



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0003908
(43) 공개일자 2023년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/414 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G01N 27/4146 (2013.01)
G01N 27/4145 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0085541

(22) 출원일자 2021년06월30일

심사청구일자 2021년06월30일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

안재혁

대전광역시 서구 청사로 70 누리아파트 114동 402호

박상찬

대전광역시 서구 신갈마로230번길 31-12 103호

(74) 대리인

이은철, 김재문

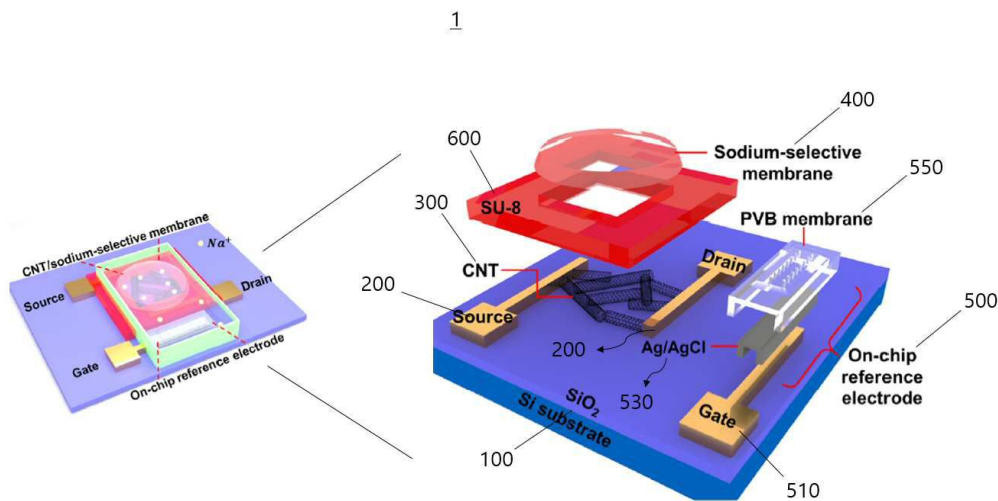
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 일체형 기준 전극이 집적된 탄소나노튜브 기반 이온 선택성 트랜지스터 센서

(57) 요약

본 발명은, 기판; 상기 기판 위에 전극 사이 소정의 간격을 두고 위치하는 소스-드레인 전극; 상기 소스-드레인 전극 사이에 위치하고, 상기 소스-드레인 전극과 접촉되는 탄소나노튜브 채널; 상기 탄소나노튜브 채널 위에 증착되고 특정 이온이 선택적으로 결합하는 이온 선택성 막; 및 상기 기판 위에 위치한 기준 전극;을 포함하여, 상기 기준 전극이 상기 기판에 일체로 집적된 것을 일 특징으로 한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

G01N 27/4148 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711117436
과제번호	2020R1F1A1068242
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	미처리 혈청 내 바이오마커 검출을 위한 광전자 스위치 바이오센서 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브 기반 이온 선택성 트랜지스터 센서에 있어서,
기판;
상기 기판 위에 전극 사이 소정의 간격을 두고 위치하는 소스-드레인 전극;
상기 소스-드레인 전극 사이에 위치하고, 상기 소스-드레인 전극과 접촉되는 탄소나노튜브 채널;
상기 탄소나노튜브 채널 위에 증착되고 특정 이온이 선택적으로 결합하는 이온 선택성 막; 및
상기 기판 위에 위치한 기준 전극;을 포함하여,
상기 기준 전극이 상기 기판에 일체로 집적된 것을 특징으로 하는 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 기준 전극은,
게이트 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 기준 전극은,
상기 게이트 전극에 인쇄된 Ag/AgCl을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 기준 전극은,
상기 Ag/AgCl이 인쇄된 상기 게이트 전극에 코팅된 PVB 막을 더 포함하여,
안정적인 구동 전위를 제공하는 것을 특징으로 하는 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 이온 선택성 막은,
나트륨 이온에 대한 선택성을 가지는 것을 특징으로 하는 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 소스-드레인 전극과 상기 이온 선택성 막 사이에 위치하여 누설 전류 형성을 방지하는 SU-8 포토 레지스트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브 기반 이온 선택성 트랜지스터 센서에 관한 것으로서, 특히 기준 전극이 일체로서 소자에 집적된 탄소나노튜브 기반 이온 선택성 트랜지스터 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 기술발전에 따라 여러 센서와 통합된 웨어러블 전자 장치는 개인 건강 관리에 중요한 요소가 되었다. 인체의 생체신호를 감지할 수 있는 웨어러블 센서는 사용자를 방해하지 않고 물리적, 생리적 또는 전기 화학적 신호를 실시간으로 모니터링할 수 있다. 유연한 기판에 소형 센서를 제작하는 것 외에도, 건강 상태에 대한 정보를 포함하는 특정 생체 유체를 분석하도록 설계된 민감 센서의 개발은 개인 건강 모니터링에 중요하다. 생리적 또는 대사적 바이오마커를 포함하는 인간의 땀을 분자 수준에서 분석하여 개인의 건강 상태를 비침습적으로 모니터링할 수 있다. 땀 분석은 탈수, 당뇨병 섬유증, 약물 남용 및 심장 대사를 감지하는데 매우 중요하다.

[0004] 웨어러블 센서에 사용되는 가장 일반적인 땀 분석 기법은 전기 화학적 전위가 땀에 포함된 이온의 농도에 직접적으로 의존하는 이온 선택성 전극(ISE)을 이용하는 것이다. 웨어러블 센서는 타투, 스마트워치, 패치 또는 직물과 같은 다양한 형태로 구현될 수 있다.

