creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

재료공학 석사 학위논문

트랜지언트 신경 전자 소자를 위한 생분해성 이온 전자 혼합 전도체 연구

2023년 02월

서울대학교 대학원

재료공학부

문준민

트랜지언트 신경 전자 소자를 위한 생분해성 이온 전자 혼합 전도체 연구

지도 교수 강승균

이 논문을 재료공학 석사 학위논문으로 제출함

2023년 01월

서울대학교 대학원

재료공학부

문준민

문준민의 재료공학 석사 학위논문을 인준함

2023년 01월

위 원 장 권민상 (인)

부위원장 강승균 (인)

위 원 강기훈 (인)

초 록

뇌는 체내 모든 생리학적 현상을 이온 신호를 통해 조절하는 기관이며 따라서 이를 감지하거나 모니터링 하는 것은 매우 중요하다. 미세한 뇌의 신호를 선명하게 읽는 동시에 이식에 따른 부작용을 최소화하기 위해 본 연구는 새로운 생흡수성 이온-전자 혼합 전도체를 설계하고 구현하였다. 기존의 PEDOT: PSS의 장점에 생분해성을 추가한 새 물질을 유제 중합법을 통해 합성하였으며 FT-IR과 NMR을 통해 화학적 구조를 확인하였다. 혼합 전도체의 폴라론/바이폴라론에 관한 에너지 특성은 UPS와 EPR 분석을 통해 분석 및 고찰되었다. 합성된 혼합 전도체의 실질적인 응용 가능성을 평가하기 위해 활성 채널로 물질을 사용한 OECT의 소자 특성을 측정하고 분석하였다. 결과를 도출하는 과정 상에 보고된 한계점을 파악 및 분석하여 향후 생분해성 혼합전도체 연구가 나아갈 방향을 제시하였다.

주요어: Neuro-interface, Electrode, Mixed conductors, Transient electronics, Polaron, Organic electrochemical transistor

학 번: 2021-20890

목 차

제 1 장 서 론 01
제 1 절 연구의 배경 01
제 2 절 연구의 내용 06

제 2 장 이론적 배경 09
제 1 절 유기 전자 전도 메커니즘 09
제 2 절 혼합 전도체 내 이온-전자 상호작용 12
제 3 절 산화제 기반 유제 중합법의 원리 14
제 4 절 OECT의 작동 원리 16

제 3 장 실험 방법 18
제 1 절 사용된 재료 18
제 2 절 유제 중합 및 분자 합성 18
제 3 절 생분해성 OECT 공정 및 측정 19

제 4 장 실험 결과 및 고찰 20
제 1 절 생흡수성 혼합 전도체 합성 및 분석 20
제 2 절 생분해성 OECT 공정 및 분석 45

제 5 장 결 론 57

참고문헌 59

Abstract 63

표 목차

[표 1] 대한민국 2020년 사망률 통계 자료 05

그림 목차

[그림 1] 폴라론의 생성 및 전달에 관한 모식도 10
[그림 2] 폴라론 전달에 관한 모식도 11
[그림 3] PEDOT:PSS의 이온-전자 상호작용 모식도 13
[그림 4] PEDOT: DS의 유제 합성 모식도 15
[그림 5] OECT의 작동 방식에 관한 모식도 17
[그림 6] 합성된 PEDOT: DS의 사진과 FT-IR 데이터 21

[그림 7] PEDOT: DS의 전도성 측정 데이터 23
[그림 8] PEDOT: DS의 전도성 비교 데이터 24
[그림 9] PEDOT: DS의 UPS 측정, 전 범위 26
[그림 10] UPS 측정 데이터, 낮은 에너지 영역 27
[그림 11] UPS 측정 데이터, 높은 에너지 영역 28
[그림 12] PSS, DS가 도핑에 미치는 영향 모식도 29
[그림 13] PEDOT: DS의 EPR 측정 데이터 31
[그림 14] 폴라론, 바이폴라론이 EPR에 주는 영향 모식도..... 32
[그림 15] EDOT-TEG 결과물 사진과 H-NMR 데이터..... 34
[그림 16] EDOT-TEG: DS의 FT-IR 데이터 36
[그림 17] EDOT-TEG: DS의 FT-IR 데이터, 1번 영역..... 37
[그림 18] EDOT-TEG: DS의 FT-IR 데이터, 2번 영역..... 38
[그림 19] EDOT-TEG: DS의 전도성 측정 데이터 40
[그림 20] EDOT-TEG: DS의 전도성 비교 데이터 41
[그림 21] EDOT-TEG: DS의 EPR 데이터 측정 및 비교 43
[그림 22] 분자 길이에 따른 폴라론 비율 차이 모식도 44
[그림 23] 생분해성 OECT 최적화 공정과 결과 사진..... 46
[그림 24] PEDOT: PSS를 이용한 OECT의 측정 셋업 47
[그림 25] OECT의 output characteristic plot..... 48
[그림 26] OECT의 transconductance curve..... 49
[그림 27] OECT의 pulse reaction curve 50
[그림 28] PEDOT: DS OECT의 output characteristic plot 51
[그림 29] 문제의 원인에 대한 추측 1, 표면 거칠기 문제..... 54
[그림 30] 문제의 원인에 대한 추측 2, 수분 저항성 문제..... 55

제 1 장 서 론

제 1 절 연구의 배경

인간의 신체에서 가장 중요한 기관 중 하나인 뇌는 모든 생리학적 신호를 이온을 기반으로 통신한다[1]. 가령 예를 들어 우리가 보고 듣는 모든 시청각 데이터를 기억하고 처리하는 고등 사고[2], 중추신경과 말초신경을 통해 크고 작은 근육의 움직임[3], 자율 신경계를 통해 평생 조절되는 심장 근육의 박동[4], 심지어 섭취한 음식물의 소화와 흡수 및 재흡수를 담당하는 소화기계 운동까지[5], 몸의 모든 생리학적 이벤트는 뇌의 이온 신호를 통해 관리되고 조절되어 몸은 항상성을 유지하게 된다. 따라서 이렇게 중요한 뇌의 기능이 마비되거나 문제가 생길 경우 우리의 신체는 몹시 치명적인 영향을 받게 된다. 실제 2020년 국내 통계청에 따르면, 뇌혈관 질환에 의해 사망하는 비율이 인구 10만명 기준 42.6%에 육박했으며, 같은 통계내 알츠하이머 관련 사망과 당뇨, 고혈압 관련 뇌 합병증을 모두 포함한다면 뇌의 기능저하 및 이상으로 인하여 사망하는 비율은 암을 제외하면 사실상 가장 높다고 볼 수 있다[35].

뇌는 굉장히 많은 면적을 갖고 있고, 신체 내 기타 다른 장기들에 비해 그 부피도 상당히 큰 편이다. 특히 두개골이라는 단단한 보호구 안에 안전하게 보호받고 있기 때문에, 이러한 뇌의 이온 신호를 측정하거나 접근하기 위해 지금까지 수많은 연구자들이 다양한 방식과 장치를 고안하고 개발해 왔다. 그 중 대표적으로 대중에게 잘 알려진 장치에는 뇌전도(electroencephalogram, EEG)가 있다[6]. 뇌전도 측정은 두개골 바깥, 즉 두피에 이온 전도성 젤을 바르고 전극을 붙이는 방식으로 신호를 측정한다. 두개골 바깥이라 상대적으로 측정을 위해 전극을 접근시키는 것이 용이하고, 바로 외부 장치와의 연결도 용이하여 뇌의 전범위에 걸친 광역 신호 측정을 할 수 있다는 장점이 있다. 다만 두개골 바깥에서 측정을 하기에, 실제적으로 뇌내 발생하는 이온 신호의 미세한 차이를 구분하여 연산하는 것이 힘들고, 상대적으로 심뇌부의 신호 특정이 어렵다는 단점이 존재한다. 뇌파도(electrocorticogram, ECG)측정은 EEG의 신호 민감성 문제를 일부 해결하기 위해 설계된 다른 하나의 방식이다[7]. 뇌를 보호하는 동시에 뇌 신호의 민감성을 감소시키는 두개골을 열고, 뇌의 피질에 직접 넓은 영역의 전극을

부착하여 신호의 세기와 민감성을 올리는 방식이다. 다만 이 경우에는 측정되는 호스트의 자유로운 움직임이 크게 제한 받고, 작은 마이크로 모션(micro motion)만으로 즉각적으로 변하게 되는 신호의 위치 특이성을 쉽게 조절하기 힘들다는 단점 또한 있다. 뇌의 피질에 좁은 부분에 일부 깊이만큼 전극을 찔러 넣는 플랫폼 전극 어레이(platform array implant)도 활발히 개발이 되는 중이다[8]. 플랫폼 기반 전극은 ECG에 비해 호스트의 자유로운 움직임이 가능하며, EEG에 비해 신호 민감성이 높다는 장점을 동시에 갖기 때문에 현재 많은 연구자들과 기업이 큰 투자를 통해 활발히 연구를 진행중인 장치 카테고리 중 하나이다.

최근 크게 주목받고 연구가 발표되는 심뇌 이식형 장치(deep brain implant)는 앞서 언급한 모든 측정 기기와 비교하였을 때 매우 높은 신호 민감성을 갖는 그룹이다[9]. 그 이유는 해당 장치는 아예 뇌내 깊숙한 위치까지 삽입되어 신호가 발생하는 특정 지점 바로 부근에 전극을 접근시키기 때문이다. 이러한 심뇌 이식 장치 및 전극은 이러한 이유를 바탕으로 많은 생체 전자전기 연구의 모델 기기로서 주목을 받고 있는데, 첫째로는 뇌의 다양한 부위의 각 담당된 기능들에 대해 위치 특이적인 이식 수술을 통한 맞춤 신호 측정이 가능하다는 점이고, 다른 하나는 3차원 구조의 뇌의 Z-축에 따라 변하는 신호의 측정 또한 가능하다는 점을 들 수가 있다. 이를 앞서 언급한 이온 신호에 대한 민감성과 연결 짓게 되면 굉장히 다양하고 의미 있는 뇌 과학, 공학적 데이터를 얻을 수 있음이 밝혀져 많은 연구가 최근 발표되고 있다.

다만 이러한 심뇌 이식형 전극의 경우 아직 많은 연구가 되어 있지 않고, 그렇기에 여러 문제점을 동시에 안고 있는 상황이다. 그 중에서 대표적으로 두 가지가 있는데, 하나는 기존 많이 사용하는 금속 전극 기반의 이온 신호 측정 메커니즘이 몹시 작은 생체 신호 측정에 불리하다는 점, 그리고 다른 하나는 장기간 삽입 및 이식 후 발생하는 부작용을 들 수가 있다.

우선 금속 전극의 2차원 기반 이온 센싱의 경우, 삽입된 전극 표면에 이온으로 형성된 전자 이중층(electrical double layer, EDL)을 기반으로 신호를 측정한다[10]. 특정 생리학적 신호가 이온의 전도로 들어올 때, 해당 EDL의 조성이 수 nm 범위에서 변하게 되고, 이를 통해 전극의 포텐셜이 달라지게 되는데 이를 전자 신호로 읽어내게 된다. 문제는 해당 과정에서 읽게 되는 이온-전자 신호가 매우 작기 때문에, 필연적으로 연결된 Amp 회로를 통해 추가적인 신호 증폭을 하게

되는데, 이때 여러 루트로 끼어든 생체 노이즈 신호까지 같이 증폭이 되기 때문에 결과적으로 얻어내는 값의 노이즈 대비 신호 비율(signal to noise ratio, SNR)이 낮아지게 된다[11]. 게다가 이식형 장치인 만큼 장치의 경량화 역시 몹시 중요한 이슈인데, 추가 연결해야하는 신호 증폭기에도 전원이 필요하고 발열량 또한 발생하기 때문에 이 또한 단점 중 하나로 꼽히게 된다[12]. 마지막으로 금속 기반의 전극은 특정 전압 포텐셜 내에서만 안정하며, 이온을 함유한 수분, 즉 전해질 환경에서는 패러데이 반응(Faradaic reaction)을 통한 부산물 생성 가능성이 높다고 알려져 있다[13]. 이러한 수분 환경 내 불안정성 또한 중요한 장기인 뇌에 이식하는 물질로서의 생리독성학적 이슈에서 자유롭게 하기 힘들다.

장기간 이식으로 발생하는 문제점 또한 매우 심각하게 다뤄진다. 최근 보고된 연구에 따르면, 뇌에 이식된 전극은 삽입 후 기간에 따라 다양한 문제점을 야기한다[14]. 첫번째로는 이식 직후부터 영향을 받는 뇌-혈관 장벽(blood-brain barrier, BBB)인데, 이식된 전극 및 장치의 기계적 부하로 인해 해당 BBB에 작은 구멍이 생김이 밝혀졌다[14]. 또한 같은 기간 내 교질 세포 또한 영향을 받는데, 생리학적으로 전혀 다른 물질이 들어오는 바람에 이미 형성되어 있던 교질세포 네트워크가 교란을 일으키게 되고, 약 1주일이 지난 이후부터는 교질 세포 군의 면역 반응을 통해 뇌 내 작은 흉터가 발생하게 된다[14]. 이러한 흉터들은 뇌 내 여러 뉴런에 영양분 공급망을 방해하기 때문에 이 기간부터 여러 뉴런 세포들이 죽어 나가기 시작한다. 또한 이와는 별개로 몸의 글로벌 모션을 통해 전달되는 미세 운동이 삽입된 전극과 주변 조직 간의 기계적 탄성 계수 차이에 따른 상처를 누적 시키고, 초기에 설계했던 전극 내 표면이 면역 반응을 통해 섬유 세포로 덮이거나 코팅 물질이 떨어져 나가면서 독성 부산물을 발생시킬 수도 있다[14].

