

논문 97-6-3-06

사진식각법을 이용한 FET형 용존 CO<sub>2</sub> 센서의 수화젤막 및 가스 투과막 제작

박이순\*, 김상태\*, 고평락\*\*

Fabrication of Hydrogel and Gas Permeable Membranes for FET Type Dissolved CO<sub>2</sub> Sensor by Photolithographic Method.

Lee Soon Park\*, Sang Tae Kim\*, Kwang-Nak Koh\*\*

## 요 약

H<sup>+</sup> 이온에 선택적으로 감응하는 field effect transistor(pH-ISFET)를 바탕소자로 하고, 그 gate 주위에 Ag/AgCl 기준전극을 형성한 다음, 이를 둘러싼 수화젤(hydrogel)막 및 기체투과막의 이중막 구조를 가진 용존 이산화탄소(CO<sub>2(aq)</sub>) 센서소자를 사진식각(photolithography)법으로 제작하였다. PVA-SbQ 혹은 PVP-PVAc/감광제 형의 광가교형 감광액은 수화젤막 형성에 적합하지 않았으나, 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) 및 acrylamide를 포함하는 광중합형 감광액을 사용할 경우에는 사진식각법에 의한 수화젤막이 좋은 해상도로 얻어졌다. 기체투과막은 urethane acrylate계 UV-oligomer를 주성분으로 한 감광액을 써서 사진식각법으로 수화젤막 위에 형성할 수 있었다. 또한 수화젤막 및 기체투과막을 사진식각법으로 형성할 때 N,N,N',N'-tetramethyl ethylenediamine(TED)을 O<sub>2</sub> quencher로서 감광액 중에 도입함으로써 UV 노광시에 polyester film을 부착하는 번거로운 공정을 생략할 수 있음을 알았다. 이렇게 제조된 pCO<sub>2</sub> 센서는 수용액 중에서 10<sup>-3</sup> ~ 10<sup>0</sup> mol/ℓ의 CO<sub>2</sub> 농도변화에 대하여 직선적인 검정곡선(calibration curve)을 얻을 수 있었다.

## Abstract

A field effect transistor(FET) type dissolved carbon dioxide(pCO<sub>2</sub>) sensor with a double layer structure of hydrogel membrane and CO<sub>2</sub> gas permeable membrane was fabricated by utilizing a H<sup>+</sup> ion selective field effect transistor(pH-ISFET) with Ag/AgCl reference electrode as a base chip. Formation of hydrogel membrane with photo-crosslinkable PVA-SbQ or PVP-PVAc/photosensitizer system was not suitable with the photolithographic process. Furthermore, hydrogel membrane on pH-ISFET base chip could be fabricated by photolithographic method with the aid of N,N,N',N'-tetramethyl ethylenediamine(TED) as O<sub>2</sub> quencher without using polyester film as a O<sub>2</sub> blanket during UV irradiation process. Photosensitive urethane acrylate type oligomer was used as gas permeable membrane on top of hydrogel layer. The FET type pCO<sub>2</sub> sensor fabricated by photolithographic method showed good linearity (linear calibration curve) in the range of 10<sup>-3</sup> ~ 10<sup>0</sup> mole/ℓ of dissolved CO<sub>2</sub> in aqueous solution with high sensitivity.

## 1. 서론

\* 경북대학교 고분자공학과 (Department of Polymer Science, Faculty of Engineering, Kyungpook National University)

\*\* 경북대학교 센서기술연구소(Sensor Technology Research Center, Kyungpook National University)  
<접수일자 : 1997년 2월 5일>

의료진단, 화학분석 및 환경측정 등의 여러 분야에서, 수용액 내의 용존 이산화탄소의 분압(pCO<sub>2</sub>) 및 이온들을 측정하기 위해 다양한 형태의 센서들이 이용되고 있다. 현재 사용되고 있는 센서들은 용적이 클 뿐 아니라 측정에 필요한 시료의 부피가 큰 단점들이 있

다. 따라서 FET형 반도체 센서에서와 같이 반도체 집적회로 기술이나 미세가공 기술을 이용하여 센서를 소형화, 집적화하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

센서에 의한  $\text{CO}_2$ 의 측정에 대한 최초의 연구는 1957년 Stow<sup>[1]</sup> 등에 의해 보고되었으며, Severinghaus<sup>[2]</sup> 등이 이 전극의 성능을 개선하여 현재 널리 사용되고 있는 소위 Severinghaus형  $\text{pCO}_2$  센서가 개발되었다. Severinghaus형  $\text{pCO}_2$  센서에서는 시료 용액 중에 녹아있는  $\text{CO}_2$  기체를 기체 투과막을 써서 일차적으로 용액으로부터 분리한 뒤 이것을 지시전극인 pH전극을 써서 검출하는 방법이 쓰인다.

