



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0126977  
(43) 공개일자 2012년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G01N 27/30 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)  
G01N 27/26 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0045162  
(22) 출원일자 2011년05월13일  
심사청구일자 2011년05월13일

(71) 출원인  
고려대학교 산학협력단  
서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자  
민남기  
서울특별시 서초구 서운로 221, 래미안 서초 스위트 아파트 101동 1801호 (서초동)

이준용  
전라남도 여수시 여서로 304, 101동 1402호 (여서동, 경남아파트)

(74) 대리인  
특허법인충현

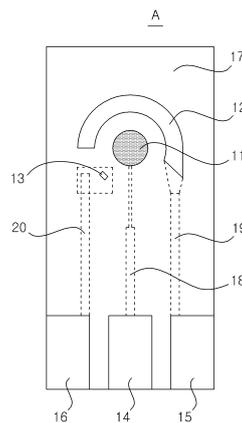
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 탄소나노튜브 기반 3전극 시스템, 그 제조방법 및 이를 이용한 전기화학 바이오센서

**(57) 요약**

본 발명은 탄소나노튜브 기반 3전극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 백금층, 은 및 실리콘 산화막으로 적층된 기준전극 윈도우; 백금층 작업전극 윈도우; 및 백금층 및 실리콘 산화막으로 적층된 대향전극 윈도우;를 유리 기판 위에 형성하는 단계, 전사용 탄소나노튜브 필름을 상기 3개의 윈도우가 형성된 유리 기판에 코팅하는 단계 및 백금층 및 은/염화은 박막으로 적층된 기준 전극; 백금층 및 활성화된 탄소나노튜브로 적층된 작업전극; 및 백금층의 대향전극을 유리기판에 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 밀리미터에서 마이크로미터 크기의 탄소나노튜브 작업전극, 백금 대향전극, 은/염화은 기준전극의 3전극을 유리기판에 집적화시킨 3전극의 제조가 가능하여 탄소나노튜브 전극을 기반으로 하는 초소형, 저가의 전기화학 바이오센서의 실용화를 가능하게 하고, 또한, 탄소나노튜브 표면을 기능화하여 고감도 바이오센서의 제작이 가능하다.

**대표도 - 도1**



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K2090200144810E010003010

부처명 한국연구재단

연구사업명 (국제)해외우수연구기관유치사업

연구과제명 [2단계2차]바텔연구소 유치활용을 통한 급성 호흡기 감염 및 중증 폐혈증 조기진단용 나노  
바이오 시스템 개발

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.07.01 ~ 2011.06.30

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(i) 백금층, 은 및 실리콘 산화막으로 적층된 기준전극 윈도우; 백금층 작업전극 윈도우; 및 백금층 및 실리콘 산화막으로 적층된 대향전극 윈도우;를 유리 기판 위에 형성하는 단계;

(ii) 전사용 탄소나노튜브 필름을 상기 3개의 윈도우가 형성된 유리 기판에 코팅하는 단계;

(iii) 백금층 및 은/염화은 박막으로 적층된 기준 전극; 백금층 및 활성화된 탄소나노튜브로 적층된 작업전극; 및 백금층의 대향전극;을 유리기판에 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 (i) 단계는,

(a) 유리 기판 위에 기준전극, 대향전극, 작업전극을 형성하고자 하는 부분에 리프트-오프 공정을 통하여 3 개의 백금층을 증착한 후 패터닝하는 단계;

(b) 상기 기준전극 형성 백금층을 제외한 기판 전체에 감광막을 코팅한 후, 그 위에 리프트-오프 공정을 통하여 은을 증착하여 패터닝하고 감광막을 제거하는 단계;

(c) 기판 전체에 실리콘옥사이드 산화막과 상기 산화막 위에 실리콘 질화막을 연속적으로 증착시키고, 상기 3 개의 백금층을 제외한 기판 전체에 감광막을 코팅하고 반응성 이온 식각으로 실리콘 질화막을 식각하는 단계; 및

(d) 작업전극 부분을 제외한 2개의 백금층에 감광막을 추가 코팅하고, 산화물 식각제(BOE)에 침전시켜 실리콘 산화막을 식각한 후, 감광막을 제거하는 단계;를 포함하여 기준전극 윈도우, 백금층 작업전극 윈도우 및 대향전극 윈도우를 유리 기판 위에 형성하는 것을 특징으로 하고,

상기 (iii) 단계는,

(e) 상기 작업전극 윈도우 위의 탄소나노튜브에는 감광제를 사용하여 보호층을 형성하고, 나머지 부분의 탄소나노튜브는 산소 플라즈마 처리에 의해서 식각한 후 감광제를 제거하는 단계;

(f) 작업전극 윈도우의 탄소나노튜브를 플라즈마 처리에 의해서 활성화시켜서 백금층 및 활성화된 탄소나노튜브로 적층된 작업전극을 형성하는 단계;

(g) 기준전극 윈도우 및 대향전극 윈도우 위의 실리콘 산화막을 산화물식각제로 식각하여 백금층의 대향전극을 형성하는 단계; 및

(h) 기판 전체를 염산 용액에 침전시켜 상기 기준전극 윈도우의 은 표면에 염화은을 형성하여 백금층 및 은/염화은(Ag/AgCl)박막으로 적층된 기준전극을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리기판에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극 제조방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 (ii) 단계의 전사용 탄소나노튜브 필름은 탄소나노튜브를 디클로로벤젠에 분산시키고 원심분리한 후, 상청액을 여과지로 분리시켜 건조하여 제조하는 것을 특징으로 하는 유리기판에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극 제조방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 (f) 단계는 작업전극 윈도우 위의 탄소나노튜브를 20-30 W에서 20-30 초간 산소 플라즈마 처리하여 탄소나노튜브를 활성화시키는 것을 특징으로 하는 유리기판에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극 제조방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

상기 (h) 단계는 기관 전체를 염산 용액에 10-90 초간 침지시켜 상기 기준전극 윈도우의 은 표면에 염화은을 형성하는 것을 특징으로 하는 유리기관에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극 제조방법.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항에 따른 제조방법에 의해서 제조된 유리기관에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극.

**청구항 6**

유리 기관;

상기 유리 기관상에 백금층 및 은/염화은 박막으로 적층된 기준 전극;

상기 유리 기관상에 백금층 및 활성화된 탄소나노튜브로 적층된 작업전극; 및

상기 유리 기관상에 백금층의 대향전극;을 포함하고,

상기 대향전극의 크기는 3.5-4.5 mm<sup>2</sup>이고, 상기 기준전극의 크기는 0.15-0.16 mm<sup>2</sup>이며, 상기 작업전극의 크기는 0.75-0.85 mm<sup>2</sup>이고, 상기 작업전극의 탄소나노튜브 박막 두께는 180-220 nm이며, 그 직경은 1 mm - 200 μm인 것을 특징으로 하는 유리기관에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 유리기관에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극은 상기 대향전극, 기준전극 및 작업전극 각각과 외부측정회로를 접속하는 단자 패드를 더 포함하고, 상기 각 패드의 크기는 5.9-6.0 mm<sup>2</sup>인 것을 특징으로 하는 유리기관에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서,

상기 유리기관에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극은 작업전극, 기준전극, 대향전극 및 패드를 제외한 기관 영역은 실리콘 질화막으로 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 유리기관에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극.