기존 연구자들은 이러한 문제들을 각각의 연구를 통해 해결해왔다. 예를 들어 첫번째의 전극 신호 관련 문제에 대해서는 문제 원인이었던 2차원 신호 측정 방식을 타파하고 새로운 물질 그룹을 이용하여 3차원 구조 내 이온 신호를 받아 내려는 시도를 하게 되었던 것이다[11]. 가장 대표적으로 이온-전자 혼합 유기 전도체(organic mixed ionic electronic conductors, OMIECs)가 있다[15]. OMIECs라는 물질 군은 전도체의 속하는 하나의 갈래로서, 이온 전도체와 전자 전도체를 하나의 물질내 동시에 갖는다는 특징이 있다. 이러한 점에 의해 OMIECs는 이온과 전자의 전도를 동시에 수행할 수가 있다. 흥미로운 점은, 이러한 혼합 전도체 내 이온 전자의 동시 전도뿐 만이 아니라,

전도되는 이온의 신호가 특정 영역에서 전자 전도체와 상호작용을 하여 전자 신호로 변환될 수 있다는 점이다[15]. 특히 이러한 혼합 전도체의 모든 구성이 결정성이 낮은 유기물로 되어 있기 때문에, 흔히 OMIECs는 3차원 구조 내 많은 이온을 받아내어 각 부피 공간 내에서 이온-전자 상호작용을 통한 이온 신호 변환을 물질 자체적으로 할 수 있다는 장점을 갖게 되는 것으로 잘 알려져 있다[15]. 따라서 이러한 OMIECs를 이용하여 최근 많은 생체전자 기기 관련 연구자들이 높은 신호 민감성을 갖고 상대적으로 증폭이 불필요한 전극을 연구하여 발표하였다. 게다가 금속이었던 기존 전극 물질과는 달리 OMIECs는 유기물이며, 유기 합성이라는 잘 알려진 방식들은 통해 필요한 전위 포텐셜 내 패러데이 반응을 피할 수 있는 물질을 도입하는 것이 가능하여 수분 내 부산물 문제 또한 피할 수 있을 것으로 판단된다[16].

장기간 이식 후 발생하는 문제에 대해서도 별개의 방향을 갖고 연구해왔던 결과들이 많다. 대표적으로는 트랜지언트(transient) 전자 소자가 있다[17]. 트랜지언트 전자 소자는 생체 내 삽입 후 일정 기간 동안에는 안정하게 기능 후, 필요 없어지는 순간 빠르게 녹아 몸 밖으로 배출되는 전자 소자의 개념이다[17]. 이러한 혁신적인 특징으로 인해 소자는 이식 후 제거 수술도 필요가 없고, 앞서 언급한 다양한 장기간 이식 문제에서 크게 자유롭게 되어 차세대 의료용 전자 소자로서 몹시 각광받고 있다[17]. 대표적인 연구 예시로는 뇌압과 뇌온을 수술 수 모니터링하는 소자[18], 그리고 뇌의 피질의 매핑을 일정 기간 수행 후 사라져 없어지는 소자 등이 있다[19].

금속 기반의 2차원 신호 센싱은 3차원 이온-전자 상호작용이 가능한 OMIECs의 도입으로, 이식 후 발생하는 부작용들은 트랜지언트 전자 소자의 도입으로 해결이 되어 왔다. 그러나 이러한 두 가지 장점을 한 곳에 모아 궁극적으로 뇌 이식형 전극의 한계를 넘는 연구 발표는 아직 없는 상황이다. 본 논문은 이러한 상황에 집중하여, 앞서 언급한 두 가지 핵심 전략을 모아 차세대 뇌 이식 전극으로서 활용 가능성이 몹시 크다고 판단되는 물질의 연구 결과를 보고하고 고찰할 것이다.

순위	사망원인	사망률 (인구 10만명 당 명)
1	악성신생물(암)	160.1
2	심장 질환	63.0
3	폐렴	43.3
4	뇌혈관 질환	42.6
5	고의적 자해(자살)	25.7
6	당뇨병	16.5
7	알츠하이머병	14.7
8	간 질환	13.6
9	고혈압	11.9
10	폐혈증	11.9

[표1 – 질병에 의한 대한민국 2020년 사망률 통계 자료[36]]

제 2 절 연구의 내용

OMEICs의 특징과 트랜지언트 소자의 특징을 같이 가져갈 때의 장점은 매우 명확하나, 이러한 시도는 몇 가지 이유로 인해 비교적 난이도가 높다고 판단된다. 첫번째로는 유기 전자 전도체의 생분해, 생흡수성이 어렵다. 전자의 전도를 가능케하는 유기물은 필연적으로 π-conjugation이 가능해야 하는데, 이러한 특징을 갖는 물질 군 중에서 가수분해가 가능한 에스터, 혹은 효소에 의해 분해될 수 있는 에터 등의 작용기를 동시에 갖는 것이 현재 보고된 바가 없다. 따라서 비슷한 생분해성 전자 전도체를 연구했던 연구자들은 작은 올리고머 형태의 전자 전도체를 생분해성 고분자와 연결하는 방식으로 문제를 간접적으로 해결해 나갔다[20]. 전도성을 일부 포기하는 대신 생분해성을 도입한 이 물질은 전기적 자극을 이용하여 세포의 성장을 향상시키는 비계(scaffold)연구에는 비교적 적합한 물질이었다. 그러나 뇌의 이온 신호을 받아 전자 신호로 변환하여 높은 SNR을 유지해야 하는 뇌 전극용 코어 물질로서는 그 전기적 전도성이 몹시 낮고, 심지어 생분해성 물질의 가로막힘(blocking)으로 인해 이온의 침투성 또한 낮아 실질적인 활용이 거의 불가능하다. 이를 타파하기 위해 생분해성 물질의 결정성을 낮춰 이온의 전도성을 높이게 되면, 이번에는 물 분자의 침투에 의한 생분해 가속으로 물질의 불안정성이 높아지게 되므로, 본질적인 해결을 위해서는 다른 방향으로의 연구가 필요하다고 생각하였다.

연구의 시작으로 돌아와 OMIECs를 구성하는 각 이온, 전자 전도체를 어떤 방식으로 조합시켜야 하는지 고찰하였다. 기본적으로 이 둘을 섞는 방식에는 공중합(co-polymerization)과 혼합(blending)이 있다. 공중합에는 각 파츠를 서로 이어주는 연결자(linker) 역할의 물질이 필요한데[20], 이때 해당 물질이 이온-전자 전도성 모두 저하시킬 것으로 예상되어 본 연구에서는 혼합 방식을 채택하였다. 혼합방식은 혼합 전도성이 비교적 높고, 물질의 최적화 과정도 용이하며, 시스템의 구성 요소와 구조를 자유롭게 바꿀 수 있다는 장점을 함께 갖고 있어 목표로 하는 생분해성 혼합 전도체 연구에 훨씬 적합하다고 판단하였다[15].

혼합 방식의 OMIECs에 가장 대표적인 물질로는 PEDOT: PSS가 있다[15]. PEDOT: PSS는 지금껏 수 많은 연구자들에게 유기 전도체 연구와 생체 전자 연구 관련하여 폭넓게 사용된 물질이기도 하다[21]. PEDOT: PSS가 널리 사용된 이유로는 크게 세가지 이유가 있다고

생각된다. 첫번째로는 혼합 전도성이 높다. 전자 전도도는 약 0.3 S/cm 수준이며[21], 이온 전도성은 특정 값으로 보고되지는 않았으나 PSS의 술폰기로 인해 몹시 클 것이라 예상된다. 합성 방식은 유제 중합법(emulsion polymerization)을 통해 진행되는데, 해당 방식은 수용액 내 여러 물질을 한번에 넣고 교반만 해주면 되는 극히 단순하면서 강력한 반응으로 알려져 있다[22]. 게다가 PEDOT: PSS는 최근 연구에 따르면 여러 알코올기와 계면활성제, 가교제를 통해 전기 전도성와 수분내 안정성을 증폭시킬 수 있음이 밝혀져 더욱 그 활용도 측면에서 다른 물질을 뛰어넘는다 평가받는다[23].

PEDOT: PSS가 높은 혼합 전도성을 보이는 이유에는 각 물질이 갖는 구조적, 화학적 특성으로부터 기인한다. 예를 들어 PSS내 술폰기는 높은 극성을 갖는데, 이를 통해 전하를 갖는 이온의 움직임이 각 술폰기 근처에서 가속되어 결과적으로 이온 전도성이 증가한다[24]. 또한 이러한 술폰기 도펀트(dopant)는 펜던트 타입으로 고분자로부터 뻗어나 있기 때문에 비교적 도핑 과정 상에서 받는 입체 장해(steric hinderance)를 덜 받게 된다[25]. PEDOT 또한 polythiophene과 달리 oxide 그룹을 π-conjugation 위치 부근에 갖고 있어 전자 전도 안정성이 높고 이온 전도에 추가적인 도움을 주는 것으로 알려져 있다[26]. 또한 황 원소를 갖는 heterocyclic 구조는 기존 보고된 생화학적 대사 물질 군과 공유하는 특성을 통해 탄소 기반 고리 구조 물질에 비해 훨씬 생적합성이 높은 것으로 보고 된 결과가 있다[27].

본 연구에서는 이런 장점이 많고 혼합전도체로서 뛰어난 PEDOT: PSS의 구조를 모방하여 새로운 물질을 합성하는 것으로 목표를 잡았다. 즉 기존 PEDOT: PSS구조가 갖는 장점과 생분해성, 생흡수성 특징을 결합하여 궁극적으로 트랜지언트 뇌 전극 물질에 활용가능한 물질을 개발하고 구현하는 것이 연구의 목표이다.

먼저 이온 전도체인 PSS를 모방하기 위해 Dextran sulfate(DS)라는 물질을 새로 도입하였다. DS는 다당류의 한 갈래로서, PSS와 같이 술폰기를 펜던트 형태로 갖는다. 이를 통해 DS역시 강한 극성을 이용한 이온 전도 향상이 가능할 것으로 예상하였고, 기존 약물 전달 등에 사용된 물질이므로 생적합성 문제에서 자유로울 것으로 생각하였다[28]. 그리고 다당류이므로 β-glycosidase라는 효소 기반의 가수분해로 생체 내 제거가 가능할 물질이다[29].

전자 전도체인 PEDOT의 경우 본질적으로 분해가 가능케 하는 전략은 찾지 못했으나, 작은 크기로 만들어 신장을 통한 배출 혹은 대식

세포에 의한 섭식 분해 전략은 여전히 유효하다고 생각하였다. 따라서 기존의 긴 PEDOT에서 짧은 EDOT 올리고머로 물질의 튜닝을 하였고, 또한 이와 동시에 물질의 패킹이 중요해지므로 side 그룹에 유연한 glycol chain을 달아 최종적으로 EDOT기반의 전도는 유효하나 좀 더 작아 생흡수성을 갖고, 동시에 패킹이 잘되는 TEG side chain EDOT 올리고머를 도입하게 되었다.

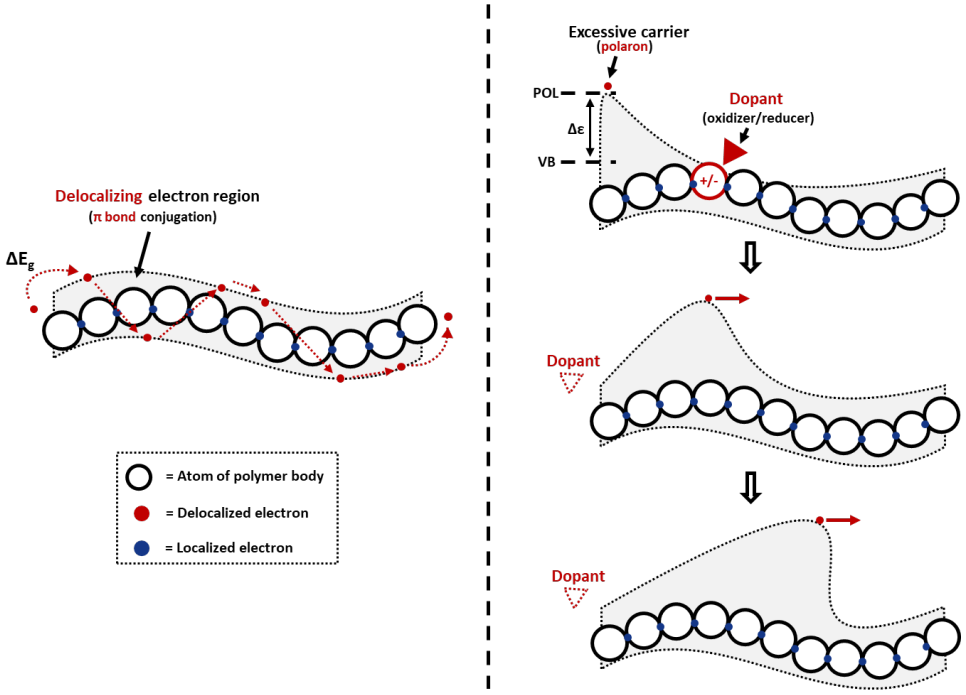
이러한 DS와 EDOT 올리고머는 기존의 PEDOT: PSS 합성과 동일한 유제 중합법을 통해 서로 혼합시켰으며[30], 그 결과를 FT-IR, NMR, EPR, UPS 등을 통해 분석하였다.

합성된 EDOT oligomer: DS가 OMIECs로서 작동되는지 관련하여 기존에 많은 연구가 되었던 유기 전기화학 트랜지스터(organic electrochemical transistor, OECT)를 통해 추가적인 전자 소자 분석을 진행하고, 물질이 갖는 한계를 고찰하였다.

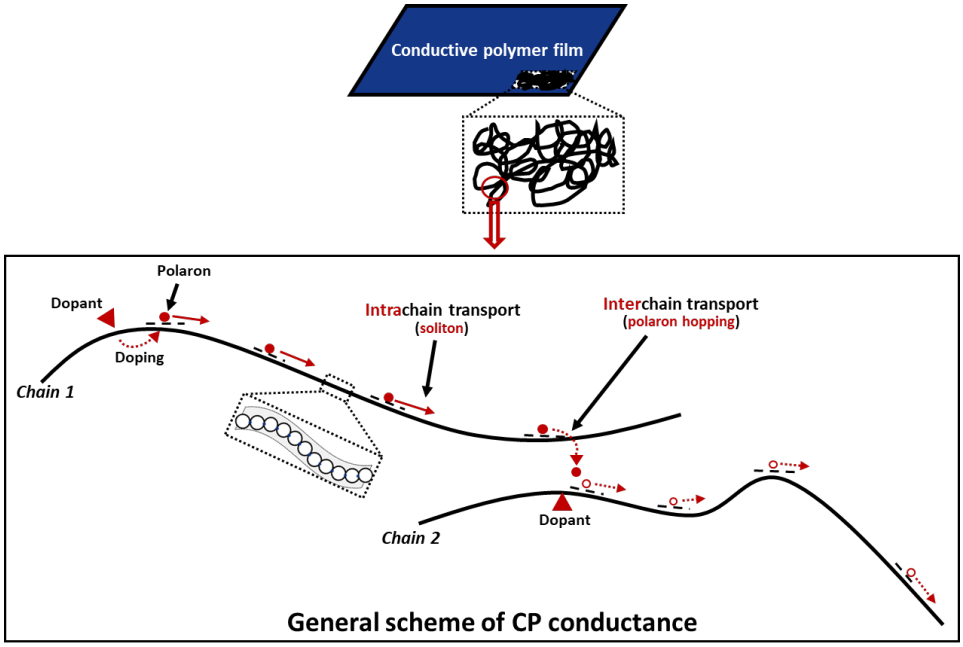
제 2 장 이론적 배경

제 1 절 유기 전자 전도 메커니즘

유기물 기반의 전자 전도는 기본적으로 폴라론(polaron)이라는 입자를 통해 이뤄진다[31]. 폴라론은 π-conjugation된 유기 전자 시스템 내 특정 산화제가 π 전자의 에너지를 불안정하게 만들었을 때, 기존에 없었던 에너지 포텐셜 영역에 새로운 밴드를 형성하며 생성된다. 이러한 폴라론은 전기적 포텐셜이 걸린 장 내에서 기존의 전자기학 상의 전자 움직임과 유사하게 전달이 되거나, 혹은 마치 터널링 효과와 비슷한 폴라론 건너뜀(polaron hopping)을 통해 다른 곳으로 전달이 된다. 특히 폴라론의 형성 시 관여하는 산화제가 추가적으로 인접 위치에 폴라론을 생성한다면, 두 폴라론이 서로 스핀 얽힘을 통해 바이폴라론(bipolaron)이라는 특수한 입자를 만들어내는데, 바이폴라론의 경우 폴라론에 비해 전도 과정상의 안정성이 더 높기 때문에 기본적인 전자 전도도에 더 큰 영향을 끼치는 것으로 알려져있다.



