(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0154139
(43) 공개일자 2023년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61B 5/268 (2021.01) *A61B 5/00* (2021.01)
A61B 5/251 (2021.01) *A61B 5/28* (2021.01)
C08K 5/3445 (2006.01) *C08L 25/18* (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61B 5/268 (2021.01)
A61B 5/251 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2023-0140935(분할)
(22) 출원일자 2023년10월20일
심사청구일자 2023년10월20일
(62) 원출원 특허 10-2021-0061209
원출원일자 2021년05월12일
심사청구일자 2021년05월12일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
대구대학교 산학협력단
경상북도 경산시 진량읍 대구대로 201 (대구대학교)
한국세라믹기술원
경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)
(72) 발명자
이병훈
서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 101동 1507호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)
김민지
제주특별자치도 제주시 복지로3길 2-9, 502호 (도남동, 한라빌딩)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

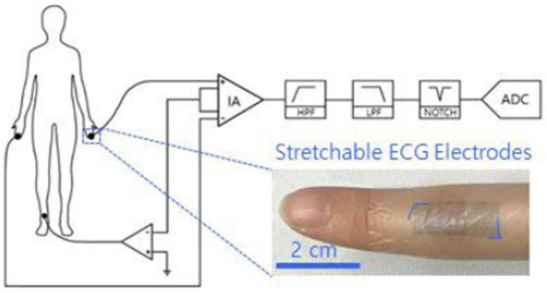
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **개질된 전도성 고분자를 포함하는 신축성 전극 및 이를 포함하는 센서**

(57) 요 약

본원은, 양성자화된 이온성 액체 및 전도성 고분자를 포함하는 개질된 전도성 고분자를 포함하는 신축성 전극 및 이를 포함하는 센서에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
A61B 5/28 (2022.01)
A61B 5/6813 (2013.01)
A61B 5/6826 (2013.01)
C08K 5/3445 (2013.01)
C08L 25/18 (2013.01)
C08L 65/00 (2013.01)
A61B 2562/164 (2013.01)
(72) 발명자
이정록
서울특별시 중구 청계천로 400, 104동 912호 (황학동, 롯데캐슬베네치아)
엄현경
경기도 용인시 기흥구 구갈로28번길 21-13, 108동 1502호 (구갈동, 한양아파트)
이성호
대구광역시 동구 이노밸리로29길 56, 208동 703호 (각산동, 대구혁신도시 서한 이다음)
이승엽
경상북도 포항시 남구 지곡로 260, 105동 301호 (지곡동, 효자그린아파트)
최원일
서울특별시 중구 만리재로 175, 105동 1503호 (만리동2가, 서울역센트럴자이)
이진실
충청북도 청주시 흥덕구 봉정로66번길 88-8, 1층 (봉명동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711128364
과제번호 2019M3C1B8090804
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 휴먼플러스융합연구개발챌린지사업(R&D)
연구과제명 모바일 플렉서블 다중생체신호 측정센서 및 머신러닝기반 수면단계분석기술 개발
기 여 율 8/10
과제수행기관명 이화여자대학
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345318135
과제번호 2018R1D1A1B07043620
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(교육부)(R&D)
연구과제명 효과적인 종양 진단 및 치료가 동시에 가능한 신규 페로신 기반 테라그노시스 나노입자 개발
기 여 율 2/10
과제수행기관명 한국세라믹기술원
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

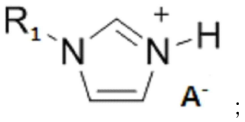
청구항 1

개질된 전도성 고분자 박막을 포함하는, 신축성 전극으로서,

상기 개질된 전도성 고분자 박막은 하기 화학식 1로서 표시되는 양성자화된 이온성 액체 및 전도성 고분자를 포함하며,

상기 전도성 고분자는 비극성 고분자 및 극성 고분자의 혼합인 것인, 신축성 전극:

[화학식 1]



;

상기 화학식 1에서,

R_1은 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 및 tert-부틸기에서 선택되는 것이고,

A^-는 할로젠 이온, 헥사플루오로포스페이트, 이미다졸레이트, 디사이안아마이드, 4,5-디사이아노이미다졸레이트, 비스(트리플루오르메탄)설폰이미드, 테트라사이노보레이트, 및 페리시아나이드에서 선택되는 것임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 비극성 고분자는 콘쥬게이트화된 고분자이고,

상기 극성 고분자는 계면 활성제이자 도판트(dopant)인 것인, 신축성 전극.

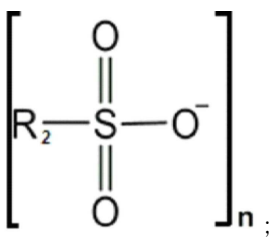
청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 비극성 고분자는 폴리티오펜계, 폴리아닐린계, 폴리아세틸렌계, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)계, 폴리(para-페닐렌)계 및 폴리(para-페닐렌비닐렌)계 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

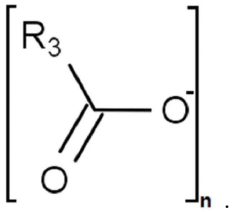
상기 극성 고분자는 하기 화학식 2, 하기 화학식 3, 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 신축성 전극:

[화학식 2]



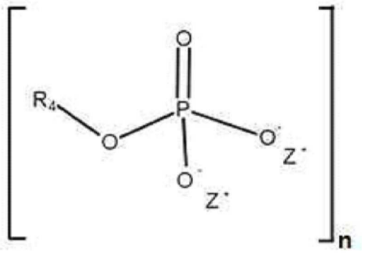
;

[화학식 3]



;

[화학식 4]



;

상기 화학식 2, 상기 화학식 3 및 상기 화학식 4에서,

R_2, R_3, 및 R_4는 각각 독립적으로, 선형 또는 비선형의 C_{1-50}의 알킬기, 선형 또는 비선형의 C_{1-50}의 헤테로알킬기, 선형 또는 비선형의 C_{5-50}의 아릴기, 선형 또는 비선형의 C_{2-50}의 헤테로아릴기, 선형 또는 비선형의 C_{1-30}의 알킬에스테르기, 선형 또는 비선형의 C_{1-30}의 알킬카보네이트기 및 선형 또는 비선형의 C_{1-30}의 카보닐기에서 선택되는 것이고,

Z^+는 H^+, Li^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, K^+ 및 Na^+에서 선택되는 것이고,

n은 1 이상인 것임.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 비극성 고분자는 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인 것이고,

상기 극성 고분자는 폴리스티렌 술포네이트를 포함하는 것인, 신축성 전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 양성자화된 이온성 액체의 함량은 상기 전도성 고분자 100 중량부에 대해 1 중량부 내지 1,000 중량부인 것인, 신축성 전극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 비극성 고분자 : 상기 극성 고분자의 질량비는 1 : 0.1 내지 1 : 10인 것인, 신축성 전극.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 양성자화된 이온성 액체는 상기 극성 고분자의 일부를 상기 비극성 고분자로부터 분리하는 것인, 신축성 전극.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

기판을 추가 포함하는, 신축성 전극.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 기판은 폴리디메틸실록산, 실리콘 고무, 스티렌 에틸렌 부틸렌 스티렌, 열가소성 폴리우레탄, 에틸렌 부타디엔, 아크릴레이트 유도체 및 폴리이미드 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 신축성 전극.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 신축성 전극을 포함하는, 센서.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 센서는 생체 신호 측정용 센서로 사용되는 것인, 센서.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 생체 신호 측정용 센서는 피부의 평면 및 곡면에 부착되는 것인, 센서.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 생체 신호 측정용 센서는 근전도 센서, 심전도 센서, 뇌전도 센서, 침 전극 센서, 이식용 전극 센서, 유연 전극, 건성 전극, 안전위도 센서 및 흡착 전극 중에서 선택되는 것인, 센서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 양성자화된 이온성 액체 및 전도성 고분자를 포함하는 개질된 전도성 고분자를 포함하는 신축성 전극 및 이를 포함하는 센서에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 투명전극은 액정 디스플레이(LCD; liquid crystal display), 플라스마 디스플레이 패널(PDP; plasma display panel), 유기 발광 다이오드(OLED; organic light-emitting diode) 등의 평판 디스플레이, 터치스크린, 박막 태양전지에 다양하게 활용되고 있다. 최근 투명전극을 사용하는 인체 부착형 전자소자 등 신축성 있는 전자소자 구현을 위한 소재 개발 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 전자소자의 전극 및 도선을

이루는 신축성 있는 전도체에 대한 연구가 주류를 이루고 있다. 현재까지 보고된 대부분의 신축성 있는 전도체는 비신축성인 금속 물질을 구부러진 형태로 만들거나 탄성체에 혼합하여 신축성을 획득해왔다. 그러나, 이러한 신축성 있는 전도체는 특정 구조나 기판에 국한됨으로써 향후 그 이용 범위가 제한된다.

[0003] 상기 신축성 있는 전자 소자는 딱딱한 기판에 형성된 소자와는 달리 반복적인 스트레스가 가해져도 상기 소자의 특성을 유지하며, 쉽게 구부러지는 특징이 있고, 신축성 디스플레이, 터치 스크린 등의 구부러지는 전자부품 또는 자유 곡면 상에 부착가능한 센서 등에 사용될 수 있다. 현재까지 상기 전자소자는 비정질 또는 결정질 산화물, 탄소나노튜브, 금속 나노선 등에 기반한 복합소재 등이 주로 이용되고 있으나, 이러한 복합 소재들은 모두 고형 전극 부류에 해당하기 때문에 궁극적인 신축성 소자에 적용하여 긴 수명을 확보하기에는 어려움이 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2019-0071489호

발명의 내용

해결하려는 과제

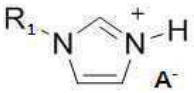
[0005] 본원은, 양성자화된 이온성 액체 및 전도성 고분자를 포함하는 개질된 전도성 고분자를 포함하는, 신축성 전극 및 이를 포함하는 센서를 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 기판; 및 상기 기판 상에 형성된 개질된 전도성 고분자 박막을 포함하는, 신축성 전극으로서, 상기 개질된 전도성 고분자 박막은 하기 화학식 1로서 표시되는 양성자화된 이온성 액체 및 전도성 고분자를 포함하는 것인, 신축성 전극을 제공한다:

[0008] [화학식 1]

[0009] 

;

[0010] 상기 화학식 1에서,

[0011] R_1은 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 및 tert-부틸기에서 선택되는 것이고,

[0012] A^-는 할로젠 이온, 헥사플루오로포스페이트, 이미다졸레이트, 디사이안아마이드, 4,5-디사이아노이미다졸레이트, 비스(트리플루오르메탄)설폰이미드, 테트라사이노보레이트, 및 페리시아나이드에서 선택되는 것임.

[0013] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 신축성 전극을 포함하는, 센서를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본원의 구현예들에 따르면, 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막)은 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS 박막)보다 향상된 신축성, 높은 이색비 및 낮은 저항 값을 갖는다.

[0015] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막)을 사용한 전극은 세포생존도가 높아 생체적합성이 우수한 특징이 있다.

[0016] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막)을 사용한 전극은 고신축성 및 3,000회 이상의 고반복성을 동시에 가져 내구성이 우수한 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 양성자화된 이온성 액체의 화학구조 및 알킬기가 결합된 이온성 액체의 화학구조를 나타낸 것이다.