**청구항 9**

제 6 항에 따른 유리기관에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극을 포함하는 전기화학 바이오센서.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 센서의 검출 표적 물질이 레지오넬라 균인 것을 특징으로 하는 전기화학 바이오 센서.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브 기반 3전극 시스템에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고감도 나노바이오센서, 화학센서 등에 활용될 수 있는 유리기관에 기준전극, 작업전극 및 대향전극이 일체형으로 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극 및 그 제조방법, 이를 이용한 바이오센서에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 전기화학센서는 그 내부의 전극이 리간드와 그의 수용체 간에 특이적 생물학적 인식 현상의 결과로 발생하는 신호를 검출 및 측정가능한 전기신호로 변환시키는 변환기로서 작용하는 분석장치이다. 이들 전기화학센서는 임상 분석시 계측과 진단시험에 가장 통상적으로 사용되고 있는 바이오센서로서 알려져 왔고, 다른 유형의 바이오센서 사용을 제한하는 대부분의 단점과 문제점을 극복해왔다. 전기화학 바이오센서는 대부분의 다른 바이오센서에

비해 고감도, 표적 분석물질에 대한 특이성, 빠른 응답시간, 혼탁액 또는 착색 용액에서의 동작능력, 사용 용이성 및 저가의 휴대용 기기로 만들 수 있다는 가능성을 포함하는 몇 가지 이점을 제공한다. 더욱이, 전극 시스템의 연속 응답에 의해 온라인 제어가 가능하고 광범위한 표본에 대해 적용할 수 있게 한다. 이러한 이점을 바탕으로 전기화학 바이오센서 분야는 빠른 속도로 지속 성장하고 있다.

[0003] 작동전극 재료의 선택은 전기화학 바이오센서의 성공적인 제작에 있어 중요한 문제점 중 하나이다. 전극 변환기의 변환효율에 의해 감도, 선택성, 검출한계, 신호 안정성과 재현성과 같은 전기화학 바이오센서의 많은 분석 특성들이 결정된다. 전기화학 바이오센서의 전극으로서 많은 재료들이 사용되어 왔다. 금속과 탄소가 전기화학 변환기와 지지 기판 제조용으로 통상 사용되고 있다. 백금, 금 및 은과 같은 불활성 금속은 우수한 전기적, 자기적 특성으로 인해 오랫동안 전극 시스템용으로 사용되어 왔다. 탄소 페이스트, 흑연, 카본블랙과 탄소섬유와 같은 탄소계 재료들이 전극 제작용으로 사용되기도 한다. 탄소분말과 유기 바인더로 제조되는 탄소 페이스트는 화학적 불활성, 상대적으로 넓은 전위 창, 낮은 바탕전류, 단순한 제조과정과 매우 낮은 비용으로 인해 각종 전기화학 변환기 제조용으로 현재 가장 인기 있는 재료들이다.

[0004] 최근 나노 물질에 기반을 둔 바이오센서, 가스센서의 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 특히, 탄소나노튜브(CNT) 전극을 사용한 전기화학식 바이오센서 연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 전기화학식 CNT 바이오센서는 초소형, 고감도, 저가격으로 제작이 가능하다.

[0005] 다만, CNT를 바이오센서에 사용하기 위해서는 CNT 전극을 특정 위치에 일정한 면적으로 형성하여야 한다. 이를 위한 방법으로는 먼저, CNT 성장에 필요한 촉매를 패터닝한 다음 그 위에 CNT를 성장시키는 방법과, CNT 박막을 형성하고 그것을 에칭하여 전극을 형성하는 방법이 있다.

[0006] 지금까지 대부분의 CNT 센서는 상기의 CNT 성장에 필요한 촉매를 패터닝한 다음 그 위에 CNT를 성장시키는 방법을 사용하고 있으나, CNT를 성장시키기 위해서 650 °C 이상의 고온이 요구되므로 고가의 실리콘 기판 등이 사용되기 때문에 저용점 유리 기판이나 유연한 플라스틱 기판의 사용이 불가능하였고, 또 성장 과정에서 발생하는 불순물을 제거하기가 매우 곤란한 문제점이 있었다. 이 방법에서는 CNT 작업 전극, 대향전극, 기준전극 등 3전극을 하나의 기판에 집적화시키는 것이 매우 곤란하여 이 방법으로는 실용화가 어려운 실정이다.

[0007] 또한, 상기의 CNT 박막을 형성하고 그것을 에칭하여 전극을 형성하는 방법을 사용한 바이오센서도 일부 개발되고 있으나, 주로 CNT 작업 전극만을 제작하고, 대향전극과 기준전극은 기존의 상용화 전극을 사용하는 것을 내용으로 하여 초소형, 저가격으로 제작하기에는 한계가 있다.

[0008] 즉, 이들 기술에 의하면 접착성이 나쁘고 재료 순도가 낮은 필름이 제조된다. 게다가 CVD 성장에는 고온(600-1200 °C)이 필요하기 때문에 사용 기판은 고용점의 반도체 또는 절연체로 제한된다. 이러한 제한에 의해 소다석회 유리와 플라스틱과 같은 저가의 기판 사용이 고려되지 않는다.

[0009] 따라서, 접착성이 충분한 탄소나노튜브 필름을 패터닝하여 기판으로서 저용점 재료를 사용할 수 있는 보다 편리한 방법을 개발할 필요가 있고, 초소형, 저가격으로 바이오센서를 제작하기 위해서는 3전극을 유리 기판이나 플라스틱 필름 위에 집적화하여 제작할 수 있는 공정 개발이 절대적으로 필요한 실정이다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 탄소나노튜브 작업전극, 백금 대향전극 및 은/염화은 기준전극의 3전극을 유리기판에 집적화한 탄소나노튜브 기반 3전극을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 제조방법에 따라 제조된 탄소나노튜브 3전극을 제공하는 것이고, 또한, 탄소나노튜브 박막을 원하는 크기로 패터닝하고 표면을 기능화한 고감도 작업전극, 은 표면을 처리하여 장기 안전성이 우수한 기준전극을 유리기판에 집적화시킨 3전극을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 기술적 과제는 상기 유리기판에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극을 이용한 고감도 전기화학 바이오센서를 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여,

