

FET 특성 기반 나노바이오센서 분석 기술

Nanobiosensors Based on Field-Effect Transistor

권오석 | Oh Seok Kwon

Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology (KRIBB), BioNanoresearch Center,
125 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Korea
E-mail: oskwon7799@gmail.com

1. 서론

바이오(BT), 정보통신(IT), 나노기술(NT), 환경/에너지(ET), 우주(ST), 그리고 문화컨텐츠(CT) 기술들간에 융합 현상은 현대인간 사회 난제 극복을 위한 새로운 가능성을 열어줄 것으로 기대되고 있다. 이에 따라, 세계 각국은 융복합 R&D 정책에 막대한 자원을 투자하고 있으며 우리나라도 “융합기술종합발전기본계획”을 수립하는 등 국가적인 지원에 앞서고 있다. 최근 생명비밀을 풀어낸 바이오 생명공학과 IT 나노기술의 융합 NBIT는 새로운 미래 패러다임을 가져올 것으로 예상되고 있으며, 더 나아가 현대의학 난제 극복을 주도할 것으로 전망되고 있다.^{1,2} NBIT기반 융복합기술은 인공장기 개발, 식량공급기술, 첨단화학무기, 유전자 치료, 체내 줄기세포 기술, 그리고 암 정복 등 다양한 형태로 발전하고 있으며, 특히, NBIT 기반 융복합 나노바이오센서는 화학공학, 재료공학, 분자생물학, 유전자학, 반도체 전자공학 등 과학 전반에 걸친 기술 미래집약형 융합기술로써 각종 질병 진단 및 예측, 신약개발, 식품가공분야, 그리고 생체모사 등 응용이 광범위하여 다양하게 연구발전 되고 있다.³

나노바이오센서란 특정 물질에 인식기능을 갖는 생물학적 탐침(bioprobe)이 전기 또는 광학적 변환기(transducer)와 결합되어 타겟 생물분자와의 상호작용을 인식함으로써, 극미량의 생화학 물질을 선택적으로 감지할 수 있는 소자를 말한다.^{4,5} 생물학적 탐침으로는 aptamer,⁶ 항원/항체 혹은 단백질(antigen or peptide),⁷ 수용체(receptor),⁸ 베지클(vesicle)⁹ 등이 속하며, 변환기로는 전도성 나노구조체(전도성 고분자 나노입자¹⁰ 및 튜브,¹¹ 카본나노로드,¹² 그래핀¹³ 등) 및 형광 구조체(금속,¹⁴ 퀀텀닷(quantum dot),¹⁵ 에너지 상향물질 나노물질(upconversion)¹⁶ 등)들이 있다(그림 1). 이들 구성요소들로 이루어진 나노바이오센서들의 감지 방법은 측정하는 신호와 종류 및 방법에 따라서 크게 광 에너지 전이/변환 및 전기변환 방식들로 나뉘어 진다. 광 에너지 전이/변환 방식으로는 형광공명에너지전이(forster resonance energy transfer, FRET),¹⁷ 무 표지식 포토닉 크리스탈(photonic crystal), 및 표면증강라만분광법(surface-enhanced raman spectroscopy, SERS)¹⁸ 방식이 널리 활용되고 있으며, 전기변환은 표적물질과의 선택적 상호작용으로 유발된 물리적 혹은 화학적 변화를 전기적신호로 변환하는 것을 말하며, 다양한 종류(전위차 측정, 산화/환원 반응에 따른 전류변화, 나노선

Author



권오석

2007 영남대학교 화학과 (학사)
2010 서울대학교 화학생물공학부 (석사)
2013 서울대학교 화학생물공학부 (박사)
2013-2015 MIT & 예일대학교 박사후연구원
2015-현재 한국생명공학연구원 전임연구원

