

LDPE 필름으로 코팅된 다공질 실리콘 다이어프램을 이용한 탄산칼륨 용액내의 CO₃²⁻ 이온농도 측정

양 정훈, 강 철구, 진 준형, 민 남기, 홍 석인
고려대학교

Measurements of CO₃²⁻ ion concentration using porous silicon diaphragm coated with LDPE film

Jung Hoon Yang, Chul-Goo Kang, Joon Hyung Jin, Nam-Ki Min, Suk-In Hong
Korea University.

Abstract - 본 논문은 마이크로머시닝 기술을 이용하여 lift-off 공정으로 패터닝 한 후 TMAH (Tetramethylammonium Hydroxide) 용액으로 50~100 μ m 두께의 실리콘 다이어프램을 제작하였다. Pt/Ti 박막을 HF 전해질의 mask 물질로 사용하여 HF 용액 내에서 전기화학적 방법으로 정전압을 인가, 다이어프램 영역에 다공질 실리콘을 성장시켜 관통하였다. 140 $^{\circ}$ C의 질소 분위기에서 10~15 μ m 두께의 LDPE(Low Density Poly Ethylene) 필름을 물리적으로 다이어프램 영역에 코팅하고 K₂CO₃ 용액내에서 CO₃²⁻이온의 barrier에 의한 전류의 감소를 전기화학적 분석방법에 의하여 측정하였다. 일정 전압하에서 이온 농도에 기인하는 다공질 실리콘과 LDPE 표면에서 Barrier의 두께에 따른 저항의 증가를 전극으로 감지하여 농도-전류의 특성을 측정하고 이것을 기준으로 하여 미지농도의 K₂CO₃ 용액내의 CO₃²⁻이온 농도를 측정하였다.

50~100 μ m의 실리콘 다이어프램을 제작하였다. 이어서, Ti와 Pt를 각각 200 \AA 과 1000 \AA 두께로 sputtering한 다음, Ti/Pt 박막을 마스크로 하여 HF(48wt%) : Ethanol(95%) = 1 : 2의 부피비를 갖는 전해질 용액에서 양극 산화법으로 10V의 일정전압을 상온에서 20min동안 가하여 실리콘 다이어프램을 관통하는 다공질 실리콘 층을 형성하였다(4,5).

2.2 LDPE 코팅 과 FTIR을 이용한 이온 투과 측정

LDPE의 코팅방법에 있어 Dip coating 과 물리적 코팅 두가지 방법을 사용하였다. dip coating의 경우, Toluene을 용매로 하여 LDPE를 140 $^{\circ}$ C에서 녹인 후 다공질 실리콘 다이어프램을 3초 동안 dipping 하고 100 $^{\circ}$ C 오븐에서 5분 정도 가열하여 용매를 증발시켰다. 그림 1은 물리적 코팅에 사용된 반응기를 모식적으로 나타낸 것이다. LDPE를 질소분위기에서, 135 $^{\circ}$ C에서 가열하고 프레스를 사용하여 필름을 제작하고, 다공질 실리콘 다이어프램 위에 코팅하였다.

1. 서 론

다공질 실리콘은 식각 용액의 조성, 혼합비 및 농도, 온도, 전압, 전류, 시간등 다양한 변수를 조절하여 비교적 쉽게 요구조건에 부합하는 다공질 층을 얻을 수 있고, 특히 대면적을 갖고 있어 최근 화학 및 바이오 센서 분야에서 응용연구가 활발하게 진행되고 있다(1).

혈액은 체내 요새관에서 수소이온 배출로 인한 나트륨이나 탄산이온의 흡수 또는 폐의 탄산가스 배출 증가 등 각종 조절기능에 의하여 정상범위의 pH(수소 이온 농도)가 유지되도록 되어 있다. 따라서, 혈액 내에서의 CO₃²⁻ 부족 현상은 산성증, 빈혈, 혈회석 등을 수반한다(2).

본 논문은 마이크로머시닝 기술을 이용하여 실리콘 다이어프램을 제작하고, lift-off 공정으로 패터닝한 후 다이어프램 영역에 전기화학적 방법으로 정전압을 인가하여 다공질 실리콘을 다이어프램 영역에 성장시켜 관통시키고 140 $^{\circ}$ C의 질소 분위기에서 LDPE를 물리적으로 코팅하여 10~15 μ m 두께의 필름으로 코팅하였다.

