

## 레이저 패터닝을 이용한 채널 구조 조절에 따른 PEDOT:PSS 기반 전기화학 트랜지스터의 성능 향상 연구

박성연<sup>#</sup> · 손서영<sup>#</sup> · 남혁진 · 류보은 · 윤창훈<sup>†</sup>

전남대학교 고분자융합소재공학부

(2024년 7월 9일 접수, 2024년 7월 23일 수정, 2024년 8월 16일 채택)

### Highly Sensitive All-PEDOT:PSS Organic Electrochemical Transistors by Tuning the Channel-geometry Using Laser-induced Patterning

Seong Yeon Park<sup>#</sup>, Seo Yeong Son<sup>#</sup>, Hyuckjin Nam, Boeun Ryu, and Changhun Yun<sup>†</sup>

School of Polymer Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 61186, Korea

(Received July 9, 2024; Revised July 23, 2024; Accepted August 16, 2024)

**초록:** 대표적 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)는 생물화학적 신호를 민감하게 전자 신호로 변환할 수 있으며 유기 전기화학 트랜지스터(OECT)의 채널 및 게이트 물질로 모두 사용될 수 있어 비타민 C 센서로 널리 활용되는 재료이다. 본 연구는 800 S/cm 이상 고전도성 PEDOT:PSS 필름과 레이저 미세 패터닝 공정을 이용하여 제작된 all-PEDOT:PSS OECT의 비타민 C 감지 성능 향상을 위하여, 채널의 구조가 OECT의 센싱 성능에 미치는 영향을 연구하였다. 특히 채널의 구조 변화가 phosphate-buffered saline(PBS) 전해질 내에 고전도성 PEDOT:PSS 필름을 담갔을 때 발생하는 채널 저항 변화율에 유의미한 차이를 유발함에 따라, 센서의 감도 및 검출한계에 미치는 영향을 규명하였다. 채널 및 게이트 면적이 일정할 때 최소 채널 폭과 최고 채널 저항을 가지는 형상의 OECT는 채널에 레이저 처리를 하지 않은 OECT와 비교하여 32.69% 감소한 limit of detection(LOD) 값을 얻었으며 약 2배 이상 빠른 응답 속도를 보였다.

**Abstract:** Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) has been utilized for both channel and gate materials of an organic electrochemical transistor (OECT) as a vitamin-C sensor, because it can sensitively convert biochemical signals into electronic signals. In this work, using highly conductive PEDOT:PSS film over 800 S/cm, we investigated the effect of channel geometry on the sensing performance of all-PEDOT:PSS OECT sensors fabricated by laser-induced patterning process. The channel geometry significantly affected the changing-rate of channel resistance values as well as the noise level of OECTs in an electrolyte solution. For a fixed size of gate and channel electrodes, the OECT with the smallest channel width and highest channel resistance performed 32.69% decrease in limit of detection (LOD) value and two times faster response time, compared to the OECT without tuning the channel.

**Keywords:** organic electrochemical transistor, vitamin C sensor, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate), laser patterning, ascorbic acid, limit of detection.

## 서 론

비타민 C(ascorbic acid)는 필수 영양소 중 하나로 체내에서 다양한 작용을 하며 중요한 역할을 하지만 그 양이 부족하거나 과다하게 존재하는 경우 문제를 일으킬 수 있어 ascorbic acid(AA) 농도의 측정은 필수적이다. 비타민 C 센서는 식품의 품질 검사 및 사람의 건강 상태 판단 등 여러 분야에

서 활용되며, 저비용으로 신속하고 정확한 측정이 가능한 센서에 대한 개발이 활발히 이루어지고 있다(Figure 1(a)).<sup>1-6</sup> 유기 반도체 기반 센서는 낮은 제조 비용 및 전기 관독의 용이함으로 인해 큰 관심을 끌고 있으며, 그 중에서도 솔루션 패터닝 공정으로 채널과 게이트 전극을 분리할 수 있는 간단한 평면 구조를 가진 유기전기화학트랜지스터(organic electrochemical transistor, OECT)가 상당한 주목을 받고 있다.<sup>7-11</sup> OECT는 전해질(electrolyte)과 접촉하는 유기 반도체 필름의 전기화학적 doping/de-doping에 의존해 작동하며, 수용액 조건에서 동작하기 때문에 생물학적 및 화학적 감지에 적합하다.<sup>7,8,12,13</sup> 대표적인 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-

<sup>#</sup>These authors equally contributed to this work.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
chyun2020@jnu.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0002-0114-2305

©2024 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

styrene sulfonate(PEDOT:PSS)는 제조 공정이 간단하고 생물 화학적 신호를 전자 신호로 민감하게 변환할 수 있는 장점으로 OECT의 채널 및 게이트 물질로 모두 사용될 수 있다(Figure 1(b)). 이러한 이유로 채널과 게이트를 PEDOT:PSS로 제작한 OECTs (All-PEDOT:PSS OECT)의 비타민 C 센서로의 활용에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 하지만 고전도성 PEDOT:PSS 필름을 물에 담그면 전기적 저항이 급격히 증가하는 문제가 발생하여 센서의 검출 한계 농도(limit of detection, LOD)가 증가하는 문제가 발생한다.<sup>14</sup> 우리는 선행 연구를 통해 수용액 상에서 고전도성 PEDOT:PSS 필름의 전기적 특성 변화와 메커니즘을 규명한 바 있으며, 이로 인한 AA 농도 센서의 검출한계에 대해 보고한 바 있다.<sup>14</sup>