이러한 Severinghaus형  $\text{pCO}_2$  센서의 부피가 큰 단점을 보완하기 위하여 Tsukada<sup>[3]</sup> 등과 Schelter<sup>[4]</sup> 등은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  박막의 ISFET gate위에 Ag/AgCl 전극을 형성한 뒤, 감광성 polyimide를 사용하여 micro-pool을 형성한 다음, 젤 (gel) 상태의 전해질과 기체투과막을 형성하여 마이크로형  $\text{pCO}_2$  및  $\text{pO}_2$  센서를 제작하였다. 그러나 micro-pool법에 의한 센서의 제작은 공정이 복잡하고, 수화젤 및 기체투과막을 형성하는 물질을 수작업으로 적가하므로 막들의 양이 균일하지 않아 재현성 등이 나쁜 근본적인 단점이 있다.

이상과 같은 문제점들을 해결하기 위하여 수화젤막과 기체투과막 재료를 감광성 고분자화한 다음, 회전도포(spin coating), 노광 및 현상 과정 등을 통하여 수화젤 및 기체투과막이 정확하게 gate 부위의 위에 형성되도록 하는 사진식각법이 연구되고 있으나 보고된 예는 거의 없다.

위와 같은 관점에서 본 연구에서는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  박막을 가진 pH-ISFET를 바탕소자로 하고, lift-off 공정을 통하여 thermal evaporation 법으로 gate 주위에 Ag/AgCl 기준전극을 형성시킨 후, 이 기준전극이 형성된 gate 위에 사진식각법 (photo-lithography)을 이용하여 수화젤(hydrogel)막, 기체투과막(gas-permeable membrane)을 각기 제작 가능함을 알 수 있었으며 막 형성용 감광성 고분자 물질의 종류 및 센서 제조공정이 제작된  $\text{pCO}_2$  센서의 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 장치

고분자 감지막 형성을 위한 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), acrylamide 단량체 및 polyvinyl

alcohol(PVA), poly(vinyl pyrrolidinone-co-vinyl acetate)(PVP-PVAc) 등의 고분자재료는 Aldrich Chemical Co.의 시약급을 그리고 UV-oligomer는 한화(주)의 시제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

광개시제로 사용된 2,2-dimethoxy 2-phenyl acetophenone(DMPA)은 Fluka 제의 시약급을, 감광제로 쓰인 2,6-bis-(p-azidobenzylidene) cyclohexanone (BAC), 가교제로 쓰인 N,N'-methylene bisacrylamide (MBAA), 점증제로 쓰인 poly(vinyl pyrrolidinone)(PVP),  $\text{O}_2$  quencher로 쓰인 N,N,N',N'-tetramethyl ethylenediamine(TED) 들은 모두 Aldrich사의 시약급을 그대로 사용하였다. Sodium bicarbonate, sodium citrate, citric acid 및 NaCl 등 표준용액의 제조에 쓰인 염 및 toluene, glycerine, ethylene glycol(EG) 등 각종 용매도 모두 시약급을 그대로 사용하였으며, 염 수용액의 제조에 사용된 물은 Millipore사의 Milli-Q system으로 탈염된 물( $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )을 사용하였고, pH-ISFET 바탕소자의 gate 부위에 Ag/AgCl 기준전극을 형성하기 위하여는 Korea Vacuum Co.의 thermal evaporator를 사용하였다. 사진식각법에 의한 감지막의 형성을 위한 기기로서는 Karl-Suss사의 mask aligner를 사용하였으며, 회로의 전압과 전류를 측정하기 위하여 Keithley사 196 DMM 및 197 DMM 을 사용하였다. Yokogawa사의 strip chart recorder를 사용하여 출력전압을 기록하고, 측정용액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여는 Neslab Instruments의 RTE-210 water bath

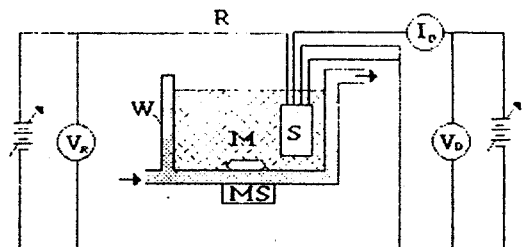


그림 1. FET형  $\text{pCO}_2$ 센서의 측정 장치 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of testing circuit used in the FET type  $\text{pCO}_2$  sensor.

