도 3a). 게이지 인자(gauge factor) ($\text{GF} = (\Delta R/R_0)/\epsilon$, 여기서 ΔR 은 저항 변화, R_0 는 변형이 없는 필름의 초기 저항, ϵ 는 인가된 인장 변형률)을 사용하여 복합 필름의 감도(sensitivity)를 평가했다. 복합 필름에 적용되는 변형률이 증가함에 따라 GF 값은 증가하는 경향을 보였으며 모든 필름은 100% 변형률에서 약 1.2의 GF 값을 갖는 것으로 관찰되었다(도 3a의 삽입도).

[0039] 히스테리시스의 정도를 정량화하는 수식($\text{DH} = (|A_L - A_0|/A_L) \times 100\%$, 여기서 A_L 과 A_0 는 각각 로딩 및 언로딩 곡선 아래 면적을 나타냄)을 이용해, 연신-이완 시험(stretching-releasing test)에서 필름의 히스테리시스 거동을 평가했다. 도 3b를 참조하면, HEC/L-PEDOT:PSS 복합체는 최대 0.9975의 뛰어난 선형성(R^2)과 함께 50% 및 100% 변형률에서 각각 2.57% 및 3.88%의 DH 값을 나타내 극히 낮은 히스테리시스 현상을 보여줬다. 이는 PEDOT:PSS를 기반으로 한 신축성 복합 필름에 대해 보고된 가장 낮은 히스테리시스 성능에 해당된다(도 3c).

[0040] 50% 및 100% 변형률이 반복적으로 가해질 때 L-PEDOT:PSS를 포함하는 HEC 필름의 전기 신호는 매우 일정하고 안정적인 응답을 나타냈다(도 3d). 복합 필름의 내구성을 조사하기 위해 HEC/PEDOT:PSS 필름에 대해 1000 사이클에 걸쳐 반복적인 연신-이완 테스트를 실시했다. HEC/L-PEDOT:PSS 필름은 30%의 변형률로 1000회의 연신-이완 사이클을 가하는 극한 조건에서도 저항 변화가 최소화되어 매우 안정적인 특성을 나타냈다(도 3f). 그러나, HEC/PH1000 필름은 사이클이 반복됨에 따라 저항 기준선(baseline)에서 점진적인 변화가 나타났다. HEC/L-PEDOT:PSS 필름의 저항 기준선은 이러한 반복적인 연신-이완 조건에서 거의 변하지 않는다는 사실은 셀룰로오스와 PEDOT:PSS 사슬 사이의 매우 안정적인 결합을 통해 HEC와 L-PEDOT:PSS가 성공적으로 복합체를 형성했음을 의미한다.

[0041] HEC/PEDOT:PSS 필름의 전열 응답성(electro-thermal response)을 살펴보았다. 도 4a는 실온에서 100°C 까지 온도 증가에 따른 필름의 저항 변화를 보여준다. HEC/L-PEDOT:PSS 필름은 온도가 증가함에 따라 R/R_0 이 감소하면서 100°C 까지 가열했을 때의 R/R_0 은 약 0.34에 이르렀으며, 0.9668에 달하는 뛰어난 선형성(R^2)을 나타냈다. 저항 온도 계수(temperature coefficient of resistance, TCR)는 일반적으로 감열 반응의 감도와 안정성을 평가하는 데 사용된다.

$$TCR = \left(\frac{1}{R} \times \frac{dR}{dT} \right) = \left[\frac{R - R_0}{R_0} \right] \times 100\% / T - T_0$$

[0042]

[0043]

