

논문 2008-45SD-12-2

# CNT 배열을 이용한 bio-sensor SoC 설계

( A bio-sensor SoC Platform Using Carbon Nanotube Sensor Arrays )

정인영\*

(In-Young Chung)

## 요 약

본 논문에서는 8X8 CNT 센서 어레이를 CMOS 공정 후 처리를 통하여 센서회로가 제작된 CMOS 칩에 집적시켜 측정장비 없이도 자체적으로 감지결과를 출력할 수 있는 센서 칩의 기본적인 플랫폼을 설계 제작한 결과를 보고한다. 센서 소자로는 알루미늄 패드 사이에 연결된 CNT network을 사용하였으며 생화학적 반응에 의하여 전기전도도가 변화하는 것을 감지한다. 표준 CMOS 공정의 감지회로는 CNT network의 저항값 변동에 의해 ring oscillator의 주파수가 변동하는 것을 감지하는 방식을 사용한다. 제작된 CMOS 센서 칩을 활용하여 이를 대표적인 생화학물질인 glutamate을 검출하는데 실험적으로 적용하여 농도에 따른 출력결과 값을 얻는데 성공한다. 본 연구를 통하여 본 센서 칩 플랫폼을 이용한 상용화의 가능성을 확인하며, 추가적으로 개발이 필요한 기술에 대해 파악한다.

## Abstract

A fully CMOS-integrated carbon nanotube (CNT) sensor array is proposed. After the sensor chip is fabricated in commercial CMOS process, the CNTs network is formed on the top of the fabricated sensor chip through the room-temperature post-CMOS processes. When the resistance of the CNT is changed by the chemical reaction, the read-out circuit in the chip measures the charging time of the  $R_{CNT}$ -Capacitor. Finally the information of measured frequency is converted to a digital code. The CMOS sensor chip was fabricated by standard 0.18um technology and the size of the 8x8 sensor array is 2mmx2mm. We have carried out an experiment detecting the biochemical material, glutamate, using this sensor chip. From the experiment, the CMOS sensor chip shows the feasibility of sensor for the simultaneous detection of the various target materials.

**Keywords :** bio-sensor, CNT, sensor array, 감지회로, CMOS

## I. 서 론

수명 연장과 질병으로 인한 고통으로부터의 해방을 위한 인간의 노력은 인류 역사를 통해 지속적으로 경주되어 왔다. 특히, 최근에는 관심이 질병 자체의 치유 보다는 질병의 발병 이전에 질병 발생 징후를 포착해 초기 질병 징후 인자의 인지를 통한 질병 예방과 관련된 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 노력의 일환으로

사람들은 특정 질병의 발생 초기에 체내에서 분비되는 단백질에 대해 관심을 갖게 되었고 이를 기반으로 특정 단백질이나 DNA의 감지를 통해 질병 진단과 치유에 사용하고 있다. 종래에는 주로 빛을 이용한 탐지 방법에 대해 연구를 많이 해왔고 상당한 기술적 진보도 이루어졌다. 이 방법에서는 탐지(probe) 물질을 유리판 등의 칩에 붙여 놓고 감지하고자 하는 표적 물질에 형광 물질(label)을 붙인 후 탐지 물질이 붙어 있는 칩에 떨어 뜨려 반응을 시킨다. 이후, 이 칩에 빛을 쬐어 형광 물질에서 나온 빛을 감지하여 탐지 여부를 판단한다. 이와 같은 빛을 이용한 감지 방법은 비교적 간단해 보이지만 몇 가지 문제를 안고 있다. 우선, 형광 물질을 표적 물질에 부착해야 하는 작업이 필요하고 감지 동작을 위한 복잡하고 비싼 optical 측정 환경이 구비되어야 하

\* 정희원, 광운대학교 전자통신공학과  
(Department of Electronics and Communications,  
Kwangwoon University)

※ 이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-2006-331-D00323). 설계팀은 반도체설계교육센터(IDEC)의 지원을 받았습니다.

접수일자: 2008년8월28일, 수정완료일: 2008년12월2일

고 실시간으로 변화하는 상황을 감지 할 수 없기 때문에 대량 생산을 통한 상업화에 한계가 있다. 그래서 이에 대한 대안으로 전기적 탐지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데 이 방법에서는 이전의 빛을 이용한 방법에서의 형광 물질을 표적 물질에 붙이는 작업 없이 바로 전기적으로 측정하므로(label-free detection) 감지 과정이 단순하고 실시간으로 모니터링이 가능하고 비교적 낮은 비용으로 구현할 수 있다는 장점이 있다. 특히, 탄소나노튜브 등 새로운 나노 물질을 센서로 사용하고 이를 CMOS 공정과 융합하는 센서 칩의 개발은 바이오 물질이나 가스 분자의 탐지에 매우 유망한 전기적 탐지 수단으로 기대된다.

