논문 2000-9-2-03

고분자 이중층의 이온 방해막을 이용한 FET형 기준전극 제작

이영철*, 김영진*, 정 훈**, 권대혁***, 손병기*

The Fabrication of FET-Type Reference Electrode Using Ion-Blocking Membrane of Polymer Double Layer

Young-Chul Lee*, Young-Jin Kim*, Hun Jeong**, Dae-Hyuk Kwon*** and Byung-Ki Sohn*

요약

REFET(reference electrode field-effect transistor)의 사용은 기준전극의 집적화 및 FET형 전해질 센서가 가지고 있는 온도와 빛의 의존성, 드리프트와 같은 전형적인 문제점들을 해결할 수 있는 효과적인 방법이다. 그러나 언급한 문제를 해결하기 위한 신뢰성 높은 REFET의 제작은 매우 어렵고 까다롭다. 본 논문에서는 고분자 이중층을 이용한 이온 방해막을 형성하여 고신뢰성의 REFET를 제작하여 FET형 전해질 센서에 적용하였다. 제작된 REFET를 pH, pNa-ISFET에 적용하여 측정한 결과, 정상적인 감도(55.4mV/pH, 53.5mV/decade)와 안정도를 보였으며, 드리프트 감소도 향상되었다.

Abstract

A FET-type reference electrode(REFET) is an effective method to eliminate typical problems with ISFET(ion sensitive field-effect transistor) such as drift, temperature, light-dependence and miniaturization of reference electrode. However, it is difficult to make the highly reliable REFET with excellent long-term stability and reproducibility. In this paper, an ion-blocking membrane was applied to the REFET for the FET-type electrolyte sensors(pH, pNa-ISFET). The fabricated REFET indicated the stable sensitivity (55.4 mV/pH, 53.5 mV/decade) and good linearity in the pH and pNa measurement. In the measurement, ISFET/Pt/REFET configuration showed excellent stability and reproducibility.

Ⅰ. 서론

FET형 전해질 센서는 반도체 집적회로 공정기술을 이용하여 제조되므로 소형화, 규격화, 대량생산 및 현장 현시적 측정 등의 많은 장점들을 가지고 있다. ISFET는 측정원리상 기준전위를 유지하는 기준전극을 필요로 하는데 지금까지 주로 사용되고 있는 상용기준전극은 Ag/AgCl구조의 슬립형 막대전극이다. 하지만 사용되고 있는 상용기준전극은 내부 포화용액의 보충문제와 마이크로센서에 비하여 큰 용적 및 고가 등의 많은 단점들이 있다. 이러한 결점들을 보완하기 위해서

* 경북대학교 전자전기공학부(School of Electronic and Electrical Eng., Kyungpook National Univ.)
** 경북대학교 센서공학과(Dept. of Sensor Eng., Kyungpook National Univ.)
*** 경일대학교 전자정보학과(Dept. of Electronic and Information Eng., Kyung Il Univ.)
<접수일자 : 1999년 11월 30일>

