Food Engineering Progress
Vol. 7, No. 2. pp. 109~115 (2003.5)

마이크로머시닝을 이용한 고분자 막 센서의 개발

배영민 · 조용진* · 조성인**
서강대학교 산업기술연구소, *한국식품개발연구원, **서울대학교 생물자원공학부

Development of Polymer Membrane Sensors Using Micro-machining Technology

Young-Min Bae, Yong-Jin Cho* and Seong-In Cho**
Institute of Applied Science and Technology, Sogang University
**Korea Food Research Institute*
***School of Biological Resources and Materials Engineering, Seoul National University*

Abstract

Micro-machining technology was applied to miniaturization of electrodes in a polymer membrane sensor array for an electronic tongue. A polymer membrane was adhered to solid-state electrodes by micro-scaled structuralization with different suspended meshes. The substrate electrodes were fabricated using the sacrificial layer etching process. Thereafter, valinomycin membrane was coated on the electrodes. When the responses to K^+ were analyzed to evaluate the polymer membrane sensor, the membrane potential of it decreased. For the reason for it, it was considered that the residues produced from the etching process of sacrificial layer might affect the responses.

Key words: polymer membrane sensor, electronic tongue, micro-machining, solid-state electrode

서 론

최근에, 식품의 맛을 평가하기 위한 기기 분석적 접근으로써, 전자 혀(electronic tongue) 또는 미각 센서(taste sensor)가 제안되고 있다(Toko, 1998). 전자 혀는 식품의 맛에 영향을 미치는 맛 성분들에 대해 비선택적으로 감응하는 센서 어레이(sensor array)와 계량 분석학(chemometrics)을 구현할 수 있는 다변량 데이터 분석 소프트웨어로 구성된다(Bae와 Cho, 2002). 센서 어레이를 구성하는 각 센서 소자들은 여러 가지 전기 활성 물질이 도핑된 PVC 고분자막이 내부 전해질 용액과 외부 전해질 용액 사이에 삽입된 구조를 가지며, 이러한 액간 막 구조는 대량 생산의 관점에서 내부 전해질 용액의 주입과 밀봉 등의 공정에서 양산하기 어려운 문제점들이 나타날 수 있다. 게다가, 전자 혀의 센서부는 복수의 감응 소자를 가짐에 따라 전극 어레이의 부피 증가는 불가피하나, 식품 공정 등에서의 센서의 이용을 위해서는 센서부의 부피가 작은 것이 유리하며, 반응에 필요한 시료의 양을 줄이기 위해서도, 전극을 소형화시킬 필요가 있다. 그러나, 내부 전해질 용액이 있는 전극의 구조로는 전극을 소형화시키는데 한계가 있다. 또한, 의료, 식품, 환경 등의 다양한 분야에서 화학 물질의 정량 계측의 필요가 증가함에 따라, 신속하고 간편하게 정량할 수 있는 화학/바이오 센서의 대량 생산의 요구가 증대되고 있다. 따라서, 전자 혀 및 화학/바이오 센서 분야에서 센서를 소형화하고 대량 생산이 가능한 센서의 구조 개발은 매우 중요한 일이 되었다.

새로운 전극의 구조를 개발하기 위한 연구가 진행되었으며, 내부 전해질 용액을 없애고 내부 전극에 고분자 막을 바로 증착한 형태의 전극 구조가 제안되었다(Fig. 1). 이러한 구조는 내부 전해질 용액이 없기 때문에 고체 상 전극(solid-state electrode)

Corresponding author: Young-Min Bae, Institute of Applied Science and Technology, Sogang University, Seoul 121-742, Republic of Korea.
E-mail: kimbym@korea.com