탄소나노튜브(CNT, carbon-nanotube)는 뛰어난 전기적, 물리적 성질로 인해 전계효과 트랜지스터, 전계 방출 (field emission), 투명 전극 등의 전기 소자로의 응용에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다.<sup>[1~3]</sup> 특히, 흑연 판을 감아 원통형의 기하학적 구조를 갖는 단일 벽 CNT는 그 구조적특징으로 인해 전하 이동이 표면에서 이루어지고, 볼륨 대비 표면적이 매우 크기 때문에 생물학적 혹은 화학적 센서를 위한 새로운 감지소자물질로서 연구되어 왔다.<sup>[1~3]</sup> 이러한 CNT를 채용한 센서소자가 실제 상품화되어 보편적으로 사용되기 위해서는 기존의 CMOS 공정기술과 결합하여 CMOS 칩 위에 집적되는 기술의 개발이 필수적이다. 그러나 이전에 이루어진 CNT 관련 연구 결과들은 그 자체로는 큰 의미가 있으나 아직까지 대량 생산이라는 관점에서, 특히 기존의 반도체 칩 제작 기술인 CMOS 공정과의 양립성 (compatibility) 측면에서는 미흡한 점이 많다. 우선, CNT는 원통형의 나노 구조체를 이루는 과정에서 금속성의 성질을 갖기도 하고 반도체적 성질을 갖기도 한다.<sup>[4]</sup> 또한, 반도체 성질을 갖는 CNT도 그 직경에 따라 에너지 밴드갭 (bandgap)이 달라지면서 안정적 특성을 갖는 소자의 제작이 어려워진다. 그리고 이 반도체적 성질을 갖는 CNT는 P형 반도체와 같이 정공에 의한 전도를 일으키는데, 이는 일반적으로 CMOS 공정에서 금속 배선으로 사용되는 일함수가 낮은 금속인 알루미늄과의 접촉 시 쇼트키 (shottky) 접합 특성을 갖게 되어 큰 저항 특성을 보이게 된다. 이와 같은 몇 가지 문제점들을 극복하더라도 탐지 동작 시 여러 표적물질에 대한 동시 탐지 및 통계적 분석을 위한 센서 어레이를 구성하기 위해 적합한 CNT의 배치 방법 등도 CNT를 트랜스듀서로 사용하는 센서 칩을 제작하는데 큰 난관이 된다.

본 논문을 통해 CMOS 칩에 완전히 집적화된 형태의 CNT 센서 셀을 갖는 새로운 센서 칩 플랫폼을 소개한다. 본 논문에서 소개하는 CMOS 센서 칩은 8×8 CNT 센서 어레이를 가지고 있으며, CMOS 칩에 구현된 회로로는 센서의 전기적 특성을 읽어 내는 read-out 회로와 센서의 어드레싱 및 동작제어를 위한 논리회로 등이 있다. CNT는 CMOS 칩의 표면에 노출된 두 센서 패드 사이에 단일벽 나노튜브 (single-wall nanotube, SWNT)의 network 형태로 구현되어 있다. 개별 CNT 센서 셀은 적절하게 생화학적으로 기능화 (functionalize) 될 경우, 각각 원하는 표적물질 (target material)을 감지하는 센서로 작용하게 된다. 본 논문에서 제시하는 CNT 센서 소자는 CMOS 공정이 완료된 칩 위에 실온에서 모든 제작공정이 진행되며 2개 이하의 저해상도 마스크 스텝만이 추가되므로 완전한 CMOS 공정 호환성을 갖추고 있으며, 제조 원가 역시 낮게 유지할 수 있다.

II장에서는 본 논문에서 다루는 CNT 센서의 기본적인 구조 및 특성에 대해 설명하고, 이를 CMOS 후처리 공정을 통해 칩의 표면에 구현하는 과정을 소개한다. 이어진 III장에서 센서의 전기적 특성 변화를 적절히 읽어 낼 수 있도록 설계된 센서회로와 측정시스템을 설명한다. IV장에서는 형성된 CNT network에 glutaminase 효소로 기능화하여 glutamate를 검출하는 실험을 수행하는 과정 및 그 결과를 살펴보게 된다. 칩 설계로부터 생화학적인 센싱 실험에 이르기까지의 연구과정을 통하여 본 논문에서 제안하는 CMOS 센서 칩 플랫폼의 생화학적 센서로서의 가능성을 확인하게 된다.

