(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0111467
(43) 공개일자 2012년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2011-0029951
(22) 출원일자 2011년03월31일
심사청구일자 2011년03월31일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
임대순
서울특별시 강남구 선릉로 8, 주공아파트 201-104 (개포동)
이승구
서울특별시 노원구 한글비석로 332, 206동 211호 (중계동, 주공2단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

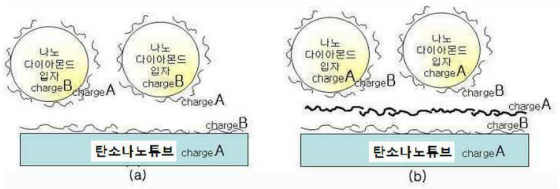
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **다이아몬드가 증착된 나노선 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 다이아몬드가 증착된 나노선 및 이의 제조방법에 관한 것으로 나노 다이아몬드가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해, 길이방향으로 신장된 나노선에 흡착되어 이를 핵으로 하여 다이아몬드를 증착하여 최종적으로 탄소나노튜브 코어-다이아몬드 쉘 형태의 나노선을 제조하여 전극으로 사용함으로써 글루코오스와 같은 생체 성분을 검출하는데 높은 감도를 갖는 다이아몬드가 증착된 나노선 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자
김종훈
서울특별시 동대문구 전농3동 67-3

송민정
서울특별시 영등포구 디지털로49길 5 (대림동)

특허청구의 범위

청구항 1

상변화가 수반되지 않는 나노선의 외주면을 다이아몬드가 감싸도록 형성되는 것을 특징으로 하는 나노선.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 나노선은 극성을 갖는 제1 고분자가 코팅된 나노선의 외주면에 상기 제1 고분자와 반대되는 극성을 갖는 제2 고분자가 코팅된 다이아몬드 입자가 증착되는 것을 특징으로 하는 나노선.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 나노선은 탄소나노와이어, 탄소나노튜브 및 탄소나노로드로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나노선.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 제1 고분자는 폴리(스티렌 설포네이트), 폴리 S-119, 폴리아닐린 및 나피온으로부터 선택되고, 제2 고분자는 폴리(디-메틸디알릴암모늄클로라이드) 및 폴리(에틸렌이민)이거나,

상기 제2 고분자는 폴리(스티렌 설포네이트), 폴리 S-119, 폴리아닐린 및 나피온으로부터 선택되고, 제1 고분자는 폴리(디-메틸디알릴암모늄클로라이드) 및 폴리(에틸렌이민)인 것을 특징으로 하는 나노선.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 나노 다이아몬드 입자의 크기는 5-100 nm인 것을 특징으로 하는 나노선.

청구항 6

나노선의 외주면에 나노 다이아몬드가 감싸도록 형성된 나노선에 있어서, 탄소나노튜브층; 상기 탄소나노튜브의 외주면에 코팅된 제1 고분자층; 상기 제1 고분자층의 표면에 위치하는 복수개의 나노다이아몬드 입자층; 상기 복수개의 나노다이아몬드 입자 각각을 감싸는 제2 고분자층을 포함하는 나노선에 있어서, 상기 제1 고분자와 제2 고분자의 극성은 서로 반대인 것을 특징으로 하는 나노선.

청구항 7

(a) 나노선을 합성하는 단계;

(b) 나노선의 외주면에 극성이 있는 제1 고분자를 코팅하는 단계;

(c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계; 및

(d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 다이아몬드 입자의 정전하 자기조립 방법을 이용한 나노선의 전처리방법.

청구항 8

(a) 나노선을 합성하는 단계;

(b) 나노선의 외주면에 극성이 있는 제1 고분자를 코팅하는 단계;

(c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계; 및

(d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 증

착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계를 포함하되;

상기 (b) 단계의 고분자의 극성과 (c) 단계의 고분자의 극성이 같은 경우에는 상기 (c) 단계 이후에 상기 (b) 단계에 의해 처리된 나노선의 표면을 상기 (b) 단계의 고분자의 극성과 반대되는 극성을 갖는 고분자로 표면처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 다이아몬드 입자의 정전하 자기조립 방법을 이용한 나노선의 전처리방법.

청구항 9

(a) 나노선을 합성하는 단계;

(b) 나노선의 외주면에 극성을 갖는 제1 고분자를 코팅하는 단계;

(c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계;

(d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계; 및

(e) 상기 처리된 나노선을 사용하고 화학기상증착법을 이용하여 보론이 도핑된 나노결정 다이아몬드 박막을 상기 나노선 상에 증착시키는 단계를 포함하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다이아몬드 박막 증착방법.

청구항 10

(a) 나노선을 합성하는 단계;

(b) 나노선의 외주면에 극성을 갖는 제1 고분자를 코팅하는 단계;

(c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계;

(d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계; 및

(e) 상기 처리된 나노선을 사용하고 화학기상증착법을 이용하여 보론이 도핑된 나노결정 다이아몬드 박막을 상기 나노선 상에 증착시키는 단계를 포함하되;

상기 (b) 단계의 고분자의 극성과 (c) 단계의 고분자의 극성이 같은 경우에는 상기 (c) 단계 이후에 상기 (b) 단계에 의해 처리된 나노선의 표면을 상기 (b) 단계의 고분자의 극성과 반대되는 극성을 갖는 고분자로 표면처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다이아몬드 박막 증착방법.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 상변화가 없고 길이방향으로 신장된 구조를 갖는 나노선의 외주면을 다이아몬드가 감싸도록 형성된 나노선을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 12

제9항 또는 제10항에 따른 다이아몬드 박막 증착방법에 의해 다이아몬드가 증착되어 제조된 나노선에 글루코오스 산화효소가 결합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오센서.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 바이오센서는 나노 다이아몬드가 증착된 나노선에 3-아미노프로필트라이에톡시실레인을 결합시키고 글루타알데하이드를 이용하여 글루코오스 산화효소가 결합된 것을 특징으로 하는 바이오센서.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 바이오센서는 생체성분을 검출하는 것을 특징으로 하는 바이오센서.

