

<http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2022.8.5.749>

JCCT 2022-9-94

생체정보 진단을 위한 생체모사 계층구조 기반 피부 고점착 전자 패치 개발

Development of bio-inspired hierarchically-structured skin-adhesive electronic patch for bio-signal monitoring

김다완*

Da Wan Kim*

요약 다양한 의료 응용 분야에서 웨어러블 및 피부 부착형 전자 패치에 피부 표면의 높은 점착력과 내수성이 요구된다. 본 연구에서는 탄소 기반 전도성 고분자 복합 소재에 개구리 발바닥의 육각 채널과 문어 빨판의 흡착 구조 패턴을 모사한 신축성 있는 전자 패치를 보고한다. 개구리의 발바닥을 모사한 육각 채널 구조는 수분을 배수하며, 균열 억제 효과를 통해 점착력을 향상 시키며, 문어 빨판을 모사한 흡착 구조는 젖은 표면에서 높은 점착력을 나타낸다. 또한 고점착 전자패치는 실리콘(max. 4.06 N/cm²), 피부 복제 표면(max. 1.84 N/cm²) 등 다양한 표면에 건조 및 젖은 조건에서 우수한 점착력을 가지고 있다. 고분자 매트릭스와 탄소 입자를 기반으로한 고분자 복합소재를 통해 제작된 고점착 전자 패치는 건조 및 습한 환경에서 심전도(ECG)을 안정적으로 감지할 수 있다. 이 연구에서 보여진 특성을 기반으로 제안된 전자 패치는 다양한 생체 신호의 진단을 위한 웨어러블 및 피부 부착 센서 디바이스를 구현하는 잠재적 응용 가능성을 제시한다.

주요어 : 고분자 복합소재, 생체모방, 수분 점착, 전자 패치

Abstract High adhesion and water resistance of the skin surface are required for wearable and skin-attachable electronic patches in various medical applications. In this study, we report a stretchable electronic patch that mimics the drainable structure pattern of the hexagonal channels of frog's pads and the sucker of an octopus based on carbon-based conductive polymer composite materials. The hexagonal channel structure that mimics the pads of frogs drains water and improves adhesion through crack arresting effect, and the suction structure that mimics an octopus sucker shows high adhesion on wet surfaces. In addition, the high-adhesive electronic patch has excellent adhesion to various surfaces such as silicone wafer (max. 4.06 N/cm²) and skin replica surface (max. 1.84 N/cm²) in dry and wet conditions. The high skin-adhesive electronic patch made of a polymer composite material based on a polymer matrix and carbon particles can reliably detect electrocardiogram (ECG) in dry and humid environments. The proposed electronic patch presents potential applications for wearable and skin-attachable electronic devices for detecting various biosignals.

Key words : Polymeric Composite, Biomimetic, Wet Adhesion, Electronic Patch

*정회원, 성균관대학교 화학공학과 박사후연구원 (제1저자)
접수일: 2022년 8월 30일, 수정완료일: 2022년 9월 5일
게재확정일: 2022년 9월 9일