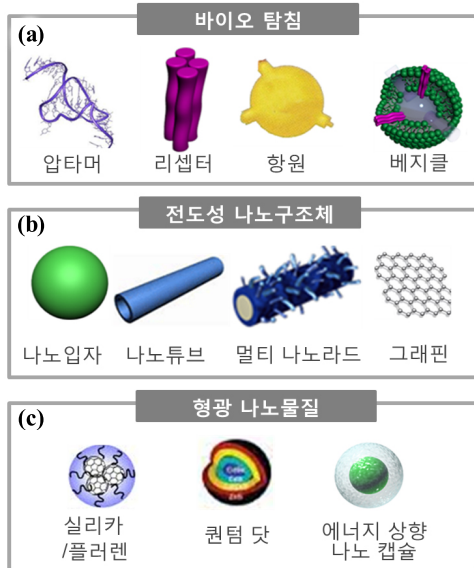


그림 1. 주요 나노바이오센서 구성요소: (a) 바이오탐침, (b) 전도성 나노구조체, 그리고 (c) 형광나노물질.

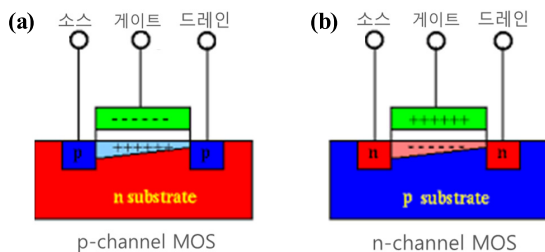


그림 2. 대표적인 (a) p-채널 및 (b) n-채널 MOS 트랜지스터의 구조도.

채널에 의한 전류변화¹⁹⁾의 전류 변환 감지센서가 지금까지 개발되어 왔다.²⁰ 모든 측정 방식에는 장·단점이 있지만, 전류변환 감지센서는 광학적인 측정방법에 비해 측정시간이 비교적 짧으며, 고가의 측정장비가 필요 없다는 장점 덕분에 선호되고 있는 방식이다.²¹ 특히, 나노재료와 반도체 소자간의 집적형태인 전계유발 효과 트랜지스터(field-effect transistor, FET)기반 나노바이오센서 장치는 소형화, 대량생산, 단일세포, 단 분자 분석, 실시간 관찰, 및 공정과정이 저렴하다는 장점을 가지고 있어 활발히 연구되어 왔다.²²

본 기고에서는 최근 FET 기반 나노바이오센서의 기술적 발전을 감지 메커니즘 분석을 통하여 고찰한 후, 실제 개발되고 있는 융복합 FET 나노바이오센서 적용기술에 대해 소개하고, 이러한 기술들의 앞으로의 발전 방향을 제시하고자 한다.

2. 본론

2.1 FET 나노바이오센서

일반적으로 소스(source, S), 드레인(drain, D), 그리고 게이트(gate, G)로 이루어진 FET 구동방식은 입력전압에 의해

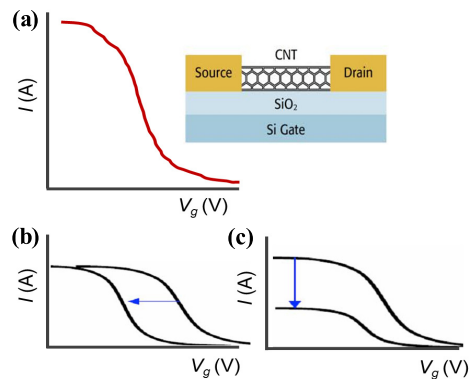


그림 3. (a) p-type CNT기반 FET 반도체 특성(CNT FET 구조도). 생체분자-CNT 결합에 따른 (b) 문턱전압 변화 및 (c) 전도도 변화 그래프.²²

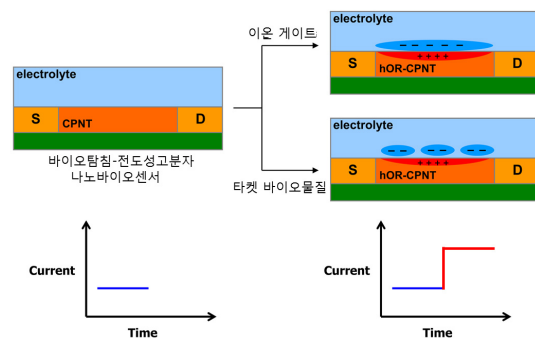


그림 4. 전도성고분자 나노물질(CPNT)기반 FET 나노바이오센서의 분석물 검출원리.