Barrier의 두께는 용액 내의 전해 이온 농도에 의존한다(3). 일정 전압하에서 CO₃²⁻ 이온의 농도에 대하여 barrier에 따른 저항의 증가를 전기화학적 방법으로 측정하였다.

2. 실험 및 고찰

2.1 다공질 실리콘 다이어프램의 제작

양면 폴리싱된, 비저항 1~50 Ω cm, (100), n-형, 4-inch 실리콘 웨이퍼를 RCA 표준세정법에 따라 세척한 후, 건식 산화법(O₂ 분위기, 1000 $^{\circ}$ C)으로 4,000 \AA 의 SiO₂층을 성장시키고 패터닝하여 20wt%의 TMAH 용액에서 SiO₂층을 마스크로한 식각공정을 거쳐 두께

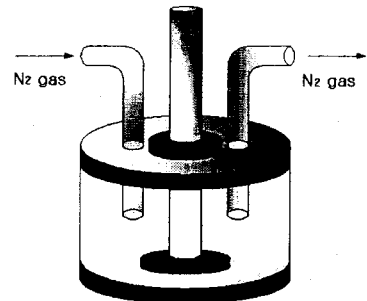


그림 1 물리적 코팅에 사용된 반응기에 대한 모식도

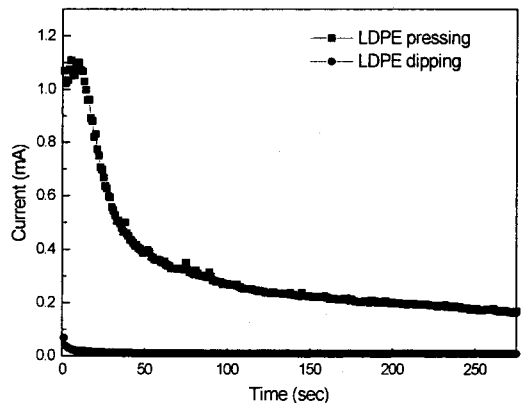


그림 2 LDPE 코팅 방법에 따른 시간에 대한 전류 변화 곡선

그림 2는 LDPE 필름의 dip coating과 물리적으로 코팅했을 경우의 같은 용액 내에서의 시간에 따른 전류를 측정할 것이다. dip coating의 경우 시간에 따른 전류의 변화량이 없는 것에 반하여 film으로 압착했을 경우 시간에 따라서 전류가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것은 dip coating시에 용액에 녹아있는 LDPE 필름이 기공을 막아 다공질 실리콘이 제 역할을 할 수 없게 되었기 때문인 것으로 추정된다.

이온에 대한 LDPE 필름의 선택적 투과도에 대한 결과를 FTIR로써 확인하였다[6]. 제작된 반응기안에 오른쪽은 1.25M농도의 K_2CO_3 용액을 채우고 왼쪽의 반응기안에는 3차 증류수를 사용하였다. 그 사이에 10~15 μ m 정도의 LDPE 필름을 사용하여 5분 경과 후 sodium plate을 이용하여 FTIR을 측정하였다.

