

능 향상은 매우 효과적인 방법이지만, 일반적 용매를 직접 유기막에 코팅할 경우 유기막이 손상되어 소자 성능이 저하된다는 것이 일반적인 견해이다. 최근, Chinese Academy of Sciences의 Yunqi Liu와 Dauben Zhu 연구팀은 작은 양의 용매를 고분자 활성층(active layer)에 코팅한 후 재열처리를 하면 고분자 OFET의 성능을 매우 효과적으로 향상시킨다는 연구 결과를 발표했다(그림 5).

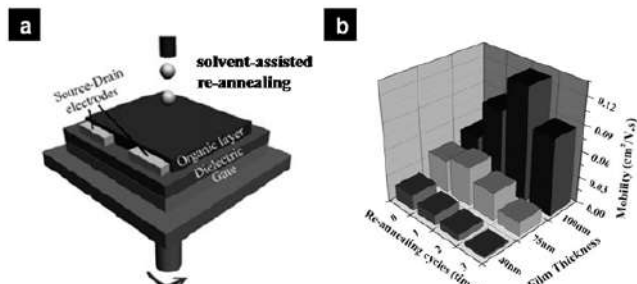


그림 5. (a) 고분자 OFET 구조, (b) 고분자 OFET 제작 조건에 따른 전하 이동도 비교.

연구팀은 용매이용-재열처리(solution-assisted re-annealing) 과정을 통해 전하 이동도가 $0.24 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 에 이르는 고분자 OFET를 구현하였으며, 용매 종류에 따라 소자 성능이 최대 80% 향상됨을 관찰했다. 용매를 고분자 활성층에 코팅한 직후에는 전하 이동도가 다소 감소하다가 재열처리를 거치고 나면 다시 증가하였으며, 용매 코팅을 하지 않고 재열처리 과정만 거쳤을 경우 전하 이동도의 변화는 없다. 이러한 용매이용-재열처리 과정은 고분자막의 분자배열상태를 개선시켜주는 역할을 하여, 소자의 성능이 매우 향상된다고 연구팀은 밝혔다. 고분자 필름 두께가 얇을 경우 용매이용-재열처리를 하면 오히려 전하 이동도가 감소하였으나, 필름 두께가 일정 두께 이상일 때 전하 이동도가 향상되었다(그림 5(b)). Dip-coating 방법으로 고분자 필름을 만들 경우 일반적으로 스핀코팅을 이용하여 만든 필름의 보다 내부에서 분자들의 자기 조립 시간이 길어지기 때문에 필름의 내부나노 구조의 정렬에 용이하여 소자의 성능이 더 향상되며, 이후 용매 코팅-재열처리 과정을 반복하면 정렬된 고분자 도메인 사이즈가 증가하는 것을 실험적으로 관찰했다. 또한, 용매코팅-재열처리된 소자의 인캡슐레이션(encapsulation)을 구현하여, 전하 이동도를 10-40% 증가시켰으며, 30일 후에 재측정 해도 소자 성능이 유지되는 고분자 OFET를 성공적으로 제작하였다. 연구팀은 용매코팅-재열처리 방법이 고성능, 고안정성을 가지는 고분자 OFET를 구현하는데 있어서 진보적인 기술이 될 수 있다고 연구 성과를 설명했다.

<Adv. Mater., DOI: 10.1002/adma.200902813>

고차 나노다공성 구조를 갖는 약물전달용 유리 극세 섬유 제조

많은 물질들은 그 형태와 구조에 의하여 적용분야와 성능이 결정된다. 물질의 적절한 구조를 구현하는 공정은 종종 물질의 성능을 향상시키거나 그 물질의 적용 분야를 넓힌다. 그 한가지 예가 생리활성 유리(bioactive glasses, BGs)이다. BGs의 생리활성 특성은 그들의 구조적 특징과 밀접한 관련이 있다. 예전 연구결과들의 예를 들어 보면, BG matrix에서 나노 크기의 빈 공간이 존재할 경우, 높은 표면적을

