

실크 피브로인의 센서 개발 및 응용

Chung-Ang University, Da Vinci College of General Education
OK JA Yoon

1. 서론

✓ 실크 피브로인의 센서 개발 및 응용¹⁻⁴

- 센서란 측정 대상물로부터 압력·가속도·온도·주파수·생체신호 등의 정보를 감지하여 전기적 신호로 변환하여 주는 장치를 의미함.
- 고감도/고속진단 바이오센서에 대한 필요가 높아지고 있으며 질병 조기진단의 핵심 기술인 바이오 센서가 크게 주목을 받고 있음. 바이오센서는 혈당 측정 바이오 센서 중심으로 사업화가 되었으며, 최근에는 단백질 및 DNA/RNA 진단 기술과 나노, 반도체 분야 등과의 융합을 통한 바이오 센서 개발 및 상용화가 활발하게 추진되고 있음.
- 최근 연구 동향은 친환경적이면서 생체 적합한 실크 피브로인과 같은 천연 섬유를 이용한 바이오 센서 개발이 활발하게 보고되고 있음.
- 센서 산업은 기술과 시장의 다변화와 창의적인 아이디어만으로도 창업이 가능한 전형적인 중소기업형 산업으로서, 국내의 우수한 IT, NT기술이 결합된 스마트 나노 센서는 국가 주도적으로 육성이 필요한 신산업 분야임.

2. 연구 동향

- ✓ Dissolvable films of silk fibroin for ultrathin conformal bio-integrated electronic⁵
 - 생체 조직의 부드럽고 곡선이 있는 표면에 부착이 잘되는 비 침습적인 센서개발은 질병을 진단하고 치료하며 또한 뇌와 센서가 연결되어 실시간 모니터링이 가능한 중요한 기술임.
 - 이러한 시스템을 만들기 위한 소재로 실크 피브로인은 생체 흡수성이 좋은 기판으로 사용하여 (bioresorbable substrates) 바이오 인터페이스 재료로 적합함.
 - 실크 필름을 기판으로 금 나노 전극으로 구성된 센서 전극을 조직 위에 부착 한 다음 실크가 용해되고 재 흡수가 되도록 하여 생물학적/ 비 생물학적 경계면에서 모세혈관 힘에 의해 유도되는 conformal wrapping process 등을 모니터링함.
 - 이러한 매우 얇고 메쉬 디자인의 센서 장치는 뇌의 정밀한 곡선과 곡면에서 조차 장치에 의한 스트레스를 최소화 하고 높은 적합성 및 센싱을 보고함.
 - 개발된 센서의 디자인은 이식 가능성 및 수술 용 장치에 대한 새로운 기능을 제공하고 있음.

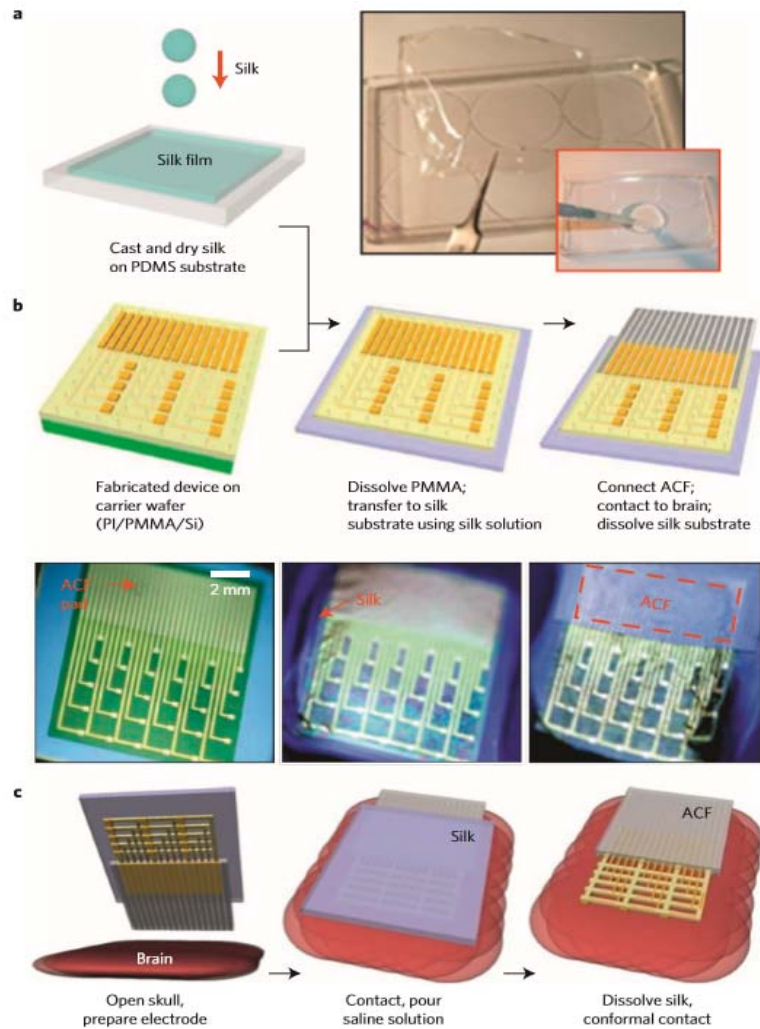


Figure1. Schematic illustration and images corresponding to steps for fabricating conformal silk-supported PI electrode arrays. (a)Casting and drying of silk fibroin solution on a temporary substrate of PDMS;5–15- μm thick silk film after drying for 12h at room temperature. (b)Steps for fabricating the electrode arrays, transfer printing them onto silk and connecting to ACF cable. (c)Schematic illustration of clinical use of a representative device in an ultrathin mesh geometry with a dissolvable silk support.

