해양환경안전학회 제14권 제1호, pp. 39-43, 2008. 03. 31. (ISSN 1229-3431)
Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety

나노기술과 해양용 센서 개발에 관한 연구

한송희* · 조병기**
* 목포해양대학교 교양과정부, ** 광주과학기술원 신소재공학과

A Study on the Development of Marine Detector Using Nano-technology

Song-Hee Han* · Beong-Ki Cho**
* Division of Liberal Arts and Science, Mokpo National Maritime University, Mokpo, 530-729, Korea
** Department of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, 500-712, Korea

요 약 : 해양환경 오염에 대한 관심이 높아지면서 해양환경 인자에 대한 감시가 그 중요성을 더해 가고 있다. 지금까지는 이에 대한 감지를 위한 센서의 부재로 인하여 해수를 채취하여 실험실에서 고가의 장비를 이용하여 분석하여 왔다. 이는 해양의 실시간 감시가 어려울 뿐 아니라 급변하는 해양 상태를 정확하게 파악하기 어려운 면이 있어왔다. 이러한 단점을 보완하기위해서 나노기술을 이용한 해양용 센서 개발이 시급히 요구되는 바 이에 대한 기술적인 분야와 특징 및 타당성을 검토하였다. 현재 기술적으로 개발이 가능하고 국제적으로 경쟁력이 있는 분야로는 나노스핀소자를 이용한 바이오분자 감지, 탄소나노튜브의 전도성 변화에 따른 해양인자 감시기술, 그리고 나노반도체를 이용한 적조관련 미생물 감지 기술을 제시하였다. 이 기술들의 특징과 해양환경에서의 적용을 위하여 개발하여야 할 요소 기술을 찾아보고 문제점들을 극복할 수 있는 방안을 제시하였다.

핵심용어 : 해양용 센서, 나노스핀소자, 탄소나노튜브, 나노광반도체, 해양환경

Abstract : *It is generally recognized that monitering of bio-molecules, which are related to the ocean environment, becomes more important. So far, for the detection of the bio-molecules, ocean samples were brought to laboratory to be analyzed using a complicate and expensive measuring system. The "ship and dip" method takes a relatively long time to complete a analysis cycle and causes significant errors due to the time difference between the analysis processes. In order to overcome the drawbacks, developments of sensors for the detection of bio-molecules were suggested using nano-technology, such as nano-spintronic device, carbon nano tube device, and nano-semiconductors. The pros and cons of the technology were examined and reinvestigated to overcome the technical problems in the application to real sensors.*

Key Words : *Ocean Sensor, Nano-Spintronic Device, Cabon Nano Tube, Nano Semiconductor, Ocean Environment*

1. 서 론

최근 해양 과학 분야는 세계적으로 해양에 대한 과학적 접근을 위한 노력과 함께 새로운 장비들의 산업화 및 관련시장의 성장이 빠르게 진행되고 있는 분야이다. 이러한 기술적, 산업적 중요성 및 파급효과에 의거하여 차세대 해양조사장비 및 모니터링 기술개발이 시급히 요구 있는 시점이다.

현재의 해양환경 모니터링은 온도와 전도성, 깊이, 혼탁도와 같은 해양의 기상학적 파라미터들에 대한 측정이 주를 이루고 있는 실정이다. 하지만 최근 해양에 대한 무궁무진한 잠재력에 대한 관심이 높아지면서 화학적, 생태학적 파라미터들과 관련된 정보의 수요가 증대되고 있다. 이러한 추이와 함께 최근 유럽에서는 나노기술을 이용한 해양자원의 가장 위협적인 요소인 해양의 부영양화(eutrophication)에 대한 파라미터를 모니터링하고 있으며, 미국과 중국에서도 바이오센서를 이용한 환경모니터링 기술개발을 주목하고 있는 실정이다(Kröger et al., 2005a; 2005b).

