

ssDNA를 이용한 그래핀 가스 센서

정영모^{1,2} · 김영준¹ · 문희규¹ · 김수민¹ · 신범주¹ · 이주송¹ · 서민아¹ · 이택진¹ · 김재현¹ · 전성찬² · 이석¹ · 김철기^{1,+}

Vapor Detection of ssDNA Decorated Graphene Transistor

Youngmo Jung^{1,2}, Young Jun Kim¹, Hi Gue Moon¹, Soo Min Kim¹, Beomju Shin¹, Joo Song Lee¹, Minah Seo¹, Taikjin Lee¹, Jae Hun Kim¹, Seong Chan Jun², Seok Lee¹, and Chulki Kim^{1,+}

Abstract

We report a way to improve the ability of graphene to operate as a gas sensor by applying single stranded deoxyribonucleic acid (DNA). The sensitivity and recovery of the DNA-graphene sensor depending on the different DNA sequences are analyzed. The different sensor responses to reactive chemical vapors are demonstrated in the time domain. Because of the chemical gating effect of the deposited DNA, the resulting devices show complete and rapid recovery to baseline unlike the bare graphene at room temperature. The application of the pattern recognition technique can increase the potential of DNA-graphene sensors as a chemical vapor classifier.

Keywords: Gas sensors, Graphene, DNA, NO₂, NH₃, Sensitivity, Recovery

1. 서 론

그래핀은 뛰어난 전기역학적 물질특성 및 균일한 표면 특성으로 인해 많은 학문적 관심을 받은 물질이다. 2차원 탄소 원자 격자의 반복 구조체로 이루어진 그래핀은 고유의 에너지 밴드 구조로 인하여 탄소 원자 부근에서 전자가 에너지 손실 없이 이동하는 것이 가능하며, 전하 이동도(mobility)가 높아 미세한 전기적 신호 검출에 유리하다[1]. 또한 그래핀을 대면적으로 성장시키고 이를 원하는 지지체(substrate)상에 전사하기 위한 다양한 연구가 진행되어, 균일한 표면 특성을 가지는 그래핀을 얻는 것이 가능해졌다[2].

이러한 특성으로 인하여 그래핀을 센서로서 적용하기 위한 많은 연구가 진행되었다. 많은 연구 분야 중에서, 현재 주목 받고 있는 분야 중 하나가 그래핀을 이용한 가스 검출 연구 분야이

다. 선행 연구에서, 팽창 흑연(HOPG)의 기계적 박리법(mechanical exfoliation)을 이용한 그래핀 가스 센싱에 대한 연구 결과가 발표되었으며[3], 이후 화학증기 증착법(chemical vapor deposition)을 이용한 그래핀 및 산화 그래핀(graphene oxide)을 이용한 가스 센서에 대한 연구 결과가 발표되었다[4,5].

최근에는 기존의 그래핀만을 이용한 센서 연구에서, 그래핀과 다양한 바이오 물질의 적용을 통해 그래핀의 전기적 역학적 특성이 개량된 센서에 대한 연구가 진행되고 있다[6]. 상기 언급한 대로, 그래핀은 2차원에서 균일한 표면 특성을 지니고 있으며, 표면에 존재하는 sp² 오비탈 구조체와 결합하여 바이오 물질을 고정화할 수 있다. 또한 그래핀 표면에 작용기(functional group)를 활성화하여 이를 통해 선택적 결합을 유도하는 것도 가능하다[7]. 이를 통하여 순수 그래핀이 가지는 전기역학적 특성을 보완 및 진보시킨 센서 제작이 가능하다.

본 논문에서는 Single stranded Deoxyribonucleic acid (ssDNA)을 그래핀 표면에 결합시킨 그래핀/DNA 센서 거동에 대한 연구 결과를 제시한다. Chemical vapor deposition(CVD)에 의해 성장된 그래핀을 이용하여 2×2 배열을 지니는 그래핀 센서를 제작하였으며, 이를 통하여 NO₂, 및 NH₃ 가스에 대한 그래핀 센서의 반응성 및 신호 복원도를 측정하였다. 센서 어레이의 각부에는 염기 배열이 상이한 DNA를 각각 코팅하였으며, 이에 따라 측정된 결과는 ssDNA 염기 배열 특성에 기반하여 분석하였다. 관찰된 가스 반응성 및 선택성은 실내 공기질 모니터링 및 유해가스 검출에 있어 그래핀 센서의 높은 응용 가능성을 보여준다.