R : Ag/AgCl reference electrode,

S :  $\text{pCO}_2$  sensor,

M : magnetic bar,

W : water jacket,

MS : magnetic stirrer

를 사용하였다. 수용액내의 용존 이산화탄소 분압 측정에 쓰인 측정 장치의 개략도는 Fig. 1 과 같다.

## 2.2 FET형 pCO<sub>2</sub> 센서의 제조

### 2.2.1 Ag/AgCl 기준전극의 형성

바탕소자인 pH-ISFET의 gate 주위에 lift-off공정<sup>[5-6]</sup> 및 thermal evaporation법으로 Ag/AgCl 기준전극을 형성하기 위하여 먼저 pH-ISFET 바탕소자의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막 위에 positive-PR(AZ 5214)로 Ag/AgCl 전극이 들어갈 창을 만들었다. 다음 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 Ag의 부착성을 좋게 하기위하여 thermal evaporator로 NiCr (8:2) 박막<sup>[7]</sup> 을 약 150Å 두께로 증착시키고, 그 위에 Ag를 약 3000Å 두께의 박막으로 증착하였다. 이렇게 증착된 Ag 막은 전도도가 낮고, 막이 치밀하지 못하기 때문에 acetone으로 positive-PR을 제거한 후, 500℃의 furnace에서 약 30분간 열처리를 하였다. 그다음에 Ag 박막의 표면을 AgCl로 chloridation시키기 위해 같은 positive-PR을 사용하여 창을 만들었다. 그리고 Ag가 증착된 이외의 부분이 positive-PR로써 보호된 pH-ISFET를 0.1M FeCl<sub>3</sub> 용액에 담구어 노출된 Ag 표면에 AgCl 박막을 형성한 다음, acetone 용매로 positive-PR을 제거하여 Ag/AgCl 기준전극을 얻었다.<sup>[8]</sup>

### 2.2.2 사진식각법을 이용한 수화젤 및 기체 투과막 형성과정

Ag/AgCl 전극이 형성된 pH-ISFET 바탕소자의 gate 부위에 사진식각법으로 수화젤 및 기체투과막을 형성한 과정은 다음과 같다.

먼저 Severinghaus형 pCO<sub>2</sub> 센서에서 기체투과막과 유리전극 사이에 있는 sodium bicarbonate와 sodium chloride 수용액으로 구성된 내부 전해질 용액을 대체하는 수화젤(hydrogel)막을 사진식각법으로 형성하기 위한 감광액을 제조하였다. 즉 친수성 단량체인 HEMA(2.88g)와 acrylamide(0.50g)을 water(3.00g)에 가해 용액을 만들고, 이 용액에 감광성 개시제인 DMPA(0.10g), 가교제인 MBAA(0.05g), 점증제인 PVP(0.10g), 용제인 EG(1.90g), O<sub>2</sub> quencher인 TED(0.60g) 및 내부 전해질로 0.1M NaCl, NaHCO<sub>3</sub> 염을 가해 수화젤막 형성용 감광액을 제조하였다.

이 용액 50mg을 Ag/AgCl 기준전극과 pH-ISFET

바탕소자 위에 적가한 다음, 회전 도포기(spin coator)를 이용하여 1000rpm에서 25초간 회전시켜서 막을 형성한 후, mask를 놓고 UV 노광기로 240초간 노광하였다. 노광된 소자는 ethanol, H<sub>2</sub>O 현상액으로 비노광 부분을 제거하여 수화젤막을 얻었다.

다음으로 Severinghaus형 pCO<sub>2</sub>센서의 기체투과막에 상당하는 부분을 사진식각법으로 형성시키기 위해 UV-oligomer(2.95g)를 THF(2.50g)에 용해시키고, 이 용액에 DMPA(0.15g) 및 TED(0.30g)를 가해 기체투과막 형성용 감광액을 제조하였다. 이 용액 50mg을 수화젤막이 형성된 pH-ISFET 바탕소자 위에 적가하고 회전 도포기를 이용하여 1500rpm에서 25초간 회전시켜 막을 형성한 후, mask를 놓고, UV 노광기로 240초간 노광하였다. 노광된 소자는 toluene 현상액으로 비노광 부분을 제거하여 Ag/AgCl, 수화젤막, 기체투과막으로 구성된 FET형 pCO<sub>2</sub> 센서를 제조하였으며, 그 구조를 Fig. 2에 나타내었다.

