

Electrolyte/Si₃N₄/SiO₂/Si 구조의 LAPS 제작 및 pH 응답특성

장수원 · 고광락 · 강신원*†

경북대학교 대학원 센서공학과, *경북대학교 센서기술연구소

Fabrication and pH response characteristics of LAPS (Light addressable potentiometric sensor) with electrolyte/Si₃N₄/SiO₂/Si structure

Su-Won Chang, Kwang-Nak Koh and Shin-Won Kang*†

Department of Sensor Engineering,

*Sensor Technology Research Center, Kyungpook National University

초 록

pH 변화를 정밀하게 측정하기 위하여 빠른 응답특성과 높은 감도를 갖는 전기화학적 전위차를 이용한 LAPS(Light-Addressable Potentiometric Sensor) 소자 및 시스템을 제작하여 그 기초 특성을 조사하였다. 먼저 pH 변화에 따른 LAPS의 정전기적인 변화특성 및 소자의 변수를 LAPS 등가회로 모델을 이용한 모의실험을 통해 검증하고 이러한 모의 실험을 바탕으로 하여 LAPS 소자 및 시스템을 제작하였다. 제작된 LAPS 시스템은 pH 2~11 사이에서 56 mV/pH의 선형적인 감도를 보였다. 구성된 LAPS 시스템의 다양한 응용성을 도모하기 위한 시도로서 먼저, 일반적인 urea 센서가 가지는 긴 응답시간의 단점을 극복하기 위해 nitrocellulose membrane 에 urease가 고정화된 막을 LAPS에 부착하여 측정 한 결과 urease 농도 50 µg/ml, 500 µg/ml에 대하여 각각 0.29 mV/sec, 0.816 mV/sec의 매우 빠른 응답특성을 얻을 수 있었다. 또한 환경적 측면에서 중요한 우라닐 이온의 감지를 위하여 우라늄 인식 매체를 LAPS의 감지부에 부착하고 수용액 속에 녹아 있는 우라늄 이온을 측정 한 결과 10⁻¹¹~10⁻⁴ M의 넓은 농도 범위에서 25 mV/decade 감도를 보였다.

Abstract - The LAPS device of fast response and high sensitivity, based on electrochemical potential difference, and its system were fabricated for the precise measurement of pH changes and its characteristic were investigated. The electrostatic variation characteristics of LAPS according to the pH changes and parameters in the device were verified through a simulation using LAPS equivalent circuit model. The LAPS device and its system were fabricated on the basis of the result of simulation. The fabricated LAPS system showed linear sensitivity (about 56 mV/pH) within the range of pH 2 to pH 11. In order to overcome the defect of general urea sensor (especially slow response time), urease immobilized nitrocellulose membrane was attached on the LAPS and resulted in the very fast response time, 0.29 mV/sec, 0.86 mV/sec at urea concentration of 50 µg/ml, 500 µg/ml, respectively. And also in order to measure the uranyl ion, the uranyl ion selective sensing membrane with calix[6]arene derivative was used and its sensitivity was 25 mV/concentration decade in the wide uranyl ion concentration range of 10⁻¹¹ M to 10⁻⁴ M.

Key words : PH sensor, LAPS, Uranyl ion

1. 서 론

생물학적 현상을 이용한 변환기능 소자인 바이오센서는 생체 관련물질의 특성 변화를 효율적으로 계측함으로써 화학분석분야, 환경, 바이오 산업, 의학분야 등에서 광범위하게 사용되고 있다.

이러한 목적의 바이오센서 기술 중에서도 특히 전기화학적 전위차를 이용한 센서는 고감도, 빠른 응답특성, 높은 정확성 등의 장점을 가지고 있으므로 저농도의 용액 특성 감지 및 가스 센서, 생체물질감지 등에로의 활발한 연구가 진행되고 있다. 종래의 관련 연구로는 ISE(Ion-Selective Electrode),¹⁾ ISFET(Ion

Selective Field Effect Transistor)²⁾ 등을 이용한 센서들이 대표적이라 할 수 있으나, 센서의 수명이 짧을 뿐 아니라 소자 제조 공정이 복잡하거나, 센서소자의 봉합이 까다로운 등의 단점들을 가지고 있다. 최근 이러한 이온선택성 전극과 IS-FET형 센서의 단점들을 극복하려는 센서시스템들에 대한 연구가 주목받고 있으며, 그 중에서도 비교적 간단한 구조를 가지는 LAPS(Light-Addressable Potentiometric Sensors)에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.^{3,4)}