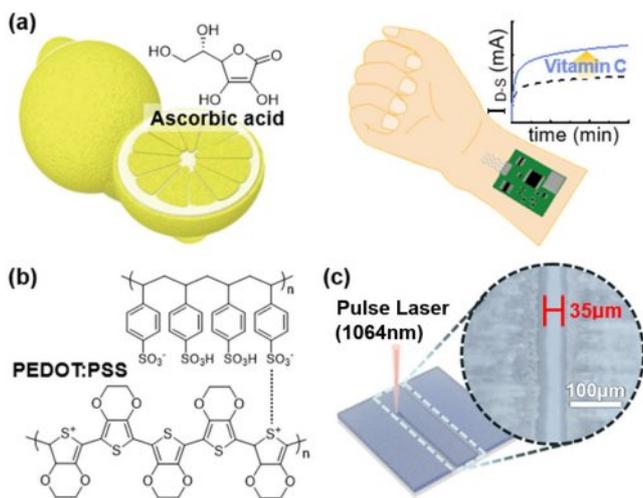
All-PEDOT:PSS OECT의 구조가 센서의 감지 성능에 큰 영향을 미친다는 사실은 잘 알려져 있으며, 이러한 상관관계를 밝히는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 대부분의 연구에서는 채널-게이트 전극의 정전용량(capacitance, C)의 비율  $\gamma(C_{\text{Channel}}/C_{\text{Gate}})$ 에 따른 OECT의 성능을 가장 주요하게 다루고 있다.<sup>15,16</sup>  $\gamma$  값의 변화에 대한 연구를 통하여  $\gamma$ 가 큰 소자일수록 센서의 감도와 검출한계는 향상된다고 알려져 있다. 특히 all-PEDOT:PSS OECT에서  $\gamma$  값은 채널-게이트의 면적 비를 이용하여 간단하게 측정이 가능하다. 하지만, 게이트 전극의 크기는 유한하므로  $\gamma$ 를 무한정 늘릴 수 없다는 한계가 있다. 이를 극복하기 위해 일정한  $\gamma$ 를 갖는 상태에서 센서의 성능을 향상시키는 기술에 대한 연구가 필요하다. 또한 all-PEDOT:PSS OECTs를 비타민 C 센서로 활용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있으나 체내의 AA는 아주 낮은 농도(10-50  $\mu\text{mol/L}$ )로 존재하기에 정확한 측정에 여전히 어려움이 있으며, 검출한계를 향상시킬 필요성이 대두되고 있다.<sup>15-17</sup>

OECT는 소자의 크기가 작으면 멀티 채널 센서로 활용이 가능할 뿐만 아니라 소량의 분석물만으로 측정이 가능하다는 이점을 가지기 때문에 장치 구조의 미세 설계가 중요하다. All-PEDOT:PSS OECTs의 제조에는 스크린 프린팅, 테이핑 방법, 잉크젯 프린팅과 같은 패터닝 공정이 주로 사용되고 있으나, 용액 공정의 특성상 OECT의 미세 구조 설계에 어려움이 있다.<sup>15-18</sup> 이러한 한계를 극복하기 위해 패터닝 해상도를 높이는 방법에 대한 필요성이 대두되고 있으며, 코팅된 PEDOT:PSS 필름에 고출력 적외선 레이저를 조사하여 디지털 프린팅 방식으로 채널과 게이트 전극을 분리하는 것이 유망한 방법으로 보여지고 있다.<sup>19,20</sup> 이러한 레이저 미세 패터닝 기술은 마이크로 단위의 미세한 조절이 가능해 정밀한 구조를 갖는 OECT를 간단하게 제조할 수 있다(Figure 1(c)). 또한, 레이저 패터닝 기술을 이용하여 제작된 OECT 소자 구조 중  $\gamma$ , 채널과 게이트 사이의 거리 및 게이트 전극의 크기가 최종 센서의 성능에 미치는 영향이 보고된 바 있다.<sup>19</sup> 대부분의 all-PEDOT:PSS OECT 선행 연구에서는 10-100 S/cm의 낮은 전기 전도도를 갖는 PEDOT:PSS를 사용하여, 수용액 상에서의 PEDOT:PSS의 저항 감소의 영향과 그로 인한 LOD 증가를 최소화하였다. 하지만 AA 농도 변화에 따른 센서의 반응 속도 개선과 저전압 구동이 유리한 OECT 구현을 위해서는 여전히 800 S/cm 이상의 높은 전기전도도를 갖는 PEDOT:PSS를 사용하는 것이 유리하다.

따라서 본 연구에서는 센서의 반응 속도 개선 및 작동전압을 낮추기 위해 800 S/cm 이상 높은 전기 전도도를 갖는 PEDOT:PSS 필름을 제조하였으며, 적외선 레이저를 이용한 미세 패터닝 기술을 이용하여 all-PEDOT:PSS OECTs의 구조를 제작함으로써 센서의 성능을 향상하고자 하였다. 특히 채널의 구조와 OECT의 센싱 성능 간의 상관관계를 정확히 밝히기 위해 채널과 게이트의 면적을 일정하게 설정한 상태에서 채널의 폭(width)과 길이(length)를 변화시킨 OECT를 제작하여 AA 농도 측정 성능을 평가하였다. 이를 토대로 제작된 OECT의 채널 저항 변화와 센싱 감도 및 LOD를 분석하였으며, 결론적으로 채널의 구조 변화가 OECT의 성능에 미치는 영향을 규명하였다.

## 실 험

**고전도성 PEDOT:PSS 필름 제조 및 특성 평가.** PEDOT:PSS 용액(Clevios™, PH-1000, 1-1.3 wt% in water, Germany)에 6 vol%의 ethylene glycol(Alfa Aesar, USA)과 0.5 wt%의 불소계 첨가제(Capstone™, FS-31, USA)를 혼합하고 혼합물을 24 °C에서 하룻밤 동안 교반하였다. 유리 기판(3 × 3 cm<sup>2</sup>)은 acetone과 isopropyl alcohol로 각각 5분 동안 ultrasonic bath에서 세척한 후 준비되었다. 10분 간의 산소 플라즈마(oxygen plasma) 처리 이후, 전 처리가 끝난 유리 기판 위에 준비한 혼



**Figure 1.** (a) Various applications of Vitamin C sensors; (b) The molecular structure of PEDOT:PSS; (c) schematic image for laser induced micropatterning of the PEDOT:PSS film.

합 용액 400  $\mu\text{L}$ 를 고정된 스핀 속도 500 rpm에서 30초간 스핀 코팅하였다. 그 후, 유리기판 위에 형성된 전도성 PEDOT:PSS 필름을 120  $^{\circ}\text{C}$  진공 오븐에서 하룻밤 동안 완전 건조시켰다.

