



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월11일  
(11) 등록번호 10-1273346  
(24) 등록일자 2013년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D04H 1/728 (2012.01) D06M 11/83 (2006.01)  
D04H 1/4318 (2012.01) D01F 1/10 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-0014321  
(22) 출원일자 2012년02월13일  
심사청구일자 2012년02월13일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR101079775 B1  
JP06047012 A  
KR1020110123909 A  
JP2011236512 A

(73) 특허권자  
경희대학교 산학협력단  
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)  
(72) 발명자  
김갑진  
경기도 수원시 장안구 천천동 531번지 우방아파트 713동302호  
윤선  
전라남도 순천시 저전동 236-12 2층  
안유진  
인천광역시 강화군 길상면 온수길 520번지  
(74) 대리인  
이종우

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 은도금 나노섬유 웹 및 이를 이용한 건식 전극

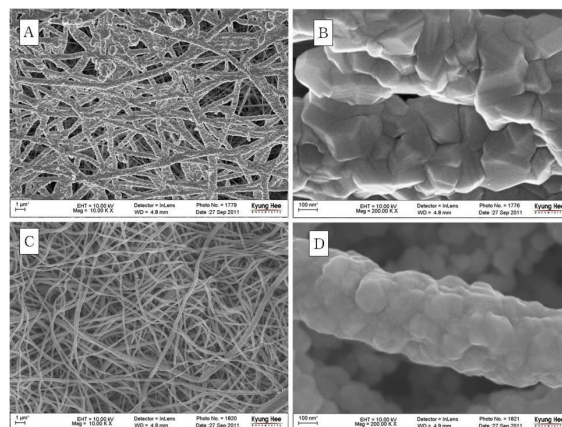
**(57) 요약**

본 발명은 은도금 나노섬유 웹 및 이를 이용한 건식 전극에 관한 것으로, 구체적으로 섬유 형성능이 있는 고분자 및 무전해 은도금 촉매가 포함된 전기방사액을 전기방사하여 나노섬유 웹을 제조하고, 이 나노섬유 웹을 무전해 은도금하는 은도금 나노섬유 웹 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 피부에 미치는 자극을 최소화할 수 있고 내마모성 및 전기 신호 전달력이 우수한 나노섬유 웹을 제조할 수 있다.

또한 상기 나노섬유 웹을 소재로 사용함으로써 종래의 Ag/AgCl 겔 전극에 비해 피부에 접촉되는 느낌이 개선되고, 지속적이고 반복적인 사용이 가능하며, 신체의 전기적인 신호를 효과적으로 전달할 수 있는 건식 전극을 제조할 수 있다.

**대표도 - 도4**



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10033449  
 부처명 지식경제부  
 연구사업명 산업원천기술개발  
 연구과제명 나노 섬유 기술 기반의 웰니스 의류 시스템 개발  
 주관기관 경희대학교 산학협력단  
 연구기간 2009.06.01 ~ 2012.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R11-2005-065  
 부처명 교육과학기술부  
 연구사업명 선도연구센터(ACE)육성사업/공학분야(ERC)  
 연구과제명 압력감응 촉각감지 텍스타일  
 주관기관 경희대학교 산학협력단  
 연구기간 2005.06.10 ~ 2014.02.28

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

유기용매에 섬유 형성능이 있는 고분자 및 무전해 은도금 촉매를 용해하여 전기방사액을 제조하는 단계;  
 상기 전기방사액을 전기방사하여 10nm 내지 5 $\mu$ m 크기의 직경을 갖는 나노섬유로 이루어지는 나노섬유 웹을 제조하는 단계; 및  
 상기 나노섬유 웹을 에탄올에 적시고, 은도금액에 적셔 무전해 은도금하는 단계;를 포함하는 은도금 나노섬유 웹 제조방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,  
 상기 나노섬유 웹을 제조하는 단계는 전기방사하여 생성되는 나노섬유의 지지체로 섬유 직물 또는 부직포를 사용하는 것을 특징으로 하는 은도금 나노섬유 웹 제조방법.

### 청구항 3

제 1항에 있어서,  
 상기 무전해 은도금하는 단계는  
 상기 나노섬유 웹을 에탄올에 적시고, 2 내지 20%(w/v)의 환원제 수용액에 적신 다음, 은도금액에 20 내지 60분간 적시는 것을 특징으로 하는 은도금 나노섬유 웹 제조방법.

### 청구항 4

제 1항에 있어서,  
 무전해 은도금한 나노섬유 웹을 가열 및 가압하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 은도금 나노섬유 웹 제조방법.

### 청구항 5

제 1항에 있어서,  
 상기 유기용매는 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc) 또는 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF)에 아세톤 또는 메틸에틸케톤이 1:1 내지 2:1의 비율(v/v)로 혼합된 혼합용매이며,  
 상기 섬유 형성능이 있는 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)이고,  
 상기 무전해 은도금 촉매는 질산은(AgNO<sub>3</sub>) 또는 염화은(AgCl)인 것을 특징으로 하는 은도금 나노섬유 웹 제조방법.

### 청구항 6

제 5항에 있어서,  
 전기방사에 사용되는 콜렉터의 온도를 30 내지 90 $^{\circ}$ C로 유지하는 것을 특징으로 하는 은도금 나노섬유 웹 제조방법.

### 청구항 7

제 5항에 있어서,  
 상기 혼합용매에 0.01 내지 1중량%의 농도로 질산은 또는 염화은을 용해시키고 5 내지 20중량%의 농도로 폴리비닐리덴플루오라이드를 용해시킨 다음, 50 내지 150 $^{\circ}$ C에서 5 내지 20시간 교반하여 전기방사액을 제조하는 것을 특징으로 하는 은도금 나노섬유 웹 제조방법.

**청구항 8**

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 은도금 나노섬유 웹.

**청구항 9**

제 8항의 은도금 나노섬유 웹을 소재로 사용하는 전극.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 은도금 나노섬유 웹 및 이를 이용한 건식 전극에 관한 것으로, 구체적으로 유기용매에 섬유 형성능이 있는 고분자 및 무전해 은도금 촉매를 용해한 전기방사액을 전기방사하여 나노섬유 웹을 제조하고, 이 나노섬유 웹을 에탄올에 적시고 무전해 은도금하는 은도금 나노섬유 웹 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 섬유산업과 IT 산업의 융합을 통하여 언제 어디서나 인간의 생체신호를 측정할 수 있는 기능을 갖춘 스마트 의류의 연구 개발에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히, 의류는 언제, 어디서나 인체와 접촉하고 있기 때문에 생체신호를 측정하기에 적합한 대상인바, 다양한 종류의 생체신호 측정 센서를 이러한 의류에 용이하게 탑재하기 위한 연구와 시도들이 이루어지고 있다.

[0003] 이와 같이 스마트 의류 등에 탑재되어 측정되는 여러 생체신호 중 가장 중요한 생체신호인 심전도(electrocardiogram, ECG)는 심장박동으로 심장 근육이 수축·이완할 때 심근에 발생된 미소한 활동전위차에 의해 발생한 전류가 심장에서 온몸으로 퍼져가면서 발생하는 각 신체 부위에서의 전위차로 측정되기 때문에, 심전도(ECG)의 측정을 위해서는 반드시 전도성 전극을 해당위치의 피부에 부착하여야 한다.

[0004] 이러한 심전도(ECG) 측정을 위하여 병원 등에서는 피부에 직접 접촉하여 전극을 측정하는 패치형으로 이루어진 전도성 Ag/AgCl 겔 전극을 이용함이 일반적이다. 그러나 이러한 전도성 Ag/AgCl 겔 전극을 장시간 피부에 부착시켜 심전도를 측정할 때, 심전도를 측정하는 착용자가 과민성 피부인 경우에는 패치형 겔 전극이 부착되어 있는 피부에 홍반이 발생하거나 심하면 염증이 생길 수 있는 문제점이 있었다.

[0005] 또한, 이러한 전도성 Ag/AgCl 겔 전극을 장시간 부착하여 사용할 경우에는 겔 전극이 건조해지면서 전기전도도가 감소하게 되고 그로 인해 ECG 신호의 품질이 떨어지는 문제점과, 한 번 피부에 부착하여 사용한 후에는 겔 전극의 접착력이 떨어지게 되어 반복 사용이 어려우므로 일회용으로 밖에 사용할 수 없는 문제점이 있었으나, Ag/AgCl 겔 전극을 반복적인 사용이 요구되는 스마트 의류의 전극으로는 사용하기 어려운 문제점이 있었다.

