

웨어러블 소자 응용을 위한 분자기반 고성능 센서

Molecule-Based High-Performance Sensors for Wearable Device Applications

장문정^{1,2} · 이무열¹ · 정지형¹ · 오준학¹ | Moonjeong Jang · Moo Yeol Lee · Ji Hyung Jung · Joon Hak Oh

¹Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), 77 Chungam-ro, Nam-gu, Pohang-si, Gyeongsangbuk-do 37673, Korea

²School of Energy and Chemical Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), 50 UNIST-gil, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan 44919, Korea
E-mail: joonhoh@postech.ac.kr

1. 서론

최근 유비쿼터스 시대로의 전환과 더불어 플렉시블(flexible) 디스플레이, 휘어지는 IC카드, 휴대형 태양전지, 인공 전자 피부, 웨어러블(wearable) 컴퓨터 등 가벼우면서도 휴대성이 뛰어나고 인간생활에 쉽게 적용될 수 있는 차세대 전자 및 에너지 소자 개발의 중요성이 커지고 있다. 또한 실시간으로 사용자 각자에게 편리한 방식으로 휴대가능하고 장소, 시간에 관계없이 자유롭게 편리하게 정보화 네트워크에 접속하여 원하는 정보를 취득, 상호 교환, 표시할 수 있는 사용자 친화적 휴대형 복합 정보화기기의 필요성이 크게 부각되고 있다. 특히, 사람과 사물, 사물과 사물 간의 지능통신 기술을 의미하는 사물인터넷(IoT) 기술이 진화하고 발전하면서 이에 대한 핵심이 되는 요소인 센서에 대한 수요가 급증하고 있는 추세이다. 플렉시블 및 웨어러블 고성능 센서 제조 기술은 앞으로 웨어러블 기기 및 사물인터넷의 발전을 견인할 것으로 예상된다.

저분자 및 고분자를 포괄하는 분자기반 소재는 우수한 연성(flexibility), 분자설계에 의한 물리화학적 특성 변화의 용이성, 저비용 대량 생산의 적합성 등 다양한 장점을 지닌다. 특히, 반도체 및 전도성 분자 소재는 특정 감지 물질에 대한 특성 제어가 용이하고, 전류 측정형 센서 소자로 응용 시 감지 물질의 농도를 연속적으로 감지할 수 있을 뿐만 아니라 기계적 연성도 지니므로 차세대 플렉시블 및 웨어러블 센서의 핵심 소재로 각광받고 있다.

최근 분자기반 전자소재의 전기적 특성이 크게 향상되면서 전하이동도 및 전도도 성능 향상에 치중되었던 기존 연구에서 한걸음 더 나아가 플렉시블 센서의 활성층으로 활용하는 시도들이 많이 보고되고 있다. 분자기반 센서는 감지물질의 종류에 따라 화학, 바이오, 광, 압력, 온도, 습도, 자기장 센서 등 다양하게 응용 가능할 것

Author



장문정

2012 충남대학교 정밀응용화학 (학사)
2012-현재 UNIST 에너지 및 화학공학부 (석·박사통합과정)
2014-현재 POSTECH 화학공학과 방문연구원



이무열

2013 UNIST 나노생명화학공학부 (학사)
2015 UNIST 에너지 및 화학공학부 (석사)
2015-현재 POSTECH 화학공학과 (박사)



정지형

2013 경북대학교 전자공학부 (학사)
2015 UNIST 에너지 및 화학공학부 (석사)
2015-현재 POSTECH 화학공학과 (박사)



오준학

1998 서울대학교 공업화학 (학사)
2000 서울대학교 응용화학부 (석사)
2004 서울대학교 응용화학부 (박사)
2004-2006 삼성전자 책임연구원
2006-2010 Stanford University 박사후 연구원
2010-2014 UNIST 나노생명화학공학부 조교수
2014-현재 POSTECH 화학공학과 조교수/부교수

으로 예상되고 있다. 이 중에서 본 특집에서는 분자기반 화학/바이오/광 센서의 최근 연구 동향을 조사하고 차세대 웨어러블 소자로의 응용 가능성에 대해 살펴보고자 한다.

2. 본론

2.1 화학 센서

특정 화학물질을 검출해 내는 분자기반 화학 센서 분야는 분자기반 소재 특유의 분자 구조 설계(molecular design) 및 표면기능화(surface functionalization)의 용이성 등의 장점 때문에 세계적으로 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 후쿠시마 원전 사고나 최근 발생한 화학 약품 공장에서의 유해물질 누출과 같은 화학물질 누출 관련 사고들이 빈번하게 발생하기 때문에 일반인들도 유해물질의 정도를 실시간으로 확인할 수 있는 기술에 대한 관심이 증가하고 있는 추세이다. 이러한 관심에 힘입어 화학 센서 연구 분야는 극소량의 양으로도 인체에 치명적인 영향을 끼칠 수 있거나 환경보호를 위해 실시간으로 감시되어야 하는 유해 화학물질들을 감지해내는 화학 센서를 제조하는 방향으로 학/산업계에서 지속적으로 연구가 진행되어 왔다.

일반적으로 분자기반 화학 센서의 감지 신호는 센서와 감지물질 사이의 다양한 상호작용들이 복합적으로 영향을 미친 결과라고 알려져 있다. 센서의 활성층(active layer)을 구성하는 분자 재료와 감지물질은 분자 소재 활성층의 표면이나 결정립계(grain boundary)에서 수소 결합(hydrogen bonding), 소수성 상호작용(hydrophobic interactions), 전하 이동(charge transfer), 쌍극자-쌍극자 상호작용(dipole-dipole interactions) 등의 다양한 상호작용을 할 수 있다.¹ 그 결과 감지물질은 센서 활성층 내부에서 전하 운반체(charge carrier)를 트랩(trap)시킬 수도 있고, 도핑(doping)시켜 활성층의 전기적 특성을 변화시킬 수 있다. 또한 분자 정렬구조를 변화시킬 뿐 아니라 전극/유기 재료 계면에 영향을 주어 전하 운반체의 주입(injection)/추출(extraction)에 변화를 줄 수도 있다. 이러한 감지물질과 센서 활성층의 다양한 상호작용으로 인해서 채널층(channel layer)의 전하 운반체 수의 변화가 생기게 되고, 이것이 전류의 변화, 즉 센서의 감지 신호(sensing signal)로 나타나게 된다.

