

탄소 나노 소재 센서

이전국 책임연구원 (한국과학기술연구원 광전자재료센터)

1. 서 론

최근 관심이 큰 탄소 나노 소재로는 그래핀(Graphene)과 탄소 나노튜브(Carbon nanotubes, CNTs)가 있는데, 이를 활용한 고감도 센서에 관해 기술하고자 한다.

그래핀 소재는 2차원 적인 탄소 소재로서, 관련 연구자인 가임과 노보셀로프가 2010년 노벨 화학상을 수상하였다 [1]. 그래핀은 탄소 단일 층이며, 가임 등은 10층 이내의 탄소 층으로 구성되면 기존 흑연 층의 물성과 확연히 다른 물성을 보이므로 그래핀으로 분류하기도 한다.

탄소 나노 튜브는 센서 디바이스로 활용 가능하다. 화학 센서, 생화학센서, 광 컨버터, 공진기, 전기 기계 트랜스듀서, 스트레인 게이지 등으로 사용한다. 탄소 나노 튜브는 구조적 결함, 금속 불순물, 표면 기능기 등에 의해 전기적 물성의 차이를 보인다 [2].

2. 그래핀 이용 센서 개발 동향

그래핀 이용 센서 개발은 2008년 Shang 등이 발표한 도파민 센서이다. 실리콘 기판 위에 수직 정렬된 그래핀 나노쉬트를 사용하였다 [3]. 다층 그래핀 나노 플레이크 필름 (Multilayer graphene nanoflake films, MGNFs)은 마이크로파 플라즈마 화학증착법

으로 형성한다. 나노 플레이크는 그림 1처럼 2~3 nm 두께의 칼끝 구조를 보이며 실리콘 기판 위에 수직 배열 상태로 센서 역할을 한다.

도파민 농도에 따른 전류 변화는 그림 2와 같이 0~100 μM 농도 변화에 따라 40 μA 의 전류 변화를 감지할 수 있다. 이러한 엣지면 기반의 MGNFs 전기화

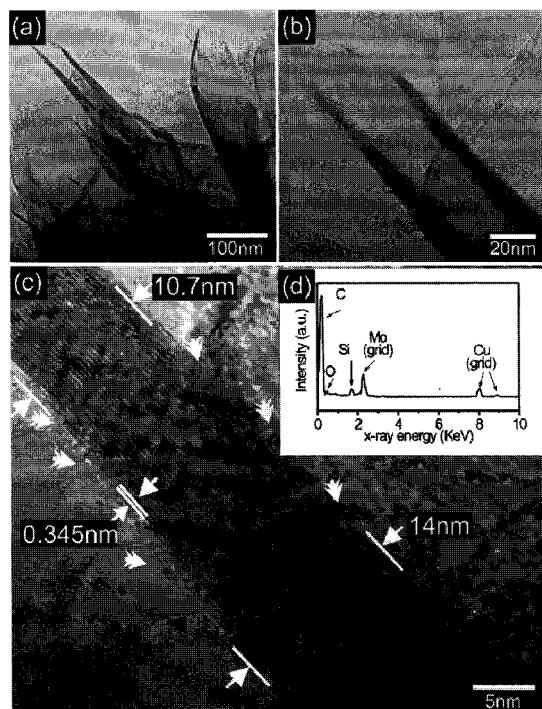


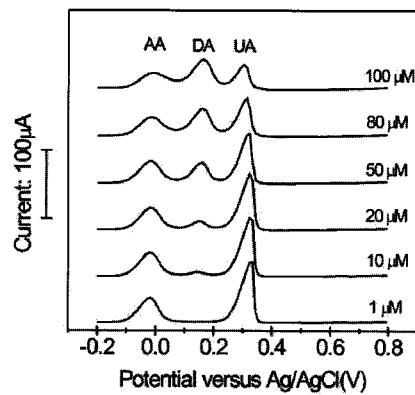
그림 1. 나노 플레이크 그래핀 미세구조 [3].

학 플랫폼은 높은 비표면적과 전기촉매적인 효과를 보여 바이오센서, 바이오 연료, 에너지변환 용도로 활용 가능하다. MGNFs는 탄소 나노 벽 (Carbon nanowalls), 나노플레이크 (Nanoflakes), 나노 쉬트, 페달 등으로 부른다. MGNFs는 CNTs에 비해 1~20 nm 두께로 수직 배열되고, 2차원적이며, 많은 양의 개방형 흑연상 엣지 면을 가지로 있어서, 높은 비표면적을 나타내는 강점이 있다.