서 트랜지스터의 두 단자 사이에 흐르는 전류가 조절되는 소자를 일컫는다. 전류의 이동 통로가 정공에 의해서 진행되는 형태를 p형, 전자에 의한 운반형태를 n형이라고 일컫는다(그림 2). 기존 박막형태 FET기반 바이오센서는 박막 트랜지스터 표면과 타겟분자들과의 반응을 통한 트랜지스터 전류변화를 측정하는 방식이었다. 하지만, 이러한 박막 형태 바이오센서는 크기가 작아지면 그에 따라 표면적이 작아져서 감도가 급격하게 떨어진다는 단점을 가지고 있어 휴대용 센서로서 한계점을 가지고 있다. FET 나노바이오센서는 기존 박막형태의 트랜지스터를 반도체 나노물질로 대체함으로써 고감응성 초소형 FET 바이오센서를 제조하는데 성공하였다. 이는 생체분자의 작은 크기가 나노구조체와 비슷하다는 점과 나노물질의 부피당 생체분자와 결합할 수 있는 표면적이 기존에 비해 향상되기 때문이다.²²⁻²⁴ 그림 3a는 탄소나노튜브(CNT)기반 FET의 전형적인 전류(I)-게이트전압(V_g)에 대한 p-type 반도체 특성을 나타내고 있다. CNT-FET기반 센서 감지원리는 CNT 표면에 바이오표본이 흡착될 때 발생하는 CNT 내부 전하이동에 의한 게이트전압의 문턱전압 변화(그림 3b)와 그에 따른 전기 전도도 변화(그림 3c)를 측정함에 있다.

최근 바이오표본 선택성을 가지는 나노선 FET 나노바이

오센서가 2004년 하버드 대학의 Liber 교수 연구팀에 의해서 개발되었다.²⁵ 이는 표면 기능화된 나노선 표면에 부착된 바이오탐침과 목표 바이오 물질 간의 상호작용에 따른 자체 전하 변화에 의해 유발되는 나노선 내부의 전기 전도도 변화 검출원리를 이용한 비표지식 방식이다(그림 4). 즉, 나노트랜지스터 표면에서 바이오품질간의 결합이 유사 게이트전압 형태로 나타나며, 이들이 유도하는 전하량 크기 및 종류에 의해서 트랜지스터의 표면 전류 변화량을 실시간 모니터링하는 방법이다. 이는 종래의 FET기반 바이오센서에 비해, 공정이 간단하고, 극미량에도 고감도의 신호 변환이 가능하기에 최근 나노바이오센서 연구에 많이 활용되고 있다.

2.2 Debye 길이(length, K^{-1})

나노물질 기반 FET 나노바이오센서는 전해질이 존재하는 용액 속에 반도체 전극이 담겨 있는 형태로써, 트랜지스터 표면 근처에서 바이오품질과 타겟 바이오물질 반응에 따라 변하는 (확산이중층 길이) Debye length가 가장 중요한 변수가 될 것이다. 이는 전기이중층의 전하 분포에 대한 이론으로 Helmholtz, Gouy, Chapman, 그리고 Stern에 의해서 제시되었다. 그림 5에서 보듯이 반대이온의 농도는 표면에서 멀어지면서 매우 빠르게 감소하다가 점점 서서히 감소하는 것을 알 수 있다(그림 5a,b).

구체적으로, Poisson-Boltzmann 방정식을 통해서 확산전기이중층을 분석할 수 있다.²⁶

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2cze}{\epsilon\epsilon_0} \sinh\left(\frac{ze\phi}{k_B T}\right)$$

ϕ : 전기 퍼텐셜, c : 확산층 이온 농도, z : 이온의 하전가, e : 기본전하량, ϵ_0 : 진공의 유전율, ϵ : 액체의 유전상수, k_B : Boltzmann 상수, T : 온도에 의해서 나타낼 수 있다. 만약 $|ze\phi| \ll k_B T$ 라면 Poisson-Boltzmann 방정식은 다음과 같이 근사를 할 수 있다 (Debye-Huckel 근사).