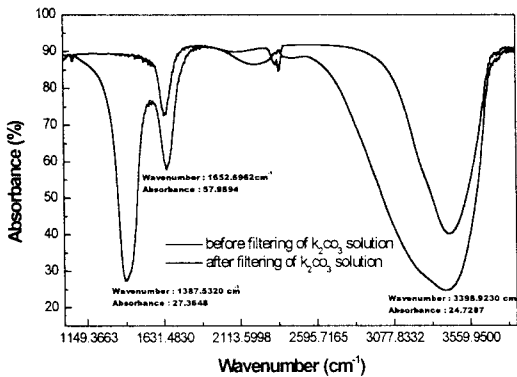


그림 3 LDPE 필름으로 여과하기 전과 후의 각 용액에 대한 FTIR 그래프

그림 3에서 필터링 전 과 필터링 후의 FTIR 그래프를 비교하였다. FTIR의 1387 cm^{-1} 정도에서 나타나는 탄화수소 기가 투과하지 않는 것을 확인할 수 있다. 1380 cm^{-1} 부근에서 탄화수소 기가 발견되는 범위라는 점에서 수용액에 녹아있는 K_2CO_3 의 농도를 CO_3^{2-} 이온을 통하여 용액중의 농도를 예측할 수가 있다. 필터링하기 전과 필터링 후의 용액의 FTIR 결과 3340 cm^{-1} 에서 OH결합과 1650 cm^{-1} 에서의 CO_3^{2-} 의 결합을 확인할 수 있으나 1400 cm^{-1} 의 탄화수소 결합이 없음을 확인할 수 있다[7]. 이것은 LDPE 필름이 용액안에서 이산화 탄소와 물분자들은 멤브레인을 통하여 투과할 수 있으나 탄소와 결합된 기타의 화합물들이 투과하지 못함을 알 수 있다.

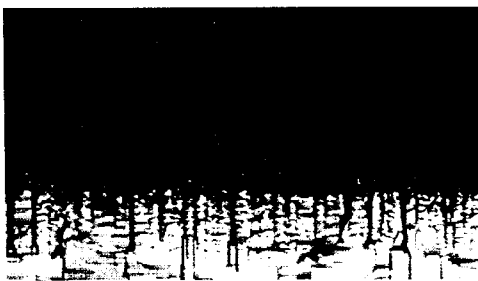


그림 4 LDPE 코팅된 다공질 실리콘의 광학현미경 사진

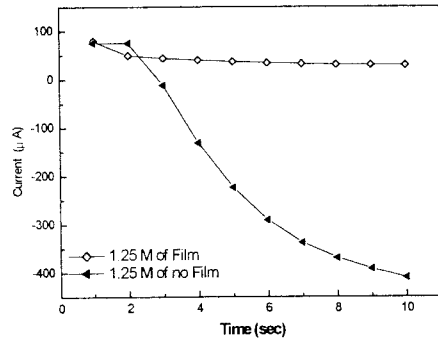
그림 4는 광학현미경에 의해 관찰된 사진으로 필름의 두께는 10~15 μ m이고, 다공성 실리콘 층의 두께는 30 μ m 측정되었다. 다공질 실리콘이 여전히 UV에 대한 발광특성을 유지하였다.

2.2 Chronoamperometry를 이용한 농도 측정

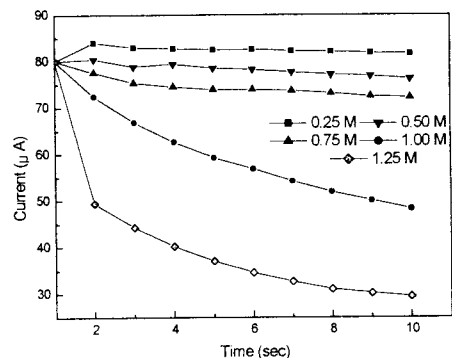
본 논문은 용액 내의 특정한 이온으로써 용액의 농도를 측정하기 위하여 chronoamperometry를 이용하였다. chronoamperometry는 전극반응이 일어나기 위한 일정한 전위에서 전류의 시간적 변화를 관찰하는 방법이다[6]. 이 방법으로 다공질 실리콘 내의 일정한 전압을 걸어주어 이온들이 LDPE 필름 위에 barrier로써의 작용했을 때 흐르는 전류에서의 저항의 증가를 측정하였다.

그림 5는 용액의 농도 변화에 대한 전류를 측정된 결과이다. 그림 5 (a)의 경우 필름이 없는 다공질 실리콘은 급격히 전류가 감소하며 그림 5 (b)의 경우 코팅된 필름의 다공질 실리콘은 CO_3^{2-} 이온 농도가 증가함에 따라 전류가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것은 필름으로 확산되어 들어오는 이온의 속도보다 필름에 barrier를 형성하는 이온의 이동 속도가 커 오히려 전류의 흐름을 방해하는 결과를 나타낸다. 이것은 농도에 따라 barrier의 두께가 커짐을 확인할 수 있고 barrier의 두께로 인한 전류의 감소로써 이온의 의한 농도 측정을 확인할 수 있다.

