

논문 98-7-4-03

Sol-Gel 방법을 이용한 FET형 전해질 센서의 제작 및 특성

문수영*, 조병욱*, 김창수**, 고광락**, 손병기*

The Fabrication and Characteristics of FET-Type Electrolyte Sensors by Using Sol-Gel Technique.

S. Y. Moon*, B. W. Cho*, C. S. Kim**, K. N. Koh**, and B. K. Sohn*

요 약

전해질 센서 감지막으로 사용되어 온 PVC 감지막은 센서 표면과의 낮은 부착력으로 인하여 센서 수명을 단축시켰고, 감지막의 규격화와 양산화가 어려웠다. 이러한 문제를 해결하고자 감지막 용액은 중성 캐리어(ionophore), 고분자 지지체(TEOS:DEDMS=1:3), 용매(에탄올) 그리고 촉매(염산)들을 혼합하여 sol-gel 방법으로 제조하였다. 그리고 감광성 고분자물질(THB30)^[1]로 만들어진 마이크로풀(micropool)내에 리프트-오프(lift-off) 기법으로 감지막을 형성하였다. 제작된 전해질 센서는 MISFET(metal-insulator-semiconductor field-effect transistor)의 전형적인 전기적 특성을 보였다. K-, Ca-, Na-ISFET은 넓은 농도범위에서 각각 53, 25, 50 mV/decade의 감도를 보였다. 감응시간은 약 90초이며 드리프트는 약 0.05 mV/hour였다. Sol-gel 법과 리프트-오프 기법은 감지감 형성에 적용될 수 있었으며, 센서의 규격화와 양산화를 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract

PVC membrane, which has been used for membrane of electrolyte sensors, shortened sensor lifetime due to poor adhesion to sensor surface and exhibited difficulty in standardization and mass-production. To overcome these problems, the membrane solution was prepared with neutral carrier, matrix(TEOS:DEDMS=1:3), solvent(ethanol), and a catalyzer(HCl). The fabricated electrolyte sensors showed typical electrical characteristics of MISFET (metal-insulator-semiconductor field-effect transistor). The K-, Ca- and Na-ISFETs showed sensitivity of 53, 25 and 50 mV/decade in wide concentration range, respectively. The response time was about 90 seconds and the drift was 0.05mV/hour. These results suggest that the sol-gel method and the lift-off technique can be applied to formation of membranes and expected to improve mass-productivity, standardization of the sensors.

1. 서 론

전해질 센서는 분석화학, 환경측정, 임상병리 및 식

품산업 등의 여러 분야에서 널리 사용되고 있으며, 현재까지 전해질의 측정에는 이온 선택성 전극(ISE : ion selective electrode)^[2,3]이 가장 보편적으로 사용되고 있다. 이 ISE는 용적이 크고 고가이며 조작이 까다로운 뿐만 아니라 구조적으로 소형화에 어려운 점 등의 단점을 가지고 있다. 특히 임상병리학적 응용에서는 ISE

* 경북대학교 전자·전기공학부(School of Electronics and Electrical Eng., Kyungpook National Univ.)