LAPS는 EIS(Electrolyte/Insulator/Silicon) 구조의 반도체에 광(Light)을 조사하여 전해질과 절연체 사이의 전위변화를 측정하는 센서로서 센서 소자의 제조공정이 간단하고 수명이 길며, 우수한 전기화학적 안정성과 국부적인 광조사에 의해 추가적인 공정 없이 다종의 물질을 높은 감도로서 동시에 측정 할 수 있는

†E-mail: swkang@kyungpook.ac.kr

매우 편리한 특징을 가지고 있다.^{3,5)}

본 연구에서는 위와 같은 배경을 가지고 먼저 LAPS의 회로 모델을 이용한 모의 실험을 통해 pH 응답특성을 조사하였으며, 이 조건을 바탕으로 센서소자의 제작 및 센서 시스템을 구축하여 pH 변화에 대한 응답 특성을 조사하였다. 또한 urea 감지막을 센서표면에 코팅하여 측정하는 것을 원리로 하는 ISFET형 urea 센서²⁾가 가지는 응답시간(4~5분)이 긴 단점을 극복하기 위해 urease가 고정화된 nitrocellulose membrane을 LAPS 소자 표면에 삽입하여 urea에 대한 센서의 응답특성을 조사하였으며, 환경적 측면의 효율적인 응용을 도모하기 위하여 uranyl ion 감지 특성에 대한 센서의 응답특성을 조사하여 환경센서로서의 유용성을 검토하였다.

2. LAPS의 이온감지원리

실리콘 웨이퍼를 이용한 전기화학 센서의 주된 부류는 EIS (Electrolyte/Insulator/Silicon) 구조로 구성되며, 전해질과 절연체 계면에서의 표면전위를 측정하는 것을 원리로 한다.⁹⁾ 이러한 EIS 구조로 구성된 LAPS(Light-Addressable Potentiometric Sensor)의 동작원리는 Fig. 1에서와 같이 LAPS 소자에 10 kHz의 주파수를 가지는 광을 조사하고, 전해질 내에 직류전압을 인가한다. 인가된 직류 바이어스(bias) 전압이 LAPS 소자 내에 공핍층 또는 반전층을 형성시키면, 광에 의해 생성된 전자-정공쌍 (Electron-Hole Pair)은 공핍층 전계에 의해 분리되어 소수캐리어(전자)는 표면으로 drift하며, 다수캐리어(정공)은 실리콘 벌크로 drift하여 결과적으로 교류 광 전류가 발생된다.^{3,4)} 만약, 인가된 직류 전압이 축적된 상태를 형성시킨다면, 실리콘 웨이퍼 표면 근처에서는 전계가 존재하지 않기 때문에 광조사에 의한 전류가 발생하지 않는다. 따라서, 교류 광 전류/바이어스 전압 곡선은 광에 의해 발생된 전류가 없는 축적 상태와 최대의 반전 상태 사이에서 급격한 변화를 보인다.^{3,5)}

감지막과 전해질 계면에서의 전위변화에 따른 광전류 곡선은 바이어스 전압축을 따라 이동하는 것을 관찰할 수 있는데, Fig. 2에서와 같이 광전류곡선의 변곡점을 추적함으로써 가능해진다.⁹⁾

즉, 2차미분점인 변곡점 위치에서의 실리콘의 표면전위를 ψ_0 라 하면, 변곡점에서의 전압(V_p)은 식(1)과 같이 주어진다.⁹⁾

$$V_p = V_{FB} + \psi_p + \sqrt{\frac{2\epsilon_s q N_{dop} \psi_p}{C_{ins}}} \quad (1)$$

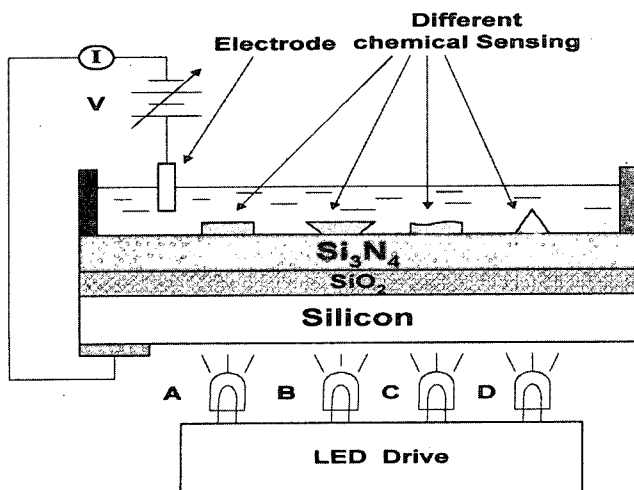


Fig. 1. Schematic diagram of the basic LAPS system.