¹ 한국과학기술연구원 센서시스템연구센터(Sensor System Research center, Korea Institute of Science and Technology)
Korea Institute of Science and Technology, Hwarang-ro 14-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

² 연세대학교 기계공학부(School of Mechanical Engineering, Yonsei University)

Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodeamun-gu, Seoul 120-749, Korea

⁺ Corresponding author: chulki.kim@kist.re.kr

(Received : Aug. 29, 2014, Revised : Sep. 16, 2014, Accepted : Sep. 16, 2014)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

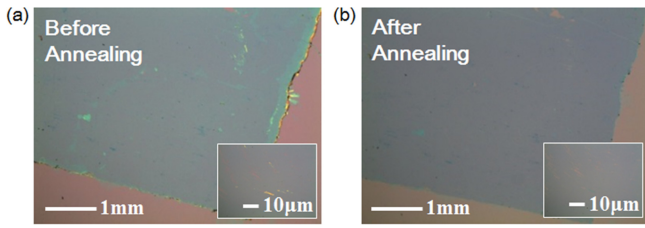


Fig. 1. The optical microscope image of graphene surface (a) before annealing and (b) after annealing.

2. 실험 방법

2.1 그래핀 센서 제작

그래핀 가스센서 어레이는 CVD 방식으로 구리 박막 위에 성장된 그래핀을 이용하여 제작되었다(graphene supermarket). 구리 박막 위에 Polymethyl methacrylate (PMMA)을 스핀 코팅 방식으로 코팅한 후, 구리 식각액(Cu etchant)을 이용하여 구리 박막을 제거한다. 구리가 제거된 PMMA-그래핀 복합층에 존재하는 잔여 Cu etchant 용액을 증류수(Di water)를 이용하여 세척한 후, 이를 산소 플라즈마(O₂ plasma)처리가 완료된 실리콘 웨이퍼상에 위치시킨다. 산소 플라즈마 공정은 웨이퍼상의 잔여 유기물 제거 및 웨이퍼 표면을 친수성으로 개질하는 역할을 하며, 이는 공정 중에 발생하는 그래핀 박막의 변형을 방지하는데 기여한다. 마지막으로 아세톤(acetone)을 이용하여 그래핀 위에 존재하는 PMMA 층을 제거한다.

아세톤에 의하여 완전히 제거되지 않은 PMMA 잔여물의 제거를 위하여 열처리(annealing) 공정을 시행하였다. 그래핀 샘플을 수소(H₂)와 아르곤(Ar)이 3:7 비율로 섞인 챔버 내에 위치시킨 후, 섭씨 300도에서 3시간 동안 열처리를 시행하였다. 열처리 전후의 그래핀 표면 특성을 광학 현미경(optical microscope)을 이용하여 분석하였다 (Fig. 1). 열처리 공정 결과, 그래핀 표면에 존재하던 잔여 PMMA가 제거되었음을 확인할 수 있다.

열처리 공정이 끝난 그래핀(Fig. 2(c)) 표면에 포토리소그래피를 이용한 공정을 통하여 그래핀 채널 형태를 패터닝한다 (Fig. 2(d)). 이후 산소 플라즈마 공정을 통해 채널 외의 그래핀을 에칭한 뒤 (Fig. 2(e)), 그래핀 채널과 접촉하는 전극을 형성한다.

그래핀 채널 표면에 ssDNA를 코팅하기 위해 PR(Ph-otoresist)을 이용한 패시베이션(passivation) 공정을 수행하였다. 그래핀 채널 및 전극이 증착된 디바이스에 추가적인 포토리소그래피 공정을 통하여 그래핀 채널 부분만 노출되도록 PR 패턴을 형성한 후, 센서 각 채널부에 DNA를 코팅하였다. 패시베이션 공정 이후 각 센서의 그래핀 채널부에 염기 배열이 상이한 2종의 ssDNA를 코팅한다(Fig. 2(f)).