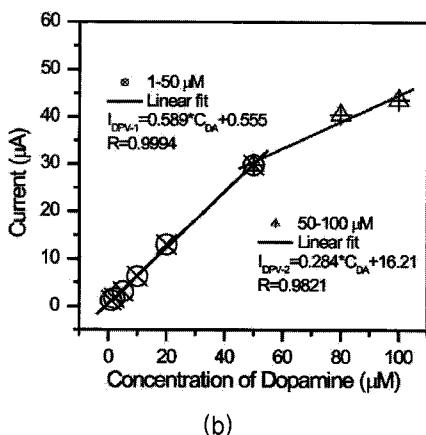
그 외에 그래핀 산화물을 환원하여 만든 그래핀 나노 쉬트를 이용하여 바이오센서 [4]와 전기화학 특성을 이용한 아스코빅 (비타민 C) 센서 [5]로 사용 한다. 디메틸포름아마이드 (Dimethylformamide,



(a)

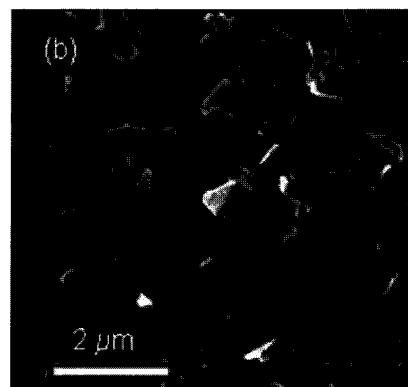


(a)

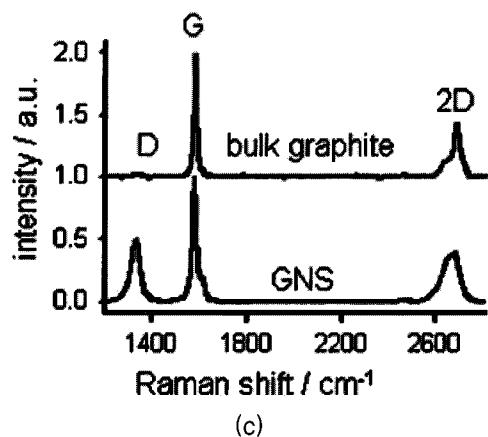


(b)

그림 2. 도파민 농도에 따른 전류 변화 그래프 [3].



(b)



(c)

그림 3. 그래핀 나노 쉬트의 미세구조 및 라만 스펙트로 스코피 [5].

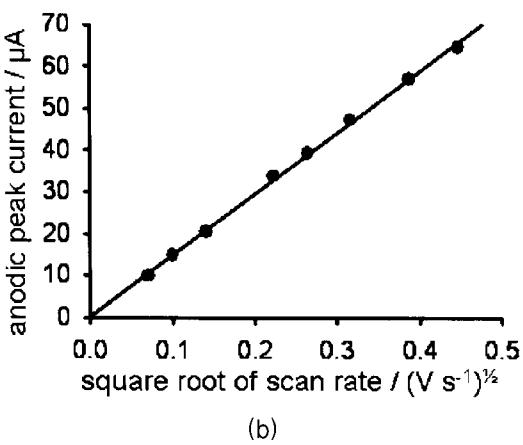
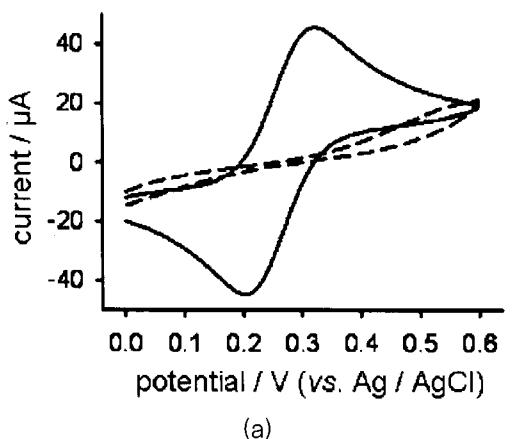


그림 4. 비타민 C 농도 변화에 따른 사이클 볼타메트리 피크 전류의 변화 [5].