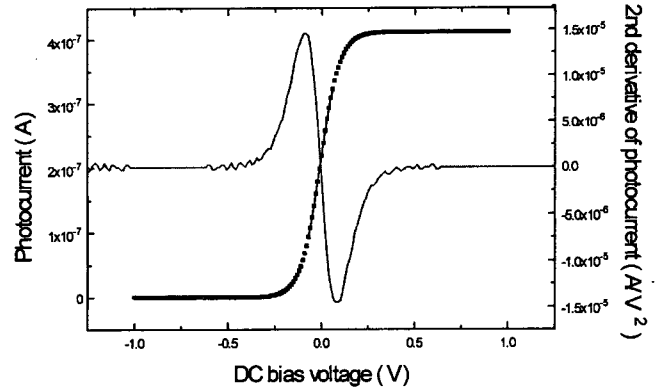


Fig. 2. Bias-voltage to photocurrent curve, 2nd derivative curve.

여기서, V_{FB} 는 평탄대역 전압, C_{ins} 는 절연체의 정전용량이고, N_{dop} 는 실리콘의 도핑농도, ϵ_s 는 실리콘의 유전율이다. 다시 말해, ψ_p 는 일정하므로 V_p 의 변화가 곧 V_{FB} 의 변화이다. EIS 구조에서 평탄대역 전압 (V_{FB})는 전해질과 절연체 계면에서의 표면전위 변화 ψ_0 에 의존한다. 따라서, 평탄대역 전압과 ψ_0 사이의 관계는 식(2)와 같이 주어진다.⁹⁾

$$V_{FB} = E_{ref} - \frac{\Phi_{si}}{q} - \psi_0 - \frac{Q_{ins}}{C_{ins}} \quad (2)$$

여기서, E_{ref} 는 기준 전극의 전위, Φ_{si} 는 실리콘의 일함수, Q_{ins} 는 절연체와 실리콘 계면에서의 전하이다.

결론적으로, 이온 농도 변화에 따른 광전류곡선이 인가전압축을 따라 이동하게되는데, 이는 광전류곡선의 변곡점에서의 전압 V_p 의 변화로 나타난다. 그러므로 이온에 대한 감도는 식(3)으로 정의 될 수 있다.

$$\frac{\partial \psi_0(a_i)}{\partial a_i} = \frac{\partial V_p}{\partial a_i} \quad (3)$$

여기서, a_i 는 이온종(i)의 농도이다. 식(3)은 이온의 농도 변화에 따른 전해질과 감지막계면사이의 전위차, 즉 감도를 나타낸 것으로 LAPS에서 응답신호의 크기 및 동작특성에 영향을 끼치게 되므로 매우 중요하다.

3. 실험

3.1. pH 변화에 따른 LAPS의 광전류 특성 모의실험

LAPS의 이온농도변화에 대한 센서에 발생하는 광 전류 특성을 조사하기 위하여 Fig. 3의 LAPS 회로 등가 모델을 이용하여 모의 실험을 행하였다. Fig. 3의 LAPS 등가 회로도에서 회로

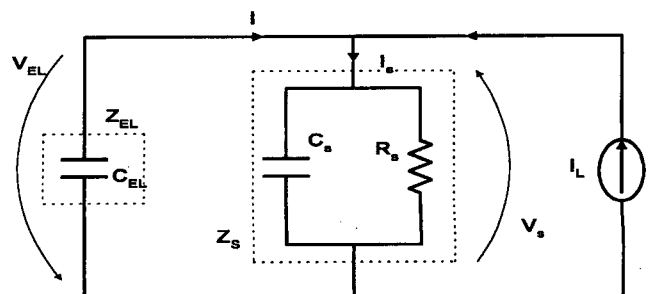


Fig. 3. Equivalent circuit of the LAPS.