## II. CNT 센서 소자

CNT는 흑연을 원통형으로 말아 놓은 형태로 한 개의 벽으로 구성된 단일벽 CNT (SWNT)와 여러 개의 벽으로 구성된 다중벽 CNT (MWNT)로 나눌 수 있는데 여기서는 센서나 전계효과 트랜지스터의 응용에 일반적으로 사용되는 SWNT를 트랜스듀서 물질로 사용한다. CNT는 6개의 탄소 원자가 벌집 모양으로 이루어진 흑연이 원통형으로 말린 형태로 매우 견고하고 안정적인 구조이다. 그리고 모든 탄소 원자가 원통형의 표면에 위치해서 노출되어 있고 모든 전하 전송은 이 영역에서 이루어지므로 가스나 바이오 물질과의 상호 작용에 의해 큰 민감도를 보일 수 있기 때문에 생화학 센서로서 매우 적합한 구조라 할 수 있다. 이 단일벽 CNT는 감긴 형태 (chirality)에 따라 금속의 성질을 가

질 수도 있고 반도체의 성질을 가질 수도 있는데, 센서나 전계효과 트랜지스터에 응용하고자 할 경우 반도체 성질의 CNT가 요구된다. 따라서 순수한 반도체 성질의 CNT를 생산할 수 있는 기술에 관하여 많은 연구가 진행되고 있으나, 현재까지는 반도체 성질의 CNT만을 분리하여 대량으로 생산할 수 있는 단계에는 아직 도달하지 못하고 있다. 그러므로 센서 소자로 사용하고자 한다면, 금속성의 CNT가 일정 비율 포함되더라도 센서 성능에 큰 문제가 없는 형태가 되어야 한다.

센서소자의 트랜스듀서 구성 시, 두 전극 사이에 CNT를 어떠한 방식으로 배치할 것인가 하는 것 역시 매우 중요한 요소가 된다. 두 전극을 오직 하나의 CNT로서 연결하는 것은 기술적으로 어렵고 제작된 소자마다 CNT의 직경이나 길이 등에 대해 정확히 조절하기 힘들기 때문에 전기적 특성 편차가 매우 크게 나타난다. 센서 셀 어레이 응용에서는 한 칩 내의 모든 센서 셀들의 특성 편차가 작아야 신뢰할 만한 센서 정보를 얻을 수 있으므로 CNT 트랜스듀서의 특성, 즉 전체 저항의 균일성을 확보하는 것이 무척 중요하다. 단일 CNT 트랜스듀스의 경우, 이를 보상하기 위하여 두 전극 사이에 연결되는 CNT를 병렬로 여러 개를 연결해 놓고, 전체 저항이 원하는 값이 되도록 일부 소자를 태우는 방법으로 센서소자의 균일성을 유지하는 방법도 있으나, 이는 매우 생산성이 낮고 많은 비용이 소요되므로 대량 생산에는 전혀 적합하지 않은 방식이다. 본 연구에서는 이러한 단일 CNT 트랜스듀스 대신에, 평균적인 CNT의 길이보다 긴 간격을 갖는 전극에 많은 수의 CNT를 그물망 형태로 구성하는 CNT 네트워크(network)를 사용하였다.<sup>[4]</sup> 이렇게 무작위적으로 배치된 CNT는 약 70% 정도가 반도체 성질, 약 30% 정도가 금속 성질을 갖게 되어 여러 개의 CNT가 연결되어 두 전극 사이에서 전류 전도 경로가 형성된다. 물론 이 경우에도 각각 CNT의 특성이 다양할 뿐 아니라 CNT의 분포모양이나 밀도에 따라서는 전체적인 저항값이 변화하므로 적지 않은 특성분포를 가지는 것은 사실이다. 그러나 매우 많은 수의 CNT 소자의 특성이 합산되어 평균적으로 전체 특성에 반영되므로 오히려 단일 소자에 비해 더 균일한 특성 분포를 갖게 될 수 있다. 특히 CNT가 분산되어 있는 용액에 칩을 넣었다 빼면서 많은 수의 CNT를 칩 표면에 부착시킬 수 있으므로 그 제조 과정이 매우 간단하여 생산성이 높은 방법이다.

센서 칩의 제작과정은 다음과 같다. 우선, 센서 회로와 CNT 소자의 연결을 위한 센서 패드 쌍 어레이를 칩

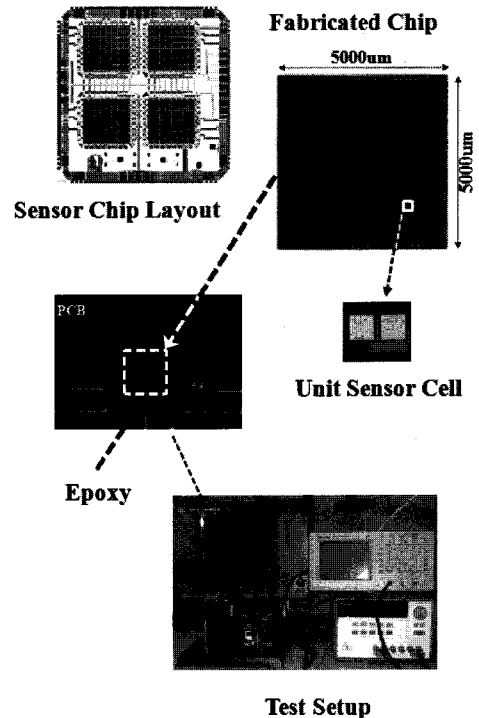


그림 1. 센서 칩의 단위센서, 제작된 센서 어레이, 칩 레이아웃, 테스트 보드 및 테스트 장치 셋업  
Fig. 1. Unit sensor cell, fabricated sensor arrays, the sensor chip layout, the test board and the test measurement setup.