** 경북대학교 센서기술연구소(Sensor Technology Research Ceter, Kyungpook National Univ.)

<접수일자 : 1998년 3월 30일>

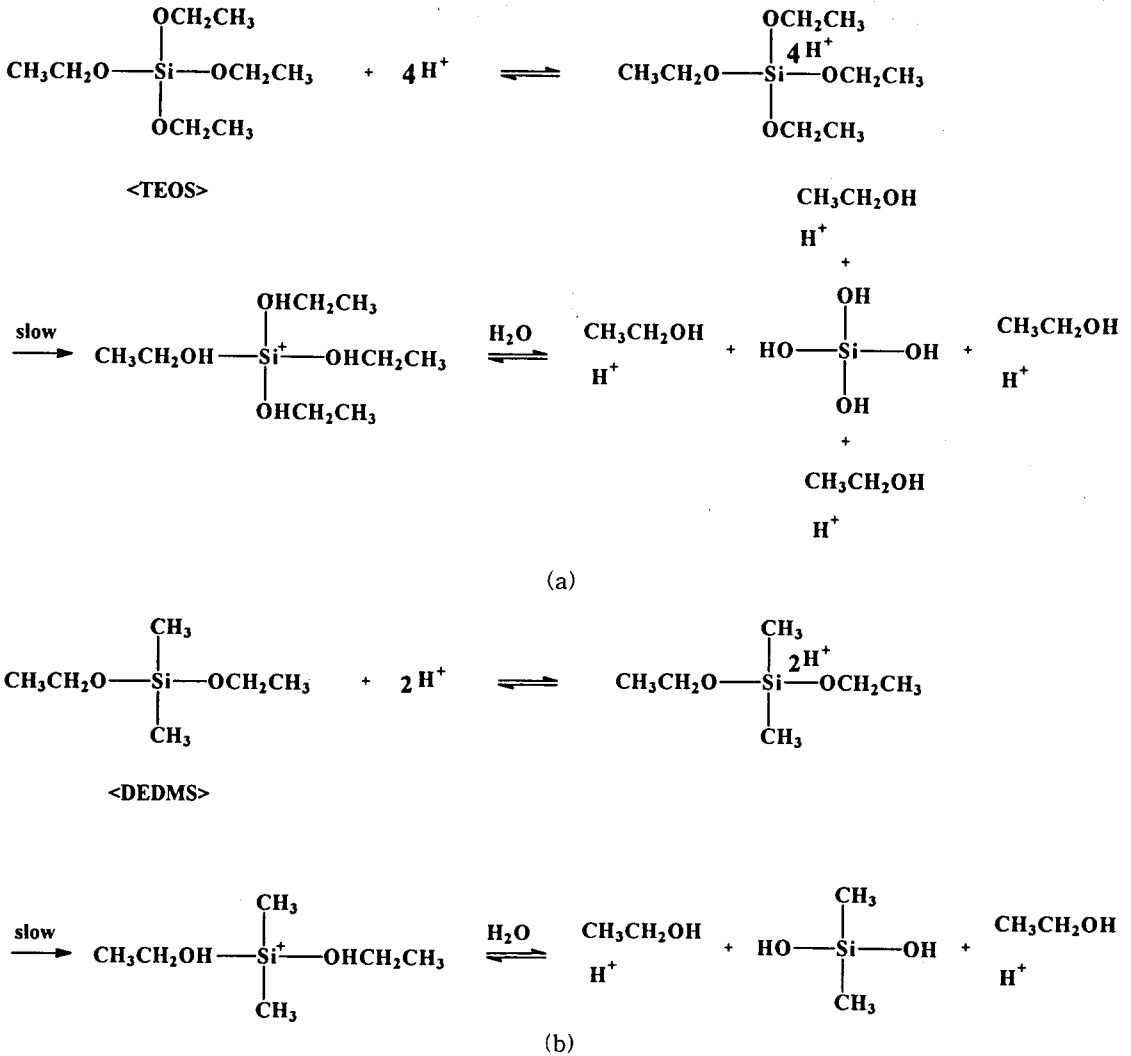


그림 1. TEOS와 DEDMS의 수화반응 기구 : (a) TEOS 기구, (b) DEDMS 기구.

Fig. 1. Hydrolysis mechanism of TEOS and DEDMS : (a) TEOS mechanism and (b) DEDMS mechanism

의 부피가 크기 때문에 측정시 많은 양의 시료가 요구된다. 따라서, 이러한 난점들을 극복할 수 있는 새로운 형태의 센서개발이 요구되고 있으며, 반도체 마이크로 센서인 FET형 전해질 센서^[5-9] (ISFET ; ion sensitive field-effect transistor)가 큰 주목을 받고 있다. 이 센서는 소형화, 규격화, 양산화 및 측정회로와의 집적화를 이룰 수 있으며, 특히 생체내에서 현시·현장측정이 용이하다는 큰 장점이 있다.

FET형 전해질 센서는 전해질 감지막으로서 고분자 지지체인 PVC(polyvinyl chloride)^[10-12]가 가장 널리 사

용되며 이러한 PVC 감지막은 유연성을 높이기 위해 막내에 가소제(plasticizer)^[13,14]를 함유시켜야 한다. 그러나 시간이 지남에 따라 가소제가 감지막 표면으로 이행(migration)^[15]되어 표면을 오염시키게 되고 가소제의 독성 때문에 임상병리학적 분석 등에 적합하지 않았다. 또 FET형 센서의 Si₃N₄ 표면과 PVC막 사이의 낮은 부착성(adhesion)때문에 감지막이 쉽게 벗겨져 전해질 센서의 수명을 단축시키게 된다.^[16,17] 또한 감지막의 규격화 및 양산화에 큰 제약의 받아왔다.

본 논문에서는 솔-젤 방법(sol-gel method)^[18,19]으로

감이온 게이트위에 감지막을 형성한 FET형 전해질 센서를 제작하고, 전해질 센서의 감응 특성을 조사하였다. 또한 감지막을 규격화하기 위해 FET형 센서의 감이온 게이트 영역에 포토레지스트(photoresist)로 마이크로풀(micropool)^[20]을 만든 후 감지막을 리프트 오프 방법(lift-off method)으로 형성하고, 감지막과 FET형 센서의 질화막(Si₃N₄)과의 부착성을 향상시키기 위해 실란(silane)결합^[19]을 시켰다. 그리고 솔-젤 방법으로 가소제를 함유하지 않는 감지막을 형성함으로써 PVC 감지막에 비해 생체 적합성(biocompatibility)^[17]을 향상되리라 기대된다.

II. 실험 및 측정

2-1. 솔-젤 기구(sol-gel mechanism)^[21]

고분자 지지체로 사용되는 TEOS(tetraethyl orthosilicate)와 DEDMS(diethoxydimethylsilane)는 화학적 결합(chemical bonding)을 일으킨다. 이러한 화학적 반응은 수화 반응(hydrolysis)과 축합 반응(condensation)으로 나타 나고, 다시 축합 반응은 이량화 반응(dimerization reaction)과 솔-젤 반응(sol-gel reaction)으로 구분된다. 그림 1은 TEOS와 DEDMS의 실리콘 이온(silicon ion)의 수화 반응 때 카니즘을 보여주고 있다. 수화반응은 먼저 알콕사이드 계(alkoxide group)가 산촉매하에서 양성화(protonation)되어진다. 이것은 물에 의한 nucleophilic 공격을 더 쉽게 하면서, 전자밀도가 실리콘으로부터 끌어 당겨진다. 다음으로 알콜이 제거되어지며 실리콘니움 이온(siliconium ion)이 아주 천천히 생성되어진다.

그림 2(a), (b)는 TEOS와 DEDMS의 실리콘 이온을 포함하는 이화반응 기구 및 솔-젤 반응 기구를 나타낸 것이다. 그림 2(a)에서 물은 실리콘니움 이온과 반응하여 실란놀(silanol)을 형성하며 양성자(proton)가 재생성 되어지며 부산물로서 알콜이 생성된다. 그림 2(b)에서 솔-젤 반응은 먼저 산 촉매하에서 실란놀 종(silanol species)들이 양성화되어지고 이웃하는 실란놀 종들과 반응하여 이량화(dimerization)되어진다. 이량화 반응이 진행되는 동안 수화된 TEOS와 DEDMS의 나머지 수산화기(-OH)와 반응하여 솔(sol)상태가 형성되며 더 나아가 젤(gel)상태에 이르게 되어진다.