[0006] 즉, 종래에는 대한민국 등록특허공보 제10-1008879호에 기재된 바와 같이, Ag/AgCl로 이루어진 겔 타입의 전극을 신체에 패치형식으로 접촉시킨 후 해당 전극에서 측정되는 값에 의해 심전도나 근전도를 측정하였으나, 이 경우 패치타입으로 이루어진 겔 전극 자체의 한계로 인하여 신체에의 접착력이 약화되면 사용할 수 없게 되므로 전극을 반복 사용하기 어려운 문제점이 있었고, 피부에 장시간 접촉시 알레르기 또는 피부염 등을 유발할 우려가 있었으므로, 착용시 장시간 접촉이 필수적으로 요구되고 반복사용이 필요한 스마트 의류에 적용하기 어려운 문제점이 있었다.

[0007] 그에 따라, 최근에는 피부에의 접촉을 최소화하면서 반복사용이 가능한 건 전극(dry-type electrode)으로 짐게형 스테인리스스틸 전극이나, 은도금 직물전극이 사용되고 있다.

[0008] 그러나 스테인리스스틸 전극의 경우 의복과의 적합성이 전혀 없고, 은도금 직물전극의 경우에는 굵은 섬유위에 은도금이 되었기 때문에 섬유와 은 사이의 기계적 물성(강·신도) 차이가 크므로 착용자의 움직임에 따른 반복적인 굽힘과 접힘 등에 의해 굵은 섬유 위에 도금된 은의 탈락이 심하며 내마모성이 떨어지고, 은 입자 또는 은 이 도금된 섬유가 커서 피부 부착시 거칠다는 느낌을 갖게 되는 문제점이 있었다.

[0009] 이에 본 발명자는 인체에 적용할 수 있으며 내마모성 및 전기 신호의 전달력이 우수한 소재를 개발하기 위하여 예의 연구 노력하였다. 이의 결과, 유기용매에 섬유 형성능이 있는 고분자 및 무전해 은도금 촉매가 용해된 건

기방사액으로 나노섬유 웹을 제조하고 이 나노섬유 웹을 에탄올에 적신 다음 은도금액에 적서 무전해 은도금하면, 피부 트러블 등의 문제점이 없고 내마모성이 우수하며 전기 신호 전달력 및 민감도가 매우 우수한 은도금 나노섬유 웹을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 이 은도금 나노섬유 웹을 심전도나 근전도를 측정하기 위한 건식 전극의 소재로 사용할 경우, 그 효과가 매우 우수함을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 종래에 심전도나 근전도를 측정하기 위해 사용했던 Ag/AgCl 겔 전극을 대체할 수 있는 소재로, 피부에 미치는 자극을 최소화할 수 있고 내마모성 및 전기 신호 전달력이 우수한 나노섬유 웹 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.
- [0011] 또한 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 상기 나노섬유 웹을 소재로 사용함으로써 종래의 Ag/AgCl 겔 전극에 비해 피부에 접촉되는 느낌이 개선되고, 지속적이고 반복적인 사용이 가능하며, 신체의 전기적인 신호를 효과적으로 전달할 수 있는 건식 전극을 제공함에 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 유기용매에 섬유 형성능이 있는 고분자 및 무전해 은도금 촉매를 용해하여 전기방사액을 제조하는 단계; 상기 전기방사액을 전기방사하여 10nm 내지 5 $\mu$ m 크기의 직경을 갖는 나노섬유로 이루어지는 나노섬유 웹을 제조하는 단계; 및 상기 나노섬유 웹을 에탄올에 적시고, 은도금액에 적서 무전해 은도금하는 단계;를 포함하는 은도금 나노섬유 웹 제조방법을 제공한다.
- [0013] 이때, 상기 섬유 형성능이 있는 고분자로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체, 폴리우레탄(polyurethane), 나일론, 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(PEVAc) 및 셀룰로스아세테이트 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 혼합한 것을 사용할 수 있으며, 상기 무전해 은도금 촉매는 무전해 은도금 시 은도금의 촉매 역할을 수행하는 것으로, 본 발명에서는 AgCl, AgNO<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>O 등과 같은 Ag의 염을 사용할 수 있고, 상기 유기용매는 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc), N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF), N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone, NMP), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 아세톤(acetone), 메틸에틸케톤(methyl ethyl keton), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, t-부틸알코올(t-butyl alcohol), 이소프로필알코올(isopropylalcohol, iPA, 2-propanol), 벤질알코올(benzyl alcohol), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 부틸아세테이트(butyl acetate), 프로필렌글리콜디아세테이트(propylene glycol diacetate), 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate, PGMEA), 아세토니트릴(acetonitrile), 클로로포름(chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane), 트리플루오로아세토나이트릴(trifluoroacetonitrile), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 피리딘(pyridine) 및 피롤리딘(pyrrolidine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 유기용매 단독 또는 혼합물로 구성될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 주된 특징 중 하나는, 나노섬유 웹을 무전해 은도금하기 이전에 에탄올로 처리하는 것이다. 본 발명에 따르면, 제조된 나노섬유 웹을 에탄올 처리함으로써 무전해 은도금 시 은도금 용액이 나노섬유 사이에 형성된 공간으로 용이하게 침투할 수 있게 되며, 나노섬유 웹의 내부까지도 은도금이 용이하게 이루어질 수 있다. 이를 에탄올을 처리하지 않은 경우와 에탄올을 처리한 경우를 비교하여 확인하였다. 이러한 처리로 나노섬유 웹의 내부까지도 효과적으로 은도금이 이루어질 수 있기 때문에, 제조된 은도금 나노섬유 웹의 내구성이 향상되는 효과 또한 달성할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 은도금 나노섬유 웹 제조방법에서, 상기 전기방사액을 제조하는 단계는 무전해 은도금 촉매를 전기방사액에 포함시키는 것이 특징이라고 할 수 있다. 이는 나노섬유에 무전해 은도금 촉매를 포함시킴으로써 무전해 은도금 시 나노섬유 표면에 노출된 촉매를 통해 은도금이 효율적으로 이루어지도록 하기 위한 것이다. 유기용매에 고분자와 무전해 은도금 촉매를 용해시키면, 유기용매의 환원력으로 인해 나노의 단위 정도로 작은 무전해 은도금 촉매의 결정이 생성되는데, 이러한 결정이 이후 전기방사를 거치면서 고분자 나노섬유의 내부 또는 표면에 포함된 형태로 제조된다. 즉 무전해 은도금 촉매의 나노 결정은 은도금을 위한 핵제로 사용된다고 할 수 있

다.