실제로 바이오센서를 이용한 환경모니터링 기술은 환경오염물질의 복잡화로 인하여 실제 적용에 있어 감도율 등의 제한을 받고 있다. 이와 같은 제한 요소를 개선하기 위하여 다양한 종류의 Transducer의 개발을 통한 해양모니터링 연구를 진행하고 있으나, 여전히 집적화 등의 문제에 당면하면서 실제적 적용에 있어서는 초기단계에 머물고 있다(Crosnier et al., 1994; Kröger et al., 2002; Turner, 2000). 우리나라의 경우, 해양조사의 중요성이 대두되고 있는 실정이나 장비개발에 있어 요소 기술의 부재 등으로 선진국의 기술수준에 비해 해양조사장비 및 모니터링 기술 개발이 낙후되어 있는 실정이며 관련기업체들의 투자 역량 및 세계시장 개척능력이 매우 낮은 상황이다.

* 대표저자 : 정회원, hansh@mmu.ac.kr, 061-240-7361

한국은 IT, BT, NT 분야에 있어서 높은 기술수준을 가지고 있으므로, 기술적, 산업적 파급효과가 큰 나노·광 응용 고감도 센서를 이용한 해양조사장비 및 모니터링 기술개발을 추진할 필요성이 있으며 그 성공 가능성 또한 아주 높다고 하겠다.

현재 우리나라가 상대적으로 뛰어난 원천기술을 보유하고 있는 기술인 나노스핀소자를 이용한 바이오센서와 탄소나노튜브를 이용한 센서, 나노 UV-LED를 이용한 자외선 극미세 광분석 기술 등은 차세대 해양조사장비 및 모니터링 기술개발로서 새로운 개념의 접근 방법이라 하겠다. 이러한 융합기술은 해양오염을 통한 경제적, 산업적 손실을 최소화하고 심해 자원 탐사기술발전에 기여 가능할 것이다.

2. 본 론

2.1 연구의 내용 및 범위

본 연구의 주요 내용은 국내의 강점분야인 NT, IT, BT가 집약된 산물로서 관련 첨단과학기술을 해양과학기술로 접목한 융합기술 개발 분야이다. 해수 속에 포함된 다양한 극미량의 해양환경인자감지와 적조예보기술을 위해 기존 센서의 한계를 뛰어 넘을 수 있으며, 빠르고 쉽고 정확한 고감도 나노·광 응용 바이오센서를 개발하는 것이다. 나아가 해양 환경에 적합하도록 해양용 센서 하우징 개발과 시스템 개발을 통해 100% 현지 적용이 가능하고 기존의 통신 시스템을 적용함으로서 실시간 원격 모니터링이 가능한 해양조사장비 및 모니터링 기술로 발전시키고자 한다. 다음은 개발하고자 하는 기술들과 그 기술들의 특징을 요약한 것이다.

(1) 극미량의 해양 물질 및 pollutant의 물리적/생물학적 분석이 가능한 해양관측용 나노-광 센서
  가) 나노스핀소자를 이용한 해양환경물질 감지 기술개발
    극미세 영양 염류 측정 (NO_2^-, NO_3^-, 등)
  나) 탄소나노튜브를 이용한 해양환경인자 감지 기술개발
    해양 환경인자 측정 (NO_2, NO_3, CH_4, NH_3 등)
  다) 나노반도체를 이용한 적조관련 미생물 감지 기술 개발
    적조 관련 미생물 감지 (Chlorophyll)
(2) 해양용 센서 하우징 및 원격 모니터링 시스템 개발
  가) 해양용 방수 및 내, 수압 하우징 개발
  나) 해양 환경 감시용 파고 센서 개발
  다) 해양용 센서 전원 공급 장치 개발
  라) 센서 오염 방지 최적화 장치 개발
  마) 센서 인터페이스 및 데이터 통신 시스템 개발

2.2 기술의 개요 및 동작 원리

2.2.1 나노스핀소자를 이용한 해양환경물질 감지 기술

이 기술은 마이크론 및 나노 수준의 multi-array 제작이 가능하며 센서제작에 따른 가격이 저렴하므로 interchangeable (disposable) chip 개념의 센서부분의 교체 형태를 통한 fouling 문제 극복이 가능하다. 또한 센서의 크기가 마이크론 크기 이하이므로 구동 전력이 mWatt 수준의 저 전력으로 작동이 가능하다.