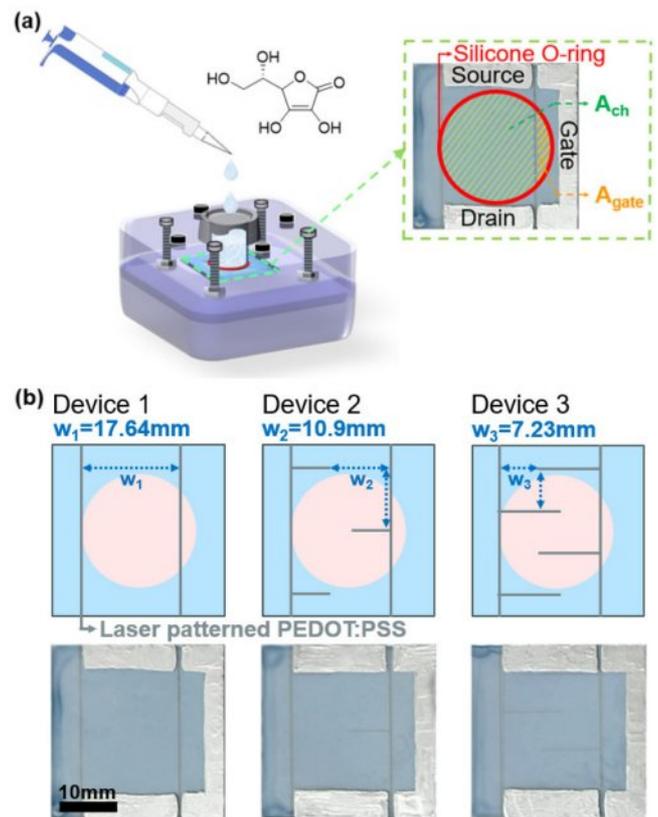
전기적 특성을 결정하기 위해 PEDOT:PSS 필름의 면저항을 디지털 SMU(Keithley 2400, USA)를 사용하여 측정하고 다음 비접촉 측정 시스템(20J4, Delcom Instrument, Inc., USA)을 사용하여 교차 확인하였다. 제작된 PEDOT:PSS 필름의 두께는 전남대학교 에너지융복합전문핵심연구지원센터의 주사전자현미경(SU5000/Hitachi, Japan)을 이용하여 분석하였다. PEDOT:PSS 필름의 전기 전도도 특성은 측정된 면저항과 두께를 이용하여 계산하였다.

#### PEDOT:PSS 필름을 위한 레이저 유도 미세 패턴 형성 설정.

빔 지름이 8 mm인 1064 nm master oscillator power amplifier (MOPA) 광섬유 레이저 구성(MFPT-20, Maxphotonics Co. Ltd., China)을 적외선 레이저 소스로 사용하였으며, 생성 펄스 지속 시간은 100 ns였다. 미세 패턴 설정을 위해 10 mm 크기의 2D galvanometer scanning head(S-8210A/D, Sunny Technology, China)가 로드된 디지털 이미지를 출력할 수 있는 스캐너 응용 프로그램 소프트웨어(SAMLIGHT, SCAPS, Germany)에 연결되었다. 이후 PEDOT:PSS 표면에서 펄스 레이저 빔의 최종 지름을 약 50  $\mu\text{m}$ 로 만들었으며, PEDOT:PSS 필름과 scanning head 사이의 거리는 20 cm였다. 최종 레이저 파워는 optical power meter와 integrating sphere photodiode power sensor (S142C, Thorlabs, USA)를 사용하여 측정되었으며, 레이저 주 파수는 각 운영 조건을 기반으로 계산되었다.

#### PEDOT:PSS 기반 AA 센서용 OECT 장치의 제작.

PEDOT:PSS 기반 AA 센서용 OECT 장치는 유리 기판( $3 \times 3 \text{ cm}^2$ ) 위에 코팅된 PEDOT:PSS 필름에 선 패턴을 표시하여 제작되었다. 레이저 유도 미세 패터닝 과정에서 입력 디지털 이미지를 대상 장치 geometry에 해당하도록 업데이트했다. 그런 다음 주파수가 100 kHz이고 스캔 속도가 40 mm/s인 15 W 레이저를 사용하여 입력 디지털 패턴을 PEDOT:PSS 필름 위에 표시했다. 열지(thermal paper) 테스트 결과 최종 빔 영역 크기는 약 50  $\mu\text{m}$  정도였다. 패터닝 과정 이후, all-PEDOT:PSS OECT는 실험실에서 제작한 전기화학 챔버에 배치되었고, 전해질 접촉 영역(OECT 소자 영역)은 지름이 20 mm인 실리콘 O-링을 사용하여 설정되었다(Figure 2(a)). All-PEDOT:PSS OECT 동작을 위해서 0.1 M phosphate-buffered saline(PBS) (pH 5.8, Sigma-Aldrich, USA) 전해질 용액 5 mL를 사용하였다. 전기화학 트랜지스터의 성능은 두 대의 디지털 소스 미터(Keithley 2400와 Keithley 2410A, USA)를 사용하여, 각각 소스-드레인 전압( $V_{D-S}$ ) 및 소스-게이트 전압( $V_{G-S}$ )을 인가하여 소스-드레인 전류( $I_{D-S}$ ) 및 소스-게이트 전류( $I_{G-S}$ )를 측정하였다. 측정된 결과는 실시간으로 Labview 소프트웨어를 사용하여 컴퓨터에 기록되었다. 제작한 OECT의 AA 농도( $C_{AA}$ )의 감도 기울기 및 LOD에 기반한 센싱 성능을 얻기 위해 PBS에 0.01 M



**Figure 2.** (a) Experimental setup for measuring the ascorbic acid concentration using the prepared all-PEDOT:PSS organic electrochemical transistors (OECTs); (b) pictures of the fabricated OECT devices with various channel-geometries by tuning channel width and channel length, where the  $\gamma$  value is fixed as 15.

AA(L-Ascorbic acid, Sigma-Aldrich, Germany) 용액을 제작하고, 최종  $C_{AA}$ 를 얻기 위해 해당 양의 0.01 M AA 용액이 전기화학 챔버에 순차적으로 첨가되었다. 마지막으로 해당  $C_{AA}$ 에 따른  $I_{D-S}$  및  $I_{G-S}$ 의 변화를 이용하여 OECT 소자의 성능을 평가하였다.