[0005] 그러나 높은 민감도에도 불구하고 ISE 기반의 땀 센서는 일반적으로 수 밀리미터 정도의 큰 크기를 가지고 있다. 이는 하나의 칩에 많은 수의 센서를 통합하는 것을 어렵게 할 수 있다. 반면, 이온에 민감한 ISFET는 나노미터 단위로 축소될 수 있어 하나의 칩에 많은 수의 센서를 통합하는 것을 가능하게 한다. 또한, 나노 스케일 ISFET의 작은 입력 커패시턴스는 손실 없이 축소된 감지 영역에서 생성된 전기 화학적 전위의 민감한 측정을 위해 이온 선택성 막에 강한 커패시터 커플링을 가능하게 한다.

[0006] 탄소나노튜브(CNT)는 높은 기계적 유연성, 운송 이동성, 화학적 안정성 및 화학적 기능화로 인해 웨어러블 장치에 유망한 채널 재료로 여겨진다. 많은 연구자가 CNT-FET 기반의 바이오 센서를 개발했으나 땀분석, 특히 나트륨 이온 검출에 대한 연구는 여전히 부족하다.

[0007] 이온 검출을 위해서는 다양한 이온 농도에서 안정적인 전위를 유지해야하는 기준 전극이 중요하다. 감지 메커니즘으로 인해 안정적인 전위가 없으면 센서가 제대로 작동하지 않을 수 있다.

[0008] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 이온 선택성 트랜지스터의 성능과 이전에 보고된 이온 선택성 트랜지스터의 성능을 비교한 도표이다. 도 1을 참조하면, CNT-FET에 관한 이전 연구에서 땀과 관련된 이온 검출에 대해 보고되었지만, 기존의 부피가 큰 기준 전극 또는 금속 와이어 전극에 필요한 대규모 실험 설정은 웨어러블 장치에 이용하기에 어렵다.

[0009] 이와 관련하여 한국등록특허 제10-2081904호는 미각 수용체 단백질이 기능화된 CNT-FET를 이용한 미각 센서와 바이오 전자혀를 개시한다. 상기 선행특허문헌은 기판상에 형성된 단일벽 탄소나노튜브로 이루어진 반도체 채널, 상기 반도체 채널의 양 단에 형성된 소스-드레인 전극을 포함하는 swCNT-FET, 및 상기 반도체 채널 표면에 형성된 쓴맛 수용체 단백질을 포함하는 미각센서로 미각물질을 감지한다.

[0010] 전술한 바와 같이, 특정 이온 또는 물질을 감지하는 CNT-FET는 다수 제안되고 있다. 다만, 종래의 경우, CNT-FET의 3개의 전극 중 2개의 전극만 포함되어 있는 구성이고 기준 전극이 소자에 일체로 직접되어 있지는 않다. 따라서, 센서를 소형화하여 웨어러블 센서에 이용할 수 있도록 3전극 CNT-FET가 기준 전극을 포함하여 소자에 일체로 직접되는 것이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2081904호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 추가적인 환경구성 없이 하나의 소자에 필요 구성을 모두 집적한 탄소나노튜브 기반 이온 선택성 트랜지스터 센서를 제공하고자 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 이를 통해 센서를 소형화하여 웨어러블 장치에 사용할 수 있는 탄소나노튜브 기반 이온 선택성 트랜지스터 센서를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 기판; 상기 기판 위에 전극 사이 소정의 간격을 두고 위치하는 소스-드레인 전극; 상기 소스-드레인 전극 사이에 위치하고, 상기 소스-드레인 전극과 접촉되는 탄소나노튜브 채널; 상기 탄소나노튜브 채널 위에 증착되고 특정 이온이 선택적으로 결합하는 이온 선택성 막; 및 상기 기판 위에 위치한 기준 전극;을 포함하여, 상기 기준 전극이 상기 기판에 일체로 집적된 것을 일 특징으로 한다.

[0017] 바람직하게는, 상기 기준 전극은, 게이트 전극을 포함할 수 있다.

[0018] 바람직하게는, 상기 기준 전극은, 상기 게이트 전극에 인쇄된 Ag/AgCl을 더 포함할 수 있다.

[0019] 바람직하게는, 상기 기준 전극은, 상기 Ag/AgCl이 인쇄된 상기 게이트 전극에 코팅된 PVB 막을 더 포함하여, 안정적인 구동 전위를 제공할 수 있다.

[0020] 바람직하게는, 상기 이온 선택성 막은, 나트륨 이온에 대한 선택성을 가질 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 상기 소스-드레인 전극과 상기 이온 선택성 막 사이에 위치하여 누설 전류 형성을 방지하는 SU-8 포토 레지스트를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따르면, 부피가 크고 내부 포화용액을 가지는 외부 전극이 필요 없이 기준 전극을 트랜지스터에 집적함으로써 추가적인 환경구성 없이 하나의 소자에 필요 구성을 모두 집적한 탄소나노튜브 기반 이온 선택성 트랜지스터 센서를 제공할 수 있다는 이점이 있다.

[0024] 또한 본 발명은, 일체형 기준 전극을 사용함으로써 센서를 소형화할 수 있고 웨어러블 장치에 사용될 수 있다는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 성능과 이전에 보고된 이온 선택성 트랜지스터 센서의 성능을 비교한 도표이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 구성도를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서가 나트륨 이온을 실시간으로 측정하는 그래프를 나타낸다.

도 4은 본 발명의 실시예에 따른 PI(Polyimide) 기판을 나타낸다.

도 5은 본 발명의 실시예에 따른 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 채널 영역의 광학 이미지를 나타낸다.