개발대상기술의 구성요소로는 다음과 같다. 첫째, Magnetic particle이다. 내부는 자성입자로 구성되며 외부는 적조 및 특정 해양환경인자와 선택적 결합이 가능한 Core-cell 구조를 이루어야 한다. 둘째, GMR 혹은 TMR 센서로서 자성입자로부터 발생되는 stray-field를 감지하고 그에 따른 전기적 신호를 센싱하는 transducer인 나노스핀소자 센서이다. 셋째, Immobilization기술이 요구된다. 특정 해양환경인자와 결합된 자성입자가 센서 표면 위에 고착하기 위한 기술이다. 넷째, 센서 chip에 제3의 전류선을 인가한 것으로 전류선을 통해 발생하는 자기력을 이용하여 해양에서의 self-cleaning 기술과 연계 가능하며 나노 스케일 수준의 입자위치 및 운동제어가 가능한 Magnetic pumping 기술이다(Fig. 1).

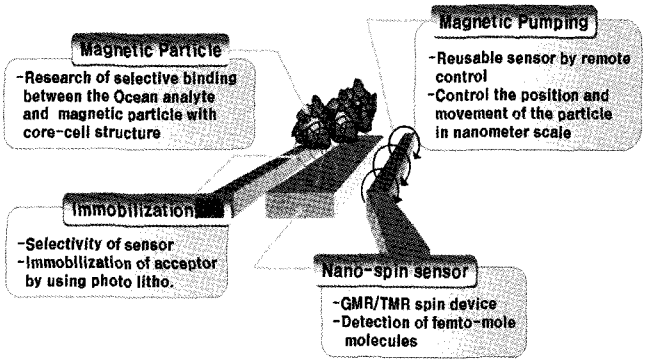

Fig. 1. Essential technologies in nano-spin sensor.

동작원리는 마이크론 혹은 나노 크기의 자성입자의 존재 유무에 따른 전기적 신호의 감지하는 것으로 다음의 두 가지 방법이 있다. 첫 번째 방법은 특정 해양 analyte와 결합된 자성입자가 스핀소자 센서의 표면위에 올라갔을 때 자성입자에서 발생하는 stray-field의 변화를 전기적으로 감지하는 방법이며, 두 번째 방법은 스핀소자 센서 표면위에 100% coverage된 자성입자가 특정 analyte에 의해 자성입자와 센서 표면에 acceptor와의 결합을 끊으면서 saturation시 신호와의 변화를 전기적으로 감지하는 방법이다(Fig. 2).

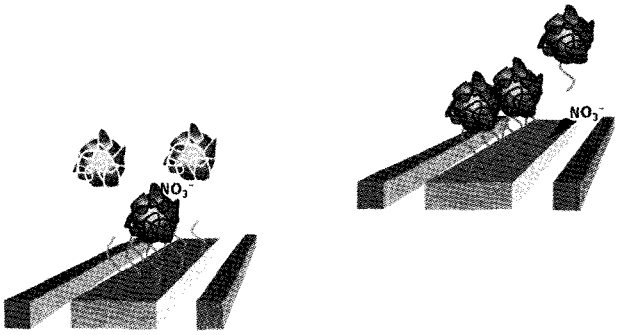

Fig. 2. Working principle of nano-spin sensor.

해양용 나노 스핀소자 센서의 모식도는 기존의 해양용 DO(Dissolved Oxygen)센서와 같은 형태로 개발할 것이며 센서 하우징에서 센서 부분만 교환 가능한 interchangeable chip 방법의 구조를 가지는 형태가 될 것이다(Fig. 3).

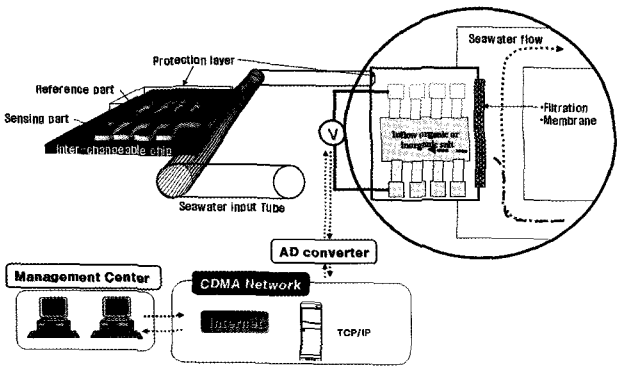

Fig. 3. Schematic diagram of marine spin sensor.