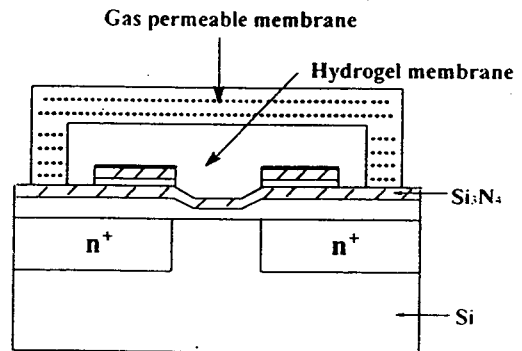


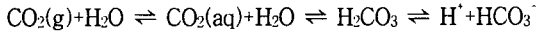
그림 2. FET형 pCO<sub>2</sub>센서소자의 단면도

Fig. 2. Cross-sectional view of FET type pCO<sub>2</sub> sensor with Ag/AgCl reference electrode, hydrogel, and gas permeable membrane.

## 3. 결과

### 3.1 수화젤(hydrogel)막 형성

CO<sub>2</sub>센서의 감응원리를 살펴보면, 기체투과막을 투과한 CO<sub>2</sub>가 수화젤막 내부로 들어와서 아래와 같은 일련의 반응이 일어나고, 탄산(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)의 해리에 의해 생성된 H<sup>+</sup>이온에 의한 pH의 변화를 바탕소자인 pH-ISFET가 감지하게 된다.



본 실험에서는 수화젤막을 사진식각법으로 형성하기 위하여 “광가교형” 및 “광중합형” 두가지 종류의 감광액을 제조하였다.

먼저 “광가교(photo-crosslinking)형” 감광액으로는 자체 광가교형인 PVA-SbQ 고분자 수용액과 광중합제인 BAC를 포함하는 PVP-PVAc 고분자를 사용하여 두 가지 종류의 감광액을 제조한 다음, 각각의 사진식각 공정 성질을 조사하였다. 이 두 가지 광가교형 감광액을 사용한 사진식각 공정 실험에서는 두께가 3 $\mu\text{m}$  이하의 수화젤 막은 형성되거나 3 $\mu\text{m}$  이상의 두께를 가진 수화젤 막을 얻기는 어려운 것으로 판단되었다. 이것은 내부에 물을 포함한 상태(수화젤 막의 형성)에서는 UV노광시에 완전히 가교가 일어나지않고, 현상과정에서 pattern이 손실되는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 중합과 동시에 가교가 일어나는 “광중합(photo-polymerization)형” 감광액을 사용하여 아래와 같이 수화젤막을 사진식각법으로 형성하는 과정들에 대해서 단계적으로 조사를 하였다 (3.1.1절~3.1.4절).

### 3.1.1 HEMA를 포함하는 감광액을 이용한 수화젤막의 형성

감광액은 단량체인 HEMA(2.88g), 광개시제인 DMPA(0.10g), 가교제인 MBAA(0.05g), 점증제인 PVP(0.10g) 및 용매인 H<sub>2</sub>O/EG(3.00g/1.90g) 와 0.1M NaHCO<sub>3</sub>, NaCl 염으로 구성하였다. 사진식각 공정은, 위의 감광액 약 50mg을 반도체 기관위에 떨어뜨린 후, 회전도포 속도 1000rpm(25초)의 조건에서 박막을 형성한 다음, polyester(Mylar) film을 덮어<sup>[9]</sup> 공기 중에 존재하는 산소와의 접촉을 차단한 상태에서 노광(120초) 하고, ethanol을 용제로 사용하여 현상(40초) 하였다. 이렇게 제조된 수화젤막의 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 이러한 광중합형 감광액을 사용한 수화젤막의 사진식각 공정에서는 광가교형 감광액과는 달리 공기 중의 산소(O<sub>2</sub>)가 중합금지 작용을 일으키므로 O<sub>2</sub> 차단막(blanket)으로 Mylar film을 사용했을 때만 수화젤막의 pattern이 형성됨이 관찰되었다. 그러나 pattern이 얻어진 경우라도 Fig. 3에서 보듯이 경계면이 뚜렷하지 못하였다. 또한 사진식각 공정에서 노광 후에 현상을 위해서 Mylar film을 벗겨내어야 하는데 이 과정에서 Mylar film과 수화젤막과의 부착력 때문에 표면상태가 불규칙하게 되어 pCO<sub>2</sub> 센서의 불안정성을 초래하게 됨을 알 수 있었다.

