

# 나노와이어를 이용한 바이오 소자 응용기술

<http://dx.doi.org/10.5757/vacmac.3.3.4>

최헌진, 박정민

## Nanowires for bio-device

Heon Jin Choi, Jung Min Park

Nanowires have excellent properties such as high crystallinity, good mechanical properties, quantum confinement effect and high chemical activity, and thus are promising building blocks for many applications. Here we firstly review the fabrication of nanowires by top-down and bottom-up process. We then review nanowires as building blocks for bio applications including bio sensing, cell signaling and cell stimulating. It shows that nanowires are promising for the development of advanced bio technologies that can address ultrahigh sensitivity, and long term cell signaling and stimulating without cell damages.

## 서론

나노소재는 기존의 벌크(Bulk) 재료에서 기대할 수 없는 다양한 특성을 구현할 수 있기 때문에 미래 산업의 핵심소재로 주목받고 있다.

예를 들면, 구조 분야에서 나노소재는 우수한 내열, 내마모성, 강도 특성을 기반으로 엔진, 고온 열교환기, 절삭공구 등이 개발되고 있으며, 광/전자 분야에서는 우수한 전자수송도와 광전효율을 통해 보다 향상된 소자가 구현되고, 생체분야에서는 생체 친화성 및 내화학 특성을 이용하여 자연 뼈를 대신하거나, 생체내부에 이식되는 장치 등이 개발되고 있다.

나노소재는 형태에 따라 0, 1, 2 차원 (dimension)으로 나누어 볼 수 있는데, 0 차원 나노소재는 분말과 같은

입자형태를 말하는 것이고, 1 차원 나노 소재는 지름이 100 nm 이하의 머리카락 모양의 소재를 가리킨다. 2 차원 나노 소재는 그래핀 (graphene) 이나 MoS2와 같이 판상 형태에 나노 수준의 두께를 갖는 소재를 의미한다. 이 중에 1 차원 나노 소재인 나노와이어 (nanowires) 는 10 nm 미만부터 수백 nm 지름을 가지며, 나노튜브와 다르게 속이 비어있지 않은 형태를 갖는다. 나노와이어는 우수한 결정성을 갖고, 넓은 비표면적으로 인하여 높은 화학적 반응성, 양자제한 효과 (quantum confinement effect), 자기 조립 특성 (self-assembly), 응력 완화 특성 (stress relaxation) 등 기존의 벌크 소재에서 발견할 수 없는 다양한 특성을 가지고 있다.

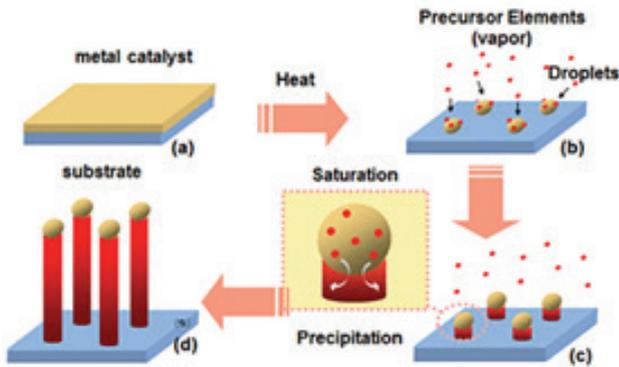
본 지에서는 먼저 나노 와이어의 성장 방법을 소개하였다. 나노와이어는 크게 bottom-up (상향식)과 top-down (하향식) 방식으로 나눌 수 있는데, 이 두 가지 방식을 간략히 소개하였다. 그리고 나노와이어의 특성 제어를 위한 변조 기술도 살펴보았다. 마지막으로 나노와이어의 다양한 응용분야 중 최근 새롭게 주목받고 있는 바이오 분야의 나노와이어 응용 사례를 통해 나노와이어 기반 바이오 응용 기술 개발 가능성을 살펴보았다.