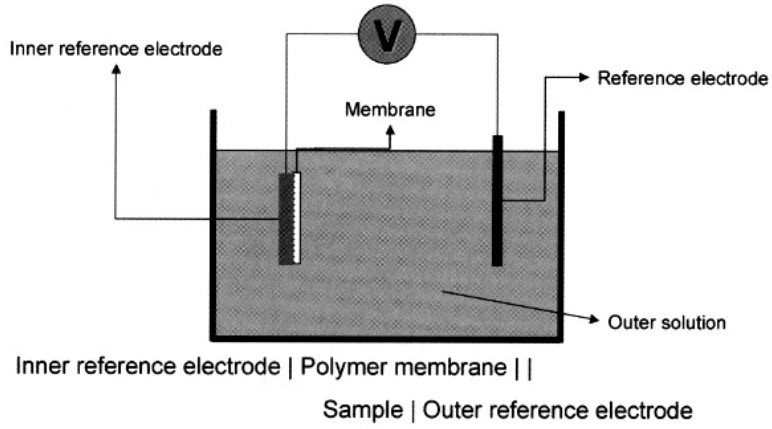

Fig. 1. The structure of solid state electrode cell.

라 부르며, 제작 공정의 단순화가 가능하다. 이에 관한 초기 연구로서, Anthony와 Epstein(1973)은 흑연 스틱을 내부 전극으로 활용하고 고분자 막을 고정하기 위해 타이곤 튜브를 이용한 칼슘 전극을 개발하였으며, Cattrall과 Freiser(1971)는 은/염화은 재질의 선 형태(wire type)의 전극에 고분자 막을 코팅한 이온 전극을 제작하였다. 그리고, 최근에는 평면 형태의 전극 구조로서 평면 절연체 위에 금속 전극을 코팅하고 전극 위에 고분자 막 주조 용액을 떨어뜨림으로써 이온 전극을 개발하려는 시도가 있었다. Goldberg 등(1994)은 스크린 프린트(screen print) 기법을 이용하여 절연 기판 위에 전극을 코팅한 후에, 고분자 막을 증착할 수 있는 구조의 전극 개발에 관한 연구를 발표하였다. 그러나, 고분자 막이 금속 전극 표면에 직접 접촉할 경우에는 접착력이 떨어져서 센서의 수명이 줄어들 우려가 있다. 이러한 단점을 보안하기 위해서 금속에 대한 접착력이 우수한 고분자 막을 개발하기 위한 연구가 진행되었다. 고분자 막의 재료로써, Yun 등(1997)은 폴리우레탄을 이용하였고, 사공동식 등(1997)은 실리콘 러버(silicon rubber)를 고분자 막으로 이용하였다. 이들 연구 결과들은 고분자 막의 접착력을 향상시키는 성과가 있었다고 보고하였으나, 다양한 전기 활성 물질들을 도핑하기 위한 범용 고분자 막 재질로 활용되기에는 한계를 가지고 있다. 이와 다른 접근으로써, Blackburn와 Janata(1982)는 PVC막을 사용하면서, 전극의 구조를 변경하여 부착력을 증가시키려고 하였다. 이들은 마이크로머시닝(micro-machining)기술을 이용하여 ISFET(ion-selective field effective transistor) 센서의 gate 면(200×400 μm) 위에 그물망(10×10 μm) 필름을 올렸으며, 기존의 센서에 비해 접착력이 증가하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 고체 상 전극 구조에서 수용액 상에서의 고분자 막이 전극 표면으로부터 벗겨지는 문제점을 해결하기 위한 접근으로써, 금속 전극 표면에 형성되는 PVC 고분자 막을 기계적으로 지지하고 탈착을 방지하기 위해 부양 그물 망(suspended mesh)을 가지는 고체 상 기판 전극을 제작하고 이의 응답 특성을 분석하였다. 금속 전극 위에 부양 그물 망을 형성시키기 위해, 마이크로머신닝 기술을 도입하였으며, 부양 그물 망을 가지는 기판 전극의 조립 공정을 수립하고, 개발된 공정 조건을 이용하여 기판 전극을 제작하였다.