Received: August 30, 2022 / Revised: September 5, 2022

Accepted: September 9, 2022

*Corresponding Author: nsloth10@skku.edu

Dept. of Chemical Engineering, Sungkyunkwan Univ, Korea

I. 서 론

최근 인체의 생리학적 신호를 진단할 수 있는 웨어러블 및 피부 부착형 디바이스는 의료 모니터링, 로보틱스, 휴대용 에너지 생산, 인공 피부 및 다양한 의료 응용 분야에 응용되고 있다.[1-5] 이러한 디바이스는 인가된 변형, 높은 신축성 및 인체의 움직임에 의한 변형에 따른 큰 전기적 변화를 필요로 한다. 또한, 디바이스에 사용되는 재료는 얇고 가벼우며, 반복사용이 가능하고, 비용 효율적이어야 한다. 다양한 재료 및 작동 메커니즘에 의해 이러한 요구 사항을 충족하는 신축성 전자 디바이스를 구현하기 위한 많은 시도 중, 고분자복합소재는 위의 모든 조건을 충족하고 기계적 변형에 매우 강하기 때문에 강력한 후보이다. 특히 탄소 재료는 우수한 전기 전도성, 높은 기계적 특성, 화학적 안정성 및 다양한 인터페이스 프로세스에 대한 엄청난 적응성으로 인해 고분자복합소재 기반 디바이스의 재료로 지속적으로 활용되어 왔다.[6] 땀에 의한 젖음 및 거칠고 털이 많은 인간 피부 표면과 센서 디바이스의 긴밀한 접촉은 센서-피부 상호 작용을 증폭하고 인간 생체 신호를 효율적으로 획득하는 데 중요하다.[7] 화학적 접착제는 간단한 처리로 높은 접착력을 쉽게 얻을 수 있지만 [8], 반복사용 보다는, 강한 접착력을 기반으로 한 영구적 부착에 적합하다. 따라서, 피부 손상방지며, 가역적으로 사용가능한 웨어러블 및 피부 부착 디바이스를 구현하기 위해 건식 접착 패치에 대한 연구가 각광 받고 있다.[9] 그러나 이러한 디바이스를 인간의 피부에 부착하는 것은 피부 표면에 거친 형태, 모발 및 종종 체액(예: 땀, 기름 및 혈액)이 있는 것으로 알려져 있기 때문에 어렵다. 장기 신호 증폭을 위한 피부 계면에 대한 디바이스의 적합성을 달성하기 위해 계면층에 생체모사 접착 구조를 가진 디바이스가 입증되었다.[10] 그러나 생체모사 접착 구조(예: 도마뱀붙이에서 영감을 받은 강모 구조, 딱정벌레 같은 버섯 패드)는 부착을 유도하기 위해 반 데르 발스 힘(van der Waals force)와 마찰력에 의존하므로 인터페이스가 변형 가능하고 젖은 표면에서는 접착력이 감소한다.[11] 이러한 한계를 극복하기 위해 문어 빨판과 개구리 발바닥에서 영감을 받은 계층적 접착구조는 흡입, 모세관 힘 또는 이들의 조합을 통해 젖은 표면에 안정적인 접착력을 보여주었다.[12] 하지만 높은 부착 성능에도 불구하고 추가적인

표면 전도성 물질 코팅공정, 전극의 배선의 어려움 및 이에 의한 접착력 손실 때문에 산업적인 응용의 어려움 점이 있다.

본 연구에서는 개구리 발가락의 육각채널 구조와 문어 빨판의 볼록 컵 구조에서 영감을 받은 계층구조 기반의 전도성 고분자복합소재 기반 피부 고정 접착 전자패치를 보고한다. (그림 1.) 고분자복합소재에 개구리 및 문어 모사 접착 구조를 도입하여 반복 가능하고 방수가 가능하며 피부에 부착 가능한 신축성 전자 디바이스를 제안한다. 여기서, 카본 블랙(Carbon black; CB)과 실리콘 고무 복합재(Polydimethylsiloxane; PDMS)를 기반으로 하는 고분자복합소재는 유연하고 전도성이 있으며 초박형이며 가볍고 변형이 가능하다. 생체모사 고정 접착 전자패치는 실리콘 웨이퍼 및 피부 복제 표면과 같은 다양한 건조 환경 및 젖은 환경 아래에서 피부에 대한 강한 접착력을 갖는다. 인체 피부에 대한 높은 순응성과 내수성을 기반으로, 생체모사 고정 접착 전자패치는 건조 및 젖은 환경에서 생체신호 중 하나인 심전도(electrocardiogram; ECG)와 같은 생체신호를 안정적으로 측정할 수 있다.

