

SAW 센서의 제작 및 독성화학물질 감도특성 연구

임양례 · 박병황* · 최선경* · 송갑득** · 이덕동†

A study on the fabrication of polymer-coated SAW sensors and their sensing properties for some toxic chemical compounds

Y.R.Lim, B.H.Park*, S.K.Choi*, K.D Song** and D.D.Lee†

Abstract

Polymer-coated film SAW sensors have been fabricated and their sensing properties for toxic chemicals have been extensively investigated. Four types of the toxic chemical compounds of hydrogen cyanide(AC), carbonyl dichloride(CG), pinacolyl methylfluorophosphonate(GD), 2,2'-dichlorodiethylthio ether(HD) were used as target gases. SAW sensors using five different kinds of polymers were used to detect toxic chemicals and their gas sensing characteristics were investigated. The polymers used as the sensing materials were polyisobutylene(PIB), polyepichlorohydrin(PECH), polydimethylsiloxane(PDMS), polybutadiene(PBD) and polyisoprene(PIP). The recommendable mixing ratio of PIB, PECH, PDMS, PBD and PIP to solvents were 1:30, 1:40, 1:10, 1:30 and 1:30, respectively. The sensing characteristics of the SAW sensors were measured by using E-5061A network analyzer.

Key Words : SAW sensor, toxic chemical compounds

1. 서 론

최근 들어 생화학 테러에 대한 위협과 공포가 대두되고 있으며 전 세계적으로 확산되고 있다. 따라서 전략적 방어의 마련과 대처 기술의 개발이 시급히 요구되고 있다. 생화학 테러의 대비기술은 크게 탐지기술과 해독기술로 분류된다. 이 중 탐지기술은 생화학 무기의 조기 발견으로 인명피해를 예방 또는 최소화할 수 있다는 점에서 많은 관심을 끌고 있다^[1-3].

최근 들어 화학작용제 검출 센서로 각광을 받고 있는 surface acoustic wave(SAW) 센서를 이용하여 검출센서를 제작하고 있다. SAW 소자는 1885년 Lord Rayleigh에 의해 고체표면에서 파동현상의 한 형태로 처음으로 발견되어졌다.^[4] 이후, 표면탄성파를 효과적이며 선택

적으로 발생시키기 위해 very large scale integration(VLSI) 기술에 적합한 planar 공정을 사용한 interdigitated transducer(IDT) 전극을 제안함^[5]으로써 SAW 소자에 대한 연구가 본격적으로 이루어졌다^[6]. SAW 센서는 피검가스의 흡착에 의한 질량변화와 중심주파수 변화를 이용한 것이며, Wohltjen^[6]은 SAW 소자와 고분자계통의 감지물질을 결합한 센서를 제작하였다^[7,8].

2. 이 론

SAW 센서는 압전기판 위에 형성된 입력 및 출력 전극용 IDT와 이들 전극 사이에 형성한 감지물질로 이루어진다. SAW 센서의 원리는 교류전원에서 교류신호(수십 MHz~수 GHz)가 입력될 경우 입력 IDT는 가해진 전기적 신호에 준하는 기계적신호를 발생시키며, 이 변형에 의해 압전기판의 표면에 표면탄성파가 발생된다. 이렇게 발생된 표면탄성파가 표면을 따라 전파되어 출력 IDT에 진행하게 된다. 출력 IDT는 기계적신호를 다시 전기적 신호로 변환시켜준다. 이러한 과정을 도식적으로 그림 1에 나타내고 있다^[9]. 여기서 감지막이 올려진 영역에 피검가스의 입자가 물리적 흡착이 되면

경북대학교 전자전기컴퓨터학부(School of Electrical Engineering and Computer Science, Kyungpook National University)

*국방과학연구소(Agency for Defense Development the Republic of Korea)

**상주대학교 전자전기공학부(School of Electronic and Electrical Engineering, Sangju National University)

†Corresponding author: ddlee@ee.knu.ac.kr

(Received : January 3, 2008, Accepted : January 29, 2008)