가지게 되어 생리활성물질의 담지에 매우 유용하며, 마이크로 크기의 기공이 3차원적으로 서로 연결된 구조로 되어있는 경우는 뼈 조직 공학 등에 유용하다. 이러한 마이크로/나노미터 구조 구현을 위한 재료의 합성 기술이 나노 기술의 발전에 발 맞추어 개발되고 있다. 다양한 종류의 BG 물질들과 여러 가지 제조 공정의 구현에 의해 다양한 메조기공 구조를 가진 재료들이 개발되었다. 특히, 전기방사(electrospinning) 기술을 이용하여 합성된 나노섬유 구조는 뚜렷한 장점을 가지고 있다. BG 나노섬유의 경우 그 표면적이 매우 넓고 긴 길이의 나노섬유들이 3차원 막 안에 집합을 이루는 상호 연결된 메조기공 네트워크(interconnected macroporous network) 형태를 가지게 된다. 이러한 나노섬유 기반 멤브레인은 높은 생리활성과 생체조직 재생 scaffold로서 훌륭한 성능을 보여주었다. 그리고, 더 높은 생리활성을 갖는 BG 나노섬유의 개발을 위해서는 나노기공을 나노섬유에 부여 시킴으로써 가능할 것이라고 많은 과학자들이 제안하였다.

최근, Sichuan University의 Y. Hong과 Chinese Academy of Sciences의 X. Chen 연구팀은 nonionic triblock copolymer와 homopolymer를 co-template로 사용하여, 전기방사 기술을 통해 고차구조의 나노기공 섬유(hierarchical nanoporous fibers) 제조에 성공하였다. 이렇게 제조된 섬유는, 그 수축정도를 조절함으로써 섬유 내의 나노기공 크기를 잘 조절할 수 있었다. BG 섬유안의 충분한 나노기공의 존재는 생리활성을 증가시킬뿐 아니라, 약물전달에도 적용이 가능하다. 이 연구에서는 aminoglycoside antibiotic agent의 한 종류인 gentamicin sulfate를 나노기공성의 BG 섬유 안에 적용하여 보았고, 그 결과 나노기공의 크기에 서로 다른 담지량을 확인할 수 있었다. 이러한, 고차 나노기공 BG 섬유 멤브레인에 대한 연구 결과는 뼈 조직 공학, 부상 치료, 약물전달 등의 응용분야에 효과적으로 이용될 수 있음을 제시하고 있다.

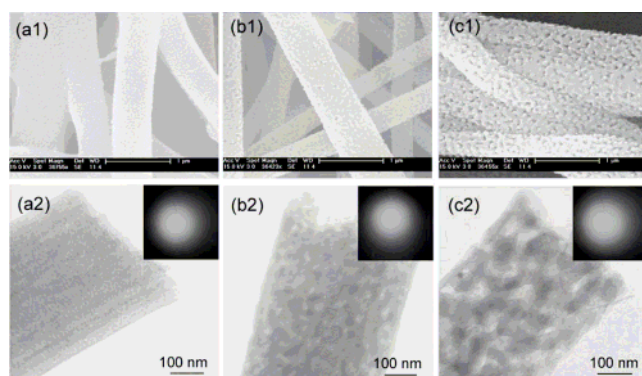


그림 6. SEM(a1, b1, c1)과 TEM(a2, b2, c2) 사진들. (a) small-pore, (b) middle-pore, and (c) large-pore BG fibers.