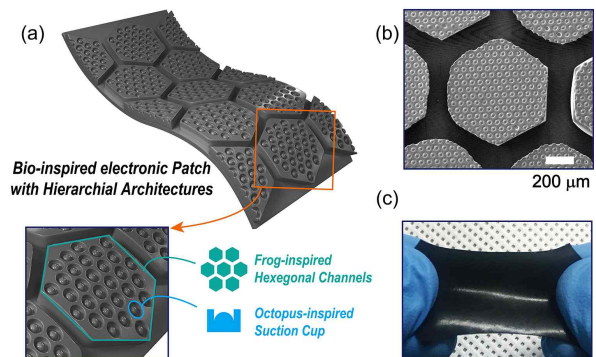


그림 1. 계층구조 기반 생체모사 고정 접착 전자 패치. (a) 개구리의 발바닥을 모사한 육각 채널 구조 및 문어의 빨판을 모사한 흡착구조를 기반으로한 전자 패치 이미지, (b) 생체모사 전자패치의 전자주사현미경 이미지, (c) 신축성을 가지는 생체모사 전자패치의 사진
Figure 1. Bio-inspired adhesive electronic patch with hierarchical architectures. (a) Schematic illustration of frog-inspired hexagonal channels and octopus-inspired suction cups, (b) SEM image of the bio-inspired electronics patch with hierarchical architectures, (c) photograph of a stretchable frog-octopus-inspired electronics patch

II. 실험 방법

1. 생체모사 고정 접착 전자패치 제작

전자패치의 경우 CB(Carbon mesoporous, Sigma Aldrich)의 표면적(>500m²/g)을 통해 전기적 특성을 향상시켰으며, 기존 보고된 문어 및 개구리 모사 Polyurethane-acrylate (PUA) 미세패턴에[ref] Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)와 PDMS (Sylgard 184, Dow Corning) 혼합물로 제작하였다. CB과 P3HT(20:1 중량비)를 분산시켜 1시간 동안 초음파 처리를 통하여 클로로포름(CB 1g당 100ml)에서 용액을 형성했다. 용액을 PDMS 베이스와 혼합하고 와류 혼합(30분) 후 초음파 처리(1시간)를 수행했다. 경화제(경화제 대 PDMS 베이스의 1:20 비율)를 초음파 처리된 PDMS-현탁 혼합물에 첨가했다. 전체 혼합물을 다시 한 번 와류 혼합(30분) 및 초음파 처리(1시간)에 적용했다. 그다음 스핀 코터를 사용하여 CB 및 PDMS 혼합물을 PUA 마스터에 코팅 공정을 진행했다. 진공 데시케이터를 사용하여 복합 혼합물을 2시간 동안 탈기 후 베이킹 오븐에서 85도의 열처리를 수행했다. 전자패치는 마스터에 대해 반대 아키텍처를 복제하여 얻었다. 마지막으로, 양면에 전극을 이용하여 전기적 연결을 형성하여 최종적으로 전자패치를 완성하였다.

2. 수직 접착력 측정

접착 패치 샘플(1×1 cm²)을 실리콘 웨이퍼 및 돼지 피부 복제 표면(Ecoflex 0030, Smooth-on Inc., USA)에 1.0 N/cm²의 예압을 가한 뒤, 수직 방향으로 접착력을 측정했다.

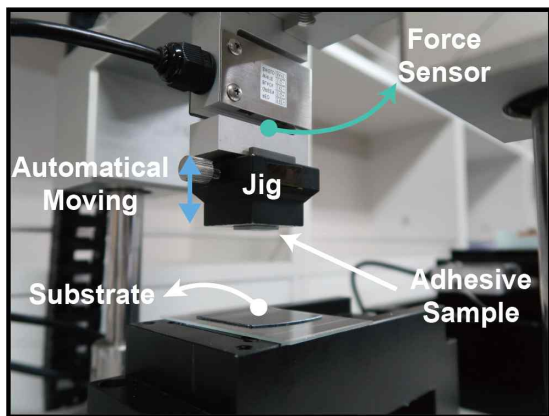


그림 2. 수직 접착력 측정용 장비 환경
 Figure 2. Circumstance of custom-built equipment to test normal adhesion

그림 2와 같이, 주문 제작 장비(접착 시험기, Neo-Plus, 한국)를 사용하여 기관에 대해 일반 접착 테스트를 수행

했다. 예압(1.0 N/cm²)이 약 3초 동안 적용되었으며 이는 부드러운 사람의 접촉으로 인해 가해지는 압력과 유사하다. 예압을 제거한 후, 기관에서 샘플을 분리할 때 잡아당기는 힘에 해당하는 음의 힘이 얻어졌다. 모든 측정은 주변 온도에서 최소 10회 반복되었으며 평균값은 표준 편차를 사용하여 모든 수치에 걸쳐 표시되었다.