청구항 15

360 μA/mM 이상의 민감도를 갖는 것을 특징으로 하는 바이오센서.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다이아몬드가 증착된 나노선 및 이의 제조방법에 관한 것으로 나노 다이아몬드가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해, 길이방향으로 신장된 나노선에 흡착되어 이를 핵으로 하여 다이아몬드를 증착하여 최종적으로 탄소나노튜브 코어-다이아몬드 쉘 형태의 나노구조를 제조하여 바이오 센서용 전극으로 사용함으로써 글루코오스와 같은 생체 성분을 검출하는데 높은 감도를 갖는 다이아몬드가 증착된 나노선 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 글루코오스와 같은 생체 성분 검출용 전기화학 바이오센서 전극을 위해서는 높은 비표면적이 요구된다. 이러한 높은 비표면적을 이루기 위해서는 필름 형태의 전극 보다는 나노선 및 나노입자를 이용한 전극이 대두되고 있고, 현재 연구되어지고 있는 재료는 금, 백금 및 금속산화물 등이 주류를 이루고 있다. 이러한 재료들은 화학적 및 전기화학적으로 불안정한 특성을 보이고, 감도가 낮고 제조 단가가 비싸다. 본 발명에서 제안된 다이아몬드는 현재 연구되어지고 있는 재료들 보다 우수한 전기화학적 특성인 음의 전자친화도(Negative electron affinity), 넓은 전위창(wide potential window), 표면 개질의 용이성(ease of surface modification), 낮은 바탕전류(low background current) 및 화학적 안정성(chemical stability)을 갖기 때문에 전기화학 바이오센서로의 응용 가능성이 매우 높다. 그러나, 다이아몬드는 그가 갖는 합성조건의 제약으로 인하여 나노선 형태의 구조체를 만들기가 매우 어렵다.

[0003] 현재까지 나노선 형태의 구조체를 형성하는 방법은 2가지로 요약된다. 하나는 단결정 다이아몬드를 나노입자의 마스킹을 통한 산소 플라즈마 식각법을 이용하여 제조하는 방법으로 이 방법은 그 길이와 두께조절이 용이하다는 장점을 갖고 있으나 제조를 위한 장치비용이 많이 들고, 기판에 수직방향으로 정렬된 나노선 만을 제조할 수 있는 한계로 인하여 네트워크 형태의 구조물보다 비표면적이 낮은 단점이 있다. 다른 하나는 탄소나노튜브로부터 수소플라즈마 처리를 통해 얻는 방법이 있는데, 이 방법의 경우, 합성 후 다이아몬드의 외벽에 비정질 탄소상이 덮고 있는 형태를 띄어 이를 제거하기 위한 공정이 필요하며, 전해질 내에서 기판과의 접착력이 약해 전기화학 센서로 응용하는데 어렵다는 문제점 등을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상기와 같은 문제점들을 개선하기 위해 안출된 것으로서 바이오센서에 적합한 높은 비표면적을 갖는 다이아몬드가 증착된 나노선을 이용하여 글루코오스와 같은 생체 성분 검출용 고감도 바이오센서를 개발하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 첫 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여,

[0006] 상변화가 없고 길이방향으로 신장된 구조를 갖는 나노선의 외주면을 다이아몬드가 감싸도록 형성되는 나노선을 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은 두 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여,

[0008] (a) 나노선을 합성하는 단계;

[0009] (b) 나노선의 외주면에 제1 고분자를 코팅하는 단계;

[0010] (c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계; 및

[0011] (d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지

시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 박막 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계를 포함하는 나노 다이아몬드 입자의 정전하 자기조립 방법을 이용한 나노선의 전처리방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 세 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여,

[0013] (a) 나노선을 합성하는 단계;

[0014] (b) 나노선의 외주면에 극성을 갖는 제1 고분자를 코팅하는 단계;

[0015] (c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계; 및

[0016] (d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계를 포함하되;

[0017] 상기 (b) 단계의 제1 고분자의 극성과 (c) 단계의 제2 고분자의 극성이 같은 경우에는 상기 (c) 단계 이후에 상기 (b) 단계에 의해 처리된 나노선의 표면을 상기 (b) 단계의 제1 고분자의 극성과 반대되는 극성을 갖는 고분자로 표면처리하는 단계를 포함하는 나노 다이아몬드 입자의 정전하 자기조립 방법을 이용한 나노선의 전처리방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 네 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여,

[0019] (a) 나노선을 합성하는 단계;

[0020] (b) 나노선의 외주면에 제1 고분자를 코팅하는 단계;

[0021] (c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계;

[0022] (d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 박막 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계; 및

[0023] (e) 상기 처리된 나노선을 사용하고 화학기상증착법을 이용하여 보론이 도핑된 나노결정 다이아몬드 박막을 상기 나노선 상에 증착시키는 단계를 포함하는 다이아몬드 박막 증착방법을 제공한다.