DMF)에 의해 분리된 그래핀을 사용한다. 파이로 포토레지스트 필름 (Pyrolyzed photoresist film, PPF) 위에 고정된 그래핀 나노 쉬트 (Graphene nanosheets, GNSs) 형태로 센서를 구성한다 (그림 3(b)). 이러한 구조에 의해 전기화학적으로 활동적인 표면적이 증가한다. 그래핀 나노 쉬트의 미세구조는 그림 3a와 같다. 서브 마이크로미터의 측면 크기를 나타내고, 다양한 두께로 구성되어 있으며, 상부에 단계적으로 적층된 상태이다. 통계적으로 5층 정도의 GNSs가 90% 차지한다. 본 센서에 사용되는 GNSs의 라만 스팩트로스코피는 그림 3(c)와 같다. GNSs의 경우, $1,330\text{ cm}^{-1}$ (D band) 라만이동 (Raman shift)에 뚜렷한 피크가 관찰되며, 이는 벌크 흑연에 비해 도메인 크기 작아짐을 의미한다. 라만 이동 $2,660\text{ cm}^{-1}$ 피크의 넓어짐은 얇은 흑연 쉬트의 형성을 나타낸다. 센서 특성을 그림 4에 나타내었다. 아스코빅산 (Ascorbic acid) 농도 변화에 따른 양극 피크 전류값의 변화를 그림 4(a)에 나타내었다. 6 mM 농도 차이에 대해 100 μA 전류 차이를 관찰할 수 있다. 농도 변화에 따라 전류가 비례적으로 변하는 우수한 감지 특성을 나타낸다.

3. 탄소 나노튜브 이용 센서 개발 동향

CNTs는 전기 기계 압저항센서 (Electromechanical pressure sensor)로 활용되는 특성을 살펴보자.

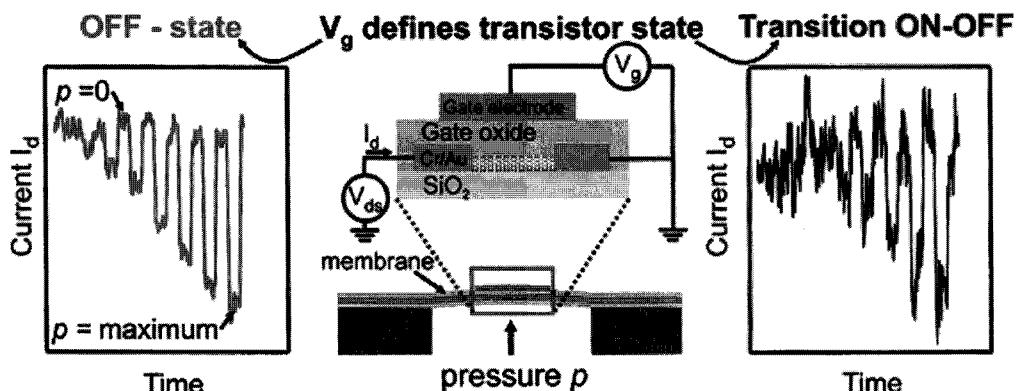


그림 5. 탄소 나노튜브를 이용한 압력 센서 개요도 및 시간에 따른 전류 특성 [2].

chanical piezoresistive sensors) [2], 하이드라진 센서 [6], 단분자 바이오센서 [7], 압력센서 [8] 등에 사용된다.

탄소 나노튜브를 이용한 압력 센서의 개요도를 그림 5에 나타내었다. Cr/Au 전극에 연결된 CNTs에 걸리는 압력의 변화를 게이트 전계에 따른 채널 전류의 변화로 감지한다 [2]. CNTs를 사용한 전계효과 트랜지스터 (Field effect transistor, FET)에 기초한 전기 기계적 압저항 센서 (Electrochemical piezoresistive sensor) 방식이다. 스트레인 (Strain) 분해능이 우수한 압력센서 특성을 나타낸다. CNTs를 활용한 스트레인 게이지 (Strain gauges)는 다른 방식에 비해 게이지 계수 (Gauge factor, GF)가 크고, 소모 전력이 낮으며, 스티프니스 (Stiffness)가 낮고, 저주파수 잡음 (Noise)이 작은 장점이 있다. 실시간 센서 출력 신호는 그림 5의 좌, 우측 그래프와 같다. 게이트 전압이 OFF 상태일 때의 압력 변화에 따른 전류의 실시간 변화를 좌측 그림에 나타내었다. 60 mV의 게이지 전압으로 측정되었다. 이 경우, 최고의 민감도를 보이며, GF = 240이다. 신호/잡음비는 계

이트 전압에 의존한다. 또한 ON-OFF 변화에 따른 실시간 전류 변화는 우측 그래프와 같다.