3. ECG 신호 측정

ECG 신호를 위해 두 개의 동일한 고정착 전자 패치 샘플과 접지 전극을 준비했다. 샘플은 피실험자의 양쪽 손목과 왼쪽 다리에 부착되었으며 심전도 모듈(ADS1x9x ECGFE, Texas Instruments)과 연결되었다. ECG 신호는 건조하고 습한 환경에서 측정되었다.

III. 실험 및 결과

1. 개구리-문어 모사 고정착 전자패치의 점착 성능

습윤 접착을 증폭하기 위해 문어 빨판 내부의 돌기 구조에서 영감을 얻은 볼록 컵의 미세 구조를 개구리 발바닥 모사 육각구조 상단 표면에 형성했다. 계층구조의 점착 증폭 효과를 확인하기 위해 그림 3과 같이 실리콘 표면에서의 개구리-문어 모사 계층 구조, 개구리 모사 육각 구조, 문어 모사 구조 및 평면 샘플 패치 등 4가지 접착제에 대해 건조 및 수증 조건에서 Si 웨이퍼 기관의 당기는 방향의 점착 성능을 분석했다.

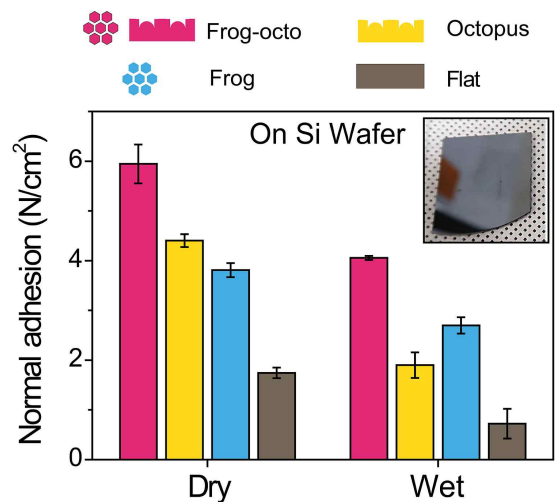


그림 3. 수분 환경에서의 간격비에 따른 전단응력 측정
 Figure 3. Measured shear adhesion dependent on the space ratio wet condition

그림 3에서 개구리-문어 모사 접착 패치는 수직접착력(건조 조건에서 최대 5.95 N/cm², 습한 조건에서 4.06 N/cm²)에서 모든 샘플 중에서 가장 높은 습윤/건조 접착 강도를 보여주었다. 개구리-문어 모사 접착 패치가 젖은 실리콘 표면에 대해 강한 당김 접착력을 갖는 것은 물 잔류물의 효과적인 관리로 인한 흡입 효과로 설명할 수 있다. 이것은 볼록 컵의 마이크로 스케일 지붕 가장자리에서 높은 모세관 현상을 유도한다.[13] 또한 젖은 웨이퍼 표면에 대한 개구리-문어 모사 전자패치의 접착력은 흡입 응력을 유지할 수 있는 육각 채널의 균열 억제 효과에 의해 향상된다.

또한 개구리-문어 모사 전자패치는 건조하거나 젖은 피부 표면에도 효과적으로 적용할 수 있다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 개구리-문어 모사 전자 패치는 다른 패치에 비해 더 강한 수직 접착력(건조 조건에서 최대 1.84 N/cm², 땀이 많은 조건에서 1.68 N/cm²)을 나타낸다. 이러한 결과는 육각형 마이크로채널이 균열 전파를 최소화할 수 있음을 나타내며, 이는 탈착시 컵의 흡입이 깨지는 것을 지연시킬 수 있다. 탄성 에너지를 소산시킬 수 있는 규칙적인 육각 채널 때문에 개구리-문어 모사 패치는 적용된 예압에 대한 적응성 측면에서 유리하다.