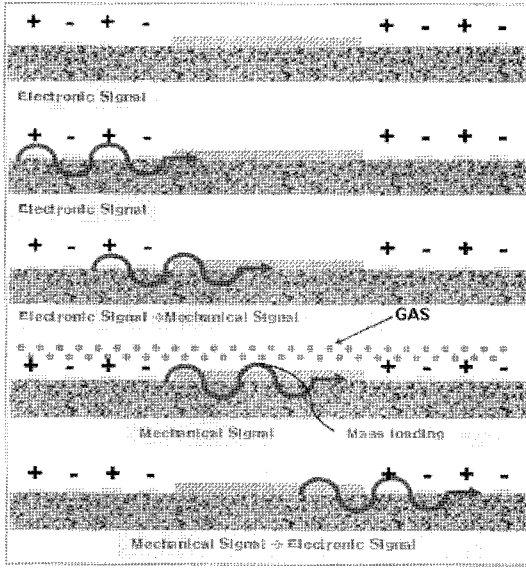


그림 1. SAW 센서 전파발생원리
Fig. 1. Principle of SAW generation and propagation.

입자의 무게에 의한 주파수 감소가 일어난다. 이러한 가스 입자가 많이 흡착될수록 피검가스에 대한 감지 능력이 높아진다. 이러한 원리를 mass loading effect 라고 한다. 이 원리에 의해 감지막에 흡착된 피검가스의 입자에 의한 주파수 변화가 발생된다.

3. 실험 방법

감지물질로는 폴리이소부틸렌(polyisobutylene PIB),

표 1. 감지막 선정
Table 1. Solvent Rate and Coating Condition of Sensing Material

Material	Coating rate	Coating method	Dry condition
Polyisobutylene (PIB)	Cyclohexane = 1: 98, 1: 20, 1: 30, 1: 40	5080 rpm, 60 sec	65 °C, 1 hr
Polyepichlorohydrin (PECH)	Ethyl acetate = 1: 20, 1: 38, 1: 48, 1: 50	5080 rpm, 60 sec	65 °C, 1 hr
Polydimethylsiloxane (PDMS)	Ethyl acetate = 1: 5, 1: 18, 1: 15, 1: 28	5080 rpm, 60 sec	75 °C, 2 hrs
Polybutadiene (PBD)	benzene = 1: 20, 1: 38, 1: 40, 1: 50	5080 rpm, 60 sec	68 °C, 1 hr
Polyisoprene (PIP)	benzene = 1: 20, 1: 30, 1: 40, 1: 50	5080 rpm, 60 sec	68 °C, 1 hr

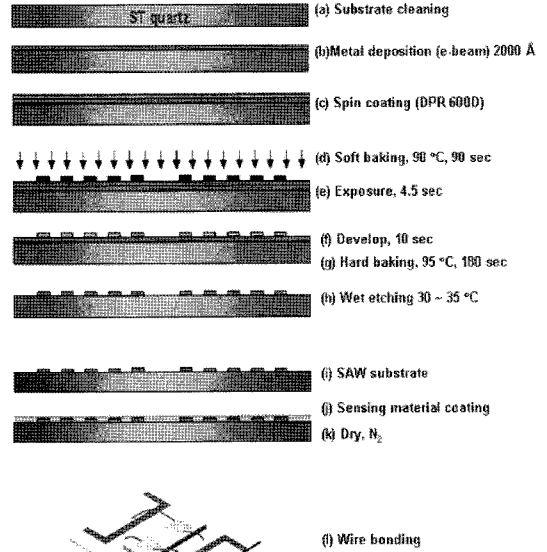


그림 2. SAW 센서 제작과정
Fig. 2. Fabrication sequence of SAW sensor.

폴리에피클로로히드린(Polyepichlorohydrin, PECH), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리부타디엔(cis-polybutadiene, PBD), 폴리이소프렌(trans-polyisoprene, PIP)을 사용하였다. 선정된 감지물질은 표 1에 나타내었다.

그림 2는 센서의 제작 공정도를 간략하게 나타낸 것이다. 기판으로는 ST-Quartz(Y-X 방향으로 36°~45°로 절단)를 사용하였으며, 대표적인 이방성 물질로 방향에 따라 다른 압전 결과를 가지게 된다. 기판 위에 IDT 전극을 형성하기 위해 알루미늄(Al)을 증착하고, DPR 600D를 사용하여 전면을 spin coating한 후, pre-bake (90 °C, 90 sec.)하고, mask #1을 사용하여 first exposure (UV-4.5 sec.)한 후, develop (10 sec.)하여, hard baking (95 °C, 180 sec.)하고 wet etching (30~35 °C)을 하여 전극을 형성하였다. 제작된 입력 IDT와 출력

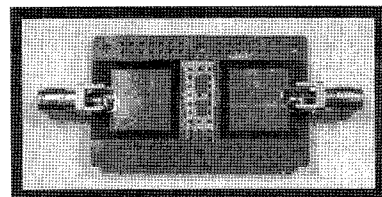


그림 3. 제작된 SAW센서
Fig. 3. Photograph of fabricated SAW sensor.

