

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0053797 (43) 공개일자 2012년05월29일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G01N 27/327 (2006.01) C12Q 1/68 (2006.01)		(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스내 (서천동, 경희대학교)
(21) 출원번호 10-2010-0115101	(22) 출원일자 2010년11월18일 심사청구일자 2010년11월18일	(72) 발명자 박현국 서울특별시 동대문구 무학로34길 8 (용두동) 이기자 서울특별시 노원구 마들로 31, 104동 1504호 (월계동, 그랑빌아파트) (뒷면에 계속)
		(74) 대리인 손민

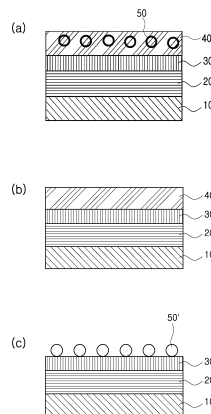
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **전기화학적 바이오 센서용 전극 및 이를 포함하는 바이오 센서**

(57) 요약

본 발명은 그래핀(graphene)을 포함하는 제1층 상부에 탄소나노튜브가 수직으로 형성되고 이러한 탄소나노튜브의 밀도, 높이, 직경, 면적, 모양 및 배열 형태를 선택적으로 조절함으로써, 생물 또는 생체 물질을 보다 효과적으로 측정할 수 있으며 그리고 다양한 센서로서의 응용 분야를 보다 확대할 수 있는 전기화학적 바이오 센서용 전극 및 이를 포함하는 바이오 센서에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

유제황

서울특별시 동대문구 회기로25길 31, 경희대학교
의과대학 의공학교실 (회기동)

장진

서울특별시 서초구 잠원로 88, 한신 7차아파트
302동 908호 (잠원동)

박규창

서울시 광진구 광장동 561 삼성아파트 1동 1301호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 CR070054

부처명 서울시

연구사업명 서울시 기술기반 구축 사업

연구과제명 나노 기반 차세대 방사선 진단기 연구단

주관기관 경희대학교산학협력단

연구기간 2007.08.01 ~ 2012.07.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10037379,10037414

부처명 지식경제부

연구사업명 산업원천기술개발사업

연구과제명 나노소재기반 멀티엑스선원 및 단층합성영상 시스템 기술개발

주관기관 경희대학교산학협력단

연구기간 2010.06.01 ~ 2015.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 형성되는 그래핀(graphene)을 포함하는 제1층;

상기 제1층 상에 형성되는 탄소나노튜브; 및

상기 탄소나노튜브 상부에 위치하며, 특정한 바이오품질이 고정 또는 담지된 제2층;를 포함하는 것을 특징으로 하는,

전기화학적 바이오 센서용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1층은 하나 이상의 다층 그래핀(multilayer graphene, MLG)인 것을 특징으로 하는,

전기화학적 바이오 센서용 전극.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1층은 플렉시블한 평면형, 원통형, 원기둥형, 사각기둥형, 코일형 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는,

전기화학적 바이오 센서용 전극.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1층은 50 내지 500 μ m 두께 범위인 것을 특징으로 하는,

전기화학적 바이오 센서용 전극.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 상기 제1층에 수직으로 형성되는 것을 특징으로 하는,

전기화학적 바이오 센서용 전극.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 밀도, 높이, 직경 및 배열 형태 중 어느 하나 이상이 조절됨으로써 상기 전극의 검출 특성이 제어되는 것을 특징으로 하는,

전기화학적 바이오 센서용 전극.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 바이오물질은 항체, 효소, 압타머, 단백질, 핵산, 미생물, 세포, 지질, 호르몬, DNA, PNA, RNA 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는,

전기화학적 바이오 센서용 전극.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극;

보조 전극; 및

기존 전극을 포함하고, 전기화학적 반응에 의해 바이오물질을 검출할 수 있는 것을 특징으로 하는,

전기화학적 바이오 센서.