전체에 흐르는 전류(I)에 대한 관계식을 구하면 식(4)로 표현된다.^{6,9)}

$$|I| = 2^{1/2} U \frac{\omega R_s C_{EL}}{[1 + \omega^2 R_s^2 (C_s + C_{EL})^2]^{1/2}} \quad (4)$$

여기서, R_s 는 반도체 내부저항이며, C_s 는 실리콘 내부의 정전용량, C_{EL} 은 전해질 내부에 존재하는 정전용량이다.

결론적으로, 수소이온의 농도 변화에 따른 전해질과 감지막계면의 전위차, 즉 식(3)에서 V_p 의 변화는 식(4)에서 전해질의 농도 변화에 따른 전류 I의 변화에 기인한다.

3.2. 센서소자 제작

LAPS소자의 기판으로 사용되는 실리콘 웨이퍼는 p형 웨이퍼 ($\rho=6\sim 12 \Omega \cdot \text{cm}$, 직경 5 inch, (100))를 사용하였다. 우선 Fig. 4에서와 같이 건식 산화법으로 950°C에서 300 Å의 게이트(Gate) 산화막을 성장시키고, 감지막으로 사용되는 실리콘 질화막은 790°C에서 LPCVD법으로 1000 Å의 두께로 산화막 위에 증착시켰다. 또한 금속과의 Ohmic 접촉을 위해 열 확산법으로 1100°C

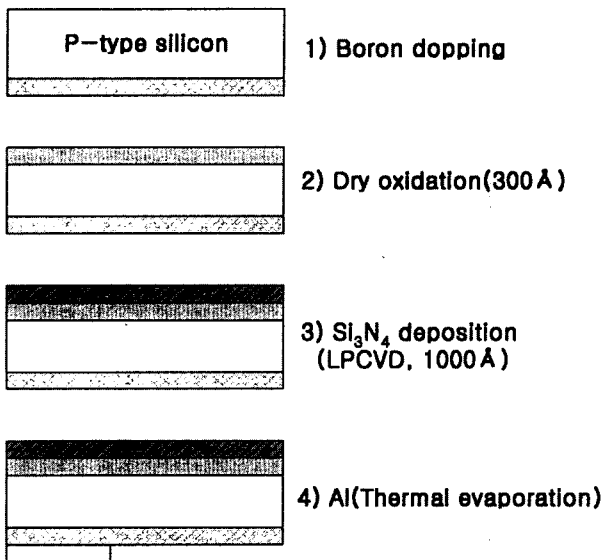


Fig. 4. Fabrication process of LAPS device.

에서 약 10분간 붕소(B)를 도핑하고, photolithography법으로 전극 패턴을 형성한 후, 열 증착법으로 Al 전극을 형성하였다. 형성된 전극은 360°C, 질소 분위기에서 약 30분간 열처리하여 센서소자를 제작하였다.

3.3. LAPS 시스템 구성

LAPS 시스템은 크게 LAPS 소자부, Potentiostat, 광원, 신호 검출부로 구성된다. 광원은 940 nm의 LED를 사용하였고, LED 구동은 전원공급장치(HP社, E3616A)를 사용하였으며, 주파수발생기를 통해 10 kHz의 주파수를 LED에 인가하였다. 그리고 측정용액이 들어있는 챔버에 LAPS 소자를 부착시키고, Potentiostat을 측정용액 내의 Pt전극과 Ag/AgCl 전극(Sigma, E4878)에 연결하고 인가되는 전압이 일정하게 유지·조절되도록 하였다. 센서소자의 뒷면에 LED에서 출력된 광을 조사하고, 센서에 발생된 교류 광전류는 낮은 임피던스 측정기로 측정하도록 설계하여 센서 시스템을 구성하였다.

3.4. Urease 반응계 구성

일반적인 urea 센서는 센서표면에 고분자계열의 매트릭스에 urease를 고정화시킨 후막형구조를 하고있으므로 해서 효소반응계의 반응결과를 읽은 응답 신호가 평형에 도달하는 시간(response time)이 긴 단점을 가지고 있다.⁹⁾ 따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위해 nitrocellulose membrane(Schleicher and Schuell社) 상에 urea의 기질인 urease(Boehring Mannheim社)를 고정화시킨 후 LAPS 소자의 감지부 표면과 근접하도록 삽입하여 urease의 농도 변화를 좀더 효율적으로 측정되도록 하였다. 즉 urease 반응계 구성은 Fig. 5에서와 같이 nitrocellulose membrane에 urea의 기질인 urease를 떨어뜨려서, 약 1시간 동안 그 표면에 고정화시킨 후, 건조시켜 반응계를 구성하였다. 그리고, urease가 표면에 부착된 nitrocellulose membrane을 제작된 LAPS 소자 표면에 삽입한 후, urea(Sigma)가 포함된 수용액(pH=6.5)을 가하여 발생한 신호를 측정하였다.