일반적으로 센서 감지층이 감지물질에 노출되었을 때, 저분자(small molecule) 반도체 기반 박막은 매우 밀집된 분자 패킹(molecular packing) 구조를 가지기 때문에 감지물질이 결정립(grain) 내부로 스며들기 어렵다. 따라서 감지물질이 상대적으로 침투가 쉬운 결정립계로 스며들게 되고, 결정립계에 침투한 감지물질이 전하 운반체를 트랩시키거나 분자 활성층을 도핑하여 전하 운반체 농도를 변화시킴으로써 전류의 변화를 야기한다. 하지만, 고분자 기

반 박막은 라멜라(lamella) 패킹 구조를 형성하고 있어 저분자 박막에 비해 비교적 느슨한 패킹 구조를 가진다. 따라서 감지물질이 결정립으로 효과적인 침투가 가능하며, 이때 일어나는 분자 패킹 구조 변화와 결정립계로 스며들어 트랩/도핑으로 작용하는 요인이 복합적으로 센싱 결과에 작용하게 된다.²

D. N. Lambeth 교수 연구팀은 여러 종류의 폴리티오펜(polythiophene) 기반 공중합체(copolymer)를 사용하여 유기 박막 트랜지스터(organic thin-film transistor) 기반 화학 센서를 제조하였고, 다양한 극성을 갖는 증기상 유기 용매에 대한 센싱 특성을 고찰하였다.^{2,3} 다양한 고분자 반도체 중 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)은 극성 유기 용매(예: alcohol, acetone, methylene chloride, acetonitrile)에 양성 반응(positive response)을 보였고, 무극성 용매(예: toluene, benzene, hexane, cyclohexane)에는 음성 반응(negative response)을 보였다. 연구팀은 극성 용매가 P3HT의 결정립으로 침투되면 유발 쌍극자 모멘트(induced dipole moment)가 발생하여 평균 고분자 패킹 거리를 좁히는 경향이 있으며, 이는 고분자 사슬간 폴라론 호핑(interchain polaron hopping)을 증가시키기 때문에 고분자 박막의 전도도가 증가하고,^{4,5} 반대로 무극성 용매의 침투에는 박막의 팽윤(swelling)현상이 발생하여 고분자 패킹 거리를 증가시켜 전도도 감소를 야기한다고 분석하였다. 또한 게이트 전압을 조절함으로써 감지 신호에 주도적으로 영향을 미치는 요인이 바뀌게 되고, 감지 신호의 방향의 변화를 확인하면서 센서의 구동 조건에 따라서도 감지 경향성이 달라질 수 있음을 시사하였다(그림 1).²

최근 본 연구팀과 조길원 교수 공동연구팀은 *p*-형 반도체로서 널리 알려진 펜타센(pentacene)과 좋은 계면을 이

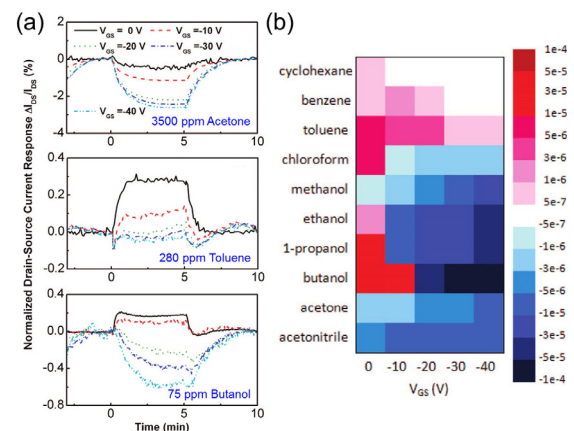


그림 1. (a) P3HT 트랜지스터 기반 센서의 다양한 구동 조건 하에서의 아세톤, 톨루엔, 부탄올 감지 결과 그래프 (1 L/min 질소기체와 함께 주입, 드레인-소스 전압: 5 V), (b) 다양한 감지 물질의 센서 구동 조건에 따른 감지 신호 크기의 변화 추이.² Reprinted with permission from *Nano Lett.* Copyright (2015) American Chemical Society.

루는 유기 분자 절연체 *m*-bis(triphenylsilyl)benzene (TSB3)를 활용함으로써 펜타센 박막구조를 제어하였다. 특히 결정립계를 거의 가지지 않아 높은 결정성을 가지면서 동시에 나노다공성 특성을 가지는 박막을 활용하여 유연 센서를 제조하였고, 감지물질이 일반 박막 대비 전하 이동 채널층에 효과적으로 침투할 수 있도록 하여 메탄올 증기에 대해 높은 민감도와 빠른 응답속도를 확인하였다(그림 2).⁶

유기 반도체층 표면에 센서의 민감도나 선택도를 향상시킬 수 있는 물질을 추가적으로 도입하여 센서의 성능을 향상시킨 연구결과도 다수 보고되고 있다.^{7,8} H. E. Katz 교수 연구팀은 반도체 표면을 암모니아의 수용기(receptor)가 될 수 있는 tris-(pentafluorophenyl)borane (TPFB)으로 기능화함으로써 암모니아 기체 감지 센서의 민감도를 향상시켜 0.350 ppm의 검출 한계를 확인하였다(그림 3a-c).⁷ 이와 유사한 연구로 Z. Bao 교수 연구팀은 유기 반도체층 표면에 다양한 크기의 구멍을 지니는 컨테이너 분자(container molecule)층을 진공열증착법으로 형성시켜 민감도와 선택도를 동시에 향상 시켰고, 감지물질의 극성과 분자구조에 따른 감지 특성에 대해 고찰하였다(그림 3d, e).⁸

나아가 분자 재료 기반 화학 센서의 착용형 소자 응용을 위해서는 센서의 환경 안정성 문제가 대두되면서 주로 연구되어온 기체상의 화학물질을 검출하는 수준을 넘어서서 액체상의 화학물질을 검출하는 연구가 다수 보고되고 있다. 일반적으로는 유기 반도체 재료가 액체상의 감지물질에 안정성이 취약하다고 알려져 있지만, 다양한 접근방법으로 액체상 감지 물질 하에서도 안정적으로 구동하는 센서를 제조한 연구가 많이 보고되고 있다.⁹⁻¹¹ 예를 들어, 유

기 반도체가 소수성을 띠도록 알킬 체인(alkyl chain)과 같은 소수성 작용기를 도입하거나,¹¹ 물리/화학적 가교(cross-linking) 기능기를 도입하는^{10,12} 등 유기 반도체 분자 설계단계에서부터 접근하거나, 센서 활성층을 안정성이 높은 물질로 부동화(passivation)처리하는 방법이¹³ 주로 시도되었다. 최근 본 연구팀과 김범준 교수 공동연구팀은 가교 기능기를 도입한 유기 반도체 고분자를 활용하여¹² 액