- [0014] (i) 백금층, 은 및 실리콘 산화막으로 적층된 기준전극 윈도우; 백금층 작업전극 윈도우; 및 백금층 및 실리콘 산화막으로 적층된 대향전극 윈도우;를 유리 기판 위에 형성하는 단계; (ii) 전사용 탄소나노튜브 필름을 상기 3개의 윈도우가 형성된 유리 기판에 코팅하는 단계; (iii) 백금층 및 은/염화은 박막으로 적층된 기준 전극; 백금층 및 활성화된 탄소나노튜브로 적층된 작업전극; 및 백금층의 대향전극을 유리기판에 형성하는 단계;를 포함하고,
- [0015] 상기 (i) 단계는, (a) 유리 기판 위에 기준전극, 대향전극, 작업전극을 형성하고자 하는 부분에 리프트-오프 공정을 통하여 3 개의 백금층을 증착한 후 패터닝하는 단계; (b) 상기 기준전극 형성 백금층을 제외한 기판 전체에 감광막을 코팅한 후, 그 위에 리프트-오프 공정을 통하여 은을 증착하여 패터닝하고 감광막을 제거하는 단계; (c) 기판 전체에 실리콘옥사이드 산화막과 상기 산화막 위에 실리콘 질화막을 연속적으로 증착시키고, 상기 3 개의 백금층을 제외한 기판 전체에 감광막을 코팅하고 반응성 이온 식각으로 실리콘 질화막을 식각하는 단계; 및 (d) 작업전극 부분을 제외한 2개의 백금층에 감광막을 추가 코팅하고, 산화물 식각제(BOE)에 침지시켜 실리콘 산화막을 식각한 후, 감광막을 제거하는 단계;를 포함하여 기준전극 윈도우, 백금층 작업전극 윈도우 및 대향전극 윈도우를 유리 기판 위에 형성하는 것을 특징으로 하고,
- [0016] 상기 (iii) 단계는, (e) 상기 작업전극 윈도우 위의 탄소나노튜브에는 감광제를 사용하여 보호층을 형성하고, 나머지 부분의 탄소나노튜브는 산소 플라즈마 처리에 의해서 식각한 후 감광제를 제거하는 단계; (f) 작업전극 윈도우의 탄소나노튜브를 플라즈마 처리에 의해서 활성화시켜서 백금층 및 활성화된 탄소나노튜브로 적층된 작업전극을 형성하는 단계; (g) 기준전극 윈도우 및 대향전극 윈도우 위의 실리콘 산화막을 산화물식각제로 식각하여 백금층의 대향전극을 형성하는 단계; 및 (h) 기판 전체를 염산 용액에 침지시켜 상기 기준전극 윈도우의 은 표면에 염화은을 형성하여 백금층 및 은/염화은(Ag/AgCl)박막으로 적층된 기준전극을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리기판에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극 제조방법을 제공한다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (ii) 단계의 전사용 탄소나노튜브 필름은 탄소나노튜브를 디클로로벤젠에 분산시키고 원심분리한 후, 상청액을 여과지로 분리시켜 건조하여 제조할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 (f) 단계는 작업전극 윈도우 위의 탄소나노튜브를 20-30 W에서 20-30 초간 산소 플라즈마 처리하여 탄소나노튜브를 활성화시킬 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 의하면, 상기 (h) 단계는 기판 전체를 염산 용액에 10-90 초간 침지시켜 상기 기준전극 윈도우의 은 표면에 염화은을 형성할 수 있다.
- [0020] 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,
- [0021] 유리 기판; 상기 유리 기판상에 백금층 및 은/염화은 박막으로 적층된 기준 전극; 상기 유리 기판상에 백금층 및 활성화된 탄소나노튜브로 적층된 작업전극; 및 상기 유리 기판상에 백금층의 대향전극을 포함하고,
- [0022] 상기 대향전극의 크기는 3.5-4.5 mm이고, 상기 기준전극의 크기는 0.15-0.16 mm이며, 상기 작업전극의 크기는 0.75-0.85 mm이고, 상기 작업전극의 탄소나노튜브 박막 두께는 180-220 nm이며, 그 직경은 1 mm - 200 μm인 것을 특징으로 하는 유리기판에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극을 제공한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 유리기판에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극은 상기 대향전극, 기준전극 및 작업전극 각각과 외부측정회로를 접속하는 단자 패드를 더 포함할 수 있고, 상기 각 패드의 크기는 5.9-6.0 mm일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 유리기판에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극은 작업전극, 기준전극, 대향전극 및 패드를 제외한 기판 영역은 실리콘 질화막으로 코팅하여 전기적으로 절연시킬 수 있다.
- [0025] 본 발명은 상기 세 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,
- [0026] 상기 유리기판에 집적화된 탄소나노튜브 기반 3전극을 포함하는 전기화학 바이오센서를 제공하고, 상기 센서는 작업전극의 검출 표적 물질이 레지오넬라 균일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0027] 본 발명에 따르면, 밀리미터에서 마이크로미터 크기의 탄소나노튜브 작업전극, 백금 대향전극, 은/염화은 기준전극의 3전극을 유리기판에 집적화시킨 3전극의 제조가 가능하여 탄소나노튜브 전극을 기반으로 하는 초소형, 저가의 전기화학 바이오센서의 실용화를 가능하게 하고, 또한, 탄소나노튜브 표면을 기능화하여 고감도 바이오

센서의 제작이 가능하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0028] 도 1은 본 발명에 따른 집적화된 탄소나노튜브 3전극 시스템을 나타내는 상면도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 집적화된 탄소나노튜브 3전극 시스템을 나타내는 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 집적화된 탄소나노튜브 3전극 시스템을 제작하는 공정 흐름도이다.
- 도 4a 내지 도 4d는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 3전극 시스템의 SEM 이미지로서, 도 4a는 전체 이미지이고, 도 4b는 Ag/AgCl 기준전극, 도 4c는 탄소나노튜브 작업전극, 도 4d는 탄소나노튜브가 패터닝된 전극 부분을 각각 확대한 이미지이다.
- 도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 3전극 시스템의 전기화학적 특성을 Voltammetry법으로 분석한 그래프이다.
- 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 3전극 시스템의 전기화학적 특성을 Voltammetry법으로 분석한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 3전극 시스템을 이용하여 레지오벨라균 검출 면역센서의 특성을 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0030] 본 발명은 반도체 제조기술과 CNT 박막 기술을 적용하여 밀리미터에서 마이크로미터 크기의 CNT 작업전극, 백금 대향전극, Ag/AgCl 기준전극의 3전극을 유리 기판에 집적화시킨 것을 특징으로 한다.
- [0031] 이를 위하여, CNT 박막을 형성하고, 원하는 크기로 패터닝하고, 표면을 기능화하여 고감도 작업 전극을 제조하고, Ag 표면을 처리하여 장기 안정성이 우수한 기준 전극을 제조하며, 이러한 전극들을 하나의 유리기판 평면에 집적화시킨다.
- [0032] 본 발명에 따른 탄소나노튜브 기반 3전극 시스템은 유리 기판, 상기 유리 기판상에 백금층 및 은/염화은 박막으로 적층된 기준 전극, 상기 유리 기판상에 백금층 및 활성화된 탄소나노튜브로 적층된 작업전극 및 상기 유리 기판상에 백금층의 대향전극을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 상기 대향전극의 크기는 3.5-4.5 mm<sup>2</sup>이고, 상기 기준전극의 크기는 0.15-0.16 mm<sup>2</sup>이며, 상기 작업전극의 크기는 0.75-0.85 mm<sup>2</sup>이고, 상기 작업전극의 탄소나노튜브 박막 두께는 180-220 nm이며, 그 직경은 1 mm - 200 μm일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 바람직한 구현예에 따른 탄소나노튜브 기반 3전극 시스템은 하기 도 1 및 도 2와 같다. 하기 도 1 및 도 2는 각각 유리기판상(21)에 작업전극(working electrode, 11), 대향전극(counter electrode, 12), 기준전극(reference electrode, 13)이 집적화된 탄소나노튜브(CNT) 3전극 시스템의 상면도와 단면도이다.
- [0035] 상기 작업전극(11)은 탄소나노튜브(CNT) 박막으로 만들어지며 이 전극표면에 생체인식물질을 고정화시켜 바이오 센서를 제작할 수 있다.
- [0036] 상기 기준전극(13)은 백금 박막으로 만들어지고, 기준전극(13)은 작업전극(11)의 전위를 측정하고 제어할 때 기준으로 작용하며, 이 전극을 통해서 어떠한 전류도 흐르지 않는다.
- [0037] 상기 대향전극(12)은 은/염화은(Ag/AgCl) 전극으로서, 대향전극(12)에는 작업전극(11)에서 관측되는 모든 전류가 통과할 수 있다.
- [0038] 상기 패드(pad, 14, 15, 16)는 3전극 시스템과 외부 측정회로를 접속하는 단자이고, 트랙(18)은 작업전극(11)과 패드(14)를, 다른 트랙(19)은 대향전극(12)과 패드(15)를, 또 다른 트랙(20)은 기준전극(13)과 패드(16)를 연결하는 전기적 도체이다.
- [0039] 그리고, 전기적 절연을 위해서 작업전극(11), 기준전극(13), 대향전극(12) 및 패드부분을 제외한 모든 영역은 실리콘 질화막(silicon nitride, 17)으로 코팅한다.
- [0040] 상기 작업전극(11)은 스프레이법 또는 전사법에 의해서 만들어진 탄소나노튜브 작업전극으로서, 탄소나노튜브

박막의 두께는 200 nm, 직경 1 mm - 200 μm이며, 표면은 산소 플라즈마로 처리된 것을 특징으로 한다.