- [0016] 상기 나노섬유 웹을 제조하는 단계는 전기방사액을 지지체에 전기방사하여 지지체 상에 나노섬유 웹이 생성되도록 할 수 있는데, 이때 지지체로 섬유 직물 또는 부직포를 사용하는 것이 바람직하다. 나노섬유 웹은 그 특성상 두께가 매우 얇기 때문에 연속적으로 이어지는 다음 공정에서 취급하기가 용이하지 않다. 따라서 일반적으로 지지체에 놓여져 있거나 고정된 상태로 이후 단계가 수행되는 것이 바람직하다. 이를 위한 지지체의 재질로 여러 가지의 재질을 생각할 수 있으나, 본 발명자가 실험해 본 결과 섬유 직물 또는 부직포, 특히 합성섬유 직물 또는 합성섬유 부직포를 사용할 경우 에탄올에 적시거나 은도금액에 적시는 과정에서의 변형이 없고 은도금이 마무리된 이후 지지체로부터 은도금 나노섬유 웹을 이탈시키는 것이 용이해지고, 지지체에 은도금이 되는 것을 방지하여 은도금액 내의 은 이온이 불필요하게 소모되는 것을 방지할 수 있다. 은도금액을 구성하는 성분이 대체로 고가이므로 대량 생산 등에서는 불필요한 낭비를 줄이는 것이 매우 중요하며, 합성섬유 지지체는 전기방사에 이온 은도금을 연속적으로 공정화시키는데 매우 유리하게 작용할 수 있다. 연속공정에서는 지지체를 컨베이어형 금속 콜렉터(conveyor-type metal collector) 위에 위치시켜 2차원 어레이로 배치된 멀티방사노즐(multi-spinning nozzle)을 통하여 전기방사하여 생성되는 나노섬유가 랜덤하게 지지체에 적층-고정되면서 나노섬유 웹을 형성하도록 할 수 있다. 그러나 배치식으로 소량 제조하는 경우에는 지지체는 원통형 콜렉터(collector) 위에 감아둔 상태로 하여 전기방사 시 생성되는 나노섬유가 지지체에 고정되면서 웹을 형성하도록 할 수도 있다.
- [0017] 이때 상기 콜렉터는 온도를 조절할 수 있도록 구성되는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 유기용매에 섬유 형성능이 있는 고분자 및 무전해 은도금 촉매를 용해한 전기방사액을 전기방사하는데, 전기방사를 통해 나노섬유를 제조할 때 유기용매의 기화가 원활하게 이루어져야 우수한 품질의 나노섬유 웹을 제조할 수 있다. 따라서 전기방사액의 구성에 따라 콜렉터를 적절한 온도로 맞추어 유기용매의 기화를 유도하는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 무전해 은도금하는 단계는 상기 지지체에 고정된 나노섬유 웹을 에탄올에 적시고, 환원제 수용액에 적신 다음, 환원제가 포함되지 않은 은도금액에 적시는 방법으로 수행하는 것이 바람직하다. 무전해 은도금은 치환반응을 이용하는 것으로, 일반적으로 환원이 가능한 상태의 은 착화물( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ )이 포함된 용액에 은도금 하고자 하는 물질을 침지하고 환원제를 가하여 은(Ag)으로 환원시키면서 물질의 표면에 은도금이 이루어지도록 하는 방법을 사용한다. 이때 은도금 용액에 환원제를 가하는 방식을 사용하는 경우에는 은도금 하고자 하는 물질 표면뿐만 아니라 은도금 용액 중에서도 환원 반응이 일어나기 때문에 효과적인 은도금을 위해서는 이를 개선할 필요가 있다. 하지만 상기와 같이 은도금액에 적시기 이전에 나노섬유 웹을 환원제 수용액에 적시게 되면, 환원제가 나노섬유의 표면 부분에 밀집된 형태로 존재하게 되고, 이후 은도금액에 적시면 환원 반응이 나노섬유의 표면에 집중적으로 발생하기 때문에, 은도금 용액 내에서의 불필요한 환원 반응을 방지할 수 있어 효과적으로 은도금을 수행할 수 있게 된다.
- [0019] 상기 환원제로 사용할 수 있는 무기환원제로는 하이드라진(hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ), 수소화붕소화합물(lithium borohydride, sodium borohydride, 또는 aluminium borohydride), 차아인산나트륨( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) 등이 있으며, 유기 환원제로는 포름알데하이드(HCHO), 아세트알데하이드( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), 벤즈알데하이드( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ), 아크레로인( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ ), 글루코오스(glucose) 등이 있다. 이 중에서 글루코오스(glucose)를 사용하는 것이 바람직하며, 환원제 수용액은 환원제의 농도가 2 내지 20%(w/v)인 수용액을 사용하는 것이 좋다.
- [0020] 본 발명의 은도금 나노섬유 웹 제조방법에서, 상기 무전해 은도금하는 단계 이후에, 가열 및 가압하고 냉각시키는 단계를 더 수행하는 것이 바람직하다. 이 단계는 나노섬유 웹을 구성하는 고분자를 가열에 의해 용해시킨 다음, 가압에 의해 내부에 형성될 수 있는 공기층을 제거하고, 냉각시켜 다시 고분자가 형성되도록 하는 것이다.
- [0021] 본 발명의 은도금 나노섬유 웹은 인체의 심전도나 근전도와 같은 전기적인 신호를 전달하기 위한 전극으로 사용할 수 있는데, 이러한 용도의 전극은 전기적 신호에 대한 민감도가 우수한 것이 좋다. 본 발명에 따라 제조된 은도금 단계 이후의 나노섬유 웹은 내부 공간에 공기가 다량 함유되어 있는데, 이러한 공기층으로 인해 전기적 신호를 전달할 때 잡음이 포함되는 경우가 발생할 수 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 상기와 같은 추가단계를 수행하는 것이 바람직하며, 이 단계를 수행하면 나노섬유 웹이 보다 밀집되어 형성되기 때문에 내구성 또한 향상될 수 있다.
- [0022] 이때, 상기 가열 및 가압 방법으로, 예를 들어 은도금 처리된 나노섬유 웹을 2매의 폴리이미드 필름 사이에 삽입하고, 초음파 발생장치 또는 히터와 같이 고열을 발생시키는 장비로 상기 폴리이미드 필름 사이에 삽입되어 있는 은도금된 나노섬유 웹을 문지르거나 압력을 가하는 방법을 사용할 수 있다.

- [0023] 본 발명에 따르면, 상기 유기용매로 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc) 또는 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF)에 아세톤 또는 메틸에틸케톤이 1:1 내지 2:1의 비율(v/v)로 혼합된 혼합용매를 사용하고, 상기 섬유 형성능이 있는 고분자로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 사용하며, 상기 무전해 은도금 촉매로 질산은(AgNO<sub>3</sub>) 또는 염화은(AgCl)을 사용하여 전기방사액을 제조하는 것이 바람직하며, 이때 상기 혼합용매에 0.01 내지 1중량%의 농도로 AgNO<sub>3</sub> 또는 AgCl을 용해시키고 5 내지 20중량%의 농도로 PVDF를 용해시킨 다음, 50 내지 150℃에서 5 내지 20시간 교반하는 것이 바람직하다.
- [0024] 기존에 PVDF를 이용하여 나노섬유를 제조할 때 유기용매로 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF)를 많이 이용하고 있다. 본 발명에서도 역시 DMF를 유기용매로 사용할 수 있지만, 본 발명의 경우 나노섬유에 무전해 은도금 촉매를 포함시켜야 하고, 무전해 은도금 촉매의 입자가 나노의 크기로 작게 형성되어야 하는데, DMF는 환원성이 높아 무전해 은도금 촉매의 입자가 커지고 나노입자 형성이 잘 이루어지지 않는다는 문제점이 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc)를 유기용매로 사용할 수 있고, DMAc는 끓는점이 높아서 단독으로는 전기방사가 용이하지 않기 때문에 아세톤을 포함시켜 공비현상을 유도함으로써 무전해 은도금 촉매의 나노입자 형성 및 전기방사의 용이성을 동시에 달성할 수 있다.
- [0025] 상기와 같은 유기용매를 사용하는 경우에는 전기방사 시 콜렉터의 온도를 30 내지 90℃로 맞추는 것이 바람직하며, 60 내지 80℃로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 은도금 나노섬유 웹을 제공한다.
- [0027] 또한, 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 은도금 나노섬유 웹을 소재로 사용하는 건식 전극을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0028] 본 발명에 따르면 피부에 미치는 자극을 최소화할 수 있고 내마모성 및 전기 신호 전달력이 우수한 나노섬유 웹을 제조할 수 있다.
- [0029] 또한 상기 나노섬유 웹을 소재로 사용함으로써 종래의 Ag/AgCl 겔 전극에 비해 피부에 접촉되는 느낌이 개선되고, 지속적이고 반복적인 사용이 가능하며, 신체의 전기적인 신호를 효과적으로 전달할 수 있는 건식 전극을 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0030] 도 1은 본 발명에 따른 은도금 나노섬유 웹을 이용하여 제조한 ECG 측정을 위한 아일렛형 건식 전극을 나타낸 사진이다. (A) 초음파 열융착(ultrasonic welding) 처리한 은도금 PVDF 나노섬유 웹; (B) 숏아일렛; (C) 숏아일렛의 뒷면에 폴리우레탄 스폰지를 부착한 모습; (D) (C)에 (A)를 감싸 제조한 아일렛형 건식 전극; (F) 주 전선에 부착된 건식 전극의 모습(하나의 ECG 전극 당 세 개의 아일렛형 건식 전극이 포함).
- 도 2는 본 발명에 따른 은도금 나노섬유 웹을 적용한 Bionomadix ECG 모듈 및 스포츠 브라의 사진이다. 세 개의 은도금 나노섬유 웹 건식 전극을 탄성 직물 아래 각각 다른 위치에 배치시켰다.
- 도 3은 PVDF 나노섬유 웹에 각각 물과 에탄올 방울을 떨어뜨린 후 젖는 모습을 나타낸 사진이다. 좌측은 물 1ml, 우측은 에탄올 1ml.
- 도 4는 은도금 PVDF 나노섬유 웹의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다. (A)와 (B)는 에탄올에 적시는 과정을 생략하고 은도금한 나노섬유 웹의 10,000×, 200,000× 이미지, (C)와 (D)는 에탄올에 적셔 은도금한 나노섬유 웹의 10,000×, 200,000× 이미지.
- 도 5는 에탄올에 적신 다음 은도금한 나노섬유 웹(우측)과 에탄올에 적시는 과정을 생략하고 은도금한 나노섬유 웹(좌측)을 접었다 펴서 촬영한 SEM 이미지이다.
- 도 6은 은도금하기 이전의 PVDF 나노섬유 웹(좌측)과 은도금 PVDF 나노섬유 웹(우측)의 EDX 스펙트럼 및 원소분

석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 초음파 열융착한 은도금 PVDF 나노섬유 웹(B)과 초음파 열융착 처리하지 않은 은도금 PVDF 나노섬유 웹(A)을 피부에 30회 문지름 다음 촬영한 사진이다.