재료 및 방법

기판 전극 설계

고체 상 기판 전극의 구조를 Fig. 2와 같이 설계하였다. 전극은 고분자 막이 코팅되는 전극, 접속 단자(bonding terminal), 전극과 접속 단자의 연결부로 구성된다. 전극의 전체 크기는 5 mm×10 mm의 크기를 가지며, 접속 단자의 크기는 작업의 용이성을 고려하여 2 mm×1.5 mm의 크기로 결정하였으며, 고분자 막이 코팅되는 전극의 크기는 700 μm×700 μm로 하였다. 전극 표면 위에는 4가지 패턴의 그물 망을 형성시켰다. Fig. 3은 전극 표면에 형성되는 4가

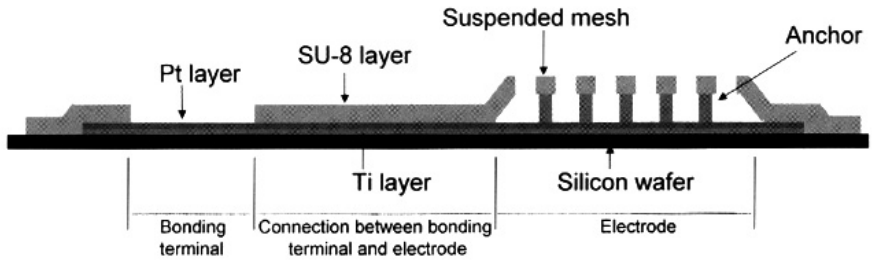

Fig. 2. Layout of substrate electrode with the suspended mesh.

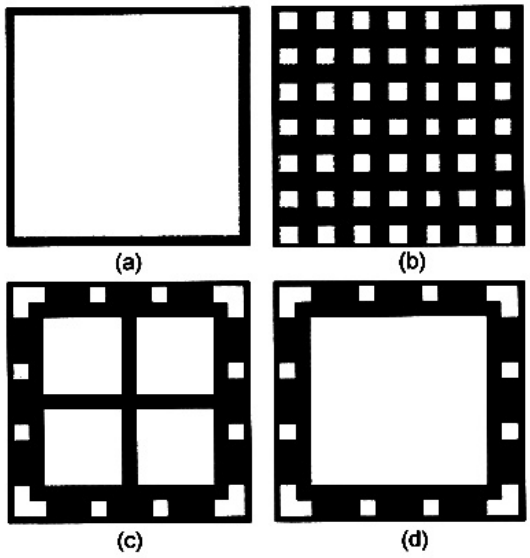

Fig. 3. Mesh patterns on substrate electrode. (a) mesh pattern 1, (b) mesh pattern 2, (c) mesh pattern 3, and (d) mesh pattern 4.

지의 그물 망 패턴을 보여 준다. Fig. 3에서 패턴 1은 전극 위에 아무런 패턴을 형성하지 않은 상태이며, 패턴 2는 전극 위에 50×50 μm의 격자가 가로 세로 50 μm 간격으로 나열되어 있다. 패턴 3은 전극의 가장자리에 가로 세로 50 μm의 그물 망이 형성되며, 가운데 부분은 가로 세로 250 μm의 그물 망 4개가 형성되어 있으며, 패턴 4는 가장자리에만 그물 망이 형성되어 있는 패턴이다.

금속 전극인 Pt(platinum)의 두께는 1,500 Å이며, 웨이퍼와 Pt 층간의 접착력을 향상시키기 위해서 300 Å의 Ti(titanium)층을 증착하였다. 표면 절연층 및 그물 망의 두께는 20 μm였으며, 전극 표면 1 μm 위에 그물 망이 부양되도록 설계하였다. 표면 절연층과 그물망 형성을 위한 재료로는 SU-8(Microchem Corp., USA)을 이용하였다. SU-8은 에폭시 계열이기 때문에 경화시킨 후에는 유기용매에 안정적인 특성을 가지고 있다. 그물 망을 부양하기 위해서는 희생층(sacrificial layer)의 식각 방법을 이용하였으며, 예비 실험을 통해 그물 망을 지지하기 위한 앵커가 필요하다는 것을 확인하였다. 따라서, 조립 공정에서 희생층을 완전히 식각하지 않고 일정 부분을 남겨둠으로써, 희생층이 그물 망을 지지하도록 하였다. 희생층 및 앵커를 위한 재료로 Ti층을 이용하였다.

