

전도성고분자 나노센서

임 현 의 - 한국기계연구원 미래기술연구부, 선임연구원

e-mail : helim@kimm.re.kr

이 글에서는 전기가 통하는 플라스틱인 전도성고분자의 나노 구조물을 센서로 응용한 연구결과들을 소개하고 더불어 전도성고분자의 바이오 응용에 대해 간단히 소개하고자 한다.

전기가 통하는 플라스틱, 전도성고분자는 그리 낯선 용어는 아니다. 최근 광주과학기술원 이광희 교수팀이 전도성고분자를 이용하여 6% 효율의 유기태양전지를 개발하여 Nature에 연구결과를 실었다는 기사가 여러 주간지에 보도된 바 있다. 또한 우리가 매일 사용하는 휴대폰의 화면도 유기반도체를 사용하고 있다. 전기적 자극에 대한 전도성고분자의 부피변화를 이용한 인공근육도 기계공학자들에게는 친숙한 연구결과이다. 이처럼 전도성고분자는 뛰어난 전기적, 광학적 특성과 제조공정상 우수한 유연성 및 가공성을 가지며 다양

한 산업적 응용 가능성을 보이기 때문에 많은 연구자들에게 관심의 대상이 되고 있다. 이 글에서는 전도성고분자의 새로운 응용분야인 전도성고분자 나노 구조물의 센서응용에 대한 소개 및 바이오응용에 대한 가능성에 대해 소개하고자 한다.

전도성고분자 소개

전도성고분자는 고분자의 본래 특성이 가볍고 가공이 쉬운 장점을 유지한 채 전기를 통하는 플라스틱을 말한다. 고분자(polymer)란 기존의 저분자 물질에 비하여 분자의 사슬이 대단히 긴

분자로 보통의 분자와 명확한 경계가 있는 것은 아니나 물성이 급격히 변하는 분자량, 약 10,000 이상의 것을 고분자라고 부른다. 고분자사슬들은 하나둘 모여 응집체(결정)를 이루게 되면 고체 형태가 되어 섬유, 플라스틱 또는 고무 등이 된다. 가볍고 탄성이 있는 고분자 물질은 전통적으로 강도가 약하고 전기전도도와 열전도도가 낮은 부도체이기 때문에 그것의 응용에는 한계가 있었다. 그러나 전기전도도가 높은 고분자 재료들이 발견됨으로써 기존관념을 넘어서 금속을 대체할 수 있는 플라스틱 제품들의 출현이 가능해졌다. 최초로 발견

된 전도성고분자는 폴리아세틸렌으로 그 자체로는 반도체에 불과하지만 이를 요오드로 처리하면 금속에 버금가는 전기 전도성을 갖는다. 이를 발견한 A. J. Heeger 교수와 A. G. Mac-Diamid 교수 그리고 이를 합성

한 H. Shirakawa 교수는 2000년도 노벨화학상을 수상했고, 이후 플라스틱처럼 구부릴 수 있고 가볍고 유기물만이 가지는 특이한 물성과 가공상의 장점을 가진 전도성고분자는 화학이나 물리학 분야뿐 아니라 광범위한 산업적

응용성을 갖게 됐다. 사진필름에 쓰이는 정전기 방지 물질, 컴퓨터 스크린 보호기, 해가 비치면 어두워지는 스마트창문, 발광다이오드(LED)와 태양전지, 이동전화의 디스플레이, 구부릴 수 있는 TV, 스마트의복, 휴대용 의료진단기기 및 의생명 분야 등에 광범위하게 사용될 수 있는 전도성고분자는 차세대 신소재이다.