도 6은 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 전기적 특성을 나타내는 실시예로서, 도 6의 (a)는 다양한 드레인 전압에서 나트륨 이온 선택성 막이 없는 경우 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 전달 특성을 나타내고, 도 6의 (b)는 나트륨 이온 선택성 막의 증착 전후 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 전달 특성을 나타낸다.

도 7는 본 발명의 실시예에 따른 이온 선택성 막의 개략도를 나타낸다.

도 8는 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 전기적 특성을 나타내는 실시예로서, 도 8의 (a)는 나트륨 이온 선택성 막으로 기능화된 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 나트륨 이온 농도에 따른 전달 특성을 나타내고, 도 8의 (b)는 나트륨 이온 선택성 막으로 기능화되지 않은 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 나트륨 이온 농도에 따른 전달 특성을 나타낸다.

도 9은 다양한 간섭 이온과 나트륨 이온에 대한 이온 선택성 막의 선택성을 나타내는 실시예로서, 도 9의 (a)는 다양한 간섭 이온에 대한 임계 전압을 나타내고, 도 9의 (b)는 다양한 간섭 이온이 혼합된 용액의 나트륨 이온에 따른 임계 전압을 나타낸다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 인공 땀에서의 나트륨 이온 감지에 대한 실험 데이터이다.

도 11는 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 나트륨 이온 농도에 따른 임계 전압을 나타내는 실시예로서, 도 11의 (a)는 나트륨 이온 선택성 막의 유무에 따른 임계 전압을 나타내고, 도 11의 (b)는 기준 전극에 따른 임계 전압을 나타낸다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 제조공정을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 첨부된 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 다만, 본 발명이 예시적 실시 예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 각 도면에 제시된 동일 참조부호는 실질적으로 동일한 기능을 수행하는 부재를 나타낸다.
- [0028] 본 발명의 목적 및 효과는 하기의 설명에 의해서 자연스럽게 이해되거나 보다 분명해 질 수 있으며, 하기의 기재만으로 본 발명의 목적 및 효과가 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하기로 한다.
- [0029] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)의 구성도를 나타낸다. 도 2를 참조하면, 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 기판(100), 소스-드레인 전극(200), 탄소나노튜브 채널(300), 이온 선택성 막(400), 기준 전극(500), 및 SU-8 포토 레지스트(600)를 포함할 수 있다.
- [0030] 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 안정적인 기준 전극이 일체로 집적되어 소형화에 유리할 수 있다. 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 마이크로 단위로 제작 가능하여 웨어러블 장치에 사용될 수 있다. 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 2 전극 소자보다 이온선택성과 민감도가 더 높을 수 있다.
- [0031] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)가 나트륨 이온을 실시간으로 측정할 수 있는 그래프를 나타낸다. 도 3을 참조하면, 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 나트륨 이온 농도에 따라 일정한 드레인 전류(I_D)가 출력될 수 있다. 즉, 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 나트륨 이온 농도에 대한 드레인 전류(I_D)가 선형성을 가지므로 나트륨 감지에 적용될 수 있다. 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 인체의 다양한 부위의 나트륨 농도인 $38.3 \pm 20.8 \text{ mM}$ 을 포함하는 0.1~100mM의 광범위한 나트륨 이온을 감지할 수 있다.
- [0032] 기판(100)은 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)에 필요한 소자들이 집적될 수 있다. 기판(100)은 탄소나노튜브 채널(300)이 증착될 수 있는 Si / SiO₂ 성분으로 구성될 수 있다.
- [0033] 도 4은 본 발명의 실시예에 따른 PI(Polyimide) 기판을 나타낸다. 도 4을 참조하면, 기판(100)은 단단한 기판 대신 사전에 패터닝된 전극이 있는 유연한 PI 기판(100)일 수 있다. 기판(100)은 유연한 PI 소재를 사용하여 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)가 웨어러블 장치에 구현되게 할 수 있다.
- [0034] 소스-드레인 전극(200)은 기판 위에 전극 사이 소정의 간격을 두고 위치할 수 있다. 소스-드레인 전극(200)은

Ti/Au로 구성될 수 있다. 소스-드레인 전극(200)은 photolithography, electron-beam evaporation, and a lift-off 공정으로 제작될 수 있다.