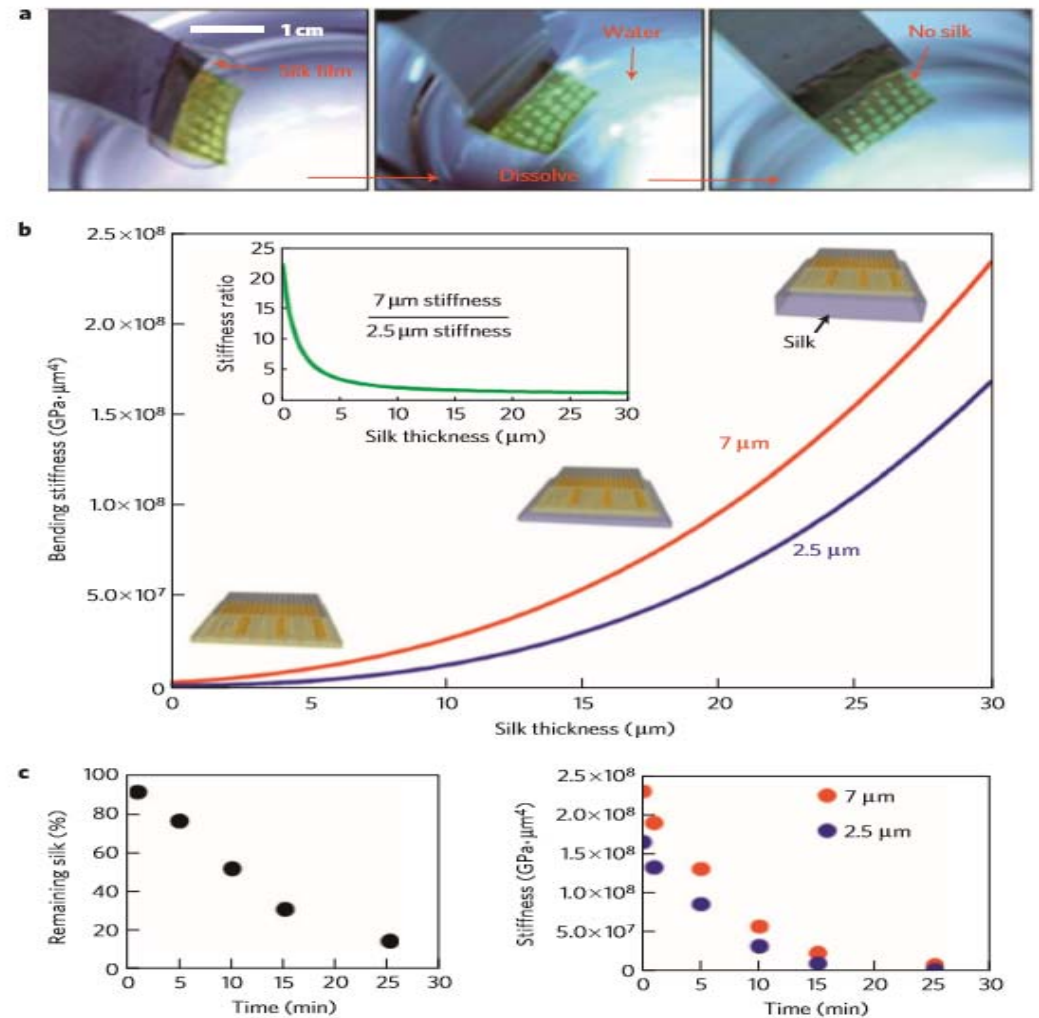


Figure2. Time-dependent changes as the silk substrate dissolves. (a)Dissolution of the silk through submersion in warm water. (b)Total bending stiffness of 7 μm and 2.5 μm electrode arrays on supporting silk films as a function of the thickness of the supporting silk film. Inset: The ratio of bending stiffness between 7 μm and 2.5 μm . (c)Time-dependent change in the volume