전도성고분자의 전기적 특성 및 종류

기존 고분자들의 화학적 구조는 주로 포화탄화수소 구조로 주사슬 결합은 단일결합 즉, 시그마(σ) 공유결합으로 이루어졌다. 시그마 공유결합에서의 Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)와 Lowest Unoccupied Molecular Orbital(LUMO) 간의 에너지 차이는 매우 커서 절연체 특성을 보인다. 이에 반해 전도성고분자는 주사슬이 불포화탄화수소 구조, 즉 단일결합과 이중결합이 교대로 반복되는 구조를 가지고 있는데, 이러한 구조에 기인하여 π -공액 고분자(π -conjugated polymer)라고 불리며 intrinsic conducting polymer라고도 불린다. 이중결합은 시그마(σ) 공유결합과 파이(π) 공유결합으로 이루어지는데 이때 π - π^* 간의 에너지 차이가 HOMO와 LUMO의 에너지 차이가 되며 이 간격은 시그마(σ) 공

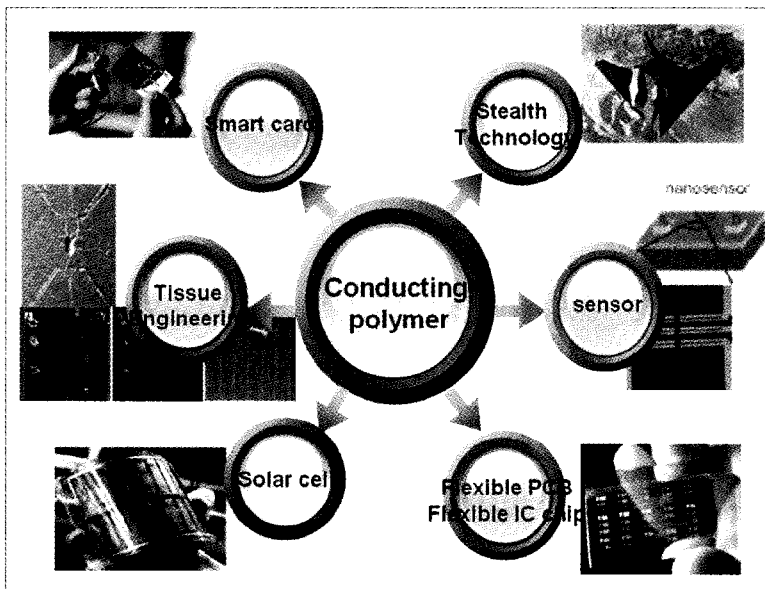


그림 1 전도성고분자의 응용분야

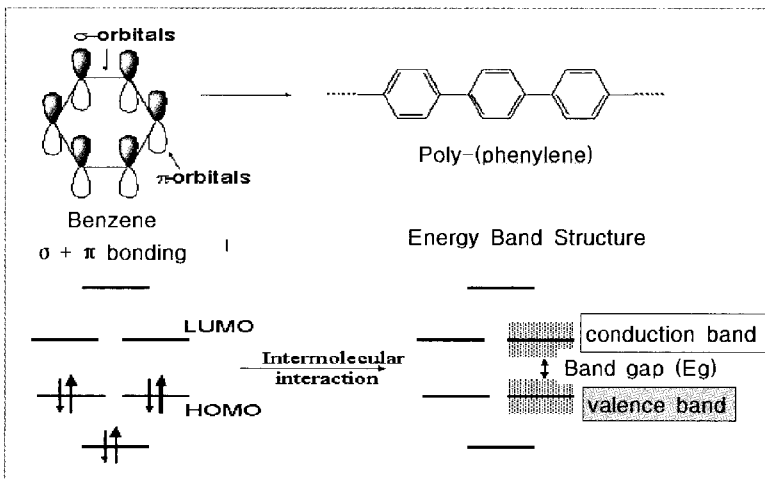


그림 2 공액 고분자(벤젠과 PPP)의 공유결합과 에너지 밴드

유결합에 비하여 작아지게 됨에 따라 전자가 전이 가능하여 전기가 통하게 된다. 또한 고분자의 입체 및 형태요인을 통해 비편재화를 조절하면 에너지 간격이 조절되며, 고분자 구조의 화학적 개질이나 전하운반자로 작용할 수 있는 이온들을 도핑하면 전도성 고분자는 산화나 환원상태가 되어 분자 내 또는 분자 간 전자가 쉽게 이동할 수 있는, 전기가 더욱 잘 흐를 수 있는 낮은 띠 간격을 가지게 된다. 현재 전도성 고분자가 차지하는 전기전도도의 영역은 $10^{-16} \sim 10^5 \text{ S/cm}$ 이다.