## 나노와이어 성장

나노와이어는 Si를 비롯하여 ZnO, GaN, SnO2 등 다양한 재료를 기반으로 합성할 수 있다. 나노와이어를 합성하는 방법은 크게 CVD (chemical vapor deposition) 공정을 통한 bottom-up 방식과 에칭 (etching) 공정을 통한 top-down 방식으로 나눌 수 있다.

### <저자 약력>

- 최헌진 교수는 1996년 연세대학교에서 박사학위를 받았으며, 미국 버클리 대학에서 박사 후 연구원을 하였고, 1997년 한국과학기술연구원 연구원을 거쳐, 2004년부터 연세대학교 신소재공학과 교수로 재직 중이다. (hjc@yonsei.ac.kr)
- 박정민 연구원은 2010년 세종대학교 신소재공학과 졸업 후 현재 연세대학교 신소재공학과 석박사 통합과정 중이다. (flashman@yonsei.ac.kr)



[Fig. 1] Growth of nanowires by VLS mechanism

### Bottom-up 방식의 나노와이어 성장

Bottom-up 방식의 나노와이어 합성 중 가장 널리 알려진 것은 CVD 공정을 기반으로 VLS 성장 기구 (vapor-liquid-solid growth mechanism) 를 이용하는 방법이다. 이 방법은 금속 촉매를 원하는 자리에 위치시키고, 온도를 올리며 성장하고자 하는 성분의 가스 전구체 (precursor, 예를 들면 Si 일 경우 SiCl<sub>4</sub>)를 공급한다. 이때 공용 온도 (eutectic temperature) 이상에서 금속 촉매와 전구체 성분이 반응하여 액상을 형성하게 된다. 액상이 형성된 후 계속 Si 을 공급하면 액상에서 Si 성분이 평형 농도 이상으로 농축되면서 과포화 (supersaturation) 상태가 된다. 이 과포화 상태는 열역학적으로 불안정하고, 이를 해소하기 위해 순수한 Si 이 석출 (precipitation) 되고, 석출이 일어난 액상은 평형조성으로 돌아간다. 그리고 다시 Si이 공급되면 과포화상태-석출 과정이 반복적으로 일어나면서 액상촉매를 통해 Si 의 성장이 일어나게 된다. 이때 액상촉매의 제한에 의해 한 방향으로만 일차원 성장이 일어나기 때문에 나노와이어를 얻을 수 있다. 그리고 이런 성장과정에서 기상 (vapor/전구체 가스), 액상 (liquid/금속촉매), 고상 (solid/합성되는 물질)이 모두 관여하기 때문에 이를 약자로 묶어 VLS 성장기구라고 표현한다.

VLS 성장기구에서 촉매의 크기는 나노와이어 지름을 결정하는 결정적인 요인으로 작용하며, 액상 촉매의 크기는 다음과 같은 식을 통하여 예측할 수 있다.

