

## Micro-volume형 일회용 pH 센서 제작

정 호, 김홍락, 김영덕, 정우철, 김동수, 남효덕  
영남대학교

### Fabrication of Disposable pH Sensor with Micro-volume Type

Ho Jung, Heung-Rak Kim, Young-Duk Kim, Woo-Chul Jung, Dong-Su Kim, Hyo-Duk Nam.  
Yeongnam Univ.

#### Abstract

This paper have been studied fabrication and characteristics of disposable pH sensor using MEMS technology. The sensor has two open-well structure. the container for the internal electrolyte and electrode were formed by anisotropically etching a silicon substrate. unlike currently used KCl saturated solution, the structure was introduced hydrogel which take an advantage of miniaturization, bulk product, a low price. PU and CA/TP used to measurement ion detection, one is reference membrane and the other is pH. fabricated sensor is encapsulated entirely with epoxy. finally sensor was estimated various ion sorts and pH ranges.

Key Words : MEMS, CA/TP, Hydrogel

#### 1. 서 론

21세기 환경문제가 대두되고 있는 지금 신속하고 간편하게 정량 할 수 있는 센서가 요구되어 지고 있다. 과거에는 재현성과 안정된 응답특성을 가지는 유리전극형 pH 센서가 널리 이용되고 있었으나 가격, 크기, 내구성 측면의 여러 문제점을 표출하게 되었다. 이것을 개선하고자 1980년대 급속하게 발전을 시작한 MEMS 기술과의 접목을 시도하였다. MEMS형 pH 센서는 이온 선택성 전극막과 내부 금속 전극사이에 내부 기준 용액을 삽입한다. 이것은 감응막과 금속전극 간의 전하 이전 과정을 가역적이며 평형적으로 일어나게 하며, 장시간 일정한 활동도를 유지시켜 주지만 소형화, 구조 다양화 어려움의 단점을 가지고 있다. 그래서 요즘은 신호의 불안정, 재현성의 단점을 가지고 있지만 소형화, 구조 다양화, 집적화, 대량화 등의 여러 장점을 가지는 고체상 전극을 활용하고 있다. 본 연구에서는 MEMS 기술을 이용하여 대량화, 소형화, 경량화의 이점을 취하고 재래식 전극 대신 고체상 전극을 적용함으로써 반도체 기판 위에서 집적화, 일회용화가 가능한 pH 센서 제작에 목적을 둔다.

#### 2. 실험

##### 2.1 원리

Fig. 1은 일반적인 유리전극형 pH 센서의 구조 및 원리를 도식적으로 나타낸 그림이다. 여기서 각 센서의 발생전위를 살펴보면 아래의 식과 같다.

$$E_{ref} = E_i - E_{ref} + E_j$$

$E_{ref}$ 는 기준 전극 전위,  $E_i$ 는 지시 전극 전위,  $E_j$ 는 액간 접촉 전위를 나타낸다.  $E_{ref}$ 와  $E_j$ 는 일정 전위를 항상 유지함으로써 미지의 이온이  $H^+$ 이라고 생각한다면 전체 전위는 지시 전극 전위를 환산하여 측정값을 얻는다. 전체 전지의 전위값은 아래의 식과 같다.

$$\begin{aligned} E_{전지} &= K + \frac{2.303RT}{nf} \log a_{H^+(미지)} \\ &= K + 0.05926 \log a_{H^+(미지)} \\ &= K - 0.05926pH \end{aligned}$$

여기서  $K$ 는 두 기준전극 전위, 액간 접촉 전위, 유리막에서 기준 용액과 내부 유리막에 의해 생기는  $H^+$ 의 교환전위, 그리고 비대칭 전위라고 알려진 전위값들이 포함된 수치이다.