도 1의 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 실온(RT), 50℃ 및 70℃에서 양성자화된 이온성 액체의 시료 상태 및 알킬기가 결합된 이온성 액체의 시료 상태를 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막을 사용한 심전도 센서의 측정 셋업을 위한 스킴을 나타낸 것이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, RMIM:TCB 또는 RMIM:TFSI를 이용하여 제조한 개질된 전도성 고분자 박막의 전기전도도를 나타낸 그래프이다(RMIM: HMIM, MMIM, EMIM, PMIM 또는 BMIM).

도 4a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS 박막), HMIM:TCB를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TCB) 및 HMIM:TFSI를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TFSI)의 신축성 비교를 나타낸 사진이다.

도 4b는, 본원의 일 실시예에 있어서, ε = 60% 변형률 하에서 HMIM:TCB를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TCB)의 신축성을 나타낸 사진이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, ε = 0% 변형률(즉, 신축 전) 및 ε = 50% 변형률 하에서 HMIM:TCB를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TCB)의 각도에 따른 편광-각도 의존 흡수 스펙트럼을 나타낸 사진이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS 박막), HMIM:TCB를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TCB) 및 HMIM:TFSI를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TFSI)의 전기 저항을 나타낸 사진이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, CTL, SEBS(styrene ethylene butylene styrene), 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 전도성 고분자 박막(w/o IL; 기존 PEDOT : PSS), DMSO로 처리한 PEDOT : PSS 박막(w/DMSO), 양성자화된 이온성 액체(w/HMIM : TFSI 및 w/HMIM : TCB)를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막에 대한 NIH3T3 세포생존도를 평가한 그래프이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, HMIM:TFSI를 포함한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TFSI)을 사용한 전극의 손가락 굽힘 각도(0°, 60°, 120°)에 따른 심전도 센서 데이터를 나타낸 것이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, HMIM:TFSI 를 포함한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TFSI)을 사용한 전극의 손가락 반복적 굽힘에 따른 심전도 센서 데이터를 나타낸 것이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, HMIM:TCB를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TCB) 및 HMIM:TFSI를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TFSI)을 사용한 전극의 다양한 각도에서의 신축성 및 반복성을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에

접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0022] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0023] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

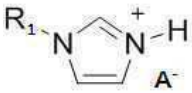
[0025] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, "이온성 액체"의 기재는 양이온과 음이온만으로 구성되는 염으로서, 상온에서 액체인 일련의 화합물을 의미한다.

[0028] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 제 1 측면은, 기판; 및 상기 기판 상에 형성된 개질된 전도성 고분자 박막을 포함하는, 신축성 전극으로서, 상기 개질된 전도성 고분자 박막은 하기 화학식 1로서 표시되는 양성자화된 이온성 액체 및 전도성 고분자를 포함하는 것인, 신축성 전극을 제공한다:

[0031] [화학식 1]

[0032] 

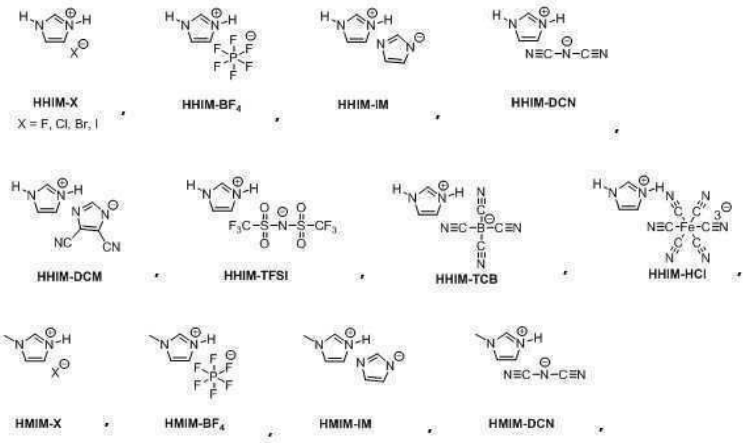
;

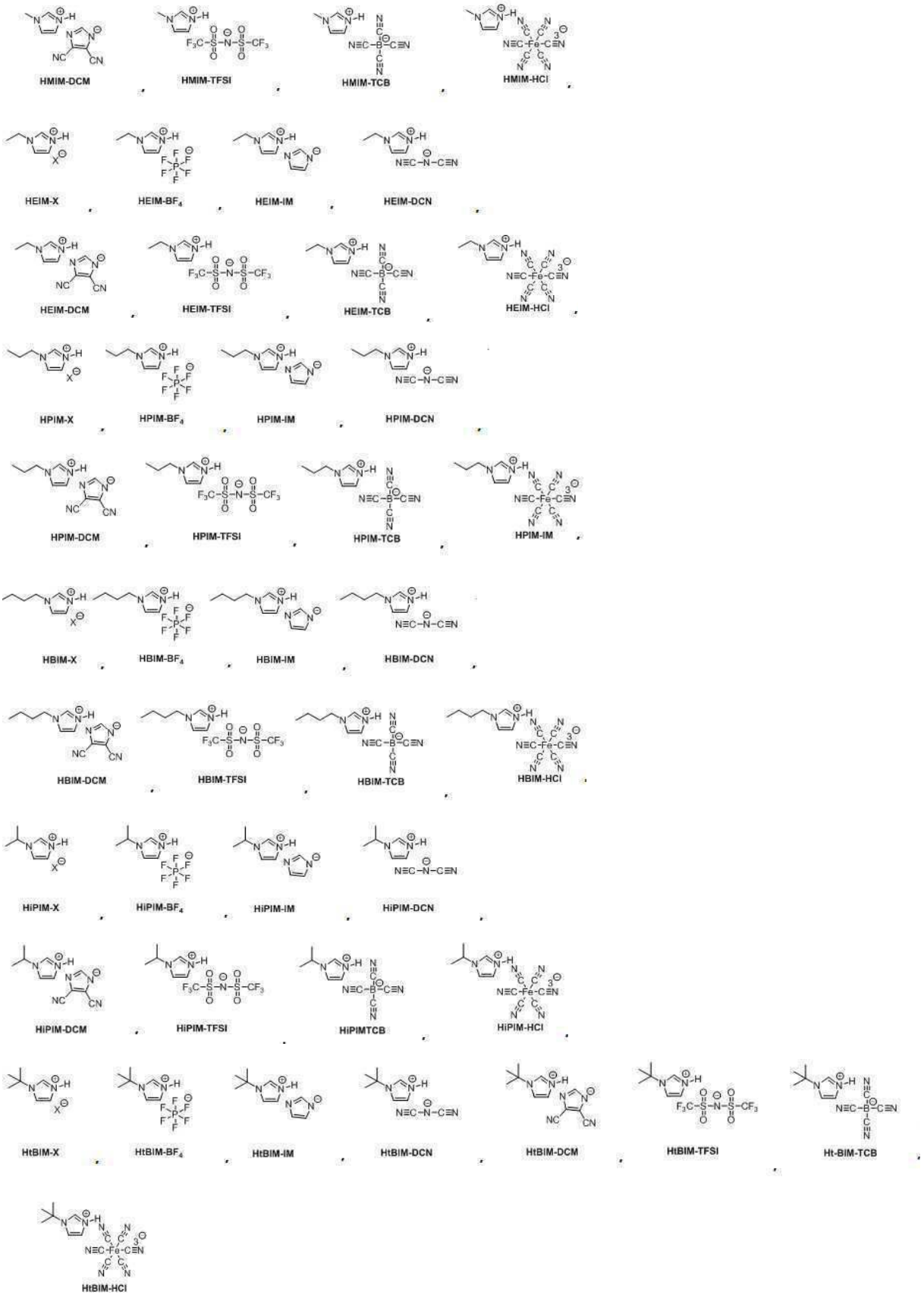
[0033] 상기 화학식 1에서,

[0034] R_1은 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 및 tert-부틸기에서 선택되는 것이고,

[0035] A^-는 할로젠 이온, 헥사플루오로포스페이트, 이미다졸레이트, 디사이안아마이드, 4,5-디사이아노이미다졸레이트, 비스(트리플루오르메탄)설폰이미드, 테트라사이노보레이트, 및 페리시아나이드에서 선택되는 것임.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화합물들 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다:

[0037] 



및 .

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1은 HMIM : TCB 및 HMIM : TFSI일 수 있다.

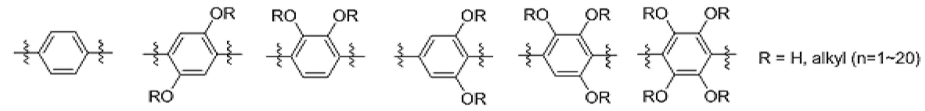
[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 비극성 고분자 및 극성 고분자의 혼합(mixture)일 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비극성 고분자는 콘쥬게이트화된 고분자이고, 상기 극성 고분자는 계면 활성

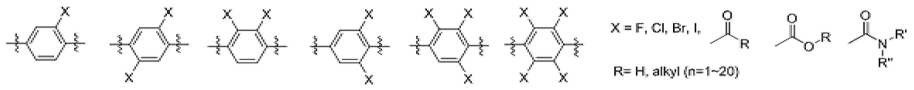
제이자 도판트(dopant)인 것일 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 콘쥬게이트화된 고분자는 $+Ar_1-Ar_2+_n$ 로 표시되는 화합물로서, Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로 하기 화합물들 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다:

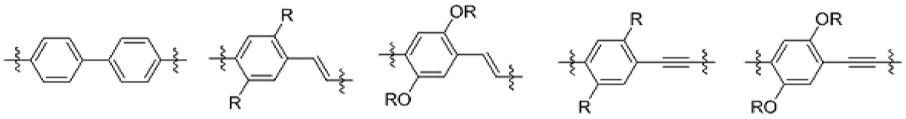
[0042]