3.5. 우라닐 이온감지

미량의 우라늄 이온을 검출하기위해 우수한 선택적 감지능력을 가지는 수용성 초분자(Calix[6]arene)를 사용해서 우라늄 이온 감지막을 제작하였다.¹⁰⁾ 이 감지막의 구성은 매트릭스로서 PVC-PVAC-PVA copolymers(Aldrich)를 매트릭스로 사용하여 수용성이 있게 하였고 Dioctyl Phthalate(Aldrich)와 NaTm(CF₃)₂PB(Fluka)

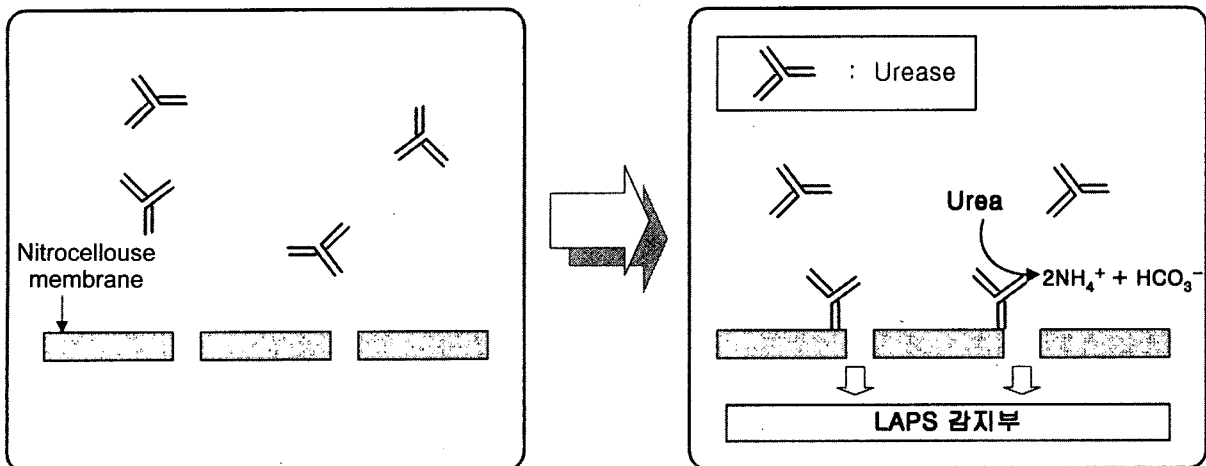


Fig. 5. Bio-chemical reaction system and operation principle of Urease.

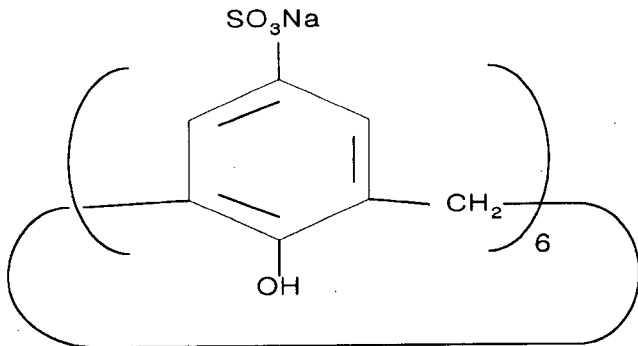
를 각각 Plasticizer와 Anionic Site로 사용하여 Calix[6]arene과 함께 THF(Junsei Chemical Co., Ltd.)를 용매로 해서 섞은 후, 이 용액을 LAPS 소자 표면에 코팅하여 우라늄 감지 센서를 제작하였다(Matrix(17.5%) : Plasticizer(75.9%) : Calix[6]arene(1.4%) : Anionic site(5.2%).