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} \approx \frac{2cz^2e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} \phi$$

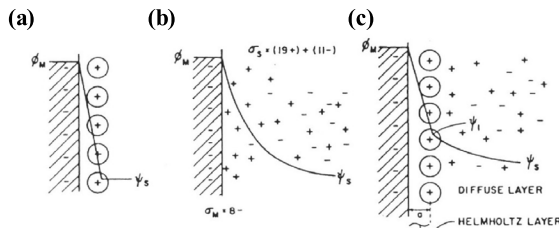


그림 5. 전기이중층 모델: (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman, (c) Stern's model.²⁶

위의 식의 해를 구하면 다음 과 같다.

$$\phi = \phi_0 e^{-kx}, \quad k \equiv \sqrt{\frac{2cz^2e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T}}$$

여기서 $1/K$ 을 확산전기이중층 길이, Debye 길이로 정의한다면, 농도가 진할수록 K 가 커지고, 따라서 Debye 길이는 작아진다. 이온의 실제 크기를 고려한다면 Helmholtz layer와 diffuse layer로 이루어지게 된다(그림 5c). 예로써 탄소나노튜브 표면에 붙은 항체 사이에 Debye 길이는 $K^{-1} = 0.32 \times l^{1/2}$ 로 계산되었다.²⁷ Debye 길이를 염두해 두고, 실제 나노구조체(나노 선, 나노 입자, 탄소기반 나노구조체) FET 나노 바이오센서가 적용되는 사례를 통해 좀 더 구체적으로 살펴보기로 하겠다.

2.3 호르몬 센서

우리 인체는 극 미세 호르몬 변화에도 골다공증, 심장혈관계 질병, 암과 같은 심각한 질병이 발병된다. 이러한 극미세 호르몬을 감지하기 위한 방법으로 p-type 나노입자기반 FET 나노바이오센서가 개발되었다(그림 6a).²⁸ 이는 공-중합법에 의해 제조된 카르보닐기(-COOH)가 도입된 전도성 고분자(피롤) 나노입자를 트랜지스터로 활용함으로써, i) 실란(-NH₂) 처리된 유리기판 위 고정화 및 ii) 바이오품질인 호르몬 리셉터간 화학적 결합 등의 장점을 가진다. 실제 호르몬리셉터가 부착된 전도성 고분자 나노입자(CPPyNPs) 트랜지스터는 액상 게이트전압(liquid-ion gate)이 negative로 증가함에 따라 전류가 증가하는 전형적인 p-type I_{ds} - V_{ds} 곡선을 보여 주었으며(그림 6b), 펨토 몰(fM)의 부갑상선 호르몬(hPTH)을 선택적으로 감지할 수 있었다(그림 6c). 이는 부갑상선 호르몬과 선택적으로 반응하는 리셉터와 부갑상선 호

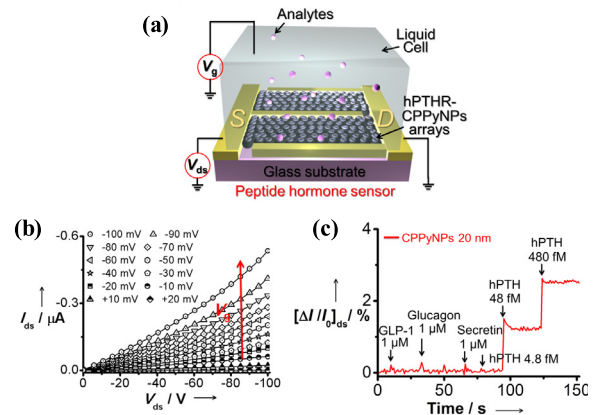


그림 6. (a) 전도성 고분자 나노입자 FET 기반 호르몬 센서의 모식도. (b) 호르몬 센서의 전형적인 p-type I_{ds} - V_{ds} 곡선. (c) 호르몬 센서를 통한 부갑상선 호르몬 감지 곡선.²⁸

르몬의 결합이 pH 7에서 자체 negative charge를 형성하고 p-type의 트랜지스터 표면에 전하 캐리어인 정공(hole)의 축적 효과를 가져옴으로써 트랜지스터에 야기되는 전류의 양이 증가되는 반응 메커니즘이다.

