

삼층박막 구조의 PHR 센서를 이용한 자기 박테리아 감지

유상엽 · 임병화 · 송인철 · 김철기*

충남대학교 재료공학과, 대전시 유성구 궁동 220, 305-764

오선종

한국기계연구원 나노융합기계연구본부 나노자연모사연구실, 대전시 유성구 장동 171, 305-343

(2013년 10월 11일 받음, 2013년 11월 21일 최종수정본 받음, 2013년 11월 21일 게재확정)

마그네트론 스퍼터를 이용하여 반강자성/비자성/강자성의 삼층박막 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ 크기의 십자 형태의 PHR 자기센서를 제작하고, 도메인스콧프를 이용하여 외부자기장에 의한 PHR 센서의 자화거동을 관찰하였다. 또 자기저항 신호로부터 센서 특성 및 자기 민감도를 측정하였다. 삼층 구조의 PHR 센서에서 자기이력곡선 이동으로부터 측정된 교환결합력은 20 Oe였으며, 20°에서 자기 민감도는 $20\ \mu\text{V}/\text{Oe}$ 이었다. 이를 이용하여 자기 모멘트가 $10^{-13}\ \text{emu}$ 인 자기 박테리아를 1×10^3 개 정도의 분해능까지 측정하였으며, 또한 자기 민감도와 박테리아에 의한 출력 전압을 이용해 계산한 결과 박테리아 한 마리가 가지는 자기장의 크기는 $5 \times 10^{-5}\ \text{Oe}$ 이었다.

주제어 : PHR 센서, 자기 박테리아, 도메인스콧프, 교환결합력

I. 서 론

최근 나노기술과 바이오기술이 급속히 발달함에 따라 바이오에세이 기술에 대한 융합연구가 세계적으로 활발하게 진행되고 있다. 이 중 음식, 물, 임상샘플 등에 있을 수 있는 병원성세균을 검출하는 것은 바이오에세이에서 중요한 기술 중의 하나이다[1]. 이를 위해 현재까지 형광 바이오 칩, 표면 플라즈몬 공명, 화학 발광, FET(Field effect transistor) 기반 바이오센서, 자기저항 바이오센서, 그리고 기타 나노 바이오 기술이 바이오 물질에 활용 및 연구 개발 되고 있다[2, 3]. 그 중 가장 널리 보급되어 있는 기술은 형광을 이용한 바이오에세이 기술이지만 적어도 10^4 개 이상의 바이오 분자가 요구되어 감도가 높지 않은 것으로 알려져 있다. 이러한 어려움을 해결할 수 있는 대안 중 하나가 물리적인 기술과 생물학적 기술이 결합되어 있는 자기저항 바이오에세이 기술이다[1].

자기 표지 방법은 여러 바이오에세이 기술에서 폭넓게 사용되는데, 이 기술은 생체적합성이 높고 안정적이며, 표면 처리가 쉬워 원하는 바이오분자와 결합이 간단하다. 자기 표지 방법은 일반적으로 자기 입자와 자기저항 센서가 결합하여 이용되는데, 아주 낮은 농도의 바이오분자도 측정 할 수 있으며 넓은 선형성 및 측정범위를 가진다[4]. 뿐만 아니라 바이오 샘플들은 어떠한 자기적 특성도 보이지 않으므로 노이즈

나 기타 영향을 최소화 할 수 있는 장점이 있다[5]. 이러한 이유로 최근 고감도 나노자성 바이오센서를 이용하여 생체분자들의 존재성, 운동성, DNA 식별 표지, 수십 개 미만의 분자를 식별할 수 있는 의료용 바이오에세이 센서를 위한 연구가 국내외 여러 팀에서 연구가 진행되고 있다[6, 7].

자기저항 센서는 높은 민감도를 가지면서도 쉽게 측정가능하고 가격이 저렴하며 휴대성이 용이하고 전력소비가 작기 때문에 바이오응용 산업이나 기초학술연구에 있어서 유망한 기술 중 하나이다[4]. 이때 사용되는 자기저항 센서에는 이방성 자기저항 센서(AMR), 거대자기저항 센서(GMR), 터널링자기저항 센서(TMR), 그리고 평면홀저항 센서(PHR) 등 다양한 종류의 센서들이 사용되고 있다[8, 9]. 이중에서 PHR 센서는 다른 센서에 비해 높은 신호-잡음비와 낮은 오프셋 전압 그리고 낮은 자기장 영역에서도 높은 선형성을 보여주는 장점이 있다[10].