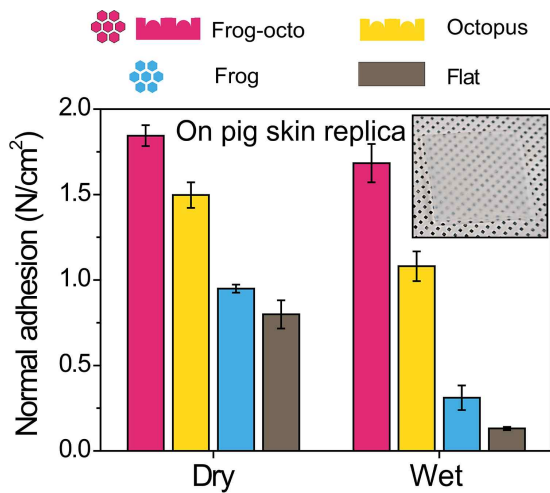


그림 4. 다양한 박리 각도에 대한 Si 웨이퍼 수중 조건에서 하이브리드 계면 구조의 박리 에너지
 Figure 4. Peeling energy of the hybrid interfacial structure on the Si wafer underwater condition for varying peeling angles

2. 생체모사 고점착 전자 패치의 접착 메커니즘 분석
 흡입응력과 반데르발스 힘에 의한 건조면의 접착 메커니즘과 달리 흡입응력과 모세관력은 습한 조건에서

지배적으로 가해진다.[9] 습윤 상태에 대한 흡입 응력은 접착 패치의 재료 특성, 접착 구조의 기하학적 매개변수 및 외부적으로 적용된 예압에 의해 결정된다.[9] 또한 육각채널에 의한 모세관력은 라플라스 압력 및 표면 장력에 의해 결정 된다. 따라서 접착력은 다음과 같이 표현된다.

$$\sigma \cong \Delta P \cdot \pi r^2 \cdot n_{octo} + n_{frog} (A_H \cdot \gamma \left(\frac{\cos\theta_1 + \cos\theta_2}{h} \right) + l \cdot \gamma)$$

여기서 ΔP는 압력차, r은 문어패턴의 반경, n_{octo}과 n_{frog}은 단위 면적당 문어 혹은 개구리 패턴 개수, A_H는 육각형 패턴의 면적, γ는 물의 표면 장력(~ 0.072 J/m²), θ₁은 물과 표면과의 접촉각, θ₂는 물과 샘플간의 접촉각, h는 수분층의 높이이고 l은 육각형 패턴의 둘레 길이이다. 접착패치가 젖은 표면에 고정되어 있기 때문에 기관과 접촉하는 평면 표면에 대한 모세관력은 Young-Laplace 식[14]에서 설정할 수 있다. 이것은 물 보조 흡입 응력과 모세관 매개 응력의 조합을 반영한다. 구조적인 효과에 의한 흡입응력 및 모세관력에 의해 개구리-문어 모사 전자패치의 접착 강도는 습한 조건에서 평평한 샘플보다 높은 접착력을 가진다.

3. 생체신호 측정을 위한 생체모사 고점착 전자패치의 응용

그림 5는 피부 접착 및 방수가 가능한 건식 접착 전도성 패치를 이용한 의료 모니터링 디바이스의 잠재적 적용 가능성을 보여준다. 생체모사 고점착 전자패치는 건조하거나 젖은 피부 표면에서 ECG 신호를 모니터링할 수 있다. 두 개의 동일한 생체모사 전자 패치와 접지 전극을 피실험자의 양쪽 손목에 부착했다. 여기에서 ECG 측정은 구별 가능한 환경에서 수행되었다. 그림 5의 삽입 이미지와 같이 물이 없는 건조한 상태와 물이 있는 습한 상태이다. 그림 5는 건조하고 습한 환경에서 6초 동안 ECG 신호를 측정된 결과를 보여준다. 건조한 상태에서 얻은 ECG 신호는 P파, PR간격, QRS복합체, ST분절, T파, 보정된 QT간격 등의 요인에 의해 심혈관 질환과 관련된 의학적 정보에 의미 있는 결과를 제공한다.[15]

이는 실험에서 나타난 ECG 신호가 상용 ECG 전극을 사용한 측정과 매우 유사한 것을 알 수 있다. 중요한 점으로, 생체모사 고점착 전자패치는 미세패턴에 의한

피부에 대한 높은 접착력으로 인해 젖은 환경에서도 건조한 환경과 유사한 ECG 결과를 보여준다. 이는 건조 및 젖은 피부 표면에 대한 높은 신축성과 고점착, 그리고 전극과 패치 일체형 전자패치의 잠재적 응용 가능성을 보여준다.