전극 조립 공정

Ti 300 Å, Pt 1,500 Å이 증착되어 있는 실리콘 웨이퍼(Inostek Co., Korea)를 구입하여 사용하였으며, Fig. 4는 기판 전극의 조립 공정을 보여준다. 제안된 조립 공정을 수행하기 위해서, 전극 패턴 형성을 위한 마스크(마스크 1), 희생층 패턴 형성을 위한 마스크(마스크 2), 그물 망 패턴 형성을 위한 마스크(마스크 3)를 폴리에틸렌 필름에 프린트하여 제작하였다. 특히, 마스크 3은 그물 망의 패턴에 따라 4종류의 마스크를 제작하였다.

실리콘 위의 Pt층을 전극 패턴으로 식각하기 위해서, Pt 위에 양성 감광제(positive photoresistive film, PR)인 AZ1512(Shipley, USA)를 1.1 μm 두께로 코팅하였다. 500 rpm에서 5초, 5000 rpm에서 20초 동안의 스핀 코팅(spin coating)으로 코팅한 후에, 100°C의 hot plate에서 60초간 소프트 베이크(soft bake)를 하였다. 소프트 베이크 후에 마스크 1을 이용하여 노광 작업을 수행하고, MIF 300 K 현상액(Clariant Co., Korea)에 70초간 웨이퍼를 담그면서 현상하였다. 현상 후에는 110°C hot plate에서 80초간 하드 베이크(hard bake)를 수행하였다. PR 패턴닝을 수행 한 후에 웨이퍼의 Pt층에는 전극 패턴의

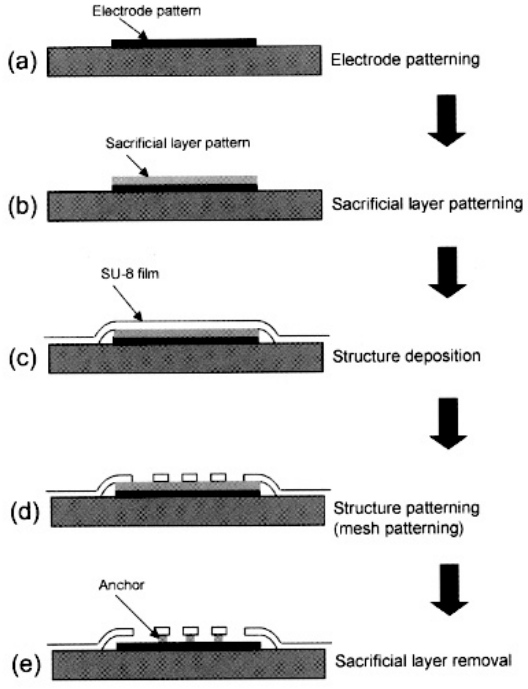

Fig. 4. Fabrication process of substrate electrode with the suspended mesh.

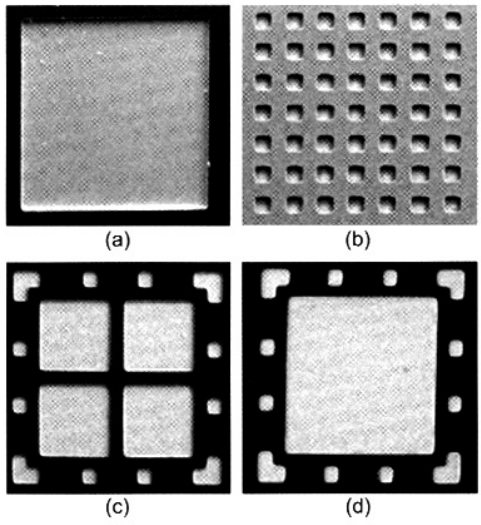

Fig. 5. SEM (×100) photographs of the electrode surface with the suspended meshs. (a) mesh pattern 1, (b) mesh pattern 2, (c) mesh pattern 3, and (d) mesh pattern 4.

감광제 층만 남아 있게 된다. Pt 층의 식각을 위해서 90°C의 Pt 식각액(질산 : 염산 : 물 = 1 : 20 : 3)에 1분간 담가 두었다. Pt를 제거한 후에 다시 웨이퍼 위에 남아 있는 Ti를 제거하기 위해서 Ti의 식각액 (불산 : 물 : 과산화수소 = 1 : 20 : 30)에 수초간 담가 두었다. 웨이퍼에 전극 패턴이 형성된 후, 남아 있는 감광제는 아세톤을 이용하여 제거하였다 (Fig. 4a).