본 연구는 미세자기장을 측정하기에 적합하고 우수한 민감도를 가지는 삼층박막 구조의 PHR 바이오센서를 제작하여 자기적 특성 및 민감도를 확인하고, 제작된 PHR 센서를 이용해 자기 박테리아 및 마이크로 자기 비드를 측정하는 실험을 수행하였다.

II. 실험방법

1. PHR 센서 제작

본 연구에 사용되는 PHR 센서는 리소그래피 공정과 마그

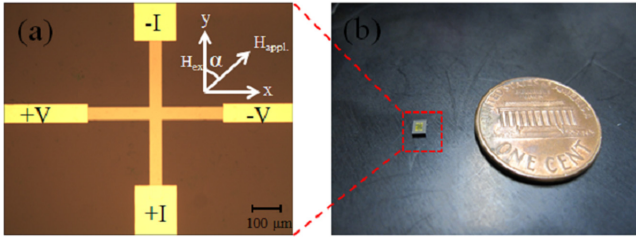


Fig. 1. (Color online) (a) PHR sensor parameters, (b) device.

네트론 스퍼터를 이용하여 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ 십자 형태의 PHR 센서를 제작하였다. 산화막이 $300\ \mu\text{m}$ 형성된 실리콘 웨이퍼 기판위에 포토레지스터(AZ 5214E)를 도포하여 3500 rpm으로 스핀코팅 한 뒤 $120\ ^\circ\text{C}$ 에서 1분간 soft baking하고 제작된 마스크를 기판에 정렬한 뒤 자외선을 노광, 현상액(AZ 500MIF)를 사용하여 포토레지스터 패턴을 형성 하였다. 이후, 삼층박막 구조인 Ta(3 nm)/NiFe(10 nm)/Cu(0.2 nm)/IrMn(10 nm)/Ta(3 nm)를 증착하였다. 초기진공은 5×10^{-7} torr이고 Ar 가스를 20 sccm을 주입하여 3×10^{-3} torr를 유지한 상태에서 50 rpm으로 회전하며 자성박막의 스핀정렬을 위해 증착하는 동안에는 200 Oe의 자기장을 평면방향으로 인가하였다. 증착된 박막은 아세톤을 이용하여 선택적으로 lift off시켜 십자 형태의 센서 패턴을 만들었다(Fig. 1)[10, 11].

센서 패턴을 만든 뒤에 금 전극을 형성하기 위해 센서 패턴에 형성 되어 있는 실리콘 웨이퍼에 위와 동일한 리소그래피 공정을 이용해 전극 패턴을 제작하였는데, 금 전극의 접착력 향상을 위해 Ta를 먼저 10 nm 증착하고 금을 100 nm 증착하여 전극을 형성했다. 마지막으로 제작된 PHR 센서의 절연층을 형성하기 위해 RF 스퍼터를 이용해 Si_3N_4 층을 100 nm 증착했다. 초기진공 5×10^{-7} torr에서 Ar 가스 15 sccm을 주입하여 공정압력 3×10^{-3} torr에서 100 W로 60분 증착해서 만들었다. 제작된 자기 센서의 크기는 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ 이며 $40\ \text{mm} \times 40\ \text{mm}$ 웨이퍼에서 단일공정으로 100개의 센서를 제작했다.