명세서

기술 분야

- [0001] 본 발명은 전기화학적 바이오 센서용 전극 및 이를 포함하는 바이오 센서에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 그래핀(graphene)을 포함하는 제1층 상부에 탄소나노튜브가 수직으로 형성되고 이러한 탄소나노튜브의 밀도, 높이, 직경, 면적, 모양 및 배열 형태를 선택적으로 조절함으로써, 생물 또는 생체 물질을 보다 효과적으로 측정할 수 있으며 그리고 다양한 센서로서의 응용 분야를 보다 확대할 수 있는 전기화학적 바이오 센서용 전극 및 이를 포함하는 바이오 센서에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로 바이오 센서는 분석하고자 하는 생물 또는 생체 물질이 갖추고 있는 반응계를 이용하여 물질, 특히 유기 화합물의 상태나 농도를 측정하는 측정 장치이다. 이러한 바이오 센서는 생체 감지막과 신호 변환기 등으로 구성되어 측정된 정보를 인식 가능한 신호로 변환이 가능하도록 구성된다.
- [0003] 바이오 센서의 메커니즘은 효소 등을 막 모양으로 고정시키고, 이에 전극을 붙여 그 반응을 컴퓨터가 관측하도록 되어 있으며, 용액 중의 화학 물질에 효소 등이 반응하면 바이오 센서 내에 준비된 화학 물질의 양이 변화하며, 그 변화량을 전기 신호로 바꿔 측정하는 것이다.
- [0004] 예를 들어, 바이오 센서에는 효소, 항원, 항원체, 호르몬, 미생물 등을 고정시킨 막을 사용할 수 있으며, 이를 효소 센서, 글루코스 센서 등으로 부르기도 한다. 또한, 이러한 바이오 센서는 의료, 발효공업, 식품공업, 농림수산업, 환경보존 등 폭넓은 응용이 기대되는 전자 소자이다.
- [0005] 이러한 바이오 센서의 장점은 기타 다른 분석 방법들과는 달리 분석하고자 하는 생물 또는 생체 물질과 반응하여 신속하고 정확하게 분석 대상 물질을 분석할 수 있다는 것이다.
- [0006] 특히, 전기화학적 바이오 센서(electrochemical biosensor)의 경우 별도의 트랜스듀서(transducer)가 필요 없다는 점에서, 바이오 센서의 작동 원리가 매우 간단하며 바이오 센서의 구조를 단순화할 수 있고 그로 인해 소형화 및 휴대화가 가능하다는 장점을 갖는다.
- [0007] 한편, 전기화학적 바이오 센서에 있어서 생체 내에서 미량으로 존재하는 생체 물질에 대한 정확하고 신속한 분석을 위해서는, 기본적으로 화학적 반응의 결과를 전기 신호로 변환시키는 전극의 전기촉매(electrocatalyst) 특성이 매우 중요하게 된다. 따라서, 전기화학적 바이오 센서용 전극으로는 일반적으로 전

기촉매 특성이 양호한 백금 또는 금과 같은 귀금속류나 유리탄소(glassy carbon)와 같은 탄소 전극이 사용되는 것이 일반적이었다.

[0008] 그러나, 백금 또는 금과 같은 귀금속류는 그 가격이 비싸다는 단점을 가지며, 유리탄소와 같은 탄소 전극은 전기촉매 특성이 떨어지고 배경 전류가 크다는 단점이 있다. 따라서, 가격이 저렴하면서도 전기촉매 특성이 우수한 새로운 전극 물질 개발이 필수적이라고 할 수 있다.

[0009] 또한, 대표적인 바이오 센서로서 개인용 혈당 측정기의 경우, 가공의 편의성을 위해 스크린 프린팅(screen printing) 방법을 이용하거나 금 증착 등을 통해 평판형 전극 시스템을 제작하여 일회용 스트립 형태를 사용하는 것이 일반적인 방법이었다.

[0010] 그러나, 일반적인 일회용 스트립 형태는 혈액이나 체액 등의 분석물을 시료주입구에 인위적으로 주입시켜야만 작동이 가능한 형태이므로 그 응용분야가 매우 한정된다는 단점이 있다. 즉, 생체로부터 직접적인 샘플 또는 시료를 채취하고 이와 동시에 생체 내에서 미량으로 존재하는 생체 물질을 분석할 수 있는 다양한 시스템으로의 응용이 어렵다는 단점이 있다.