2.4 나노바이오 전자 코(Bioelectronic-Nose)

전자 코는 의료, 식품, 및 군 산업 등 다양한 분야에 활용이 되고 있으며, 이에 대한 연구가 많이 진행되어 왔지만, 기존의 전자 코들은 낮은 감응도와 선택성으로 인한 한계를 가지고 있었다. 사람 코는 약 388개의 후각 리셉터로 구성되어 있으며, 이들 냄새 리셉터는 각각 하나의 냄새분자들과 특이적 상호작용을 함으로써 냄새를 지각한다. 이러한 냄새분자 리셉터와 FET 트랜지스터의 결합은 훈련된 사람 코의 10,000배가 넘는 선택성과 감응도를 보여 주었다.^{29,30} 이 또한, 리셉터와 냄새분자간의 결합에 의한 유도 게이트전압(negative charge) 영향에 따른 나노트랜지스터 표면전하량(hole)이 변화 되었기 때문이다(그림 7). 특히, FET 트랜지스터의 종류를 변화함으로써 향상된 감응도를 관찰할 수가 있었다. 그 예로, p-type 전도성 고분자 나노튜브에 비해 그래핀은 감응

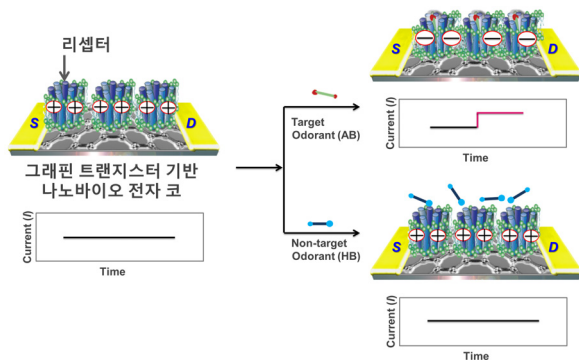


그림 7. 플렉시블 그래핀 FET 나노바이오 전자 코의 냄새분자 감지 메커니즘.²⁹

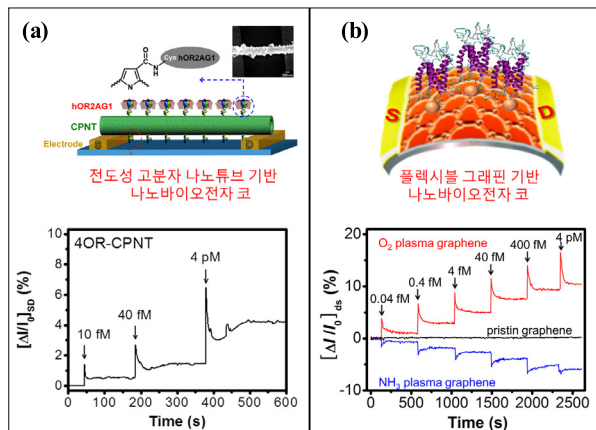


그림 8. (a) 전도성 고분자 나노튜브와 (b) 플렉시블 그래핀 기반 FET나노바이오 전자 코의 모식도 및 선택적 냄새분자에 대한 감지 곡선 그래프 비교 데이터.^{31,32}

성에서 약 1,000배 이상 향상된 결과를 보여 주었다(그림 8a,b).^{31,32} 이는 그래핀이 가지는 zero-bandgap에 의한 빠른 전하 이동도($200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)³³로 덕분이다. 특히, 그래핀 플라즈마 처리(O_2 및 NH_3)를 통한 p-/n-type들 간의 바이오전자 코 성능 변화 또한 확인하였다(그림 8b 하). 냄새분자와 같은 작은 바이오품질과 리셉터간의 반응은 농도 평형곡선 상의 평형상수를 비교함으로써 쉽게 확인이 가능하다. Langmuir isotherm 이론에 따르면 평형상수는

$$C_s = \frac{C_{\text{smax}} C}{1/K + C}$$

(C: 리셉터 농도, C_{smax} : 그래핀 표면에 붙은 리셉터 농도, C_s : 냄새분자와의 반응에 참여한 리셉터 양, K: 평형상수) 이를 감응도($\Delta I/I_0$)로 대체한다면,