$$R_m = \frac{2V_1}{RT \ln(s)} \sigma_{1L}$$



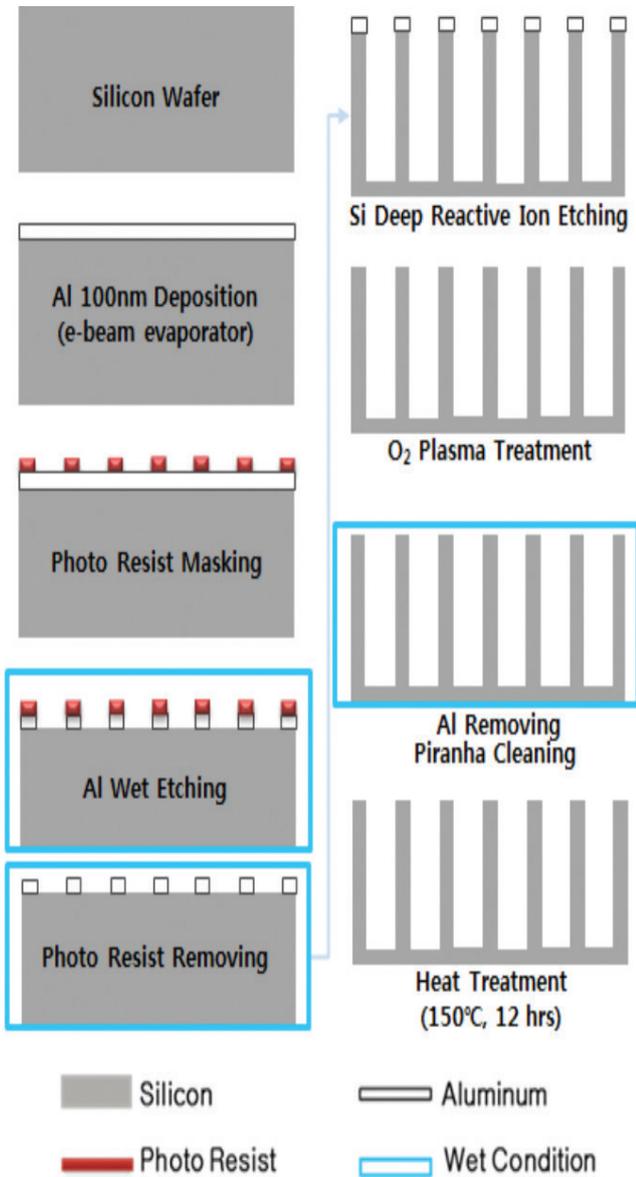
[Fig. 2] Heterostructure nanowires

여기서  $V_1$ 는 액상 금속의 몰 부피,  $\sigma_{1L}$ 는 액체-기체 계면에너지,  $s$ 는 전구체 가스의 과포화도를 나타낸다. 따라서 나노와이어 성장을 위한 촉매 크기는 계면에너지, 온도, 그리고 과포화도와 관련 있는 것을 알 수 있다 [1]. 또한 기판에서 촉매의 위치를 제어함에 따라 나노와이어의 성장 위치 제어가 가능하다.

그동안 여러 가지 금속 촉매가 꾸준히 개발되어 지금은 다양한 나노와이어를 VLS 기구를 통해 합성할 수 있다. 예를 들면 산화물 나노와이어는 Au 와 같은 귀금속 촉매를 사용하여 성장시킬 수 있으며, GaN 과 같은 화합물 나노와이어는 전이금속 (transition metal) 촉매를, 그리고 Si 과 같은 반도체 나노와이어는 귀금속 촉매를 사용하여 성장시킬 수 있다.

한편, 다양한 소자를 개발하기 위해서는 나노와이어의 크기나 특성을 제어할 수 있는 변조(modification) 기술이 필수적이다. 예를 들면 전기적-, 화학적 특성을 제어하기 위해 나노와이어의 반경 방향으로 겹겹이 다른 물질 층으로 이루어진 coaxial heterostructure nanowire (COHN)를 성장시킬 수 있다. 이런 구조 변조(structural modulation) 나노와이어는 이중구조 계면에서 밴드갭(band gap) 차이 등으로 정공(hole)이나 전자(electron)의 농축 현상을 유도하거나, 상대적으로 넓은 접합 면적(junction area)을 확보하면서 소자 구성 시 빠른 전기 전도도나 향상된 광학 특성을 구현할 수 있다. 또한 VLS 성장 과정에서 금속 촉매에 서로 다른 성분을 순차적으로 공급할 경우 길이방향을 따라 다른 구조와 조성으로 이루어진 longitudinal heterostructure nanowire (LOHN)와 같은 이중 구조 나노와이어를 합성할 수 있다. 이런 형태의 이중구조 나노와이어에서는 나노와이어 구조 안에 0 차원 양자점을 포함하는 초격자 구조(superlattice structure) 등 다양한 물리적 특성을 구현할 수 있다 (그림 2).