대표적인 전도성고분자들의 구조는 그림 4와 같다. 그 중 polyacetylene은 구조가 간단하고 전도성이 뛰어나 가공성과 불안정성 등에 문제가 있어 주로 이론적인 연구가 진행되고 있다. Polyaniline은 pH에 따라 전도도가 몇 십만배 이상 변한다는 사실 즉, 산에 의한 doping에 의해 전도도가 급격히 증가하는 것으로 알려지면서 많은 응용 연구가 이루어졌는데, 이는 고분자가 합성이 쉽고 가격이 싸면서, 우수한 전도도와 기계적 물성을 가지는 동시에 여러 가지 가공성을 갖도록 할 수 있기 때문이다. 그 후 polypyrrole, polythiophene과 그의 유도체인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)이 새로운 구조의 전도성고분자로, 전기화학적으로 합성되어 전극상에 직접

필름(film)형태로 얻어질 뿐 아니라 전기화학적 제어에 의해 물성의 조절이 가능하고 전도도도 비교적 높으면서 공기 중이나 수분에 대해 매우 안정한 특성을 지니기 때문에 현재 많은 연구가

이들에 집중되어 있다. 그 밖에도 poly(phenylenevinylene), poly(thienylenevinylene) 등과 같이 가공성이 있는 전위체를 사용한 전도성고분자도 알려져 있으며, 이들은 전도도가 높으면

