

論文98-35D-4-11

Flow-Channel과 Microsensor를 내장한 전해질 측정용 소형 카트리지 제작

(Fabrication of Small Size Cartridge for Electrolyte Measurement Including Flow-Channel and Microsensors)

李永哲*, 趙炳郁**, 金昶秀***, 高光樂***, 孫炳基**

(Young-Chul Lee, Byung-Woog Cho, Chang-Soo Kim, Kwang-Nak Koh, and Byung-Ki Sohn)

요 약

FET형 전해질 센서를 위한 소형 카트리지는 실리콘 식각과 유리접합 등의 미세가공기술을 이용하여 기존의 방법보다 간략화된 공정으로 설계 및 제작되었다. 제작된 카트리지의 전체 크기는 2.4cm×2.5cm이고, 카트리지에 내장된 초소형 채널의 용량은 약 8.5 μ l이다. 전해질 센서의 규격화를 위해서 감광성 고분자물질(THB30)을 이용하여 센서표면을 절연하고 micropool을 형성하였다. 용적이 큰 기존의 기준전극(Ag/AgCl)을 소형화하기 위하여 REFET와 의사기준전극을 이용한 차동증폭법을 도입하였다. 초소형채널의 구조에 적합하도록 소형화 시켜야한다. REFET는 감광성고분자물(OMR83)을 사용하여 제작되었다. 제작된 카트리지에 pH-ISFET를 장착하여 감지특성을 조사한 결과, 넓은 범위의 수소이온농도(pH2-pH12)에서 높은 감도(55.4mV/pH)와 선형성을 보였다.

Abstract

A small size cartridge for FET type electrolyte sensor is designed and fabricated with much simplified process by using micromachining techniques such as silicon etching and glass bonding. Size of the whole cartridge is 2.4cm×2.5cm, and the dead volume of a micro flow-channel in the cartridge is only 8.5 μ l. The photosensitive polymer(THB 30) is used to define a micropool and to encapsulate the sensor surface for standardization of electrolyte sensors. To miniaturize micro flow-channel conventional reference electrode(Ag/AgCl) a differential amplification is introduced using REFET and quasi reference electrode. REFET was fabricated using photosensitive polymer(OMR 83). The fabricated cartridge with built-in pH-ISFET showed good operational characteristics such as linearity and high sensitivity (55.4mV/pH) in a wide pH range(pH2-pH12).

I. 서 론

* 正會員, 慶北大學校 센서工學科

(Department of Sensor Engineering, Kyungpook National University)

** 正會員, 慶北大學校 電子工學科

(School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University)

*** 正會員, 慶北大學校 센서技術研究所

(Sensor Technology Research Center, Kyungpook National University)

接受日字:1997年12月15日, 수정완료일:1998年3月25日

현재까지 쓰이고 있는 이온 선택성 전극(ion selective electrode : ISE)^[1]에 비해 FET(field-effect transistor)형 센서^[2-4]는 IC제조기술을 이용하여 제조되므로 저가이고 대량생산에 유리하며, 극소형화가 가능한 장점들을 가지고 있어 전해질 측정은 물론 바이오 센서^[3], 가스 센서^[4] 등의 여러 분야에서 활발히 연구개발되어지고 있다.

센서는 물리적 혹은 화학적 대상량을 선택적으로 측정하기 위하여 극한 환경속에서도 안정적으로 동작할

수 있어야 한다. 특히 FET형 센서와 같이 반도체 능동소자의 구조를 그대로 응용한 센서의 경우, 이러한 환경에 대해 민감하기 때문에 패키징을 할 때 많은 주의가 요구된다. 센서카트리지의 구조는 센서소자의 패키징방법과 부합되어야 할 뿐만 아니라 동시에 센서사용의 용이함을 갖추어야 한다. 또한 FET형 전해질 센서를 위한 카트리지를 제작할 경우에 전기적 절연문제, 용액의 흐름장치와의 적합성 등의 여러 가지 문제점들을 고려해야 한다. 이와 같은 조건들에 맞춰 제작된 기존의 카트리지는 배면접촉(backside contact)^[5]이나 유리접합(glass bonding)^[6] 등의 방법으로 패키징하여 제작하였다. 그러나 이러한 패키징방법들에 적용되는 구조의 센서를 제작하는 데에는 복잡한 공정과 어려운 제작 기술을 필요로 하고 이에 따라 생산성이 낮아지게 된다.