CVD 공정 외에도 다양한 공정으로 나노와이어를 합



[Fig. 3] Fabrication of nanowires by top-down process

성할 수 있다. 예를 들면 분자선 에피택시 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 공정은 열평형온도에서 석출이 잘 안되는 경우에 사용하는 방법으로, 초고진공의 반응기 내에서 증발된 재료가 분자나 원자 형태로 빔을 형성하여 기판위에 도달한 후 기판 표면과 반응하여 나노와이어를 성장시키는 방법이다. 이 공정은 낮은 기판 온도에서도 성장이 가능하고, 조성과 도핑을 원자레벨로 정밀하게 제어 할 수 있기 때문에, 초격자(superlattice) 및 다층(multi-layer) 구조 합성에 유용하다. 그러나 결정 성

장 속도가 낮고, 매우 낮은 진공도를 유지해야 한다는 단점이 있다. 이외에도 재료를 합성하는데 이용할 수 있는 다양한 공정들이 나노와이어 합성에 활용될 수 있다.

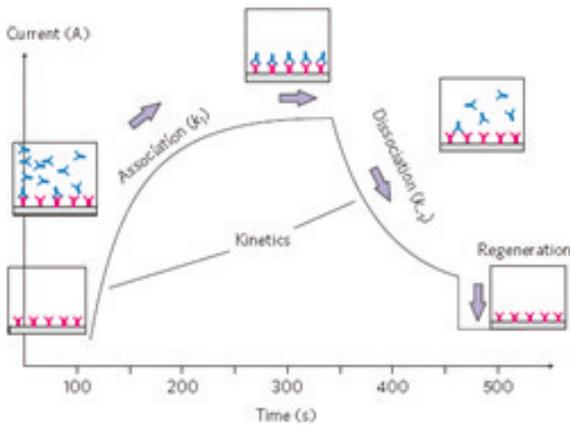
### Top-down 방식의 나노와이어 성장

나노와이어를 성장하는 다른 방법으로 에칭 (etching) 공정을 통한 top-down (하향식) 방식이 있다. Top-down 방식은 포토리소그래피 (Photolithography)를 이용하여 원하는 패턴을 만든 후, 식각공정을 통하여 1차원 구조를 얻는 방법으로, 기존의 CMOS 공정을 그대로 사용할 수 있는 장점이 있다. 이러한 top-down 공정을 이용한 나노와이어는 리소그래피 패턴의 크기에 따라 나노와이어의 크기가 결정된다. 그러나 리소그래피 공정은 빛의 광원의 파장에 따라 구조물의 크기가 제한되는데, 현재 가능한 광원으로는 100 nm 이하는 만들기 어려운 한계를 갖는다. 따라서 초미세 나노와이어를 제작하기 위해서는 파장이 매우 짧은 광원이 필요하며, 상대적으로 비용이 많이 들고, 복잡한 공정을 거쳐야 하는 단점이 있다.

### 바이오 소자 응용

그동안 나노와이어를 기반으로 전자-, 광-, 에너지 분야에서 다양한 응용기술이 연구되었다. 본 지에서는 상기 분야 외에 최근 새롭게 주목을 받고 있는 나노와이어의 바이오 소자 응용 분야를 살펴보았다.

기존의 바이오 소자에 비해 나노와이어 바이오 소자가 갖는 대표적인 장점은 다음과 같이 요약할 수 있다: 1) 고 민감성 - 나노와이어를 이용하여 바이오 소자를 개발할 경우 미세한 전도 채널을 구성할 수 있기 때문에 높은 감지도를 기대할 수 있다. 예를 들면 평판 타입의 트랜지스터 소자 (field effect transistor)에 비해 나노와이어 트랜지스터 소자를 바이오 소자로 적용할 경우 나노와이어 채널 크기가 나노크기로 매우 작기 때문에 극히 미세한 바이오 물질 농도 변화도 감지할 수 있다. 2) 다양한 기능의 소자 개발 - 나노와이어는 다양한 소재로 만들 수 있기 때문에, 각기 다른 분야에 적합한 소자 구성이 가능하다. 예를 들면 전기적 특성을 기반으로 하는 바이오 소자가 필요할 경우 Si 과 같은 반도체 나노와이어를 사용할 수 있으며, 광학적 특성을 기반으로 할