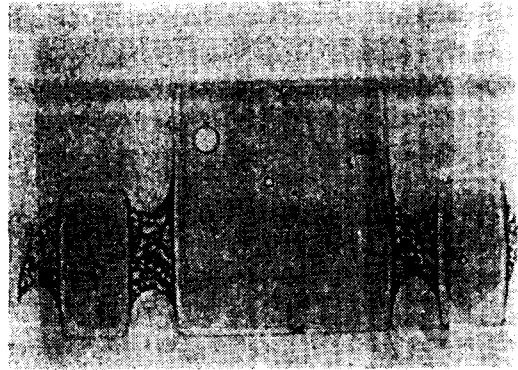


그림 3. Mylar 필름을 이용하여 형성된 수화젤막의 사진

Fig. 3. Photograph of hydrogel membrane patterned with the aid of Mylar film.

### 3.1.2 HEMA/O<sub>2</sub> quencher 감광액을 이용한 수화젤막의 형성

O<sub>2</sub>의 중합금지 작용을 방지하기 위한 Mylar film 사용의 문제점(3.1.1절)을 개선하기 위해 N,N,N',N' tetramethyl ethylenediamine(TED)를 O<sub>2</sub> quencher로 사용하여 감광액을 제조하였다. 곧 HEMA(2.88g), 광개시제인 DMPA(0.10g), 가교제인 MBAA(0.05g), 점증제인 PVP(0.10g) 및 용매인 H<sub>2</sub>O/EG(3.00g/1.90g)와 0.1M

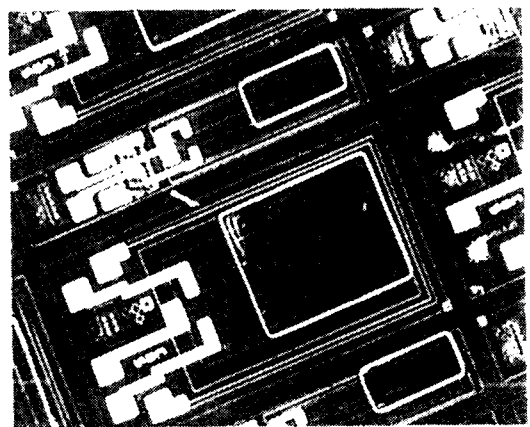
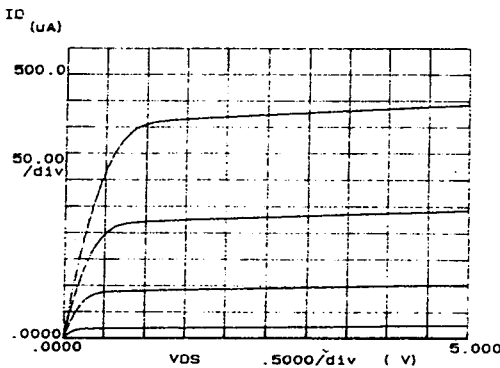
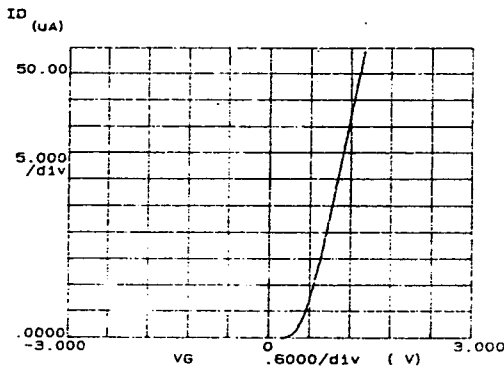


그림 4. Mylar 필름을 사용하지 않고 수화젤막 및 기체투과막을 사진 식각공정으로 형성한 이중막의 사진

Fig. 4. Photograph of hydrogel/gas permeable double layered membrane patterned by photolithographic method without Mylar film.



(a)



(b)

그림 5. FET형 pCO<sub>2</sub>센서의 I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub> 및 I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 특성  
Fig. 5. (a)I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub> and (b)I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> characteristics of FET type pCO<sub>2</sub> sensor.