[0024] 또한 본 발명은 다섯 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여,

[0025] (a) 나노선을 합성하는 단계;

[0026] (b) 나노선의 외주면에 극성을 갖는 제1 고분자를 코팅하는 단계;

[0027] (c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계;

[0028] (d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계; 및

[0029] (e) 상기 (d) 단계에서 처리된 나노선을 사용하고 화학기상증착법을 이용하여 보론이 도핑된 나노결정 다이아몬드 박막을 상기 나노선 상에 증착시키는 단계를 포함하되;

[0030] 상기 (b) 단계의 제1 고분자의 극성과 (c) 단계의 제2 고분자의 극성이 같은 경우에는 상기 (c) 단계 이후에 상기 (b) 단계에 의해 처리된 나노선의 표면을 상기 (b) 단계의 제1 고분자의 극성과 반대되는 극성을 갖는 고분자로 표면처리하는 단계를 포함하는 다이아몬드 박막 증착방법을 제공한다.

[0031] 또한 본 발명은 여섯 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여,

[0032] 상변화가 없고 길이방향으로 신장된 구조를 갖는 나노선의 외주면을 다이아몬드가 감싸도록 형성된 나노선을 포함하는 전극을 제공한다.

[0033] 또한 본 발명은 일곱 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여, 다이아몬드 박막 증착방법에 의해 나노 다이아몬드

입자가 증착된 나노선에 글루코오스 산화효소가 결합되어 이루어지는 바이오센서를 제공한다.

[0034] <용어의 정의>

[0035] 본 명세서에 있어서, 「상변화」란 열을 가함에 따라 물질이 고체, 액체, 기체로 변화하는 것을 일컬으며, 상태변화(change of state)라고도 한다.

발명의 효과

[0036] 본 발명은 나노 다이아몬드 입자를 나노선의 외주면에 붙여 이를 증착핵으로 하여 보론이 도핑된 나노결정 다이아몬드가 증착된 나노선을 제조하였는데, 이는 기존 다이아몬드 후막의 식각 및 나노선의 수소플라즈마 처리를 통한 다이아몬드 나노선 합성법과 다른 새로운 방법으로 다이아몬드 나노선을 제조한 것이다. 따라서, 본 발명에 따른 3차원 다이아몬드-나노선 하이브리드 구조를 갖는 나노선(BDD-NW)을 이용하여 글루코오스를 검출하였는데, 금 (Au)전극의 약 6000배, 백금 (Pt)전극의 약 100배 및 보론이 도핑된 나노결정 다이아몬드 박막 (BDD)의 약 30배 이상 높은 민감도를 갖는 효과를 갖는다.

[0037] 또한, 본 발명에 따른 나노 다이아몬드가 증착된 나노선을 포함하는 바이오센서는 선택성 및 검출감도가 우수하고, 긴 저장 안정성을 가지며, 우수한 재현성 및 빠른 반응 시간의 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 나노 다이아몬드 입자 정전하 자기조립의 개요를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 보론이 도핑된 나노결정 다이아몬드가 코팅된 나노선의 3차원 나노선 구조체 모식도이다.

도 3은 본 발명에 따른 보론이 도핑된 나노결정 다이아몬드가 코팅된 나노선의 구조체의 SEM 사진이다. 상기 나노선의 평균 두께는 약 100 nm 이다.

도 4는 비교예 2-4 및 실시예 4에 대한 글루코오스 검출 실험을 실시한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명에서는 다이아몬드가 증착된 나노선을 제조하여 바이오센서의 전극으로 이용하여 글루코오스와 같은 생체 성분을 검출하는데에 있어서 뛰어난 생체물질 검출감도를 확인하였다.

[0040] 본 발명에 따른 나노 다이아몬드가 증착된 나노선은 길이방향으로 신장된 구조를 가지고 있으며 상변화가 일어나지 않는 나노선의 외주면에 정전하에 의한 자기조립을 통해 나노 다이아몬드 입자를 흡착시켜 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0041] 본 발명에 따른 다이아몬드가 증착된 나노선은 극성을 갖는 제1 고분자가 코팅된 나노선의 외주면에 상기 제1 고분자와 반대되는 극성을 갖는 제2 고분자가 코팅된 다이아몬드 입자를 증착시켜 구성된다.

[0042] 상기 나노선은 그 종류에 특별히 한정이 없고, 예를 들면 길이방향으로 신장된 구조를 갖는 나노와이어, 나노튜브 및 나노로드 등으로부터 선택될 수 있고, 상기 나노와이어, 나노튜브 및 나노로드의 구체예로는 탄소나노와이어, 탄소나노튜브 및 탄소나노로드 등이 있으며, 더욱 바람직하게는 탄소나노튜브가 있고, 상기 탄소나노튜브의 구체예로는 단일벽 나노튜브(SWCNT), 이중벽 나노튜브(DWCNT), 다중벽 나노튜브(MWCNT) 등이 있다.

[0043] 본 발명에 사용되는 상기 제1 고분자는 폴리(스티렌 설포네이트), 폴리 S-119, 폴리아닐린 및 나피온으로부터 선택되고, 제2 고분자는 폴리(디-메틸디알릴암모늄클로라이드) 및 폴리(에틸렌이민)이거나,

[0044] 상기 제2 고분자는 폴리(스티렌 설포네이트), 폴리 S-119, 폴리아닐린 및 나피온으로부터 선택되고, 제1 고분자는 폴리(디-메틸디알릴암모늄클로라이드) 및 폴리(에틸렌이민)일 수 있다.

[0045] 본 발명에 사용되는 나노 다이아몬드 입자의 평균입도는 5-100 nm일 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명에 따른 나노선은 나노선의 외주면에 나노 다이아몬드가 감싸도록 형성된 나노선에 있어서, 탄소나노튜브층; 상기 탄소나노튜브의 외주면에 코팅된 제1 고분자층; 상기 제1 고분자층의 표면에 위치하는 복수개의 나노다이아몬드 입자층; 상기 복수개의 나노다이아몬드 입자 각각을 감싸는 제2 고분자층을 포함하는 나노선에 있어서, 상기 제1 고분자와 제2 고분자의 극성은 서로 반대인 것이 바람직한데, 이는 정전하 자기 조립에 의해 나노 다이아몬드 입자를 탄소나노튜브에 증착시키기 위해서 바람직하다.