[0011] 따라서 1) 바이오 센서에 사용될 수 있는 새로운 전극 물질 개발과 함께, 2) 이러한 전극 물질의 입체적인 구조나 배열의 변경을 통하여 센서로서의 응용 분야를 보다 확대할 수 있는 바이오 센서용 전극에 대한 필요성이 대두되게 되었다.

[0012] 즉, 저렴하면서도 기존의 전극 물질보다 뛰어난 전기 촉매 특성을 가지면서, 일반적인 평판형 구조뿐 아니라 대면적으로 휘는 형태, 코일 형태 등 다양한 입체 구조로 변형이 가능하여 기존의 주사기와 융합되어 혈액 채취와 동시에 다양한 생체물질을 감지할 수 있을 뿐 아니라 새로운 형태의 샘플링 도구와 일체화된 형태의 센서 시스템으로의 응용이 가능한 새로운 전극 개발의 필요성이 증대되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상술된 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은, 그래핀 위에 탄소나노튜브를 수직으로 형성하여 유효 전극 면적이 증가됨으로써 전기 촉매 특성이 향상될 뿐만 아니라, 그래핀의 특성으로 인해 평면형, 대면적으로 휘는 형태, 코일 형태 등 다양한 입체 구조로 변형이 가능하여 생체 물질 샘플링 도구와 일체화된 형태의 센서로 응용이 가능한 전기화학적 바이오 센서용 전극 및 이를 포함하는 바이오 센서를 제공하는 것이다.

[0014] 또한 본 발명의 목적은, 그래핀 위에 탄소나노튜브를 수직으로 형성함으로써, 1) 유효 전극 면적이 향상되고, 2) 바이오 센서 시스템 맞춤형 전극 구조를 형성할 수 있으며, 3) 탄소나노튜브 합성 조건을 조절하여 반응 특성을 제어할 수 있으며, 4) 기존에 사용되던 귀금속 등(금, 은, 백금 등)과 비교했을 때, 비용적인 측면에서 매우 우수한 전기화학적 바이오 센서용 전극 및 이를 포함하는 바이오 센서를 제공하는 것이다.

[0015] 또한 본 발명의 목적은, 증착되는 탄소나노튜브의 밀도, 길이, 모양, 직경 및 배열 형태를 조절함으로써, 전극의 검출 특성을 제어할 수 있으며 다양한 바이오 물질 특성을 검출할 수 있는 전기화학적 바이오 센서용 전극 및 이를 포함하는 바이오 센서를 제공하는 것이다.