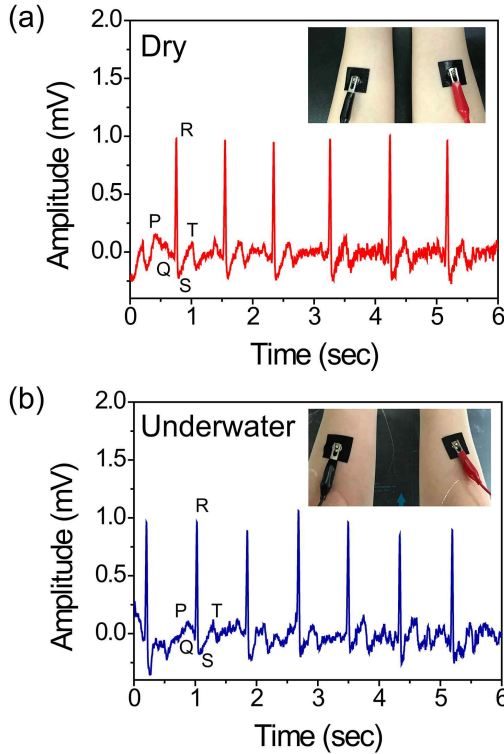


그림 5. 수분환경에서의 실리콘 표면에 대한 다양한 샘플의 전단 응력 측정
 Figure 5. Measurement of shear adhesion on Si wafer in the wet condition for varying samples

IV. 결론

본 연구에서는 피부에 부착할 수 있고 젖은 환경에서도 높은 접착력이 있으며, 신축성 있는 생체모사 고점착 전자 패치를 위한 디자인을 개발했다. 개구리 및 문어의 계층적 접착 구조가 있는 전자 패치는 건조한 표면 뿐만 아니라 실리콘 및 피부 복제 표면의 습한 환경에서도 높은 접착력을 갖는다. 생체모사 고점착 전자패치는 거칠고 젖은 피부 표면에 대해 향상된 접착력 및 접착력을 보여준다. 마지막으로, 피부 접착 및 방수 건식 접착 전도성 전자패치로서 의료 모니터링에 대한 실제 적용을 위한 잠재적 응용을 보여주었다. 이 전자패치는 건조 및 젖은 피부 환경에서 안정적인 ECG 신호를 측정

한다. 이 연구에서 입증된 특성을 기반으로, 개구리 및 문어에서 영감을 받은 미세 패턴이 있는 고점착 전자 패치는 다양한 미래 의료 응용을 위한 웨어러블 및 피부 부착 디바이스를 실현할 수 있을 것이다.

ECG 신호 측정을 위한 송수신 무선 전달 장치의 경우, 패치에 비해 큰 크기를 가지기 때문에, 여전히 사용자 및 환자에 불편함을 유발할 수 있다는 한계점을 가지고 있다. 따라서 경량 및 얇은 형태의 무선 송수신 모듈의 개발을 통해, 이러한 한계점을 극복하는 후속 연구가 이루어지길 기대한다.

References

- [1] H. Lee, T. K. Choi, Y. B. Lee, H. R. Cho, R. Ghaffari, L. Wang, H. J. Choi, T. D. Chung, N. Lu, T. Hyeon, "A graphene-based electrochemical device with thermoresponsive microneedles for diabetes monitoring and therapy." *Nature Nanotechnology*, Vol. 11, No. 6, pp. 566-572, March 2016. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.38>
- [2] Z. L. Wang, J. Chen, L. Lin, "Progress in triboelectric nanogenerators as a new energy technology and self-powered sensors" *Energy Environmental Science*, Vol. 8, No. 8, pp. 2250-2282, June 2015. <https://doi.org/10.1039/C5EE01532D>
- [3] S. Y. Kim, S. Park, H. W. Park, D. H. Park, Y. Jeong, D. H. Kim, "Highly sensitive and multimodal all carbon skin sensors capable of simultaneously detecting tactile and biological stimuli." *Advanced materials*, Vol. 27, No. 28, pp. 4178-4185, June 2015. <https://doi.org/10.1002/adma.201501408>
- [4] C. Moon, "Charging of Sensor Network using Multiple Mobile Robots." *The Journal of the Convergence on Culture Technology (JCCT)*, Vol. 7, No. 2, pp. 345-350, May 2021. <https://doi.org/10.17703/JCCT.2021.7.2.345>
- [5] K. Nam, U. Kwon, S. Han, "A Study on the Effectiveness of a Robotics curriculum based on." *International Journal of Advanced Culture Technology (IJACT)*, Vol. 7, No. 3, pp. 79-85, September 2019. <https://doi.org/10.17703/IJACT.2019.7.3.79>
- [6] J. Du, S. Pei, L. Ma, H. M. Cheng, "25th anniversary article: carbon nanotube and graphene based transparent conductive films for optoelectronic devices." *Advanced materials*, Vol.