$$K = \frac{C}{1/K + C}$$

으로 변환될 수 있다(N: 표준화 전류량 변화). 본 식을 통하여 O_2 플라즈마 그래핀과 NH_3 플라즈마 처리된 그래핀 트랜지스터의 평형상수는 각각 $3.44 \times 10^{14} \text{ M}^{-1}$ 과 $1.47 \times 10^{14} \text{ M}^{-1}$ 로 계산되어 실제 농도 값과 유사함을 확인할 수 있었다.³² 이는 물속에 존재하는 산소나 물분자들이 그래핀 표면에 흡착하여 n-type 캐리어인 전자의 양을 감소시키기 때문이다.

2.5 그래핀 마이크로 패턴 하이브리드 FET 트랜지스터 기반 HIV 면역센서³⁴

그래핀은 2차원 단층 박막으로 이루어져서 97% 투과율을 가지는 전도성 투명전극을 제조할 수 있다. 또한, 그래핀은 쉽게 기판 위에 전이가 가능하며, 포토리소그래피 방법을 이용하여 균일한 크기와 면적을 가지는 마이크로 패턴 단층 그래핀 트랜지스터를 제조할 수 있다(그림 9a). 이는 지금까지 제조된 반도체 나노재료 기반 트랜지스터와는 달리 전하 중심점인 디랙 포인트(Dirac point)를 중심으로 형성된 포물선

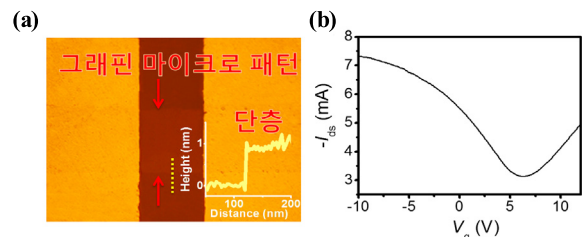


그림 9. (a) 그래핀 마이크로 패턴 전극(원자력현미경을 통한 단층 그래핀 분석결과). (b) 마이크로 패턴 그래핀 트랜지스터의 전형적인 전달곡선 특성.³⁵

