

논문 2001-10-3-05

FET형 용존 산소 센서의 유속에 의한 영향 조사와 감쇄 기법

정훈*, 김영진**, 이영철**, 손병기**

Investigation of the Flow Dependence of a FET-Type Dissolved Oxygen Sensor and Its Reducing Method

H. Jeong*, Y. J. Kim**, Y. C. Lee**, B. K. Sohn**

요 약

최근 전류 법적인 Clark형 센서의^[1] 단점을 극복하기 위해 FET형 용존 산소 센서가^[2,3] 제안되었다. 그러나 제안된 센서의 출력은 작업전극에서 발생하는 pH의 변화를 감지하기 때문에 유속에 대한 영향을 받는다. 본 논문에서는 FIA(flow injection analysis)를 이용하여 유속의 영향을 최소화 할 수 있는 방향을 결정하였다. 그리고 완충막을 작업전극과 감지막 위에 형성시켜 작업전극과 감지부가 측정 용액에 직접 노출되어 용액의 유동에 의해 센서의 출력이 불안정한 문제를 개선하였다. TEOS(tetraethylorthosilicate)와 DEDMS(diethoxydimethylsilane)를 혼합하여 졸-겔법으로 완충막을 형성하였다.

Abstract

Recently, FET type dissolved oxygen sensor was proposed to overcome the disadvantages of the amperometric Clark-type sensor. The inherent problem of the proposed sensor, however, is the flow dependence of the sensor performances since the proposed sensor detects the pH change in close proximity to the working electrode. In this study, we decided the direction which minimize the flow effect in FIA(flow injection analysis) system. And a hydrodynamic buffer layer which can reduce the flow dependence were proposed. The suggested buffer-layers were formed onto sensing area and working electrode with mixed polymer matrix of TEOS(tetraethylorthosilicate) and DEDMS(diethoxydimethylsilane).

1. 서 론

의료 분야 및 환경 분야에서 수용액 속에 용해되어 있는 용존 산소 농도에 대한 정확한 측정은 필수적이다. 지금까지 널리 알려진 대표적인 용존 산소 측정용 센서로는 Clark형이 있다. 개발 초기에 Butler와 Cobbold에 의해 Clark cell에 기반을 둔 평면형 산소 센서가 발표된 이후로 박막기술에 기

반을 둔 평면형 산소 센서에 관한 많은 논문들이 발표되었다. 이에 따라 전극 및 가스 투과 막 등과 관련된 제조 과정, 수학적 모델링, 설계, 전기 화학적 동작 및 특성에 관한 방대한 자료들이 보고되고 있다. 그러나 Clark형의 센서는 산소가스 투과막의 두께와 투과도에 대한 세밀한 조절이 매우 까다롭고, 작업전극의 크기에 따라 신호 전류가 직접적으로 비례하므로 신호 대 잡음비가 나빠져서^[4] 소형화를 하기에는 치명적인 단점이 있다. 최근 전류 법적인 측정에 기반을 둔 Clark 형 센서의 문제점을 해결하기 위해 pH-ISFET(ion sensitive field effect transistor)을 바탕으로 한 전위법적 산소 센서가 제안되어졌다.

FET형 용존 산소 센서는 전류 법적 센서

* 경북대학교 센서공학과(Dept. of Sensor Eng., Kyungpook Nat'l University)

** 경북대학교 전자전기공학부(School of Electronic & Electrical Eng. Kyungpook Nat'l University)

<접수일자 : 2001년 3월 16일>

(amperometric sensor)와 전위차적 센서 (potentiometric sensor)의 동작원리를 조합한 것이다. pH-ISFET의 pH 감지 게이트 주위에 형성된 작업전극에 의해 산소의 환원반응^[5]이 생기고, 이때 감지게이트 주위의 매우 작은 영역에 용존 산소 농도에 비례하는 pH 농도의 변화가 발생한다. pH-ISFET가 이를 감지함으로써 용존 산소 농도를 측정할 수 있게 된다. FET형 용존 산소 센서는 반도체 능동 소자이므로 소형화, 신호 처리 회로의 집적화, 대량생산에 적합한 규격화된 공정 등의 장점을 가지게 된다. 이러한 장점에 반해 FET형 용존 산소센서는 산소 분해를 위한 작업전극이 측정용액에 직접적으로 노출되어 있기 때문에 센서의 출력이 용액유동의 영향을 받게 되는 문제점을 가지고 있다.