## 결과 및 토론

PEDOT:PSS OECTs의 geometry가 전기 화학적 감지 능력에 미치는 영향을 규명하기 위해 많은 이론적 및 실험적 연구가 수행되었으며, 특히 기하학적 매개변수인  $\gamma$ 와 관련하여 널리 조사된 바 있다.<sup>12,13,15-17,21</sup> OECTs의 높은  $\gamma$  값이 센서의 감지 성능을 향상시킨다는 점은 이미 잘 알려져 있지만, 제한된 면적에서 높은  $\gamma$  값을 유지하는 데에는 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 고정된  $\gamma$  값에 대해 센서의 성능을 더욱 향상시키기 위한 실험을 진행하였다. 수용액 상태의 PEDOT:PSS 용액은 원하는 영역에 직접 인쇄되거나(잉크젯 프린팅) 추가적인 패턴 마스크를 사용하여 대상 영역에 선택적으로 코팅된다

(스크린 프린팅).<sup>15-18,21,22</sup> 비록 이러한 솔루션 패터닝 공정은 기존의 용액 공정과 잘 호환되지만, 수용액 상태의 PEDOT:PSS 용액의 고유한 점도로 인해 낮은 패턴 해상도, 불규칙한 막 두께 및 부정확한 패턴 위치 등의 심각한 단점이 존재한다.<sup>15-17,21,22</sup> 본 연구에서는 이와 같은 솔루션 패터닝 공정의 한계를 극복하기 위해 전도성 PEDOT:PSS 층을 선택적으로 비활성화하거나 제거하여 정밀하고 균일한 패턴을 구현할 수 있는 레이저 미세 패터닝 공정을 도입했다.<sup>19,20,23</sup>

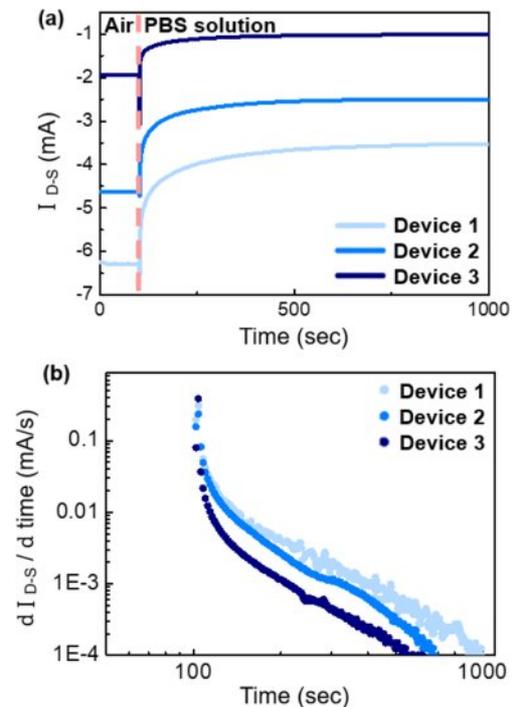
제안된 레이저 패터닝 공정을 활용하여 all-PEDOT:PSS OECTs를 제작하기 위해 유리 기재 위에 6 vol% ethylene glycol을 첨가한 수용성 PEDOT:PSS 용액을 스핀 코팅하여 순수한 필름을 제작했다. Table 1과 같이 제작된 PEDOT:PSS 필름은 약  $57 \Omega/\square$ 의 비슷한 면저항을 보였으며, 평균 필름의 두께는 203 nm로 측정되었다. 이 결과를 바탕으로, 우리는  $864 \text{ S/cm}$ 의 높은 전기 전도도를 갖는 PEDOT:PSS를 이용하여 OECT 소자를 제작할 수 있었다. 이후 빔 지름이  $50 \mu\text{m}$ 이고 조사 속도와 파워가 각각  $40 \text{ mm/s}$ ,  $15 \text{ W}$ 로 조정된 Nd:YAG 적외선 레이저 시스템을 사용하여 코팅된 PEDOT:PSS 필름에 채널과 게이트 전극을 패터닝하였다(Figure 2(b)). 결과적으로 채널 면적( $A_{\text{channel}}$ )과 게이트 면적( $A_{\text{gate}}$ )이 각각  $293.92 \text{ mm}^2$  및  $09.56 \text{ mm}^2$ 이고  $\gamma$  값이 15 및 채널과 게이트 사이의 거리가  $0.1 \text{ mm}$ 인 all-PEDOT:PSS OECT 장치가 준비되었다. 우리는 동일한  $\gamma$  값을 유지하면서 채널 구조를 조절하기 위하여, Figure 2(b)와 같이 채널 폭을 각각 17.64, 10.9, 7.23 mm가 되도록 채널 영역에 추가적인 레이저 패터닝 공정을 수행하여 3종의 OECT 소자를 제작하였다. 레이저를 조사한 영역의 순수한 PEDOT:PSS 필름은 고유의 청색을 잃고 회색으로 변했고, 전기를 통하지 않았다.<sup>19,23</sup> Table 1은 레이저가 조사된 세 가지 구조에서 PEDOT:PSS 필름의 채널 저항 값을 보여준다. 채널 폭이 가장 큰 Device 1의 샘플에서  $72.6 \Omega$ 의 채널 저항을 나타냈으며, 채널 폭의 크기가 감소하면서  $99.7 \Omega$ (Device 2),  $250.2 \Omega$ (Device 3)로 점차 채널 저항이 증가하였다. 이는 고정된 채널 면적 조건에서 채널 폭이 감소하면, 채널을 통해 흐르는 전류가 직진하지 못하고 우회하게 되므로 채널에서의

전류 이동 경로가 길어지면서 더 큰 저항을 갖게 된 결과이다. 채널 전체에 대한 균일한 저항 분산을 위해 silver paste를 바르는 면적의 바로 근접한 영역(장치 활성 영역의 외부)에 각 채널 중앙부에 조사한 선과 동일한 폭과 길이의 선 패턴을 추가하여 전류가 흐르는 통로의 지름을 일정하게 맞추어 센서 구조를 디자인하였다(Figure 2(b)). 또한 채널을 자른 선의 폭이  $50 \mu\text{m}$ 로 매우 미세하므로 OECT의 채널 면적에 큰 영향을 미치지 않으며, 따라서 세 구조 모두 유사한  $\gamma$  값을 갖는다고 볼 수 있다.