[0016] 더욱이, 본 발명의 목적은, 유연한 형태의 다층 그래핀을 사용함으로써, 1) 바이오센서용 전극의 그 크기와 모양을 용이하게 제어할 수 있으며, 2) 최소면적부터 대면적에까지 그 이용이 가능하도록 전극을 형성할 수 있으며, 3) 구부러진 형태의 굴곡률을 조절하여 다양한 크기의 원통형, 코일형 등의 바이오센서를 제조할 수 있는 전기화학적 바이오 센서용 전극 및 이를 포함하는 바이오 센서를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극은 기판; 상기 기판 상에 형성되는 그래핀(graphene)을 포함하는 제1층; 상기 제1층 상에 형성되는 탄소나노튜브; 및 상기 탄소나노튜브 상부에 위치하며, 특정한 바이오물질이 고정 또는 담지된 제2층;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0018] 바람직하게는, 상기 제1층은 하나 이상의 다층 그래핀(multilayer graphene, MLG)인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 바람직하게는, 상기 제1층은 플렉시블한 평면형, 원통형, 원기둥형, 사각기둥형, 코일형 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 바람직하게는, 상기 제1층은 50 내지 500 μ m 두께 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 바람직하게는, 상기 탄소나노튜브는 상기 제1층에 수직으로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 바람직하게는, 상기 탄소나노튜브는 밀도, 높이, 직경 및 배열 형태 중 어느 하나 이상이 조절됨으로써 상기 전극의 검출 특성이 제어되는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 바람직하게는, 상기 바이오물질은 항체, 효소, 압타머, 단백질, 핵산, 미생물, 세포, 지질, 호르몬, DNA, PNA, RNA 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 전기화학적 바이오 센서는 상술된 전기화학적 바이오 센서용 전극; 보조 전극; 및 기준 전극을 포함하고, 전기화학적 반응에 의해 바이오물질을 검출할 수 있는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따르면, 그래핀 위에 탄소나노튜브를 수직으로 형성하여 유효 전극 면적이 증가됨으로써 전기 촉매 특성이 향상될 뿐만 아니라, 그래핀의 특성으로 인해 평면형, 대면적으로 휘는 형태, 코일 형태 등 다양한 입체 구조로 변형이 가능하여 생체 물질 샘플링 도구와 일체화된 형태의 센서로 응용이 가능하다는 효과가 발생한다.
- [0026] 또한 본 발명에 따르면, 1) 유효 전극 면적이 향상되고, 2) 바이오 센서 시스템 맞춤형 전극 구조를 형성할 수 있으며, 3) 탄소나노튜브 합성 조건을 조절하여 반응 특성을 제어할 수 있으며, 4) 기존에 사용되던 귀금속 등(금, 은, 백금 등)과 비교했을 때, 비용적인 측면에서 매우 우수하다는 효과가 발생한다.
- [0027] 또한 본 발명에 따르면, 증착되는 탄소나노튜브의 밀도, 길이, 모양, 직경 및 배열 형태를 조절함으로써, 전극의 검출 특성을 제어할 수 있으며 다양한 바이오 물질 특성을 검출할 수 있다는 효과가 발생한다.
- [0028] 더욱이, 본 발명에 따르면, 유연한 형태의 다층 그래핀을 사용함으로써, 1) 바이오센서용 전극의 그 크기와 모양을 용이하게 제어할 수 있으며, 2) 최소면적부터 대면적에까지 그 이용이 가능하도록 전극을 형성할 수 있으며, 3) 구부러진 형태의 굴곡률을 조절하여 다양한 크기의 원통형, 코일형 등의 바이오센서를 제조할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1의 (a), (b) 및 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극을 개략적으로 도시한 도면이며,
- 도 2는 본 발명에서 사용되는 그래핀을 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)을 통하여 나타낸 사진이며,
- 도 3은 본 발명에서 그래핀 상부에 증착된 탄소나노튜브를 주사전자현미경을 통하여 나타낸 사진이며,
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극에 있어서, 다층 그래핀 위에 탄소나노튜브가 수직으로 형성된 모습을 주사전자현미경에 의해 나타낸 사진이며,
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극을 원기둥 형태의 구조물에 적용한 상태의 모습을 주사전자현미경에 의해 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극 및 이를 포함하는 바이오 센서의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 설명한다. 이 과정에서 도면에 도시된 선들의 두께나 구성요소의 크기 등은 설명의 명료성과 편의상 과장되게 도시되어 있을 수 있다. 또한, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정

의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 이러한 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0031] <실시예>

[0032] 도 1의 (a), (b) 및 (c)는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극을 개략적으로 도시한 도면이다. 도 2는 본 발명에서 사용되는 그래핀을 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)을 통하여 나타낸 사진이다. 도 3은 본 발명에서 그래핀 상부에 증착된 탄소나노튜브를 주사전자현미경을 통하여 나타낸 사진이다.

[0033] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극(100)은 기판(10); 상기 기판(10) 상에 형성되는 그래핀(graphene)을 포함하는 제1층(20); 상기 제1층(20) 상에 형성되는 탄소나노튜브(30); 및 상기 탄소나노튜브 상부에 위치하는 제2층(40);를 포함한다. 그리고 상기 제2층(40)에는 바이오물질(50)이 다양한 방식으로 담지되거나 고정된다.

[0034] 기판(10)은 그 상부에 그래핀이 증착 또는 형성될 수 있는 모든 종류의 판을 의미하는 것으로서, 구체적으로는 유리, 플라스틱, 금속, 세라믹 및 실리콘으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으나, 기판의 종류는 그 상부에 그래핀이 증착 또는 형성될 수 있는 한 특별히 제한되지 않음을 유의한다.

[0035] 제1층(20)은 그래핀을 포함하거나 그래핀 자체로 이루어지는 층이다. 이러한 그래핀은 2차원 평면 형태를 가지고 있으며, 두께는 0.2nm 정도로 매우 얇으면서 물리적 및 화학적 안정성이 높다는 특징을 가진다. 또한, 구리보다 100배 이상 전기가 잘 통하고, 반도체로 주로 사용되는 단결정 실리콘보다 100배 이상 전자를 빠르게 이동시킬 수 있다. 강도는 강철보다 200배 이상 강하며, 최고의 열전도성을 자랑하는 다이아몬드보다 2배 이상 열전도성이 높다. 더욱이, 탄성이 뛰어나 늘리거나 구부러도 전기적 성질을 잃지 않는다는 특징을 갖는다.