HEC/L-PEDOT:PSS 필름의 TCR은 30℃ 이후 극적으로 감소하여 -1.05 %/℃의 평균 TCR을 나타냈다(도 4b). TCR의 음수 값은 온도가 증가함에 따라 필름의 저항이 초기 저항에 비해 감소함을 나타낸다. 50℃에서 PH1000 및 L-PEDOT:PSS 필름을 사용한 HEC 필름은 각각 -1.39 및 -1.28 %/℃의 최소 TCR 값을 나타냈다. TCR 값의 변화가 클수록 센서 감도 또한 커지므로 온도 센서는 30~100℃의 온도 범위에서 효과적으로 작동할 수 있다. HEC/PEDOT:PSS 필름에 대한 열저항 반응의 안정성을 확인하기 위해 주기적 열 안정성 테스트(cyclic thermal stability test)를 실시했다(도 4c). 10 사이클 후 HEC/L-PEDOT:PSS 필름의 응답 효율(response efficiency)은 86.4%로서 HEC/PH1000 필름(83.7%의 응답 효율)에 비해 향상된 안정성을 보여줘 온도 센서로서 유망한 복합 재료임을 확인할 수 있었다. HEC/PEDOT:PSS 필름의 열저항 거동은 (i) 전하 캐리어가 호핑 프로세스(hopping process)를 개선하는 열 에너지를 얻어 전하 캐리어의 수송의 촉진하고, (ii) 캐리어 이동 경로가 효과적으로 감소된다는 것을 통해 이론적으로 설명할 수 있다. HEC/PEDOT:PSS 필름에 열 에너지를 가함으로써 필름의 전도성이 즉각적으로 증가하면서 음(-)의 TCR 값을 나타냈다.

[0044]

본 발명에 따른 복합체 필름은 인체의 다양한 부분에 통합되어 크고 미묘한 인간 활동에서 생성되는 생리적 신호를 실시간으로 모니터링할 수 있다. 도 5a는 HEC/L-PEDOT:PSS 필름을 손가락에 부착하고 손가락을 약 45°와 90°로 반복적으로 구부렸다가 0°로 곧게 펼 때 발생하는 전기생리학적(electrophysiological) 신호를 보여준다. 센서는 손가락 굽힘에 따라 명확한 응답을 제공하며 평균 상대 저항 변화($\Delta R/R_0$)는 약 17%(45° 굽힘) 및 27%(90° 굽힘)를 나타낸다. 또한, 손가락 움직임의 다양한 속도를 실시간으로 감지할 수 있다. 피부 주름으로 인해 주기적으로 피부가 왜곡되어 피부에 부착된 필름은 평균 $\Delta R/R_0$ 가 약 15%인 꾸준한 전기적 반응을 나타냈다(도 5b). 피부 왜곡 중 응답 및 복구 시간은 각각 0.19초 및 0.37초로 나타났다(도 5c). 손목에 적용된 센서는 손목의 굴곡 및 신전에 따른 생리학적 신호 변화를 감지하여 45° 및 90° 굽힘에서 각각 16% 및 25%의 평균 $\Delta R/R_0$ 를 나타냈다(도 5d). 센서를 얼굴에 부착하여 뺨의 움직임을 인식한 결과 평균 $\Delta R/R_0$ 이 약 75%가 되었다(도 5e). 발 위쪽에 부착된 센서는 각각 약 35%와 -20%의 평균 $\Delta R/R_0$ 으로 위아래로 반복되는 발 움직임을 모니터링했다(도 5f).

[0045]

L-PEDOT:PSS를 포함하는 HEC 복합 필름은, 효과적으로 상호 연결된 전도성 PEDOT:PSS 도메인 및 매트릭스와 전도성 물질 사이의 견고한 물리적 상호 연결을 갖는 것으로 예상된다(도 5g). 따라서, HEC/L-PEDOT:PSS 필름은 변형이 가해지더라도 PEDOT:PSS 도메인의 중첩 상태를 유지할 수 있어 HEC/PH1000 필름에 비해 더 높고 안정적인 전기기계적 특성, 더 낮은 히스테리시스 및 더 빠른 응답 시간을 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

[0046]