본 논문에서는 이러한 문제점의 해결을 위해 센서가 갖는 유동의 영향을 조사하였으며, 용액 유동의 영향을 최소화하기 위한 방법으로 완충막 사용을 제안하였다. 더불어 제조된 완충막의 규격성을 위하여 반도체공정을 도입한 일괄 공정 처리 조건을 확보하고, 센서에 적용함이 적합한지 여부를 시험하기 위해 센서와의 부착성과 그 응답특성을 조사하였다.

II. 실험 및 실험 결과

실험에 사용되어진 FET형 용존 산소 센서는 Si₃N₄의 감지 막을 갖는 pH-ISFET를 바탕소자로 사용하고, 산소 분해를 위한 작업전극은 내화학성이 뛰어난 백금을 사용하였다. 그림 1은 제안된 FET형 용존 산소 센서의 단면도이다.

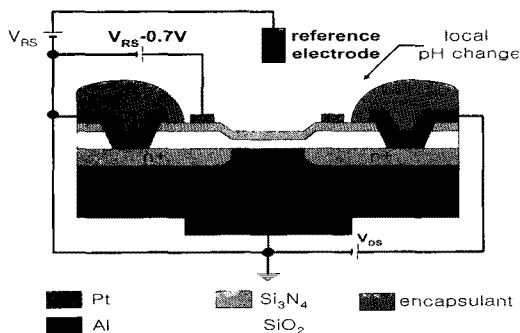


그림 1. FET형 용존산소 센서의 단면도.
Fig. 1. Cross section view of FET type dissolved oxygen sensor.

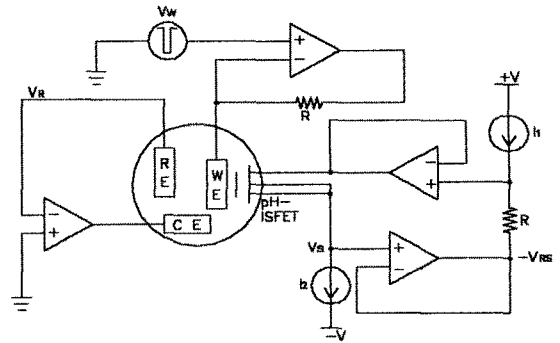


그림 2. FET형 용존산소 센서의 측정회로.
Fig. 2. Measurement circuit of FET type dissolved oxygen sensor.

그림 2는 측정을 위한 바이어스 회로를 나타내었다. 센서의 드레인 소스간 전압(3V)과 드레인 전류(125 μ A)를 일정하게 유지시킨 상태에서 채널 전도도의 변화를 전압으로 측정하였다. 용존 산소의 농도를 측정하기 위해 작업전극에 산소의 환원전위에 해당하는 계단형 전압 펄스를 인가하였다. 센서의 출력전압은 산소의 환원전위를 작업전극에 인가하는 순간 변화하기 시작한다. 산소의 환원전위는 볼타모그램(voltammogram) 측정결과에서 안정된 산소 분해를 일으키는 -0.7V로 결정하였다.