표면에 갖춘 표준 CMOS 공정의 칩의 제작된다. 센서 칩은 두 종류의 패드(pad), 즉 전력을 공급하고 신호를 입출력하기 위한 전기적 패드와 CNT 센서의 접속을 위한 전극 패드 어레이를 갖추고 있다. 전극 패드 부분은 전해질 용액에 노출되는 반면, 전기적 패드 부분은 전해질 용액으로부터 반드시 절연되어 있어야 하므로, 센서 패드는 칩 중앙부분에 위치하고 전기적 패드는 가장자리 부분에 위치하여 그림 1에서 보이는 바와 같이 에폭시로 절연하기 쉽도록 배치된다. 센서 패드는 와이어 본딩 혹은 프루빙(probing)을 목적으로 하는 것이 아니기 때문에 전기적 패드의 크기에 비해 현저히 작게 설계 가능하지만, 본 센서 칩에서는 표준 CMOS 공정의 패드 디자인틀에 맞추어 전기적 패드와 같은 크기로 설계 제작되었다.

표준 CMOS 공정에 의해 제작된 센서 칩은 패키징되지 않은 bare chip 상태에서 후처리 공정이 진행되어 최종적인 센서 칩이 완성되며, CNT network 센서 소자와 금속 패드의 완성된 구조는 그림 2에서 보이는 형태를 가진다. CNT network 센서를 제작하기 위한 공정순서 및 그 내용은 다음과 같다. CNT는 친수성(hydrophilic) 표면에 잘 부착되고 소수성(hydrophobic)

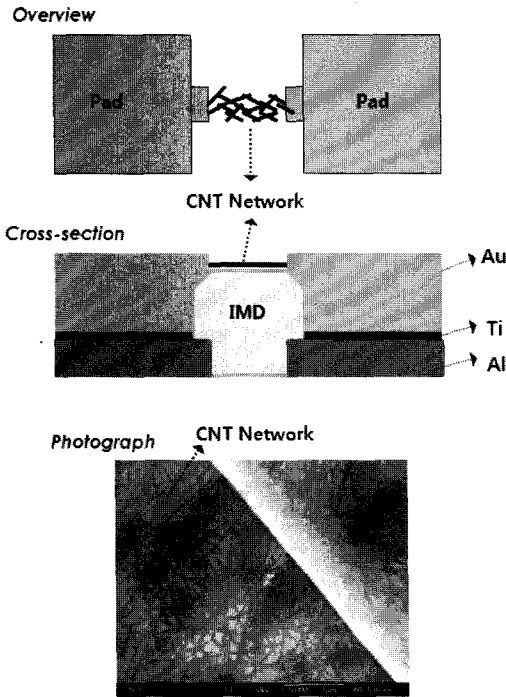


그림 2. CNT 센서의 개념도 및 SEM 사진  
 Fig. 2. Concept diagram of the CNT network sensor and its SEM photograph.

표면에는 잘 부착되지 않는 성질이 있는데, 일반적으로 산화막은 표면의 히드록시기(hydroxyl group) 때문에 친수성의 특성을 보인다. CNT가 부착되어야 할 영역을 PR(photo-resist)로서 패터닝을 한 뒤, 소수성 특성을 갖도록 칩의 표면을 개질(改質)하는데, 여기서는 포토리소그래피 공정을 통해 OTS(octadecyltrichlorosilane)라는 SAM (Self-Assembled Monolayer) 처리를 하였다. 그런 다음, PR을 제거하면 센서 영역만 산화막이 드러나고 나머지 영역은 소수성 특성의 표면으로 개질된다.<sup>[5]</sup> CNT는 용액에 분산하기 전에 산(acid) 처리를 통해 불순물을 제거하고 벤젠 용액에 분산한다. 순수한 물에서는 반 데르 발스 힘에 의해 CNT끼리 서로 엉겨 붙어 로프(rope)의 형태로 존재하므로 유기 용매인 벤젠 용액에 ultra-sonication을 해서 잘 분산시킨다. 앞에서 설명한 소수성의 표면 처리가 된 센서 칩을 CNT가 분산된 용액에 넣었다가 꺼냄으로써 다수의 CNT가 OTS SAM 처리 되지 않은 센서 영역, 즉, 친수성 표면에 그물망 형태로 부착되게 된다.