본 논문에서는 미세가공기술을 이용하여 기존의 제작방법보다 간략화된 공정으로 FET형 전해질 센서를 위한 소형 카트리지를 제작하였다. 또한 제작된 카트리지에 전해질 분석 시스템에서 사용되고 있는 용액흐름장치의 기능과 호환이 가능하고 측정용액량을 줄이기 위한 초소형의 채널(channel)을 포함하도록 하였다. 사용될 센서를 카트리지에 적용하기 위해 감광성 고분자물질을 사용하여 사진식각법으로 웨이퍼 규모의 엔캡슐레이션(encapsulation)을 함으로써 센서구조를 규격화하였다. 또한 REFET(reference field-effect transistor)^[7]과 차동증폭법^[8]을 이용하여 부피가 큰 상용 기준전극을 극소형 의사기준전극(quasi reference electrode)으로 대체하여 카트리지를 소형화하였다.

II. 실험

1. 센서 엔캡슐레이션 및 REFET의 제조

FET형 전해질 센서는 용액내의 특정 전해질에 대해 감응하는 반도체 능동소자이므로 용액으로부터 전기적 절연이 요구된다. 이를 위해서 액상 실리콘 고무로써 엔캡슐레이션이라는 전기적 절연작업을 거치는데 일반적으로 수작업으로 행하여졌다. 그러나 웨이퍼규모의 절연방법들이 연구되면서 폴리이미드(polyimide)^[9], 유리접합^[5], p-n접합^[10] 등을 이용한 많은 방법들이 알려져 있다. 카트리지에 장착되는 센서의 규격의 표준화를 위해 웨이퍼 규모의 표면 절연을 감광성

고분자물질(THB30)을 사용하였다. 사진 식각법으로 형성된 THB30의 두께는 α -step결과, 약 $30\mu\text{m}$ 정도였다.

REFET의 이온 감지방해막^[11]으로는 다른 이온에 대해 화학적 안정도가 높은 고분자 물질을 주로 사용한다. 본 실험에서는 이온 감지방해막으로 감광성 고분자물질(OMR83)과 톨루엔을 1:1의 비율로 희석된 용액을 사용하여 일반적인 사진식각법으로 형성하였다. 그림 1은 THB30을 사용하여 표면절연과 동시에 micropool이 형성된 소자에 OMR83을 형성하여 제조된 REFET의 전자현미경사진이다.

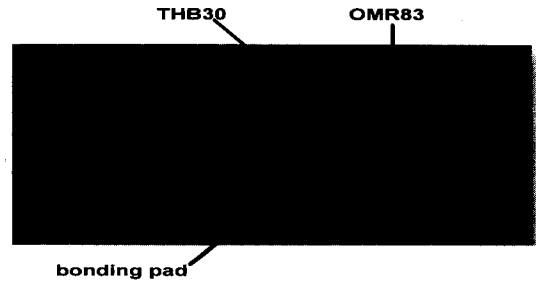


그림 1. 제작된 REFET의 사진

Fig. 1. Microphotograph of the fabricated REFET.