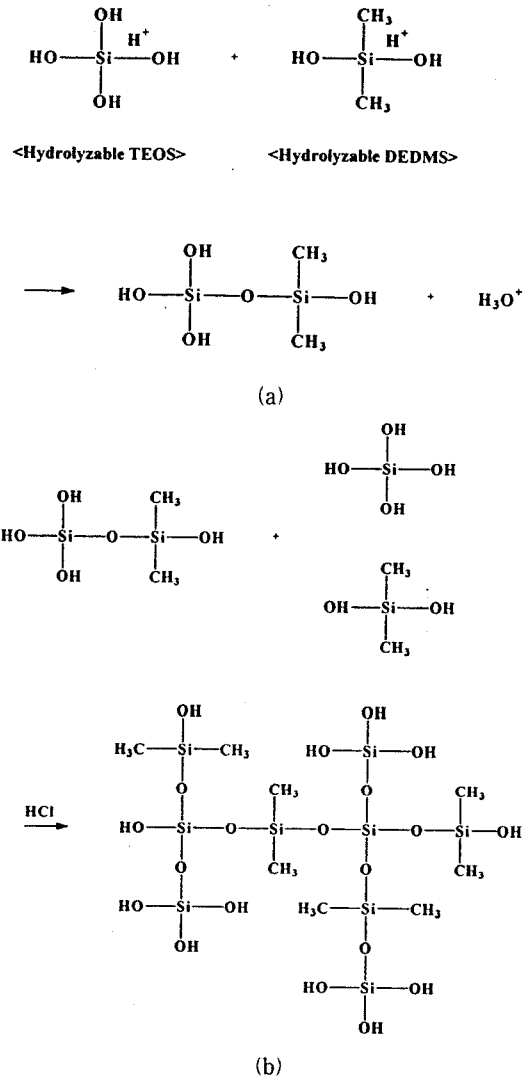


그림 2. TEOS와 DEDMS의 축합반응 : (a) 이량화 반응, (b) 솔-젤 반응.

Fig. 2. Condensation of TEOS and DEDMS : (a) dimerization reaction and (b) sol-gel reaction

2-2. 시약 및 재료

전해질 센서의 감지막을 제조하기 위해 중성 운반체(neutral carrier), 고분자 지지체가 사용되었다. 중성 운반체는 Fluka사의 시약급인 Potassium Ionophore III (#60397), Calcium Ionophore I (ETH1001, #21192), Sodium Ionophore III (ETH 2120, #71734)을 사용하였다. 고분자 지지체는 Aldrich 사의 시약급인 tetraethyl

orthosilicate(TEOS, #13,190-3), diethoxydimethylsilane (DEDMS, #17,559-5)를 사용했으며, 그 고분자 지지체의 용매와 촉매는 Aldrich 사의 에탄올(ethyl alcohol, #24,511-9), 염산(hydrochloric acid, #H7020)를 사용하였다. 전해질 센서의 측정 용액을 제조하기 위해 Sigma 사의 염화 칼륨(potassium chloride, #P-3911), 염화 칼슘(calcium chloride, #C-5426), 염화 나트륨(sodium chloride, #S-9888)을 사용하였다

센서의 감도특성을 조사할 경우 측정용액은 Sigma 사의 트리즈마 베이스(trizma base, #T-1503)와 0.1M 염산을 혼합하여 인체와 같은 수소이온농도인 pH 7.4로 고정 시킨 완충 수용액(buffer solution)에 KCl, CaCl₂, NaCl을 녹여서 제조하였다. 모든 실험에 사용된 물은 순수한 3차 증류수를 사용하였으며, 모두 시약은 정제없이 시약급을 그대로 사용하였다.

2-3. ISFET 제조

실험을 위하여 사용된 ISFET 칩은 저희 연구실에서 회로 및 공정설계를 하였으며 칩은 제조는 한국전자(Korea Electronic Company)의 협조를 얻어 NMOS표준공정을 기본으로 하여 실현되었다. 그림 3은 ISFET 칩의 레이아웃(layout)으로 칩의 크기는 1 mm × 1.8 mm 이고 감이온 게이트 면적은 20 μm × 400 μm이다. ISFET 칩의 제조공정은 단계별로 다음과 같다.

(a) 결정방향은 (100), 비저항율은 2.0 ~ 6.0 [Ω · cm]인 웨이퍼를 표준세척한 다음 1,000°C에서 TCE(trichloroethylene)산화법을 이용하여 8000 Å 정도의 SiO₂를 성장시켰다.

(b) 붕소(boron)이온을 80KeV의 에너지로 가속시켜 9 × 10¹²/cm² 정도로 주입시켰다.

(c) 산소와 질소 분위기에서 각각 약 8시간동안 확산(drive-in)하여 p-well을 형성하였다. 이때 접합깊이와 표면저항은 각각 6.2 μm 및 3.6kΩ/□(square)였으며, 925°C에서 습식산화법을 이용하여 약 5500 Å 정도의 산화막을 성장시켰다.

(d) PR를 이용해 소오스와 드레인 창을 열고 900°C에서 2분간 POC₃를 이용하여 인(phosphorus)을 predeposition시켰다.

(e) 남아있는 PR를 제거한 후 925°C에서 65분간 driven-in시켰다. 이때 측정된 확산 깊이는 0.53 μm이었다.

(f) well 접촉영역의 산화막을 제거한 후 붕소를 주

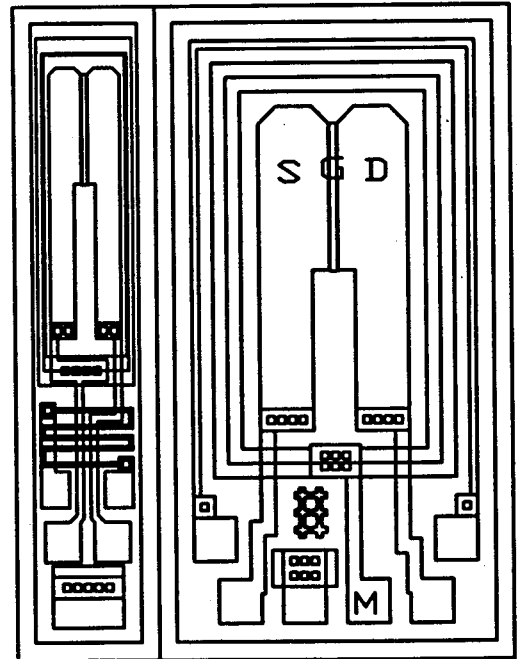
입량 3 × 10¹⁴ ions/cm², 에너지 40keV로 이온주입하여 P' 영역을 형성하였다.

(g) 남아있는 PR를 제거한 후 산소 및 질소분위기에서 drive-in하여 소오스/드레인 및 기판과 well의 접촉영역을 형성하였다.

(h) 게이트영역의 산화막을 제거한 후 남아있는 PR를 제거한 후 TCA 산화법으로 약 500 Å의 ISFET 게이트 산화막을 기르고, 저압 화학기상증착법(LPCVD)으로 수소이온 감지막인 Si₃N₄를 530 Å 정도 증착시켰다. 이때 NH₃ 와 DCS(SiH₂Cl₂)의 비는 4:1이었다. 이때 Si₃N₄를 사용한 이유는 H⁺ 이온감지막으로서 SiO₂보다 우수한 특성을 가지며 용액내에서 수화가 잘 안되고 타 이온들에 대한 장벽효과가 좋기 때문이다.