[0041] 상기 기준전극(13)은 은(Ag)을 1 M HCl에 담금으로써 형성된 은/염화은(Ag/AgCl) 기준전극으로, 크기는 0.156 mm<sup>2</sup>이고, 상기 대향전극(12)은 Pt 대향전극으로 크기는 4 mm<sup>2</sup>이다.

[0042] 상기 실리콘 질화막(17)은 PECVD법으로 형성된 것으로서, 전극간의 전기적 절연을 구현하기 위한 박막이다.

[0043] 상기 패드(pad, 14, 15, 16)는 Pt 패드로서, 전극과 외부측정회로를 연결하는 단자로서, 그 면적은 각각 5.94 mm<sup>2</sup>이다.

[0044] 본 발명은 (i) 백금층, 은 및 실리콘 산화막으로 적층된 기준전극 윈도우; 백금층 작업전극 윈도우; 및 백금층 및 실리콘 산화막으로 적층된 대향전극 윈도우;를 유리 기판 위에 형성하는 단계, (ii) 전사용 탄소나노튜브 필름을 상기 3개의 윈도우가 형성된 유리 기판에 코팅하는 단계, (iii) 백금층 및 은/염화은 박막으로 적층된 기준전극; 백금층 및 활성화된 탄소나노튜브로 적층된 작업전극; 및 백금층의 대향전극;을 유리기판에 형성하는 단계;를 포함한다.

[0045] 상기 (i) 단계는 (a) 유리 기판 위에 기준전극, 대향전극, 작업전극을 형성하고자 하는 부분에 리프트-오프 공정을 통하여 3 개의 백금층을 증착한 후 패터닝하는 단계, (b) 상기 기준전극 형성 백금층을 제외한 기판 전체에 감광막을 코팅한 후, 그 위에 리프트-오프 공정을 통하여 은을 증착하여 패터닝하고 감광막을 제거하는 단계, (c) 기판 전체에 실리콘옥사이드 산화막과 상기 산화막 위에 실리콘 질화막을 연속적으로 증착시키고, 상기 3 개의 백금층을 제외한 기판 전체에 감광막을 코팅하고 반응성 이온 식각으로 실리콘 질화막을 식각하는 단계 및 (d) 작업전극 부분을 제외한 2개의 백금층에 감광막을 추가 코팅하고, 산화물 식각제(BOE)에 침전시켜 실리콘 산화막을 식각한 후, 감광막을 제거하는 단계;를 포함하여 기준전극 윈도우, 백금층 작업전극 윈도우 및 대향전극 윈도우를 유리 기판 위에 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0046] 상기 (iii) 단계는 (e) 상기 작업전극 윈도우 위의 탄소나노튜브에는 감광제를 사용하여 보호층을 형성하고, 나머지 부분의 탄소나노튜브는 산소 플라즈마 처리에 의해서 식각한 후 감광제를 제거하는 단계, (f) 작업전극 윈도우의 탄소나노튜브를 플라즈마 처리에 의해서 활성화시켜서 백금층 및 활성화된 탄소나노튜브로 적층된 작업전극을 형성하는 단계, (g) 기준전극 윈도우 및 대향전극 윈도우 위의 실리콘 산화막을 산화물식각제로 식각하여 백금층의 대향전극을 형성하는 단계 및 (h) 기판 전체를 염산 용액에 침지시켜 상기 기준전극 윈도우의 은 표면에 염화은을 형성하여 백금층 및 은/염화은(Ag/AgCl)박막으로 적층된 기준전극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0047] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0048] <실시예>

[0049] (1) 본 발명에서, 접착 촉진제로서 헥사메틸렌 디실라잔(HMDS); 양성 감광막(PR)으로서 AZ1512; 양성 PR 현상액(CD30); 음성 PR(DNR-L300) 및 SWCNT용 용매로서 디클로로벤젠(DCB)(99.0%)을 사용하였다. 이들 화학물질들은 대정화금주식회사(대한민국)로부터 구입하였다. 음성 PR 현상액(AZ 500 MIF, 대정화금주식회사(대한민국))을 탈이온(DI)수로 부피비 2 : 1로 희석하였다. 실리콘 산화물을 식각하기 위한 완충된 산화물 식각제(BOE)는 BOE를 DI수로 부피비 6 : 1로 희석하여 제조하였다. 여과지로부터 SWCNT를 탈흡착시키기 위해 질산(60.0%)을 DI수로 부피비 1 : 0로 희석하였다. 증발된 은 박막을 화학적으로 산화시키기 위해 1 M 염산 수용액(35.0%)을 준비하였다. SWCNT(ASP-100F)는 한화나노텍화학 주식회사(대한민국)로부터 구입하였고, 추가 정제 없이 사용하였다.

[0050] (2) 플라즈마 화학기상증착법(PECVD) (Plasmalab 800 Plus, 옥스퍼드, 영국)을 이용하여 실리콘 산화막과 질화막을 증착하였다. 그리고, 질화물은 반응성 이온 식각법(RIE)을 이용하여 식각하였다(Advanced Vacuum & STS, Advanced RIE, 미국).