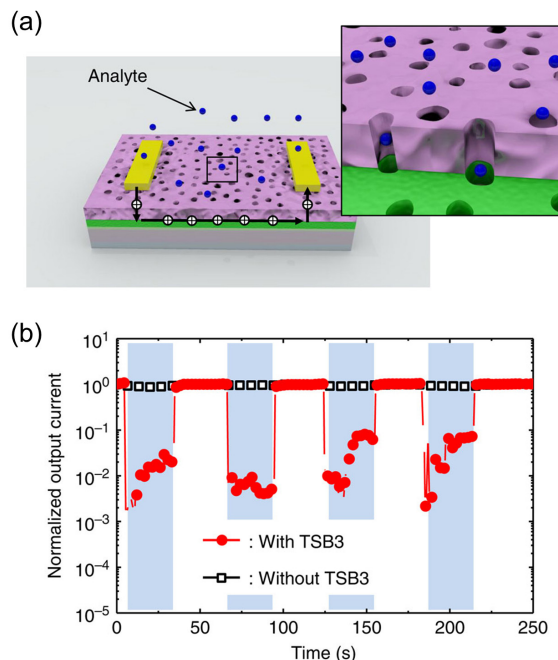


그림 2. (a) 나노다공성 구조를 가지는 펜타센/TSB3 이종접합 박막 기반 센서의 구조 모식도, (b) 제조한 센서는 기존의 펜타센 박막 기반 센서 대비 매우 높은 민감도와 빠른 응답시간을 보임.⁶ Reproduced with permission of *Nat. Communications*. Copyright (2015) Nature Publishing Group.

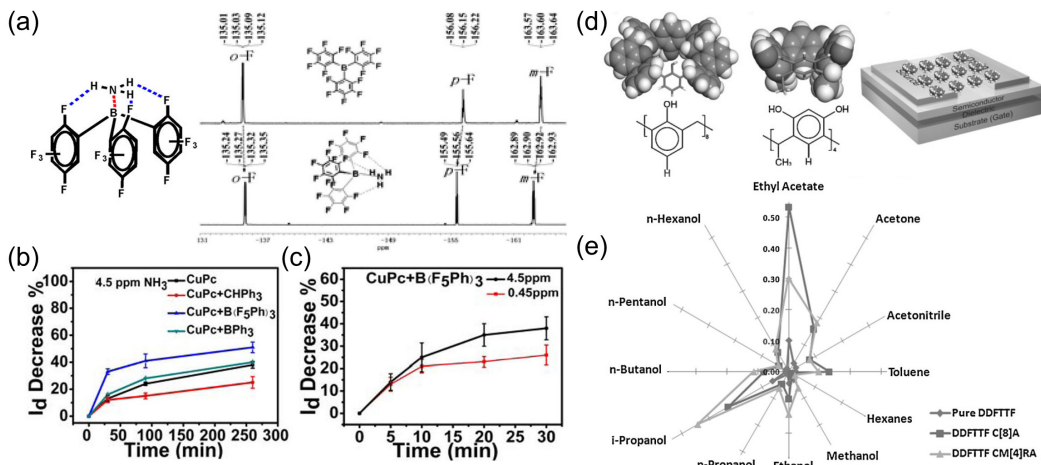


그림 3. (a) 센서의 수용기로 사용한 TPFB와 NH₃의 상호작용 모식도 (파란선: 수소결합, 빨간선: B-N 상호작용) 및 TPFB와 TPFB-NH₃ 복합체의 ¹⁹F NMR 스펙트럼, (b), (c) TPFB를 수용기로 사용한 센서는 다른 수용기보다 높은 민감도를 보임.⁷ Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.* Copyright (2015) American Chemical Society, (d) 반도체 표면에 증착한 다양한 크기의 구멍을 가지는 컨테이너 분자의 분자구조 및 (e) 센서의 모식도.⁸ Reproduced with permission of *Adv. Mater.* Copyright (2015) Wiley-VCH.

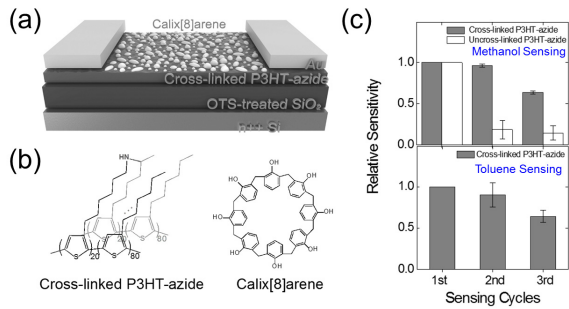


그림 4. (a) 가교기능기를 도입한 고분자 반도체(P3HT-azide)를 사용한 고안정성 센서의 모식도, (b) 가교된 P3HT-azide와 컨테이너 분자(calix[8]arene)의 분자구조, (c) 제조된 센서는 반복 센싱 실험에서 가교되지 않은 박막 대비 매우 높은 안정성을 보임(가교되지 않은 박막 기반 센서는 1차 톨루엔 센싱에서 손상됨).¹⁰ Reproduced with permission of *Adv. Mater.* Copyright (2015) Wiley-VCH.

체상의 유기용매의 종류를 직접적인 접촉으로도 안정적으로 감지할 수 있는 환경안정성 화학 센서에 대한 연구를 보고한 바 있다.¹⁰ 가교된 반도체층 위에 컨테이너 분자를 도입함으로써 센서의 민감도와 선택도를 동시에 향상시켰고, 고분자 절연체와 기판재료를 사용하여 유연 소자도 함께 구현하였다. 이는 액체상의 유기용매를 직접적으로 감지한 최초의 결과로 학계에 큰 반향을 일으켰다(그림 4). 나아가 본 연구결과를 활용하면 웨어러블 전자기기에 환경안정성/유연성 화학 센서를 도입할 수 있을 것으로 기대된다.

최근에는 분자기반 소재를 이용하여 키랄(chiral)특성을 가지는 화학물질을 선택적으로 감지하는 화학 센서에 대한 연구가 세계적으로 관심을 받고 있다.¹⁴⁻¹⁶ 신 화학품 개발 및 제약 산업계에서 매우 중요한 키랄성 화학물질을 감지해내는 기술은 광학 및 전기화학적(electrochemical) 분석법에 한정되어 있었고, 이 방법들은 비용이 비싸고 실시간으로 키랄 물질을 감지할 수 없는 단점이 있었다. 하지만, 키랄 반도체 기반 화학 센서는 실시간으로 감지물질 농도 변화 추이 등을 감지할 수 있는 장점이 있다. Z. Wei 교수 연구팀은 키랄 도펀트(dopant)로 키랄성을 가진 전도성 폴리아닐린(polyaniline)을 자기 조립(self-assembly)시켜 초나선형(superhelical)구조의 마이크로 섬유(microfiber)를 제조하였고, 이를 센서로 응용하여 키랄 아미노hexan(aminohexane)을 선택적으로 감지하였다(그림 5a-d).¹⁶ L. Torsi 교수 연구팀은 착취제(odorant)와 결합하는 키랄성 단백질(pOBP-mutant-F88W)을 이용하여 키랄성을 가지는 카르본 이성질체(carvone enantiomer)를 선택적으로 감지한 결과를 보고하였다(그림 5e, f).¹⁴ 이처럼 분자 재료 기반 화학 센서는 '전자 코(electronic nose)'의 개발을 앞당길 수 있는 미래의 핵심 기술이며, 위험 물질 감지, 식품 모니터링, 환경 모니터링(environment monitoring) 시스템 등 매우 다양한 분야에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