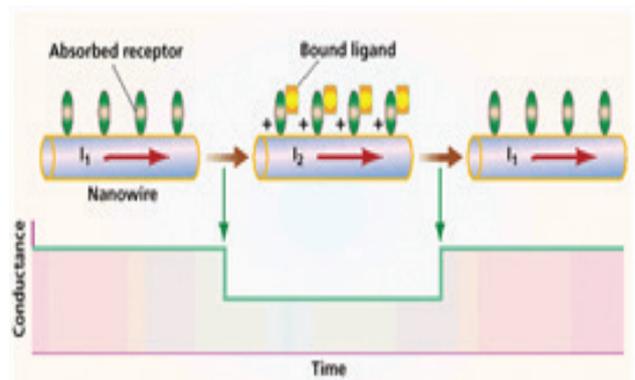
[Fig. 4] Bio sensor working mechanism : Electrical signal is changed by absorbing target materials on the nanowire surface [4].

경우 GaN 이나 GaAs 와 같은 나노와이어를 사용하여 소자를 구성할 수 있다. 3) 3 차원 소자 구성 가능 : 나노와이어는 수평 및 수직형 소자 구성이 가능하며, 특히 수직형 소자는 3 차원 센서 구성이 가능하다. 예를 들면 세포 신호를 측정할 경우 박막-, 평판형 소자는 세포 외부에서만 측정이 가능하지만, 나노와이어 소자는 세포의 외부뿐만 아니라 내부에 침투해서 신호 측정이 가능해서 보다 다양한 정보를 얻을 수 있다 [2]. 4) 유연소자 가능 : 나노와이어를 이용할 경우 유연 소자 구성이 비교적 용이하다. 따라서 인체 등에 적용시 높은 편리성을 확보할 수 있다.

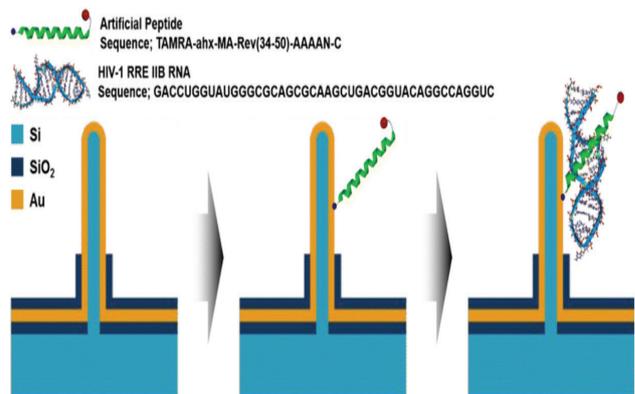
한편, 바이오센서의 구동원리는 그림 4에서 보는 것과 같이 타겟 물질이 소자에 흡착될 때 소자의 물리적, 화학적 변화에 따른 전기적 특성 변화를 기반으로 하며, 크게 Chemiresistor과 Chem FET (field effect transistor) 형으로 나누어 볼 수 있다. 이중 Chemiresistor 는 바이오 물질이 항체와 결합할 시 일어나는 저항변화를 측정하는 방법으로 간단하면서 쉽게 측정이 가능하다. 그리고 Chem FET 법은 전도 채널 표면에 바이오 물질을 처리하여 타겟 물질과의 분자 결합에 의해 생성되는 전계효과를 이용하는 것으로 Chemiresistor 방법보다 구조적으로는 복잡하나 우수한 민감도를 가진다 [3]. 나노와이어를 이용한 바이오 소자도 이 원리에 따라서 적용 기술이 개발되고 있으며, 그 대표적인 예는 다음과 같다.