2. 자기 박테리아 측정 방법

절연층이 증착되어 있는 PHR 센서 표면에 미세자기장을 가지고 있는 자기 박테리아(Magnetospirillum magneticum AMB-1)를 뿌려 센서 신호 변화를 측정하였다. 자기적 물질을 합성 할 수 있는 대부분의 자기 박테리아는 수생 원핵 생물이며 나노미터 크기의 자철석(Fe_3O_4)을 가지고 있는 것으로 알려지고 있다[12, 13]. Fig. 2에서 나타낸 것처럼 자기 박테리아의 보자력과 자기 모멘트는 각각 174.4 Oe, 10^{-13} emu이다[14]. 자기 박테리아가 살아 있는 상태를 유지시키기 위해 석신산 0.74 g, KH_2PO_4 0.68 g, NaNO_3 0.12 g, sodium thioglycolate 0.1 g에 Wolfe's 비타민 용액 10 ml, Wolfe's 미네랄 용액 5 ml, Ferric quinate 용액 2 ml를 섞은 용액에 보관하였다. 신호 측정에 앞서 자기 박테리아의 개수를 확인하기 위하여 $0.2\ \text{mm} \times 0.2\ \text{mm}$ 크기의 사각형 모양의 샘플이 25개 있는 슬라이드 위에 박테리아를 뿌려 임의의 5개의 샘플을 골라 자기 박테리아의 개체수를 확인하였다. 자기 박테리아를 센서 표면에 도포하고 신호를 측정한 뒤 박테리아와 자기 비드의 자기적 상호결합으로 증폭된 신호를 얻기 위해 $1\ \mu\text{m}$ 크기의 자기 비드를 그 위에 뿌려 신호를 측정하고, 마지막으로 $3\ \mu\text{m}$ 필터를 이용해 비드를 제거한 뒤 신호를 측정하는 방법으로 실험을 진행하였다. $3\ \mu\text{m}$ 의 필터를 사용하여 사이즈가 큰 박테리아($5\ \mu\text{m}$)는 흡수되지 않게 하고 자기 비드만 흡수 되도록 하였다. 신호측정은 선형적인 출력전압의 기울기가 더 큰, 즉 민감도가 더 좋은 인가 전류와 자기장 방향이 20° 인 경우에서 측정하였다.

$$\Delta V_{\text{signal}} = \frac{\partial V}{\partial H}(\alpha)\Delta H_{\text{stray}} \quad (1)$$

ΔV_{signal} 은 자기 박테리아 또는 자기 비드에 의한 센서의 출력 전압, $\partial V/\partial H$ 은 자기센서 신호의 민감도이고 ΔH_{stray} 은 자기박테리아와 자기 비드가 가지는 표유 자계(stray field)이다. 따라서 PHR 센서는 자기 비드, 자기 박테리아 등의 표유 자

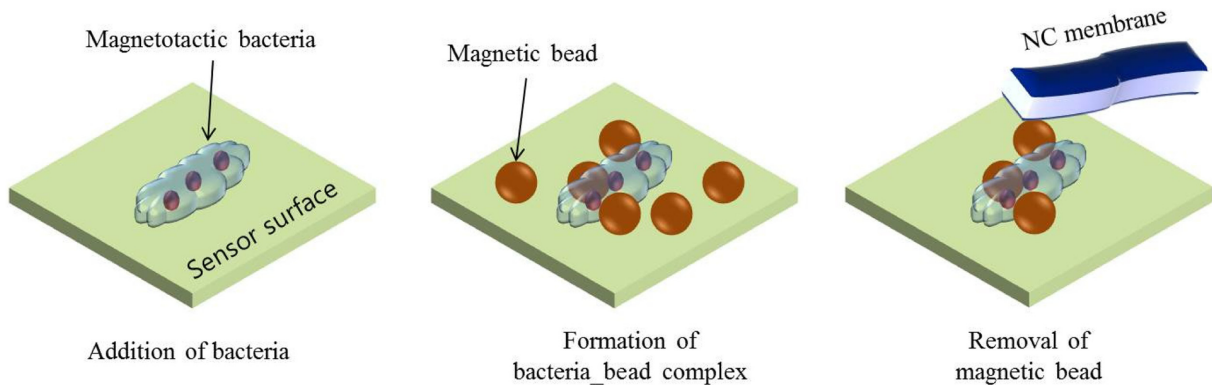


Fig. 2. (Color online) Schematic of magnetotactic and bead detections.