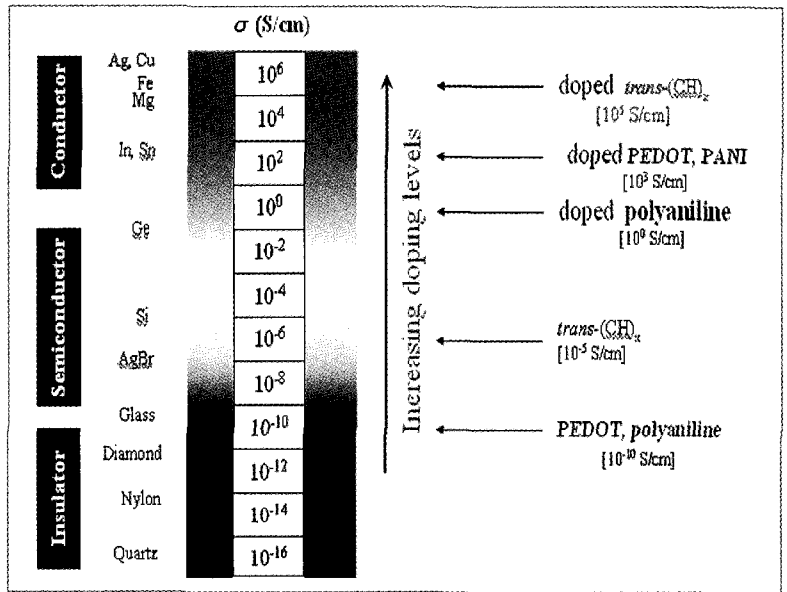


그림 3 전기전도도에 따른 물질의 분류

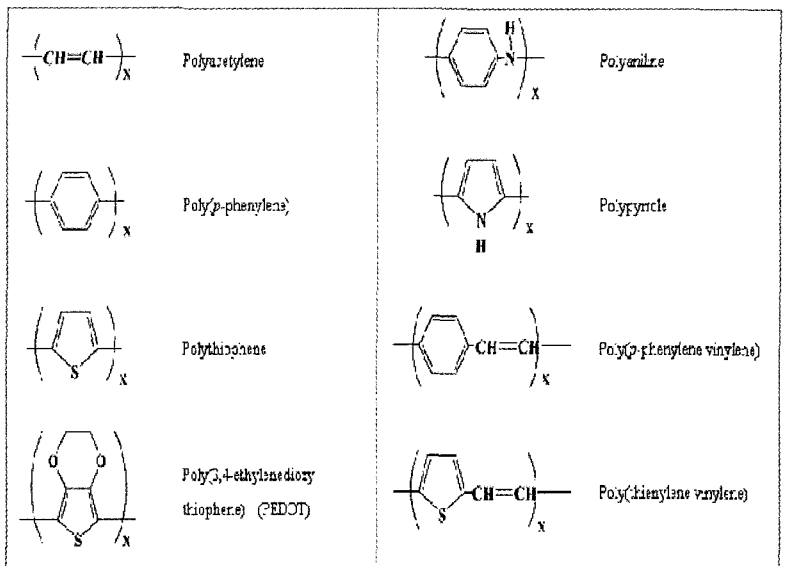


그림 4 대표적인 전도성고분자들

서 안정성이 뛰어나서 앞으로 중요한 활용이 기대되고 있다.

전도성고분자를 이용한 바이오센서

전도성고분자는 화학적 환경, 물리적인 변화에 대해 전기적인 특성이 영향을 받게 되어 센서로 사용된다. 전도성고분자 필름을 이용한 센서에 대한 연구들은 많이 진행되어 왔는데, 가스센서, pH센서, 알코올 및 기타 화학물질의 감지, 바이오센서 등에 응용된 결과들이 발표되고 있다. 전도성고분자를 이용한 바이오센서는 특히, 효소센서, 면역센서, DNA 센서 등에 사용이 가능하다. 따라서 이들을 조합하면, 후각이나 미각센서로도 사용이 가능하다.

바이오센서는 생화학적 신호를 감지하고 측정하는 방법이 전류, 전위차, 전도도, 광학 등 다양한데, 반도체나 금속과 같은 전기적 성질을 띠는 전도성고분자

는 분석하고자 하는 물질(생체물질)과의 상호작용으로 전기적 성질이나 색깔을 변화시킬 수 있으므로 센서로 사용될 수 있다. 센서에서 가장 중요한 원인은 전도성고분자 전체 혹은 표면에 생물활성을 띠는 거대분자(수용기)를 효과적으로 고정시키는 방법이다. 전도성고분자의 표면 기능화 방법은 수용기가 물리적으로 섞인 고분자를 만드는 방법과 제작된 전도성고분자에 공유결합으로 수용기를 부착하는 방법으로 나눌 수 있다. 수용기가 물리적으로 섞인 고분자를 만드는 방법은 수용기가 첨가된 모노머 용액으로부터 고분자를 중합하는 것으로서 용액에 전류 또는 전압이 가해질 때, 전하를 띤 수용기가 중합이 발생하는 전극으로 이동하여 전도성고분자에 물리적으로 결합하게 되는 방법이다. 이 방법은 전기 중합과 고분자 기능화가 한번에 이루어질 뿐만 아니라, 어떤 수용기라도 부착을 위한 기능기

없이 고분자 표면에 부착이 가능한 장점이 있다. 그러나 수용기가 수용체와 결합하는 부분이 밖으로 드러나지 않고 고분자 안쪽에 위치할 수 있으므로 표면 기능화 효율이 떨어질 수 있으며 수용기가 물리적인 흡착이나 포획으로 전도성고분자와 결합하고 있어 안정적이지 못하다. 또한, 전도성고분자의 표면개질을 통해 공유결합으로 수용기를 부착하거나, 필요로 하는 반응성 기능기를 포함하는 모노머를 합성하여, 모노머 또는 고분자의 기능기와 수용기의 공유 결합을 이용하는 방법은 물리적인 흡착이나 포획보다 더욱 효과적이다.

나노센서

NEMS영역, 즉 100nm 이하인 크기에서는 양자역학적인 새로운 현상들이 일어나며, 이를 적절히 이용함으로써 기존보다 물리적/화학적/생물학적/전기전자적 특성이 훨씬 뛰어난 새로운 시스템을 구현할 수 있다. 나노구조체의 가장 큰 특징은 표면적 대 부피비가 크기 때문에 일어나는 현상들로, 이를 이용한 화학적/생물학적 검출, 즉 센서로서의 개발은 아주 유용한 나노기술 응용 중의 하나이다. 나노센서는 구조물의 크기가 작으므로 집적도를 높일 수 있으며 민감도가 높은 장점이 있고, 구조물의 크기가 단순히 작은 것을 넘어 나노 단