2. 카트리지 설계 및 제작

카트리지 제작을 위하여 결정면이 (100)방향, 비저항이 $2\sim 3\ \Omega\cdot\text{cm}$, 직경이 5 인치, 그리고 두께가 약 $610\ \mu\text{m}$ 인 n-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 이방성 식각^[12]은 식각부분의 경계가 뚜렷하고 정확하게 센서 장착부분을 만들 수 있을 뿐만 아니라, 식각율이 실리콘 결정면에 의존하여 특정방향만으로서의 식각이 가능하여 등방성 식각보다는 이방성 식각방식을 선택하였다. 실리콘 이방성식각에 사용되는 용액은 EDP 수용액, KOH 수용액, N_2H_2 수용액 및 TMAH, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 등이 있다. EDP 수용액, KOH 수용액, N_2H_2 수용액 등의 이방성 부식에서는 $\langle 100 \rangle$ 방향이 $\langle 111 \rangle$ 방향보다 식각율이 50배 이상 크므로 식각 후 $\langle 100 \rangle$ 면과 $\langle 111 \rangle$ 면이 이루는 각도가 54.74° 이다. 그림 2는 결정방향이 $\langle 100 \rangle$ 인 실리콘의 경우 이방성 식각후의 단면을 나타내었다. 그림 2에서 처럼 이방성식 식각이므로 식각전의 폭은 식각후, $y/\tan 54.74$ 만큼 폭의 크기가 작아진다. 또한, 실리콘과 실리콘 산화막의 식각율은 거의 400:1정도이며, 실리콘 질화막은 산화막보다 높은 선택성을 가지므로 선택

택적 실리콘 식각을 위한 마스크층으로는 실리콘 산화막 뿐만 아니라 실리콘 질화막도 사용할 수 있다.^[13] 따라서 본 연구에서는 실리콘이 식각 되기전과 식각후의 크기를 계산하여 장착될 센서 크기에 정확히 맞추어 식각될 부분을 설계할 수 있었고, 실리콘 식각을 위한 마스크층으로 실리콘 질화막을 사용하였다. 카트리지를 제작할 때 습식방법으로 이방성 식각을 하게되면 언더커팅에 의하여 모서리 부분이 뭉개어지는 현상이 나타난다. 따라서 언더커팅에 의한 현상을 방지할 필요가 있어 모서리 보상법^[14]을 이용하였다.

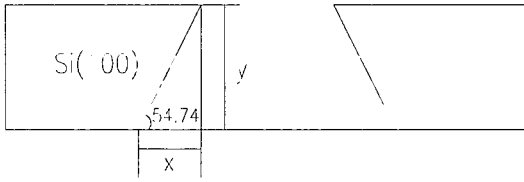


그림 2. 식각된 실리콘 단면
Fig. 2. Cross-sectional view of the etched silicon.

본 카트리지는 다음과 같이 제작되었다. 실리콘의 식각할 부분을 사진식각법으로 형성하고 실리콘 질화막(Si_3N_4)을 전식식각 후 중간층인 산화층을 BHF (6:1)로써 습식식각을 한다. 위의 공정을 거친 시료를 고체 실리콘 고무에 액상 실리콘 고무로써 고정시킨후에 장시간(약72시간)동안 실온에서 경화시킨다. 그리고 KOH(45w%)용액에 약 7시간동안 80℃로 유지시키면서 실리콘을 식각하여 센서삽입층(part 1)을 제작하였다. 센서가 장착 될 부분(part 1)이 완성되면 고정시킨 부분에서 분리시킨 후 웨이퍼 세척작업(아세톤 → 메탄올 → 증류수)을 한다. 의사기준전극을 제작하기 위해 약 3500 Å/300 Å 정도의 두께로 전극(Au)을 열증착하였다. 그리고 금속전극의 형성은 lift-off법^[15]을 사용하였다. 그림 3은 제작된 part 1과 금속전극의 마스크 레이아웃을 나타내었다.

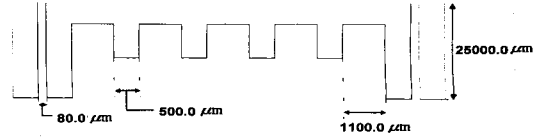


그림 3. Part1 과 의사기준전극의 마스크 레이아웃
Fig. 3. Mask layout of the part1 and QRE.

