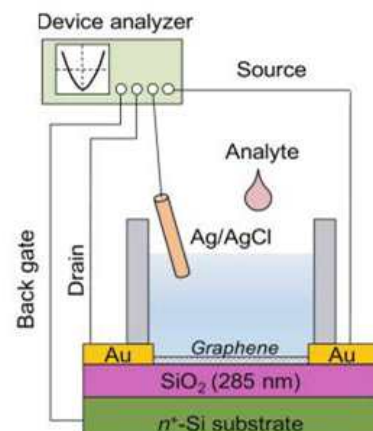


그래핀의 센서로의 활용

중앙대학교 화학신소재공학부
김수영

실리콘 나노와이어나 카본 나노 튜브를 활용하여 화학 물질이나 바이오 물질을 전기적, 광학적, 혹은 라벨링 과정을 통하여 검출하려는 노력이 그동안 많이 경주되어 왔다. 특히 전기적 방법을 이용하는 경우 소자의 채널 근처에서 반응이 일어나기 때문에 검출 능력이 우수하다고 알려지고 있다. 이러한 물질로서 카본 나노 튜브의 경우 작은 직경과 큰 aspect ratio로 인해서 많은 각광을 받아왔지만 소자 특성 재현 측면과 직경 조절의 어려움이 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 문제점의 해결책으로서 그래핀을 소자의 채널로 사용하고자 하는 노력이 경주되고 있다.

앞서 살펴보았던 바와 같이 그래핀은 전기적 특성이 우수하고 표면 조건에 따라서 이러한 전기적 특성이 크게 변화하기 때문에 검출 소자로서 적당하다. 첫째, 그래핀은 2차원적인 특성을 지닌 물질이기 때문에 그래핀의 모든 volume이 표면 흡착 물질에 노출이 되어 그것의 특성을 극대화 할 수 있다. 둘째, 그래핀의 전기 전도성이 우수하고 금속 성질을 지니기 때문에 여분의 전자로 인한 주전하량의 변화 때문에 생기는 Johnson noise가 매우 적다. 셋째, 그래핀은 defect가 매우 적기 때문에 열변화에 의해 야기되는 효과가 적다. 마지막으로 그래핀은 금속과의 접촉이 ohmic 성질을 띄므로 접촉저항이 매우 낮아 4-point probe 측정이 가능하다. 이러한 특성을 지니는 그래핀을 이용한 대표적인 센서의 모습이 아래 그림에 나타나 있다.



[대표적인 그래핀 센서의 모습]

그림에서 보는바와 같이 그래핀을 소자의 채널 층으로 사용하게 된다. 그래핀은 대체로 p-type 물질로 알려지고 있기 때문에 표면의 특성이 바뀌게 되면 채널에 존재하는 전하량에 영향을 주어 전기적 특성이 바뀌게 되는 원리를 이용한다. pH 센서의 경우 염기성이 증가하게 되면 OH^- 전하가 채널 근처에 늘어나게 되어 그래핀의 주된 전하인 정공을 채널 층으로 끌어오는 효과를 내어 전기 전도도가 늘어나게 된다. 마찬가지로 원리로 산성이 증가하게 되면 H_3O^+ 전하가 채널 근처에 늘어나게 되어 주전하인 정공을 밀어내는 효과를 나타내므로 전기 전도도가 감소하는 결과를 가져온다. 이러한 특성이 pH 센서에 활용된다.^[4,5] 비슷한 성질로서 NO_2 , H_2O , 그리고 iodine은 acceptor로서 작용하여 그래핀 채널의 정공 전하량을 증대시켜 전류 증가 효과를 가지고 오고, NH_3 , CO , 그리고 ethanol은 donor로서 작용하여 그래핀 채널의 정공 전하량을 감소시켜 전류 감소 효과를 가지고 오기 때문에 이를 가스센서에 응용한다는 결과도 보고가 되고 있다.^[9,10] 중금속 검출 센서나 BiO 센서 역시 비슷한 성질들을 이용하여 전하량 조절을 통한 전류 변화를 측정하여 센서로 활용하고 있다.