[0036] 도 2를 참조하면, 이러한 제1층(20)은 단층 그래핀층이거나 하나 이상의 다층 그래핀(multilayer graphene, MLG)층일 수 있으며, 사용하고자 하는 바이오센서의 종류에 따라 선택적으로 그래핀층의 높이를 조절할 수 있음을 유의한다.

[0037] 더욱이, 이러한 제1층(20)의 형상은 그래핀의 유연한 특성으로 인하여 플렉시블한 평면형, 원통형, 원기둥형, 사각기둥형, 코일형 및 이의 조합으로 이루어지는 군 등에서 선택될 수 있음을 유의한다. 그로 인해, 본 발명에 따른 바이오센서용 전극은 기존의 주사기와 융합되어 혈액 채취와 동시에 다양한 생체물질을 감지할 수 있을 뿐 아니라 새로운 형태의 샘플링 도구와 일체화된 형태의 센서 시스템으로의 응용이 가능하게 된다.

[0038] 한편, 이러한 제1층(20)은 50 내지 500 μ m 두께 범위를 갖는 것이 바람직하며, 이러한 이유는 제1층(20)이 상기 범위의 두께를 갖는 경우에 보다 효과적으로 바이오센서용 전극에 적용될 수 있기 때문이다.

[0039] 탄소나노튜브(30)는 상기 제1층(20)의 상부에 수직 방향으로 형성된다. 탄소나노튜브(30)는 탄소로 이루어진 탄소 동소체이며, 하나의 탄소 원자가 다른 탄소 원자와 육각형 벌집 무늬로 결합되어 튜브형태를 이루고 있으며, 우수한 기계적 특성과 전기적 특성 및 전계 방출 특성을 갖는다.

[0040] 탄소나노튜브(30)를 상기 제1층(20)의 상부에 수직으로 형성하기 위해서는 다양한 방법이 사용될 수 있는데, 그 중에서도 본 발명자의 등록 특허(제10-0851950호, 발명의 명칭 : 선택적 위치 제어를 이용한 전자방출 소자 형성방법)를 이용하여 수직으로 형성하는 경우에는 선택적으로 위치가 제어 가능하다는 장점을 갖는다.

[0041] 탄소나노튜브 상부에는 제2층(40)이 형성될 수 있으며, 이러한 제2층(40)에는 바이오물질(50)이 다양한 방식으로 담지되거나 고정될 수 있다. 이때, 바이오물질(50)로서 효소, 압타머, 단백질, 핵산, 미생물, 세포, 지질, 호르몬, DNA, PNA, RNA 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 바이오물질들이 사용될 수 있으며, 본 명세서에서 언급되지 않은 다양한 바이오물질들이 사용될 수 있음을 유의한다.

[0042] 예를 들어, 도 1의 (a)를 참조하면, 바이오물질(50)로서 특정 효소가 사용되며 제2층(40)은 이러한 특정 효소가 담지되거나 고정된 막이 사용되는 바이오센서용 전극을 개시한다. 한편, 도 1의 (a)에서는 특정 효소가 막 내부에 담지되거나 고정된 것으로 도시하였으나, 특정 효소의 위치는 이에 제한되지 않으며 일부 또는 전부가 막 상부에 돌출되어 있을 수도 있음을 유의한다. 이러한 구성에 의하는 경우, 효소는 기질 특이성이 뛰어나 혼합물 속에서도 특정 분자하고만 선택적으로 반응하는 특성을 가지기 때문에, 특정 효소에 반응하는 분석 물

질(예를 들면, 혈당 등)을 선택적으로 감지할 수 있게 된다.

[0043] 도 1의 (b)를 참조하면, 바이오물질(50)은 포함되지 않고 제2층(40')은 효소가 포함되지 않는 선택투과성 막이 사용되는 바이오센서용 전극을 개시한다. 이러한 구성에 의하는 경우, 생체내 질병 관련 가스 물질(예를 들면 산화질소 등)을 선택적으로 감지할 수 있게 된다.