HEC/L-PEDOT:PSS 필름은 인체의 큰 움직임뿐만 아니라 미묘한 외부 자극을 감지하기 위해서도 사용할 수 있다. 횡격막 호흡을 감지하기 위해 센서를 상복부에 부착했다(도 6a). 호흡 강도와 호흡 속도를 모니터링했으며 정상 호흡하기, 심호흡 하기, 몇초 간 숨을 참았다가 심호흡 하기에 따라 약 4% 및 8%의 평균 $\Delta R/R_0$ 가 측정되었다. 깊은 횡격막 호흡을 하는 동안 센서는 각각 0.70초와 0.53초의 반응 시간과 회복 시간을 보여줬다(도 6b). 목에 부착된 센서는 물을 마시는 동안 후두의 실시간 진동과 근육 움직임도 감지하며 평균 $\Delta R/R_0$ 은 약 -2%인 것으로 나타났다(도 6c). 이마에 배치된 센서는 사람이 눈살을 찌푸릴 때 신호 변화(평균 $\Delta R/R_0$: 약 -6%)를 감지함에 따라 센서가 인간의 표정을 모니터링할 수 있어 이를 인간-기계 인터페이스에 적용할 수 있을 것으로 확인되었다(도 6d). 센서를 부착한 상태로 "PEDOT"이라는 단어를 손으로 쓰는 동안 센서는 손으로 쓰는 과정을 실시간으로 감지할 수 있었다. 해당 단어를 손으로 쓰는 동안 동일한 신호 패턴을 통해 뛰어난 반복성과 감도가 입증되었다(도 6e 및 6f). 또한, 인간의 들숨과 날숨의 반복적인 호흡 과정을 센서로 모니터링할 수 있었다(도 6g). 날숨 과정에서 물이 흡착되면 PSS 사슬의 수산기(-OH)가 해리되어 PSS 내의 음전하가 증가하고, H_2O 가 PEDOT:PSS로 확산되면 PEDOT:PSS에서 SO_3H^+ 기의 양성자화로 인해 H_3O^+ 및 $(SO_3)^-$ 의 형성이 유도된다. 이는 양전하를 띤 PEDOT과 음전하를 띤 PSS 사이의 쿨롱 인력을 증가시켜 PEDOT 사슬의 양전하 밀도를 증가시키고 PEDOT과 PSS 사이의 거리를 줄여 필름의 저항을 줄인다. 본 실시예에 따른 모든 센서는 평균 142 μW 의 낮은 전력 소비를 나타냈다.

[0047]

도 7a는 HEC/PEDOT:PSS 복합체의 재활용 공정 수명주기를 보여줍니다. 본 발명에 따른 HEC/L-PEDOT:PSS 센서는

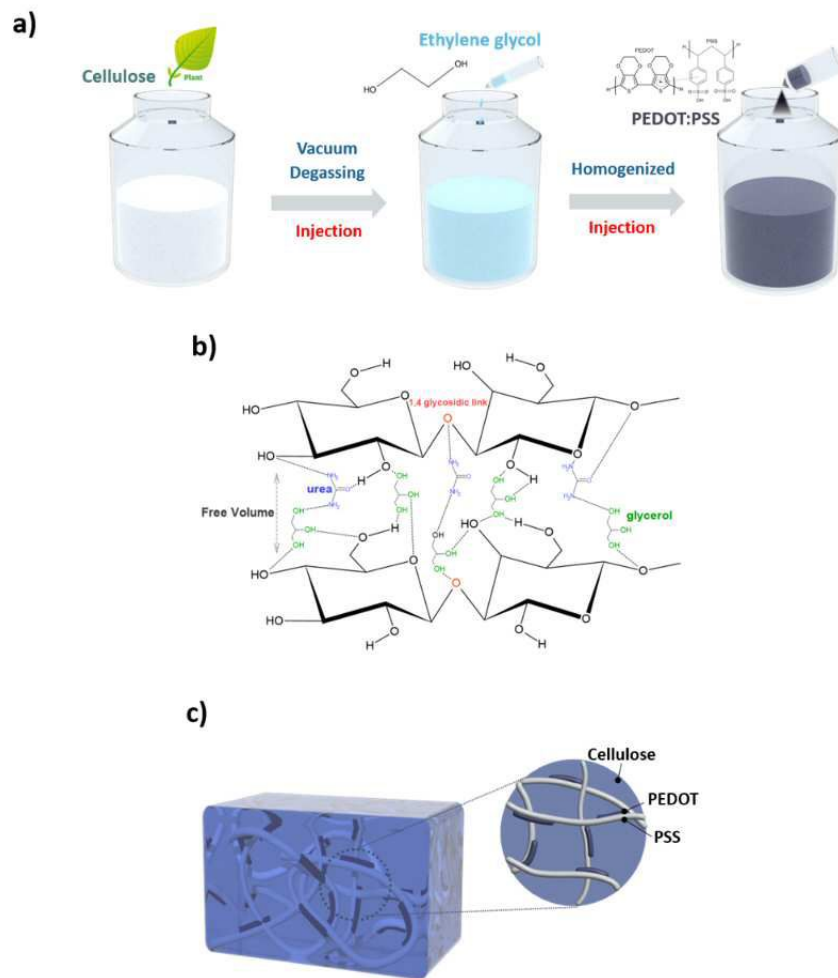
탁월한 재활용 특성을 나타내 폐기물 제로(zero waste)를 가능하게 한다. 본 발명에 따른 복합체 필름은 60℃의 물에 6시간 동안 용해(10% w/v)함으로써 효과적으로 재활용할 수 있다. 용해된 필름이 포함된 용액에 대해 진공 탈기를 수행하여 과도한 기포와 수분을 제거한 다음 복합체 필름을 80℃에서 12시간 동안 용액 캐스팅법(solution casting)을 통해 재성형한다. 재활용된 HEC/L-PEDOT:PSS의 기계적, 전기적 기능은 거의 완전하게 회복되었다. 재활용된 HEC/L-PEDOT:PSS 필름은 ~190%(응력 ~ 0.90 MPa, $U = 0.874 \text{ MJ/m}^3$)의 최대 변형률을 나타내며, 기준 필름((최대 변형률 ~194%, 응력 ~ 0.71MPa, $U \sim 0.805 \text{ MJ/m}^3$))과 유사한 기계적 특성을 보여줬다(도 7b). 도 7c는 재활용된 HEC/L-PEDOT:PSS 필름을 100%의 변형율로 늘렸을 때의 면저항의 변화를 보여준다. 면저항은 100% 변형률이 적용된 후 101 kΩ/sq에서 237 kΩ/sq로 증가한다. 재활용된 복합체는 매우 낮은 히스테리시스와 뛰어난 전기적, 기계적 안정성을 보여 고성능의 견고한 센서 응용 분야에 적합한 것으로 확인되었다. 재활용 프로세스는 필름의 기계적 성능이나 센서 기능에 미미한 영향을 미쳤다. 재활용된 센서는 반복된 50% 유지-변형(hold-strain)과 100 사이클의 연신/이완(변형률 30%)에도 응답 및 회복에서 뛰어난 안정성을 나타냈다(도 7d 및 7e).