- [0035] SU-8 포토 레지스트(600)는 소스-드레인 전극과 상기 이온 선택성 막 사이에 위치하여 누설 전류 형성을 방지할 수 있다.
- [0036] 도 5은 본 발명의 실시예에 따른 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 채널 영역의 광학 이미지를 나타낸다. 도 5을 참조하면, SU-8 포토 레지스트(600)는 측정하고자 하는 용액과 접촉하는 소스-드레인 전극(200)에서 전류 누설을 억제하기 위해 감지 영역을 제외하고 패시베이션층을 형성할 수 있다.
- [0037] 탄소나노튜브 채널(300)은 소스-드레인 전극 사이에 위치하고, 소스-드레인 전극과 접촉될 수 있다.
- [0038] 도 6는 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)의 전기적 특성을 나타내는 실시예로서, 도 6의 (a)는 다양한 드레인 전압에서 나트륨 이온 선택성 막(400)이 없는 경우 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)의 전달 특성을 나타내고, 도 6의 (b)는 나트륨 이온 선택성 막(400)의 증착 전후 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)의 전달 특성을 나타낸다.
- [0039] 도 6의 (a)를 참조하면, 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 10^3 이상의 on/off 비율로 p-type 특성을 나타낼 수 있다. 탄소나노튜브 채널(300)은 표면에 흡착된 산소와 물 분자가 탄소나노튜브 채널(300)에서 전자를 끌어내어 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)가 p-type으로 작동되게 할 수 있다.
- [0040] 도 6의 (b)를 참조하면, 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)의 전송 곡선은 나트륨 이온 선택성 막(400)이 탄소나노튜브 채널(300)에 증착됨에 따라 on/off 비율을 변경하지 않고 왼쪽으로 이동하고 subthreshold 기울기가 개선될 수 있다. 탄소나노튜브 채널(300)은 소수성 상호 작용을 통해 벽에 이온 선택성 막이 흡착되면 주변의 물이 흡착되는 영향을 억제하고 정공(p-type) 전도를 줄일 수 있다.
- [0041] 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 백 게이트와 리퀴드 게이트 사이에 게이트 전압 범위가 다를 수 있다. 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 리퀴드 게이트에서 볼 때의 채널 전위가 표준 전극 전위(V_{ref}^0), 이중층 커패시턴스 및 이온 선택성 막에서 생성된 전기 화학전 전위로부터 결정될 수 있다. 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 백 게이트에서 볼 때의 채널 전위가 하단의 산화물 커패시턴스에 의해 결정될 수 있다. 또한, 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)의 채널 전위는 리퀴드 게이트와 백 게이트 사이의 용량성 결합에 영향을 받을 수 있다.
- [0042] 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 나트륨 이온 선택성 막(400)이 있는 소자의 경우 백 게이트 전압이 2.5V보다 높을 때 전자(n-type) 전도가 관찰될 수 있다. 이러한 현상은 탄소나노튜브 채널(300)에 n-type 전도를 억제하는 주변의 물의 흡착으로 발생하나 감지 신호로서의 임계 전압 또는 드레인 전류가 p-type 영역에서 특성화되었기 때문에 나트륨 측정에서 오류는 발생하지 않는다.
- [0043] 이온 선택성 막(400)은 탄소나노튜브 채널 위에 증착되고 특정 이온이 선택적으로 결합할 수 있다. 이온 선택성 막(400)은 막의 색상과 투명성에 따라 채널 영역의 색상이 변하므로 이를 통해 증착상태를 확인할 수 있다.
- [0044] 도 7는 본 발명의 실시예에 따른 이온 선택성 막의 개략도를 나타낸다. 도7를 참조하면, 이온 선택성 막(400)의 선택성 이온 운반체(ionophore)는 특정 이온을 포착할 수 있다. 이온 선택성 막(400)은 막/용액 계면의 농도 차이로 인해 전기 화학적 전위를 생성할 수 있다. 이온 선택성 막(400)의 평균 두께는 90 μ m에서 110 μ m 사이일 수 있다. 바람직하게는, 이온 선택성 막(400)의 평균 두께는 약 100 μ m일 수 있다.
- [0045] 이온 선택성 막(400)은 유연한 기관(100)에서도 접착력을 가질 수 있도록 기관(100) 재료의 표면 에너지를 고려하여 제작될 수 있다. 이온 선택성 막(400)은 유연한 기관(100)에서도 화학적 안정성을 가질 수 있다. 이온 선택성 막(400)은 반복적인 굽힘, 비틀림, 및 스트레칭과 같은 다양한 사람의 움직임에도 기계적 안정성이 보장될 수 있다.
- [0046] 이온 선택성 막(400)은 나트륨 이온에 대한 선택성을 가질 수 있다.
- [0047] 도 8는 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)의 전기적 특성을 나타내는 실시예로서, 도 8의 (a)는 나트륨 이온 선택성 막으로 기능화된 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 나트륨 이온 농도에 따른 전달 특성을 나타내고, 도 8의 (b)는 나트륨 이온 선택성 막으로 기능화되지 않은 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 나트륨 이온 농도에 따른 전달 특성을 나타낸다.