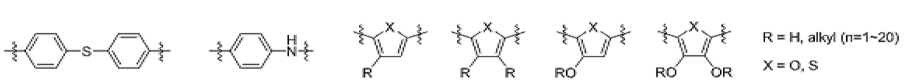
,



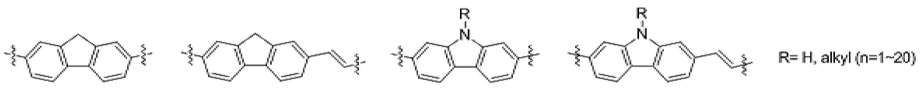
,



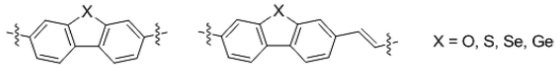
,



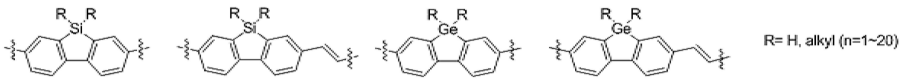
,



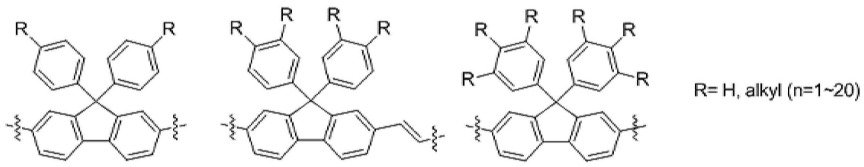
,



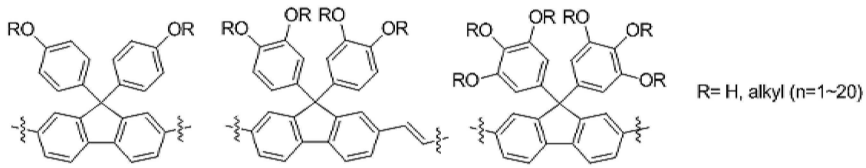
,



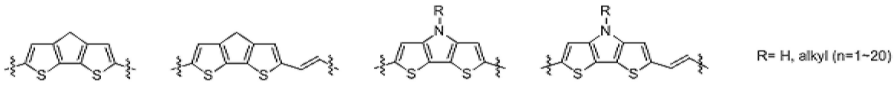
,



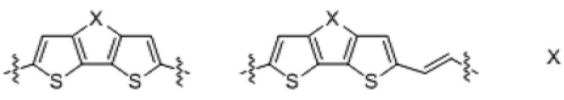
,



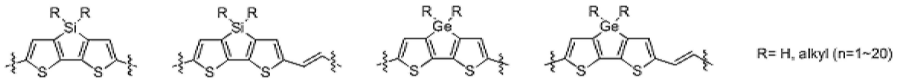
,



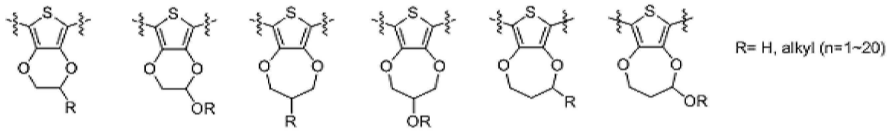
,



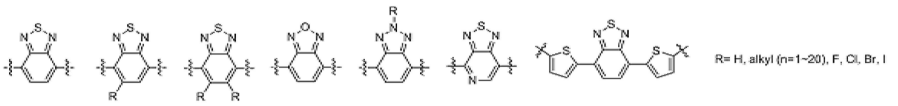
,



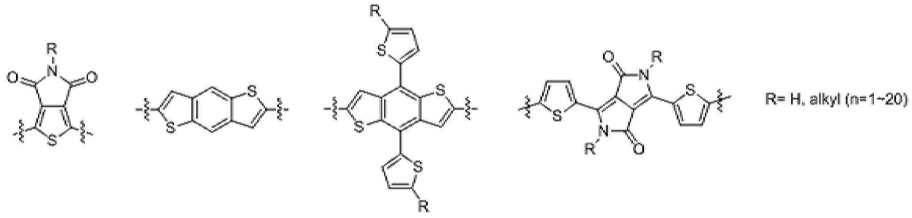
,



,



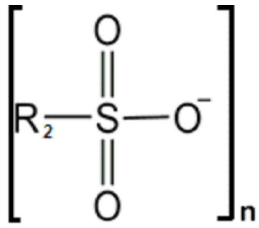
, 및



.

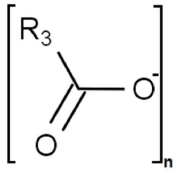
[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비극성 고분자는 폴리티오펜계, 폴리아닐린계, 폴리아세틸렌계, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)계, 폴리(para-페닐렌)계 및 폴리(para-페닐렌비닐렌)계 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 극성 고분자는 하기 화학식 2, 하기 화학식 3, 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다:

[0044] [화학식 2]

[0045] 

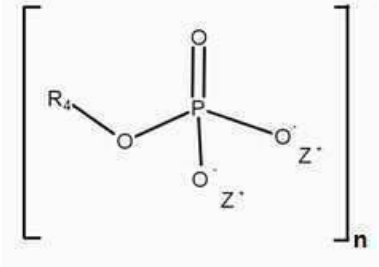
;

[0046] [화학식 3]

[0047] 

;

[0048] [화학식 4]

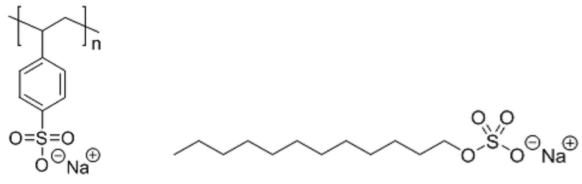
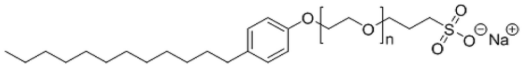
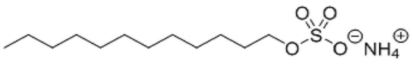
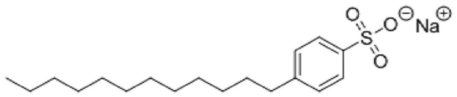
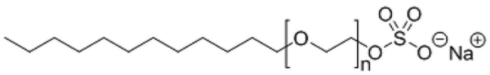
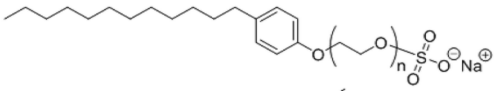
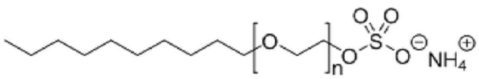
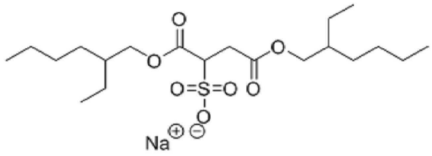
[0049] 

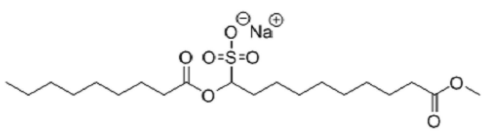
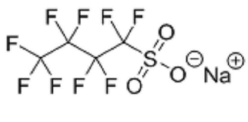
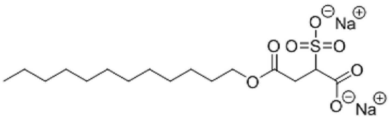
;

[0050] 상기 화학식 2, 상기 화학식 3 및 상기 화학식 4에서, R_2, R_3, 및 R_4는 각각 독립적으로, 선형 또는 비선형의 C_{1-50}의 알킬기, 선형 또는 비선형의 C_{1-50}의 헤테로알킬기, 선형 또는 비선형의 C_{5-50}의 아릴기, 선형 또는 비선형의 C_{2-50}의 헤테로아릴기, 선형 또는 비선형의 C_{1-30}의 알킬에스테르기, 선형 또는 비선형의 C_{1-30}의 알킬카보네이트기 및 선형 또는 비선형의 C_{1-30}의 카보닐기에서 선택되는 것이고, Z^+는 H^+, Li^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, K^+ 및 Na^+에서 선택되는 것이고, n은 1 이상인 것임.

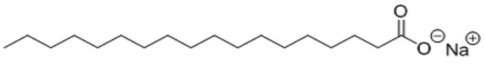
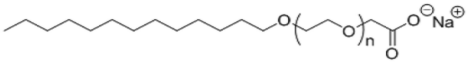
[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2, 상기 화학식 3 및 상기 화학식 4에서, n은 약 1 내지 약 300, 약 1 내지 약 280, 약 1 내지 약 260, 약 1 내지 약 240, 약 1 내지 약 220, 약 1 내지 약 200, 약 10 내지 약 300, 약 10 내지 약 280, 약 10 내지 약 10 내지 약 260, 약 10 내지 약 240, 약 10 내지 약 220, 또는 약 10 내지 약 200일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 화학식 2, 상기 화학식 3 및 상기 화학식 4에서, n은 약 1 내지 약 200인 것이 가장 바람직하다.

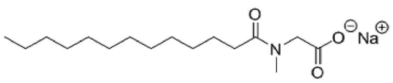
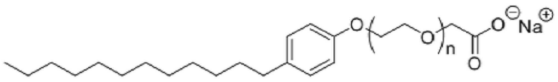
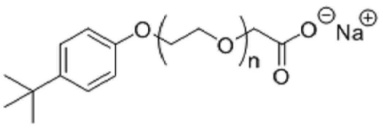
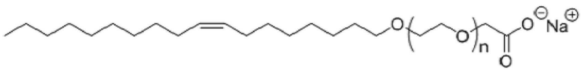
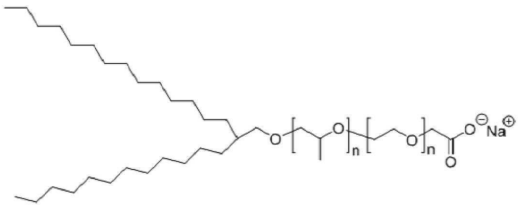
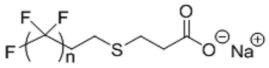
[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2는 하기 화합물들 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다:

[0053] 
,
, 
,

, 
,

, 
,

, 
,

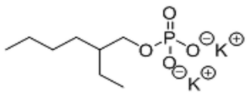
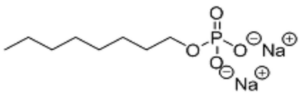
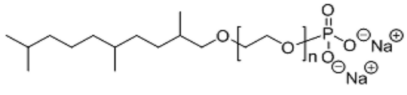
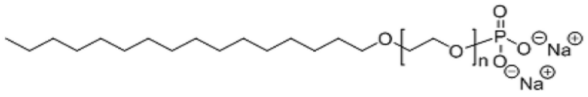
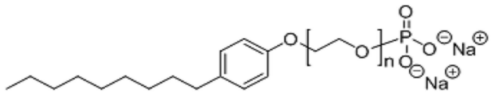
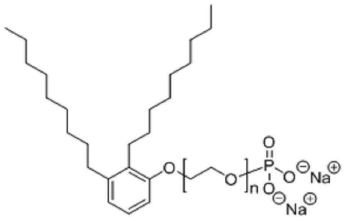
, 
,

, 
, 및 .

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 3은 하기 화합물들 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다:

[0055] 
, 
,


,

,

,

,


, 및 .