앞서 설명한 바와 같이 반도체 성질을 갖는 CNT는 p형 반도체의 성질을 갖게 되고 그 일함수는 대략 4.8eV 정도로 알려져 있다. 이는 일반적으로 CMOS 공정에서 사용되는 금속 물질인 알루미늄(일함수 4.3eV)과 접촉 시 일함수 차이로 인해 쇼트키 접촉이 되므로

상당히 큰 접촉 저항을 갖는 것을 예상할 수 있다. 이를 해결하기 위해 드러난 알루미늄 위에 금을 리프트-오프(lift-off) 공정을 이용해서 올리게 된다. 여기서 알루미늄과 금의 접촉력 강화를 위해 얇은 타이타늄 막이 사이에 들어간다. 금의 일함수는 매우 크므로(대략 5.2eV), CNT와의 접촉 시 ohmic 접촉 특성을 갖게 되어 비교적 작은 접촉 저항 특성을 갖게 된다. 이후 그림 1에서처럼 테스트 보드에 본딩 와이어를 통해 연결한 후, 에폭시 수지로 패드 및 본딩 와이어를 절연시키게 된다. 이상과 같이 본 논문의 CNT 센서 제조공정은 모든 공정이 낮은 온도에서 이루어지므로 완성된 CMOS 칩에 적용가능하며, 고해상도의 리소그래피 또는 고 청정상태의 공정이 필요하지 않으므로 원가부담이 적다.

### III. CMOS 센서 회로

이상에서 설명한 CNT 센서 어레이를 활용한 센서 칩의 전체적인 블록 다이어그램 회로도에는 그림 3에서 보이는 바와 같다. 우선, 입출력 핀을 살펴보면 RESET, 주소, 데이터 및 전원 핀을 구비하고 칩 동작은 RESET 핀에 의해 조정된다. 이는 chip select 신호와 비슷한 성격으로 상태가 “high” 상태이면 모든 동작이 disable되

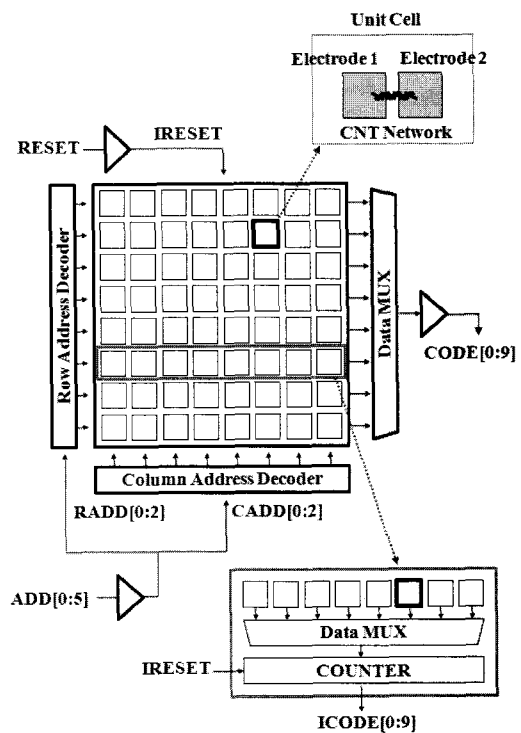


그림 3. 센서 칩 블록 다이어그램 및 신호 흐름도  
 Fig. 3. The block diagram and signal paths of the sensor chip.

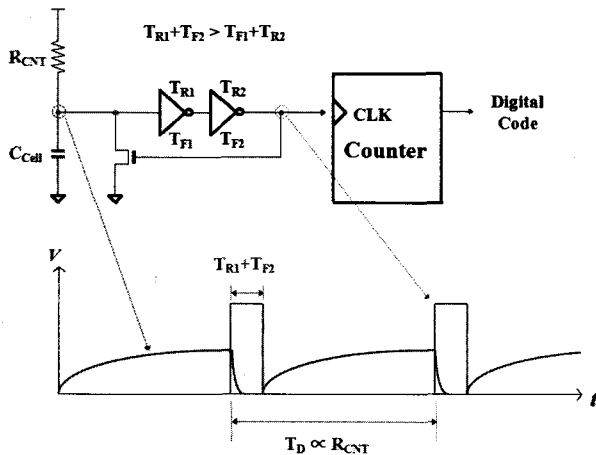


그림 4. CNT 센서 저항 감지 회로

Fig. 4. CNT sensor resistance detecting circuit.

어 대기 상태를 유지하고 칩의 감지 동작은 RESET 신호를 “low” 상태로 천이하면 시작된다. 총 64개의 센서 셀을 내장하고 있는 칩은 8개의 행(Row)과 8개의 열로 구성되며 각 3 비트의 행 주소 편과 열 주소 편이 2진 조합에 의해 특정한 하나의 행과 열이 선택되고 이 선택된 행과 열이 만나는 센서 셀이 선택되어 접근(access) 가능해진다. 3비트의 주소를 조합해서 하나의 행과 열을 선택하기 위해 주소 입력 버퍼의 출력이 각각의 행 디코더와 열 디코더로 전달된다. 카운터는 각 행에 한 개씩 배치되어 8개의 센서 셀이 공통으로 사용하게 된다. 카운터의 출력은 데이터 mux를 거쳐 출력 버퍼를 통해 외부로 전달된다.