[0044] 도 1의 (c)를 참조하면, 바이오물질(50')로서 항체, 압타머 또는 세포가 직접적으로 탄소나노튜브(30)에 담지 또는 고정되고 제2층(40)이 사용되지 않는 바이오센서용 전극을 개시한다. 이러한 구성에 의하는 경우, 탄소나노튜브 밀도를 조절함으로써 고정시키는 압타머나 항체의 양이나 배열을 최적화 시킴으로써 미량 분석에 대한 감도를 크게 향상시킬 수 있게 된다.

[0045] 즉, 본 발명에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극의 경우, 탄소나노튜브(30)의 밀도, 높이, 직경 및 배열 형태 중 어느 하나 이상이 조절됨으로써 전기화학적 바이오 센서용 전극의 검출 특성이 제어될 수 있게 된다.

[0046] 한편, 본 발명에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극은 바이오 센서에 적용될 수 있음은 물론이며, 이 경우 공지된 보조 전극; 및 기준 전극을 포함함으로써 다양한 형태의 바이오센서를 제조할 수 있게 된다.

[0047] <제조예>

[0048] 다층 그래핀 위에 탄소나노튜브 성장을 위한 촉매 금속으로 니켈을 이용하고, 열처리를 통하여 묻쳐진 니켈 그래인을 형성한다. 그 후 다층 그래핀 상부에 탄소나노튜브를 수직으로 형성한다. 이때, 탄소나노튜브는 약 150 내지 800℃의 내부 온도 및 2 Torr의 내부 압력을 갖는 플라즈마 반응로에서 상부 전극을 0V, 기판을 -600V 로 고정하고, 투과제어전극의 전압을 +300V로 공급하면서, 아세틸렌(C_2H_2) 30sccm 및 암모니아(NH_3) 70sccm 를 동시에 공급함으로써 형성한다.

[0049] 이러한 방식으로 제조된 그래핀; 및 탄소나노튜브가 형성된 바이오센서용 전극을 도 4에 도시하였다. 또한, 상기 제조예에서 제조된 바이오센서용 전극을 원기둥 형태의 구조물에 적용한 상태의 사진을 도 5에 도시하였다.

[0050] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극에 있어서, 다층 그래핀 위에 탄소나노튜브가 수직으로 형성된 모습을 주사전자현미경에 의해 나타낸 사진이다.

[0051] 도 4를 참조하면, 가운데 영역은 다층 그래핀이 형성되어 있음을 알 수 있으며, 다층 그래핀 상부에는 탄소나노튜브가 균일하게 수직 방향으로 형성되어 있음을 알 수 있다. 즉, 탄소나노튜브가 균일하게 수직 방향으로 형성됨으로써 전극의 표면적이 매우 증가되며, 유효 전극 면적이 증가됨으로써 전기 촉매 특성이 향상될 수 있음을 알 수 있다.

[0052] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극을 원기둥 형태의 구조물에 적용한 상태의 모습을 주사전자현미경에 의해 나타낸 사진이다.

[0053] 도 5를 참조하면, 약 8mm 크기를 갖는 원기둥 형태의 구조물에 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극이 효과적으로 접착되어 있음을 알 수 있다. 즉, 그래핀은 플렉시블한 특성으로 인하여 바이오센서용 전극의 그 크기와 모양을 용이하게 제어할 수 있으며, 구부러진 형태의 굴곡률을 조절하여 다양한 크기의 원통형, 코일형 등 다양하고 사용자가 원하는 형태의 바이오센서용 전극 구조물을 제작할 수 있음을 알 수 있다.

[0054] <실험예>

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극의 전기촉매 특성 평가를 위하여 하기의 기재된 5가지 전극을 이용하여 전기 촉매 특성 평가를 수행하였다.