[0047] 본 발명에 따른 나노 다이아몬드 입자의 정전하 자기조립 방법을 이용한 나노선의 전처리방법은

[0048] (a) 나노선을 합성하는 단계;

[0049] (b) 나노선의 외주면에 극성을 갖는 제1 고분자를 코팅하는 단계;

[0050] (c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계; 및

[0051] (d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 박막 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0052] 또한, 본 발명에 따른 나노 다이아몬드 입자의 정전하 자기조립 방법을 이용한 나노선의 전처리방법은

[0053] (a) 나노선을 합성하는 단계;

[0054] (b) 나노선의 외주면에 극성을 갖는 제1 고분자를 코팅하는 단계;

[0055] (c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계; 및

[0056] (d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 박막 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계를 포함하되;

[0057] 상기 (b) 단계의 제1 고분자의 극성과 (c) 단계의 제2 고분자의 극성이 같은 경우에는 상기 (c) 단계 이후에 상기 (b) 단계에 의해 처리된 나노선의 표면을 상기 (b) 단계의 제1 고분자의 극성과 반대되는 극성을 갖는 고분자로 표면처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에 있어서, 금속촉매를 반응기 내에서 탄소 소스 가스와의 반응을 유도하여 나노선을 합성할 수 있다.

[0059] 상기 금속촉매는 그 종류에 특별히 한정이 없고, 예를 들면 Ni, Fe, Cr, Mo의 나노입자 및 이들 원소를 포함하는 스테인리스스틸, 탄소강, 니켈 등의 금속 입자 및 철산화물, 니켈산화물, 염화철, 염화니켈, 페로신 중에서 선택될 수 있고, 구체예로는 SUS304, SUS316L 등이 있다.

[0060] 상기 금속촉매의 크기는 5-500 nm인 것이 바람직하다.

[0061] 상기 나노선은 그 종류에 특별히 한정이 없고, 예를 들면 길이방향으로 신장된 구조를 갖는 나노와이어, 나노튜브 및 나노로드 등으로부터 선택될 수 있고, 상기 나노와이어, 나노튜브 및 나노로드의 구체예로는 탄소나노와이어, 탄소나노튜브 및 탄소나노로드 등이 있으며, 더욱 바람직하게는 탄소나노튜브가 있으며, 상기 탄소나노튜브의 구체예로는 단일벽 나노튜브(SWCNT), 이중벽 나노튜브(DWCNT), 다중벽 나노튜브(MWCNT) 등이 있다.

[0062] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계의 제1 고분자 및 (c) 단계의 제2 고분자는 각각 PSS(폴리(스티렌 설포네이트)), PDDA(폴리(디-메틸디알릴암모늄클로라이드)), PEI(폴리(에틸렌이민)), 폴리 S-119, 폴리아닐린 및 나피온으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0063] 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 나노 다이아몬드 입자의 평균입도는 5-100 nm일 수 있다.

[0064] 본 발명에 따른 다이아몬드 박막 증착방법은

[0065] (a) 나노선을 합성하는 단계;

[0066] (b) 나노선의 외주면에 극성을 갖는 제1 고분자를 코팅하는 단계;

[0067] (c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계;

[0068] (d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계; 및

[0069] (e) 상기 (d) 단계에서 처리된 나노선을 사용하고 화학기상증착법을 이용하여 보론이 도핑된 나노결정 다이아몬드 박막을 상기 나노선 상에 증착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0070] 본 발명에 따른 다이아몬드 박막 증착방법은

[0071] (a) 나노선을 합성하는 단계;

[0072] (b) 나노선의 외주면에 극성을 갖는 제1 고분자를 코팅하는 단계;

[0073] (c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계;

[0074] (d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 박막 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계; 및

[0075] (e) 상기 (d) 단계에서 처리된 나노선을 사용하고 화학기상증착법을 이용하여 보론이 도핑된 나노결정 다이아몬드 박막을 상기 나노선 상에 증착시키는 단계를 포함하되;

[0076] 상기 (b) 단계의 제1 고분자의 극성과 (c) 단계의 제2 고분자의 극성이 같은 경우에는 상기 (c) 단계 이후에 상기 (b) 단계에 의해 처리된 나노선의 표면을 상기 (b) 단계의 제1 고분자의 극성과 반대되는 극성을 갖는 고분자로 표면처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0077] 상기 (e) 단계에 있어서, 상기 보론이 도핑된 나노결정 다이아몬드 박막을 증착시키는 방법은 공지의 방법인 화학기상증착법을 이용하여 보론이 도핑된 다이아몬드 박막을 얻어 다이아몬드의 전기전도성을 더욱 높일 수 있다.

[0078] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0079] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 나노 다이아몬드 입자의 정전하 자기조립 방법을 이용한 나노선의 전처리방법은 (a) 나노선을 합성하는 단계; (b) 나노선의 외주면에 극성을 갖는 제1 고분자를 코팅하는 단계; (c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 제2 고분자로 코팅하는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 박막 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계를 포함하되, 상기 (b) 단계의 제1 고분자의 극성과 (c) 단계의 제2 고분자의 극성이 같은 경우에는 상기 (c) 단계 이후에 상기 (b) 단계에 의해 처리된 나노선의 표면을 상기 (b) 단계의 제1 고분자의 극성과 반대되는 극성을 갖는 고분자로 표면처리하는 단계를 포함할 수 있으며, 5-100 nm 크기의 다이아몬드 나노입자가 가지고 있는 전하를 이용한 정전하 자기 조립방법으로 다이아몬드 나노입자층을 나노선에 생성하고 이를 화학적 기상증착의 다이아몬드 핵으로 사용함으로써 기존의 방법들이 가진 핵생성 밀도의 한계를 극복한 고밀도의 핵생성 자리를 제공함으로써 100 nm 이하 두께를 갖는 다이아몬드 박막을 제조할 수 있도록 한다.