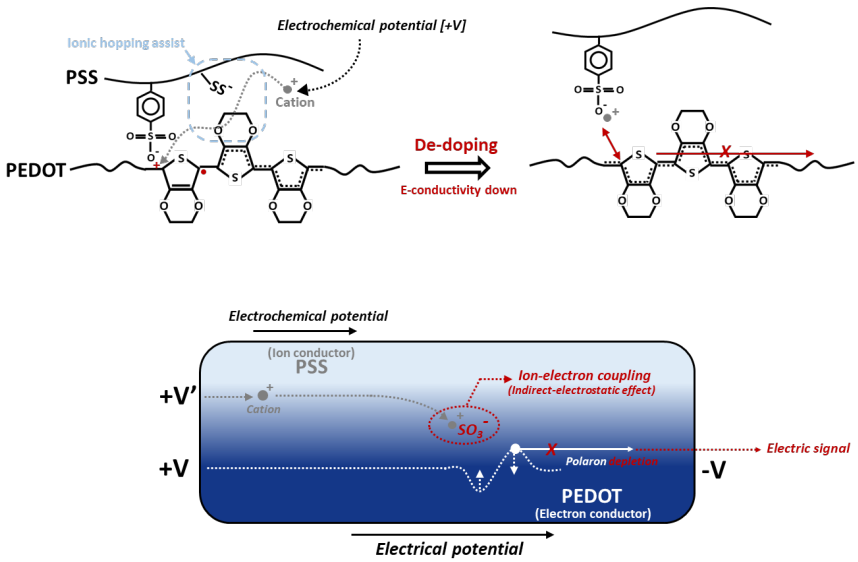
[그림1 – 폴라론의 생성 및 전달에 관한 모식도]



[그림2 – 폴라론 전달에 관한 모식도]

제 2 절 혼합 전도체 내 이온-전자 상호작용

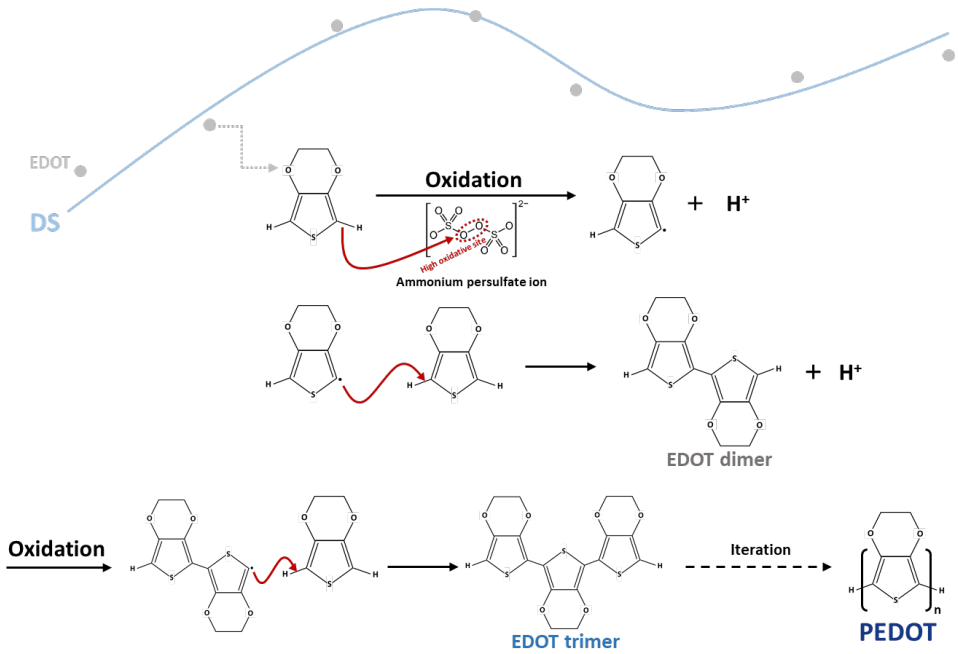
혼합 전도체 내 흡수되어 전도되는 이온은 이온 전도성 물질을 통해 이동하다가 전자 전도체와의 접합부에서 특별한 상호작용을 하게 된다. 이를 일반적으로 이온-전자 상호작용이라 부른다[15]. 이온-전자 상호작용에는 몇 가지 패턴이 있는데, 첫 번째로는 electrostatic force에 의한 이온의 직접 상호 작용, 다음으로는 같은 종류의 columbic force에 의한 이온의 간접 상호 작용, 마지막으로는 산-염기 반응에 의한 비가역적 상호작용이다[15]. 직접 상호 작용은 이온이 공액 시스템에 직접 접속하여 전자 전도에 영향을 끼치는 상호 작용을 말한다. 이와 반대로 간접 상호 작용은 이온이 폴라론 안정화에 관여하는 도펀트 자체를 경쟁적으로 빼앗아 전자 전도성에 간접적으로 영향을 주는 것을 말한다. 산-염기 반응은 필연적으로 수소의 이동이 존재하는 시스템에서 많이 발견되며, 이 경우 수소의 위치에 따라 발생하는 전하의 이동이 직접적으로 전자 전도에 영향을 주는 경우를 의미한다.



[그림3 – PEDOT: PSS의 이온-전자 상호작용 모식도]

제 3 절 산화제 기반 유제 중합법의 원리

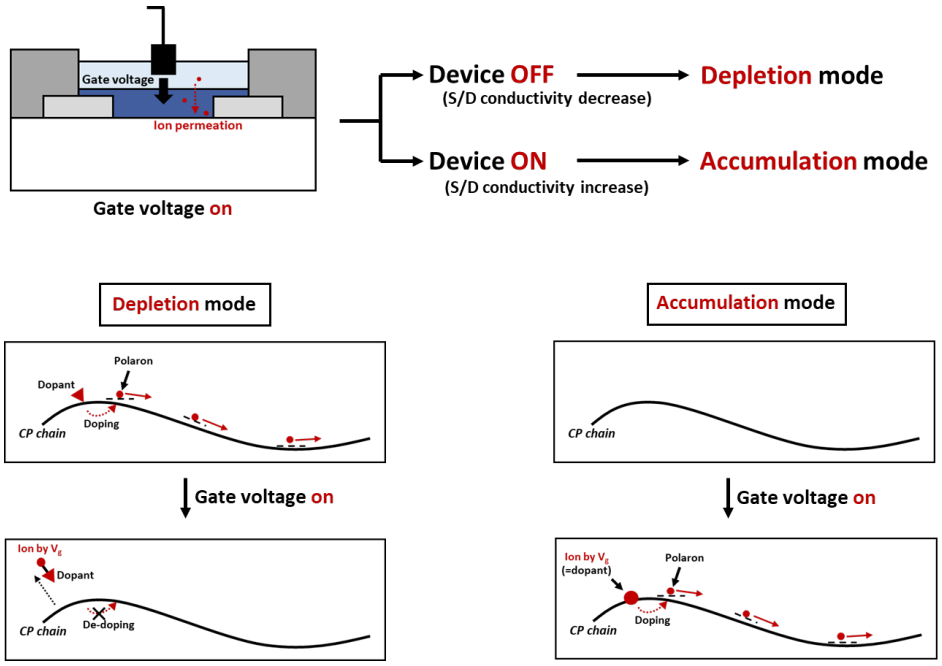
유제 중합법은 특정 용매에 친화력이 낮은 물질군을 단량체 단계에서 모체(matrix)물질에 섞어주고, 산화제와 반응 촉매 등을 이용하여 모체 구조 내에서 직접 합성시키는 전략을 말한다[22]. 예를 들어 PEDOT: DS의 경우, PEDOT 분자 자체는 굉장히 소수성이 낮아 물에 잘 섞이지 않으나, DS을 포함한 수용액에 EDOT 단량체를 혼합 후 과황산암모늄(ammonium persulfate, APS)를 이용하여 산화 후 분자 길이를 확장시키면 DS의 술폰기에 안정화된 PEDOT이 생성되게 된다[30]. 이때 APS는 EDOT을 PEDOT으로 합성시키는 동시에, PEDOT의 일부 백본(backbone)을 산화시켜 polaron을 형성시키는데, 이때 산화되는 PEDOT의 비율은 자연계적으로 일정 규칙에 따름이 보고된 바가 있다[32].



[그림4 – PEDOT: DS의 유제 합성 모식도]

제 4 절 OECT 작동 원리

OECT는 기본적으로 잘 알려진 MOSFET과 그 구조와 작동방식이 유사하나, 활성 채널 물질로 OMIECs을 사용한다는 점과 insulating layer 대신 전해질 혹은 이온 전도체를 사용한다는 점이 다르다[33]. 게이트 전압을 통해 주입되는 이온은 OECT의 OMIECs 채널 내 이온-전자 상호작용을 하게 되고, 이 결과 OMIECs의 전자 전도성이 변하며 소스-드레인 전류에 영향을 주게 된다. 보통 이온을 주입하여 디바이스가 꺼지면 이를 depletion mode라고 부르며, 반대로 켜지면 accumulation mode라 정의한다[33].



[그림5 – OECT의 작동 방식에 관한 모식도]

제 3장 실험 방법

제 1절 사용된 재료

Dextran sulfate sodium salt (NaDS, 500,000 MW), 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT), ammonium persulfate (APS), iron (II) sulfate heptahydrate, oxalyl chloride, dioxane, triethylamine (TEA), triethylene glycol monomethyl ether (TEG), Dichloromethane (DCM), polybutylene adipate terephthalate, poly(lactic-co-glycolic acid), $MgSO_4$ 은 시그마 알드리치를 통해 구매하였다. PEDOT: PSS (Clevios PH 1000)은 세미피온사를 통해 구매하였다.

제 2 절 유제 중합 및 분자 합성

3.2.1 PEDOT: DS의 유제 중합[30)]

오븐건조한 50ml 둥근 플라스크에 교반 자석과 NaDS 0.2873 g, 증류수 10 ml, EDOT 0.1411 g, APS 0.275 g을 투입하여 5분간 교반한다. 이후 공기 중 산소를 제거하기 위해 질소를 약 10분간 퍼징 후, 촉매에 해당하는 iron sulfate heptahydrate를 0.0005 g 투입하고 플라스크를 밀봉한다. 플라스크는 얼음이 채워진 수조에 옮겨져 0 ℃ 조건에서 7일간 교반시켜준다. 반응 이후 상온으로 옮긴 플라스크에 증류수 20ml를 넣어 잔류한 APS를 퀜칭한다. 희석된 반응물은 10분간 12000 rpm 조건에서 centrifuge 시키고, supernatant 용액을 MWCO 12400 반투막 튜브에 넣어 2일간 불순물 제거를 한다.

3.2.2 EDOT-TEG 분자 합성[34)]

오븐건조한 50ml 둥근 플라스크에 교반 자석과 다이옥신 30ml, oxalyl chloride 850 μl, EDOT 1.05 ml를 투입하여 교반한다. 환수 냉각 장치를 플라스크에 연결 후 반응 온도를 100 ℃로 올리고 1시간 반응시킨다. 반응 이후 상온으로 냉각하고 TEG와 TEA를 각각 30ml, 7ml씩 넣어준다. 3시간 반응 후, 용액을 회전 농축하고 DCM 150ml로 희석한다. 추가적으로 증류수 100ml를 붓고 30분간 교반 후, extracting

funnel을 통해 DCM 부분만을 회수한다. 회수한 용액에 $MgSO_4$를 넣어 유기 건조 후, 중력 필터링을 이용하여 걸러낸다. 걸러진 용액을 실리카 겔 크로마토그래피 관과 hexane: ethyl acetate = 3: 7 인 희석액을 이용하여 정제한다.

3.2.3 EDOT-TEG: DS의 유제 중합

PEDOT: DS의 유제 중합 시 투입되는 EDOT의 일부 몰 비율을 EDOT-TEG의 몰 비율로 치환하여 동일한 방식으로 합성을 진행한다.

제 3 절 생분해성 OECT 공정 및 측정

3.4.1 PEDOT: PSS를 이용한 OECT

Si 웨이퍼(2cm x 2cm)는 세척용 세제가 희석된 물, 아세톤, IPA 순으로 소니케이션을 이용하여 표면의 불순물 및 오염을 제거해준다. 웨이퍼에 헥세인 60ml와 trichlorosilane 100 µl를 이용하여 SAM 표면 처리를 한다. 표면처리된 웨이퍼 위 PBAT 용액(18g in 60 ml chloroform)을 700rpm 20초 스핀 코팅 후 120℃에서 1시간 가열한다. 레이저 커팅을 통해 패터닝 된 열분해 테이프를 PBAT위에 부착 후 스퍼터링을 통해 금 전극을 데포지션한다. PDMS는 SAM 표면 처리된 Si 웨이퍼 위에 캐스팅 후 레이저 커팅을 통해 활성 채널 영역을 패터닝 한다. 얇은 PDMS 패턴 층은 전극을 올린 PBAT 기판 위에 붙이고 30분 UV-O_3 처리를 한다. PEDOT: PSS를 1000rpm, 60초 조건에서 스핀코팅 후 135℃에서 1시간 가열한다. PDMS 층을 제거하고 PLGA와 PBAT가 적층된 레이저 패턴 우물을 60℃ 핫플레이트 위에서 결합하여 생분해성 OECT를 완성시킨다.