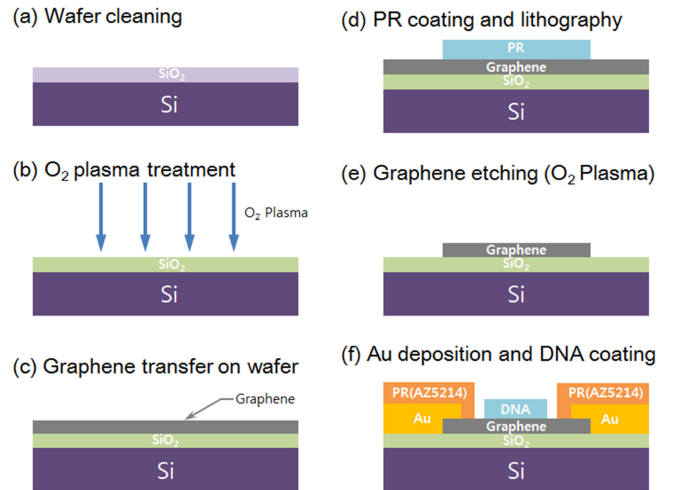


Fig. 2. The schematic diagram of DNA-Graphene sensor device fabrication method using photolithography.

Table 1. The nucleobase sequence of ssDNA and the content of Guanine(G) and Cytosine(C)

Name	DNA sequence	GC rate (%)
DNA1	GCG GAG GTG CAC GCG GAG CAC	76
DNA2	ACA TAT ATG TAT GAG TGC GCG	43

2.2 ssDNA 선정 및 고정화(immobilization)

센서의 그래핀 표면에 코팅된 ssDNA는 단일 가닥의 DNA로서, 각각 아래(Table 1)와 같은 염기 배열을 지닌다.

그래핀 표면에 코팅된 DNA는 각각의 구아닌(Guanine) 및 시토신(Cytosine) 염기의 비율에 따라 그래핀 채널의 전기적 특성을 변화시킨다. 선행 연구 결과에 따르면, DNA의 각 염기 중 상보적인 결합을 이루는 구아닌 및 시토신 염기는, 아데닌(Adenine) 및 티민(Thymine) 염기와 비교하였을 때 수소 결합의 개수가 더 많으며, 이로 인하여 더 많은 전하량을 보유하고 있다[8]. 상기 특성으로 미루어 볼 때, 길이가 같은 ssDNA의 전기적 특성은 구아닌 및 시토신 염기의 비율에 의하여 결정된다. 본 연구에서 이용한 DNA의 구아닌 및 시토신 염기의 비율(GC rate)은 각각 76, 43%로서, 이는 그래핀 표면에서 화학적 도핑(chemical doping)을 통하여 그래핀 채널의 초기 전기적 특성을 결정한다.

본 연구에 이용한 ssDNA는 21개의 염기 배열을 지니고 있으며, 해당 염기 배열은 인위적으로 배열된 것을 이용하였다(주제노텍). 각 ssDNA의 농도는 6 ng/mL로 동일하며, 2x2 그래핀 센서의 각 채널 부분에 2개씩 용액 상태로 고정화를 시행하였다. 고정화 이후 그래핀 센서는 2차 증류수(DI water)를 이용하여 채널 외 부분의 잔여 DNA를 세척하였다.

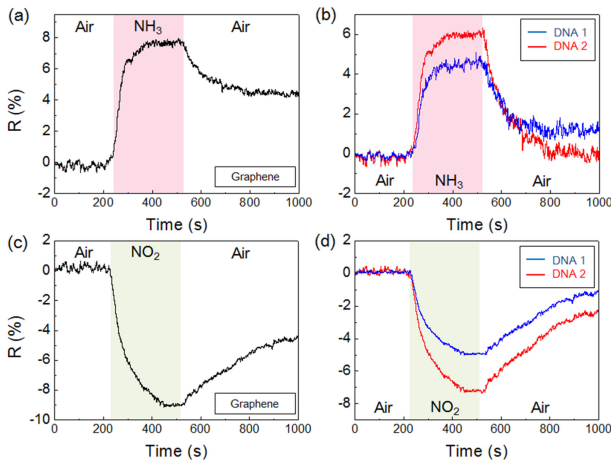


Fig. 2. Normalized sensor responses to NH₃ on (a) graphene only (b) graphene/DNA1 and graphene/DNA2 sensor. Responses to NO₂ on (c) graphene only (d) graphene/DNA1 and graphene/DNA2 sensor.