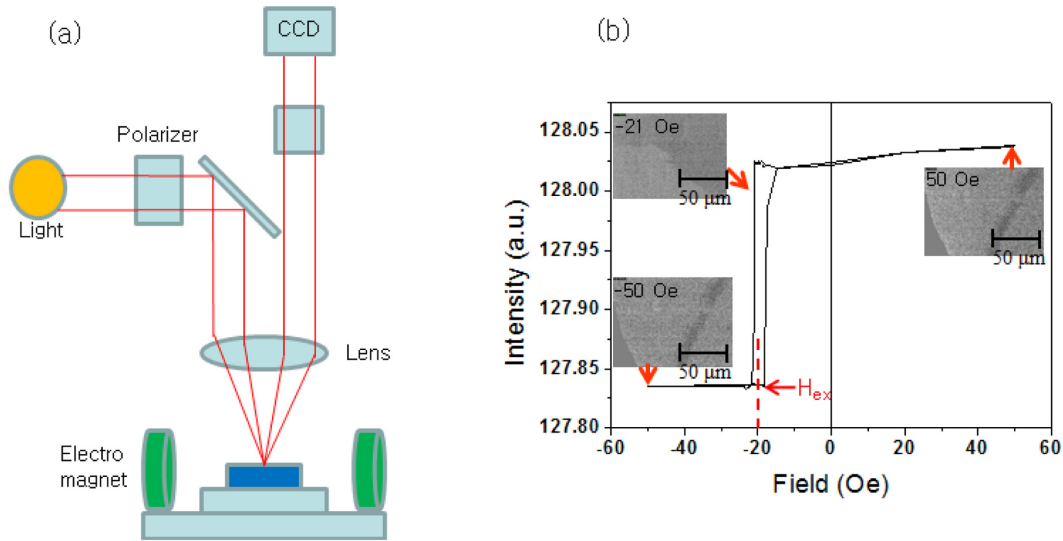


Fig. 3. (Color online) (a) Schematic of domainscope, (b) Hysteresis loop of a device with exchange bias.

계에 의해 센서의 출력 전압이 변화하게 되고 그 존재의 유무를 확인할 수 있다[2]. 사용한 자기 비드는 초상자성 입자로서 외부에서 자기장을 가해주지 않을 때는 비자성 물질과 동일하기 때문에 -22 Oe의 외부 자기장을 인가하여 초상자성 자기 입자가 표유 자계를 가지도록 하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

1. 단일 소자의 자기특성 및 자기저항 신호 측정

도메인 스코프(domain scope: NEOARK BH-68786)를 이용하여 제작된 자성박막의 자기거동 및 자성박막의 교환결합력을 측정하였다. 도메인 스코프는 아래 Fig. 3(a)와 같은 모식도와 같이 -50~50 Oe 자기장 영역에서 편광된 빛을 렌즈를 통해 시료에 조사하고 그에 반사되는 빛을 CCD 카메라를 통해 영상을 전기적 신호로 변환함으로써 센서 소자의 자기거동 및 교환결합력을 측정하였다. 본 실험에서 사용한 다층박막은 강자성층(NiFe)과 반강자성층(IrMn)에 의해 발생하는 교환결합력에 의해 Fig. 3(b)와 같이 자기이력곡선은 0 Oe에서 대칭된 모습이 아닌 한쪽으로 이동된 것을 알 수 있었다. 일반적으로 NiFe/IrMn 교환 결합력은 100 Oe이지만, 자기 센서의 외부자기장에 의한 자기민감도를 향상시키기 위해 비자성(Cu)를 삽입 한 후의 교환결합력은 20 Oe임을 알 수 있다.

십자 형태의 PHR 센서에 1 mA의 구동전류를 흘려주고 외부자기장의 변화에 따른 자기저항 신호 변화를 4단자 법으로 측정하였다. PHR 센서의 경우 Fig. 1(a)에 나타난 전류 방향과 외부자기장의 각도에 따라 특성이 변하게 된다. 본 실험에서는 구동전류와 외부자기장의 각도를 20, 90° 방향으로 하고 최대 자기장이 400 Oe인 헬륨홀츠코일을 이용해 -50~