[0048] 재활용된 센서를 손가락, 손목, 주름진 피부, 얼굴에 접촉하거나 적용하면 명확한 전기적 반응을 감지한다(도 8a 내지 도 8e). 본 발명에 따른 재활용 복합체 필름은 웃음이나 미소, 기침 등의 미묘한 신호를 감지할 수 있는 센서로서 효과적으로 작동한다.

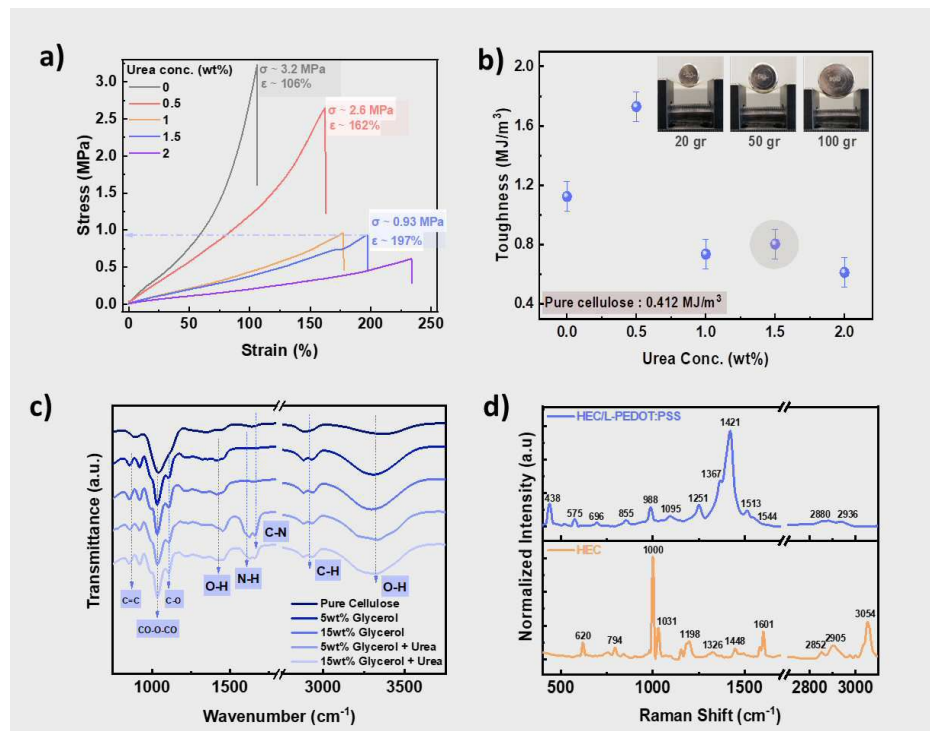
[0049] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