- [0051] 전기화학 측정은 정전위/정전류기 (M263A, Princeton Applied Research, 미국), IBM 호환 PC와 자체-제작한 전기화학전지로 구성된 전기화학 워크스테이션을 이용하여 수행하였다. Pt배선(99.95%)과 칼륨 포화된 Ag/AgCl 전극 재료(시그마-알드리치, 미국)를 각각 상대전극과 기준전극으로 이용하였다. Direct-Q 순수제조장치 (Millipore, 미국)를 이용하여 수성 매질에서 18.2 MΩcm의 비저항을 갖는 DI수를 제조하였다.
- [0052] <제조예>
- [0053] (1) 전사용 균일한 SWCNT 필름의 제조
- [0054] 먼저, 초음파를 이용하여 SWCNT 3 mg을 DCB 150 ml에 20 분간 분산시켰다. 얻어진 균질한 SWCNT 용액을 1 시간 동안 냉각시켰다. 원심분리 후, 상청액 5 ml를 와트만 No. 6809-5002 여과지(20 nm 입자 보유)를 통해 여과한 다음, 사용한 여과지를 묽은 질산 용액에 침지시켜 SWCNT 흡착물을 여과지로부터 분리하였다. 분리된 SWCNT를 일체화된 3-전극 기관으로 옮겨 80 °C에서 1 시간 동안 건조하였다.
- [0055] (2) 유리 기관에 일체화된 전기화학 3-전극 시스템의 제작 및 전사된 SWCNT의 활성화
- [0056] 직경이 4인치인 파이렉스 유리 웨이퍼를 끓인 에탄올에서 충분히 세정하여 미량의 유기물을 제거하고 DI수로 씻어내었다. 리프트-오프 공정을 이용하여 3개의 백금 전극을 유리 기관 위에서 패터닝하였다. 촉진제 HMDS를 기관 위에 4000 rpm으로 스핀코팅한 후, 양성 PR을 코팅한 다음, 기관을 묽은 MIF 용액으로 30초간 현상하였다. 직류(DC) 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 150 W에서 Pt 필름을 PR-패터닝된 유리 기관 위에 200 nm의 두께로 균일하게 증착시켰다. Ar의 유속은 5 mPa에서 30 sccm이었다. PR 상에 코팅된 Pt 필름은 아세톤에 5분간 침지시켰더니 쉽게 제거되었다.
- [0057] 2개의 부동태층을 사용하여 전사된 SWCNT로 감지전극을 선택적으로 개질시켰다. 0.9 torr와 20 W(증착 속도 < 45 nm/min)에서 3-전극 기관 위에 200 nm의 두께로 실리콘 산화물층을 증착한 후, 0.9 Torr와 50 W(증착속도 < 11 nm/min)에서 300 nm 두께의 질화물층을 증착시켰다. 광식각법으로 패터닝시킨 음성 PR를 현상한 후, 질화물층을 0.05 Torr와 50 W에서 6 분간 식각하여(식각속도 < 50 nm/min) 3개의 금속 박막형 전극을 위한 윈도우를 형성하였다. BOE에 7 초간 양성 PR-패터닝된 기관을 침지시켜 작동전극 위에 증착시킨 실리콘 산화물층을 제거하였다. 최종적으로, 하기 도 3a에서 보여주고 있는 바와 같이, 3 개의 이용가능한 윈도우를 형성하였다. 이들 중 2개(실리콘 산화물층이 형성된 질화물 윈도우)를 각각 기준전극과 대향전극으로 사용하였다. 중앙에 위치한 다른 하나의 전극은 완전 개방된 윈도우를 가졌고 작업전극으로서 사용하였다.
- [0058] 미리 제조한 SWCNT층을 기관 위에 전사하였다. 양성 PR을 기관 위에서 2000 rpm으로 스핀코팅한 후, 23 초간 UV 조명하에서 PR을 패터닝하고 60 초간 열판 위에서 소성시켰다. 다음, 얻어진 층을 30 초간 양성 PR 현상액에서 현상하였다. 이렇게 패터닝된 PR은 60 W에서 3 분간 후속 O<sub>2</sub> 플라즈마 식각 단계에서 기준전극과 대향전극 위에 형성된 원치 않는 SWCNT층을 제거하기 위한 마스크 재료로서 작용하였다. 이후, PR을 아세톤에서 제거하였다. 작동전극 위에 남아있는 전사된 SWCNT를 20 W에서 25 초간 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리에 의해 활성화하였다(O<sub>2</sub>의 유속은 30 sccm).
- [0059] 기준전극과 상대전극 위의 실리콘 산화물층을 BOE에서 7 초간 기관을 침지시켜 식각 제거하였다. 최종 단계로서 Ag층을 1 M HCl 용액 중에서 염소처리하였다. 침지시간 30 분은 허용 네른스트 거동을 가진 박막형 Ag/AgCl 기준전극을 제공하기에 충분하였다. 하기 도 3b는 전사된 SWCNT의 O<sub>2</sub> 플라즈마를 이용한 활성화 단계와 박막형 Ag/AgCl 기준전극을 제조하기 위한 Ag의 후속 염소처리단계의 전 과정을 보여주고 있다. 즉, Pt 박막형 작동전극의 개질을 위한 CNT 패터닝, 및 CNT-패터닝된 전극을 활성화한 후 Ag/AgCl의 형성을 위한 은 박막의 염소처리 과정을 보여주고 있다.
- [0060] <평가예>
- [0061] (1) 본 발명에 따른 유리 기관에 집적화된 전기화학 3전극 시스템의 주사전자현미경(SEM) 사진을 하기 도 4a에 나타내었다.

- [0062] 아라비아 숫자 1, 2, 3은 각각 기준전극, 대향전극과 작업전극을 의미하고, 하기 도 4b와 도 4c는 각각 플라즈마 처리 전후 SWCNT-전사된 감지 전극을 보여주고 있으며, 하기 도 4d는 Ag/AgCl 박막형 기준전극의 과립형 표면을 보여주고 있다.
- [0063] 기준전극의 작은 영역에 의해 본질적으로 감소되는 전위 강하(IR 강하)가 일어났다. IR 강하가 극도로 큰 경우에는 마이크로-전극 시스템의 기능 장애를 일으킬 수 있다. 상대적으로 표면적이 큰 대향전극은 대향전극과 작업전극 사이에 광범위한 전류를 허용하였는데, 이는 동작전위가 광범위하게 입력되었음을 의미한다. 또한, 상기 작업전극 위의 SWCNT 네트워크는 각종 생체 거대분자를 고정시키기 위한 보다 좋은 환경을 제공할 수 있다.
- [0064] (2) 전사된 SWCNT 필름은 플라즈마 처리가 필요하였다. 하기 도 5a는 주사속도 100 mV/s에서 10 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>을 함유하는 3 M의 KCl 용액에서 O<sub>2</sub> 플라즈마-처리된 CNT 작동전극의 순환 전압전류도를 나타낸 그래프이고, CNT-전사된 작동전극을 각각 (a) 0 W, (b) 10 W, (c) 20 W, (d) 30 W, (e) 40 W, (f) 50 W의 O<sub>2</sub> 플라즈마에 노출시켰다. 노출시간은 20 초이었다.
- [0065] 하기 도 5a에서, 순환 전압전류도 a는 10 mM 칼륨 시안화제2철을 함유하는 3 M KCl 용액으로부터 꺼낸 SWCNT-개질된 베어 전극의 순환 전압전류도의 피크 전위차 ΔE는 500 mV가 넘고 피크 전류는 낮음을 보여주고 있다. 그러나 플라즈마-처리한 SWCNT 전극의 다른 순환 전압전류도(하기 도 5a의 b-f)는 기본적으로 확산-제어된 형태이었다. ΔE의 값은 인가된 플라즈마 출력이 30 W에 이를 때까지 감소하였다. 인가된 플라즈마 출력이 30 W를 넘으면 ΔE는 다시 증가하였다. 전체 양극 피크 전류와 전체 음극 피크 전류는 출력이 10 W에서 50 W로 증가하는 동안 계속 증가하였다.
- [0066] 하기 [표 1]에는 CNT 작동전극의 O<sub>2</sub> 처리를 위해 적용된 출력과 경과시간에 대한 전기화학적 변수 의존성을 보여주고 있다. 2개의 주요 인자로서 인가된 O<sub>2</sub> 플라즈마 출력 및 ΔE와 이에 상응하는 피크 전류에 영향을 주는 경과시간이 요약되어 있다.
- [0067] ΔE의 값은 전사된 SWCNT에 대한 플라즈마 처리에 의해 유의적으로 감소하였지만, 30 W가 넘는 플라즈마 출력이 인가되었을 경우 증가하였다. 최대 패러데이 피크 전류가 플라즈마 출력 약 20 W에서 관찰되었다. 이는 20 W 미만의 출력에서 SWCNT가 완전하게 활성화되지 않았음을 의미한다. 그 이유는 균질한 SWCNT 용액을 제조하기 위해 플라즈마 처리 전에 사용한 유기용매가 저출력에서는 충분히 제거될 수 없었기 때문이다. 그러나, 너무 높은 출력은 SWCNT의 특유의 구조를 파괴하여 전도성을 일부 잃을 수 있다. 패러데이 피크 전류도 플라즈마 처리 경과시간이 증가할수록 감소하였다.