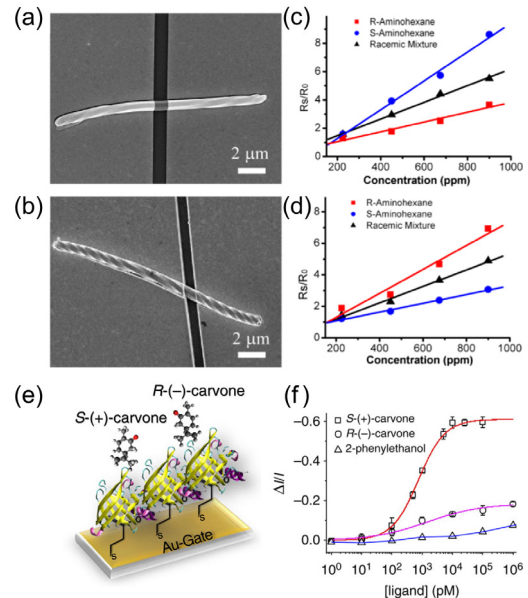


그림 5. (a), (b) 키랄 전도성 PANI를 자기 조립시켜 제조한 센서의 SEM 이미지; (a) 좌선성(left-handed) 및 (b) 우선성(right-handed) 마이크로 섬유기반 센서. (c) 좌선성 및 (d) 우선성 마이크로 섬유에 따른 키랄성 감지 물질 센싱 결과.¹⁶ Reproduced with permission from *J. Am. Chem. Soc.* Copyright (2015) American Chemical Society. (e) 금 게이트 전극 표면에 위치한 키랄성 착취제와 결합하는 단백질(pOBP-mutant-F88W)과 키랄성 감지 물질(carvone)의 모식도. (f) 제조한 키랄 센서는 키랄성 감지 물질에 선택적인 감지 신호를 보임.¹⁴ Reproduced with permission of *Nat. Commun.* Copyright (2015) Nature Publishing Group.

2.2 바이오 센서

바이오 센서는 물리화학적 측정에 기초하여 단백질(protein), DNA, 항체(antibody), 효소(enzyme), 미생물(micro-organism), 세포소기관(organelle) 등과 같은 생물학적 분석 물질의 검출을 위한 분석 장치로서 특히 특정 질병의 조기 진단과 치료 등의 의약분야로 수요가 날로 증가하고 있는 추세이다. 더 나아가, 신속하고 신뢰성 있는 분석이 필요한 식품 가공 산업, 환경 모니터링, 군사 분야에 이르기까지 응용이 광범위하기 때문에 바이오 센서에 대한 개발의 필요성이 증가하고 있다. 다양한 형태의 센서 중 대부분의 전기화학적 바이오 센서는 신진대사 과정에 대한 선택성을 높이기 위하여 활성층에 각각의 효소를 고정화시켜 제조된다.

전도성 고분자는 다른 재료보다 쉬운 합성 방법, 우수한 유연성, 생체적합성(biocompatibility)을 가지는 동시에 아주 작은 물리적인 변화, 화학적 환경에 대해 전기적인 특성이 영향을 받는다. 때문에 전도성 고분자를 효소고정화의 적절한 모체로 사용하는 연구들이 많이 보고되고 있다. 한 예로 A. Q. Contractor 교수 연구팀이 발표한 최초의 글루코스(glucose) 센서는 폴리아닐린을 기반으로 하였고 글루코스 산화효소(glucose oxidase)를 도입하여 제조된 센서에서의 성능이 2 mM의 검출 한계에 그쳤으나,¹⁷ poly

(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT:PSS)를 기반으로 한 전기화학 트랜지스터 방식의 매우 민감한 혈당센서의 경우 5 nM의 매우 낮은 검출 한계를 구현하였다.¹⁸ 글루코스 산화효소를 우수한 전기 촉매 특성을 가지는 나노물질로 변성된 백금 게이트 전극 상에 고정화시켜 센서의 성능향상을 이끌어낼 수 있었다(그림 6).

전계 효과 트랜지스터(field-effect transistor, FET) 플랫폼 기반 바이오 센서는 검출 시 나타나는 전류 신호의 증폭으로 인하여 고감도로 생물학적 활성 물질을 지속적으로 모니터링 할 수 있는 장점이 있다. Z. Bao 교수 연구팀은 표적 DNA와 상보적인 펩티드 핵산(peptide nucleic acid) 프로브(probe)를 FET 소자 표면에 사용하여 표적 DNA 서열의 선택적 검출이 가능한 비표지 검출(label-free detection) 방식의 DNA 센서를 보여 주었다.¹⁹ 특히 얇은 가교된 poly(vinyl phenol) (PVP) 고분자 절연체와 미세 유체시스템(microfluidic system)을 도입하여 트랜지스터의 구동전압을 획기적으로 낮췄으며 (~1 V), 물과 수성 완충용액(buffer solution) 속에서의 안정적인 소자 구동을 가능하게 하였다(그림 7). 이와 유사한 연구로는 유기반도체 소재 P3HT에 바이오티닐화된 인지질(biotinylated phospholipid)을 기능화시켜 FET 기반의 고선택성 스트렙타비딘(streptavidin) 단백질 센서가 보고된 바 있다.²⁰ 플라즈마 화학증착(PE-CVD)로 고분자 반도체를 카르복실화시켜 바이오티닐화된 인지질의 아미노(amino) 그룹과 아마이드(amide) 공유결합을 형성되게 유도하는 방법으

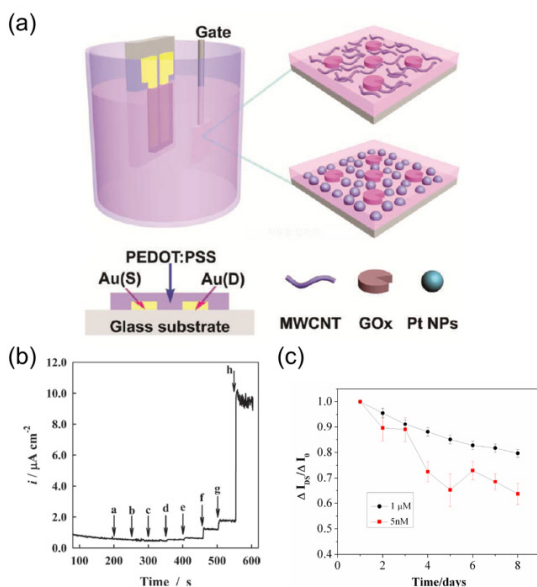


그림 6. (a) 글루코스 산화효소를 나노물질로 변성된 백금 게이트 전극 상에 고정화시킴으로써 개발한 트랜지스터 기반 글루코스 센서 구조, (b) 글루코스 센싱 결과와 (c) 완충용액 내에서의 안정성 테스트. 8일 동안 소자의 성능 저하 없이 구동안정성을 보임.¹⁸ Reproduced with permission of *Adv. Funct. Mater.*, Copyright (2015) Wiley-VCH.