제작된 all-PEDOT:PSS OECT 소자는  $0.1 \text{ M}$  PBS 전해질로 구성된 전기화학 측정 시스템을 이용하여 측정하였다. 먼저 레이저 패터닝으로 채널 구조를 조절하였을 때, PBS 전해질 용액에서 고전도성 PEDOT:PSS 채널 자체의 전기적 특성 변화를 조사하기 위해  $V_{D,S}$ 와  $V_{G,S}$ 를 각각  $-0.5 \text{ V}$ 와  $+0.6 \text{ V}$ 로 유지하면서  $I_{D,S}$ 의 변화를 관찰하였다(Figure 3(a)). 초기 공기중에서 측정된 채널의 저항(0-100초)은 모든 샘플에서 PBS 전해질이 첨가될 때(100초)  $I_{D,S}$ 의 급격한 감소가 관찰되었다. 고전도성 PEDOT:PSS 필름이 수용액에 담겼을 때 필름의 PSS-rich 영역에서의 PSS-H 고분자 사슬과 물 분자의 상호작용으로 생성된 PSS<sup>-</sup>이온이 빠르게 용해된다. 이 과정에서 남겨진 전도성 PEDOT 고분자 사슬은 나노 구조 및 산화수 변화로 전도도가 낮은 형태로 변하게 되고, 이로 인하여 저항의 급격한 증가가 유발된다.<sup>14,24</sup> 하지만 Figure 3(a)의 결과로

**Table 1. The Measured Electrical Sheet Resistance and Electrical Conductivity of the Pristine PEDOT:PSS Films and the Measured Channel Resistance of the Prepared OECT Devices with Various Channel-geometries by Using Laser-induced Patterning**

	Device 1	Device 2	Device 3
Sheet resistance ( $\Omega/\square$ )	55.1 ( $\pm 0.4$ )	58.3 ( $\pm 0.7$ )	57.4 ( $\pm 0.5$ )
Electrical conductivity (S/cm)	885	853	854
Channel width (mm)	17.64	10.9	7.23
Measured channel resistance ( $\Omega$ )	72.6	99.7	250.2

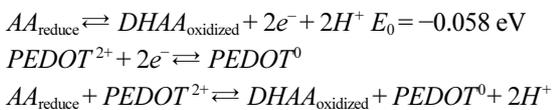


**Figure 3.** (a) The curves of  $I_{D,S}$  vs. time; (b) The curves of the calculated changing rate of  $I_{D,S}$  vs time for the prepared all-PEDOT:PSS OECT devices with various channel-geometries in a PBS electrolyte.

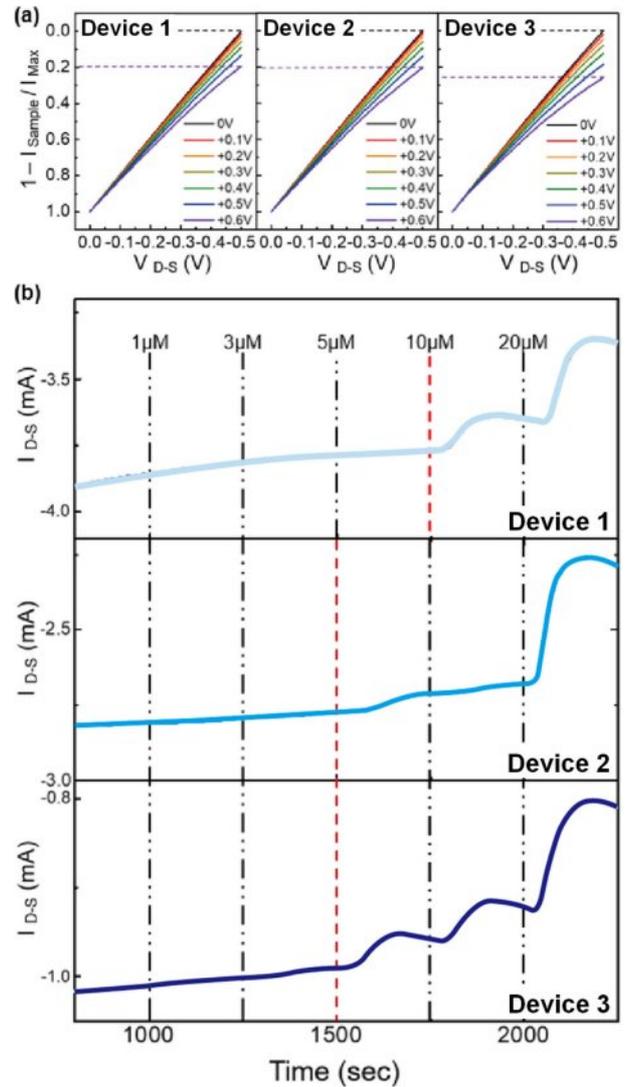
볼 때, 준비된 all PEDOT:PSS OECT는 비록 동일한 채널 면적을 갖지만, 채널의 폭이 작고, 채널 길이가 긴 Device 3이 가장 먼저 저항이 일정하게 유지되는 포화 영역에 도달하는 모습을 보였다. 동시에 비교적 저항 변화가 안정하다고 보여지는 500-1000초 영역에서 얻어진  $I_{D,S}$ 의 표준편차는 Device 1, Device 2 및 Device 3에서 0.0342 mA, 0.0091 mA 및 0.0071 mA로 점점 감소하며 잡음 신호(noise signal)가 개선되는 모습을 보였다. 이러한 채널 구조 변화에 따른 전기적 특성 변화는 PBS 용액 첨가 이후 계산된  $I_{D,S}$  변화율 그래프를 통하여 확인할 수 있다(Figure 3(b)). PBS 용액 내에서 계산된  $I_{D,S}$  변화율은 Device 1에서보다 Device 2 및 Device 3으로 갈수록 더 급격한 감소를 보였다. 특히 변화율이  $1 \times 10^{-4}$  (0.01%)로 감소할 때까지 걸린 시간을 보면 Device 1, Device 2 및 Device 3에서 957초, 681초, 523초로 큰 차이를 보인다. 이러한 결과를 바탕으로 OECT 채널 구조의 변화가  $I_{D,S}$ 의 반응 시간 감소를 유발할 수 있음을 발견하였으며, 채널 저항이 증가하는 구조에서 더욱 빠른 안정화 시간과 낮은 잡음 신호를 보이는 것을 알 수 있다.