- [0048] 도 8의 (a)를 참조하면, 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 나트륨 농도가 증가하면 드레인 전류(I_D)와 리퀴드 게이트 전압(V_{LG}) 곡선이 왼쪽으로 이동하는 특성을 갖는다. 도 8의 (b)를 참조하면, 나트륨 이온 선택성 막이 없는 센서에서는 나트륨 농도가 증가해도 드레인 전류(I_D)와 리퀴드 게이트 전압(V_{LG}) 곡선의 이동은 무시할 수 있을 정도의 차이만 발생한다. 본 실시예에 따르면, 탄소나노튜브-용액 인터페이스 대신 나트륨 이온 선택성 막-용액 인터페이스에서 전기 화학전 전위가 발생한다.
- [0049] 도 9는 다양한 간섭 이온과 나트륨 이온에 대한 이온 선택성 막의 선택성을 나타내는 실시예로서, 도 9의 (a)는 다양한 간섭 이온에 대한 임계 전압을 나타내고, 도 9의 (b)는 다양한 간섭 이온이 혼합된 용액의 나트륨 이온에 따른 임계 전압을 나타낸다.
- [0050] 도 9의 (a)를 참조하면, 이온 선택성 막(400)은 땀의 주요 전해질인 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 간섭 이온에 대해 매우 낮은 선택성을 가질 수 있다. 따라서 로그 스케일에서 전해질의 농도에 따른 임계 전압의 크기가 나트륨 이온에 대해서는 선형성을 보이지만 나머지 간섭 이온에 대해서는 선형성을 보이지 않는다. 즉, 이온 선택성 막(400)은 1차 나트륨 이온에 대해 탁월한 선택성을 가질 수 있다.
- [0051] 도 9의 (b)를 참조하면, 이온 선택성 막(400)은 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 간섭 이온 농도가 각각 2~8mM, 0.2~2mM, 0.02~0.4mM인 혼합 용액에서 로그 스케일의 나트륨 농도에 대한 임계 전압이 선형을 갖도록 할 수 있다. 즉, 이온 선택성 막(400)은 간섭 이온이 혼합된 용액에서도 나트륨 이온에 대한 강한 선택성을 가질 수 있다. 이온 선택성 막(400)은 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 간섭 이온 이 포함된 혼합 용액에서 나트륨 농도가 0.1~10mM인 경우 54mV/dec, 1~100mM인 경우 71.4mV/dec의 감도를 갖을 수 있다. 이온 선택성 막(400)은 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 간섭 이온 이 포함된 혼합 용액에서 평균적으로 61.9mV/dec의 감도를 가질 수 있다.
- [0052] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 인공 땀에서의 나트륨 이온 감지에 대한 실험 데이터이다. 도 10을 참조하면, 인공 땀은 사람의 땀과 유사한 환경을 만들기위해 칼륨 이온 1mM과 젖산 10mM을 포함할 수 있다. 이온 선택성 막(400)은 인공 땀에서 나트륨 농도가 0.1~100mM인 경우 58mV/dec의 감도를 가질 수 있다. 이온 선택성 막(400)은 인공 땀에서 나트륨 이온 증가에 따른 드레인 전류(I_D)가 감소된다.
- [0053] 기준 전극(500)은 기관 위에 위치할 수 있다. 기준 전극(500)은 부피가 큰 Ag/AgCl 전극 또는 금속 와이어 게이트를 사용하는 기준 방법에 비해 소형인 크기와 높은 안정성 측면에서 웨어러블 장치에 더 적합할 수 있다.
- [0054] 도 11은 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)의 나트륨 이온 농도에 따른 임계 전압을 나타내는 실시예로서, 도 11의 (a)는 나트륨 이온 선택성 막의 유무에 따른 임계 전압을 나타내고, 도 11의 (b)는 기준 전극에 따른 임계 전압을 나타낸다.
- [0055] 도 11의 (a)를 참조하면, 나트륨 농도가 증가함에 따라 임계 전압도 감소함을 알 수 있다. 따라서, 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 로그 스케일에서 나트륨의 농도와 임계 전압이 비례하므로 센서로써 사용될 수 있다.
- [0056] 도 11의 (b)를 참조하면, 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)는 NaCl 용액에 대해 71.7mV/dec의 감도를 갖을 수 있고 이는 상용 기준 전극의 감도인 66.5mV/dec와 유사하다. 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)의 기준 전극(500)과 상용 Ag/AgCl 기준 전극 사이의 개방 회로 전위(OCF)는 0.1~100mM 범위에서 3.7mV 미만의 오류로 안정적으로 유지될 수 있다. 본 실시예에 따르면, AgCl과 PVB(Poly Vinyl Butyral) 막으로 구성된 기준 전극(500)은 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)가 광범위한 전해질 농도에서 구동되기 위해 안정적인 전위(리퀴드 게이트 전압)를 제공할 수 있다.
- [0057] 기준 전극(500)은 게이트 전극(510), Ag/AgCl(530), 및 PVB 막(550)을 포함할 수 있다.
- [0058] Ag/AgCl(530)은 게이트 전극에 인쇄될 수 있다. Ag/AgCl(530)은 기준 전극(500)으로서의 안정성을 확보하게 할 수 있다.
- [0059] PVB 막(550)은 Ag/AgCl이 인쇄된 게이트 전극에 코팅될 수 있다.
- [0060] PVB 막(550)은 컨디셔닝하는 동안 폴리머 매트릭스에서 물을 흡수할 수 있다. PVB 막(550)은 막/수성 계면의 경계에서 이온 확산 과정이 발생하여 나노 포어 채널을 형성할 수 있다. PVB 막(550)은 막 표면에 형성된 나노 포어 채널을 통해 막과 용액 사이의 물질(K^+ , Cl^- 등) 교환을 촉진하고 제어하여 전기적 연결을 생성할 수 있다.

PVB 막(550)은 K^+ 와 Cl^- 의 이동속도가 유사하기 때문에 접합 전위를 형성하지 않고도 안정적인 전위를 유지할 수 있다.

[0061] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서의 제조 공정을 나타낸다. 제조 공정은 CNT-FET 제조, 나트륨 이온 선택성 막 증착, 및 기준 전극 형성으로 구성된다. 기판(100)은 90nm 두께의 SiO_2 로 구성된 top layer를 갖는 고도로 p-도핑된 실리콘 웨이퍼로 제작된다. 소스-드레인 전극(200)은 photolithography, electron-beam evaporation, and a lift-off 공정으로 제작될 수 있다.

[0062] 탄소나노튜브 채널(300)은 기판(100)에 photolithography 공정으로 길이 $100\mu m$, 폭 $200\mu m$ 의 활성 영역 정의하여 증착될 수 있다. 기판을 O₂ 플라즈마 (30 W, 20 sccm, 500 mTorr)로 1분 동안 처리하여 표면을 친수성으로 만든다. 기질을 poly-L-lysine 용액(0.1% w/v in H₂O; Sigma-Aldrich)으로 5분 동안 기능화하여 amine-terminated layer을 형성하여 탄소나노튜브 채널(300)의 접착을 촉진한 다음 탈 이온화 된 물에 N₂를 분사한다. 임의의 CNT를 증착시키기 위해 95% 반도체 CNT 용액(IsoNanotubes-S)을 기판(100)에 10분 동안 떨어뜨리고 탈 이온화 된 물로 세척 한 다음 N₂ 가스로 건조한다. 탄소나노튜브 채널(300)의 활성 영역은 아세톤에서 포토 레지스트를 제거하여 lift-off 공정으로 형성된다.