of a silk film during dissolution (left frame) and bending stiffness calculated for silk treated in 70% ethanol for 5s for two different array thicknesses (right frame).The 5s ethanol treatment increases the dissolution time from minutes to about 1h.

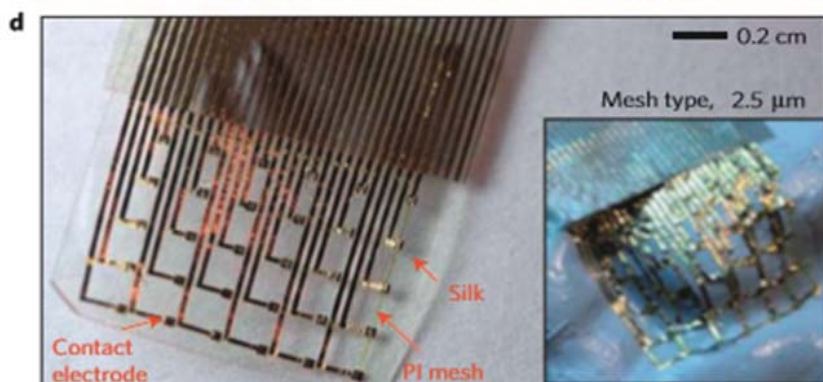
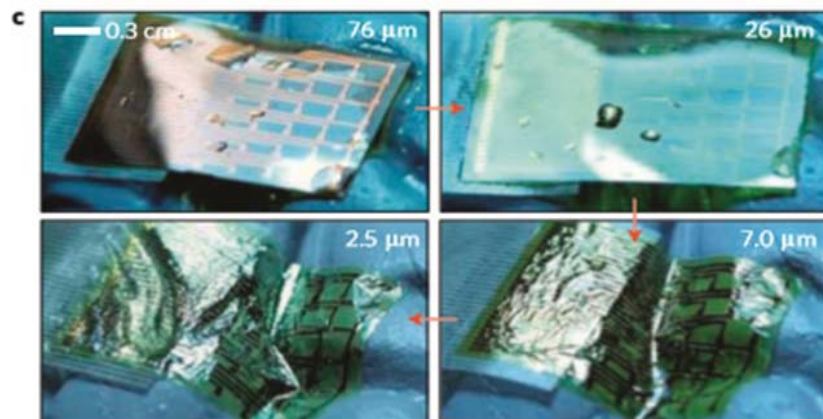
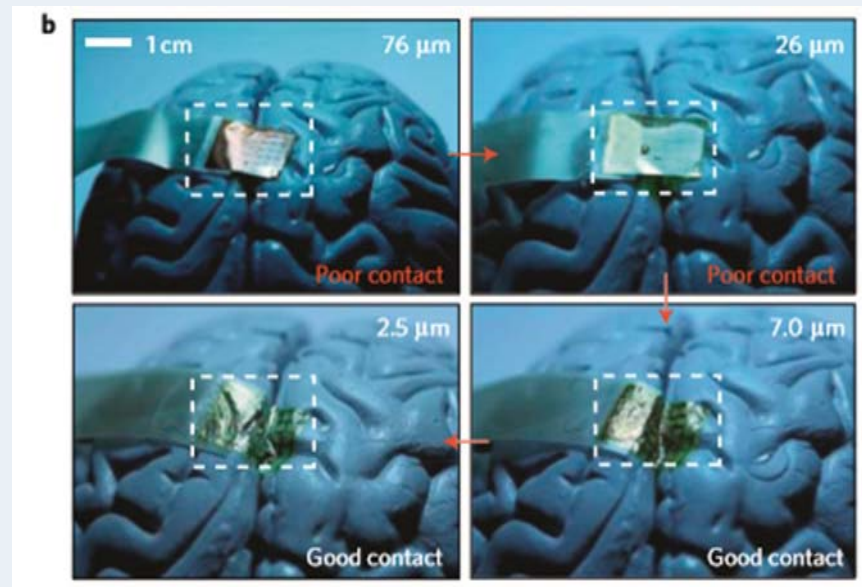
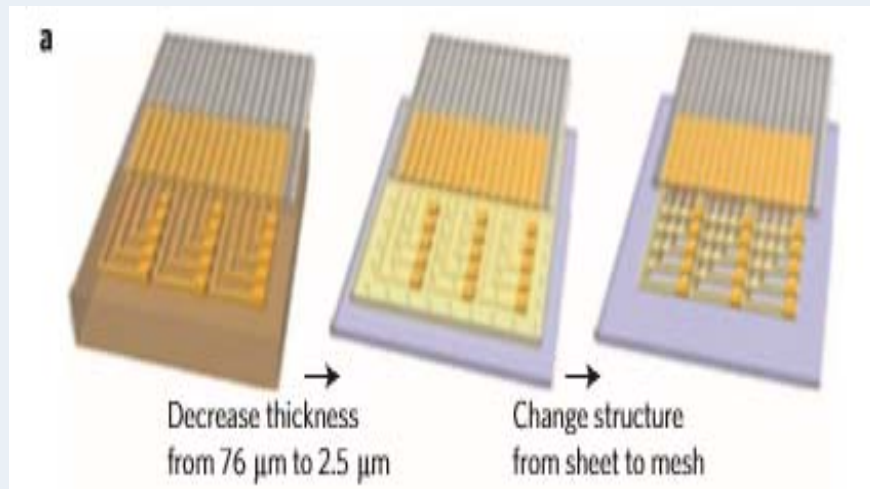