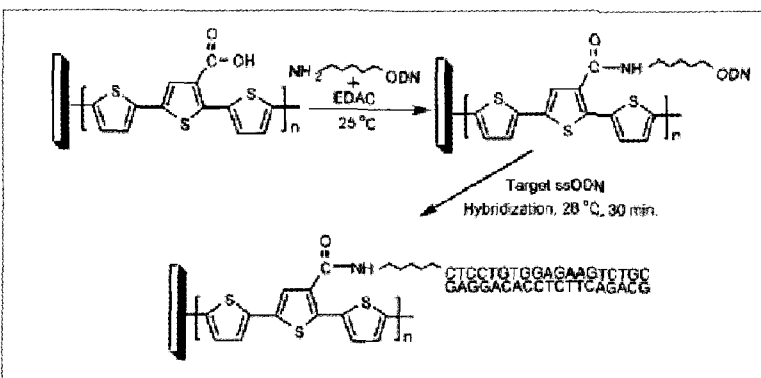


그림 5 기능기를 가진 polythiophene으로 DNA를 고정화하여 DNA 센서로 사용(부산대)

위이므로, 작은 외란에 대해서도 구조체의 전기적 성질이 변하게 된다. 이로 인해 외부 자극 물질에 광학적 표지(optical labelling)를 하지 않고도 검출할 수 있는 비표지 검출(label-free detection)이 가능하며, 전기적으로 직접 검출 할 수 있어 실시간 검출이 가능하고 기존반도체 회로와 직접화하기에도 용이하다.

이처럼 나노센서는 외부환경에 민감하게 반응하여 고감도의 측정을 가능하게 하는 장점 외에도 측정에 걸리는 시간이 짧고, 동작에 필요한 에너지소비가 적으며, 집적화하고 소형화가 가능하기 때문에 어레이를 만들어 여러 물질을 한 번에 측정할 수 있고, 사용하는 시료의 양도 소량일 뿐 아니라 직접분석이 가능한 장점이 있다. 이러한 나노센서는 카본 나노튜브와 실리콘 나노와이어를 중심으로 연구가 진행되어 왔는데, 와이어합성이나 합성된 나노와이어의 조작, 그리고 표면기능화가 쉽지 않은 단점이 있다. 그러나 전도성고분자 나노와이어 센서는 이러한 단점을 극복할 수 있다. 즉, top-down과 bottom-up 상호보완의 제작공정으로 원하는 곳에 쉽게 전도성고분자 나노구조물을 제작할 수 있으며 앞서 언급한 것처럼 기능을 가지는 고분자 구조를 사용하면 추가 공정없이 분석하고자 하는 물질과 직접적으로 반응이 가능하다.