3.4.2 PEDOT: DS를 이용한 OECT

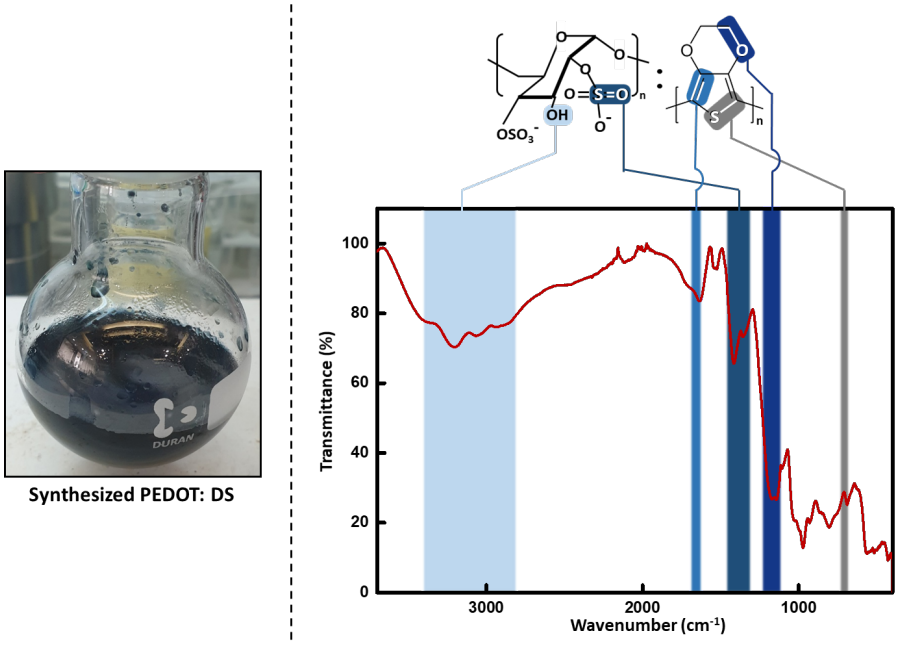
PEDOT: PSS를 이용한 OECT 제작 과정에서, PEDOT: PSS 대신 PEDOT: DS를 500µl 드랍 캐스팅 하여 제작한다.

제 4장 실험 결과 및 고찰

제 1 절 생흡수성 혼합 전도체 합성 및 분석

4.1.1 PEDOT: DS의 합성 결과

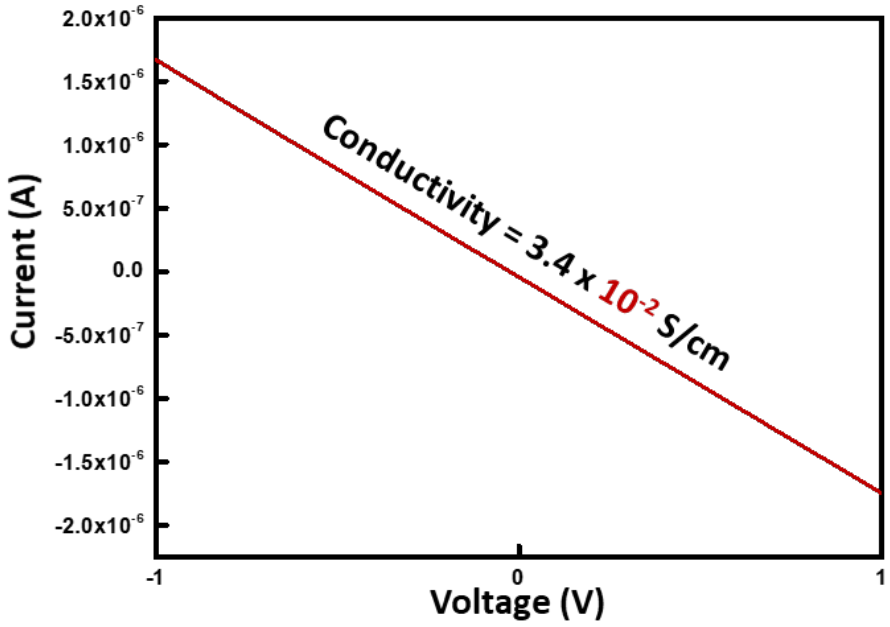
합성된 PEDOT: DS의 색은 육안상으로는 PEDOT: PSS와 별 차이가 없는 군청색을 띈다. 이는 DS와 PSS만 차이가 있을 뿐, 같은 에너지 밴드를 갖는 PEDOT이 같은 광학적 특성을 보유하기 때문으로 추측된다. 합성된 물질이 제대로 된 분자 구조를 갖는지 확인하기 위하여 위 그림과 같이 FT-IR 분석을 진행하였다. 분석 결과, 약 3000 cm^{-1} 부근에서 DS의 백본에 붙어 있는 -OH peak이 두드러짐을 확인할 수 있다. PEDOT의 공액 시스템을 담당하는 C=C 이중 결합은 약 1700 cm^{-1} 부근에서 확인이 가능하다. 술폰기에 해당하는 S=O peak은 약 1400 cm^{-1} 부근에서, PEDOT의 에터 고리는 약 1100 cm^{-1} 부근에서, 마찬가지로 PEDOT의 heterocyclic structure를 형성하는 중심원소 S과의 S-C 결합은 약 500 cm^{-1} 부근에서 데이터에 나타나 있다. 위 그림에 강조하지는 않았으나, 유제 중합 시 산화제 역할을 한 APS의 암모늄 peak과 술폰산 분자 peak이 불순물로서 약 1600 cm^{-1} 부근에 나타나 있다.



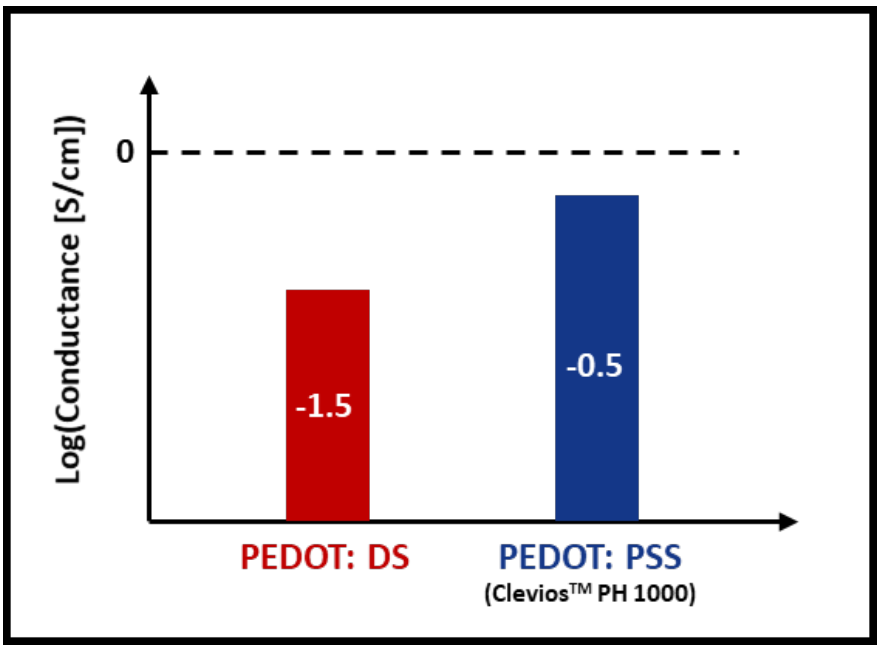
[그림6 – 합성된 PEDOT: DS의 사진과 FT-IR 데이터]

4.1.2 PEDOT: DS의 전도성 평가

PEDOT: DS의 IV 곡선을 probe-station을 이용하여 측정하였다. 측정된 IV 곡선으로부터 기본 저항을 구하고, 이를 PEDOT: DS 샘플의 면적과 두께 데이터로 보정하여 표준화된 전기 전도도로 변환하였다. 그 결과 약 3.4 x 10^{-2} S/cm 라는 값을 얻을 수 있었다. 그 다음, 전도도의 비교를 편리하게 하기 위해 로그 값을 이용하여 데이터를 내보았다. 위의 그림과 같이 상업화된 PEDOT: PSS의 로그 전도도가 약 -0.5임에 반해, PEDOT: DS의 경우 1개 자리수가 다른 -1.5수준임을 볼 수가 있다. 이는 기존에 보고된 다른 생분해 전도성 고분자에 비해 몹시 높은 수치이다.



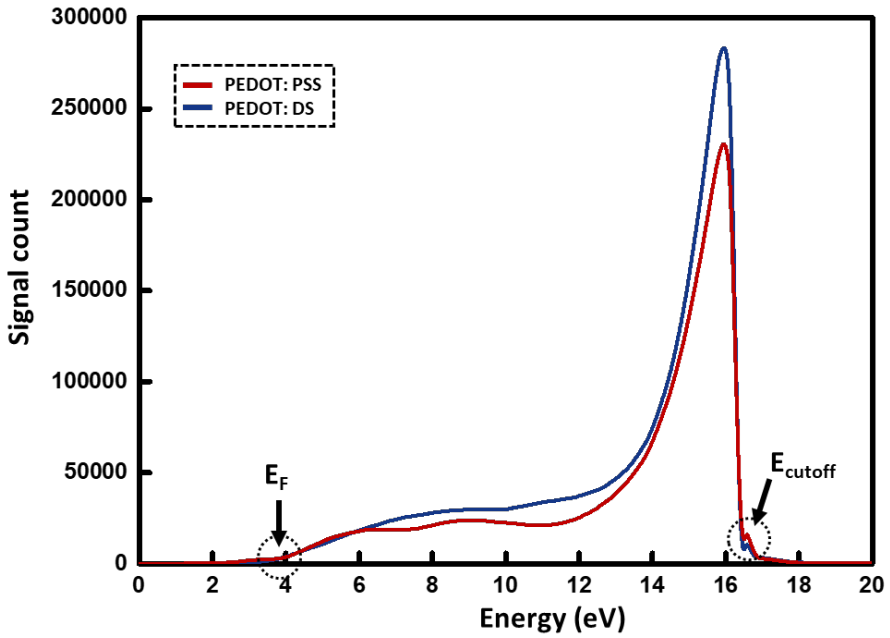
[그림7 – PEDOT: DS의 전도성 측정 데이터]



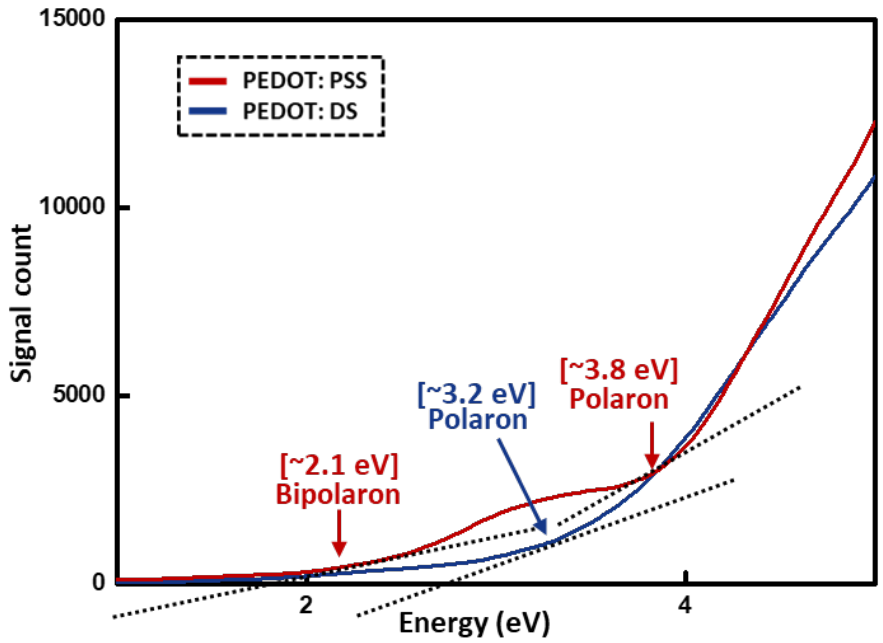
[그림8 – PEDOT: DS의 전도성 비교 데이터]

4.1.3 PEDOT: DS의 UPS 분석

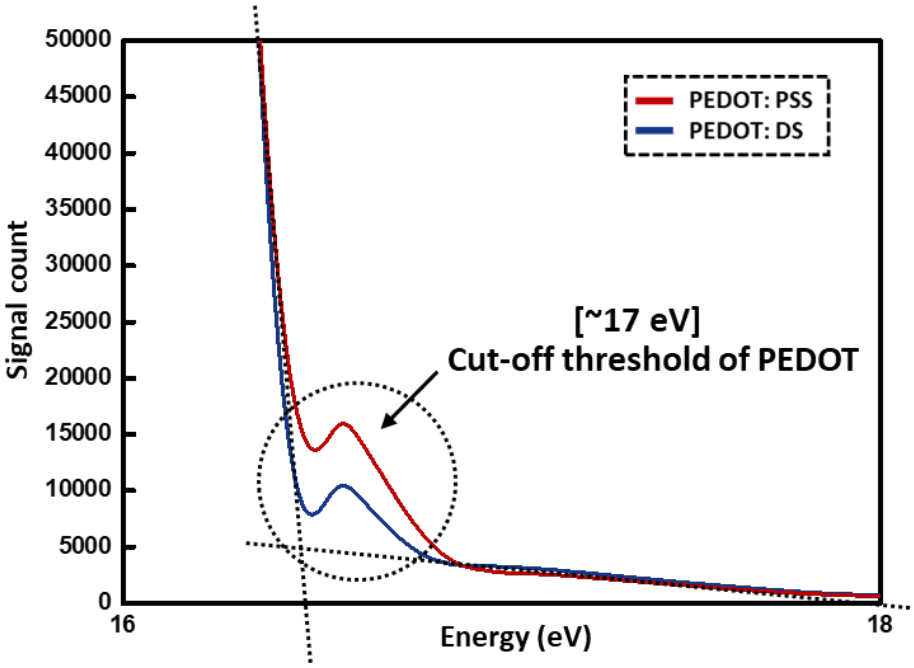
합성된 PEDOT: DS의 에너지 특성을 알아보기 위해, UV를 이용해 전자의 에너지를 측정하는 UPS 기법을 사용하였다. 매트릭스에 해당하는 물질인 DS와 PSS만 차이가 있을 뿐, 두 물질 모두 PEDOT이라는 같은 공액 분자를 갖고 있기 때문에 전반적인 UPS 곡선의 개형은 비슷한 것을 위의 그림을 통해 알 수가 있다. 두 물질 모두 약 4 eV 부근에서 E_F를 가지며, 약 17 eV 이하 부근에서 E_{cutoff}를 갖는다. 아래의 두 그림은 해당하는 두 범위, 즉 낮은 에너지 영역과 높은 에너지 영역을 확대하여 나타낸 그래프이다. 전자의 경우 두 물질의 폴라론과 바이폴라론의 에너지를 알 수가 있고, 후자의 경우 PEDOT의 공액 시스템 자체가 갖는 에너지 특성을 관찰할 수가 있다. 흥미로운 점은 PEDOT: PSS에 비해 PEDOT: DS의 바이폴라론 에너지가 거의 무시할 만큼 적다는 것이다. 이는 앞서 언급한 폴라론, 바이폴라론 형성 원리와 맞닿아 있는데, 입체 장해가 적고 벤젠 고리를 가져 도펀트의 밀도있는 도핑이 가능한 PSS와는 달리, 상대적으로 부피가 큰 백본과 짧은 펜던트, 그리고 벤젠의 부재로 인해 주변 습기에 약한 안정성 등이 도드라지는 DS의 경우 바이폴라론을 형성시키기에 불리한 조건을 갖고 있다고 추측된다. 따라서 DS가 갖고 있는 대부분의 술폰기는 PEDOT의 넓은 범위에 걸쳐 대부분 폴라론 만을 형성시켰을 것이고, 그 결과가 UPS 데이터로 나왔다고 판단된다. 도펀트의 차이는 또한 같은 유제 중합 시 PEDOT의 평균 길이에도 영향을 미칠 수 있다. APS에 의해 산화된 PEDOT의 백본은 PSS나 DS의 술폰기에 안정화되어야 에너지 관점에서 유리하며, 이때 운동성이 높은 EDOT 단량체가 PEDOT에 붙어 길이가 신장될 수 있을 것이다. 즉, 더 불안정한 DS는 안정한 PSS의 경우에 비해 만들어주는 PEDOT의 평균 길이가 짧고, UPS상의 eV가 높은 수록 길이가 길고 큰 공액 시스템을 공유하는 PEDOT이므로, 높은 eV 범위의 데이터에서 이 사실을 확인할 수가 있다.