로 10 nM의 특정 단백질을 검출할 수 있었다.

그 외에도 일차원 구조의 전도성 고분자 기반 바이오 센서에 대한 많은 연구들이 보고되고 있다. 일차원 전도성 고분자 나노구조는 구조체 내에서 분자들의 효율적인 배향을 최대화함으로써 전기적 특성을 극대화시킬 수 있고, 높은 표면적에 의한 분석물질과의 상호작용을 증가시킬 수 있다. 이에 대한 한 예로 최근 장정식 교수, 박태현 교수 공동 연구팀은 카르복실화된 전도성 고분자 폴리피롤(polypyrrole) 나노튜브 표면에 혀에서 쓴맛을 감지하는 미각 단백질을 붙여 쓴 액체의 미각 자극 물질을 감지하는 '전자 혀(electronic tongue)' 센서를 개발하였다.²¹ 나노튜브 굵기를 머리카락 1,000분의 1로 아주 가늘게 만들어 1 fM의 쓴맛을 감지할 수 있는 높은 감도 및 선택성을 모두 지닌 고성능 센서를 제조하는 방식을 보고하였다(그림 8). 나아가 이 기술이 상용화되면 식품이나 음료 품질검사에서 사람을 대신하여 비용과 시간을 크게 절약할 수 있을 것으로 기대된다. 그 외에도 전기방사법(electrospinning)을 통해 합성한 내부에 효소가 고정된 PEDOT 나노섬유(nanofiber) 기반 전류 측정형(amperometric) 바이오 센서는 나노섬유를 여러 개의 전극을 배열한 미세전극 어레이(microelectrode array) 표면에 부착시켜 같은 재료를 이용한 고분자 박막 기반 센서 대

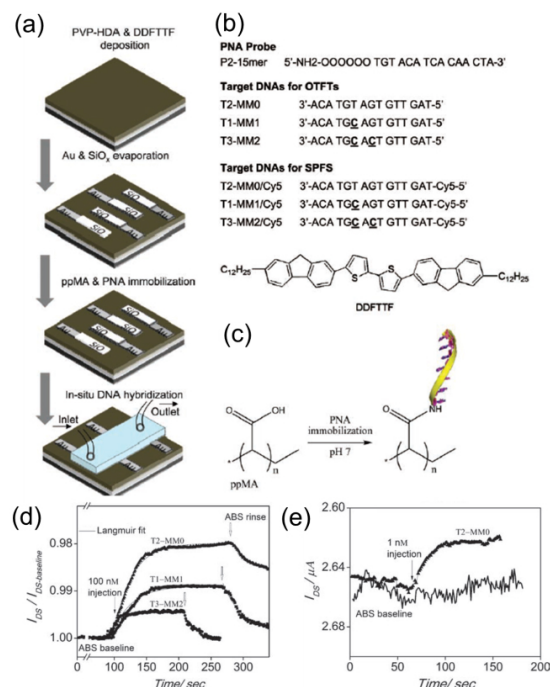


그림 7. (a) 고분자 절연체와 내수성 유기 반도체 재료를 도입함으로써 개발한 FET 기반 DNA 센서 구조, (b) PNA 프로브와 표적 DNA의 염기서열 및 반도체의 화학 구조, (c) 카르복실화된 반도체 표면에 아미노 그룹을 가지는 PNA 프로브의 고정화 모식도, (d) DNA 염기서열의 변화를 통한 선택적인 감지 신호 변화, (e) 제조된 DNA 센서는 1 nM의 검출 한계의 높은 민감도를 보임.¹⁹ Reproduced with permission of *Adv. Mater.*, Copyright (2015) Wiley-VCH.

비 약 4배 이상(433%)에 이르는 높은 감도 및 증가된 수명 시간(lifetime)을 구현할 수 있었다.²² 이처럼 소자 상에 분석 대상 물질을 포착할 수 있는 특정 수용체의 화학적 변형 또는 특성의 효소고정화를 이용하여 바이오 센서를 구현하는 연구가 활발히 진행되어 오고 있는 추세이다.²³⁻²⁵ 그러나 효소기반 고선택성 센서는 효소가 센서에 고정화되었을 때 그 안정성에 한계가 있고, 또한 고비용 및 복잡한 제작 과정의 문제점들이 있다. 이를 해결하기 위해서는 효소나 매개체를 사용하지 않고 간단히 생물학적 분석 물질을 측정할 수 있는 새로운 바이오 센서의 필요성이 증대되고 있다. 한 예로 무효소 글루코스 바이오 센서는 전기방사된 멤브레인(membrane) 재료 poly(vinylidene fluoride) (PVdF), 글루코스와 결합이 가능한 poly(aminophenylboronic acid) (PAPBA) 혼합물로부터 얻은 혈당성분과 선택적으로 반응하는 나노섬유 막을 기반으로 하였다(그림 9).²⁶ 그 외에도 최근 본 연구팀과 김기문 교수 공동연구팀은 알츠하이머병의 바이오마커(biomarker) 역할을 할 수 있는 신경 전달 물질인 아세틸콜린(acetylcholine)을 선택적으로 감지할 수 있는 초분자체(supramolecule) (allyloxy)₁₂cucurbit[6]uril (AOCB[6])이라는 합성 수용기를 반도체의 표면 기능화 처리에 도입하였고, FET 방식의 바이오 센서의 높은 민감도뿐만 아니라 높은 선택성을 구현하였다.²⁷ 나아가 내수성이 좋은 유기 반도체와 유연한 기판 및 절연체를 이용하여 종래의 아세틸콜린 센서에 비하여 내수성과 유연성이 극대화된 센

서로 응용하였다(그림 10). 특히 이 연구는 무효소 고성능 바이오 센서를 개발하여 높은 선택성과 민감도를 지니며 저비용으로 빠르고 간단히 체내 신경 전달 물질을 검출할 수 있는 차세대 센서로 응용 가능함을 입증하였다.