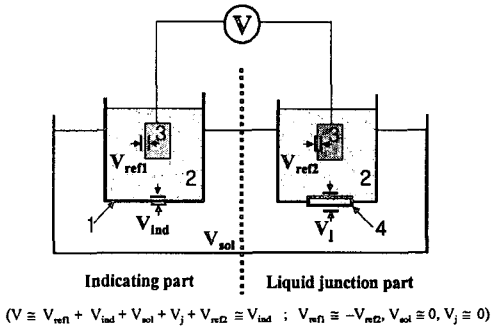


그림 1. The Schematic of general pH sensing method

### 2.2 Ag/AgCl 제작

기준 전극은 일반적으로 일정값의 전극전위 (0.222V)를 가지므로 전위차 측정에서 자주 사용된다. wire 방식의 Ag/AgCl 전극의 제작은 쉽고 간단하지만 박막형 Ag/AgCl의 제작은 다소 까다롭다. Fig. 2는 Si 기판을 이방성으로 식각한 후 경사면에 evaporation 방법을 사용하여 기준전극을 형성한 Ag/AgCl의 표면 전자현미경 사진이다. 기준전극은 2M FeCl<sub>3</sub> 용액에 10sec간 침수시켜 제작하였다. grain이 타원에 가깝게 성장하였으며 grain boundary도 뚜렷하게 구분된다.

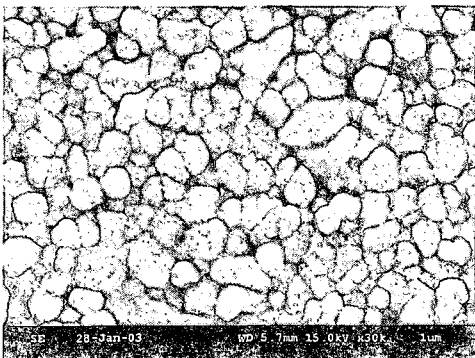


그림 2. The SEM image of Ag/AgCl surface.

### 2.2 pH 소자 제작

본 제작공정은 n-type 실리콘 웨이퍼를

2cm\*2cm로 자른 다음 황산에 세척하고 아세톤과 메탄올에 담궈 유기물을 제거하였다. 산화막을 울리기 위해 건식 산화(15분), 습식 산화(270분), 건식 산화(15분)하여 1um로 성장하였다.

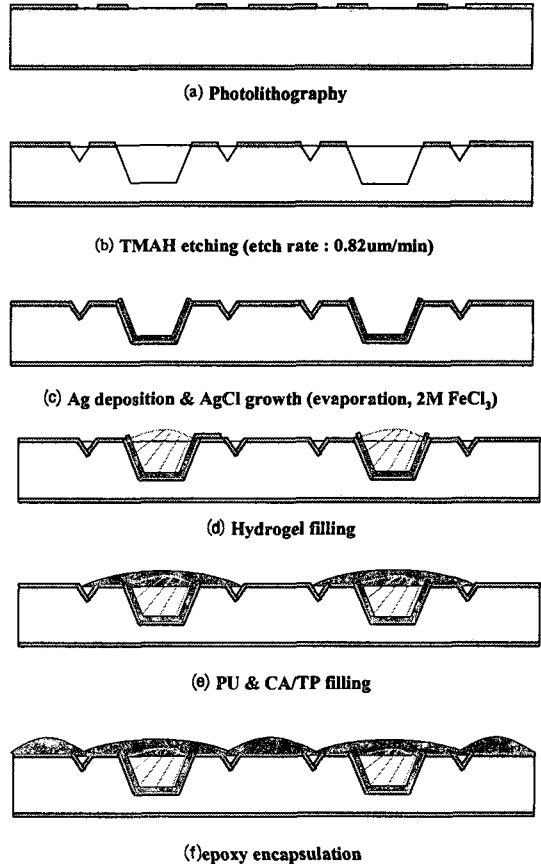


그림 3. Fabrication process of pH sensor.

이방성 식각을 하기위해 PR(AZ5214)을 3000rpm으로 도포하고 100°C에서 100sec동안 baking하였다. TMAH로 식각을 한후 절연을 시키기 위하여 다시 산화막을 1um 형성하였다. 전극 형성을 위해 evaporation 장비를 사용하여 4~6A/sec, 75Å의 조건으로 cavity에 Ag를 1um 증착시키고 FeCl<sub>3</sub>용액에 침수시켜 기준전극을 제조하였다. Fig. 3(c)에서는 shadow mask를 사용하여 cavity뿐만 아니라 pad 부분도 동시에 Ag를 증착시켜 wire bonding 및 반복공정을 쉽게 하도록 하였다. Fig. 4는 SiO<sub>2</sub>와 metal간의 adhesion 세기를 알아보기 위하여 bare 상태의 Ag와 중간층으로 Ti, Ti/Ni layer를

삽입하여 상호간의 물리적 세기를 측정하였다. bare상태의 Ag가 절연층에 대한 adhesion이 가장 빈약하게 나타났으며 Ti, Ti/Ni 순으로 측정되었다. 본 논문에서는 Ti/Ni layer를 중간층으로 삽입하고 부가적인 열처리를 하여 Ag의 adhesion 상태를 최적으로 유지, 기준전극을 제조하였다.