측정용액이 흐르는 방향에 따른 유속의존성을 조사하기 위해 flow cell를 제작하여 그 출력특성을 측정하였다. 그림 3은 flow cell의 단면 구조를 나타내었다. 간략히 구조에 대해 설명하자면 다음과 같다. 용액의 출입구로 사용될 용액 출입구를 그림과 같이 대칭으로 위치시키고 그 사이에 마이크로 기준 전극과 보조 전극 홀을 위치시켰다. flow cell을 포함한 측정 장비의 구성은 그림 4와 같이 장치를 하였다. 준비된 측정 장비를 이용하여 그림 5에 보여지는 것과 같이 4가지 모드로 측정용액의 흐르는 방향을 변화시키며 유속에 대한 의존성을 조사하였다. A모드는 flow cell의 양쪽 끝의 홀을 용액 출입구로 사용하고 나머지 홀은 막아 용액의 흐름이 감지 게이트를 가로지르는 형태의 모드이다. B모드의 경우는 단면도에서는 보이지 않지만 중앙 위치한 홀 2개를 용액 출입구로 사용하여 유속 방향이 A모드 방향에 대하여 수직 방향 모드이다. C모드는 3차원적으로 용액 출구를 양쪽 끝으로 하고 입구는 중앙에 위치한 홀로 정하여 위에서 아래 방향의 형태 모드이다. D모드는 C모드와 반대 방향으로 아래에

서 위쪽으로 용액이 흐르도록 한 모드이다.

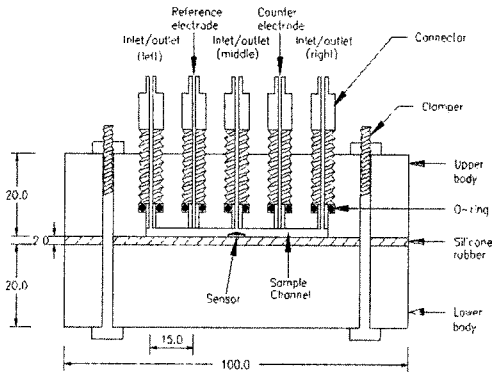


그림 3. Flow cell의 단면도.
Fig. 3. Cross-section view of flow cell.

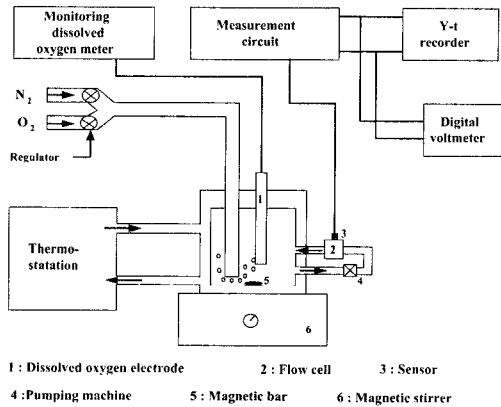


그림 4. Flow cell을 장착한 실험 장비.
Fig. 4. Experimental setup with flow cell.

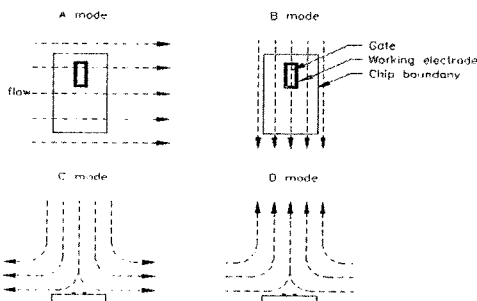


그림 5. 유속에 대한 의존성 조사를 위한 동작 모드.
Fig. 5. Several operation modes to investigate the flow dependence according to the flow rate.

위의 실험을 토대로 하여 유속에 대한 의존성이 가장 적은 흐름의 방향은 결정할 수 있다. 그

러나, 가스 투과막을 사용하지 않는 센서의 구조와 감지 원리상, 센서출력의 유속에 대한 의존성은 필연적으로 나타나는 현상이다. 이를 해결하기 위해서는 감지막과 작업전극 위에 완충막을 형성시켜 용액에 대한 직접적인 노출을 막아주는 것이 필요하다. 완충막용 재료를 선택할 때 많은 사항들을 고려해야겠지만 가장 중요하게 고려해야 할 네 가지 사항을 정하였다. 첫째로 강한 유속에 견딜 수 있을 만큼 pH 감지막과의 부착성이 뛰어나야 하며, 둘째로 의용 분야의 적용을 위해 생체 적합성이 뛰어나야 하며, 셋째로 막의 형성이 반도체 공정에 적합하며 마지막으로 측정 용액의 산소 농도가 감지막 까지 변화없이 전달되어야 하므로 산소의 확산 계수가 높아야 한다. 즉, 일괄 공정 처리가 가능한 생체적합성 다공질 고분자 막이 적합하다. 위의 네 가지 사항을 기준으로 TEOS(tetraethylorthosilicate)와 DEDMS(diethoxydimethylsilane)를 혼합하여 졸-겔법으로 완충막을 형성하였다.