3. 결과 및 고찰

3.1 ssDNA-그래핀 센서의 가스 반응 특성

상기 과정을 통하여 제작된 센서는 상온, 상압 조건에서 공기 (습도35%)를 기반으로 하는 챔버 내에 설치하고, 각각의 가스를 챔버에 주입하여 반응성을 측정하였다. 측정을 실시한 가스는 이산화질소(NO₂) 및 암모니아(NH₃) 가스로서, 챔버 내의 가스 농도는 50 ppm을 유지하였다.

그래핀 센서와의 비교를 위하여 DNA가 전혀 코팅되지 않은 센서를 이용하여 동일 조건에서 측정을 실시하였으며, 각 DNA의 반응 거동에 대한 비교 지표로 이용하였다.

그래핀 및 ssDNA-그래핀 센서의 각 가스에 대한 반응성은 Fig. 2에서 확인할 수 있다. 그래핀 및 ssDNA-그래핀 센서 양쪽 모두에서, 암모니아와의 반응에서 저항이 증가하고, 이산화질소와의 반응에서 저항이 감소하는 현상을 보인다. 이는 각각의 가스 분자가 그래핀 채널에 접촉 시 전하의 이동에 의하여 주요 전하운반자(dominant carrier) 밀도의 변화를 야기하기 때문이다[3]. 암모니아 가스의 경우, 가스 분자가 그래핀에 흡착될 때 전자가 그래핀 채널로 이동하면서 주요 전하운반자인 정공의 밀도를 감소시킨다. 이는 그래핀 채널의 저항 증가로 나타난다. 이산화질소 가스의 경우, 그래핀 채널로부터 전자가 이동하므로, 정공의 밀도가 높아져 저항이 감소하게 된다.

ssDNA가 코팅된 그래핀 센서의 경우, 두 종류의 ssDNA가 코팅된 센서 모두에서 그래핀 센서와 다른 반응성, 즉 민감도와 복원율을 보인다. 그래핀 센서와 비교하여 민감도가 약1~2% 적게 관찰되는데, 이는 ssDNA 층의 게이트 효과로 인한 캐리어 개수 감소 때문이다.

기존 그래핀 가스센서의 경우, 가스 반응 후 변화된 신호의

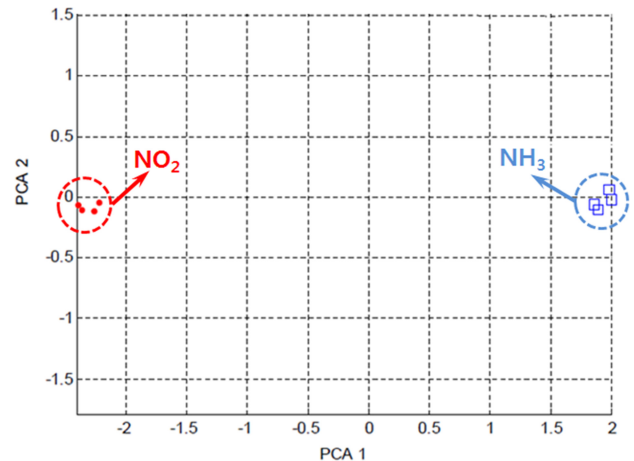


Fig. 3. Principal components analysis based on the reactivity of ssDNA-grafted graphene sensor with NO₂ and NH₃ gas.

복원 성능이 좋지 않아, 가스센서 적용에 문제가 되고 있다. 하지만, ssDNA의 그래핀 표면 코팅 후, 그래핀 소자와 비교하여 신호 복원율이 향상된 것으로 확인되었다. 두가지 가스(NH₃, NO₂) 모두의 경우 신호 복원율이 62~97%로서 그래핀 소자의 신호 복원율인 52%를 상회한다. 이를 통하여 ssDNA를 적용한 그래핀 소자의 경우 민감도는 기존 소자와 비슷하게 유지한 상황에서 신호 복원율이 우수하기 때문에 가스 검출을 위한 센서로서 상용화 측면에서의 높은 응용 가능성을 보여준다.

