

신축성 소재만으로 구성된 신축성 고주파 다이오드

신축성을 갖는 전자 재료만으로 만들어진 신축성 전자 기기는 피부와 유사한 수준의 부드러움을 갖기 때문에 피부에 직접적인 부착을 통한 사용이 가능하며, 차세대 헬스케어 시스템과 미래형 기술로서 많은 주목을 받고 있다. 그러나 현재까지 보고된 신축성 소재 기반의 전자 소자는 100 Hz 정도의 한계 동작 주파수를 가지며, 이는 MHz에서 GHz에 이르는 일반적인 전자기기의 동작 주파수에 비해 크게 떨어진다. 때문에 신축성 전자 소자의 상용화, 특히 무선 통신 기반 피부 부착형 기기 구현에 있어 많은 어려움을 겪고 있다. 이를 해결하기 위해서는 상업적으로 사용되는 RFID(radio frequency identification)의 기본 반송파인 6.75 MHz와 13.56 MHz의 주파수 범위에서 동작이 가능한 신축성 다이오드의 개발이 중요하다.

본 연구에서는 50%의 신장율에서도 13.56 MHz의 높은 주파수에서 작동이 가능한 신축성 고주파 다이오드를 신축성

소재만을 이용하여 구현하였다. 일반적인 수평형 구조 대신 수직형 구조의 쇼트키 다이오드를 채택함으로써 간단한 공정으로도 짧은 길이의 채널 구현이 가능하였으며, 높은 전류 밀도를 통해 기생 용량의 영향을 줄여 고주파 동작이 가능하게 하였다. 신축성 반도체로 사용된 고분자 반도체인 3,6-di(thiophen-2-yl)diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione-alt-1,2-dithienylethene(DPP4T-oSi10)은 결사율이 없는 구조의 DPP4T에 비해 높은 crack-on-set 변형률을 갖는다. 음극 형성을 위해 4-(3-ethyl-1-imidazolium)-1-butanedisulfonate(ION E)를 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)(PEDOT:PSS)에 첨가하여 PEDOT:PSS의 일함수를 5.13 eV에서 5.35 eV로 높였고, ION E의 첨가는 신축성 향상에도 도움을 주었다. 효과적인 쇼트키 다이오드의 구현을 위한 양극과의 쇼트키 장벽 형성을 위해서 polyethylenimine ethoxylated(PEIE)으로 PEDOT:PSS전극을 표면처리 하였다. 신축성이 있는 current collector로는 50%의 신장률에서도 10 Ω/sq의 낮은 면저항을 갖는 은나노선이 임베딩된 tough thermoplastic polyurethane(T-TPU)를