도 8은 초음파 열융착한 은도금 PVDF 나노섬유 웹의 FE-SEM 이미지이다. (A) 10,000×, (B) 100,000×.

도 9는 기존 Ag/AgCl 겔 전극을 사용하여 병원용 측정장비로 측정한 전형적인 ECG 신호를 나타낸 그래프이다.

도 10은 여성 피실험자가 움직임이 없이 가만히 서 있을 때의 아일렛형 은도금 나노섬유 웹 전극을 이용하여 측정한 ECG 신호를 나타낸 그래프이다.

도 11은 여성 피실험자가 러닝머신 위에서 5 km/h의 속도로 달릴 때 아일렛형 은도금 나노섬유 웹 전극(A) 및 Ag/AgCl 겔 전극(B)을 이용하여 측정한 ECG 신호를 나타낸 그래프이다.

도 12는 여성 피실험자가 러닝머신 위에서 7 km/h의 속도로 달릴 때 아일렛형 은도금 나노섬유 웹 전극(A) 및 Ag/AgCl 겔 전극(B)을 이용하여 측정한 ECG 신호를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0031] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0032] **실시예 1.**

[0033] **1-1. 시약 및 시료**

[0034] 전기방사를 통하여 나노 섬유 웹을 제조하기 위한 고분자로 PVDF(poly vinylidene fluoride, Kynar 761, Arkema Inc.)를 사용하였으며, 용제로 DMAc(dimethylacetamide, Junsei, 일본) 및 아세톤(삼전화학, 한국)을 사용하였다. 은도금 시 은의 핵제로 작용하고, 무전해 은도금시 은염으로 사용되는 무전해 은도금 촉매로는 AgNO<sub>3</sub>(대정화학, 한국)를 사용하였다. 무전해 도금 시 NaOH와 암모니아수(삼전화학)를 사용하였고, 은도금 시 환원제로 글루코오스(덕산약품, 한국)를 사용하였다. 기타 사용약제는 모두 시약급으로 정제 없이 사용하였다.

[0035] **2-2. 나노섬유 웹 제조**

[0036] 직경이 수백 나노정도의 나노 섬유를 제작하기 위해서, PVDF를 DMAc/아세톤(6:4 v/v) 혼합용액에 농도 12중량%로 용해시킨 용액을 준비한 후, 무전해 은도금 과정에서 나노섬유 내의 핵제로 작용할 AgNO<sub>3</sub>를 0.3중량% 농도가 되도록 첨가하여 용해시켰다. 그런 후 이 용액 내에 존재하는 AgNO<sub>3</sub>를 Ag 나노입자로 환원시키기 위해 70℃에서 60분 이상 교반해주었다. 이렇게 제조된 용액 2.4ml를 19G 크기의 주사바늘이 꽂혀 있는 시린지(syringe)에 넣은 다음 콜렉터와 주사바늘과의 거리를 15cm로 하고 전압을 17kV로 걸어서 용액방출속도 1~2ml/h 및 콜렉터 회전속도 80rpm으로 하여 원통형 콜렉터에 감아 둔 종이 위에 약 4시간 전기방사하여 두께 약 30μm의 나노섬유 웹을 제조하였다.

[0037] **2-3. 무전해 은도금 및 초음파 융착처리**

[0038] 종이 위에 전기방사된 나노섬유 웹에 에탄올을 스프레이한 후에 나노섬유 웹을 종이에서 떼어내고 일정한 크기로 잘라서 약 0.1g이 되도록 준비하였다. 준비된 나노섬유 웹 무게 3배의 AgNO<sub>3</sub>를 80ml의 증류수에, 나노섬유 웹 무게 2배의 NaOH를 20ml의 증류수에 각각 용해시킨 후, 용액이 투명해지면 이 두 용액을 섞어 회색의 은 산화물이 생성되도록 하였다. 다시 이 은 산화물을 은 환원이 가능한 은 착화물로 만들기 위해, 용액이 투명해질 때까지 암모니아수를 첨가하면서 교반하였다. 도금액이 준비된 이후, 나노섬유 웹을 다시 한 번 에탄올에 적신 다음 기화되기 전에 도금액에 담구고, 용해된 AgNO<sub>3</sub> 무게 2.5배(나노섬유 웹의 7.5배)의 글루코오스(환원제 역할)가 20ml의 증류수에 용해된 용액을 도금액에 가하여, 은 환원을 통해 나노섬유 웹 상에 무전해 은도금이 되도록 하였다. 이때, 무전해 도금 속도는 온도의 영향을 받기 때문에 상온을 유지하도록 하였다. 무전해 도금이 진행될수록 나노섬유 웹의 색상은 은회색으로 바뀌었고, 원하는 시간의 은도금이 되면 시료를 꺼내어서 증류수와 에탄올에 여러 번 세척하고 80℃의 오븐에서 2시간 동안 건조하였다.

[0039] 이렇게 제조된 은도금 나노섬유 웹은 공기층을 많이 함유하고 있기 때문에, 이를 직접 ECG 및 EMG의 전극으로



사용하는 경우, 공기층이 커패시터(capacitor) 역할을 하여 ECG 신호에 전기적 잡음 및 오프셋(offset) 성분이 발생하여 양질의 ECG 신호를 얻기 어렵다. 그래서 나노섬유 웹 내의 공기층의 함량을 대폭 감소시키는 동시에 도금된 은의 PVDF 나노섬유와의 접착력을 향상시켜 내마모성도 개선시키기 위하여, 은도금 나노섬유 웹을 HT-200U(Han Tech, 한국)를 이용하여 초음파 열융착하였다.

[0040] 2-4. 은도금 나노섬유 웹의 특성 평가

[0041] PVDF 나노섬유에 은도금이 얼마나 균일하게 이루어져 있는지를 평가하기 위하여 은도금 나노섬유 웹의 SEM 사진을 Stereoscan 440(저배율, Leica Cambridge사, 독일) 및 LEO SUPRA 55(고배율, Carl Zeiss사, 미국)를 이용하여 촬영하였으며, 은도금의 정량분석은 Genesis 2000(EDAX사, 미국)으로 측정된 EDX 스펙트럼으로 실시하였다. 은도금 PVDF 나노섬유 웹의 전기적 특성의 하나인 전기저항은 Keithley 2400(Keithley사, 영국) 소스미터를 이용하여 4-probe법으로 측정하였다. 은도금 시간에 따른 저항 변화를 확인하기 위하여 각 시간별로 5개의 시료를 측정하여 평균과 표준편차를 구하였다.

[0042] 또한, 은도금이 일어날 때, 은도금 효율을 평가하기 위해서는 다음의 계산식을 사용하였다.

[0043] [계산식]

$$\text{도금 효율 (\%)} = \frac{\text{도금전, 후 나노웹의 무게변화량}}{\text{도금 용액에 사용된 은의 총 무게}} \times 100$$

[0044]

[0045] 2-5. ECG 전극 제작

[0046] ECG 측정 시 ECG 전극이 피부와 접촉하는 압력과 접촉면적을 일정하게 하기 위하여, 상기 2-3에서 제조된 은도금 PVDF 나노섬유 웹을 시작재료로 하여 다음과 같은 방법으로 ECG 전극을 제작하였다. 은도금 PVDF 나노섬유 웹을 도 1의 A와 같은 형상으로 만든 후, 탄성회복력이 좋은 폴리우레탄계 스폰지가 부착된 금속 숏아일렛(도 1의 C 참조)을 감싸고, 접착 처리하여 도 1의 D와 같은 숏아일렛 형태의 전극(직경 11 ~ 13mm, 높이 5mm 이내)을 제조하였다. 그런 다음 천패드 위에 삼각형 모양으로 배치되어 있으면서 리드전선이 연결된 3개의 금속 암아일렛에 숏아일렛 형태의 전극(도 1의 D)을 꽂아서 최종 전극을 제조하였다(도 1의 E 참조).