하이드라진은 내산화제, 사진 현상, 살충제, 촉매제, 항공기 연료, 미사일, 인공위성 등에 사용된다. 하이드라진은 직접 연료 전지의 이상적인 연료로 사용된다. 그러나 몸에 해로운 특성을 가지고 있다. 따라서 빠르고, 내구성이 우수하며, 저가 분석이 가능한 정밀 하이드라진 센서의 수요가 증가하고 있다. 전기 방사법에 의해 제조된 로듐 입자 형성된 탄소나노섬유의 제조 방법 및 형상을 그림 6에 나타내었다. 로듐 아세테이트와 첨가제를 섞어서 고압이 걸려 있는 드럼에 스펀하여, 형성된 나노 파이버를 카본화 및 로듐 이온의 환원으로 로듐 형성된 탄소섬유가 형성된다. 환경오염 물질 감지 센서로 활용된다. 하이드라진 감지를 위한 센서로 측정하면, 20×10^{-8} A의 전류 변화를 관찰할 수 있다. 탄소 나노 소재 특유의 넓은 비표면적과 표면에 부착된 금속 나노 입자의 고유 특성을 활용한다.

반도체 특성의 탄소 나노튜브를 이용한 FET를 이용하여 탄소 나노튜브 나노 센서를 구성한다 [7]. 이

경우, 고체 게이트를 분자로 치환하여 튜브의 전도도를 모듈레이팅하여 센서로 사용한다. 반도성 탄소 나노튜브는 높은 이동도 (Mobility)를 가지며, 모든 원자가 표면에 있어서 초소형 센서로 활용이 가능하다. 단분자 바이오센서로 사용되는 엔자임 코팅된 탄소 나노튜브의 모습은 그림 7과 같다.

반도체 탄소 나노튜브를 사용한다. 제어된 레독스 엔자임 글루코스 옥시다스 (Redox enzyme glucose oxidase, GOx)의 전도도 변화를 이용하여 센서를 구성한다. 엔자임 코팅된 튜브는 pH 미터로 작용한다. 그림 8은 GOx 코팅된 반도성 탄소 나노튜브 센서의 실시간 전도도 측정 결과이다. 물을 넣을 때에

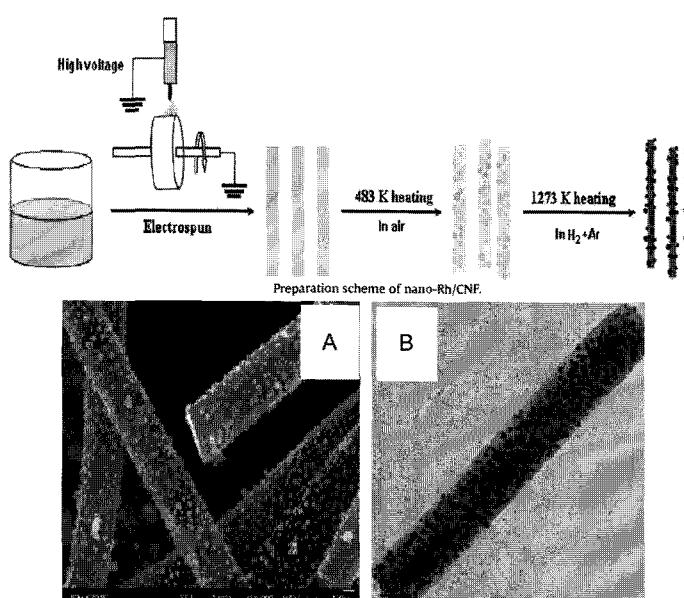


그림 6. 전기 방사법에 의해 생성된 로듐 입자가 코팅된 탄소 나노 파이버 모습 및 공정 개요도 [6].