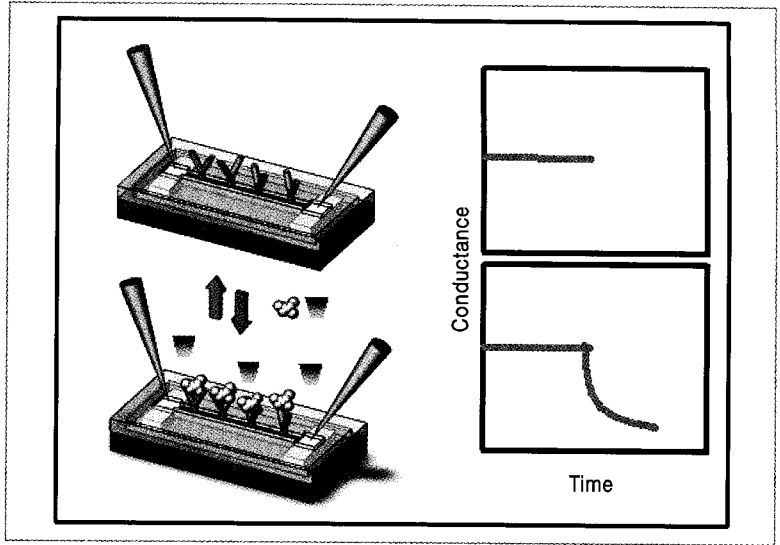


그림 6 전도성고분자 나노와이어를 이용한 센서 개념도

전도성 나노 구조물 제작

전도성고분자 나노구조물을 제작하는 방법은 현재 활발하게 진행되고 있다. Dip-pen 리소그래피, 전기 방사법, 나노 기공을 갖는 AAO 같은 주형을 사용하는 방법 등으로 polypyrrole 또는 polyaniline의 나노 패턴을 형성하려는 연구가 주로 진행되었는데, Dip-pen의 경우 공정 속도가 느려 대량 생산에는 적합하지 않으며, 전기 방사법, 나노기공 주형 사용법의 경우 나노구조물을 원하는 위치에 정렬하기 어려운 단점이 있다. JPL과 U.C Riverside에서는 반도체 공정으로 anode, cathode 전극간의 나노채널을 형성한 후, 이 채널을 통해 anode, cathode 전극을 연결하는 polypyrrole, polyaniline 나노와이어를 전기중

합법으로 형성하였다. 이 방법은 전극 플랫폼 위에 직접 나노와이어를 형성하므로 나노와이어의 정렬이 필요 없으며, 각각 다른 재료의 나노와이어를, 원하는 위치에 동시에 제작/기능화 할 수 있는 장점이 있으나 한국기계연구원의 시뮬레이션 결과 전도성고분자의 전도도가 아주 클 때만 제작이 가능하다는 것이 밝혀졌다. 나노임프린트를 이용한 전도성고분자의 나노패터닝은 대면적에 균일한 나노패턴을 구현할 수 있으나, UV나 열에 의하여 중합되어야 하기 때문에 사용할 수 있는 고분자가 제한적이다. 독일의 Muenster 대학에서는 나노임프린트와 lift off 방법을 사용하여 모든 전도성고분자를 패터닝 할 수 있는 방법을 발표하였으나, 스탬프제작이 어려운 단점이 있다. 아리조나대학에서는 임