그림 6는 입력전압 10V, 시간 10초 동안에 10 μ m 두께의 LDPE 필름으로 코팅한 다공질 실리콘으로 CO_3^{2-} 이온 농도에 따른 전류의 값을 나타낸 것으로 농도가 증가함에 따라 전류가 감소함을 알 수 있다. 이는 그림 1에서 보듯이 필름 안에서 확산이 진행되나 확산보다 barrier의 형성이 보다 빠르게 진행되어 전류의 흐름을 감소시킨다고 추정할 수 있다. 따라서 일정하게 전류가 감소하고 있음을 통해서 이온의 농도에 따라 일정하게 barrier의 두께가 커짐을 확인할 수 있다.



(a) LDPE를 코팅의 유무에 따른 다공질 실리콘의 시간에 따른 전류 변화



(b) LDPE를 코팅한 다공질 실리콘의 이온농도에 따른 전류 변화

그림 5 다공질 실리콘에서의 이온농도에 따른 전류의 변화

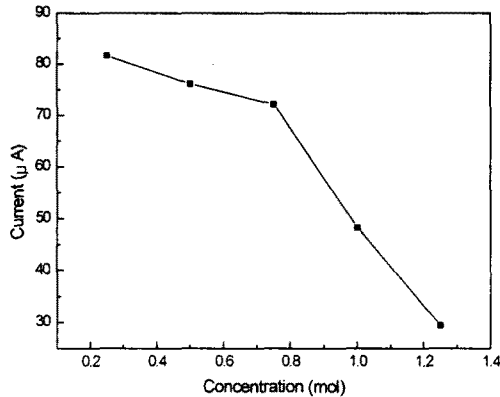


그림 6 LDPE가 코팅된 다공질 실리콘에 흐르는 전류의 CO_3^{2-} 농도 의존도

3. 결 론

본 논문은 마이크로머시닝 기술을 이용하여 실리콘 다이어프램을 제작하고 다공질 실리콘을 다이어프램 영역에 성장하여 관통시켰다. 이에 범용 고분자 LDPE를 코팅하고 각각의 농도에 대하여 이온의 barrier에 따른 저항을 측정, 용액내에서의 CO_3^{2-} 이온의 농도에 따른 전류값을 측정하였다.

본 실험에서 사용된 LDPE 필름으로 코팅된 다공질 실리콘은 짧은 측정시간에도 안정적인 측정값을 보여 주었다. 또한 FTIR결과에서 확인하였듯이 이온들이 film 안으로 확산은 일어나지만 LDPE표면의 빠른 barrier 형성으로 인하여 전류가 감소함을 나타내고 있다. 이것은 농도에 따라서 barrier의 두께가 증가하는 것을 전류의 감소로 추정할 수 있다.

본 실험의 이온 농도 측정법은 응용기술 범위에 따라 각종 실험에 응용될 수 있으며 빠른 응답시간의 데이터 도출은 화학 센서, 바이오 센서의 기초자료로도 응용 및 활용이 가능 할 것으로 기대된다.

[감사의 글]

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (과제번호: 1999-2-307-001-3)지원으로 수행되었음.

[참 고 문 헌]

- [1] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, "Porous silicon : a quantum sponge structure for silicon optoelectronics", Surface Science Reports, Vol.38, p 2000.
- [2] Stepankovskaya G, Ventskovsky B, Lyavine Hypoxia states in obstetric practice. kiev : Zdorovyie 1978.
- [3] A. J. Bard, and L. R. Faulkner, "Electrode Methods", second edition, WILEY, pp.11-18, 2001.
- [4] N. K. Min, C. W. Lee, W. S. Jeong, and D. "Porous Silicon : a new material for microsensors microactuators", Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol.2, No.1, pp.17-22, 1999.
- [5] N. K. Min, C. G. Kang, C. W. Lee, J. Y. Ko, and Kim, "Optical Switching Phenomena in p-PSi-n Di Journal of the Korean Physical Society, Vol.37, pp.923-926, 2000.

[6] 이 문득, "기기분석화학", 자유아카데미, pp.141-190, 1989.

[7] M. Lambrechts, and W. Sansen "Bios Microelectrochemical Devices", Institute of Physics Publishing Bristol, pp.20-75, 1992.