그림 4는 각 센서 셀에서 CNT의 저항값을 읽어내는 감지 회로의 개념을 나타낸 것이다. CNT를 이용한 바이오센서의 가능성을 타진하는 것이 본 연구의 목표이기 때문에 복잡한 ADC 회로 대신 비교적 간단한 resistor-capacitor 회로의 충전 시간에 의해 주기가 거의 결정되는 ring oscillator를 감지 회로로 사용한다. CNT 센서 소자는 외부의 생화학적 자극에 반응하는 화학적 저항체(chemi-resistor)로 사용되고, 내부 회로의 기생(parasitic) 캐패시턴스와 연동하여 저항의 변화를 충전 시간의 변화로 전환시켜 주게 된다. 좀 더 자세히 동작을 살펴보면, 탄소나노튜브의 한 쪽 전극이 회로의 인버터 입력에 연결되어 있는데, 이 전압 레벨이 첫 번째 인버터의 logic threshold를 넘어서면 상태가 바뀌면서 다시 센서 노드의 전압을 방전시키게 되고 생성된 펄스 신호의 “high” 구간 동안 방전 상태를 유지하다가 펄스 신호가 “low” 상태로 천이하면 다시 충전 동작을 수행한다. 이와 같이 ring oscillator는 CNT 센서의 저항값에 비례하는 주기의 파형을 발생시키게

되며, 외부에서 주는 RESET 신호의 disable 구간 동안, 센서 셀에서 발생된 펄스 파형은 내부 카운터를 하나씩 증가시켜 나가게 된다. 이후 최종적으로 카운터 값이 칩 밖으로 전달된다.

CNT센서는 전극과의 접촉 시 발생하는 접촉 저항과 용액의 전기 분해에 의한 잡음 전류 발생 등의 이유로 비선형적인 전류-전압 특성을 나타내고 있으며, 따라서 한 점에서의 전류값 혹은 전압값을 읽는 것보다 전체적인 전류-전압 곡선이 센서 동작에 반영될 수 있게 하는 것이 바람직하며, R-C 충전 방식의 셀 회로를 사용한 주된 이유 중의 하나이다. 셀 노드 캐패시턴스( $C_{Cell}$ )는 CNT 연결을 위한 센서 패드의 캐패시턴스 및 이 패드에 연결된 ESD 보호회로의 접합 캐패시턴스 등 센서 연결에 따라 자연스럽게 생기는 기생 캐패시터를 활용하게 된다. CNT 전류 특성곡선 자체가 비선형적 특성을 갖게 되므로 캐패시터의 선형성은 무의미하며, 다소 비선형적인 접합 캐패시터의 특성은 전혀 문제가 되지 않는다.

IV장의 실험결과에 자세히 설명될 내용으로 본 논문의 바이오 센서는 표적물질과의 생화학적 반응을 전후하여 CNT의 전도도가 대략 5~10% 수준에서 변하게 된다. 이것의 변화를 감지하여 디지털 방식으로 전달하는데 6~7 bit의 이진 숫자면 충분할 것이다. 그러나, 센서 셀 간의 저항값은 전체적인 공정변동까지 포함한다면 대략 100배 범위에 걸쳐있을 수 있으며, 따라서 64개 셀이 가지는 저항범위에 대해 모두 충분한 해상도를 가지기 위해서는 최소한 13~14 bit 정도의 고해상도가 필요한 경우가 발생할 수 있다. 이와 같이 CNT 셀을 이용한 바이오센서는 상대적으로 고해상도의 아날로그-디지털 변환을 필요로 하는 반면에 매우 느린 생화학적 반응의 특성 상 변환속도 측면에서의 제한조건은 충분히 완화된다. RC 시상수에 비례하는 주기의 펄스의 횟수를 세는 time-to-digital 변환방식은 느린 변환방식 이기는 하지만 사용자가 RESET 펄스의 주기를 조절함으로써 대역폭과 해상도의 자유로운 trade-off가 가능한 방식이다. 본 연구에서처럼 셀 소자의 저항값이 아직 공정변동이 커서 설계 시 예측성이 떨어질 경우에 특히 유용한 방식이 될 수 있다.

#### IV. Glutamate 검출 실험

이상에서 설명된 CMOS-CNT 센서 칩을 활용하여 생화학적 검출실험의 대상으로 널리 사용되는

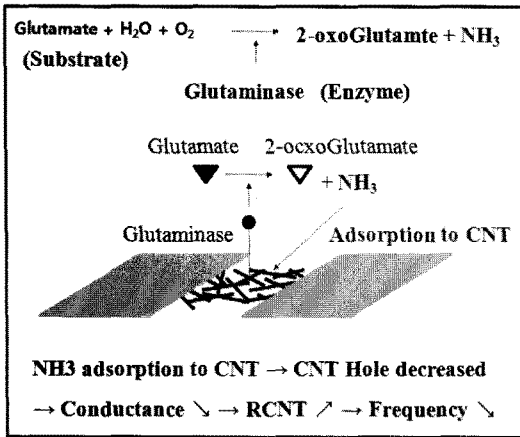


그림 5. Glutamate 효소 반응에 의한 CNT 센서의 전기적 저항변화 감지 과정

Fig. 5. Electrical sensing processes of the CNT sensor by chemical reaction of glutamate and enzyme.

glutamate의 검출에 적용한다. Glutamate의 검출 실험은 혈당 측정 등의 분야에 응용될 수 있다. 그림 1의 실험장치와 본 CNT 센서 칩을 사용하여 glutamate를 검출하기 위한 실험에서 일어나는 주요한 생화학적 반응과 이것이 CNT 센서 소자에 미치는 영향을 그림 5에서 요약적으로 볼 수 있다.