**표 1**

구분	E <sub>pc</sub> -E <sub>pa</sub>   (mV)	I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pa</sub> (μA)
O <sub>2</sub> 플라즈마 출력(W) <sup>a</sup>			
0	568	2.04	5.20
10	82.5	11.4	11.0
20	116	15.8	18.4
30	90.4	12.9	12.7
40	124	9.34	9.01
50	189	8.74	7.55
경과시간(S) <sup>b</sup>			
0	568	2.04	5.20
10	112	17.2	17.1
20	116	15.8	18.4
40	96.3	12.3	11.9
60	96.3	10.9	10.6

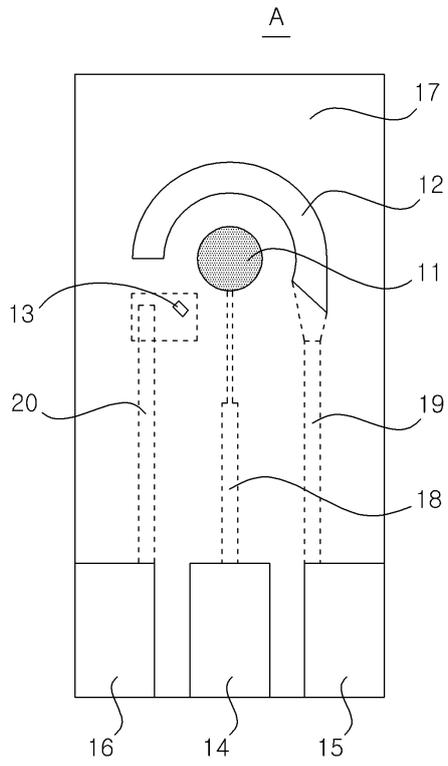
[0069] a 경과시간 = 20초 / b 플라즈마 출력 = 20 W

- [0070] (3) 본 발명에 따른 3-전극 시스템의 Pt 박막형 베어 전극의 전류 응답시간을 Ag/AgCl 박막을 기준전극으로서 사용하였을 때 인가한 전위 함수로서 기록하였다.
- [0071] 하기 도 5b는 시판 중인 기준전극(흑색선), 제조한 Ag/AgCl 박막형(적색선) 기준전극 및 1주일-숙성한 Ag/AgCl 박막형(청색선) 기준전극을 사용하였을 때 10 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>을 함유하는 3 M KCl 용액에서 Pt 전극의 순환 전압 전류도를 나타낸 것이고, 본 발명에 따른 Ag/AgCl 박막형 기준전극의 네른스트 기울기는 염소이온 농도 10 당 48.2 mV에 가깝다.
- [0072] 제조한 직후의 Ag/AgCl과 7 일간 노화시킨 Ag/AgCl 박막 간 ΔE 또는 피크 전류 사이에는 차이가 없었다. Pt 베어 전극 위에서 칼륨 시안화제2철의 시판 중인 기준전극과 제조된 Ag/AgCl 박막과의 산화환원반응은 확산-제어적이다. 하기 도 5b에서, 박막형 Ag/AgCl을 사용하였을 때 피크 전위에서 전압전류도가 50 mV 만큼 하방 이동하였음을 보여준다.
- [0073] Ag/AgCl 박막 위에서 반쪽 전지 반응은  $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ 이고, 이에 상응하는 네른스트 방정식은  $E = E^0 + 0.059 \log(1/[Cl^-])$  (상기 식에서  $E^0$ 는 표준 전위, 보다 정확하게는 형식 전위(즉, 염화이온 농도만이 개회로 전위  $E_{oc}$ 를 결정한다). 평균 네른스트 기울기는 48.2 mV/decade로서 안정성이 양호함을 알 수 있다.
- [0074] (4) Ag층을 염소처리하기 위한 묽은 염산 용액 중 침지 시간은 전기화학 전지 전위에 영향을 미치는 중요한 인자이다.
- [0075] 하기 도 6은 10 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>을 함유하는 3 M KCl 용액 중 다양하게 제조된 기준전극을 갖는 Pt 베어 전극의 순환 전압전류도를 나타낸 것으로서, 기준전극을 제조하기 위한 1 M HCl 용액 중 염소처리 시간은 (a) 180 초, (b) 0 초, (c) 10 초, (d) 20 초, (e) 30 초, (f) 40 초, (g) 50 초, (i) 90 초이었다.
- [0076] 염소처리를 위한 침지시간을 10 초 내지 180 초에서 변화시켜 8 개의 Ag/AgCl 박막을 준비하였다. 시안화제1철/시안화제2철 산화-환원쌍에 대한 형식 전위(양극과 음극 피크 전위의 산술평균으로서 정의됨)는 보다 큰 양의 전위값 영역으로 이동하여 최종적으로는 230 mV가 되며, 침지시간이 90 초가 될 때까지 피크 전류는 10% 증가한다. 그러나, 침지시간이 90 초보다 훨씬 긴 경우(하기 도 6의 순환 전압전류도 a에서 보여주는 바와 같이 180 초인 경우)에는 형식 전위는 더 작은 양의 전위값 영역으로 이동하고, 230 mV보다 훨씬 낮은 전위에서 관찰되었다.
- [0077] (5) 하기 도 7은 본 발명에 따라 제조된 SWCNT-전사된 3-전극 시스템의 전기화학적 특성 제어를 보여주고 있는 것으로서, 3-전극 시스템에서 작동전극으로서 10 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>을 함유하는 3 M KCl 용액 중에서 활성화된 CNT 전극의 순환 전압전류도를 나타낸 것이다. 주사 속도는 각각 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s 및 300 mV/s이다. 주사속도의 제곱근 함수로서 양극과 음극 피크 전류의 좌표들은 선형 관계를 나타낸다.(하기 도 7의 삽입 도면)
- [0078] 10 mM 칼륨 시안화제2철을 함유하는 3 M KCl 용액에서 SWCNT-계 감지 전극의 순환 전압전류도를 보면, 완벽하게 확산-제어된 가역적 반응을 나타내는데, 모든 주사속도에서 ΔE는 70 mV이다. 하기 도 7의 삽입 도면에 나타난 랜들스 좌표들은 피크 전류 대 주사속도의 제곱근의 그래프가 선형임을 보여준다. 양극과 음극 기울기로부터 구한 전극의 활성영역은 각각 약 0.35 mm<sup>2</sup>과 0.36 mm<sup>2</sup>이었다. 이는 작동전극의 기하학적 영역이 0.79 mm<sup>2</sup>이기 때문에 전극 영역의 44-45%가 SWCNT-전사된 감지 전극과 전기화학적으로 여전히 활성임을 의미한다.
- [0079] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유리 기판 위에 집적화된 SWCNT-패턴화된 3-전극 시스템은 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 이용하여 전사된 SWCNT 필름을 활성화시켜 SWCNT 전사를 위한 제작 과정에서 유기 오염물을 제거하였다.
- [0080] 플라즈마 출력 20 W와 경과시간 20 초가 가장 좁은 ΔE와 가장 큰 피크 전류가 관찰되는 최적의 플라즈마 조건으로 도출되었다. Ag층을 화학적으로 산화시키기 위해 1 M 염산 용액을 사용할 때 안정하고 재현성이 있는 박막형 Ag/AgCl 전극 형성을 바람직한 조건은 Ag층을 10 초간 상기 용액에 침지시켜 염화은 층을 형성하는 것이었다.