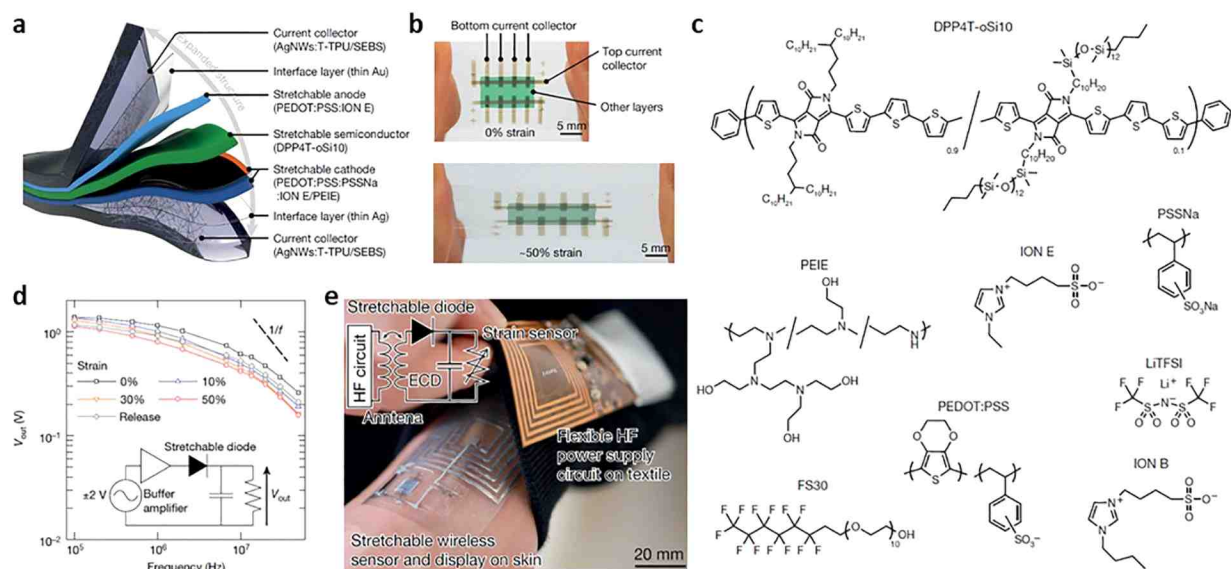


그림 1. (a) 신축성 다이오드 모식도. (b) 신축성 다이오드의 50% 신장 전(위) 후(아래) 사진. (c) 신축성 다이오드 제작을 위해 사용된 소재의 분자구조. (d) 신축성 다이오드 기반 반파정류기의 주파수 및 신장율에 따른 출력전압. (e) 웨어러블 무선 센서 및 디스플레이 시스템.

이용하였다. 이를 기반으로 고주파에서 동작하는 신축성 다이오드와 반파정류회로를 구현하였으며, 50%의 신장률, 13.56 MHz에서도 안정적인 동작을 하였다. 나아가, 신축성 고주파 다이오드와 신축성 안테나, 스트레인 센서, 통전 변색 디스플레이(electrochromic display, ECD)의 통합을 통해 무선으로 전원이 공급이 되며 스트레인 센서를 통해 얻은 신호를 시각화할 수 있는 웨어러블 기기를 구현함으로써 해당 연구의 실질적인 응용가능성을 보여주었다.

본 연구결과는 “High-frequency and intrinsically stretchable polymer diodes”의 제목으로 2021년 *Nature*에 게재되었다.

〈N. Matsuhsa *et al.*, *Nature*, **600**, 246 (2021), DOI: 10.1038/s41586-021-04053-6〉

유기반도체 기반 전기화학적 뉴런 및 시냅스

유기반도체의 이온 도핑/탈도핑에 의해 전기적 특성이 조절되는 유기 전기화학 트랜지스터(organic electrochemical transistors, OECTs)는 낮은 구동 전압, 높은 트랜스컨덕턴스, 높은 임계 전압 안정성, 강한 이온 농도 의존 스위칭, 우수한 생체 적합성 등의 장점을 갖고 있다. 이와 더불어, 실리콘 기반의 전통적인 전자 소자 및 일반적인 유기 전계 효과 트랜지스터와는 다르게 작동 메커니즘이 이온 기반 생물학적 시스템의 메커니즘과 유사하여 생체 통합에 용이하다. 특히, 인간-기계 인터페이스(human-machine interface, HMI),

이식/착용 기기, 인공지능, 지능형 소프트 로봇 등의 미래 기술발전에 큰 역할을 할 것으로 전망되는 뉴로모픽 시스템 역시 생물학적 신호 전달 시스템을 모방하여 구현되었기 때문에 유사한 메커니즘을 구현하는 시도에 대한 관심은 더욱 높아지고 있다.