는 전도도의 변화가 없으나, 글루코우스를 넣으면 전도도의 변화를 관찰할 수 있다. 이러한 특성을 이용하여, 엔자임 활동 센서로 사용한다. 20 nm 길이의 탄소 나노 튜브를 사용한 센서로 측정하면, 엔자임 활동도 측정에 획기적인 센서로 활용 가능하다. GOx 코팅된 반도성 탄소나노튜브는 pH 센서의 반대 특성을 보이며, 글루코우스를 넣으면 전도도의 증가를 관찰할 수 있어서, 엔자임 활동도 측정 센서로 활용 가능하다. 가장 낮은 소자 저항은 $25 \text{ k}\Omega$ 이고, 가장 높은 이동도는 $3600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이다.

탄소 나노 튜브를 이용한 압력 센서의 개요도 및 미세 구조는 그림 9와 같다. 실리콘 기반의 마이크로 머시닝 기술로 제조되며, 멤브레인 위에 탄소 나노

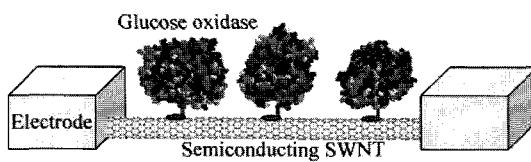


그림 7. 단분자 바이오센서용 엔자임 코팅된 탄소 나노 튜브 [7].

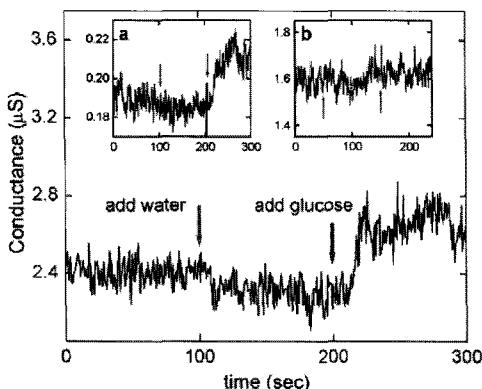


그림 8. 실시간 전기 신호 응답 특성 [7].

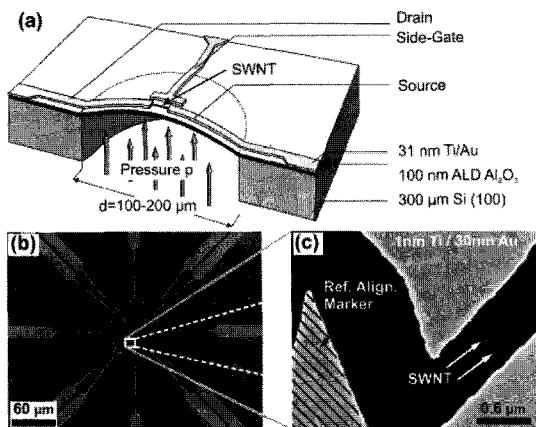


그림 9. 탄소나노튜브 사용 압력 센서 개요도 및 미세 구조 [8].

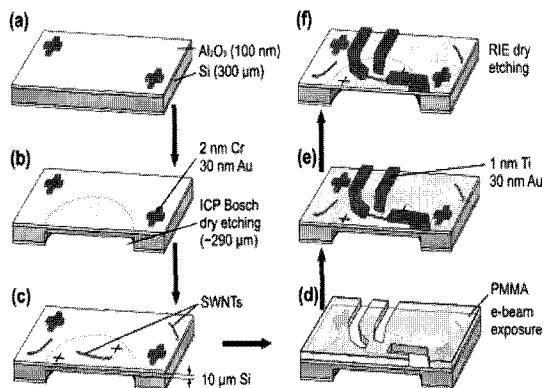


그림 10. 탄소 나노 튜브 센서 제작 개요도 [8].

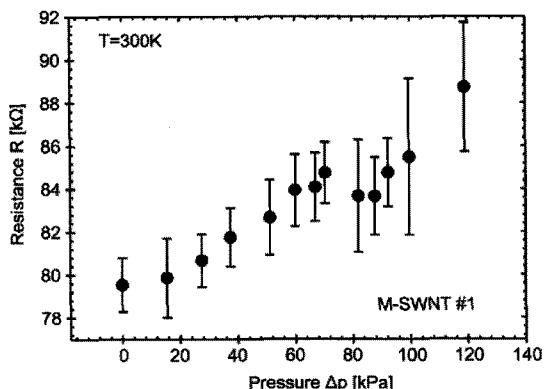


그림 11. 압력 변화에 따른 저항 변화 [8].