NaHCO<sub>3</sub>, NaCl 염으로 구성된 감광액을 제조한 후, O<sub>2</sub> quencher인 TED(0.10~1.00g)를 첨가한 다음, 충분히 교반하였다.

Mylar film을 사용하지 않고 이 감광액을 사용하여 회전 도포 속도 1500rpm (25초), UV 노광 240초, 현상 (ethanol, 10초)의 조건에서 O<sub>2</sub> quencher로서의 TED의 함량을 변화시켜 가며 사진식각 공정 성질을 조사한 결과, TED의 함량이 약 0.60g 에 이르면 깨끗한 pattern을 얻는데에 필요한 노광시간이 일정해 지는 것으로부터 최적 TED의 함량을 결정할 수 있었다.

위와 같은 조건하에서 수화젤 막을 사진식각법으로 형성한 다음, CO<sub>2</sub> 센서 제작 및 특성평가를 위하여 UV-oligomer(2.95g), THF(2.50g), DMPA(0.15g) 및 TED (0.30g)으로 구성된 기체투과막 형성용 감광액을

사용하여 사진식각 공정을 수행한 결과(2.2.2절 및 3.2 절 참조) Fig. 2의 구조에서 보인 것과 같이 수화젤막 위에 기체투과막이 형성된 pattern을 우수한 해상도로 얻을 수 있었으며<sup>[10]</sup>, 이를 Fig. 4에 나타내었다. 이러한 사진식각 공정에 따라 제조된 FET형 pCO<sub>2</sub> 센서의 I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub> 특성(Fig. 5)은 수화젤이 내부전해질로 작용함을 보여 주고 있으나, CO<sub>2</sub> 농도를 달리한 실제 측정실험에서 감도는 32mV/decade로 비교적 낮게 나타났으며 이것은 HEMA를 주성분으로 한 수화젤막의 수분 함량이 부족하여 CO<sub>2</sub>에 대한 감도가 낮아진 것에 기인함을 알 수 있다.

### 3.1.3 Acrylamide를 포함한 감광액을 이용한 수화젤막의 형성

HEMA를 주성분으로 한 감광액을 사용하여 수화젤막을 형성할 경우, 수화젤막 내부의 수분 함량이 부족한 문제점(3.1.2절)을 보완하기 위해 친수성이 더 강한 acrylamide<sup>[9]</sup>를 포함한 감광액을 제조하여 사진식각 공정 성질을 조사하였다.

감광액은 단량체인 acrylamide(2.00g), 광개시제인 riboflavin-5-phosphate(0.05g), 가교제인 MBAA(0.25g), 점증제인 PVP(0.15g), O<sub>2</sub> quencher인 TED(0.50g) 및 용매인 H<sub>2</sub>O/glycerin(1.50g/1.50g)과 0.1M NaHCO<sub>3</sub>, NaCl 염으로 구성하였다. 회전 도포기에 의한 도포, UV노광, 현상(H<sub>2</sub>O) 등의 사진식각 공정 조건을 바꾸어 가면서 실험해 본 결과, 노광 후에 막의 수축 및 현상시 표면의 유실이 심하게 나타났다. 이것은 acrylamide를 주성분으로 하는 감광액은 사진식각에서 바탕소자인 pH-ISFET에 대한 접착력이 HEMA를 주성분으로 한 감광액의 경우 보다 떨어지는데 기인한 것으로 생각되었다.

### 3.1.4 HEMA/Acrylamide/O<sub>2</sub> quencher 감광액을 이용한 수화젤막의 형성

광중합형 감광액에 있어서 단량체로서 위와 같은 acrylamide 혹은 HEMA를 단독 주성분으로 한 감광액의 문제점들을 보완하기 위하여 HEMA와 acrylamide를 동시에 포함하는 감광액을 제조하고, 사진식각 공정 성질을 조사하였다. 감광액은 HEMA(2.88g), acrylamide(0.50g), 광개시제인 DMPA(0.10g), 가교제인 MBAA (0.05g), 점증제인 PVP(0.10g), O<sub>2</sub> quencher인 TED(0.60g) 및 용매인 H<sub>2</sub>O/EG(3.00g/1.90g) 그리고 0.1M NaHCO<sub>3</sub>과 NaCl 염으로 구성하였다. 그리고 사진식각 공정은 회전도포 속

도 1000rpm(25초), 노광(210초), 현상 ethanol/H<sub>2</sub>O(10초)의 조건으로 수행하였다. 이 경우 아주 정밀한 수화젤막 pattern이 얻어짐을 관찰할 수 있으며, 내부의 수분함량에 따른 감도저하(3.1.2절) 및 접착력에 관련된 문제점(3.1.3절)등이 개선되었다. 따라서 이러한 조건으로 수화젤막을 형성하고, 그 위의 표면에 다음 절에서 설명한 방법으로 기체투과막을 형성하여 FET형 pCO<sub>2</sub> 센서를 제조하였다.