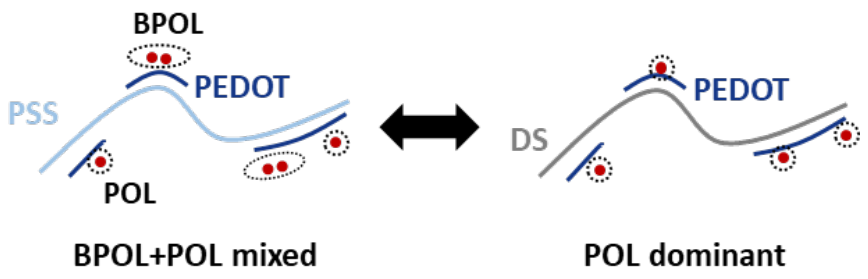
[그림9 – PEDOT: DS의 UPS 측정, 전 범위]



[그림10 –UPS 측정 데이터, 낮은 에너지 영역]



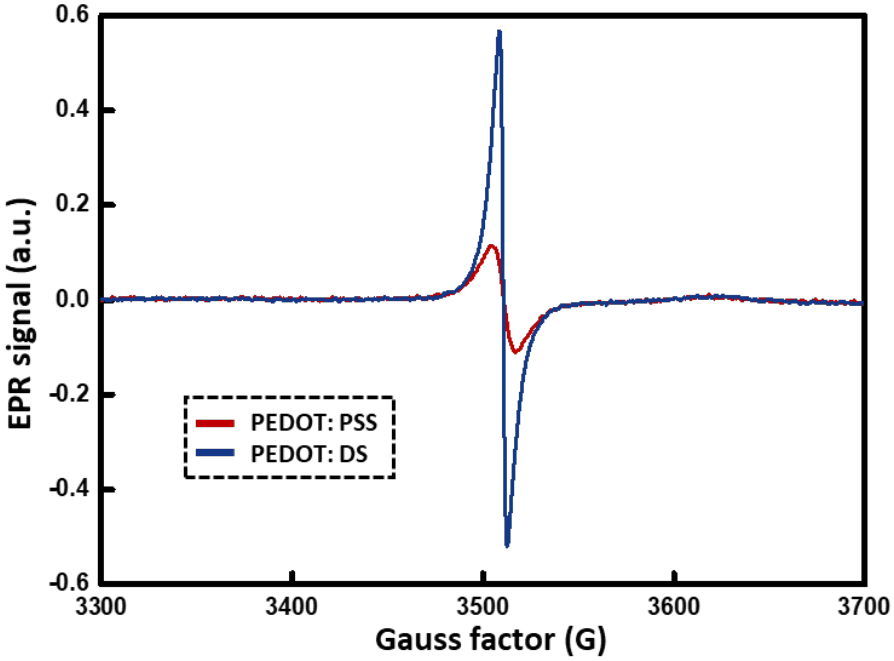
[그림11 –UPS 측정 데이터, 높은 에너지 영역]



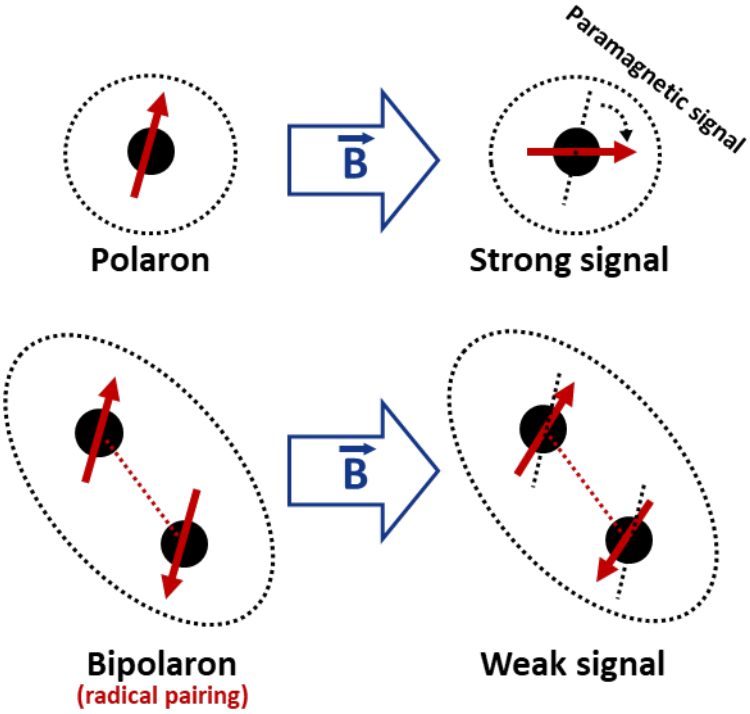
[그림12 – PSS, DS가 도핑에 미치는 영향 모식도]

4.1.4 PEDOT: DS의 EPR 분석

폴라론과 바이폴라론의 신호는 상자성 공명을 통해서도 측정이 가능하다. 위의 그림에서 보이듯, 전자-상자성 공명의 세기가 PEDOT: DS의 경우가 약 3500 G에서 크게 나타난다. 같은 PEDOT을 갖는 PEDOT: PSS 역시 3500 G에서 같은 peak을 가지나, 그 세기는 훨씬 작다. 그 이유는 아래 모식도와 같이 홀전자인 폴라론과 달리 쌍전자인 바이폴라론의 경우 상자성 공명의 세기가 서로 스핀 묶임으로 상쇄되어 거의 측정되지 않기 때문이다. 실제 전도성은 PEDOT: PSS가 훨씬 높은데 반해, EPR 신호의 세기는 작은 것이 이 추측을 정확하게 뒷받침해준다.



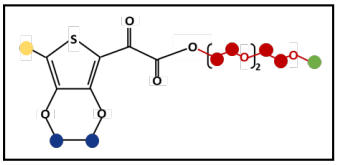
[그림13 – PEDOT: DS의 EPR 측정 데이터]



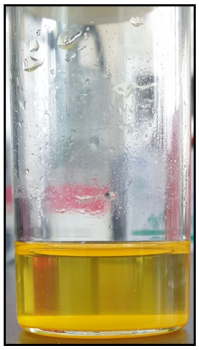
[그림14 – 폴라론, 바이폴라론이 EPR에 주는 영향 모식도]

4.1.5 EDOT-TEG의 합성 결과

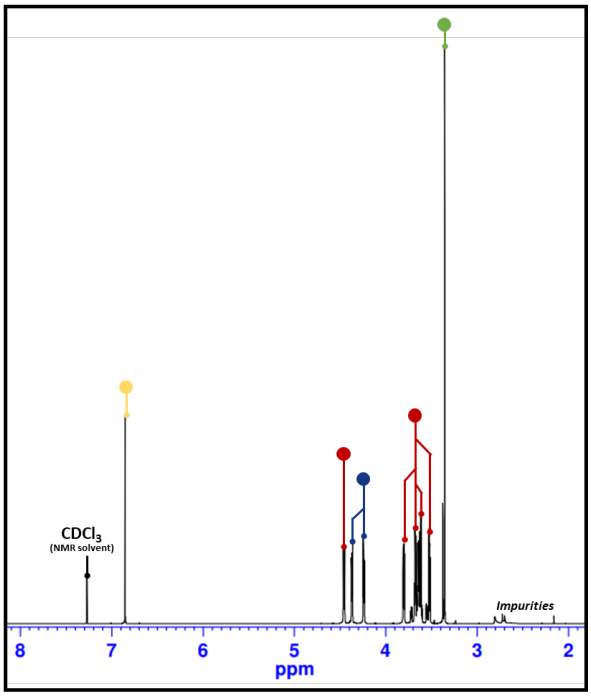
합성된 EDOT-TEG의 물질 사진과 H-NMR을 통해 얻어낸 데이터를 위의 그림에서 확인할 수 있다. 용매인 CDCl3 peak을 제외하면 EDOT에 붙어있는 수소(노란색)가 약 7 ppm에서, TEG 쪽에 달려있는 수소들(붉은색)이 4.5 ppm에서 3.5 ppm까지 넓게 분포되어 있으며, EDOT의 고리 에터 쪽에 붙은 수소(푸른색)와 TEG 말단에 있든 메틸기 수소(초록색)이 각각 4.3 ppm과 3.3 ppm 부근에서 확인이 가능하다.



EDOT-TEG structure



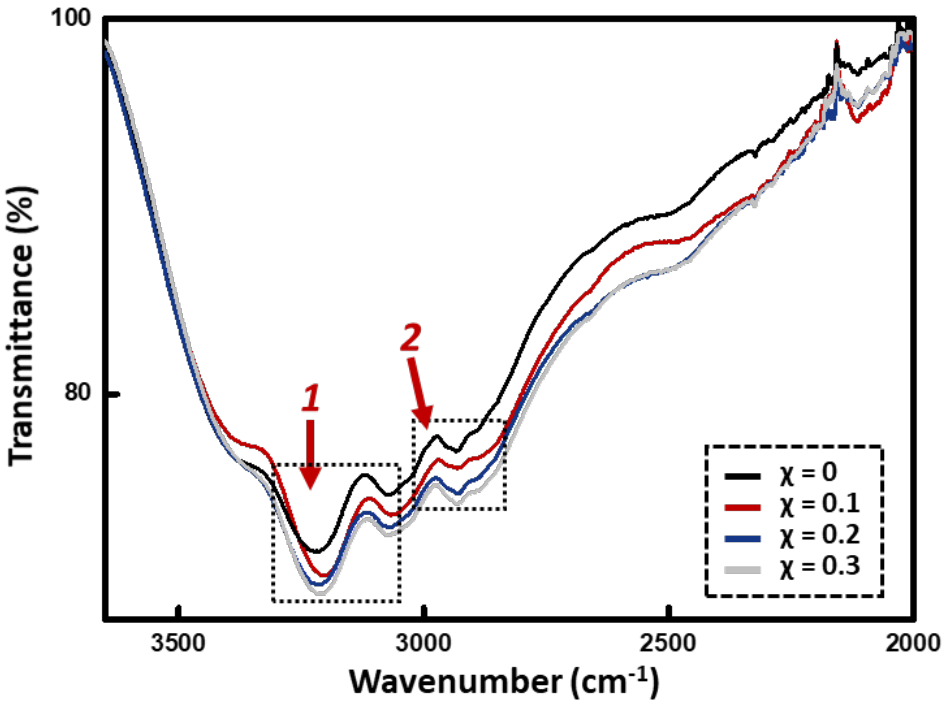
Synthesized EDOT-TEG



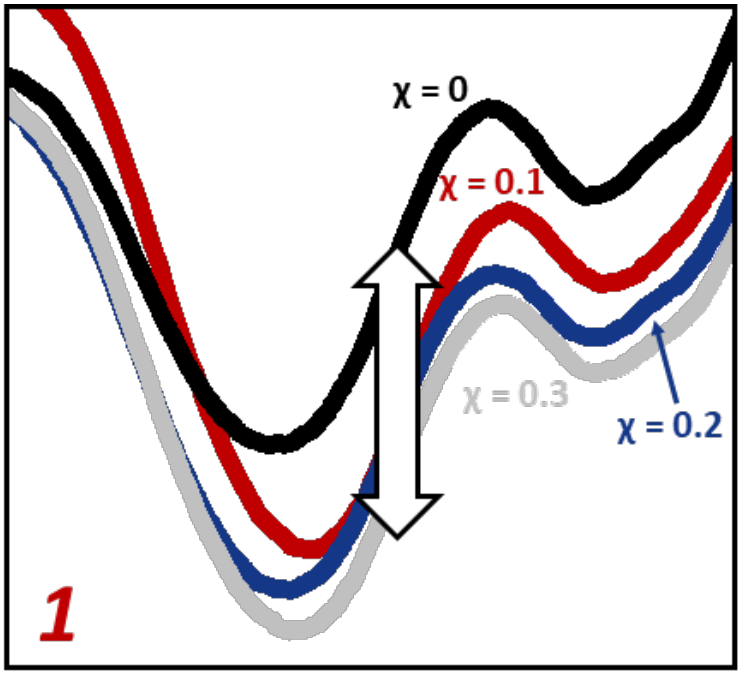
[그림15 – EDOT-TEG 결과물 사진과 H-NMR 데이터]

4.1.4 EDOT-TEG: DS의 합성 결과

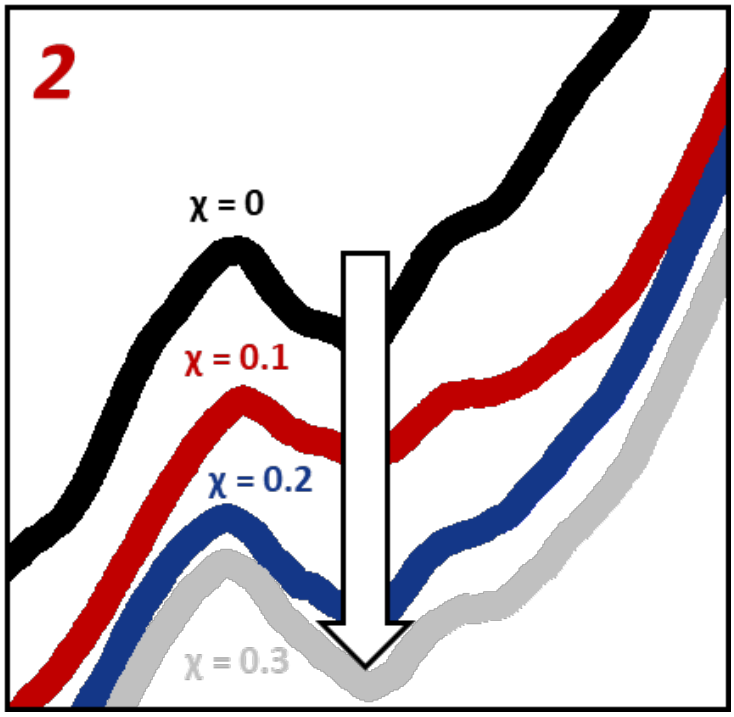
PEDOT: DS와 마찬가지로 유제 중합을 통해 합성된 EDOT-TEG: DS의 FT-IR 데이터를 투입된 EDOT-TEG 비율에 따라 비교하기 위한 측정을 진행하였다. 전반적인 FT-IR 곡선의 개형은 크게 다르지 않지만, TEG에 붙은 하이드록실 그룹으로 인해 추가적인 -OH peak band가 넓어짐을 확인 할 수 있었다. 또한 TEG의 선형 에터 그룹이 갖는 peak이 약 3000 cm^{-1} 이하 부근에서 점차 증가하는 것도 확인이 가능하다. 이러한 경향성을 좀 더 자세히 보기 위해, 아래와 같이 하이드록실 그룹과 선형 에터 그룹이 담당하는 peak 범위를 확대하여 정리하였다.