앵커의 형성 및 부양 그물 망 패턴의 형성을 위한 희생 층(sacrificial layer) 패턴을 형성하기 위해서 1 μm 두께의 Ti층을 증착하였다. 희생층 위에 AZ1512 PR를 이용한 스핀 코팅, 소프트 베이크, 마스크 2를 이용한 노광, 현상, 하드 베이크를 연속적으로 수행하였다. 그리고, Ti 식각액에 웨이퍼를 1분 간 담가 둠으로써 희생 층 패턴을 형성시킨 후에, 아세톤을 이용하여 희 생층 위의 PR을 제거하였다(Fig. 4b).

부양 그물 망과 표면 절연층으로서, SU-8을 500 rpm에서 20초, 900 rpm에서 20초, 1500 rpm에서 20초 동안의 스핀 코팅을 통해 웨이퍼 위에 20 μm의 SU-8 층을 형성시켰다. SU-8 층이 형성된 웨이퍼는 hot plate를 이용하여 상온에서 60°C까지 3-4°C/min 의 속도로 온도를 상승시킨 후에 60°C에서 15분간 유지하다가 다시 90°C까지 온도를 상승시킨 후에 90°C에서 20분간 유지시키고, hot plate의 전원을 내리고 서서히 냉각시킴으로써, 소프트 베이크를 수행하였다(Fig. 4c). 상온으로 냉각된 웨이퍼는 마스크 3을 이용하여 노광을 수행하고, 소프트 베이크와 동일한 방법으로 하드 베이크를 실시하였다. SU-8이 증착된 웨이퍼를 현상액에 담가두면서 메가 소닉 클린너(megasonic cleaner)에서 5분간 처리하고, 수초간 2차 현상액에 담가두었다. SU-8의 현상이 완료된 웨이퍼 위에는 Pt 전극 패턴, 희생층 패턴, SU-8 패턴의 순으로 증착되어 있게 된다 (Fig. 4d).

전극 조립의 마지막 공정으로써, 웨이퍼를 Ti 식각액에 담가두면서 희생 층을 제거하였다. 그물 망을 부양하기 위해서 희생층으로 증착된 Ti층을 완전히 제거하지 않고 앵커 부분으로 남겨 두었다 (Fig. 4e).

기판 전극의 평가

부양 그물망 구조를 가진 전극에 valinomycin 막을

코팅하여 전극의 특성을 평가하였다. Valinomycin, DOA(bis(2-ethylhexyl adipate), 그리고 PVC를 1 : 66 : 33의 비율로 계량 한 후에 THF와 cyclohexanon을 혼합한 유기 용매에 녹여서 주조 용액(casting solution)을 제작하였다. Cyclohexanone(boiling point: 154~156°C)는 THF(boiling point: 66~67°C)에 비해 기화 성질이 작은 유기 용매로서 고분자 막의 증착 과정에서 주조 용액이 굳어버리는 문제를 방지하기 위해서 이용되었다. 고분자 막은 기판 전극 위에 피펫을 이용하여 주조 용액을 직접 올려 형성시켰다.

제작된 각 전극에 대한 KCl 수용액의 반응 실험을 수행하였다. 외부 버퍼 수용액으로 tris(0.05 M, pH 7.0 HCl)를 외부 버퍼 수용액으로 이용하였으며, KCl 용액을 투입함에 따른 각 전극의 전위차 변화를 관찰하였다. 전위차 측정 시스템은 자체 제작한 고입력 임피던스 증폭장치, A/D컨버터, Labview 5.0(National instrument, Austin, Texas)을 이용한 사용자 인터페이스, 그리고, PC로 구성되며, 기준 전극으로는 sleeve-type double junction reference electrode(Orion, Berverly, Mass.)를 이용하였다.