4. 결과 및 고찰

4.1. pH응답 특성

pH 변화에 따른 광전류 특성을 조사하기 위해 모의 실험을 행한 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, 제작된 LAPS 시스템을 이용하여 pH 용액 내에 인가되는 전압을 변화시키면서 발생된 교류 광 전류를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. pH 변화에 따라 감지막 표면의 전위변화는 이온의 농도변화에 따라 감지막인 실리콘 질화막 표면의 전위가 변함으로 반도체 내에서 같은 전계를 유지하기 위해 인가되는 바이어스 전압이 변화하게 된다. 따라서, Fig. 7과 Fig. 8에서 처럼 pH 변화에 따라 바이어스 전압축을 따라 광전류곡선이 이동함을 확인 할 수 있었다.

LAPS의 pH 변화에 대한 감도는 광 전류의 변화율(dI)에 대한 인가전압의 변화율(dV)이 최대인 곳에서의 pH 변화에 대한 바이어스 전압변화를 측정함으로써 알 수 있다. 따라서, 최대의 변화율(dI)에 대한 인가전압의 변화율(dV)는 바이어스 전압(V)에 대한 광 전류(I) 곡선을 2차 미분하여 그 값이 "0"인 점이 된



Calix[6]arene

Fig. 6. Structure of Calix[6]arene.

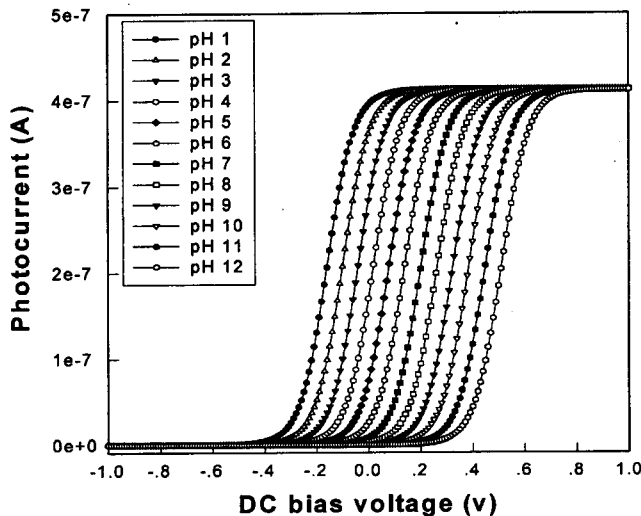


Fig. 7. Simulation result of the pH vs. photocurrent curve (at 25°C).

다. Fig. 7은 광전류의 기울기 변화율(dI/dV)이 최대인 점에서 광 전류를 고정시키고, pH 2~11까지 변화에 대한 바이어스 전압의 변화를 모의 실험과 제작된 센서의 측정결과를 비교한 것으로 모의 실험결과 59 mV/pH였으며, 제작된 센서의 측정결과 56 mV/pH 정도로서 비교적 높은 감도를 보임을 알 수 있었다.

4.2. Urea에 대한 센서의 응답특성

Urease가 부착된 Membrane에 Urea를 가하면, 식(5)와 같은 효소 반응에 의해 Proton을 소모함으로써, LAPS소자 표면의 pH가 상승한다. 따라서, 결과적으로 LAPS 시스템에서는 Potentiostat을 통해 인가되는 전압의 변화로 나타난다.

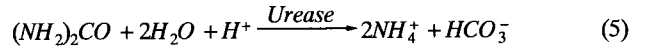


Fig. 8은 Urease 농도 50 µg/ml, 500 µg/ml에서 제작한 LAPS 시스템으로 측정된 결과이다. Urease 50 µg/ml의 농도에서는 0.29 mV/sec의 전압 변화를 관찰하였고, 500 µg/ml의 농도에서

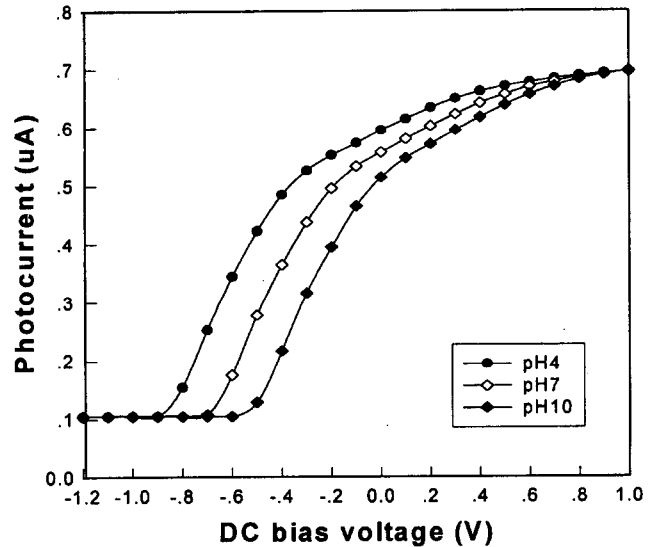


Fig. 8. pH vs. photocurrent curve (at 25°C).