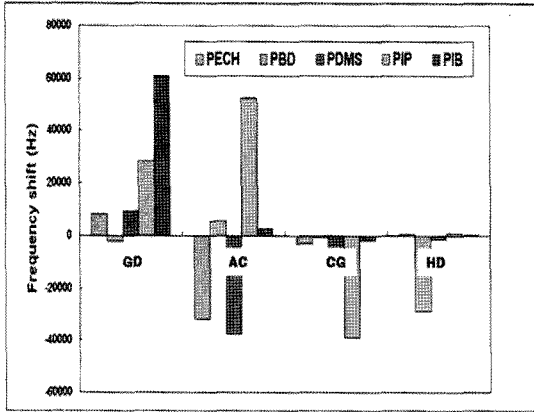


그림 4. 독성화학물질의 반응특성
Fig. 4. Selectivity of toxic chemical agent.

IDT 전극 사이에 감지물질을 형성하기 위해서 image reverse PR인 AZ 5214E를 전면 spin coating한 후 pre-bake (90 °C, 2 min)하고, mask #2를 사용하여 first exposure (UV-5 sec.)한 후, reversal bake (120 °C, 50 sec)에 의해 negative로 반전시킨 후 mask 없이 flood exposure (UV-35 sec.)한 후 AZ 300을 이용하여 develop하여 PR 패턴을 형성한다. 그림 3은 제작된 SAW 센서이다.

4. 결과 및 고찰

SAW 센서로서 최적의 효과를 나타낼 수 있는 단결정 압전물질인 Quartz 기판 위에 IDT를 형성하여 상온 동작이 가능하고 소형화 할 수 있는 센서를 제작하였다. 그리고, 안정성을 갖춘 폴리머를 감지막으로 이용하여 독성화학물질 검지용 SAW 센서를 제작하고, 그 특성을 조사하였다.

감지막으로 사용된 폴리머는 PIB, PECH, PDMS, PBD, PIP이며, 스펀 코팅기법을 이용하여 SAW 소자 위에 코팅하였다. 그리고 코팅된 폴리머의 용매에 의한 영향을 최소화하기 위해 열처리를 시행하였다.

형성된 감지막의 두께는 두꺼울수록 높은 감도를 보였다. 그리고, 같은 감지막의 두께의 경우에는 중심 주파수가 높을수록 높은 감도를 보였다. 그러나 막이 두꺼울수록 신호의 감쇠가 증가하여 출력 신호가 미약하여 측정이 불가능하였다. 측정가스로는 주요 독성화학물질인 hydrogen cyanide (AC), carbonyl dichloride (CG), pinacolyl methyl fluorophosphonate (GD), 2,2'-dichlorodiethylthio ether (HD)를 사용하였다. 각 독성화학물질로부터 발생시킨 극미량 농도에 대한 SAW

센서 감응특성을 조사한 결과는 그림 3과 같다.

CG의 경우 0.6 ppm의 농도에서는 모든 물질들이 큰 변화가 없고, 1.8 ppm에서는 PBD가 -8,739 Hz의 가장 큰 변화를 보였다. AC의 PECH에 대한 중심주파수는 농도에 따라 선형적으로 변화하였고, 중심주파수가 증가하는 방향으로 감응특성이 뛰어났으며, 가장 높은 농도인 1.6 ppm에서 11,078 Hz의 변화를 보였다. GD의 경우 PIB가 가장 좋은 감응특성을 보였으며, 0.06 ppm에서 11,738 Hz의 변화를 보였다. HD의 경우에는 낮은 농도인 0.0014 ppm에서 PDMS가 -1,077 Hz의 가장 큰 감응특성을 보였고, 0.023 ppm에서는 PBD도 높은 감응 특성을 보였다.