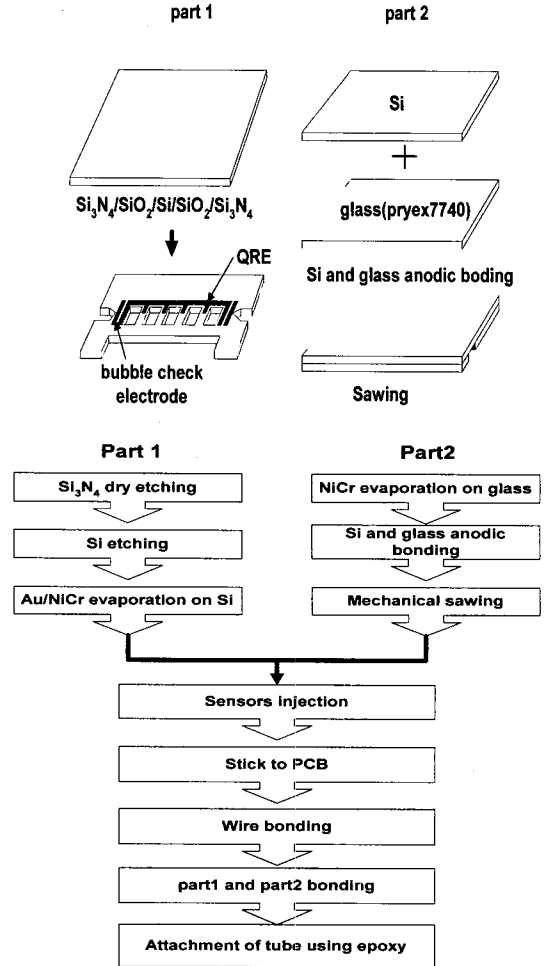
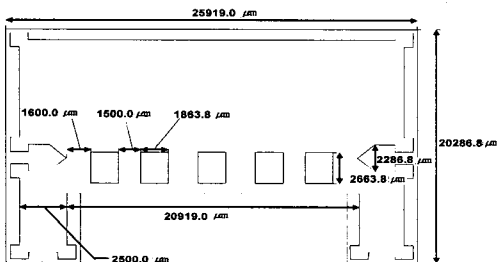


그림 4. 카트리지 제작 공정
Fig. 4. Fabrication process of the cartridge.

용액이 통과할 채널 형성층인 part 2의 제작 공정은 다음과 같다. 유리(pyrex 7740)의 채널이 형성될 부분에 NiCr을 열증착한 후 양면이 연마된 실리콘(n-type, 610μm)과 NiCr이 증착된 유리를 정전접합 방법으로 접합한다. 본 실험에서는 정전접합은 진공상태(약 10⁻⁴ torr)에서 600℃로 가열한 후 직류 전압을 700V를 인가하여 실리콘과 유리를 접합하였다. 접합할 때 샘플의 표면에 불순물이 있을 때는 본딩될 샘플



표면 사이에 공간이 발생하는데 육안으로도 확인이 가능하다. NiCr이 증착되어 접합이 되지 않는 부분, 즉 육안으로 확인이 가능한 공간이 생기는 부분을 절단기 (scraper)를 사용하여 정확히 잘라내어 채널을 형성시켰다. 이와 같은 공정을 거친 part 1과 part 2를 THB30으로써 접합한다. 그림 4는 카트리지 제작공정의 전체적인 순서도이고 그림 5는 전체 카트리지 구성을 도식화한 것이다.