### 3.2 사진식각법에 의한 기체투과막의 형성

유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)가 낮고 분자 구조적으로 CO<sub>2</sub>와 친화력을 가지는 urethane acrylate계 고분자를 이용하여 감광액을 제조하고 이를 이용하여 기체투과막을 사진식각법으로 형성하였다. 고분자 재료는 한화(주)의 urethane acrylate계 oligomer(UV-oligomer)로서 이것은 polyisocyanate와 OH기를 포함한 아크릴레이트 단량체와의 반응에 의해 만들어진 것이다.

감광액의 제조는 UV-oligomer(2.95g), 광개시제인 DMPA(0.15g), O<sub>2</sub> quencher인 TED (0.30g) 및 용매인 THF(2.50g)로 구성하였다. 사진식각 공정은 회전도포 속도 1500rpm(25초), UV 노광(210초), 현상(toluene, 10초)의 조건을 사용하여 깨끗한 기체투과막의 patten형성이 수화젤 막의 위에 가능하였다(Fig. 6).

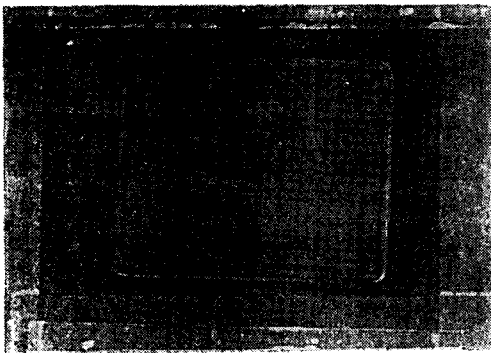


그림 6. 수화젤막의 위에 사진식각법으로 가스투과막이 형성된 이중막의 구조

Fig. 6. Photography of double layered membrane by photographic method with EMA/Acrylamide/O<sub>2</sub> quencher for hydrogel membrane and UV-oligomer for gas permeable membrane.

### 3.3 FET형 pCO<sub>2</sub> 센서의 감지특성

앞 절에서 기술한 바와 같이 HEMA/acrylamide를 포함하는 감광액을 사용하여 사진식각법으로 수화젤막을 만들고, 그 위에 UV-oligomer를 주성분으로 하는 감광액을 사용하여 기체투과막을 사진식각법으로 형성하여 제조된 FET형 pCO<sub>2</sub> 센서의 CO<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 출력 전압의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 이는 CO<sub>2</sub> 몰농도의 역의 상용대수값을 도시한 것으로서 10<sup>-3</sup>~10<sup>0</sup> mole/l의 범위에서 직선성을 나타내었으며, pH변화(4.0≤pH≤7.0)에도 감응특성의 변화가 없었고, 좋은 재현성을 보여주었다.

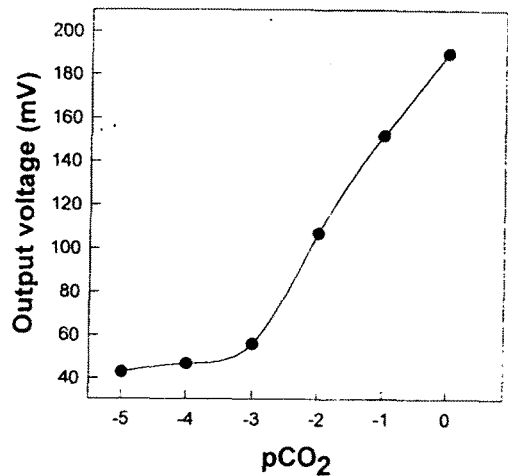


그림 7. 사진 식각법으로 제조된 FET형 pCO<sub>2</sub> 센서의 검정곡선

Fig. 7. Calibration curve of a FET type pCO<sub>2</sub> sensor by photolithographic method (25°C, pH = 4.5, 0.2M citric buffer)

## 4. 결론

Ag/AgCl 기준전극을 pH-ISFET 바탕소자의 감지 게이트 주위에 형성하고, 감광성 고분자를 사용하여 사진식각법으로 수화젤막 및 기체투과막의 이중 감지막을 가지는 FET형 용존 이산화탄소(pCO<sub>2</sub>) 센서를 제작하였으며, 중요한 결과는 다음과 같다.