5. 결 론

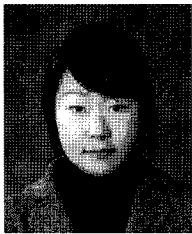
일반적인 SAW 가스 센서의 경우, 가스와 반응하였을 때 SAW 센서의 중심주파수가 감소한다. 이러한 이유는 가스분자가 감지막 표면에서 표면탄성파의 진행을 방해함으로 파의 진행속도를 변화시킨다. 이 결과 SAW 센서의 중심주파수가 감소한다. AC의 경우 감지막과 반응하였을 때 중심 주파수가 증가하는 것은 AC와 감지막 표면이 비교적 약한 결합을 형성하므로 쉽게 분자가 탈착되어 탄성계수가 변화한 것으로 판단된다.

독성화학물질의 농도가 낮아도 큰 반응을 보이는 감응물질이 있음을 본 실험결과로부터 알 수가 있었다. 그리고 SAW 센서로서 최적의 효과를 나타낼 수 있는 Quartz 기판 위에 IDT를 형성하여 SAW 센서를 제작하였다. 화학작용제의 선택적 검지가 가능하였으며 뛰어난 감도와 안정성과 소형제작이 가능하였고, MEMS 기술을 이용하여 저전력형이면서 소형, 경량의 휴대형 탐지시스템이 구현 가능함을 보였다.

참고 문헌

- [1] T. C. Marrs, R. L. Maynard, F. R. Sidell, *Chemical warfare agents : toxicology and treatment*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [2] M. Toichigi, T. Umekage, T. Otani, T. Kato, A. Iwanami, N. Asukai, T. Sasaki, and N. Kato, "Serum cholesterol, uric acid and cholinesterase in victims of the Tokyo subway sarin poisoning: A relation with post-traumatic stress disorder", *Neuroscience Research*, vol. 44, issue 3, pp. 267-272, November 2002.
- [3] A. Iwanami, O. Toshiyuki, T. Mamoru, K. Tadafumi, S. Tsukasa, and K. Nobumasa, "Mental symptoms

- in victims of sarin poisoning 5 years after the Tokyo subway attack”, *European Psychiatry*, vol. 17, Supplement 1, p. 199, May 2002.
- [4] Rayleigh, J.W.S., “On waves propagated along the plane surface of an elastic solid”, *Proc. London Math. Soc.*, vol. 17, pp. 4-11, 1885.
- [5] R.M. White and F.W. Voltmer, “Direct piezoelectric coupling to surface electric waves”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 7, pp. 314-316, 1965.
- [6] H. Wohltjen, “Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapor sensors”, *Sensors and Actuators*, vol. 5, pp. 307-325, 1984.
- [7] H. Wohltjen and R. Dessy, “Surface acoustic wave probe for chemical analysis. II. Gas chromatography detector”, *Analytical Chemistry*, vol. 51, no. 9, pp. 1465-1470, 1979.
- [8] H. Wohltjen and R. Dessy, “Surface acoustic wave probe for chemical analysis. III. Thermomechanical polymer analyzer”, *Analytical Chemistry*, vol. 51, no. 9, pp. 1470-1475, 1979.
- [9] 이은우, 화학작용제 감지용 SAW센서의 제작 및 특성. 경북대학교 전자공학과 석사학위논문, 2005.



임 양 례

- 2005년 2월 위덕대학교 반도체공학과 졸업
- 2008년 2월 경북대학교 전자과 반도체전공 석사과정
- 주관심분야 : SAW sensor, 반도체공정



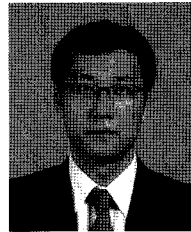
박 병 황

- 1984년 2월 서강대학교
- 1987년 2월 서강대학교
- 1987년 2월~현재 국방과학연구소
- 주관심분야 : Chemical Sensors



최 선 경

- 1998년 2월 경북대학교 화학과
- 2001년 2월 경북대학교 화학과 대학원
- 2001년 1월~현재 국방과학연구소
- 주관심분야 : Chemical Sensors



송 갑 득

- 1996년 2월 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사)
- 2006년 2월 경북대학교 전자공학과 대학원 졸업(공학석사)
- 현재 상주대학교 전자전기공학부 겸임교수
- 주관심분야 : 마이크로센서, 디스플레이



이 덕 동

- 1966년 2월 경북대학교 자연대학 물리학(이학사)
- 1974년 2월 경북대학교 대학원 전자공학(공학석사)
- 1984년 2월 연세대학교 대학원 전자공학(공학박사)
- 현재 경북대학교 전자전기컴퓨터학부 교수
- 주관심분야 : 마이크로센서, SAW 센서 등