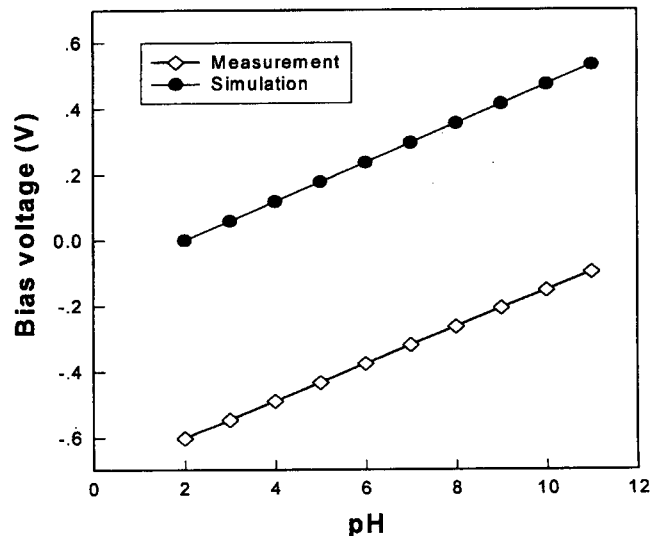


Fig. 9. pH vs. bias voltage characteristics.

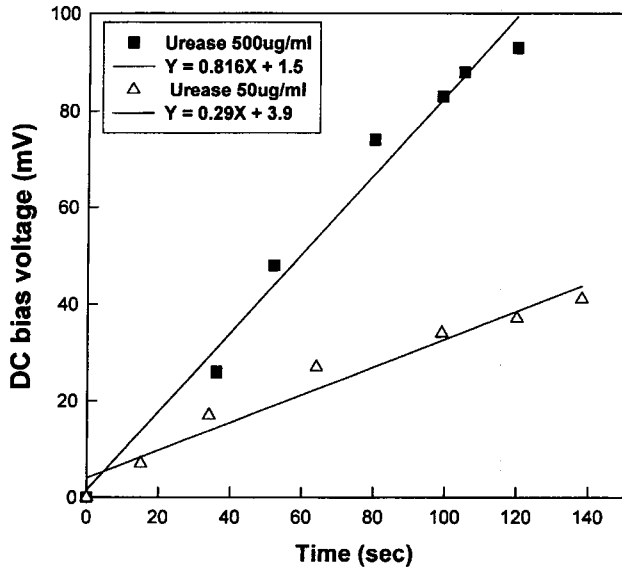


Fig. 10. Response characteristic of Urease concentration variation.

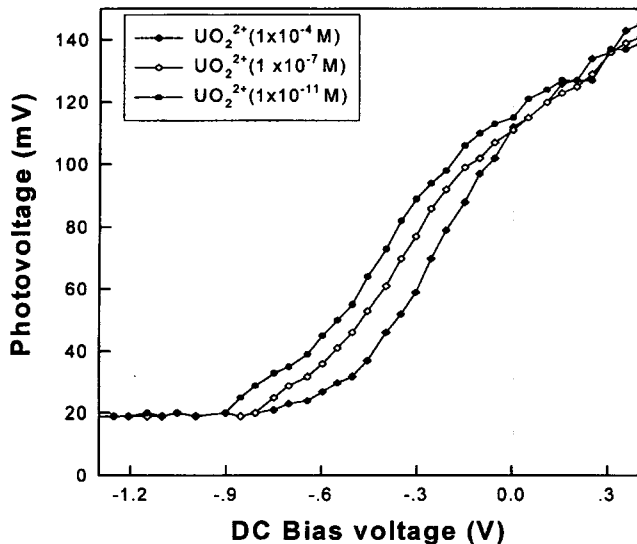


Fig. 11. Photocurrent shift with respect to the variation of Uranyl ion concentration (25°C, pH=5.7).

는 0.816 mV/sec의 전압 변화를 관찰하였다.