다음으로 채널의 구조 변화가 OECT 특성 및 감지 성능에 미치는 영향을 조사하기 위해 다양한  $V_{G,S}$  조건에 따라  $V_{D,S}$ 을 0에서 -0.5V로 변화하여 OECT 소자의 출력 특성을 결정하였다(Figure 4(a)). 제작된 OECT 장치는 이상적인 출력 특성을 보였으며,  $V_{G,S}$ 가 증가함에 따라  $I_{D,S}$ 가 감소하는 경향을 나타냈다. 0V 이상의  $V_{G,S}$  조건에서 게이트 전극은 PBS 용액 내 양이온( $M^+$ )을 PEDOT:PSS 채널로 밀어 넣어 PEDOT<sup>2+</sup> polaron을 전기화학 반응을 통하여 de-doping 시켜서  $I_{D,S}$ 를 감소시키는 결과를 가져온다.<sup>10-13,15-17,21,25</sup> 이때 PBS 전해질(분석물이 없는 상태)에서 고정된  $V_{D,S}$ 에 대한  $I_{D,S}$  변조는  $V_G/(1+\gamma)$ 에 의해 지배되며, 고정된  $\gamma$  값을 갖는 OECT에 대해서는  $A_{Gate}$ 에 의해 강하게 영향을 받는 것으로 밝혀졌다.<sup>7,15,17,19,25</sup> Figure 4(a)의 결과로 볼 때, 준비된 3종의 OECT 소자는 모두 동일한  $\gamma$  값과 게이트 면적을 가지므로 비슷한 크기의 게이트 변조를 나타냈다. 이는 레이저 정밀 패터닝 기술이 OECT 제작에 적합함을 보여준다.<sup>19,20</sup>

일반적으로 all-PEDOT:PSS OECT의 비타민 C 센싱을 설명하기 위하여, 게이트 전극에서 고전도성 PEDOT:PSS 필름 내에서 AA분자와 dehydroascorbic acid(DHAA) 분자 사이의 다음과 같은 전기화학적 산화·환원 반응이 사용된다.<sup>15-17,21</sup>

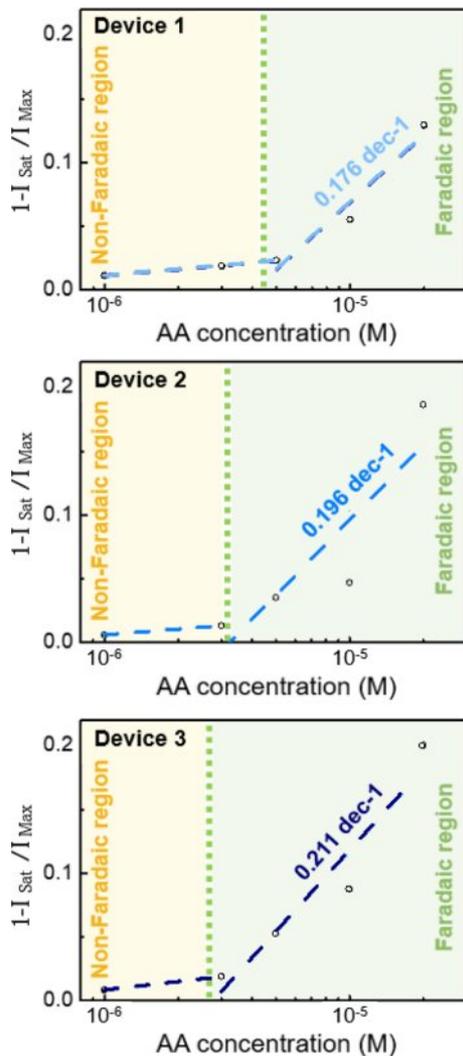


제작된 all-PEDOT:PSS OECT의 비타민 C 감지 능력은 0.01 M AA 용액을 전기화학 챔버 내의 PBS 용액에 첨가하면서 챔버 내  $C_{AA}$ 가 1-20  $\mu\text{M}$  되도록 조절하면서 테스트되었다. 이때  $V_{D,S}$ 와  $V_{G,S}$ 를 각각 -0.5 V와 +0.6 V로 유지하면서



**Figure 4.** (a) Output characteristics of the tested all-PEDOT:PSS OECTs with various channel-geometries; (b) curves of  $I_{D,S}$  vs. time at increased ascorbic acid (AA) concentrations (CAA), where the CAA increased from 1  $\mu\text{M}$  to 20  $\mu\text{M}$ .

$I_{D,S}$ 의 변화를 관찰하였다. Figure 4(b)에서  $I_{D,S}$  곡선은 전해질 용액 내의  $C_{AA}$ 에 해당하는 계단식 감소를 나타내며,  $C_{AA}$ 가 증가함에 따라 변화 정도가 증가한다. 이 결과는 AA를 분석물로 사용하는 all-PEDOT:PSS OECT 센서에 대한 이전 연구 결과와 일치한다.<sup>15-17,19,21</sup> 각 장치는 다른 초기  $I_{D,S}$  값을 가졌으며, 이는 채널의 구조에 따라 채널 영역의 전기 저항이 다른 것 때문이다.  $C_{AA}$ 가 점차 증가함에 따라 Device 1, Device 2 및 Device 3 OECTs의  $I_{D,S}$  곡선의 변화를 살펴보면, Device 1은 10  $\mu\text{M}$ 의  $C_{AA}$ 부터 전류가 감소하여 곡선이 튀어 오르는 반면, Device 1에 비해 곡선 모양이 평평한 Device 2 및 Device 3은 5  $\mu\text{M}$ 부터 전기화학 활동 반응이 감지되는 것



**Figure 5.** Corresponding OECT calibration curves using  $1-I_{Sat}/I_{Max}$  vs.  $\log [C_{AA}]$  plots for the tested all-PEDOT:PSS OECTs with various channel-geometries. The sensitivity (blue dashed line) of the plots and the LOD (green dotted line) were obtained by fitting  $1-I_{Sat}/I_{Max}$  in the Faradaic linear region.

을 관찰했다(Figure 4(b)). 분석 물질을 넣기 전 전해질만 존재하는 상태에서  $I_{D,S}$  곡선의 변화율이 큰 OECT는 낮은 농도의 분석물이 첨가될 때, 전류 변화가 작아  $I_{D,S}$  잡음 신호 범위에 묻혀 보이지 않을 가능성이 크다. 하지만  $I_{D,S}$  곡선의 변화율이 낮은 OECT는 아주 작은 전류 변화도 감지할 수 있다. 우리는 각기 다른 저항을 갖는 OECT 소자에서 센서 파라미터를 추출하고 그 결과를 비교하기 위해, Figure 4(b)의 결과를 바탕으로 평형에 도달한  $I_{D,S}(C_{AA}$  증가 후 300초 후)를 이용하여  $1-I_{Sat}/I_{Max}$  vs.  $C_{AA}$ 의 함수로 plot했다(Figure 5). 이때  $I_{Max}$ 는  $1 \mu\text{M}$ 의 AA 용액의 첫번째 테스트 직전의  $I_{D,S}$ 이고  $I_{Sat}$ 는 AA ( $C_{AA}$ )의 목표 농도에 도달한 후 포화된  $I_{D,S}$ 이다. 낮은 농도 범위( $1-5 \mu\text{M}$ )의 경우,  $I_{D,S}$ 의 변조 크기는 상대적으로