[그림16 – EDOT-TEG: DS의 FT-IR 데이터]



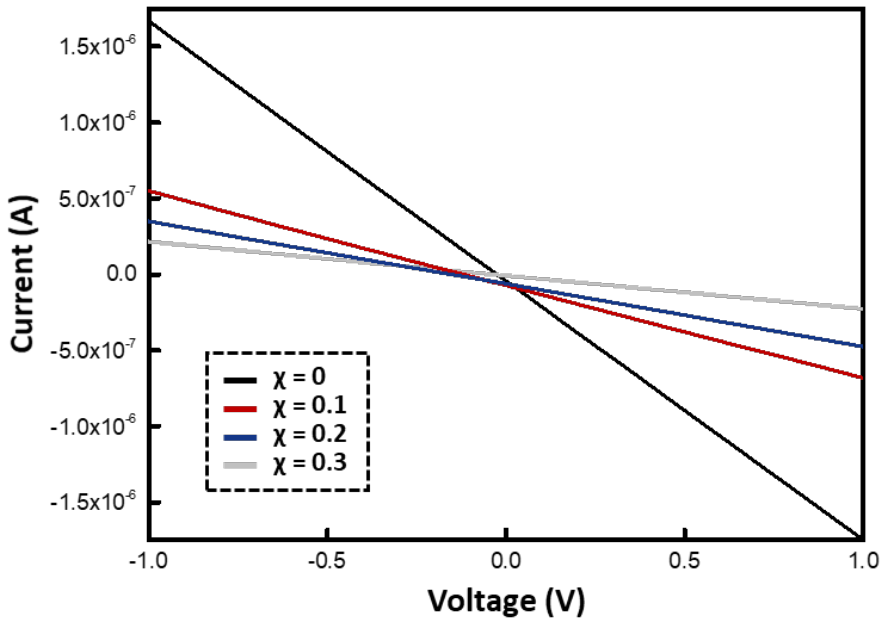
[그림17 – EDOT-TEG: DS의 FT-IR 데이터, 1번 영역]



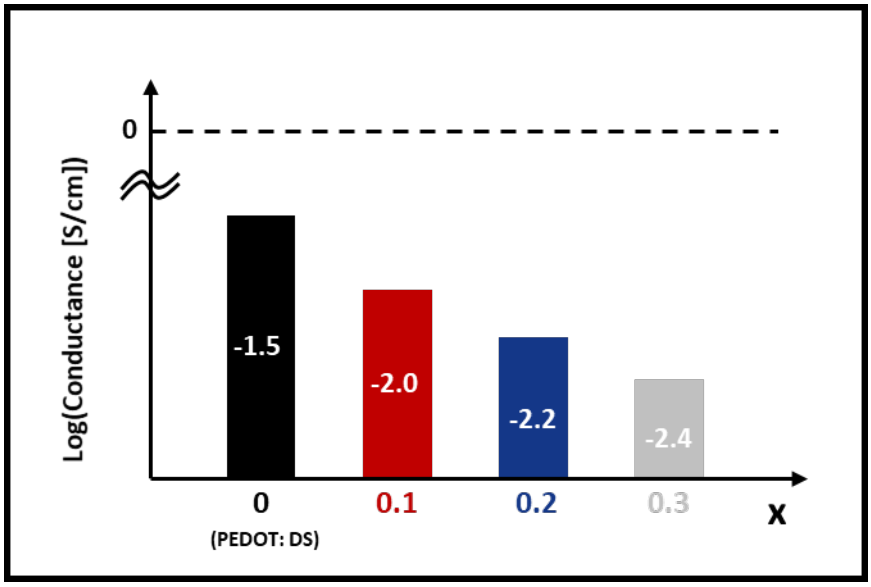
[그림18 – EDOT-TEG: DS의 FT-IR 데이터, 2번 영역]

4.1.4 EDOT-TEG: DS의 전도성 평가

PEDOT: DS의 전도성 측정과 마찬가지의 방식을 통해 각 EDOT-TEG 비율에 따른 전도성 변화를 비교하였다. EDOT-TEG의 비율이 증가할 수록 PEDOT 중합 시기의 종결 확률이 증가하여 결과적으로 점차 PEDOT의 길이가 짧아지게 되고, 그 결과 공액 범위 또한 감소하여 전도성이 떨어지게 될 것이다. 이는 투입되는 EDOT-TEG의 비율이 증가하면 할수록 그 경향성이 높아질 것이며, 그 추론에 대한 결과를 위의 그래프에서 확인이 가능하였다. 아래의 비교 그래프는 로그 전도성을 정리한 그림이며, PEDOT: DS에 비해 각 EDOT-TEG 비율이 증가할수록 얼마나 전도성이 감소하는지 비교를 수월하게 만들기 위해 정리하였다.



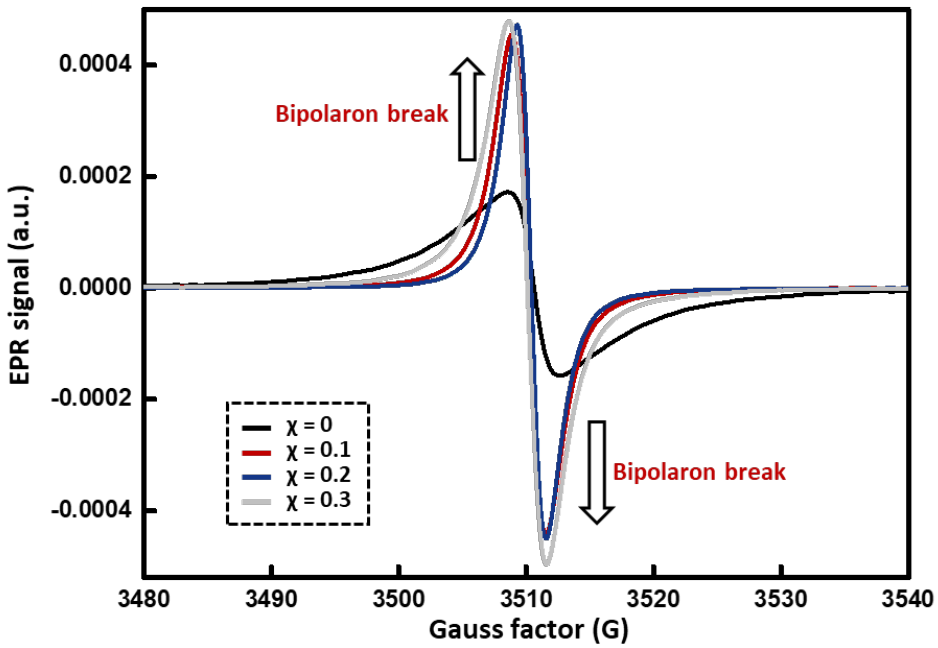
[그림19 - EDOT-TEG: DS의 전도성 측정 데이터]



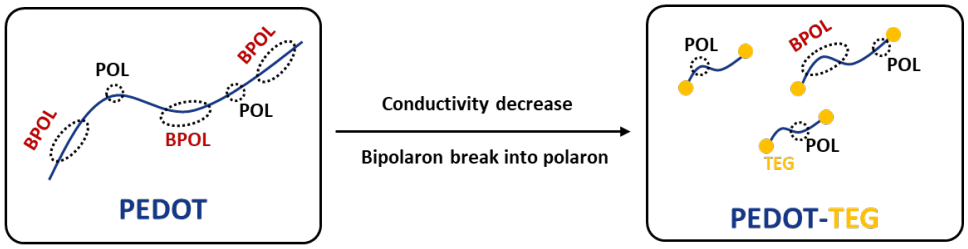
[그림20 – EDOT-TEG: DS의 전도성 비교 데이터]

4.1.4 EDOT-TEG: DS의 EPR 데이터

PEDOT: DS에 비해 PEDOT-TEG: DS의 경우 다시 한번 바이폴라론의 개수가 감소하는 것을 EPR 데이터를 통해 확인이 가능했다. 그 이유는 위의 모식도와 같이, 바이폴라론의 형성에 필요한 최소 길이가 EDOT-TEG의 중합 종결로 인해 보장받지 못하는 확률이 증가하기 때문이며, 따라서 전도성이 감소함과 동시에 폴라론 peak이 증가하게 되는 것으로 추측된다.



[그림21 - EDOT-TEG: DS의 EPR 데이터 측정 및 비교]

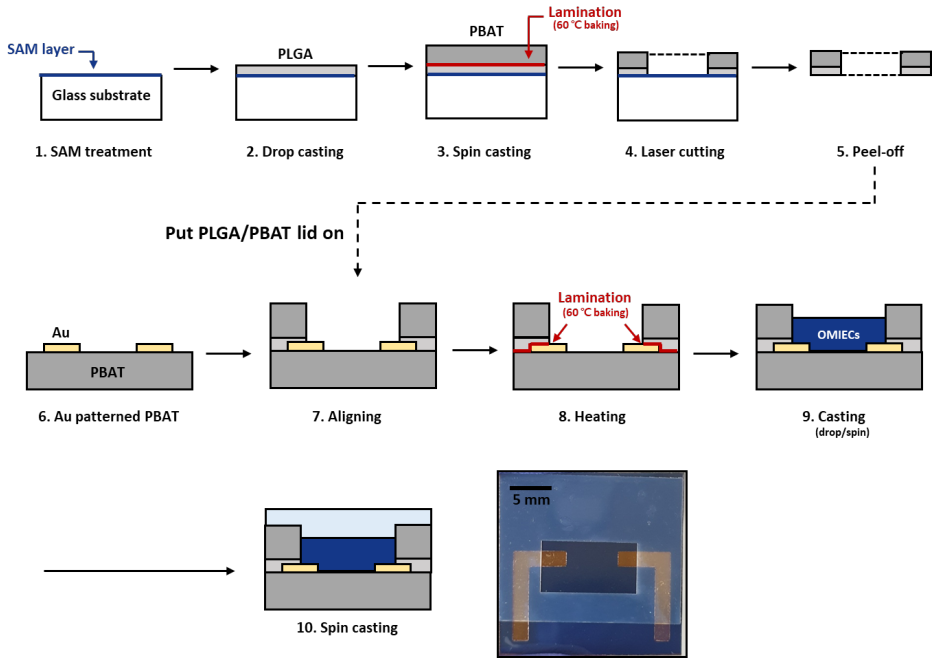


[그림22 – 분자 길이에 따른 폴라론 비율 차이 모식도]

제 2 절 생분해성 OECT 공정 및 분석

4.2.1 생분해성 OECT 공정 세부

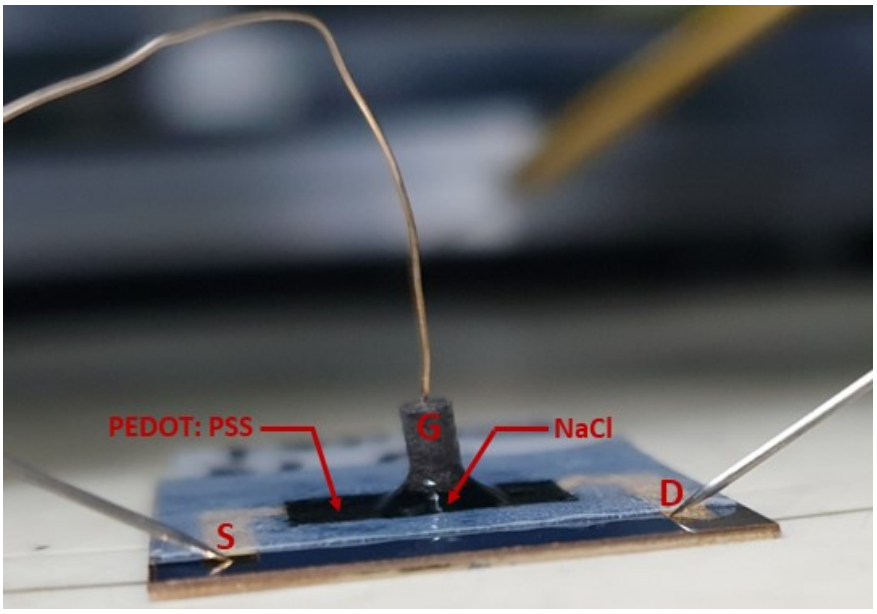
SAM 표면 처리가 된 유리 기판 위에 PLGA 용액(2g/Ethyl acetate 20ml)을 드랍 캐스팅 후 하루 이상 공기가 약하게 통하는 공간에서 말려 약 10 μm 수준의 필름을 제작하였다. 이후 PBAT 용액(18g/Chloroform 60ml)을 직접 700rpm 20초 스핀 코팅 후 60 ℃ 1시간 베이킹하여 고분자 이중층을 제작하였다. 레이저 절단기를 이용하여 직사각형 패턴을 입힌 후 SAM 유리 기판에서 떼 내어 50nm 금 전극이 패터닝 된 PBAT 기판에 60 ℃ 조건에서 열접합 시킨다. 이후 PEDOT: PSS는 스핀코팅(1000rpm, 60sec)를 하거나 드랍캐스팅을 해도 공정상에 큰 이슈를 발생시키지는 않는다. 완성된 OECT는 측정 전 까지 데시케이터 안에 보관되어 습기에 의한 변성을 차단한다.