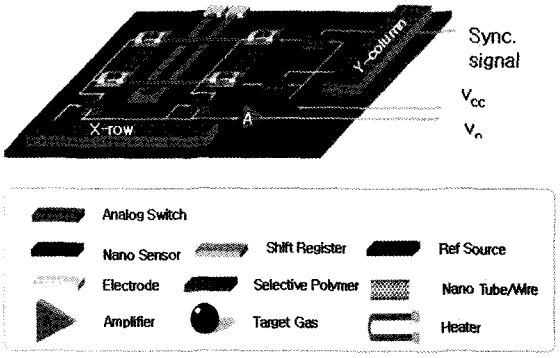

Fig. 4. Schematic diagram of nano CNT sensor, consisting of sensor array and signal processing part.

2.2.2 탄소나노튜브를 이용한 해양환경물질 감지 기술

이 기술의 개발에 필요한 요소 기술들은 첫째, 선택적 센싱 단위 센서 개발로서 선택적 투과망 이용하는 방법과 선택적 흡착망 이용을 이용하는 방법, 그리고 나노선의 선택적 반응성 이용하는 방법이 있다. 둘째, 센서 어레이 제조 기술 개발과 셋째, 신호처리 칩 제조 기술 개발 그리고 넷째, 센서 패키징 기술 개발이 있다(Fig. 4).

나노튜브/나노선을 이용한 가스센서에 대한 연구는 전 세계적으로 활발히 연구되어오고 있다(Lu et al., 2006; Modi et al., 2003). 탄소나노튜브의 경우 2000년 Stanford 대학교의 Dai H. 교수에 의해 처음 가스센서로 응용된 이래 많은 연구가 진행되고 있다(Chen et al., 2004; Kong et al., 2000; Kong et al., 2001). 그 원리는 특정물질이 탄소나노튜브에 흡착이 되었을 때 탄소나노튜브의 전기전도도가 변하는 특성을 이용한 것이다.

예를 들어 p-형 반도체 특성을 갖는 탄소나노튜브에 NO_2가스가 흡착이 되면 전자는 전기음성도가 높은 NO_2분자 쪽으로 이동하게 되고 따라서 정공의 밀도가 높아져서 탄소나노튜브의 전기전도도가 증가하게 된다. NH_3분자의 경우에는 반대로 전기음성도가 낮기 때문에 전자가 탄소나노튜브 쪽으로 이동하여 정공과 재결합하여 정공의 밀도가 낮아져서 결과적으로 전기전도도가 감소하게 된다. 검지가 끝난 후 센서의 재생을 위해서는 열을 가해주거나 자외선을 조사시켜서 흡착된 검지물질을 분리시켜 원래의 전기전도도를 회복시켜준다. 이와 같은 방법으로 ppb의 감도로 가스를 검지할 수 있다. 특정가스에 대한 선택적 감지를 위해서는 선택적인 투과막을 이용하는 방법, 선택적 흡착막을 이용하는 방법, 선택적 검지 특성을 가진 탄소나노튜브를 이용하는 방법이 있다.

해양환경에서의 경우에는 검지대상물질과 해수에 용해되어 있는 다른 물질과의 관계 등이 고려되어야 할 것이다. 해수의 평균 염도는 3.5%이며 전체 염류 중 78%가 NaCl, 11%가 $MgCl_2$, 그 외 소량의 Na_2SO_4, $CaCl_2$, KCl 등이 있다. 따라서 다음과 같은 여러 가지 사항들을 고려하여야 한다.

우선적으로 고려하여야 할 것이 물 자체에 의한 영향이다. 최근에 발표된 논문에 의하면 습도가 증가함에 따라 p-type 탄소나노튜브(CNT) FET의 전기전도도가 감소하며 65%에서 최소값을 가지다가 다시 증가하는 것으로 보고되었다(Na et al., 2005). 그에 대한 설명으로 물분자가 electron donor로 작용하여 전자가 CNT의 hole carrier와 재결합하여 전하의 이동을 막는 charge trap으로서 작용하기 때문에 전기전도도가 감소를 하다가, CNT를 둘러싼 물분자가 더욱 많아지면 정공을 다 없애고도 남아 electron channel를 만들어 다시 전하의 이동이 많아져 전기전도도가 높아진다고 설명하고 있다. 물분자의 흡착에 의한 전하 이동 효과는 포화점에 이르겠지만 물에 의한 전기전도도의 영향에 대해서는 보다 깊은 연구가 필요한 분야이다.