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 4는 하기 화합물들 중에서 선택되는 것을 포함할 수 있다:

[0057] 
,

,

,

,

, 및

.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비극성 고분자는 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인 것이고, 상기 극성 고분자는 폴리스티렌 술포네이트를 포함하는 것일 수 있다. 상기 폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜)는 추가로 물, 알콜 또는 유전상수가 큰 용매와 잘 혼합되므로 상기 용매와 희석하여 쉽게 코팅할 수 있으며, 코팅막을 형성하였을 때도 기타 전도성 고분자인 폴리아닐린계, 폴리피롤계 등과 비교해 우수한 투명도를 나타낼 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양성자화된 이온성 액체의 함량은 상기 전도성 고분자 100 중량부에 대해 약 1 중량부 내지 약 1,000 중량부인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 양성자화된 이온성 액체의 함량은 상기 전도성 고분자 100 중량부에 대해 약 1 중량부 내지 약 1,000 중량부, 약 1 중량부 내지 약 900 중량부, 약 1 중량부 내지 약 800 중량부, 약 1 중량부 내지 약 700 중량부, 약 1 중량부 내지 약 600 중량부, 약 1 중량부 내지 약 500 중량부, 약 10 중량부 내지 약 1,000 중량부, 약 10 중량부 내지 약 900 중량부, 약 10 중량부 내지 약 800 중량부, 약 10 중량부 내지 약 700 중량부, 약 10 중량부 내지 약 600 중량부, 또는 약 10 중량부 내지 약 500 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 양성자화된 이온성 액체의 함량은 상기 전도성 고분자 100 중량부에 대해 약 1.5 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물에서 상기 비극성 고분자:상기 극성 고분자의 질량비는 약 1:0.1 내지 약 1:10인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물에서 상기 비극성 고분자:상기 극성 고분자의 질량비는 약 1:0.1 내지 약 1:10, 약 1: 0.1 내지 약 1:8, 약 1: 0.1

내지 약 1:6, 약 1: 0.1 내지 약 1:4, 약 1: 0.1 내지 약 1:2, 약 1: 0.4 내지 약 1:2, 또는 약 1: 0.6 내지 약 1:2일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양성자화된 이온성 액체는 상기 극성 고분자의 일부를 상기 비극성 고분자로부터 분리하는 것일 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기판은 폴리디메틸실록산, 실리콘 고무, 스티렌 에틸렌 부틸렌 스티렌, 열가소성 폴리우레탄, 에틸렌 부타디엔, 아크릴레이트 유도체 및 폴리이미드 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 기판은 스티렌 에틸렌 부틸렌 스티렌일 수 있다.

[0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 전도성 고분자 박막은 상기 화학식 1로서 표시되는 양성자화된 이온성 액체 및 전도성 고분자를 혼합하여 개질된 전도성 고분자 박막 조성물을 수득하고, 상기 개질된 전도성 고분자 박막 조성물을 박막화 하는 것을 포함하는 제조 방법을 통해 제조되는 것일 수 있다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양성자화된 이온성 액체 및 상기 전도성 고분자의 혼합 후에 수세 공정을 추가 포함하는 것일 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 수세 공정 후 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도는 수세 공정 전 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도보다 향상된다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수세 공정은 증류수, 아세토니트릴 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 이소프로필알코올, 메틸설폭사이드, 디메틸포름아마이드, 테트라하이드로퓨란 및 아세톤 중에서 선택되는 하나 이상을 이용하는 것일 수 있다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수세 공정 전 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도는 약 100 s/cm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도는 약 100 s/cm 이상, 약 150 s/cm 이상, 약 200 s/cm 이상, 약 250 s/cm 이상, 약 300 s/cm 이상, 약 350 s/cm 이상, 약 400 s/cm 이상, 약 450 s/cm 이상, 약 500 s/cm 이상, 약 550 s/cm 이상, 약 600 s/cm 이상, 약 650 s/cm 이상, 약 700 s/cm 이상, 약 750 s/cm 이상, 약 800 s/cm 이상, 약 850 s/cm 이상, 약 900 s/cm 이상, 약 950 s/cm 이상, 또는 약 1,000 s/cm 이상일 수 있으나. 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수세 공정 후 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도는 약 2,000 s/cm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 수세 공정 후 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전도도는 약 2,000 s/cm 이상, 약 2,050 s/cm 이상, 약 2,100 s/cm 이상, 약 2,150 s/cm 이상, 약 2,200 s/cm 이상, 약 2,250 s/cm 이상, 약 2,300 s/cm 이상, 약 2,350 s/cm 이상, 약 2,400 s/cm 이상, 약 2,450 s/cm 이상, 약 2,500 s/cm 이상, 약 2,550 s/cm 이상, 약 2,600 s/cm 이상, 약 2,650 s/cm 이상, 약 2,700 s/cm 이상, 약 2,750 s/cm 이상, 약 2,800 s/cm 이상, 약 2,850 s/cm 이상, 약 2,900 s/cm 이상, 약 2,950 s/cm 이상, 또는 약 3,000 s/cm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막의 거칠기는 상기 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막의 거칠기보다 증가한 효과가 있다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 표면 거칠기 실효값(RMS; root mean square)이 약 0.1 nm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 표면 거칠기 실효값(RMS; root mean square)이 약 0.1 nm 이상, 약 0.2 nm 이상, 약 0.3 nm 이상, 약 0.4 nm 이상, 약 0.5 nm 이상, 약 0.6 nm 이상, 약 0.7 이상, 약 0.8 nm 이상, 또는 약 0.9 nm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막의 결정도는 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막의 결정도보다 향상된 효과가 있다.

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 결정 크기는 약 35 Å 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 결정크기는 약 35 Å 이상, 약 36 Å 이상, 약 37 Å 이상, 또는 약 38 Å 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개질된 전도성 고분자 박막 신축성의 인장 변형도는 약 70% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 개질된 전도성 고분자 박막 신축성의 인장 변형도는 약

70% 이상, 약 72% 이상, 약 74% 이상, 약 76% 이상, 약 78% 이상, 또는 약 80% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 신축성 전극을 포함하는, 센서를 제공한다.

[0076] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0077] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 센서는 생체 신호 측정용 센서로 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0078] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 생체 신호 측정용 센서는 피부의 평면 및 곡면에 부착되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 생체 신호 측정용 센서는 근전도 센서(EMG; electromyogram sensors), 심전도 센서(ECG; electrocardiogram sensors), 뇌전도 센서(EEG; electroencephalogram sensors) 침 전극 센서, 이식용 전극 센서, 유연 전극, 건성 전극, 안전위도 센서(EOG; electrooculography) 및 흡착 전극 중에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 생체 측정용 센서는 심전도 센서로 사용될 수 있다.

[0080] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 심전도 센서는 가슴, 손목, 손등, 팔꿈치, 발목 등의 피부에 부착하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 심전도 센서는 손목에 젤 타입 전극을 부착하여 측정하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 상기 심전도 센서는 보통 Ag/AgCl, Au 등의 전극 소재를 사용하지만 본원은 곡면으로 된 곳에 사용할 수 있는 전극 소재를 사용하는 것일 수 있다.

[0082] 구체적으로, 상기 근전도 센서는 근육의 활동 전위를 측정하는 센서를 의미하며, 근전도 센서를 이용하여 근육의 수축, 이완된 정도를 수치로 확인할 수 있다. 상기 심전도 센서는 심장의 활동으로 인하여 생긴 작은 전위 변화를 신체 표면의 적당한 부위에서 일정한 방법으로 유도해서 증폭한 것을 측정하는 것이다. 상기 뇌전도 센서는 뇌의 활동 상태에 따라 일어나는 전위 변화를 생체의 머리에서 도출하여 기록한 전기적 생체 신호를 측정하는 것이다.

[0084] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0086] **[실시예]**

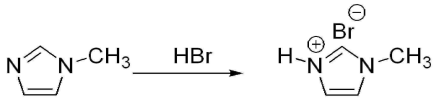
[0087] **실시예 1. 재료의 준비**

[0088] PEDOT : PSS (CLEVIOS™ PH1000 grade, Heraeus Inc.)를 구입하여 정제하지 않고 사용하였으며, 신축성이 있는 기판 물질인 스티렌 에틸렌 부틸렌 스티렌(SEBS; styrene ethylene butylene styrene, H1052 grade) 펠렛들은 ASAHI KASEI Inc.에서 제공받았다. PEDOT : PSS/IL, IL 용액 및 박막 세척 공정의 제조를 위해 사용한 탈-이온수(DI-W; deionized-water) 및 아세토니트릴(ACN; acetonitrile)을 Sigma-Aldrich와 Alfa Aesar에서 각각 구입하였다. 세포 배양 실험을 위해, 쥐 정상 섬유 아세포 (NIH3T3; mouse normal fibroblast cell)를 Korean Cell Line Bank(Seoul, Republic of Korea)에서 구입하였다. Dulbecos' Modified Eagle Medium(DMEM), 항생제 항진균제(AA; antibiotic-antimycotic), 소 태아 혈청(FBS; fetal bovine serum) 및 트립신을 Thermo fisher(Waltham, Ma, USA)에서 수득하였다. 세포 계수 키트-8 (CCK-8; Cell Counting Kit-8)을 Dojindo Laboratoreis(Kumamoto, Japan)에서 구입하였다.

[0090] **실시예 2. 1-메틸이미다졸(1-Methylimidazole)을 이용한 양성자화된 이온성 액체의 합성 방법**

[0091] **HMIM : Br의 합성**

[0092] **[화학식 1]**



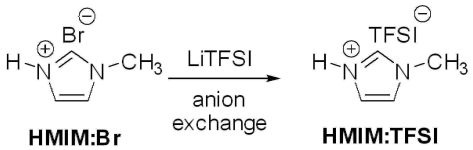
1 HMIM:Br

[0093]

[0094] 1-메틸이미다졸(1-methylimidazole) (상기 화합물 1) (1.00 g, 0.012 mol)을 테트라하이드로퓨란(THF; tetrahydrofuran) 20 mL에 첨가한 혼합 용액에 브로민화 수소 1 당량을 천천히 적가한 후 실온에서 24시간 교반하였다. 반응이 완료된 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하였다. 그 후 혼합물을 증류수와 에틸아세테이트에 용해하여 분별 깔때기에 첨가하여 교반하였다. 물층을 분리한 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 감압 증류하여 제거하여 HMIM : Br을 수득하였다(93% 수득률).

[0095] **HMIM : TFSI의 합성**

[0096] **[화학식 2]**



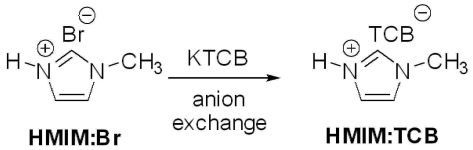
HMIM:Br HMIM:TFSI

[0097]

[0098] 수득한 HMIM : Br(1.00 g, 0.0061 mol)을 증류수 5 mL에 용해하였다. 혼합 용액에 비스(트리플루오로메탄)설폰이미드 리튬 염 [bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt] 1 당량을 첨가하여 실온에서 24시간 교반하였다. 반응이 완료된 후 혼합물을 증류수 및 디클로로메탄(dichloromethane)에 용해하여 분별 깔때기에 첨가하여 교반하였다. 유기층을 추출한 후 $MgSO_4$를 첨가하여 수분을 제거하였다. 회전 증발기를 이용하여 유기 용매를 감압 증류하여 제거하여 HMIM : TFSI를 수득하였다(81% 수득률).

[0099] **HMIM : TCB의 합성**

[0100] **[화학식 3]**



HMIM:Br HMIM:TCB

[0101]

[0103] 수득한 HMIM : Br(1.00 g, 0.0061 mol)을 증류수 2 mL에 첨가한 혼합 용액에 테트라사이노 보레이트 염(tetracyano borate salt) 1 당량을 첨가하고 실온에서 24시간 교반하였다. 반응이 완료된 후 혼합물을 증류수와 디클로로메탄(dichloromethane)에 용해하여 분별 깔때기에 첨가한 후 교반하여 층을 분리하였다. 그 후 유기층을 분리하여 $MgSO_4$를 첨가하여 수분을 제거하였다. 회전 증발기를 이용하여 유기용매를 감압 증류하여 제거하여 HMIM : TCB를 수득하였다(87% 수득률).