검출실험을 위해서는 CNT 센서소자를 glutamate을 감지할 수 있도록 functionalize 하는 일이 먼저 수행된다. 즉, 앞서 설명한 후처리 과정이 완료된 반도체 칩의 CNT 센서 소자 부근에 표적 물질을 산화시키는 효소인 glutamate oxidase (GLOx)으로 기능화해야 한다. 이를 위해서는 먼저 효소와 결합할 수 있는 링커(linker) 물질을 센서 칩의 산화막 표면에 드러나 있는 히드록시기(OH)에 고정시켜야 하는데, 본 검출 실험에서는 링커물질로서 APTES (3-aminopropyltriethoxysilane)와 글루타알데하이드 (glutaraldehyde)를 사용한다. 진단 대상인 전해질 용액에 glutamate가 주입되게 되면, 효소에 의해 화학적으로 반응하여 NH<sub>3</sub>가 생성된다. 이 NH<sub>3</sub>는 가까운 CNT network 표면에 흡착되는데, 수소이온과 결합하지 않은 질소의 전자쌍이 CNT 쪽으로 제공되면서 p형 반도체 성질을 갖는 CNT의 다수 캐리어(majority carrier)인 hole을 공핍시키게 되고 그 결과 CNT의 전기전도도가 낮아진다.

CNT 센서 소자의 저항값은 CNT를 둘러싸고 있는 물질환경에 따라 변화하며, 이는 주변에 존재하는 이온이 CNT hole 농도 및 콘택 barrier 높이에 영향을 줌으로써 일어나는 현상이다. 그림 6은 각 실험단계에서의 CNT 저항값에 따른 회로출력인 ring oscillator 주파수

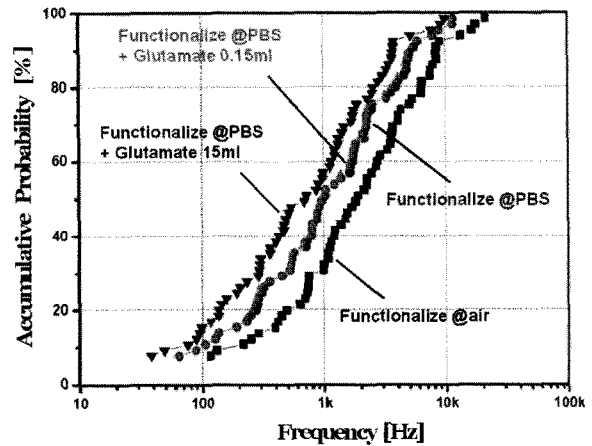


그림 6. Glutamate 검출 실험 과정의 각 단계, 즉 공기, PBS, PBS+glutamate의 환경에서 나타나는 CNT network 센서의 저항 분포 범위와 이동

Fig. 6. Resistance distributions of the CNT network sensors. They show shifted distributions according to the sensor environments and the concentration of glutamate.

분포를 보인 그림이다. 그림 6의 주파수는 적절한 시간 구간의 RESET disable 동안 카운터에 입력된 펄스 횟수를 환산한 것이다. 센서로 사용되는 CNT network이 불균일하며 금속성의 CNT가 약 30% 가량 포함되어 있고 CNT-CNT 혹은 CNT-패드 사이의 콘택저항 변동도 저항 편차의 증가에 크게 기여하는 요인들이다. 이외에 각 셀에 효소(glutaminase)를 기능화하는 과정에서 사용된 링커와 효소의 영향으로 저항 편차가 증가하며 전체적으로 현재 약 100배 정도의 저항분포가 존재한다. 공기 중에 노출된 CNT 셀의 저항값은 PBS (phosphate buffer solution) 용액 내에서 2배가량 증가하게 된다. 이후 PBS에 본 실험에서의 표적 물질인 glutamate을 첨가하며 주파수를 측정된 결과, 10uM의 glutamate 첨가 시 약 2~4% 정도의 주파수 감소가 감지된다. Glutamate의 농도를 증가시켜 1000uM의 glutamate 첨가 시에는 대체로 20~60%에 이르는 주파수의 감소가 감지되며, 이로서 농도에 비례하는 출력결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Glutamate 반응에 따른 주파수의 변동은 그림 7에서 보는 바와 같이 반응 전 주파수 값과 반비례하는 관계를 보여준다. 이는 금속성의 CNT의 성분이 낮고 순수 반도체 성질의 CNT 소자로만 구성되어서 초기 CNT 센서 저항값이 큰 셀 소자일수록 반응 이온에 의한 저항값의 변화폭이 크고 또한 콘택 barrier의 지수함수적인 전류특성에 의하여 barrier가 높은 소자 일수록 주위