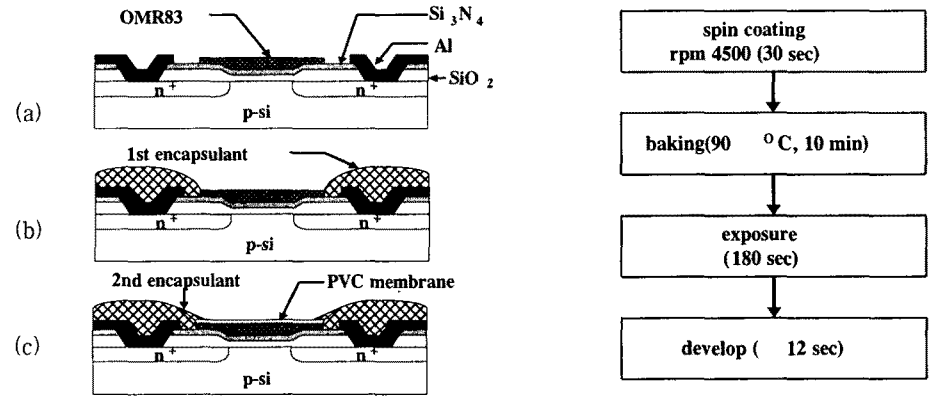


그림 1. REFET 제조 과정과 OMR83의 사진식각 과정

Fig. 1. Process sequence of the REFET and photolithography process of the OMR83

반도체 공정기술을 이용하여 안정된 소형기준전극의 제작에 관한 연구가 진행되고 있다[1-3]. 하지만, 지금까지 개발된 소형기준전극은 장시간 동안 안정된 기준전위를 유지하는데 어려움이 따르며, 센서의 감지 표면 변화로 인한 드리프트 및 온도, 빛 의존성 등의 많은 문제점들이 존재한다[4-6]. 차동출력 방식을 이용한 REFET의 사용은 ISFET가 갖는 드리프트와 온도, 빛 의존성 및 기준 전극의 소형화와 같은 전형적인 문제를 제거 할 수 있는 효과적인 방법이다[7-8]. 그러나 장기적 안정성과 우수한 재현성 등의 기능적 요건을 갖춘 REFET의 제작은 어려움이 있다[9-10]. 본 논문에서는 음성 감광성 고분자 물질인 OMR83을 사용한 단일층 이온 방해막 구조와 OMR83/PVC지지체 막으로 이루어진 이중층 이온 방해막의 새로운 구조를 갖는 고신뢰성 REFET을 제작하였다. 제작된 REFET를 FET형 pH, pNa 센서에 적용하여 그 동작특성을 조사 및 비교하였다.

II. 실험

2-1. REFET의 제조

그림 1은 REFET의 제조공정도이다. 그림에서 알 수 있듯이 형성된 이온 방해막은 OMR83/PVC 지지체의 이중층 구조로 구성 되어 있다. 1차 이온 방해막은 감광성 고분자 물질인 OMR83과 희석제인 톨루엔을 10:2의 무게 비율(wt%)로 희석시켜 제조하였다. 제조된 재료를 바탕소자의 감지 게이트 부분에 사진식각 공정과정을 거쳐 형성하였다. 이때 형성된 OMR83의 두께는 약 2㎛ 이었다. 1차 이온 방해막이 형성된 바탕소자에 실리콘 러버(silicone rubber, DOW corning 3140, liquid RTV)를 사용하여 1차 엔캡슐레이션을 하였다. PVC 지지체막을 제조하여 그림 1(b) 공정에서 형성된 OMR83 위에 마이크로 실린지를 사용하여 5㎕를 도포한 후, 2차 엔캡슐레이션을 하였다. 단일층 이온 방해막을 이용한 REFET는 그림 1(b) 단계까지의 공정을 거쳐 제작되었다. 표 1은 제조된 2차 이온 방해막(PVC 지지체막)의 제조성분이다.

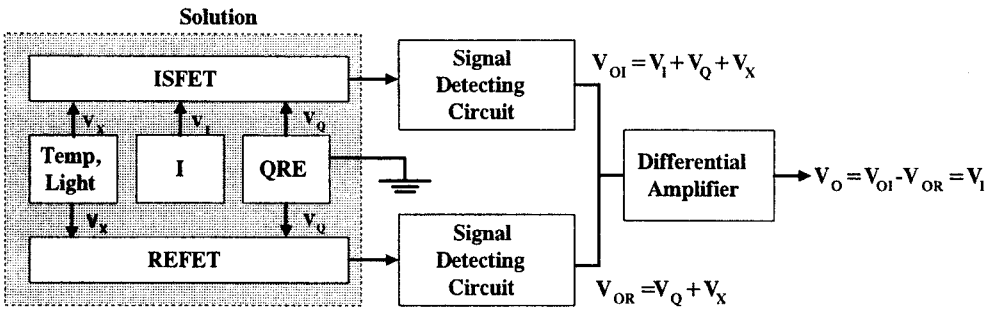
표 1. 이온 방해막의 구성요소

Table 1. Compositions of the ion-blocking membranes

1st ion-blocking membrane	2nd ion-blocking membrane		
OMR83:toluene 10g : 2g	Anionic site	Potassium tetrakis (4-chlorophenylborate)	0.3mg
	Plasticizer	Bis(1-butylpentyl) adipate	18ml
	Matrix	Poly(vinyl cloride) high molecular weight	7.5mg
	Solvent	THF	0.25ml

2-2. 측정 원리 및 방법

ISFET는 감지 게이트가 용액에 노출되어 피 측정 용액 내의 특정이온에 감응한다. 그러나, REFET는 감지 게이트 부위에 이온 방해막의 형성으로 인해 특정 이온에 감응하지 않는다. 만일 ISFET와 REFET가 전기적 동작특성이 동일하다면 온도, 빛 등의 외부영향에 대한 의존성이 동일 할 것이다. 따라서 온도, 빛과 같