(i) 소오스/드레인 및 기판과 well의 접촉영역의 Si₃N₄와 산화막을 제거한 후 Al을 형성하였다. 그후 금속을 열처리하여 소자 제조를 완료하였다.

각 ISFET는 p-well내에 존재하게 되는데 이는 소자의 isolation을 위한 것이다. ISFET의 게이트 영역에 감지막을 형성하여 전해질 센서를 제작한다. 그리고 소오스/드레인 사이에 일정한 전압(V_{DS} = 3 V) 및 전류(I_{DS} = 127 μA)를 걸어서 센서를 동작시킨다.



S : Source, D : Drain G : Gate, M : Aluminum pad

그림 3. ISFET 칩의 레이아웃.

Fig. 3. Layout of the ISFET chip.

2-4. 전해질 센서의 감지막 제조

전해질 센서의 감지막은 ionophore 1 wt.%와 TEOS 12.4 wt.%, DEDMS 35.8 wt.%, ethanol 38.8 wt.% 그리고 0.1 M 염산 수용액(HCl aqueous solution) 12.0 wt.%을 함유해 제조하였다. 이렇게 제조된 감지막을 고분자 지지체간의 화학적 결합(chemical bonding)을 시키기 위해 공기중에서 36시간동안 방치 해 둔다. 표 1은 전해질 센서에 포함되는 각 성분의 함유량을 보여 주고 있다.

표 1. 전해질 센서 감지막의 각 성분의 함유량
Table 1. Content of components in electrolyte sensors

components	contents
Ionophore	1 mg
TEOS	12.4 μ l
DEDMS	35.8 μ l
Ethanol	38.8 μ l
0.1M HCl	12.0 μ l

2-5. 전해질 센서의 감지막 형성 공정

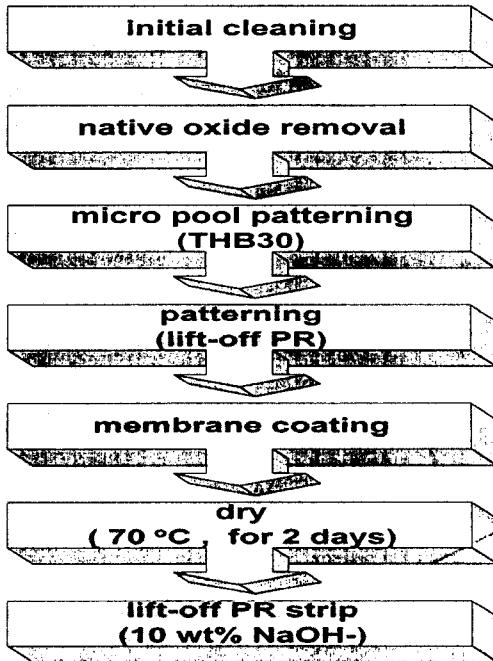


그림 4. 전해질 센서의 제조 흐름도.
Fig. 4. Flow chart of electrolyte sensors fabrication

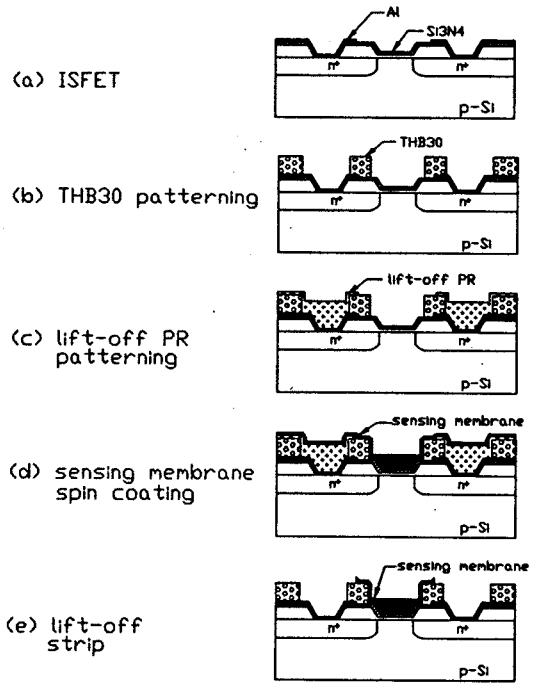


그림 5. TEOS/DEDMS/ionophore 감지막 형성을 위한 웨이트 공정 단면도.

Fig. 5. Cross-sectional structure showing the preparation sequence of the electrolyte sensors.

그림 4는 전해질 센서의 감지막 공정의 흐름도이다. 바탕소자로 사용될 ISFET 표면의 유기물질과 무기물질을 제거하기 위해 TCE(trichloroethylen), 아세톤, 메탄올속에 각각 5분간씩 초음파 세척기속에서 세척하고 순수한 증류수(탈 이온수)속에서 깨끗이 행구었다. 그리고 무기물질을 제거하기 위해서는 황산(H₂SO₄)속에서 5분간 담구어 세척한 후 순수한 증류수로 깨끗이 행구었다. 그 다음 단계로 표면의 자연 산화막(native oxide)을 제거하기 위해 HF/H₂O = 1 : 50 수용액속에 1분 ~ 1분 20초 정도 표면처리하였다.

표면 세척후 ISFET의 감이온 부분에 마이크로폴 형성하기 위해 네가티브 포토레지스터(negative photoresist)인 THB 30으로 회전 도포(spin coating)하고 광반응을 시킨 후 비노광 부위는 현상용매(developer)로 제거하였다. 이때 마이크로폴의 깊이는 약 25 μ m이었다. 그리고 감지막을 형성할 부위에 리프트 오프용 포지티브 포토레지스트(positive photoresist)

로 ISFET을 회전 도포하고 광반응을 통해서 감지막이 형성될 게이트 부분의 포토레지스트를 제거한다. 이렇게 형성된 포토레지스트의 두께는 약 2 μm 였다.