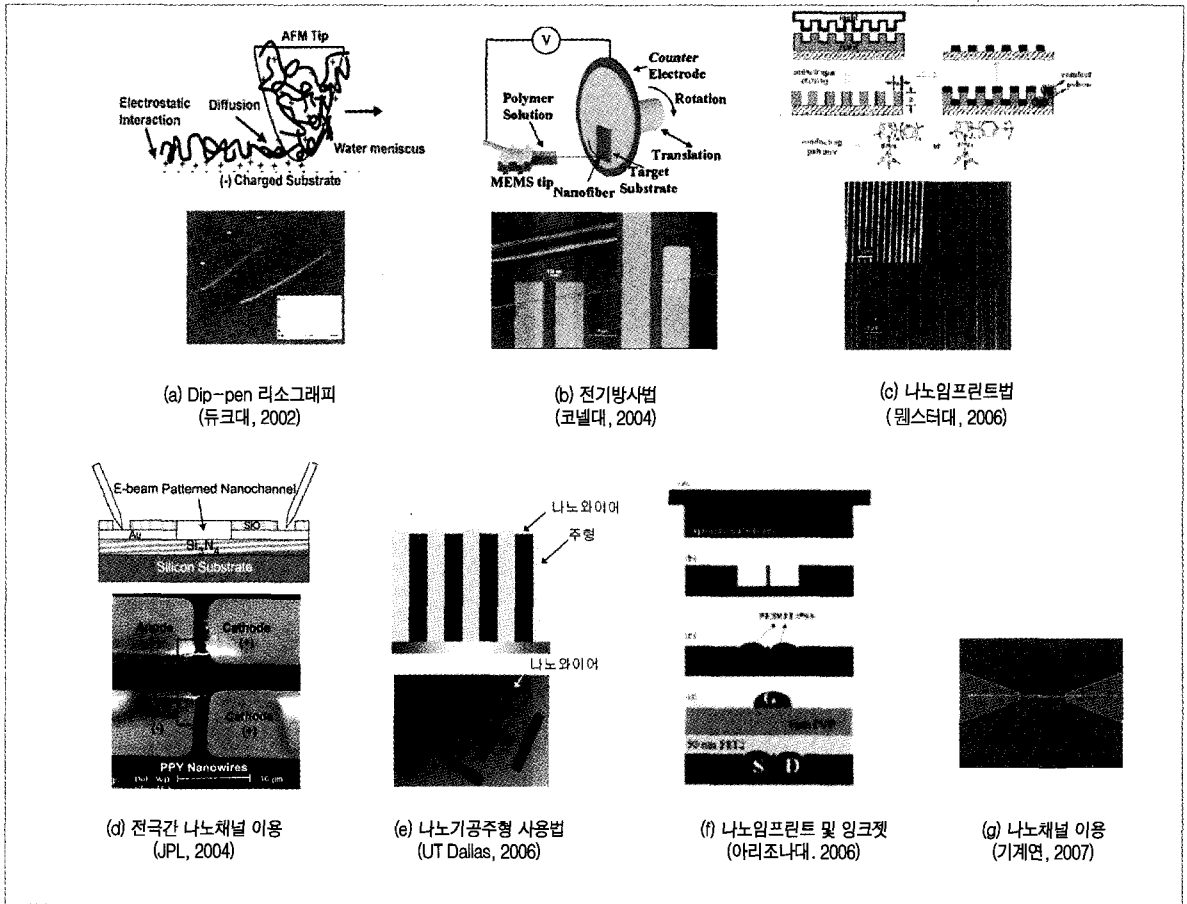


그림 7 전도성고분자 나노 구조물 제작법

프린팅과 플라즈마 에칭을 이용하여 나노구멍을 만들고 잉크젯프린팅으로 전도성고분자를 패터닝하여 전도성고분자 FET를 제작하였다. 기계연구원에서도 나노채널을 이용하여 직경 300nm 및 100nm의 polyaniline 나노와이어를 전극 사이에 제작하고 있다.

전도성고분자 나노센서

전도성고분자 나노 구조물을 이용하는 센서는 필름에 비해 높은 감도를 가지고 낮은 농도의

분석물질을 감지할 수 있다. 코넬대에서는 전기방사로 만든 polyaniline/PEO 나노와이어를 이용하여 0.8ppm의 NH₃기체를 감지하였는데, 이때 polyaniline는 화학적 구조 자체가 NH₃기체와의 반응으로 인하여 환원된 구조를 바꾸어 전기전도도가 감소하였다. 바이오센서로 전도성고분자 나노와이어를 활용한 연구에서는 주로 전기 중합 중에 수용기가 물리적으로 섞인 나노와이어를 제작하였다. 글루코스 산화제(GOx)가 섞인 polya-

niline 나노와이어를 제작하여 글루코스과 반응할 때 polyaniline 나노와이어의 전기전도도가 변화하는 것을 확인하였다. UC Riverside에서는 avidin이 결합된 polypyrrole 나노와이어를 중합하고, 그림 8과 같이 20nm의 biotin-DNA가 검출 가능함을 보였다. 전도성고분자를 이용한 나노센서에 관한 연구는 아직 초기 단계이지만 전도성고분자와 나노센서의 장점을 함께 이용할 수 있으므로, 앞으로 활발한 연구가 진행될 것으로 기대된다.