[0047] ECG를 측정할 때 이와 같은 전극을 사용하였다. 각 ECG 전극을 피부와 일정한 압력을 유지하면서 접촉시키기 위해 스포츠 브라의 탄성밴드 부분에 도 2에서와 같은 위치에 고정시켰다.

[0048] 이와 같이 아일렛(eyelet) 타입으로 ECG 전극을 만들게 되면 세탁 시 뿐만 아니라 땀 등의 오염 물질이나 물리적 외력에 의한 손상이 있을 때 교체가 가능하다는 부수적인 장점도 있다.

[0049] 2-6. ECG 측정

[0050] Biopac Systems사의 RSP/ECG Bionomadix 무선 모듈(BN-RSPEC)은 Biopac MP150 system(Biopac Systems, Inc., 미국)에 연결하여 인체의 호흡(RSP)과 심전도(ECG)를 동시에 측정할 수 있다. 이 모듈을 이용하여 ECG를 측정할 때 기본적으로는 1회용 Ag/AgCl 젤전극 3개를 사용하는 것을 원칙으로 하고 있다.

[0051] 이에 본 발명에 따른 은도금 나노섬유 웹의 건식 ECG 전극으로서의 적용 가능성을 확인하기 위하여, 기존 젤 전극 대신 도 2에 나타난 3개로 구성된 3조의 건식 전극을 RSP/ECG Bionomadix 무선 모듈에 연결하여 인체의 ECG 신호를 측정하였다. ECG 전극 부착부위는 측정하는 부분을 도 2에 나타난 바와 같이 심장 부근 1군데와 심장과 먼 곳 2군데로 하였다. 이때 심장에서 가까운 부분이 (+)극이 되고 약간 떨어진 부분이 (-)극이 되며 심장에서 아주 멀리 떨어진 부분이 공통접지가 된다. 피실험자는 나이 26세, 키 164cm, 몸무게 48kg인 여성이다.

[0052] 2-7. 결과

[0053] 일반적으로 PVDF 나노섬유는 물에 대한 젖음성이 적은 것으로 보고되어 있다. 이를 확인하기 위하여 전기방사하여 얻은 PVDF 나노섬유 웹상에 1ml의 물과 1 ml의 에탄올을 떨어뜨린 후 측정된 액체 방울의 사진을 도 3에 나타내었다. 왼쪽은 물방울을 나타낸 것이고 오른쪽은 에탄올 방울을 나타낸 것이다.

[0054] 물방울이 PVDF 나노섬유 웹에 존재하는 모세관 및 표면을 따라 퍼져나가거나 나노섬유 웹 내부로 스며들어야 하는데 그렇지 못하고 계속 방울모양을 이루고 있는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 PVDF 나노섬유 웹이 높은 발수성을 보이는 것은 PVDF가 평활한 필름 상태라 할지라도 PVDF의 표면장력과 물의 표면장력의 차이가 매우 커서 물의 접촉각이 크게 나오는데, PVDF 나노섬유 웹인 경우에는 개개의 섬유의 직경이 수백 나노미터 정도의 수준이

어서 걸보기 물의 접촉각은 더욱더 증가하여 높은 발수성을 보이는 것으로 사료된다. PVDF 나노섬유 웹이 이와 같이 높은 발수성을 보이기 때문에 무전해 은도금 시 도금액의 흡수 및 침투가 어려워져 공기를 함유한 나노웹이 도금액 표면으로 부상하여 PVDF 나노섬유 웹 내부에 이르기 까지 균일한 은도금을 얻기가 어려울 것으로 보인다.

[0055] 반면에 PVDF 나노섬유 웹에 에탄올 방울을 떨어뜨린 경우에는 순식간에 에탄올이 스며들어 매우 넓은 에탄올 흡수면을 보이고 있다. 따라서 나노섬유 웹을 은도금 용액에 담그기 전에 먼저 에탄올에 침지하여 나노섬유 표면의 은도금 용액과의 친화력 및 웹의 밀도를 높인 후에 은도금 수용액에 침지하면 은도금 수용액이 내부까지 침투하여 은이 균일하게 도금될 수 있을 것으로 판단된다.

[0056] 최근까지 원사나 직물에 무전해 은도금을 하는 경우 섬유상에 균일한 은도금을 하기 위하여 도금되는 은의 성장 개시역할을 할 수 있는 핵으로 SnCl<sub>2</sub>와 PdCl<sub>2</sub> 등을 사용하였다. 그리고 이를 적용하기 위해 도금할 섬유나 직물의 표면을 감응화 또는 활성화시키는 공정을 반드시 거쳐야 하는데, 이 공정은 비용을 증가시키는 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 나노섬유 웹을 제조하는 전기방사 단계에서 사용되는 고분자 용액에 미리 은도금 핵을 생성시킬 수 있도록 AgNO<sub>3</sub>를 용해시켜 전기방사 후 핵제로 작용하는 은 나노입자 또는 AgNO<sub>3</sub> 나노입자가 포함된 나노섬유 웹을 제조한 후에 은도금을 실시하였다.

[0057] 앞에서 언급하였던 바와 같이 PVDF 나노섬유 웹은 수백 나노미터 크기의 섬유직경과 PVDF의 화학적 구성으로 높은 발수성을 보였다. 그러므로 수계 도금액을 사용하는 경우, 도금액을 나노섬유 웹 내부로 침투시켜 균일하게 도금시키는 것이 매우 어렵다. 실제 무전해 은도금 과정에서 PVDF 나노섬유 웹을 에탄올로 처리하지 않고 은도금하는 경우, 나노섬유 웹의 높은 발수성과 높은 공기 함유로 걸보기 밀도가 은도금 용액의 밀도보다 매우 낮아서 은도금 용액에 함침이 되지 않았다. 도 4의 A에 나타낸 SEM 사진(배율 10,000)에서 볼 수 있듯이, 40분간 은도금을 하였는데도 불구하고 은도금 용액과 닿아있는 외부 층에만 은도금이 되어 섬유표면이 거칠고 직경이 증가하였으며 내부에는 은도금 용액이 침투하지 못하여 은도금이 전혀 되어있지 않아 본래의 PVDF 나노섬유가 그대로 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 도 4의 B는 표면 층 나노섬유에만 은도금이 된 부분을 200,000배로 확대한 것이다. 도 4의 C는 PVDF 나노섬유 웹을 에탄올로 먼저 적신 후에 은도금한 경우의 SEM 사진(배율 10,000)이다. 이 경우에는 PVDF 나노섬유 웹의 표면과 내부의 도금정도가 차이가 나지 않을 정도로 균일함을 알 수 있다. 마치 은도금이 되어 있지 않은 PVDF 나노섬유 웹 처럼 보인다. 그러나 이를 200,000배로 확대한 SEM 사진(도 4의 D 참조)에서 보면 대단히 균일하게 은이 도금된 것을 확인할 수 있다.

[0058] 도 5는 PVDF 나노섬유 웹을 에탄올로 처리하지 않고 은도금한 것과 에탄올로 처리한 후에 은도금한 시료를 180°로 편편하게 접은 후에 접은 부위의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 에탄올로 처리하지 않고 은도금을 한 경우, 나노섬유 웹 표면에만 은도금이 두껍게 되어서 한번 접은 후에는 그 부분에 균열이 발생하고 내부에 전기도금 되어있지 않은 PVDF 나노섬유가 외부로 노출되어 있음을 확인할 수 있다. 반면에 에탄올로 처리한 후에 은도금을 한 시료의 경우에는 PVDF 나노섬유 개개의 표면을 따라 균일하게 은도금이 되었기 때문에 접은 후에도 어떤 균열이 보이지 않을 정도로 유연성이 대단히 좋음을 확인할 수 있다.