전해질 센서의 감지막 용액을 회전도포하고 감지막과 ISFET의 질화막(Si_3N_4)을 화학적 결합(chemical bonding)을 할수 있도록 70 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 오븐(oven)에 넣어 두었다. 그래서 감지막 속에 있는 용매와 수분을 휘발 하게 되면 감지막 속에는 중성 캐리어, 고분자 지지체가 남게된다. 이때 감지막은 슬(sol)상태에서 젤(gel)화된다. 그리고 10 wt% NaOH로 lift-off용 PR을 제거하면 게이트 부분에만 감지막이 형성되게 된다. 그림 5는 감지막을 형성하기 위한 전해질 센서의 단면도이다.

2-6. 기기 및 측정

ISFET의 출력 전압을 측정하기 위해 널 밸런스(null-balance) 회로를 사용하였고 드레인과 소오스 사이에 일정한 전압($V_{\text{DS}} = 3 \text{ V}$), 드레인 전류를 $I_{\text{DS}} = 127 \mu\text{A}$ 로 고정하였고 기준전극을 접지시켰다. 기준 전극은 오리온(Orion)사 Ag/AgCl 기준전극(silver/silver chloride double-junction reference electrode)를 사용하였다. ISFET의 게이트와 기준전극 사이의 출력전압과 전류의 변화를 측정하기 위해 Fluka사 model 8010A 디지털 다중측정기(digital multimeter)를 사용하였으며, 전압계에 나타나는 ISFET의 출력전압을 기록하기 위하여는 Philips사의 medel 4-라인 기록기(PM8114 4-line recorder)를 사용하여 기록하였다. 측정용액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여는 Mono Tech사 온도유지기(immersion circulator)를 사용하였다. 그리고 장기 안정성 측정을 위해 Fluka사 측정기(2452 measurement and control system)를 사용하였다. 표 2은 전해질 센서의 측정범위와 임상범위를도 표로 나타내고 있다. FET형 전해질 센서를 이용하여 전해질의 농도를 측정하는 장치를 그림 6에서 보여주고 있다. 측정전에 센서를 가장 낮은 농도에 몇시간 담구어 안정화시킨다. 측정용액의 온도를 $25 \pm 0.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지하고, 외부로부터 모든 빛을 차단하였으며, 외부 정전기의 영향을 제거하기 위해 금속 박스안에 넣어서 측정하였다. 용액의 농도를 저농도에서부터 점차적으로 고농도로 변화 시키면서 출력 전압을 측정하였다.

표 2. 전해질 센서의 측정범위와 임상범위
Table 2. Measurement range and clinic range of electrolyte sensors.

electrolyte	measurement range	clinic range (normal)
K^+	0.1 ~ 100.0 mmol/l	1.0~5.0 mmol/l
Ca^{2+}	0.1 ~ 100.0 mmol/l	1.0~5.0 mmol/l
Na^+	1 ~ 1000 mmol/l	135~145 mmol/l

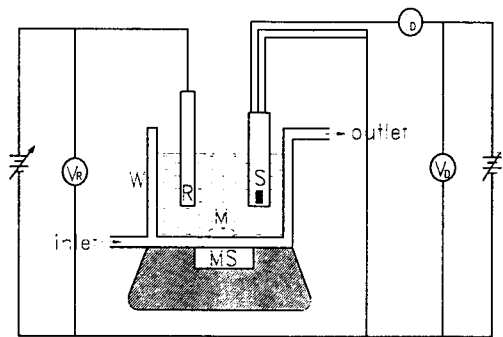


그림 6. 측정장치의 개략도
Fig. 6. Schematic diagram of measurement setup.

III. 결과 및 고찰

3-1. 전해질 센서의 전류-전압 특성

그림 7은 제조된 전해질 센서의 전류-전압특성을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 전형적인

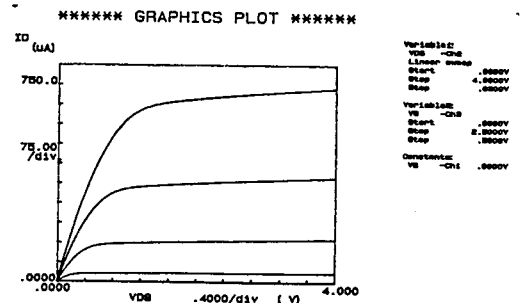


그림 7. 전해질 센서의 $I_{\text{D}}-V_{\text{D}}$ 특성 곡선.
Fig. 7. $I_{\text{D}}-V_{\text{D}}$ characteristics of electrolyte sensor in clinic range.

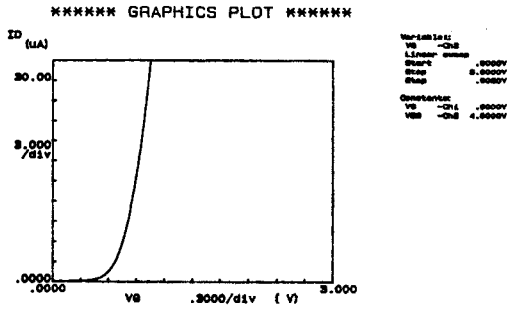
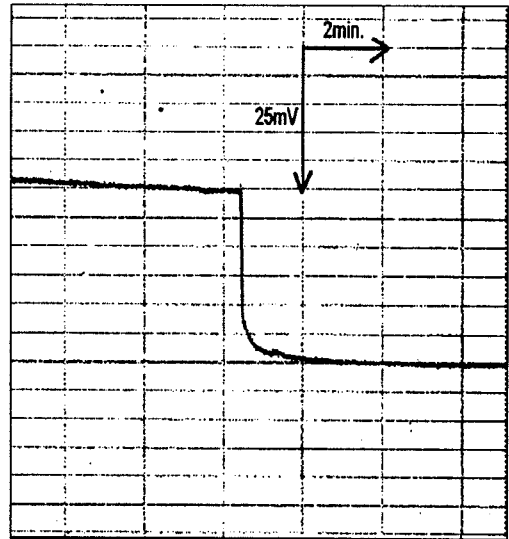


그림 8. 전해질 센서의 I_D - V_G 특성 곡선.
 Fig. 8. I_D - V_G characteristics of electrolyte sensor in clinic range.

MISFET(metal-insulator-semiconductor field-effect transistor) 특성을 보여주고 있다. 그림 8은 제조된 전해질 센서의 문턱 전압 V_T 을 나타내고 있다. 매우 이상적인 특성을 보이고 있다.