[0080] 본 발명은 나노 다이아몬드 입자가 가진 정전하와 반대되는 극성을 가진 고분자 사슬로 나노 다이아몬드를 코팅하는 과정과 다이아몬드를 코팅하려는 나노선을 극성을 가진 고분자 사슬로 코팅하는 과정, 그리고 상기 고분자 사슬로 코팅된 나노 다이아몬드 입자를 자기조립에 의해 상기 나노선에 코팅하는 과정으로 나누어진다.

[0081] 본 발명에 사용되는 제1 고분자 및 제2 고분자는 특별히 제한되는 것은 아니며, 고분자 자체가 가지고 있는 정전하에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, PSS(폴리(스티렌 설포네이트)), PDDA(폴리(디-메틸디알릴암모늄클로라이드)), PEI(폴리(에틸렌이민)), 폴리 S-119, 폴리아닐린 및 나피온을 사용할 수 있다.

[0082] 하기 표 1에는 상기 고분자의 극성을 도시하였다.

표 1

[0083]

고분자	정전하	용매
폴리(스티렌 설포네이트)	-	물
폴리 S-119	-	물

폴리아닐린	-	물
나피온	-	메탄올/물
폴리(디-메틸디알릴암모늄클로라이드)	+	물
폴리(에틸렌이민)	+	물

[0084] 나노 다이아몬드 입자를 이와 반대되는 정전하를 갖는 고분자로 코팅하기 위해서는, pH에 따라 다른 값을 갖는 다이아몬드 입자의 전하를 고려하여야 한다. 나노 다이아몬드의 경우 산성분위기에서 양전하를 띄고 염기성 분위기에서 음전하를 띄는 경향이 있기 때문에 산성의 경우 음이온성 고분자가 분산된 수용액을 사용해야 하고 염기성의 경우 양이온성 고분자가 분산된 수용액을 사용하여야 한다. 통상적인 볼밀링 과정으로 나노 다이아몬드 입자는 상기 입자의 전하와 반대되는 고분자 사슬로 코팅될 수 있으나, 이에 한정은 없다.

[0085] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 있어서, 도 1은 본 발명의 나노 다이아몬드 입자 정전하 자기조립의 개요를 나타내는 도면이다. 도 1을 참조하면 나노 다이아몬드가 가진 전하를 A라 하였을 때, 이를 코팅하는데 사용되는 고분자가 가진 전하는 B이어야만 하고, charge A가 +이면 charge B는 -, charge A가 -이면 charge B는 +이다.

[0086] 한편, 도 1에 의하면 탄소나노튜브는 극성이 있는 고분자를 사용하여 코팅하며, charge A가 +이면 charge B는 -, charge A가 -이면 charge B는 +이다. 이 때 사용되는 고분자의 종류는 상기 표 1에 제시된 바와 같다. 탄소나노튜브를 고분자로 코팅하는 과정은 표 1에 제시된 용매에 분산되어 있는 이온성 고분자 1-50 중량% 용액에 나노선을 담가 10초 이상의 시간이 경과된 후 꺼내어 순수한 용매에 다시 씻고 습기가 없는 질소 가스 등을 사용하여 잘 말려 주는 것으로 충분하다. 위와 같은 공정을 거친 나노 다이아몬드 입자와 나노선은, a. 각각의 표면 고분자가 가진 전하가 다른 경우 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 나노선을 담가 10초 이상의 시간이 경과된 후 꺼내어 순수한 용매에 다시 씻고 습기가 없는 질소 가스 등을 사용하여 잘 말려 주면 다이아몬드 핵생성 전처리가 종료되고(도 1의 (a)), b. 각각의 표면 고분자가 가진 전하가 같은 경우, 표면 전하와 반대되는 극성의 고분자 용액에 다시 탄소나노튜브를 담가 10초 이상의 시간이 경과된 후 꺼내어 순수한 용매에 다시 씻고 습기가 없는 질소 가스 등을 사용하여 잘 말려준 뒤 a의 과정을 실시하여야 한다(도 1의 (b)).

[0087] 한편, 본 발명의 바람직한 다른 실시예에서, 본 발명에 따른 다이아몬드 박막 증착방법은 (a) 나노선을 합성하는 단계; (b) 나노선의 외주면에 극성을 갖는 제1 고분자를 코팅하는 단계; (c) 나노 다이아몬드 입자의 표면을 상기 나노 다이아몬드 입자 표면의 정전하와 반대되는 극성(정전하)을 갖는 고분자로 코팅하는 단계; (d) 상기 (c) 단계에서 수득된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 (b) 단계에서 수득된 나노선을 침지시켜 상기 나노 다이아몬드 입자가 정전하에 의한 자기조립 방법을 통해 나노선에 흡착됨으로써 다이아몬드 증착시 증착핵으로 작용하도록 하는 단계; 및 (e) 상기 (d) 단계에서 수득된 나노선을 사용하고 화학기상증착법을 이용하여 보론이 도핑된 다이아몬드 박막을 상기 나노선 상에 증착시키는 단계를 포함하되; 상기 (b) 단계의 제1 고분자의 극성과 (c) 단계의 제2 고분자의 극성이 같은 경우에는 상기 (c) 단계 이후에 상기 (b) 단계에 의해 처리된 나노선의 표면을 상기 (b) 단계의 제1 고분자의 극성과 반대되는 극성을 갖는 고분자로 표면처리하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 화학기상증착법은 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법을 그대로 적용할 수 있다. 상기 본 발명에 따른 증착방법에 의하면 100 nm 이하의 균일한 다이아몬드 박막을 증착할 수 있다는 장점이 있다.