Figure 3. Neural electrode arrays of varying thickness on simulated brain models to illustrate flexibility. (a) Schematic illustration of trends in thickness and structure that improve conformal contact. (b) Series of pictures illustrating how the thickness of the electrode array contributes to conformal contact on a brain model. (c) Magnified view of the pictures in (b). (d) Image of an electrode array with a mesh design on a dissolvable silk substrate. The arrows indicate struts in the mesh that help to stabilize the Au interconnects after dissolution of the silk. The inset illustrates the high degree of conformal contact that can be achieved on the brain model once the silk substrate has been dissolved.

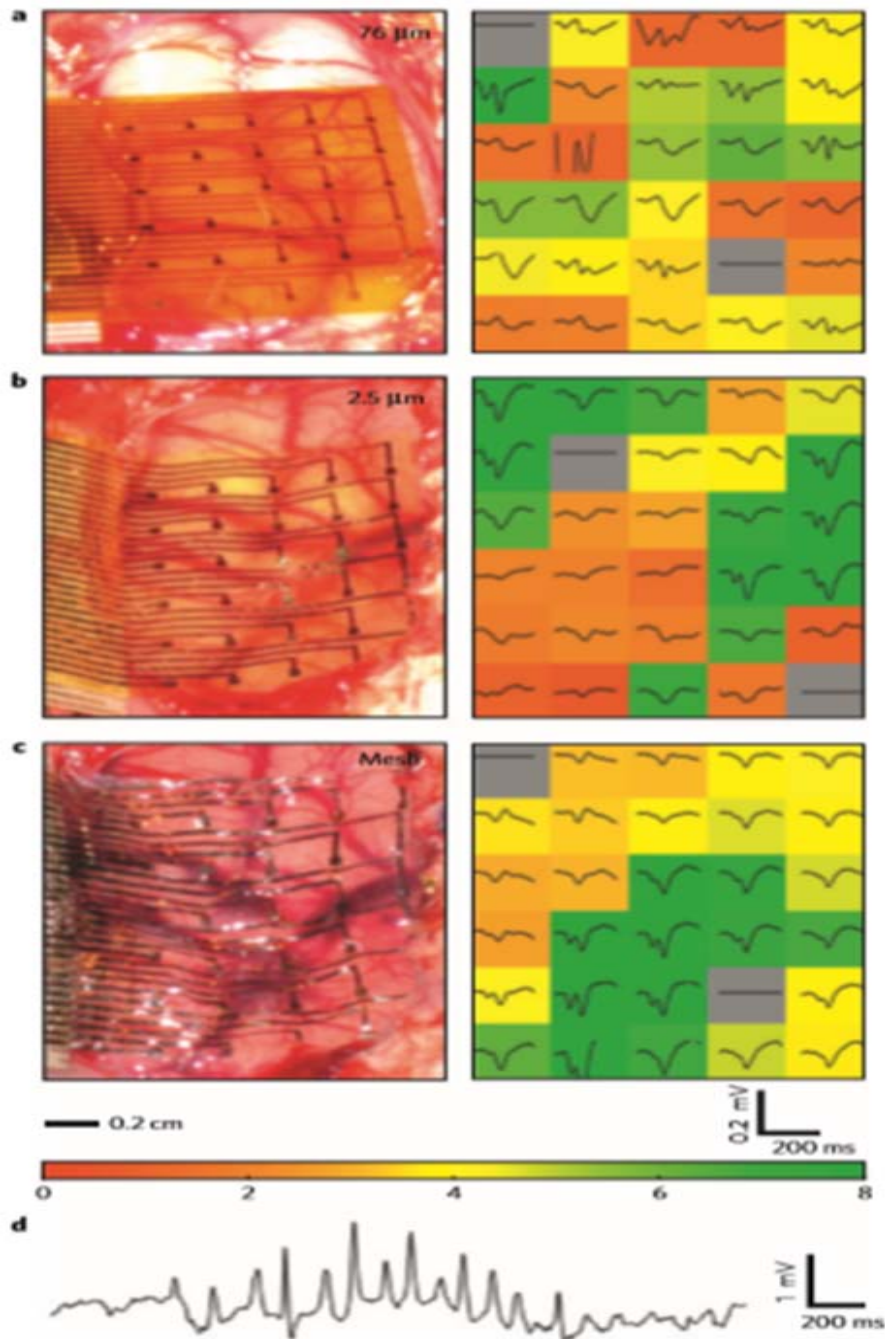


Figure 5. Photographs and data from animal validation experiments. (a–c) Image of an electrode array on a feline brain (left) and the average evoked response from each electrode (right) with the colour showing the ratio of the rms amplitude of each average electrode response in the 200ms window (plotted) immediately after the presentation of the visual stimulus to the rms amplitude of the average 1.5s window (not shown) immediately preceding the stimulus presentation for a 76 μm (a), 2.5 μm (b) and 2.5 μm mesh (c) electrode array. The stimulus presentation occurs at the left edge of the plotted window. In all three images, the occipital pole is at the bottom of the frame and the medial is at the right. The scale bars at the bottom of (c) indicate the spatial scale for the left frames and the voltage and time scales for the right frames of (a–c). The colour bar at the bottom of (c) provides the scale used in the right frames of (a–c) to indicate the rms amplitude ratios. (d) Representative voltage data from a single electrode in a 2.5 μm mesh electrode array showing (a).

✓ Silk-Based Conformal, Adhesive, Edible Food Sensors⁶

- Food에 부착이 잘되는 소재로 Silk protein 필름을 이용하여 micro/nanometallic pattern을 구성하고 wireless electromagnetic spectrum (전자기 스펙트럼; MHz, GHz, THz)를 통해 변화를 감지하는 passive antenna sensor를 만들었음.
- 이 장치는 음식의 부패 과정 동안, 장치의 공진반응을 관찰하여 음식의 신선도를 평가하는 silk based sensor임.
- 이러한 silk sensor를 사과와 달걀 껍질에 붙여 THz영역에서 변화를 감지하였고, 9일 동안 바나나 껍질에 붙여 MHz를 통해 변화를 측정하였음. 또한 치즈 slice에 붙여 MHz 영역에서 박테리아 오염을 탐지하였고 우유가 담긴 플라스틱 용기에 붙여 부패하는 과정을 GHz 영역에서 반응을 측정함.
- Silk sensor는 chip이 없고, antenna/resonator는 먹을 수 있는 금으로 만들어져 있으며 생분해가 가능하여 sensor를 통해서 음식을 먹기 전에 음식의 신선도를 확인이 가능함. 이러한 결과로 식품사업에 사용할 수 있어 산업화에 유망함.
- Silk sensor가 다른 전자나 광전자 구성품에 사용된다면, 생체적합성이 뛰어나고, 형태가 자유로운 친 환경적 다목적 장치로 만들어 활용성이 매우 큼.