3.2 패턴 인식을 통한 센서의 가스 반응 특성 분석

챔버 내의 기체 환경으로부터 가스 센서를 통해 측정된 데이터들은 분자 구조가 유사한 다수의 개체에 반응하므로, ssDNA-그래핀 센서와 각 가스의 반응을 정확하게 분석할 필요성이 있다. 이를 위하여 패턴인식(pattern recognition) 알고리즘을 ssDNA-그래핀 센서의 반응 데이터에 적용하고 해당 가스의 거동을 분석하였다.

패턴 인식 알고리즘을 센서 데이터에 적용하기 위해서는 센서가 해당 가스와 반응할 때의 고유한 특징(principal components)을 고려해야 하며 이러한 특징은 서로 다른 가스들을 분별할 수 있는 특성을 포함해야 한다.

본 연구에서는 차원을 축소하여 특징을 추출할 수 있는 방법인 2차원의 PCA(Principal Components Analysis)를 사용하였다. 두 종류의 ssDNA를 이용하여 측정된 가스측정 데이터의 PCA 분석 결과는 Fig. 3과 같다.

분석 결과, 2차원 PCA 평면 상에서 이산화질소 및 암모니아의 개별 분포는 편차가 거의 없는 형태로 일정 영역 내에 존재하고 있으며, 이는 ssDNA-그래핀 센서가 각 가스에 대하여 균일한 반응성을 지니고 있음을 의미한다. 또한 이산화질소 및 암모니아 가스는 PCA 평면 상에서 확연히 분리되는 양상을 보이

며, 이에 따라 ssDNA-그래핀 센서가 두 가스에 대하여 선택적 반응성을 지니고 있음을 파악할 수 있다.

4. 결 론

ssDNA는 같은 길이일 경우 구아닌 및 시토신 염기의 비율에 따라 DNA분자 자체의 전기적 특성을 차별화할 수 있으며, 이러한 특성에 따라 그래핀과 결합하였을 때 센서의 초기 특성을 조절할 수 있다. ssDNA가 코팅된 그래핀 센서는 민감도 측면에서 그래핀 센서보다 ~2% 가량 낮은 특성을 보이나, 신호복원을 측면에서 ~97%까지의 수치를 보이고 있다. 이는 ssDNA-그래핀 센서의 우수한 신호복원 특성을 증명하는 것으로서, 관찰된 가스 반응성 및 선택성은 실내 공기질 모니터링 및 유해가스 검출에 있어 그래핀 센서의 높은 응용 가능성을 보여준다. 또한 패턴 인식 알고리즘 분석 결과, ssDNA-그래핀 센서는 이산화질소 및 암모니아 가스에 대하여 균일하고 선택적인 반응을 보임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 환경부(ministry of environment) 및 한국과학기술연구원(Korea institute of science and technology)의 글로벌탑 환경기술개발사업(GT-11-F-02-002-1) 프로젝트 및 미래원천 연구사업 과제 지원을 받아 이루어졌습니다.

REFERENCES

- [1] J. Xia, F. Chen, J. Li and N. Tao, "Measurement of the quantum capacitance of graphene", *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 4, pp. 505-509, 2009.
- [2] W. S. Jung, D. H. Kim, M. G. Lee, S. H. Kim, J. H. Kim, and C. S. Han, "Ultraconformal contact Transfer of monolayer graphene on metal to various substrates", *Adv. Mater.*, pp. 1-7, 2014.
- [3] 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", *Nat. Mater.*, Vol. 6, pp. 652-655, 2007.
- [4] A. Lipatov, A. Varezchnikov, P. Wilson, V. Sysoev, A. Kolmakov, and A. Sinitskii, "Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced graphene oxide", *Nanoscale*, Vol. 5, pp. 5426-5434, 2013.
- [5] W. Wua, Z. Liu, L. A. Jauregui, Q. Yu, R. Pillai, H. Cao, J. Bao, Y. P. Chen, and S. S. Pei, "Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 150, pp. 296-300, 2010.
- [6] Y. Lu, B. R. Goldsmith, N. J. Kybert, and A. T. C. Johnson, "DNA-decorated graphene chemical sensors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 97, p. 083107, 2010.
- [7] T. Gan and S. Hu, "Electrochemical sensors based on graphene materials", *Microchim Acta*, Vol. 175, pp. 1-19, 2011.
- [8] D. Galimberti, A. Milani, and C. Castiglioni, "Infrared intensities and charge mobility in hydrogen bonded complexes", *J. Chem. Phys.*, Vol. 139, p. 074304, 2013.