2.3 광 센서

광 센서는 활성층에 도달하는 빛의 세기와 파장에 따라 출력 신호를 생산하는 장치이다. 특히 광 트랜지스터는 광 다이오드 보다 더 높은 감도와 낮은 노이즈(noise)를 보이고, 트랜지스터의 구조를 가짐으로써 손쉬운 전자회로의 구성이 가능하다. 현재 상용화된 고성능 광 센서는 무기 반도체 재료에 많이 집중되어 있지만, 최근에는 유기 반도체/나노입자를 이용하여 흡광 영역을 선택적으로 용이하게 조절함으로써 RGB 색상에 대한 선택적 흡광까지 가능하여 학계에서 분자기반 소재의 광센서 응용이 큰 주목을 받

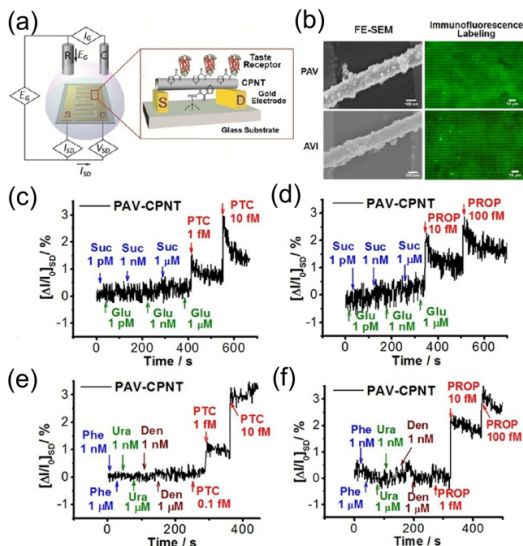


그림 8. (a) 쓴맛을 감지하는 미각 단백질로 기능화된 폴리피롤 나노튜브 기반 트랜지스터 구조, (b) 테이스터(taster) 또는 네테이스터(nontaster)로 기능화된 나노튜브의 SEM 사진(좌)과 면역형광법(immunofluorescence) 사진(우), (c) 설탕(sucrose)으로부터 쓴맛 phenylthiocarbamide (PTC)와 (d) propylthiouracil (PROP) 선택적 검출 결과, (e) 다양한 쓴맛으로부터 특정 쓴맛 PTC 센싱 결과와 (f) PROP 센싱 결과.²¹ Reproduced with permission from *Nano Lett.* Copyright (2015) American Chemical Society.

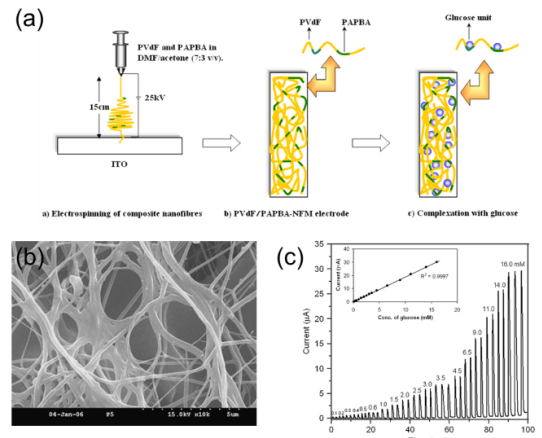


그림 9. (a) 전기방사법을 이용한 PVdF/PAPBA-나노섬유 막 기반의 전극 제조 방법 모식도, (b) PVdF/PAPBA-나노섬유 막의 SEM 사진, (c) 글루코스의 농도 변화를 통한 무효소 글루코스 센서의 전류 변화.²⁶

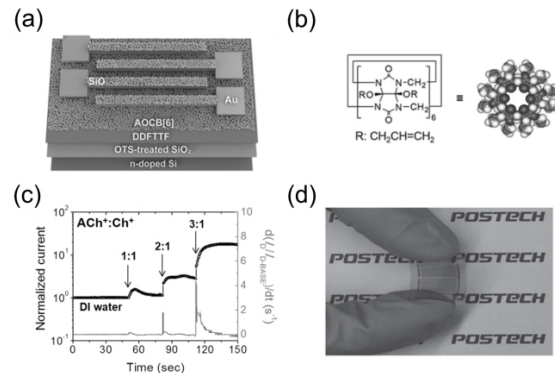


그림 10. (a) 합성 수용체로 기능화된 FET 기반 바이오 센서의 구조, (b) 합성 수용체 AOCB[6]의 구조, (c) 신경 전달 물질 아세틸콜린의 선택적 검출 결과, (d) 유연한 기판 및 절연체를 도입함으로써 개발한 플렉시블 센서 사진.²⁷ Reproduced with permission of *Adv. Funct. Mater.* Copyright (2015) Wiley-VCH.

고 있다.²⁸

2001년에 poly(3-octylthiophene-2,5-diyl)(P3OT) 기반의 고분자 기반 광 트랜지스터²⁹가 K. S. Narayan 교수 연구팀에 의해 처음으로 소개된 이후로, 광범위한 파장영역에 대응가능하고 광 특성이 뛰어난 유기 소재들의 비약적인 개발을 바탕으로 고분자 반도체 기반의 유기 광 트랜지스터의 성능이 급속히 발전하고 있다.

이후 강성-막대형 공액 고분자(rigid-rod conjugated polymer)인 5-bis(dibutylaminostyryl)-1,4-phenylene-*b*-alkyne-*b*-1,4-bis(2-ethylhexyl)benzene terpolymer(BAS-PPE) 기반의 유기 광 트랜지스터가 보고된 바 있다.³⁰ BAS-PPE는 2.25 eV의 밴드갭(bandgap)을 가지는 가시광선의 흡수와 발광에 이상적인 광발광성(photoluminescent) 전도성 고분자이다. 이를 기반으로 한 트랜지스터는 4 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 입사 광도에서 약 5 mW/A의 감응도(responsivity)와 6×10^3 의 광전류비(photocurrent ratio)를 보였고, 용액공정 기반의 thioactyl 말단기를 가지는 poly(para-phenylene ethynylene)s(TA-PPE) 유도체-유기 광 트랜지스터는 $V_{GS} = 0 \text{ V}$ 에서 36 mA/W의 감응도와 3.3×10^3 의 광전류비를 나타냈다.

최근에는 P3HT와 PbS 양자점의 혼합 솔루션을 meniscus-guiding 방법을 통해서 하이브리드 나노와이어를 형성하여 자외선(UV) 영역에서 근적외선(NIR) 영역까지 감응하는 고감도 광 센서가 개발되었다.³¹ 작은 밴드갭(약 0.4 eV)을 가지는 PbS 양자점을 도입함으로써 상대적으로 에너지

가 큰 가시광선 영역까지 감응하던 P3HT 순수 나노와이어의 빛 감응범위가 근적외선까지 넓어지고, 광 센서의 반응 시간(response time)이 10초 이상에서 0.58초 이하로 크게 감소하였다.