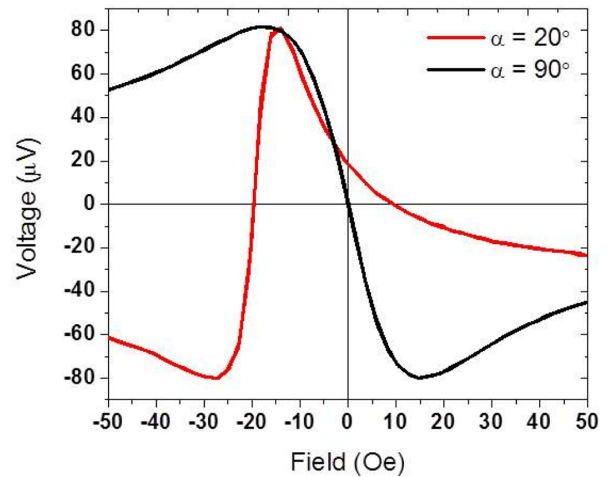


Fig. 4. (Color online) MR signal profile at $\alpha = 20^\circ, 90^\circ$.

50 Oe의 외부자기장을 인가하여 발생하는 출력 전압을 나노볼트미터(Keithley 2182A)를 이용하였고 외부자기장은 가우스미터(F.W.BELL 5080)를 이용하여 측정하였다. 최대 출력 전압의 크기는 80 μV 로 동일하게 측정되었지만 20° 방향에서 자기장을 인가한 경우 -25~-15 Oe, 90° 방향에서 자기장을 인가한 경우는 -15~15 Oe 영역에서 선형적인 출력 전압을 확인할 수 있었다. 센서 민감도는 $\partial V/\partial H$ 로 출력 신호의 기울기로부터 분석할 수 있는데, 90° 경우 7 $\mu\text{V}/\text{Oe}$, 20° 경우 20 $\mu\text{V}/\text{Oe}$ 의 센서 민감도로 전류 방향과 외부자기장의 각도가 20°인 경우에서 센서의 민감도가 더 우수하여 자기 박테리아 및 자기 비드를 측정하는데 이용했다.

2. 자기 박테리아 및 자기 비드 측정

Fig. 5(a)에서 초기 전압은 20 μV 이고 외부 자기장을

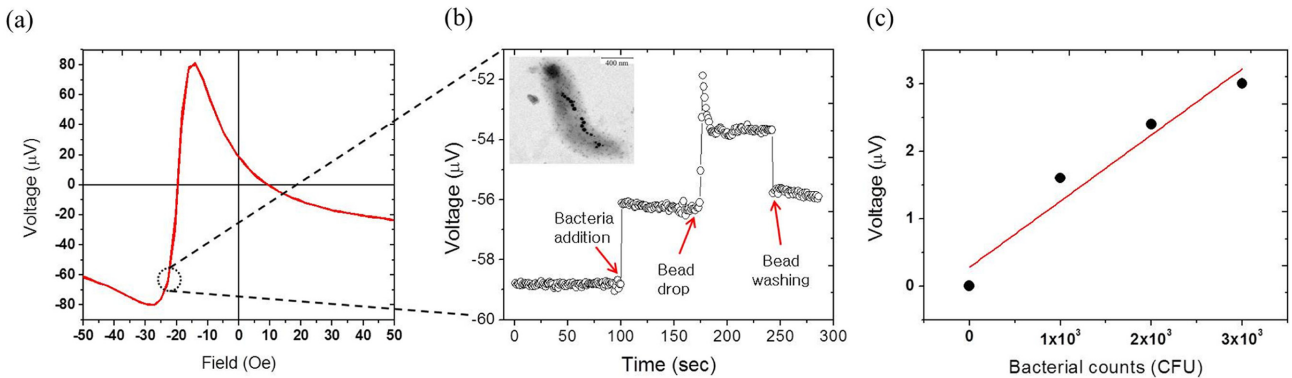


Fig. 5. (Color online) (a) MR signal profile at 20 degree, (b) detection of real time monitoring of bacteria, (c) bacterial counts dependence of MR signal.