- 26, No. 13, pp.1958-1991, March 2014. <https://doi.org/10.1002/adma.201304135>
- [7] C. Pang, J. H. Koo, A. Nguyen, J. M. Caves, M. G. Kim, A. Chortos, K. Kim, P. J. Wang, J. B. H. Tok, Z. Bao, "Highly skin conformal microhairy sensor for pulse signal amplification." *Advanced materials*, Vol. 27, No. 4, pp.634-640, October 2014. <https://doi.org/10.1002/adma.201403807>
- [8] M. K. Kwak, H. E. Jeong, K. Y. Suh, "Rational design and enhanced biocompatibility of a dry adhesive medical skin patch." *Advanced Materials*, Vol. 23, No. 34 pp. 3949-3953, July 2011. <https://doi.org/10.1002/adma.201101694>
- [9] S. Baik, J. Kim, H. J. Lee, T. H. Lee, C. Pang, "Highly adaptable and biocompatible octopus like adhesive patches with meniscus controlled unfoldable 3D microtips for underwater surface and hairy skin." *Advanced Science*, Vol. 5, No. 8, 201800100 p. 1-7, April 2018. <https://doi.org/10.1002/advs.201800100>
- [10] S. Baik, H. J. Lee, D. W. Kim, J. W. Kim, Y. Lee, C. Pang "Bioinspired adhesive architectures: from skin patch to integrated bioelectronics." *Advanced Materials*, Vol. 31, No. 34, pp. 1-18, February 2019. <https://doi.org/10.1002/adma.201803309>
- [11] C. S. Boland, U. Khan, G. Ryan, S. Barwich, R. Charifou, A. Harvey, C. Backes, Z. Li, M. S. Ferreira, M. E. Möbius, "Sensitive electromechanical sensors using viscoelastic graphene-polymer nanocomposites." *Science*, Vol. 354 No. 6317 pp. 1257-1260, December 2016. <https://doi.org/10.1126/science.aag2879>
- [12] D. W. Kim, S. Baik, H. Min, S. Chun, H. J. Lee, K. H. Kim, J. Y. Lee, and C. Pang, "Highly permeable skin patch with conductive hierarchical architectures inspired by amphibians and octopi for omnidirectionally enhanced wet adhesion," *Advanced Functional Materials*, Vol. 29, No. 13, pp. 1-9, January 2019. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807614>
- [13] S. Baik, D. W. Kim, Y. Park, T.-J. Lee, S. H. Bhang, C. Pang, "A wet-tolerant adhesive patch inspired by protuberances in suction cups of octopi." *Nature*, Vol. 546, No.7658 pp. 396-400, June 2017. <https://doi.org/10.1038/nature22382>
- [14] J. M. R. Bullock, "Biomechanics of the fibrillar adhesive system in insects." Ph.D Thesis, University of Cambridge, pp.1-150, October 2010. <https://doi.org/10.17863/CAM.16395>
- [15] T. Kim, J. Park, J. Sohn, D. Cho, S. Jeon, Kim, "Bioinspired, highly stretchable, and conductive dry adhesives based on 1D-2D hybrid carbon nanocomposites for all-in-one ECG electrodes." *ACS nano*, Vol. 10, No. 4 4770-4778, March 2016. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01355>

※ 본 논문은 성균관대학교 및 교육부, 한국연구재단의 4단계 두뇌한국21 사업 대학원혁신으로 지원된 연구임.