[0088] 상기에 서술한 바와 같이 나노 다이아몬드가 정전하 자기조립에 의해 붙어있는 나노선을 화학기상합성법(플라즈마 화학기상합성법, 열필라멘트 화학기상합성법 등)을 이용하여 다이아몬드를 합성하게 되면 상기에서 언급한 3차원적인 구조체를 갖는 다이아몬드 박막이 증착된 나노선을 제조할 수 있다.

[0089] 본 발명에 따른 다이아몬드 박막 증착방법으로 이루어지는 상기 3차원적인 구조체는 나노선의 두께, 나노 다이아몬드 입자의 크기 및 밀도에 의해 제조된 나노선 구조물의 두께가 결정된다.

[0090] 상기 나노선의 다이아몬드 합성은 화학기상합성법에 의해 제조되며, 보레인(Borane) 가스의 농도를 조절하여 보론 도핑농도를 조절할 수 있다.

[0091] 본 발명에 따른 나노다이아몬드가 증착된 나노선을 포함하는 전극은 상변화가 없고 길이방향으로 신장된 구조를 갖는 나노선의 외주면을 나노 다이아몬드가 감싸도록 형성된 나노선을 포함할 수 있다.

[0092] 본 발명에 따른 다이아몬드가 증착된 나노선을 이용하여 글루코오스를 검출하기 위해서는 글루코오스 산화효소(Glucose oxidase)를 상기 다이아몬드로 증착된 나노선 하이브리드 구조의 표면에 붙여야 하며, 상기 부착시키는 방법은 하기와 같다.

[0093] 우선, 산소플라즈마 처리를 통해 나노 다이아몬드가 증착된 나노선의 표면을 산소원자로 표면처리를 해준 후에

3-아미노프로필트라이에톡시실란(APTES)을 산소원자와 결합을 시킨 후 글루타알데하이드 (glutaraldehyde)를 이용하여 글루코오스 산화효소와 결합시킨다.

[0094] 상기 표면처리에 사용되는 3-아미노프로필트라이에톡시실레인은 말단에 아민 (amine)기를 가지고 있기 때문에 말단에 아민기를 가지고 있는 글루코오스 산화효소와 결합을 할 수 없다. 따라서 양단에 카르복실기를 가지고 있는 글루타알데하이드를 이용하여 글루코오스 산화효소를 붙일 수 있다.

[0095] 상기와 같이 글루코오스 산화효소가 고정된 3차원 다이아몬드/나노선 하이브리드 구조는 전극으로 사용가능하며, 아래의 반응식에 의해 생성된 전자를 검출할 수 있다.

[0096] Glucose + O_2 + Glucose oxidase → gluconic acid + H_2O_2

[0097] $H_2O_2 \rightarrow 2H^+ + O_2 + 2e^-$

[0098] 본 발명에 따른 나노 다이아몬드가 증착된 나노선을 이용하여 검출하는 생체성분은 DNA, 단백질, 및 글루코오스를 포함하는 혈액 및 뇨내의 당류, 단백질류 등일 수 있다.

[0099] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0100] <u>실시예 및 비교예</u>

[0101] <u>제조예: 탄소나노튜브의 제조</u>

[0102] 공지의 방법을 이용하여 금속촉매인 SUS316L을 반응기 내에서 탄소 소스 가스와의 반응을 유도하여 실리콘 산화물 기판 상에 탄소나노튜브를 제조하였다.

[0103] <u>실시예 1</u>

[0104] 상기 제조예에서 제조된 탄소나노튜브를 증류수 100 ml에 질산 10 ml가 포함된 질산용액에 80 ℃에서 2 시간 동안 침지시켰다. 그런 다음, 산으로 표면개질된 탄소나노튜브를 PDDA(poly diallyldimethyl ammonium chloride Mw: 400,000-500,000) 양이온성 고분자로 코팅하였다. 평균입자 크기가 10 nm인 양이온성 나노 다이아몬드 입자를 1시간 동안 볼밀링 공정을 수행하여 PSS(폴리 소듐 4-스티렌 설포네이트, Mw: 70,000) 음이온성 고분자로 코팅하였다. PSS가 코팅된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 PDDA로 코팅된 탄소나노튜브를 담근 후 증류수로 세척하여 건조시켰다. 다음으로 상기에서 제조된 탄소나노튜브에 열필라멘트 화학적기상증착법을 사용하여 1시간 동안 다이아몬드 박막을 증착시켜 다이아몬드 박막이 증착된 나노선을 제조하였으며, SEM 사진을 도 3에 도시하였다.

[0105] <u>실시예 2</u>

[0106] 상기 제조예에서 제조된 탄소나노튜브를 증류수 100 ml에 질산 10 ml가 포함된 질산용액에 80 ℃에서 2 시간 동안 침지시켰다. 그런 다음, 산으로 표면개질된 탄소나노튜브를 PDDA(poly diallyldimethyl ammonium chloride Mw: 400,000-500,000) 양이온성 고분자로 코팅하였다. 평균입자 크기가 10 nm인 양이온성 나노 다이아몬드 입자를 PSS(poly sodium 4-styrenen sulfonate Mw: 70,000)음이온성 고분자 수용액 상에 공지의 방법으로 침지시켜 상기 고분자로 코팅을 하였다. PSS가 코팅된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기 PDDA로 코팅된 탄소나노튜브를 담근 후 증류수로 세척하여 말린 시편에 열필라멘트 화학적기상증착법을 사용하여 1시간 동안 보론이 도핑된 다이아몬드 박막을 증착시켜 두께 80-100 nm로 증착된 나노선을 제조하였다.