졸-겔 법이란 금속의 유기 또는 무기화합물의 Colloid 용액으로부터, 가수분해와 중합 반응을 진행시켜 SOL (졸 : 콜로이드 부유 상태) 상태에서 GEL(겔 : 망상조직) 상태로 고화한 뒤, 이를 가열하여 산화물 고체를 만드는 방법이다.

본 실험에 적용한 졸-겔 반응단계를 설명하면 다음과 같다. 수화반응은 먼저 알콕사이드 계(alkoxide group)의 산화촉매 하에서 양성화(protonate)되어진다. 이것은 물에 의한 electrophilic 공격을 더 쉽게 하면서, 전자밀도가 실리콘으로부터 끌어당겨진다. 다음으로 알콜이 제거되면서 실리콘이온이 아주 천천히 생긴다. 또한, 물은 실리콘이온과 반응하여 실라놀(silanol)을 형성하며 양성자(proton)가 재생성되어지며 부산물로 알콜이 생성된다. 졸-겔 반응은 먼저 산 촉매 하에서 실라놀 중들이 양성화되어지고 이웃하는 실라놀 중들이 반응하여 이량화(dimerization)되어진다. 이러한 이량화 반응이 진행되는 동안 수화된 TEOS 와 DEDMS의 나머지 수산화기(-OH)와 반응하여 졸(sol)상태가 형성되고 더 나아가 겔(gel)상태에 이르게 된다.

완충막의 형성공정에 앞서 용액 내에서 센서의 표면 절연과 완충막의 정확한 규격을 위해 THB30^[6]으로 소형 우물물을 형성하였다. 완충막의 재료는 TEOS(1.1ml) 와 DEDMS(3.3ml) 를 Matrix로 Ethanol(3.38ml) 을 용매로 0.1 M HCl aqueous solution(1.1ml) 을 촉매로 사용하였다. 막의 일괄

공정 처리를 위하여 사진 식각 공정 기술 중에 하나인 lift-off 공정을 위해 먼저 패턴을 형성하였다. 제조된 재료는 TEOS 와 DEDMS 혼합용액의 고분자 지지체 간의 화학적 결합을 시키기 위해 공기 중에서 36시간동안 반응을 시킨 후, 용존 산소 센서의 게이트 위에 회전 도포하여 형성하였다. 또한 갈라짐 현상을 방지하기 위해 70 °C 에서 2일 동안 건조를 시켰다. 졸-겔 반응이 끝난 후에 최종적으로 lift-off 공정을 거쳐 완충막의 형성을 완료하였다.

그림 6은 완충막의 공정 과정을 나타낸 순서고이고, 형성된 완충막의 표면과 두께의 전자현미경 사진이 그림 7에 제시하였다.

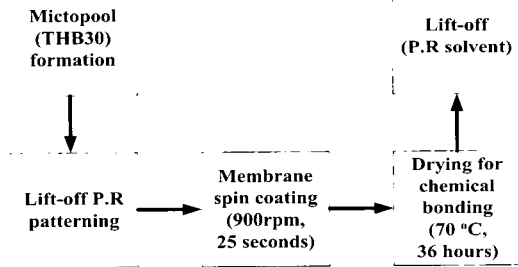


그림 6. 완충막 형성 과정
Fig. 6. Process of buffer layer formation.

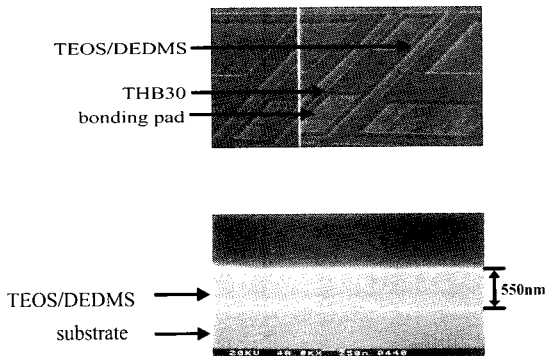


그림 7. 완충막의 전자현미경 사진.
Fig. 7. SEM photograph of buffer layer.