[0059] 에탄올 처리 후 40분 동안 은도금을 한 PVDF 나노섬유 웹의 저항을 4-probe 법으로 측정하였을 때, 평균 0.3 ohm/cm로 나타나서 ECG 측정용 건 전극(dry-type electrode)으로 활용이 가능할 것으로 판단되었다. 이 때, 나노섬유 웹의 도금 층은 필름형태가 아니어서 전체 도금 층의 두께를 정확하게 구할 수 없기 때문에 체적저항(volume resistivity)과 면 저항(surface resistivity)과 같은 다른 저항 계산법은 고려하지 않았다. 표 1은 시간별로 은도금한 경우 은도금 효율과 나노섬유 웹 5개 시료의 저항의 평균값과 표준편차를 나타낸 것이다. 은도금은 20분 이후부터 급격히 진행되면서, 수 Ω 수준의 저항을 가지는 것으로 확인되었다. 이를 도 4와 연관시켜보면, 은 입자가 나노섬유 상에서 생성되다가 도금 후 20분 경과 시에는 은 입자 간의 접촉이 이루어질 정도로 밀도가 높아지고, 은 입자가 나노섬유를 완전히 둘러싸고 있다고 할 수 있다.

표 1

은도금 시간	5분	10분	20분	40분
은도금 효율(%)	1.14	4.66	21.79	70.67
평균 저항(Ω/cm)	7 x 10 <sup>7</sup>	2.6 x 10 <sup>7</sup>	3.7	0.31
저항의 표준편차(Ω/cm)	7.4 x 10 <sup>6</sup>	7.2 x 10 <sup>6</sup>	4.39	0.23

[0061] 표 2와 도 6은 PVDF 나노섬유 웹을 40분간 무전해 은도금을 실시한 후의 EDX 스펙트럼과 그 결과 값을 나타낸 것이다. 나노섬유 웹을 전기 방사로 제조할 때, 핵을 형성할 수 있는 은 원소가 도금 전에도 나노섬유 웹 표면에 0.12 at%(atomic element %)를 가지는 것으로 나타났다. 그러므로 나노섬유의 직경이 약 100 ~ 200nm인 것을 감안하면, 나노섬유 표면에도 은(Ag) 원소 기반의 핵이 생성되어 있을 가능성이 매우 크다고 볼 수 있다. 40분간 은도금을 진행한 경우의 원소 분석에서는 F 원소의 양이 0 at%로 나타났는데, 이는 도 4의 C와 D에 나타난 것처럼 나노섬유 표면 전체가 빈 공간이 거의 없이 은 입자로 도금되었기 때문으로 볼 수 있다.

표 2

[0062]

	은도금 이전		40분간 은도금 이후	
	wt%	at%	wt%	at%
C	71.65	80.43	6.88	39.9
F	27.40	19.45	0	0
Ag	0.95	0.12	93.12	60.10

[0063] 은도금 단계 이후의 PVDF 나노섬유 웹으로 ECG 전극을 구성하였을 때, 도 7의 A와 같이 피부에 30여회 문질렀을 때, 나노섬유 자체의 낮은 기계적 강도로 인하여 표면이 찢어지거나 표면의 은이 탈락되어 피부에 붙는 현상이 나타났다. 이를 개선하기 위해 초음파 열융착법을 사용하였다. 봉 형태의 초음파 발생장치로 2매의 폴리이미드 필름 사이에 삽입한 은도금 나노섬유 웹을 문질러서 나노섬유의 기재인 PVDF 일부를 열로 녹여줌으로써 PVDF와 도금된 은과의 접착력을 향상시키는 동시에 나노섬유 웹이 가지고 있는 공기를 밖으로 밀어내면서 박막 형태로 만들었다. 이렇게 제조된 나노섬유 웹을 이용하여 동일한 방법으로 ECG 전극을 제작 한 후에 피부에 30여회 문지른 후의 모양을 도 7의 B에 나타내었다. 이 경우에는 전혀 마모된 흔적을 찾을 수 없을 뿐만 아니라 도금된 은의 탈락도 없었다. 이와 같이 은도금 나노섬유 웹으로 ECG 전극을 제작할 때 초음파 융착과정과 같은 가열 및 가압 과정을 거침으로써 ECG 전극의 내구성과 내마모성을 개선시킬 수 있다.

[0064] 도 8은 은도금 PVDF 나노섬유 웹을 초음파 열융착 시킨 후의 FE-SEM 사진을 나타낸 것이다. 도 8의 A를 도 4의 C와 비교해 볼 때 초음파 열융착 이후에 나노섬유 웹의 기공이 상당히 감소되고 나노섬유 웹의 표면도 필름 표면처럼 평활하게 되었음을 확인할 수 있다. 도 8의 B는 도 8의 A를 배율 100,000배로 확대하여 나타낸 것으로 도 4의 D와 비교해 볼 때 나노섬유의 용융으로 도금된 원통형 은의 굵기 변동이 심하기는 하지만 섬유상 은은 그 자체가 용융된 것은 아니기 때문에 망사상으로 연결을 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 저항치도 0.5 ~ 1 ohm/cm 수준을 유지하고 있었다.

[0065] 기준에 상용화 되어있는 의료용 접촉 전극은 한번 이상, 또는 장시간 사용 시 접착력 감소로 인한 재사용이 불가능하고 특히, 장시간 착용 시에는 피부에 염증과 같은 부작용을 일으킬 수 있다. 운동 시 신체에서 배출되는 땀에 의해서도 급격한 접착력 감소로 운동 중 전극이 탈락하고 잡음이 증가하는 문제점이 생긴다. 이에 본 발명의 은도금 나노섬유 웹을 건식 전극으로 사용함으로써 접촉식 전극의 단점을 보완할 수 있을 것으로 기대하였고, 동일한 피험자에 동일한 Bionomadix ECG 모듈을 사용하여 아일렛형 은도금 나노섬유 웹 전극과 접촉식 Ag/AgCl 겔 전극을 사용한 다양한 실험조건으로 ECG 신호를 측정하여 비교하였다.

[0066] 도 9는 일반적으로 Ag/AgCl 겔 전극을 사용하여 병원용 측정 장비로 측정한 전형적인 ECG 신호를 나타낸 것이다. P 파는 좌, 우 심방의 탈분극 현상으로 생기며 QRS 복합파는 좌, 우 심실의 탈분극현상으로 생기고 T 파는 심실의 재분극 현상으로 발생한다. 일반적으로 심박 수는 R-R 피크 간의 시간으로 계산된다. 정확한 ECG 곡선으로 심장관련 질병을 찾아내기 위해서는 P-R interval, Q-T interval, S-T interval 등의 면밀한 분석이 필요하지만 건강인의 심박수를 찾아내는데는 R 피크만 뚜렷하게 나타나면 된다.

[0067] 도 10은 여성 피실험자가 움직임이 없이 가만히 서 있을 때 아일렛형 은도금 나노섬유 웹 전극을 이용하여 ECG 신호를 측정한 것으로 전기적 잡음 신호가 매우 작은 뚜렷한 R 피크를 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 신체 운동에 의한 움직임 노이즈에 대해 아일렛형 은도금 나노섬유 웹 전극으로부터 ECG 신호를 정확하게 얻을 수 있는지 확인하기 위하여, 피실험자가 러닝머신을 사용하게 하고 러닝머신 속도를 5 km/h와 7 km/h로 변화시킨 후에 ECG를 측정하여 도 11과 12에 나타내었다. 5 km/h의 속도로 보행 시 건식 나노섬유 웹 전극의 경우 -1 V ~ +1.5 V 정도의 ECG 신호를 얻을 수 있었으며(도 11의 A 참조), 접촉형 Ag/AgCl 겔 전극의 경우 -0.6 V ~ +0.6 V 정도의 전기적 신호를 얻을 수 있었다(도 11의 B 참조). 5 km/h의 속도일 때 나노섬유 웹 전극으로부터의 ECG 신호가 의료용 접촉 전극에 비하여 2배 이상 큰 신호 값을 보이는 것으로 나타났다. 또한, 7 km/h의 속도인 경우에는 의료용 접촉 전극의 경우 -0.6 V ~ + 1 V 정도의 ECG 신호가 얻어진(도 12의 B 참조) 반면에 나노섬유

웹 전극 전극의 경우  $-0.5\text{ V} \sim +1.8\text{ V}$  정도로 나타났다(도 12의 A 참조). 이 경우에도 건식 나노섬유 웹 전극이 보다 큰 ECG 신호를 보였다.