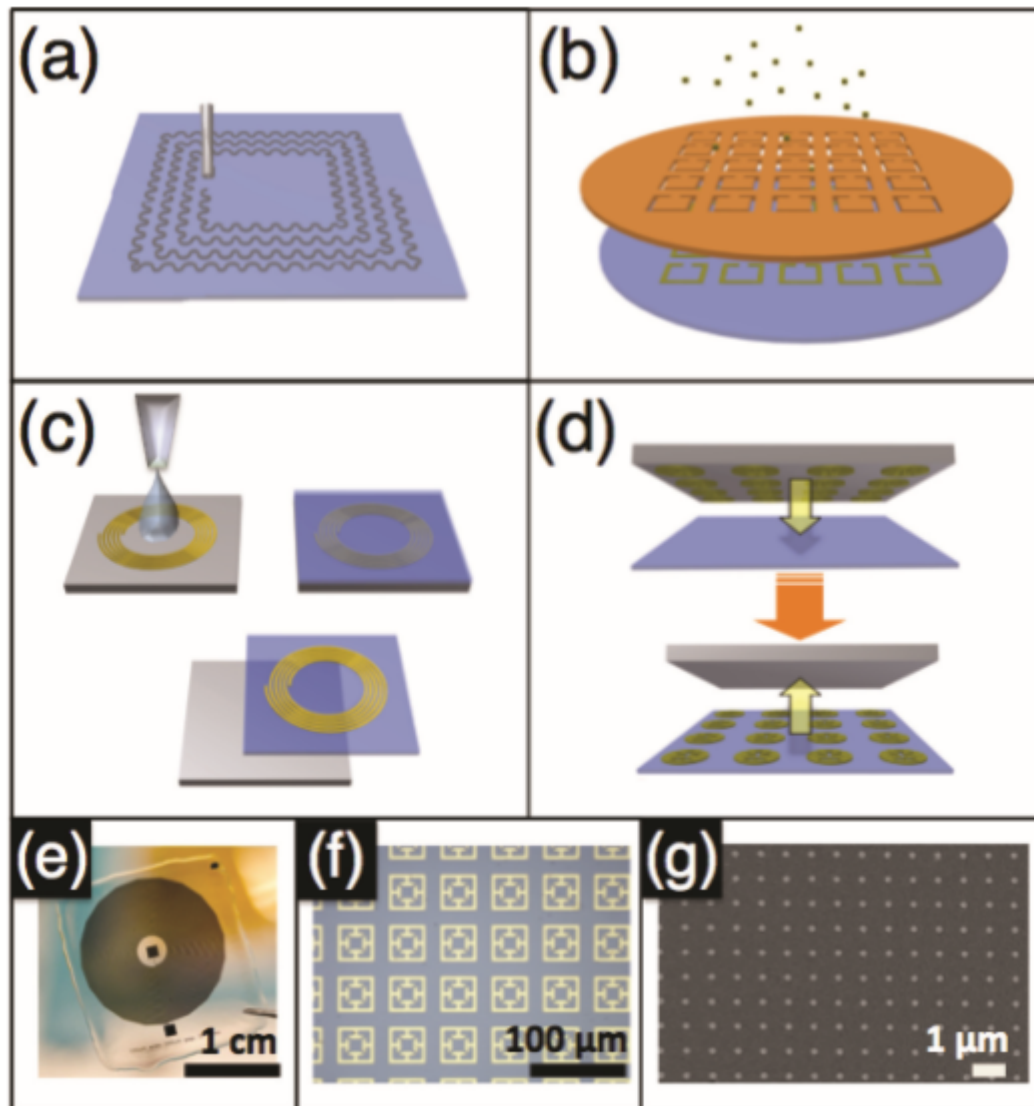


Figure 1. Schematics of fabrication processes for passive silk sensors. a) Inkjet printing of functional components directly onto the silk substrate. b) Shadow-mask transfer. c) Casting lift off process. Functional components are fabricated directly on silanized silicon wafers. Silk is cast directly onto the silicon substrate, and the functional components are transferred to the silk after drying under ambient conditions. d) Direct transfer. Functionalized surfaces are applied to the silk substrate, along with heat and pressure. Removal of the original substrate leaves the functional components on the surface of the silk substrate. e) Example of a GHz resonant coil on silk, fabricated using the STAMP process. f) A THz resonant silk meta material array fabricated via shadow mask deposition. g) An Au nanoparticle array on silk, fabricated using direct transfer.

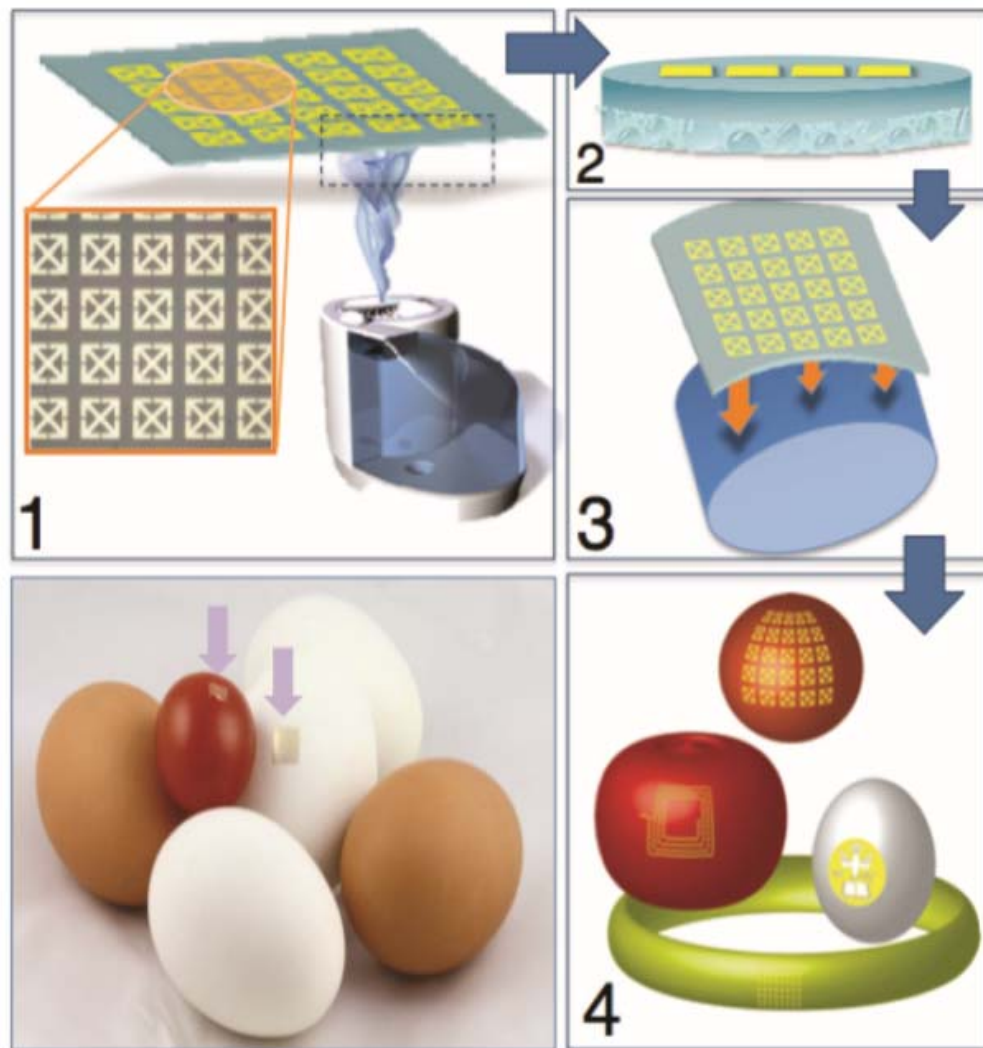


Figure 2. Schematic of steps for rapid transfer of silk antennas onto curved substrates. 1) Water vapor is applied to the back of non-crystalline functionalized silk films, yielding 2), a functionalized film in which the back surface of the film has been partially melted. 3) This melted surface is conformally applied to arbitrary surfaces, yielding 4), applied functional sensors on a variety of surfaces.