다음으로는 NaCl에 의한 영향을 고려해야 한다. 2006년에 발표된 논문에서는 증류수와 $1x10^{-4}$ M NaCl aqueous solution에서의 CNT-FET의 전기전도도를 보고하였는데, drain voltage와 gate voltage의 여러 영역에 따라 두 물질의 전기전도도의 경향에 많은 차이를 보이고 있다(Lu et al., 2006). 특히, gate voltage에 따라서는 영향이 매우 커서 낮은 gate voltage에서는 증류수의 전기전도도가 NaCl 수용액보다 오히려 더 크게 나타나는데 이는 앞서 말한 물분자의 전자이동에 의한 효과로 설명하고 있다. 따라서 각 물질마다 최적의 drain voltage와 gate voltage를 찾는 연구가 필요함을 알 수 있다.

마지막으로 추가적인 사항으로는 검지대상물질 이외의 물질들에 대한 영향을 고려하여 이들 물질의 영향이 있다고 확인이 될 경우 검지대상물질만을 통과시키는 선택적 투과막을 이용하거나 이들의 영향을 고려한 calibration을 통해 검지대상물질에 의한 신호를 분리해야 한다.

또 한 가지 고려되어야 할 사항은 전기전도도의 변화를 검지하는 특성상 탄소나노튜브를 통하지 않고 해수를 통하여 흐르는 누설전류를 차단시켜야 하는데, 이를 위해서는 탄소나노튜브의 양극단에 있는 전극을 완전히 절연시켜 주어야 한다. 또한, 해수에 용해되어 있지 않은 고체물질의 영향을 제거하기 위해서는 mesh 필터를 센서 앞에 부착하여, 순수하게 해수에 용해되어 있는 물질만 통과시켜 검지를 하도록 하여야 한다.

2.2.3 나노반도체를 이용한 적조관련 미생물 감지 기술

해양환경에 사용 시 가장 우려되는 fouling 문제는 Interchangeable (disposable) chip 개념으로 센서부분의 교체

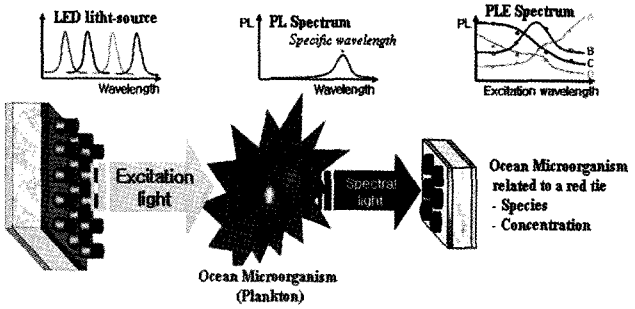

Fig. 5. Working principle of marine LED sensor.

형태를 통하여 문제를 극복할 수 있으며, Micro-pump 시스템을 이용하여 센싱 부위의 해수 노출을 최소화하고, Buoy 등의 장비에 센서 탑재 시 전력에 대한 문제는 광원으로 나노광반도체 LED 및 광검출기를 사용하므로 mWatt 수준의 저전력 소요함으로써 해결할 수 있게 된다.

개발대상기술의 구성요소로는 다음과 같다. 첫째, 저전력 소모이며 고휘도의 Red, Green, Blue (RGB) 와 Ultraviolet LED array를 사용하여 해수 내에 함유된 적조 관련 미생물을 에너지적으로 여기시키기 위한 광원부이다. 둘째, 해수를 micro-pump시스템을 이용하여 sample cell로 유도한 후 해수 내에 함유된 적조 관련 미생물을 광원부에서 나온 빛으로 여기하고, 미생물에서 발생하는 특정 파장의 빛을 광검출부로 송신하기 위한 펌핑 및 sampling cell을 지칭한다. 상기 목적을 위해서 sampling cell은 자외선과 가시광 영역에서 투과성이 우수한 quartz 재질이어야 한다. 셋째, 적조 미생물에서 방출된 빛을 감지하여 전기신호로 전환시켜주는 광검출부. 즉, 방출된 광자를 전류로 변환시켜주는 광전소자인 Detector이다. 광검출기 전단에는 여기광을 차단하기 위한 band pass filter를 설치해야한다. 기존의 광분석 기기에서 사용되는 photo-multiplier tube (PMT)의 경우, 광검출 효율은 우수하지만, 부피와 전력 소모가 너무 크기 때문에, 해양용 나노광반도체 센서 제작을 위해서는 전력 소모가 낮고, 광검출 효율이 우수한 반도체 photodetector를 사용해야하며, 이러한 소자로는 p-n photodiode, avalanche photodiode, phototransistor 등이 있다(Fig. 5).