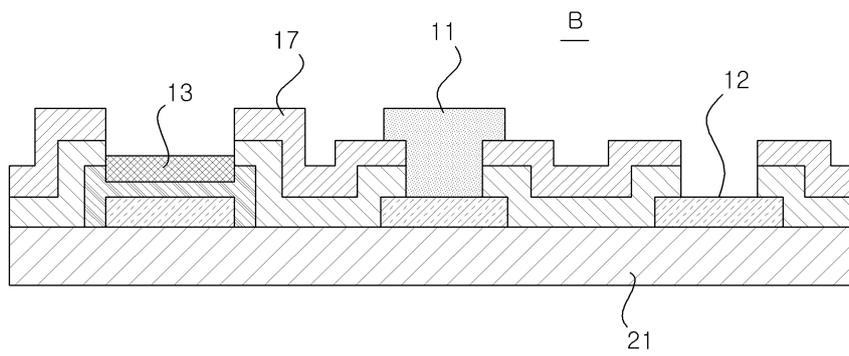


도면

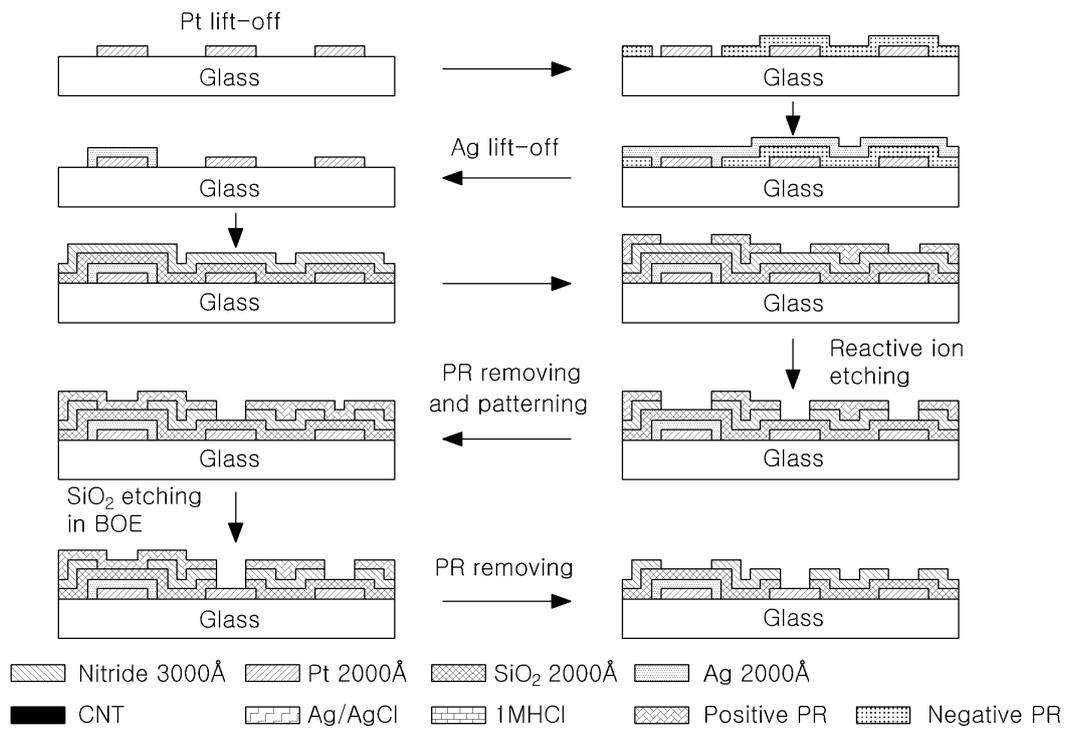
도면1



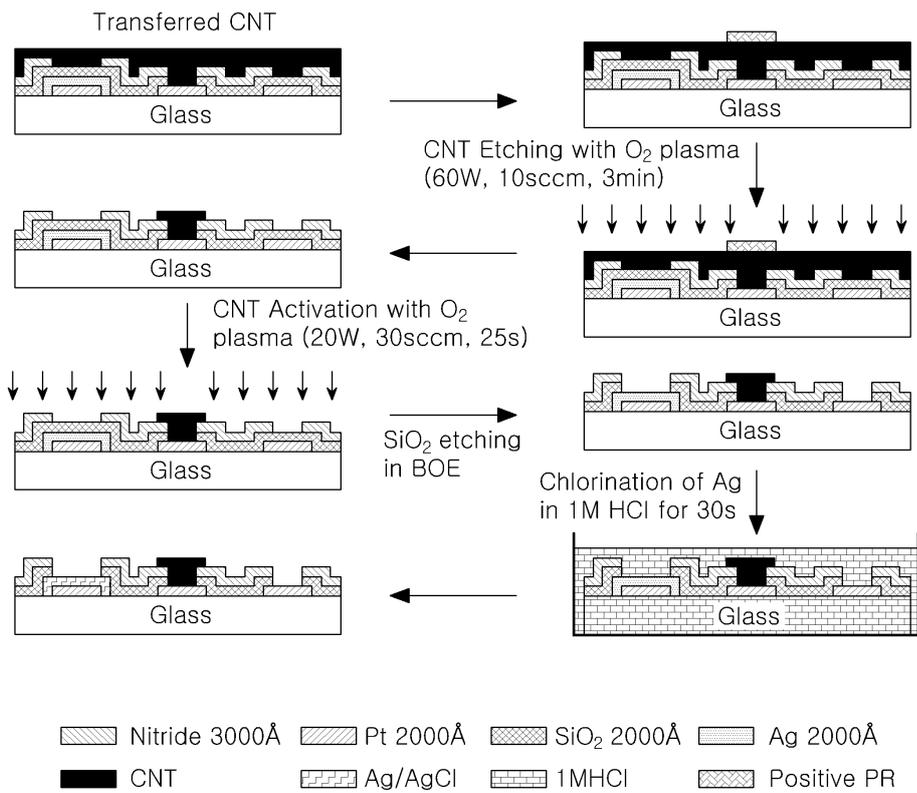
도면2



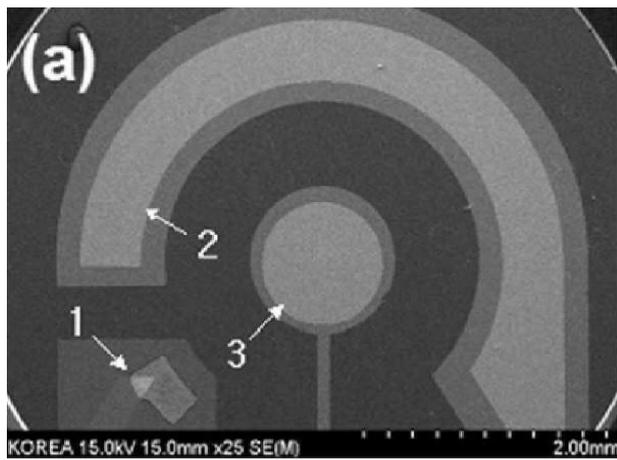
도면3a



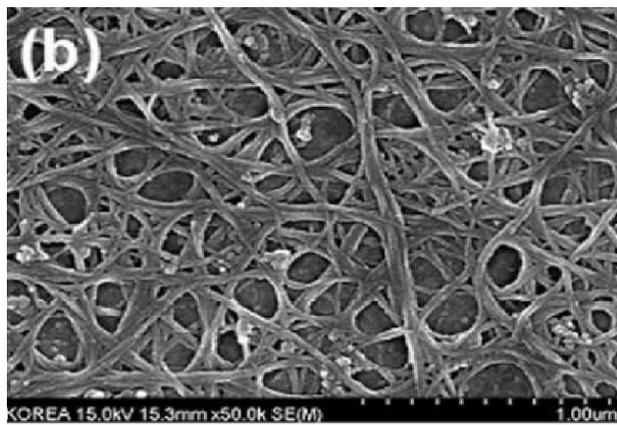
도면3b