ISFET=ion sensitive field effect transistor
REFET=reference FET(insensitive to the measured)
QRE=quasi-reference-electrode(here Pt), I=objective measured
V_I=true voltage due to the objective measured
V_X=noise voltage due to the light, temperature,
V_Q=voltage due to the instability if the QRE
V_{OI}=output of the ISFET, V_{OR}=output of the REFET
V_O=output of the differential amplifier(=V_{OI}-V_{OR})

그림 2. 차동증폭법을 이용한 측정원리 구성도

Fig. 2. Principle of the differential amplifier with ISFET/QRE/REFET

은 외부적영향에 대한 의존성과 감지막의 표면변화 및 이온의 침투로 인한 드리프트 현상은 차동출력에 의해 서로 상쇄되고 피 측정용액 내의 감지하고자 하는 특정이온 농도차에 의한 출력만 얻을 수 있게 된다. 또한 동일한 바탕소자를 이용한 ISFET와 REFET의 게이트 전위는 금속전위를 기준으로 함으로써 상용기준전극(Ag/AgCl)대신에 단일 금속전극으로 대체 할 수 있다. 만일 금속전극이 용액 내에서 불안정성을 보이더라도 두 소자에 공통적으로 나타남으로 차동출력에 의해 제거 되어 진다. 이러한 측정원리를 이용하여 본 실험에서는 1차 이온 방해막인 OMR83만 사용한 단일 이온 방해막 구조와 이중 이온 방해막 구조의 REFET를 제작하여 동작특성을 비교하였다. 그림 2는 차동증폭을 이용한 측정원리를 나타낸 그림이다.

센서의 드레인-소스 전압과 전류를 V_{ds}=3V, I_{ds}=126 μA로 일정하게 유지시키고 의사기준전극을 회로에 접지시킨 영전위 회로를 사용하였다. 그림 3은 실제 측정 회로도이다.

사용된 센서는 실리콘질화막을 감지막으로 갖는 pH-ISFET와 이 소자를 바탕소자로 하여 PVC지지체막에 sodium ionophore (Fluka, sodium ionophoreⅢ)를 포함한 감지막을 갖는 pNa-ISFET을 사용하였다. 센서의 크기는 1.0mm×1.8mm이고, 표준 CMOS공정을 따라 설계 및 제작되었다.

ORION 사제 수소이온 분말(ORION RESERCH, INC.

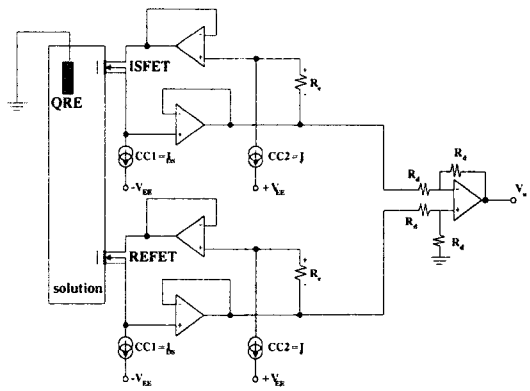


그림 3. 측정 회로도

Fig. 3. Measurement circuit

BOSTON, MASS)을 3차 증류수(deionized water, 100 mℓ)에 용해시켜서 pH 2-pH 12 범위의 수소이온농도를 갖는 용액을 제조하여 pH 센서의 감응특성을 조사였다. 제조된 용액은 상용 유리 전극(ORION사제, pH electrode)을 이용하여 수소이온 농도를 확인하였다.

pNa 센서의 측정용액은 다음과 같이 제조되었다. Sigma 사제 trizma-base(tris[hydroxymethyl]aminomethane)를 pH 7.0 표준용액에 용해시켜 tris-완충용액을 제조한 다음, 제조된 tris-완충용액에 sigma사제 염화나트륨을 용해시켜서 1M에서부터 10^{-3}M까지 단계별로 용

액을 제조하여 pNa 센서의 감응특성을 조사하였다. 본 실험에서 사용된 기준전극은 슬립형 (ORION, 4M KCl, Ag/AgCl)막대전극을 사용하였고, 의사기준전극으로는 화학적 내구성이 강한 백금을 사용하였다. 또한 모든 측정은 항온조(circulator, MONO TECH. ENG. CO., MRL-1011D)를 이용하여 상온(25℃)을 유지시킨 상태에서 측정 되었다.