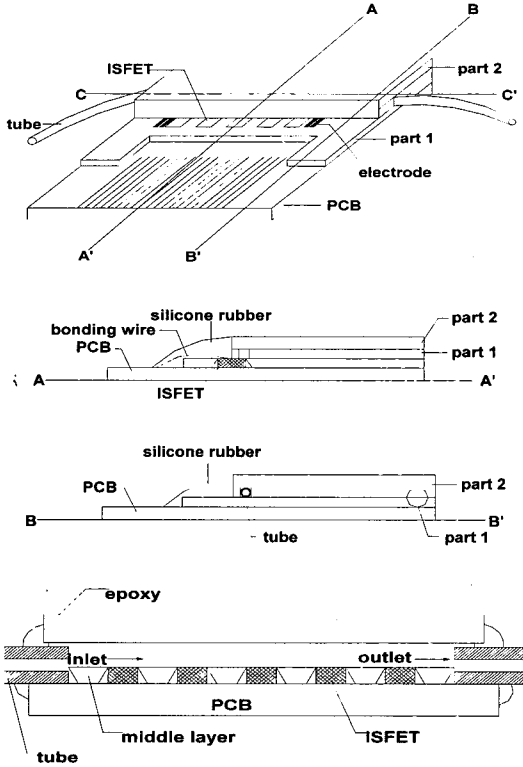


그림 5. 카트리지의 전체 구조
Fig. 5. Whole structure of the cartridge.

그림에서 보이는 것과 같이 센서의 패키징에 큰 장애 문제로 되어온 결선 부분을 용액이 통과하는 채널 외부에 위치시켜 문제를 해결하였다. 또한 채널이 통과하는 양단에 박막형 전극을 형성하여 채널 내에 기포 발생여부 확인을 할 수 있도록 하였고 PCB(print circuit board) 기판을 사용함으로써 중간 연결보드를 제작해서 용액흐름장치와 카트리지의 호환이 가능하도록 하였다. 제작된 카트리지의 전체적 크기는 약 2.5 cm×2.4cm이고 tube의 외경은 1mm이고 내경은 0.5mm이고, 소비되는 용액을 약 8.5 μ l 로 최소화화 시켰다. 그림 6은 실제 제작된 카트리지의 실제 모습이다.

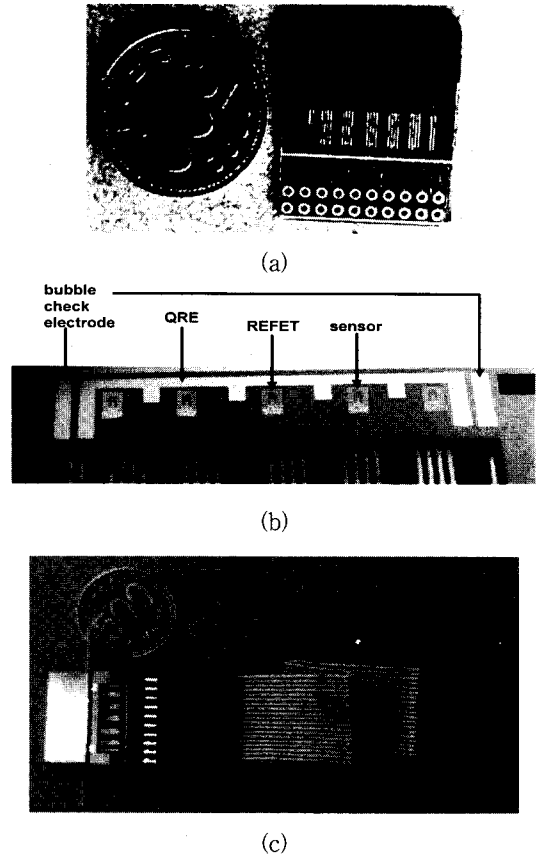


그림 6. 실제 카트리지의 모습
(a) 부착된 Part 1과 PCB, (b) Part 1의 확대 사진, (c) 완성된 카트리지
Fig. 6. Photograph of the whole cartridge.
(a) Part I attached to PCB, (b) Zoom in the Part 1, (c) Completed cartridge

III. 측 정

REFET와 차동증폭법을 사용하여 용적이 큰 상용 기준전극을 의사기준전극으로 대체할 수 있고 여러 가지 잡음성분이 차동으로 상쇄되어 ISFET이 감지한 특정전해질에 대한 출력만 얻을수 있다. 여기서 용액 내의 특정전해질농도를 V_I , 의사기준전극에 의한 용액의 불안정한 전위를 V_Q , 빛 온도 등에 의해 나타나는 전위를 V_X 라 하면 ISFET에 의한 출력전압 (V_{OI})는 V_I, V_Q, V_X 의 함수가 되며 REFET는 특정전해질에 감응하지 않으므로 그 출력전압(V_{OR})은 V_Q, V_X 의 함수가 된다.