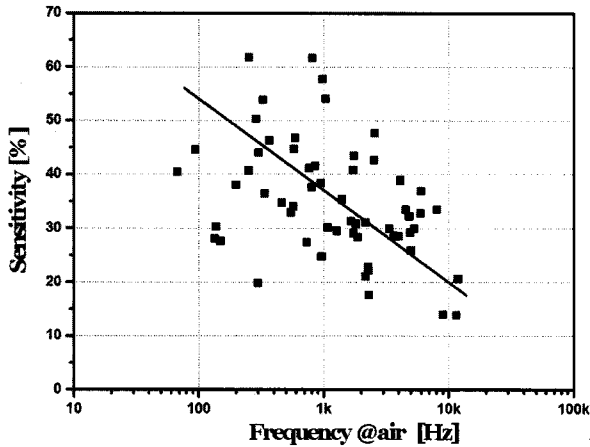


그림 7. 초기 상태(공기 중)에서의 CNT 센서 저항값과 glutamate 반응에 의해 변동 감지되는 저항값의 비율의 상관관계

Fig. 7. Correlations between initial CNT resistances in the air condition and the ratios of resistance modulations by the glutamate reactions.

포텐셜 변화에 따른 저항의 증가폭이 더 크기 때문으로 추정된다. 이와 같이 100배 이상의 분포 범위를 가지는 CNT 센서 저항값의 변동성은 정밀한 센서 어레이 칩을 상용화하는데 있어 가장 큰 걸림돌 중의 하나이다. 이는 반도체성 CNT의 분리 기술이 점차 진보함에 따라 개선될 것으로 기대되며, 좀 더 저항값이 낮은 ohmic 콘택을 얻는 방법의 개발 역시 매우 중요하다.

### V. 결 론

본 논문은 CNT 센서 어레이를 CMOS 공정으로 제작된 반도체 칩에 후 처리를 통하여 집적시켜 측정장비 없이도 자체적으로 감지결과를 출력할 수 있는 센서 칩의 기본적인 플랫폼을 설계 제작하였으며, 이를 대표적인 생화학물질인 glutamate을 검출하는데 실험적으로 적용하여 그 결과를 살펴보았다. CNT 센서 소자는 생화학적 반응기, DNA, 펩타이드 등 다양한 반응기를 고정하기에 매우 유리한 물질이며, 다양한 반응결과는 CNT의 전기전도도를 변화시키는 것으로 환산된다. 센서 어레이를 CMOS 칩에 집적하고 각 센서 별로 다른 반응기를 가지도록 functionalize하게 된다면, 단 한 번의 진단으로 많은 결과를 칩의 디지털 출력값으로 얻을 수 있으며, 그 파급효과는 매우 크다.

보다 상용화에 근접된 센서 칩을 위해서는 향후 각 CNT 소자의 특성을 균일하게 제작하는 기술 및 미세한 농도의 반응을 감지할 수 있는 고감도 센서 구조의

개발이 필요하다. 또한 각 셀 어레이를 개별적으로 생화학적으로 기능화하는 기술 및 이에 적합한 센서 칩의 패키지 개발 등이 요구된다.

### 참 고 문 헌

- [1] Jing kong, Nathan R. Franklin, Chongwu Zhou, Michael G. Chapline, Shu Peng, Kyeongjae Cho, Hongjie Dai, "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors," *Science*, Vol. 287, no. 5453, pp. 622-625, January 2000.
- [2] Philip G. Collins, Keith Bradley, Masa Ishigami, A. Zettl. "Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes," *Science*, Vol. 287, no. 5459, pp. 1801-1804, March 2000.
- [3] 변혜령, 최희철 "나노 소자를 이용한 바이오 전자 센서," 전자공학회지, 제32권 제8호, 33-45쪽, 2005년 8월
- [4] E. S. Snow, J. P. Novak, P. M. Campbell, and D. Park, "Random networks of carbon nanotubes as an electronic material," *Applied Physics Letters*, Vol. 82, pp. 2145-2147, March 2003.
- [5] M. Lee, J. Im, B. Y. Lee, S. Myung, J. Kang, L. Huang, Y. K. Kwon, and S. Hong, "Linker-free directed assembly of high-performance integrated devices based on nanotubes and nanowires," *Nat. Nano.*, vol. 1, pp. 66-71, 2006.

### 저 자 소 개



정 인 영(정회원)

1994년 서울대학교 전자공학과 학사

1996년 서울대학교 전자공학과 석사

2000년 서울대학교 전기공학부 공학박사

2000년~2004년 삼성전자 메모리사업부

2004년~2008년 경상대학교 전기전자공학부 조교수

2008년~현재 광운대학교 전자통신공학과 부교수

<주관심분야 : 바이오센서, Mixed-mode 설계, 메모리소자 및 회로설계, 나노소자>