제작된 완충막이 앞서 제시한 조건에 적합한지 첫째로 막의 부착성 시험을 하였다. 완충막이 형성된 센서를 증류수에 넣어 초음파 발생기 내에 1시간 동안 초음파를 가하였다. 둘째로 생체 적합성을 조사하기 위해 간접적인 방법으로 Imai-Nose법을 이용하였다. Imai-Nose법이란 혈액과 접촉시킨 후 혈액이 응고되는 양을 측정하

는 방법으로 그 양이 적을수록 생체적합성이 뛰어나다. 본 실험에서는 생체적합성이 우수하다고 보고된 PVC막과 비교 실험하였다. 셋째로 막 형성의 용이성은 lift-off를 사용함으로써 해결하였다. 또한 산소의 확산에 대한 문제인데 산소의 확산계수는 상용 DO(dissolved oxygen) 전극형 센서와 시간응답 및 출력의 크기를 비교함으로써 다공질 고분자 막임을 확인할 수 있었다.

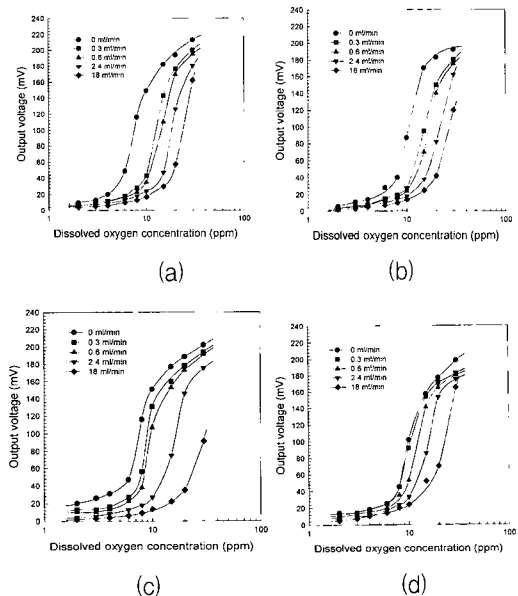


그림 8. 동작 모드에 따른 유속에 대한 의존성 (a) A mode (b) B mode (c) C mode (d) D mode.
Fig. 8. Flow dependence according to the flow rate with several operation modes (a) A mode (b) B mode (c) C mode (d) D mode.

이러한 일련의 검증 후에 완충막이 형성된 센서와 완충막이 없는 센서의 특성을 비교함으로써 유속에 대한 영향 감소를 확인할 수 있다. 자기 교반 시스템(magnetic stirring system)을 사용하여 유속이 있는 상태와 없는 상태에서의 동작특성을 간단히 비교한 후, FIA(flow injection analysis) 시스템을 이용해 앞서 설명한 모드 중 유속 방향의 의존이 가장 적게 나타난 모드를 기준으로 유속과 용존 산소 농도에 따른 동작특성을 비교하였다. 유속의 변화는 유속 변경용 펌프를 사용하였다. 측정 중 용존 산소량은 상용 용존 산소 측정기(Model 820, ORION, U.S.A.)를 이용하여 모니터 하였다. 모든 측정은 실온(tem. 2

5°C)에서 행해졌으며 측정결과로부터 센서의 유속에 대한 영향 과 시간응답 및 응답회복시간을 알 수 있었다.

그림 8에 4가지 동작 모드에 대해 조사한 결과가 나타나있다. 유속이 커짐에 따라 출력의 크기가 작아짐을 알 수 있고, 특히 D 모드로 flow cell의 입·출력을 제어했을 때 가장 유속의 영향을 적게 받는 것으로 나타났다. 즉 flow cell의 입·출력의 제어에 따라 유속의 의존성을 다소나마 감소시킬 수 있음을 알 수 있다. 그러나 그림 8의 결과에서 알 수 있듯이 작 모드를 개선하는 것만으로는 유속의 변화에 대한 센서 출력의 변화를 상쇄시킬 수 없다.