일반적으로 유기 광 트랜지스터의 경우, 높은 이동도를 가지지만 상대적으로 낮은 빛 감도를 보이는 펜타센³²이나, 반대로 이동도는 낮지만 높은 빛 감도를 보이는 테트라센(tetracene)³³은 유기 광 트랜지스터 사용에 상대적으로 부적합한 물질이다. 이러한 트레이드 오프(trade-off) 관계를 극복하는 한 예로, 펜타센과 비슷한 구조를 가지는 비대칭 유기 반도체, anthra[2,3-*b*]benzo[d]thiophene(ABT) 기반 유기 광 트랜지스터의 수직전계에 의한 여기자(exciton) 분리 효율에 의해 높은 이동도와 우수한 빛 감도가 보고되었다.³⁴

한편, 벌크 소재에 비해 부피대비 표면적이 매우 큰 일차원 구조의 유기 반도체 및 전도성 고분자 나노재료는 실질적으로 다양한 전자 및 광학 소자들에 적용 가능한 것이 실험적으로 입증되면서 최근 많은 관심을 모으고 있다. 본 연구팀은 *n*-형 유기 반도체, *N,N*-bis(2-phenylethyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide(BPE-PTCDI) 단결정 나노와이어를 비용매 핵매개 재결정법으로 제조하였으며, BPE-PTCDI 나노와이어 기반의 유기 광 트랜지스터는 빛이 조사되지 않는 어두운 환경에서 최고 1 cm^2/Vs 수준의 높은 이동도를 보임과 동시에 박막 유기 트랜지스터에 비해 높은 감광도, 점멸비, 외부양자 효율을 보이는 것을 관찰하였다.³⁵⁻³⁷ 또한 용액공정을 통해 *n*-형 유기반도체 나노와이어/환원된 산화 그래핀 기반 코어/셸 나노와이어를 합성하였으며, 광 흡수층/전하운반체 수송층 역할을 하는 코어/셸 구조의 시너지효과로 기존 단상분 *n*-형 유기 반도체 나노와이어 대비 더욱 향상된 광전도와 외부 양자 효율을 얻을 수 있었다(그림 11).³⁸

유기 광 트랜지스터에서 빛의 강도를 증가시키는 것이 광전류를 강화시키는 전형적인 방법이라고 여겨졌지만, 이는 환경적인 빛의 세기 범위 내에서만 유효할 뿐이며 결국 최대점에 도달하여 그 이후로는 다시 감소한다는 사실이 poly(3,3'-didodecylquater-thiophene)(PQT-12) 기반 유

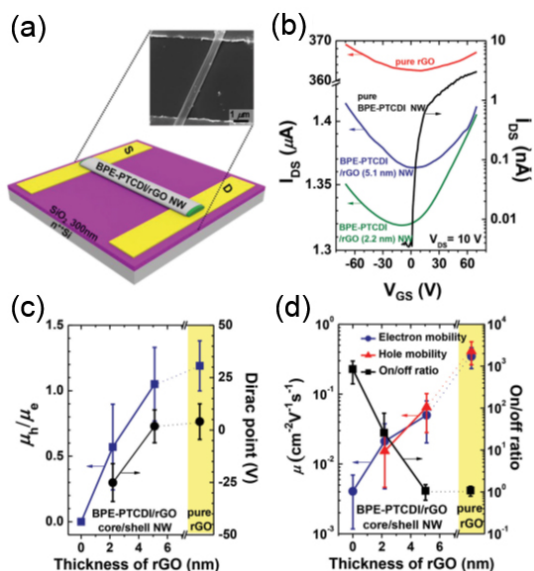


그림 11. (a) 단일 BPE-PTCDI/rGO 나노와이어 기반의 트랜지스터 구조와 SEM 이미지, (b) BPE-PTCDI 나노와이어, BPE-PTCDI NW/rGO (코어/셸) 나노와이어, 그리고 rGO 트랜지스터의 I - V 특성, (c) rGO 두께에 따른 평균 정공/전자 이동도 비와 Dirac point 변화, (d) rGO 두께에 따른 평균 정공, 전자 이동도, 점멸비와 점멸비 변화.³⁸ Reproduced with permission of Adv. Opt. Mater., Copyright (2015) Wiley-VCH.

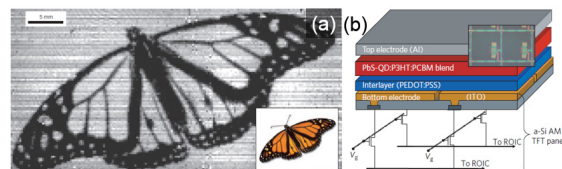


그림 12. PbS 양자점 기반의 유기 근적외선 이미지센서.⁴¹ (a) 1310 nm에서의 근적외선 이미지(삽입: 비교를 위한 원본 이미지), (b) 이미지 센서의 개략도(삽입: 154 μm 크기의 active matrix 광학 현미경 사진). Reproduced with permission of Nat. Photonics, Copyright (2015) Nature Publishing Group.

기 광 트랜지스터 연구에 의해 밝혀졌다.³⁹ 이러한 현상은 높은 광도에서 폴라론(polaron)의 밀도가 $1.6\text{--}2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 을 초과하게 되면 재결합하는 폴라론의 숫자가 생성되는 폴라론의 숫자를 추월하게 되어 그들의 숫자가 더 이상 증가할 수 없게 되어 생성된다. 결국 어느 특정 최대점을 지나면 다시 드레인 전류가 감소하게 된다.⁴⁰

나아가 광 센서는 우주 통신, 오존층 모니터링 및 UV 방사선 모니터링을 포함하는 고성능 자외선 검출기 개발과 같은 상업적, 군사적 응용을 위해 필수적인 소자로서 적용 분야에 따라 높은 선택성과 감광능력이 요구된다. 적외선 검출기 역시 원거리통신, 야간/생체 이미징 원격 감지(그림 12)⁴¹ 등의 응용을 위해 반드시 개발되어야 할 기술이다.

3. 결론

플렉시블 및 웨어러블 전자소자의 핵심 요소로 여겨지고 있는 분자 재료 기반 센서의 최근 연구 동향 및 전망에 대해서 화학/바이오/광 센서 분야로 나누어서 살펴보았다. 유연성, 저비용, 대면적화 등의 장점을 가진 유기 전자소자를 기반으로 한 센서 응용 분야는 유기 재료의 분자 디자인의 용이성, 표면기능화의 용이성, 생체적합성, 뛰어난 광전자적 특성 등 여러 장점들을 활용하여 다양한 종류의 감지 물질을 아우르며 매우 활발하게 연구되고 있다. 특히 웨어러블 전자소자를 구성하려면 전자소자의 유연성이 반드시 요구되기 때문에 분자 재료 기반 센서분야는 매우 각광받는 분야로 대두되었다. 분자기반 센서의 실용화를 앞당기기 위해서는 소자 안정성과 신뢰성을 높이고, 높은 감도와 선택도를 모두 구현할 수 있는 효율적인 방법들을 반드시 개발해야 한다. 이러한 분자기반 고성능 센서 제조 기술은 웨어러블 스마트 기기 또는 환경 모니터링 기기 등과 같은 사물인터넷의 핵심 구성 요소로서 우리의 삶을 더욱 풍요롭게 해줄 것이다.