결 과

전극의 외관

조립 공정이 완료된 웨이퍼 위에는 전극 패턴이 형성되어 있으며, 그 위에 투명한 SU-8 층이 코팅되어 있다. SU-8 막에는 고분자 막이 증착되는 전극 부분에는 부양 그물 망이 형성되며, 접속 단자에는 Pt 전극 면이 노출된다. 다이아몬드 펜슬을 이용하여 전극 별로 절단을 하였다. 개별 전극들에 대해서 그물망의 형성을 확인하기 위해서 각 그물 망 패턴을 주사 전자 현미경(scanning electornic microscope)으로 확인하였다(Fig. 5). Fig. 5a는 그물 망을 형성하지 않은 패턴 1에 의한 전극 면이다. 사각형 형태로 Pt 전극 면이 노출된 형상을 보여 주고 있다. Fig. 5b, c, d는 형성된 부양 그물 망의 패턴을 보여 준다. 그물 망 경계면 상에 나타난 그림자를 확인함으로써, 그물 망 패턴이 부양된 것으로 판단하였다.

전극 패키징

전극 패키징(packaging)은 기판 전극의 제작만큼이나 중요한 단계로써 전극의 성능에 영향을 줄 수 있는 중요한 공정이다. 이를 위해서는 방수와 절연을 동시에 달성할 수 있는 재료를 선정하여야 한다. 패키징 재료 선정을 위해 고려해야 할 사항으로는 1) 물과 전해질에 대한 낮은 침투성, 2) 전극과의 우수한 접착성, 3) 조립에 용이한 점성 특성 등이 있다. 이용될 수 있는 물질로는 에폭시(epoxy)와 실리콘 러버(silicon rubber)가 있다. 실리콘 러버는 물에 대한 흡습이 매우 적지만, 침투성이 약하다는 단점이 있으며, 에폭시는 방수 처리에 우수한 특성이 있지만 장시간 고온에서 경화시켜야 하는 단점이 있다. 최근에는 상온에서 경화시킬 수 있는 에폭시가 개발되어 있기 때문에 기존 에폭시의 단점을 쉽게 해결할 수 있게 되었다. 본 연구에서는 고분자 막이 올라가는 부분을 제외한 나머지 부분에 수작업으로 에폭시(Devcon, USA)를 도포하여 패키징을 시도하였다.

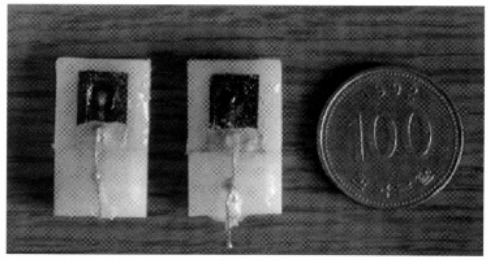

Fig. 6. Electrode chip packaged with epoxy resin.

전극의 패키징 전, 계측기와의 연결을 위해 자체 제작한 아크릴 패드 위에 부착한 기판 전극 칩의 접속 단자에 은선(직경 0.3 mm)을 부착하였다. 그리고, 고분자 막이 코팅될 전극 부분을 제외하고는 에폭시를 이용하여 패키징을 하였다. Fig. 6은 에폭시를 이용하여 패키징 된 전극을 보여 준다.

성능 평가

패키징된 전극의 그물 망 부분에 valinomycin 고분자 막을 올림으로써 고체 상 전극을 완성하였다. 완성된 전극은 다시 외부 도선과 연결하였으며, 연결 부위는 테플론(teflon) 테이프로 방수 처리하였다. 제작된 전극들을 증류수에서 2시간 가량 담가두면서 수화시킨 후에, 실험에 이용하였다.

Fig. 7은 각 그물 망 패턴에 따른 전극의 고분자 막과 K^+과의 전기 화학 반응에 의한 전위차 변화 양상을 보여준다. 전반적인 반응 특성이 일반적인 액간 막 형태의 전극에 비해 현저히 떨어졌다. 그

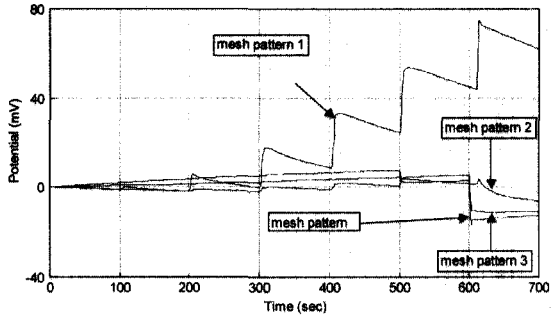

Fig. 7. Responses of valinomycin membrane on solid state electrodes with the suspended mesh patterns to K^+.