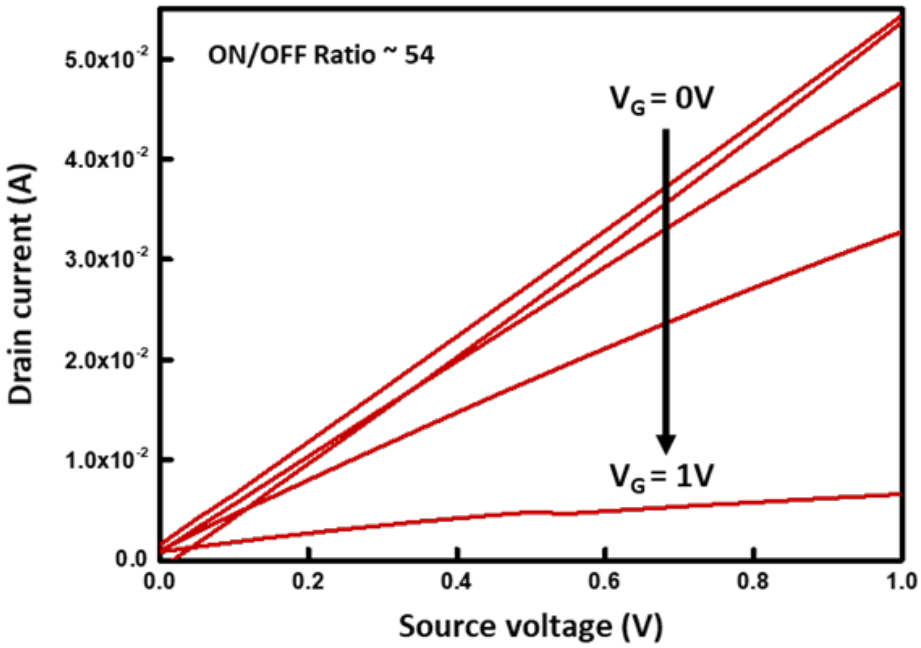
[그림23 – 생분해성 OECT 최적화 공정과 결과 사진]

4.2.2 PEDOT: PSS를 이용한 OECT 측정

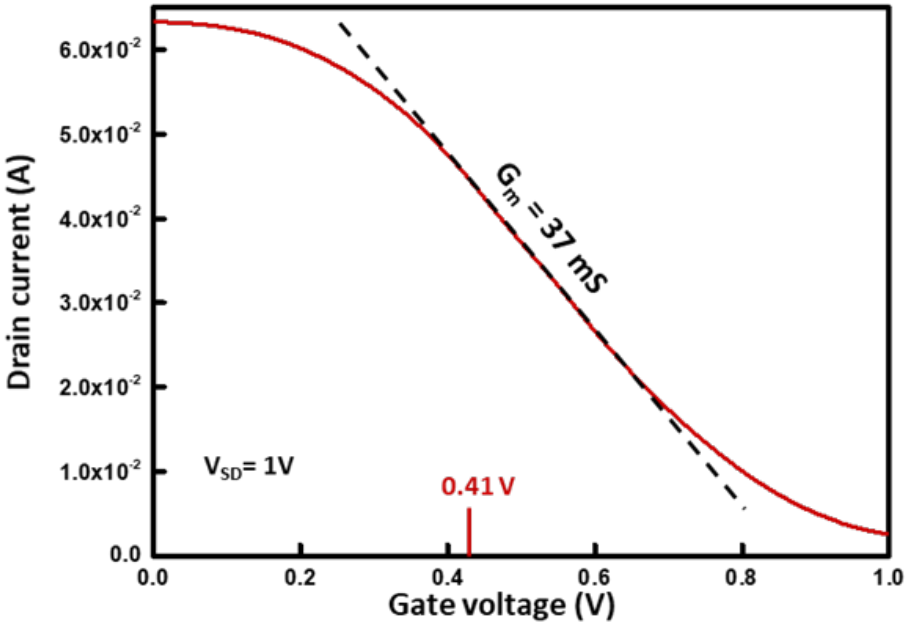
OECT의 측정은 기존에 많이 연구가 되었던 데이터 포맷들을 위주로 측정을 진행하였다. 가장 대표적으로 트랜지스터의 on/off ratio를 산출할 수 있는 output characteristic plot을 프로브 스테이션의 3전극 시스템을 이용하여 측정하였다. 이때 전해질은 NaCl 0.1M 수용액을 사용하였다. 게이트 전극은 전기화학 안정성을 극대화하기 위해 은/염화은 전극을 사용하였다. V_G = 0V에서 1V까지 변화시키며 1V bias가 걸린 드레인 전극의 전류값을 측정한 결과, on/off ratio는 약 54로 계산되었다. 이는 생체 내 사용가능한 1V 미만의 범위 내로 한정하였을 때 충분히 큰 값으로 판단되었다. 또 다른 트랜지스터의 중요한 특성값은 transconductance라는 게이트 스위칭 효율 수치이다. 이 값의 측정을 위하여 드레인-소스 전압을 고정하고 게이트 전압을 0V에서 1V까지 변화시키며 plotting한 결과 0.41V에서 37mS라는 g_m값을 얻어낼 수가 있었다. 마지막으로 특정 시간동안 가하는 게이트 전압에 트랜지스터 어떤 반응의 거동을 보이는지 측정해보았다. 게이트 전압으로 0.5V를 30초간 가했을 때와 다시 제거하였을 때, 순간적인 이온의 조성 변화로 인해 급격하게 변하는 드레인 전류값을 관찰 할 수가 있었다.



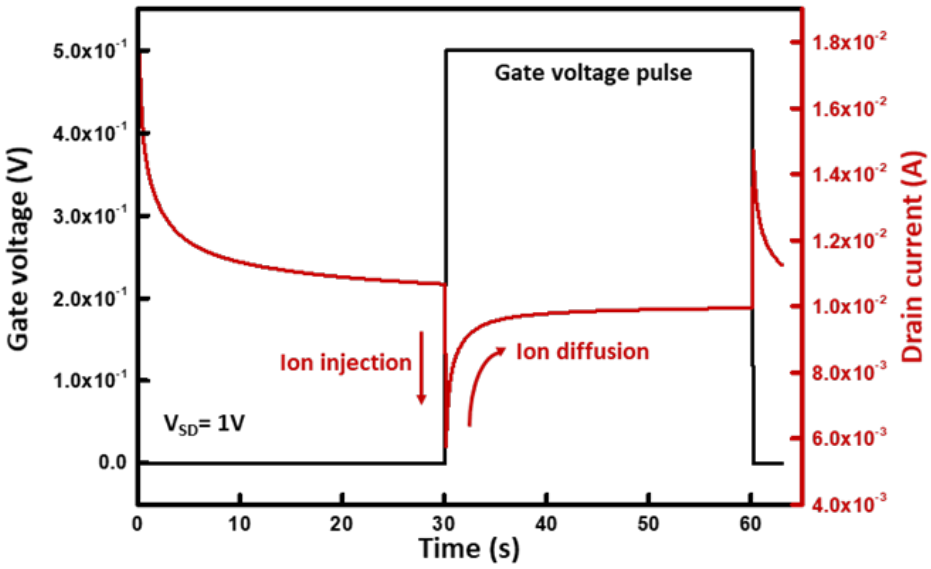
[그림24 – PEDOT: PSS를 이용한 OECT의 측정 셋업]



[그림25 – OECT의 output characteristic plot]



[그림26 – OECT의 transconductance curve]



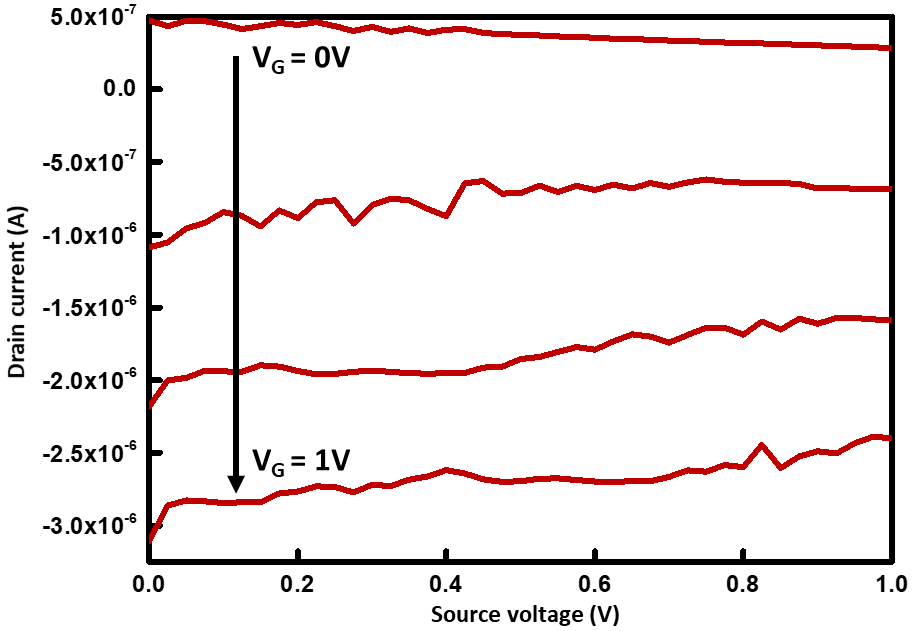
[그림27 – OECT의 pulse reaction curve]

4.2.3 PEDOT: DS를 이용한 OECT 측정

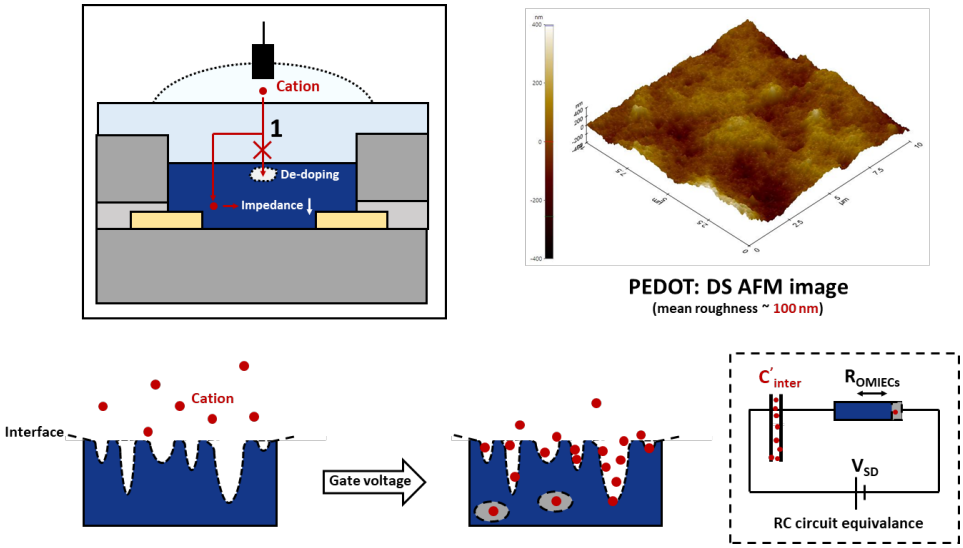
PEDOT: PSS를 사용한 OECT와는 달리, PEDOT: DS를 사용한 소자는 통상적으로 잘 알려진 output characteristic plot과는 다른 데이터를 보여주었다. 실제로 게이트 전압을 증가시키면 위의 그래프와 같이 오히려 드레인 전류가 미세하기 증가하는 것을 볼 수가 있다. 또한 소스 전극에서 드레인 전극으로의 포텐셜을 0V 에서 1V로 증가시켜도 드레인 전류의 세기에 차이가 없는 것을 확인할 수가 있다. 이러한 비정상 동작에 관해 두가지 가설을 세워 보았다. OECT의 작동원리 상, 활성 채널로 들어간 이온은 이온-전자 상호작용을 통해 채널의 전기 전도도를 변화시켜야 한다. 그러나 위와 같이 표면 거칠기가 매우 클 경우, 들어간 이온은 채널을 투과하기 보다 채널이 만든 계곡에 누적되어 단순히 임피던스의 감소가 일어난 것이 아닐까 추측될 수 있다. 즉, RC 회로 상의 C 값이 이온의 누적에 의해 증가함으로서 결과적으로 V_{SD}의 값에도 예상과는 다른 경향성을 주게 되는 것이다. 또 다른 가설로는 PEDOT: DS의 수분 저항성 문제가 있다. 이는 실제로 소스의 포텐셜이 드레인까지 전달되지 못함을 설명하기 위해 시도되었다. 기본적으로 DS의 구조는 몹시 친수성이 높은 다당류이며, 이는 전극과의 접촉이 수분 환경 상 매우 불안정할 것이라 판단되는 이유 중 하나이다. 위의 그림처럼 수분 환경 내 물 분자는 급격하게 DS 백본 틈 사이로 침투하기 되고, DS 기준에서 금 전극과 비교하였을 때 물분자와의 결합이 훨씬 에너지 측면에서 안정되므로 결과적으로 수화된 이온이 그 자리를 대신 차지하게 되는 것이다. 즉, 소스의 전기 포텐셜이 아무리 변해도 결국 이것이 드레인까지 전달되는 대신, 소스 전극 표면의 EDL을 형성시키는 과정에 소비될 것이라 추측된다.