〈나노와이어 바이오 감지 소자〉

나노와이어 소자를 이용하여 바이오 기지 (matrix) 내



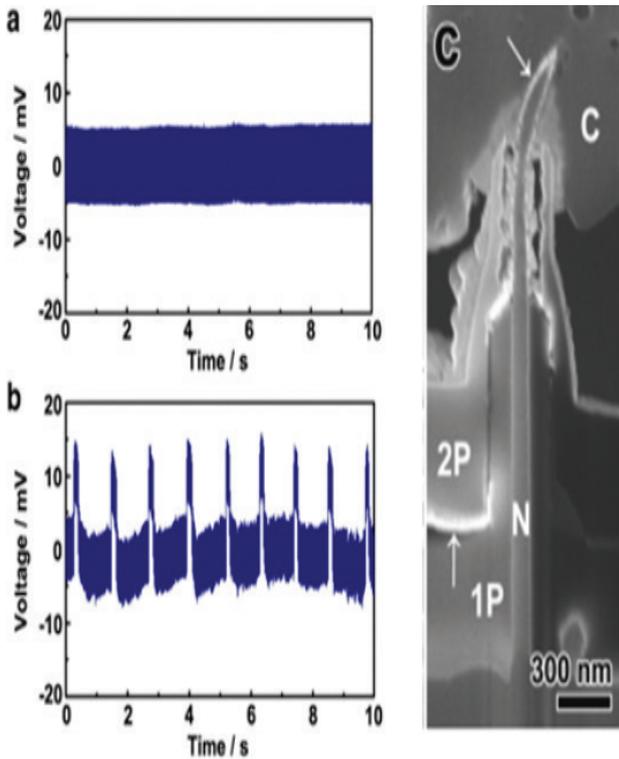
[Fig. 5] Conductivity changes of flat nanowire device by absorbing target materials on the surface of nanowires [5].



[Fig. 6] HIV sensor based on VNEA(vertical nanowire electrode array) [7].

의 특정 물질을 감지하거나 물리-, 화학적 변화를 감지한다. 구체적으로는 나노와이어가 패터닝 (patterning) 된 기판 위 단일/대면적 어레이(array) 소자를 구성하고 특정 리셉터 (receptor)로 기능화시켜 타겟물질을 감지한다. 예를 들면 리소그래피 기술을 통해 수평형 실리콘 나노와이어 소자를 만들고, 특정 단백질이나 바이오 분자를 감지할 수 있는 타겟 물질의 리셉터를 와이어 표면에 처리하고 감지 물질의 결합 유/무를 통한 저항 값 변화를 통해 타겟 물질을 분석한다 (그림 5).

나노와이어를 이용할 경우 수직형 바이오 센싱 소자 구성도 가능하다. 그림 6에서 보는 바와 같이 수직으로 성장한 나노와이어를 기반으로 수직-, 3 차원 소자를 구성한 다음, 표면을 기능화 시킬 경우 고감도 바이오 센싱 소자를 구성할 수 있다. 예를 들면 HIV 바이러스와 결합할 수 있는 RNA 리셉터를 나노와이어 표면에 붙일 경우, HIV 바이러스를 감지하는 나노와이어 소자 구성이 가능



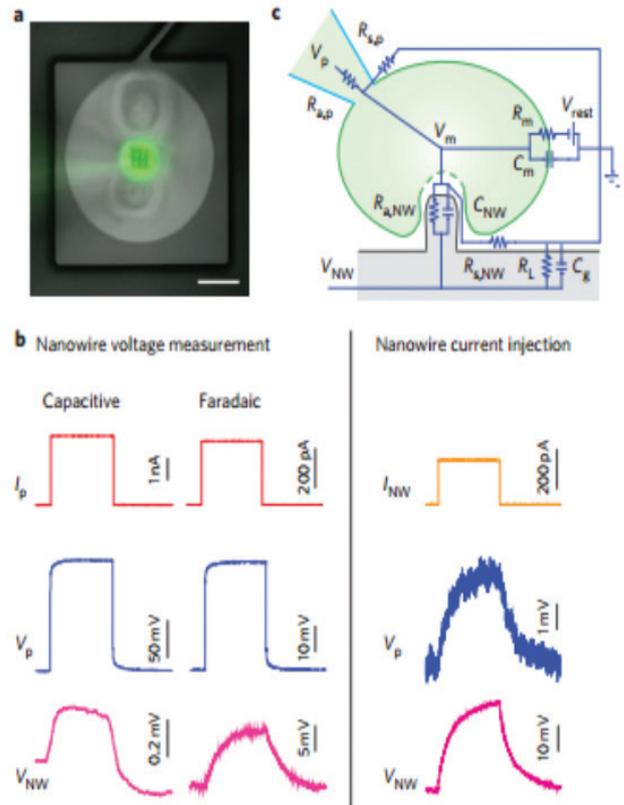
[Fig. 7] Cell signaling VNEA sensor [8]. The nanowire device can penetrate into the cell without damages and detect action potential (c), The action potential of the cell detected by the VNEA (b), No action potential without cell activity (a)