아래 표에 그래핀을 활용하여 센서로 활용한 결과들을 정리하였다. 앞으로의 연구 방향은 signal to noise 비율을 줄임과 동시에 sensitivity를 증대시키는 것으로 진행될 것이다.

연구수행 기관		연구개발의 내용
중금속 검출 센서	Missouri State University ^[1]	<ul style="list-style-type: none"> - Cystein으로 처리된 탄소나노튜브를 전극에 도포하여 중금속 이온 검출에 활용하였음. - Cystein은 중금속 이온과 높은 작용성을 지니는 amino acid를 함유하고 있음. - Voltammetric 방법을 이용하여 중금속 이온 (Pb, Cu) 이 많은 경우 변화하는 peak intensity를 측정함.
	Chinese academy of sciences ^[2]	<ul style="list-style-type: none"> - Nafion-G composite film을 전극에 도포하여 중금속 이온 검출에 활용하였음. - 그래핀의 강한 흡착력, 나노 사이즈로 인한 넓은 표면적, 그리고 우수한 전기전도도와 Nafion의 cationic 교환능력을 접목시켜 중금속 검출에 활용함. - Anodic stripping voltammetry 방법을 이용하여 중금속 이온의 양에 따라 변화하는 peak intensity를 측정함
	Arizona State University ^[3]	<ul style="list-style-type: none"> - Peptide가 작용기로 활용된 고분자로 표면처리된 카본나노튜브를 중금속 이온 검출에 활용하였음

		<ul style="list-style-type: none"> - Peptide 작용기가 있는 고분자가 중금속 이온과 반응하여 p-type 카본나노튜브의 p-type 전하 농도를 증가시킴으로서 중금속 검출에 활용함. - FET의 전류-전압 변화량을 측정함.
pH 센서	National University of Singapore ^[4]	<ul style="list-style-type: none"> - 그래핀을 active 층으로 활용하여 pH sensor 제작에 활용하였음. - pH에 따라 변화하는 OH⁻와 H₃O⁺ 이온이 dopant로 작용하여 channel conductance에 영향을 준다는 사실을 이용하여 센서로 활용함. - Gate 전압에 따른 conductivity의 변화량을 측정하여 pH 정도를 판별하였음.
	Osaka University ^[5]	<ul style="list-style-type: none"> - 그래핀을 active 층으로 활용하여 pH sensor 및 단백질 검출 센서 제작에 활용하였음. - pH에 따라 변화하는 OH⁻ 이온이 dopant로 작용하여 channel conductance에 영향을 준다는 사실을 이용. - Gate 전압에 따른 conductivity의 변화량을 측정하여 pH 정도 및 단백질 흡착량을 판별하였음.
Bio 센서	Chinese Academy of Sciences ^[6]	<ul style="list-style-type: none"> - 그래핀 산화물을 active 층으로 활용하여 DNA 검출에 활용하였음 - 그래핀 산화물이 dye-labeled single-stranded DNA (ssDNA)와 반응하면 에너지 전달 현상에 의해 superquencher로 작용하여 fluorescence 성질을 잃는다는 사실을 이용, target DNA와 ssDNA가 duplex를 형성하여 그래핀 산화물로부터 떨어지는 현상으로 검출을 시도함. - Target DNA의 양에 따른 fluorescence intensity 변화를 측정하여 DNA 양을 판별하였음.
	Osaka University ^[7]	<ul style="list-style-type: none"> - Aptamer가 흡착된 탄소나노튜브를 이용한 field effect transistor를 biosensor로 활용함. - Immunoglobulin E (IgE)가 aptamer와 결합하면 aptamer의 음전하가 감소되어 source-drain 전류량이 감소한다는 사실을 이용하였음. - source-drain 전류량의 변화량을 측정하여 IgE의 양을 측정하였음.
	Tsinghua University ^[8]	<ul style="list-style-type: none"> - 1-pyrene butyric acid가 작용기로 사용한 그래핀 표면에 양의 전하로 대전된 금 나노입자를 자기정렬시켜 전극으로 활용함. - Uric acid의 양이 증가하면 표면의 양전하가 감소되어 그래핀 내부의 전하가 증가하여 cyclic voltammetry의 전류량이 증가한다는 사실을 이용하였음. - Voltammetric 방법을 이용하여 uric acid의 양을 검출하였음.
가스 센서	University of Manchester ^[9]	<ul style="list-style-type: none"> - 물리적으로 떼어낸 그래핀을 가스 센서 소자의 재료로 활용하였음.