**Table 2.** The Calculated Sensitivity and LOD of the Tested All-PEDOT:PSS OECTs with Various Channel-geometries

	Device 1	Device 2	Device 3
Sensitivity ( $\text{dec}^{-1}$ )	0.176	0.196	0.211
LOD ( $\mu\text{M}$ )	4.13	3.25	2.78

작았다. 이 비화학적 영역에서는 AA 분자로부터의 전기화학 반응의 영향이 너무 작아서 게이트와 채널에 공급된  $V_{G,S}$ 에 의해 결정되는 이중층의 형성을 방해할 수 없다. 결과적으로  $I_{D,S}$ 는  $C_{AA}$ 와 독립적인 것으로 보인다. 반면,  $C_{AA}$ 가  $5 \mu\text{M}$  이상인 영역에서는 전해질과 게이트 간의 전하 이동이 있는 화학적 영역에서  $\log[C_{AA}]$ 의 선형 응답이 관찰된다. 그리고 이러한 영역은 통상적으로 Faradaic 영역이라고 불린다.<sup>7,17,20</sup> Figure 5에 나타난 calibration curve를 기반으로 화학적 영역에서의 감도는 Device 1, Device 2 및 Device 3의 OECTs 센서에 대해 각각  $0.176 \text{ dec}^{-1}$ ,  $0.196 \text{ dec}^{-1}$  및  $0.211 \text{ dec}^{-1}$ 로 계산되었다. 동일한  $\gamma$  값에 대한 결과로 비슷한 감도를 지니지만 채널 geometry를 조절함에 따라 소폭의 감도 향상이 관찰되었다. Table 2에서 각 구조에서 calibration curve를 사용하여 결정된 LOD를 확인할 수 있다. LOD는 분석 기기의 응답 곡선의 잡음과 민감도 기울기를 사용하여 다음과 같은 식을 통해 계산되었다.

$$LOD = 3 \times \sigma/S$$

이때  $\sigma$ 는 PBS 용액만 존재할 때의  $1-I_{D,S}/I_{Max}$ 의 표준편차이고  $S$ 는 calibration curve의 기울기, 즉 OECT의 감도를 뜻한다. 유사한 감도를 갖는 조건에서 PBS 상에서  $1-I_{D,S}/I_{Max}$ 의 표준편차가 작을수록 Base line( $3 \times \sigma$ )이 낮아지기 때문에 작은 LOD 값을 갖기에 유리하다. 본 실험의 결과에서도 작은 표준편차를 갖는 센서일수록 감도 기울기와 Base line의 교차점이 왼쪽으로 당겨지는 결과를 보였다. Device 3의 OECT 센서에서는  $2.78 \mu\text{M}$ 의 낮은 LOD를 나타냈으며, 이는 Device 1과 비교하여 32.69% 감소한 결과이다. 이러한 결과는 일반적인 OECT 센서를 설계하는 초기 단계에서 유용할 수 있다. OECT 소자 영역이 매우 작아 적절한  $\gamma$  값을 가지는 장치 구조에 대한 선택이 제한되어 있는 경우, 채널의 구조를 조절하여 센서의 감지성능을 최적화할 수 있다. 또한 특정 OECT 소자 영역에 대해 기하학적으로 가능한 최대한의 디바이스 형상을 선택하였을 때에도 채널을 추가적으로 제어하여 보다 향상된 성능의 초고감도 센서를 기대할 수 있다.

## 결론

본 논문에서는  $800 \text{ S/cm}$  이상의 고전도성 PEDOT:PSS 필름에 레이저 미세 패터닝 방법을 이용한 all-PEDOT:PSS

OECT를 제작하고 고성능 비타민 C 센서를 구현하는 방법을 제시하였다. 코팅된 PEDOT:PSS 필름에 수 마이크로미터의 패터닝 해상도를 가진 디지털 스캐닝 설정을 사용하여 OECT를 제작했다. 특히 레이저 미세 패터닝 방법을 이용하여, 동일한 채널 면적에서 채널 폭이 감소하여 채널 저항이 증가할수록, PBS 전해질 용액에서  $I_{D,S}$ 의 반응 시간 단축에 기여하며 보다 신속한 응답 속도를 갖는 센서의 제작을 가능하게 하였다. 채널 구조에 따른 OECT 센서의 감도 및 LOD를 평가한 결과, 채널의 구조를 조절하여 채널 저항을 증가시킴에 따라 PBS 전해질에서 얻은  $I_{D,S}$  곡선의 표준편차가 감소하여 낮은 LOD를 가진다는 결론을 내렸다.  $\gamma$ 를 15로 고정하였을 때, 가장 작은 채널 폭(7.23  $\mu\text{m}$ )을 갖는 OECT가 가장 향상된 감지 특성을 보이는 것을 발견했으며, 감도 기울기 및 LOD는  $0.211 \text{ dec}^{-1}$  및  $2.78 \mu\text{M}$ 로 계산되었다. 이는 인체 및 식품의 비타민 C를 검출하기에 충분히 높은 성능 수준이다. 이 연구를 통해 레이저 미세 패터닝 기술이 PEDOT:PSS 기반 OECT 센서의 고성능화를 위한 효과적인 방법임을 입증하였으며, OECT 센서 성능 향상을 위해 고전도성 PEDOT:PSS 전극 패터닝의 중요성을 확장할 수 있을 것이라 기대한다.

**감사의 글:** 본 연구는 2019년도 교육부의 재원으로 한국 기초과학지원연구원 국가연구 시설장비진흥 센터의 지원을 받은 기초과학연구역량강화사업 핵심연구지원센터 조성 지원 과제에서 에너지 융복합전문핵심연구지원센터를 조성하여 수행된 연구결과임(과제번호 2019R1A6C1010024). 또한, 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호 NRF-2021R1F1A1062948).