[0056] 전극 1 : 탄소나노튜브가 형성되지 않은 다층 그래핀 전극

[0057] 전극 2 : 상기 제조예에서 제조된 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극(CNT on graphene)

[0058] 전극 3 : BAS사의 유리탄소로 구성된 디스크 타입 전극(지름 3mm, MF-2012)

- [0059] 전극 4 : DROPSENS사의 평판형 carbon 전극(지름 4mm, DROPSENS C220AT)
- [0060] 전극 5 : DROPSENS사의 평판형 gold 전극(지름 4mm, DROPSENS 110)
- [0061] 구체적으로, 기준 전극으로서 은/염화은 전극을 사용하였고, 보조 전극으로서 직경이 약 250 μ m인 백금선(Pt wire)을 사용하였고, 전해질로서 1mM K₃Fe(CN)₆ 용액과 0.1M KCl을 포함하는 0.1M PBS 용액에서, 일정 전위주사속도 100mV/sec와, 전위주사속도를 다양하게 변화시키면서 순환전압전류(cyclic voltammetry, CV)법을 시행하였다.
- [0062] 페리시안 화합물(Ferricyanide)의 산화 환원반응에 대한 CV 다이어그램을 분석해 본 결과, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극의 경우 전위주사속도와 봉우리 전압 차이(peak potential separation)는 서로 독립적이며, 또한 그 값도 이론 값인 56.5mV에 가장 근사한 값을 보임을 알 수 있었다.
- [0063] 즉, 표 1에 기재된 바와 같이, 전극 1의 경우에는 Epa - Epc(mV) 값이 80mV로 측정되었으며, 전극 2의 경우에는 Epa - Epc(mV) 값이 75mV로 측정되었으며, 전극 3의 경우에는 Epa - Epc(mV) 값이 465mV로 측정되었으며, 전극 4의 경우에는 Epa - Epc(mV) 값이 165mV로 측정되었으며, 전극 5의 경우에는 Epa - Epc(mV) 값이 80mV로 측정되었다.
- [0064] 이러한 결과를 토대로 살펴보면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학적 바이오 센서용 전극이 전극 반응의 가역성이 가장 우수하다고 할 수 있으며, 동일한 탄소류의 전극들에 비해 전기 촉매 특성이 월등히 우수할 뿐 아니라 금으로 구성된 전극보다도 가역성이 더 우수한 것을 알 수 있었다.
- [0065] 이러한 이유는 다층의 그래핀 위에 탄소나노튜브를 수직으로 형성함으로써 유효 전극 면적이 증가되기 때문에 전기 촉매 특성이 우수해지는 것으로 파악된다.

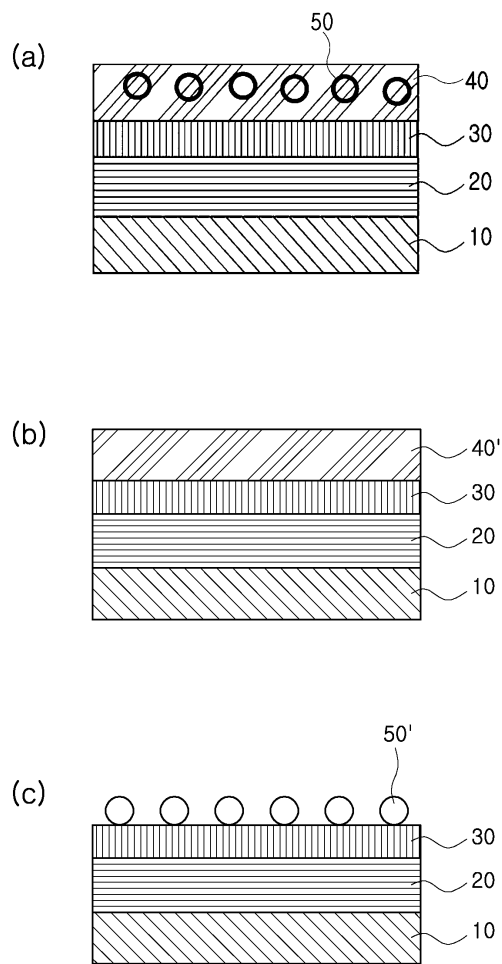
표 1

	산화		환원		Epa - Epc(mV)
	Epa(V)	I(μ A)	Epc(V)	I(μ A)	
전극 1 (graphene)	0.275	44.0313	0.195	-49.6688	80
전극 2 (CNT on graphene)	0.275	61.9125	0.2	-71.9938	75
전극 3 (유리탄소)	0.11	6.0075	-0.355	-9.26938	465
전극 4 (carbon_SPE)	0.27	14.3506	0.105	-18.3438	165
전극 5 (gold_SPE)	0.225	17.2688	0.145	-20.75	80