본 연구에서는 인쇄만으로 제작이 가능한 OECT 기반의 유기 전기화학적 뉴런(organic electrochemical neuron, OECNs)과 시냅스(organic electrochemical synapses, OECs)를 개발하였다. OECN의 제작을 위해 p형 유기반도체로 glycolated polythiophene(P(g42T-T)), n형 유기반도체로 poly(benzimidazobenzophenanthroline)(BBL)을 사용하였고, 연결전극으로 실버잉크, 반도체와의 접촉 전극으로서 카본잉크를, 그리고 전해질로는 NaCl 수용액을 사용하였다. 소자 및 회로는 모두 polyethylene terephthalate(PET) 기판 위에 스크린 프린팅과 스프레이 코팅을 병행하여 제작되었다. 이와 같이 구현된 OECN에서 회로에 입력되는 전류신호는 회로 내부의 캐패시터에 의해 전압(V_{mem})이 점진적으로 증가하게 되고 문턱 값을 넘었을 때 스파이크 형태로 전압이 출력(V_{out})된다. 따라서, 펄스형 입력신호를 사용하는 기존의 관련 연구와는 달리, 일정한 전류신호를 입력 신호로 사용하여 전류의 세기에 따라 다른 형태의 스파이크 출력 전압을 얻는 것을 가능하게 하였다. 개발된 OECN을 파리지옥풀에 직접 연결하여 OECN에 가해지는 전류 의해 잎이 닫히는 현상을 구현하였다. 또한, 동일한 소자 제작 방식을 이용해 OECs를 제작하였으며 OECN과 OECs를 통합하여 Hebbian 학습을 구현하였으며 이는 인공

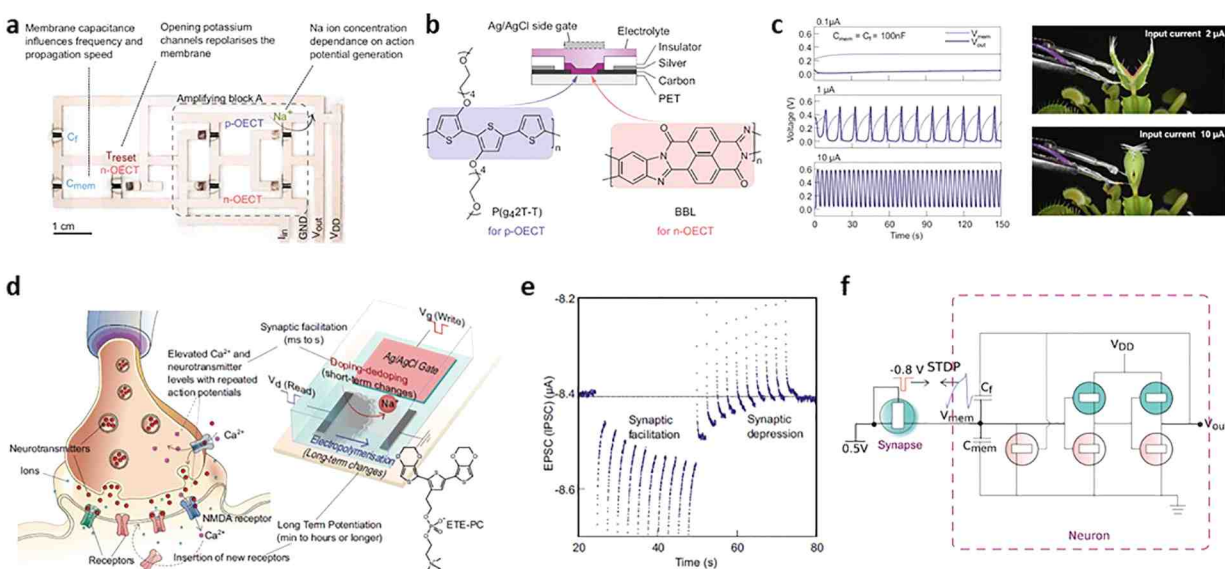


그림 2. (a) 제작된 OECN의 사진. (b) OECN에 사용된 OECT의 구조 모식도 및 p형, n형 반도체의 분자구조. (c) 세 가지 입력 전류(0.1, 1, 10 μ A)에 따른 전압 패턴(좌)과 입력 전압에 따른 파리지옥풀의 움직임 사진(우). (d) 생물학적 시냅스와 OECT의 모식도. (e) OECT의 시냅스 특성. (f) OECN과 OECs 통합 시스템의 회로도.

신경계와 식물의 신호 체계 및 척추/무척추 동물의 신경계와의 효과적인 통합 가능성을 보여준다.