[0068] 이와 같이 건식 나노섬유 웹 전극을 사용하더라도 Ag/AgCl 겔전극을 사용할 때와 동일한 ECG 패턴을 나타내며, 단지 다른 점은 전극 부착 시의 피부와의 접촉 특성(임피던스, 접촉저항 등), 접촉 면적 등에 의해 ECG의 크기만 달라지는 것으로 보인다. 오히려, 은도금 나노섬유 웹 건식 전극으로부터 동잡음이 작은 보다 깨끗한 ECG 신호를 얻을 수 있었다.

[0069] 아일렛형 은도금 나노섬유 웹 건식 전극을 사용하는 경우, 보행이나 주행 시 움직임에 의한 동작음(motion artifact)이 약간 발생하지만 ECG의 주요 피크인 R 피크를 찾아내는 데는 전혀 어려움이 없다. 이것은 Ag/AgCl 겔 전극처럼 피부에 접촉되지는 않지만 ECG 전극 부착 부위 한 곳에서 3개의 아일렛형 은도금 나노섬유 웹 전극이 삼각대와 같은 모양으로 하나의 전극을 이루고 있고 스포츠 브라의 탄성밴드로부터 적당한 압력을 받기 때문에 움직임이 있더라도 피부와 접하는 ECG 전극의 면적이 거의 동일하여 움직임에 의한 동잡음이 최소화 될 수 있었던 것으로 보인다.

[0070] 실시예 2.

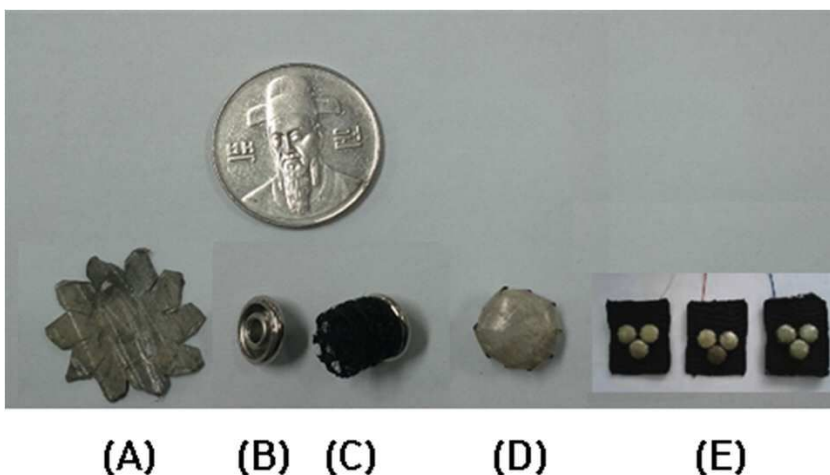
[0071] 상기 실시예 1과 유사하지만, 나노섬유 웹을 제조할 때 원통형 콜렉터에 종이 대신 폴리에스터 재질의 부직포를 사용하였고, 무전해 은도금 과정에서 에탄올 침지 이후, 글루코오스 환원제 용액에 침지하는 단계를 추가 수행한 다음, 글루코오스가 없는 은도금액에 침지하여 은도금을 수행하였다.

[0072] 이때 글루코오스 환원제 용액은 글루코오스 5g이 50ml의 증류수에 용해되어 있는 용액이다.

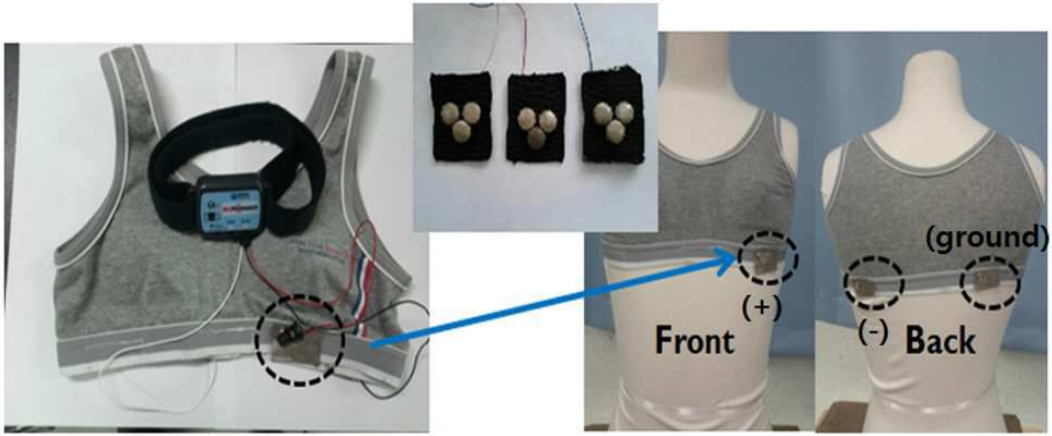
[0073] 이 경우 은도금 과정에서 은도금 용액 내에는 환원제인 글루코오스가 없기 때문에 은도금 용액 내의 은의 석출을 최대한 줄일 수 있었고, 실시예 1에 비하여 평균적으로 균일한 은도금 나노섬유 웹을 얻을 수 있었으며, 은도금 후의 은도금 나노섬유 웹을 지지체인 폴리에스터 부직포로부터 대단히 용이하게 박리할 수 있었다. 실시예 1에서는 은도금 전에 나노섬유 웹을 지지체인 종이에서 먼저 박리하여 은도금을 하여야 하기 때문에 은도금 과정에서 균일한 은도금을 위하여 용액을 저어주는 과정에서 나노섬유 웹의 형태가 변형되는 문제가 많았지만 실시예 2에서는 그런 문제를 완전히 해결할 수 있었다.