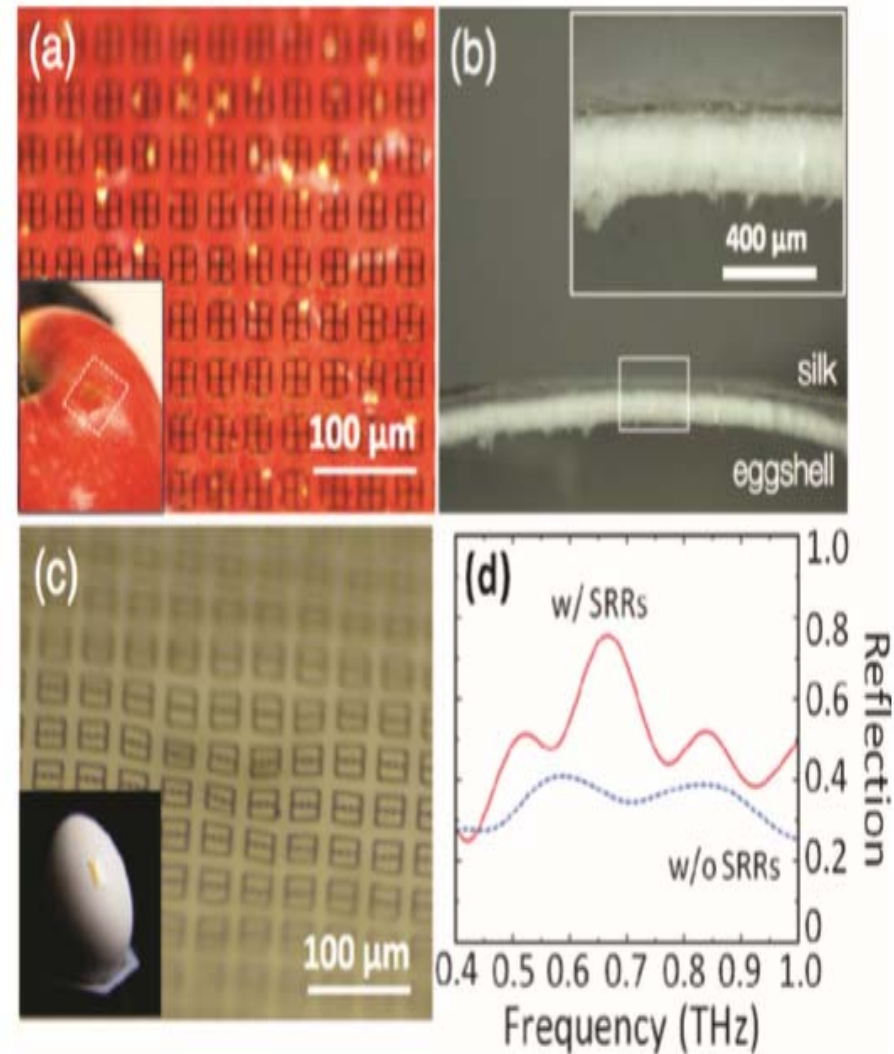


Figure 3. a) Photos of THz split ring resonators (SRRs) fabricated on the silk substrate wrapped on an apple. b) Cross-sectional view of the silk/egg shell interface. c) Photos of silk sensors conformally applied to an egg. d) Experimentally measured reflection spectra of the eggs with (red solid) and without (blue dash) the THz SRR sensor.

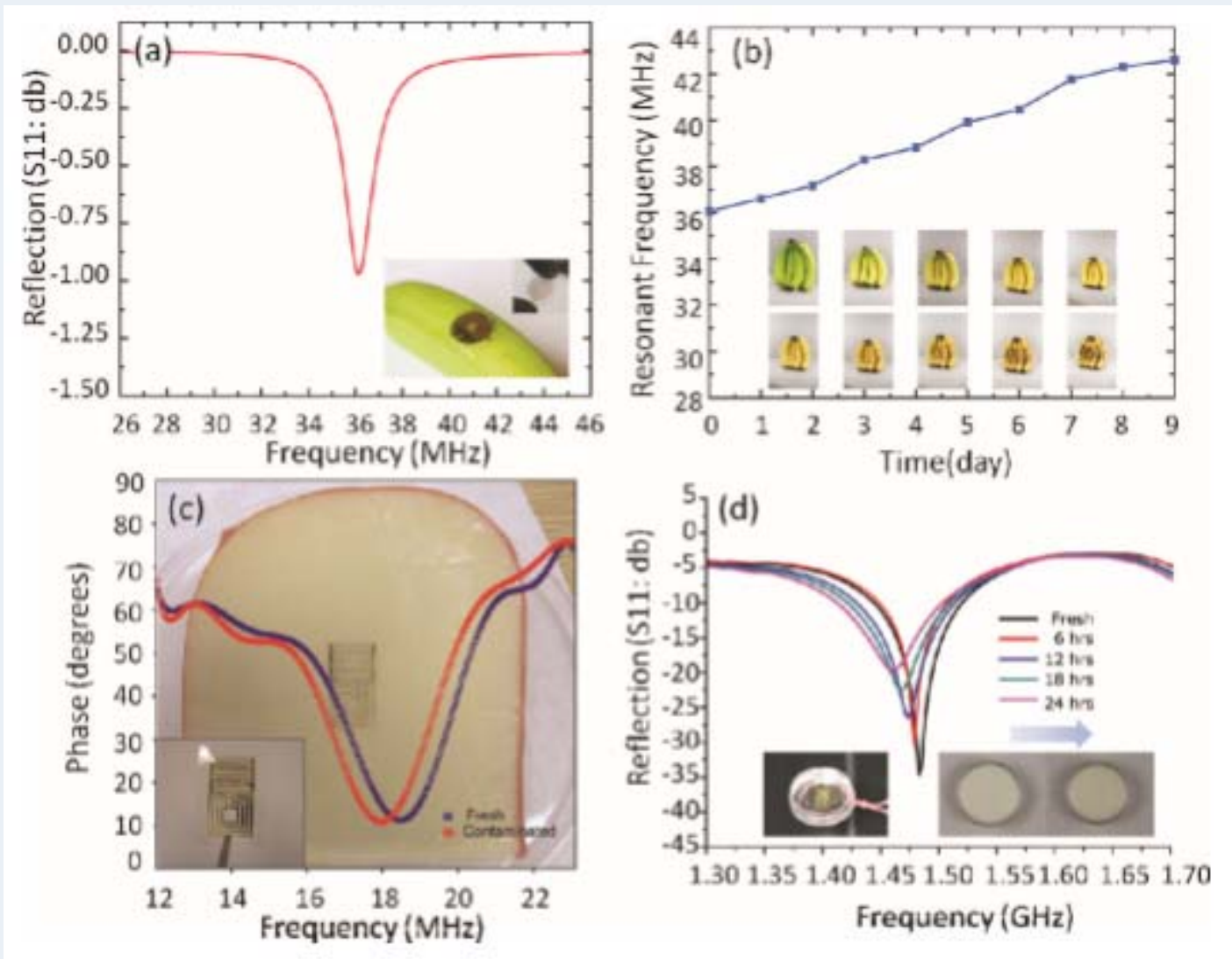


Figure 4. a) Experimentally measured reflection spectra of a silk RFID-like antenna attached to a banana. b) Experimentally measured time-dependent resonant frequencies of the silk antenna while the banana ripened over 9 days. c) Experimentally measured frequency-dependent impedance phase angle of a silk sensor applied to a slice of cheese to detect bacterial contamination. d) Experimentally measured frequency responses of a silk sensor attached to a plastic container filled with milk during spoilage.