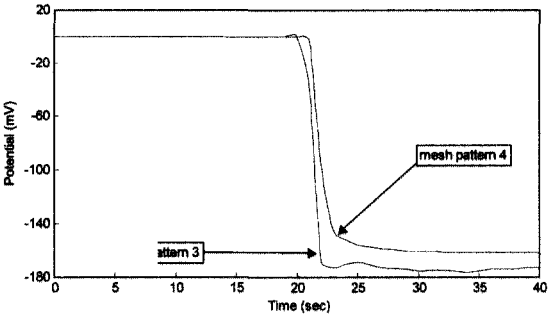

Fig. 8. Responses of valinomycin membrane on solid state electrodes with the suspended mesh patterns to I^-.

물 망 패턴이 없는 전극의 반응에서는 시료 투입 후에 전위차의 드리프트(drift)가 매우 심한 현상을 보이고 있다. 이러한 드리프트는 고체 상 전극의 일반적인 특성으로서 막과 기판 전극 사이의 부착력이 불량하여 물이 침투함에 따라 발생하는 현상으로 보인다. 그물 망 패턴 2의 전극에서는 전위차의 드리프트는 거의 나타나지 않았지만, 전위차의 변화 또한 거의 발생하지 않았다. 오히려, 0.1 M의 KCl 수용액에서는 전위차가 감소하는 양상을 보였다. 이러한 전위차의 감소는 그물망 패턴 3, 4의 전극에서도 비슷하게 나타났다. 원리적으로 전위차의 감소는 전극와 수용액 상의 음이온의 반응에 의한 것이며, 이를 확인하기 위해서 패턴 3, 4의 전극을 0.1 M NaI에 대해 반응을 시켰다. Fig. 8은 패턴 3, 4 전극을 0.1 M NaI에 대해 반응 시킨 결과를 보여준다. 상당히 큰 폭의 전위차 감소를 보였으며, 전위차의 드리프트도 거의 발생하지 않고 안정되었다. 이러한 현상이 발생한 이유를 전극의 조립 공정에서 찾고자 하였다. 전극의 제작에서 그물 망을 증착하고 희생층을 식각하는데, 식각 과정에서 희생층으로 이용된 Ti와 식각액의 반응에 의한 부산물이 그물 망 때문에 제거되지 못하고, Pt 표면에 흡착되었을 가능성을 고려하였다. 이를 확인하기 위해서, 해부 현미경을 이용하여 전극의 표면을 확대 촬영하였다(Fig. 9). Fig. 9a는 그물 망 패턴이 없는 전극의 사진으로 외부로 노출된 전극 부분이 검은색으로 깨끗한 상태를 유지하고 있다. 그러나, Fig. 9b, c, d은 그물망 패턴이 있는 전극으로서 희생층의 식각 공정을 거침에 따라, Pt 전극 면이 푸른색으로 변하였다. 이러한 푸른색의 변화는 희생층의 식각 과정에서 Ti와 식각액의 반응에 의한 부산물이 Pt 면에 흡착됨에 따라 발생하였으며, 이들이 음이온과 반응하여 전위차를 감소시킨 것으로 판단되었다.