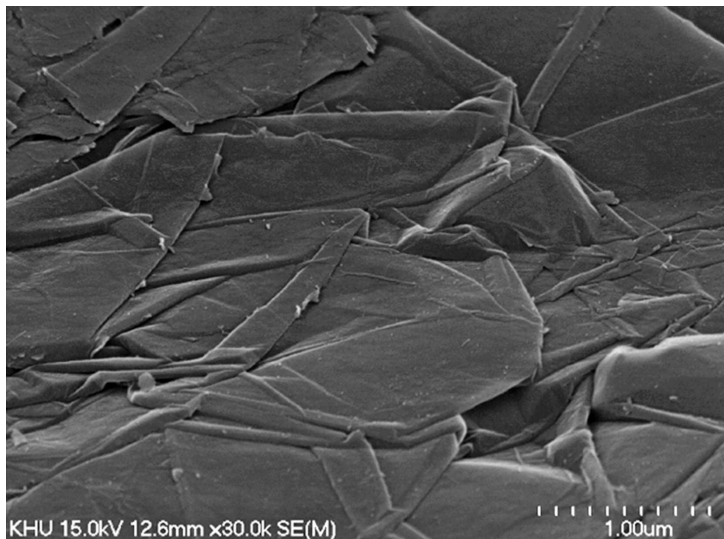
- [0067] 이상, 여기에서는 본 발명을 특정 실시예에 관련하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명이 그에 한정되는 것은 아니며, 이하의 특허청구의 범위는 본 발명의 정신과 분야를 이탈하지 않는 한도 내에서 본 발명이 다양하게 개조 및 변형될 수 있다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 알 수 있다.

도면

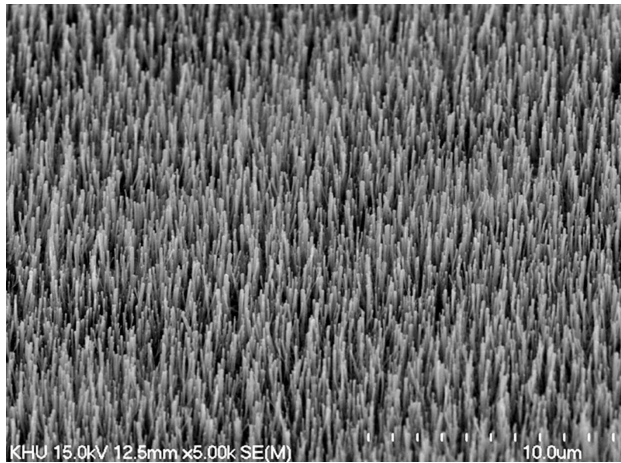
도면1



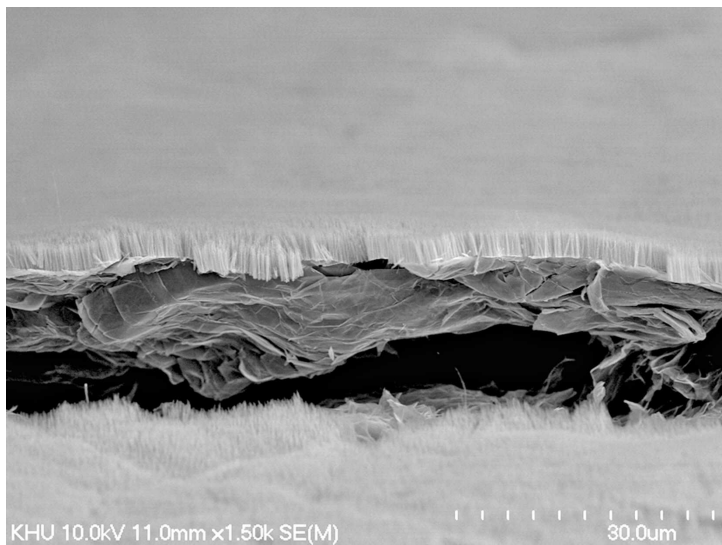
도면2



도면3



도면4



도면5