$$V_{OI} = V_I + V_Q + V_X, V_{OR} = V_Q + V_X, V_O = V_{OI} - V_{OR} \quad (1)$$

이러한 ISFET와 REFET의 출력전압이 차동증폭

장치를 거치게 되면 식 (1)과 같이 최종 출력전압(V_O)은 특정전해질농도만의 함수로 나타나 용액내의 농도를 측정할 수 있다. 그림 7은 차동증폭법을 이용한 특정전해질센서에 대한 출력개략도를 나타낸 것이다

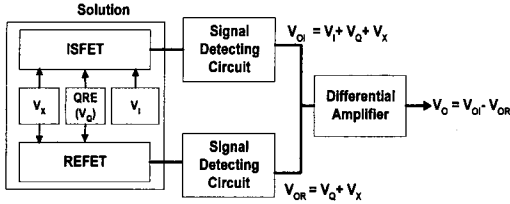


그림 7. 차동증폭에 따른 측정개략도
Fig. 7. Schematic diagram of the measurement system employing differential amplification.

제작된 소형 카트리지의 측정 방법은 다음과 같다. REFET와 pH-ISFET를 삽입후 측정용액을 채널에 주입하고 기포발생여부를 확인후, 출력값을 측정하였다. 여기서 사용된 용액은 pH 2-pH 12까지의 완충용액을 제조하였다. 그림 8에서 알 수 있듯이 감도가 약 55.4 mV/pH 정도였는데 상용전극을 사용한 경우보다 감도가 약 2-3 mV/pH 정도 낮게 출력되었다. 이러한 결과는 수소이온에 대한 REFET의 동작특성에서 미루어 볼 때 REFET이 갖는 수소이온에 대해 감도(약 2-3 mV/pH)가 차동증폭 할 때 pH-ISFET출력값에서 감소되어 출력되기 때문이라고 추측된다.

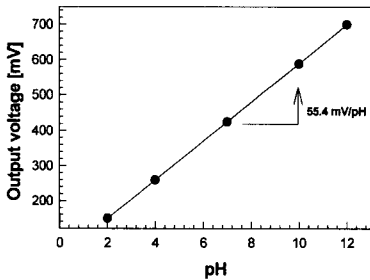


그림 8. 수소이온농도(pH2-pH12)에 따른 pH-ISFET의 응답곡선
Fig. 8. pH-response of the ISFET.

IV. 결 론

본 논문에서는 미세가공기술을 이용하여 전체크기가

2.4cm×2.5cm이며, 미소량의 용액만으로 측정이 가능한 FET형 전해질 센서용 소형카트리지를 제작하였다. 차동증폭법을 사용하여 초소형 채널의 구조에 적합하도록 용적이 큰 상용 기준전극을 REFET와 극소형의 의사기준전극으로 대체시켰다. 또한 웨이퍼 규모의 전기적 절연 및 규격화를 위해 감광성 고분자물질을 사용하는 사진식각법을 도입하였다. 본 카트리지는 기존의 제작방법보다 간략화된 공정으로 높은 양산성을 기대할 수 있다.