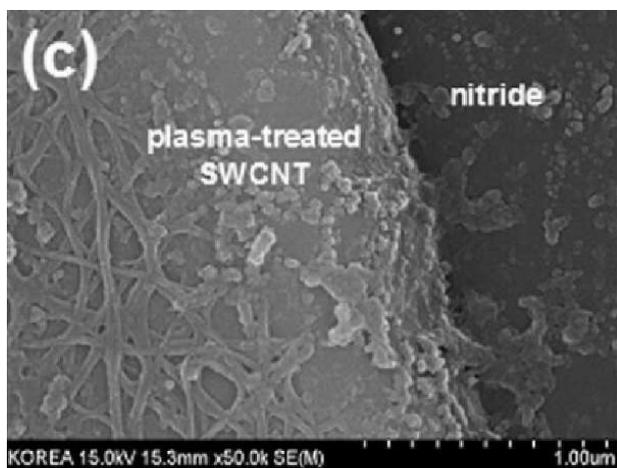
도면4a



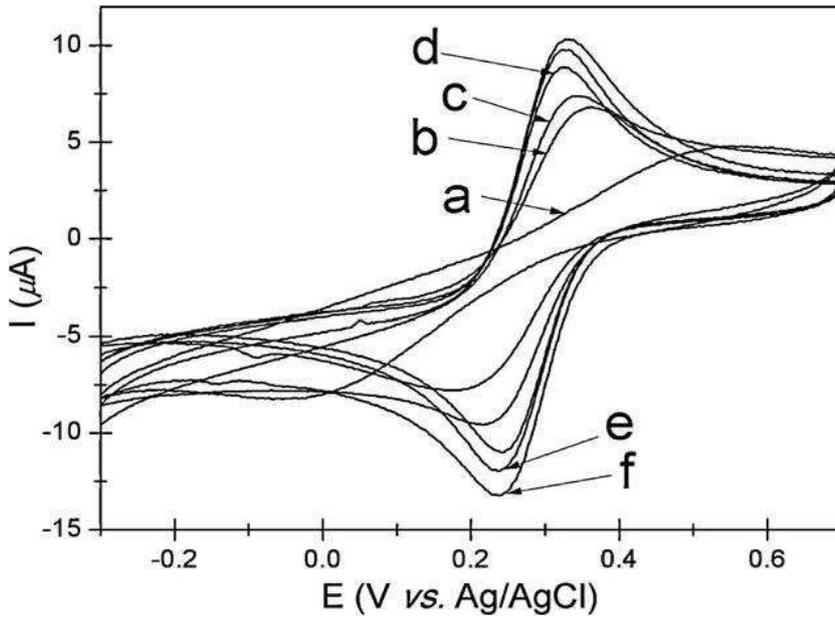
도면4b



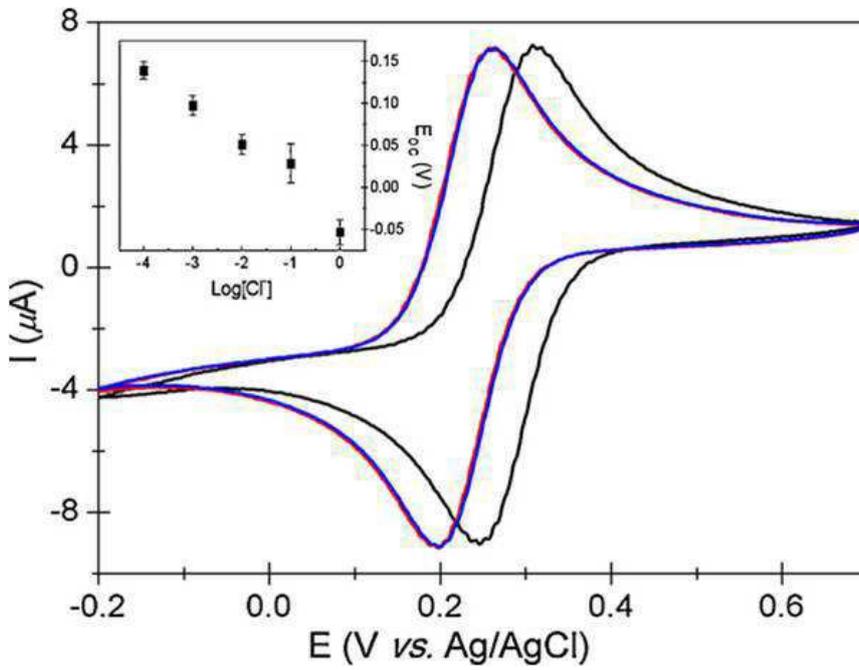
도면4c



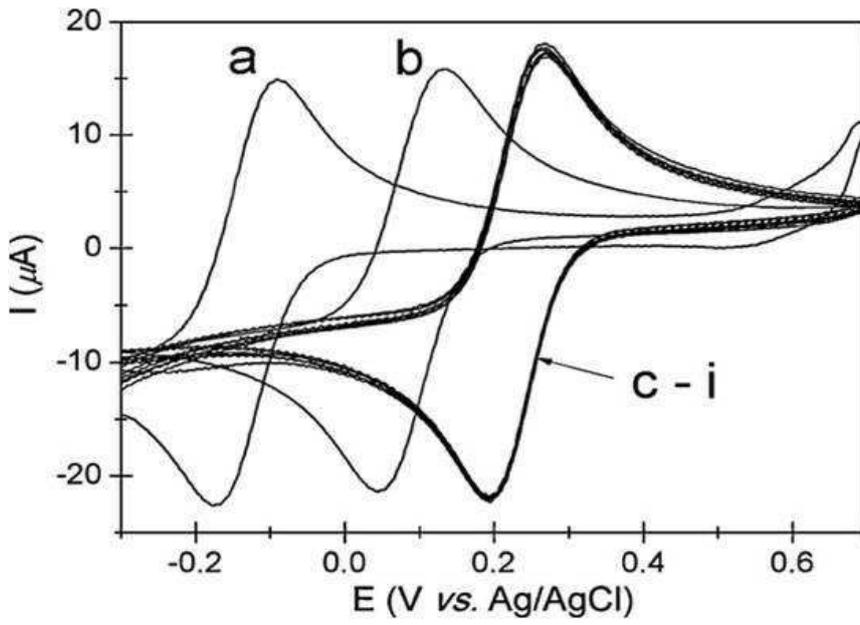
도면5a



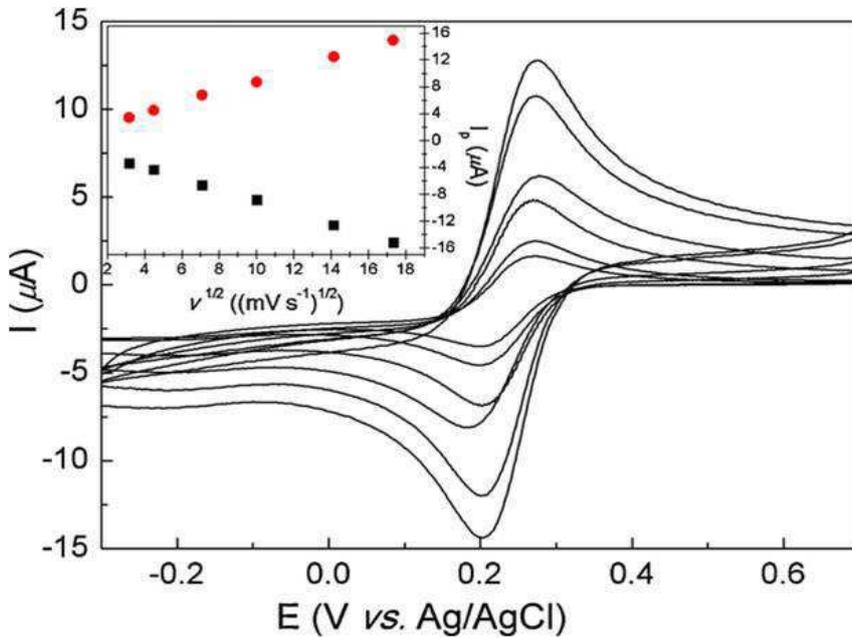
도면5b



도면6



도면7



도면8