[0104] 상기 제조한 물질(HMIM : TFSI 및 HMIM : TCB)의 화학식 및 외관을 확인하였다 (도 1). 도 1(b)를 보면, HMIM : TFSI(H : F) 시료는 실온 및 50℃ 에서 겔(G) 상태이며 70℃에서는 액체 상태를 유지하여 양성자화된 이온성 액체로 만들어졌음을 확인하였다. 또한, HMIM : TCB(H : B) 시료는 실온에서 파우더(P) 상태이며, 50℃ 및 70℃에서도 파우더 상태를 유지하여 HMIM : TFSI과는 다른 물성을 갖는 이온성 액체임을 확인하였다. 반면, MMIM : TCB(M : B)를 제외한 다른 이온성 액체는 실온, 50℃ 및 70℃에서 액체 상태이며, 상기 MMIM : TCB는 실온에서 겔 상태, 50℃ 및 70℃에서는 액체 상태로 변화하는 이온성 액체임을 확인하였다.

[0106] **3. 개질된 전도성 고분자 박막 조성물[PEDOT : PSS-양성자화된 이온성 액체(PEDOT : PSS/IL)]의 합성**

[0107] PEDOT:PSS/양성자화된 이온성 용액의 제조를 위해, 실시예 2에서 합성한 양성자화된 이온성 액체(HMIM : TFSI

및 HMIM : TCB)를 PEDOT:PSS 고체 대 양성자화된 이온성 액체에 대한 1:1.5의 중량비로 증류수(DI-W; 19.5 mg/mL)로 용해한 뒤 PEDOT : PSS(Clevios PH1000, Heraeus)를 첨가한 후(DI-W에서 1.3 wt%), vortex로 4시간 이상 혼합하여 개질된 전도성 고분자 박막 조성물(PEDOT : PSS/양성자화된 전도성 고분자 조성물) 용액을 제조하였다. 상기 PEDOT : PSS/IL 박막을 세척한 SiO_2 기판 상에서 회전시키고 주변 공기에서 10 분 동안 UV 오존 클리너로 전처리하였다. 그 후, 상기 PEDOT : PSS/IL 박막을 150℃에서 5 분 동안 어닐링하였다. PEDOT : PSS/IL 박막을 다양한 용매들로 세척한 경우, DI-W 또는 ACN 용매들을 어닐링한 PEDOT : PSS/IL 박막 상에 장착하고 10 초 동안 보관한 후 상기 PEDOT : PSS/IL 박막을 회전시킴으로써 상기 용매를 제거하였다. DI-W 또는 ACN으로 세척한 상기 PEDOT : PSS/IL 박막을 진공 데시케이터에 1 시간 동안 보관하여, 양성자화된 이온성 액체를 포함하는 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막)을 수득하였다.

[0109] **4. 심전도 센서(ECG; electrocardiogram sensors)의 제조**

[0110] 상기 실시예 3에서 수득한 생체적합성 및 신축성이 있는 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막을 1 시간 동안 UV-오존 처리한 상기 SEBS 기판에 스핀 캐스팅함으로써 제조하였으며, 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막을 ECG(ECG; electrocardiogram sensors) 측정을 위한 투명 전극으로서 사용하였다. 상기 박막을 70℃에서 10 분 동안 베이킹한 후 은 페이스트(silver paste) 및 카본 테이프(carbon tape)를 전도도 접착제로서 사용하여 전선에 연결하였다. 연결 영역(은 페이스트 및 카본 테이프)을 절연 테이프로 캡슐화 하였다. PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막의 표면을 집게 손가락의 너클에 부착하고 상기 전선을 심전도 센서 측정 시스템에 연결하였다. 신축성이 있고 투명한 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막(약 2 cm^2 크기)을 포함하는 상기 ECG를 집게 손가락 너클에 부착하였으며, 저역 통과 필터, 고역 통과 필터 및 노치 필터(notch filter)를 포함하는 ECG 측정 셋업을 위한 스킴을 도 2에 나타내었다.

[0112] **[실험예]**

[0113] **1. 전기전도도 측정 및 특성분석**

[0114] 상기 실시예 3에서 합성한 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막을 4-점 프로브 전도도 측정 시스템(=4침법, 또는 4pp)(four-point probe conductivity measurement system) (T2001A3-UK, Ossila Inc.)으로 다양한 박막의 면 저항을 측정하였으며, 전기 전도도를 원자힘 현미경 (AFM; atomic force microscopy) 측정(AFM5100N, Hitachi Ltd.)에서 수득한 측정된 면 저항 및 박막 두께를 사용함으로써 계산하였다. 전기 전도도의 정확한 측정을 위해, 프로브 스테이션(probe station, MS-Tech Inc.) 및 반도체 파라미터 분석기(4200A-SCS, Keithley Instruments Inc.)로 구성된 시스템을 사용함으로써 수행한 반데르 포우(van der Pauw) 전도도 측정을 통해 면 저항 및 관련된 전기 전도도를 확인하였다(도 3).

[0115] 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 면 저항을 하기 [표 1]에 나타내었다.

[0116] [표 1]

[0117]

	면저항(Ω/□)	두께(nm)
HMIM:TCB	50	93
	223	35
MMIM:TCB	86.42	88
	145.3	45
EMIM:TCB	100	70
	243	60

[0118] 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 두께를 하기 [표 2]에 나타내었다.

[0119] [표 2]

	면저항(Ω/□)	두께(nm)
HMIM:TFSI	42	230
	199	65
MMIM:TFSI	54	430
	1402	71
EMIM:TFSI	189	460
	1839	87
PMIM:TFSI	516	430
	3076	115
BMIM:TFSI		
	2047	105

[0120]

[0121] 도 3을 보면, RMIM : TFSI(▲)를 이용하여 제조한 개질된 전도성 고분자 박막에서, 양이온에 달린 알킬기의 길이가 짧아질수록 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전기전도도가 선형으로 증가하며(BMIM<PMIM<EMIM<MMIM 순서), 상기 알킬기 대신 수소 원자로 치환된, 양성자화된 이온성 액체(HMIM)가 첨가된 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS/IL 박막)의 전기전도도는 급격하게 증가한 것을 확인할 수 있다. 마찬가지로, RMIM : TCB (■)를 이용하여 제조한 개질된 전도성 고분자 박막에서, 양이온에 달린 알킬기의 길이가 짧아질수록 상기 개질된 전도성 고분자 박막의 전기전도도가 선형으로 증가하며(EMIM<MMIM 순서), 상기 알킬기 대신 수소 원자로 치환된 양성자화된 이온성 액체(HMIM)가 첨가된 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS/IL 박막)의 전기전도도는 급격하게 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0123] **2. 균열 온-셋 변형률 측정 및 특성분석**

[0124] PEDOT : PSS의 기계적 특성에 미치는 양성자화된 이온성 액체들의 신축성 영향을 조사하기 위해, 기존 PEDOT : PSS 박막, PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막에 대한 균열 온-셋 변형 측정을 수행하였다. 광학 현미경(Eclipse LV100ND, Nikon Inc.)을 사용하여 박막의 변형률(strain)을 모니터링함으로써 PEDOT : PSS 박막 및 PEDOT : PSS/IL 박막의 연성(ductility)을 조사하였다. 상기 실시예 3에서 제조한 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막을 1 시간 동안 UV-오존 처리한 상기 SEBS 기판에 스핀 캐스팅함으로써 제조하였다. 모든 박막은 SEBS 기판(두께 400㎛) 상에서 제조하였다. PEDOT : PSS/IL /SEBS 박막을 핸드메이드 신축성이 있는 홀더(stretching holder)에 장착하고 광학 현미경에 배치하였다. 광학 이미지는 다양한 균주(ε = 0% 내지 50%)에서 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS 박막), PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막 (각각 DI-W 및 ACN 세척하기 전 후)의 신축 전후(늘어짐)를 측정하였다(도 4a).

[0125] 도 4a를 보면, 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS 박막)은 20% 이상 늘렸을 때 변형 값이 증가함에 따라 상기 전도성 고분자 박막에서 크랙이 발생하는 것을 확인할 수 있어, 인장 파손 및 균열 크기가 증가함을 확인할 수 있다. 또한, 상기 기존 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS 박막)은 ε = 10% 변형률에서 뚜렷한 균열이 나타나지 않았지만, 이완 시 상기 PEDOT : PSS 표면에 플라스틱 변형을 나타내는 수 많은 주름이 생성되었다(도 4a의 작은 도면). 이를 보았을 때, 상기 기존 전도성 고분자 박막이 코어-쉘 같은 PEDOT : PSS 나노입자들 사이의 약한 상호작용(및/또는 반발력)으로 인한 연성이 아님을 알 수 있다.

[0126] 반면, 양성자화된 이온성 액체인 HMIM : TCB를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막; As prepared; DI-W 및 ACN 세척 전)은 50%까지 늘렸을 때에도 크랙이 발생하지 않고 잘 늘어나며, 양성자화된 이온성 액체인 HMIM : TFSI를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막; As prepared;DI-W 및 ACN 세척 전)은 50%까지 늘렸을 때 약간의 크랙이 발생하였다(도 4a). 결과적으로, 양성자화된 이온성 액체(HMIM : TCB 및 HMIM : TFSI)를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막이 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS 박막)보다 신축성이 크게 향상됨을 알 수 있다. 또한, 각 변형 후 방출된 상기 PEODT : PSS/HMIM : TCB 박막(As prepared; DI-W 및 ACN 세척 전)은 ε = 50% 변형률에서 방출된 어떠한 주름 또는 잔물결도 나타나지 않았으며, 현저하게 향상된 연성 및 탄력성을 나타내었다. 상기

PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막이 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막보다 크랙 발생이 적어, ε = 50% 변형률의 연속적 박막을 나타내는 더 우수한 연성의 특징을 가짐을 알 수 있다. 또한, DI-W 또는 ACN으로 세척한 상기 PEODT : PSS/HMIM : TCB 박막 및 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막은 감소된 연성을 나타내었다(도 4a). DI-W 및 ACN으로 세척한 상기 박막들은 ε = 20% 변형률에서 기존 PEDOT : PSS 박막과 마찬가지로 큰 균열이 나타내었다. HMIM : TCB가 DI-W 및 ACN 모두에 의해 완전히 제거된다는 점을 고려할 때, HMIM : TFSI 및 HMIM : TCB로 처리한 개질된 전도성 고분자 박막의 향상된 연성 및 탄력성은 양성자화된 이온성 액체들의 존재로 실현된다. 이러한 결과들은 양성자화된 이온성 액체들이 전도도가 높고 신축성이 있는 투명 전극들의 개발을 위한 핵심 물질들이라는 것을 분명하게 나타낸다. 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막은 ε = 60% 변형률에서는 작은 균열만 생성되었다(도 4b). 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막의 이러한 향상된 복원력은 $PEDOT^+$ TCB^- $PEDOT^+$ 분자 상호작용을 통한 PEDOT 나노피브릴의 강화된 상호작용 때문이다.