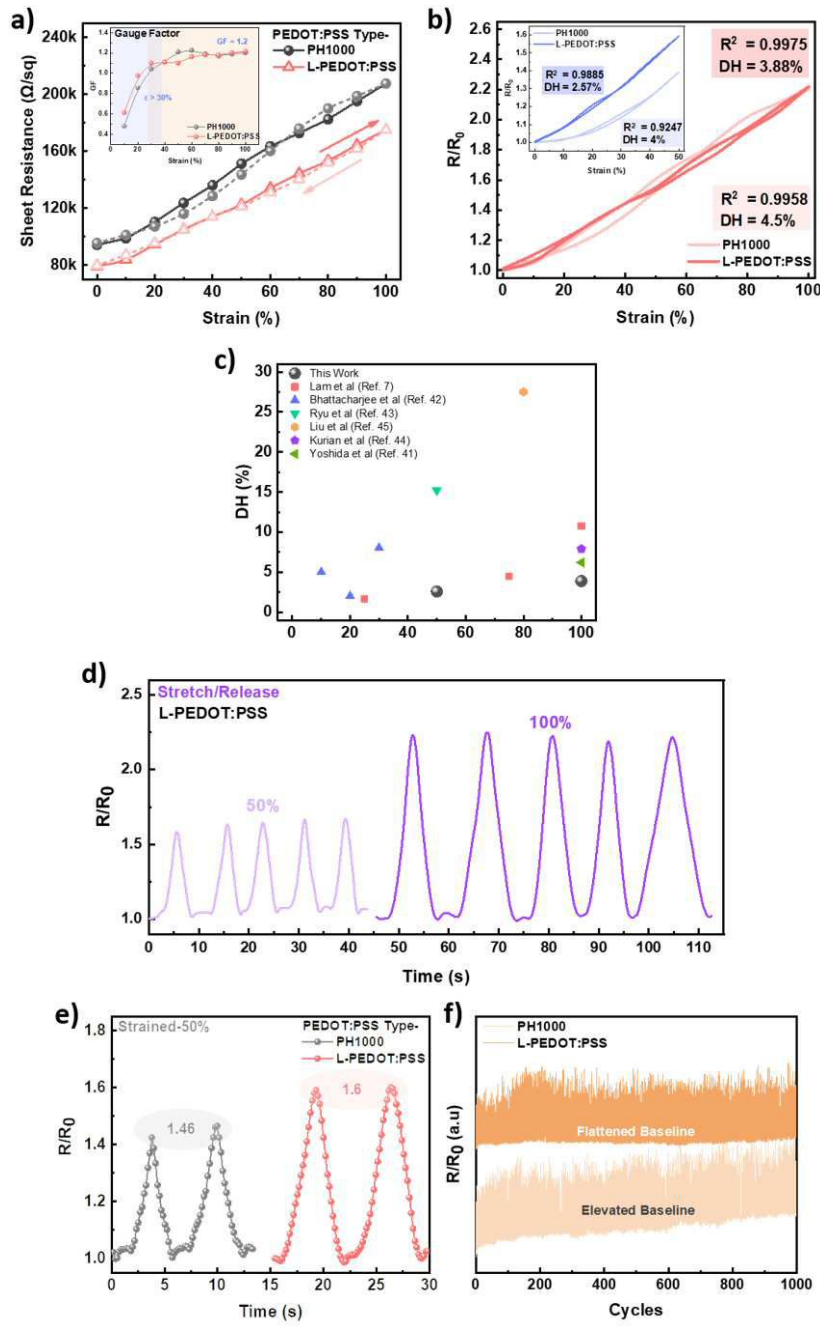
도면1