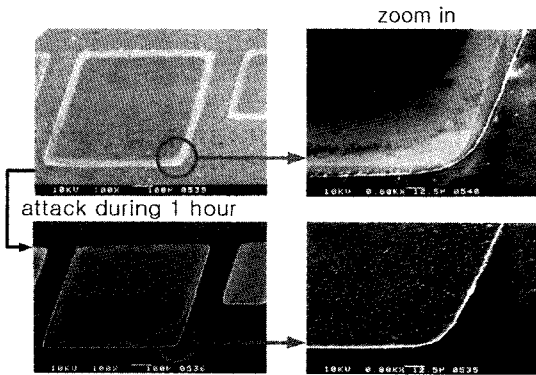


그림 9. 완충막의 부착성 시험 결과.
Fig. 9. Result of adhesion test of buffer layer.

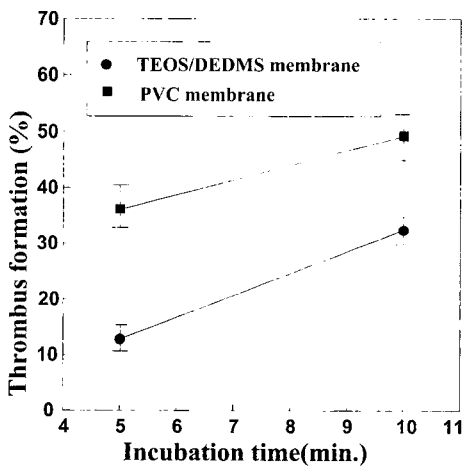


그림 10. 완충막의 생체 적합성 실험 결과.
Fig. 10. Result of biocompatibility test of buffer layer.

이를 개선하기 위해 감지막과 작업전극위에 완충막을 형성하였으며 제작된 완충막의 특성에 대한 조사 결과는 다음과 같다. 먼저 그림 9에서 1

시간 동안의 초음파에 의한 충격이 가해진 후의 완충막의 부착 상태가 양호함을 전자현미경 사진으로 확인할 수 있다. 둘째로 Imai-Nose 법에 의한 생체 적합성 조사 결과는 그림 10에 보여진다. 앞서 실험방법에서 설명했듯이 생체적합성이 뛰어나다고 널리 알려진 PVC에 비해 시간에 따른 혈액 응고량이 훨씬 적음을 알 수 있다. 셋째로 막의 형성 용이성은 그림 6과 7의 결과로 확인할 수 있었다.

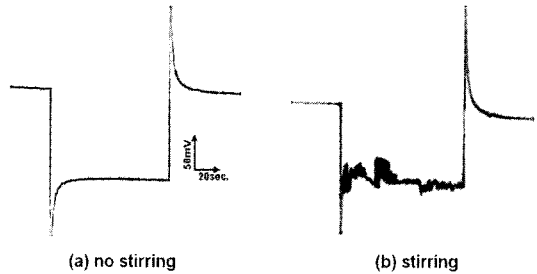


그림 11. 완충막이 없는 센서의 유속 의존도 (a) 교반하지 않았을 때 (b) 교반했을 때.
Fig. 11. Flow dependence of the sensor without buffer layer (a) no stirred case (b) stirred case.