참고문헌

1. D. Duarte and A. Dodabalapur, *J. Appl. Phys.*, **111**, 044509 (2012).
2. B. Li and D. N. Lambeth, *Nano Lett.*, **8**, 3563 (2008).
3. B. Li, G. Sauve, M. C. Iovu, M. Jeffreis-EL, R. Zhang, J. Cooper, S. Santhanam, L. Schultz, J. C. Revelli, A. G. Kusne, T. Kowalewski, J. L. Snyder, L. E. Weiss, G. K. Fedder, R. D. McCullough, and A. N. Lambeth, *Nano Lett.*, **6**, 1598 (2006).
4. J. R. Hutchison, M. A. Ratner, and T. J. Marks, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001).
5. E. Johansson and S. Larsson, *Synth. Met.*, **144**, 183 (2004).
6. B. Kang, M. Jang, Y. Chung, H. Kim, S. K. Kwak, J. H. Oh, and K. Cho, *Nat. Commun.*, **5**, 4752 (2014).
7. W. Huang, K. Besar, R. LeCover, A. M. Rule, P. N. Breyse, and H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14650 (2012).
8. A. N. Sokolov, M. E. Roberts, O. B. Johnson, Y. Cao, and Z. Bao, *Adv. Mater.*, **22**, 2349 (2010).
9. O. Knopfmacher, M. L. Hammock, A. L. Appleton, G. Schwartz, J. Mei, T. Lei, J. Pei, and Z. Bao, *Nat. Commun.*, **5**, 2954 (2014).
10. M. Y. Lee, H. J. Kim, G. Y. Jung, A.-R. Han, S. K. Kwak, B. J. Kim, and J. H. Oh, *Adv. Mater.*, **27**, 1540 (2015).
11. M. E. Roberts, S. C. Mannsfeld, N. Queralto, C. Reese, J. Locklin, W. Knoll, and Z. Bao, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **105**, 12134 (2008).
12. H. J. Kim, A.-R. Han, C.-H. Cho, H. Kang, H.-H. Cho, M. Y. Lee, J. M. J. Fréchet, J. H. Oh, and B. J. Kim, *Chem. Mater.*, **24**, 215 (2012).
13. H. U. Khan, M. E. Roberts, W. Knoll, and Z. Bao, *Chem. Mater.*, **23**, 1946 (2011).
14. M. Y. Mulla, E. Tuccori, M. Magliulo, G. Lattanzi, G. Palazzo, K. Persaud, and L. Torsi, *Nat. Commun.*, **6**, 6010 (2015).
15. L. Torsi, G. M. Farinola, F. Marinelli, M. C. Tanese, O. H. Omar, L. Valli, F. Babudri, F. Palmisano, P. G. Zambonin, and F. Naso, *Nat. Mater.*, **7**, 412 (2008).
16. W. Zou, Y. Yan, J. Fang, Y. Yang, J. Liang, K. Deng, J. Yao, and Z. Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 578 (2014).
17. D. T. Hoa, T. N. S. Kumar, N. S. Puneekar, R. S. Srinivasa, R. Lal, and A. Q. Contractor, *Anal. Chem.*, **64**, 2645 (1992).
18. H. Tang, F. Yan, P. Lin, J. Xu, and H. L. W. Chan, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 2264 (2011).
19. H. U. Khan, M. E. Roberts, O. Johnson, R. Forch, W. Knoll, and Z. Bao, *Adv. Mater.*, **22**, 4452 (2010).
20. M. Magliulo, A. Mallardi, M. Y. Mulla, S. Cotrone, B. R. Pistillo, P. Favia, I. Vikholm-Lundin, G. Palazzo, and L. Torsi, *Adv. Mater.*, **25**, 2090 (2013).
21. H. S. Song, O. S. Kwon, S. H. Lee, S. J. Park, U. K. Kim, J. Jang, and T. H. Park, *Nano Lett.*, **13**, 172 (2013).
22. G. Yang, K. L. Kampstra, and M. R. Abidian, *Adv. Mater.*, **26**, 4954 (2014).
23. C. Liao, C. Mak, M. Zhang, H. L. Chan, and F. Yan, *Adv. Mater.*, **27**, 676 (2015).
24. N. Aroonyadet, X. Wang, Y. Song, H. Chen, R. J. Cote, M. E. Thompson, R. H. Datar, and C. Zhou, *Nano Lett.*, **15**, 1943 (2015).
25. D. Khatayevich, T. Page, C. Gresswell, Y. Hayamizu, W. Grady, and M. Sarikaya, *Small*, **10**, 1505 (2014).
26. K. M. Manesh, P. Santhosh, A. Gopalan, and K. P. Lee, *Anal. Biochem.*, **360**, 189 (2007).
27. M. Jang, H. Kim, S. Lee, H. W. Kim, J. K. Khedkar, Y. M. Rhee, I. Hwang, K. Kim, and J. H. Oh, *Adv. Funct. Mater.*, DOI: 10.1002/adfm.201501587 (2015).
28. H. Seo, S. Aihara, T. Watabe, H. Ohtake, T. Sakai, M. Kubota, N. Egami, T. Hiramatsu, T. Matsuda, M. Furuta, and T. Hirao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 024103 (2011).

29. K. S. Narayan, and N. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1891 (2001).
30. Y. Xu, P. R. Berger, J. N. Wilson, and U. H. F. Bunz, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4219 (2004).
31. J. Yoo, S. Jeong, S. Kim, and J. H. Je, *Adv. Mater.*, **27**, 1712 (2015).
32. Y.-Y. Noh, D.-Y. Kim, and K. Yase, *J. Appl. Phys.*, **98**, 074505 (2005).
33. J.-M. Choi, J. Lee, D. K. Hwang, J. H. Kim, S. Im, and E. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 043508 (2006).
34. Y. Guo, C. Du, C.-a. Di, J. Zheng, X. Sun, Y. Wen, L. Zhang, W. Wu, G. Yu, and Y. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 143303 (2009).
35. J. H. Oh, H. W. Lee, S. Mannsfeld, R. M. Stoltenberg, E. Jung, Y. W. Jin, J. M. Kim, J. B. Yoo, and Z. Bao, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **106**, 6065 (2009).
36. Y.-H. Chou, W.-Y. Lee, and W.-C. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 4352 (2012).
37. H. Yu, Z. Bao, and J. H. Oh, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 629 (2013).
38. H. Yu, P. Joo, D. Lee, B.-S. Kim, and J. H. Oh, *Adv. Opt. Mater.*, **3**, 241 (2015).
39. K. Wasapinyokul, W. I. Milne, and D. P. Chu, *J. Appl. Phys.*, **105**, 024509 (2009).
40. T. Agostinelli, M. Campoy-Quiles, J. C. Blakesley, R. Speller, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 203305 (2008).
41. T. Rauch, M. Böberl, S. F. Tedde, J. Fürst, M. V. Kovalenko, G. Hesser, U. Lemmer, W. Heiss, and O. Hayden, *Nat. Photonics*, **3**, 332 (2009).