[0063] 추가로 photolithography를 사용하여 SU-8 레이어로 패시베이션되어 소스-드레인 전극(200)이 테스트 용액에 누출이 되는 것을 방지한다.

[0064] 이온 선택성 막(400)은 탄소나노튜브 채널 위에서 주조하고 2000rpm에서 30초 동안 200rpm/s의 가속으로 10초 동안 스핀 코팅하고 건조하여 제작된다.

[0065] 기준 전극(500)은 탄소나노튜브 채널(300)에 연결시키지 않고 전기적으로 절연시킨다. Ag/AgCl(530)은 Ag/AgCl 잉크를 게이트 전극(510)에 떨어뜨리고 건조된다. Ag/AgCl(530)을 경화하고 고정하기 위해 120° C에서 2분 동안 굽는다. PVB 막(550)은 395.5mg의 PVB와 50mg의 NaCl을 5mL의 메탄올에 용해한 용액으로 제작된다. PVB 용액은 균일한 혼합을 보장하기 위해 40kHz에서 30분 동안 초음파 처리한다. PVB 막(550)은 PVB 용액을 Ag/AgCl 코팅된 전극에 2시간 동안 캐스팅하여 제작된다.

[0066] 이상에서 대표적인 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상술한 실시예에 대하여 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다. 그러므로 본 발명의 권리 범위는 설명한 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 특허청구범위와 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태에 의하여 정해져야 한다.

부호의 설명

[0068] 1 : 일체형 이온 선택성 트랜지스터 센서(1)

100 : 기판

200 : 소스-드레인 전극

300 : 탄소나노튜브 채널

400 : 이온 선택성 막

500 : 기준 전극

510 : 게이트 전극

530 : Ag/AgCl

550 : PVB 막

600 : SU-8 포토 레지스트

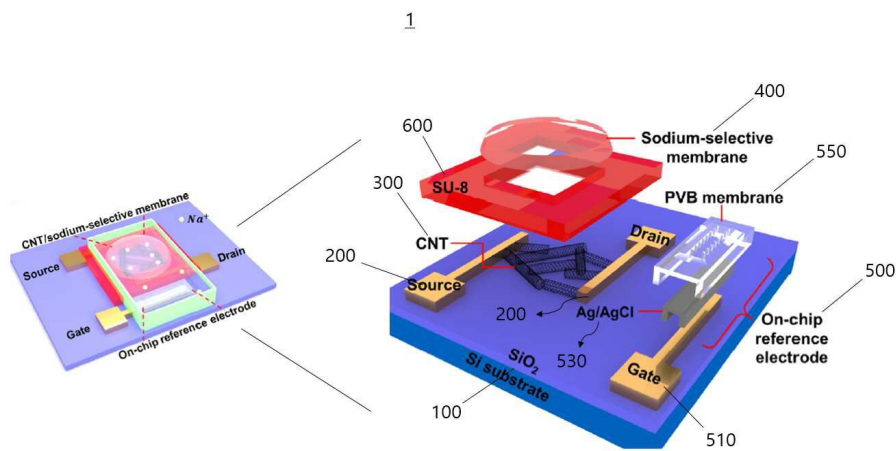
도면

도면1

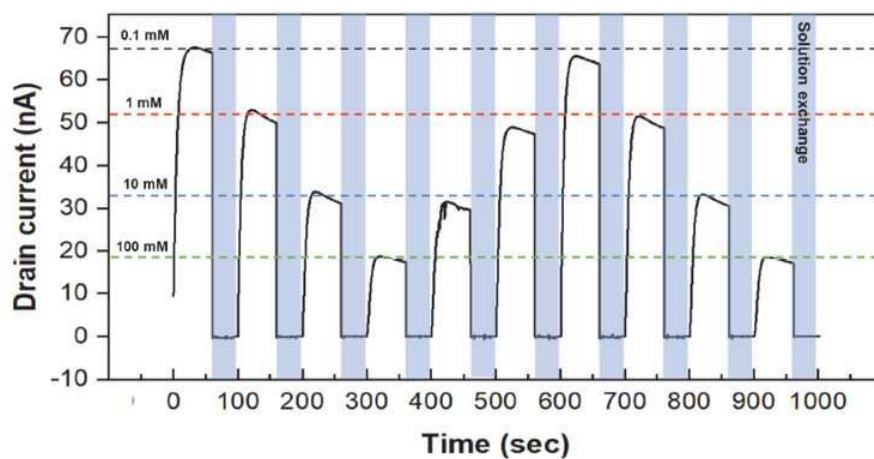
channel material	receptor type	target ion	sensitivity	reference electrode type	test solution	reference
CNT	ISM	Na ⁺	71.7 mV/dec	Ag/AgCl with PVB membrane	D1 water, artificial sweat	this work
CNT	ISM	K ⁺	N/A	back gate	D1 water	49
CNT	ISM	K ⁺	62.8 mV/dec	Pt	D1 water	27
CNT	aptamer	K ⁺	N/A	Ag/AgCl	Tris-HCl buffer solution	65
P3HT ^a	ISM	Na ⁺	62 mV/dec	Ag/AgCl	D1 water	64
rrP3HT ^b	ISM	Na ⁺	47 ± 7 mV/dec	Au covered by membrane	D1 water	28
rrP3HT ^b	ISM	K ⁺	77 ± 3 mV/dec	Au covered by membrane	D1 water	28
Si	ISM	Na ⁺	62 mV/dec	Ag/AgCl with PVC membrane	D1 water	26

^aPoly(3-hexylthiophene). ^bRegioregular poly(3-hexylthiophene).