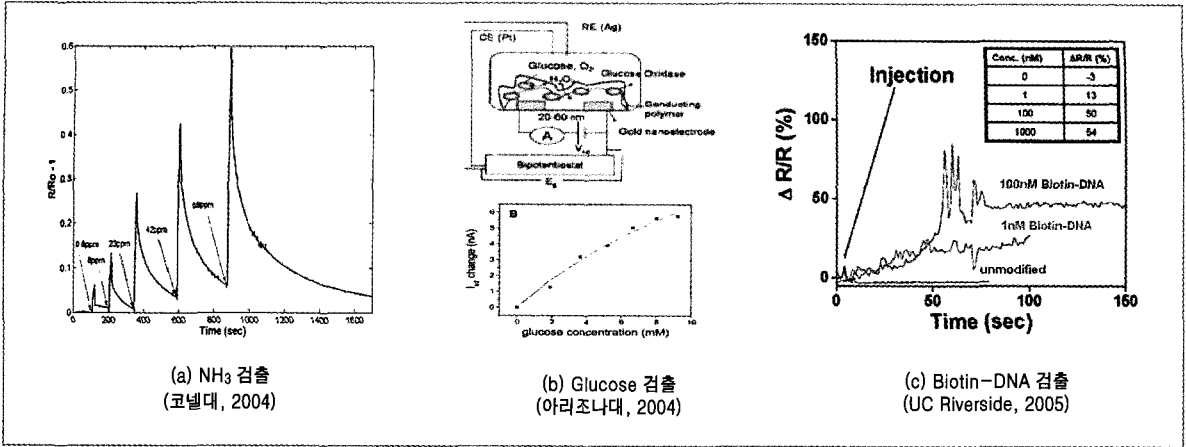


그림 8 전도성고분자 나노/바이오센서

전도성고분자 나노구조물의 바이오응용

전도성고분자는 전기적, 자기적, 광학적 특성을 조절할 수 있음은 물론, 생물학적인 적합성 (biocompatibility)이 뛰어나, 이를 응용한 연구가 1980년대 생물분자의 검침에 응용된 바이오센서의 개발을 시작으로, 1990년대에 이르러 전기적인 자극을 통해 세포의 흡착, 이동, 증식 등을 조작할 수 있음이 밝혀짐으로써 조직공학과 약물전달과 같은 의생명과학에의 응용 가능성이 제시되었다. 약물전달시스템의 응용에 있어서는 전기적인 자극에 따른 투약의 농도조절이 가능하고, 전극의 생체적합성을 높이고 신경세포와 전극간의 임피던스를 줄이기 위해 Michigan Univ.에서는 PEDOT, polypyrrole 등의 전도성고분자 필름이 코팅된

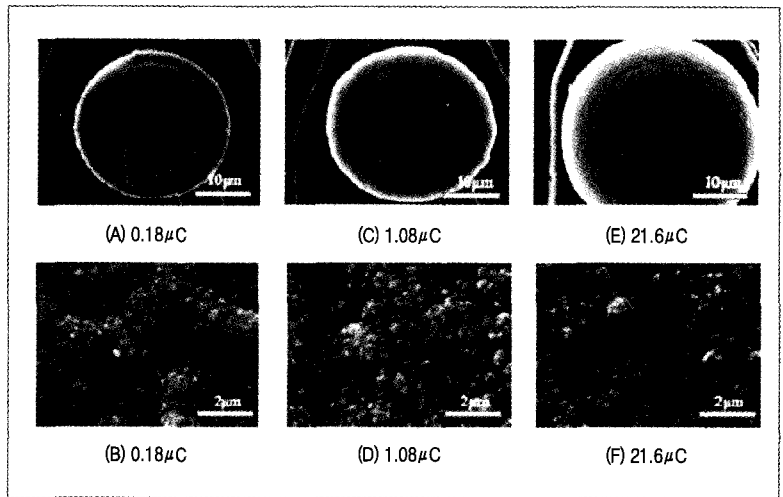


그림 9 신경세포와의 접착을 위해 폴리피롤로 코팅된 전극(미시간대학)

전극을 개발하고 있다. UT Austin에서는 전도성고분자 패턴에 따른 신경세포 증식에 대하여 연구하고 있는데, 이처럼 전기적인 자극에 반응하는 다양한 세포에 대한 생체재료로서의 전도성고분자의 응용은 생물활성, 전도도, 생적합성, 산화환원 안정성, 소수성 등과 같은 물성 이외에도

3차원적인 입체구조 및 표면 상태에 따라서도 그 응용범위 및 대상에 차이가 있을 수 있다.

지금까지 소개한 것처럼 전도성고분자는 전자소자뿐만 아니라 바이오 분야에도 응용 가능성이 매우 크며 특히, 나노구조물을 이용한 응용들은 큰 효과를 보리라 기대된다.