[0128] **3. 편광 UV-Vis-NIR 흡수 분광분석법 측정 및 특성분석**

[0129] 변형 하에 있는 PEDOT : PSS 나노피브릴의 구조적 재배열을 편광 UV-Vis-NIR 흡수 분광분석법에 의해 조사하였다. 도 5에 표시된 것처럼, PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막은 ε = 50% 변형률 하에서 각도가 작을수록 흡광의 강도가 세지는, 편광-각도 의존 흡수 스펙트럼을 나타낸 반면, ε = 0% 변형률(즉, 신축 전)에서는 다양한 편광 각도에서 수득한 흡수 스펙트럼이 거의 동일하였다. 유사한 결과가 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막에 대해서도 관찰되었다. ε = 50% 변형률에서 HMIM : TCB로 처리한 상기 PEDOT : PSS(PEDOT : PSS/HMIM : TCB) 박막은 2에 가까운 이색비(dichroic ratio)를 보인 반면, 기존 PEDOT : PSS 박막은 비교적 낮은 이색비(1.5 미만)를 나타내었다. 여기에서, 이색비가 높다는 것은 고분자 사슬이 상대적으로 더 잘 배향되었음을 의미하기 때문에, 2에 가까운 높은 이색비를 보이는 HMIM : TCB로 처리한 상기 PEDOT : PSS(PEDOT : PSS/HMIM : TCB) 박막은 기존 PEDOT : PSS 박막보다 고분자 사슬이 상대적으로 더 잘 배향되었음을 알 수 있다.

[0131] **4. 전기 저항 측정 및 특성 분석**

[0132] 양성자화된 이온성 액체들(HMIM : TFSI 및 HMIM : TCB)로 처리한 상기 PEDOT : PSS 박막의 향상된 연성은 각 균주에서 SEBS 기판 상에 제조한 기존 PEDOT : PSS 박막, PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막의 전기 저항을 비교함으로써 입증하였다. 도 6에서 볼 수 있듯이, 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 기존 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS 박막)의 전기 저항은 신축 전에 높은 전기 저항값을 나타내었으며(7,347 Ω), ε = 10% 변형률에서 최대 20,936 Ω까지 증가하였다. 대조적으로, HMIM : TFSI로 처리한 상기 PEDOT : PSS 박막(PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막; ▲)은 상대적으로 낮은 저항 값 (19 Ω 내지 99 Ω)을 나타내었고 최대 ε = 30% 변형률을 유지하였다. 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막(●)은 상기 실시예 2에 기재한 높은 연성으로 인해, ε = 50% 변형률에서 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막의 저항값(2,305 Ω)에 비해 훨씬 더 안정된 저항 값(229 Ω)을 나타내었다. 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막은 50% 변형률에서 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막보다 더 낮은 저항값을 보이는데, 이것은 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막이 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막보다 측정되는 생체 신호의 손실이 적어 상기 생체 신호를 인식할 수 있는 가능성이 높다는 것을 의미한다. 즉, 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막이 신축에도 불구하고, 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막보다 상기 센서의 성능(signal-to-noise ratio)을 더 높게 유지할 수 있음을 의미하는 것이다.

[0134] **5. 시험관 내(*In vitro*) 세포 독성 시험**

[0135] DI-W 세척 전후의 기존 PEDOT : PSS 박막 및 PEDOT : PSS/IL 박막을 SEBS 기판 상에 스핀 캐스팅함으로써 제조하였다. 5 wt%의 디메틸 설폭 사이드(DMSO; dimethyl sulfoxide)로 처리한 PEDOT : PSS 박막을 참조로서 제조하였다. 기존 PEDOT : PSS 박막 및 PEDOT : PSS/IL 박막의 *in vitro* 생체적합성(biocompatibility)을 평가하기 위해, NIH3T3 섬유 아세포를 37℃의 습한 5% CO_2 분위기에서 10% FBS 및 1% AA가 보충된 DMEM(Dulbecos' Modified Eagle Medium)에서 배양하였다. 상기 박막으로부터 용출액의 세포 독성을 ISO 10993-12 가이드 라인에 따라 분석하였다. 먼저, 기존 PEDOT : PSS 박막 및 PEDOT : PSS/IL 박막 (2 cm x 3 cm 크기)을 소 태아 혈청(FBS; fetal bovine serum)이 없는 1 mL의 세포 배양 배지에서 100 rpm 및 37℃에서 72 시간 동안 부드럽게 교반하였다. 상기 용출액을 수집하여 각각 1 배, 2 배, 4 배 및 8 배로 희석하였다. 그 후, 상기 섬유 아세포를

웰당 10,000 개 세포들의 밀도로 96-웰 플레이트(96-well plate)에 시드(seed)하고 37℃에서 배양하였다. 하룻밤 후, 상기 세포들을 각각 상기 박막(SEBS, 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 PEDOT : PSS, PEDOT : PSS/DMSO, PEDOT : PSS/HMIM : TCB 및 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI), 폴리에틸렌 이민(양성 대조군; PEI 20 μg/mL) 및 CTL(세포 배양액을 처리한 음성 대조군; 세포 배양액)의 용출액으로 처리하였다. 24 시간 후, CCK-8 분석을 사용함으로써 세포생존도를 평가하였다(도 7). 모든 분석들을 삼중으로 수행하였다.

[0136] 도 7은, CTL(세포 배양액을 처리한 음성 대조군; 세포 배양액) 및 세포들을 잘 사멸시키고 독성 물질로 알려진 폴리에틸렌이민(PEI; polyethyleneimine)을 기준으로서 사용하였으며, 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 전도성 고분자 박막(w/o IL; 기존 PEDOT : PSS), DMSO(전기 전도도 향상을 위해 널리 사용되는 화학 물질)를 5 wt%로 처리한 PEDOT : PSS 박막 및 양성자화된 이온성 액체(w/HMIM : TFSI 및 w/HMIM : TCB)를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막에 대한 NIH3T3 세포생존도를 평가한 것이다. 상기 박막의 세포 독성은 체 내의 다양한 기능에 중요한 역할을 하는 대표적 세포주인 섬유 아세포(fibroblast cell)를 사용함으로써 평가하였다. 도 7을 보면, DMSO를 사용한 전도성 고분자 박막(w/DMSO)은 63%의 세포 생존율의 세포생존도가 낮아짐으로써 현저한 독성을 가짐을 확인할 수 있다. 예상대로, PEDOT : PSS 박막 내부에 남아있는 DMSO는 높은 끓는점과 DMSO의 독성으로 인한 세포 독성 잠재력을 유발할 수 있다. 연성 향상에 효과적이지 않은 DMSO와 비교하여, 본 발명의 양성자화된 이온성 액체들(HMIM : TFSI 및 HMIM : TCB)은 PEDOT : PSS 기반된 투명 박막의 생체적합성을 향상시킨다. 따라서, 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막(w/ HMIM : TFSI 및 w/HMIM : TCB)은 세포 내에 부착하였을 때 DMSO를 사용한 전도성 고분자 박막보다 세포생존도가 높음을 알 수 있어 생체적합성이 좋음을 유추할 수 있다. 또한, 양성자화된 이온성 액체(w/HMIM : TFSI 및 w/HMIM : TCB)를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막은 양성자화된 이온성 액체를 사용하지 않은 전도성 고분자 박막(w/o IL; 기존 PEDOT : PSS)과 유사한 세포생존도 결과를 가져, 생체적합성이 좋음을 유추할 수 있다.

[0138] **6. 심전도 센서의 신축성 및 반복성 측정**

[0139] DAQ 시스템(DAQmx, National Instruments Inc.)을 사용함으로써 상기 ECG 신호를 기록하고 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막을 사용한 전극들의 높은 연성으로 인한 ECG 신호들을 손가락의 다양한 굽힘 각도에서 지속적으로 측정하였다(도 8). 도 8을 보면, HMIM:TFSI를 포함한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TFSI 박막)을 사용한 신축성이 있는 PEDOT : PSS 전극에서 손가락 굽힘 각도(0°, 60°, 120°)에 따라 일정한 ECG 데이터를 보임을 알 수 있어, 상기 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막을 사용한 전극이 신축성이 우수함을 알 수 있다.

[0140] 또한, 도 9에서 볼 수 있듯이, 상기 신축성이 있는 ECG 전극은 3,000 회 이상의 반복적 굽힘 주기에서도 우수한 성능을 나타내었다. 이러한 결과들은 신축성이 있고 생체적합성인 PEDOT : PSS-기반 투명 박막이 향후 웨어러블 전자 제품 및 전자 피부를 위한 핵심 전극 물질이 될 수 있음을 나타낸다. 도 9에서는 HMIM:TFSI 를 포함한 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT:PSS/HMIM:TFSI 박막)을 사용한 신축성이 있는 PEDOT : PSS 전극에서 손가락 반복적 굽힘 주기에 따라 일정한 ECG 데이터를 보임을 알 수 있어, 상기 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막을 사용한 전극이 반복성이 우수함을 알 수 있다.

[0141] 따라서, 손가락의 굽힘 각도 및 반복적 굽힘 주기에 관계없이, 양성자화된 이온성 액체를 사용한 개질된 전도성 고분자 박막을 사용한 전극을 사용하였을 때 일정한 ECG 데이터를 보임을 알 수 있어, 신축성과 반복성 둘 다 우수함을 확인할 수 있다.

[0142] 또한, PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막을 포함하는 전극들이 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막을 포함하는 전극들에 비해 전도도는 낮지만 더 우수한 ECG 성능을 나타내며, 이것은 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막의 더 부드러운 표면 및 전극/피부 인터페이스에서 감소된 임피던스 때문일 것이다(도 10). 도 10을 보면, PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막을 포함하는 전극들이 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막을 포함하는 전극들에 비해 다양한 각도에서의 센서 성능 우수하고 반복성이 더 우수함을 알 수 있다. 이는 HMIM : TCB가 HMIM : TFSI 보다 더 큰 결정성을 가지고 있어, 상기 HMIM : TCB를 사용한 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막 표면의 거칠기가 매우 커지는 경향이 있기 때문에, 이에 따라 상기 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막을 포함하는 전극은 PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막을 포함하는 전극에 비해, 피부에 사용할 때 접촉 성능이 좋지 않음을 유추할 수 있다.