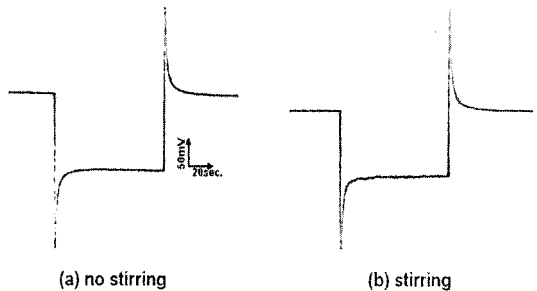
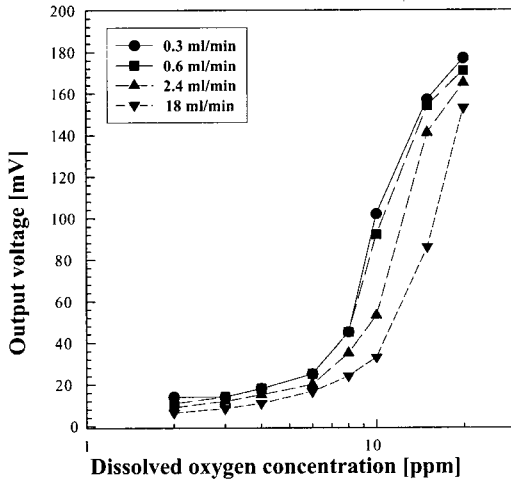


그림 12. 완충막이 있는 센서의 유속 의존도 (a) 교반하지 않았을 때 (b) 교반했을 때.
Fig. 12. Flow dependence of the sensor with buffer layer (a) no stirred case (b) stirred case.

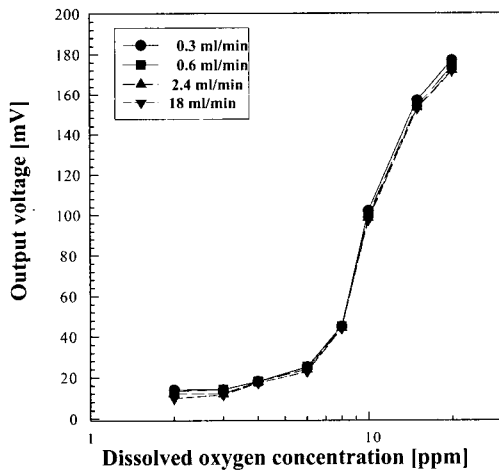
산소의 투과 정도는 유속과 산소농도에 따른 센서의 응답특성을 살펴보면 알 수 있다. 그림 11은 완충막이 없을 때 유속의 유무에 따라 특성이 어떻게 변하는지를 보여준다. 완충막이 없는 센서를 용액에 담그고 자기 교반기를 이용해 임의의 방향의 유속이 있을 때와 없을 때의 비교 실험이다. 작업전극에 -0.7V의 펄스를 인가하면 센서의 출력도 펄스 파형처럼 변화한다. 그림 11의 (a)에서 유속에 의해 나타나지 않던 출력의 요동이 그림 11의 (b)에서 심하게 나타남을 알 수 있

다. 그림 12는 완충막이 있을 때 위의 실험을 반복한 결과로서 유속에 대한 영향이 현저히 감소함을 알 수 있다. 그리고 센서 출력의 시간적 특성은 그림 11과 12가 거의 차이가 없으므로 산소 확산 계수가 충분히 큼을 알 수 있다.

시켜가며 실험한 결과이다. 실험결과에서 완충막이 없는 경우에는 유속이 높아짐에 따라 농도에 대한 출력신호가 낮아짐을 알 수 있고, 특히 고농도로 갈수록 유속의 변화에 따라 응답곡선의 폭 변화가 매우 큰 것을 볼 수 있다. 그러나 완충막이 있는 경우에는 유속의 변화와는 상관없이 응답곡선의 폭 변화가 거의 없음을 보여 주고 있다.



(a)



(b)

그림 13. Flow cell 내에서 센서의 유속 의존도 (a) 완충막이 없을 때 (b) 완충막이 있을 때.

Fig. 13. Flow dependences of the sensors in flow cell (a) without buffer layer (b) with buffer layer.

마지막으로 그림 13은 완충막을 형성한 센서와 완충막이 없는 센서를 flow cell에 장착하여 앞서 언급된 D 모드로 형태로 용액의 입·출력을 고정시킨 후, 용존 산소 농도와 유속을 변화

III. 결 론

FET형 용존 산소 센서는 pH-ISFET의 감지 게이트 주위에 용존 산소 전기 분해용 작업전극을 형성하여 용존 산소 농도에 비례하는 pH 농도를 감지하는 센서이다. pH-ISFET가 이를 감지함으로써 가스 투과막이 없는 용존 산소 센서의 구현이 가능하였다. 그러나 가스 투과막이 없으므로 인하여 산소 분해를 위한 작업전극이 측정 용액에 직접적으로 노출되어 있어 센서의 출력이 용액유동의 영향을 받게 되는 문제점이 있다.