✓ A silk-fibroin-based transparent triboelectric generator suitable for autonomous sensor network⁷

- 대전 현상을 기반으로 하는 새로운 mechanism을 triboelectric generator (TEG)라고 하는데 이러한 개념을 이용한 Silk fibroin-based biodegradable composite-type nanogenerators를 보고함.
- TEG에 silk fibroin film을 사용하면 강하게 전자를 잃는 능력을 가지게 되고 여기에 oxygen plasma 처리 과정을 해주면 화학적 변화를 통해 interface의 힘이 강해지고 nanoscale 수준에서 표면의 거칠기가 증가하여 silk fibroin film과 PET 기판사이에 interfacial energy가 증가하게 됨.
- 기존 보고된 TEG에 사용된 4가지 물질 (polyethylene terephthalate; PET, polyimide; PI, polytetrafluoroethylene; Teflon, polydimethylsiloxane; PDMS)과 비교해서 전기 출력 실험, 안정성과 신뢰성 실험, 습도 효과 등을 비교하여 silk based TEG의 효과를 검증함.
- Silk based TEG는 18000번 연속 실험, 3주라는 긴 시간 동안 실험을 진행했을 때 안정성과 신뢰성이 높았음. 습도가 60%이상이면 silk based TEG의 성능이 크게 떨어졌으나 건조해진 다음에는 성능이 다시 돌아왔지만 처음 보다는 약간 차이가 있었음.
- TEG에 silk fibroin을 사용했을 때 장점은 가시광선 구역에서 90%이상의 투과도를 보여 ultra-transparent device의 실현을 가능하게 해주고, 두 번째 장점은 용액 상태로 제어가 가능하다는 장점이 있어 생분해가 가능한 TEG를 만들 수 있고 친환경적 sensing이나 의료분야에 적용 가능함.

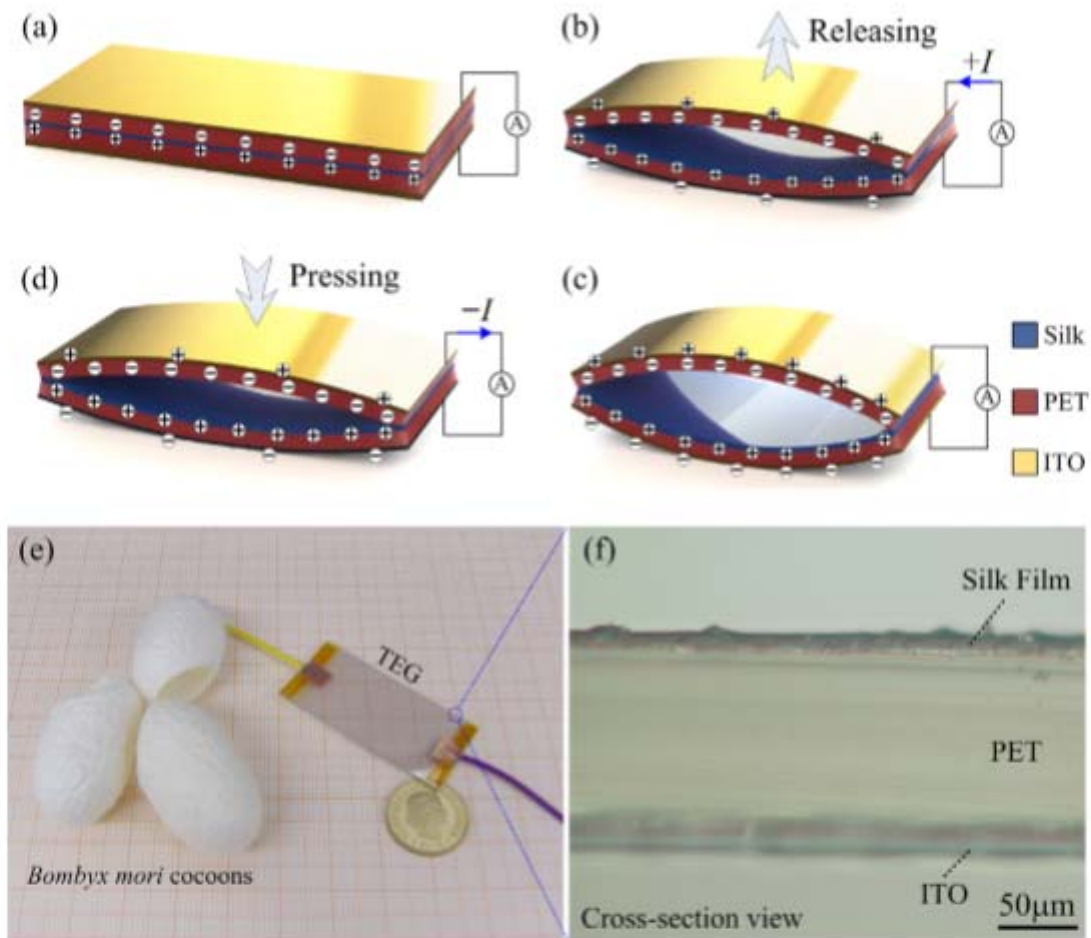


Figure 1 Schematic view of the operating principle of the silk-based triboelectric generator (TEG), where ‘-’ signifies negative charge and ‘+’ signifies positive charge: (a) the triboelectric pairs of silk fibroin film and PET film make contact with each other under the external force and charges are generated; (a)-(b)-(c) on removing the external force, the TEG reverts to the original arch shape under the mechanical restoring force—a process called the releasing step; (c)-(d)-(a) following application of the external force, the TEG deforms from the original arch shape to the contact state—a process called the pressing step. The TEG is constructed using silk film, which occupies a top-level positive position in the triboelectric series and possesses a strong ability to lose electrons during triboelectrification. (e) Photograph of the silk-based triboelectric generator (TEG), and (f) cross-section microscope image of its bottom layer. More details of preparing silk fibroin solution and film are given in [Supplementary Figure S1](#).