하다 [5]. 이때 수직 형 소자의 장점으로 인해 정밀한 감지가 가능한데, 10 펨토 몰 (femto mole) 농도의 인체에 유해한 Dengue 바이러스를 탐지해 낼 수 있는 정밀한 바이오 센싱 소자도 보고되고 있다 [6].

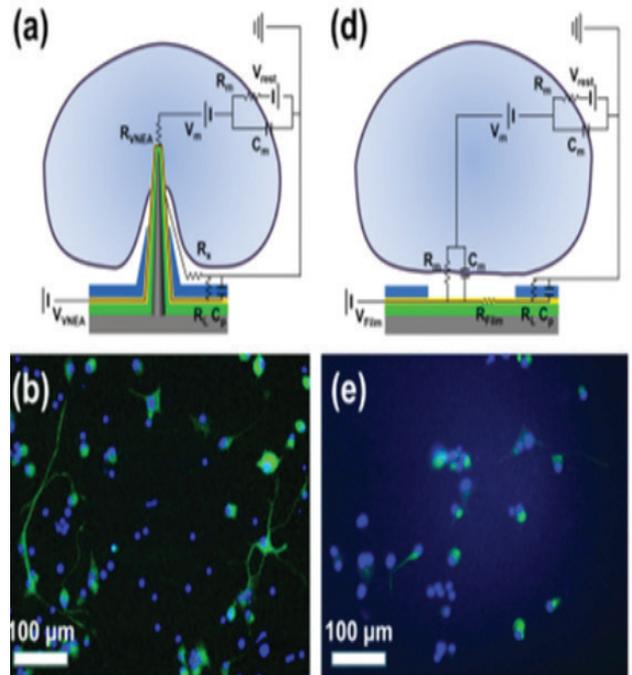
〈나노와이어 바이오 신호 소자〉

기존의 평판형 바이오 소자들이 세포 외부에서 세포의 신호를 측정할 수 있는 반면, 나노와이어 바이오 소자는 세포의 외부에서 뿐만 아니라 세포 내부에 침습하여 세포내의 전기 화학적 반응이나 바이오 활동을 직접 신호로 측정할 수 있다.

그림 7은 그 대표적인 예를 보여주고 있는데, 수직 성장 된 나노와이어 소자가 세포 내부에 침습하여 세포의 전기생리학적 반응에 의한 전위변화를 측정할 수 있음을 보여주고 있다. 이때 나노와이어 소자는 그 작은 크기로 인해 세포의 성장과 활동에 영향을 주지 않으면서 침습, 장기적으로 신호측정이 가능하게 한다 [8].



[Fig. 8] Electrical stimulating of the cell by nanowire devices [9].



[Fig. 9] Stimulating and differentiation of cell by invasive nanowire devices [10].

## 〈나노와이어 바이오 자극 소자〉

현재 활발하게 연구되고 있는 바이오 분야중 하나는 세포에 전기자극 (electrical stimulation)을 주입하여 세포의 신호와 활동을 제어하는 기술이다. 신경세포의 제어나 줄기 세포의 분화제어 등이 대표적인 예인데, 이 분야에서 나노와이어 소자는 효율적인 전기 자극을 구현할 수 있는 가장 효과적인 도구로 관심을 받고 있다. 예를 들면 그림 8 에서 보는 것과 같이 수직형 나노와이어 소자를 이용하면 세포 밖에서도 기존 기술에 비해 낮은 전류 및 전압으로 효과적으로 세포 활동을 자극할 수 있다 [9].