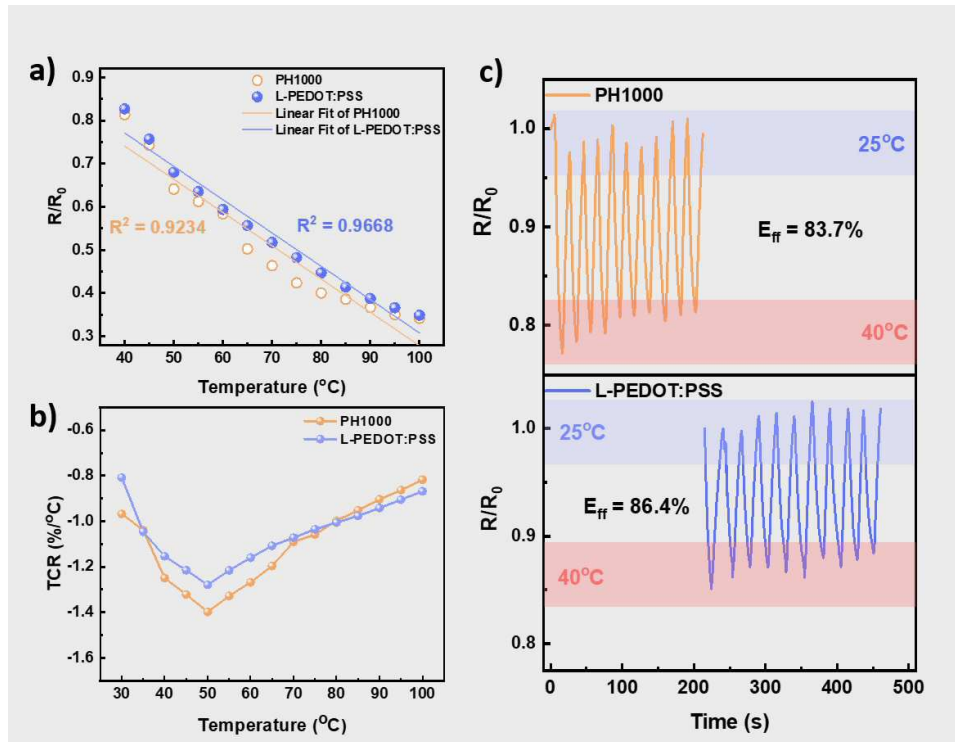
도면2



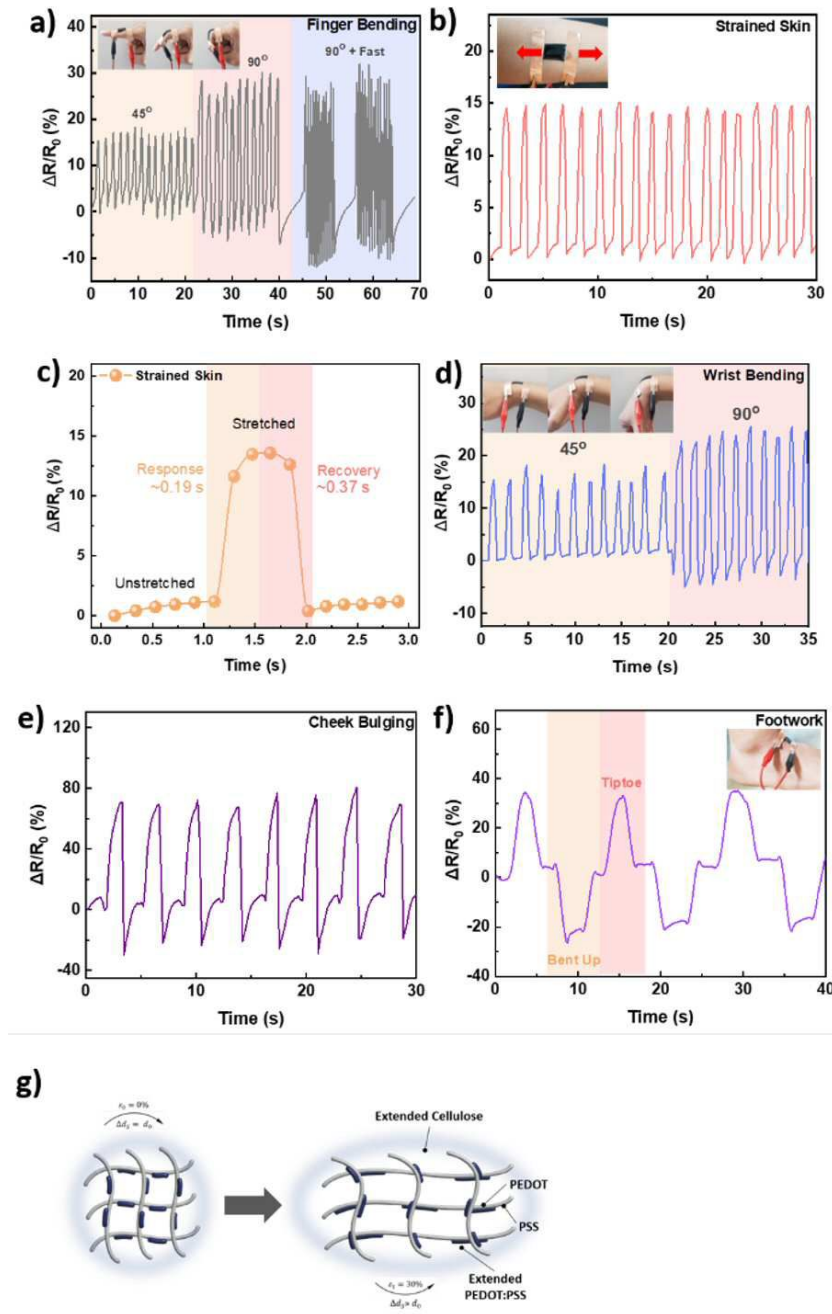