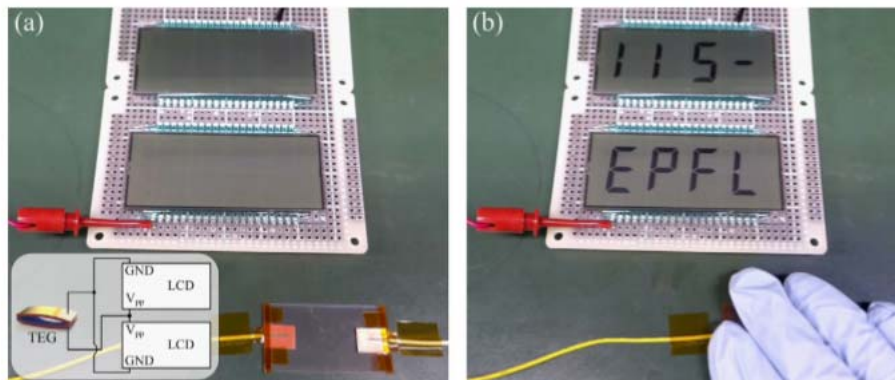


Figure 7 Two 4-bit liquid crystal displays were successfully directly driven by the silk-based triboelectric generator (TEG) without any external circuit. The 4-bit LCDs were connected in parallel, and their Vpp and GND ports directly connected to the electrodes of TEG. More details are shown in [Supplementary Video S3](#).

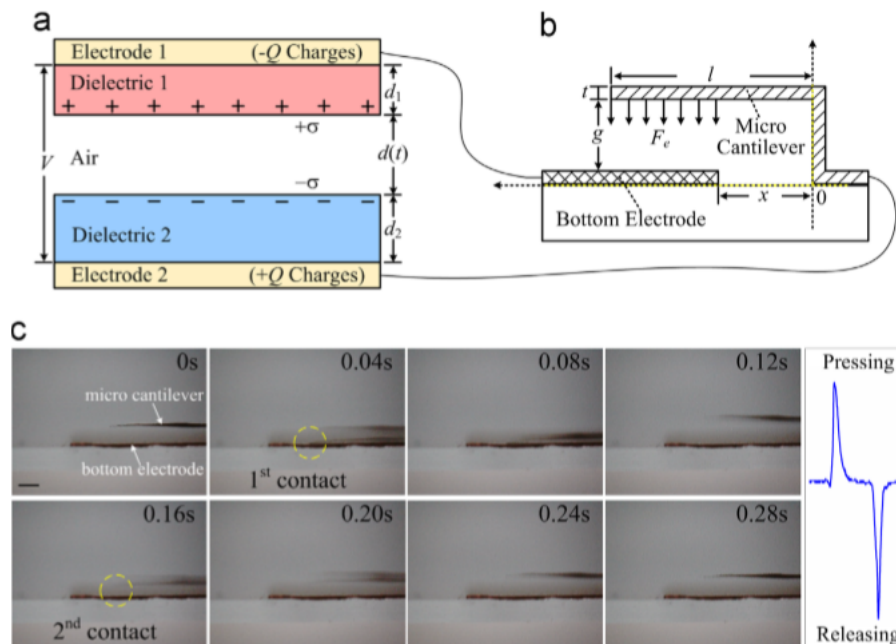


Figure 8 Physical models of (a) TEG and (b) the micro-cantilever, established to theoretically analyse this microsystem. A microscale cantilever suspended with a gap of $400\ \mu\text{m}$ was successfully driven by the instantaneous output of the silk-based triboelectric generator (TEG) (a). (The $8\ \text{mm} \times 700\ \mu\text{m} \times 11\ \mu\text{m}$ micro-cantilever is made of Al film, and the bottom electrode is made of Cu sheet, and the scale bar is $400\ \mu\text{m}$). More details are shown in [Supplementary Video S4](#).

3. 결론

- ✓ 세계 센서시장은 IT융합의 진전으로 센서사용이 급증하고 센서의 첨단화 추세에 따라 시장이 급성장하고 있으나, 국내 산업의 경쟁력은 매우 취약함.¹
- ✓ IT융합의 진전으로 센서가 대부분 기기의 핵심 부품으로 대두되어 센서 산업의 경쟁력 확보가 국가 산업경쟁력 강화의 필수 요소임.¹
- ✓ 우리 나라의 경우 센서 핵심기술 수준이 선진국 대비 매우 낮은 수준으로, '13년 기준 글로벌 센서시장에서 시장점유율은 2.1% 수준에 불과하여 경쟁력있는 연구 추진이 절실함.¹
- ✓ 다양한 센서 중 바이오 센서는 의료 분야에서 많이 사용될 것으로 전망되며, 치료의 목적이 아닌 건강관리 진단을 목적으로 비침습적 방법으로써 생체정보를 획득하는 기술에 개발 초점을 맞추고 있는 상황임.¹
- ✓ 최근 연구 동향은 생체 친화 바이오 센서 개발이 많이 보고되고 있으며 그에 따른 재료로 천연 섬유인 실크 피브로인을 사용하고 있음.⁴

4. 참고 문헌

1. 박광만, 석왕헌, 이광희, *센서산업과 주요 유망센서 시장 및 기술동향 - 바이오(의료), 모바일, 자동차 분야를 중심으로*, 전자통신연구원, 2015
2. *고감도/고속 진단을 위한 바이오센서 최신 동향과 상용화 과제 및 솔루션*, (주)비전오션
3. 조진우, 조동현, 김희연, *4차 산업 혁명 초 연결 기반을 만드는 기술, 스마트 나노 센서 산업동향*, 한국산업기술평가관리원, 2018
4. 김성환, 이명재씨, 전현수, *누에 실크로 나노광학 바이오센서 개발*, 연구재단
5. D.-H. Kim and J. Viventietal, Dissolvable films of silk fibroin for ultrathin conformal bio-integrated electronic, *Nature Materials*, **9**, 511(2010)
6. H. Tao, M. A. Brenckle, M. Yang, J. Zhang, M. Liu, S. M. Siebert, R. D. Averitt, M. S. Mannoor, M. C. McAlpine, J. A. Rogers, D. L. Kaplan, and F. G. Omenetto, Silk-Based Conformal, Adhesive, Edible Food Sensors, *Adv. Mater.*, **24**, 1067(2012)
7. X.-S. Zhang, J. Brugger, B. Kim, A silk-fibroin-based transparent triboelectric generator suitable for autonomous sensor network, *Nano Energy*, **20**, 37(2016)