원리로는 해수에 함유된 적조 관련 미생물 내에는 공통적으로 chlorophyll (엽록소)이 존재한다. chlorophyll은 자외선 및 가시광에 의해 여기 되어 특정파장 (680 nm) 부근에서 발광(Photoluminescence; PL)한다. 적조 관련 미생물별로 함유된 chlorophyll의 종류가 다르며, chlorophyll의 종류에 따라 680 nm에서의 PL 발광세기가 여기 광원의 파장에 따라 다르다. 따라서 red, green, blue, UV 파장의 빛을 순차적으로 조사하면서 발광되는 PL의 세기를 측정하게 되면, 적조 관련 미생물 고유의 여기발광 (Photoluminescence excitation; PLE) 스펙트럼을 얻을 수 있다(Fig. 6). 이러한 PLE 스펙트럼은 각 미생물의 fingerprint로서 이를 통해 해수에 존재하는 미생물의 종류 및 개체수 변화를 실시간 모니터링 할 수 있게 된다.

해양용 나노 광반도체 센서의 모식도를 보면 기존의 부피가 큰 광 분석 장비에 비해 센서의 크기가 작으며, 원격 모니터링

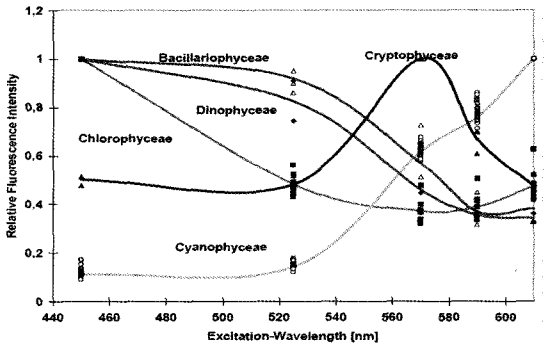

Fig. 6. PLE spectrum of various plankton (Emission wavelength 680 nm).

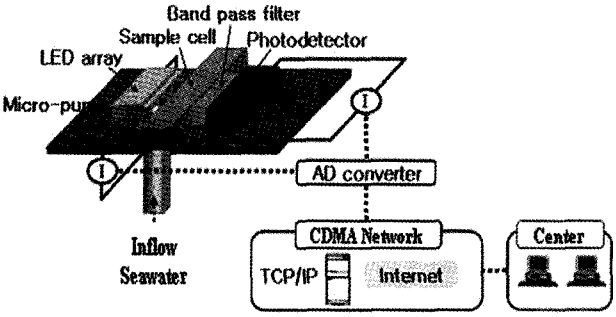

Fig. 7. Schematic diagram of LED sensor.

할 수 있는 장점이 있다. 센서 하우징에서 센서 부분만 교환이 가능한 interchangeable chip 방법의 구조를 가지게 된다(Fig. 7).

3. 결 론

이상에서 우리는 해양용 영양염류를 측정할 수 있는 고감도의 해양용 센서를 개발 할 수 있는 나노 기술로서 스핀소자를 이용한 감지기술, 탄소나노튜브를 이용한 감지기술, 그리고 나노반도체를 이용한 바이오분자 감지 기술들에 대한 기술적이 장단점을 제시하였고 그 들의 동작원리 등을 연구하였다. 제시된 나노 기술들이 해양용 센서로서 개발됨으로서 다양한 해양환경 인자(영양염류 등)를 감지할 수 있는 센서의 개발이 실현되며, 이를 이용한 실시간 모니터링이 가능한 종합적인 관리 시스템의 개발이 가능하게 된다. 이와 함께, 나노기술을 이용한 초소형, 초감도의 차세대 센서 개발을 통한 실시간 감시체제 구축하면 향후 5년 후에는 영양염류 센서의 개발과 더불어 매년 약 1조원의 시장이 예측되며 이에 대한 시장 선점을 하게 된다.