		<ul style="list-style-type: none"> - NO₂, H₂O, iodine은 억셉터로, NH₃, CO, 그리고 에탄올은 도너로 작용하여 그래핀의 전하량에 영향을 미치는 사실을 이용하였음 - Hall measurement 방법을 이용하여 가스의 량을 검출하였음
	University of California at LA ^[10]	<ul style="list-style-type: none"> - 그래핀 산화물을 환원시킨 그래핀을 가스 센서 소자의 재료로 활용하였음. - NO₂는 억셉터로, NH₃는 도너로 작용하여 그래핀의 전하량에 영향을 미치는 사실을 이용하였음 - I-V 특성 변화를 측정하여 저항 변화를 이용, 가스의 량을 검출하였음

(References)

- [1] J. Morton, N. Havens, A. Mugweru, and A. K. Wanekaya, “Detection of Trace Heavy Metal Ions Using Carbon Nanotube-Modified Electrodes”, *Electroanalysis* **21**, 1597 (2009).
- [2] J. Ki, S. Guo, Y. Zhai, and E. Wang, “High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film”, *Anal. Chim. Acta* **649**, 196 (2009).
- [3] E. S. Forzani, X. Li, P. Zhang, N. Tao, R. Zhang, I. Amlani, R. Tsui, and L. A. Nagahara, “Tuning the chemical selectivity of SWNT-FETs for detection of heavy-metal ions”, *Small* **2**, 1283 (2006).
- [4] P. K. Ang, W. Chen, A. T. S. Wee, and K. P. Loh, “Solution-gated epitaxial graphene as pH sensor”, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14392 (2008).
- [5] Y. Ohno, K. Maehashi, Y. Yamashiro, and K. Matsumoto, “Electrolyte-Gated Graphene Field-Effect Transistors for Detecting pH Protein Adsorption”, *Nano Lett.* **9**, 3318 (2009).
- [6] S. He, B. song, D. Li, C. Zhu, W. Qi, Y. Wen, L. Wang, S. Song, H. Fang, and C. Fan, "A Graphene Nanoprobe for Rapid, Sensitive, and Multicolor Fluorescent DNA Analysis", *Adv. Funct. Mater.* **20**, 453 (2010).
- [7] K. Maehashi, T. Katsura, K. Kerman, Y. Takamura, K. Matsumoto, and E. Tamiya, "Label-free protein biosensor based on aptamer-modified

- carbon nanotube field-effect transistors", *Anal. Chem.* **79**, 782 (2007).
- [8] W. Hong, H. Bai, Y. Xu, Z. Yao, Z. Gu, and G. Shi, "Preparation of Gold Nanoparticle Graphene Composites with Controlled Weight Contents and Their Application in Biosensors", *J. Phys. Chem. C* **114**, 1822 (2010).
- [9] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene", *Nature Mater.* **6**, 652 (2007).
- [10] J. D. Fowler, M. J. Allen, V. C. Tung, Y. Yang, R. B. Kaner, and B. H. Weiller, "Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene", *ACS Nano* **3**, 301 (2009).