본 연구결과는 “Organic electrochemical neurons and synapse with ion mediated spiking”의 제목으로 2022년 *Nature Communication*에 게재되었다.

⟨P. C. Harikesh *et al.*, *Nat. Commun.*, 13, 901 (2022), DOI: 10.1038/s41467-022-28483-6⟩

용액 공정이 가능하며 높은 접착력을 갖는 신축성 전도성 고분자 복합체

피부처럼 부드러운 생물학적 조직에 직접적으로 부착하여 전기생리학적 생체 신호를 측정하는 전자기기는 불규칙적이고 역동적인 사람의 동작들에 의한 측정 오차 방지가 중요하다. 특히, 기기와 피부의 기계적 성질 불일치에 의한 움직임에 따른 계면 접착 특성 약화는 측정되는 신호 내 잡음 증가 및 신호의 손실과 같은 측정 오차를 야기할 뿐만 아니라 장기적으로 기기의 고장을 유발할 가능성도 있다. 따라서, 웨어러블 의료용 모니터링 시스템에서 생체 삽입형 의료용 기기에 이르는 넓은 분야의 미래형 전자 기기의 발전을 위해서는 다양한 기계적 변형에서도 전기적, 기계적 특성을 유지하면서 생물학적 조직과의 높은 신뢰성이 동반되는 계면 연결이 가능한 신축성 소재 및 소자의 개발이 매우 중요하다.

본 연구에서는 초분자용매와 탄성 중합체 네트워크를 이용하여 낮은 모듈러스, 낮은 잔류 변형률 및 높은 신축성과 같이 우수한 기계적 특성을 가지면서 높은 전도성과 강한 계면 접착력을 갖는 고분자 복합체를 개발하였다. 초분자 용매로서 citric acid와 cyclodextrin의 혼합액을 사용하였으며 전도성 고분자로 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)를 이용하였다. 또한, 전도성 고분자에 신축성을 부여하기 위하여 glutaraldehyde에 의해 가교된 poly(vinyl alcohol)을 이용하여 신축성이 있는 자가접착형 전도성 고분자(self-adhesive conductive polymer, SACP) 복합체를 구현하였다. 초분자용매내의 carboxylic group과 hydroxyl group, 그리고 PEDOT의 양전하, PSSH의 수소 결합과 정전기적 상호작용이 전도성 PEDOT의 응집을 막아줘 SACP 복합체에 전도성을 항상 시켜줌과 동시에 고분자 사슬의 자유도를 증가시켜 결과적으로 기계적 유연성도 향상시킨다. SACP 복합체 내부의 풍부한 hydroxyl group과 하전된 분자들은 강한 계면 접착성을 야기한다. 그리고 이러한 모든 소재들이 수용성이기 때문에 용액 공정을 통한 대량 공정에도 적용이 가능하다는 장점을 갖는다. 이렇게 개발된 SACP 복합체는 401.9 kPa의 낮은 모듈러스, 700%의 높은 신축성, 37 S/cm의 높은 전도도, 400 N/m의 높은 접착력, 그리고 100회 이상의 재사용성을 보여주었다. 이를 기반으로 신축성 교류 전계 발광(alternating current electroluminescent, ACEL) 소자를