<Adv. Mater., DOI: 10.1002/adma.200901656>

알킬화된 전도성 그래핀 페이퍼

그래핀은 탄소원자들이 2차원인 평면형태로 결합되어 있는 구조로 높은 기계적 강도, 우수한 열전도도, 높은 전하운반 이동도(charge carrier mobility)를 가지므로, 다양한 분야로의 응용이 기대되는 재료이다. Northwestern University의 S. T. Nguyen 연구그룹은 최근 알킬화된(alkylated) 산화그래핀을 화학적 방법으로 환원시켜, 전기 전도도가 우수한 알킬화된 그래핀 페이퍼(alkylated graphene

paper)를 제조하는데 성공하였다. 위 그룹은 먼저 Hummer's method를 통하여 제조된 산화그래파이트 용액을 초음파 처리를 통하여 산화그래핀 용액으로 변환한 후 이를 진공여과처리(vacuum filtration)하여 필름을 제조하고 헥실아민(hexylamine) 용액으로 처리한 후 최종적으로 하이드라진(hydrazine) 용액을 이용하여 환원시킴으로써 알킬화된(alkylated) 그래핀 페이퍼를 제조하였다. 위 공정은 그래핀 용액을 바로 진공여과처리 하여 사용되는 방법에 비하여 암모니아나 미네랄 오일 같은 다른 첨가제가 필요 없는 장점을 가진다.

위 그룹에 의하면 알킬화된 그래핀은 표면의 알킬체인(alkyl chains)으로 인하여 그래핀보다 더 소수성을 띤다. 또한, 열중량 분석 결과를 고찰해 보았을 때 알킬아민이 그래핀 옥사이드에 물리적으로 흡착되어 있는 것이 아니라 공유결합을 통하여 화학적으로 결합된 것으로 결론지었다. 알킬화된 산화그래핀에서 알킬기가 인접한 산화그래핀간의 친수성에 의한 인력을 줄임으로써 그래핀 층간의 면적을 크게 하는 역할을 하는 것을 X-ray 회절분석(X-ray Diffraction)을 통하여 확인하였다. 일반적 산화그래핀 층간의 간격이 8.83 Å였지만 알킬화된 산화그래핀의 경우에는 알킬기가 층간의 간격을 넓히는 역할을 하여 층간 간격이 11.02 Å로 증대되었다. 산화그래핀을 환원시켜 제조한 그래핀은 3.68 Å의 층 간격을 가졌고 알킬화된 그래핀 옥사이드를 환원시켜 제조한 알킬화된 그래핀의 경우에는 8.14 Å와 3.94 Å의 층 간격을 나타내었다. 위 연구팀은 8.14 Å의 층 간격은 알킬기에 의한 것이고 3.94 Å 층 간격은 알킬화된 산화그래핀에 존재하던 기능기들이 환원도중에 제거됨으로써 층 간격이 감소한 것이라고 주장하였다.

전도도 테스트 결과에 따르면, 산화그래핀과 알킬화된 산화그래핀 모두 그래핀 표면의 높은 기능기 밀도 때문에 전도도를 보이지는 않았으나, 산화그래핀과 알킬화된 산화그래핀을 각각 환원시켜 전도도를 측정한 결과, 산화그래핀으로부터 환원된 그래핀은 $116 \pm 115 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 알킬화된 산화그래핀에서 환원된 알킬화된 그래핀의 경우는 $57 \pm 20 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 를 나타냈다. 연구팀의 주장에 따르면, 전기 전도도의 값은 일반적 방법으로 제조된 그래핀이 알킬화된 그래핀보다 높았지만, 그 전도도의 편차는 알킬화된 그래핀이 더 작았으며, 그 이유는 일반적 방법으로 제조된 그래핀의 경우에는, 산화그래핀이 그래핀으로 환원될 때 발생하는 질소 가스와 물 때문에 구조가 부분적으로 변형되지만, 알킬화된 산화그래핀은 알킬기로 인해 층 간격이 크기 때문에 환원될 때 발생하는 질소 가스나 물의 확산이 용이하고, 따라서 구조의 변형이 적기 때문이라고 설명하였다.