[0144] 추론하여 보면, 양성자화된 이온성 액체(HMIM : TFSI 및 HMIM : TCB)가 포함된 개질된 전도성 고분자 박막

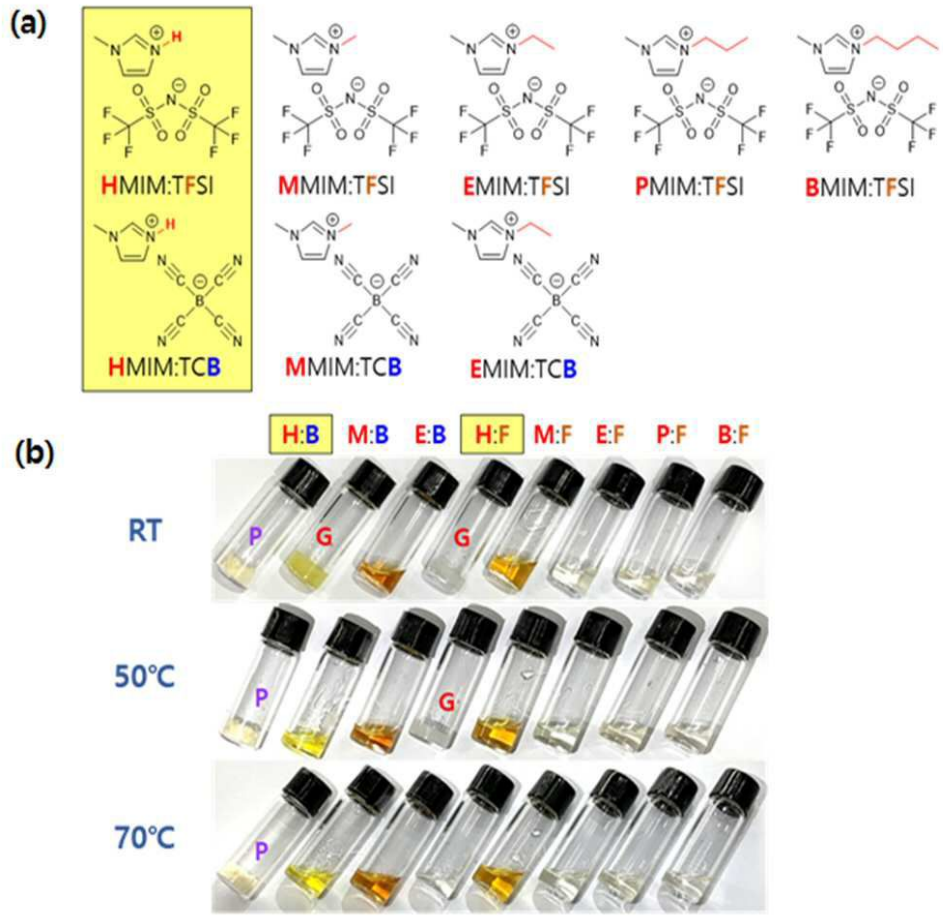
(PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 및 PEDOT : PSS/HMIM : TCB)을 사용하는 ECG는, 상기 이온성 액체를 포함하지 않는 전도성 고분자 박막을 사용한 것보다 신축성과 반복성이 더 우수하며, 상기 양성자화된 이온성 액체(HMIM : TFSI 및 HMIM : TCB)를 사용하였음에도 높은 세포 생존도를 나타내는 것을 통해, 상기 이온성 액체가 인체에 무해하다는 것을 유추할 수 있다. 또한, 본 발명의 양성자화된 이온성 액체(HMIM : TFSI 및 HMIM : TCB)를 포함하는 개질된 전도성 고분자 박막(PEDOT : PSS/HMIM : TFSI 박막 및 PEDOT : PSS/HMIM : TCB 박막)은 전기 전도도를 향상시킬 뿐만 아니라 높은 세포 생존도를 나타내고 PEDOT : PSS 기반의 투명 박막의 연성을 향상시키는 효과가 있다.

[0145] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

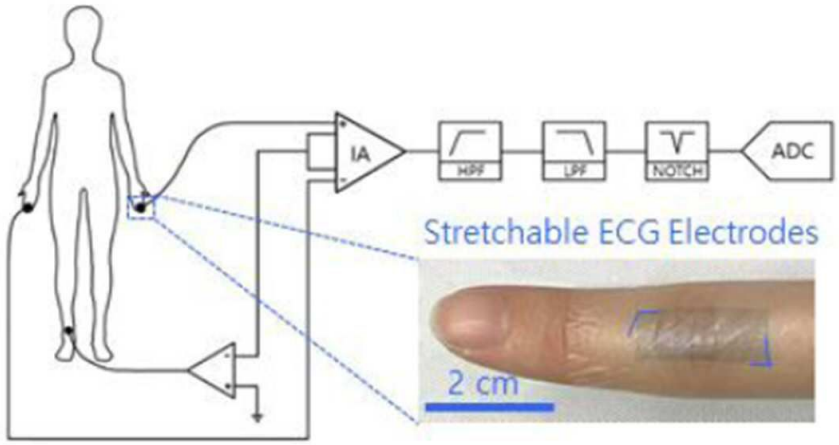
[0146] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

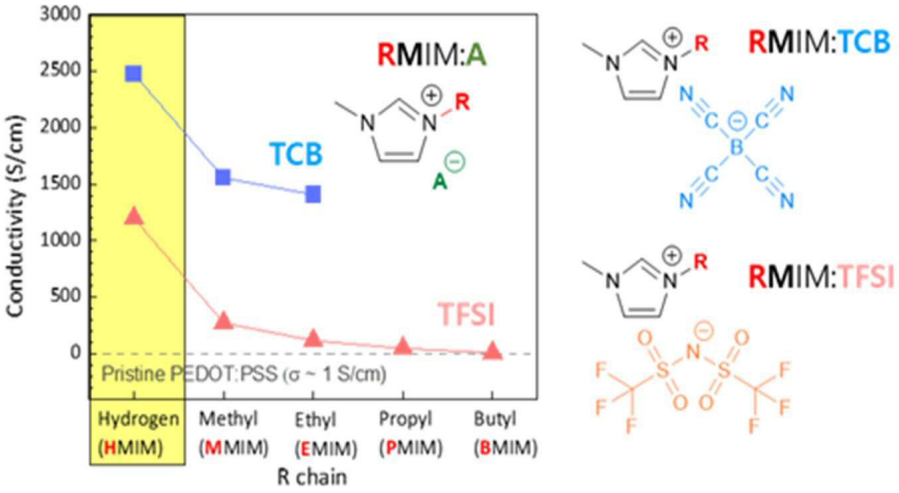
도면1



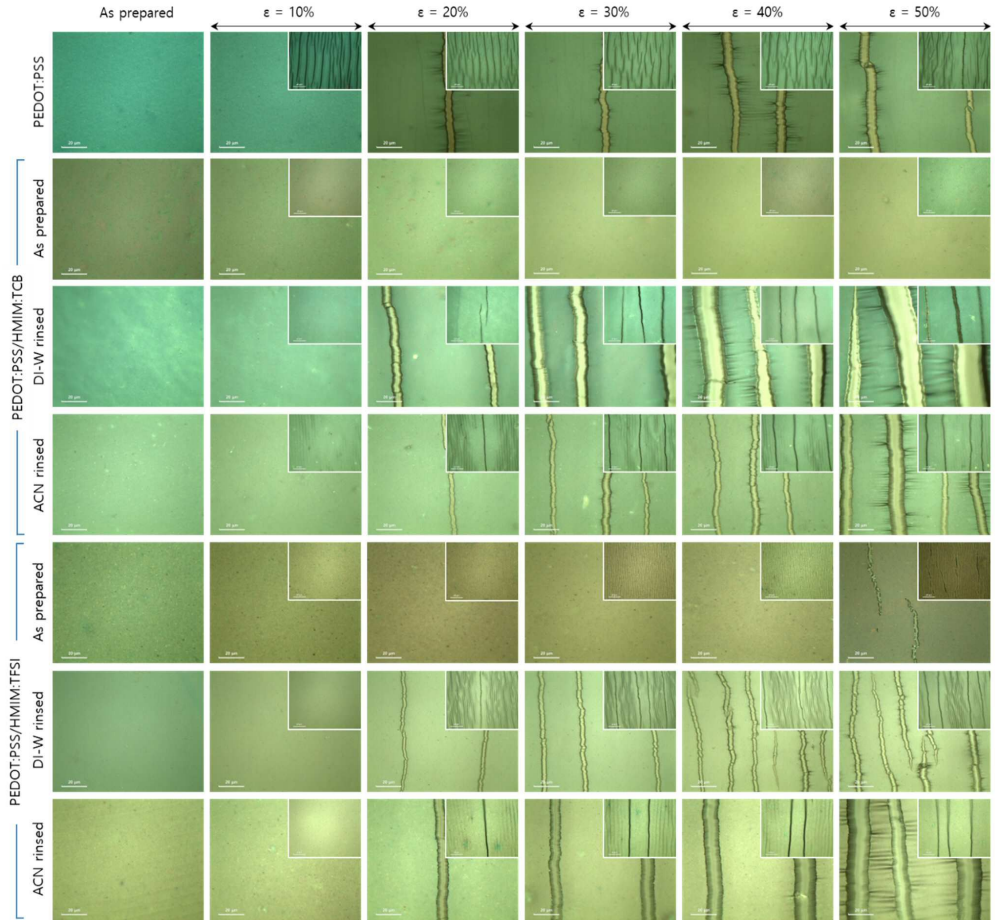
도면2


IA
HPF
LPF
NOTCH
ADC
Stretchable ECG Electrodes
2 cm

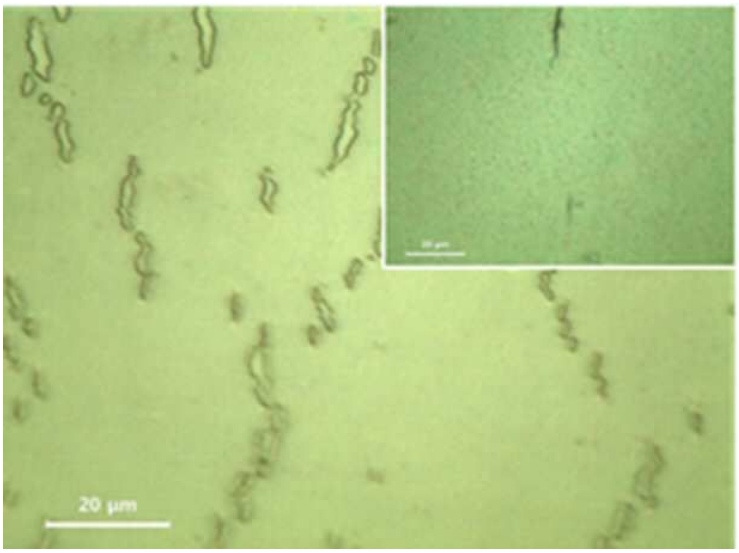
도면3


Conductivity (S/cm)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
RMIM:A
TCB
TFSI
Pristine PEDOT:PSS (σ ~ 1 S/cm)
Hydrogen (HMIM)
Methyl (MMIM)
Ethyl (EMIM)
Propyl (PMIM)
Butyl (BMIM)
R chain
RMIM:TCB
RMIM:TFSI

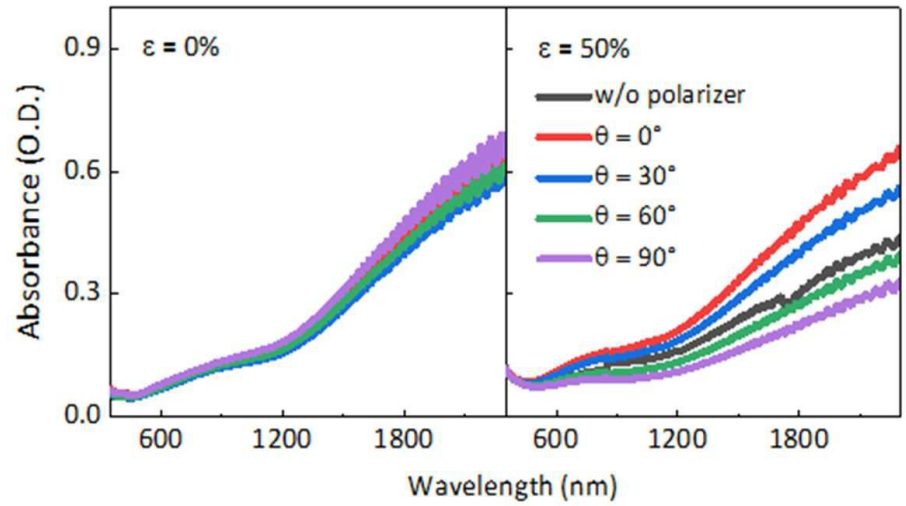
도면4a


As prepared
ε = 10%
ε = 20%
ε = 30%
ε = 40%
ε = 50%
PEDOT:PSS
PEDOT:PSS/HMIM:TCB
As prepared
DI-W rinsed
ACN rinsed
PEDOT:PSS/HMIM:TFSI
As prepared
DI-W rinsed
ACN rinsed