세포 내 전기 자극을 통해, 미분화 줄기 세포의 분화를 제어하는 기술도 최근 관심을 끌고 있는데 [10], 이때 나노와이어 소자를 이용할 경우 세포 손상 없이 세포 내에 소자가 침습할 수 있기 때문에 세포막의 높은 저항 및 커패시턴스 요소를 배제하면서 정밀하게 세포 자극이 가능하다 (그림 9). 또한 나노와이어 소자는 단일 세포 수준에서 세포의 분화 및 돌기 성장을 도와주는 원리에 대한 연구 등이 가능하며, 나노와이어 집적 회로 구성을 통해 세포 분화 뿐만 아니라 신경 체계 (neural networks)에 대한 연구 및 신경조직 재생과 같은 치료 분야로 응용을 확대할 수 있다.

## 맺음말

나노와이어를 기반으로 하는 소자는 다양한 분야의 응용이 가능하다. 본 지에서는 미래기술로 큰 잠재력을 갖고 있는 나노와이어의 성장과 소자 구성 방법을 요약해 보았다. 아울러 최근 주목받고 있는 나노와이어를 이용한 바이오 소자 응용 기술을 간략히 살펴보았다. 나노와이어 및 이를 이용한 소자는 기존 소재 및 소자 기술에 비해 나노 크기, 3 차원 구성 용이성, 유연 소자 구성 용이성 등으로 향후 초고감도 바이오 물질의 감지/신호/자극 소자로 응용이 가능하다. 따라서 바이오 센서 분야 뿐만 아니라 신경공학과 신경 치료 등을 포함하는 폭넓은 분야에서 새로운 소재 및 소자 시장을 창출할 수 있을 것으로 기대된다.

## References

- [1] G.-C. Yi, "Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices," Springer Press (2012)
- [2] A. K. Shalek, J. T. Robinson, E. S. Karp, J. S. Lee, D.-R. Ahn, M.-H. Yoon, A. Sutton, M. Jorgolli, R. S. Gertner, T. S. Gujral, G. MacBeath, E. G. Yang, H. Park, PNAS, **107**, 1870-1875, (2009)
- [3] X. Duan, Y. Li, N. K. Rajan, D. A. Routenberg, Y. Modis, M. A. Reed, Nat. Nanotechnol., **7**, 401-407, (2012)
- [4] M. C. McAlpine, H. D. Agnew, R. D. Rohde, M. Blanco, H. Ahmad, A. D. Stuparu, W. A. GoddardIII, J. R. Heath, J. Am. Chem. Soc., **130**, 9583-9589, (2008)
- [5] J.F. Klemic, E. Stern, M. A. Redd, Nat. Biotechnol., **19**, 924-925, (2001)
- [6] G.-J. Zhang, L. Zhang, M. J. Huang, Z. H. H. Luo, G. K. I. Tay, E.-J. A. Lim, T. G. Kang, Y. Chen, Sens. Actuators, B, **146**, 138-144 (2010)
- [7] J. H. Lee, M.-H. Hong, S. Han, J. Na, Y.-J. Kwon, Y.-b. Lim, H.-J. Choi, Nanoscale Res. Lett., **11**, 341, (2016)
- [8] K.-Y. Lee, I. Kim, S.-E. Kim, D.-W. Jeong, J.-J. Kim, H. Rhim, J.-P. Ahn, S.-H. Park, H.-J. Choi, Nanoscale Res. Lett., **9**, 56 (2014)
- [9] J. T. Robinson, M. Jorgolli, A. K. Shalek, M.-H. Yoon, R. S. Gertner, H. Park, Nat. Nanotechnol. **7**, 180-184, (2012)
- [10] I. Kim, H. Y. Lee, H. Kim, E. Lee, D.-W. Jeong, J.-J. Kim, S.-H. Park, Y. Ha, J. Na, Y. Chae, H.-J. Choi, Nano Lett., **15**, 5414-5419 (2015)