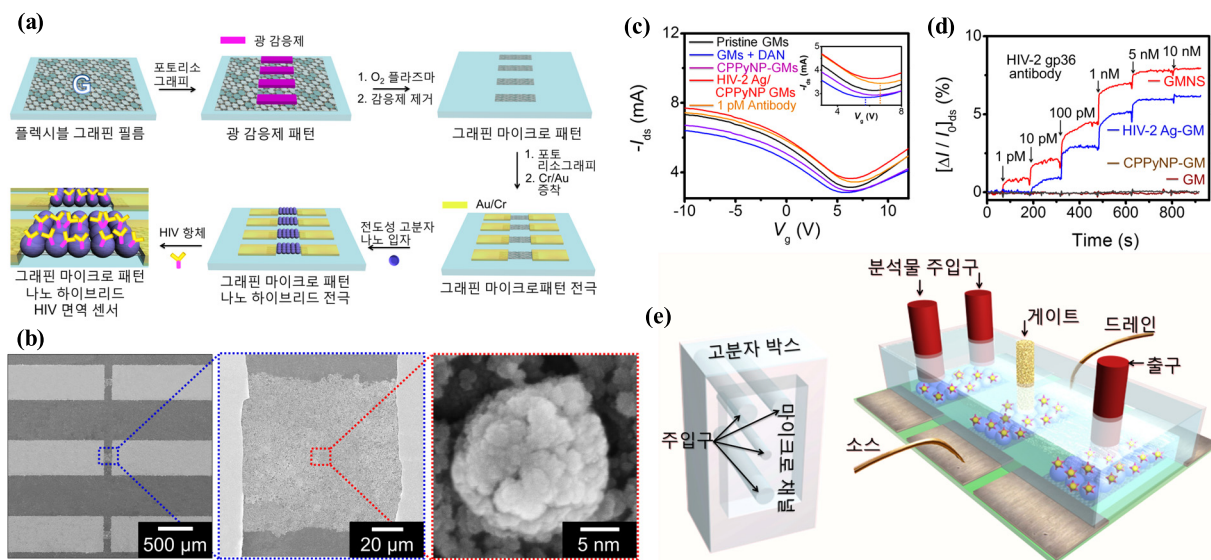


그림 10. (a) 그래핀 마이크로 패턴/전도성 고분자 나노입자 나노하이브리드 전극 제조 과정, (b) 주사전자 현미경을 통한 그래핀 나노하이브리드 사진, (c) 그래핀 나노하이브리드 FET를 이용한 타겟 바이오물질에 대한 전달특성 곡선, (d) 다양한 HIV 항원 농도에 따른 그래핀 마이크로 패턴 나노하이브리드 HIV 면역센서의 감지 곡선.³⁴

구조의 소자 특성을 나타낸다(그림 9b).³⁵

이렇듯, 뛰어난 트랜지스터 소자 특성을 가지는 그래핀은 다양한 바이오탐침(DNA, 압타머, 항원 등)과 결합하여 FET 나노바이오센서에 활발히 활용되어 왔다.³⁶ 최근 그래핀 나노하이브리드는 바이오탐침 부착이 용이한 높은 비표면적 덕분에 뛰어난 선택성과 감응도를 요구하는 바이오센서용 트랜지스터로 각광받고 있다. 한 예로써, 포토리소그래피 기반 마이크로 패턴된 그래핀 표면을 기능화한 후, 기능화된 전도성 고분자 나노입자를 부착하고 연이어 HIV 항체를 나노입자 표면에 화학적 결합시킴으로써 그래핀 마이크로 패턴 나노하이브리드 HIV 면역센서를 제조할 수 있다(그림 10a,b). 이는 항체/항체간의 선택적 반응에 따른 그래핀 트랜지스터의 디락 포인트 변화를 측정함으로써 관찰이 가능하다(그림 10c). 이때, 하이브리드 형태의 전도성 고분자 나노입자는 폴라론 혹은 폴라리톤을 형성하여 그래핀과 바이오탐침간의 전하 이동을 도와주는 통로로써 빠른 감지를 가능하게 해준다(그림 10d). 더 나아가, 플루이드 기관과 결합함으로써 고 감응성 플루이드 디바이스로도 활용이 가능하다(그림 10e).

3. 결론

본 기고에서는 FET 나노바이오센서용 트랜지스터의 특성을 통해 고 감응성 바이오센서 적용 방향에 대해 서술하였다. 특히, 비표지식 방식으로 바이오탐침과 타겟 바이오물질간 반응에 의해서 유도되는 유사 게이트전압을 통한 FET 나노바이오센서의 감지원리를 공부하였으며, 이를 실제 응용한

다양한 예를 통하여 응용 기술의 범위를 확장시킬 수 있음을 확인 하였다. 또한, FET 트랜지스터의 물리적 및 화학적 성질을 활용하여 기존 FET 나노바이오센서 성능의 한계점을 해결할 방안을 논의해 보았다. 이를 통해 융복합 나노바이오센서 뿐만 아니라, 다양한 산업적 분석 장치 및 의료 진단 장치에도 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Ko Kyunghwa, 2012 *Health Industry White Paper*, Hanrak Munhwa, Seoul Korea, (2012).
2. National Science & Technology Council, 2013 *National fusion technology implementation plan*, Ministry of Science, ICT and Future Planning, Gwacheon-city, 2013.
3. K. Park and J.-T. Hwang, *Analysis on inter-disciplinary research activity with consideration of its formation and evolution: papers and patents*, Jungin I&D, Seoul (Korea), (2007).
4. H. Yoon and J. Jang, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1567 (2009).
5. S. J. Park, O. S. Kwon, J. E. Lee, J. Jang, and H. Yoon, *Sensors*, **14**, 3604 (2014).
6. O. S. Kwon, S. J. Park, and J. Jang, *Biomaterials*, **31**, 4740 (2010).
7. O. S. Kwon, T.-J. Hong, J.-H. Jeong, J.-S. Hahn, and J. Jang, *Biosens. Bioelectron.*, **23**, 1307 (2010).
8. H. S. Song, O. S. Kwon, S. H. Lee, S. J. Park, U.-K. Kim, J. Jang, and T. H. Park, *Nano Lett.*, **13**, 172 (2013).
9. S. J. Park, H. S. Song, O. S. Kwon, J. H. Chung, S. H. Lee,