(1) 광 중합형 고분자를 사용하여 수화젤막을 사진식각법으로 형성할 경우 N,N,N',N'-tetramethyl ethylenediamine(TED)를 O<sub>2</sub> quencher로 사용하여

polyester film을 덮는 과정을 거치지 않고, 정밀한 형상(pattern)을 얻을 수 있었다.

(2) 수화젤막 형성용 감광액은 단량체인 HEMA(2.88g) 및 acrylamide(0.50g), 광개시제인 DMPA(0.10g)를 H<sub>2</sub>O/EG(3.00g/1.90g) 혼합용매에 용해한 후, 이 용액에 O<sub>2</sub> quencher인 TED(0.60g) 및 0.1M NaHCO<sub>3</sub> 및 NaCl 염을 가한 것이 최적 조성으로 나타났으며, 기체투과막 형성용 감광액은 UV-oligomer (2.95g)를 THF(2.50g)에 용해시키고, 광개시제인 DMPA(0.15g)와 O<sub>2</sub> quencher인 TED(0.30g)를 가한 것이 최적 조성으로 나타났다.

(3) Ag/AgCl 기준전극이 형성된 pH-ISFET의 gate 위에 수화젤막 및 기체투과막을 형성한 FET형 pCO<sub>2</sub> 센서는, CO<sub>2</sub> 농도에 따른 감도(sensitivity, mV/decade)가 46mV/decade이며, 10<sup>-3</sup>-10<sup>0</sup> mole/l에서 직선성을 나타내고, pCO<sub>2</sub> 센서로서 재현성 좋게 작동함을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 경북대학교 센서기술연구소의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 5. 참고문헌

- [1] R. W. Stow, R. F. Baer, and B. F. Randall, *Arch Phys. Med.*, 38, 646 (1957).
- [2] J. W. Severinghaus and A. F. Bradley, *J. Appl. Phys.*, 13, 575 (1958).
- [3] K. Tsukada, Y. Miyahara, Y. Shibata, and H. Miyagi, *Sensors and Actuators B*, 2, 291 (1990).
- [4] W. Schelter, W. Gumbrecht, and B. Montag, *Sensors and Actuators B*, 6, 91 (1992).
- [5] S. Wolf and R. N. Tauber, *Silicon Processing for the VLSI Era*, Lattice Press, 1, 421 (1986).
- [6] M. Hatzatcis, B. J. Canavello, and J. M. Shau, *IBM J. Res. Develop.*, 24, 452 (1980).
- [7] L. J. Bousse, P. Bergveld, and J. M. Geeraedts, *Sensors and Actuators B*, 6, 91 (1992).
- [8] S. Gernet, M. Koudelka, and N. F. De Rooij, *Sensors and Actuators*, 9, 179 (1986).
- [9] Ph. Arquint, A. van den Berg, B. H. van der Schoot, and N. F. de Rooij, *Sensors and Actuators B*, 13, 340 (1993).
- [10] L. S. Park, S. T. Kim, and B. K. Sohn, Patent (1996) is pending on part of this work.

### 著 者 紹 介

#### 박이순

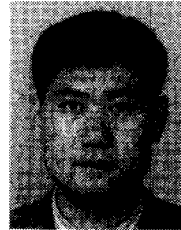
『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-05 p. 40 참조.  
현재 경북대학교 고분자공학과 교수



#### 김상태

1968년 1월 23일생. 1994년 영남대학교 공업화학부 졸업(공학사), 1997년 경북대학교 고분자공학과 졸업(공학석사), 1997년~현재 LG 전자(주), 주관심분야 : 고분자공학

#### 고광락



1963년 9월 21일생. 1990년 2월 부산대학교 자연대 화학과 졸업(이학사), 1992년 2월 부산대학교 대학원 화학과 졸업(이학석사), 1992년 4월~1993년 3월九州(Kyushu)대학 공학부 연구생, 1995년 9월九州(Kyushu)대학 대학원 공학연구과 졸업(공학박사), 1996년 3월~현재 경북대학교 센서기술연구소 전임강사, 주관심분야 : 분자전자(Molecular Electronics), 유기전자재료, 분자정보소자(Molecular Information Device), 생체모방센서(Biomimetic Sensor) 등