3-2. 전해질 센서의 감도 및 시간응답 특성

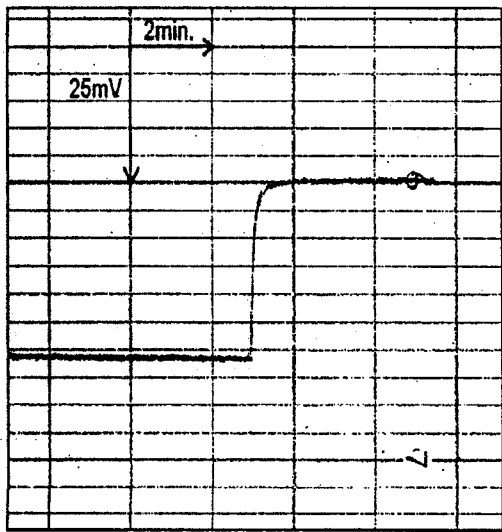
그림 9는 전해질 센서의 시간응답 특성을 보여주고 있다. 모든 전해질 센서가 비슷한 시간응답 특성을 가지므로 그중에서 Ca-ISFET의 시간 응답곡선을 나타내었다 그림 9(a)는 Ca-ISFET의 경우, CaCl_2 10^3 mmol/l 농도에서 10^2 mmol/l 농도로 변화 시킬 때 90% 응답시간은 30초 미만의 빠른 응답을 보여주고



(b)

그림 9. 전해질 센서의 시간응답 특성 : (a) 응답시간, (b) 복귀시간.

Fig. 9. Response characteristics of electrolyte sensors : (a) response time and (b) recovery time.



(a)

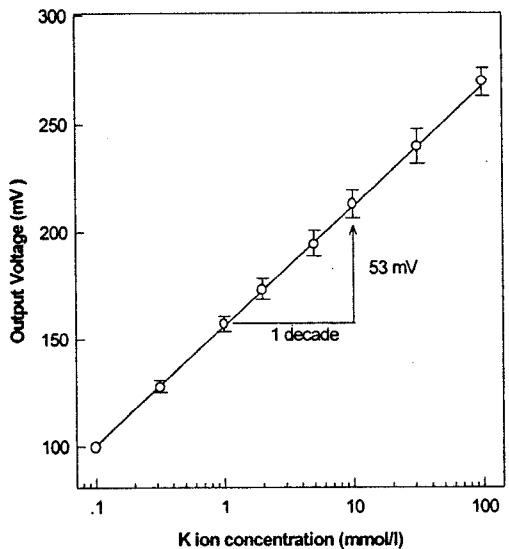


그림 10. K-ISFET의 검정곡선.

Fig. 10. Calibration curve of K-ISFET based on TEOS/DEDMS/Potassium Ionophore III membrane.

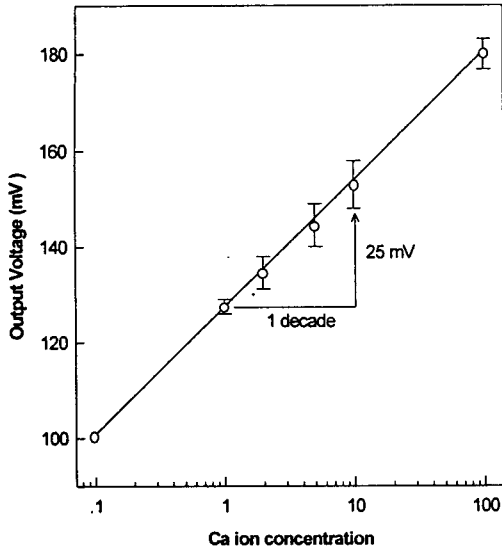


그림 11. Ca-IFET의 검정곡선.
Fig. 11. Calibration curve of Ca-IFET based on TEOS/DEDMS/ETH1001 membrane.

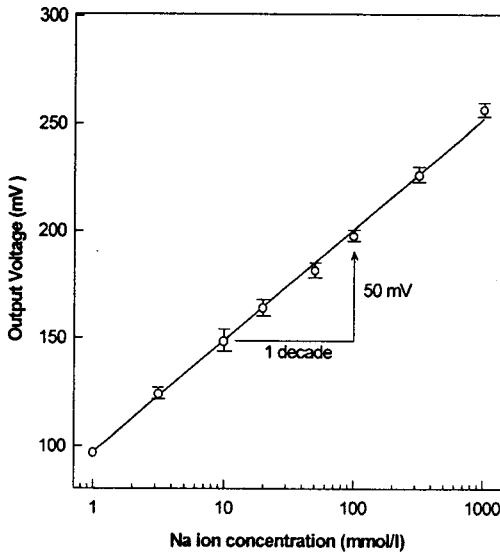


그림 12. Na-IFET의 검정곡선.
Fig. 12. Calibration curve of Na-IFET based on TEOS/DEDMS/ETH 2120 membrane.

있으며, 안정한 단계($t_{95\%}$)에 이르는 시간은 약 1분 30초이다. 그림 9(b)은 CaCl_2 10^2 mmol/l 농도에서 10^3 mmol/l 농도로 변할때 복귀시간을 보여주고 있다. 안정한 단계($t_{95\%}$)로 복귀하는데 약 2분이다.

그림 10은 K-ISFET을 칼륨농도가 10^{-4} mmol/l에서 10^{-1} mmol/l까지 변화 시킬 때 소자의 감도특성을 보여주고 있다. 감도가 약 53 mV/decade 이었다. 모든 범위에서 선형 특성을 보여주고 있다. 특히 임상 범위인 1.0 ~ 5.0 mmol/l에서 우수한 선형 특성을 나타내고 있다. 그림 11은 Ca-ISFET을 칼슘농도가 10^{-4} mmol/l에서 10^{-1} mmol/l까지 변화 시킬동안 감도 특성과 선형 특성을 보여주고 있다. 센서의 감도는 약 25 mV/decade 이었다. 그림 12은 Na-ISFET을 나트륨농도를 10^{-3} mol/l에서 1 mol/l까지 변화 시킬동안 약 50 mV/decade의 감도특성과 우수한 선형 특성을 보이고 있다.