도면3



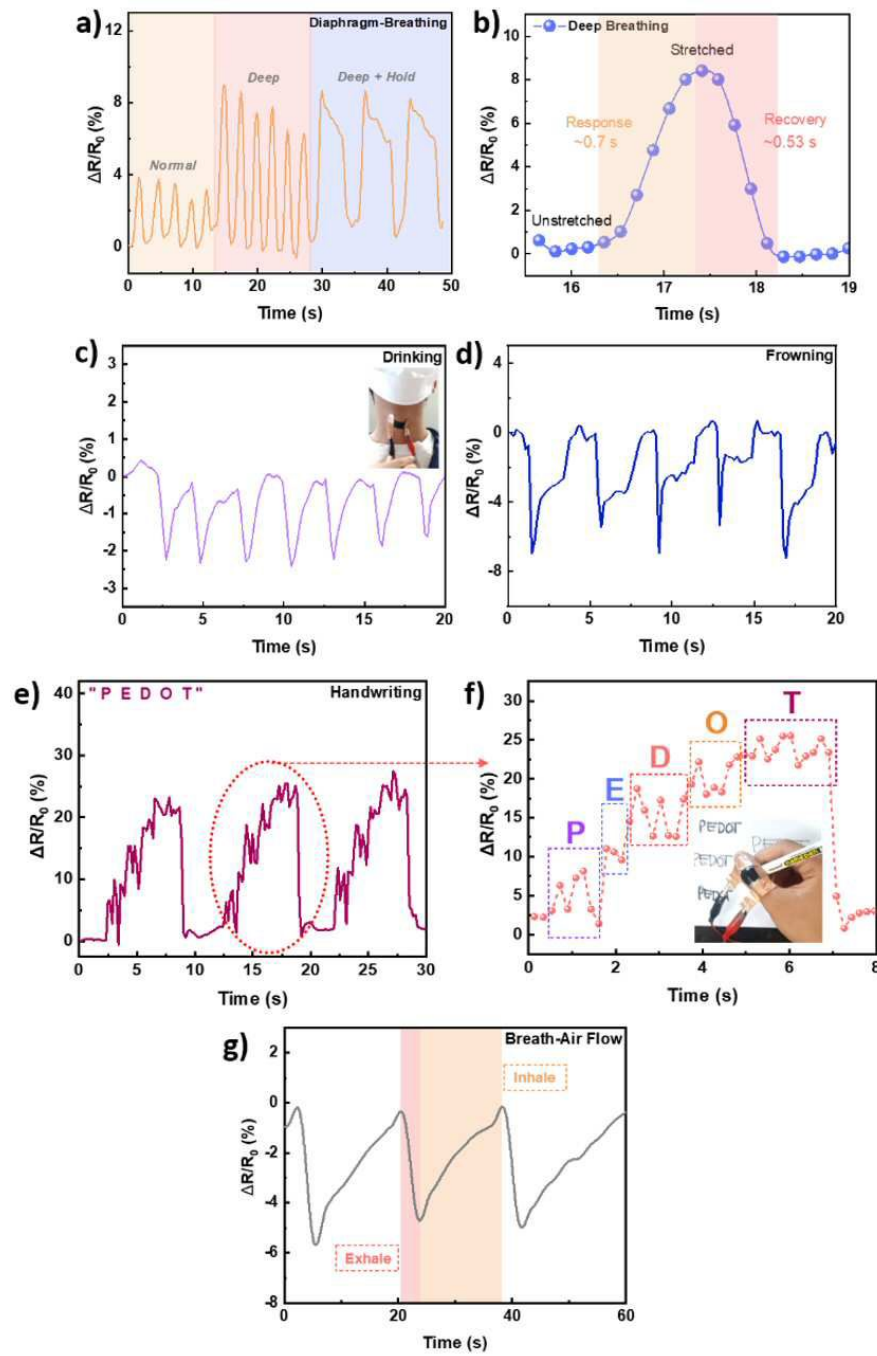
도면4