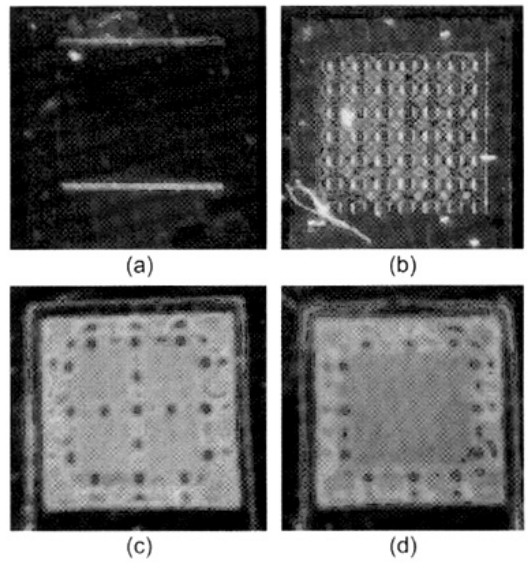

Fig. 9. Photograph of electrode mesh patterns by microscope (×60). (a) mesh pattern 1, (b) mesh pattern 2, (c) mesh pattern 3, and (d) mesh pattern 4.

고 찰

전자 혀의 실용화와 소형화, 그리고, 제작 단가의 절감을 위해서는 센서 어레이를 구성하는 개별 전극의 구조를 고체 상 전극의 구조로 변경하는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 마이크로머신닝 기술을 이용하여 고체 상 전극의 개발을 시도하였다. 마이크로머신닝 기술이 디바이스의 소형화와 대량 생산 분야에서 많은 장점이 있으며 실제 물리, 화학, 바

이오 센서의 개발에서도 많은 연구가 진행 중에 있음을 볼 때, 이후에도 마이크로머시닝 기술의 적용한 전극의 소형화는 이후에도 계속적으로 진행되어야 할 것이다.

이러한 관점에서, 본 연구에서 진행되었던 고체상 전극의 조립에서 나타난 문제점을 해결하기 위한 가능한 시도를 두 가지로 고려할 수 있다. 첫 번째로, Pt 표면에 발생한 오염의 원인을 구체적으로 구명하고, 이의 제거 방법에 대한 연구이다. 현재의 연구에서는 Ti의 제거 공정이 있는 전극과 없는 전극간의 가시적인 분석을 통해서 오염의 발생 원인만을 찾아보았으나, 이후에는 보다 구체적인 실험을 통해, 제거 방법을 찾아내어야 할 것이다. 두 번째로는, 희생층으로 이용되는 물질의 변경에 관한 연구이다. 현재의 연구에서는 Ti를 희생층으로 이용하였는데, 이를 다른 물질로 변경해 볼 필요가 있다. 일반적으로 희생층으로는 알루미늄과 polysilicon이 많이 이용되고 있으며, 이중 알루미늄은 본 연구 과정에서 시도해 보았으나, 1 μm의 증착에서 표면이 거칠어져 이후의 공정에 문제를 발생시켰다. Polysilicon을 이용한 희생층의 증착이 나머지 가능성으로 있으나, 현재의 장비 이용 문제 등으로 추후 연구 과제로 남겨 두게 되었다.

문 헌

사공동식, 김진목, 차근식. 1997. 실리콘러버-지지체 염화이온선택성 전극. *J. of the Korean Chemical Society* **41**: 653-660

Antony, A. and S.I. Epstein. 1973. Calcium ion-selective electrode in which membrane contacts graphite directly. *Anal. Chem.* **45**: 595-596

Bae, Y.M. and S.I. Cho. 2002. Response of polymer membranes as sensing elements for an electronic tongue. *Trans. of the ASAE* **45**: 1511-1518

Blackburn, G. and J. Janata. 1982. The suspended mesh ion selective field effect transistor. *J. of Electrochemical Society* **129**: 2580-2584

Cattrall, R.W. and H. Freiser. 1971. Coated wire ion selective electrodes. *Anal. Chem.* **43**: 1905-1906

Goldberg, H.D., R.B. Brown, D.P. Liu and M.E. Meyerhoff. 1994. Screening printing: a technology for the batch fabrication of integrated chemical-sensor arrays. *Sens. Actuators B* **21**:171-183

Toko, K. 1998. Electronic tongue. *Biosens. Bioelectron.* **13**: 701-709

Yun, S.Y., Y.K. Hong, B.K. Oh, G.S. Cha and H. Nam. 1997. Potentiometric properties of ion-selective electrode membranes based on segmented polyether urethane metrices. *Anal. Chem.* **69**: 868-873