-22 Oe를 인가하면 센서의 출력 전압은 $-58.7 \mu\text{V}$ 로 변하게 된다. 안정된 신호를 유지하기 위해 100초간 기다린 뒤 자기 박테리아를 센서 표면에 도포하면, Fig. 5(b)에서 처럼 센서의 신호는 $-56.1 \mu\text{V}$ 로 자기 박테리아의 표유 자계로 인해 약 $2.6 \mu\text{V}$ 신호가 증가하였다. 75초간 일정하게 나오는 신호를 확인한 뒤 다시 자기 비드를 도포했을 때 $-53.7 \mu\text{V}$ 로 $2.4 \mu\text{V}$ 상승했다. 자기 박테리아와 마찬가지로 자화된 초상자성 자기 비드의 표유 자계로 인해 신호가 증가하였다. 마찬가지로 안정된 신호를 유지하기 위해 약 75초간 기다린 뒤, 필터를 이용하여 자기 비드를 제거했다. 필터의 확산력이 비드와 박테리아의 자기적 상호 결합력 보다 크기 때문에 모든 비드가 제거되어 비드 제거 후 출력 전압은 $-56.1 \mu\text{V}$ 로써 처음 자기 박테리아를 도포했을 때와 비슷한 신호였다.

Fig. 5(c)는 자기 박테리아의 마리수를 1×10^3 , 2×10^3 , 3×10^3 마리까지 늘리면서 그에 따른 출력 전압을 측정하는 것이다. 자기 박테리아를 1×10^3 마리 도포했을 때는 $1.6 \mu\text{V}$, 2×10^3 마리 도포했을 때는 $2.4 \mu\text{V}$, 3×10^3 마리 도포했을 때는 $3.0 \mu\text{V}$ 로 출력 전압이 측정되었으며 평균적으로 자기 박테리아 한 마리당 출력 전압을 나타내면 $10^{-3} \mu\text{V}$ 가 된다. 또한 1×10^3 마리의 자기 박테리아를 측정하는 출력 전압으로부터 박테리아 한 마리의 표유 자계를 알 수 있다. 즉, 센서의 민감도는 인가된 자기장의 변화(ΔH)에 따른 출력전압의 변화(ΔV)로 정의되므로 출력 전압 변화로부터 자기장의 크기를 알 수 있다.

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta H}, \Delta V \times \frac{1}{S} = \Delta H \quad (2)$$

사용된 센서의 20°에서 민감도는 $20 \mu\text{V/Oe}$ 이고, 한 마리에 의한 전압변화는 $10^{-3} \mu\text{V}$ 로, 이를 위 수식(2)에 대입하여 자기 박테리아 한 마리가 가지는 자기장의 크기가 $5 \times 10^{-5} \text{Oe}$ 임을 알 수 있다.

IV. 결 론

Ta(3 nm)/NiFe(10 nm)/Cu(0.2 nm)/IrMn(10 nm)/Ta(3 nm) 삼층박막 구조의 PHR 센서를 리소그래피 공정과 DC 스퍼터를 이용하여 제작하고, 자기특성 측정과 자기저항 신호를 통해 센서 특성을 확인했다. 전류와 외부자기장 방향이 90° 경우 자기 민감도가 $7 \mu\text{V/Oe}$, 20° 경우 $20 \mu\text{V/Oe}$ 로 90°인 경우보다 20°인 경우 센서의 민감도가 더 우수했다. 그리고 제작된 센서를 이용해 자기 박테리아를 도포했을 때 초기 출력 전압보다 $2.6 \mu\text{V}$ 상승된 신호를 얻을 수 있었고, 필터를 이용해 비드를 제거 했을 때의 신호는 원래대로 돌아왔다. 이 결과는 자기 박테리아와 자화된 자기 비드의 자기적 상호 결합력은 매우 작다는 것을 알 수 있다. 또한 박테리아 개수를 1×10^3 , 2×10^3 , 3×10^3 개에 따라 각각 $1.6 \mu\text{V}$, $2.4 \mu\text{V}$, $3.0 \mu\text{V}$ 의 출력 전압을 얻었으며 이를 통해 자기 박테리아 한 마리가 가지는 출력 전압은 $10^{-3} \mu\text{V}$ 이다. 또한 박테리아를 측정하는 20°에서의 센서 민감도를 이용하여 자기 박테리아 한 마리가 가지는 자기장 크기가 $5 \times 10^{-5} \text{Oe}$ 임을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] Y. C. Lu, Y. S. Chuang, Y. Y. Chen, A. C. Shu, H. Y. Hsu, H. Y. Chang, and T. R. Yew, *Biosens. Bioelectron.* **23**, 1856 (2008).
- [2] Yael Heyman, Amnon Buxboim, Sharon G. Wolf, Shirley S. Daube, and Roy H. Bar-Ziv, *Nature Nanotech.* **7**, 374 (2012).
- [3] D. R. Baselt, G. U. Lee, M. Natesan, S. W. Metzger, P. E. Sheehan, and R. J. Colton, *Biosens. Bioelectron.* **13**, 731 (1998).
- [4] S. Oh, M. Jadhav, J. Lim, V. Reddy, and C. G. Kim, *Biosens. Bioelectron.* **41**, 758 (2013).
- [5] K. Larsson, K. Kriz, and D. Kriz, *Analysis* **27**, 617 (1999).
- [6] J. G. Choi, Y. S. Park, and S. S. Lee, *J. Kor. Mag. Soc.* **22**, 173 (2012).
- [7] S. H. Park, K. S. Soh, D. G. Hwang, J. R. Rhee, and S. S. Lee,