3-3. 전해질 센서의 드리프트 특성

그림 13은 전해질 센서의 드리프트(drift) 특성을 보여주고 있다. 다른 K-, Na-ISFET의 경우도 비슷한 특성을 가지므로 그중에서 Ca-ISFET 센서의 드리프트 특성을 나타낸 것이다. 센서를 측정용액속에 담구어서 안정화 시간이 지난 후(10 hours) 시간당 약 0.05 mV 정도로 변함을 알 수 있다.

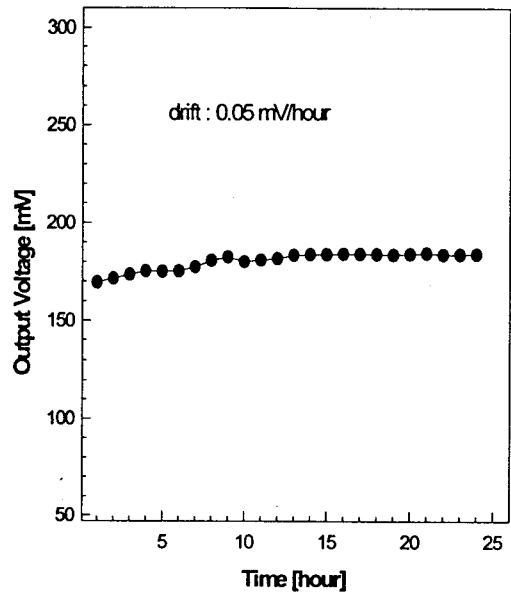


그림 13. 전해질 센서의 트리프트 특성.
Fig. 13. Drift of electrolyte sensors.

3-4. 전해질 센서의 선택성

각 이온에 대한 전해질 센서의 선택계수를 구하기

위하여 다음과 같은 단독용액법(separate solution method)^[22]을 썼다. 먼저 일가 양이온 및 이가 양이온에 대한 K-ISFET의 선택계수를 구하면, K-ISFET의 임상 범위 내에 있는 포함 되는 KCl(4×10^{-3} mol/l)의 표준용액에 대하여 K-ISFET의 출력전압을 측정 한 후 각각의 임상에 포함되는 농도의 방해금속 염화물에 대하여 K-ISFET의 출력전압을 측정하였다. 두용액에 대한 하나의 센서 K-ISFET의 출력전압의 차이를 측정하여 Nicolsky- Eisenman 식을 써서 각 방해전해질(M)에 대하여 칼륨(K)에 대한 전위차법적 선택계수(K_{KM}^{Pot})를 구하였다.

$$EMF = E_o + s \log [a_K + K_{KM}^{Pot} (a_M)^{Z_K/Z_M}]$$

여기서, EMF : 기전력[mV],

K_{KM}^{Pot} : 선택 계수

E_o : 기준 전위[mV]

s : 너스티언(Nernstian) 기울기

$$s = 2.303(RT/z_i F) = 59.16/z_i ; (mV/25^\circ C)$$

R : 기체 상수($8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T : 절대온도[K]

F : 파라데이 상수($9.6487 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)

z_i : 첫 번째이온의 하전수

a_K : 칼륨농도(활동도)[mol/l]

a_M : 방해 전해질농도(활동도)[mol/l]

Z_K, Z_M : 칼륨 및 방해 이온의 하전수

표 3. 전해질 센서의 선택계수

Table 3. Selectivity coefficients of electrolyte sensors

interfering electrolytes	$\log K_{KM}^*$	$\log K_{Ca,M}^*$	$\log K_{Na,M}^*$
Li ⁺ (2 mM)	-0.86	-0.35	-0.59
Na ⁺ (130 mM)	-1.29	-1.85	
K ⁺ (4 mM)		-0.55	-1.16
Ca ²⁺ (5 mM)	-1.48		-1.16
Mg ²⁺ (5 mM)	-2.36	-1.24	-2.47
NH ₄ ⁺ (5 mM)	-2.29	-2.12	-2.57
Ba ²⁺ (2 mM)	-1.59	-1.24	-1.19

* values evaluated by separate solution method.

위에서 한 방법과 같이 Ca, Na-ISFET도 CaCl₂의 임상범위내에 포함되는 5×10^{-3} mol/l와 NaCl의 임상범위내에 포함되는 130×10^{-3} mol/l의 표준용액에 대한 출력 전압과 다른 방해 이온의 표준용액에 대한 출력 전압차를 이용해 선택계수를 구하였다. 표 3에서 전해

질 센서의 방해이온에 대한 선택계수를 나타내었다. Na⁺, Li⁺ 및 K⁺ 등의 이온은 비교적 생체 내에서 다량으로 존재하는 이온들이므로 이들에 대한 선택계수는 곧바로 센서의 검출한계를 나타내는 척도가 된다. 본 논문에서 조사한 결과는 Li⁺, K⁺의 선택계수가 다소 좋지 않으나, Ca²⁺, Na⁺, NH₄⁺, Ba²⁺의 선택계수는 높아서 비교적 좋은 특성을 보이고 있다.

IV. 결 론

본 논문에서는 반도체 집적회로 공정기술중 사진식각기술(photolithography technique)을 이용하여 ISFET의 감이온 게이트위에 마이크로포를 형성하고 그 위에 lift-off 방법을 사용하여 감지막을 고정화하여 항 혈전성 FET형 전해질 센서를 제작하고 그 감지 특성을 조사하였다.

감지막으로는 중성 캐리어와 고분자 지지체(polymer matrix)를 사용하였다. 중성캐리어는 Potassium Ionophore III, Calcium Ionophore I (ETH1001), Sodium Ionophore III, 고분자 지지체는 TEOS, DEDMS, 고분자 지지체의 용매는 에탄올, 그리고 촉매는 염산을 사용하였다. 전해질 센서의 감지막을 규격화하기 위해 negative photoresist인 THB30으로 ISFET의 질화막위에 마이크로포를 25 μm 두께로 형성하였다. 그리고 감지막을 형성하였다. 이때 감지막은 lift-off 방법을 사용하였다.

제작된 전해질센서의 감응성능, 응답특성, 드리프트는 표 4에 종합하였다. 또한 lift-off 방법으로 전해질 센서의 감지막을 규격화가 가능하였으며, sol-gel 방법을 이용하여 질화막과 감지막 계면을 화학적 결합을 시킴으로서 부착력을 향상시켜 센서의 수명을 증가시킬 수 있다.