도면

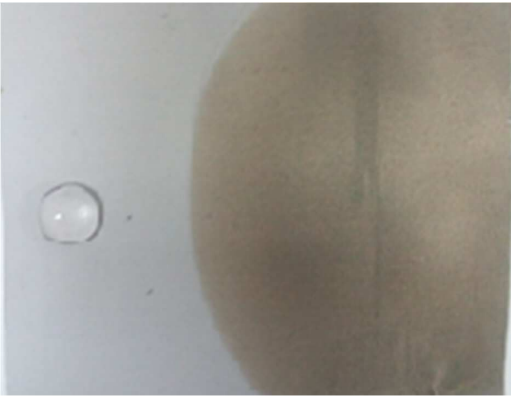
도면1



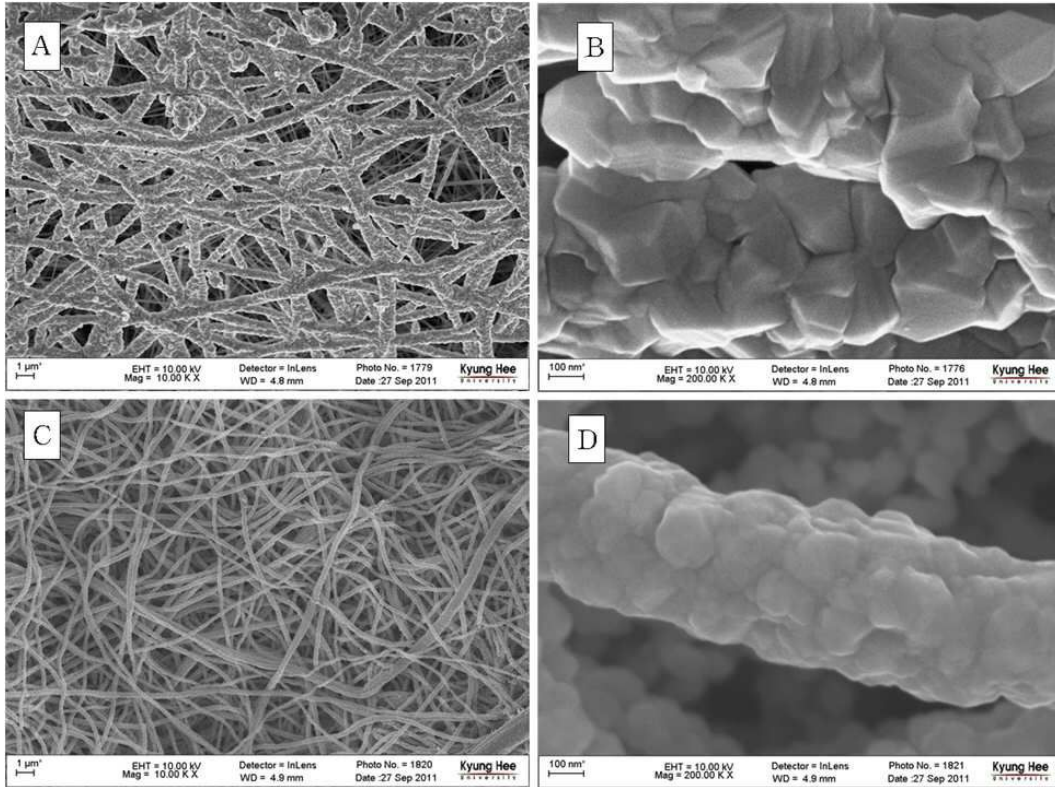
도면2



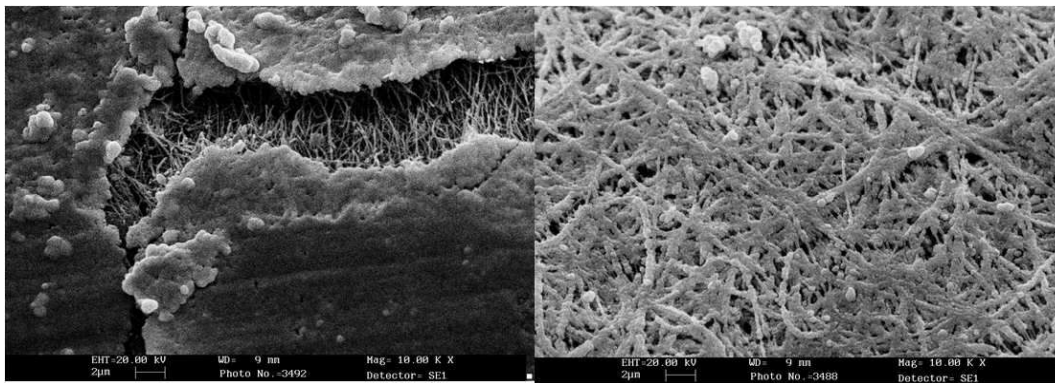
도면3



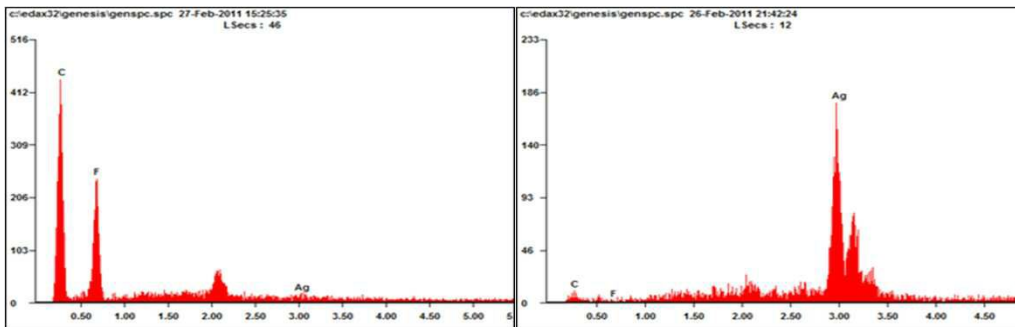
도면4



도면5



도면6



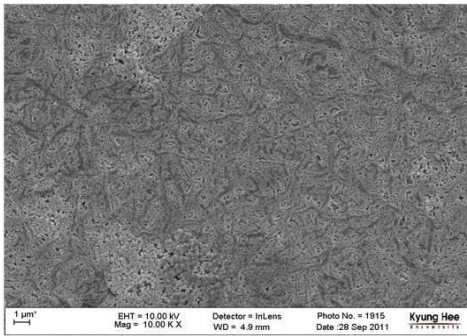
도면7



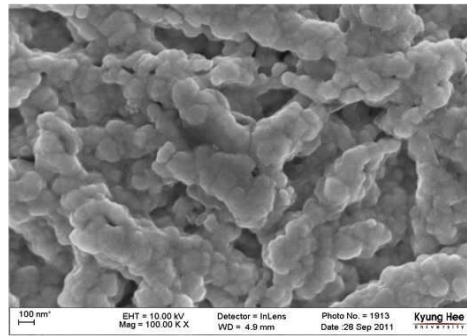
(A)

(B)

도면8

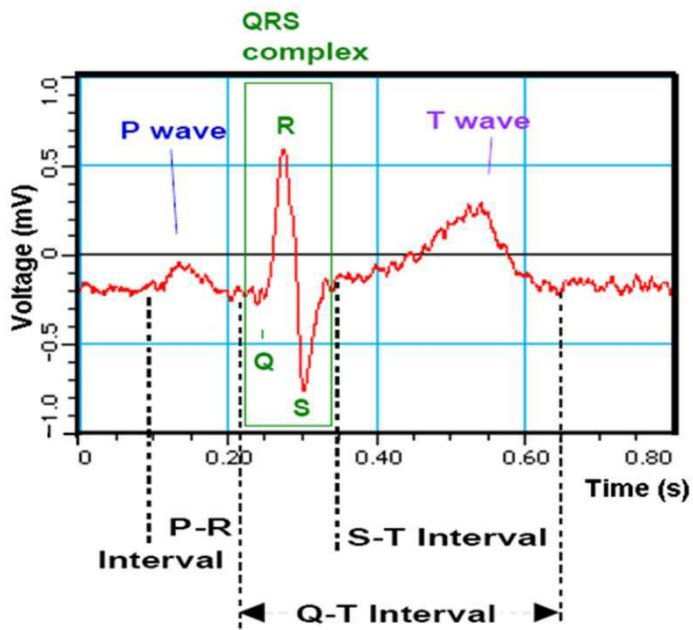


(A)

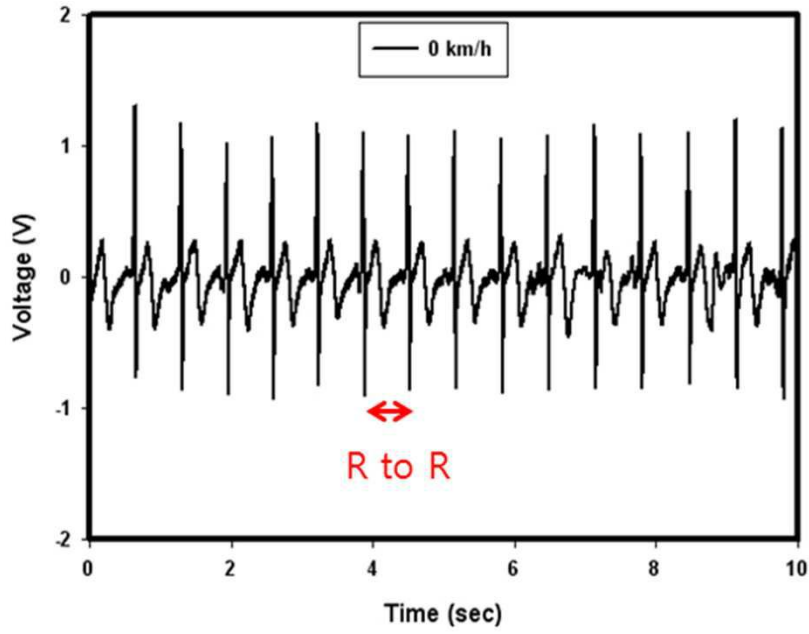


(B)

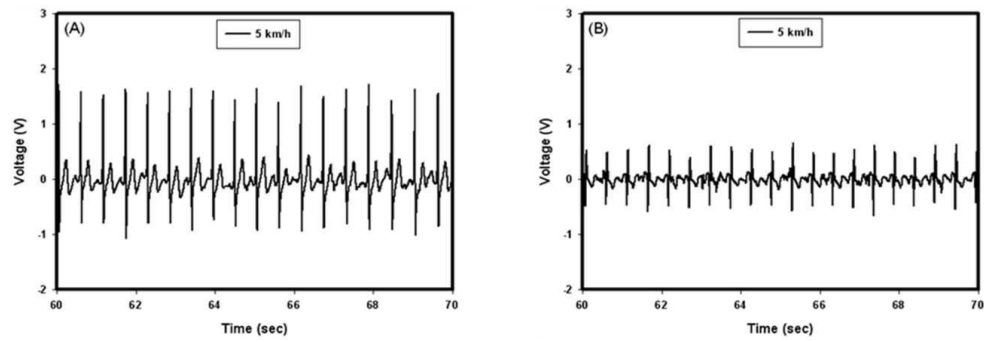
도면9



도면10



도면11



도면12