본 논문에서는 이러한 문제점의 해결을 위해 센서가 받는 유동의 영향을 조사하였으며, 용액 유동의 영향을 최소화하기 위한 방법으로 flow cell을 이용한 용액의 흐름 방향 조사와 완충막 사용을 제안하였다.

TEOS/DEDMS로 이루어진 완충막을 제조하여 졸-겔 법으로 형성하고 lift-off법으로 일괄 공정 처리 할 수 있었다. 또한 초음파 세척기기를 사용하여 그 부착성의 우수함과 혈액의 단백질 응고 실험을 통해 생체적합성을 조사하였다. 완충막을 사용하였을 경우도 응답시간은 수 초 이내로 pH-ISFET와 동일한 응답특성을 보임으로써 산소 투과성이 높은 다공질 고분자 막임을 알 수 있었다. 제조된 완충막을 형성하여 flow cell의 용액 유동 모드를 아래에서 위쪽의 방향으로 흐르게 하였을 때 유속에 대한 영향을 감소시킬 수 있었다.

참고 문헌

[1] L. Clark, "Monitor and control of blood and tissue oxygen tension", Trans. American Society of Artificial Internal Organs, 2,

- 41-48 (1956).
- [2] B. K. Sohn and C. S. Kim, "A new pH-ISSFET based dissolved oxygen sensor by employing electrolysis of oxygen", *Sensors and Actuators, B* 34, 435-440 (1996).
- [3] C. S. Kim and B. K. Sohn, "A new dissolved oxygen sensor based on pH-ISFET", *Proc. 5th, Conf. on Sensor Technology*, 5, 84-87.
- [4] D. Morgan and S. Weber, "Noise and signal-to-noise ratio in electrochemical detectors", *Anal. Chem.*, 56, 2560-2567 (1984).
- [5] A new pH-ISSFET based dissolved oxygen sensor by employing electrolysis of oxygen, B. K. Sohn and C. S. Kim, *Sensors and Actuators, B* 34, 435-440 (1996).
- [6] Microfabrication of the ISFET Cartridge employing Nozzle system, H. S. Kim, Y. C. Lee, Y. J. Kim, B. W. Cho, B. K. Sohn, *Journal of The Korean Sensor Society*, 8/4, 23-29 (1999. 7)

著 者 紹 介

정 훈

1987년 서울 산업대학교 전자공학과 졸업 (학사)
 1990년 광운대학교 대학원 전자공학과 졸업 (공학석사)
 1998년 경북대학교 대학원 센서공학과 박사과정 수료
 1990년 -현재 한국 통신 기술(주) 통신사업 2팀 차장
 주관심 분야 : FET형 용존 산소 센서, 센서 신호 처리

이 영 철

1995년 경일대학교 전자공학과 졸업 (학사)
 1998년 경북대학교 대학원 센서공학과 졸업 (공학석사)
 2000년 동대학원 전자공학과 반도체 전공 박사과정 수료
 현재 동대학원 박사과정
 주관심 분야 : 반도체 화학 센서, 반도체 소자 제조 공정

김 영 진

1996년 2월 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사)
 1998년 2월 경북대학교 센서공학과 대학원 졸업(공학석사)
 현재 경북대학교 전자공학과 박사과정
 주관심분야 : 반도체 화학 센서, 반도체 소자

손 병 기

1960년 경북대학교 사범대학 물리학과 (이학사)
 1962년 동대학교 대학원 물리학과 (이학석사)
 1967~1968년 미국 University of Arizona 대학원 물리학과 (박사과정)
 1981년 경북대학교 대학원 물리학과 (이학박사)
 현재 경북대학교 전자전기공학부 교수, 경북대학교 센서기술연구소 소장
 주관심 분야 : 반도체 센서, 센서 제조 및 공정, 센서 신호 처리