[0107] <u>비교예 1</u>

[0108] 평균입자 크기가 10 nm인 양이온성 나노 다이아몬드 입자를 1시간 동안 볼밀링 공정을 수행하여 PSS(poly sodium 4-styrenen sulfonate Mw: 70,000) 음이온성 고분자로 코팅하고, 음이온성 실리콘 산화물 기판을 PDDA(poly diallyldimethyl ammonium chloride Mw: 400,000?500,000) 양이온성 고분자로 코팅하였다. PSS가 코팅된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 상기에서 준비된 기판을 담근 후 증류수로 세척하여 건조시킨

다음, 상기에서 제조된 기판에 열필라멘트 화학적기상증착법을 사용하여 1시간 동안 보론이 도핑된 다이아몬드를 증착시켰으며 박막 두께 80 nm로 형성된 다이아몬드 박막을 실리콘 산화물 기판 위에 합성하였다.

[0109] 실시예 3

[0110] 평균입자 크기가 10 nm인 양이온성 나노 다이아몬드 입자를 5시간 동안 볼밀링 공정을 수행하여 PSS(poly sodium 4-styrenen sulfonate Mw: 70,000) 음이온성 고분자로 코팅하고, 상기 제조예에서 제조된 탄소나노튜브를 증류수 100 ml에 질산 10 ml가 포함된 질산용액에 80 ℃에서 2 시간 동안 침지시켰다. 그런 다음, 산으로 표면개질된 탄소나노튜브를 PDDA(poly diallyldimethyl ammonium chloride Mw: 400,000-500,000) 양이온성 고분자로 코팅하였다. PSS가 코팅된 나노 다이아몬드 입자가 분산된 용액에 준비된 탄소나노튜브를 담근 후 증류수로 세척하여 말린 시편에 열필라멘트 화학적기상증착법을 사용하여 보론이 도핑된 다이아몬드를 증착시켜 다이아몬드 박막으로 감싸져 이루어지는 나노선을 제조하였다.

[0111] 본 발명에 따르면 탄소나노튜브의 표면에 물리적 손상을 주지 않으면서도 100 nm 이하의 균일한 다이아몬드 박막을 용이하게 증착할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 이때 박막의 두께는 나노 다이아몬드 입자의 크기에 의존하며, 나노 다이아몬드 입자의 평균입도(크기)가 5-100 nm이므로 두께 20 nm 이상의 평활한 다이아몬드 박막층을 형성할 수 있으며, 공정과정에서 탄소나노튜브에 가해지는 물리적 충격이나 잔류응력의 문제가 전혀 없고 전기장을 인가할 필요도 없다는 장점이 있으며, 탄소나노튜브에 고평활도의 다이아몬드 박막을 코팅할 수 있다.

[0112] 실시예 4

[0113] 상기 실시예 1에서 제조된 다이아몬드가 증착된 탄소나노튜브의 표면을 산소플라즈마를 이용하여 산소원자로 표면처리한 후에 공지의 방법을 이용하여 3-아미노프로필트라이에톡시실란(APTES)을 산소원자와 결합을 시킨 후, 글루타알데하이드를 글루코오스 산화효소와 결합시켜 전극으로 이용하여 바이오센서를 제조하였고, 글루코오스를 검출한 검출감도에 대하여 도 4에 나타내었다.

[0114] 비교예 2

[0115] 공지의 방법을 이용하여 금(Au)으로 이루어지는 전극을 제조하여 바이오센서를 제조하였고, 이를 이용하여 글루코오스를 검출한 검출감도에 대하여 도 4에 나타내었다.

[0116] 비교예 3

[0117] 공지의 방법을 이용하여 백금(Pt)으로 이루어지는 전극을 제조하여 바이오센서를 제조하였고, 이를 이용하여 글루코오스를 검출한 검출감도에 대하여 도 4에 나타내었다.

[0118] 비교예 4

[0119] 상기 비교예 1에서 제조된 다이아몬드 박막의 표면을 산소플라즈마를 이용하여 산소원자로 표면처리한 후에 공지의 방법을 이용하여 3-아미노프로필트라이에톡시실란(APTES)을 산소원자와 결합을 시킨 후, 글루타알데하이드를 글루코오스 산화효소와 결합시켜 전극으로 이용하여 바이오센서를 제조하였고, 글루코오스를 검출한 검출감도에 대하여 도 4에 나타내었다.

[0120] 상기 비교예 2, 3, 4 및 실시예 4에 대하여, 포텐시오스탯(Potentiostat)의 시클리볼타모메트리 모드(cyclicvoltamometry mode)로 CV 곡선을 스캔속도를 달리하여 유효면적을 측정하였고, 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0121]

	유효면적(cm^2)
비교예 2 (Au)	0.619
비교예 3 (Pt)	0.389
비교예 4 (BDD)	0.696
실시예 4 (BDD-CNT)	1.388

[0122] 상기에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1-4는 나노 다이아몬드가 증착된 나노선을 사용함으로써 비표면적이 바이오센서에 매우 적합함을 알 수 있다. 그 결과, 하기 표 3 및 도 4에서 나타낸 바와 같이, 실시예 4의 검출감도는 비교예 2 보다 약 6000 배, 비교예 3 보다 약 100 배 및 비교예 4 보다 약 30 배 이상 높은 감도를 가짐을 알 수 있으며, 또한 표 3에서 알 수 있는 바와 같이 실시예 4는 저농도의 용액에서도 검출가능하여 고감도의 바이오 센서임을 알 수 있다.