pH-ISFET를 카트리지에 장착하여 실험한 결과, 넓은 수소이온농도 범위(pH 2 - pH 12)에서 높은 감도(약 55.4 mV/pH)와 선형적인 동작특성을 얻을 수 있었으며, 이러한 구조를 가지는 카트리지를 FET형 전해질 센서에 적용가능함을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] R. P. Buck, "Ion-selective electrodes," Anal. chem, vol. 50, pp. 17-29, 1978.
- [2] J. N. Zemel, "Ion-sensitive field effect transistor and related devices," Anal. chem., vol. 47, pp. 225-268, 1975.
- [3] B. K. Sohn, B. W. Cho, C. S. Kim, and D. H. Kwon, "ISFET glucose and sucrose sensors by using platinum electrode and photo-crosslinkable polymers," Sensors and Actuators, vol. B41, pp. 7-11, 1997.
- [4] B. K. Sohn and C. S. Kim, "A new pH-ISFET based dissolved oxygen sensor by employing electrolysis of oxygen," Sensors and Actuators, vol. B34, pp. 435-440, 1996.
- [5] D. Ewald, A. van den Berg, and A. Grisel, "Technology for backside contacted pH-sensitive ISFETs embedded in a p-well structure," Sensors and Actuators, vol. B1, pp. 335-340, 1990.
- [6] T. Rogers and J. Kowel, "Selection of glass, anodic bonding conditions and material comp-atibility for silicon-glass capacitive sensors," Sensors and Actuators, vol. A, pp. 46-47, 1992.
- [7] H. H. Van Den Vlekkert and N. F. De Rooij, "Multi-ion sensing based on

glass-encapsulated pH-ISFETs and a pseudo-REFET," Sensors and Actuators, vol. B1, pp. 395-400, 1990.

[8] 이성률, 남태철, 손병기, "마이크로 ISFET pH 센서를 위한 REFET형 마이크로 기준전극," 제 회 센서기술학술대회, vol. 1, no. 1, pp. 88-92, 1990

[9] 김재원, 서화일, 이종현, 손병기, "Polyimide를 이용한 ISFET의 encapsulation 공정 개발," 대한전자공학회 추계종합학술대회 논문집, vol. 11, pp. 463-466, 1987

[10] 이강열, 장원덕, 조병욱, 이수근, 권대혁, 손병기, "p-n 접합을 이용한 ISFET 센서 칩의 웨이퍼 규모 인캡슐레이션 기술," 제 회 센서기술학술대회, pp. 185-190, 1993

[11] T. Matsuo and H. Nakajima, "Chara-

teristics of reference electrodes using a polymer gate ISFET," Sensors and Actuators, vol. 5, pp. 293-305, 1984.

[12] Irena Barycka and Irena Zubel, "Silicon anisotropic etching in KOH-isopropanol etchant," Sensors and Actuators, vol. A48, pp. 229-228, 1995.

[13] 조상제, "KOH 수용액을 이용한 실리콘 다이아 프레임의 제작," 경북대 석사학위논문, pp. 15-16, 1987

[14] 최시영, 이재근, 손병복, "사각뿔형태의 Mass 보상된 실리콘 압저항형 가속도 센서," 센서학회지, vol. 3, no. 1, pp. 19-24, 1994

[15] S. Wolf and R. N. Tauber, "Silicon processing," vol. 1, pp. 420-423. 1993.

저 자 소 개

孫 炳 基(正會員) 第 34卷 第 11號 參照

현재 경북대학교 전자공학과 교수



李 永 哲(正會員)

1995년 2월 경일대학교 전자공학과 학사. 1998년 2월 경북대학교 센서공학과 석사. 현재 동대학원 전자공학과 박사과정. 주관심분야는 반도체 센서, Silicon Micromachine, 반도체 공정기술

金 昶 秀(正會員) 第 34卷 第 11號 參照

현재 경북대학교 센서기술연구소 연구원



趙 炳 郁(正會員)

1991년 2월 경북대학교 전자공학과 학사. 1993년 2월 동 대학교 대학원 전자공학과 석사. 현재 동 대학원 전자공학과 박사과정. 주관심분야는 반도체 공정기술, 반도체 센서, 집적회로설계



高 光 樂(正會員)

1990년 부산대학교 자연대 화학과 학사. 1992년 동 대학교 대학원 화학과 석사. 1995년 九州(Kyushu)대학 공학연구과 분자시스템공학 박사. 1996년 ~ 현재 경북대학교 센서공학과 전임강사. 주관심분야는 Molecular Electronics, Biosensor, Taste sensor

Molecular Electronics, Biosensor, Taste sensor