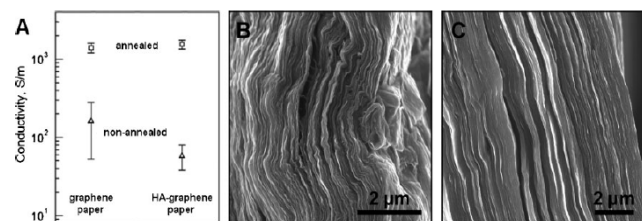


그림 7. (A) 상온에서 건조시킨 알킬화된 그래핀 페이퍼(HA-graphene paper)와 일반그래핀 페이퍼(graphene paper)의 전기 전도도(삼각형으로 표시)와 진공조건에서 180 °C에서 12시간 동안 열처리한 알킬화된 그래핀 페이퍼와 일반그래핀 페이퍼(정사각형으로 표시). 일반그래핀 페이퍼 (B)와 알킬화된 그래핀 페이퍼 (C)의 주사전자현미경(SEM) 사진.

<Adv. Mater., DOI: 10.1002/adma.200902069>

고민감도 나노와이어 센서

나노와이어 기반 트랜지스터(NW-FET)는 민감성이 높고 비 표지 방식이 가능하기 때문에 화학/바이오 물질을 검출하는 센서 가능성으로 많은 주목을 받았지만, 센서의 민감도에 영향을 주는 근본적인 요인에 대한 연구는 알려진 바가 거의 없었다. 미국 Case Western Reserve University의 X. P. A. Gao와 G. Zheng 연구팀은 나노와이어의 반지름보다 전하 스크린 길이(screening length)가 길고, 표면전하의 전계효과가 크게 작용할 때 민감도가 높은 NW-FET를 구현할 수 있다는 연구 결과를 발표했다. 전해질 게이트를 사용한 나노와이어 FET는 문턱전압 이하 구간에서 민감도가 지수적으로 증가하여 가장 높은 민감도 반응을 보이게 되는데, 이것은 문턱전압 이하에서 나노와이어의 전하 스크린이 줄어들어 표면전하의 전계효과가 가장 커지기 때문이라고 연구팀은 밝혔다. 나노와이어 FET가 문턱전압 이하, 문턱전압, 선형구간일 때의 모드로 나누어 pH센서를 동작시킨 결과 문턱전압 이하에서 효과가 가장 크다(그림 8). 단백질 검출 센서 역시 문턱전압에서는 선형구간일 때보다 500배 낮은 농도의 단백질을 검출할 수 있다는 것도 실험적으로 확인했다.

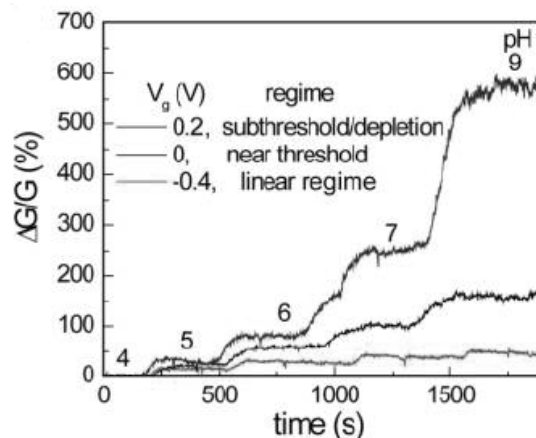


그림 8. 나노와이어 FET 동작 모드에 따른 pH 민감도.

또한, NW-FET센서의 감지된 표면전하를 계산하여 실제 실리콘 나노와이어로 검출할 수 있는 전하 한계를 추정해냈으며, 문턱전압에서의 검출 한계가 가장 높음을 보였다. 이 결과는 나노와이어를 비롯한 다른 FET 센서의 민감도 한계를 연구하는데 그 적용 범위가 넓을 것으로 기대된다.

<Nano Lett., DOI: 10.1021/nl9034219, 2009>

본 기술 뉴스는 Wiley Interscience와 American Chemical Society Publication에서 발췌, 정리하였습니다.

<한국과학기술연구원 장성연 email : syjang@kist.re.kr>