튜브를 부착하여 센서를 구성한다 [8].

스트레인의 평활한 분포를 위해 멤브레인 중앙에 탄소 나노 튜브를 부착한다. 전기적 신호 측정을 위해 그림 9(b), (c)처럼 측면 게이트를 패턴하게 된다. 원자층 층층 방식으로 제조된 알루미나 멤브레인 위에 형성된 탄소 나노 튜브의 전기 기계적 특성을 이용한 방식이다. 금속성 탄소 나노 튜브를 사용하였으며, 압저항 게이지 계수는 210이다. 탄소 나노튜브의 압저항 특성은 다양한 응용 분야에 적용 가능하며, 특히 금속성 탄소 나노튜브는 양의 게이지 계수를 나타낸다. 센서 제작 개요도는 그림 10과 같다. 300 μm 두께 실리콘의 자연 산화 피막을 불산으로 제거한 후 알루미나 층을 형성한다. 표준 리소 공정과 리프트 오프 (Lift off)법으로 32 nm 두께의 크롬/금 전극을 형성한다. 배면 에칭 후 멤브레인 위에 탄소 나노 튜브를 형성하고, 전극을 형성하여 압력 센서를 구성한다. 압력 변화에 따른 저항의 변화를 그림 11에 나타내었다. 100 kPa 압력 변화에 따라 6 k Ω 의 일정한 저항 변화를 관찰할 수 있다.

4. 결론

탄소 나노 소재 센서의 연구 동향에 대해 논하였다. 대표적 탄소 나노 소재인 그래핀은 센서 활용 초기 단계이지만, 향후 다양한 분야의 응용이 예상된다. 탄소 나노 튜브의 경우, 금속성과 반도성을 이용한 다양한 분야의 응용 연구가 진행 중이다. 탄소 나노 튜브의 전기 기계 변환 특성, 전계 효과 트랜지스터 특성, 압저항 특성 등을 이용하여 고감도 나노 센서로 활용되고 있다. 향후, 내화학성이 필요한 고유의 응용 분야에 화학적으로 안정적인 탄소 나노 소재 센서의 활용이 기대 된다.

참고 문헌

- [1] Z. H. Ni, K.S.Novoselov, and A.K.Geim, " On resonant Scatters as a factor limiting carrier mobility in graphene," *Nano Lett.* on-line 2010.8.26.

- [2] T.Helbling, et.al., "Signal-to-noise ratio in carbon nanotube electromechanical piezoresistive sensors," *Nano Lett.* 2010, 10 p3350.
- [3] N.G.Shang, et al. " Catalyst-free efficient growth, orientation and biosensing properties of multilayer graphene nano-flake films with sharp edge planes," *Adv. Funct. Mater.*, 2008 18 p3506.
- [4] T.T.Baby, et. al., *Sensor and Actuators B* 2010 145 p71.
- [5] G.P.Keeley, et.al., "Electrochemical ascorbic acid sensor based on DMF-exfoliated graphene," *J. Mater. Chem.*, 2010 20 p7864.
- [6] G.Hu, et.al., " Electrospun rhodium nanoparticle-loaded carbon nanofibers for highly selective amperometric sensing of hydrazine," *Electrochim. Comm.* 12 (2010) p422.
- [7] K.Bestman, et.al., " Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors," *Nano Lett.* 2003 3(6) p727.
- [8] C.Stampfer, et.al., " Fabrication of single-walled carbo-nanotube-based pressure sensors," *Nano Lett.* 2006 6(2) p233.

담당위원



성명 : 이전국

◆ 학력

- 1981년 한양대학교 공과대학 금속공학과 공학사
- 1983년 KAIST 재료공학과 공학석사
- 1991년 KAIST 재료공학과 공학박사

◆ 경력

- 1983년 - 1991년 한국과학기술연구원 무기재료연구실 연구원
- 1991년 - 1997년 한국과학기술연구원 세라믹스연구부 선임연구원
- 1997년 - 현재 한국과학기술연구원 광전자재료센터 책임연구원