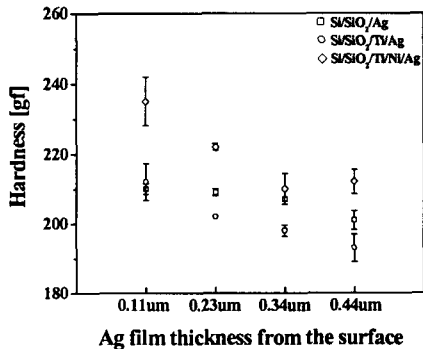


그림 4. Micro hardness of various Ag electrode.

이것은 Ag/AgCl 기준전극과 감응막간의 전하 이동과 일정한 활동도를 유지시키는데 많은 영향을 미칠것으로 사료된다.

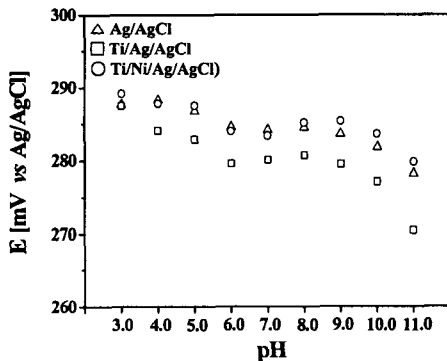


그림 5. Effect of pH on the electrode potential.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 5는 다양한 pH solution에 대한 전극들의 cell potential을 영역별로 측정한 데이터이다. pH 변화에 따라 Ag/AgCl은 9.5mV, Ti를 포함한 시편에서는 가장 큰 17.2mV의 potential deviation과 Ni

layer를 가진 시편은 9.4mV의 변화를 가지고 있어, Ni buffer layer가 있는 electrode가 주어진 pH 범위에서 가장 안정화된 potential 특성을 나타내고 있음을 확인하였다. 이는 향후 센서 제작시 일반적인 공정이 될 것이며, 감응막과 연계시 측정의 오차를 감소 시킬수 있다.

### 4. 결론

본 논문에서는 일반적으로 사용하는 재래식 pH 센서와 달리 Hydrogel과 감응막을 사용하여 대량화, 소형화, 일회용으로 사용 가능한 pH 센서를 제작하였다. 센서의 내구성에 영향을 주는 인자를 제거하였으며 소수의 shadow mask를 사용하여 공정의 복잡성과 재현성을 크게 향상시켰다. 문제시 되고있는 membrane 및 고체상 전극(Hydrogel)의 상호작용 부분에 대해 추가적인 연구 및 재료 개발이 수행된다면 현장에서 적시적소에 사용가능한 센서가 될 수 있을 것이다.

### 참고 문헌

- [1] J. Janta, Principles of Chemical Sensors, Plenum Press, New York, 102-107, 1989
- [2] D. J. Ives, G. J. Janz, Reference Electrodes, Academic Press, New York, 179-226, 1961
- [3] H. J. Yoon, J. H. Shin, S. D. Lee, H. Nam, G. S. Cha, Solid-state on sensors with a liquid junction-free polymer membrane-based reference electrode for blood analysis, sensors and actuators B, Vol. 64, 8-14, 2000
- [4] H. Suzuki, H. Shiroishi, Microfabricated liquid junction Ag/AgCl reference electrode and its application to a One-Chip potentiometric sensor, Anal. Chem, Vol. 71, 5069-5075, 1999
- [5] H. Suzuki, A. Hiratsuka, S. Sasaki, I. Karube, Problems associated with thin-film Ag/AgCl reference electrode and a novel structure with improved durability, sensors and actuators, Vol. 46, 104-113, 1998