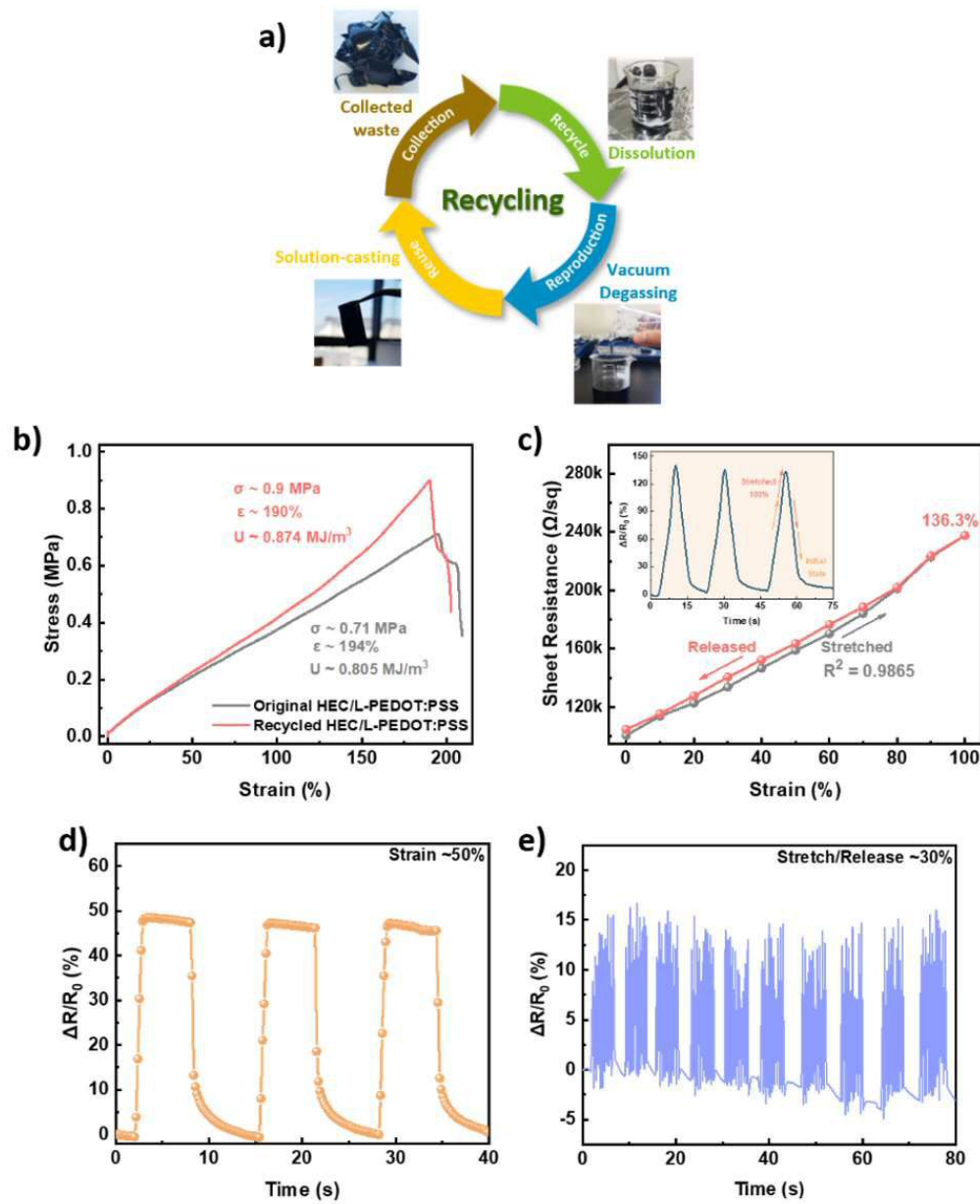
도면5



도면6



도면7



도면8