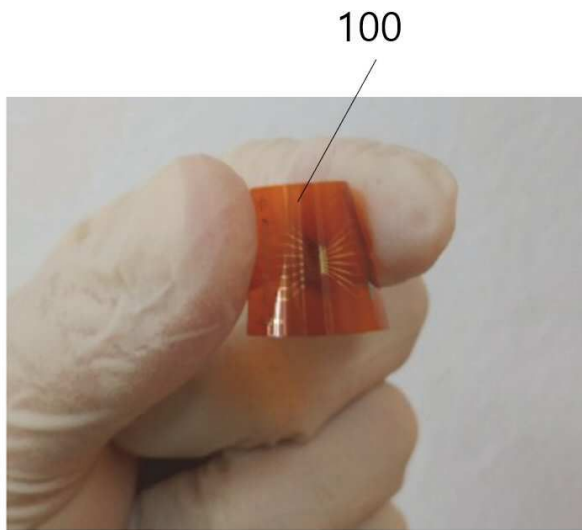
도면2



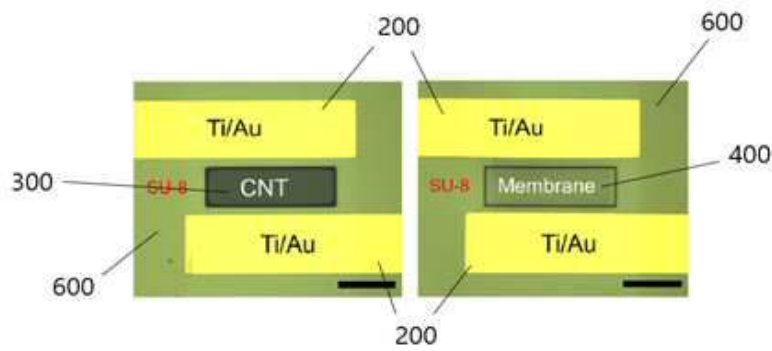
도면3



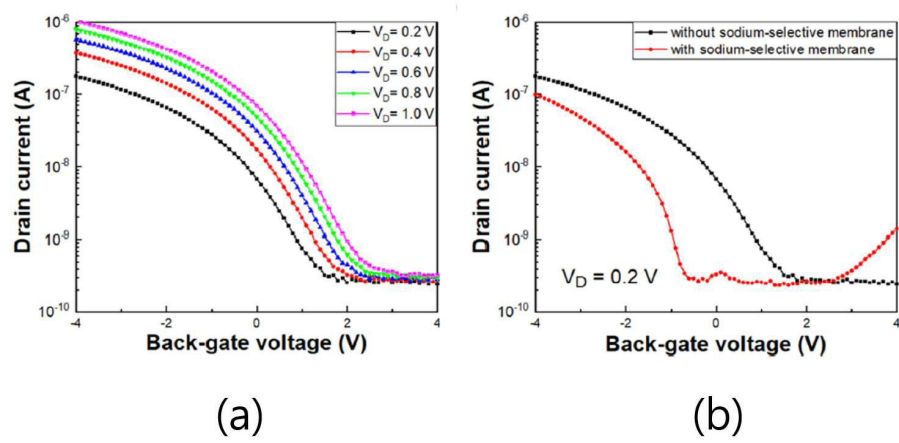
도면4



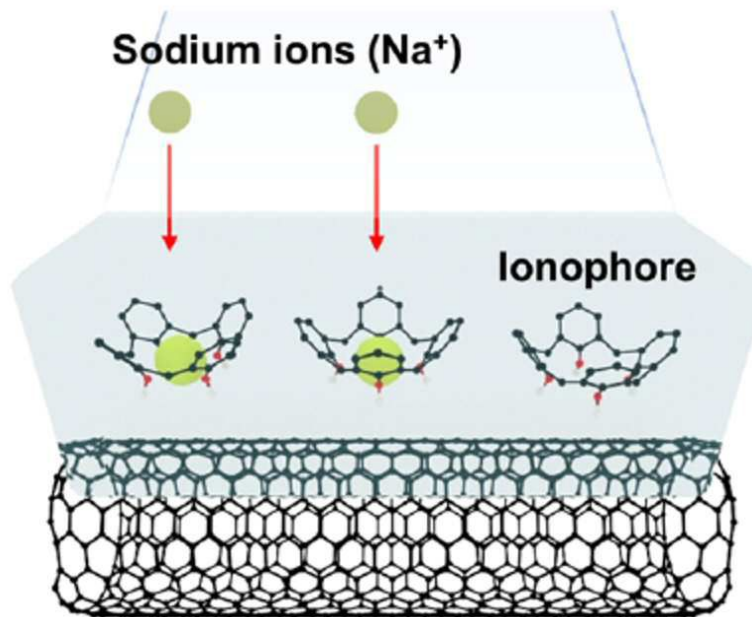
도면5