- J. Magnetism **13**, 30 (2008).
- [8] R. S. Gaster, L. Xu, S. J. Han, R. J. Wilson, D. A. Hall, S. J. Osterfeld, H. Yu, and S. X. Wang, *Nature Nanotech.* **6**, 314 (2011).
- [9] S. J. Osterfeld, H. Yu, R. S. Gaster, S. Caramuta, L. Xu, S. Han, D. A. Hall, R. J. Wilson, S. Sun, R. L. White, R. W. Davis, N. Pourmand, and S. X. Wang, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105**, 20637 (2008).
- [10] B. Sinha, T. Q. Hung, T. S. Ramulu, S. Oh, K. Kim, D.-Y. Kim, F. Terki, and C. G. Kim, *J. Appl. Phys.* **113**, 063903 (2013).
- [11] T. Q. Hung, S. J. Oh, J. R. Jeong, and C. G. Kim, *Sens. Actuators A* : **157**, 42 (2010).
- [12] D. Faivre and D. Schüller, *Magnetotactic Bacteria and Magnetosomes*. *Chem. Rev.* **108**, 4875 (2008).
- [13] R. B. Frankel, R. P. Blakemore, and R. S. Wolfe, *Science* **203**, 1355 (1979).
- [14] T. Sakaguchi, J. G. Burgess, and T. Matsunaga, *Nature* **365**, 47 (1993).

Detection of Magnetic Bacteria Using PHR Sensors with Trilayer Structure

Sang Yeob Yoo, Byeong Hwa Lim, In Cheol Song, and Cheol Gi Kim*

Department of Material Science & Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

Sun Jong Oh

Korea Institute of Machinery & Materials Department of NINS Nanoconvergence Mechanical, Daejeon 305-343, Korea

(Received 11 October 2013, Received in final form 21 November 2013, Accepted 21 November 2013)

In this study, we have fabricated magnetoresistive sensors of $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ cross type by trilayer structure of antiferromagnetic/nonmagnetic/ferromagnetic. The magnetic signal and magnetic domain of this sensor is measured. The sensor hysteresis loop is not in symmetrical at 0 Oe. This is may be due to the exchange coupling between ferromagnetic layer and anti ferromagnetic layer. This exchange bias value is 20 Oe. The sensor signal is measured at between the applied magnetic field and current. The sensor signal is measured between the applied magnetic field and current at 20° and 90° angles. The sensitivity of sensor signals is $20\ \mu\text{V/Oe}$ and $7\ \mu\text{V/Oe}$ at 20° and 90° angles, respectively. In addition, this sensor is also applied for the detection of magnetic bacteria at 20° angle. From these results, we calculate the stray field of single bacteria is to be 5×10^{-5} Oe.

Keywords : PHR sensor, magnetic bacteria, Kerr microscope, exchange coupling