III. 실험 결과

그림 4와 그림 5(a), (b)는 제작된 REFET의 동작 특성중 온도 의존성과 상용기준극에 대한 REFET의 pH, pNa 감응특성이다. 그림6 (a), (b)는 1차 이온 방해막으로써 감광성 고분자 물질인 OMR83만을 사용하여 단일 이온 방해막 구조를 갖는 REFET의 수소 이온 농도에 따른 감응특성과 장기적 반복 측정의 감도특성으로 수소이온에 대해 10.3 mV/pH의 평균감응특성을 보였다. 또한 장기 감도특성도 시간이 지날수록 재현성이 떨어지는 감응특성을 보였다. 이러한 결과로 볼 때, 앞에서 언급한 측정원리상 REFET가 갖추어야 할 기능요건에 부적합함을 알 수 있었다.

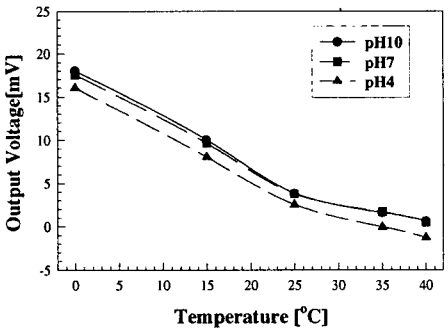
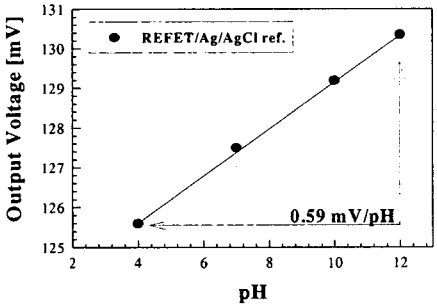
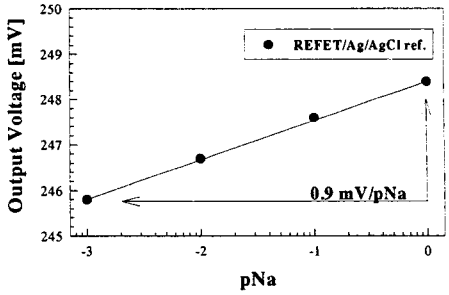


그림 4. REFET의 온도 의존성

Fig. 4. Temperature dependence of the REFET



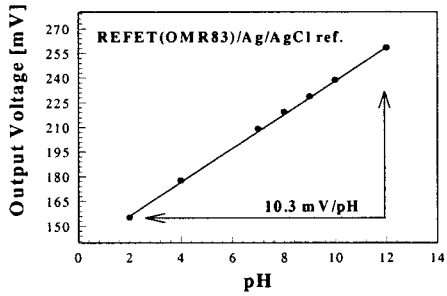
(a)



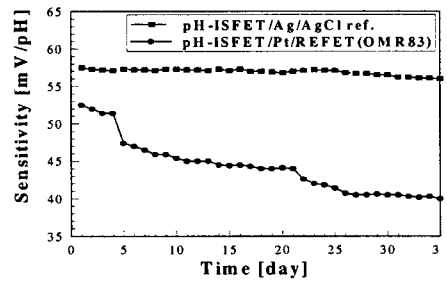
(b)

그림 5. REFET의 동작 특성
(a)수소이온에 대한 응답특성 (b)나트륨에 대한 응답특성

Fig. 5. Characteristics of the REFET
(a) H^+-response, (b) Na^+-response



(a)

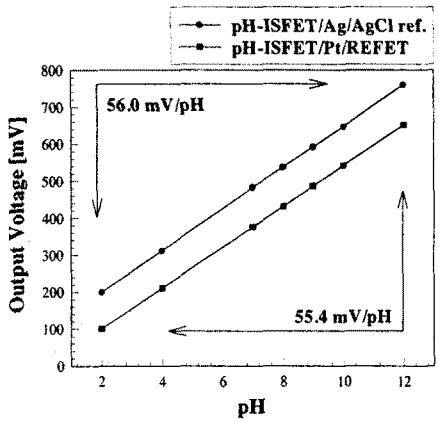


(b)