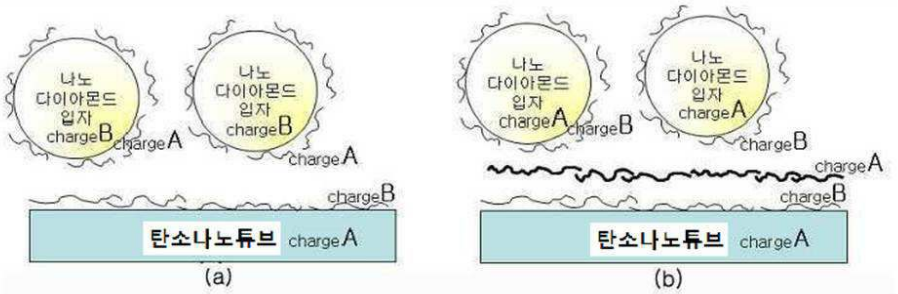
표 3

[0123]

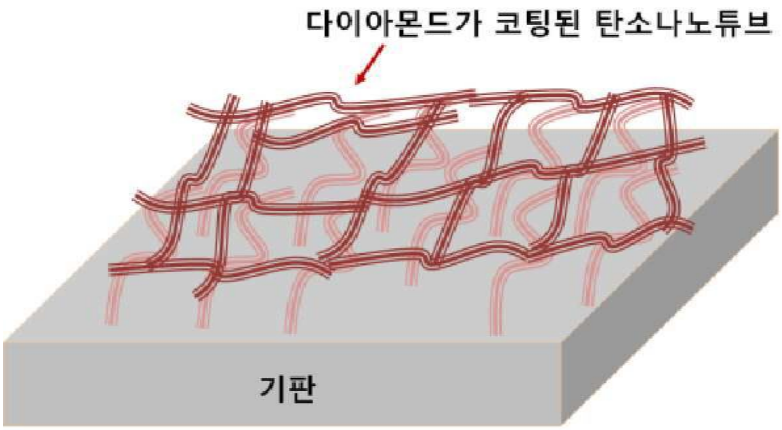
	감도(μA/mM)	직선범위(mM)(Linear range)
비교예 2	0.06	0.8671-6.5844
비교예 3	3.39	0.02255-4.39
비교예 4	11.76	0.0005867-0.01
실시예 4	362.99	0.000391-0.00445

도면

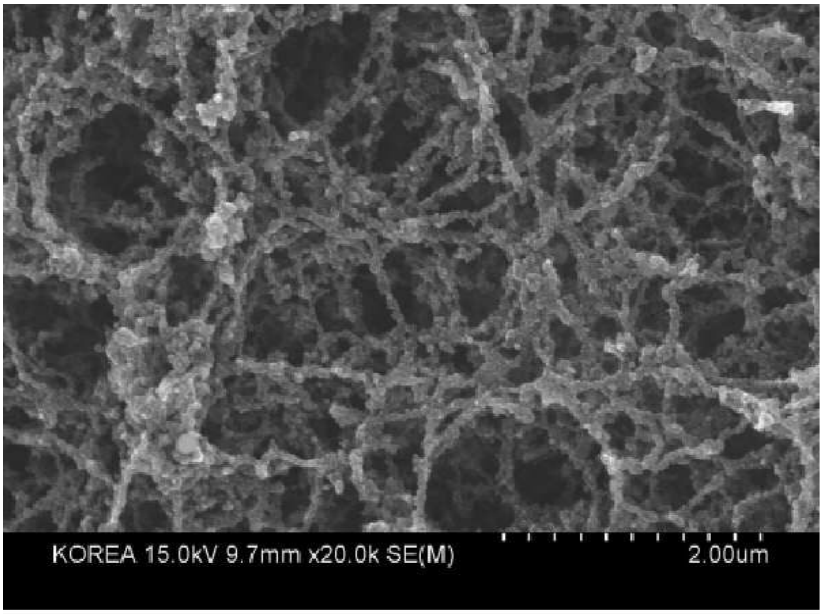
도면1



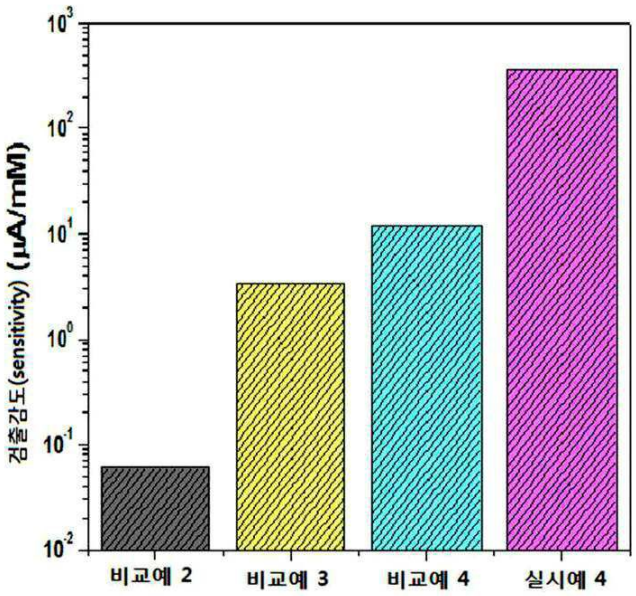
도면2



도면3



도면4


검출감도(sensitivity) (μA/mM)
10^3
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
비교예 2
비교예 3
비교예 4
실시예 4