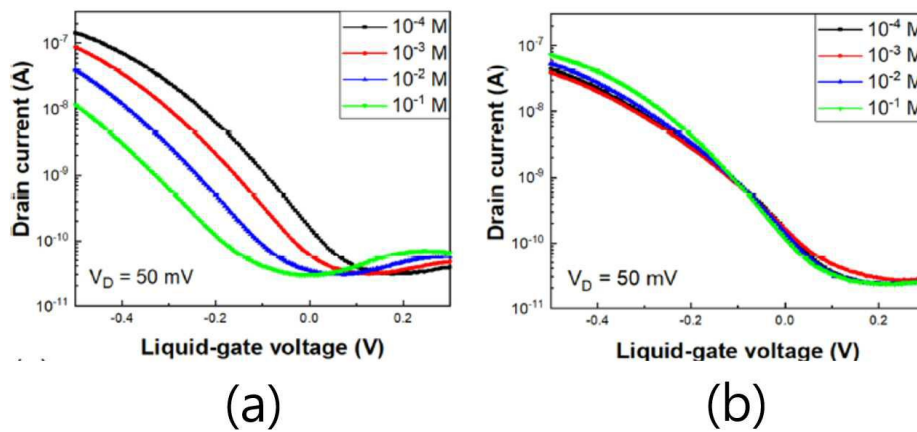
도면6



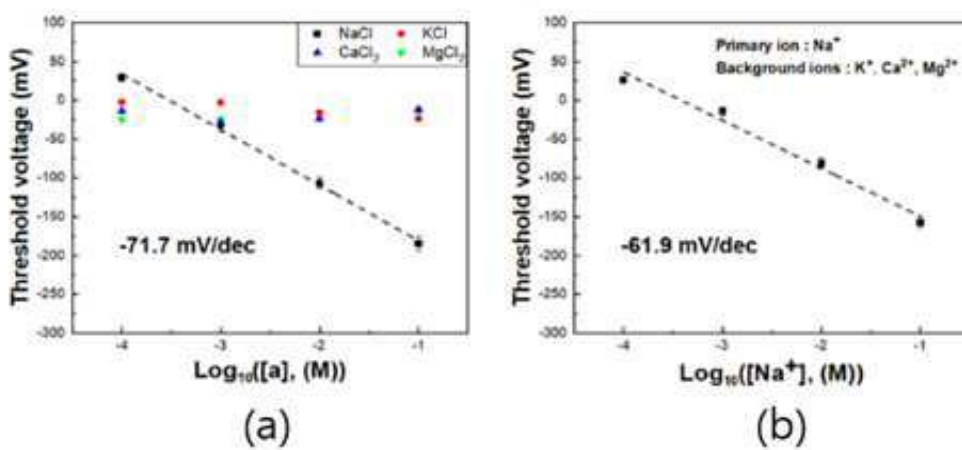
도면7



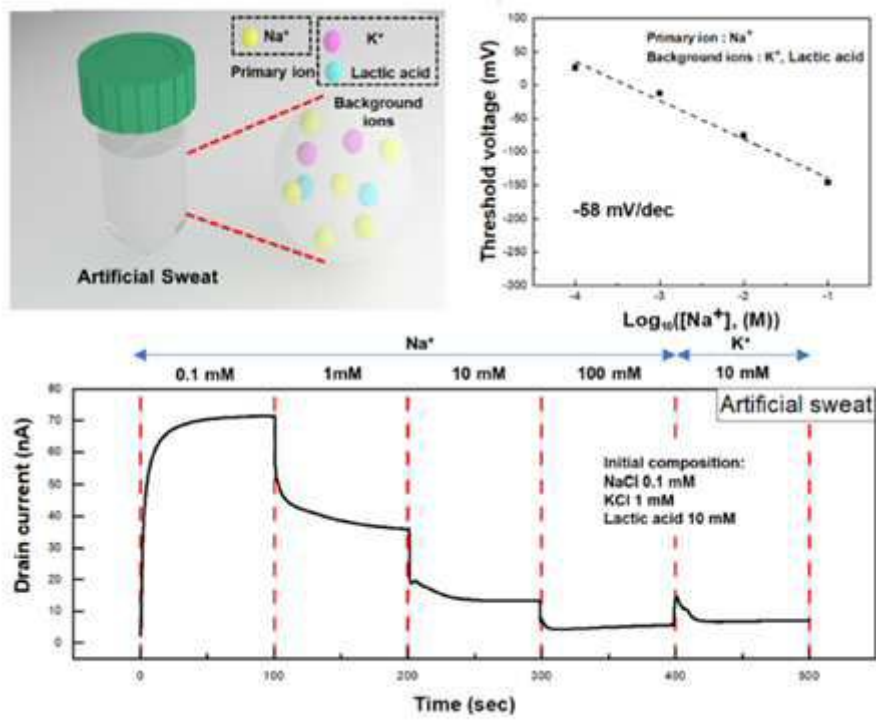
도면8



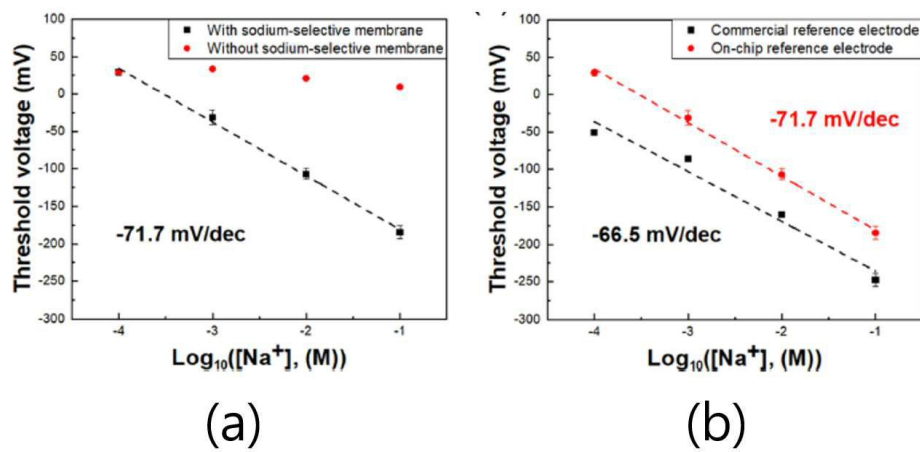
도면9



도면10



도면11



도면12