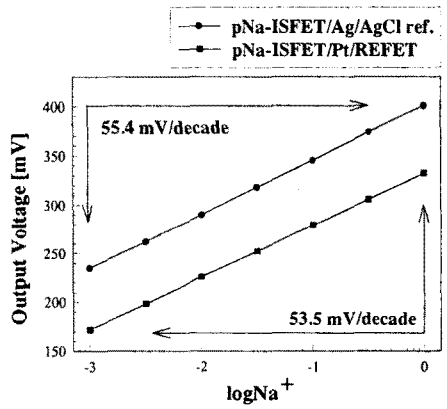
그림 6. OMR83을 이용하여 제작된 REFET의 특성 (a) 수소이온에 대한 응답특성 (b) 반복적 측정에 의한 감도의 변화

Fig. 6. Characteristics of the REFET with the only 1st ion-blocking membrane(OMR83) (a) pH-response, (b) change of the sensitivity to repeat testing

다음으로 이중 이온 방해막을 이용하여 제작된 REFET를 사용하여 실험을 하였다. 그림 7(a), (b)는 일반 상용기준전극과 제작된 REFET를 이용하여 실험한 결과이다.



(a)



(b)

그림 7. ISFET의 감응 특성
(a) pH-ISFET, (b) pNa-ISFET

Fig. 7. Characteristics of the ISFET sensitivity
(a) pH-ISFET, (b) pNa-ISFET

pH 센서의 동작특성을 볼 때, 수소이온에 대한 평균 감도가 56.0 mV/pH이고, pNa-ISFET의 경우, 55.4 mV/decade의 평균감도를 보였다.

ISFET/QRE/REFET를 차동시스템을 도입하여 출력을 한 경우에는 pH 센서는 평균감도가 55.4 mV/pH, pNa 센서는 53.5 mV/decade의 평균감도를 보였다. 위 실험 결과에서 차동출력에 의하여 감도의 저하특성을 보였다. 이러한 원인은 피 측정용액 내에서 센서가 감응하는 시간동안 PVC지지체 감지막을 갖는 FET형 전해질 센서에 대해 선택계수가 가장 높은 수소이온이 이온 방해막의 내부로 침투하여 REFET의 V_T변화가 차동출력에 의하여 나타나는 감도의 감소현상이라고 추측된다. 그러나 이론상의 감도보다는 낮지만 실험상에서 우수한 선형성과 재현성을 보임으로 센서로서의 기능은 정상적이라고 볼 수 있다. 그림 8은 항온조를 이용하여 상온(25℃)을 유지시키면서 pH 7.0의 표준 완충용액에 담구어 pH-ISFET의 장기 안정도를 측정한 실험 결과이다. 측정 중 이온들에 의한 센서 감지 표면 변화에 의해 나타나는 드리프트 현상이 상용기준전극을 사용하였을 때 보다 감소되었음을 알 수 있다. 그림 9는 그림 7과 동일한 실험 조건상에 시간경과에 따른 반복측정에 대한 감도변화를 측정한 결과이다.

ISFET/QRE(Pt)/REFET의 차동출력방법에 의한 장기 특성 실험결과에서 볼 때 이중층 이온 방해막을 사용했을 경우, 장기 안정도와 재현성이 뛰어남을 알 수 있었다.