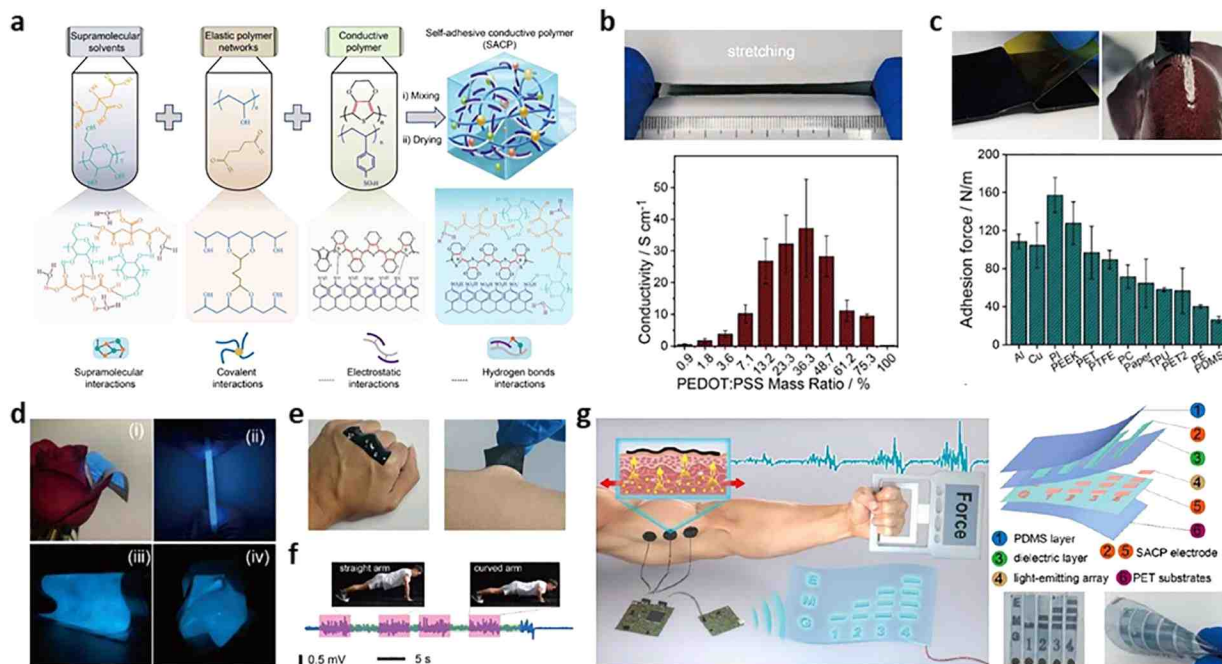


그림 3. (a) SACP 형성을 위해 사용된 재료의 분자 구조 및 상호작용 모식도. (b) 400% 신장된 SACP(위)와 비율에 따른 전도도(아래). (c) 폴리이미드 및 돼지간에 부착된 SACP(위)와 다양한 재료의 필름과의 접착력(아래). (d) 신축성 ACEL 소자. (e) 피부에 부착된 SACP 필름. (f) SACP 기반 근전도 측정. (g) 측정된 근전도 신호의 시각화 시스템.

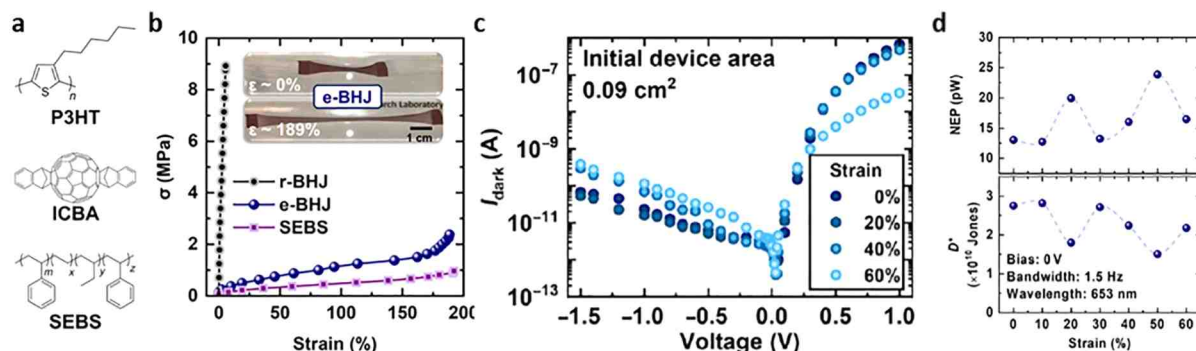


그림 4. (a) e-BHJ 형성을 위해 사용된 소재의 분자구조. (b) 스트레인-스트레스 커브. (c,d) 신축성 유기 광다이오드의 신장률에 따른 전류-전압 곡선(c), NEP(d, 위), 그리고 D^* (d, 아래).