본 논문에서는 sol-gel 방법과 lift-off 방법을 이용한 항 혈전성 FET형 전해질 센서는 규격화, 양산성, 재현성 등이 우수한 특성을 나타내며, 표 4에서 보인바와 같이 제조된 전해질 센서는 선형 감응 범위는 혈액 내의 전해질 정상치보다 훨씬 넓어 임상 적용이 가능함을 확인하였다.

표 4. 제작된 전해질 센서의 특성
Table 4. Summary of the fabricated ISFETs
sensing characteristics

	K-ISFET	Ca-ISFET	Na-ISFET
sensitivity (mV/decade)	53	25	50
response time (sec.)	< 90	< 90	< 90
linear range(M)	$10^{-4} \sim 10^{-1}$	$10^{-4} \sim 10^{-1}$	$10^{-3} \sim 10^0$

감 사 의 글

본 실험에 사용되어진 감광성 고분자(THB 30)을 제 공해 주신 일본 JSR사의 관계자분들께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] JSR(Japan Synthetic Rubber) 사 제품 고유번호.
- [2] G. Eigenman, "Coation selective glass electrode and their mode of operation," *Biophys. J.*, vol. 2, pp. 259-323, 1962.
- [3] J. Korita, *Ion-Selective Electrode*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, Chap. 2, 1975.
- [4] R. P. Buck, "Electroanalytical chemistry of membranes," *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 5, pp. 323-420, 1976.
- [5] P. D. Van Der Wal, M. Skowronska-Ptasinska, A. Van Den Berg, P. Bergveld, E. J. R. Sudholter and D. N. Reinhoudt, "New membranes materials for potassium-selective ion-sensitive field-effect transistors," *Anal. Chem.*, 231, pp. 41-52, 1990.
- [6] D. L. Harame, L. J. Bousse, J. D. Shott and J. D. Meindl, "Ion-sensing devices with silicon nitride and borosilicate glass insulators," *IEEE Trans. on Electron Devices*, vol. ED-34, no. 8, August 1987.
- [7] P. R. Barabash, R. S. C. Cobbold and W. B. Wlodarski, "Analysis of the threshold voltage and its temperature dependence in electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistors (EISFETs)," *IEEE Trans. on Electron Devices*, vol. ED-34, no. 6, June 1987.
- [8] M. T. Pham, "Characterization of ion-implanted gate insulator films for use as ion-selective membrane in ISFETs," *Sens. Actuators A*, vol. 7, pp. 576-579, 1992.
- [9] K. Chen, G. Li, H. Lu and L. Chen, "Effect of total hydrogen content in silicon nitride sensitive film on performance of ISFET," *Sens. Actuators B*, vol. 12, pp. 23-27, 1993.
- [10] J. A. J. Brunink, J. R. Haak, J. G. Bomer and D. N. Reinhoudt, "Chemically modified field-effect transistors; a sodium ion selective sensor based on calix[4]arene receptor molecules," *Anal. Chim. Acta*, vol. 254, pp. 75-80, 1991.
- [11] J. A. J. Brunink, J. G. Bomer, J. F. J. Engbersen, W. Verboom and D. N. Reinhoudt, "Effect of anionic sites on the selectivity of sodium-sensitive CHEMFETs," *Sens. Actuators B*, vol. 15, no. 16, pp. 195-198, 1993.
- [12] M. Knoll, K. Cammann, C. Dumschat, M. Borchardt and G. Hogg, "Microfibre matrix-supported ion-selective PVC membranes," *Sens. Actuators B*, vol. 20, pp. 1-5, 1994.
- [13] J. A. J. Brunink, R. J. W. Lugtenberg, Z. Brzozka, J. F. J. Engbersen and D. N. Reinhoudt, "The design of durable Na⁺-selective CHEMFETs based on polysiloxane membranes," *J. of Electroanal. Chem.*, vol. 378, pp. 185-200, 1994.
- [14] T. Okada, H. Sugihara and K. Hiratani, "Role of plasticizers on the characteristics of poly(vinyl chloride)-membrane lithium-selective electrodes based on phenanthroline derivatives," *Analyt.*, vol. 120, pp. 2381-2386, 1995.
- [15] 손병기, FET형 반도체 마이크로센서 개발(I), 1994.
- [16] S. I. Wakida, M. Yamane and K. Higashi, "Urushi matrix sodium, potassium, calcium and chloride-selective field-effect transistors," *Sens. Actuators B I*, vol. B1, pp. 412-415, 1990.
- [17] R. E. G. van Hal, P. Bergveld, J. F. J.

- Engbersen and D. N. Reinhoudt, "Characterization and testing of polymer-oxide adhesion to improve the packaging reliability of ISFETs," *Sens. Actuators B*, vol. 23, pp. 17-26, 1995.
- [18] K. Kimura, T. Sunagawa and M. Yokoyama, "Neutral-carrier-type ion-sensing membranes based on sol-gel-derived glass," *Chem. Lett.*, no. 20, pp. 967, 1995.
- [19] K. Kimura, T. Sunagawa and M. Yokoyama, "Chemical modification of sol-gel-derived glass by a neutral carrier for ion sensors," *Chem. Commun.*, no. 6, pp. 745-746, 1996.
- [20] 손병기, "FET형 반도체센서 및 시스템 개발," 1996
- [21] C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-gel sciences," Academic press, 1990.
- [22] D. Ammann, Ion-selective microelectrodes : principles, design, application, 1986.

 著 者 紹 介



문 수 영

1971년 9월 22일생. 1996년 경일대학교 전자공학과 졸업(공학사), 1998년 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사), 현재 센서기술연구소 연구원. 주관심 분야 : 반도체 제조공정, 전해질 센서

조 병 욱

「센서학회지 제1권 제1호」 논문92-08, p.101 참조.
현재 경북대학교 전자공학과 박사과정.

김 창 수

「센서학회지 제1권 제1호」 논문92-08, p.101 참조.
현재 경북대학교 센서기술연구소 연구원.

고 광 락

「센서학회지 제6권 제3호」 논문97-6-3-07, p.220 참조.
현재 경북대학교 센서기술연구소 조교수.

손 병 기

「센서학회지 제1권 제1호」 논문92-08, p.101 참조.
현재 경북대학교 전자·전기공학부 교수, 센서기술연구소 소장.