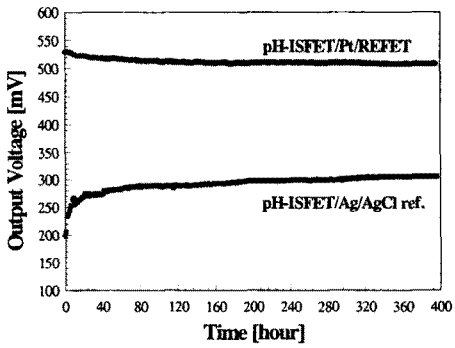


그림 8. pH-ISFET/Ag/AgCl ref.과 pH-ISFET/Pt/REFET의 장기 안정도

Fig. 8. Long-term stability of the pH-ISFET/Ag/AgCl ref. and pH-ISFET/Pt/REFET

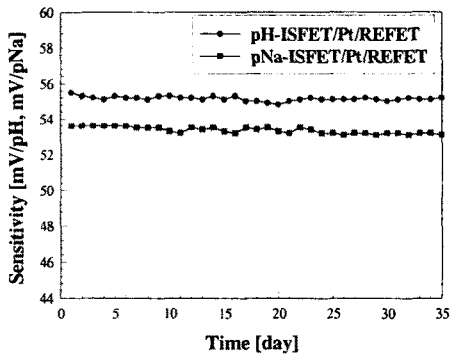


그림 9. 반복 측정에 의한 감도의 변화

Fig. 9. Change of the sensitivity to repeat testing

Ⅳ. 결론

ISFET의 소형화 및 실용화를 위하여 마이크로 기준 전극에 대해 많은 연구결과가 보고되었다. 그 중 REFET의 사용은 ISFET이 갖는 드리프트, 온도 의존성, 기준전극의 소형화와 같은 전형적인 문제를 제거할 수 있는 효과적인 방법이었다. 하지만 장기적 안정성과 우수한 재현성의 고신뢰성 REFET의 제작이 어려웠다. 본 논문에서는 감광성 고분자물질(OMR83)과 PVC 지지체을 사용한 새로운 방법의 이중 이온 방해막을 형성하여 pH-ISFET 뿐만 아니라 PVC지지체 감지막을 갖는 FET형 전해질센서에 적용이 가능한 고신뢰성 REFET를 제작하였다. 제작된 REFET를 pH, pNa-ISFET에 사용하였을 때, 55.4mV/pH, 53.6mV/decade 평균감도와 우수한 선형성을 보였다. 또한 장기동작특성에서 상용기준전극을 사용했을 때 보다 현저한 드리프트 감소와 재현성에서도 우수함을 보였다. 또한 이온 방해막으로 사용된 각 재료의 특성에 대한 면밀한 실험을 행하여 pH-ISFET 뿐만 아니라 PVC지지체 감지막을 갖는 FET형 전해질센서에 충분히 사용가능한 고 신뢰성 REFET의 제작이 가능하리라 본다.

참고 문헌

[1] S. Ito, H. Hachiya, K. Baba, Y. Asano, and H. Wada, "Improvement of the silver/silver chloride reference electrode and its application to pH measurement," *Talanta*, vol.42, pp. 1685-1690, 1995.

[2] W. Potter, C. Dumschat, and K. Cammann, "Miniaturized reference electrode based on a perchlorate-selective field effect transistor," *Anal. Chem.*, vol.67, pp. 4586-4588, 1995.

[3] C. D. T. Bratten, P. H. Cobbold, and J. M. Cooper, "Micromachining sensors for electrochemical measurement in subnanoliter volumes," *Anal. Chem.*, vol.69, pp. 253-258, 1997.

[4] S. Jamasb, S. Colins, and R. L. Smith, "A physical model for drift in pH ISFETs," *Sens. Actuators* B, vol.49, pp. 146-155, 1998.

[5] S. Martinoia, L. Lorenzeli, G. Massorbrio, Paolo Coni, and Alberto Lui, "Temperature effects on the ISFET behaviour," *Sens. Actuators* B, pp. 60-68, 1998.

[6] P. Woias, L. Meixner, and P. Frostl, "Slow pH response effects of silicon nitride ISFET sensors," *Sens. Actuators* B, vol.48, pp. 501-504, 1998.

[7] T. K. Yo, "High precision pH with a dual gate ISFET," *The 7th International Conference on Soild-State Sensors and Actuators*, pp. 390-393, 1993.

[8] Chen Junning, Niu Mengnian, and Ding Xinfang, "Development of a novel micro-FIA-ISFET integrated sensor," *Sens. Materals,* vol. 19, no. 3, pp. 163-170, 1997.

[9] A. van den Berg, P. Bergveld, Reinhoudt D.N., and Sudholter E.J.R., "Sensitivity control of ISFETs by chemical surface," *Sens. Actuators*, vol.8, pp. 129-148, 1985.

[10] P. Bergveld, "The impect of MOSFET-based sensors," *Sens. Actuators B*, vol.8, pp. 109-127, 1985.

著 者 紹 介

이 영 철

『센서학회지 제7권 제4호』 논문98-7-4-06, p.54,참조.
현재 경북대 전자공학과 반도체전공 박사과정

김 영 진

『센서학회지 제7권 제1호』 논문98-7-1-05, p.38,참조.
현재 경북대 전자공학과 반도체전공 박사과정

정 훈

1958년 10월 26일생
1987년 서울산업대학교 전자공학과 졸업(학사), 1990년 광운대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사), 1998년 경북대학교 대학원 센서공학과 박사과정 수료,
1999년 ~ 현재 대구과학대학 전자통신과 겸임교수,
1990년 ~ 현재 한국통신기술(주) 통신사업2팀 차장

권 대 혁

『센서학회지 제1권 제1호』 논문92-08, p.101, 참조.
현재 경일대 전자정보학과 부교수

손 병 기

『센서학회지 제1권 제1호』 논문92-08, p.101, 참조.
현재 경북대 전자전기공학과 교수, 센서기술연구소장