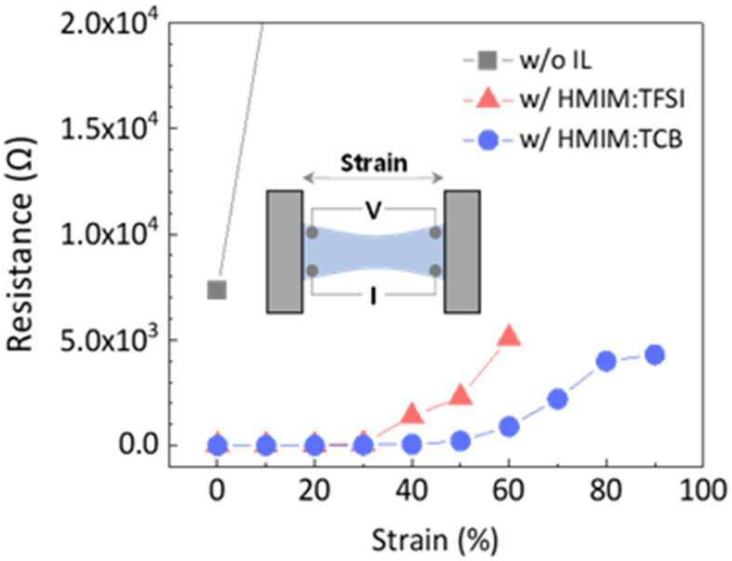
도면4b


20 μm

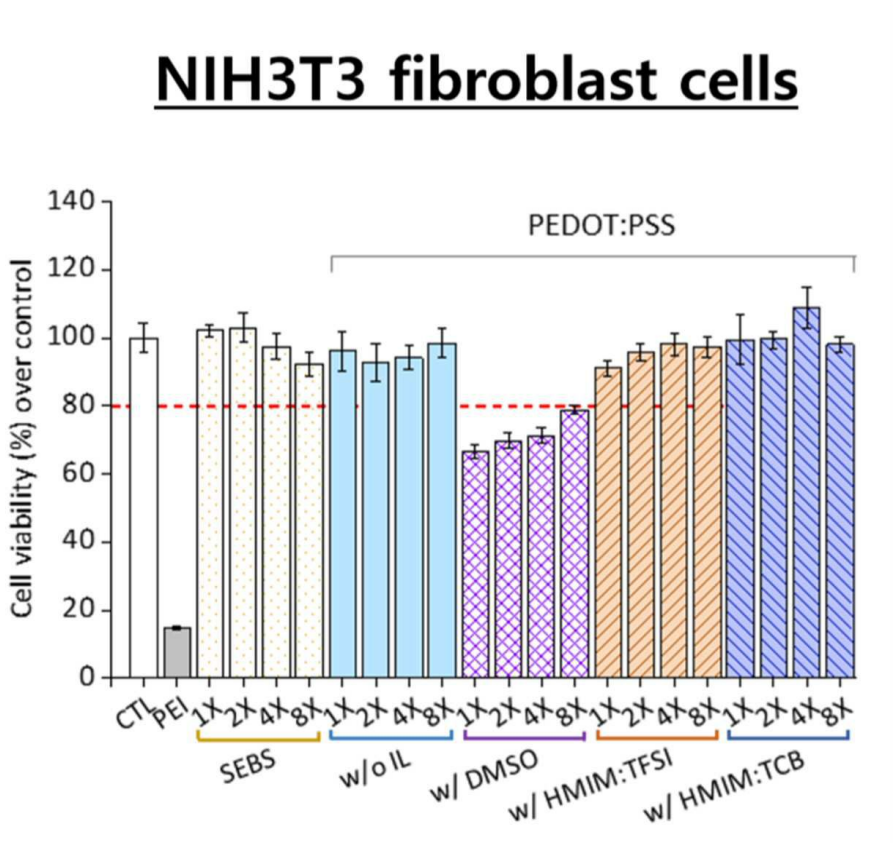
도면5


ε = 0%
ε = 50%
w/o polarizer
θ = 0°
θ = 30°
θ = 60°
θ = 90°
Absorbance (O.D.)
0.0
0.3
0.6
0.9
600
1200
1800
600
1200
1800
Wavelength (nm)

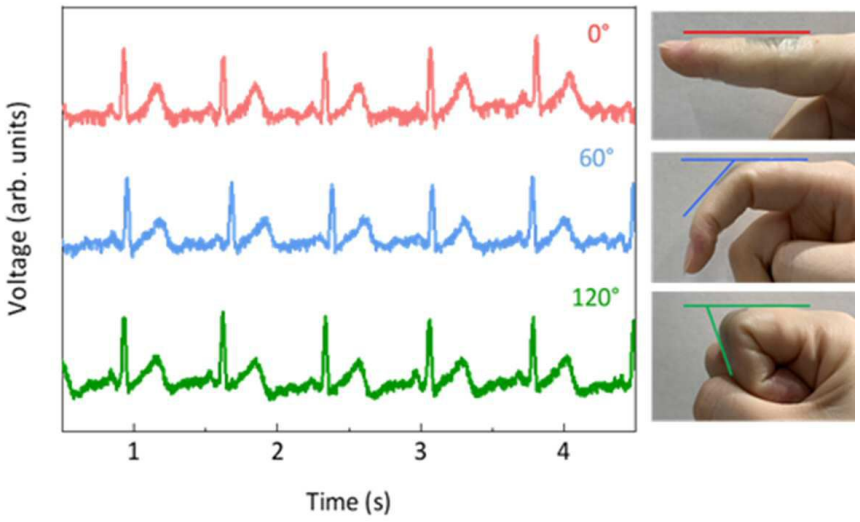
도면6


w/o IL
w/ HMIM:TFSI
w/ HMIM:TCB
Strain
V
I
Resistance (Ω)
2.0x10^4
1.5x10^4
1.0x10^4
5.0x10^3
0.0
0
20
40
60
80
100
Strain (%)

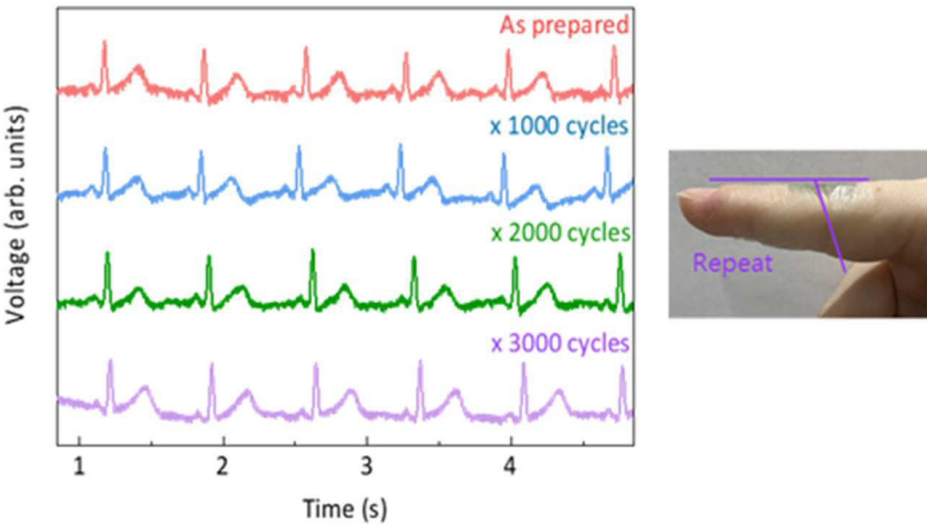
도면7


NIH3T3 fibroblast cells
PEDOT:PSS
Cell viability (%) over control
140
120
100
80
60
40
20
0
CTL
PEI
1X
2X
4X
8X
SEBS
w/o IL
w/ DMSO
w/ HMIM:TFSI
w/ HMIM:TCB

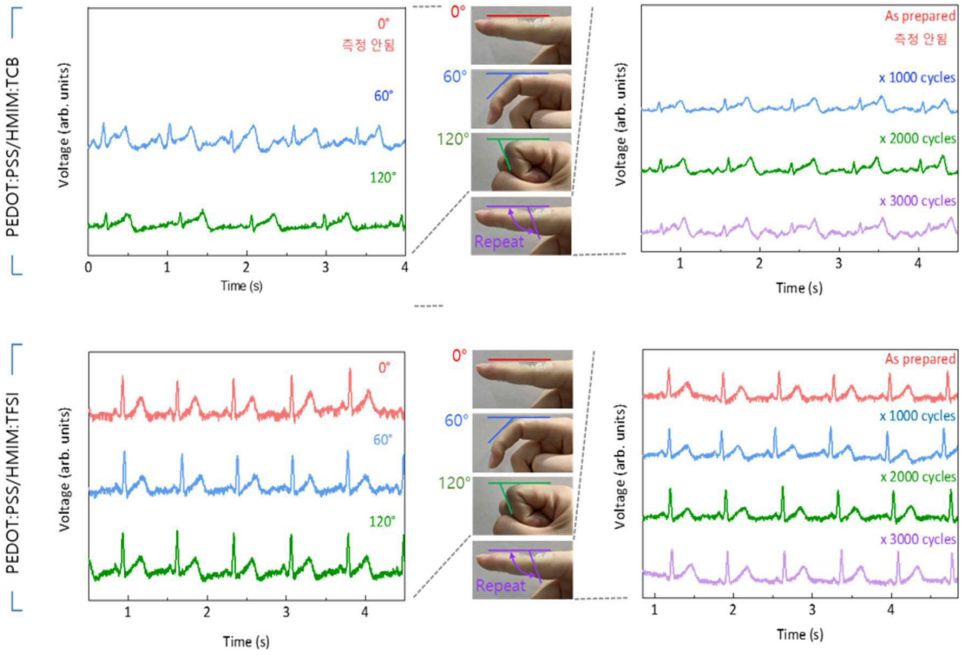
도면8


0°
60°
120°
Voltage (arb. units)
1
2
3
4
Time (s)

도면9


As prepared
x 1000 cycles
x 2000 cycles
x 3000 cycles
Voltage (arb. units)
Time (s)
Repeat

도면10


PEDOT:PSS/HMIM:TCB
PEDOT:PSS/HMIM:TFSI
Voltage (arb. units)
Time (s)
0°
측정 안됨
60°
120°
Repeat
As prepared
x 1000 cycles
x 2000 cycles
x 3000 cycles