제작하고, 근전도 모니터링을 위한 접착성 생체 전극, 그리고 이들을 통합한 근전도 신호의 시각화 시스템을 구현하였다. 이렇게 개발된 우수한 접착력의 신축성 전극은 일상생활에서의 실시간 생체신호 모니터링이 가능한 미래형 의료기기 및 새로운 형태의 웨어러블 전자 기기의 발전에 큰 역할을 할 것으로 기대된다.

본 연구결과는 “Solution-processable, soft, self-adhesive, and conductive polymer composites for soft electronics”의 제목으로 2022년 *Nature Communication*에 게재되었다.

〈P. Tan et al., *Nat. Commun.*, **13**, 358 (2022),

DOI: 10.1038/s41467-022-28027-y〉

저잡음 신축성 유기 광다이오드

신축성을 갖는 광센서는 굴곡지거나 부드러운 표면에도 부가적인 응력없이 부착이 가능하다. 이런 장점 덕분에 신축성 광다이오드는 광혈량계 센서와 같이 피부에 직접 부착이 가능한 형태의 건강 모니터링 시스템뿐만 아니라 인공 피부용 센서, 곡면형 전자 눈 등 다양한 응용분야로의 적용 가능성에 대한 큰 기대를 받고 있다. 다양한 종류의 신축성 소재의 구현을 위해 유기물 기반의 신축성 반도체에 관한 연구가 활발히 이루어 지고 있으나, 벌크 이종 접합(Bulk-Heterojunction, BHJ)기반 광활성층을 이용한 신축성 광다이오드에 대한 연구는 미미하다. 또한, 낮은 잡음 특성을 갖는 신축성 유기 광다이오드 (elastomeric organic photodiodes, e-OPD) 역시 보고된 바가 없어 관련 연구가 시급한 실정이다.

본 연구에서는 유기반도체와 탄성체를 이용한 신축성 BHJ (elastomeric BHJ, e-BHJ) 광활성층을 개발하고 이를 기반

으로한 저잡음 신축성 유기 광다이오드에 관한 연구를 보고 한다. 탄성체로 polystyrene-blockpoly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene(SEBS), 도너 및 엑셉터 소재로 poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(P3HT)와 Indene-C60(ICBA)을 각각 이용하였다. 신축성이 없는 P3HT와 ICBA는 SEBS와의 혼합을 통해 신축성 e-BHJ 복합체의 구현이 가능하였으며 SEBS와 혼합하지 않은 필름에 비해 매우 작은 모듈러스 ($E_{r-BHJ} = 260$ MPa, $E_{e-BHJ} = 4$ MPa)와 매우 높은 신축성 ($\epsilon_{\text{break, r-BHJ}} = 6\%$, $\epsilon_{\text{break, e-BHJ}} = 189\%$)을 갖는 것을 확인 하였다. 이러한 부드러움은 실제 생체 조직의 기계적 성질과 매우 유사하다. 개발된 e-BHJ 광활성층과 poly(3,4-ethylene-dioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS), eutectic GaIn을 전극으로, PDMS를 기판으로 사용한 e-OPD를 제작하였다. 제작된 e-OPD는 60%의 인장률에서도 정상적으로 동작하였으며 이 때 13 ~ 27 pW의 낮은 noise equivalent power(NEP)와 2.3×10^{10} jones의 높은 specific detectivity (D^*)를 보여 주었다. 앞으로 더 많은 최적화가 필요한 연구 이긴 하지만 매우 낮은 NEP로 확인된 저잡음 신축성 유기 광다이오드의 구현은 향후 다양한 형태의 광전자소자 기반 웨어러블 기기의 발전에 영향을 줄 것으로 기대된다.

본 연구결과는 “Skin-like low-noise elastomeric organic photodiodes”의 제목으로 2021년 *Science Advances*에 게재 되었다.

〈Y Park et al., *Sci. Adv.*, **7**, eabj6565 (2021),

DOI: 10.1126/sciadv.abj6565〉

〈심교승, email: kyos@unist.ac.kr〉