- J. H. An, S. R. Ahn, J. E. Lee, H. Yoon, T. H. Park, and J. Jang, *Sci. Rep.*, **4**, 4342 (2014).
10. O. S. Kwon, J.-Y. Hong, S. J. Park, Y. Jang, and J. Jang, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 18874 (2010).
11. O. S. Kwon, S. J. Park, J. S. Lee, E. Park, T. Kim, H. Yoon, and J. Jang, *Nano Lett.*, **12**, 2797 (2012).
12. O. S. Kwon, T. Kim, S. J. Park, H.-W. Park, M. Kang, J. E. Lee, J. Jang, and H. Yoon, *Small*, **9**, 248 (2013).
13. J. H. An, S. J. Park, O. S. Kwon, J. Bae, and J. Jang, *ACS Nano*, **7**, 10563 (2013).
14. J. Storhoff, A. D. Lucas, V. Garimella, P. Bao, and U. R. Müller, *Nat. Biotech.*, **22**, 883 (2004).
15. W. Chan and S. Nie, *Science*, **281**, 2016 (1998).
16. O. S. Kwon, J. Kim, J. K. Cho, and J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **7**, 318 (2015).
17. K. Aoki, *Cancer Sci.*, **103**, 614 (2012).
18. Y. S. Juh, *Polym. Sci. Technol.*, **25**, 322 (2014).
19. O. S. Kwon, S. J. Park, H. Yoon, and J. Jang, *Chem. Comm.*, **48**, 10526 (2012).
20. Y. Lee, *Hwahak Yeonhap*, **2**, 34 (2009).
21. W. -K. Oh, O. S. Kwon, and J. Jang, *Polym. Rev.*, **53**, 407 (2013).
22. K. Yoo, *Physics & High Technology*, **16**, 2 (2007).
23. O. S. Kwon, J. Hur, D. Koh, and J. Bae, *Curr. Org. Chem.*, **18**, 2415 (2014).
24. S. J. Park, O. S. Kwon, and J. Jang, *Chem. Comm.*, **49**, 4673 (2013).
25. F. Patolsy, G. ZSheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, and C. M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **101**, 14017 (2004).
26. J. K. Moon, H. K. Par, *Physics & High Technology*, **24**, 24 (2013).
27. R. B.M. Schasfoort, P. Bergfeld, R. P.H. Kooyman, and J. Greve, *Anal. Chim. Acta*, **238**, 323 (1990).
28. O. S. Kwon, S. R. Ahn, S. J. Park, H. S. Song, S. H. Lee, J. S. Lee, J.-Y. Hong, J. S. Lee, S. A. You, H. Yoon, T. H. Park, and J. Jang, *ACS Nano*, **6**, 5549 (2012).
29. O. S. Kwon and J. Jang, in *Bioelectronic Nose*, J.H. Lim and T.H. Park, Editors, Springer, Dordrecht, Chapter 13, **243** (2013).
30. S. H. Lee, O. S. Kwon, H. S. Song, S. J. Park, J. Jang, and T. H. Park, *Biomaterials*, **33**, 1722 (2012).
31. H. Yoon, S. H. Lee, O. S. Kwon, T. H. Park, and J. Jang, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **48**, 2755 (2009).
32. S. J. Park, O. S. Kwon, S. H. Lee, H. S. Song, T. Park, and J. Jang, *Nano Lett.*, **12**, 5082 (2012).
33. S. Seo, *Physics & High Technology*, **19**, 6 (2010).
34. O. S. Kwon, S. H. Lee, S. J. Park, J. H. Oh, J. Bae, H. Yoon, T. H. Park, and J. Jang, *Adv. Mater.*, **25**, 4177 (2013).
35. S. B. Jo, H. Kim, W. H. Lee, and K. Cho, *Polym. Sci. Technology*, **22**, 146 (2011).
36. O. S. Kwon, S. J. Park, J.-Y. Hong, J. S. Lee, J. S. Lee, J. H. Oh, and J. Jang, *ACS Nano*, **6**, 5549 (2012).