이를 통해 이후 물질의 향상 측면에서 몇 가지 전략을 세울 수가 있었다. 우선 표면의 거칠기 문제를 해결하면서 동시에 수분 안정성을 높이기 위해, 벤젠 고리를 포함하는 구조가 혼합 전도체 매트릭스 내 존재해야 한다고 생각한다. 특히 술폰기를 갖는 벤젠 고리 도펀트는 앞선 UPS와 EPR 분석에서 고찰하였듯 도핑 안정성과 밀도를 향상 시킴으로서 폴라론에 비해 바이폴라론 비율을 증가시킬 수가 있다. 추가적으로는, 벤젠 고리를 첨가하는 동시에 DS에 비해 보다 선형 구조를 갖는 분자가 표면 거칠기 측면에서 유리하다고 판단되며 자연 발생적으로 획득하여 도펀트의 분포가 비균일한 DS와 달리 실제 실험실 내 관리된 조건 내에서 합성하여 단량체 당 도펀트 비율이 높으면서

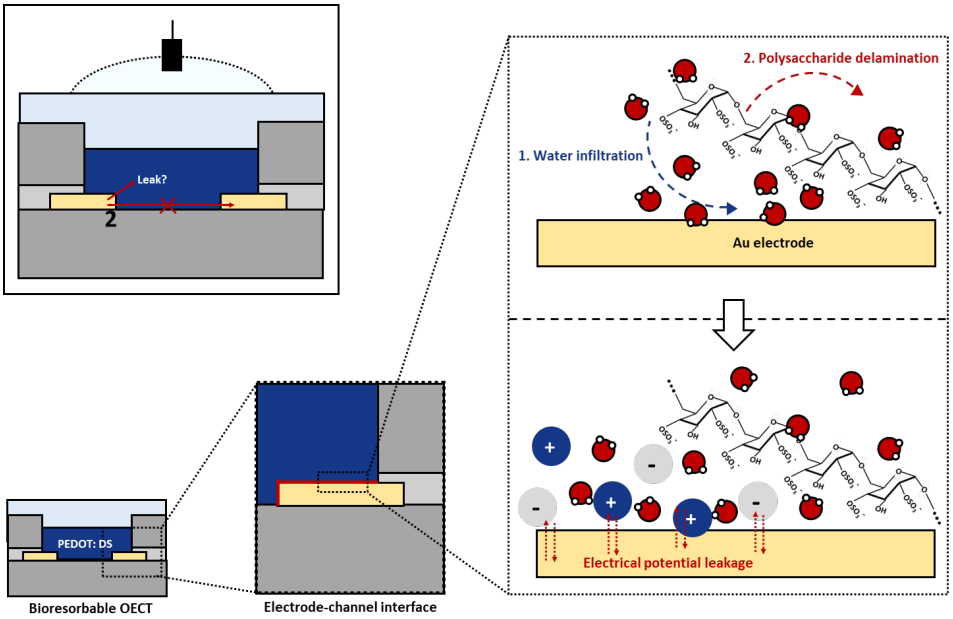
일정한 합성 매트릭스가 필요하다고 생각된다.



[그림28 – PEDOT: DS OECT의 output characteristic plot]



[그림29 – 문제의 원인에 대한 추측 1, 표면 거칠기 문제]



[그림30 – 문제의 원인에 대한 추측 2, 수분 저항성 문제]

제 5장 결론

본 연구에서는 심뇌 이식용 전극의 한계점을 해결하고자 기존 발표되었던 두 가지의 연구를 하나로 합침과 동시에 그 과정에서 발생할 수 있는 문제를 고찰하고 앞으로 나아갈 연구의 방향성을 제시했다. 첫번째로는 기존 금속 전극 기반의 메커니즘에서 탈피하여 OMIECs 기반의 3차원 공간 내 이온-전자 상호작용을 통한 신호 민감성 증가를 가져왔으며, 두번째로는 장기간 이식 소자의 부작용 우회를 위한 트랜지언트 전자 소자 전략을 더했다. 이를 구현하기 위한 생분해성 혼합 전도체의 디자인은 PEDOT: PSS을 참고하여 구체화하였으며, 좀 더 완벽한 생흡수성을 위하여 분자 패킹에 뛰어난 glycol side chain을 갖는 올리고머를 도입하였다. 합성된 각 물질은 UPS, EPR과 같은 여러 기법을 통해 분석 및 고찰되었다. 또한 결과 물질은 실질적인 응용의 가능성을 평가하기 위해 OECT의 활성 물질로서 사용되었으며, 이를 이용하여 전자 소자의 여러 특성들을 평가하였다. 마지막으로 PEDOT: DS 기반의 소자 작동이 잘 되지 않음을 확인하였고, 그 이유와 해결 방안에 대해 논의하고 고찰하였다.

생흡수성 혼합 전도체는 기존 연구되어왔던 많은 트랜지언트 전자 소자의 경량화에 큰 기여를 할 수 있을 것이라 기대된다. 기존 트랜지언트 전자 소자의 경우 신호 민감도가 낮아 추가적인 증폭이 반드시 필요하며, 이에 따라 회로의 복잡성이 증가하고 큰 용량의 전원이 요구되며 연산을 통한 발열의 문제가 뒤따라왔다. 이와 달리 혼합 전도체 기반의 소자는 민감성이 높아 상대적으로 훨씬 적은 증폭값을 요구하고, 낮은 전압으로도 작동이 되어 전원의 용량도 적게 필요하며, 발열 문제에서도 크게 자유롭다. 생분해성 소자의 경량화는 의공학적 응용의 범위를 크게 넓혀 줄 수 있을 것이라 생각된다.

또한 혼합 전도체는 이온을 기반의 데이터를 이용한 메모리 프로세서로서의 활용도 기대된다. 아직까지는 내부까지 전도된 이온을 묶어 장기 데이터로 전환할 만한 기술이 많이 개발되지 않았으나, 향후 혼합 전도체의 구조와 기초 연구가 활발히 쌓여감에 따라 이를 이용한 이온-전자 기반의 신경 모방성 프로세서의 코어 물질로서 차세대 컴퓨팅의 큰 확장을 도와줄 수 있을 것이라 판단된다.

마지막으로 이러한 신호 민감성 생분해 소자와 뉴로모픽 프로세서 기반의 소자가 결합되면, 지금까지는 시도할 수 없었던 다양한

의공학적 응용이 가능할 것이다. 예를 들어 단기간에 녹는 소자의 파츠가 신경 모방성 학습에 관여하고, 이를 통해 업데이트된 회로와 물질이 장기간 남아 유저 맞춤 인터페이스를 제공하는 식의 차세대 스마트 의료기기의 핵심 물질로서 활용이 가능할 것으로 기대된다. 또한 뇌의 뉴런 분화에 관여하는 줄기세포를 전극에 길러 삽입하는 뇌-오르가노이드(brain-organoid) 전극은 사람-컴퓨터 인터페이스 시스템 내 증강뇌 파츠를 담당하는 등, 지금까지와 전혀 다른 방식의 물질 활용도 가능하다고 생각되는 바이다.

참고 문헌

[1] Z. Xiang, C. Tang, C. Chang, G. Liu, "A new viewpoint and model of neural signal generation and transmission: Signal transmission on unmyelinated neurons", Nano Res., 2020

[2] G. C. DeLuca, R. L. Yates, H. Beale, S. A. Morrow, "Cognitive Impairment in Multiple Sclerosis: Clinical, Radiologic and Pathologic Insights", Brain Pathol., 2015

[3] V. O. Bristot, A. B. Alves, L. R. Cardoso, D. Scheffer, A. S. Aguiar, "The Role of PGC-1α/UCP2 Signaling in the Beneficial Effects of Physical Exercise on the Brain", Front. Neurosci., 2019

[4] M. A. Hasnul, N. A. Aziz, S. Alelyani, M. Mohana, A. A. Aziz, "Electrocardiogram-Based Emotion Recognition Systems and Their Applications in Healthcare—A Review", Sensors, 2021

[5] J. Dore´, M. Simre´n, L. Buttle, F. Guarner, "Hot topics in gut microbiota", United European Gastroenterol. J., 2013

[6] C. Babiloni, V. Pizzella, C. D. Gratta, A. Ferretti, G. L. Romani, "Fundamentals of Electroencefalography, Magnetoencefalography, and Functional Magnetic Resonance Imaging", Int. Rev. Neurobiol., 2009

[7] C. Kirin, T. Yanagisawa, S. Oshino, K. Edakawa, M. Tanaka, H. Kishima, Y. Nishimura, "Somatosensation Evoked by Cortical Surface Stimulation of the Human Primary Somatosensory Cortex", Front. Neurosci., 2019

[8] A. V. Nurmikko, J. P. Donoghue, L. R. Hochberg, W. R. Patterson, Y.-K. Song, C. W. Bull, D. A. Borton, F. Laiwalla, S. Park, Y. Ming, J. Aceros, "Listening to Brain Microcircuits for Interfacing With External WorldVProgress in Wireless Implantable Microelectronic Neuroengineering Devices", Proceedings of the IEEE, 2010

[9] E. A. Shipton, "Movement Disorders and Neuromodulation", Neurol. Res. Int., 2012

[10] S. T. Senthilkumar, K. V. Sankar, J. S. Melo, A. Gedanken, R. K. Selvan, "Carbon-Based Hybrid Composites as Advanced Electrodes for Supercapacitors", Adv. Funct. Mater., 2015

[11] K. Fu, J.-W. Seo, V. Kesler, N. Maganzini, B. D. Wilson, M. Eisenstein, B. Murmann, H. T. Soh, "Accelerated Electron Transfer in Nanostructured Electrodes Improves the Sensitivity of Electrochemical Biosensors", Adv. Sci. 2021
[12] A. M. Sodagar, G. E. Perlin, Y. Yao, K. Najafi, K. D. Wise, "An Implantable 64-Channel Wireless Microsystem for Single-Unit Neural Recording", IEEE J. Solid-State Circuits, 2009
[13] J.-Y. Park, S.-M. Park, "DNA Hybridization Sensors Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Detection Tool", Sensor, 2009
[14] R. Chen, A. Canales, P. Anikeeva, "Neural recording and modulation technologies", Nat. Rev., 2017
[15] B. D. Paulsen, K. Tybrandt, E. Stavrinidou, J. Rivnay, "Organic mixed ionic-electronic conductors", Nat. Mater., 2020
[16] M. Berggren, G. G. Malliaras, "How conducting polymer electrodes operate", Science, 2019
[17] J.-S. Shim, J. A. Rogers, S.-K. Kang, "Physically transient electronic materials and devices", Mater. Sci. Eng. R Rep., 2021
[18] S.-K. Kang, R. K. J. Murphy, S.-W. Hwang, S. M. Lee, D. V. Harburg, N. A. Krueger, J. Shin, P. Gamble, H. Cheng, S. Yu, Z. Liu, J. G. McCall, M. Stephen, H. Ying, J. Kim, G. Park, R. C. Webb, C. H. Lee, S. Chung, D. S. Wie, A. D. Gujar, B. Vemulapalli, A. H. Kim, K.-Mi Lee, J. Cheng, Y. Huang, S. H. Lee, P. V. Braun, W. Z. Ray, J. A. Rogers, "Bioresorbable silicon electronic sensors for the brain", Nature, 2016
[19] K. J. Yu, D. Kuzum, S.-W. Hwang, B. H. Kim, H. Juul, N. H. Kim, S. M. Won, K. Chiang, M. Trumpis, A. G. Richardson, H. Cheng, H. Fang, M. Thompson, H. Bink, D. Talos, K. J. Seo, H. N. Lee, S.-K. Kang, J.-H. Kim, J. Y. Lee, Y. Huang, F. E. Jensen, M. A. Dichter, T. H. Lucas, J. Viventi, B. Litt, J. A. Rogers, "Bioresorbable silicon electronics for transient spatiotemporal mapping of electrical activity from the cerebral cortex", Nat. Mater., 2015
[20] C. Xu, Y. Huang, G. Yepez, Z. Wei, F. Liu, A. Bugarin, L. Tang, Y. Hong, "Development of dopant-free conductive bioelastomers", Sci. Rep., 2016

[21] J. Zhou, D. H. Anjum, G. Lubineau, E. Q. Li, S. T. Thoroddsen, "Unraveling the order and disorder in poly(3,4-ethytlenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate)nanofilms", Macromolecules, 2015
[22] P. A. Lovell, F. J. Schork, "Fundamentals of Emulsion Polymerization", Biomacromolecules, 2020
[23] Y.-J. Lin, W.-S. Ni, J.-Y. Lee, "Effect of incorporation of ethylene glycol into PEDOT: PSS on electron phonon coupling and conductivity", J. Appl. Phys., 2015
[24] A. T. Tran, J. Tomlin, P. H. Lam, B. L. Stinger, A. D. Miller, D. J. Walczyk, O. Cruz, T. D. Vaden, L. Yu, "Conductivity, Viscosity, Spectroscopic Properties of Organic Sulfonic Acid solutions in Ionic Liquids", Chemengineering, 2019
[25] S. J. Higgins, "Conjugated polymers incorporating pendant functional groups-synthesis and characterisation", Chem. Soc. Rev., 1997
[26] R. Green, M. R. Abidian, "A Review of Organic Conducting Polymers for Neural Prosthetic and Neural Interface Applications", Adv. Mater., 2015
[27] J. Jampilek, "Heterocycles in Medicinal Chemistry", Molecules, 2019
[28] D. S. Bodas, P. P. Ige, "Central composite rotatable design for optimization of budesonide-loaded cross┐linked chitosan-dextran sulfate nanodispersion: characterization, in vitro diffusion and aerodynamic study", Drug Dev. Ind. Pharm., 2019
[29] Z. Chen, T. Meng, Z. Li, P. Liu, Y. Wang, N. He, D. Liang, "Characterization of a beta-glucosidase from Bacillus licheniformis and its efect on biofocculant degradation", AMB Expr., 2017
[30] D. G. Harman, R. Gorkin, L. Stevens, B. Thompson, K. Wagner, B. Weng, H. Y. Chung, M. Panhuis, G. G. Wallace, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):dextran sulfate (PEDOT:DS) – A highly processable conductive organic biopolymer", Acta Biomater., 2015
[31] M. E. Abdelhamid, A. P. O'Mullaneb, G. A. Snook, "Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage", RSC Adv., 2015

[32] D. Kim, I. Zozoulenko, "Why Is Pristine PEDOT Oxidized to 33%? A Density Functional Theory Study of Oxidative Polymerization Mechanism", J. Phys. Chem. B, 2019
[33] J. Rivnay, S. Inal, A. Salleo, R. M. Owens, M. Berggren, G. G. Malliaras, "Organic electrochemical transistors", Nat. Rev., 2018
[34] C. D. Spicer, M. A. Booth, D. Mawad, A. Armgarth, C. B. Nielsen, M. M. Stevens, "Synthesis of Hetero-bifunctional, End-Capped Oligo-EDOT Derivatives", Chem, 2017
[35] 통계청, “2020년 사망원인 통계 결과”, 2021

Abstract

Bioresorbable mixed ionic-electronic conductor for transient neuro-electronics

Jun Min Moon

Materials Science and Engineering

The Graduate School of Engineering

Seoul National University

The brain is an organ that controls all physiological phenomena in the body through ion signals, so it is essential to detect or monitor them. In order to clearly read the subtle signals of the brain and, at the same time, minimize the side effects of implantation, this study designed and realized a new bioresorbable ion-electron mixed conductor. A new material with biodegradability added to the advantages of PEDOT: PSS was synthesized through emulsion polymerization, and its chemical structure was confirmed through FT-IR and NMR. Mixed conductors' polaron/bipolaron energy characteristics were analyzed and considered through UPS and EPR analysis. In order to evaluate the practical applicability of the synthesized mixed conductor, the device characteristics of the OECT

using the material as an active channel were measured and analyzed. Identifying and analyzing the reported limitations in deriving the results suggested the future direction of biodegradable mixed conductor research.

Keywords: Neuro-interface, Electrode, Mixed conductors, Transient electronics, Polaron, Organic electrochemical transistor

Student Number: 2021-20890