4.3. 우라닐 이온 농도변화에 따른 응답특성

우라닐 이온의 인식매체로서 사용된 Calix[6]arene은 특정조건에서 하이드록시기가 해리되고 이 결과 음이온성 우라닐 감지매체로서 매우 효과적이며 또한 실험 조건인 pH=5.7에서는 두 개의 Proton이 해리되어 더욱 효과적인 Uranophile로서 작용한다¹⁰. 따라서 본 연구에서는 pH 5.7의 Acetate-Buffer(0.02 M)를 이용하여 우라늄용액을 제조하였다. 우라닐 이온 농도변화에 따른 센서의 응답특성은 그림 9에서와 같이 농도변화(10^{-11} ~ 10^{-4} M)에 따라 약 25 mV/농도 decade 정도의 감도를 보였으며 넓은 농도범위에서 적용될 수 있음을 확인 할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 생체세포의 증식율이나 효소반응, 세포간의 부산물 제거 등에 결정적인 역할을 하는 pH 변화를 정확히 측정하기 위해 광 인가성 전기화학적 전위차를 바탕으로한 LAPS를 제작하였다. 또한 LAPS 회로모형을 이용하여 pH응답에 대한 모의 실험을 행하였으며, 제작된 센서의 pH응답 특성과 비교 확인 하였다. 또한 효율적인 LAPS 센서로서의 응용을 위하여 nitrocellulose membrane 표면에 고정화된 urease를 이용하여 농도변화에 따른 응답특성을 조사한 결과 매우 안정적이고 빠른 응답 특성을 얻을 수 있었으며, 우라닐 이온 인식매체를 이용하여 넓은범위의 농도변화를 감지할 수 있음을 확인 하였다. 따라서 본 연구의 결과를 통하여 종래의 전위차를 이용한 각종 센서들의 단점을 보완할 수 있는 가능성을 시사할 수 있다고 사려된다. 특히, LAPS의 특징인 고감도, 고정도, 그리고 뛰어난 안정성에 바탕을 두고 제작의 용이성을 십분 이용할 경우 다종의 복합적인 화학물질을 동시에 분석할 수 있는 유용한 방법임을 보여준다고 할 수 있다. 즉, 센서소자의 다채널화와 자동화를 통하여 복잡한 화학물질계의 정밀한 측정이 필요한 바이오산업, 의학, 환경분야로의 응용성을 본 연구의 LAPS에 대한 기본적인 결과들을 바탕으로 확장 할 수 있으리라 사려된다.

참고문헌

1. J. Korita, "Ion-selective electrode", Cambridge Univ. Press, Cambridge, Chapter 2 (1975).
2. J.-I. Anzai, "Urea Sensor Based on an ion-sensitive Field Effect Transistor. III. Effects of Enzyme load and ionic strength on the potentiometric response", *Chem. Pharm. Bull.*, **34**(10), 4373 (1986).
3. G. Dean, J. Hafeman, W. Parce and H. M. McConnell, "Light-addressable potentiometric sensor for biochemical systems", *Science*, **240**, 1182 (1988).
4. B. G. Sigal, D. G. Hafeman, J. W. Parce and H. M. McConnell, "Electrical properties of Phospholipid bilayer membranes measured with a light addressable potentiometric sensor", *American Chemical Society, Chapter 3* (1989).
5. L. Bousse, J. C. Owicki and J. W. Parce, "Biosensors with microvolume reaction chamber", *Chemical Sensor Technology*, **4**, 145 (1992).
6. G. Massobrio, S. Martinoia and M. Grattarola, "Light-addressable chemical sensors: modelling and computer simulations", *Sensors and Actuators*, **B**, **7**, 482 (1992).
7. M. Sartore, M. Adami and C. Nicolini, "Computer simulation and optimization of a light addressable potentiometric sensor", *Biosensors & Bioelectronics*, **7**, 57 (1992).
8. 서화일, 권대혁, 이종현, 손병기, "ISFET 이온감지기구의 Site Binding 모형 확장과 그 Si₃N₄ 수 소이온 감지막에의 적용", 전자공학회지, 제25권, 11호 (1988).
9. D., D. Harame, L. J. Bousse, J. D. Shott and J. D. Meindl, "Ion-Sensing Device with Silicon Nitride and Borosilicate Glass Insulators", *IEEE Trans*, **ED-34**(8), 1700 (1987).
10. S. Shinkai, H. Koreish, K. Ueda, T. Arimura and O. Manabe, "Molecular Design of Calixarene-Based Uranophiles which Exhibit Remarkably High Stability and Selectivity", *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 6371 (1987).