**이해상충:** 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

## 참고 문헌

- Silva, F. O. Total Ascorbic Acid Determination in Fresh Squeezed Orange Juice by Gas Chromatography. *Food Control*. **2005**, 16, 55-58.
- Dong, S.; Zhang, S.; Cheng, X.; He, P.; Wang, Q.; Fang, Y. Simultaneous Determination of Sugars and Ascorbic Acid by Capillary Zone Electrophoresis with Amperometric Detection at a Carbon Paste Electrode Modified with Polyethylene Glycol and  $\text{Cu}_2\text{O}$ . *J. Chromatogr. A* **2007**, 1161, 327-333.
- Shekhovtsova, T. N.; Muginova, S. V.; Luchinina, J. A.; Galimova, A. Z. Enzymatic Methods in Food Analysis: Determination of Ascorbic Acid. *Anal. Chim. Acta*. **2006**, 573-574, 125-132.
- Klimczak, I.; Gliszczyńska-Świątło, A. Comparison of UPLC and HPLC Methods for Determination of Vitamin C. *Food Chem.* **2015**, 175, 100-105.
- Suntornsuk, L.; Gritsanapun, W.; Nilkamhank, S.; Paichom, A. Quantitation of Vitamin c Content in Herbal Juice Using Direct Titration. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2002**, 28, 849-855.
- Llamas, N. E.; Di Nezio, M. S.; Fernández Band, B. S. Flow-Injection Spectrophotometric Method with On-Line Photodegradation for Determination of Ascorbic Acid and Total Sugars in Fruit Juices. *J. Food Compos. Anal.* **2011**, 24, 127-130.
- Bernards, D. A.; Macaya, D. J.; Nikolou, M.; DeFranco, J. A.; Takamatsu, S.; Malliaras, G. G. Enzymatic Sensing with Organic Electrochemical Transistors. *J. Mater. Chem.* **2007**, 18, 116-120.
- Bartic, C.; Gustaaf Borghs. Organic Thin-Film Transistors as Transducers for (Bio) Analytical Applications. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 384, 354-365.
- Someya, T.; Sekitani, T.; Iba, S.; Kato, Y.; Kawaguchi, H.; Sakurai, T. A Large-Area, Flexible Pressure Sensor Matrix with Organic Field-Effect Transistors for Artificial Skin Applications. *PNAS* **2004**, 101, 9966-9970.
- Mabeck, J. T.; Malliaras, G. G. Chemical and Biological Sensors Based on Organic Thin-Film Transistors. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 384, 343-353.
- Wang, L.; Fine, D.; Sharma, D.; Torsi, L.; Ananth Dodabalapur. Nanoscale Organic and Polymeric Field-Effect Transistors as Chemical Sensors. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 384, 310-321.
- Liao, J.; Si, H.; Zhang, X.; Lin, S. Functional Sensing Interfaces of PEDOT:PSS Organic Electrochemical Transistors for Chemical and Biological Sensors: A Mini Review. *Sens.* **2019**, 19, 218.
- Bai, L.; Elósegui, C. G.; Li, W.; Yu, P.; Fei, J.; Mao, L. Biological Applications of Organic Electrochemical Transistors: Electrochemical Biosensors and Electrophysiology Recording. *Front. Chem.* **2019**, 7, 313.
- Lee, I.; Park, S.; Lee, Y. S.; Kim, Y.; Kang, M. H.; Yun, C. Gradual Morphological Change in PEDOT:PSS Thin Films Immersed in an Aqueous Solution. *Langmuir* **2023**, 39, 1600-1610.
- Gualandi, I.; Marzocchi, M.; Scavetta, E.; Calieni, M.; Bonfiglio, A.; Fraboni, B. A Simple All-PEDOT:PSS Organic Electrochemical Transistor for Ascorbic Acid Sensing. *J. Mater. Chem. B* **2015**, 3, 6753-6762.
- Gualandi, I.; Scavetta, E.; Mariani, F.; Tonelli, D.; Tessarolo, M.; Fraboni, B. All Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Organic Electrochemical Transistor to Amplify Amperometric Signals. *Electrochim. Acta* **2018**, 268, 476-483.
- Contat-Rodrigo, L.; Pérez-Fuster, C.; Lidón-Roger, J. V.; Bonfiglio, A.; Garcia-Breijo, E. Screen-Printed Organic Electrochemical Transistors for the Detection of Ascorbic Acid in Food. *Org. Electron.* **2017**, 45, 89-96.
- Locklin, J.; Bao, Z. Effect of Morphology on Organic Thin Film Transistor Sensors. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 384, 336-342.
- Park, S.; Son, S.; Lee, I.; Nam, H.; Ryu, B.; Park, S.; Yun, C. Highly Sensitive Biosensors Based on All- PEDOT:PSS Organic Electrochemical Transistors with Laser-Induced Micropatterning. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, 16, 46664-46676.
- Enrico, A.; Buchmann, S.; Fabio De Ferrari; Lin, Y.; Wang, Y.; Yue, W.; Gustaf Mårtensson; Stemme, G.; Mahiar Max Hamed; Niklaus, F.; Herland, A.; Zeglio, E. Cleanroom-Free Direct Laser Micropatterning of Polymers for Organic Electrochemical

- Transistors in Logic Circuits and Glucose Biosensors. *Adv. Sci.* **2024**, 2307042.
21. Fanzio, P.; Chang, C.-T.; Maciej Skolimowski; Tanzi, S.; Sasso, L. Fully-Polymeric PH Sensor Realized by Means of a Single-Step Soft Embossing Technique. *Sens.* **2017**, 17, 1169.
22. Lo, L.-W.; Zhao, J.; Wan, H.; Wang, Y.; Chakrabartty, S.; Wang, C. An Inkjet-Printed PEDOT:PSS-Based Stretchable Conductor for Wearable Health Monitoring Device Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 21693-21702.
23. Zhang, X.; Yang, W.; Zhang, H.; Xie, M.; Duan, X. PEDOT:PSS: From Conductive Polymers to Sensors. *Nanotechnol. Precis. Eng.* **2021**, 4, 045004.
24. Yun, C.; Han, J.; Kim, S.; Lim, D.; Jung, H.; Lee, S.; Jang, J.; Yoo, S.; Leo, K.; Kim, Y. Generating Semi-metallic Conductivity in Polymers by Laser-driven Nanostructural Reorganization. *Mater. Horizons* **2019**, 10, 2143-2151.
25. Wang, W.; Qin, F.; Jiang, X.; Zhu, X.; Hu, L.; Xie, C.; Sun, L.; Zeng, W.; Zhou, Y. Patterning of PEDOT-PSS via Nanosecond Laser Ablation and Acid Treatment for Organic Solar Cells. *Org. Electron.* **2020**, 87, 105954-105954.

**출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의  
관련권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.