경제적 측면을 간단히 살펴보면 2006년 바이오관련 전체 시장규모는 9조9천억 원의 시장규모를 보이고 있으며, 이중 환경감시용 시장규모는 약 8천억원 정도이며 2010년경에는 1조원의 시장이 예측된다. 해양환경용 센서의 범위가 해양 환경 시장의 약 50%를 점한다고 가정할 때 2010년에는 약 5000억원의 시장을 예측할 수 있다. 현재 해양환경에 대한 필요성과 증가율을 감안할 때 5년 후의 시장 예측치는 이보다 훨씬 커질 가능성이 높다.

따라서 나노기술을 이용한 해양용 센서 개발은 기술적인 우수성뿐만 아니라 성공 가능성이 높고, 경제적인 파급효과도 아주 크다고 할 수 있는 중요한 기술이라고 하겠다. 또한 이 기술들의 성공은 나노기술, 해양기술, 그리고 통신기술들이 하나로 융합되어 새로운 기술의 표준을 제시할 수 있는 분야가 될 것이다. 그 기술들의 적용 분야는 일차적으로 해양환경의 보존 및 이에 따른 해양 안전에 기여할 것이지만, 나아가 해양환경뿐만 아니라 우리의 삶을 지배하는 모든 환경인자의 관리에 대한 핵심 기술로서 유용할 것이다.

참 고 문 헌

[1] Chen R. J., Choi C., Bangsaruntip S., Yenilmez E., Tang X., Wang Q., Chang Y-L., and Dai H.(2004), An investigation of the mechanics of electronic sensing of protein adsorption on carbon nanotube devices, Journal of the American Chemical Society, Vol. 126, No. 5, pp. 1563-1568.

[2] Cosnier S., Innocent C., and Jouanneau Y. (1994), Amperometric detection of nitrate via a nitrate reductase immobilized and electrically wired at the electrode surface, Analytical Chemistry, Vol. 66, pp. 3198-3201.

[3] Kong J., Franklin N., Chou C., Pan S., Cho K. J., and Dai H.(2000), Nanotube molecular wires as chemical sensors, Science, Vol. 287, pp. 622-625.

[4] Kong J., Chapline M, and Dai H. (2001), Functionalized single walled carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors, Advanced Materials, Vol. 13, No. 18, pp. 1384-1386.

[5] Kröger S., and Law R. J. (2005a), Sensing the sea, Trends in Biotechnology, Vol. 23, No. 5, pp. 250-256.

[6] Kröger S., and Law R. J. (2005b), Biosensors for marine applications: We all need the sea, but does the sea need biosensors?, Biosensors and Bioelectronics, Vol. 20, No. 10, pp. 1903-1913.

[7] Kröger S., Piletsky S., and Turner A.(2002), Biosensors for marine pollution research, monitoring and control, Marine Pollution Bulletin, Vol. 45, No. 1-12, pp. 24-34.

[8] Lu M-P., Hsiao C-Y., Lo P-Y., Wei J-H., Yang Y-S., and Chen M-J. (2006), Semiconducting single-walled carbon nanotubes exposed to distilled water and aqueous solution: electrical measurement and theoretical calculation, Applied Physics Letters, Vol. 88, No. 5, 053114: pp. 1-3.

[9] Lu Y. J., Partridge C., Meyyappan M., and Li J. (2006), A carbon nanotube sensor array for sensitive gas discrimination using principal component analysis, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 593, No. 1-2, pp. 105-110.

[10] Modi A., Koratkar N., Lass E., Wei B., and Ajayan P. M. (2003), Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes, Nature, Vol. 424, No. 6945, pp. 171-174.

[11] Na P. S., Kim H., So H-M., Kong K-J., Chang H., Ryu H., Choi Y., Kee J-O., Kim B-K., Kim J-J., and Kim J. (2005), Investigation of the humidity effect on the electrical properties of single-walled carbon nanotube transistors, Applied Physics Letters, Vol. 87, No. 9, 093101: pp. 1-3.

[12] Turner A.(2000), Biosenors-sense and sensitivity, Science, Vol. 290, pp. 1315-1317.

원고접수일 : 2008년 01월 04일
원고채택일 : 2008년 03월 21일